

УДК 628.3

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОБРАБОТКИ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВОД УЧАСТКОВ
ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ**В.М. Рогов¹, А.А. Нестер²¹ Ровенский филиал Европейского университета,
г. Ровно, Украина² Хмельницкий национальный университет,
г.Хмельницкий, Украина
E-mail: nester111@yandex.ru

Рогов Владимир Михайлович, д-р техн. наук, профессор кафедры менеджмента Ровенского филиала Европейского университета.

E-mail: vladim_rogov@mail.ru
Область научных интересов: очистка сточных вод.

Нестер Анатолий Антонович, канд. техн. наук, доцент кафедры охраны труда и безопасности жизнедеятельности Хмельницкого национального университета.

E-mail: nester111@yandex.ru
Область научных интересов: очистка сточных вод.

Статья посвящена исследованиям очищения водных травильных растворов, утилизации и регенерации отработанных растворов, подбору материалов катодов, анодов. Исследования проведены в различных условиях, возможных в реальном производстве печатных плат, и направлены на уменьшение вредного воздействия на окружающую среду. Полученные результаты дают возможность сопоставить варианты для принятия решений в производстве и обработки сточных вод участков печатных плат.

Ключевые слова:

Утилизация и регенерация отработанных растворов, сточные воды, диафрагма, электролизер.

Введение

Проблема утилизации отходов промышленного и бытового происхождения приобретает в данное время все более острый характер в связи с тем, что объемы генерирования отходов постоянно возрастают, тогда как темпы их переработки несравненно малы. В результате к настоящему времени накоплены сотни миллионов тонн разных твердых отходов, которые необходимо переработать и обезвреживать. Масштабы ежегодного продуцирования и накопления твердых отходов требуют создания мощных перерабатывающих установок производительностью, измеряемой миллионами тонн в год. Основным источником загрязнений окружающей среды ионами тяжелых металлов являются многокомпонентные сточные воды гальванического производства от операций промывок и основных технологических операций, а поэтому создание и отработка технологий для удаления металлов является важной задачей проектирования оборудования [1].

Анализ последних исследований и публикаций. Анализ патентной и технической литературы показал, что решением проблемы отработанных растворов является переход на производственный процесс на базе замкнутого цикла в единой технологической операции.

Вместе с тем сточные воды предприятий надлежащим образом не исследованы, не разработаны надежные конструкции и технологии, которые могли бы обеспечить специальную обработку с целью удаления тяжелых металлов и автоматизированную технологию повторного использования сточных вод конкретного производства [2].

Постановка задачи. Учитывая сложившееся положение, мы провели несколько исследований, которые должны послужить основой для уменьшения сброса отработанных водных растворов. Часть этих испытаний изложена ниже.

Изложение исследований

Исследование процессов утилизации и регенерации отработанного раствора персульфата аммония после травления меди на участке печатных плат проводилось на модельном растворе. Модельный отработанный раствор персульфата аммония получали путем травления в свежеприготовленном растворе, содержащем $100 \text{ г/дм}^3 / \text{NH}_4/2\text{S}_2\text{O}_8$ и $300 \text{ г/дм}^3 \text{ NH}_4\text{OH}$, медной стружки или пластин. Поверхность стравливаемых образцов предварительно обезжиривалась окисью магния и промывалась дистиллированной водой. Исследования проводились на растворах с различным содержанием меди.

Как показали спектрофотометрические исследования, в отработанном растворе персульфата аммония практически вся медь находилась в виде аммиачных комплексов, которые весьма устойчивы при $\text{pH} > 8$. В аммиачных растворах меди существует равновесие между различными комплексными формами, где наиболее устойчивы тетрааммиакаты меди.

Из известных методов переработки сточных вод с высоким содержанием ионов металлов, а именно электрохимической регенерации, осаждения, кристаллизации, ионного обмена, электродиализа для целей переработки указанного раствора наиболее приемлемы первые два, так как метод кристаллизации не позволяет осуществить регенерацию раствора, а все остальные предназначены для переработки малоконцентрированных растворов.

Исходя из этого положения, проведены исследования по переработке растворов электрохимическим методом, которые проходили в открытом стеклянном электролизере емкостью $0,35 \text{ дм}^3$ без разделения межэлектродного пространства. В качестве катода использовали титановые пластины, $S = 0,4$ и $0,15 \text{ дм}^2$, анодом являлись пластины из графита (ЭГ-2) и платинированного титана такой же площади. Перемешивание раствора в межэлектродном пространстве осуществлялось с помощью магнитной мешалки. Плотность тока составляла 10 А/дм^2 .

В первой серии в начальной стадии процесса электролиза при использовании любых анодных материалов происходило выделение металлической меди, в дальнейшем по мере снижения концентрации металла в растворе медь выделялась в виде рыхлого черного порошка окиси меди. Полученные результаты представлены в табл. 1–3.

Как видно из полученных результатов, в щелочной среде скорость осаждения металла больше, чем в нейтральной, лучшим материалом анода является платинированный титан.

Вторая серия опытов проводилась в электролизере открытого типа с нейтральной мипластовой диафрагмой. Объемы катодного и анодного отсеков были равны и составляли 1 дм^3 . Катод был изготовлен из титанового сплава ВТ-1, анод – из графита. Electroды имели одинаковые размеры, расстояние между электродами составляло 20 мм. Плотность тока равнялась 5 и 10 А/дм^2 . Катодная и анодная камеры заполнялись модельным раствором с одинаковым содержанием меди. Раствор перемешивали с помощью магнитной мешалки.

В процессе электролиза на катоде наблюдалось выделение металлической меди в виде порошка, слабо сцепленного с поверхностью катода, при плотности тока 5 А/дм^2 слой металлического покрытия был более плотным. Результаты опытов представлены в табл. 4, 5.

Из полученных результатов видно, что при плотности тока 5 А/дм^2 снижение концентрации меди в растворе происходило медленнее, чем при плотности тока 10 А/дм^2 . Затраты электроэнергии на 1 гр выделившегося металла при большем значении плотности тока более чем в два раза превышают удельный расход электроэнергии при меньшем значении плотности.

Таблица 1. Изменение концентрации меди в отработанном растворе персульфата аммония в процессе электролиза: $V = 0,35 \text{ дм}^3$; катод титановый $S = 0,4 \text{ дм}^2$; анод графитовый $S = 0,4 \text{ дм}^2$; $l = 0,1 \text{ дм}$; плотность тока = 10 А/дм^2

| Исх. концентрация меди в р-ре, г/дм ³ | рН | | Температура исх. раствора, °С | Температура после электролиза, °С | Время электролиза, ч | Концентрация меди в р-ре после электролиза | | Хар-ка осадка на катоде | Вес осадка | Расход электр. вт-ч/г |
|--|-------|-------------------|-------------------------------|-----------------------------------|----------------------|--|-------|--|------------|-----------------------|
| | исх. | после электролиза | | | | г/дм ³ | % | | | |
| 27,96 | 12,2 | 11,05 | 21 | 37 | 0,5 | 19,52 | 69,81 | Металлич. мед. поверх. окисл. Аморф. черный осадок | 2,6057 | 2,02 |
| | 11,05 | 10,20 | 22 | 36 | 1,0 | 12,27 | 43,88 | --/-- | 2,5789 | 2,18 |
| | 10,20 | 9,80 | 22 | 40 | 1,5 | 5,66 | 20,24 | --/-- | 2,9165 | 2,30 |
| | 9,80 | 9,90 | 18 | 34 | 2,0 | 1,27 | 4,54 | --/-- | 2,6386 | 2,56 |
| | 9,90 | 9,90 | 26 | 38 | 2,5 | 0,317 | 1,13 | --/-- | 0,6250 | 3,10 |
| | 9,90 | 9,95 | 38 | 38 | 3,0 | 0,120 | 0,40 | --/-- | 0,3230 | 3,70 |

Образования персульфата аммония в анолите при использованной плотности тока не происходило. Последнее обстоятельство позволяет сделать заключение о непригодности графитовых анодов для этих целей (это и было представлено выше). С целью утилизации меди из исследуемого раствора и восстановления травильной активности последнего были проведены опыты, в которых катодное пространство заполнялось раствором с высоким содержанием меди, анодное – раствором, предварительно обработанным в катодном пространстве с малым содержанием металла и не содержащим персульфата аммония.

В процессе электролиза происходило сильное газовыделение аммиака, рН раствора в анодном пространстве снижалось до 6,5. Длительность электролиза составляла 3 часа.

После насыщения полученного анолита газообразным аммиаком до рН = 9,8 производили определение его травильной способности путем сравнения скорости травления медного образца марки М-1 в регенерированном и свежеприготовленном растворе персульфата аммония.

Поверхность пластин перед травлением обезжиривалась окисью магния, промывалась дистиллированной водой. После сушки пластины взвешивались и помещались на 10 минут в травильный раствор, после чего снова промывались дистиллированной водой и взвешивались после сушки. Площадь образцов $S = 1 \text{ дм}^2$, объем раствора $0,5 \text{ дм}^3$. Раствор перемешивался с помощью магнитной мешалки.

Таблица 2. Изменение концентрации меди в отработанном растворе персульфата аммония в процессе электролиза: $V = 0,1 \text{ дм}^3$, катод титановый $S = 0,15 \text{ дм}^2$; анод графитовый $S = 0,15 \text{ дм}^2$; $l = 0,1 \text{ дм}$; плотность тока 10 А/дм^2 ; $U = 3 \text{ В}$

| Исх. концентрация меди в р-ре, г/дм ³ | рН | | Температура исх. раствора, °С | Температура после электролиза, °С | Время электролиза, ч | Концентрация меди в р-ре после электролиза | | Хар-ка осадка на катоде | Вес осадка | Расход электр. вт-ч/г |
|--|------|-------------------|-------------------------------|-----------------------------------|----------------------|--|-------|---|------------|-----------------------|
| | исх. | после электролиза | | | | г/дм ³ | % | | | |
| | | | | | | | | | | |
| 30,50 | 6,50 | 7,00 | 23,0 | 46,0 | 0,5 | 21,28 | 69,77 | Металлич. медь. Порошок меди. окис. Аморф. черный --/-- | 0,7938 | 2,44 |
| | 7,00 | 8,30 | 31,5 | 46,5 | 1,0 | 11,36 | 37,24 | | 0,5153 | 2,37 |
| | 8,30 | 8,35 | 32,0 | 46,0 | 1,5 | 2,80 | 9,18 | | 0,1948 | 2,49 |
| | 8,35 | 8,95 | 34,0 | 37,0 | 2,0 | 0,06 | 0,20 | | 0,0150 | 2,95 |
| $V = 0,25 \text{ дм}^3$. Катод титановый $S = 0,4 \text{ дм}^2$. Анод графитовый $S = 0,4 \text{ дм}^2$. $L = 10,1 \text{ дм}$. Плотность тока 10 А/дм^2 . $U = 5 \text{ В}$. | | | | | | | | | | |
| 47,97 | 9,25 | – | 25,0 | 43,0 | 0,5 | 39,05 | 81,40 | Пленка метал .медь --/-- Метал. медь поверхн. окисления --/-- Порошок черный --/-- | 2,23 | 4,45 |
| | – | – | 40,0 | 43,0 | 1,0 | 32,00 | 66,71 | | 2,40 | 5,00 |
| | – | – | 41,0 | 50,0 | 1,5 | 25,20 | 52,53 | | 2,20 | 5,25 |
| | – | – | 49,0 | 53,0 | 2,0 | 18,54 | 38,64 | | 1,41 | 5,45 |
| | – | – | 52,0 | 53,0 | 2,5 | 11,52 | 24,01 | | 1,71 | 5,50 |
| | – | 8,95 | 52,0 | 57,0 | 3,0 | 4,51 | 9,40 | | 1,506 | 5,50 |

Полученные результаты дают представление о том, что полная регенерация раствора персульфата аммония достигается при анодной плотности тока не менее 10 А/дм^2 , травильные характеристики раствора после регенерации не отличаются от травильных характеристик свежеприготовленного раствора. Расход электроэнергии на регенерацию составил $37,5 \text{ Ач/дм}^3$.

Применение высокой анодной плотности определяет высокую скорость разрушения анодного материала, что является недостатком такого метода.

Далее были проведены опыты на герметичной проточной установке, в которых ставилась цель регенерации раствора и утилизации стравленной меди в рецикле с процессом травления. Схема установки представлена на рис.1.

Таблица 3. Изменение концентрации меди в отработанном растворе персульфата аммония в процессе электролиза: $V = 0,35 \text{ дм}^3$; катод титановый $S = 0,4 \text{ дм}^2$; анод графитовый $S = 0,4 \text{ дм}^2$; $l = 0,1 \text{ дм}$; плотность тока 10 А/дм^2 ; $U=3 \text{ В}$

| Исх. концентрация меди в р-ре, г/дм ³ | рН | | Температура исх. раствора, °С | Температура после электролиза, °С | Время электролиза, ч | Концентрация меди в р-ре после электролиза | | Хар-ка осадка на катоде | Вес осадка | Расход электр-ва вт-ч/г |
|--|------|-------------------|-------------------------------|-----------------------------------|----------------------|--|-------|-------------------------|------------|-------------------------|
| | исх. | после электролиза | | | | г/дм ³ | % | | | |
| | | | | | | | | | | |
| 8,46 | 6,90 | 7,90 | 41 | 43 | 0,5 | 34,31 | 58,68 | Пленка метал. | 1,9612 | 0,71 |
| | 7,90 | 7,85 | 43 | 40 | 1,0 | 27,39 | 46,85 | --/-- | 2,1230 | 1,12 |
| | 7,85 | 7,15 | 40 | 41 | 1,5 | 22,06 | 37,75 | --/-- | 1,9960 | 1,48 |
| | 7,15 | 7,15 | 40 | 40 | 2,0 | 17,62 | 30,15 | --/-- | 1,8720 | 1,76 |
| | 7,15 | 7,10 | 40 | 43 | 2,5 | 14,30 | 24,46 | Метал.медь окисл. | 1,7480 | 1,94 |
| | 7,10 | 6,95 | 42 | 45 | 3,0 | 11,19 | 19,14 | --/-- | 1,6290 | 2,18 |
| | 6,95 | 7,10 | 38 | 40 | 3,5 | 8,57 | 14,65 | Аморф.черный порошок | 1,1600 | 2,40 |
| | 7,15 | 7,65 | 39 | 42 | 4,0 | 5,13 | 8,77 | --/-- | 1,4900 | 2,70 |
| | 7,65 | 8,45 | 42 | 47 | 4,5 | 1,953 | 3,34 | --/-- | 1,3900 | 2,86 |
| | 8,45 | 7,50 | 46 | 48 | 5,0 | 0,630 | 1,07 | --/-- | 0,0920 | 2,96 |

Принцип работы установки заключается в последовательном прохождении электролита сначала через катодное пространство, в котором на титановом катоде выделялась стравленная медь, затем – через анодное, где на аноде из платинированного титана осуществилось окисление сульфат-ионов до персульфата. Далее раствор поступал в травильную камеру, в которую помещались медные пластины, после чего он охлаждался, и цикл снова повторялся. Общий объем раствора в системе составлял 10 дм^3 . В качестве исходного электролита был использован отработанный травильный раствор, не содержащий персульфата аммония.

При работе установки поддерживалась начальная температура, равная $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Величина катодной плотности тока составляла $10\text{--}20 \text{ А/дм}^2$, анодной – $40\text{--}80 \text{ А/дм}^2$, межэлектродное расстояние 50 мм . Катодное и анодное пространство разделялось нейтральной мипластовой диафрагмой. Скорость протекания изменялась от 10 до $20 \text{ дм}^3/\text{час}$.

Начальное образование персульфата аммония и восстановление травильной способности раствора наблюдалось при достижении плотности тока 80 А/дм^2 . Скорость травления составляла $0,020\text{--}0,025 \text{ мг/дм}^2 \text{ мин}$.

При более низких плотностях травление медных пластин не происходило. Медь в катодном пространстве выделялась на катоде в виде порошка.

Таблица 4. Изменение концентрации меди в отработанном растворе персульфата аммония в процессе электролиза его в диафрагменном электролизе: $l = 0,2$ дм, $U = 12$ В, $S_K = S_a = 0,8$ дм²

| Исх. концентрация меди в р-ре, г/дм ³ | рН | Плотность тока, А/дм ² | Время электролиза, ч | Остаточная концентрация меди в католите | | Остаточная концентрация меди в анолите | | Расход электроэнергии, Вт-ч/г |
|--|-------|-----------------------------------|----------------------|---|-------|--|-------|-------------------------------|
| | | | | г/дм ³ | % | г/дм ³ | % | |
| 24,9 | 10,86 | 10 | 1,0 | 15,95 | 64,05 | 22,30 | 89,56 | 8,28 |
| | | | 1,5 | 13,65 | 54,86 | 22,08 | 88,67 | 10,24 |
| | | | 2,0 | 10,35 | 40,32 | 21,92 | 88,03 | 10,76 |
| | | | 2,5 | 6,35 | 25,50 | 19,82 | 77,06 | 10,46 |
| | | | 3,0 | 3,43 | 13,78 | 16,41 | 65,98 | 9,61 |
| | | | 3,5 | 1,91 | 7,86 | 14,02 | 56,51 | 9,93 |
| | | | 4,0 | 1,20 | 4,81 | 12,52 | 50,28 | 10,64 |
| | | | 4,5 | 0,85 | 3,41 | 9,50 | 38,15 | 10,95 |
| | | | 5,0 | 0,75 | 3,01 | 6,85 | 27,51 | 11,37 |

Таблица 5. Изменение концентрации меди в отработанном растворе персульфата аммония в процессе электролиза его в диафрагменном электролизе: $l = 0,2$ дм, $U = 7$ В, $S_K = S_a = 0,8$ дм²; $V_{p-ра} = 1$ дм³

| Исх. концентрация меди в р-ре, г/дм ³ | рН | Плотность тока, А/дм ² | Время электролиза, ч | Остаточная концентрация меди в католите | | Остаточная концентрация меди в анолите | | Расход электроэнергии, Вт-ч/г |
|--|------|-----------------------------------|----------------------|---|-------|--|-------|-------------------------------|
| | | | | г/дм ³ | % | г/дм ³ | % | |
| 33,04 | 11,6 | 5 | 1,07 | 27,87 | 84,65 | 31,94 | 96,67 | 4,46 |
| | | | 1,5 | 24,46 | 74,03 | 30,56 | 92,49 | 3,79 |
| | | | 2,0 | 20,41 | 61,77 | 29,42 | 89,04 | 3,45 |
| | | | 3,0 | 16,98 | 51,39 | 28,18 | 85,29 | 4,01 |
| | | | 4,0 | 14,02 | 42,43 | 26,95 | 81,56 | 4,46 |
| | | | 5,0 | 10,99 | 33,26 | 24,05 | 72,79 | 4,51 |
| | | | 6,0 | 8,42 | 25,51 | 20,97 | 63,46 | 4,57 |
| | | | 7,0 | 5,84 | 17,70 | 17,40 | 52,66 | 4,58 |
| | | | 8,0 | 3,33 | 10,08 | 15,60 | 41,22 | 4,75 |

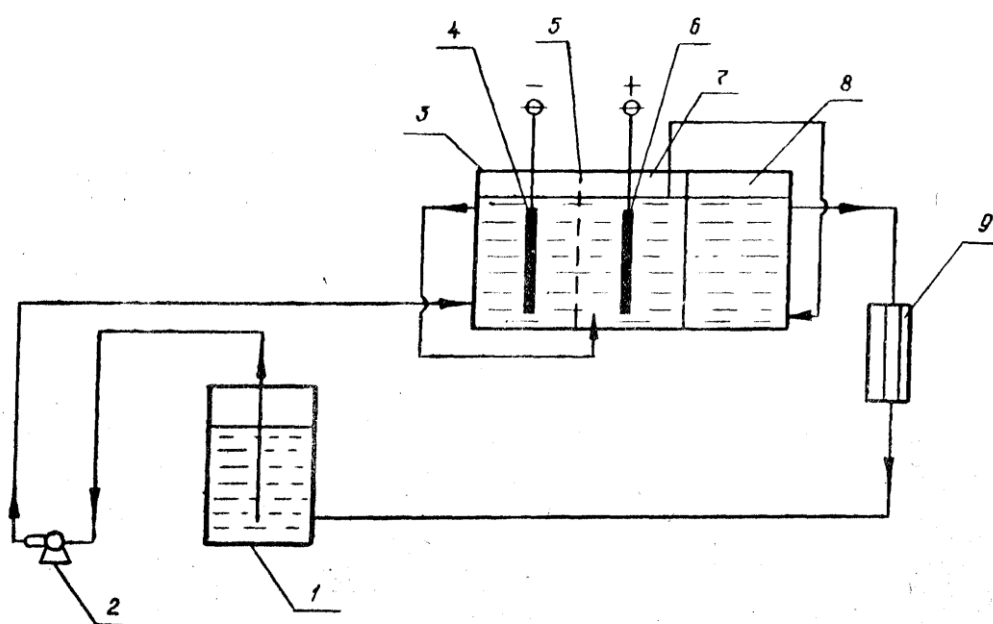


Рис. 1. Схема лабораторной установки: 1 – емкость с отработанным травильным раствором; 2 – насос; 3 – катодная камера; 4 – катод; 5 – диафрагма; 6 – анод; 7 – опорная камера; 8 – травильная камера; 9 – холодильник

При использовании метода химической нейтрализации необходимо учитывать, что аммиакаты одновалентной и двухвалентной меди устойчивы только в щелочных растворах, и при подкислении растворов они разрушаются. Это явление использовано нами для выделения меди из отработанных травильных растворов.

С целью извлечения меди из отработанного травильного раствора были проведены опыты, в которых исследуемый раствор обрабатывался концентрированной соляной кислотой. Изменение концентрации меди в процессе подкисления исследуемого раствора представлено в табл. 6. После отстаивания осадок отделяли от раствора фильтрованием, промывали дистиллированной водой, высушивали в сушильном шкафу при 120 °С.

Как показали анализы, полученный осадок отвечает формуле $\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{Cl}_2\text{SO}_4$, что указывает, что осадок состоит из хлоридов и сульфатов. Содержание меди в осадке составляло 43,26 %, содержание хлоридов – 19,2 %, содержание сульфата – 24,82–25,80 %.

Исследование растворимости основных хлоридов, основных сульфатов, а также смешанных основных солей показало, что все эти соединения обладают минимальной растворимостью в интервале pH = 5–6, что видно из представленных данных (табл. 6), минимальное количество меди (1,29 %) в растворе остается при pH = 5,6. Расход кислоты при этом составлял приблизительно 3 моля на 1 моль меди. Основные хлориды и сульфат меди хорошо растворяются в кислотах и аммиачно-хлоридных буферных растворах.

Полученный осадок использовали для приготовления травильного раствора следующего состава: $\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{Cl}_2\text{SO}_4$ – 70–85 г/дм³, NH_4Cl – 250 г/дм³, NH_4OH – 300 мл/дм³.

Травильную характеристику данного раствора оценивали, сравнивая скорости травления данного раствора и раствора, приготовленного на основе $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ч.д.а.

Результаты опытов представлены в табл. 7.

Таблица 6. Изменение концентрации меди в отработанном травильном растворе персульфата аммония в процессе его нейтрализации соляной кислотой. Исходный объем раствора 1 дм³

| Исходная концентрация меди в растворе, г/дм ³ | Объем прибавляемой соляной кислоты, дм ³ | рН раствора | Остаточная концентрация меди в растворе | |
|--|---|-------------|---|-------|
| | | | г/дм ³ | % |
| 54,01 | 0,120 | 8,10 | 36,85 | 68,22 |
| | 0,040 | 7,83 | 25,42 | 47,06 |
| | 0,004 | 7,80 | 23,51 | 43,52 |
| | 0,012 | 7,74 | 20,65 | 38,23 |
| | 0,020 | 7,55 | 14,36 | 26,58 |
| | 0,020 | 5,25 | 8,52 | 15,77 |
| | 0,020 | 6,66 | 2,07 | 3,77 |
| | 0,004 | 6,07 | 0,95 | 1,76 |
| | 0,002 | 5,60 | 0,70 | 1,29 |
| | 0,002 | 5,25 | 0,70 | 1,29 |
| | 0,002 | 4,95 | 0,85 | 1,57 |

Таблица 7. Сравнение скоростей травильных растворов на основе CuCl₂·2H₂O ч.д.а. и Cu₃(OH)₂Cl₂SO₄

| Температура, °С | Время, мин | Скорость травления, мг/дм ² , мин | | | |
|-----------------|------------|--|--------|---|--------|
| | | CuCl ₂ ·2H ₂ O ч.д.в. | | Cu ₃ (OH) ₂ Cl ₂ SO ₄ | |
| | | 70 г/л | 85 г/л | 70 г/л | 85 г/л |
| 50 | 10 | 239,1 | 414,4 | 275,0 | 428,8 |
| | 20 | 188,1 | 372,2 | 240,5 | 376,4 |
| | 30 | 186,1 | 359,0 | 212,9 | 356,0 |
| | 40 | 176,1 | 327,9 | 173,1 | 326,8 |
| | 50 | 174,6 | 238,8 | 167,5 | 223,2 |
| | 60 | 174,7 | 238,8 | 165,8 | 223,2 |
| | 70 | 164,1 | 175,6 | 160,0 | 163,2 |
| | 80 | 154,0 | 170,2 | 152,2 | 162,4 |

Исследование скорости травления меди в исследуемых растворах показало, что скорость травления меди при 50 °С растворами одинаковой концентрации по меди, приготовленными из основных солей меди и хлорида, одинакова. Следовательно, основные соли меди (II) могут быть использованы для приготовления травильных растворов.

Изучение процесса обезвреживания отработанного раствора химического меднения при разработке технологического регламента проводилось на модельных растворах.

Состав модельного раствора был следующим: CuSO₄·5H₂O – 25 г/л; NCl₂·6H₂O – 6 г/л; NaOH – 15 г/л; Na₂CO₃·10H₂O – 12 г/л; K, Na окислы 4H₂O – 75 г/л; формалина 33% – 12 г/л.

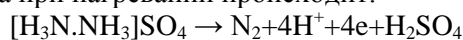
Растворы готовились на дистиллированной воде с использованием химикатов «хч» и «чда». Контроль за изменением концентрации меди и никеля в растворе в процессе исследований проводился комплексонометрическим методом.

С целью удаления ионов меди и никеля из данного раствора была проведена серия поисковых опытов, в которых исследовали действие электрического тока, окислителей, восстановителей, а также влияние повышения температуры на данный раствор.

В качестве окислителей использовали озон, перекись водорода, гипохлорит натрия. Исследования проводились в кислой (рН = 2–3), нейтральной (рН = 7), щелочной (рН = 12) областях рН, используя при этом каждый окислитель в отдельности и в сочетании друг с другом. Как и предполагалось, эффект был отрицательным, так как медь и никель в растворе находятся в виде довольно прочных тартратных комплексов.

В наших опытах озон и гипохлорит натрия не оказывали никакого действия на исследуемый раствор. Что касается перекиси водорода, можно сказать, что последняя обладает раз-

рушающим действием на тарtratный комплекс меди в щелочной среде, о чем свидетельствует выпадение осадка гидроокисей меди и никеля и резкое снижение их концентрации в растворе. Однако, как было установлено, процесс является обратимым. Удаление ионов меди и никеля из раствора происходит лишь в присутствии избытка перекиси водорода, но, как известно, медь является активным катализатором разложения данного окислителя, что способствует увеличению скорости обратного процесса. В данном случае осадок не удалось отделить от раствора, так как происходило его растворение вследствие связывания ионов меди и никеля в тарtratный комплекс. В качестве восстановителя был использован серноокислый гидразин. В водном растворе серноокислого гидразина при нагревании происходит:



Этим обусловлены его восстановительные свойства. Как известно, этот восстановитель хорошо восстанавливает медь из аммиачного раствора сульфата меди.

Навеску серноокислого гидразина вводили в исследуемый раствор, который затем нагревали до кипения. Опыты проводились в кислой (pH = 3), нейтральной (pH = 7) и щелочной (pH = 12) областях pH. Соотношение меди и серноокислого гидразина составляло 1:1, 1:2, 1:5. Однако только в нейтральной области pH при соотношении 1:5 удалось получить частичное восстановление меди до металлической в виде налета на стенках сосуда, а на дне последнего выпал аморфный осадок медно-красного цвета, предположительно Cu_2O . Концентрация меди в растворе снижалась в два раза. Дальнейшее увеличение дозы серноокислого гидразина результат не улучшило.

Выводы

1. Проведенные испытания электрохимическим методом показали, что лучшим материалом анода при переработке сточных вод гальванического производства от операций промывок и основных технологических операций, содержащих медь, является платинированный титан.

2. При проведении опытов в электролизере открытого типа с нейтральной мипластовой диафрагмой при плотности тока 5 A/дм^2 снижение концентрации меди в растворе происходило медленнее, чем при плотности тока 10 A/дм^2 . При этом затраты электроэнергии на 1 гр выделившегося металла при большем значении плотности тока более чем в два раза превышают удельный расход электроэнергии при меньшем значении плотности.

3. Исследования скорости травления меди в исследуемых растворах показало, что скорость травления меди при $50 \text{ }^\circ\text{C}$ растворами одинаковой концентрации по меди, приготовленными из основных солей меди и хлорида, одинакова. Следовательно, основные соли меди (II) могут быть использованы для приготовления травильных растворов. Этот показатель является очень важным для установления заданной скорости травления с одновременным процессом регенерации травильного раствора и уменьшения сбросов отработанных травильных растворов.

4. Проведение испытаний по удалению ионов меди и никеля из модельного раствора, где исследовали действие окислителей, восстановителей положительного действия не выявили.

5. Полученные результаты дают возможность сопоставить варианты для принятия решений в производстве и обработки сточных вод участков печатных плат, гальванических цехов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Запольский А.К., Образцов В.В. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства. – К. : Техника, 1989. – 199 с.
2. Гибкие автоматизированные гальванические линии / В.Л. Зубченко, В.И. Захаров, В.М. Рогов и др.; под общ. ред. В.Л. Зубченко. – М.: Машиностроение. – 1989. – 672 с.

Поступила 09.02.2015 г.