

УДК 621.357

С.В. Плохов¹, Ю.В. Велиева², Р.А. Корнев²**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕДИ (II) ИЗ ОТРАБОТАННЫХ РАСТВОРОВ ХИМИЧЕСКОГО МЕДНЕНИЯ**Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева¹,
ФГУП «Нижегородский завод имени М.В. Фрунзе»²

Выявлено деполаризующее совместное действие ЭДТА, анионов тартрата и формальдегида на электроосаждение металла из растворов химического меднения. Показано, что электровосстановление ионов меди протекает с диффузионным контролем. Определены оптимальные режимы электроосаждения металла.

Ключевые слова: полилигандный комплекс, химическая металлизация, кинетические закономерности, электровосстановление, деполаризация.

Недостатком промышленного использования тартратно-трилонатных растворов химического меднения для металлизации отверстий печатных плат является большое количество отходов в виде отработанных электролитов и промывочных растворов.

Анализ различных методов очистки водных растворов от ионов осаждаемых металлов показал [1-4], что каждый из них, наряду с достоинствами, имеет недостатки, которые снижают эффективность извлечения и переработки ионов металлов. Поэтому целесообразно разрабатывать комплексные способы обработки растворов, содержащих медь (II), основанные на совместном использовании двух или нескольких методов очистки. Имеются работы [5,6], указывающие на перспективность совместного использования ионного обмена и электролиза для извлечения Cu(II) из промывных вод после гальванического меднения. Однако составы растворов и промывных вод химического и гальванического меднения принципиально различаются.

Кинетические закономерности электровосстановления ионов меди (II) из щелочных растворов в присутствии одновременно нескольких лигандов (гидроксида, трилона и тартрата), а также восстановителя (например, формальдегида) в научной литературе не освещены.

Целью данной работы являлось установление кинетических и технологических особенностей, а также определение оптимального режима электрохимического извлечения Cu(II) из отработанных растворов щелочного химического меднения.

Отработанные растворы щелочного меднения обычно содержат в г/л [7]: CuSO₄·5H₂O (в пересчёте на металл) – до 5,1; формальдегид – 15-20; K,Na-виннокислый – 120-125; трилон Б-20-25; муравьинокислый натрий – до 40; метиловый спирт – до 2,0.

Закономерности электровосстановления меди из растворов такого состава устанавливали с применением потенциодинамического, температурно-кинетического методов, методов вращающегося дискового электрода и парциальных потенциостатических кривых.

Ранее авторами [8] методами pH – метрического титрования, спектрофотометрии, ЯМР – спектроскопии и расчётами ионных равновесий через константы диссоциации было показано, что в щелочных гидрокси-тартратно-трилонатных растворах медь находится одновременно в виде двух полилигандных комплексов с мольными отношениями [Cu(II)]:[OH⁻]:[tart²⁻]:[Y⁴⁻] = 1:1:1:1 и [Cu(II)]:[OH⁻]:[Y⁴⁻] = 1:1:1. Для устранения влияния подложки потенциодинамические измерения проводили на медных образцах площадью 2 см², предварительно подготовленных по стандартной методике. Плотности тока рассчитывали на геометрическую поверхность рабочего электрода, поскольку существенного увеличения поверхности визуально не наблюдалось. Вид катодных потенциодинамических кривых, полученных в растворах различного состава, указывает на деполаризующее действие совместного присутствия в растворе тартрата и трилона Б в процессе электровосстановления анионов меди (рис.

1, кривые 1-3), по сравнению с процессом электровосстановления анионов меди из монолигандных электролитов. Деполяризация может быть вызвана ослаблением связей металл-лиганд в комплексных анионах более сложного состава. Различие в предельных плотностях тока между электровосстановлением меди из двух- и трёхлигандных комплексов вызвано различными коэффициентами диффузии разряжающихся анионов. Электроосаждение меди в трёхлигандном растворе (рис. 1, кривая 3), по-видимому, происходит из комплексного аниона $[\text{Cu}(\text{OH})\text{tartY}]^{5-}$, поскольку оно существенно отличается от электроосаждения из гидроксотрилонатного комплекса (рис. 1 кривая 1).

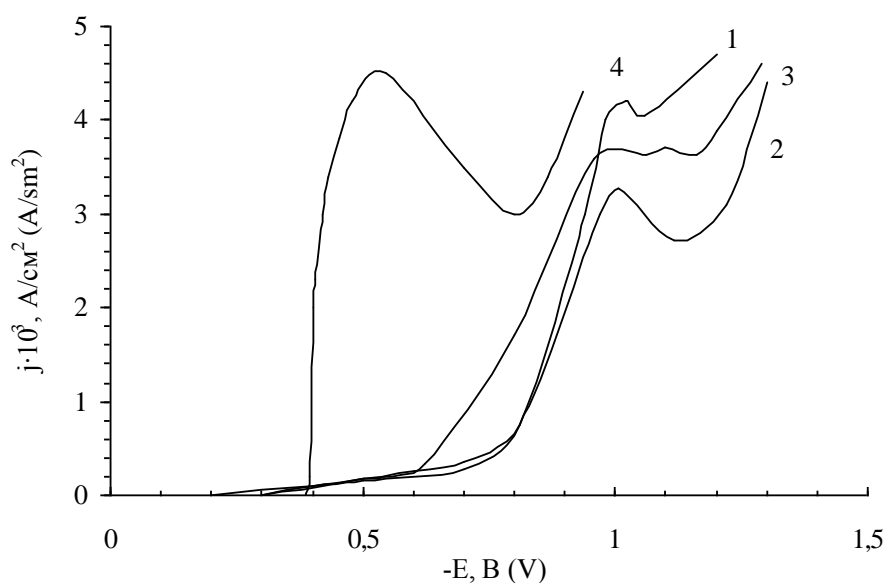


Рис. 1. Катодные потенциодинамические кривые:
 скорость развертки $2 \cdot 10^{-3}$ В/с. Составы растворов, г/л: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
 (в пересчете на Cu^{2+})-5,1 (1-4); трилон Б-25 (1,3,4) и 0 (2), К, Na – виннокислый – 125 (2-4)
 и 0 (1); формальдегид - 0 (1-3) и 20 (4)

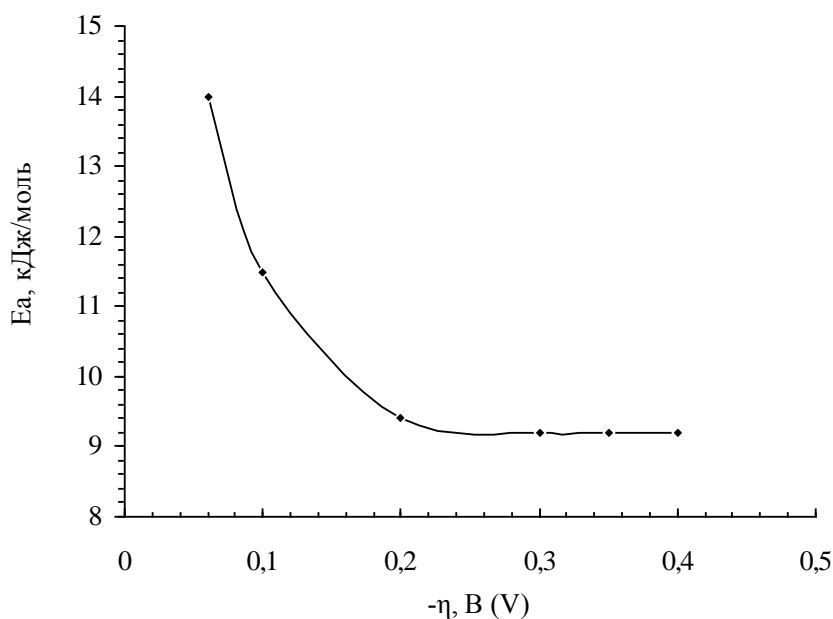
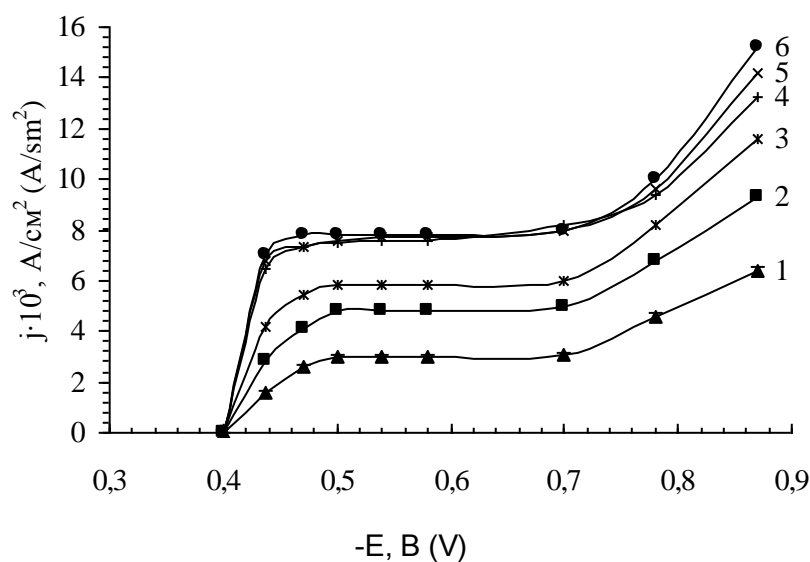
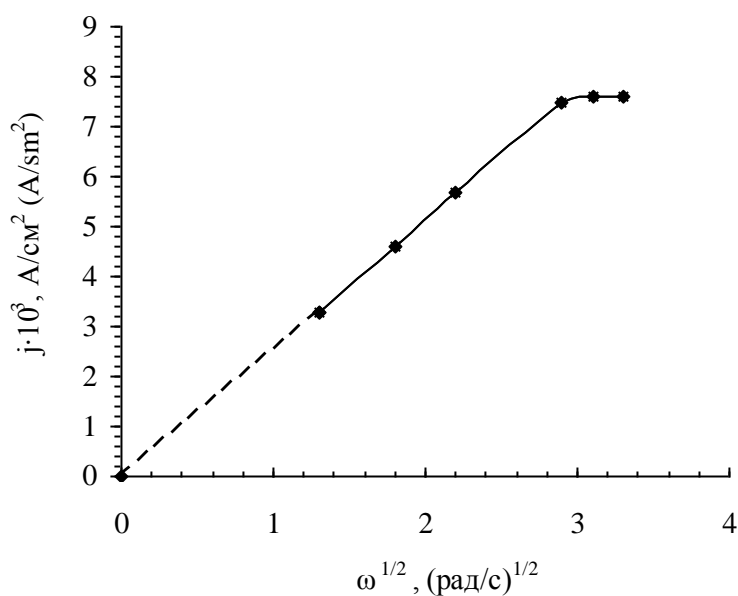


Рис. 2. Зависимость эффективной энергии активации от поляризации:
 температура раствора, $^{\circ}\text{C}$: 1-16; 2-30; 3-40; 4-50; 5-55. Состав электролита, г/л: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
 (в пересчете на Cu^{2+})-5,1; К, Na – виннокислый – 125;
 трилон Б-25; HCOONa -40; CH_3OH -2,0; формальдегид-20



а)



б)

Рис. 3. Зависимость катодной плотности тока от потенциала (а) и $j_{пр}$ от $\omega^{1/2}$ (б) в отработанном растворе химического меднения:

скорость вращения электрода, об/мин: 1-300; 2-600; 3-900; 4-1600; 5-1800; 6-2000. Состав раствора, г/л: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (в пересчете на Cu^{2+})-5,1; К, Na – виннокислый – 125; трилон Б-25; HCOONa -40; CH_3OH -2,0; формальдегид-20

Ещё более высокая деполяризация наблюдается при введении в трёхлигандный раствор меднения формальдегида (рис. 1, кривая 4). Одной из возможных причин этого эффекта может быть диссоциация восстановителя, приводящая к образованию анионов метиленгликоля и их специфической адсорбции на катодной поверхности с увеличением её отрицательного заряда, способствует более лёгкому вхождению ионов Cu^{2+} в плотную часть двойного электрического слоя и отщеплению лигандов. Известно [9], что электровосстановление сложных комплексов происходит с замедленной стадией разряда или химической реакции

частичной диссоциации комплексного иона. Однако дополнительное комплексообразование и специфическая адсорбция метиленгликоля могут существенно ускорять эти стадии, переводя реакцию в область диффузионной кинетики.

Природу лимитирующей стадии электроосаждения меди определяли температурно-кинетическим методом и с помощью вращающегося дискового электрода. Низкие значения эффективной энергии активации (меньше 14 кДж/моль) и её независимость от поляризации (9,0-9,5 кДж/моль) в области предельной плотности тока ($j_{пр}$), наблюдавшиеся при температурно-кинетических измерениях [10] в интервале температур от 15 до 60^oC, указывают на диффузионный контроль процесса электровосстановления ионов меди (II).

В качестве примера на рис. 2 представлена зависимость эффективной энергии активации от поляризации при электровосстановлении меди (II) в отработанном растворе следующего состава, в г/л: CuSO₄·5H₂O (в пересчёте на Cu²⁺) – 5,1; K₂Na – виннокислый – 125; трилон Б- 25; HCOONa – 40; CH₃OH -2,0; формальдегид - 20.

Возрастание плотности тока при любых потенциалах электровосстановления Cu(II) с ростом скорости вращения дискового катода (ω) до 1600 об/мин (рис. 3, а) и прямолинейная зависимость $j_{пр}$ от $\omega^{1/2}$ с экстраполяцией в начало координат при различных значениях поляризации (рис. 3, б) подтверждают, что затруднения процесса электроосаждения металла вызваны подводом комплексных анионов Cu(II) из объёма раствора к поверхности электрода [11].

Установленные закономерности и электролиз, проведённый в различных условиях, позволили рекомендовать следующий режим извлечения металла: плотность тока 0,15±0,05 А/дм² (увеличивается при перемешивании); соотношение катодной (медь) и анодной (ОРГА) площадей 1:1; температура раствора 20±5^oC; межэлектродное расстояние –2,5 см и напряжение на электролизёре около – 0,9 В. Остаточная концентрация Cu (II) в растворе 0,65±0,05 г/л, достигается за 52 часа при выходе по току меди с учётом химической металлизации 45-150% и удельном расходе электроэнергии 2,5 кВт·ч/кг. Раствор после электролиза направляют на ионообменную доочистку, элюаты после которой вновь подвергают электролизу. Получаемая металлическая медь может быть использована в качестве анодного материала, в металлургическом производстве или для производства лакокрасочных пигментов.

Библиографический список

1. **Тураев, Д.Ю.** Регенерация раствора химического осаждения меди / Д.Ю. Тураев, С.С. Кругликов // Прикладная химия. 2005. Т. 78. Вып. 4. С. 586-590.
2. **Бойчинова, Е.С.** Исследование кинетики сорбции ионов меди (II), кобальта (II), никеля (II) на «алюмопирофосфате» циркония, на органических амфолитах и анионите АН – 31 / Е.С. Бойчинова, Р.Г. Сафина // Журнал прикладной химии. 1989. №8. С. 1747-1751.
3. **Плохов, С.В.** Рекуперация ионов металла промывных вод кислого меднения методами ионного обмена и электролиза / С.В. Плохов, М.Г. Михаленко // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2002. Т. 45. №4. С. 161-163.
4. **Виноградов С.С.** Экологически безопасное гальваническое производство / С.С. Виноградов; под ред. проф. В.Н. Кудрявцева. – М.: Глобус. 1998. – 302 с.
5. Извлечение ионов меди из промывных вод сернокислого меднения / В.И. Торунова [и др.] // Экология и промышленность России. 1999. № 5. С. 35-37
6. **Плохов, С.В.** Физико-химические закономерности редуцирования ионов тяжёлых металлов из низкоконцентрированных водных растворов электрохимических производств: дисс.... докт. техн. наук. – Н. Новгород, 2003. – 376 с.
7. Причины снижения работоспособности трилонатных растворов химического меднения / С.В. Пишин [и др.] // Защита металлов. 1983. Т. 19. Вып. 4. С. 636-639.
8. **Велиева, Ю.В.** Особенности комплексообразования ионов Cu(II) в щелочных тартратно-трилонатных растворах химической металлизации / Ю.В. Велиева, С.В. Плохов, Р.А. Корнев. – Н. Новгород, 2010. – Деп. в ВИНТИ 30.04.2010. №237-В2010.

9. **Галюс, З.** Теоретические основы электрохимического анализа / З.Галюс. – М.: Мир, 1974. – 552 с.
10. **Антропов, Л.И.** Теоретическая электрохимия / Л.И. Антропов. – М.: Высш. шк., 1965. – 509 с.
11. **Плесков, Ю.В.** Вращающийся дисковый электрод / Ю.В. Плесков, В.Ю. Филиновский. – М.: Наука, 1972. – 344 с.

*Дата поступления
в редакцию 07.07.2010*

S. V. Plohov, Yu. V. Velieva, R. A. Kornev

ELECTROCHEMICAL RECOVERY OF COPPER FROM THE SPENT ELECTROLESS COPPER PLATING SOLUTIONS

Depolarization joint action of EDTA, tartrate and formaldehyde anions on the metal electrodeposition from electroless copper plating solutions have been revealed. It has been shown that ions copper electroreduction proceeds with the diffusion control. Optimal parameters of metal electrodeposition have been developed

Key words: polyligand complex, electroless metallization, kinetic characteristic, electroreduction, depolarization.