

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРОШКОВ СЕРЕБРА ЗАДАННОЙ КРУПНОСТИ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА

С.С. Журавлева, аспирант, Е.И. Павлова*, начальник отделения опытно-исследовательского цеха, В.Д. Ильяшевич*, начальник участка опытно-исследовательского цеха, Т.М. Буслаева, профессор

*Кафедра химии и технологии редких и рассеянных элементов им. К.А.Большакова
МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

**ОАО «Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова»*

e-mail: guravljeva@yandex.ru

Рассмотрено влияние параметров процесса электролиза (концентрации серебра в электролите, плотности тока, добавок ПАВ, реверсивного тока) на гранулометрический состав и структуру порошков серебра. Выявлены оптимальные условия процесса.

Influence of electrolysis parameters (concentration of silver in the electrolyte, current density, additives of surface active agents, a reversive current) on the granulometric composition and structure of silver powders is considered. Optimum conditions of the process are revealed.

Ключевые слова: серебро, электролитическое осаждение, порошок, катодный осадок, гранулометрический состав

Key words: silver, electrolytic sedimentation, powders, a cathodic deposit, granulometric composition

В электротехнической промышленности для производства изделий методами порошковой металлургии, в частности, контактов электропусковой аппаратуры и припоев, широко используют серебряные порошки с заданными физико-химическими свойствами [1].

Одним из основных свойств порошков является размер частиц, который, в свою очередь, определяет удельную поверхность материала, пирофорность, а также способность порошков к спеканию. Гранулометрический состав и форма частиц серебряных порошков, получаемых электролитическим способом, напрямую зависят от условий проведения электролиза. Оптимальными для использования в производстве контактов являются порошки серебра двух видов: с размером частиц, в соответствии с требованиями [2], менее 56 и менее 160 мкм.

Важным аспектом при электролитическом осаждении металла из растворов является выбор состава электролита. Например, для получения серебряных покрытий в промышленности, помимо иодидных и тиосульфатных, широко используют цианистые электролиты [3], обеспечивающие мелкокристаллическую структуру катодных осадков. Однако пониженный выход по току, вследствие побочного процесса выделения водорода, высокая токсичность и стоимость таких электролитов вызвали необходимость их замены на менее ядовитые реагенты. Преимущество нитратных растворов здесь неоспоримо, кроме того, их широко используют в аффинажном производстве серебра [4, 5]. Данный факт стал для нас основным аргументом в пользу выбора нитратных электролитов.

Цель данной работы – оптимизация процесса получения порошков серебра заданной крупности путем определения влияния пара-

метров электролитического процесса, в частности, концентрации серебра в электролите, катодной плотности тока, реверсивного тока и добавок поверхностно-активных веществ, на гранулометрический состав катодных осадков.

Экспериментальная часть

Электролит готовили химическим растворением порошка аффинированного серебра (массовая доля примесей менее 0.005%) в 6 М HNO_3 . Концентрацию серебра в электролите изменяли в интервале 5 – 100 г/л, концентрацию свободной азотной кислоты для обеспечения необходимой электропроводности раствора поддерживали постоянной на уровне 10 – 20 г/л [6]. Значение катодной плотности тока в процессе электролиза варьировали в диапазоне 0.03 – 3.00 А/см². Температура электролита оставалась практически постоянной и равной 35 ± 5 °С. Заметим, что при нагревании электролита выше 40°С начинается обратное растворение мелкой фракции серебряного порошка. Установлено также, что повышение температуры процесса в ряде случаев отрицательно сказывается на эффективности действия добавок поверхностно – активных веществ (ПАВ). В качестве ПАВ использовали синтетические полиэлектролиты неионогенного характера на основе частично гидролизованного полиакриламида с высокой молекулярной массой и молярной долей карбоксильных групп менее 3% [7].

Эксперименты проводили на лабораторной электролитной установке, состоящей из кварцевой ячейки, снабженной холодильником, механической мешалкой и пультом управления ИИП «Пульсар» с ручным регулированием реверсивного тока. Анодом служили серебряные пластины, которые помещали в мешки из фильтровальной ткани с целью предотвращения

смешивания получаемого порошка и анодных шламов, катодом – титановые стержни; для регулирования рабочей поверхности катода использовали футеровку из фторопласта. Полученные катодные осадки промывали в воде, высушивали при температуре 100 °С и анализировали на содержание фракций (–56) и (–160) мкм.

Фотографии полученных порошков серебра выполняли на оптическом микроскопе отраженного света Axiovert 40 MAT (Германия), для обработки изображений использовали программное обеспечение AxioVision, гранулометрический состав устанавливали на лазерном анализаторе размера частиц Microtrac S 3500 (США).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведена кривая, характеризующая зависимость крупности частиц получаемых порошков от концентрации серебра в электролите. Замечено, что мелкокристаллические, рыхлые катодные осадки с максимальным содержанием фракции (–56) мкм и (–160) мкм образуются при использовании растворов с концентрацией ионов выделяемого на катоде металла 50 – 60 г/л. Повышение концентрации ионов серебра в электролите выше оптимального значения приводит к быстрому росту активных центров, в результате чего происходит формирование плотного катодного осадка. При проведении электролиза с содержанием серебра в электролите менее 50 г/л снижается

электропроводность раствора, резко возрастает напряжение на ванне и создается значительное перенапряжение на катоде: образуются мелкие порошки, крепко сросшиеся в волокна, по структуре напоминающие вату. Такие осадки с трудом отделяются от электрода и при механическом измельчении превращаются в чешуйки.

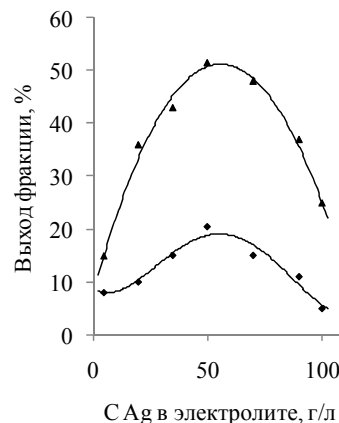


Рис. 1 Зависимость выхода фракций порошка серебра от концентрации серебра в электролите при катодной плотности тока 2.00 А/см²: 1 – (–56) мкм, 2 – (–160) мкм.

Выявлена зависимость крупности получаемых порошков от плотности тока. Полученные данные представлены в табл. 1 и на рис. 2.

Таблица 1. Влияние катодной плотности тока на размер частиц порошков серебра, полученных электролизом из растворов с содержанием Ag 50 г/л.

№ оп.	Плотность тока, А/см ²	Выход по току, %	Содержание в порошке фракции, %	
			(–56)мкм	(–160)мкм
1	0.03	98.0	0.14	1.15
2	0.29	95.2	0.27	3.9
3	0.43	96.1	5.3	11.8
4	0.86	90.5	10.6	32.5
5	1.34	90.1	12.4	30.2
6	1.73	89.8	15.1	35.9
7	2.04	89.1	20.4	51.5
8	2.25	89.3	26.8	47.5
9	2.39	90.0	22.0	49.5
10	2.53	89.0	24.8	47.7
11	2.74	84.5	15.2	32.6
12	3.00	79.1	12.1	38.9

Весь рассматриваемый диапазон значений плотности тока мы условно разделили на четыре части, А/см²: низкие – 0.03 – 0.43, переходные – 0.86 – 1.73, оптимальные – 2.04 – 2.53 и высокие 2.74 – 3.00. Установлено, что при проведении процесса электролиза с низкими плотностями тока порошки представляют собой крупнокристаллические катодные осадки с плотными частицами игольчатой формы, плохо отделяемые от поверхности электрода (рис. 2а). Увеличение плотности тока до значений переход-

ного периода приводит к образованию, наряду с «иголками», мелкокристаллических частиц, сросшихся в конгломераты (рис. 2б). Наиболее равномерные по форме частиц порошки образуются в оптимальной области значений плотности тока, составляющей 2.00 – 2.50 А/см² (рис. 2в). По крупности такие осадки представляют собой достаточно неравномерный материал с содержанием фракции (–56) мкм на уровне 10 – 25%, а фракции (–160) мкм – 48 – 50%. Проведение электролиза при высоких

значениях катодной плотности тока, согласно экспериментальным данным, приводит к «слипанию» мелких конгломератов с образованием

волокнистой структуры (рис. 2г), напряжение на ванне при этом существенно возрастает, а катодный выход по току снижается.

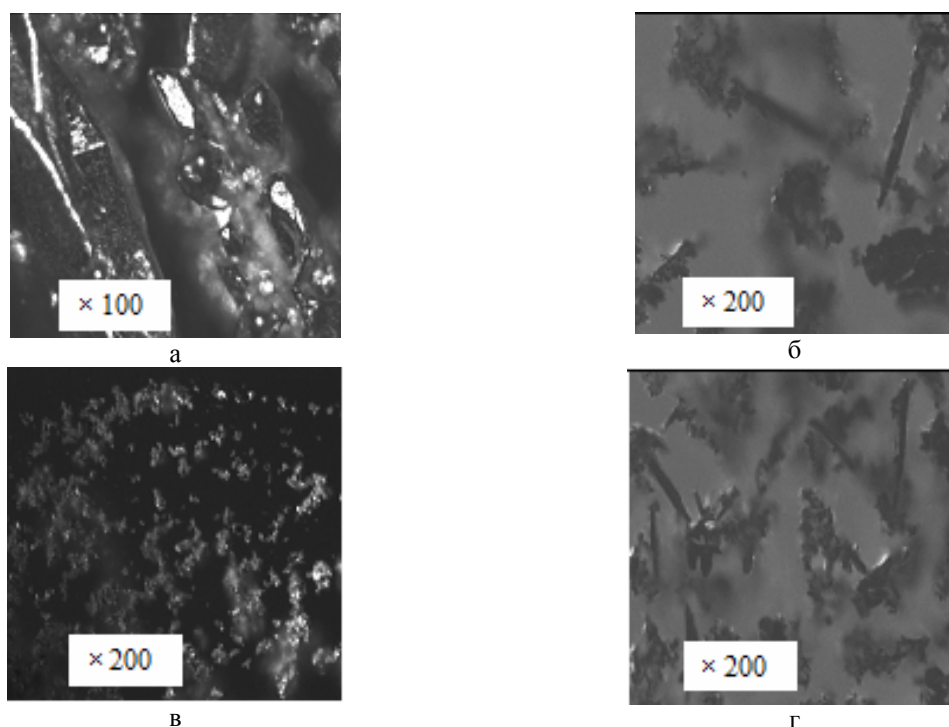


Рис. 2. Фотографии порошков серебра, полученных электролизом при различных плотностях тока, А/см²: а – (0.03 – 0.43); б – (0.86 – 1.73), в – (2.04 – 2.53), г – (2.74–3.00).

На следующем этапе работы предстояло оценить эффективность использования реверсивного тока для получения серебряных порошков заданной крупности. Выявлено, что в процессе электролиза на катоде с течением времени происходит образование дендритных осадков с развитой поверхностью, приводящее к снижению катодной плотности тока. Осадки получаются более крупные и плохо отделяются от поверхности катода. Для предотвращения этого явления проводили периодическую смену полярности электродов с применением реверсивного тока. В этом случае в катодный период при подаче прямого тока происходит образование зародышей и рост частиц порошка, а в анодный период, во время подачи обратного тока, порошок отделяется от электрода, обновляя его поверхность. Серебряные порошки содержат больше мелкокристаллической фракции. В табл. 2 суммированы результаты проведенных опытов, из которых видно, что при соотношении времени протекания прямого тока к обратному, равному $3 \div 6$, содержание в порошках фракции (–56) мкм увеличивается до 40%, а фракции (–160) мкм – до 90% и более. Следует отметить, что полученные порошки не требуют дополнительного измельчения, хотя применение реверсивного тока снижает выход по току до 65 – 70%.

Результаты исследований по влиянию поверхностно-активных веществ на крупность частиц порошка свидетельствуют о том, что при

введении в электролит ПАВ серебряные порошки получаются более равномерными и мелкими. Известно [8], что серебро обладает высоким током обмена, и большая часть его катионов, восстановленных на катоде до металла, участвует в росте кристаллов, и лишь небольшая – в образовании зародышей. Именно поэтому при проведении электролиза серебра из растворов его нитрата получаются крупнокристаллические осадки. ПАВ препятствуют росту кристаллов на катоде и способствуют интенсификации процесса зародышеобразования [8]. На основании проведенных экспериментов определены тип и расходы ПАВ. Установлено, что гранулометрический состав получаемых серебряных порошков зависит от количества вводимого в электролит ПАВ. В табл. 3 приведены результаты опытов по получению серебряных порошков электролизом при прямом и реверсивном токе в присутствии ПАВ. Они свидетельствуют о том, что при расходе ПАВ из расчета 30 – 100 мг на 1 кг полученного серебра порошки преимущественно содержат частицы крупностью (–160) мкм. Снижение расхода ПАВ (<30 мг/1 кг порошка) сопровождается укрупнением катодных осадков. По мере увеличения расхода ПАВ до 100 – 200 мг на 1 кг порошка серебра катодный осадок состоит из равномерных, мелких частиц крупностью (–56) мкм. Дальнейшее увеличение добавок ПАВ не оказывает значительного влияния на гранулометрический состав порошков.

Таблица 2. Влияние продолжительности реверсивной подачи тока на выход порошка заданной крупности (плотность тока 2.00 А/см^2 , концентрация Ag в электролите 50 г/л).

№ оп.	Время подачи тока, с		Выход по току, %	Содержание в порошке фракции, %	
	Прямой	Обратный		(–56) мкм	(–160) мкм
1	180	5	91	23.3	69.2
2	60	5	83	27.8	73.1
3	60	10	72	40.4	87.8
4	60	20	65	41.1	93.5
5	60	30	47	40.9	94.0

Таблица 3. Влияние типа тока и добавок ПАВ на выход серебряного порошка заданной крупности (плотность тока 2.00 А/см^2 , концентрация Ag в электролите 50 г/л).

№ оп	Условия электролиза		Выход по току, %	Выход фракций, %	
	Тип тока	Расход ПАВ, мг/1 кг порошка		(–56мкм)	(–160мкм)
1	реверсивный/постоянный	0	61.9	43.9	91.9
2	–"–	70	62.5	55.3	97.4
3	–"–	150	63.1	90.6	98.9
4	постоянный	70	98.7	27.1	46.8
5	постоянный	150	99.1	32.1	59.8

О благотворном влиянии используемого типа тока и применения добавок ПАВ свидетельствует гранулометрический состав полученных катодных осадков. Если порошок серебра, выделенный в ходе электролиза при постоянном токе и в отсутствие добавок, отличается неравномерностью частиц по размерам (рис. 3а), которые изменяются в интервале от 8 до 200 мкм, то за счет

применения реверсивного тока доля мелкой фракции в порошке возрастает (рис. 3б), хотя диапазон изменения размера частиц все еще достаточно широк, т.е. сохраняется некоторая неравномерность гранулометрического состава. При введении в электролит ПАВ и проведении процесса при реверсивном токе на катоде получается мелкокристаллический осадок с размером частиц от 22 до 80 мкм. (рис. 3в).

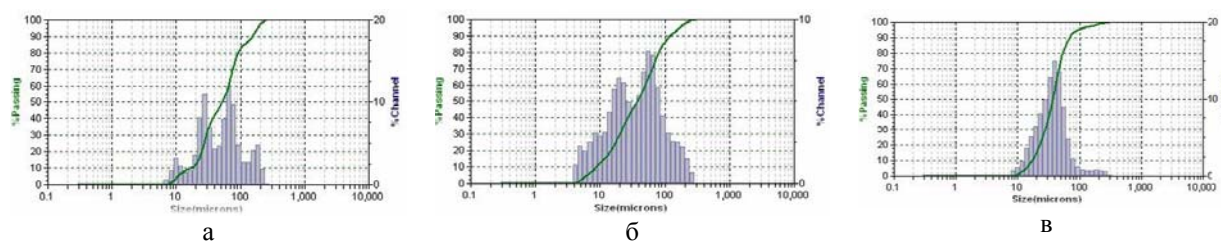


Рис. 3 – Распределение частиц серебряных порошков по размерам в зависимости от условий электролиза: а) постоянный ток; б) реверсивный ток; в) реверсивный ток, добавки ПАВ.

Методом многофакторного планирования эксперимента [9] нами математически описано влияние совокупности всех перечисленных факторов на выход фракций порошков заданной крупности. Составлена пятифакторная матрица планирования эксперимента на пяти уровнях

(табл. 4). Структура матрицы такова, что при проведении всех экспериментов по плану $n = p^2$, где n – число экспериментов, p – число уровней, количество экспериментов составило 25. Уровень любого фактора встречается один раз с каждым уровнем всех остальных факторов.

Таблица 4. Влияние различных параметров (факторов) на выход фракции порошков заданной крупности. План пятифакторного эксперимента на пяти уровнях.

Фактор	Уровни				
	1	2	3	4	5
X_1 – C_{Ag} в электролите, г/л	5	30	55	70	100
X_2 – Плотность тока, А/см^2	0.5	1.0	2.0	2.5	3.0
X_3 – Температура, $^{\circ}\text{C}$	20	30	40	60	80
X_4 – Реверс, сек. (при 60 сек постоянного тока)	0	10	20	30	60
X_5 – Добавки ПАВ, мг/1 г порошка	0	50	100	200	300

По результатам экспериментов найдены зависимости выхода различных фракций порошка (функция) от отдельных изучаемых факторов (концентрация серебра в электролите, плотность тока, температура, добавка ПАВ, смена полярности электродов). Выполнена выборка на точечные графики. Построение графиков частных зависимостей позволило выявить характер закономерностей и подобрать аналитическую форму каждой из частных функций (аппроксимацию). После установления аналитических форм частных зависимостей найдены расчетные значения частных функций.

Частные зависимости анализировали на значимость с помощью коэффициента нелинейной множественной корреляции по формуле:

$$R = \sqrt{1 - \frac{(n-1) \sum (y_{\alpha} - y_m)^2}{(n-k-1) \sum (y_{\alpha} - y_{cp})^2}}, \quad (1)$$

где n – число описываемых точек, k – число действующих факторов (для частных зависимостей равно единице), y_{α} – экспериментальное значение результата, y_m – теоретическое (расчетное значение результата), y_{cp} – среднее экспериментальное значение. Для технологических экспериментов величина коэффициента корреляции определяет значимость функции. Функция значима, если выполняется условие:

$$t_R = \frac{R \sqrt{n-k-1}}{1-R^2} > 2. \quad (2)$$

После выявления значимости частных функций на основании полученных результатов вывели обобщенное уравнение по формуле:

$$y = \frac{\prod_{i=1}^k y_i}{y_{cp}^{k-1}}, \quad (3)$$

где y – обобщенная многофакторная функция, y_i

– частные функции, k – число факторов,

y_{cp} – среднее экспериментальное значение.

Обобщенное уравнение с учетом значимости каждого из факторов в нашем случае выглядит следующим образом:

$$y = 0.0176 \times (8.1387 \times X_2 + 42.176) \times (-0.0064 \times X_5^2 + 0.5828 \times X_5 + 49.256).$$

Анализ полученных результатов показал, что наиболее значимыми факторами в данном случае являются плотность тока и периодическая смена полярности электродов. Так, при проведении электролиза при плотности тока 2.00 А/см² и равном соотношении времени подачи постоянного и реверсивного тока 63% частиц серебряного порошка соответствуют размеру (–56) мкм. Температура процесса, концентрация серебра и поверхностно-активных веществ в электролите оказывают меньшее влияние на гранулометрический состав порошков, но, тем не менее, как показывает практика, пренебрегать их воздействием на качество и структуру осадка не рекомендуется.

Заключение

На основании проведенных исследований определены условия формирования порошков серебра заданной крупности. Установлено, что проведение электролиза из нитратных растворов с концентрацией серебра 50 – 70 г/л и добавками ПАВ в количестве 50 – 100 мг/1 кг катодного осадка при плотности тока 2.00 – 2.50 А/см² в сочетании с реверсивной подачей тока позволяет получать серебряные порошки крупностью (–56) мкм и (–160) мкм с высоким выходом в готовый продукт. Следует отметить, что по содержанию примесей, нерастворимых элементов и влажности порошок полностью соответствует требованиям технических условий «Порошок серебряный» ТУ 43-1-702-87.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Денисова Л.Т., Белоусова Н.В., Денисов В.М., Иванов В.В. Применение серебра (обзор) // J. Siberian Federal University. Engineering & Technologies. 2009. Т. 3. № 2. С. 250–277.
2. Бабищ Б.Н., Вершинина Е.В., Глебов В.А., Калихман В.Л., Левинский Ю.В. Металлические порошки и порошковые материалы: справочник / Под ред. Ю.В. Левинского. – М.: Экомет, 2005. 520 с.
3. Гальванические и химические покрытия драгоценными и редкими металлами: материалы семинара / Под ред. К.М. Горбуновой. – М.: Знание. 1978. 179 с.
4. Петков Л.Н., Йорданов Н.С. Получение чистого серебра из отработанных изделий электроники путем электрорафинирования // Цветные металлы. 2008. № 6. С. 50–53.
5. Мамонов С.Н., Иванова Л.В. История, становление и развитие технологий производства серебра и золота // Цветные металлы. 2003. № 6. С. 21–23.
6. Чугаев Л. В., Масленицкий И.Н., Борбат В.Ф., Никитин М.В., Стрижко Л.С. Металлургия благородных металлов: учебник для вузов / Под общ. ред. Л.В. Чугаева. – М.: Металлургия, 1987. 217 с.
7. Павлова Е.И., Ильяшевич В.Д., Шульгин Д.Р., Мамонов С.Н. Способ получения серебряных порошков РСр1 и РСр2: пат. 2393943 Рос. Федерация. № 2008138117/02; заявл. 24.09.2008; опубл. 10.07.2010, 4 с.
8. Баймаков Ю.В., Журин А.И. Электролиз в гидрометаллургии: учеб. пособие для вузов. – М.: Металлургия, 1963. 616 с.
9. Малышев В.П. Вероятностно-детерминированное планирование эксперимента. – Алма-Ата: Наука, 1981. 116 с.