

ВІДНОВЛЕННЯ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ПРИ ТРАВЛЕННІ ПЛАТ

Стаття присвячена дослідженням водних травильних розчинів, які б дозволяли електрохімічний спосіб відновлення водних міднохлоридних травильних розчинів при підвищеному редокс-потенціалі. Відпрацювання таких умов дозволить створити умови для використання води в замкненому циклі та отримувати плати високої якості.

Paper represents research of water etching solutions aimed at applying electrochemical method for renewing copper-chloride water etching solutions at high redox-potential. Developing such technology will benefit high quality of circuit boards and water recycling.

Вступ. Серед всіх факторів, що суттєво впливають на стан екологічної безпеки України особливе місце належить токсичним відходам виробництва та побутовим відходам. Продовжується накопичення промислових відходів всіх 4-х класів небезпеки. Маса накопичених у поверхневих сховищах відходів перевищує 25 млрд тонн і площа під ними становить 160 тис. га. Значну проблему становлять побутові відходи. Лише у 1999 році їх кількість становила 766 тис. тонн. Утилізація всіх видів відходів відбувається дуже повільними темпами. Вже минуло більш, ніж 10 років з часу набуття Україною незалежності. Держава має певні здобутки, але досить багато проблем ще потрібно вирішувати. Як свідчить досвід, проводити ефективну політику невиснажливого розвитку в державі досить важко навіть за умов процвітаючої економіки. Тим складнішою виглядає ця проблема в Україні, незалежній державі, яка все ще переживає успадковану глибоку системну кризу і змушена одночасно вирішувати безліч проблем: економічних, соціальних, екологічних.

На нашу думку, стан навколишнього природного середовища є однією з найголовніших соціально-економічних проблем незалежної України. А екологічна інформація у сучасному світі стала предметом особливої уваги влади, політичних кіл, громадських рухів, засобів масової інформації [1].

Охорона навколишнього середовища і раціональне використання природних ресурсів у даний час – одна з актуальних проблем сучасності. Основними джерелами утворення великих обсягів

стічних вод, що забруднюють навколишнє середовище, є промислові і комунальні підприємства міст.

Пріоритетними напрямками в рішенні проблеми охорони водних ресурсів є скорочення скидань стічних вод у водойми і підвищення якості їх очищення.

Рішення першого напрямку передбачає скорочення водоспоживання, створення на промислових підприємствах систем оборотного, замкнутого або безстічного водопостачання.

Підвищення якості очищення стічних вод можливо за рахунок будівництва нових і реконструкції існуючих очисних споруджень з урахуванням досягнень, науково-технічного прогресу і використання новітніх технологій, матеріалів і устаткування для очищення стічних вод [2].

Відновлення водних розчинів травлення друкованих плат є однією з головних задач у створенні замкнутих процесів використання водних ресурсів. Проходячи активною частиною технологічного процесу травлення друкованих плат, водний розчин насичується з'єднаннями міді, спроможними забруднювати значні обсяги води, веде до посиленої експлуатації очисних споруд підприємства, збільшенню стоків на міські очисні системи та до забруднення навколишнього середовища. Це допускає наявність значних фінансових витрат на забезпечення всього комплексу робіт із нейтралізацією відпрацьованих продуктів травлення й утилізацію відходів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Аналіз патентної та технічної літератури показав,

що вирішенням проблеми відпрацьованих травильних розчинів є перехід на маловідхідний виробничий процес на базі замкнутого циклу “травлення – електрохімічна регенерація” у єдиній технологічній операції. Одним із найважливіших елементів у зменшенні економічних витрат, зменшення витрат води на технологічні потреби процесу травлення друкованих плат є створення місцевих внутрішньовиробничих замкнутих циклів повторного використання водних ресурсів із виділенням та утилізацією міді.

На підприємствах машинобудування доцільне створення локальних замкнутих систем водного господарства окремих потоків, що містять специфічні забруднення, характерні для даного технологічного процесу чи потоку вузла. Це відпрацьовані мийні розчини, мастильно-охолоджуючі рідини, рідкі відходи фарбувальних камер, концентровані й промивні води гальванічних цехів [2, 3]. Найбільшу актуальність у цьому плані представляє створення замкнутих систем водного господарства гальванічних цехів та цехів травлення друкованих плат як найбільш численних джерел утворення й скидання високотоксичних стічних вод.

У даний час локальні замкнуті системи водного господарства гальванічних виробництв та цехів травлення друкованих плат проектується на базі технологічних схем очищення води з застосуванням реагентних методів як найбільш дешевих і апробованих на практиці. Застосування цих методів дозволяє видаляти гідроксиди металів та інші домішки, що знаходяться в різному ступені дисперсності. Однак використовувані для очищення реагенти приводять до “вторинного” забруднення води аніонними (катионними) залишками. При цьому концентрація реагентів, що вводяться в замкнутий цикл, в окремих випадках перевищує вміст забруднення в оброблюваній воді. Сучасне виробництво з його динамічними змінами потребує автоматизованих технологій виробництва в тому числі і очистки гальваностоків для забезпечення автоматичного регулювання подачі води, водних розчинів відповідно до технологічного процесу.

Окремі установки для відновлення травильних розчинів дослідженні, розроблена документація. Тобто створені умови для автоматизації головного технологічного процесу. Разом з тим стічні води підприємств належним чином не досліджені, не розроблені надійні конструкції та технології, котрі могли б забезпечити автоматизовану технологію повторного використання стічних вод конкретного виробництва.

Постановка завдання. Зважаючи на викладене, та для виключення “вторинного” забруднення води в локальних замкнутих системах пропонується відмовитися від застосування реагентів на всіх стадіях очищення води і використовувати електрохімічну технологію, що дозволяє в широких межах змінювати фізико-хімічні властивості розчинів [4].

Безперервне відновлення робочого розчину паралельно з процесом травлення дозволяє забезпечити постійність процесу при одній швидкості травлення і, як наслідок, високу якість друкованих плат. Практичне використання електрохімічного способу відновлення водних травильних розчинів пов'язано з економічними питаннями. Виділена мідь повинна мати відповідну якість для використання її у вигляді вторинної сировини.

Виклад досліджень. У сучасному виробництві відомий спосіб відновлення відпрацьованого розчину травлення виробництва друкованих плат шляхом електрохімічної обробки в бездіафрагменному електролізері, де іони міді осаджуються на катоді після чого осаджену мідь розчиняють і подають в розчин. Недоліком такого способу є його складність та відносно висока вартість [5].

У той же час відомий також спосіб електрохімічного відновлення водного хлоридного травильного розчину шляхом пропускання його через катодну камеру діафрагменного електролізера, де видаляється надлишок міді на катоді, а потім – через анодну камеру, де проходить окислення іонів полівалентних металів (міді і заліза) до вищого ступеня окислення. При цьому процесі редокс-потенціал в анодній камері досягає величин $+0,40...+0,55$ В [6].

Недоліком процесу є низька інтенсивність відновлення травильного розчину, яка пояснюється тим, що осадження металічної міді на катоді в хлоридних розчинах проходить через стадію утворення іонів одновалентної міді. Ці іони виносяться разом з водним розчином в анодну камеру, де проходить підвищення концентрації іонів одновалентної міді, і в результаті чого вони не повністю окислюються.

Автором поставлена задача інтенсифікації процесу відновлення водного міднохлоридного травильного розчину. Поставлена задача вирішується тим, що відновлення водного міднохлоридного травильного розчину ведуть шляхом осадження металічної міді в замкнутій катодній камері при досягненні редокс – потенціалу аноліту $+1,100...+1,200$ В, а хлор – газ, який виділяється в анодній камері, направляють в розчин перед подачею його в анодну камеру.

Результат досягається за рахунок того, що виконання катодної камери замкнутою дозволяє концентрувати в католіті іони міді і тим самим інтенсифікувати процес осадження металу на катоді. Підвищенням редокс – потенціалу в анодній камері до $+1,100...+1,200$ В замість $+0,40...+0,55$ В досягається повне окислення одновалентної міді до двохвалентної. Крім того, введення хлору в вихідний розчин дозволяє частково окислити мідь (I) до міді (II), що прискорює міграцію іонів міді з анодної камери до катодної за рахунок більш високої рухливості міді (II).

Практично спосіб можна виконати наступним чином.

Відпрацьований водний міднохлоридний розчин направляється в анодну камеру діафрагменного електролізера, де за рахунок продуктів гідролізу хлор-газу, який виділяється на аноді, проходить окислення одновалентної міді у двовалентну, обробки розчину в анодній камері ведуть до досягнення редокс-потенціалу $+1,100...+1,200$ В, при якому забезпечується повне окислення іонів одновалентної міді. Регулювання редокс-потенціалу аноліту проводиться зміною величини струму, який пропускається через розчин, або зміною кількості розчину, який подається в анодну камеру.

Хлор-газ, виділений з рідкої фази в анодній камері, направляється у вихідний розчин. Подача газу може бути виконана за допомогою ежектора змішуванням хлор-газу з розчином перед подачею його в анодну камеру, що дозволяє попередньо окислити основну частину одновалентної міді і зменшити тим самим навантаження на анодну камеру. Крім цього попереднє окислення підвищує швидкість міграції іонів міді в катодну камеру, так як двовалентна мідь має більш високу рухливість, ніж одновалентна.

Іони міді, які накопичуються в катодній камері, виділяються на катоді в вигляді металу. Оскільки катодна камера електролізу виконана замкнутою, то в ній накопичуються гранично можливі концентрації іонів міді, що дозволяє вести процес окислення міді з високим виходом по струму й інтенсифікувати процес відновлення розчину. Для підтримання високої інтенсифікації процесу його необхідно вести при редокс – потенціалі католіту $+0,28...+0,32$ В і щільності струму $7...8$ А/дм².

Відновлений водний травильний розчин повертається в травильну ванну, де змішується з робочим розчином. У результаті змішування редокс-потенціал робочого розчину підтримують в межах $+0,50...+0,55$ В, а концентрацію одновалентної міді не більше $20...30$ мг/л, що забезпечує високу швидкість травлення.

Кількість водного розчину, яка відбирається на відновлення, встановлюється, виходячи з необхідності отримання робочого розчину в травильній ванні з вказаними параметрами редокс-потенціалу і концентрації одновалентної міді.

Для підтвердження викладеного автором проведено порівнювальні дослідження з розчинами, склад яких та методика досліджень приведені далі.

Відновленню піддано 30 л відпрацьованого водного травильного розчину наступного складу:

- двовалентна мідь – 100 г/л
- одновалентна мідь – 1,5 г/л

- соляна кислота – 95 г/л
- хлорид натрію – 10 г/л
- редокс – потенціал – 0,43 г/л

За відомим способом весь об'єм розчину обробляється спочатку в катодній, а потім в анодній камері діафрагменного електролізера.

За запропонованим способом в анодній камері електролізера оброблялось 10 л розчину, який після відновлення змішувався з 20 л вихідного розчину. Катодна камера замкнутого типу заповнювалась в початковий момент тим же розчином, який не виводився з неї протягом всього часу обробки. Перед подачею в анодну камеру травильний розчин проходив через ежектор, у котрому змішувався з хлор-газом, який поступає з анодній камері діафрагменного електролізера. Матеріалом аноду слугував графіт, а катод – з міді, діафрагма виготовлена з хлоринової тканини.

Електроліз розчину порівнюваними способами виконувався за такими параметрами:

- сила струму – 400 А.
- катодна щільність струму – 7 А/дм².

Після відновлення розчину за відомим класичним способом концентрація двовалентної міді складала 93,8 г/л, одновалентної міді – $0,2...0,3$ г/л, редокс-потенціал $+0,540$ В. Вихід по струму склав 66 %.

Після обробки розчину за запропонованим способом відновлений розчин мав у своєму складі концентрацію двовалентної міді 77 г/л, одновалентної міді – 0,02 г/л, редокс-потенціал $+1,1$ В, вихід по струму – 93 %.

При змішуванні відпрацьованого розчину з вихідним суміш мала склад:

- концентрація двовалентної міді – 92,3 г/л,
- одновалентної міді – $0,200...0,250$ г/л,
- редокс-потенціал $+0,550$ В.

У ході електролізу за запропонованим способом проводився оперативний контроль редокс-потенціалу аноліту і концентрації одновалентної міді в ньому.

Результати цього контролю наводяться в таблиці 1 та на рис.1 наведених нижче.

Аналіз даних, викладених в таблиці 1 та графіку на рис. 1, дозволяє зробити висновок, що оптимальне значення редокс-потенціалу знаходиться в межах $+1,100...+1,200$ В. Зменшення значень редокс-потенціалу приводить до появи одновалентної міді в розчині, а подальше збільшення недоцільно, так як вимагає підвищених затрат енергії на обробку аноліту при незначному зниженні концентрації одновалентної міді в розчині.

Таблиця 1

Значення редокс-потенціалу анолізу та концентрації одновалентної міді

Редокс-потенціал анолізу, В	Концентрація міді (1), г/л
0,430	1,0
0,450	0,8
0,500	0,3
0,550	0,2
1,000	0,023
1,100	0,019
1,200	0,019
1,300	0,020
1,350	0,018

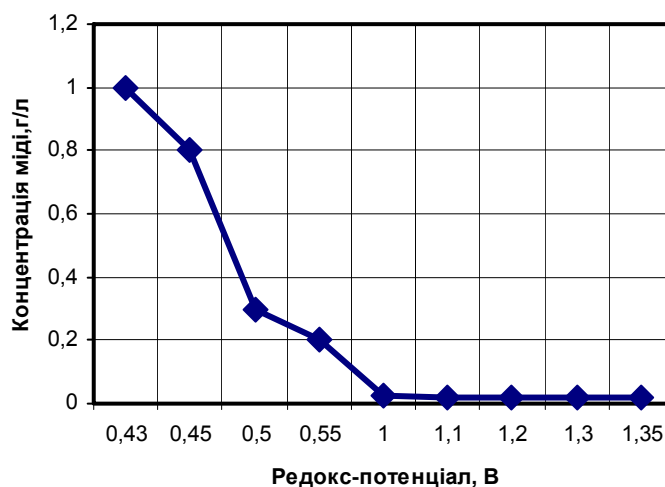


Рис. 1. Залежність концентрації міді від значень редокс-потенціалу

Висновки

Таким чином, застосування запропонованого способу в порівнянні з відомим дозволяє інтенсифікувати процес відновлення водного розчину за рахунок підвищення виходу міді на катоді по струму в середньому на 40 %, повного окислення іонів одновалентної міді в анодній камері і зменшення кількості травильного розчину, який подається на відновлення.

Застосування запропонованого способу в порівнянні з найбільш поширеним способом відно-

влення травильного розчину, який використовується в промисловості, в 1,2...1,3 рази здешевити процес обробки водних міднохлоридних розчинів.

Подальші дослідження в даному напрямку, у нашому розумінні, повинні бути направлені на створення математичного апарату забезпечення технологічного процесу та його регулювання в залежності від параметрів водного розчину з метою отримання щільних осадів у вигляді листів і повторного використання водного розчину.

ЛІТЕРАТУРА

1. Виговська Т.В. Відходи як фактори екологічної небезпеки // Вісник ТУП. – № 4. – 2002. – Ч. 3.
2. Коваленко Д.Г. Современное состояние и перспективы развития гальванопроизводства, создание малоотходных, экологически чистых производств / Д.Г. Коваленко // Перспективная технология производства РЭА. – Л., 1991. – № 3. – С. 3-5.
3. Корчик Н.М. Методы обработки технологических растворов и электролитов производств гальванических покрытий и печатных плат / Н.М. Корчик, В.М. Рогов, Т.Ф. Степанюк // Тез. докл. межотрасл. научно-техн. семинара. – М., 1991. – С. 30-32.
4. Кузнецов С.О. Разработка малоотходных технологических процессов нанесения гальванических покрытий / С.О. Кузнецов, Е.Н. Олахов // Технология. – 1987. – № 2. – С. 11-13.
5. Дыдина К.А. Травильный раствор для печатных плат // Информационный листок. – № 78. 1261; ВИМИ; 1978.
6. Балагурова Г.А., Кучеренко В.И., Флеров В.Н. Катодное выделение меди из отработанных травильных растворов // Журнал прикладной химии. – 1973. – Т. 46. – № 2. – С. 324-328