

# Tiszta réz kinyerése galvanosztatikusan elektrolízissal nyomtatott áramköri lapok maratási hulladékából

## Készítette:

Kulcsár Tibor, IV. évf. 7.fé. BSc. Hallgató  
Miskolci Egyetem, Metallurgiai és Öntészeti Tanszék

## Konzulens:

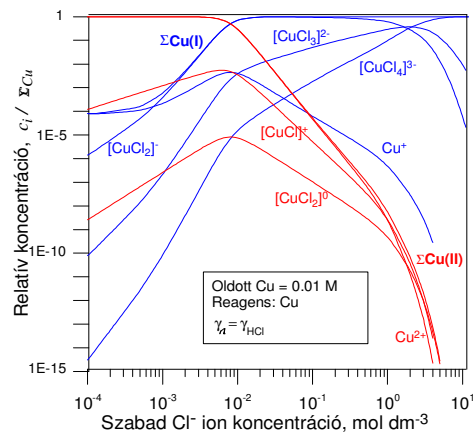
Dr. Kékesi Tamás, egyetemi tanár  
Miskolci Egyetem, Metallurgiai és Öntészeti Tanszék

## 1 Bevezetés

A nyomtatott áramkör (NYÁK) egy, vagy többretegű üvegszálal erősítésű epoxigyanta alapú elektronikai alkatrész, amely az áramvezető hálózatot, az elektromos áramkör alkatrészeit hordozza és közöttük elektromos összekötéseket biztosít. Az áramköröket a felületre gőzölögtetett, majd a megfelelő rajzolat szerinti maratás után megmaradó kb. 30-70 mikron vastag rézréteg alkotja. A gyártás során a rézréteg nem kívánatos részét kémiai módszerekkel maratják. Nagy mennyiségű réz gyors eltávolítására alkalmas a réz-kloridos sósavas marató eljárás. A kibocsátott oldatok feldolgozása szempontjából érdemes áttekinteni a keletkezésüket. A két vegyértékű rézionok jelentik a fémes réz oldását eredményező hatást, ami kellően nagy kloridion koncentráció mellett a rezet Cu(I)-klorokomplex alakban képes oldatba vinni:

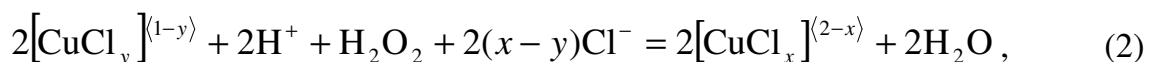


A fenti egyenletben  $x$  és  $y$  a Cu(II), illetve a Cu(I) kloro-komplex ionok jellemző koordinációs száma, amely értékek függenek a szabad kloridion koncentrációtól.<sup>[1,2]</sup> A fémes rézzel érintkező vékony oldatrészben az oldási (1) reakció feltételei adottak már kb. 0,1 M szabad kloridion-koncentráció felett. Ezt szemlélteti az 1. ábra, a szilárd rézzel érintkező oldatra a ROKK (Redukció-Oxidáció-KloroKomplexáció) szimulációval<sup>[3]</sup> az oldott ionok közötti megoszlására számított egyensúlyi értékekkel.



1. ábra A szilárd rézzel érintkező sósavas oldatok réz-tartalmának megoszlása a különböző ionjai között.

A maratási folyamatban az (1) egyenlet szerint keletkező Cu(I) ionokat – állandó redox-potenciált biztosító – szabályozott hidrogén-peroxid adagolással oxidálják vissza az aktív Cu(II) állapotba:



Az oldat belsejében, a lap felületétől távolabb, az oldott Cu(I) ionok már a levegő oxigénjének hatására is feloxidálódhatnak Cu(II) állapotba, ami a számítások szerint bármilyen kloridion koncentráció mellett lehetséges. Oldott hidrogén-peroxid esetében egyrészt az oldat belsejében is felgyorsul az oxidáció, másrészt a nagyobb oxidációs potenciál mellett még nagyobb a Cu(II) képződését jelentő oxidáció valószínűsége. Így folyamatosan oldódik a réz, azonban a maratás sebessége és minősége érdekében a CuCl<sub>2</sub> koncentrációját korlátok között kell tartani.<sup>[4]</sup> Az összetételi korrekciók miatt így az oldat térfogata folyamatosan nő és a marató reaktorból túlcordul. Mivel a savas réz(II)-klorid oldat hasznosítására jelenleg nem működik gazdaságos technológia, az ártalmatlanítás lényegében semlegesítésből áll, és a képződő jelentős mennyiségű iszap veszélyes anyagként végleges deponálásra kerül.<sup>[5]</sup> Ezzel szemben a használt maratóoldat réz-nyersanyagként is tekinthető, valamint a sósav – és kloridiontartalma is hasznosítható.<sup>[6]</sup> A legalkalmasabbnak az inert anódos elektrolízis látszik, amennyiben a kloridionok anódos leválása megakadályozható. Ennek érdekében szükséges a feldolgozandó oldatot tartalmazó katódteret egy kationcserélő membránnal elválasztani az anódtértől, ahová egy híg kénsavas oldat is tölthető az áram vezetése céljából. Jelentős nehézséget okoz a kloridos oldatokból történő katódos rézleválasztásnál a szintén az (1) reakcióval jellemezhető katódkorrózió. A jelenlévő Cu(II) ionok a már redukált rezet visszaoldhatják. Ezt nagy áramsűrűséggel ellensúlyozni lehet, ugyanakkor a leválás morfológiája igen durvává is válhat<sup>[7]</sup>. Sőt a nagy áramsűrűség melletti intenzív hőfejlődést a cella hatékony hűtésével kell ellensúlyozni a hőmérséklet állandósítása érdekében. A nehézségek és a lehetőségek vizsgálatára laboratóriumi kísérleteket végeztünk.

## 2 Az oldott ionok spektrofotometriai vizsgálata

A kísérletekhez a Videoton-Fuba Kft NYÁK Üzeméből származó és az 1. táblázatban megadott összetételű maratóoldatot használtuk.

1. táblázat A NYÁK maratásból származó oldat összetétele

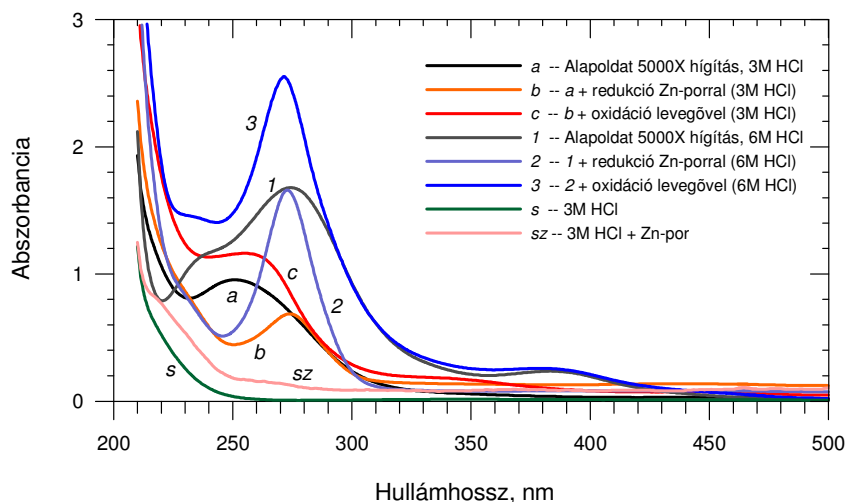
| Koncentráció |                    |                                |     |      |     |     |     |     |     |     |     |       |
|--------------|--------------------|--------------------------------|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------|
| Fő alkotók   |                    | Szennyezők, mg/dm <sup>3</sup> |     |      |     |     |     |     |     |     |     |       |
| Cu, g/L      | H <sup>+</sup> , M | Fe                             | Zn  | As   | Sn  | Sb  | Bi  | Pb  | Ni  | Mn  | Cr  | Cd    |
| 168          | 2,86               | 25,6                           | 311 | 14,6 | 2,5 | 9,6 | 1,6 | 0,8 | 0,9 | 0,4 | 1,5 | <0,05 |

A hosszú idejű tárolás után a nyers oldatban a réz a Cu(II) oxidációs fokozatban van jelen, amit a CuCl<sub>2</sub> sóval és sósavval készített azonos összetételű oldat megfelelő fényabszorpciós spektrumával való tökéletes egybeesés, valamint a jodometriás analitika is igazolt.

A korábbi feltételezések<sup>[8]</sup>, valamint a termodinamikai adatok alapján elvégzett matematikai szimuláció (1. ábra) szerint az (1) egyenlettel leírt reakció lehet a felelős a kloridos oldatból történő rézleválasztás rossz áramhatásfokáért. Ennek folyamán a két vegyértékű rézionok a fémes rezet oldva a kloridos komplexek formájában stabilizált alacsonyabb oxidációs fokozatú ionok megjelenése és felszaporodása tapasztalható. Ezt igazolja az eredetileg zöld színű CuCl<sub>2</sub>-HCl alapoldat fémes (katód) rézzel történő érintkezése során fellépő színváltozás.

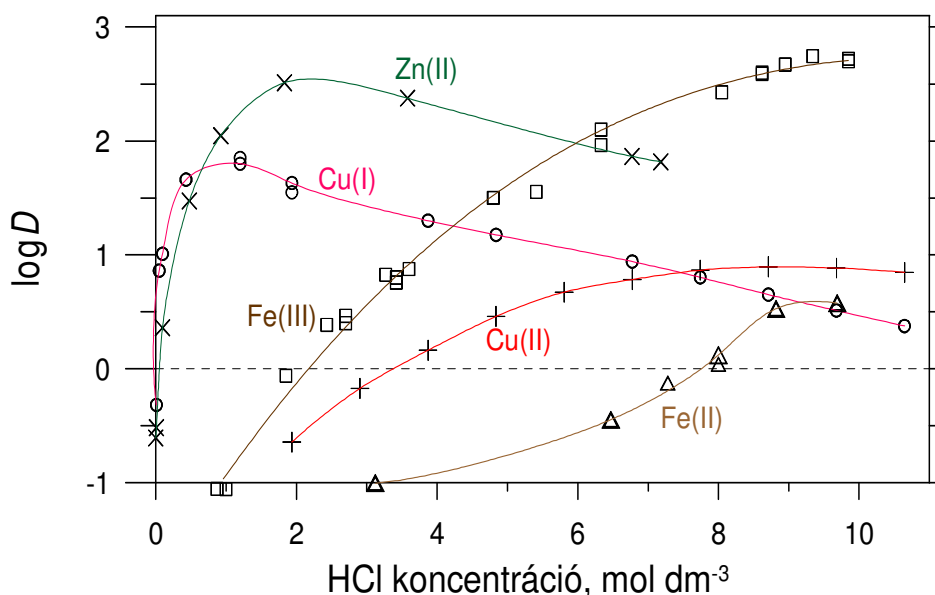
## 2.1 A rézionok átalakulásai

A rézionok állapotát jól tükrözik a 200 – 500 nm hullámhossztartományban várható erős abszorpciós csúcsok.<sup>[3,9]</sup> A spektrumok elemzése alapján kimutathatóak a Cu(II)/Cu(I) oxidációs fokozatok közötti átalakulások. A 3. ábra a 3 - 6M sósavval erősen hígított réz-klorid oldatminták spektrumaiban bekövetkező változásokat szemlélteti a küvettában végrehajtott beavatkozások nyomán. A Cu(II) ionokat redukciójára finom cinkport használtunk, melynek a felületén az (1) reakció szerinti folyamat is végbement.



3. ábra Nyers maratóoldatot 3 és 6M HCl oldattal 5000 x hígítva kapott ( $\sim 30 \text{ mg/dm}^3 \text{ Cu}$ ) minta különböző redukciójával és oxidációjával kapott fényelnyelési spektrumok változása.

Az erősen hígított nyers oldatnak a redukciója során 275 nm hullámhosszon tapasztalható egy éles Cu(I) UV csúcs, amely 3M és 6M HCl koncentrációk esetén is változatlan helyzetű. Ez összefügg a Cu(I) klorokomplexeinek korai keletkezésével (kb. 1M HCl koncentrációig), amit a 4. ábrán látható anioncserés megoszlási függvények is szemléltetnek.<sup>[12]</sup>



4. ábra Anioncserés egyensúlyi megoszlási függvények a Cu(II), Cu(I), Fe(III), Fe(II) és a Zn(II) ionokra HCl oldatokban.<sup>[12]</sup>

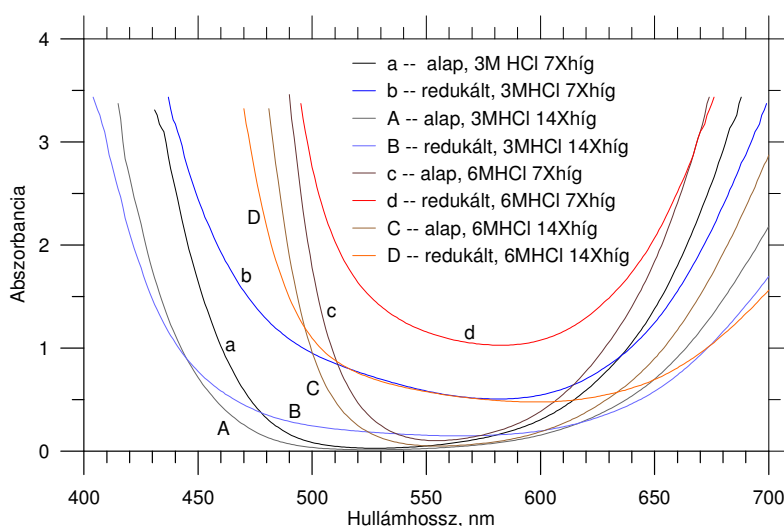
A Cu(II) alapoldat 3 és 6M sósavas hígításai a batokromikus eltolódást, illetve a Cu(II) klorokomplexeinek ebben a kloridion koncentráció tartományban történő keletkezését

mutatják. A 6M HCl oldat esetében a szélesebb Cu(II) csúcs közel egybe esik a 280 nm középértékű, de keskeny Cu(I) csúccsal.

A redukált oldatot levegő buborékolatásával oxidálva a Cu(II) abszorpciós csúcsok ismételt kifejlődését a 3. ábra szemlélteti, miközben a Cu(I) intenzív csúcsa is részben megmarad a spektrumban.

## 2.2 Interakciós hatások kimutatása

Noha színes Cu(II)-klorid oldat redukciója színtelen Cu(I) oldatra vezet, megfigyelték,<sup>[9]</sup> hogy átmeneti állapotban a Cu(II) és Cu(I) formát egyben tartalmazó kloridos oldatok elsötétednek. A két oxidációs fokozat saját abszorbanciái összegénél sokkal nagyobb az elegyük abszorbanciája. Ezt egy  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]^0$  összegképlettel jelölt, eredő töltés nélküli interakciós klorokomplex képződésével magyarázták. Az eredetileg zöld oldat részleges redukciójakor tapasztalt erős barnulást a látható hullámhossz (500 – 700 nm) tartományban módosuló fényabszorpciós spektrumok szemléltetik. Az 5. ábra görbéi szerint nagy koncentrációk esetében a kisebb hullámhosszokon fejlődő abszorpciós csúcsok lehajló ágai jelentős mértékben benyúlnak a látható tartomány közepéig.



5. ábra A nyers (168 g/dm<sup>3</sup> réztartalmú) CuCl<sub>2</sub>, valamint a részlegesen redukált (kb. 130 g/dm<sup>3</sup> réztartalmú) oldatok 3M, ill. 6M HCl oldattal jelölt hígítása után felvett spektrumok.

Nagyobb szabad kloridion koncentráció esetén klorokomplex ionok képződésével a fényabszorpciós csúcsok növekednek és a nagyobb hullámhosszak felé tolódnak el. Ez a batokromikus eltolódásként ismert jelenség.<sup>[10,11]</sup> Ennek megfelelően nagyobb a látható tartományba történő benyúlásuk is, így erősödik az oldatok színe. A részlegesen redukált Cu(II) – Cu(I) kloridos oldatban kisebb mértékű a csúcsok látható tartományba benyúlása, mégis erősebben sötétedik az oldat, mert jelentősen növekszik az abszorpció az adott hullámhossz tartományban. Mindez a cinkporral végzett részlegesen redukció kezdeti fázisában fellépő precipitáció miatt csökkenő rézkoncentráció mellett is igaz. A feltételezett interakciós Cu(I)-Cu(II) komplexek<sup>[9]</sup> képződése, az oldatok redukációjával járó elsötétedése különösen nagyobb HCl koncentrációk mellett lép fel. A sötétedést okozó Cu(I) és Cu(II) kloro-komplex ionok összekapcsolódása rokon jelenség a réz(I) klorokomplex ionjaira ~3M HCl koncentráció felett kimutatható polimerizációs hajlammal.<sup>[12]</sup>

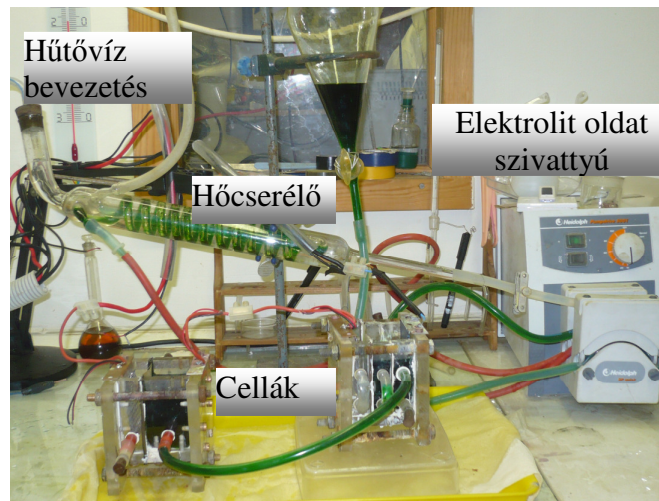
### 3. Az elektrolízises fő kísérletek

A katódos rézleválasztás hatékonyságának a vizsgálatára viszonylag hosszú időtartamú, de szakaszokra bontott galvanosztatis kísérleteket hajtottunk végre. Ezek során az elektrolizáló cellán átfolyó egyenáramot a katód szabad geometriai felülete alapján számolt látszólagos áramsűrűségnek megfelelő értéken tartottuk.

#### 3.1 Kísérleti elrendezés

A szabályozott egyenáramot egy analóg áramgenerátoros tápegységgel (Statron 3255.1) biztosítottuk. A párhuzamos eredmények érdekében két  $150\text{ cm}^3$  hasznos térfogatú elektrolizáló cellát kötöttünk elektronikusan és hidraulikusan sorba. A nyers maratóoldatot a kationcserélő membránnal (Nafion) 1:2 arányban megosztott kétterű cellák nagyobbik térélfébe adtuk, ahová a réz lemez katód is került. A membrán másik oldalán lévő kisebbik térérszbe helyeztük az inert (DSA - Dimensionally Stable Anode) síkrács szerkezetű anódot, valamint a  $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$  anolit oldatot. A katód-alaplemez anód felé eső oldalán egy  $2,5 \times 2,5$  cm-es aktív felületet hagytunk szabadon a fém leválására. Az áramsűrűséget erre az induláskor sima felületre vonatkozóan fejezzük ki, ezért „geometriainak” tekintjük. Az elektrolit oldatba merülő többi részét ragasztható műanyag fóliával takartuk le. Egy-egy kísérleti beállítással 5 órás effektív időtartamú elektrolízist hajtottunk végre, melynek során az áram 1-órás intervallumokban folyt. Ezen időszakokra vonatkozó áramhatásfokokat külön-külön meghatároztuk. Ennek érdekében a katódot rendszeresen kiemeltük és  $0,1\text{M HCl}$  oldattal, majd etanollal lemostuk, majd meleg levegővel szárítottuk. A katód száraz tömegét az egyes elektrolízises szakaszok között megmértük, valamint az ugyanakkor kivett mintákban megelemeztük a szabad sav és réz koncentrációját. A savtartalmat nátrium-hidroxidos titrálással, a réztartalmat pedig az  $1\text{M HCl}$  oldattal hígított minták atomabszorpciós spektrofotometriai elemzésével határoztuk meg.

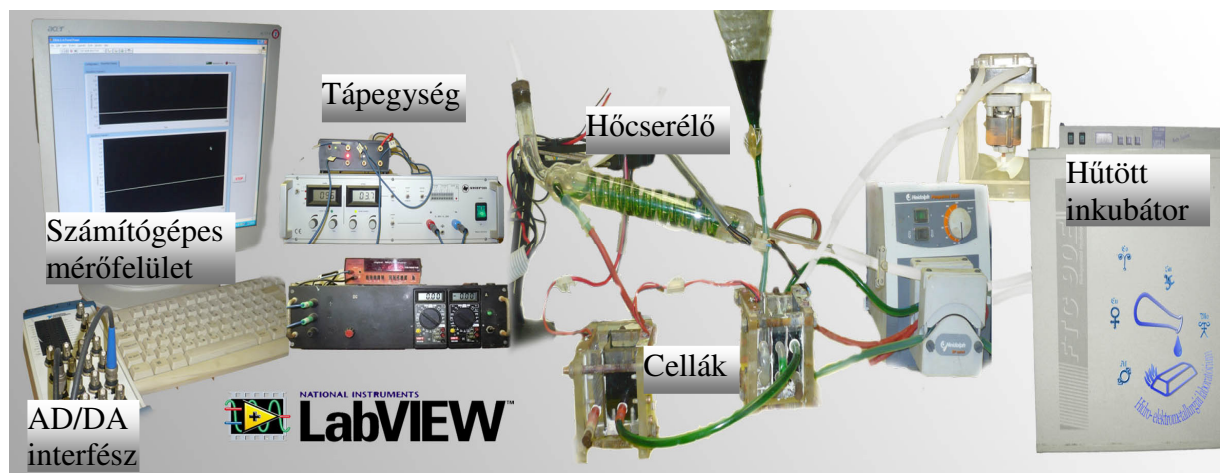
A fő kísérletekkel az áramerősség növelésének az áramhatásfokra, a cellafeszültségre és a fajlagos energiafogyasztásra gyakorolt hatását vizsgáltuk  $1000, 2000, 3000$  és  $4000\text{ A/m}^2$  geometriai áramsűrűségek beállítása mellett az idő függvényében. Nagyobb áramsűrűségeken jelentős mennyiségű Joule-hő keletkezik. A hőmérséklet növekedését viszont a korábbi eredmények<sup>[8]</sup> alapján várható erősödő katódkorróziós hatás miatt mindenképpen el kell kerülni. Ezért a katódtérből kivezetett elektrolit oldatot egy hőcserélőn keresztül vele szemben áramoltatott desztillált vizes körrel hűtöttük. A keringtetési rendszert is tartalmazó teljes kísérleti berendezést a 6. ábra mutatja. A keringtetési sebességet a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ -os hőmérséklet stabilizálását – az adott elrendezésben - lehetséges legkisebb értéken tartottuk. Az oldatot általában a felszínhez közelebbi kivezetésről szivattyúzva a hűtés után a fenékhez közelebbi bevezetésen tápláltuk vissza a katódtérbe.



6. ábra Az oldat és a hűtővíz keringetési rendszere a cellán és a hőcserélőn keresztül a hőmérséklet stabilizálására.

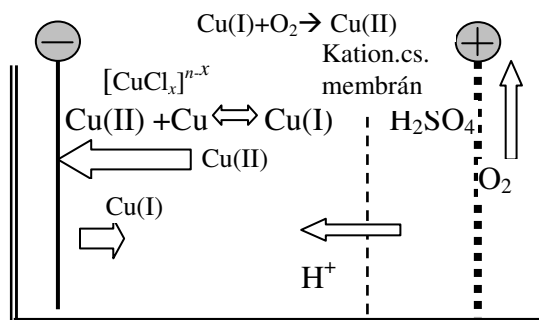
Az elektrolit áramoltatás hatását külön megvizsgáltuk olyan kis áramsűrűségeen ( $1000 \text{ A/m}^2$ ), amelyen az álló oldattal is lehetett a kitűzött  $\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$ -os hőmérsékletet tartani. A Heidolph Pumpdrive 5001 perisztaltikus szivattyúval beállított áramoltatási sebesség rendre 0, 40 és  $60 \text{ cm}^3/\text{min}$  volt.

A kísérleti cella működését a National Instruments NI-USB 6212 analóg-digitális interfésze és a LabView 8.5 adatgyűjtő és kiértékelő szoftvere segítségével folyamatosan ellenőriztük (7. ábra). A kísérletek során folyamatosan regisztráltuk a cellán átfolyó áram erősségét, valamint a cella aktuális feszültségét. A katód felületéről esetleg lepergett kristályokat is összegyűjtöttük, amiket az áramhatásfok mérések során szintén figyelembe vettünk. Ehhez a katoditot egy vákuumszivattyú segítségével egy mintavevő palackba szívtuk fel ideiglenesen, majd a cella tisztítása után azonnal visszaengedtük.



7. ábra A számítógépes adatgyűjtéssel felszerelt univerzális kísérleti elektrolizáló berendezés és a NI USB 6212 számítógépes digitális átalakító LabView rendszer mérő felületének a képe.

A tapasztalt tömegváltozás pontos mérése és az esetleges megszakítások miatt folyamatosan és pontosan regisztrált áramból számolt töltés meghatározása mellett fontos volt a cellafeszültséget is nyomon követni az elektrolízis ideje függvényében. A számítógépen regisztrált eredmények fájljaiból utólagos művelettel ki lehetett szűrni az ábrázolni kívánt értékeket. A maratóoldat feldolgozását eredményező elektrolitikus folyamat a 8 ábrán vázolt mechanizmus szerint valósul meg a kationcserélő membránnal kettéosztott cellában.

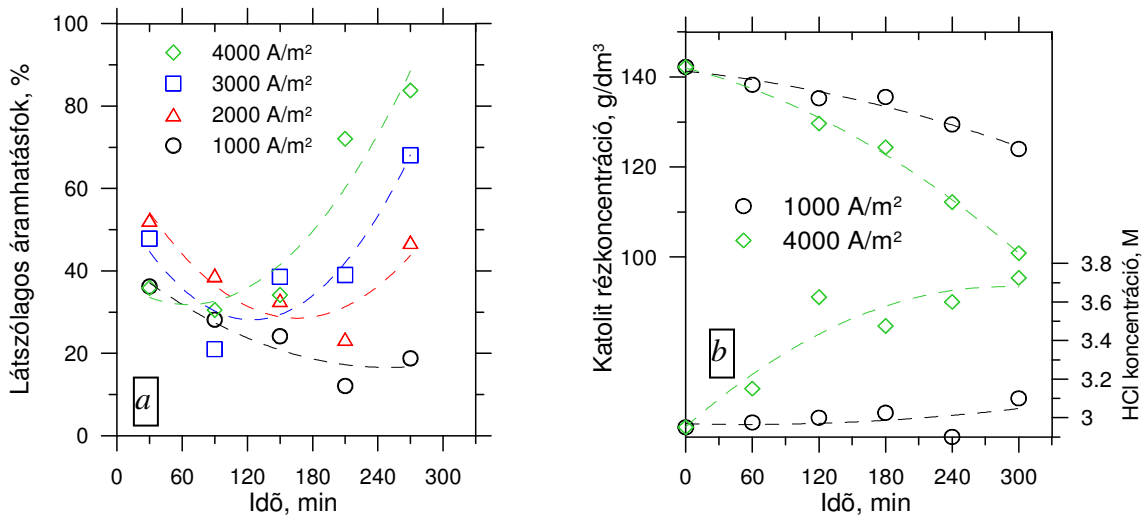


8. ábra A maratóoldat membráncellás elektrolízise során lejátszódó folyamatok.

A kloridionok transzportját és az anódreakcióban a klór leválását megakadályozza a kationcserélő membrán, miközben az anódon erős pezsgés mellett oxigén leválása tapasztalható. A hidrogénionok az anódtérből a katód felé szabadon átjuthatnak és a felszaporodott kloridionokkal szabad sósav keletkezik a katolitban. Az alapvetően Cu(II) formában oldott réz kloridos komplex ionjai a katód környezetében először megszabadulnak a ligandumoktól, majd, egy elektronos lépésekben atomos formára redukálódhatnak a lépcsős redukció során. A fémes rézzel érintkezve, a Cu(II) kémiai redukciója is felléphet az (1) egyenlet szerint, aminek eredményeként a leválasztott réz egy része visszaoldódik és a Cu(I) relatív koncentrációja növekedik. A katódpotenciál nagyságától, valamint a katód felületéhez kerülő ionok koncentrációjától függ, hogy a képződő Cu(I) további redukciója, vagy a komplexálódásán keresztüli oldódása lesz domináns. Az oldat felszíne mentén azonban a Cu(I) reoxidációja is felléphet, ami a Cu(II) ionok jelenlétét a folyamat előrehaladtával is fenntarthatja.

### 3.2 Az áramhatásfok és a fajlagos energiafogyasztás értékelése

Az elektrolit áramoltatására a nagy áramerősségek alkalmazását lehetővé tevő hűtés érdekében vált szükségessé. Ugyanakkor, az áramlás fokozza a katódon levált fém visszaoldódását. Ezt a káros hatást csak viszonylag nagy áramok alkalmazásával lehet ellensúlyozni. Ugyanakkor, a nagyobb áramsűrűségek durvább szerkezetű, kinöveses fémleválást okozhatnak a katód felületén. Az induló katódfelületre vonatkoztatott - geometriai – áramsűrűség hatását a 9.a ábra foglalja össze. Látható hogy az elektrolízis kezdetén az agresszív Cu(II) ionok nagy koncentrációja minden alkalmazott áramsűrűségnél csak viszonylag kis értéket enged kialakulni. Sőt az áramhatásfok kezdetben mindig csökken, amit a katódfelület eleinte viszonylag erős durvulása okoz. Ennek során a katódkorróziót eredményező kémiai reakció sebessége megnő, míg a szabályozott áramerősségen a leválási sebesség állandó. A Cu(II) leválására vonatkoztatott látszólagos áramhatásfok csak az elektrolízis 4. órájától kezd növekedni, amikor az oldat összetételében kedvező változások jelentőssé válhattak. Az elektrolit oldatból rendszeresen vett minták analízise szerint nem volt tapasztalható jelentős csökkenés a katolit összes réztartalmában az elektrolízis első 2 órája folyamán. Ugyanakkor a tapasztalt áramhatásfokok is viszonylag alacsonyak voltak. A közös ok a katód (1) reakció szerinti korróziója. A 9.a és b ábrák mutatják, hogy közelítően az áramhatásfok növekedésbe való átcsapásakor megindul az összes oldott réz koncentrációjának a csökkenése is. Ez a két jelenség összefügg, ugyanis az lecsökkent relatív Cu(II) ionkoncentráció miatt gyengül a katódkorrózióval járó visszaoldódási reakció. A katolit szabad savtartalma az elektrolízis ideje alatt viszonylag egyenletesen és az áramerősséggel arányosan emelkedett.



9. ábra A Cu(II) redukciójára vonatkozó katódos áramhatásfokok, valamint a réz- és HCl-koncentrációk (elektrolit oldat áramoltatási sebesség: 60 cm<sup>3</sup>/min).

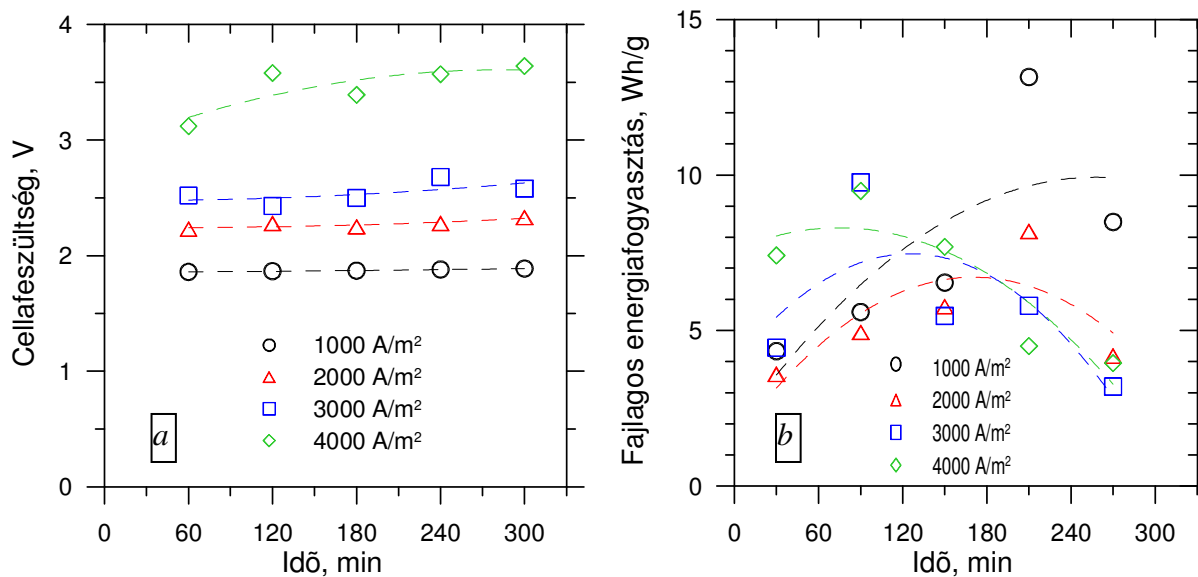
A Cu(II)/Cu(I) koncentráció-viszony csökkenéséből származó áramhatásfok növekedés a nagyobb áramsűrűségeken már 2 óra elektrolízis idő elteltével látványosan elindul. A katódfelület durvulása az elektrolízis későbbi szakaszában már nem okoz akkora relatív változást, mint a sima induló katódon kialakuló durva kristályos leválás.

Több órás elektrolízis során az oldat színe fokozatosan halványodik, ami az interakciós komplexek képzésére alkalmas Cu(II) forma háttérbe szorulását és a Cu(I) növekvő dominanciáját jelzi. Ezt közvetve igazolja az elektrolit oldatok mintáiban a vizes hígítás hatására megjelenő fehér színű CuCl csapadék is. Az agresszív Cu(II) ionok csökkenő relatív koncentrációja az áramkihasználást javítja. A Cu(I) oldhatósági határa (~3 M HCl oldatban kb. 0,6 mol CuCl) [13] további nehézséget jelentene, ha az elektrolízis folyamán a rézkoncentráció nem csökkenne, a sósav-koncentráció pedig nem emelkedne. Így a hosszú idejű elektrolízis folyamán sem tapasztalható CuCl kiválás. Nagy áramsűrűséggel 7-8 órán végzett elektrolízis után a látszólagos áramhatásfok akár 100% fölé is emelkedhet. Ilyenkor már nem a Cu(II), hanem a Cu(I) lehet a leválásban részt vevő jellemző ionos forma. A gazdaságosságot befolyásolja az áram fenntartásához szükséges cellafeszültség ( $U$ ) is. A 10.a ábra mutatja a regisztrált feszültség jellemző értékeit és a 10.b ábra az ebből, valamint a mért áramhatásfokból a

$$N = \frac{2 \cdot F \cdot U}{63,55 \cdot H} \quad (4)$$

összefüggés szerint számítható fajlagos elektromos energiafogyasztás ( $N$ ) idő függvényét. A cellafeszültséget erősen növeli az alkalmazott geometriai áramsűrűség emelése. Továbbá, galvanosztikus körülmények mellett, az elektrolízis ideje folyamán - a keletkező hidrogénionok ellenére is - kissé emelkedik a cella feszültségigénye. Ez a rézion koncentráció csökkenése miatt erősödő diffúziós polarizációval van összefüggésben. Ugyanakkor az áramhatásfok jelentősen nő az áramsűrűséggel és az első két óra után az idővel is. Így az eredő elektromos energiafogyasztás az elektrolízis második órája után gyakorlatilag függetlenné válik az áramsűrűségtől kb. 2000 A/m<sup>2</sup> érték feletti áramsűrűségeken, valamint 2-3 óra elteltével az időben csökkenő tendenciát követ.

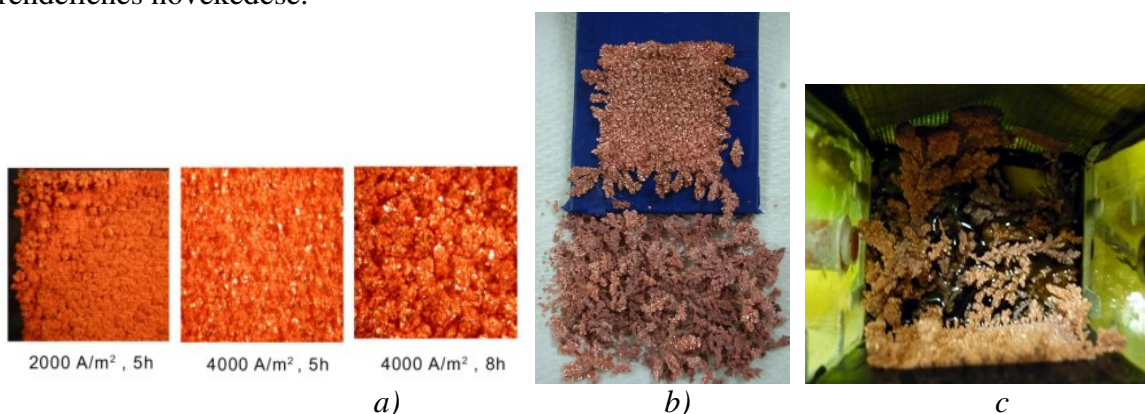




10. ábra A cellafeszültség és a fajlagos elektromos energiafogyasztás változása az alkalmazott látszólagos áramsűrűség függvényében.

### 3.3 A katódos leválás szerkezete

A kloridos oldatokból a réz leválasztása általában durva kristályokat, dendrites kinövéseket eredményez. <sup>[7]</sup> A megfelelő áramhatásfokot biztosító nagy áramsűrűségek hosszabb idejű használata együtt jár a durvább kristályszerkezet kialakulásával. Ezt szemlélteti a 11.a ábra. A fémleválás elsősorban a katódmaszkolás mentén, a szabad felület szélén képez erős kinövéseket. Nagyobb áramsűrűségeknél azonban, az elektronok már olyan erős áramban érkeznek a katódfelületre a szigetelés alatti lemezrészről, hogy már a teljes felületen kialakul egy akkora áramsűrűség, melynek hatására tömörebb szerkezetű és az egész aktív katódfelületet jól befedő rézleválás válik a jellemzővé. Ugyanakkor a nagy mennyiségű de laza fémleválás nyúlványai könnyen letöredeznek a katód kiemelésekor (11.b ábra), de a működési idő alatt a felülethez kötődve tarthatóak, így elkerülhető az oldódási fémvesztés rendellenes növekedése.



11. ábra A kapott katódfelemek képei (a – mikrofelveleltek különböző áramsűrűségeken, b - nagy áramsűrűséggel termelt fém, c – kimerült oldattal termelt fém a cellában).

A 11.a ábra három mikro-felvelel a különböző áramsűrűségekkal kapott kristályszerkezeteket szemlélteti. A 2000 A/m<sup>2</sup> áramsűrűségekre vonatkozó katód képe 5 órás, a 4000 A/m<sup>2</sup> beállításra vonatkozó kép, pedig 5 és 8 órás üzemidő elteltével készült. Jól látható a kristályok durvulása az áramsűrűség és az idő növekedésével. A 11.b ábra

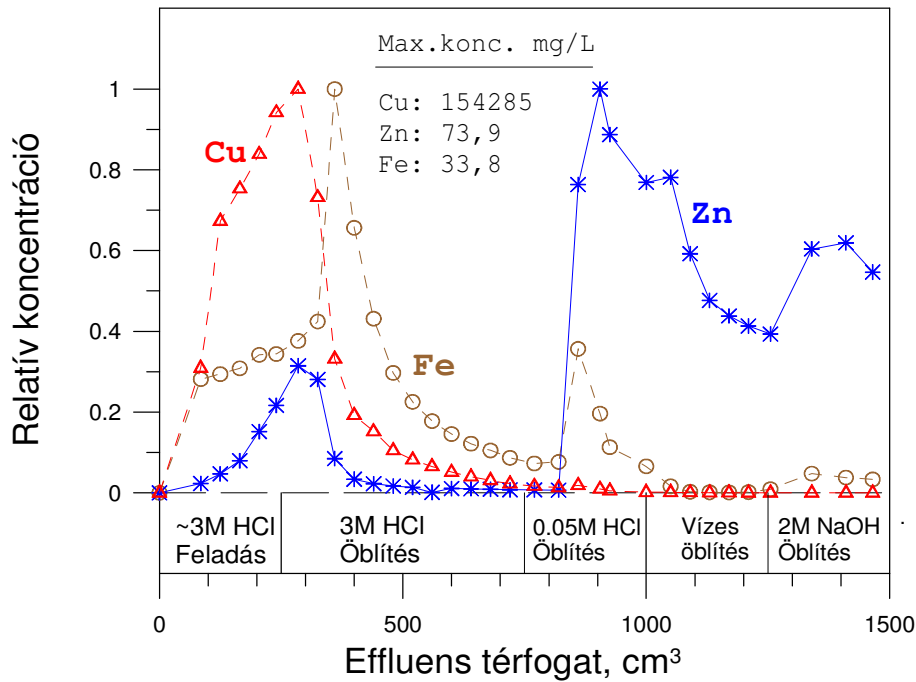
szemlélteti a 8 órás elektrolízis végére elért nagy tömegű és a katód teljes aktív felületét jól befedő sűrű fémleválást. A katód felületét felfrissítve, de az oldattal tovább folytatva az elektrolízist, összesen 13 óra elteltével a 11.c ábrán a cellában látható erősen dendrites hosszú kinövéseket tartalmazó katódfémet kaptuk. Ez jelzi a diffúziós ionutánpótlás viszonylagos korlátozottságát. Ugyanakkor jól látható az eredetileg sötét elektrolit oldat szinte teljes elszíntelenedése és elhalványulása, ami a rézkoncentráció erős csökkenését tükrözi. Az oldat összetétele ekkor  $\sim 100 \text{ mg/dm}^3 \text{ Cu}$ ,  $\sim 70 \text{ mg/dm}^3 \text{ Zn}$ ,  $\sim 60 \text{ mg/dm}^3 \text{ Fe}$  értékekkel volt jellemezhető. A nyers oldat eredeti összetételét mutató 1. táblázat adataival összevetve, ez jelentős különbséget mutat. Az oldat réztartalma szinte teljesen elfogyott, a cink koncentrációja is csökkent, miközben a vasé emelkedett. Az utóbbi változás az elektródok felfüggesztését és csatlakozását szolgáló technikai megoldásból adódott. A ilyen szinte teljes réztelenítés esetén a leválás túlzottan dendrites jellegű és a fém tisztasága sem garantálható.

#### 4 Az oldattisztítás lehetősége és a termelt fém minősége

A 8-órás elektrolízissel kapott katódos termék tisztaságát az 1. táblázatban megadott összetételű nyers oldat réztartalmára számított tisztasággal a 2. táblázat hasonlítja össze.

| Minta          | Szennyező koncentráció a rézben, ppm |      |     |     |     |     |     |     |     |       |      |
|----------------|--------------------------------------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------|------|
|                | Fe                                   | Zn   | As  | Sn  | Sb  | Bi  | Pb  | Ni  | Mn  | Cr    | Cd   |
| Nyers oldat Cu | 152                                  | 1851 | 87  | 15  | 57  | 9,5 | 4,8 | 5,4 | 2,4 | 8,9   | <0,3 |
| Katódréz       | 10                                   | 370  | 0,9 | 0,5 | 0,3 | 1,3 | 1,1 | 0,4 | 0,4 | <0,02 | 0,3  |

A kapott eredmény igazolja, hogy az elektrolitos leválasztás önmagában is hatékony módszer lehet a tiszta fém előállítására. Azonban a kloridos elektrolit oldatban szükségessé váló nagy áramsűrűségekkel járó erősen negatív katódpotenciálok a réz mellett néhány szennyező elem együtt-leválása is lehetővé válhat. Kezdivő körülmény, hogy a vizsgált hulladék maratóoldat az 1. táblázat szerint viszonylag kis koncentrációban tartalmaz veszélyes szennyezőket. A termelt katódréz 2. táblázatban összegzett tisztaságát csupán a nyers oldatban viszonylag jelentős koncentrációban jelen lévő cink és vas ronthatja. Ennek elkerülésére, illetve csökkentésére az 5. ábrán látható anioncserés egyensúlyi megoszlásokban tapasztalható különbséget lehet kihasználni. A nagy réztartalmú nyers oldatot feladva egy erősen bázikus anioncserélő gyantával töltött oszlopra, majd a gyantaágyat a nyers oldat szabad savtartalmát közelítő 3M HCl oldattal öblítve, a Cu(II)-nek zavartalanul át kell haladnia, míg a Zn(II)-et és részben a Fe(III)-at a gyantának meg kellene kötnie. A nyers maratóoldat egyszerű anioncserés oldattisztítása elúciós görbéit a 12. ábra mutatja. A nyers oldat közvetlen anioncserés tisztítása láthatóan csak részleges eredményre vezet, mivel a cinkre az 5. ábra alapján várt tökéletes megkötés elmaradt, miközben a réz elúciós csúcsa az áttörés után szabályosan kifejlődött. Ez azzal magyarázható, hogy a feladott kb.  $3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CuCl}_2$  koncentráció, a kb. azonos molaritású sósav kloridionjaival együtt kb. 9M összes kloridion koncentrációt jelent az oldatban, amelyből viszonylag kis részt tud a Cu(II) komplexképzéssel lekötöni. [1] A cink kloro-komplex ionjainak a megkötését gátolja az ioncserélő gyanta aktív helyeiért szintén versengő klorid ionok nagy aktivitása. [12] A cink jelentős része azonban így is megkötődött, különösen amikor a túl nagy kloridion koncentrációt jelentő nyers oldatot a 3M HCl öblítő oldat váltotta fel.



12. ábra A nyers oldat közvetlen anioncserés tisztítási kísérletének elúciós diagramja

A megkötött cink eltávolítását az oszlopból a hidrolízist még elkerülő, de a kloridos klomplexeit elbontó 0,05M HCl oldattal, majd vízzel lehetett elérni. Ezt a lépést nem folytattuk teljesen, és a maradék megkötött cinket a 2M NaOH-val végzett kondicionáló öblítéssel távolítottuk el a gyantaágyból. A szivárgó cink mennyisége viszonylag csekély, így a direkt anioncserés művelet is jelentős mértékű oldattisztítást eredményez. A vas szennyezés megkötése kevésbé hatékony, amit az 5. ábrán látható Fe(III) anioncserés egyensúlyi megoszlási függvénye indokol. Amennyiben ultra nagy tisztaságú katódrez előállítás a cél, érdemes az anioncserés oldattisztítás lépéseit az alkalmazott öblítőoldatok HCl koncentrációja, a nyers oldat összetételének módosítása, valamint az átfolyási sebesség szempontjából optimalizálni.

## 5 Összefoglalás

A nyomtatott áramköri lapok gyártásánál keletkező savas réz(II)-klorid oldat hasznosítására jelenleg nem működik gazdaságos technológia, noha a használt maratóoldat réz-nyersanyagként is tekinthető. Nagy tisztaságú réz kinyerésére legalkalmasabbnak az inert anódos elektrolízis látszik, amit kationcserélő membrános cellában végezve a sósav is regenerálható. A kloridos oldatból történő elektrolitos rézkinyerés nehézségei az erős katódkorrozó és a durva, dendrites fémleválás. A megfelelő működés érdekében termodinamikai adatokra épített szimulációval, valamint spektrofotometriai módszerrel megvizsgáltuk az oldott rézionok redox tulajdonságait. Összefüggést találtunk az ionok fajtái, koncentrációi, valamint az oldat színváltozása és a katódos fémleválás hatékonysági és minőségi jellemzői között. A hosszú időtartamú elektrolízisek során intervallumokban mért rész-áramhatásfokok mellett értékeltük a kádfeszültség és a fajlagos energiafogyasztás változását is. Bizonyítottá vált, hogy az elektrolízis során az áramhatásfok romlását az agresszív Cu(II) ionok okozzák, melyek relatív koncentrációja a művelet során csökken. Kimutattuk, hogy az áramsűrűség növelésével és hosszabb elektrolízis idő alkalmazásával elérhető a kívánt hatékonyság és nagymértékben javíthatóak az elektrokristályosodási

jellemzők. A nagy áramerősségek alkalmazhatóságát az elektrolit oldat keringtetésével biztosított külső hűtésével tettük lehetővé. Az elektrolízis jellemzőinek meghatározásához szükséges adatgyűjtést a National Instruments mérés-adatgyűjtő rendszerével és a LabView szoftverével végeztük. A leválás durva dendrites szerkezete nehezen finomítható, de nagy áramsűrűségeken hosszabb idejű elektrolízissel a leválasztott fém morfológiája is megfelel a gyakorlati hasznosításra. A szennyezőtartalom a nyers oldatban is viszonylag alacsony. Az elektródpotenciálok különbözőségén alapuló tisztító hatás alapján a réz termék minősége különlegesen jó lehet. Ennek fokozására ioncserés módszerrel érdemes lehet a nyers oldatot az elektrolízis előtt tisztítani. Kimutattuk az oldatot elsősorban szennyező cink és vas anioncserés elválasztásának lehetőségét. Az eredmények igazolták a tiszta réz kinyerésének lehetőségét és a gazdaságos megvalósíthatóságát a maratási hulladékoldatból. Az elektromos energia költsége a kísérletek eredményei szerint átlagosan kb. 300 Ft/kg réz, ami a nagytisztaságú (várhatóan 99,99%-ot meghaladó) tisztaság esetén igen kedvező költségvonzat, különösen, ha figyelembe vesszük az egyébként ennyi rezet tartalmazó oldat veszélyes hulladékként történő kezelésének kb. 400 Ft költségterhét.

### Felhasznált irodalom

- 1 Sillen, L.G., Martell, A.E.: *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, Special Publication No. 17, The Chemical Society, London, (1964).
- 2 Hogfeldt, E.: *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, IUPAC, Chem. Dat. Series, No.21.
- 3 Kékesi T. *Kombinált anioncserés elválasztások Sósavas oldatokban ultra-nagy tisztaságú átmenetifémek előállítására*, <http://oldwww.uni-miskolc.hu/uni/res/habilitacio/new/pdf/>
- 4 Cakir O.: *Copper Etching with Cupric Chloride and Regeneration of Waste Etchant*, J. Maters. Proc. Techn., 175 (2006) 63-68.
- 5 Ross, R.D.: *Industrial Pollution Control Handbook*, McGraw-Hill Inc. USA, 1971.
- 6 Adakkalam, P., Srinivasan, G.N., Venkateswaran, K.V.: *The Electrochemical Recycling of Printed-Wiring-Board Etchants*, JOM, June 2002, 48-54.
- 7 Kékesi, T., Isshiki, M.: *Electrodeposition of Copper from Pure Cupric Chloride - Hydrochloric Acid Solutions*. J. Appl. Electrochemistry, **27**, 8 (1997), 982-990
- 8 Majtényi, J., Kékesi, T.: *Sósavas maratóoldatok réztartalmának kinyerése elektrolízissel*, TDK dolgozat, Miskolci Egyetem, Met.Önt.Tsz., 2007.
- 9 McConnell, H.M.: *Interactions between chloro-complexes in aqueous solutions*, PhD Thesis, California Inst. Technology, 1951.  
<http://resolver.caltech.edu/CaltechETD:etd-06102004-141410>
- 10 Elving, P.J., Zemel, B.: J. Am. Chem. Soc., 79 (1957) p.1281;
- 11 Lever, A.B.P.: *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd Ed., Elsevier, Amsterdam, New York, 1984, p.430.
- 12 Kékesi, T., Isshiki, M.: *Anion exchange behaviour of copper and some metallic impurities in HCl solutions*, Mater. Trans. JIM, 35 (1994) 406-413.
- 13 Fritz, J.J.: *Chloride Complexes of CuCl in Aqueous Solution*, J. Phys.Chem., 84 (1980) 2241-2246.