

ПОЛУЧЕНИЕ МЕДИ В ВИДЕ ДИСПЕРСНОГО МЕТАЛЛА МЕТОДОМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИЗ ВОДНО-КИСЛОТНОГО РАСТВОРА

Р.К. Бартагов

romanbartagov@yandex.ru

SPIN-код: 4113-8331

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация

Аннотация

В настоящее время основным путем получения меди является электролиз растворов. Однако этот способ является неэкономичным и в некоторых случаях тяжело применимым ввиду высокой стоимости электроэнергии и отсутствия возможности прокладки высоковольтных линий электропередачи. В силу вышеописанных осложняющих факторов предложено использовать электролиз в водно-кислотной жидкой среде, описанный в данной работе, который не требует наличия высокого напряжения на производстве. Более того, судить об актуальности проблемы использования электролиза можно не только на основе высокой стоимости процесса, но и на базе экологического аспекта: для электролиза необходимо наличие высокого напряжения, что не позволяет использовать для получения электроэнергии альтернативные источники энергии, как, например, ветряные электрогенераторы или солнечные батареи, заставляя применять устаревшие средства для получения электричества — тепловые электростанции, которые являются неэкологичными.

Ключевые слова

Сульфат меди, алюминий, электролиз, восстановление, вытеснение, восстановительная способность, окислительно-восстановительный потенциал, дисперсность

Поступила в редакцию 10.06.2021

© МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2021

Цель работы — экспериментальным и аналитическим способами подобрать наиболее выгодный для использования на производстве и не зависящий от наличия электроснабжения метод получения меди, способный конкурировать по рентабельности с методом получения металлов путем электролиза растворов.

Задачи исследования формулируются следующим образом.

В работе должен быть описан максимально широкий спектр способов получения меди путем ее восстановления из водно-кислотного раствора, поскольку разные методы из-за своих отличительных черт в отдельных случаях по-разному влияют на параметры выхода металла. При оценке различных способов необходимо учитывать следующие параметры:

- дисперсность металла на выходе;
- выход металла как функция свойств раствора;

- процент содержания меди в целевом продукте;
- процент содержания примесей в целевом продукте (гипотетически около 4 % примесей).

В каждом случае необходимо учитывать особенности каждого раствора, а именно затраты на его изготовление и возможность циклического использования. Более подробное описание эталонных параметров подобных растворов приведено в [1, 2].

В плане работы заложено проведение ряда экспериментов по получению меди из водно-кислотного раствора, сбор данных, обработка полученных результатов и их анализ.

Известно, что получение меди из водно-кислотного раствора может происходить несколькими способами: электролизом, восстановлением катиона меди из водного раствора гидразином или формальдегидом (так называемая реакция медного зеркала), с помощью вытеснения меди другим металлом. Однако при анализе вышеперечисленных способов получения меди из растворов медного купороса из экономических соображений некоторые из них рассматривать нецелесообразно: при электролизе наблюдаются крайне большие затраты электроэнергии при немалой цене данной энергетической единицы. Например, для Забайкальского края при пользовании сверх социальной нормы по одноставочному тарифу цена составляет 4,20 руб. за 1 кВт · ч, по тарифу, дифференцированному по двум зонам суток: 4,83 руб. за 1 кВт · ч для дневной зоны (7–23 ч) и 3,15 руб. для ночной зоны (23–7 ч); по тарифу, дифференцированному по трем зонам суток: для пиковой зоны (7–9 и 17–20 ч) 5,24 руб. за 1 кВт · ч, для полупиковой зоны (9–17 и 20–23 ч) 4,20 руб. за 1 кВт · ч, для ночной зоны (23–7 ч) 3,15 руб. за 1 кВт · ч. Таким образом, для высокой рентабельности производства меди электролизом выгодно использовать его исключительно в ночное, непиковое время, что крайне невыгодно для производства непрерывного типа. Реакции с гидразином и формальдегидом не являются выгодными из соображений их «капризности», необходимости жесткого внешнего контроля ряда входных параметров: например, рН исходного раствора электролита и т. д.

Рассмотрим способ восстановления меди в виде дисперсного металла из водного раствора медного купороса (водного раствора сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) с помощью схемы вытеснения меди другим металлом с большей восстановительной способностью, например, алюминием. Нужно помнить, что в результате реакции полученная медь должна находиться в наиболее мелкодисперсном виде. На основе этих требований в различных экспериментах необходимо выяснить зависимость размера медных частиц на выходе от параметров исходного раствора, в том числе влияние на результат размера используемых частиц металлов с большими восстановительными способностями, чем у меди [3–5].

Известно, что более активные металлы вытесняют из солей менее активные металлы, в данном случае работа происходит с медью (Cu), алюминием (Al) и водным раствором медной соли серной кислоты (CuSO_4). Медь находится

в ряду напряжений металлов правее алюминия (рис. 1), а значит, восстановительные свойства алюминия выше, чем восстановительные свойства меди, следовательно, алюминий способен вытеснить медь из соли, как и все металлы, стоящие левее меди в ряду напряжений металлов. Именно это явление и взято за основу при проведении следующих экспериментов.

| Электрохимический ряд напряжений металлов | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|----|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Увеличение окислительной способности → | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Li | Rb | K | Ba | Sr | Ca | Na | Mg | Al | Mn | Zn | Cr | Fe | Cd | Co | Ni | Pb | Bi | Cu | Hg | Ag | Pd | Pt | Au |
| ← Увеличение восстановительной способности | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Рис. 1. Электрохимический ряд напряжений металлов

Проведем серию экспериментов. В первом эксперименте рассмотрим самый «базовый» случай: медь вытесняется из соли алюминием, без нагревания.

Алюминий помещали в пробирку в неизмельченном виде. При проведении эксперимента наблюдается смена окраски раствора с прозрачно-голубого (естественный цвет водного раствора медного купороса) на темно-серый. Результаты первого эксперимента представлены на рис. 2.

| ЭКСПЕРИМЕНТ 1 | | | | | | |
|--|---|-------------------|---------------------|---|------------------|----------------------|
| Общее уравнение реакции $2Al + 3CuSO_4 = 3Cu + Al_2(SO_4)_3$ | | | | | | |
| Параметры | Изначальный состав | Добавочный металл | Добавочное вещество | Проявленные свойства добавочного вещества | Характер реакции | Искусственный нагрев |
| Выявлено | $CuSO_4 + 5H_2O$ (водный раствор сульфата меди — медного купороса) | Al (алюминий) | — | — | Экзотермическая | Отсутствует |

Рис. 2. Результаты первого эксперимента

Рассмотрим характеристики алюминиевого остатка и выхода меди (см. рис. 2). На выходе первого эксперимента металлы повели себя по-разному. По завершении эксперимента наблюдается «оголение» алюминиевых прутков (удаляется оксидная пленка), сопровождающееся сменой блестящего металлического цвета алюминия более темным. Отмечается низкий расход алюминия (количество алюминия в прутках практически не изменилось).

Во втором эксперименте в качестве добавочного вещества используется этанол (96%-ный этиловый спирт C_2H_5OH) при прочих равных условиях. Отметим, что алюминиевые элементы были добавлены в пробирку в более мелком виде (рис. 3), чем в первом эксперименте, однако присутствие этилового спирта оказало на реакцию замедляющий эффект (экзотермическая составляющая реакции не изменилась), более того, на выходе полученная медь имела на вид большие размеры, чем в первом эксперименте, даже после промывки водой и прокаливании на нагревательном элементе [6–8]. Для более точной

фиксации размеров меди на выходе образцы были отданы на гранулометрическую экспертизу.

| ЭКСПЕРИМЕНТ 2 | | | | | | |
|--|--|-------------------|--|---|------------------|----------------------|
| Общее уравнение реакции: $2\text{Al} + 3\text{CuSO}_4 = 3\text{Cu} + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ | | | | | | |
| Параметры | Начальный состав | Добавочный металл | Добавочное вещество | Проявленные свойства добавочного вещества | Характер реакции | Искусственный нагрев |
| Выявлено | $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ (водный раствор сульфата меди — медного купороса) | Al (алюминий) | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (этанол — этиловый спирт) | Ингибиторные | Экзотермическая | Отсутствует |

Рис. 3. Результаты второго эксперимента

По завершении первого эксперимента количественный выход меди несильно отличается от количественного выхода во втором эксперименте, однако характеристики частиц меди на выходе различаются сильно: в первом эксперименте медь после промывки водой и прокалывания на нагревательном элементе становится сильно рассыпчатой, мелкодисперсной, причем промывка водой и пропускание через фильтровальную бумагу практически лишает медный порошок каких-либо примесей.

Далее проводили серию экспериментов без добавочного вещества (см. рис. 2) для выявления различий при использовании некоторых других металлов помимо алюминия (свинца, цинка, магния) в изучаемой реакции восстановления меди из водного раствора ее соли. Заметим, что в ряду трех перечисленных металлов наблюдается увеличение такого параметра, как восстановительная способность, количественно характеризуемая значением стандартного окислительно-восстановительного потенциала (рис. 4).

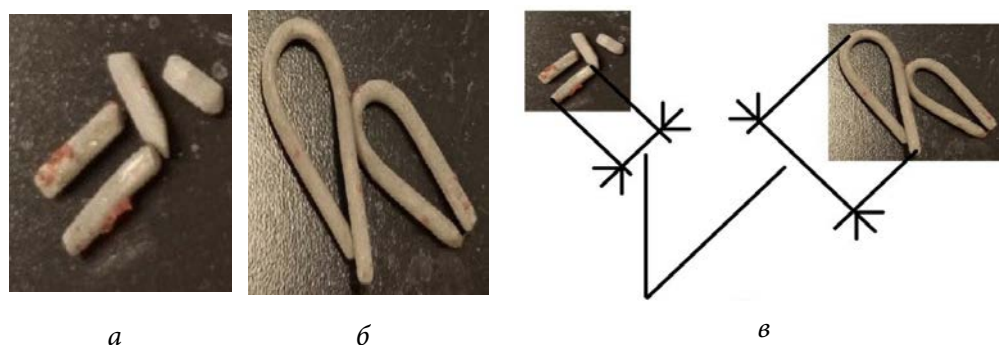


Рис. 4. Сравнение алюминиевых частиц в первом и втором экспериментах:

a — частицы алюминия во втором эксперименте: размер практически идентичен размеру на момент начала эксперимента, оксидная пленка удалена; *б* — частицы алюминия в первом эксперименте: размер на момент начала эксперимента, оксидная пленка удалена; *в* — средние линейные продольные размеры алюминиевых элементов в первом и втором экспериментах различаются примерно в 2,5 раза

В ходе проведения серии экспериментов с добавочным веществом (см. рис. 3) во всех реакционных сосудах находилось равное количество водного раствора сульфата меди (3 мл). Однако массы используемых металлов были разными по техническим причинам (реакция с магнием протекает крайне быстро, с ярко выраженным экзотермическим эффектом, что делает небезопасным использование большого количества магния). Результаты второй серии экспериментов приведены в таблице и показаны на рис. 5.

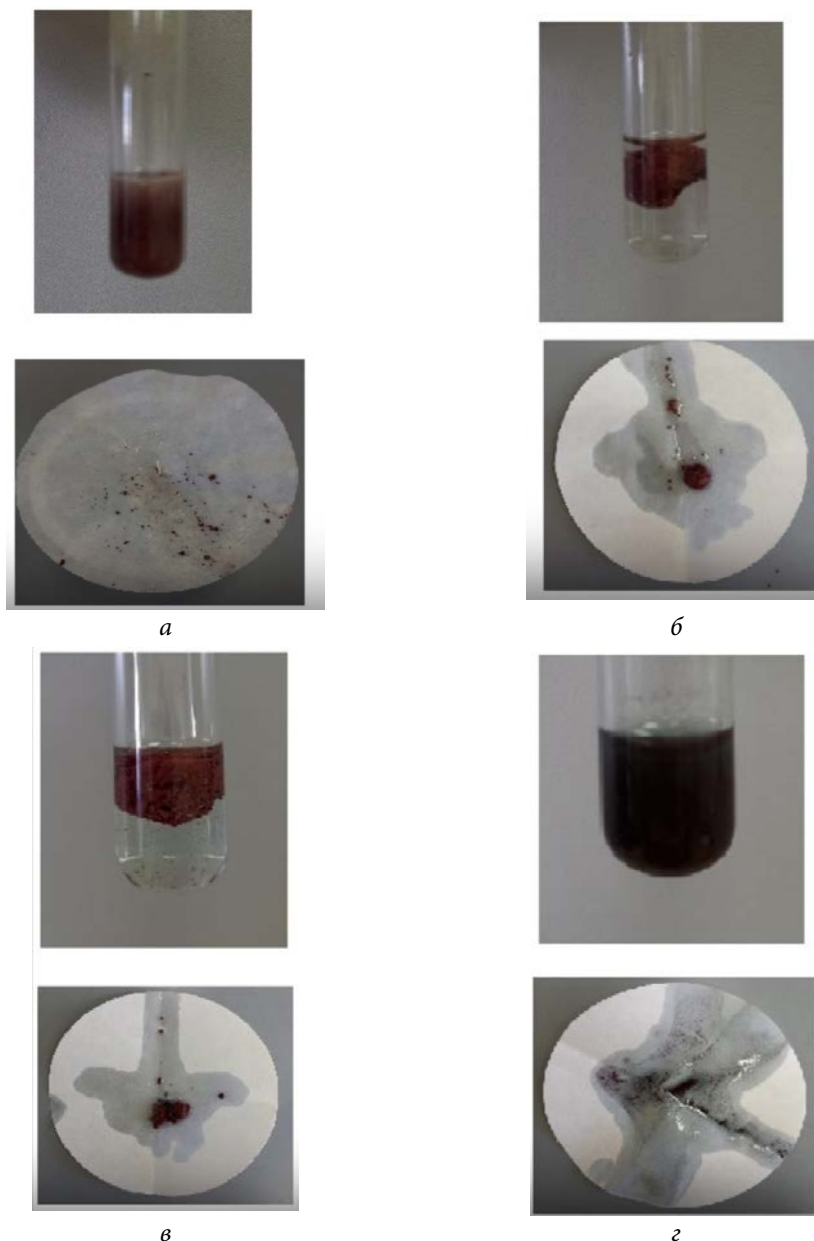


Рис. 5. Демонстрация результатов проведения второй серии экспериментов (позиции *а–г* соответствуют порядковым номерам в таблице выше)

В результате второй серии экспериментов был выявлен ряд особенностей применения различных металлов (см. данные, представленные в таблице). Однако самой главной выявленной особенностью является тот факт, согласно которому при использовании алюминия выход меди (масса меди на выходе) превышает начальную массу алюминия, используемого в эксперименте, что демонстрирует выгоду использования алюминия, поскольку в остальных экспериментах подобного явления не наблюдалось или наблюдалось лишь незначительное увеличение выхода меди. Подробное описание подобных процессов, происходящих при проведении лабораторных работ, предоставлено в [9, 10].

Результаты проведения второй серии экспериментов

| № п/п | Используемый металл | Характер реакции | Время протекания реакции (относительно других экспериментов) | Описание структуры меди на выходе | Цвет раствора в конце эксперимента |
|-------|---------------------|---|--|---|---|
| 1 | Алюминий (Al) | Экзотермическая (эталон) | Эталон | В растворе бурая взвесь, наблюдаются локальные сгустки металла, на фильтровальной бумаге локальные скопления с порошкообразным видом в периферической зоне (эталон) | Бурый, раствор частично прозрачен |
| 2 | Свинец (Pb) | Экзотермическая (менее выражено, чем эталонное значение выхода энергии) | Близкое к этанолу | В растворе: агломератное выпадение меди, собирание в твердые сгустки, на фильтровальной бумаге: нерассыпчатые по сравнению с эталонным видом, образование твердого вида | Отсутствует, раствор прозрачен |
| 3 | Цинк (Zn) | Экзотермическая (сравнимая с эталонном) | Близкое к эталону | В растворе и на фильтровальной бумаге: результат близок к результату при проведении эксперимента со свинцом | Отсутствует, раствор прозрачен |
| 4 | Магний (Mg) | Экзотермическая (более выражено, чем эталонное значение выхода энергии) | Заметно меньше эталона | В растворе: крайне мелкодисперсная, по сравнению с эталоном, среда, на фильтровальной бумаге: мелкодисперсные частицы (более мелкого размера, чем в случае с эталоном) | Темно-синий, близкий к черному, непрозрачен |

Разное количество меди на выходе объясняется, как говорилось ранее, различными количествами применяемых добавочных металлов.

Далее был осуществлен эксперимент для получения меди ранее описанным способом (используем 30 мл водного раствора сульфата меди (II) и 1,22 г алюминия) для изучения полученного состава более предметно: на основе результа-

тов гранулометрического и газового анализов полученных материалов (в качестве добавочного металла использовался алюминий).

Измерения были проведены на базе Научно-производственного центра порошковой металлургии ФГУП «ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина».

При проведении газового анализа установлено, что содержание кислорода составляет 3,61 %, содержание азота 0,027 %.

Результаты газового анализа свидетельствуют о том, что использование полученной медной структуры для электротехнических изделий проблематично, однако может представлять интерес для применения в качестве лигатур (легирующих добавок).

Анализ результатов гранулометрического (лазерного анализа) полученного продукта, проведенный в лаборатории порошковой металлургии ЦНИИ металлургии им. И.П. Бардина, позволяет предварительно констатировать, что полученный состав имеет довольно большой интервал распределения размеров частиц со средним значением около 12 мкм.

Подводя итоги проведенных исследований, можно сделать вывод о пригодности рассмотренного способа получения меди для изготовления лигатур.

Литература

- [1] Аликина И.Б., Бабкина С.С., Белова Л.Н. и др. Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум. М., Юрайт, 2016.
- [2] Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М., Высшая школа, Академия, 2001.
- [3] Батырева В.А., Козик В.В., Серебренников В.В. и др. Синтезы соединений редкоземельных элементов. Ч. 2. Томск, ТГУ, 1986.
- [4] Глинка Н.Л. Общая химия. Л., Химия, 1985.
- [5] Глинка Н.Л. Общая химия в 2 ч. Ч. 1. М., Юрайт, 2016.
- [6] Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. Т. 1. М., Бинوم, 2008.
- [7] Дунаев С.Ф. Общая химия. М., Академия, 2018.
- [8] Позняк Л.А., Тишаев С.И., Скрынченко Ю.М. и др. Инструментальные стали. М., Металлургия, 1977.
- [9] Кипер Р.А. Свойства веществ. Хабаровск, ДГГУ, 2009.
- [10] Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 1. М., Химия, 1973.

Бартагов Роман Кириллович — студент кафедры «Космические приборы и системы», МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация.

Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:

Бартагов Р.К. Получение меди в виде дисперсного металла методом восстановления из водно-кислотного раствора. *Политехнический молодежный журнал*, 2021, № 10(63). <http://dx.doi.org/10.18698/2541-8009-2021-10-745>

**OBTAINING COPPER IN THE FORM OF A DISPERSED METAL
BY REDUCTION FROM AN AQUEOUS ACID SOLUTION****R.K. Bartagov**

romanbartagov@yandex.ru

SPIN-code: 4113-8331

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation

Abstract

At present, the main way of obtaining copper is electrolysis of solutions. However, this method is uneconomical and difficult to apply in some cases due to the high cost of electricity and the lack of the possibility of laying high-voltage power lines. Due to the above factors complicating the possibility of using electrolysis, it is proposed to apply a method for producing copper from an aqueous acidic liquid medium, described in this work, which does not require a high voltage in production. Moreover, the urgency of the electrolysis problem can be judged not only on the basis of the high process cost, but also based on the environmental aspect: electrolysis requires a high voltage, which does not allow the use of alternative energy sources for generating electricity, such as wind power generators or solar panels, forcing the use of outdated means for generating electricity — thermal power plants, which are not environmentally friendly.

Keywords

Copper sulfate, aluminum, electrolysis, reduction, displacement, reduction ability, redox potential, dispersion

Received 10.06.2021

© Bauman Moscow State Technical University, 2021

References

- [1] Alikina I.B., Babkina S.S., Belova L.N. et al. *Obshchaya i neorganicheskaya khimiya. Laboratornyy praktikum* [General and inorganic chemistry. Laboratory practicum]. Moscow, Yurayt Publ., 2016 (in Russ.).
- [2] Akhmetov N.S. *Obshchaya i neorganicheskaya khimiya* [General and inorganic chemistry]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., Akademiya Publ., 2001 (in Russ.).
- [3] Batyрева V.A., Kozik V.V., Serebrennikov V.V. et al. *Sintezy soedineniy redkozemel'nykh elementov. Ch. 2* [Synthesis of rare earth metals compounds. P. 1]. Tomsk, TGU Publ., 1986 (in Russ.).
- [4] Glinka N.L. *Obshchaya khimiya* [General chemistry]. Leningrad, Khimiya Publ., 1985 (in Russ.).
- [5] Glinka N.L. *Obshchaya khimiya v 2 ch. Ch. 1* [General chemistry in 2 vols. Vol. 1]. Moscow, Yurayt Publ., 2016 (in Russ.).
- [6] Greenwood N.N., Earnshaw A. *Chemistry of the elements*. Butterworth-Heinemann, 1997. (Russ. ed.: *Khimiya elementov. T. 1*. Moscow, Binom Publ., 2008.)
- [7] Dunaev S.F. *Obshchaya khimiya* [General chemistry]. Moscow, Akademiya Publ., 2018 (in Russ.).
- [8] Poznyak L.A., Tiishaev S.I., Skrynchenko Yu.M. et al. *Instrumental'nye stali* [Instrument steels]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1977 (in Russ.).

Obtaining copper in the form of a dispersed metal by reduction from an aqueous acid solution

- [9] Kiper R.A. Svoystva veshchestv [Properties of materials]. Khabarovsk, DGGU Publ., 2009 (in Russ.).
- [10] Nekrasov B.V. Osnovy obshchey khimii. T. 1 [Fundamentals of general chemistry. Vol. 1]. Moscow, Khimiya Publ., 1973 (in Russ.).

Bartagov R.K. — Student, Department of Space Instruments and Systems, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation.

Please cite this article in English as:

Bartagov R.K. Obtaining copper in the form of a dispersed metal by reduction from an aqueous acid solution. *Politekhnicheskiy molodezhnyy zhurnal* [Politechnical student journal], 2021, no. 10(63). <http://dx.doi.org/10.18698/2541-8009-2021-10-745.html> (in Russ.).