



УКРАЇНА

(19) UA (11) 33071 (13) U  
(51) МПК (2006)  
C01G 3/04МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ  
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) СПОСІБ РЕГЕНЕРАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНОВОГО ТРАВІЛЬНОГО РОЗЧИНУ ХЛОРИДУ ЗАЛІЗА (III)

1

(21) u200801378

(22) 04.02.2008

(46) 10.06.2008, Бюл.№ 11, 2008 р.

(72) ХОБОТОВА ЕЛІНА БОРИСІВНА, UA, ЛАРІН  
ВАСИЛЬ ІВАНОВИЧ, UA, ЄГОРОВА ЛІЛІЯ МИ-  
ХАЙЛІВНА, UA, ДАЦЕНКО ВІТА ВАСИЛІВНА, UA,  
ДОБРІЯН МИХАЙЛО ОЛЕКСАНДРОВИЧ, UA(73) ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АВТОМОБІ-  
ЛЬНО-ДОРОЖНІЙ УНІВЕРСИТЕТ, UA, ХОБОТО-  
ВА ЕЛІНА БОРИСІВНА, UA, ЛАРІН ВАСИЛЬ ІВА-  
НОВИЧ, UA, ЄГОРОВА ЛІЛІЯ МИХАЙЛІВНА, UA,  
ДАЦЕНКО ВІТА ВАСИЛІВНА, UA, ДОБРІЯН МИ-  
ХАЙЛО ОЛЕКСАНДРОВИЧ, UA

2

(57) Спосіб регенерації відпрацьованого травильного розчину хлориду заліза (III), при якому проводять контактне виділення міді на залізі і окислення у розчині Fe (II) до Fe (III), який відрізняється тим, що контактне виділення міді протікає на порошок заліза, що взято у співвідношенні до міді  $Cu:Fe=(1:1,6)\div(1:1,7)$ , очищення контактної виділеної міді здійснюють відокремленням заліза, яке не розчинилося, магнітом з подальшою промивкою розчином соляної кислоти, окислення іонів заліза (II) до заліза (III) проводять газоподібним хлором при циркуляції розчину в адсорбційних колонах з кінцевим одержанням розчину  $FeCl_3$ , який знову подають на травлення міді.

Корисна модель стосується області розмірного електрохімічного травлення міді і може бути використана на підприємствах радіоелектронної і приладобудівної промисловості, де використовують травильні розчини на основі хлорного заліза.

Відомі способи регенерації відпрацьованих травильних розчинів (ВТР) [Заявка 59-121123 Японія, МКИ C01G49/10. Восстановление раствора хлорного железа// Накадзи Йорио, Исихара Масакадзу, Аmano Такахиса и др. - Заявл. 24.12.82; Опубл.13.07.84; Заявка 55-2763 Японія, МКИ C25F7/02. Регенерация травильного раствора / Цубаки Хидэо. - Заявл. 23.06.78; Опубл.10.01.80; Заявка 62-230991 Японія, МКИ C23F1/46. Регенерация кислого травильного раствора// Като Кацуоки, Йокоми Тэцусукэ, Хаяси Хидэо, Китада Кагэро. - Заявл.31.03.86; Опубл.09.10.87; А.с. 219743 ЧССР, МКИ C23G1/38. Zpusob zpracovani odprandnich morirenskych lazni// R. Drbohlav, M. Navratil. - Заявл. 09.02.81; Опубл. 15.09.85.], що полягають у проведінні електрохімічних процесів катодного осадження стравленої міді і анодного отримання хлору, який надалі хімічно окислює залізо (II) до заліза (III). Недоліками даних способів є велика витрата електроенергії (електродна щільність струму 10-40А/дм<sup>2</sup>), необхідність використання електролізера герметичного типу, в якому хлор виділяється під тиском і ефектніше поглинається в колоні. Крім того, недоли-

ком є поступове накопичення іонів Cu (II); після декількох циклів регенерації розчин буде вже змішаним залізо-мідно-хлоридним із зміненими травильними характеристиками.

Спосіб регенерації [А.с. 1259976 ССРСР, МКИ C23G1/36. Способ регенерации отработанных травильных растворов хлорного железа// Д.Н. Грицан, В.И. Ларин, Э.Б. Хоботова и др. - Заявл. 02.01.85; Опубл. 23.09.86] поєднує електрохімічні процеси і контактне виділення міді. Згідно даного способу у електролізері з розділеними просторами в катодному відділенні одержують високодисперсний порошок заліза, а в анодному - окислюють Fe (II) до Fe (III). Мідь видаляють цементацією на порошок заліза, що утворюється, після чого розчин в певних пропорціях надходить у відділення електролізера. Недоліком способу є паралельно протікаючий процес виділення хлору в анодному процесі, який необхідно уловлювати без його подальшого використання у процесі. Ще одним недоліком є неможливість отримати порошок заліза на катоді у кількості достатній для витіснення всієї міді з розчину, внаслідок чого від циклу до циклу відбувається накопичення розчинової міді.

Відомі методи регенерації ВТР [А.с. 1435660 ССРСР, МКИ C23G1/36. Способ регенерации железномеднохлоридных травильных растворов// В.А. Михайловский, В.Е. Терновцев, Ю.С. Сергеев и др. - Заявл. 11.08.86; Опубл.07.11.88; Способ ре-

(19) UA (11) 33071 (13) U

генерации отработанных травильных растворов на основе хлорида железа (III)/ Стельмах Т.В., Черная С.С., Трусов С.Р./ Прогресс, технол. электрохим. обраб. мет. и гальван. пр-ва: Межресп. научно-техн. конф.: Тез. докл./ Волгогр. инж.строит. ин-т - Волгоград, 1990. - С.138-139; Способ химической регенерации травильных растворов, используемых в производстве печатных плат/ Черная С.С., Трусов С.Р., Стельмах Т.В. / Прогресс, технол. электрохим. обраб. мет. и гальван. пр-ва: Межресп. научно-техн. конф.: Тез. докл./ Волгогр. инж.строит. ин-т - Волгоград, 1990. - С.209-211], що включають контактне виділення міді на залізних стружках з подальшим окисленням заліза (II) до заліза (III) за допомогою кисню повітря. Істотним недоліком способів є тривалість процесу окислення заліза (II): 5 годин ( $O_2$ ) і 14 години (повітрям) [Способ химической регенерации травильных растворов, используемых в производстве печатных плат/ Черная С.С., Трусов С.Р., Стельмах Т.В. / Прогресс, технол. электрохим. обраб. мет. и гальван. пр-ва: Межресп. научно-техн. конф.: Тез. докл./ Волгогр. инж.-строит. ин-т - Волгоград, 1990. – С.209-211]. Прискорення окислення іонів заліза (II) (інтервал часу 1-2,5год.) досяжно тільки при додатковому введенні в розчин реактивів  $HCl$ ,  $NaNO_3$  або  $KNO_3$ .

Як прототип вибрано спосіб [Англ. пат. №1183006, МКИ С1А(С01G). Регенерация травильного раствора. Regeneration of etchant// David Henry Thomas. - Заявл. 20.01.69; Опубл. 04.03.70], згідно якому першою стадією регенерації є видалення розчиненої міді контактним виділенням на сталевих стружках, подальше коректування розчину до рН 1,6, введення в розчин окислювача ( $H_2O_2$ ,  $HClO_4$ ) з одночасним барботажем хлору через розчин. Останньою стадією є коректування концентрації  $FeCl_3$  до необхідного рівня.

Істотний недолік даного способу - використання у стадії контактного витіснення (цементациї) міді з розчину сталевих стружок, що істотно знижує швидкість цементациї, приводить до поступового накопичення у травильному розчині інших металів - легуючих добавок сталі. Недоліком способу також є його критичність по величині рН. Окислювачі  $H_2O_2$  і  $HClO_4$ , що вводяться, ефективні тільки в сильнокислому середовищі. Збільшення рН може привести до неповного відновлення іонів  $ClO_4^-$  і накопиченню інших аніонів (крім хлорид-іонів) в розчині. Присутність окислювачів  $H_2O_2$  і  $HClO_4$  приводить до удорожчання способу регенерації, що також є недоліком способу.

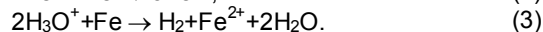
Завдання корисної моделі - інтенсифікація процесу регенерації, зменшення кількості окислюючих агентів і забезпечення безвідходності процесу регенерації.

Завдання вирішується тим, що у відомому способі регенерації відпрацьованого травильного розчину хлориду заліза (III) контактне виділення міді на залізі, відповідно до корисної моделі проводять на порошок заліза, взятому в надлишку по відношенню до стехіометричної кількості міді в розчині  $Cu:Fe=(1:1,6):(1:1,7)$ , очищення контактної виділеної міді здійснюють відділенням заліза, що не розчинилося, магнітом з подальшою промивкою розчином соляної кислоти, а окислення іонів заліза

(II) до заліза (III) проводять газоподібним хлором при циркуляції розчину в адсорбційних колонах з кінцевим отриманням розчину  $FeCl_3$ , що знов направляється на травлення міді.

Спосіб здійснюється при оптимальних параметрах процесу: кількості залізного порошку по відношенню до кількості розчиненої міді на стадії контактного обміну, проведенні відділення залізного сердечника, що не розчинився, від міді, яка виділилася, після стадії цементациї, а також певному значенні рН і концентрації розчину хлориду заліза (II) при проведенні хлорування. Вибір оптимальних значень кожного параметра ілюструється наступними прикладами.

Приклад 1. Стосується проведення стадії контактного виділення міді в оптимальному режимі. Цементация протікає в хімічно стійкій ємності (реакторі) з вертикально закріпленими мішалками по всій висоті. У реакторі контактне виділення міді відбувається на залізному порошок, узятому в надлишку по відношенню до стехіометричної кількості міді в розчині, а також взаємодія іонів  $Fe^{3+}$  і  $H_3O^+$  з металевим залізом



У ході реакції суміш розігрівається до 65-70°C. Величина показника рН розчину підвищується, тому перед подальшим хлоруванням потрібне підкислення.

Надлишок заліза по відношенню до міді  $Cu:Fe=(1:1,6):(1:1,7)$  забезпечує швидке протікання реакції цементациї, а саме, протягом 45-60 хвилин з розчину виділяється більше 90% усієї міді. Оскільки термодинамічна вірогідність і швидкість реакції контактного обміну набагато вище, ніж швидкості реакцій (2) і (3), то при надлишку заліза здійснюється в першу чергу контактне витіснення міді - реакція (1).

Якщо  $Cu:Fe=1:1$  (стехіометрична кількість), то цементация міді відбувається поволі, протягом 15 годин. За цей період з розчину при підвищенні величини показника рН випадає осад, який складається з 60%  $Fe(OH)_3$  і 40%  $Cu(OH)_2$ , що змішується з залізо-мідною твердою фазою, яка постійно видалається за допомогою мішалки. Якщо не забезпечується надлишок залізного порошку, реакція цементациї може загальмуватися. В цьому випадку почнуть протікати реакції (2) і (3), причому остання надає особливо негативного впливу на хід контактного обміну.

Перевищення оптимального співвідношення  $Cu:Fe$  до 1:1,8; 1:2,0 також недоцільно, оскільки в даному випадку залишається внутрішній залізний сердечник, що не розчинився, відділення якого магнітом досить важке.

Приклад 2. Стосується оптимального проведення стадії очищення цементної міді, що видалається, яка включає домішки заліза. Залізний сердечник, що не розчинився, після закінчення процесу відділяється магнітом і використовується для цементациї в новому циклі з додатковою кількістю залізного порошку. Залізо-мідний осад подають після фільтрації у резервуар для промивки, де відбувається розчинення заліза в соляній кислоті (1:1) по реакції, аналогічній реакції (3). В результа-

ті подібної промивки виходить мідь, що має високий ступінь чистоти. Розчин  $\text{FeCl}_2$ , що утворюється, має незначний об'єм і поступає в колони хлорування, де і змішується з фільтратом після цементації. Одержаний мідний осад чистий, має товарний вигляд і може використовуватися в порошкостій металургії.

Відсутність даної стадії приводить до забруднення порошкоподібної міді залізом і необхідності введення надалі операцій її очищення.

Концентрація соляної кислоти 1:1 є оптимальною, що забезпечує як розчинення заліза, так і зниження рН розчину перед хлоруванням. Підвищення концентрації кислоти вище вказаною приводить лише до витрати кислоти. При нижчій концентрації залізо розчиняється тривало. Крім того, розчин недостатньо кислий для підтримки необхідного значення рН в колонах хлорування.

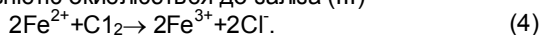
Приклад 3. Стосується стадії коректування розчину хлориду заліза (II) по концентрації і кислотності перед хлоруванням. Розчин  $\text{FeCl}_2$ , що надходить із стадії цементації в колони хлорування, виконує одночасно дві функції - підкислює розчин перед хлоруванням і розбавляє його. Об'єм соляної кислоти коливається в межах 27-40% від первинного об'єму ВТР, що дозволяє підтримувати рН на необхідному рівні, практично повністю компенсувати спад розчину після відділення цементного осаду і виключити коректування розчину по концентрації  $\text{FeCl}_3$  в кінці циклу регенерації. В ході контактного обміну концентрація  $\text{FeCl}_2$  у розчині збільшується, тому, якщо перед хлоруванням розчин задалегідь не розбавляти, то в колонах 1-4 може початися кристалізація  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Фільтрат, що поступає на хлорування, містить в своєму складі невелику кількість міді (II), яка не тільки не заважає подальшому використанню розчину при тому, що труїть, але навіть надає на цей процес каталітичну дію. Збільшення заліза у фільтраті за рахунок цементації складає 20-35% від загального змісту  $\text{FeCl}_2$ , в результаті промивки залізо-мідного осаду - 1,5-3,0%.

Приклад 4. Стосується проведення стадії хлорування в оптимальному режимі. Єдиним окислюючим агентом в пропонованому способі є газоподібний хлор. Хлорування розчину здійснюється в адсорбційній системі, що складається з чотирьох послідовно сполучених насаджувальних колон. Колони є вертикальними циліндровими апаратами, заповненими фарфоровою насадкою або кільцями Рашига. Уловлювання хлору відбувається в двох перших колонах, незначна кількість поглинається в третій, четверта колона має санітарне призначення. Розчин періодично циркулює з першої і другої колон в третю і четверту. Тиск хлору на виході з четвертої колони складає 0,15-0,25 Мпа.

Для відведення тепла хлорування в сорочки теплообмінників колон подають оборотну воду, за рахунок чого встановлюється температурний режим хлорування на рівні 60-80°C.

В результаті хлорування залізо (II) практично повністю окислюється до заліза (III)



Надмірний хлор розчиняється в молекулярній формі.

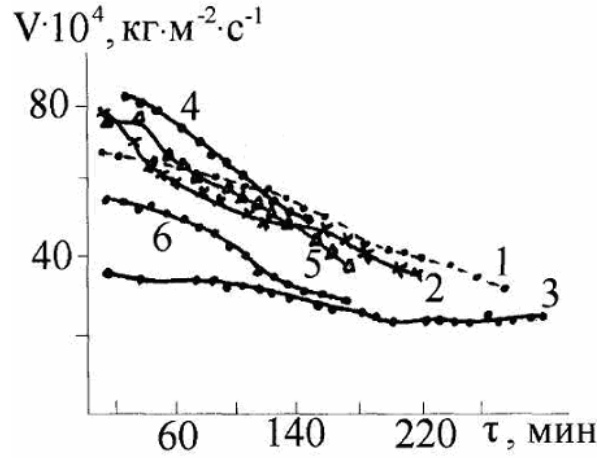
Приклад 5. Стосується обґрунтування можливості використання регенованих розчинів хлориду заліза (II) як ефективного травильного агенту. На Фіг.1 представлені криві залежності швидкості травлення мідь від часу, одержані в розчинах різного складу при швидкості обертання мідного електроду 90 об/с, що імітує гідродинамічні умови струменевого травлення міді. Травильні характеристики розчинів після хлорування представлені кривою 1 (склад розчину, моль/л:  $2,795\text{Fe}^{3+} + 0,045\text{Cu}^{2+}$ ) і кривою 4 ( $1,8\text{Fe}^{3+} + 0,029\text{Cu}^{2+} + 0,0075\text{Fe}^{2+}$ ). Порівняння процесів травлення міді в регенованих розчинах і в розчинах  $\text{FeCl}_3$  тієї ж концентрації без і з добавками  $\text{KCl}$  до насиченого розчину показує, що швидкість розчинення міді вище для розчинів, що пройшли регенерацію (Фіг.1, порівняйте криві 1 і 2, 3; 4 і 5, 6). Склад розчинів, що відповідають кривим: 2- $2,92\text{FeCl}_2$ ; 3- $2,70\text{FeCl}_3 + \text{KCl}$  до насичення; 5 -  $1,86\text{FeCl}_3$ ; 6 -  $1,83\text{FeCl}_3 + \text{KCl}$  до насичення. Цей факт можна пояснити розчиненням хлора в розчинах, що пройшли стадію хлорування. Молекулярний хлор, разом з іонами  $\text{Fe}(\text{III})$ , є окислювачем міді. Введення ж хлорид-іонів аж до насичення розчину не надає такого ефекту - спостерігається зниження швидкості травлення (Фіг.1, порівняйте криві 1 і 3; 4 і 6).

Місткість розчинів по стравленій міді і характер зменшення швидкості травлення в часі залишаються практично незмінними для всіх вивчених розчинів.

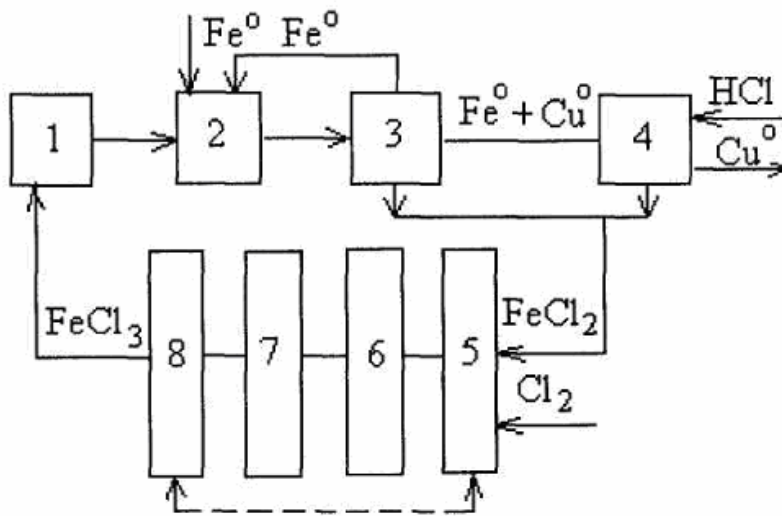
Схема способу регенерації представлена Фіг.2. З ванни травлення 1 ВТР  $\text{FeCl}_3$ , що містить компоненти  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  і  $\text{CuCl}_2$ , подають в реактор цементації 2, де відбувається контактне виділення міді на залізному порошку. Після фільтрації цементного осаду в ємності 3 від нього магнітом відокремлюють залізний сердечник. Дане залізо повертається на реакцію контактного витіснення міді. Осад міді, що залишився, очищається від заліза промиванням розчином соляної кислоти в ємності 4. Одержана чиста мідь має товарний вигляд і може використовуватися в порошкостій металургії.

Розчин  $\text{FeCl}_2$  після фільтрації цементного осаду з ємності 3 і розчин  $\text{FeCl}_2$  після очищення міді від заліза з ємності 4 надходять у колони хлорування 5-8. Туди ж подають газоподібний хлор. Розчин циркулює з колони 8 в колону 5. Регенований розчин  $\text{FeCl}_3$  повертається у ванну травлення 1.

Розглянутий спосіб регенерації має наступні переваги: простота технологічного використання, швидкість здійснення усіх стадій процесу, висока значення основних технічних характеристик при використанні регенованого розчину, отримання чистого утилізованого продукту - металеві міді, економне використання реагентів - залізної стружки і соляної кислоти, відсутність додаткової витрати хімічних реагентів - окислювачів, відсутність відходів виробництва.



Фіг. 1



Фіг. 2