

## ВИЗНАЧЕННЯ ОПТИМАЛЬНИХ ПАРАМЕТРІВ ОТРИМАННЯ МІДЬВ-МІСНИХ ЧАСТИНОК ПРИ ПЛАЗМОХІМІЧНОЇ ОБРОБЦІ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

Сергєєва О. В., Півоваров О. А.

### 1. Введение

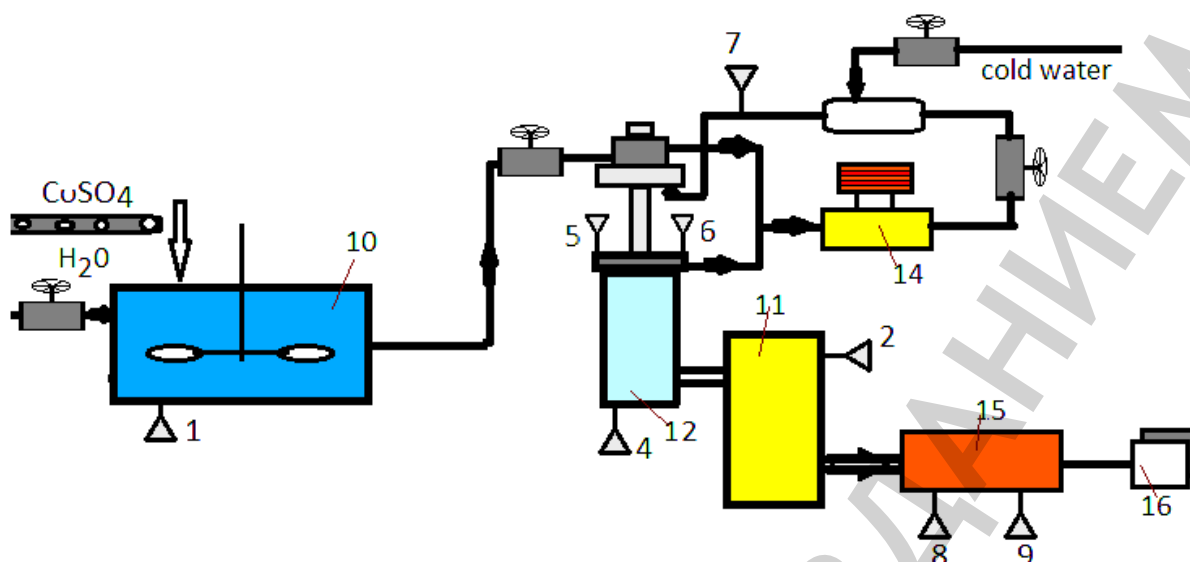
Интерес к микро- и наноразмерным медьсодержащим частицам обусловлен специфическими свойствами как самих частиц, так и модифицированных ими материалов [1, 2]. Например, использование частиц  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  распространено при создании новых катализаторов для различных промышленных процессов, в качестве наполнителя для лаков и красок,  $\text{Cu}_2\text{O}$  применяется в производстве гальванических элементов, и других областях техники [1]. При этом характеристики и варианты их практического применения в значительной степени зависят от способа получения, который обычно определяет их структуру, размеры, физические и химические свойства и т. п. [3]. В связи с этим актуальными является исследование, посвященные поиску путей усовершенствования технологических процессов, позволяющих получать частицы с заданными свойствами.

### 2. Объект исследования и его технологический аудит

*Объектом данного исследования* является процесс получения медьсодержащих частиц из водных растворов при использовании контактной неравновесной плазмы пониженного давления. Одним из наиболее проблемных мест в данном процессе является правильный подбор параметров, как среды, так и плазменного разряда, который является основным инструментом обработки. Это связано с тем, что физико-химические механизмы протекания реакций достаточно сложны и при их протекании наблюдаются синергетические эффекты, зависимости которых не совсем понятны.

Для выявления особенностей данного процесса с точки зрения получения медьсодержащих порошков проводился технологический аудит. Целью технологического аудита являлось определение следующих параметров процесса: pH образования медьсодержащих осадков при обработке растворов, величины окислительно-восстановительных потенциалов, достаточных для протекания реакций и условия образования частиц с заданными параметрами. Исследование проводилось с использованием лабораторного оборудования и программных модулей пакета HSC Chemistry 5.11 (Outotec, Финляндия).

Технологическая схема процесса приведена на рис. 1.



**Рис. 1.** Технологическая схема получения медьсодержащих частиц из водных растворов при использовании контактной неравновесной плазмы пониженного давления: 1–9 – датчики; 10 – емкость с мешалкой; 11 – отстойник; 12 – плазмохимический реактор; 14 – теплообменник; 15 – сушилка; 16 – упаковка

Схема работает следующим образом: медный купорос смешивается с водой в емкости 10. Далее полученный раствор передается в плазмохимический реактор 12, откуда поступает в отстойник 11. После отделения, мокрый осадок поступает в сушилку 15 и далее на упаковку 16.

Плазмохимический реактор, в котором и происходят основные преобразования, в жидких средах, является устройством, в котором совмещается целый комплекс процессов. Основными из них можно считать электрохимические, плазмохимические, химические, процессы кавитации пузырьков газов, образующихся в результате разложения воды, диффузионные, теплообменные и т. п.

Общая схема процессов, протекающих в плазмохимическом реакторе на примере чистой воды, приведена на рис. 2.

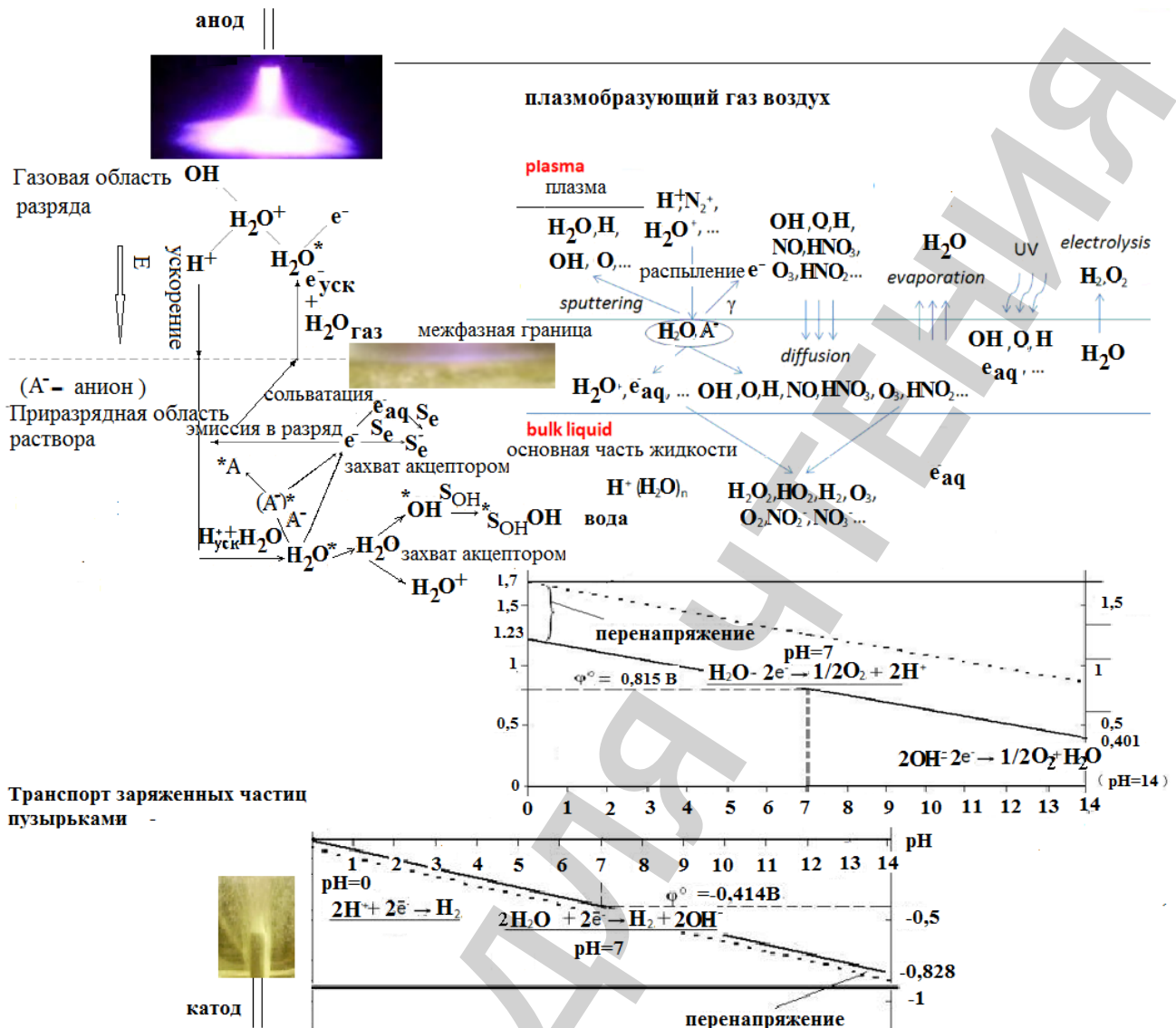


Рис. 2. Представление процессов протекающих в плазмохимическом реакторе при обработке чистой воды [4–6]

Отметим, что основные процессы, приводящие к появлению новых компонентов раствора, в соответствии с рис. 2 протекают на границах разделов фаз – межфазной границе и катоде. Однако, при использовании растворов, возможно протекание химических процессов во всем объеме жидкости.

Таким образом, одним из наиболее проблемных мест данной технологии является трудность выбора параметров процесса плазмохимической обработки раствора, приводящих к получению продукции нужного качества.

### 3. Цель и задачи исследования

*Цель исследования* – определение следующих параметров процесса получения медьсодержащих частиц: расчеты рН и величин окислительно-восстановительных потенциалов, достаточных для протекания реакций образования медьсодержащих осадков при плазмохимической обработке растворов, а также условий образования частиц с заданными параметрами.

Для достижения поставленной цели необходимо:

1. Изучить характеристики процесса получения осадков и провести их оценку.

2. Определить состав и размеры полученных частиц и провести анализ накопленных статистических характеристик.

#### 4. Исследование существующих решений проблемы

Среди способов получения микро- и наночастиц [1, 2] можно выделить большие группы методов химического, электрохимического, электроимпульсного и плазмохимического синтеза [3–11]. Эти методы основаны на восстановлении ионов металла в растворах, в условиях, благоприятствующих последующей агрегации атомов и ионов с образованием наночастиц.

Отметим, что наиболее легко управляемыми являются методы на основе использования электрохимических процессов различной направленности [2].

Использование контактной неравновесной плазмы для получения новых соединений [8] является основой для создания новых технологий, которые позволяют использовать преимущества большинства из вышеперечисленных методов. При этом возникает необходимость в дополнительных данных, позволяющих определить оптимальные параметры процесса.

Таким образом, результаты литературного анализа позволяют сделать вывод о том, что при использовании технологий плазмохимической обработки жидких сред для получения соединений ультра- и наноразмерного характера возникает необходимость выбора параметров оптимальных для данного процесса.

#### 5. Методы исследования

Для нахождения предварительных условий формирования межфазных границ использовались диаграммы в координатах потенциал  $E$ – $pH$  водной среды (диаграммы Пурбе) [12]. Данные диаграммы наглядно отображают термодинамически устойчивые формы существования элементов (ионов, молекул, атомных кристаллов и металлов) в растворах при различных значениях водородного показателя  $pH$  и окислительно-восстановительного потенциала  $E$  [13].

Выбор сернокислого раствора обусловлен его дешевизной, простотой, стабильностью состава и высоким выходом по току близким к теоретическому. Диаграммы Пурбе для одного элемента могут отличаться в зависимости от температуры, растворителя и присутствия лигандов в растворе. Для раствора  $CuSO_4$  в воде считали, что основной механизм реакций включает взаимодействие ионов и соединений  $Cu^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cu$ ,  $HSO_4^-$ ,  $H_2SO_4$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CuSO_4$ ,  $S_2O_8^{2-}$ ,  $CuO$ ,  $Cu_2O$  [14], гидроксидов и сульфидов меди, ионов  $CuO_2^{2-}$  и  $HCuO_2^-$  [9].

Для расчетов использовался пакет прикладных программ HSC Chemistry [13], включающий встроенные базы справочных данных по термодинамическим, физическим и химическим свойствам неорганических и органических веществ, и расчетные модули, включая модуль расчета диаграмм  $E$ – $pH$ . Также использовались термографические и рентгенографические методы исследований.

## 6. Результаты исследований

При расчетах рассматривалось влияние давления, концентраций и температур. В результате отметим, что наиболее существенными факторами, влияющими на границы устойчивости соединений и элементов в растворах, являются их концентрация и pH. В качестве примера рассмотрим диаграмму E–pH для системы  $Cu-S-H_2O$  представленную на рис. 3.

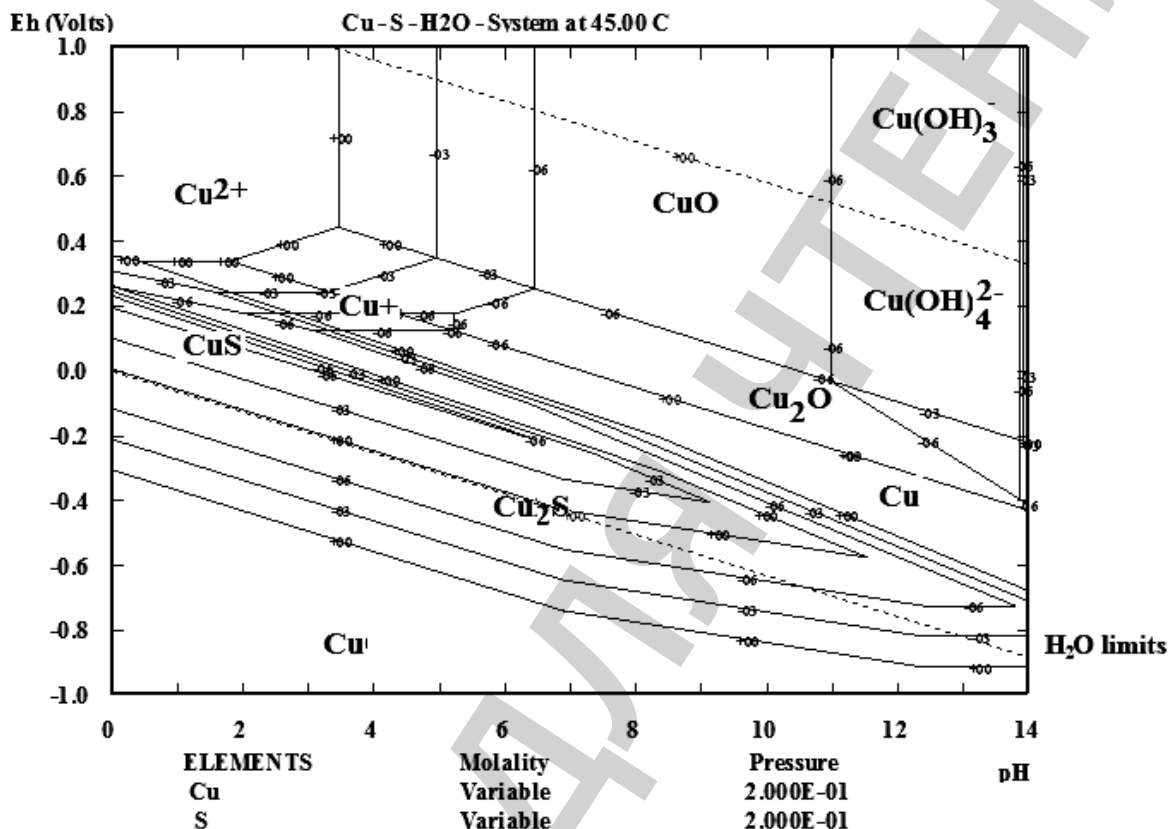


Рис. 3. Диаграмма E–pH для системы  $Cu-S-H_2O$  при 45 °С, по  $Cu$  при концентрации 1,  $10^{-3}$ ,  $10^{-6}$  моль/л и давлении 0,2 бар

Отметим, что с уменьшением концентрации  $Cu$  увеличиваются поля растворимости меди в виде ионов  $Cu^+$ ,  $Cu^{2+}$  в кислой среде, уменьшаются поля устойчивости сульфидов и увеличивается поле устойчивости  $Cu$ .

Получение рыхлых (порошковых) осадков происходит при резком снижении поверхностной концентрации. Плотность тока определяется выражением [8]:

$$i_k = zF(D/\delta) C^0 \quad (1)$$

где  $i_k$  – катодная плотность тока,  $\Phi/\text{см}^2$  ( $\Phi/\text{м}^2$ );

$D$  – коэффициент диффузии ионов  $Cu^{2+}$  в водном растворе,  $\text{см}^2/\text{с}$ ;

$\delta$  – толщина диффузионного слоя (0,05–0,1 см);

$C^0$  – концентрация ионов  $Cu^{2+}$  в объеме, г/л;

$F$  – число Фарадея (96500 кулонов);

$z$  – валентное число ионов вещества.

Отметим, что кристаллическая структура частиц образуется не сразу, а через определенное время. Установлено, что структура первичных частиц, в массе аморфна [15]. Затем в объеме частиц происходит процесс кристаллизации и сферические крупные частицы радиусом около  $10^{-6}$  м распадаются на множество мелких частиц, но уже кристаллического строения. Таким образом, размер получаемых кристаллических частиц обусловлен не только условиями зарождения зародышей и роста аморфных частиц, но и условиями их кристаллизации [15].

На качество порошка влияют следующие факторы: плотность тока и концентрация меди, температура процесса. Рост температуры увеличивает коэффициент диффузии, но требует более высокой плотности тока для получения порошка. Однако, учитывая, что при давлении в реакторе составляет 0,2 бар температура раствора не превышает 55 °С.

Основываясь на расчетных данных, при проведении эксперимента для различных концентраций  $Cu$  изменяли рН раствора.

При условии попадания в поле растворимости  $Cu$  процесс осаждения меди и ее оксидов на электроде, заглубленном в жидкость, наблюдался практически с первых секунд обработки контактной неравновесной плазмой пониженного давления (рис. 4, а, б). При этом увеличение силы тока процесса соответственно приводит к увеличению плотности тока, что сопровождается увеличением, как выхода осадка, так и его плотности. Однако, при меньшей концентрации  $Cu$  при тех же параметрах силы тока получают более рыхлые осадки (рис. 4, в).



0 мин 1 мин 4 мин 14 мин  
*a*



1 мин 4 мин 14 мин  
*б*



**Рис. 4.** Рост осадка на катоде (раствор  $\text{CuSO}_4$  в воде) при: *a* –  $\text{pH}=3.95$ ; сила тока процесса  $I=140 \text{ mA}$ ,  $C(\text{Cu})=0,156 \text{ моль/л}$ ; *б* –  $\text{pH}=3.65$ ; сила тока процесса  $I=200 \text{ mA}$ ,  $C(\text{Cu})=0,156 \text{ моль/л}$ ; *в* –  $\text{pH}=4,35$ ; сила тока процесса  $I=200 \text{ mA}$ ,  $C(\text{Cu})=0,08 \text{ моль/л}$

Учитывая, что определенное время после получения осадок является аморфным, то размеры частиц можно скорректировать при стабилизации. На основании проведения термо- и рентгенографических исследований определен примерный состав сухого осадка (табл. 1).

**Таблица 1**

Примерный состав медьсодержащего осадка, полученного при разных условиях обработки раствора контактной неравновесной плазмой

Давление, бар	Концентрация исходная, $C(\text{Cu})$ , моль/л	Сила тока, А	Толщина слоя жидкости, м	Примерное соотношение $\text{Cu}:\text{CuO}:\text{Cu}_2\text{O}$
0,1	0,0156	100	0,25	2:1:1
0,1	0,0257	100	0,2	2:1,1:1,2
0,1	0,0515	120	0,15	2:1,3:1,4
0,1	0,08	180	0,1	1,6:1,1:1,3
0,1	0,008	180	0,01	1:3:3,5
0,2	0,156	120	0,25	2,5:1:1,4
0,2	0,156	140	0,2	2,1:1,1:1,2
0,2	0,08	200	0,15	2,5:1,5:2
0,2	0,04	200	0,1	1,4:2,1:1,7
0,2	0,008	200	0,01	1,5:4:2,5

Отличием данного вида плазмохимической обработки жидкости от обычного электролиза является возможность работы с сильно разбавленными растворами, что снижает риск загрязнения осадка нежелательными примесями.

Отметим, что уменьшение слоя жидкости способствует увеличению выхода оксидных соединений. Также при уменьшении толщины слоя обрабатываемой жидкости размер частиц осадка уменьшается, очевидно, это происходит за

счет увеличения количества зародышей и уменьшения концентрации. Размерные характеристики частиц детально описаны в работах [14, 15] и находятся в диапазоне 10–100 нм.

Это позволяет сделать вывод о возможности усовершенствования технологической схемы за счет:

- 1) контроля входного рН раствора, обеспечивающего оптимальный выход соединений меди;
- 2) использования отработанного раствора в емкости с исходным раствором для его подкисления;
- 3) доработки реакторного блока с целью проведения обработки раствора в пленочном или близком к нему режиме, что должно привести к увеличению выхода оксидов меди и уменьшению размеров частиц.

## 7. SWOT-анализ результатов исследований

*Strengths.* Среди сильных сторон данного исследования необходимо отметить полученные результаты по оптимальным диапазонам технологических параметров – рН раствора и его концентрации, а также толщине слоя обрабатываемого раствора. Использование же полученных данных относительно оптимальных диапазонов входных переменных позволяет решить задачу выбора рациональной системы регулирования.

Критериями для выбора при этом являются:

- 1) возможность получения качественной продукции при значительном снижении удельных энергозатрат и реактивов;
- 2) минимизация затрат на сам процесс модернизации с использованием средств автоматического регулирования технологического процесса.

*Weaknesses.* Слабые стороны данного исследования связаны с тем обстоятельством, что предложенные решения основаны на предположении о возможности точного измерения входных переменных в режиме реального времени. Однако такое допущение приводит к погрешностям в результате наличия неконтролируемых возмущений. Как результат – погрешности определения входных переменных могут привести к неправильному срабатыванию системы и, в некоторых случаях, к параметрическим отказам системы регулирования. Поэтому для предотвращения указанного недостатка следует особое внимание уделять качеству входного продукта, что накладывает особые обязательства на обслуживающий персонал – операторов системы, т. е. растет роль субъективного фактора.

*Opportunities.* Дополнительные возможности, обеспечивающие достижение цели исследования, кроются в следующих вероятных внешних факторах. Рост потребления порошков наноразмерных оксидных соединений меди, приводит к росту конкуренции среди производителей. Однако данное обстоятельство может считаться стимулирующим в том смысле, что при использовании соответствующей контрольно-измерительной и регулирующей аппаратуры позволяющей с учетом приведенных результатов исследования, обеспечить приемлемое качество управления процессом. При этом полученные в результате внедрения данные могут стать основой для дальнейшего развития описываемого исследования. В частности, может быть исследовано влияние условий эксплуатации на



величину погрешности оценивания входных переменных для уточнения полученных зависимостей.

*Threats.* Сложности во внедрении полученных результатов исследования связаны со следующими факторами: первый – риск получения продукции более низкого качества, чем прогнозируемое. Данный риск имеет под собой основания, так как полученная схема процесса, строилась на предположении о возможности точного контроля входных параметров, которые считались наиболее значимыми. Второй фактор – рынок сырья. Долгосрочный прогноз по вкладываемым средствам может показать, что более целесообразным может быть использование вторичного сырья (отходов), являющегося на ряде производств источником загрязнения окружающей среды.

Таким образом, SWOT-анализ результатов исследований позволяет обозначить основные направления для успешного достижения цели исследований. Среди них: уточнение полученных зависимостей, с целью повышения качества управления процессом, повышение конкурентоспособности получаемых продуктов, снижение удельных расходов на производство продукции.

## 8. Выводы

1. Изучены характеристики процесса получения осадков. При концентрации  $C(\text{Cu})=10^{-1}-10^{-2}$  моль/л оптимальный диапазон pH лежит в пределах 3,5–4,5. Отметим, что увеличение силы тока процесса сопровождается увеличением, как выхода осадка, так и его плотности. Уменьшение концентрации Cu при тех же параметрах силы тока дает более рыхлые осадки. При этом уменьшение слоя жидкости способствует увеличению выхода оксидных соединений. Также при уменьшении толщины слоя обрабатываемой жидкости размер частиц осадка уменьшается.

2. Определен состав и размеры полученных частиц. При толщине слоя обрабатываемого раствора 0,25 м оксидная часть составляет 50 % и 49 % при 0,1 и 0,2 бар соответственно, а при 0,01 м – 86 %, и 87 %. Размерные характеристики частиц находятся в диапазоне 10–100 нм.

## Литература

1. Ershov, B. G. Nanochastitsy metallov v vodnyh rastvorah: elektronnye, opticheskie i kataliticheskie svoistva [Text] / B. G. Ershov // Rossiiskii himicheskii zhurnal. – 2001. – Vol. XLV, No. 3. – P. 20–30.

2. Kear, B. H. Chemical processing and applications for nanostructured materials [Text] / B. H. Kear, P. R. Strutt // Nanostructured Materials. – 1995. – Vol. 6, No. 1–4. – P. 227–236. doi:[10.1016/0965-9773\(95\)00046-1](https://doi.org/10.1016/0965-9773(95)00046-1)

3. Dhas, N. A. Synthesis, Characterization, and Properties of Metallic Copper Nanoparticles [Text] / N. A. Dhas, C. P. Raj, A. Gedanken // Chemistry of Materials. – 1998. – Vol. 10, No. 5. – P. 1446–1452. doi:[10.1021/cm9708269](https://doi.org/10.1021/cm9708269)

4. Samukawa, S. The 2012 Plasma Roadmap [Text] / S. Samukawa, M. Hori, S. Rauf, K. Tachibana, P. Bruggeman, G. Kroesen et al. // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2012. – Vol. 45, No. 25. – P. 253001. doi:[10.1088/0022-3727/45/25/253001](https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/25/253001)

5. Poliakov, O. V. Plotnost' toka i perenos zariada na mezhfaznoi granitse tleiushchii razriad – elektrolitnyi katod [Text] / O. V. Poliakov // Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy. – 2003. – Vol. 5, No. 1. – P. 102–105.
6. Sergeyeva, O. Factors affecting the character of plasma discharge with electrolytic cathode at a fixed pressure [Text] / O. Sergeyeva, A. Pivovarov // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2015. – Vol. 3, No. 6 (75). – P. 31–35. doi:[10.15587/1729-4061.2015.44243](https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.44243)
7. He, W. Characterization of ultrafine copper powder prepared by novel electrodeposition method [Text] / W. He, X. Duan, L. Zhu // Journal of Central South University of Technology. – 2009. – Vol. 16, No. 5. – P. 708–712. doi:[10.1007/s11771-009-0117-0](https://doi.org/10.1007/s11771-009-0117-0)
8. Isakov, V. T. Elektroliz medi [Text]: Handbook / V. T. Isakov. – Moscow: Metallurgiya, 1970. – 221 p.
9. Lee, W. M. Metal/water chemical reaction coupled to a pulsed electrical discharge [Text] / W. M. Lee // Journal of Applied Physics. – 1991. – Vol. 69, No. 10. – P. 6945–6951. doi:[10.1063/1.348931](https://doi.org/10.1063/1.348931)
10. Sergeyeva, O. Theoretical analysis of the fine powder of the copper oxides by received of plasmachemical by treatment of solution CuSO<sub>4</sub> [Text] / O. Sergeyeva, A. Pivovarov // Bulletin of the National Technical University «KhPI» Series: New solutions in modern technologies. – 2015. – No. 62. – P. 155–159.
11. Sergeyeva, O. Obtaining of micro- and nanoscale copper compounds by plasma-chemical treatment of solutions [Text] / O. Sergeyeva // Technology audit and production reserves. – 2014. – Vol. 5, No. 3 (19). – P. 19–22. doi:[10.15587/2312-8372.2014.27943](https://doi.org/10.15587/2312-8372.2014.27943)
12. Garrels, R. M. Solutions, Minerals & Equilibria [Text] / R. M. Garrels, C. L. Christ. – Jones & Bartlett Publishers, 1990. – 464 p.
13. Outotec HSC Chemistry [Electronic resource] // Outotec. – Available at: \www/URL: <http://www.outotec.com/hsc>
14. Sergeyeva, O. V. Primer resheniia priamoi zadachi himicheskoi kinetiki s ispol'zovaniem sredstv Mathcad Professional [Text] / O. V. Sergeyeva, A. A. Pivovarov, O. V. Oycharenko // Voprosy himii i himicheskoi tehnologii. – 2009. – No. 5. – P. 166–170.
15. Lerner, M. I. Sovremennye tehnologii polucheniia nanorazmernykh materialov [Text] / M. I. Lerner. – Tomsk: TPU, 2008. – 102 p.