

KORIŠTENJE OTPADNOG BAKRA ZA PROIZVODNJU FUNGICIDNIH SREDSTAVA ZA ZAŠTITU BILJA

Mustafa Burgić¹, Amir Fazlić¹, Mirela Burgić Salihović²

¹Univerzitet u Tuzli, Tehnološki fakultet, 75000 Tuzla, Bosna i Hercegovina

²Sisecam soda, 75300 Lukavac, Bosna i Hercegovina

Izvod

Otpadni bakar koji se odlaže uslijed zamjene ili istrošenosti uređaja, predstavlja značajnu sirovinu za korištenje u različite namjene. Pored najjednostavnijeg načina da se isti ponovo vraća na pretapanje u procesu dobijanja metalnog ili elektrolitičkog bakra, moguće je korištenje istog za proizvodnju bakaroksihlorida kao dvojne soli, jedne od najefikasnijih fungicidnih sredstava za zaštitu biljaka koji je nezamjenjiv preparat u zaštiti vinogradarstva i voćarstva. Ovdje je razmatrana proizvodnja od otpadaka bakra koji se prikupljanjem u različitim radionicama, pri obradi metala ili elektro-radionicama može naći u značajnoj količini. Rezultati pokazuju da se ovim postupkom može otpadni bakar upotrijebiti za dobijanje kvalitetanog 56% bakaroksihlorida.

Ključne riječi: bakar, bakaroksihlorid, sredstvo za zaštitu bilja.

UVOD

Bakaroksihlorid- $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2$ je dvojna so bakra, hlora, kiseonika i vode. To je so svijetlo – zelene boje bez mirisa [1]. U vodi i organskim rastvaračima je nerastvorna, dok je slabe kiseline razaraju. Rastvara se u amonijaku, gradeći kompleksna jedinjenja. Ne spada u naročito stabilna jedinjenja, jer dugim stajanjem na vazduhu i u prisustvu vlage se razlaže. Najviše se koristi kao sredstvo za zaštitu bilja čiji se koncentrat formuliše i upotrebljava kao prašivo, uljna ili vodena suspenzija [2].

Poznato je više načina i patenata za dobijanje bakaroksihlorida. Ove tehnologije su relativno slične, samo što svaki od proizvođača polazi od različite sirovinske baze, a ona je: bakar ili njegove soli, te hloridi alkalnih i zemnoalkalnih metala koji se oksidišu kiseonikom iz vazduha [3].

EKSPERIMENTALNI DIO

Obuhvatio je dva postupka za proizvodnju [4].

Prva faza u proizvodnji bakaroksihlorida je dobijanje plavog kamena, bakarsulfata $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ u tornjevima obloženim olovom.

Cilj rada- praktično izučavanje uslova dobijanja CuSO_4 i dobijanje bakaroksihlorida.

Osnovne sirovine korištene u eksperimentu su: otpadni bakar i sumpordioksid po prvom postupku, te otpadni bakar i sumporna kiselina po drugom postupku [4].

Metod dobijanja bakarnog sulfata iz otpadnog bakra i SO_2 gasa

Sposobnost dobijanja bakarnog sulfata iz bakarnog oksida i sumpordioksida zasniva se na rastvaranju bakarnog oksida (ili metalnog bakra) u rastvoru uz uvođenje SO_2 gasa. Veoma ekonomičan način, u kojem se umjesto sumporne kiseline koristi SO_2 gas.

Kod propuštanje gasa, koji sadrži SO_2 i O_2 , kroz zagrijan rastvor, u kojem se nalaze joni bakra, odvija se katalitička reakcija oksidacije SO_2 i obrazuje sumporna kiselina [4]:



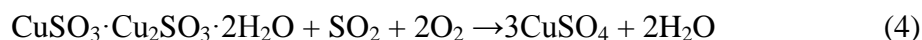
Zato pri obrađivanju otpadnim SO_2 gasom, pomiješanim sa vazduhom, vodene suspenzije bakarnog oksida (CuO), koja sadrži jone bakra, dolazi do rastvaranja bakarnog oksida i obrazovanja sumporne kiseline, i suspenzija se transformiše u rastvor bakarnog sulfata (CuSO_4):



Druga, paralelna reakcija je reakcija kod koje se odvija djelimična redukcija sumpornim gasom, dvovalentnog (oksidnog) bakra u jednovalantni uz stvaranje slaborastvorne Ševrelove soli – kompleksne soli dihidrata kupri-kuprosulfita – $\text{Cu}(\text{CuSO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ili $\text{CuSO}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dovodi takođe do nastajanja H_2SO_4 (reakcija 3) [5].



Pri daljnjoj obradi $\text{CuSO}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ suspenzije sa SO_2 gasom, nastaje CuSO_4 :



Reakcije (3) i (4) kao sumu daju reakciju (1), a ukupan proces može biti prikazan jednačinom:



Rastvorljivost $\text{CuSO}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u rastvoru CuSO_4 značajno je veća, nego u vodi. Zato ova so, kada je suspendirana u rastvoru CuSO_4 , se oksiduje brže, nego u vodenoj suspenziji. Shodno tome, za pripremanje polazne suspenzije CuO nije pogodno uzimati vodu nego rastvor CuSO_4 .

Šema uređaja i redosljed izvođenja eksperimenta

Kao reaktor služi staklena posuda (slika 1) kojoj je u donjem užem dijelu zalemljena porozna staklena ploča 2 (filter), koji služi za disperziju gasa. Iznad reaktora postavljen je vodeni hladnjak 3 za kondenzaciju ponešenih gasnih para, i povrat kondenzata u reaktor, što sprečava značajno povećanje koncentracije rastvora i kristalizacije CuSO_4 u reaktoru.

Pripremljeni zasićeni rastvora CuSO_4 pri 15 - 25 °C, dozira se u količini (200 cm³) u reaktor 6 (slika 2), kroz otvor u gornjem dijelu uređaja. Kroz taj isti otvor dozira se u reaktor oko 20 g CuO , i otvor zatvaramo. Količinu CuO izračunavamo tako, da bi poslije provedene reakcije sadržaj CuSO_4 u rastvoru približno udvostručili [6].

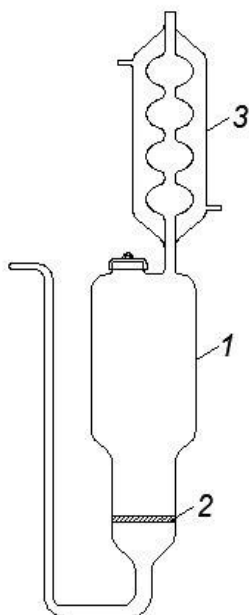
Pri temperaturi 15 - 25 °C zasićeni rastvor sadrži 190–225 g/l CuSO_4 , pri 90 °C – 627 g/l. Za izbjegavanje kristalizacije CuSO_4 u reaktoru je bolje ograničiti povećanje koncentracije pri kraju procesa približno do 400 g/l, što odgovara rastvorljivosti soli pri 60 °C.

Reaktor zagrijavamo na 85 do 90 °C. Temperaturu kontroliramo prema termometru 9, postavljenom u vodeno kupatilo. Zatim se kroz reaktor propušta smjesa SO_2 gasa sa vazduhom. Sumporni gas dolazi iz boce 1 kroz reometar 3 u mješač 5. Tu se dodaje vazduh iz balona 2, snabdjeven reduktorom i slavinom za regulisanje, kroz reometar 4. (Umjesto balona sa komprimovanim vazduhom može biti korištena laboratorijska vazдушna duvaljka). Iz mješača gasna smjesa dolazi u reaktor 6 i barbotira kroz suspenziju. Odlazeći gas prolazi kroz hladnjak 7 i odvodi prema izlazu.

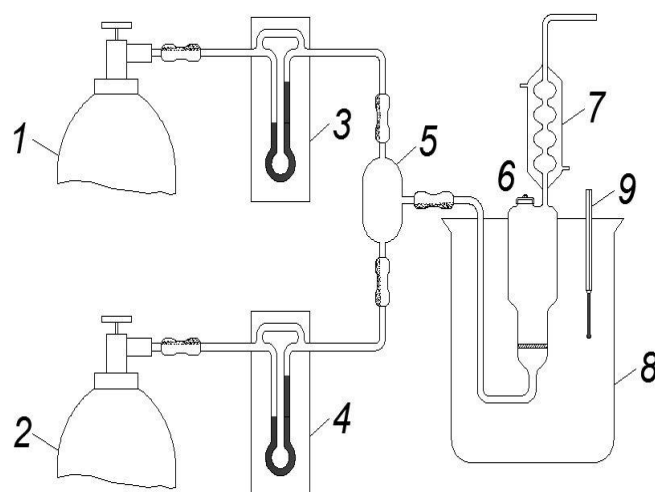
Gasna smjesa se propušta brzinom od 30 – 35 l/h* do praktično potpunog iščezavanja suspenzije, tj. do rastvaranja čvrste faze – CuO i obrazovanja u procesu reakcijom sulfitne soli- Ševfrelova so, dajući crvenu boju. Sastav i brzina propuštanja gasne smjese reguliše se pomoću reometara, uz prethodno proračunat odnos volumena SO_2 i vazduha. Pri volumnom odnosu $\text{SO}_2: \text{O}_2 = 1:4$ na 1 l SO_2 neophodno je dodati u reaktor 19 l vazduha; pri tom volumenu koncentracija SO_2 u gasnoj smjesi će biti jednaka 5 %.

Po okončanju reakcije rastvor CuSO_4 izlivamo u kristalizator i ohladimo do 15 – 20 °C.

Izdvojene kristale $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ odvajamo na filteru. Dobijene kristale sušimo $90\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$ u sušnici i nakon toga izmjeri se njegova težina. Zatim se sastavlja materijalni bilans procesa po CuSO_4 i izračuna njegov prinos prema potrošenom CuO . Za sastavljanje materijalnog bilansa neophodno je odrediti analizu na sadržaj CuSO_4 u polaznom rastvoru CuSO_4 i u matičnom rastvoru, takođe zaostali poslije odjeljivanja kristala uz mjerenje volumena zaostalog matičnog rastvora.



Slika 1. Reaktor sa kondenzatorom para za dobijanje bakarsulfata



Slika 2. Uređaj za sulfatizaciju CuO
1-balon sa komprimovanim vazduhom, 3 i 4-reometri; 5-mješač, 6-reaktor; 7-kondenzator; 8-vodeno kupatilo, 9-termometar.

*Ova brzina i navedeni gornji volumen početnog rastvora je povoljan kod dijametra donjeg dijela reakcione posude od 40 mm. Pri dijametru 20 mm slijedi propuštanje gasa sa brzinom 10 l/h i volumen rastvora mora biti odgovarajuće umanjen.

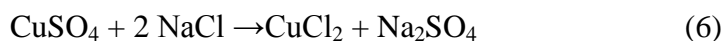
Proizvodnje bakaroksihlorida iz metalnog bakra i H_2SO_4

Prva faza u proizvodnji bakaroksihlorida se odvija preko dobijanja plavog kamena, bakarsulfata $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ u tornjevima obloženim olovom, slika 3.

Sa donje strane se uduvava vodena para, a sa gornje se raspršava H_2SO_4 preko isjeckanog metalnog bakra.

Dobijeni rastvor koncentracije 700 g/l ide u taložnike, gdje se mulj odvaja od bistrog bakarnog rastvora. Bakarni rastvor se prabacuje u kade za kristalizaciju (obložene olovom) u kojima se na olovnim šipkama hvataju kristali plavog kamena, a potom skidaju i centrifugira plavi kamen.

Naredna faza u dobijanju bakaroksihlorida se sastoji u dobijanju kuprihlorida $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u reaktoru od gvođenog lima koji je poolovljen. Pripremljeni rastvor plavog kamena određene koncentracije iz kade 1 (slika 4), prebaci se u reaktor 2, zagrije do odgovarajuće temperature a potom ručno ubacuje usitnjeni NaCl u odgovarajućem stehiometrijskom odnosu gdje se odvija slijedeća reakcija [7]:

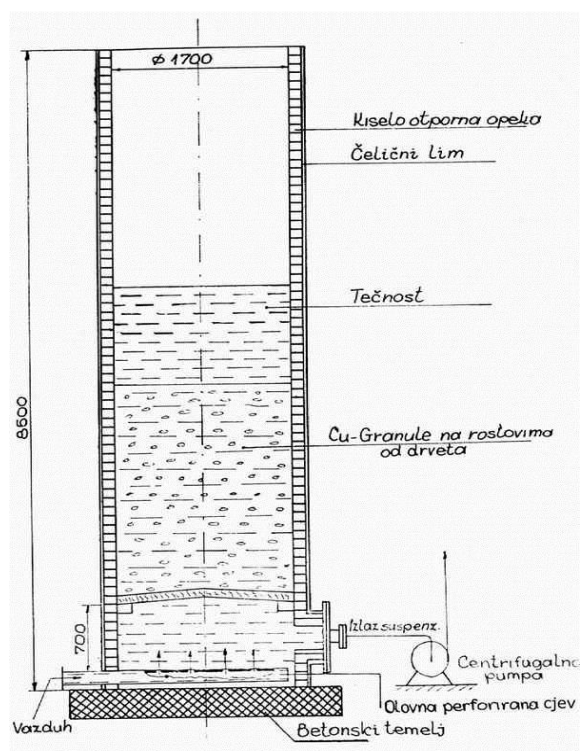


Dobijeni rastvor kuprihlorida je zelene boje koncentracije oko 220 g/l CuCl_2 .

Zavisnost rastvorljivosti kuprihlorida od temperature prikazana je u tabeli 1.

Tabela 1. Zavisnost rastvorljivosti CuCl_2 u funkciji temperature

Temperatura °C	0	20	40	60	80	100
g/(CuCl_2 /100g H_2O)	40,9	40,7	44,7	47,4	50,1	53,7



Slika 3. Toranj za oksidaciju u proizvodnji bakaroksihlorida 56%

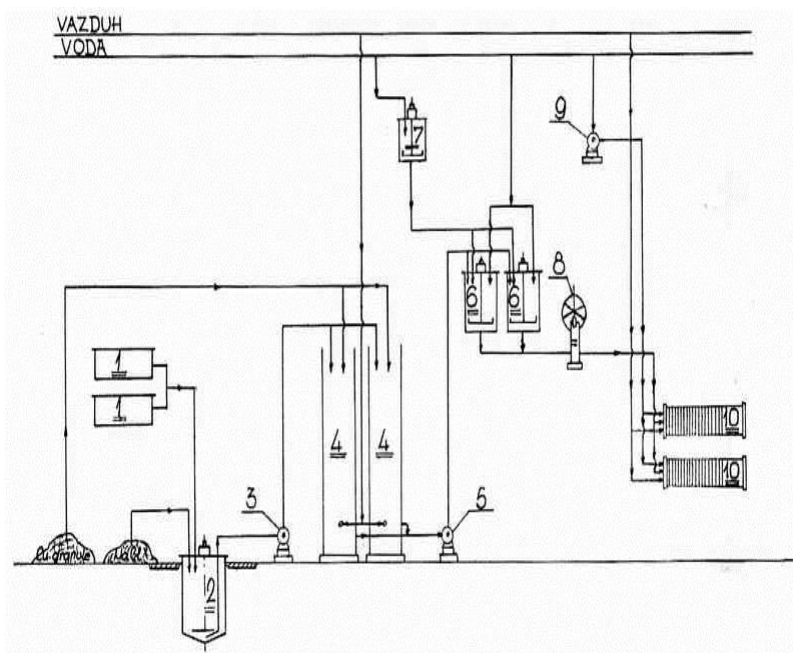
Kada se u jedan od postojeća dva tornja 4 (slika 4) postave dizne za uduvanje vazduha u kojima se nalaze komadi metalnog bakra, tada se preko olovnog voda ubaci pripremljena količina kuprihlorida gdje odmah dolazi do hemijske reakcije:



Jednovremenim uvođenjem kiseonika dolazi do nastajanja:



Ova reakcija se odvija kontinuirano pri čemu reaguje metalni bakar sa rastvorom kuprihlorida i kiseonika iz vazduha. U toku izvođenja procesa potrebno je održavati temperaturu 40 – 50 °C. Gornje reakcije teku istovremeno u tornju priloženim na slici 4.



Slika 4. Postrojenje za proizvodnju bakaroksidhlorida 56 %

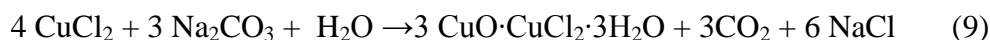
1 – kada za rastvaranje plavog kamena; 2- posuda za reakciju; 3 – centrifugalna pumpa; 4 – toranj za oksidaciju; 5 – centrifugalna pumpa; 6 – posuda za neutralizaciju, 7 – posuda za rastvaranje Na_2CO_3 , 8 – klipna pampa 9 – centrifugalna puma za ispiranje; 10 – filter presa

Reakcija svake šarže završava kada reagensa nema više i započinje ponovo novim dodavanjem bakarnih opiljaka ili komada do određene visine i ponovnim ubacivanjem kuprihlorida i kiseonika iz vazduha pri navedenoj temperaturi.

Slijedeća faza je neutralizacija suspenzije.

Po završetku reakcije kada je filtrat bistar, suspenzija se prebacuje centrifugalnom poolovljenom pumpom 5 u jedan od postojećih taložnika 6, za neutralizaciju. Suspenzija je nešto kisela, pH = 5 od kuprihlorida i neutrališe se rastvorom Na₂CO₃ pripremljenom u tu svrhu iz posude 7.

Navedena neutralizacija ide po reakciji:



Dodavanje Na₂CO₃ se vrši sve dok pH vrijednost sredine ne bude 7 – 8, odnosno do slabo alkalne reakcije. Kako se u rastvoru nalazi Na₂SO₄ i NaCl to se u istom počinje dekantirati bistri dio od taloga. Preostale operacije filtracije suspenzije se obavlja preko ramske filter prese kako je to prikazano na slici 4.

U nastavku slijede operacije sušenja, drobljenja i mljevenja a potom pakovanje i uskladištenje.

Materijalni bilans jedne šarže u industrijskim uslovima

Rezultati i mjerenja urađeni su za jednu tonu šaržne proizvodnje bakaroksihlorida u pogonskim uslovima na 1000 kg otpadnog bakra.

Tabela 1. Materijalni bilans proizvodnje bakaroksihlorida na 1000 kg bakra

Ulaz		Izlaz	
bakarne granule	1000 kg	bakaroksihlorid	2219 kg
plavi kamen	1300 kg	natrijumhlorid.	110 kg
natrijumsulfat	738 kg	ugljendioksid	40 kg
natrijumhlorid	657 kg		
natrijumkarbonat	95 kg		
kiseonik	249 kg		
voda	4668kg		
UKUPNO	7 969 kg	UKUPNO	7 969 kg

Na osnovu provedenih istraživanja dobijen je 56% bakaroksihlorid slijedećeg kvaliteta:

bakar.....59,1 %
 Na₂SO₄.....0,2 %
 NaCl.....tragovi
 vlaga.....0,2 %
 CuSO₄.....tragovi

ZAKLJUČAK

Rezultati ovih istraživanja su definisali metodu za proizvodnju 56 % bakaroksihlorida iz otpadnog metalnog bakra i dobijanja vrlo cijenjenog sredstva za zaštitu bilja. Na ovaj način recikliranjem otpadnog bakra i korištenjem istog u proizvodnji najefikasnijeg fungicidnog sredstva za zaštitu bilja osigurala bi se djelimična proizvodnja istog koji se u cjelokupnom iznosu sada uglavnom uvozi u BiH. Komparirajući ova dva postupka može se zaključiti, da je varijanta dobijanja fungicidnog sredstava bakaroksihlorida sa otpadnim bakrom i sumpornom kiselinom jednostavniji metod ali i nešto skuplji, dok postupak sa otpadnim bakrom i SO₂ gasom je nešto složeniji ali je isti napredniji sa stanovišta mogućeg korištenja otpadnih plinova koji se pojavljuje u produktima sagorijevanja što ima poseban efekat u ekološkom smislu njegovog zbrinjavanja.

LITERATURA

- [1] Ulmans, Encyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 15, 1964, pp. 480-487.
- [2] Ć. Jelačić, Neorganska hemija II, 1966, Sarajevo.
- [3] M.B. Pozin, tehnologija mineralnih solej, Goschizdat 1961, pp.364-368.
- [4] H.J. Emelëus unleme der d J.S. Anderson Ergebnisse und Probleme der modernen Anorganischen Chemie, 1998. god.
- [5] Karl Heinz Buchel, Hans- Heinrich Morreto, Peter Woditsch, Industrielle Anorganische Chemie, Weinheim; New York; Chichester ; Brisbane; Sigapore; Toronto VCH, 1999.
- [6] Peter Hellmold, Merseburg, Technische Anorganische Chemie, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH. Leipzig, 1990.
- [7] Hans-Heinz Emons, Freiberg, Technische Anorganische Chemie, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1978.

WASTE COPPER USAGE FOR PLANT FUNGICIDE PRODUCTION

Mustafa Burgić¹, Amir Fazlić¹, Mirela Burgić Salihović²

¹University of Tuzla, Faculty of Technology, 75000 Tuzla, Bosnia and Herzegovina,

²Sisecam soda, 75300 Lukavac, Bosnia and Herzegovina

Abstract

Copper Oxyl Chloride $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2$ is dual salt of copper, chlorine, oxygen and water. It is light green salt without smell. In water and organic solutions it is insoluble while it is easily soluble in acids. It is soluble in ammonia thus building complex units. It is more instable product since it is soluted after longer exposure to air and moist. Most common use is for plant protection (it can be used as dust, oil or water suspension). There are various ways and patents to produce it. These technologies are mainly similar but each manufacturer starts from different base: copper or its salts, chlorides of alkaly metals oxidating with air exposure.

Key words: *cooper oxyl chloride, salt, organic solutions, alkaly metals.*

