

## ВОССТАНОВЛЕНИЕ МЕДИ МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ЦИНКОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАВ

© 2016 А. В. Колесников

Челябинский государственный университет, ул. Братьев Кашириных, 129, 454001 Челябинск, Россия  
e-mail: avkzinc-gu@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.09.2015 г.

**Аннотация.** Целью работы являлось исследование процесса восстановления (цементации) меди цинковой пылью из сульфатных растворов меди в присутствии различных флокулянтов. С помощью методов хронопотенциометрии, инверсионного вольтамперометрического анализа, динамических поляризационных кривых рассмотрено влияние флокулянтов на сопряженные электрохимические реакции окисления цинка и восстановления меди, сопровождающие процесс цементации. Из полученных данных следует, что тормозящее действие флокулянтов на процесс цементации меди можно объяснить возможной блокировкой активных центров цинка, связанной с высокой массой флокулянтов и транспортными затруднениями.

**Ключевые слова:** флокулянты, ионы меди и цинка, восстановление, кинетика, цементация, электрохимические реакции, поляризация.

### ВВЕДЕНИЕ

Органические вещества наряду с другими примесями постоянно присутствуют в растворах любого гидрометаллургического цикла. Часть из них поступает в растворы случайным образом и ввод их в процесс можно проконтролировать лишь частично. Другая часть — основная масса — попадает в растворы из материалов и веществ, используемых в заводской технологии. Большое количество в растворы поступает флокулянтов — высокомолекулярных ПАВ (молекулярная масса от 1 до 20 миллионов), которые используются для повышения скорости отстаивания пульпы и отделения раствора от твердой нерастворимой массы. Как показано в работе [1], вводимые в гидрометаллургический цикл флокулянты часто оказывают отрицательное влияние на последующие электрохимические процессы на стадиях цементационной очистки растворов и электролиза. Поэтому выяснение причин их влияния является важной практической задачей, позволяющей найти оптимальные решения при подборе флокулянтов.

Влияние добавок органических веществ на электродные процессы, включая процессы электролиза цинка и цементации (восстановления) примесей при очистке растворов от меди и других,

нежелательных для электролиза цинка примесей, рассмотрено в работах [2—6].

Ряд публикаций посвящен электродным процессам с участием цинка и меди [5—7], кинетике электродных процессов [8—9] и роли в этих процессах органических ПАВ [10—15]. В статье [16] отметили, что электрохимические процессы, протекающие при цементации и электрохимической коррозии, во многом аналогичны. Считают [17], 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 образуются цементирующим металлом (в случае цинка протекает реакция  $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ ), а катодные — цементируемым (например,  $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ ). На катодных участках в процессе цементации меди также происходит восстановление водорода, как из молекул воды, так и образующихся в системе за счет гидролиза солей металлов [3]. Отнесение реакции цементации примесей на цинковой пыли к электрохимическим процессам позволяет для выяснения влияния на нее различных ПАВ воспользоваться разработанными аналитическими методами исследования, предназначенными для

изучения коррозионной стойкости различных материалов, электродных процессов в химических источниках тока, процессов осаждения и растворения металлов.

Целью работы являлось исследовать восстановление меди цинковой пылью в присутствии высокомолекулярных поверхностно активных флокулянтов различного заряда для выяснения механизма контролирующей стадии процесса цементации в области изученных параметров: температуры, времени, концентрации и количества вытесняемого и вытесняющего вещества.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

**Цементация.** Для проведения исследования восстановления меди цинковой пылью использовали следующие реактивы и вещества: пятиводный 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, включая магнофлок 333 и 351, бесфлок 6645 и 4034. В экспериментах использовали водные растворы сульфата меди 0.025 моль/л и флокулянтов 2.5 г/л при дозировках цинковой пыли 2 г/л и 25—100 мг/л флокулянта. Анализ содержания меди в исходных

и конечных растворах выполняли известным спектрофотометрическим методом с предварительным переводом меди в аммиачный комплекс. Опыты проводили при температурах 15—25 °С при скоростях перемешивания 276 об/мин в аппаратах с мешалкой центробежного типа. Критерий Рейнольдса составлял 1342. Продолжительность опыта изменялась с 2.5 до 7.5 мин. Степень восстановленной из растворов меди составляла 30—55 %. Зависимость содержания меди в растворах от времени была линейной, коэффициент детерминации был выше 98 %.

Используемые в гидрометаллургическом цикле флокулянты с коммерческими названиями, приведенными выше, получают следующими путями [1]: а) полимеризация акриламидного мономера в неионные полимеры с нулевой плотностью заряда (к ним относится магнофлок 333, 351); б) сополимеризация акриламидного мономера с акрилатом натрия в анионный полимер с отрицательным зарядом (бесфлок 4034); в) сополимеризация мономеров акриламида и метилхлорида с образованием катионного полимера с положительным зарядом (бесфлок 6645). В табл. 1 приведены некоторые характеристики используемых флокулянтов.

Таблица 1. Характеристики высокомолекулярных флокулянтов

Флокулянт*	Плотность заряда*	Молекулярная масса*	Вязкость 0.13 % водный раствор, 25 °С, спз**
Магнофлок 333 (М333) — неионогенный	нейтрален	15—20 млн	1.6
Магнофлок 351 (М351) — неионогенный	нейтрален	8—15 млн	3.5
Бесфлок 6645 (Б6645) — катионный	очень высокая, положительная	средняя	50.6
Бсфлок 4034 (Б4034) — анионный	низкая, отрицательная	средняя	39.9

\* данные фирм поставщиков; \*\* данные автора

**Эксперименты на потенциостате-гальваностате IRC-Pro.** Хронопотенциометрические исследования и снятие поляризационных кривых в динамическом режиме проводили с использованием трехэлектродной ячейки. Рабочий электрод (катод) выполнен из алюминиевой пластинки площадью 0.13 см<sup>2</sup>, вспомогательный (анод) — из медной пластинки (при работе с электролитом состава: 0.05 моль/л  $\text{CuSO}_4$  + 0.05 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и из цинковой пластинки (при работе с электролитом состава: 0.1—1.0 моль/л  $\text{ZnSO}_4$  + 0—0.5 моль/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) площадью 0.35 см<sup>2</sup>, вспомогательный — из платины, электрод сравнения — хлорид-

серебряный ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ,  $\text{KCl}$ ). Электроды перед работой шлифовали на фильтровальной бумаге, обезжиривали этиловым спиртом, промывали водой. Периодически катод и анод протравливали в  $\text{HNO}_3$  (кислота: вода = 1 : 2) в течение 5 сек, и интенсивно промывали дистиллированной водой.

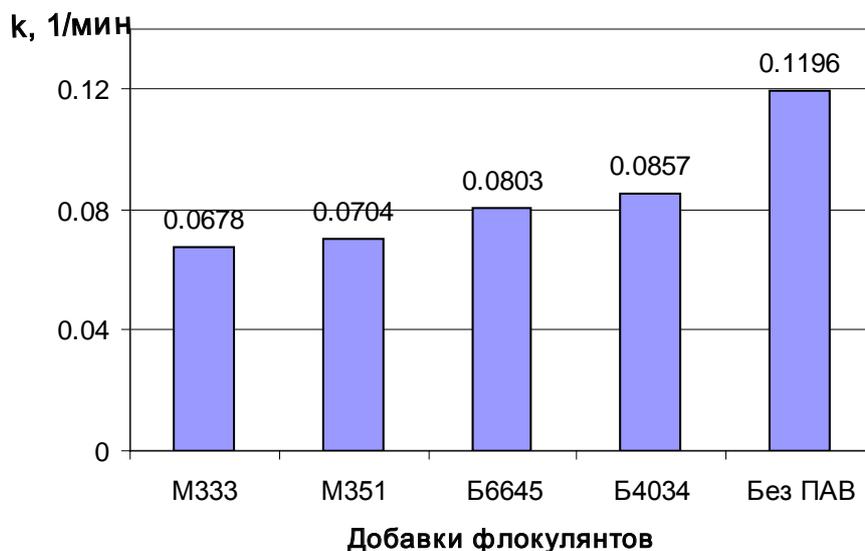
Поляризационные кривые снимали при скоростях развертки потенциала 5, 20 и 50 мВ/с. Хронопотенциометрические измерения проводили без перемешивания электролита, а снятие поляризационных кривых — при непрерывном перемешивании. Все эксперименты проведены при комнатной температуре (~25 °С).

**Эксперименты на анализаторе вольтамперометрический ЭКОТЕСТ-ВА.** Метод использован для проведения инверсионного вольтамперометрического определения цинка и меди по 3-х электродной схеме на углесталовом ртутном пленочном макроэлектроде [18]. Вспомогательный электрод — платиновый (ЭПВ-1), электрод сравнения — хлоридсеребряный. Накопление цинка и меди на поверхности рабочего электрода в виде амальгамы происходило при потенциале поляризации –1400 мВ в течение 90—150 сек с последующей количественной регистрацией их анодных токов

электрорастворения (окисления). Скорость развертки потенциала составляла 50 мВ/с. Концентрация цинка и меди в пробах солянокислого раствора составляла 100 мкг/л, а ртути (II) 10 мг/л. Добавка флокулянтов — 25—100 мг/л.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Цементация.** На рис. 1 приведены средние для разных температур данные скорости процесса цементации, полученные при проведении восстановления меди цинковой пылью в количестве 2 г/л в присутствии добавок флокулянтов 50 мг/л.



**Рис. 1.** Зависимость константы скорости ( $k$ , 1/мин) восстановления меди цинком от состава раствора. Без ПАВ — исходный раствор медного купороса без флокулянта; Б4034 с добавкой флокулянта бесфлок 4034; Б6645 — с добавкой бесфлок 6645; М351 и М333 с добавками флокулянтов магнофлок 351 и 333

Расчет скорости цементации проводили по кинетическому уравнению 1-го порядка [17]:

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

где  $S$  — поверхность цинковой пыли,  $P$  — реакционный объем;  $S$  и  $P$  приняли постоянными;  $C$  — текущая концентрация.

В соответствии с уравнением (1) расчетное уравнение константы скорости восстановления меди в промежуток времени ( $t_n - t_{n-1}$ ) выглядело следующим образом:

$$k = \frac{\Delta}{C_{cp} \cdot (t_n - t_{n-1})}, \text{ мин}^{-1} \quad (2)$$

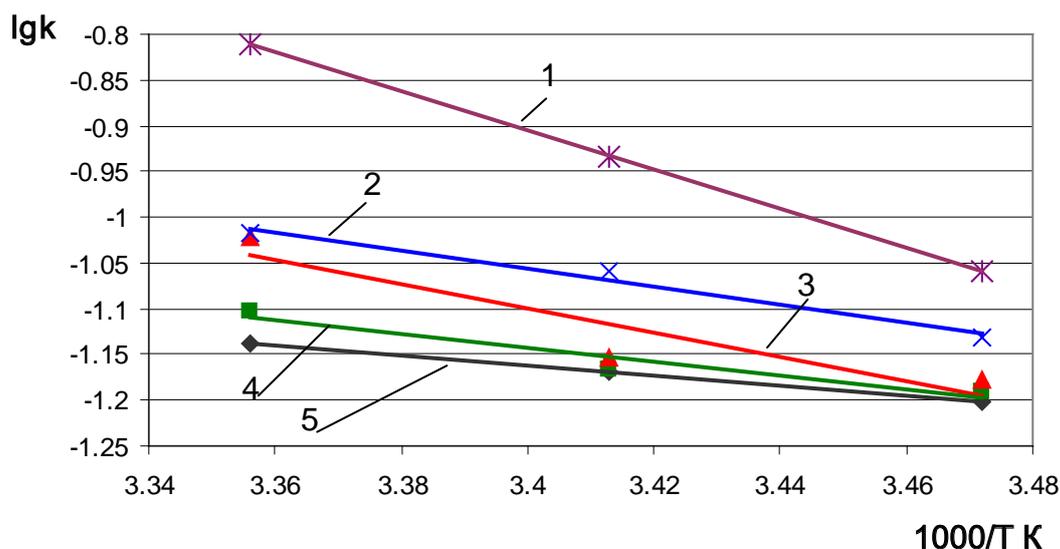
где  $\Delta = C_{n-1} - C_n$ ;  $C_{cp} = \frac{C_{n-1} + C_n}{2}$ . Относительные

ошибки в определении константы скоростей реакций составляли около 5 %.

Приведенные на рис. 1 данные показывают наибольшую скорость цементации меди у раствора без добавок флокулянтов. Добавки анионо- и катионоактивных флокулянтов Б4034 и Б6645 в меньшей степени тормозят процесс цементации, чем неионогенные флокулянты.

Расчеты кажущейся энергии активации ( $E$ ) проведены по уравнению Аррениуса  $k = k_0 \cdot \exp(-E/RT)$  при температурах 15, 20 и 25 °С графическим методом (рис. 2). Результаты расчетов приведены в табл. 2. Табличный критический критерий ( $F_{\text{крит}}$ ) для уровня значимости 95 % составлял для всех данных 161.5.

Данные расчета критерия Фишера позволяют говорить о значимости коэффициента детерминации только в двух случаях при цементации с добавкой магнофлота 333 и без добавок флокулянта. В остальных случаях выбранная кинетическая модель не позволяет получить адекватные значения энергии активации.



**Рис. 2.** Зависимость логарифма константы скорости ( $\lg k$ ) от обратной температуры ( $1000/T$  К) для растворов с различными добавками флокулянтов:

1 — без добавки; 2 — с добавкой бесфлок 4034; 3 — бесфлок 6645; 4 — магнофлок 351; 5 — магнофлок 333

**Таблица 2.** Данные кинетических параметров и расчетный критерий Фишера ( $F_{\text{расч.}}$ ) с доверительной вероятностью 95 %

Растворы и добавки	Кажущаяся энергия $E$ , кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель, $k_0$	$F_{\text{расч.}}$	Примечание
М333	$10.7 \pm 0.2$	$5.5 \pm 1.1$	3339.4	Данные адекватные
М351	$14.3 \pm 3.7$	$(2.5 \pm 0.5) \cdot 10$	15.0	Неадекватные
Б6645	$25.3 \pm 10.6$	$(2.5 \pm 0.8) \cdot 10^3$	5.7	Неадекватные
Б4034	$18.8 \pm 2.8$	$(2.0 \pm 0.3) \cdot 10^2$	44.7	Неадекватные
Без ПАВ	$41.1 \pm 0.1$	$2.6 \cdot 10^6$	95059	Данные адекватные

Из приведенных данных кажущейся энергии активации следует, что с добавками неионного флокулянта (М333) процесс цементации меди из растворов цинковой пылью в области исследованных температур, временных интервалов и скорости перемешивания проходит в диффузионном режиме, а без добавок — в близком к кинетическому. Можно предположить, что в присутствии добавок заряженных флокулянтов процесс протекает в смешанном режиме, и на механизм его протекания заметно влияет температурная область исследования.

**Электрохимические исследования.** В работе определены коэффициенты диффузии ионов меди в электролите состава: 0.05 моль/л  $\text{CuSO}_4$  + 0.05 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в присутствии добавок флокулянтов (50 мг/л) и для цинка в растворе 0.25 моль/л  $\text{ZnSO}_4$ . Для определения коэффициентов диффузии меди

использовали данные хронопотенциометрических измерений, а для цинка результаты динамических поляризационных кривых [19, 20]. Результаты приведены в табл. 3, из которой можно увидеть, что полученные нами расчетные коэффициенты диффузии катионов меди и цинка для электролитов с добавками флокулянтов коррелируют в некоторой степени с вязкостью водных растворов (табл. 1).

При снятии поляризационных кривых в области потенциалов с +400 до -100 мВ (Ag/AgCl, KCl) в электролите состава: 0.05 моль/л  $\text{CuSO}_4$  + 0.05 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  было определено количество электричества, затраченное на катодный процесс в этой области потенциалов ( $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}^0$ ) (табл. 4). Для этого же электролита были сняты поляризационные кривые для растворов без добавки флокулянтов и с добавкой флокулянта магнофлок 333 (рис. 3).

Таблица 3. Средние данные коэффициентов диффузии катионов меди и цинка

Показатель	M333	M351	Б6645	Б4034	Без ПАВ
Коэффициент диффузии, $D_{Ox}^o \cdot 10^5$ , см <sup>2</sup> /с для меди	1.82±0.57	1.45±0.46	1.23±0.20	-	1.88±0.37
Коэффициент диффузии, $D_{Ox}^o \cdot 10^5$ , см <sup>2</sup> /с для цинка	0.36±0.05	0.39±0.05	0.19±0.04	0.34±0.04	0.58±0.11

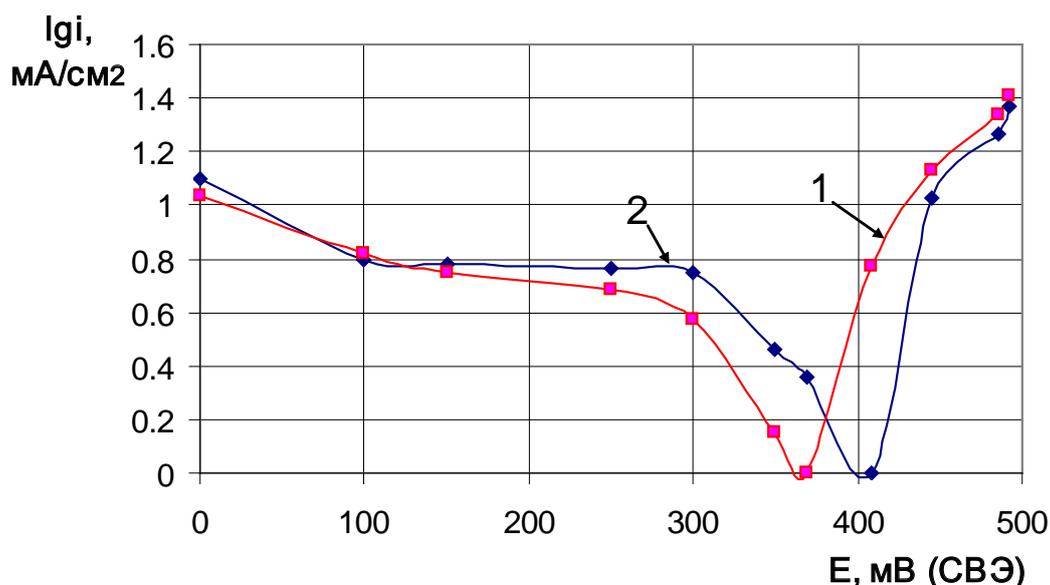


Рис. 3. Динамические поляризационные кривые (скорость развертки 5 мВ/с) зависимости логарифма плотности тока от потенциала. Электролит состава: 0.05 моль/л CuSO<sub>4</sub> + 0.05 моль/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 1 — без добавки флокулянта; 2 — с добавкой флокулянта магнофлок 333 (50 мг/л)

Как видно из приведенных данных (табл. 4), наибольшее количество электричества от разряда катионов меди проявляется у электролита с добавкой флокулянтов М333. Данные рис. 3 также указывают на сдвиг потенциала катодного восстановления меди в положительную область при добавке ПАВ. В то же время следует отметить, что в растворе присутствовала серная кислота, которая могла исказить влияние отдельных ПАВ на разряд меди, учитывая значительное влияние флокулянтов на увеличение показателей разряда водорода (табл. 5).

Нельзя не отметить высокую разность между стандартным электродным потенциалом меди ( $E_o = +0.335$  В) и потенциалом нулевого заряда ( $-0.03$  В), что уменьшает адсорбцию ПАВ на меди и их влияние на диффузный потенциал, как следует из теории электрокапиллярных явлений [11]. К тому же потенциал нулевого заряда меди находится в более отрицательной области по сравнению с её стандартным электродным потенциалом в отличие от цинка, для которого потенциал нулевого

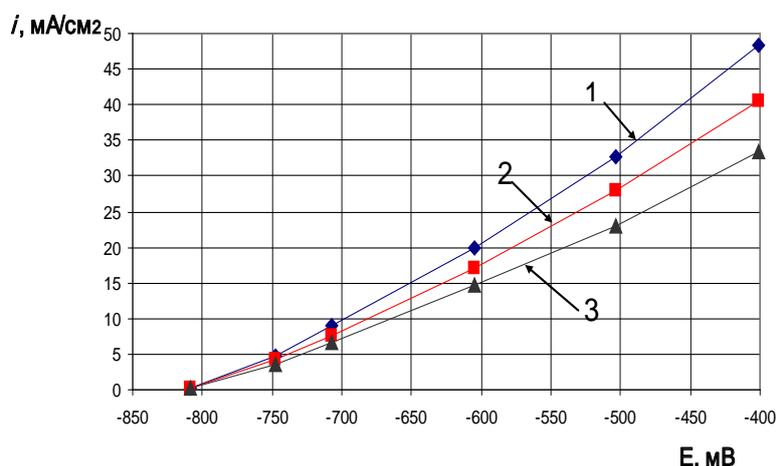
заряда находится в области более положительных потенциалов по сравнению со стандартным потенциалом [3, 6]. Отсюда вытекает неодинаковое влияние изученных флокулянтов на разряд катионов меди и цинка (табл. 6, рис. 4, 5).

Результаты анодной поляризации цинкового электрода в растворе 0.25 моль/л сульфата цинка с  $-810$  до  $-400$  мВ приведены на рис. 4, а величины анодного тока растворения цинка ( $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ ) при потенциале —  $400$  мВ — на рис. 5. Показано, что наиболее высокие величины анодных токов получены для растворов с добавкой флокулянта бесфлок 4034. У растворов с добавкой флокулянта бесфлок 6645 анодные токи ниже, чем у раствора без добавок.

Методом инверсионной вольтамперометрии (ИВА) определялось содержание цинка и меди в пробах с добавками флокулянтов. Ранее метод ИВА был применен в работе [21] для изучения процессов разряда и ионизации свинца в присутствии ПАВ.

**Таблица 4.** Результаты снятия поляризационных кривых (скорость развертки 5 мВ/с), полученных при катодном осаждении меди для раствора состава: 0.05 моль/л  $\text{CuSO}_4$  + 0.05 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с добавками флокулянтов 50 мг/л в области потенциалов +400 до -100 мВ (по Ag/AgCl, KCl)

Показатели	М333	М351	Б6645	Без ПАВ
Количество электричества, затраченное на катодный процесс, мА·с	-61.0	-49.6	-45.3	-49.9

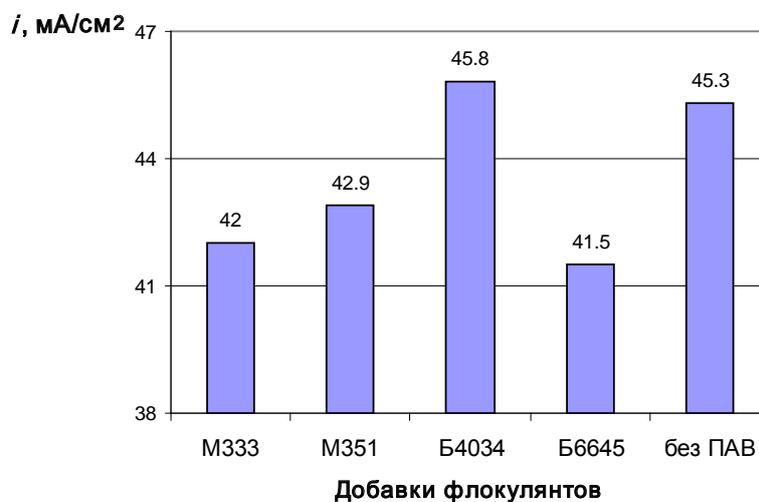


**Рис. 4.** Анодные поляризационные кривые на цинковом электроде зависимости плотности тока от потенциала в растворах 0.25 моль/л сульфата цинка с добавками (50 мг/л):

1 — добавка флокулянта бесфлок 4034; 2 — без добавки флокулянта; 3 — с добавкой бесфлок 6645. Скорость развертки 5 мВ/с

**Таблица 5.** Результаты катодной поляризации раствора 0.05 моль/л серной кислоты с добавками флокулянтов 50 мг/л в области потенциалов от стационарного до -1200 мВ (скорость развертки 5 мВ/с)

Показатели	М333	М351	Б6645	Без ПАВ
Стационарный потенциал, мВ (Ag/AgCl, KCl)	-940	-932	-807	-951
Количество электричества, затраченное на катодный процесс, мА·с	-19.5	-21.0	-23.7	-16.1



**Рис. 5.** Плотность анодного тока ( $i$ , мА/см<sup>2</sup>) при потенциале -400 мВ (СВЭ) в растворах с добавками флокулянтов (50 мг/л) магнофлок 333 и 351 и бесфлок 6645 и 4034. Электрод цинковый

Результаты анализов, полученных в форме площадей пиков (рис. 6) на указанные элементы, сравнивались между собой, используя следующую формулу расчета  $A$  (фактора влияния на изменение результатов анализа при вводе добавки):

$$A = \frac{S_{cp} - S_{\phi}}{(S_{np} - S_{\phi}) \cdot K}, \quad (4)$$

где  $S_{cp}$ ,  $S_{np}$ ,  $S_{\phi}$  — площади пиков, соответственно, для раствора пробы с добавкой флокулянта, исходной пробы без добавки и фона, а  $K$  — коэффициент, учитывающий разбавление пробы при до-

бавке раствора флокулянта. Если  $A > 1$ , то добавка флокулянта (ПАВ) увеличивает содержание металла. Если  $A < 1$ , то уменьшает.

На рис. 6 приведена одна из серий определения по площади пика (вершина пика определяет максимальный ток растворения металла из ртутной амальгамы) влияния добавки Б6645 (50 мг/л) на изменение содержания цинка в растворе. Статистическая обработка серий данных анализа цинка и меди показала следующие результаты средних значений фактора влияния  $A$  с ошибкой определения при уровне значимости 95 %, представленные в табл. 6.

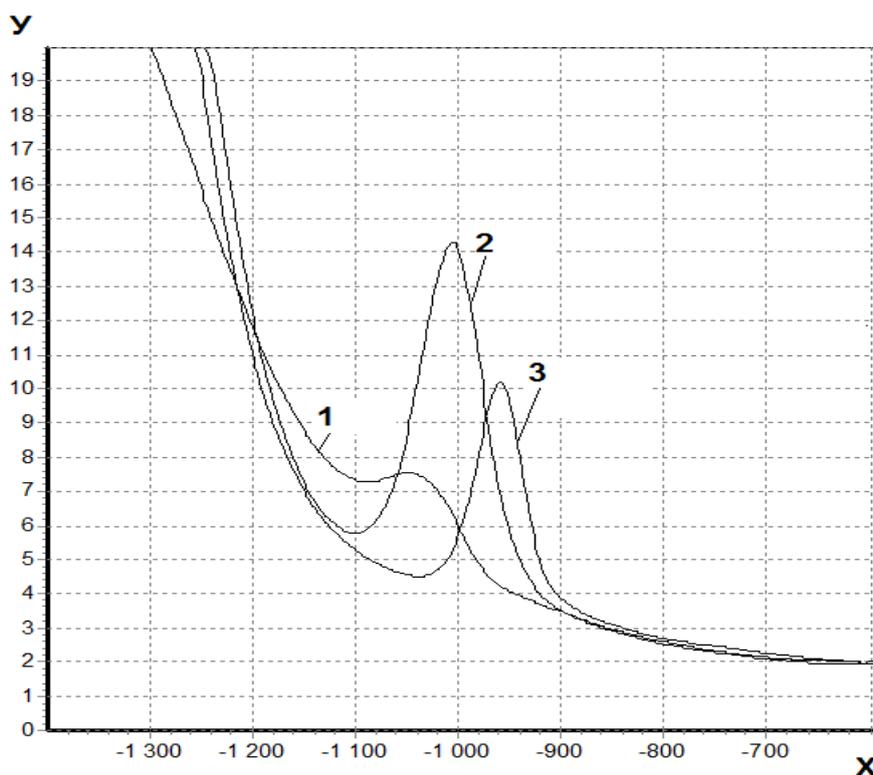


Рис. 6. Анодная ветвь вольтамперограммы цинка:

$I$  — ток (мкА);  $X$  — потенциал (мВ); 1 — фон с площадью пика  $S_{\phi}$ ; 2 — проба без добавки флокулянта с площадью пика  $S_{np}$ ; 3 — проба с добавкой флокулянта бесфлок 6645 с площадью пика  $S_{cp}$

Таблица 6. Средние данные влияния флокулянтов ( $A$ ) на определение цинка и меди методом ИВА

Показатель фактора влияния $A$ :	М333	М351	Б6645	Б4034
для раствора с содержанием цинка 100 мкг/л	1.05±0.17	1.00±0.20	0.56±0.12	1.19±0.16
для раствора с содержанием меди 100 мкг/л	0.88±0.19	1.05±0.25	1.12±0.14	1.05±0.17

Из приведенных в табл. 6 данных можно отметить заметное отрицательное влияние катионоактивного флокулянта бесфлок 6645 и некоторое положительное влияние анионоактивного флокулянта бесфлок 4034 на результаты анализа цинка, что

согласуется с данными электрохимических исследований. Влияние остальных флокулянтов находится в пределах статистической ошибки. Отрицательное влияние при определении в растворах меди показано только при добавке флокулянта М333.

В табл. 7 приведены показатели отклонения потенциала анодных пиков (потенциал пика у раствора при добавке флокулянта минус потенциал пика у раствора без добавки).

**Таблица 7.** Показатели отклонения потенциалов ( $\Delta$ ) вершин анодного пика для исходного раствора с определенной концентрацией металла от раствора с добавкой флокулянта

Показатель отклонения потенциалов $\Delta$ , мВ:	М333	М351	Б6645	Б4034
для раствора с содержанием цинка 100 мкг/л	42	40	58	46
для раствора с содержанием меди 100 мкг/л	-33	-24	-39	-28

Все флокулянты сдвигают потенциал пика анодного растворения цинка в положительную сторону, а потенциал пика анодного растворения меди в отрицательную. Такой факт свидетельствует о том, что на реакции, определяющие процесс цементации окисления цинка и восстановления меди, присутствие добавок должно оказывать тормозящее действие.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как отмечено в работе [21], ПАВ могут затруднять электродные процессы за счет блокировки поверхности (эффект Лошкарева) или ускорять за счет образования ионных ассоциатов и мостиковых структур на поверхности электрода. Существуют и другие причины влияния ПАВ [22]: величина потенциала нулевого заряда металла, плотность и знак заряда поверхностно активного вещества, которые при наличии специфической адсорбции должны влиять на диффузный потенциал ( $\psi_1$ ), уменьшая (в случае отрицательного заряда) или увеличивая (в случае положительного заряда ПАВ) катодную поляризацию. Изменение скорости диффузии компонентов электролита за счет введения ПАВ также может влиять на показатели кинетики электродных процессов, что отмечено в данной работе.

Как показали исследования кинетики цементации меди цинковой пылью в изученной нами температурной области, в присутствии добавок флокулянтов магнофлок 333 и с некоторым приближением магнофлок 351 протекание процесса следует отнести в область диффузионной кинетики. В присутствии бесфлок 6645 и 4034 — в область смешанной кинетики с достаточным приближением, учитывая неадекватность полученных уравнений для расчета энергии активации. В отсутствие добавок флокулянтов по данным величины энергии активации процесс можно отнести в область близкой к кинетической. При этом показано данными,

полученными при снятии поляризационных кривых и использовании метода ИВА, что флокулянты катионоактивный бесфлок 6645 и анионоактивный бесфлок 4034 неоднозначно влияют на реакцию анодного растворения цинка, однако скорости цементационного процесса у них незначительно отличаются. На катодный разряд ионов меди из кислых растворов положительно влияет добавка магнофлора 333, в то же время эта добавка снижает величину содержания ионов меди, определяемых методом ИВА.

Таким образом, определено, что скорость цементации ионов меди цинком в сульфатных растворах снижается в присутствии флокулянтов и количественно зависит от их природы, физико-химических свойств и других факторов. Методами хронопотенциометрии, вольтамперометрии со снятием поляризационных кривых в динамическом режиме, а также методами инверсионной вольтамперометрии рассмотрены причины влияния высокомолекулярных поверхностно активных флокулянтов на процесс восстановления катионов меди и анодное растворение цинка в сульфатных растворах.

Из полученных данных следует, что тормозящее действие флокулянтов на процесс цементации меди можно объяснить возможной блокировкой активных центров цинка (эффект Лошкарева), связанной с высокой массой флокулянтов и транспортными затруднениями.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колесников А. В., Казанбаев Л. А., Козлов П. А. // *Цветные металлы*, 2006, № 8, с. 24—28.
2. Жулин А. И., Аздин Хафси. // *ЖПХ*, 1979, т. 52, № 8, с. 1763—1766.
3. Казанбаев Л. А., Козлов П. А., Кубасов В. Л., Колесников А. В. *Гидрометаллургия цинка (очистка растворов и электролиз)*. Москва, Издательский дом «Руда и Металлы», 2006, 176 с.
4. Дамаскин Б. Б., Батурина О. А., Емец В. В., Выходцева Л. Н., Казаринов В. Е. // *Электрохимия*, 1999, т. 35, с. 563—568.

5. Зарцын И. Д., Федянин Д. О. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2011, т. 13, № 2, с. 142—149.
6. Маршалов И. К., Матюхина Н. А., Протасова И. В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2007, т. 9, № 4, с. 381—386.
7. Целуйкин В. Н., Корешкова А. А., Неверная О. Г., Целуйкина Г. В., Соловьева Н. Д. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2013, т. 15, № 4, с. 466—469.
8. Сапронова Л. В., Соцкая Н. В., Долгих О. В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2013, т. 15, № 4, с. 446—452.
9. Долгих О. В., Соцкая Н. В., Сапронова Л. В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2012, т. 14, № 2, с. 175—181.
10. Гришина Е. П., Раменская Л. М., Владимирова Т. В., Пименова А. М. // *ЖПХ*, 2007, т. 80, № 2, с. 249—252.
11. Ротинян А. Л., Тихонов К. И., Шошина И. А. *Теоретическая электрохимия* / Под ред. А. Л. Ротиняна. Ленинград, Химия, 1981, 424 с.
12. Евреинова Н. В., Шошина И. А., Нараев В. Н., Тихонов К. И. // *ЖПХ*, 2008, т. 81, № 7, с. 1101—1106.
13. Колосницин В. С., Япрынцева О. А. // *ЖПХ*, 2004, т. 77, № 1, с. 60—64.
14. Колосницин В. С., Япрынцева О. А. // *ЖПХ*, 2004, т. 77, № 2, с. 226—229.
15. Медведев Г. И., Макрушин Н. А. // *ЖПХ*, 2004, т. 77, № 8, с. 1284—1288.
16. Помосов А. В., Починок А. И. // *Изв. Вузов «Цветная металлургия»*, 1966, № 6, с. 48—52.
17. Вольдман Г. М., Зеликман А. Н. *Теория гидрометаллургических процессов*. Москва, Итермет Инжиниринг, 2003, 402 с.
18. Будников Г. К., Майстренко В. Н., Вяселев М. Р. *Основы современного электрохимического анализа*. Москва, Мир: Бином ЛЗ, 2003, 592 с.
19. Галюс З. *Теоретические основы электрохимического анализа*. Москва, Мир, 1974, 552 с.
20. Левин А. И. *Электрохимия цветных металлов*. Москва, Металлургия, 1982, 255 с.
21. Осипова Е. А., Зайцев Н. К., Федулов Д. М., Дедов А. Г. // *Вест. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия*, 2004, т. 45, № 6, с. 405—409.
22. Скорчеллетти В. В. *Теоретическая электрохимия. Изд. 4-е испр. и доп.* Ленинград, Химия, 1974, 568 с.

## COPPER RECOVERY OF ZINC METAL IN AQUEOUS SOLUTION IN THE PRESENCE OF HIGH SURFACTANT

© 2016 A. V. Kolesnikov

*Chelyabinsk State University, st. Brothers Kashirinykh, 129, 454001 Chelyabinsk, Russia*  
*e-mail: avkzinc-gu@yandex.ru*

Received 14.09.2015

**Abstract.** The purpose of the work was to research the recovery of copper with zinc dust in the presence of high molecular weight surfactants of different flocculants charge to elucidate the mechanism controlling of cementation process. The aqueous solutions of 0.025 mol/l of copper sulfate and of 2.5 g/l of flocculants at dosages of 2 g/l of zinc dust ( $-0.063 + 0.2$  mm) and of 25—100 mg /l of flocculant have been used in the experiments.

The kinetics of cementation of copper have been studied at temperatures 15—25 °C in the presence of the following flocculants: nonionic polymers with zero charge density (magnofloc 333 and magnofloc 351), cationic (besfloc 6645) and anionic active (besfloc 4034). Flocculants have been obtained by polymerization or copolymerization of the acrylamide monomer.

It was determined that the rate of cementation of copper ions with zinc in the sulphate solution have been reduced in the presence of flocculants and quantitatively have been depended on the nature and physicochemical properties and other factors. It is shown that the viscosity of the solutions to some degree have been correlated with the the parameters of the diffusion of copper and zinc in the solutions with various flocculants. These activation energy of cementation process allow us to conclude that the presence of additives flocculants magnoflok 333 and 351 of the process flow should be attributed to diffusion kinetics. In the presence of besflok 6645 and 4034 — to a mixed kinetics. In the absence of added flocculants — the kinetic region. The chronopotentiometry methods, voltammetric inversion analysis of dynamic polarization curves have been considered the effect of flocculants associated electrochemical oxidation reaction of zinc and copper recovery, accompanying the process of grouting. According to the inversion analysis of all flocculants have been shifted peak potential of anodic

dissolution of zinc in a positive way, and the potential peak anodic dissolution of copper in the negative. This fact indicates that the reaction determining the cementation process, such as the oxidation of zinc and reduction of copper, with an additive have been an inhibiting effect.

The obtained data shows that the inhibitory effect of flocculants in the process of cementation of copper zinc can be explained by a possible blocking of the active sites of zinc associated with high weight flocculants and transport difficulties.

**Keywords:** flocculants, copper and zinc ions, restoration, kinetics, cementation, electrochemical reactions, polarization.

## REFERENCES

1. Kolesnikov A. V., Kazanbaev L. A., Kozlov P. A. *Non-Ferrous Metals*, 2006, no. 8, pp. 24—28.
2. Jurin A. I., Azdin Hafsa. *Russian journal of Applied Chemistry*, 1979, vol. 52, no. 8, pp. 1763—1766.
3. Kazanbaev L. A., Kozlov P. A., Kubasov V. L., Kolesnikov A. V. *Hydrometallurgy of zinc (cleaning solutions and electrolysis)*. Moscow, Publishing house «Ore and Metals», 2006, 176 p.
4. Damascene B. B., Baturina O. A., Yemets V. V., Vykhodtseva L. N., Kazarinov V. E. *Electrochemistry*, 1999, vol. 35, pp. 563—570.
5. Zartsyn I. D., Fedyanin D. O. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2011, vol. 13, no. 2, pp. 142—149. Available at: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_13\\_2\\_2011\\_004.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_13_2_2011_004.pdf)
6. Marshakov I. K., Matyukhina N. A., Protasova I. V. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2007, vol. 9, no. 4, pp. 381—386. Available at: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_09\\_4\\_2007\\_009.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_09_4_2007_009.pdf)
7. Tseluikin V. N., Koreshkova A. A., Nevernaya O. G., Tseluikina G. V., Solovieva N. D. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy* 2013, vol. 15, № 4, p. 466—469. Available at: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_15\\_4\\_2013\\_016.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_15_4_2013_016.pdf)
8. Saprionova L. V., Sotskaya N. V., Dolgikh O. V. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2013, vol. 15, no. 4, pp. 446—452. Available at: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_15\\_4\\_2013\\_013.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_15_4_2013_013.pdf)
9. Dolgikh O. V., Sotskaya N. V., Saprionova L. V. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2012, vol. 14, no. 2, pp. 175—181. Available at: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_14\\_2\\_2012\\_006.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_14_2_2012_006.pdf)
10. Grishina E. P., Ramenskaya L. M., Vladimirova T. V., Pimenova A. M. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2007, vol. 80, no. 2, pp. 249—252.
11. Rotinyan A. L., Tikhonov K. I., Shoshina I. A. *Theoretical electrochemistry / edited by A. L. Rotinyan*. Leningrad, Chemistry Publ., 1981, 424 p.
12. Evreinova N. V., Shoshina I. A., Naraev V. N., Tikhonov K. I. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2008, vol. 81, no. 7, pp. 1101—1106.
13. Kolosnitsyn V. S., Yaprlyntseva O. A. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2004, vol. 77, no. 1, pp. 60—64.
14. Kolosnitsyn V. S., Yaprlyntseva O. A. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2004, vol. 77, no. 2, pp. 226—229.
15. Medvedev G. I., Makrushin N. A. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2004, vol. 77, no. 8, pp. 1284—1288.
16. Pomosov A. B., Pochinok A. I. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Non-ferrous metallurgy*, 1966, no. 6, pp. 48—52.
17. Voldman G. M., A. N. Zelikman. *Theory of hydro-metallurgical processes*. Moscow, Itermet Engineering Publ., 2003, 402 p.
18. Budnikov G. K., Maystrenko V. N., Vyaselev M. R. *Foundations of modern electrochemical analysis*. Moscow, MIR: Bean LZ Publ., 2003, 592 p.
19. Galyus Z. *Theoretical foundations of electrochemical analysis*. Moscow, MIR Publ., 1974, 552 p.
20. Levin A. I. *Electrochemistry of non-ferrous metals*. Moscow, Metallurgy Publ., 1982, 255 p.
21. Osipova E. A., Zaitsev N. K., Fedulov D. M., Dedov A. G. *Vestn. Mosk. Univ. Ser. 2. Chemistry*, 2004, vol. 45, no. 6, pp. 405—409.
22. Skorchelletti V. V. *Theoretical electrochemistry. Ed. 4th corr. and add.* Leningrad, Chemistry Publ., 1974, 568 p.

Колесников Александр Васильевич — д. т. н., профессор кафедры аналитической и физической химии, химический факультет, Челябинский государственный университет: тел.: +7(922) 2309528, e-mail: avkzinc-gu@yandex.ru

Kolesnikov Alexander V. — Dr. Sc. (Eng.), Professor of Chair of Analytical and Physical Chemistry, Chelyabinsk State University; ph.: +7(922) 2309528, e-mail: avkzinc-gu@yandex.ru