

Калужский филиал  
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования «Московский государственный технический университет  
имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)»



На правах рукописи

МАКСИМОВ Владимир Владимирович

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГИДРОКАРБОНИЛЬНЫХ  
ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ МЕДИ И ПАЛЛАДИЯ И  
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ  
ВАКУУМНОЙ И ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ТЕХНИКИ

Специальность

05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, профессор  
Шаталов В.К.

Москва - 2018

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|   | Стр. |
|---|------|
| Введение .....  | 4    |
| ГЛАВА 1. Медь и палладий в изделиях мощной современной вакуумной и газоразрядной техники.....   | 10   |
| 1.1. Малогабаритные сверхвысокочастотные вакуумные, газоразрядные приборы и высокоинтенсивные источники света .....   | 10   |
| 1.2 Эмиттирующие наноструктуры и нанопокрyтия для изделий вакуумной СВЧ и газоразрядной техники .....   | 12   |
| 1.3. Медь и палладий в мощных СВЧ ЭВП, газоразрядных лазерах и источниках высокоинтенсивного света .....  | 13   |
| 1.4. Современные способы получения меди, включая высокодисперсные порошки .....   | 16   |
| 1.4.1. Получения меди и ее порошков на примере отечественных и зарубежных компаний .....  | 16   |
| 1.4.2. Выделение меди из растворов цементацией и другие способы ..  | 18   |
| 1.4.3. Гидрокарбонильный процесс обезмеживания растворов .....  | 25   |
| 1.5. Известные технологии получения палладия и его порошков .....   | 31   |
| 1.5.1. Основные физико-химические свойства порошков палладия ...  | 34   |
| Выводы к Главе 1 .....  | 40   |
| ГЛАВА 2. Техника эксперимента и методы исследования гидрокарбонильного процесса для создания технологии получения высокодисперсных порошков из отходов производства ..... | 42   |
| 2.1. Механизм гидрокарбонильного процесса каталитического восстановления $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$ .....   | 42   |
| 2.2. Селективное выделение меди при гидрокарбонилировании растворов, содержащих цветные металлы .....   | 50   |

|  | Стр. |
|--|------|
| 2.3. Создание технологии получения тонкодисперсных и особочистых порошков палладия .....                                 | 58   |
| 2.4. Определение состава осадка, полученного гидрокарбонильным способом .....  | 63   |
| Выводы к Главе 2 .....   | 67   |
| ГЛАВА 3. Определение гранулометрических параметров порошков меди и палладия, полученных гидрокарбонильным способом ..... | 68   |
| 3.1. Оборудование и приборы .....  | 68   |
| 3.2. Изучение размера частиц порошков меди .....   | 76   |
| 3.3. Исследование основных свойств осадка и порошков палладия .....  | 83   |
| Выводы к Главе 3 .....   | 90   |
| Глава 4. Получение и исследование свойств ЭКБ на основе вторичных порошков палладия и меди .....                         | 91   |
| 4.1. Технология и свойства композиционных лент палладий-барий .....  | 91   |
| 4.2. Особенности получения изделий ЭКБ из вторичных порошков меди .....  | 107  |
| 4.3. Некоторые результаты испытаний катодов из Pd-Ba материала и электродов из Cu-Cu <sub>2</sub> O .....                | 110  |
| Выводы к Главе 4 .....   | 111  |
| Основные выводы и заключение .....   | 112  |
| Список литературы .....  | 115  |

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность исследования.** Композиционные материалы на основе тонкодисперсных частиц в различных матрицах и сочетаниях в настоящее время являются предметом активных фундаментальных и прикладных исследований. В целом ряде случаев они создаются на основе цветных и благородных металлов, сырьевая база которых весьма ограничена. Поэтому вопросам расширения сырьевой базы, доступности и качеству порошков цветных металлов, таких как медь и палладий, уделяется пристальное внимание как в России, так и за рубежом.

Одним из основных направлений развития электронной компонентной базы является переход на использование экологически чистых технологий, обеспечивающих снижение отходов перерабатываемых веществ, вовлечение в производство низкокачественных вторичных материалов, полученных из них. Современная технология получения меди и палладия должна включать переработку жидких концентратов цветных металлов различного качества наиболее экологичным методом, которому соответствует, например, процесс гидрокарбонильного (ГК) восстановления этих металлов из растворов.

В связи с этим актуальной проблемой является физико-химическое и технологическое обоснование эффективности ГК процессов переработки смешанных руд (концентратов, низкокачественных промпродуктов, отвалов и аффинажа) меди и палладия для получения высокочистых тонкодисперсных порошков этих металлов с максимальным выходом и контролируемым размером частиц.

Востребованность данной работы обусловлена также необходимостью создания источников электронов (электродов), обладающих длительной устойчивостью параметров в вакууме и стабильностью горения в тлеющем разряде, определяемой устойчивостью к распылению и высокими каталитическими свойствами применительно к смесям, применяемым в

СО<sub>2</sub>-лазерах. Разработка технологий получения микропорошков для последующего создания композиционных лент, пленок и покрытий позволит разработать электроды с особыми вторично-эмиссионными и каталитическими свойствами.

Однако приведенные до настоящего времени теоретические и экспериментальные исследования технологий получения порошков меди и палладия не позволяют получать эти порошки с контролируемыми гранулометрическими параметрами и чистотой. Поэтому поиск новых технологических решений, разработка новых способов получения и определение оптимальных параметров процессов получения высокочистых тонкодисперсных порошков из жидких отходов производства с низким их процентным содержанием является актуальной научной и практической задачей.

**Целью диссертационной работы** было установление физико-химических закономерностей гидрокарбонильных процессов получения высокочистых микроразмерных порошков меди и палладия из отходов промышленного производства, разработка на этой основе экологически чистой технологии получения порошковых и композиционных материалов для изделий вакуумной, газоразрядной и лазерной техники.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **основные задачи:**

1. Установить механизм и кинетику ГК процесса получения порошков меди и палладия из жидких промышленных отходов с их низким процентным содержанием.

2. Разработать режимы ГК процессов для получения высокочистых порошков меди и палладия с размером частиц в диапазоне от 0,5 до 10 мкм, необходимых для изготовления композиционных материалов.

3. Разработать способы получения образцов композиционных материалов на основе вторичных высокодисперсных порошков меди и палладия для эмиттеров электронов изделий вакуумной и газоразрядной техники.

4. Оценить долговечность отобранных в процессе экспресс-испытаний перспективных источников электронов для применения их в малогабаритных вакуумных сверхвысокочастотных приборах (ЭВП СВЧ) и в CO<sub>2</sub>-лазерах.

**Научная новизна работы:**

1. Предложено уравнение реакции гидрокарбонильного каталитического восстановления Cu(II) → Cu(I) и установлена зависимость кинетики реакции, формы и полноты восстановления Cu(I) от температуры процесса и концентрации ионов хлора. Показано, что механизм ГК каталитического восстановления Cu(II) → Cu(I) имеет два направления - каталитическое и автокаталитическое.

2. Установлено влияние концентрации палладия и соляной кислоты, а также температуры гидрокарбонильного процесса на размеры частиц, насыпную плотность, термическую устойчивость получаемых порошков палладия. Показано, что:

- получение устойчивых к окислению до температуры 500 °С порошков палладия с размером частиц более 2 мкм и насыпной плотностью до 2 г/см<sup>3</sup> обеспечивает ГК процесс при температуре 80 °С с исходной концентрацией палладия в растворе до 80 г/дм<sup>3</sup>, а соляной кислоты - 1 моль/дм<sup>3</sup>;

- для получения порошков палладия, устойчивых к окислению до 200 °С, с размером частиц до 1 мкм и насыпной плотностью 1 г/см<sup>3</sup> необходимо проведение ГК процесса при температуре 20 °С, содержании палладия в растворе до 40 г/дм<sup>3</sup> и концентрации соляной кислоты в растворе до 10 моль/дм<sup>3</sup>.

3. Предложен процесс гидрокарбонильного восстановления, приводящий к удалению из растворов, содержащих Fe, Ni, Co и другие тяжелые цветные металлы, до 95% меди. Процесс обеспечивает степень восстановления Cu(II) → Cu(I) ≥ 98%, степень осаждения Cu(I) > 96% и получение порошков с размером частиц в диапазоне 0,5...10 мкм.

**Практическая значимость работы:**

1. Проведена комплексная апробация и аттестация ГК технологии в применении ее к получению вторичных порошков меди и палладия заданного гранулометрического состава, что позволило определить оптимальные параметры, обеспечивающие степень извлечения этих металлов до 90% с возможной регенерацией исходного раствора, что в целом свидетельствуют о экологичности и практически безотходности данного процесса.

2. Получены из вторичных металлических порошков композиционные ленты для циклических вторично-эмиссионных катодов и каталитические покрытия на наружных поверхностях композиционных электродов на основе коллоидных высокодисперсных частиц и микропорошков меди и палладия, активность которых значительно выше выращенных на поверхности монометалла.

3. Получены впервые из вторичных металлических порошков палладия и меди источники электронов в виде катодов, катализаторов для ЭВП СВЧ и малогабаритных отпаянных  $\text{CO}_2$ -лазеров. Применение катализаторов снижает степень диссоциации  $\text{CO}_2$ , а применение регенератора из  $\text{BaAl}_4$  - снижает степень диссоциации  $\text{N}_2$  в молекулярных He- $\text{CO}_2$ - $\text{N}_2$  лазерах.

4. Теоретические и экспериментальные разработки и методики используются в учебном процессе КФ МГТУ им. Н.Э. Баумана.

**Достоверность полученных результатов** обеспечивается применением комплекса взаимодополняющих современных методов и аппаратуры, воспроизводимостью результатов на большом количестве образцов, использованием методов математической статистики при обработке результатов.

**Научные положения, выносимые на защиту:**

2. Физико-химические и технологические особенности получения, и исследования вторичных порошков меди и палладия, механизм формирования частиц Cu и Pd.

2. Физико-химические свойства вторичных высокодисперсных порошков меди и палладия, извлекаемых из отходов производства применением ГК технологии.

3. Результаты экспериментальных исследований композиционных лент Pd<sub>5</sub>Va-Pd, цилиндрических катодов, спрессованных из композиций порошков и нанесенных покрытий из Cu-Cu<sub>2</sub>O, полученных из вторичных порошков меди и палладия.

**Личный вклад автора.** Работа над диссертацией проводилась автором в период с 2010 по 2018 г. Постановка задач, определение направления исследований, обсуждение и анализ результатов выполнены автором совместно с научным руководителем, д.т.н., профессором Шаталовым В.К.

Изложенные в работе экспериментальные результаты и их интерпретация получены автором самостоятельно. Автором проведено моделирование и адаптация ГК процессов получения вторичных высокочистых порошков меди и палладия из отходов производства, исследовано комплексное влияние внешних факторов на размер частиц этих металлов и получение на их основе композиционных лент и покрытий цилиндрических источников электронов для изделий вакуумной и газоразрядной техники.

**Апробация работы.** Результаты диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных, научно-практических, научно-технических конференциях, семинарах и симпозиумах: IX Международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности» (Санкт-Петербург, 2010 г.); XIV Международной научно-практической конференции «Наука и современность», VII Международной научно-практической конференции «Приоритетные научные направления: от теории к практике», XXIV Молодежной Международной научно-практической конференции «Интеллектуальный потенциал XXI века: ступени познания» (Новосибирск, 2011г., 2013г., 2014г.); Международных научно-практических конференциях «Научные исследования и их практическое применение. Современное



состояние и пути их развития» (Украина, Одесса, 2012 г., 2014 г.); Международных научно-практических конференциях «Наука XXI века: теория, практика и перспективы», «Теория и практика высоких технологий в промышленности», «Фундаментальные и прикладные научные исследования» (Уфа, 2015г., 2015г. 2017г.); Третьей Всероссийской конференции с Международным участием «Химия в нехимическом ВУЗе» (Москва, 2015 г.), а также на НТС Министерства природных ресурсов и экологии Калужской области (Калуга, 2017 г.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 24 печатные работы, из которых 6 – в рецензируемых журналах перечня, рекомендованного ВАК РФ, в том числе входящих в Международную библиографическую и реферативную базу данных Chemical Abstracts Service.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Общий объем составляет 126 страниц, включая 46 рисунков, 21 таблицу и список литературы из 134 наименований.

## **ГЛАВА 1. МЕДЬ И ПАЛАДИЙ В ИЗДЕЛИЯХ МОЩНОЙ СОВРЕМЕННОЙ ВАКУУМНОЙ И ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ТЕНИКИ**

### **1.1. Малогабаритные сверхвысокочастотные вакуумные, газоразрядные приборы и высокоинтенсивные источники света**

Вакуумная и газоразрядная техника в 21-ом веке по-прежнему занимает особую нишу в системах авиационной, космической, медицинской и мониторинговой деятельности во всех странах мира [1-10]. Несмотря на известные достижения полупроводниковой и твердотельной электроники, светодиодной техники [11] сверхвысокочастотные (СВЧ) вакуумные устройства (магнетроны, клистроны, лампы бегущей волны) и газоразрядные приборы и лампы (гелий-неоновые и  $\text{CO}_2$ -лазеры, газоразрядные дуговые лампы и плазменные прожекторы) имеют в настоящее время широкое применение в устройствах радиолокации, лазерной навигации, системах экологического мониторинга в качестве источников высокоинтенсивного света в аэродромном и карьерном оборудовании, уличном освещении городов и поселков, стадионов, теплиц и спортивных залов [12, с. 19-20].

Вакуумные СВЧ-устройства успешно используются в технологиях сушки различных материалов, в обеззараживании медицинских отходов при их утилизации, в агробιοтехнологиях сельскохозяйственного производства [13-14]. Газоразрядные лазеры на гелий-неоновой смеси, излучающие на длинах волн 0,63 мкм и на 1,15 мкм, как с внешними зеркалами (ЛГ-44, ЛГ-66, ЛГ-72, ЛГН-126), так и с внутренними (ЛГН-207, ЛГН-208 и др.) широко применимы в метрологии и в технологиях микроэлектроники. Лазеры на углекислом газе ( $\text{CO}_2$ -лазеры) излучающие на длине волны 10,6 мкм (в окне прозрачности атмосферы), такие как ЛГ-43, ИЛГН-701, ИЛГН-705 востребованы в медицине, метеорологии, мониторинге окружающей среды. Важное место в газоразрядной технике занимают лампы и разрядники: ртутные

лампы низкого (РЛНД) и высокого (ДРЛ) давления, натриевые лампы высокого давления (ДНаТ) и низкого давления с наполнением KrBr, XeBr, XeCl и др, а также разрядники для «мигалок» и для поджига двигателей авиалайнеров. Мощные вакуумные СВЧ и газоразрядные приборы в сочетании с полупроводниковыми устройствами и волоконной оптикой открывают новые сферы их применения [4, 12-13].

Особым спросом в промышленности в настоящее время пользуются малогабаритные магнетроны СВЧ-диапазона, миниатюрные моноблочные He-Ne датчики кольцевых лазеров и CO<sub>2</sub>-приборы [10, 14]. Эти вакуумные и газоразрядные приборы построены таким образом, что источником эмиссии в них является «холодный» катод. Обычно это либо композиционная наноструктура, либо нанопокрывание на цилиндрической подложке [15, 16]. Изготавливаются композиции с применением высокодисперсных порошков вольфрама, палладия, меди и ряда их соединений [17-21]. Если речь идет о композиционных структурах, то их формируют методом порошковой металлургии, включая прокатку порошков, а если говорить о нанопленках и нанопокровениях, то их получают классическими методами Ленгмюра [21, 22], в зависимости от типов вакуумных и газоразрядных приборов, и цели их применения [14].

Технологии производства серийных приборов вакуумной и газоразрядной техники достаточно хорошо отработаны [23, 24]. Что же касается эмиттирующих структур, в том числе и наноструктур, к настоящему времени принципы их создания уже хорошо известны [16, 25, 26].

Поскольку от параметров наноструктур и нанопокровений в значительной степени зависят надежность и долговечность создаваемых на их основе малогабаритных вакуумных СВЧ и газоразрядных приборов, анализ особенностей их применения, техники получения и исследования физических свойств, требует отдельного рассмотрения и обсуждения.

## **1.2. Эмиттирующие наноструктуры и нанопокрyтия для изделий вакуумной СВЧ и газоразрядной техники**

Разработка и применение структур типа «металл-оксид металла» [16] практически полностью решили проблему создания на их основе пленочных холодных катодов для малогабаритных лазерных гироскопов [27]. На отечественных авиалайнерах функционируют лазерные навигационные системы типа НСИ-2000МТ или их усовершенствованные аналоги, так называемые кольцевые лазерные гироскопы. Они занимают свою долю рынка и пока по своим точностным параметрам лазерные кольцевые гироскопы (LRG) превосходят разрабатываемые волоконно-оптические гироскопы (FOG), полупроводниковые волоконные кольцевые лазерные гироскопы (SFG), волновые твердотельные гироскопы (SWG) и полупроводниковые кольцевые лазерные гироскопы (Semiconductor Integration Ring Laser Gyro) [16, 27]. Созданные для LRG пленочные холодные катоды на основе наноструктур «медный подслои-алюминий- $Al_2O_3$ » обеспечивают для навигационных систем приемлемую долговечность [16]. Если в ближайшее время будет создана экологически безопасная технология нанесения на их рабочую поверхность нанопленок оксида бериллия, то по своим параметрам LRG будут превосходить все разрабатываемые кольцевые гироскопы, такие как FOG, SFG, SWG и др. [7, 21, 28].

Известные к настоящему времени композиционные материалы для холодных (вторично-эмиссионных) катодов вакуумных СВЧ-приборов, в том числе магнетронов [10, 29, 30], имея высокие вторично - эмиссионные свойства, характеризуются в то же время их неоднородностью, наличием посторонних примесей, неравномерностью распределения эмиссионных центров по рабочей поверхности катодов [31]. Это связано с отсутствием отечественного производства высокочистых исходных порошкообразных материалов, таких как медь, палладий, в отличие от того, как это достигнуто при производстве порошкового вольфрама, из которого изготавливают надежные

композиционные электроды для газоразрядных ламп высоко-интенсивных источников света. Поскольку серийно производимые медь и палладий в качестве исходных материалов, не только в виде порошков, применяют в деталях и узлах мощных СВЧ электровакуумных приборов (ЭВП) и газоразрядных приборах [32], к ним возникли серьезные претензии к ряду основных свойств, что требует углубленного анализа новых технологических требований с целью поиска путей улучшения физико-химических и технологических параметров, как меди, так и палладия.

### **1.3. Медь и палладий в мощных СВЧ ЭВП, газоразрядных лазерах и источниках высокоинтенсивного света**

Среди мощных ЭВП [33] традиционно выделяют СВЧ-приборы М-типа (магнетроны) [34], особенно усилители и передатчики [35-37], максимальное количество деталей которых изготавливают из медного проката [38]. Магнетроны с безнакальным катодом [38,39] и лампы бегущей волны (ЛБВ) получили также особый спрос при создании новых радиоэлектронных систем [40].

В ЛБВ (нерезонансных приборах) резонаторы и замедляющие системы в подавляющем большинстве изготавливают тоже из меди и ее сплавов [41, 42]. В ряде случаев резонаторы, замедляющие системы и электроды из меди защищают тугоплавкими покрытиями для придания повышенной термоциклической формоустойчивости и термоциклической прочности. Например, медный исходный лист толщиной 30 мм соединяют с молибденовой лентой толщиной 1,5 мм в вакууме  $1 \cdot 10^{-4}$  Па по такому режиму:  $T=800 \dots 900$  °С, давление 1,6-1,8 кг/мм<sup>2</sup> в течении 30 минут [42], а затем из биметалла Cu-Mo формируют требуемое изделие [41] по технологиям, описанным в [23, 24].

Биметаллы и наноструктуры на основе меди получают по уникальным технологиям [43-51] и применяют их в малогабаритных отпаянных СВЧ ЭВП. В ряде конструкций используется не только монолитная медь и ее сплавы, но и

различные виды медных порошков и композитных изделий на их основе [17, 52, 53]. При разработке миниатюрных изделий нанoeлектроники востребованы и различные наноструктуры с использованием меди.

Довольно успешно в СВЧ ЭВП применяют палладий, и в меньшей степени, другие металлы платиновой группы. Используются они для разработки и изготовления источников электронов (катодов) поскольку обладают высокими эмиссионными параметрами [54-65]. Преимущественно в качестве основных исходных материалов в источниках электронов различного типа СВЧ ЭВП применяются порошки палладия и его соединений [18, 20, 30, 66-82].

Что касается мощных газоразрядных приборов, то медь и палладий в них используется в качестве компонентов электродов [9, 12, 17, 21]. Медь и палладий в последнее время используется в отпаянных CO<sub>2</sub>-лазерах в виде биметаллов Cu-Ag, наноструктур Cu-Cu<sub>2</sub>O, компактных изделий из Pd [21] и наноструктур [83,84]. В высокоинтенсивных источниках света, таких как ксеноновые лампы ДКсТ, дуговые лампы (ДРЛ), ртутных лампах низкого давления (РЛНД), натриевые лампы высокого давления (ДНаТ) и др. [12, с. 315], хотя основой электродов является вольфрам, однако второй компонентой применена медь. Известно использование и композиции на основе металлов платиновой группы, в том числе Pd [9, 17].

Качество источников электронов (электродов и катодов) в значительной степени, как оказалось, зависит от чистоты исходных материалов [31, 85, 86], прежде всего порошковых, поэтому в основном, эти изделия изготавливают именно из них.

Технология получения медных и палладиевых порошков достаточно давно известны, при значительном их многообразии, хорошо отработаны [87, 88]. Порошки меди получают методом электролиза с использованием кислых ванн сульфата меди при температурах 54...60 °С с концентрацией 6-8 г/л, с серной кислотой 130...140 г/л, причем приготовленный электролит тщательно перемешивают (есть сведения и о получении меди газовым

восстановлением). Полученный медный порошок, после высушивания осадка, содержит 99,2% чистой меди с примесями водорода, серы, углерода, никеля и др.

Используют и окалину меди или оксид меди конвертируя их природным газом при температуре 670 °С. Получают также медные порошки распылением водой или воздуха [53, 87, с. 261].

Способы изготовления порошков металлов платиновой группы разнообразны и сложны [66, 87], особенно при получении материалов высокой чистоты и заданного гранулометрического состава. Поэтому в технологиях производства электродов и катодов создаются и исследуются различные способы дополнительной очистки исходных порошков, в частности палладиевых: магнитная сепарация [89], вакуумно-термическая обработка [90-92].

Для построения правильной методологии по исследованию путей повышения чистоты Cu и Pd путем создания перспективных способов их получения важен учет не только их атомного строения [50], но и анализ других их основных свойств.

Медь в периодической системе Д.И. Менделеева относится к подгруппе IB, имеет порядковый номер 29 атомную массу 63,55. Ее плотность при 20 °С составляет 8,94 г/см<sup>3</sup>. Теплота плавления Cu равна 1083 °С. Ее удельное сопротивление составляет 1,673 мкОм·см (ниже только у Ag 1,6 мкОм·см). В вакуумной и газоразрядной технике широко используются различные сплавы: Cu-Zn (латунь), Cu-Al, Si, Be, Sn (бронзы) [49, 53], но в большей степени техническая медь марки M000, которая содержит 99,99% меди, марки M1-99,9%, марки M2-99,7%, а марки M3-99,5% [53].

Палладий - элемент подгруппы VIII, порядковый номер 46, плотность 12,2 г/см<sup>3</sup>, атомная масса 106,42. Pd плавится при температуре 1550 °С. Кроме широкого применения в радиотехнике используется при изготовлении электроконтактов, поскольку весьма стоек против истирания [49].

Для научных целей путем электролиза можно получить медь 99,999%-ной чистоты, а палладий 99,99 [49, 66].

Порошки Cu и Pd весьма дороги и как было спрогнозировано в [17], их стоимость в настоящее время может быть уменьшена только лишь за счет снижения качества, т.е. ухудшением параметров, в том числе и чистоты. Однако, как показали последние 20 лет качество материалов не улучшилось [32], а цены на них непрерывно возрастают [93].

Поэтому важно обратить внимание на те исследования, которые ведутся в направлении получения высокочистых меди и палладия, причем, что особо важно, из отходов производства, в том числе жидких [94-97]. Особое внимание нужно обратить на лучшие иностранные технологии.

#### **1.4. Современные способы получения меди, включая высокодисперсные порошки**

##### **1.4.1. Получения меди и ее порошков на примере отечественных и зарубежных компаний**

Прежде всего отметим, что российским акционерным обществом ОАО «Норникель» предусмотрены инновации на всех основных переделах переработки медно-никелевых сульфидных руд – обогащении, пиро- и гидрометаллургии [98, 99]. В частности, предусмотрен переход операции получения катодной меди на электролиз с нерастворимыми анодами, хотя это связано со значительным увеличением удельного расхода электроэнергии. В тоже время это позволит ликвидировать передел анодной плавки.

Альтернативой электрохимического получения чистой меди являются методы ее химического восстановления из растворов.



Интерес к этому направлению подтверждается предлагаемой финской фирмой «Outotec HydroCopper®» технология химического получения медного порошка из сульфатно-хлоридных растворов меди(II) [100].

Таким образом, поиски новых технологических решений химического выделения чистой меди из медьсодержащих растворов является сейчас задачей актуальной.

Целью приведенных нами исследований явилась разработка принципиально новой технологии получения чистой меди в результате обработки многокомпонентных сульфатно-хлоридных растворов меди(II) монооксидом углерода или содержащими его технологическими газами – воздушным генераторным, водяным или конверсионным метаном при атмосферном давлении, которая приводила к выделению меди в виде высокочистого хлорида меди(I) с дальнейшей переработкой последнего на высокочистый медный порошок.

Мировая добыча меди в 2000 году составляла около 15 млн. тонн, а на январь-октябрь 2011 года – около 13,2 млн. тонн. Мировые запасы в 2000 году составляли, по оценке экспертов, 954 млн. тонн, из них 687 млн. тонн. подтверждённые запасы. На долю России приходится 3,2% общих и 3,1% подтверждённых мировых запасов. Таким образом, при нынешних темпах потребления запасов меди хватит примерно на 60 лет.

Производство рафинированной меди в России в 2006 году составило 881,2 тыс. тонн, потребление – 591,4 тыс. тонн. Отечественные производители меди приведены в Таблице 1 [101-112].

Таблица 1.

#### Основные производителями меди в России

| Компания                | тыс. тонн | %   |
|-------------------------|-----------|-----|
| Норильский никель       | 425       | 45% |
| Уралэлектромедь         | 351       | 37% |
| Русская медная компания | 166       | 18% |

#### 1.4.2. Выделение меди из растворов цементацией и другие способы

Выделение свободной меди из растворов возможно двумя способами – электрохимическим и химическим. Однако электрохимическое осаждение меди из растворов с концентрацией менее 15 г/л нерентабельно. В этом случае целесообразно использовать цементацию меди железом.

На практике для цементации используют железный лом, обезлуженную консервную жесть, жестяную обрезь, губчатое железо. Тяжелый скрап (рельсы, плиты, трубы, отливки и др.), несмотря на низкую стоимость, практически не применяется в связи с малой реакционной поверхностью.

Попытки использовать при цементации гранулированный чугун не были успешны: наличие карбидов снижает скорость цементации, осложняет отделение меди и ухудшает качество осадка.

В современной практике для цементации меди широко используется следующее оборудование: желоба, вращающиеся барабаны, конусные аппараты, ванны и чаны с механическим перемешиванием.

Наиболее эффективным устройством для осаждения меди из растворов являются конусные аппараты. Конусный аппарат и режим его работы позволяют получить высокие показатели при цементации меди. За счет высокой скорости раствора достигаются снижение расхода железа, непрерывная регенерация поверхности осадителя, хороший контакт его с раствором. В результате цементная медь получается более чистой с плотной структурой и округленной формой частиц. Компактность установки существенно облегчает управление, механизацию и автоматический контроль процесса [113].

Технология получения медного порошка [114], где цементный осадок обрабатывался в течении часа подкисленным раствором, содержащим 12 г/л  $\text{Cu}$  при температуре 50 °С, также используется в промышленности. В отфильтрованном, промытом и подсушенном осадке содержалось 90-95% меди и 0,1% железа, а при сушке его в защитной атмосфере до 98% меди.

Технологические свойства порошка дополнительно регулируются при измельчении получаемого спека.

Получение при цементации медного порошка, пригодного для нужд порошковой металлургии, следует признать рациональным. Получение качественного осадка (90% Cu) с приемлемыми технико-экономическими показателями возможно только из чистых и богатых по меди растворов высокосортным осадителем при тщательном технологическом контроле процесса. При этом весьма рационально получение кондиционной продукции в процессе химико-металлургической доработки цементного осадка.

В связи с тем, что цементацией извлекается значительная часть меди, продолжают поиски путей совершенствования этого процесса. Работы проводятся в основном в следующих направлениях: использование физических приемов взаимодействия (ультразвук, магнитная обработка раствора и другое) на кинетику процесса, снижение расхода осадителя, изыскание более совершенного аппаратного оформления [115].

Для регулирования размеров частиц металлического порошка в раствор вводят «затравку» (порошок осаждаемого металла) и чем больше количество «затравки», тем мельче образующийся порошок металла [116].

Процесс автоклавного осаждения порошка может быть осуществлен как непрерывный, хотя чаще его проводят в периодическом режиме. Обычно применяют горизонтальные автоклавы емкостью около 25 м<sup>3</sup> с паровыми рубашками и вертикальными мешалками. Съём порошка с 1 м<sup>3</sup> автоклава в 30-40 раз превышает съём с 1 м<sup>3</sup> электролизера при электролитическом способе получения медного порошка. Себестоимость автоклавных порошков примерно в два раза ниже себестоимости электролитических порошков [113].

В современной зарубежной практике автоклавного осаждения меди наибольшее значение имеет водород. Текущий мелкий плотный порошок металлической меди получают из кислых водных растворов сульфата меди при 163 °С и избыточном давлении  $p(\text{H}_2)=1,05$  МПа введением полиамина,

содержащего аминогруппы, связанные  $C_\alpha - C_4$ -алкилами. Для улучшения степени дисперсности порошка меди в раствор добавляют сульфат аммония.

В нашей стране технология получения автоклавных металлических порошков разработана относительно недавно и включает восстановление сульфоаммиаката меди водородом в автоклаве при температуре 190 °С. В этом случае порошок имеет следующий состав: 99,7% Cu, 0,03% Fe, 0,004% Ni, 0,005% Pb, 0,005% As, 0,001%  $SO_4^{2-}$ , сурьма отсутствует, кислород не определяется. Насыпная масса порошка равна 1,6 г/см<sup>3</sup>, форма частиц – равноосная, близкая к кубической.

Таблица 2.

Гранулометрический состав (в %) медных порошков, полученных автоклавным и электролитическим методами

| Метод             | Размер частиц, мкм |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                   | 5-10               | 10-20 | 20-30 | 30-40 | 40-50 | 50-60 | 60-70 | 70-80 |
| Автоклавный       | -                  | 1,0   | 5,7   | 13,1  | 14,3  | 13,5  | 13,0  | 39,4  |
| Электролитический | 0,6                | 6,6   | 12,7  | 14,7  | 17,2  | 15,2  | 12,0  | 21,0  |

Свойства порошков меди, полученных автоклавным и электролитическим осаждением, значительно различаются (см. Таблицу 2): автоклавный порошок является более дисперсным.

Некоторые основные показатели аммиачной и сернокислотной схем на примере переработки цементной меди представлены в Таблице 3.

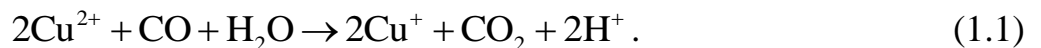
По сравнению с сернокислотной аммиачная технология более гибка в отношении исходного сырья, так как обеспечивает большую скорость растворения меди при выщелачивании не только дисперсных, но и кусковых материалов, приводит к меньшему расходу водорода при автоклавном осаждении. Более просто решается выбор материала для изготовления аппаратуры.

Параметры операции осаждения меди при переработке цементной меди по аммиачной и сернокислотной схемам

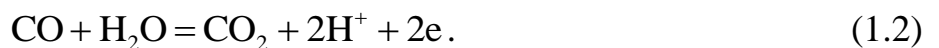
| Показатели                                 | Схемы     |                |
|--|-----------|----------------|
|  | Аммиачная | Сернокислотная |
| Температура, °С                            | 200-210   | 130-140        |
| Давление, МПа:                             |           |                |
| Общее                                      | 6,0-7,0   | 2,6-3,0        |
| Водорода                                   | 3,0-3,5   | 2,4-2,8        |
| Концентрация в конечном растворе г/л:      |           |                |
| Cu   | 3-12      | 7-10           |
| NH <sub>3</sub> (общая)                    | 150-160   | -              |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>             | -         | 110-125        |
| Средняя скорость осаждения меди, г/л · мин | 1,3-1,5   | 2-2,5          |

Однако большая энергоемкость аммиачной схемы (на автоклавное осаждение, дистилляцию) усложняет выбор и эксплуатацию автоклавного оборудования; получение более дорогого, токсичного и взрывоопасного растворителя требует использования герметичной аппаратуры, развитой системы утилизации газовых потоков [115-117].

Механизм осаждения меди из сернокислых растворов при восстановлении монооксидом углерода представляет значительный интерес. Он протекает по суммарной реакции:



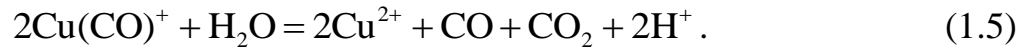
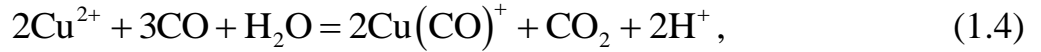
Восстановительная способность CO зависит от изменения энергии Гиббса реакции:



Равновесие и скорость реакции (1.1) зависят от pH раствора. Уравнение скорости восстановления ионов меди имеет вид:

$$-\frac{dC_{\text{Cu}^{2+}}}{d\tau} = 2,56 \cdot 10^{13} \cdot c_{\text{Cu}^{2+}}^2 \cdot p_{\text{CO}} \cdot e^{33500/RT}. \quad (1.3)$$

Вероятный механизм восстановления состоит в промежуточном образовании комплексных карбонильных ионов, которые затем распадаются:



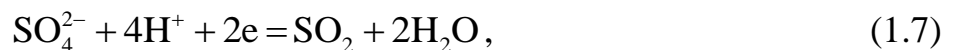
Скорость восстановления ионов  $\text{Cu}^{2+}$  окисью углерода ниже, чем водородом. К недостаткам окиси углерода, кроме того, следует отнести ее токсичность. Однако преимущества метода, а именно малые материально- и энергозатраты процесса, высокая его селективность, гарантирующая отделение от никеля меди, кобальта, железа и серы в одном технологическом цикле, делает эту технологию приемлемой для переработки медьсодержащих растворов. [115].

Значение и анализ механизма восстановления ионов меди(II) сернистым ангидридом не менее важно, чем предыдущего. Он зависит от соотношения потенциалов систем  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ ,  $\text{SO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ , и  $\text{SO}_2/\text{HSO}_4^-$ . Для окислительно-восстановительной реакции



$$\varphi = 0,1134 + 0,02951g \frac{C_{\text{HSO}_4^-}}{P_{\text{SO}_2}} - 0,0886\text{pH},$$

а для реакции



$$\varphi = 0,1697 + 0,02951g \frac{C_{\text{HSO}_4^-}}{P_{\text{SO}_2}} - 0,1182\text{pH}.$$

В присутствии сернистого ангидрида термодинамически устойчивой фазой является только металлическая медь (за исключением тех случаев, когда парциальное давление  $\text{SO}_2$  очень мало, а кислотность раствора и концентрации ионов  $\text{HSO}_4^-$  или  $\text{SO}_4^{2-}$  очень велики).

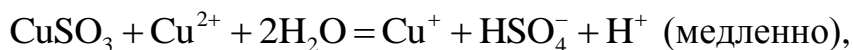
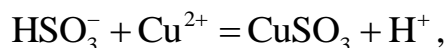
Восстановление должно проводиться в кислой области (при рН от 0 до 2). В интервале рН от 3 до 5 может наряду с медью осаждаться закись меди, восстановление которой будет затруднено по кинетическим причинам. Восстановление термодинамически возможно при 25 °С, однако с достаточной скоростью процесс, протекает при 120-180 °С и  $p(\text{SO}_2)$  от 0,4 до 0,7 МПа. Уравнение скорости процесса (моль/л·мин) в этих условиях имеет вид:

$$\frac{dC_{\text{Cu}^{2+}}}{dt} = 2 \cdot 10^5 \exp\left(\frac{1580}{RT}\right) P_{\text{SO}_2} \frac{C_{\text{Cu}^{2+}}}{C_{\text{H}^+}^2}. \quad (1.8)$$

Восстановление протекает по суммарной реакции



и включает следующие стадии:



Наиболее медленной и, следовательно, контролирующей процесс является реакция образования одновалентной меди. Высокое значение энергии активации (66,2 кДж/моль) и независимость скорости реакции от интенсивности перемешивания свидетельствуют о протекании процесса в кинетической области. Образование зародышей меди по реакции диспропорционирования происходит быстро.

Сопоставляя данные по восстановлению меди из растворов сернистым газом, водородом и окисью углерода, можно отметить, что водород - наиболее эффективный восстановитель, а сернистый газ занимает промежуточное положение между водородом и окисью углерода. Несмотря на эффективность  $\text{SO}_2$ , практическое его использование для восстановления в настоящее время нерентабельно[118].

Из перспективных зарубежных способов выделения меди представляет интерес технология компании «Outotec HydroCopper®» [110].

Технология HydroCopper® состоит из следующих этапов производства медного порошка – выщелачивания медного концентрата, очистки раствора, осаждения оксида меди(I) и восстановления до получения медного порошка.

Хлорид натрия регенерируется в камере хлор-щелочного электролиза. Медная катанка высокой чистоты или любые другие медные отливки производятся в индукционной печи или установке для литья меди.

Выщелачивание проводится в реакторах с механическим перемешиванием при атмосферном давлении и 85-100 °С. Для переработки халькопиритного концентрата необходимы три этапа выщелачивания противотоком с установкой сгустителя после каждой стадии для разделения жидкой и твердой фаз. Общее время процесса составляет 15-25 ч. Наиболее важным фактором, влияющим на скорость выщелачивания, является минералогия исходного сырья.

Для создания сильной окислительной атмосферы при выщелачивании меди и золота на всех этапах используется крепкий раствор хлорида натрия и воздух или кислород. Основным реагентом является  $\text{Cu}^{2+}$ , который выщелачивает медь из концентрата.

Для фильтрации медного порошка и остатка выщелачивания использовали вакуумные ленточные фильтры. Показатели фильтруемости оказались очень высокими, даже выше результатов лабораторных опытов. Для фильтрации продукта и остатка было решено использовать ленточный фильтр, так как в большинстве случаев необходимо применять их интенсивную многоэтапную промывку.

Ключевой особенностью технологии HydroCopper®, по мнению авторов, является применение хлор-щелочного электролиза для регенерации химических реагентов. Фильтрат хлорида натрия, получаемый при осаждении оксида меди, направляется в камеру хлор-щелочного электролиза, где соль и сода

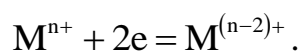
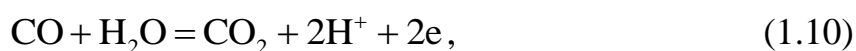


разлагаются электрическим током на едкий натр, хлор и водород. Едкий натр используется для осаждения оксида Cu(I) и атакамита. Газообразный хлор применяется для выщелачивания, а водородный газ – для восстановления до медного порошка. На предприятии нет необходимости организовывать промежуточное хранение газообразных компонентов, так как в технологии HydroCorreg® используются газы, получаемые непосредственно в процессе.

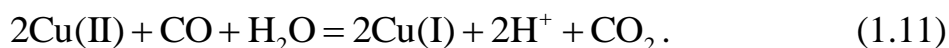
Отдавая должное созданной этой фирмой технологии, с нашей точки зрения гидрокарбонильный процесс восстановления меди является более перспективным.

### 1.4.3. Гидрокарбонильный процесс обезмеживания растворов

Термин гидрокарбонильный процесс (ГКП) был предложен И.В. Федосеевым и подразумевает восстановление металлов в растворах под действием монооксида углерода, что можно в общем случае представить совокупностью следующих окислительно-восстановительных процессов [94, 119]:



При гидрокарбонилировании растворов, содержащих медь(II) процесс восстановления описывается общим уравнением:

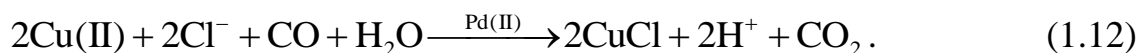


Хотя реакция (1.11) термодинамически возможна уже при комнатной температуре и атмосферном давлении ( $\Delta G = -24,6$  кДж), она протекает только в присутствии катализаторов, прежде всего хлорида палладия(II), как это было показано в работах [120-122].

Кинетические параметры реакции (1.11) были получены при действии монооксида углерода в температурном интервале 20-90 °С и атмосферном

давлении на кислые сульфатно-хлоридные растворы, содержащие медь(II), и хлорокомплекс палладия(II) в качестве катализатора [122].

В этом случае ГКП описывается общим уравнением:



Образующая по реакции (1.12) медь(I) переходит либо в осадок как  $\text{CuCl}$ , либо частично или вся остается в растворе в виде комплексного аниона  $[\text{CuCl}_2]^-$ , что определяется соотношением концентраций меди(II) и хлорид-иона в исходном растворе.

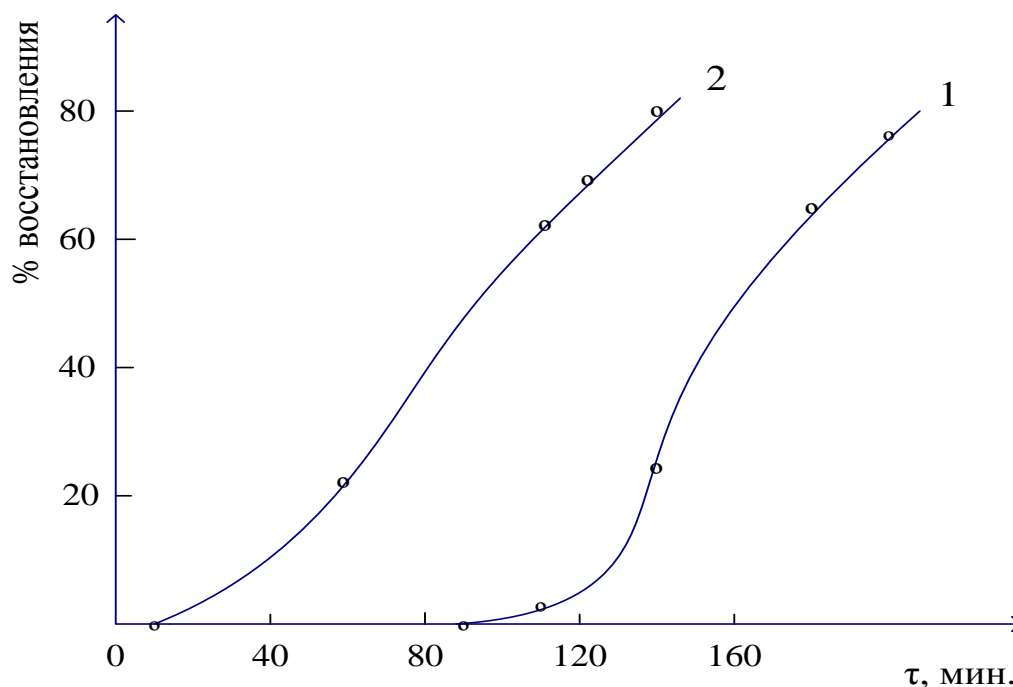


Рис. 1.1.

Кинетические кривые процесса восстановления  $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$  окисью углерода в присутствии  $\text{Pd(II)}$   
 Состав растворов:  $[\text{Pd(II)}]=5$  мг/л;  $[\text{CuCl}_2]=0,826$  М;  
 $[\text{HCl}]=1,2$  М.

Условия обработки:  $t=19$  °С;  $p_{\text{CO}}$  - атмосферное.

1 – без затравки;

2 – с затравкой.

На Рис. 1.1 представлен характерный вид кинетической кривой реакции (1.12), из которого видно, что эта реакция имеет некоторый период индукции, стационарную область с постоянной скоростью восстановления и затухающую область.

Ранее нами были выполнены экспериментально-аналитические исследования в таких условиях: состав раствора, г/л:  $\text{CuSO}_4$  – 116,5;  $\text{NiSO}_4$  – 63,5;  $\text{NaCl}$  – 40,0;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 108;  $\text{Pd}$  – 10 мг / л; объем раствора – 600 мл, расход  $\text{CO}$  – 70 мл / мин .

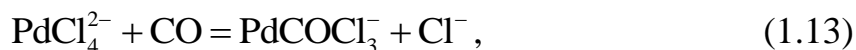
В Таблице 4 приведены значения скорости восстановления  $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$  для стационарной области протекания реакции (1.12) в интервале температур 20-90 °С. Рассчитанные из этих данных значения энтальпии активации составили: при  $t \leq 50$  °С,  $\Delta H = 39,7$  кДж/моль, а при  $t > 50$  °С,  $\Delta H = 23,0$  кДж/моль, что показывает на изменение механизма реакции (1.12) в разных областях температур [112].

Таблица 4.

Изменение скорости восстановления  $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$  от температуры в стационарной области под действием монооксида углерода при атмосферном давлении

| Температура, °С   | 20    | 35    | 50    | 70    | 90    |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| Скорость восстановления<br>$\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$ , % мин <sup>-1</sup> | 0,254 | 0,563 | 0,810 | 0,905 | 1,073 |

Энтальпия активации реакции (1.12) при  $t \leq 50$  °С равная  $\Delta H = 39,7$  кДж/моль оказалась такой же, как у процесса перехода хлоридного комплекса палладия в его анионную карбонилхлоридную форму:



как это было показано в работе [123].

Ключевой стадией, определяющей цикличность каталитического восстановления  $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$  является образование гетероядерного мостикового карбонильного интермедиата  $\text{Pd}^{\text{II}} - (\mu - \text{CO}) - \text{Cu}^{\text{II}}$ , гидролитический редоксораспад которого приводит к образованию меди(I) и регенерации хлорокомплекса Pd(II).

Это явление – образование гетероядерных мостиковых карбонильных интермедиатов, имеет место при гидрокарбонилировании растворов хлорокомплексов, содержащих палладий(II) и другие платиновые металлы, как это было показано в работах [124-126].

Каталитическое восстановление меди(II) до меди(I) с возможным выделением последней в осадок в виде  $\text{CuCl}$  представляет технологический интерес при переработке медьсодержащих растворов. Однако практическое осуществление этого процесса возможно только в том случае, если:

1. Катализатор – Pd(II) можно использовать многократно;
2. Восстановление  $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$  будет протекать не только под действием чистого монооксида углерода, но и при использовании содержащих его технологических газов: воздушного генераторного, водяного газа, конвертированного металла и др., производство которых достаточно дешево [127]. Проведенные по этим вопросам исследования приведены в работе [128]. В конце процесса гидрокарбонилирования происходит не только восстановление  $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$  и выпадение осадка  $\text{CuCl}$ , но и восстановление палладия(II) до металла и выпадении его в осадок в виде тонкодисперсного порошка – черни Pd.

В то же время в хлоридной среде ОВП системы  $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^{+}$  оказывается вполне достаточным, чтобы окислять Pd – чернь до палладия(II) и таким образом провести регенерацию катализатора. Поэтому обработка осадка  $\text{CuCl} + \text{Pd}$  свежим исходным раствором меди(II) с последующим его

гидрокарбонилированием позволяет провести новый цикл восстановления  $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$  без введения дополнительного катализатора –  $\text{Pd(II)}$ .

Таблица 5.

Скорость восстановления  $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$  при гидрокарбонилировании раствора после регенерации катализатора-хлорокомплекса  $\text{Pd(II)}$  \*

| номер стадии гидрокарбонилирования   | 1    | 2    | 3    | 4    |
|--|------|------|------|------|
| степень восстановления $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$                                    | 97,1 | 97,3 | 97,4 | 97,2 |
| во всех фильтратах после гидрокарбонилировании содержание палладия составило $< 0,05\text{мг / л}$ |      |      |      |      |

\*Состав раствора, г/л:  $\text{Cu}^{2+}$  – 49,8;  $\text{Ni}$  – 24,3;  $\text{Fe}^{2+}$  – 3,1;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 98;

$[\text{Cl}^-]:[\text{Cu}^{2+}]$  - 1,48;  $[\text{Pd(II)}]$  – 4,0 мг / л.

Условия обработки:  $t=50\text{ }^\circ\text{C}$ , время-3,5 ч.,  $p_{\text{CO}}$  - атмосферное.

В Таблице 5 приведены результаты последовательных циклов: гидрокарбонилирование раствора – регенерация катализатора свежим раствором – гидрокарбонилирование его и т.д. Как видно из Таблицы 5, при этом сохраняется стабильность процесса восстановления  $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$  без введения дополнительного количества катализатора – палладия(II).

Что касается монооксида углерода –  $\text{CO}$ , то этот газ уже давно нашел себе широкое применение в различных химических и металлургических технологиях [127]. В химической технологии – это ряд крупнотоннажных производств, в частности смесь  $\text{CO} + \text{H}_2$  (синтез-газ) используют для синтеза спиртов и углеводородов (синтетическое моторное топливо).

В металлургии  $\text{CO}$  используют в качестве восстановителя, в частности в доменном производстве, а также для получения чистого никеля и других металлов путем синтеза и разложения их карбониллов.

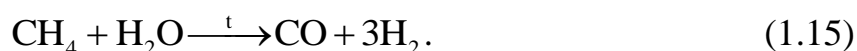
В настоящее время в больших объемах производится целый ряд технологических газов, содержащих монооксид углерода, в частности:

1. Воздушный генераторный газ – образуется при неполном сгорании угля в токе воздуха и содержит 63%  $N_2$  и до 33%.

2. Водяной газ – образуется при действии водяного пара на раскаленный уголь:



3. Конверсированный метан – образуется при взаимодействии  $CH_4$  и  $H_2O$  при высокой температуре:

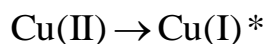


Имеются и другие технологические газы, содержащие монооксид углерода. Производительность аппаратов-газагенераторов достигает десятков тысяч  $m^3/час$ .

В работе [94] приведены результаты гидрокарбонилирования медьсодержащих растворов с использованием газовых смесей  $CO + CO_2$  и  $CO + H_2$  в разных соотношениях. Состав раствора, условия обработки и полученные результаты приведены в Таблице 6.

Из Таблицы 6 видно, что технологически приемлемая скорость восстановления  $Cu(II) \rightarrow Cu(I)$  достигается при содержании  $CO \geq 20\%$  в смеси с  $CO_2$  и при  $CO \geq 15\%$  в смеси  $CO + H_2$ . Таким образом, указанные технологические газы могут быть использованы для восстановления меди(II) до меди(I).

Влияние парциального давления СО на скорость восстановления



| Состав газовой фазы, %       | Скорость восстановления, % · мин | Предельная степень восстановления меди, % | Степень использования СО, % | Время обработки, мин |
|------------------------------|----------------------------------|---|-----------------------------|----------------------|
| СО, 100%                     | 0,93                             | 98,4                                      | 55                          | 106                  |
| СО 50% , СО <sub>2</sub> 50% | 0,89                             | 98,4                                      | 53                          | 100                  |
| СО 20% , СО <sub>2</sub> 80% | 0,54                             | 98,3                                      | 32,6                        | 178                  |
| СО 15% , СО <sub>2</sub> 85% | 0,30                             | 68,0                                      | -                           | 226                  |
| СО 50% , Н <sub>2</sub> 50%  | 0,90                             | 98,0                                      | 54                          | 109                  |
| СО 20% , Н <sub>2</sub> 80%  | 0,72                             | 97,3                                      | 32,2                        | 135                  |
| СО 15% , Н <sub>2</sub> 85%  | 0,64                             | 96,4                                      | -                           | 148                  |
| СО 10% , Н <sub>2</sub> 90%  | 0,24                             | 73,1                                      | -                           | 304                  |

\*Состав раствора; г/л: Cu<sup>2+</sup> – 51,1; Ni<sup>2+</sup> – 24,0; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 120; NaCl – 58,0;

Pd(II) – 5,0 мг / л.

Условия обработки: t=50 °С; удельный расход СО – 3 л / мин на 1 кг Cu<sup>2+</sup> в растворе; давление – атмосферное.

### 1.5. Известные технологии получения палладия и его порошков

Одной из товарных форм платиновых металлов являются их порошки, прежде всего палладия и платины. Они используются или как таковые в электронной технике, в частности для изготовления катодов СВЧ-приборов и многослойных керамических конденсаторов (МКК), или для нанесения активного поверхностного слоя в нанесенных катализаторах. Но порошки, в том числе палладия, получаемые при

аффинаже благородных металлов не обладают необходимыми для целей нашей работы свойствами.

Технологии получения палладия хорошо известны и в отличие от способов получения меди они немногочисленны. Достаточно полное их описание изложено в [66]. Если рассматривать палладиевые порошки, получаемые при его аффинаже, то они не обладают необходимыми, по сравнению с гидрокарбонильными способами [94], для указанных производств параметрами. Поэтому и получают их, используя специальные технологии.

Учитывая многофакторное влияние на кинетику гидрокарбонильного процесса получения порошков палладия, следовало ожидать, что их физико-химические параметры будут определяться условиями проведения процесса гидрокарбонилирования и составом раствора.

Как уже отмечалось выше, процесс гидрокарбонилирования (ПГК), в частности для Pd, основан на взаимодействии монооксида углерода – CO с раствором дихлорида палладия – PdCl<sub>2</sub>, в соляной кислоте и описывается следующим уравнением:



При этом образуется порошок палладия и регенерируется соляная кислота, а основные технологические физико-химические характеристики порошков Pd – насыпная плотность ( $\rho$ ), удельная поверхность ( $S_{\text{уд}}$ ) размер частиц и их распределение, сыпучесть, устойчивость к окислению – определяются составом исходных растворов и температурой.

При проведении экспериментов были выбраны три основных параметра, влияющих на скорость восстановления палладия – концентрации Pd(II) и HCl, а также температура, при этом был использован метод математического планирования эксперимента – начальная концентрация Pd(II) ( $X_1$ ) г/дм<sup>3</sup>, температура ( $X_2$ ) °C и начальная концентрация соляной кислоты ( $X_3$ ) моль/дм<sup>3</sup>. Функцией отклика служила насыпная плотность порошка палладия ( $Y$ ) г/см.



Обработка полученных данных проводилась с помощью программы, в алгоритме которой были заложены: оценка однородности дисперсии с помощью критерия Кохрена, оценка адекватности получаемых регрессивных уравнений с помощью критерия Фишера и оценка значимости коэффициентов регрессивных уравнений с помощью критерия Стьюдента. Значения всех этих критериев были выбраны для 95%-ного уровня значимости. В результате проведенной обработки получено следующее уравнение, адекватно описывающее полученные экспериментальные данные:

$$Y = 1,69 + 0,387X_1 + 0,253X_2 + 0,223X_3, \quad (1.17)$$

где  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  – кодированные (лежащие в интервале  $[-1, +1]$ ) значения соответствующих переменных. Переход от натуральных значений этих переменных к кодированным осуществляется по соотношению:

$$X_i = \frac{x_i - x_i^0}{I_{x_i}}, \quad (1.18)$$

где  $x_i$  – натуральное значение  $i$ -той переменной;

$x_i^0$  – это же значение в центре плана (нулевая точка);

$I_{x_i}$  – интервал варьирования для  $i$ -той переменной.

Анализ полученного уравнения позволяет сделать вывод, что в исследованном интервале изменений значений параметров процесса, насыпная плотность порошка увеличивается с увеличением начальной концентрации палладия, температуры и начальной концентрации соляной кислоты, причем величина насыпной плотности наиболее чувствительна к изменению начальной концентрации палладия, затем – температуры и еще менее чувствительна к изменению начальной концентрации соляной кислоты.

### 1.5.1. Основные физико-химические свойства порошков палладия

Для проверки теоретических положений предварительно был поставлен ряд опытов внутри исследованной области. Результаты этих опытов, приведённые в Таблице 7, подтверждают высокую надежность теории.

Кроме того, в Таблице 7 приведены данные электронной микроскопии по влиянию температуры и состава раствора на размер частиц палладия при получении его порошков гидрокарбонильным способом.

Таблица 7.

Результаты экспериментальной проверки уравнения (1.13)

| X <sub>1</sub> | X <sub>2</sub> | X <sub>3</sub> | Насыпная плотность ρ, г/см <sup>3</sup> |           | $\frac{(\rho_s - \rho_p)^2}{\rho_s}$ |
|----------------|----------------|----------------|---|-----------|--------------------------------------|
|                |                |                | Экспериментальная                       | Расчетная |                                      |
| 20             | 80             | 6              | 1,82                                    | 1,78      | 8,79·10 <sup>-4</sup>                |
| 20             | 20             | 6              | 1,39                                    | 1,27      | 1,04·10 <sup>-2</sup>                |
| 55             | 80             | 1              | 1,90                                    | 2,01      | 6,37·10 <sup>-3</sup>                |
| 33             | 80             | 1              | 1,36                                    | 1,58      | 3,56·10 <sup>-2</sup>                |
| 20             | 20             | 1              | 0,80                                    | 0,83      | 1,13·10 <sup>-3</sup>                |
| 20             | 20             | 1              | 0,80                                    | 0,83      | 1,13·10 <sup>-3</sup>                |
| 76             | 80             | 1              | 2,11                                    | 2,42      | 4,50·10 <sup>-2</sup>                |

При выполнении аналитических исследований образцы порошков палладия изучены с применением следующим физико-химических методов:

- рентгенофазового;
- термогравиметрии;
- электронной микроскопии;
- ИК-спектроскопии;
- удельной поверхности;

- химического анализа.

Как показали рентгеновские дифрактограммы, все образцы однофазны и состоят из кристаллов металлического палладия. По данным ИК-спектроскопии у них отсутствуют полосы поглощения, соответствующие карбонильным группам или адсорбированным молекулам окиси углерода. Содержание палладия по данным химического анализа составляет >98,5%.

Из анализа данных электронной микроскопии вытекают следующие положения:

- все образцы по размерам частиц близки к монодисперсным;
- размеры частиц в различных областях колеблются от 0,1 до 2 мкм;
- порошки содержат частицы двух типов: округлые и кубические. При этом первые имеют размер менее 1, а вторые 1-2 мкм;
- отсутствует корреляция между размером частиц и насыпной плотностью.

Таблица 8.

Влияние температуры и состава исходного раствора на размер частиц порошков палладия, полученных гидрокарбонильным способом

| № образца | [Pd], г/дм <sup>3</sup> | [НС1], моль/дм <sup>3</sup> | t, °С | Размер частиц, мкм | Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup> |
|-----------|-------------------------|-----------------------------|-------|--------------------|---------------------------------------|
| 1         | 20                      | 6                           | 80    | 1,5-2              | 1,90                                  |
| 2         | 60                      | 1                           | 80    | 2 и 0,2            | 2,35                                  |
| 3         | 20                      | 1                           | 80    | 0,1-0,2            | 1,00                                  |
| 4         | 20                      | 6                           | 20    | 1-1,5              | 1,39                                  |
| 5         | 20                      | 1                           | 20    | 0,1-0,3            | 0,97                                  |
| 6         | 60                      | 6                           | 80    | 0,3-0,5            | 2,42                                  |
| 7         | 60                      | 6                           | 20    | 0,8-1,0            | 2,15                                  |
| 8         | 60                      | 1                           | 20    | 0,3                | 1,71                                  |

В Таблице 8 приведены данные о влиянии условий получения (температура, концентрация палладия и соляной кислоты в исходном растворе) порошков палладия на размер его частиц.

Анализ данных (см. Таблицу 8) позволил выявить, что температура слабо влияет на процесс (образцы 6 и 7) и только при высокой исходной концентрации палладия и низком содержании соляной кислоты (образцы 2 и 8) повышение температуры приводит к существенному увеличению крупности порошка.

Увеличение концентрации соляной кислоты в основном вызывает укрупнение частиц (образцы 1 и 3, 4 и 5, 7 и 8), однако при высоких температурах и содержании палладия (образцы 2 и 6) приводит к увеличению дисперсности порошков.

Влияние концентрации палладия в исходном растворе наиболее сложно. Ее увеличение либо почти не сказывается на размере частиц (образцы 5 и 8, 4 и 7), либо вызывает как увеличение (образцы 2 и 3), так и уменьшение (образцы 1 и 6) их величины.

Из приведенного анализа можно сделать важный для совершенствования технологии получения порошков палладия вывод о оптимальных режимах при использовании растворов с высокой концентрацией палладия и относительно низким содержанием соляной кислоты, при цели достижения наиболее высокой производительности реактора гидрокарбонилирования:

- для получения порошка с низкой насыпной плотностью и малым размером частиц (порошка типа Pd-1) процесс следует вести при комнатной температуре;

- для получения порошка с большими значениями насыпной плотности и размерами частиц температуру процесса следует поддерживать около 80 °С.

Обычно удельную поверхность образцов порошков палладия определяют путем снятия изотерм адсорбции аргона по методу БЭТ.

Для измерения удельной адсорбционной поверхности используется уравнение Брунауэра-Эметта-Теллера (БЭТ), описывающее полислойную физическую адсорбцию газа на поверхности твердого тела. Кинетический

вывод уравнения БЭТ рассматривает равновесие между процессами адсорбции и десорбции.

Зная массу образца  $m$ , легко вычислить его удельную поверхность  $s$ , если измерить количество адсорбированного газа  $n$  и оценить степень заполнения  $\theta$ .

Тогда искомая величина удельной поверхности:

$$s = \frac{1}{\Theta} \cdot a_m N_a \cdot \frac{n}{m} \quad (1.19)$$

Окончательно получаем:

$$s = (1 - x) \left( 1 + \frac{1 - x}{cx} \right) \cdot a_m N_a \cdot \frac{n}{m} \quad (1.20)$$

Имеются две разновидности метода БЭТ:

- а) многоточечный метод,
- б) одноточечный метод.

В обоих случаях, как для многоточечного, так и для одноточечного методов, значения размера посадочной площадки  $a_m$  берут из справочных данных.

Таким образом, для определения удельной поверхности методом БЭТ используется уравнение (1.20). При этом в одноточечном методе делается допущение, что оба параметра  $c$  и  $a_m$ , т.е. теплота адсорбции и размер посадочной площадки не зависят от свойств сорбента, т.е. твердого тела, на котором происходит адсорбция. В реальности значения  $c$  и  $a_m$  могут несколько изменяться в зависимости от природы адсорбента, степени неоднородности его поверхности и т.п. Однако в первом приближении можно использовать усредненные для всех сорбентов значения  $c$  и  $a_m$ .

В качестве адсорбируемого вещества обычно используют инертные газы или азот, чтобы адсорбция была неспецифичной, т.е. механизм адсорбции был бы одинаков на любой поверхности. Это необходимо, чтобы было применимо уравнение БЭТ полислойной физадсорбции, и чтобы обеспечить постоянство величин  $c$  и  $a_m$ . Оценка значения  $a_m$  может быть выполнена исходя из размера молекул в жидкой фазе, по плотности сконденсированного газа.

Изотермой адсорбции называется зависимость количества адсорбированного вещества (адсорбата) от давления газа (адсорбтива) при постоянной температуре. Различные типы изотерм адсорбции, определяются структурой пор сорбента и характером взаимодействия адсорбент - адсорбтив.

В Таблице 9 приведены значения удельной поверхности образцов палладия, полученных в различных условиях. Анализ этих данных показывает, что наибольшее влияние на искомую величину оказывает температура, а затем уже концентрация палладия и кислоты.

Таблица 9.

Влияние условий получения на величины удельной поверхности и насыпной плотности порошков палладия

| № образца | Условия получения  |  |       | Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г | Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup> |
|-----------|--|--|-------|---|---------------------------------------|
|           | C° <sub>Pd</sub> , г/дм <sup>3</sup>                                       | C° <sub>HCl</sub> , моль/дм <sup>3</sup> | t, °C |   |                                       |
| 1         | 44   | 2  | 35    | 9,1                                     | 0,91                                  |
| 2         | 50   | 1  | 80    | 4,2                                     | 1,34                                  |
| 3         | 55   | 1  | 80    | 3,1                                     | 1,89                                  |
| 4         | 76   | 1  | 80    | 1,7                                     | 2,11                                  |
| 5         | 46   | 6  | 80    | 0,74                                    | 2,60                                  |
| 6         | Водная пульпа<br>Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Т:Ж=1:5 |  | 20    | 27,0                                    | 0,34                                  |

Из Таблицы 9 следует, что для получения порошков Pd-2 (высокая насыпная плотность и низкая удельная поверхность) гидрокарбонильным способом процесс следует вести при нагреве 80 °C, имея в качестве исходного раствор с высокой концентрацией палладия и низкой кислотностью.

Для получения порошков типа Pd-1 (низкая насыпная плотность и высокая удельная поверхность) благоприятными режимами являются низкая (комнатная)

температура и относительно невысокое содержание палладия в растворе при достаточно высокой кислотности.

Таким образом, оба типа порошков палладия могут быть получены последовательно из одного и того же исходного раствора.

Поскольку одним из основных требований, предъявляемых к порошкам палладия, является определенная их термическая устойчивость, порошки полученные гидрокарбонильным способом подвергались термогравиметрии.

Условия получения и характеристики порошков при изучении их термической устойчивости приведены в Таблице 10.

Таблица 10.

Термическая устойчивость порошков палладия, полученных гидрокарбонильным способом

| № образца | Условия получения                                |   |       | Размер частиц, Мкм | Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup> | Температура начала окисления, °С | Степень превращения в оксид, % |
|-----------|--|---|-------|--------------------|---------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
|           | С <sup>°</sup> <sub>Pd</sub> , г/дм <sup>3</sup> | С <sup>°</sup> <sub>HCl</sub> , г/дм <sup>3</sup> | t, °С |                    |                                       |                                  |                                |
| 1         | 20   | 6   | 80    | 1-1,5              | 1,98                                  | 530                              | 33                             |
| 2         | 60   | 1   | 80    | 2                  | 2,35                                  | 500                              | 23                             |
| 3         | 20   | 6   | 80    | 1,5-2,0            | 1,82                                  | 470                              | 57                             |
| 4         | 60   | 6   | 20    | 0,8-1,0            | 2,15                                  | 240                              | 74                             |
| 5         | 60   | 1   | 20    | 0,6-0,8            | 1,43                                  | 220                              | 87                             |
| 6         | 60   | 6   | 20    | 0,3-0,6            | 1,59                                  | 210                              | 80                             |
| 7         | 20   | 1   | 20    | 0,1-0,3            | 0,97                                  | 210                              | -                              |
| 8         | 60   | 1   | 20    | 0,3                | 1,71                                  | 200                              | -                              |
| 9         | 20   | 6   | 20    | -                  | 1,45                                  | 260                              | 80                             |

Из анализа Таблицы 10 следует, что исследованные образцы по температуре начала и степени окисления можно разбить на две группы:

- трудноокисляемые, с температурой начала окисления 500 °С и степенью окисления 20-30%;

- легкоокисляемые, с температурой начала окисления 200-280 °С и степенью окисления >70%.

Таким образом, при совершенствовании технологии получения порошков первой группы процесс гидрокарбонилирования надо проводить при температуре до 80 °С и высокой концентрации палладия в растворе, но в то же время при относительно низкой кислотности. Вторую группу палладиевых порошков (типа Pd-1) необходимо получать при использовании растворов с низкой концентрацией палладия и достаточно высоким содержанием кислоты, причем температура обработки должна быть комнатной.

Вышеизложенное дает основание сделать заключение о том, что гидрокарбонильный способ позволит получать порошки палладия с заданными и необходимыми для целей работы физико-химическими свойствами.

Поскольку и в технике получения порошков меди в качестве катализатора используется палладий, запланированные исследования по изучению способов выделения из различных растворов порошков обоих видов придает работе внутреннее единство и взаимосвязь изложенных ниже материалов диссертации.

## **Выводы к Главе 1**

1. Разработку миниатюрных СВЧ ЭВП и малогабаритных отпаянных CO<sub>2</sub>-лазеров сдерживают проблемы, связанные с распылением рабочей поверхности и нестабильными эмиссионными свойствами источника электронов (рабочего катода). В настоящее время композиционные катоды на основе палладия и меди, в виде структур из высокодисперсных порошков и нанопокровов могут служить основой для исследования и создания на их базе источников электронов нового, имеющих долговечностью более 10000 часов.

2. Создание технологий получения исходных высокодисперсных порошков меди и палладия и методов определения их физико-химических



свойств может обеспечить разработку на их основе структур, долговременно и стабильно эмитирующих электроны в миниатюрных СВЧ ЭВП и CO<sub>2</sub>-лазерах.

3. Анализ современных отечественных и зарубежных технологий получения порошков меди требуемого для целей работы качества и гранулометрического состава показал, что эту задачу можно решить разработкой принципиально нового способа, основанного на обработке многокомпонентных сульфатно-хлоридных растворов меди(II) монооксидом углерода, или содержащими его технологическими газами при атмосферном давлении, обеспечивающего выделение меди в виде высокочистого хлорида меди(I) с дальнейшей его переработкой в высокочистый медный порошок.

4. Гидрокарбонильный способ переработки палладийсодержащих жидких отходов, с применением разработанной аппаратуры и технологических режимов синтеза, позволит получать тонкодисперсные порошки палладия высокой чистоты и требуемого гранулометрического состава.

## ГЛАВА 2. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ГИДРОКАРБОНИЛЬНОГО ПРОЦЕССА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА

### 2.1. Механизм гидрокарбонильного процесса каталитического восстановления $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$

Известная реакция восстановления  $\text{Cu(II)}$  до  $\text{Cu(I)}$  под действием  $\text{CO}$  термодинамически возможна, она протекает лишь в присутствии катализаторов, в частности солей  $\text{Pd(II)}$ . Кинетика и общие представления о механизме реакции описаны уравнением (2.1):



Кинетическая кривая для реакции (2.1) характеризуется наличием некоторого периода индукции ( $\tau_{\text{инд.}}$ ) и участка с постоянной скоростью восстановления при значительных изменениях концентрации  $\text{Cu(II)}$  в растворе (см. Рис. 1.1).

Хотя кинетика реакции (2.1) изучена достаточно полно [122, 123], механизм процесса требует детализации – это каталитическое действие палладия(II), наличие периода индукции, роль карбонильных комплексов  $\text{Cu(I)}$ , что весьма значимо, учитывая технологический потенциал реакции.

Способность меди(I) присоединять молекулы  $\text{CO}$  известна давно. На этом, в частности, основан метод анализа газов на содержание  $\text{CO}$  за счет поглощения монооксида углерода аммиачным раствором  $\text{Cu(I)}$  и восстановления меди из этих растворов под давлением. Известно также образование в растворах ионов  $\text{CuCO}^+$ ,  $\text{Cu(CO)}_2^+$  и  $\text{Cu(CO)}_3^+$ , а при взаимодействии  $\text{CuCl}$  и  $\text{CO}$  выделяются бесцветные пластинчатые кристаллы  $\text{CuCl} \cdot \text{CO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

При протекании реакции (2.1) образующаяся  $\text{Cu(I)}$  может находиться в разных формах в зависимости от концентрации хлорид-ионов и температуры. Если  $[\text{Cl}^-]$  недостаточна, то наблюдается образование осадка бесцветных пластинчатых кристаллов общего состава  $\text{Cu}(\text{CO})_x\text{Cl}$ , где  $x \leq 1$ . При  $t=40-60\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $x < 1$ , а при  $t=20\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $x=1$  как показали наши эксперименты.

Если  $[\text{Cl}^-]$  велика, то  $\text{Cu(I)}$  остается в растворе, образуя достаточно прочный комплекс  $[\text{CuCl}_2]^-$ , который в присутствии  $\text{CO}$  трансформируется в карбонилхлоридный анион.

Условия проведения эксперимента и полученные результаты приведены на Рис. 2.1.

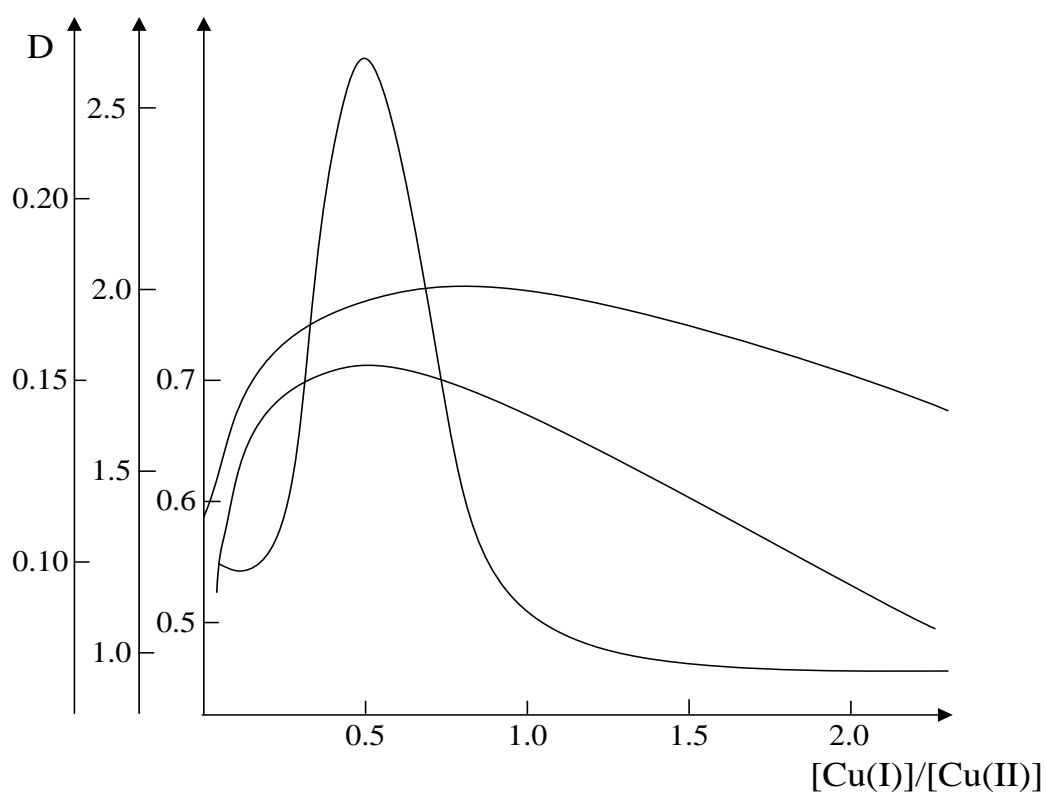


Рис. 2.1.

Изменение оптической плотности растворов в процессе восстановления

$\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$  окисью углерода в присутствии палладия(II)

Состав раствора:  $[\text{Cu(II)}]=20\text{ г/л}$ ;  $[\text{HCl}]=3\text{ М}$ ;  $[\text{Pd(II)}]=11\text{ мг/л}$ .

Условия:  $t=50\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $p_{\text{CO}}=\text{атмосферное}$ ;  $\lambda, \text{ нм}$ : 1-400, 2-434, 3-582.

Нами было обнаружено, что в процессе восстановления  $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$  при обработке раствора  $\text{CuCl}_2$  монооксидом углерода функциональная зависимость оптической плотности ( $D$ ) от соотношения концентраций  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Cu(I)}$  в изомолярном растворе имеет максимум при  $[\text{Cu(I)}]:[\text{Cu(II)}] = 1:2$ .

Полученный результат позволяет предположить, что здесь происходит образование смешанного карбонильного комплекса  $\text{Cu(I)-Cu(II)}$  с двумя мостиковыми  $\text{CO}$ -лигандами  $\text{Cu}^{\text{I}}-(\mu\text{CO})_2-2\text{Cu}^{\text{II}}$  (I) как производное от карбонилхлорида меди(I) –  $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CO})_2 \cdot \text{Cl}_2^-$ . Последний по составу аналогичен анионному карбонилхлориду родия(I)  $\text{Rh}^{\text{I}}(\text{CO})_2 \cdot \text{Cl}_2^-$ , однако имеет значительно меньшую устойчивость, т.е. является интермедиатом.

Для выявления механизма каталитического действия хлорокомплекса  $\text{Pd(II)}$  на процесс восстановления  $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$ , была проведена серия экспериментов на растворах  $\text{CuCl}_2$ - $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ - $\text{CO}$ - $\text{HCl}$  в условиях изменения соотношения  $[\text{Cu(II)}]:[\text{Pd(II)}]$  при постоянстве последнего.

При проведении экспериментов фиксировалось время от начала процесса до появления черни  $\text{Pd}$ , т.е. период индукции ( $\tau_{\text{инд.}}$ ). Таким образом, определялось время задержки начала восстановления палладия до металла, т.е. величин  $\Delta\tau_{\text{инд.}} = \tau_{\text{инд.}} - \tau_{\text{инд.}}^0$  в зависимости от  $[\text{Cu(II)}]$ .

Состав растворов, условия экспериментов и полученный результаты приведены на Рис. 2.2.

Полученные результаты позволили определить, что скорость восстановления палладия(II) до металла в присутствии меди(II) имеет порядок реакции по  $[\text{Cu(II)}]$  равный 1, который сохраняется в широком интервале соотношения концентраций  $\text{Cu(II)}$  к  $\text{Pd(II)}$ , как это видно на Рис. 2.10.

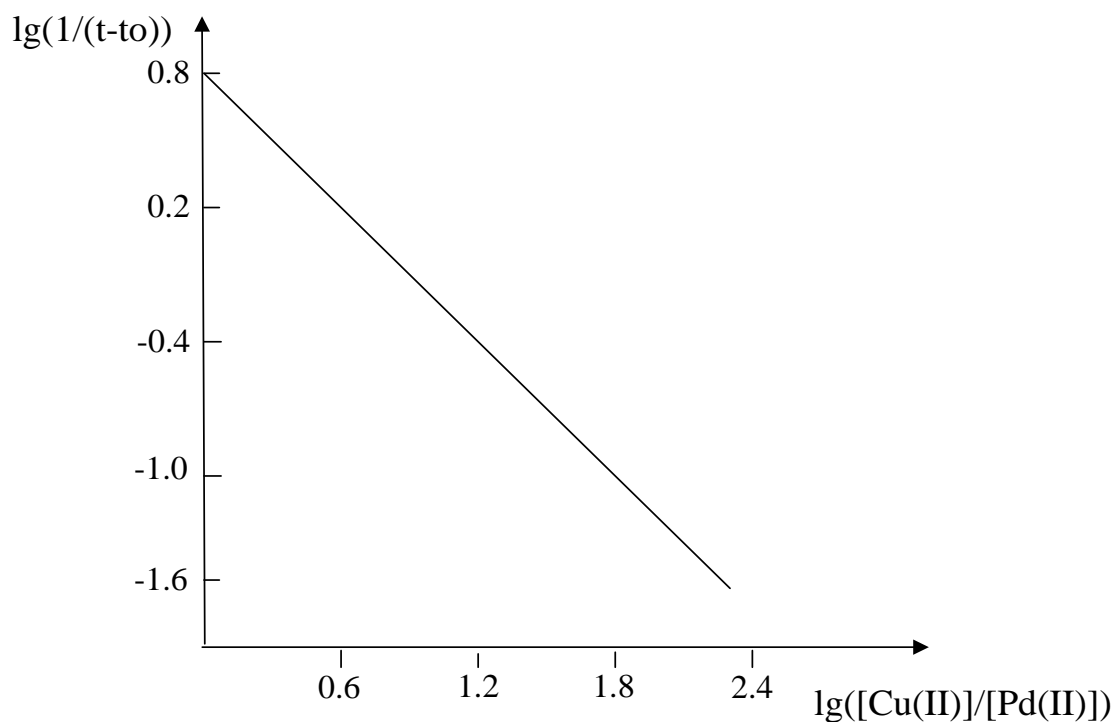


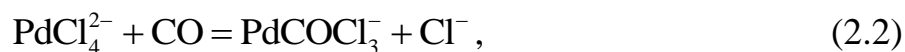
Рис. 2.2.

Влияние  $[Cu(II)]$  на скорость восстановления Pd из  
раствора  $H_2PdCl_4$

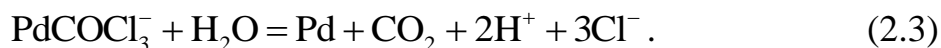
Состав растворов: г/л:  $[Pd(II)] = \text{const} = 0,22$ ;  $[Cu(II)] = 0,13/33$ ;  $[HCl] = 100$ .

Условия обработки:  $t = 50\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $p_{CO}$  – атмосферное.

При использовании палладиевого катализатора первой стадией восстановления Pd(II) до металла под действием CO является реакция (2.2) образования его карбонилхлоридного аниона:



после чего происходит его гидролитический редоксораспад:



Присутствие Cu(II) задерживает реакцию (2.3), поэтому можно полагать, что анион  $PdCOCl_3^-$  образует с ионом Cu(II) гетероядерный интермедиат  $Pd^{II} - (\mu CO) - Cu^{II} (II)$ , что и является причиной задержки восстановления Pd(II) до металла.

Интермедиат (II) подвергается далее гидролитическому редоксораспаду с образованием Cu(I) и Pd(I) в виде его карбонилхлоридного аниона состава  $[\text{Pd}_2(\text{CO})_2\text{Cl}_4]^{2-}$ .

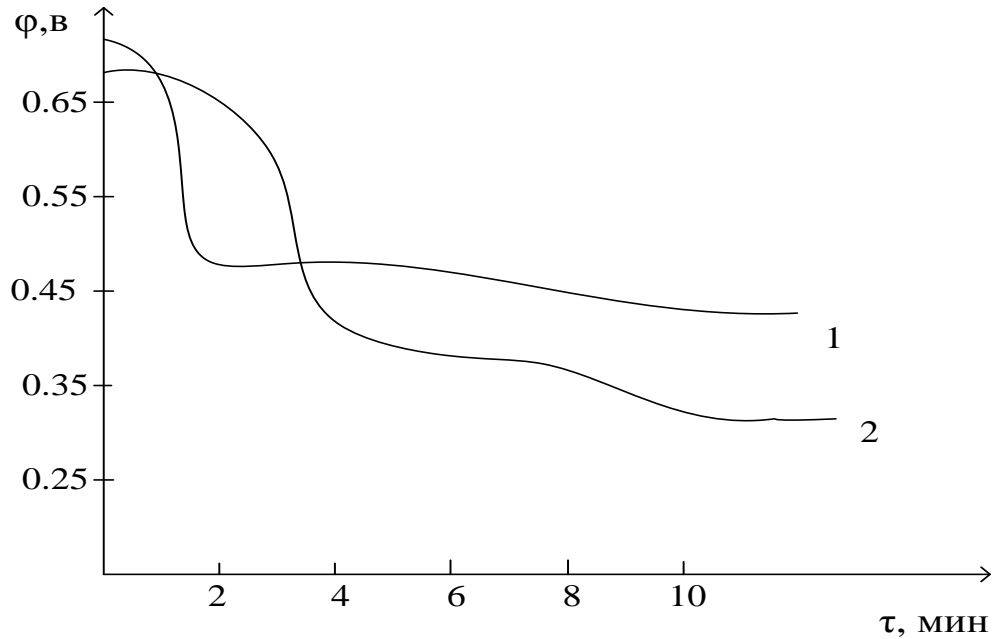


Рисунок 2.3.

Изменение потенциала Pd – электрода при  
восстановлении  $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$  в присутствии Pd(II)  
во времени: 1 –  $t=30\text{ }^\circ\text{C}$ , 2 –  $t=60\text{ }^\circ\text{C}$   
Состав раствора:  $[\text{Cu(II)}]=2,5\text{ г/л}$ ;  $[\text{Pd(II)}]=0,65\text{ г/л}$ ;  
 $[\text{HCl}]=4\text{ М}$ .

Условия обработки:  $p_{\text{CO}}$  – атмосферное.

Последовательное образование карбонилхлоридных анионов Pd(II) и Pd(I) проявляется в характере изменения потенциала Pd-электрода в системе  $\text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{PdCl}_4 - \text{CO} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ , представлено на Рис. 2.3, где участок 1 соответствует образованию аниона  $\text{Pd}^{\text{II}}\text{COCl}_3^-$ , а участок 2 – аниона  $[\text{Pd}_2^{\text{I}}(\text{CO})_2\text{Cl}_4]^{2-}$ .

В работе [122] было показано, что в системе  $\text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{PdCl}_4 - \text{CO} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$  восстановление  $\text{Pd(II)}$  до металла начинается с того момента, когда степень восстановления  $\text{Cu(II)}$  до  $\text{Cu(I)}$  достигает  $\approx 1/3$ , т.е. соотношение  $[\text{Cu(I)}]:[\text{Cu(II)}]$  составляет 1:2, что соответствует интермедиату (I). В результате снижается возможность образования интермедиата (II) и начинается процесс выделения свободного палладия по реакции (2.3).

Рассчитанные из экспериментальных данных величины скорости восстановления  $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$  ( $W, \% \cdot \text{мин}^{-1}$ ) при соответствующих значениях  $[\text{Cu(I)}]:[\text{Cu(II)}]$ , представленные в Таблице 11.

Таблица 11.

Зависимость скорости восстановления  $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$ , ( $W, \% \cdot \text{мин}^{-1}$ ) от соотношения  $[\text{Cu(I)}]/[\text{Cu(II)}]$

|                                      |       |       |       |      |      |      |      |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|------|------|------|------|
| $\frac{\text{Cu(I)}}{\text{Cu(II)}}$ | 0,003 | 0,034 | 0,144 | 0,39 | 0,78 | 1,59 | 4,60 |
| $W, \% \cdot \text{мин}^{-1}$        | 0,02  | 0,34  | 0,80  | 1,23 | 1,42 | 1,85 | 2,01 |

Образование карбонильных соединений меди(I) в растворе подтверждено анализом осадков, выделенных нами при действии  $\text{CO}$  на раствор  $\text{CuCl}_2$  в присутствии  $[\text{Pd(II)}]$ . Из раствора при  $t=20$  °C был выделен белый перламутрового оттенка пластинчатый осадок, состав которого по данным анализа отвечает элементарной формуле  $\text{CuCOCl}$ , т.е. имел мольные соотношения  $\text{Cu}:\text{CO} = 1:1$ , а при  $t=40$  °C из этого же раствора был выделен белый мелкокристаллический осадок, в котором обнаружено соотношение  $\text{Cu}:\text{CO} = 2,5:1$ . Вероятно, здесь имеет место смесь  $\text{CuCOCl} + \text{CuCl}$  или образование кластерного соединения состава  $\text{Cu}_x(\text{CO})_y\text{Cl}_x$ , где  $y < x$ . Это

соответствует отмеченному выше уменьшению устойчивости  $\text{CuCOCl}$  с ростом температуры. На участие карбонильных комплексов  $\text{Cu(I)}$  в процессе восстановления  $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$  указывает обнаруженная способность осадков  $\text{Cu(I)}$  при контакте с растворами  $\text{CuCl}_2$  в отсутствие газообразного  $\text{CO}$  восстанавливать  $\text{Cu(II)}$  до  $\text{Cu(I)}$ . Так, при действии раствора  $\text{CuCl}_2$  на осадок  $\text{Cu(I)}$ , выделенный при  $t=50^\circ\text{C}$ , наблюдалось восстановление  $\text{Cu(II)}$  до  $\text{Cu(I)}$  в количестве 10-15%. Участие карбонильных соединений  $\text{Cu(I)}$  в реакции восстановления  $\text{Cu(II)}$  подтверждается также тем, что при введении в исходный раствор  $\text{CuCl}_2$  ранее полученного осадка  $\text{Cu(I)}$  значительно снижается период индукции реакции (2.1). Об этом же свидетельствует уменьшение скорости восстановления  $\text{Cu(II)}$  при  $t=40^\circ\text{C}$  (см. Таблицу 12).

Таблица 12.

Влияние температуры на скорость восстановления  $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$ ,

$W$   $\% \cdot \text{мин}^{-1}$ , под действием  $\text{CO}^*$

| $t, ^\circ\text{C}$   | 20   | 40   | 60   |
|---|------|------|------|
| Скорость восстановления $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$ ,<br>$W, \% \cdot \text{мин}^{-1}$ | 0,34 | 1,33 | 1,28 |

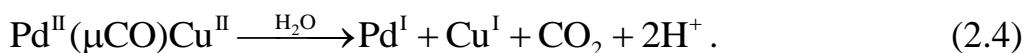
\*Состав раствора:  $\text{CuCl}_2 = 0,76$  моль/л;  $\text{HCl} = 1,2$  моль/л;  $\text{Pd(II)} = 5$  мг/л,

$p_{\text{CO}}$  – атмосферное.

Анализ полученных экспериментальных результатов позволяет предположить, что механизм гидрокарбонильного каталитического восстановления имеет два направления: каталитическое и автокаталитическое.

Каталитическое восстановление в присутствии  $\text{Pd(II)}$  связано с образованием гетероядерного интермедиата  $\text{Pd}^{\text{II}}(\mu\text{CO})\text{Cu}^{\text{II}}$  и его последующим гидролитическим распадом (2.4):





Автокаталитическое восстановление реализуется в присутствии карбонильных комплексов меди(I).

Оно связано с образованием двух гомоядерных интермедиатов, имеющих фрагменты  $\text{Cu}^{\text{I}}(\mu\text{CO})_2\text{Cu}^{\text{II}}$  и  $\text{Cu}^{\text{I}}(\mu\text{CO})\text{Cu}^{\text{II}}$ . Их гидролитический редоксораспад приводит к восстановлению меди(II) до меди(I).

В обоих случаях восстановителем являются координированные молекулы CO, которые находятся в активированном состоянии. Учитывая высокую скорость восстановления  $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$  даже при малой концентрации Pd(II), второе каталитическое направление вносит основной вклад в протекание реакции ГКП.

## 2.2. Селективное выделение меди при гидрокарбонилировании растворов, содержащих цветные металлы

Известно [128], что при действии CO на отработанные электролиты электрорафинирования меди в присутствии хлорид-ионов и палладия(II) происходит каталитическое восстановление меди(II) до меди(I) и выделение последней в осадок в виде хлорида меди(I). Однако при хорошей кинетике процесса не достигались ни полнота восстановления меди(II) до меди(I) ни полнота осаждения меди(I).

Это связано с тем, что в системе  $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{1+} - \text{Cl}$  величина  $[\text{Cl}^-]$  существенно влияет как на величину редокс-потенциала  $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$ , так и на растворимость CuCl за счёт комплексообразования:



Редокс-потенциал системы  $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{1+} - \text{Cl}$  при  $T=333$  К определяем формулой:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,153 + 0,069 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]}{2,2 \cdot 10^{-7}} \text{ В}, \quad (2.6)$$

где 0,153 В – это  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}$ , а  $2,2 \cdot 10^{-7}$  – произведение растворимости CuCl.

В Таблице 13 приведены рассчитанные по уравнению (2.6) значения  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}$  для различных концентраций ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cl}^-$ .

Таблица 13.

Влияние концентраций ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cl}^-$  на величину  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}$

|   |     |     |      |      |       |
|---|-----|-----|------|------|-------|
| $[\text{Cu}^{2+}]$ , моль/л                 | 1   | 0,1 | 0,01 | 0,01 | 0,001 |
| $[\text{Cl}^-]$ , моль/л                    | 1   | 0,1 | 0,01 | 0,1  | 1     |
| $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}$ , мВ | 592 | 460 | 329  | 394  | 394   |

В почерпнутых [121] ясно, что палладий(II) перестает катализировать восстановительное действие CO, если редокс-потенциал системы менее 400 мВ. Видно (см. Таблицу 13), что для достижения степени восстановления меди(II) до меди(I) равной 99% нужна  $[\text{Cl}^-] > 0,1$  моль/л. При этом за счет реакции (2.5) содержание  $\text{Cu}^{1+}$  в растворе составит 0,5 г/л в виде  $[\text{CuCl}_2^-]$ , а при исходной  $[\text{Cu}^{2+}] = 50$  г/л, остаточная концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  составит 0,5 г/л.

В Таблице 14 приведены результаты экспериментов, показывающие соотношение концентраций меди(II) и меди(I), а также степени осаждения последней.

Как видно из Таблицы 14, в процессе гидрокарбонилирования достигается степень восстановления  $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)} \geq 98\%$ , степень осаждения  $\text{Cu(I)} > 96\%$ , а степень обезмеживания раствора более 94%.

Выделенные осадки  $\text{CuCl}$  не загрязняются целым рядом цветных металлов, а также мышьяком и кремния [121]. Однако прямого определения потенциальных загрязнителей – никеля и железа не проводилось.

Таблица 14.

Результаты гидрокарбонилирования сульфатно-хлоридных растворов\*

| №<br>п/п | Условия<br>обработки |              | Остаточная<br>концентрация, г/л |        | Восстановление<br>$\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$ , % | Осаждение<br>$\text{Cu(I)}$ , % |
|----------|----------------------|--------------|---------------------------------|--------|--|---------------------------------|
|          | t, °C                | $\tau$ , мин | Cu(I)                           | Cu(II) |  |                                 |
| 1        | 50                   | 105          | 1,30                            | 1,85   | 97,38  | 96,40                           |
| 2        | 60                   | 110          | 1,20                            | 1,45   | 97,58  | 97,00                           |
| 3        | 50                   | 130          | 0,90                            | 1,75   | 98,20  | 96,40                           |
| 4        | 50                   | 175          | 0,90                            | 1,75   | 98,20  | 96,40                           |
| 5        | 50                   | 150          | 1,50                            | 1,25   | 96,36  | 96,10                           |
| Среднее  |                      |              | 1,16                            | 1,61   |  |                                 |

\*Состав, г/л:  $\text{Cu}^{2+}=49,5$ ;  $\text{Ni}^{2+}=25$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4=100$ ;  $\text{Cl}^- = 1,16$  моль/л;

$\text{Pd(II)}=4$  мг/л

Полученный осадок  $\text{CuCl}$  два раза промывался на фильтре, затем распульповывался и снова фильтровался. Полученный таким образом осадок  $\text{CuCl}$  переводили в раствор и анализировался на содержании Ni и Fe. Содержание этих металлов в  $\text{CuCl}$  по отношению к меди составило, %; Ni – 0,0016; Fe – 0,0012, что меньше их предельного содержания в меди марки M000.

С целью определения загрязнителей из синтетического раствора, состав которого приведен в Таблице 15, был выведен осадок  $\text{CuCl}$ . Там же приведена и кинетика процесса гидрокарбонилирования.

В тоже время, в этом процессе нельзя достичь полноты выделения меди в осадок – около 5% ее остается в виде меди(II) и меди(I). Это может

ограничивать возможности процесса гидрокарбонилирования. Однако заметим, что это остаточное количество меди(II) можно удалить из раствора за счет хорошо известной реакции:



Таблица 15.

Степень восстановления Cu(II) до Cu (I) при гидрокарбонилировании раствора состава г / л:  $\text{Cu}^{2+} - 46,4$ ;  $\text{Ni}^{2+} \approx 25$ ;  $\text{Fe}^{2+} \approx 0,5$ ;  $\text{Co} \approx 0,5$ ;  $\text{HCl} - 1,36$  моль / л;  $\text{Pd(II)} - 3,1$  мг / л;  $t = 50^\circ\text{C}$ ;  $p_{\text{CO}} = 0,5$ ; атмосфер\*

| Время, мин               | 0 | 30  | 60   | 90   | 120  | 180  | 270  |
|--------------------------|---|-----|------|------|------|------|------|
| Степень восст. Cu(II), % | 0 | 0,2 | 13,2 | 20,1 | 38,4 | 64,3 | 95,2 |

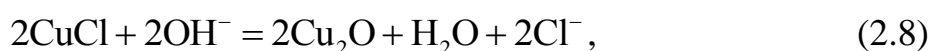
\*приготовлен на основе раствора черной меди в  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Эта реакция была осуществлена нами в растворе, где после гидрокарбонилирования остаточное содержание меди(II) составляло 1,60 г/л. В этот раствор ввели порошок меди в избыточном количестве и пульпа выкручивалась 30 минут без допуска воздуха, после чего содержание меди(II) в растворе оказалось  $\leq 0,1$  мг/л.

Полнота осаждения Cu(I) определяется остаточной концентрацией иона хлора после протекания реакции (2.7). Так, при  $[\text{Cl}^-] = 10^{-3}$  моль/л остаточная расчетная концентрация меди(I) в растворе должна составить 5-6 мг/л.

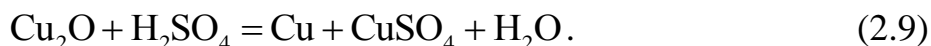
Установлено, что при гидрокарбонилировании сульфатно-хлоридных растворов, содержащих Fe, Ni, Co и другие тяжелые цветные металлы, медь можно выделить в виде соли CuCl, в которой примеси указанных металлов не превышают их уровня в меди марки M000.

Использованный в реакции (2.7) порошок меди был получен по такой схеме. Чистый осадок CuCl подвергался щелочному гидролизу по реакции:



где остаточное содержание хлорид-иона в оксиде меди(I) составило 0,085%.

Затем полученный оксид меди(I) растворился в серной кислоте:



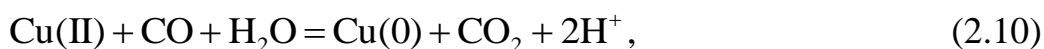
Таким образом, в реакции (2.9) был использован порошок меди с нормированным уровнем примесей.

В заключении следует отметить, что технологические возможности исследованного гидрокарбонилированного процесса переработки медьсодержащих растворов далеко не исчерпаны результатами, достигнутыми в данной работе. Установлено, что сочетание процесса гидрокарбонилирования, приводящего к удалению из раствора  $\approx 95\%$  меди, с операцией доводки путем обработки раствора порошком меди, позволяет технологически полностью удалить медь из растворов, содержащих Fe, Ni, Co и другие тяжелые цветные металлы. Причем, по уровню лимитирующих примесей выделяемая из растворов медь соответствует марке M000.

Важно было изучить и возможности использования гидрокарбонильного процесса в получении меди из сульфатно-хлоридного раствора.

Как мы выше отмечали, известен технологический вариант получения чистой меди в виде порошка из медных сульфидных руд и концентратов.

В связи с этим изучена концепция осуществления термодинамически возможных двух процессов восстановления:

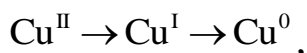


$$\Delta G^0 = -353,3 \text{ кДж};$$



$$\Delta G^0 = -108,7 \text{ кДж}.$$

Реакции (2.10) и (2.11) при атмосферном давлении не протекают, но при  $p \geq 5000$  кПа и  $t = 150-160$  °C восстановление меди может происходить, причем двухстадийно:

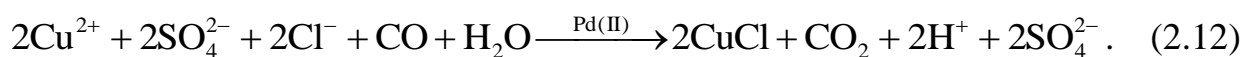


а его скорость определяется второй стадией.

В присутствии хлорида Pd(II) реакция (2.11) может протекать при атмосферном давлении и комнатной температуре.

Поскольку при переработке сульфидных медно-никелевых руд образуются сульфатные технологические растворы, в наших исследованиях для выделения в осадок CuCl в процессе гидрокарбонилирования были использованы сульфатно-хлоридные растворы меди(II), содержавшие и другие тяжелые цветные металлы.

Принципиальная технологическая схема гидрокарбонильного процесса выделения CuCl из таких растворов выражается следующим уравнением:



Выявлены следующие технологические характеристики процесса (2.12):

- Скорость восстановления Cu(II) → Cu(I) может достигать  $\geq 1\% \cdot \text{мин}^{-1}$  при использовании чистого монооксида углерода.

- Процесс восстановления протекает также при использовании технологических газов, содержащих CO-воздушного генераторного, конверсированного водяного метана. При этом скорость восстановления меди составляет  $0,6-0,9\% \cdot \text{мин}^{-1}$ , а степень восстановления достигает 98%.

- Оптимальный расход CO составляет  $2 \text{ м}^3/\text{мин}$  на 1 т Cu(II) в растворе.

Следует отметить, что выделяемый из многокомпонентных растворов хлорид меди(I) характеризует высокой чистотой и при выделении осадков CuCl из отработанных электролитов содержание в них Ni, Fe и Co было меньше, чем в катодной меди марки M000.

Для определения степени загрязнения осадка CuCl элементами-примесями проведено осаждение хлорида меди(I) из синтетического раствора, содержащего по 3,0 мг/л следующих элементов: Na, Fe, Ni, Co, Pb, Cd, As, Sb, Ag. При полном переходе указанных элементов в осадок CuCl их содержание должно было составлять  $3 \cdot 10^{-3}\%$ .

Как видно из Таблицы 16, в осадке  $\text{CuCl}$ , выделенном из многокомпонентных растворов, чистота меди по указанным примесям соответствует ТУ 48-7-30-859 «Катоды медные, поставляемые на экспорт».

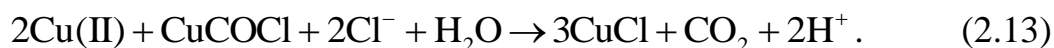
Таблица 16.

Содержание элементов-примесей в осадке  $\text{CuCl}$ , %

| Элемент                | Na                | Fe                | Ni                | Co                | Pb                | Cd                | As                | Sb                | Ag                |
|------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| содержание в осадке, % | $2 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-5}$ | $4 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ | $4 \cdot 10^{-4}$ |

Важной особенностью разработанного процесса восстановления  $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$  является то, что состав выделяемого осадка непостоянен и определяется температурой. Как показали наши эксперименты, при  $20^\circ\text{C}$  осадок меди(I) имеет состав  $\text{CuCOCl}$ , т.е. является карбонилхлоридом. Это пластинчатые кристаллы перламутрового цвета, легкие, выплывают на поверхность раствора.

Так, в наших экспериментах выкрутка ранее полученного осадка меди(I) со свежим раствором меди(II) вызывало ее быстрое восстановление, что можно описать уравнением:



Поэтому в технологической схеме (см. Рис. 2.6) выделение  $\text{CuCl}$  указано выделение промежуточного осадка меди(I) и последующая выкрутка его со свежим исходным раствором.

Основные краткие технологические характеристики процесса (2.13) по переработке  $\text{CuCl}$  в медь:

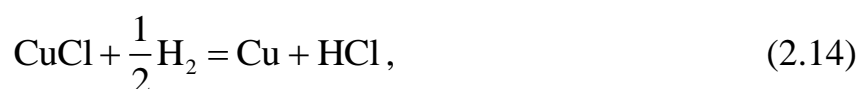
- Температура  $t=25-70^\circ\text{C}$ , давление атмосферное.
- Скорость обезмежевания  $0,5-1,3\% \cdot \text{мин}^{-1}$ .
- Концентрация катализаторов  $\text{Pd(II)} \leq 5 \text{ мг/л}$ .

В качестве СО-содержащих газов могут быть использованы генераторный газ, водяной газ, конверсированный метан.

Рассчитано, что для выделения 1 т меди необходимо примерно 176 м<sup>3</sup> СО и что при выделении 1 т меди образуется 760 кг серной кислоты.

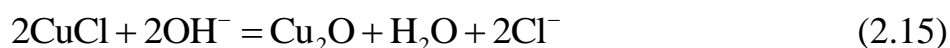
Здесь возможно и несколько технологических вариантов восстановления Cu(I) → Cu(0):

- прямое восстановление водородом при  $t > 500$  °С:

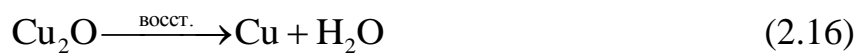


что позволяет практически полностью регенерировать хлор-ион и использовать HCl для приготовления сульфатно-хлоридного раствора;

- переработка CuCl на Cu<sub>2</sub>O гидролитическим разложением в щелочных средах по реакции

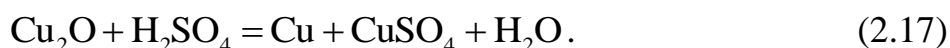


и дальнейшее восстановление:



Здесь в качестве восстановителя может быть использован конверсированный метан (т.е. газовая смесь CO + 3H<sub>2</sub>) после использования в гидрокарбонильном процессе.

В заключение можно остановиться на экспериментах по изучению возможности использования ГКП при использовании диспропорционирования Cu<sub>2</sub>O в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:



Он также успешно может быть использован в получении порошковой меди.

Процесс (2.17) протекает быстро и как показали исследования приводит к дополнительной очистке меди. Раствор CuSO<sub>4</sub> может быть переработан повторным гидрокарбонилированием или электролизом с нерастворимым



анодом, что на половину снизит расход электроэнергии на общую массу получаемой меди и повысит чистоту катодной меди. Кроме того, процесс позволит корректировать состав электролита в ваннах, за счет нейтрализации образующейся серной кислоты и компенсации содержания ионов меди(II).

С точки зрения сырьевой базы, проблем с ней не будет, поскольку планируется ликвидировать переделы анодной плавки и электролиз с растворимыми анодами, а вместо них подвергать электролизу с нерастворимыми анодами раствор  $\text{CuSO}_4$ , получаемого из продуктов обжига.

Были проведены экспериментальные исследования процесса гидрокарбонилирования на растворе  $\text{CuSO}_4$ , полученном из черновой меди. По данным проведенного анализа, в выделенном осадке  $\text{CuCl}$  содержание Ni и Fe, в расчете на медь, составило  $1,6 \cdot 10^{-3}$  и  $1,2 \cdot 10^{-3}\%$  соответственно.

Нерастворимый остаток от выщелачивания черновой меди является бедным коллективным концентратом металлов платиновой группы ( $\Sigma\text{Pt, Pd} \approx 1,5\%$ ) и может быть переработан на богатые селективные концентраты также с помощью ГКП.

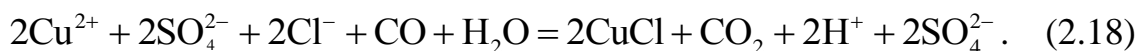
### **2.3. Создание технологии получения тонкодисперсных и особочистых порошков палладия**

Разработка новых способов получения высокодисперсных порошков платиновых металлов, в частности палладиевого порошка с контролируемыми параметрами является одной из актуальных и основных задач данной диссертационной работы.

Главными трудностями при синтезе малых палладиевых частиц является управление их размером и формой в процессе синтеза.

Одним из способов получения металлов в дисперсном состоянии, как уже отмечено выше, является химическое восстановление их соединений при использовании в качестве восстановителя монооксида углерода.

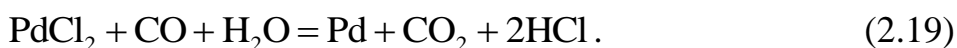
Реакция восстановления Cu(II) до Cu(I) при атмосферном давлении и комнатной температуре под действием CO протекает лишь в присутствии катализаторов, в частности солей Pd(II):



Поскольку в данной работе нашей целью является получение исходных нанопорошков применительно к композициям Pd-Ba, то в дальнейшем остановимся на особенностях изготовления наночастиц и порошков палладия.

Основным способом получения высокодисперсных порошков палладия в данной работе является гидрокарбонильный метод, который заключается в восстановлении растворов хлорида палладия монооксидом углерода. Этот способ позволяет избежать введения дополнительных реагентов, загрязняющих поверхность образующихся частиц, а единственными побочными продуктами являются соляная кислота и диоксид углерода, которые легко удаляются. В известных пределах данный способ позволяет регулировать размер и форму частиц, влиять на размерное распределение частиц в образце порошка.

Известно, что монооксид углерода легко восстанавливает палладий из растворов его двухвалентных соединений до металла в виде черной при обычных условиях. Процесс можно описать общим уравнением:

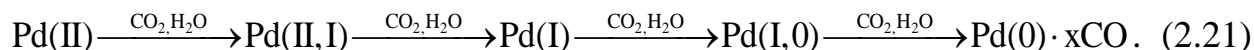


Скорость образования палладия по реакции (2.19) описывается кинетическим уравнением [66]:

$$\frac{dc(\text{Pd}^0)}{dt} = K_{C_{\text{CO}}C_{\text{Pd}^{2+}} + C_{\text{H}_2\text{O}}^2 C_{\text{Cl}^-}^{-1} C_{\text{H}^+}^{-2}}. \quad (2.20)$$

Это соотношение определяет возможность регулирования скорости выделения металлической фазы палладия, вплоть до полного блокирования ее образования за счет изменения состава реакционной среды. Как видно, протеканию реакции способствует увеличение концентрации воды, а увеличение концентрации кислоты напротив, замедляет ее. Показано, что

протекание реакции (2.19) сопровождается образованием ряда промежуточных состояний с различным валентным состоянием палладия:

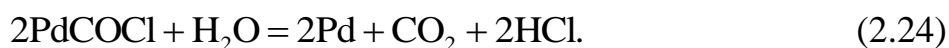


Проведение реакции в водно-спиртовых и в водно-ацетоновых растворах в присутствии концентрированной HCl позволяет замедлить ее и остановить процесс на стадии образования Pd(I).

Процесс восстановления можно описать уравнениями:



Дальнейшее восстановление возможно только при увеличении концентрации воды по схеме:



Использование солянокислых водно-органических растворов карбонилхлорида палладия(I) позволяет влиять на скорость образования металлической фазы, размер и форму частиц, в том числе, и благодаря тому, что частицы палладия образуются исключительно в результате реакции редоксораспада как карбонилхлоридного комплекса.

Нами изучены несколько путей получения порошков палладия с использованием гидрокарбонильных процессов: непосредственное восстановление солянокислых водноорганических растворов хлорида палладия с образованием, в качестве промежуточного продукта, растворимого карбонилхлорида палладия(I), редоксораспад труднорастворимых карбонилхлоридных комплексов палладия(I) –  $\text{PdCOCl}_2$ ,  $(\text{PdCOCl})_x$ ,  $\text{Cs}_2[\text{Pd}_2(\text{CO})_2\text{Cl}_4]$ , восстановление монооксидом углерода труднорастворимых некарбонильных комплексов палладия, таких как палладозамин –  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  или соль Вокелена –  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$ .

В соответствии с уравнением (2.20) уменьшение содержания воды в растворе уменьшает скорость восстановления палладия и влияет на физико-

химические параметры получаемых порошков, в частности на размеры частиц металла.

Это влияние было изучено в серии экспериментов, где в качестве растворителя использовали водно-органические гомогенные системы вода-этанол, вода-пропанол-1, вода-бутанол-1 и вода-ацетон, взятые в разных соотношениях. Через солянокислые растворы, в этих растворителях пропускали монооксид углерода при атмосферном давлении и интенсивном перемешивании.

В целом это замкнутый водооборот, а единственным сбросным продуктом является раствор, образующийся при регенерации ионообменных смол и содержащий хлорид натрия.

Первой технологической операцией является приготовление раствора  $H_2PdCl_4$  с заданной концентрацией палладия и соляной кислоты для получения порошка металла с необходимыми физико-химическими характеристиками. Для этого необходимое количество дихлорида палладия растворяют в водном растворе соляной кислоты соответствующей концентрации.

Второй и главной технологической операцией является гидрокарбонилирование – обработка рабочего раствора  $H_2PdCl_4$  монооксидом углерода. Эта операция приводит к образованию целевого продукта – порошка палладия и регенерации соляной кислоты, которая направляется на головную операцию - приготовление рабочего раствора  $H_2PdCl_4$ . Таким образом, соляная кислота не является расходуемым реагентом, а находится в обороте.

Полученная в результате гидрокарбонилирования пульпа (Pd-порошок + раствор HCl) легко разделяется вакуумной фильтрацией на твердую фазу-Pd-порошок и оборотный раствор соляной кислоты, что исключает потери палладия с фильтратом.

Выделенный Pd-порошок адсорбирует ионы из раствора, поэтому его необходимо подвергнуть операции промывки, для чего используется обессоленная на ионообменных смолах вода. Из технологической схемы видно, что вода также является оборотным продуктом.

Как показал анализ, после промывки порошок палладия содержал следующие примеси, %: Na -  $3 \cdot 10^{-3}$ ; Cl -  $3 \cdot 10^{-3}$ ; Fe -  $2 \cdot 10^{-2}$ ; Pb -  $3 \cdot 10^{-3}$ . Такой уровень примесей соответствует в частности требованиям ТУ на порошки палладия, используемые для изготовления многослойных керамических конденсаторов.

Основным реагентом рассматриваемой технологической схемы является монооксид углерода – CO. Как показали наши исследования, для производства порошков палладия нет необходимости использовать этот газ в чистом виде.

Для успешного протекания искомой реакции достаточно того, чтобы содержание 10-30% CO в технологическом газе. Подобные системы легко получаются по реакции:



т.е. при пропускании CO<sub>2</sub> над древесным углем при нагревании, а состав газовой смеси CO + CO<sub>2</sub>; определяется температурой. Так, при  $t \approx 500$  °C содержание CO в газовой смеси составляет  $\approx 30\%$  в состоянии равновесия по реакции (2.25) и увеличивается с ростом температуры.

Реактор для получения монооксида углерода в данных исследованиях представлял собой трубчатую электрическую печь. В печь загружали древесный уголь, а из баллона подали в нее углекислый газ. В результате протекания реакции (2.25) из нее выходила газовая смесь CO + CO<sub>2</sub>, состав которой регулировали изменением температуры и скорости подачи углекислого газа, которая контролировалась расходомером. Таким образом, получение технологического газа, содержащего CO, практически легко достижимо.

Емкость для приготовления рабочего раствора H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> была изготовлена из титана. К ней подводился трубопровод для подачи обессоленной воды и фильтрата от порошка палладия. Ее объем определяется заданной производительностью процесса получения порошка палладия. Реактор для проведения процесса карбонилирования (получения порошка палладия) изготавливался так же из титана. Он имел электронагреватель и водяную рубашку или электронагревателем для поддержания заданной температуры, а также мешалку и систему подачи газа.

Исследовалась также гидрокарбонильная технология, обладающая многофакторным влиянием на размер частиц палладия. Результаты техники получения порошка палладия различного гранулометрического состава действием СО не на раствор, а на твердую соль  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ , так называемый палладозамин, приведены в Главе 3. Заметим лишь что полученный из него порошок палладия отличается значительно большей удельной поверхностью и малой насыпной плотностью, а размер его зерен составляет  $<0,1$  мкм или  $<100$  нм.

Как показывают наши исследования, использование гидрокарбонильного процесса в таких системах позволяет получать наноразмерные порошки палладия.

#### 2.4. Определение состава осадка, полученного гидрокарбонильным способом

Результаты исследования осадка карбонилхлорида меди(I) приведены в Таблице 17. Определялось содержание ионов хлора аналитическим методом.

Таблица 17.

Аналитическое определение ионов  $\text{Cl}^-$  в карбонилхлориде меди(I)

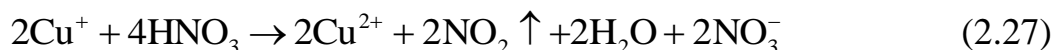
| № п/п | $m_{\text{Cu}_x(\text{CO})_y\text{Cl}_z}$ , г | $V_{\text{AgNO}_3}$ , мл | $m_{\text{AgCl}}$ , г | $m_{\text{Cl}^-}$ , г | $n_{\text{Cl}^-}$ , моль |
|-------|---|--------------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------|
| 1     | 0,37  | 10                       | 0,45                  | 0,1113                | 0,00314                  |
| 2     | 0,37  | 10                       | 0,52                  | 0,1286                | 0,0036                   |
| 3     | 0,35  | 10                       | 0,48                  | 0,1167                | 0,00334                  |

При  $t=25$  °С по реакции (2.19) нами был получен и выделен белый, перламутрового оттенка, пластинчатый осадок. По результатам дальнейшего исследования осадка, гравиметрически было определено содержание  $\text{Cl}^-$

ионов, с избытком нитратом серебра в растворе азотной кислоты (см. Таблицу 17):



Вторая часть осадка была переведена в раствор по средством окисления ионов  $\text{Cu}^+$  до  $\text{Cu}^{2+}$  концентрированной азотной кислотой и дальнейшим йодометрическим титрованием:



Результаты определения ионов меди приведены в Таблице 18.

Таблица 18.

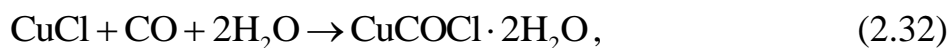
Аналитическое определение ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в карбонилхлориде меди(I)

| № п/п | $m_{\text{Cu}_x(\text{CO})_y\text{Cl}_x}$ ,<br>г | $V_{\text{аликвоты}}$ ,<br>мл | $V_{\text{HCl}}$ ,<br>мл | $V_{\text{KI}}$ ,<br>мл | $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ ,<br>мл | $m_{\text{Cu}^{2+}}$ ,<br>г | $n_{\text{Cu}^{2+}}$ ,<br>моль |
|-------|--|-------------------------------|--------------------------|-------------------------|---|-----------------------------|--------------------------------|
| 1     | 0,37   | 10                            | 2                        | 10                      | 33,3  | 0,21312                     | 0,00333                        |
| 2     | 0,35   | 7                             | 2                        | 10                      | 19  | 0,1916                      | 0,00299                        |
| 3     | 0,13   | 10                            | 2                        | 10                      | 11,3  | 0,14351                     | 0,00224                        |

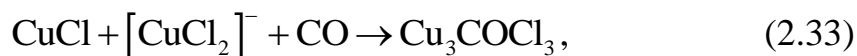
После пересчета результатов аналитического исследования на одинаковое по массе количество взятого карбонилхлорида меди(I) была получена его брутто-формула  $\text{Cu}_3\text{COCl}_3$  (содержание CO считалось по разности массы осадка за вычетом массы ионов  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , где  $n_{\text{Cu}^+} = n_{\text{Cu}^{2+}}$ ).

По данным анализа мольные соотношения  $\text{Cu}:\text{CO}=1:1$ , что вероятно указывает на смесь  $\text{CuCOCl} + 2\text{CuCl}$  (возможно  $\text{CuCOCl} + [\text{CuCl}_2]^-$ ):





или образование кластерного соединения состава  $\text{Cu}_x(\text{CO})_y\text{Cl}_x$ , где  $y < x$ :



что наглядно доказывает полученный ИК спектр, приведенный на Рис. 2.4.

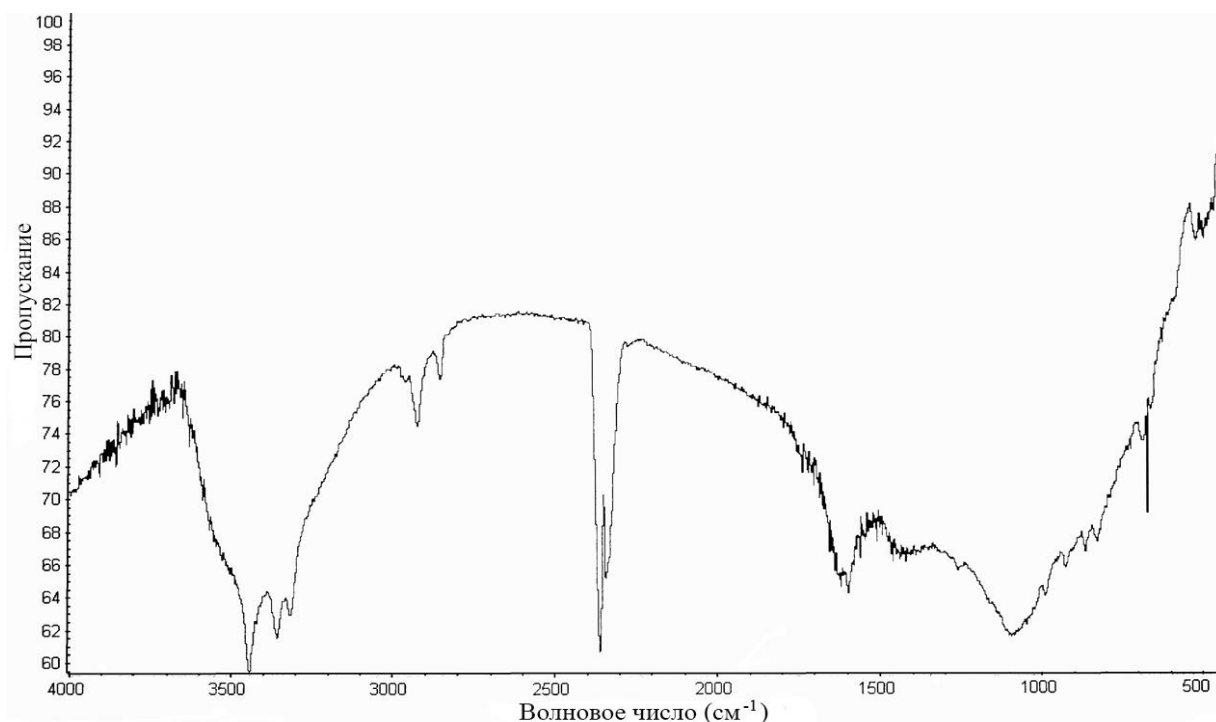


Рис. 2.4.

#### ИК спектр полученного осадка гидрокарбонильным способом

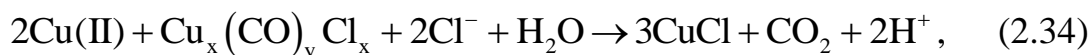
На инфракрасном спектре (см. Рис. 2.4) полученном посредством метода инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье, присутствуют характерные частоты карбонильных групп, координированных с атомами металла. При этом частота 2320 отвечает однокоординированной карбонильной группе, а частота 2360 – мостиковой. Это подтверждает образование кластеров  $\text{Cu} - \text{CO} - \text{Cu}$ , содержащих мостиковые  $\text{CO}$  группы.

Полосы 1380, 1460, 1600 соответствуют валентным колебаниям, обусловленным движением атомов вдоль осей связи  $\text{Cu} - \text{Cl}$ , а 2850, 2900, 2950 – обертонам колебаний связей  $\text{Cu} - \text{Cl}$ , возникающим при переходе молекулы



из основного колебательного состояния на второй или вышележащий колебательный уровень. Интенсивный наплыв частот 3300-3600 соответствует колебаниям молекул кристаллизационной воды, что вполне может соответствовать смеси продуктов  $\text{CuCOCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CuCl}$  (или  $[\text{CuCl}_2]^-$ ).

Дальнейшие опыты с карбонилхлоридом меди (I) показали возможность его быстрого восстановления при промывании:



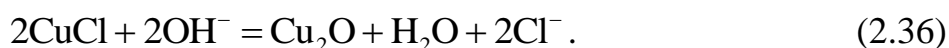
а также его нестабильность во влажном состоянии:



где цвет самого осадка менялся от перламутрового к зеленому.

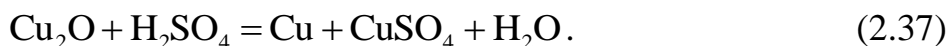
Анализ полученных экспериментальных результатов позволяет предположить, что при гидрокарбонильном каталитическом восстановлении  $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$  происходит образование осадка, состоящего из смеси продуктов реакции - хлорида меди(I), карбонилхлорида меди  $\text{CuCOCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Далее хлорид меди(I) подвергался гидролитическому разложению в щелочной среде до  $\text{Cu}_2\text{O}$  при постоянном помешивании и температуре близкой к кипению – 70-90 °С:



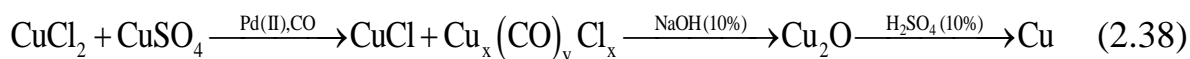
При щелочном гидролизе хлорида меди(I) образовывался кристаллический осадок оксид меди(I) красно-коричневого цвета, который отфильтровывался и шел на дальнейшую переработку.

Далее полученный осадок оксида меди(I) растворялся в серной кислоте:



Процесс (2.37) протекает быстро и приводит к дополнительной очистке меди.

Практический выход меди по технологической схеме:



составил приблизительно около 80%.

## Выводы к Главе 2

1. В качестве основного и дешевого реагента в ГК-процессе выделения меди служит монооксид углерода CO или содержащее его технологические газы - воздушный генераторный, водяной, или конверсированный метан.

2. Оксид меди(I) –  $Cu_2O$ , полученный через ГК-процесс, является эффективным реагентом для стабилизации состава электролита, используемого при получении катодной меди путем электролиза с нерастворимыми анодами.

3. Сочетание процесса гидрокарбонилирования, приводящего к удалению из раствора  $\approx 95\%$  меди позволяет технологически полностью удалить медь из растворов, содержащих Fe, Ni, Co и другие тяжелые цветные металлы.

4. Анализ полученных результатов позволяет судить об экономической выгоды, экологической чистоте и практически безотходности данного процесса. Раствор  $CuSO_4$  может быть переработан повторным гидрокарбонилированием или электролизом с нерастворимым анодом, что на половину снизит расход электроэнергии на общую массу получаемой меди и повысит чистоту катодной меди, тем самым свести потери меди и отходы к минимуму.

5. Созданное экспериментальное оборудование и разработанная технология реализации гидрокарбонильного процесса позволяет получать порошки палладия с наноразмерными частицами.

### ГЛАВА 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОРОШКОВ МЕДИ И ПАЛЛАДИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРОКАРБОНИЛЬНЫМ СПОСОБОМ

#### 3.1. Оборудование и приборы

Работа выполнялась в лабораториях, оснащенных классическими устройствами, описанными в [49, 129], которые способны обеспечить проведение химико-технологических экспериментов по выделению медных порошков, в том числе осуществлению гидрокарбонильных реакций [94], а также с применением исследовательской аппаратуры кафедры «Промышленная экология» Калужского филиала МГТУ им. Н.Э. Баумана (см. Рис. 3.1), в частности, использовалось оборудование лаборатории «Альтернативные технологии» [130], подробно описанное в работе [21].



Рис. 3.1.

Цепочка лабораторного оборудования для исследования техники гидрокарбонильных реакций выделения порошков меди

Так сушка и хранение вторичных порошков меди и палладия, а также композиционных изделий из них, производилась в вакуумном сушильном шкафу, внутренняя полость которого показана на Рис. 3.2.



Рис. 3.2.  
Внутренняя полость вакуумного сушильного шкафа

Прессование цилиндрических экспериментальных и опытных образцов на основе меди и палладия, полученных из отходов производства, проводили в стальных пресс-формах на гидравлическом прессе (см. Рис 3.3).

Спекание изделий в виде различных композиций порошков Cu и Pd осуществлялось в муфельных печах с максимальной температурой 1200 °С (см. Рис. 3.4).



Рис. 3.3.

### Гидравлический пресс и стальные пресс-формы

На Рис 3.5 приведен комплекс для исследования структуры поверхности анализируемых образцов, созданный на базе микроскопа «Nikon», снабженного веб-камерой для передачи микроструктуры (изображения) в персональный компьютер для визуализации ее на экране монитора и разбора.



Рис. 3.4.  
Муфельная печь



Рис. 3.5.  
Оптический микроскоп «Nikon»

А на Рис. 3.6 приведены различные типы композиционных лент и образцов источников электронов, расположенных на предметном столике микроскопа.



Рис. 3.6.

Различные типы образцов композиционных лент и источников электронов

Гранулометрический состав получаемых вторичных порошков меди и палладия изучали различными способами. Для исследования дисперсного состава порошков впервые приобретен и запущен в эксплуатацию лазерный аппарат малоуглового рассеивания «Ласка-1К», надежность работы которого достаточно хорошо доказана [131, 132] и который рекомендован для прецизионных фундаментальных исследований [133] (см. Рис. 3.7).

Лазерный анализатор микрочастиц «Ласка-1К» предназначен для измерения дисперсных параметров суспензий, эмульсий и порошкообразных материалов методом малоуглового светорассеяния:

- анализатор для измерения дисперсных параметров (распределения частиц по размерам) суспензий, эмульсий и порошкообразных материалов;
- анализатор для проведения цитологических исследований.

Прибор выпускается в двух модификациях:

1. «Ласка-1К» с внешним компьютером (базовая модификация прибора);
2. «Ласка-1К» с интегрированным компьютером (модификация прибора с ПК).

Диапазон измерений размеров частиц 1,0 – 50 мкм., диапазон показаний размеров частиц 0,5 – 100 мкм.

Лазерный анализатор микрочастиц «Ласка-1К» может использоваться для контроля технологических процессов и качества продукции в промышленности, порошковой металлургии, при производстве керамики, абразивных материалов и цементов, в фармацевтической и пищевой отраслях промышленности, а также при проведении научных исследований в биологии, медицине, экологии и других областях науки.

При этом лазерный анализатор размера частиц «Ласка-1К» использует физический принцип флуктуации электромагнитных волн на границе раздела дисперсной среды и дисперсионной фазы. Определения распределения частиц по размерам, строится на решении обратной задачи, где по данным радиального распределения интенсивности рассеянного света вычисляется функция распределения частиц по размерам. Этот расчет производится на основе теорий светорассеяния: Ми, Релея-Ганса, Фраунгофера. По способу реализации метод относится к интегрально-оптическим методам.

Лазерный луч освещает кювету, в которой непрерывно перемешивается суспензия частиц. Рассеянное микрочастицами пробы излучение регистрируется под разными углами с помощью многоэлементного детектора. По измеренной таким образом зависимости интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния осуществляется расчет распределения частиц по размерам (гранулометрический анализ). При проведении расчетов используются теория светорассеяния.



В качестве исходных материалов для получения порошков меди и палладия служили жидкие отходы производства, содержащие в своем составе данные металлы.



Рис. 3.7.

#### Лазерный аппарат малоуглового рассеивания «Ласка-1К»

Остановимся на составе вышеупомянутого комплекса для осуществления гидрокарбонильного процесса производства порошков палладия. Его основными аппаратами являются:

1. Реактор для получения монооксида углерода.
2. Емкость для приготовления рабочего раствора  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ .
3. Реактор для проведения процесса гидрокарбонилирования.
4. Вакуум-фильтр.
5. Сорбционные колонки для получения обессоленной воды.

Схема цепи указанных аппаратов приведена на Рис. 3.8. Общая характеристика аппаратов, размеры аппаратов будут определяться заданной производительностью по порошку палладия.

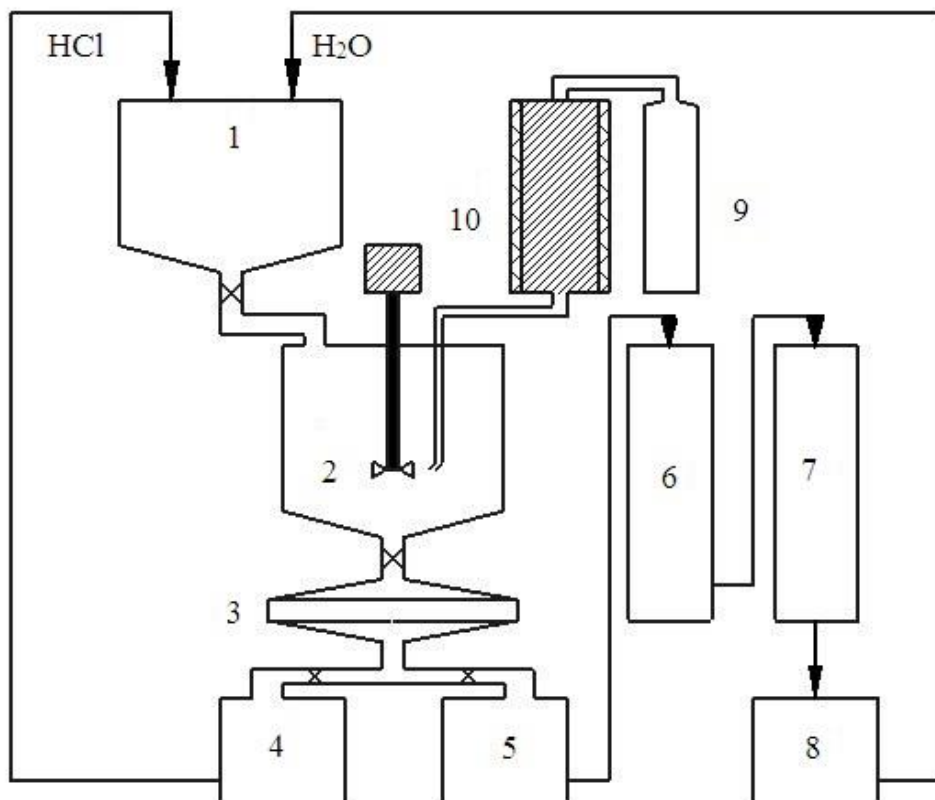


Рис. 3.8.

Схема цепи аппаратов в гидрокарбонильной технологии получения порошков палладия: 1 - блок для приготовления исходного раствора  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ ; 2 - реактор гидрокарбонилирования, снабженный водяной рубашкой и мешалкой для дисперсии газа в растворе; 3 - вакуумный фильтр; 4 - сборник фильтрата оборотного раствора соляной кислоты; 5 - сборник воды от промывки порошка палладия; 6, 7 - колонки с катионитом и анионитом для получения обессоленной воды; 8 - сборник обессоленной воды; 9 - баллон с углекислым газом; 10 - трубчатая электрическая печь, заполненная древесным углем

Для изучения свойств и структуры изделий для вакуумной СВЧ и газоразрядной техники, изготовленных из порошков меди и палладия, были использованы растровые электронные микроскопы с рентгеноспектральным

анализатором (типа РЭМ, ЭРСМА) и другая аналитическая аппаратура НИИ ПТМ (г. Москва). Кроме того, был использован анализатор размера частиц Micro Bluewave (Tri-laser) и счетчик частиц «Coultronics» модели ТА2.

### 3.2. Изучение размера частиц порошков меди

Для изучения гранулометрического состава высокочистых тонкодисперсных порошков меди реализовывалась разработанная и адаптированная, экологически чистая, и усовершенствованная схема гидрокарбонильного процесса переработки сульфатно-хлоридных растворов (смешанных руд, концентратов, низкокачественных промпродуктов, отвалов и аффинажа) в чистую медь (2.38), изображенная на Рис. 3.9.

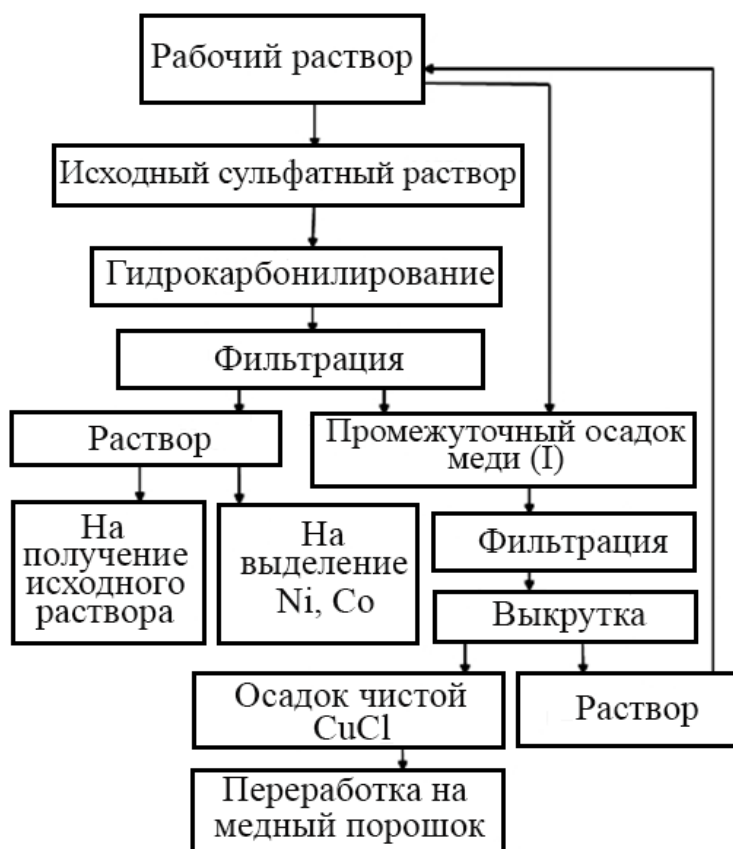


Рис. 3.9.

Принципиальная технологическая схема получения высокочистых тонкодисперсных порошков меди

В технологической схеме (см. Рис. 3.9) указано выделение  $\text{CuCl}$  (2.12, 2.13), режимы которой определены и изучены в Главе 2.1, 2.2, как промежуточного осадка хлорида меди(I), переработка его на  $\text{Cu}_2\text{O}$  гидролитическим разложением в щелочных средах (2.15) с дальнейшим диспропорционированием оксида меди(I) в серной кислой среде до порошка меди (2.17).

Полученный порошок меди по технологической схеме (2.38) исследовался на лазерном анализаторе частиц «Ласка-1К» [133].

Принцип действия анализатора основан на регистрации рассеянного оптического излучения, проходящего через кювету с дисперсной средой. Лазерный луч (длина волны 670 нм) пропускается через кювету с исследуемой системой, после чего рассеянное частицами излучение регистрируется при помощи фотодиодной линейки – высокочувствительного многоэлементного детектора.

При проведении эксперимента перемешивание пробы осуществлялось специальным магнитным волчком, вращающимся со скоростью 1200 об/мин. За счет этого была достигнута однородная по всему объему турбулентность, обеспечивающая точность анализа.

Динамическая запись обработанных экспериментальных кривых представлена на Рис. 3.10, где по оси абсцисс фиксируется время (мин.) эксперимента, а по оси ординат – показание сигнала (интенсивность светорассеяния) соответствующего фотодиода, в mV.

Слева перечислены каналы, выводимые на запись: 0 гр.; 1 гр.; 1,25 гр.; ...12 гр. Цвет строк соответствует цвету записываемой кривой. Красным цветом обозначен нулевой канал интенсивности светопропускания, остальные каналы показывают интенсивность светорассеяния.

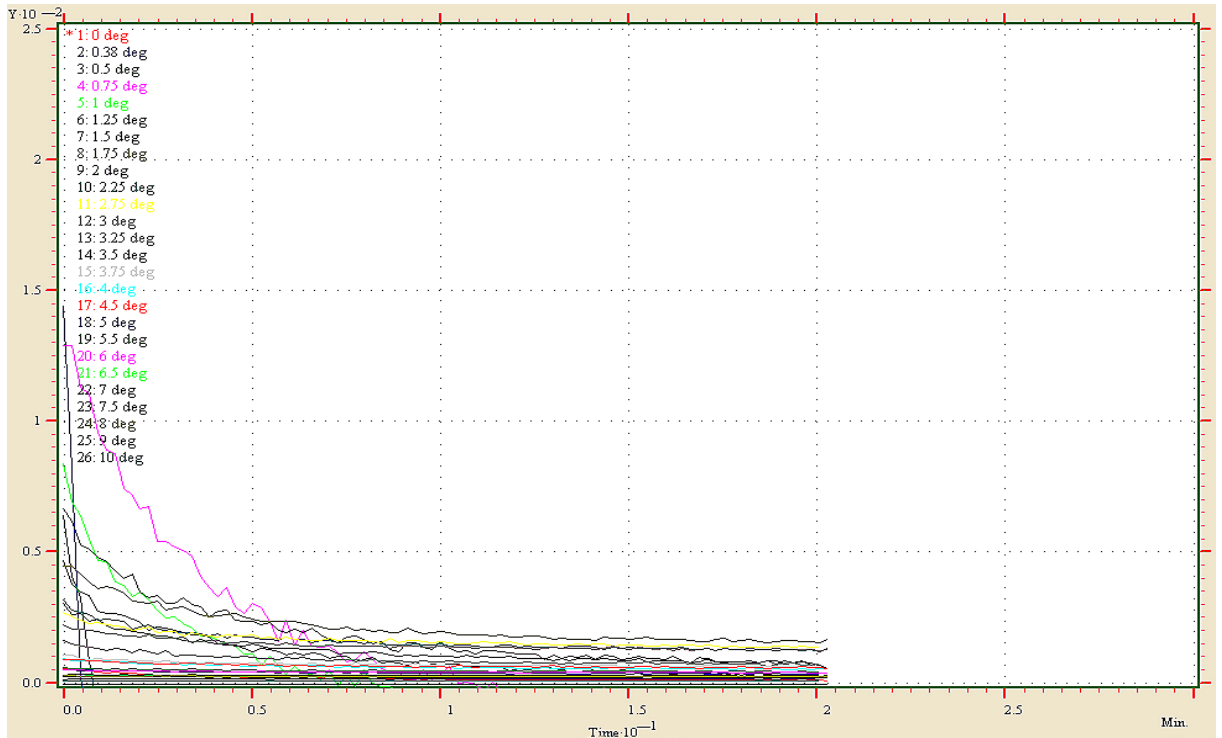


Рис. 3.10.

Экспериментальные кривые лазерного рассеяния порошка меди

Результаты гранулометрического расчета представлены на Рис. 3.11.

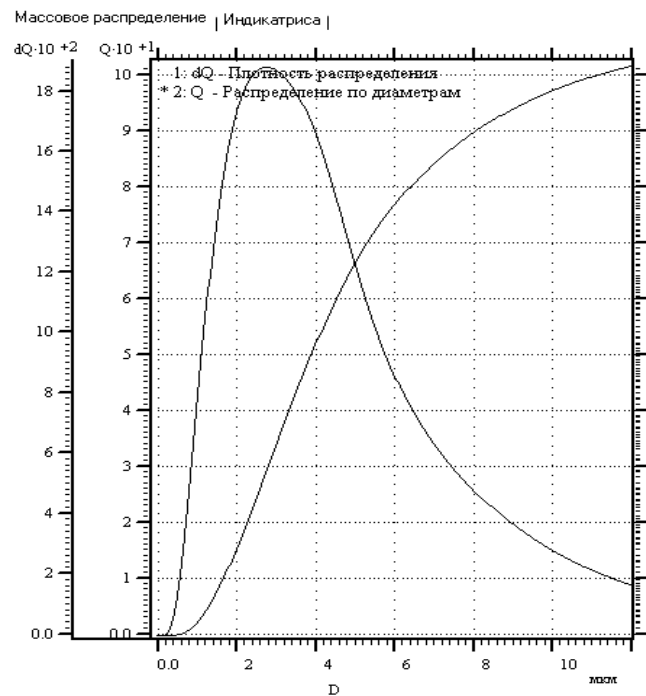
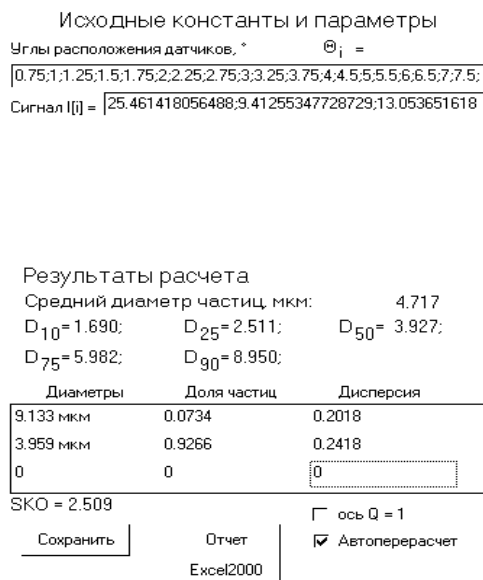


Рис. 3.11.

Гранулометрические показатели порошка меди, исследованного на лазерном анализаторе частиц «Ласка-1К»

По оси абсцисс зафиксированы диаметры частиц  $D$  в мкм, а по оси ординат – доля данных частиц  $Q$  в %, (интегральный гранулометрический состав).

При этом функция суммарного объемного распределения частиц по размерам выражается несколькими квантилями распределения –  $D_{10}$ ,  $D_{25}$ ,  $D_{50}$ ,  $D_{75}$ ,  $D_{90}$  с соответствующими им диаметрами. Полученные в ходе расчета значения приведены ниже.

$D_{10} = 1,690$  - 10% частиц имеют диаметр не больше 1,690 мкм;

$D_{25} = 2,511$  - 25% частиц имеют диаметр не больше 2,511 мкм;

$D_{50} = 3,927$  - 50% частиц имеют диаметр не больше 3,927 мкм;

$D_{75} = 5,982$  - 75% частиц имеют диаметр не больше 5,982 мкм;

$D_{90} = 8,950$  - 90% частиц имеют диаметр не больше 8,950 мкм;

Средний диаметр частиц – 4,717 мкм.

Функция дифференциального распределения – плотность объёмного распределения частиц по диаметрам. Среднеквадратическое отклонение, согласно проведенным расчетам, составило 2,509.

Эти же пробы порошков меди, анализировались с помощью анализатора размеров частиц Microtrac Bluewave с технологией трех лазеров (Tri-laser), имеющий высокую разрешающую способность при измерениях гранулометрического состава, особенно в субмикронном диапазоне. Аппарат предоставляет точную, надежную и воспроизводимую информацию о размерах частиц для большого диапазона применения: от исследований и разработок до контроля готовой продукции, управления технологическим процессом и контроля качества. Анализатор Bluewave значительно усиливает чувствительность и разрешающую способность для гранулометрических измерений при помощи двух синих лазеров (не светодиодов), воздействующих на пробу под углом отклонения от оси.

Система трех лазеров Bluewave повышает эффективность фотодетекторных устройств за счет увеличения числа источников света, падающего на исследуемый материал, и изменения длины волны падающего

света, сохраняя при этом максимальную устойчивость и юстировку оптической системы.

Измерительная способность от 0,010 до 2000 мкм, соответствующая большинству гранулометрических аналитических требований.

Результаты исследований гранулометрического состава порошков меди приведены на Рис. 3.12-3.15.

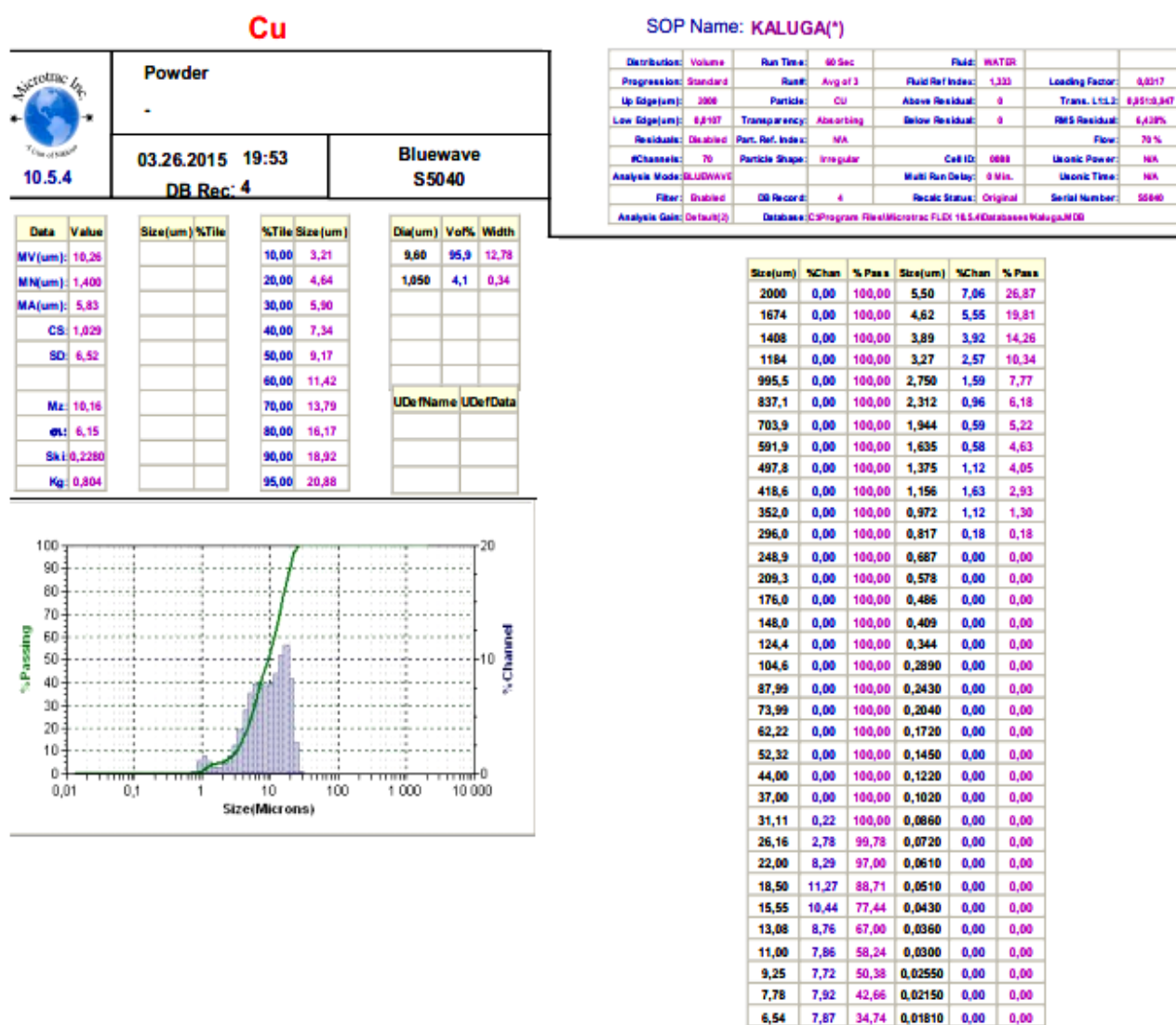


Рис. 3.12.

Результаты гранулометрических показателей порошка меди, исследованного на лазерном анализаторе размера частиц Microtrac flex Bluewave S5040

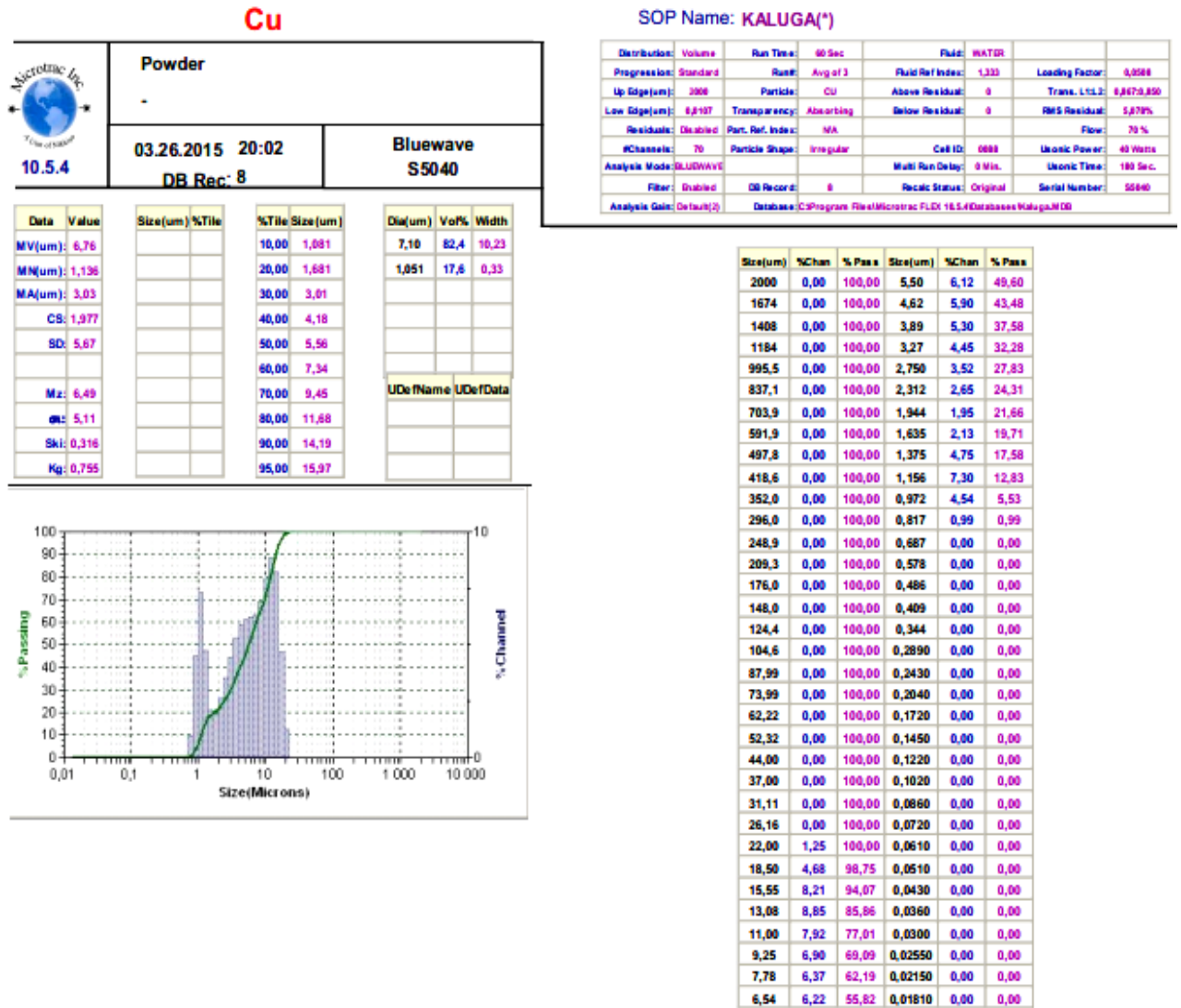



Рис. 3.13.

Результаты гранулометрических показателей порошка меди, исследованного на лазерном анализаторе размера частиц Microtrac flex Bluewave S5040



Cu

SOP Name: KALUGA(\*)

|   |                                |                           |
|---|--------------------------------|---------------------------|
|  <p>10.5.4</p> | <b>Suspension</b>              |                           |
|   | 03.26.2015 20:18<br>DB Rec: 12 | <b>Bluewave<br/>S5040</b> |

|                |            |                  |   |                  |          |                 |            |
|----------------|------------|------------------|---|------------------|----------|-----------------|------------|
| Distribution:  | Volume     | Run Time:        | 60 Sec  | Fluid:           | WATER    |                 |            |
| Progression:   | Standard   | Rate:            | Avg of 3  | Fluid Ref Index: | 1.333    | Loading Factor: | 0.0064     |
| Up Edge(um):   | 3008       | Particle:        | CU  | Above Residual:  | 0        | Trans. L1L2:    | 8.9828.997 |
| Low Edge(um):  | 8.8187     | Transparency:    | Absorbing   | Below Residual:  | 0        | RMS Residual:   | 8.833%     |
| Residuals:     | Disabled   | Part. Ref. Inde: | NA  |                  |          | Flow:           | 70 %       |
| #Channels:     | 70         | Particle Shape:  | Irregular   | Cell ID:         | 0688     | Usonic Power:   | 40 Watts   |
| Analysis Mode: | BLUWAVE    |                  |   | Multi Run Delay: | 0 Min.   | Usonic Time:    | 180 Sec.   |
| Filter:        | Enabled    | DB Record:       | 12  | Recid Status:    | Original | Serial Number:  | 5586       |
| Analysis Gain: | Default(2) | Database:        | C:\Program Files\Microtrac FLEX 16.5.4\Databases\KaluGA.MDB |                  |          |                 |            |

| Data    | Value    | Size(um) | %Tile | %Tile Size(um) | Dia(um) | Vo% | Width |
|---------|----------|----------|-------|----------------|---------|-----|-------|
| MV(um): | 27,54    |          |       | 10,00          | 5,02    |     | 15,98 |
| MN(um): | 3,28     |          |       | 20,00          | 7,17    |     |       |
| MA(um): | 10,93    |          |       | 30,00          | 9,65    |     |       |
| CS:     | 5,49E-01 |          |       | 40,00          | 12,58   |     |       |
| SD:     | 23,29    |          |       | 50,00          | 15,98   |     |       |
|         |          |          |       | 60,00          | 20,40   |     |       |
| Mz:     | 25,08    |          |       | 70,00          | 27,77   |     |       |
| en:     | 25,12    |          |       | 80,00          | 43,22   |     |       |
| Sk1:    | 0,854    |          |       | 90,00          | 71,03   |     |       |
| Kg:     | 1,418    |          |       | 95,00          | 92,66   |     |       |

| Size(um) | %Chan | % Pass | Size(um) | %Chan | % Pass |
|----------|-------|--------|----------|-------|--------|
| 2000     | 0,00  | 100,00 | 5,50     | 3,89  | 12,19  |
| 1674     | 0,00  | 100,00 | 4,62     | 2,79  | 8,30   |
| 1408     | 0,00  | 100,00 | 3,89     | 1,91  | 5,51   |
| 1184     | 0,00  | 100,00 | 3,27     | 1,30  | 3,60   |
| 995,5    | 0,00  | 100,00 | 2,750    | 0,89  | 2,30   |
| 837,1    | 0,00  | 100,00 | 2,312    | 0,62  | 1,41   |
| 703,9    | 0,00  | 100,00 | 1,944    | 0,44  | 0,79   |
| 591,9    | 0,00  | 100,00 | 1,635    | 0,25  | 0,35   |
| 497,8    | 0,00  | 100,00 | 1,375    | 0,10  | 0,10   |
| 418,6    | 0,00  | 100,00 | 1,156    | 0,00  | 0,00   |
| 352,0    | 0,00  | 100,00 | 0,972    | 0,00  | 0,00   |
| 296,0    | 0,00  | 100,00 | 0,817    | 0,00  | 0,00   |
| 248,9    | 0,00  | 100,00 | 0,687    | 0,00  | 0,00   |
| 209,3    | 0,11  | 100,00 | 0,578    | 0,00  | 0,00   |
| 176,0    | 0,52  | 99,89  | 0,486    | 0,00  | 0,00   |
| 148,0    | 0,94  | 99,37  | 0,409    | 0,00  | 0,00   |
| 124,4    | 1,68  | 98,43  | 0,344    | 0,00  | 0,00   |
| 104,6    | 2,61  | 96,75  | 0,2890   | 0,00  | 0,00   |
| 87,99    | 3,31  | 94,14  | 0,2430   | 0,00  | 0,00   |
| 73,99    | 3,55  | 90,83  | 0,2040   | 0,00  | 0,00   |
| 62,22    | 3,49  | 87,28  | 0,1720   | 0,00  | 0,00   |
| 52,32    | 3,43  | 83,79  | 0,1450   | 0,00  | 0,00   |
| 44,00    | 3,54  | 80,36  | 0,1220   | 0,00  | 0,00   |
| 37,00    | 3,91  | 76,82  | 0,1020   | 0,00  | 0,00   |
| 31,11    | 4,57  | 72,91  | 0,0860   | 0,00  | 0,00   |
| 26,16    | 5,55  | 68,34  | 0,0720   | 0,00  | 0,00   |
| 22,00    | 6,64  | 62,79  | 0,0610   | 0,00  | 0,00   |
| 18,50    | 7,31  | 56,15  | 0,0510   | 0,00  | 0,00   |
| 15,55    | 7,26  | 48,84  | 0,0430   | 0,00  | 0,00   |
| 13,08    | 6,81  | 41,58  | 0,0360   | 0,00  | 0,00   |
| 11,00    | 6,24  | 34,77  | 0,0300   | 0,00  | 0,00   |
| 9,25     | 5,88  | 28,53  | 0,02550  | 0,00  | 0,00   |
| 7,78     | 5,55  | 22,65  | 0,02150  | 0,00  | 0,00   |
| 6,54     | 4,91  | 17,10  | 0,01810  | 0,00  | 0,00   |

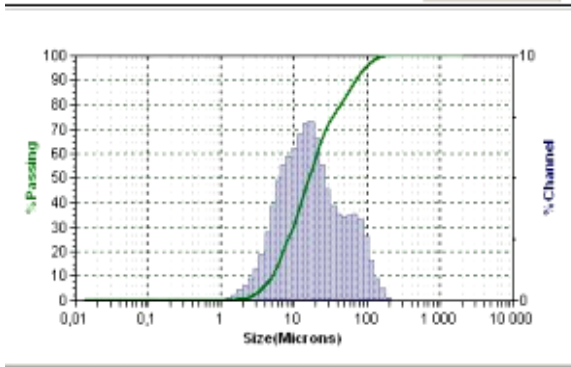


Рис. 3.14.

Результаты гранулометрических показателей суспензии порошка меди, исследованного на лазерном анализаторе размера частиц Microtrac flex Bluewave S5040

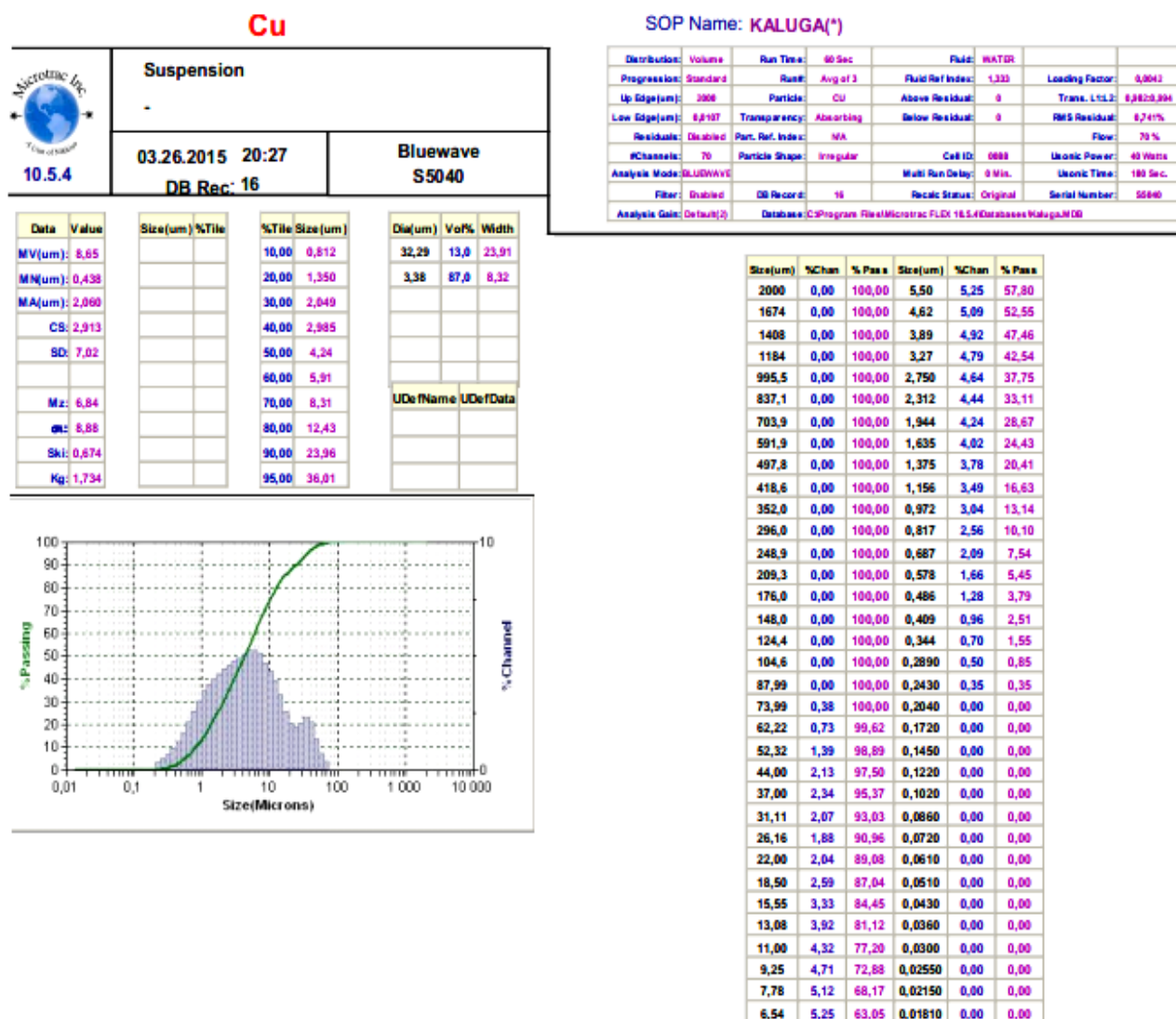


Рис. 3.15.

Результаты гранулометрических показателей порошка меди, исследованного на лазерном анализаторе размера частиц Microtrac flex Bluewave S5040

### 3.3. Исследование основных свойств осадка и порошков палладия

Осадок палладия (2.19), полученный по ГК схеме (см. Рис. 3.16), отделяли фильтрованием на стеклянном фильтре, промывали водой и сушили в вакууме при 80-90°C.

Общий вид разработанной технологической схемы получения порошков палладия представлен на Рис. 3.16 и подробно описан в Главе 2.3, 2.4.

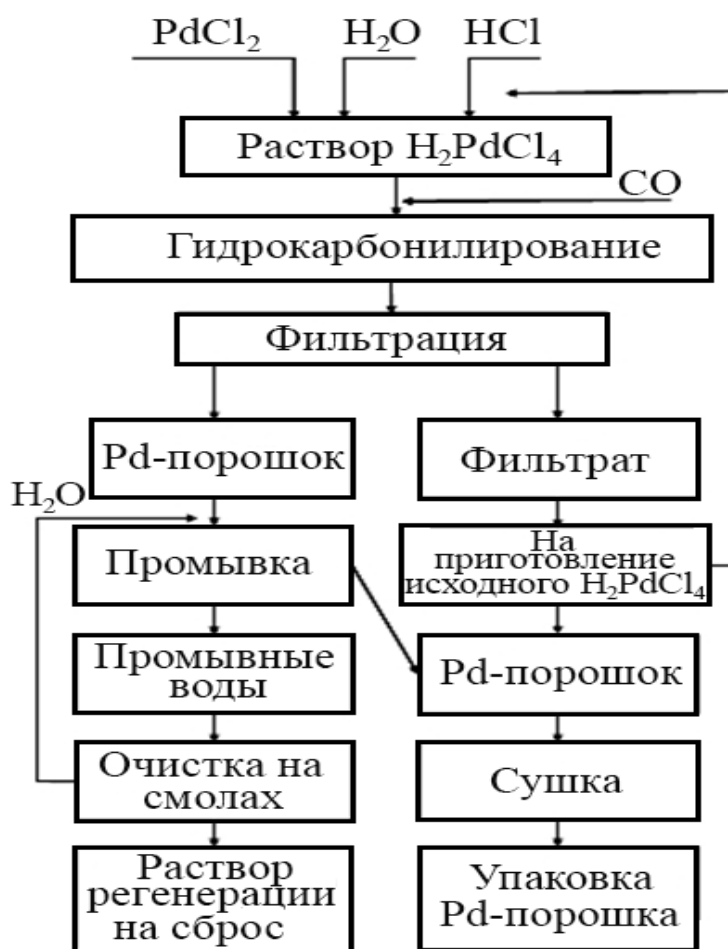


Рис. 3.16.

Принципиальная технологическая схема гидрокарбонильного процесса получения порошка палладия из раствора  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$

Для получения порошка металла с необходимыми физико-химическими характеристиками на первой стадии приготавливался раствор  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  добавлением необходимого количества дихлорида палладия в водный раствор соляной кислоты соответствующей концентрации (2.21). Дальнейшее гидрокарбонилирование данного раствора приводило к образованию целевого продукта – порошка палладия с возможной дальнейшей регенерацией сопутствующих продуктов (2.22 – 2.24).

Полученные таким образом порошки палладия подвергали гравиметрическому анализу на лазерном анализаторе частиц «Ласка-1К». Также как и при анализе порошков меди, лазерный луч длиной волны 670 нм пропусклся через кювету с

исследуемой системой, после чего рассеянное частицами излучение регистрируется при помощи фотодиодной линейки.

При проведении эксперимента перемешивание пробы осуществлялось специальным магнитным волчком, вращающимся с той же скоростью 1200 об/мин. За счет этого достигалась однородное распределение частиц по всему объему, повышающее точность анализа.

Динамическая запись обработанных экспериментальных кривых представлена на Рис. 3.17 и Рис. 3.18, где по оси абсцисс фиксируется время в минутах, а по оси ординат – интенсивность светорассеяния соответствующего фотодиода, в mV. Слева перечислены каналы, выводимые на запись, цвет строк соответствует цвету записываемой кривой. Красным цветом обозначен нулевой канал интенсивности светопропускания, остальные каналы показывают интенсивность светорассеяния.

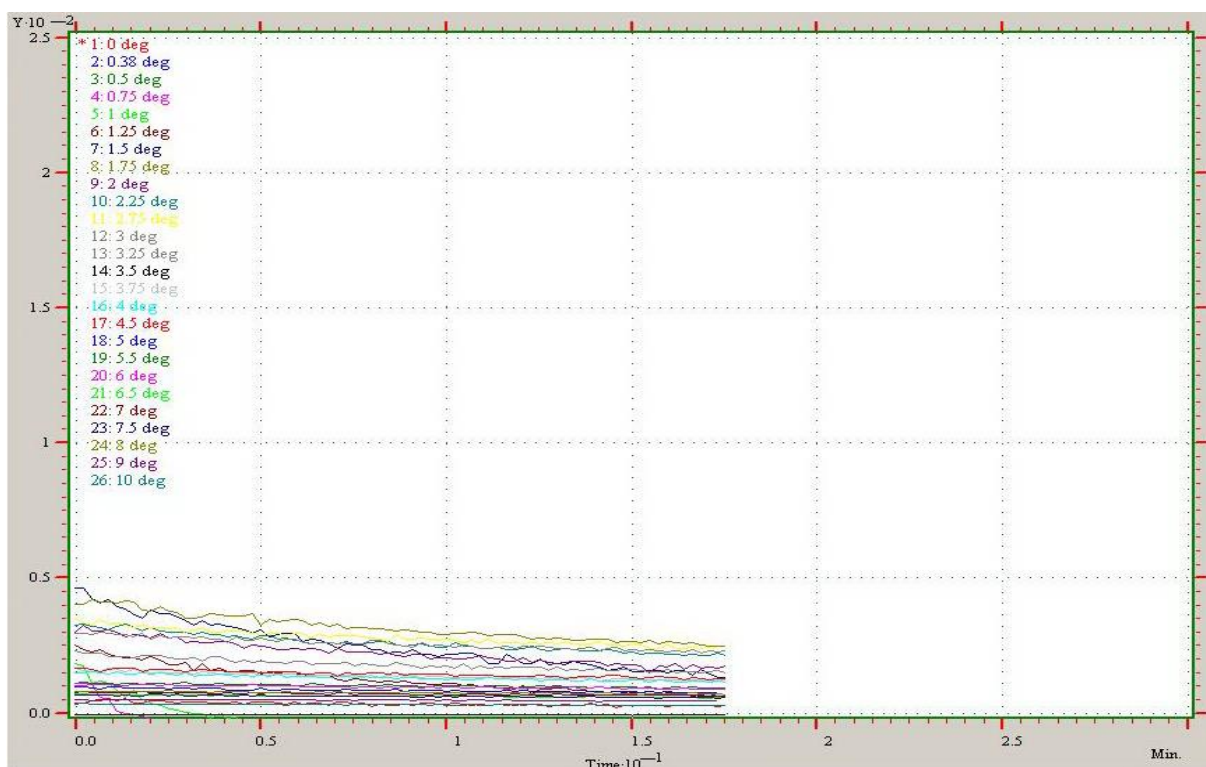


Рис. 3.17.

Экспериментальные кривые лазерного рассеяния порошка палладия  
(полученного из раствора  $\omega(\text{H}_2\text{PdCl}_4) = 2\%$ )

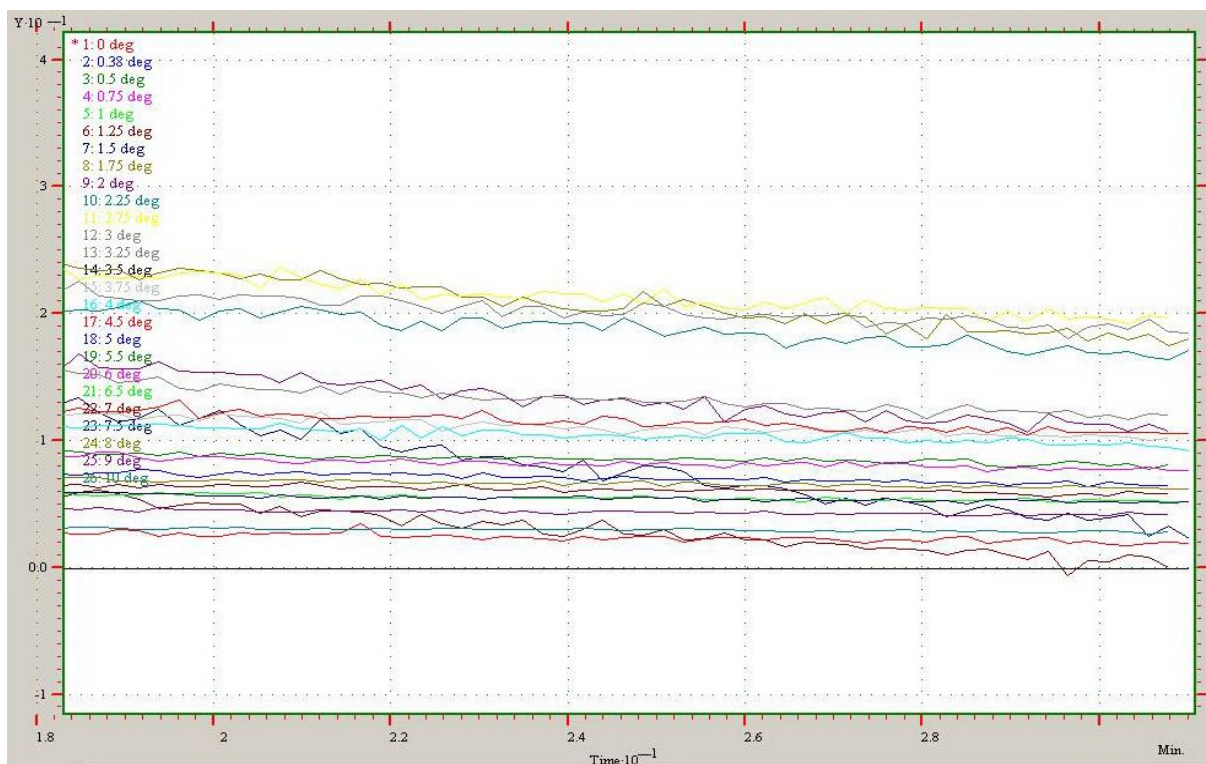


Рис. 3.18.

Экспериментальные кривые лазерного рассеяния порошка палладия  
(полученного из раствора  $\omega(\text{H}_2\text{PdCl}_4) = 8\%$ )

Результаты гранулометрического расчёта порошков палладия, полученных из раствора  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  с массовой долей в растворе соли 2% и 8%, представлены на Рис. 3.19 и Рис. 3.20, где по оси абсцисс зафиксированы диаметры частиц  $D$  в мкм, а по оси ординат – доля данных частиц ( $Q$ ), %, (интегральный гранулометрический состав).

Полученные в ходе расчета значения размера частиц (из раствора  $\omega(\text{H}_2\text{PdCl}_4) = 2\%$ ) приведены ниже.

$D_{10} = 1,403$  - 10% частиц имеют диаметр не больше 1,403 мкм;

$D_{25} = 2,124$  - 25% частиц имеют диаметр не больше 2,124 мкм;

$D_{50} = 3,299$  - 50% частиц имеют диаметр не больше 3,299 мкм;

$D_{75} = 5,044$  - 75% частиц имеют диаметр не больше 5,044 мкм;

$D_{90} = 7,509$  - 90% частиц имеют диаметр не больше 7,509 мкм;

Средний диаметр частиц – 3,957 мкм, среднеквадратическое отклонение, согласно проведенным расчетам, составило 2,841.

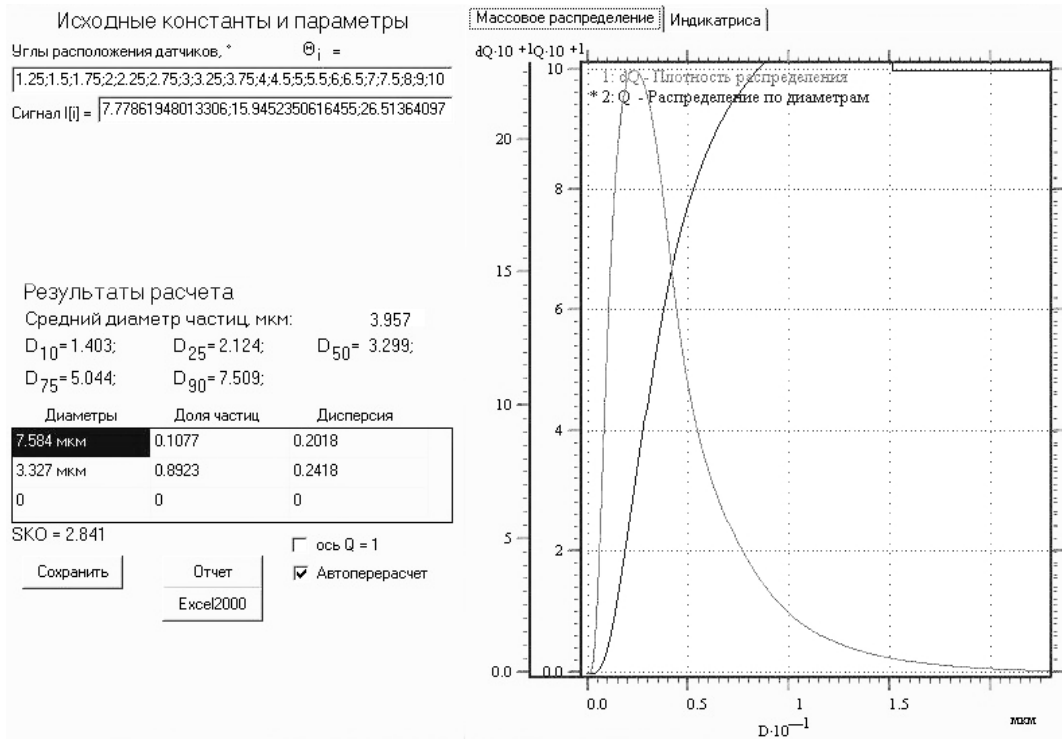


Рис. 3.19.

Результаты гранулометрического расчета порошка палладия, исследованного на лазерном анализаторе частиц «Ласка-1К» (полученного из раствора  $\omega(\text{H}_2\text{PdCl}_4) = 2\%$ )

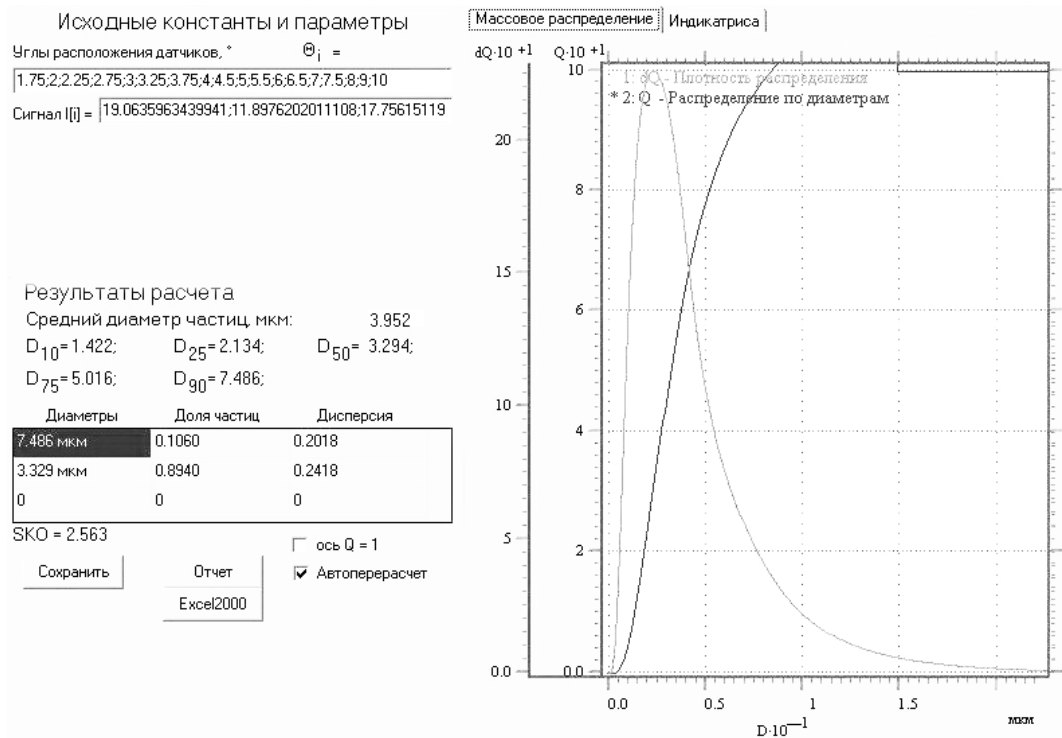


Рис. 3.20.

Результаты гранулометрического расчета порошка палладия, исследованного на лазерном анализаторе частиц «Ласка-1К» (полученного из раствора  $\omega(\text{H}_2\text{PdCl}_4) = 8\%$ )

Показатели размера палладиевых частиц (из раствора  $\omega$  ( $H_2PdCl_4$ ) = 8%):

$D_{10} = 1,422$  - 10% частиц имеют диаметр не больше 1,422 мкм;

$D_{25} = 2,134$  - 25% частиц имеют диаметр не больше 2,134 мкм;

$D_{50} = 3,294$  - 50% частиц имеют диаметр не больше 3,294 мкм;

$D_{75} = 5,0186$  - 75% частиц имеют диаметр не больше 5,0186 мкм;

$D_{90} = 7,486$  - 90% частиц имеют диаметр не больше 7,486 мкм;

Средний диаметр частиц составил – 3,952 мкм, среднеквадратическое отклонение, согласно проведенным расчетам, составило 2,563.

Эти же пробы проверялись с помощью счётчика частиц «Coultronics» модели TA2.

Среди приборов кондуктометрического анализа наибольшее распространение получил счетчик «Культер TA2» (счетчик Коултера), выпускаемый фирмой «Coultronics FRANCE S.A.» (Франция). Счетчик «Культер TA2» позволяет автоматически распределить частицы по размерам от 0,4 мкм до нескольких сот микрон (250 – 800 мкм). Измерение проводится за несколько десятков секунд. Счетчик детектирует 5000 частиц/с и распределяет по 16 каналам импульсы, вызванные прохождением частиц через капиллярную трубку.

Условия анализа: частицы должны поддерживаться во взвешенном состоянии в электролите. Применяются различные виды электролитов (водные и неводные) в зависимости от исследуемого материала.

Способ проведения анализа: оператор программирует или объем анализируемой суспензии, или число подсчитанных частиц, или время анализа. Измерение осуществляется вручную или компьютером. Результаты выводятся на цифровой индикатор (общее число частиц, число частиц в одном канале, время анализа) или на осциллоскоп (интегральные и дифференциальные кривые распределения по объему (в %) или по количеству частиц).

Расчеты: мода, медиана, смещение относительно медианы. Все полученные данные могут печататься на бумаге и храниться на магнитной кассете для дальнейшей обработки.

Результаты для системы вода-этанол приведены в Таблице 19.

Таблица 19.

Распределение частиц палладия по размеру в системе вода-этанол в зависимости от состава растворителя

| №<br>п/п | Состав растворителя,<br>% об. |        | Распределение частиц по размеру, % |                    |                    |                     |
|----------|-------------------------------|--------|------------------------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
|          | Вода                          | Этанол | $\leq 1,7$ мкм                     | $1,7 \div 2,2$ мкм | $2,2 \div 2,7$ мкм | $\sum \leq 2,7$ мкм |
| 1        | 8,0                           | 92,0   | 16,5                               | 24,8               | 26,2               | 67,5                |
| 2        | 20,6                          | 79,4   | 58,7                               | 23,5               | 9,8                | 92,0                |
| 3        | 36,0                          | 64,0   | 51,8                               | 19,2               | 8,9                | 79,9                |

Анализ полученных данных показывает, что повышение содержания этанола в пределах 64-92% об. приводит к получению порошков с максимальным содержанием наиболее мелких частиц, а также получению порошков с максимальным суммарным содержанием частиц в пределах  $1,7 \div 2,7$  мкм.

Таблица 20.

Распределение частиц палладия по размеру в системе вода-ацетон в зависимости от состава растворителя

| №<br>п/п | Состав растворителя,<br>% об. |        | Распределение частиц по размеру, % |                    |                    |                     |
|----------|-------------------------------|--------|------------------------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
|          | Вода                          | Ацетон | $\leq 1,7$ мкм                     | $1,7 \div 2,2$ мкм | $2,2 \div 2,7$ мкм | $\sum \leq 2,7$ мкм |
| 1        | 47,0                          | 53,0   | 66,5                               | 21,2               | 9,6                | 97,3                |
| 2        | 62,5                          | 37,5   | 55,9                               | 18,7               | 12,5               | 87,1                |
| 3        | 80,0                          | 20,0   | 54,6                               | 18,0               | 12,3               | 84,9                |

Наибольшее влияние на распределение частиц палладия по размеру оказывает ацетон. Результаты для системы вода-ацетон приведены в Таблице 20. Как видно, в присутствии ацетона достигается наибольший выход



мелкой фракции и наибольшая степень монодисперсности, а повышение его содержания в растворителе приводит к увеличению выхода наиболее мелкой фракции порошка.

Таким образом, увеличивая долю ацетона в растворе, можно получать весьма мелкие, (вплоть до наноразмерных) порошки палладия. Так, в нашем эксперименте, действием СО на раствор в смеси 80% ацетона и 20% воды был получен порошок палладия, который не задерживается самым плотным фильтром и не отделяется центрифугированием.

### **Выводы к Главе 3**

1. Предложенные адаптированные и апробированные ГК технологии получения вторичных порошков меди и палладия переработкой смешанных руд (концентратов, низкокачественных промпродуктов, отвалов и аффинажа), требуемых для целей работы качества и гранулометрического состава, позволяют выделять их в виде высокочистых тонкодисперсных осадков.

2. Результат изучения принципиальных гидрокарбонильных схем, в сравнительном анализе с аналогами, говорит об экономической выгодности и практически безотходности данного процесса с возможностью вовлечения побочных, промежуточных продуктов обратно в цикл с возможной регенерацией исходного раствора. Более того, варьирую химико-технологические параметры, данный ГК процесс возможен для применения получения наноразмерных указанных порошков металлов.

3. Полученный гидрокарбонильным способом порошок меди по размеру частиц лежит в диапазоне 0,5...10 мкм, а палладия 1,7...2,7 мкм (90% частиц имеют диаметр в пределах 3-5 мкм), что подтверждает возможное использование этих порошков в качестве исходного материала для изготовления композиционных материалов.

## ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЭКБ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНЫХ ПОРОШКОВ ПАЛЛАДИЯ И МЕДИ

### 4.1. Технология и свойства композиционных лент палладий-барий

В настоящее время особо востребованными изделиями оказались те, которые применяются в системах радиолокации и радиоэлектронной борьбы (РЭБ) [134]. Основой их являются ЭВП СВЧ, в частности магнетроны [10]. В них используются вторично-эмиссионные катоды из палладий-бариевого материала:  $\text{Pd}+2\%\text{Pd}_5\text{Ba}$ . Его получают путем прессования смеси порошков Pd и интерметаллического соединения  $\text{Pd}_5\text{Ba}$  в виде цилиндрических втулок с применением оборудования, приведенного в Главе 3 данной работы, а также изготовлением цилиндрических катодов из Pt-Ba ленты, например изготовленной путем прокатки смеси порошков  $\text{Pd}+2\%\text{Pd}_5\text{Ba}$  на прокатных станах. Технологии приготовления Pd-Ba вторично эмиссионных катодов детально изучены и описаны Ли И.П. [30].

Проблема состоит в том, что в настоящее время наблюдается дефицит Pd, а его стоимость уже превысила цену платины. Поэтому получение и применение в изделиях ЭКБ вторичных порошков Pd требуемого качества актуально и своевременно.

Для отработки техники получения композиционной ленты применяли партии вторичного Pd, изготовленные в рамках выполнения хоздоговора №Ж-ФН6-КФ-01-10 между Калужским филиалом МГТУ им. Н.Э. Баумана и АО «Восход» - КРЛЗ под руководством д.т.н., профессора Федосеева И.В. Из полученных порошков были получены композиционные ленты состава  $\text{Pd}+2\%\text{Pd}_5\text{Ba}$  по технологии, описанной в [1, 15].

Для получения интерметаллического соединения  $\text{Pd}_5\text{Ba}$  применяли метод А.В. Власко [68], где вторичные порошки Pd с Ba, взятые в необходимых пропорциях подвергались сплавлению в предварительно вакуумированных колбах.

Согласно технике изготовления и предварительного исследования свойств интерметаллических соединений палладия с барием модельные слитки интерметаллида  $Pd_5Ba$  весом в несколько граммов получали путем синтеза их в вакуумированной кварцевой ампуле (реторте) при совместном нагреве порошков Pd и плиток Ba на сконструированной и собранной автоматизированной лабораторной установке.

В процессе синтеза вращение кварцевой ампулы, отклоненной от вертикальной оси на  $30...40^\circ$ , со скоростью  $1...10$  оборотов в минуту при температуре  $1170\text{ K}$  в течение  $1...1,5$  часа (1-ый этап), затем при  $1570...1590\text{ K}$  в течение  $15...25$  минут (2-ой этап).

При разгерметизации ампул на полученных слитках наблюдался серый налет, от которого они легко освобождались. В составе этого налета был обнаружен кремний. Очищенные слитки измельчали в агатовых ступках. Полученный размол представлял собой мелкодисперсный порошок, используемый затем для изготовления модельных образцов Pd-Pd<sub>5</sub>Ba. В модельных образцах компоненты (смесь порошка Pd с порошком Pd<sub>5</sub>Ba) составлялись так, чтобы содержание бария в них было 2% (масс.). Такое расчетное содержание Ba в модельных образцах контролировалось химическим весовым анализом. Кроме того, чистоту модельных образцов тестировали испарением в вакууме в интервале температур  $T = 1120...1460\text{ K}$ .

Спеченный таким образом брикет подвергали раскатке в ленту на прокатном стане по режимам, рекомендованным в [68]. Прокатку композиционной ленты чередовали с промежуточными отжигами. При достижении толщины ленты в  $0,28\text{ мкм}$  из нее вырезались образцы, которые подвергались исследованиям.

В специальные обоймы образцы ставились таким образом, чтобы их торец стал объектом исследования и обойма заливалась расплавленным пластиком. После известной обработки получали шлиф. Исследование их физических свойств в растровом электронном микроскопе марки EVO-40 фирмы Zeiss, оснащенном рентгеновским энергодисперсионным

спектрометром модели CDDX Flash1106. Серия микроскопов EVO HD MA обеспечивает 40-100 кратное увеличение яркости обычного вольфрамового источника и позволяет улучшить более чем в два раза разрешение микроскопа при ускоряющем напряжении 1 кВ.

Электронный микроскоп Zeiss EVO-40 предназначен для получения изображений объектов в «прямых» электронах и электронах обратного рассеяния. Максимальное паспортное разрешение микроскопа составляет 3 нм. На практике разрешение несколько больше вследствие влияния вибраций и магнитных полей.

Использование специальных диафрагм позволяет производить наблюдение и регистрацию изображений в условиях как высокого (порядка  $10^{-4}$  Па), так и низкого вакуума (до 750 Па). Работа в условиях низкого вакуума позволяет получать изображения непроводящих объектов, что невозможно в среде высокого вакуума.

Может быть укомплектован приставкой для анализа дифракционных картин HKL Channel 5 EBSD (Premium) для химического микроанализа (EDS), а также фазового и структурного анализа (EBSD), картирования распределения химических элементов по поверхности, определения фазового состава и ориентации зерен в поверхностном слое.

Также прибор предназначен для пробоподготовки и аттестации образцов. Позволяет проводить измерение:

- распределения частиц по размерам в диапазоне от 0,6 нм до 7 мкм, измерение поверхностного заряда частиц или пленок методом электрофоретического светорассеяния;
- диапазон определения размера частиц (0,6 нм - 7 мкм);
- стандартный диапазон концентрации (0,001% - 10%).

С помощью измерений показано, что в матрице высокодисперсных порошков Pd частицы Pd<sub>5</sub>Va распределены довольно равномерно, однако в снятых спектрах отмечена довольно значительная концентрация Si, что ставит под сомнение эффективность использования кварцевых ампул в технике

получения  $\text{Pd}_5\text{Ba}$ . Применение палладиевых порошков в составе композиционных палладий-бариевых лент требует более подробного рассмотрения.

На Рис. 4.1 изображена торцевая часть Pd-Ba композиционной ленты, полученной на основе вторичного палладиевого порошка. На шлифе видно, что на сером фоне (палладий) интерметаллическая белая фаза распределена довольно равномерно по объему ленты.

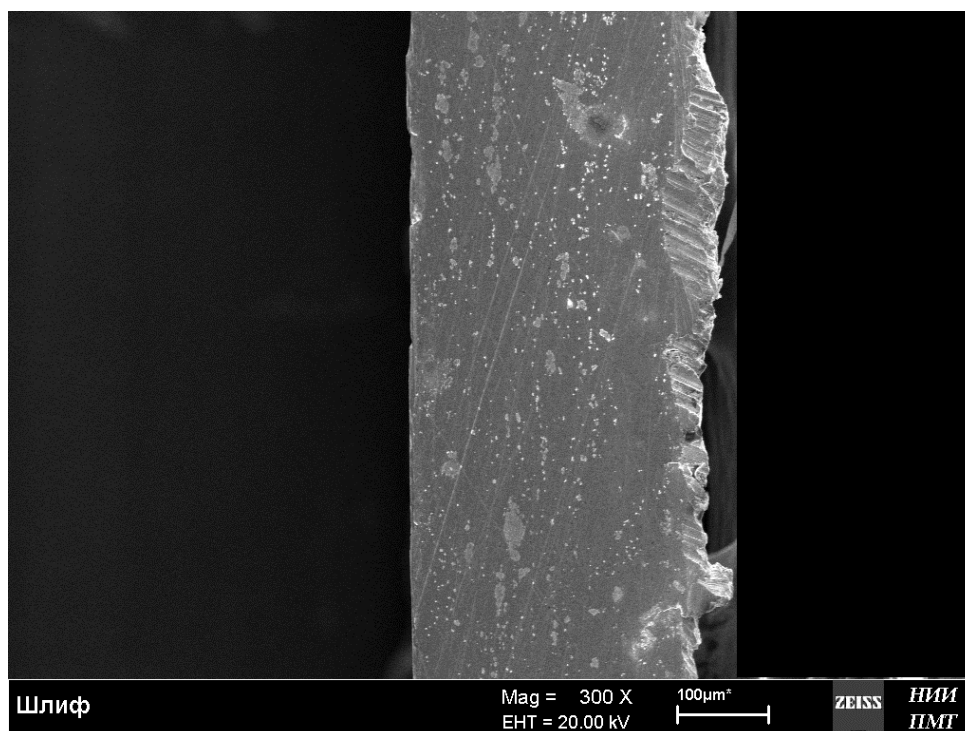


Рис. 4.1.

Изображена торцевая часть Pd-Ba композиционной ленты. Увеличение 300X

При этом наблюдаются и скопления ее в отдельных местах, а также видны и дефекты. Более четко это видно при другом увеличении, как это следует из Рис. 4.2 и Рис. 4.3.

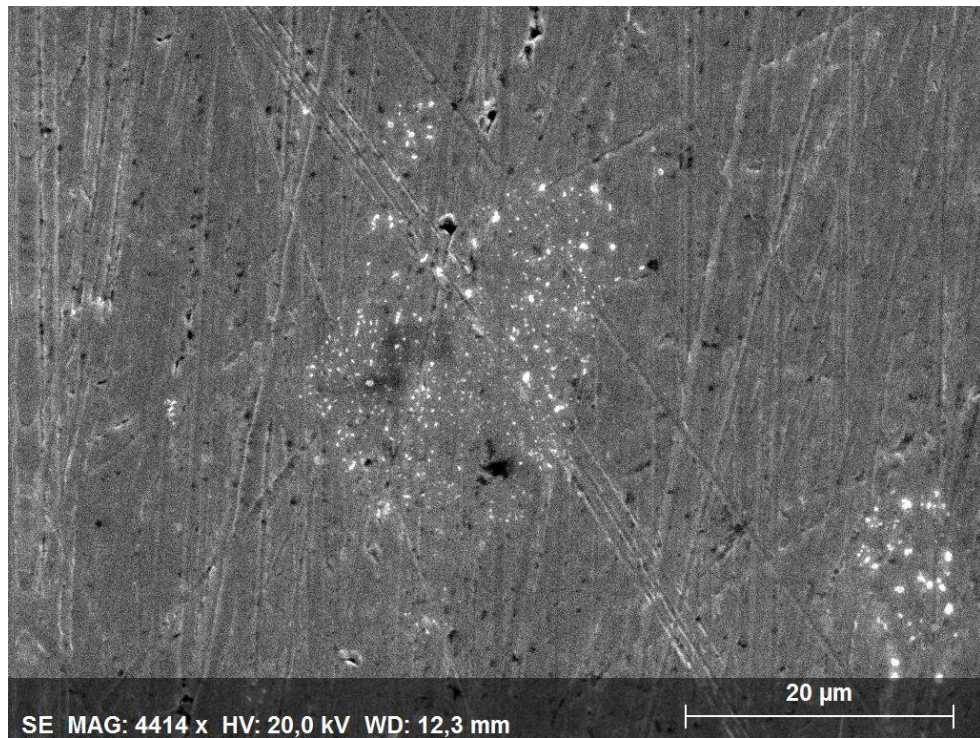


Рис. 4.2.  
Изображена торцевая часть Pd-Ва композиционной ленты. Увеличение 4414X

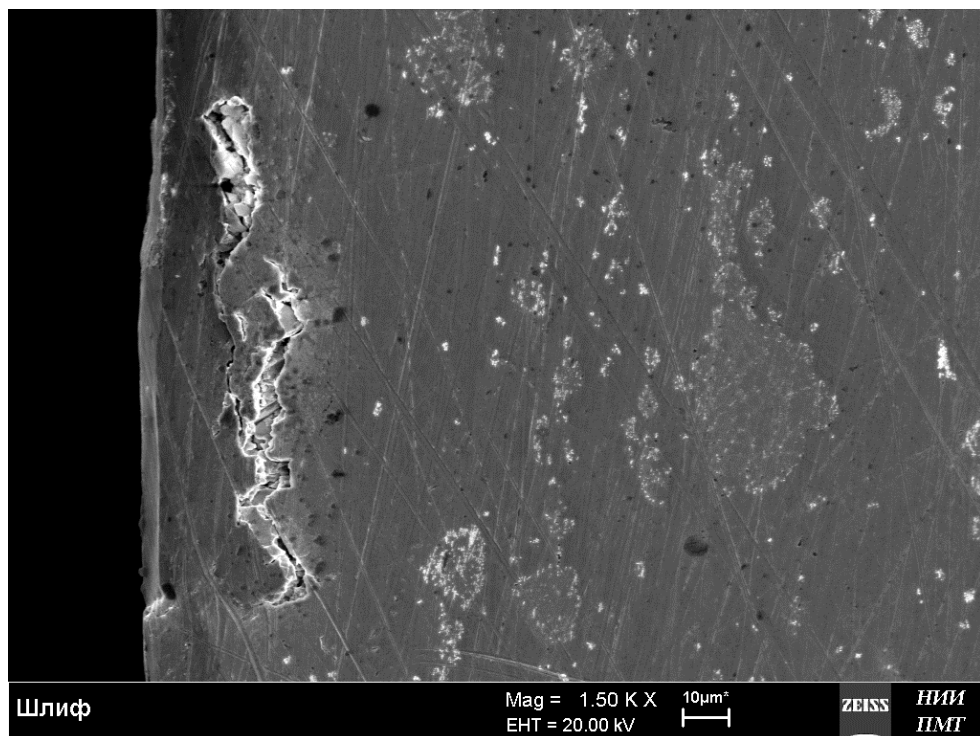


Рис. 4.3.  
Изображена торцевая часть Pd-Ва композиционной ленты. Увеличение 1.50к X

Было принято решение выделить и проанализировать пять отдельных характерных областей ленты Pd+2%Pd<sub>5</sub>Va (см. Рис. 4.4).

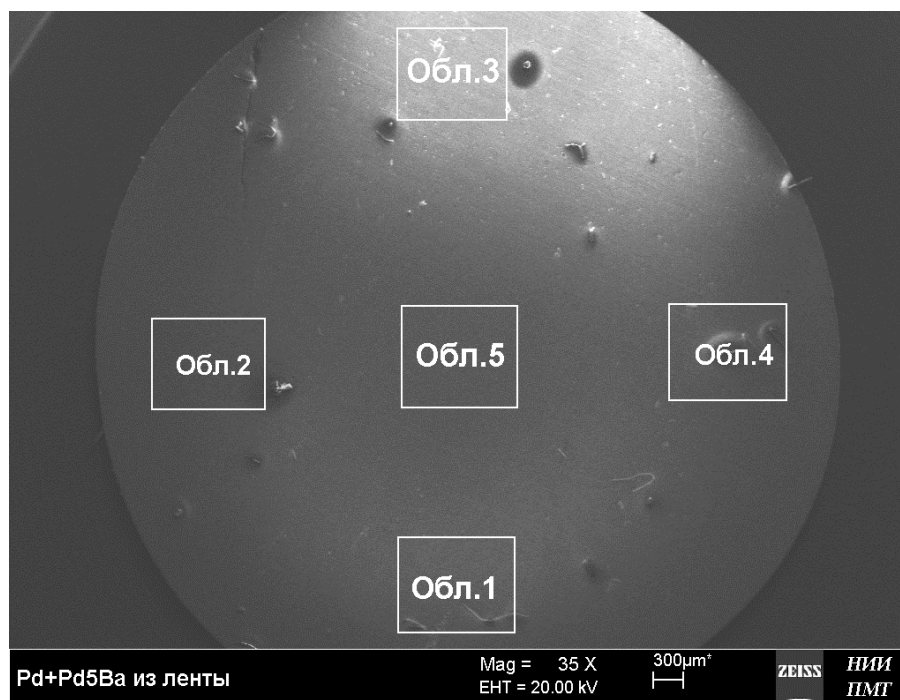


Рис. 4.4.  
Пять отдельных характерных областей ленты Pd+2%Pd<sub>5</sub>Va. Увеличение 35X

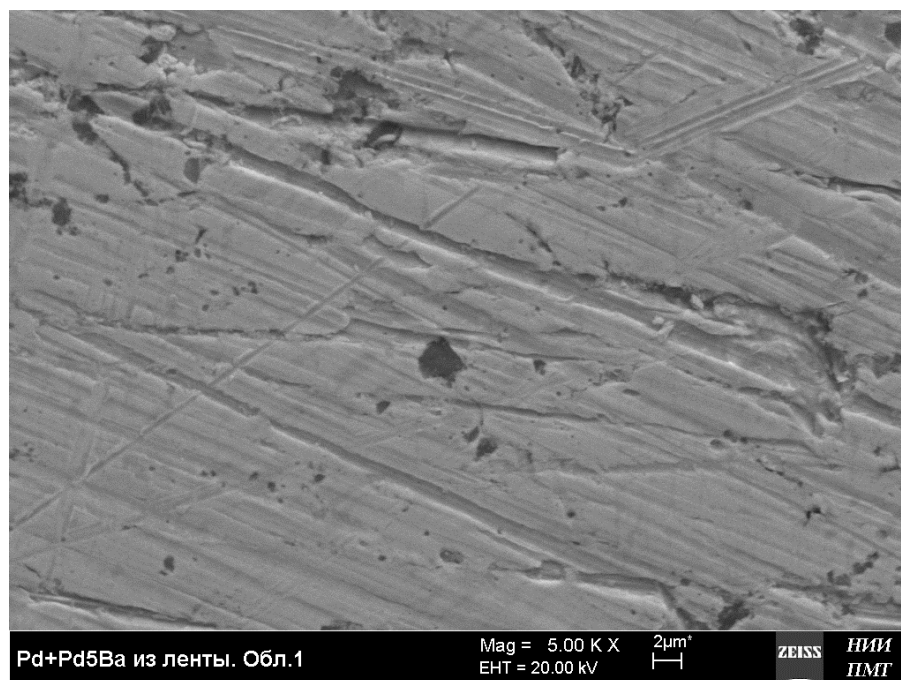


Рис. 4.5.  
Область 1 ленты Pd+Pd<sub>5</sub>Va. Увеличение 5.00к X

Самый характерный участок это область 1 (Рис. 4.5). Эта область характеризуется точками дефектов (Т.1) и бездефектностью (Т.2), как видно при большом увеличении на Рис. 4.6.

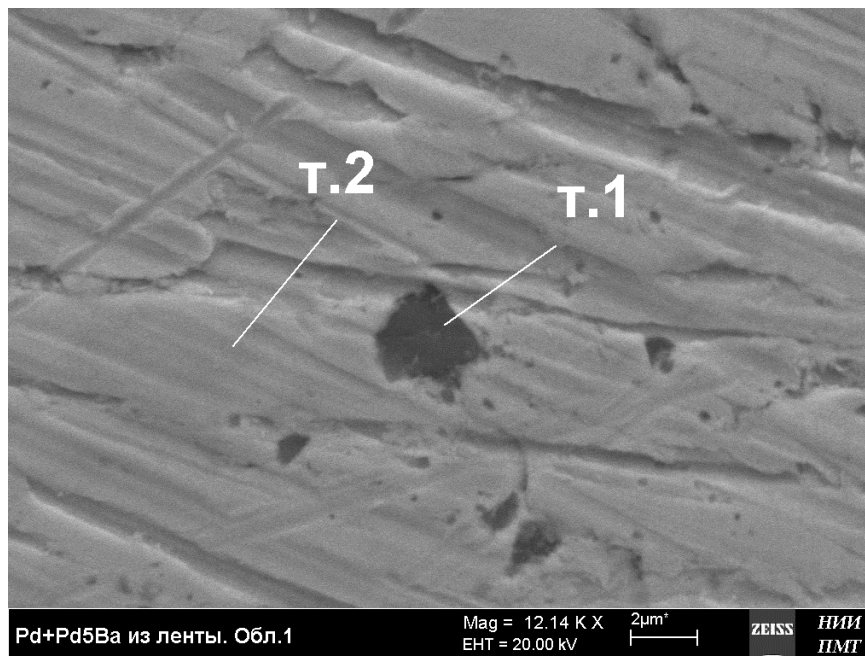


Рис. 4.6.  
Область 1 ленты Pd+Pd<sub>5</sub>Ba с точками дефектов (Т.1) и бездефектностью (Т.2). Увеличение 1214к X

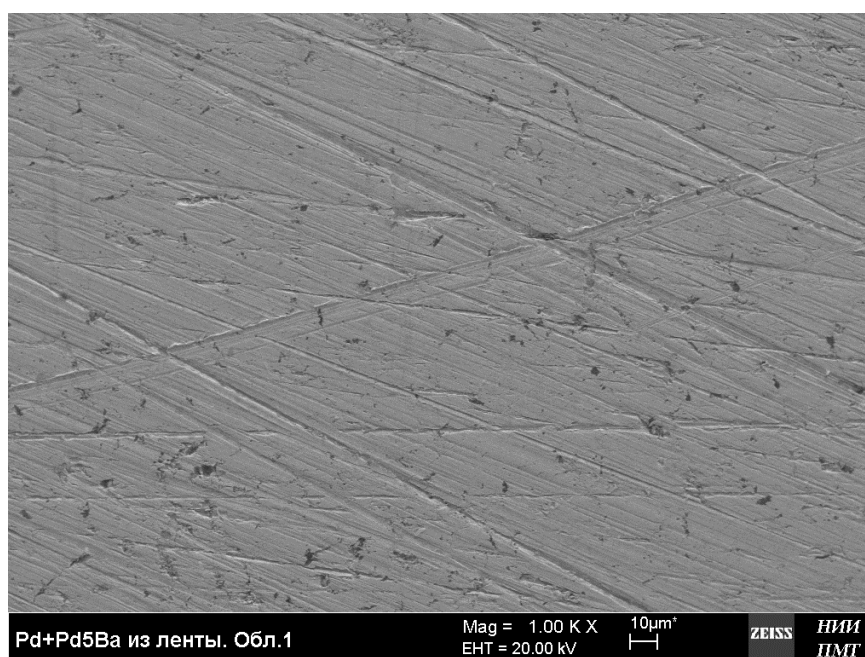


Рис. 4.7.  
Область 1 ленты Pd+Pd<sub>5</sub>Ba. Увеличение 1.00к X



При чуть меньшем увеличении (см. Рис. 4.7) структура ленты характеризуется довольно равномерным распределением дефектов. Однако в области 1 наблюдается и значительных размеров дефект в точке Т.3 (см. Рис. 4.8).



Рис. 4.8.  
Дефект в точке Т.3 области 1 ленты Pd+Pd<sub>5</sub>Ba. Увеличение 5.00к X

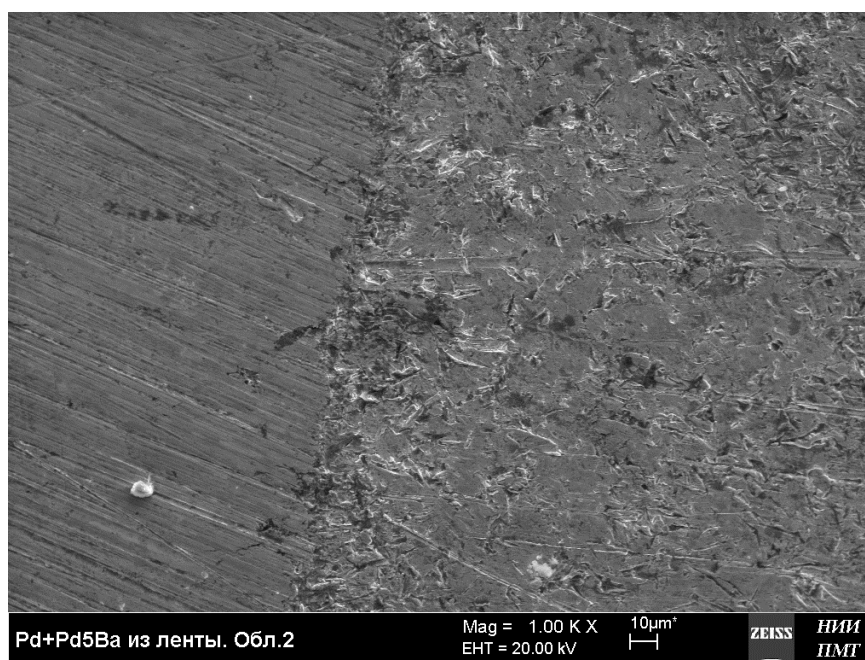


Рис. 4.9.  
Область 2 ленты Pd+Pd<sub>5</sub>Ba. Увеличение 1.00к X

Область 2, изображенная на Рис. 4.9 отличается структурной неоднородностью, что, по-видимому, связано с не оптимальностью примененных режимов прокатки.

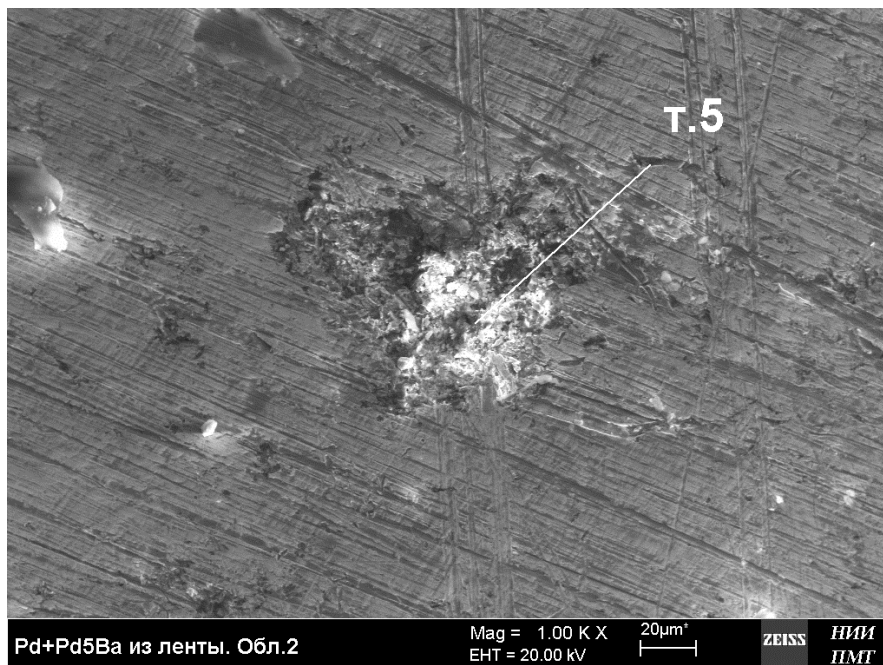


Рис. 4.10.  
Дефект в точке T.5 области 2 ленты Pd+Pd<sub>5</sub>Ba. Увеличение 1.00к X



Рис. 4.11.  
Дефект в точке T.4 области 2 ленты Pd+Pd<sub>5</sub>Ba. Увеличение 1.50к X

В этой области наблюдаются и значительные дефекты в точке Т.5 (см. Рис. 4.10), в точке Т.4 (см. Рис. 4.11).

Область 3 при сравнительно небольшом увеличении характеризуется значительным количеством дефектов (см. Рис. 4.12), однако при значительном увеличении, показанном на Рис. 4.13, видно, что структура материала монолитна, а казавшиеся дефекты Рис. 4.12 – это теневые эффекты.

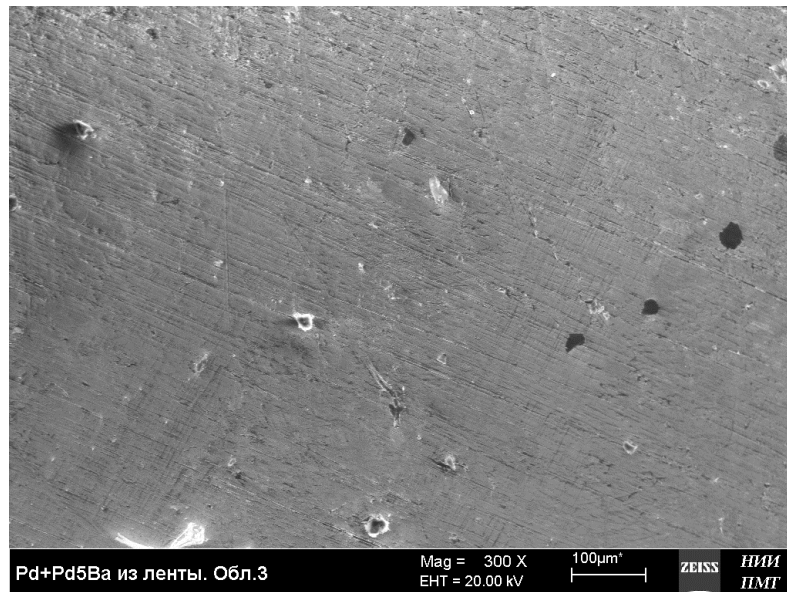


Рис. 4.12.  
Область 3 ленты Pd+Pd<sub>5</sub>Ba. Увеличение 300 X

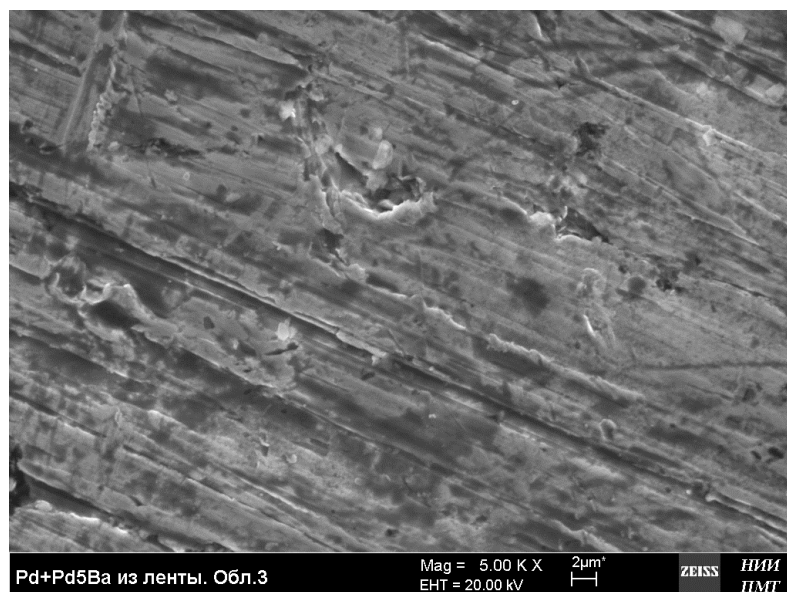


Рис. 4.13.  
Область 3 ленты Pd+Pd<sub>5</sub>Ba. Увеличение 5.00к X

Области 4 и 5 (см. Рис. 4.14-4.15) при различных увеличениях имеют структуру, характерную для композиционных лент на основе палладия.

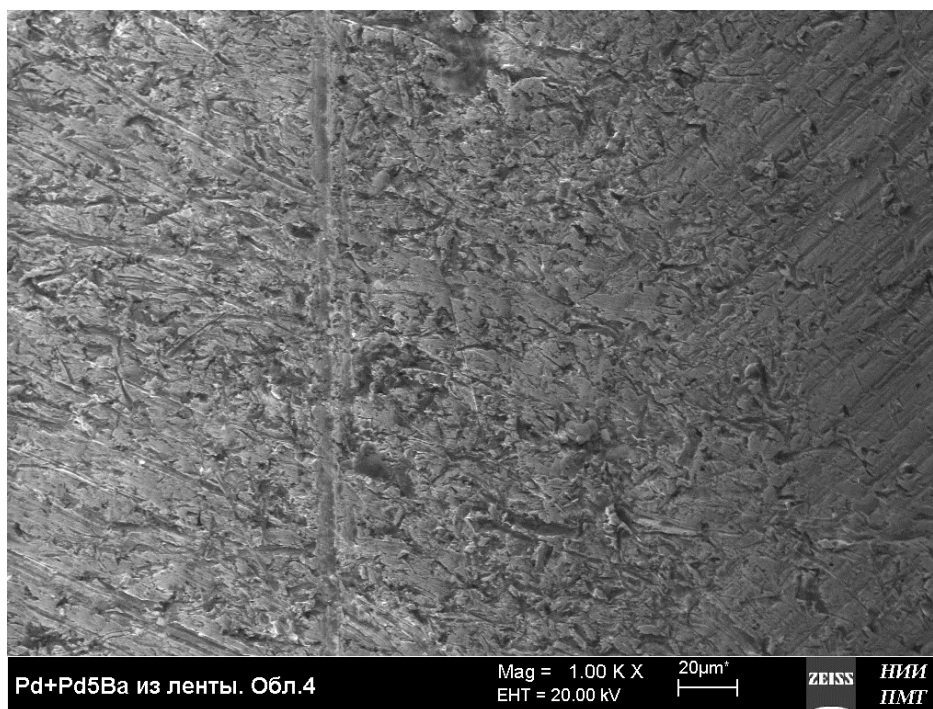


Рис. 4.14.  
Область 4 ленты Pd+Pd<sub>5</sub>Ba. Увеличение 1.00к X

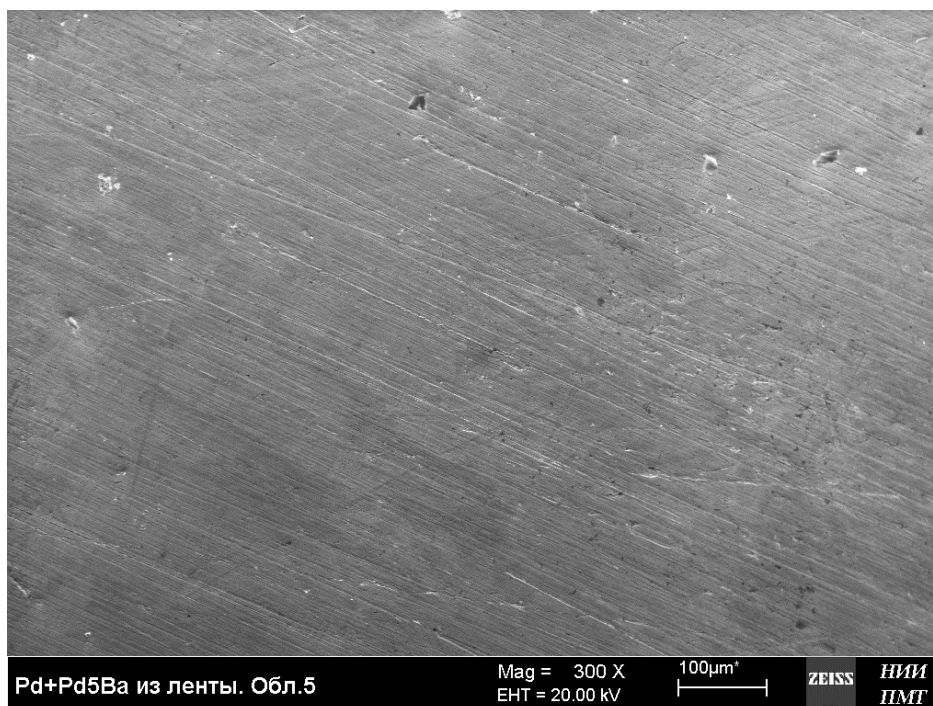


Рис. 4.15.  
Область 5 ленты Pd+Pd<sub>5</sub>Ba. Увеличение 300 X

Причем в области 5, как при малом увеличении (см. Рис. 4.16), так и большом (см. Рис 4.17) видны характерные полосы, нанесенные на сечение Pd-Ва ленты при обработке шлифа. Таким образом, в областях 1 (точки Т.2 и Т.3) и 2 (точки Т.4 и Т.5) наблюдаются дефекты неизвестного состава.

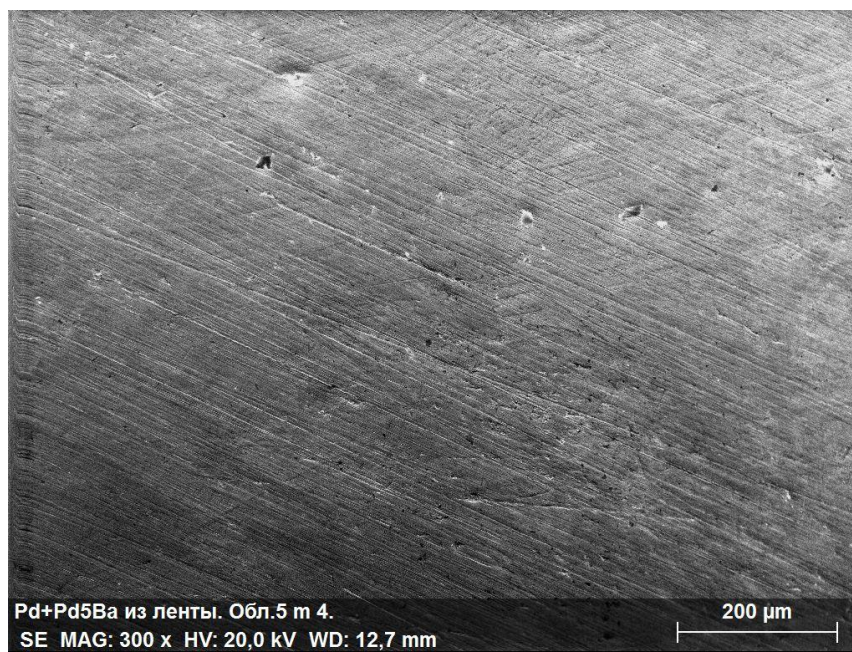


Рис. 4.16.  
Точка Т.4 области 5 ленты Pd+Pd<sub>5</sub>Ва. Увеличение 300 X

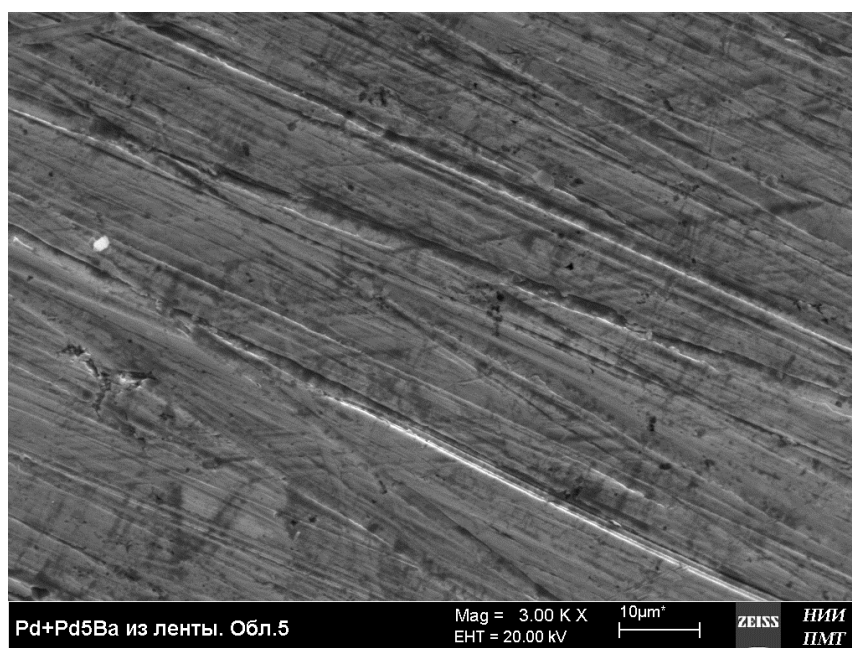


Рис. 4.17.  
Область 5 ленты Pd+Pd<sub>5</sub>Ва. Увеличение 3.000к X

Анализ спектрограммы из точки Т.2 области 1 (см. Рис. 4.18) показал, что наряду Pd и Ba в ней присутствует углерод.

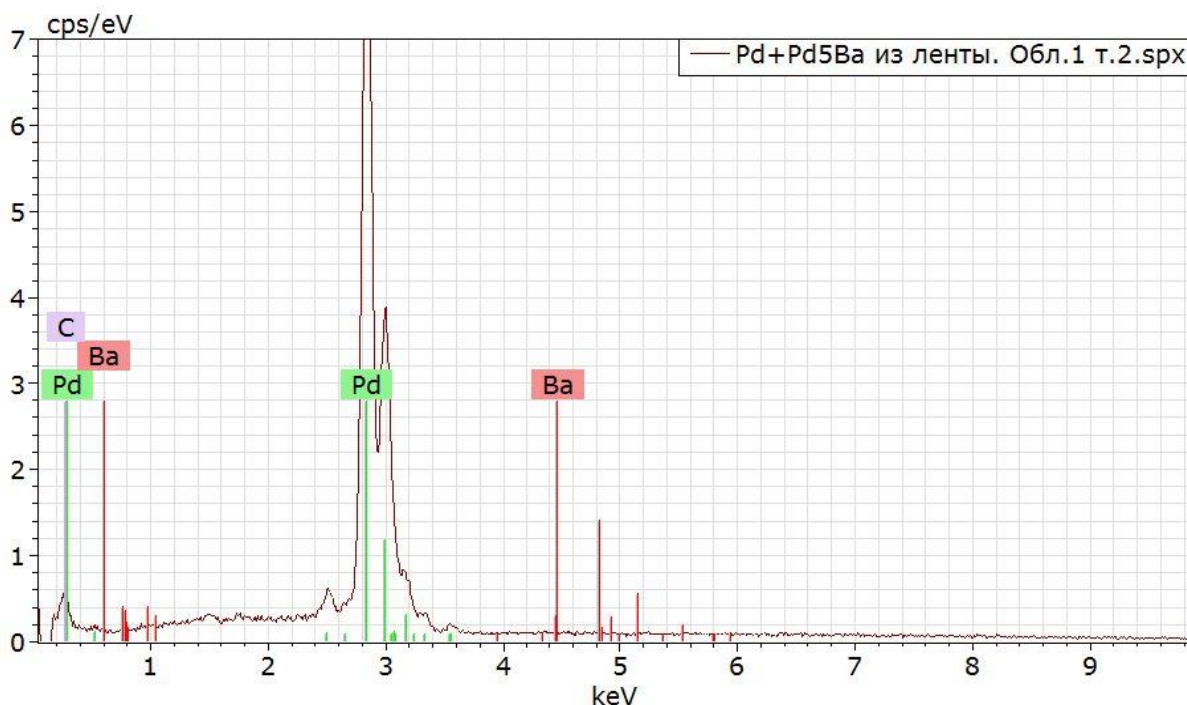


Рис. 4.18.  
Спектрограмма точки Т.2 области 1

Точка Т.3 области 1 оказалась самой сложной по наличию в ней посторонних примесей. Из спектрограммы (см. Рис. 4.19) видно, что в том дефекте, кроме Pd наблюдается значительное количество как С, так и Ti, Fe, Al, Ca, Mg, Si, Cu, в то время, как Ba и обнаруживается.

Область 1, таким образом, характеризует недостатки технологии получения композиционной ленты: если наличие Si можно объяснить наличием в ней кварцевых ампул, то остальные примеси, по-видимому, связаны с процессами загрязнения материала в процессе термообработки и прокатки брикета.

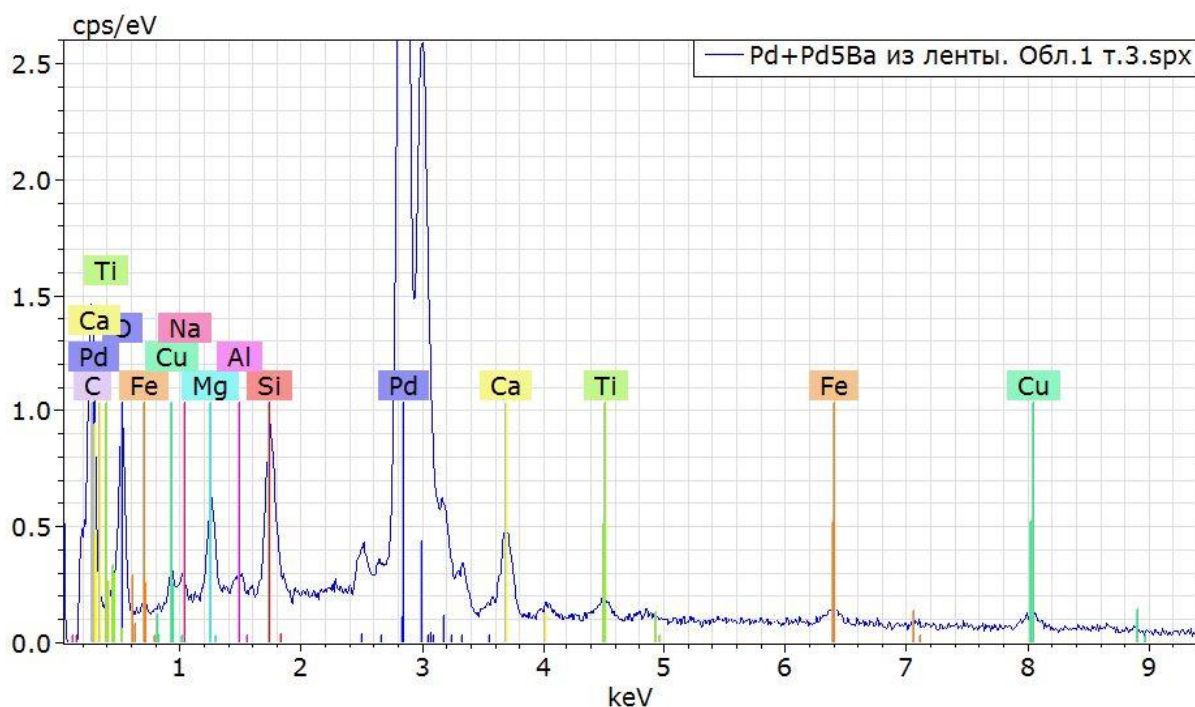


Рис. 4.19.  
Спектрограмма точки Т.3 области 1

Область 2 (точка Т.4) дает спектр примесей, в котором наряду с ожидаемыми Pd и Ва присутствует С, Fe, Si, Al, О (см. Рис. 4.20). В точке 5, согласно спектрограмме Рис. 4.21, вместе с указанными примесями наблюдается и Na.

Это дает основание заключить, что при создании опытной и серийной технологии производства Pd-Ва ленты для вторично-эмиссионных катодов, необходимо использовать отдельное термическое и прокатное оборудование. Получение интерметаллида Pd<sub>5</sub>Ва в кварцевых вакуумированных лентах допустимо, т.к. Si не влияет на эмиссионные свойства материала.

Выполненные в НИТУ «МИСиС» рентгенофазовый и рентгеноспектральный анализы Pd-Ва ленты, полученной из вторичных порошков палладия, показал нижеследующее.

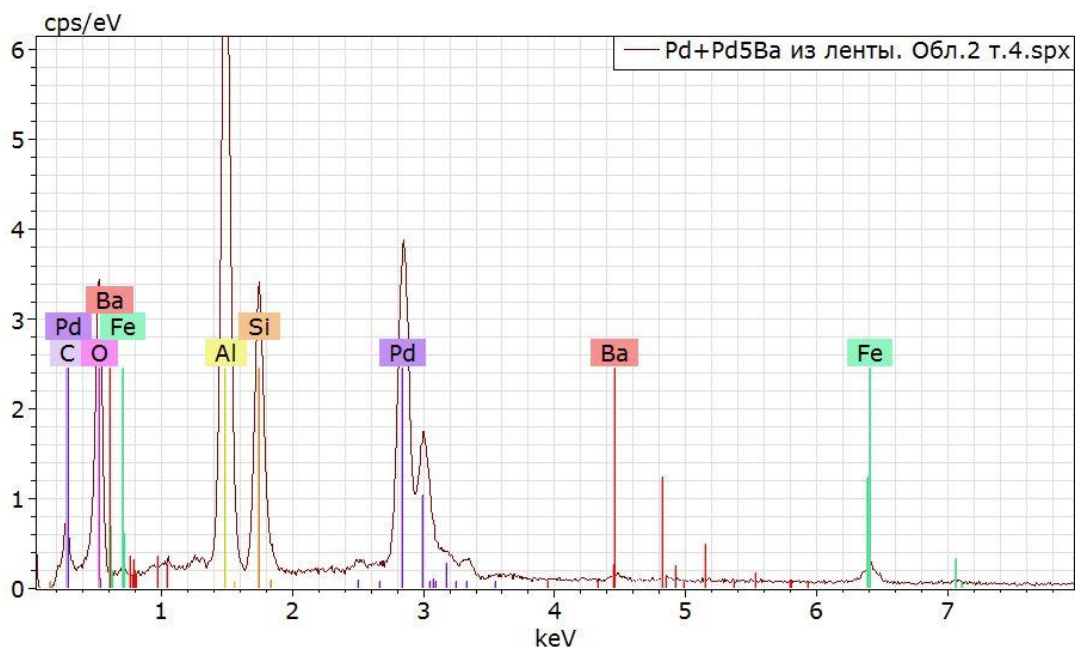


Рис. 4.20.  
Спектрограмма точки Т.4 области 2

Полученные результаты фазового анализа: на рентгенограммах исследованных образцов ленты Pd+2%Pd<sub>5</sub>Ba выявили, что основная фаза в палладии Pd<sub>5</sub>Ba с гексагональной сингонией.

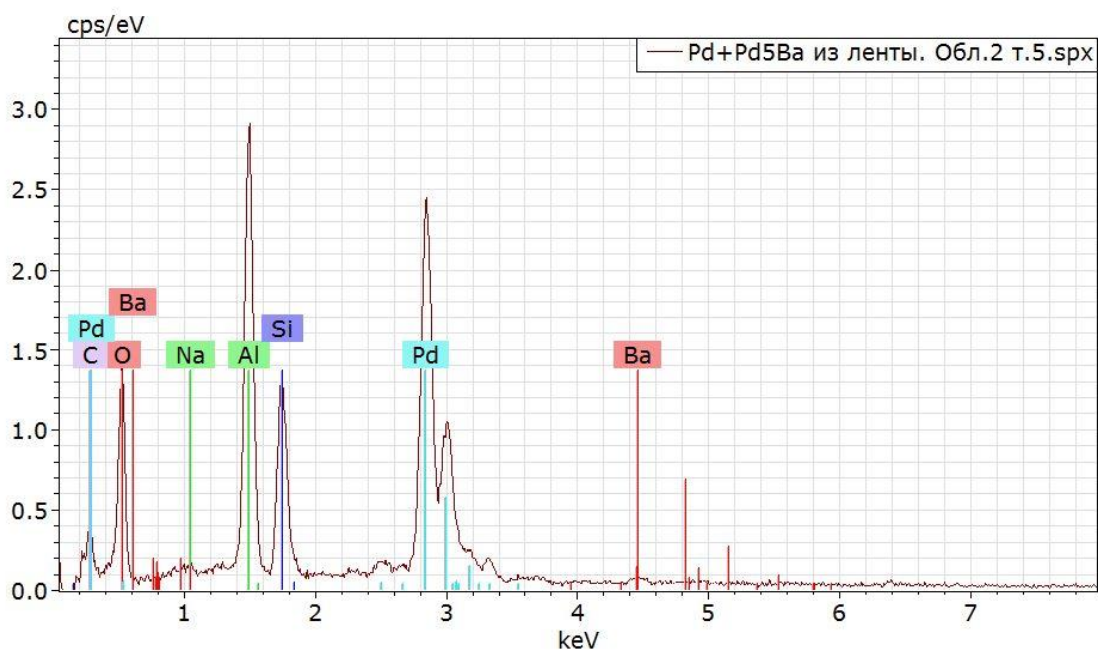


Рис. 4.21.  
Спектрограмма точки Т.5 области 2



Палладий зафиксирован во всех четырех исследованных образцах. Рассматривая спектрограммы можно предположить, что в одном из образцов (№1) присутствует  $\text{BaO}_2$  в количестве менее 1%. Фаза  $\text{Pd}_2\text{Ba}$  обнаружена не была.

Выполненный полуколичественный анализ результатов исследования соединения  $\text{Pd}_5\text{Ba}$  приведен в Таблице 21.

Таблица 21.

Полуколичественный анализ образцов  $\text{Pd}_5\text{Ba}$  из вторичного палладия

| № образца | Фаза                   | Объемная доля (%) | Весовая доля (%) |
|-----------|------------------------|-------------------|------------------|
| 1         | $\text{Pd}_5\text{Ba}$ | $99,4 \pm 0,3$    | $99,3 \pm 0,3$   |
|           | Pd                     | $0,6 \pm 0,3$     | $0,7 \pm 0,3$    |
| 2         | $\text{Pd}_5\text{Ba}$ | $98,7 \pm 0,4$    | $98,4 \pm 0,4$   |
|           | Pd                     | $1,3 \pm 0,4$     | $1,6 \pm 0,4$    |
| 3         | $\text{Pd}_5\text{Ba}$ | $98,4 \pm 0,2$    | $98,1 \pm 0,2$   |
|           | Pd                     | $1,6 \pm 0,2$     | $1,9 \pm 0,2$    |
| 4         | $\text{Pd}_5\text{Ba}$ | $95,6 \pm 0,4$    | $94,6 \pm 0,5$   |
|           | Pd                     | $4,4 \pm 0,4$     | $5,4 \pm 0,5$    |

Однако наблюдается наличие свободного палладия. При изучении дифрактограммы шихты из порошков Pd-Ba, наличие посторонних примесей, кроме Si, не обнаружено. Это подтверждает вышеприведенное заключение о загрязнении композиционной Pd-Ba ленты в процессе термообработки и прокатки.

Кроме того, у спрессованных из данной порошковой шихты и спеченных цилиндрических Pd-Ba катодов, хотя и в меньших количествах, наблюдались посторонние примеси. Следовательно, они попали в цилиндры при спекании. Это еще раз подтверждает тот факт, что при производстве изделий ЭКБ из

Pd-Ba материалов необходимо применять специальное оборудование, которое не должно использоваться при изготовлении другой ЭКБ.

#### **4.2. Особенности получения изделий ЭКБ из вторичных порошков меди**

Экспериментальные образцы лент из вторичных порошков меди изготавливали по способу В.А. Пономарева путем формирования в прокатных валках методом холодной прокатки [52]. Последующие экспериментальные исследования были проведены совместно с к.т.н. Пчелинцевой Н.И.

Сформированная медная заготовка загружалась в печь для спекания. Прокатку осуществляли на двухвалковом стане с диаметром валков 170 мм, получая медные заготовки толщиной до 1,5 мм. Последующие уплотнительная прокатка и отжиг в водородной печи позволили получать приемлемое содержание кислорода в лентах конечных размеров, за счет восстановления оксида меди, который довольно активно образуется при хранении порошков в атмосфере воздуха.

Из полученных лент методом глубокой вытяжки в пресс-формах с применением гидравлического прессы получали медные цилиндрические электроды [14].

Сформировать сложный многослойный электрод - не простая физико-техническая задача. Первой операцией в такой технологической цепочке, как указывалось выше, является изготовление полой подложки из металла – основы пленочного электрода.

Как правило, из заготовок изготавливают положки – цилиндры, где их зеркальная поверхность обеспечивалась методом ротационного выдавливания на зеркальном пуансоне-игле. Пуансон-игла обеспечивала нужную шероховатость (зеркальность) внутренней поверхности цилиндрической подложки.

После классической термохимической обработки, обезжиренные и отмытые от посторонних веществ, подложки помещались в эксикаторы,

заполненные силикагелем, где и хранились до проведения операции по наращиванию пленок и оксидов меди или для закрепления их наружной поверхности композиционного регенератора из оксидов.

Электроды получали путем прессования и спекания заготовок из вторичных порошков меди, полученных по известной ГК технологической схеме (см. Рис. 3.9), подробно описанной в Главе 2.

После 100 часов отстаивания, осветленная часть раствора аккуратно сливалась из стеклянного бюкса, а осадочная часть помещалась в центрифугу и подвергалась центрифугированию при 4000 об/мин в течение 10...50 секунд (линейное ускорение при этом составляло 2500 д.). Образовавшиеся в придонной части раствора микрочастицы, после отстаивания в течение 60 минут, отделялись от образовавшейся осветленной части. Оставшийся коллоидный раствор с ультрадисперсными частицами меди наносился на наружную поверхность электродов. В ряде экспериментов в коллоидный раствор, содержащий частицы меди, добавляли 2% по массе органического связующего (биндера). Поскольку нанесение коллоидного раствора производилось мягкой колонковой кисточкой, для придания однородного и одинакового по величине покрытия, «цилиндры» со свежим покрытием помещались в специальное приспособление из фторопласта, которое, в свою очередь, закреплялось в магнитной мешалке. В течение 5 минут при скорости вращения 3000 об/мин покрытия усреднялись по толщине, а излишки коллоидного раствора стекали с наружной поверхности цилиндрических подложек и удалялись через специальные отверстия во фторопластовой пластине.

После того подложки с тонкими слоями наночастиц меди нагревались до 100 °С (373 К) в сушильном шкафу в течение 20 минут. Полученные таким образом заготовки электродов подвергались операции «вжигания» покрытия. Припекалось покрытие (пленка из частиц меди) на цилиндрических подложках в устройстве вакуумной установки с ВЧ-нагревом. Окисление медного

покрытия (пленки) проводилось по двум схемам: в муфельной печи в атмосфере воздуха при температуре 650 °С (923 К) в течение часа и в вакуумной или водородной печи при такой же температуре в течение 30 минут.

На образцах, полученных по первой схеме термообработки, оксидные покрытия на наноструктурированной наружной поверхности получалось сразу же при «вжигании» пленки, а во второй схеме оно формировалось на заготовках с покрытием из наночастиц Cu в кислороде, в плазме тлеющего разряда.

Заметим, что у всех прокаленных в печи при 400 °С (643 К) микродисперсных порошков насыпной вес (насыпная плотность) был порядка 0,5 г/см<sup>3</sup>. Удельная поверхность покрытий, определенная по методу БЭТ, оказалась порядка 25 м<sup>2</sup>/г, а их толщина, при анализе микрошлифов, составила порядка 15...20 мкм [21].

Получение оксида меди Cu<sub>2</sub>O для электродов, предназначенных для применения в малогабаритных CO<sub>2</sub>-лазерах, осуществляли путем нагрева их на воздухе в муфельной печи.

Кроме того были изготовлены из вторичных порошков меди изделия типа втулок, которые после получения на их поверхностях пленок Cu<sub>2</sub>O, армировались на цилиндрические электроды, изготовленные из Pd-Va лент. Они же были испытаны в малогабаритных CO<sub>2</sub>-лазерах.

Эта серия цилиндрических электродов отличалась от предыдущих тем, что на их наружной поверхности монтировался кольцевой регенератор, полученный использованием технологии порошковой вакуумной металлургии [14,19,21]. Кольцевые регенераторы из порошков Cu<sub>2</sub>O, CuO и из интерметаллического соединения VaAl<sub>4</sub> прессовались методом холодного обжатия с последующим спеканием на гидропрессах в стальных пресс-формах и в вакуумных печах или в печах с защитной атмосферой.

### 4.3. Некоторые результаты испытаний катодов из Pd-Ba материала и электродов из Cu-Cu<sub>2</sub>O

С целью сравнения свойств вторично-эмиссионных катодов и электродов, приготовленных из вторичных порошков палладия и меди с аналогами, полученными на основе стандартных материалов, испытания их проведены с использованием методов и устройств, которые были применены для ЭВП СВЧ Ли И.П. [10] и для CO<sub>2</sub>-лазеров Пчелинцевой Н.И. [21]. Внешний вид лент из вторичных порошков и катодов на их основе приведены на Рис. 3.4 и 3.6.

Испытания вторично-эмиссионных катодов из вторичных порошков (материал Pd+2%Pd<sub>5</sub>Ba) в ЭВП СВЧ (магнетроны) на долговечность и соответствие физико-техническим параметрам показал, что испытанные изделия по своим основным свойствам соответствуют аналогам. При изучении структуры и характера ее изменения после воздействия тлеющего разряда в смеси газов CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>:Xe:He использовались стандартные методы и методики, широко используемые при исследованиях объектов физики конденсированного состояния.

Испытания электродов, приготовленных из вторичных порошков меди на долговечность, были проведены в газоразрядных экспериментальных приборах в смеси CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>:Xe:He=1:1:0,5:4 при общем ее давлении 20 мм. рт. ст., аналогичных в [21]. Объем газовой смеси (внутренний объем пробника) был одинаковым для всех приборов-пробников и составлял 50 см<sup>3</sup>. Анодом у таких пробников служил цилиндрический электрод с никелевой или циркониевой рабочей поверхностью. Катодом являлся полый цилиндрический электрод из серии исследуемых электродов с рабочей поверхностью, выполненный из различных материалов и по различным технологиям.

Парциальные давления компонентов газовой смеси в этих приборах не вышли за пределы требований, которые предъявляются к ним в отпаянных CO<sub>2</sub>-лазерах и испытания еще не завершены. Никаких существенных отличий в процессе испытаний не замечено, тем какие наблюдались для аналогов.

## Выводы к Главе 4

1. Экспериментальные образцы, приготовленные на основе вторичных высокодисперсных порошков палладия и меди (композиционные ленты, вторично-эмиссионные катоды и наноструктурированные электроды) технологичны и обладают всем комплексом требуемых физико-химических параметров.

2. Созданные электроды из порошков меди и палладия высокой дисперсности, обеспеченной гидрокарбонильным методом, после всесторонних испытаний в малогабаритных вакуумных СВЧ-приборах и CO<sub>2</sub>-лазерах, могут стать основными исходными материалами в серийном производстве наноструктурированных катодов и катализаторов.

3. Результаты данных исследований дают основание заключить, что жидкие медь- и палладий содержащие отходы радиоэлектронных и приборостроительных производств могут быть успешно переработаны в высокочистые порошки меди и палладия, гранулометрический состав которых приемлем для получения композиционных изделий, получаемых методом прессования и прокатки порошков.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основным результатом диссертационной работы стала разработка физико-химических основ получения вторичных тонкодисперсных порошков меди и палладия из жидких отходов производства, в основу которой положен усовершенствованный гидрокарбонильный способ их переработки. Созданные в процессе режимы и способы выделения порошков меди и палладия с заданными физическими, в том числе гранулометрическими параметрами, позволили предложить технику создания изделий ЭКБ из тонкодисперсных порошков (катодов и электродов цилиндрического типа) для разработки современных малогабаритных вакуумных СВЧ-приборов и газоразрядных CO<sub>2</sub>-лазеров. Апробированное лабораторное технологическое и аналитическое оборудование, вместе с предложенными технологиями являются основой для реализации их в серийном производстве путем модернизации существующего отечественного оборудования.

В частности, получены нижеследующие **основные результаты и выводы:**

1. Предложен технологический процесс гидрокарбонильного восстановления Cu(II) → Cu(I), кинетика которого характеризуется наличием периода индукции ( $\tau_{\text{инд.}}$ ) и участка с постоянной скоростью восстановления при значительных изменениях концентрации Cu(II) в растворе. Механизм ГК восстановления Cu(II) → Cu(I) имеет два направления - каталитическое и автокаталитическое, где в обоих случаях восстановителем являются координированные молекулы CO, которые находятся в активированном состоянии. Учитывая высокую скорость восстановления Cu(II) → Cu(I) даже при малой концентрации Pd(II) автоклавное каталитическое направление вносит основной вклад в протекание реакции ГКП.

2. Определены критерии выбора промышленных отходов, содержащих медь и палладий, позволяющие использовать гидрокарбонильный метод для максимального выделения из них порошков заданного гранулометрического состава и частоты апробацией разных технологических схем.

3. Предложены и исследованы варианты технологических процессов выделения меди и палладия из растворов с низким их процентным содержанием с применением гидрокарбонильного способа, а также поэтапная последовательность их осуществления, основанная на физико-химических свойствах участвующих реагентов. Установлены оптимальные параметры этих процессов, обеспечивающие степень извлечения этих металлов до 90% с возможной регенерацией исходного раствора, что в целом свидетельствуют о экологичности и практически безотходности данного процесса.

4. Показано, что оптимизированные и адаптированные режимы каталитического гидрокарбонильного процесса восстановления позволяют получать высокочистые микроразмерные порошки меди, по размеру частиц лежащие в диапазоне 0,5...10 мкм, и палладия в диапазоне 1,7...2,7 мкм, что отвечает требованиям к исходным материалам для изготовления изделий вакуумной и газоразрядной техники.

5. Установлено, что полученные изделия из гидрокарбонильных порошков, обладают комплексом физических параметров, характерных для их аналогов, изготовленных из стандартных порошков, что подтверждают их всесторонние испытания в малогабаритных вакуумных СВЧ-приборах и CO<sub>2</sub>-лазерах. Парциальные давления компонентов газовой смеси CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>:Xe:He=1:1:0,5:4 в этих приборах не вышли за пределы требований, которые предъявляются к ним в отпаянных CO<sub>2</sub>-лазерах.

6. Предложены и апробированы способы получения наноструктурированных электродов из вторичных тонкодисперсных порошков меди, композиционных лент и вторично-эмиссионных катодов из шихты Pd+2%Pd<sub>5</sub>Va для миниатюрных магнетронов и CO<sub>2</sub>-лазеров.



7. Разработанные физико-химические основы получения гидрокарбонильных порошков меди и палладия, а также техника создания на их основе композиционных изделий ЭКБ востребованы в производстве и внедрены в учебный процесс ВУЗа.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Викулов И., Кичаева Н. Вакуумная СВЧ – электроника в США. Состояние и тенденции развития // Электроника. Наука. Технологии. Бизнес. 2007. №5. С. 66-71.
2. Sakurai T., Ohta T., Ogawa T. Unsaturated gain output power of He-Ne laser // IEEE. 1968. QE4. P. 65-69.
3. Oubayoun M., Bordec. Stabilization frequency of CO<sub>2</sub>-lasers // Metrologia. 1977. V. 13. P. 165-172.
4. Привалов В. Е., Фотиади А. Э., Шеманин В. Г. Лазеры и экологический мониторинг атмосферы. Учебное пособие. СПб.: Изд-во «Лань», 2013. 288 с.
5. Лазерный оптико-акустический анализ многокомпонентных газовых смесей / Козинцев В. И. [и др.] М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003. 352 с.
6. Карасик В.Е., Орлов В.М. Локационные лазерные системы видения. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2013. 478 с.
7. Матвеев В.А., Лунин Б.С., Бесараб М.А. Навигационные системы на волновых твердотельных гироскопах. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 240 с.
8. Бакуменко А.В. Научно-технические и производственно-экономические основы реставрации мощных СВЧ приборов: автореф. дис. ... докт. тех. наук. Москва. 2006. 32 с.
9. Трембаг В.В. Световые приборы (теория и расчет). Учебное пособие для вузов. М.: Высшая школа, 1972. 496 с.
10. Ли И.П. Формирование структуры и физических свойств катодов для разработки малогабаритных магнетронов с безнакальным запуском: дис. ... канд. тех. наук. Москва. 2012. 123 с.
11. Дианов Е.М. Волоконные лазеры // Квантовая электроника. 2016. Т. 46, №12 (534). С. 1067-1184.

12. Коржавый А.П., Капустин В.И., Козьмин Г.В. Методы экспериментальной физики в избранных технологиях защиты природы и человека / Под ред. А.П. Коржавого. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2012. 352 с.
13. Байнева И., Байнев В. Математические и программные средства моделирования источников света // Фотоника. 2013. №3. С. 70-84.
14. Пчелинцева Н.И. Способы формирования и методы исследования плёночных и композиционных электродов для малогабаритных лазеров на углекислом газе: автореф. дис. ... канд. тех. наук. Москва. 2012. 16 с.
15. Широков Ю. Драйверы флюоресцентных ламп с холодным катодом // Современная электроника. 2005. №2. С. 22-24.
16. Никифоров Д.К., Коржавый А.П., Никифоров К.Г. Эмиттирующие наноструктуры «металл-оксид металла»: физика и применение: монография / Под ред. А.П. Коржавого. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2009. 156 с.
17. Джонс В.Д. Основы порошковой металлургии. Свойства и применение порошковых материалов / Под ред. Н.А. Бульenkова [и др.] М.: Мир, 1965. 390 с.
18. Бондаренко Г.Г., Коржавый А.П. Эффективные эмиттеры на основе никеля, палладия и платины // Металлы. 2000. №4. С. 114-117.
19. Прасицкий В.В. Современные катоды для отпаянных приборов // Электронная промышленность. 1996. №3. С. 91-92.
20. Редега К.П. Свойства и технология изготовления вторично-эмиссионных катодов мощных магнетронов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Москва. 1986. 21 с.
21. Пчелинцева Н.И. Способы формирования и методы исследования плёночных и композиционных электродов для малогабаритных лазеров на углекислом газе: дис. ... канд. тех. наук. Калуга. 2012. 150 с.

22. Формирование металлических кластеров в органическом монослое, полученном методом Ленгмюра / С.Б. Вениг [и др.] // Нанотехника. 2009. №3. С. 49-54.
23. Технология производства изделий электронной техники: монография / В.П. Марин [и др.] М.: Изд-во Радиотехника, 2015. 88 с.
24. Основы технологии сборочного производства: монография / В.П. Марин [и др.] М.: Изд-во Радиотехника, 2015. 80 с.
25. Андреев В.В., Столяров А.А. Физические основы наноинженерии. Учебное пособие. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2011. 224 с.
26. Чернышев С.Л. Моделирование и классификация наноструктур. М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2011. 216 с.
27. Ньейн Чан. Исследование и разработка плёночного холодного катода гелий-неонового лазера: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Москва. 2015. 16 с.
27. Полупроводниковый кольцевой лазер и его применение / В. Дмитриев [и др.] // Фотоника. 2008. №4(10). С. 18-21.
28. Новик А.Е. Газоразрядные лазеры. М.: Радио и связь, 1982. 120 с.
29. Есаулов М.Н. Изменение состава и структуры многокомпонентных металлических материалов при бомбардировке их поверхности заряженными высокоэнергетическими частицами в электронных приборах: автореф. дис. ... канд. тех. наук. Москва. 2005. 16 с.
30. Ли И.П. Формирование структуры и физических свойств катодов для разработки малогабаритных магнетронов с безнакальным запуском: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Москва. 2012. 16 с.
31. Томилин Н.А. Диагностика и методы исследования фазовых и структурных превращений в многокомпонентных системах, подвергнутых воздействию температурных полей и электронной бомбардировке: автореф. дисс. ... докт. тех. наук. Москва. 2009. 32 с.

32. М.Ф. Баженов, Д.К. Карпачев, С.М. Миллер. Прокат из тяжелых цветных металлов. Справочник. М.: Металлургия, 1973. 424 с.
33. Гуревич М.Д. Электровакуумные приборы. М.: Военное издательство Министерства обороны СССР, 1960. 555 с.
34. Бычков С.И. Магнетрон. М.: Военное издательство Министерства обороны СССР, 1957. 51 с.
35. СВЧ - Прибор М-типа: а.с. 1780444 РФ / В.А. Афанасьев [и др.]; заявл. 23.10.77; опубл. 20.08.94. Бюлл. №8.
36. СВЧ прибор М-типа: а.с. 2040821 РФ / В.И. Махов [и др.]; заявл. 11.04.91; опубл. 18.11.95. Бюлл. №21.
37. Бычков С.И. Магнетронные передатчики. М.: Военное издательство Министерства обороны СССР, 1955. 216 с.
38. Магнетрон с безнакальным катодом: пат. 2019877 РФ / Л.А. Семёнов [и др.]. 1991.
39. Магнетрон с безнакальным запуском: пат. 2380784 РФ / И.П. Ли [и др.]; заявл. 24.10.08; опубл. 15.03.09. Бюлл. №3.
40. Пролейко В.М. Введение в электронику. Базовые лекции по электронике / Под общ. ред. В.М. Пролейко. М.: Техносфера, 2009. С. 15-45.
41. Александрова А.Т., Полотай Г.А. Заготовки деталей электровакуумных приборов. М.: Высшая школа, 1980. 223 с.
42. Ламонов С.В. особенности конструкций и технологии защитных тугоплавких покрытий электродов ЭВП: дис. ... канд. тех. наук. Москва. 2000. 250 с.
43. Чернов Н.К. Основы технологии полосчатого плакирования металлов. Калуга: Изд-во научной литературы Н.Ф. Бочкаревой, 2010. 224 с.
44. Колесников А.Г., Яковлев Р.А., Мальцев А.А. Технологическое оборудование прокатного производства. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2014. 158 с.

45. Чернов Н.К. Пономарев В.А., Яранцев Н.В. Совершенствование технологии изготовления медно-серебряных биометаллов, используемых в изделиях электронной техники // Научно-технические технологии. 2009. Т. 10, №5. С. 23-26.

46. Степанова К.В. Нанопористые анодно-оксидные плёнки на порошковом сплаве титан-алюминий: автореф. дис. ... канд. тех. наук. Москва. 2016. 17 с.

47. Зотова А.Н. Вихревая модель сверхпроводникового нанопроволочного однофотонного детектора: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Нижний Новгород. 2016. 19 с.

48. Коновалов С.В. Закономерности влияния электромагнитных полей и токов на пластичность металлов и сплавов: автореф. дис. ... докт. тех. наук. Новокузнецк. 2013. 34 с.

49. Сергеев Г.Б. Нанохимия. 2-е издание, испр. и доп. М.: Изд-во МГУ, 2007. 336 с.

50. Сабионян В.В. Атомное строение однокомпонентных Ag, Pd и биметаллических Pt Cu наночастиц по данным EXAFS-спектроскопии: автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Ростов-на-Дону. 2016. 25 с.

51. Фиговский О.Л., Ушеренко С.М., Ушеренко Ю.С. Создание металлических композиционных материалов // Физика и технология высокоэнергетической обработки материалов. Днепропетровск: Изд-во Арт-Пресс, 2007. С. 218-235.

52. Пономарёв В.А., Яранцев Н.В. Порошковые композиционные материалы для изделий электронной техники / Под ред. А.П. Коржавого. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2014. 304 с.

53. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. Учебник для вузов. 3-е изд. перераб. и доп. М.: «МИСИС», 2001. 416 с.

54. Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. Справочник. Киев: Наукова думка, 1981. 225 с.

55. Бондаренко Б.В. Проблемы стабильности автоэлектронной эмиссии и некоторые пути её решений // Электронная техника. Сер. 1. Электроника СВЧ. 1980. Вып. 9(321). С. 3-9.

56. Гурко А.А., Марин В.П., Скрипкин Н.И. Механизм образования пространственного заряда в безнакальном магнетроне с автоэлектронным запуском // Научно-технические технологии. 2006. №9. Т. 7. С. 1-5.

57. Черепнин Н.В. Сорбционные явления в вакуумной технике. М.: Советское радио, 1973. С. 262-279.

58. Кудинцева Г.А., Мельников А.И., Морозов А.В. Термоэлектронные катоды. М.-Л.: Энергия, 1966. С. 203-217.

59. Масленников О.Ю., Ушаков А.Б. Эффективные термокатоды. Конструкции и технологии. Учебное пособие. М.: МФТИ, 2003. Ч. 2. С. 75-101.

60. Дюбуа Б.Ч. Электронная эмиссия металлических сплавов и тугоплавких металлоподобных соединений: дис. ... докт. физ.-мат. наук. Москва. 1971. 252 с.

61. Дюбуа Б.Ч. Современные эффективные катоды // Радиотехника. 1999. №4. С. 55.

62. Капустин В.И. Вторичная электронная эмиссия некоторых тугоплавких металлов и сплавов: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Москва. 1978. 165 с.

63. Коржавый А.П., Редёга К.П. Материалы для катодов с низкими значениями первого критического потенциала // Обзоры по электронной технике. Сер. 6. Материалы. 1987. Вып. 2(1269). С. 23-34.

64. Коржавый А.П. Композиционные эмитирующие материалы // Обзоры по электронной технике. Сер. 6. Материалы. 1988. Вып. 5(1368). С. 44-57.

65. Коржавый А.П., Марин В.П., Федотов А.П. Перспективные направления разработок материалов для электровакуумных приборов // Научноёмкие технологии. 2001. Т. 2, №4. С. 13.

66. Металловедение платиновых металлов / Е.М. Савицкий [и др.]. М.: Металлургия. 1975. 422 с.

67. Ли И.П. Магнетронные импульсного действия – всё дело в катоде // Электроника. Наука. Технологии. Бизнес. 2012. №5. С. 84-88.

68. Власко А.В. Процессы, происходящие при магнитной сепарации твёрдых дисперсных сред, и их поле в технике получения экологически безопасных конструкционных материалов для радиоэлектроники: автореф. дисс. ... канд. техн. наук. Москва. 2010. 16 с.

69. Металлопористый катод: а.с. 1574099 РФ / В.А. Смирнов, Ю.С. Судаков, Ю.А. Потапов; заявл. 29.12.87; опубл. 15.08.88. Бюлл. №15.

70. Эмиссионные свойства сплавов Pt-Wa, Ir-La, Os-La / Е.В. Васильева [и др.] // Радиотехника и электроника. 1966. Т.11, вып. 11. С. 1150.

71. Катод: а.с. 387453 РФ / Б.Ч. Дюбуа [и др.]; заявл. 21.06.73; опубл. 25.07.74. Бюлл. №27.

72. Способ изготовления металлопористого термокатода: а.с. 1299376 РФ. / И.П. Ли [и др.]. 1986.

73. Ли И.П., Рухляда Е.Я. Создание поверхностных структур с заданными свойствами с помощью концентрированных потоков частиц // Физика и химия обработки материалов. 2005. №1. С. 61-65.

74. Lee I.P., Maslennikov O.Yu., Roukhlyada N.Ya. Modification of the dispenser cathode surface with a pulse plasma // IVESC 2003: Fourth IEEE International Vacuum Electron Source Conference. Seoul (Korea), 2003. P. 313-314.

75. Создание и исследование поверхностных структур на металлопористых катодах с целью улучшения их эмиссионных характеристик



/ И.П. Ли [и др.] // Материалы XXI Всесоюзной конференции по эмиссионной электронике. Ленинград, 1990. С. 175.

76. Дружинин А.В. О природе эмитирующей поверхности металлоплёночных катодов // Вопросы радиоэлектроники. Сер. 1. Электроника. 1961. №10. С. 76-85.

77. Козлов В.И. Эмиссионные свойства и долговечность металлопористых катодов для СВЧ приборов // Обзоры по электронной технике. Сер. 1. Электроника СВЧ. 1983. №8(941). С. 2-14.

78. Электронная эмиссия сплавов Pt-Ba, Pd-Ba, Rh-Ba, Au-Ba / Б.Ч. Дюбуа [и др.] // Радиотехника и электроника. 1967. Т.12, №8. С. 1523.

79. Скорость испарения бария из сплавов Pt-Ba, Pd-Ba / В.Н. Ильин [и др.] // Электронная техника. Сер. 1. Электроника СВЧ. 1971. №5. С. 120-127.

80. Ли И.П., Поливникова О.В. Прессованный катод // Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника. 2012. №1. С. 21-24.

81. Пресованный металлосплавной палладий-бариевый катод для магнетронов с безнакальным запуском / И.П. Ли [и др.] // Вакуумная наука и техника: Материалы XIX научно-технической конференции с участием зарубежных специалистов М., 2012. С. 213-216.

82. Okamoto H., Massalski T.B. Microwave // Phase Equilibria. 1991. V. 12(2). P. 148-168.

83. The corrosion behavior of copper in neutral tap water. Part I : Corrosion mechanisms / Feng Y. [et al.] // Corrosion science. 1966. V.38. №3. P. 369-385.

84. Serin N., Serin T., Unal B. The effect of humidity on electronic conductivity of an Au/CuO/Cu<sub>2</sub>O/Cu sandwich structure // Semiconductor science and technology. 2500. NIS. P. 112-116.

85. Ёе Наинг тун. Исследование взаимодействия низкотемпературной плазмы с неоднородной поверхностью электродов в газоразрядных приборах: автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Москва. 2015. 16 с.

86. Бонк О.Г. Моделирование переноса и переосаждения вещества, распыляемого с электродов в тлеющем разряде: автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Москва. 2002. 15 с.

87. Айзенкольб Ф. Успехи порошковой металлургии. М.: Изд-во Металлургия, 1969. 540 с.

88. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. М.: Металлургия, 1991. С. 273-295.

89. Власко А.В. Процессы, происходящие при магнитной сепарации твёрдых дисперсных сред и их роль в технике получения экологически безопасных конструкционных материалов для радиоэлектроники: дис. ... канд. тех. наук. Калуга. 2009. 115 с.

90. Ли И.П., Бондаренко Г.Г. Использование водородно-вакуумной обработки порошков палладия для получения эффективных металлосплавных катодов безнакального магнетрона // Перспективные материалы. 2012. №1. С. 30-34.

91. Li I.P., Bondarenko G.G. Application of hydrogen Vacuum Treatment of Palladium Powders for Production of Efficient metal Alloy Cathodes of Self-Heated Magnetron // Inorganic Materials: Applied Research. 2012. Vol. 3, №5. P. 381-384.

92. Пути Улучшения параметров металлосплавных Pd-Ва катодов в безнакальных магнетронах / И.П. Ли [и др.] // Вакуумная наука и техника: Материалы XIX научно-технической конференции с участием зарубежных специалистов. Москва. 2012. С. 197-199.

93. Тенденции последнего 20-летия и перспективы // Металлоснабжение и сбыт. 2016. №5. 127 с.

94. Федосеев И.В. Гидрокарбонильные процессы в технологии платиновых металлов. М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2011. 128 с.

95. Коржавый А.П., Максимов В.В., Федоров В.О. Получение исходных материалов для электронной компонентной базы радиоэлектронного

производства // Электромагнитные волны и электронные системы. 2016. Т. 21, №1. С. 9-14.

96. Горбунов А.К., Пчелинцева Н.И., Никифоров Д.К. Получение и использование наноструктур и нанопокровтий в атомарных и молекулярных газовых лазерах // Научноёмкие технологии. 2014. Т. 15, №10. С. 54-60.

97. Эффективные электроды с нанопокровтиями для малогабаритных приборов / Лоскутов С.А. [и др.] // Научноёмкие технологии. 2015. Т. 16, №9. С. 51-55.

98. Мушкатин Х.М., Дьяченко В.Т Проблемы и перспективы развития металлургических мощностей компании ОАО «ГМК «Норильский никель» на период до 2020 г.» // Цветные металлы. 2009. №9. С. 12-17.

99. Чантурия В.А., Недосекина Т.В., Гетман В.В. Новые методы концентрирования металлов платиновой группы из вкраплённых медно-никелевых руд. // Цветные металлы. 2011. №7. С. 11-15.

100. Хааванламми Л., Каронен Я., Родригес К. Hydro Cooper – совершенствование технологии производства меди. // Цветные металлы. 2011. №7. С. 24-26.

101. Федеральный образовательный портал «Экономика. Социология. Менеджмент». Производство меди // Журн. отраслевой обзор, ЗАО «РосБизнесКонсалтинг». 2003.

102. Денисова О.В., Козинцева С.И., Таужнянская З.А. Комбинированные и специальные методы обогащения бедных и труднообогатимых руд за рубежом. М.: Цветметинформация, 1978.

103. Митрофанов С.И., Мещанинова В.И., Курочкина А.В. Комбинированные процессы переработки руд цветных металлов. М.: Недра, 1984. 216 с.

104. Синявер Б.В. Гидрометаллургия меди / Б.В. Синявер, А.А. Цейдлер. – М.: Металлургия, 1971. 113 с.

105. How Bagdad Uses LIX to Recover Copper from Dump Leach Solution // World Mining – V. 24 P. 46-48.
106. Павловский В.А. Термохимический способ обогащения медного низкосортного концентрата Удоканского месторождения / В.А. Павловский, В.А. Резниченко // Цветные металлы. 2002. №4. С. 13-16.
107. Изюитко В.М. Технологическая минералогия и оценка руд. СПб.: Наука, 1997. 582 с.
108. Комбинированные методы переработки окисленных и смешанных медных руд / под ред. Митрофанова С.И. М.: Недра, 1970. 286 с.
109. Набойченко С.С. Гидрометаллургия меди / С.С. Набойченко, В.И. Смирнов. М.: Metallurgy, 1974. 271 с.
110. Тарасов А.В. Комбинированные технологии цветной металлургии / А.В. Тарасов, В.А. Бочаров. М.: Metallurgy, 2001. 304 с.
111. Совершенствование технологических процессов переработки медьсодержащего сырья: сб. науч. трудов. - Свердловск: Институт Унипро-медь. 1991. 115 с.
112. Ванюков А.В. Комплексная переработка медного и никелевого сырья / А.В. Ванюков, Н.И. Уткин. Челябинск: Metallurgy, 1988. 432 с.
113. Соболев С.И., Спиридонова В.И. Обогащение и металлургия цветных металлов. Научн. тр. Гинцветмет. М.: Metallurgizdat, 1988. 432 с.
114. Цветная металлургия. Научные поиски. Перспективы / Под ред. акад. Н.В. Агеева. М.: Наука, 1976. 312 с.
115. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Беляевская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. М.: Metallurgy, 1975. 504 с.
116. Хабаши Ф. Основы прикладной металлургии. М.: Metallurgy. 1975. Т. 2. 229 с.
117. Автоклавные процессы в цветной металлургии / Масляницкий И.Н. [и др.] М.: Metallurgy, 1968. 349 с.

118. Кнакке О., Павлек Ф., Рамель В. Восстановление серноокислой меди в водных растворах сернистым ангидридом под давлением. Пробл. совр. металлургии, 1961. №1. С. 77-85.

119. Марамыгин К.В. Моделирование и синтез нитевидных кристаллов алмаза. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 2013. 16 с.

120. Фасман А.Б., Марков В.Д., Сокольский Д.В. Каталитическое восстановление неорганических соединений окисью углерода в жидкой фазе // Ж. приклад химии. 1965. Т 38, №4. С. 791-800.

121. Марков В.Д., Голодов В.А., Фасман А.Б. Влияние электронно-акцепторной способности и структуры окислителей на кинетику их взаимодействие с окисью углерода в присутствии ацидокомплексов Pb(II) // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1967. №7, вып. 3. С. 36-70.

122. Спицын В.И., Федосеев И.В., Пономарев А.А., Елесин А.И. Кинетика и механизм каталитического восстановления Cu(II) окисью углерода в присутствии хлорида Pd(II) // Журн. неорг. химии. 1978. Т. XXIII, вып. 2. С. 454-456.

123. Спицын В.И., Знаменский И.В., Федосеев И.В. Механизм и кинетика восстановления палладия окисью углерода из хлоридных растворов // Докл. АН СССР. 1968. Т. 181, №3. С. 617-619.

124. Спицын В.И., Федосеев И.В., Знаменский И.В., Пономарев А.А. Кинетика восстановления палладия окисью углерода из солянокислых растворов // Докл. АН СССР. 1974. Т. 219, №2. С. 368-370.

125. Спицын В.И., Федосеев И.В., Знаменский И.В. Механизм восстановления палладия окисью углерода из солянокислых растворов хлорида Pb(II) // Журн. неорг. химии. 1980. Т. XXV, вып. 10. С. 2754-2758.

126. Спицын В.И., Федосеев И.В., Знаменский И.В. Влияние платиновых металлов на процесс восстановления хлорокомплексов палладия (II) и платины (II) окисью углерода. // Докл. АИ СССР. 1978. Т. 238, №6. С. 1402-1403.

127. Шмидт Ю. Окись углерода, ее значение в технической химии. М.: ОНТИ, 1936. С. 266.

128. Федосеев И.В. Гидрокарбонильный процесс обезмеживания растворов. // Цветные металлы. 2005. №8. С. 22-25.

129. Третьяков Ю.Д., Метлин Ю.Г. Основы общей химии: Учеб. Пособие. М.: Просвещение, 1985. 160 с.

130. Столяров А.А. Научная школа Калужского Филиала МГТУ им. Н.Э. Баумана «Физика материалов для электронных систем // Электромагнитные волны и электронные системы. 2016. Т. 21, №8. С. 5-9.

131. Пьянов И.В. Исследование эффекта бимодальности временных распределений лазерных импульсов, прошедших через сильнорассеивающую биологическую среду: автореф. дисс. ... физ.-мат. наук. Москва. 2012. 26 с.

132. Коржавый А.П., Смельцов М.А. Лазерный анализатор в методах исследования свойств многокомпонентных жидких сред // Научно-технические технологии. 2013. Т. 14. №7. С. 43-54.

133. Капустин В.И., Коржавый А.П. Физико-химические методы экологического мониторинга. Кн.1. Назначение, схемы, конструкции // Учебное пособие. / Под ред. А.П. Коржавого. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2014. 208 с.

134. Шаталов В.К., Максимов В.В. Получение композиционных материалов на основе порошков меди и палладия для изделий вакуумной и газоразрядной техники // Научно-технические технологии. 2018. Т. 18. № 11. С. 28-31.