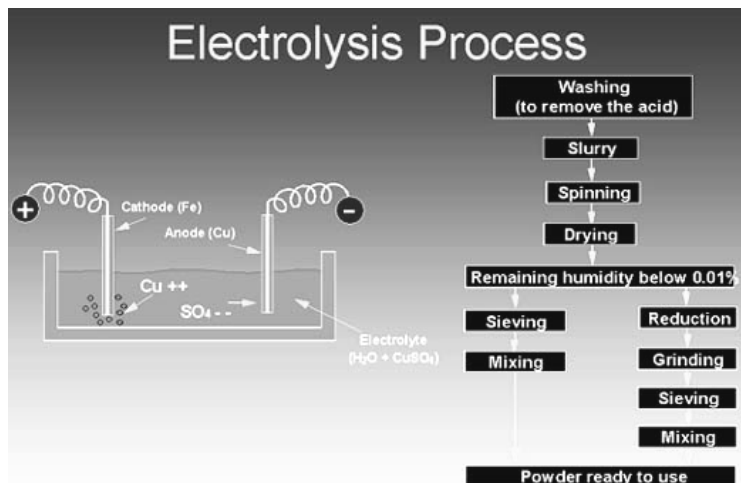


1. Otrzymywanie proszków metodą elektrolityczną

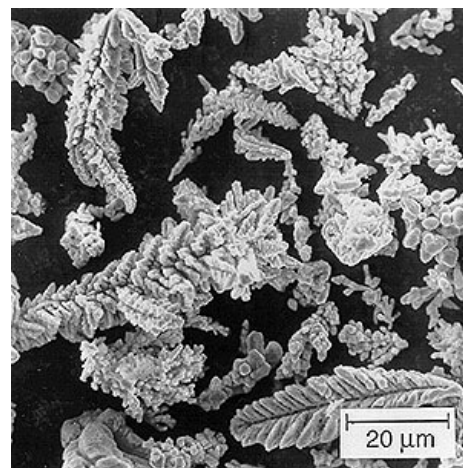
Wśród metod fizykochemicznych metoda elektrolizy zajmuje drugie miejsce po redukcji w ogólnej produkcji proszków. W metodzie elektrolitycznej reduktorem (dostarczycielem elektronów) jest prąd elektryczny. Rozkład wodnych roztworów związków metali lub ich soli pod wpływem prądu stałego zgodnie z zależnością (1):



Pod wpływem prądu stałego następuje ukierunkowany ruch jonów metalu i ich redukcja na katodzie (rysunek 1).



Rysunek 1. Schemat wytwarzania proszków metodą elektrolityczną



Rysunek 2. Mikrofotografia cząstek proszku miedzi wytwarzanej w procesie elektrolizy

Proszki wytwarzane metodą elektrolizy odznaczają się bardzo wysoką czystością - powstający na katodzie proszek jest wolny od domieszek, pozostających w elektrolicie, dlatego można stosować także zanieczyszczone surowce. Niestety jest to proces energochłonny, a otrzymane proszki są drogie. Pomimo swej wysokiej ceny znajdują jednak zastosowanie w produkcji materiałów magnetycznych oraz łożysk samosmarujących.

Metodą elektrolizy wytwarzane są proszki prawie wszystkich metali; metoda ta jest dość popularna przy wytwarzaniu proszku miedzi (rysunek 2). Uzyskane w procesie elektrolizy proszki metali charakteryzują się bardzo dobrą formowalnością i aktywnie się spiekają. Na rysunku 2 zamieszczono cząstki proszku miedzi wytworzonego w procesie elektrolizy.

Sprawność elektrolizy określa wzór (2):

$$\eta = \frac{m_{rz}}{m_t} \cdot 100\% = \frac{m_{rz}}{k \cdot I \cdot t} \cdot 100\% \quad (2)$$

gdzie: m_{rz} – masa wydzielonego osadu na katodzie, zależna od: natężenia prądu i czasu trwania elektrolizy, koncentracji jonów w elektrolicie, temperatury, lepkości i przewodności elektrolitu, intensywności mieszania elektrolitu, odległości między elektrodami, m_t – masa teoretyczna produktu wydzielonego w czasie elektrolizy z II prawa Faradaya, k – równoważnik elektrochemiczny wydzielanego metalu, I – natężenie prądu elektrolizy, t – czas trwania elektrolizy

Przy prawidłowo dobranych parametrach, sprawność metody jest większa od 70%.

Proces wytwarzania proszków metodą elektrolizy prowadzi się na dwa sposoby: z rozpuszczalną anodą oraz z nierozpuszczalną anodą.

1.1. Elektroliza z rozpuszczalną anodą

Podczas wytwarzania proszków w metodzie elektrolitycznej z rozpuszczalną anodą źródłem jonów metalu jest anoda wykonana z metalu poddawanego elektrolizie. W wyniku procesu elektrolizy, masa anody zmniejsza się w wyniku jej rozpuszczania, a skład chemiczny elektrolitu zmienia się nieznacznie.

1.2. Elektroliza z nierozpuszczalną anodą

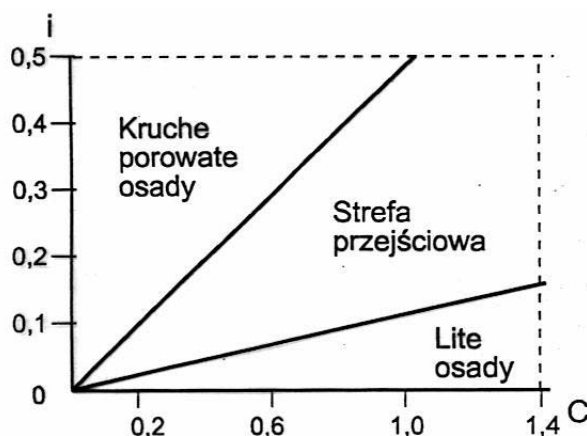
Podczas wytwarzania proszków w metodzie elektrolitycznej z nierozpuszczalną anodą źródłem jonów metalu jest elektrolit. W tej metodzie anoda wykonana jest np. z grafitu, stali kwasoodpornych lub aluminium. W wyniku procesu elektrolizy, masa anody nie zmienia się w czasie elektrolizy; zmianie ulega skład chemiczny elektrolitu, dlatego też zachodzi konieczność doprowadzania świeżego elektrolitu zgodnie z zależnością (3)

$$V = \frac{k \cdot I \cdot \eta \cdot n}{c_1 - c_2} \quad (3)$$

gdzie: V – objętość dostarczanego elektrolitu, (l); I – natężenie prądu, (A); η – sprawność elektrolizy, (%); n – liczba wanien, c_1 – stężenie metalu w świeżym elektrolicie, (g/l); c_2 – stężenie metalu w zużytym elektrolicie, (g/l), k – równoważnik elektrochemiczny wydzielanego metalu

1.3. Rodzaje osadów katodowych

Rodzaj osadu katodowego zależy od warunków prowadzenia procesu elektrolizy. Na rysunku 3 przedstawiono schematycznie zależność rodzaju osadu katodowego w zależności od warunków prądowych procesu elektrolizy. Jak wynika z rysunku 3, przy małej koncentracji jonów metalu w elektrolicie i dużej gęstości katodowej prądu, powstaje bardzo luźny osad, rozpadający się na cząstki proszku o dendrytycznym kształcie. Przy średnich wartościach koncentracji jonów metalu w elektrolicie oraz średnich wartościach gęstości katodowej prądu tworzą się osady gąbczaste, które rozdrabnia się mechanicznie na cząstki proszku o kształcie granulkowym. Dla dużych wartości koncentracji jonów metalu w elektrolicie oraz małej gęstości katodowej prądu tworzą się osady lite, które następnie rozdrabnia się mechanicznie na cząstki proszku o kształcie odłamkowym.



Rysunek 3 Mikrofotografia cząstek proszku miedzi wytwarzanej w procesie elektrolizy; i – gęstość katodowa prądu, C – koncentracja jonów metalu w elektrolicie

Bardzo luźnym osadom katodowym sprzyja duża gęstość prądu; im jest ona większa, tym drobniejszy jest proszek. Również zmniejszenie odległości między elektrodami i periodyczne ich oczyszczanie sprzyja powstawaniu drobniejszych proszków. Tworzeniu się osadów gąbczastych sprzyja średnia gęstość katodowa prądu, zwiększona kwasowość elektrolitu, niska koncentracja jonów metalu w elektrolicie, obecność jonów metalu o większym potencjale elektrochemicznym w porównaniu z metalem otrzymywanym;

ten osad jest typowy dla elektrolizy cynku, kadmu, ołowiu, cyny, antymonu. Tworzeniu się podczas elektrolizy osadów litych sprzyja natomiast mała gęstość prądu, mała koncentracja jonów wodorowych i wysoka koncentracja jonów metalu w elektrolicie. Zależność rodzaju osadu od gęstości katodowej prądu określona jest wzorami (4-6):

$$i = 0,2kC \quad (4)$$

$$i = (0,2 - 1)kC \quad (5)$$

$$i \geq kC \quad (6)$$

gdzie: i – gęstość prądu, A/cm^2 , k – (0,5 – 0,9) stała uzależniona od rodzaju elektrolitu, C – koncentracja elektrolitu, mol/l

Zgodnie z powyższymi zależnościami uzyskuje się osady lite, lite lub kruche, oraz tylko kruche i porowate osady.

Od parametrów procesu elektrolizy zależy wielkość i kształt cząstek proszków. Jeśli koncentracja jonów w elektrolicie jest duża, to uzyskujemy osady lite; przy małej koncentracji jonów podczas wydzielania wodoru, zmniejsza się sprawność elektrolizy. Większa sprawność metody w zakresie wydzielania proszku pozwala na uzyskanie większej średniej wielkości cząstek proszku.

Przy dużej kwasowości elektrolitu mamy do czynienia z wydzielaniem wodoru, co zmniejsza sprawność elektrolizy, zmniejsza wymiary cząstek proszku oraz sprzyja powstawaniu litych osadów.

Podwyższenie temperatury elektrolitu przyczynia się do większej ruchliwości jonów metalu, co pozwala na łatwiejsze zarodkowanie nowych cząstek i tworzenie bardziej zwartych osadów; obniżenie temperatury elektrolitu zmniejsza sprawność metody i zmniejsza wydzielanie wodoru. Przy zwiększeniu intensywności mieszania elektrolitu uzyskujemy gruboziarniste cząstki proszku o kształcie różnym od dendrytycznego. Znajdujące się w elektrolicie obce domieszki (powierzchniowo aktywne dodatki, koloidy, jak klej stolarski, dekstryna, mocznik) pozwalają na uzyskanie bardziej drobnoziarnistych proszków; dodatek chloru do elektrolitu pozwala na uzyskanie proszków dendrytycznych o dużej liczbie odgałęzień.

W miarę narastania osadu, zwiększa się powierzchnia katody, co powoduje zmniejszenie gęstości prądu i obniżenie wydajności elektrolizy.

1.4. Elektroliza wodnych roztworów soli

Podczas elektrolizy wodnych roztworów soli wytwarza się proszki, które nie mają dużego powinowactwa do tlenu: Cu, Ni, Fe, Ag, Zn, Cd, Pb, Sn oraz proszki stopowe (wytwarzane przez współwydzielanie) takie jak Fe-Ni, Co-Ni, F-Mo, Ni-Mo, Fe-Cr.

1.4.1. Wytwarzanie proszku Cu

- elektrolit – $CuSO_4 \times 5H_2O + H_2SO_4$;
- koncentracja miedzi w elektrolicie – od 10g/l do 12 g/l;
- koncentracja H_2SO_4 – od 130 g/l do 150 g/l;
- katodowa gęstość prądu – od 35 A/dm² do 45 A/dm²;
- napięcie – od 1,5 V do 2 V;
- temperatura elektrolitu – od 35°C do 40°C;
- anoda: miedziana (rozpuszczalna) lub 99% Pb+1% Ag (nierozpuszczalna);
- sprawność – 80%;

Powstający osad na katodzie strąca się do wanien, a po wybraniu z dna wanny poddaje się go płukaniu w wodzie z amoniakiem, suszy w suszarkach próżniowych i redukuje wodorem. W rezultacie uzyskuje się proszek o kształcie dendrytycznym i wielkości poniżej 45 μm i zawartości Cu powyżej 99,9%.

1.4.2. Wytwarzanie proszku żelaza

- koncentracja $FeSO_4 \times 7H_2O$ – od 100 g/l do 140 g/l;
- koncentracja NaCl – od 40 g/l do 50 g/l;
- koncentracja H_2SO_4 – od 0,2 g/l do 0,28 g/l;

- katodowa gęstość prądu:
 - od 40 A/dm² do 50 A/dm² (osad lity);
 - od 30 A/dm² do 40 A/dm² (osad luźny);
- napięcie – 2 V (osad lity), 7 V (osad luźny);
- temperatura elektrolitu – od 50°C do 55°C;
- anoda: stal niskowęglowa w postaci odcinków blach, zbrykietowanych wiórów, odlewów;
- katoda: stal nierdzewna;
- sprawność – 75% (osad luźny), 80% (osad lity);

Powstający na katodzie kruchy osad (ze względu na zawartość wodoru), po przemyciu i osuszeniu łatwo rozdrabnia się w młynach kulowych; następnie proszek poddaje się wyżarzaniu w atmosferze wodowej. Cząstki proszku o kształcie dendrytycznym stosowane są następnie do produkcji rdzeni magnetycznych. Zawartość Fe po wyżarzaniu mieści się w granicach od 98,5% do 99%.

Przy wytwarzaniu proszku żelaza można zastosować drugą metodę:

- koncentracja Fe w postaci FeCl₂ – od 6 g/l do 12 g/l;
- koncentracja NH₄Cl – 10 g/l;
- koncentracja NaCl – 5 g/l;
- pH elektrolitu – około 3;
- katodowa gęstość prądu – od 30 A/dm² do 40 A/dm²;
- anodowa gęstość prądu – od 5 A/dm² do 6 A/dm²;
- napięcie – od 7 V do 8 V;
- temperatura elektrolitu – od 40°C do 50°C;
- anoda: stal niskowęglowa w postaci odcinków blach, zbrykietowanych wiórów, odlewów;
- katoda: stal nierdzewna;
- sprawność – od 75% do 80%;

Większa zawartość chlorku żelaza pozwala uzyskać osady zwarte, mniejsza – umożliwia wytwarzanie proszku o dużej dyspersji. Uzyskany proszek nie zawiera siarki.

1.4.3. Wytwarzanie proszku niklu

- koncentracja NiSO₄ × 7H₂O – 50 g/l;
- koncentracja NH₄Cl – 200 g/l;
- pH elektrolitu – od 6 do 6,5;
- katodowa gęstość prądu – od 25 A/dm² do 30 A/dm²;
- napięcie – od 12 V do 15 V;
- temperatura elektrolitu – od 50°C do 55°C;
- sprawność – 90%;
- anoda: nikiel o niskiej jakości;

Wydzielanie osadu w postaci proszku następuje tylko przy podwyższonej katodowej gęstości prądu. Proszek po wypłukaniu suszy się w zamkniętych naczyniach, a wydzielany podczas suszenia wodór stanowi atmosferę redukującą. Uzyskany proszek jest gruboziarnisty o bardzo rozwiniętej powierzchni. Odznacza się większą sypkością i lepszą formowalnością w porównaniu z proszkiem karbonylkowym.

1.4.4. Wytwarzanie proszku srebra

- koncentracja AgNO₃ – od 20 g/l do 30 g/l;
- koncentracja NaNO₃ – od 50 g/l do 110 g/l;
- koncentracja HNO₃ – od 10 g/l do 15 g/l;
- katodowa gęstość prądu – od 10 A/dm² do 20 A/dm²;
- napięcie – od 2 V do 2,8 V;
- temperatura elektrolitu – od 35°C do 45°C;
- sprawność – od 85% do 90%;
- anoda: walcowane srebro;
- katoda: aluminium;

Uzyskany proszek charakteryzuje się wielkością cząstek poniżej 50 μm . Po przemyciu wodą proszek suszy się w temperaturze od 100°C do 120°C. Bardzo drobny proszek srebra otrzymuje się, gdy elektrolit zawiera:

- jony srebra o koncentracji od 0,05 mol/l do 0,5 mol/l;
- KNO_3 o koncentracji 25 g/l;
- H_3BO_4 o koncentracji 15 g/l;
- HNO_3 o koncentracji 3 g/l

1.5. Elektroliza stopionych soli

W tej metodzie wytwarza się proszki, które mają duże powinowactwo do tlenu: Al, Mg, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Tr, U. Proces najczęściej prowadzi się z nierozpuszczalną anodą (grafitową) w temperaturze od 600°C do 1000°C. Elektrolit stanowią chlorki i fluorki otrzymywanego metalu oraz sodu i potasu: elektrolit przy wytwarzaniu tantalu stanowi mieszanka 20-35% KF+50-70% KCl+5-10% K_2TaF_7 +4-5% Ta_2O_5 . Skład chemiczny elektrolitu powinien być zbliżony do składu podwójnej lub potrójnej eutektyki.

Wadami tej metody są:

- wydzielanie wodoru na anodzie,
- trudności w usunięciu osadu z katody,
- konieczność dokładnego oczyszczania proszku (przemywanie wodą, mieszanką kwasów solnego z azotowym i ponownie wodą),
- niższa sprawność procesu – 60%.

1.6. Wykonanie ćwiczenia

1. Przygotować elektrolit zawierający w 1 litrze od 18 do 20 g Cu jako $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ i od 150 do 160 g H_2SO_4 .
2. Złożyć aparaturę i podłączyć elektrolizer do źródła prądu.
3. Proces prowadzić przez 15 minut. Po zakończeniu elektrolizy, odłączyć źródło prądu, a proszek strącić do płuczki. Proszek dokładnie przepłukać wodą, a w końcowym etapie wodą z amoniakiem.
4. Proces elektrolizy prowadzić przy trzech różnych warunkach prądowych.
5. Uzyskane osady osuszyć i zredukować.
6. Obliczyć sprawność metody.
7. Przedstawić omówienie wyników i wnioski.

1.6.1. Dane uzupełniające

Ciężar atomowy Cu – 63,54

Ciężar atomowy S – 32,06

Ciężar atomowy O – 16,00

Ciężar atomowy H – 1,00

Gęstość H_2SO_4 – 1,8305 g/cm³

Równoważnik elektrochemiczny wydzielanego metalu $k = 0,3294 \text{ mg/A} \cdot \text{sek} = 1,1858 \text{ g/A} \cdot \text{godz.}$