

РЕЦИКЛИРАНЕ НА ОЛОВНО-КАЛАЕНИ ДРОСИ С БОРСЪДЪРЖАЩИ ВЕЩЕСТВА

Бисерка Лучева¹, Цоньо Цонев², Петър Илиев¹

¹ Химикотехнологичен и металургичен университет, 1756 София, plasma@uctm.edu

² "Т & Б Салдаре" ООД, 1734 София, saldare@dir.bg

РЕЗЮМЕ. Оловно-калаените дроси са отпадъчен продукт при производството на печатни платки по метода спойка-вълна. Те се генерират при взаимодействието на течния припой с въздушната атмосфера и се характеризират с голямо количество увлечен припой.

Целта на настоящата работа е да се провери експериментално възможността за рециклиране на оловно-калаените дроси с борсъдържащи вещества и да се определят оптималните параметри на процеса.

Експериментално е изследвана възможността за рециклиране на оловно-калаените дроси с боракс, борна киселина и смес от боракс и борна киселина в съотношение 1:1; 1:2 и 2:1. Определено е влиянието на температурата и времето на задържане при дадена температура върху добива на метал при процеса на рециклиране. Най-висок добив - 93 % се реализира при рециклирането на оловно-калаените дроси със смес от боракс и борна киселина в съотношение 1:2. Разработеният процес на рециклиране на оловно-калаени дроси със смес от боракс и борна киселина в сравнение с карботермичната редукция на дросите осигурява по-висок добив на метал при по-ниска температура и по-малка продължителност на процеса.

При рециклирането на прахообразните оловно-калаените дроси, класифицирани като опасни отпадъци, съгласно разработената технология се получава стъкловидна шлака и припой, който след корекция на химичния състав може да бъде използван отново за производството на печатни платки.

RECYCLING OF LEAD SOLDER DROSS USING BORON CONTAINING COMPOUNDS

Biserka Lucheva¹, Tsonio Tsonev², Petar Iliev¹

¹ University of Chemical Technology and Metallurgy, 1756 Sofia, plasma@uctm.edu

² T&B Saldare Ltd, 1734 Sofia, saldare@dir.bg

ABSTRACT. The lead solder dross is waste product from the manufacture of printed circuit boards by wave soldering. They are generated by reactions between liquid solder with air atmosphere and are characterized by a large amount of metal solder.

The main purpose of this work is to verify experimentally the possibility for recycling of lead solder dross using boron containing compounds and to determine the optimal process parameters.

The possibility of processing of lead solder dross is experimentally studied using borax, boric acid and a mixture of borax and boric acid in proportion 1:1, 1:2 and 2:1. The influence of temperature and retention time at a given temperature on the yield of the recycling process is determined. The highest yield – 93 % is realized at recycling of dross using a mixture of borax and boric acid in proportion 1:2. The developed process for solder dross recycling using boron containing compounds provides a higher yield at lower temperature and shorter duration of the process compared with carbothermal reduction of dross.

The recycling of lead solder powdered dross which classified as hazardous waste under developed technology gets glassy slag and solder, which after correction of the chemical composition can be used again for production of PCB.

Въведение

Sn-Pb дроси са отпадъчен продукт при производството на печатни платки по метода спойка-вълна. Те се генерират при взаимодействието на течния припой с въздушната атмосфера и се характеризират с голямо количество увлечен припой. Степента на окисляване на припоя зависи от редица фактори – температура, специфична повърхност на метала, концентрация на кислорода, концентрация на влага във въздуха, химичен състав на припоя, наличие на защитна атмосфера и др. (Strauss, 1998).

От 1 юли 2006 г. влезе в действие Директива на Европейския съюз RoHS (Restriction of use of certain Hazardous Substances), с която се забранява в електротехническите и електронните продукти да се използват (над определени допустими максимални

стойности) шест опасни субстанции, между които е и оловото.

Безоловните технологии налагат въвеждането на нови сплави за запояване, нови флюсоващи вещества, нови изисквания към топлоустойчивостта на компонентите, нови диелектрични материали и покрития на платките, преконфигуриране и промяна в технологичните настройки на оборудването, преминаване към спояване в азотна атмосфера. Припоите, несъдържащи олово имат с около 40 °C по-висока температура на толене от оловните припои. Увеличава се също времето на запояване, което се отразява негативно върху качеството на спойката.

Прилагането на безоловните припои води до образуването и на по-голямо количество дроси, ако не се използват защитни атмосфери (Puttlitz and Stalter, 2004).

Независимо от ограниченията, наложени от Европейския съюз за забрана на олово в припоите, все още Sn-Pb припой се използват в електрониката, тъй като те осигуряват производството на по-качествена продукция.

През последните години са разработени различни механични и химични методи за предотвратяване или намаляване на количеството дроси, образуващи се при окисляването на ваната припой при производството на печатни платки. Разработени са инсталации за отделяне на увлечения припой от оксидната фаза, които много често са интегрирани с машините спойка-вълна. От оксидната фаза припоят може да бъде извлечен чрез карботермична редукция.

Цел на изследванията

Целта на настоящата работа е да се провери експериментално възможността за рециклиране на оловно-калаените дроси с борсъдържащи вещества и да се определят оптималните параметри на процеса.

Характеристика на оловно-калаените дроси

В резултат на проведени експерименти (Lucheva, 2010) е определено, че изследваните Sn-Pb дроси (фракция – 1 mm) (Фиг.1) съдържат 74,30 % метална фаза със съдържание на калай 59,36 % и на олово 40,44 %. Чрез рентгенофазов анализ на дросите са идентифицирани калай, олово и SnO, а по химичен начин е определен съставът на оксидната фаза – 22 % SnO и 2,5 % PbO.



Фиг.1. Оловно-калаени дроси

Рециклиране на оловно-калаени дроси с боракс

Бораксът е една от най-важните добавки при топенето на цветни метали и сплави, тъй като той осигурява образуването на глазура на стените на тигела, предотвратява достъпа на кислород и разтваря оксидите на металите. Бораксът е сол на тетраборната киселина и съществува в свободна форма във вид на кристалохидрата – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. При температура 350-400 °C се отделя голяма част от кристализационната вода, което води до нежелателно вспеняване. При бавно

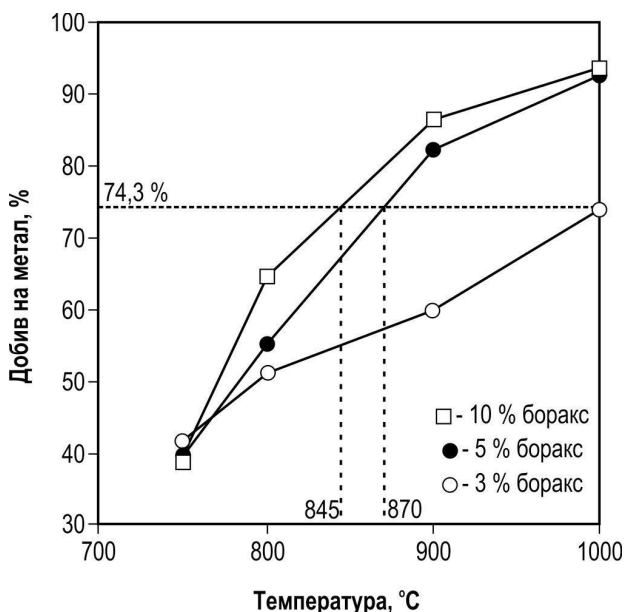
нагриване до температура 741 °C бораксът отделя цялата си кристализационна вода и се превръща в калциниран боракс, който при нагриване вече не се вспенява. При понататъшното нагриване той се разпада на натриев метаборат и борен триоксид, които се сплавяват в течно състояние:



Повечето от оксидите на металите взаимодействат с борния триоксид и се превръщат в метаборати. Натриевият метаборат, съдържащ се в стопения боракс лесно се смесва с новообразуващите се борати и бързо ги изнася от зоната на стопилката и освобождава място за нови активни частици на борния триоксид. При температури под 900 °C на повърхността на стопилката се образува вискозен слой шлага, през който нови активни частици не попадат на повърхността на метала.

Влияние на температурата върху добива на метал при процеса на рециклиране на оловно-калаени дроси с боракс

Проби от 100 g оловно-калаени дроси, смесени с определено количество боракс (3, 5 и 10 % от масата на дросите) са нагривани до различни температури, извлеченият метал се претегля и се изчислява добива на метал. За всички експерименти от тази серия времето на задържане при дадена температура е 10 min. Експерименталните резултати са представени на Фиг.2.



Фиг. 2. Влияние на температурата върху добива на метал при процеса на рециклиране на оловно-калаени дроси с боракс

От графиката (Фиг.2) се вижда, че с увеличаване на количеството боракс при една и съща температура добивът на метал се увеличава. При по-ниските температури металната фаза е отделяна чрез механично пресоване на вискозната стопилка. При температура 750 °C независимо от количеството боракс постигнатият добив е около 40 %. При съдържание на боракс 5 и 10 % от масата на дросите при температура 1000 °C е постигнат най-висок добив – 92 %.

Цялата метална фаза, съдържаща се в дросите (74,3 %) се извлича при температури – 845, 870 и 1000 °C при използване на съответно 10, 5 и 3 % боракс. При по-високи от посочените температури количеството на металната фаза се увеличава. Най-вероятно образувалите се борати при взаимодействието на оксидната фаза на оловно-калаените дроси с борния оксид са термично нестабилни и се разлагат по получаването на калаен монооксид и борати с друг химичен състав. От своя страна калаеният монооксид диспропорционира по реакцията:

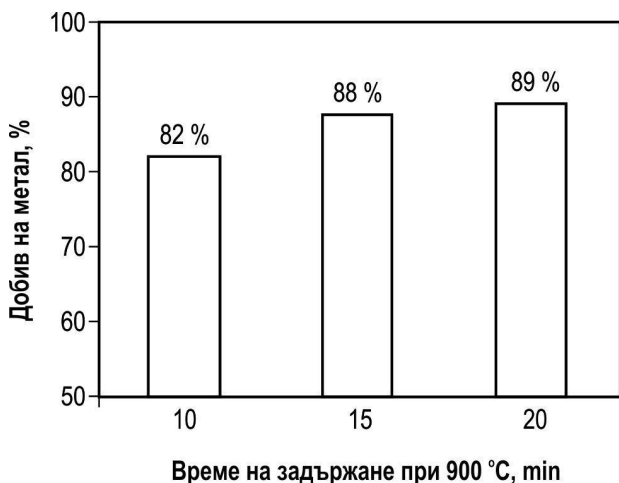


Протичането на реакция (2) води до получаването на метален калай, респ. до увеличаване на извлечения метал при рециклирането на дросите с боракс. Докато при производството на калаено боратни стъкла, които се използват като електроди в литиево йонните батерии, диспропорциониранието на SnO е крайно нежелана реакция (Ророва, Е. 2007), то рециклирането на дросите се основава на нея.

При рециклирането на оловно-калаените дроси с боракс се получават две стопилки – метална и стъкловидна. Стъкловидната фаза много бързо застива след изваждане на тигела от пещта, което прави лесно отливането на метала. За експериментите са използвани и графитови и керамични тигли. Резултатите от плавките, проведени при едни и същи условия, но в различни тигли са идентични, т.е. не зависят от материала на тигела.

Влияние на времето на задържане при определена температура върху добива на метал при процеса на рециклиране на оловно-калаени дроси с боракс

Изследвано е влиянието на времето на задържане при дадена температура върху добива на метал на процеса на рециклиране на оловно-калаени дроси с боракс. Условията, при които са реализирани тези експерименти са следните – температура 900 °C, 100 g дроси, 5 % боракс. Резултатите от експериментите са представени на Фиг. 3.



Фиг.3. Влияние на времето на задържане при определена температура върху добива на метал при процеса на рециклиране на оловно-калаени дроси

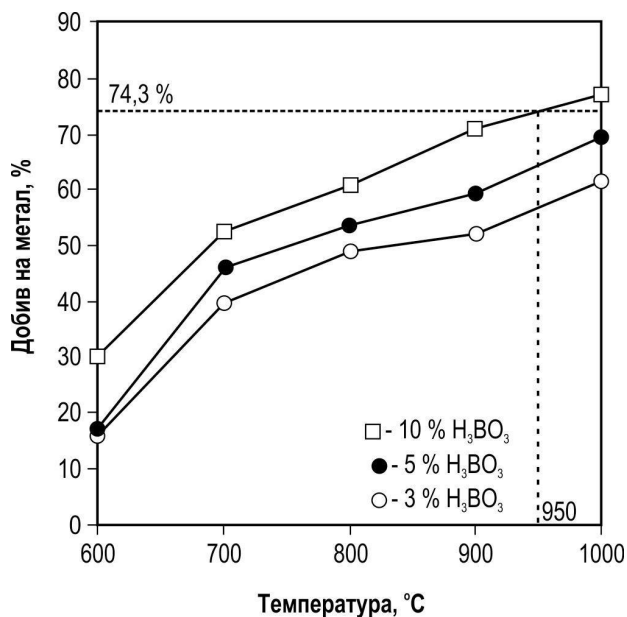
Представените резултати показват, че увеличаването на времето на задържане при дадена температура над 15 min на практика не води до увеличаване на добива на метал.

Рециклиране на оловно-калаени дроси с борна киселина

Борната киселина при температура над 170 °C дехидратираща като образува метаборна киселина HBO₂. Тя се топи при температура около 236°C и при нагряване над 300°C дехидратираща, като образува тетраборна киселина или пироборна киселина H₂B₄O₇. Понататъшното нагряване води до образуване на В₂О₃.

Тъй като в резултат на термичното разлагане на борната киселина се отделя борен оксид, който взаимодейства с оксидната фаза на дросите, се предполага, че резултатите от рециклирането на оловно-калаените дроси с борна киселина ще бъдат аналогични на тези при използване на боракс.

Но експериментите, проведени при различни температури и при различно количество борна киселина показват, че достигнатият добив е значително по-нисък от този, реализиран при рециклирането на дросите с боракс (Фиг. 4).



Фиг.4. Влияние на температурата върху добива на метал при процеса на рециклиране на оловно-калаени дроси с борна киселина

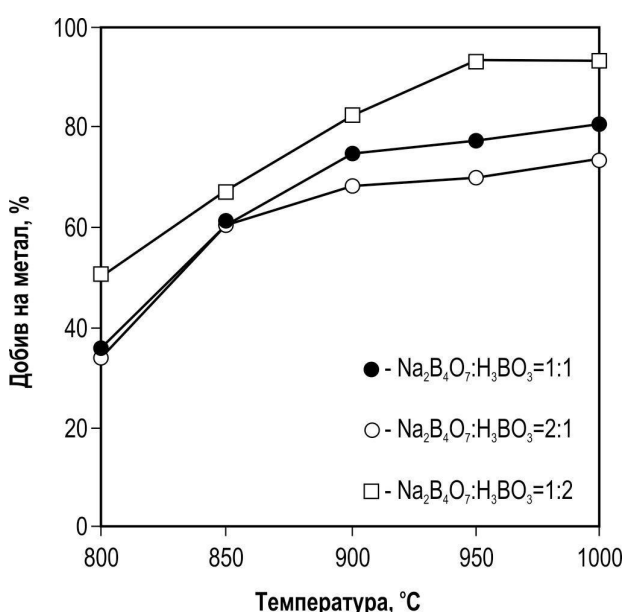
Това може да се обясни с отсъствието на офлюсовач агент, каквато роля играе натриевия метаборат, съдържащ се в стопения боракс. Както се вижда от Фиг.4 при рециклирането на дросите с 3 и 5 % H₃BO₃ не се извлича цялата метална фаза, съдържаща се в тях в разглеждания температурен диапазон. При използване на 10 % H₃BO₃ при температури над 950 °C образувалите се борати се разлагат, което води до слабо увеличаване на добива.

Рециклиране на оловно-калаени дроси със смес от борна киселина и боракс

При работа с припои с висока температура на топене много често като флюс се използва смес от боракс и борна киселина в различни съотношения, като е спорен въпросът кое съотношение дава най-добри резултати.

Проведени са експерименти за рециклиране на оловно-калаени дроси със смес от боракс и борна киселина в съотношение 1:1; 1:2 и 2:1.

При тази серия експерименти масата на дросите е 100 g, а масата на сместа борна киселина и боракс е 5 g. Резултатите от проведените експерименти са представени на Фиг.5. Най-висок добив се получава при използване на смес от боракс:борна киселина = 1:2. При температура над 950 °C при това съотношение добивът остава практически постоянен.



Фиг.5. Влияние на температурата върху добива на метал при процеса на рециклиране на оловно-калаени дроси със смес от борна киселина и боракс

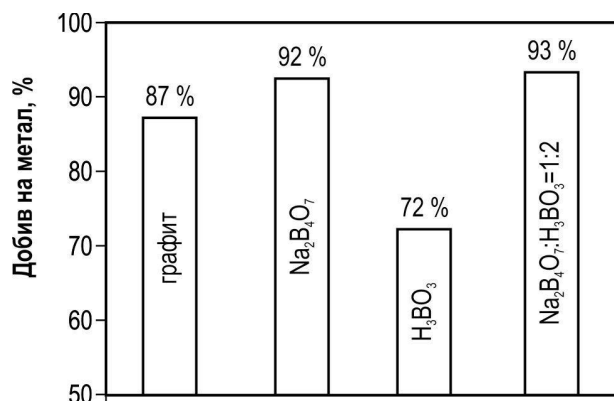
Количеството на боракса е сравнително малко при тази серия експерименти, което намалява опасността от изкипяване на стопилката и поради това не е необходимо той предварително да бъде стопен.

Сравнение между разгледаните процеси за рециклиране на оловно-калаени дроси

В резултат на предишни експерименти за рециклиране на оловно-калаени дроси чрез карботермична редукция са получени следните оптимални условия за протичане на процеса, при които постигнатият добив е 87 %:

- температура - 1000 °C;
- продължителност на редукцията - 20 min;
- количество редуктор – 6 % от масата на шихтата.

Сравнение на най-високия постигнат добив на метал при рециклирането на оловно-калаени дроси с графит, боракс, борна киселина и смес боракс:борна киселина=1:2 при температура 1000 °C е представено на Фиг. 6.



Фиг.6. Сравнение на най-високия постигнат добив на метал при рециклирането на оловно-калаени дроси с графит, боракс, борна киселина и боракс:борна киселина=1:2

Резултатите от експериментите ясно показват, че най-висок добив - 93 % се реализира при рециклирането на оловно-калаените дроси със смес от боракс и борна киселина в съотношение 1:2. Освен това постигнатият висок добив е получен и при по-ниска температура и по-малка продължителност на процеса.

При рециклирането на прахообразните оловно-калаените дроси, класифицирани като опасни отпадъци със смес от боракс и борна киселина се получава стъкловидна шлака (Фиг.7) и припой, който след корекция на химичния състав може да бъде използван отново за производството на печатни платки (Фиг.8).



Фиг. 7. Стъкловидна шлака



Фиг. 8. Блокчета припой

Заклучение

В резултат на проведените експерименти е установено, че оловно-калаените дроти, отпадъци при производството на печатни платки могат да бъдат рециклирани с борсъдържащи вещества – боракс, борна киселина или смес от тях при висок добив на метал до получаването на годен припой.

Предложеният процес е възможен най-вероятно благодарение на термичната нестабилност на калаените борати и диспропорционирането на калаения оксид.

Разработеният процес на рециклиране на оловно-калаени дроти със смес от боракс и борна киселина в сравнение с карботермичната редукция на дротите осигурява по-висок добив на метал при по-ниска температура и по-малка продължителност на процеса.

Препоръчана за публикуване от Редакционен съвет

В резултат на рециклирането на оловно-калаените дроти с борсъдържащи вещества освен припой, се получава стъклообразна шлака, с което се елиминират строгите мерки по съхранението и транспортирането ѝ.

Литература

- Лучева Б., П. Митева, Цв. Ангелов, 2010. Анализирани на Sn-Pb дроти, отпадъци от производството на печатни платки. В: *VII научна постерна сесия*, ХТМУ, 63 стр.
- Popova E., Y.Dimitriev, 2007. Tin-based amorphous and composite materials. *J Mater Sci*, 3358–3366.
- Puttlitz, K., K. A. Stalter. 2004. Handbook of Lead-free Solder Technology for Microelectronic Assemblies, p.1015
- Strauss, R., 1998. SMT Soldering Handbook - Surface Mount Technology (2nd ed.), p.389.