

УДК 621.794.42:546.56

**Э.Б. ХОБОТОВА**, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой,**В.В. ДАЦЕНКО**, к.х.н., старший преподаватель, **Л.М. ЕГОРОВА**, старший преподаватель  
Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет (ХНАДУ)**В.И. ЛАРИН**, д.х.н., профессор, директор, **М.А. ДОБРИЯН**, старший научный сотрудник

Научно-исследовательский институт химии при Харьковском национальном университете им. В.Н. Каразина, г. Харьков

## ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ФУНГИЦИДА ГИДРОКСОХЛОРИДА МЕДИ (II) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТРАБОТАННЫХ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Изучен процесс электрохимического синтеза фунгицида гидроксохлорида меди (II)  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  на медном аноде с использованием отработанных травильных растворов, которые содержат компоненты  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_3$ . Определены оптимальные параметры процесса электрохимического синтеза гидроксохлорида меди (II).

**медь, травильный раствор, электрохимический синтез, фунгицид**

Применяемая в настоящее время технология изготовления плат печатного монтажа предполагает одностороннее использование травильных растворов, что приводит к большим потерям вытравленной меди, расходам химикатов, загрязнению окружающей среды. Вместе с тем, отработанные травильные медно-аммиачные растворы могут служить исходным сырьем для производства гидроксохлорида меди (II). Гидроксохлорид меди (II)  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  является соединением, обладающим фунгицидным действием. Основным способом его получения является химический синтез: окисление меди в растворах окислителя, либо осаждение при сливании кислых и щелочных растворов, содержащих  $\text{CuCl}_2$ .

Проблема создания и внедрения ресурсосберегающих и безотходных технологий изготовления плат печатного монтажа освещена в литературе. Известны способы окисления меди [1–3], заключающиеся в обработке ее раствором гипохлорита натрия в солянокислых растворах с определенным значением pH (5,5–6,5), отделении полученного осадка от маточного раствора, его промывке и сушке. Способ предусматривает большой расход металлической меди и затраты на подготовку, плавку и частичное рафинирование медного лома, кроме того, не решает вопросы с включениями примесей свинца, содержащегося в медном ломе, которые в конечном итоге загрязняют товарный продукт.

В литературе освещен способ химического синтеза гидроксохлорида меди (II) [4], основанный на использовании отработанных травильных медно-аммиачных растворов, в процессе отгонки аммиака из которых при температуре 70–90 °С и pH 6,4–8,0 выпадает осадок ги-

дроксохлорида меди (II), который отделяют от раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Состав получаемого продукта зависит от интенсивности отгонки аммиака и, как результат, возможно наличие примесей оксида меди (II) в готовом продукте.

Также известен способ [5] получения гидроксохлорида меди (II) из однородной смеси сульфата и хлорида меди любой концентрации в две стадии. Первую стадию проводят с помощью медно-аммиачного раствора при pH 4, а вторую стадию – с помощью раствора карбоната натрия для осаждения оставшейся в растворе меди. Указанный способ практически не применяется.

Согласно способу [6], гомогенную смесь растворов сульфата меди и отработанного травильного раствора на основе хлорида меди (II) обрабатывают раствором карбоната натрия при 50–60 °С и молярном соотношении  $\text{CuSO}_4 : \text{CuCl}_2$  от 1:3 до 3:1. Полученный гидроксохлорид меди (II) отмывают от солей натрия и других примесей и сушат. Подобный подход к синтезу имеет недостатки, аналогичные вышеописанному способу.

Особый интерес представляет способ [7], согласно которому получение гидроксохлорида меди (II) осуществляется при сливании отработанных травильных растворов: медно-аммиачного и хлорида меди (II). Гидроксохлорид меди (II) образуется в виде высокодисперсного осадка. Полученная суспензия готова к использованию в качестве фунгицида.

Эффективность синтеза гидроксохлорида меди, согласно описанному методу, существенно зависит от изменения концентраций растворов кислого  $\text{CuCl}_2$  и медно-аммиачного. Увеличение концентрации ионов меди (II) в отработанных растворах выше определенных пределов



приводит к нарушению процесса химического осаждения гидроксохлорида меди (II) и параллельному выпадению в осадок гидроксида меди (II)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

Кроме того, в способе не решены вопросы, связанные с соединениями меди (I), накапливающимися в отработанных растворах. При сливании кислого и щелочного растворов соли и гидроксид меди (I)  $\text{CuOH}$  выпадают в осадок, загрязняя конечный продукт.

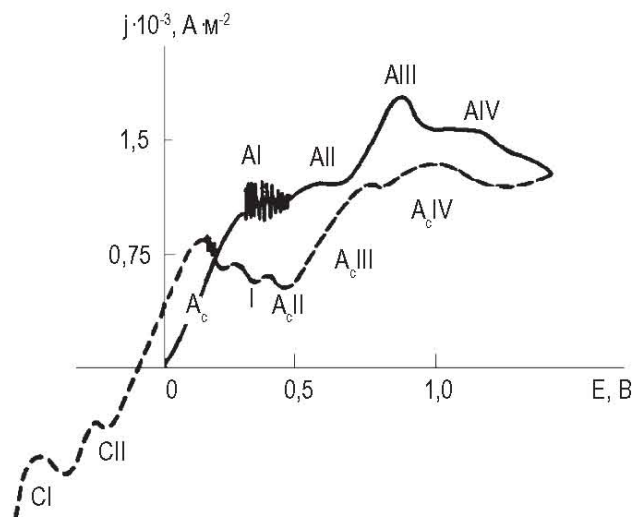
Было обнаружено присутствие свинца в гидроксохлориде меди (II) в количествах, превышающих норму в 2–4 раза. Свинец попадает в отработанные травильные растворы из припоя олово-свинец (ПОС). При сливании щелочных и кислых травильных растворов свинец осаждается в виде основных солей и поступает в товарный продукт. Кроме того, способ рассчитан на большие объемы растворов хлорида меди (II), тогда как на современных линиях травления меди в основном используют медно-аммиачные травильные растворы.

Целью настоящей работы является изучение условий проведения электрохимических процессов, приводящих к образованию гидроксохлорида меди (II), с одновременным повышением экологичности процессов и уменьшением количества примесей в конечном продукте.

Фунгицид гидроксохлорид меди (II)  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  получали электрохимическим синтезом на медном аноде с использованием отработанных травильных медно-аммиачных растворов, содержащих компоненты  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_3$  в широком диапазоне концентраций. Потенциал медного анода постепенно повышали до +0,85– +1,5 В. Рекомендуемая скорость развертки потенциала – (0,2–0,8) В/мин. Параллельно с электрохимическими процессами образования гидроксохлорида меди (II) протекают химические реакции его образования за счет реагирования пассивирующих медь соединений с компонентами травильного раствора. Выдержка медного анода при указанных потенциалах в течение 5–6 часов приводит к снижению концентрации меди (II) в растворе на 97–98 %. Гидроксохлорид меди (II) образуется в виде рыхлого губчатого осадка, легко удаляемого с поверхности электрода. Последней стадией является снижение влажности полученного продукта до допустимых норм, которое осуществляется в распылительной сушке.

Электрохимический синтез гидроксохлорида меди (II) осуществляется при оптимальных параметрах процесса: анодном потенциале, скорости его развертки и анодной плотности тока, а также при реализации возможности протекания химических реакций образования гидроксохлорида меди (II). Выбор оптимальных значений каждого параметра можно осуществить в ходе анализа экспериментальных данных.

Пределы значений анодного потенциала были подобраны с точки зрения возможности ионизации меди с образованием ее двухвалентных соединений. Для выяснения характера ионизации меди и природы образующихся на ее поверхности пассивирующих соединений проведены вольтамперометрические исследования. На рис. 1 представлена характерная циклическая вольтамперограмма для меди в растворах  $\text{CuCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$  без перемешивания, имеющая три четко выраженных анодных пика тока AI, AII и AIII, за которыми следуют периоды пассивации.



**Рисунок 1 – Циклическая вольтамперограмма для меди в растворе, моль · л<sup>-1</sup>:**

$\text{CuCl}_2$  – 0,75;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 1,0;  $\text{NaCl}$  – 1,5;  $\text{NH}_3$  – 5,0 при  $\omega = 0$  об · с<sup>-1</sup>;  
 $S = 3,33 \cdot 10^{-3}$  В · с<sup>-1</sup> (скорость сканирования потенциала);  
 $E_c = -0,25$  В;  $E_a = +1,4$  В

Катодные пики CI и CII значительно смещены в отрицательную область по сравнению с соответствующими им анодными. При обратном катодном ходе повсеместно наблюдаются высокие анодные токи и пики тока, обозначенные соответственно  $A_c$  IV,  $A_c$  III,  $A_c$  II и  $A_c$  I.

Рентгенографический анализ, данные которого приведены в табл. 1, показал, что в пике AI образуется соединение  $\text{CuCl}$ , пик AII соответствует началу пассивации  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Данные рентгенографического анализа образцов, выдержанных при потенциалах, соответствующих первому минимуму, показывают присутствие  $\text{CuCl}$  в фазовых слоях (табл. 1, образцы №№ 5, 8, 18, 19).

Электрохимическое образование  $\text{Cu}_2\text{O}$  происходит при более высоких потенциалах. Рентгенограммы образцов, выдержанных при потенциалах, близких второму минимуму, показывают наличие оксида меди (I) (табл. 1, №№ 5, 9).

Когда окисление  $\text{CuCl}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  становится возможным, на внешней стороне анодного слоя образуется

$\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Природа третьего минимума тока связана с образованием соединений меди (II). В зависимости от условий формируются:  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  (табл. 1, №№ 2, 7, 10, 14–16),  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (№ 10, 20);  $\text{CuO}$  (№№ 10, 16, 20) либо двухслойные пленки из этих соединений. Образование гидроксохлорида меди (II) характерно и для катодных процессов, которым отвечают пики  $A_{\text{c}}\text{IV}$  и  $A_{\text{c}}\text{III}$ .

Составы большинства растворов, приведенных в табл. 1, соответствуют отработанным травильным медно-аммиачным растворам.

Таким образом, электрохимический синтез гидроксохлорида меди (II) протекает в интервале анодных потенциалов от +0,6 до +1,7 В. Оптимальным интервалом значений потенциала является +0,85– +1,5 В. В интервале +0,6– +0,85 В гидроксохлорид меди (II) образуется в виде плотной хорошо адгезированной с поверхностью меди пленки, с трудом счищаемой с поверхности электрода. Кроме того, в этой области потенциалов возможно образование соединения  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В интер-

вале + 1,5– +1,7 В достигается высокий уровень разрыхления анодного продукта, при котором начинается его осыпание с поверхности электрода. Осыпавшийся осадок самопроизвольно растворяется в медно-аммиачном растворе, в результате чего его выход уменьшается.

При развертке потенциала происходит многослойное пассивирование меди, которое в свою очередь способствует протеканию параллельных химических реакций образования гидроксохлорида меди (II).

При отсутствии первоначальной развертки потенциала выход по току продукта составляет 70–75 %, после развертки потенциала – 97–98 %.

Отсутствие в табл. 1 первоначально пассивирующего медь соединения  $\text{CuCl}$  в исследуемых образцах при соответствующих потенциалах является следствием окисления  $\text{CuCl}$  до  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  в агрессивной среде. Последнее соединение может присутствовать на поверхности меди при самых низких анодных потенциалах, так как при этих же потенциалах образуется  $\text{CuCl}$ . В аналогичных условиях зарегистрирован оксид  $\text{Cu}_2\text{O}$ , являю-

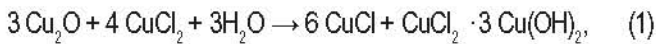
**Таблица 1 – Результаты рентгенофазового анализа поверхностных пленок, образующихся на меди в различных условиях**

№ образца	E, В	Соединение							
		Cu	$\text{Cu}_2\text{O}$	$\text{CuO}$	Неидентифицированные фазы	Кубическая фаза $\alpha=6,03 \text{ \AA}$	$\text{CuCl}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Раствор 0,15 М $\text{CuCl}_2$ + 5,0 М $\text{NH}_3$ + 2,7 М $\text{NaCl}$									
1	+ 0,6	+	+	–	+	–	–	–	–
2	+ 1,2	–	–	–	+	–	–	+	–
Раствор 0,6 М $\text{CuCl}_2$ + 5,0 М $\text{NH}_3$ + 1,8 М $\text{NaCl}$									
3	+ 0,2	–	–	–	–	+	–	–	–
4	+ 0,25	+	+	–	–	+	–	–	–
5	+ 0,35	–	+	–	–	–	+	–	–
6	+ 0,70	–	–	–	–	+	+	–	–
7	+ 1,2	–	–	–	–	+	+	+	–
Раствор 1,1 М $\text{CuCl}_2$ + 5,0 М $\text{NH}_3$ + 0,8 М $\text{NaCl}$									
8	+ 0,12	+	+	–	–	–	+	+	–
9	+ 0,30	+	+	–	+	+	–	+	–
10	+ 0,75	+	–	+	–	+	+	+	+
Раствор 1,25 М $\text{CuCl}_2$ + 8,0 М $\text{NH}_3$ + 0,5 М $\text{NaCl}$									
11	+ 0,20	+	–	–	–	–	–	–	–
12	+ 0,40	+	–	–	–	–	–	–	–
13	+ 0,60	–	–	–	–	+	–	+	–
14	+ 1,05	–	–	–	–	+	+	+	–
15	+ 1,20	–	–	–	–	–	–	+	–
Раствор 0,58 М $\text{CuCl}_2$ + 2,73 М $\text{NH}_3$ + 2,43 М $\text{NH}_4\text{Cl}$									
16	+ 1,72	–	–	+	–	+	–	+	–
Раствор 1,5 М $\text{NH}_3$ + 1,5 М $\text{NaCl}$									
17	– 0,07	–	–	–	+	–	–	–	–
18	+ 0,30	–	–	+	+	–	+	–	–
19	+ 0,44	–	–	–	+	+	+	–	–
20	+ 0,83	+	–	+	–	+	+	+	+



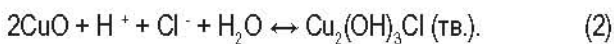
щийся, вероятно, в этом случае продуктом химического растворения меди.

Электрохимическая реакция образования  $\text{Cu}_2\text{O}$  протекает как бы внутри слоя  $\text{CuCl}$ . С образованием  $\text{Cu}_2\text{O}$  связаны определенные осложнения. В присутствии ионов меди (II) возможна реакция

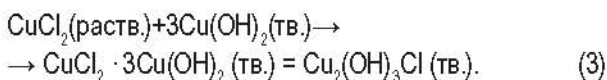


в результате которой увеличивается содержание  $\text{CuCl}$  и появляется гидроксохлорид меди (II) в виде объемной пленки сине-зеленого цвета. Такой фазовый слой был зарегистрирован рентгенографически при довольно низких анодных потенциалах (табл. 1, образцы №№ 9, 13), соответствующих протеканию электрохимической реакции образования  $\text{Cu}_2\text{O}$  при заданной концентрации компонентов. При повышении концентрации  $\text{CuCl}_2$  возможно полное реагирование  $\text{Cu}_2\text{O}$  по реакции (1).

Одной из причин отсутствия  $\text{CuO}$  в рентгенограммах может быть реакция образования  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$



Результаты рентгенографических исследований доказали, что соединение  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  может образовываться химически и электрохимически: окислением  $\text{CuCl}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  и осаждением из раствора при образовании  $\text{Cu}$  (II)-ионов. При взаимодействии продуктов реакций  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  у поверхности  $\text{Cu}_2\text{O}$  возможна реакция



В связи с протеканием параллельных химических реакций масса медного анода во времени первоначально уменьшается за счет растворения меди, затем нарастает. Скорость увеличения массы анода постепенно уменьшается во времени. Данный эффект связан с постепенным истощением травильного раствора по ионам меди (II).

В ходе работы было изучено явление изменения структуры образующегося слоя гидроксохлорида меди (II) при анодной поляризации. На вольтамперограммах данное явление регистрируется в виде «петли» анодного тока (рис. 2). В данном случае под величиной «петли» подразумевается непосредственное превышение  $j_{\text{обр.}}$  над  $j_{\text{прям.}}$ , рассматриваемой как пик AIII. Подобное превышение тока при обратном ходе потенциала над значением тока при прямой развертке регистрируется только после анодного окисления с образованием  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  (пик AIII и AIV). Превышение  $j_{\text{обр.}}$  вызывается возрастанием площади электрода. В случае образо-

вания  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ , таким образом, происходит увеличение площади поверхности осадка и его разрыхление, облегчающее последующее его удаление. То есть причиной появления «петли» тока является разрыхление слоя  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

Дальнейшая анодная поляризация вызывает образование толстого слоя  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  (пик AIII). С внутренними слоями  $\text{CuCl}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  при этом происходит следующее:  $\text{CuCl}$  значительно уплотняется,  $\text{Cu}_2\text{O}$  – становится менее пористым. В области пика AIV на внешней поверхности пленки образуются домены из соединений  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  с рыхлой структурой.

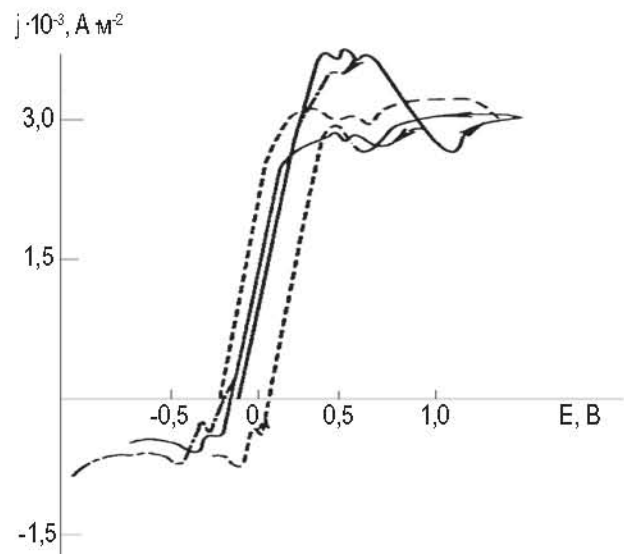


Рисунок 2 – Циклические вольтамперограммы для меди в растворе, моль·л<sup>-1</sup>:  $\text{CuCl}_2$  – 0,5;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 1,0;  $\text{NH}_3$  – 5,0 при  $\omega = 0$  об·с<sup>-1</sup>;  $S = 6,66 \cdot 10^{-3}$  В·с<sup>-1</sup>;  $E_c = -0,17$  В и различных  $E_a$

Пик AIV повсеместно появляется в концентрированных по  $\text{CuCl}_2$  растворах. Усиливается пассивация после формирования  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  в силу того, что становятся достижимыми две структуры этого соединения: внутренний слой – более плотный и внешний – рыхлый.

Были проведены исследования необходимого уровня чистоты готового продукта – гидроксохлорида меди (II). Выполнено три параллельных опыта по получению гидроксохлорида меди (II), отличающиеся плотностью анодного тока. Сравнение полученных результатов (табл. 2) с требованиями, предъявляемыми к товарному продукту, показывают их полное соответствие. Соединения свинца практически не включаются в осадок гидроксохлорида меди (II). Сравнение с данными табл. 2 показывает, что содержание свинца в осадке в 10 раз ниже, чем в остающемся фильтрате.

Рентгено-флюоресцентным методом было определено общее содержание меди – 53–54 %; методом

объемного титрования – общая щелочность (перерасчет на CuO) – 99,98 %; влажность определялась термическим методом на дериватографе 0-1500Д; свинец – атомно-абсорбционным методом; хлориды – методом аргентометрии.

**Таблица 2 – Анализ осадка гидроксохлорида меди (II), полученного при  $E_3 = +1,2$  В при значениях  $j_3$ , А·м<sup>2</sup>: 1- 45; 2-52; 3- 60**

Анализ по ГОСТ 13200-75					Дополнительные анализы	
CuCl <sub>2</sub> ·3Cu(OH) <sub>2</sub> , %	Хлориды, %	Влажность, %	Стабильность, %	Остаток на сите, %	Ион NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , %	Pb, %
89,3	0,67	0,45	78,8	0,58	отс.	отс.
91,6	0,71	0,31	79,4	0,50	отс.	0,005
90,1	0,804	0,43	76,3	0,54	отс.	отс.

Снижение влажности полученного осадка проводится в распылительной сушке при оптимальных параметрах процесса, указанных в табл. 3.

**Таблица 3 – Оптимальный режим сушки осадка гидроксохлорида меди (II)**

Показатели	Величина
Температура входящих газов, °С	360–380
Температура в сушильной камере, °С	110–115
Напряжение камеры по испаряемой влаге, кг/м <sup>3</sup> ·год	3,1
Затраты влажного осадка, кг/год	40
Содержание влаги в высушенном продукте, %	0,43
Насыпной вес порошка, г/л	924

Таким образом, с помощью проведенной экспериментальной работы определены оптимальные параметры процесса электрохимического синтеза гидроксохлорида меди (II), позволяющие повысить экологичность процесса за счет использования отходов производства в качестве сырья для производства фунгицидного препарата, снизить количество залповых сбросов токсичных медьсодержащих растворов, привести к практическому

отсутствию жидких стоков за счет использования истощенных растворов после электролиза в качестве основы для приготовления новых объемов травильных растворов, решить вопросы охраны водного бассейна, удешевить процессы за счет отсутствия расхода химических реактивов, а также обеспечить чистоту получаемого конечного продукта – гидроксохлорида меди (II).

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. А.с. 1320175 СССР, МКИ С 01 G 3/06. Способ получения смешанного гидроксохлорида гидроксида меди / Агальцов А.М., Гуцал Ф.Н., Зингерман Е.Д. и др. – № 2970637/23-26 ; заявл. 21.07.80 ; опубл. 1987, Бюл. № 24.
2. А.с. 1328295 СССР, МКИ С 01 G 3/06. Способ получения смешанного гидроксохлорида гидроксида меди / Агальцов А.М., Гуцал Ф.Н., Шикарев А.В. и др. – № 3480676/23-26 ; заявл. 06.08.82 ; опубл. 1987, Бюл. № 29.
3. А.с. 1640114 СССР, МКИ С 01 G 3/06. Способ получения хлороксида меди (II) / Агальцов А.М., Гуцал Ф.Н., Зингерман Е.Д. и др. – № 4446267/26 ; заявл. 06.05.88 ; опубл. 1991, Бюл. № 13.
4. Пат. 211 А Украина, МКИ С 01 G 3/06. Способ получения хлороксида двухвалентной меди / Добрян М.А., Горобец С.Д., Ларин В.И. – Заявл. 28.03.94 ; опубл. 25.12.97, Бюл. № 6.
5. Пат. 140566 ПНР, МКИ С 01 G 3/06. Способ получения оксихлорида меди. Sposob wytworzenia tlenochloroku miedziowego / Synowiec H., Fatyga T., Dziadek W. – № 242029 ; заявл. 16.05.83 ; опубл. 30.04.88.
6. Пат. 128420 ПНР, МКИ С 01 G 3/06. Способ получения оксихлорида меди. Sposob wytworzenia tlenochloroku miedziowego / Synowiec H., Wojciechowski A., Fatyga T. – № 230150 ; заявл. 12.03.81 ; опубл. 30.01.86.
7. А.с. 1480311 СССР. Способ получения хлороксида Cu (II) / Ларин В.И., Агальцов А.М., Горобец С.Д. и др. – Заявл. 15.06.87 ; опубл. 15.01.89.

*Поступила в редакцию 17.01.2008*

Вивчено процес електрохімічного синтезу фунгіциду гідроксохлориду міді (II) CuCl<sub>2</sub>·3Cu(OH)<sub>2</sub> на мідному аноді з використанням відпрацьованих травильних розчинів, які містять компоненти CuCl<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>Cl і NH<sub>3</sub>. Визначені оптимальні параметри процесу електрохімічного синтезу гідроксохлориду міді (II)

The process of electrochemical synthesis of fungicide copper (II) hydroxochloride CuCl<sub>2</sub>·3Cu(OH)<sub>2</sub> on copper anode with using spent etching solutions, which contain the components CuCl<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>Cl and NH<sub>3</sub>, was researched. The optimum parameters of electrochemical synthesis of copper (II) hydroxochloride were determined.