

Jerzy WÓDKA *
Witold CHAREWICZ *

OTRZYMYWANIE PROSZKÓW KOMPOZYTOWYCH METODĄ REDUKCJI CIŚNIENIOWEJ WODOREM

Przedstawiono niektóre wyniki badań nad otrzymywaniem proszków kompozytowych metodą redukcji roztworów wodnych metali pod ciśnieniem wodoru. Proszki węgla wolframu, diamentu, glinu i grafitu powlekano niklem z roztworów octanowych w temperaturze powyżej 423 K, przy ciśnieniu parcyjnym wodoru od 2,4 MPa do 3,2 MPa. Początkowe stężenie niklu w roztworze octanowym zmieniano od 0,42 kmol/m³ do 0,59 kmol/m³ zaś pH początkowe od 4,1 do 4,9 a stosunek molowy octanów do niklu w roztworze zmieniano od 2;1 do 3;1. Stwierdzono że w temperaturach przekraczających 423 K występuje hydroliza jonów niklawych, której stopień wzrasta wyraźnie w obecności węgla wolframu. Produkty hydrolizy wytrącające się w tych warunkach w obecności węgla wolframu są nietrwałe i po schłodzeniu do temperatury poniżej 373 K ulegają rozkładowi. Ponadto stwierdzono, że szybkość redukcji niklu w roztworach octanowych ma istotny wpływ na jakość otrzymywanych otoczek niklowych z tym, że większej szybkości redukcji odpowiada gorsza jakość otoczek niklowych.

Wstęp

Przedstawione w niniejszej pracy wyniki stanowią fragment obszerniejszych badań prowadzonych w Instytucie Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej nad redukcją jonów niklu wodorem z roztworów octanowych i otrzymywaniem tzw. proszków kompozytowych na osnowie niklowej. Są to substancje sproszkowane (np. węgiel wolframu, grafit, glin, diament itp.) pokryte warstewką metalu (głównie niklu, miedzi lub kobaltu).

* Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej

Podjęcie tych badań wynikało między innymi z rosnącego zapotrzebowania krajowego przemysłu maszynowego na proszki kompozytowe, które aktualnie sprowadzane są z krajów tzw. drugiego obszaru płatniczego. Dodatkowym czynnikiem uzasadniającym podjęcie omawianych badań jest istnienie w kraju surowców odpadowych umożliwiających otrzymywanie tego typu proszków. Do surowców tych można zaliczyć odpadowy elektrolit porafinacyjny czy zużyte katalizatory niklowe.

Celem badań było określenie wpływu niektórych parametrów na kinetykę i mechanizm wydzielania niklu z roztworów octanowych obecności węgla wolframu, grafitu i glinu. Substancje te pełniły zarówno funkcje aktywatorów procesu redukcji jak i materiału powlekanego. W pracy zbadano wpływ pH, temperatury, stosunku molowego octanów do niklu w roztworze oraz stosunku wagowego węgla wolframu do niklu na kinetykę redukcji jonów niklawych z roztworów octanowych oraz na jakość otoczek niklowych powstających podczas redukcji na powierzchni ziarn węgla wolframu. Podjęto ponadto próbę wyjaśnienia roli hydrolizy soli niklawych w procesie redukcji jonów Ni(II) i wydzielania niklu na substancjach sproszkowanych.

I. Podstawy teoretyczne wydzielania metali z roztworów pod ciśnieniem wodoru

Jak wynika z termodynamiki, redukcja jonów metali z roztworu wodnego za pomocą wodoru możliwa jest wówczas, gdy potencjał elektrody wodorowej jest niższy od potencjału elektrody Me^{+n}/Me w danych warunkach. Wynika stąd, że miedź, srebro, nikiel, kobalt, arsen, antymoncyjna, bizmut i platynowce będą ulegać redukcji w obecności wodoru. Proces redukcji tych jonów mógłby zachodzić nawet w temperaturach niższych od 373 K, jednakże szybkość redukcji w tych warunkach jest znikoma, co wynika między innymi z dużej trwałości cząsteczki wodoru. Redukcja jonów metalu za pomocą wodoru rozpoczyna się od rozczepienia cząsteczki wodoru w procesie aktywacji, przy czym możliwa jest tu zarówno aktywacja homogenna jak i heterogenna [1]. Zdolność do aktywacji wodoru wykazują metale o niecałkowicie zapełnionych powłokach d np. nikiel, kobalt, miedź itd.

Zdolność aktywowania wodoru cząsteczkowego wykazują także niektóre związki chemiczne np. antrachinon, siarczany żelazawy, tioacetamid, alizaryna, mieszanina cyjanku sodowego i siarczku sodowego oraz chlorek palladawy. Bardzo dobrymi aktywatorami są ponadto związki międzymetaliczne np. węgiel wolframu, borki oraz azotki metali [2].

Heterogenna aktywacja wodoru jest dominująca w procesie redukcji jonów metali i umożliwia otrzymywanie proszków kompozytowych. Dobrze

pokryte proszki kompozytowe uzyskuje się wówczas, gdy substancja powlekana spełnia następujące warunki;

- wykazuje zdolność aktywacji wodoru cząsteczkowego,
- nie ulega reakcji chemicznej ze składnikami roztworu ani też nie rozpuszcza się w wodzie w warunkach redukcji,
- wykazuje większą zdolność do aktywacji wodoru niż świeżo wytrącony metal,
- charakteryzuje się wąską klasą ziarnową, co zapewnia równomierne pokrycie metalem,
- jest odporna na działanie podwyższonego ciśnienia i temperatury.

Możliwe jest również powlekanie substancji nie będących aktywatorami wodoru cząsteczkowego po uprzedniej aktywacji za pomocą np. antrachinonu lub chlorku palladowego. Otrzymane tą metodą proszki charakteryzują się wysoką czystością.

Proszki kompozytowe znajdują zastosowanie do otrzymywania różnego rodzaju stopów metali, taśm porowatych używanych jako elektrody w bateriach kadmowo-niklowych, materiałów łożyskowych o małym współczynniku tarcia, uszczelnień w turbinach lotniczych lub jako powłoki mające praktyczne zastosowanie w technologii regeneracji zużytych części maszyn [3].

Do interpretacji równowag towarzyszących procesom wydzielania z roztworów za pomocą wodoru służą diagramy E-pH. Pozwalają one określić optymalny zakres parametrów procesu redukcji (pH, temperatura) a także mechanizm redukcji jonów metali [4].

Zasadniczą rolę w procesie wydzielania metali z roztworów wodnych za pomocą wodoru odgrywają zjawiska hydrolizy prowadzące do wytrącania się w warunkach podwyższonej temperatury trudno rozpuszczalnych związków metali. Zjawisko to jest szczególnie niepożądane w procesach powlekania, gdyż znaczna część metalu może wytrącać się poza powlekanymi ziarnami obniżając jakość, a niekiedy nawet dyskwalifikując otrzymane produkty. Wydaje się, że hydroliza jest również przyczyną obserwowanej aglomeracji cząstek zredukowanego metalu. Zjawisku temu można częściowo zapobiec stosując roztwory buforowe, dodatek polimetakrylanu metylu [1], a także poprzez odpowiedni dobór pH roztworu i temperatury redukcji [5].

Szybkość redukcji jonów metali z roztworów wodnych zależy głównie od temperatury, ciśnienia parcjalnego wodoru, stężenia metalu w roztworze, pH roztworu, wielkości powierzchni reakcji, oraz stosunku molowego buforu do metalu w roztworze [1,6,7].

II. Część doświadczalna

1. Metodyka pracy

Badano wydzielanie niklu z roztworów octanowych za pomocą wodoru w obecności węgla wolframu jako substancji powlekanej. W celu określenia wpływu początkowego pH, temperatury początkowej, stężenia niklu w roztworze, stosunku molowego octanów do niklu w roztworze oraz stosunku wagowego węgla wolframu do niklu na przebieg procesu redukcji i powlekania wykorzystano metodę planowania doświadczeń ekstremalnych.

Zrealizowano plan doświadczenia typu 2^{5-1} [8], a ponadto przeprowadzono badania nad hydrolizą soli niklawych w roztworach octanowych w temperaturach 423–448 K, które obejmowały zarówno kinetykę hydrolizy jak też identyfikację produktów hydrolizy.

W doświadczeniach stosowano węgiel wolframu o uziarnieniu 60–100 μm , który ogrzewano w plazmie argonowej z dodatkiem metanu w celu zmniejszenia zawartości dwuwęgla wolframu i metalicznego wolframu.

Rostwory do redukcji przygotowywano poprzez rozpuszczenie odpowiedniej ilości siarczanu niklawego i octanu sodowego w wodzie i ustalenie pH za pomocą lodowatego kwasu octowego.

Jakość otrzymanych powłok badano za pomocą mikroskopu skaningowego i obserwacji zglądów metalograficznych.

Doświadczenia prowadzono w autoklawie ze stali kwasoodpornej o objętości roboczej 1 dm^3 .

Po wprowadzeniu roztworu i zamknięciu autoklawu płukano go trzykrotnie azotem a następnie grzano. W momencie osiągnięcia wymaganej temperatury do przestrzeni reakcyjnej wprowadzono wodór z butli.

We wszystkich doświadczeniach ciśnienie parcjale wodoru wynosiło 3,0 MPa a szybkość mieszania $n = 10$ obr./s.

2. Wyniki badań

W tabeli 1 przedstawiono dane niezbędne do zrealizowania planu doświadczeń typu 2^{5-1} dla pięciu zmiennych. Na podstawie wyników doświadczeń uzyskano następujące równania regresji;

$$Y_1 = 9,10 + 4,23 x_3 + 1,57 x_4 - 1,88 x_1 x_2 - 1,47 x_1 x_4 + 1,66 x_1 x_5 + 1,62 x_2 x_3 + 2,28 x_2 x_4 - 3,21 x_2 x_5 - 1,90 x_3 x_5 \quad (1)$$

$$Y_2 = 72,74 + 24,53 x_2 + 19,28 x_3 \quad (2)$$

$$Y_3 = 17,92 + 16,73 x_2 + 4,89 x_3 - 5,31 x_1 x_3 \quad (3)$$

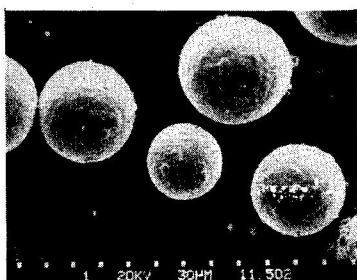
gdzie;

- x_1 - początkowe stężenie niklu w roztworze octanowym wyrażone w zmiennych kodowych,
- x_2 - początkowe pH redukcji wyrażone w zmiennych kodowych,
- x_3 - początkowe temperatury redukcji wyrażone w zmiennych kodowych,
- x_4 - stosunek molowy octanów do niklu w roztworze wyrażony w zmiennych kodowych,
- x_5 - stosunek wagowy węgla wolframu do niklu w roztworze wyrażony w zmiennych kodowych,
- Y_1 - stopień hydrolizy jonów niklawych zdefiniowany jako stosunek stężenia niklu w roztworze w temperaturze pokojowej do stężenia niklu w roztworze w temperaturze początkowej redukcji,
- Y_2 - stopień wyredukowania jonów niklawych po 3600 s,
- Y_3 - względny udział klasy ziarnowej poniżej 60 μm zdefiniowany jako stosunek masy klasy ziarnowej poniżej 60 μm do masy początkowej niklu w redukowanym roztworze.

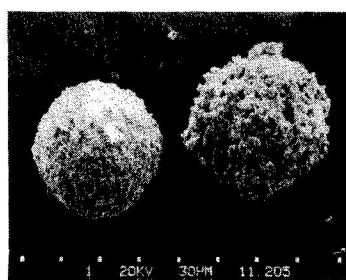
Tabela 1

Doświadczenie typu 2⁵⁻¹ dotyczącego określenia wpływu wybranych parametrów na szybkość redukcji jonów niklu w obecności węgla wolframu

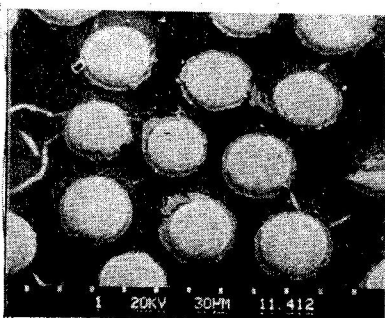
	x_1 Stężenie niklu M	x_2 pH	x_3 Temperatura początkowa K	x_4 Stosunek molowy $\text{CH}_3\text{COONa}; \text{Ni}$ w roztworze	x_5 Stosunek wagowy węgla wolframu do niklu
poziom podstawowy	0,51	4,5	438	2,5:1	1,7:1
przedział zmian	0,085	0,4	10	0,5:1	0,5:1
poziom niższy	0,59	4,9	448	3,0:1	2,2:1
poziom wyższy	0,42	4,1	428	2,0:1	1,2:1



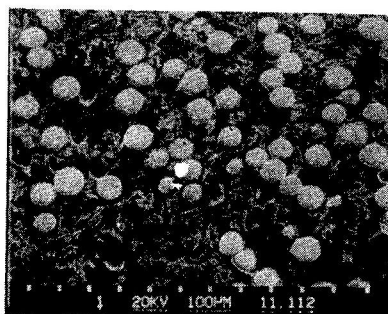
Rys. 1. Proszek węgla wolframu pokryty ciągłą, gładką warstwą metalicznego niklu



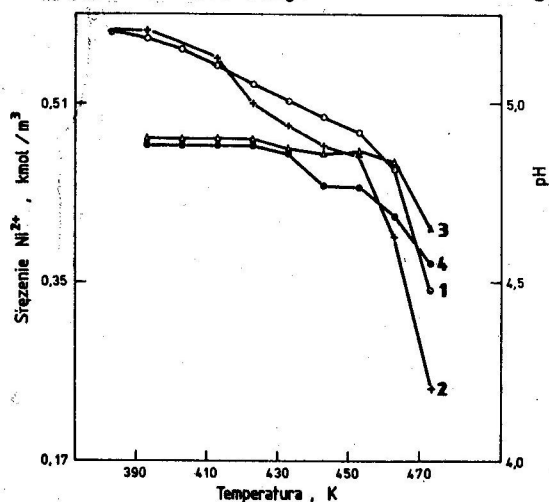
Rys. 2. Proszek węgla wolframu pokryty dendrytyczną warstwą metalicznego niklu



Rys. 3. Zgład metalograficzny proszku węgla wolframu dobrze pokrytego metalicznym niklem. Powiększenie 360 razy

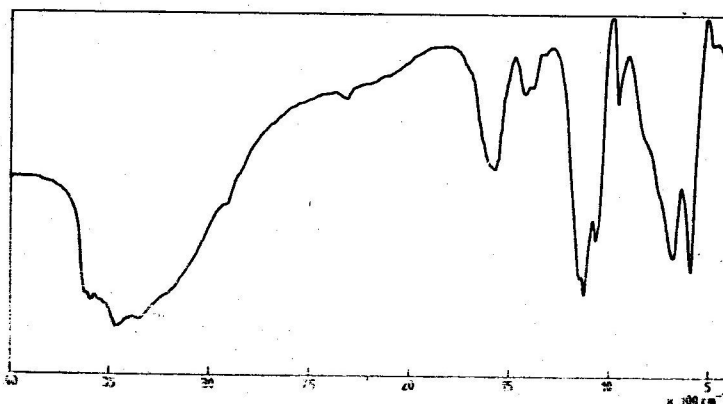


Rys. 4. Zgład metalograficzny proszku węgla wolframu źle pokrytego metalicznym niklem. Powiększenie 100 razy



Rys. 5. Zależność stężenia niklu w roztworze i pH od temperatury

1 - zmiana stężenia niklu bez węgla wolframu; 2 - zmiana stężenia niklu w obecności węgla wolframu; 3 - zmiana pH roztworu bez węgla wolframu; 4 - zmiana pH roztworu w obecności węgla wolframu



Rys. 6. Widmo spektrofotometryczne produktów hydrolizy jonów niklowych w roztworach octanowych

Tabela 2

Analiza składu chemicznego produktów hydrolizy
wytrącających się bez udziału węgla, wolframu

Lp.	Warunki wytrącania produktów hydrolizy				Zawar- tość SO ₃	Zawar- tość H ₂ O	Sto- sunek molowy SO ₃ do H ₂ O	Zawar- tość pro- centowa niklu	Wyznaczony wzór związku
	Stężenie początko- we niklu M	po- czątko- we pH	Tem- pera- tura K	Stosunek molowy octanów do niklu w roz- tworze					
1	0,42	4,8	448	1,5;1	20,1	77,2	1;6,3	58,1	NiSO ₄ x6, 3Ni(OH) ₂
2	0,42	4,8	448	2,5;1	19,5	79,2	1;6,1	58,0	NiSO ₄ x6, 1Ni(OH) ₂
3	0,58	4,8	448	2,5;1	21,5	75,2	1;6,0	57,9	NiSO ₄ x6, 0Ni(OH) ₂

Równania 1, 2 i 3 są adekwatne na poziomie istotności $\alpha = 0,05$.

Na rysunkach 1, 2, 3 i 4 przedstawiono zdjęcia skanningowe proszków węgla wolframu pokrytych metalicznym niklem.

Zależność stopnia hydrolizy jonów niklawych w roztworach octanowych od temperatury przedstawiono na rysunku 5.

W celu zidentyfikowania wytrącających się produktów hydrolizy wykonano pomiary widm w podczerwieni w zakresie od 200 do 4000 cm⁻¹, przeprowadzono analizę termogravimetryczną oraz analizę składu chemicznego (tabela 2).

3. Dyskusja wyników

Z przytoczonych równań regresji wynika, że proces redukcji jonów niklawych z roztworów octanowych w obecności węgla wolframu zależy przede wszystkim od temperatury początkowej i początkowego pH (największe wartości odpowiednich współczynników regresji w równaniach 2 i 3). Nie zaobserwowano natomiast, w warunkach przeprowadzonych doświadczeń, wpływu stosunku molowego octanów do niklu co może świadczyć o całkowitym związaniu jonów Ni(II) w kompleksy octanowe. Podobnie stosunek wagowy węgla wolframu do niklu nie wywierał istotnego wpływu na szybkość redukcji jonów niklawych z roztwor w temperaturach podwyższonych. Silna zależność względnego udziału klasy ziarnowej -60 μ m od

pH i temperatury początkowej świadczy o dużym wpływie procesów równowagowych na powstawanie tej frakcji proszku (równanie 3).

Bardziej złożona jest natomiast zależność stopnia hydrolizy jonów niklawych od badanych parametrów (równanie 1). Podobnie jak w odniesieniu do stopnia wyredukowania niklu i względnego udziału klasy ziarnowej - 60 μm , największy wpływ na proces hydrolizy wywiera początkowa temperatura (współczynnik b_3 w równaniu 1), a ponadto pojawia się wyraźny wpływ stosunku molowego octanów do niklu w roztworze (współczynnik b_4 w równaniu 1) oraz współdziałania I-go rzędu. Istotność współczynników b_{15} , b_{35} , b_{25} w równaniu 1, które zawierają parametr stosunku wagowego węgla wolframu do niklu, świadczy o pewnym wpływie zjawisk powierzchniowych na proces hydrolizy jonów niklawych z roztworów octanowych. Potwierdzeniem tego przypuszczenia są pomiary szybkości hydrolizy niklu w roztworach octanowych. Stopień hydrolizy w temperaturach powyżej 373 K jest znacznie większy w obecności węgla wolframu niż bez jego udziału (rysunek 5).

Z kolei, hydroliza wywiera istotny wpływ na jakość otrzymywanych proszków powlekanych. Niektóre proszki charakteryzują się małą zawartością wolnego proszku niklowego (który stanowi klasę ziarnową - 60 μm) oraz ciągłymi, gładkimi otoczkami niklowymi (rysunek 1 i 3). Proszki takie otrzymuje się przy małych szybkościach redukcji co odpowiada niższym wartościom pH i temperatury.

Inne proszki charakteryzują się dużą zawartością wolnego proszku niklowego i dendrytycznymi, a nawet nieciągłymi otoczkami niklowymi (rysunek 2 i 4). Proszki takie powstają przy większych szybkościach redukcji (wyższe wartości pH i temperatury).

Dobrze pokryte proszki węgla wolframu uzyskuje się w temperaturach niższych od 437 K i przy pH zredukowanego roztworu niższych od 4,5.

Pomiary składu chemicznego wytrącających się na skutek hydrolizy osadów (tabela 2), pomiary widm w podczerwieni (rysunek 6) oraz analiza termogravimetryczna wykazały, że powstające osady są zasadowymi siarczanami niklawymi. Szczegółowa analiza tych wyników przedstawiona jest w pracy [5].

Uwzględniając wyniki powyższych analiz wytrącającym się produktom hydrolizy przypisano wzór $\text{NiSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2$. Określenie składu chemicznego było możliwe jedynie dla osadów wytrącających się bez udziału węgla wolframu, gdyż są one trwałe w temperaturze pokojowej.

Wyniki przedstawionych badań pozwoliły na zaproponowanie technologii otrzymywania proszków kompozytowych z odpadowego siarczanu niklawego odzyskiwanego z elektrolitu porafinacyjnego z hut miedzi [9].

Wnioski

1. Na szybkość redukcji jonów niklawych z roztworów octanowych i jakość otrzymywanych na ziarnach węgla wolframu powłok największy wpływ wywierają temperatura i pH początkowe. Otoczki nikłowe o najlepszej jakości uzyskuje się przy małych szybkościach redukcji.
2. Węglik wolframu wywiera katalityczny wpływ na proces hydrolizy jonów niklu w roztworach octanowych w temperaturach wyższych od 373 K.
3. Produkty hydrolizy wytrącające się w obecności węgla wolframu są nietrwałe.
4. Wytrącającym się trwałym produktem hydrolizy jest $\text{NiSO}_4 \cdot x\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Literatura

- [1] D.J.I. Evans, *Advances in Extractive Metallurgy* 1967 r., s. 831.
- [2] G.W. Samsonov, P.A. Bojko, *Poroszkowa Metalurgia* nr 6, 1969 s. 1220.
- [3] W. Kunda, *High Temperature-High Pressure* nr. 3 1971 r., s. 593.
- [4] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques a 25 C* Gauthier-Villars, Paris 1963 r.
- [5] J. Wódka, Raport nr. 29/81 Seria Sprawozdania. Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej. Wrocław 1981 r.
- [6] B. Meddings, A.R. Kunda, V.N. Mackiw, *Powder Metallurgy* 1961 r., s. 775.
- [7] G.R. Needes, A.R. Burkin, *Leaching and Reduction in Hydrometallurgy* 1976 r. s 91.
- [8] R. Zieliński, *Wybrane zagadnienia optymalizacji statystycznej*. PWN Warszawa 1974 r.
- [9] F. Łętowski, J. Wódka, Raport nr 2/80, Seria; Sprawozdania, Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1980 r.

ABSTRACT

Wódka J., and Charewicz W., 1985. Production of composite powders by pressure reduction of aqueous nickel acetate under hydrogen. *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 17; 245-254. (polish text)

Some results are presented on production of composite powders by pressure reduction of aqueous metal salts under hydrogen. Powdered

tungsten carbide, diamond, aluminium and graphite were coated with metal in the aqueous acetate solution at temperature exceeding 423 K and partial hydrogen pressure ranging from 2,4 MPa to 3,2 MPa.

Initial nickel concentration in its acetate aqueous solution, its pH and molar acetate to nickel ratio varied from 0,42 kmol/m³ to 0,59 kmol/m³, 4,1 to 4,9, and from 2;1 to 3;1, respectively. It has been discovered that nickel hydrolyzed at temperature exceeding 423 K, especially when tungsten carbide was coated, and the products of this hydrolysis decomposed when temperature was lowered below 373 K.

Moreover, the rate of nickel reduction influenced the quality of resultant nickel coating where the quality of coating failed with the rate of nickel reduction.

СОДЕРЖАНИЕ

Вудка Е., Харевиц В., 1985. Получение композитных порошков методом редукции водородом под давлением. Физико-химические вопросы обогащения, 17; 245-254.

Представлены некоторые результаты исследований получения композитных порошков методом редукции водных растворов металлов под давлением водорода. Порошки карбида вольфрама, алмаза, алюминия и графита покрыты никелем из ацетатных растворов при температуре выше 423 К, при парциальном давлении водорода от 2,4 МПа до 3,2 МПа. Начальная концентрация никеля в ацетатном растворе изменялась от 0,42 кмоль/м³ до 0,59 кмоль/м³, а начальное pH изменялось от 4,1 до 4,9, а молекулярное отношение ацетатов к никелю в растворе изменялось от 2:1 до 3:1. Определено, что при температурах превышающих 423 К выступает гидролиз никельных ионов, уровень которого явно увеличивается в присутствии карбида вольфрама. Продукты гидролиза, осаждающиеся в этих условиях в присутствии карбида вольфрама непрочны и по охлаждению до температуры ниже 373 К подвергаются разложению. Кроме того, определено, что скорость редукции никеля в ацетатных растворах имеет существенное влияние на качество получаемых никельных оболочек, с тем, что большей скорости редукции соответствует низшее качество никельных оболочек.