



БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
ИНСТИТУТ ПО ФИЗИКОХИМИЯ “АКАД. РОСТИСЛАВ КАИШЕВ”

Гюнвер Адемова Ходжаоглу

СЕЛЕКТИВНО ИЗВЛИЧАНЕ НА ЦВЕТНИ МЕТАЛИ
ОТ ПОЛИМЕТАЛНИ ЕЛЕКТРОЛИТИ

АВТОРЕФЕРАТ

НА ДИСЕРТАЦИЯ
ЗА ПРИСЪЖДАНЕ НА ОБРАЗОВАТЕЛНАТА И НАУЧНА СТЕПЕН
“ДОКТОР”

Професионално направление 4.2 Химически науки
Докторска програма “Електрохимия
(вкл. Химични източници на ток)”

Научен ръководител: доц. д-р Иван Иванов

София 2015 г.

1. УВОД

Настоящият дисертационен труд основно е посветен на електрохимичното разделно отлагане на медни и цинкови йони от смесени сулфатни електролити. Катодното получаване на тези метали намира широко приложение при електрорафинирането на медта и хидрометалургичното получаване на цинка. Възможността за селективно електроотлагане на тези метали се основава на разликата в стандартните електродни потенциали на различните окислително-редукционни метални двойки. В аналитично отношение, електрохимичното разделяне на медта и цинка се доказва сравнително лесно с помощта на потенциостатичните и потенциодинамичните методи на изследване на електролитите [1]. При тях, отделителните потенциали на металите се достигат последователно чрез постъпково увеличаване или сканиране на потенциала на системата. При реални условия, например в галваностатичен режим, потенциалът на системата трудно се поддава на контрол, а достигането на съответните отделителни потенциали до голяма степен зависи от приложеното свръхнапрежение в системата, концентрацията и металните йони, които определят тока на насищане, както и наличието на електроактивни добавки и различни примеси [2]. Натрупаният опит показва, че подходящият експериментален подбор на всички тези фактори може да се използва дори и за селективно отлагане на един метал в присъствие на други метали. Възможността за разделно електроотлагане или електроекстракция на металите в галваностатичен режим несъмнено разширява приложението на този метод, освен пречистени индустриални електролити, да се третира и специфични отпадни полупродукти, богати едновременно на няколко ценни метала. За подобни приложения, вече известни в литературата, могат да се посочат рудите богати на минерала куприт, в които освен залежи на медна компонента присъстват и значителни количества цинк. Електрохимичното третиране на такива купритни суровини, медни цементати и медна скрап, след подходящо излугване, е осъществено в серия от научно-приложни

изследвания на Gana et al. и Figueroa et al., проведени в началото на 90^{те} години на миналия век [3-6]. Паралелно на тях и в по-ново време (Veit et al., 2006), широко са застъпени методите за получаване на чиста мед от отпадни електронни платки, където получените електролити са полиметални, а електроекстракцията на медта е проведена селективно в галваностатичен режим [7]. В последно време (Aghazadeh et al., 2012), интересът е насочен и към извличането на медната компонента от състава на месинговия скрап [8]. Галваностатичният метод, в съчетание с подходящи електроди, електролизни камери и оптимални плътности на тока, намира ценно приложение и при извличането на метали в състава на отпадни технологични води (Petkov et al., 2006) [9].

В настоящата дисертация, галваностатичният метод е приложен при отлагането на цинк в присъствие на медни йони (Глава 5), отлагане на мед в присъствие на цинкови йони (Глава 6), отлагане на мед в присъствие на железни йони (Глава 7) и при електрохимичното третиране на отпаден промишлен *меден кек* (Глава 8). В експерименталната част на дисертацията, основен акцент е поставен върху галваностатичните изследвания, но в много от случаите, същите са подкрепени и с потенциодинамичен анализ на смесените електролити. По отношение на тези два метода, изследванията в дисертацията до голяма степен се различават от някои забелязани в литературата систематични работи по отлагане на цинк и мед от сходни сулфатни електролити. Например Muresan et al. в серия от работи са изследвали влиянието на медните, кадмиевите и железните йони [1], както и някои промишлени добавки при отлагането на цинк [10]. При получаването на медни покрития, Varvara et al. са изследвали влиянието на цинковите йони [11] и на органичните добавки *ТЕВА*[12], *Ферасин* [13] и *IT-85* [14]. Наличието едновременно на феро- и ферийони в медносулфатните електролити и техният принос върху електродните процеси са изследвани от Dew et al. [15, 16]. Ролята на ферийоните при отлагане отново на мед, но при високи плътности на тока е оценена от Das et al. [17]. В повечето от забелязаните в

литературата изследвания са използвани основно потенциостатични и потенциодинамични методи, а галваностатичния метод е приложен доколкото да се определи ролята на примесите и добавките върху морфологията на получените покрития. Освен това са изследвани полиметални електролити с много ниски концентрации на съпътстващите метали, а плътността на тока е слабо варирана при сравнително ниски стойности. Може да се отбележи, че като цяло липсват данни за селективна електроекстракция на мед и цинк при високи концентрации и на двата метални йона. От друга страна, обаче, споменатите по-горе изследвания са основополагащи и служат за добра база за сравнение на получените в дисертацията експериментални резултати. Особено ценни се оказват наличните в литературата поляризационни криви и циклични волтампереграми, получени в присъствие или отсъствие на даден метален йон или добавка в основния електролит [1, 10-14]. Предвид на това, в дисертационния труд са проведени моделни изследвания по селективна електроекстракция на цинк в присъствие на медни йони, свободна сярна киселина и органичната добавка *Ферасин*. В обратния случай, на електроотлагане на медта, са изследвани ролята на цинковите и железните йони, *Ферасина* и свободната сярна киселина. И в двата случая са използвани сравнително високи концентрации на медни и цинкови йони и свободна сярна киселина, т. к. в литературата една голяма част от отпадните индустриални продукти съдържат значителни количества ценни метални компоненти. Използваната органична добавка е изследвана по отношение на подобряване на селективността при електроотлагане на медта или цинка, както и подобряване на морфологията на получените метални покрития. Данните от литературния обзор, както и опитът и резултатите от моделните системи в дисертацията, намериха отражение при електрохимичното третиране на отпаден промишлен *меден кек*, който може да бъде подходяща изходна суровина за формиране на смесени медно-цинкови сулфатни електролити.

2. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ

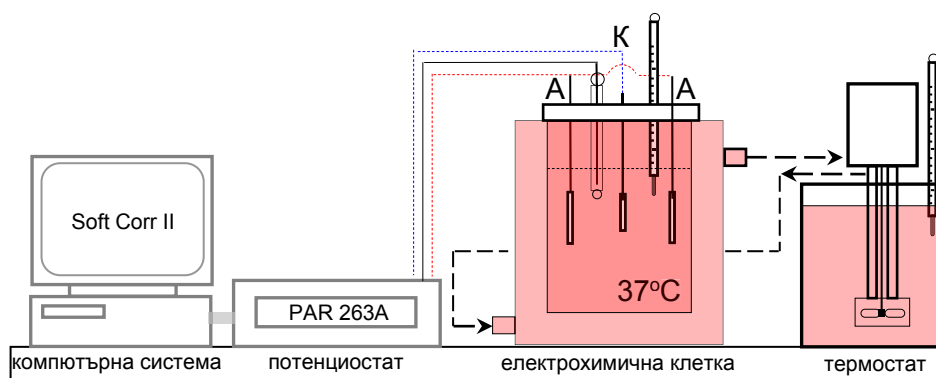
Целта на настоящата дисертация е да се определят електрохимичните условия за селективно извличане на метали от моделни и промишлени електролити, съдържащи високи концентрации на медни, цинкови и железни йони.

За осъществяване на тази цел бяха поставени следните по-важни задачи за изпълнение:

1. Сравнително изследване на потенциодинамичното поведение на сулфатни електролити в присъствие на различни комбинации на медни, цинкови и железни йони.
2. Изследване на процеса на катодно отлагане, в галваностатичен режим от моделни електролити, съдържащи медни, цинкови и железни йони.
3. Изследване на влиянието на органичната добавка *Ферасин* при селективната електроекстракция на мед и цинк от моделни електролити.
4. Провеждане на електроекстракция на мед от реален промишлен електролит, съдържащ медни и цинкови йони.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ МЕТОДИ И АПАРАТУРА

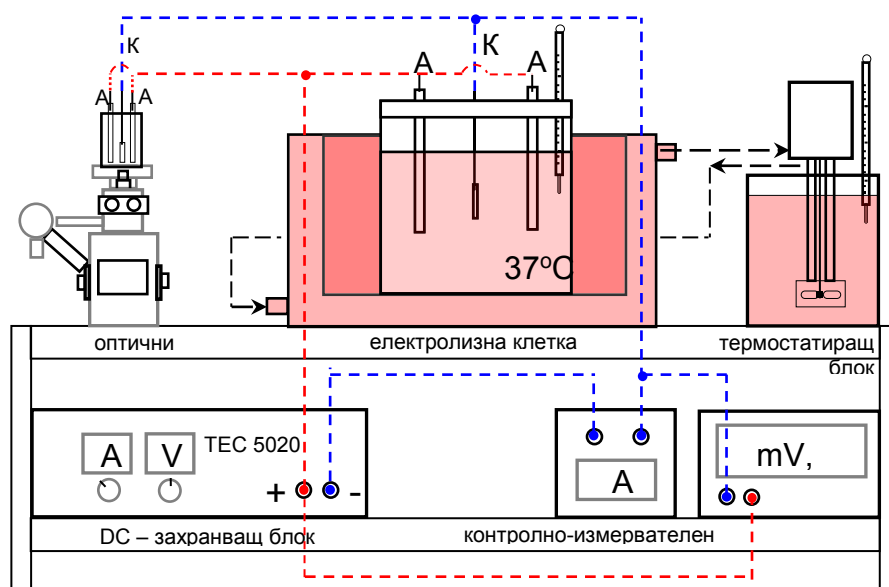
С помощта на метода на *цикличната волтамперометрия* са изследвани основно електродните процеси на отлагане и разтваряне на медни покрития в присъствие на цинкови йони, железни йони, органичната добавка ферасин (30% изходен разтвор на хидроксиетилиран 2-бутин-1,4 диол) и сярна киселина. Методът е приложен и при анодното разтваряне на цинкови покрития. *Апаратурата за циклична волтамперометрия* е показана на фиг. 4.1.



Фиг. 4.1 Схема на апаратурата за потенциодинамични изследвания

Потенциодинамичните изследвания са проведени при скорост на сканиране 30 mV/s, а потенциалите на обръщане в интервала от -0,6 до -1,8 V vs. SSE. Използван е компютаризиран потенциостат/галаностат модел 263A на Princeton Applied Research и компютърна програма Soft Corr II. Всички електрохимични изследвания са проведени при термостатиране на електродната клетка и работните електролити при температура от $37 \pm 1^\circ\text{C}$. *Изследваните електролити* съдържат основно медни (Cu^{2+}) йони под формата на CuSO_4 , с концентрация 1, 5, 10 и 50 g/L Cu^{2+} . Към тях се добавят цинкови йони, железни йони, сярна киселина и *Ферасин*. Концентрацията на цинковите йони е 50 g/L, на железните йони е 1-10 g/L, на сярната киселина е 130 g/L, на *Ферасина* е 1; 5 ml/L. Поради широкото използване в практиката и индустрията, *галаностатичният метод* е използван и за целите на дисертацията, за да се изследва и провери възможността за разделно отлагане на медни и цинкови йони при приложени различни

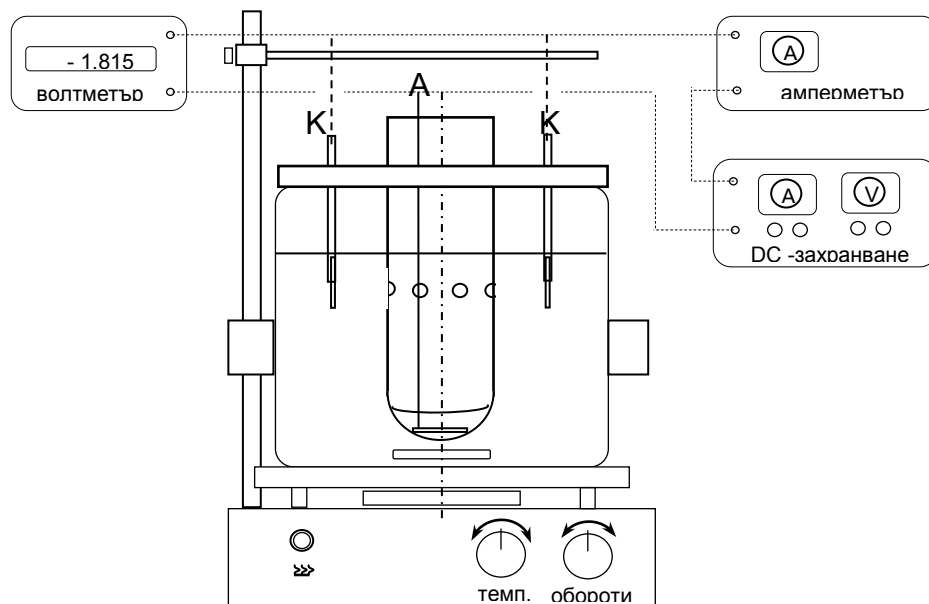
плътности на тока. Използвана е класическа схема за галваностатично отлагане, която включва източник на стабилизирани постоянен ток и електролизна клетка с работни електроди, подобни на тези използвани в промишлените галванични вани (фиг.4.2). Повечето галваностатични отлагания в настоящата дисертация са проведени при експериментално подобрени плътности на тока от 1.0, 2.0, 3.0 и 5.0 A/dm².



Фиг. 4.2 Схема на галваностатичен плот за електроекстракция с термостатирана клетка и оптично наблюдение със спомагателна клетка

Излугването на медения кек с разтвор на сярна киселина е проведено в стъклен съд с обем от 300 mL при непрекъснато разбъркване с тefлонова бъркалка. Полученият разтвор е използван като стартов електролит в апаратурата за електроекстракция на меден кек (фиг. 4.3), а неразтворената утайка е използвана за анодно третиране в същата клетка. При определяне на концентрациите на медни и цинкови йони от промишлени електролити на меден кек е използван модифициран метод на атомно-емисионния анализ или т.нар. **индуктивно свързана плазма** (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry). Представлява бърз инструментален метод за определяне на съдържащите се в разтвора метални йони, както в сравнително големи количества, така и при следи от даден метал. Методът

позволява определяне на концентрации от даден метален йон в интервала $\mu\text{g mL}^{-1}$ и mg mL^{-1} . Изследванията са проведени с помощта на ICP-спектрометър.



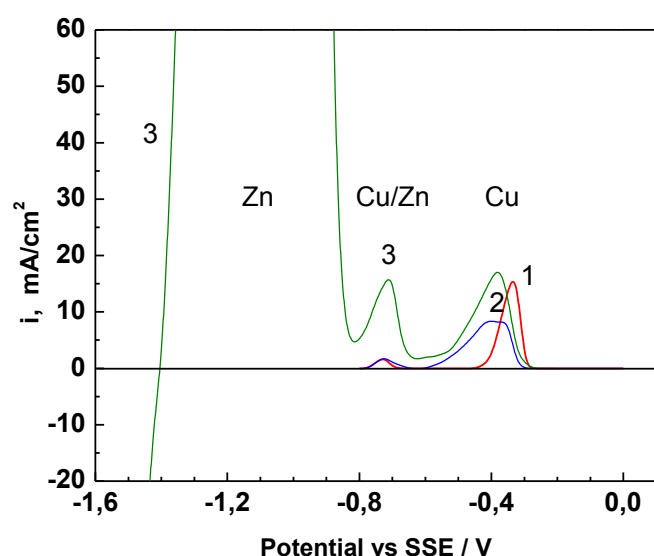
Фиг 4.3 Схема на свързване на галваностатичната апаратура с двукамерна електролизна клетка за електроекстракция на мед чрез разтваряне на меден кек в присъствие на DC-електричество и сярна киселина

Повърхностната морфология на покритията е изследвана с помощта на металографски оптичен микроскоп на отразена светлина. Всички микроскопски наблюдения, измервания и определяне размера на гранулите в получените покрития, са проведени чрез използване на микроскопски обектив 125x. За реална оценка на размера на получените гранули е използван стандартен обект микрометър. Освен оптични методи, при морфологичните определяния са използвани и електронномикроскопски наблюдения с помощта на сканиращ електронен микроскоп (SEM). С помощта на SEM EDX-Analysis са проведени качествени тестове за наличие на цинк в електроотложените медни покрития. *Рентгенографските изследвания* на получените катодни покрития са проведени с помощта на апарат за текстурен и прахов анализ. Изследвани са два вида проби: 1) изрязани катодни медни пластини с електроотложено покритие върху тях; 2) прахови образци на снет материал от катода.

4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

4.1 Отлагане на цинк в присъствие на медни йони

Потенциодинамичното разтваряне на цинковите покрития, получени при време на отлагане 15 мин. в потенциостатичен режим от цинковосулфатни електролити, съдържащи минимално количество медни йони, е показано на фигура 5.1. На фигурата, крива 1 отразява поведението на електролита при потенциал на сканиране от -1.330 V, крива 2 при -1.430 V и крива 3 при -1.470 V.



ЦВА	t, min	E _{vertex} , (V)	състав на електролита		
			Zn ²⁺ (g/L)	Cu ²⁺ (g/L)	H ₂ SO ₄ (g/L)
1	15	-1.330	50	0,050	130
2	15	-1.430	50	0,050	130
3	15	-1.470	50	0,050	130

Фиг. 5. 1 Анодни пикове на разтваряне на металните покрития при скорост на сканиране 10 mV sec⁻¹.

В областта от потенциали, между + 0.155 V и +0.355 V vs. NHE, се наблюдават анодни пикове, които са близо до обратимия потенциал на окисление на медта до куприйони (+0.337 V vs. NHE). Анодните пикове разположени в по-отрицателните области на волтампереграмата най-вероятно се дължат на разтварянето на смесена сплавна фаза между цинка и медта. Характеристичният аноден пик на чистият цинк (крива 3) се

явява при най-отрицателните потенциал и е много по-голям от пиковите на медта и смесената фаза. Получените покрития са с лоша адхезия с подложката и лесно се отмиват с вода. При двойно увеличаване на времето на отлагане на цинковите покрития, при увеличаване на концентрацията на медните йони и добавяне на железни йони, съответните анодни пикове нарастват и се изместват към по-положителните потенциали. В присъствие на медни и железни йони цикличните волтампереграми в анодната област не отчитат присъствието на цинкова фаза.

Таблица 5.1 Добив по ток на цинка в зависимост от състава на електролита

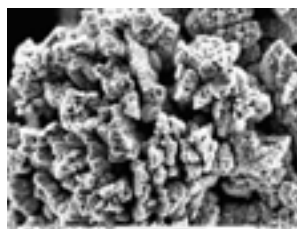
No	t, min	CE, %	състав на електролита			
			Zn ²⁺ (g/L)	Cu ²⁺ (g/L)	H ₂ SO ₄ (g/L)	ферасин/ТЕВА
1	20	80,5	50	-	130	-
2	20	78,0	50	0,05	130	-
3	20	63,5	50	0,1	130	-
4	20	68,5	50	0,1	130	1,0 mL/L ферасин
5	20	54,5	50	0,1	130	5,0 mL/L ферасин
6	20	46,5	50	0,1	130	5,0 mL/L ферасин + 100 mg/L ТЕВА

В таблица 5.1 е показан добивът по ток по отношение на отложеното количество цинк (Current Efficiency, CE%) в присъствие и отсъствие на медни йони и на органичните добавки ферасин и три етилбензил амониев хлорид (ТЕВА). Данните в таблицата са получени след 20 min отлагане на цинкови покрития в потенциостатичен режим, чрез комбиниране на отделните компоненти на електролита. Резултатите показват, че в присъствие на медни йони с концентрация в електролита от 50 до 100 mg/L, добивът по ток спада от 2 до 20% (No 2 и 3) спрямо основния електролит (No1). При последващо добавяне на инхибитор *Ферасин* в електролита се увеличава добива по ток с 5% (No 4). При повишаване на количеството на *Ферасина*, обаче, се наблюдава понижаване на добива по ток (No 5). Добавянето на ТЕВА към електролит съдържащ *Ферасин* още повече намалява добива по ток (No 6).

Съдържанието на мед в състава на цинковото покритие, отложено в продължение на един час, е 1.75 ат.% (при 0,05 g/L Cu²⁺) и 2.70 ат.% (при 0,1 g/L Cu²⁺).



(1)



(2)

CEM	t, min	E vs. SSE, V	състав на електролита		
			Zn (g/L)	Cu (g/L)	H ₂ SO ₄ (g/L)
1	60	-1600	50	-	130
2	60	-1600	50	0,1	130

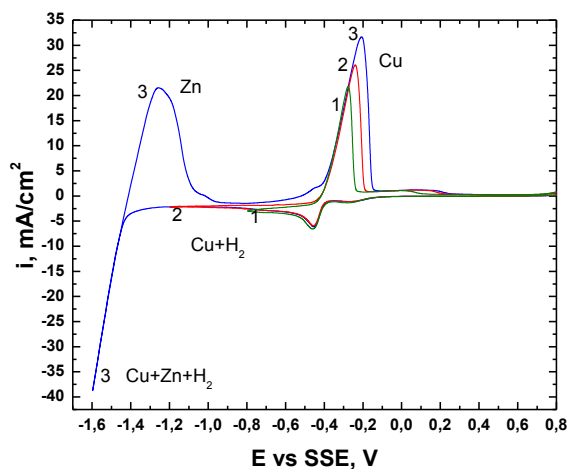
Фиг. 5.5 СЕМ изображение на отложен цинк от чист електролит (1) и цинково покритие, съдържащо 2.7 ат.% Cu (2)

Цинковите покрития, получени в присъствие на медни йони, са матови, тъмно сиви на цвят и имат дендрити по ръбовете. При използване на инхибитори, същите не променят съдържанието на мед в цинковото покритие и не подобряват качеството на последните. На фигура 5.5 са показани две характерни СЕМ изображения на цинкови отлагания, получени от чист (основен) електролит (снимка 1) и от електролит, съдържащ 100 mg/L медни йони (снимка 2). Включената мед в покритието (2.7 ат.%) променя неговата морфология и се наблюдава разтваряне по краищата на кристалните зърна. СЕМ изображенията, получени в присъствие на органични добавки, са подобни на тези от фигура 5.5.

4.2 Отлагане на мед в присъствие на цинкови (Zn^{2+}) йони, свободна сярна киселина и “Ферасин”

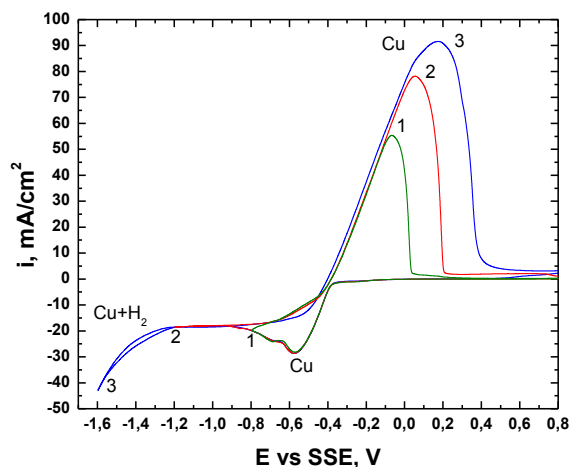
Първоначално е изследван изходният електролит, съдържащ основно йоните на мед и цинк. При това концентрацията на цинковите йони е подбрана така, че да съответства на електролит със сравнително високо съдържание на цинк, докато тази на медните йони варира, според данни от промишлените производства, от 1, 5 и 10 g/L. На Фиг. 6.1 са показани циклични волтампереграми на един и същ електролит, при различни стойности на потенциала на сканиране. Под самите графични изображения са

представени данни в табличен вид за химичния състав и обхвата на сканиране за всяка ЦВА-крива.



CVAG	E_{vertex} , (V)	състав на електролита	
		Cu^{2+} (g/L)	Zn^{2+} (g/L)
1	-0.8	1	50
2	-1.2	1	50
3	-1.6	1	50

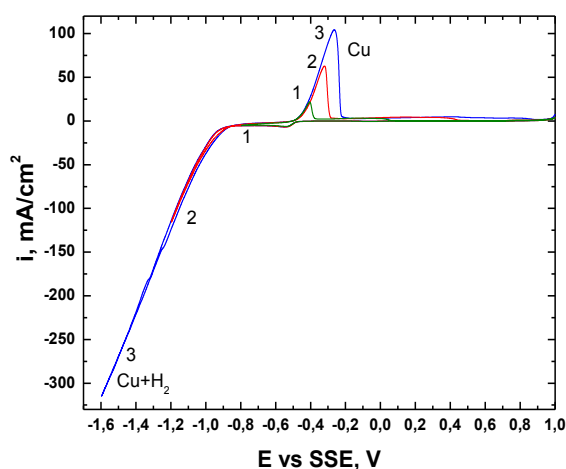
Фиг. 6.1 Циклични волтамперометрични (ЦВА) криви на електролит, съдържащ сравнително ниски концентрации на медни йони и високи концентрации на цинкови йони



CVAG	E_{vertex} , (V)	състав на електролита	
		Cu^{2+} (g/L)	Zn^{2+} (g/L)
1	-0.8	10	50
2	-1.2	10	50
3	-1.6	10	50

Фиг. 6.2 Циклични волтамперометрични криви на електролит, съдържащ сравнително високи концентрации на медни и цинкови йони

Увеличаването на концентрацията на медните йони в електролита до 10 g/L (фиг.6.2), като цяло не променя профила на катодното и анодно поведение на медта. По-голямото количество медни йони най-вероятно повлияват тока на насищане, при което в системата не се отлагат цинкови йони. Последните липсват в анодната част на ЦВА-кривите от фигура 6.2. Правени са опити и при разширяване на потенциала до -1.800 V, където при тези параметри на електролита отново не се забелязва участие на цинковите йони в окислително-редукционните процеси на платинения работен електрод.

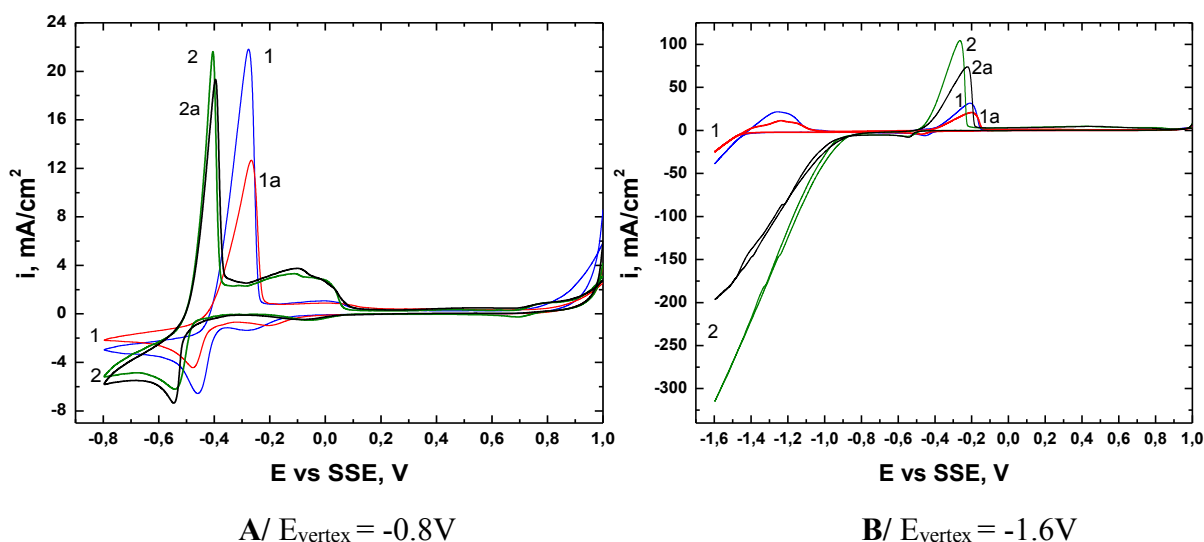


CVAG	E_{vertex} (V)	състав на електролита		
		Cu (g/L)	Zn (g/L)	H ₂ SO ₄ (g/L)
1	-0.8	1	50	130
2	-1.2	1	50	130
3	-1.6	1	50	130

Фиг. 6.3 Циклични волтаперометрични криви на електролит съдържащ медни и цинкови йони в присъствие на сярна киселина

Прибавянето на сярна киселина към работните разтвори, както е известно в практиката, води до увеличаване на проводимостта на електролита. От тук произхождат и някои наблюдавани ефекти при сканиране с циклична волтаперометрия. Потенциодинамичният анализ е проведен аналогично на изследванията в предходния параграф, като единствената разлика се състои в добавянето на допълнително количество разтвор на сярна киселина с крайна концентрация в електролита от 130 g/L. От получените ЦВА-криви на фигура 6.3 в присъствие на сярна киселина, може да се

отбележат някои съществени промени в потенциодинамичното поведение на изследваните електролити спрямо тези без сярна киселина. На първо място, под влияние на сярната киселина, цинковите йони не участват в окислително-редукционния процес на работния електрод. Анодните пикове отчитат значително завишени стойности на плътността на тока за разтваряне на медните йони. Като цяло обаче, същите запазват потенциалите си на отлагане и разтваряне по подобие на системата без сярна киселина. При проведени контролни измервания, отново при сканиране в отрицателните области от потенциали (-1.800), не се наблюдава отлагане на цинкови йони. При достигане на потенциал -0.9 V започва отделяне на водород, което е много по-рано в сравнение с моделния разтвор без сярна киселина (фиг. 6.3 крива 2 и 3).

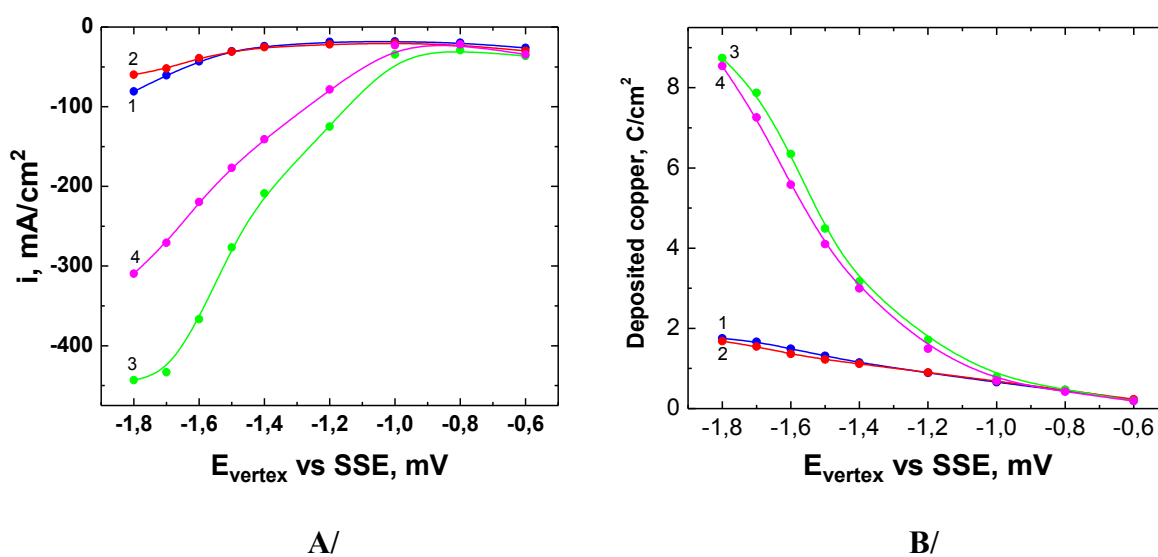


ЦВА	състав на електролита			
	Cu^{2+} (g/L)	Zn^{2+} (g/L)	H_2SO_4 (g/L)	ферасин (mL/L)
1	1	50	-	-
1a	1	50	-	1
2	1	50	130	-
2a	1	50	130	1

Фигура 6.4 Влияние на сярната киселина и добавка от Ферасин върху отлагането на медни йони с относително ниска концентрация в присъствие на цинкови йони

При сканиране в присъствие на *Ферасин*, същият пик запазва своето място в същия потенциален обхват, но електрохимичната система отчита значително понижаване на анодния ток. Известно отместване на основния аноден пик се

наблюдава, едва при добавяне в системата на сярна киселина (-0.5; -0.35V, криви 2 и 2а, фиг. 6.4 А и В). В областта от потенциали до -0.8 V се изключва отлагането (разтварянето) на цинк, който остава разтворен в електролита (фиг. 6.4 А). При разширяване на сканирания обхват към по-отрицателната област, се наблюдава и електрохимичното поведение на цинка. При потенциали по-отрицателни от -1.250V се наблюдава разтваряне на цинк в анодната област (фиг. 6.4 В, пикове 1, 1а). От волтамперометричните криви се вижда, че и в този случай Ферасина понижава анодния и катодния ток. От построените графични зависимости може да се направи извода, че поляризационният ефект на тази органична добавка е по-добре изразен при по-отрицателни стойности на E_{vertex} . Това свойство на добавката най-вероятно се дължи на повишената ѝ адсорбционна способност върху повърхността на катода, особено при по-отрицателните потенциали.



пик №	състав на електролита			
	Cu (g/L)	Zn (g/L)	H ₂ SO ₄ (g/L)	Ферасин(mL/L)
1	10	50	-	-
2	10	50	-	1
3	10	50	130	-
4	10	50	130	1

Фиг. 6.7 Изместване на максималните стойности на плътността на тока (А) и количеството на отложената мед (В) в зависимост от потенциала на сканиране

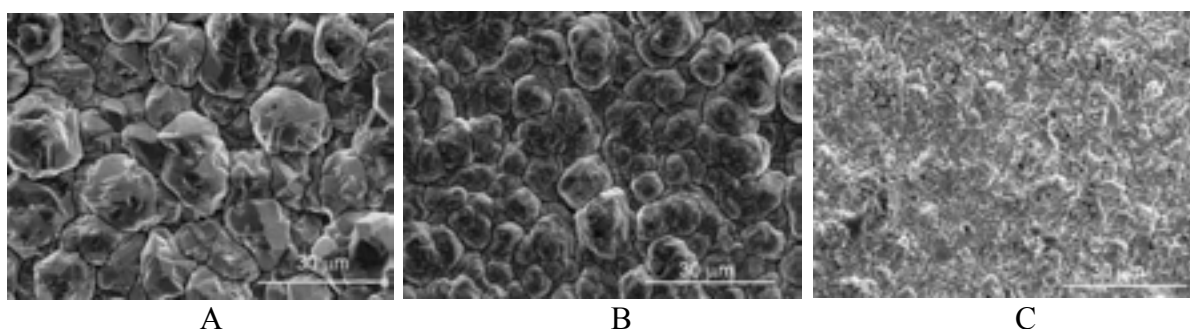
На фигура 6.7А е показано влиянието на *Ферасина* върху катодния ток при различни потенциали на сканиране. От построените зависимости е видно, че *Ферасина* значително намалява стойностите на тока при електролити съдържащи сярна киселина (криви 3 и 4). Поляризиращият ефект на *ферасина*, изразен чрез относителното понижаване на тока, се повишава от 23,7% (при $E_{\text{vertex}} = -0,8 \text{ V}$) до 40,4% (при $E_{\text{vertex}} = -1,6 \text{ V}$), което показва, че адсорбцията на *Ферасина* на повърхността на катода се увеличава с повишаване на сканиращия потенциал. На фиг. 6.7В е показано влиянието на *Ферасина* върху количеството на отложената върху катода мед като функция на потенциала на сканиране. Видно е, че добавянето на *Ферасин* намалява слабо (приблизително 10%) количеството на отложената мед единствено в електролити съдържащи сярна киселина (криви 3 и 4). От получените резултатите може да се направи извода, че *Ферасинът* поляризира предимно реакцията на отделяне на водород, отколкото на електроотлагане на мед.

Таблица 6.1 Обобщени резултати за фазовия състав на електрохимично отложеното покритие в зависимост от състава на електролита и потенциала на обръщане

$E_{\text{vertex}}, \text{ V}$	Състав на електролита					
	50 g/L Zn ²⁺			50 g/L Zn ²⁺ + 130 g/L H ₂ SO ₄		
	1 g/L Cu ²⁺	5 g/L Cu ²⁺	10 g/L Cu ²⁺	1 g/L Cu ²⁺	5 g/L Cu ²⁺	10 g/L Cu ²⁺
-0.8	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu
-1.0	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu
-1.2	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu
-1.4	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu
-1.5	Cu, Cu/Zn, Zn	Cu, Cu/Zn	Cu, Cu/Zn	Cu	Cu	Cu
-1.6	Cu, Cu/Zn, Zn	Cu, Cu/Zn	Cu, Cu/Zn	Cu	Cu	Cu
-1.7	Cu, Cu/Zn, Zn	Cu, Cu/Zn, Zn	Cu, Cu/Zn	Cu	Cu	Cu
-1.8	Cu, Cu/Zn, Zn	Cu, Cu/Zn, Zn	Cu, Cu/Zn	Cu, Cu/Zn	Cu	Cu

Въз основа на проведени многобройни ЦВА-измервания на отделни електролити с различна концентрацията на медните йони, е направен сравнителен анализ на отделните метални фази. За целта, всички наблюдавани анодни пикове в областта от потенциали между -1.400 и -1.200 V са възприети като пикове на разтваряне на чисто цинково (Zn) покритие. В интервала от потенциали -0.800 и -0.600 V често се

наблюдават единични или двойни анодни “гърбици”, които вероятно се дължат на едновременното разтваряне на два различни метала. Същите са отчетени като смесена медно-цинкова (Cu/Zn) фаза. В областта от потенциали между -0.400 и -0.200 V ясно се отличават анодните пикове на разтваряне на чистото медно (Cu) покритие. В таблица 6.1 са систематизирани наблюдаваните метални фази, в зависимост от състава на електролита и приложената област на сканиране на потенциала. От отчетените резултати в таблица 6.1 се вижда, че чисто медно покритие в присъствие на цинкови йони може да се получи при по-ниски потенциали на отлагане или чрез използване на сярна киселина. Последното е приложимо в галваностатичен режим, където на практика прилаганите плътности на тока, съответно потенциали, са по-високи.

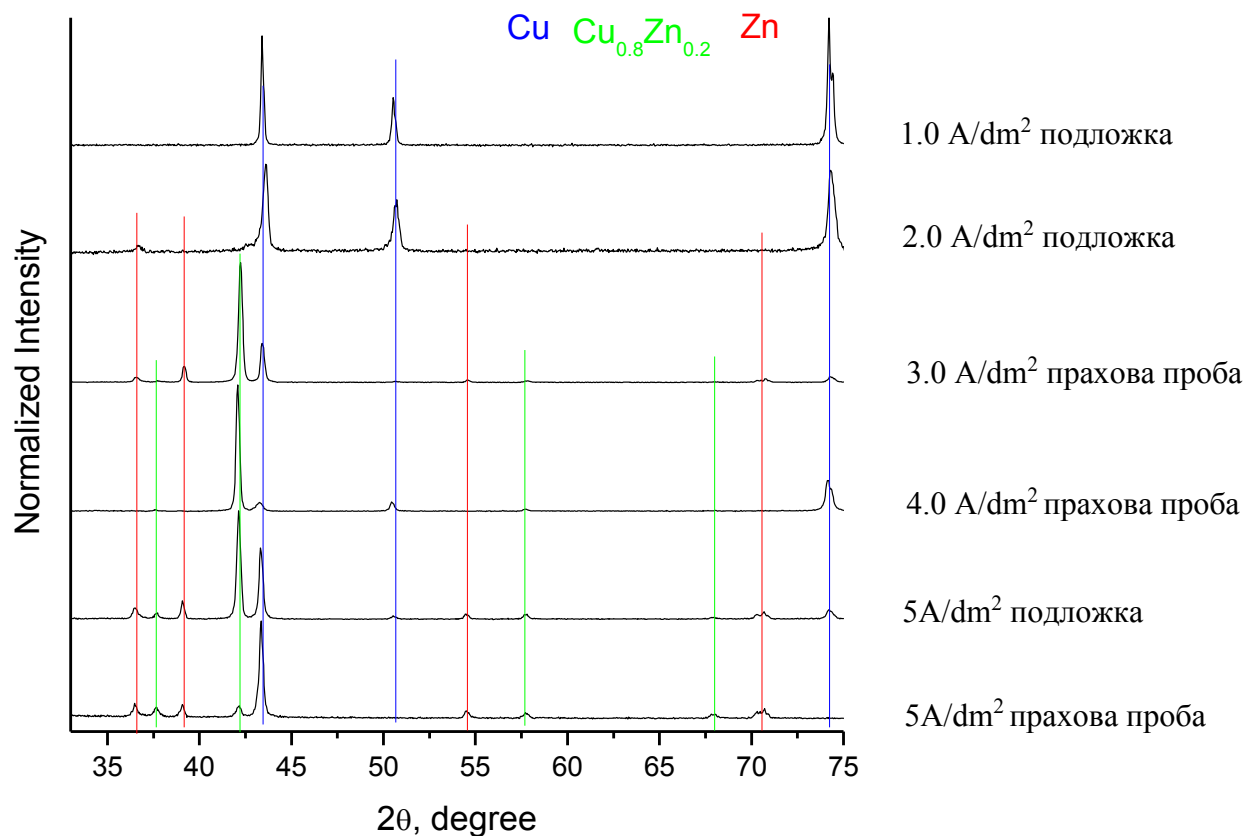


SEM x1000	i, Adm ⁻²	t, h	състав на електролита			
			Cu (g/L)	Zn ²⁺ (g/L)	H ₂ SO ₄ (g/L)	Feracine (mL/L)
A	1.0	3	10	50	130	-
B	1.0	2	10	50	130	1
C	1.0	2	10	50	130	5

Фиг. 6.8 Галваностатично отложени медни покрития в присъствие и отсъствие на *Ферасин*

Проведените редица галваностатични отлагания показаха, че гладки и добре оформени покрития се получават при концентрации на медни йони в електролита над 5 g/L и приложени плътности на тока от 0,5-2,0 A/dm². При тези стойности на плътността на тока, работните потенциали са от порядъка на -0,500 - -0,600 V. При всички отделни отлагания добивът по ток надвишава 90%. На фигура 6.8А е показана типичната морфология на катодното медно покритие. Размерът на зърната намалява видимо с

увеличаване на използваната в изследванията добавка Ферасин (фиг. 6.8В и С). При отлагане на медни покрития с концентрация на медните йони в електролита под 5 g/L, се получават тъмночервени и слабо адхерирани катодни отлагания. В този случай отделителният потенциал спрямо медните йони е по-отрицателен (между -1.100 и -1.000V), което може да се дължи на концентрационна поляризация на катода.



Фиг. 6.10. Ренгенографски анализ на галваностатично отложени медни покрития в присъствие на цинкови йони при различни плътности на тока

Рентгенографските изследвания са проведени в лабораторията по рентгеноструктурен анализ на ИФХ-БАН, с помощта на апарат за текстурен и прахов анализ PHILIPS 100. Основна задача на този тип изследване е да се провери химичния и фазовия състав на галваностатично отложените покрития при различна плътност на тока. Известно е, че плътността на тока е основен фактор при електрохимичните изследвания, който моделира състава и морфологията на получените покрития.

Целенасочено са приготвени работни проби отложени при плътности на тока от 1,0 до 5,0 A/dm², за време на отлагане 3h, при еднакви концентрации съответно на медни йони (10 g/L), цинкови йони (50 g/L) и сярна киселина (130 g/L).

На фигура 6.10 са показани рентгенограми на прахови проби и подложки от работния катод с изследваните медни покрития. Праховите проби представляват галваностатично отложен материал, отделен от работния меден катод чрез механично остъргване и последващо стриване. Подложките от катода предствляват изрязани пластини от работния катод, заедно с отложеното покритие и последващо рентгеноструктурно определяне.

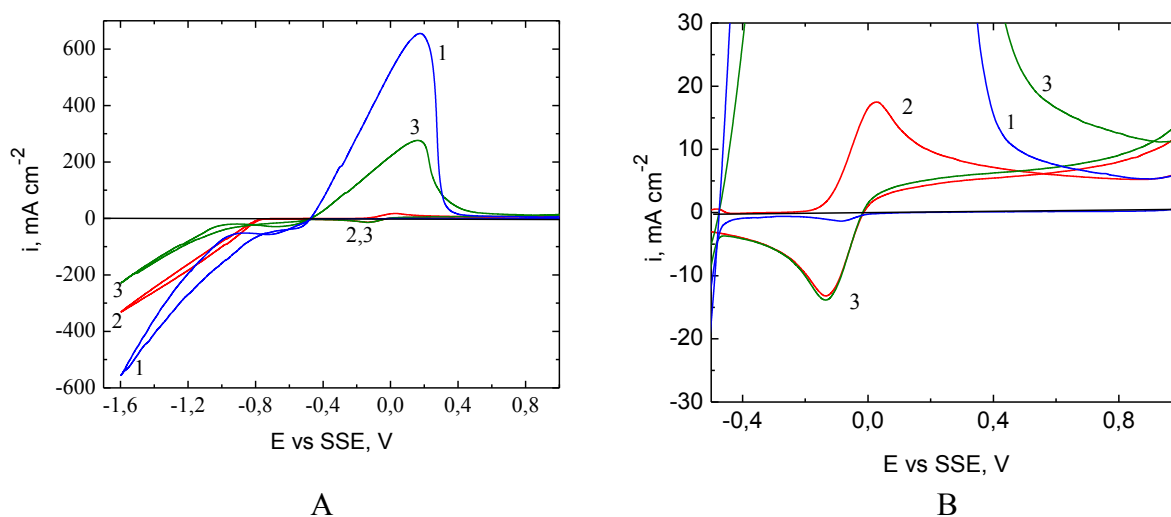
Резултатите могат да бъдат тълкувани по следния начин (фиг.6.10): при плътност на тока от 1,0 A/dm² рентгенограмата отчита наличие единствено на медно покритие без примеси от цинк. Наблюдават се и трите характеристични пика на чистата мед. Според основните принципи на електрохимията, при тази плътност на тока, все още не е преодолян отделителният потенциал на цинка, при което на катода се отлага преимуществено мед (Мутафчиев, 1964) [52]. При увеличаване на плътността на тока на 2,0 A/dm², отново се наблюдава същия фазов състав спрямо медта, но още тук може да се отчете и появата на цинкова фаза с кристалографско направление [200] и [101]. Трябва да се отбележи, че кристалографското направление на цинка [101], съвпада с това на смесената фаза Cu_{0.8}Zn_{0.2}, но поради липсата на останалите характеристични пикове за тази фаза и наличието на поне един първи характеристичен пик за цинка [200], то може да се приеме, че при тази плътност на тока на практика започва и съотлагане на цинковите йони, но в значително по-ниска степен. При плътност на тока от 3,0 A/dm², макар и със слаб интензитет, са налице и четирите характеристични пика на цинка и освен него се появяват линиите и на друга отделна фаза, тази на смес от мед и цинк (Cu_{0.8}Zn_{0.2}). Прави впечатление, че и трите основни пика на медната фаза при тази плътност на тока са силно редуцирани, но за сметка на това основният пик на

смесената медно-цинкова фаза значително се откроява, в сравнение с тези получени при по-ниски плътности на тока. При $4,0 \text{ A/dm}^2$ характеристичните пикове на цинка изчезват, а тези на медта (111) и (002) се редуцират още повече. При максимално приложената плътност на тока от $5,0 \text{ A/dm}^2$ рентенограмата отчита наличие на трите метални фази мед, цинк и медно-цинкова сплав. Интересно е да се сравнят рентгенограмите на едно й също галваностатично отложено покритие, чрез прахов анализ и анализ на подложка, което е направено при $5,0 \text{ A/dm}^2$ (фиг. 6.10-рентгенограми 5 и 6). При праховата проба медта е представена основно с кристалографското направление (111), докато останалите две липсват. И при двата анализа характеристичните пикове на цинковата фаза са напълно идентични. Характеристичните пикове на смесената медно-цинкова фаза също са налице и при двата анализа, с тази разлика, че при праховия анализ основният пик на тази фаза е силно редуциран в сравнение със същият пик при анализа на подложката. Въпреки споменатите разлики, профилът и на двете рентгенограми изключително добре съвпада, налице са и трите споменати метални фази. Разликата между рентгенограмите от праховия анализ и този на подложката може да се сведе до изчезването или редуцирането на интензитета на дадено кристалографско направление на съответната метална фаза. Едно приемливо обяснение на този ефект може да бъде самото приготвяне на праховите проби, при което материалът от електрода се остъргва и допълнително се стрива. Възможно е при тази обработка и получаване на по-фин прах, частиците в пробата да се разпределят много по-хаотично за разлика от подложката, което несъмнено ще води до извесни различия при рентгенографското сканиране на прахови и текстурни проби. Въпреки това и двата анализа се оказаха еднакво полезни: при приложени плътности на тока от $1,0-2,0 \text{ A/dm}^2$, получените галваностатични покрития са плътни, дребнозърнести, с добра адхезия и липса на ронливост при изрязване на покритието заедно с електрода. Тези качества на пробите ги прави добър

обект за анализ директно на подложката (фиг. 6.10-рентгенограми $1\text{A}/\text{dm}^2$ и $2\text{A}/\text{dm}^2$).
 От друга страна, при плътности на тока от 3.0 до $5.0\text{ A}/\text{dm}^2$, се получават едрозърнести и ронливи покрития, които са много по подходящи за провеждане на прахов анализ, отколкото на самата подложка.

4.3 Електроотлагане на мед в присъствие на железни (Fe^{2+}) йони

По подобие на системата мед/цинк/сярна киселина/ферасин, така и влиянието на железните (Fe^{2+}) йони в медносулфатни електролита е изследвано с помощта на циклична волтамперометрия.

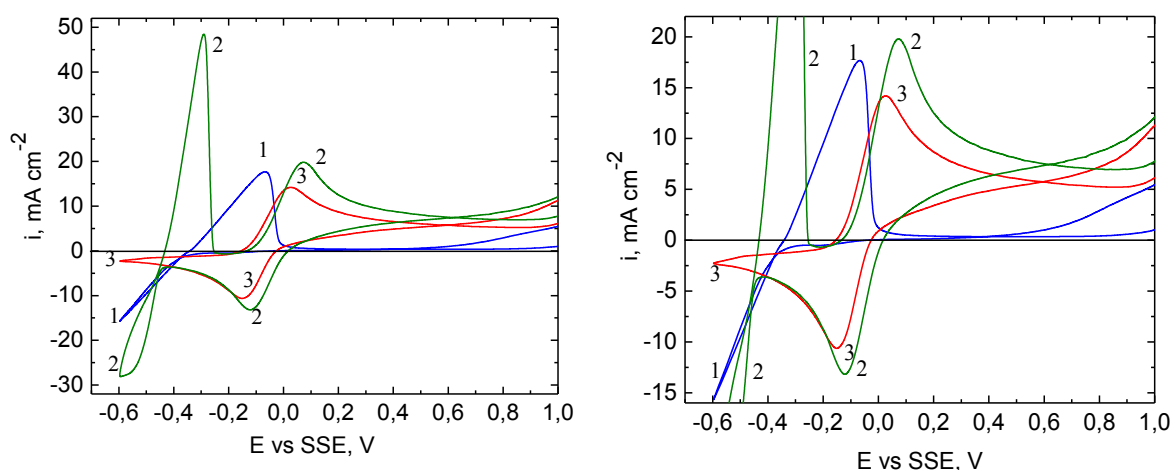


CVA крива №	E_{vertex} V	състав на електролита		
		Cu^{2+} (g/L)	Fe^{2+} (g/L)	H_2SO_4 (g/L)
1	-1.6	10	-	130
2	-1.6	-	10	130
3	-1.6	10	10	130

Фиг. 7.1 Циклични волтамперограми (ЦВА) на електролити, съдържащи медни и железни йони, при обхват на сканиране до -1.6 V

На фигура 7.1А са показани сравнителни ЦВА-криви на разтвори съдържащи поотделно медни и цинкови йони. ЦВА-1 описва поведението на електролит, който съдържа само медни йони в присъствие на сярна киселина и притежава добре отличими катодна и анодна области. ЦВА-2 е получена от разтвор на железни йони и сярна киселина, но спрямо мащаба на крива 1, при нея липсват ясно изразени анодни и

катодни пикове. На фигура 7.1В ЦВА-2 ясно се откроява, показвайки малки симетрични пикове. ЦВА-3 отразява изменението на цикличните потенциограми при смесване на двата разтвора в общ, съдържащ еднакви количества на медни и железни йони. От получения резултат се вижда, че при използване на по широка разгъвка на потенциала се получават по-добре открити анодни пикове, но същевременно в катодната област се наблюдава водородна редукция.

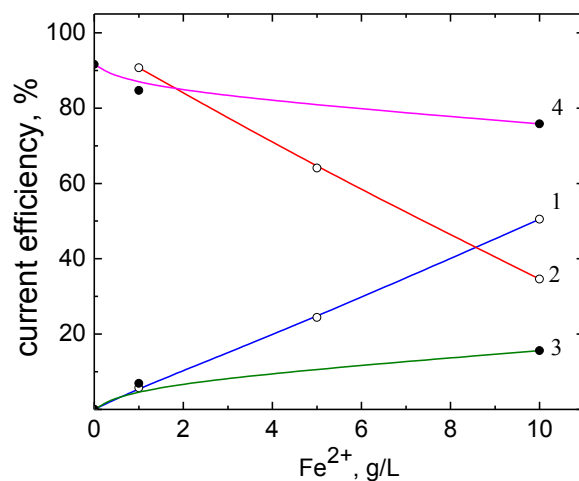


CVA крива №	E_{vertex} , V	състав на електролита		
		Cu^{2+} (g/L)	Fe^{2+} (g/L)	H_2SO_4 (g/L)
1	-0.6	10	10	-
2	-0.6	10	10	130
3	-0.6	-	10	130

Фиг. 7.2 Циклични волтампереграми (ЦВА) на електролити, съдържащи медни и железни йони, при обхват на сканиране до -0.6V

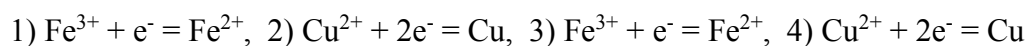
Влиянието на сярната киселина в моделната система мед/желязо е оценено чрез сканиране на потенциала до -0.6V (фиг. 7.2). От експериментално получените ЦВА криви може да се види, че се получават добре обособени катодни и анодни пикове на желязото, което участва в електрохимичния процес чрез реакции 7 и 8 (Глава 7 на дисертацията), само в случаите на присъствие на сярна киселина в изследваните разтвори (ЦВА-2 и ЦВА-3, фиг.7.2). При ЦВА-1, където сярната киселина липсва, се наблюдава самостоятелен общ аноден пик на двата метални йона. Вероятно,

присъствието на сярната киселина подобрява електродните окислително-редукционни процеси на железните йони. Подобни резултати са получени и при сканиране на потенциала до -1.6 V в електролити, съдържащи 50 g/L Cu^{2+} , 10 g/L Fe^{2+} , в отсъствие или присъствие на $130\text{ g/L H}_2\text{SO}_4$.



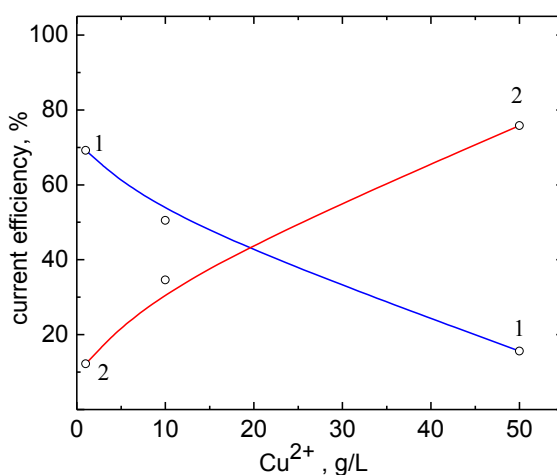
крива №	$E_{\text{vertex}}, \text{ V}$	състав на електролита		
		Cu (g/L)	Fe^{2+} (g/L)	H_2SO_4 (g/L)
1	-0.6	10	0-10	130
2	-0.6	10	0-10	130
3	-0.6	50	0-10	130
4	-0.6	50	0-10	130

Фиг. 7.3 Зависимост на добива по ток на медните йони от концентрацията на Fe^{2+} при сканиране на потенциала до $E_{\text{vertex}} = -0.6\text{ V}$;



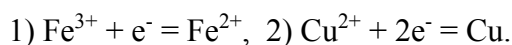
Чрез графично интегриране на катодните и анодните части на получените ЦВА-криви при сканиране до -0.6 V vs SSE , е определено количеството електричество ($q_{\text{cath.}}$), изразходвано за протичане на електрохимичните реакции. Интегрирането на катодния пик, който е получен в резултат на реакция 5 и на анодния пик на реакция 3 (Глава 7 на дисертацията), дава възможност да се изчисли количеството на електричеството, изразходвано за редукцията на ферийоните до феройони ($q_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$), и съответно разтварянето на медта до куприйони ($q_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}$). Останалата част от електричеството се използва за редукцията и отделянето на водорода. Методът се основава на факта, че не се осъществяват странични химични реакции, както по време на самото

потенциодинамично сканиране, така и в самия участък на интегриране [49]. Получените резултати в графичен вид на фигура 7.3 могат да се определят като добив по ток (ДТ) на съответните реакции и отразяват дела на всяка една реакция в цялостния процес на електрохимично отлагане и разтваряне. На фиг. 7.3 е показана зависимостта на добива по ток (current efficiency, %) в зависимост от концентрацията на железни йони в разтвора. При по-ниските концентрации на медни йони, и съответно при най-високата концентрация на железни йони (10 g/L Fe²⁺, крива 1), процеса на редукция на ферийоните дори слабо доминира (50.5%) тази на медните йони. Добивът по ток спрямо процеса на редукция на купри йоните намалява значително с увеличаване на концентрацията на железните йони, като при 10 g/L Fe²⁺ приема стойност от 34.6% (крива 2). Подобни зависимости се наблюдават и при концентрация на куприйони 50 g/L Cu²⁺, (криви 3 и 4), но в този случай влиянието на железните йони с най-висока концентрация е значително по-слабо.

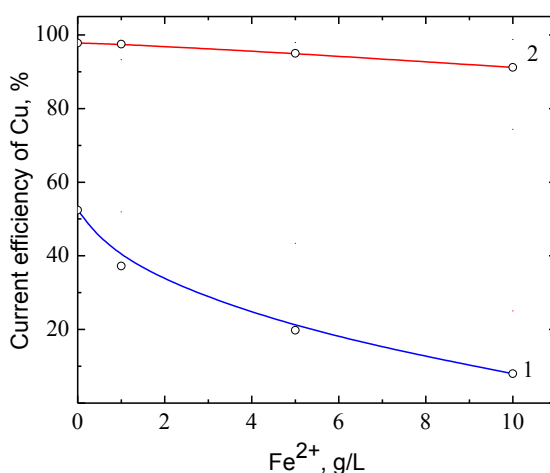


крива №	E _{vertex} , V	състав на електролита		
		Cu (g/L)	Fe ²⁺ (g/L)	H ₂ SO ₄ (g/L)
1	-0.6	0-50	10	130
2	-0.6	0-50	10	130

Фиг. 7.4 Зависимост на добива по ток на железните йони от концентрацията на Cu²⁺ при сканиране на потенциала до E_{vertex} = -0.6 V;



На фигура 7.4 е показана зависимостта на добива по ток, в зависимост от концентрацията на медни йони в разтвора, при потенциодинамично сканиране на електролити, съдържащи 130 g/L H₂SO₄ и 10 g/L Fe²⁺. От построените зависимости може да се отчете, че делът на процеса на редукция на ферийоните намалява с увеличаване на концентрацията на куприйоните (крива 1). От друга страна, добивът по ток на медните йони се увеличава системно с увеличаване на концентрацията на медните йони в разтвора (крива 2).

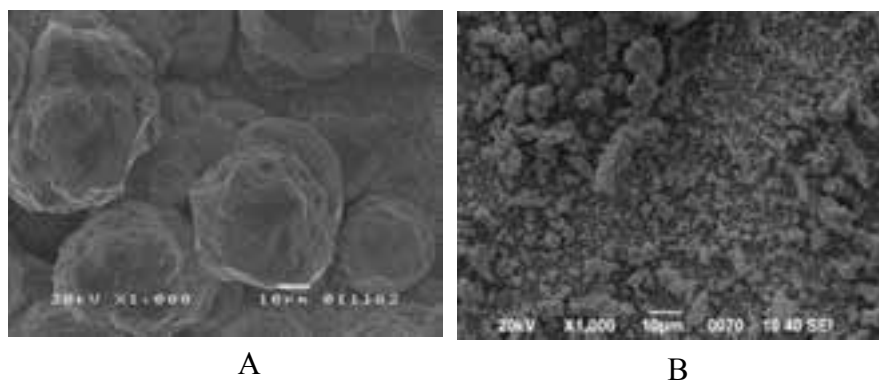


крива №	i , Adm ⁻²	t , h	състав на електролита		
			Cu (g/L)	Fe ²⁺ (g/L)	H ₂ SO ₄ (g/L)
1	2.0	5	10	0-10	130
2	2.0	5	50	0-10	130

Фиг. 7.5 Зависимост на добива по ток на галваностатични медни покрития в зависимост от концентрацията на железни йони

При галваностатичните изследвания, добивът по ток (CE_{Cu}) на медни покрития също така намалява бързо с увеличаване на концентрацията на железни йони (фигура 7.5, крива 1), като ефектът е ясно различим при по-ниските концентрации на медни йони в разтвора (крива 1). При увеличаване на концентрацията на последните (50 g/L Cu²⁺), на практика добивът по ток не се повлиява от концентрацията на железните йони в интервала 0-10 g/L Fe²⁺ (крива 2). В случаите на отлагане от електролити, съдържащи 50 g/L Cu²⁺ и 130 g/L H₂SO₄, добивът по ток е по-висок от 90%. Незначителното

влияние на железните йони върху електроекстракцията на медни йони, с по-висока концентрация, може да се обясни със затруднения достъп на железните ферийони (Fe^{3+}) на самия катод, които по принцип се формират на анода [72]. Редукцията на ферийоните до феройони на катода и същевременно увеличаването на водородното отделяне, могат да доведат до намаляване на добива по ток на медта. Навярно, това е причината за отчитане на нисък добив по ток, когато концентрациите и на двата изследвани метала са идентични (10 g/L).



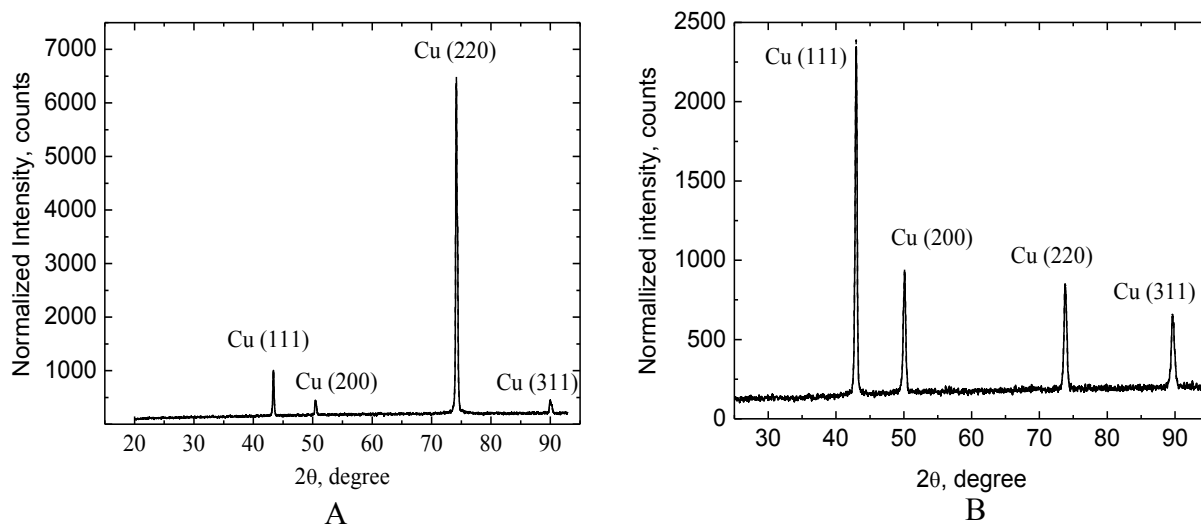
SEM x1000	i, Adm^{-2}	t, h	състав на електролита		
			Cu (g/L)	Fe^{2+} (g/L)	H_2SO_4 (g/L)
A	2.0	5	10	-	130
B	2.0	5	10	10	130

Фиг. 7. 6 SEM изображения на галваностатично отложени медни покрития в отсъствие или присъствие на железни йони

На фигура 7.6 са показани сравнителни SEM изображения на галваностатично отложени медни покрития в присъствие и отсъствие на железни йони в работния електролит, при еднакви други параметри на електрохимичното отлагане. Освен морфологичните особености, е проверен и съставът на получените проби, чрез микросондов анализ. Оказва се, че и двете проби съдържат чисто медно покритие без съотлагане на желязо в тях. В присъствие на железни йони в електролита, получените покрития притежават по-ситнозърнеста структура, червени са на цвят, по-крехки, по-ронливи и прахообразни.

На фиг. 7.7 са представени дифрактограми от рентгенографско сканиране на галваностатични покрития, за определяне на наличните кристалографски фази,

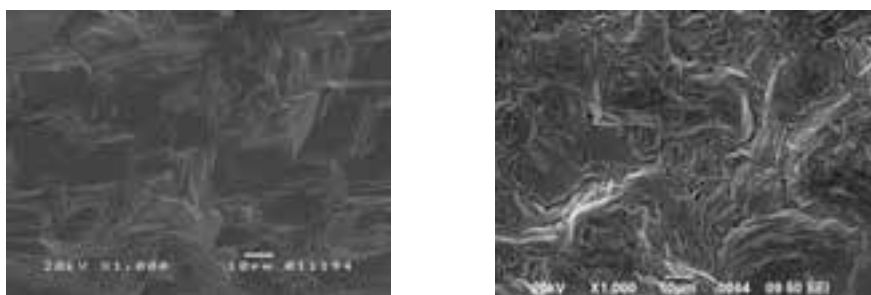
образувани по време на електрохимичното отлагане на медни йони от електролити, съдържащи и железни йони. От рентгенограмите е видно, че в присъствие на железни йони се променя преимуществената ориентация на медните кристали, като кристалографските стени с по-ниска плътност (220) се заменят с по-плътните такива (111), въпреки че EDX анализът не отчита съотлагане на железни йони в медната матрица. Все пак, трябва да се отбележи, че EDX сондовият анализ не е в състояние да отчете, например, следи от съотлагане на чужди, примесни метали като желязото. В това отношение ценна информация може да се извлече, ако от рентгенографските данни се изчисли константата на решетката. В случай, че малки количества Fe^{2+} йони се вградят в решетката на медта, това би довело до изменение на параметъра на решетката. Образуването на сплави, дори и в малки количества, може да бъде едно приемливо обяснение за промяната на предпочетената ориентация на медното покритие. Друга възможна причина за това, може да бъде инхибирането на растежа на стената в направление (220) причинено от присъствието на железните йони в разтвора.



X-ray No	i, Adm ⁻²	t, h	състав на електролита		
			Cu (g/L)	Fe ²⁺ (g/L)	H ₂ SO ₄ (g/L)
A	2.0	5	10	-	130
B	2.0	5	10	10	130

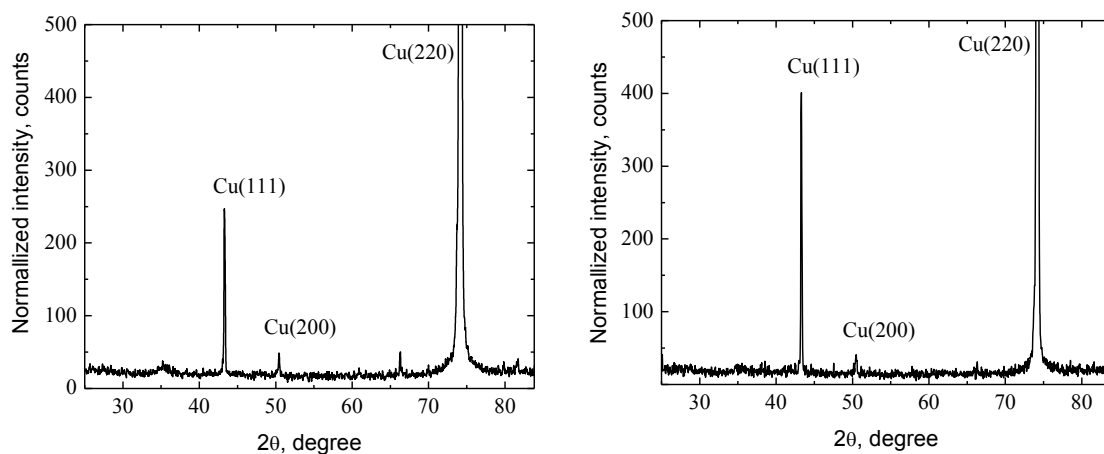
Фиг. 7.7 Ориентация на медните кристали в състава на галваностатично отложени покрития в отсъствие или присъствие на железни йони

На фиг. 7.8 са показани СЕМ изображения на медни покрития, галваностатично отложени в присъствие или отсъствие на железни йони, но при значително по-високи концентрации на медни йони в разтвора. От сравнителните изображения е видно, че трудно може да се направи разлика между двете експериментално получени повърхностни морфологии. И в двата случая, покритията са светлочервени, гладки и бляскави. И в този случай, микросондовият анализ не отчита присъствие на желязо в медната матрица.



SEM x1000	i, Adm ⁻²	t, h	състав на електролита		
			Cu (g/L)	Fe ²⁺ (g/L)	H ₂ SO ₄ (g/L)
1	2.0	5	50	-	130
2	2.0	5	50	10	130

Фиг. 7. 8 СЕМ изображения на галваностатично отложени медни покрития в отсъствие или присъствие на железни йони



X-ray No	i, Adm ⁻²	t, h	състав на електролита		
			Cu (g/L)	Fe ²⁺ (g/L)	H ₂ SO ₄ (g/L)
1	2.0	5	50	-	130
2	2.0	5	50	10	130

Фиг. 7.9 Ориентация на медните кристали в състава на галваностатично отложени покрития в отсъствие или присъствие на железни йони

На фигура 7.9 са представени резултати от рентгеноструктурния анализ на пробите от фиг. 7.8. От рентгенограмите се вижда, че при концентрация на медните йони 50 g/L Cu^{2+} , предпочетената ориентация (220) на покритието вече не се променя, което навярно може да се обясни с ограничения достъп на железните Fe^{3+} йони до катода.

4.4 Електроекстракция на мед от меден кек

Предоставените отпадни медни кекове се състоят от много малки микроразмерни частици и техни агрегати, които се образуват в резултат на процеса цементация, описан подробно в Глава 2.3 на литературния обзор. Прясно доставените кекове имат висока влажност и представляват гъста пастообразна маса. Оставени на открито те бързо изсъхват, което вероятно се дължи се на фината им структура и на капилярните сили, които изтласкват водата от вътрешността на кека към повърхността. Поради интензивното изпарение на водата на повърхността на кека, и особено около образуваните пукнатини, се образуват различни кристализационни продукти. Този процес на кристализация определя тези кекове като динамични системи, които при съхранение променят своя състав и морфология.

Таблица 8.2а Рентгенов прахов анализ на Cu-кек

Компонент	количество, %	наименование	Химична формула
A	66.3	куприт	Cu_2O
B	21.2	-	$\text{CaH}_{1.25}\text{SO}_{4.625}$
C	9.3	цинково-арсениев оксид	$\text{As}_2\text{Zn}_4\text{O}_9$
D	3.2	англезит	PbSO_4

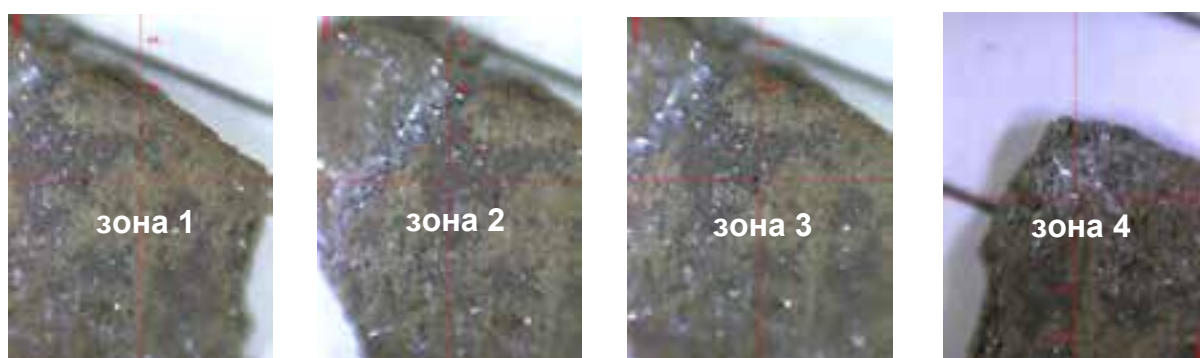
Таблица 8.2б Рентгенов прахов анализ на Cu-Cl-кек

компонент	количество, %	наименование	Химична формула
A	45.7	куприт	Cu_2O
B	42.5	басанит	$\text{Ca}_2\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_9$
C	7.5	англезит	PbSO_4
D	4.3	нантоцит	CuCl

Определянето на наличните химични фази в двата вида кек е осъществено с помощта на метода рентгенова прахова дифракция. В таблица 8.2 са показани

резултатите от проведения рентгенографски анализ на изсушени, фино смляни кекови проби, нанесени върху мембранен носител под формата на тънък филм.

Освен рентгеноструктурния анализ, е проведен и рентгенофлуоресцентен анализ на проба от изсушен кек. За целта е определено разпределението на елементите в четири различни области от повърхността на кека (фигура 8.5). Анализът е фокусиран върху типичните светлокафяви и тъмнокафяви участъци от кека (зона 1 и 2), както и на границата между тях (зона 3). Освен това, е направен опит да бъдат охарактеризирани и някои типични кристални обекти, образувани на повърхността на кека (зона 4).



Фиг. 8.5 Рентгенофлуоресцентен анализ на изсушена проба от меден кек

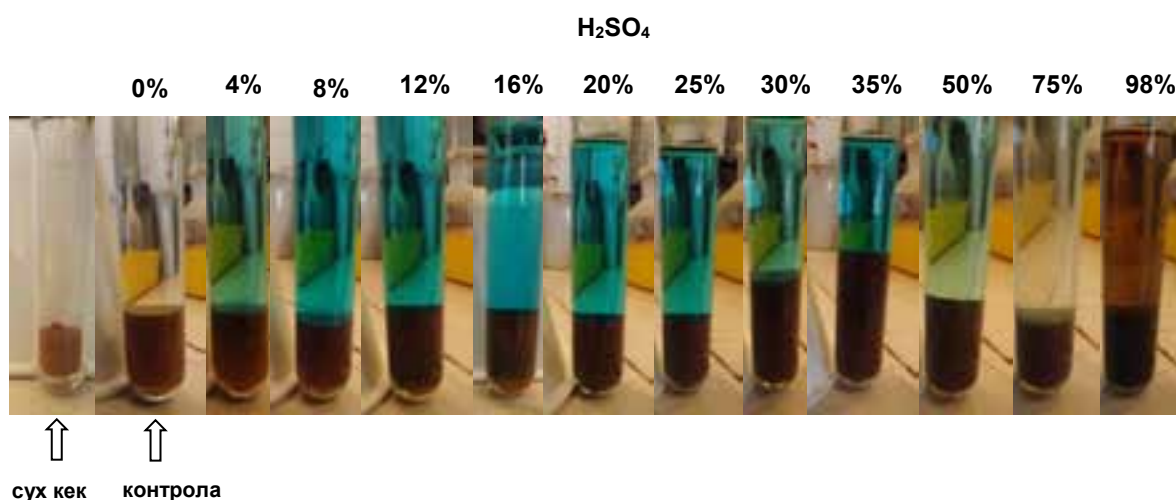
Таблица 8.3 Елементен състав по повърхността на изсушен кек

елемент, %	зона 1		зона 2		зона 3		зона 4	
Cu	81,85	84,97	70,87	65,83	76,44	72,58	83,57	43,25
Pb	8,93	8,25	15,65	19,03	12,81	14,70	8,61	9,15
Zn	0,12	0,12	0,23	0,22	0,26	0,22	0,11	0,33
Ca	9,10	6,60	12,99	14,92	10,46	12,45	7,69	47,25
Co	-	0,05	0,03	-	0,02	0,05	0,02	-

Резултатите от измерванията за показани в таблица 8.3. Във всяка от посочените зони са проведени по два анализа. Сравняването на количествените данни води до някои закономерности. Така например, светло- и тъмнокафявите зони се различават съществено по съдържанието в тях и на четирите компонента Cu, Pb, Zn и Ca. В по-тъмните зони съдържанието на мед е занижено, а това на оловото, цинка и калция, е увеличено почти в двоен размер. В преходната зона 3, на границата между зона 1 и 2, анализът отчита много близки стойности, подобни на тези от зона 2. Анализът, фокусиран върху отделни кристали от зона 4, в първото измерване показва силно

влияние на околния фон и невъзможност за детекция на единичен много малък кристалит, но при второто измерване на група кристалити, анализът адекватно отчита повишаване на калциевата компонента в тези обекти.

За определяне на оптималната концентрация на сярната киселина са приготвени проби, в които е варирано количеството на излугващия агент. За целта са приготвени серия от епруветки, в които са поставени 3 g изсушен меден кека. Количеството на кека е така подбрано, че да не запълва повече от една трета от обема на епруветката (фиг. 8.6). Разтворите на сярна киселина с различна концентрация, са приготвени предварително в отделни съдове. Към всяка епруветка са прибавени 10 mL от съответния разтвор на минералната киселина, с концентрация от 4 до 98%. За сравнение са приготвени и две контролни проби със сух кек и дестилирана вода.

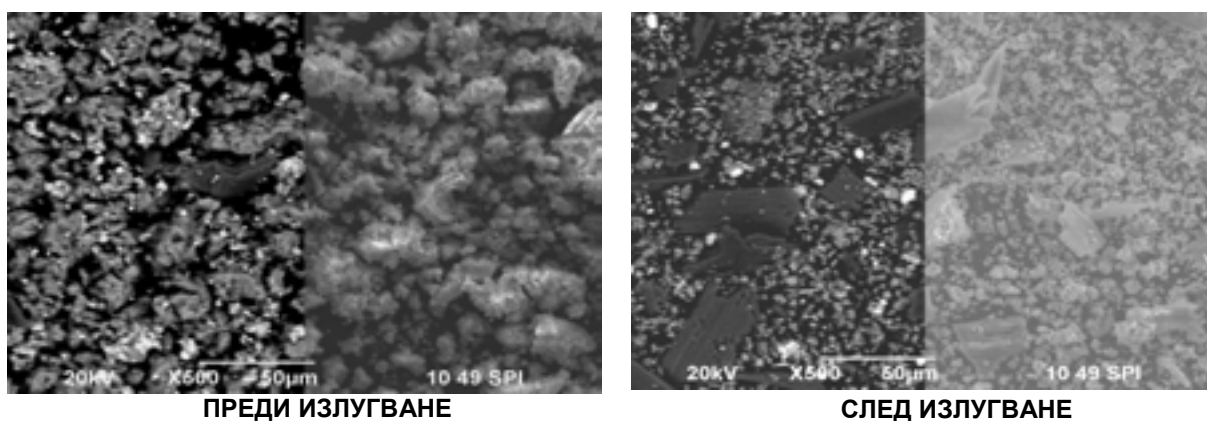


Фиг. 8.6 Провеждане на скрийнинг за определяне на оптималната концентрация на използвания излугващ агент

След прибавяне на течната фаза, твърдият материал е внимателно ресуспендиран със стъклена бъркалка до образуването на финна суспензия. След тази процедура, пробите са оставени свободно да седиментират, образувайки плътна утайка. От наблюденията на седиментационния процес може да се направи извода, че до 25% сярна киселина, кековите частици седиментират много бързо, образувайки еднакви по

количество утайки. При 30% разтвор, утайката е по-рехава, което е още по-изразено при пробата с 35% разтвор.

Проведеният скрийнинг ясно показва, че сярната киселина може да се използва в широк интервал от концентрации. От фигура 8.6 е видно, че почти еднакво синьо оцветяване се получава в интервала от стойности между 4-35% разтвор на сярна киселина. Измервания с оптичен фотоеlement показват, че след първите 72h, пробата с 8% разтвор на сярна киселина е с най-интензивно синьо оцветяване. След нея се нареждат пробите, съответно с 4, 12, 16, 20 и 25%.

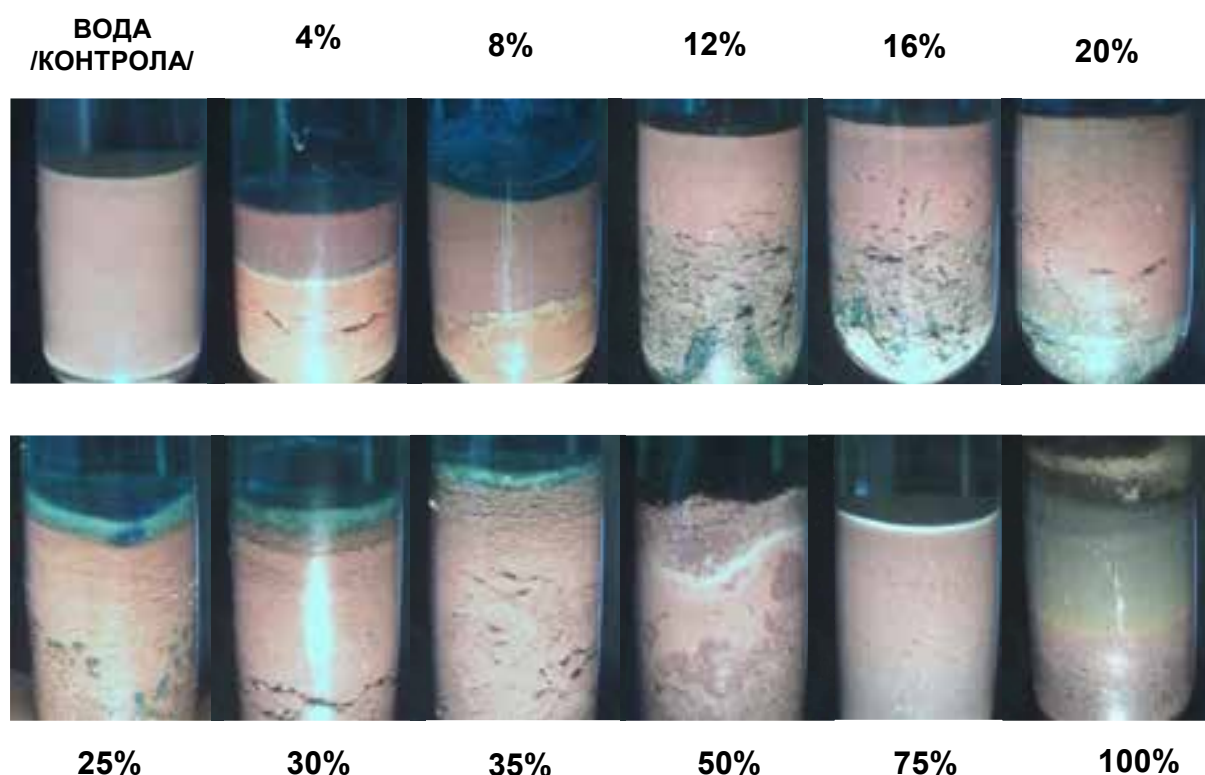


Фиг. 8.7 SEM изображения на изсушени образци на меден кек преди и след третиране с 12% разтвор на сярна киселина

Имайки предвид вискозния ефект на по-концентрираните разтвори на сярна киселина (над 25%), и времето на формиране на медносулфатен електролит, може да се приеме, че разтворите с концентрация на сярна киселина от 4, 8 и 12% могат да се използват за бързо формиране на медносулфатни електролити и третиране на отпадъци с по-ниско съдържание на медна компонента, или трудно разтворими медни съединения. Разтворите на сярна киселина от 16, 20 и 25% могат да се използват за излугване на суровини и отпадни полупродукти с повишено съдържание на медна компонента в тях.

При продължително излугване, сярнокиселите разтвори се насищат на меден сулфат, който в даден момент кристализира, образувайки малки кристали в обема на

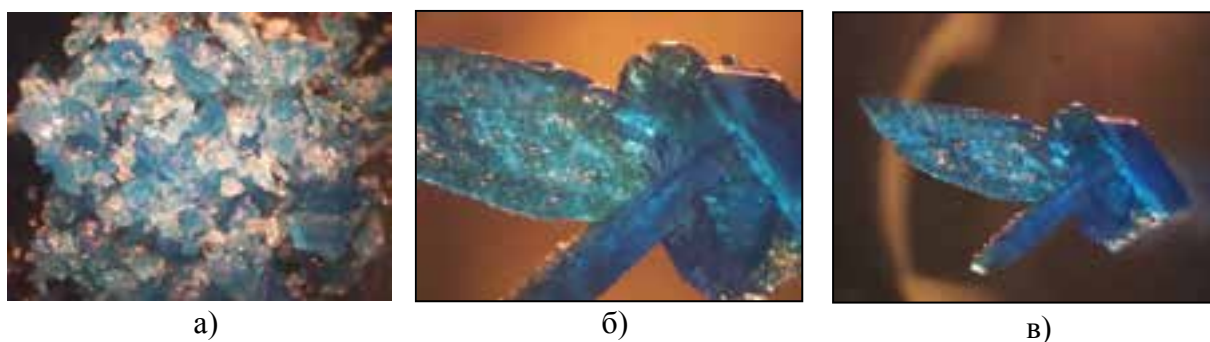
кека и по-големи такива на повърността на седиментиралата утайка. След излугването, в кека могат да се наблюдават такива медносулфатни кристали, при сравнително ниски увеличения на сканиращия електронен микроскоп. Също така, от SEM наблюденията се установява, че частиците на кека при сушене агломерират в по-големи и груби структури, самите проби се спичат, а това пречи при смесването им с разтворите на сярна киселина (фиг. 8.7).



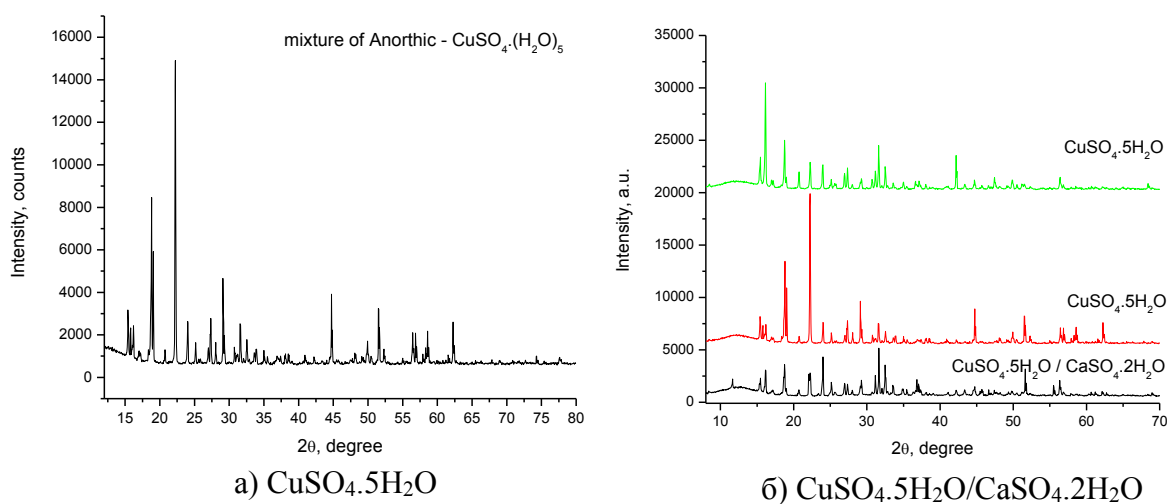
Фиг. 8.8 Наблюдаване на фазова сепарация на кековите частици и продуктите от процеса на излугване. Външен размер на епруветките - 10 mm

В наблюдаваните проби, освен медносулфатни кристали, е забелязана и фазова сепарация на някои неидентифицирани продукти. Така например, в пробите с 4 и 8% сярна киселина, остатъкът от кека се разслоява на типично кафява маса и по-светла оранжево-кафеникава маса, разделени помежду си с ивица от образувани кристалити (фигура 8.8). В пробите с 12, 16 и 20% разтвор на сярна киселина се наблюдават големи кристални образци от меден сулфат, бели и жълтеникави кристални утайки на дъното на епруветките, както и отделянето на елементарна мед, която е ясно отличима от

частиците на отпадъка. Третата обособена група от проби при използване на 25, 30 и 35% сярна киселина, показват сходни продукти на излугването. Отпадъкът в тях е набъбнал, с формиран слой бели кристалици върху самата кекова утайка. Образците със съдържание на сярна киселина над 50% показват, че излугващият процес протича лошо, което не води до образуване на медно-сулфатен електролит или наблюдаване на други съществени промени в кековата утайка.



Фиг 8.9 Отделена кристална маса от CuSO_4 , получена след излугване (35 дни) с 12% разтвор на сярна киселина



Фиг 8.10 Рентгенограми на синьо оцветени кристални продукти от процеса на излугване на меден кек с 12% разтвор на сярна киселина: а) стрит монокристален образец; б) смесени от сини и бели кристалици

Образуваните медносулфатни кристали (фигура 8.9) са много подходящи за директно формиране на медносулфатни електролити, от които може да протече електроекстракция на медните йони. Синьо оцветените кристали са идентифицирани с

метода на рентгеновия прахов анализ. Резултатите показват наличие само на една кристална фаза в образците, тази на $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (фигура 8.10). Във фазово отношение, образци като този от фигура 8.9б могат да се приемат за чисти, докато тези от фигура 8.9а са стрити заедно с бялата кристална маса, поради което в получените рентгенограми се отчитат значителни количества от минерала гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (фигура 8.10б)

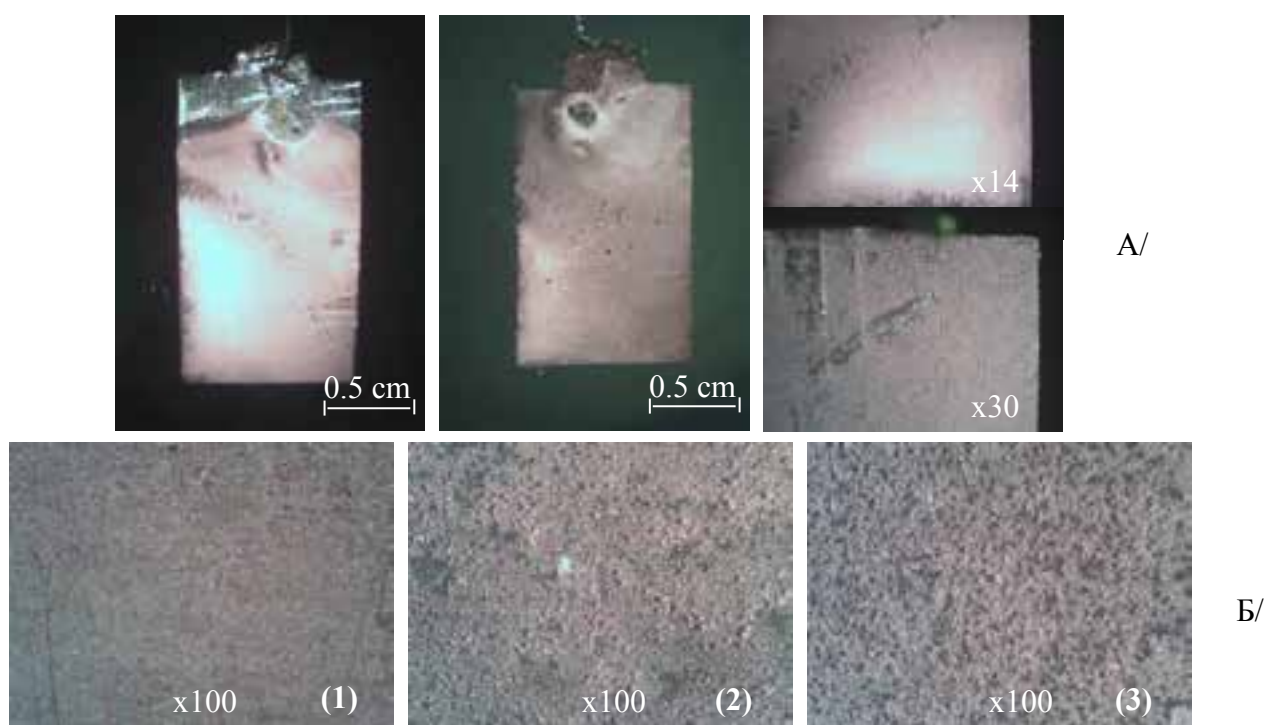
За формиране на промишлен електролит, чрез излугване на меден кек, е избран 12% разтвор на сярна киселина. Медният кек в нативна форма е ресуспендиран в разтвора на киселината директно, без предварително сушене. Процедурата по излугване е проведена както следва: предварително претеглено количество от пресния кек е поставено в чаша, снабдена с тefлонова бъркалка. Разредената киселина е прибавена много внимателно, на малки обеми от по 20 mL. Още при добавянето на първите количества разтвор, кека се ресуспендира лесно, което направи възможно включването на тefлонова бъркалка за по-добро хомогенизиране на разтвора. След прибавянето на киселината се получава тъмнокафява суспензия, в която бързо пролича синият оттенък от образуването на меден сулфат. Освен разбъркването, температурата е повишена до 90°C , с помощта на магнитна бъркалка. След 2 часа, процесът на излугване е прекратен, чрез изключване на разбъркването и седиментиране на неразтворените частици. Полученият бистър разтвор, оцветен синьо е отделен от утайката чрез отдекантиране и филтруване, и приготвен за анализ за определяне на концентрацията на медните и цинковите йони по метода на индуктивно свързаната плазма (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (IPC-AES)). Резултатите от таблица 8.4 показват, че достигната концентрация на медните йони все още е незадоволителна. При използваните параметри на излугването, голяма част от купритните частици остават неразтворени. Поради това, приготвеният електролит и неразтворимият остатък от излугващия етап са използвани за тестване на комбинираната електрохимична клетка за

катодно отлагане на мед и анодно третиране на отпаден меден кек (Глава 4). Концентрация от 7 g/L медни йони в електролита е достатъчна за провеждане на електроекстракция на мед в продължение на 1h. Поради по-ниските концентрации на медни и цинкови йони, в използваната клетка са приложени плътности на тока, съответно от 0.5, 1.0 и 1.5 A/dm².

Таблица 8.4 Концентрация на медните и цинкови йони от процеса на излугване с 12% разтвор на сярна киселина, измерени с ICP-AES метода

елемент	концентрация (g L ⁻¹)	%
Cu	7, 043	0.71
Zn	1, 135	0.1

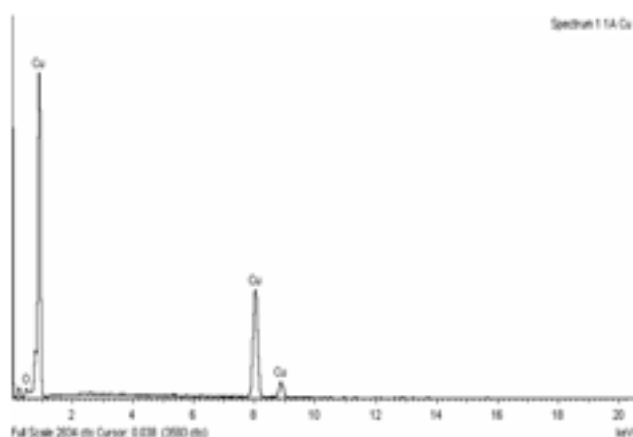
Analysis lines, pm Cu I 327 396, pm Zn II 206 200



Фиг. 8. 11 Характерна морфология на галаваностатично отложени медни покрития: А/ медни катоди; Б/ медни покрития, получени при плътности на тока, съответно: 1) 0.5 A/dm²; 2) 1.0 A/dm²; 3) 1.5 A/dm²

При провеждане на електроекстракцията, в началните етапи на електролизата е наблюдавано бързо изчерпване на медния сулфат от електролита, покриващ двата симетрично разположени катода. От друга страна, в анодното пространство,

ограничено от перфорираната епруветка (фиг. 4.3), е наблюдавано интензивно синьо оцветяване на електролита непосредствено над анода. Поради приложеното разбъркване в основната камера на електрохимичната клетка, електролитът в катодната област отново придоби син оттенък, който остава до края на самия експеримент. На фигура 8.11 са показани медни покрития образувани върху използваните медни катоди.



Фиг. 8. 12 Електронно-микроскопски сондов анализ на катодно отложено медно покритие от промишлен електролит

Морфологията на получените медни отлагания, в сравнение с тази от моделните изследвания, е по-различна. Във всички случаи медните покрития, получени от промишления електролит са по-грапави, неравномерни, с по-слаба адхезия към подложката, като тези ефекти се дължат най-вече на сравнително по-ниската работна концентрация на медните йони в електролита, както и присъствието на редица примесни йони в изследвания промишлен електролит. SEM-EDAX анализът на електроекстрахираната мед, по описаната по-горе методика, показва наличие единствено на елемента мед (фигура 8.12).

ОСНОВНИ ИЗВОДИ НА ДИСЕРТАЦИЯТА

1. Процесът на електроекстракция на цинковите йони под формата на качествени цинкови покрития е силно затруднен в присъствие на медни и железни йони дори при ниска концентрация. Медните йони влошават морфологията на цинковото покритие, докато железните йони понижават добива по ток на цинка. Присъствието на тези положителни примесни метални йони в електролита, води до обратно разтваряне на отложеното цинково покритие в разтвора.

2. Селективната електроекстракция на медта, в присъствие на цинкови йони с висока концентрация, може да бъде проведена в галваностатичен режим. Присъствието на свободна сярна киселина увеличава разтворимостта на цинка, което позволява получаването на чисти медни покрития. При потенциодинамичните изследвания, цинковите йони се съотлагат съвместно с медните йони само в отсъствие на свободна сярна киселина. При галваностатичния метод процеса на съотлагане протича само в отсъствие на свободна сярна киселина при приложени плътности на тока над 2.0 A/dm^2 .

3. Селективност по отношение на медните и железните йони не може да бъде постигната чрез използване на класически потенциодинамични и галваностатични методи на електроекстракция. Отлагането на медни йони в присъствие на железни йони може да протича с относително висок добив по ток само в случаите, когато целевият метал в електролита е с висока концентрация.

4. Изследваната органична добавка *Ферасин* оказва поляризиращ ефект върху катодната реакция на отлагане на медни йони. При анодното им разтваряне *Ферасина* чувствително понижава анодния ток, отмествайки наблюдаваните пикове в положителната област от потенциали. При галваностатичното отлагане *Ферасинът*

оказва значителен ефект върху морфологията на медните покрития и до получаването на дребнозърнести такива. В негово присъствие кристалитите променят своята преимуществена кристалографска ориентация. По отношение на добива по ток при отлагане цинк тази добавка не оказва благоприятен ефект.

5. Излугването на купритните частици от състава на промишлен меден кек с помощта на разтвор на сярна киселина протича по начин, предопределен от известните в литературата химически уравнения на процеса, чрез образуване на меден сулфат и елементарна мед в отсъствие на кислород. Директното ресуспендиране на меден кек в 12% разтвор на сярна киселина води до бързо формиране на медносулфатен електролит с концентрацията на медни йони, при която може да се провежда електроекстракция.

6. Качеството на медните покрития, получени при електроекстракцията на медната компонента в състава на изследвания меден кек, зависи от няколко фактора: начална концентрация на медните йони; наличие на други примесни метални йони освен тези на цинка; геометрията на използваната електрохимична клетка. При ниска концентрация (10g/l) концентрация на медни йони се получават рохави, с лоша адхезия покрития от чиста мед.

ПРИНОСИ НА ДИСЕРТАЦИЯТА

1. Определени са потенциодинамичните условия за отлагане на медна, цинкова или смесена медно-цинкова фаза от моделни сяркокисели електролити, съдържащи двата метални йона. Чрез вариране на потенциала и скоростта на сканиране са определени условия за поява на анодните пикове и на трите метални фази.

2. Чрез добавяне на свободна сярна киселина в изследваните електролити, в потенциодинамичен режим е постигнато отлагане на чиста мед, като присъстващите цинкови йони остават в електролита, дори и при сканиране до високи отрицателни потенциали.

3. Проведен е сравнителен фазов анализ на галваностатични покрития получени при различни плътности на тока. Чрез тези моделни изследвания е демонстрирана възможността за получаване на чисти и смесени метални фази на мед и цинк.

4. Чрез вариране концентрацията на сярна киселина са подбрани най-добрите условия за формиране на смесени електролити по време на излугване на купритни частици на изследвания промишлен меден кек. Получените медно сулфатни електролити са подходящи за селективна електроекстракция на мед в присъствие на цинк.

5. Разработена е опростена методика за получаване на медно сулфатни кристали и елементна мед чрез фазова сепарация на продуктите по време на излугването на кека. Методиката е перспективна и с оглед бъдеща утилизация на примесните компоненти в състава на промишления кек.

6. За първи път от промишлен меден кек е получено покритие от чиста мед при електролизно отлагане в галваностатичен режим при ниска плътност на тока.

7. Предложена е схема за излугване на купритни $/\text{Cu}_2\text{O}/$ микрочастици от състава на медни кекове, комбинирана с електрохимично извличане на медта.

Заклучение

В настоящата работа, с помощта на потенциодинамични и галваностатични изследвания са определени специфичните условия за селективно извличане на медни и цинкови йони от техни полиметални електролити. Демонстриран е класически метод за получаване на медносулфатни кристали и катодна мед от реален индустриален отпадък – меден кек. За целта са използвани достъпни суровини, като сярна киселина и електрохимични методи за екстракция на чисти вещества от промишлени електролити. Получените до момента резултати определят някои насоки за бъдещи изследвания: 1) оптимизация на процеса на излугване на куприт от медния кек; 2) изследване влиянието на различните примеси върху качеството на отложените медни покрития; 3) изследване на химичния и фазов състав на неразтворения остатък от кека.

СПИСЪК НА НАУЧНИТЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ДИСЕРТАЦИЯТА

1. G.Hodjaoglu, A. Hrussanova, I. Ivanov, *Separate deposition of Zn and Cu from sulphate electrolytes*, Proceedings of 4th International Conference Zinc 2006, pp. 243-251
2. G.Hodjaoglu, A. Hrussanova, I. Ivanov, *Separate deposition of zinc and copper from sulphate electrolytes*, Sofia, Annual of Sofia University, v.100/2007, pp. 39-49, ISSN 0584-0317
3. G.Hodjaoglu, I. Ivanov, *Methods for extracting of Zn and Cu from industrial wastes*, "Nanoscale Phenomena and Structures", edited by Dimo Kashchiev, Prof. Marin Drinov Acad. Publ. House, Sofia, (2008) pp. 285-288, ISBN 978-954-322-244-5
4. G.Hodjaoglu, A. Hrussanova, I. Ivanov, *Potentiodynamic and galvanostatic investigation of copper deposition from sulphate electrolytes containing large amount of zinc*, Bulgarian Chemical Communications, 41 (2009) pp. 330-335., IF 0.32
5. G.Hodjaoglu, I.Ivanov, *Influence of zinc ions and sulphuric acid on copper electroextraction from sulphate electrolytes*, Journal of International Scientific Publication: Materials, Methods & Technologies, 3 (2009) pp. 493-500, ISSN 1313-2539
6. G.Hodjaoglu, I. Ivanov, *Key problems with waste product from hydrometallurgy*, *Metal Finishing*, April (2010) pp. 38-42., ISSN 0026-0576
7. G.Hodjaoglu, I. Ivanov, *Zinc recovery from sulphate electrolytes, containing copper and ferrous ions*, Bulgarian Chemical Communications, 43 (2011) pp. 37-41., IF 0.32
8. G.Hodjaoglu, I. Ivanov, *Influence of hydroxyethylated-2-butyne-1,4- diol on copper electrodeposition from sulphate acid electrolytes*, Bulgarian Chemical Communications, 45, Special Issue A (2013) pp. 269 – 273, IF 0.32
9. G.Hodjaoglu, I. Ivanov, *Metal recovery of solid metallurgical wastes. Galvanostatic electroextraction of copper from sulphate electrolytes containing Zn^{2+} and Fe^{2+} ions*, Bulgarian Chemical Communications, 46 (1) (2014) pp. 150-156, IF 0.32
10. G.Hodjaoglu, I. Ivanov, *Chemical, phase composition and morphology of copper cake as a second material for pure copper electroextraction*, Conference Proceedings METAL'2014, pp.1259-1266, ISBN 978-80-87294-54-3
11. G.Hodjaoglu, F. Hodzhaoglu, I.Ivanov, *Cuprite leaching and copper electroextraction from secondary products of hydrometallurgy*, Annual of UMG, 57 (2014), pp. 191-194, ISSN 1312-1820
12. G.Hodjaoglu, Y. Stefanov, *Electroextraction of non-ferrous metals from hydrometallurgical waste sediments by combined chemical leaching/electrodeposition process*, Proceedings UNITECH'14, 1 (2014) pp. 380-384, ed. P.Stoychev, ISSN 1313-230X

РЕЗУЛТАТИТЕ ОТ ДИСЕРТАЦИЯТА СА ДОКЛАДВАНИ НА:

I. Устни доклади:

1. Г. Ходжаоглу, И. Иванов, “Разделно отлагане на *Cu* и *Zn* от електролити, съдържащи йоните на двата метала”, V Национална конференция по химия за студенти и докторанти 17-19.Май 2006 г., София
2. G. Hodjaoglu, I. Ivanov, “Separate deposition of *Zn* and *Cu* from sulphate electrolytes”, The 4th International Conference Zinc 2006, 11 - 12 September 2006, Plovdiv, Bulgaria
3. Г. Ходжаоглу, И. Иванов, “Възможности и проблеми при извличането на метали от отпадни продукти в хидрометалургията и галванотехниката”, I-ви Пролетен семинар на младите учени и докторанти от БАН-16-18. Май 2008г., Творчески дом на БАН-Витоша
4. Г. Ходжаоглу, И. Иванов, “Потенциодинамично изследване при отлагане на мед и цинк от сулфатни електролити”, VII Национална конференция по химия за студенти и докторанти 20-22. Май 2008г., София
5. G. Hodjaoglu, I. Ivanov, “Key problems with waste products from hydrometallurgy”, International Scientific Conference “UNITECH’09” 20-22. November 2009, Gabrovo, Bulgaria
6. Г. Ходжаоглу, И.Иванов, “Електрохимични методи за оползотворяване на отпадни продукти от хидрометалургията на цинка”, Семинар в рамките на проект BG051 PO 001/07/3.3-02/40 към оперативна програма „Развитие на човешките ресурси”, 29 Юни 2010г., ИФХ-БАН, София
7. Г. Ходжаоглу, “Хидроелектрометалургия”, Практически доклад пред студенти III курс от ХТМУ-София в ИФХ-БАН, 07-09 Юли 2010г, София
8. Г. Ходжаоглу, И.Иванов, “Електроекстракция на мед и цинк от електролити с висока концентрация на двата метални йона”, Втори Научен семинар по физикохимия”, 09-11.Април 2013, София
9. Г. Ходжаоглу, “Изследване на меден кек като изходна суровина за електрохимично получаване на мед”, Трети Научен семинар по физикохимия за млади учени и докторанти, 13-15.Май 2014, ИФХ-БАН, гр.София
10. G. Hodjaoglu, “Opportunities for utilization of waste product from hydrometallurgical production of zinc” International Conference “Advanced materials and technology for industry”, 28-29.July 2014, RCIC,Sofia
11. G. Hodjaoglu, Y. Stefanov, “Extraction of non-ferrous metals from hydrometallurgical waste sediments by combined chemical leaching /electrodeposition process”, International Scientific Conference “UNITECH’14”, 21-22. November 2014г, Gabrovo

II. Постерни доклади:

1. G. Hodjaoglu, I. Ivanov, “*Methods for extraction of Zn and Cu from industrial wastes*”, International Conference “Nanoscale Phenomena and Structures I in Bulk and Surface Phases”, February 26- March 02 2008, Sofia, Bulgaria
2. G. Hodjaoglu, I. Ivanov, “*Potentiodynamic and galvanostatic study of copper and zinc deposition from sulphate electrolytes*”, First Regional Symposium on Electrochemistry of South-East Europe, Rovinj, Croatia, May 4-8, 2008,
3. G. Hodjaoglu, I. Ivanov, “*Copper electrodeposition from sulphate electrolytes in the presence of Fe²⁺ ions*”, 7th International Chemistry Conference “St.St.Cyric and Juliett” complex, 10-11 October 2008
4. G. Hodjaoglu, I. Ivanov, “*Influence of zinc ions on copper electrodeposition from sulphuric acid electrolytes*”, 11th International Conference “Materials, Methods and Tehnologies”, 03-07 Yuny 2009, Sunny Beach, Bulgaria
5. G. Hodjaoglu, I. Ivanov, “*Recovery of zinc from sulphate electrolytes containing copper and ferrous ions*”, International Conference “Sofia Electrochemical Days”, 11-13.May 2010, Sofia, Bulgaria
6. G. Hodjaoglu, I. Ivanov, “*Selective electroextraction of metals from complex electrolytes*”, 8th International Chemistry Conference “Koprivshitsa”, 18-19.June 2010, Koprivshitsa, Bulgaria
7. G. Hodjaoglu, I. Ivanov, “*Recovery of zinc from sulphate electrolytes containing copper and ferrous*” I Jubiläumus Workshop “20 Jahre DFG-Projekte”, 21-23.June 2010, Sofia, Bulgaria
8. G. Hodjaoglu, I. Ivanov, “*Galvanostatic electroextraction of cu in presence of Zn or Fe ions*”, 9th International Chemistry Conference “Plovdiv”, 14-16.October 2011, Plovdiv, Bulgaria
9. G. Hodjaoglu, I.Ivanov , “*Determination of crystalline phases in cu-zn coatings by x-ray powder diffraction analysis*”, International School of Crystallization: “Drugs, Foods, Agrochemicals, Minerals, New Materials (ISC2012)”, 20-25.May 2012, Granada, Spain
10. G. Hodjaoglu, I.Ivanov, “*Influence of hydroxyethylated-2-butyne-1, 4-diol on copper electrodeposition from sulphate electrolytes*”, International Conference “Sofia Electrochemical Days”, 10-13.December 2012, Sofia, Bulgaria
11. G. Hodjaoglu, I. Ivanov, F. Hodzhaoglu , “*Chemical, phase composition and morphology of copper cake as a second material for pure copper electroextraction*”, 23rd International Conference on Metallurgy and Materials “Metal 2014”,21-23.May 2014, Brno, Czech Republic
12. G. Hodjaoglu, “*Electrochemical treatment of copper cake*”, 16th International Scientific Conference “Materials, Methods and Tehnologies”11-15.June 2014, Elenite, Bulgaria
13. Г. Ходжаоглу, “*Електроекстракция на медни йони в състава на моделни и реални промишлени отпадни продукти на цветната металургия*”, Заключителна конференция по проект BG051PO001-3.3.06-0038, 29.Септември .2014, ИФХ-БАН, София
14. G. Hodhaoglu, F. Hodzhaoglu, “*In situ observations of solutions, suspensions and glass materials by single light/laser beam*”, “6th Balkan Conference on Glass Science & Technology and 18th Conference on Glass and Ceramics”, 01-04. October 2014, Nessebar, Bulgaria

15. G. Hodjaoglu, “*Cuprite leaching and copper electroextraction from secondary products of hydrometallurgy*”, 57 International Scientific Conference, University of Mining and Geology, 23-24. October 2014, Sofia, Bulgaria

III. Доклади пред специализирания колоквиум по Електрохимия, Галванични покрития и Корозия:

1. Г. Ходжаоглу, И. Иванов, “*Потенциодинамично и галваностатично изследване при отлагане на мед и цинк от сулфатни електролити*”, 31 Юли 2008г., ИФХ-БАН

2. Г. Ходжаоглу, И. Иванов, “*Влияние на желязните йони при отлагането на мед от сулфатни електролити*”, 30 Юли 2009г., ИФХ-БАН

3. Г. Ходжаоглу, И. Иванов, “*Излугване на купритни микрочастици от състава на медни кекове, комбинирано с електрохимично извличане на медта*”, 18 Декември 2014г., ИФХ-БАН

ЛИТЕРАТУРА

- [1] L. Muresan, G. Maurin, L. Oniciu, D. Gaga, Influence of metallic impurities on zinc electrowinning from sulphate electrolytes, *Hydrometallurgy*, 43 (1996) 345-354.
- [2] Цв. Мутафчиев, Приложна електрохимия, Второ издание, Техника, София, 1964 г. Едновременно отлагане на два метала, с. 311-313, Сплав от мед и цинк, с. 450-451.
- [3] R. Gana, M. Figueroa, L. Kattan, J. Sanchez, Anode-support system for the direct electrorefining of cement copper Part I: process conditions using horizontal rotary cathodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, 25 (1995a) 240-246.
- [4] R. Gana, M. Figueroa, L. Kattan, I. Moller. Anode-support system for the direct electrorefining of cement copper Part II: process conditions using a circular cell with vertical rotary cathode, *Journal of Applied Electrochemistry*, 25 (1995b) 1052-1056.
- [5] M. Figueroa, R. Gana, L. Kattan, S. Meandez, L. Palma, Anode-support system for the direct electrorefining of cement copper Part III: pretreatment and process conditions to refine industrial cement, *Journal of Applied Electrochemistry*, 27 (1997) 99-103.
- [6] M. Figueroa, R. Gana, L. Kattan, A. Parodi, Direct electrorefining of copper scrap using a titaniumanode-support system in a monopolar cell, *Journal of Applied Electrochemistry*, 24 (1994) 206-211.
- [7] H. Veit, A. Bernardes, J. Ferreira, J. Tenorio, C. Malfatti, Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy, *Journal of Hazardous Materials*, B137 (2006) 1704-1709.
- [8] M. Aghazadeh, A. Zakeri, M. Bafghi, Modeling and optimization of surface quality of copper deposits recovered from brass scrap by direct electrowinning, *Hydrometallurgy*, 111-112 (2012) 103-108.
- [9] L. Petkov, D. Kostova, B. Manolov, A. Ruskova, K. Ignatova, Electroextraction of copper from sulfuric acid wastewaters, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 41 (3) (2006) 329-332.
- [10] L. Muresan, G. Maurin, L. Oniciu, S. Avram, Effects of additives on zinc electrowinning from industrial waste products, *Hydrometallurgy*, 40(1996) 335-342.
- [11] L. Muresan, A. Nicoara, S. Varvara, G. Maurin, Influence of Zn^{2+} ions on copper electrowinning from sulfate electrolytes, *Journal of Applied Electrochemistry*, 29 (1999) 719-727.
- [12] S. Varvara, L. Muresan, I. Popescu, G. Maurin, Kinetics of copper electrodeposition in the presence of triethyl-benzyl ammonium chloride, *Journal of Applied Electrochemistry*, 33 (2003) 685-692.
- [13] S. Varvara, L. Muresan, I. Popescu, G. Maurin, Copper electrodeposition from sulfate electrolytes in the presence of hydroxyethylated 2-butyn-1, 4-diol, *Hydrometallurgy*, 75 (2004) 147-156.
- [14] S. Varvara, L. Muresan, I. Popescu, G. Maurin, Comparative study of copper electrodeposition from sulphate acidic electrolytes in the presence of IT-85 and of its components, *Journal of Applied Electrochemistry*, 35 (2005) 69-76.
- [15] D. Dew, C. Phillips, The effect of Fe(II) and Fe(III) on the efficiency of copper electrowinning from dilute acid Cu(II) sulphate solutions with the Chemelec cell. Part I. Cathodic and anodic polarisation studies, *Hydrometallurgy*, 14 (1985) 331-349.
- [16] D. Dew, C. Phillips, The effect of Fe(II) and Fe(III) on the efficiency of copper electrowinning from dilute acid Cu(II) sulphate solutions with the chemelec cell. Part II. The efficiency of copper electrowinning from dilute liquors, *Hydrometallurgy*, 14 (1985) 351-367.
- [17] S. Das, P. Krishna, Effect of Fe(III) during copper electrowinning at higher current density, *International Journal of Mineral Processing*, 46 (1996) 91-105.