

УДК 621.357.2

DOI: 10.20535/1810-0546.2016.2.60951

Д.Ю. Ущатовський, О.В. Лінючева, М.І. Донченко, М.В. Бик, А.С. Цимбалюк  
Національний технічний університет України "КПІ", Київ, Україна

## СПОСІБ КЕРУВАННЯ МОРФОЛОГІЄЮ КАТОДНОГО ОСАДУ НА ОСНОВІ ВИЗНАЧЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ОПОРУ ПРОЦЕСУ ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ МІДІ

**Background.** The intensification of compact copper electrowinning process based on increasing of maximal permissible working current density is an actual problem.

**Objective.** The aim of this work is the development of method for determining maximal permissible working current density of compact copper deposits based on application of electrochemical resistance ( $r_i$ ) versus working current density ( $i$ ) dependences.

**Methods.** The method of cathodic polarization curves of copper deposition process with sulfate solutions was used. The morphology of cathodic copper deposits which had obtained under conditions of varying concentrations of copper ions, sulfuric acid, current density, had been studied by metallographic microscope.

**Results.** It was shown that maximal working current density of compact copper deposit formation, with permissible quality for hydrometallurgy, complies with beginning of growing after minimum  $r_i-i$  curve. It was found that increasing of copper concentration leads to enlargement of minimal  $r_i$  range, but increasing of acid concentration conversely narrowed this range. The equation which allows dividing of migration and diffusion components of limiting current density for this system was analytically received.

**Conclusions.** The determination of maximal current density of compact deposits formation under conditions of varying sulfate solution composition in copper electrowinning process is carried out for the first time on the basis of differentiation polarization curves method.

**Keywords:** cathodic polarization; cathodic deposit morphology; maximum current density inhibition effect; migration mass transfer.

### Вступ

Процес електроосадження міді лежить в основі технологій нанесення гальванічних мідних покриттів, електроформування деталей радіоелектронної апаратури, гальванопластичного виготовлення копій, електрорафінування та гідроелектрометалургійного отримання міді. Залежно від сфери застосування до якості отримуваних мідних осадів висуваються різні вимоги. Гальванічні мідні покриття повинні мати найбільш дрібну щільно упаковану кристалічну структуру і, переважно, блиск. При електроформуванні та рафінуванні важливо, щоб осад був рівномірним за товщиною, мав високу чистоту та однорідну структуру. При гідроелектрометалургійному отриманні компактної міді осад повинен бути щільним і не мати на своїй поверхні значної кількості дисперсних або дендритних утворень [1].

Найбільш широко в промисловості використовуються сульфатні електроліти, оскільки вони дешеві й прості в експлуатації [2]. Керування якістю отримуваних мідних осадів із сульфатно-кислих електролітів можливе за допомогою вибору режиму електролізу [3–7], зміни концентрації міді або кислоти в розчині [8],

введення органічних поверхнево-активних речовин [9] тощо.

Відомо, що максимально допустима густина струму формування компактних осадів міді становить певну частку від граничної, яка визначається складом розчину. Гальванічні покриття з найбільш дрібною кристалічною структурою утворюються за густини струму, яка відповідає половині граничної та мінімуму похідної  $dE/di$ , тобто  $r_i$  [10–12]. У гідрометалургії електроекстракція міді у вигляді компактного осадку прийнятної якості можлива за густини струму, які становлять 40–80 % від граничної [3, 4, 6, 7]. Такий діапазон даних пояснюється, певно, впливом складу розчину для електроекстракції.

Особливістю процесу електроекстракції є зміна в часі не тільки основного компонента, а і фонового електроліту ( $H_2SO_4$ ) [7], який впливає на величину граничної, а отже, і робочої, густини струму. Необхідність інтенсифікації процесу електроекстракції ставить завдання визначення максимально допустимої густини струму формування компактних осадів міді ( $ip$ ) та встановлення зв'язку цієї величини з граничною залежно від складу розчину.

### Постановка задачі

Метою роботи є: дослідження впливу зміни складу сульфатного електроліту (включаючи кислотність) і густини струму в області змішаної кінетики на морфологію осадів міді; прогнозування та експериментальне визначення максимально допустимих робочих густин струму формування компактних осадів міді допустимої для гідрометалургії якості.

### Експериментальна частина

Для досліджень використовували модельні розчини із вмістом основних компонентів: 0,8–0,16 М  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; 0,1–1,44 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Для приготування розчинів застосовували реактиви марки М0; розчини готували на дистильованій воді. Робоча температура становила  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . Експерименти проводили в скляній прямокутній комірці: об'єм електроліту становив  $20 \text{ см}^3$ , відстань між електродами – 5 см. Катодами були прямокутні зразки мідної фольги марки М0 з робочою площею  $2 \text{ см}^2$ ; торці та неробочу поверхню зразків ізолювали нітролаком. Допоміжними електродами (анодами) були прямокутні пластини з міді марки М1 площею  $4 \text{ см}^2$ . Підготовка зразків перед дослідженням полягала в знежиренні віденським вапном і активації в 10 %-ному розчині сульфатної кислоти.

Полярizaційні вимірювання проводили в гальванодинамічному режимі зі швидкістю розгортки струму  $20 \text{ мА/с}$  за допомогою потенціостата ПИ-50-1.1. Безпосередньо перед поляризаційними вимірюваннями на катоди наносили шар міді за густини струму  $0,5 \text{ А/дм}^2$  протягом 3 хв, потім зразки витримували без струму до встановлення стаціонарного потенціалу. Потенціали вимірювали відносно насиченого хлорсрібного електрода порівняння. Величини граничної густини струму осадження міді визначали за допомогою диференціювання катодних поляризаційних кривих за методикою, описаною в праці [13].

Електроосадження проводили за густини струму, що перевищували половину граничної, час електроосадження становив 2000 с. Експериментальне визначення максимально допустимих густин струму утворення щільних компактних осадів здійснювали за допомогою мікрофотографій морфології осадженої міді. Фотографії отримували цифровою фотокамерою SIGETA 8.0 MPx з використанням металографічного мікроскопа МИМ-7 і спеціального

програмного забезпечення, що давало змогу фіксувати масштаб зображення.

### Результати і їх обговорення

Аналіз літературних даних показав, що найбільш компактні осад металу, які мають базисно-орієнтований або двійниково-репродуктивний тип кристалічної ґратки, можуть бути отримані за умови змішаної кінетики. Область струмів утворення осадів з такою структурою відповідає мінімуму значень похідної потенціалу за густиною струму  $dE/di$ , або так званого електрохімічного опору  $r_i$  [11]. Для змішаної кінетики  $r_i$  розраховується за рівнянням

$$r_i = \frac{dE}{di} = -\frac{RT}{\alpha nF} \left( \frac{i_L}{i_L(i_L - i)} \right), \quad (1)$$

де  $R$  – універсальна газова стала  $8,31 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ ;  $T$  – температура, К;  $n$  – кількість електронів, які беруть участь у реакції,  $\alpha$  – коефіцієнт переносу заряду;  $F$  – стала Фарадея ( $96500 \text{ А}\cdot\text{с/моль}$ );  $i$  – робоча густина струму;  $i_L$  – гранична густина струму.

Визначення екстремуму функції (1) показує, що мінімум  $r_i$  відповідає співвідношенню  $i/i_L = 0,5$ .

У ході експериментальної перевірки придатності цих положень для сульфатних розчинів електроекстракції міді отримано поляризаційні криві за різних співвідношень концентрації міді та кислоти і побудовано графіки залежності в координатах  $r_i - i$  (рис. 1).

Як видно з рис. 1, графіки  $r_i - i$  мають досить широку область мінімальних значень величини  $r_i$ . Збільшення концентрації міді призводить до розширення області мінімуму, а концентрації кислоти навпаки – до звуження. Різке зростання електрохімічного опору після мінімуму зумовлене наближенням до граничного струму.

За густини струму, що відповідають мінімуму залежності  $r_i - i$ , має утворюватися осад із найбільш дрібною кристалічною структурою. Однак для гідрометалургії основною умовою є компактність осаду за максимально можливою швидкістю вилучення металу. Тому максимально допустима величина густини струму формування компактних осадів міді може бути на початку зростання залежності  $r_i - i$ . З метою підтвердження цього припущення були проведені дослідження з електроосадження міді за густин

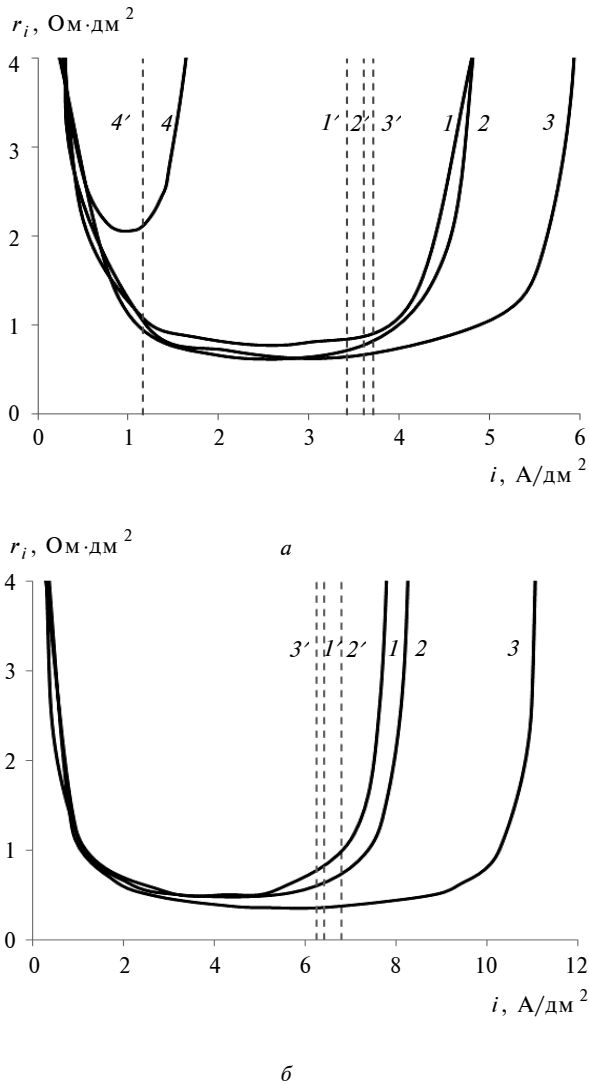


Рис. 1. Залежність електрохімічного опору від густини струму (1–4) та максимально допустимі густини струму формування компактних осадів міді (1'–4'). Співвідношення  $CuSO_4/H_2SO_4$  (М/М): (а) 1 – 0,48/0,96; 2 – 0,48/0,63; 3 – 0,48/0,1; 4 – 0,16/0,96; (б) 1 – 0,8/0,96; 2 – 0,8/0,32; 3 – 0,8/0,1

струму, які вибиралися з певним кроком поблизу підйому кривої  $r_i-i$ .

У табл. 1 подані зображення поверхні мідних осадів, отриманих за максимально допустимої густини струму (лівий стовпчик) та надмірно високої густини струму (правий стовпчик), за якої спостерігалось явне погіршення якості осаду – поява наростів і дендритів. Як видно, зі збільшенням концентрації кислоти за сталої концентрації міді  $C_{Cu^{2+}} = 0,8$  М розмір кристалічних зерен зменшується. Це пояснюється інгібуючим ефектом сульфатної кислоти [2] відносно процесу катодного виділення міді, який зумовлений заміщенням іонів міді прото-

нами у подвійному електричному шарі, що призводить до збільшення поляризації та подрібнення структури катодного осаду.

Максимально допустимі значення робочих густин струму  $i_p$  за однакової концентрації міді майже не залежать від вмісту кислоти і, дійсно, спостерігаються на початку зростання кривої  $r_i-i$  (пунктирні лінії на рис. 1).

Винятком є розчини з найменшим вмістом кислоти – 0,1 М, для яких  $i_p$  відповідає не початку зростання, а мінімуму кривої  $r_i-i$ , і збігається з  $i_p$  для розчинів з більшим вмістом  $H_2SO_4$ . Такий виняток може бути пов'язаний із різким збільшенням граничного струму, порівняно з граничним струмом дифузії, в результаті прояву міграційної складової масопереносу в розчині з малим вмістом фоновго електроліту.

У цілому співвідношення  $i_p/i_L$  перевищує 0,5 і не є сталим.

Для оцінки впливу фоновго електроліту на величину  $i_L$  можна використати рівняння для граничної густини струму із врахуванням міграції [14, 15]:

$$i_L = \frac{2FDC_{Cu^{2+}}}{(1-t_{Cu^{2+}})\delta}, \tag{2}$$

де  $D$  – коефіцієнт дифузії іонів міді;  $C_{Cu^{2+}}$  – концентрація іонів міді;  $t_{Cu^{2+}}$  – число переносу іонів міді;  $\delta$  – товщина дифузійного шару.

Для сульфатнокислого розчину, що складається із сульфатної кислоти та сульфату міді, за умови повної дисоціації компонентів число переносу катіонів дорівнює

$$t_{Cu^{2+}} = \frac{C_{Cu^{2+}}2\lambda_{Cu^{2+}}}{C_{Cu^{2+}}2\lambda_{Cu^{2+}} + C_{SO_4^{2-}}2\lambda_{SO_4^{2-}} + C_{H^+}\lambda_{H^+}}, \tag{3}$$

$\lambda_{H^+}$  де  $C_{H^+}$ ,  $C_{SO_4^{2-}}$  – концентрації іонів водню та сульфат-іонів;  $\lambda_{Cu^{2+}}$ ,  $\lambda_{SO_4^{2-}}$  – молярні електропровідності іонів міді, водню та сульфату.

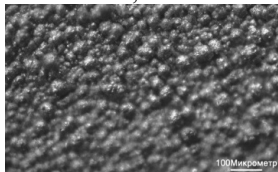
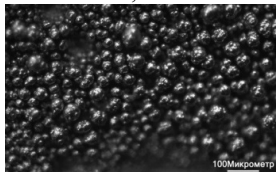

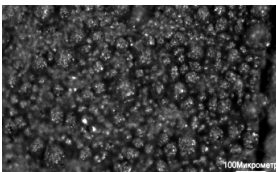
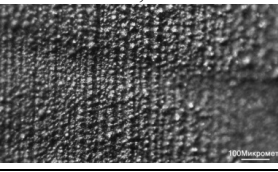
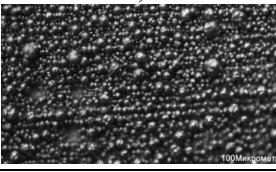
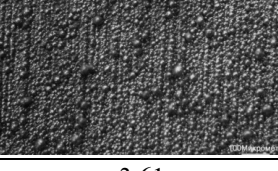
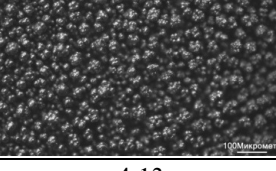
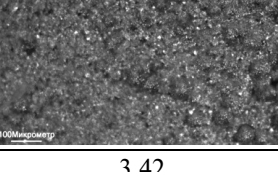
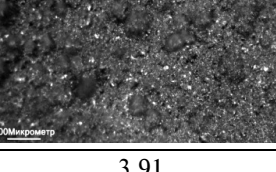
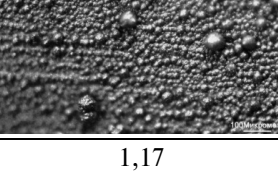
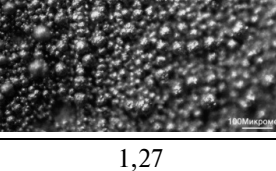
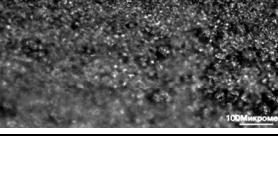
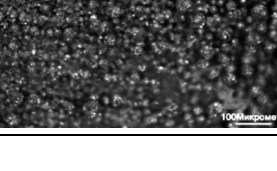
Спільний розв'язок рівнянь (2) і (3) дає залежність

$$i_L = \frac{4FDC_{Cu^{2+}}^2\lambda_{Cu^{2+}}}{(C_{SO_4^{2-}}^*2\lambda_{SO_4^{2-}} + C_{H_2SO_4}\lambda_{H_2SO_4})\delta} + \frac{2FDC_{Cu^{2+}}}{\delta}, \tag{4}$$

де  $C_{\text{SO}_4^{2-}}^* - 2\lambda_{\text{SO}_4^{2-}}$  – частка електропровідності, що вноситься сульфат-іонами, які утворюються при дисоціації мідного купоросу ( $C_{\text{SO}_4^{2-}}^* = C_{\text{Cu}^{2+}}$ ).

В отриманому рівнянні (4) гранична густина струму є сумою міграційної  $i_M$  (лівий доданок) та дифузійної  $i_D$  (правий доданок) скла-

Таблиця 1. Морфологія катодних осадів міді

Вміст компонентів у розчині, М		Густина струму, А/дм <sup>2</sup>	
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
0,8	0,1	6,25 	6,82 
		6,80 	7,01 
0,8	0,32	6,4 	6,8 
		3,72 	4,34 
0,48	0,1	3,61 	4,13 
		3,42 	3,91 
0,48	0,96	1,17 	1,27 

Таблиця 2. Залежність граничної густини струму  $i_L$  від складу розчину

Вміст компонентів у розчині, М		$i_L$ , А/дм <sup>2</sup> (експеримент)	Максимально допустиме співвідношення $ip/i_L$	Максимально допустиме співвідношення $ip/i_D$
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
0,16	0,10	2,25	—	—
	0,31	2,11	—	—
	0,96	1,95	0,60	0,60
	1,47	1,95	—	—
0,48	0,10	6,20	0,60	0,76
	0,31	5,47	—	—
	0,63	5,17	0,69	0,73
	0,96	5,16	0,66	0,7
	1,47	4,89	—	—
0,8	0,10	11,37	0,55	0,78
	0,31	8,50	0,80	0,85
	0,96	8,06	0,80	0,81
	1,47	8,02	—	—

дових. Величина  $i_D$  залежить тільки від концентрації іонів міді, а  $i_M$  – від концентрації обох компонентів електроліту. Чим менший вміст кислоти, тим більша міграційна складова, а отже, і сумарна величина  $i_L$ . Для широкого діапазону концентрацій міді та кислоти ця закономірність проілюстрована в табл. 2.

Як видно з табл. 2, обернена залежність експериментальних значень граничної густини струму  $i_L$  від концентрації кислоти найбільш явно виражена в концентрованих за іонами міді розчинах, де  $i_L$  значно перевищує  $i_D$  (рис. 2).

Зниження  $i_L$ , що спостерігається з ростом кислотності, пояснюється поступовим елімуванням міграційної складової зі збільшенням концентрації фону. При вмісті H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> більше 1 М величина  $i_L$  при  $C_{Cu^{2+}} = \text{const}$  майже не змінюється, що дає змогу говорити про дифузійну природу граничної густини струму:  $i_M \rightarrow 0$ ,  $i_L = i_D$ .

Таким чином, проведені експерименти дали можливість визначити дифузійну складову граничної густини струму за різних концентрацій іонів міді та сірчаній кислоти. При  $C_{Cu^{2+}} = \text{const}$  співвідношення максимально допустимої робочої густини струму до граничної дифузійної  $ip/i_D$  має майже однакові значення, тоді як  $ip/i_L$  значно відрізняється для розчинів із вмістом сульфатної кислоти 0,1 та 1 М.

При зниженні  $C_{Cu^{2+}}$  співвідношення  $ip/i_D$  трохи зменшується внаслідок більш різкого зростання поляризації катодного процесу (див. рис. 1, крива 4).

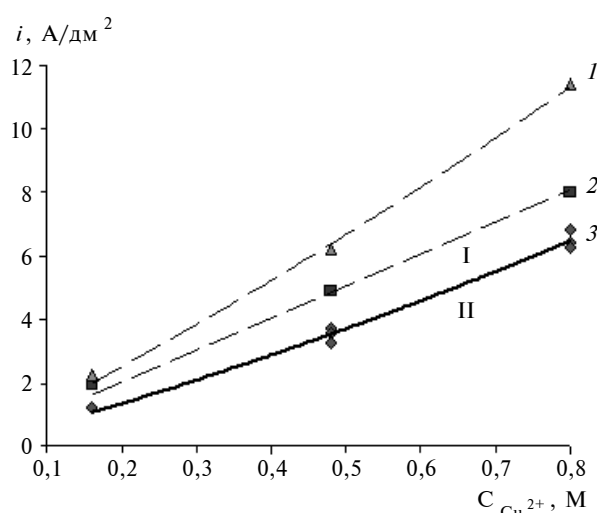


Рис. 2. Залежності густини струму  $i_L$  (1),  $i_D$  (2),  $ip$  (3) від концентрації міді в розчині. Вміст H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (М): 1 – 0,1; 2 – 1; 3 – 0,1–1; I – область утворення крупнокристалічних сферолітичних осадів міді; II – область утворення компактних щільних осадів міді

Таким чином, рівняння (1) придатне для визначення зони робочих густин струму електрохімічного формування компактних осадів за відсутності міграційного масопереносу. Замість сумарної величини граничної густини струму  $i_L$  необхідно використовувати граничну дифузійну густину струму  $i_D$ . Тому для прогнозування максимально допустимої робочої густини струму  $ip$  при заданих концентраціях іонів міді необхідно використовувати залежності  $r_i-i$ , отримані в розчинах із надлишком фонового електроліту ( $i_M \rightarrow 0$ ), незважаючи на реальний

вміст фонового електроліту в умовах електроекстракції.

Експериментально встановлена залежність максимально допустимої робочої густини струму від концентрації іонів міді (див. рис. 2, крива 3) дає змогу виділити область (I) формування грубокристалічних дендритних осадів, а також область (II) формування компактних осадів міді прийнятної для гідрометалургії якості.

### Висновки

Запропоновано оптимізацію процесу електроекстракції компактної міді із сульфатних гідрометалургійних розчинів на основі знаходження області мінімуму залежності електрохімічного опору від густини струму. Підтверджено, що співвідношення робочої густини струму та граничної є визначальним для формування осадів певної морфології.

Експериментально встановлені величини максимально допустимих густин струму формування компактних щільних осадів  $i_p$  у процесах електроекстракції міді із сульфатних роз-

чинів у широкому діапазоні концентрацій міді та кислоти. Виявлено, що відношення робочої густини струму до граничної  $i_p/i_L$  знижується при виснаженні розчину по іонах міді.

Показано, що підвищення кислотності розчину за сталої концентрації іонів міді викликає зростання  $i_p/i_L$ , що пов'язано з елімінуванням міграційної складової масопереносу. При цьому величина  $i_p$  і її відношення до граничної дифузійної густини струму ( $i_p/i_D$ ) залишаються майже незмінними. Отже, в рівнянні для розрахунку величини електрохімічного опору замість величини сумарної граничної густини струму  $i_L$  більш коректно застосовувати величину  $i_D$ .

Подальші дослідження планується проводити в напрямі встановлення впливу геометричних параметрів комірки електроекстракції та гідродинамічних умов на рівномірність розподілу густини струму по поверхні катода та на величину максимальної робочої густини струму осадження компактних щільних осадів міді.

### Список літератури

1. *Beukes N.T., Badenhorst J.* Copper electrowinning: theoretical and practical design // J. SAImm. – 2009. – **109**. – P. 343–356.
2. *Winand R.* Electrocrystallization – theory and applications // Hydrometallurgy. – 1992. – **29**. – P. 567–598.
3. *Бобров М.Н., Горева Т.В., Хранилов Ю.П.* Стабилизация качества продукта при электролизе на истощение в процессах утилизации концентрированных отходов гальванических производств // Химия и хим. технология. – 2009. – **52**, № 12. – С. 50–52.
4. *Бобров М.Н.* Технология извлечения меди в компактном виде из концентрированных медьсодержащих солевых отходов: Автореф. дис. ... к.т.н.: 05.17.03. – Казань, 2011. – 20 с.
5. *Laboratory and pilot scale tests of a new potential-controlled method of copper industrial electrolysis* / P. Los, A. Lukomska, S. Kowalska, M. Kwartnik // J. Electrochem. Soc. – 2014. – **161**, № 10. – P. 593–599. doi: 10.1149/2.1171410jes
6. *Ступеневий гальваностатичний режим електроекстракції міді із сульфатних розчинів вилуговування природної руди* / М.І. Донченко, М.В. Бик, О.В. Лінючева, Д.Ю. Ущаповський // Наукові вісті НТУУ “КПІ”. – 2012. – № 2. – С. 137–143.
7. *Разработка высокопродуктивных токовых режимов процесса электроэкстракции меди в виде компактного металла* / Д.Ю. Ущаповский, М.И. Донченко, О.В. Линючева, Д.Н. Складанный // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2014. – **6**, № 6(72). – С. 48–55. doi: 10.15587/1729-4061.2014.30660
8. *Mathur J., Gupta M.* Effect of electrodeposition parameters on morphology of copper thin films // IOSR J. Eng. – 2013. – **3**. – P. 55–61.
9. *Suarez D.F., Olson F.A.* Nodulation of electrodeposited copper in the presence of thiourea // J. Appl. Electrochem. – 1992. – **22**. – P. 1002–1010.
10. *Берсірова О.Л.* Зависимость размеров блоков электролитического серебра от перенапряжения разряда его комплексных ионов // Доп. НАН України. – 2008. – № 5. – С. 137–140.
11. *Берсірова О. Л.* Електрохімічне формування функціональних покриттів для мікроелектроніки: Автореф. дис. ... д.т.н.: 05.17.03. – Дніпропетровськ, 2011. – 40 с.
12. *Берсірова О.Л., Кублановский В.С.* Функциональные свойства электролитических осадков серебра в зависимости от условий осаждения и шероховатости поверхности // Укр. хім. журнал. – 2009. – **75**, № 8. – С. 109–112.

13. Ущановский Д.Ю. Визначення граничного струму електроосадження металу на основі квазістаціонарних гальванодинамічних кривих // 36. праць VII Міжнар. науково-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених "Хімія та сучасні технології", 27–29 квітня 2015 р., Дніпропетровськ. – Дніпропетровськ, 2015. – 3. – С. 21–22.
14. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. – 3-е изд. – М.: Высшая школа, 1975. – 519 с.
15. Смысл коэффициента диффузии в уравнении Пирса для расчета предельной плотности тока. Результаты численного анализа / С.В. Никоненко, М.Х. Уртенев, А.В. Коваленко и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2009. – 13, № 3. – С. 320–326.

## References

1. N.T. Beukes and J. Badenhorst, "Copper electrowinning: theoretical and practical design", *J. SA IMM*, vol. 109, pp. 343–356, 2009.
2. R. Winand, "Electrocrystallization – theory and applications", *Hydrometallurgy*, vol. 29, pp. 567–598, 1992.
3. M.N. Bobrov *et al.*, "Stabilization of product quality in the electrolysis of attrition in the process of recycling the concentrated waste galvanic production", *Himija i Himicheseskaja Tehnologija*, vol. 52 (12), pp 50–52, 2009 (in Russian).
4. M.N. Bobrov, "Technology copper recovery in the compact form of the copper-containing concentrated salt waste", Ph.D. thesis, Vyatka State University, Kazan, 2011 (in Russian).
5. P. Los *et al.*, "Laboratory and pilot scale tests of a new potential-controlled method of copper industrial electrolysis", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, no. 10, pp. 593–599, 2014. doi:10.1149/2.1171410jes
6. M.I. Donchenko *et al.*, "Multistage galvanostatic method of electrowinning copper from sulphate solution of copper ore leaching", *Naukovi Visti NTUU KPI*, no. 2, pp. 137–143, 2012 (in Ukrainian).
7. D.Yu. Ushchapovskiy *et al.*, "Development of highly productive current modes for copper electrowinning as a dense metal", *Vostochno-Evropskij Zhurnal Peredovyh Tehnologij*, vol. 6, no. 6(72), pp. 48–55, 2014 (in Russian). doi: 10.15587/1729-4061.2014.30660
8. J. Mathur, "Effect of electrodeposition parameters on morphology of copper thin films", *IOSR J. Eng.*, vol. 3, pp. 55–61, 2013.
9. D.F. Suarez and F.A. Olson, "Nodulation of electrodeposited copper in the presence of thiourea", *J. Appl. Electrochem.*, vol. 22, pp. 1002–1010, 1992.
10. O.L. Bersirova, "Dependence of electrolytic silver block size of its complex ions over-voltage discharge", *Dopovidi NAN Ukrainy*, no. 5, pp. 137–140, 2008 (in Russian).
11. O.L. Bersirova, "Electrochemical formation of functional coatings for microelectronics", Ph.D. thesis, Ukrainian State Chemical Technology University, Ukraine, 2011 (in Ukrainian).
12. O.L. Bersirova and V.S. Kublanovskiy, "Functional properties of electrolytic silver deposits depending on the deposition conditions, and the surface roughness", *Ukrayins'kyi Khimichnyy Zhurnal*, vol. 75, no. 8, pp. 109–112, 2009 (in Russian).
13. D.Yu. Ushchapovskiy *et al.*, "Determination of the limiting current electrodeposition of metals from galvanic dynamic quasi state curves", in *Proc. VII Int. Sci. Conf. Chemistry and Modern Technol.*, Dnipropetrovsk, Ukraine, April 27–29, 2015, vol. 3, pp. 21–22, (in Ukrainian).
14. L.I. Antropov, *Theoretical Electrochemistry*, 3rd ed. Moscow, USSR: Vysshaja Shkola, 1975, 519 p. (in Russian).
15. S.V. Nikonenko *et al.*, "The meaning of the diffusion coefficient in the Pierce equation for calculating limiting current density. Numerical analysis results", *Kondensirovannye Sredy i Mezhfaznye Granicy*, vol. 13, no. 3, pp. 320–326, 2009 (in Russian).

Д.Ю. Ущановський, О.В. Лінючева, М.І. Донченко, М.В. Бик, А.С. Цимбалюк

СПОСІБ КЕРУВАННЯ МОРФОЛОГІЄЮ КАТОДНОГО ОСАДУ НА ОСНОВІ ВИЗНАЧЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ОПОРУ ПРОЦЕСУ ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ МІДІ

**Проблематика.** Актуальною проблемою електроекстракційного отримання компактною міді з гідрометалургійних розчинів є інтенсифікація процесу завдяки підвищенню максимально допустимих робочих густин струму при збереженні високої ефективності процесу.

**Мета дослідження.** Розробка способу визначення максимально допустимих робочих густин струму формування компактних осадів міді для процесу електроекстракції на основі використання залежностей електрохімічного опору ( $r_i$ ) від робочої густини струму ( $i$ ).

**Методика реалізації.** Застосовувався метод отримання катодних поляризаційних кривих процесу осаження міді із сульфатних розчинів. Морфологію катодної міді, осащеної за умов варіювання концентрації іонів міді, сульфатної кислоти та густини струму, досліджували за допомогою металографічного мікроскопа.

**Результати дослідження.** Показано, що максимальна робоча густина струму осаження компактних осадів міді прийнятної для гідрометалургії якості відповідає початку підйому кривої  $r_i-i$  після мінімуму. Встановлено, що збільшення концентрації

міді зумовлює розширення області мінімуму, а концентрації кислоти – звуження. Аналітично отримано рівняння, яке дає змогу розмежувати міграційну та дифузійну складові граничної густини струму для цієї системи.

**Висновки.** Вперше за допомогою методу диференціювання поляризаційних кривих, з використанням рівняння для умов змішаної кінетики, здійснено визначення максимальної робочої густини струму осадження компактних осадів з врахуванням зміни складу сульфатного розчину електроекстракції міді.

**Ключові слова:** катодна поляризація; морфологія катодного осаду; максимально допустима густина струму; інгібуєчий ефект; міграційне масоперенесення.

Д.Ю. Ущатовський, О.В. Линючева, М.И. Донченко, М.В. Бык, А.С. Цимбалюк

#### СПОСОБ УПРАВЛЕНИЯ МОРФОЛОГИЕЙ КАТОДНОГО ОСАДКА НА ОСНОВЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕДИ

**Проблематика.** Актуальной проблемой при электроэкстракционном получении компактной меди из гидromеталлургических растворов является интенсификация процесса путем повышения максимально допустимой рабочей плотности тока при сохранении высокой эффективности процесса.

**Цель исследования.** Разработка способа прогнозирования максимально-допустимых рабочих плотностей тока формирования компактных осадков меди на основе использования зависимостей электрохимического сопротивления ( $r_i$ ) от рабочей плотности тока ( $i$ ).

**Методика реализации.** Применялся метод получения катодных поляризационных кривых процесса осаждения меди из сульфатных растворов. Морфологию катодной меди, осажденной при условиях варьирования концентрации ионов меди, сульфатной кислоты и плотности тока, исследовали с помощью металлографического микроскопа.

**Результаты исследования.** Показано, что максимальная рабочая плотность тока осаждения компактных осадков меди приемлемого для гидromеталлургии качества соответствует началу подъема кривой  $r_i-i$  после минимума. Установлено, что увеличение концентрации меди приводит к расширению области минимума, а концентрации кислоты – к сужению. Аналитически получено уравнение, которое позволяет разграничить миграционную и диффузионную составляющие предельной плотности тока для данной системы.

**Выводы.** Впервые с помощью метода дифференцирования поляризационных кривых, с использованием уравнения для условий смешанной кинетики, осуществлено определение максимальной рабочей плотности тока осаждения компактных осадков с учетом изменения состава сульфатного раствора электроэкстракции меди.

**Ключевые слова:** катодная поляризация; морфология катодного осада; максимально допустимая плотность тока; ингибирующий эффект; миграционный массоперенос.

Рекомендована Радою  
хіміко-технологічного факультету  
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції  
25 січня 2016 року