

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФЛОКУЛЯНТОВ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕДИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ЦИНКОМ

© 2019 г. А.В. Колесников, И.В. Цыганова

Челябинский государственный университет

Статья поступила в редакцию 29.10.18 г., доработана 20.02.19 г., подписана в печать 22.02.19 г.

Изучен ряд моделей для описания процесса восстановления меди тонкодисперсным цинковым порошком в водных растворах. Опыты проводили при температурах 15–50 °С и скоростях перемешивания 40–150 об/мин в аппаратах с магнитной мешалкой. Исследовано влияние на данный процесс высокомолекулярных флокулянтов – таких, как неионогенный магнофлок 333, катионный бесфлок 6645 и анионный бесфлок 4034. В промышленных условиях указанные флокулянты применяются на стадии гидролитической очистки растворов, а затем вместе с осветленным раствором поступают на цементационную очистку. В экспериментах использовали водные растворы флокулянтов 2,5 г/л при дозировках цинковой пыли 2–4 г/л и флокулянта 50–200 мг/л. Количественно определено содержание меди в исходных и конечных растворах методом спектрофотометрического анализа с предварительным переводом меди в аммиачный комплекс. Продолжительность опыта изменялась от 1 до 8 мин. Степень восстановленной из растворов меди составляла 10–90 %. Установлено, что при низких скоростях перемешивания кинетику процесса можно описать уравнением первого порядка. При высоких же скоростях перемешивания кинетика исследуемой гетерогенной реакции в присутствии добавок флокулянтов наиболее адекватно передается уравнением изменения скорости как корня квадратного от продолжительности протекания процесса. Показано, что наибольшая константа скорости цементации наблюдается без добавления поверхностно-активных веществ. Процесс цементации в меньшей степени замедляется в присутствии анионного флокулянта, чем катионного, что согласуется с теорией электрохимических процессов и показывает, что разряд катионов меди в данных условиях лимитирует процесс цементации. При увеличении температуры сохраняются выявленные закономерности исследуемого процесса. Отмечено, что добавки высокомолекулярных веществ с относительной молекулярной массой 20 млн в количестве 50–200 мг/л тормозят процесс цементации. Такой факт необходимо учитывать в промышленных условиях, где цементационная очистка от меди и других примесей проводится из растворов, содержащих флокулянты.

Ключевые слова: цинк, медь, цементация, флокулянты, кинетические уравнения, расчеты констант скоростей, модель.

Колесников А.В. — докт. техн. наук, профессор кафедры аналитической и физической химии Челябинского государственного университета (ЧелГУ) (454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129).
E-mail: avkzinc-gu@yandex.ru.

Цыганова И.В. — ассистент кафедры аналитической и физической химии ЧелГУ. E-mail: arina.cyganova@mail.ru.

Для цитирования: Колесников А.В., Цыганова И.В. Исследование влияния флокулянтов на кинетические параметры восстановления меди в водном растворе металлическим цинком. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2019. No. 3. С. 4–11. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-3-4-11.

Kolesnikov A.V., Tsyganova I.V.

Investigation of flocculant influence on the kinetic parameters of copper recovery in aqueous solution with metal zinc

We studied a number of models for the description of copper reduction by fine zinc powder in aqueous solutions. The experiments were carried out in devices with a magnetic stirrer at mixing speeds of 40–150 rpm and temperatures of 15–50 °C. We investigated the influence exerted on the process by macromolecular flocculants such as non-ionic magnafloc 333, cationic besflok 6645 and anionic besfloc 4034. Under industrial conditions, these flocculants are used at the hydrolytic solution purification stage and then they are fed to cementing purification together with the clarified solution. Aqueous flocculant solutions of 2,5 g/l containing 2–4 g/l of zinc dust and 50–200 mg/l of flocculant were used in the experiments. Copper content in the initial and final solutions was quantitatively determined by spectrophotometric analysis with the preliminary copper transfer to the ammonia complex. Experiment duration varied from 1 to 8 min. The degree of copper reduction from solutions was 10–90 %. It was found that at low mixing rates the process kinetics can be described by the kinetic equation of the first order. At high speeds, the kinetics of the studied heterogeneous reaction with added flocculants is more adequately described by the velocity change equation as a square root of the process duration. It was shown that the highest constant of cementation rate is observed in experiments without the addition of surfactants. Anionic flocculant slows down the cementation process to a lesser extent than cationic one, which is consistent with the theory of electrochemical processes and shows that the discharge of copper cations under these conditions limits the cementation process. Regularities revealed in the studied

process remain as temperature increases. It was noted that the addition of high-molecular substances with a relative molecular mass of 20 million in an amount of 50–200 mg/l inhibit the cementation process. This fact must be taken into account in industrial conditions where cementing purification from copper and other impurities is carried out from flocculant-containing solutions.

Keywords: zinc, copper, cementation, flocculants, kinetic equations, velocity constant calculations, model.

Kolesnikov A.V. — Dr. Sci. (Tech.), prof. of the Department of analytical and physical chemistry of Chelyabinsk State University (454001, Russia, Chelyabinsk, Brat'ya Kashiriny str., 129). E-mail: avkzinc-gu@yandex.ru.

Tsyganova I.V. — assistant of the Department of analytical and physical chemistry of Chelyabinsk State University. E-mail: arina.cyganova@mail.ru.

Citation: Kolesnikov A.V., Tsyganova I.V. Investigation of flocculant influence on the kinetic parameters of copper recovery in aqueous solution with metal zinc. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 3. P. 4–11 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-3-4-11.

Введение

Изучению процесса цементации, имеющего значительное производственное значение как в цветной металлургии, так и в гальванотехнике, посвящен ряд работ [1–18]. Так, цементационная очистка растворов от примесей цинковой пылью находит применение в гидрометаллургии цинка при подготовке растворов для электролиза цинка.

Как отмечено в работах [1, 19–22], очистка растворов цементацией (металлическим цинковым порошком — цинковой пылью) основана на принципе, сходном с работой гальванических элементов и электрохимической коррозией технических металлов, содержащих примеси с низким перенапряжением водорода. При этом в общей химической реакции окисление (анодный процесс) и восстановление (катодный процесс) протекают на разных участках одной и той же частицы металла, энергетически для этого более выгодных, что возможно из-за наличия проводящей среды. Поэтому скорость реакции вытеснения типа $\text{CuSO}_4 + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$ определяется скоростями анодного ($\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e$) и катодного ($\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$) процессов, которые зависят от своего потенциала и других факторов, характеризующих любой электрохимический процесс.

Скорость вытеснения металла с электроположительным потенциалом металлом с электроотрицательным или менее электроположительным потенциалом не постоянна во времени. Например, при цементации меди цинком при появлении первых же количеств меди на поверхности цементирующих зерен цинка образуется короткозамкнутая гальваническая пара. Через эту систему начинает протекать ток определенной силы. Прохождение тока через электроды цинк—медь вызывает поляризацию, которая выражается сдвигом потенциала цинка, работающего анодом, к более положи-

тельным значениям и сдвигом потенциала меди, работающей катодом, к более отрицательным значениям [19].

Такое положение могло бы сохраниться, если бы поверхности цинка и меди не изменялись в процессе цементации. Однако практически поверхность цементирующего металла, образующего анодные участки, постепенно покрывается выделяемым металлом — медью, и поверхность анодов уменьшается, а катодов — увеличивается. Кроме исходных потенциалов обоих металлов, как указывается в работе [23], и их поляризуемости, определенную роль играют и другие факторы, обычно влияющие на скорость любого электрохимического процесса. Так, при малом значении концентрации выделяемого металла в растворе и значительной скорости собственно электрохимической стадии решающее влияние на скорость цементации могут оказывать скорость диффузии ионов выделяемого металла к поверхности зерен, а также диффузия ионов цементирующего металла в глубь раствора через слой осевшего на нем вытесненного металла [1]. Присутствующие в растворе катионы водорода и кислород могут замедлять выделение металла вследствие их восстановления на катодных участках.

В публикации [20] рассмотрены показатели цементации меди цинковой пылью при трех температурах: 15, 20 и 25 °C. Показано, что добавка флокулянтов в количестве 50 мг/л снижает скорость восстановления меди и кажущиеся энергии активации. В [11–13] также выявлено отрицательное влияние на процесс цементации кадмия добавок ПАВ. В статье [1] отмечено, что электрохимические процессы, протекающие при цементации и электрохимической коррозии, во многом аналогичны. Авторы [21] считают, что цементация —

электрохимический процесс, который часто называют внутренним электролизом. При цементации, как и в случае электрохимической коррозии, на гетерогенной поверхности возникает множество макро- и микрогальванических элементов, анодные участки которых образованы цементирующим металлом, а катодные — цементируемым. На катодных участках в процессе цементации меди также происходит восстановление водорода как из молекул воды, так и из образующихся в системе за счет гидролиза солей металлов [1].

Изучению процесса цементации посвящен ряд исследований с применением различных методик. В них использовали более отрицательный материал в виде пластины или порошка. Как отмечено в работе [22], многочисленные опыты по исследованию кинетики цементации показали, что в большинстве случаев процесс не описывается уравнениями реакций первого порядка и высших порядков. Установлено, что на скорость процесса цементации существенное влияние оказывает пленка осаждающего цементного металла. Отмечено, что непрерывная цементация с получением толстых слоев металла возможна благодаря пористости пленки осаждающего металла. В работе [22] указывается, что при достаточной толщине пленки скорость цементации определяется скоростью диффузии, а при ее малой толщине, а также высокой пористости — скоростью химической реакции.

Результаты ряда исследований по реакциям вытеснения меди из растворов CuCl_2 цинковой пластиной и из раствора сульфата меди железной пластиной, осаждения цинка из растворов цинката натрия на алюминии и теоретический анализ приводят к параболической зависимости толщины слоя цементного металла (h) от времени (τ) для широкого интервала выдержек, что удовлетворительно описывается уравнением $h = BN_0\sqrt{\tau}$, где N_0 — исходная концентрация восстанавливаемого металла, B — коэффициент, справедливый в кинетической области протекания процесса [22].

В работах Г.М. Вольдмана и А.Н. Зеликмана [21], В.К. Гаркуна и И.А. Кузина [24], М.И. Алкацева [23] отмечается, что скорость цементации контролируется процессом восстановления ионов, протекающим в предельном токе. Осаждение идет на внешней поверхности катодных участков. Катодная поверхность все время остается постоянной. Указанные авторы для описания процесса использовали уравнение первого порядка по concentra-

ции ионов в растворе. Авторы М.Л. Епископосян и И.А. Каковский отмечают, что при цементации ионов меди и серебра железом скорость процесса зависит от корня квадратного величины скорости вращения диска [24]. Б.В. Дроздов при цементации ионов меди из сульфатного раствора никелевым порошком вывел уравнение, принимая, что заряд ионов восстанавливаемого металла происходит при предельном токе на внешней поверхности металла, а значение активной поверхности пропорционально количеству осевшего металла [24]. В.Л. Хейфец и А.Л. Ротинян [1], приняв, что скорости как катодной, так и анодной реакций определяются практически целиком электрохимической поляризацией и рядом других допущений, вывели уравнение цементации, в которое вошли порядки реакций и кажущиеся коэффициенты переноса.

Анализируя вышеупомянутые работы, следует отметить, что только в исследованиях [1, 6, 20, 23] в процессе цементации ионов кобальта, никеля, кадмия и меди использовалась цинковая пыль. Для описания кинетики процесса в основном применяли уравнение первого порядка или ограничивались получением зависимостей от разных факторов, используя, в частности, метод математического планирования эксперимента.

Цель данной работы — поиск кинетических уравнений описания процесса восстановления меди в водных растворах тонкодисперсным цинковым порошком (цинковой пылью) и изучение влияния на этот процесс высокомолекулярных флокулянтов в широком диапазоне параметров.

Экспериментальная часть

Для проведения исследования восстановления меди цинковой пылью использовали следующие реактивы и вещества: пентаводный сульфат меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ марки ХЧ, цинковая пыль крупностью $+0,063-0,2$ мм с содержанием металлического цинка 95–99 %, растворы ПАВ — неионогенный флокулянт магнофлок 333 (М333), катионный бесфлок 6645 (Б6645) и анионный бесфлок 4034 (Б4034). В экспериментах применяли водные растворы сульфата меди (0,025 моль/л) и флокулянтов (2,5 г/л) при дозировках цинковой пыли и флокулянта 2–4 г/л и 50–200 мг/л соответственно. Опыты проводили при разных температурах, расходах флокулянтов, продолжительности цементации и скоростях перемешивания. Анализ концентрации

меди в исходных и конечных растворах выполняли спектрофотометрическим методом с предварительным переводом меди в аммиачный комплекс. Степень восстановленной из растворов меди составляла 10–90 %.

Результаты исследований

В первой серии опытов исследовали цементацию меди цинковой пылью (2–4 г/л) при температурах $t = 24 \pm 50$ °С, скоростях перемешивания 40–50 об/мин в присутствии флокулянтов М333 и Б6645. Расчет константы скорости цементации меди (k) проводили по кинетическому уравнению 1-го порядка [21]:

$$dC/d\tau = -kCS/P, \quad (1)$$

где S — поверхность цинковой пыли, P — объем реагирования (S и P приняты постоянными), C — текущая концентрация меди в растворе.

В соответствии с уравнением (1) константа скорости восстановления меди в промежуток времени $(\tau_n - \tau_{n-1})$ определялась следующим образом:

$$k = \frac{60\Delta}{C_{cp}(\tau_n - \tau_{n-1})} [\text{ч}^{-1}], \quad (2)$$

где $\Delta = C_{n-1} - C_n$; $C_{cp} = (C_{n-1} + C_n)/2$.

В табл. 1 представлены усредненные по расходу цинковой пыли константы скорости цементации при температурах 24, 35, 50 °С, а на рис. 1 — значения k_{cp} для этих температур в зависимости от расхода цинковой пыли.

По данным табл. 1 и рис. 1, наибольшая константа скорости цементации меди наблюдается в опытах без добавок флокулянтов, а наименьшая — в присутствии катионного флокулянта марки Б6645 при всех расходах цинковой пыли. С увеличением температуры указанная закономерность изменения величины k сохраняется.

Таблица 1

Усредненные расчетные константы скорости цементации меди по 8 параллельным опытам и ошибки их определения

Наличие ПАВ	$k_{cp}, \text{ч}^{-1}$, при $t, ^\circ\text{C}$		
	24	35	50
Отсутствует	$4,06 \pm 0,45$	$5,15 \pm 0,59$	$7,7 \pm 0,59$
М333	$2,2 \pm 0,29$	$3,11 \pm 0,46$	$3,86 \pm 0,33$
Б6645	$1,79 \pm 0,28$	$1,14 \pm 0,34$	$2,26 \pm 0,52$

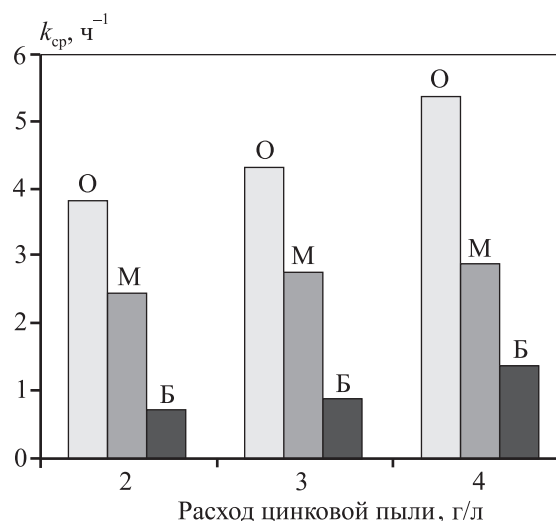


Рис. 1. Изменение средней константы скорости цементации меди при добавке флокулянтов в зависимости от расхода цинковой пыли
О — отсутствие ПАВ, М — М333, Б — Б6645

Результаты расчетов кажущейся энергии активации процесса цементации меди по уравнению Аррениуса $K = K_0 \exp[-E_a/(RT)]$ приведены в табл. 2. Расчетный критерий Фишера ($F_{расч}$) определяли, используя электронную таблицу Excel. Табличный критический критерий ($F_{крит}$) для уровня значимости 95 % составлял для всех данных 161,45. При $F_{расч} > 161,45$ уравнение адекватно описывает экспериментальные данные.

В табл. 3 представлены усредненные (по расходу цинковой пыли (2, 3, 4 г/л) и флокулянта (100, 200 мг/л)) показатели кинетики восстановления меди — кажущаяся энергия активации (E_a) и предэкспоненциальный множитель (K_0). Следует отметить, что с увеличением количества добавки флокулянта со 100 до 200 мг/л показатели скорости цементации практически не изменились.

Из данных табл. 3 следует, что при введении в раствор флокулянтов возрастает энергия активации процесса цементации меди, и наибольшая ее величина наблюдается в присутствии Б6645. Скорость процесса при наличии этого флокулянта снижается не только за счет высокой энергии активации, но и ввиду уменьшения величины предэкспоненты. Более низкая скорость цементации при использовании катионного флокулянта Б6645, по сравнению с неионогенным М333, указывает на то, что лимитирующей стадией процесса в исследованном температурном интервале можно считать разряд катионов меди на цинковой пыли. Из теории электрохимических процессов известно,

Таблица 2

Значения кинетических параметров процесса цементации меди и расчетный критерий Фишера с доверительной вероятностью 95 %

Раствор	Расход Zn-пыли, г/л	Расход ПАВ, мг/л	E_a , кДж/моль	K_0	$F_{расч}$
Без ПАВ	2	200	$22,30 \pm 4,40$	$4,34 \pm 0,74$	25,8
	3	200	$23,06 \pm 0,54$	$4,52 \pm 0,09$	1790,9
	4	200	$24,62 \pm 1,59$	$4,08 \pm 0,27$	241,7
	4	100	$25,70 \pm 5,01$	$5,07 \pm 0,85$	26,9
М333	2	200	$35,18 \pm 0,65$	$6,30 \pm 0,11$	2895,8
	3	200	$32,16 \pm 0,30$	$5,84 \pm 0,05$	11824,0
	4	200	$24,00 \pm 7,68$	$4,50 \pm 1,30$	9,8
	4	100	$24,89 \pm 2,59$	$4,62 \pm 0,64$	92,4
Б6645	2	200	$35,24 \pm 7,53$	$5,77 \pm 1,28$	21,9
	3	200	$34,46 \pm 2,12$	$5,73 \pm 0,36$	262,4
	4	200	$25,13 \pm 7,83$	$4,41 \pm 1,33$	10,3
	4	100	$24,16 \pm 15,22$	$4,17 \pm 2,58$	2,5

Таблица 3

Усредненные кинетические параметры процесса цементации меди

Наличие ПАВ	E_a , кДж/моль	K_0
Отсутствует	23,92	4,7
М333	29,06	5,32
Б6645	29,75	5,02

что катионные поверхностно-активные вещества при наличии специфической адсорбции должны повышать катодную поляризацию разряда меди

в связи с возрастанием диффузного потенциала [12, 13].

В следующей серии опытов исследовали кинетику восстановления меди цинковой пылью при ее расходе 2 г/л, температурах 15, 20 и 25 °С, в присутствии 50 мг/л флокулянтов М333, Б6645 и Б4034, продолжительности цементации 1–8 мин, скорости перемешивания 140–150 об/мин.

На рис. 2 представлены результаты восстановления меди в водном растворе цинковой пылью при температурах 15, 20 и 25 °С.

Из данных рис. 2 можно сделать заключение, что линейные участки кинетических кривых рас-

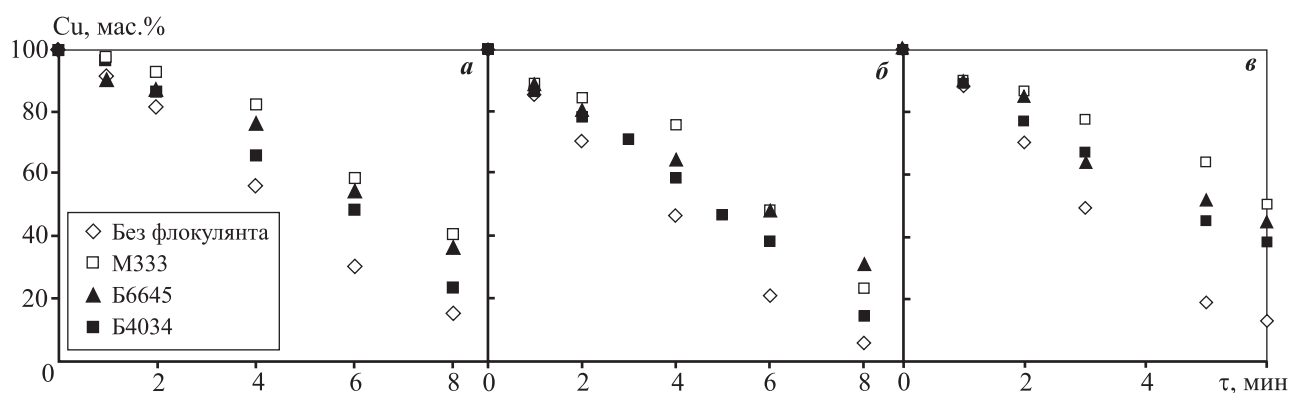


Рис. 2. Остаточная концентрация меди в растворе в зависимости от продолжительности опыта при различных температурах

$t = 15$ (а), 20 (б) и 25 (в) °С

полагаются на отдельных временных отрезках. Как правило, процесс цементации в начальный период идет медленно, что определяется существованием индукционного периода, и замедляется в конце вследствие снижения концентрации меди в растворе.

Как и в первой серии опытов, наименьшие показатели цементации меди зафиксированы при добавках флокулянта Б6645 независимо от температуры. Обработку кинетических кривых проводили по уравнениям нулевого, дробного и первого порядков (табл. 4), а также по параболической зависимости скорости от времени. В последнем случае расчет констант скорости выполнен по кинетическому уравнению изменения концентрации меди в растворе [22]:

$$k = C/\tau^{1/2}.$$

Результаты расчетов кажущейся энергии активации по уравнению Аррениуса приведены в табл. 5. При этом зафиксированы высокие ошибки в ее определении, особенно для процессов, описываемых уравнениями дробного и первого поряд-

ков. Следовательно, в выбранной области исследования они не могут быть применены для описания кинетики гетерогенной реакции.

Таким образом, наиболее приемлемой для условий второй серии исследований можно считать модель, представленную в работе [22], в которой скорость процесса зависит от корня квадратного продолжительности протекания процесса.

Как показано в работе [23], влияние ПАВ на процессы цементации заключается в том, что они, адсорбируясь на поверхности цементационных элементов, создают дополнительное сопротивление в электрической цепи, в результате чего снижается ток. В макроэлектролизе заданный ток поддерживается путем изменения подводимого к ванне напряжения. В маломощных цементационных элементах преодоление дополнительного сопротивления происходит за счет снижения ЭДС гальванических пар, что ведет к уменьшению скорости цементационного процесса. В конечном итоге наличие ПАВ в растворах, подвергаемых цементации, как считает автор [22], ведет к увеличению времени процесса, необходимого для достижения заданного остаточного содержания осаждаемого металла в растворах, что было показано нами на модельной реакции цементации меди цинковой пылью в присутствии флокулянтов.

Таблица 4

Уравнения и константы скорости цементации

Порядок реакции по концентрации Cu^{2+}	Уравнение скорости реакции	Уравнение константы скорости
Нулевой	$-dC/d\tau = kS/P$	$k_0 = \frac{\Delta C}{\Delta \tau}$
Дробный ($1/2$)	$-dC/d\tau = kC^{1/2}S/P$	$k_{1/2} = \frac{\Delta C}{C_{\text{ср}}^{1/2} \Delta \tau}$
Первый	$-dC/d\tau = kCS/P$	$k_1 = \frac{\Delta C}{C_{\text{ср}} \Delta \tau}$
Примечание. S – площадь поверхности цинковой пыли; P – реакционный объем; C – текущая концентрация; S и P приняты постоянными; $\Delta C = C_{n-1} - C_n$; $C_{\text{ср}} = (C_{n-1} + C_n)/2$.		

Заключение

Таким образом, при цементации меди цинковой пылью при температурах 24–50 °С, скорости перемешивания 40–50 об/мин, расходе цинковой пыли 2–4 г/л, добавке флокулянтов 100, 200 мг/л и продолжительности процесса 5–15 мин кинетика процесса описывается уравнением первого порядка по концентрации меди в растворе. Скорость восстановления меди при температурах 15–25 °С, скорости перемешивания 140–150 об/мин, расходе цинковой пыли 2 г/л, добавке флокулянтов 50 мг/л и продолжительности 1–8 мин наиболее приемле-

Таблица 5

Кажущиеся энергии активации (E_a , кДж/моль) для различных моделей цементации

Порядок реакции по концентрации Cu^{2+}	Без добавки ПАВ	Б6645	Б4034
Нулевой	$17,9 \pm 0,92$	$15,93 \pm 3,63$	$8,13 \pm 1,20$
Дробный ($1/2$)	$17,53 \pm 2,75$	$20,71 \pm 8,28$	$5,92 \pm 3,57$
Первый	$14,34 \pm 8,28$	$12,75 \pm 7,36$	$3,07 \pm 1,05$
$C = k\tau^{0,5}$ [22]	$42,38 \pm 7,27$	$22,47 \pm 0,83$	$25,01 \pm 0,63$

мо описывается как функция от корня квадратного продолжительности протекания процесса. Полученное отличие описания экспериментальных данных связано с зависимостью скорости протекания процесса от температуры и скорости перемешивания. Скорость цементации меди без ПАВ при $t = 24 \pm 50^\circ\text{C}$ составила 0,0073 г-экв/(л·мин), при $t = 15 \pm 25^\circ\text{C}$ — 0,0022 г-экв/(л·мин), еще большая разница в скорости цементации меди наблюдается при использовании добавок флокулянтов.

При увеличении скорости перемешивания с 50 до 150 об/мин скорость цементации возрастает. В работе показано, что в этом случае изменяются кинетические уравнения и константы гетерогенных химических реакций. Отмечено, что замедление скорости реакции на начальных участках кинетической кривой (до 2 мин от начала процесса) в присутствии флокулянтов связано с ингибированием процесса за счет адсорбции флокулянта на цинке, что приводит к замедлению образования на поверхности короткозамкнутых гальванических пар. Установлено, что неионогенные и анионные флокулянты в меньшей степени тормозят процесс цементации меди по сравнению с катионными флокулянтами, которые при наличии специфической адсорбции должны повышать катодную поляризацию разряда меди в связи с возрастанием диффузного потенциала. Такое поведение разнозаряженных флокулянтов позволяет сделать вывод, что лимитирующей стадией в данном процессе является разряд меди на цинке.

Показано, что добавки высокомолекулярных веществ (молекулярная масса — 20 млн) в количестве 50—200 мг/л тормозят процесс цементации. Этот факт необходимо учитывать в промышленных условиях, где цементационная очистка от меди и других примесей проводится из растворов, содержащих флокулянты.

Литература/References

1. Колесников А.В., Працкова С.Е. Теория и практика очистки растворов цинковой пылью в гидрометаллургии. Экспериментальные и теоретические данные. Рига: Palmarium Academic Publishing, 2017.
Kolesnikov A.V., Pratskova S.E. Theory and practice of purification of solutions of zinc dust in hydrometallurgy. Experimental and theoretical data. Riga: Palmarium Academic Publishing, 2017 (In Russ.).
2. Алкацев М.И. Процессы цементации в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1981.
3. Алкатсев М.И. The processes of cementation in nonferrous metallurgy. Moscow: Metallurgiya, 1981 (In Russ.).
3. Айдаров Р.Ж., Айдарова П.И., Шишкин В.И., Усенов А.У. Влияние содержания меди на процесс медно-кадмиевой очистки цинкового электролита. *Цвет. металлургия*. 1971. No. 2. С. 27—29.
Aidarov R.Zh., Aidarova P.I., Shishkin V.I., Usenov A.U. Influence of copper content on the process of copper-cadmium purification of zinc electrolyte. *Tsvetnaya metallurgiya*. 1971. No. 2. P. 27—29 (In Russ.).
4. Салин А.А. О глубокой очистке цинкового электролита. *Цвет. металлы*. 1964. No. 7. С. 46—51.
Salin A.A. About deep cleaning of zinc electrolyte. *Tsvetnye metallurgy*. 1964. No. 7. P. 46—51 (In Russ.).
5. Григорьев В.Д., Садыков С.Б., Сапрыгин А.Ф., Набойченко С.С. Совершенствование технологии очистки цинковых растворов от примесей легированной цинковой пылью. *Цвет. металлургия*. 2004. No. 1. С. 15—18.
Grigor'ev V.D., Sadykov S.B., Saprygin A.F., Naboichenko S.S. Improvement of technology of cleaning of zinc solutions from admixtures of alloy zinc dust. *Tsvetnaya metallurgiya*. 2004. No. 1. P. 15—18 (In Russ.).
6. Саркисян Н.С., Епископосян М.Л. Кинетика цементации кадмия цинком из сульфатных и хлоридных растворов. *Цвет. металлы*. 1980. No. 2. С. 24—26.
Sarkisyan N.S., Episkoposyan M.L. Kinetics of cadmium cementation with zinc from sulphate and chloride solutions. *Tsvetnye metallurgy*. 1980. No. 2. P. 24—26 (In Russ.).
7. Krupkova Danuta. Cementation treatment of industrial solutions of zinc sulfate. *Rud Imetaleniezeli*. 1979. Vol. 24. No. 2. P. 65—75.
8. Quathers R. The method of purification of the electrolyte in hydrometallurgy of zinc. *Metallurgie*. 1976. Vol. 16. No. 3. P. 164—166.
9. Singh V. Technological progress in the purification of zinc electrolyte at the hydrometallurgical plant, which reduced the consumption of zinc dust. *Hydrometallurgy*. 1996. Vol. 40. No. 1—2. P. 247—262.
10. Левин А.И. О применении ПАВ в электрохимии тяжелых цветных металлов. *Цвет. металлы*. 1980. No. 8. С. 12—16.
Levin A.I. On the use surfactants in the electrochemistry of heavy non-ferrous metals. *Tsvetnye metallurgy*. 1980. No. 8. P. 12—16 (In Russ.).
11. Karavasteva M. The influence of certain surfactants on the cementation of cobalt with zinc powder from zinc sulfate solutions. *Can. Met. Quart.* 2001. Vol. 40. No. 2. P. 179—184.
12. Karavasteva M. Influence of surfactants on the cemen-

- tation of Nickel by zinc powder from zinc sulfate solutions in the presence of copper. *Can. Met. Quart.* 1999. Vol. 38. No. 3. P. 207—209.
13. Karavasteva M. The effect of copper on the cementation of cadmium by zinc powder in the presence of surfactants. *Hydrometallurgy*. 1998. Vol. 48. No. 3. P. 361—366.
 14. Казанбаев Л.А., Козлов П.А., Колесников А.В., Болдырев В.В., Павлов А.Д., Черняков М.А. Способ очистки сульфатных цинковых растворов от примесей: Пат. 2282671 (РФ). 2006.
Kazanbaev L.A., Kozlov P.A., Kolesnikov A.V., Boldyrev V.V., Pavlov A.D., Chernyakov M.A. The method of purification of zinc sulphate solutions from impurities: Pat. 2282671 (RF). 2006 (In Russ.).
 15. Antsinger Andreas. On the influence of impurities in the electrolyte on the current output and specific power consumption of zinc solutions. *Erzmetall.* 1989. Vol. 42. No. 12. P. 553—559.
 16. Vander Pas. V., Dreisinger D.B. Fundamental study of cobalt cementation by zinc dust in the presence of copper and antimony additives. *Hydrometallurgy*. 1996. Vol. 41. No. 43. P. 187—205.
 17. Dajin Yang, Gang Xie, Guisheng Zeng. The mechanism of removal of cobalt from zinc sulfate solutions in the presence of cadmium. *Hydrometallurgy*. 2006. Vol. 81. No. 1. P. 62—66.
 18. Nelson A., Demopoulos G.P., Houlachi G. The effect of solution constituents and novel activators on cobalt cementation. *Can. Met. Quart.* 2000. Vol. 39. No 2. P. 175—186.
 19. Прикладная электрохимия: Учеб. для вузов. Под ред. А.П. Томилова. М.: Химия, 1984.
Applied electrochemistry: Text-book for universities. Ed. A.P. Tomilov. Moscow: Chemistry, 1984 (In Russ.).
 20. Колесников А.В. Восстановление меди металлическим цинком в водных растворах в присутствии высокомолекулярных ПАВ. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016. Т. 18. No. 1. С. 46—55.
Kolesnikov A.V. Copper reduction with metallic zinc in aqueous solutions in the presence of high-molecular surfactants. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*. 2016. Vol. 18. No. 1. P. 46—55 (In Russ.).
 21. Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. М.: Интермет Инжиниринг, 2003.
Vol'dman G.M., Zelikman A.N. Theory of hydrometallurgical processes. Moscow: Intermet Engineering, 2003 (In Russ.).
 22. Берман И.А. К вопросу о методике исследования и подходе к механизму гетерогенной реакции вытеснения из раствора ионов более благородного металла менее благородным. *Журн. физ. химии*. 1958. Т. 32. No. 9. С. 1971—1979.
Berman I.A. To the question of the research method and approach to the mechanism of heterogeneous reaction of displacement of more noble metal ions from the solution less noble. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1958. Vol. 32. No. 9. P. 1971—1979 (In Russ.).
 23. Алкацев М.И. Теоретические основы процессов цементации. Владикавказ: Терек, 1994.
Alkatsev M.I. Theoretical bases of processes of cementation. Vladikavkaz: Terek, 1994 (In Russ.).
 24. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия. Под ред. А.Л. Ротиняна. Л.: Химия, 1981.
Rotinyan A.L., Tikhonov K.I., Shoshina I.A. Theoretical electrochemistry. Leningrad: Khimiya, 1981.