



УКРАЇНА

(19) UA (11) 36232 (13) U
(51) МПК (2006)
C01G 3/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ГІДРОКСОХЛОРИДУ МІДІ

1

2

(21) u200800279

(22) 08.01.2008

(24) 27.10.2008

(46) 27.10.2008, Бюл.№ 20, 2008 р.

(72) ХОБОТОВА ЕЛІНА БОРИСІВНА, UA, ЛАРІН
ВАСИЛЬ ІВАНОВИЧ, UA, ЄГОРОВА ЛІЛІЯ МИ-
ХАЙЛІВНА, UA, ДАЦЕНКО ВІТА ВАСИЛІВНА, UA,
ДОБРІЯН МИХАЙЛО ОЛЕКСАНДРОВИЧ, UA(73) ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АВТОМОБІ-
ЛЬНО-ДОРОЖНІЙ УНІВЕРСИТЕТ, UA, ХОБОТО-
ВА ЕЛІНА БОРИСІВНА, UA, ЛАРІН ВАСИЛЬ ІВА-
НОВИЧ, UA, ЄГОРОВА ЛІЛІЯ МИХАЙЛІВНА, UA,
ДАЦЕНКО ВІТА ВАСИЛІВНА, UA, ДОБРІЯН МИ-
ХАЙЛО ОЛЕКСАНДРОВИЧ, UA

(57) Спосіб одержання гідроксохлориду міді, що включає процес хімічного синтезу в середовищі відпрацьованих мідно-аміачних травильних розчинів, який **відрізняється** тим, що процес хімічного синтезу ведуть паралельно з електрохімічним синтезом при анодному розчиненні мідного електрода зі швидкістю збільшення потенціалу 0,2-0,8 В/хв. до величини +0,85-+1,5 В, витримують електрод у розчині при даному потенціалі та анодній щільності струму 45-60 А/м² протягом 5-6 годин, фунгіцид, що утворився на аноді, відокремлюють, висушують, а розчин, що залишився, використовують як основу для готування мідно-аміачного травильного розчину.

Корисна модель відноситься до способів одержування гідроксохлориду міді, який застосовують у сільському господарстві як фунгіцид, і може бути використана в радіоелектронній і приладобудівній промисловості для утилізації компонентів відпрацьованих травильних розчинів, що одержують при виробництві мідних друкованих плат.

Вихідним продуктом для одержування гідроксохлориду міді є відходи радіоелектронної та приладобудівельної промисловості, а саме: відпрацьовані травильні мідно-аміачні розчини, що залишаються після технології виготовлення плат друкованого монтажу, яка застосовується в даний час. Ця технологія припускає одноразове їх використання, що приводить до більших витрат витравленої міді, хімікатів і забруднення навколишнього середовища.

Відомий спосіб хімічного синтезу гідроксохлориду міді (II) [Деклараційний патент України на винахід №20011 «Спосіб одержування хлорокису двовалентної міді» Добріян М.О., Горобець С.Д., Ларін В.І.], засновано на використанні відпрацьованих травильних мідно-аміачних розчинів та процесу відгону аміаку з них при температурі 70-90°C і рН 6,4-8,0 випадає осад гідроксохлориду міді (II), що розділяють від розчину NH₄Cl.

Недоліком способу є залежність сполуки продукту, що одержують від інтенсивності відгону аміаку і як результат наявність домішок оксиду міді (II) у готовому продукті.

Найбільш близьким аналогом, що обраний за прототип, є спосіб [Авторское свидетельство СССР №1480311 «Спосіб получения хлорокиси Cu (II)» Ларин В.И., Агальцов А.М., Горобец С.Д. и др.], відповідно до якого одержування гідроксохлориду міді (II) здійснюється при зливанні відпрацьованих травильних розчинів - мідно-аміачного і хлориду міді (II). В результаті хімічного синтезу одержують гідроксохлорид міді (II) у вигляді вискодисперсної суспензії, яка є кінцевим продуктом і використовується як фунгіцид.

Даний спосіб має такі недоліки: транспортування кінцевого продукту до місця використання відбувається в цистернах, або в інших закритих ємностях; строк його застосування обмежений часом, протягом якого не відбувається розшарування суспензії (після розшарування суспензії вона не придатна до застосування за прямим призначенням).

В основу корисної моделі покладено задачу вдосконалення способу одержування хлорокису міді (II) за рахунок підвищення виходу кінцевого продукту, який придатний до тривалого зберігання, шляхом безвідхідної утилізації відходів радіоелектронної й приладобудівельної промисловості при сполученні хімічного й електрохімічного синтезів.

Поставлена задача вирішується внаслідок того, що у відомому способі, якій включає процес хімічного синтезу в середовищі відпрацьованих мідно-аміачних травильних розчинів, відповідно до

(19) UA (11) 36232 (13) U

корисної моделі, процес хімічного синтезу проводять паралельно з електрохімічним синтезом при анодному розчиненні мідного електроду зі швидкістю збільшення потенціалу 0,2-0,8В/хв до величини +0,85 - +1,5В. Витримують електрод у розчині при даному потенціалі й анодній щільності струму 45-60А/м в продювк 5-6 годин. Фунгіцид, який утворився на аноді відокремлюють, висушують, а розчин, що залишився, використовують як основу для готування мідно-аміачного травильного розчину.

Спосіб здійснюється наступним чином.

Як приклад, обраний конкретний відпрацьований мідно-аміачний травильний розчин сполуки, моль/л: CuCl_2 - 1,5; NH_4Cl - 1,0; NH_3 - 5,0, надходить в електролізер з мідним анодом та інертним вугільним катодом. Після первісного накладення мінімальної різниці потенціалів починають повільно збільшення потенціалу до досягнення оптимального інтервалу значень +0,85 - +1,5В. Для вилучення 97-98% іонів міді з розчину оптимальним значенням анодної щільності струму j_a є 45-60А·м⁻² (при розмірі мідного аноду в дослідній установці 0,25м²). При $j_a < 45\text{А} \cdot \text{м}^{-2}$ вихід гідроксохлориду міді (II) знижується до 68%. Підвищення j_a вище 60А·м⁻² недоцільно, тому що при постійному виході продукту (97-98%) значно підвищується витрата електроенергії.

Подібні умови є оптимальними, тому що паралельно протікають електрохімічний і хімічний синтез гідроксохлориду міді в наслідок хімічної взаємодії міді і її сполук, які пасивують, з компонентами мідно-аміачного розчину. У зв'язку із протіканням паралельних хімічних реакцій маса мідного аноду в часі спочатку зменшується за рахунок розчинення міді, потім наростає. Швидкість збільшення маси аноду поступово зменшується в часі. Даний ефект пов'язаний зі поступовим виснаженням травильного розчину іонами міді (II).

Швидкість розгорнення, що рекомендоване $S=0,2-0,8\text{В} \cdot \text{хв}^{-1}$ забезпечує необхідне розпушення анодного продукту, та забезпечує легкість його видалення. При значеннях S менш ніж $0,2\text{В} \cdot \text{хв}^{-1}$ ефект розпушення шару $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ проявляється слабо через саморозчинення пухкої частини осаду в розчині електроліту за тривалий час анодного процесу. При $S=0,8\text{В} \cdot \text{хв}^{-1}$ починається

зменшення розпушення. При високих S ($>1,0\text{В} \cdot \text{хв}^{-1}$) для недостатньо сильного прояву цього ефекту є дві причини: по-перше, не досягається область електрохімічної пасивації $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$; по-друге, там, де ця область досягається, швидкість розпушення набагато нижче швидкості електрохімічного процесу. Іншими словами, розпушення не встигає відбутися.

Відповідність сполуки отриманого продукту хімічній формулі гідроксохлориду міді (II) підтверджено результатами рентгенофазового аналізу (таблиця 1).

Для досягнення виходу продукту 97-98% необхідно витримання при оптимальних потенціалі і анодній щільності струму протягом 5-6 годин. Кількість електрики, яка необхідна для витягу міді з 1л відпрацьованого травильного розчину з концентрацією іонів $\text{Cu}(\text{II})$ 1,5моль·л⁻¹, становить 70А·г.

Після електрохімічної обробки відпрацьованого травильного розчину проводять відділення отриманого твердого продукту від розчину та його висушування. Зниження вологості отриманого осаду проводиться в розпилювальній сушильній при оптимальних параметрах процесу, зазначених у таблиці 2 - Відповідність отриманого продукту.

Кінцевий розчин, після електролізу, являє собою суміш компонентів аміаку та хлориду амонію в концентраційних інтервалах, що придатні для використання у процесі приготування нових порцій мідно-аміачних травильних розчинів.

Таким чином, спосіб, який заявляють, є більш екологічно чистим за рахунок використання відходів виробництва як сировини для виробництва фунгіцидного препарату. Тому в результаті його здійснення знижується кількість залпових скидів токсичних розчинів, до складу яких входить мідь, а також практично відсутні рідкі промислові стоки за рахунок використання виснажених розчинів після електролізу як основи для готування нових об'ємів травильних розчинів, відбувається здешевлення процесу в наслідок відсутності витрати хімічних реактивів, у забезпеченні чистоти одержаного кінцевого продукту гідроксохлориду міді (II).

Просимо надати даному рішенню правовий захист у вигляді патенту України на корисну модель.

Таблиця 1

Результати рентгенофазового аналізу поверхневих плівок, які утворяться на міді в різних умовах

№ зразку	E, В	Сполука							
		Cu	Cu ₂ O	CuO	Неідентифіковані фази	Кубічна фаза $\alpha=6,03 \text{ \AA}$	CuCl	CuCl ₂ ·3Cu(BH) ₂	CuCl ₂ ·2NH ₄ Cl·2H ₂ PO
Розчин 0,15M CuCl ₂ + 5,0M NH ₃ + 2,7M NaCl									
1	+0,6	+	+	-	+	-	-	-	-
2	+1,2	-	-	-	+	-	-	+	-
Розчин 0,6M CuCl ₂ + 5,0M NH ₃ + 1,8M NaCl									
3	+0,2	-	-	-	-	+	-	-	-
4	+0,25	+	+	-	-	+	-	-	-
5	+0,35	-	+	-	-	-	+	-	-
6	+0,70	-	-	-	-	+	+	-	-

№ зразку	E, В	Сполука							
		Cu	Cu ₂ O	CuO	Неідентифіковані фази	Кубічна фаза α=6,03 А°	CuCl	CuCl ₂ ·3Cu(BiH) ₂	CuCl ₂ ·2NH ₄ Cl·2H ₂ O
7	+1,2	-	-	-	-	+	+	+	-
Розчин 1, М CuCl ₂ + 5,0М NH ₃ + 0,8М NaCl									
8	+0,12	+	+	-	-	-	+	+	-
9	+0,30	+	+	-	+	+	-	+	-
10	+0,75	+	-	+	-	+	+	+	+
Розчин 1,25М CuCl ₂ + 8,0М NH ₃ + 0,5М NaCl									
11	+0,20	+	-	-	-	-	-	-	-
12	+0,40	+	-	-	-	-	-	-	-
13	+0,60	-	-	-	-	+	-	+	-
14	+1,05	-	-	-	-	+	+	+	-
15	+1,20	-	-	-	-	-	-	+	-
Розчин 0,58М CuCl ₂ + 2,73М NH ₃ + 2,43М NH ₄ Cl									
16	+ 1,72	-	-	+	-	+	-	+	-
Розчин 1,5М NH ₃ + 1,5М NaCl									
17	-0,07	-	-	-	+	-	-	-	-
18	+0,30	-	-	+	+	-	+	-	-
19	+0,44	-	-	-	+	+	+	-	-
20	+0,83	+	-	+	-	+	+	+	+

Таблиця 2

Оптимальний режим сушення осаду гідроксохлориду міді (II)

Показники	Величина
Температура вхідних газів, °С	360-380
Температура в сушильній камері, °С	110-115
Напруга камери по випаровує вологи, що, кг/м ³ год	3,1
Витрати вологого осаду, кг/рік	40
Зміст вологи у висушеному продукті, %	0,43
Насипна вага порошку, г/л	924