

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”**

**Кунтий Орест Іванович**

УДК 544.6 + 621.35

**ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЙ  
ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ОДЕРЖАННЯ ДИСПЕРСНИХ МЕТАЛІВ**

05.17.03 – технічна електрохімія

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук

**Харків – 2008**

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Національному університеті “Львівська політехніка” Міністерства освіти і науки України.

Науковий консультант: заслужений діяч науки і техніки України,  
доктор технічних наук, професор  
**Яворський Віктор Теофілович**,  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
завідувач кафедри хімії і технології  
неорганічних речовин

Офіційні опоненти: доктор технічних наук,  
старший науковий співробітник  
**Донченко Маргарита Іванівна**,  
Національний технічний університет України  
“Київський політехнічний інститут”, м. Київ,  
професор кафедри технології електрохімічних  
виробництв

доктор хімічних наук, професор  
**Кошель Микола Дмитрович**  
Український державний хіміко-технологічний  
університет, м. Дніпропетровськ,  
завідувач кафедри технічної електрохімії

доктор хімічних наук, професор  
**Калугін Володимир Дмитрович**  
Університет цивільного захисту України, м. Харків,  
професор кафедри процесів горіння

Захист відбудеться “25” грудня 2008р. о 12 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.

Автореферат розісланий “22” листопада 2008 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

Шабанова Г.М.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність роботи.** Застосування дисперсних металів, зокрема кольорових і дорогоцінних, у порошковій металургії, виробництві струмопровідних композицій, електродів хімічних джерел струму, каталізаторів та в багатьох інших галузях народного господарства забезпечує технічний прогрес у цих технологіях, сприяє підвищенню якості виробів, зниженню матеріальних й енергетичних затрат, вирішенню екологічних питань тощо. Одночасно підвищуються вимоги до їх якості, асортименту та інших технічних характеристик порошків. Зростає інтерес до нанорозмірних дисперсних металів і біметалевих систем. Є всі підстави вважати, що ці тенденції будуть зберігатись також у майбутньому.

Традиційними методами виробництва металевих порошків є фізичні, фізико-хімічні, термохімічні та електрохімічні, серед яких з технологічної, економічної й екологічної точок зору найбільший інтерес представляють електрохімічні. Зростає обсяг публікацій з електрохімії і технології дисперсних металів. Разом з тим, існує низка невирішених питань, що гальмує застосування цих методів у промисловості. Так, традиційний електроліз у водних розчинах обмежує виробництво ультрадисперсних порошків і практично унеможлиблює одержання нанорозмірних. Проблематичним є використання водного середовища для осадження біметалевих дисперсних систем, особливо мікронних і нанорозмірних. Класична електрохімічна цементація у гідрометалургії здебільшого стосується виділення металів, які у подальшому потребують рафінування. Це пов'язано з використанням цементаторів (цинк, залізо), які не забезпечують формування дисперсних металів та високої чистоти кінцевого продукту. Недостатньо вивчена можливість і не розроблені технології використання вторинної сировини для одержання металевих порошків електролізом і цементацією. Наведені та інші аргументи переконливо свідчать, що пошук і розроблення ефективних шляхів істотного удосконалення та інтенсифікації електрохімічної технології металевих порошків є актуальним питанням сьогодення.

Обґрунтовано, що ефективними шляхами удосконалення та інтенсифікації електрохімічних технологій дисперсних металів є застосування неводних розчинів, зокрема органічних апротонних розчинників, імпульсного струму та цементації магнієм. Саме вони покладені в основу засад досягнення головної мети цієї дисертаційної роботи. Виконані пошукові дослідження та узагальнені техніко-економічні розрахунки переконливо показують технологічну ефективність, економічну доцільність й екологічність цих шляхів.

На підставі викладеного можна стверджувати, що дослідження, скеровані на удосконалення та інтенсифікацію прогресивної електрохімічної технології металевих порошків, є актуальними, мають велике народногосподарське, екологічне та соціальне значення.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана на кафедрі хімії і технології неорганічних речовин Національного університету “Львівська політехніка” відповідно до наукового напрямку – “Дослідження процесів комплексного перероблення сірчаної, калійної та фосфатної сировини, відходів кольорових і рідкісних металів з розробленням екологічно чистих, ресурсозберігаючих технологій мінеральних добрив, солей, спеціальних видів сірки, металів та їх сполук, металевих порошків та інших продуктів”; комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України “Наноструктурні системи, наноматеріали, нанотехнології” (ДР № 0108U005176). Як відповідальний виконавець дисертант проводив дослідження за планом “Дослідження процесів перероблення вторинної металовмісної сировини електрохімічними методами”, згідно з науково-технічною програмою Міністерства освіти і науки України (ДР № 0107U005038); госпдоговорами “Розроблення принципової технології металевого нікелю із вторинної сировини”, “Розроблення методів вилучення цінних компонентів з відходів виробництв”. У рамках виконання цих тем дисертант проводив експериментальні дослідження, оброблення, аналіз, інтерпретацію й узагальнення одержаних результатів.

**Мета і задачі дослідження.** Основна мета дисертації полягала у розробленні теоретичних основ технологій дисперсних та ультрадисперсних металів електрохімічним осадженням у водному і неводному (органічні апротонні розчинники) середовищах й електрохімічною цементацією магнієм на базі чистих кольорових (нікелю, кобальту, кадмію, цинку, телуру), дорогоцінних металів (срібла) та вторинної сировини міді, цинку, нікелю, срібла, золота.

Для досягнення цієї мети в роботі необхідно було вирішити такі завдання:

- обґрунтувати та встановити практичну можливість і закономірності одержання кондиційних металевих порошків з електролітів на основі розчинів вилуговування найбільш розповсюдженої вторинної сировини кольорових металів (міді, нікелю, цинку);
- дослідити закономірності одержання дисперсних матеріалів електрохімічним співосадженням металів з електролітів на основі розчинів вилуговування та електрохімічним нанесенням покриттів на металеві порошки;
- теоретично обґрунтувати можливість і виявити електрохімічні та кінетичні закономірності отримання металевих порошків цементацією магнієм, визначити струми цементації та енергії активації;
- дослідити морфологію осаджених магнієм металів залежно від їх природи, складу розчину, режимів цементації та встановити оптимальні умови одержання металевих порошків високої чистоти;
- встановити закономірності, кількісні залежності, технологічні показники електрохімічного формування дисперсних металів у середовищі органічних апротонних розчинників; впливу природи металу та розчинника на морфологію

субмікронних і нанорозмірних осадів та визначити оптимальні умови їх формування;

– дослідити закономірності впливу імпульсного струму у водних розчинах й органічних апротонних розчинниках на морфологію дисперсного осаду та геометрію його структурних частинок;

– розробити технологічні засади, функціональні технологічні схеми одержання металевих порошків електролізом і цементациєю магнієм з використанням розчинів вилуговування вторинної сировини кольорових і дорогоцінних металів та кругообігом технологічних розчинів за схемою вилуговування → електроліз (цементация) → вилуговування → ... ;

– експериментально перевірити запропоновані технології дисперсних металів у модельних і промислових умовах.

*Об'єкт дослідження* – електрохімічні процеси утворення дисперсних та ультрадисперсних кольорових і дорогоцінних металів у водних розчинах та середовищах органічних апротонних розчинників.

*Предмет дослідження* – закономірності процесів, що відбуваються під час формування дисперсних та ультрадисперсних металів цементациєю магнієм, електрохімічним осадженням у водних і неводних розчинах електролітів, застосування імпульсного поляризуючого струму; морфологія порошків.

*Методи дослідження* – електрохімічні (потенціодинамічні, потенціостатичні) – для дослідження електродних процесів та встановлення електрохімічних параметрів цементациї металів; фізико-хімічні (рентгенофазовий аналіз та енергодисперсійний рентгенівський мікроаналіз) – для встановлення складу осажденного дисперсного металу, фазового складу та вмісту компонентів на поверхні розчинних анодів. Методи іодометрії, кислотно-основного, трилонометричного титрування та атомно-абсорбційної спектрофотометрії використовували для визначення складу розчинів та встановлення кінетичних закономірностей осадження дисперсних металів під час цементациї. Оптичну мікроскопію застосовували для вивчення закономірностей зміни поверхні під час катодного формування металевого осаду. Растровою електронною мікроскопією вивчали морфологію дисперсних металів, одержаних електрохімічним осадженням і цементациєю, та поверхні розчинних анодів. Оброблення результатів експериментальних досліджень здійснювали з використанням комп'ютерної техніки і відповідного програмного забезпечення.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Робота є комплексним дослідженням, яке охоплює розвиток теоретичних основ процесів електрохімічного одержання дисперсних металів. Вперше запропоновано й обґрунтовано: методи удосконалення та інтенсифікації технологій дисперсних та ультрадисперсних металів; застосування у ролі металу-цементатора магнію, середовища органічних апротонних розчинників та поляризуючого імпульсного

струму. Виявлені нові закономірності, кількісні залежності процесів отримання дисперсних та ультрадисперсних металів у водних і неводних (апротонні органічні розчинники) середовищах, а саме:

1. Закономірності процесу електрохімічного одержання мідних порошків із розчинів вилуговування вторинної мідь-цинковмісної сировини, впливу іонів Цинку і технологічних умов на їх морфологію та витратні показники.

2. Технологічні засади й оптимальні умови одержання дисперсних біметалів нікель-срібло електрохімічним співосадженням металів з аміачних електролітів.

3. Уточнені та поглиблені теоретичні засади технологій дисперсних біметалевих систем нікелюванням вольфрамового порошку у псевдозрідженому шарі в ультразвуковому полі.

4. Теоретично обґрунтована технологічна й економічна доцільність вилучення дорогоцінних і кольорових металів з розчинів вилуговування рудної та вторинної сировини цементациєю магнієм з одержанням кондиційних металевих порошків (висока електрохімічна активність магнію, низький електрохімічний еквівалент, добра розчинність його солей, доступність, невисока вартість тощо).

5. Електрохімічні та кінетичні закономірності процесу цементації металів (Ag, Au, Ni, Cd, Cu, Zn) магнієм залежно від складу розчину, температури та природи іонів осаджуваного металу. Головні параметри цементації (струми цементації, температурні коефіцієнти, швидкості реакцій, енергія активації, питомі витрати цементатора), які свідчать про ефективність використання магнію у гідрометалургії, зокрема, у технології металевих порошків.

6. Вплив складу розчину, температури, тривалості цементації на морфологію осаджених магнієм дисперсних металів (срібла, нікелю, кадмію, цинку) як головних чинників, що визначають параметри отримуваних металевих порошків і ступінь вилучення металів з розчину.

7. Обґрунтовано й експериментально вивчено процеси електрохімічного осадження дисперсних металів (срібла, нікелю, кобальту, кадмію, телуру, цинку) із середовища органічних апротонних розчинників; вплив природи металу й електроліту, значення катодного потенціалу на морфологію катодного осаду; оптимальні умови отримання субмікронних і нанорозмірних дисперсних металів; результати досліджень анодної поведінки зазначених металів в органічних апротонних розчинниках, що свідчать про можливість їх використання як розчинних анодів під час одержання дисперсних металів.

8. Вплив імпульсного струму на формування дисперсного цинку у водних розчинах та кадмію і телуру – у диметилсульфоксидних; закономірності впливу головних його параметрів (тривалостей імпульсу і паузи, коефіцієнту заповнення) на геометрію частинок та їх розмір, що є науковим підґрунтям для технологій керованого одержання дисперсних металів із заданими характеристиками.

9. Умови формування на поверхні дисперсних металів тонких протикорозійних плівок, що базуються на утворенні нерозчинних солей органічних кислот.

**Практичне значення одержаних результатів.** Одержані у процесі виконання дисертаційної роботи наукові положення, закономірності, кількісні залежності тощо склали основу для розроблення функціональних технологічних схем одержання кондиційних порошків кольорових (мідь, нікель, цинк) та дорогоцінних (срібло); вилучення металів із розчинів вилуговування вторинної сировини зазначених металів та визначення оптимальних технологічних режимів окремих стадій процесів, а саме:

1. Функціональна технологічна схема та оптимальні умови перероблення вторинної мідь-цинковмісної сировини з одержанням кондиційних електролітичних міді, цинку та мідного порошку, що характеризується високим ступенем вилучення цінних компонентів і дає змогу здійснити замкнутий цикл технологічних розчинів.

2. Обґрунтована та експериментально підтверджена технологічна ефективність й економічна доцільність використання у гідрометалургії нового цементатора – магнію. Розроблені теоретичні засади отримання цементациєю магнієм кондиційних порошків срібла і нікелю, вилучення кадмію і золота із розчинів перероблення вторинної сировини, які передбачають кругообіг технологічних розчинів.

3. Запропоновано і розроблено метод нанесення на поверхню металевих порошків захисних ультратонких плівок із нерозчинних солей вищих карбонових кислот, який дає змогу підвищувати корозійну тривкість порошкових металів і спрощує технологічні операції їх стабілізації та висушування.

Отримані результати склали основу для розроблення теоретичних основ технологій, функціональних технологічних схем виробництва мідного, нікелевого та срібного порошків із розчинів вилуговування вторинної сировини та вилучення срібла із відпрацьованих фоторозчинів.

Порошки деяких металів, отримані за технологіями, запропонованими і розробленими нами, були випробувані у дослідно-промислових умовах:

- мідні, цинкові та нікелеві – як в'язучі матеріали для виготовлення абразивних інструментів (ТзОВ “Кермет-У”, м. Харків, 2007 р.);
- срібні і біметалеві (нікель-срібло) для виготовлення провідникових паст (НВП ТзОВ “Стеліт”, м. Львів, 2008 р.).

На основі здійснених випробувань зазначені порошки рекомендовані для впроваджень.

На ТзОВ “Електрохімпром” (м. Новомосковськ, Дніпропетровська обл.) у дослідно-промислових умовах апробована технологія стабілізації мідного

порошку і рекомендована для впровадження (Деклараційний патент на винахід №28754 А).

Впроваджено на ДП “Аргентум” (м. Львів) спосіб одержання мідного порошку (Деклараційний пат. на винахід № 34706 А) та спосіб його стабілізації (Деклараційний патент на винахід № 28754 А).

Теоретичні, методологічні й технологічні положення, які одержані у процесі виконання дисертаційної роботи, були використані під час написання чотирьох навчальних посібників та наукової монографії. Ці матеріали використовують у навчальному процесі під час викладання дисциплін “Технічна електрохімія”, “Технологія електрохімічних виробництв”, “Організація та методологія наукових досліджень в електрохімії”, “Гідрометалургія”.

**Особистий внесок здобувача** є визначальним на всіх етапах досліджень, полягає в аналізі стану проблеми, обґрунтуванні і розробленні основної ідеї, теми і завдань досліджень, плануванні та виконанні теоретичних та експериментальних досліджень. Здобувачем теоретично обґрунтовано використання магнію як цементатора для вилучення кольорових і дорогоцінних металів з розчинів вилуговування вторинної і рудної сировини й одержання металевих порошків; запропоновано вибір органічних апротонних розчинників для електрохімічного одержання субмікронних і нанорозмірних дисперсних металів; обґрунтовано здійснення електролізу в імпульсному режимі для формування дисперсних металів заданої морфології. Планування, інтерпретація та узагальнення результатів досліджень, формулювання наукових положень здійснювались сумісно з науковим консультантом, д.т.н., професором Яворський В.Т.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідались на: IV–VIII Міжнародних конференціях-виставках “Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів” (Львів, 1998, 2000, 2002, 2004, 2006); II і IV Українських електрохімічних з’їздах (Дніпропетровськ, 1999, Харків-Алушта, 2005); Міжнародних конференціях “Электрические контакты и электроды” (Київ, 2000, 2003, 2005, Санкт-Петербург, 2002, АР Крим, Кацивелі, 2007); III і IV Міжнародних науково-практичних конференціях “Проблеми збору, переробки та утилізації відходів” (Одеса, 2001, 2002); Міжнародній конференції “Science for Materials in the Frontier of Centuries: Advantages and Challenges” (Київ 2002); Міжнародній конференції “Nanostructured Materials and coatings for Biomedical and Sensor Applications” (Київ, 2002); IV Міжнародній конференції “БРМ-2003” (Донецьк, 2003); I Українській конференції “Прикладна фізична хімія” (АР Крим, Алушта, 2004); III і IV Міжнародних конференціях “Materials and coatings for extreme performances” (АР Крим, Кацивелі, 2004, Жуковка, 2006); III Українській науково-технічній конференції з технології неорганічних речовин (Дніпропетровськ, 2006); XII науковій



конференції “Львівські хімічні читання” (Львів, 2007); Міжнародній конференції “*HighMatTech*” (Київ, 2007).

**Публікації.** Основні положення дисертації висвітлені у 53 наукових публікаціях, серед них, монографія, 30 статей у фахових виданнях ВАК України, 8 патентів України.

**Структура та об’єм роботи.** Дисертаційна робота складається із вступу, дев’яти розділів, висновків, списку використаної літератури (309 найменувань) та додатків (5). Повний обсяг дисертації становить 302 сторінки друкованого тексту, основного тексту – 262 сторінки: містить 139 рисунків і 10 таблиць.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтована актуальність проблеми, яка вирішувалась у дисертаційній роботі, сформульовано мету і завдання роботи, охарактеризовано наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, наведено відомості щодо апробації роботи, її структури та обсягу, публікацій.

У **першому розділі** наведена стисла характеристика сировинної бази дисперсних кольорових і дорогоцінних металів, ринку їх використання, тенденцій розвитку. Обґрунтовано, що серед наявних методів одержання дисперсних металів найбільший інтерес представляють електрохімічні. Розглянуто закономірності та механізм формування металевих порошків електролізом із водних розчинів та середовища органічних апротонних розчинників. Виявлено низку питань, які недостатньо висвітлені у наявній літературі. Показано, що головними потенційними шляхами удосконалення та інтенсифікації електрохімічних технологій порошків металів з високими технічними характеристиками є застосування у ролі електролітів середовища органічних апротонних розчинників, процесу цементації металів магнієм та імпульсного струму. Обґрунтовано, що застосування зазначених технологічних прийомів дасть змогу одержувати металеві порошки з широким спектром технічних характеристик, підвищити їх якість, поліпшити техніко-економічні показники, зменшити шкідливе навантаження на довкілля. Наприкінці розділу визначено мету роботи та основні завдання, які необхідно було вирішити для її досягнення.

**Другий розділ** присвячено опису лабораторних електролізерів для: осадження дисперсних металів на підкладку із водних розчинів і середовища органічних апротонних розчинників у режимі стаціонарного та імпульсного струму з комп’ютерним контролем та керуванням електричними параметрами систем через потенціостат ІРС-Pro; для нанесення металевих покриттів на порошки у псевдозрідженому шарі, в полі ультразвуку. Наведено схеми й опис лабораторних установок для електрохімічного одержання металевих порошків та укрупненої лабораторної установки з використанням насипного анода, циркуляцією та фільтруванням електроліту. Описано методики експериментів з цементації

металів на магнієвих скрапі, порошку та обертовому диску. Наведено схему лабораторної установки та описано методику висушування металевого порошку в киплячому шарі та фракціонуванням продукту. Розглянуто методики експериментів та аналізів, досліджень одержаних дисперсних металів та інтерпретації результатів.

У **третьому розділі** наведено результати досліджень з електрохімічного одержання мідного, нікелевого та цинкового порошоків з розчинів вилуговування вторинної сировини. Досліджували такі модельні системи:  $\text{CuSO}_4\text{--ZnSO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4$ ;  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}\text{--NH}_4^+\text{--NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{ZnCl}_2\text{--NH}_4\text{Cl--H}_2\text{O}$ , які відповідали розчинам вилуговування відпрацьованих каталізаторів, електродів акумуляторів, нікельвмісного брухту, гарт-цинку, хімічних джерел струму, цинковмісного брухту. Метою досліджень було виявлення закономірностей, кількісних залежностей перебігу процесу одержання кондиційних металевих порошоків; впливу компонентів розчинів вилуговування на морфологію дисперсного осаду та головні характеристики металевих порошоків; визначення оптимальних значень технологічних параметрів електролізу за умов кругообігу технологічних розчинів.

*Система  $\text{CuSO}_4\text{--ZnSO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4$ .* Встановлено, що за високої концентрації ( $\geq 0,5$  М) іони  $\text{Zn}^{2+}$  спричиняють відчутну катодну поляризацію. За потенціалів формування дисперсної міді ( $E > |-0,8\dots-1,2|$  В) і вмісту 1,0 М іонів  $\text{Zn}^{2+}$  значення катодних струмів у цій системі в 1,5...2,0 рази є меншими порівняно з електролітами системи  $\text{CuSO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4$ , що можна пояснити великим вмістом іонів  $\text{Zn}^{2+}$  у прикатодному шарі та їх адсорбцією на катодній поверхні. Аналогічна гальмівна дія цих іонів спостерігалась під час цементації міді у кислому сульфатному розчині.

Поляризуюча дія іонів  $\text{Zn}^{2+}$  суттєво впливає на морфологію дисперсного катодного осаду. Так, якщо з електроліту  $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  характерно утворення яскраво виражених дендритних осадів, то з  $\text{CuSO}_4 + \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ , – кущоподібних конгломератів зі сферичними частинками (рис. 1). Це можна пояснити адсорбцією іонів  $\text{Zn}^{2+}$  на дисперсній катодній поверхні та їх відновленням. Так, якщо в об'ємі електроліту концентрація іонів  $\text{Zn}^{2+}$  є на порядок вищою, ніж іонів  $\text{Cu}^{2+}$ , то у прикатодному шарі ця різниця є ще більшою (внаслідок осадження міді у режимі інтенсивного електролізу). Відповідно максимальна адсорбція буде на тих ділянках, де значення катодних потенціалів є найвищими, тобто на виступах і вершинах елементних частинок. Внаслідок цього відбувається локальне блокування мікроповерхні для іонів  $\text{Cu}^{2+}$ , що призводить до їх відновлення у частинах з меншим значенням катодного потенціалу. Тому, частинка під час свого росту зазнає ефекту своєрідного згладжування та “сфероїдизації”. Можна допустити, що блокування іонами Цинку мікрочастинок гальмує їх ріст настільки, що створюються умови для утворення нових

кристалічних зародків. Отже, окрім формування сфероїдних частинок, іони  $Zn^{2+}$  сприяють утворенню дисперснішого осаду.

Рис. 1. PEM дисперсної міді, осадженої з електролітів  $1M H_2SO_4 + 0,1M CuSO_4$  (a) та  $1M H_2SO_4 + 1M ZnSO_4 + 0,1M CuSO_4$  (b), за  $i_k = 2 A \cdot dm^{-2}$ ,  $t = 20 \text{ }^\circ C$ ,  $\tau = 30 \text{ хв}$

Під час формування дисперсного осаду у режимі інтенсивного електролізу, за високої концентрації іонів  $Zn^{2+}$  та дуже низької іонів  $Cu^{2+}$  (з причини їх “виснаження” у прикатодному шарі), локально може бути досягнута рівність потенціалів цих двох металів й відповідно їх співосадження. Однак у мідних порошках, одержаних навіть за потенціалів осадження цинку, включень цього металу не виявлено. Це пояснюється тим, що під час електроосадження в глибині дисперсного осаду, а після електролізу й в усьому його об’ємі, розчинення цинку стимулюється наявністю гальванопари Zn-Cu.

Показано, що залежність  $BC_k - i_k$  у досить широких діапазонах концентрацій іонів  $Cu^{2+}$  є близькою до лінійної (рис. 2). Зазначене дає змогу осаджувати мідний порошок у режимі вилучення іонів  $Cu^{2+}$ , підтримуючи стабільні катодні виходи за струмом. При тому можна використовувати один електролізер чи їх каскад. Це дає змогу вилучати мідь до залишкової концентрації  $0,01 \dots 0,02 \text{ M}$  з одержанням порошку заданих характеристик.

Рис. 2. Залежність  $BC_k$  осадження мідного порошку з електроліту  $nM CuSO_4 + 1M ZnSO_4 + 1M H_2SO_4$ , за  $t = 40 \text{ }^\circ C$ ,  $\tau = 30 \text{ хв}$

Одержаний мідний порошок характеризується великим розкидом значень насипної густини та гранулометричного складу (табл. 1). Товарний продукт, який відповідає стандарту чи вимогам замовника,

можна готувати розсіюванням отриманого порошку на фракції та наступним їх змішуванням у відповідних співвідношеннях.

Таблиця 1

Умови одержання мідного порошку та головні його характеристики ( $t = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

№ з/п	Склад електроліту	$i_k$ , А·дм <sup>-2</sup>	Насипна густина, г·см <sup>-3</sup>	Гранулометричний склад	
				Розміри частинок, мкм	Вміст фракцій, %
1	0,2 М CuSO <sub>4</sub> , 0,4 М ZnSO <sub>4</sub> 1,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15	1,4	< 45	68
				45-63	25
				63-100	7
2	0,1 М CuSO <sub>4</sub> , 0,4 М ZnSO <sub>4</sub> 1,6 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	0,81	< 45	86
				45-63	14
				63-100	0
3	0,1 М CuSO <sub>4</sub> , 0,4 М ZnSO <sub>4</sub> 1,6 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	1,12	< 45	55
				45-63	30
				63-100	15

На основі проведених досліджень розроблена функціональна технологічна схема й визначені оптимальні умови перероблення відпрацьованих мідь- і цинковмісних каталізаторів (рис. 3). Вона є простою в апаратурному і технологічному аспектах, дає змогу отримувати кондиційні електролітичні мідь, цинк та дисперсну мідь з високим ступенем вилучення цінних компонентів, забезпечена замкненим циклом технологічних розчинів.

Рис. 3. Функціональна технологічна схема перероблення відпрацьованих мідь- і цинковмісних каталізаторів типу КСО:

1...7 – стадії процесу;  $\longrightarrow$  – постійні потоки;  $\dashrightarrow$  – потоки, які функціонують після досягнення концентрації іонів  $\text{Zn}^{2+} \geq 1,2\text{ М}$

Оптимальними умовами одержання кондиційного мідного порошку є діапазон концентрації  $\text{CuSO}_4$  – 0,2...0,01 М,  $i_k$  – 15...2 А·дм<sup>-2</sup>, температура – 40...45 °С. Вилучення компонентів практично є повним. За таких умов співвідношення між міддю дисперсною й електролітичною становить 1:3.

*Система  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}-\text{NH}_4^+-\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ .* Показано, що у широкому діапазоні концентрацій іонів  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$  (0,05...0,2 М) і катодних густин струму (25...100 А·дм<sup>-2</sup>) формується дисперсний осад трирівневої просторової будови (рис. 4). Перший рівень – це сферичні частинки (подібні до таких, які формуються за карбонільним методом) приблизно однакових розмірів. За рахунок високої поверхневої енергії вони зростаються між собою у механічно стійкі сферичні агломерати (другий рівень), які визначають головні фізичні характеристики нікелевого порошку. Тому, їх можна вважати представницькими частинками. Під час росту катодного осаду утворені агломерати об'єднуються у конгломерати (третій рівень). Механічна міцність таких угруповань зменшується із збільшенням дисперсності осаду. Останнє, що є наслідком зростання катодної густини струму ( $i_k \geq 100$  А·дм<sup>-2</sup>), призводить до підвищення ажурності осаду й формування механічно дуже нестійких фрактальних агрегатів.

Кулясту форму частинок осаду можна пояснити локалізацією електродонорних молекул  $\text{NH}_3$  у місцях електровідновлення іонів  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$  й, відповідно, блокуванням енергетично найактивніших ділянок (виступів) та високою катодною поляризацією в аміакатних електролітах.

Рис. 4. РЕМ нікелю, осадженого з електроліту 0,1М  $\text{NiSO}_4$  + 0,5М  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  +  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  (до  $\text{pH} = 8$ ), за  $i_k = 50$  (а) і 100 (б) А·дм<sup>-2</sup>,  $t = 30$  °С,  $\tau = 20$  хв

Головними чинниками впливу на розміри елементних частинок дисперсного нікелю, а відтак і представницьких частинок порошку, є концентрація іонів Нікелю та катодна густина струму. Оптимальними умовами електролізу для одержання нікелю є: концентрація іонів  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$  – 0,05...0,5М,  $i_k$  –

25...125 А·дм<sup>-2</sup>, t – 30 °С. При тому розміри представницьких частинок порошку становлять 1...16 мкм, катодні виходи за струмом – 25...65 %.

*Система ZnCl<sub>2</sub>–NH<sub>4</sub>Cl.* Показано, що у широкому діапазоні концентрації іонів Цинку (0,05...0,5 М) і густин струму (2...20 А·дм<sup>-2</sup>) формуються дисперсні осади з дендритною будовою та розвинутою поверхнею. При тому катодні виходи за струмом становлять 75...90 %.

У **четвертому розділі** наведені результати досліджень закономірностей процесу одержання дисперсних осадів нікель-срібло і біметалевих порошків вольфрам-нікель. Співосадження Ni-Ag вивчали в електролітах системи [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>2+</sup>–[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>–NH<sub>4</sub><sup>+</sup>–NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, що імітують розчини вилуговування вторинної сировини цих металів. Показано, що потенціали співосадження і початку формування дисперсного срібла є практично рівними. Це пояснюється тим, що під час формування дисперсного осаду прикатодний шар “виснажується”, насамперед, на іони [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> і встановлюються умови, за яких співвідношення іонів [Ni<sup>2+</sup>]:[Ag<sup>+</sup>] є набагато більшим, ніж в об’ємі електроліту. Головним чинником впливу на склад дисперсного осаду є співвідношення [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>:[Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>2+</sup> в електроліті. Однак така залежність загалом є нелінійною, що зумовлено перебігом побічних процесів – катодної реакції відновлення водню, прикатодного концентрування вільних лігандів NH<sub>3</sub>, зміни морфології поверхні тощо.

З підвищенням концентрації іонів [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>2+</sup> в електроліті спостерігається тенденція до лінійної залежності *вміст срібла – концентрація* [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Так, за 0,1М [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>2+</sup> склад дисперсного осаду Ni-Ag описується степеневою залежністю, тоді як за 0,3 і 0,5 М – практично лінійною. Тому, концентрація іонів [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> є визначальним чинником впливу на склад осаду Ni-Ag від їх вмісту. Показано, що вміст компонентів у дисперсній системі можна задавати з точністю ±1...2 % за високих концентрацій іонів [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>2+</sup> (0,3...0,5 М) і ±3...6 % – за низьких (< 0,2 М).

Показано, що формування дисперсного осаду нікель-срібло відбувається за взаємного впливу іонів цих металів. Внаслідок того осад відзначається дуже розвинутою поверхнею (рис. 5) і не відтворює за морфологією і розмірами окремих дисперсних осадів нікелю та срібла. Це, вірогідно, зумовлено

Рис. 5. РЕМ дисперсного осаду нікель-срібло, одержаного з електроліту 0,1М [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>2+</sup> + 0,02М [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> + NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O:  
t = 30 °С, i<sub>к</sub> = 20 А·дм<sup>-2</sup>

ініціюванням виникнення зародків електрододатнішим металом – сріблом. Оскільки ці метали практично взаємно нерозчинні й не утворюють інтерметалідів, то можна вважати, що формування осаду відбувається почерговою кристалізацією срібла і нікелю. При тому висока концентраційна перенапряга срібла сприяє утворенню частинок розміром 100...200 нм і загалом нанорозмірного дисперсного осаду Ni-Ag.

Під час електрохімічного нікелювання вольфрамового порошку встановлено, що ефективним є процес у псевдозрідженому шарі та в ультразвуковому полі. Останнє забезпечує високі рівномірність осаду та адгезію до поверхні підкладки. Є підстави вважати, що, окрім інтенсифікації катодного процесу, ультразвук є ефективним чинником руйнування пасивних плівок.

У **п'ятому розділі** наведені результати досліджень властивостей магнію в аспекті можливості й ефективності його використання як цементатора для одержання кондиційних дисперсних металів і встановлення закономірностей процесу осадження срібла і золота із розчинів вилуговування вторинної і рудної сировини.

*Властивості магнію як металу-цементатора.* Обґрунтовано вибір магнію для цементації кольорових і дорогоцінних металів, базуючись на його електровід'ємності, низькому значенні хімічного еквівалента, нетоксичності його іонів, доступності і зростанні обсягів виробництва. Вивчено анодну поведінку магнію у розчинах з аніонами, що моделюють розчини вилуговування рудної і вторинної сировини. Показано, що за 20...40 °С найвищими є анодні струми у розчинах, які містять поверхневоактивні галогенідні та псевдогалогенідні аніони ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ), і найменшими – аніони з окисними властивостями ( $\text{NO}_3^-$ ). Виявлений також вплив природи аніонів на значення електродного потенціалу початку розчинення магнію. Встановлено, що чим нижча їх концентрація, тим цей прояв відчутніший. Так, у 0,1, 0,5, 1,0 М розчинах  $\text{MgCl}_2$  значення цієї величини дорівнює -1,48, -1,57, -1,63 В, тоді як у 0,1, 0,5, 1,0 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – -1,25, -1,62, -1,73В. Неіоногенні полярні компоненти розчину, як показано на прикладі тіокарбаміду (thio), спричиняють анодну поляризацію, яку можна розглядати як результат адсорбції органічних молекул на анодній поверхні.

Визначено, що приріст анодних струмів магнію, залежно від природи аніонів, становить 10...50 % на кожних 10 °. Однак під час цементації з формуванням дисперсного металу з підвищенням температури зростає швидкість процесу розчинення відновленого металу та інших побічних процесів. Тому, температурний чинник не слід однозначно розглядати як ефективний процесу цементації магнієм.

Встановлено, що цементацію магнієм доцільно здійснювати в інтервалі  $pH = 4,5...10$ , у якому значення його електродного потенціалу є практично стабільним (-1,5...-1,7 В). За  $pH < 4,5$  спостерігається стрімке зміщення потенціалу в бік

від'ємних значень і початок інтенсивної взаємодії металу з іонами гідроксонію. За  $pH > 10$  зміщення потенціалу в бік додатних значень пояснюється початком формування гідроксидної плівки  $Mg(OH)_2$ .

Обґрунтовано вибір магнієвого диску для дослідження морфології металів, осаджених цементациєю металів; магнієвих скрапу і порошку – кінетичних закономірностей процесу та одержання дисперсних металів.

*Цементация срібла* вивчена з розчинів, які практично використовують для вилуговування рудної і вторинної сировини цього металу: ціанідні ( $[Ag(CN)_2]^- + CN^-$ ); тіосульфатні ( $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + S_2O_3^{2-}$ ); тиоціанатні ( $[Ag(NCS)_4]^{3-} + NCS^-$ ); тіокарбамідні ( $[Ag(thio)_4]^+ + thio$ ); нітратні ( $AgNO_3 + NaNO_3$ ).

З *тіосульфатних розчинів* формується губчастий осад, який легко відривається від магнієвої поверхні, що сприяє дифузії компонентів розчину до мікроанодів і, відповідно, стабільному перебігу процесу цементациї з великою швидкістю. Однак при тому має місце побічний процес з утворенням сульфід-іонів (реакція 1). Відтак в осадженому сріблі присутній сульфід  $Ag_2S$  (до 3 % мас.) й отримане дисперсне срібло є некондиційним. Проте, враховуючи повне вилучення срібла ( $\geq 99,9$  %) за низьких витрат магнію (0,13...0,17 г на 1 г срібла), цей процес слід вважати ефективним для перероблення срібновмісних тіосульфатних розчинів



З *ціанідних розчинів* за 0,0025...0,01 М  $[Ag(CN)_2]^-$  характерно формування срібного осаду плівкової природи. При використанні магнієвих скрапу і порошку з неоднорідною поверхнею можливе одержання порошкового срібла. Швидкість цементациї пропорційна концентрації іонів  $[Ag(CN)_2]^-$  у розчині (рис. 6, а).

Рис. 6. Зміна концентрації срібла під час цементациї магнієвим порошком у розчинах системи  $nM [Ag(CN)_2]^- + nM CN^-$  об'ємом 0,1 дм<sup>3</sup>:

- a)  $m (Mg) = 0,1$  г,  $t = 20$  °C,  $n$ : 1 – 0,0025; 2 – 0,005; 3 – 0,01;  
 b)  $m (Mg) = 0,1$  г,  $t = 20$  °C,  $n = 0,005$ ,  $t$  (°C): 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40;  
 c)  $t = 20$  °C,  $n = 0,005$ ,  $m (Mg)$  (г): 1 – 0,05; 2 – 0,1; 3 – 0,15



Температурний чинник не є суттєвим для прискорення цементації срібла (фрагмент *b*). Так, у початковий період у 0,005 М розчинах приріст швидкості в інтервалі 20...30 °С дорівнює ~15; 30...40 °С – ~25 %. Площа поверхні магнію пропорційно впливає на швидкість цементації (фрагмент *c*). При тому близькою до лінійної є залежність зміни концентрації іонів  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  від початкової площі магнієвого порошку на початку формування, в періоди активного росту мікрокатодної поверхні та завершення цементації. Значення енергії активації становили 12...20 кДж·моль<sup>-1</sup>, що дає підстави вважати важливими чинниками цементації срібла поверхню контакту та дифузійні процеси. Отже, процес цементації срібла магнієм відбувається у дифузійній області. Досягається повне вилучення срібла з розчинів ( $\geq 99\%$ ) за витрат магнію 0,17...0,34 г на 1 г срібного порошку чистоти  $\geq 99,99\%$ .

У *тіоціанатних розчинах*, що моделюють розчини вилуговування, струми цементації приймають високі значення – 0,8...1,0 А·дм<sup>-2</sup> у 0,001...0,005М  $[\text{Ag}(\text{NCS})_4]^{3-} + 0,4\text{M NCS}^-$ . Це забезпечує формування високодисперсного кондиційного срібла з розмірами частинок  $\leq 0,5...1$  мкм. При тому забезпечується повнота вилучення металу ( $\geq 99\%$ ) за витрат магнію 0,17...0,34 г на 1 г срібного порошку. З підвищенням концентрації іону  $[\text{Ag}(\text{NCS})_4]^{3-}$  спостерігається тенденція до формування компактного срібла. З 0,1М розчинів на гладкій магнієвій поверхні утворюється осад плівкової природи з доброю адгезією.

У *тіокарбамідних розчинах* значення струмів цементації дещо нижчі, порівняно з тіоціанатними, за однакових концентрацій  $\text{Ag}^+$  і температур. Це, очевидно, зумовлено відмінністю у швидкості розчинення магнію на мікроанодах, оскільки аніони  $\text{NCS}^-$  мають активуючу дію, тоді як неіоногенні молекули тіокарбаміду – поляризуючу. Показано, що залежно від концентрації  $[\text{Ag}(\text{thio})_4]^+$  і тривалості цементації, формуються дисперсні осади, переважно, із дендритною і сферичною геометрією представницьких частинок (рис. 7).

Рис. 7. РЕМ дисперсного срібла, осажденного на магнієвому диску з 0,005 (а) і 0,01М (б)  $[\text{Ag}(\text{thio})_4]^+ + 0,4\text{M thio} + 0,1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\tau = 5$  (а) і 10 (б) хв

Перший тип осадів утворюється за низьких концентрацій іонів  $[\text{Ag}(\text{thio})_4]^+$  ( $\leq 0,005\text{M}$ ) і не відзначається чіткою ієрархією структури. Розміри дендритів і товщина їх структурних складових зменшуються із пониженням концентрації іонів Срібла і зменшенням тривалості їх росту. Останній чинник є особливо ефективним. Так, якщо протягом 2 хв з  $0,05\text{ M}$   $[\text{Ag}(\text{thio})_4]^+$  формуються дендрити з товщиною розгалужень  $0,1\dots 0,3$  мкм, то протягом 5 хв –  $0,3\dots 0,6$ . За концентрацій  $[\text{Ag}(\text{thio})_4]^+ \geq 0,005\text{ M}$  характерним є формування трирівневої структури осаду із сферичними представницькими частинками (рис. 7, b).

Ступінь вилучення срібла з тіокарбамідних розчинів  $\geq 99\%$ . При тому, залежно від концентрації іонів  $[\text{Ag}(\text{thio})_4]^+$ , витрати магнію становлять  $0,24\dots 0,48\text{г}$  на  $1\text{ г}$  кондиційного срібного порошку.

У нітратних розчинах, незважаючи на гальмівну дію іонів  $\text{NO}_3^-$ , значення струмів цементації є високими ( $0,5\dots 1,75\text{ A}\cdot\text{дм}^{-2}$  у  $0,0025\dots 0,01\text{ M}$   $\text{AgNO}_3$ ), що зумовлено відсутністю катодної поляризації срібла. Це сприяє утворенню кондиційних срібних порошоків із розмірами структурних складових від  $0,1\dots 0,2\text{мкм}$  до мікронних. Спостерігається аналогія у морфології дисперсного срібла, осажденного цементацією магнієм та електрохімічно (за близьких значень катодної густини струму і струмів цементації та інших однакових умов здійснення процесу). Показано, що морфологію осаду можна використовувати як метод визначення електрохімічних параметрів цементації.

Цементації золота магнієм вивчена з розчинів системи  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^- - \text{CN}^-$  з метою встановлення можливості заміни традиційного цементатора – цинку і реалізації кругообігу технологічних розчинів за схемою *вилуговування – цементація – вилуговування – ...*. Показано, що на магнієвій поверхні формується осад плівкової природи та відбувається пасивація мікроанодів, внаслідок чого не забезпечується повнота осадження золота. Встановлено, що процес можна інтенсифікувати застосуванням ультразвукового поля, яке дає змогу усунути пасивацію і досягти ступінь вилучення золота  $> 98\%$ , за питомих витрат магнію  $0,12\dots 0,38\text{ г}$ .

У шостому розділі наведені результати вивчення закономірностей цементації магнієм кольорових металів з метою одержання кондиційних порошоків і вилучення металів з розчинів вилуговування вторинної сировини, відпрацьованих електролітів, технічних вод.

Цементація нікелю вивчена у розчинах системи  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+} - \text{NH}_4^+ - \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Показано, що значення струмів цементації магнієм відповідають таким, за яких відбувається осадження дисперсного нікелю. При тому спостерігається тенденція до збільшення їх значень з підвищенням концентрації іонів  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$  (рис. 8). На відміну від срібла, повноти осадження нікелю у розчинах досліджуваної системи досягти не вдалось. Рівновага практично настає в сантимольарних розчинах  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ , для зміщення якої потрібний десятикратний надлишок

магнію. Це можна пояснити високою катодною поляризацією нікелю та низькою перенапругою виділення водню на поверхні цього металу.

Рис. 8. Поляризаційна діаграма цементації нікелю магнієм у розчинах  $n\text{M NiSO}_4 + 0,5\text{M (NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (до  $\text{pH} = 8$ ):  
 $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $n$ : 1 – 0,2; 2 – 0,5; 3 – 0,8; 4 – 0

Показано, що за аналогією з осадом, одержаним електролізом з такої ж системи (рис. 4), формується фрактальний осад із субмікронними сферичними елементними частинками (рис. 9). Розміри останніх дещо зменшуються з пониженням концентрації іонів Нікелю, хоча чіткої кореляції не спостерігається. Це пов'язано з тим, що за нижчого вмісту іонів  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$  меншими є значення струмів цементації. Представницькими частинками нікелевого порошку є механічно стійкі агломерати як другий рівень структури

осаду. З підвищенням вмісту іонів Нікелю зменшується ажурність осаду, однак компактний метал не формується, навіть з концентрованих розчинів. Характер розподілу представницьких частинок за розмірами у порошку є відносно постійним і в  $0,1 \dots 0,5\text{ M } [\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$  – це  $80 \dots 85\%$  елементів структури другого рівня з розмірами  $5 \dots 20\text{ мкм}$ . Оптимальними умовами цементації є  $0,1 \dots 1,0\text{ M}$  розчини  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ , температура –  $60 \dots 80\text{ }^\circ\text{C}$ . При тому витрати магнію становлять  $0,5 \dots 1,5\text{ г}$  на  $1\text{ г}$  нікелевого порошку чистоти  $>99,9\%$ , за повноти вилучення металу  $90 \dots 95\%$ .

Рис. 9. РЕМ нікелю, осадженого на магнієвому диску з розчинів  $n\text{NiSO}_4 + 0,5(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (до  $\text{pH} = 8$ ), за  $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$  та  $n = 0,1$  (a, b),  $0,2$  (c)

*Цементация кадмію* магнієм, як показали проведені дослідження, дає змогу практично повністю ( $\geq 99,99\%$ ) вилучати цей метал з розчинів за питомих витрат  $0,4 \dots 1,2\text{ г}$ . Під час цементації формується дисперсний осад з поганою адгезією до

магнієвої поверхні, що сприяє дифузії розчину до мікроанодів. Це забезпечує ефективність електрогенеруючих процесів і, відповідно, високу швидкість цементації. Кінцевим продуктом є компактний кадмій високої чистоти ( $\geq 99,9\%$ ).

*Цементацію цинку і міді* магнієм дослідили в аспекті очищення технічних вод від іонів важких металів з одночасним одержанням кондиційних порошків. Високі значення струмів цементації (до  $5 \text{ A}\cdot\text{дм}^{-2}$ ) у  $0,025 \dots 0,1 \text{ M}$  розчинах і погана адгезія з поверхнею цементатора сприяють великій швидкості процесу з формуванням високодисперсного металевого осаду. Для цинку і міді з розчинів зазначених концентрацій формуються дендритні осади з товщиною розгалужень  $0,5 \dots 1 \text{ мкм}$  і менше. Морфологія дисперсного металу на магнієвій поверхні і катодного металу, сформованого під час електролізу в однакових електролітах, часто є ідентичною. За дотримання постійного значення  $pH$  ( $5,0 \dots 6,0$ ) осаджені цинк і мідь не містять домішок магнію та його сполук. Повнота вилучення металів становить  $>99,9\%$ , витрати магнію –  $0,8 \dots 1,5 \text{ г}$  на  $1 \text{ г}$  цинкового порошку і  $0,5 \dots 1,4 \text{ г}$  на  $1 \text{ г}$  мідного.

**Сьомий розділ** містить результати досліджень осадження нікелю, кобальту, цинку, кадмію, телуру і срібла з диметилсульфоксидних (DMSO), диметилформамідних (DMF) й ацетонітрильних (AN) розчинів. Метою було встановлення можливості та закономірностей одержання дисперсних металів із субмікронними та нанорозмірними частинками; визначення їх морфології залежно від природи розчинника й умов електролізу; анодної поведінки зазначених металів в аспекті їх використання як розчинних анодів.

*Осадження дисперсних нікелю і кобальту.* Показано, що середовище DMF є сприятливим для формування дисперсних нікелю і кобальту, що зумовлено високою катодною поляризацією цих металів та адсорбцією молекул DMF. З  $0,1 \dots 0,3 \text{ M}$   $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$  в DMF дисперсні осади починають формуватись за  $E = -1,8 \dots -2,2 \text{ В}$ . Структура дисперсних осадів нікелю і кобальту є фрактальною з кулястими складовими частинками (рис. 10), розміри яких зменшуються з підвищенням катодних потенціалів. Представницькими частинками порошків є сферичні

Рис. 10. РЕМ дисперсного нікелю, осадженого з  $0,3 \text{ M NiCl}_2$  в DMF, за  $E = -2,0 \text{ В}$

субмікронні агломерати.

Ієрархія осаду та геометрія представницьких частинок аналогічна дисперсному нікелю, одержаному електролізом (рис. 4) і цементацією (рис. 9) з електролітів системи  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+} - \text{NH}_4^+ - \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Це зумовлено присутністю у розчинах сольватів ( $[\text{Ni}(\text{DMF})_n]^{2+}$  або  $[\text{Co}(\text{DMF})_n]^{2+}$ ) та своєрідним “згладжувальним” ефектом за рахунок локалізації електродонорних молекул DMF на

електрохімічно активних ділянках, яка відбувається внаслідок катодної реакції відновлення іонів  $[\text{Ni}(\text{DMF})_n]^{2+}$ .

Завдяки високій електрохімічній стійкості DMF осадження нікелю і кобальту можна здійснювати за катодних потенціалів  $-2,5 \dots -3,0$  В з виходом за струмом  $>95\%$ . Високі адсорбційні властивості молекул апротонного розчинника сприяють стабілізації ультрадисперсного осаду, що дає змогу одержувати пастоподібні утворення з розмірами частинок  $0,1 \dots 0,3$  мкм (електроліз за  $t = 45$  °С, у  $0,1 \dots 0,3$  М  $\text{NiCl}_2$ ,  $i_k > 8 \dots 10$  А·дм<sup>2</sup>).

*Осадження дисперсних цинку і кадмію.*

Виявлено, що у широкому діапазоні концентрацій і температур спостерігається суттєва катодна поляризація цинку і кадмію у розчинах DMSO (рис. 11). Так,  $\Delta E$  між рівноважним значенням потенціалу і початком осадження металу перебуває в діапазоні  $0,7 \dots 1,0$  В (для цинку) і  $0,8 \dots 1,1$  В (для кадмію). Це практично такі ж значення, як для нікелю і кобальту у DMF розчинах. Тому,

Рис. 11. Поляризаційні криві кадмію у  $0,5$  М  $\text{CdCl}_2$  в DMSO:  
t (°C): 1 – 20; 2 – 40; 3 – 60

незважаючи на певні особливості, дисперсні осади цинку і кадмію формуються із сферичних частинок (рис. 12), за аналогією з дисперсним нікелем (рис. 10). Аналогічними є ієрархія структури осаду та закономірності його формування. Для кадмію властиво також утворення волокнистих і губчастих осадів із розмірами складових  $\leq 0,1 \dots 0,2$  мкм.

*Осадження телуру* з високодонорних DMSO і DMF відбувається за незначної поляризації, тоді як в AN вона практично відсутня. Ця відмінність проявляється у морфології дисперсного телуру (рис. 13) та потенціалах його формування. У дисперсних осадах не спостерігається структурної ієрархії – це формування із субмікронних й нанорозмірних пелюсток.

Рис. 12. PEM дисперсного цинку, осадженого з  $0,5$  М  $\text{ZnCl}_2$  у DMSO, за  $E = -2,5$  В і  $t = 40$  °С

Отримані порошки телуру не характеризуються представницькими частинками певної геометрії та розмірів, оскільки є продуктами механічного руйнування агломератів. Порошки відзначаються високою чистотою, а виходи за струмом сягають  $96 \dots 99\%$ .

Рис.13. PEM дисперсного телуру, осадженого з 0,05 М  $\text{TeCl}_4$  в DMSO (a), DMF (b) та AN (c), за  $t = 40\text{ }^\circ\text{C}$  та  $E = -1,25$  (a, b),  $-1,5$  В (c)

*Дисперсне срібло* осаджується практично з початком відновлення його іонів, оскільки перебіг процесу відбувається без відчутної катодної поляризації. Це дає змогу за різних катодних потенціалів формувати широкий спектр дисперсних осадів, що відрізняються морфологією та розмірами частинок (рис. 14). Так, з розчинів  $\text{AgNO}_3$  в DMF отримано такі типи: мікрокристалічні ( $E = 0 \dots -0,5$  В), лускуваті ( $-0,7 \dots -1,2$  В), дендритні ( $-1,5 \dots -2,0$  В) і волокнисті (понад  $-2,0$  В). Якщо перші три типи характеризуються мікронними розмірами частинок, то останні –  $100 \dots 200$  нм і менше.

Рис. 14. PEM дисперсного срібла, одержаного з розчинів 0,1 М  $\text{AgNO}_3$  в DMF:  $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $E$  (В): a)  $-0,7$ ; b)  $-1,5$ ; c)  $-2,5$

*Анодне розчинення* нікелю, кобальту, цинку, кадмію, телуру і срібла у розчинах осадження відповідних дисперсних металів відбувається за значень струмів, які співрозмірні з катодними за умов формування дисперсних металів. Так, за  $E = 1,0 \dots 1,5$  В і температури  $45\text{ }^\circ\text{C}$  у 0,3 М розчині  $\text{NiCl}_2$  в DMSO  $i_a = 3,0 \dots 4,6$  А·дм<sup>-2</sup>, у DMF –  $2,4 \dots 3,5$ .

Розчинення нікелю, кобальту, кадмію і телуру у хлоридних розчинах відбувається за лінійною залежністю  $i_a - E_a$ . Із підвищенням концентрації іонів  $\text{Cl}^-$  збільшуються значення анодних струмів, навіть за високого вмісту в розчині солі анодного металу. Це зумовлено активуючою дією хлорид-іонів, які, витісняючи

молекули органічного розчинника з металевої поверхні, утворюють поверхневі комплекси  $(MeCl)_{адс}$ , що каталізують анодне розчинення. Таку ж закономірність анодного розчинення спостерігали для срібла з нітратних розчинів.

Встановлено, що розчинення кобальту і нікелю у хлоридних розчинах відбувається з пітингоутворенням (рис. 15, *a*), тоді як решти металів – з рівномірним “витравлюванням” кристалітів (рис. 15, *b*). На прикладі телуру у хлоридних розчинах показано, що за підвищених потенціалів проявляється вплив природи розчинника. Так, у DMSO розчинення телуру є активним до  $E = 1,5$  В, тоді як у DMF та AN – за  $> 1,0$  В, та  $0,7...0,8$  В відповідно. В останніх двох розчинниках за вищих значень потенціалів спостерігається формування поверхневих сольватованих сольових плівок і зменшення анодних струмів. Сповільнене анодне розчинення телуру можна пояснити достатньо великою міцністю зв'язку  $Te-Cl$  і слабкою  $Te-AN$ . У DMSO розчинення стимулюється міцним зв'язком атома телуру з молекулами розчинника та іонами  $Cl^-$  за рахунок утворення поверхневого комплексу  $[TeCl_x(DMSO)_{6-x}]^{(4-x)+}$ , який легко переходить у розчин. Тому, для забезпечення активного розчинення металу за великих значень  $E_a$  перевагу має середовище апротонних розчинників з високими електродонорними властивостями.

Рис. 15. РЕМ поверхні нікелю (*a*) і кадмію (*b*) після анодного розчинення за  $t = 40$  °C і  $E = 1,0$  В, відповідно в  $0,1M NiCl_2$  у DMF і  $0,5 M CdCl_2$  у DMSO

**У восьмому розділі** наведено результати досліджень впливу імпульсного струму на прикладі формування дисперсного цинку з водного розчину та дисперсних кадмію і телуру – з диметилсульфоксидного.

Показано, що порівняно із стаціонарним електролізом, в імпульсному режимі можна суттєво змінювати морфологію дисперсного цинку (рис. 16). При тому зменшення розмірів первинних дендритних утворень та їх складових досягається пониженням коефіцієнту заповнення імпульсу ( $\gamma$ ) та збільшенням його частоти, а варіюванням значень цих величин і концентрації іонів Цинку – геометрії частинок. Так, в електроліті  $0,05M ZnCl_2 + 0,5M NH_4Cl$ , за  $E = 2,0$  В розміри дендритів стають меншими на порядок, якщо співвідношення  $\tau_{імпульсу}:\tau_{паузи} =$

0,5с:0,5с ( $\gamma = 0,5$ ) змінити на 0,25с:1,0с ( $\gamma = 0,2$ ). Із пониженням значення коефіцієнта заповнення імпульсу спостерігається також тенденція до формування мікрокристалічних первинних структурних частинок (рис. 16, *c*).

Рис. 16. РЕМ дисперсного цинку, осадженого за стаціонарного (*a*) та імпульсного (*b*, *c*) електролізу в  $nM ZnCl_2 + 0,5M NH_4Cl$ :  
 $t = 20\text{ }^\circ C$ ,  $n = 0,05$  (*b*),  $0,1$  (*c*),  $E = -2\text{ В}$ ,  $\tau_{\text{імп.}}:\tau_{\text{паузи}}$ : *b*) –  $0,5с:0,5с$ ; *c*) –  $0,25с:1,0с$

У середовищі DMSO характер впливу параметрів імпульсного струму на розміри частинок дисперсного кадмію і телуру є аналогічним до водного, тоді як на їх геометрію – принципово іншим. Так, якщо за стаціонарного електролізу характерно утворення дисперсного телуру із тонких плівок (рис. 13, *a*), то за імпульсного – з кулястих частинок (рис. 17). Формування кулястих частинок властиво також для кадмію. Це можна пояснити, допускаючи, що кожен імпульс – це зародження і ріст мікрочастинок. Під час пауз поверхня останніх блокується електродонорними молекулами органічного розчинника й одночасно відбувається дифузія іонів металу в глибину дисперсного осаду. Це сприяє виникненню нових зародків в його об'ємі, а “згладжувальний” ефект – формуванню кулястих частинок. Показано, що за одночасного зменшення вмісту іонів Телуру у розчині і збільшення частоти імпульсу створюються умови формування осаду із нанорозмірними частинками, зафіксованими на підкладці (рис. 18, *b*). Дисперсний осад із наночастинками (пастоподібна маса) є стійким лише у середовищі DMSO.

Рис. 17. РЕМ дисперсного телуру, осадженого з  $0,05$  (*a*) і  $0,005$  (*b*) М  $TeCl_4$  в DMSO, за  $t = 40\text{ }^\circ C$ ,  $E = 2,5$  (*a*) і  $2,0$  (*b*) В,  $\tau_{\text{імп.}}:\tau_{\text{пауза}}$ : *a*)  $2с:5с$ ; *b*)  $0,2с:0,5с$



У дев'ятому розділі описані функціональні технологічні схеми електрохімічного одержання мідних порошків з водних розчинів, нікелевих – із водних розчинів цементациєю магнієм і середовища органічних апротонних розчинників електролізом.

Технологічна схема одержання мідного порошку включає такі головні апарати та операції: електролізери із насипними та нерозчинними анодами, мокрий помел дисперсної міді, стабілізацію і висушування у киплячому шарі (рис. 18).

Рис. 18. Технологічна схема одержання стабілізованого мідного порошку з використанням електролізерів із насипними та нерозчинними анодами:  
 1 – електролізер із насипним анодом; 2 – електролізер із нерозчинним анодом;  
 3, 6, 8 – фільтри; 4, 12 – насоси; 5 – млин мокрого помелу;  
 7 – реактор стабілізації порошку; 9, 10 – місткості із стабілізуючими розчинами;  
 11 – сушарка; 13 – класифікатор

Електролізери (1, 2) з циліндричними або барабанними катодами дають змогу підтримувати постійний склад електроліту і задавати тривалість циклу осадження дисперсного осаду та використовувати вторинну сировину міді.

Мокрим розмелюванням дисперсної міді у кульових млинах (5) досягається руйнування агломератів і дендритів, що сприяє зменшенню розмірів представницьких частинок порошку. Осадженням на їх поверхню нерозчинних солей вищих карбонових кислот та висушуванням мідного порошку у киплячому шарі (11) забезпечується його ефективна стабілізація.

Функціональна технологічна схема одержання нікелевого порошку з аміачних розчинів цементациєю магнієм за кругообігу технологічних розчинів є типовою

для виробництва порошків кольорових і дорогоцінних металів або їх вилучення з розчинів вилуговування вторинної сировини. Показано, що цементацію магнієм економічно доцільно використовувати для одержання нікелевих і срібних порошків.

Розроблена технологічна схема одержання ультрадисперсного нікелевого порошку з диметилформамідного середовища включає барабанний електролізер із насипними анодами і забезпечена кругообігом органічних розчинників. Усі операції здійснюються в інертній атмосфері.

У **додатках** наведені акти дослідно-промислових випробувань металевих порошків, отриманих за розробленими технологіями, способу стабілізації мідного порошку; акти впровадження способів одержання електролітичного мідного порошку та його стабілізації.

## ВИСНОВКИ

У результаті виконання дисертаційної роботи вирішено важливу науково-практичну проблему, яка має народногосподарське і соціальне значення – розроблені теоретичні основи технологій металевих порошків із заданими технічними характеристиками електролізом у багатокомпонентних системах, із середовища органічних апротонних розчинників і цементацією магнієм, які дають змогу залучити у сферу промислового виробництва вторинну сировину кольорових (міді, нікелю, цинку) і дорогоцінних (срібла) металів, розширити асортимент дисперсних металів, знизити шкідливий вплив на довкілля, поліпшити техніко-економічні показники.

1. Традиційні технології металевих порошків здебільшого базуються на використанні чистих вихідних металів, є високо енергозатратними, не завжди завершені в екологічному аспекті. Найбільші потенційні можливості технічного прогресу у технології дисперсних металів мають електрохімічні методи.

2. Основними напрямками поліпшення технічних, техніко-економічних й екологічних показників електрохімічних технологій дисперсних металів є залучення у сферу виробництва вторинної сировини, обсяги якої значні і постійно поповнюються, використання магнію у ролі цементатора та застосування імпульсного струму. Саме ці засади покладені в основу досягнення основної мети дисертаційної роботи.

3. За концентрації в електроліті  $0,2 \dots 0,01 \text{ M CuSO}_4$ , температури  $40 \dots 45 \text{ }^\circ\text{C}$  і густини струму  $15 \dots 2 \text{ A} \cdot \text{дм}^{-2}$  із розчинів вилуговування мідь-цинковмісної сировини (відпрацьовані каталізатори, мідновмісний брухт тощо) стабільно формуються кондиційні мідні порошки. Іони Цинку сприяють формуванню осаду із сферичними представницькими частинками і навіть за високої їх концентрації в електроліті (до  $1,2 \text{ M}$ ) мідний порошок не містить сторонніх включень. Розроблена і запропонована функціональна технологічна схема перероблення

відпрацьованих мідь-цинковмісних каталізаторів дає змогу одержувати кондиційні мідний порошок, електролітичні мідь і цинк із високим ступенем їх вилучення та характеризується замкнутим циклом технологічних розчинів.

4. Вилучення нікелю із вторинної сировини найдоцільніше здійснювати аміачними розчинами солей амонію (сульфатів, хлоридів). Електролізом розчину вилуговування (система  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}-\text{NH}_4^+-\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) вторинної сировини нікелю легко одержати кондиційні нікелеві порошки. За вмісту  $0,05\dots 0,5\text{M} [\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ ,  $i_k = 25\dots 125 \text{ A}\cdot\text{дм}^{-2}$ ,  $t = 30 \text{ }^\circ\text{C}$  та замкнутого циклу технологічних розчинів (оптимальні умови) формуються кулясті представницькі частинки розміром  $1\dots 16 \text{ мкм}$ . Залишкова концентрація нікелю при тому становить  $0,05 \text{ M}$ .

5. Система  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}-[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+-\text{NH}_4^+-\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  є придатною для одержання ультрадисперсного (частинки  $100\dots 200 \text{ нм}$ ) осаду нікель-срібло. Його склад можна задавати з достатньо високою точністю, змінюючи співвідношення іонів цих металів у вихідному розчині.

6. Принципово новим, перспективним напрямком у технології кондиційних порошоків кольорових і дорогоцінних металів із розчинів вилуговування вторинної і рудної сировини є електрохімічна цементація магнієм, що зумовлено низкою цінних його властивостей (порівняно з цинком, залізом). Зазначене дає підстави вважати, що його використання забезпечить високу технологічну ефективність, економічність та екологічність процесу цементації.

7. Процес цементації магнієм характеризується високими струмами цементації, що здебільшого забезпечує формування на мікрокатодах дисперсних осадів, відбувається в дифузійній області, а за концентрацією іонів осаджуваного металу відноситься до реакцій першого порядку.

8. Магній є ефективним цементатором для практично повного вилучення срібла з розчинів вилуговування вторинної і рудної сировини (ціанідні, тіосульфатні, тіоціанатні, тіокарбамідні). У тіоціанатних і тіокарбамідних розчинах, за питомих витрат магнію  $0,17\dots 0,48 \text{ г}$  забезпечується одержання високодисперсних кондиційних порошоків. Використання магнію для вилучення золота із ціанідних систем є ефективним в ультразвуковому полі.

9. Цементацією магнієм з розчинів системи  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}-\text{NH}_4^+-\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  осаджується кондиційний нікелевий порошок з кулястими представницькими частинками розміром  $5\dots 20 \text{ мкм}$  і є ідентичним електролітичному. У  $0,1\dots 1,0 \text{ M}$  розчинах  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$  і температури  $60\dots 80 \text{ }^\circ\text{C}$  питомі витрати магнію становлять  $0,5\dots 1,5 \text{ г}$ ; повнота вилучення металу за один технологічний цикл –  $90\dots 95 \%$ .

10. Використання магнію як цементатора є ефективним для очищення технологічних розчинів, промивних вод тощо від іонів  $\text{Cd}^{2+}$  з одержанням кондиційного металу та від іонів  $\text{Zn}^{2+}$  і  $\text{Cu}^{2+}$  – з одержанням їх порошоків.

11. Середовище органічних апротонних розчинників (DMSO, DMF, AN) є сприятливим для одержання електролізом дисперсного телуру та

ультрадисперсних кобальту, нікелю, цинку, кадмію і срібла із субмікронними і нанорозмірними частинками. При тому формуються осади з практично усіма формами частинок, що є у товарних порошкових матеріалах – дендритні, пластинчасті, сферичні, мікрокристалічні, несиметричні, голчасті, губчасті тощо.

12. Анодне розчинення нікелю, кобальту, цинку, кадмію, телуру і срібла у середовищі апротонних розчинників відбувається за значень струмів, які співрозмірні із катодними в умовах формування ультрадисперсних осадів. Це дає змогу використовувати їх як розчинні аноди, забезпечуючи стабільний електроліз під час осадження дисперсних металів.

13. Осадження цинку імпульсним електролізом з водних розчинів кадмію і телуру у DMSO середовищі дає змогу цілеспрямовано впливати на геометрію та розміри первинних структурних частинок дисперсного осаду, його морфологію.

14. Розроблені функціональні технологічні схеми електрохімічного одержання мідного порошку та нікелевого порошку електролізом і цементацією магнієм дають змогу використовувати вторинну сировину цих металів, забезпечують кругообіг технологічних розчинів, є ефективними у технологічному аспекті, економічно доцільними.

15. Дослідно-промислові випробування порошків, одержаних за розробленими технологіями, показали їх придатність для виготовлення абразивних інструментів (мідні, цинкові, нікелеві) та провідникових паст (срібні, нікель-срібні). Технології одержання електролітичного мідного порошку та його стабілізації впроваджені у виробництво.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Кунтий О.І. Електрохімія та морфологія дисперсних металів: Монографія. – Львів: вид-во НУ “ЛП”, 2008. – 208 с.

2. Електрохімічне одержання мідного порошку з використанням насипних анодів / О.І. Кунтий, С.І. Козак, В.М. Срібний, М.Г. Котур, А.М. Коцюк // Вопросы химии и химической технологии. Электрохимия. – 1999. – № 1. – С. 213. *(постановка завдання, конструкції електролізерів з насипними анодами).*

3. Кунтий О.І. Анодне розчинення срібла в ультразвуковому полі / Кунтий О.І., Срібний В.М., Козак С.І. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 1999. – т. 35, № 6. – С. 117-119. *(запропоновано інтенсифікацію анодного розчинення срібла і його сплавів в ультразвуковому полі та визначено головні параметри електролізу).*

4. Анодна поведінка титану у кислих сульфатних електролітах міднення / Хома М.С., Романів О.М., Кунтий О.І., Тимчишин А.Й. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2000. – т. 36, № 5. – С. 119-121. *(проаналізовано вплив складу електроліту, значень потенціалів, температури на поведінку титану як конструктивного матеріалу в електролітах одержання мідного порошку).*

5. Анодна характеристика титану у кислих сульфатних, нітратних та хлоридних електролітах / Кунтий О.І., Яворський В.Т., Тимчишин А.Й., Петрущак О.В. // Фізико-

хімічна механіка матеріалів. Проблеми корозії і протикорозійного захисту матеріалів. – 2000. – Т. 1, № 1. – С. 236-239. (*постановка завдання та інтерпретація результатів з електрохімічної поведінки титану в електролітах з різним аніонним складом*).

6. Кунтий О.І. Анодна поведінка деяких металів і сплавів у диметилсульфоксидних і диметилформамідних розчинах / Кунтий О.І., Олинець В.Т., Охремчук Є.В. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2001. – т. 37, № 5. – С. 111-113. (*постановка завдання та інтерпретація результатів з електрохімічної поведінки металів і сплавів у середовищі органічних апротонних розчинників*).

7. Срібний В.М. Особливості анодного розчинення міді у системах  $H_2SO_4 + H_2O$  і  $H_2SO_4 + CuSO_4 + H_2O$  / В.М. Срібний, О.І. Кунтий, В.Т. Яворський // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2001. – т. 37, № 3. – С. 130-132. (*постановка завдання, виконання експериментальних досліджень та інтерпретація результатів*).

8. Анодне зняття нікелевих покриттів з мідної основи в розчинах неорганічних кислот і солей / Кунтий О., Срібний В., Лотиш Б., Охремчук Є. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. Проблеми корозії і протикорозійного захисту матеріалів. – 2002. – т. 2, № 3. – С. 536-539. (*проаналізовано вплив складу електроліту і режимів електролізу на селективне анодне розчинення нікелевих покриттів на мідній підкладці*).

9. Кунтый О.И. Контактное осаждение медных порошков на цинке в растворах  $H_2SO_4-CuSO_4$ ,  $H_2SO_4-CuSO_4-ZnSO_4$  и их морфология / Кунтый О.И., Знак З.О., Дюг И.В. // Журнал прикладной химии. – 2003. – т. 76, № 12. – С. 1992-1994. (*узагальнено результати дослідження цементації міді цинком у модельних розчинах перероблення вторинної мідь-цинковмісної сировини та вивчена морфологія мідних порошків*).

10. Кунтий О.І. Електрохімічне осадження нікелю в апротонних розчинниках / Кунтий О.І., Охремчук Є.В., Хома М.С. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2003. – т. 39, № 6. – С. 103-105. (*постановка завдання та інтерпретація результатів*).

11. Комплексне перероблення каталізаторів типу КСО і відходів гарячого цинкування з одержанням електролітичних міді і цинку / Яворський В.Т., Калимон Я.А., Знак З.О., Кунтий О.І. // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – № 4. – С.169-172. (*запропоновано принцип вилуговування мідь-цинковмісної вторинної сировини, принципову схему її перероблення з використанням електролізу і цементації*).

12. Цементация нікелю на магнії / Кунтий О.І., Масик О.Б., Хома М.С., Камінський Р.М. // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – № 4. – С. 116-119. (*постановка завдання, експериментальні дослідження з одержання порошкового нікелю та інтерпретація результатів*).

13. Кунтий О.І. Вилучення срібла з тіосульфатних розчинів контактним осадженням на магнії / Кунтий О.І., Знак З.О., Гнатишин Н.М. // Хімічна промисловість України. – 2003. – № 5. – С. 34-37. (*запропоновано принцип осадження срібла цементацією магнієм та узагальнено результати досліджень*).

14. Кунтий О.І. Контактне осадження срібла магнієм у DMFA і DMSO / Кунтий О.І., Ковтун О.Р., Хома М.С. // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – № 6. – С. 156-158. (*вибір методики досліджень, дослідження морфології осажденного магнієм срібла та інтерпретація результатів*).

15. Кунтий О.І. Контактне осадження срібла магнієм у водних розчинах / Кунтий О.І., Знак З.О. // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2003. – № 2. – С. 39-41. (постановка завдання, дослідження кінетичних закономірностей осадження срібла магнієм та інтерпретація результатів).

16. Кунтий О.І. Контактне осадження кадмію магнієм у водних розчинах / Кунтий О.І., Хома М.С., Колтун О.В. // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2004. – № 5. – С. 39-42. (досліджено кінетичні закономірності цементації кадмію магнієм, встановлено вплив умов цементації на морфологію осаду).

17. Кунтий О.І. Морфологія нікелевого порошку одержаного цементацією на магнію у водних розчинах / Кунтий О.І., Масик М.Б., Мінакова Р.В. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2004. – т. 40, № 3. – С. 118-122. (постановка завдання, дослідження морфології дисперсного нікелю, інтерпретація результатів).

18. Одержання та морфологія електрохімічно нікельованого вольфрамового порошку з некондиційного дроту / Кунтий О.І., Мінакова Р.В., Козак С.І., Срібний В.М., Бабутіна Т.Є. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2004. – т. 40, № 1. – С. 123-125. (запропоновано методику електрохімічного нікелювання вольфрамового порошку у псевдозрідженому шарі в полі ультразвуку, виконано експериментальну частину з електролізу та інтерпретовано результати).

19. Кунтий О.І. Електрохімічне одержання порошків нікелю, срібла і хрому в середовищі DMFA // Фізико-хімічна механіка матеріалів. Проблеми корозії і протикорозійного захисту матеріалів. – 2004. – т. 2, № 4. – С. 683-687.

20. Кунтий О.І. Електроліз срібла в диметилформаїдних розчинах  $\text{AgNO}_3$  і морфологія катодних осадів // Вопросы химии и химической технологии. – 2004. – № 2. – С. 160-162.

21. Кунтый О.И. Электрохимическое получение дисперсных порошков Ni-Ag в аммиачных электролитах / Кунтый О.И., Оленыч Р.Р. // Журнал прикладной химии. – 2005. – т. 78, № 4. – С. 563-565. (постановка завдання, виконання експериментів з електрохімічного співосадження дисперсних осаду нікель-срібло, дослідження його морфології та інтерпретація результатів).

22. Кунтий О.І. Сріблення магнію контактним осадженням у водних розчинах і середовищі DMFA // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2006. – т. 42, № 5. – С. 95-97.

23. Кунтий О.І. Електрохімічне осадження дисперсної міді у розчинах системи  $\text{CuSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$  // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2006. – № 4. – С. 43-46.

24. Кунтый О.И. Морфология дисперсного никеля, электрохимически осажденного в растворах системы  $\text{NiSO}_4(\text{NiCl}_2)\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$  // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2007. – № 1. – С. 20-23.

25. Кунтый О.И. Цементация серебра магнием в цианидных растворах / Кунтый О.И., Зозуля Г.И., Курилец О.Г. // Журнал прикладной химии. – 2007. – т. 80, № 2. – С. 191-194. (постановка завдання, дослідження кінетичних закономірностей цементації, вивчення морфології осажденного срібла, інтерпретація результатів).

26. Кунтый О.И. Электрохимическое осаждение теллура из растворов  $\text{TeCl}_4$  в апротонных рас творителях / Кунтый О.И., Охремчук Е.В., Яворский В.Т. // Журнал

прикладної хімії. – 2007. – т. 80, № 8. – С.1287-1290. (*постановка завдання, вивчення морфології осажденного телуру, інтерпретація результатів*).

27. Кунтий О.І. Селективне електрохімічне розчинення молібдену в контактi з вольфрамом у середовищі диметилформаміду / Кунтий О.І., Івашків В.Р., Яворський В.Т. // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 4 – С.118-120. (*розроблено методологію швидкісного анодного розчинення молібдену, вивчено морфологію його поверхні, сформульовано висновки*).

28. Кунтый О.И. Цементация золота магнием в цианидных растворах / Кунтый О.И., Зозуля Г.И., Курилец О.Г. // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2007. – № 6. – С. 31-35. (*вивчення морфології осажденного золота, інтерпретація результатів*).

29. Kuntiyi O.I. Morfology of a dispersed tellurium electrochemical deposition in aprotic solvents // Chemistry & chemical technology. – 2007. – V.1, № 3. – P. 117-120.

30. Вплив переривистого струму на морфологію кадмію, осажденного в диметилсульфоксидних розчинах  $CdCl_2$  / Кунтий О.І., Охремчук Є.В., Білань О.І., Яворський В.Т. // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 6. – С. 192-195. (*обґрунтовано використання імпульсного струму, вивчено морфологію осаду та сформульовано висновки*).

31. Кунтий О.І. Морфологія катодного телуру осажденного з розчинів  $TeCl_4$  в органічних апротонних розчинниках / Кунтий О.І., Охремчук Є.В., Яворський В.Т. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2008. – т. 44, № 2. – С. 123-125. (*дослідження морфології катодного телуру, інтерпретація експериментальних даних*).

32. Деклараційний пат. на винахід № 28754 А Україна. МПК С25С 5/02, В22F1/02. Спосіб одержання порошків металів з водних розчинів / Яворський В.Т., Срібний В.М., Коцюк А.М., Кунтий О.І., Козак С.І, Шестопапов В.Є.; заявник і патентовласник НУ “ЛП”. – заявл. 16.09.1997; опубл. 16.10.2000; Бюл. № 5-ІІ. (*формула винаходу*).

33. Деклараційний пат. на винахід № 30507 А Україна. МПК С25D 17/02. Електролізер для переробки металевих відходів / Яворський В.Т., Кунтий О.І., Козак С.І., Котур М.Г., Срібний В.М.; заявник і патентовласник НУ “ЛП”. – заявл. 18.05.1998; опубл. 15.11.2000; Бюл. № 6-ІІ. (*формула винаходу*).

34. Деклараційний пат. на винахід № 34706 А Україна. МПК С25С 5/02. Спосіб одержання мідного порошку / Кунтий О.І., Козак С.І, Котур М.Г., Срібний В.М., Коцюк А.М.; заявник і патентовласник НУ “ЛП”. – заявл. 05.05.1999; опубл. 15.03.2001; Бюл. №2. (*формула винаходу*).

35. Деклараційний пат. на винахід № 39018 А Україна. МПК С22В 11/00. Спосіб вилучення срібла з розчинів / Кунтий О.І., Знак З.О., Срібний В.М.; заявник і патентовласник НУ “ЛП”. – заявл.28.12.2000; опубл. 15.05.2001; Бюл. №4. (*формула винаходу*).

36. Пат. на винахід № 48315 Україна МПК В22F1/02, С22D3/02, 3/26. Спосіб одержання шихти для електричних контактів / Кунтий О.І., Козак С.І., Котур М.Г., Срібний В.М., Стасишин Я.Р.; заявник і патентовласник НУ “ЛП”. – заявл.08.02.2000; опубл. 15.08.2002; Бюл. № 8. (*формула винаходу, одержання дисперсних систем*).

37. Деклараційний пат. на винахід № 63066 А Україна МПК С22В 11/00, В22F9/24.. Спосіб одержання металевих порошків / Кунтий О.І., Масик О.Б., Мінакова Р.В.;

заявник і патентовласник НУ “ЛП”. – заявл.26.07.2002; опубл. 15.01.2004; Бюл. №1. *(формула винаходу, склад розчину)*.

38. Деклараційний пат. на корисну модель № 4108 Україна. МПК С25С5/02. Спосіб одержання нікелевого порошку / Кунтий О.І., Івашків В.Р.; заявник і патентовласник НУ “ЛП”. – заявл. 08.01.2004; опубл. 17.01.2005; Бюл. № 1. *(формула винаходу, електрохімічне одержання металевих порошків)*.

39. Патент на корисну модель № 20172 Україна МПК С22В 3/00. Спосіб осадження металів з розчинів вилуговування / Кунтий О.І., Зозуля Г.І., Курилець О.Г., Мудрий О.О.; заявник і патентовласник НУ “ЛП”. – заявл.10.07.2006; опубл. 15.01.2007; Бюл. №1. *(формула винаходу, одержання металевих порошків)*.

40. Нанесення антикорозійних плівок на поверхню порошків металів у водних розчинах / Яворський В.Т., Срібний В.М., Коцюк А.М., Кунтий О.І., Козак С.І. / Матеріали IV міжнар. конф.-виставки “Корозія – 98”. – Львів, 1998. – С. 307-308. *(обґрунтовано методику стабілізації металевих порошків)*.

41. Кунтий О.І. Електрохімічне одержання шихти для електричних контактів / Кунтий О.І., Срібний В.М., Козак С.І. / Тезиси междунар. конф. “Электрические контакты и электроды”. – Киев, 2000. – С. 40-42. *(запропоновано методи одержання порошкових матеріалів, узагальнено результати)*.

42. Получение дисперсного никелевого порошка из вторичного сырья / Кунтый О.И., Срибный В.М., Масык О.Б., Позняк И.В. / Тезиси междунар. конф. “Электрические контакты” – Санкт-Петербург, 2002. – С. 90-91. *(постановка завдання, інтерпретація результатів)*.

43. Kuntty O.I. Obtaining of metal powders in aprotic solvents by an electrolysis and cementation / Kuntty O.I., Khoma M.S., Kaminsky R.M. / NATO Adv. Research Work Shop. “Nanostructured Materials and coatings for Biomedical and Sensor Applications” – Kyiv, 2002. – P. 113. *(узагальнено результати одержання дисперсних металів)*.

44. Obtaining of mono- and bimetal disperse powders by electrolysis and cementation / Kuntty O.I., Sribny V.M., Minakova R.V., Kozak S.I. / Materials of Intern. confer. “Science for Materials in the Frontier of Centuries: Advantages and Challenges” – Kyiv, 2002. – P. 349-350. *(узагальнено результати з одержання металевих порошків електролізом і цементациєю магнієм)*.

45. Извлечение серебра и кадмия цементацией на магнии / Кунтый О.И., Знак З.О., Срибный В.М., Ярема А.И. / Материаллы 4 междунар. конф. “БРМ-2003” – Донецк, 2003. – С. 227-229. *(узагальнено методики вилучення металів цементациєю магнієм)*.

46. Морфология Ni и W-Ni порошков и явление самоорганизации в различных условиях получения / Срибный В.М., Кунтый О.И., Масык О.Б., Минакова Р.В., Минаков Н.В., Головова М.Е. / Тезиси междунар. конф. “Электрические контакты и электроды”. – Киев, 2003. – С.124-127. *(узагальнено результати з дослідження морфології моно- і диметалевих порошків)*.

47. Kuntty O.I. Electrochemical production of the nickel powders from ammonium solutions of the leaching of second raw materials and their morphology / Proceedings of III Intern. Confer. “Materials and coatings for extreme performances”. – Crimea, Katsiveli, 2004. – P. 541-542.



48. Кунтий О.І. Електрохімічне осадження порошків Ni-Ag в аміакатних електролітах / Кунтий О.І., Івашків В.Р., Оленич Р.Р. / Матеріаллы II Укр. конф. “Прикл. физ. химия”. – Алушта, 2004. – С. 20-21. (*узагальнено результати співосадження*).

49. Кунтий О.І. Електрохімічне одержання порошків Ni, Ni-Ag, Ni-Fe з використанням вторинної сировини / Тезиси междунар. Конф. “Электрические контакты и электроды”. – Киев, 2005. – С. 70-71.

50. Кунтий О.І. Теоретичні основи використання магнію в процесах одержання порошків кольорових і дорогоцінних металів / Кунтий О.І., Яворський В.Т. / Матеріали III Укр. наук.-техн. конф. з технол. неорг. речовин “Сучасні проблеми технології неорганічних речовин”. – Дніпропетровськ, 2006. – С. 12-13. (*узагальнення результатів одержання дисперсних металів цементациєю магнієм*).

51. Кунтий О. Осадження дисперсних металів в апротонних розчинниках / Зб. праць XI наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2007”. – Львів, 2007. – С. У4.

52. Кунтий О.І. Одержання порошків металів із вторинної сировини з використанням електрохімічних процесів / Тезиси междунар. конф. “Электрические контакты и электроды”. – Киев, 2007. – С. 62.

53. Кунтый О.И. Морфология дисперсных металлов, осажденных электролизом в среде апротонных растворителей / Труды междунар. конф. *HighMatTech*. – Киев, 2007. – С. 242.

## АНОТАЦІЇ

**Кунтий О.І. Теоретичні основи технологій електрохімічного одержання дисперсних металів. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2008.

У дисертації наведено результати досліджень, які спрямовані на розроблення теоретичних основ технологій дисперсних металів електрохімічним осадженням та електрохімічною цементациєю магнієм з розчинів вилуговування, й електролізом із середовища органічних апротонних розчинників.

Встановлено вплив умов електролізу у водних розчинах і середовищі апротонних розчинників на морфологію дисперсних осадів, геометрію і розміри представницьких частинок металевого порошку. Показана ефективність імпульсного струму під час формування ультрадисперсних металів.

Базуючись на отриманих результатах теоретичних та експериментальних досліджень, розроблено функціональні технологічні схеми одержання мідних і нікелевих порошків електролізом і цементациєю магнієм, де передбачено використання вторинної сировини та кругообіг технологічних розчинів.

Порошки деяких металів, одержаних за розробленими технологіями, на основі дослідно-промислових випробувань рекомендовані для впровадження у ролі

зв'язуючого в абразивних інструментах, при виготовленні провідникових паст, а технології одержання і стабілізації мідного порошку впроваджені у виробництво.

*Ключові слова:* дисперсні метали, електроліз, імпульсний струм, електрохімічна цементация, морфологія, апротонні розчинники.

**Кунтый О.И. Теоретические основы технологий электрохимического получения дисперсных металлов. – Рукопись.**

Диссертация на соискание научной степени доктора технических наук по специальности 05.17.03 – техническая электрохимия. – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, Харьков, 2008.

Диссертация посвящена разработке научных основ технологий дисперсных металлов электрохимическим осаждением и электрохимической цементацией магнием из растворов выщелачивания и электролизом из среды органических апротонных растворителей.

Исследованы закономерности электрохимического получения медного, никелевого и цинкового порошков с электролитов систем  $\text{CuSO}_4\text{--ZnSO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4$ ;  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}\text{--NH}_4^+\text{--NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{ZnCl}_2\text{--NH}_4\text{Cl--H}_2\text{O}$ , которые моделируют растворы выщелачивания вторичного сырья. Изучено влияние условий электролиза на морфологию дисперсных осадков и приведены оптимальные режимы получения кондиционных порошков. Разработана функциональная технологическая схема и определены оптимальные условия переработки вторичного медь-цинксодержащего вторичного сырья с получением медного порошка, электролитических меди и цинка и оборотом технологических растворов.

Показано, что в электролитах системы  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}\text{--}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\text{--NH}_4^+\text{--NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  можно получать ультрадисперсные порошки никель-серебро, состав которых задается концентрацией ионов осаждаемых металлов.

Изучены кинетические закономерности и электрохимические аспекты цементации металлов магнием. Показано, что высокие токи цементации обеспечивают формирование дисперсных осадков при высоких скоростях прохождения процесса. Установлено, что магний является эффективным цементатором для практически полного извлечения серебра из растворов выщелачивания вторичного и рудного сырья с получением товарных порошков. Показана практическая возможность использования магния для получения никелевых порошков и очистки стоков от кадмия, цинка и меди. Исследовано влияние условий цементации на морфологию дисперсных осадков и приведены технологические параметры процесса.

Предложено использование среды органических апротонных растворителей для получения ультрадисперсных никеля, кобальта, теллура, кадмия, цинка, серебра. Изучено влияние природы растворителя и условий электролиза на морфологию осадка и показана возможность получения порошков из

субмикронными и наноразмерными частицами. Установлено, что эти металлы растворяются в среде апротонных растворителей со значениями анодных токов, позволяющими осуществить электролиз с растворимыми анодами.

На примере осаждения цинка в водных растворах, кадмия и теллура в среде диметилсульфоксида показано, что импульсный дает возможность эффективно влиять на геометрию и размеры частиц дисперсного осадка.

Разработаны функциональные технологические схемы электрохимического получения медного порошка и никелевого порошка цементацией магнием с использованием вторичного сырья, в которых предусмотрен оборот технологических растворов.

Порошки некоторых металлов, полученные за разработанными технологиями, по результатам опытно-промышленных испытаний рекомендованы для внедрения в роли связующего при изготовлении абразивных инструментов, токопроводных паст, а технологии получения и стабилизации медного порошка внедрены.

*Ключевые слова:* дисперсные металлы, электролиз, импульсный ток, электрохимическая цементация, морфология, апротонные растворители.

**Kuntyi O.I. Theoretical bases of disperse metals electrochemical obtaining technologies. – Manuscript.**

Thesis for Doctor of Technical Sciences degree speciality 05.17.03 – technical electrochemistry. – National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Kharkiv, 2008.

In this thesis was subscribed research results which applied to development theoretical bases of dispersed metals technologies received by electrolyses and by electrochemical cementation from leaching solutions and by electrochemical obtaining from aprotic organic solvents.

Electrolyses conditions influence on dispersed sediments morphology, and on metal powders representative particles geometry and dimensions were investigated in water and aprotic medium. Pulse plaiting technique efficacy on ultra-fine metal powders forming was shown.

Based on done theoretical and experimental investigation results functional technology schemes of copper and nickel obtaining by electrolyses and cementation were received, where resources utilized and technological solutions is re-circulated.

Founding on research-industrial trials some metal powders, received by developed technologies, was recommended for application as ligament in abrasive tools, conductive pastes producing, and copper powder obtaining and regulating techniques was applied.

*Key words:* dispersed metals, electrolyses, pulse plaiting technique, electrochemical cementation, morphology, aprotic solvents.