

РАСЧЕТЫ КИНЕТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ РАЗРЯДА КАТИОНОВ ИЗ НЕЙТРАЛЬНЫХ И КИСЛЫХ РАСТВОРОВ СУЛЬФАТА ЦИНКА

В последнее время опубликовано ряд работ по разряду цинка в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) [1-4]. Особый интерес для гидрометаллургии цинка представляют высокомолекулярные органические вещества, которые наряду с другими примесями постоянно присутствуют в растворах. На стадию электролиза с целью повышения эффективности процесса (снижения отрицательного влияния сурьмы, мышьяка и других, уменьшения попадания кислоты в атмосферу цеха и т.д.) вместе с лакрицей, костным клеем вводят анионное поверхностно-активное вещество – лигносульфонат (ЛСТ).

Целью работы было получение данных кинетических констант разряда катионов из нейтральных и кислых растворах сульфата цинка.

Электрохимические исследования проводили на электролите, содержащем растворы: 0.25M ZnSO₄ и 0.25M ZnSO₄ + 18 г/л H₂SO₄. В электрохимическую ячейку дозировали лигносульфонат в количестве 10, 20, 40 и 80 мг/л и катионный флокулянт К6645 в количестве 25 мг/л. Потенциостатические, гальваностатические данные и снятие поляризационных кривых в динамическом режиме проводили на потенциостате «Potentiostat P-30J com. фирмы «Elins» с использованием трех-электродной ячейки. Измерения проводили при комнатной температуре без перемешивания и при интенсивном перемешивании магнитной мешалкой.

При снятии полной поляризационной емкости в динамическом режиме методом быстрого заряжения для нейтрального электролита были показаны следующие результаты (табл.1). Следует отметить, что интенсивное перемешивание раствора позволило снижать полную поляризационную емкость, а добавки ПАВ увеличивали ее.

Таблица 1 Показатели полной поляризационной емкости $K \cdot 10^{-3}$ $\Phi/\text{см}^2$. Электролит 0, 25 M ZnSO₄

Развертка, мВ/с	Без перемешивания			С перемешиванием		
	Без ПАВ	Добавка бесфлок К6645, 25 мг/л	Добавка ЛСТ, 80 мг	Без ПАВ	Добавка бесфлок К6645, 25 мг/л	Добавка ЛСТ, 80 мг
1000	3.68	5.47		2.51	3.30	
200	22.0		66,7			43

В табл.2 приведены данные полной поляризационной емкости, полученной для кислого электролита состава: 0, 25 M ZnSO₄ + 18 г/л H₂SO₄ при скорости развертки 1000 и 2000 мВ/с.

**Таблица 2 – Показатели полной поляризационной емкости $K \cdot 10^{-3} \text{ Ф/см}^2$.
При перемешивании и скорости развертки 1000 и 2000 мВ/с**

Скорость развертки, мВ/с	Без ПАВ	10 мг/л ЛСТ	20 мг/л ЛСТ	40 мг/л ЛСТ	80 мг/л ЛСТ
1000	3,42		2.86		2.58
2000	1.12	5.00	1.5	2.4	2.27

С увеличением скорости развертки до 2000 мВ/с показатели полной поляризационной емкости снижались, однако они были на один-два порядка выше, чем величины емкости двойного слоя. Как отмечено в работе [5], в условиях протекания существенного фарадеевского тока определяется полная поляризационная емкость, представляющую сумму емкостей двойного электрического слоя и емкости электрохимической реакции. Таким образом, по данным полной поляризационной емкости можно видеть ее возрастание при дозировке к электролиту органических веществ: лигносульфоната и флокулянта бесфлок К6645. Так как органические вещества, по данным публикации [5], должны снижать емкость двойного слоя, то в нашем случае можно принять влияние ЛСТ и флокулянта на вторую составляющую полной поляризационной емкости - на емкость электрохимической реакции. Для получения величин токов обмена и чисел переноса проведены измерения в гальваностатическом режиме при постоянных величинах катодного тока 0; 0.35; 0.7; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7 мА (от 0 до 30 мА/см², последняя величина соответствует плотности тока в промышленном электролизе цинка). При этом средние за 10 сек от начала процесса данные изменения поляризации от величины тока приведены на рис.1. Показано, что перемешивание нейтрального электролита (кривая 3) увеличивает поляризацию.

Добавка лигносульфоната также увеличивает поляризацию при всех величинах тока как с перемешиванием электролита, так и без перемешивания. В табл.3 показаны расчетные данные токов обмена (i_o) и чисел переноса (α) для нейтрального электролита в условиях перемешивания и без перемешивания для нейтрального раствора ZnSO₄.

Таблица 3 – Величины токов обмена ($10^{-4} i_o$, А/см²) и чисел переноса (α), полученные из результатов электровосстановления цинка из раствора 0.25 М ZnSO₄

Без перемешивания, без ПАВ		α	i_o	С перемешиванием, без ПАВ		A	i_o
						начало	2.20
Без перемешивания, добавка ЛСТ 80 мг/л	Начало	0.222	15.31	С перемешиванием, добавка ЛСТ 80 мг/л	начало	0.30	2.20
	Конец	0.083	45.08		конец	0.123	19.36
Без перемешивания, добавка ЛСТ 80 мг/л	Начало	0.177	15.6	С перемешиванием, добавка ЛСТ 80 мг/л	начало	0.245	3.44
	Конец	0.072	42.56		конец	0.100	54.40

Расчеты проведены на двух частях кривых: без учета данных, полученных при токах -4,-5,-6 мА (начальный участок кривых – начало)) и без учета данных, полученных при токах 1,2 мА (конечный участок кривых - конец). Как видно из полученных данных (табл.3), в случае проведения

электролиза сульфата цинка без перемешивания в сравнении с перемешиванием в присутствии и в отсутствии добавки ЛСТ токи обмена выше на начальном участке, на конечном участке – наоборот.

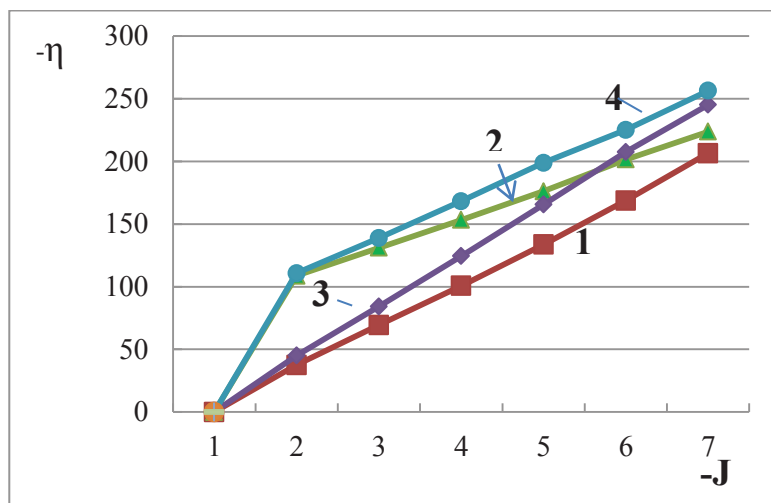


Рисунок 1 – Вольтамперные кривые, снятые в гальвано-статическом режиме на электролите состава: 0.25 М ZnSO₄. η – поляризация, мВ; J – ток, мА; 1 – без перемешивания и без добавки ЛСТ; 2 - без перемешивания с добавкой ЛСТ 80 мг/л; 3 – с перемешиванием и без добавки ЛСТ; 4 – с перемешиванием и с добавкой ЛСТ 80 мг/л

Числа переноса во всех случаях выше при проведении электролиза ZnSO₄ при интенсивном перемешивании, которые показывают сдвиг в двойном электрическом слое потенциального барьера в сторону катодной плоскости и возрастание поляризации. Это следует из уравнения катодной поляризационной кривой

$$i = i_o e^{-\frac{anF\eta}{RT}} \quad (1)$$

В табл.4.5 приведены данные токов обмена и чисел переноса по данным гальваностатических исследований катодного процесса на кислом электролите 0.25 М ZnSO₄ + 18 г/л H₂SO₄.

Таблица 4 Величины токов обмена (10⁻⁴ i_o, А/см²) и чисел переноса, полученных по результатам электровосстановления цинка из раствора 0.25 М ZnSO₄ + 18 г/л H₂SO₄

Без перемешивания, без ПАВ		α	i_o	С перемешиванием, без ПАВ		α	i_o
	начало	0.264	4,37		начало	0.241	6,46
конец	0.14	21.09	конец	0.127	24.90		

По данным табл. 4 можно отметить более низкие токи обмена в условиях отсутствия перемешивания, чем для нейтрального электролита, что связано с блокировкой поверхности катода выделяющимся газообразным водородом. Перемешивание позволяет снимать с поверхности катода пузырьки газообразного водорода, увеличивая поверхность реагирования.

Таблица 5 – Величины токов обмена ($10^{-4} i_o$, А/см²) и чисел переноса, полученных по результатам электровосстановления цинка из раствора 0.25 М ZnSO₄ + 18 г/л H₂SO₄ с добавками лигносульфоната

Участок кривой	Дозировка лигносульфоната, мг/л									
	0		10		20		40		80	
	α	i_o	α	i_o	α	i_o	α	i_o	Λ	i_o
Начало	0.256	4.90	0.246	1.67	0.148	6.52	0.122	6.85	0.170	5.42
Конец	0.141	20.11	0.122	6.21	0.22	2.96	0.206	2.96	0.241	2.94

По данным табл.5 можно отметить значительное снижение тока обмена с добавкой лигносульфоната при расчетах по конечному участку поляризационной кривой. В тоже время наблюдается возрастание чисел переноса с добавкой ЛСТ, которые оказывают отрицательное влияние на поляризацию разряда катионов на электроде. По-нашему мнению, карбоновые и сульфатные группы лигносульфонатов образуют с ионами цинка комплексы $R - (Zn^{2+})$, которые блокируют поверхность катода, снижая токи обмена, за счет возрастания энергетического барьера.

В работе показано, что интенсивное перемешивание кислого электролита заметно снижает поляризацию. Такой факт свидетельствует о том, что процесс разряда катионов лимитирует уже не стадия миграции катионов к отрицательному катоду, как в случае нейтрального электролита, а диффузия и массоперенос катионов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колесников А.В. Исследование причин эффективного использования лигносульфоната в электролизе цинка. Бутлеровские сообщения. 2014. Т.40. №12. С.110-116.
2. Колесников А.В. Исследование влияние ПАВ при инверсионно-вольтамперометрическом анализе. Бутлеровские сообщения. 2016. Т.47. №7. С.93-96.
3. Колесников А.В. Исследование разряда цинка из фонового раствора сульфата натрия в присутствии лигносульфоната. Бутлеровские сообщения. 2017. Т.49. №1. С.128-135.
4. Колесников А.В., Семенов К.В. Исследование кинетических параметров электрохимической системы раствора сульфата цинка в присутствии лигносульфоната. Бутлеровские сообщения. 2016. Т.47. №7. С.70-73.
5. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия / Под ред. А.Л. Ротиняна. – Л.: Химия, 1981, - 424 с