

ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 621.357.2

М.І. Донченко, М.В. Бик, О.В. Лінючева, Д.Ю. Ущাপовський

СТУПЕНЕВИЙ ГАЛЬВАНОСТАТИЧНИЙ РЕЖИМ ЕЛЕКТРОЕКСТРАКЦІЇ МІДІ ІЗ СУЛЬФАТНИХ РОЗЧИНІВ ВИЛУГОВУВАННЯ ПРИРОДНОЇ РУДИ

This paper investigates the process of copper electrowinning from carbonate ore. Copper was leached by sulfuric acid solution. The obtained electrolyte was used for copper electrowinning. We show that step current lowering was the best method to obtain massive cathode deposit or copper foil with 100 % of current efficiency. We make theoretical calculations of the electrolysis process. We demonstrate that the duration of electrowinning period does not depend on metal ion concentration, it rather depends on α , electrochemical equivalent of metal, and cathodes load density in the electrowinning unit. New formulas are proposed for metal ion calculation at step galvanostatic electrowinning. Also, we analyze possible distortions between experimental and theoretical parameters. We show that hydrogen do not evolve at experimental potential, current efficiency decreases in extremely dilute solutions when oxygen reduction current becomes noticeable as compared to main reactions. Experimental cathodic curves allow to measure limiting diffusion currents which correlate very accurately with the ones calculated theoretically.

Вступ

Мідь та її сполуки широко застосовуються в електротехніці, електроенергетиці, машинобудуванні, будівельній, хімічній промисловості, медицині, сільському господарстві. У природі є велика кількість мінералів, які містять мідь у вигляді сульфідів, оксидів, карбонатів, сульфатів.

Вилучення міді з руд здійснюють із використанням пірометалургійних (сульфідні руди) та гідрометалургійних способів. Найпростіша схема реалізується у випадку, коли мідьвмісні компоненти руди (оксиди, карбонати) є розчинними в кислотах. Найчастіше для вилуговування міді з такої руди використовують сульфатну кислоту [1, 2] з концентрацією 50–150 г/дм³. Утворений кислий розчин сульфату міді піддають електролізу з нерозчинними анодами для отримання на катоді металеві міді [3, 4].

Основна вимога до процесу електроекстракції металів у гідрометалургії – це велика швидкість процесу при економних витратах електроенергії, тобто використання якомога більших густин струму (i) при високому виході за струмом (BC). Ці фактори часто суперечать один одному, оскільки при підвищенні струму зазвичай прискорюються побічні процеси, переважно виділення водню. Для міді таке явище реалізується за умов перевищення граничної густини струму, коли формуються порошкоподібні рихлі осади. Тоді BC може падати до 30–60 %. При осадженні компактно міді у концентрованих сульфатних електролітах BC досягає майже 100 %, адже потенціал осадження міді позитивніший за потенціал виділення водню. В цьому випадку верхня границя густини струму

обмежується прискоренням росту дендритів. Негативними наслідками цього є небезпека короткого замикання між катодом та анодом, попадання в розчин уламків дендритів, ускладнення промивки катодів і фільтрації розчинів.

Режим електроекстракції металу має враховувати низку факторів, таких як початкова концентрація основного металу та домішок, швидкість виснаження електроліту за металом, залежність морфології осаду від струму і потенціалу катода, вихід металу за струмом, природа побічних процесів тощо.

Постановка задачі

Мета роботи – обґрунтувати та провести теоретичні розрахунки режиму електролізу зі ступеневим зниженням робочої густини струму для електроекстракції міді з сульфатних розчинів, отриманих вилуговуванням міді з карбонатної руди.

Вихідні положення

У процесі електроекстракції концентрація іонів міді поступово знижується в міру осадження її на катоді, а кислотність розчину зростає внаслідок виділення кисню на аноді. Ці фактори обумовлюють спадання у часі швидкості електроосадження міді, виходу за струмом металу та зростання витрат електрики через перебіг побічних процесів. Підтримання високого виходу за струмом міді потребує поступового зменшення заданої густини струму [5, 6]. Зменшення у часі струму необхідно також для запобігання утворення пухких осадів, дендритів або порошку металу.

Теоретичне обґрунтування режиму електроекстракції металів у вигляді компактного осаду з концентрованих електролітів виконано в праці [7]. Автор отримав експоненціальне рівняння для монотонної зміни поточного значення робочої густини струму:

$$i_{(t)} = k \cdot c_0 \cdot e^{-(k \cdot q \cdot B T \cdot S / V) t}, \quad (1)$$

де k – емпіричний коефіцієнт, що відображує залежність струму від концентрації металу; C_0 – вихідна концентрація іонів міді; BS – вихід за струмом металу; S – площа катода; V – об'єм електроліту; q – електрохімічний еквівалент міді.

Певна суперечність у наведеній праці полягає, на наш погляд, у тому, що при виведенні рівняння (1) автор припускає пряму пропорційність між робочою густиною струму і концентрацією іонів металу у випадку наявності побічних процесів. Вихід за струмом не є сталою величиною й істотно залежить (але не лінійно) від концентрації іонів металу в процесі електроекстракції, а отже, змінюється в часі. Незрозуміло, яку величину BS підставляти у формулу (1).

Далі теоретичну залежність автор замінив ступеневим режимом зниження густини струму, довільно вибираючи тривалість кожного ступеня.

Оскільки саме ступеневе зниження густини струму є найбільш прийнятним для промисловості, задача теоретичного розрахунку ступеневого режиму без емпіричних коефіцієнтів залишається актуальною.

Методика досліджень

Мідь отримували з руди, що містила (10–20) % міді та домішки силікатів, оксидів, серед яких найбільша частка припадала на оксиди заліза (до 10 %), алюмінію (до 7 %).

Руду подрібнювали механічним способом, промивали водою для видалення дрібнодисперсних глинистих компонентів та обробляли розчином сульфатної кислоти. При цьому спостерігалось виділення вуглекислого газу, що свідчило про знаходження міді в руді у вигляді карбонату. Повний перехід міді в розчин відбувався за одну–дві години залежно від концентрації кислоти і швидкості перемішування суміші. Процес вилуговування вважали закінченим, якщо з обробленої руди мідь не вилучалася

концентрованими сульфатною та нітратною кислотами.

Після вилуговування руду промивали водою; промивні розчини, як і екстракт, аналізували на вміст міді. Аналіз здійснювали за масою міді, виділеної методом цементації залізом, а також титруванням розчином трилону Б з використанням мурексиду як індикатору. Початковий вміст іонів міді в концентрованому екстракті становив приблизно 40–50 г/дм³.

Залежно від концентрації іонів міді в розчині металеву мідь можна виділяти у вигляді компактного або порошкоподібного осаду. Зважаючи на велику концентрацію міді в отриманому сульфатному розчині, в цій роботі наведено результати теоретичних розрахунків доцільного режиму електролізу для отримання компактної міді у вигляді фольги або пластини.

Вимірювання потенціалів металів, граничних густин струму та поляризаційних характеристик металів проводили за допомогою потенціостата ПИ-50-1-1 з програматором ПР-8 та записували самописцем ПДА-1. Швидкість розгортки потенціалу становила 2 мВ/с. Поляризаційні криві отримували в трьохелектродній комірі з мідним або платиновим протиелекродом. Потенціали вимірювали відносно насиченого хлор-срібного електрода порівняння; в роботі потенціали наведені в цій шкалі. Досліди виконували при температурі 20 ± 2 °С.

Теоретичні розрахунки густини струму осадження компактної міді

Із літератури з гальванотехніки відомо, що оптимальна робоча густина струму $i_{\text{роб}}$ електроосадження компактного дрібнозернистого металу дорівнює приблизно половині граничної дифузійної густини струму i_d [8, 9]:

$$i_{\text{роб}} = 0,5 \cdot i_d. \quad (2)$$

Останню можна розрахувати за теоретичним рівнянням

$$i_d = z \cdot F \cdot D \cdot C / \delta, \quad (3)$$

де z – кількість електронів, які беруть участь у реакції осадження металу (для міді $z = 2$); F – число Фарадея ($F = 96500$ Кл, або 26,8 А·год); D , C – коефіцієнт дифузії та молярна концентрація іонів осаджуваного металу в розчині; δ – товщина дифузійного шару поблизу катода (з

літературних даних прийняли $\delta \approx 0,01$ см для неперемішуваних розчинів; $D = 6 \cdot 10^{-6}$ см²/с для іонів міді).

Рівняння (3) показує, що величина граничної густини струму пропорційна концентрації іонів металу, тому зменшується у процесі електроекстракції. Коефіцієнт пропорційності $a = z \cdot F \cdot D / \delta$ становить для міді $a = 11,58$ А·дм/моль (або $a = 0,182$ А·дм/г, якщо C виразити в г/дм³ міді). Тобто в 1 М розчину гранична густина струму осадження міді дорівнює 11,58 А/дм². За умови перемішування розчину або руху катода ці величини збільшуються через зменшення δ .

Приклад розрахунків граничної та максимально допустимої робочої густини струму при 100 %-му виході за струмом наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Розрахункові теоретичні значення граничної та робочої густини струму осадження компактно міді в неперемішуваних розчинах

| $C_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}$, г/дм ³ | C_{Cu} , М | C_{Cu} , г/дм ³ | i_d , А/дм ² | $i_{\text{роб}} = 0,5 \cdot i_d$, А/дм ² |
|---|---------------------|-------------------------------------|---------------------------|--|
| 250 | 1,00 | 63,62 | 11,59 | 5,80 |
| 200 | 0,80 | 50,90 | 9,28 | 4,64 |
| 150 | 0,60 | 38,17 | 6,96 | 3,48 |
| 100 | 0,40 | 25,45 | 4,64 | 2,32 |
| 50 | 0,20 | 12,72 | 2,32 | 1,16 |

Найпростіша технологія електроекстракції компактного металу передбачає ступеневе (поетапне) зниження робочої густини струму (рис. 1) відповідно до зменшення концентрації іонів міді в міру її вилучення з розчину. Для розрахунків алгоритму зниження $i_{\text{роб}}$ скористаємося позначеннями, наданими на рис. 1.

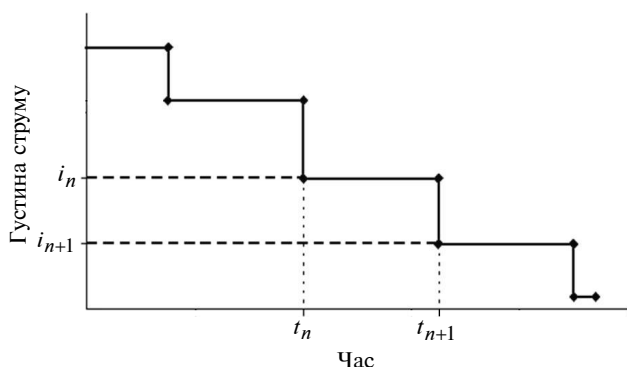


Рис. 1. Схематичне зображення ступеневого зниження струму в процесі електроекстракції металу

Щоб осад на катоді був щільним з мінімальними шорсткістю та кількістю дендритів густину струму на n -му етапі (i_n) доцільно вибрати відповідно до концентрації іонів міді C_{n+1} в кінці n -го, тобто на початку наступного етапу (періоду) $\Delta t = t_{n+1} - t_n$. Отже, максимальне значення i_n дорівнює половині $i_{d(n+1)}$ для часу $i_{d(n+1)}$:

$$i_n = i_{d(n+1)} / 2 = a C_{n+1} / 2. \quad (4)$$

Маса міді Δm , осадженої за цей період при 100 %-му виході за струмом, становить згідно із законом Фарадея

$$\Delta m = k I_n \Delta t = k i_n S \Delta t, \quad (5)$$

де k – електрохімічний еквівалент міді: $k = 1,186$ г/(А·год); I_n , i_n – відповідно сила та густина струму в n -й період; S – площа катода.

При цьому зниження концентрації іонів міді ΔC в розчині з об'ємом V дорівнює:

$$\Delta C = C_n - C_{n+1} = \Delta m / V, \quad (6)$$

де C_n , C_{n+1} – концентрація металу на початку та в кінці цього періоду зі сталою густиною струму відповідно; n – порядковий номер періоду.

З рівнянь (5) і (6) маємо формулу для розрахунку зниження концентрації металу в електроді за період Δt :

$$\Delta C = \frac{k i_n \Delta t S}{V}. \quad (7)$$

З отриманої формули видно, що прискоренню вилучення металу методом електроекстракції при сталій густині струму сприяє збільшення відношення площі катода до об'єму розчину. Це зазвичай досягається зануренням великої кількості паралельно з'єднаних катодів поперемінно з анодами при невеликій відстані між ними. Мала відстань між електродами доцільна також з точки зору зменшення напруги на ванні.

Для теоретичного визначення часу Δt , після якого необхідно зменшувати робочу густину струму, використаємо загально прийнятий параметр – ступінь вилучення металу з розчину:

$$\alpha_n = \frac{(C_n - C_{n+1})}{C_n} = \frac{\Delta C}{C_n}, \quad (8)$$

де α_n – ступінь вилучення металу за певний період зі сталою величиною i_n .

Тоді маємо

$$C_{n+1} = C_n(1 - \alpha_n). \quad (9)$$

Сумісний розв'язок рівнянь (4), (7), (9) дає змогу отримати

$$\Delta t = \frac{2\alpha_n V}{akS(1 - \alpha_n)}. \quad (10)$$

Отже, тривалість періодів Δt не залежить від концентрації i для цієї системи визначається вибраним ступенем вилучення металу за n -й період.

Якщо, наприклад, густину струму кожен раз знижувати, коли концентрація металу зменшується на 20 %, тобто $\alpha_n = \text{const} = 0,2$, то

$$\Delta t = \frac{0,5V}{akS}. \quad (11)$$

Якщо вибрати $\alpha_n = 0,1$, то необхідна тривалість періоду скоротиться до $\Delta t = 0,222 V/(a k S)$.

Підстановка кількісних параметрів міді в рівняння (10) для $\alpha_n = 0,2$ приводить до спрощеного рівняння:

$$\Delta t = 2,316V / s. \quad (12)$$

За отриманими формулами можна обчислити тривалість періодів гальваностатичного осадження металу та рекомендовані густини струму для кожного періоду, необхідні для формування компактного мідного осаду. Наприклад, для початкової концентрації $C_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} =$

$= 200 \text{ г/дм}^3$, $\alpha_n = \text{const} = 0,2$ та співвідношення $V/S = 0,482$ ($V = 1,88 \text{ л}$, $S = 3,9 \text{ дм}^2$ в реальній комірці, які використовували в експерименті) отримали $\Delta t = 1,115 \text{ год}$.

Результати розрахунків за цими параметрами наведено в табл. 2.

З таблиці видно, що за дев'ять етапів, які в цьому випадку відповідають в сумі 10 год, концентрація іонів міді знизиться від 51 до 6,8 г/дм³. Далі доцільніше осаджувати порошкову мідь, ніж компактну, оскільки швидкість осадження компактної міді стане надто малою навіть за умови 100 %-го виходу за струмом. Зрозуміло, що для промислових умов швидкість осадження можна збільшити пропорційно загальній площі катодів, а також за допомогою відносного руху катода й електроліту.

Аналогічні операції можна провести і в тому випадку, якщо значення α_n не є сталим, але відомим для кожного періоду. Тоді і тривалість періоду буде змінюватися, але все одно підпорядковуватиметься рівнянню (10).

За умови ступеневого режиму електролізу при сталому значенні α_n неважко визначити концентрацію металу для будь-якого моменту, оскільки вона знижується за законом:

$$C_n = C_0(1 - \alpha_n)^{n-1} \quad (13)$$

або

$$C_{n+1} = C_0(1 - \alpha_n)^n. \quad (13a)$$

Звідси, враховуючи рівняння (4), робочу густину струму можна визначити за рівнянням

Таблиця 2. Приклад режиму поступового зниження робочої густини струму для електроекстракції компактної міді при $\alpha_n = 0,2$

| $C_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}$, г/дм ³ | C_{Cu} , г/дм ³ | C_{Cu} , М | Час, год | $i_{\text{дн}}$, А/дм ² | $i_{\text{роб}}$, А/дм ² | Швидкість осадження міді, г/(год·м ²) | Ступінь вилучення міді, % |
|--|-------------------------------------|---------------------|----------|-------------------------------------|---|--|---------------------------------|
| 200,00 | 50,92 | 0,80 | 0 | 9,28 | 3,71 | 440,22 | – |
| 160,00 | 40,73 | 0,64 | 1,11 | 7,42 | 2,97 | 352,18 | 20,00 |
| 128,00 | 32,59 | 0,51 | 2,23 | 5,94 | 2,38 | 281,74 | 36,00 |
| 102,40 | 26,07 | 0,41 | 3,35 | 4,75 | 1,90 | 225,39 | 48,8 |
| 81,92 | 20,86 | 0,33 | 4,46 | 3,80 | 1,52 | 180,32 | 59,04 |
| 65,54 | 16,69 | 0,26 | 5,58 | 3,04 | 1,22 | 144,25 | 67,23 |
| 52,43 | 13,35 | 0,21 | 6,69 | 2,43 | 0,97 | 115,40 | 73,79 |
| 41,94 | 10,68 | 0,17 | 7,81 | 1,95 | 0,78 | 92,32 | 79,03 |
| 33,55 | 8,54 | 0,13 | 8,92 | 1,56 | 0,62 | 73,86 | 83,22 |
| 26,84 | 6,83 | 0,11 | 10,04 | 1,25 | 0,50 | 59,09 | 86,58 |

$$i_n = \frac{zFDC_0(1-\alpha_n)^n}{2\delta} = 0,5aC_0(1-\alpha_n)^n. \quad (14)$$

Отже, за будь-якою вибраною величиною α_n можна розрахувати доцільний ступеневий режим електролізу для отримання компактного осаду з мінімальною шорсткістю і максимальною швидкістю осадження.

Із (13), (14) можна одержати рівняння монотонних кривих, проведених через початкові для кожного періоду значення концентрацій і струмів. За умови $n = 1$ при $t = 0$ ($n = 1 + t / \Delta t$) отримуємо показникові функції зміни C_n та i_n у часі:

$$C_t = C_0(1-\alpha_n)^{\frac{t}{\Delta t}}; \quad (15)$$

$$i_t = 0,5aC_0(1-\alpha_n)^{\left(1+\frac{t}{\Delta t}\right)}. \quad (16)$$

Наведені рівняння та розрахунки виконані за умови 100 %-го виходу металу за струмом. Для осадження компактною міді це близько до реальності за умови поступового зниження катодної густини струму. Але у сильно розбавлених розчинах ВС все ж таки зменшується через сповільнення основного і зростання частки побічних процесів.

Для врахування ВС робочий струм у рівнянні (4) необхідно збільшити, оскільки він витрачається і на основний, і на побічні процеси:

$$i_n = \frac{aC_{n+1}}{2BC}. \quad (4a)$$

У той самий час рівняння (4) перетворюється на

$$\Delta m = ki_n S \Delta t BC. \quad (5a)$$

Але при виведенні рівняння (10) параметр ВС скорочується і далі поправка з'являється як знаменник у рівняннях (14) і (16). Тобто тривалість "сходінки" зі сталою густиною струму не залежить від ВС.

Таким чином, врахування впливу виходу металу за струмом для наведених розрахунків проявляється тільки в тому, що i_n відображує не швидкість осадження металу, а швидкість сумарного процесу. Кількісний вибір заданого струму в такому випадку потребує знання величини ВС для певної концентрації іонів металу, що в принципі можна знайти в літературі з гальванотехніки.

Слід зауважити, що отримані закономірності зміни в часі поточної густини струму в принципі не суперечать рівнянню (1), але не містять емпіричних коефіцієнтів. Показові залежності (15), (16) можна перетворити на експоненціальні, аналогічні (1), а величина Δt в (15), (16) містить добуток $k \cdot S / V$, як і рівняння (1).

Практичні рекомендації для вибору режиму електролізу

Відмінність експериментальних результатів від теоретичних може бути зумовлена кількома факторами.

По-перше, вихід за струмом міді не досягає 100 %, якщо в розчині є домішки, що відновлюються разом з іонами міді, такі як іони тризарядного заліза, шестизарядного хрому тощо. Оскільки кількість домішок відносно мала, процеси перебігають з постійною граничною швидкістю, незначною порівняно з осадженням міді в концентрованих розчинах. Тому при великій концентрації іонів міді вихід за струмом зазвичай дорівнює майже 100 %. Але в міру зменшення концентрації і, відповідно, швидкості основного процесу, частка витрат електрики на побічні процеси зростає, тобто ВС зменшується. В розчині завжди є в наявності кисень, швидкість відновлення якого становить величину порядку $10^{-3}-10^{-2}$ А/дм² у нерухомому розчині. Як видно з табл. 2, для малих концентрацій іонів міді частка цього побічного процесу наближається до 1 % і далі збільшується.

По-друге, товщина дифузійного шару та коефіцієнт дифузії іонів, які приймалися за сталі величини (рівняння (2)), насправді певною мірою залежать від концентрації компонентів електроліту, особливо в розбавлених розчинах.

По-третє, у разі відносно малої концентрації фону (іонів гідрогену) перенесення іонів металу до катода здійснюється не тільки дифузиею, а й міграцією, а рух електроліту (внаслідок локального розігріву, розшарування за густиною) додає до масопереносу ще й конвекційну складову частину. Тоді гранична густина струму перевищує дифузійну.

Слід зазначити також, що умови електроекстракції металу в гідрометалургії відрізняються від умов нанесення покриттів в гальванотехніці не тільки тим, що в останньому випадку концентрацію солі металу підтримують постійною. Захисно-декоративні покриття звичайно мають товщину 5–20 мкм, тоді як при електро-

екстракції нарощують товсті шари металу аж до декількох міліметрів, що призводить до зростання шорсткості осадів і сприяє дендритоутворенню. Катоди, на які висаджують метал в гідрометалургії, плоскі, а відстань між катодами й анодами мала, що сприяє виникненню крайового ефекту, тоді як гальванічні покриття часто наносять на профільовані деталі і відстань між електродами має бути більшою для кращого розподілення струму. Тому практичну робочу густину струму $i_{\text{роб}}$ в процесах електроекстракції доцільно підтримувати дещо меншою, ніж $0,5 \cdot i_d$, особливо у концентрованих розчинах. Тай й у гальванічних цехах на практиці $i_{\text{роб}} = 0,5 \cdot i_d$ застосовують швидше у комплексних, ніж у простих електролітах. Так, у стандартному сульфатному електроліті міднення ($C_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} \approx 180 \text{ г/л}$) процес нанесення покриття проводять зазвичай при густині струму $2\text{--}3 \text{ А/дм}^2$, тоді як $i_d \approx 8,3 \text{ А/дм}^2$.

З іншого боку, зростання шорсткості товстого покриття в гідрометалургійних процесах збільшує істинну площу катода, що дає змогу дещо підвищити робочий струм порівняно з розрахунковою величиною.

Існують й інші ускладнення, які заважають адекватним теоретичним розрахункам, але вони принципово не змінюють результати.

Експериментальне визначення граничної густини струму виконували за допомогою вольтамперометрії. Використовували концентровані сульфатні розчини та підкислені промивні води, одержані після вилуговування міді. На катодних кривих (рис. 2) отримали такі значення граничної густини струму: $2,5$; $1,5$; $0,45 \text{ А/дм}^2$ для концентрацій сульфату міді 60 ; 35 та 12 г/дм^3 . Теоретичні значення i_d є дещо більшими, причому розходження зростає з підвищенням концентрації солі міді (рис. 3). Але відмінність теоретичних величин від експериментальних не перевищує 10% . Задовільний збіг цих величин підтверджує можливість застосування запропонованих розрахунків для реалізації процесів електроекстракції.

Значному прискоренню процесу сприяє рух рідини відносно катода. Визначення i_d на обертовому дисковому електроді показало (рис. 4) можливість прискорення процесу більше ніж у 10 разів.

Аналогічно, хоча і меншою мірою, буде впливати перемішування або здійснення про-

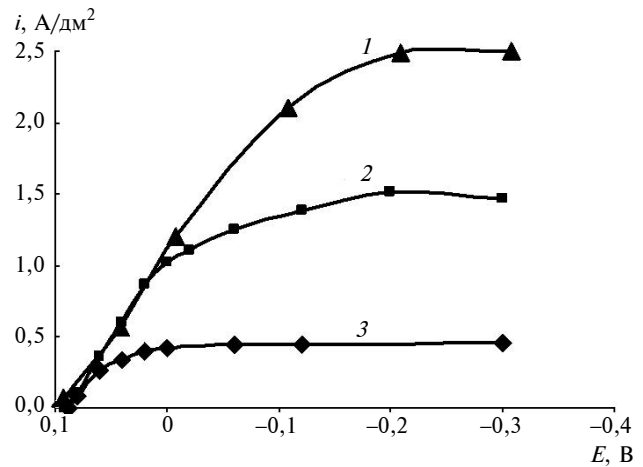


Рис. 2. Катодні поляризаційні криві міді в розчині з концентрацією мідного купоросу, г/дм³: 1 – 60, 2 – 35, 3 – 12

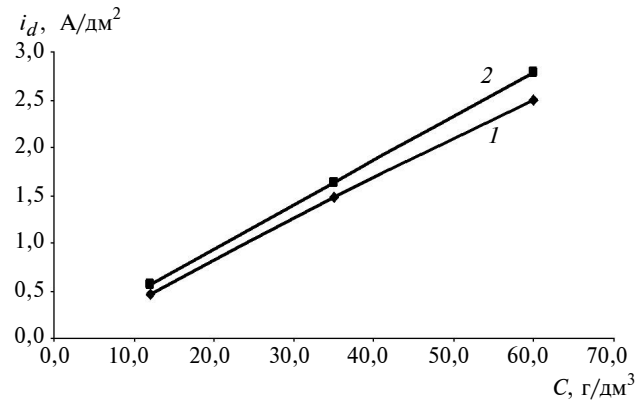


Рис. 3. Експериментальна (1) та розрахована (2) залежності граничної густини осадження міді від концентрації $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

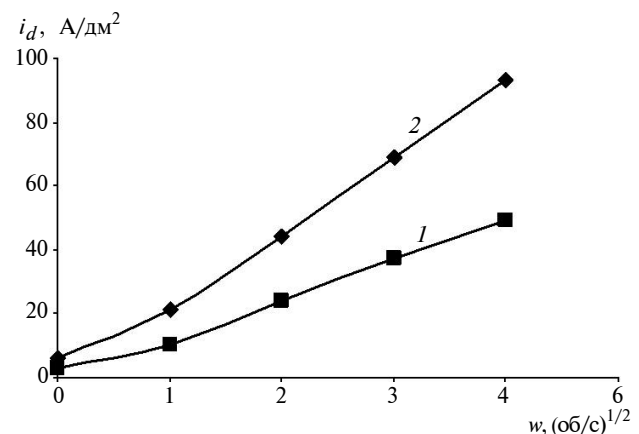


Рис. 4. Вплив швидкості обертання дискового катода на граничну густину струму осадження міді в $0,25$ (1) і $0,5 \text{ М}$ (2) розчинах

току електроліту. Все ж швидкість потоку має бути помірною, оскільки інтенсивний гідродинамічний режим сприяє конвекційному пере-

несенню до катода можливих дрібнодисперсних речовин (наприклад, шламу з анода), зменшенню поляризації, формуванню крупнокристалічних осадів і зростанню дендритів.

Висновки

Верхня межа робочої густини струму осадження компактної міді в концентрованих розчинах обумовлена швидше утворенням дендритів на катоді, ніж прискоренням побічних процесів. Виснаження електроліту за іонами металу в процесі електроекстракції посилює небезпеку зниження виходу за струмом міді і зростання зайвих витрат електроенергії за рахунок збільшення частки побічних процесів. Для підтримки високого виходу за струмом необхідно поступово знижувати робочу густину струму відповідно до зменшення концентрації, що ставить задачу теоретичних розрахунків режиму електролізу.

Доцільним найпростішим режимом електролізу є ступеневе зменшення робочої густини струму, яка становить половину граничної густини, причому, щоб уникнути дендритоутворення, величина $i_{\text{роб}}$ має бути пропорційною

кінцевій концентрації поточного (початковий – наступного) періоду.

Отримані розрахункові формули засвідчили, що тривалість періоду, за який досягається певний ступінь екстракції металу, не залежить від його концентрації і визначається електрохімічними параметрами металу та відношенням площі катода до об'єму розчину.

Виходячи з отриманих рівнянь, алгоритм зміни робочої густини струму осадження компактного металу можна визначити для конкретного значення S/V за початковою концентрацією іонів металу в електроліті та величиною ВС. Розраховані й експериментально визначені величини граничної густини струму задовільно збігаються для процесу осадження міді з сульфатних розчинів.

Подальші дослідження будуть спрямовані на практичну реалізацію процесу електроекстракції міді за режимом зі ступеневим зниженням густини струму та за потенціостатичним режимом, порівняння експериментальних даних з теоретичними розрахунками та розроблення рекомендацій з отримання компактної металевої міді з карбонатної руди.

1. Вольдман Г.И., Зеликман А.И. Теория гидрометаллургических процессов: Учеб. пособие для вузов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Интермет Инжиниринг, 2003. – 464 с.
2. Каковский И.А., Набойченко С.С. Термодинамика и кинетика гидрометаллургических процессов. – Алма-Ата: Наука, 1986. – 272 с.
3. Павловский В.А. Катодная медь из низкосортного концентрата Удокана // Технология металлов. – 2008. – № 7. – С. 2–6.
4. Дубинина О.И., Микова Т.Л., Колосницын В.С. Электроэкстракция меди из разбавленных водных растворов // Башкирский хим. журн. – 2007. – 14, вып. 2. – С. 80–84.
5. Бобров М.Н., Хранилов Ю.П. Получение компактной меди из шламов, образующихся при травлении печатных плат // Журн. прикл. хим. – 2008. – 81, вып. 10. – С. 1649–1652.
6. Бобров М.Н., Горева Т.В., Хранилов Ю.П. Стабилизация качества продукта при электролизе на истощение в процессах утилизации концентрированных отходов // Изв. высш. учеб. заведений. Химия и хим. техн. – 2009. – 52 (12). – С. 50–52.
7. Бобров М.Н. Технология извлечения меди в компактном виде из концентрированных медьсодержащих солевых отходов: Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. – Казань, 2011. – 20 с.
8. Гамбург Ю.Д. Какие формы импульсного тока целесообразно применять на практике // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2003. – № 4. – С. 60–65.
9. Берсирова О.Л. Зависимость размеров блоков электролитического серебра от перенапряжения разряда его комплексных ионов // Доп. НАН України. – 2008. – № 5. – С. 137–140.