

ТЕХНОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ ОТРАБОТАННОГО ЖЕЛЕЗОХЛОРИДНОГО РАСТВОРА ДЛЯ ТРАВЛЕНИЯ МЕДИ В МАССОВОМ ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ.

Галла В.Ю., Бузаш В.М., Галла-Бобик С.В.

Широкое применение хлорного железа в качестве травителя в массовом производстве печатных плат обусловлено несколькими причинами. Эти растворы характеризуются высокой и равномерной скоростью травления меди. Это обусловлено тем, что хлорное железо равномерно травит как само зерно металла, так и область на границе между зёрнами [1]. Важность последнего обстоятельства возрастает с увеличением толщины медного слоя. В свою очередь, высокая скорость травления железохлоридных травильных растворов обусловлена довольно высоким значением стандартного электродного потенциала пары Fe^{2+}/Fe^{3+} , равного +0,771 против +0,337 в для пары Cu^0/Cu^{2+} [2]. Кроме этого, хлорное железо является вполне доступным продуктом с приемлемой стоимостью. В настоящее время приобретает возрастающее значение еще одно немаловажное преимущество: железохлоридные травильные растворы характеризуются меньшим, по сравнению с другими травильными растворами, содержанием токсичных веществ [3]. Еще одно достоинство растворов на основе хлорного железа состоит в том, что они сохраняют достаточную активность даже при сравнительно высоком содержании в них растворенных соединений меди.

Однако, в последнее время стала намечаться тенденция к некоторому снижению интереса к хлорному железу как травителю печатных плат.

Одним из недостатков, присущих вышеуказанному травильному раствору является возможность использования железа (III), согласно [2], только на 20-25%. Без наличия удобного и надежного способа регенерации хлорного железа резко возрастают издержки производства на нейтрализацию отработанного железохлоридного травильного раствора. Кроме того, приходится переводить в шлам такой дефицитный материал, как медь, а также железо. Причем эти потери при таком способе обработки отработанного железохлоридного травильного раствора безвозвратны.

Как с технологической, так и с экологической точек зрения предложенные рядом авторов (отечественных и зарубежных) способы окисления хлорида железа (II) газообразным хлором, хлор-кислородной и озон-хлорной смесями, озоном, чистым кислородом под давлением и др. [4-6] для предприятий практически неприемлемы. Попытки осуществить регенерацию железохлоридных травильных растворов электрохимическим способом успехом не увенчались.

По-видимому, причину здесь нужно искать в рассогласованности скоростей на стадиях выделения газообразного хлора на аноде и чисто химического процесса взаимодействия выделившегося газообразного хлора с хлоридом железа (II), находящемся в регенерируемом растворе. Как свидетельствуют практические результаты, скорость первого процесса превалирует над скоростью второго. Эти данные подтверждаются результатами ряда авторов [5, 6]. Согласно данным последних двух работ, приемлемая скорость окисления хлорида железа (II) в водном растворе газообразным хлором наблюдается только в области 90 °С [7] и даже выше - при 250-

300 °С, в случае применения хлор-кислородной либо хлор-воздушной смеси с содержанием в них кислорода от 5 до 30%. Вполне естественно, что такие условия для окисления хлорида железа (II) в существующих установках, работающих на электрохимическом принципе, труднодостижимы.

Ранее разработанный на кафедре неорганической химии и производственной экологии Ужгородского госуниверситета способ химической регенерации отработанного железохлоридного травильного раствора для травления меди заключался в извлечении стравленной меди методом цементации на железной стружке в устройстве для извлечения меди (I) (см. рис.) с последующим окислением хлорида железа (II) кислородом воздуха в солянокислой среде в присутствии каталитической системы, в состав которой входит ряд координационных соединений железа в устройстве II:

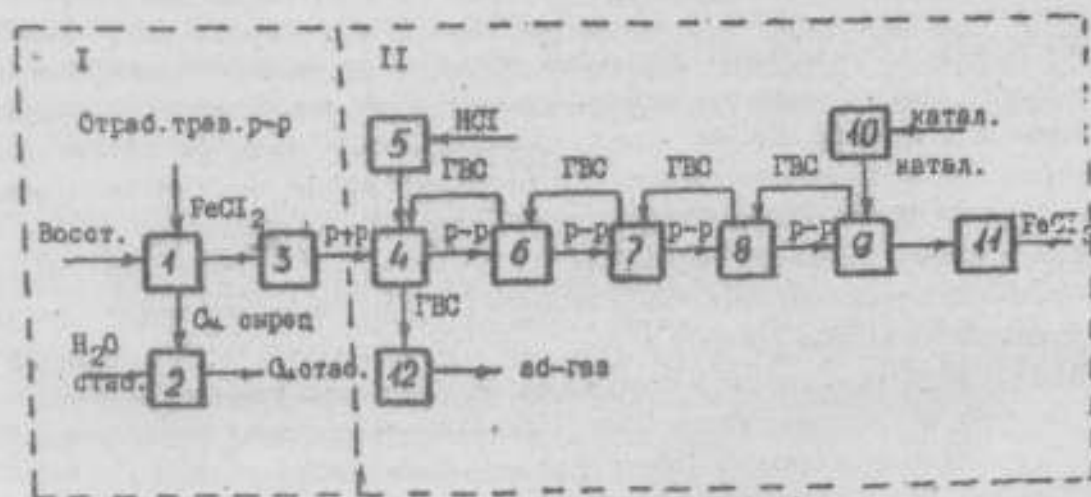
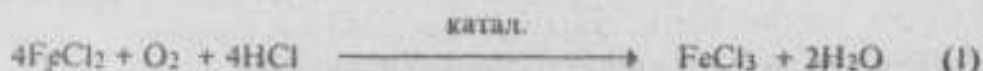


Рис. 1. Принципиальная схема установки химической регенерации отработанного железохлоридного раствора для травления меди.

- | | |
|---|--|
| 1 - устройство для извлечения меди; | 6 - 9 - реакторы; |
| 2 - устройство для обработки меди; | 10 - мерник катализатора; |
| 3 - сборник осветленного раствора хлорида железа(II); | 11 - сборник регенерированного травильного раствора; |
| 4 - хемоабсорбер; | 12 - нейтрализатор аб-газа. |
| 5 - мерник соляной кислоты; | |



Процесс окисления хлорида железа (II) протекает в мягких условиях: температура в зоне окисления не превышает 80 °С, давление воздуха составляет не более 0,07 МПа.

При этом обращает на себя внимание, что в качестве окислителя ионов железа (II) используют кислород воздуха, благодаря чему обеспечивается высокая степень экологической безопасности разработанного процесса регенерации отработанного железохлоридного травильного раствора и его низкая себестоимость.

Вследствие того, что для извлечения травленной меди и окисления хлорида железа (II) используют химические, а не электрохимические процессы, стало возможным существенно - более чем на 3 порядка снизить расход электроэнергии, дефицит которой в ближайшем будущем станет еще более ощутимым.

Так, для извлечения 1 кг травленной меди электрохимическим способом на отечественных установках регенерации отработанных травильных растворов удельные энергозатраты составляют от 12,5 до 21 квт-час [5]. Разработанная нами установка УХРОТР-5М характеризуется энергозатратами всего около 40 квт-час для извлечения 1 т меди.

Что же касается производительности по извлекаемой меди, то она составляет от 25 до 80 кг/час против 1,0-4,0 кг меди/час на электрохимических регенераторах. При этом следует отметить, что в разработанных нами установках сам процесс извлечения меди характеризуется предельной простотой, не капризен к колебаниям содержания меди в обрабатываемом растворе. Длительность процесса извлечения меди 60-80 минут, а степень ее извлечения - 99,5-99,9%.

Производительность установок химической регенерации отработанного травильного раствора составляет от 75 до 500 л травильного раствора в час (в зависимости от мощности установки).

Удельная энергоемкость процесса регенерации 1 т хлорного железа (в пересчете на безводный $FeCl_3$) составляет 120 квт-час (в случае применения электрообогрева зоны окисления) либо 12-17 квт-час при использовании перегретого пара ($P=0,2-0,4$ МПа) в качестве энергоносителя.

Содержание хлорида железа (III) в регенерированном травильном растворе составляет от 97,5 до 98,5%, что свидетельствует о 100%ной степени регенерации травителя.

Предложенный техпроцесс характеризуется также и весьма низким удельным водопотреблением: всего от 7,5 до 9,5 м³ воды на 1 т извлеченной меди против 1600-16900 м³ в случае электрохимических способов извлечения меди [7].

Регенерированный раствор не содержит нежелательных механических примесей (в том числе продуктов гидролиза $FeCl_3$). Четкий контроль кислотности регенерированного травильного раствора позволяет полностью исключить явление гидролиза (чего нельзя сказать о травильном растворе на основе покупного хлорного железа). Следствием этого является бесперебойная работа форсунок в агрегатах травления и улучшение качества печатных плат. Данный раствор, по сравнению с травильным раствором, приготовленным из покупного хлорного железа, обладает также более высокой скоростью травления. Это позволяет вести процесс травления печатных плат в интервале температур от 35 до 42 °С вместо 50-70 °С (в случае травильного раствора из покупного хлорного железа).

В сравнении с функционально подобными установками регенерации отработанных железо-медно-хлоридных и медно-хлоридных травильных растворов У884М, УЗХР1.000.000, У979 и фирмы "TOSHIBA" (Япония) разработанная нами установка УХРОТР-5М, как это видно из данных таблицы 1, характеризуется следующими показателями. Расход электроэнергии на извлечение меди из отработанного травильного раствора в 301-1157 раз, на регенерацию травильного раствора - в 208-800 раз меньше, воды - в 107-1073 раз меньше, занимаемая производственная площадь - в 1,5-4,76 раз меньше, чем для вышеуказанных устройств.

Таблица 1.

Сравнительная материально-энергетическая характеристика установок с другими способами

МДМ-110	Технические данные	Хват у 884	Горючий УЭХР1 000	ЦНИТИ у 979	Японии "TOSHIBA"	УЖГУ УХТРОТР 5М
1.	Производительность установки по извлечению стальной меди, кг/час	14-0,1	1,5 - 2	3,6 - 4,0	6 регенери-торов на	40 - 60
2.	Потребляемая мощность кВт/час	21	25	58	48 (регенератор)	5 - 6
3.	Занимаемая площадь, м ²	13	15	15	120 (6 регенери-торов)	60
4.	Режим работы	руч - и авт	автом.	ручн. и авт.	автомат.	ручной цикл или непрерывный
5.	Количество установок, шт.	15-20	8-11	4-6	-	1
6.	Потребляемая электроэнергия в 2 смены, кВт/час	5040-7392	3200-4400	3712-5568	276-48	8096
7.	Расход воды в 2 смены, м ³	2880-4224	768-1056	307-461	276-48	80-96
8.	Расход воздуха в 2 смены, м ³	-	-	-	-	1400
1.	Дополн. к УЖГУ	-	-	-	-	-
1.	Расход HCl в смену - 617 кг	-	-	-	-	-
2.	Расход катализатора в смену - 4,5 кг	-	-	-	-	-
3.	Расход железной стружки в смену - 175 кг	-	-	-	-	-
4.	Общее количество H ₂ O, расход в смену	-	-	-	-	-
5.	Количество выделяемой меди в смену - 120-180 кг	-	-	-	-	-

Таблица 2.

Удельный расход материально-энергетических ресурсов (Оуд.) на регенерацию 1 т хлорного железа из отработанного железохлоридного раствора для травления меди в производстве печатных плат на установке мощностью 530 т FeCl₃/год

FeCl ₃ безв. кг/тону	Восстано-витель кг/тону	HCl 36% кг/тону	Катали-затор в 100% исчисл. кг/тону	O ₂ м ³ /тону	Воздух м ³ /тону	H ₂ O м ³ /тону	Стабили-затор кг/тону	Электр. энергия кВт-час/тону	Пар Гиги-Дал., тону	Прочн. пло-щадь под ус-тановку	Уд. кол-во извл. меди кг/тону
780	189	617	10-20	148	703	1,188	0,250	6,38	0,152	0,2264	106,31

Однако, разработанный нами техпроцесс химической регенерации отработанного железохлоридного раствора для травления металлов и сплавов характеризуется достаточно высокой материалоемкостью.

Так, из данных таблицы 2 следует, что на регенерацию 1 т безводного хлорного железа или 2000 л травильного раствора расход железной стружки составляет 180-189 кг, соляной кислоты ($\rho=1,18$) - 617 кг, катализатора - 10-20 кг, воздуха - 703 м³ (н.у.).

В связи с этим представлялось интересным как с теоретической, так и с практической точек зрения изучить возможность снижения материалоемкости рассматриваемого техпроцесса.

Рационализацией процесса травления печатных плат и оптимизацией параметров техпроцесса регенерации отработанного железохлоридного травильного раствора достигнуто существенной экономии материальных ресурсов.

Так, согласно новому усовершенствованному техпроцессу химической регенерации отработанного железохлоридного раствора для травления металлов и сплавов, расход железной стружки, соляной кислоты ($\rho=1,18$), катализатора и воздуха по первому варианту на 33% ниже, чем в известном способе.

Причем, в ряде случаев, когда это будет возможно с точки зрения условий производства печатных плат, расход соляной кислоты ($\rho=1,18$), воздуха и катализатора можно снизить на 60%.

Естественно, что такое снижение материалоемкости процесса регенерации отработанного железохлоридного травильного раствора весьма желательно для любого производства. Но особенно большое значение это имеет в случае массового производства печатных плат на радио-, телевизионных и приборостроительных предприятиях.

Вполне понятно, что снижение расходных норм реагентов на ведение техпроцесса регенерации травильного раствора влечет за собой соответствующее снижение энергоемкости процесса, а также - повышение его производительности без дополнительных затрат производственных площадей.

ВЫВОДЫ

1. Разработана и успешно апробирована в условиях промышленного производства усовершенствованная конкурентноспособная, экономичная и экологически безопасная технология химической регенерации отработанных железохлоридных растворов для травления меди и размерной обработки углеродистой нержавеющей стали.

2. Установлено, что расход реагентов /железной стружки, соляной кислоты, катализатора, энергоносителей и воздуха/, согласно разработанному способу, не менее, чем на 1/3 ниже, чем в известном способе.

3. Благодаря низкой ресурсо- и энергоемкости, а также экологической безопасности и высокому качеству регенерированного травильного раствора, предложенная технология характеризуется высокой степенью конкурентноспособности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Федурови А.А., Котов В.П., Явич З.Р. Химические процессы в технологии изготовления печатных плат. М.: Радио и связь, 1981 - С.123.
2. Никольский Б.Н. Справочник химика. М.-Л.: Химия, 1965, т.3, С.742-746.
3. Беспамятный Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Л.: Химия, 1985, С.50-59.
4. Патент США N2677598, 1954.
5. Патент США N3725527, 1973.
6. Авторское свидетельство СССР N676561, 1979.
7. Авторское свидетельство СССР N1158613, 1985.

SUMMARY

V.Galla, V.Buzash, S.Galla-Bobik

THE TECHNOLOGY OF CHEMICAL REGENERATION OF SPENT IRON-CHLORIDE SOLUTION FOR COPPER ETCHING IN LARGE-SCALE PRODUCTION OF PRINTED CIRCUITS

The high effective, economical and ecological pure regeneration method of spent iron-chloride solution and the installation for its carrying out has been elaborated.

The main point of method is in extraction of copper with a reasonable price reductant in the installation for extract of copper, after this the solution of iron-chloride (II) is acidified by calculated quantity of hydrochloric acid and is oxidized with air mixture in the presence of catalyst system.

The main technical-economical indices of the method and installation for regeneration exceeds those of world analogies.