RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **238041**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **422856**

(22) Data zgłoszenia: **17.09.2017**

(51) Int.Cl.
C23F 1/46 (2006.01)
C01G 3/05 (2006.01)

(54) **Sposób regeneracji kwaśnych roztworów chlorku miedzi**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
04.06.2018 BUP 12/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
28.06.2021 WUP 13/21

(73) Uprawniony z patentu:
SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT METALI NIEŻELAZNYCH, Gliwice, PL
MATUSEWICZ BUDOWA MASZYN SPÓŁKA AKCYJNA, Gryfów Śląski, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
DOROTA KOPYTO, Gliwice, PL
KATARZYNA LESZCZYŃSKA-SEJDA, Zabrze, PL
WIT BARANEK, Gliwice, PL
ZBIGNIEW MYCZKOWSKI, Gliwice, PL
ELŻBIETA PIETEK, Gliwice, PL
PIOTR GRZECHCA, Gliwice, PL
TADEUSZ MATUSEWICZ, Gryfów Śląski, PL
MACIEJ MATUSEWICZ, Gryfów Śląski, P

PL 238041 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób regeneracji kwaśnych roztworów chlorku miedzi, stosowanych w technologii wytrawiania miedzi, w tym głównie w obwodów drukowanych.

Kwaśny roztwór chlorku miedzi jest jednym z podstawowych środków trawiących stosowanych do chemicznej obróbki powierzchni metalicznych. Zalety decydujące o powszechnym zastosowaniu roztworów chlorku miedzi w stosunku do innych, znanych substancji trawiących takich jak chlorek żelaza(III), roztwory alkaliczne zawierające amoniakalne kompleksy miedzi(II), to:
– niski koszt wytrawiania wynikający z dostępności składników roztworu, możliwość regeneracji i przerobu roztworów,
– łatwość kontroli i utrzymania i stabilizacji warunków trawienia poprzez możliwość analizy chemicznej i pomiarów parametrów,
– wysoka pojemność metalu w roztworze,
– brak wydzielania toksycznych gazów, a więc zapewnienie warunków ochrony środowiska,
– łatwość przerobu roztworów odpadowych i wód płuczących z uwagi na występowanie miedzi w postaci nieskompleksowanej.

Roztwarzanie miedzi metalicznej np. w procesie produkcji obwodów drukowanych następuje według reakcji:

$$CuCl_2 + Cu_{met} \rightarrow 2CuCl$$

Dostępne powierzchnia miedzi metalicznej reaguje z jonami Cu(II), następuje równoczesna redukcja jonu Cu(II) i utlenienie atomu miedzi metalicznej, w wyniku czego powstają dwa jony Cu(I), zgodnie z reakcją:

$$Cu^{2+} + Cu^{0}_{met} \rightarrow 2\ Cu^{+}$$

Zgodnie z przedstawionymi reakcjami w procesie wytrawiania miedzi następuje wzrost zawartości jonów Cu(I), przy równoczesnym spadku stężenia Cu(II), a także ogólny wzrost ilości miedzi w roztworze trawiącym. Powoduje to zmniejszenie potencjału oksydacyjno-redukcyjnego roztworu, a zatem spadek kinetyki wytrawiania miedzi.

Utrzymanie wysokiej i stabilnej kinetyki wytrawiania obwodów drukowanych wymaga więc prowadzenia regeneracji roztworu. Regeneracja roztworu trawiącego polega na utlenieniu miedzi(I) do miedzi(II), wyprowadzeniu nadmiaru miedzi z roztworu i utrzymaniu zadanego pH kąpieli. Wyprowadzanie miedzi w ilości, odpowiadającej masie tego metalu roztworzonej w procesie technologii wytrawiania, może odbywać się w tym samym obiegu roztworu trawiącego lub poprzez usuwanie części roztworu i jego odrębny przerób.

Znany jest sposób z US 20060196761, który dotyczy odrębnego przerobu roztworu i polega na odzyskiwaniu kwasu chlorowodorowego i wytwarzaniu siarczanu(VI) miedzi(II) z roztworów potrawiennych, przy wykorzystaniu kwasu siarkowego(VI). W patencie CN 101003394 wycofywany z obiegu roztwór po trawieniu płytek obwodów drukowanych poddawany jest destylacji, w temperaturze 90–110°C, w celu odzyskania czystego kwasu chlorowodorowego, a z pozostałości wydzielana jest elektrolitycznie miedz na katodach stalowych, bezpośrednio z roztworu chlorkowego. Z kolei patent US 5560838 opisuje neutralizację odpadowego roztworu trawiącego wodorotlenkiem sodu z wytworzeniem stałego tlenku miedzi(II) i roztworu chlorku sodu. Patenty JP 1158661 i CN 103233128 dotyczą odzysku miedzi, z zastosowaniem ekstrakcyjnych roztworów kwaśnych i/lub zasadowych z elektrochemicznym wydzieleniem miedzi z roztworów siarczanowych. Metody te jednak nie obejmują zagadnienia procesu utleniania miedzi Cu(I) do Cu(II) będącego przedmiotem tego wynalazku.

Znane i stosowane w przemysłowych instalacjach do wytwarzania obwodów drukowanych są następujące utleniacze i sposoby utleniania miedzi Cu(I).

W patentach DE 1621437 i US 3083129 opisano metodę i urządzenie do utleniania Cu(I) do Cu(II) gazowym chlorem, wprowadzanym bezpośrednio do roztworu w obiegu trawienia miedzi, za pomocą wtryskiwacza pracującego na zasadzie pompy wodnej. Gazowy chlor może być wytwarzany bezpośrednio w procesach elektrochemicznych, w reakcjach zachodzących na anodzie, przy udziale regenerowanego roztworu trawiącego. Proces utleniania gazowym chlorem przebiega szybko, a w reakcji nie są wytwarzane produkty balastowe. Jednak dużym problemem jest praca z wysokotoksycznym chlorem

gazowym i tym samym trudność obsługi procesu i konieczność stosowania odpowiednich zabezpieczeń i konstrukcji pracujących urządzeń.

Patent DE 1225465 opisuje metodę regeneracji kwaśnego roztworu chlorku miedzi po trawieniu miedzi z płytek obwodów drukowanych przez kontrolowane, za pomocą sondy pomiarowej pH i fotokomórki z zaworem regulacyjnym, dozowanie do roztworu w obiegu trawiącym rozcieńczonego kwasu chlorowodorowego i chloranu(V) sodu. Kolejny patent US 20110000884 dotyczy zarówno regeneracji roztworu trawiącego, przy użyciu chloranu(V) sodu, jak i jednoczesnego odzysku miedzi w procesie ekstrakcji jonów Cu^{2+} organicznym roztworem ekstrakcyjnym i elektrowydzielania z miedzi z roztworów siarczanowych. Sposób utleniania Cu(I) z zastosowaniem chloranu(V) sodu jest droższy aniżeli w przypadku gazowego chloru, pozwala jednak na eliminację stosowania toksycznego gazu. Problem jednak stanowi tworzenie się NaCl w roztworze i możliwość krystalizacji tej soli w układzie trawiącym, co komplikuje prowadzenie procesu trawienia miedzi, przy produkcji obwodów drukowanych i nadzór nad jego prawidłowym przebiegiem.

Patent US 4696717 dotyczy sposobu automatycznego regenerowania roztworów chlorku miedzi prowadzonego przy pomocy nadtlenku wodoru i kwasu chlorowodorowego, które są dozowane do maszyny trawiącej w sposób kontrolowany pomiarem potencjału redoks lub sondą pomiarową pH. Tworzący się w reaktorze kwas chlorowy(I), natychmiast się rozkłada z wydzieleniem gazowego, aktywnego tlenu utleniającego Cu(I) do Cu(II). Dodatek chlorku sodu uzupełnia ubytek jonów chlorkowych i umożliwia utrzymanie stałego stężenia tych jonów w roztworze.

Metoda przy użyciu nadtlenku wodoru w procesie regeneracji kwaśnych roztworów chlorkowych jest bezpieczniejsza aniżeli stosowanie gazowego chloru, jednak najdroższa spośród dotychczasowych przedstawionych sposobów regeneracji. Stężony nadtlenek wodoru (30%) stosowany w tej metodzie, stanowi zagrożenie dla ludzi z dwóch głównych powodów: nadtlenek wodoru jest nie tylko silnie żrący na skórę, ale zanieczyszczenie nadtlenku wodoru może prowadzić do jego szybkiego rozkładu i gwałtownego wybuchu.

Patent US 5421966 opisuje elektrolizer i ciągły proces regeneracji kwaśnych roztworów chlorku miedzi polegający na wykorzystaniu anody grafitowej lub węglowej do utlenienia miedzi(I) do miedzi(II), przy jednoczesnym redukowaniu i wydzieleniu miedzi metalicznej na katodzie. Sposób ten umożliwia utrzymanie na odpowiednim poziomie stężenia: jonów miedzi(II) i (I) oraz kwasu chlorowodorowego, które zapewniają wysoka efektywność roztwarzania miedzi. Podobny sposób opisany został w patentach US 3784455 i US 450599, gdzie wykorzystano różne konstrukcje i materiały anod, katod i elektrolizerów w procesie regeneracji kwaśnych roztworów chlorku miedzi. Patent JP 04089316 ujawnia sposób odzyskiwania soli miedzi z roztworów zawierających kwas chlorowodorowy, przez dehydrochlorowanie elektrochemiczne lub poprzez dializę dyfuzyjną w celu usunięcia HCl, lub zastosowanie membrany jonowymiennej, jak zostało to opisane w patentach US 4468305 i CN 103422154. Sposób elektrolitycznej regeneracji kwaśnych roztworów chlorku miedzi opisany w patentach CN 201510117884 i US 20170058408 polega na utlenianiu Cu(I) do Cu(II) gazowym chlorem wydzielanym bezpośrednio na anodzie, przy czym proces zachodzi w obecności jonów żelaza dozowanych do roztworu w postaci $FeCl_3$, $FeCl_2$, Fe, FeO, Fe_2O_3.

Metody elektrochemiczne regeneracji zużytych roztworów trawiących charakteryzuje się relatywnie skomplikowaną aparaturą i techniką prowadzenia procesu. Często czynnikiem utleniającym jest gazowy chlor wydzielany na anodzie, co wymaga stosowania elektrolizerów specjalnej konstrukcji, zapewniających bezpieczną pracę w środowisku gazowego chloru.

Sposób utleniania Cu(I) do Cu(II) ozonem, z zastosowaniem reaktora ozonującego został opisany w patencie JP 07331461. Pewną modyfikacją tego sposobu regeneracji roztworów trawiących miedzi jest wykorzystanie zarówno promieni UV, jak i ozonu, co zostało przedstawione w patencie WO 1998030734. Patenty WO 2012163238 i CN 101492186 opierają się na podobnym rozwiązaniu do sposobu opisanego w patencie US 20110000884, jednak proces utleniania Cu(I) do Cu(II) zachodzi w odrębnym urządzeniu jonizującym lub urządzenie działa w trzech odrębnych zamkniętych cyklach. Metoda wykorzystująca ozon jest wprawdzie bezpieczna, jednak wymaga skomplikowanej aparatury, co związane jest z dużymi kosztami inwestycyjnymi. Patent US 4388276 opisuje sposób regeneracji kwaśnych roztworów chlorku miedzi, przy użyciu tlenu z lub bez 10–20% dodatku gazowego chloru. Często również niezbędny jest dodatek KCl, jako źródło jonów chloru tworzących kompleks miedzi(I), zwiększający szybkość reakcji. Zastosowanie takiej mieszaniny gazów utleniających, nie eliminuje jednak problemu pracy z wysokotoksycznym chlorem gazowym.

Patenty DE 1207183 i US 3306792 opisują system ciągłej regeneracji roztworów trawiących zawierających miedź przy użyciu powietrza i/lub tlenu, często z dodatkiem chlorku amonu, jednak proces ten zachodzi w wysokiej pionowej kolumnie, dla której konieczne jest wysokie pomieszczenie, a sam proces utleniania Cu(I) do Cu(II) zachodzi ze zbyt niską kinetyką reakcji.

Patent EP 0304687 dotyczy sposobu ciągłego regenerowania kwaśnych roztworów chlorku miedzi przy pomocy sprężonego powietrza lub sprężonego tlenu wprowadzanego do zamkniętego naczynia reakcyjnego, przy czym gaz wprowadzany jest współbieżnie ze strumieniem regenerowanego roztworu. Wadą tej metody jest dość skomplikowana, zarówno konstrukcja, jak i obsługa reaktora, a także wymagania związane z brakiem jakichkolwiek dodatkowych soli w regenerowanym roztworze. Problemem może być również konieczność prowadzenia procesu regeneracji w sposób ciągły równoległy z procesem trawienia miedzi, bez możliwości korzystania okresowo z reaktora.

Patent DE 2008766 ujawnia metodę regeneracja roztworów trawiących, zawierających miedź, tlenem z jednoczesnym odzyskiem miedzi w procesie elektrolizy w elektrolizerze membranowym. Wadą tej metody jest skomplikowana konstrukcja elektrolizera.

Patenty EP 0048381 i US 20170022616 ujawniają proces regeneracji kwaśnych roztworów chlorku miedzi, z zastosowaniem gazowego tlenu. Proces utleniania zachodzi w oddzielnym reaktorze i można prowadzić dwiema metodami tj.: wprowadzając roztwór trawiący w postaci rozdrobnionych kropel do reaktora zawierającego gazowy tlen, lub przez wytwarzanie drobnych pęcherzyków gazowego tlenu bezpośrednio w regenerowanym roztworze z intensywnym mieszaniem, dla ułatwienia rozprowadzania pęcherzyków w całej objętości cieczy. W procesach tych, ze względu na mniejszą rozpuszczalność tlenu, w roztworach chlorku miedzi(II), w porównaniu z rozpuszczalnością w nich gazowego chloru, szybkość reakcji utleniania Cu(I) jest znacznie wolniejsza i nie zawsze wystarczająca do prowadzenia procesu w sposób ciągły bez przestojów.

Proces regeneracji kwaśnych roztworów chlorki miedzi, przy użyciu powietrza, z uwagi na niską kinetykę reakcji wynikająca ze słabej rozpuszczalności tlenu w roztworze, nie jest wykorzystywany w technice przemysłowej przy produkcji obwodów drukowanych. Ponadto mechanizm reakcji utleniania powietrza zawiera kilka etapów pośrednich w odróżnieniu od utleniania chloru, który jest bezpośrednią reakcją bi-molekularną. Metoda regeneracji kwaśnych roztworów chlorku miedzi przy zastosowaniu tlenu, czy powietrza wzbogaconego w tlen, a nawet samego powietrza, jest określana jako najbardziej atrakcyjna i przyszłościowa z uwagi na dostępność czynnika utleniającego, jego przystępną cenę i bezpieczeństwo stosowania oraz brak wydzielania związków balastowych czy gazów.

Sposób regeneracji kwaśnych roztworów chlorku miedzi, charakteryzuje się tym, że do reaktora, zawierającego aerator złożony z wirnika osadzonego na wale, posiadającym w osi otwór doprowadzający gaz do wirnika oraz zespół uspokajaczy, o szybkości obrotów wirnika na poziomie od 300 do 2160 obrotów/min, korzystnie 862 obrotów/min, wprowadza się kwaśny roztwór chlorku miedzi zawierający od 0,1 do 5,0 g/dm^3 Cu^+, korzystnie poniżej 3,0 g/dm^3 Cu^+, z natężeniem przepływu wynoszącym 1–45 dm^3/min, korzystnie 15 dm^3/min, w temperaturze 20–60°C, korzystnie 55°C i czynnik utleniający tj.: powietrze lub powietrze wzbogacone w tlen lub korzystnie tlen gazowy przy utrzymywaniu ciśnienia tlenu w poduszce gazowej wynoszącego 30–50 mbar, korzystnie 40 mbar oraz kwas chlorowodorowy w postaci roztworu o stężeniu 10–36%, korzystnie poniżej 20% w celu utrzymania jego stałego stężenia w roztworze. Proces prowadzi się do uzyskania potencjału redox na poziomie powyżej 500 mV, korzystnie 600 mV, co odpowiada uzyskaniu stężenia jonów Cu(I) w roztworze 1,5–0,01 g/dm^3, korzystnie poniżej 0,5 g/dm^3 i szybkości utleniania Cu(I) do 3,5g Cu(I)/min dm^3.

P r z y k ł a d I

Sposób regeneracji kwaśnych roztworów chlorku miedzi, w przykładzie wykonania polega na tym, że do reaktora wprowadza się kwaśny roztwór chlorku miedzi zawierający 2,0 g/dm^3 Cu^+, z natężeniem przepływu wynoszącym 15 dm^3/min, w temperaturze 55°C i czynnik utleniający jako powietrze oraz kwas chlorowodorowy w roztworze o stężeniu 20%, i proces prowadzi się do uzyskania potencjału redox na poziomie powyżej 600 mV, co odpowiada uzyskaniu stężenia jonów Cu(I) w roztworze 0,5 g/dm^3 i szybkości utleniania Cu(I) 2gCu(I)/min dm^3. Ciśnienie w reaktorze czynnika utleniającego w poduszce gazowej wynosi 50 mbar.

P r z y k ł a d II

Sposób regeneracji kwaśnych roztworów chlorku miedzi, w przykładzie wykonania polega na tym, że do reaktora wprowadza się kwaśny roztwór chlorku miedzi zawierający 5,0 g/dm^3 Cu^+, z natężeniem przepływu wynoszącym 40 dm^3/min, w temperaturze 40°C i czynnik utleniający w postaci powietrza

wzbogaconego w tlen oraz kwas chlorowodorowy w roztworze o stężeniu 30%, i proces prowadzi się do uzyskania potencjału redox na poziomie powyżej 800 mV, co odpowiada uzyskaniu stężenia jonów Cu(I) w roztworze 1,5 g/dm^3 i szybkości utleniania Cu(I) 3,5gCu(I)/min dm^3. Ciśnienie w reaktorze czynnika utleniającego w poduszce gazowej wynosi 30 mbar.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób regeneracji kwaśnych roztworów chlorku miedzi polegający na wprowadzeniu do reaktora kwaśnego roztwór chlorku miedzi zawierającego od 0,1 do 5,0 g/dm^3 Cu^+ i o temperaturze 20–60°C i czynnika utleniającego jakim jest powietrze lub powietrze wzbogacone w tlen lub tlen gazowy, **znamienny tym**, że do reaktora wprowadza się dodatkowo kwas chlorowodorowy w postaci roztworu o stężeniu 10–36%, korzystnie poniżej 20% i proces prowadzi się do uzyskania potencjału redox na poziomie powyżej 500 mV, korzystnie 600 mV, co odpowiada uzyskaniu stężenia jonów Cu(I) w roztworze 1,5–0,01 g/dm^3, korzystnie poniżej 0,5 g/dm^3 i szybkości utleniania Cu(I) do 3,5 gCu(I)/min dm^3.
2. Sposób wg zastrz. 1, **znamienny tym**, że ciśnienie w reaktorze czynnika utleniającego w poduszce gazowej wynosi 30–50 mbar, korzystnie 40 mbar.