

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Челябинский государственный университет»

На правах рукописи



Агеенко Егор Игоревич

Влияние полиакриламидных флокулянтов на электрохимические процессы

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Диссертация

на соискание учёной степени кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, старший  
научный сотрудник  
Колесников Александр Васильевич

Челябинск – 2025

**Оглавление**

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	10
1.1 Роль поверхностно-активных веществ в электрохимических процессах .....	10
1.2 Адсорбция поверхностно-активных веществ.....	12
1.2.1 Адсорбция органических веществ на электродах.....	12
1.2.2 Влияние адсорбции на электрохимические процессы .....	18
1.3. Влияние поверхностно-активных веществ на электролиз.....	19
1.3.1 Механизмы влияния добавок низкомолекулярных ПАВ на электроосаждение металлов.....	19
1.3.2 Использование добавок поверхностно-активных веществ в практике электроосаждения .....	23
1.3.3 Влияние поверхностно-активных веществ на реакцию выделения водорода .....	28
1.3.4 Использование добавок высокомолекулярных ПАВ (флокулянтов) в практике электроосаждения металлов .....	31
1.4 Использование ПАВ в цементационной очистке .....	35
1.5 Использование ПАВ в электрохимическом анализе .....	42
Выводы по главе 1 и постановка задачи.....	47
ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	51
2.1. Физико-химическое исследования представленных в работе объектов .....	51
2.1.1. Молекулярная спектроскопия.....	51
2.1.2 Вискозиметрия.....	57
2.1.3 Титриметрия .....	58
2.1.4. Капиллярный электрофорез .....	62
2.1.5 Атомно-эмиссионная спектроскопия.....	63

2.2. Методика изучения влияния высокомолекулярных ПАВ на электролиз ....	63
2.2.1 Приготовление растворов, подготовка электродов .....	63
2.2.2. Методика электрохимических измерений.....	64
2.2.3 Расчет кинетических и электрохимических параметров .....	65
2.2.4 Изотермы адсорбции.....	67
2.3. Методика изучения влияния высокомолекулярных ПАВ на цементацию кадмия.....	70
2.3.1. Лабораторная установка, приготовление растворов .....	70
2.3.2. Методика проведения цементационной очистки.....	70
2.3.3 Расчет кинетических и термодинамических параметров .....	71
2.3.4. Методика изучения химического состава продукта цементации .....	73
2.3.5. Рентгенофазовый анализ продукта цементации .....	73
2.4. Методика изучения влияния высокомолекулярных ПАВ на инверсионный вольтамперометрический анализ металлов .....	74
2.4.1 Приготовление растворов, подготовка электродов .....	74
2.4.2. Методика проведения определения цинка, кадмия и свинца методом инверсионного вольтамперометрического анализа.....	74
2.4.3. Расчет концентрации определяемых металлов .....	75
2.5. Статистическая обработка результатов эксперимента.....	76
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	78
3.1. Изучение влияния высокомолекулярных ПАВ на электролиз.....	78
3.1.1. Кинетические параметры разряда водорода в электролите состава 0,07 М MgSO <sub>4</sub> + 0,09 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	78
3.1.2. Кинетические параметры разряда цинка в электролите состава 0,07 М ZnSO <sub>4</sub> + 0,09 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	83
Выводы по разделу 3.1.....	89

3.2 Изучения влияния высокомолекулярных ПАВ на цементационное удаление кадмия.....	90
Выводы по разделу 3.2.....	99
3.3. Изучение влияния высокомолекулярных ПАВ на определение тяжелых металлов методом инверсионной вольтамперометрии .....	100
Выводы по разделу 3.3.....	105
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	106
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	107

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность темы исследования**

В диссертационной работе рассматривается важная научная проблема, связанная с изучением влияния высокомолекулярных (молекулярная масса  $\approx 10^6$  г/моль) поверхностно-активных веществ (ПАВ) – флокулянтов на основе полиакриламида на электрохимические процессы. Флокулянты широко используются в различных технологиях: при очистке сточных вод, в гидрометаллургическом производстве для обезвоживания осадков и осветления растворов. В гидрометаллургии цинка не исключается возможность попадания флокулянтов на электрохимические стадии (очистка растворов от примесей, электролиз), которые по-разному воздействуют на эти процессы в зависимости от вида используемых флокулянтов: катионных, анионных и неионогенных.

Высокомолекулярные ПАВ модифицируют поверхность твердых электродов, что приводит как к положительному, так и отрицательному влиянию их на электрохимические процессы. Несмотря на значительное количество исследований в области применения флокулянтов для обезвоживания осадков и осветления растворов остаются неизученными вопросы влияния добавок флокулянтов на зарождение и рост кристаллов выделяемого элемента, на механизм и скорость электрохимических реакций, что имеет особое значение в технологии производства цинка, в частности, на этапах цементационной очистки растворов от примесей металлов и электролизе катодного цинка.

### **Степень разработанности темы исследования**

На протяжении многих лет ученые всего мира исследуют влияние поверхностно-активных веществ на различные химические процессы, в частности, на электролиз, контактный обмен (цементацию) и инверсионный вольтамперометрический анализ металлов. Однако, несмотря на значительное количество исследований в данной области, до сих пор остаются вопросы, требующие дополнительного изучения. Это связано с тем, что научные

исследования посвящены отдельно изучению влияния ПАВ на электролиз, цементацию или инверсионный вольтамперометрический анализ. В настоящее время нет публикаций обобщающих эффекты ПАВ на вышеперечисленные электрохимические процессы. Более того, большинство исследований ограничено изучением влияния одного или двух поверхностно-активных веществ на конкретный процесс, при этом недостаточно внимания уделяется анализу комплексного влияния ПАВ разной природы на протекание электрохимических реакций.

Таким образом, разработанность темы исследования на данный момент, несомненно, является недостаточной. Данная диссертационная работа подразумевает более глубокое и всестороннее изучение механизма влияния высокомолекулярных (молекулярный вес около миллиона) поверхностно-активных веществ на электрохимические процессы: электролиз, цементацию и инверсионный вольтамперометрический анализ металлов, что позволяет значительно развивать и расширять существующие знания в этой области.

**Цель работы** – определение степени влияния флокулянтов на основе полиакриламида на электрохимические процессы, сопровождающие электролиз, цементационную очистку (контактный обмен), инверсионный вольтамперометрический анализ в растворах, которые образуются после гидролитической очистки, проводимой с использованием высокомолекулярных поверхностно-активных веществ.

### **Задачи**

1. Определить влияние концентрации коммерческих флокулянтов на основе сополимеров полиакриламида с различными функциональными группами на их адсорбционную способность на кинетические параметры электролиза (плотность тока обмена, перенапряжение разряда катионов цинка и водорода) на твердом электроде;

2. Определить влияние флокулянтов на степень цементации и кажущиеся энергии активации электрохимических реакций, происходящих на поверхности,

цинка в растворе  $\text{CdSO}_4$  и оценить их воздействие на эффективность цементационной очистки, внешний вид, элементный и фазовый состав получаемых осадков.

3. Изучить влияние флокулянтов на правильность определения концентрации ионов цинка, кадмия и свинца на ртутном капельном электроде при проведении инверсионного вольтамперометрического анализа.

4. По данным полученных результатов рекомендовать тип флокулянта на основе заряда его функциональных групп для использования в гидrolитической очистке растворов, обеспечивающий максимальное подавление разряда катионов водорода и минимальное негативное влияние на цементационную очистку и электролиз.

### **Научная новизна и теоретическая значимость**

1. Впервые установлено замедляющее действие флокулянтов на основе полиакриламида на процесс электровосстановления катионов цинка, кадмия, свинца и водорода, что позволило выявить их роль в изменении эффективности электролиза цинка, цементационной очистке растворов от кадмия, определении концентрации металлов методом инверсионной вольтамперометрии. Показано, что адсорбция флокулянтов на твердом катоде протекает в смешанном режиме и подчиняется изотерме Темкина.

2. Впервые определены кинетические параметры (степень цементации и кажущиеся константы скорости и энергии активации) восстановления ионов кадмия на цинковом порошке в присутствии полиакриламидных флокулянтов. Показано, что добавление флокулянтов переводит процесс контактного обмена катионов кадмия с диффузионного режима в кинетический, что подтверждено значениями кажущихся энергий активации.

3. Впервые установлено, что анионный флокулянт в большей мере подавляет восстановление катионов водорода, чем металлов, по сравнению с катионным и неионогенным флокулянтом в процессе электролиза и цементации.

## **Практическая значимость работы**

Подавление побочной реакции выделения водорода с помощью анионного флокулянта позволяет рекомендовать его использование в производственных процессах, предшествующих электрохимическим стадиям, включающих цементационную очистку, электролиз. Это может привести к повышению эффективности процессов, повысить выход по току, снизить расход цинкового порошка на стадии очистки растворов и электроэнергии на электролизе, в целом повысить производительность производства металла.

## **Методология и методы исследования**

В экспериментальных исследованиях, посвященных разряду катионов на твердых электродах, использован потенциостат-гальваностат «Р-30J». При изучении влияния ПАВ на цементацию и инверсионный вольтамперометрический анализ использовались иономер многоканальный «Эксперт-001» и вольтамперометрический анализатор «Экотест-ВА», соответственно. Для анализа объектов исследования (флокулянтов) использованы: ИК-спектрометр Shimadzu IRAffinity-1S, рамановский спектрометр EnSpectr R532, система капиллярного электрофореза «Капель 103P», спектрометр атомно-эмиссионный с аргонной индуктивно-связанной плазмой в модификации «Гранд-ИСП», вискозиметр ВПЖ-4. Анализ продуктов цементации выполнен на атомно-абсорбционном спектрометре Shimadzu AA-7000 и рентгеновском дифрактометре Дрон-3М.

Статистическая обработка и представление результатов выполнены с использованием программных средств обработки данных MS Excel.

## **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Наличие катионных и неионогенных флокулянтов в цинк-, кадмий-содержащих растворах уменьшает скорость разряда катионов металлов и водорода в процессах электролиза и цементации за счет их адсорбции на катодах.

2. Адсорбция флокулянтов на цинковом катоде протекает в смешанном режиме во время электролиза и подчиняется изотерме Темкина.

3. При количественном определении ионов цинка, кадмия, свинца методом инверсионной вольтамперометрии присутствие флокулянтов оказывает незначительное влияние: по сравнению с растворами без флокулянтов погрешность увеличилась с 3% до 10%, что не превышает допустимый уровень для данной методики.

4. Присутствие флокулянтов изменяет режим протекания процесса цементации кадмия порошком цинка с диффузионного на кинетический, степень цементации уменьшается с 91 % до 67–72% в зависимости от заряда флокулянта.

5. Действие анионного флокулянта ингибирующее, преимущественно направлено на протекание побочной реакции выделения водорода, что позволяет сократить расход порошка цинка на растворение в серной кислоте при проведении цементационной очистки.

### **Степень достоверности и апробации результатов**

Достоверность обеспечивается надежностью исходных данных, применением современных методов физико-химического исследования процессов и объектов, соответствием полученных результатов известным теоретическим закономерностям и данным по изучаемой тематике других исследователей, а также ответственным отношением автора к проведению экспериментов и анализу данных.

Результаты работ по теме исследований представлены на одной международной и двух Всероссийских конференциях. По теме диссертации опубликовано 11 работ, включая 6 работ в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых базах в Web of Science и Scopus.

### **Личный вклад автора**

Вклад автора заключается в постановке цели, задач и выборе объектов исследования, разработке экспериментальных методов исследования и их осуществлении, в проведении расчетов, формулировании выводов. Подготовлены и опубликованы рукописи статей по основным значимым результатам диссертационного исследования.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Роль поверхностно-активных веществ в электрохимических процессах

Последние несколько десятилетий роль поверхностно-активных веществ в электрохимии возрастает. Активное использование ПАВ обусловлено особенностями их строения. Молекулы ПАВ содержат в своём составе гидрофильную группу, которая может быть заряжена положительно, отрицательно, нейтрально или быть в виде цвиттер-иона, и гидрофобную группировку. Амфифильные свойства ПАВ позволяют им изменять и контролировать свойства поверхностей электродов, что может приводить к изменению скорости и механизма реакции [1]. Такие молекулы, благодаря своему строению, склонны к адсорбции на границе раздела и образованию супрамолекулярных структур [2].

Растущий интерес к использованию полимерных поверхностно-активных вместо мономерных молекул поверхностно-активных веществ обусловлен наличием сильной адсорбции на границах раздела. К прочему, адсорбция полиэлектролитов не так сильно зависит от условий, как для низкомолекулярных поверхностно-активных веществ. Это означает, что полимерные ПАВ эффективны при низких общих концентрациях. Кроме того, они могут иметь длинные полиоксиэтиленовые (или полисахаридные) цепи и при этом удерживаться на границах раздела, в то время как низкомолекулярные ПАВ с длинными гидрофильными цепями имеют тенденцию десорбироваться с границы раздела и растворяться в водной фазе [3].

Поверхностно-активные вещества обычно используются в очистке металлических поверхностей перед гальваническим осаждением, а также для влияния на побочную реакцию выделения водорода (РВВ) на катоде [2]. Использование поверхностно-активных веществ сопряжено с достижением следующих положительных эффектов [2]:

– Расширение рабочих диапазонов кислотности, температуры и плотности тока;

- Улучшение блеска осажденного металла за счет изменения размера кристаллов осадка;
- Облегчение удаления пузырьков газа с электродов, благодаря снижению поверхностного натяжения электролита.

Присутствие поверхностно-активных веществ в электролите влечет за собой изменение катодной поляризации [2], а, следовательно, и изменение гладкости катодного осадка, размеров зерен, скорости их роста и адгезии зерен с подложкой и когезии друг с другом [3].

Благодаря столь полезным качествам веществ, обладающих поверхностно-активными свойствами, они нашли применение в гидрометаллургическом производстве. Использование поверхностно-активных веществ в процессе электрокристаллизации позволяет получать металлы с заданными свойствами, повышенным выходом по току и содержанием драгоценных металлов в шламе [5].

Гидрометаллургическое производство цинка сопряжено с использованием органических соединений, поверхностно-активных веществ, флокулянтов [6,7]. Флокулянты используются для повышения скорости отстаивания пульп 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, частично оставаясь в растворе, оказывают влияние на последующие процессы: цементацию примесей и электролиз цинка.

В ряде работ отмечается, что присутствие поверхностно-активных веществ, органических соединений оказывает влияние на цементацию кадмия [8–10]. Сообщается [9,10], что присутствие в растворе неионогенных и анионных ПАВ может как ингибировать, так и катализировать цементацию кадмия. Автор выше указанных работ связывает ингибирование с уменьшением пористости осадка. В случае ингибирования реакции выделения водорода наблюдалось ускорение цементации.

ПАВ в электрохимическом анализе находят применение в качестве добавок к фоновым растворам электролитов. При использовании поверхностно-активных веществ в электрохимическом анализе наблюдается адсорбция на границах раздела электрод-электролит, увеличение коэффициента чувствительности по отношению к определяемому веществу даже при использовании малых количеств ПАВ. Известно, что поверхностно-активные вещества играют существенную роль в транспорте заряженных частиц [11].

## **1.2 Адсорбция поверхностно-активных веществ**

### **1.2.1 Адсорбция органических веществ на электродах**

Двойственная природа поверхностно-активных веществ определяет их взаимодействие с поверхностями и границами раздела. Гидрофильные группы ПАВ взаимодействуют с полярными молекулами воды, металлами, ионами. Поверхность металла и их оксиды гидрофильны, поэтому к ним притягиваются полярные группы молекул органических соединений [12]. Очень часто атомы азота, кислорода, входящие в состав гетероциклических ПАВ, и их несвязанная пара  $\pi$ -электронов обычно образует связь с металлическими подложками. Подобное поведение наблюдается в случае гомоароматических кольцевых структур. Этот тип взаимодействий часто приводит к хемосорбции. Однако следует отметить, что большинство металлов в агрессивных средах имеют слой оксидов, которые взаимодействуют с поверхностно-активными веществами иначе, чем металлы.

Адсорбция ПАВ начинается с образования монослоев на поверхности металла. При увеличении концентрации ПАВ поверхность металла покрывается би- и мультислоями. Достижение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) сопровождается образованием агрегатов в водной фазе. Образование мицелл связано с достижением предела растворимости ПАВ в одной из фаз.

Низким концентрациям ПАВ соответствует незначительная адсорбция на подложке. Увеличение концентрации влечет за собой агрегацию ПАВ, но она достаточно рыхлая. Концентрация, при которой происходит образование однородного, но все еще не сплошного слоя называется концентрацией поверхностной агрегации (КПА). При превышении концентрации ККА образуются полумицеллы и мицеллы. Число мономеров в мицелле, число агрегации (N) определяет размер и геометрию мицеллы и, следовательно, является важной величиной. Число агрегации поверхностно-активных веществ в водном растворе обычно составляет от 10 до 100 [2].

Адсорбция органических соединений на электродах может быть слабой, что позволяет органическим молекулам обмениваться с аналогичными молекулами из раствора(1). Такая адсорбция является обратимой и описывается с помощью изотерм [13]:

$$[\text{ПАВ}]_{\text{р-р}} \rightleftharpoons [\text{ПАВ}]_{\text{адс}} \quad (1)$$

Взаимодействие между подложкой и молекулами адсорбата может быть сильным. Это может привести к переносу заряда между органической молекулой и электродом. Как следствие, могут образовываться новые молекулы, которые адсорбируются или вступают в химические реакции, превращаясь в другие соединения. Такая адсорбция будет необратимой, в этих условиях законы термодинамики не применимы.



Следует отметить, что хемосорбция происходит за счёт образования специфических связей, поэтому наблюдается образование только монослоя. Физическая сорбция может сопровождаться образованием нескольких слоёв. Десорбция хемосорбированных молекул может происходить при более высоких температурах, чем в случае физической адсорбции.

В случае слабой обратимой адсорбции не происходит переноса электрона между адсорбированной молекулой и подложкой. Электрический ток, определяется как заряд, переносимый в единицу времени. Однако, поскольку в

процессе адсорбции переноса электронов не происходит, то процесс характеризуется почти нулевым током, как это показано на рисунке 1.

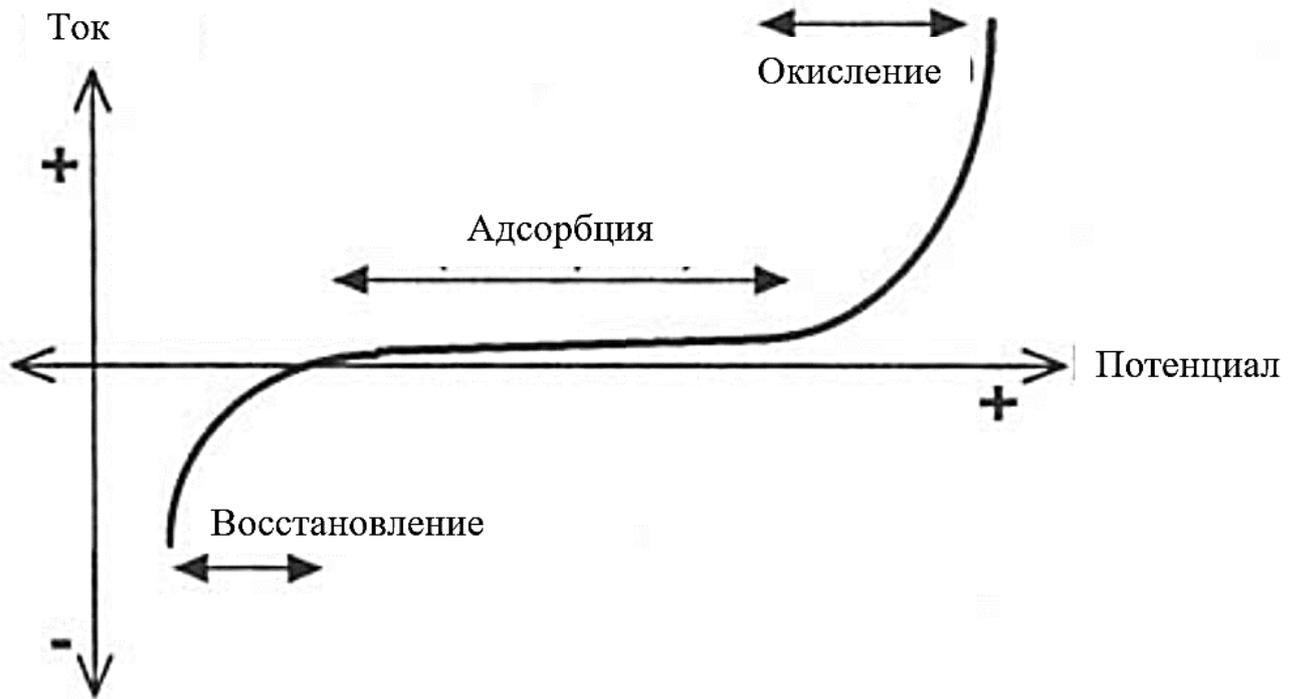


Рисунок 1 – Кривая зависимости тока от потенциала для адсорбции органических молекул на электроде [13]

При достаточно положительных потенциалах все органические молекулы подвергаются окислению и разложению с образованием конечного продукта. С другой стороны, при достаточно отрицательных потенциалах адсорбированная органическая молекула может вступать в другие реакции, такие как гидрирование или восстановление. Протекание электрохимических реакций вызывает возрастание тока. Таким образом, процессы адсорбции характеризуются токами, близкими к нулю, в отличие от других процессов переноса заряда, где наблюдаются большие токи.

Зависимость степени заполнения от потенциала электрода для адсорбированных молекул имеет параболический вид. Максимум на кривой соответствует потенциалу нулевого заряда (ПНЗ).

Если же органическая молекула претерпевает какие-либо изменения, и модифицированная молекула или её часть адсорбируется на поверхности

электрода, то кривая зависимости степени заполнения поверхности утрачивает параболический характер (рисунок 2).

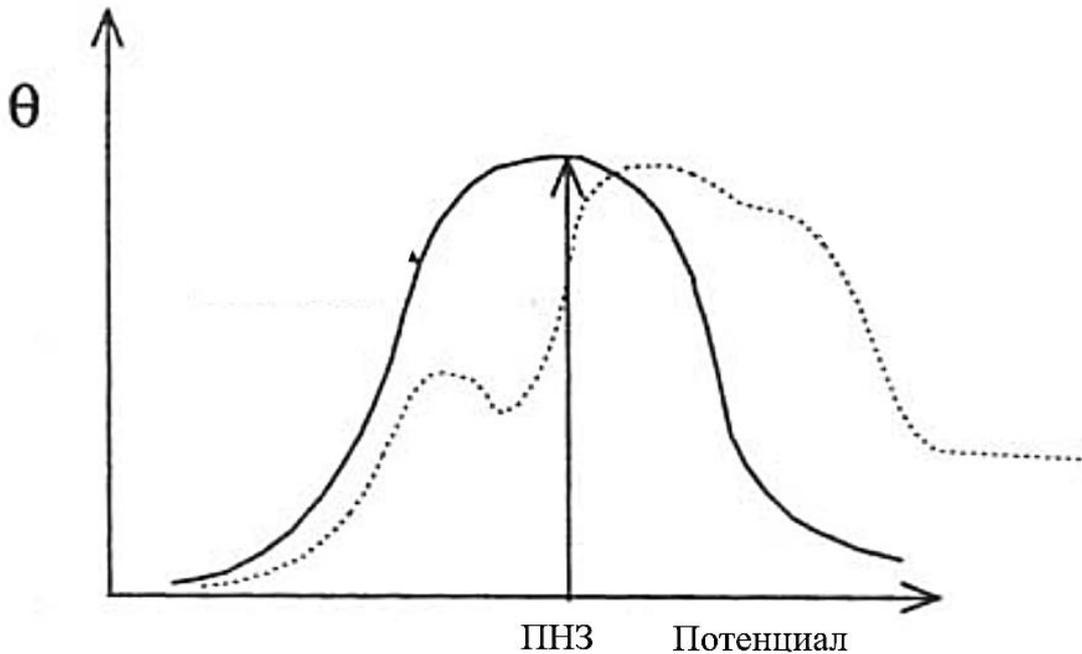


Рисунок 2 – Кривая зависимости степени заполнения поверхности ( $\theta$ ) от потенциала для адсорбции органических молекул на поверхности электрода. Сплошная линия соответствует адсорбции молекул, пунктирная – адсорбции, осложнённой протеканием электродной реакции [13]

На способность адсорбции влияет [14]:

1. Природа органической молекулы: функциональные группы, ароматичность, орбитальные свойства валентных электронов, стерические эффекты, наличие, донорных атомов, электронная структура молекулы [15];
2. Поверхность металла;
3. Состав раствора, присутствие электролитов;
4. Электрохимический потенциал поверхности [13].

Обычно углеводородные цепи органических веществ слабо взаимодействуют с молекулами воды и материалом электрода, вне зависимости от их разветвленности. Наличие функциональных групп, ароматических систем меняет ситуацию на противоположную. Линейные алифатические соединения адсорбируются вертикально на электродах, тогда как ароматические молекулы за счет сильного взаимодействия  $\pi$ -электронов с электродом имеют плоскую

ориентацию на поверхности металла. Наличие функциональных групп усиливает адсорбцию, особенно в случае наличия донорных атомов. Увеличение концентрации адсорбата или изменение электродного потенциала может привести к переориентации адсорбированных частиц.

Существенную роль в адсорбции органических веществ играет шероховатость электрода. Адсорбция протекает в меньшей мере на шероховатой поверхности по сравнению с гладкой. Шероховатость препятствует переориентации ароматических соединений. Кроме того, кристаллическая структура влияет на адсорбции схожим образом, адсорбция на компактных поверхностях протекает сильнее. Природа металла, его электронная структура влияет на адсорбционное поведение органических молекул. Существует много корреляций между энергией адсорбции и параметром металла. Например, автор работы [16] связывал уменьшение энергии адсорбции амилового спирта и ацетонитрила с ростом сил взаимодействия молекул воды с металлом.

Также влияет растворимость органического соединения в электролите. Соединения с плохой растворимостью более склонны к адсорбции. Например, менее растворимые нафтильные соединения проявляют более сильную адсорбцию на ртути, чем более растворимые бутильные и фенильные соединения [17]. Кроме того, высокая концентрация в растворе (обеспечиваемая растворимостью соединения) обеспечивает более быструю адсорбцию и большее покрытие поверхности.

Как говорилось ранее, в приэлектродном слое молекулы растворителя замещаются на молекулы органического вещества. Органические соединения обычно крупнее молекул воды, поэтому в процессе адсорбции несколько молекул воды должны разорвать связи с металлом, чтобы освободить пространство для более крупной молекулы органического соединения. Органические соединения обладают меньшей диэлектрической постоянной по сравнению с водой. Увеличение потенциала поверхности электрода приводит к увеличению работы, которую необходимо совершить против электрических сил поля.

Адсорбцию можно рассмотреть, как замещение молекул воды на молекулы органических соединений. Заряд электрода влияет на возможность десорбции молекул воды на поверхности. Если молекулы воды несильно притягиваются, то органические молекулы стремятся заменить их на поверхности, и наоборот.

В случае, когда электрод заряжен отрицательно диполи воды прочно удерживаются своими атомами водорода на поверхности электрода. Далеко не все органические соединения могут адсорбироваться в таких условиях, степень заполнения поверхности будет мала.

При изменении потенциала электрода все больше молекул воды меняют свою ориентацию. При нулевом заряде энергия взаимодействия вода-электрод уменьшается, десорбция воды происходит значительно легче, что в свою очередь облегчает адсорбцию органических веществ. Молекулы воды слабее всего удерживаются при ПНЗ и, следовательно, органические молекулы будут относительно в большем количестве удерживаться на электроде при этом потенциале. Тогда максимум органической адсорбции должен приходиться на ПНЗ.

Большее увеличение потенциала приводит к еще большей переориентации диполей воды. Притяжение молекул воды к поверхности становится все более сильным, адсорбция органических соединений снижается, все органические молекулы вытесняются молекулами воды. При некотором потенциале замена молекул воды молекулами органических веществ становится невозможной вследствие уменьшения диэлектрической постоянной и больших размеров молекул органических соединений [18].

Изменение условий эксперимента, может приводить к изменению механизма адсорбции, например, в других условиях молекула органического соединения может вступать в новые электродные реакции, такие как окисление, восстановление, полимеризация адсорбированных органических молекул [13].

### 1.2.2 Влияние адсорбции на электрохимические процессы

Вне зависимости от природы электрохимического процесса, адсорбция оказывает влияние на двойной электрический слой. Адсорбированное органическое вещество увеличивает расстояние между обкладками плотной части двойного слоя, что приводит к повышению энергии активации реакции разряда. В зависимости от условий, в присутствии адсорбционного слоя наблюдается или снижение скорости реакции, или рост перенапряжения. В соответствии с теорией замедленного разряда скорость электрохимической реакции при постоянной объемной концентрации реагирующего вещества в приэлектродном слое определяется уравнением (3) [18, 19]:

$$i = k_1 e^{-\frac{\alpha(E-\psi_1)F}{RT}} \cdot e^{-\frac{n\psi_1 F}{RT}}, \quad (3)$$

где  $E$  – разность потенциалов на границе электрод – раствор;

$\psi_1$  – потенциал на расстоянии радиуса реагирующей частицы от поверхности электрода;

$n$  – валентность реагирующей частицы;

$F$  – постоянная Фарадея;

$k$  и  $\alpha$  – постоянные, причем коэффициент  $\alpha$  больше нуля и меньше единицы;

$R$  – газовая постоянная;

$T$  – абсолютная температура.

Ингибирующее действие ПАВ на электродные процессы обусловлено двумя основными причинами: изменением строения двойного электрического слоя и затруднением разряда ионов через адсорбционные пленки. Оба эти эффекта учтены в уравнении (4), которое предложил Фрумкин [18]:

$$i = k_1 f(\Gamma) e^{-\frac{\alpha(E-\psi'_1)F}{RT}} \cdot e^{-\frac{n\psi_1 F}{RT}}, \quad (4)$$

где  $f(\Gamma)$  – функция, убывающая с увеличением количества адсорбционного вещества и удовлетворяющая условию  $f(0) = 1$ , отражает влияние неэлектрических факторов на скорость разряда;

$\psi'_1$  – значение пси–потенциала, видоизмененное процессом адсорбции.

Абсолютная величина и знак  $\psi'_1$  определяются природой входящих в состав двойного слоя ионов и молекул поверхностно-активных веществ. Если на катоде адсорбируются поверхностно-активные катионы, пси-потенциал имеет положительное значение и наблюдается замедление реакции в случае адсорбции поверхностно-активных анионов,  $\psi'_1$  имеет отрицательное значение, и электродная реакция ускоряется.

Адсорбированные незаряженные молекулы незначительно изменяют величину потенциала и не могут быть причиной отмечаемого в ряде случаев резкого торможения реакции. Для объяснения эффекта торможения разряда ионов выдвинуто предположение, что внедрение больших органических молекул увеличивает толщину двойного слоя [18].

### **1.3. Влияние поверхностно-активных веществ на электролиз**

#### **1.3.1 Механизмы влияния добавок низкомолекулярных ПАВ на электроосаждение металлов**

Наиболее распространенным механизмом влияния органических соединений на электроосаждения является представление о блокировке поверхности [20, 21]. Блокировка поверхности электрода происходит за счет адсорбции на активных центрах, геометрических выступах. На возможность блокировки влияет размер молекул, их кислотно-основные свойства и наличие неподеленных электронных пар. Такие добавки способны лишь только снижать скорость электрохимических реакций.

Органические соединения могут вступать в реакции комплексообразования с ионами металлов. Помимо органических лигандов в реакции комплексообразования могут вступать молекулы растворителя. В любом случае, перед осаждением комплексные соединения разрушаются до разряда центрального иона. При высоких концентрациях комплексообразователя такие реакции могут протекать в объеме раствора. Однако, при использовании небольших количеств добавок, комплексообразование произойдет на поверхности электрода, где

концентрация лиганда самая высокая. Экспериментально было отмечено, что в ряде случаев добавление небольших количеств лиганда вызывает увеличение скорости электродной реакции. При использовании больших количеств добавок, когда комплексообразование протекает во всем объеме наблюдается противоположная ситуация. Хотя при более высоких концентрациях можно наблюдать увеличение скорости за счет очистки поверхности электрода от загрязняющих его продуктов электрохимической реакции, но обычно образуются более стабильные комплексы металлов, что затрудняет восстановление иона металла.

При использовании небольших количеств добавок предполагается, что увеличение скорости реакции может быть связано с адсорбцией лиганда на металлической поверхности. Адсорбированный лиганд образует комплексы с ионом металла, увеличивая количество ионов металла в приэлектродном пространстве, таким образом увеличивая скорость восстановления [22,23]. Чаще всего в качестве лигандов выступают отрицательно заряженные ионы.

Существует и другое объяснение катализа, вызванного комплексообразованием. Образующийся комплекс может выполнять функцию ионного мостика, увеличивается скорость потока электронов от электрода к иону металла. Авторы работы [24] заметили, что добавка анионного поверхностно-активного вещества 1-декансульфоната натрия незначительно ускоряет разряд ионов  $Zn^{2+}$  на ртутном каплюющем электроде. Такое поведение объясняется образованием активного комплекса, образующегося на поверхности электрода, который облегчает перенос электронов. Однако, адсорбированные молекулы ПАВ блокируют поверхность электрода, что частично нивелирует эффект образования ионного мостика.

Поверхностно-активные вещества изменяют поверхностное натяжение, что позволяет таким добавкам очищать поверхность электродов от блокирующих частиц. При определенной концентрации, значительно меньшей критической концентрации мицеллообразования [25–31], они резко изменяют характеристики

поверхности, образуя пленку на поверхности, полностью изменяя свойства электрода [31]. Эта гидрофобная пленка имеет гораздо более низкое поверхностное натяжение, которая смачивает водород и другие гидрофобные загрязнения на границе раздела и, таким образом, способствует их удалению с поверхности. В некоторых случаях эти пленки, если они заряжены, будут, как и при мицеллярном катализе, притягивать восстанавливаемые ионы к поверхности.

В реакциях электроокисления и каталитических процессах на металлических поверхностях, по мере постепенного увеличения концентрации добавки поверхностно-активного вещества, наблюдалось периодическое повышение и понижение [25, 27–29] скорости реакции. Это можно связать с образованием организованных многослойных структур при увеличении концентрации добавки. Образование многослойных агрегатов сопровождается попеременным переходом от гидрофобной поверхности к гидрофильной и обратно к гидрофобной. Разумно предположить, что аналогичные эффекты имеют место и в процессах электроосаждения.

Образование гидрофобной пленки на поверхности электрода исключает попадание воды на поверхность, поэтому при прохождении аквакомплексов через этот гидрофобный слой молекулы воды отрываются, что облегчает восстановление иона металла [31]. В таком случае наблюдается дополнительный пик на вольтамперомерограмме. Однако при стационарном электролизе пленка может повышать сопротивление, и к следствию замедлять скорость восстановления.

На поверхности электрода происходят конкурирующие реакции, основное влияние добавки может быть не на процесс осаждения. Наиболее часто такой побочной реакцией является выделение водорода. Сообщается [32], что Тритон X-100 адсорбируется на поверхности электрода и притягивает протоны к своей полиоксиэтиленовой группе, уменьшая рН в приэлектродном слое. Подобное поведение катализирует РВВ, по мнению авторов, Тритон X-100 может быть посредником в переносе ионов из раствора к электроду [33] и создавать ионные каналы [34]. Подобное поведение катализирует РВВ.

Авторы работы [35] отмечают, что внесение добавок цетилтриметиламмония бромида и Тритон X-100 приводит к снижению катодного пика на ЦВА и росту перенапряжения выделения цинка. Увеличение потенциала для электроосаждения цинка сопровождалось интенсификацией побочной реакции выделения водорода (5). Локальное повышение pH привело к образованию гидроксида, оксида и гидроксисульфата в катодном осадке. Введение органических добавок может приводить к замедлению реакции (6), что приводит к увеличению концентрации  $N_{адс}$ . В результате увеличивается скорость абсорбции (7). Действие добавок сводится не только к блокировке поверхности, но и к увеличению плотности заряда электрода. Увеличение отрицательного заряда увеличивает скорость абсорбции [36]. В результате выделение водорода сопровождается его поглощением металлом:



Адсорбция ПАВ на поверхности электродов зависит от их заряда. Ожидается электростатическое взаимодействие между катионным ПАВ и поверхностью катода из-за группы с положительным головным зарядом [37, 38]. Однако, электростатическое взаимодействие анионогенных и неионогенных ПАВ с катодом неблагоприятно. Предлагается несколько моделей, объясняющих электросорбцию анионных и неионогенных поверхностно-активных веществ посредством специфического эффекта двойного слоя, возникающего на границе раздела [39, 40]:

1. Мостиковая модель: поверхностно-активные вещества облегчают или блокируют перенос электронов;
2. Модель электростатического взаимодействия: энергия активации снижается или усиливается поверхностно-активным веществом;
3. Модель коадсорбции: электроактивные частицы коадсорбируются с поверхностно-активными веществами, и реакция протекает через адсорбированное состояние.

### 1.3.2 Использование добавок поверхностно-активных веществ в практике электроосаждения

Более 80% цинка в мире производится по гидрометаллургической технологии [41–43]. Наличие органических веществ таких как ПАВ, флокулянты может сказаться на качестве катодного осадка, потреблении электроэнергии, выходе по току.

Поверхностно-активные вещества, содержащие отрицательно заряженную группу, относят к анионным. Чаще всего встречается анионные ПАВ с карбоксилатными, сульфатными, сульфонатными и фосфатными группами. В качестве противоионов обычно выступают ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ . протонированные алкиламины [3].

Наиболее изученным и распространённым анионным поверхностно-активным веществом является додецилсульфат натрия. Сообщается, что при концентрации додецилсульфата натрия до  $1 \text{ мг/дм}^3$  происходит увеличение выхода по току [44]. Дальнейшее увеличение концентрации добавки уменьшает выход продукта. Снижение выхода по току при увеличении концентрации добавки наблюдали и другие авторы [45–47]. Увеличение концентрации добавки влечет за собой увеличение покрытия поверхности катода сильно адсорбирующимся слоем добавки. Слой адсорбата увеличивает межфазную вязкость и тем самым снижает массоперенос и скорость осаждения цинка. Однако, имеются данные о противоположных результатах. При добавлении додецилсульфата натрия либо додецилбензолсульфоната натрия в концентрациях  $1 \text{ мг/дм}^3$  приводило к снижению выхода по току [48].

Адсорбция анионных ПАВ способна приводить к подавлению побочной реакции выделения водорода, которая сопровождает процесс электролиза цинка. Например, добавление перфторкарбоновых кислот увеличивает выход по току с 89,3 до 95,0 % [49]. Рост эффективности электролиза объясняют увеличением подавления реакции выделения водорода путем блокировки активных центров за счет адсорбции. Отмечается, что увеличение концентрации добавок приводит к

увеличению перенапряжения зародышеобразования. При высоких концентрациях добавок активные центры электроосаждения на поверхности катода блокируются, и поэтому требуется более высокая электродвижущая сила для восстановления ионов цинка, что приводит к росту перенапряжения зародышеобразования. Увеличение концентраций анионных ПАВ приводит к уменьшению плотности тока обмена и увеличению наклона Тафеля.

Удалось проследить тенденцию, заключающуюся в росте поляризации электродов с увеличением радиуса углеводородного радикала ПАВ. Поляризация цинкового и алюминиевого катодов изменяется в следующем порядке в присутствии добавок: перфтороктановая кислота > перфторгептановая кислота > перфтормасляная кислота.

Катионные поверхностно-активные вещества зачастую содержат в своем составе атом азота, несущий положительный заряд, то есть относятся к аминам или четвертичным аммониевым соединениям [3].

Продолжением вышеупомянутой работы является [50], где в качестве поверхностно-активных добавок использовали бромиды цетилтриметиламмония и тетрабутиламмония. Как и в случае с додецилсульфатом натрия наблюдался максимум на кривых «Выход по току – концентрация ПАВ». Авторы отмечают присутствие добавок незначительно изменяют наклон Тафеля и коэффициента переноса и делают вывод об отсутствии влияния на перенос заряда. Наблюдалось снижение плотности тока обмена  $i_o$  с увеличением концентрации добавки, что согласуется с увеличением адсорбции добавки на поверхности катода. Снижение  $i_o$  более выражено в случае бромида цетилтриметиламмония, что указывает на сравнительно более сильную адсорбцию по сравнению с бромидом тетрабутиламмония. Такое поведение связано с большим размером гидрофобного хвоста бромида цетилтриметиламмония [51]. К выводу о влиянии длины алкильной цепи катионных ПАВ на поляризацию также пришли авторы [52]. Сходные результаты были получены при использовании хлорида триэтилбензиламмония [53].

Катионные ПАВ с относительно низкой молекулярной массой также негативно влияют на выход по току для цинка. Наличие в электролите о-фенилендиамина снижает выход по току для цинка с 90 до менее чем 10%. [54].

Помимо самого ПАВ влияние могут оказывать противоионы. При сравнении влияния добавок хлорида и бромиды цетилтриметиламмония отмечается повышение энергоэффективности электролиза в присутствии бромиды, что было связано с различием в ионных радиусах  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$  [48]. Предположительно, бромид-анион действует как более эффективный ингибитор реакции выделения водорода.

Образование комплексов металла с катионными ПАВ также оказывает влияние на протекание побочных реакций. Например, экспериментально установлено, что в щелочных растворах, где цинк образует отрицательно заряженные комплексные ионы, электроосаждение катализируется добавками положительно заряженных ионов тетраметиламмония [55]. Эти крупные положительные ионы образуют пару с отрицательными ионами, уменьшая энергетический барьер между отрицательным цинксодержащим ионом и отрицательно заряженным катодом. Увеличение устойчивости образующихся комплексных соединений положительно влияет на катализ.

В научной литературе есть упоминание о подавлении обратного растворения цинка с катода. Добавление хлорида триэтилбензиламмония ингибирует обратное растворение, а катодный осадок получается гладким с высоким выходом по току [56].

Неионные поверхностно-активные вещества содержат в своем составе полиэфирные, либо полигидроксильные фрагменты [3].

Концентрация добавки неионогенного ПАВ также имеет влияние на выход по току для цинка. Адсорбция такого неионогенного поверхностно активного вещества как нонилфенолоксиэтилен снижает выход по току, что связано со снижением скорости реакции осаждения цинка [57]. Адсорбция происходит на всей площади поверхности электрода и сопровождается увеличением межфазной вязкости. Это приводит к уменьшению коэффициента диффузии  $\text{Zn}^{2+}$  и,

следовательно, скорость массопереноса и скорость осаждения Zn уменьшаются [58].

Имеются сведения о влиянии ненасыщенного трехатомного спирта [56], который также можно отнести к неионогенным ПАВ. Сообщается, что добавление гидроксиэтилбутирин-2-диола-1,4 позволяет снизить выделение водорода на 11–13%. Выход цинка по току, полученный в промышленных условиях с ингибитором, примерно на 2% выше среднего выхода цинка, полученного в остальных каскадах без ингибитора. Введение гидроксиэтилбутирин-2-диола-1,4а в электролит снижает содержание примесей в цинковом покрытии и улучшает качество катодного металла

Наибольшую ценность представляют публикации со сравнением влияния ПАВ разной природы на электролиз. Например, на вольтамперограмме снятой в циклическом режиме в присутствии анионного ПАВ (додецилсульфат натрия) наблюдается уменьшение анодного пика, связанное с уменьшением скорости растворения цинка [35]. Такие же выводы были сделаны в работе [59] для меди. Добавление катионного (цетилтриметиламмония бромида) и неионогенного (Тритон X-100) ПАВ уменьшает катодный и анодный пики. Добавленные ПАВ блокируют активные центры за счет адсорбции. Адсорбцию катионного ПАВ связывают с электростатическими взаимодействиями при катодной поляризации, а вот Тритон X-100 действует главным образом за счет минимизации массопереноса и адсорбции гидроксильных групп на поверхности металлов. Кроме того, гидрофобные группы сцепляются друг с другом, образуют пленку, которая создает диффузионный барьер у поверхности электрода [60]. Из констант адсорбции, рассчитанных через изотерму Ленгмюра получено, что неионогенный ПАВ адсорбируется легче чем катионный. Помимо адсорбции наблюдалась интенсификация побочной реакции выделения водорода. Локальное повышение рН привело к образованию гидроксида, оксида и гидрокосульфата в катодном осадке.

Несомненно, качество цинковых покрытий зависит от присутствия ПАВ в электролите. В работе [61] провели сравнение качества цинковых покрытий, полученных в присутствии таких же ПАВ. Микрофотографии, полученные на сканирующем электронном микроскопе, свидетельствуют о том, что покрытие, полученное в присутствии бромид цетилтриметиламмония имеет однородную и бездефектную морфологию, тогда как покрытие с Тритон X-100 имеет заметные морфологические дефекты, которые наблюдаются по всей поверхности покрытия. Эти дефекты морфологии поверхности, возможно, связаны с большими размерами углеводородных хвостов Тритон X-100, которые сцепляются друг с другом, образуя пленку и отталкивая водный раствор, создавая, таким образом диффузионный барьер для ионов  $Zn^{2+}$  [35,60].

В работах [35,37] высказано предположение, что поверхностно-активные вещества, добавленные в качестве смачивающих агентов, адсорбируются на подложке и увеличивают поверхностную энергию. В случае поверхностно-активных веществ, таких как бромид цетилтриметиламмония и Тритон X-100, молекула поверхностно-активного вещества, адсорбированная на подложке, обеспечивает большее количество гетерогенных центров нуклеации, тем самым увеличивая скорость нуклеации. Однако присутствие поверхностно-активных веществ подавляет боковой рост зародышевого зерна, что приводит к уменьшению размера зёрен. Тогда как в случае покрытий, полученных из электролита с добавкой лаурилсульфата натрия, не наблюдается влияния на зародышеобразование и рост зерен, в независимости от количества добавленного ПАВ.

Однако, не всегда эффекты ПАВ однозначны. В работе [62] проводили электролиз сульфата цинка с концентрацией  $Zn$  80 г/л и  $pH = 3$ , выход по току составлял 90,7%. При добавлении хлорида тетраметиламмония наблюдается увеличение выхода по току до 95,7%, тогда как в присутствии хлорида тетрабутиламмония выход по току снижается до 88,9%. Похожий неоднозначный эффект наблюдается при добавлении следующих ПАВ: 1-дециламин уменьшает выход по току (89,0%), деканол наоборот увеличивает (94,6 %). Додecilсульфат натрия оказывает положительное влияние (95,0%). Авторам удалось проследить

взаимосвязь между внешним видом полученных осадков и выходом по току. В целом, авторы выделили закономерность – высокие значения выхода по току в некотором роде связаны с хорошим внешним видом и более низким выходом по току.

### **1.3.3 Влияние поверхностно-активных веществ на реакцию выделения водорода**

В исследованиях посвящённых влиянию добавок на электроосаждение металлов отмечается, что эти процессы сопровождаются побочными реакциями. В водных растворах такими реакциями могут быть, по крайней мере, выделение водорода при восстановлении воды или ионов гидроксония и разрушение комплексов при электровосстановлении металлов из координационных соединений.

Сравнение влияния ПАВ разной природы на реакцию выделения водорода на угольно-пастовом электроде проведено в [32]. Добавление ПАВ приводит к увеличению плотности катодного тока при электролизе раствора серной кислоты. Эффект добавок уменьшается в ряду и трет-октилфеноксиполиэтоксиэтанол (Тритон X-100) > додецилсульфат натрия > бромид цетилтриметиламмония. Вероятная причина положительного влияния на РВВ может быть связана с адсорбцией ионов гидроксония на границе раздела, что, в свою очередь, приводит к увеличению концентрации протонов в двойном электрическом слое. По сравнению с додецилсульфатом натрия (длина молекулы: 1,937 нм) молекула бромида цетилтриметиламмония больше, следовательно, возникает экранировка положительными зарядами поверхности электрода, что снижает электрокаталитическую активность. Тритон X-100 показал более высокую эффективность, чем додецилсульфат натрия, что, вероятно, связано с его более длинной углеводородной цепью. Атомы кислорода в полиоксиэтиленовой группе Тритон X-100 (длина молекулы: 3,621 нм) могут притягивать положительно заряженные ионы  $H^+$ , что приводит к протонированию. Это неионное соединение

положительно влияет на поверхностное натяжение электролита, кроме того, может создавать так называемые ионные каналы [34], которые могут облегчить перенос ионов от электролита к поверхности раздела. Помимо эффекта ионного канала, не стоит исключать взаимодействия между гидрофобной структурой Тритон X-100 и  $\pi$ -электронами углеродной матрицы, приводящие к более высокой проводимости системы. Тритон X-100 содержит в своем составе одно бензольное кольцо с делокализованными электронами. В этом случае Тритон X-100 также может играть роль посредника для переноса ионов между электролитом и поляризованной углеродной поверхностью, в результате чего повышается катодный ток в кислотном растворе [33].

Экранирующий эффект пузырьков и ингибирующее действие ПАВ, в основном за счет маскирования площади электрода, зависят от молекулярной структуры (гидрофильная головка и гидрофобная цепь) ПАВ [63]. Влияние фторсодержащих поверхностно-активных веществ на реакцию выделения водорода на поверхности золотого электрода в 1 М растворе серной кислоты сильно зависит от природы гидрофильной головки и уменьшается в порядке: катионное > анионное > неионногенное ПАВ. Авторы отмечают, что перфторированные ПАВ оказывают меньшее ингибирующее влияние. Наибольшее влияние катионных ПАВ связано с их адсорбцией на поверхности электрода при отрицательных потенциалах, а значит и с уменьшением емкости двойного электрического слоя. Замечено, что добавки ПАВ не изменяют механизм реакции выделения водорода, вне зависимости от наличия добавки в электролите лимитирующей стадией остается реакция Фольмера.

Работа [64] посвящена исследованию выделению водорода на цинковом катоде в присутствии неионогенного поверхностно-активного соединения «Forafac» ( $C_6F_{13}-C_2H_4(OC_2H_4)_{12}-OH$ ). Добавка ПАВ снижает скорость выделения водорода. Благодаря своей длинной алкильной цепи соединение «Forafac» образует защитный слой на поверхности электрода. Наблюдается адсорбция ПАВ, в результате чего поверхность цинкового электрода частично покрывается адсорбированными молекулами органического вещества, которые блокируют

некоторые активные центры на поверхности электрода. Соединение «Forafac» может адсорбироваться за счет группы –F. Присутствующая в составе соединения гидроксильная группа может образовывать водородные связи с молекулами воды, препятствуя их достижению поверхности электрода и образованию молекулы водорода.

В работе [65] исследовали влияние амидной группы на адсорбционное поведение 4-замещенных производных пиридина. Установлено, что влияние наличия и положения амидной связи в алкильной цепи ПАВ на потенциал-зависимое поведение носит двусторонний характер. Эффект введения амидной группы на структуру и поведение адсорбционной пленки определяется балансом между способностью амидной группы нарушать упаковку алкильной цепи и способностью увеличивать жесткость пленки за счет образования сети водородных связей.

В случае плотноупакованной пленки наличие амидной группы снижает жесткость адсорбционной пленки и облегчает фазовый переход из плотноупакованной пленки в рыхлоупакованное состояние. Наличие амидной группы способствует проникновению молекул воды внутрь пленки, что приводит к нарушению упаковки алкильных цепей. Напротив, в случае неплотно упакованной пленки наличие амидной группы подавляет фазовый переход, управляемый потенциалом. В этом случае наличие амидной группы увеличивает жесткость адсорбционной пленки за счет межмолекулярных водородных связей и практически не влияет на упаковку алкильных цепей.

В недавней статье [66] описывается каталитический эффект бензиламина, который действует как переносчик протонов в РВВ на меди в разбавленном растворе серной кислоты. Способность бензиламина выступать переносчиком протонов объясняется тем, что в кислом растворе это соединение протонируется и благодаря значительному дипольному моменту ориентируется атомом азота к поверхности катода, так что реакция восстановления (8) происходит легко.



Каталитический эффект бензиламина на разряд водорода фактически обусловлен адсорбцией и преимущественной ориентацией ионов бензиламмония на границе раздела катод – раствор электролита, следовательно, происходит увеличение концентрации протонов в двойном электрическом слое на границе раздела [66].

Наличие в растворе добавок ароматических аминов приводит к уменьшению коэффициента переноса, что говорит об увеличении расстояния на энергетическом профиле реакции между металлическим и активированным состояниями [67], связанное с разницей в размерах ионов ариламмония и гидроксония [66]. Этот кинетически невыгодный эффект компенсируется увеличением плотности тока обмена за счет увеличения концентрации протонов на границе раздела, что приводит к общему эффекту усиления РВВ.

#### **1.3.4 Использование добавок высокомолекулярных ПАВ (флокулянтов) в практике электроосаждения металлов**

Высокомолекулярные ПАВ находят свое применение в гидрометаллургическом производстве цветных металлов для отстаивания пульпы и осветления растворов, которые направляют на последующую переработку (цементацию, электролиз).

Ряд работ посвящен электроосаждению цинка в электролитах, содержащих полимерные добавки (высокомолекулярные ПАВ), такие как полиэтиленгликоль (ПЭГ) [68–70] и полиакриламид (ПАМ) [71]. Показано, что ПЭГ влияет на морфологию цинкового осадка; размер зерен осажденного цинка был меньше, чем у полученного из электролита в отсутствие добавки. Было обнаружено, что ПЭГ действует как поляризатор, сдвигая потенциал осаждения цинка в отрицательную сторону. Степень поляризации зависит от молекулярной массы добавки. Влияние различных молекулярных масс ПЭГ на катодный потенциал исследовали в диапазоне от 0 до  $1 \cdot 10^5$ . Показано, что при молекулярной массе полимера  $< 1 \cdot 10^4$ , почти все кислородные радикалы используются для адсорбции, чтобы эффективно

ингибировать отложение цинка. Соответственно, потенциал осаждения цинка сместился в более отрицательную сторону, а сопротивление поляризации для осаждения цинка увеличилось. Напротив, когда молекулярная масса полимера превышала  $1 \cdot 10^4$ , количество эффективных радикалов уменьшилось из-за запутывания полимера. Следовательно, потенциал осаждения Zn деполяризовался, а поляризационное сопротивление уменьшилось [68].

Полиакриламид (ПАМ) является одним из известных полимеров, используемых в промышленности, и был протестирован в качестве добавки для электролиза меди, показывая хороший эффект в улучшении морфологии поверхности [72]. Добавление неионогенного полиакриламида, с молекулярной массой  $6 \cdot 10^6$ , при электровыделении цинка из кислого сульфатного электролита в концентрациях от 0 до 40 мг/л повышало напряжение на ячейке с 2,898 В до 2,970 В, что сопровождалось снижением выхода по току с 92,8% до 73,7% [71, 73].

Сравнение органических добавок к хлоридному [52] показало большую эффективность хлорида тетрабутиламмония по сравнению с катионным полиакриламидом (Percol 140) в качестве выравнивающего агента. Однако, при концентрации Percol 140 6 мг/дм<sup>3</sup> наблюдается увеличение выхода по току с 91% до 93%.

Включение в структуру флокулянта функциональных групп меняет их свойства. В работах [74,75] установили, что присутствие флокулянтов с амидными, карбоксильными, амино-, алкокси- группами, в процессе электролиза цинка в высоких концентрациях (50–100 мг/л) в электролите оказывает неоднозначное влияние на выход по току, расход электроэнергии и морфологию осадка при электроосаждении цинка. Например, было обнаружено, что флокулянты и пеногасители с амидными и карбоксильными функциональными группами оказывают незначительное положительное влияние на выход по току, увеличивая его на 0,5–1,0% при добавлении 50–100 мг/л соответственно. Установлено, что флокулянты с аминными и эфирными группами резко снижают выход по току до

~21%. Кроме того, расход электроэнергии было относительно высоким при увеличении концентрации органических реагентов [46].

При электроосаждении нанокристаллических цинковых покрытий [76] наблюдается увеличение перенапряжения при добавлении полиакриламида и следовательно увеличение скорости зародышеобразования и ингибирование роста кристаллических зерен. Методом ультрафиолетовой спектроскопии установлено, что в системе  $Zn^{2+}$  - полиакриламид не наблюдается комплексобразование, на основании чего сделан вывод об отсутствии затруднений разряда ионов  $Zn^{2+}$  за счет образования комплексов. Поэтому авторы [76] связывают влияние полиакриламида с адсорбцией последнего на поверхности электрода.

Присутствие эфира полиоксиэтилена (молекулярная масса – 1100; основные функциональные группы –СОС- и –ОН) в солянокислом электролите цинкования смещает потенциал осаждения в отрицательную сторону. По мере увеличения концентрации добавки наблюдается уменьшение равновесного потенциала, коэффициента переноса и плотности тока обмена и плотности тока восстановления  $Zn^{2+}$  [77]. По мнению авторов, ингибирование восстановления цинка обусловлено связыванием воды молекулами эфира полиоксиэтилена на поверхности электрода [78]. Авторы отмечают, что в присутствии эфира полиоксиэтилена изменятся механизм зародышеобразования, происходит уменьшение коэффициента диффузии и количества зародышей. Увеличение поляризации катода, наоборот, приводит к увеличению количества зародышей и коэффициента диффузии, что указывает на большое влияние перенапряжения на механизм зародышеобразования [79].

Поверхностно-активное вещество лигносульфонат натрия было изучено в [48]. Добавление лигносульфоната натрия в количестве до 10 частей на миллион не оказало отрицательного влияния на процесс электролиза цинка и на качество цинковых отложений. Выход по току не изменялся при добавлении этого поверхностно-активного вещества. Сообщается [80] о снижении перенапряжения зародышеобразования при электрокристаллизации цинка.

Исследование влияния добавки флокулянта, содержащего в своем составе амидные и алкильные группы, описано в [74]. Наблюдается небольшое увеличение выхода по току в присутствии флокулянта в концентрации 50 мг/л с 93,7 до 94,1%. Увеличение концентрации флокулянта до 100 мг/л не приводит к статистически значимому изменению выхода по току. Добавление флокулянта к раствору несколько увеличило среднее значение потенциала зародышеобразования с 74 до 79 мВ при концентрации добавки 100 мг/л. При концентрации 50 мг/л смещения потенциала осаждения не наблюдалось. Небольшой сдвиг потенциала восстановления цинка в отрицательном направлении, по мнению коллектива авторов, свидетельствует о том, что присутствие флокулянта в растворе незначительно ингибирует зародышеобразование Zn при высоких концентрациях. При 100 мг/л ток катодного пика уменьшился на 21%, в то время как при 50 мг/л наблюдалось небольшое снижение на 2%. Принимая во внимание тот факт, что наблюдалось увеличение выхода по току для цинка и снижение катодного тока на алюминиевом электроде можно сделать умозаключение, что снижается скорость выделения водорода на цинке, образующемся в присутствии флокулянта. Отмечается влияние амидной группы на морфологию катодного осадка.

В цехах электролиза меди также используют добавки флокулянтов [81]. Исследование электролиза 2003 года сообщает об применении флокулянтов на нескольких заводах [82]. В патенте [83] заявлено о замене гуаровой камеди на катионный полиакриламид (Cyquest N-900).

Научная работа [84] посвящена исследованию несколько полиакриламидов. Было обнаружено, что эти соединения повышают перенапряжение реакции электроосаждения меди, но образующиеся катодные осадки уступают по качеству тем, что были получены в присутствии гуаровой камеди.

Коллектив авторов [85–88] разработали анионный флокулянт путем модификации неионогенного полиакриламида, а затем обсудили его эффекты в нескольких публикациях. Результаты показали, что анионный полиакриламид поляризует поверхность катода во время электроосаждения меди и обеспечивает

более качественное осаждение, чем добавка гуаровой камеди. Введение анионного полиакриламида повлияло на сопротивление переносу заряда, обнаруженное с помощью EIS-измерений. Оказалось, что он взаимодействует с хлоридами, и Фабиан предложил комплекс анионный полиакриламид–хлорид меди (I), аналогичный комплексам CuCl–полиэтиленгликоль, описанным в ваннах для меднения дамасской стали [89, 90].

Авторы [91] исследовали влияние полиакриламида с использованием гальванодинамического метода при комнатной температуре в присутствии 20 мг/л хлорида и указали, что он повышает перенапряжение выделения меди. В статье [92] представлены аналогичные результаты при 40°C с другим полиакриламидом и показано, что этот полиакриламид был более эффективен при низких концентрациях, чем гуаровая камедь в качестве сглаживающего агента.

В исследовании [93] выявлены аналогичные эффекты, что и в ранее описанных работах предыдущие работы [85–88]. Полиакриламид марки Cyquest N-900 смещал потенциал начала осаждения меди, но не оказывал влияния на зародышеобразование меди на нержавеющей стали. Это также увеличило измеренное сопротивление переносу заряда.

#### **1.4 Использование ПАВ в цементационной очистке**

Цементация цинковой пылью применяется при очистке сульфатно-цинкового раствора. Физическая природа металлических отложений, образующихся на поверхности цементирующих материалов, является одним из факторов, влияющих на скорость цементации [94–97]. Выделение водорода и окисление отложений растворенным кислородом снижают скорость цементации [8]. Кинетика цементации, структура и растворение осажденного металла зависят от присутствия в растворе ПАВ [96].

В производстве цинка компанией CEZinc используются флокулянты на основе полиакриламида на стадиях выщелачивания и гидролитической очистки для улучшения скорости осаждения твердых частиц в сгустителях [98]. Остаточное

содержание анионного флокулянта Percol 156 в растворах, поступающих на очистку от кобальта, составляет менее 0,5 мг/л. В работе [98] изучено влияние анионного полиакриламида в диапазоне концентраций от 0,5 до 60 мг/л на цементацию кобальта. Высокие концентрации флокулянта вряд ли будут наблюдаться при нормальных условиях эксплуатации на заводе по рафинированию цинка. Однако, в случае производственных проблем возможна передозировка флокулянтов. Результаты показывают, что присутствие Percol 156 даже в концентрации 0,5 мг/л затрудняет удаление кобальта, в результате чего конечная концентрация кобальта увеличивается с 0,2 мг/л до примерно 0,5 мг/л. Увеличение концентрации флокулянта до 10, 30 и 60 мг/л приводило к остаточным концентрациям кобальта: 0,72; 1,89 и 3,75 мг/л соответственно после проведения цементации в течении 160 минут.

Влияние анионного полиэлектролита – лигносульфоната натрия и его смесей с анионными ПАВ на цементацию меди на цинковом диске описано в [99–101]. Негативное воздействие на цементацию ионов меди возрастает в ряду додецилсульфат натрия < додецилбензолсульфонат натрия < лигносульфонат натрия. Добавление лигносульфоната натрия снижает скорость цементации примерно на 30 % и увеличивает расход цинка. Смесь лигносульфоната натрия и додецилсульфат натрия оказывает еще более негативное влияние, скорость цементации снижается на 50%. Смесь лигносульфоната натрия и додецилбензолсульфонат натрия наоборот снижает скорость цементации лишь на 20 %. Увеличение расхода цинка связано со снижением перенапряжения выделения водорода вследствие адсорбции ПАВ на положительно заряженных катодных участках. Отмечается снижение крупности частиц осадка. Имеются предположения об осложнении процесса восстановления меди (II) при низких температурах за счет комплексообразования меди и лигносульфонатов. При повышенных температурах, вероятно, происходит разрушение комплексных соединений и скорость цементации меди увеличивается [102].

Неионогенные добавки зачастую оказывают отрицательное влияние на кинетику цементации. Сообщается [103] об отрицательном влиянии на кинетику цементации и степень цементации полиэтиленоксида Polyox WSR-301.

Нонилфенолполиэтиленгликоль негативно влияет на цементацию индия порошками магния и цинка [104]. Добавка изменяет морфологию осадка индия. Например, при использовании магния образуется толстый чешуйчатый слой индия с трещинами, вызванными активным выделением водорода. В тоже время внесение добавки нонилфенолполиэтиленгликоля вызывает осаждение более плотных и гладких слоев индия, что говорит об ингибирующем влиянии на реакцию выделения водорода.

Увеличение концентрации Тритона X-100 приводит к уменьшению коэффициента массопереноса [105]. Это может быть связано с адсорбцией молекул Тритона X-100 на поверхности цинка, высокая концентрация ПАВ на поверхности цинка увеличивает межфазную вязкость с последующим снижением коэффициента диффузии ионов меди [106] и коэффициента массопереноса.

Цементация серебра из кислых растворов замедляется в присутствии нонилфенолполиэтиленгликоля, однако, большее ингибирующее влияние оказывается на растворение цементирующих агентов – цинка, железа, меди [107]. Например, при использовании цинка добавка органического вещества позволила сократить расход последнего на треть. Считается, что основной эффект ПАВ заключается в ингибировании реакции между цементирующим металлом и ионом водорода в растворе.

Описано влияние структуры полиэтиленгликолей на кинетику растворения цинка при цементации кобальта, сурьмы и германия [108]. Ингибирующий эффект убывает в ряду: нонилфенилполиэтиленгликоль с 15 этиленоксидными группами (молекулярная масса 880) > полиэтиленгликоль с 45 этиленоксидными группами (молекулярная масса 2000) > полиэтиленгликоль с 9 этиленоксидными группами (молекулярная масса 400). Другими словами, эффект, вызванный наличием нонилфенильной группы в составе полиэтиленгликоля, превосходит эффект,

вызываемый в три раза большим количеством этиленоксидных групп. Добавление нонилфенилполиэтиленгликоля с 15 этиленоксидными группами и полиэтиленгликоля с 45 этиленоксидными группами существенно ингибирует цементацию примесей на поверхности цинка, уменьшая тем самым их влияние на растворение цинка. За счет их адсорбции поверхность цинка остается плотной (без отверстий и трещин), что резко снижает количество растворенного металла.

При сравнении влияния ПАВ разной природы на цементацию кадмия замечено, что добавка, несущая отрицательный заряд ускоряет процесс [10]. Авторы связывают подобное поведение с нейтрализацией поверхностного заряда на поверхности цинка в присутствии додецилсульфата натрия и увеличением активной поверхности цементирующего агента. В тоже время добавки Тритона X-100 и бромида цетилтриметиламмония ингибируют цементацию кадмия за счет адсорбции на границе раздела фаз жидкость/твердое тело. Образование адсорбционной пленки на поверхности цинка препятствует диффузии, что снижает скорость массопереноса [109].

По мнению автора исследования [8] ключевое влияние ПАВ на цементацию оказывается на морфологию осадка. Увеличение пористости осадка, количества дендритов влечет за собой увеличение интенсивности протекания побочного процесса – выделения водорода. Добавки нонилфенолполиэтиленгликоля (молекулярная масса 900), динафтилметан-4,4'-дисульфоновой кислоты ингибировали цементацию. Добавка нонилфенолполиэтиленгликоля уменьшает пористость осадка. В случае динафтилметан-4,4'-дисульфоновой кислоты наблюдается образование большого количества дендритов, что в свою очередь увеличивает выделение водорода и препятствует осаждению кадмия. Сообщается, что полиэтиленгликоль с молекулярной массой 400 ускоряет цементацию кадмия за счет ингибирования побочной реакции выделения водорода, что может быть связано с приемлемой пористостью осадков.

Добавка веществ, обладающих поверхностно-активными свойствами, оказывает влияние на лимитирующую стадию. Так в отсутствие добавок процесс

контролируется диффузией, а в присутствии ПАВ цементация протекает в смешанном режиме [8].

При цементации меди с использованием добавок скорость процесса также коррелирует со структурой цементационных осадков. В присутствии таких ПАВ как динафтилметан-4,4'-дисульфоновая кислота и полиэтиленгликоль цементация меди замедляется, при этом наблюдается агрегация медных осадков [96]. Однако, замечен каталитический эффект нонилфенолполиэтиленгликоля, обусловленный снижением пористости осадка.

При изучении влияния тех же ПАВ на цементацию кобальта [110] отмечается, что добавка анионного характера не оказывает влияния, а нонилфенолполиэтиленгликоль и полиэтиленгликоль ингибируют цементацию. При введении смеси нонилфенолполиэтиленгликоля, динафтилметан-4,4'-дисульфоновой кислоты и полиэтиленгликоля наблюдается также ингибирующий эффект. Ингибирующий эффект определяется главным образом наличием в растворе нонилфенолполиэтиленгликоля, но введение других добавок несколько нивелирует ингибирующее влияние последней [111].

Добавка динафтилметан-4,4'-дисульфоновой кислоты не оказывает заметного влияния на цементацию никеля [112]. Присутствие нонилфенолполиэтиленгликоля и полиэтиленгликоля негативно сказывается на скорости цементации никеля, происходит уменьшение размеров кристаллов никеля, пористости осадка. При этом нонилфенолполиэтиленгликоль подавляет выделение водорода.

Публикация [113] посвящена изучению влиянию ранее указанных ПАВ на цементацию меди, кадмия, никеля и кобальта. Показано, что смесь трех ПАВ ингибирует цементацию металлов из растворов. С другой стороны, влияние смеси выражено менее интенсивно, по сравнению с влиянием каждого из ПАВ, проявляющих больший ингибирующий эффект. Присутствие смеси ПАВ способствует формированию плотных равномерных слоев отложений на поверхности частиц цинка. Из-за адсорбции поверхностно-активных веществ

скорость зародышеобразования преобладает над скоростью роста кристаллов, что вызывает осаждение мелкозернистых продуктов.

При сравнении влияния таких поверхностно-активных веществ как додецилсульфат натрия (анионное ПАВ), *n*-цетил-*n*-бромид-триметиламмония (катионное ПАВ), Тритон X-100, октил-фенолдекаэтиленгилколь (неионогенное ПАВ) на цементацию кадмия цинковым порошком выявлен разный эффект добавок [114]. Добавки оказывают влияние на кинетику цементации кадмия и на морфологию осадка кадмия. Ингибирующий эффект катионного обусловлен снижением пористости осадка, а неионогенного ПАВ образованием большого количества дендритов, что усиливает выделение водорода.

В диапазоне концентраций додецилсульфата натрия от 5 до 20 мМ константа скорости увеличивается, но дальнейшее увеличение концентрации добавки вплоть до 160 мМ приводит к замедлению цементации. Подобное поведение может быть объяснено нейтрализацией поверхностного заряда цинка за счет адсорбции анионного ПАВ. Дальнейшее увеличение концентрации добавки приводит к избыточной блокировке активных центров додецилсульфат-ионами.

Также представляет интерес ряд работ посвященных влиянию смесей нескольких ПАВ, смесей ПАВ со спиртами на кинетику цементации. Исследовано влияние добавок ПАВ на цементацию меди на вращающемся железном цилиндре [115]. В качестве анионных ПАВ использовали лаурилсульфат натрия и октилсульфат натрия, а в роли неионогенного – Тритон X-100. Увеличение концентрации добавок приводит к увеличению ингибирующего эффекта. Ингибирующий эффект увеличивается в ряду Тритон X-100 < октилсульфат натрия < лаурилсульфат натрия. Авторы связывают способность к адсорбции добавок с их структурой. Также отмечается, что добавление спиртов усиливает ингибирующий эффект ПАВ. Составлен ряд возрастания ингибирующего эффекта *n*-бутанол > пропанол > этанол > метанол. Подобное поведение также объясняется размерами молекул спиртов.

При совместном присутствии двух анионных ПАВ наблюдается синергетическое усиление ингибирующего эффекта за счет значительного снижения поверхностного натяжения. При добавлении неионогенного и анионных ПАВ к раствору меди ингибирующее действие увеличивается по сравнению с влиянием одного Тритон X-100, что связано с кулоновскими взаимодействиями диполей [116].

Температура оказывает влияние не только на скорость цементации, но и на поведение ПАВ, полиэлектролитов. Отмечается, что изменение температуры влияет на степень ингибирования цементации добавками поливинилпирролидона и додецилсульфата натрия [117]. Например, при цементации меди на железном порошке с ростом температуры линейно уменьшается степень ингибирования процесса в присутствии додецилсульфата натрия, что объясняется уменьшением вязкости раствора ПАВ с ростом температуры [10,115]. Степень ингибирования в присутствии поливинилпирролидона уменьшалась при повышении температуры от 298 до 311 К, но затем увеличивалась от 311 до 348 К. Объяснение такого явления кроется в полимерной природе добавки. Будучи полимером с лактамными группами и алкильными цепями, поливинилпирролидон может образовывать комплексы с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  и адсорбировать ионы металлов [118,119]. При повышении температуры от 298 до 323 К поливинилпирролидон меняет конформацию с клубковой на глобулярную [120]. В результате разматывания будет доступно больше лактамных групп и алкильных цепей для комплексообразования с  $\text{Cu}^{2+}$  и адсорбции на частицах металлов. Эти взаимодействия усиливают ингибирование, поскольку реакция между ионами меди (II) и железом может протекать только за счет переноса массы через адсорбционный слой поливинилпирролидона.

Подобное поведение приводит к тому, что при изменении температуры меняется лимитирующая стадия интервале температур 311–348 К. Энергия активации в присутствии поливинилпирролидона составляет примерно 10 кДж/моль, что ниже, чем в интервале температур 298–311 К ( $E_a \approx 50$  кДж/моль). Более низкое значение энергии активации в диапазоне температур 311 – 348 К

свидетельствует о том, что цементация с поливинилпирролидоном контролируется только физическим явлением (например, массоперенос реагентов через слой поливинилпирролидона). Это суждение согласуется с предыдущим соображением о более высоком коэффициенте ингибирования при более высоких температурах.

Полученные термодинамические параметры [117] говорят о том, что цементация протекает под действием энтальпийной движущей силы вне зависимости от присутствия ПАВ.

Имеются попытки использования природных соединений с целью сокращения расхода цинка за счет подавления побочных реакций последнего с ионами водорода и растворенным кислородом [121]. Экстракт крапивы можно рассматривать как катодный ингибитор. Действительно, предыдущие исследования показали, что присутствие экстракта крапивы не оказывает влияние на анодную реакцию (растворение цинка) и значительно снижает катодную плотность тока. Это ингибирующее действие можно объяснить адсорбцией молекул этого ингибитора на катодных зонах, на которых протекают побочные реакции восстановления водорода и растворенного кислорода [122].

### **1.5 Использование ПАВ в электрохимическом анализе**

В последние годы увеличилось использование поверхностно-активных веществ в электроаналитических методах. Это связано с тем, что они, как известно, вызывают два основных эффекта в электрохимическом анализе. Во-первых, поверхностно-активные вещества влияют на механизм реакции аналитов на поверхности электрода. Во-вторых, они ускоряют перенос электронов благодаря своей молекулярной структуре. Кроме того, в большинстве случаев они повышают чувствительность. По этим причинам в настоящее время широкое распространение получает их использование в методах электрохимического анализа [11].

В вольтамперометрии ПАВ нашли применение при создании модифицированных электродов и в качестве добавок в фоновый электролит.

В последнее время уделяется внимание методу инверсионной вольтамерометрии (ИВА) благодаря большой чувствительности метода. Чувствительность метода определяется катодной стадией, во время которой металлы восстанавливаются при низком потенциале и концентрируются на пленке ртути. Появление ПАВ в растворе приводит к блокировке ртутного электрода, в результате осложняется восстановление металлов. Авторы публикации [123] отмечают, что помимо сорбции, на интенсивность аналитического сигнала оказывает влияние форма металла. Так если, металл связывается с органическим лигандом, то образующееся комплексное соединение может быть восстанавливаемым или невосстанавливаемым. В случае образования комплекса, способного восстанавливаться на катоде, аналитический сигнал будет пропорционален количеству металла, перешедшего в амальгаму на стадии накопления за счет разряда свободных ионов металла и комплекса. Когда металл связывается в комплексное соединение, не способное к восстановлению на ртутном электроде, то аналитический сигнал будет зависеть только от концентрации свободных ионов металлов.

Явление сорбции и комплексообразования могут оказывать влияние на определение металлов методом ИВА, что может повлечь ошибку при расчетах концентрации.

Публикация [123] посвящена изучению влияния сорбции органических соединений на определение кадмия и меди методом ИВА. В нейтральной среде добавление агара, альгиновой кислоты, щелочной фосфатазы, полиглюкуроновой кислоты, крахмала и Тритона X-100 приводило к уменьшению высоты пика кадмия на 15 – 50 %, а пик меди уменьшался на 5 – 75%. Присутствие в растворе желатина не оказало влияние на высоту пика кадмия, при этом понижение кислотности раствора до pH 3 привело к уменьшению аналитического сигнала на 55% и смещению пика в анодную область на 56 мВ. Авторы подобное поведение связывают с сорбцией желатина на поверхности ртути. Если бы образовывался невосстанавливаемый комплекс, то можно было бы ожидать смещение потенциала пика в катодном направлении.

При регистрации вольтамперограммы при рН 3 в присутствии щелочной фосфатазы и Тритона X-100 наблюдается изменение формы пика, соответствующего окислению меди. При малых концентрациях Тритона X-100 (ppm 1) пик анодного растворения расширялся у основания, появляется плечо сразу после точки максимума. Дальнейшее увеличение концентрации до ppm 10–20 добавки приводит к образованию второго пика, а при концентрации 20 ppm пики окисления меди ртути сливались воедино.

Коллектив Иранских ученых [124] сообщают о совместном определении меди, цинка и свинца с добавлением морина методом адсорбционной инверсионной вольтамперометрии. Метод анализа основан на накоплении комплексов металлов на ртутном электроде с последующим восстановлением адсорбированных комплексов. Адсорбция комплексов позволила увеличить чувствительность метода за счет увеличения интенсивности аналитического сигнала. В Чили установили, что добавление, помимо морина, додецилсульфата натрия усиливает аналитический сигнал при определении свинца методом ИВА [125].

При сравнении воздействия ПАВ различной природы на изменение высоту пика окисления свинца при проведении ИВА наблюдаются различия [126]. При внесении анионного ПАВ (додецилсульфат натрия) высота анодного пика снижается практически до нуля с ростом концентрации добавки, что объясняется связыванием свинца (II) в электронеактивные комплексы с ПАВ. При увеличении концентрации катионного ПАВ (нитрат цетилтриметиламмония) от нуля до предельной растворимости происходит сначала возрастание высоты пика окисления свинца в области критической концентрации мицеллообразования, а затем плавное снижение высоты пика, что обусловлено блокировкой поверхности электрода молекулами ПАВ. Более сложная зависимость, проходящая через минимум, расположенный вблизи ККМ, наблюдается для высоты пика свинца при увеличении концентрации неионогенного ПАВ (Тритон X-100). Возможно, в этом случае происходит сначала блокировка поверхности молекулами ПАВ, а затем (после прохождения ККМ) образование электрохимически активных

поверхностных комплексов между ионами свинца и образующимися мицеллами Тритон X-100. При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ до 1% высота пика не изменяется.

Добавка катионного ПАВ (иодид тетрабутиламмония – ТБА<sup>+</sup>I<sup>-</sup>) уменьшает скорость катодного и анодного процессов при определении свинца методом ИВА [127]. Авторы наблюдали изменение соотношения токов катодного и анодного процесса, что связано не с одинаковым влиянием адсорбции катионов тетрабутиламмония. Большой ингибирующий эффект наблюдается на стадии восстановления ионов свинца. Менее выраженное ингибирование анодного растворения амальгамы, очевидно, связано с тем, что при развертке потенциала в сторону положительных значений происходит десорбция ионов ТБА<sup>+</sup>, и при потенциале, соответствующем максимальной скорости выхода свинца из амальгамы, степень заполнения поверхности ионами адсорбата невелика.

Адсорбция поверхностно-активных веществ различной природы (додецилсульфат натрия, додециламин и Тритон X-100) приводит к уменьшению высоты пиков при определении меди, свинца и кадмия методом дифференциальной импульсной анодной вольтамперометрии в морской воде. Изменение высоты пиков было незначительным при концентрациях ПАВ ниже 0,1 мг/л. Более высокие концентрации додецилсульфата и Тритон X-100 привели к уменьшению высоты пиков, за исключением пика меди в присутствии Тритон X-100. При высоких концентрациях додецилсульфата влияние на высоту пиков снижается. Добавление додециламина не изменяет высоту пиков, за исключением пика меди. Отсутствие эффекта подавления высоты пика для додециламина может указывать на то, что в электродных реакциях участвуют отрицательно заряженные хлоридные комплексы металлов, поэтому меньшее влияние оказывают положительно заряженные поверхностно-активные вещества, такие как додециламин, чем анионные и неионогенные поверхностно-активные вещества [128].

Ученые из Орхусского университета (Дания) отмечают, что додецилсульфат натрия оказывает незначительное негативное влияние или вовсе его не оказывает

при определении кадмия и свинца методом дифференциально-импульсной анодной вольтамерометрии [129]. Однако наблюдается негативное влияние добавок неионогенных (Тритон X-100, эфир додецилоктаэтиленгликоля), катионных (хлорид цетилпиридиния, цетилтриметиламмонийбромид), водорастворимых полимеров (полиэтиленгликоль с молекулярной массой 6000). Авторы предложили, связывать мешающие ПАВ в смешанные мицеллы с додецилсульфатом натрия. Другими словами, добавляя додецилсульфат натрия в большом избытке к мешающему поверхностно-активному веществу, можно создать мицеллярную фазу, которая действует как поглотитель нежелательного поверхностно-активного вещества, таким образом, мешающий эффект должен быть снижен. Додецилсульфат натрия сильно адсорбируется ртутью в диапазоне потенциалов, используемых при определении металлов [129] и поэтому он будет конкурировать за активные центры поверхности рабочего электрода с мешающим поверхностно-активным веществом и вытеснять последнее. Этот конкурентный механизм в сочетании с вышеупомянутым поглощением мешающего поверхностно-активного вещества позволяет подавить мешающее влияние.

Однако, может иметь место и синергетическая адсорбция, когда добавление одного ПАВ увеличивает адсорбцию другого. Подобное поведение наблюдалась в случае додецилсульфоната натрия, додецилбензолсульфоукислоты [129].

При определении свинца и кадмия методом инверсионной вольтамперометрии на ртутно-пленочном электроде, спирты оказывают ингибирующее действие на величину токов окисления металлов, главным образом за счет адсорбции последних на поверхности электрода [130]. Бакун и др. [131] предложили использовать неионогенное ПАВ – Тритон X-100 с целью нивелирования эффекта присутствия спиртов. Добавление ПАВ приводит к возникновению набухших мицелл, внешняя оболочка которых представляет собой молекулы ПАВ, а внутренняя содержит молекулы спиртов. В результате авторам удалось устранить мешающее влияние этанола, н-пропанола, н-бутанола, н-пентанола используя добавку Тритон X-100 за счет образования набухших мицелл,

которые способствуют электроконцентрированию кадмия и свинца на стадии накопления.

### **Выводы по главе 1 и постановка задачи**

Анализируя приведенные литературные данные в свете решения поставленной в работе задачи поиска поведения закономерностей различных типов высокомолекулярных ПАВ в электрохимических процессах, сопровождающих гидрометаллургическое производство цинка, можно отметить следующее:

– Использование веществ, обладающих поверхностно-активными свойствами широко распространено в прикладной электрохимии. К настоящему времени проведено значительное количество исследований влияния ПАВ на электрохимические процессы. Однако в основном в результатах работ описано влияние низкомолекулярных ПАВ с молекулярной массой от 50 до 600. В то же время практически отсутствуют работы по влиянию высокомолекулярных ПАВ, которые используются во многих гидрометаллургических процессах для отстаивания и осветления пульп, получаемых при переработке концентратов. Очевидно, что в результате указанных операций часть растворимых высокомолекулярных ПАВ попадает на последующие процессы электролитического производства цинка – цементацию и электролиз, поэтому возникает задача проведения исследования по изучению их влияния на указанные электрохимические процессы, включая проведения анализов;

– Отмечено, что присутствие поверхностно-активных веществ в электролите влечет за собой изменение катодной поляризации, следовательно, и изменение гладкости катодного осадка, размеров зерен, скорости их роста и адгезии зерен с подложкой и когезии друг с другом. Благодаря столь полезным качествам веществ, обладающих поверхностно-активными свойствами, они нашли применение в гидрометаллургическом производстве, поэтому использование ПАВ в процессе электрокристаллизации позволяет получать металлы с заданными свойствами, повышенным выходом по току;

– В ранних публикациях большой объем исследований посвящен влиянию органических веществ на электрохимические процессы, отмечено, что наиболее распространенным механизмом влияния органических соединений на электроосаждение металлов является представление о блокировке поверхности. Блокировка поверхности электрода происходит за счет адсорбции на активных центрах, геометрических выступах. На возможность блокировки влияет размер молекул, их кислотно-основные свойства и наличие не поделённых электронных пар. Такие добавки способны снижать скорость электрохимических реакций.

– Кроме участия в блокировке поверхности электрода (эффект Лошкарева) органические соединения также могут вступать в реакции комплексообразования с ионами металлов. При высоких концентрациях комплексообразователя такие реакции могут протекать в объеме раствора. Однако, при использовании небольших количеств добавок комплексообразование, скорее всего, произойдет на поверхности электрода, где концентрация лиганда самая высокая. Экспериментально было отмечено, что в ряде случаев добавление небольших количеств лиганда вызывает увеличение скорости электродной реакции. При использовании больших количеств добавок, когда комплексообразование протекает во всем объеме, наблюдается противоположная ситуация;

– При использовании небольших количеств добавок ПАВ предполагается, что увеличение скорости реакции может быть связано с адсорбцией лиганда на металлической поверхности. Адсорбированный лиганд образует комплексы с ионом металла, увеличивая количество ионов металла в приэлектродном пространстве, таким образом, увеличивая скорость восстановления. В литературе существует и другое объяснение катализа, вызванного комплексообразованием. Образующийся комплекс может выполнять функцию ионного мостика, увеличивается скорость потока электронов от электрода к иону металла;

– В опубликованных работах указывается, что адсорбция оказывает влияние на двойной электрический слой. Адсорбированное органическое вещество увеличивает расстояние между обкладками плотной части двойного слоя, что приводит к повышению энергии активации реакции разряда катионов. В

зависимости от условий в присутствии адсорбционного слоя наблюдается или снижение скорости реакции, или рост перенапряжения. В соответствии с теорией замедленного разряда скорость электрохимической реакции зависит от значения  $\psi'_1$  пси-потенциала. Абсолютная величина и знак  $\psi'_1$  определяются природой входящих в состав двойного слоя ионов и молекул поверхностно-активных веществ. Если на катоде адсорбируются поверхностно-активные катионы, пси-потенциал имеет положительное значение и наблюдается замедление реакции в случае адсорбции поверхностно-активных анионов,  $\psi'_1$  имеет отрицательное значение, и электродная реакция ускоряется;

– Механизмы влияния низкомолекулярных ПАВ (анионных, катионных, неионогенных) на электрохимические процессы широко изучены и согласуется с кинетикой протекания электродных процессов. В то же время влияния высокомолекулярных ПАВ на указанные выше процессы в меньшей степени рассматривалось в научных работах. В ряде публикаций указывается, что основными механизмами влияния высокомолекулярных ПАВ на изучаемые электрохимические процессы является адсорбция, и в некоторых случаях образование комплексных соединений. Следует отметить, что в большинстве публикаций нет предположений о механизме действия добавок на изучаемый процесс. К тому же влияние высокомолекулярных ПАВ рассматривается только для одного электрохимического процесса, отсутствует обобщение применительно к другим электрохимическим процессам, например: электролиз, цементация, электрохимический анализ (вольтамперометрия, инверсионная вольтамперометрия).

Цель работы: определить степень влияния флокулянтов на основе полиакриламида на электрохимические процессы, сопровождающие электролиз, цементационную очистку (контактный обмен), инверсионный вольтамперометрический анализ в растворах, которые образуются после гидролитической очистки, проводимой с использованием высокомолекулярных поверхностно-активных веществ

Для достижения поставленной цели необходимо решить ряд задач:

1. Определить влияние концентрации коммерческих флокулянтов на основе сополимеров полиакриламида с различными функциональными группами на их адсорбционную способность на кинетические параметры (плотность тока обмена, коэффициенты переноса, перенапряжение разряда катионов цинка и водорода) на твердом электроде;

2. Определить влияние флокулянтов на степень цементации и кажущиеся энергии активации электрохимических реакций, происходящих на поверхности, цинка в растворе  $\text{CdSO}_4$  и оценить их воздействие на эффективность цементационной очистки, внешний вид, элементный и фазовый состав получаемых осадков;

3. Изучить влияние флокулянтов на правильность определения концентрации ионов цинка, кадмия и свинца на ртутном капельном электроде при проведении инверсионного вольтамперометрического анализа;

4. По данным полученных результатов рекомендовать тип флокулянта на основе заряда его функциональных групп для использования в гидrolитической очистке растворов, обеспечивающий максимальное подавление разряда катионов водорода и минимальное негативное влияние на цементационную очистку и электролиз.

## ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Физико-химическое исследования представленных в работе объектов

#### 2.1.1. Молекулярная спектроскопия

Структурно-групповой анализ проводили методами инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) с использованием ИК-Фурье спектрометра IRAffinity 1S фирмы «Shimadzu» (Япония) и EnSpectr R532 (Россия).

Расшифровку полученных результатов проводили с использованием литературы [132–135].

#### *Инфракрасная спектроскопия*

Для анализа твердых образцов флокулянтов методом ИК-спектроскопии были приготовлены таблетки, состоящие из 2 мг образца и 200 мг сухого бромида калия (ОСЧ 22–3). Полученная смесь перетиралась в агатовой ступке, затем из перетертых порошков формировалась таблетка, которая помещалась в рабочую область ИК-Фурье спектрометра. ИК-спектры были записаны в интервале 4000–400 см<sup>-1</sup>.

На инфракрасном спектре неионогенного флокулянта наблюдается широкая полоса поглощения при 3423 см<sup>-1</sup>, соответствующая частоте валентных колебаний N–H группы NH<sub>2</sub>. Две полосы с сильным поглощением около 1660 и 1614 см<sup>-1</sup> обусловлены валентными колебаниями C=O и деформационными колебаниями N–H. Полосы около 1410 и 2940 см<sup>-1</sup> относятся к валентным колебаниям C–N и C–H. Другие полосы на 1450 и 1322 см<sup>-1</sup> относятся к ножничным и верным CH<sub>2</sub> колебаниям. Полученный спектр соответствует полиакриламиду (рисунок 3).

По литературным данным [136] анионный флокулянт Besfloc представляет собой натриевую соль сополимера полиакриламида и акриловой кислоты. ИК-спектр анионного спектр аналогичен спектру неионогенного, что объясняется наложением полос поглощения. Так, например, при 1410 см<sup>-1</sup> наблюдаются

колебания  $\nu_s$   $\text{COO}^-$  акриловой кислоты и  $\nu$   $\text{CN}$  акриламида. Для подтверждения наличия карбоксильной группы рассчитывали относительную оптическую плотность ( $A$ ) при двух волновых числах  $A_{1410}/A_{2940}$ . Так, в случае анионного флокулянта значение  $A_{1410}/A_{2940}$  больше аналогичного соотношения для неионогенного флокулянта в 2,7 раза, что подтверждает наличие карбоксильной группы в структуре анионного флокулянта (рисунок 4).

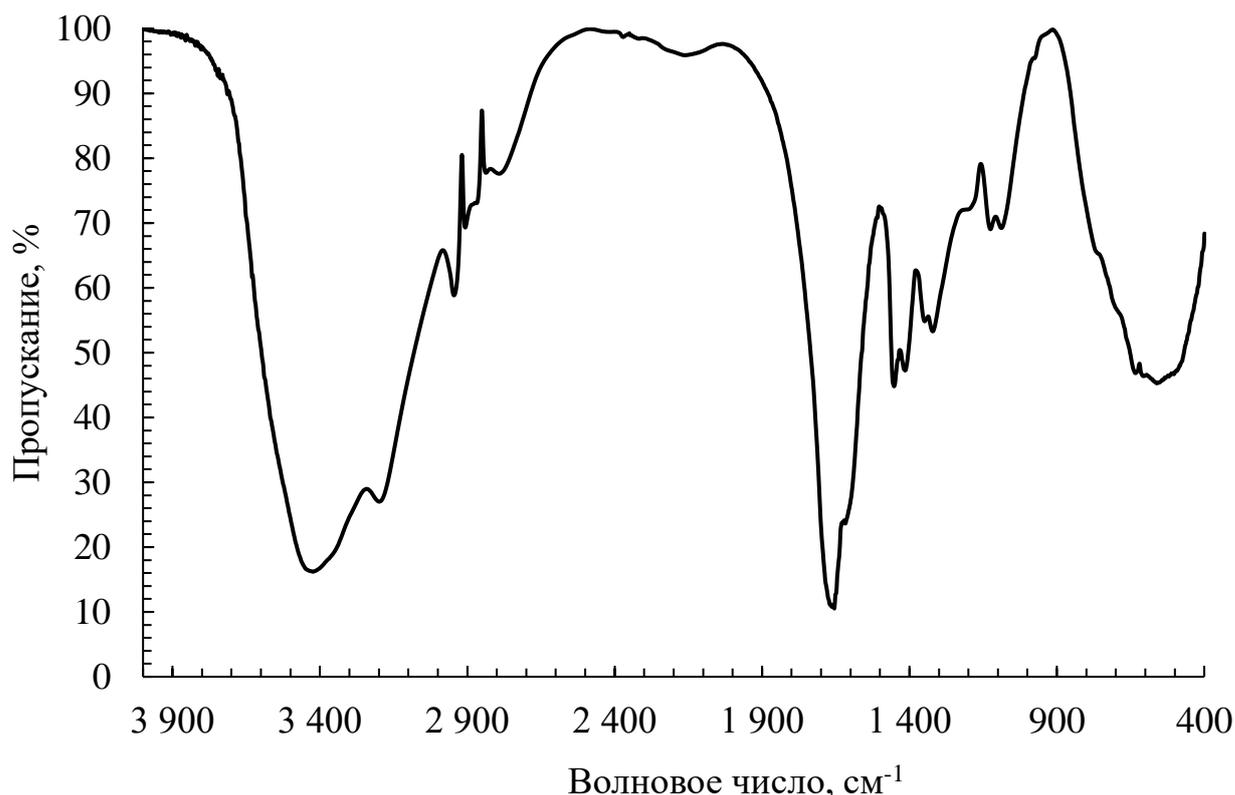


Рисунок 3 – Инфракрасный спектр поглощения неионогенного флокулянта  
Besfloc K 4000

На рисунке 5 в дополнение к характеристическим пикам полиакриламида, были обнаружены пики характерные для катионного флокулянта. Пик поглощения валентных колебаний сложноэфирного карбонила  $\text{C}=\text{O}$  наблюдался при  $1736 \text{ см}^{-1}$ , а полоса поглощения асимметричных валентных колебаний  $\text{C}-\text{O}$  наблюдалась при  $1166 \text{ см}^{-1}$ , пик поглощения колебаний  $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$  соответствует  $952 \text{ см}^{-1}$ .

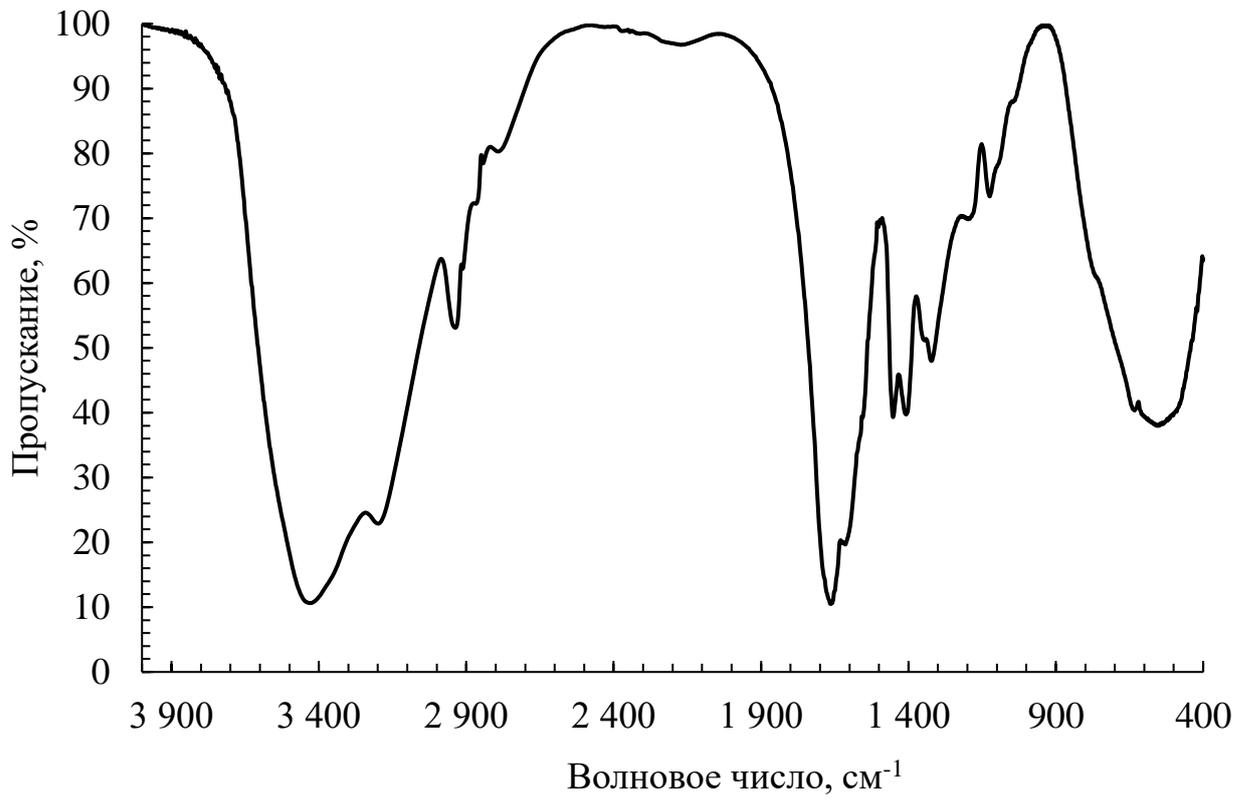


Рисунок 4 – Инфракрасный спектр поглощения анионного флокулянта

Besfloc K 4034

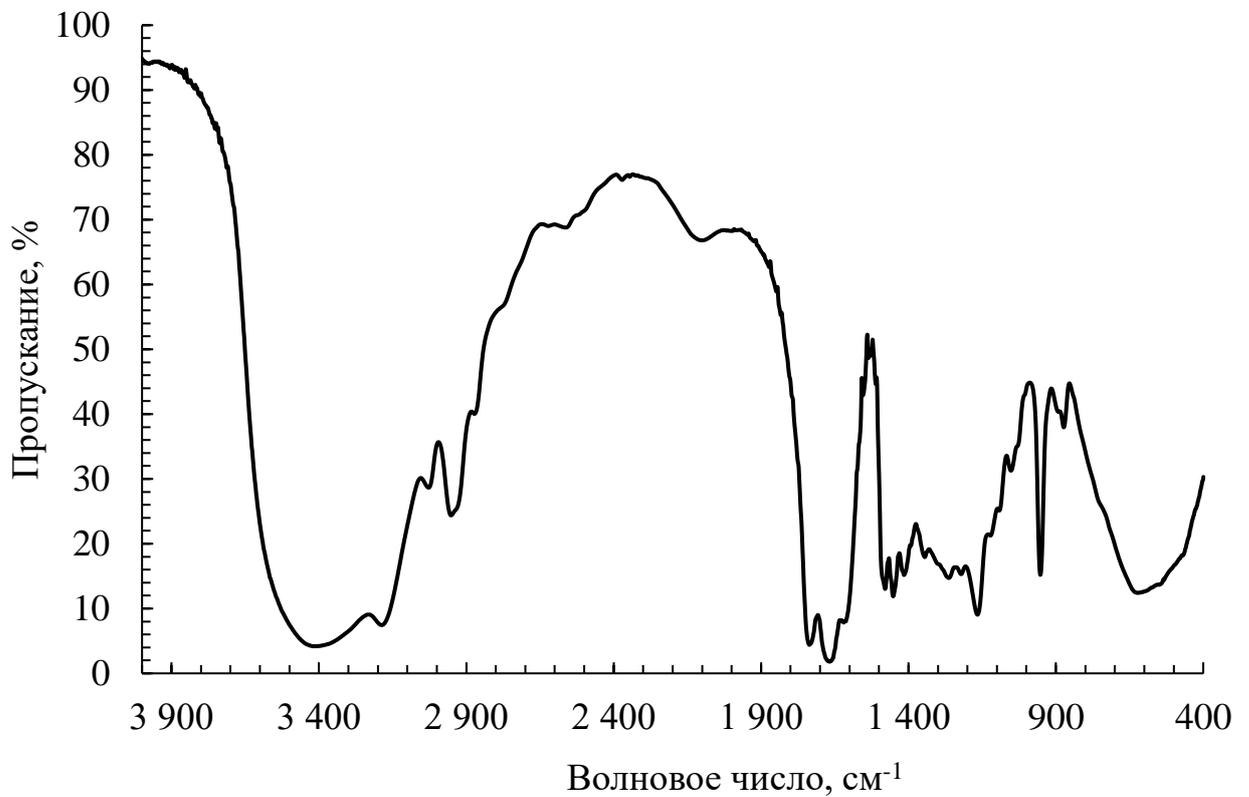


Рисунок 5 – Инфракрасный спектр поглощения катионного флокулянта Besfloc K 6645

### Спектроскопия комбинационного рассеяния

Для получения КР-спектров твердых флокулянтов последние помещали в виалы. Измерения производили с лазерным возбуждением ( $\lambda = 532$  нм, мощность 30 мВт) в спектральном диапазоне измерения  $160 \text{ см}^{-1} - 4000 \text{ см}^{-1}$  с разрешением  $4 - 6 \text{ см}^{-1}$ . КР-спектры использовали в качестве подтверждения данных, полученных при ИК-спектроскопии.

На спектре комбинационного рассеяния неионогенного флокулянта (рисунок б) наблюдаются полосы, определяемые несимметричными и симметричными валентными колебаниями N–H связей амидной группы при волновых числах  $3350$  и  $3193 \text{ см}^{-1}$  соответственно.

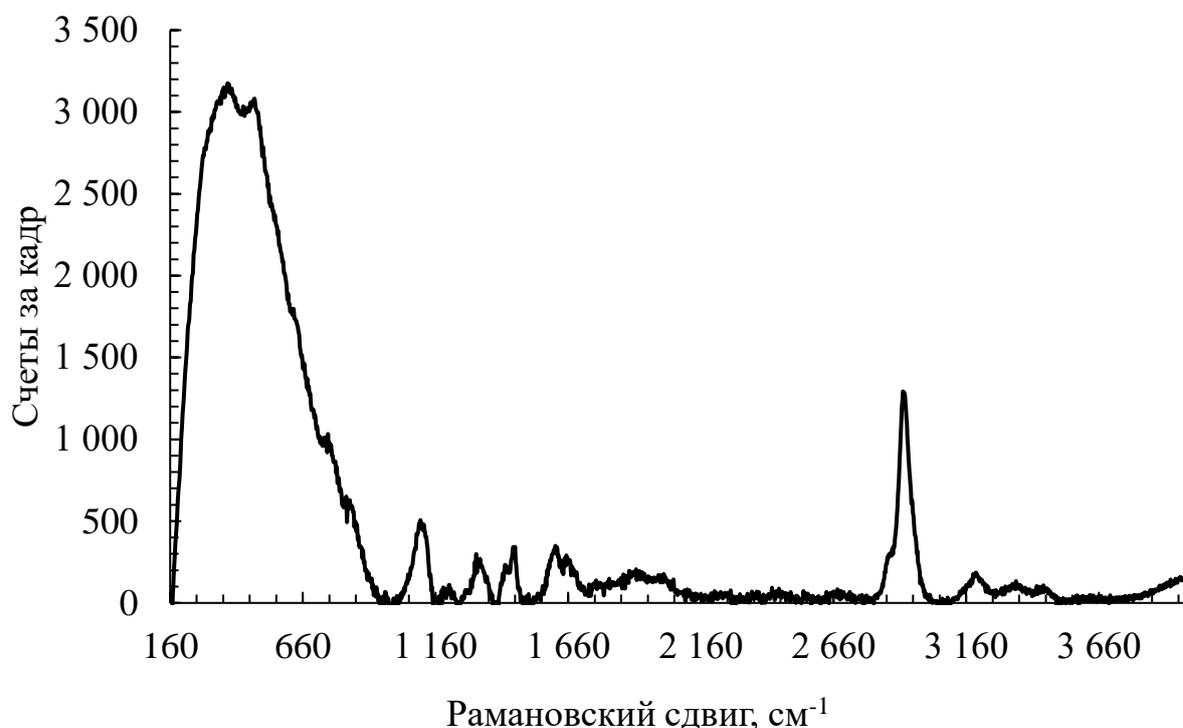


Рисунок б - Спектр комбинационного рассеяния неионогенного флокулянта Besfloc K 4000

Пики высокой интенсивности при  $2927$  и  $2858 \text{ см}^{-1}$  соответствует ассиметричным и симметричным колебаниям метиленовой группы соответственно. При  $1160 \text{ см}^{-1}$  на спектре имеется пик валентных колебаний C–O связи (амид I), а при  $1615 \text{ см}^{-1}$  происходят деформационные колебания N–H связи (амид II). Полоса при  $1459 \text{ см}^{-1}$  характерна для деформационных колебаний

метиленовой группы. При  $1428\text{ см}^{-1}$  происходят валентные колебания связи C–N (амид III). Пик деформационных колебаний C–H связей наблюдается при волновом числе  $1330\text{ см}^{-1}$ . Пик слабой интенсивности при  $1209\text{ см}^{-1}$  соответствует вращательным колебаниям  $-\text{NH}_2$ . Пик при  $1120\text{ см}^{-1}$  можно соотнести со скелетными колебаниями C–C связей в молекуле полимера. Полученный спектр соответствует полиакриламиду.

При сравнении спектров неионогенного (рисунок 6) и анионного (рисунок 7) флокулянтов значимых различий не обнаружено, что объясняется наложением полос.

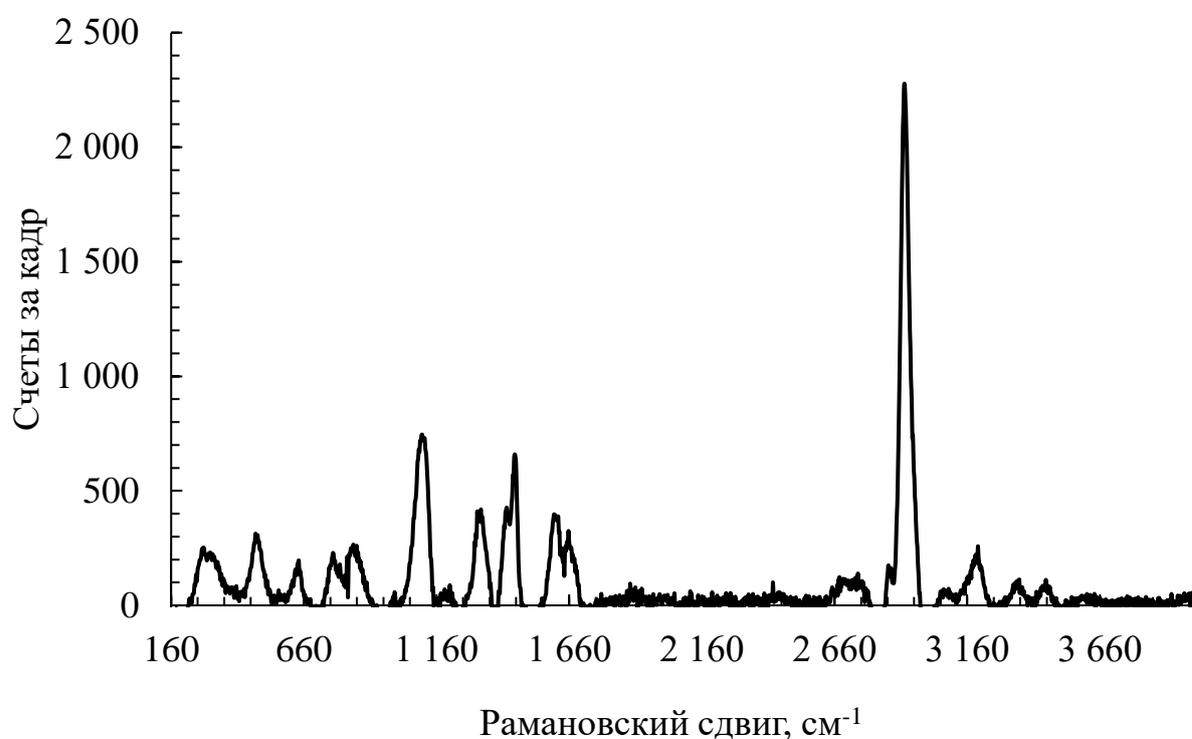


Рисунок 7 – Спектр комбинационного рассеяния анионного флокулянта Besfloc K 4034

Напротив, при сравнении спектра неионогенного (рисунок 6) и катионного (рисунок 8) флокулянтов наблюдается появление дополнительных полос. При  $1730\text{ см}^{-1}$  на спектре добавляется полоса характерная для сложных эфиров, вызванная валентными колебаниями связи C=O. В подтверждение наличия сложноэфирной группы на спектре обнаруживаются пики при  $1220$  и  $1275\text{ см}^{-1}$  соответствующие симметричным и ассиметричным колебаниям связи C–O. Катионный флокулянт в

своей составе содержит четвертичные аммониевые группы, что подтверждается наличием в его спектре следующих полос: при  $3033\text{ см}^{-1}$  на спектре дополнительно появляется пик, характерный для асимметричных валентных колебаний связи  $\text{N}^+-\text{CH}_3$ ; при  $1485\text{ см}^{-1}$  можно заметить пик деформационных колебаний связи  $\text{N}^+-\text{CH}_3$ ; при  $954$  и  $720\text{ см}^{-1}$  характеристические полосы для  $-\text{NC}_4$  и  $-\text{CH}_3$ .

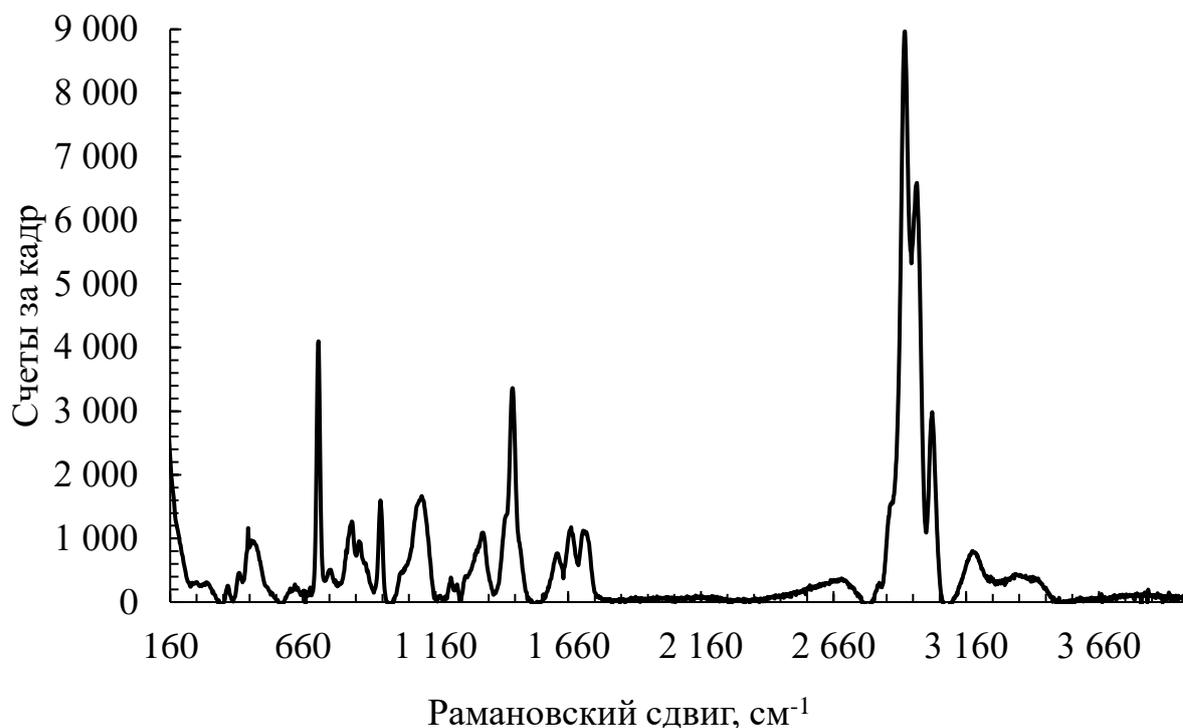


Рисунок 8 – Спектр комбинационного рассеяния катионного флокулянта Besfloc K 6645

На основании литературных данных [136-138] и молекулярной спектроскопии установлены общие структурные формулы используемых в работе флокулянтов (рисунок 9).

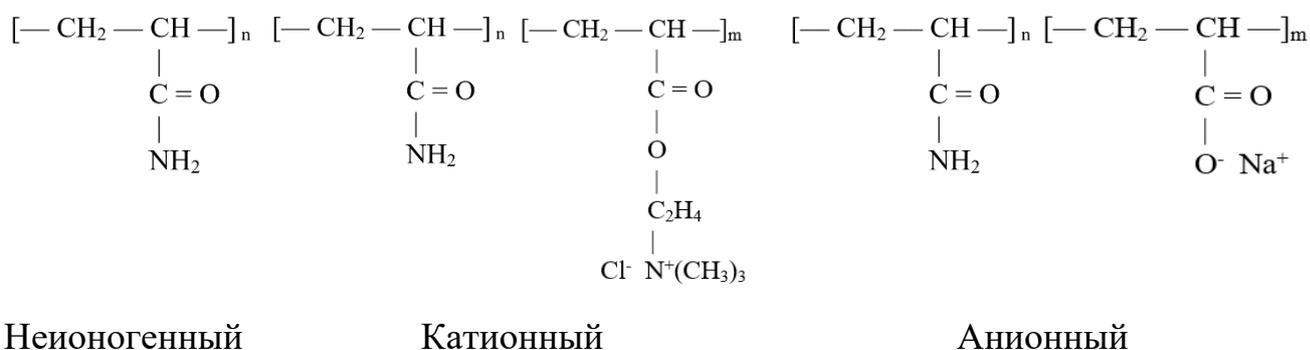


Рисунок 9 – Общие структурные формулы флокулянтов

### 2.1.2 Вискозиметрия

Молекулярные массы образцов флокулянтов определялись путем определения их характеристической вязкости с помощью вискозиметра ВПЖ-4, диаметр капилляра – 0,82 мм (Россия). В основе определения лежит уравнение Марка-Куна-Хаувинка (9).

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha, \quad (9)$$

где  $[\eta]$  – характеристическая вязкость, л/г;

$K$  и  $\alpha$  – константы характерные для исследуемого полимера в данном растворителе;

$M$  – молекулярная масса полимера.

Растворы полиакриламида с концентрацией от 0,01 до 0,1 г/л готовили путем соответствующего разбавления исходного раствора с концентрацией 2,5 г/л раствором хлорида натрия с концентрацией 1 моль/л. Определены значения относительной, удельной, приведенной и характеристической вязкостей ( $[\eta]$ ). Характеристическую вязкость, которую определяют как точку на оси абсцисс при нулевой концентрации, определяли путем построения графика приведенной вязкости растворов полиакриламида различных концентраций. Были получены характеристические вязкости неионогенного, катионного и анионного полиакриламидов.

Молекулярную массу образцов полимера оценивали по характеристической вязкости. Константы для системы полиакриламид/вода уравнения Марка-Куна-Хаувинка использовали из [139], пренебрегая изменением констант  $K$  и  $\alpha$  при модификации полиакриламида. Таким образом, для вычисления средневязкостную молекулярную массу ( $M$ ) используя константы  $K$  и  $\alpha$  указанные [140] использовали выражения (10), (11) [140]:

$$[\eta] = 6,8 \cdot 10^{-4} (M)^{0,66} \quad (10)$$

$$[\eta] = 6,31 \cdot 10^{-5} (M)^{0,80}. \quad (11)$$

Результаты вычисления молекулярных масс приведены в таблице 1. Показано, что молекулярные массы исследуемых флокулянтов имеют близкие значения.

Таблица 1 – Молекулярные массы флокулянтов

Флокулянт	$M \cdot 10^{-6}$ , г/моль
Неионогенный флокулянт (Besfloc K4000)	0,8 – 2,2
Катионный флокулянт (Besfloc K6645)	1,7 – 2,7
Анионный флокулянт (Besfloc K4034)	0,7 – 1,4

### 2.1.3 Титриметрия

Определение мольной доли катионных или анионных звеньев в составе соответствующих флокулянтов проводили по методике, описанной в [141]. Титрование проводили трижды с использованием автоматического титратора АТП-02, предварительно проводили градуировку стеклянного комбинированного электрода по буферным растворам с рН 1,65; 6,86; 9,18, приготовленным из стандарт-титров для рН-метрии. Растворы флокулянтов с концентрацией 1 г/л готовили при перемешивании в течение 24 часов, для обеспечения полного растворения полиэлектролита.

Типичная кривая титрования анионного флокулянта раствором соляной кислоты приведена на рисунке 10.

Сначала рН изменяется линейно, в зависимости от объема добавленной кислоты, а после точки перегиба кривая асимптотически приближается к рН титранта. Протонирование карбоксильных групп (12) вызывает уменьшение числа водородных связей и ослаблению внутримолекулярных взаимодействий. Константа кислотности (13) описывает равновесие реакции (12). После точки перегиба полностью отсутствуют межмолекулярные взаимодействия полимер-полимер и преобладают внутримолекулярные взаимодействия, наблюдается образование агрегатов.

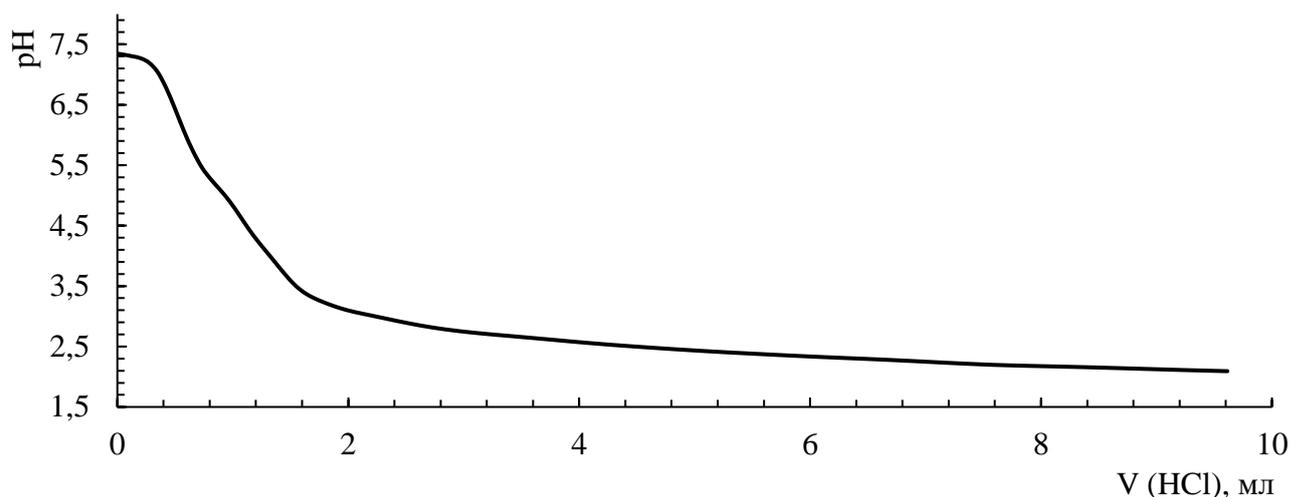
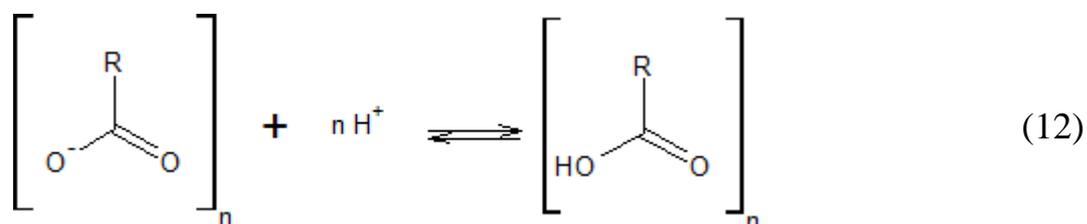


Рисунок 10 – Кривая титрования анионного флокулянта (1 г/л) раствором соляной кислоты (0,05 М)



$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^n \cdot [\text{RCOO}^-]}{[\text{RCOOH}]} \quad (13)$$

Для нахождения точки перегиба проводили касательные к линейным участкам кривых и в точке пересечения прямых определяли  $\text{pH}^*$  и  $V^*$  – pH и объем титранта в точке эквивалентности соответственно. Далее рассчитывали концентрацию флокулянта в точке перегиба ( $C^*$ ) с учетом разбавления по формуле (14):

$$C^* = \frac{C_0 V_0}{V_0 + V}, \quad (14)$$

где  $C_0$  – начальная концентрация флокулянта, мг/л;

$V_0$  – начальный объем флокулянта, мл.

Изменяя концентрацию титранта, получали зависимость pH в точке эквивалентности от логарифма обратной концентрации флокулянта, с учетом разбавления при титровании. Полученная зависимость (рисунок 11) имеет два участка, для каждого из которого определен тангенс угла наклона. Согласно [141],

находили мольные доли акриламида (15) и акрилата натрия (16) в полимерной цепи флокулянта.

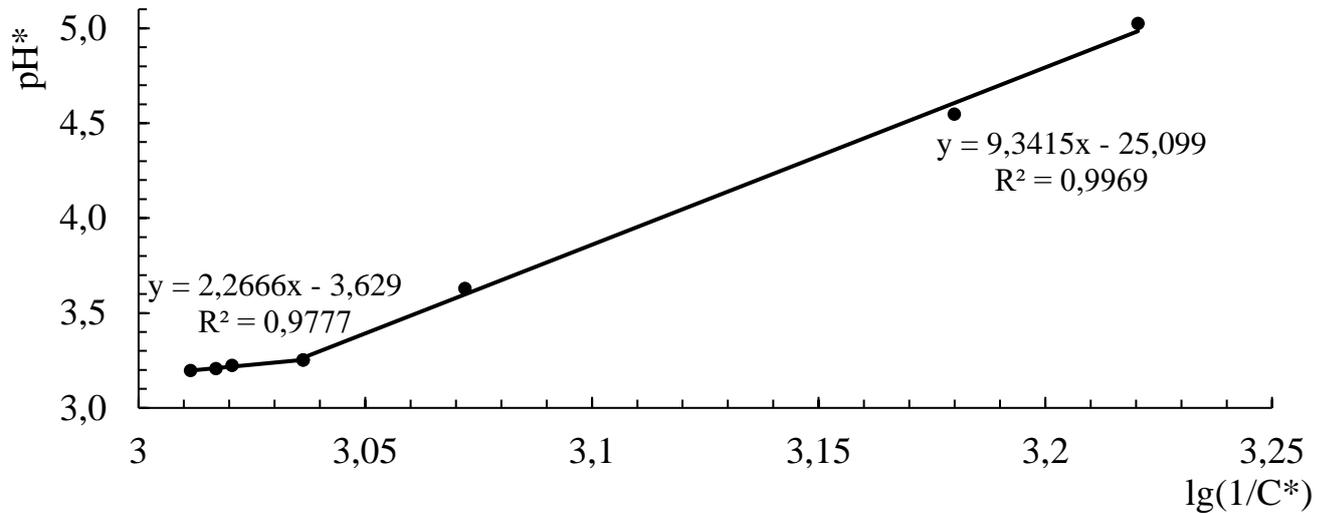


Рисунок 11 – Зависимость рН в точке эквивалентности от lg(1/C\*) для анионного флокулянта

$$\chi_{\text{акриламид}} = \frac{tg\alpha_2}{tg\alpha_1 + tg\alpha_2}, \quad (15)$$

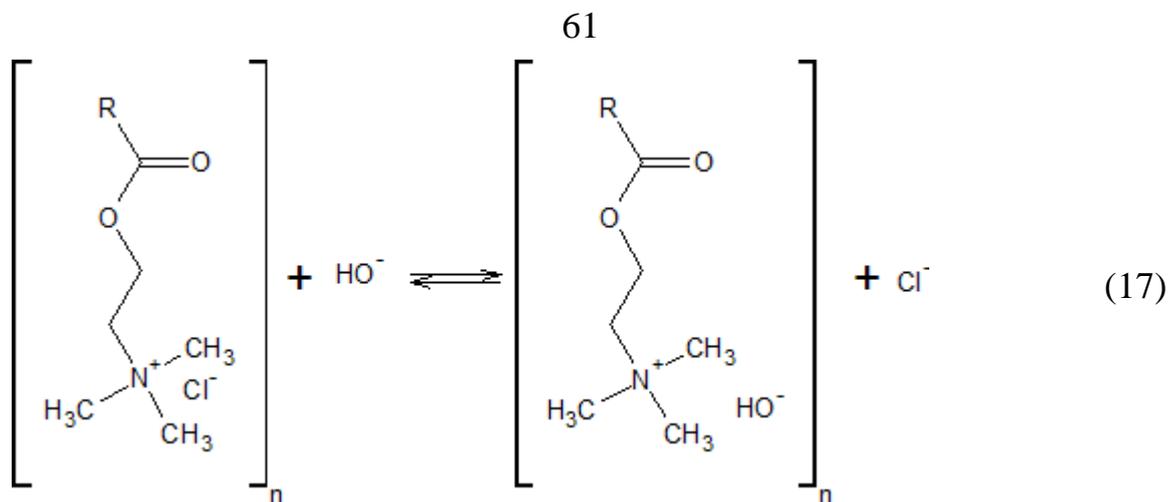
$$\chi_{\text{акрилат натрия}} = \frac{tg\alpha_1}{tg\alpha_1 + tg\alpha_2}, \quad (16)$$

где  $\chi$  – мольная доля;

$tg\alpha_1$  – угловой коэффициент прямой в области низких рН;

$tg\alpha_2$  – угловой коэффициент в области высоких рН.

Аналогично получены кривые титрования для катионного флокулянта растворами гидроксида натрия. За счет гидролиза растворы катионного флокулянта имеют рН около 4, а при титровании гидроксидом натрия происходит реакция ионного обмена (17).



Кривые титрования имеют S-образный вид, типичная кривая титрования катионного флокулянта приведена на рисунке 12.

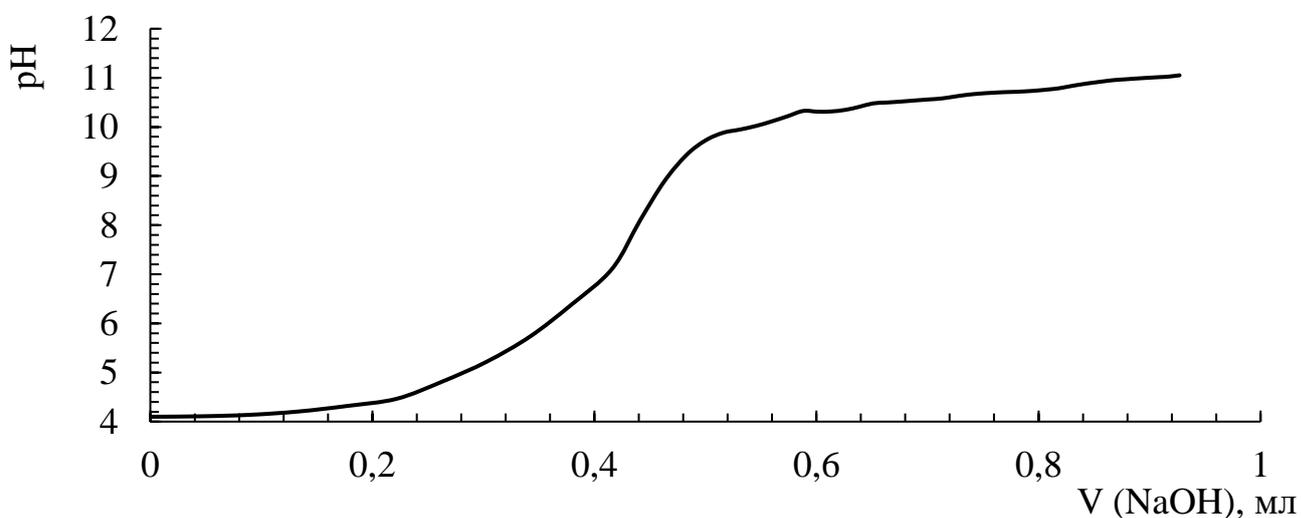


Рисунок 12 – Кривая титрования катионного флокулянта (1 г/л) раствором гидроксида натрия (0,1 М)

По дифференциальным кривым титрования находили точки эквивалентности. Аналогично, как и в случае анионного флокулянта определяли  $\text{pH}^*$  и  $V^*$ , рассчитывали  $C^*$  по уравнению (14).

Изменяя концентрацию титранта, получали зависимость  $\text{pH}$  в точке эквивалентности от логарифма обратной концентрации флокулянта с учетом разбавления при титровании. Полученная зависимость (рисунок 13) имеет два участка, для каждого из которых определен тангенс угла наклона. Аналогично находили мольные доли акриламида (15) и хлорида акрилоилоксиэтилтриметиламмония (18) в полимерной цепи флокулянта.

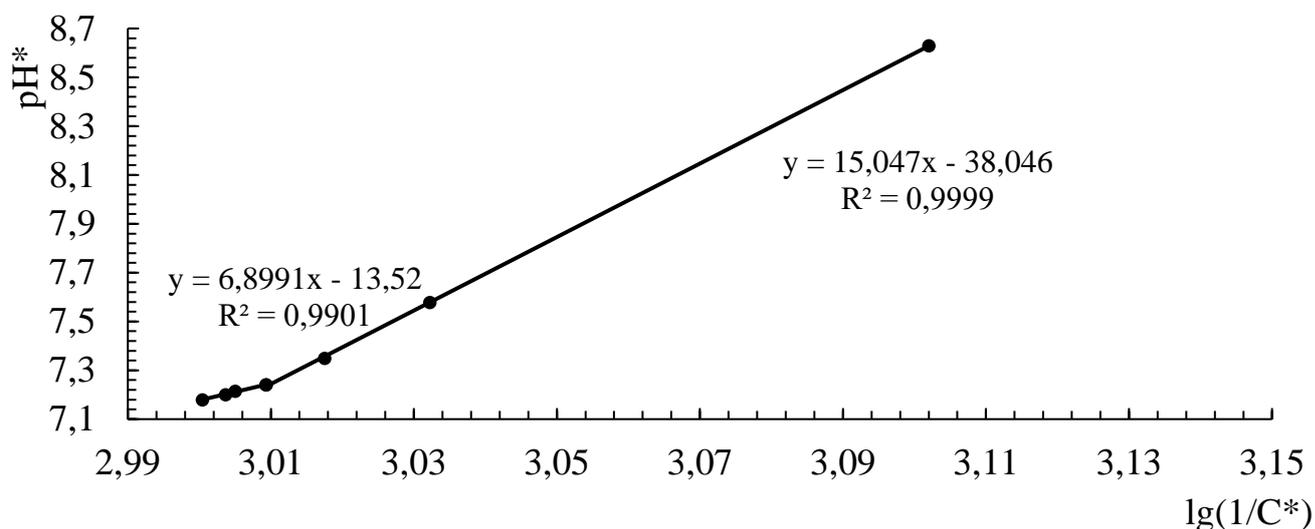


Рисунок 13 – Зависимость pH в точке эквивалентности от  $\lg(1/C^*)$  для катионного флокулянта

$$\chi_{\text{хлорид акрилоилоксиэтилтриметиламмония}} = \frac{tg\alpha_1}{tg\alpha_1 + tg\alpha_2} \quad (18)$$

Результаты определения соотношения акриламида, анионных и катионных звеньев в составе используемых флокулянтов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Соотношение мономерных звеньев в анионном и катионном флокулянтах

Флокулянт	Мольная доля, %		
	Акриламид	Акрилат натрия	хлорид акрилоилоксиэтилтриметиламмония
Анионный	81±2	19±2	–
Катионный	69±2	–	31±2

#### 2.1.4. Капиллярный электрофорез

Изучение анионного состава используемых флокулянтов проводили методом анионного электрофореза. Измерения производили на приборе «Капель-103 Р» с диаметром капилляра 75 мкм. Массовые доли (w) анионов в составе флокулянтов приведены в таблице 3, относительное стандартное отклонение результатов определения не превышает 20 %.

Таблица 3 – Анионный состав флокулянтов

Массовая доля аниона	Флокулянт		
	Неионогенный	Анионный	Катионный
w (Br <sup>-</sup> ), %	н/о	н/о	н/о
w (Cl <sup>-</sup> ), %	0,53	0,11	6,3
w (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ), %	0,29	0,038	н/о
w (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ), %	0,11	н/о	н/о
w (F <sup>-</sup> ), %	н/о	0,12	н/о

По данным таблицы 3 следует, что неионогенный и анионный флокулянты содержат в следовых количествах хлориды, сульфаты, нитраты, фториды. Катионный флокулянт содержит в качестве противоиона Cl<sup>-</sup>.

### 2.1.5 Атомно-эмиссионная спектроскопия

Содержание катионов натрия проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Анализ проводили на спектрометре ВМК-Оптоэлектроника «Гранд-ИСП». Массовая доля натрия в катионном флокулянте менее 0,1 %, в неионогенном – 0,13%, а в анионном – 5,9%. Погрешность анализа не превышает 15 %. Полученные результаты подтверждают, что катион натрия является противоионом для анионного флокулянта.

## 2.2. Методика изучения влияния высокомолекулярных ПАВ на электролиз

### 2.2.1 Приготовление растворов, подготовка электродов

Растворы флокулянтов (2,5 г/дм<sup>3</sup>) готовили при перемешивании в течение 24 часов для обеспечения полного растворения полиэлектrolита.

При исследовании электроосаждения цинка на цинковом катоде использовали сульфатный электролит следующего состава: ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (XЧ) – 0,07 М; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (XЧ) – 0,09 М.

Для приготовления электролита растворяли навески солей в дистиллированной воде, объем раствора довели до метки в мерной колбе.

При изучении влияния добавок флокулянтов на протекание побочной реакции выделения водорода готовили электролит следующего состава:  $\text{MgSO}_4$  (ЧДА) – 0,07 М;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ХЧ) – 0,09 М.

Цинковый (марка Ц0А) цилиндр с припаянным токоотводом помещали в стеклянный цилиндр и заливали эпоксидной смолой. Геометрическая площадь поверхности цинка, контактирующей с электролитом, составляла  $0,35 \text{ см}^2$ . Рабочую поверхность цинка полировали сначала наждачной бумагой зернистостью 1000 – 2000, затем мягкой замшей до получения зеркально-блестящей поверхности. После обезжиривали поверхность рабочего электрода изопропиловым спиртом (ХЧ).

Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод ЭСр-10103/3.5 К80.4 (Россия). Значения потенциалов приведены относительно хлоридсеребряного электрода.

Вспомогательный электрод представлял собой платиновую пластинку с геометрической площадью поверхности  $0,20 \text{ см}^2$ . Поверхность вспомогательного электрода протравливали в течение 5 секунд в разбавленном растворе (1:2) азотной кислоты (марка ХЧ,  $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$ ), после промывали дистиллированной водой.

### 2.2.2. Методика электрохимических измерений

Регистрацию поляризационных кривых производили в трехэлектродной ячейке с помощью потенциостата Elins Р-30J (Россия) в потенциодинамическом режиме.

В ячейку для электрохимических измерений помещали электроды таким образом, чтобы хлоридсеребряный электрод располагался на расстоянии от рабочего электрода, не превышающем 5 мм. В ячейку помещали 45 мл электролита

и рассчитанный объем добавки флокулянта, погружали якорёк магнитной мешалки.

Потенциодинамические измерения производили в режимах линейной развертки потенциалов в диапазоне потенциалов от -900 до -1300 мВ. Скорость развертки потенциала составляла 1 мВ/с.

По поляризационным кривым определяли потенциал, при котором протекающий ток через ячейку равен нулю. Такой потенциал, определённый в потенциодинамическом режиме, является стационарным ( $E_{ст}$ ).

### 2.2.3 Расчет кинетических и электрохимических параметров

Связь между анодной и катодной парциальными плотностями тока на электроде и током  $i$ , измеренным во внешней электрической цепи с перенапряжением переноса заряда  $\eta$ , определяется уравнением Батлера–Фольмера (19) [142]:

$$i = i_k - i_a = i_o \left\{ \exp\left(\frac{-\alpha \cdot F n}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha)n \cdot F}{RT} \eta\right) \right\}, \quad (19)$$

где  $i$  – суммарная плотность тока  $A/m^2$ ;

$i_a$  – плотность тока анодного процесса,  $A/m^2$ ;

$i_k$  – плотность тока катодного процесса,  $A/m^2$ ;

$i_o$  – плотность тока обмена  $A/m^2$ ;

$\alpha$  – коэффициент переноса;

$n$  – количество электронов;

$\eta$  – перенапряжение, В.

При «больших» перенапряжениях ( $\eta \gg \frac{R \cdot T}{nF}$ ) противоположной реакцией и, соответственно, соответствующей парциальной плотностью тока можно пренебречь. При достаточно большом катодном перенапряжении уравнение упрощается (20):

$$i = i_0 \exp\left(\frac{-\alpha \cdot F \eta}{RT}\right). \quad (20)$$

После логарифмирования и преобразования при достаточно высоких перенапряжениях получается линейная зависимость, называемая уравнением Тафеля [143]:

$$\eta = a + b \cdot \lg|i|, \quad (21)$$

где  $a$ ,  $b$  – константы Тафеля.

Для построения поляризационных кривых в полулогарифмических координатах (рисунок 14) определяли потенциал, соответствующий нулевому значению тока (стационарный потенциал –  $E_{ст}$ ) и относительно него рассчитывали перенапряжение по уравнению (22):

$$\eta = E_{ст} - E. \quad (22)$$

Построение зависимости в координатах  $\eta - \lg|i|$  позволят получить наклон Тафеля  $b$ , который в случае катодного процесса имеет значение (23):

$$b = -2,303 \frac{RT}{\alpha n F}. \quad (23)$$

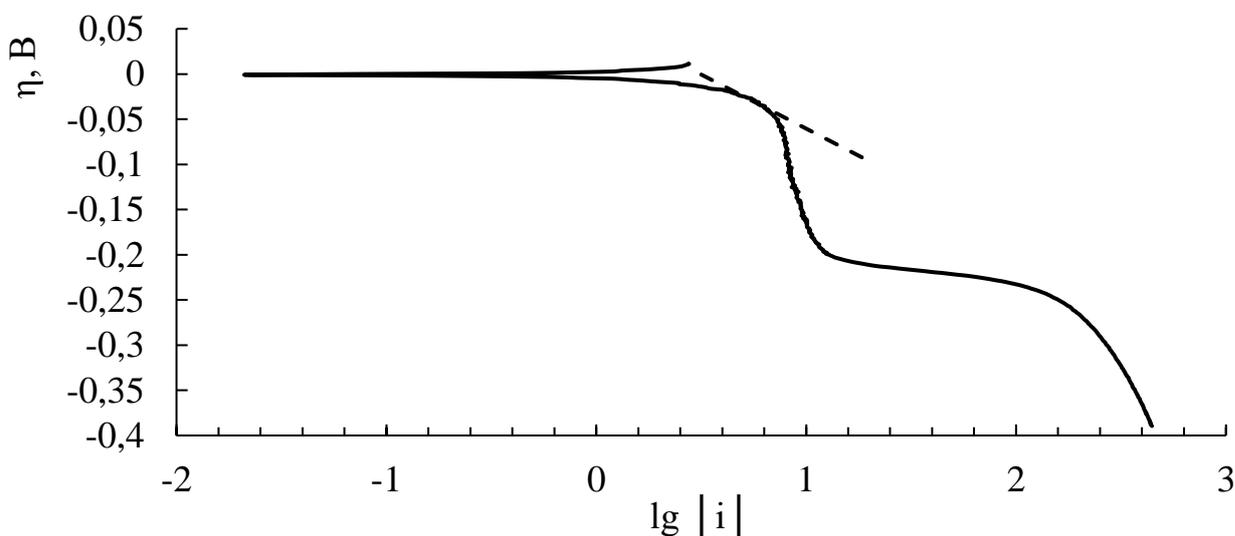


Рисунок 14 – Поляризационная кривая, построенная в координатах Тафеля.  
Пунктирная линия – касательная

Экстраполируя линейную зависимость (21) на нулевое перенапряжение, можно получить постоянную  $a$ . В случае катодного процесса (24):

$$a = 2,303 \frac{RT}{\alpha n F} \cdot \lg i_o. \quad (24)$$

По полученным коэффициентам  $a$  и  $b$ , рассчитывали ток обмена (25):

$$i_o = 10^{-(a/b)}. \quad (25)$$

## 2.2.4 Изотермы адсорбции

По полученным ранее плотностям тока с помощью уравнения (26) рассчитывали степени заполнения поверхности ( $\theta$ ):

$$\theta = \frac{i_o - i_o^{\text{доб}}}{i_o}, \quad (26)$$

где  $i_o$  – плотность тока обмена в отсутствии добавки;

$i_o^{\text{доб}}$  – плотность тока обмена в присутствии добавки.

После определения значений степени заполнения предварительно приводили данные для различных моделей изотерм адсорбции к линейному виду, что позволяло упростить последующий анализ. Затем использовали эти преобразованные данные для подбора наиболее подходящей изотермы к экспериментальным данным, сравнивая коэффициент достоверности аппроксимации ( $R^2$ ) для каждой из предложенных изотерм. Для дальнейших вычислений выбирали ту изотерму, которая обеспечивала наивысшее значение коэффициента достоверности, что свидетельствовало о наилучшем соответствии модели экспериментальным данным.

Из рассчитанных степеней заполнения поверхности оценивали применимость той или иной изотермы адсорбции среди описанных ниже:

1. Изотерма Ленгмюра. Адсорбционная модель Ленгмюра (27) основана на предположении, что все активные центры эквивалентны [12]. Недостатками этой модели являются игнорирование учета полимолекулярной адсорбции, игнорирование неоднородности участков поверхности.

$$K_{\text{адс}} \cdot C = \frac{\theta}{1-\theta}, \quad (27)$$

где  $K_{\text{адс}}$  – константа адсорбции.

Для оценки линейности строили графическую зависимость в координатах  $1/\theta - 1/C$ .

2. Изотерма Темкина. Эмпирическая модель адсорбции (28), которая учитывает неоднородное распределение активных центров. Однако, изотерма Темкина не учитывает межмолекулярные взаимодействия

$$K_{\text{адс}} \cdot C = \exp(\xi \cdot \theta), \quad (28)$$

где  $\xi$  – константа молекулярного взаимодействия адсорбент-адсорбат ( $\xi < 0$  – латеральное притяжение между адсорбированными молекулами;  $\xi > 0$  – латеральное отталкивание между адсорбированными молекулами) [144].

Для оценки линейности строили графическую зависимость в координатах  $\theta - \ln C$ .

3. Изотерма Фрумкина. Также, как и изотерма Темкина учитывает латеральные взаимодействия (29) [145].

$$K_{\text{адс}} \cdot C = \frac{\theta}{1-\theta} \cdot \exp(\xi \cdot \theta) \quad (29)$$

Для оценки линейности строили графическую зависимость в координатах  $\frac{\ln \theta}{C(1-\theta)} - \theta$ .

4. Изотерма Фрейндлиха. В основе этой изотермы (30) лежит предположение о функции распределения центров с разной свободной энергией.

$$K_{\text{адс}} \cdot C^{1/\zeta} = \theta, \quad (30)$$

где  $\zeta$  – количество молекул воды, вытесненное одной молекулой адсорбата.

При  $\zeta = 1$  изотерма сводится к изотерме Ленгмюра при низких концентрациях и при высоких концентрациях  $\zeta = \infty$ . Значение  $1/\zeta$  является мерой интенсивности адсорбции. Если  $1/\zeta \rightarrow 0$ , то поверхность неоднородна.  $\zeta < 1$  – хемосорбция;  $\zeta > 1$  – совместная адсорбция [146].

Для оценки линейности строили графическую зависимость в координатах  $\ln \theta - \ln C$ .

5. Изотерма Флори-Хаггинса. В модели Флори-Хаггинса (31) адсорбция рассматривается как процесс замещения молекулы растворителя на поверхности электрода. Изотерма Флори-Хаггинса учитывает размер молекул [147].

$$K_{\text{адс}} \cdot C = \frac{\theta}{\zeta \cdot (1 - \theta)^\zeta} \quad (31)$$

Для оценки линейности строили графическую зависимость в координатах  $\frac{\ln \theta}{C} - \ln(1 - \theta)$ .

6. Модифицированная изотерма Ленгмюра. Используется при изучении адсорбции ПАВ. Преимущество этой адсорбционной модели заключается в учете критических концентраций агрегации, мицеллообразования (32) [12].

$$1 + K'_{\text{адс}} \cdot C = \frac{1}{1 - \theta}, \quad (32)$$

где  $K'_{\text{адс}}$  – произведение константы адсорбции и критической концентрации мицеллообразования ПАВ.

Для оценки линейности строили графическую зависимость в координатах  $1/\theta - 1/C$ .

Из наиболее точно описывающей изотермы получали изменение свободной энергии адсорбции Гиббса [148] по уравнению (33):

$$K_{\text{адс}} = \frac{1}{C_w} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{адс}}^0}{RT}\right), \quad (33)$$

где  $C_w$  – молярная концентрация воды, равна 55,5 М;

По полученным значениям судили о механизме адсорбции флокулянта на поверхности рабочего электрода. Если  $\Delta G_{\text{адс}}^0 < 0$ , то адсорбция является самопроизвольной, имеется сильное взаимодействие между ПАВ и подложкой. Если  $\Delta G^0$  более положительная чем -20 кДж/моль взаимодействие адсорбата с металлом основано на электростатических взаимодействиях (физадсорбция). Если  $\Delta G^0$  более отрицательное чем -40 кДж/моль, то наблюдается перенос зарядов между молекулами адсорбата и поверхностью металла, образуются координационные связи (хемосорбция) [149,6].

## **2.3. Методика изучения влияния высокомолекулярных ПАВ на цементацию кадмия**

### **2.3.1. Лабораторная установка, приготовление растворов**

Для исследования цементации кадмия порошком цинка использовали лабораторную установку, состоящую из стеклянного стакана вместимостью 250 мл, помещенного в водяную баню «УТ-4302Е» (Россия). В стакан помещали раствор сульфата кадмия, кадмий-селективный электрод «Элит 241» (Россия), комбинированный стеклянный электрод «Эск 10603/7» (Россия). Электроды подключали к иономеру многоканальному «Эксперт-001» (Россия). Общий вид лабораторной установки изображен на рисунке 15.

Стандартный раствор сульфата кадмия 0,2 моль/л, готовили путем растворения в дистиллированной воде навески  $3 \text{ CdSO}_4 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$  (ХЧ). Рабочий раствор сульфата кадмия 0,01 моль/л готовили путем разбавления стандартного раствора. Для калибровки стеклянного комбинированного электрода использовали буферные растворы с рН 1,65; 6,86; 9,18, приготовленные из стандарт-титров для рН-метрии.

### **2.3.2. Методика проведения цементационной очистки**

Непосредственно перед записью кинетической кривой проводил калибровку по буферным растворам с рН 1,65; 6,86; 9,18 стандартным раствором сульфата кадмия в диапазоне концентраций от  $10^{-1}$  до  $10^{-4}$  моль/л. Калибровку производили при постоянной температуре, что достигалось термостатированием стандартных растворов на протяжении 40 минут в водяной бане.

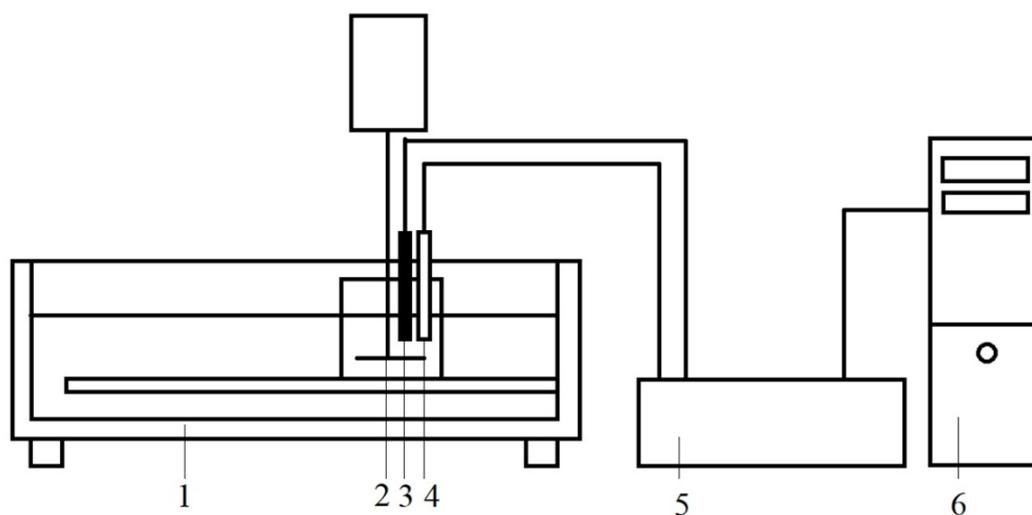


Рисунок 15 – Лабораторная установка, используемая для проведения цементации.  
 1 – водяная баня; 2 – верхнеприводная мешалка; 3 – кадмий-селективный электрод; 4 – комбинированный стеклянный электрод; 5 – иономер; 6 – персональный компьютер

Для проведения цементации в химический стакан помещали 150 мл раствора сульфата кадмия и рассчитанный объем раствора флокулянта с концентрацией 2,5 г/дм<sup>3</sup>. Затем погружали механическую мешалку и электроды в стакан с раствором и термостатировали в течение 40 минут. По завершению термостатирования запускали перемешивание, добавляли порошок цинка в мольном соотношении 3:1 и начинали регистрацию кинетической кривой потенциометрическим методом. В процессе регистрации кривой поддерживали рН на уровне 3,9 – 4,1. Регистрация кривой происходила на персональный компьютер с интервалом записи значений в 10 секунд. Длительность регистрации кривой – 60 минут, либо до достижения рCd ≥ 4. Процесс повторяли в трех параллелях.

### 2.3.3 Расчет кинетических и термодинамических параметров

В ряде работ [8–10,103,151,152] сообщается, что цементация подчиняется кинетике первого порядка. Кинетическое уравнение первого порядка в интегральном виде (34) имеет следующий вид:

$$\ln \frac{C_0}{C_\tau} = k \cdot \frac{S}{V} \cdot \tau = k_{\text{каж}} \cdot \tau, \quad (34)$$

где  $\tau$  – время, с;

$k$  – константа скорости,  $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$ ;

$S$  – площадь поверхности цинка,  $\text{м}^2$ ;

$V$  – объем раствора,  $\text{м}^3$ ;

$C_0$  – начальная концентрация;

$C_\tau$  – концентрация в текущий момент времени;

$k_{\text{каж}}$  – кажущаяся константа скорости,  $\text{с}^{-1}$ .

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

Учитывая тот факт, что электрохимическая реакция протекает на поверхности порошка цинка, было предложено использовать кинетическую модель гетерогенной кинетики – уравнение Ерофеева-Колмогорова (35):

$$\alpha = 1 - e^{-k't^n}, \quad (35)$$

$$\alpha = \frac{C_0 - C_\tau}{C_0}, \quad (36)$$

где  $n$  – коэффициент режима реакции, степень отклонения кинетики процесса от диффузионной;

$k'$  – постоянная;

$\alpha$  – степень цементации.

Величина  $n$  отражает характер развития реакционной зоны. Когда  $n > 1$ , исследуемый процесс находится в кинетической области. При  $n < 1$  процесс находится в диффузионной области. Константа скорости  $k$  может быть рассчитана по уравнению (37) [153].

$$k = nk'^{1/n} \quad (37)$$

При анализе кинетических кривых с помощью уравнения Ерофеева-Колмогорова строили кривые в координатном пространстве  $\ln(-\ln(1-\alpha)) - \ln \tau$ . По

уравнению (35) после двойного логарифмирования были получены коэффициенты режима реакции  $n$ , соответствующие коэффициенту угла наклона, а далее рассчитаны кажущиеся константы скорости (37).

Используя полученные константы скорости, рассчитывали энергии активации и предэкспоненциальные множители согласно уравнению Аррениуса (38) в логарифмической форме. Строили зависимости натуральных логарифмов констант скорости от обратной абсолютной температуры и определяли кажущиеся энергии активации:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (38)$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель,  $\text{с}^{-1}$ ;

$E_a$  – кажущаяся энергии активации, Дж/моль.

Если значение энергии активации превышает значение 40 кДж/моль, то скорость цементации контролируется химической реакцией. В случае, когда энергия активации принимает значения меньше 20 кДж/моль, можно говорить о диффузионном режиме, если значение находится в диапазоне 20–40 кДж/моль механизм будет смешанным [114].

#### **2.3.4. Методика изучения химического состава продукта цементации**

Осадок, полученный через 60 минут после добавления цинка, к раствору сульфата кадмия (50 °С), декантировали, дважды промывали дистиллированной водой и высушивали при 120 °С в течение 2 часов. Воздушно-сухой осадок взвешивали с точность до 0,0001 г и растворяли в азотной кислоте (марка ХЧ,  $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$ ). Полученные растворы анализировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре АА-7000 фирмы «Shimadzu» (Япония).

#### **2.3.5. Рентгенофазовый анализ продукта цементации**

Рентгенофазовый анализ проводили методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3М с  $\text{CuK}\alpha$  – излучением и фокусировкой по

Брэггу-Брентано. Съемку проводили со скоростью 2 град/мин при комнатной температуре.

## **2.4. Методика изучения влияния высокомолекулярных ПАВ на инверсионный вольтамперометрический анализ металлов**

### **2.4.1 Приготовление растворов, подготовка электродов**

Фоновым раствором служил раствор нитрат ртути (II) (ЧДА) подкисленный соляной кислотой до pH 4. Стандартные растворы тяжелых металлов готовили с использованием ГСО 7877-2000 (содержание свинца 1,00 мг/см<sup>3</sup>) ГСО 7472-98 (содержание кадмия 1,00 мг/см<sup>3</sup>) и ГСО 7256-96 (содержание цинка 1,00 мг/см<sup>3</sup>).

Углеситалловый электрод «КТЖГ №153» с площадью поверхности 0,7 см<sup>2</sup> использовался в качестве рабочего. Перед началом работы поверхность электрода полировали, обезжировали.

Роль вспомогательного электрода выполнял платиновый электрод «ЭРП-102», который перед работой погружали в раствор азотной кислоты. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод «ЭВЛ-1М4» (Россия). Значения потенциалов приведены относительно хлоридсеребряного электрода. Поверхность вспомогательного электрода протравливали в течение 5 секунд в разбавленном растворе (1:2) азотной кислоты (марка ХЧ,  $\rho = 1,4$  г/см<sup>3</sup>), после промывали дистиллированной водой.

### **2.4.2. Методика проведения определения цинка, кадмия и свинца методом инверсионного вольтамперометрического анализа**

В химический стакан помещали 25,00 см<sup>3</sup> фонового раствора, помещали рабочий, вспомогательный и сравнения электроды, добавляли аликвоту флокулянта. Электроды подключали к вольтамперометрическому анализатору «Экотест ВА» (Россия). Проведение определения методом ИВА состоит из четырех этапов, которые отражены на рисунке 16. После регистрации вольтамперограммы

производили разметку пиков цинка (потенциал пика -900 мВ), кадмия (потенциал пика -600 мВ), свинца (потенциал пика -400 мВ) в соответствии с [154].

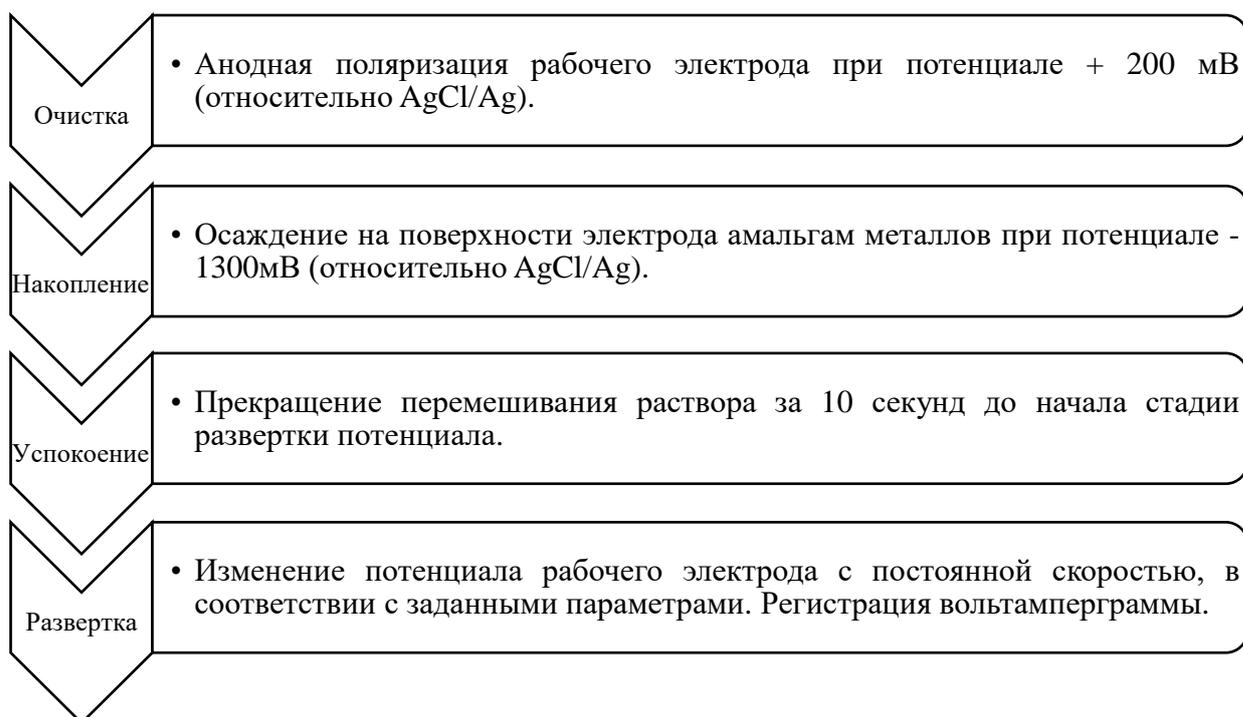


Рисунок 16 – Схема проведения определения тяжелых металлов методом инверсионной вольтамперометрии

### 2.4.3. Расчет концентрации определяемых металлов

Оценивали влияние полимерных добавок на результаты определения тяжелых металлов методом «введено-найдено». Для этого производили определение металлов в фоновых растворах без флокулянтов и содержащих флокулянты. Для расчета концентрации определяемых металлов использовали метод многократных добавок.

Предварительно записывали вольтамперограмму для фонового раствора, в случае обнаружения пиков производили их разметку. Далее вносили имитирующую смесь в объеме 0,3 см<sup>3</sup> и снова регистрировали вольтамперограмму. Аналогичные действия повторяли при внесении добавок стандартных растворов. Строили график зависимости площади пика от объема добавки стандартного раствора и экстраполировали полученную линейную зависимость до площади, соответствующей площади пика холостого опыта (рисунок 17). Исходя из

полученного эквивалентного объема находили концентрацию металла в имитирующей смеси.

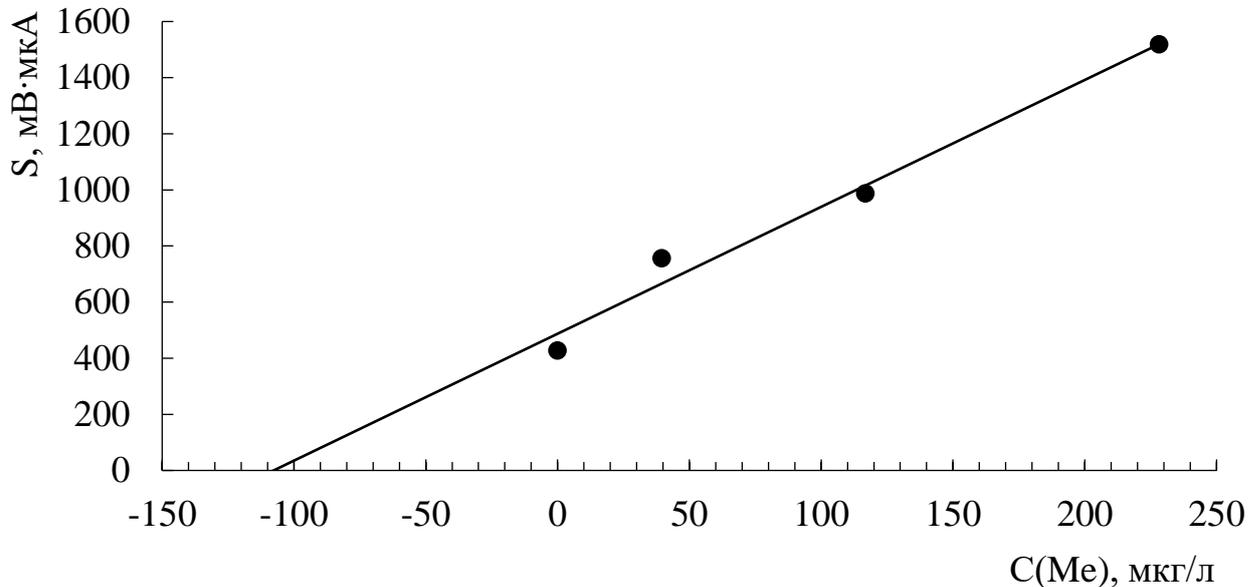


Рисунок 17 – Определение металлов методом многократной добавки

## 2.5. Статистическая обработка результатов эксперимента

При статистическом представлении результатов руководствовались ГОСТ Р 50779.22 – 2005 (ИСО 2602: 1980) «Статистические методы. Статистическое представление данных. Точечная оценка и доверительный интервал для среднего» [155]. Находили среднее значение (39):

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}, \quad (39)$$

где  $x_i$  – результат единичного измерения;

$\bar{x}$  – среднее арифметическое исследуемой величины;

$N$  – количество параллельных измерений.

Далее рассчитывали выборочную дисперсию результатов ( $S^2$ ) и доверительный интервал для среднего совокупности по формулам (40), (41) :

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\bar{x} - x_i)^2}{N-1}, \quad (40)$$

$$\Delta x = \frac{\sqrt{S^2} \cdot t_{P,f}}{\sqrt{N}}, \quad (41)$$

где  $t$  – коэффициент Стьюдента, доверительная вероятность  $P = 0,95$ ;

$f$  – число степеней свободы,  $f = n - 1$ .

## ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 3.1. Изучение влияния высокомолекулярных ПАВ на электролиз

Проводили электролиз в нейтральном растворе сульфата цинка и серноокислом растворе сульфата магния. Исследование в водном растворе сульфата магния позволило изучить влияние флокулянтов на протекание побочной реакции выделения водорода. В случае электролита состоящего из сульфатов цинка и натрия на катоде могут протекать реакции восстановления катионов цинка и молекул воды, что позволит рассмотреть влияние добавок на данные процессы.

#### 3.1.1. Кинетические параметры разряда водорода в электролите состава 0,07 М MgSO<sub>4</sub> + 0,09 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Для выяснения влияния добавок флокулянтов на протекание побочной реакции выделения водорода (РВВ), сопровождающей электрохимическое выделение металлов были рассчитаны перенапряжения по формуле (22) при плотности тока  $-20 \text{ А/м}^2$ , принимая за стационарный потенциал такое значение потенциала, при котором ток, протекающий через ячейку, стремится к нулю.

В соответствии с данными (рисунок 18) с добавлением флокулянтов в электролит возрастает перенапряжение, причем наибольшее возрастание зафиксировано при введении добавки анионоактивного высокомолекулярного ПАВ, в присутствии которого происходит наибольшее отклонение в отрицательную область стационарного потенциала.

Показано (таблица 4), что величина стационарного потенциала становится более отрицательной с ростом концентрации добавок, влияние последних усиливается в следующем ряду: неионогенный < катионный < анионный. Увеличение стационарного потенциала говорит о затруднении протекания реакции разряда водорода при увеличении количества добавок в электролите. По нашему мнению, используемые добавки протонируется в кислой среде, что уменьшает концентрацию ионов водорода в приэлектродном пространстве. Особенно это

характерно для анионного флокулянта, благодаря наличию карбоксильных групп наиболее способных к протонированию.\

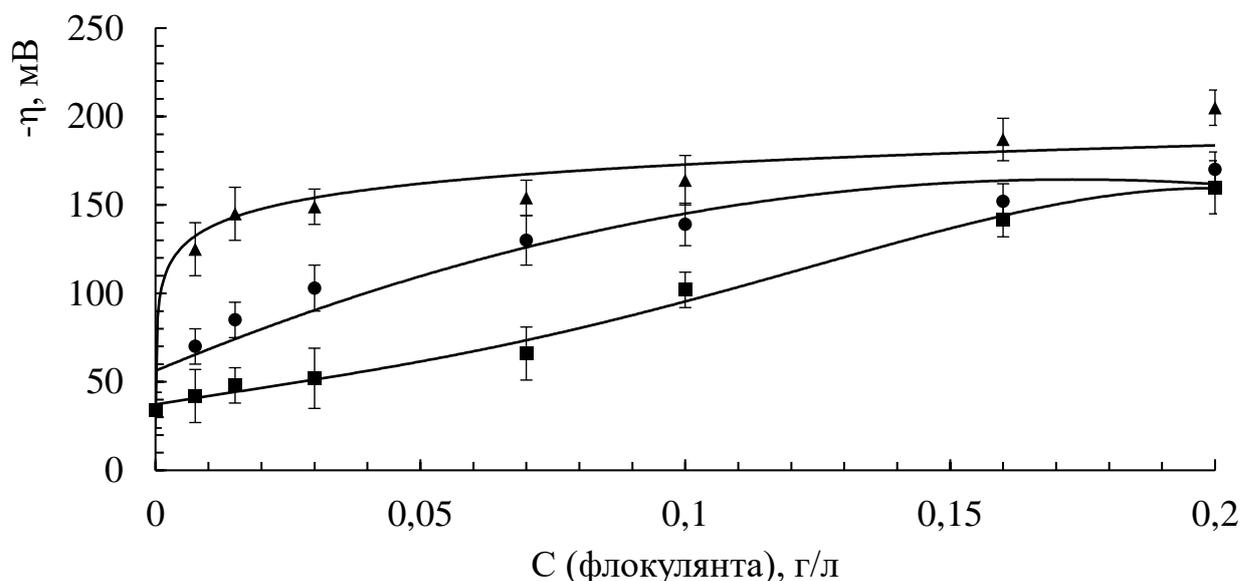


Рисунок 18 – Влияние количества добавки флокулянтов на перенапряжение разряда водорода из электролита состава 0,07 М  $MgSO_4$  + 0,09 М  $H_2SO_4$  при плотности тока  $-20 A/m^2$ . Условные обозначения: ■ – неионогенный флокулянт, ● – катионный флокулянт, ▲ – анионный флокулянт

Таблица 4 – Влияние количества добавки флокулянтов на стационарный потенциал ( $-E_{ст}$ ) и плотность тока обмена ( $i_0$ ) при восстановлении катионов водорода в электролите состава 0,07 М  $MgSO_4$  + 0,09 М  $H_2SO_4$

С(флокулянта), г/л	0	0,0075	0,015	0,03	0,07	0,1	0,16	0,2
Флокулянт								
- $E_{ст}$ , мВ (отн. AgCl/Ag)								
Неионогенный	936±3	942±2	944±1	946±3	948±2	950±3	952±1	954±1
Катионный		939±1	942±2	948±2	952±3	960±5	961±3	965±2
Анионный		947±5	949±6	954±4	960±2	967±4	973±5	976±2
$i_0$ , $A/m^2$								
Неионогенный	21,5±1,5	20,6±1,4	16,9±1,3	15,1±1,0	10,4±0,9	9,2±0,5	6,6±0,5	5,1±0,4
Катионный		19,5±1,3	17,6±1,3	14,3±0,9	11,3±0,8	10,0±0,5	8,1±0,5	6,5±0,3
Анионный		15,8±1,3	10,9±1,3	8,0±0,9	5,2±0,7	4,7±0,5	4,4±0,3	3,1±0,3

В области малых перенапряжений определены плотности токов обмена (таблица 4) и оценена возможность применения той или иной изотермы адсорбции. Основываясь, на приведенных к линейному виду уравнениях изотерм адсорбции и коэффициентах достоверности аппроксимации была подтверждена гипотеза об адсорбции флокулянтов на поверхности катода. Из значений коэффициентов

достоверности аппроксимации следует, что наиболее применима модель Темкина (таблица 5).

Таблица 5 – Адсорбционные модели флокулянтов в электролите состава 0,07 М  $MgSO_4$  + 0,09 М  $H_2SO_4$

Изотерма адсорбции	Коэффициент достоверности аппроксимации		
	Флокулянт		
	Неионогенный	Катионный	Анионный
Ленгмюра	0,742	0,603	0,828
Темкина	0,755	0,750	0,985
Фрейндлиха	0,747	0,727	0,980
Фрумкина	0,685	0,553	0,972
Флори-Хаггинса	0,701	0,710	0,974
Модифицированная изотерма Ленгмюра	0,742	0,603	0,828

На рисунке 19 приведены изотермы адсорбции флокулянтов. Из полученных изотерм видно, что анионный флокулянт более эффективно блокирует поверхность электрода. Таким образом, повышение перенапряжения связано не только с увеличением отрицательного значения стационарного потенциала, но и высокой способностью к адсорбции на электроде. В тоже время, считаем, что наименьшая степень заполнения поверхности неионогенным флокулянтом может быть связана с отсутствием заряженных групп в его составе.

Рассчитано изменение свободной энергии Гиббса адсорбции флокулянтов (рисунок 20). В соответствии с невысокими отрицательными значениями  $\Delta G_{\text{адс}}^0$  можно предположить, что адсорбция неионогенного и катионного флокулянтов на поверхности цинкового электрода протекает самопроизвольно по смешанному механизму. Адсорбцию анионного флокулянта можно сопоставить со слабой хемосорбцией [12].

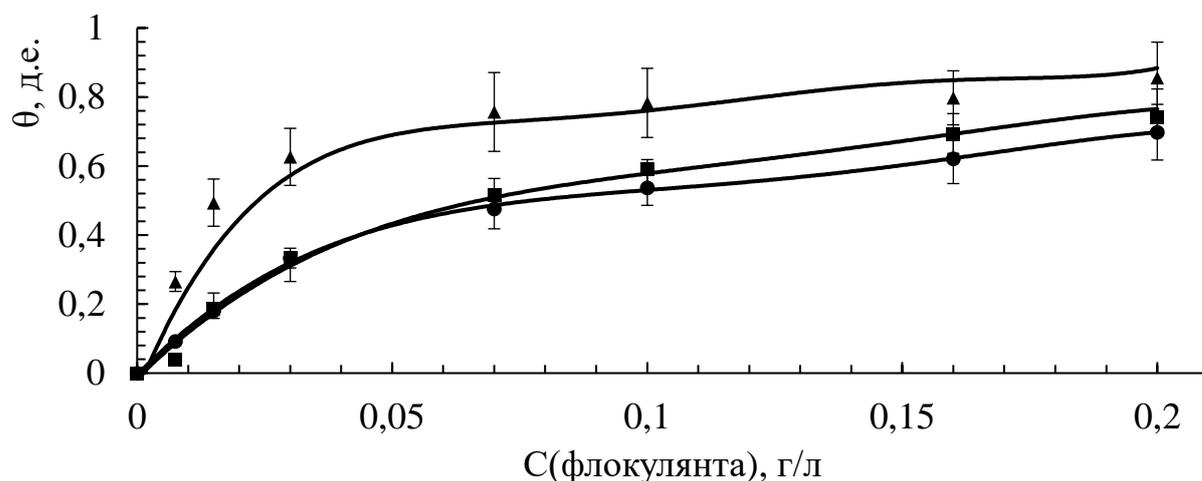


Рисунок 19 – Изотермы адсорбции флокулянтов на поверхности цинкового электрода из 0,07 М  $MgSO_4$  + 0,09 М  $H_2SO_4$  раствора. Условные обозначения:

■ – неионогенный флокулянт, ● – катионный флокулянт, ▲ – анионный флокулянт

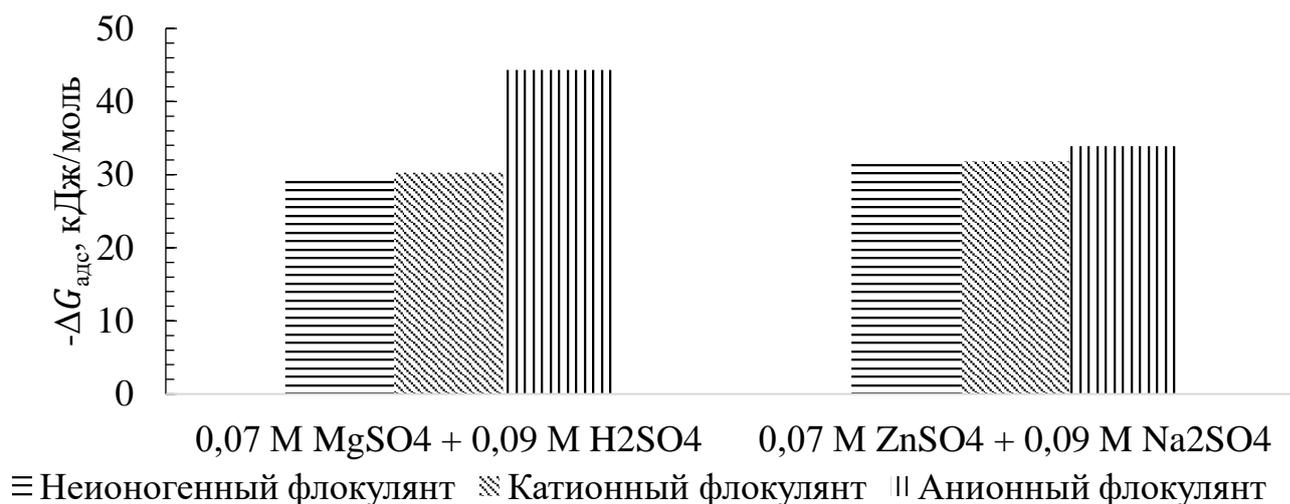


Рисунок 20 – Изменение свободной энергии Гиббса адсорбции флокулянтов

На рисунке 21 показано изменение плотности тока от концентрации флокулянта при фиксированных значениях перенапряжения. Наименьшая плотность тока показана при добавках анионного флокулянта, что согласуется с предыдущими данными зависимости перенапряжения от концентрации флокулянтов (рисунок 18). С увеличением количества добавок происходит снижение плотности тока вне зависимости от приложенного перенапряжения (рисунки 21а – 21в).

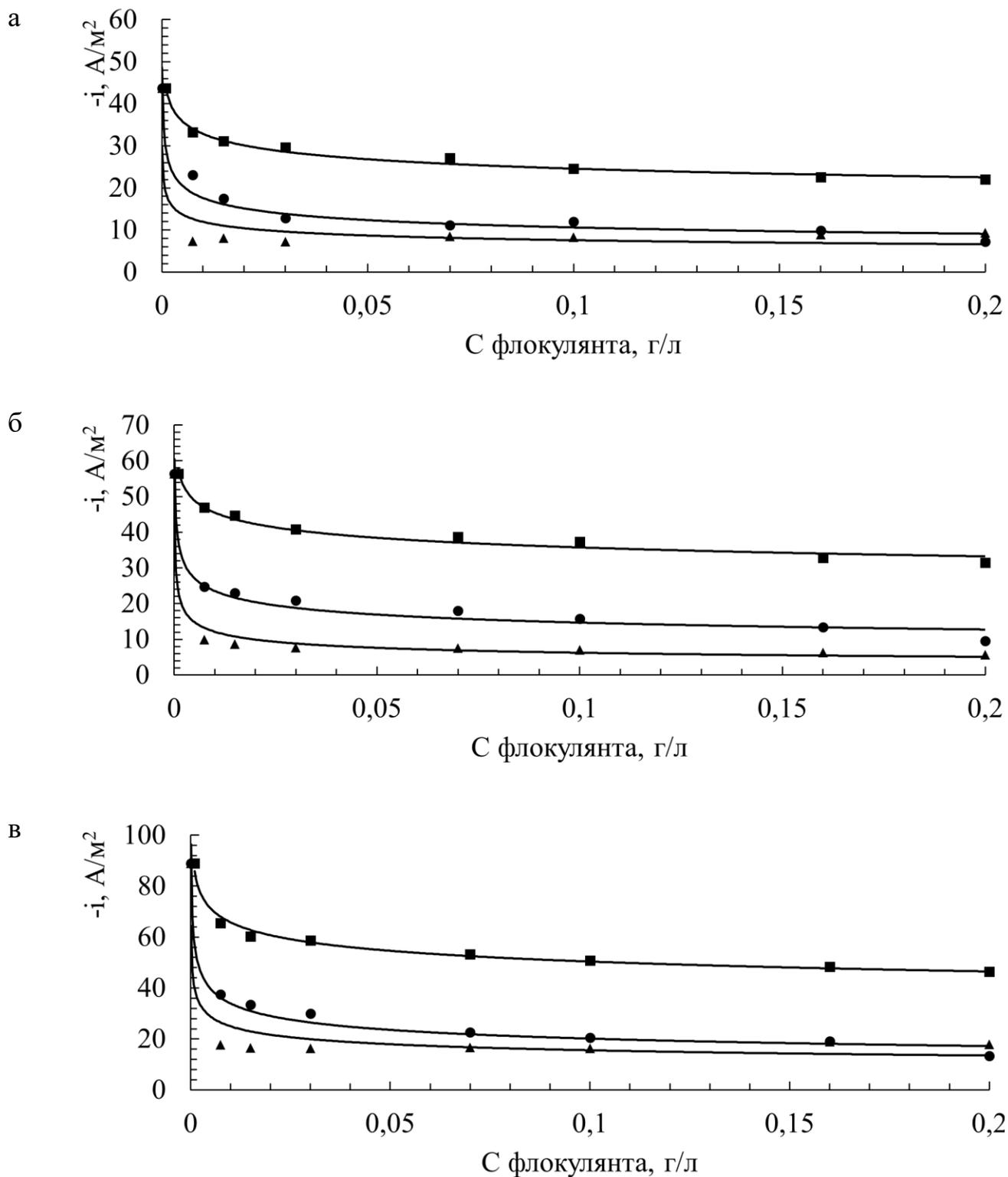


Рисунок 21 – Влияние концентрации флокулянта на плотность тока разряда водорода при использовании электролита состава  $0,07 \text{ M MgSO}_4 + 0,09 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  при перенапряжениях от  $-100$  до  $-200$  мВ (а – минус  $100$ ; б – минус  $150$ ; в – минус  $200$  мВ). Условные обозначения: ■ – неионогенный флокулянт, ● – катионный флокулянт, ▲ – анионный флокулянт

Для обобщения информации по влиянию флокулянтов на разряд водорода сравниваются поляризационные кривые, полученные в отсутствии флокулянтов и при их концентрациях 0,07 г/л (рисунок 22). Наглядно показано, что добавка флокулянта не меняет форму поляризационной кривой. Таким образом, ингибирующий эффект флокулянтов на РВВ обусловлен их адсорбцией на поверхности катода (эффект Лошкарева), что в большей мере выражено для заряженных добавок, в особенности для анионного флокулянта.

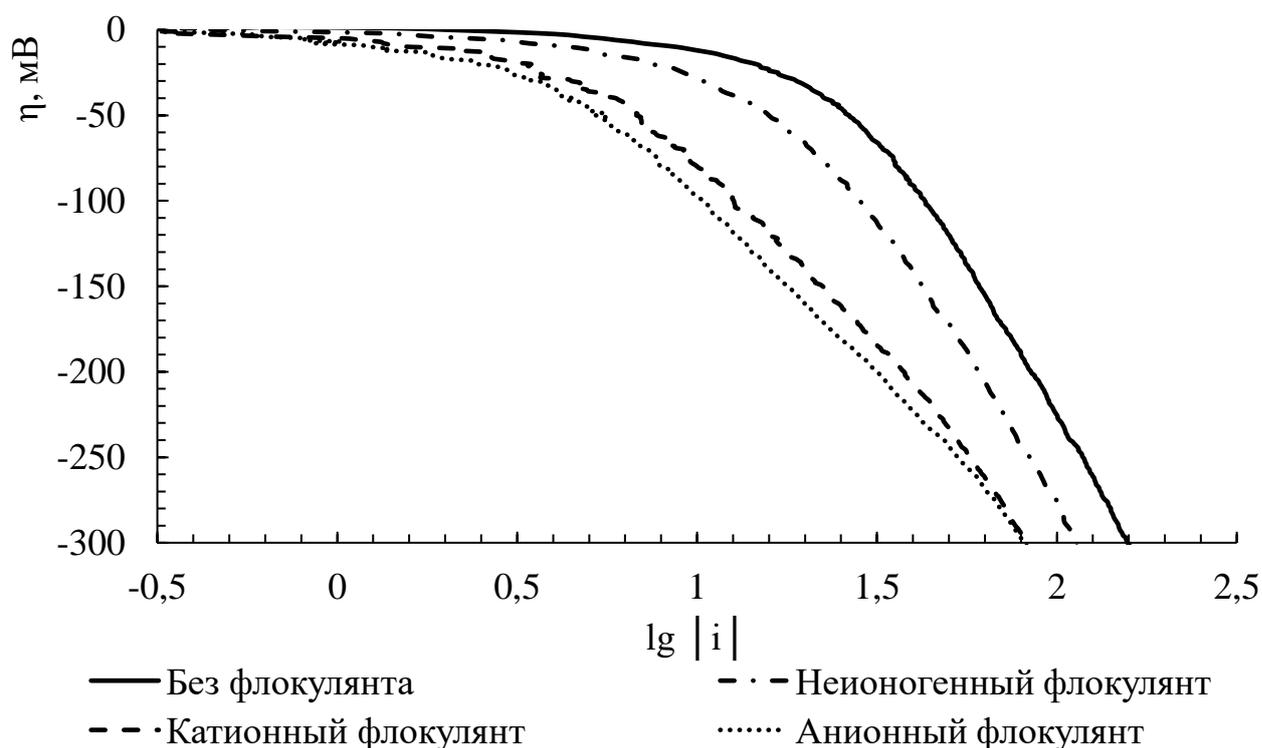


Рисунок 22 – Поляризационные кривые в присутствии флокулянтов (0,07 г/л) в растворе 0,07 М  $MgSO_4$  + 0,09 М  $H_2SO_4$

### 3.1.2. Кинетические параметры разряда цинка в электролите состава 0,07 М $ZnSO_4$ + 0,09 М $Na_2SO_4$

В работе изучен разряд цинка в присутствии тех же высокомолекулярных ПАВ, что и были использованы при изучении разряда водорода. Состав электролита был изменен, вместо серной кислоты и сульфата магния использованы сульфаты цинка и натрия соответственно

На рисунке 23 показано, что введение катионного флокулянта в большей мере приводит к возрастанию перенапряжения разряда цинка. Особенно этот

эффект заметен в области концентраций, превышающих 0,07 г/л. В соответствии с литературными данными катионный флокулянт блокирует поверхность катода (эффект Лошкарева) и снижает дальнейший транспорт катионов цинка в двойной электрический слой, где происходит его разряд. Неионогенный и анионный флокулянты незначительно изменяют перенапряжение разряда цинка, что связано с меньшей блокировкой поверхности.

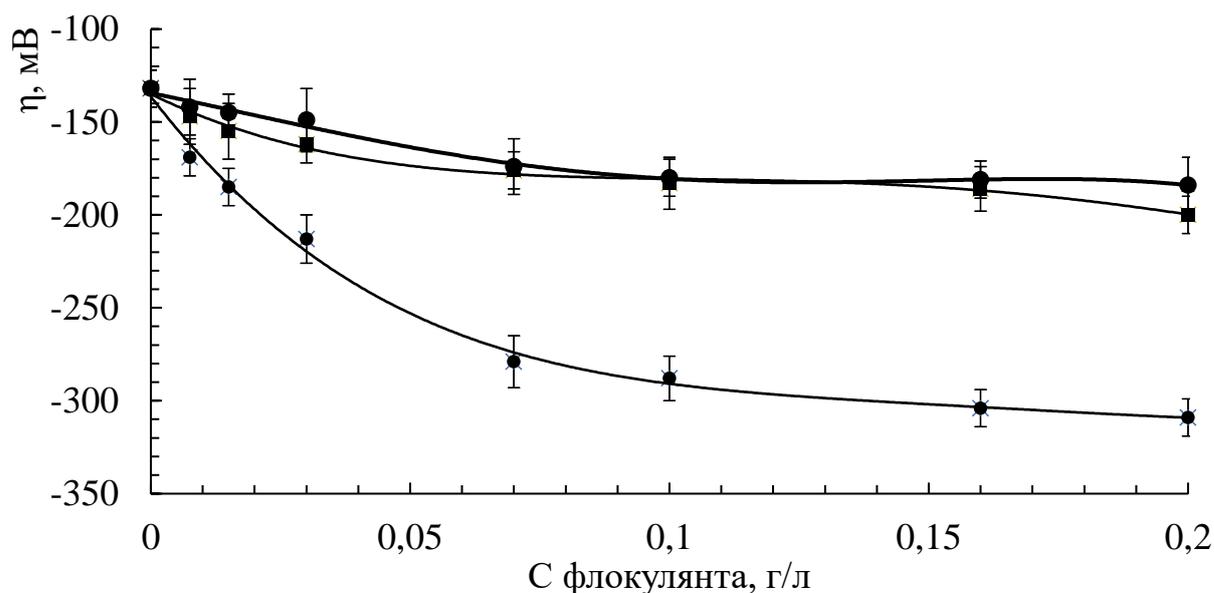


Рисунок 23 – Влияние количества добавки флокулянтов на перенапряжение разряда катионов из электролита состава 0,07 М  $ZnSO_4$  + 0,09 М  $Na_2SO_4$  при плотности тока  $-20 \text{ А/м}^2$ . Условные обозначения: ■ – неионогенный флокулянт, ● – катионный флокулянт, ▲ – анионный флокулянт

Показано, что адсорбция флокулянтов оказывает влияние на стационарный потенциал (таблица 6). Например, добавление катионного флокулянта, уменьшает отрицательный заряд поверхности катода. Наличие положительно заряженных макромолекул в приэлектродном пространстве экранирует поверхность катода и затрудняет разряд ионов цинка, в результате требуется приложить большую разность потенциалов для осуществления катодного процесса. Смещение стационарного потенциала в присутствии неионогенного и анионного флокулянтов происходит в анодном направлении.

После рассмотрения поляризационных кривых в области малых перенапряжений получены плотности тока обмена (таблица 6), по которым

проведен расчет величин адсорбции, и проверена применимость адсорбционных моделей (таблица 7).

Таблица 6 – Влияние количества добавки флокулянтов на стационарный потенциал ( $-E_{ст}$ ) и плотность тока обмена ( $i_0$ ) при восстановлении цинка из электролита состава  $0,07 \text{ M ZnSO}_4 + 0,09 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$

Флокулянт \ C(флокулянта), г/л	0	0,0075	0,015	0,03	0,07	0,1	0,16	0,2
	$-E_{ст}$ , мВ (отн. AgCl/Ag)							
Неионогенный	975±3	970±2	962±3	956±3	947±3	945±2	944±2	940±3
Катионный		1002±2	1004±2	1005±3	1009±2	1005±4	1004±5	1010±2
Анионный		973±2	970±2	963±2	953±4	947±2	944±3	945±3
$i_0$ , А/м <sup>2</sup>								
Неионогенный	2,3±0,2	2,0±0,2	1,7±0,2	1,7±0,1	1,4±0,1	1,3±0,1	1,3±0,1	1,2±0,1
Катионный		2,0±0,2	1,9±0,2	1,6±0,1	1,5±0,1	1,3±0,1	1,3±0,1	1,3±0,1
Анионный		2,0±0,1	1,9±0,1	1,8±0,1	1,8±0,1	1,7±0,1	1,6±0,1	1,6±0,1

Таблица 7 – Адсорбционные модели для флокулянтов в электролите состава  $0,07 \text{ M ZnSO}_4 + 0,09 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$

Изотерма адсорбции	Коэффициент достоверности аппроксимации		
	Флокулянт		
	Неионогенный	Катионный	Анионный
Ленгмюра	0,773	0,823	0,876
Темкина	0,870	0,943	0,946
Фрейндлиха	0,736	0,901	0,891
Фрумкина	0,502	0,818	0,876
Флори-Хаггинса	0,661	0,662	0,837
Модифицированная изотерма Ленгмюра	0,773	0,823	0,876

Также как и при исследовании адсорбции в растворе серной кислоты и сульфата магния следует, что наиболее точно описывает экспериментальные данные изотерма адсорбции Темкина, моделей, что следует из больших значений коэффициента достоверности аппроксимации (0,87 – 0,95). Изотермы адсорбции приведены на рисунке 24. Катионный и неионогенный флокулянты адсорбируются с примерно одинаковыми степенями заполнения поверхности. Анионный флокулянт в меньшей мере подвержен адсорбции из нейтрального раствора, что может быть связано с отсутствием протонирования добавки.

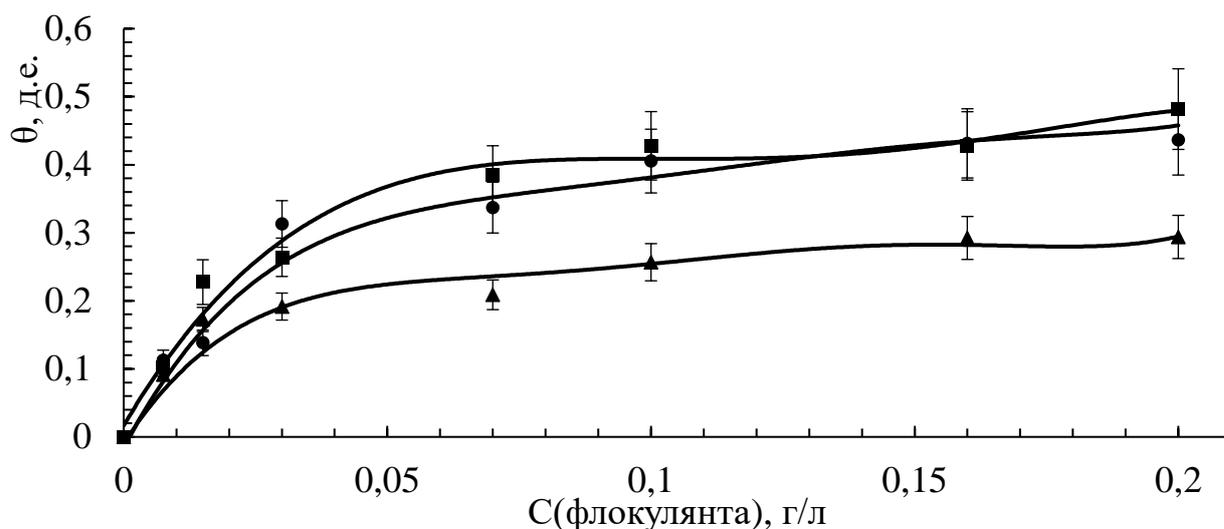


Рисунок 24 – Изотермы адсорбции флокулянтов на поверхности цинкового электрода из 0,07 М  $ZnSO_4$  + 0,09 М  $Na_2SO_4$  раствора. Условные обозначения: ■ – неионогенный флокулянт, ● – катионный флокулянт, ▲ – анионный флокулянт

Из уравнения изотермы адсорбции Темкина получены близкие значения  $\Delta G_{\text{адс}}^0$  для всех флокулянтов (рисунок 20). Адсорбция протекает в смешанном режиме.

Добавление флокулянтов снижает плотность тока разряда цинка в области перенапряжений от -100 до -200 мВ (рисунок 25). При повышении перенапряжения наибольшее снижение плотности наблюдается в присутствии катионного флокулянта. Полученные данные согласуются с данными, полученными для электролита состава 0,07 М  $MgSO_4$  + 0,09 М  $H_2SO_4$ .

В области низких перенапряжений (рисунки 25а, 25б) влияние добавок высокомолекулярных флокулянтов разных типов на плотность тока соизмерима.

При высоких перенапряжениях (рисунок 25в) значительно снижается плотность тока в присутствии катионного флокулянта, а при добавлении неионогенного флокулянта плотность тока достигается наиболее высокая плотность тока, как и в случае проведения электролиза без внесения добавки. Подобное поведение объясняется отсутствием влияния добавки на осаждение цинка при больших перенапряжениях. Влияние добавок анионного флокулянта принимает промежуточное значение в области исследуемых перенапряжений.

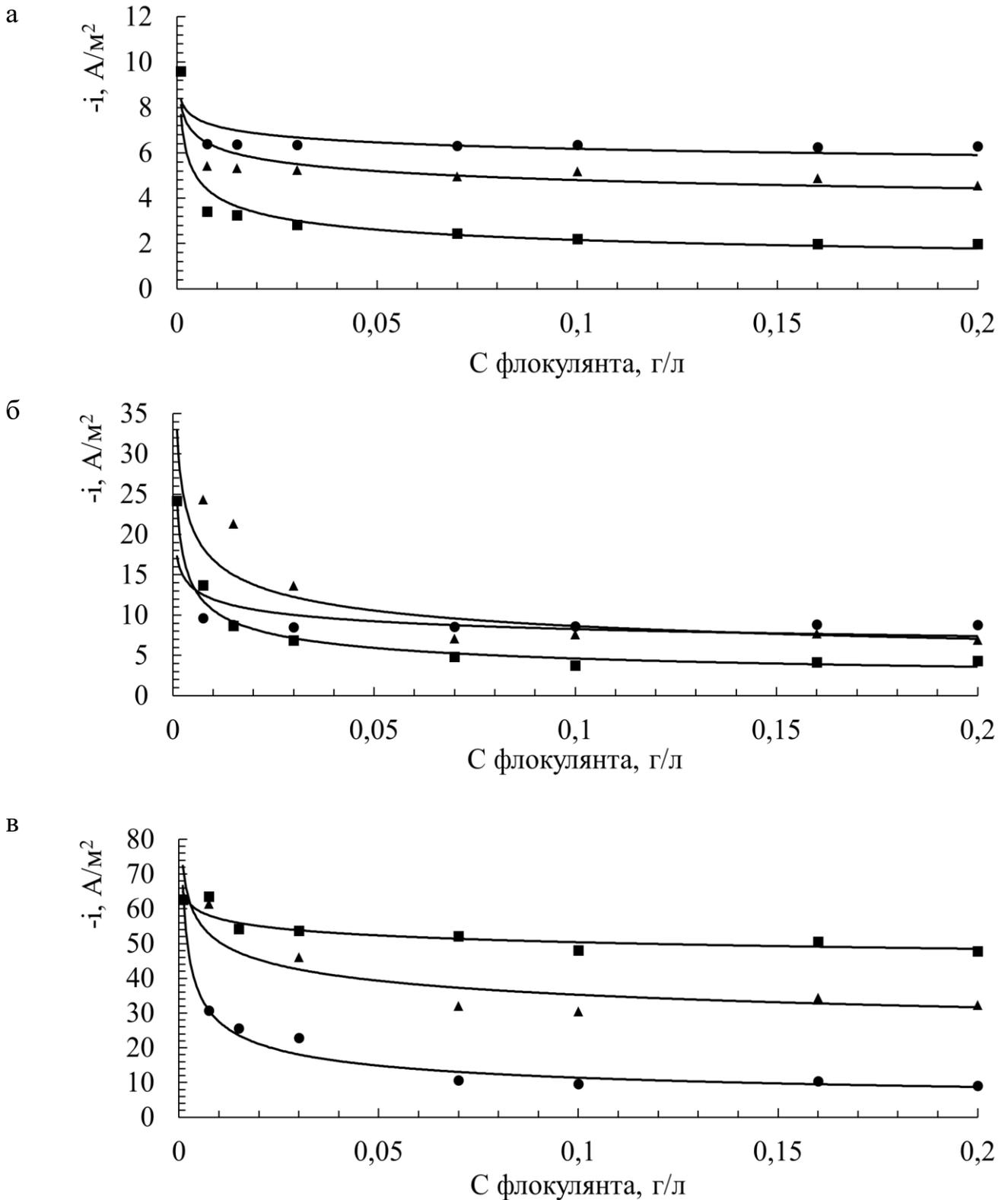


Рисунок 25 – Влияние концентрации флокулянта на плотность тока разряда при использовании электролита состава  $0,07 \text{ M ZnSO}_4 + 0,09 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  при перенапряжениях от  $-100$  до  $-200$  мВ (а – минус  $100$ ; б – минус  $150$ ; в – минус  $200$  мВ). Условные обозначения: ■ – неионогенный

В отличие от ранее приведённых данных, полученных в растворе 0,07 М  $\text{MgSO}_4$  + 0,09 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рисунок 22), при более высоких перенапряжениях ( $\eta < -150$ ) происходит изменение характера поляризационных кривых в присутствии флокулянтов (рисунок 26). Наличие перегиба на поляризационных кривых соответствует осаждению цинка на катоде, что подтверждается наклоном Тафеля в отсутствие флокулянта ( $b = -30$  мВ) и согласуется литературными данными по моделированию поляризационных кривых [156]. Выделение цинка в отсутствие флокулянтов начинается при достижении перенапряжения -130 мВ. Добавление неионогенного и анионного флокулянтов приводит к смещению перенапряжения до -140 и -150 мВ соответственно. При перенапряжениях более -200 мВ поляризационные кривые, полученные в электролите без добавки и с добавкой неионогенного флокулянта асимптотически приближаются друг к другу. Подобное поведение объясняется отсутствием влияния добавки на осаждение цинка при больших перенапряжениях. Также следует отметить, что добавление катионного флокулянта подавляет осаждение цинка вплоть до -280 мВ.

Таким образом, полученные данные позволяют вывести закономерность повышения влияния флокулянтов на скорость разряда цинка в следующем ряду: неионогенный < анионный < катионный.

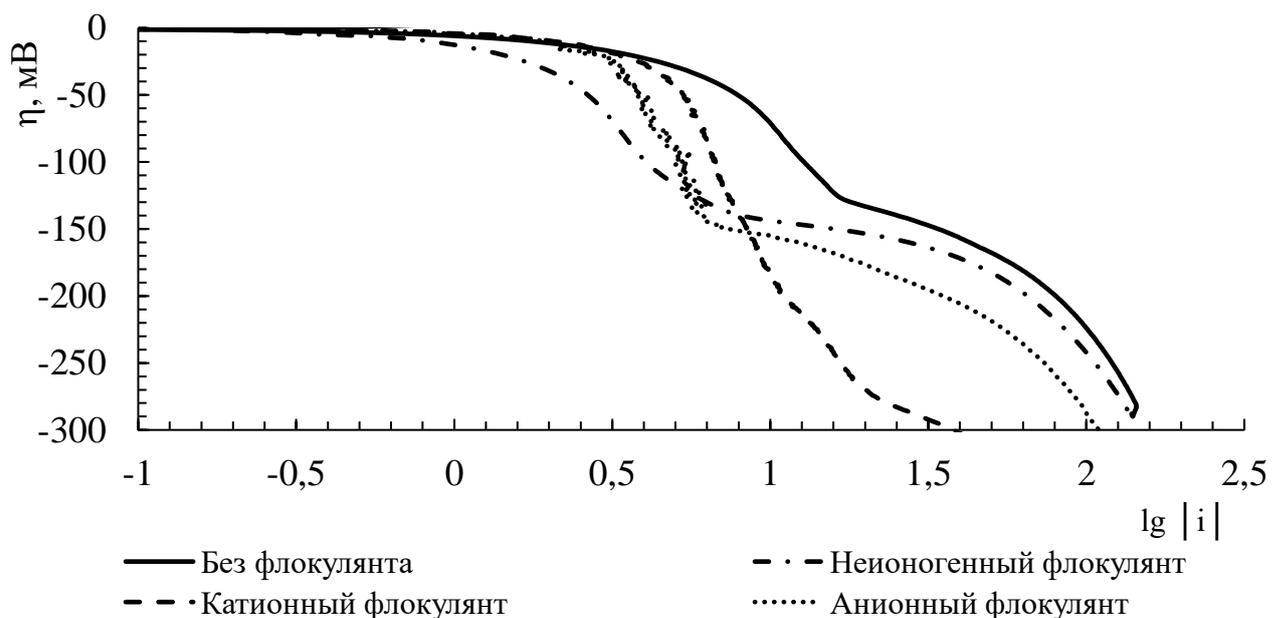


Рисунок 26 – Поляризационные кривые в присутствии флокулянтов (0,07 г/л) для раствора 0,07 М  $\text{ZnSO}_4$  + 0,09 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

### Выводы по разделу 3.1

1. В области малых перенапряжений определены плотности токов обмена для разряда водорода, цинка и оценена возможность применения шести изотерм адсорбции, наиболее применимой моделью является изотерма Темкина. Выполненные расчеты изменения свободной энергии Гиббса адсорбции высокомолекулярных ПАВ показали, что адсорбция протекает в смешанном режиме. Отмечено, что ингибирующий эффект флокулянтов в указанных реакциях обусловлен их адсорбцией на поверхности катода (эффект Лошкарева).

2. Рассмотрены кинетические параметры разряда водорода в электролите состава  $0,07 \text{ M MgSO}_4 + 0,09 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ . Показано, что с увеличением концентрации изученных флокулянтов в электролите возрастает перенапряжение, причем наибольшее возрастание зафиксировано при введении добавки анионоактивного высокомолекулярного ПАВ. Отмечено, что ингибирующая способность флокулянтов по отношению к РВВ возрастает следующем ряду: неионогенный < катионный < анионный.

3. Рассмотрены кинетические параметры разряда цинка в электролите состава  $0,07 \text{ M ZnSO}_4 + 0,09 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ . Показано, что в области низких перенапряжений влияние добавок на плотность тока соизмеримо. Однако, с ростом перенапряжения катионный флокулянт в большей мере снижает плотность тока. Отмечено, что ингибирующая способность флокулянтов по отношению к разряду цинка возрастает следующем ряду: неионогенный < анионный < катионный.

4. Таким образом, проведенные исследования влияния высокомолекулярных ПАВ в разных электролитах показывают, что процесс разряда катионов связан с первичным актом их адсорбции на катодах, что затрудняет доставку катионов в двойной электрический слой.

### 3.2 Изучения влияния высокомолекулярных ПАВ на цементационное удаление кадмия

Записанные кинетические кривые имеют несколько участков. Выделены три участка на кривых зарегистрированных в отсутствии добавок ПАВ и два участка на кривых, полученных в присутствии флокулянтов (рисунок 27). Первый участок соответствует минимальной скорости процесса, после чего скорость резко возрастает, далее реакция замедляется.

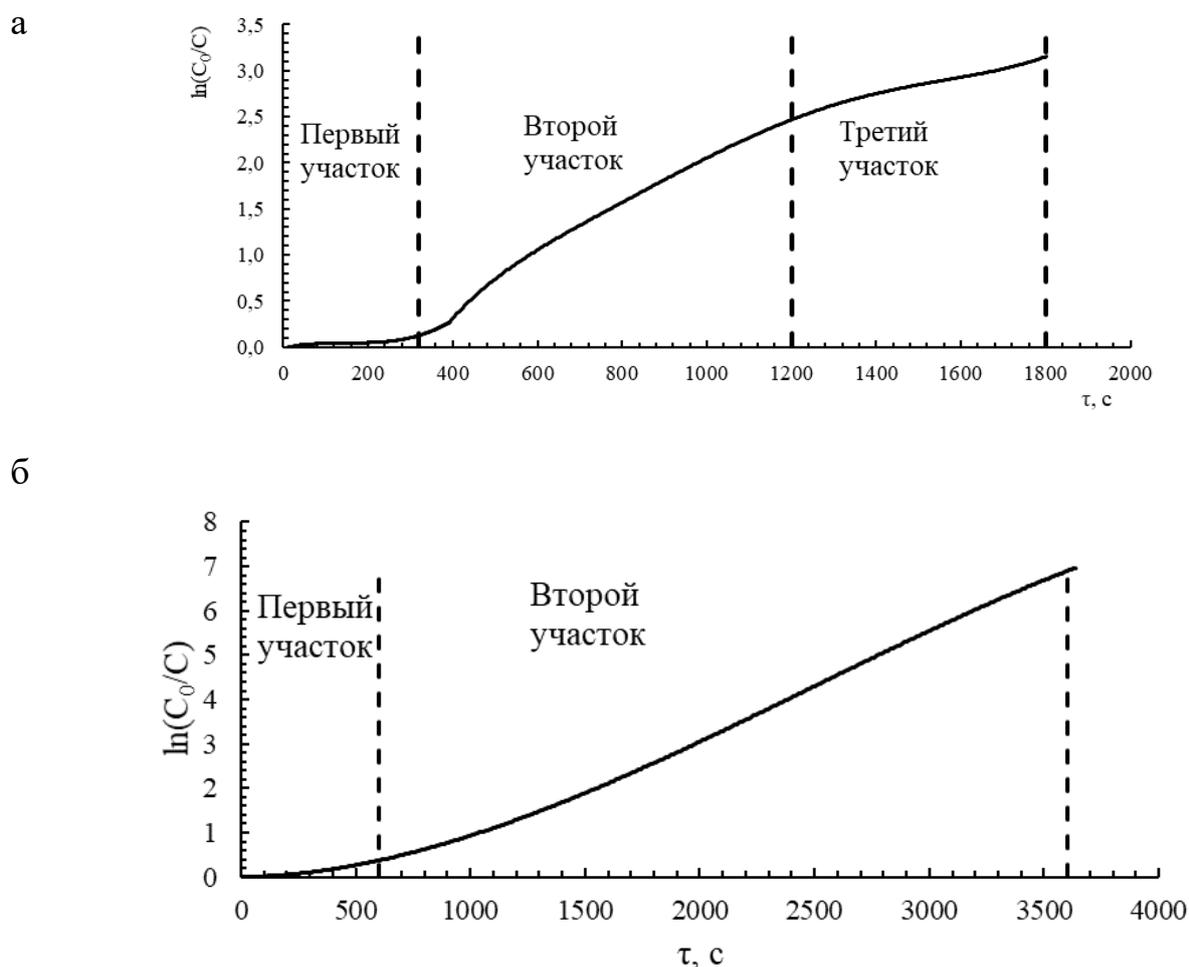


Рисунок 27 – Влияние флокулянта на форму кинетической кривой цементации кадмия порошком цинка (а – кинетическая кривая в отсутствии флокулянтов; б – кинетическая кривая в присутствии флокулянтов)

Начальный участок, характеризующийся малой скоростью уменьшения концентрации кадмия в растворе, соответствует растворению оксидной пленки на поверхности цинка. Для подтверждения этого предположения были проведены эксперименты с предварительной обработкой цинковой пыли раствором серной

кислоты (10 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) в течение 30 секунд. Отмечается, что обработка поверхности цинка кислотой позволяет существенно изменить форму кинетической кривой цементации кадмия (рисунок 28) и, в этом случае, начальный участок, характеризующийся минимальной скоростью процесса, исчезает.

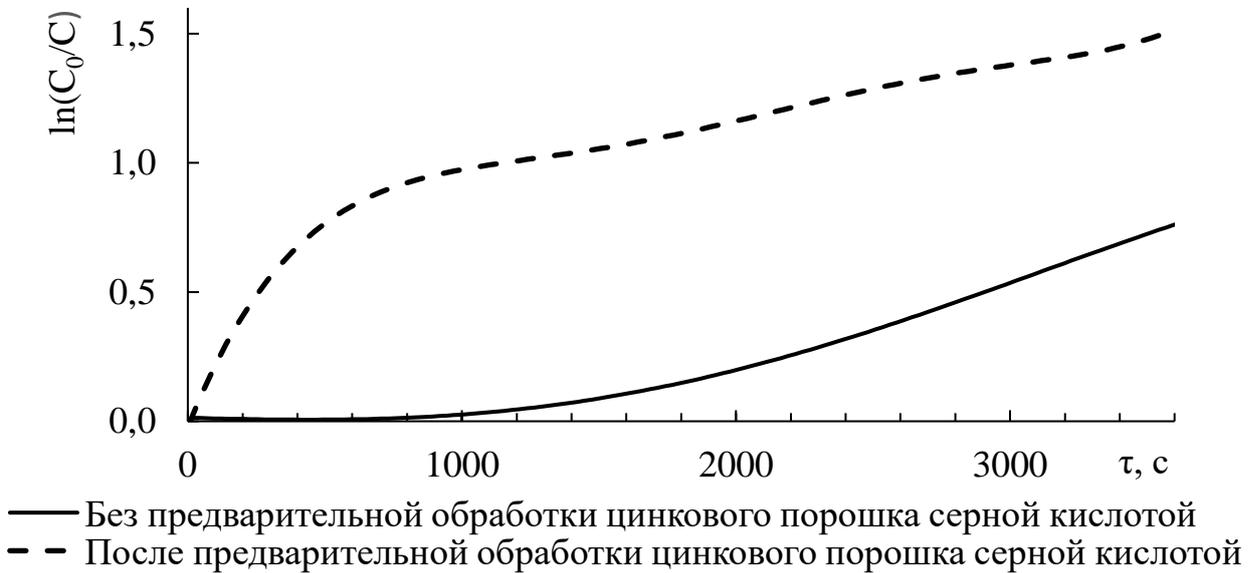


Рисунок 28 – Влияние предварительной обработки порошка цинка раствором серной кислоты на форму кинетической кривой цементации

Нами было замечено, что увеличение температуры раствора приводит к уменьшению продолжительности начального участка, что в целом оказывает положительное влияние на цементацию. Увеличение температуры раствора с 30 до 50 °С позволяет сократить продолжительность начального участка в 2,85 раза, а степень цементации увеличивается с 25 до 73% в начальные 10 минут протекания процесса.

Добавление флокулянта также влияет на продолжительность первого участка. Из рисунка 29 следует, что добавление катионного и анионного флокулянтов приводит к росту продолжительности начального участка до концентрации последних 0,07 г/л. Дальнейшее увеличение концентрации флокулянтов приводит к уменьшению продолжительности начального участка кинетических кривых вплоть до достижения продолжительности соответствующей продолжительности в отсутствии добавок.

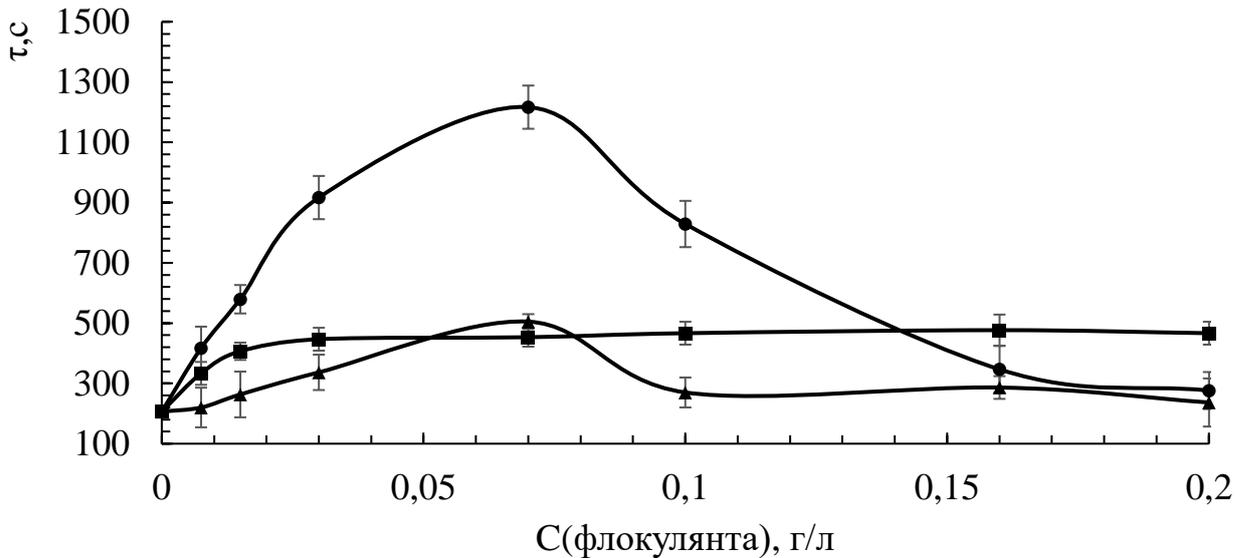


Рисунок 29 – Влияние концентрации флокулянта на продолжительность первого участка кинетической кривой ( $t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Условные обозначения: ■ – неионогенный флокулянт, ● – катионный флокулянт, ▲ – анионный флокулянт

По нашему мнению, до достижения критической концентрации агрегации катионный флокулянт адсорбируются на анодных участках Zn|Cd-гальванического элемента, а анионный как катодных. Адсорбция полимера [114] приводит к ингибированию растворения оксидной плёнки. При достижении концентрации 0,07 г/л катионного и анионного флокулянтов образуются агрегаты, уменьшается количество полимерных молекул способных к адсорбции, что ускоряет процесс нуклеации и, как следствие, сокращает продолжительность индукционного периода (начального участка) [157].

В случае неионогенного флокулянта не наблюдается точки максимума на кривой  $\tau - C$ , что позволяет сделать заключение об отсутствии агрегации полимерных молекул в растворе. При концентрации неионогенного флокулянта 30 мг/дм<sup>3</sup> наблюдается насыщение поверхности адсорбента молекулами адсорбата, в результате наблюдается сохранение постоянной продолжительности начального участка с увеличением концентрации добавки.

Увеличение температуры положительно сказывается на степени цементации кадмия, добавление флокулянтов ингибирует процесс (рисунок 30).

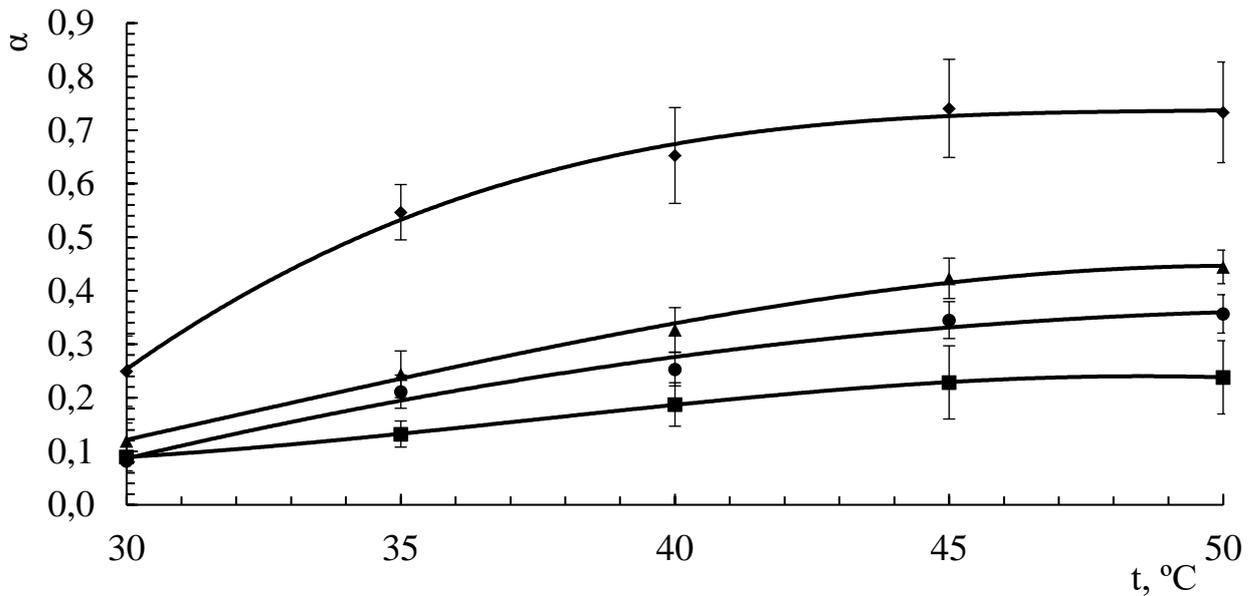


Рисунок 30 – Зависимость степени цементации (д.е.) от температуры проведения процесса ( $\tau = 600$  с). Условные обозначения:  $\blacklozenge$  – без добавки флоккулянта,  $\blacksquare$  – неионогенный флоккулянт,  $\bullet$  – катионный флоккулянт,  $\blacktriangle$  – анионный флоккулянт

Добавление флоккулянтов уменьшает выход кадмия. Наибольший ингибирующий эффект наблюдается в присутствии неионогенного флоккулянта, а минимальный – в присутствии анионного, что связано с его отрицательным влиянием на побочную реакцию выделения водорода.

Найдены натуральные логарифмы констант скоростей (таблицы 8, 9) на каждом из участков, что позволило рассчитать энергии активации.

Таблица 8 – Натуральные логарифмы кажущихся констант скорости, рассчитанные по уравнению первого порядка

Флоккулянт	Участок кривой	- ln $k_{\text{каж}}$				
		30 °C	35 °C	40 °C	45 °C	50 °C
Без добавки флоккулянта	Первый	8,52±0,16	8,14±0,65	7,75±0,22	7,52±0,66	7,41±0,54
	Второй	6,07±0,44	5,97±0,32	5,75±0,13	5,47±0,40	5,30±0,29
	Третий	7,29±0,39	7,27±0,34	7,14±0,11	7,05±0,08	6,99±0,22
Неионогенный	Первый	9,35±0,13	9,14±0,19	8,81±0,17	8,48±0,14	8,26±0,10
	Второй	7,50±0,12	7,14±0,17	6,84±0,13	6,69±0,14	6,58±0,11
Катионный	Первый	8,97±0,07	8,15±0,29	7,34±0,19	6,56±0,15	5,81±0,21
	Второй	7,68±0,31	7,25±0,42	6,73±0,47	6,14±0,33	5,71±0,24
Анионный	Первый	8,82±0,17	8,42±0,24	8,06±0,16	7,84±0,11	7,72±0,14
	Второй	8,24±0,31	7,85±0,33	7,68±0,18	7,30±0,22	7,00±0,39

Таблица 9 – Натуральные логарифмы кажущихся констант скорости, рассчитанные по уравнению Ерофеева-Колмогорова

Флокулянт	Участок кривой	- ln k <sub>каж</sub>				
		30 °С	35 °С	40 °С	45 °С	50 °С
Без добавки флокулянта	Первый	6,29±0,13	5,87±0,15	5,67±0,18	5,36±0,16	5,13±0,14
	Второй	6,47±0,08	6,15±0,22	6,14±0,07	5,86±0,29	5,65±0,38
	Третий	6,29±0,15	6,23±0,34	6,15±0,12	6,06±0,17	6,04±0,18
Неионогенный	Первый	7,62±0,22	7,40±0,17	7,02±0,14	6,82±0,26	6,48±0,10
	Второй	7,34±0,08	7,19±0,09	6,98±0,14	6,64±0,17	6,39±0,15
Катионный	Первый	6,67±0,62	6,10±0,27	5,43±0,44	4,78±0,43	3,76±0,32
	Второй	8,02±0,22	7,66±0,18	7,11±0,11	6,50±0,11	5,98±0,10
Анионный	Первый	5,75±0,22	5,73±0,13	5,59±0,15	5,11±0,34	4,63±0,10
	Второй	8,14±0,19	7,50±0,05	7,13±0,16	6,89±0,13	6,94±0,08

Наличие в растворе неионогенного и анионного флокулянтов не изменяет энергию активации на первом участке кривой, но приводит её к возрастанию на втором участке. Добавка катионного флокулянта увеличивает энергию активации примерно в 2,5 раза на каждом из участков, особенно это заметно на первом участке. Увеличение энергии активации на втором участке свидетельствует об возможном изменении режима протекания цементации со смешанного на кинетический.

Расчеты с использованием кинетического уравнения первого порядка и уравнения Ерофеева-Колмогорова приводят к соизмеримым результатам (таблица 10).

Таблица 10 – Кажущаяся энергия активации процесса цементации

Флокулянт	Участок кривой	E <sub>a</sub> ±Δ E <sub>a</sub> , кДж/моль		n±Δn	Режим
		По кинетическому уравнению первого порядка	По уравнению Ерофеева-Колмогорова		
Без добавки флокулянта	Первый	46±5	46±5	2,47±0,14	Кинетический
	Второй	33±3	32±1	1,00±0,07	Смешанный
	Третий	13±2	11±1	0,63±0,08	Диффузионный
Неионогенный	Первый	46±4	46±5	5,45±0,13	Кинетический
	Второй	37±2	39±4	1,30±0,10	Кинетический
Катионный	Первый	129±8	116±9	2,26±0,22	Кинетический
	Второй	82±3	85±5	1,34±0,13	Кинетический
Анионный	Первый	45±5	46±9	2,58±0,26	Кинетический
	Второй	49±3	49±5	0,89±0,04	Кинетический

По уравнению Ерофеева-Колмогорова также были рассчитаны коэффициенты режима, полученные результаты согласуются с кажущимися энергиями активации и подтверждает изменение режима цементации на кинетический.

Добавление флокулянта оказывает влияние на внешний вид цементных осадков. В отсутствие флокулянта, продукт цементации представляется собой плотные гранулы продолговатой формы (рисунок 31а). Добавление неионогенного полиакриламида приводит к образованию крупного и пластичного агломерата, что в свою очередь снижает площадь активной поверхности (рисунок 31б). Катионный флокулянт адсорбируется на анодных участках гальванического элемента Zn|Cd, то есть на поверхности цинка. Адсорбция приводит к преобладанию скорости зародышеобразования над скоростью роста кристаллов, что благоприятствует образованию мелкозернистого осадка с большей удельной поверхностью (рисунок 31в), что также снижает диффузионные ограничения и усиливает выделение водорода. Увеличение интенсивности выделения водорода препятствует образованию кадмия, процесс цементации замедляется. Адсорбция анионного флокулянта на катодных участках короткозамкнутого элемента приводит к агрегации гранул схожих по форме, но меньшего размера, с теми, что были получены без добавления флокулянта (рисунок 31г).

Осадок, полученный через 60 минут после добавления цинка ( $m_0(\text{Zn})$ ), к раствору сульфата кадмия (50 °C), был декантирован, дважды промыт дистиллированной водой и высушен при 120 °C в течение 2 часов. Методом атомно-адсорбционной спектроскопии проанализировали цементные осадки на содержание цинка ( $m_{\text{ос}}(\text{Zn})$ ) и кадмия ( $m_{\text{ос}}(\text{Cd})$ ). На основании уравнений химических реакций таких как  $\text{Cd}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cd}\downarrow$  и  $\text{Zn} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\uparrow$  и закона сохранения вещества вычислили массу цинка, перешедшего в раствор ( $m_{\text{раствор}}(\text{Zn})$ ), массовую долю цинка, затраченного на протекание реакции выделения водорода ( $\omega$ ). Результаты анализа и вычислений приведены в таблице 11.

Показано, что добавка катионного флокулянта катализирует побочную реакцию выделения водорода. Это видно по увеличению массовой доли цинка, затраченного на протекание РВВ. Увеличение расхода цинка на протекание побочной реакции приводит к снижению степени цементации, что согласуется с уменьшением крупности цементного осадка (рисунок 31).

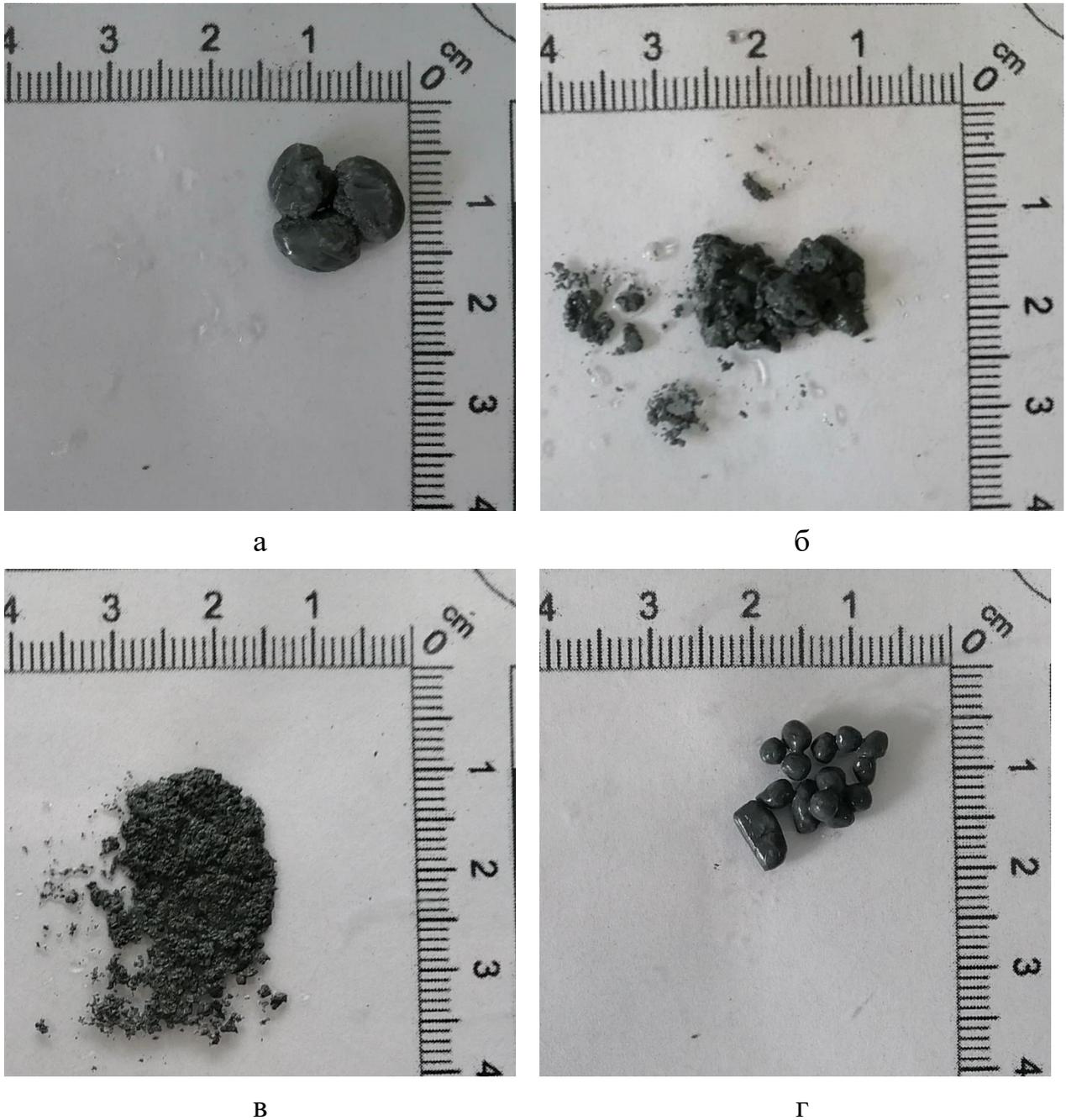


Рисунок 31 – Внешний вид цементных осадков, образованных в течение 60 минут при температуре 50°C. Концентрация флокулянтов – 0,07 г/л.

- А – осадок, полученный в отсутствие флокулянтов;
- Б – осадок, полученный в присутствии неионогенного флокулянта;
- В – осадок, полученный в присутствии катионного флокулянта;
- Г – осадок, полученный в присутствии анионного флокулянта

Таблица 11 – Химический состав осадков и расход цинка

Флокулянт	$m_0(\text{Zn}), \text{г}$	$m_{\text{ос}}(\text{Zn}), \text{г}$	$m_{\text{ос}}(\text{Cd}), \text{г}$	$m_{\text{раствор}}(\text{Zn}), \text{г}$	$\omega$	$\alpha$
Без флокулянта	0,2931	0,1075	0,1521	0,1856	0,332	0,905
Неионогенный	0,2931	0,1364	0,1205	0,1567	0,296	0,717
Катионный	0,2931	0,0932	0,1206	0,1999	0,443	0,718
Анионный	0,2926	0,1940	0,1125	0,0986	0,114	0,669

Влияние анионного флокулянта противоположно, наблюдается ингибирование РВВ, расход цинка на протекание побочной реакции сокращается почти в 2,9 раза. Однако наблюдается также подавление реакции образования кадмия. Добавление неионогенного флокулянта оказывает незначительное влияние на расход цинка на побочные процессы, но при этом наблюдается сокращение степени цементации, соизмеримое со снижением степени цементации в присутствии катионного флокулянта.

Помимо химического анализа полученных осадков проводили рентгенофазовый анализ. Как показано на дифрактограммах (рисунок 32) продукт цементации не содержит аморфных фаз, доминирующими фазами является металлический кадмий, цинк. Интенсивность рефлекса, отвечающего за фазу цинка ( $2\theta = 43^\circ$ ) значительно увеличивается после добавления анионного флокулянта, что коррелирует с данными химического анализа и также подтверждает ингибирование побочной реакции цинка с серной кислотой.

Совместно с металлическими фаза в составе цементных осадков обнаружены фазы оксидов и гидроксидов цинка и кадмия в незначительных количествах. Их образование связано с локальным повышением pH при протекании процесса и промыванием осадков дистиллированной водой и сушкой перед анализом. Образование сплавов цинка и кадмия не зарегистрировано.

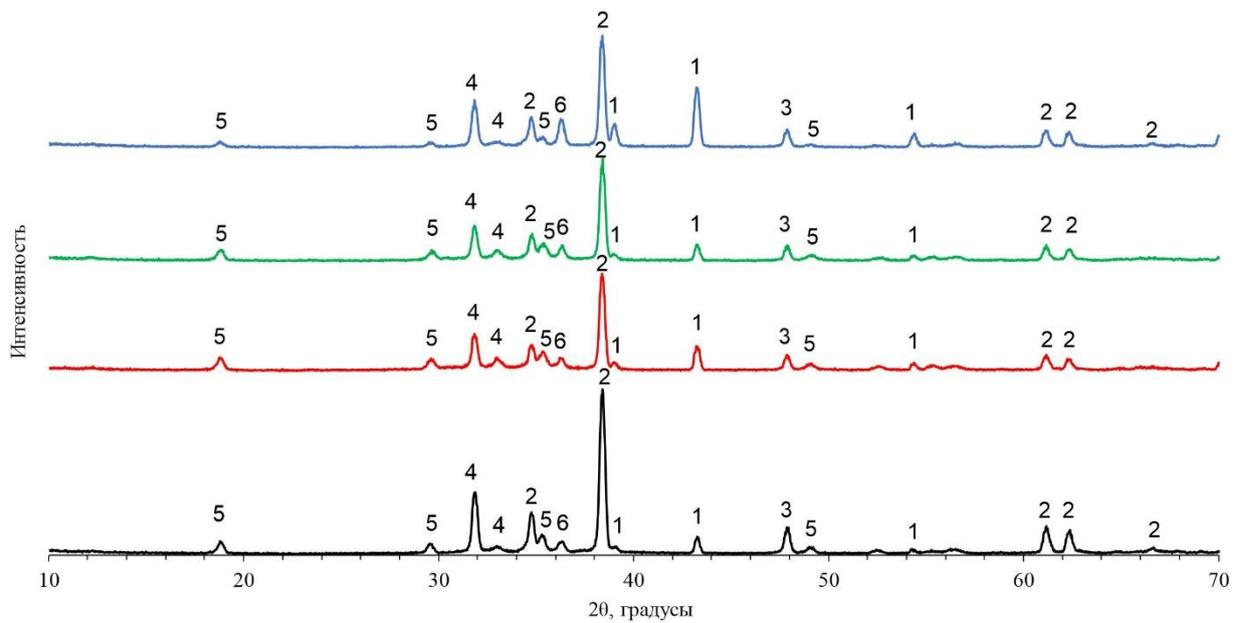


Рисунок 32 – Дифрактограммы цементных осадков. Условные обозначения:  
 Цифрами обозначены фазы 1 – Zn; 2 – Cd; 3 – ZnO; 4 – CdO; 5 – Cd(OH)<sub>2</sub>;  
 6 – Zn(OH)<sub>2</sub>

— Без флокулянта

— В присутствии анионного флокулянта

— В присутствии неионогенного флокулянта

— В присутствии катионного флокулянта

### Выводы по разделу 3.2

1. Добавки флокулянтов отрицательно влияют на кинетику цементации кадмия, также как на процессы электролиза. Их присутствие изменяет форму кинетической кривой, исчезает третий участок, характеризующийся диффузионными ограничениями. Показано, что присутствие флокулянтов удлиняет начальный (индукционный) период, который соответствует растворению оксидов на поверхности цинка. Отмечено, что скорость цементации в начальный период времени снижается при введении флокулянтов в следующем порядке: анионный < катионный < неионогенный.

2. Адсорбция катионного флокулянта на поверхности цинка увеличивает скорость зародышеобразования кадмия, в результате образуется мелкозернистый осадок, что увеличивает расход цинка на побочные процессы за счет увеличения площади поверхности продукта.

3. Анионный флокулянт в значительной мере подавляет реакцию выделения водорода, подобно тому, как это было описано при изучении электролиза. Поэтому уменьшается расход цинка на побочную реакцию с серной кислотой.

4. Добавка неионогенного флокулянта влияет на форму образующегося осадка. В его присутствии получается крупный и пластичный агломерат, что также сказывается на скорости цементации кадмия.

5. Отмечено, что присутствие флокулянтов в растворе сульфата кадмия меняет режим цементации со смешанного на кинетический на втором участке кинетической кривой. Переход режима цементации в кинетическую область наиболее характерен для катионного флокулянта, что подтверждается значениями кажущейся энергии активации.

6. Полученные данные по цементации кадмия в присутствии высокомолекулярных ПАВ согласуются с результатами, полученными при изучении их влияния на разряд катионов цинка и водорода, что связано с проявлением эффекта адсорбции в рассмотренных процессах.

### 3.3. Изучение влияния высокомолекулярных ПАВ на определение тяжелых металлов методом инверсионной вольтамперометрии

По величине площади пиков судили о влиянии добавок на разряд катионов на поверхности пленочного электрода, с последующим образованием амальгамы. Влияние добавок оценивали по соотношению площадей пиков следующим образом  $\frac{S_{\text{доб}} - S_{\text{фон}}}{S_0 - S_{\text{фон}}}$ , где  $S_{\text{доб}}$  – площадь пика, зарегистрированного в присутствии добавки флокулянта;  $S_{\text{фон}}$  – площадь пика, зарегистрированного в фоновом растворе;  $S_0$  – площадь пика, зарегистрированная в отсутствии флокулянта.

На рисунке 33 приведены данные влияния на площади пиков ионизации цинка, кадмия и свинца. Отмечено, что добавки катионного флокулянта оказывают наибольшее отрицательное влияние на площадь пиков всех трех металлов, что связано с процессом торможения на стадии накопления металла в амальгаме. Полученные результаты согласуются с данными о влиянии добавок на процессы электролиза и цементации.

Наименьшее влияние флокулянты оказывают на пик, соответствующий цинку. Известно, что для ртути потенциал нулевого заряда (ПНЗ) равен -0,4 В (отн. AgCl/Ag) [6], внесение добавки катионоактивного соединения приводит к смещению ПНЗ в область более положительных потенциалов. Таким образом, ртутный пленочный электрод будет заряжен отрицательно в диапазоне потенциалов, соответствующих пикам ионизации цинка, кадмия, свинца. В случае цинка можно предположить, что потенциал пика будет лежать в области потенциалов десорбции, поэтому наблюдается наименьшее влияние флокулянта на площадь пика. Однако полной десорбции полиэлектролита не наблюдается, что связано с электростатическим притяжением молекул адсорбента к поверхности электрода. В случае пиков характерных для кадмия и свинца наблюдается наибольшее уменьшение величины сигнала за счет смешанного механизма адсорбции полимерных молекул.

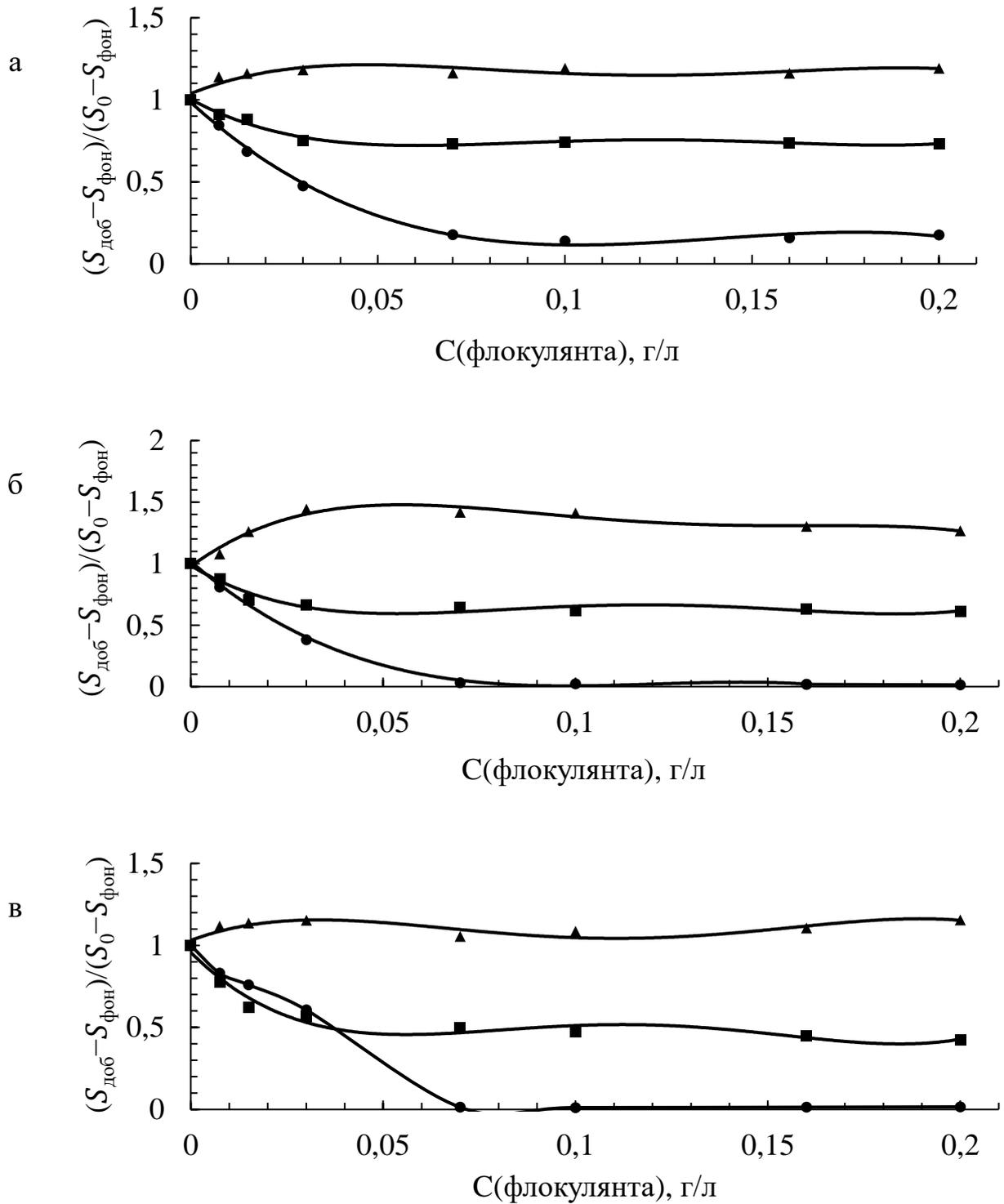


Рисунок 33 – Влияние флокулянтов на площадь пиков цинка (а), кадмия (б) и свинца (в) при постоянных концентрациях металлов – 80 мкг/л. Условные обозначения: ■ – неионогенный флокулянт, ● – катионный флокулянт, ▲ – анионный флокулянт

Показано, что добавка неионогенного флокулянта приводит к уменьшению пиков, наиболее отрицательный эффект наблюдается в случае свинца, что согласуется с представлениями о положении ПНЗ на электрокапиллярной кривой.

Присутствие в фоновом растворе анионного флокулянта увеличивает площади пиков, однако наибольший положительный эффект наблюдается в случае кадмия. Анионные флокулянты способны образовывать комплексные соединения с катионами исследуемых металлов, которые адсорбируются на ртутные пленки. Адсорбция электроактивных комплексов на стадии накопления облегчает транспорт металлов к поверхности ртутной пленки, что в свою очередь увеличивает содержание металлов в амальгаме. В результате наблюдается увеличение площади пиков на вольтамперограмме. Добавка анионного поверхностно-активного соединения вызывает смещение точки ПНЗ в область более отрицательных потенциалов, что объясняет наибольшее увеличение площади пика в случае кадмия. Незначительное увеличение площади пика свинца может быть связано с тем, что заряд поверхности ртутной пленки совпадает по знаку с зарядом флокулянта, что порождает электростатические отталкивания. В случае цинка площадь пика увеличивается, но не так значительно, как в случае кадмия.

Для оценки влияния добавок флокулянтов на результаты определения концентрации ионов цинка, кадмия и свинца при совместном присутствии использовали метод «введено-найдено». Судить по изменению площадей пиков о влиянии добавок на результаты определения не корректно, ведь интенсивность аналитического сигнала зависит не только от концентрации, но и от кинетики электродного процесса, условий доставки электроактивного вещества к поверхности электрода и ряда других факторов. На величину сигнала сильное влияние оказывают адсорбционные явления.

Изучение влияния добавок на определение тяжелых металлов проводили в свежеприготовленных модельных растворах методом многократных добавок.

Определение проводили в трех параллелях при концентрациях металлов 40 мкг/л и флокулянтов 0,07 г/л (таблица 12).

Таблица 12 - Влияние флокулянтов на определение тяжелых металлов в модельном растворе

Флокулянт \ Металл	Цинк	Кадмий	Свинец
	$C \pm \Delta C, \frac{\text{мкг}}{\text{л}}$	$C \pm \Delta C, \frac{\text{мкг}}{\text{л}}$	$C \pm \Delta C, \frac{\text{мкг}}{\text{л}}$
Без добавки	41±3	39±3	39±3
Неионогенный флокулянт	41±3	41±2	43±3
Катионный флокулянт	37±5	37±5	44±5
Анионный флокулянт	42±4	39±5	44±8

С учетом доверительных интервалов ( $\Delta C$ ) при для содержания металлов в модельных растворах можно судить о незначимости (при  $p=0,95$ ) различий между полученными результатами и опорным значением (таблица 6). Таким образом, изменение аналитического сигнала не является достаточным основанием для суждения о мешающем влиянии флокулянтов на результаты определения концентрации тяжелых металлов.

Было замечено, что при введении добавки анионного флокулянта наблюдается катодный сдвиг потенциалов пиков примерно на 50 мВ. В случае внесения неионогенного флокулянта также прослеживаются катодные сдвиги потенциалов пиков на 14 – 40 мВ. При наличии катионного флокулянта в фоновом растворе пики окисления металлов смещаются также в катодном направлении на 37 – 57 мВ (рисунок 34). Известно, что в инверсионной вольтамперометрии комплексообразование приводит к катодному сдвигу потенциала максимума тока электрорастворения металла с поверхности электрода. Смещение пиков в анодную область говорит об уменьшении констант скорости электродного процесса и является следствием адсорбционного торможения процесса [11].

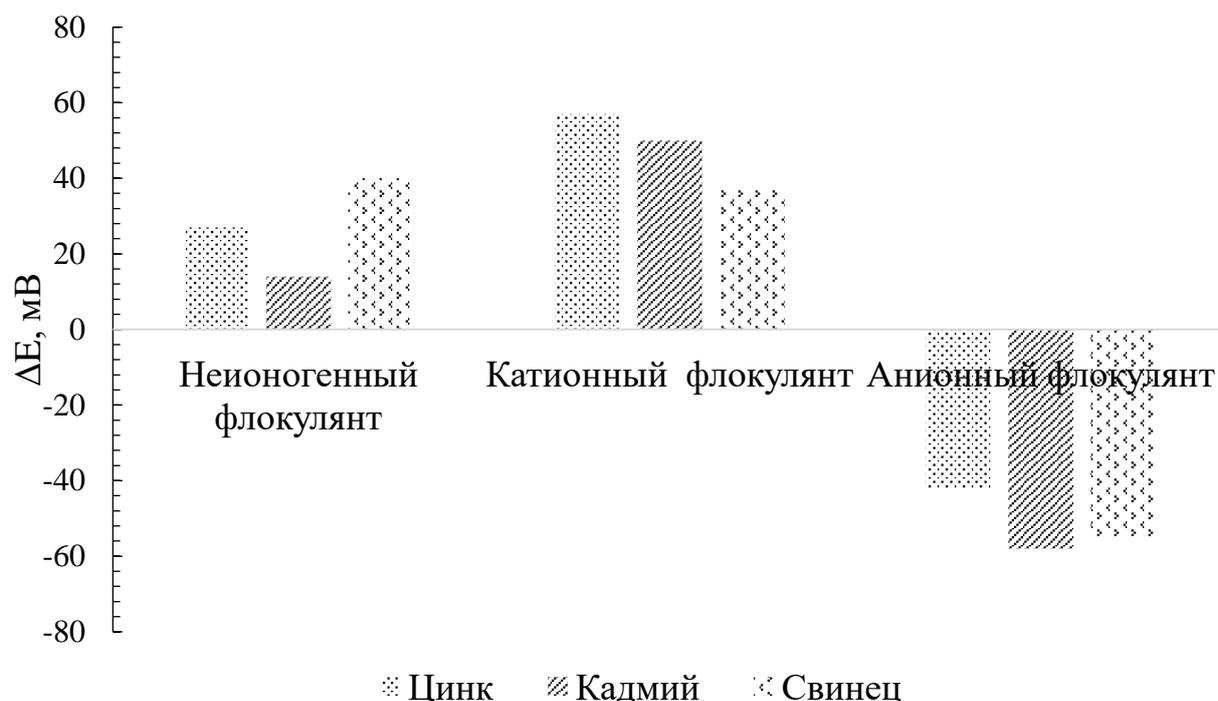


Рисунок 34 – Влияние флокулянтов на потенциал ионизации металлов

Из выше сказанного следует, что при добавлении анионного флокулянта происходит образование электроактивных комплексов, в результате происходит увеличение интенсивности аналитического сигнала, коэффициента чувствительности и смещение пиков на вольтамперограмме. Добавка неионогенного флокулянта оказывает отрицательное влияние на аналитический сигнал, за счет адсорбции на поверхности ртутно-пленочного электрода. Эффект катионного флокулянта выражен наиболее сильно, что в первую очередь объясняется его адсорбцией за счет электростатических взаимодействий и при этом снижается скорость разряда иона металла в амальгаму, смещения пиков не наблюдается.

### Выводы по разделу 3.3

1. Высокомолекулярные поверхностно-активные вещества оказывают влияние на разряд таких катионов как  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  на поверхности ртутной пленки, образующейся на поверхности углеситаллового электрода.

2. Добавки неионогенного и катионного флокулянтов оказывают отрицательное влияние на аналитический сигнал – площадь пика на вольтамерограмме, что связано с тем, что объемные частицы адсорбата блокируют поверхность отрицательно заряженного электрода, в результате уменьшается скорость разряда ионов. Таким образом, такое поведение ПАВ приводит к уменьшению интенсивности аналитического сигнала, коэффициента чувствительности, что носит более выраженный характер для катионного флокулянта.

3. Анионный флокулянт увеличивает площадь пиков на вольтамерограмме. По нашему предположению, отрицательно заряженный флокулянт способен образовывать малоустойчивые комплексы в объеме раствора с определяемыми ионами. Далее образующиеся комплексные соединения адсорбируются на ртутной пленке. Сочетание адсорбции и комплексообразования увеличивает концентрация ионов в приэлектродном пространстве, облегчает перенос электронов, увеличивает аналитический сигнал.

4. Отмечено, что присутствие флокулянтов в фоновом растворе не оказывает значительного влияния на определение тяжелых металлов методом инверсионной вольтамперометрии. Электрохимическое поведение флокулянтов в процессе определения металлов согласуется с данными о влиянии добавок на процессы электролиза и цементации.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что введение коммерческих флокулянтов уменьшает скорость процесса электролиза цинка и водорода в сульфатных электролитах. Определено, что адсорбция полиакриламидных флокулянтов на поверхности твердого катода подчиняется изотерме Темкина. Адсорбция анионного флокулянта в 4,5 и 1,3 раза увеличивает перенапряжение разряда катионов водорода и цинка соответственно, что снижает расход электроэнергии при электролизе.

2. Расчётами кажущихся энергий активации с использованием кинетических уравнений первого порядка и Ерофеева-Колмогорова показано, что добавление флокулянтов переводит процесс цементационного осаждения катионов кадмия из диффузионного режима в кинетический. Установлено, что катионный флокулянт уменьшает крупность частиц цементных осадков, добавление флокулянтов не изменяет фазовый состав продуктов цементации. По данным атомно-абсорбционной спектроскопии в присутствии анионного флокулянта фиксируется наибольшее количество цинка в осадке.

3. Установлено, что при определении концентрации ионов цинка, кадмия, свинца в растворах методом инверсионной вольтамперометрии присутствие флокулянтов оказывает незначительное влияние. По сравнению с растворами без флокулянтов погрешность увеличилась с 3 до 10%. При анализе стандартного раствора свинца с концентрацией 40 мкг/л, при определении найдено  $(44 \pm 8)$  мкг/л.

4. Показано, что анионный флокулянт наиболее эффективно по сравнению с катионным и неионогенным флокулянтами подавляет побочную реакцию выделения водорода, что позволяет сократить расход цинкового порошка при цементации кадмия. Рекомендуется использование анионного флокулянта на этапах, предшествующих цементационной очистке, электролизу и инверсионному вольтамперометрическому анализу.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fendler, J.H. Catalysis in micellar and macromoleular systems / J.H. Fendler., E.J. Fendler. – New York, San Francisco, London: Academic Press, 1975. – 545 p.
2. Vittal, R., Gomathi H., Kim K. J. Beneficial role of surfactants in electrochemistry and in the modification of electrodes / R. Vittal, H. Gomathi, K.J. Kim // *Advances in colloid and interface science.* – 2006. – V. 119. – №. 1. – P. 55-68.
3. Холмберг, К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг, Б. Йёнссон, Б. Кронберг, Б. Линдман; пер. с англ. Г. П. Ямпольской. – Москва: Бином. Лаборатория знаний, 2007. – 528 с.
4. Wyllie, M. R. J. The Influence of Internal Stress on the Structure of Electro-Deposits / M. R. J. Wyllie // *The Journal of Chemical Physics.* – 1948. – V. 16. – №. 1. – P. 52-64.
5. Afanas'yes, B. N., Akulova Y. P. Influence of Surface-Active Substances on Electrochemical Reaction Rate / B. N. Afanas'yes, Y. P. Akulova // *ACH, models in chemistry.* – 1994. – V. 131. – №. 5. – P. 681-695.
6. Haynes, W. M. CRC Handbook of Chemistry and Physics / W. M. Haynes [et.al]. – Boca Raton: Chemical Rubber Company Press, 2016. – 2670 p.
7. Sousa, S., De Carvalho J. R., Correia M. J. N. Cadmium removal from industrial effluents by cementation with zinc powder / S. Sousa, J. R. De Carvalho, M. J. N. Correia // *International Journal of Environment and Waste Management.* – 2012. – V. 9. – №. 3-4. – P. 284-292.
8. Karavasteva, M. The effect of certain surfactants on the cementation of cadmium by suspended zinc particles / M. Karavasteva // *Hydrometallurgy.* – 1997. – V. 47. – №. 1. – P. 91-98.
9. Oliveira, V. A. A. Kinetics of copper and cadmium cementation by zinc powder / V. A. A. Oliveira [et al.] // *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração.* – 2019. – V. 16. – №. 2. – P. 255-262.

10. Taha, A. A., Abd El-Ghani S. A. H. Effect of surfactants on the cementation of cadmium / A.A. Taha, S. A. H. Abd El-Ghani // *Journal of colloid and interface science*. – 2004. – V. 280. – №. 1. – P. 9-17.
11. Unal, D. N. Current trends and roles of surfactants for chromatographic and electrochemical sensing / D. N. Unal, S. Yildirim, S. Kurbanoglu, B. Uslu // *Trends in Analytical Chemistry*. – 2021. – V. 144. – P. 116418.
12. Zhu, Y. A review of surfactants as corrosion inhibitors and associated modeling / Y. Zhu, M. L. Free, R. Woollam, W. Durnie // *Progress in Materials Science*. – 2017. – V. 90. – P. 159-223.
13. Bockris, J. O'M. *Electrochemistry M. Volume 2A. Fundamentals of Electrode Processes* / J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, M. Gamboa-Aldeco. – New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow: Kluwer Academic Publishers – 2002. – 1535 p.
14. Keera, S. T., Deyab M. A. Effect of some organic surfactants on the electrochemical behaviour of carbon steel in formation water / S. T. Keera, M. A. Deyab // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2005. – V. 266. – №. 1-3. – P. 129-140.
15. Kutej, P. Electrochemical and quantum chemical study of propargyl alcohol adsorption on iron / P. Kutej, J. Vosta, J. Pancir, N. Hackerman // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1995. – V. 142. – №. 6. – P.1847-1850.
16. Trasatti, S. Surface science and electrochemistry: concepts and problems / S. Trasatti // *Surface science*. – 1995. – V. 335. – P. 1-9.
17. Blomgren, E. The adsorption of butyl, phenyl and naphthyl compounds at the interface mercury—aqueous acid solution / E. Blomgren, J. O. M. Bockris, C. Jesch // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1961. – V. 65. – №. 11. – P. 2000-2010.
18. Кирьяков, Г. З. Электролиз сернокислых растворов цинка / Г. З. Кирьяков, В.Г. Бундже // *Алма-Ата: Наука*. – 1977. – 144 с.
19. Лошкарев, М. А. О некоторых закономерностях влияния поверхностно-активных веществ на электродные процессы / М. А. Лошкарев, Ю. М. Лошкарев, И. П. Кудина // *Электрохимия*. – 1977. – Т. 13. – №. 5. – С. 715-720.

20. Song, Y. X. A widely used nonionic surfactant with desired functional groups as aqueous electrolyte additives for stabilizing Zn anode / Y. X Song [et al.] // *Rare Metals*. – 2024. – V. 43. – P. 3692-3701.
21. Гамбург, Ю. Д. Теория и практика электроосаждения металлов / Ю. Д. Гамбург, Дж. Зангари; пер. с англ. Ю. Д. Гамбурга. – Москва: Бинوم. Лаборатория знаний. – 2015. – 438 с.
22. Loshkarev, Y. M. Mechanism of catalytic acceleration of metal-ions electroreduction by adsorbed substances / Y. M. Loshkarev [et al.] // *Ukrainskii khimicheskii zhurnal*. – 1982. – V. 48. – №. 4. – P. 371-377.
23. Кузнецов, В. В. Влияние природы аниона и соотношения металл-добавка на эффективность  $\epsilon$ -капролактама при электроосаждении кадмия / В.В. Кузнецов [и др.] // *Защита металлов*. – 2003. – Т. 39. – №. 1. – С. 88-88.
24. Nieszporek, J. The inhibiting or accelerating effect of different surfactants on electroreduction of  $Zn^{2+}$  / J. Nieszporek // *South African Journal of Chemistry*. – 2014. – V. 67. – №. 1. – P. 1-5.
25. Franklin, T. C. Catalysis of the hydrolysis of ethyl benzoate on surfactant-coated metal surfaces / T. C. Franklin [et al.] // *Surface technology*. – 1984. – V. 21. – №. 3. – P. 223-231.
26. *Micellization, Solubilization, and Microemulsions: Volume 2* / Ed. K. L. Mittal. – New York, London: – Springer Science & Business Media, 2012. – 945 p.
27. Franklin, T. C. The use of cationic surfactants in electrochemistry and catalysis on platinum / T.C. Franklin, M. Iwunze, S. Gipson // *Inorganic Reactions in Organized Media*. – 1982. – P.139-155.
28. Franklin, T. C. The effect of cationic surfactant films on the electrochemical oxidation of inorganic anions / T.C. Franklin, S. Gipson // *Surface Technology*. – 1982. – V. 15. – №. 4. – P. 345-355.
29. Franklin, T. C. Catalysis of the hydrolysis of ethyl benzoate by inverted micelles adsorbed on platinum / T.C. Franklin, M. Iwunze // *Journal of the American Chemical Society*. – 1981. – V. 103. – №. 19. – P. 5937-5938.

30. Franklin, T. C. Some mechanisms of action of additives in electrodeposition processes / T.C. Franklin // *Surface and coatings technology*. – 1987. – V. 30. – №. 4. – P. 415-428.
31. Afanas'ev, B. N. Mechanism of electroreduction reactions of Bi (3), Cu (2), Cd (2) during coadsorption of  $\alpha$ -naphthol and  $\text{ClO}_4^-$  anion / B. N. Afanas'ev, L. D. Kucherenko, A. V. Lizogub // *Ehlektrokhimiya*. – 1982. – V. 18. – №. 2. – P. 282-285.
32. Hosseini, S. R. Effect of surfactants on electrocatalytic performance of copper nanoparticles for hydrogen evolution reaction / S. R. Hosseini, S. Ghasemi, S. A. Ghasemi // *Journal of Molecular Liquids*. – 2016. – V. 222. – P. 1068-1075.
33. Matile, S. Recent synthetic ion channels and pores / S. Matile, A. Som, N. Sordé // *Tetrahedron*. – 2004. – V. 60. – №. 31. – P. 6405-6435.
34. Yang J. Hydrogen generation by hydrolysis of ammonia borane with a nanoporous cobalt–tungsten–boron–phosphorus catalyst supported on Ni foam / J. Yang [et al.] // *International journal of hydrogen energy*. – 2011. – V. 36. – №. 2. – P. 1411-1417.
35. Gomes, A. Zn electrodeposition in the presence of surfactants: Part I. Voltammetric and structural studies / A. Gomes, M. I. da Silva Pereira // *Electrochimica Acta*. – 2006. – V. 52. – №. 3. – P. 863-871.
36. Franklin, T. C. Voltammetric stude of the hydrogen region on iron electrode / T. C. Franklin, A. M. Y. A. Wong // *Denki Kagaku oyobi Kogyo Butsuri Kagaku*. – 1970. – V. 38. – №. 2. – P. 90-92.
37. Gomes, A. Pulsed electrodeposition of Zn in the presence of surfactants / A. Gomes, M. I. da Silva Pereira // *Electrochimica Acta*. – 2006. – V. 51. – №. 7. – P. 1342-1350.
38. Losey, M. W. Electrodeposition / M. W. Losey [et al.] // *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. – 2017. – P. 271-292.
39. Sluyters-Rehbach, M. The multi-step character of electrode reactions; their catalysis and inhibition / M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters // *Electrochimica acta*. – 1988. – V. 33. – №. 7. – P. 983-989.
40. Andreu, R. The catalysis of the reduction of Zn (II) ions by iodide ions: A mechanistic study in mixed 1 M  $\text{NaClO}_4/\text{NaI}$  aqueous solutions / R. Andreu, M. Sluyters-

- Rehbach, J. H. Sluyters // Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry. – 1984. – V. 171. – №. 1-2. – P. 139-155.
41. Dashti, S. Study on the effect of different additives in electrolyte in zinc electrowinning process using Taguchi statistical experimental design methodology / S. Dashti, F. Rashchi, E. Vahidi // Electrometallurgy 2012. – 2012. – P. 87-94.
42. Tang, L. A cleaner process for valuable metals recovery from hydrometallurgical zinc residue / L. Tang [et al.] // Journal of Cleaner Production. – 2018. – V. 201. – P. 764-773.
43. da Silveira Leite, D. Hydrometallurgical recovery of Zn (II) and Mn (II) from alkaline batteries waste employing aqueous two-phase system / D. da Silveira Leite [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2019. – T. 210. – P. 327-334.
44. Tripathy, B. C. Zinc electrowinning from acidic sulfate solutions: Part I: Effects of sodium lauryl sulfate / B.C. Tripathy [et al.] // Journal of applied electrochemistry. – 1997. – V. 27. – №. 6. – P. 673-678.
45. Robinson, D. J. On the effects of antimony and glue on zinc electrocrystallization behaviour / D. J. Robinson, T. J. O'keefe // Journal of applied electrochemistry. – 1976. – V. 6. – №. 1. – P. 1-7.
46. Oniciu, L. Some fundamental aspects of levelling and brightening in metal electrodeposition / L. Oniciu, L. Mureşan // Journal of applied electrochemistry. – 1991. – V. 21. – №. 7. – P. 565-574.
47. Afifi, S. E. The effect of additives on zinc deposited from zinc sulfate solutions / S.E. Afifi [et al.] // The Journal of The Minerals. – 1992. – V. 44. – P. 32-34.
48. Xu, X. Improve the energy efficiency: effects of additives on longtime zinc electrowinning / X. Xu [et al.] // Hydrometallurgy. – 2020. – V. 193. – P. 105326.
49. Qiu, X. Aggregation behavior of sodium lignosulfonate in water solution / X. Qiu [et al.] // The Journal of Physical Chemistry B. – 2010. – V. 114. – №. 48. – P. 15857-15861.
50. Tripathy, B. C. Zinc electrowinning from acidic sulphate solutions. Part III: Effects of quaternary ammonium bromides / B. C. Tripathy [et al.] // Journal of applied electrochemistry. – 1999. – V. 29. – №. 10. – P. 1229-1235.

51. Srinivasan, K. N. The adsorption of addition agents in acid zinc plating / K. N. Srinivasan, S. V. Iyer // *Bulletin of Electrochemistry*. – 1990. – V. 6. – №. 1. – P. 35-36.
52. MacKinnon, D. J. Evaluation of organic additives as levelling agents for zinc electrowinning from chloride electrolytes / D. J. MacKinnon, J. M. Brannen // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 1982. – V. 12. – №. 1. – P. 21-31.
53. Tripathy, B. C. Zinc electrowinning from acidic sulphate solutions Part II: Effects of triethylbenzylammonium chloride / B. C. Tripathy [et al.] // *Journal of applied electrochemistry*. – 1998. – V. 28. – №. 9. – P. 915-920.
54. Alfantazi, A. M. An investigation on the effects of orthophenylene diamine and sodium lignin sulfonate on zinc electrowinning from industrial electrolyte / A. M. Alfantazi, D. B. Dreisinger // *Hydrometallurgy*. – 2003. – V. 69. – №. 1-3. – P. 99-107.
55. Franklin, T. C. A comparison of the effects of ion pairing and blocking additives on electrodeposition of zinc and cadmium / T.C. Franklin [et al.] // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1997. – V. 144. – №. 9. – P. 3064.
56. Ivanov, I. Increased current efficiency of zinc electrowinning in the presence of metal impurities by addition of organic inhibitors / I. Ivanov // *Hydrometallurgy*. – 2004. – V. 72. – №. 1-2. – P. 73-78.
57. Guillaume, P. Investigation of optimal conditions for zinc electrowinning from aqueous sulfuric acid electrolytes / P. Guillaume [et al.] // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2007. – V. 37. – №. 11. – P. 1237-1243.
58. Hosny, A. Y. Electrowinning of zinc from electrolytes containing anti-acid mist surfactant / A. Y. Hosny // *Hydrometallurgy*. – 1993. – V. 32. – №. 2. – P. 261-269.
59. Fuchs-Godec, R. A effect of sodium dodecylsulfate on the corrosion of copper in sulphuric acid media / R. Fuchs-Godec, V. Doleček // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2004. – V. 244. – №. 1-3. – P. 73-76.
60. Aragon, A. Effect of a polyethoxylate surfactant on the electrodeposition of tin / A. Aragon [et al.] // *Journal of applied electrochemistry*. – 1992. – V. 22. – P. 558-562.
61. Jyotheender, K. S. Influence of surfactant polarity on the evolution of microtexture, grain boundary constitution and corrosion behavior of electrodeposited Zn

- coatings / K.S. Jyotheender, M. K. P. Kumar, C. Srivastava // *Surface and Coatings Technology*. – 2021. – V. 423. – P. 127594.
62. Garduño-Corvera, G. Effect of some additives on the zinc electrodeposition process / G. Garduño-Corvera, F. J. Garfias-Ayala, F. J. Garfias-Vazquez // *ECS Transactions*. – 2011. – V. 36. – №. 1. – P. 267.
63. Cachet, C. Influence of perfluorinated and hydrogenated surfactants upon hydrogen evolution on gold electrodes / C. Cachet [et al.] // *Electrochimica acta*. – 1994. – V. 39. – №. 18. – P. 2743-2750.
64. Juhel, G. Effect of the surfactant “Forafac” on hydrogen evolution on a zinc electrode / G. Juhel [et al.] // *Electrochimica acta*. – 1990. – V. 35. – №. 2. – P. 479-481.
65. Uematsu, K. Voltammetric study of adsorption layers of various 4-pyridyl terminated surfactants on a Au (1 1 1) electrode: Effects of electronic property of pyridyl group and intermolecular hydrogen bonding upon potential-driven phase changes / K. Uematsu, T. Sagara // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2008. – V. 623. – №. 1. – P. 109-119.
66. Văduva, C. C. Catalytic enhancement of hydrogen evolution reaction on copper in the presence of benzylamine / C. C. Văduva [et al.] // *International journal of hydrogen energy*. – 2011. – V. 36. – №. 12. – P. 6994-7001.
67. Văduva, C. C. Aromatic amines as proton carriers for catalytic enhancement of hydrogen evolution reaction on copper in acid solutions / C. C. Văduva, N. Vaszilcsin, A. Kellenberger // *International journal of hydrogen energy*. – 2012. – V. 37. – №. 17. – P. 12089-12096.
68. Ohgai, T. Effect of polymer additives on zinc electrowinning / T. Ohgai [et al.] // *Lead-Zinc 2000*. – 2000. – P. 855-864.
69. Ballesteros, J. C. Zinc electrodeposition in the presence of polyethylene glycol 20000 / J. C. Ballesteros [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2007. – V. 52. – №. 11. – P. 3686-3696.
70. Trejo, G. The effect of polyethylene glycol 8000 additive on the deposition mechanism & morphology of zinc deposits / G. Trejo, R. Ortega, Y. Meas // *Plating and surface finishing*. – 2002. – V. 89. – №. 6. – P. 84-87.

71. Sorour, N. Influence of different organic additives on zinc electrowinning from acidic sulphate electrolyte / N. Sorour [et al.] // Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum. CIM-COM, proceeding. – 2015. – P. 1-13.
72. Patent US-8293093-B2, Process for cooper electrowinning and electrorefining / C. P. Fabian, T.W. Lancaster. – 2012.
73. Lafront, A. M. Effect of gelatin and antimony on zinc electrowinning by electrochemical noise measurements / A. M. Lafront [et al.] // Canadian Metallurgical Quarterly. – 2009. – V. 48. – №. 4. – P. 337-345.
74. Majuste, D. Role of organic reagents and impurity in zinc electrowinning / D. Majuste [et al.] // Hydrometallurgy. – 2015. – V. 152. – P. 190-198.
75. Majuste, D. Effect of organic impurities on the morphology and crystallographic texture of zinc electrodeposits / D. Majuste [et al.] // Hydrometallurgy. – 2017. – V. 169. – P. 330-338.
76. Li, Q. Insight into the role and its mechanism of polyacrylamide as an additive in sulfate electrolytes for nanocrystalline zinc electrodeposition / Q. Li [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. – 2016. – V. 163. – №. 5. – P. D127.
77. Zhao, D. Effects of Polyoxyethylene Ether Addition on the Nucleation and Microtopography of Zinc Electrodeposited in a Neutral Electrolyte / D. Zhao [et al.] // International Journal of Electrochemical Science. – 2020. – V. 15. – P. 6991-7000.
78. El-Sayed, A. R. The inhibition effect of 2, 4, 6-tris (2-pyridyl)-1, 3, 5-triazine on corrosion of tin, indium and tin–indium alloys in hydrochloric acid solution / A. R. El-Sayed, H. S. Mohran, H. M. Abd El-Lateef // Corrosion science. – 2010. – V. 52. – №. 6. – P. 1976-1984.
79. Gunawardena, G. Electrochemical nucleation: part III. The electrodeposition of mercury on vitreous carbon / G. Gunawardena [et al.] // Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. – 1982. – V. 138. – №. 2. – P. 255-271.
80. Zhou, W. Stabilizing zinc deposition with sodium lignosulfonate as an electrolyte additive to improve the life span of aqueous zinc-ion batteries / W. Zhou [et al.] // Journal of Colloid and Interface Science. – 2021. – V. 601. – P. 486-494.

81. Moats, M. S. Examination of copper electrowinning smoothing agents. Part I: A review / M. S. Moats, A. Luyima, W. Cui // Minerals & Metallurgical Processing. – 2016. – V. 33. – P. 7-13.
82. Davenport, W. G. Electrolytic Copper Refining-1999 World Tankhouse Operating Data / W.G. Davenport // Proceedings COPPER 99 International Conference. – 1999. – P. 3-76.
83. Patent WO-2012051446-A2, Improved electrowinning process / B. Ashford, C. Clayton, S. Sandoval. –2012.
84. Vereecken, J. Influence of polyacrylamides on the quality of copper deposits from acidic copper sulfate solutions / J. Vereecken, R. Winand // Surface Technology. – 1976. – V. 4. – №. 3. – P. 227-235.
85. Fabian, C. P. Copper electrodeposition in the presence of guar or activated polyacrylamide: thesis for the degree of Doctor of Philosophy / C. P. Fabian. – 2005.
86. Fabian, C. Rotating cylinder electrode study of the effect of activated polyacrylamide on surface roughness of electrodeposited copper / C. Fabian, M. J. Ridd, M. Sheehan // Hydrometallurgy. – 2006. – V. 84. – №. 3-4. – P. 256-263.
87. Fabian, C. P. Assessment of activated polyacrylamide and guar as organic additives in copper electrodeposition / C. Fabian, M. J. Ridd, M. Sheehan // Hydrometallurgy. – 2007. – V. 86. – №. 1-2. – P. 44-55.
88. Fabian, C. P. Modeling the charge-transfer resistance to determine the role of guar and activated polyacrylamide in copper electrodeposition / C. P. Fabian [et al.] // Journal of the Electrochemical Society. – 2009. – V. 156. – №. 10. – P. D400.
89. Hebert, K. R. Role of chloride ions in suppression of copper electrodeposition by polyethylene glycol / K. R. Hebert // Journal of The Electrochemical Society. – 2005. – V. 152. – №. 5. – P. C283.
90. Vereecken, P. M. The chemistry of additives in damascene copper plating / P. M. Vereecken [et al.] // IBM Journal of Research and Development. – 2005. – V. 49. – №. 1. – P. 3-18.

91. Moats, M. S. Investigation of nucleation and plating overpotentials during copper electrowinning using the galvanostatic staircase method / M. S. Moats, A. Derrick // *Electrometallurgy* 2012. – 2012. – P. 125-137.
92. Helsten, T. An investigation of modified polysaccharide and polyacrylamide on plating polarization and surface roughness in copper electrowinning / T. Helsten, M. S. Moats // *Proceeding of Copper 2013 Conference*. – 2013. – V. 5. – P. 207-224.
93. Moats, M. S. Examination of selected copper electrowinning additives / M. S. Moats, A. Luyima, T. Oliveria // *Proceedings of Hydrometallurgy 2014*. – 2014. – P. 101-113.
94. Annamalai, V. The effects of kinetic variables on the structure of copper deposits cemented on pure aluminum discs: A scanning electron microscopic study / V. Annamalai, J. B. Hiskey, L. E. Murr // *Hydrometallurgy*. – 1978. – V. 3. – №. 2. – P. 163-180.
95. Annamalai, V. Influence of deposit morphology on the kinetics of copper cementation on pure iron / V. Annamalai, L. E. Murr // *Hydrometallurgy*. – 1979. – V. 4. – №. 1. – P. 57-82.
96. Karavasteva, M. The effect of certain surfactants on the cementation of copper by suspended zinc particles / M. Karavasteva // *Hydrometallurgy*. – 1996. – V. 43. – №. 1-3. – P. 379-385.
97. Oo, M. T. The effect of lead on the cementation of gold by zinc / M. T. Oo, T. Tran // *Hydrometallurgy*. – 1991. – V. 26. – №. 1. – P. 61-74.
98. Houlachi, G. Effect of organic additives on the kinetics of cobalt purification / G. Houlachi, F. Belanger, F. Principe // *Proceedings of the International Symposium on Electrometallurgical Plant Practice*. – Pergamon, 1990. – P. 177-190.
99. Колмачихина, Э. Б. Изучение влияния лигносульфоната натрия, анионных поверхностно-активных веществ и их смесей на показатели цементации ионов меди цинком / А. В. Свиридов, К. Д. Наумов // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. – 2020. – №. 4. – С. 29-35.
100. Колмачихина, Э. Б. Исследование влияния лигносульфоната, анионных поверхностно-активных веществ и их смесей на показатели автоклавного

выщелачивания цинкового концентрата / Э. Б. Колмачихина [и др.] // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2018. – Т. 22. – №. 8 (139). – С. 143-150.

101. Kolmachikhina, E. B. et al. Electrochemical investigations of surfactants influence on copper ions cementation / E. B. Kolmachikhina // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2020. – V. 848. – №. 1. – P. 012034.

102. Хазиева, Э. Б. Влияние лигносульфонатов на скорость цементационной очистки от меди / Э. Б. Хазиева, К. Н. Болатбаев // Урал индустриальный. Бакунинские чтения: Индустриальная модернизация Урала в XVIII—XXI вв. Т. 2.—Екатеринбург, 2014. – 2014. – С. 325-327.

103. Nosier, S. A. Removal of cadmium ions from industrial wastewater by cementation / S. A. Nosier // Chemical and biochemical engineering quarterly. – 2003. – V. 17. – №. 3. – P. 219-224.

104. Karavasteva, M. The effect of magnesium and zinc on indium cementation kinetics and deposit morphology in the presence of and without nonylphenylpolyethylene glycol / M. Karavasteva // Hydrometallurgy. – 2014. – V. 150. – P. 47-51.

105. Amin, N. K. Kinetic study of copper cementation onto zinc using a rotating packed bed cylindrical reactor / N. K. Amin, E. S. Z. El-Ashtoukhy // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 2011. – V. 89. – №. 3. – P. 609-616.

106. Ahmed, A. M. Effect of surfactants on the rate of mass transfer at gas-evolving electrodes / A. M. Ahmed, G. H. Sedahmed // Journal of applied electrochemistry. – 1989. – V. 19. – P. 219-224.

107. Karavasteva, M. The effect of nonylphenylpolyethylene glycol on the kinetics and morphology of silver cemented using zinc, iron, copper and aluminum / M. Karavasteva // Hydrometallurgy. – 2009. – V. 95. – №. 3-4. – P. 337-340.

108. Karavasteva, M. S. The effect of polyethylene glycols on zinc dissolution at 50° C in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> containing Co, Sb and Ge / M. S. Karavasteva // Hydrometallurgy. – 2011. – V. 106. – №. 1-2. – P. 1-4.

109. Zarraa, M. A. Effect of surface-active substances on the rate of production of copper powder from copper sulphate solutions by cementation on zinc rods in gas sparged reactors / M. A. Zarraa // *Hydrometallurgy*. – 1996. – V. 41. – №. 2-3. – P. 231-242.
110. Karavasteva, M. The effect of certain surfactants on the cementation of cobalt from zinc sulphate solutions by suspended zinc particles in the presence of copper or antimony / M. Karavasteva // *Canadian metallurgical quarterly*. – 2001. – V. 40. – №. 2. – P. 179-184.
111. Karavasteva, M. Effect of certain surfactants on co cementation using Zn dust in the presence of both Cu and Sb / M. Karavasteva // *Canadian metallurgical quarterly*. – 2005. – V. 44. – №. 4. – P. 457-462.
112. Karavasteva M. The effect of certain surfactants on the cementation of nickel from zinc sulphate solutions by suspended zinc particles in the presence of copper // *Canadian metallurgical quarterly*. – 1999. – V. 38. – №. 3. – P. 207-210.
113. Karavasteva, M. The effect of the mixture of certain surfactants on the cementation of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  from zinc sulphate solutions by suspended zinc particles / M. Karavasteva // *Canadian metallurgical quarterly*. – 2003. – V. 42. – №. 1. – P. 41-47.
114. Ku, Y. A study on the cadmium removal from aqueous solutions by zinc cementation / Y. Ku, M. H. Wu, Y. S. Shen // *Separation Science and Technology*. – 2002. – V. 37. – №. 3. – P. 571-590.
115. El-Batouti, M. Removal of copper metal by cementation using a rotating iron cylinder / M. El-Batouti // *Journal of colloid and interface science*. – 2005. – V. 283. – №. 1. – P. 123-129.
116. Kunieda, H. Effect of added salt on the maximum solubilization in an ionic-surfactant microemulsion / H. Kunieda, R. Aoki // *Langmuir*. – 1996. – V. 12. – №. 24. – P. 5796-5799.
117. Granata, G. Direct recovery of copper nanoparticles from leach pad drainage by surfactant-assisted cementation with iron powder / G. Granata [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2019. – V. 580. – P. 123719.

118. Mirzaei, A. Characterization and optical studies of PVP-capped silver nanoparticles / A. Mirzaei [et al.] // *Journal of Nanostructure in Chemistry*. – 2017. – V. 7. – P. 37-46.
119. Mdluli, P. S. Selective adsorption of PVP on the surface of silver nanoparticles: a molecular dynamics study, P. S. Mdluli [et al.] // *Journal of Molecular Structure*. – 2011. – V. 1004. – №. 1-3. – P. 131-137.
120. El Afeni, A. Effect of polymer conformation on polymer-surfactant interaction in salt-free water / A. El Afeni, M. Guettari, T. Tajouri // *Colloid and Polymer Science*. – 2016. – V. 294. – P. 1097-1106.
121. Zaabar, A. Effect of nettle plant extract on the overconsumption diminution of zinc as sacrificial metal during cementation of copper / A. Zaabar [et al.] // *Minerals Engineering*. – 2019. – V. 142. – P. 105933.
122. Oguzie, E. E. Studies on the inhibitive effect of *Occimum viridis* extract on the acid corrosion of mild steel / E. E. Oguzie // *Materials Chemistry and Physics*. – 2006. – V. 99. – №. 2-3. – P. 441-446.
123. Brezonik, P. L. Trace metal analysis by anodic stripping voltammetry: effect of sorption by natural and model organic compounds / P. L. Brezonik, A. P. Brauner, W. Stumm // *Water Research*. – 1976. – V. 10. – №. 7. – P. 605-612.
124. Shams, E. Simultaneous determination of copper, zinc and lead by adsorptive stripping voltammetry in the presence of Morin / E. Shams, A. Babaei, M. Soltaninezhad // *Analytica Chimica Acta*. – 2004. – V. 501. – №. 1. – P. 119-124.
125. Arancibia, V. Determination of lead in the presence of morin-5'-sulfonic acid and sodium dodecyl sulfate by adsorptive stripping voltammetry / V. Arancibia, E. Nagles, S. Cornejo // *Talanta*. – 2009. – V. 80. – №. 1. – P. 184-188.
126. Осипова, Е. А. Исследование процессов разряда и ионизации свинца в присутствии поверхностно-активных веществ с применением системы с заменой раствора без размыкания цепи / Е. А. Осипова [и др.] // *Вестник Московского университета. Серия 2. Химия*. – 2004. – Т. 45. – №. 6. – С. 405-409.
127. Стась, И. Е. О природе лимитирующей стадии электродного процесса с участием ионов свинца в присутствии поверхностно активных ионов

- тетрабутиламмония. Влияние электромагнитного поля на степень обратимости процесса / Е. И. Стась, Т. С. Ивонина // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2006. – Т. 309. – №. 5. – С. 68-72.
128. Sagberg, P. Trace metal analysis by anodic-stripping voltammetry Effect of surface-active substances / P. Sagberg, W. Lund // Talanta. – 1982. – V. 29. – №. 6. – P. 457-460.
129. Hoyer B., Jensen N. Suppression of protein interferences in anodic stripping voltammetry by sodium dodecyl sulphate / B. Hoyer, N. Jensen // Electrochemistry communications. – 2003. – V. 5. – №. 3. – P. 257-261.
130. Бакун, В. А. О механизме влияния алифатических спиртов на инверсионно-вольтамперометрическое поведение свинца и кадмия / В. А. Бакун [и др.] // Вестник МИТХТ им. МВ Ломоносова. – 2009. – Т. 4. – №. 3. – С. 75-79.
131. Бакун, В. А. и др. Электрохимическое поведение свинца и кадмия в композициях неионогенного поверхностно-активного вещества и алифатических спиртов / В. А. Бакун [и др.] // Вестник МИТХТ. – 2009. – Т. 4. – №. 3. – С.80-84.
132. Купцов, А. Х. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров / А. Х. Купцов, Г. Н. Жижин. – Акционерное общество Рекламно-издательский центр Техносфера, 2013. –696 с.
133. Инфракрасные спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ / ред. В. М. Чулановского. – Ленинград: Химия, Ленинградское отделение, 1969. – 356 с.
134. Larkin, P. J. Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation / P. J. Larkin. – Stamford: Elsevier, 2017. – P. 286.136
135. Gupta, M. K. Laser Raman spectroscopy of polyacrylamide / M. K. Gupta, R. Bansil // Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition. – 1981. – V. 19. – №. 2. – P. 353-360.
136. Тормоз, В. В. Исследование процесса осветления воды, содержащей угольный шлам, с использованием флокулянтов марки Besfloc / В. В. Тормоз, Ю. В. Майборода, Е. И. Назименко // Вісті Донецького гірничого інституту. – 2013. – №. 2 (2). – С. 41-45.

137. Sun, W. Synthesis, characterization, and flocculation properties of branched cationic polyacrylamide / W. Sun [et al.] // *International Journal of Polymer Science*. – 2013. – V. 2013. – №. 1. – P. 397027.
138. Guo, A. Preparation of cationic polyacrylamide microsphere emulsion and its performance for permeability reduction / A. Guo [et al.] // *Petroleum science*. – 2014. – V. 11. – P. 408-416
139. Erciyes, A. T. Synthesis of polyacrylamide flocculants with poly (ethylene glycol) segments by redox polymerization / A.T. Erciyes [et al.] // *Die Angewandte Makromolekulare Chemie: Applied Macromolecular Chemistry and Physics*. – 1992. – V. 200. – №. 1. – P. 163-171.
140. Biswal, D. R. Characterisation of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer / D. R. Biswal, R. P. Singh // *Carbohydrate polymers*. – 2004. – V. 57. – №. 4. – P. 379-387.
141. Gomes, M. P. S. Determination of the critical concentration of partially hydrolyzed polyacrylamide by potentiometry in an acidic medium / M. P. S. Gomes. M. Costa // *Journal of applied polymer science*. – 2013. – V. 128. – №. 3. – P. 2167-2172.
142. Holze, R. *Experimental electrochemistry: a laboratory textbook* / R. Holze. Weinheim: John Wiley & Sons, 2019. – 268 p.
143. Дамаскин, Б. Б. *Электрохимия: учебное пособие* / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. – Изд. 3-е, испр. - Санкт-Петербург: Лань, 2015. - 670 с.
144. Aharoni, C. Kinetics of activated chemisorption. Part 2.—Theoretical models / C. Aharoni, M. Ungarish // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. – 1977. –V. 73. – P. 456-464.
145. Desimone, M. P. The effect of temperature and concentration on the corrosion inhibition mechanism of an amphiphilic amido-amine in CO<sub>2</sub> saturated solution / M. P. Desimone, G. Gordillo, S. N. Simison // *Corrosion Science*. – 2011. – V. 53. – №. 12. – P. 4033-4043.
146. Haghseresht, F. Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents / F. Haghseresh, G. Q. Lu // *Energy & Fuels*. – 1998. – V. 12. – №. 6. – P. 1100-1107.

147. Fuchs-Godec, R. Synergistic effect between non-ionic surfactant and halide ions in the forms of inorganic or organic salts for the corrosion inhibition of stainless-steel X<sub>4</sub>Cr<sub>13</sub> in sulphuric acid / R. Fuchs-Godec, M. G. Pavlović // *Corrosion Science*. – 2012. – V. 58. – P. 192-201.
148. Zhu, Y. Electrochemical measurement, modeling, and prediction of corrosion inhibition efficiency of ternary mixtures of homologous surfactants in salt solution / Y. Zhu, M. L. Free, G. Yi // *Corrosion Science*. – 2015. – V. 98. – P. 417-429.
149. Shi, X. Complex molecules on a flat metal surface: large distortions induced by chemisorption can make physisorption energetically more favorable / X. Shi [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2010. – V. 1. – №. 19. – P. 2974-2979.
150. Taylor, C. D. A multiphysics perspective on mechanistic models for chemical corrosion inhibitor performance / C. D. Taylor [et al.] // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2015. – V. 162. – №. 7. – P. C369.
151. Farahmand, F. Optimization and kinetics of the cementation of lead with aluminum powder / F. Farahmand [et al.] // *Hydrometallurgy*. – 2009. – V. 98. – №. 1-2. – P. 81-85.
152. Rao, M. D. Study to enhance cementation of impurities from zinc leach liquor by modifying the shape and size of zinc dust / M. D. Rao [et al.] // *Hydrometallurgy*. – 2020. – V. 195. – P. 105352.
153. Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия / Р. Ш. Абиев [и др.] // Санкт-Петербург: АНО НПО «Профессионал». – 2004. – 838 с.
154. Кузнецов, В. В. Разметка границ аналитического сигнала в форме пиков на примере проведения линейной базовой линии при определении тяжелых металлов методом инверсионной вольтамперометрии / В. В. Кузнецов, С.В. Романенко // *Вестник науки Сибири*. – 2014. – №. 2. – С. 29-34.
155. ГОСТ Р 50779.22- 2005 (ИСО 2602:1980). Статистические методы. Статистическое представление данных. Точечная оценка и доверительный интервал для среднего. – Введен впервые; Введен с 01.07.2005. - Москва: Стандартинформ, 2005. – III, 7 с.

156. Ohba, M. Study of metal electrodeposition by means of simulated and experimental polarization curves: Zinc deposition on steel electrodes / M. Ohba, T. Scarazzato, D.C.R. Espinosa, Z. Panossian // *Electrochimica Acta*. – 2019. – T. 309. – C. 86-103.
157. Indulkar, A. S. Impact of monomeric versus micellar surfactant and surfactant–polymer interactions on nucleation–induction times of atazanavir from supersaturated solutions / A. S. [et al.] // *Crystal Growth & Design*. – 2019. – V. 20. – №. 1. – P. 62-72.