



(51) МПК  
*C02F 103/16* (2006.01)  
*C02F 103/40* (2006.01)  
*C02F 1/72* (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2011152160/05, 20.12.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 20.12.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 20.12.2011

(43) Дата публикации заявки: 27.06.2013 Бюл. № 18

(45) Опубликовано: 10.12.2013 Бюл. № 34

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2363666 C2, 10.08.2009. АФОНИН Е.Г. Труды IX Российской научно-технической конференции «Новые информационные технологии в системах связи и управления», 2-3 июня 2010 г. - Калуга: изд-во ООО «Ноосфера», 2010, с.431-438. US 7029588 B2, 18.04.2006. WO 1990005115 A1, 17.05.1990. RU 2091311 C1, 27.09.1997. RU 2251527 C1, 10.05.2005. RU 2230070 C2, 27.01.2004.

Адрес для переписки:

248000, г.Калуга, ул. К. Маркса, 4, Открытое акционерное общество "КНИИТМУ"

(72) Автор(ы):

**Афонин Евгений Геннадиевич (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Открытое акционерное общество  
 "Калужский научно-исследовательский  
 институт телемеханических устройств" (RU)**

**(54) СПОСОБ РАЗРУШЕНИЯ АНИОНА 1-ГИДРОКСИЭТАН-1,1-ДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ В ОТХОДАХ ПРОИЗВОДСТВА**

(57) Реферат:

Изобретение относится к способам обезвреживания токсичных отходов гальванического и радиоэлектронного производства и может быть использовано для обезвреживания отработанных растворов гальванических и химических покрытий металлами, содержащих анион 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты, а также для нейтрализации отработанных растворов травления печатных плат, содержащих пероксодисульфат аммония. Способ заключается во взаимной нейтрализации двух видов жидких отходов

производства в результате окисления пероксодисульфатом аниона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты до нетоксичных химических веществ. Способ позволяет превратить в ортофосфат более 99% аниона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты, снизить материальные затраты на нейтрализацию токсичных отходов производства гальванических покрытий и печатных плат и расширить арсенал способов утилизации отработанных растворов травления печатных плат, содержащих пероксодисульфат аммония. 10 з.п. ф-лы, 4 ил., 4 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C02F 103/16* (2006.01)  
*C02F 103/40* (2006.01)  
*C02F 1/72* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2011152160/05, 20.12.2011**

(24) Effective date for property rights:  
**20.12.2011**

Priority:

(22) Date of filing: **20.12.2011**

(43) Application published: **27.06.2013 Bull. 18**

(45) Date of publication: **10.12.2013 Bull. 34**

Mail address:

**248000, g.Kaluga, ul. K. Marksa, 4, Otkrytoe  
aktsionernoe obshchestvo "KNIITMU"**

(72) Inventor(s):

**Afonin Evgenij Gennadievich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo "Kaluzhskij  
nauchno-issledovatel'skij institut  
telemekhanicheskikh ustrojstv" (RU)**

**(54) METHOD OF DESTRUCTING ANION OF 1-HYDROXYETHANE-1,1-DIPHOSPHORIC ACID IN PRODUCTION WASTES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to methods of deactivation of toxic wastes of galvanic and radio-electronic production and can be applied for deactivation of waste solutions of galvanic and chemical metal coatings, which contain anion of 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid, as well as for neutralisation of waste solutions of etching of printed circuit boards, which contain ammonium perphodisulphate. Method consists in mutual neutralisation of two liquid wastes of production as

a result of oxidation of anion of 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid by peroxodisulphate to nontoxic chemical substances.

EFFECT: method makes it possible to convert more than 99% of anion of 1-hydroxyethan-1,1-diphosphonic acid into orthophosphate, reduce material costs for neutralisation of toxic wastes of production of galvanic coatings and printed circuit boards and extend arsenal of methods for utilisation of waste solutions of etching of printed circuit boards, which contain ammonium perphodisulphate.

11 cl, 4 dwg, 4 ex

Изобретение относится к способам обезвреживания токсичных отходов гальванического и радиоэлектронного производства и может использоваться для нейтрализации отработанных растворов нанесения гальванических и химических покрытий металлами, которые содержат анион 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты в качестве лиганда для связывания металла в комплекс, а также может использоваться для нейтрализации отработанных растворов травления печатных плат, содержащих пероксодисульфат аммония.

Комплексные электролиты и растворы, содержащие анион 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{PO}_2\text{H}_2)_2$  ( $\text{H}_4\text{L}$ ) в качестве лиганда, применяются для нанесения высококачественных покрытий медью, никелем, цинком, кадмием, благородными и другими металлами (Haynes R.T., Irani R.R., Langguth R.P. US 3475293 (опубл. 1969). Kowalski X. US 3706634 (опубл. 1972). Kowalski X. US 3706635 (опубл. 1972). Nobel F.I., Yoen L.C. US 3833486 (опубл. 1974). Kowalski X. US 3914162 (опубл. 1975). Kowalski X. US 3928147 (опубл. 1975). Mallory CO., Johnson C.E. DE 2942792 (опубл. 1980). Tomaszewski L.C., Tremmel R.A. US 4462874 (опубл. 1984). Березина С.И., Сагеева Р.М., Амиров Р.Р. // Защита металлов, 1987, Т.23, №6, С.1032. Gan Y. // Plating and Surface Finishing, 1992, V.79, №6, P.81. Ratajewicz Z., Saneluta C // Plating and Surface Finishing, 1999, V.86, №7, P.50. Львовский В.М., Афонин Е.Г. RU 2276205 (опубл. 2006). Львовский В.М., Афонин Е.Г. RU 2293144 (опубл. 2007)).

Анион 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты является токсичным веществом (Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.2280-07 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования». Карамзин К.Б. Сравнительная оценка токсичности и опасности реагентов, применяемых в системах горячего водоснабжения. Автореф. дис....канд. мед. наук. - М. 2007). Кроме того, анион 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты связывает катионы металлов в термодинамически прочные, часто хорошо растворимые в воде комплексы, что препятствует осаждению катионов металлов в виде гидроксидов или других нерастворимых в воде соединений в процессах реагентной и физико-химической очистки отработанных растворов и сточных вод. Поэтому анион 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты, входящий в состав отработанных растворов электрохимических и химических покрытий металлами, иных водных растворов, должен обезвреживаться. Одним из методов обезвреживания аниона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты является его разрушение путем окисления до ортофосфата, который является нетоксичным и не обладает способностью связывать катионы металлов в растворимые комплексы.

Известен способ разрушения аниона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты в отходах производства, включающий обработку концентрированной азотной кислотой жидкого отхода производства, содержащего катион металла и анион 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты (Хорвиц Е.Ф., Гэтроун Р.К., Нэш К.Л. Способ извлечения ионов металла. Патент РФ №2091311. Оpubл. 1997). Способ не предусматривает использование в качестве реагента-окислителя отходов производства. Недостатком способа являются очень жесткие условия проведения реакции окисления, высокая продолжительность процесса и выделение токсичных оксидов азота.

Известен способ разрушения аниона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты, включающий обработку водного раствора, содержащего анион 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты, 4%-ным раствором перманганата калия при комнатной

температуре или при кипячении раствора (Мартынов А.П., Городецкий В.И. Сборник «Современные методы анализа промышленных материалов и природных объектов». Материалы научно-технического краткосрочного семинара. Об-во «Знание». Ленинградский ДНТП, 1992, 4.1, С.46). Разрушение аниона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты до ортофосфата проводят в ходе химического анализа электролита покрытия сплавом цинк-железо, содержащего 0,1-0,4 г/л аниона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты. Недостатком способа является необходимость высоких материальных затрат на реагент-окислитель перманганат калия.

Известен способ разрушения аниона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты в отходах производства, включающий обработку жидкого отхода производства, содержащего анион 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты, хромом(+6) в кислой среде (Афонин Е.Г. Способ окислительного разложения аниона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты в водном растворе. Патент РФ №2363666. Оpubл. 2009). Способ позволяет превратить в ортофосфат более 99% аниона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты и использовать в качестве реагента-окислителя отходы гальванического производства, содержащие хром(+6). Способ не предусматривает использование в качестве реагента-окислителя отработанных растворов травления печатных плат, содержащих пероксодисульфат аммония.

Известен способ разрушения аниона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты, включающий обработку окислителем водного раствора, содержащего анион 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты. В качестве окислителя используют озонкислородную смесь в присутствии катализатора - железа(+3), церия(+3), циркония(+4), марганца(+2) при рН 14 и температуре 90°C (Вяткин В.Е., Лапицкая О.В., Легин В.К., Ржевцев Н.П., Сенчилло В.Х. Способ очистки сточных вод от фосфоновых кислот и их солей. Авт. свид. СССР №979279. Оpubл. 1982). Способ позволяет провести разрушение аниона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты на 88-99%. Недостатком способа является необходимость высоких материальных затрат на реагент-окислитель, катализатор. Способ не предусматривает использование отходов промышленного производства в качестве окислителя аниона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты.

Известен способ разрушения аниона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты, включающий обработку водного раствора, содержащего анион 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты, реагентом-окислителем, в качестве которого используют пероксид водорода в присутствии катализатора - ванадия(+5) или тетраоксида осмия (Appelman E.H., Jache A.W., Mimtean J.V. The vanadium(V)-catalyzed oxidation of (1-hydroxyethylidene)bisphosphonic acid,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{PO}_3\text{H}_2)_2$ , by hydrogen peroxide in aqueous solution. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1996, V.106, P.197). Недостатком способа является необходимость высоких материальных затрат на пероксид водорода и на катализатор. Способ не предусматривает разрушение аниона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты в составе отработанных растворов, а также не предусматривает использование для разрушения аниона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты отходов промышленного производства.

Известен способ разрушения микрограммовых количеств аниона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты до ортофосфата в качестве подготовительной операции при количественном химическом анализе охлаждающей воды тепловых электростанций (Маклакова В.П., Заложкова К.И. // Заводская лаборатория, 1975, Т.41, №8, С.944) путем нагревания с пероксодисульфатом аммония

в среде концентрированной серной кислоты в течение не менее 20 минут. Способ позволяет провести количественное превращение аниона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты в ортофосфат. Недостатком способа являются очень жесткие условия проведения процесса, что не позволяет использовать его для разрушения макроколичеств аниона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты, а также необходимость высоких материальных затрат на реагент-окислитель пероксодисульфат аммония.

Наиболее близким к заявленному является способ разрушения аниона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты в отходах производства, включающий обработку пероксодисульфатом жидкого отхода производства, содержащего катион металла и анион 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты (Хорвиц Е.Ф., Гэтроун Р.К., Нэш К.Л. Способ извлечения ионов металла. Патент РФ №2091311. Оpubл. 1997). Способ не предусматривает использование в качестве реагента-окислителя отходов производства. Недостатком способа является необходимость высоких материальных затрат на реагент-окислитель пероксодисульфат.

Целью заявленного изобретения является снижение материальных затрат на нейтрализацию токсичных отходов производства, содержащих катион металла и анион 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты, расширение арсенала способов утилизации отработанных растворов травления печатных плат, содержащих пероксодисульфат аммония.

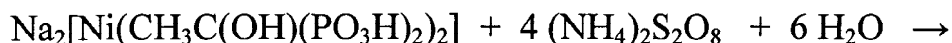
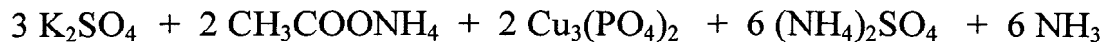
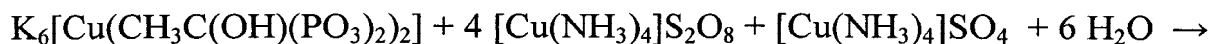
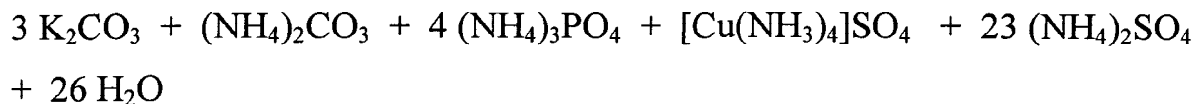
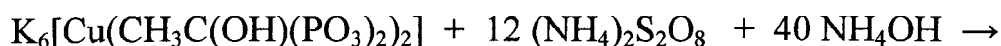
Поставленная цель достигается тем, что способ разрушения аниона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты в отходах производства включает обработку пероксодисульфатом жидкого отхода производства, содержащего катион металла и анион 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты. Новым в этом способе является то, что в качестве источника пероксодисульфата используют отход производства - отработанный раствор травления печатных плат, содержащий пероксодисульфат аммония в количестве не менее 2,0 моль на 1,0 моль аниона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты. Желательно использовать отработанный раствор травления печатных плат, содержащий в качестве основных компонентов медь(+2), аммиак, сульфат аммония, пероксодисульфат аммония или отработанный раствор травления печатных плат, содержащий в качестве основных компонентов медь(+2), серную кислоту, сульфат аммония, пероксодисульфат аммония.

Жидкий отход производства представляет собой, например, отработанный раствор гальванического меднения, содержащий в качестве основных компонентов медь(+2), анион 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты, или отработанный раствор гальванического цинкования, содержащий в качестве основных компонентов цинк(+2), анион 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты, или отработанный раствор гальванического никелирования, содержащий в качестве основных компонентов никель(+2), анион 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты, или отработанный раствор химического меднения, содержащий в качестве основных компонентов медь(+2), анион 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты, восстановитель, продукт окисления восстановителя, или отработанный раствор химического никелирования, содержащий в качестве основных компонентов никель(+2), анион 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты, восстановитель, продукт окисления восстановителя. Обработку пероксодисульфатом жидкого отхода производства, содержащего катион металла и анион 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты, желательно проводить в присутствии гомогенного катализатора.

Способ разрушения аниона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты

заключается в смешивании отхода производства - отработанного раствора электрохимического или химического покрытия металлами, который содержит комплексное соединение металла с анионом 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты, с другим отходом производства - отработанным раствором травления печатных плат, содержащим пероксодисульфат аммония, в количестве, достаточном для полного окисления аниона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты пероксодисульфатом. При необходимости в полученный раствор прибавляют кислоту или щелочь для достижения оптимального значения pH, вводят катализатор окисления или нагревают раствор. Реакционный раствор выдерживают в течение времени, достаточного для достижения высокой степени превращения аниона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты в ортофосфат.

Заявленный способ основан на реакциях, например:



Отработанные растворы покрытия металлами (медью, цинком, никелем, железом, кобальтом, кадмием, оловом, свинцом, сурьмой, серебром, золотом, металлами платиновой группы) гальваническим методом в качестве основных компонентов содержат соль металла и анион 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты, например:

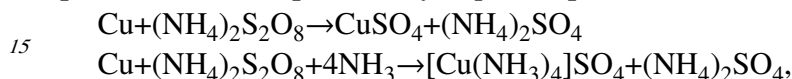
35	Сульфат меди	0,1-0,5 моль/л
	1-Гидроксиэтан-1,1-дифосфонат калия или натрия	0,1-2,0 моль/л
	pH	6-13,
	или	
	Сульфат цинка	0,1-0,5 моль/л
	1-Гидроксиэтан-1,1-дифосфонат калия или натрия	0,15-2,0 моль/л
40	Органическая добавка	0,001-1,0 моль/л
	pH	6-13,5,
	или	
	Сульфат никеля	0,05-0,5 моль/л
	1-Гидроксиэтан-1,1-дифосфонат калия или натрия	0,1-2,0 моль/л
45	Органическая добавка	0,001-1,0 моль/л
	pH	7-12

Отработанные растворы покрытия металлами (медью, никелем, железом, кобальтом, серебром, золотом, платиной, палладием) химическим методом содержат соль металла, анион 1-Гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты и дополнительно включают восстановитель и продукты окисления восстановителя, например:

	Сульфат меди(+2)	0,01-0,1 моль/л
--	------------------	-----------------

	1-Гидроксиэтан-1,1-дифосфонат калия	0,1-0,3 моль/л
	Формальдегид	0,10-1,0 моль/л
	Формиат натрия	0,10-2,0 моль/л
	pH	4-14,
5	или	
	Сульфат никеля(+2)	0,01-0,2 моль/л
	1-Гидроксиэтан-1,1-дифосфонат калия	0,1-0,4 моль/л
	Гипофосфит натрия	0,05-0,2 моль/л
	Фосфит натрия	0,1-1,0 моль/л
	Ацетат натрия	0,1-0,2 моль/л
10	pH	2-7

При работе пероксодисульфатных растворов травления печатных плат происходит расходование пероксодисульфата в реакциях

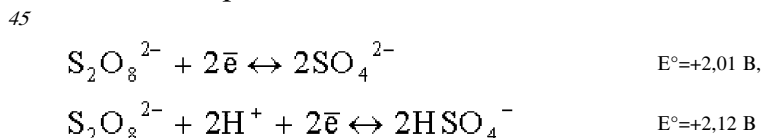


и в растворе накапливается продукт восстановления пероксодисульфата аммония - сульфат аммония. Раствор травления теряет свои технологические свойства, когда он содержит еще высокие концентрации пероксодисульфата. Отработанные растворы травления печатных плат, содержащие пероксодисульфат аммония, имеют состав:

	Медь(+2)	0,15-0,7 моль/л
	Сульфат аммония	0,2-1,0 моль/л
	Пероксодисульфат аммония	0,1-0,9 моль/л
25	Серная кислота	0,1-0,4 моль/л,
	или	
	Медь(+2)	0,15-0,35 моль/л
	Сульфат аммония	0,2-0,45 моль/л
30	Пероксодисульфат аммония	0,05-0,25 моль/л
	Аммиак	3,5-4,5 моль/л

Разрушение аниона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты в отходах производства, содержащих комплексы металлов (меди, цинка, никеля и др.) с этим анионом, происходит за счет окисления органической части комплексов сильным окислителем - пероксодисульфат-ионом  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , входящим в состав медьсодержащих отработанных растворов травления печатных плат: аммиачно-пероксодисульфатных, содержащих комплекс меди(+2) с аммиаком, аммиак, пероксодисульфат аммония, продукт его восстановления - сульфат аммония, добавки (например, глицерин), или серноокисло-пероксодисульфатных, содержащих ионы меди(+2), серную кислоту, пероксодисульфат аммония, продукт его восстановления - сульфат аммония.

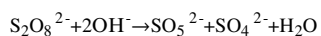
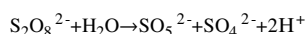
Пероксодисульфат-ион является сильным окислителем в кислой, нейтральной и щелочной средах:



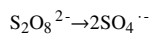
(Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. Т.2. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2008. С.65). Пероксодисульфаты калия и аммония окисляют углеводороды, спирты, альдегиды и кетоны, карбоновые кислоты, аминокислоты, амины, аминспирты и ряд других органических веществ (Берлин А.А., Кисленко В.Н. Окисление органических

соединений персульфатом. - Львов: Свит.1991. - 140 с.). При большом избытке окислителя некоторые из них удается превратить в диоксид углерода и воду.

Пероксодисульфат-ион в водном растворе постепенно самопроизвольно разрушается (Берлин А.А., Кисленко В.Н. Окисление органических соединений персульфатом. - Львов: Свит.1991. - 140 с.):



(pH&lt;3, pH&gt;13)



(pH3-13),

поэтому окисление органического вещества могут производить как пероксодисульфат-ион  $S_2O_8^{2-}$ , так и пероксомonosульфат-ион  $SO_5^{2-}$  и анион-радикал сульфат  $SO_4^{\cdot -}$ .

По экспериментальным данным способность пероксодисульфат-иона окислять анион 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты зависит от концентраций ионов водорода, пероксодисульфата, аниона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты в растворе, температуры и других факторов. Большое влияние на скорость, характер и полноту протекания реакции окисления пероксодисульфатом аниона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты оказывает термодинамическая и кинетическая устойчивость комплексов с катионами металлов, в состав которых входит этот анион. Поэтому для эффективного разрушения в отходах производства аниона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты, связанного в комплекс с катионом металла, путем его окисления пероксодисульфатом в реакционном растворе необходимо создавать оптимальные условия (pH, температура, мольное соотношение реагентов, катализатор и другие).

На фиг.1-4 приведены примеры кинетических кривых для реакций окисления аниона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты пероксоди-сульфатом (графиков зависимости концентрации окислителя (суммы концентраций пероксодисульфата, пероксомonosульфата и пероксида водорода) от времени реакции) в различных условиях.

Фиг.1 Изменение концентрации окислителя во времени при окислении аниона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты пероксодисульфатом в сернокислой среде: 1 -  $C^0(S_2O_8^{2-})=0,100$  моль/л,  $C^0(H_2SO_4)=0,50$  моль/л,  $t=24-28^\circ C$ ; 2 -  $C^0(S_2O_8^{2-})=0,100$  моль/л,  $C^0(H_2SO_4)=0,50$  моль/л,  $C^0(H_4L)=0,01$  моль/л,  $t=23-28^\circ C$ ; 3 -  $C^0(S_2O_8^{2-})=0,100$  моль/л,  $C^0(H_2SO_4)=0,50$  моль/л,  $C^0(H_4L)=0,01$  моль/л,  $C(Mn^{2+})=0,005$  моль/л,  $t=23-30^\circ C$ ; 4 -  $C^0(S_2O_8^{2-})=0,100$  моль/л,  $C^0(H_2SO_4)=0,50$  моль/л,  $C^0(H_4L)=0,01$  моль/л,  $C(Cu^{2+})=0,005$  моль/л,  $t=23-27^\circ C$ .

В водном сернокислом растворе анион 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты сильно замедляет реакцию саморазложения анионов  $S_2O_8^{2-}$  и  $SO_5^{2-}$  (фиг.1, кинетические кривые 1 и 2), а добавление катиона  $Cu^{2+}$  (в малой степени) и  $Mn^{2+}$  (в значительно большей степени) ускоряет реакцию окисления пероксодисульфатом аниона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты до ортофосфата (фиг.1, кинетические кривые 3 и 4).

Фиг.2 Изменение концентрации окислителя во времени при саморазложении пероксодисульфата в сернокислой среде: 5 -  $C^0(S_2O_8^{2-})=0,100$  моль/л,  $C^0(H_2SO_4)=0,50$  моль/л,  $t=28^\circ C$ ; 6 -  $C^0(S_2O_8^{2-})=0,100$  моль/л,  $C^0(H_2SO_4)=0,50$  моль/л,  $C(Ag^+)=0,001$  моль/л,  $t=29^\circ C$ .



Фиг.3 Изменение концентрации окислителя во времени при окислении аниона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты пероксодисульфатом в сернокислой среде: 7 -  $C^0(S_2O_8^{2-})=0,100$  моль/л,  $C^0(H_2SO_4)=0,50$  моль/л,  $C^0(H_4L)=0,01$  моль/л,  $t=29^\circ C$ ; 8 -  $C^0(S_2O_8^{2-})=0,100$  моль/л,  $C^0(H_2SO_4)=0,50$  моль/л,  $C^0(H_4L)=0,01$  моль/л,  $C(Ag^+)=0,001$  моль/л,  $t=29^\circ C$ ; 9 -  $C^0(S_2O_8^{2-})=0,100$  моль/л,  $C^0(H_2SO_4)=0,50$  моль/л,  $C^0(H_4L)=0,01$  моль/л,  $C(Ag^+)=0,005$  моль/л,  $t=29^\circ C$ .

Как видно из фиг.2 и 3, в водном сернокислом растворе катионы серебра ускоряют как реакцию саморазложения анионов  $S_2O_8^{2-}$  и  $SO_5^{2-}$ , так и, в значительно большей степени, реакцию окисления этими анионами 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфонат-иона.

Фиг.4 Изменение концентрации окислителя во времени при окислении аниона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты пероксодисульфатом в нейтральной среде (рН 6,8 - фосфатный буфер): 10 -  $C^0(S_2O_8^{2-})=0,100$  моль/л,  $t=24-28^\circ C$ ; 11 -  $C^0(S_2O_8^{2-})=0,100$  моль/л,  $C^0(H_4L)=0,01$  моль/л,  $t=24-30^\circ C$ , 12 -  $C^0(S_2O_8^{2-})=0,100$  моль/л,  $C^0(H_4L)=0,01$  моль/л,  $C^0(Mn^{2+})=0,005$  моль/л,  $t=24-28^\circ C$ ; 13 -  $C^0(S_2O_8^{2-})=0,100$  моль/л,  $C^0(H_4L)=0,01$  моль/л,  $C^0(VO^{2+})=0,005$  моль/л,  $t=23-28^\circ C$ .

В нейтральной среде реакция окисления аниона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты пероксодисульфатом без катализатора протекает с заметной скоростью (фиг.4, кинетические кривые 10 и 11), катионы  $VO^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  являются в этих условиях ингибиторами реакции (фиг.4, кинетические кривые 12 и 13).

#### Пример 1.

Смешивают 20 мл отработанного раствора гальванического меднения с концентрацией сульфата меди 0,20 моль/л, 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоната калия 0,50 моль/л, этилендиамина 0,001 моль/л (рН 7,6) и 130 мл отработанного раствора сернокисло-пероксодисульфатного травления печатных плат с концентрацией сульфата меди 0,24 моль/л, сульфата аммония 1,4 моль/л, пероксодисульфата аммония 0,18 моль/л, серной кислоты 0,25 моль/л. Полученный раствор выдерживают в течение 5,5 часов при температуре 75-80 $^\circ C$ . Степень превращения аниона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты в ортофосфат 83%.

#### Пример 2.

Смешивают 20 мл отработанного раствора гальванического цинкования с концентрацией сульфата цинка 0,22 моль/л, 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоната калия 0,80 моль/л, СПАВ 0,002 моль/л (рН 9,9) и 1000 мл отработанного раствора сернокисло-пероксодисульфатного травления печатных плат с концентрацией сульфата меди 0,18 моль/л, сульфата аммония 1,2 моль/л, пероксодисульфата аммония 0,16 моль/л, серной кислоты 0,20 моль/л. В полученный раствор при перемешивании прибавляют раствор 1,2 г нитрата серебра в 10 мл воды. Раствор выдерживают в течение 3 часов при температуре 80-90 $^\circ C$ . Степень превращения аниона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты в ортофосфат 97%.

#### Пример 3.

Смешивают 20 мл отработанного раствора гальванического никелирования с концентрацией сульфата никеля 0,20 моль/л, 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоната калия 0,75 моль/л (рН 7,1) и 830 мл отработанного раствора аммиачно-пероксодисульфатного травления печатных плат с концентрацией сульфата меди 0,20 моль/л, сульфата аммония 0,32 моль/л, пероксодисульфата аммония 0,18 моль/л, аммиака 3,9 моль/л. Прибавляют при перемешивании раствор 2,0 г нитрата серебра в 40 мл воды. Полученный раствор выдерживают в течение 48 суток при температуре 25-30 $^\circ C$ . Степень превращения аниона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой

кислоты в ортофосфат 99%.

#### Пример 4.

Смешивают 20 мл отработанного раствора гальванического меднения с концентрацией сульфата меди 0,18 моль/л, 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоната калия 0,56 моль/л, диэтилентриамина 0,0012 моль/л (рН 7,8), 220 мл отработанного раствора серноокисло-пероксодисульфатного травления печатных плат с концентрацией сульфата меди 0,25 моль/л, сульфата аммония 0,80 моль/л, пероксодисульфата аммония 0,50 моль/л, серной кислоты 0,30 моль/л и 10 мл 2,2%-ного раствора нитрата серебра. Полученный раствор выдерживают в течение 12 суток при температуре 25-30°C. Степень превращения аниона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты в ортофосфат 99%.

Как видно из приведенных примеров, заявленный способ позволяет осуществить разрушение более 99% аниона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты, содержащегося в отработанных растворах гальванических и химических покрытий металлами, до нетоксичных продуктов методом окисления пероксодисульфатом. При этом в качестве реагента-окислителя используют отход производства печатных плат - отработанный раствор серноокисло-пероксодисульфатного травления или отработанный раствор аммиачно-пероксодисульфатного травления. Благодаря взаимному обезвреживанию двух видов жидких отходов производства значительно снижаются материальные затраты на нейтрализацию при сохранении полноты нейтрализации.

#### Формула изобретения

1. Способ разрушения аниона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты в отходах производства, включающий обработку пероксодисульфатом жидкого отхода производства, содержащего катион металла и анион 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты, отличающийся тем, что в качестве источника пероксодисульфата используют отход радиоэлектронного производства - отработанный раствор травления печатных плат, содержащий пероксодисульфат аммония в количестве не менее 2,0 моль на 1,0 моль аниона 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что отработанный раствор травления печатных плат содержит в качестве основных компонентов медь(+2), сульфат аммония, пероксодисульфат аммония, аммиак.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что отработанный раствор травления печатных плат содержит в качестве основных компонентов медь(+2), сульфат аммония, пероксодисульфат аммония, серную кислоту.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что жидкий отход производства, содержащий катион металла и анион 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты, представляет собой отработанный раствор гальванического меднения, содержащий в качестве основных компонентов медь(+2), анион 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что жидкий отход производства, содержащий катион металла и анион 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты, представляет собой отработанный раствор гальванического цинкования, содержащий в качестве основных компонентов цинк(+2), анион 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что жидкий отход производства, содержащий катион металла и анион 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты, представляет собой отработанный раствор гальванического никелирования, содержащий в качестве

основных компонентов никель(+2), анион 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что жидкий отход производства, содержащий катион металла и анион 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты, представляет собой отработанный раствор химического меднения, содержащий в качестве  
5 основных компонентов медь(+2), анион 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты, восстановитель, продукт окисления восстановителя.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что жидкий отход производства, содержащий катион металла и анион 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты, представляет  
10 собой отработанный раствор химического никелирования, содержащий в качестве основных компонентов никель(+2), анион 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты, восстановитель, продукт окисления восстановителя.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что обработку пероксодисульфатом жидкого отхода производства, содержащего катион металла и анион 1-гидроксиэтан-1,1-  
15 дифосфоновой кислоты, проводят в присутствии гомогенного катализатора.

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что в качестве катализатора используют серебро(+1).

11. Способ по п.9, отличающийся тем, что в качестве катализатора используют  
20 марганец(+2).

25

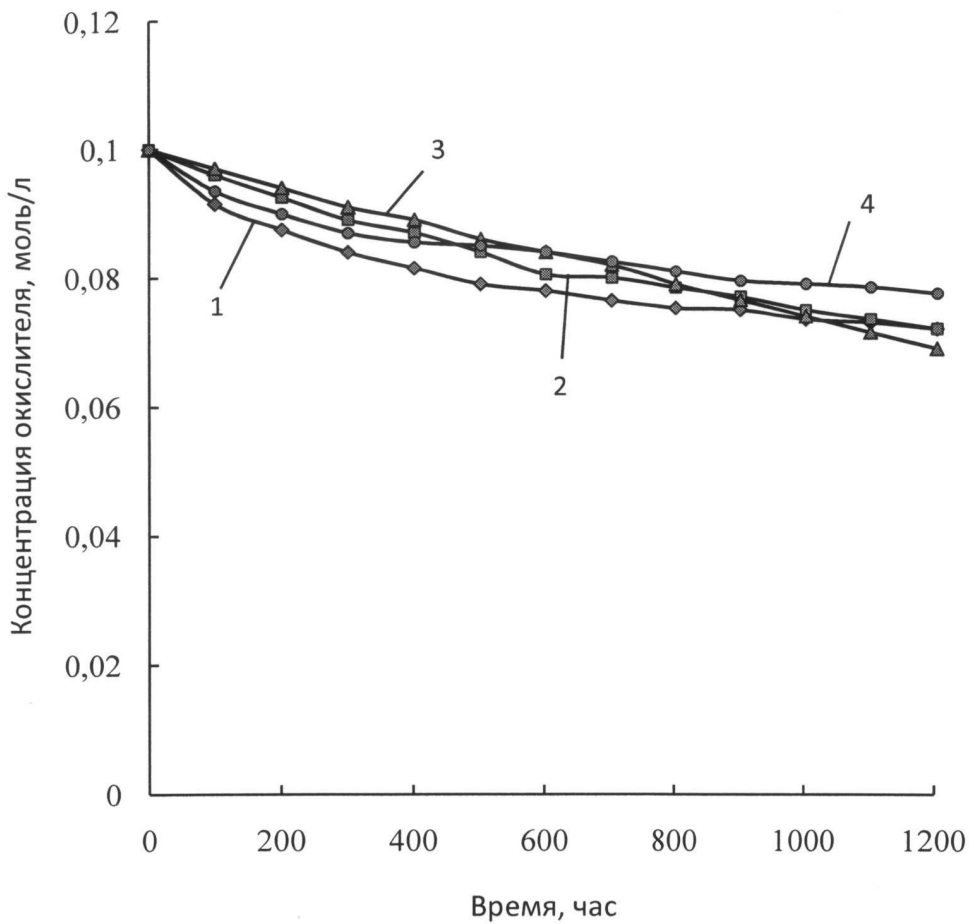
30

35

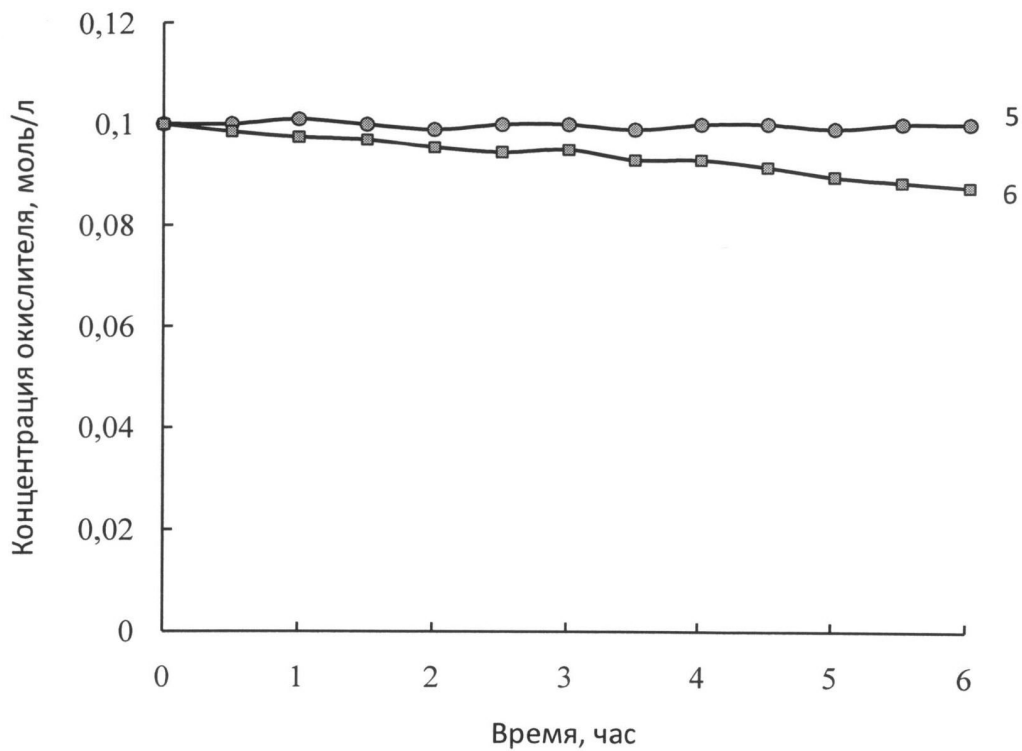
40

45

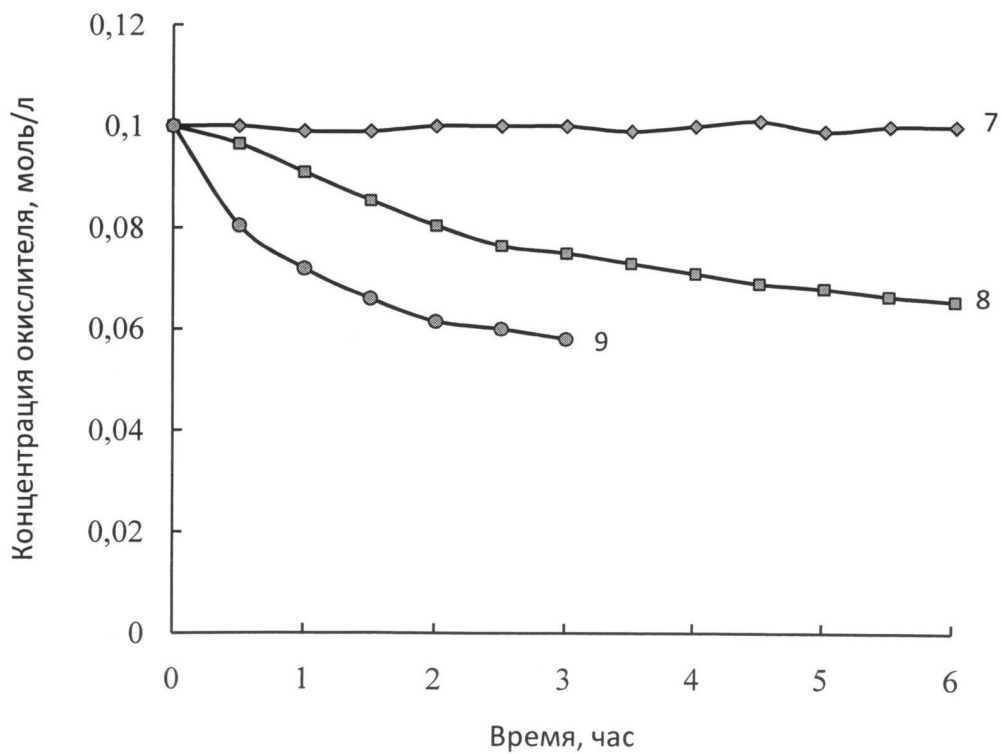
50



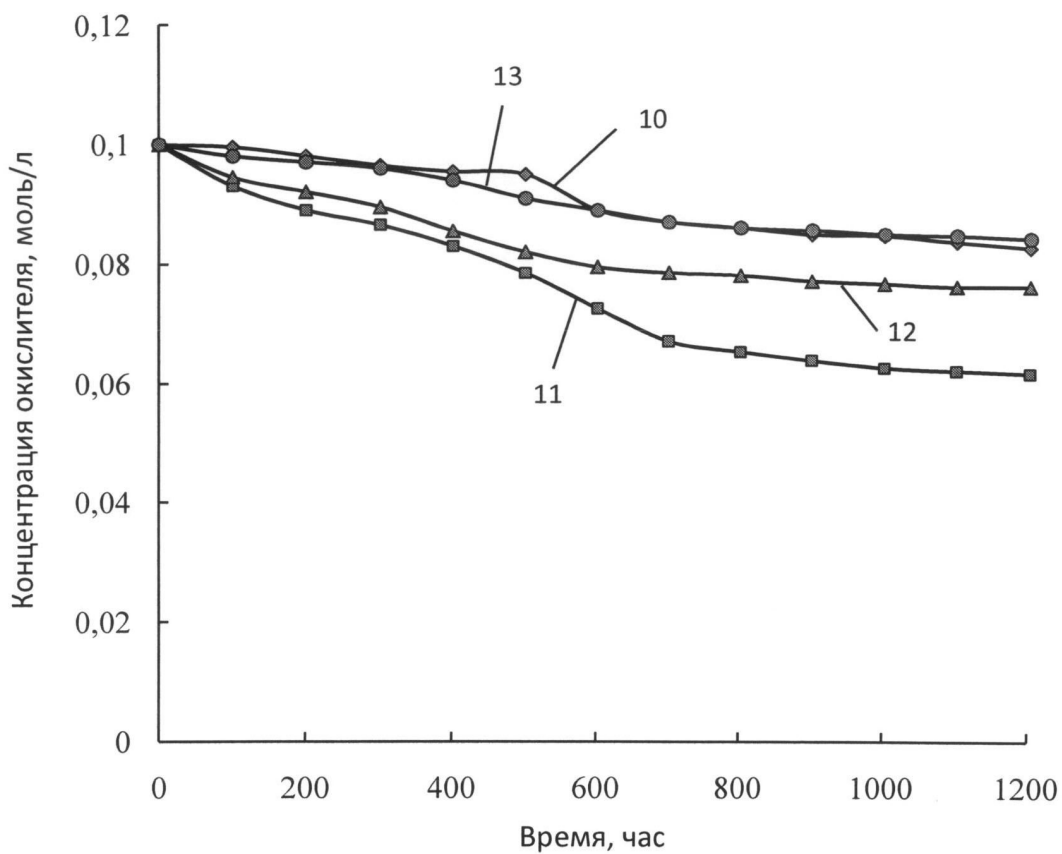
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4