

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«Харківський політехнічний інститут»

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
до виконання лабораторної роботи
за темою
«Електрохімічне одержання порошку міді»

для студентів спеціальності «Технічна електрохімія»
денної та заочної форм навчання

Затверджено
редакційно-видавничою
радою університету,
протокол № 2 від 23.06.16 р.

Харків
НТУ «ХПІ»
2016

Методичні вказівки до виконання лабораторної роботи за темою «Електрохімічне одержання порошку міді» для студентів спеціальності «Технічна електрохімія» денної та заочної форм навчання / Уклад. О. Л. Смірнова. – Харків: НТУ «ХП», 2016. – 16 с.

Укладач О. Л. Смірнова, канд. техн. наук, доц. НТУ «ХП»

Рецензент Г. Г. Тульський, докт. техн. наук, проф. НТУ «ХП»

Кафедра технічної електрохімії

ВСТУП

Методи одержання дисперсних металів, що містять однокомпонентні та багатокомпонентні системи, умовно поділяють на такі чотири головні типи: 1) механічні; 2) хімічні; 3) розпилення металу; 4) електрохімічні. Кожен з них має певні особливості, переваги й недоліки. Водночас вони доповнюють один одного, оскільки їхнє одержання, дослідження властивостей та практичне застосування – сфера і результат діяльності багатьох галузей науки й техніки.

До електрохімічних методів належать катодне осадження та електрохімічна цементація. Електролізом вперше було одержано срібний порошок у 1803 р., мідний – у 1886 р. На початку ХХ ст. перелік дисперсних металів доповнився залізом, цинком, свинцем, платиною. Почалось промислове виробництво електролітичних порошків металів.

Порошки металів застосовують у різних галузях промисловості, особливо в порошковій металургії для виготовлення металокерамічних виробів. Мідні порошки використовують у різних композиціях, зокрема в міднографітових – для виготовлення контактів, антифрикційних виробів (наприклад, електричні машини, пористі підшипники).

Продукція порошкової металургії, струмопровідні композиції, каталізатори з великою площею поверхні, поруваті матеріали – це далеко не повний перелік напрямків використання порошків металів. Завдяки інтенсивному розвитку нанонауки та нанотехнологій виявлено нові прояви ефектів низькорозмірних частинок – унікальні каталітичні, оптичні, напівпровідникові, магнітні, біологічні тощо. Це дало поштовх дослідженням для створення нового покоління функціональних матеріалів у хімічному та електрохімічному синтезах, сонячній енергетиці, паливних елементах, сенсорах, електроніці, а також в медицині.

Мета лабораторної роботи: ознайомлення з електрохімічним процесом одержання порошку міді і з'ясування впливу різних факторів на дисперсність порошку і катодний вихід за струмом.

1. ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПОЛОЖЕННЯ

Одержання металевих порошків електрохімічним способом засновано на відновленні металів із розчинів їхніх солей у вигляді пухких губчатих осадів на катоді.

Зі збільшенням товщини осаду його мікрошорсткість може зростати за рахунок формування кристалічної шорсткості, зумовленої структурною неоднорідністю полікристалічної поверхні. На цей процес впливає ефект антивирівнювання (переважного росту мікроставувів). В міру наближення катодної густини струму до граничної густини струму ($j_{гр}$) антивирівнювання підсилюється, і при досягненні $j_{гр}$ зростаючі мікроставуви приймають форму дендритів, тобто утворюються пухкі губчаті осади. Таким чином, для одержання дисперсних відкладень є необхідним режим електролізу, що відповідає області граничного струму.

Швидкість відновлення іонів металу з розчину, що містить й інші ін-диферентні електроліти, при дифузійному контролі й природній конвекції виражається, якщо $j = j_{гр}$, рівнянням:

$$j_{гр} = j_{диф} + j_{мігр} = nFDC_0 / [\delta_{еф} (1 - t_j \cdot \chi_j / \Sigma \chi_j)], \quad (1.1)$$

де $j_{диф}$ і $j_{мігр}$ – дифузійна і міграційна густина струму, А/см²; n – ступінь окиснення іону, що розряджається; F - число Фарадея, Кл; D - коефіцієнт дифузії іону, що розряджається, см²/с; $\delta_{еф}$ – ефективна товщина дифузійного шару, см; C_0 – концентрація іонів, що розряджається, в об'ємі розчину, моль/см³; t_j - число переносу іону, що розряджається, під час відсутності інших солей у розчині; χ_j і $\Sigma \chi_j$ – електричні провідності відповідно розчину солі того іону, що розряджається, і досліджуваного електроліту.

Якщо $\chi_j \ll \Sigma \chi_j$, те $j_{гр} \rightarrow j_{диф}$.

З рівняння випливає, що густина струму $j_{гр}$, необхідна для утворення губчатого осаду, буде знижуватися зі зменшенням концентрації іонів металу, що розряджається, зростати з підвищенням температури і швидкості перемішування електроліту.

Граничну густина струму визначають шляхом зняття поляризаційної кривої. Орієнтовану оцінку значення $j_{гр}$ можна зробити з огляду на те, що в

середньому коефіцієнти дифузії іонів у водних розчинах при 20 – 25 °С мають порядок 10^{-5} см²/с, а товщина дифузійного шару в умовах природної конвекції можна прийняти рівної 0,05 – 0,1 см.

При густинах струму вище $j_{гр}$ паралельно з розрядом іонів металу виділяється водень. Якщо прийняти, що ці процеси перебігають незалежно друг від друга, можна було б вважати, що загальна катодна густина струму j_k (розрахована на вихідну поверхню основи – гладкого катода) дорівнює сумі граничного струму $j_{гр}$ і струму виділення водню j_{H_2} , тобто $j_k = j_{гр} + j_{H_2}$. Тоді, визначивши по катодній поляризаційній кривій значення $j_{гр}$, можна було б розрахувати вихід за струмом як $BC_{Me} = j_{гр} / j_k$.

Однак перемішування прикатодного шару воднем збільшує $j_{гр}$, а утворення пухкого осаду приводить до зниження істинної густини струму. Тому дійсний вихід за струмом буде завжди вище розрахованого за таким способом. Це необхідно враховувати при виборі оптимальної густини струму: початкова густина струму, розрахована на поверхню основи (гладкого катода), завжди повинна бути значно більше $j_{гр}$.

З підвищенням густини струму і зниженням температури електроліту губчатий осад на катоді стає більш дрібнозернистим, об'ємистим і пухким, але вихід за струмом металу зменшується, особливо при низькій концентрації солі металу в розчині.

При постійному складі розчину і температурі для характеристики умов утворення губчатого осаду можна використовувати показник «ступінь виснаження» $K_b = j_k / j_{гр} > 1$. При рівних значеннях K_b повинні виходити близькі по дисперсності порошки і виходи за струмом.

Для контролю процесу в лабораторних умовах доцільно вимірювати катодний потенціал, який знижується за час електролізу. При цьому він повинен залишатися в області поляризаційної кривої, де j_k вище за $j_{гр}$.

Губчатий осад металу погано утримується на поверхні катода і при тривалому нарощуванні відокремлюється від неї вже під час електролізу. Зчеплення губки з основою залежить від матеріалу катода, будови, дисперсності й товщини або маси осаду.

Як катода застосовують нікель, нержавіючу сталь або титан, зчеплення осаду з якими утруднено через наявність на їхній поверхні оксидної плівки. Для рівномірного розподілу струму по поверхні й одержання однорід-

ного по дисперсності осаду застосовують катодаи циліндричної форми з концентрично розташованими анодами.

Дисперсність мідних порошоків залежить від матеріалу катодау (рисунк 1.1).

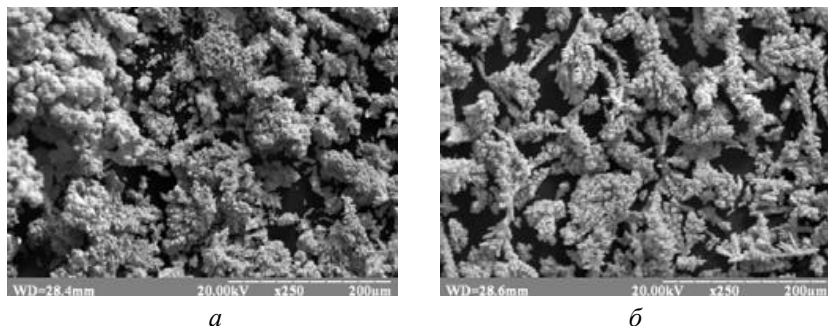


Рис. 1.1. Морфологія частинок мідного порошоків, одержаного на катодах із різних металів: *a* – мідь; *б* – сталь X18H10T.

Склад розчину протягом електролізу повинний залишатися постійним. Тому при застосуванні розчинних анодів, коли $BC_k \ll BC_a$, необхідно електроліт коректувати. Застосування комбінованих – розчинних і нерозчинних анодів з індивідуальним регулюванням густини струму на них дозволяє підтримувати постійними вміст металу в розчині та кислотність розчину.

Мідний порошок одержують електролізом розчинів сульфату міді в присутності сульфатної кислоти. Мідь розчиняється в основному у виді двовалентних іонів. Тому на границі розподілу мідь – розчин електроліту повинна перебігати електрохімічна реакція:



стандартний потенціал якої дорівнює 0,34 В.

Однак між металом і розчином встановлюється рівновага:



в результаті якої в розчині утворюються одновалентні іони міді.

Це призводить до того, що на мідному електроді можуть перебігати й такі електрохімічні реакції:



стандартні потенціали яких відповідно дорівнюють 0,51 В і 0,17 В.

Через те що рівноважна концентрація одновалентних іонів міді мала, на катоді буде в основному перебігати реакція (1.2), а на аноді – реакції:



Присутність розчиненого в електроліті кисню викликає окиснення частини одновалентної міді до двовалентної по реакції:



а також окиснення металеві міді з утворенням Cu^{2+} :



У виробничих умовах застосовують розчини електролітів, що містять 0,1–0,2 моль/дм³ CuSO_4 і 0,5–1,0 моль/дм³ H_2SO_4 , при температурі 50 ± 5 °С и густині струму 1000–2000 А/м², циркуляції електроліту 50–60 дм³/хв. Додавання сульфатної кислоти в розчин сульфату міді істотно підвищує його електричну провідність. Так, при температурі 25 °С для 0,2 М розчину CuSO_4 $\chi \sim 1,5$ Ом · м⁻¹, для 0,2 М CuSO_4 + 1,5 М H_2SO_4 $\chi \sim 50,0$ Ом · м⁻¹.

В промислових умовах електроліз здійснюється в металевих ваннах, облицьованих кислотостійким матеріалом та встановлених на ізоляторах. В цеху може бути розташовано близько 96 ванн у 12 рядах по 8 штук у ряд. Завантаження анодів і катодів проводять за допомогою мостового крану і спеціального апарату: борони. Маса відлитого аноду – 200–300 кг.

Споживання ванн електролітом паралельне. Для того щоб забезпечити одночасно випуск декількох марок порошку, електролізні ванни розділяють на 4 окремі циркуляційні системи. Електричні ванни з'єднанні послідовно в два ланцюга по 48 ванн і працюють від кремнієвих випрямлячів при номінальному електричному струмі 11,5 кА.

На практиці застосовують електролізні ванни ящикного або бункерного типу (рисунок 1.2).

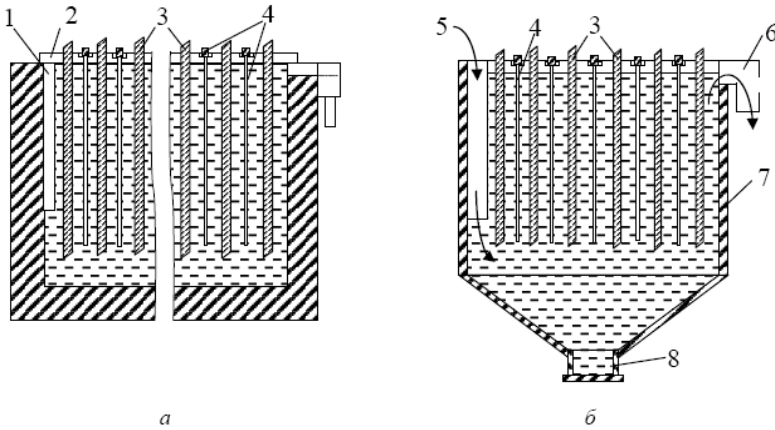


Рис. 1.2. Розріз ванни електролізера ящикного (а) й бункерного (б) типів: 1 – карман для прийому електроліту; 2 – проміжна шина; 3 – анод; 4 – катод; 5 – карман для подачі електроліту; 6 – лоток для випуску електроліту; 7 – корпус електролізера; 8 – пристрій для вивантаження порошку.

Циркуляцію електроліту в промислових ваннах проводять з метою: підтримки температури розчину; протидії розшарування електроліту завдяки різним густинам розчинів CuSO_4 і H_2SO_4 , що входять до його складу; перемішування електроліту для збагачування прикатодного шару іонами міді. Осад, що утворюється на катодних стрижнях, видаляють шляхом механічного збиття порошку, який збирають у бункерній частині ванни і один раз за 5 діб видаляють через пристрій – перетискний вентиль. Після збору пульпи й видалення порошку ванна знову заповнюється електролітом.

Запитання для самоконтролю й задача:

1. Перелічіте області практичного застосування мідного порошку в промисловості.

2. Який механізм електрохімічного утворення губчатого металевго осаду на катоді?

3. Які реакції перебігають на електродах і в об'ємі електроліту при електролізі міді в кислих сульфатних розчинах?

4. Від яких факторів залежить дисперсність мідного порошку, його зчеплення з основою і катодний вихід за струмом?

5. Дайте обґрунтування вибору якісного складу і концентрацій компонентів електроліту, а також умовам електролізу, що забезпечують одержання на катоді металевго порошку високого ступеня дисперсності.

6. Як змінюється структура металевго порошку протягом тривалого часу електролізу?

7. Яким способом можна підвищити стабільність гранулометричного складу порошку?

8. Яким чином одержується мідний порошок методом електролізу на виробництві? Для чого використовують циркуляцію розчину електроліту?

9. Електролізер для одержання мідного порошку працює при навантаженні 10 кА, електродній густині струму 2500 А/м^2 і катодному виході за струмом 80 %. Анодний вихід за струмом – 95 % (5 % – втрати на втечу струму, шунтовані замкнення, тощо). Середня напруга на ванні – 1,5 В.

Розрахуйте: а) кількість ванн, необхідних для цеха з річною продуктивністю 2000 т мідного порошку (прийняти втрати при операціях обробки порошку на сушку, відсів і т. п. 15 % від готового продукту); б) втрати електроенергії на 1 т готового порошку; в) термін служби мідних анодів, що працюють з двох сторін, товщиною 20 мм, якщо при цьому анодний скрап дорівнює 13 % від початкової маси анодів (поверхня анодів відповідає поверхні катодів); г) склад електроліту на виході електролізу, якщо склад електроліту на вході – $[\text{Cu}^{2+}] = 12 \text{ г/л}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 130 \text{ г/л}$, а швидкість циркуляції електроліту дорівнює 20 л/хв. (об'єм електроліту на виході рахувати рівним об'єму розчину, що подається на електроліз).

2. ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

2.1 Методика проведення експерименту

Для проведення лабораторної роботи використовують готові електроліти та збирають електричну схему електролізу згідно з наведеними даними. Досліди проводять відповідно до завдання, що дається викладачем.

Склади електролітів представлені в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Електроліти для одержання мідного порошку *

Номер електроліту	Концентрація, моль/дм ³	
	CuSO ₄	H ₂ SO ₄
1	0,1	1–1,5
2	0,2	1–1,5
3	0,3	1–1,5

* t – від 20 до 50 °С; j_k – від 5 до 10 А/дм².

При електролізі: матеріал катода – титан, нікель, мідь; нерозчинний анод – платинований титан або свинець; розчинний анод – мідь.

По заданій катодній густині струму j_k і площі поверхні катода S_k розраховують загальний електричний струм:

$$I_{\text{заг}} = j_k \cdot S_k. \quad (2.1)$$

Перед одержанням мідного порошку поверхня зразків катодів і розчинних анодів повинна бути ретельно очищена від механічних забруднень, жирових і оксидних плівок. Звичайно попередня підготовка їх містить у собі стандартні технологічні операції: хімічне знежирення в розчині соди, промивання гарячою і холодною водою, активування в розчині сульфатної кислоти, промивання холодною водою.

Схема електролізу з комбінованими анодами та індивідуальним живленням наведена на рисунку 2.1.

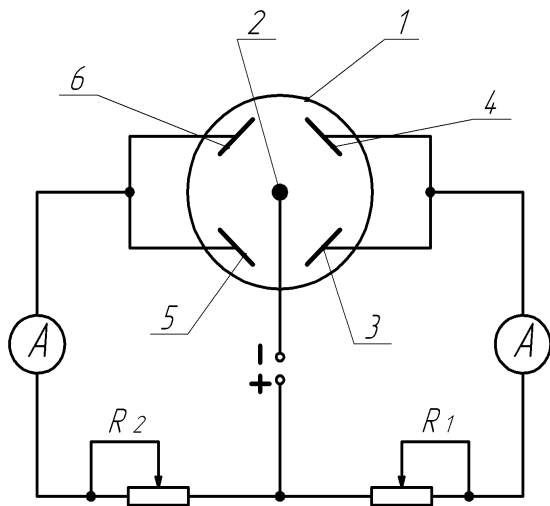


Рис. 2.1. Схема для електрохімічного одержання порошку міді: 1 – електролізер; 2 – катод у вигляді стержня; 3, 4 – розчинні аноди; 5, 6 – нерозчинні аноди; R_1 – реостат у ланцюгу розчинних анодів; R_2 – реостат у ланцюгу нерозчинних анодів

Мідна губка піддається окисненню. Тому після електролізу її ретельно відмивають від розчину дистильованою водою (50–60 °С), потім губку стабілізують для запобігання окисненню 0,02–0,05 % - ним розчином мила при температурі 60–70 °С. Залишки стабілізатора видаляють промиванням у гарячій воді до припинення її помутніння, відфільтровують порошок і сушать у сушильній шафі.

Катодний вихід за струмом для одержання осаду мідного порошку в процентах визначається за формулою:

$$BC_k = \Delta m \cdot 100 / K \cdot I \cdot \tau, \quad (2.2)$$

де Δm – маса готового мідного порошку, г; K – електрохімічний еквівалент міді (II), г/А·год.; I – сила струму, А; τ – час електролізу, год.

2.2 Завдання до виконання роботи

Підготувати електроди і зібрати електричну схему (див. рис. 2.1).

Провести електроліз для одержання мідного порошку за методикою, описаною в п.2.1, згідно з даними варіантами:

Варіант 1: Електроліт № 1; $j_k - 5 \text{ A/дм}^2$; $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\tau = 20 \text{ хв.}$

Варіант 2: Електроліт № 2; $j_k - 5 \text{ A/дм}^2$; $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\tau = 20 \text{ хв.}$

Варіант 3: Електроліт № 3; $j_k - 5 \text{ A/дм}^2$; $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\tau = 20 \text{ хв.}$

Варіант 4: Електроліт № 1; $j_k - 5 \text{ A/дм}^2$; $t = 50 \text{ }^\circ\text{C}$; $\tau = 20 \text{ хв.}$

Варіант 5: Електроліт № 2; $j_k - 5 \text{ A/дм}^2$; $t = 50 \text{ }^\circ\text{C}$; $\tau = 20 \text{ хв.}$

Варіант 6: Електроліт № 3; $j_k - 5 \text{ A/дм}^2$; $t = 50 \text{ }^\circ\text{C}$; $\tau = 20 \text{ хв.}$

Після закінчення електролізу акуратно відділити шпателем мідну губку від катоду й послідовно промити її в гарячій дистильованій воді та в розчині стабілізатора. Одержаний осад необхідно відфільтрувати, висушити і зважити на аналітичних вагах. Згідно з приросту ваги розрахувати катодний вихід за струмом по формулі (2.2).

Вихідні дані й одержані результати експериментальної роботи звести за прикладом в таблицю 2.2:

Таблиця 2.2 – Вихідні дані й результати експерименту

Склад електроліту	Температура електроліту, $^\circ\text{C}$	Площа катоду, дм^2	Густина струму, A/дм^2	Сила струму, А	Час електролізу, хв	Маса мідного порошку, г	Вихід за струмом, %

Візуально оцінити дисперсність одержаного осаду. Зробити висновки про вплив таких факторів, як концентрація компонентів електроліту, температура розчину, робоча густина струму на дисперсність мідного порошку та катодний вихід за струмом. Пояснити одержані дані.

Проаналізувати результати експерименту і сформулювати висновок даної роботи. Оформити роботу згідно вимогам щодо оформлення лабораторних робіт студентами в НТУ “ХП”.

2.3 Необхідні прилади й реактиви

- Джерело постійного струму напругою 6 В із регулятором напруги;
- Міліамперметр;
- Реохорд;
- Електролізер із термостійкого скла місткістю 0,2–0,3 дм³;
- Електроди;
- Розчин для знежирення електродів – розчин кальцинованої соди;
- Розчин для хімічної активації електродів, що містить HCl – 50–100 г/дм³, H₂SO₄ – 50–100 г/дм³;
- Робочий електроліт для одержання порошку міді;
- Стабілізатор – 0,02–0,05 % - ний розчин господарчого мила;
- Вода дистильована;
- Хімічні склянки ємністю 0,1–0,2 дм³;
- Шпателі;
- Тиглі керамічні;
- Електроплитка;
- Фільтрувальний папір;
- Ваги аналітичні.

2.4 Порядок оформлення звіту до лабораторної роботи

Звіт до лабораторної роботи повинен містити:

- 1) назву роботи;
- 2) мету роботи;

- 3) основні теоретичні положення роботи;
- 4) коротке викладення суті завдання з описом методики його виконання і схемою установки;
- 5) викладення результатів дослідів та основних спостережень, одержаних при його проведенні;
- б) висновок.

Звіт повинен бути оформлений на аркушах паперу формату А4 або аркушах зошита в клітинку відповідно до СТВУЗ-ХПІ-3.01-2010 «Текстовые документы в сфере учебного процесса. Общие требования к выполнению».

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Байрачний Б.І. Технічна електрохімія: підручник: в 5 ч. – Ч. 4: Гідроелектрометалургія / Б.І. Байрачний, Л.В. Ляшок. – Харків : НТУ «ХПІ», 2012. – 496 с.
2. Томилов А.П. Прикладная электрохимия / под ред. А.П. Томилова. – М. : Химия, 1984. – 520 с.
3. Баймаков Ю.В. Электролиз в гидрометаллургии : учеб. пособие / Ю.В. Баймаков, А.И. Жулин . – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Металлургия, 1977 . – 335 с.
4. Ничипоренко О.С. Порошки меди и её сплавов / О.С. Ничипоренко, А.В. Помосов, С.С. Набойченко. – М. : Металлургия, 1988. – 206 с.
5. Кипарисов С.С. Порошковая металлургия / С.С. Кипарисов, Г.А. Либенсон. – М. : Металлургия, 1980. – 496 с.
6. Практикум по прикладной электрохимии : учеб. пособие для вузов / Бахчисарайцян Н.Г., Борисоглебский Ю.В., Буркат Г.К. и др. / под ред. В.Н. Варыпаева, В.Н. Кудрявцева. – 3-е изд., пер. – Л. : Химия, 1990. – 304 с.
7. Помосов А.В. О некоторых проблемах производства медного порошка электролитическим способом // Труды института металлургии Уральского научного центра АН СССР, 1978. – № 23, С. 17-21.

ЗМІСТ

Вступ	3
1. Основні теоретичні положення	4
Запитання для самоконтролю й задача	9
2. Практична частина	10
2.1. Методика проведення експерименту	10
2.2. Завдання до виконання роботи	12
2.3. Необхідні прилади й реактиви	13
2.4. Порядок оформлення звіту до лабораторної роботи	13
Список літератури	14

