

К. т. н. М. Д. СКУБИЛИН, к. т. н. А. В. ПИСЬМЕНОВ,  
к. т. н. Б. А. ГУСЕВ

Россия, г. Таганрог, Таганрогский гос. радиотехнический университет,  
НИИ связи  
E-mail: scubilin@hotmail.ru

Дата поступления в редакцию  
29.12 2003 г. — 09.02 2004 г.

Оппонент д-р О. ГИЛЕНЕ  
(Институт химии, г. Вильнюс)

## ПРОБЛЕМЫ РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ В ГАЛЬВАНОТЕХНОЛОГИИ

*Показана возможность создания экологически чистого производства печатных плат и гибридных гибких ИС без необходимости возведения очистных сооружений.*

В гальваническом производстве с устаревшей технологией в расчете на 1 м<sup>2</sup> покрытия теряется от 0,2 до 2 г цветных металлов, многие из которых стали дефицитными во всем мире. Потери металла с промывными водами соизмеримы с расходом металла на покрытие, а в случае использования хрома превышают его в 5—8 раз. Только в промышленности нынешнего СНГ ежегодно сбрасывалось около 3 км<sup>3</sup> сточных вод, содержащих более 5000 тонн металлов [1].

Гальваническое производство в электронном приборостроении продолжает оставаться одним из основных источников загрязнения окружающей среды токсичными соединениями различных металлов, что представляется недопустимым с экологической точки зрения и нерациональным с точки зрения ресурсосбережения.

В частности, фольгированные подложки из гетинакса и стеклотекстолита для печатных плат (ПП) имеют слой меди толщиной 20—50 мкм. На конечном этапе изготовления ПП проводники и контактные площадки занимают не более 25—30% поверхности, а 70—75% металла переходит в раствор в виде химических отходов. В первом приближении это составляет 0,5—1,0 кг с 1 м<sup>2</sup> поверхности. Сюда следует добавить отходы от химической металлизации отверстий в жестких платах (или отходы от химического травления полиимида в гибких платах).

К тому же в травильных цехах образуются и вредные вещества. Большая часть растворов для травления ПП является опасной для окружающей среды. С одной стороны, при приготовлении растворов и их использовании выделяются вредные газы (например, аммиак из щелочных растворов), с другой стороны, отработанные травильные растворы, попадая в сточные воды, могут значительно увеличить концентрацию токсикантов в стоках.

Усилия разработчиков современных технологий травления плат печатного монтажа направлены на увеличение экологической чистоты процессов травления с регенерацией отработанных растворов. С этой точки зрения, как показывает опыт, наиболее пригодны хлорно-железные и хлорно-медные растворы.

Существуют способы, по которым регенерация может происходить как периодически, так и в рецикле с процессом травления ПП [2].

Для создания малоотходного гальванического производства требуется значительное изменение технологий травления поверхности и нанесения гальванопокрытий, организация рациональной системы водопотребления и разработка высокоэффективных методов локальной очистки. Предпочтительны технологические методы, при которых достигается минимальный расход реагентов, максимальные эффект очистки, возврат воды и металла в производство.

В результате химических методов в виде отходов выделяются осадки, содержащие токсичные тяжелые металлы. Нерастворимые шламы-отходы гальванического производства могут утилизироваться в строительных материалах (кирпич, асфальто-бетонные смеси, черепица, пигменты для приготовления красок и т. п.). Однако тяжелые металлы способны вымываться из полученных строительных продуктов и загрязнять окружающую среду [3].

Для полного и рационального использования воды в процессах травления приемлемы методы реагентной очистки (в т. ч. с использованием флокулянтов), флотации, отстаивания, фильтрации, сорбции, ионного обмена, гальванокоагуляции. Способ отличается универсальностью, надежностью, повышением степени очистки, существенным сокращением энергозатрат и затрат реагентов, упрощением технического обслуживания; повышением эффективности работы реагентной схемы очистки сточных вод гальванического производства путем введения в обрабатываемые стоки раствора анионного флокулянта, что позволяет уменьшить остаточные концентрации тяжелых металлов в 2—20 раз; упрощением технологии и оборудования для механического обезвоживания осадков, образующихся при очистке сточных вод гальванических производств, с целью уменьшения их объемов в 7—30 раз.

Одним из перспективных методов переработки гальванических стоков, обеспечивающих полностью замкнутый цикл водопотребления и исключаящий попадание стоков в природные водоемы, является упаривание стоков с получением высококачественного дистиллята, возвращаемого в производство, и высококонцентрированных растворов или шламов, направляемых на утилизацию либо хранение.

Многолетняя эксплуатация выпарных установок доказала их высокую надежность, экологическую безопасность и экономическую эффективность. Однако применяющиеся выпарные аппараты с естественной или принудительной циркуляцией морально устарели и не могут быть рекомендованы для создания новых или реконструкции ранее изготовленных установок [4].

Наиболее эффективным направлением в переработке химически загрязненных стоков и снижении техногенной нагрузки на природные водоемы в настоящее время является создание локальных замкнутых систем водопотребления на основе гибких технологических приборов и аппаратов (ГТПА).

В сравнении с широко применяемыми выпарными аппаратами с естественной или принудительной циркуляцией, ГТПА обладают рядом существенных преимуществ: вследствие более высокого коэффициента теплопередачи в 1,6—3 раза уменьшается теплопередающая поверхность, а следовательно, металлоемкость и стоимость аппарата; в 1,5—2 раза снижаются удельные энергозатраты, что объясняется возможностью более эффективного использования полезной разности температур; аппараты в значительно меньшей степени склонны к образованию накипи на теплообменных поверхностях и вспениванию перерабатываемых растворов; они компактны и легко вписываются в существующие производственные помещения; возможно изготовление экономически эффективных аппаратов малой и средней производительности; аппараты просты в изготовлении и надежны в эксплуатации; их малая инерционность обусловлена незначительным объемом находящейся в них жидкости, что значительно облегчает автоматическое регулирование и управление технологическим процессом, многократно сокращает время запуска установки; они могут эффективно эксплуатироваться как в непрерывном, так и в периодическом режимах и обеспечивают возможность последовательной переработки различных растворов.

Принципиально важной является возможность использования ГТПА малой и средней производительности для создания локальных установок для упарки отработанных технологических растворов (стоков) по месту их образования. Указанная технология является удачным примером локальной замкнутой системы водопотребления, которая, в отличие от общезаводских замкнутых систем, позволяет эффективно использовать даже те компоненты, которые обычно в виде токсичных твердых отходов загрязняют окружающую среду.

С целью возврата кислот в технологический процесс травления разработаны технологии, позволяющие регенерировать отработанные серно-кислотные (солянокислотные) и азотно-плавиковые травильные растворы и утилизировать получаемый в результате регенерации оксид железа. Степень регенерации азотной кислоты достигает 99,5%, плавиковой — 99,9%, серной — 99,6%. При этом в процессе термического гидролиза (пирогидролиз) смеси отработанных травильных растворов высвобождаются не только свободные, но и связанные (из солей) кислоты; процесс регенерации протекает в направлении, обратном процессу травления металла.

При определенной концентрации ионов водорода и температуре обработки оптимизируются скорости разложения солей, отгонки паров и их конденсации с получением исходных растворов кислот. Это позволяет осуществлять непрерывный процесс регенерации кислот и практически полностью возвращать кислоты (азотную, серную, плавиковую), затраченные на травление металлических изделий, в травильные линии, а также утилизировать другие продукты регенерации (оксиды металлов). Так, уже отработанный процесс травления печатных плат, который свободен от проблем, связанных с образованием большого количества отходов и возникновением в процессе травления опасных и сложных, с точки зрения утилизации, соединений. Здесь травящий раствор регенерируется практически бесконечно — один раствор может работать в травильной машине до трех лет (см. рис. 1 [5]).

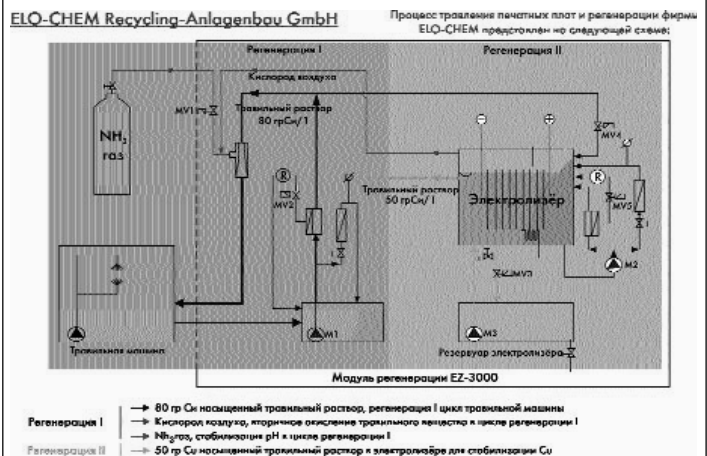


Рис. 1. Схема установки технологического процесса травления ПП

Процесс регенерации травящего раствора реализуется на установке EZ-3000. Он включает два этапа: на первом этапе происходит постоянное восстановление травильного раствора (регенерация I), на втором этапе происходит электролитическое восстановление меди из отработанного травильного раствора (регенерация II).

На этапе «регенерация I» происходит химический процесс восстановления двухвалентного тетрааминового комплекса меди до одновалентного. Металлическая медь окисляется и растворяется в щелочном растворе. Одновалентные ионы меди благодаря подаче кислорода проходят процесс повторного окисления до двухвалентных ионов меди, что позволяет использовать относительно небольшое количество травильного раствора в замкнутом цикле.

Необходимый для процесса окисления кислород нагнетается в травильную установку двумя насосами через электролизер, в котором он увлекает за собой образовавшиеся во время электролиза газы — кислород и аммиак. При этом применяется специальный травильный раствор CTS-Recycling-Etch, который принципиально соответствует известным травильным веществам на основе аммиака, однако используемый обычно хлорид меди заменен здесь на сульфат меди. Хотя это и влечет за собой уменьшение скорости травления, но дает возможность осуществления прямого электролиза травильного вещества, во время которо-

го не выделяется газообразный хлор; потеря скорости компенсируется присадкой ELO-Fast 40.

На этапе «регенерация II» в установке EZ-3000 часть травильного раствора, содержащего одновалентные ионы меди, направляется в модуль электролиза, где медь осаждается на катоде и снижает процентное содержание в нем меди. Осажденная на катоде металлическая медь извлекается листами, выделившиеся на аноде газы (кислород и аммиак) возвращаются в травильный раствор для поддержания процесса окисления меди.

Оба этапа пространственно разделены и протекают независимо друг от друга, хотя процессы травления и регенерации меди логически связаны между собой.

Совместное протекание регенерации I и II координируется двумя измерителями плотности травильных растворов и регулятором плотности тока в электролизере. Одно устройство измерения контролирует текущее значение плотности травильного раствора на этапе регенерации I и при достижении заданного значения автоматически включает регенерацию II (электролиз).

Второе устройство измерения плотности раствора контролирует концентрацию меди в травильном растворе в электролизере. Концентрация меди во время электролиза снижается, при снижении плотности раствора ниже заданного открывается магнитный клапан, через который травильный раствор из травильной машины поступает в электролизер. Вследствие этого концентрация меди в электролизере снова становится выше заданного значения, уровень травильного раствора в электролизере повышается, а избыток восстановленного травильного раствора переливается из электролизера в травильную камеру, где содержание меди в травильном растворе снижается.

Параллельный процесс контроля плотности растворов, концентрации меди в камере травления и в электролизере обеспечивает в масштабе реального времени ликвидацию повышенной концентрации меди в травильной камере.

Установка регенерации меди EZ-3000 состоит из модуля регенерации травильного раствора, насоса, двух устройств контроля плотности растворов, устройства контроля значения уровня pH и фильтрации, системы подачи охлаждающей воды с регулированием ее температуры, системы контроля уровня жидкости, системы измерения плотности тока электролизера, системы вытяжки газов и устройства обогрева во время пауз в работе. Установка визуализирует информацию о температуре травильного раствора в электролизере, о значении уровня pH и плотности тока электролиза, о состоянии технологического процесса, а также диагностическую информацию. Мощность модуля регенерации EZ-3000 составляет 2—5 кг меди в час.

За счет жестко поддерживаемых параметров травления система с травильным раствором на основе сульфата меди заменяет широко распространенные щелочные и кислотные растворы травления на основе хлорида меди и позволяет одновременно травить платы, изготавливаемые как по позитивному, так и по негативному методам. Травильная установка и модули регенерации могут быть разнесены в пространстве, их компоновка не критична.

Главным преимуществом электролиза является возможность получения на катоде свободно металла, при этом не происходит вторичного загрязнения стока.

В зависимости от требований к гальванопокрытию плотности тока в гальванической ванне варьируется. Но при постоянстве требований к качеству покрытия и варьировании площади гальванопокрытия, при неизбежном обеднении (во времени) содержимого ванны осаждаемым металлом приходится заботиться о регулировании, в реальном масштабе времени, плотности тока.

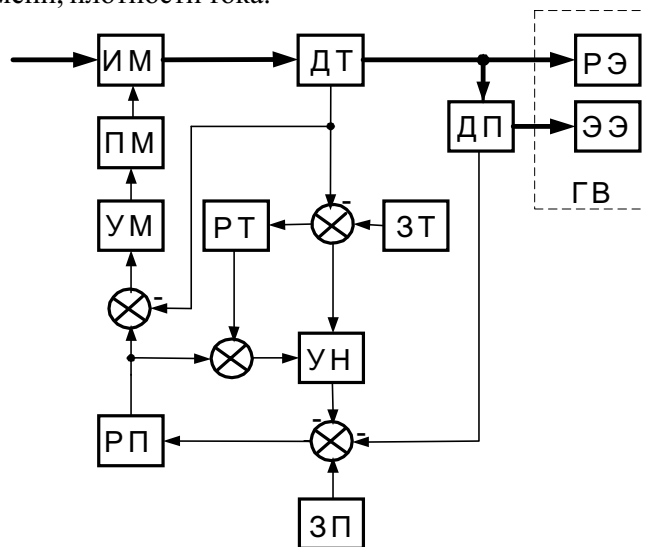


Рис. 2. Функциональная схема системы автоматического регулирования плотности тока в гальванической ванне

Автоматическое регулирование плотности тока может быть достигнуто системой, содержащей (рис. 2) исполнительный механизм (ИМ), датчик потребляемого тока (ДТ), рабочий электрод (РЭ) — объект, подвергающийся гальванической обработке, задатчик допустимого тока потребления (ЗТ), регулятор ограничения тока (РТ), регулятор плотности тока (РП), усилитель напряжения (УН), усилитель мощности (УМ), привод исполнительного механизма (ПМ), датчик плотности тока (ДП), эталонный элемент (ЭЭ) и четыре сумматора [6].

Эталонный электрод, имея единичную площадь поверхности контакта с электролитом в гальванической ванне (ГВ), позволяет на выходе датчика плотности тока однозначно оценить ее значение. По результатам сравнения с задатчиком плотности тока (ЗТ) через РП и ПМ поддерживается состояние ИМ на уровне, обеспечивающем заданное значение плотности тока и качество гальванопокрытия при максимизации использования (извлечения) цветных металлов и минимизации энергозатрат.

Использование автоматического регулирования плотности тока в гальванической ванне позволяет, кроме обеспечения заданного качества гальванопокрытия, значительно сократить расход металла и, что немаловажно, содержание металла в стоках.

Несомненным успехом в альтернативном производстве ПП было предложение, выдвинутое в 1968 году Марлеем и Тролсенем, о применении полиимидной пленки для создания на ее основе

## ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА

гибридных гибких интегральных схем (ГИИС) и соединительных шлейфов. Однако перенос из технологии ПП принципа сквозных отверстий создал ряд технических проблем, ставших причиной очень большой трудоемкости изготовления.

Вместе с тем предложение позволяет исключить из конструкции ПП сквозные отверстия в них, а из технологического цикла, соответственно, исключить химические процессы — травление меди, металлизацию палладием и медью сквозных отверстий, химические процессы травления отверстий в гибкой полиимидной пленке. Все это открывает возможность создания экологически чистого производства ПП и ГИИС без необходимости возведения очистных сооружений.

По предлагаемой технологии изготовления изделий электронной аппаратуры (проект) вместо фольгированного материала рекомендуется использовать любую полимерную пленку, металлизированную в

вакууме тонким (2—3 мкм) слоем меди, что неограниченно расширяет номенклатуру используемых материалов, т. к. ни один полимер, кроме полиимида, практически не поддается химическому травлению (как, например, полиэтиленовая и фторопластовая пленки). Полученная двухсторонняя гибкая схема припрессовывается на любое жесткое основание — пластмассу, картон, композиционный материал, металл. Высокая плотность проводников в слое достигается за счет отсутствия получаемых травлением переходных отверстий с их контактными площадками и за счет процесса осаждения меди реверсированным током из специального электролита, обеспечивающего минимальное боковое разрастание элементов (20—40%).

Конструктивно-технологические показатели процесса и самих печатных плат представлены в **таблице**.

Следует особо отметить преимущество одностроннего расположения электрорадиоэлементов (ЭРЭ) в новой конструкции плат, что делает удобным их

Характеристики	Стандартные ПП	Гибкие ПП на фольгированном полиимиде	ПП по проекту
Пример материала ПП	Стеклотекстолит, толщина 1—2 мм	Полиимид фольгированный, толщина 40 мкм	Фторопластовая пленка, толщина 20 мкм
Возможность выбора материала	Ограничена фольгированным стеклотекстолитом	Ограничена фольгированным с одной стороны полиимидом	Нет ограничений, возможно применение любого полимерного материала
Особенности технологического процесса	Сверление отверстий, их химическая металлизация. Химическое травление толстого слоя меди с поверхности (до 800 г меди с 1 м <sup>2</sup> )	Химическое травление полимерной пленки в местах отверстий. Химическое травление меди с поверхности (до 350 г меди с 1 м <sup>2</sup> )	Травлению подвергается только тончайшая пленка меди, нанесенная в вакууме (до 6 г меди с 1 м <sup>2</sup> )
Экологичность производства	Большой расход органических и неорганических веществ, требуется утилизация отходов — кислот, солей (до 1000 г/м <sup>2</sup> ). Обязательно наличие очистных сооружений	Большой расход химических веществ — органических травителей, кислот, солей и т. п. (300—400 г/м <sup>2</sup> ). Обязательно наличие очистных сооружений	Не требуются очистные сооружения. Достаточно цеховой установки сухой утилизации отходов
Минимальная ширина проводников и зазоров, мкм	150	100	50
Минимальный диаметр переходного отверстия, мкм	300	100	20 (электропереход)
Минимальный размер контактной площадки под переходное отверстие, мкм	600×600	500×500	100×100
Потери поверхности из-за использования сквозных отверстий, %	до 30	до 30	—
Величина бокового разрастания проводника, %	>100	>100	20—30
Плотность проводников в слое, мм <sup>-1</sup>	2—3	3—4	6—8
Тепловое сопротивление системы "кристалл—плата—окружающая среда": в естественных условиях, °С/Вт	10—20	Нет данных	0,5—1,2 (металл—подложка)
с принудительным воздушным охлаждением, °С/Вт	6—12	Нет данных	0,1—0,4 (металл—подложка)

групповой монтаж, а также облегчает прозвонку цепей (известно, в какую долю цены обходится электрическая проверка многослойных плат с двухсторонним расположением ЭРЭ). В то же время обратная сторона основания может быть использована для расположения другой гибкой платы, что особенно важно в случае их электрической связи (функционального взаимодействия). В этом варианте не требуется объединительной платы для их коммутации через дополнительные разъемы (соединить можно одним или несколькими шлейфами).

Двухсторонняя гибкая плата является базовым элементом построения многослойной структуры. Вертикальная электрическая связь между отдельными платами осуществляется в процессе монолитизации пакета при его прессовании к основанию. Учитывая высокую плотность проводников в каждом электрическом уровне, число слоев готовой многослойной печатной платы (МПП) значительно сокращается по сравнению с типовой МПП.

Сравнительный анализ технологических операций производства ПП по проекту и стандартной технологии показывает, что значительная часть оборудования, применяемого для изготовления ПП традиционным способом, может быть использована по прямому назначению при переходе на новую технологию. Это относится к оборудованию для двухстороннего экспонирования, нанесения слоя защиты, прессования, к гальваническим установкам, сверлильному оборудованию. Поэтому для участков (цехов), оснащенных современным прогрессивным оборудованием, при переходе на новую технологию больших капитальных затрат не предвидится.

Следует отметить, что производство ПП 5-го и выше класса точности потребует для фотолитографических (жидкостных) операций наличия «чистых» комнат, как это имеет место в микроэлектронике.

**В** сбрасываемых водопотоках содержится огромное количество дефицитных металлов в виде оксидов, гидрооксидов, солей и других соединений. Применяемые на большинстве предприятий реакторные сооружения не удовлетворяют современным требованиям к очистке стоков и не обеспечивают их утилизацию. В результате на химические свалки попадают обезвреженные и нейтрализованные отходы-отвалы с содержанием ценных металлокомпонентов.

Наиболее эффективным подходом к решению данной проблемы является внедрение локальных малоотходных технологий, предусматривающих поэтапное извлечение ценных соединений, их возврат в технологический цикл, вторичное использование очищенной промывной воды, а также получение товарных форм утилизируемых соединений [5].

Процесс комплексной переработки медьсодержащих стоков травления печатных плат с целью получения хлорокиси меди (ХОМ) и хлорида аммония реализует достаточно эффективную технологическую схему, обеспечивающую экологическую безопасность производства на всех стадиях процесса, исключая образование токсичных отходов, газовых выбросов и загрязнение сточных вод ионами тяжелых металлов. Он предписывает: использование сис-

темы оборотного водоснабжения и возвращения массопотоков в технологический цикл; непрерывность процесса с получением товарных продуктов утилизации, соответствующих по качеству их промышленным аналогам (для ХОМ — ГОСТ 13200–75, для хлорида аммония — ГОСТ 2210–73); возможность утилизировать как щелочные, так и кислые травильные стоки с извлечением до 96–98% меди и до 97% хлорида аммония; высокую производительность процесса, в котором при переработке 5 м<sup>3</sup> отходов получается 1000 кг ХОМ и 1300 кг хлорида аммония.

Реализация данной технологии осуществляется на блочно-модульном комплексе, представляющем собой замкнутую технологическую систему из двух локальных установок для утилизации меди из травильных стоков и хлорида аммония из солевых потоков от производства ХОМ. В основе осаждения хлорокиси меди лежит реакция взаимодействия медно-аммиачного комплекса травителя и технической соляной кислоты. Процесс включает следующие технологические стадии: синтез и осаждение суспензии ХОМ; отмывку реакционной массы от свободного хлорида аммония; фильтрацию осадка; сушку; приготовление товарной формы. Хлорокись меди может быть получена в виде двух препаративных форм: 90%-ного смачивающегося порошка (с. п.) и 30%-ного суспензионного концентрата (с. к.) — пасты.

Для приготовления пастообразной модификации в технологии утилизации предусмотрена дополнительная стадия измельчения и смешивания влажного отфильтрованного осадка ХОМ с целевыми добавками до получения однородной массы. Отработка и оптимизация процесса утилизации с отбором проб для исследования проводились на стендовой экспериментальной установке, смоделированной как лабораторный вариант технологической линии для опытно-промышленного получения ХОМ. При этом установлены, а затем и адаптированы к производственным условиям переработки стоков концентрационные соотношения и режимы процесса, а именно:

- 1) использование в качестве сырья отработанных растворов медно-аммиачного травления печатных плат с содержанием меди по комплексу  $120 \pm 20$  г/л;
- 2) применение в качестве нейтрализующего реагента раствора технической соляной кислоты с оптимальной концентрацией, обеспечивающей: максимальную скорость и полноту осаждения меди; достижение рабочего значения рН реакционной массы; образование легкорастворимого побочного продукта — хлорида аммония, удаляемого из осадка при промывках до нормативной концентрации; образование осадка определенного гранулометрического состава, влияющего на полноту осаждения меди, формирование хлорокисного соединения и скорость фильтрации; создание теплового режима реакции нейтрализации, исключая нагрев раствора выше 40–60°C;
- 3) создание оптимальной кислотности реакционной массы, т. к. повышение рН приводит к растворению ХОМ и появлению в пульпе свободного хлорида аммония; при снижении рН в растворе присутствуют непрореагировавшая медь и несвязанная соляная кислота;
- 4) применение двукратной промывки осадка ХОМ в реакторе объемом воды, вдвое превышающим объем

промываемой массы, с целью удаления из нее водорастворимых хлоридов;

5) использование вакуумной фильтрации и подбор оптимальным путем оптимальной толщины слоя осадка на фильтре (единовременная загрузка большой массы ХОМ приводит к снижению скорости фильтрации и увеличению времени проведения данной операции);

6) применение технологического оборудования, обеспечивающего безопасность производства и качественное проведение всех стадий утилизации в соответствии с разработанной научно-технической документацией на процесс.

Опыт использования подобных технологий показывает, что реагентные методы в сочетании с гравитационным отделением загрязнений не позволяют достичь высокой степени очистки и организовать водооборот.

Более перспективно использование электрохимических, ионообменных и мембранных технологий, многие из которых разрабатываются и внедряются в мировой практике. Чаще всего в производственной практике для удаления ионов тяжелых металлов, в частности, меди, используют реагентный метод, заключающийся в осаждении металлических ионов при добавлении к стоку соответствующего реагента. Его достоинство — простота, а недостатки — в сток вводится новое химическое вещество, т. е. новое загрязнение, кроме того, полученные обводненные осадки имеют большой объем.

С целью создания безотходного производства хлорокси меди с бессточной системой водообеспечения разработана схема рационального использования образующихся при утилизации водопотоков. Данная схема предусматривает: возврат части потоков в технологический цикл на стадию промывки суспензии ХОМ в реакторе и на фильтре; применение массопотоков с содержанием хлорида аммония до 17% для приготовления и корректировки травильных растворов меди с рабочей концентрацией аммиачной соли 4—10%; утилизацию из сточных потоков товарного продукта — кристаллического хлорида аммония по разработанной технологии.

Метод извлечения хлорида аммония из водно-солевых масс производства ХОМ включает стадии: упаривание и отгонку воды (дистиллята); кристаллизацию упаренной пульпы; вакуумную фильтрацию осадка; сушку готового продукта.

Ведение процесса по описанной технологии не влечет за собой образования сточных вод, твердых отходов и газовыделений. Процесс осуществляется при постоянном аналитическом контроле сырья, реакционной массы и конечного продукта. Утилизированный хлорид аммония является аналогом технического химката, выпускаемого по ГОСТ 2210–73; товарная форма может содержать 0,2—2,0% остаточной меди.

Таким образом, в основе комплексной утилизации травильных стоков лежит объединенная технологическая схема извлечения меди в виде ее хлорокси и дополнительного продукта — хлорида аммония.

В процессе адаптации технологии к производственным условиям эксплуатации установлены: материальный баланс используемого сырья, реагентов процесса и полупродуктов для получения 1 т ХОМ и 1 т хло-

рида аммония; блок-схемы безотходной реализации массопотоков указанных производств; аналитический и метрологический контроль производств и управления процессом утилизации; основные правила безопасной эксплуатации технологического оборудования и др.

Хлорокись меди, утилизируемая из травильных стоков, в виде двух товарных форм (90%-ный с. п. и 30%-ный с. к.) является высокоэффективным фунгицидом, широко применяемым в сельском хозяйстве для подавления болезней плодово-овощных и ягодных культур. Оба препарата ХОМ пожаро- и взрывобезопасны.

Биологическая активность товарных форм ХОМ, утилизированных из травильных стоков, изучена специалистами НИИ химических средств защиты растений в полевых условиях на ряде распространенных культур (картофеле, томатах, луке, огурцах, хмеле и др.) сравнительно с эталоном — фунгицидом производства ПО “Химпром”. Было установлено: товарные формы ХОМ, полученные из медьсодержащих травильных стоков, не уступают по своим свойствам эталону и могут использоваться в сельском хозяйстве; фунгицид на основе ХОМ из травильных растворов не оказывает токсического воздействия на сельхозпродукты; исследуемые формы ХОМ обладают высокой биологической активностью, что наиболее выражено при трехкратной обработке культур с нормой расхода фунгицида по действующему веществу 1,6—2,0 кг/га.

Данная технология создает предпосылки для организации производства фунгицида, потребность в котором для сельского хозяйства СНГ составляет свыше 1000 т/год. Для сравнения: получение ХОМ промышленным способом требует применения дефицитного сырья (медный лом, хлор электролитический, технический мел) и проведения экологически неблагоприятных стадий (переплавка меди, ее чешуирование, хлорирование раствора и т. п.). Производство хлорида аммония также связано с такими дорогостоящими реагентами как аммиак и соляная кислота.

\*\*\*

Использование вышеописанных технологий гальванического производства позволяет осуществлять и травление, и гальванопокрытие поверхностей при оптимальном расходе энергии и материалов, а также при возврате технологических сред в производство, что в совокупности обеспечивает ресурсосбережение при защите среды обитания человека от опасного ее загрязнения.

#### ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Черняев В. Н. Физико-химические процессы в технологии РЭА.— М.: Высшая школа, 1987.
2. Грилихес С. Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов.— Л.: Машиностроение, 1977.
3. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод.— М.: Химия, 1984.
4. Гарбер М. И. Ресурсосберегающая технология гальванических покрытий.— М.: Машиностроение, 1988.
5. Зайцев А. Н. Технологические преимущества электрохимической обработки // Технология, оборудование, материалы.— 2003.— № 4.— <http://www.mte.ru>.
6. Пат. 1783470 SU. Система автоматического регулирования плотности тока в гальванической ванне / М. Д. Скубилин, И. М. Скубилин.— 1992.