

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЦЕМЕНТАЦИИ МЕДИ ЖЕЛЕЗНЫМИ СТРУЖКАМИ

С. А. БАБЕНКО, С. А. ПИНИГИН, Р. И. ТАСОЕВ

(Представлена научным семинаром кафедры процессов, аппаратов и кибернетики химических производств)

Многие предприятия радиотехнической промышленности при изготовлении печатных электрических схем используют для травления меди раствор хлорного железа. Получающиеся в результате травления отработанные травильные растворы (ОТР) содержат в своем составе большие количества меди и железа. Обычно эти растворы после нейтрализации известковым молоком сбрасываются в ствал. При этом теряется такой ценный металл, как медь, а сброс ОТР ведет к загрязнению окружающей среды. Поэтому решение вопроса утилизации ОТР имеет большое практическое значение.

Для утилизации ОТР, содержащих в своем составе медь, предлагается метод цементации меди железной стружкой с последующей кристаллизацией остающегося раствора солей железа. Исследования проводились на ОТР, имеющего состав  $\text{Cu}^{2+}$ —60 г/л,  $\text{Fe}^{2+}$ —96 г/л,  $\text{Fe}^{3+}$ —70 г/л,  $\text{pH}$ —1,5—1,7. В качестве цементатора использовалась предварительно измельченная железная стружка, имеющая удельную поверхность 15,3  $\text{см}^2/\text{г}$ .

Опыты по цементации проводились следующим образом. В стеклянный стакан, помещенный в термостат, наливалось 250 мл ОТР и засыпалось 33 г железной стружки (полторный расход по отношению к теоретически необходимому). Перемешивание осуществлялось стеклянной лопастной мешалкой при числе оборотов  $n = 0$ ,  $n = 500$  об/мин,  $n = 1750$  об/мин. Температура в течение всего процесса поддерживалась на заданном уровне. Через определенные промежутки времени отбирались пробы раствора, которые исследовались на содержание меди и 2-валентного железа. Определение меди проводилось йодометрическим методом, железа — бихроматным.

Опыт ранее проведенных исследований [1—5] показал, что большинство гетерогенных реакций, в том числе и цементация меди, протекает согласно закономерностям реакций первого порядка, поэтому для описания кинетики процесса применима формула [1]

$$K = \frac{2,3 V}{\tau F} \lg \frac{C_0}{C},$$

где  $K$  — константа скорости;  
 $\tau$  — время от начала цементации меди;  
 $C_0$  — исходная концентрация меди;  
 $C$  — концентрация меди в момент  $\tau$ ;



$F$  — поверхность осадителя;  
 $V$  — объем раствора.

Для определения количественной зависимости цементации от температуры были поставлены опыты при числе оборотов  $n = 500$  об/мин, при температурах 25, 30, 35, 40, 50, 60° С и времени цементации 30, 60, 90, 120 мин. По результатам опытов построен график (рис. 1). Так как изменение поверхности стружки в процессе цементации неизвестно, то график построен в координатах  $\lg v - 1000/T^\circ K$ , где  $v$  — удельная скорость реакции, вычисленная при степени извлечения меди 50%, чем обеспечивается одинаковая поверхность стружки, участвующая в реакции.

По тангенсу угла наклона кривой вычислена энергия активации процесса цементации меди железными стружками из ОТР, которая равна  $E = 65,6$  кдж/моль. Температурный коэффициент скорости реакции в интервале температур 25—35° С равен 2,352 и снижается при 60° С до 1,736. Высокое значение энергии активации и большие температурные коэффициенты свидетельствуют о том, что процесс цементации при  $n = 500$  об/мин протекает в кинетической области. Как видно из рис. 1, скорость реакции цементации резко возрастает с увеличением температуры, что позволяет считать ее одним из основных факторов интенсификации процесса цементации.

В следующих сериях опытов исследовалась зависимость константы скорости реакции от концентрации соляной кислоты (концентрация меня-

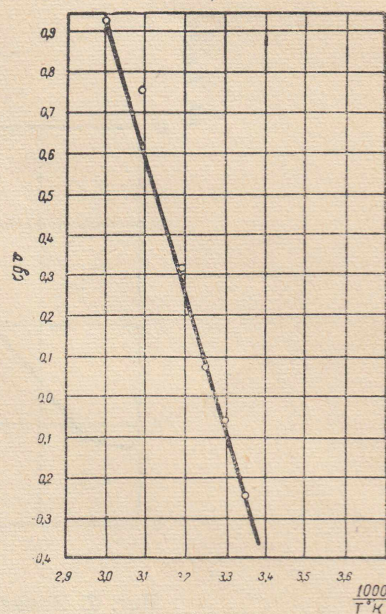


Рис. 1. Зависимость логарифма скорости реакции цементации от обратной температуры

Таблица 1

Цементация меди из ОТР железной стружкой при различной концентрации  $Fe^{3+}$

Время, мин	$K = \frac{2,3V}{\tau F} \lg \frac{C_0}{C}$		
	$Fe^{3+} - 70$ г/л	$Fe^{3+} - 80$ г/л	$Fe^{3+} - 90$ г/л
30	0,007201	0,007646	0,007201
60	0,005227	0,003255	0,006925
90	0,004967	0,003428	0,007048
120	0,004413	0,007724	0,007124
	$K_{ср} = 0,005627$	$K_{ср} = 0,005514$	$K_{ср} = 0,007074$

лась от 0,12 до 1 г/л) при следующих условиях: температура 25° С,  $n = 500$  об/мин, время цементации 30, 60, 90, 120 мин.

График, приведенный на рис. 2, свидетельствует о том, что с увеличением содержания свободной соляной кислоты повышается скорость



реакции цементации. Однако при концентрации соляной кислоты более 0,32 г/л прирост скорости реакции уменьшается. Известно [4], что увеличение концентрации свободной HCl свыше 15 г/л ведет к резкому снижению скорости цементации, что объясняется поляризацией поверхности железной стружки выделяющимся при растворении железа водородом.

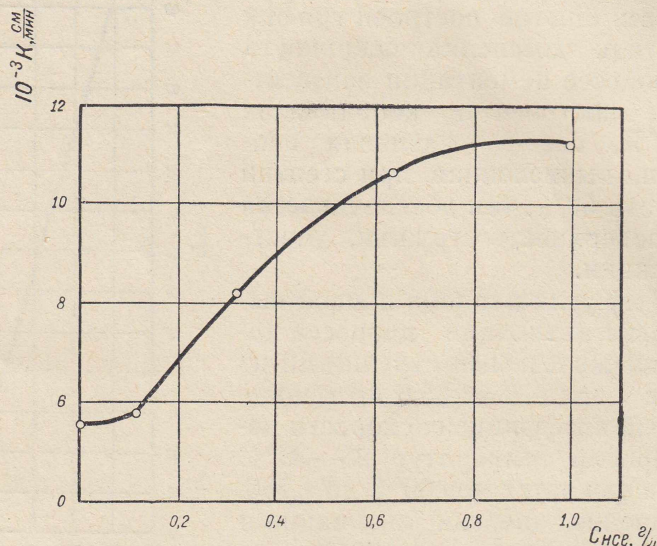


Рис. 2. Зависимость константы скорости цементации от содержания свободной соляной кислоты в растворе

Исследование влияния изменения начальной концентрации ионов Fe<sup>3+</sup> на скорость цементации проводилось при следующих условиях: температура 25°С,  $n = 500$  об/мин, время цементации 30, 60, 90, 120 мин, концентрация Fe<sup>3+</sup> — 70, 80, 90 г/л. Как видно из табл. 1, изменение концентрации Fe<sup>3+</sup> в пределах от 70 до 90 г/л не оказывает существенного влияния на скорость цементации меди.

Таблица 2

Результаты опытов по цементации меди из ОТР при различном числе оборотов мешалки

Время, мин	Степень извлечения меди, %		
	$n=0$ об/мин	$n=500$ об/мин	$n=1750$ об/мин
30	—	36,50	95,25
60	—	49,20	97,35
90	—	66,00	99,70
120	34,3	75,65	99,84

Для определения влияния интенсивности перемешивания на процесс цементации были поставлены опыты при  $n = 0$ ,  $n = 500$  об/мин,  $n = 1750$  об/мин, времени цементации 30, 60, 90, 120 мин и температуре 25°С.

Данные, приведенные в табл. 2, говорят о том, что с увеличением интенсивности перемешивания скорость цементации в значительной степени возрастает. Это свидетельствует об изменении области протекания



процесса. Если без перемешивания процесс испытывает сильное диффузионное торможение, то с увеличением числа оборотов оно снижается до тех пор, пока не исчезнет совсем. Высокое значение энергии активации и температурного коэффициента подтверждают это.

### Выводы

1. Изучено влияние температуры на процесс осаждения меди и установлена зависимость скорости цементации от температуры. С повышением температуры скорость цементации значительно увеличивается, поэтому процесс цементации следует интенсифицировать повышением температуры.

2. Изучено влияние содержания свободной соляной кислоты на процесс цементации меди. Повышение концентрации  $\text{HCl}$  до  $1 \text{ г/л}$  ведет к увеличению скорости цементации в 2 раза при температуре  $25^\circ \text{C}$ .

3. Изменение начальной концентрации  $\text{Fe}^{3+}$  в пределах от  $70$  до  $90 \text{ г/л}$  не оказывает существенного влияния на процесс цементации меди.

4. Существенное влияние на скорость цементации оказывает интенсивность перемешивания раствора.

5. Исходя из полученных экспериментальных данных, оптимальными условиями процесса следует считать повышение температуры ОТР, поступающего из цементации до  $60^\circ \text{C}$  при интенсивном перемешивании ( $\text{Re}_m = 248000$ ).

### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Плаксин, Н. А. Суворовская, О. К. Будникова. К теории осаждения металлов из растворов металлическими осадителями. Изв. АН СССР ОТН, 1948, № 1, 131—138.

2. И. Н. Плаксин, Н. А. Суворовская. Исследование кинетики осаждения металлов из растворов. Изв. АН СССР ОТН, 1949, № 3, 407—412.

3. А. С. Шахов. Некоторые вопросы кинетики реакции замещения меди и железа металлическим цинком в хлористых растворах. «Журнал прикладной химии», 1936, т. VIII, вып. 4.

4. М. Л. Епископосян, И. А. Каковский. Изучение кинетики цементации меди и серебра металлическим железом из хлористых растворов. «Цветные металлы», 1965, № 10, 15—20.

5. И. Н. Плаксин, Д. М. Юханов. Гидрометаллургия. М., Metallurgizdat, 1949, стр. 128—146.

---