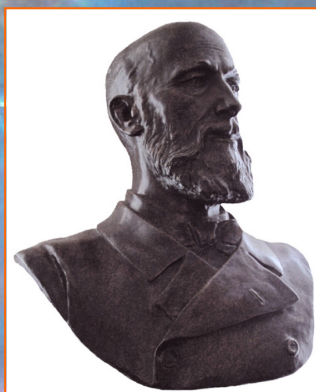
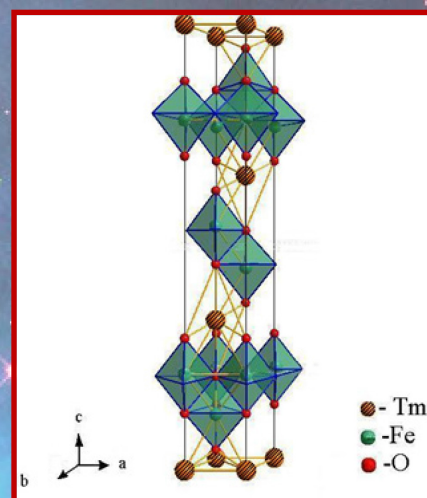


Бутлеровские сообщения

№10, том 56. 2018



ISSN 2074-0212



ISSN 2074-0948

International Edition in English:
Butlerov Communications



**Юридическим учредителем журнала “Бутлеровские сообщения” является
ООО “Инновационно-издательский дом “Бутлеровское наследие”**

Журнал является официальным печатным органом Научного фонда им. А.М. Бутлерова (НФБ), которому также делегировано право юридически представлять интересы журнала.

Организационно в журнале существует институт соучредительства, в рамках которого с соучредителем подписывается Договор или Соглашение о научно-техническом, инновационном и научном издательском сотрудничестве.

В 2018 году соучредителями журнала являются:

1. Бурятский государственный университет,
2. Всероссийский научно-исследовательский и технологический институт биологической промышленности,
3. Ивановский государственный университет,
4. Кемеровский государственный университет,
5. Общественная организация Республиканское химическое общество им. Д.И. Менделеева Татарстана,
6. Отделение “Физико-химическая биология и инновации” Российской академии естественных наук,
7. Пермская государственная фармацевтическая академия,
8. Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
9. Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина,
10. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
11. Самарский государственный технический университет,
12. Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королёва,
13. Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия,
14. Саратовский государственный университет,
15. Национальный исследовательский Томский государственный университет,
16. Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
17. Тульский государственный университет,
18. Федеральное казенное предприятие “НИИ химических продуктов” (г. Казань),
19. Челябинский государственный университет,
20. Отдел информатизации Центра новых информационных технологий Казанского национального исследовательского технологического университета (осуществляет активное содействие функционированию и изданию журнала).

Главные редакторы: Миронов Владимир Фёдорович и Самуилов Яков Дмитриевич

Исполнительный редактор: Курдюков Александр Иванович

Адрес редакции:

Ул. Бондаренко, 33-44. г. Казань, 420066. Республика Татарстан. Россия.

Контактная информация:

Сот. тел.: 8 917 891 2622

Электронная почта: butlerov@mail.ru или journal.bc@gmail.ru

Интернет: <http://butlerov.com/>

Свободная цена.

Тираж – менее 1100 шт.

Тираж отпечатан 31 октября 2018 г.

Цементация меди металлическим цинком в растворе

© Колесников*⁺ Александр Васильевич и Цыганова Ирина Владимировна

Челябинский государственный университет. ул. Братьев Кашириных, 129.

г. Челябинск, 454001. Россия. Тел: (351) 794-25-12. E-mail: avkzinc@csu.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку**Ключевые слова:** цементация, восстановление меди, электролиз, цинк, катодные процессы, гальваническая пара, флокулянты, поверхностно-активные вещества.

Аннотация

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

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 $CuSO_4 + Zn \rightarrow Cu + ZnSO_4$ определяется скоростями анодного ($Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$) и катодного ($Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$) процессов, которые зависят от своего потенциала и других факторов, характеризующих любой электрохимический процесс.

Для проведения исследования восстановления меди цинковой пылью использовали следующие реактивы и вещества: пятиводный сульфат меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ марки ХЧ, цинковая пыль крупностью +0.063-0.2 мм с содержанием металлического цинка 95-99%, растворы флокулянтов, 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 2-4 г/л и 100-200 мг/л флокулянта. Анализ содержания меди в исходных и конечных растворах выполняли спектрофотометрическим методом с предварительным переводом меди в аммиачный комплекс. Опыты проводили при разных температурных интервалах и скоростях перемешивания. На этапе 1: температура 24-50 °С, скорость перемешивания 40-50 об/мин в аппаратах с магнитной мешалкой и расход флокулянтов 100-200 мг/л; на этапе 2, соответственно, 15-25 °С, 140-150 об/мин и расход флокулянтов 50 мг/л. Продолжительность опыта изменялась от 1 до 8 мин. Степень восстановленной из растворов меди составляла 10-90%.

Целью данной работы был поиск моделей описания процесса восстановления меди в водных растворах тонкодисперсным цинковым порошком (цинковой пылью) и изучение влияния на этот процесс высокомолекулярных флокулянтов.

В работе показано, что изменение условий проведения восстановления меди металлическим цинком: температуры, скорости перемешивания приводит к разным моделям описания кинетики процесса. Полученное отличие описания экспериментальных данных связано с разными скоростями протекания процесса: 0.0073 (этап 2 исследования), против 0.0022 г-экв/л.мин (этап 1) для цементации меди без добавок, и еще большая разница в скоростях цементации меди с добавками флокулянтов.

В то время как на обоих этапах исследования было показано, что добавки высокомолекулярных веществ тормозят процесс цементации. Данный факт необходимо учитывать в промышленных условиях, где используются флокулянты для улучшения отстаивания пульп, а далее очищенные от твердой взвеси растворы направляются на цементационную очистку от меди и других примесей.

Введение

Изучению процесса цементации, имеющего значительное производственное значение как в цветной металлургии, так и в гальванотехнике, посвящено ряд работ [1-6]. Так, цементационная очистка растворов от примесей цинковой пылью находит применение в гидрометаллургии цинка при подготовке растворов для электролиза цинка.

Очистка растворов цементацией (металлическим цинковым порошком-цинковой пылью) основана на принципе, сходном с работой гальванических элементов и электрохимической коррозией технических металлов [7], 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 [7].

Скорость вытеснения металла с электроположительным потенциалом металлом с электроотрицательным или менее электроположительным потенциалом непостоянна во времени. Например, при цементации меди цинком при появлении первых же количеств меди на поверхности цементирующих зерен цинка образуется коротко замкнутая 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 положительным значениям, и сдвигом потенциала меди, работающего катодом, к более отрицательным значениям [7].

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 (обволакивается) выделяемым металлом – медью и поверхность анодов уменьшается, а поверхность катодов увеличивается. Кроме исходных потенциалов обоих металлов, как указывается в работе [7] 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, на скорость цементации решающее влияние 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 [7]. Присутствующие в растворе катионы водорода и кислород могут замедлять выделение металла вследствие их восстановления на катодных участках.

В публикации [8] рассмотрены показатели цементации меди цинковой пылью при трех температурах 15, 20, 25 °С. Показано, что добавка флокулянтов в количестве 50 мг/л снижает скорость восстановления меди и кажущиеся энергии активации. В статье [9] также показано отрицательное влияние на процесс цементации кадмия добавок ПАВ. В статье [10] отметили, что электрохимические процессы, протекающие при цементации и электрохимической коррозии во многом аналогичны. В работе [11] 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 образующихся в системе за счет гидролиза солей металлов [12].

Изучению процесса цементации посвящено ряд исследований с применением различных методик. В работах применяли более отрицательный материал в виде пластины или в виде порошка. Многочисленные опыты по исследованию кинетики цементации показали, что в большинстве случаев не получается соответствия с уравнениями реакции первого порядка и с уравнениями реакции высших порядков. Установлено, что на скорость процесса цементации оказывает существенное влияние пленка осаждающего цементного металла и что непрерывная цементация с получением толстых слоев металла возможна благодаря пористости пленки осаждающего металла. В работе [13] указывается, что при достаточной толщине пленки скорость цементации определяется скоростью диффузии, а при малой толщине пленки, а также при ее высокой пористости, – скоростью химической реакции.

Результаты ряда исследований по реакции вытеснения меди из растворов CuCl_2 цинковой пластиной, 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. Это удовлетворительно описывается уравнением: $h = BN_o\sqrt{\tau}$, где N_o – исходная концентрация восстанавливаемого металла, B – коэффициент, справедливый в кинетической области протекания процесса.

Целью данной работы был поиск моделей описания процесса восстановления меди в водных растворах тонкодисперсным цинковым порошком (цинковой пылью) и изучение влияния на этот процесс высокомолекулярных флокулянтов.

Экспериментальная часть

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 флокулянтов, 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 2-4 г/л и 50-200 мг/л флокулянта. Анализ содержания меди в исходных и конечных растворах выполняли спектрофотометрическим методом с предварительным переводом меди в аммиачный комплекс. Опыты проводили при разных температурных интервалах и скоростях перемешивания. На этапе 1: температура 24-50 °С, скорость перемешивания 40-50 об/мин в аппаратах с магнитной мешалкой и расход флокулянтов 100-200 мг/л; на этапе 2, соответственно, 15-25 °С, 140-150 об/мин и расход флокулянтов 50 мг/л. Продолжительность опыта изменялась от 1 до 8 мин. Степень восстановленной из растворов меди составляла 10-90%.

Результаты и их обсуждение

Этап 1. Первоначально были проведены исследования цементации меди при скорости перемешивания 40-50 об/мин при расходе цинковой пыли 2-4 г/л в присутствии ионогенного флокулянта магнофлок М333 и катионного бесфлок 6645 (Б6645) в области температур 24-50 °С. Расход флокулянтов составлял 200 мг/л (табл. 1, рис. 1). Расчет константы скорости цементации проводили по кинетическому уравнению 1-го порядка (1) [10].

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

где S – поверхность цинковой пыли, P – объем реагирования; S и P приняли постоянными; C – текущая концентрация.

В соответствии с уравнением (1) расчетное уравнение константы скорости восстановления меди в промежутки времени ($t_n - t_{n-1}$) выглядело следующим образом (2)

$$k = \frac{\Delta \times 60}{C_{cp} \times (t_n - t_{n-1})}, \text{ [час}^{-1}\text{]} \quad (2)$$

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

Табл. 1. Средние значения констант скоростей (k) для восьми параллельных опытов цементации меди при трех значениях температур

Т, °С	Расчетные значения константы с доверительным интервалом, $K_{ср\text{одн}}$, ч ⁻¹		
	Без ПАВ	М333	Б6645
24	4.06±0.45	2.2±0.29	1.79±0.28
35	5.15±0.59	3.11±0.46	1.14±0.34
50	7.7±0.59	3.86±0.33	2.26±0.52

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

Провели расчеты кажущейся энергии активации по уравнению Аррениуса $K = K_0 \cdot \exp(-E_a/RT)$. Результаты расчетов приведены в табл. 2. Расчетный критерий Фишера ($F_{расч.}$) определяли, используя электронную таблицу Excel – Сервис – Анализ данных – Регрессия. Табличный критический критерий ($F_{крит.}$) для уровня значимости 95% составлял для всех данных 161.45. При $F_{расч.}$ больше 161.45 полученные данные кинетических параметров можно считать адекватными.

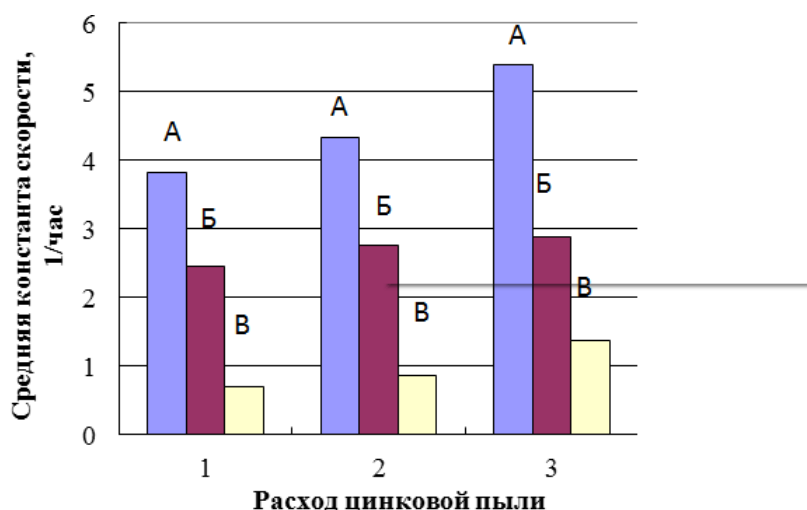


Рис. 1. Изменение константы скорости при введении флокулянтов и разным расходе цинковой пыли (1– 2, 2– 3 и 3– 4 г/л).
А – без добавок, Б – М333, В – Б6645

Табл. 2. Данные кинетических параметров 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	4	200	24.62 ± 1.59	4.08 ± 0.27	241.7
	2	200	22.30 ± 4.40	4.34 ± 0.74	25.8
	3	200	23.06 ± 0.54	4.52 ± 0.09	1790.9
	4	100	25.70 ± 5.01	5.07 ± 0.85	26.9
М333	4	200	24.00 ± 7.68	4.50 ± 1.30	9.8
	2	200	35.18 ± 0.65	6.30 ± 0.11	289.8
	3	200	32.16 ± 0.30	5.84 ± 0.05	11824
	4	100	24.89 ± 2.59	4.62 ± 0.64	92.4
Бесфлок 6645	4	200	25.13 ± 7.83	4.41 ± 1.33	10.3
	2	200	35.24 ± 7.53	5.77 ± 1.28	21.9
	3	200	34.46 ± 2.12	5.73 ± 0.36	262.4
	4	100	24.16 ± 15.22	4.17 ± 2.58	2.5

В табл. 3 приведены усредненные данные показателей кинетики восстановления меди кажущейся энергии активации (E_a) и предэкспоненциального множителя (K_0) в растворах с разным расходом цинковой пыли (от 2 до 4 г/л) и ПАВ (100 и 200 мг/л). Следует отметить, что с увеличением добавки ПАВ со 100 до 200 мг/л в наших условиях показатели скорости цементации практически не изменились.

Табл. 3. Усредненные данные кинетических параметров системы

Параметр	Без ПАВ	М333	Бесфлок 6645
E_a , кДж/моль	23.92	29.06	29.75
K_0	4.7	5.32	5.02

Из данных табл. 3 следует, что при введении в раствор ПАВ энергия активации процесса возрастает и наибольшая ее величина для процесса цементации в присутствии Бесфлок 6645. Скорость процесса в присутствии этого ПАВ снижается не только за счет высокой энергии активации, но и за счет уменьшения величины предэкспоненты. Полученные кинетические параметры указывают, что лимитирующей стадией процесса в исследованном температурном интервале является стадия разряда катионов меди на цинковой пыли.

Этап 2. На следующем этапе провели восстановление меди цинковой пылью при температурах 15, 20, 25 °С с расходом флокулянта катионного Бесфлок 6645, анионного Бесфлок 4034. Расход цинковой пыли составлял 2 г/л, расход флокулянта 50 мг/л. Продолжительность опытов составляла от 1 до 8 мин. Скорость перемешивания 140-150 об/мин. По данным рис. 2-4 можно сделать заключение, что линейные участки кинетических кривых располагаются на отдельных временных отрезках. Как правило, в начальный период и в конце процесс цементации замедляется. Связано в первом случае с существованием индукционного периода, а в конце со снижением содержания меди в растворе. Как и на этапе 1, наименьшие показатели цементации меди зафиксированы при добавках флокулянта Бесфлок 6645 при всех температурах. Обработку кинетических кривых проводили по модели нулевого, дробного и первого порядка (табл. 4), а также по параболической зависимости скорости от времени.

Так расчет констант скорости был произведен по кинетическому уравнению изменения концентрации меди в растворе от времени в степени $1/2$: $k = C/t^{0.5}$ [12].

Табл. 4. Модели уравнений скорости и константы для различных порядков реакции

Порядок реакции по концентрации Cu^{2+}	Уравнение скорости реакции	Уравнение константы скорости	Примечание
Нулевой	$V = -dC/dt = kS/P$	$k = \frac{\Delta C}{\Delta t}$	S – площадь поверхности цинковой пыли; P – реакционный объем; C – текущая концентрация
$1/2$ – Дробный	$V = -dC/dt = kC^{1/2}S/P$	$k_{1/2} = \frac{\Delta C}{C_{cp}^{1/2} \Delta t}$	S, P = const
1 – Первый	$dC/dt = -kCS/P$	$k_1 = \frac{\Delta C}{C_{cp} \Delta t}$	$\Delta C = C_{n-1} - C_n$; $C_{cp} = (C_{n-1} + C_n)/2$.

Расчеты кажущейся энергии активации (E_a) проведены по уравнению Аррениуса: $k = k_0 \cdot \exp(-E_a/RT)$. При этом были получены следующие данные кажущихся энергий активаций (табл. 5).

Табл. 5. Кажущиеся энергии активации (кДж/моль) для рассматриваемых моделей реакций

Модели	Флокулянты		
	Без добавки	Б6645	Б4034
0-порядок	17.93 ± 0.92	15.93 ± 3.63	8.13 ± 1.20
$1/2$ порядок	17.53 ± 2.75	20.71 ± 8.28	5.92 ± 3.57
1-порядок	14.34 ± 8.28	12.75 ± 7.36	3.07 ± 1.05
$C = kt^{0.5}$	42.38 ± 7.27	22.47 ± 0.83	25.01 ± 0.63

Как видно из данных табл. 5, при всех моделях при добавках флокулянтов в большинстве случаев происходит снижение кажущейся энергии активации, что не согласуется с данными этапа 1 исследования. По сравнению с этапом 1 зафиксированы высокие ошибки в определении кажущейся энергии активации, особенно для моделей дробного и первого порядка. Следовательно, в выбранной области исследования указанные модели не могут быть применены для описания кинетика указанной гетерогенной реакции.

Наиболее приемлемой для этапа 2 исследований можно считать модель, указанная в работе [13], описывающая изменение скорости процесса от корня квадратного продолжительности протекания процесса.

Как указано в работе [14], 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 легко поддерживается путем изменения, подводимого к ванне напряжения, а в маломощных цементационных элементах для преодоления дополнительного сопротивления пришлось бы подбирать гальваническую пару с большой величиной э.д.с.

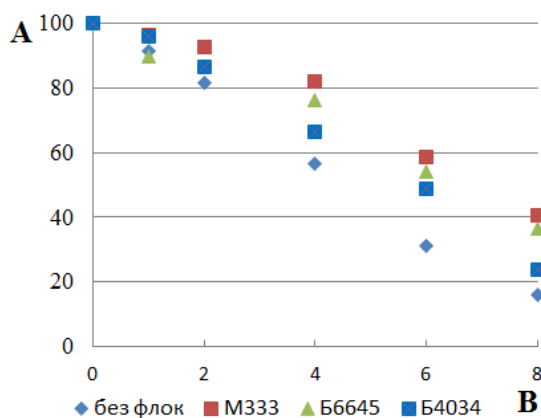


Рис. 2. Восстановление меди в водном растворе металлическим цинком в присутствии флокулянтов при температуре 15 °С. А – статочное содержание меди в растворе, %; В – время, мин.

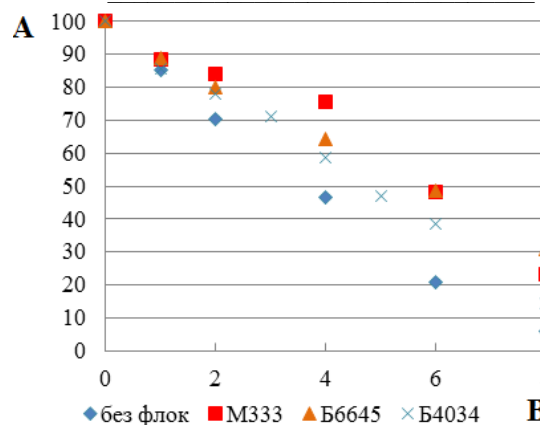


Рис. 3. Восстановление меди в водном растворе металлическим цинком в присутствии флокулянтов при температуре 20 °С. А – статочное содержание меди в растворе, %; В – время, мин.

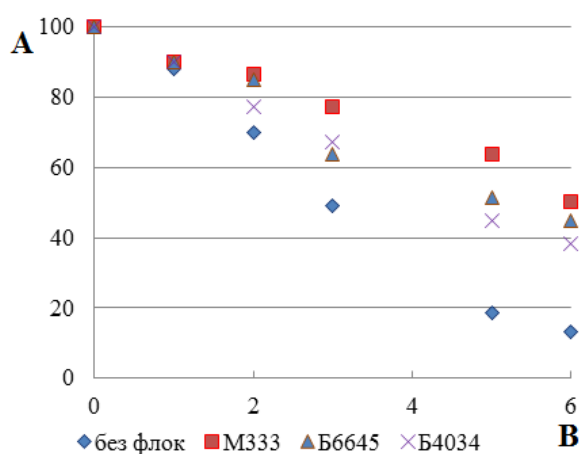


Рис. 4. Восстановление меди в водном растворе металлическим цинком в присутствии флокулянтов при температуре 25 °С. А – статочное содержание меди в растворе, %; В – время, мин.

В конечном итоге наличие ПАВ в растворах, подвергаемых цементации, как считает автор [13], ведет к увеличению времени процесса, необходимого для достижения заданного остаточного содержания осаждаемого металла в растворах.

Следует отметить, что более высокая скорость цементации на этапе 2, чем на этапе 1 связана с возросшей скоростью перемешивания: 150, против 50 оборотов/мин. В то время на обоих этапах исследования было показано, что добавки высокомолекулярных веществ от 50 до 200 мг/л тормозят процесс цементации. Данный факт необходимо учитывать в промышленных условиях, где используются флокулянты для улучшения отстаивания пульпы, а далее очищенные от твердой взвеси растворы направляются на цементационную очистку от меди и других примесей.

Выводы

1. Установлено, что процесс модель цементации меди цинковой пылью описывается уравнением первого порядка по концентрации меди в растворе.
2. Установлено, что наиболее приемлемой оказалась модель, описывающая изменение скорости процесса от корня квадратного продолжительности протекания процесса. Полученное отличие описания экспериментальных данных связано с разными температурными интервалами и скоростями протекания процесса: 0.0073, против 0.0022 г-экв/л·мин для цементации меди без добавок, и еще большая разница в скоростях цементации меди с добавками флокулянтов.

Литература

- [1] Колесников А.В., Працкова С.Е. Теория и практика очистки растворов цинковой пылью в гидрометаллургии. Экспериментальные и теоретические данные. М.: *Palmarium Academic Publishing*. 2017. С.130.
- [2] Алкацев М.И. Процессы цементации в цветной металлургии. М.: *Металлургия*. 1981. С.113.
- [3] Айдаров Р.Ж., Айдарова П.И., Шишкин В.И., Усенов А.У. Влияние содержания меди на процесс медно-кадмиевой очистки цинкового электролита. *Бюллетень «Цветная металлургия»*. 1971. №2. С.27-29.
- [4] Салин А.А. О глубокой очистке цинкового электролита. *Цветные металлы*. 1964. №7. С.46-51.
- [5] Григорьев В.Д., Садыков С.Б., Сапрыгин А.Ф., Набойченко С.С. Совершенствование технологии очистки цинковых растворов от примесей легированной цинковой пылью. *Цветная металлургия*. 2004. №1. С.15-18.
- [6] Саркисян Н.С., Епископосян М.Л. Кинетика цементации кадмия цинком из сульфатных и хлоридных растворов. *Цветные металлы*. 1980. №2. С.24-26.
- [7] Прикладная электрохимия. Учеб. для вузов. Под ред. докт. техн. наук проф. А.П. Томилова. 3-е изд. перераб. М: *Химия*. 1984. С.520.
- [8] Колесников А.В. Восстановление меди металлическим цинком в водных растворах в присутствии высокомолекулярных ПАВ. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016. Т.18. №1. С.46-55.
- [9] Karavasteva M. Влияние меди на процесс цементации кадмия на цинковом порошке в присутствии поверхностно-активных веществ. *Hydrometallurgy*. 1998. №3. С.361-366.
- [10] Помосов А.В., Починок А.И. К теории цементации кобальта из цинковых растворов. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 1966. №6. С.48-52.
- [11] Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. М: *Итермет Инжиниринг*. 2003. С.402.
- [12] Казанбаев Л.А., Козлов П.А., Кубасов В.Л., Колесников А.В. Гидрометаллургия цинка (очистка растворов и электролиз). М.: *Руда и Металлы*. 2006. С.176.
- [13] Берман И.А. К вопросу о методике исследования и подходе к механизму гетерогенной реакции вытеснения из раствора ионов более благородного металла менее благородным. *Журнал физической химии*. 1958. Т.32. №9. С.1971-1979.
- [14] Алкацев М.И. Теоретические основы процессов цементации. *Владикавказ: Терек*. 1994. С.70.

The Reference Object Identifier – ROI-jbc-01/18-56-10-92

The Digital Object Identifier – <https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/18-56-10-92>

Cementation of copper with metallic zinc in solution

© Alexander V. Kolesnikov,^{*,+} and Irina V. Tsyganova

Chelyabinsk State University. Brothers Kashirinykh St., 129.

Chelyabinsk, 454001. Russian. Phone: +7 (351) 794-25-12. E-mail: avkzinc@csu.ru

^{*}Supervising author; ⁺Corresponding author

Keywords: cementation, recovery of copper, electrolysis, zinc, cathode process, galvanic couple, flocculants, surfactants.

Abstract

A number of articles are devoted to the study of the cementation process, which has a significant industrial value, both in non-ferrous metallurgy and electroplating. Thus, the cementation cleaning of solutions from impurities with zinc dust is used in the hydrometallurgy of zinc in the preparation of solutions for the electrolysis of zinc.

Cleaning solutions by cementation (with powder of metal zinc or dust of zinc) is based on a principle similar to work of galvanic cells and electrochemical corrosion of technical metals containing impurities with low hydrogen overvoltage. In the general chemical reaction, oxidation (anodic process) and reduction (cathodic process) occur in different parts of the same metal particle, which are energetically more advantageous for this, which is possible due to the presence of a conductive medium. Therefore, the rate of displacement reaction of type $\text{CuSO}_4 + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$ is determined by the rates of anode ($\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$) and cathode ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$) processes, which are dependent on their potential and other factors characterizing any electrochemical process.

For the study of recovery of copper zinc dust used the following reagents and substances. There are pentahydrate of copper sulphate $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ brand chemically pure, zinc dust particle size is 0.063-0.2 mm with a content of metallic zinc is 95-99 %, solutions of coagulant, there are magnafloc 333 and 351, bestlock 6645 and 4034. We used in the experiments aqueous solutions of copper sulfate 0.025 mol/l and flocculants 2.5 g/l at dosages of zinc dust 2-4 g/l and 100-200 mg/l flocculants. Analysis of the copper content in the initial and final solutions was performed by spectrophotometric method with preliminary transfer of copper to the ammonia complex. The experiments were performed at different temperature ranges and mixing rates. At the first stage temperature were 24-50 °C and stirring speed were 40-50 rpm in apparatus with a magnetic stirrer and flow rate of flocculants was 100-200 mg/l. At the second stage temperature were 15-25 °C and stirring speed were 140-150 rpm and flow rate of flocculants were 50 mg/l. The duration of experience varied from 1 to 8 min. The degree of recovered from solutions of copper were 10-90%.

The purpose of this work was to search for models describe the process of copper recovery in aqueous solutions of finely dispersed zinc powder (dust of zinc) and to study the influence of high-molecular flocculants on this process.

It was shown that the change in the conditions of copper reduction by metallic zinc, namely a change in temperature and mixing rate leads to different models describing the kinetics of the process. The resulting difference of the description of experimental data is related to different speeds of the process were 0.0073 at the second stage, compared to 0.0022 g-EQ/l-min at the first stage for the cementation of copper with no additives, and still a big difference in the speed of the cementation of copper with the addition of flocculants.

While at both stages of the study it was shown that the addition of high-molecular substances inhibit the cementation process. This fact must be considered in industrial environments, where flocculants are used to improve the settling of pulps, and then the solutions purified from solid suspension are sent to the cementation purification from copper and other impurities.