

УДК 628.34:546.56

М.А. ДОБРИЯН, старший научный сотрудник, **В.И. ЛАРИН**, докт. хим. наук, профессор, директор,
Э.Б. ХОБОТОВА, докт. хим. наук, профессор, ведущий научный сотрудник,
О.И. ЮРЧЕНКО, докт. хим. наук, профессор, ведущий научный сотрудник,
Л.М. ЕГОРОВА, канд. хим. наук, младший научный сотрудник, **А.А. ПРАВДА**, научный сотрудник

Научно-исследовательский институт химии Харьковского национального университета им. В.Н. Каразина, г. Харьков

РАЗРАБОТКА ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОЙ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ ТРАВЛЕНИЯ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ МЕДНО-ХЛОРИДНЫМИ РАСТВОРАМИ

Разработана технология травления печатных плат кислыми и щелочными медно-хлоридными травильными растворами с использованием подаваемой противотоком промывной воды, корректировочного и промывных растворов и последующим получением из отработанных травильных растворов хлорокиси меди (фунгицида) и хлорида аммония, который возвращается в технологический процесс. Внедрение технологии позволяет предотвратить сброс в сточные воды отработанных технологических растворов, содержащих хлорную медь и соли аммония.

Ключевые слова: технология, печатные платы, травление, технологические растворы, хлорная медь, хлорид аммония, хлорокись меди.

Изготовление печатных плат сопровождается сбросом высококонцентрированных отработанных токсичных электролитов, травильных и промывных растворов и вод. Их объединяют в кислотно-щелочные стоки и направляют на обезвреживание на станцию нейтрализации, где они, как правило, подвергаются обработке растворами щелочей (едким натром, известковым молоком и др.). При этом из растворов, содержащих тяжелые и цветные металлы, осаждаются шлам – многокомпонентная смесь нерастворимых в воде гидроксидов металлов, включающая также соли, жировые и другие загрязнения.

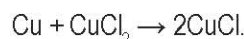
Содержащиеся в отработанных технологических растворах аммонийные соединения под действием щелочей разлагаются с выделением аммиака, образующего со многими металлами стойкие водорастворимые комплексные соединения, в результате чего эффективность извлечения этих металлов значительно снижается, особенно при залповых сливах. После отстаивания шлам обезвоживается при помощи вакуум-фильтра или фильтр-пресса до влажности 70–80 %, а условно очищенные стоки, содержащие водорастворимые соединения, направляются на городские очистные сооружения.

Следует отметить, что в Украине практически нет надлежащим образом оборудованных полигонов для захоронения шламов гальванических производств и специализированных предприятий для их утилизации. В итоге это приводит к загрязнению грунтов, грунтовых и подземных вод, водоемов токсичными соединениями металлов.

Для травления печатных плат применяют преимущественно кислые и щелочные медно-хлоридные раство-

ры [1–3]. Для приготовления кислых травильных растворов используют химически чистые реактивы – $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (60–210 г/дм³), HCl (50–150 г/дм³), а кислых солевых растворов – еще и NaCl (100–110 г/дм³), NH_4Cl (100–200 г/дм³) и другие соединения.

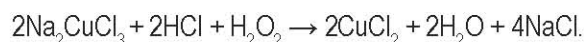
В кислых медно-хлоридных растворах травление меди идет по реакции



Так как растворимость CuCl в воде мала, с целью предотвращения образования осадка в травильный раствор добавляют хлоридсодержащие компоненты (HCl , NaCl , NH_4Cl и др.) для образования водорастворимых купрохлоридных комплексов



В процессе травления меди в растворе накапливаются ее ионы, а концентрация окислителя уменьшается. Для стабилизации скорости травления при повышении концентрации меди (и, соответственно, плотности раствора) часть отработанного травильного раствора (ОТР) сливают в кислотно-щелочные стоки, в травильную ванну добавляют корректировочный раствор (чаще всего $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$), вследствие чего одновалентная медь окисляется:

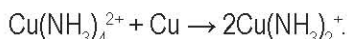




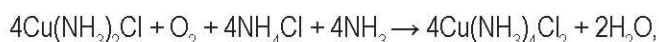
Таким образом, отработанный кислый медно-хлоридный раствор регенерируется в исходное состояние.

После окончания процесса травления печатные платы отмывают от травильного раствора солянокислым промывным раствором, затем водой. В промывных растворах накапливаются до определенной концентрации компоненты травильного раствора, после чего их также сливают в кислотно-щелочные стоки.

В состав щелочных медно-хлоридных растворов травления меди входят чаще всего $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl , NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Травление меди идет по реакции



Ионы $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ в медно-аммиачных растворах быстро реагируют с кислородом воздуха по суммарному уравнению



т.е. ОТР можно регенерировать с помощью кислорода воздуха. По завершении процесса травления печатные платы отмывают от травильного раствора аммонийно-аммиачным или аммиачным промывным раствором, затем водой. После накопления стравленной меди (повышения плотности раствора) часть ОТР сливают в кислотно-щелочные стоки, а в травильную ванну добавляют корректирующий раствор, в состав которого входят аммонийные компоненты (NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4OH или газообразный аммиак) для разбавления травильного раствора до первоначальных концентраций.

Травильные и промывные растворы контактируют не только со стравливаемой медью, но и с резистивными по-

крытиями обрабатываемых плат, технологическими емкостями, трубопроводами и насосами травильных машин. Поэтому составы исходных и отработанных растворов, используемой воды были исследованы на содержание не только основных компонентов, но и примесей, которые могут накапливаться в процессе работы. Эта информация необходима для установления возможности не только их повторного использования в технологическом процессе травления печатных плат, но и дальнейшей утилизации.

Результаты анализа исходных и отработанных технологических (травильных, корректировочных и промывных) растворов показали, что состав каждой последующей ванны загрязняется основными компонентами раствора из предыдущей ванны. Кроме того, добавляется незначительное количество посторонних примесей – железа, никеля и свинца (так как резистивным покрытием является сплав олово-свинец), что не влияет на технологические свойства растворов (табл. 1, 2).

Таблица 2 – Результаты анализа отработанного щелочного медно-хлоридного травильного раствора

Определяемое вещество	ОТР (массовая доля, %)	Технические требования к ОТР (массовая доля, %)
CuCl_2	10,1	не менее 8,0
CuCl	0,02	не более 1,0
свободная щелочь	1,40	не более 1,5
Pb	0,03	не более 0,05
Fe	0,02	не более 0,05
BF_4^-	не обнаружено	0
Cr	не обнаружено	0
CN^-	не обнаружено	0

Таблица 1 – Результаты анализа исходных и отработанных растворов предварительной и окончательной аммиачной промывки, корректировочного раствора, а также воды, применяемой для их приготовления, мг/л

Определяемое вещество	Вода	Корректировочный раствор	Растворы аммиачной промывки			
			предварительной		окончательной	
			исходный	отработанный	исходный	отработанный
Bi	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
Fe	0,08	0,37	0,23	0,29	0,17	0,21
Cd	0,0017	0,0018	0,0018	0,0018	0,0018	0,0018
Ca	1,50	1,87	1,86	1,89	1,61	1,87
Co	0,005	0,010	0,007	0,009	0,005	0,009
Mn	не обнаружен	не обнаружен	не обнаружен	не обнаружен	не обнаружен	не обнаружен
Cu	0,005	0,073	47,07	6700	18,02	47,03
Na	1,00	1,70	1,50	2,30	1,30	1,50
Ni	0,008	0,100	0,015	0,120	0,012	0,017
Pb	0,020	0,024	6,68	33,00	0,50	9,00
Cr	не обнаружен	не обнаружен	не обнаружен	не обнаружен	не обнаружен	не обнаружен
Zn	0,081	0,200	0,150	0,190	0,150	0,170
NH_3	0,081	96590	81750	20000	82300	25800

Судя по количеству основных компонентов технологических растворов, попадающих из одной технологической ванны в другую (из травильной – в ванну предварительной аммиачной промывки, оттуда – в ванну окончательной аммиачной промывки и далее – в камеру водной промывки), можно сделать вывод, что с 1 м² обрабатываемой поверхности печатной платы уносится около 200 мл технологического раствора (за исключением аммиака, который попадает также и в вентиляционную систему). Следовательно, после проведения анализа на содержание основных компонентов – аммиака, хлорида

аммония и углеаммонийных солей – отработанные растворы можно с помощью метода противотока повторно использовать в технологических процессах: отработанный раствор водной промывки – для приготовления раствора окончательной аммиачной промывки, раствор окончательной аммиачной промывки – для приготовления раствора предварительной аммиачной промывки, раствор предварительной аммиачной промывки – для приготовления корректировочного раствора (табл. 3, 4), ОТР – в качестве полупродукта для получения фунгицидов на основе хлорокиси меди (табл. 5) [4–6].

Таблица 3 – Дозировка компонентов для приготовления корректировочного раствора

Объем сливаемого отработанного раствора предварительной аммиачной промывки	Количество вводимых компонентов для приготовления корректировочного раствора			Объем получаемого корректировочного раствора, л	Частота слива ОТР и корректировки травильного раствора
	Масса солей, кг		Объем 25 %-го раствора аммиака, л		
	Углеаммонийные соли	NH ₄ Cl			
80	1,6–2,4	22,4–23,2	32–45	112–125	1 раз в смену
90	1,8–2,7	25,6–26,1	36–51	126–141	
100	2,0–3,0	28,0–29,0	40–54	140–157	
110	2,2–3,3	30,8–31,9	44–62	154–172	3 раза в 2 смены
120	2,4–3,6	33,6–34,8	48–68	168–188	
130	2,6–3,9	36,4–37,7	52–73	182–203	
140	2,8–4,2	39,2–40,6	56–79	196–219	
150	3,0–4,5	42,0–43,5	60–84	210–234	2 раза в смену

Таблица 4 – Количество компонентов для приготовления раствора предварительной аммиачной промывки

Объем отработанного раствора окончательной аммиачной промывки	Объем 25 %-го раствора аммиака, л	Общий объем получаемого раствора	Частота слива, раз/час
110	41	151	1/3
120	44	164	1/7
130	48	178	1/7
140	52	192	1/6
150	55,5	205,5	1/6
160	59	219	1/5,5
170	63	233	1/5
180	67	247	1/5

Таблица 5 – Результаты анализа хлорокиси меди, полученной из отработанного щелочного медно-хлоридного травильного раствора

Наименование показателя	Установлено	Норма для 1 сорта (по ГОСТ 13200-75)
Внешний вид	Порошок светло-зеленого цвета с голубым оттенком	Порошок светло-зеленого цвета с голубым оттенком
Массовая доля хлорокиси меди, %, не менее	89,3	88
Массовая доля водорастворимых хлоридов в пересчете на ион хлора, %, не более	0,65	0,7
Массовая доля воды, %, не более	1,6	2,0
Стабильность 0,5 %-й (по препарату) водной суспензии, %, не менее	87	80
Степень измельчения (остаток на сите с сеткой № 0,008), %, не более	0,3	0,5



ВЫВОДЫ

Образующийся из ОТР (после извлечения хлорокиси меди) раствор хлорида аммония, содержащий незначительное количество хлорной меди, может использоваться для приготовления травильного и корректировочного растворов. Внедрение этой технологии позволяет ежедневно возвращать в процесс травления печатных плат (вместо сброса в канализацию) 63,5 кг хлорида аммония, 6,6 кг углеаммонийных солей, 20,4 кг раствора аммиака (при односменной работе). Кроме того, около 100 л отработанного травильного раствора с содержанием 12–14 кг меди отправляется на утилизацию (в качестве вторсырья) для производства фунгицидов на основе хлорокиси меди.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Ильин В.А.** Химические и электрохимические процессы в производстве печатных плат / В.А. Ильин // Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». – 1994. – Вып. 2. – 142 с.
2. **Флеров В.Н.** Химическая технология в производстве радиоэлектронных деталей / В.Н. Флеров. – М.: Радио и связь, 1988. – 104 с.
3. **Хоботова Э.Б.** Физико-химические закономерности химического и электрохимического растворения меди и ее сплавов в хлоридных растворах: дисс... докт. хим. наук / Э.Б. Хоботова. – Х., 2003. – 439 с.
4. А.с. 1480311 СССР, МПК С01G3/04. Способ получения хлорокиси Cu (II) / В.И. Ларин, А.М. Агальцов, С.Д. Горобец. – № 493435; заявл. 15.06.87; опубл. 15.01.89, Бюл. № 1. – 4 с.: ил.
5. Пат. 20011 Украина, МПК С01G3/04, С01G3/024. Способ получения хлороксида двухвалентной меди / Добрян М.А., Горобец С.Д., Ларин В.И.; заявитель и патентообладатель НПО ОО «Матек». – № 94033342; заявл. 28.03.94; опубл. 25.12.97, Бюл. № 6. – 6 с.: ил.
6. **Ларин В.И.** Кинетика процесса разложения аммиакатных комплексов меди в хлоридсодержащих растворах / В.И. Ларин, Е.А. Самойлов, С.А. Шаповалов // Укр. хим. журнал. – 1998. – Т. 64, № 5–6. – С. 30–34.

Поступила в редакцию 10.06.2013

Розроблено технологію травлення друкованих плат кислотами і лужними мідно-хлоридними травильними розчинами з використанням промивної води, що подається протитечею, коректувального і промивних розчинів і подальшим отриманням із відпрацьованих травильних розчинів хлорокису міді (фунгіциду) і хлориду амонію, який повертається в технологічний процес. Упровадження технології дозволяє запобігти скиду в стічні води відпрацьованих технологічних розчинів, що містять хлорну мідь і солі амонію.

The technology of printed board etching has been developed. It is realized using of acidic and alkaline copper chloride etching solutions in washing water counter flow, using of washing and adjusting solutions with further regenerating from waste etching solutions the copper chlorine oxide (fungicide) and ammonium chloride recycling to technological process. The implementation of the technology enables preventing discharge into sewage the waste technological solutions containing copper chloride and ammonium salts.