

УДК 544.654.2

Я.Ю. Тевтуль, О.В. Нечипоренко, Н.Я. Мах, О.М. Михалецька

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА МЕМБРАННА РЕГЕНЕРАЦІЯ ХЛОРИДНИХ РОЗЧИНІВ ТРАВЛЕННЯ МІДІ *

Досліджено деякі закономірності електрохімічного відновлення йонів купруму з відпрацьованого хлоридно-кислого розчину травлення міді. Використано методи вольтамперометрії, гальваностатичного осадження міді і кулонометрії. Розглянуто можливість електрохімічної регенерації відпрацьованих розчинів і створення екологічно безпечного процесу травлення міді.

Сучасний розвиток науки та техніки спрямований на переорієнтацію промислових процесів, які сприятимуть зменшенню навантаження на навколишнє середовище та підвищенню ефективності промислового виробництва. Впровадження екологічно безпечних технологій забезпечить створення нешкідливих для довкілля підприємств і більш ефективного використання сировини.

Це стосується, зокрема, процесів травлення міді і її сплавів, після яких залишаються розчини, що містять досить велику кількість сполук купруму. На виробництві використовують розчини травлення міді різноманітного складу [1]. Їх основу складають окисники (йони Fe^{3+} , Cu^{2+} , $S_2O_8^{2-}$ або H_2O_2), комплексоутворювачі (йони Cl^- , Br^- або аміни) та розчинники (вода, водно-органічне середовище). Існуючі методи обробки відпрацьованих розчинів травлення міді та її сплавів переважно марнотратні, адже при цьому витрачається велика кількість реагентів і практично втрачаються сполуки купруму, які входять до складу гальванічних шламів.

Описано низку методів вилучення йонів кольорових металів з відпрацьованих технологічних розчинів. Найчастіше застосовують реагентні, які дозволяють знешкоджувати йони важких металів, переводячи їх у нерозчинні сполуки [2, 3]. Використання цих методів вимагає великих витрат реагентів, зумовлює втрату цінних компонентів та створює ряд проблем, пов'язаних із переробкою чи захороненням шламів. З огляду на це актуальними є питання створення екологічно безпечних ресурсозберігаючих технологічних процесів. Це стосується і хіміко-технологічної обробки поверхні ко-

льорових металів та їх сплавів. Цього можна досягти шляхом регенерації відпрацьованих розчинів, утилізації їх цінних компонентів, створення замкнутих циклів з використанням робочих розчинів. Особливої уваги заслуговують відпрацьовані хлоридні розчини, які використовують для травлення поверхні металів і сплавів, хімічного і електрохімічного осадження металів та їх полірування. Для реалізації таких ідей необхідна інформація про процеси регенерації відпрацьованих технологічних розчинів.

Мета роботи — дослідження закономірностей електрохімічного відновлення йонів купруму з купрум-хлоридно-кислих розчинів травлення міді і регенерації відпрацьованих розчинів травлення міді.

Для дослідження процесу електрохімічного відновлення йонів купруму з хлоридно-кислих розчинів травлення міді застосовано методи вольтамперометрії (ВА), кулонометрії і гальваностатичний.

У роботі використано свіжоприготовлені розчини [1], склади яких відображені у табл. 1. Після

Т а б л и ц я 1

Склади свіжоприготовлених купрум-хлоридно-кислих робочих розчинів (г/л)

Електроліт	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	Cu^{2+}	HCl	KCl
1	160	59.88	9.0	250
2	180	67.37	10.5	275
3	200	74.55	12.0	300

* Робота виконана за фінансової підтримки ДФФД МОН України, проект Ф19.4/002 (2006 р.).

травлення міді у цих розчинах, отримали відпрацьовані розчини із вмістом йонів купруму, г/л: 4 — 69.88; 5 — 83.25 і 6 — 90.56.

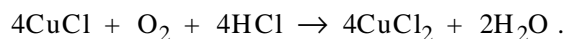
У свіжоприготовленому розчині травлення купрум знаходиться у стані комплексної сполуки Cu (II). Склади хлоридних комплексів Cu (II) вивчалися багатьма дослідниками [4—7], проте деякі сторони питання утворення комплексів у системі $\text{Cu}^{2+}\text{—Cl}^-\text{—H}_2\text{O}$ висвітлені недостатньо. Немає єдиної думки щодо складу, стійкості та будови комплексних сполук у хлоридно-кислих розчинах.

Відомо, що у розчинах полярних розчинників координаційне число купруму (II) рівне шести. Описано [4] складі комплексів, які утворюються в системі $\text{CuCl}_2\text{—HCl—H}_2\text{O}$. Показано, що в залежності від співвідношення $\text{HCl—H}_2\text{O}$ утворюються сполуки складу $[\text{CuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, $[\text{CuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$, $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$, $[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ і $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

В інтервалі концентрацій HCl від 4 до 17 % (ваг.) у системі присутні комплексні сполуки $[\text{CuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$, $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$ і $[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$, відносний вміст яких залишається незмінним. У діапазоні концентрацій HCl від 17 до 19 % (ваг.) відбуваються зміни вмісту сполук Cu (II): концентрації $[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ та $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ різко зменшуються (сполуки $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ зникають при 17 % (ваг.) HCl), а концентрації $[\text{CuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ і $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$ значно зростають. Процес ступеневого комплексоутворення в системі $\text{CuCl}_2\text{—HCl—H}_2\text{O}$ виявили в інтервалі концентрацій 19—36 % (ваг.) HCl [4].

З огляду на літературні дані можна зробити висновок, що у свіжоприготовлених розчинах травлення міститься суміш аква-хлоридних комплексів купруму (II): $[\text{CuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$, $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$ і $[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$.

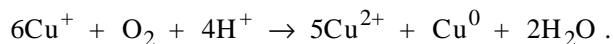
Розчинення міді в купрум-хлоридно-кислотному розчині травлення описують реакцією диспропорціонування з утворенням купрум (I) хлориду [1, 5], який є нерозчинним, проте у присутності йонів хлору, у складі HCl, NH_4Cl , NaCl чи KCl утворюються добре розчинні комплекси. Частково купрум (I) хлорид окиснюється киснем повітря в кислому середовищі [1]:



Деякі автори процес розчинення міді в купрум-хлоридних розчинах описують рівнянням реакції $\text{Cu} + \text{CuCl}_2 + 4\text{KCl} \rightarrow 2\text{K}_2\text{CuCl}_3$. Йони CuCl_3^{2-} поступово окиснюються до комплексних сполук йонів Cu (II) [8].

Описано [8] кінетику та механізм утворення комплексних йонів купруму (I) в системі $\text{Cu}^0\text{—CuCl}_2$

$\text{—KCl—H}_2\text{O}$. Показано, що при контакті міді з йонами Cu^{2+} у 2 М розчині калій хлориду утворюються комплексні аніони $[\text{CuCl}_2]^-$ і $[\text{CuCl}_3]^{2-}$. Купрум (I) таких аніонів, за участі кисню, перетворюється у Cu^{2+} та Cu^0 [3]:



Отже, відпрацьований купрум-хлоридно-кислий розчин травлення міді може містити комплексні сполуки як купруму (I), так і купруму (II).

Для прогнозу параметрів процесу вилучення йонів купруму з відпрацьованих розчинів травлення міді в гальваностатичному режимі проведено вольт-амперні (ВА) вимірювання.

Для ВА-досліджень використовували трьохелектродну комірку з термостатованим катодним простором. Для зняття вольт-амперних кривих (ВАК) застосували програматор ПР-8, потенціостат ПИ-50-1.1, самописець ЛКД4-003; використано мікродисковий платиновий електрод площею $1.88 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$, електрод порівняння — хлорсрібний насичений. Потенціодинамічні криві записували при швидкостях розгортки потенціалу $1 \cdot 10^{-2}$ — $5 \cdot 10^{-1} \text{ В/с}$.

ВА-вимірювання проводили в діапазоні потенціалів (+600)—(–800) мВ. У цьому інтервалі потенціалів спостерігали дві хвилі (рис. 1), які звичайно пояснюють [8—11] двостадійністю електровідновлення йонів купруму (II) з хлоридних розчинів. Перша хвиля відновлення Cu^{2+} до Cu^{1+} важко відтворювана (рис. 1, криві 2,3). В роботі здійснили опис другої хвилі відновлення Cu^{1+} до Cu^0 .

Значення деяких параметрів ВАК другої стадії процесу відновлення йонів купруму подано у табл. 2. Аналіз отриманих ВАК процесів відновлення йонів купруму з розчинів 1—6 при одній

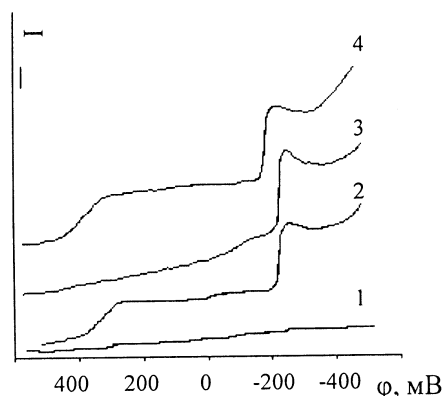


Рис. 1. Вольт-амперні криві фоновому розчину (1), відновлення йонів купруму із свіжоприготованого 1 (2, 3) та відпрацьованого 4 (4) розчинів травлення міді; масштабна одиниця струму [I] — 0.05 мА/см.

Т а б л и ц я 2

Значення параметрів ВАК досліджуваних розчинів *

v	$-\Phi_{\text{поч}}$	$-\Phi_{\text{пік}}$	$i_{\text{пік}}$	$-\Phi_{\text{поч}}$	$-\Phi_{\text{пік}}$	$i_{\text{пік}}$	$-\Phi_{\text{поч}}$	$-\Phi_{\text{пік}}$	$i_{\text{пік}}$
	Розчин 1			Розчин 2			Розчин 3		
$1 \cdot 10^{-2}$	0.180	0.200	0.079	0.170	0.200	0.087	0.170	0.230	0.104
$2 \cdot 10^{-2}$	0.170	0.200	0.122	0.180	0.210	0.126	0.180	0.230	0.131
$5 \cdot 10^{-2}$	0.170	0.210	0.175	0.170	0.210	0.181	0.194	0.222	0.199
$2 \cdot 10^{-1}$	0.170	0.250	0.273	0.160	0.250	0.292	0.175	0.265	0.303
	Розчин 4			Розчин 5			Розчин 6		
$1 \cdot 10^{-2}$	0.160	0.180	0.109	0.170	0.210	0.122	0.170	0.200	0.133
$2 \cdot 10^{-2}$	0.160	0.190	0.132	0.170	0.220	0.165	0.170	0.200	0.175
$5 \cdot 10^{-2}$	0.160	0.200	0.190	0.180	0.220	0.223	0.175	0.215	0.250
$2 \cdot 10^{-1}$	0.160	0.230	0.330	0.170	0.240	0.356	0.160	0.267	0.375

* v — Швидкість розгортки потенціалу, В/с; $\Phi_{\text{поч}}$ та $\Phi_{\text{пік}}$ — потенціали початку та піку ВАК, В; $i_{\text{пік}}$ — густина струму піку ВАК, А/см².

швидкості розгортки потенціалу дозволяє говорити, що склад використаних розчинів суттєво не впливає на потенціали початку та піку ВАК. Потенціал піку ВАК відновлення йонів купруму з відпрацьованого розчину 4 дещо зміщений у бік менш негативних значень потенціалів, порівняно з потенціалом піку ВАК, отриманих з використанням розчину 1. Підвищення концентрації розчинів відобразилося на збільшенні величин густини струму піків ВАК.

Результати обробки ВАК використано для розрахунку коефіцієнтів рівнянь залежності густини струму піку ВАК ($i_{\text{пік}}$, А/см²) від кореня квадратного швидкості розгортки потенціалу ($v^{1/2}$). Такі залежності лінійні і це дозволяє припустити, що електродний процес контролюється або швидкістю дифузії йонів до електроду або швидкістю перенесення заряду [12]. Залежності $i_{\text{пік}} \sim v^{1/2}$ в області швидкостей розгортки потенціалів $1 \cdot 10^{-2}$ — $5 \cdot 10^{-1}$ В/с описуються рівняннями:

$$i_{\text{пік}} = 0.577 \cdot v^{1/2} + 0.054; \quad (1)$$

$$i_{\text{пік}} = 0.541 \cdot v^{1/2} + 0.046; \quad (2)$$

$$i_{\text{пік}} = 0.709 \cdot v^{1/2} + 0.078; \quad (3)$$

$$i_{\text{пік}} = 0.633 \cdot v^{1/2} + 0.078. \quad (4)$$

Згідно з теоретичними уявленнями для $v^{1/2} = 0$ значення $i_{\text{пік}}$ повинно дорівнювати нулеві. Рівняння залежності $i_{\text{пік}} \sim v^{1/2}$, на основі експериментальних залежностей, для інтервалу швидкостей розгортки $1 \cdot 10^{-2}$ — $5 \cdot 10^{-2}$ В/с мають такий вигляд:

$$i_{\text{пік}} = 0.840 \cdot v^{1/2}; \quad (5)$$

$$i_{\text{пік}} = 1.127 \cdot v^{1/2}; \quad (6)$$

$$i_{\text{пік}} = 0.848 \cdot v^{1/2}; \quad (7)$$

$$i_{\text{пік}} = 1.746 \cdot v^{1/2}. \quad (8)$$

Відмінність значень кутових коефіцієнтів залежностей $i_{\text{пік}} \sim v^{1/2}$ для свіжоприготованих 2 (рівняння (5)) і 3 (рівняння (6)) та відпрацьованих 4 (рівняння (7)) і 5 (рівняння (8)) розчинів може бути зумовлена різною концентрацією йонів купруму в розчинах.

Здійснено ВА-дослідження свіжоприготованих та відпрацьованих розчинів при різних температурах. Залежність густини струму піку ($i_{\text{пік}}$) від температури (T) свіжоприготовленого розчину 3 описується рівнянням $i_{\text{пік}} = 0.002 \cdot T + 0.089$, а для відпрацьованого розчину 6 — $i_{\text{пік}} = 0.004 \cdot T + 0.052$.

Розраховано енергію активації $E_{\text{акт}}$ процесу відновлення йонів купруму з розчинів травлення. Для свіжоприготованого розчину 3 $E_{\text{акт}} = 9.5$ кДж/моль, для відпрацьованого розчину 6 $E_{\text{акт}} = 13.4$ кДж/моль. Різниця значень $E_{\text{акт}}$ може бути обумовлена наявністю комплексних сполук Cu (I) у відпрацьованому розчині 6, який відрізняється за складом від комплексів Cu (II) у розчині 3.

Хоча ВА-дослідження проводили в потенціодинамічному режимі, для визначення рівняння, яким описуються ВАК і характеристики процесів, що супроводжують осадження міді, розраховано та порівняно коефіцієнти B і D рівнянь $\Phi = B - A \cdot \ln(I/I_{\text{пік}} - I)$, $\Phi = D + C \cdot \ln(I_{\text{пік}} - I)$ з потенціалами середини ($\Phi_{1/2}$) ВАК (табл. 3). Таке порівняння дозволяє говорити, що лінійні ділянки ВАК опи-

Т а б л и ц я 3

Значення коефіцієнтів А, В, С, D рівнянь, потенціалів середини вольтамперограм ($\phi_{1/2}$), отриманих для процесу електроосадження міді з електролітів травлення різного складу

Розчин	$\phi = D + C \cdot \ln(I_{\text{пик}} - I)$			$\phi = B - A \cdot \ln(I/I_{\text{пик}} - I)$		
	C	D	$\phi_{1/2}$, В	A	B	$\phi_{1/2}$, В
1	0,0276	-0.168	-0.210	-0.0127	-0.217	-0.210
2	0.0633	-0.212	-0.240	-0.0329	-0.241	-0.240
3	0.0283	-0.180	-0.225	-0.0168	-0.221	-0.225
4	0.0223	-0.169	-0.190	-0.0144	-0.197	-0.190
5	0.0414	-0.186	-0.230	-0.0255	-0.235	-0.230
6	0.0368	-0.167	-0.213	-0.0199	-0.213	-0.213

суються рівнянням $\phi = B - A \cdot \ln(I/I_{\text{пик}} - I)$, яке відповідає незворотному електродному процесу, коли швидкість електрохімічної реакції не дуже велика і практично співмірна зі швидкістю дифузії [12]. Згідно з [12] можна говорити, що швидкість дисоціації комплексних йонів велика і не буде впливати на загальну швидкість процесу електрохімічного відновлення йонів купруму.

Для електрохімічної регенерації відпрацьованих розчинів травлення використано двокамерний електролізер; аноліт (10 %-й розчин натрій сульфату) і католіт (відпрацьований розчин травлення міді) розділені катіонообмінною мембраною МК-40; анод нерозчинний — ОРГА, катод мідний [13].

Регенерацію відпрацьованих розчинів травлення міді 4, 5 та 6 проведено при густинах струму 1—25 А/дм².

При невеликих густинах струму (1—5 А/дм²) після процесу електролізу відбувалося зменшення маси катоду електролізера. Це, на нашу думку, зумовлено тим, що швидкість хімічного розчинення міді у розчині травлення перевищує швидкість електрохімічного осадження міді. Подальше збільшення густини струму приводить до зростання маси осадженої міді. Світлі, щільні, добре зчеплені з основою осадки отримували при густинах струму 6—8 А/дм². Вкраплення темних кристалів утворювалися в діапазоні густин струму 8—9 А/дм². При густинах струму 10—12 А/дм² спостерігалось утворення дендритів. Порошкові осадки, погано зчеплені з основою, які змиваються водою при промиванні електроду, отримували в межах 12—25 А/дм².

Розраховано кількісні параметри процесу вилучення йонів купруму з відпрацьованих розчинів. Залежність виходу за струмом (BC) міді для

процесу осадження металу з відпрацьованого розчину травлення б від густини струму (*i*) зображено на рис. 2.

Збільшення густини струму до 12 А/дм² приводить до зростання виходу за струмом міді, при подальшому збільшенні густини струму вихід за струмом зменшується. Це пов'язано з початком утворення порошкових осадів металу, які погано зчеплені з основою та осипаються під час електролізу. Залежність швидкості осадження міді (*K*, г/хв·см²) від густини струму показано на рис. 3.

Для процесу осадження міді з відпрацьованого розчину травлення б збільшення виходу за струмом від 19 до 68 % корелює зі зменшенням питомої витрати електроенергії. Кореляція між виходом за струмом металу і питомою витратою електроенергії відома [14].

В результаті регенерації відпрацьованих розчинів травлення при *i* = 12—25 А/дм² отримали порошкові осадки міді. Для визначення розміру частинок порошку міді використано седиментаційний аналіз. Його проводили із застосуванням водного розчину гліцерину (43.5 % мас.). Розміри частинок міді змінюються у межах від 50 до 200 мкм. Такий широкий діапазон розмірів частинок міді

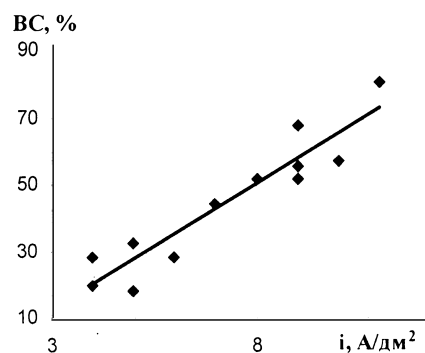


Рис. 2. Залежність виходу за струмом (BC) міді від густини струму (*i*); відпрацьований розчин травлення б.

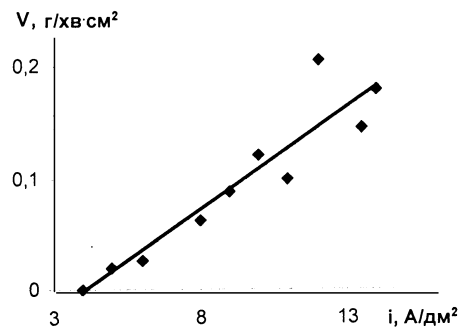


Рис. 3. Залежність швидкості осадження (*K*) міді з відпрацьованого розчину травлення б від густини струму (*i*).

пов'язаний із різними густинами струму, при яких регенерували розчини.

Після вилучення йонів купруму з відпрацьованих розчинів 5 та 6 отримано регенеровані розчини 8, з концентрацією йонів купруму 37.07 г/л, та 9 — 53.82 г/л, які використано для травлення міді. Швидкість травлення міді (S , г/хв·см²) залежить від концентрації (C , г/л) йонів купруму (рис. 4). Із зростанням концентрації йонів купруму в розчині до 61 г/л спостерігається збільшення швидкості розчинення металу. Це може бути зумовлено тим, що збільшення концентрації йонів купруму (II) приводить до збільшення швидкості реакції диспропорціонування [5] та зміщення рівноваги в сторону утворення йонів купруму (I). При подальшому травленні та збільшенні вмісту йонів купруму (I) у розчині спостерігається поступове зменшення швидкості травлення металу, яке, очевидно, зумовлене зменшенням концентрації йонів купруму (II) у розчині.

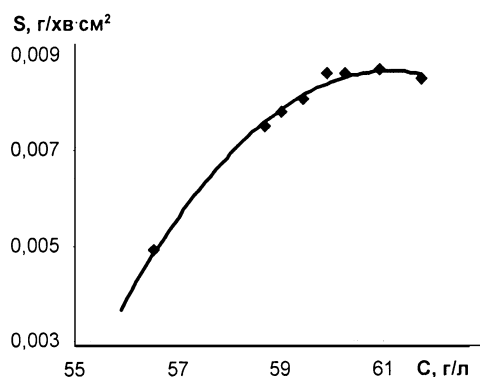


Рис. 4. Залежність швидкості травлення (S) міді в хлоридних розчинах від вмісту (C) йонів купруму (II).

Середня швидкість травлення міді у розчині 2 дорівнює 0.0049 г/хв·см², а у регенерованому розчині 8 — 0.0048 г/хв·см². Порівняння швидкостей травлення міді у свіжоприготованому (2) і регенерованому (8) розчинах травлення дозволяє говорити, що ці величини одного порядку і відпрацьований розчин травлення міді, після електрохімічного вилучення йонів купруму, в подальшому придатний до використання.

Впровадження регенерації відпрацьованого розчину травлення міді сприятиме створенню ре-

сурсозберігаючого та екологічно безпечного процесу травлення міді.

РЕЗЮМЕ. Исследованы некоторые закономерности электрохимического восстановления ионов купрума из хлоридно-кислых растворов травления меди. Используются методы вольтамперометрии, гальваностатического осаждения меди и кулонометрии. Рассмотрена возможность электрохимической регенерации отработанных растворов и создания экологически безопасного процесса травления меди.

SUMMARY. Several regularities of electrochemical reduction of copper ions out of chloride-sour copper etching solution have been studied. Voltammetry methods as well as electroplating copper and coulometry were used. The possibility of electrochemical regeneration of used solutions and formation of ecologically safe copper etching process was studied.

1. Ильин В.А. Технология изготовления печатных плат. -Л.: Машиностроение, 1984.
2. Родионов А.И., Клушин В.Н., Горочеников Н.С. Техника охраны окружающей среды. -М.: Химия, 1989.
3. Голицын А.Н. Основы промышленной экологии. -М.: ИРПО; Издательский центр "Академия", 2002.
4. Ларин Г.М., Минин В.В., Левин Б.В., Буслаев Ю.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1989. -№ 6. -С. 1223—1228.
5. Козин В.Ф., Омельчук А.А., Буряк Н.И. // Укр. хим. журн. -2004. -70, № 1. -С. 12—16.
6. Шевчук Т.С., Борина А.Ф., Антипова-Каратаева И.И., Лященко А.К. // Журн. неорганической химии. -1990. -35, вып. 11. -С. 2955—2960.
7. Сухова Т.Г., Темкин О.Н., Флид Р.М., Каля Т.К. // Там же. -1968. -13, вып. 8. -С. 2073—2079.
8. Бяллозор С.Г. // Электрохимия. -1968. -6, вып. 5. -С. 581—583.
9. Балагуров Т.А., Кучеренко В.И., Флеров В.Н. // Журн. прикл. химии. -1973. -№ 2. -С. 324—328.
10. Чернобаев И.П., Касаткина Л.А. // Там же. -1975. -№ 2. -С. 345—349.
11. Шапник М.С., Петрова Т.П. // Электродные процессы в водных растворах. Сб. науч. тр. -Киев: Наук. думка, 1979. -С. 44—78.
12. Делимарский Ю.К., Скобец Е.М. Полярграфия на твердых электродах. -Киев: Техніка, 1970.
13. Декларац. пат. на корисну модель № 11856, Україна, 11856 МПК (2006) G01N 25/20 C25D 17/00. -Опубл. 16.01.2006; Бюл. № 1.
14. Баймаков Ю.В., Журин А.И. Электролиз в гидрометаллургии. -М.: Металлургиздат, 1963.