

Д-р. О. ГИЛЕНЕ, И. АЙКАЙТЕ, О. НИВИНСКЕНЕ

Литва, г. Вильнюс, Институт химии, ЗАО “Биоцентрас”
E-mail: gyliene@ktl.mii.lt

Дата поступления в редакцию
05.05 2004 г.

Оппонент к. т. н. Л. П. МИЛЕШКО
(ТГРТУ, г. Таганрог)

ОСАЖДЕНИЕ ЭДТА ИЗ КОМПЛЕКСНЫХ РАСТВОРОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И ЕГО РЕГЕНЕРИРОВАНИЕ

Показаны возможности осаждения ЭДТА из отработанных растворов при помощи Cu(II)-ионов и их последующего удаления электрохимическим путем.

В настоящее время почти все производственные стоки загрязнены тяжелыми металлами, которые отличаются сильным токсичным действием на живые организмы. Главной причиной такого загрязнения является применение комплексных соединений тяжелых металлов на производстве. В особенно больших количествах комплексные соединения применяют для химического осаждения металлов. Комплекс ионов меди с ЭДТА (этилендиаминтетраацетатом) широко применяют в производстве печатных плат для химического меднения сквозных отверстий.

Для обезвреживания отработанных растворов химического меднения предложены два основных способа. Первый способ, который применяется и на практике, заключается в окислительном разложении ЭДТА, после чего образовавшиеся свободные ионы удаляют общепринятыми методами. Однако полное разложение ЭДТА до вредных веществ N_2 и CO_2 требует больших затрат, и на практике чаще всего применяют лишь частичное разложение, т. е. лишь до прекращения его комплексообразующего действия. В этом случае образовавшиеся промежуточные продукты разложения также могут иметь токсичные свойства [1, 2]. В качестве окислителей применяют чаще всего озон, перекись водорода и электрохимическое разложение на аноде.

Другой способ обезвреживания отработанных растворов химического меднения — это удаление ЭДТА из отработанных растворов и применение его вновь для составления рабочих растворов. Такой способ особенно интенсивно исследуется в последнее время. Свободный ЭДТА из растворов легко осадить в виде нерастворимого H_4 ЭДТА после подкисления растворов до pH 0,6—1,6. ЭДТА, связанный в комплекс с Cu(II)-ионами, таким образом не осаждается. Поэтому Cu(II) необходимо удалить из растворов. Для этого используется электролиз [3] или ионы Cu(II) удаляют в виде нерастворимых оксалатов $CuC_2O_4 \cdot 2H_2O$ [4].

В настоящей работе исследованы возможности осаждения ЭДТА из отработанных растворов при помощи Cu(II)-ионов и их последующего удаления электрохимическим путем.

Методика экспериментов

Опыты по осаждению нерастворимого Cu_2 ЭДТА· $4H_2O$ проводили путем добавления растворов $CuSO_4$ или $CuCl_2$ в ЭДТА-содержащие растворы. Определенное значение pH поддерживали при помощи NaOH или H_2SO_4 , а в случае $CuCl_2$ — при помощи HCl. После полного осаждения осадок фильтровали, промывали холодной водой и сушили при температуре 80°C.

Анализ осадка проводили после его растворения в разбавленной 1:10 H_2SO_4 . Концентрацию Cu(II) определяли после восстановления до Cu(I) при помощи KI в кислой среде. Образовавшийся йод титровали стандартным раствором $Na_2S_2O_3$. Малые количества Cu(II) определяли фотоколориметрически. Содержание ЭДТА определяли путем окисления его в щелочной среде при помощи $KMnO_4$, избыток которого оттитровывали щавелевой кислотой в кислой среде.

Состав осадка исследовали также при помощи инфракрасной спектроскопии. Спектры снимали на FT—IR-спектрометре (Hartman&Braun, Canada) в пределах волновых чисел от 4000 до 500 cm^{-1} .

Электрохимические исследования проводили при помощи потенциостата ПИ-51 в суспензиях, полученных после растворения 5 г осадка Cu_2 ЭДТА· $4H_2O$ в 100 мл воды, кислоты и щелочи. Поляризационные кривые измеряли в термостатируемой ячейке, используя медную пластинку в качестве рабочего электрода, платиновую пластинку в качестве вспомогательного электрода, а Ag/AgCl/KCl — в качестве сравнительного электрода. Скорость развертки потенциала 50 мВ/с. (Значения потенциалов приводятся по отношению к стандартному водородному электроду.)

Опыты в гальваностатическом режиме проводили в ячейках — катодной объемом 80 мл и двух анодных по 10 мл каждая, разделенных между собой стеклянной мембраной. Рабочим электродом служила Cu-пластинка, а Pt-жесть — вспомогательным электродом. Образовавшийся после электролиза осадок промывали холодной (5°C) водой и сушили при 80°C.

Результаты и их обсуждение

ЭДТА осаждали в виде нерастворимого Cu_2 ЭДТА· $4H_2O$ с целью регенерирования и повторного использования. Опыты показали, что нерастворимый осадок образуется только при избытке концентрации Cu(II) по сравнению с концентрацией ЭДТА (рис. 1). Решающее значение имеет также и pH ра-

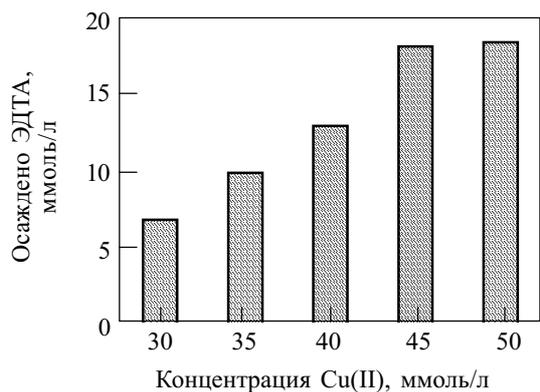


Рис. 1. Влияние концентрации Cu(II) на осаждение ЭДТА при pH 4

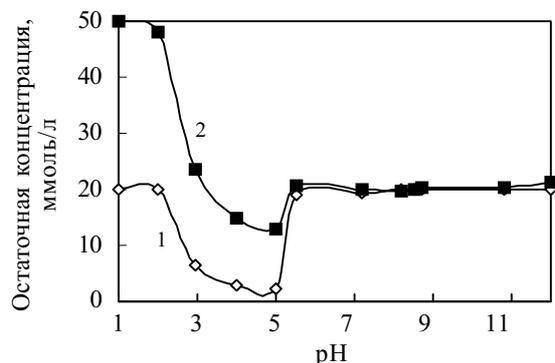


Рис. 2. Влияние pH на остаточные концентрации ЭДТА (1) и Cu(II) (2) при начальном соотношении Cu(II):ЭДТА=2,5

створа (рис. 2). В кислых растворах (pH<2) осадок растворяется, а при более высоких значениях pH происходит разложение осадка с образованием нерастворимого Cu(OH)₂. Таким образом, интервал значений pH для возможного образования осадка является достаточно узким, примерно 2,5—5. При этих значениях pH ЭДТА, в основном, существует в виде H₂ЭДТА²⁻ [5]. По-видимому, только эта форма ЭДТА и образует нерастворимый осадок Cu₂ЭДТА·4H₂O.

Избыток Cu(II) вытесняет и другие металлы, такие как Ni(II), Zn(II), Co(II), Cd(II), Ca(II), Mg(II), из их комплексов с ЭДТА — с образованием нерастворимого Cu₂ЭДТА·4H₂O. Исключение составляют Fe(III)-ионы, когда такой осадок не образуется (табл. 1). Образовавшийся осадок слабо растворяется в воде с образованием ионов Cu(II) и комплекса CuЭДТА²⁻. Ра-

Таблица 1

Образование осадка Cu₂ЭДТА·4H₂O при добавлении 50 ммоль/л CuSO₄ в растворы, содержащие 20 ммоль/л (M)ЭДТА, pH 4

Ионы металла (M)	Остаточная концентрация, ммоль/л	
	Cu(II)	ЭДТА
Ni(II)	15	3,5
Zn(II)	13	2,5
Co(II)	13	2,4
Cd(II)	12	2,0
Ca(II)	18	3,7
Mg(II)	18	3,9
Fe(III)	50	20

створимость несколько увеличивается в присутствии сильных электролитов. Отличительная черта полученного Cu₂ЭДТА·4H₂O-соединения — слабая зависимость растворимости от температуры (табл. 2). При комнатной температуре константа устойчивости K=2,5·10³ л/моль, а произведение растворимости S=2·10⁻⁵ моль²/л² [6, 7].

Таблица 2

Зависимость растворения 50 г/л Cu₂ЭДТА·4H₂O в воде от температуры

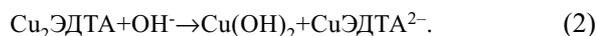
Температура, °C	pH	Концентрация в растворе, ммоль/л	
		Cu(II)	ЭДТА
0	4,9	10,9	5,0
20	4,8	11,3	5,5
40	4,7	11,3	5,6
50	4,6	11,5	5,5
60	4,5	12,0	6,0
70	4,5	16,1	8,0
80	4,3	18,3	9,0
100	4,1	20,6	10,0

Лишь незначительное количество Cu₂ЭДТА·4H₂O может быть использовано непосредственно на практике, например для корректирования растворов химического меднения. В основном ЭДТА применяют в свободном виде. Поэтому после удаления ЭДТА в виде осадка необходимо удалить из него медь. Для удаления меди из комплексных растворов ЭДТА успешно используют электрохимическое осаждение, т. к. медь, в отличие от других металлов, осаждается при положительных потенциалах и малых перенапряжениях [3]. В нашем случае применение электролиза несколько осложнено малой растворимостью осадка в воде. Поэтому электрохимические исследования проводили в суспензиях, полученных после обработки осадка водой, щелочью и кислотой.

В воде растворение Cu₂ЭДТА·4H₂O незначительно, и оно протекает со снижением значения pH согласно уравнению



В щелочных растворах происходит гидролиз осадка:



Осадок Cu₂ЭДТА·4H₂O гораздо лучше растворяется в кислотах с концентрацией примерно 0,1 моль/л, но при высоких концентрациях кислоты (≈5 моль/л) также начинается гидролиз с образованием нерастворимого H₄ЭДТА:



Маловероятно, что осаждение меди могло бы происходить из твердой фазы. Электроосаждение, как правило, происходит из растворов. Поэтому поляризационные кривые измеряли в фильтрате суспензий, полученных после растворения 50 г/л осадка в воде, щелочи и кислоте (рис. 3).

Как и можно было ожидать, в отсутствие постороннего электролита и при малой растворимости самого осадка Cu₂ЭДТА в воде электроосаждение меди протекает очень медленно (рис. 3, кр. 1). Наивысшие плотности тока могут быть применены в щелочных

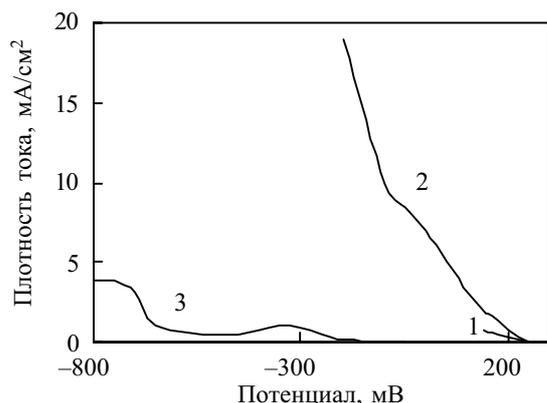


Рис. 3. Поляризационные кривые Cu-электрода в фильтрах суспензий, полученных при растворении $\text{Cu}_2\text{ЭДТА}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в воде (1), щелочи (2) и кислоте (3)

растворах (кр. 2), а осаждение меди из кислых растворов значительно затруднено (кр. 3).

Электролиз в гальванотехническом режиме проводили в суспензиях. По мере осаждения меди из водных растворов освобождаются анионы ЭДТА и появляется возможность применения более высоких плотностей тока. Однако в этом случае ток ограничен растворимостью $\text{H}_4\text{ЭДТА}$, т. к. в растворе отсутствуют посторонние катионы.

В щелочных растворах, в отличие от водных, могут быть применены высокие плотности тока. Только после растворения всей $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и уменьшении концентрации меди в растворе ток падает. После электролиза в катодной части образуется растворимый $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$, который был осажден из раствора после выпаривания. Продуктом электролиза $\text{Cu}_2\text{ЭДТА}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в кислой среде является $\text{H}_4\text{ЭДТА}$.

Таблица 3

Химический состав осадка, полученного после электролиза

Осадок	Выход ЭДТА, %	Содержание, %	
		Cu(II)	ЭДТА
$\text{H}_4\text{ЭДТА}$ (из водной суспензии)	85	0,02	90,9
$\text{Na}_2\text{ЭДТА}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (из щелочной суспензии)	70	0,5	87,1
$\text{H}_4\text{ЭДТА}$ (из кислых растворов)	95	0,01	95,9

Состав осадка, полученного после электролиза, изучали при помощи химического анализа (табл. 3) и ИК-спектроскопии (табл. 4). Как и следовало ожидать, самый высокий выход по ЭДТА и самое чистое вещество получают при электролизе кислых растворов. Более низкий выход ЭДТА наблюдается при электролизе в щелочных растворах, а вещество содержит больше примесей.

ИК-спектры осадка, полученного из водных и кислых суспензий после электролиза, идентичны спектру

Таблица 4

ИК-колебания в $\text{Cu}(\text{II})$ - и ЭДТА-соединениях

Колебания	$\text{H}_4\text{ЭДТА}$	$\text{Na}_2\text{ЭДТА}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}_2\text{ЭДТА}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_{\text{ас}} \text{COOH}$	1690	1673	1686	
$\text{H}_{\text{ас}} \text{COO}^-$	—	1627	1617	
$\text{H}_{\text{с}} \text{COOH}$	—	—	1638	
$\text{H}_{\text{с}} \text{COO}^-$	1420	1397	1391	
$\text{H}_{\text{ас}} \text{SO}_4$				1110
δSO_4				620

$\text{H}_{\text{с}}$ — симметрические валентные колебания; $\text{H}_{\text{ас}}$ — асимметрические; δ — деформационные колебания.

$\text{H}_4\text{ЭДТА}$ с поглощением в областях 1690 и 1420 cm^{-1} , свойственных валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{O}$ ($-\text{COOH}$), соответственно. В исследуемом осадке не наблюдается ИК-абсорбции в области 1110 cm^{-1} , характерной для SO_4^{2-} , что свидетельствует об отсутствии сульфатов и подтверждает достаточно высокую чистоту образовавшегося осадка.

ИК-спектры осадка, образовавшегося после электролиза в щелочной среде, соответствуют спектрам $\text{Na}_2\text{ЭДТА}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с характерными полосами поглощения в областях 1680, 1617 и 1390 cm^{-1} .

Выводы

Таким образом, основная часть ЭДТА из отработанных растворов может быть осаждена в слабокислых растворах при помощи ионов $\text{Cu}(\text{II})$ в виде малорастворимого соединения $\text{Cu}_2\text{ЭДТА}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

После удаления меди из суспензий $\text{Cu}_2\text{ЭДТА}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при помощи электролиза регенерированный ЭДТА может быть использован повторно.

Источником ионов меди в производстве печатных плат могут быть растворы травления, содержащие большие количества солей меди.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Chaudhary A. J., Donaldson J. D., Grimes S. M. et al. Simultaneous recovery of heavy metals and degradation of organic species-copper and ethylenediaminetetra-acetic acid (EDTA) // J. Chem. Technol. and Biotechnol.— 2000.— Vol. 75, N 5.— P. 353—385.
2. Süß M. Betriebserfahrungen bei der behandlung cyanidischer abwässer // Galvanotechnik.— 1999.— Bd 90, heft 10.— S. 2847—2852.
3. Czepluch H., Bissinger W. D. H. Qualitätssicherung in der leiterplattenfertigung durch einsatz von zurückgewinnendem komplexbildner // Ibid.— 1989.— Bd 80, heft 12.— S. 4427—4433.
4. Гилене О. Высокотемпературные стабильные растворы химического меднения и травления в производстве печатных плат // Технология и конструирование в электронной аппаратуре.— 1998.— № 3.— С. 28—30.
5. Chu K. H., Hasmin M. A. Adsorption of copper (II) and EDTA chelated copper (II) onto granular activated carbons // J. Chem. Technol. and Biotechnol.— 2000.— Vol. 75, N 11.— P. 1054—1060.
6. Gylieñe O., Aikaitė J. Formation of binuclear EDTA and $\text{Cu}(\text{II})$ complexes in aqueous solutions // Polish Journal of Chemistry.— 2003.— Vol. 77.— P. 99—104.
7. Gylieñe O., Aikaitė J., Šalkauskas M. Rückgewinnung von EDTA aus wässrigen lösungen in form von schwerlöslichem $\text{Cu}_2\text{EDTA}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // Galvanotechnik.— 2001.— Bd 92, N 8.— S. 2222—2225.