



УКРАЇНА

(19) UA (11) 67220 (13) U
(51) МПК
C01G 3/10 (2006.01)ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ РЕГЕНЕРАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНОГО СУЛЬФАТНОГО ТРАВІЛЬНОГО РОЗЧИНУ

1

2

(21) u201108343

(22) 04.07.2011

(24) 10.02.2012

(46) 10.02.2012, Бюл.№ 3, 2012 р.

(72) ДАЦЕНКО ВІТА ВАСИЛІВНА, ХОБОТОВА
ЕЛІНА БОРИСІВНА, ЄГОРОВА ЛІЛІЯ МИХАЙЛІВ-
НА, ЛАРІН ВАСИЛЬ ІВАНОВИЧ, ДОБРІЯН МИ-
ХАЙЛО ОЛЕКСАНДРОВИЧ(73) ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АВТОМОБІ-
ЛЬНО-ДОРОЖНІЙ УНІВЕРСИТЕТ(57) Спосіб регенерації відпрацьованого сульфатно-
го травильного розчину шляхом охолодження
електроліту який **відрізняється** тим, що процес
охолодження відбувається з додаванням висолою-
ючого компоненту, з наступним електрохімічним
виділенням цинку і залишкової кількості іонів міді,
причому як висолоючий компонент використову-
ється сульфатна кислота.

Дана корисна модель належить до гальвано-
техніки і може бути використана в радіоелектрон-
ній промисловості, зокрема в процесі виготовлен-
ня друкованих плат.

Відомий спосіб регенерації відпрацьованого
травильного розчину (ВТР) за рахунок виділення
сульфату нікелю з розчину (Заявка 5064764/26,
Российская Федерация, C01G53/10. Спосіб выде-
ления сульфата никеля из раствора/ Пашковский
А.А.; Рогов П.В.; Чернов А.И.; Карчевский А.В.;
Мельников Б.И.; Шаргунов В.Г.; Моисеев Ю.П.;
Лозицкий Ю.Н.; Чапайкина Л.И.; Головач С.В. -
Заявл. 09.10.1992 г., Опубл. 27.12.1995 г.), що
включає упарювання підкисленого сульфатною
кислотою до рН 2,5-6,0 розчину та наступну кри-
сталізацію з нього сульфату нікелю. Кристалізацію
сульфату нікелю з розчину проводять у два насту-
пних, один за іншим, етапи, на першому з яких
розчин, що підлягає кристалізації, охолоджують зі
швидкістю зниження температури (підвищення
пересичення) 120-720 °С/год., а на другому етапі
витримують його при 32-35 °С протягом 4-5 год. До
недоліків способу належить його багатостадій-
ність, оскільки кожна стадія відрізняється своїми
прийомами. Нездоланними є труднощі управління
процесом кристалізації через велику схильність
сульфату нікелю утворювати пересичені розчини,
стійкість яких велика і залежить від багатьох при-
чин. Тому мала ефективність багатоступеневої
кристалізації.

Відомий спосіб регенерації ВТР (Номер публі-
кації патента: 2065402/ Каплун Р.Я., Ивонин В.П.,
Елкин М.И., Романова В.В., Зимницкий П.В., Зим-
ницкий Б.В.- Заявл. 07.05.1984 г., Опубл.

30.07.1987 г., Бюл. № 28) шляхом виділення су-
льфату міді з сірчаноокислого розчину, що містить
сульфат нікелю, включає попередній нагрів вихід-
ного розчину на 10-25 % вище температури кри-
сталізації сульфату міді, поєднану випарку-
кристалізацію під вакуумом /-0,92/-/-0,98/ кгс/см²
до співвідношення Т:Ж=1:3,5-4,5, згущення суспензії
кристалів сульфату міді до співвідношення
Т:Ж=1:1,4-1,5, розчинення згущеної суспензії у
водному конденсаті при співвідношенні суспензії:
конденсат = 1,: 1,0-1, 2, перекристалізацію суль-
фату міді при тому ж вакуумі, центрифугування з
суспензії кристалічного сульфату міді, повернення
маточного розчину в початок процесу, а освітлено-
го розчину після згущення - на подальшу кристалі-
зацію. Недоліком даного способу є те, що сульфат
міді, який отриманий після перекристалізації, буде
неоднорідний за розміром кристалів. Кристали
можуть комкуватися, при підсиханні schoплюватися
в моноліт з втратою сипучості, що істотно усклад-
нює транспортування, фугування і сушку.

Як найближчий аналог вибраний спосіб реге-
нерації ВТР шляхом виділення сульфатів міді та
нікелю з сірчаноокислих розчинів електроліту шля-
хом охолодження при перемішуванні (Заявка
3739679/31-26, Авторское свидетельство СССР №
631453, кл. C01G3/10, 197. Спосіб выделения
сульфатов меди и никеля из серноокислых раство-
ров электролита/ Барский Л.А., Марченкова Т.Г.;
Португальская Л.Р. - Заявл. 07.05.1984 г., Опубл.
30.07.1987 г.). Спосіб здійснюється охолодженням
електроліту, що містить 180-240 г/л сульфатної
кислоти. На першій стадії охолоджують до темпе-
ратури (-10) ÷ (-14) °С з відділенням кристалосу-

(19) UA (11) 67220 (13) U

льфогідрату міді. На другій стадії охолоджують до температури $-(-17) \div (-21) \text{ }^\circ\text{C}$ з відділенням кристалосульфогідрату нікелю. Селективність розділення 99 %. Однак цей спосіб є двостадійним, а керувати багатоступеневим процесом важко. Ефективність процесу залежить від багатьох чинників: швидкості охолодження, концентрації розчину, інтенсивності перемішування і механічних впливів на розчин, останні з яких великою мірою пов'язані з конструкцією та обладнанням апаратури.

В основу корисної моделі поставлено задачу удосконалення способу регенерації ВТР шляхом охолодження електроліту за рахунок додавання до складу ВТР висолоюючого компонента та виділення залишків кольорових металів з сульфатних ВТР.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі регенерації ВТР, який здійснюється охолодженням електроліту з метою кристалізації сульфатів міді і цинку, згідно з корисною моделлю, процес охолодження відбувається з додаванням висолоюючого компонента, з наступним електрохімічним виділенням цинку і залишкової кількості іонів міді, причому як висолоюючий компонент використовується сульфатна кислота.

Схема даного способу представлена на кресленні.

Приклад 1. Стосується розділення іонів міді та цинку в регенованому розчині кристалізацією шляхом висолоювання і охолодження.

Загальна концентрація сульфат-іонів, що додається у розчин, який регенований не перевищує 288 г/л. Кристалізацію проводили у модельних розчинах з концентрацією іонів міді і цинку, відповідно, г/л: $C_{\text{Zn}^{2+}} = 67,2-77,0$; $C_{\text{Cu}^{2+}} = 25,8-25,85$. Згідно з первинними експериментальними даними (таблиця, експеримент I) найбільш повний розподіл іонів міді і цинку спостерігається при сумісному додаванні сульфатної кислоти і натрій сульфату при триразовому перевищенні концентрації сульфатної кислоти над сульфатом натрію (дослід 3).

Посилення висолоювання сульфату міді досягали шляхом охолодження регенованого розчину до температури $+5,0 \text{ }^\circ\text{C}$ на протязі 5 діб.

Для визначення оптимального співвідношення кількості натрій сульфату і сульфатної кислоти у висолованому розчині на стадії кристалізації було проведено експеримент II (таблиця). З його результатів видно, що 5-кратне зниження концентрації іонів міді у фільтраті при постійній концентрації іонів цинку спостерігається при всіх співвідношеннях $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4 = 1:4$ (та більше). Проте тільки у разі досліду 6 концентрація іонів міді в осаді достатньо висока.

Для отримання підтвердження і детальнішого вивчення досліду 6 було проведено аналогічний експеримент при інших початкових концентраціях іонів Cu^{2+} і Zn^{2+} (експеримент III, таблиця).

Приклад 2. Стосується електрохімічного виділення цинку і залишкової кількості іонів міді з фільтрату.

Фільтрат, отриманий після відділення осаду, підлягає електролізу, в ході якого віддаляються залишкові кількості міді з фільтрату і катодно осаджують цинк. Утворений в результаті електролізу сульфатовмісний електроліт може бути знову використаним як травильний розчин електрохімічного травлення α -латуні.

Висновки. У результаті проведення процесу поділу іонів міді та цинку методом кристалізації, встановлено істотний вплив концентрацій висолоюючих компонентів розчину на повноту кристалізації сполук міді з розчину. Оптимізація співвідношень осаджувач Na_2SO_4 і H_2SO_4 може забезпечити розділення іонів міді та цинку між рідкою і твердою фазами. Найбільш повне розділення іонів міді та цинку досягається при висолоюванні тільки сульфатною кислотою H_2SO_4 . Сульфат міді спочатку осідає в аморфному стані, а сульфат цинку - в кристалічному.

Таблиця

Результати проведення регенерації відпрацьованих травильних розчинів методом кристалізації при додаванні розчину з надлишком сульфат-іонів

| № опыту | Співвідношення реагентів, що додаються $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4$ | | Концентрації іонів металів, г/л | | | |
|---|---|-------------------------|---|------------------|------------------|------------------|
| | | | у фільтраті | | в осаді | |
| | Na_2SO_4 | H_2SO_4 | Cu^{2+} | Zn^{2+} | Cu^{2+} | Zn^{2+} |
| Експеримент I Висолоювання модельного розчину з концентрацією іонів Cu^{2+} і Zn^{2+} , г/л: 25,8; 67,2 | | | | | | |
| 1 | 1 | 1 | 5,7 | 31,0 | 14,29 | 28,5 |
| 2 | 1 | 2 | 5,7 | 40,5 | 11,43 | 20,5 |
| 3 | 1 | 3 | 5,7 | 48,0 | 13,57 | 12,1 |
| 4 | 2 | 1 | 7,1 | 21,4 | 15,71 | 31,5 |
| Експеримент II Висолоювання модельного розчину з концентрацією іонів Cu^{2+} і Zn^{2+} , г/л: 25,85; 77,0 | | | | | | |
| 1 | 1 | | Повне висолоювання за відсутності фільтрату | | | |
| 2 | 1 | 4,0 | 15,85 | 75,0 | 10,0 | 4,0 |
| 3 | 1 | 4,3 | 13,75 | 73,5 | 11,25 | 3,5 |
| 4 | 1 | 4,5 | 14,15 | 70,0 | 11,65 | 3,5 |
| 5 | 1 | 4,7 | 15,00 | 75,0 | 11,25 | 3,5 |
| 6 | - | 1 | 13,35 | 74,0 | 25,85 | 12,5 |
| Експеримент III Висолоювання модельного розчину з концентрацією іонів Cu^{2+} і Zn^{2+} , г/л: 27,7; 76,0 | | | | | | |
| 1 | - | 1 | 14,6 | 76,0 | 26,6 | 9,5 |

