

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11) **263985**

(13) B1

(21) PV 1254-88.A
(22) Přihlášeno 29 02 88

(40) Zveřejněno 16 09 88
(45) Vydáno 15 07 89

(51) Int. Cl. 4
C 22 B 15/12

(75)
Autor vynálezu

ŠPALEK OTOMAR ing. CSc., PRAHA (CS), VARENCOV VALERIJ
KONSTANTINOVICH ing. CSc., NOVOSIBIRSK (SU)

(54)

Způsob zpracování vyčerpaných lázní na leptání mědi

(57) Podstata řešení spočívá v tom, že vyčerpaná lázeň, v níž byl obsah mědi snížen přímou elektrolýzou na 1 až 5 g/cm³, se podrobí následující elektrolýze za nepřístupu vzduchu, při níž se leptací lázeň prosává porézní katodou z uhlíkaté nebo grafitové plsti. Postup lze použít pro likvidaci vyčerpaných lázní pro leptání mědi.

Řešení se týká způsobu elektrolytického zpracování vyčerpaných leptacích lázní obsahujících měď v komplexní formě.

Účinnou složkou leptacích roztoků jsou mědnaté ionty, které při leptání reagují s kovovou mědí za vzniku iontů mědných, které se zpět oxidují vzdušným kyslíkem nebo v roztoku přítomným oxidovadlem. Nutnou součástí leptacích roztoků jsou komplexotvorné látky, které váží jedno- i dvojmocnou měď v rozpustné formě (amoniak nebo rozpustné aminy). Během používání obsah mědi v leptacím roztoku roste, klesá rychlost leptání a při překročení leptací kapacity lázně by mohlo dojít i k vypařování sloučenin mědi z roztoku. Použité leptací roztoky nelze vypouštět do odpadu vzhledem k toxicitě mědi a amoniaku a navíc by docházelo ke ztratám cenných surovin. Byly proto navrženy postupy, jejichž cílem bylo buď odstranit většinu mědi z vyčerpané lázně a připravit z ní lázeň regenerovanou, nebo odstranit toxické složky do té míry, aby bylo možno vzniklé roztoky vypouštět do odpadních vod.

Byl navržen postup (Ger. Offen. číslo 2 651 675), podle něhož se přidavkem kyseliny chlorovodíkové vyloučí z vyčerpané leptací lázně nerozpustné sloučeniny mědi, které se odfiltrují a přidavkem amoniaku se připraví nová lázeň. Nevýhodou postupu je obtížná filtrovatelnost suspenze a nutnost dalšího zpracování získaných sraženin na kovovou měď na jinou komerčně žádanou formu mědi.

Dále byly navrženy extrakční metody (např. US pat. č. 4 083 758), podle nichž se mědnatá sůl převede do organické fáze a vodný roztok lze použít pro přípravu nové lázně. Z organické fáze se nejprve vysráží CuCl_2 , který se pak koncentrovanou kyselinou sírovou převede do roztoku, z něhož se elektrolyzou vyloučí kovová měď.

Podstatně jednodušší je snížení obsahu mědi přímou elektrolyzou, např. v elektrolyzéru. Tímto postupem lze koncentraci mědi ve vyčerpané lázni snížit z původních 100 až 150 g/dm³ na 1 až 5 g/dm³, která je obvyklá u nově připravených lázní. Roztoky získané touto elektrolyzou lze po doplnění chybějících složek opět použít k leptání. Experimentálně byla ověřena několikanásobná regenerace leptacích lázní obsahujících pouze amokomplexy mědi, amoniak a chlorid amonný.

Přímou elektrolyzou však nelze regenerovat lázně obsahující též oxidovadla jednomocné mědi (jako trichloroctan sodný) či jiné látky (např. kyselinu mravenčí), které při leptání a při elektrolyze reagují za vzniku produktů (uhličitánů, chloridu sodného) snižujících rychlost leptání mědi v regenerované lázni.

Leptací lázně obsahující látky znemožňující provádění elektrolytické regenerace lze

zpracovat postupem podle vynálezu, jehož předmětem je způsob zpracování vyčerpaných lázní na leptání mědi, v nichž je měď obsažena v komplexní formě.

Podstata vynálezu spočívá v pracovním postupu, při němž se vyčerpaná leptací lázeň, v níž byl obsah mědi snížen elektrolyzou na 1 až 5 g/dm³ podrobí následující elektrolyze za nepřístupu vzduchu, přičemž lázeň protéká porézní katodou z uhlíkaté nebo grafitové plsti, čímž se měď téměř kvantitativně odstraní. Vzniklé roztoky obsahující NH_4Cl , NH_3 a jen stopy mědi (okolo 1 mg/dm³) lze použít v jiných průmyslových procesech, např. při výrobě sody Solvayovým způsobem.

Elektrolýza se provádí za nepřístupu vzduchu do katodového prostoru, aby neprobíhala katodická redukce vzdušného kyslíku, která by snižovala proudové výtěžky na měď. Vhodné je propláchnutí katodového prostoru inertním plynem (např. dusíkem) a oddělení jeho plynového prostoru od atmosféry vodním uzávěrem.

Měď vyloučenou v porézní katodě lze s výhodou odstranit tak, že se po skončení elektrolyzy nechá porézní katodou protékat v bezproudém stavu malé množství roztoku z první elektrolyzy (obsahujícího 1 až 5 g Cu/dm³) ohřátého na cca 50 °C, kterým se vyloučená měď snadno rozpustí. Poměrně malé množství vzniklého roztoku (cca 0,01 až 0,05 m³ na 1 m³ roztoku elektrolyzovaného s porézní katodou) obsahujícího cca 100 g Cu/dm³ lze připojit k vyčerpaným lázním vstupujícím do 1. elektrolyzy.

Výhodou navrženého postupu je to, že řeší likvidaci vyčerpaných leptacích lázní, které nelze po první elektrolyze použít pro přípravu regenerované lázně a nelze je použít v jiné výrobě ani vypustit do odpadních vod.

Příklad 1

Vyčerpaná leptací lázeň o objemu 1 dm³ obsahující 135 g Cu/dm³ byla elektrolyzována v elektrolyzéru s deskovými katodami až na konečné složení:

1,3 g Cu/dm³,
240,0 g NH_4Cl /dm³ a
10,0 g NH_3 /dm³.

Tento roztok byl podroben elektrolyze s katodou z grafitové plsti o tloušťce 5 mm a ploše 30 cm² při proudové hustotě 0,1 A na cm². Elektrodové prostory byly odděleny ionexovou membránou, anodou byl poplatinovaný titanový plech. Elektrolyza byla prováděna za přístupu vzduchu, elektrolyt byl čerpán katodou rychlostí 9,6 cm³/s. Po 25 min. elektrolyzy poklesl obsah mědi jen na 30 mg/dm³, měď tedy byla odstraněna nedostatečně.

Příklad 2

Elektrolýzy téhož roztoku byly prováděny za stejných podmínek, přístupu vzduchu však bylo zabráněno uzavřením katodového prostoru a jeho oddělením od atmosféry vodním uzávěrem. Po 28 min. elektrolýzy klesl obsah mědi na 0,6 až 1,3 mg/dm³.

Příklad 3

Elektrolýzy byly prováděny podobně jako

v příkladu 2, byla však použita katoda z uhlíkaté plsti a katodový prostor byl proplachován dusíkem. Koncentrace mědi dosáhla hodnoty 1 mg/dm³ při proudu 4,8 A za 25 min., při proudu 3 A za 30 min. a při proudu 1,5 A za 56 min.

Po skončení každé páté elektrolýzy byla porézní katodou čerpána leptací lázeň obsahující 5 g Cu/dm³ ohřátá na 50 °C. Ke kvantitativnímu rozpuštění mědi docházelo během 6 až 10 min.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob zpracování vyčerpaných lázní na leptání mědi, v nichž je měď vázána v komplexní formě, při kterém se obsah mědi nejprve sníží elektrolýzou na 1 až 5 g/dm³, vyznačený tím, že se roztok po této elektrolýze podrobí elektrolýze za nepřístupu vzduchu, při níž je roztok prosáván katodou z grafitové nebo uhlíkaté plsti.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím,

že přístupu kyslíku do roztoku je zabráněno proplachováním katodového prostoru inertním plynem neobsahujícím kyslík.

3. Způsob podle bodu 1 nebo bodu 2 vyznačený tím, že se měď vyloučená během elektrolýzy v porézní katodě odstraní po skončení elektrolýzy prosáváním leptacího roztoku z první elektrolýzy nebo jiného leptacího roztoku ohřátého na min. 30 °C.