



УКРАЇНА

(19) UA (11) 40037 (13) U
(51) МПК (2009)
C01G 3/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ СУМІСНОЇ РЕГЕНЕРАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ТРАВІЛЬНИХ РОЗЧИНІВ ХЛОРИДУ ЗАЛІЗА (III) І ХЛОРИДУ МІДІ (II)

1

2

(21) u200811673

(22) 30.09.2008

(24) 25.03.2009

(46) 25.03.2009, Бюл. № 6, 2009 р.

(72) ХОБОТОВА ЄЛІНА БОРИСІВНА, UA, ЛАРІН
ВАСИЛЬ ІВАНОВИЧ, UA, ЄГОРОВА ЛІЛІЯ МИ-
ХАЙЛІВНА, UA, ДАЦЕНКО ВІТА ВАСИЛІВНА, UA,
ДОБРІЯН МИХАЙЛО ОЛЕКСАНДРОВИЧ, UA, ЦА-
БЕРЯБА ІРІНА БОРИСІВНА, UA(73) ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АВТОМОБІ-
ЛЬНО-ДОРОЖНІЙ УНІВЕРСИТЕТ, UA(57) Спосіб сумісної регенерації відпрацьованих
травільних розчинів хлориду заліза (III) і хлориду
міді (II), що включає цементацію міді на залізі, оки-
снення іонів заліза (II) до заліза (III) в анодному
відділенні електролізера, який відрізняється тим,
що проводять сумісну регенерацію двох відпра-

цьованих травільних розчинів хлориду заліза (III) і
хлориду міді (II), яку здійснюють в циклі з проце-
сом травлення, цементацію міді з відпрацьованого
травільного розчину FeCl_3 проводять за допомо-
гою вискодисперсного порошку заліза РЖ-4М 2,
узятого в кількості 90% по відношенню до розчи-
неної міді, окислення іонів заліза (II) до іонів заліза
(III) здійснюють в анодних відділеннях трикамерно-
го електролізера на окиснорутенієвотитанових
анодах при щільності анодного струму $2 \cdot 10^3 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$,
в катодному відділенні на мідному катоді здійсню-
ють виділення міді з відпрацьованого травільного
розчину CuCl_2 при щільності катодного струму 10^3
 $\text{А} \cdot \text{м}^{-2}$.

Корисна модель стосується області розмірного
електрохімічного травлення міді і може бути вико-
ристана на підприємствах радіоелектронної і при-
ладобудівної промисловості, де використовують
травільні розчини на основі хлориду заліза (III) і
міді (II).

Під час травлення міді розчинами хлориду за-
ліза (III) і хлориду міді (II) змінюється співвідно-
шення між концентраціями іонів у розчині. А саме,
у розчині хлориду заліза (III) зменшується концен-
трація іонів заліза (III), які поступово віднов-
люються до іонів заліза (II) і накопичуються іони
міді (II). У розчині хлориду міді (II) концентрація
іонів міді (II) зменшується, а збільшується концен-
трація іонів міді (I) у виді розчинних комплексних
сполук з лігандом - іоном хлору.

В результаті даних процесів швидкість трав-
лення знижується в часі, і травільний розчин вва-
жається непридатним для подальшого викорис-
тання. Одноразове застосування розчинів,
активний компонент яких витрачається лише на
20-25%, і необхідність їх нейтралізації і скидання
значно здорожують технологію, приводять до
нестабільності процесу травлення, що впливає на
якість друкарських плат, які отримують. Відсутність
простих і економічних способів регенерації пояс-

нює одноразове використання травільних розчи-
нів і подальше їх скидання.

Створення циклічних безвідходних ділянок
травлення і регенерації дозволить поліпшити
якість виробів, стабілізувати процес травлення,
підвищити його продуктивність.

Одним з поширених способів регенерації є
електролітичний, що дозволяє виділяти мідь з
розчину в порошкоподібній або пластинчастій фо-
рмі, тобто саме в такій, в якій вона може бути ви-
користана в промисловості. При поверненні тра-
вільним розчинам окислювальної здатності
можливо їх багаторазове повторне використання в
процесах травлення міді.

Відомий спосіб регенерації відпрацьованого
травільного розчину (ВТР) хлориду заліза (III) [4.
Пат. 3761369 США, МКИ В 01d 13/02/ Process for
the electrolytic reclamation of spent etching fluids / С.
Tirrell.- Заявл. 18.10.71; Опубл. 25.09.73.], який
здійснюють в двокамерному електролізері, розді-
леному аніонітовою мембраною на катодну і анод-
ну камери. На титановому катоді відбувається
електроосадження міді і часткове відновлення Fe
(III) до Fe (II), а на графітовому аноді - окислення
Fe (II), одержаного в попередньому циклі в катод-
ній реакції, до Fe (III).

(13) U

(11) 40037

(19) UA

Основним недоліком даного способу є втрати електроенергії, про що свідчить значення виходу по струму (60%) і неповне витягання міді (до 93%). Основною причиною є реакція відновлення іонів заліза (III) до іонів заліза(II), що проходить паралельно. На протікання даної реакції витрачається енергія, а в подальшому циклі енергію необхідно витратити на зворотний процес - окислення іонів Fe (II) до Fe (III).

Як найближчий аналог вибраний спосіб регенерації ВТР хлорного заліза [А. с. 1258876 СССР, МКИ С 23 G1/36. Способ регенерации отработанных травильных растворов хлорного железа / Д.Н. Грицан, В.И. Ларин, Э.Б. Хоботова и др.- Заявл. 01.01.85; Опубл. 23.09.86.], згідно якому видалення міді з ВТР проводять шляхом цементації в «киплячому» шарі на вискодисперсному порошку заліза, одержаному на титановому катоді, що обертається, при подальшій електрохімічній обробці 1/3 звільненого від міді травильного розчину. Що залишилися 2/3 об'єму травильного розчину направляють в анодний простір, де на інертному аноді відбувається окислення заліза (II) до заліза (III).

Істотний недолік даного способу - великі втрати електроенергії на процес виділення водню разом з залізом, що протікає паралельно. Це знижує вихід по струму заліза. Для отримання вискодисперсного заліза на катоді рекомендується катодна щільність струму 500 А/дм², при її зниженні залізо виділяється у вигляді щільного компактного осаду. Підвищення катодної щільності струму до 680 А/дм² приводить до падіння виходу по струму заліза.

Недоліком способу регенерації також є його критичність по відношенню до об'ємів розчинів в катодному і анодному відділеннях. Недотримання рекомендованого співвідношення об'ємів приводить до порушення балансу між окислювальними і відновними процесами по залізу і неспівпаданню закінчення катодних і анодних процесів.

В основу корисної моделі покладено задачу вдосконалення способу регенерації ВТР за рахунок проведення спільної регенерації двох відпрацьованих травильних розчинів, яка здійснюється разом з процесом травлення шляхом безвідхідної утилізації відходів радіоелектронної й приладобудівельної промисловості при сполученні хімічного й електрохімічного процесів.

Поставлене завдання вирішується шляхом цементації міді на залізі, окислення іонів заліза (II) до заліза (III) в анодному відділенні електролізера, згідно корисної моделі, проводиться сумісна регенерація двох відпрацьованих травильних розчинів хлориду заліза (III) і хлориду міді (II), яка здійснюється в циклі з процесом травлення, цементацію міді з відпрацьованого травильного розчину FeCl₃ проводять за допомогою вискодисперсного порошку заліза РЖ - 4М 2, узятого в кількості 90% по відношенню до розчиненої міді, окислення іонів заліза (II) до іонів заліза (III) здійснюють в анодних відділеннях трикамерного електролізера на окиснорутенієвотитанових анодах при щільності анодного струму 2·10³ А·м⁻², в катодному відділенні на мідному катоді здійснюють виділення міді з від-

працьованого травильного розчину CuCl₂ при щільності катодного струму 10³ А·м⁻².

Схема способу регенерації представлена на Фіг.

Заявлений спосіб здійснюється таким чином.

ВТР хлориду міді (II) з ванни травлення 1 надходить в катодні простори 2 електролізера 3, де на мідних катодах 4 відбувається осадження міді спочатку у вигляді порошку, а потім у вигляді щільного осаду, що формується під шаром порошку, при оптимальній щільності струму 10³ А·м⁻². Розчин хлориду міді (II) після електролітичної обробки знов придатний для травлення і повертається у ванну травлення 1.

ВТР на основі FeCl₃ з ванни травлення 5 подають в цементатор 6, де на порошку заліза ПЖ - 4М 2 при інтенсивному перемішуванні протікає контактне витіснення міді. При відділенні міді від розчину в центрифугі 7 осад збирається в резервуарі 8. Розчин після центрифуги надходить у анодний простір 9 електролізера 3, де на ВТР анодах 10 відбувається окислення заліза (II).

Для підтримки необхідної величини показника рН розчин FeCl₃ до і після електролізу коректують соляною кислотою до рН 0 - 1 в резервуарі 11. Потім розчин знов відправляють на травлення у ванну 5.

Приклад 1. Стосується оптимальних значень катодної і анодної щільності струму. Катодним процесом є електроосадження міді по реакції:



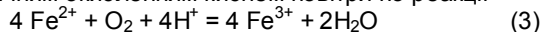
а анодним процесом електроокислення іонів заліза (II)



Оптимальні значення щільності струму: $j_k = 10 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ та $j_a = 2 \cdot 10 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$. Перевищення цих значень виявляється в небажаному підвищенні напруги на електролізері і, отже, в збільшенні енерговитрат.

Енерговитрати 1л ВТР FeCl₃ та 2л ВТР CuCl₂ складають 89,0 А·год.

Процентний вихід окисленого заліза під час електролізу складає 119%, що пояснюється не тільки електрохімічним окисленням Fe (II), але і хімічним окисленням киснем повітря по реакції



каталітичне прискорюваній іонами міді (II), присутніми в розчині аноліту. Невелика кількість міді (II) не тільки не заважає подальшому використанню розчину при травленні, але навіть надає на цей процес каталітичну дію.

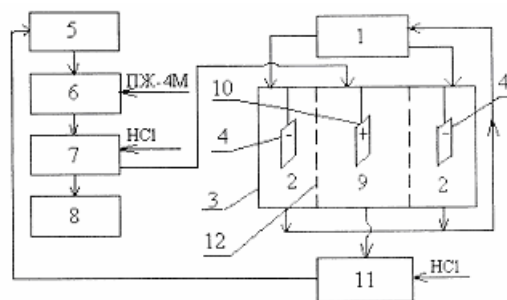
Приклад 2. Стосується проведення регенерації в оптимальному температурному режимі. Оптимальний температурний режим регенерації (20-50°C). Використання аніонітових мембран МА - 40Л не дозволяє здійснювати електроліз при вищих температурах зважаючи на їх низьку хімічну стійкість.

Розглянутий спосіб регенерації має наступні переваги в порівнянні з найближчим аналогом: проведення одночасної регенерації двох ВТР різного складу; варіабельність співвідношень об'ємів ВТР в анодних і катодному відділеннях; заміна катодного процесу: замість електроосадження заліза проводиться електроосадження міді, що зменшує витрати електроенергії, оскільки виділен-

ня заліза енергоємніший процес, чим виділення міді; використання для цементації міді готового залізного порошку; істотне зниження катодної і анодної щільності струму; простота і швидкість здійснення всіх стадій процесу; високі значення основних технічних характеристик при використанні регенованого розчину; отримання чистого

утилізованого продукту - металевої міді; відсутність відходів виробництва.

Таким чином, розглянутий спосіб дозволяє здійснити процес травлення і регенерації міді в замкнутому циклі з повною ліквідацією відходів і промислових стоків з меншими витратами електроенергії.



Фіг.