

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФТИ
О.Ю. Долматов

« _____ » _____ 2016 г.

**ЭЛЕКТРОЭКСТРАКЦИЯ МЕДИ ИЗ ПРОДУКТИВНЫХ
РАСТВОРОВ ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ**

Методические указания к выполнению лабораторных работ по
курсу «Электрохимические производства» для студентов V курса,
обучающихся по специальности 18.05.02 (240501) Химическая
технология материалов современной энергетики

Составитель **Ф.А. Ворошилов**

Издательство
Томского политехнического университета
2016

УДК 66.02.(076.1)

Ворошилов Ф.А.

Электроэкстракция меди из продуктивных растворов подземного выщелачивания. Методические указания к проведению лабораторных работ по курсу «Электрохимические производства» для студентов, обучающихся по специальности 18.05.02 (240601) «Химическая технология материалов современной энергетики»/ Ф.А.Ворошилов, Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2016.-12с.

УДК 66.045.123
ББК Л1/7 35

Методические указания рассмотрены и рекомендованы к изданию методическим семинаром кафедры ХТРЭ ФТИ

«__» _____ 20__ г.

Зав. кафедрой ХТРЭ
Доктор химических наук

Р.И. Крайденко

Рецензент

Канд. хим. наук, доцент каф. ХТРЭ ФТИ ФГАОУ ВО НИ ТПУ
Р.В. Оствальд

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2016
© Ворошилов Ф.А., 2016

1. Теория процесса

Медь – металл первой группы периодической системы элементов, атомная масса 63,46, электрохимический эквивалент равен 1,186 г/А-час для Cu^{2+} и 2,372 г/А-час для Cu^+ . Величины стандартных потенциалов для реакций составляют:

Реакция	Стандартный потенциал, φ° , В
$\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2e^-$	0,337
$\text{Cu} = \text{Cu}^+ + e^-$	0,521
$\text{Cu}^+ = \text{Cu}^{2+} + e^-$	0,153

Плотность меди 8,96 г/см³, температура плавления 1083 °С, удельное электросопротивление меди 0,000017 мкОм·м. Медь – пластичный металл, твердость меди составляет 2,5-3,0 ГПа, обладает высокой теплопроводностью.

Области применения: электротехническая и радиоэлектронная промышленность, изготовление сплавов: латуней и бронз, монель-металла и мельхиора, теплопроводящая аппаратура.

Основные сульфидные руды, содержащие медь: халькопирит CuFeS_2 , халькозин Cu_2S , ковеллин CuS . Из окисленных руд – малахит $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, брошантит $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$, азурит $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ или $(\text{CuCO}_3)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, изредка встречается самородная медь. Сульфидные руды подвергаются пирометаллургическому переделу, конечный продукт которого – **черновая медь** – рафинируется на гидроэлектрометаллургических заводах для получения меди высокой чистоты и извлечения ценных компонентов: золота, серебра, селена, теллура и др.

Современное производство развивается в направлении создания малоотходных и безотходных технологий. Обработка металлов резанием – один из основных способов изготовления деталей – экономически невыгодна, т.к. 60 % металла и более теряются. Метод порошковой металлургии позволяет снизить отходы до 10 %.

Суть метода состоит в получении порошка металла одним из известных способов: механическим, физико-химическим или смешанным, с последующим спеканием детали в заранее изготовленных формах с минимальными допусками.

Одним из широко используемых металлов в порошковой металлургии является медь. Порошки меди в сварочной технике применяют для наплавки, спецрезки, изготовления обмазок. В машиностроении и приборостроении, автомобилестроении и других отраслях промышленности медные порошки используют для изготовления износостойких деталей машин и механизмов, изделий с высоко- или антифрикционными свойствами, например – щетки электрических двигателей, фильтры тонкой очистки масел и многое другое. Автомобили содержат до 50 % деталей, выполненных при

спекании порошков; при изготовлении счетных, швейных, пишущих машин требуется до 20 % спеченных изделий; 30 % подшипников изготавливают методами порошковой металлургии.

2. Способы получения медного порошка

Свойства медного порошка, его активность, физико-химическое состояние зависят от способов его получения.

Механический способ – путем механического воздействия на твердый или расплавленный металл получают мелкие частицы: порошок. Далее применяют измельчение дроблением, размолотом, истиранием. Это старейший метод перевода твердого вещества в порошкообразное состояние, который может служить как самостоятельным способом, так и дополнительной операцией при других способах получения порошков.

Метод распыления заключается в дроблении струи расплава газом или водой. Данным способом получают порошки высокой чистоты, однородного состава с заданным набором частиц по размерам и требуемой формы.

Физико-химические методы – это методы, при которых получение порошка связано с изменением химического состава сырья в результате глубоких физико-химических превращений: химическое растворение с последующим восстановлением (цементация). Порошок меди осаждают из раствора менее благородными металлами, например железом. При автоклавном способе медь восстанавливают водородом из растворов ее солей при повышенных температуре и давлении для интенсификации процесса.

Гидроэлектрометаллургический метод – электролиз водных серноокислых растворов меди с растворимыми анодами при определенных условиях.

3. Технологическая схема получения медного порошка

Принципиальная технологическая схема получения медного порошка приведена на рис. 1.

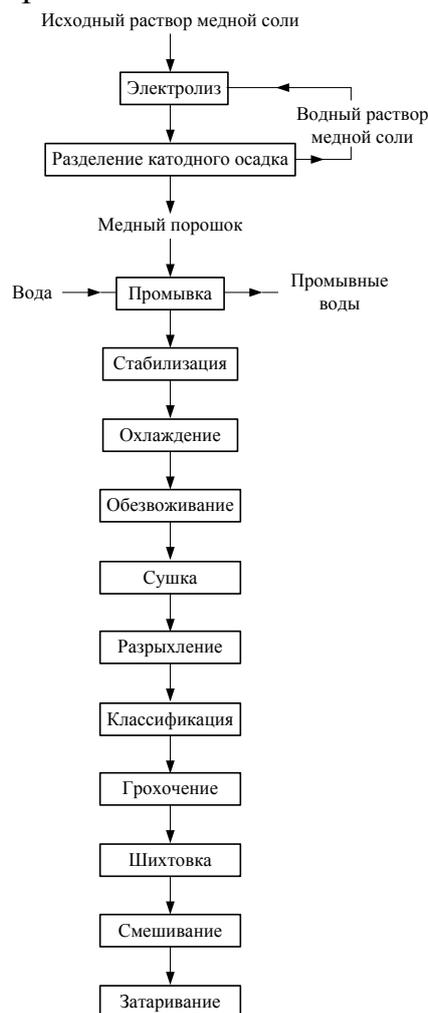


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема получения медного порошка

Описание технологических стадий

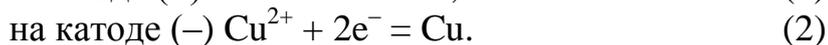
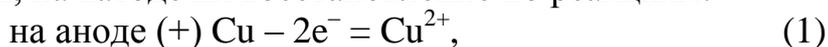
Электролиз проводят в ваннах бункерного типа с нижней разгрузкой медного порошка. В ваннах размещены аноды и катоды. Аноды литые, из меди марки М-0; катоды стержневые. Электролит самотеком из напорных баков поступает в электролизные ванны; пройдя через ванны, электролит собирается в приемных баках, затем перекачивается через теплообменник в напорные баки. Скорость циркуляции поддерживается в пределах 45-60 л/мин на одну ванну.

Для поддержания постоянства состава электролита часть его выводят на регенерацию. Корректировку электролита проводят постоянно из баков с промывной водой и серной кислотой. Электролит подогревают до 95 °С в теплообменниках. Выгрузку порошка проводят один раз в пять суток, для чего выключают циркуляцию электролита и электрический ток. Анодные остатки промывают и отправляют на переплавку и литье анодов. Порошок в

виде пульпы в соотношении Т:Ж=1:7 поступает на стадию мокрого разделения (отстаивания). Влажный порошок далее обезвоживают на центрифугах, подогревают до 70 °С для удаления остатков электролита и промывают горячей водой. Следующая операция – стабилизация – необходима для предотвращения окисления порошка. Стабилизатором является раствор мылонафта (смеси нерастворимых в воде органических кислот и их натриевых солей) с концентрацией 700-800 г/л. Охлаждение и отмывку от остатков мылонафта проводят холодной водой. Все процессы протекают в центрифугах при скорости вращения 330 об/мин. Увеличивая обороты до 990 об/мин, удаляют остатки влаги до влажности 8-10 %. Сушку порошка проводят в трубах сушки при температуре не более 700 °С для предотвращения окисления порошка. Высушенный порошок поступает на стадию грохочения, где происходит разрыхление и классификация порошка. Размол проводят в шаровых мельницах; затем проходя в классификаторе через набор сит, порошок разделяется на 7 марок в зависимости от размеров частиц и поступает на шихтовку. Различные марки порошка смешивают для получения товарного порошка однородного по составу и затаривают в металлические барабаны, запаивают и отправляют на склад или отгружают потребителю.

4. Стадия электролиза

Электролитическое получение порошков состоит в разложении водных растворов выделяемого металла при пропускании через них постоянного электрического тока. На аноде происходит окисление меди, на катоде их восстановление по реакциям:



Характер осадка зависит от природы металла, свойств раствора и условий электролиза. В зависимости от условий катодные осадки можно разделить на три группы:

- твердые хрупкие осадки в виде плотных слоев, чешуек или кристаллов, которые затем подвергаются размолу,
- губчатые мелкие осадки,
- рыхлые (черные) осадки.

Получение осадков 2 и 3 групп возможно при высокой плотности тока, низких концентрациях выделяемого металла, при наличии более электроположительных ионов примесей. На **рис. 2** приведены зависимости процентного содержания фракций от размеров частиц и плотности тока.

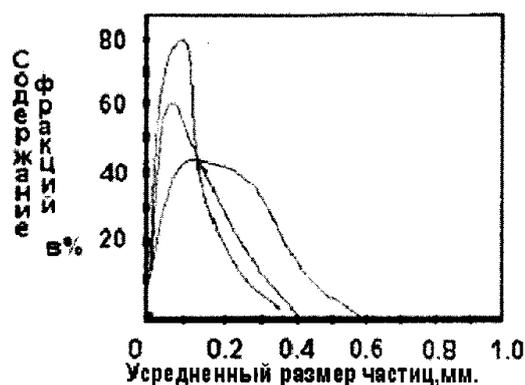


Рис. 2. Зависимость процентного содержания фракций от размеров частиц и плотности тока

5. Влияние различных факторов на процесс электролиза

Скорость восстановления катионов меди в растворе при диффузионном контроле описывается уравнением:

$$i = \frac{z \cdot F \cdot D \cdot (C^0 - C^5)}{\sigma}, \quad (3)$$

где i – плотность тока, А/см²,

F – число Фарадея, Кл,

D – коэффициент диффузии, см²/с,

σ – эффективная толщина диффузионного слоя, см,

C^0 – объемная концентрация ионов меди, моль/см³,

C^5 – поверхностная концентрация ионов меди, моль/см³,

Установлено, что переход от компактных осадков к рыхлым дисперсным отложениям происходит при резком снижении концентрации ионов металла в прикатодном слое, когда C^5 стремится к нулю, т.е.

$$i = \frac{z \cdot F \cdot D \cdot C^0}{\sigma}. \quad (4)$$

По уравнению (4) можно рассчитать оптимальное значение плотности тока в случае получения медных порошков. С повышением плотности тока изменяется структура осадка и спаянность его кристаллов. Вследствие интенсивного обеднения электролита ионами меди в приэлектродном слое возникают значительные затруднения роста осадка. Отдельные небольшие выступы на поверхности катода притягивают редко поступающие ионы меди. По мере роста этих выступов вглубь раствора ростки меди разветвляются, увеличивая общую катодную поверхность и снижая тем самым плотность тока, что облегчает разряд ионов меди. Рост плотности тока способствует образованию более мелких дисперсных порошков. Выбирая плотность тока, следует учитывать в первую очередь гранулометрический состав порошка. На практике плотность тока 500-600 А/м².

Содержание ионов меди также является очень важным фактором: по мере роста концентрации Cu^{2+} увеличивается выход по току и снижается напряжение на ванне, хотя и сужается область рыхлых

осадков. Повышенная концентрация меди позволяет получать крупные массивные кристаллы. При этом увеличивается насыпная масса порошка, процесс электролиза протекает легче. Обычно концентрацию меди поддерживают в пересчете на двухвалентный катион меди на уровне 15-20 г/л.

Содержание H_2SO_4 существенно влияет только на выход по току и расход электроэнергии; наблюдается также некоторое увеличение дисперсности порошка. Рост температуры позволяет увеличить выход по току, снизить напряжение на ванне, т.к. увеличиваются электропроводность и коэффициенты диффузии.

В диапазоне температур 20-70 °С намечается общая тенденция увеличения дисперсности порошка; физические свойства порошка ухудшаются, порошки "грубеют", хуже прессуются, начинает растворяться катодный осадок. На практике поддерживают температуру 50-60 °С.

Циркуляцию электролита в промышленных ваннах проводят с целью:

- ✓ поддержания заданной температуры электролита,
- ✓ противодействия расслоению электролита из-за различных плотностей растворов $CuSO_4$ и H_2SO_4 его составляющих,
- ✓ перемешивания электролита для обогащения прикатодного слоя ионами меди.

6. Организация производства

Электролиз проводят в металлических ваннах, футерованных кислотостойким материалом и установленных на изоляторах. В цехе может располагаться примерно 96 ванн, установленных в 12 рядов по 8 штук в ряду. Загрузку анодов и катодов проводят мостовым краном с помощью специального приспособления: бороны. Масса литого анода – 200-300 кг. Питание ванн электролитом параллельное; для обеспечения одновременного выпуска нескольких марок порошка электролизные ванны разделяют на 4 самостоятельные циркуляционные системы. Электрически ванны соединены последовательно в две цепи по 48 ванн и питаются от кремниевых выпрямителей при номинальном токе 11,5 кА.

Наросший на катодных стержнях осадок удаляют путем отстукивания порошка, который собирается в бункерной части ванны и один раз в 5 суток удаляется через разгрузочное устройство – пережимной вентиль. После сбора пульпы и выгрузки порошка ванна снова заполняется электролитом.

7. Экспериментальная часть

Цель работы – ознакомиться с практикой получения медных порошков электролитическим способом.

7.1. Применяемые реактивы и растворы

• раствор электролита, содержащий раствор сульфата меди 100 г/л и серную кислоту с концентрацией 200 г/л. Объем раствора – 2000 мл.

Для приготовления электролита используют кристаллогидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (медный купорос). Для приготовления 2000 мл раствора электролита берут навеску $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, равную 312,8 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и растворяют ее в 200 мл дистиллированной воды. Затем к полученному раствору добавляют 235 мл концентрированной H_2SO_4 . После остывания объем раствора доводят до 2000 мл.

7.2. Ход выполнения работы

Аппаратура – источник постоянного тока, с встроенными в него амперметром, высокоомным вольтметром, электролизер с графитовым анодом и плоским стальным катодом, весы, сушильный шкаф.

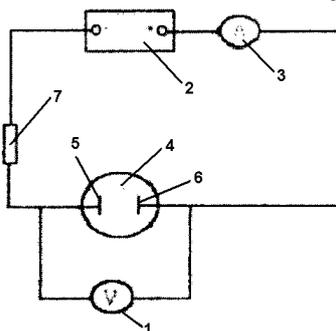


Рис.2. Схема экспериментальной установки:

1 – вольтметр; 2 – источник тока; 3 – амперметр; 4 – электролизер; 5 – катод; 6 – анод; 7 – магазин сопротивлений

При проведении электролиза исследуют зависимость выхода по току от величины плотности тока и от времени.

От источника постоянного тока подают напряжение 3-5 В и 20, 40 и 60 мин определяют массу выделившейся на катоде меди.

В **табл. 2** приведены составы электролитов.

Таблица 2 – Составы электролита для электролитического получения меди

Номер электролита	Концентрация компонентов, N	
	Cu^{2+}	H_2SO_4
1	0,20	2-6
2	0,35	2-6
3	0,50	2-6

При выполнении работы необходимо выполнить следующие операции:

- электроды зачистить, промыть и поместить в электролизер, заполненный требуемым электролитом;
- установить требуемую величину силы тока, исходя из выбранной плотности тока и площади поверхности катода. Если необходимо, то рассчитывают время осаждения по формуле:

$$T = \frac{m_{Cu}}{i \cdot g_{Cu}}, \quad (8)$$

где T – время электролиза, ч;

m – масса полученного порошка;

i – сила тока, А;

$g = 1,186$ г/А ч;

T – время электролиза, ч.

Рекомендуемые плотности тока 50-500 А/м²; время электролиза 0,5-1 час. После окончания электролиза полученный медный порошок необходимо отфильтровать, промыть, высушить в сушильном шкафу. В ходе проведения процесса электролиза при каждой плотности тока измеряют напряжение на электролизере. Расход электроэнергии определяют по уравнению:

$$W = \frac{I \cdot U \cdot T}{m_{Cu}}, \quad (9)$$

где W – удельный расход электроэнергии, кВт-час/кг;

U – напряжение на электролизере В.

При выполнении работы все данные заносят в **табл. 3**.

Таблица 3. Результаты экспериментальных исследований

Состав растора	Температура, °С	Площадь катода, м ²	Плотность тока, А/м ²	Время, ч	Масса порошка, г	Выход по току	W, кВт×час /кг

По результатам эксперимента строят графики $V_T = f(i)$, $V_T = f(C_{Cu})$, $V_T = f(T)$ и делают вывод.

8. Вопросы для защиты отчета о проделанной работе

1. Способы получения медного порошка: механический, физико-химический, электролитический.

2. Основные свойства медных порошков: дендритность частиц, гранулометрический состав, насыпная масса, химический состав, стабильность.

3. Теоретические основы электролиза: электрохимические процессы на электродах, влияние различных факторов на выход по

току порошка: плотности тока, температуры, скорости циркуляции электролита, содержания меди в растворе.

4. Технологическая схема получения медного порошка.

5. Электролизные ванны: устройство, питание ванн электролитом, электроды и требования к ним, электрическое соединение электродов и ванн.

6. Области применения медного порошка, способы изготовления деталей из него, достоинства и недостатки этих способов.

7. Схема лабораторной установки.

8. Законы Фарадея, выход по току.

Список литературы:

1. Кудрявцев Н.Т., Вячеславов П.М. Практикум по прикладной электрохимии. – Л.: "Химия", 1980 г.

2. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. – М.: "Металлургия", 1972 г.

3. Номберг Н.И. Производство медного порошка электролитическим способом. – М.: "Металлургия", 1971 г.

4. Овчинников К.Л. Развитие порошковой металлургии. "Цветная металлургия", №15, С. 15-19.

5. Помосов А.В. О некоторых проблемах производства медного порошка электролитическим способом. Труды института металлургии Уральского научного центра АН СССР, 1978, № 23, С. 17-21.

Учебное издание

Ворошилов Федор Анатольевич

**Электроэкстракция меди из продуктивных растворов
подземного выщелачивания.**

Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу
«Электрохимические производства» для студентов V курса, обучающихся по
специальности 18.05.02 (240501) Химическая технология материалов
современной энергетики

**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 00.00.2016. Формат 60x84/16. Бумага
«Снегурочка».

Печать XEROX. Усл. печ. л. 9,01. Уч.-изд. л. 8,16.

Заказ 000-13. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский
политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического
университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по
стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  **ТПУ**. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru