



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA**

(11) **95469**

(13) **U**

(51) МПК

C01G 3/06 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2014 07510**

(22) Дата подання заявки: **04.07.2014**

(24) Дата, з якої є чинними
права на корисну
модель: **25.12.2014**

(46) Публікація відомостей
про видачу патенту: **25.12.2014, Бюл.№ 24**

(72) Винахідник(и):

**Добріян Михайло Олександрович (UA),
Ларін Василь Іванович (UA),
Самойлов Євгеній Олексійович (UA)**

(73) Власник(и):

**ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ В.Н. КАРАЗІНА,
пл. Свободи, 4, м. Харків, 61022 (UA)**

(54) СПОСІБ ВИДІЛЕННЯ МІДІ З ВІДПРАЦЬОВАНИХ МІДНОАМІАЧНИХ ТРАВІЛЬНИХ РОЗЧИНІВ

(57) Реферат:

Спосіб видалення міді з відпрацьованих мідноаміачних розчинів травлення друкованих плат включає висадження міді у вигляді важкорозчинної сполуки, відділення осаду від розчину, повернення розчину хлориду амонію й аміачної води в технологічний процес травлення друкованих плат. Осадження ведуть методом термічної дистиляції з використанням барботажу водяною парою, до досягнення величини рН розчину $4,5 \div 6,4$.

UA 95469 U

Корисна модель належить до радіо- та приладобудівництва, зокрема до травлення друкованих плат мідноаміачними розчинами, і може бути використана в радіотехнічній, електронній та приладобудівній галузях промисловості.

Відомі різні способи вилучення міді із відпрацьованих мідноаміачних розчинів травлення друкованих плат.

Відомий спосіб одержання гідроксохлориду міді [1] включає процес хімічного синтезу в середовищі відпрацьованого мідноаміачного травильного розчину, який ведуть паралельно з електрохімічним синтезом при анодному розчиненні мідного електроду із швидкістю збільшення потенціалу 0,2-0,8 В/хв... до величини $(+0,85 \text{ В}) \div (+1,5 \text{ В})$, витримують електрод в розчині при даному потенціалі й щільності струму 45-60 А/м² протягом 5-6 год., гідроксохлорид міді, що утворився, відділяють, висушують, а розчин, що залишився, використовують як основу для приготування мідноаміачного травильного розчину.

Даний спосіб дозволяє одержувати з відпрацьованого мідноаміачного травильного розчину гідроксохлорид міді, придатний для виробництва фунгіцидів типу ХОМ, ХОМЕЦИН, КУПРАЗОН тощо.

Однак він має недоліки: витрачається електроенергія для проведення електрохімічного синтезу, витрачається мідний анод.

Відомий спосіб переробки відпрацьованого мідноаміачного травильного розчину [2] включає попереднє введення в розчин аміаку для розчинення осаду зі сполук міді, видалення осаду сполук олова та свинцю, що залишився, обробку розчину, що містить мідь, розчином лугу в кількості 80-125 г/л, кип'ятіння розчину для одержання оксиду міді та повної відгонки аміаку у воду (для одержання водного розчину аміаку) чи в розчин соляної кислоти (для одержання розчину хлориду амонію). Оксид міді відділяють від лугу (маточного розчину) на воронці Бюхнера, промивають водою до нейтрального середовища дистильованою водою та сушать при 120-150 °С.

Даний спосіб дозволяє одержувати з відпрацьованого мідноаміачного травильного розчину оксид міді, придатний для виробництва гідроксохлориду міді (напівпродукту для одержання фунгіцидів типу ХОМ, ХОМЕЦИН, КУПРАЗОН тощо).

Однак він має недоліки: для осадження оксиду міді й відгонки аміаку витрачається луг, в результаті чого в стічні води скидаються лужно-сольовий маточний й промивний розчини, для одержання з оксиду міді гідроксохлориду міді його спочатку треба обробляти соляною кислотою для одержання хлорної міді, потім лугом для одержання гідроксохлориду міді, тобто нераціонально витрачати кислоту й луги, й додатково скидати в стічні води сольовий розчин.

Найближчим аналогом запропонованої корисної моделі є спосіб одержування з мідноаміачного розчину травлення друкованих плат хлороксиду двовалентної міді [3] шляхом відгонки аміаку зі швидкістю 1-3 м³/хв... при нагріванні розчину до 70-95 °С та зменшення його рН до 6,0-4,8, відділенні осаду хлороксиду двовалентної міді від розчину хлористого амонію й двократною його промивкою при постійному перемішуванні при нагріванні до 45-65 °С дистильованою водою, кількість якої вибирають виходячи із співвідношення осади: вода = 1:1, причому промивку осаду ведуть з послідовним його відділенням від розчину хлориду амонію.

Даний спосіб дозволяє одержувати з відпрацьованого мідноаміачного травильного розчину гідроксохлорид міді, придатний для виробництва фунгіцидів типу ХОМ, ХОМЕЦИН, КУПРАЗОН тощо. Розчин хлористого амонію, змішаний з водним розчином аміаку, що вилучені з травильного розчину, можуть використовуватися в технологічному процесі травлення друкованих плат для коригування травильного розчину.

Однак він має недоліки: залежність сполуки продукту, що одержують, від інтенсивності відгону аміаку і як результат - наявність домішок оксиду міді (II) у готовому продукті, крім того аміачно-повітряна суміш є пожежо- та вибухонебезпечною.

В основу корисної моделі поставлено задачу з метою охорони навколишнього середовища та економії матеріалів з мінімальними матеріальними затратами досягти максимально можливого вилучення міді у вигляді хлороксиду міді (напівпродукту для виробництва фунгіцидів) з відпрацьованих міднохлоридних розчинів травлення друкованих плат, запобігти при цьому скиданню стічних вод, повернути у технологічний процес травлення друкованих плат для коригування травильного розчину хлорид амонію та аміачну воду.

Поставлена задача вирішується тим, що відпрацьований травильний розчин поміщається в реактор з сорочкою для підігріву, нагрівається до кипіння і через нього барботується водяна пара, внаслідок чого розкладаються мідноаміачні комплекси, при перемішуванні розчину аміак з водяною парою відганяється в охолоджувану приймальну ємність до досягнення величини рН розчину 4,5 ÷ 6,4, розчин відфільтровується на воронці гарячого фільтрування при температурі 50-65 °С, осад промивається водою, нагрітою до 65 °С. Осад хлороксиду міді висушується і

направляється для виготовлення фунгіцидів. Маточний і промивний розчини, що містять хлорид амонію, після охолодження об'єднуються з водним розчином аміаку та направляються для приготування коригувального розчину, або при необхідності водний розчин аміаку може використовуватися й для приготування розчину аміачної промивки друкованих плат після їх травлення.

Технічним результатом запропонованої корисної моделі є створення безвідходного ресурсозберігаючого екологічно чистого способу вилучення, шляхом застосування барботажу водяною парою, з відпрацьованих мідноаміачних розчинів травлення друкованих плат хлороксиду міді (напівпродукту для виготовлення фунгіцидів), а також хлориду амонію і водного розчину аміаку, які повертаються у технологічний процес травлення друкованих плат для приготування коригувального розчину або ще й розчину аміачної промивки. Застосування барботажу водяної пари для переробки відпрацьованих мідноаміачних травильних розчинів дає змогу запобігти утворенню пожежо- та вибухонебезпечної суміші аміак-повітря, а також сприяє розкладанню мідноаміачних комплексів в більш м'яких умовах, завдяки чому полегшується процес відділення осаду хлороксиду міді від маточного розчину і його промивки. Розроблений спосіб дозволяє переробляти відпрацьовані мідноаміачні розчини травлення друкованих плат без застосування сторонніх реагентів і повністю запобігти скиданню відходів у стічні води.

Спосіб здійснюється наступним чином.

Відпрацьований травильний розчин, що містить хлорну мідь, хлорид і гідроксид амонію, поміщають в реактор, виготовлений з корозійно-стійкого матеріалу (наприклад, з титану або сталі емальованої), оснащений сорочкою для підігріву, мішалкою та трубопроводами для барботажу пари й відгонки суміші аміаку з парами води. Розчин нагрівають при перемішуванні до кипіння, паро-аміачну суміш подають в ємність для збирання водного розчину аміаку, в якій він охолоджується й конденсується. По мірі видалення аміаку руйнуються мідноаміачні комплекси, мідь випадає у вигляді зеленого осаду хлороксиду міді (II) переважного складу $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При досягненні величини рН 4,5-6,4 вміст міді в розчині стає мінімальним, а вихід осаду максимальним. Осад відділяється на воронці гарячого фільтрування та промивається. Промитий осад є напівпродуктом для виробництва фунгіцидів типу ХОМ, ХОМЕЦИН, ПОЛІХОМ, КУПРОЗАН тощо. Відділений від осаду розчин, що містить хлорид амонію та залишкову кількість розчиненої міді, може об'єднуватися з відігнаним розчином аміаку й використовуватися для корегування травильного розчину, а водний розчин аміаку може використовуватися також для приготування розчину аміачної промивки.

Завдяки цьому не відбувається накопичення відпрацьованого травильного розчину, запобігається скидання токсичних концентрованих розчинів сполук міді й амонію в стічні води, за рахунок повернення у виробництво хлориду амонію й аміачної води зменшуються витрати на виробництво друкованих плат, одержується напівпродукт для виробництва фунгіцидів, підвищується екологічність технологічного процесу травлення друкованих плат.

Крім того використання барботажу водяної пари сприяє розкладанню мідноаміачних комплексів в більш м'яких умовах, а осад, що утворюється, більш крупнозернистий, що полегшує процес його відділення від розчину й промивки.

Приклад 1

100 мл модельного відпрацьованого травильного розчину складу:

CuCl_2	64 г/л
NH_4Cl	160 г/л
NH_4OH	175 г/л

поміщають в двогорлу круглодонну колбу й барботують водяну пару через розчин до досягнення величини рН=6,5. Осад відфільтровують на воронці гарячого фільтрування, фільтрат та відігнаний розчин аміаку подають в процес травлення. Маса осаду 10,12 г, що становить 97,7 % від теоретичного виходу. Склад осаду: Cu-58,4 %; Cl - 16,76 %. Співвідношення компонентів відповідає співвідношенню компонентів у хлороксиді міді (II).

Приклад 2

100 мл модельного відпрацьованого травильного розчину складу:

CuCl_2	64 г/л
NH_4Cl	160 г/л
NH_4OH	175 г/л

поміщають в двогорлу круглодонну колбу й барботують водяну пару через розчин до досягнення величини рН=6,4. Осад відфільтровують на воронці гарячого фільтрування, фільтрат та відігнаний розчин аміаку подають в процес травлення. Маса осаду 10,25 г, що становить 98,9 % від теоретичного

виходу. Склад осаду: Cu-58,4 %; Cl - 16,76 %. Співвідношення компонентів відповідає співвідношенню компонентів у хлороксиді міді (II).

Приклад 3

100 мл модельного відпрацьованого травильного розчину складу:

CuCl₂ 64 г/л

NH₄Cl 160 г/л

NH₄OH 175 г/л

- 5 поміщають в двогорлу круглодонну колбу й барботують водяну пару через розчин до досягнення величини pH=5,1. Осад відфільтровують на воронці гарячого фільтрування, фільтрат та відігнаний розчин аміаку подають в процес травлення. Маса осаду 10,3 г, що становить 99,4 % від теоретичного виходу. Склад осаду: Cu-56,9 %; Cl - 16,74 %. Співвідношення компонентів відповідає співвідношенню компонентів у хлороксиді міді (II).

10 Приклад 4

100 мл модельного відпрацьованого травильного розчину складу:

CuCl₂ 64г/л

NH₄Cl 160г/л

NH₄OH 175 г/л

- 15 поміщають в двогорлу круглодонну колбу й барботують водяну пару через розчин до досягнення величини pH=4,7. Осад відфільтровують на воронці гарячого фільтрування, фільтрат та відігнаний розчин аміаку подають в процес травлення. Маса осаду 10,3 г, що становить 99,4 % від теоретичного виходу. Склад осаду: Cu-58,4 %; Cl - 16,76 %. Співвідношення компонентів відповідає співвідношенню компонентів у хлороксиді міді (II).

Приклад 5

100 мл модельного відпрацьованого травильного розчину складу:

CuCl₂ 64 г/л

NH₄Cl 160 г/л

NH₄OH 175 г/л

- 20 поміщають в двогорлу круглодонну колбу й барботують водяну пару через розчин до досягнення величини pH=4,5. Осад відфільтровують на воронці гарячого фільтрування, фільтрат та відігнаний розчин аміаку подають в процес травлення. Маса осаду 10,3 г, що становить 99,4 % від теоретичного виходу. Склад осаду: Cu-58,4 %; Cl - 16,76 %. Співвідношення компонентів відповідає співвідношенню компонентів у хлороксиді міді (II).

- 25 При обробці одного літра відпрацьованого розчину складу, аналогічного вказаному в прикладах, по запропонованій методиці, одержують 2-3 л фільтрата, в якому міститься 0,03-0,01 г міді та 180-200 г хлористого амонію.

- 30 Підвищення величини pH до 6,4 приводить до зменшення виходу хлороксиду міді (II) й відповідно приводить до збільшення кількості міді в фільтраті, що ускладнює операцію промивки осаду. Зниження величини pH нижче 4,5 за даних умов неможливе, так як відповідає величині рівноважної кислотності розчину хлориду амонію з хлоридом міді (II).

Таким чином, запропонована корисна модель має наступні переваги:

- підвищує екологічність травильного виробництва;
- дозволяє одержувати хлороксид міді (II), який є напівпродуктом для виробництва фунгіцидів ХОМ, ХОМЕЦИН тощо.;
- 35 - дозволяє повертати розчин хлориду амонію й аміачну воду для приготування корегувального розчину, а розчин аміачної води також для приготування розчину аміачної промивки;
- використання барботажу водяної пари сприяє розкладанню мідноаміачних комплексів в більш м'яких умовах, а утворений осад більш крупнозернистий, що полегшує процес його відділення від розчину й промивки, запобігає утворенню пожежо- та вибухонебезпечної аміачно-повітряної суміші;
- 40 - запобігає нераціональним витратам електроенергії;
- запобігає необхідності витрати хімічних реактивів та скиданню відпрацьованих розчинів і промивних вод, що зменшує витрати на травлення друкованих плат.

45

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- Спосіб видалення міді з відпрацьованих мідноаміачних розчинів травлення друкованих плат, що включає висадження міді у вигляді важкорозчинної сполуки, відділення осаду від розчину, 50 повернення розчину хлориду амонію й аміачної води в технологічний процес травлення

друкованих плат, який **відрізняється** тим, що осадження ведуть методом термічної дистиляції з використанням барботажу водяною парою, до досягнення величини рН розчину $4,5 \div 6,4$.

Комп'ютерна верстка І. Мироненко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601