

УДК 669.2

Kinetics of Dissolution of Copper-Zinc Alloy in Nitric-Sulfuric Acid Solutions

Natalya M. Vostrikova and Elena D. Kravtsova*

Siberian Federal University
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia

Received 16.06.2018, received in revised form 15.01.2019, accepted 07.02.2019

Studies were carried out on the dissolution of a copper-zinc alloy imitating a base substrate of an electron scrap containing noble metals in nitric-sulfuric acid solutions. A mathematical model is obtained that allows calculating the rate of copper and zinc transition to nitric-sulfuric solutions by varying the concentration of H^+ ions from 1 to 4 g-ion / dm^3 and NO_3^- ions from 0,5 to 1,0 g-ion / dm^3 . In the range of concentrations of H^+ and NO_3^- ions studied, the maximum rate of copper transition into the solution is $6,5 \cdot 10^{-5}$, and zinc is $4,5 \cdot 10^{-5}$ kg / $m^2 \cdot s$.

The equation of regression allowing to carry out a choice of conditions for proceeding with necessary speed of the chemical processes taking place in metallurgical practice is presented.

Keywords: copper, zinc, brass, recycling.

Citation: Vostrikova N.M., Kravtsova E.D. Kinetics of dissolution of copper-zinc alloy in nitric-sulfuric acid solutions, J. Sib. Fed. Univ. Eng. technol., 2019, 12(2), 214-221. DOI: 10.17516/1999-494X-0130.

Кинетика растворения медно-цинкового сплава в азотно-сернокислых растворах

Н.М. Вострикова, Е.Д. Кравцова

Сибирский федеральный университет
Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

Проведены исследования по растворению медно-цинкового сплава, имитирующего неблагородную основу электронного лома, содержащего благородные металлы в азотно-сернокислых растворах. Получена математическая модель, позволяющая рассчитать скорость перехода меди и цинка в азотно-сернокислые растворы при варьировании концентрации H^+ -ионов от 1 до 4 моль/ dm^3 и NO_3^- -ионов от 0,5 до 1,0 моль/ dm^3 . В исследованном диапазоне концентраций H^+ - и NO_3^- -ионов максимальная скорость перехода меди в раствор составляет $6,5 \cdot 10^{-5}$, а цинка – $4,5 \cdot 10^{-5}$ кг/ $m^2 \cdot c$. Представлено уравнение регрессии, позволяющее осуществлять

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: vnatali59@mail.ru, dagrievna@mail.ru

выбор условий для протекания с необходимой скоростью химических процессов, имеющих место в металлургической практике.

Ключевые слова: медь, цинк, латунь, вторичная переработка.

Введение

Использование благородных металлов в различных областях народного хозяйства с каждым годом возрастает, что требует еще большего их количества. Благородные металлы также до сих пор добывают из рудного сырья, но его запасов становится все меньше и меньше, и с экономической стороны это невыгодно. Поэтому для получения данного вида металлов предлагается использование вторичного сырья. Таким видом вторичного сырья является электронный лом гражданского и военного назначений. В нем содержится гораздо больше благородных металлов, чем в руде, что служит ключевым фактором в развитии производства по переработке вторичного сырья [1].

В настоящее время при вторичной переработке используют многокомпонентный лом, который сложно перерабатывать; например, сухие батареи требуют предварительного отделения марганца и ртути от меди и цинка [2]. Поэтому появляется необходимость разработать новые эффективные технологии, позволяющие не только получать драгоценные металлы, но также извлекать цветные металлы, тем самым повышая рентабельность производства [3].

Основные виды вторичного сырья – лом электронных систем военной техники, печатные платы, смешанный лом электронных приборов, ЭВМ, элементы переключения, транзисторные и стеклянные изоляторы. Переработке подвергается как смешанный лом, так и отдельные его элементы и узлы, в том числе и медный шлак [4, 5].

Значительная часть электронного лома военного и гражданского назначения, содержащего драгоценные металлы, в качестве «подложки» содержит латунь. Латунь – это двойной или многокомпонентный сплав на основе меди с добавлением цинка. Иногда в составе латуни находится олово, никель, свинец и другие элементы. По сравнению с чистой медью коррозионная стойкость и прочность у латуни выше. Также латунь можно найти в автомобильных запчастях, системах обогрева и кондиционирования, кабелях и деталях электрооборудования [6].

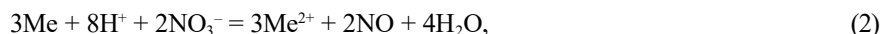
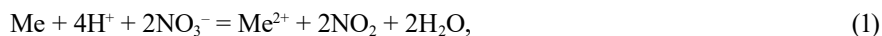
Таким образом, лом, содержащий латунь, как правило, многокомпонентный, что обуславливает применение самых различных подходов к его переработке.

Существуют разнообразные технологии по переработке лома, содержащего драгоценные металлы, анализ которых показал [7], что пирометаллургические операции не обеспечивают глубокое извлечение благородных металлов. Исходя из этого, на практике применяют гидрометаллургические процессы, которые основаны на вскрытии лома азотной кислотой. Но эти процессы приводят к большим потерям благородных металлов.

Таким образом, разработка новых технологических процессов, способствующих повышению извлечения благородных металлов при переработке электронного лома, остается актуальной и сейчас. Целью настоящей работы явилось исследование условий гидрометаллургического растворения неблагородной металлической основы – медно-цинкового сплава в азотно-сернокислых растворах. Основная задача исследования – при использовании латунных пластин как модели неблагородной основы электронного лома, содержащего благородные металлы, определить скорость перехода меди и цинка в азотно-сернокислые растворы.

Обоснование плана проведения факторного эксперимента и факторов, включаемых в эксперимент

Взаимодействие металлов с азотной кислотой – сложный процесс, механизм которого включает несколько стадий, в зависимости от кислотности среды конечным продуктом может являться как моно-, так и диоксид азота:



где М – Cu, Zn, Ni и др.

На основании анализа данного уравнения химической реакции были выделены два основных фактора, позволяющих влиять на скорость растворения: кислотность раствора, концентрация нитрат-ионов. Данные факторы контролируемы и управляемы, что позволило использовать их в качестве переменных при составлении плана активного эксперимента. Зависимой переменной выбрана скорость растворения медно-цинкового сплава.

Скорость элементарной химической реакции (ω) связана с концентрациями реагентов зависимостью

$$\omega = \Pi C_i^{b_i}, \quad (3)$$

где С – концентрация, моль/дм³; b – порядок реакции по реагенту.

При логарифмировании данного уравнения можно получить линейное уравнение

$$\log(\omega) = b_1 \log(C_1) + b_2 \log(C_2) + \dots + b_k \log(C_k), \quad (4)$$

анализ которого показывает, что при нахождении зависимости скорости растворения от концентрации реагентов целесообразно пользоваться не концентрациями реагентов, а их логарифмами.

Для построения линейной модели достаточно изменять факторы на двух уровнях. Таким образом, при варьировании двух факторов (концентрация нитрат-ионов и кислотности среды) на двух уровнях необходимо поставить четыре основных и несколько дублирующих опытов в центре плана. В табл. 1 приведены принятые нами для проведения эксперимента значения пределов варьирования концентрации H⁺- и NO₃⁻-ионов, а также значения центра факторного пространства в натуральном и в логарифмическом масштабе. План проведения эксперимента в безразмерном и натуральном масштабах представлен в табл. 2, где четыре основных опыта по-

Таблица 1. Пределы варьирования факторов и центр факторного пространства

Table 1. The limits of variation and the center of the factor space

Значение в плане эксперимента	H ⁺ , моль/дм ³	NO ₃ ⁻ , моль/дм ³	log (H ⁺), [моль/дм ³]	log (NO ₃ ⁻), [моль/дм ³]
Максимальное значение	4,0	1,0	0,60	0,00
Минимальное значение	1,0	0,5	0,00	-0,30
Центр плана	2,0	0,7	0,30	-0,15

Таблица 2. План проведения эксперимента

Table 2. Plan of the experiment

Номер опыта	x_1	x_2	H^+ , моль/дм ³	NO_3^- , моль/дм ³
	Безразмерный масштаб		Натуральный масштаб	
1	+1	+1	4,0	1,5
2	+1	-1	4,0	0,5
3	-1	+1	1,0	1,5
4	-1	-1	1,0	0,5
5	0	0	2,0	0,7
6	0	0	2,0	0,7

звolyют произвести варьирование двух факторов на двух уровнях, два дополнительных опыта необходимы для оценки воспроизводимости результатов и проверки адекватности полученного уравнения регрессии [8].

Данный план позволяет получить взаимосвязь скорости перехода меди и/или цинка в раствор в виде

$$\log(\omega) = b_1 \cdot \log(H^+) + b_2 \cdot \log(NO_3^-) + b_{12} \cdot \log(H^+) \cdot \log(NO_3^-). \quad (5)$$

Методика выполнения эксперимента

Исходным материалом, моделирующим неблагородную основу электронного лома, содержащего благородные металлы, являлся медно-цинковый сплав, содержащий 60 % меди и 40 % цинка. В качестве окислителя были выбраны нитрат-ионы, концентрация которых в соответствии с представленным выше планом эксперимента менялась от 0,5 до 1,0 моль/дм³, а за счет присутствия серной кислоты (от 1 до 4 моль/дм³) варьировалась кислотность среды.

Изучение кинетики растворения образцов проводили по следующей методике. В стеклянные колбы заливали 50 см³ раствора с заданным соотношением NO_3^- - и H^+ -ионов, при этом необходимое соотношение вышеупомянутых ионов подбирали, варьируя соотношение серной кислоты, азотной кислоты и нитрата натрия. Образцы медно-цинкового сплава толщиной 0,05 см и площадью около 10 см² помещали в азотно-сернокислые растворы и ставили на встряхиватель. По истечении заданного интервала времени образцы вынимали из раствора, промывали дистиллированной водой, просушивали в сушильном шкафу до постоянной массы, взвешивали с точностью до третьего знака после запятой. В растворах определяли содержание меди и цинка. Далее эту же пластину медно-цинкового сплава помещали в свежую порцию раствора с идентичной концентрацией NO_3^- - и H^+ -ионов.

Скорость растворения образцов может быть определена по убыли массы. Однако такой метод слишком груб и не позволяет отдельно определить переход составляющих компонентов сплава в раствор. Для отдельного определения скорости перехода меди и цинка в раствор устанавливали концентрацию меди в растворе методом йодометрического титрования с крахмалом в качестве индикатора [9], а суммарное содержание меди и цинка – методом комплексонометрического титрования комплексом III с пиридилазонафтолом в качестве индикатора

[10]. Погрешность отдельного аналитического измерения оценивали, выполняя по два параллельных определения содержания меди и цинка в растворе.

Кинетические кривые перехода меди и цинка в азотно-серноокислые растворы

Графики изменения концентрации меди в растворе от времени, отражающие результаты расчетов кумулятивного накопления ионов Cu^{2+} при растворении медно-цинкового сплава в азотно-серноокислых растворах, представлены на рис. 1а. Аналогичные данные для кумулятивного накопления ионов Zn^{2+} приведены на рис. 1б.

Скорость растворения рассчитывали по начальным участкам кинетических кривых как наклон графика в координатах количество перешедшей меди и/или цинка в раствор – время, $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$.

Оценки коэффициентов b_i могут быть найдены на основании матричных преобразований, эквивалентных применению метода наименьших квадратов:

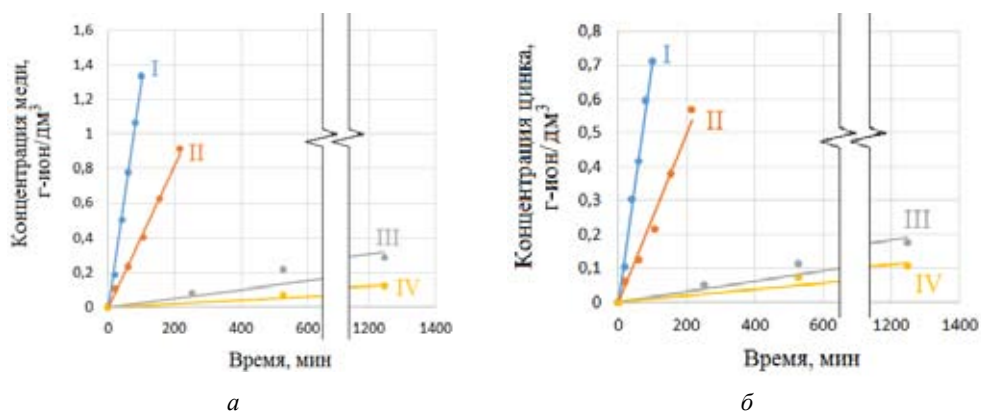
$$B = (X^T \cdot X)^{-1} \cdot X^T \cdot Y, \quad (6)$$

где X – матрица условий эксперимента; Y – матрица результатов опытов; B – матрица неизвестных коэффициентов.

Подстановка в уравнение (6) матрицы условий проведения экспериментов

$$X = \begin{vmatrix} +1 & +1 & +1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 \\ +1 & -1 & -1 & +1 \end{vmatrix} \quad (7)$$

и результатов расчета скорости перехода меди и цинка в раствор в форме $\log(\omega)$, $[\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с}]$



Концентрации реагентов, моль/дм³: I – $\text{H}^+ - 4,0$, $\text{NO}_3^- - 1,5$; II – $\text{H}^+ - 4,0$, $\text{NO}_3^- - 0,5$;
III – $\text{H}^+ - 1,0$, $\text{NO}_3^- - 1,5$; IV – $\text{H}^+ - 1,0$, $\text{NO}_3^- - 0,5$

Рис. 1. Кинетические кривые перехода меди (а) и цинка (б) в раствор при окислении медно-цинкового сплава в азотно-серноокислых растворах

Fig. 1. Kinetic curves of transition of copper (a) and zinc (б) into solution during oxidation of copper-zinc alloy in nitrogen-sulfuric acid solutions

$$Y_{\text{Cu}} = \begin{vmatrix} -4,18 \\ -4,79 \\ -5,42 \\ -5,91 \end{vmatrix}, \quad Y_{\text{Zn}} = \begin{vmatrix} -4,30 \\ -5,09 \\ -5,76 \\ -6,00 \end{vmatrix} \quad (8)$$

позволяет получить соответствующие коэффициенты уравнения регрессии.

$$B = \begin{vmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \\ b_{12} \end{vmatrix}. \quad (9)$$

Для скорости перехода меди и цинка в раствор имеем следующие коэффициенты:

$$B_{\text{Cu}} = \begin{vmatrix} -5,08 \\ 0,59 \\ 0,27 \\ 0,03 \end{vmatrix}, \quad B_{\text{Zn}} = \begin{vmatrix} -5,28 \\ 0,60 \\ 0,26 \\ 0,07 \end{vmatrix}. \quad (10)$$

Анализ полученных коэффициентов позволяет констатировать, что переход меди и цинка в раствор происходит синхронно. Наибольшее влияние на скорость перехода меди в раствор оказывает не концентрация окислителя (NO_3^- -ионов), а кислотность (концентрация H^+ -ионов) среды. Фактор совместного влияния концентрации окислителя и H^+ -ионов практического значения не имеет, что подтверждается меньшим значением коэффициента двойного взаимодействия b_{12} по сравнению с коэффициентами b_1 и b_2 .

Уравнения, связывающие скорость перехода меди и/или цинка в азотно-сернокислые растворы с выбранными факторами, можно представить в виде, удобном для расчета скорости растворения медно-цинкового сплава, содержащего 60 % меди и 40 % цинка:

$$\log(\omega_{\text{Cu}}), \frac{\text{кг}}{\text{м} \cdot \text{с}} = -5,08 + 0,59 \cdot \frac{\log(\text{H}^+) - 0,3}{0,3} + 0,27 \cdot \frac{\log(\text{NO}_3^-) + 0,15}{0,15} + 0,03 \cdot \frac{\log(\text{H}^+) - 0,3}{0,3} \cdot \frac{\log(\text{NO}_3^-) + 0,15}{0,15}, \quad (11)$$

$$\log(\omega_{\text{Zn}}), \frac{\text{кг}}{\text{м} \cdot \text{с}} = -5,28 + 0,60 \cdot \frac{\log(\text{H}^+) - 0,3}{0,3} + 0,26 \cdot \frac{\log(\text{NO}_3^-) + 0,15}{0,15} + 0,07 \cdot \frac{\log(\text{H}^+) - 0,3}{0,3} \cdot \frac{\log(\text{NO}_3^-) + 0,15}{0,15}. \quad (12)$$

Анализ данных коэффициентов показывает, что с увеличением как кислотности, так и концентрации нитрат-ионов в растворе скорость растворения металлов увеличивается.

Данный вывод удобно продемонстрировать, представив полиномиальную зависимость в виде объемной диаграммы (рис. 2).

Выводы

Исследована скорость перехода меди и цинка из медно-цинковой пластины, моделирующей неблагородную основу электронного лома, содержащего благородные металлы, в азотно-сернокислых растворах. Эксперименты проведены на основании выбранного полного факторного плана для двух факторов на двух уровнях с двумя параллельными опытами в центре плана.

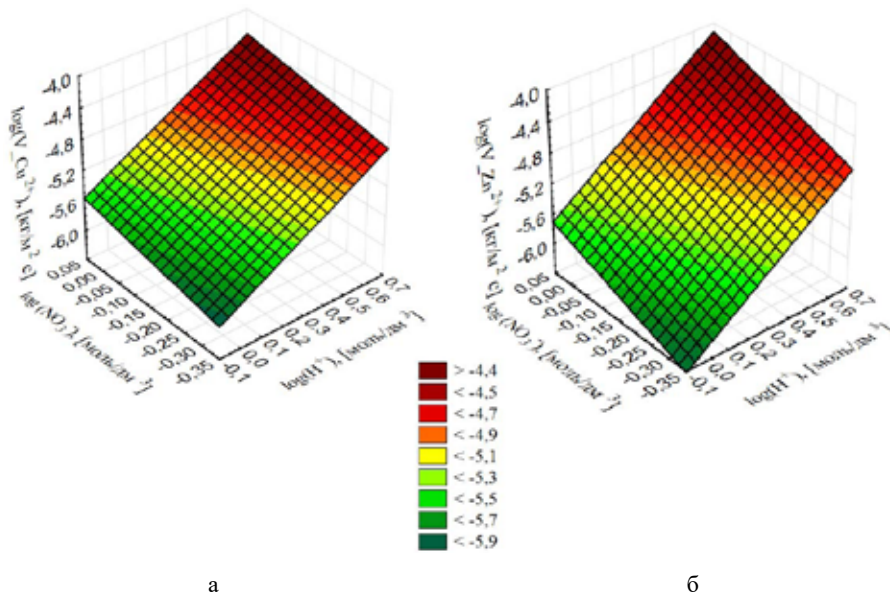


Рис. 2. Скорость перехода меди (а) и цинка (б) в раствор при окислении медно-цинковой пластины в азотно-серноокислых средах в зависимости от концентрации NO_3^- - и H^+ -ионов

Fig. 2. The rate of transition of copper (a) and zinc (б) into solution during oxidation of copper-zinc plate in nitrogen-sulfuric acid media depending on the concentration of NO_3^- and H^+ ions

Получена математическая модель, позволяющая рассчитать скорость перехода меди и цинка в азотно-серноокислые растворы при варьировании концентрации H^+ -ионов от 1 до 4 моль/дм³ и NO_3^- -ионов от 0,5 до 1,0 моль/дм³.

Выявлено, что при совместном варьировании концентрации H^+ -ионов от 1 до 4 моль/дм³ и NO_3^- -ионов от 0,5 до 1,0 моль/дм³ скорость перехода меди в раствор составляет $(1\div 65)\cdot 10^{-6}$, а цинка – $(0,8\div 42)\cdot 10^{-6}$ кг/м² с.

Показано, что математические модели позволяют правильно подобрать оборудование и осуществить выбор условий для протекания с необходимой скоростью химических процессов, имеющих место в металлургической практике.

Список литературы

- [1] Колмакова А.А. *Физико-химические закономерности процессов вскрытия электронного лома, содержащего благородные металлы, смесью серной и азотной кислот* : автореф. дис. ... канд. техн. наук. Красноярск, 2004, 20 с. [Kolmakova A.A. *Physico-chemical patterns of the opening of electronic scrap containing precious metals with a mixture of sulfuric and nitric acids, Thesis dis ... cand. of tech. Sci.* Krasnoyarsk, 2008, 20 p. (In Russian)].
- [2] Masakatsu Hasegawa Ryo Ueyama Yoshiaki Kashiwaya Tetsuji Hirato Recovery of Zinc from Used Alkali-Manganese Dry Cells, *Journal of Sustainable Metallurgy* June 2015, 1(2), 144–150.
- [3] Лолейт С.И. *Разработка экологически чистых технологий комплексного извлечения благородных и цветных металлов из электронного лома* : Дис. ...д-ра техн. наук. Москва, 2009, 234 с. [Lolite S.I. *The development of environmentally friendly technologies for the complex*

extraction of precious and non-ferrous metals from electronic scrap, Dis. ... doc. of tech. Sci. Moscow, 2009, 234 p. (In Russian)]

[4] Pincha Torkittikul, Thanongsak Nochaiya, Watcharapong Wongkeo, Arnon Chaipanich Utilization of coal bottom ash to improve thermal insulation of construction material, *Journal of material cycles and waste management*, 2017, 19(1), 305–317.

[5] Krishna Murari, Rafat Siddique, K.K. Jain Use of waste copper slag, a sustainable material, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2015, 17(1), 13–26.

[6] Christoph Nobel, Uwe Hofmann, Fritz Klocke, Drazen Veselovac Experimental investigation of chip formation, flow, and breakage in free orthogonal cutting of copper-zinc alloys, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2016, 84(5), 1127–1140.

[7] Электротехника: необходимость переработки электронного лома [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://vtorothodi.ru/pererabotka/pererabotka-elektronnogo-loma> [Electrical engineering: the need to process electronic scrap [Electronic resource]. Access: –<http://vtorothodi.ru/pererabotka/pererabotka-elektronnogo-loma>]

[8] Ходасевич Г.Б. Планирование эксперимента [Электронный ресурс]: Режим доступа: http://pds.sut.ru/electronic_manuals/pe [Khodasevich G.B. Experiment Planning [Electronic resource]: Access: http://pds.sut.ru/electronic_manuals/pe]

[9] Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. *Медь*. М.: Наука, 1990. 279 с. [Podchaynova V.N., Simonova L.N. *Copper*. М.: Science, 1990. 279 p. (in Russian)]

[10] Живописцев В.П., Селезнева Е.А. *Аналитическая химия цинка*. М.: Наука, 2007. 305 с. [Zhivopiscev V.P., Selezneva E.A. *Analytical chemistry of zinc*. М.: Science, 2007. 305 p.]