

ПУТИ ПЕРЕРАБОТКИ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

С. А. БАБЕНКО, В. П. ПИЩУЛИН

(Представлена научным семинаром кафедры ПМАХП ХТФ)

Травильные растворы имеют состав Fe^{3+} — 70 г/л, Fe^{2+} — 96 г/л, Cu^{2+} — 60 г/л. Образуются такие травильные растворы в результате взаимодействия раствора хлорного железа (уд. вес 1,36—1,40) с медью в процессе травления плат.

Анализ исследований и практика переработки травильных и аналогических медьсодержащих растворов свидетельствуют о том, что утилизацию меди возможно осуществить цементацией, аммиачным способом и выпариванием. Обезвреживание отработанного раствора проще всего достигается нейтрализацией.

Исследование цементации сводилось к нахождению оптимальных условий цементации в зависимости от расхода железных стружек, температуры и времени процесса. Методика исследований следующая. Отработанный травильный раствор в количестве 300 мл заливается в стакан, который помещался в термостат, где поддерживалась определенная температура. В стакан добавлялись железные стружки, в 1,5 и более раза превышающие стехиометрически необходимое для восстановления меди и трехвалентного железа. Через определенные промежутки времени из стакана отбиралась проба и в ней определялось содержание меди, двух- и трехвалентного железа.

Предварительными опытами было установлено, что при комнатной температуре (18—20°С) выделение меди на железных стружках происходит медленно даже при значительном их количестве. Так, даже десятикратное превышение количества стружек сверх стехиометрического в течение суток снизило содержание меди в травильном растворе с 60 до 3,0 г/л. Только полуторакратное превышение и дробная подача железных стружек в течение четырех суток (50, 30, 14, 60% от общего количества стружек в каждые сутки) перевело из раствора 96% в цементную медь. В растворе и в этом случае осталось еще 2,4 г/л меди.

Дальнейшие исследования проводились с полуторакратным превышением количества железных стружек сверх стехиометрического. Изучалось влияние температуры на выход меди из раствора. Результаты опытов (рис. 1) показывают, что с увеличением температуры раствора резко возрастает скорость цементации, т. е. восстановление меди на железных стружках. Так, при температуре 20°С даже за сутки восстановилось меньше половины содержащейся в растворе меди. Нагревание до 40°С ускоряет процесс. После 7 часов взаимодействия в растворе осталось 8,1 г/л меди, при 60°С произошло дальнейшее снижение до 1,5 г/л. Нагревание до 80°С позволило в течение трех часов осадить на

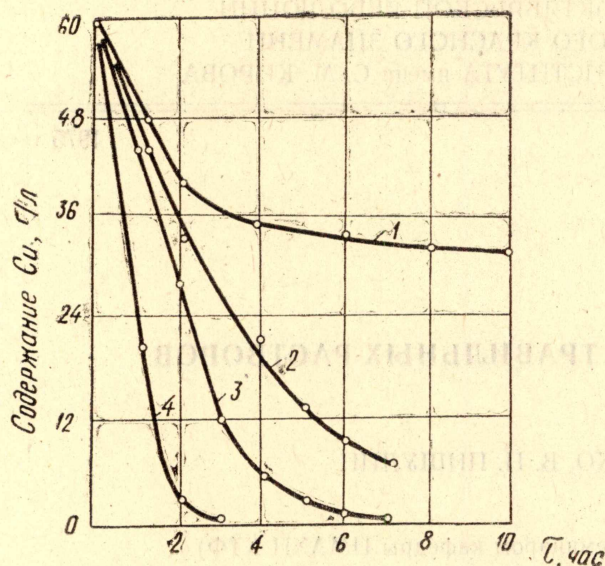
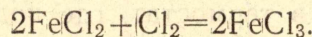


Рис. 1. Влияние температуры и времени цементации на остаточную концентрацию меди в травильном растворе (1 — 20° С, 2 — 40° С, 3 — 60° С, 4 — 80° С)

стружках 99,87% всей меди, содержащейся в отработанном растворе и снизить ее количество в жидкой фазе с 60 до 0,8 г/л. Более полного выделения меди из раствора при дальнейшем ведении процесса (температура 80° С) не происходит.

Необходимо отметить, что цементная медь легко отделяется от поверхности железных стружек. Дальнейшее повышение температуры нецелесообразно, так как резко увеличивается испарение раствора.

Полученный в результате цементации раствор содержит Cu^{2+} — 0,8 г/л, Fe^{3+} — 4,1 г/л, Fe^{2+} — 241,9 г/л и в таком составе не найдет практического применения. Поэтому целесообразно наряду с выделением меди цементацией полученный раствор, содержащий двухвалентное железо, подвергнуть обработке хлором для осуществления реакции



На основании проведенных опытов получен раствор, содержащий Fe^{3+} — 196 г/л и Fe^{2+} — 13 г/л, имеющий удельный вес 1,46, то есть отвечающий требованиям, предъявляемым к травильному раствору для обработки плат. Расход хлора составил 190 г на 1 л раствора.

В лабораторных условиях была осуществлена переработка травильного раствора аммиачной водой с утилизацией железа и меди. Отработанный раствор нейтрализовался 25% NH_4OH , при этом в осадок выпадали гидроксиды железа, а медь в виде медноаммиачного комплекса переходила в раствор. После отделения на фильтре осадка раствор выпаривался. В процессе выпарки, применяя дефлегматор и холодильник, удается разделить пары воды и аммиака на воду и раствор NH_4OH , который можно вновь использовать для нейтрализации отработанного травильного раствора.

В результате проведенных исследований найдено, что для переработки 1 л травильного раствора необходимо 1,75 л 25% NH_4OH , для промывки осадка — 0,75 л воды. При этом получено 415 г гидроксидов железа и 195 г солей меди, которые можно использовать как вторичное сырье, и 0,9 л аммиачной воды, возвращаемой в голову процесса. Таким образом, аммиачная обработка травильного раствора позволяет отделить хлорную медь от хлорного железа и получить соединения меди и железа в виде твердых продуктов, удобных для транспортирования.

Обезвреживание и утилизация отработанного травильного раство-

ра возможны путем его концентрирования выпариванием. Вторичный пар после конденсации только имеет слабоокислую реакцию, не содержит никаких примесей, поэтому может быть сброшен в канализацию вместе с промывными водами после их нейтрализации. Хлориды железа и меди в виде кристаллогидратов содержатся в 1 л раствора в количестве 845 г. Так как плотность отработанного раствора 1400 г/дм^3 , то для выделения в твердом виде указанных соединений необходимо из каждого литра раствора удалить 555 г воды. Для выпаривания использовали электрический нагрев переменным током в аппарате с графитовыми электродами. В результате проведенных исследований получены все необходимые данные для расчета промышленного аппарата с прямым электрическим нагревом.

После выпаривания смесь солей не может быть использована как вторичное сырье. Для нахождения области их применения следует провести специальные исследования. Из литературных данных [1] известно, что хлорное железо с успехом применяют для укрепления грунтов. С этой целью, вероятно, можно будет использовать и полученные в результате выпарки хлориды железа и меди.

Методика исследований по нейтрализации отработанных растворов сводилась к нахождению оптимального расхода реагентов для перевода хлоридов железа и меди в соединения, не растворимые в воде. Найдено, что для нейтрализации 1 л отработанного раствора требуется затратить 0,35 кг NaOH, 0,55 Na_2CO_3 или 0,40 кг CaO. Благодаря добавлению вышеуказанных реагентов образуется осадок, объем которого через час сстояния равен 44% для Na_2CO_3 , 75% для едкого натра и 80% для известкового молока.

Сравнение предлагаемых способов переработки травильных растворов по экономичности, сложности технологии и безопасности позволяет рекомендовать для промышленного внедрения в случае утилизации меди цементацию, а для обезвреживания — выпаривание прямым электрическим нагревом или нейтрализацию известковым молоком.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Ф. Богданов. К вопросу укрепления грунтов гуматами железа. Сб. Грунтоведение и инженерная геология. Изд-во Ленинградского университета, 1964.