

М.А. ДОБРИЯН, ст. научн. сотр., НИИ химии ХНУ им. Каразина, Харьков,

В.И. ЛАРИН, д-р хим. наук, директор, НИИ химии ХНУ им. Каразина, Харьков,

Э.Б. ХОБОТОВА, д-р хим. наук, вед. научн. сотр., НИИ химии ХНУ им. Каразина, Харьков,

О.И. ЮРЧЕНКО, д-р хим. наук, зав. каф., ХНУ им. Каразина, Харьков,

Л.М. ЕГОРОВА, канд. хим. наук, научн. сотр., НИИ химии ХНУ им. Каразина, Харьков,

А.А. ПРАВДА, научн. сотр., НИИ химии ХНУ им. Каразина, Харьков,

В.В. ЛЯШЕНКО, студ., ХНУ им. Каразина, Харьков

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ТРАВЛЕНИЯ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ КИСЛЫМИ И ЩЕЛОЧНЫМИ МЕДНОХЛОРИДНЫМИ РАСТВОРАМИ

Разработана технология травления печатных плат кислыми и щелочными меднохлоридными травильными растворами с использованием противотоком промывной воды, промывных и корректировочного растворов, с последующим получением из отработанных травильных растворов хлорокиси меди (фунгицида) и хлорида аммония, возвращаемого в технологический процесс. Внедрение технологии позволяет предотвратить сброс в сточные воды отработанных технологических растворов, содержащих хлорную медь и соли аммония, и использовать их в производственных процессах.

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

Введение. Использование печатных плат позволило автоматизировать производство радиоэлектронной аппаратуры, сделать её компактной, надёжной и дешевой. Однако технология травления печатных плат сопровождается сбросом токсичных высококонцентрированных отработанных травильных растворов (ОТР), промывных растворов и вод. Обычно они сливаются в кислотнo-щелочные стоки и направляются на обезвреживание на станцию нейтрализации, которая, как правило, заключается в нейтрализации растворами щелочей (едкий натр, известковое молоко и др.). При этом из растворов, содержащих тяжёлые и цветные металлы, осаждается шлам, представляющий

© М.А. Добриян, В.И. Ларин, Э.Б. Хоботова, О.И. Юрченко, Л.М. Егорова, А.А. Правда,

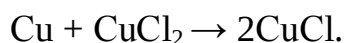
В.В. Ляшенко, 2014

собой многокомпонентную смесь нерастворимых в воде гидроксидов металлов с примесями солей, жировых и других загрязнений. При наличии в отработанных технологических растворах аммонийных соединений под действием щелочей они разлагаются с выделением аммиака, образующего со многими металлами стойкие водорастворимые комплексные соединения, в результате чего эффективность извлечения этих металлов значительно снижается, особенно при залповых сбросах. После отстаивания шлам обезвоживается при помощи вакуум-фильтра или фильтрпресса до влажности 70 – 80 %, а условно очищенные стоки, содержащие водорастворимые соединения, направляются на городские очистные сооружения. Так как в Украине практически нет надлежащим образом оборудованных полигонов для захоронения таких шламов, они попадают на полигоны для захоронения бытовых отходов, вследствие чего происходит загрязнение грунтов, грунтовых и подземных вод, а также водоёмов токсичными соединениями металлов. Ранее при НИИ химии Харьковского национального университета имени В.Н. Каразина было создано специализированное экологическое Научно-производственное предприятие «МАТЭКО», которое на территории ГП «ХЭМЗ» организовало пункт сбора от предприятий-изготовителей печатных плат и предварительной переработки отработанных кислых и щелочных меднохлоридных травильных растворов, извлекаемых из них на некоторых предприятиях оксида меди, солей меди, а также образующейся при регенерации травильных растворов загрязненной хлоридами порошкообразной и фольгированной меди. После предварительной переработки полученный полупродукт направлялся на Первомайское ГП «Химпром» для производства фунгицидов на основе хлорокиси меди.

Целью настоящей работы является разработка ресурсосберегающей экологически чистой технологии травления печатных плат кислыми и щелочными меднохлоридными травильными растворами с использованием противотоком промывных растворов и воды с последующей утилизацией высококонцентрированных ОТР.

Экспериментальная часть. Среди растворов травления печатных плат наиболее распространены кислые и щелочные меднохлоридные растворы [1 – 3].

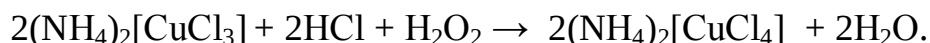
Для приготовления кислых травильных растворов используются реактивы квалификации х.ч.: CuCl_2 , HCl , а кислых солевых еще и NaCl , NH_4Cl и др. В кислых меднохлоридных растворах травление меди идет по реакции:



Так как растворимость CuCl в воде мала, для образования водорастворимых купрахлоридных комплексов в травильный раствор добавляют хлорид-содержащие компоненты (HCl , NaCl , NH_4Cl и др.):



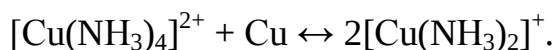
В процессе травления меди в растворе накапливаются продукты травления, а концентрация окислителя уменьшается. При повышении концентрации соединений меди (и плотности раствора) для стабилизации режима скорости травления часть отработанного кислого травильного раствора ($\text{OTP}_\text{к}$) сливается в кислотнo-щелочные стоки, а в травильную ванну добавляется корректировочный раствор (чаще всего $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$), вследствие чего раствор разбавляется до исходной концентрации, а одновалентная медь окисляется и переходит в реакционно-активную форму:



Таким образом, отработанный кислый меднохлоридный раствор регенерируется в исходное состояние.

После окончания травления печатные платы отмываются от травильного раствора солянокислым промывным раствором, а затем водой. В промывных растворах накапливаются до определённой концентрации компоненты травильного раствора, после чего они также сливаются в кислотнo-щелочные стоки.

В состав щелочных меднохлоридных растворов травления меди входят чаще всего CuCl_2 , NH_4Cl , NH_4OH , иногда еще и углеаммонийные соли. Травление меди идет по реакции:



Ионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ в медноаммиачных растворах быстро реагируют с кислородом воздуха по суммарному уравнению:



т.е. травильный раствор регенерируется кислородом воздуха. После накопления стравленной меди (повышения плотности раствора) часть отработанного щелочного травильного раствора ($\text{OTP}_\text{ш}$) сливается в кислотнo-щелочные сто-

ки, а в травильную ванну добавляется корректирующий раствор, в состав которого входят аммонийные компоненты травильного раствора (NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4HCO_3 , NH_4OH или газообразный аммиак) для приведения состава раствора до первоначальных концентраций.

После окончания травления печатные платы отмываются от травильного раствора аммонийно-аммиачным или аммиачным промывным раствором, а затем водой. В промывных растворах накапливаются до определённой концентрации компоненты травильного раствора, после чего они также сливаются в кислотно-щелочные стоки.

Состав исходных травильных растворов, а также отработанных кислых и щелочных меднохлоридных растворов травления печатных плат, поступающих на переработку от предприятий – изготовителей печатных плат, приведен в таблице 1. При заключении с каждым из предприятий – поставщиков договора о приеме на переработку ОТР составлялись и утверждались технические требования к этим ОТР и возвращаемому раствору хлорида аммония, а также оговаривались условия о том, что в случае изменения технологии травления ПП эти технические требования должны пересматриваться и двусторонне согласовываться.

Учитывая то, что травильные и промывные растворы контактируют не только со стравливаемой медью, но и с резистивными покрытиями обрабатываемых плат, технологическими ёмкостями, трубопроводами и насосами травильных машин, мы исследовали состав исходных, отработанных технологических растворов и используемой воды на содержание не только основных компонентов, но и посторонних примесей, которые могут в них накапливаться в процессе работы. Эта информация необходима не только для установления возможности их повторного использования в технологическом процессе травления печатных плат, но и возможности дальнейшей утилизации медьсодержащих отходов в производстве хлорокиси меди.

Результаты анализа отработанного щелочного травильного раствора, корректировочного раствора, исходных и отработанных промывных растворов и воды показали, что в каждую следующую технологическую ванну попадают компоненты технологического раствора из предыдущей ванны, а из посторонних примесей добавляются незначительные количества железа, никеля и свинца (так как резистивным покрытием при травлении щелочными меднохлоридными растворами является сплав олово-свинец), которые не влияют на технологические свойства растворов (табл. 2, 3).

Таблица 1 – Состав исходных и отработанных кислых и щелочных меднохлоридных растворов травления печатных плат, поступавших на переработку

№ п/п	Состав исходных травильных растворов, г/дм ³	Содержание Cu ⁺ и Cu ²⁺ в ОТР в пересчете на CuCl и CuCl ₂ , г/дм ³
Кислые травильные растворы		
1	CuCl ₂ – 230; HCl – 150	CuCl ₂ – 250 – 290; CuCl – 1.0 – 1.5
2	CuCl ₂ – 190 – 213; NaCl – 100 – 110; HCl – 40 – 50	CuCl ₂ – 238 – 270; CuCl – 0.8 – 1.2
3	CuCl ₂ – 12.5 – 15.7; NH ₄ Cl – 130 – 150; HCl – 3 – 20	CuCl ₂ – 16.3 – 20.4; CuCl – 0.1 – 0.3
4	CuCl ₂ – 276; NH ₄ Cl – 100	CuCl ₂ – 300 – 420; CuCl – 1.5 – 1.9
5	CuCl ₂ – 98.7; NH ₄ Cl – 150 – 200	CuCl ₂ – 126
6	CuCl ₂ – 39.5; NH ₄ Cl – 100; (NH ₄) ₂ CO ₃ – 100 – 220	CuCl ₂ – 45.8
7	CuCl ₂ – 47 – 55; NH ₄ Cl – 100 – 120; (NH ₄) ₂ CO ₃ – 210	CuCl ₂ – 60 – 71
Щелочные травильные растворы		
8	CuCl ₂ – 47.4–55.3; NH ₄ Cl – 100–110; NH ₄ OH – 145–160	CuCl ₂ – 60.5 – 72
9	CuCl ₂ – 79 – 87; NH ₄ OH – 400 – 500; NH ₄ Cl – 100; (NH ₄) ₂ CO ₃ – 20 – 30	CuCl ₂ – 110 – 125
10	CuCl ₂ – 71 – 87; NH ₄ Cl – 180 – 220; (NH ₄) ₂ CO ₃ – 18 – 22 ; NH ₄ OH – 200 – 250	CuCl ₂ – 110 – 125
11	CuCl ₂ – 118 – 126; NH ₄ Cl – 100 – 110; NH ₄ OH – 145 – 150	CuCl ₂ – 147 – 165
12	CuCl ₂ – 79; NH ₄ Cl – 200; (NH ₄) ₂ CO ₃ – 20; NH ₄ OH – 200	CuCl ₂ – 124
13	CuCl ₂ – 106 – 118; NH ₄ Cl – 25 – 30; (NH ₄) ₂ CO ₃ – 55 – 60; NH ₄ OH – 150 – 200; NH ₄ NO ₃ – 35 – 40	CuCl ₂ – 140 – 165
14	CuCl ₂ – 95 – 110; NH ₄ Cl – 25 – 30; (NH ₄) ₂ CO ₃ – 50 – 60; NH ₄ OH – 200 – 250; NH ₄ NO ₃ – 25 – 30; KJ – 0.8 – 1.2	CuCl ₂ – 123 – 140
15	CuCl ₂ – 95 – 110; NH ₄ Cl – 100 – 110; NH ₄ OH – 200 – 250; KJ – 0.8 – 1.2	CuCl ₂ – 111 – 135

По количеству основных компонентов технологических растворов, попадающих из предыдущей в следующую технологическую ванну (из травильной ванны в ванну предварительной аммиачной промывки, из нее – в ванну окончательной аммиачной промывки, из неё в камеру водной промывки) и обнаруженных посторонних примесей мы сделали заключение, что отработанные промывные растворы и вода могут использоваться противотоком: отработанный

ный раствор водной промывки для приготовления раствора окончательной аммиачной промывки, отработанный раствор окончательной аммиачной промывки для приготовления раствора предварительной аммиачной промывки, отработанный раствор предварительной аммиачной промывки для приготовления корректировочного раствора (табл. 4, 5).

Таблица 2 – Результаты анализа исходных и отработанных растворов предварительной и окончательной аммиачной промывки, корректировочного раствора, а также воды, применяемой для их приготовления, мг/дм³

Определяемое вещество	Вода	Корректир. раствор	Растворы аммиачной промывки			
			Предварительной		Окончательной	
			Исходн.	Отработ.	Исходн.	Отработ.
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 обнар.	не обнар.	не обнар.	не обнар.	не обнар.	не обнар.
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 обнар.	не обнар.	не обнар.	не обнар.	не обнар.	не обнар.
Zn	0.081	0.200	0.150	0.190	0.150	0.170
NH ₃	0.081	96590	81750	20000	82300	25800

Таблица 3 – Результаты анализа ОТР_щ

Определяемое вещество	ОТР	Технические требования к ОТР
Массовая доля CuCl ₂ , %	10.1	не менее 8
Массовая доля CuCl, %	0.02	не более 1
Массовая доля свободной щелочи, %	1.40	не более 1.50
Массовая доля свинца	0.03 %	не более 0.05 %
Массовая доля железа, %	0.02 %	не более 0.05 %
Наличие BF ₄ ⁻	не обнар.	отсутствие
Наличие хрома	не обнар.	отсутствие
Наличие CN ⁻	не обнар.	отсутствие

Отработанные кислые и щелочные травильные растворы использовать для получения фунгицидов на основе хлорокиси меди (табл. 6) [4 – 6].

Таблица 4 – Дозировка компонентов для приготовления корректировочного раствора

Объем сливаемого отработанного раствора предваритель- ной аммиачной промывки	Количество вводимых компонентов для приготовления корректировочного раствора			Объем получаемого корректиро- вочного раствора, л.	Частота слива ОТР и корректировки травильного раствора
	Масса солей, кг		Объем 25 % раствора аммиака, л		
	Углеаммоний- ные 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 – 57	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 – 183	
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 5 – Количества компонентов для приготовления раствора предварительной аммиачной промывки

Объем отработанного раствора окончательной аммиачной промывки	Объем 25 % раствора аммиака, л	Общий объем получаемого раствора	Частота слива, раз/часов
110	41	151	1/8
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

Технологическая схема травления печатных плат щелочным меднохлоридным травильным раствором с противоточным использованием отработанных промывных растворов и воды и получением из кислых и щелочных ОТР хлорокиси меди и раствора хлорида аммония приведена на рис. 1.

Целесообразно перерабатывать отработанные травильные растворы на специализированных предприятиях.

Это позволит получать хлорокись меди путем взаимодействия кислых и

щелочных отработанных травильных растворов, в результате чего отпадает необходимость в применении посторонних реагентов.

Таблица 6 – Результаты анализа хлорокиси меди, полученной из отработанного щелочного меднохлоридного травильного раствора

Наименование показателя	Найдено	Норма для 1 сорта (по ГОСТ 13200-75)
Внешний вид	Порошок светло-зелёного цвета с голубым оттенком	Порошок светло-зелёного цвета с голубым оттенком
Массовая доля хлорокиси меди, %, не менее	89.3	88
Массовая доля водорастворимых хлоридов в пересчёте на ион хлора, %, не более	0.65	0.7
Массовая доля воды, %, не более	1.6	2.0
Стабильность 0,5 %-ной (по препарату) водной суспензии, %, не менее	87	80
Степень измельчения (остаток на сите с сеткой № 008), %, не более	0.3	0.5

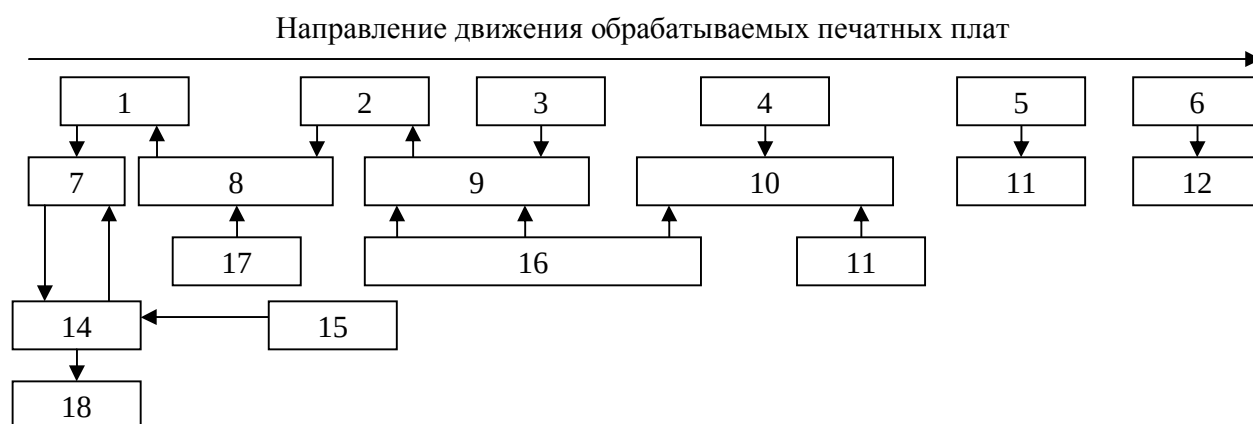


Рис. 1 – Технологическая схема травления печатных плат щелочным меднохлоридным травильным раствором с противоточным использованием отработанных промывных растворов и воды и получением из кислых и щелочных ОТР хлорокиси меди и раствора хлорида аммония: 1 – травильная камера; 2 – камера предварительной аммиачной промывки; 3 – камера окончательной аммиачной промывки; 4 – камера водной промывки; 5 – камера осветления; 6 – камера водной промывки; 7 – щелочной ОТР; 8 – емкость для приготовления корректировочного раствора; 9 – емкость для приготовления раствора предварительной аммиачной промывки; 10 – емкость для приготовления раствора окончательной аммиачной промывки; 11 – кислотно-щелочные стоки; 12 – промывные стоки; 13 – хлорид аммония; 14 – смеситель; 15 – кислый ОТР, или соляная кислота; 16 – водный раствор аммиака, или аммиак газообразный; 17 – вода дистиллированная; 18 – хлорокись меди.

После извлечения хлорокиси меди маточный раствор, содержащий аммонийные соли и незначительное количество хлорной меди, возвращается предприятию – поставщику для использования в технологическом процессе для приготовления травильного и корректировочного растворов. Результаты работы внедрены на ряде предприятий – изготовителей печатных плат.

Выводы. Вследствие внедрения разработанной технологии на одной травильной установке возвращается в производство травления печатных плат при односменной работе, а не сбрасывается в промсток, ежедневно 63,5 кг хлорида аммония, 6,6 кг углеаммонийных солей, 20,4 кг раствора аммиака, и около 100 л отработанного травильного раствора с содержанием меди 12 – 14 кг используется в качестве полупродукта для производства фунгицидов на основе хлорокиси меди.

Список литературы: 1. Ильин В.А. Химические и электрохимические процессы в производстве печатных плат / В.А. Ильин. – М.: ВИНТИ, 1994. – 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 её сплавов в хлоридных растворах: дис. ... доктора хим. наук / Элина Борисовна Хоботова. – Х., 2003. – 439 с. 4. Самойлов Е.А. Физико-химическое исследование фазообразования в системе $\text{Cu}^{2+}\text{--NH}_4^+\text{--Cl}^-\text{--H}_2\text{O}$ и пути его регулирования: дис. ... кандидата хим. наук / Евгений Алексеевич Самойлов. – Х., 2003. – 121 с. 5. Пат. 20011 Украина, С 01 G 3/06. Способ получения хлороксида двухвалентной меди / Добриян М.А., Горобец С.Д., Ларин В.И.; заявитель и патентообладатель НПО «МАТЭКО». – № 940333342; заявл. 28.03.94; опубл. 25.12.97, Бюл. № 6. 6. Самойлов Е.А. Кинетические закономерности разложения аммиакатных комплексов меди в хлоридсодержащих растворах / Е.А. Самойлов, В.И. Ларин, С.А. Шаповалов // Укр. хим. журнал. – 1998. – Т. 64, № 5-6. – С. 30 – 34.

Bibliography (transliterated): 1. Il'in V.A. Himicheskie i elektrohimicheskie protsessyi v proizvodstve pechatnykh plat (Chemical and electrochemical processes in printed board production) / V.A. Il'in. – Moscow: VINITI, 1994. – 142 s. (in Russian). 2. Flerov V.N. Hi-micheskaya tehnologiya v proizvodstve radioelektronnykh detaley (Chemical technologies in radioelectronic detal production) / V.N. Flerov. – Moscow: Radio i svyaz', 1988. – 104 s. (in Russian). 3. Hobotova E.B. Fiziko-himicheskie zakonomernosti himicheskogo i elektrohimicheskogo rastvoreniya medi i eYo splavov v hloridnykh rastvorah (Phisico-chemical regularities of chemical and electrochemical copper and it allois dissolving in chloride – containing solutions): dis. ... Dr. (Chem) / Elina Borisovna Hobotova. – Kharkov, 2003. – 439 s. (in Russian). 4. Samoylov E.A. Fiziko-himicheskoe issledovanie fazoobrazovaniya v sisteme $\text{Cu}^{2+}\text{--NH}_4^+\text{--Cl}^-\text{--H}_2\text{O}$ i puti ego regulirovaniya (Phisico-chemical investigation of phase formation in $\text{Cu}^{2+}\text{--NH}_4^+\text{--Cl}^-\text{--H}_2\text{O}$ system and means of it regulation): dis. ... PhD (Chem.) / Evgeniy Alekseevich Samoylov. – Kharkov, 2003. – 121 s. (in Russian). 5. Pat. 20011 Ukraina, S 01 G 3/06. Sposob polucheniya hloroksida dvuhvalentnoy medi (Method of divalent copper chloroxide preparation) / Dobriyan M.A., Gorobets S.D., Larin V.I.; zayavitel' i patentoobladatel' NPOOO «MATEKO». – № 940333342; zayavl. 28.03.94;

Поступила (Received) 08.10.14

УДК 666.942.82 : 553.612

Н.О. ДОРОГАНЬ, асп., НТУУ «КПІ», Київ,

В.А. СВИДЕРСЬКИЙ, д-р техн. наук, проф., НТУУ «КПІ», Київ,

Л.П. ЧЕРНЯК, д-р техн. наук, проф., НТУУ «КПІ», Київ

ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНИЙ КЛІНКЕР З РІЗНОВИДАМИ КАОЛІНУ

Наведено дані про залежність характеристик портландцементного клінкеру від різновиду каоліну у складі сировинної суміші. Показано можливість оптимізації складу сировинної суміші і аналізу залежності фазового складу клінкеру при застосуванні нової комп'ютерної програми. Інтенсифікація утворення C_3S і C_2S у клінкері при застосуванні незбагаченого лужного каоліну пов'язується як із відносно більшою концентрацією кальциту і кварцу у сировинній суміші, так і з кристалізацією у присутності більш розвиненої за рахунок польового шпату рідкої фази.

Ключові слова: портландцемент, клінкер, каолін, склад, суміш сировинна, структура, фази.

Вступ. Склад сировинної суміші для отримання клінкеру є одним з головних факторів, що визначають особливості його структуроутворення при випалі і зрештою - властивості цементу [1 – 3].

Якість цементного клінкеру може бути характеризовано: хімічним складом; числами коефіцієнту насичення **КН**, кремнеземного **п** і глиноземного **р** модулів, що відображають кількісне співвідношення основних оксидів; якісним і кількісним вмістом кристалічних фаз і склофази.

Особливі вимоги щодо хімічного складу сировини висувуються для отримання білого портландцементного клінкеру, де як глинисту складову використовують каолін [4, 5]. Зрозуміло, що відмінності хіміко-мінералогічного складу каоліну, що залежить від його генезису, способу і ступеню збагачення [6, 7], можуть суттєво впливати на технологічні параметри виготовлення клінкеру, процеси структуроутворення і властивості цементу як кінцевого продукту. Актуальність досліджень в цьому напрямку посилюється освоєнням нових родовищ каолінів, модернізацією способів їх збагачення і розширенням асортименту.