

EDN: XPKNDT

УДК 544.431.22

Study of the Kinetics of Cadmium Cementation in the Presence of a Flocculant

Egor I. Ageenko*,
Aleksandr V. Kolesnikov and Danil A. Pavloskiy
*Chelyabinsk State University
Chelyabinsk, Russian Federation*

Received 29.11.2022, received in revised form 17.04.2023, accepted 17.05.2023

Abstract. The reduction of cadmium ions from aqueous solutions was carried out with zinc powder, particle size from 63 to 200 μm . In a number of experiments, the influence of the cationic flocculant Besfloc K6645 on the cadmium cementation process was tested. The process was carried out in the temperature range from 30 to 50 $^{\circ}\text{C}$ with continuous stirring at a speed of 200 rpm with an overhead stirrer. Kinetic curves were built using a cadmium selective electrode. It is shown that an increase in the reaction temperature has a positive effect on cementation. The introduction of a flocculant in the amount of 70 mg/l into the electrolyte reduced the degree of cadmium cementation. respectively, when carrying out the reduction without the addition of a flocculant, and 117–130 and 82–85 kJ/mol in the presence of the Besfloc K6645 flocculant. When cadmium was reduced in the presence of a flocculant, the apparent activation energy more than doubled.

Keywords: cadmium cementation, zinc, reaction rate, constant, process mechanism, apparent activation energies.

Citation: Ageenko E. I., Kolesnikov A. V., Pavloskiy D. A. Study of the kinetics of cadmium cementation in the presence of a flocculant. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2023, 16(2), 287–299. EDN: XPKNDT



Исследование кинетики цементации кадмия в присутствии флокулянта

Е. И. Агеенко, А. В. Колесников, Д. А. Павловский
*Челябинский государственный университет
Российская Федерация, Челябинск*

Аннотация. Восстановление ионов кадмия из водных растворов проводили порошком цинка, крупностью от 63 до 200 мкм. В ряде опытов проверяли влияние на процесс цементации кадмия катионоактивного флокулянта Vesfloc K6645. Процесс проводили в области температур от 30 до 50 °С при непрерывном перемешивании со скоростью 200 об/мин верхнеприводной мешалкой. Кинетические кривые построили с использованием кадмий-селективного электрода. Показано, что повышение температуры протекания реакции положительно влияет на цементацию. Введение в электролит флокулянта в количестве 70 мг/л снижало степень цементации кадмия. Полученные данные позволили рассчитать кажущиеся энергии активации, которые составили при проведении процесса без добавки флокулянта ориентировочно 46, 33 и 11 кДж/моль на первом, втором и третьем участках кинетических кривых, соответственно, при проведении восстановления без добавки флокулянта и 117–130 и 82–85 кДж/моль в присутствии флокулянта Vesfloc K6645. При восстановлении кадмия в присутствии флокулянта кажущаяся энергия активации возрастала более чем в два раза.

Ключевые слова: цементация кадмия, цинк, скорость реакции, константа, механизм процесса, кажущиеся энергии активации.

Цитирование: Агеенко Е. И., Колесников А. В., Павловский Д. А. Исследование кинетики цементации кадмия в присутствии флокулянта. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2023, 16(2). С. 287–299. EDN: XPKNDT

Введение

Цементационная очистка растворов находит свое применение как в гидрометаллургии, так и в гальванотехнике. Использование очищенных растворов обуславливает увеличение производительности оборудования, снижение расхода электроэнергии при последующем электролизе цинка и в конечном итоге уменьшение себестоимости его производства [1, 2].

Влияние температуры. Влияние температуры на кинетику цементации примесей в цинковых растворах изучено в большом перечне работ. В большинстве случаев, как показывает практика, повышение температуры увеличивает скорость процесса цементации. Например, в работе [3] на цементацию меди цинком из раствора цианида меди температура оказывает положительное влияние, увеличивая скорость выхода продукта. Аналогичные закономерности наблюдаются в работах [4–9]. Изменяя температуру раствора, в котором проходит реакция, можно определить характеристики процесса, а именно, оценив кажущуюся энергию активации, можно сделать предположение о том диффузионная ($E_a < 40$ кДж/моль) или химическая поляризация ($E_a > 40$ кДж/моль) лимитирует процесс [10–12].

Влияние металла-цементатора. Часто в работах по изучению кинетики цементационных систем можно встретить зависимости процентного выхода продукта и скорости реакции от расхода металла-цементатора [13, 14]. Помимо площади цементирующего металла, следует учитывать возможность образования на его поверхности окисных пленок. Для устранения негативного эффекта следует активировать поверхность металла-осадителя, удалив пленку как механическим (ультразвуковое воздействие, абразивное истирание), так и химическим методом (обработка поверхности кислотами при pH раствора от 1 до 3) [15].

Влияние кислотности. Во всех цементационных системах pH раствора оказывает воздействие на кинетику процесса. В многочисленных работах [16–18] изучается влияние pH на самые разные системы. В большинстве публикаций приходят к выводу о том, что слабокислая среда благоприятно влияет на кинетику процесса, а щелочная или сильноокислая приводит к побочным реакциям, замедляющим ход процесса. Например, в работе [18] показано, что выдерживание $\text{pH} > 6$ в растворах приводит к образованию основных солей цинка (металла цементатора), которые образуют пассивирующий слой на частицах цинка. В работе [6] проводили исследования, изменяя pH в диапазоне от 1 до 4,5. При этом показали, что pH 3 и 4 в данном случае оказались наиболее удачными, так как в этих областях не происходит образования побочных продуктов. Определить наиболее подходящий pH для процесса цементации можно только экспериментально. В одном случае кислая среда приводит к замедлению реакции из-за выделения водорода, который начинает блокировать поверхность металла цементатора, а в другом случае в нейтральной среде процесс сопровождается образованием нерастворимых твердых продуктов – гидроксоосульфатов цинка $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, затрудняющих диффузионный обмен на границе раздела фаз.

Влияние органических веществ. Гидрометаллургическое производство цинка сопряжено с использованием органических соединений, поверхностно-активных веществ, флокулянтов [19, 20]. Флокулянты используются для повышения скорости отстаивания пульпы и отделения раствора от твердой нерастворимой массы на этапе гидролитической очистки. Нейтральный цинковый раствор, полученный в результате завершения гидролитической очистки, поступает на цементационную очистку. Применяемые на предыдущем технологическом этапе флокулянты, оставаясь в растворе, оказывают влияние на цементацию.

В ряде работ отмечается, что присутствие поверхностно-активных веществ, органических соединений оказывает влияние на цементацию кадмия [21–23]. Сообщается [21, 22], что присутствие в растворе неионогенных и анионных ПАВ может как ингибировать, так и катализировать цементацию кадмия. Автор связывает ингибирование с уменьшением пористости осадка. В случае ингибирования реакции выделения водорода наблюдалось ускорение цементации.

В работе [23] описано влияние катионного, неионогенного и анионного поверхностно-активных веществ на цементацию кадмия. Авторы отмечают, что добавка анионного ПАВ ускоряет цементацию, а неионогенного и катионогенного ПАВ приводит к замедлению восстановления ионов кадмия. Автор работы [7] также сообщает об уменьшении скорости цементации в присутствии неионогенного полиэтиленоксидного полимера, используемого в промышленности в качестве флокулянта. Анионный полиэлектролит – лигносульфонат [19, 24, 25] – при оптимальных содержаниях в растворах положительно влияет на процессы электролиза и цементации.

Из вышесказанного следует, что данных о влиянии катионных флокулянтов на процесс цементации кадмия цинковой пылью в литературе недостаточно. Целью данной работы является изучение кинетики цементации кадмия порошком цинка в водных средах в непрерывном режиме с использованием ионоселективного кадмиевого электрода. Исследования проведены с добавкой и без добавки ПАВ – катионоактивного флокулянта Besfloc K6645.

Катионные реагенты марки Besfloc являются сополимерами акриламида с частицами катионных мономеров. Внесенные ими в полимер катионные группы имеют в водном растворе положительные заряды. Состав: Поли[акриламид-диметиламиноэтил-акрилат метилхлорид] – 92 %, вода – 8 %. Их получают полимеризацией солей четвертиной аммонийной или третичной аминной основы диметиламиноэтилметакрилата (акрилата) или их сополимеризацией с акриламидом [26]. Точный состав является коммерческой тайной компании «Kolon Life Science, In». Флокулянты серии «Besfloc» используются во многих процессах, например при очистке сточных вод, в цинковом производстве при очистке растворов, поступающих на электролиз.

Кинетические уравнения цементации кадмия. Обработка экспериментальных данных

Восстановление ионов кадмия металлическим цинком протекает самопроизвольно, поскольку стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для редокс-пар Zn^{2+}/Zn^0 и Cd^{2+}/Cd^0 заметно отличаются, соответственно, $-0,763$ В против $-0,402$ В [27]. Несмотря на то, что удаление ионов кадмия цинковым порошком характеризуется большой константой равновесия [27], на практике равновесие достигается редко. Поэтому цементация описывается скоростью реакции, а не конечными условиями равновесия [2, 11, 19]. В ряде работ [7, 11, 21, 23, 27–30] сообщается, что цементация подчиняется кинетике первого порядка. Кинетическое уравнение первого порядка в интегральном виде имеет следующий вид:

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k \cdot \frac{S}{V} \cdot \tau = k_{\text{каж}} \cdot \tau, \quad (1)$$

где τ – время, с; k – константа скорости, $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$; S – площадь поверхности цинка, м^2 ; V – объем раствора, м^3 ; C_0 – начальная концентрация; C_t – концентрация в текущий момент времени; $k_{\text{каж}}$ – кажущаяся константа скорости, с^{-1} .

Для нахождения кажущихся констант скорости первого порядка были построены кинетические кривые в координатном пространстве $\ln(C_0/C_t) - \tau$ и проведены касательные.

Однако следует учитывать, что электрохимическая реакция протекает на поверхности цинка, поэтому использование кинетического уравнения для гомогенных реакций первого порядка с теоретической точки зрения не является обоснованным. Незначительное количество трудов [31, 32], посвященных цементации, основаны на моделях гетерогенной кинетики, например уравнении Ерофеева-Колмогорова (2):

$$\alpha = 1 - e^{-k't^n}, \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{C_0 - C_t}{C_0}, \quad (3)$$

где n – коэффициент режима реакции, степень отклонения кинетики процесса от диффузионной; k' – постоянная; α – степень цементации.

Величина n отражает характер развития реакционной зоны. Когда $n > 1$, исследуемый процесс находится в кинетической области, при $n < 1$ – в диффузионной области. Константа скорости k может быть рассчитана по уравнению [32] (4).

$$k = nk'^{1/n}, \quad (4)$$

При анализе кинетических кривых с помощью уравнения Ерофеева-Колмогорова строили кривые в координатном пространстве $\ln(-\ln(1-\alpha)) - \ln \tau$. По уравнению (2) после двойного логарифмирования были получены коэффициенты режима реакции k' , соответствующие коэффициенту угла наклона, а далее рассчитаны кажущиеся константы скорости (4).

Для расчета кажущихся энергий активаций использовали уравнение Аррениуса.

Экспериментальная часть

В качестве металла-цементатора использовали порошок цинка марки Ц0А, крупностью от 63 до 200 мкм. Стандартный раствор 0,2 М сульфата кадмия готовили путем растворения в дистиллированной воде навески $3 \text{ CdSO}_4 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ квалификации «х.ч.». Для каждого эксперимента разбавляли стандартный раствор до концентрации ионов Cd^{2+} 0,01 М, кислотность раствора доводили до pH 4,0. Выбор концентрации ионов кадмия в модельном растворе обусловлен содержанием кадмия в промышленных растворах гидрометаллургических предприятий [19, 20]. Для поддержания pH использовали раствор, приготовленный путем 100-кратного разбавления концентрированной серной кислоты квалификации «ч.д.а.» ($\rho = 1,83 \text{ г/мл}$).

Исследование проводили в химическом стакане, содержащем 200 мл модельного раствора, установленном в водяной бане «УТ-4302Е». Цементацию проводили при температурах 30, 35, 40, 45 и 50 °С с точностью поддержания температуры $\pm 1,0$ °С. В раствор погружали комбинированный стеклянный электрод «ЭСК 10603/7» и кадмий-селективный электрод «ЭЛИТ-241» и верхнеприводную мешалку «LAVTEX OS-20 LT». Скорость перемешивания составляла 200 об/мин. Порошок цинка засыпали таким образом, чтобы распределить его по поверхности раствора. Массу цинка рассчитывали таким образом, чтобы мольное соотношение кадмий: цинк соответствовало 1: 3. Запись кинетической кривой производилась на персональный компьютер в течение 60 мин с интервалом 10 с. Электродная функция кадмий-селективного электрода зависит от кислотности исследуемого раствора [33], поэтому pH раствора во время проведения всего опыта поддерживался в диапазоне 3,9–4,1 добавлением раствора серной кислоты. Цементацию производили в течение 60 мин либо до достижения $p\text{Cd} \geq 4$. Процесс повторяли трижды.

Для определения содержания цинка и кадмия в осадке, полученном после проведения цементации, использовали метод инверсионной вольтамперометрии. Пробоподготовку производили путем растворения образца в 10 мл 10 %-ного раствора азотной кислоты квалификации «ч.д.а.». Далее объем доводили до 50 мл. Анализатор вольтамперометрический «Экотест-ВА» подключали к трехэлектродной ячейке, состоящей из углеситаллового электрода ВА-УС, платинового электрода ЭВП-1 и хлоридсеребряного электрода ЭВЛ-1 М3.1. Производили накопление на рабочем углеситалловом электроде в течение 30 с при потенциале -1300 мВ (по AgCl/Ag). После производили линейную развертку потенциала от -1300 мВ до $+200 \text{ мВ}$ со скоростью 50 мВ/с и регистрировали анодные пики на вольтамперограмме. Определение концентрации цинка и кадмия в приготовленном растворе начинали с ре-

гистрации фоновой вольтамперной кривой, для этого в ячейку помещали 25 мл фонового раствора, после вносили в фоновый раствор 0,1 мл раствора, содержащего анализируемую пробу. Определение производили по методу многократных добавок, используя стандартные растворы. Стандартные растворы готовили с использованием ГСО 7472–98 (содержание кадмия 1,00 мг/см³) и ГСО 7256–96 (содержание цинка 1,00 мг/см³) Добавки вносили в объеме 0,1 мл и снова регистрировали вольтамперограмму. По площадям пиков находили концентрации металлов по методу многократных добавок

Результаты и их обсуждение

Влияние температуры. Чтобы изучить кинетику и механизм реакции цементации провели эксперименты при разных температурах с использованием экспериментальной установки, описанной ранее. На рис. 1А приведена типичная кинетическая кривая, по оси ординат отложена степень цементации, рассчитанная по формуле (3), а по оси абсцисс – время проведения процесса в секундах (с). На кинетической кривой, построенной в координатном пространстве $\ln(C_0/C) - \tau$, можно выделить три участка (рис. 1Б). Первый участок соответствует минимальной скорости процесса, после которого скорость процесса резко возрастает (второй участок), и по мере достижения высоких степеней цементации реакция снова замедляется. По нашим

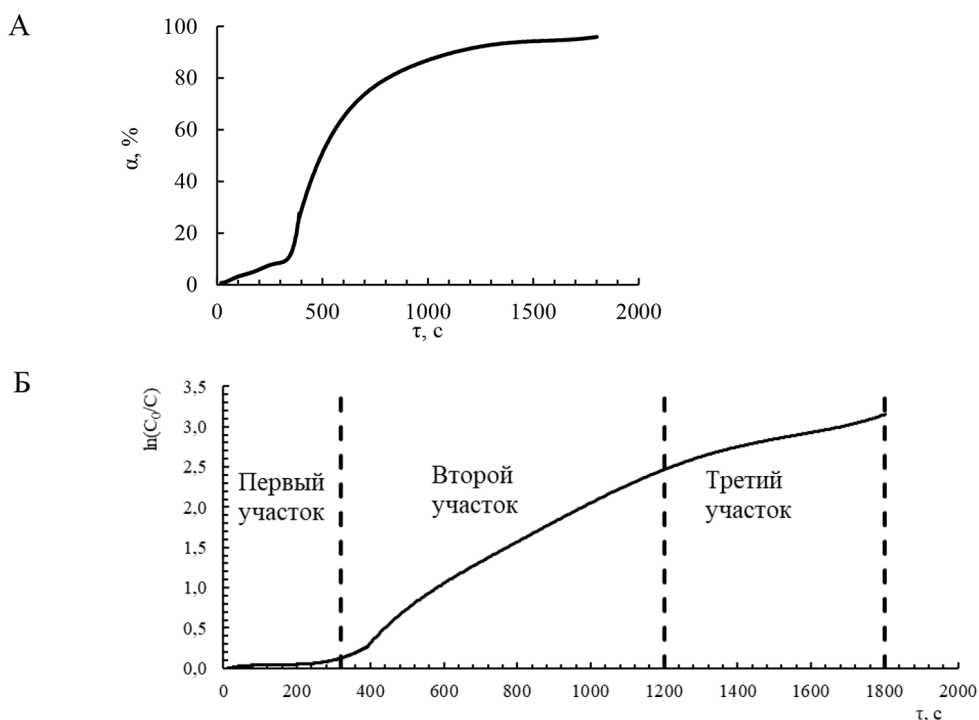


Рис. 1. Кинетическая кривая цементации кадмия при 40 °С: А – построенная в координатном пространстве $\alpha - \tau$; Б – построенная в координатном пространстве $\ln(C_0/C) - \tau$. На кривой выделены три участка (пояснения даны в тексте)

Fig. 1. Kinetic curve of cadmium cementation at 40 °C: A – constructed in the coordinate space $\alpha - \tau$; Б – constructed in the coordinate space $\ln(C_0/C) - \tau$. Three sections are highlighted on the curve (explanations are given in the text)

предположениям, небольшая скорость уменьшения концентрации кадмия в растворе на первом участке кинетической кривой объясняется растворением оксидной пленки на поверхности цинка. После её удаления наблюдается быстрое образование металлического кадмия. По мере увеличения степени цементации слой кадмия становится больше, поверхность цинка блокируется продуктом реакции, скорость цементации снова замедляется.

Увеличение температуры раствора с 30 до 50 °С позволяет сократить продолжительность начального участка в 2,85 раз (рис. 2). Похожие результаты были получены в работе, посвящённой изучению цементации меди алюминием [12]. Повышение температуры оказывает положительное влияние на цементацию. Так, рост температуры с 30 до 50 °С вызывает увеличение степени цементации кадмия с 25 до 73 % в первые 600 с процесса (рис. 3).

Кинетическая кривая, построенная в координатном пространстве $\ln(C_0/C) - \tau$, нелинейная, что говорит об изменении механизма реакции во времени и отклонении порядка реакции от первого (рис. 1Б). Были определены кажущиеся константы скорости на каждом участке кинетических кривых. Результаты представлены в табл. 1.

Коэффициенты режима, рассчитанные из уравнения Ерофеева-Колмогорова, оказались равными $2,47 \pm 0,14$, $1,00 \pm 0,07$, $0,63 \pm 0,08$ для первого, второго и третьего участков, соответственно. Таким образом, первый участок характеризуется кинетическими ограничениями, третий – диффузионными, а второй соответствует смешанной кинетике. Константы скорости были получены по уравнению (4), результаты приведены в табл. 2.

Вычисленные значения кажущихся энергий активации (табл. 3) также подтверждают, что скорость в начальный момент времени ограничивается химической реакцией, а на конечной стадии лимитируют диффузионные процессы. Диффузионные ограничения вызваны затруднением транспорта ионов Cd^{2+} через слой кадмия, покрывающего металлический цинк. В среднем конечная стадия наступает через 2500, 2150, 1400, 1200 и 950 с при проведении цементации при 30, 35, 40, 45, 50 °С, соответственно. Нами была выдвинута гипотеза, что замедление скорости на участке 1 связано с кинетическими ограничениями восстановления кадмия на цинке из-за оксидной пленки на поверхности цинка.

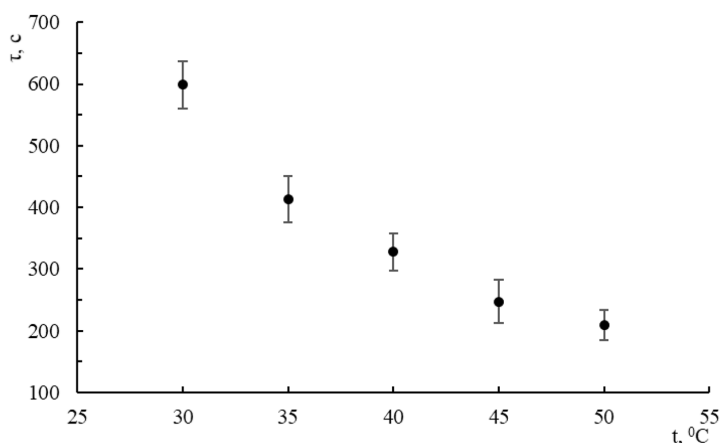


Рис. 2. Влияние температуры на продолжительность первого периода цементации кадмия

Fig. 2. The effect of temperature on the duration of the first period of cadmium cementation

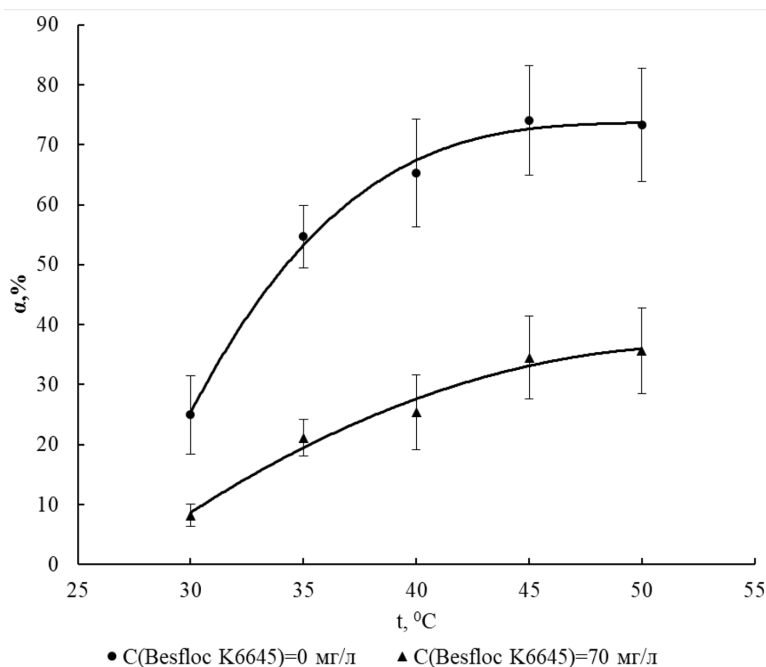
Рис. 3. Зависимость степени цементации от температуры проведения процесса ($\tau = 600$ с)Fig. 3. Dependence of the degree of cementation on the temperature of the process ($\tau = 600$ s)

Таблица 1. Натуральные логарифмы кажущихся констант скорости, рассчитанные по уравнению первого порядка

Table 1. Natural logarithms of apparent velocity constants calculated by the first-order equation

Добавка Besfloc K6645, мг/л Участок t, °C	0			70	
	Первый	Второй	Третий	Первый	Второй
30	-8,52±0,16	-6,07±0,44	-7,29±0,39	-8,97±0,07	-7,68±0,31
35	-8,14±0,65	-5,97±0,32	-7,27±0,34	-8,15±0,29	-7,25±0,42
40	-7,75±0,22	-5,75±0,13	-7,14±0,11	-7,34±0,19	-6,73±0,47
45	-7,52±0,66	-5,47±0,40	-7,05±0,08	-6,56±0,15	-6,14±0,33
50	-7,41±0,54	-5,30±0,29	-6,99±0,22	-5,81±0,21	-5,71±0,24

Таким образом, на участке 1 наблюдаются кинетические ограничения восстановления кадмия, что видно по высокому значению энергии активации. После растворения оксидной пленки наблюдается возрастание скорости (участок 2). Однако по мере увеличения степени цементации порошок цинка частично покрывается кадмием. По мере увеличения блокирования кадмием поверхности цинка процесс переходит в смешанный режим. Дальнейшее осаждение кадмия на цинке затрудняется из-за замедления скорости транспортировки катионов кадмия к восстановителю. Это приводит к изменению лимитирующей стадии цементации, и процесс переходит в диффузионный режим (участок 3).

Таблица 2. Натуральные логарифмы кажущихся констант скорости, рассчитанные по уравнению Ерофеева-Колмогорова

Table 2. Natural logarithms of apparent velocity constants calculated by the Yerofeyev-Kolmogorov equation

Добавка Besfloc K6645, мг/л		0			70	
t, °C	Участок	Первый	Второй	Третий	Первый	Второй
		30	-6,29±0,13	-6,47±0,08	-6,29±0,15	-7,56±0,62
35		-5,87±0,15	-6,15±0,22	-6,23±0,34	-6,99±0,27	-7,66±0,18
40		-5,67±0,18	-6,14±0,07	-6,15±0,12	-6,32±0,44	-7,11±0,11
45		-5,36±0,16	-5,86±0,29	-6,06±0,17	-5,67±0,43	-6,50±0,11
50		-5,13±0,14	-5,65±0,38	-6,04±0,18	-4,65±0,32	-5,98±0,10

Таблица 3. Кажущаяся энергия активации процесса цементации

Table 3. Apparent activation energy of the cementation process

Участок кривой	E _a , кДж/моль			
	Без добавки		В присутствии Besfloc K6645 (70 мг/л)	
	По кинетическому уравнению реакции первого порядка	По уравнению Ерофеева-Колмогорова	По кинетическому уравнению реакции первого порядка	По уравнению Ерофеева-Колмогорова
Первый	46±5	46±5	129±8	116±9
Второй	33±3	32±1	82±3	85±5
Третий	13±2	11±1		

Влияние флокулянта. Введение добавки флокулянта несколько изменила форму кинетической кривой, построенной в координатном пространстве $\ln(C_0/C) - \tau$ (рис. 4). Наблюдаемая зависимость уже не имеет третьего участка в рассмотренный период времени в сравнении с данными, полученными без добавки флокулянта. Поэтому при дальнейшей обработке кинетических кривых рассматривали только два участка. Отсутствие третьего участка на кинетической кривой обуславливается тем, что процесс не переходит в диффузионный режим.

Увеличение температуры раствора, содержащего добавку Besfloc K6645, не влияет на продолжительность начального участка. В независимости от температуры раствора продолжительность первого участка составляла (885±68) с, что превышает продолжительность в отсутствии флокулянта при 30 °С.

Стоит отметить, что в отсутствие Besfloc K6645 цементный осадок собирается на дне стакана в виде плотной и пластичной гранулы со сферическими дендритами. Катионный полиэлектролит адсорбируется на анодных участках гальванического элемента, молекулы флокулянта адсорбируются на поверхности цинка. Адсорбция приводит к преобладанию скорости зародышеобразования над скоростью роста кристаллов, что способствует образованию мелкозернистых осадков. Мелкозернистый осадок обладает большей удельной поверхностью, что в свою очередь снижает диффузионные ограничения и усиливает выделение водорода. Увели-

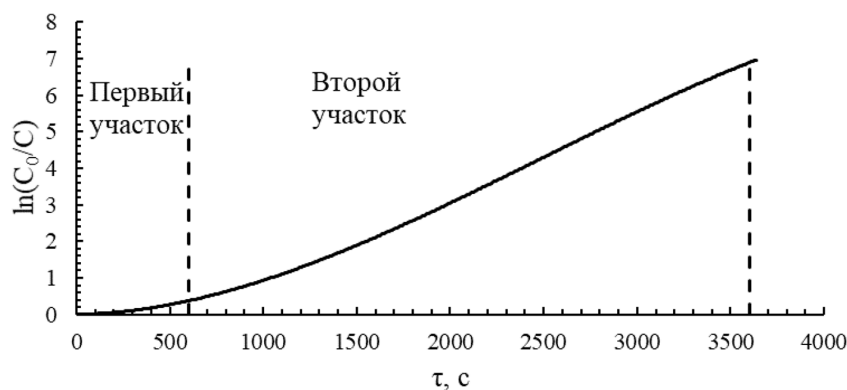


Рис. 4. Кинетическая кривая цементации кадмия при 40 °С в присутствии Besfloc K6645 (70 мг/л)

Fig. 4. Kinetic curve of cadmium cementation at 40 °C in the presence of Besfloc K6645 (70 mg/l)

чение интенсивности выделения водорода препятствует осаждению кадмия, процесс цементации ингибируется.

Осадок, полученный после проведения цементации при 50 °С, через 60 мин после добавления цинка к раствору сульфата кадмия был декантирован, дважды промыт дистиллированной водой и высушен при 120 °С в течение 2 часов. Мы проанализировали продукты цементации, проведенной в присутствии полиэлектролита и без него, методом инверсионной вольтамперометрии. Без добавления Besfloc K6645 осадок содержит 28 % цинка и 45 % кадмия, добавление Besfloc K6645 привело к снижению содержания цинка и кадмия до 16 % и 37 % соответственно. Уменьшение содержания цинка и кадмия в осадке, вероятно, связано с окислением металлического цинка и образованием нерастворимых солей на основе гидроксосульфатов цинка [19].

Степень цементации за период времени 600 с в присутствии в растворе флокулянта Besfloc K6645 примерно в 3 раза меньше по сравнению со степенями цементации в растворах без добавки, что согласуется с теорией электрохимических процессов и с нашими работами [26–28]. При этом показано, что с повышением температуры процесса возрастает степень цементации кадмия как в отсутствие добавки флокулянта, так и в его присутствии (рис. 3).

Сравнивая полученные значения, можно прийти к выводу, что введение флокулянта приводит к возрастанию энергии активации цементации на каждом участке примерно в 2,5 раза. Разряд катионов кадмия на цинке проходит с повышенным сопротивлением из-за блокирования поверхности цинка высокомолекулярным соединением, что приводит к возрастанию энергии активации.

Заключение

В работе проведены исследования цементации кадмия цинковой пылью в непрерывном режиме на модельных растворах с записью кинетической кривой на компьютер с использованием кадмий-селективного электрода. Исходное содержание кадмия в растворах, температурный режим процесса соответствовал технологическим параметрам цементационной очистки от примесей при подготовке электролита для последующего процесса электролиза цинка [20].

Полученные данные позволили рассчитать кажущиеся энергии активации на линейных участках, которые составили ориентировочно 46, 32 и 11 кДж/моль на первом, втором и третьем участках кинетической кривой соответственно, при проведении восстановления без добавки флокулянта и 130 и 82 кДж/моль на первом и втором участке соответственно.

Присутствие флокулянта изменяет морфологию цементного осадка и на конечной стадии процесса цементации он становится мелким, что в свою очередь снижает диффузионные ограничения и усиливает побочную реакцию выделения водорода. Добавление Besfloc K6645 приводит к снижению содержания цинка и кадмия в твердых продуктах реакции, вероятно, за счет более интенсивного развития реакции окисления металлического цинка, образования сульфатных труднорастворимых солей.

Использование кинетических уравнений для реакций первого порядка и уравнения Ерофеева-Колмогорова приводит к одинаковым результатам при анализе кинетических кривых процесса цементации.

Получены новые данные по отрицательному влиянию катионоактивного флокулянта Besfloc K6645 на цементацию кадмия, что позволяет не рекомендовать его использование в процессах, связанных с цементацией кадмия цинковой пылью и предшествующих ей.

Список литературы / References

- [1] Колесников А.В., Казанбаев Л. А., Козлов П. А. Влияние органических веществ на процессы цементации и электролиза цинка. *Цветные металлы* 2006. 8. 24–28. [Kolesnikov A. V., Kazanbaev L. A., Kozlov P. A. Influence of organic substances on the processes of cementation and electrolysis of zinc. *Nonferrous metals* 2006. 8. 24–28. (In Russ.)]
- [2] Ku Y., Wu M. H., Shen Y. S. A study on the cadmium removal from aqueous solutions by zinc cementation. *Separation Science and Technology*. 2002. 37(3). 571–590.
- [3] Nassef E. Removal of copper from wastewater by cementation from simulated leach liquors. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology* 2015. 6(1). 1–6.
- [4] Колмачихина Э. Б. Изучение влияния лигносульфоната натрия, анионных поверхностно-активных веществ и их смесей на показатели цементации ионов меди цинком. *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия* 2020. 4. 29–35. [Kolmachikhina E. B. Study of the effect of sodium lignosulfonate, anionic surfactants and their mixtures on the cementation of copper ions by zinc. *News of higher educational institutions. Nonferrous metallurgy* 2020. 4. 29–35. (In Russ.)]
- [5] Халезов Б. Д., Ватолин Н. А., Макурин Ю. Н., Быков Н. А. Исследование извлечения меди в барабанном цементаторе. *Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал)* 2005. 5. 302–311. [Khalezov B. D., Vatolin N. A., Makurin Yu. N., Bykov N. A. Investigation of copper extraction in a drum cementer. *Mining information and analytical bulletin (scientific and technical journal)* 2005. 5. 302–311 (In Russ.)]
- [6] Demirkiran N. A. kinetic study of copper cementation with zinc in aqueous solutions. *International Journal of Mineral Processing* 2007. 82(2). 80–85.
- [7] Nosier S. A. Removal of cadmium ions from industrial wastewater by cementation. *Chemical and biochemical engineering quarterly* 2003. 17(3). 219–224.
- [8] Karavasteva M. Effect of certain surfactants on co cementation using zinc dust in the presence of both Cu and Sb. *Canadian metallurgical quarterly* 2005. 44(4). 457–462.

- [9] Ahmed I. M. Cementation of copper from spent copper-pickle sulfate solution by zinc ash. *Hydrometallurgy* 2011. 110(4). 62–66.
- [10] Farahmand F. Optimization and kinetics of the cementation of lead with aluminum powder. *Hydrometallurgy* 2009. 98(2). 81–85.
- [11] Younesi S.R. et al. Kinetic mechanisms of cementation of cadmium ions by zinc powder from sulphate solutions. *Hydrometallurgy* 2006. 84(3–4). 155–164.
- [12] Asadrokh M., Zakeri A. Effect of concurrent ball milling on cementation reactions: The case of Cu-Al system. *Minerals Engineering* 2018. 125. 15–25
- [13] Krause B. Optimization of cobalt removal from an aqueous sulfate zinc leach solution for zinc electrowinning. *Hydrometallurgy* 2015. 155. 132–140.
- [14] Raghavan R. Modified zinc sulphate solution purification technique to obtain low levels of cobalt for the zinc electrowinning process. *Hydrometallurgy* 1999. 51(2). 187–206.
- [15] Алкацев М. И. Процессы цементации в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1981. 116. [Alkatsev M. I. Cementation processes in non-ferrous metallurgy. Moscow: Metallurgy, 1981. 116. (In Russ.)]
- [16] Lew R. W. The removal of cobalt from zinc sulphate electrolytes using the copper-antimony process. *dis. PH. D. Vancouver, 1994.* 99.
- [17] Gutknecht T. Recycling zinc from metal oxide varistors through leaching and cementation of cobalt and nickel. *Journal of Sustainable Metallurgy* 2017. 3(2). 239–250.
- [18] Nelson A. The removal of cobalt from zinc electrolyte by cementation: a critical review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 2000. 20(1). 325–356.
- [19] Колесников А. В., Працкова С. Е. Теория и практика очистки растворов цинковой пылью в гидрометаллургии. Экспериментальные и теоретические данные. *Palmarium Academic Publishing, 2017,* 130. [Kolesnikov A. V., Pratskova S. E. Theory and practice of cleaning solutions with zinc dust in hydrometallurgy. Experimental and theoretical data. *Palmarium Academic Publishing, 2017,* 130. (In Russ.)]
- [20] Казанбаев Л. А., Козлов П. А., Кубасов В. Л., Колесников А. В. Гидрометаллургия цинка (очистка растворов и электролиз). М.: Издательский дом «Руда и Металлы». 2006. 176. [Kazanbaev L. A., Kozlov P. A., Kubasov V. L., Kolesnikov A. V. Hydrometallurgy of zinc (purification of solutions and electrolysis). Moscow: *Izdatel'skij dom «Ruda i Metally».* 2006. 176. (In Russ.)]
- [21] Karavasteva M. The effect of certain surfactants on the cementation of cadmium by suspended zinc particles. *Hydrometallurgy* 1997. 47(1). 91–98.
- [22] Karavasteva M. The influence of copper on the effect of certain surfactants during the cementation of cadmium by suspended zinc particles. *Hydrometallurgy* 1998. 48(3). 361–366.
- [23] Taha A. A., Abd El-Ghani S. A. H. Effect of surfactants on the cementation of cadmium. *Journal of colloid and interface science* 2004. 280(1). 9–17.
- [24] Колесников А. В. Исследование причин эффективного использования лигносульфоната в электролизе цинка. *Бутлеровские сообщения* 2014. 40(12). 110. [Kolesnikov A. V. Investigation of the reasons for the effective use of lignosulfonate in zinc electrolysis. *Butlerov Communications* 2014. 40(12). 110. (In Russ.)]
- [25] Колесников А. В., Цыганова И. В. Электролиз сульфатных цинковых растворов. Экспериментальные и теоретические данные. *Palmarium Academic Publishing.* 2018. 115.

[Kolesnikov A. V., Tsyganova I. V. Electrolysis of sulfate zinc solutions. Experimental and theoretical data. *Palmarium Academic Publishing*. 2018. 115. (In Russ.)]

[26] Тормоз В.В., Майборода Ю.В., Назимко Е.И. Исследование процесса осветления воды, содержащей угольный шлам, с использованием флокулянтов марки Besfloc. *Вісті Донецького гірничого інституту*. 2013. 2(2). 41–45. [Tormoz V. V., Maiboroda Yu.V., Nazimko E. I. Investigation of the process of clarification of water containing coal sludge using Besfloc brand flocculants. *Visti Donetsk gornichigo institutu*. 2013. 2(2). 41–45. (In Russ.)]

[27] Vanýsek P. CRC Handbook of Chemistry and Physics. *Chemical Rubber Company Press, USA*, 2012.

[28] Sousa S., De Carvalho J. R., Correia M J. N. Cadmium removal from industrial effluents by cementation with zinc powder. *International Journal of Environment and Waste Management* 2012. 9(3–4). 284–292.

[29] José V.A.A.O. et al. Kinetics of copper and cadmium cementation by zinc powder. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração* 2019. 16(2). 255–262.

[30] Rao K.S. et al. Review on cadmium removal from aqueous solutions. *International journal of engineering, science and technology* 2010. 2(7).

[31] Мамяченков С.В. и др. Исследование электроцементационной очистки растворов, полученных при атмосферном выщелачивании низкокачественных цинковых концентратов. *The Way of Science* 2014. 11. [Mamyachenkov S. V. et al. Investigation of electrocementation treatment of solutions obtained by atmospheric leaching of low-quality zinc concentrates. *The Way of Science* 2014. 11 (In Russ.)]

[32] Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы, химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия. СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2004, 838. [New handbook of chemist and technologist. Electrode processes. chemical kinetics and diffusion. colloidal chemistry. SPb.: ANO NPO “Professional”, 2004, 838. (In Russ.)]

[33] Справочное руководство по применению ионоселективных электродов: Пер. с англ. Мир, 1986. 231. [Reference guide to the use of ion-selective electrodes: *Trans. from English*. Mir, 1986. 231 (In Russ.)]