

веществ, загрязняющих окружающую среду / Под ред. Ю.А. Рахманина, Г.Г. Онищенко М.: НИИ ЭЧ и ГОС, 2002. 408 с.

18. Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду. Р 2.1.10.1920-04. М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. С. 143.

19. Savin Yu. Investigation of Chemical Contamination of the Marine Environment in the Sites of Chemical Weapons Dumping in the Baltic Sea // Report at the

Working Meeting of the Consortium. Helsinki, 2007. P. 1–35.

20. Концепция метрологического обеспечения уничтожения химического оружия и его бывших производств в Российской Федерации // Приказ Госкомитета РФ по стандартизации и метрологии от 11 марта 2001 года, № 78.

21. Новиков С.М. Алгоритмы расчёта доз при оценке риска, обусловленного многосредовым воздействием химических веществ. М.: Консультационный центр по оценке риска, 1999. С. 2–18.

УДК 628.349.087

Электрохимическая очистка разбавленных растворов травления производства печатных плат

© 2009. О.С. Гигина, аспирант, Н.А. Быковский, к.т.н., доцент, Е.А. Кантор, д.х.н., профессор, Уфимский государственный нефтяной технический университет, e-mail: gig-jlga@yandex.ru, nbikovsky@list.ru

Рассмотрены некоторые методы очистки сточных вод гальванических производств и производства печатных плат от тяжелых металлов. Проведена электрохимическая обработка разбавленных кислотных растворов травления производства печатных плат, содержащих медь. Изучено влияние разбавления водой травящего раствора на эффективность процесса электрохимического извлечения меди. Определены оптимальные параметры проведения процесса: катодная плотность тока и температура раствора.

Different methods of cleaning electroplating drain water and print plates production effluents of heavy metals were considered. Electrochemical processing of diluted acidic print plates production drain water of etching processes that contain copper was made. The influence of drain etching water dilution on the the process of electrochemical copper extraction was studied. The optimal technological parameters for the process such as solution temperature and density of cathodes current were determined.

Ключевые слова: сточные воды, очистка, медь (II), электролизёр
Key words: drain water, cleaning, copper (II), electrolyzer

На предприятиях приборостроения к экологически опасным видам производства относятся гальвано-химические процессы, в том числе и процессы, применяемые при изготовлении печатных плат. В этих процессах применяют химические реагенты более 100 наименований, значительное количество которых переходит в твердые, жидкие и газообразные отходы, обычно содержащие токсичные вещества, немалая доля которых является ценными материалами.

Ежегодно в сточных водах гальванических цехов теряется свыше 460 тонн меди [1]. Соединения меди представляют значительную опасность для природной среды, поскольку

обладают высокой токсичностью и кумулятивным эффектом [2]. Отведение сточных вод таких производств в канализационные сети городов приводит к нарушению процессов биологической очистки и накоплению ионов металлов в органических осадках, создавая сложности при их утилизации и складировании.

Полноценное извлечение ионов тяжёлых металлов из сточных вод и отработанных технологических растворов промышленных предприятий объясняется не только необходимостью защиты окружающей среды, но и ценностью самих металлов. Поэтому всё более пристальное внимание обращают на

себя технологии, позволяющие эффективно извлекать ионы металлов из сточных вод и создавать замкнутые системы оборотного водоснабжения [3].

К настоящему времени разработаны и внедрены в практику различные способы очистки сточных вод гальванических производств и производства печатных плат от тяжёлых металлов и сопутствующих загрязнений [4–6].

Реагентные методы наиболее распространены и связаны с химическим осаждением металлов посредством обработки стоков щёлочью, карбонатами, сульфидами, железным купоросом. Образующие труднорастворимые соединения отделяют от жидкой фазы обычными способами, принятыми в водоочистке (отстаивание, флотация, фильтрация и др.). Несмотря на сравнительную простоту и надёжность, у этих методов есть существенные недостатки. В частности, при очистке стоков гальванических производств невозможно установить режим (диапазон рН), обеспечивающий совместное осаждение различных металлов, поскольку некоторые металлы обладают амфотерными свойствами [7]. Наличие в растворе комплексообразователей также затрудняет выделение металлов. Известковые реагенты усложняют решение проблем, связанных с утилизацией осадка. В целом, применение реагентных технологий связано со значительным расходом химикатов и вторичным загрязнением очищаемой воды, а также характеризуется потерей ценных химических продуктов и металлов. Используемые в настоящее время химические способы очистки в сочетании с механическим отстаиванием позволяют извлекать всего 50–80% загрязнений, в то же время образуется значительное количество гальваношламов, которые необходимо перерабатывать или утилизировать.

Более совершенный ионно-обменный метод позволяет достигнуть высокой степени очистки, допускающей осуществить возврат основной массы воды в производство. Тем не менее и этот метод также влечёт за собой значительные потери дополнительных материалов (кислоты, щёлочи) в виде элюатов, затрачиваемых на периодическую обработку ионно-обменных смол с целью их регенерации. В результате регенерации ионно-обменных смол образуются хлориды металлов, которые направляются в нейтрализаторы, осаждаются в виде гидроксидов металлов, обезвреживаются и также поступают в отвал.

Электрохимические способы позволяют очищать стоки от загрязнений до предельно

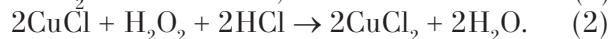
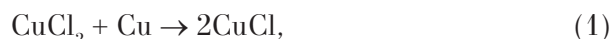
допустимых концентраций, концентрировать и извлекать ценные химические продукты и металлы. Во многих случаях электрохимические способы являются экологически чистыми, исключая «вторичное» загрязнение воды анионами и катионами, характерное для реагентных способов [8].

В производстве печатных плат процесс травления является распространённой технологической операцией. Травление – химическое растворение материала под действием жидких травящих растворов или активированных газов (плазмохимическое травление). В большинстве случаев технология травления применяется для создания проводящего рисунка печатной платы. Широкое применение для операций травления получили травящие растворы на основе хлорида меди (CuCl_2) [5]. В ходе операции травящие растворы, как правило, подвергаются коррекции, в процессе которой часть раствора сливается. Образуются отработанные травящие растворы (ОТР) с содержанием меди от 100 г/л до 160 г/л. Совместная обработка ОТР с общезаводскими стоками реагентным методом в большинстве случаев не позволяет эффективно осадить медь до норм, установленных для сброса в городской коллектор.

Нами проведена электрохимическая обработка отработанного кислотного раствора травления производства печатных плат с содержанием CuCl_2 – 118 г/л (в пересчёте на медь), HCl – 72 г/л, H_2O_2 .

Исходный раствор травления содержит 65–130 г/л CuCl_2 (в пересчёте на медь), 90–160 г/л HCl , 20–80 г/л H_2O_2 , рН = 0–1. Рабочая температура 45–50 °С, при этом рабочая плотность раствора 1,07–1,12 г/см³. При составлении раствора (комнатная температура) плотность раствора – 1,23–1,25 г/см³.

Установлено, что процесс осаждения меди на катоде идёт параллельно с процессом перехода металлической меди в ионную форму:



С целью повышения эффективности электролиза нами показана необходимость изменения исходной среды стока путём коррекции раствора по содержанию меди и соляной кислоты разбавлением водой [9, 10].

Мы исследовали процесс электрохимической очистки разбавленных растворов травления. Для приготовления рабочей среды исходный сток перед процессом очистки

разбавляли дистиллированной водой в 1,5; 2; 2,5; 3; 4 раза. Таким образом, ОТР корректировали по содержанию меди (Cu^{2+}) и соляной кислоты до уровней 77 г/л и 49 г/л; 58 г/л и 36 г/л; 47 г/л и 27 г/л; 39 г/л и 23 г/л; 30 г/л и 19 г/л соответственно. Процесс проводили в электролизёре объёмом 200 см³, использовали систему электродов, состоящую из двух титановых катодов, общей площадью 40 см², и трёх анодов. В качестве анодов применяли титановые пластины, покрытые оксидом рутения. Расстояние между электродами составляло 1 см. Объём рабочей среды – 150 см³. Токовая нагрузка на электролизёре составляла от 200 А/м² до 2000 А/м². Рабочий раствор анализировали на содержание меди (Cu^{2+}) и соляной кислоты (HCl).

При увеличении токовой нагрузки скорость осаждения меди на катодах возрастает, а с увеличением разбавления исходного стока её значение увеличивается для каждой из соответствующих плотностей тока. Так, при разведении в 2 раза концентрация меди в растворе снижается с 59 г/л до 45 г/л при плотности тока 200 А/м² и с 59 г/л до 38,6 г/л при плотности тока 250 А/м². Скорость извлечения при этом составляет 1,9 г/л·ч и 3,2 г/л·ч, а степень извлечения 21,1% и 33,5% соответственно. При 1,5-кратном разведении и плотности тока 2000 А/м² скорость осаждения меди достигала значения 41,9 г/л·ч при степени извлечения 97,2%, тогда как при разведении в 2 раза и плотности тока 2000 А/м² – 54,2 г/л·ч при степени извлечения меди 94,2%. Аналогично при разведении в 2,5 раза скорости извлечения меди увеличиваются с ростом токовой нагрузки с 2 г/л·ч при плотности тока 200 А/м² и степени извлечения 24,5% до 55,7 г/л·ч при плотности тока 2000 А/м² и степени извлечения 88,2%; при разведении в 3 раза – с 3,1 г/л·ч до 56,3 г/л·ч при степени извлечения 46,6% и 94,3% соответственно; при разведении в 4 раза – с 3,2 г/л·ч до 54,3 г/л·ч при степени извлечения 65% и 90,3% соответственно.

После 6-часовой обработки раствора при 1,5-кратном разбавлении и плотности тока 500 А/м² концентрация меди в растворе снижается с 76,6 г/л до 48,7 г/л, при 2-кратном разбавлении – с 58,2 г/л до 2,43 г/л. Степень очистки от меди – 36,4% и 95,8% соответственно. При разбавлении в 2,5 раза плотности тока 500 А/м² и обработки в течение 4,83 ч концентрация меди в растворе снижается с 47,4 г/л до 1 г/л; при разбавлении в 3 раза за 3,42 ч – с 39,3 г/л до 2,4 г/л; при разбавлении в 4 раза за 2,75 ч – с 30,8 г/л до 1 г/л. Степень

очистки от меди – 97,8%; 93,9%; 96,9% соответственно.

При плотности тока 750 А/м² после 6-часовой обработки раствора концентрация меди снижается с 78,9 г/л до 32,4 г/л при 1,5-кратном разбавлении и с 58,8 г/л до 1,7 г/л при 2-кратном разбавлении и обработки в течение 3,5 ч. Степень очистки составляет 59% и 97,1% соответственно. При разбавлении в 2,5 раза плотности тока 750 А/м² и обработки в течение 2,67 ч концентрация меди в растворе снижается с 47 г/л до 1,6 г/л; при разбавлении в 3 раза за 2,25 ч – с 39,6 г/л до 1,2 г/л; при разбавлении в 4 раза за 1,83 ч – с 30 г/л до 0,7 г/л. Степень очистки от меди – 96,6%; 97,1%; 97,6% соответственно.

При разведении в 1,5 раза по достижении снижения концентрации меди в рабочем растворе до 2–4 г/л скорость извлечения меди уменьшается вследствие параллельного восстановления водорода на катодах. Причём ощутимое уменьшение скорости извлечения меди происходит тем раньше, чем выше величина токовой нагрузки и ниже исходная концентрация меди в стоке. При разведении в 2 раза исходного стока скорость осаждения меди вследствие параллельного выделения водорода уменьшается по достижении снижения концентрации меди в стоке до 2,4–6 г/л; при разведении в 2,5 раза – до 2,5–7,1 г/л; при разведении в 3 раза – до 2,3–5,7 г/л; при разведении в 4 раза – до 5,1–11,7 г/л (рис. 1).

Следует отметить, что глубина извлечения меди из рабочего раствора не зависит от величины токовой нагрузки для плотностей тока 1000–2000 А/м² при разведении в 1,5 раза; для плотностей тока 750–2000 А/м² при разведении в 2; 2,5 раза; для плотностей тока 500–2000 А/м² при разведении в 3; 4 раза, а определяется количеством пропущенного электричества. Остаточная концентрация меди в рабочем растворе находится в пределах 0,17–1,5 г/л. Для достижения таких концентраций необходимо пропустить через раствор 50–55 кКл при 1,5-кратном разведении; 34–40 кКл при 2-кратном разведении; 25–29 кКл при разведении в 2,5 раза; 21–24 кКл при разведении в 3 раза; 17–20 кКл при разведении в 4 раза (рис. 2).

С увеличением степени очистки раствора от меди наблюдается рост удельного расхода электроэнергии на обработку 1 м³ рабочего раствора. По достижении степени извлечения порядка 90–97% происходит интенсивное возрастание расхода электроэнергии, связанное с затратами на восстановление водорода

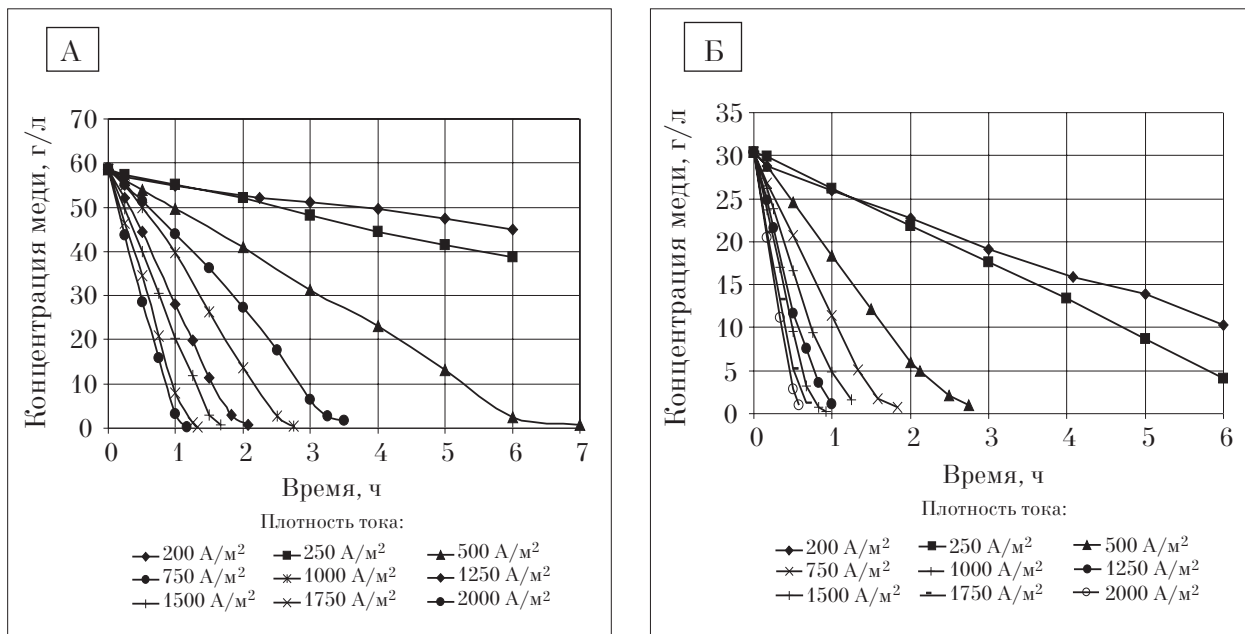


Рис. 1. Зависимость концентрации меди в рабочем растворе от времени обработки в аппарате: А – разведение в 2 раза, Б – разведение в 4 раза

на катодах. Это явление особенно выражено при низких исходных концентрациях меди в рабочем растворе. Так, удельный расход электроэнергии на обработку 1 м³ рабочего раствора возрастает с 35 кВт·ч/м³ до 162 кВт·ч/м³, то есть в 4,6 раза, при увеличении степени очистки от 20% до 97% и с 162 кВт·ч/м³ до 178 кВт·ч/м³, то есть в 1,1 раза, при изменении степени очистки от 97% до 99,8% для плотностей тока 1000–2000 А/м² при 1,5-кратном разведении.

Удельный расход электроэнергии на обработку 1 м³ рабочего раствора возрастает с 25 кВт·ч/м³ до 105 кВт·ч/м³, то есть в 4,2 раза, при увеличении степени очистки от 20% до 95% и с 105 кВт·ч/м³ до 120 кВт·ч/м³, то есть в 1,14 раза, при изменении степени очистки от 95% до 99,4% для плотностей тока 750–2000 А/м² при разведении в 2 раза. При разведении в 3 раза для плотностей тока 500–2000 А/м² происходит рост удельного расхода электроэнер-

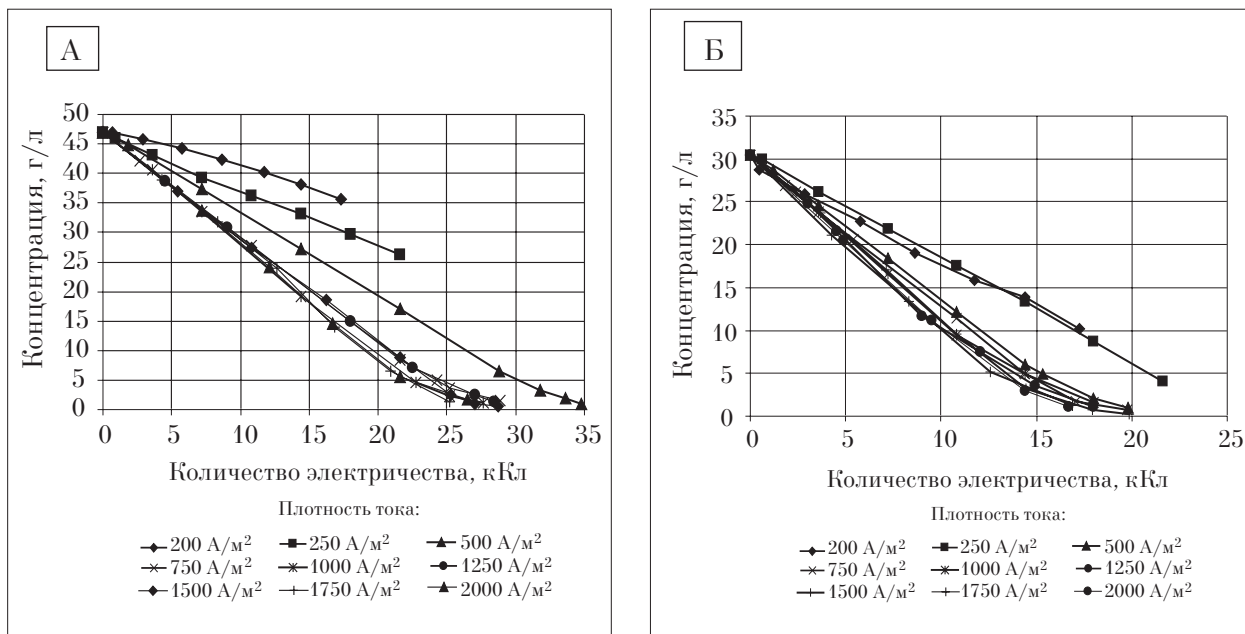


Рис. 2. Зависимость концентрации меди в рабочем растворе от количества пропущенного электричества: А – разведение в 2,5 раза, Б – разведение в 4 раза

гии с 15 кВт·ч/м³ до 72 кВт·ч/м³, то есть в 4,8 раза, при увеличении степени очистки от 20% до 94% и с 72 кВт·ч/м³ до 84 кВт·ч/м³, то есть в 1,17 раза, при изменении степени очистки от 94% до 98%. При разведении в 4 раза для плотностей тока 500–2000 А/м² происходит рост удельного расхода электроэнергии с 11 кВт·ч/м³ до 55 кВт·ч/м³, то есть в 5 раз, при увеличении степени очистки от 20% до 90% и с 55 кВт·ч/м³ до 67 кВт·ч/м³, то есть в 1,22 раза, при изменении степени очистки от 90% до 97,8%.

Удельный расход электроэнергии на извлечение 1 кг меди из рабочего раствора при исходном разведении в 1,5 раза составил 2,2 кВт·ч/кг при степени очистки 97% для плотностей тока 1000–2000 А/м²; 2 кВт·ч/кг при степени очистки 95% для плотностей тока 750–2000 А/м² при разведении в 2 раза; 1,96 кВт·ч/кг при степени очистки 94% для плотностей тока 500–2000 А/м² при разведении в 3 раза и 1,92 кВт·ч/кг при степени очистки 90% для плотностей тока 500–2000 А/м² при разведении в 4 раза соответственно. При

изменении степени очистки от 97% до 99,8% для плотностей тока 1000–2000 А/м² при 1,5-кратном разведении расход электроэнергии возрастает до 2,4 кВт·ч/кг, то есть в 1,09 раза; от 95% до 99,4% при разведении в 2 раза – до 2,2 кВт·ч/кг, то есть в 1,1 раза; от 94% до 98% при разведении в 3 раза – до 2,2 кВт·ч/кг, то есть в 1,12 раза; от 90% до 97,8% при разведении в 4 раза – до 2,25 кВт·ч/кг, то есть в 1,17 раза.

Нами также была проведена оценка параметра выхода меди по току. С увеличением плотности тока и снижением исходной концентрации меди в рабочем растворе возрастает выход меди по току. При этом возможно достижение снижения концентрации меди до 0,17–1,5 г/л, степени очистки до 94–99,8% и, соответственно, выхода меди по току – 75–80%.

Тем не менее процесс очистки с высокой степенью извлечения меди (98,8–99,3%) предпочтительно проводить при исходной концентрации меди в рабочем растворе порядка 58–80 г/л и соляной кислоты 35–50 г/л (соответствует разведению в 1,5–2 раза),

Таблица

Зависимость выхода меди по току и степени очистки рабочего раствора от времени обработки и токовой нагрузки на электролизёре

Исходная концентрация Cu ²⁺ – 77 г/л, HCl – 48 г/л (разведение в 1,5 раза)									
Плотность тока, А/м ²	200	250	500	750	1000	1250	1500	1750	2000
Время обработки, ч	6	6	6	6	3,83	3	2,75	2,08	1,92
Степень очистки, %	0	0,9	36,4	59	99,3	98,6	99,6	99,8	99,8
Выход по току, %	0	4,8	30,8	33,3	61,6	63,6	52,9	62,1	58,2
Исходная концентрация Cu ²⁺ – 58,5 г/л, HCl – 36 г/л (разведение в 2 раза)									
Плотность тока, А/м ²	200	250	500	750	1000	1250	1500	1750	2000
Время обработки, ч	6	6	7	3,5	2,75	2,08	1,67	1,33	1,17
Степень очистки, %	21,1	33,5	98,8	97,1	99,2	98,9	98,7	99,4	99,4
Выход по току, %	34,2	42,4	49,6	67,8	67,4	69,8	70,1	74,9	74,7
Исходная концентрация Cu ²⁺ – 47 г/л, HCl – 28,5 г/л (разведение в 2,5 раза)									
Плотность тока, А/м ²	200	250	500	750	1000	1250	1500	1750	2000
Время обработки, ч	6	6	4,83	2,67	1,92	1,58	1,33	1	0,92
Степень очистки, %	27,2	44	97,8	96,6	97,5	97,1	99	98,9	96,4
Выход по току, %	32,3	44,3	59,8	71,6	76,1	75,6	69,9	77,9	75,1
Исходная концентрация Cu ²⁺ – 39 г/л, HCl – 24 г/л (разведение в 3 раза)									
Плотность тока, А/м ²	200	250	500	750	1000	1250	1500	1750	2000
Время обработки, ч	6	6	3,42	2,25	1,58	1,33	1,08	0,83	0,75
Степень очистки, %	46,6	56,8	93,9	97,1	92,1	97,1	98	98,6	99,1
Выход по току, %	50,7	49,0	68,6	72,9	73,7	73,3	70,7	77,5	80,2
Исходная концентрация Cu ²⁺ – 30 г/л, HCl – 18 г/л (разведение в 4 раза)									
Плотность тока, А/м ²	200	250	500	750	1000	1250	1500	1750	2000
Время обработки, ч	6	6	2,75	1,83	1,25	1	0,92	0,67	0,58
Степень очистки, %	65	86,8	96,9	97,6	94,9	96,6	99,3	96	96,5
Выход по току, %	48,4	54,9	67,9	66,4	73,6	74,7	68,6	76,7	79,2

плотностях тока 500–1000 А/м² и температуре рабочего раствора не более 45 °С. Это объясняется тем, что при содержании меди в растворе менее 80 г/л и токовых нагрузках свыше 1000 А/м² на структуру осадка изначально существенное влияние оказывают два параллельно протекающих на катодах процесса – осаждение меди и восстановление водорода. Осадок при этом имеет объёмную, рыхлую структуру, ухудшается его характеристика. Такие изменения затрудняют процесс очистки. Сложности обработки рабочего раствора связаны с возможным осыпанием его на дно электролизёра. Кроме того, выделение водорода снижает выход меди по току особенно ощутимо при низкой исходной концентрации меди. Так, например, при исходной концентрации меди в растворе 30,4 г/л (разведение в 4 раза) и токовой нагрузке 1250 А/м² через полчаса обработки рабочего раствора достигается концентрация меди в растворе 11,7 г/л. Выход меди по току при этом составляет 99,8%, а степень очистки лишь 62,3%. Через час обработки раствора концентрация меди составляет 1,06 г/л, степень очистки – 96,6%, а выход по току – 74,7% (табл.).

Таким образом, нами было установлено, что, несмотря на рост выхода меди по току при увеличении токовой нагрузки и уменьшении исходной концентрации меди и соляной кислоты в рабочем растворе (увеличении исходного разведения), электрохимическую обработку разбавленных растворов травления предпочтительно проводить при исходных концентрациях меди порядка 60–80 г/л, соляной кислоты – 35–50 г/л и плотностях тока 500–1000 А/м².

Литература

1. Гарбер М.И. Ресурсосберегающая технология гальванических покрытий. М.: Машиностроение, 1988. 58 с.
2. Лазарев Н.В., Ливина Э.Н. Вредные вещества в химической промышленности: Справочник. Т. 1. Л.: Химия, 1976. 573 с.
3. Родионов А.И., Клушин В.Н., Систер В.Г. Технологические процессы экологической безопасности: Учебник для студентов технических и технологических специальностей. Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2000. 800 с.
4. Смирнов Д.Н., Генкин В.Е. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов. М.: Металлургия, 1980. 196 с.
5. Медведев А. Печатные платы. Конструкции и материалы. М.: Техносфера, 2005. 304 с.
6. Волоцков Ф.П. Очистка и использование сточных вод гальванических производств. М.: Стройиздат, 1983. 104 с.
7. Ахметов Н.С. Неорганическая химия: Учебное пособие для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1975. 672 с.
8. Яковлев С.В., Краснобородько И. Т., Рогов В. М. Технология электрохимической очистки воды. Л.: Стройиздат, 1987. 312 с.
9. Быковский Н.А., Гигина О.С., Кантор Е.А. Очистка сточных вод, содержащих двухвалентную медь, в электролизёре // Технология, автоматизация, оборудование и экология промышленных предприятий: Тез. докл. регион. науч.-практ. конф. Уфа. 2008. С. 244–247.
10. Быковский Н.А., Гигина О.С., Кантор Е.А. Очистка сточных вод гальванических производств от меди // Состояние биосферы и здоровье людей: тез. докл. междунар. науч. конф. «Состояние биосферы и здоровье людей». Пенза. 2008. С. 16–18.