

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДИ В УЛЬТРАЗВУКОВОМ ПОЛЕ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

М.П. Ларионова, Н.Д. Соловьева, Е.А. Савельева

Мария Павловна Ларионова *

Кафедра химии и химической технологии материалов, Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, ул. Политехническая, 77, Саратов, Российская Федерация, 410054
E-mail: mariapavlovna93@yandex.ru*

Нина Дмитриевна Соловьева, Елена Анатольевна Савельева

Кафедра технологий и оборудования химических, нефтегазовых и пищевых производств, Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина, пл. Свободы, 17, Энгельс, Российская Федерация, 413100
E-mail: tepeti@mail.ru

Изучена возможность регенерации и утилизации отработанных азотнокислых растворов травления меди и ее сплавов с целью создания экологически чистого производства с замкнутым циклом по регенерируемым электролитам. Установлено, что при применении электрохимического способа в процессе регенерации этих растворов возникают некоторые трудности: при электроосаждении меди из отработанных медьсодержащих азотнокислых растворов происходит разложение азотной кислоты с бурным выделением диоксида азота, что препятствует восстановлению ионов меди. В целях подавления побочного процесса предложено частично нейтрализовать раствор, не достигая рН гидратообразования меди (рН 4-5). Выявлено, что в результате частичной нейтрализации азотной кислоты, содержащейся в растворе, концентрированным раствором щелочи происходит снижение концентрации катионов металлов. Для повышения эффективности процесса электроосаждения ионов металлов из разбавленных растворов использовался импульсный режим электролиза. Установлено, что применение импульсного электролиза позволяет снизить диффузионные затруднения, возникающие в разбавленном отработанном азотнокислом медьсодержащем растворе, тем самым интенсифицировать процесс электроосаждения меди. Показана перспективность применения ультразвука для увеличения скорости процесса электроосаждения меди и улучшения качества получаемого покрытия. Исследовано влияние ультразвукового поля на зародышеобразование при электроосаждении меди в импульсном режиме из частично нейтрализованного электролита, моделирующего отработанный нитратный раствор травления медных сплавов, на подложки из различных материалов потенциостатическим методом. Установлен рост числа зародышей меди, формирующихся на исследуемых подложках (графит, медь, сталь) в начальный момент времени, при действии ультразвукового поля. Увеличение выхода по току при электроосаждении меди и повышение степени извлечения меди при использовании ультразвукового поля наблюдается при уменьшении катодных плотностей тока в импульсе. Обосновано использование графитовой фольги и стали в качестве катодных материалов при извлечении меди из отработанного азотнокислого раствора травления.

Ключевые слова: импульсный электролиз, ультразвук, отработанные растворы, электроосаждение меди

Для цитирования:

Ларионова М.П., Соловьева Н.Д., Савельева Е.А. Электроосаждение меди в ультразвуковом поле из отработанных травильных растворов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 11. С. 71–76

For citation:

Larionova M.P., Solovieva N.D., Savelieva E.A. Electrodeposition of copper in ultrasonic field from spent etching solutions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 11. P. 71–76

ELECTRODEPOSITION OF COPPER IN ULTRASONIC FIELD FROM SPENT ETCHING SOLUTIONS

M.P. Larionova, N.D. Solovieva, E.A. Savelieva

Maria P. Larionova*

Department of Chemistry and Chemical Technology of Materials, Saratov State Technical University named after Yu.A. Gagarin, Politekhnikeskaya st., 77, Saratov, 410054, Russia

E-mail: mariapavlovna93@yandex.ru*

Nina D. Solovieva, Elena A. Savelieva

Department of Technology and Equipment for Chemical, Oil, Gas, and Food Production, Engels Institute of Technology (Branch), Yu.A. Gagarin Saratov State Technical University. Svobody sq., 17, Engels, 413100, Russia

It is studied the regeneration and utilization possibility of spent nitric acid solutions for copper and its alloys etching for the creating an environmentally clean closed-cycle production of regenerated electrolytes. It is established that some difficulties arise when using the electrochemical method in the regeneration process of these solutions: during copper electrodeposition from spent copper-containing nitric acid solutions, nitric acid decomposes with vigorous evolution of nitrogen dioxide, which prevents copper ions reduction. In order to suppress the side process, it was proposed to partially neutralize the solution, not reaching the pH of copper hydration (pH 4-5). It is revealed that a decrease in the concentration of metal cations occurs due to partial neutralization of the nitric acid contained in the solution by concentrated alkali solution. The pulsed electrolysis mode was used to increase the efficiency of the metal ions electrodeposition process from dilute solutions. It is established that the using of pulsed electrolysis can reduce diffusion difficulties that arise in a dilute spent nitric acid copper-containing solution, thereby intensify the process of copper electrodeposition. It is showed that the prospects of using ultrasound to increase the rate of the copper electrodeposition process and improve the quality of the resulting coating. It is studied the ultrasound field effect on nucleation during copper electrodeposition in a pulsed mode from a partially neutralized electrolyte simulating the spent nitrate solution of etching copper alloys on various materials by the potentiostatic. It is established an increase in the number of copper nucleus that form on the studied substrates (graphite, copper, steel) at the initial time under the action of an ultrasonic field. It is concluded that the use of ultrasound allows to intensify the process of metal electrodeposition. An increase in current efficiency during copper electrodeposition and an increase in the copper extraction degree using ultrasonic field are achieved at lower cathodic current densities in a pulse. It is substantiated using of graphite foil and steel as cathode materials in the copper extraction from the spent nitric acid etching solution.

Key words: pulsed electrolysis, ultrasound, spent solutions, electrodeposition of copper

ВВЕДЕНИЕ

Отработанные растворы гальванических производств по объему составляют 0,2-0,3% от общего количества стоков, а по общему содержанию загрязнений достигают 70% [1-3]. Залповый характер таких сбросов нарушает режимы работы очистных сооружений и приводит к безвозвратным потерям ценных компонентов [4-6]. Снижению потерь ценных компонентов, увеличению эффективности очистки сточных вод может способствовать сочетание электрохимического осаждения металлов на катоде, как конечной стадии утилизации, с предшествующими при необходимости стадиями [7-11].

При электрохимической утилизации отработанных растворов актуальным является вопрос об изыскании путей интенсификации процесса электроосаждения металла из разбавленных растворов. Применение для этих целей импульсного электролиза в сочетании с ультразвуком (УЗ) является перспективным [12-17].

Целью работы явилось изучение влияния УЗ на процесс электроосаждения меди из электролита, моделирующего отработанный нитратный раствор травления медных сплавов в импульсном режиме.

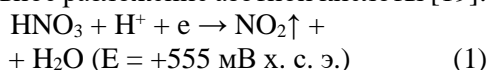
МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электролиты, содержащие азотную кислоту, широко используются для химического травления коррозионностойких сталей, алюминия, меди и

сплавов. Особенностью данных растворов является способность NO_3^- восстанавливаться параллельно при электрохимическом извлечении меди, и тем самым снижать скорость ее восстановления [9].

В качестве объекта исследования использовался электролит, моделирующий отработанный раствор травления медных сплавов, содержащий: HNO_3 950 г/л, Cu^{2+} 7,9 г/л, Zn^{2+} 5,1 г/л, Fe^{2+} 0,3 г/л.

Электрохимическое извлечение меди непосредственно из модельного электролита не представляется возможным, так как на катоде происходит интенсивное разложение азотной кислоты [19]:



Поэтому сначала проводилась частичная нейтрализация модельного электролита раствором NaOH , не достигая рН гидратообразования меди (4-5 ед. рН). В результате нейтрализации и сопутствующего ей разбавления концентрация ионов меди уменьшилась до 5,19 г/л.

Для изучения влияния УЗ на кинетику электроосаждения меди из модельного электролита применялся потенциостатический (ПС) метод. ПС кривые снимались с помощью потенциостата Р-8 при -75, -100, -125, -150 мВ. Измерение потенциалов проводилось относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. В качестве рабочих электродов использовались графит (ГФ-2), Pt (Пл 99,8), Ti (BT1-0), Cu (M1) и сталь (Ст1). Анод – графитовый стержень.

Электроосаждение меди в импульсном электролизе на графитовый и стальной катоды проводилось без УЗ и в УЗ поле с использованием установки УЗУ-0.25 (частота 18,6 кГц) при следующих параметрах: плотность тока в импульсе $i_k = 10 \dots 20 \text{ мА/см}^2$; время импульса $t_{\text{имп}} = 0,1 \text{ с}$; время паузы $t_{\text{п}} = 2 \text{ с}$. Время импульса и паузы были выбраны на основании ранее проведенных исследований [19]. В качестве анода использовался сплав Al (АМг-6) [20].

Состав осадка на катоде определялся рентгенофлуоресцентным методом на анализаторе X-MET 7500. Погрешность измерения 0,01%.

Степень извлечения меди ($X_{\text{с.и.}}$, %) определяли по формуле:

$$X_{\text{с.и.}} = \frac{C_{\text{нач.}} - C_{\text{кон.}}}{C_{\text{нач.}}}, \quad (2)$$

где $C_{\text{нач.}}$, $C_{\text{кон.}}$ – концентрация катионов меди в модельном электролите до и после электроосаждения соответственно, г/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ПС исследование показало, что наибольшая скорость процесса в разбавленном медьсодер-

жащем нитратном растворе наблюдается на стальном электроде (рис. 1, 2). Причиной данного явления может быть наложение контактного вытеснения меди. Меньшая скорость катодного процесса наблюдается на Ti электроде, что может быть связано с наличием оксидных слоев на поверхности Ti. Из данных рис. 1 следует, что для процесса извлечения меди из исследуемых растворов представляют практический интерес С, Cu, а также сталь.

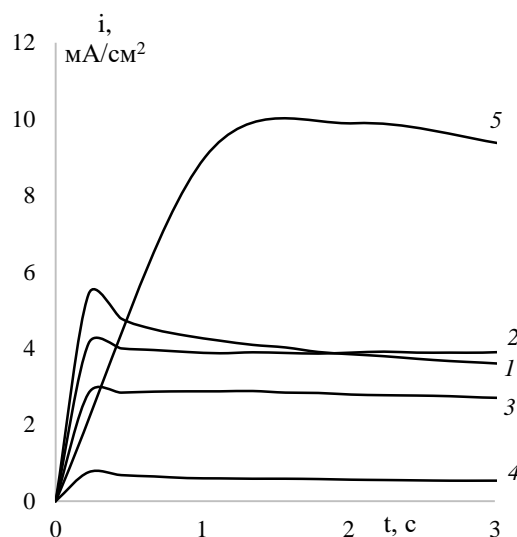


Рис. 1. ПС кривые в частично нейтрализованном модельном электролите при потенциале -100 мВ на исследуемых электродах: 1 – Pt; 2 – Cu; 3 – С; 4 – Ti; 5 – сталь. Кривые сняты в отсутствие УЗ поля

Fig. 1. PS curves in a partially neutralized model electrolyte at a potential of -100 mV on the studied electrodes: 1 – Pt; 2 – Cu; 3 – C; 4 – Ti; 5 – steel. The curves were taken in the absence of an ultrasound field

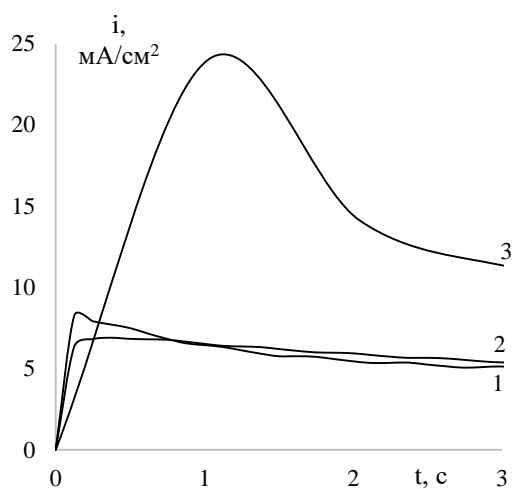


Рис. 2. ПС кривые в частично нейтрализованном модельном электролите при потенциале -100 мВ на исследуемых электродах: 1 – Cu; 2 – С; 3 – сталь. Кривые сняты в УЗ поле

Curves taken in the ultrasound field

Ход i , t – кривых, согласно [21, 22], может быть проанализирован для характеристики процесса зародышеобразования при формировании новой фазы. При помощи уравнения (3) можно рассчитать число зародышей в момент достижения максимума тока (табл. 1) [18]:

$$N = \beta \left(\frac{nF}{i_m t_m V_{атм}} \right)^2, \quad (3)$$

где i_m – плотность тока в максимуме ПС кривой, А/см²; t_m – время достижения максимума плотности тока i_m , с; n – число электронов, участвующих в реакции; F – число Фарадея, Кл/моль; $V_{атм}$ – атомный объем, см³ $V_{атм} = \frac{M(Cu)}{d(Cu)} = \frac{63,5 \frac{г}{моль}}{8,9 \frac{г}{см^3}} = 7,13 \text{ см}^3/\text{моль}$

[18]. В соответствии с работами Гамбурга Ю. Д. коэффициент β находится в пределах от 0,067 до 4,07 в зависимости от механизма электрокристаллизации, который в свою очередь оценивается по виду ПС кривой. При расчетах принимали $\beta = 1,17$ для электроосаждения без ультразвука (мгновенная нуклеация, кинетический рост осадка) и $\beta = 4,07$ для электроосаждения в ультразвуке (непрерывная нуклеация, кинетический рост осадка).

Таблица 1

Число зародышей меди $N \cdot 10^{-14}$ на различных катодах при электроосаждении меди в ПС условиях из частично нейтрализованного модельного электролита в УЗ поле и без него

Table 1. The number of copper nucleus $N \cdot 10^{-14}$ on various cathodes during copper electrodeposition under PS conditions from a partially neutralized model electrolyte in an ultrasound field and without it

Режим поляризации		Материал катода		
Потенциал, мВ	Наличие УЗ	С	Сu	Сталь
-50	Без УЗ	-	17,5	1,01
	УЗ	129,4	23,2	1,06
-75	Без УЗ	26,4	12,1	1,28
	УЗ	29,8	32,9	1,44
-100	Без УЗ	12,1	5,3	0,24
	УЗ	199	18,3	0,39
-125	Без УЗ	1,8	1,2	0,35
	УЗ	27,6	20,5	0,43

Из табл. 1 следует, что однозначной зависимости числа зародышей от потенциала поляризации не наблюдается. Но при наложении УЗ поля происходит увеличение числа зародышей на всех исследуемых катодах.

Согласно [19], степень извлечения катионов меди на Сu катоде невысокая, поэтому дальнейшие исследования с медным катодом не проводились. Для изучения влияния УЗ поля и плотности

тока в импульсе на выход по току и на степень извлечения меди проводился импульсный электролиз с графитовым и стальным катодом в УЗ поле и без него (табл. 2).

Таблица 2

Степень извлечения и выход по току меди при обработке импульсным электролизом ($t_{имп} = 0,1$ с, $t_n = 2$ с) частично нейтрализованного модельного электролита под действием УЗ поля и без него, %

Table 2. The degree of extraction and copper current efficiency during treatment by pulsed electrolysis ($t_{имп} = 0.1$ s, $t_p = 2$ s) of a partially neutralized model electrolyte under the influence of an ultrasound field, %

Материал катода	Плотность тока в импульсе, мА/см ²	Степень извлечения меди, %
Графитовая фольга	10	79,1
	10/УЗ	81,0
	15	79,7
	15/УЗ	90,4
	20	75,0
Сталь	20/УЗ	88,6
	15	39,2
	15/УЗ	78,5
	20	39,2
	20/УЗ	77,9

Несмотря на то, что плотность тока при ПС поляризации стального катода гораздо выше, чем графитового, степень извлечения при использовании стального катода ниже. Это объясняется тем, что токи на ПС кривых описывают начальный момент кристаллизации (3 с), и далее процесс идет на уже частично покрытой медью поверхности, поэтому вклад контактного вытеснения здесь не является значимым. Поляризация в импульсном режиме при $i_{имп} = 15$ мА/см², $t_{имп} = 0,1$ с, $t_n = 2$ с приводит к снижению потенциала на электроде на 200-300 мВ в сравнении с поляризацией без воздействия УЗ поля. Применение УЗ поля позволяет увеличить скорость катодного процесса, что связано с кавитационными явлениями, приводящими к перемешиванию электролита и выравниванию концентрации ионов вблизи катода; а также способствует удалению с поверхности катода водорода и оксидов азота, тем самым увеличивая степень извлечения меди и выход по току до 84-98%. Исходя из этого, можно сделать вывод о том, что УЗ интенсифицирует процесс электроосаждения меди.

Таким образом, при электрохимическом извлечении меди из отработанного нитратного электролита травления можно рекомендовать к использованию в качестве материала катода – графитовую фольгу и сталь. Медненный графитовый материал можно использовать в качестве анода при

нанесении медных покрытий. На стальном катоде возможно получение медного порошка, который находит широкое применение в металлургии, электротехнической, химической промышленности и машиностроении.

ВЫВОДЫ

Установлено активирующее действие УЗ на процесс электроосаждения меди из разбавленных растворов: это проявляется в увеличении количества зародышей Cu в начальный момент поляризации при действии УЗ и в снижении на 200-300 мВ поляризации на электроде под действием УЗ.

УЗ позволяет снизить время процесса осаждения меди и плотность тока в импульсе. Для электроосаждения меди под действием УЗ на стальную и графитовую подложки рекомендуется плотность тока в импульсе 15 и 20 мА/см² при $t_{\text{имп}} = 0,1$ с и $t_{\text{п}} = 2$ с. При электроосаждении без УЗ для достижения таких же результатов требуется плотность тока в 2 раза большая.

Для регенерации реального отработанного нитратного раствора травления медных сплавов рекомендуется использовать совместное действие импульсного электролиза и УЗ.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Chellammal S., Raghu S., Kalaiselvi P., Subramanian G.** Electrolytic recovery of dilute copper from a mix industrial effluent of high strength COD. *J. Hazard. Mat.* 2010. N 180. P. 91-97. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.03.103.
2. **Даценко В.В., Хоботова Э.Б.** Экологический подход к решению проблемы утилизации отходов гальванических производств. *ЭК и П: Экол. и пром. России.* 2013. N 2. С. 10-13. DOI: 10.18412/1816-0395-2013-2-10-13.
3. **Зубкова О.С., Алексеев А.И., Залилова М.М.** Исследования совместного применения углеродсодержащих и алюминийсодержащих соединений для очистки сточных вод. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 4. С. 86-91. DOI: 10.6060/ivkkt.20206304.6131.
4. **Костюкевич Г.В., Бразовский И.И., Евсеенко Т.И.** Технология очистки промывных стоков гальванического производства. *Экол. и пром. России.* 2011. Январь. С. 16-17.
5. **Ильин В.И., Сидорук Ю.К.** Применение электрохимических процессов для очистки сточных вод гальванических производств. *Химия и хим. произв.* 2009. № 2. С. 63-64.
6. **Silva-Martinez S., Roy S.** Copper recovery from tin stripping solution: Galvanostatic deposition in a batch-recycle system. *Sep. Purif. Techn.* 2013. N 118. P. 6-12. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.06.030.
7. **Кругликов С.С.** Регенерация травильных растворов и рекуперация меди в производстве печатных плат. *Гальв. и обр. поверх.* 1993. Т. 2. № 4. С. 69-72.
8. **Зорькина О.В.** Утилизация отработанного раствора травления печатных плат электрохимическим методом. *Изв. ПГПУ им. В.Г. Белинского.* 2011. № 25. С. 697-699.
9. **Донченко М.И., Барсуков В.З., Мотронюк Т.И.** Комплексообразование как причина ускорения электроосаждения меди в нитратных электролитах. *Гальв. и обр. поверх.* 2001. Т. 9. № 2. С. 16-21.
10. **Даценко В.В.** Решение экологических проблем при утилизации компонентов сточных вод гальванических производств. *Вост.-Европ. журн. перед. технол.* 2012. Т. 6. № 10 (60). С. 3-38.
11. **Фролов И.Н., Забудков С.Л., Яковлев А.В., Лопухова М.И.** Выбор режима анодной обработки графита в отработанном азотнокислом растворе травления для получения терморасширяющихся соединений графита. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 6. С. 77-83. DOI: 10.6060/ivkkt.20196206.5873.
12. **Гамбург Ю.Д.** Применение импульсных и нестационарных режимов при электроосаждении металлов и сплавов. *Гальв. и обр. поверх.* 2003. Т. 11. № 4. С. 60-65.

REFERENCES

1. **Chellammal S., Raghu S., Kalaiselvi P., Subramanian G.** Electrolytic recovery of dilute copper from a mix industrial effluent of high strength COD. *J. Hazard. Mat.* 2010. N 180. P. 91-97. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.03.103.
2. **Datsenko V.V., Khobotova E.B.** Ecological approach to solving the problem of galvanic waste disposal. *EC and P: Ekol. Prom. Rossii.* 2013. N 2. P. 10-13 (in Russian). DOI: 10.18412/1816-0395-2013-2-10-13.
3. **Zubkova O.S., Alekseev A.I., Zalilova M.M.** Research combined use of carbon and aluminum compounds for wastewater treatment. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2020. V. 63. N 4. P. 86-91. DOI: 10.6060/ivkkt.20206304.6131.
4. **Kostyukevich G.V., Brazovskiy I.I., Evseenko T.I.** The technology for cleaning washing wastewater from galvanic production. *Ecol. Prom. Rossii.* 2011. N 1. P. 16-17 (in Russian).
5. **Il'in V.I., Sidoruk Yu.K.** The use of electrochemical processes for wastewater treatment of galvanic industries. *Khim. Khim. Proizv.* 2009. N 2. P. 63-64 (in Russian).
6. **Silva-Martinez S., Roy S.** Copper recovery from tin stripping solution: Galvanostatic deposition in a batch-recycle system. *Sep. Purif. Techn.* 2013. N 118. P. 6-12. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.06.030.
7. **Kruglikov S.S.** Recovery of pickling solutions and copper recovery in the manufacture of printed circuit boards. *Galv. Obr. Poverkh.* 1993. V. 2. N 4. P. 69-72 (in Russian).
8. **Zorkina O.V.** Waste solution disposal of etching printed circuit boards by electrochemical method. *Izv. PGPU im. V.G. Belinskogo.* 2011. N 25. P. 697-699 (in Russian).
9. **Donchenko M.I., Barsukov V.Z., Motronyuk T.I.** Complexation as a cause of accelerated electrodeposition of copper in nitrate electrolytes. *Galv. Obr. Poverkh.* 2001. V. 9. N 2. P. 16-21 (in Russian).
10. **Datsenko V.V.** Solving environmental problems in the disposal of wastewater components from galvanic plants. *Vost.-Evrop. Zhur. Pered. Tekhnol.* 2012. V. 6. N 10 (60). P. 3-38 (in Russian).
11. **Frolov I.N., Zabudkov S.L., Yakovlev A.V., Lopukhova M.I.** Selection of mode of anodic treatment of graphite in a spent nitric acid etching solution for producing thermally expanding graphite compounds. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 6. P. 77-83. DOI: 10.6060/ivkkt.20196206.5873.
12. **Gamburg Yu.D.** The use of pulsed and non-stationary modes during electrodeposition of metals and alloys. *Galv. Obr. Poverkh.* 2003. V. 11. N 4. P. 60-65 (in Russian).

13. **Помогаев В.В., Волкович А.В., Шувакин А.Е.** Об особенностях влияния периодического тока на рассеивающую способность электролитов меднения. *Изв. вузов. Хим. и хим. технология.* 2009. Т. 52. Вып. 6. С. 74-76.
14. **Борисова Т.Ф., Кичигин В.И.** Извлечение металлов из разбавленных растворов при импульсном электролизе. *Гальв. и обр. поверх.* 1999. № 3. С. 43-47.
15. **Даценко В.В.** Регенерация травильных растворов гальванических производств. *Экол. произв.* 2014. № 1. С. 63-67.
16. **Виноградова А.В., Кладити С.Ю., Кудрявцев В.Н., Виноградов С.С.** Регенерация меди из ванны улавливания после меднения из сернокислого электролита. *Гальв. и обр. поверх.* 2010. Т. 18. № 2. С. 43-48.
17. **Пашаян А.А., Щетинская О.С., Пашаян А.А., Роева Н.Н.** Новые решения и эколого-экономические подходы при утилизации растворов медного травления. *Экол. и пром. России.* 2007. № 10. С. 36-38.
18. **Гамбург Ю.Д.** Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К. 1997. С. 131-162.
19. **Савельева Е.А., Дикун М.П., Распопова Н.С., Соловьева Н.Д.** Влияние режима импульсного электролиза на эффективность очистки растворов от катионов меди. *Вестн. технол. унив-та.* 2016. Т. 19. № 13. С. 91-93.
20. **Дикун М.П., Котлярова Е.В., Рябова О.В., Савельева Е.А.** Комплексная утилизация медьсодержащих травильных растворов. Системы обеспечения техносферной безопасности. Матер. Всеросс. конф. и шк. для молод. уч. Таганрог: ЮФУ. 2014. С. 90-91.
21. **Гамбург Ю.Д.** Число зародышей, образующихся при электрохимической кристаллизации и общая зависимость тока их роста от времени. *Электрохимия.* 2004. Т. 40. № 1. С. 91-99.
22. **Запryanова Т., Данилов А.И., Милчев А.** Влияние концентрации электролита на кинетику роста единичных кристаллов меди. *Электрохимия.* 2010. Т. 46. № 6. С. 645-648.
13. **Pomogaev V.V., Volkovich A.V., Shuvakin A.E.** About the features of the periodic current influence on the copper plating electrolytes scattering power. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2009. V. 52. N 6. P. 74-76 (in Russian).
14. **Borisova T.F., Kichigin V.I.** Extraction of metals from dilute solutions during pulsed electrolysis. *Galv. Obr. Poverkh.* 1999. N 3. P. 43-47 (in Russian).
15. **Datsenko V.V.** Pickling solutions regeneration of galvanic production. *Ekol. Proizv.* 2014. N 1. P. 63-67 (in Russian).
16. **Vinogradova A.V., Kladiti S.Yu., Kudryavtsev V.N., Vinogradov S.S.** Regeneration of copper from a capture bath after copper plating from a sulfate electrolyte. *Galv. Obr. Poverkh.* 2010. V. 18. N 2. P. 43-48 (in Russian).
17. **Pashayan A.A., Shchetinskaya O.S., Pashayan A.A., Roeva N.N.** New solutions and environmental and economic approaches in the disposal of copper etching solutions. *Ekol. Prom. Rossii.* 2007. N 10. P. 36-38 (in Russian).
18. **Gamburg U.D.** Electrochemical crystallization of metals and alloys. M.: Yanus-K. 1997. P. 131-162 (in Russian).
19. **Savelieva E.A., Dikun M.P., Raspopova N.S., Solovieva N.D.** The influence of pulsed electrolysis on the cleaning solutions efficiency of copper cations. *Vest. Technol. Univ.* 2016. V. 19. N 13. P. 91-93 (in Russian).
20. **Dikun M.P., Kotlyarova E.V., Ryabova O.V., Savelieva E.A.** Complex utilization of copper-containing pickling solutions. Technosphere Safety Systems: Proceedings of the All-Russian Conference and School for Young Scientists. Taganrog: YuFU. 2014. P. 90-91 (in Russian).
21. **Gamburg Yu.D.** The number of nuclei formed during electrochemical crystallization and the general current dependence of their growth on time. *Elektrokhim.* 2004. V. 40. N 1. P. 91-99 (in Russian).
22. **Zapryanova T., Danilov A.I., Milchev A.** The effect of electrolyte concentration on the growth kinetics of single copper crystals. *Elektrokhim.* 2010. V. 46. N 6. P. 645-648 (in Russian).

Поступила в редакцию 04.04.2020
Принята к опубликованию 08.09.2020

Received 04.04.2020
Accepted 08.09.2020