



УДК 621.794.42:546.56

Э.Б. ХОБОТОВА, докт. хим. наук, профессор, заведующий лабораторией,

Л.М. ЕГОРОВА, канд. хим. наук, старший преподаватель

Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет (ХНАДУ), г. Харьков

В.И. ЛАРИН, докт. хим. наук, профессор

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина (ХНУ им. В.Н. Каразина), г. Харьков

## ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ПРОИЗВОДСТВЕННОГО ЦИКЛА «ТРАВЛЕНИЕ – РЕГЕНЕРАЦИЯ»

Разработаны способы регенерации отработанных травильных растворов  $\text{FeCl}_3$  и совместной регенерации отработанных травильных растворов  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{CuCl}_2$ . Способы включают контактное осаждение меди на железе и химическое или электрохимическое окисление  $\text{Fe}(\text{II})$  до  $\text{Fe}(\text{III})$ . Изучены все стадии процесса, оптимизированы их параметры. Показаны преимущества проведения цикла «травление – регенерация».

**Ключевые слова:** травление, травильный раствор, регенерация, контактное осаждение.

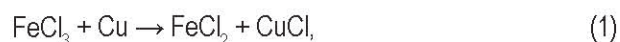
Рост количества отработанных гальванических растворов и неотребованных гальванических шламов в настоящее время является одной из острых экологических проблем. Она характерна для предприятий электротехнической, радиоэлектронной и приборостроительной отраслей промышленности, использующих технологии травления металлов или гальванического нанесения покрытий на их поверхность. В ходе процесса травления меди и медных сплавов состав раствора меняется (в нем накапливаются медь и компоненты медных сплавов), его плотность увеличивается, а скорость травления падает. Для поддержания параметров процесса на постоянном уровне необходимо восстанавливать травящую способность раствора, т.е. регенерировать его. Различают химическую и электрохимическую регенерацию. Наибольшее развитие получили способы регенерации травильного раствора, сочетающие восстановление травящей способности раствора с утилизацией меди [1–3].

Заслуживает внимания способ регенерации мембранным электролизом [4–7]. В работе [7] проведено сопоставление периодического и непрерывного процессов регенерации кислого хлоридного раствора травления меди в двухкамерном электролизере с катионитовой мембраной и сделан вывод о таком важном преимуществе непрерывного процесса регенерации отработанного травильного раствора, как возможность поддерживать постоянным оптимальный состав регенерируемого раствора при изменяемой производственной программе участка травления путем синхронного регулирования силы тока и циркуляции раствора в контуре травильная машина – электролизер.

В настоящее время все больше внимания уделяется созданию безотходных технологий, которые важны не только для обеспечения экологической безопасности, но и для повышения эффективности производства. К малоотходным, ресурсосберегающим технологиям можно отнести методы полной регенерации травильных растворов, которые используются в производстве печатных плат в радиоэлектронной и приборостроительной отраслях промышленности. Так как травильные растворы наносят вред окружающей среде даже после нейтрализации, внедрение малоотходных технологий приобретает большое значение [2].

Примерами таких технологических решений являются разработанные авторами химические способы регенерации железо-медно-хлоридных отработанных травильных растворов и совместной регенерации отработанных травильных растворов хлорида железа (III) и хлорида меди (II), осуществляемой в общем цикле с процессом травления.

Процесс травления меди и ее сплавов применяют при изготовлении печатных плат. Несмотря на кажущуюся простоту реакции травления, ее химизм довольно сложен и изучен пока недостаточно. Согласно [8, 9] его можно представить уравнениями:



В общем виде





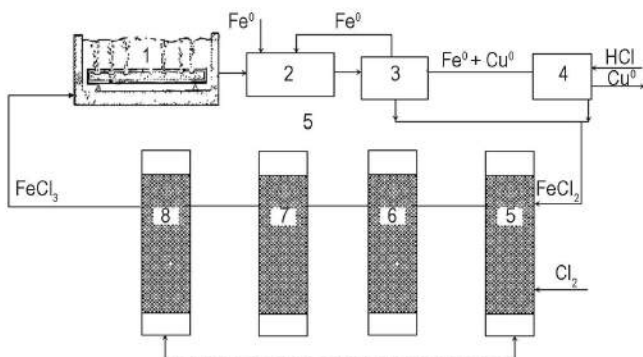
При накоплении  $\text{CuCl}_2$  в растворе протекает реакция



Со временем в растворе накапливаются ионы меди, а концентрация окислителя уменьшается, в результате чего скорость травления снижается. Травильный раствор становится непригодным для дальнейшего использования и сбрасывается в промышленную канализацию. В окружающую среду поступает большое количество токсичных соединений меди и железа. Для предотвращения их негативного воздействия необходимо создание технологических схем, которые обеспечивают утилизацию ценных компонентов и регенерацию отработанных травильных растворов.

Целью работы являлось решение экологических проблем участков травления меди путем разработки способов регенерации отработанных травильных растворов (ОТР) и оптимизации параметров всех стадий процесса.

Авторами разработан и запатентован [10] химический способ регенерации железо-медно-хлоридных ОТР, который позволяет удалять медь из раствора при контактном вытеснении на железных стружках и осуществлять окисление образовавшегося Fe (II) хлорированием раствора. На практике используется контактное вытеснение меди более электроотрицательными металлами [11]. Схема способа регенерации представлена на рис. 1.



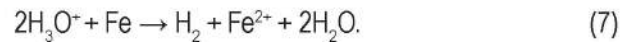
**Рисунок 1 – Схема регенерации ОТР на основе  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{CuCl}_2$ :**

- 1 – ванна травления; 2 – реактор для цементации;
- 3 – резервуар для фильтрации; 4 – резервуар для промывки железомедного осадка; 5–8 – колонны хлорирования

Из ванны травления 1 ОТР, содержащий компоненты  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{CuCl}_2$ , подает в реактор цементации 2, где происходит контактное выделение меди на железных стружках



а также взаимодействие ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{H}_3\text{O}^+$  с металлическим железом



В ходе реакции смесь разогревается до 65–70 °С. Избыток железа по отношению к меди  $\text{Cu}:\text{Fe}$  от 1:1,6 до 1:1,7 обеспечивает быстрое протекание реакции цементации. В течение 45–60 мин из раствора выделяется более 90 % всей меди. Так как термодинамическая вероятность и скорость реакции контактного обмена намного выше, чем скорости реакций (2) и (3), при избытке металлического железа в первую очередь осуществляется контактное вытеснение меди.

Если  $\text{Cu}:\text{Fe}=1:1$ , то цементация меди происходит в течение 15 часов. За этот период из раствора при повышении величины показателя pH выпадает осадок, состоящий из 60 %  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и 40 %  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , который смешивается с постоянно удаляемой (при помощи мешалки) железомедной твердой фазой. Если не обеспечивать избыток железной стружки, реакция цементации может затормозиться. В этом случае начнут протекать реакции (2) и (3), причем последняя оказывает особо отрицательное влияние на ход контактного обмена.

Удаляемая цементная медь включает примеси железа. Плотный железный сердечник (частицы железа после цементации, окруженные частицами меди) по окончании процесса отделяется электромагнитом и используется для цементации в новом цикле с добавочным количеством порошка. Железомедный цементный осадок подают после фильтрации в резервуар для промывки 4, где происходит растворение примесей железа в соляной кислоте (1:1) по реакции, аналогичной (3). В результате подобной промывки получается товарная медь высокой степени чистоты. Образующийся раствор  $\text{FeCl}_3$  поступает в колонны хлорирования 5–8 и смешивается с фильтратом после цементации. Этот раствор выполняет одновременно две функции – подкисляет ОТР перед хлорированием и разбавляет его. Объем соляной кислоты колеблется в пределах 27–40 % от первоначального объема ОТР хлорида железа (III), что позволяет поддерживать pH на необходимом уровне, практически полностью компенсировать убыль раствора после отделения цементного осадка и исключить корректировку раствора по концентрации  $\text{FeCl}_3$  в конце цикла регенерации.

В ходе контактного обмена концентрация  $\text{FeCl}_2$  в растворе увеличивается, поэтому если перед хлорированием раствор предварительно не разбавлять, то в колоннах 5–8 может начаться кристаллизация  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .



Фильтрат, поступающий на хлорирование, содержит в своем составе небольшое количество меди (II), которая не только не мешает последующему использованию раствора при травлении, но даже оказывает на этот процесс каталитическое действие.

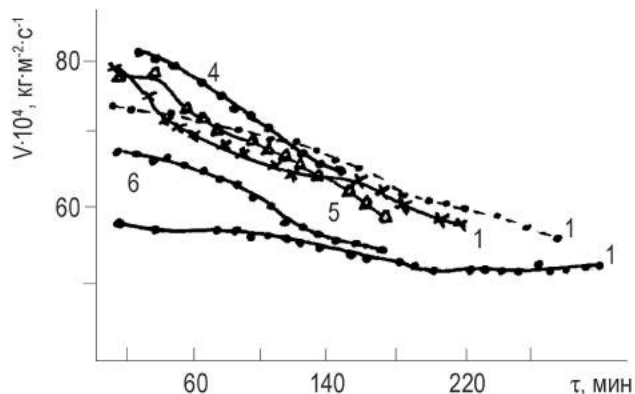
Хлорирование раствора осуществляется в адсорбционной системе, состоящей из четырех последовательно соединенных колонн, заполненных фарфоровой насадкой (кольца Рашига). Улавливание хлора происходит в основном в первых двух колоннах. В третьей поглощается незначительное его количество. Четвертая колонна имеет санитарное назначение. Раствор периодически циркулирует из колонн 5 и 6 в колонны 7 и 8. Давление хлора на выходе составляет 0,15–0,25 МПа. Для отвода тепла, выделяющегося при хлорировании, в рубашки теплообменников колонн подают обратную воду, благодаря чему температурный режим хлорирования устанавливается на уровне 60–80 °С.

В результате хлорирования железо (II) практически полностью окисляется до железа (III)



Избыточный хлор растворяется в молекулярной форме, повышая окислительные свойства травильного раствора.

На рис. 2 представлены характеристики травильных растворов после регенерации.



**Рисунок 2 – Изменение во времени скорости травления меди в растворах различного состава, моль/л:**

- 1 – 2,795 Fe<sup>3+</sup> + 0,045 Cu<sup>2+</sup> (раствор после хлорирования);  
 2 – 2,92 FeCl<sub>2</sub>; 3 – 2,70 FeCl<sub>3</sub> + KCl до насыщения;  
 4 – 1,8 Fe<sup>3+</sup> + 0,029 Cu<sup>2+</sup> + 0,0075 Fe<sup>2+</sup> (раствор после хлорирования); 5 – 1,86 FeCl<sub>3</sub>; 6 – 1,83 FeCl<sub>3</sub> + KCl до насыщения (неподвижный медный электрод)

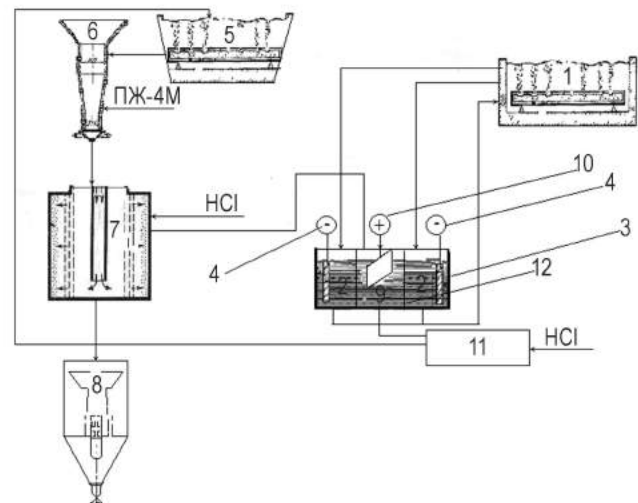
Сравнение процессов травления меди в регенерированных растворах и растворах FeCl<sub>3</sub> той же концентрации

без добавки KCl и с добавкой до насыщения показывает, что скорость растворения меди выше для растворов, прошедших регенерацию (кривые 1 и 2; 3; 4 и 5; 6; рис. 2). Этот факт можно объяснить присутствием хлора в растворах, прошедших стадию хлорирования. Молекулярный хлор, наряду с ионами Fe (III), является окислителем меди. Введение же ионов хлора вплоть до насыщения раствора не оказывает такого эффекта – наблюдается снижение скорости травления (рис. 2, кривые 1 и 3; 4 и 6). Емкость растворов по стравленной меди и характер уменьшения скорости травления во времени остаются практически неизменными для всех изученных растворов.

К преимуществам предлагаемого авторами способа относятся:

- практическое отсутствие отходов;
- простота и быстрота осуществления всех стадий процесса;
- высокие показатели основных технических характеристик при использовании регенерированного раствора;
- получение чистого утилизированного продукта – металлической меди;
- экономное использование реагентов – железной стружки и соляной кислоты.

Схема разработанного авторами способа совместной регенерации отработанных травильных растворов хлорида железа (III) и хлорида меди (II), которая осуществляется в общем цикле с процессом травления, представлена на рис. 3.



**Рисунок 3 – Схема цикла «травление – регенерация»:**

- 1 – ванна травления раствором CuCl<sub>2</sub>; 2 – катодные отделения; 3 – электролизер; 4 – медные катоды; 5 – ванна травления раствором FeCl<sub>3</sub>; 6 – цементатор; 7 – центрифуга; 8 – резервуар для сбора осадка меди; 9 – анодное отделение; 10 – ОПТА; 11 – резервуар для корректировки раствора соляной кислотой; 12 – анионитовая мембрана МА – 40Л



ОТР хлорида меди (II) из ванны травления 1 поступает в катодное пространство 2 электролизера 3, где на медных катодах 4 происходит осаждение меди сначала в виде порошка, а затем в виде плотного осадка, формирующегося под слоем порошка, при оптимальной плотности тока  $10^3 \text{ A/m}^2$ . Раствор хлорида меди (II) после электролитической обработки вновь пригоден для травления и возвращается в ванну травления 1. ОТР на основе  $\text{FeCl}_3$  из ванны травления 5 подают в цементатор 6, где на порошке железа ПЖ ЧМ-2 при интенсивном перемешивании протекает контактное вытеснение меди. При отделении меди от раствора в центрифуге 7 осадок собирается в резервуаре 8. После центрифуги раствор поступает в анодное пространство 9 электролизера 3, где на окисно-рутениево-титановых анодах (ОРТА) 10 происходит окисление железа (II). Для поддержания необходимой величины показателя pH (0–1) раствор  $\text{FeCl}_3$  до и после электролиза корректируют соляной кислотой в резервуаре 11. Затем его вновь отправляют на травление в ванну 5.

Подобраны оптимальные значения плотности тока:  $j_k = 10^3 \text{ A/m}^2$  и  $j_a = 2 \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$ . Энергозатраты на регенерацию 1 л ОТР  $\text{FeCl}_3$  и 2 л ОТР  $\text{CuCl}_2$  составляют 89 А·час. Процентный выход окисленного железа во время электролиза составляет 119 %, что объясняется не только электрохимическим окислением железа (II), но и химическим окислением кислородом воздуха.

Преимущества данного способа:

- проведение одновременной регенерации двух ОТР разного состава;
- варибельность соотношений объемов ОТР в анодных и катодном отделениях;
- замена катодного процесса: вместо электроосаждения железа проводится электроосаждение меди, что приводит к существенному снижению расхода электроэнергии, так как выделение железа – более энергоемкий процесс, чем выделение меди;
- использование для цементации меди готового железного порошка; существенное снижение катодной и анодной плотности тока; простота и быстрота осуществления всех стадий процесса;
- высокие показатели основных технических характеристик при использовании регенерированного раствора;
- получение чистого утилизированного продукта – металлической меди;
- отсутствие отходов производства.

На рассмотренный способ регенерации ОТР получен патент Украины [12].

## ВЫВОДЫ

Разработаны технологически простые, малоотходные, ресурсосберегающие способы регенерации ОТР на основе  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{CuCl}_2$ . Они позволяют осуществить процесс травления и регенерации в замкнутом цикле с ликвидацией отходов и промышленных стоков, полностью решить экологические проблемы на линиях травления меди растворами хлорида железа (III).

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Терешкин, В. Травление печатных плат и регенерация травильных растворов / В. Терешкин, Ж. Фантгофф, Л. Григорьева // Технологии в электронной промышленности. – 2007. – № 3. – С. 24–27.
2. Пашаян, А.А. Химико-экологические и экономические аспекты регенерационной утилизации медьсодержащих гальванических растворов / А.А. Пашаян, Н.Н. Роева // Вестник Международной академии наук экологии и безопасности жизнедеятельности (МАНЭБ). – 2008. – Т. 13, № 2. – С. 20–25.
3. Кругликов, С.С. Электрохимическая регенерация травильных растворов на основе хлорного железа / С.С. Кругликов, Д.М. Велесевич, М.М. Ярлыков // Экологические проблемы в области гальванотехники: тез. докл. межресп. науч.-техн. конф. – К.: Ворзель, 1991. – С. 80–81.
4. Тураев, Д.Ю. Изучение процесса регенерации травильного раствора на основе хлорида меди с помощью мембранного электролиза / Д.Ю. Тураев, С.С. Кругликов, А.В. Парфенова // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78, Вып. 9. – С. 1469–1474.
5. Тевтуль, Я.Ю. Электрохимическая мембранная регенерация хлоридных растворов травления меди / Я.Ю. Тевтуль, О.В. Нечипоренко, Н.Я. Мах, О.М. Михалецкая // Украинский химический журнал. – 2008. – Т. 74, № 2. – С. 97–101.
6. Кругликов, С.С. Изучение катодных и анодных процессов при электрохимической переработке медно-хлоридного травильного раствора / С.С. Кругликов, Д.Ю. Тураев, В.В. Гулина // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2003. – Т. 11, № 4. – С. 24–34.
7. Кругликов, С.С. Регенерация раствора травления меди в производстве печатных плат методом мембранного электролиза / С.С. Кругликов, Д.Ю. Тураев, А.М. Бузикова // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2009. – Т. XVII, № 1. – С. 59–65.
8. Справочник по печатным схемам: пер с англ. / под ред. Б.Н. Файзулаева, В.В. Квасниченко. – М.: Сов. радио, 1972. – 696 с.



9. **Баранов, Е.А.** Регенерация отработанных травильных растворов в производстве печатных плат / Е.А. Баранов, С.Л. Шевченко, Т.С. Калачик // *Обзоры по электронной технике / ЦНИИ «Электроника»* – М., 1981. – Вып. 7 (784). – 103 с. – (Технология, организация производства и оборудование).
10. **Пат. UA 33071, МПК C01G 3/04 (2006).** Спосіб регенерації відпрацьованого травильного розчину хлориду заліза (III) / Хоботова Е.Б., Ларін В.І., Єгорова Л.М., Даценко В.В., Добріян М.О.; володілець Харк. нац. автомоб.-дор. ун-т. – № U 200801378 ; заявл. 04.02.08 ; опубл. 10.06.2008, Бюл. № 11.
11. Способ регенерации отработанных травильных растворов на основе хлорида железа (III) : А.с. 1258876 СССР, МКИ С 23 G 1/36 / Д.Н. Грицан, В.И. Ларин, Э.Б. Хоботова и др. – Заявл. 02.01.85 ; опубл. 01.02.86.
12. **Пат. UA 40037, МПК C01G 3/00 (2009).** Спосіб сумісної регенерації відпрацьованих травильних розчинів хлориду заліза (III) і хлориду міді (II) / Хоботова Е.Б., Ларін В.І., Єгорова Л.М., Даценко В.В., Добріян М.О., Цаберяба І.Б.; володілець Харк. нац. автомоб.-дор. ун-т. – № U 200811673; заявл. 30.09.2008 ; опубл. 25.03.2009, Бюл. № 6.

*Поступила в редакцію 28.02.2013*

Розроблено способи регенерації відпрацьованих травильних розчинів  $\text{FeCl}_3$  та сумісної регенерації відпрацьованих травильних розчинів  $\text{FeCl}_3$  і  $\text{CuCl}_2$ . Спосіб включає контактне осадження міді на залізі та окислення  $\text{Fe}(\text{II})$  до  $\text{Fe}(\text{III})$  хімічно або електрохімічно. Вивчено усі стадії процесу, оптимізовано їх параметри. Показано переваги проведення циклу «Травлення – регенерація».

Methods of regeneration of spent etching solutions  $\text{FeCl}_3$  and joint regeneration of spent etching solutions  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{CuCl}_2$  were developed. The methods include contact precipitation of copper on iron and chemical or electrochemical oxidation of  $\text{Fe}(\text{II})$  to  $\text{Fe}(\text{III})$ . All stages of the process were studied, their parameters were optimized. The advantages of the cycle etching – regeneration are shown.