



УДК 621.794.42:546.56

Е.Б. ХОБОТОВА, докт. хім. наук, професор, завідувач кафедри

Харківський національний автомобільно-дорожній університет (ХНАДУ), м. Харків

В.І. ЛАРІН, докт. хім. наук, професор, директор, **М.О. ДОБРІЯН**, старший науковий співробітник

НДІ хімії при Харківському національному університеті ім. В.Н. Каразіна, м. Харків

А.Ю. ДЯДИК, студент

Харківський національний автомобільно-дорожній університет (ХНАДУ), м. Харків

ХІМІЧНЕ ОСАДЖЕННЯ ХЛОРОКСИДУ МІДІ З ВІДПРАЦЬОВАНИХ ТРАВІЛЬНИХ РОЗЧИНІВ ДЛЯ УТИЛІЗАЦІЇ МІДІ

Запропоновано технологічний процес одержання фунгіциду хлороксиду міді шляхом утилізації відпрацьованих травильних розчинів. Отримано хлороксид міді, що відповідає державному стандарту.

Ключові слова: мідь, відпрацьовані травильні розчини, хлороксид міді, осадження.

Перед сучасним виробництвом постають питання економії природних ресурсів, утилізації відходів, охорони навколишнього середовища. У приладобудуванні і радіоелектроніці для травлення друкованих плат застосовують розчини, які містять мідь. Відпрацьовані травильні розчини

(ВТР) надходять у міську каналізацію, а звідти – в навколишні водойми. Іон міді є дуже шкідливим для водної флори і фауни і тому несе велику екологічну небезпеку.

Водночас неорганічні сполуки міді – мідний купорос у вигляді бордоської, бургундської рідини, окис і за-

кис міді, основний оксихлорид міді (або хлорокис міді – ХОМ) – знайшли широке застосування в захисті плодових і овочевих культур від таких грибкових захворювань, як фунгіциди. В Україні виробництво ХОМ може бути налагоджене на Київському заводі хімікатів.

Метою цієї роботи є розробка утилізації відпрацьованих мідьвмісних розчинів від травлення друкованих плат у виробництві ХОМ.

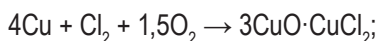
Розглянемо практичні методи одержання хлорокису міді. Фунгіцид ХОМ (загальна формула $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) має перемінний склад і утворює ряд сполук, що відрізняються співвідношенням компонентів. Різні форми ХОМ утримують різну кількість міді. Розчинність ХОМ зменшується в лужному середовищі.

Практичні методи одержання хлорокису міді можна розділити на дві групи:

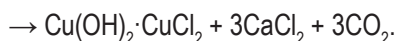
- окислювання металеві міді або хлориду міді киснем, повітрям, хлором або іншими окислювачами;
- метод осадження з розчинів хлориду міді (II) внаслідок взаємодії з гідроксидами лужних, лужноземельних або інших металів.

Діюче виробництво ХОМ має дві стадії:

- окислювання міді хлором або киснем у середовищі соляної кислоти:



- осадження ХОМ за реакцією:

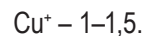
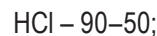
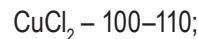


Джерелами сировини є мідний брухт, природна крейда, хлор і соляна кислота. Ведення процесу здійснюють за температури 75–80 °С. Технологічна схема включає подачу крейди в розчин хлориду міді в каскаді з чотирьох послідовно розташованих реакторів. Хлорна мідь перетікає з реактора в реактор, а суспензію крейди подають порціями в 1-й, 2-й і 3-й реактори. Осад відстоюють, далі згущену пульпу фільтрують і промивають гарячою водою. Вимоги до ХОМ, який випускають у вигляді товарного продукту, такі: масова доля хлорокису міді – 88–92 %; стабільність 0,5 %-ї суспензії (в препараті) – не більше 80 %. Стічні води являють собою 8–12 %-й розчин хлористого кальцію. Після упарювання вони виходять у вигляді побічного продукту (CaCl_2), який реалізують як товарний. Описана схема є безстічною, однак у процесі реальної експлуатації відбуваються періодичні скидання хлористого кальцію з домішкою ХОМ у заводську каналізацію.

Стадія підготовки і плавки мідного брухту є самим вузьким місцем технологічного ланцюжка одержання ХОМ. Вона є дуже енергоємною, потребує дефіцитної міді і не досягає однієї з основних цілей – рафінування міді від домішок свинцю. Фактичний вміст свинцю в ХОМ у 2–6 разів перевищує стандарт (0,025 %). У зв'язку з цим виникає потреба удосконалити технологічний процес, вирішити екологічні проблеми, підвищити якість ХОМ і рентабельність його виробництва. Важливу роль в технології ХОМ відіграє мідьвмісна сировина. Мідний брухт становить 65 % собівартості ХОМ. Реальні джерела сировини, які є альтернативними мідному брухту, – мідна окалина, відходи фольгованих діелектриків, відпрацьовані травильні мідьвмісні розчини.

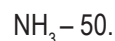
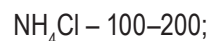
Особливої уваги заслуговує використання мідьвмісних ВТР як сировини для одержання ХОМ, тому що це надає змогу одночасно вирішити як технологічні питання, так і проблеми охорони водного басейну.

Для точного травлення друкованих плат, захищених органічними резисторами, широко застосовують кислі розчини на основі хлорної міді, що мають склад, г/л:



Наприкінці процесу травлення концентрація хлорної міді підвищується до 150 г/л.

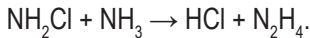
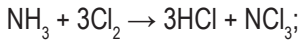
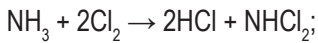
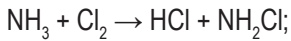
Для травлення друкованих плат, захищених Sn-Pb припоєм, застосовують лужні мідно-аміачні розчини такого складу, г/л:



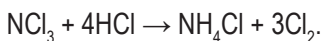
За своїм компонентним складом, відсутності домішок шкідливих металів (свинцю, кадмію, миш'яку) відпрацьовані травильні розчини хлорної міді ідеально підходять для утилізації у виробництві ХОМ. Вводити їх потрібно на стадії розчинення міді, при цьому слід стежити за тим, щоб не збільшилася концентрація соляної кислоти у вихідному розчині. Як показала дослідно-промислова перевірка, не варто вводити ВТР в цикл осадження ХОМ, оскільки це вимагає зміни дозування крейдової суспензії, знижує концентрацію і дисперсність одержуваного ХОМ і впливає на процес згущення.



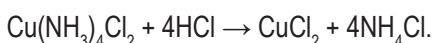
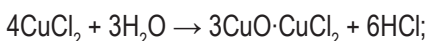
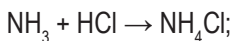
Утилізація мідно-аміачних розчинів у виробництві ХОМ ускладнена тим, що хлор під час взаємодії з аміаком або амонійним азотом за певних умов утворює вибухові сполуки – хлораміни або гідразин:



Однак за рН = 6–8 трихлористий азот не утворюється. У більш лужному середовищі взаємодія хлору з амонійним азотом призводить тільки до окислювання останнього до азоту. Надлишок аміаку руйнує NCl_3 . На стадії розчинення міді у системі присутні сильні відновники – металева мідь і хлориста мідь (I). У цих умовах сліди NCl_3 неминуче повинні відновлюватися. Проте в схемі утилізації мідно-аміачних розчинів у виробництві ХОМ не можна допускати контакту амонійних солей із хлором, тобто травильні розчини слід направляти на синтез ХОМ, минаючи стадії розчинення й окислювання міді. У виробництві ХОМ застосовують хлороповітряну суміш з об'ємною часткою хлору 30–40 %; величина рН належить до інтервалу 0–1. За цих умов концентрація NCl_3 дуже мала і протікає реакція



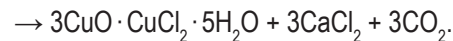
З метою ліквідувати надлишкове розбавлення травильних розчинів, коли концентрація загальної міді дорівнює 5–6 %, здійснено дослідно-промислово перевірку суміші кислих і мідно-аміачних розчинів за умови надлишку останніх. Ця перевірка показала, що для утилізації обох типів травильних розчинів потрібно організувати їх концентрування з відділенням частини розчиненого амонійного азоту. При зливанні кислих і мідно-аміачних розчинів хлорної міді здійснюється концентрування міді з протіканням реакцій



У разі досягнення нейтральної реакції (рН = 5–7) у системі будуть існувати дві сполуки – хлористий амоній у розчині і ХОМ у вигляді суспензії, відстоюванням якої можна розділити компоненти. Суспензії ХОМ зі співвідно-

шенням тверде : рідина = 1 : 1 легко перекачувати насосами і транспортувати.

Проведено іспити технологічного процесу одержання ХОМ з використанням ВТР (в основному лужних, а не кислих). Суміш відповідає вимозі технологічного процесу про вміст компонента хлориду міді на рівні не менше 80 г/л, чи 8 %. Синтез ХОМ проводили в лабораторному реакторі з мішалкою. Процес виробництва 90 %-го порошку ХОМ здійснюється за хімічною реакцією



Технологічний процес відбувається за такою схемою. Спочатку ВТР з цистерни перекачують в прийомну титанову ємність. Якщо цистерна містить осад, то він змулюється подачею повітря. При додаванні соляної кислоти осад може розчинитися. Після перемішування травильного розчину він надходить у перший реактор каскаду, де реагує з крейдовою суспензією за температури 60–70 °С у слабкокислому середовищі (рН = 3,5–5,0). Кількість реакторів може бути доведена до чотирьох. У цьому випадку в перший реактор надходить 50 % крейди, у другий – 30 %, у третій – 20 %, а в четвертому реакторі відбувається тільки перемішування суспензії. Потім ХОМ направляють на згущення, яке відбувається за такою технологічною схемою: фільтрація пульпи, сушіння готового продукту, випаровування CuCl_2 . Під час проведення реакцій у каскаді реакторів-осаджувачів дотримується матеріальний баланс (табл. 1).

Таблиця 1– Матеріальний баланс процесу одержання ХОМ

Склад вихідних речовин	Витрата вихідних речовин, кг на 1 т ХОМ	Склад продуктів	Отримання продуктів, кг на 1 т ХОМ
CuCl_2	1161,5	$3\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1000
крейда	647,74	CaCl_2	718,94
вода	194,7	CO_2	285,0
усього	2000,3	–	2003,94

Результати аналізів даних зразків ХОМ і CaCl_2 відповідають ГОСТ 13200-75. Утворений хлористий кальцій реалізується як товарний продукт.

Отже, проведені дослідження вказують принципово новий шлях утилізації кислих і лужних розчинів від травлення друкованих плат у виробництві ХОМ. Це виробництво є рентабельним, незважаючи на дорогий мідний брухт, великі енерговитрати і складне устаткування. Ціна товарного продукту становить 6300–6600 грн/т. Його реалізація на внутрішньому ринку не викликає ускладнень. Ціна ХОМ

на зовнішньому ринку – 1500 дол. США/т. Якщо виробництво ХОМ налагодити з використанням ВТР, то в його собівартості будуть відсутні вартість мідного брухту, хлору в газоподібному стані та соляної кислоти, або 97 % від собівартості одиниці маси ХОМ. Крім того, великі обсяги ВТР не будуть надходити у промисловий стік, що сприятиме вирішенню екологічних проблем підприємства.

Згідно з розрахунками відвернений еколого-економічний збиток для п'яти підприємств м. Харкова, які використовують мідно-аміачні травильні розчини, дорівнює $2,791 \cdot 10^7$ грн/рік.

ВИСНОВКИ

1. Досліджено властивості і склад відпрацьованого розчину травлення міді на основі CuCl_2 і показано

Предложен технологический процесс получения фунгицида хлороксида меди путем утилизации отработанных травильных растворов. Получен хлороксид меди, который соответствует государственному стандарту.

можливість їх використання у процесі одержування хлороксида міді.

2. Запропоновано зміну технологічного процесу одержування ХОМ шляхом утилізації ВТР.

3. У результаті дослідно-промислових випробувань отримано ХОМ, який відповідає державному стандарту.

4. Для досягнення оптимальних технологічних параметрів рекомендовано попереднє концентрування міді у мідно-аміачних ВТР.

5. Екологічний ефект запропонованої технології одержання ХОМ досягається завдяки ліквідації ВТР і отриманню готового продукту з фунгіцидною дією.

Поступила в редакцію 20.10.2014

Technological process for fungicide copper oxychloride production during waste etching solutions utilization was offered. The obtained copper oxychloride meets the state standard.