

ОТРИМАННЯ МЕТАЛІВ МЕТОДОМ ЦЕМЕНТАЦІЇ

Мета роботи – дослідити закономірності процесу хімічного відновлення металів з водяних розчинів їх солей шляхом контактного відновлення.

1 Основні теоретичні відомості

Цементация – це електрохімічні процеси, основані на реакціях витиснення з розчинів більш благородних металів менш благородними металами. Цементацию часто називають контактним відновленням, або внутрішнім електролізом.

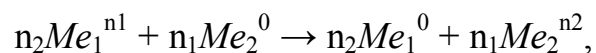
Для визначення окислювально-відновних можливостей елементів відносно один одного використовують стандартний потенціал окислювально-відновних реакцій E^0_{298} (стандартний електродний потенціал). Він вимірюється у гальванічних елементах з двох електродів, один з яких водневий, потенціал якого дорівнює нулю. Якщо розташувати нормальні електродні потенціали металів, визначені за температури 25 °С, у порядку збільшення їх алгебраїчних величин, то утвориться так званий ряд напруг (табл. 3.1). На відміну від періодичної системи елементів, ряд напруг металів не є відбиттям загальної закономірності, на основі якої можна давати різнобічну характеристику хімічних властивостей металів. Перехід від води до неводних розчинників може змінювати взаємне розташування металів у ряду напруг. Причина цього полягає у тому, що енергія сольватації іонів різних металів по-різному змінюється за переходу від одного розчинника до іншого.

Кожен метал, який розташований нижче у таблиці ряду напруг, здатен витіснити метали, які стоять у таблиці вище, з водних розчинів їх солей, при цьому він сам переходить до розчину. У цей ряд завжди окрім металів ставлять водень, що дає змогу бачити, які метали здатні витіснити водень з водних розчинів кислот.

Положення того чи іншого металу в ряду напруг характеризує його здатність до окислювально-відновних взаємодій у водних розчинах за стандартних умов.

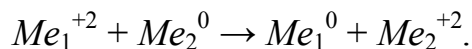
Якщо метал занурити у розчин солі більш благородного металу, то за такого “хімічного короткого замикання” відбудеться такий же процес, як у гальванічному елементі: більш електронегативний метал витіснить з розчину метал з більш додатнім потенціалом, а сам перейде у розчин. Метал з меншим потенціалом називають *відновником*, або *цементатором* (*цементуючим металом*), іони цих металів є окислювачами. При цьому, чим далі розміщений метал у ряду напруг, тим сильнішим окислювачем у водному розчині є його іони, і навпаки, чим ближче метал до початку ряду, тим сильніші відновні властивості виявляє проста речовина – метал.

Відповідно до теорії відновно-окислювальних реакцій процес віддавання атомом або іоном електронів називається *окисленням*, а процес приєднання електронів – *відновленням*. Таким чином, електрохімічну реакцію між металом-цементатором та іонами металу, що витісняється з розчину, у загальному вигляді можна записати так:

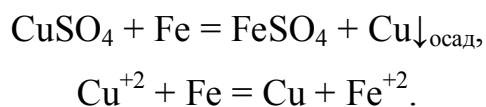


де n_1 і n_2 – заряди іонів або валентність відповідно металу, що витісняється з розчину, і металу-цементатора.

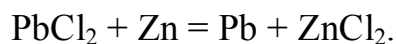
Якщо властивості металів однакові, наприклад $n_1 = n_2 = 2$, що досить часто має місце на практиці, то реакція матиме вигляд



Така реакція відбувається, наприклад, під час відновлення (цементації) міді залізом із водного розчину мідного купоросу



Або під час відновлення плюмбуму з розчину його хлориду цинком



Розчинення та осадження металів з розчинів регулюють дві протилежно діючі сили: *електролітична пружність розчинення* (прагнення металу до розчинення, яке супроводжується електричними явищами) і *осмотичний тиск іонів розчину* (гідростатичний тиск, за якого припиняється одностороння дифузія іонів через напівпроникну перегородку – є кількісною характеристикою осмосу).

Наприклад, розчинення цинку і осадження міді в системі “цинк-розчин його іонів” і “мідь-розчин її іонів” відбувається під дією різниці величин осмотичного тиску та електролітичної пружності розчинення. Ця різниця створює потенціал (різниця зарядів між подвійним шаром біля електроду і загальною масою розчину). У цинку електролітична пружність значно більша величини осмотичного тиску і значення різниці буде від’ємним; відповідно, цинк має електронегативний потенціал. У міді, навпаки, величина пружності розчинення менше величини осмотичного тиску, різниця буде додатною; мідь має електропозитивний потенціал.

У процесі проходження реакції заміщення у розчині міді цинком концентрація іонів цинку буде збільшуватись, а концентрація іонів міді зменшуватись. Електронегативний потенціал цинку внаслідок збільшення осмотичного тиску іонів буде зменшуватись; електропозитивний потенціал міді також буде зменшуватись. Коли обидва електродних потенціали зрівняються за величиною і за знаками, реакція зупиниться.

Швидкість реакції заміщення також визначає швидкість, з якою електрони видаляються з одного електрода і передаються іншому. Остання у свою чергу залежить від різниці потенціалів електродів. Чим більша різниця потенціалів металів, тим швидше йде реакція, тому на практиці для цементації підбирають такі пари електродів, у яких різниця потенціалів була б по можливості найбільшою.

Існує низка інших факторів, які впливають на хід і результат реакції цементації:

1. Метал, що цементується, і метал-цементатор повинні утворювати розчинні сполуки з аніоном, який зв'язаний з металом, що заміщується. Наприклад, так як залізо не утворює розчинних комплексних сполук з аміаком, воно не може заміщувати мідь в розчині, а утворює $\text{Fe}(\text{OH})_2$ або $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

2. Метала-цементатора повинно бути у надлишку в твердій фазі, особливо у тих випадках, коли є потреба в осадженні дуже невеликої кількості електронегативнішого металу. Це пояснюється тим, що так як відновлення відбувається на поверхні металу-відновника, то чим більше буде ця поверхня, тим швидше і повніше пройде реакція.

3. Щоб поверхня металу-цементатора не ставала інертною в результаті осадження на ній металу, що цементується, необхідно забезпечити циркуляцію розчину (перемішування), в результаті чого відбуватиметься змивання продукту реакції з реакційної поверхні. Швидкість процесу цементації знаходиться у прямій залежності від інтенсивності перемішування. Також ефективним є застосування ультразвуку.

4. Збільшення температури не лише покращує процес дифузії, а й суттєво знижує енергію активації реакції, тому процес відбувається інтенсивніше.

5. Основна маса порошку виділяється за перші 15-20 хв. Подальше збільшення часу не має суттєвого впливу на процес.

Метал-цементатор часто використовують у вигляді порошку, якість якого суттєво впливає на процес цементації. Інтенсивність операції цементації визначається потенціалом порошка-цементатора по відношенню до розчину, який залежить від складу порошку, його структури та поверхневих плівок.

Наявність у порошку електронегативних домішок, які добре розчиняються у розчині, що застосовують, сприяють реакції. Домішки електропозитивніших металів, навпаки, ускладнюють проходження реакції.

Метод цементації можна застосовувати як метод очищення розчинів металів від небажаних домішок, а також як метод отримання порошоків металів. Так в гідрометалургії цинку застосовують цементаційне очищення цинкових розчинів від міді і кадмію в одну, дві та три стадії у періодичному та безперервному режимах.

В гідрометалургії міді з окислених руд цементацією виділяють мідь з розчинів її сірчаних сполук. Як метод для отримання порошоків чистих металів цементація має обмежене використання. Більш поширеним цей метод є для отримання композиційних порошоків, особливо на основі заліза та хрому, частинки яких можна покривати благороднішими металами – нікелем, оловом, міддю, сріблом.

2 Експериментальна частина

2.1 Обладнання, прилади і матеріали

Аналітичні та технічні ваги, сушильна шафа, електрична плитка, скляна або пластмасова колба та паличка, крупнозернисті порошки, гранули чи стружка метала (заліза, цинку), сірчаноокислі солі (міді, свинцю, олова).

2.2 Заходи безпеки

1. Роботу необхідно виконувати під наглядом викладача або лаборанта.
2. Працюючи з хімічними реактивами треба берегти очі.
3. Витягати колбу з розчином із сушильної шафи треба користуючись теплоізоляційним матеріалом.
4. Під час зважування на аналітичних вагах усі операції виконувати плавно і не поспішаючи.

2.3 Порядок виконання роботи

У колбі приготувати слабкий розчин сірчаноокислих солей міді, наприклад 17 %-ий розчин мідного купоросу (1,7 г CuSO_4 на 100 мл води). Зважити 5-6 г або порошку, або гранул, або стружки металу-цементатору (цинку чи заліза). Для подальшого проведення досліду розчин сірчаноокислих солей міді або залишити кімнатної температури, або підігріти у сушильній шафі до 100 °С.

У сірчаноокислий розчин міді всипати метал-цементатор. Після чого або залишити розчин у спокої на лабораторному столі, або перемішувати керамічною чи скляною паличкою упродовж 10-15 хвилин.

Розчин злити на попередньо зважений на аналітичних вагах фільтрувальний папір і просушити. Повторно зважити фільтрувальний папір з висушеним осадом, щоб розрахувати його кількість.

Викладач визначає, за яких умов необхідно проводити порівняльні досліди.

Результати досліджень занести до таблиці 4.1.

Провести розрахунки теоретичного виходу металу в процесі цементаційного осадження за відповідним хімічним рівнянням.

В розділі «Обговорення результатів» студенти повинні порівняти отримані експериментальні і теоретичні результати та пояснити причини їх відмінності.

Таблиця 4.1 – Результати досліджень отримання металу методом контактного відновлення

Склад розчину, г/л	Матеріал і маса метала-цементатора, г	Маса осаду після цементації, г	Режим цементації	
			Температура, °С	Стан розчину

Остаточні висновки щодо впливу температури та механічного переміщення на швидкість проходження процесу контактного відновлення металів з їх водних розчинів металом-цементатором студенти повинні записати у розділі «Висновки».

2.4 Контрольні питання

1. У чому полягає суть методу контактного відновлення (цементації)?
2. Для яких практичних задач можна використовувати метод цементації?
3. Як обирають метал-цементатор?
4. Які основні фактори впливають на перебіг процесу цементації?

Література: [1], [2], [5].