

Metody odzysku złota z odpadów w mikroelektronice

1. WSTĘP

Powłoki ze złota i jego stopów są szeroko stosowane w mikroelektronice. Złoci się ażury montażowe, metalowe podstawy obudów elementów dyskretnych i układów scalonych, ścieżki obwodów drukowanych, kontakty.

Z powstających w procesie produkcji braków należy przed ich złomowaniem lub w celu powtórnego pozłocenia usunąć powłokę złotą, a cenny metal wydzielić z roztworu.

Celem niniejszego artykułu jest dokonanie przeglądu metod odzysku złota oraz omówienie wyników badań własnych dotyczących zastosowania w przemyśle mikroelektronicznym jednej z metod zagospodarowania odpadów zawierających złoto.

2. CHEMICZNE METODY ODZYSKU ZŁOTA

2.1. Wprowadzenie

Metody chemiczne roztworzenia złota oparte są głównie na cyjankach, ze względu na ich zdolność tworzenia trwałych kompleksów ze złotem na pierwszym i trzecim stopniu utlenienia. Potencjał złota w takich roztworach - zgodnie z równaniem Nernsta - przesunęła się w kierunku potencjałów ujemnych. Pozwala to na zastosowanie szeregu związków chemicznych, organicznych i nieorganicznych, które w takim środowisku utleniają złoto. Proces odzysku złota jest w tym przypadku złożony, bo wymaga oddzielnego etapu wydzielenia złota z roztworu drogą redukcji chemicznej lub elektroredukcji. Nieliczne tylko metody spotykane w literaturze

opierają się na roztworach bezcynkowych. W tabelicy I zestawiono chemiczne metody usuwania powłok złotych. W tabelicy II zestawiono metody redukcji złota z roztworów.

Tablica I

Zestawienie chemicznych metod usuwania powłok złotych

Rodzaj podłoża	Przykładowy skład roztworu odzłaczającego	Temperatura rozpuszczania	Dane dodatkowe o przebiegu procesu	Oдноśnik literaturowy
Fe, stopy Fe	KOH - 0,01%	pokojowa	przepuszczanie przez roztwór powietrza	1
Fe, stopy Fe	NaCN lub KCN 0,5-5,0%	pokojowa	przepuszczanie przez roztwór powietrza lub tlenu albo dodatek H ₂ O ₂ lub Na ₂ O ₂	2,12
Cu, stopy Cu, Fe, stopy Fe, Ni	Na ₂ Zn/CN ^x /4-0,122 M/dm ³ : m-nitrobenzeno-sulfonian sodowy, -0,13 M/dm ³ , NaOH-0,12 M/dm ³	60-65°C	pH=11,5-13,0 wprowadzenie wolnych jonów CN ⁻ zwiększa szybkość rozpuszczania złota, a zmniejsza selektywność roztworu w stosunku do Cu i Ni. Wskazane dla stali.	3
Ceramika, tworzywa, wolfram	woda królewska: HCl+HNO ₃ /3+1/	pokojowa	-	-
Chrom	HCl+HNO ₃ +CH ₃ COOH /3+1+3/	pokojowa	-	13
Ruda złotośna	Etanolowy roztwór J ₂	pokojowa	-	14
Cu, stopy Cu, Ni, Fe, stopy Fe, tworzywa, ceramika	10cz.wag.H ₂ O:0,7 cz.-20cz.wag.KJ: :1cz.wag.J ₂	35-40°C	reduktor SO ₂ lub w środowisku alkalicznym hydroksylamina lub hydrazyna	15
Płytki krzemowe	Tiomocznik, HCl, FeCl ₃ , dodatek 30% H ₂ O ₂	pokojowa	-	16
Fe, stopy Fe	NaCN-5-10% Na ₂ S ₂ O ₈ -2-10% ZnCl ₂ -0,5-2% Octan sodowy-0,5-2% Kwas cytrynowy 0,5-2%	70°C	roztwór trwały kilka godzin	21

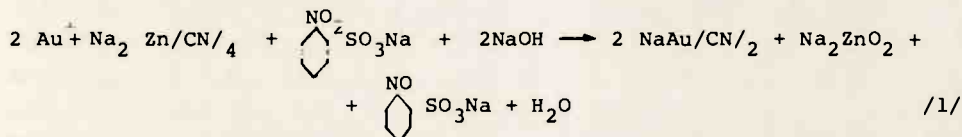
Zestawienie metod redukcji złota

Rodzaj roztworu zawierającego Au	Stosowany reductor	Temperatura procesu	Dane dodatkowe oprzebiegu procesu	Odnosnik literatury
Cyjankaliczny	Pył Zn	60°C	katalizowanie reakcji octanem ołowiu 0,5 g/dm ³	6,7
Cyjankaliczny	Na ₂ S ₂ O ₄	nie podano	-	8
Cyjankaliczny	Na ₂ S ₂ O ₄ , NH ₂ NH ₂ ·H ₂ O	65°C	1/ z dodatkiem aldehydów 2/ przy wysokim stężeniu CN ⁻ następuje wtórne rozpuszczenie Au	9
Cyjankaliczny	Na ₂ S ₂ O ₄	65°C	1/ z dodatkiem aldehydów 2/ dodatek octanów metali alkalicznych w celu zapobiegania rozpuszczaniu Au	10
Cyjankaliczny	Na ₂ S ₂ O ₄ , N ₂ H ₄ ·H ₂ SO ₄	85°C	z dodatkiem aldehydów i następnie H ₂ O ₂	12
Cyjankaliczny	Katodowa redukcja na elektrodzie grafitowej	40°C	1/ mieszanie 2/ katody i anody grafitowe	21
Chlorkowe kompleksy Au /w obecności HNO ₃ /	Na ₂ SO ₃ , NaHSO ₃ , Na ₂ S ₂ O ₄	80°C		22
Chlorkowe kompleksy złota	SO ₂ , H ₂ O ₂ , kwás szczawowy	pokojowa		

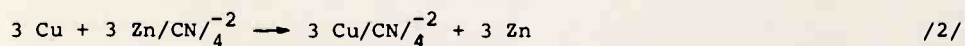
2.2. Cyjankowe roztwory odzłacające

Rozcieńczone roztwory cyjanku sodu stosowano do rozpuszczania złota w niskoprocentowych rudach. W celu utlenienia złota przepuszczano powietrze przez roztwór [1]. Roztwór cyjanku sodu lub potasu o stężeniu kilku do kilkudziesięciu g/dm³ stosowano do rozpuszczania złotych powłok galwanicznych, dozując stopniowo roztwór nadtlenku wodoru /30%/ , nadtlenek sodu lub przepuszczając tlen, albo powietrze [2].

Ogromny postęp wniosło zastosowanie jako utleniaczy nitrozwiązków aromatycznych. Grunwald [3] opatentował różne wersje roztworów odzłacających, opartych na tej grupie związków. Roztwory zaproponowane przez Grunwalda mają tę zaletę, że nie naruszają podłoża z miedzi lub niklu. Autor pracy [4] stwierdził, że selektywność cyjankowych roztworów z organicznymi utleniaczami w stosunku do niklu i miedzi wzrasta wraz z obniżeniem stężenia wolnych jonów cyjankowych w roztworze, w wyniku wprowadzenia jonów cynku. W takim przypadku sumaryczny przebieg roztwarzania złota opisuje równanie:



Reakcja /1/ zachodzi, gdy na powierzchni znajduje się warstwa złota. Po jej usunięciu powstaje - zgodnie z reakcją /2/ - warstwa cynku, zapobiegająca strawieniu podłoża.



Pietrzak z zespołem [5] wprowadził do roztworów tego typu substancje powierzchniowo czynne oraz hydroksykwasy alifatyczne i ich sole katalizujące rozpuszczanie złota, zwiększając przez to szybkość i skuteczność odzłacania zatłuszczonych detali. Powierzchnia detali wykonanych z żelaza i jego stopów, miedzi, niklu, ceramiki pozostaje praktycznie nienaruszona i nadaje się do ponownego pozłocenia lub nałożenia innej powłoki.

2.3. Redukcja złota w obecności cyjanków

Redukcja złota do postaci metalicznej z cyjankowych roztworów prowadzi do odzyskania tego metalu w postaci wysokoprocentowego złomu. Zwykle stosowano jako reduktor pył cynkowy /ok. 325 mesh/ w środowisku alkalicznym. Do roztworu dodawano niewielką ilość octanu ołowiu /ok. 0,5 g/dm³/ katalizującego reakcję i polepszającego strukturę osadu. Temperatura w trakcie procesu wynosiła 60°C. Praktyczne zastosowanie tej metody opisał Szkudlowski [6] oraz Cosović i Musević [7]. Oprócz cynku, do bezpośredniego strącania złota z roztworów cyjankowych stosowano także pirosiarczyn sodu [8]. Davidoff [9] udoskonalił tę metodę stosując do strącania złota podsiarczyny metali alkalicznych lub wodzian hydrazyny N₂H₄·H₂O i dodatkowo wprowadzając do kąpeli rozpuszczalne w wodzie aldehydy, hydroksyloaminę, metylo-, etylo-, propylo-, fenylo- hydroksyloaminy, mono-, dwu-, trój-etanoloaminy i ich chlorowodorki lub siarczany, podfosforany, tiosiarczany, ortofosforany metali alkalicz-

nych i amonu, kwasy hydroksykarboksylowe i ich sole. Davidoff stwierdził, że proces ten zawodzi w przypadku, gdy stężenie cyjanków lub cyjankowego kompleksu złota przekroczy pewną granicę, szczególnie w środowisku silnie alkalicznym. Nie jest wtedy możliwe pełne strącenie złota, wskutek wtórnego jego rozpuszczania w roztworze. Niedogodność tę wyeliminowano przez wprowadzenie do roztworu octanów metali alkalicznych [10]. Inhibujące działanie tych związków zapobiega rozpuszczaniu wytrąconego złota. Można także obniżyć stężenie cyjanków, stosując do ich rozkładu aldehydy rozpuszczalne w wodzie [11].

Dietz i inni [12] opatentowali etapowy proces odzysku złota z roztworów cyjankowych. W pierwszym etapie cyjanki wiązane są przez aldehydy rozpuszczalne w wodzie, np. formaldehyd lub dextrozę, w środowisku alkalicznym ($\text{pH} > 13$). W drugim etapie, w celu przyspieszenia rozkładu cyjanków, dodawany jest nadsiarczan sodu, potasu lub amonu, lub nadtlenek sodu, więc związki, które w środowisku reakcji wytwarzają nadtlenek wodoru, utleniający cyjanki do CO_2 , NH_3 . Temperatura roztworu w trakcie prowadzenia procesu wynosi $70\text{--}80^\circ\text{C}$. W końcowym etapie następuje redukcja złota podsiarczynem sodowym w temp. 85°C , przy $\text{pH} > 10$. Reduktorem może być również nieorganiczna sól hydrazyny. Po upływie 1/2 godziny roztwór jest chłodzony, a wytrącone złoto oddziela się od roztworu. Uzyskuje się w ten sposób ilościowe wydzielenie złota do poziomu poniżej 1 ppm w roztworze.

2.4. Bezcyjankowe roztwory roztwarzające i redukcja złota

Bezcyjankowe roztwory do chemicznego strawiania powłok złotych, ze względu na agresywność w stosunku do licznych podłoży lub małą szybkość roztwarzania, nie znalazły szerokiego zastosowania. Szybko rozpuszczająca złoto woda królewska $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ /1+3/ w mikroelektronice stosowana jest do strawiania złota nałożonego na krzem. Może być również stosowana do takich podłoży jak wolfram, ceramika, tworzywa. Cullis [13] zastosował ją w zmodyfikowanej formie / HCl -3 cz., HNO_3 -1 cz., CH_3COOH -3 cz. obj./ do strawiania złota na chromie.

Złoto z wody królewskiej można odzyskać przez odparowanie roztworu do sucha, dodanie kwasu solnego i ponowne odparowanie w celu całkowitego usunięcia tlenków azotu, a następnie rozpuszczenie osadu w wodzie. Druga metoda polega na dodaniu do wody królewskiej kwasu siarkowego i odparowanie do białych dymów. Redukcję złota do postaci metalicznej w obu przypadkach przeprowadza się dwutlenkiem siarki, nadtlenkiem wodoru lub innymi reduktorami.

Jacobs [14] zastosował do odzysku złota z materiałów zawierających metaliczne złoto roztwór jodu w wodnym roztworze alkoholu etylowego. Otrzymany AuJ , podgrzany do temperatury 120°C rozkłada się do metalicz-

nego złota i jodu. Homick [15] stosował do zdejmowania powłok złotych z płytek obwodów drukowanych, z różnego rodzaju metalowych detali, tworzyw i ceramiki wodny roztwór jodu i jodku potasu. Złoto jest wiązane w kompleks jodkowy KAuJ_4 , który w środowisku alkalicznym rozpada się do Au/OH_3 . Metaliczne złoto można uzyskać przez redukcję hydroksyloaminą. Metoda pozwala na uzyskanie złota o czystości 99,99%. Walenda i Grzybowski [16] zastosowali do trawienia złota na płytkach krzemowych roztwór tiomocznika w środowisku rozcieńczonego kwasu solnego, z dodatkiem chlorku żelazowego i nadtlenu wodoru jako czynnikami utleniającymi.

Prostą metodę, nadającą się do odzysku złota z niewielkich ilości całożelazowanych detali, zaproponowali Ławicki i Reksć [17]. Pożelazowane detale są wygrzewane w temp. 400-500°C w celu przedyfundowania składników podłoża przez warstwę złota. Następnie wygrzane detale trawi się w roztworze kwasu azotowego $d=1,3$, aż do całkowitego strawienia podłoża. Po odsączeniu otrzymuje się metaliczne złoto.

3. JONITOWE METODY ODZYSKU ZŁOTA

W ostatnich latach zaczęto stosować jonity do odzysku złota z roztworów. Bellobono [18] wymywał cyjankowe kompleksy złota, zatrzymane na anionicie, roztworem 5% HCl + 5% H₂O w acetonie.

Wieczorek i inni [19] zastosowali do zatrzymywania złota z roztworów cyjankowych anionit silnie zasadowy i jonit typu redukcyjno-utleniającego w postaci zredukowanej, oddzielnie, w kolejności anionit i jonit red-ox. Następnie jonity nasycone złotem /ok. 200 g Au/dm³ anionitu/ spalano.

Linza [20] zaproponował odzyskiwanie metali z jonitów drogą elektrolizy w środowisku kwaśnym.

4. ELEKTROCHEMICZNE METODY ODZYSKU ZŁOTA

4.1. Wprowadzenie

Elektrochemiczne metody odzysku złota polegają na jednoczesnym anodowym roztwarzaniu złota i redukowaniu na katodzie. Do procesu odzysku stosuje się zarówno roztwory kwaśne, jak i zasadowe, tak zaprojektowane, aby po usunięciu warstwy złota następowała pasywacja podłoża. Proces elektrochemicznego rozpuszczania złota przebiega zwykle z dużą wydajnością prądową. Możliwe jest uzyskiwanie dużych szybkości rozpuszczania złota, wynoszących kilka i więcej $\mu\text{m}/\text{min}$.

Zaletą metod elektrochemicznych jest jednoetapowość procesu odzysku. W tabelicy III zestawiono elektrochemiczne metody rozpuszczania powłok ze złota.

Tablica III

Zestawienie elektrochemicznych metod usuwania powłok złotych

Podłoża	Skład roztworu	Warunki przebiegu procesu			Odnosnik literaturowy
		warunki prądowe	temperatura procesu	dotychczasowe dane o przebiegu procesu	
Stal	NaCN-100g/dm ³ NaOH-16 g/dm ³	E=6 V	pokojowa	-	23
Cu, stopy Cu, Ag, Zn, Ti	NH ₄ SCN-50-300 g/dm ³ Nitrofenol 5-80 g/dm ³	I _A =10 A/dm ²	35°C	-	24
Fe i jego stopy, Cu i jej stopy, Mo, W	KJ - 200g/dm ³ KOH-45g/dm ³	I _A =5 A/dm ²	25°C	dwa obroty bębna galwanizatorskiego na minutę	25
Cu i jej stopy, Fe i jego stopy	H ₂ SO ₄ /d-1,81/ 860 cm ³ etanol-120 cm ³ nitrobenzen - 20 cm ³	I _A =12 A/dm ²	40°C	szybkość 2,5 um/min	27
Nie podano	HCl-0,1 M NH ₄ Cl-1M	E=1-20V	nie podano	mała szybkość, usuwanie produktów utlenienia ultradźwiękami	28
Nie podano	HBr-300g/dm ³ Kwas cytrynowy 50g/dm ³	I _A =5 A/dm ²	pokojowa	szybkość 0,77 um/min	29

E - różnica potencjałów między anodą i katodą
I_A - anodowa gęstość prądu.

4.2. Roztwory alkaliczne

Roztwory cyjanku sodowego i wodorotlenku sodowego stosowano do usuwania złota ze stali [23]. Dillenberg [24] opatentował roztwór rodanku amonu i związku z grupy fenoli jak: fenol, krezol, nitrokrezol, nitrofenol, hydrochinon do usuwania złota z miedzi i jej stopów, srebra, cynku, tytanu. Temperatura pracy wynosi 35°C. Kroll opatentował [25] roztwór jodku potasu do usuwania złota z miedzi i jej stopów, żelaza i jego stopów, wolframu i molibdenu. Jako przykład zastosowania podano odciążanie przepustów kowarowych. Przepusty były umieszczone w obracającym się bębnie galwanizatorskim.

4.3. Roztwory kwaśne

Roztwór kwasu siarkowego o gęstości $1,65 \text{ g/dm}^3$ stosowano do usuwania złota z miedzi, stopów miedzi, stali [26]. Peerbooms [27] zastosował do usuwania złota z miedzi i jej stopów oraz żelaza i jego stopów roztwór kwasu siarkowego, alkoholu metylowego lub etylowego i nitrozwiązków aromatycznych, uzyskując szybkość strawiania złota $2,5 \text{ } \mu\text{m/min}$. Temperatura roztworu wynosiła 40°C , anodowa gęstość prądu 12 A/dm^2 , napięcie 8 V .

Hedman [28] do kontrolowanego usuwania złota z przedmiotów zastosował roztwór $0,1 \text{ M}$ kwasu chlorowodorowego lub azotowego i 1 M chlorku amonowego. Przyłożenie napięcia od 1 do 20 V powoduje anodowe utlenienie złota. Gdy powierzchnia metalu czernieje, wyłącza się prąd. Następnie naczynie z odzłoconym detalem jest poddawane działaniu ultradźwięków, w celu usunięcia produktów utlenienia z powierzchni metalu.

Sysoew i inni [29] opatentowali do usuwania powłok ze złota na różnych podłożach roztwór o składzie $200\text{--}400 \text{ g/dm}^3 \text{ HBr}$ i $50\text{--}100 \text{ g/dm}^3$ kwasu cytrynowego. Stwierdzili oni, że dzięki stałej szybkości strawiania złota, wynoszącej $0,77 \text{ } \mu\text{m/min}$ przy anodowej gęstości prądu 5 A/dm^2 i temperaturze pokojowej, roztwór o składzie $300 \text{ g/dm}^3 \text{ KBr}$ i 50 g/dm^3 kwasu cytrynowego może być wykorzystywany do oznaczania grubości powłok złotych.

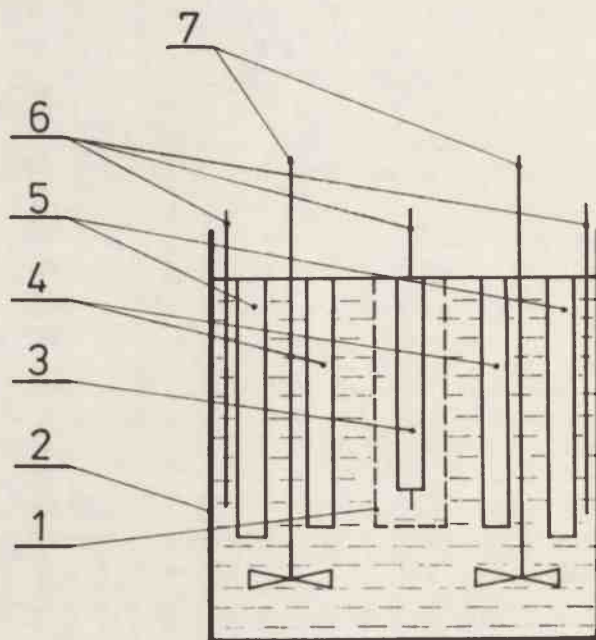
5. BADANIA WŁASNE I UZYSKANE WYNIKI

Celem pracy było opracowanie wydajnej metody odzyskiwania złota z elementów zabrakowanych. Po przeanalizowaniu danych literaturowych przyjęto następujące założenia, dotyczące warunków prowadzenia procesu:

- rozpuszczanie złota metodą chemiczną, ze względu na dużą ilość drobnych detali,
- roztwór odzłacający selektywny w stosunku do stopów FeNi i FeNiCo,
- szybkość rozpuszczania złota nie mniejsza niż $0,2 \text{ } \mu\text{m/min}$,
- materiały i odczynniki łatwo dostępne,
- wydzielenie złota z roztworu drogą elektroredukcji,
- niski koszt roztworu odzłacającego.

W wyniku szeregu przeprowadzonych prób ustalono skład roztworu odzłacającego: nadsiarczan sodowy w ilości $20\text{--}200 \text{ g/dm}^3$, związki cyjankowe kompleksujące złoto w ilości $5\text{--}100 \text{ g/dm}^3$, tlenek cynku spełniający rolę regulatora procesów rozpuszczania, w szczególności chroniący podłoże przed rozpuszczeniem w ilości $5\text{--}50 \text{ g/dm}^3$ oraz dodatek octanu sodu i kwasu α -hydroksyoctowego wspólnie działających katalizująco na proces rozpuszczania złota w ilości po 5 g/dm^3 . Złoto z roztworu wydzielono drogą elektroredukcji na graficie [21].

Roztwór do rozpuszczania złota-w ilości 200 dm^3 -włano do wanny galwanicznej ogrzewanej parą wodną. Temperaturę utrzymywano w granicach $80-85^\circ\text{C}$. Odzłacane detale wsypywano do perforowanych koszy polipropylenowych w ilości po 3 kg i zanurzano w roztworze na kilka do kilkunastu minut, aż do całkowitego usunięcia powłoki złotej. W zastosowanej ilości roztworu odzłoczono ok. 200 kg izolatorów całozłożonych na grubość $2-3 \mu\text{m}$. Uzyskano stężenie złota w roztworze odzłacającym wynoszące 45 g/dm^3 . Następnie nasycony złotem roztwór przepompowano do elektrolizera wykonanego z winiduru /rys. 1/.



Rys. 1. Schemat wanny elektrolitycznej do odzysku złota: 1 - worek batystowy opięty na stelażu, 2 - wanna stalowa z wykładziną winidurową; 3 - katoda grafitowa, 4 - anoda grafitowa, 5 - grzałki o mocy 2 kW każda, 6 - termoelementy, 7 - mieszadła mechaniczne

Roztwór grzano do temperatury 40°C za pomocą 6 grzałek w obudowach ceramicznych, o mocy 2 kW każda, tworzących dwa zestawy sterowane oddzielnymi termoregulatorami. Całość ogrzewania wyłączana jest przez termoregulator zabezpieczający wannę przed zniszczeniem w przypadku uszkodzenia jednego z regulatorów sterujących grzałkami. Złoto wytrącone w procesie elektrolizy opada w postaci proszku na dno worka batystowego opiętego na stelażu. Proces elektrolizy prowadzono aż do analitycznego stwierdzenia braku złota w roztworze. Roztwór w trakcie procesu mieszano sprężonym powietrzem. Opracowana metoda spełnia przyjęte założenia i jest stosowana w skali technicznej od 2 lat.

LITERATURA

1. Tołłoczko St., Kemula W.: Chemia nieorganiczna z zasadami chemii ogólnej. PWN, W-wa, 1966 r.
2. Wagner R., Jungnickel H., Maier R.: Pat. NRD 89978 /1972 r./.
3. Grunwald J.J.: Pat. USA 3242090 /1966 r./.
4. Grunwald J.J., Ines W.D.: Plating 54, 1046-8 /1967 r./.
5. Pietrzak M., Przyłuski J., Gondek St., Bieliński J., Bielińska A.: Zgłoszenie Pat. PRL P-182911 /1977 r./.
6. Szkudlowski A.M., Poichoda W.W.: Metal Finishing 1969 67/9/54-7.
7. Čosovič R., Mušovič R.: Technika 1977 r., 32/5/RGM-14-RGM-16.
8. Hrischikind W.: Pat. USA 1479542 /1924 r./.
9. Davidoff C.: Pat. USA 3271135 /1966 r./.
10. Davidoff C.: Pat. USA 3271136 /1966 r./.
11. Fetscher C., Lipowski S.A.: Pat. USA 3215524 /1965 r./.
12. Dietz, Skomorski R.I., Zobbi R.G.: Pat. USA 4039327 /1977 r./.
13. Cullis R.: Pat. Bryt. 1023532 /1966 r./.
14. Jacobs A.L.: Pat. USA 3625674 /1971 r./.
15. Homick R.P., Sloan H.: Pat. USA 3957505 /1976 r./.
16. Walenda G., Grzygowski Z.: Pat. PRL 3957505 /1976 r./.
17. Ławicki W., Rekaś W.: Zgłoszenie Pat. PRL-P-187356 /1976 r./.
18. Bellobono R.J.: Galvanotechnica 17/9/, 175-84 /1966 r./.
19. Wieczorek M., Mikus Z., Pieczyk J.: Pat. PRL 79563 /1974 r./.
20. Lanza F., Marengo G.: Pat. RFN 2529277 /1974 r./.
21. Kuźma Z., Chełmiński B., Zawadzki M.; Zgłoszenie Pat. PRL P-209039.
22. Czerny M.: Pat. Czech. 102154 /1961 r./.
23. Black G.: Metal Finishing 43 457-8 /1945/ /1945 r./.
24. Dillenberg H.: Pat. USA 3617456 /1971 r./.
25. Krol M.: Pat. NRD 93683 /1972 r./.
26. Mason R.S.: Pat. USA 2185858 /1972 r./.
27. Peerbooms R.: Pat. RFN 2131078 /1940 r./.
28. Hedman L.H.: Pat. USA 3663388 /1972 r./.
29. Sysow S.M. i inni: Pat. ZSSR 36122 3 /1972 r./.