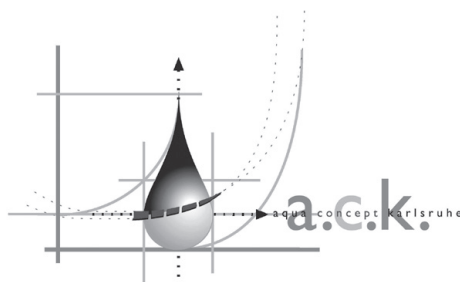


Zerstörung von komplexem Cu-EDTA

Konzept, Technologie und Praxisbericht der Referenzkunden Multek und Shipley

Von Martin Sörensen, Jürgen Weckenmann, Ralf Hofmann, Jürgen Pagel, Arnold Weber und Frank Harder



Überreicht durch:

a.c.k. aqua concept GmbH

Wikingerstraße 9A · 76189 Karlsruhe

Tel.: 07 21/5 97 21-0 · Fax: 07 21/5 97 21-21

email: kontakt@aquaconcept.de

homepage: <http://www.aquaconcept.de>

Zerstörung von komplexem Cu-EDTA

Konzept, Technologie und Praxisbericht der Referenzkunden Multek und Shipley

Von Martin Sörensen¹, Jürgen Weckenmann¹, Ralf Hofmann², Jürgen Pagel², Arnold Weber² und Frank Harder³

1 Einleitung

In der außenstromlosen Metallabscheidung spielen Komplexbildner eine zentrale Rolle. Durch die Komplexbildner werden sowohl elektrochemische Eigenschaften (Abscheidungspotential der Metalle) als auch das physikalisch-chemische Verhalten (Konzentration der Metalle in der Diffusionsgrenzschicht) der komplexierten Metalle zugunsten einer hochwertigen Metallabscheidung verändert. Es wird eine hohe Streuung, eine vergrößerte Metallkonzentration in der Grenzschicht und eine gleichmäßige Abscheidung erzeugt.

Die Komplexbildner aller außenstromlosen Elektrolyte stammen alle aus der Familie der Carboxylate (Weinsäure, etc.), wobei allgemein der Trend zu noch härteren Komplexbildnern aus der Familie der Aminocarboxylate (EDTA, NTA, etc.) geht, um die Leistungen der Elektrolyte im Rahmen der ständig steigenden Forderungen der Industrie zu erfüllen (Tab. 1). Der Grund liegt im wesentlichen darin, dass das ganze Beschichtungspotenzial in einem sehr geringen Volumen konzentriert werden muss. So werden zum Beispiel bei der Durchkontaktierung von Leiterplatten alle notwendigen Chemikalien beim Fluten der Bohrung in die Bohrung eingebracht. Aufgrund der schlechten Durchmischung nach der Füllung ist eine spätere Nachlieferung

von Elektrolyt innerhalb der Prozesszeit praktisch ausgeschlossen. Das bedeutet, dass der Elektrolyt so beschaffen sein muss, dass er während der außenstromlosen Metallisierung (Durchkontaktierung) autark eine hochwertige gleichmäßige Metallschicht produziert, ohne auf weitere Chemikalien während des Beschichtungsvorgangs aus dem Bulk angewiesen zu sein.

Die Stabilität der Komplexe und die Persistenz der Komplexbildner, insbesondere des EDTA, bereiten bei der Abwasseraufbereitung erhebliche Probleme. Gleichzeitig weisen diese Komplexbildner aber auch Eigenschaften auf, die zur Ihrer Elimination hervorragend genutzt werden können.

Im Folgenden werden verschiedene Entsorgungsmethoden gegenübergestellt und bewertet sowie die vollautomatisch arbeitende Abwasserbehandlungsanlage an den Referenzbeispielen der Firma *Multek* und der Firma *Shipley* vorgestellt. *a.c.k.* verfügt damit bereits heute weltweit über 12 Referenzen bei denen EDTA-haltige Metallisierungselektrolyte mittels *Enviolet*[®]-UV-Oxidation vollständig entgiftet und in Folge die Metallwerte nach einer einfachen Fällung eingehalten werden.

2 Entsorgungsmethoden

2.1 Rückgewinnung

Eine Rückgewinnung des EDTA wird vom Gesetzgeber favorisiert, scheitert jedoch an den Rahmenbedingungen: Die Qualitätsvorschriften der Elek-

¹ a.c.k. aqua concept GmbH

² Multilayer Technology GmbH & Co.

³ Shipley GmbH

Tab. 1: Chemische Hauptbestandteile eines Elektrolyten zur chemischen Kupferabscheidung

Verfahren	Organische Komplexbildner	Anorganische Komplexbildner	Stromquelle
Chemisch Kupfer (klassische Variante)	Weinsäure (Poly-Carboxylate)	keine	Formaldehyd
Chemisch Kupfer (Hochleistungsvariante)	EDTA Poly-Amino-Carboxylate	Ammonium (entsteht beim Prozess)	Formaldehyd

trollyhersteller lassen eine Rückgewinnung so teuer und aufwendig werden, dass dieser Entsorgungsweg keine technologische Bedeutung besitzt. Am Ende steht meistens die Verbrennung des zurück gewonnenen EDTAs. Weitere Nachteile sind hohen Emissionen bei der Rückgewinnung und die damit verbundenen Schutzmassnahmen für das ausführende Personal.

2.2 Sulfidische Fällung

Ein oft praktizierter Weg ist die Fällung der Metalle mittels sulfidischer Komplexbrecher. Die Nachteile dieses sehr einfach erscheinenden Verfahrens sind bekannt: Die Komplexbildner bleiben erhalten. Daher müssen entweder alle komplexbildnerhaltigen Abwasserströme sulfidisch behandelt werden, sonst erfolgt nach Vermischung eine Rücklösung, oder eine strikte Trennung der Abwasserströme und getrennte Behandlung ist notwendig, um das Problem sinnvoll einzugrenzen. Weitere Nachteile sind die schlechte und unsichere Einhaltung der Grenzwerte, die schlechte Filtrierbarkeit des Mediums (speziell bei der Fällung von Kupfer und Nickel entstehen gerne Kolloide, die beim Filtrieren nicht immer vollständig abgetrennt werden können). Darüber hinaus verringert die sulfidische Fällung die Lebensdauer der nachgeschalteten und bei diesem Verfahren notwendigen Selektivaustauscher erheblich, da ein gewisser Anteil der Schwermetalle irreversibel im Selektivaustauscher deponiert wird.

2.3 Elektrolyse

Bisher wurden in verschiedenen Fällen elektrolytische Verfahren eingesetzt. Bei der Elektrolyse wird das gelöste Kupfer metallisch abgeschieden. Dabei bleiben die Komplexbildner weitgehend erhalten oder werden umgewandelt. Das EDTA *verschwindet* zwar zu einem erheblichen Teil, wird aber bei genauer Überprüfung mittels HPLC durch andere Homologe des EDTA, wie z.B.: EDDA-N,N, EDDA-N,N', EDMA, sowie IMDA und weitere ersetzt, die bei der Elektrolyse gebildet werden. Daher ist auch hier für die Einhaltung der Metallgrenzwerte eine separate Führung dieses Abwasserstroms notwendig. Da die Summe der Komplexbildner nicht zerstört werden, stellen sich die entsprechenden Nachteile in der Kläranlage ein (z.B.:

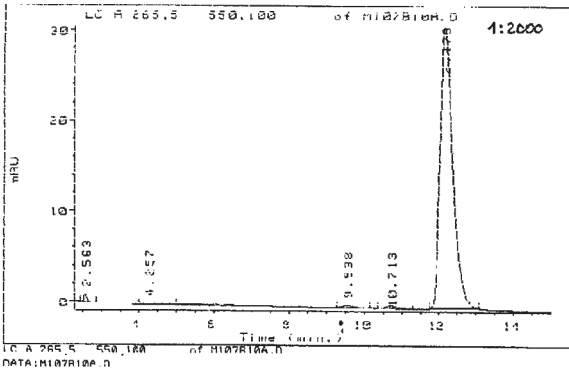
Remobilisierung der Schwermetalle aus dem Sediment [1]). Darüber hinaus machen der hohe Energieverbrauch und die lange Behandlungsdauer das Verfahren nicht beliebt. Einige Elektrolyseanlagen waren vom Anwender erst Monate nach Inbetriebnahme in der Lage mit einer gewissen Verfahrenssicherheit zu arbeiten.

2.4 Enviolet®-UV-Oxidation

Das *Enviolet*®-Verfahren beruht auf einer vollständigen Zerstörung des Komplexbildners und seiner weiteren eventuell noch komplexierend wirkenden Intermediäre. Es arbeitet schnell und zuverlässig. Nach Behandlung kann das Abwasser in einen Stapeltank komplexfrei umgefüllt werden. Die Fällung aus der EDTA-Charge (mit NaOH und FHM) bringt die Metallwerte unter die einzuhaltenden Grenzwerte; nur selten muss der Selektivaustauscher noch Restmetalle entfernen. Dieses Verfahren arbeitet auch bei der Zerstörung anderer stabiler Komplexe sehr zuverlässig und schnell [2 - 4].

Die Vollständigkeit des Abbaus von EDTA ist in *Abbildungen 1* dargestellt. Die zu Grunde liegende Analyseverfahren ist ein HPLC-Verfahren an der RP C18 Umkehrphase mit DA-Detektor [5]. Dabei zeigt *Abbildung 1a* die stark verdünnte Ausgangsanalyse und *Abbildung 1b* die verdünnte Analyse nach 2 Stunden Behandlung. In *Abbildung 1b* ist deutlich zu erkennen, dass während des Abbaus verschiedene hochmolekulare Abbauprodukte entstehen. *Abbildung 1c* zeigt die unverdünnte Analyse der Probe nach etwa 4 Stunden Behandlung. Es ist klar erkennbar, dass nicht nur das EDTA, sondern auch die hochmolekularen Abbauprodukte vollständig zerstört wurden. Damit ist die EDTA-Konzentration kleiner als 10 µg/L. Die Abbausequenz ist in *Abbildung 2* dargestellt.

Die Behandlungsanlage besteht im wesentlichen aus einem Chargenbehälter, dem UV-Reaktor *Enviolet*®, einer Chemikaliendosierstation und einer weiteren selektiven Verfahrensstufe. Die Anlage wird vollautomatisch gesteuert, weil nur so das serielle Anfahren der Prozessparameter in insgesamt 17 Stufen verwirklicht werden kann. Damit wird wiederholt bestätigt, dass die Verbindung aus UV-Hochleistungsreaktor mit einer ausgeklügelten Verfahrenstechnik und einer Steuerung, die nachein-



Peak#	Ret Time	Type	Width	Area	Start Time	End Time
1	7.583	RRR	0.087	4.18	7.497	7.664
2	4.257	RR	0.477	7.54	4.018	4.497
3	8.578	RRR	0.278	6.88	8.284	10.168
4	11.713	RRR	0.287	8.35	11.473	11.948

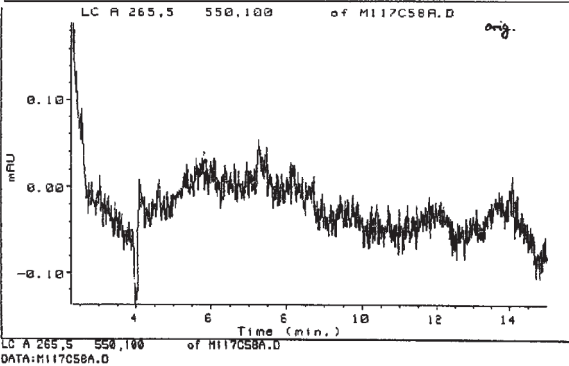
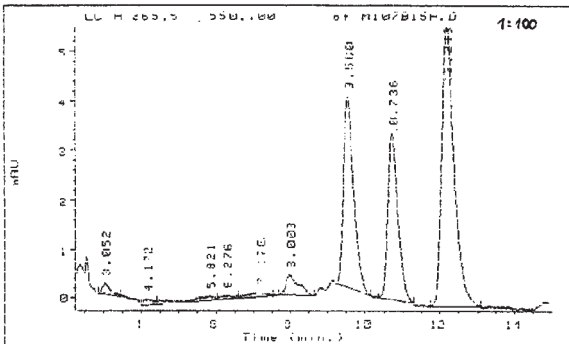


Abb. 1: Für die Analyse stark verdünntes Originalbad (1a - oben); Für die Analyse verdünnte Probe nach 2 h Behandlung (1b - Mitte); Unverdünnte Probe nach 4 Stunden Behandlung (1c - unten)

ander die in der Entwicklungsabteilung ermittelten Betriebsparameter anfährt, zum Ziel führt. Mit der vorgestellten Anlagentechnik verfügt man nicht nur über eine funktionierende Anlagentechnik sondern kann auch eine Technologie anbieten, die bereits über behördliche Genehmigung verfügt. Der

Anwender des Verfahrens erhält zum Nachweis über den EDTA-Abbau gegenüber dem Gesetzgeber mit dem Entgiftungsverfahren das zur Überwachung notwendige Analysenverfahren (Abschnitt 5).

3 Multilayer Technology GmbH & Co

Multek Europe in Böblingen ist ein Tochterunternehmen der *Flextronic International Ltd.*, das technologisch anspruchsvolle hochlagige Leiterplatten produziert. Mit dreizehn Produktionsstätten auf vier Kontinenten ist *Multek* auf allen wichtigen Märkten vertreten. Der Standort Böblingen ist auf die Herstellung komplexer hochlagiger Leiterplatten spezialisiert.

Bedingt durch die Erhöhung der Produktionskapazitäten wurde eine neue chemisch Kupfer-Linie nötig. Es standen dabei grundsätzlich zwei Verfahren zur Diskussion, chemisch Kupfer auf Basis von Tartar oder EDTA.

Der Einsatz von EDTA bringt weitreichende rechtliche Konsequenzen mit sich, die während der Projektierungszeit mit den zuständigen Behörden diskutiert wurden. Das EDTA (und ihre Salze) aus dem Prozessbad und den zugeordneten Spülen der chemisch Kupfer Linie muss laut Abwasserordnung *Anhang 40*, zurückgewonnen werden. Der Stand der Technik schreibt hier die Ausfällung und Reinigung (Umkristallisieren) des EDTA sowie die nachfolgende Abscheidung des Kupfer mittels Elektrolyse und Restentfernung des EDTA aus dem Abwasser vor.

Die Rückgewinnung des EDTA stellte sich auf Nachfrage beim Wiederverwerter als sehr kostenintensiv dar, da die Ware äußerster hohen Qualitätsmaßstäben genügen muss.

Der Stand der Technik wurde damit nicht nur als sehr aufwendig und teuer, sondern auch schwer realisierbar eingeschätzt.

Zu diesem Zeitpunkt wurde bei *Multek* bekannt, dass *a.c.k.* ein Verfahren anbietet, welches bereits sowohl im europäischen, als auch im asiatischen Raum erfolgreich eingesetzt wird. Nach Prüfung der

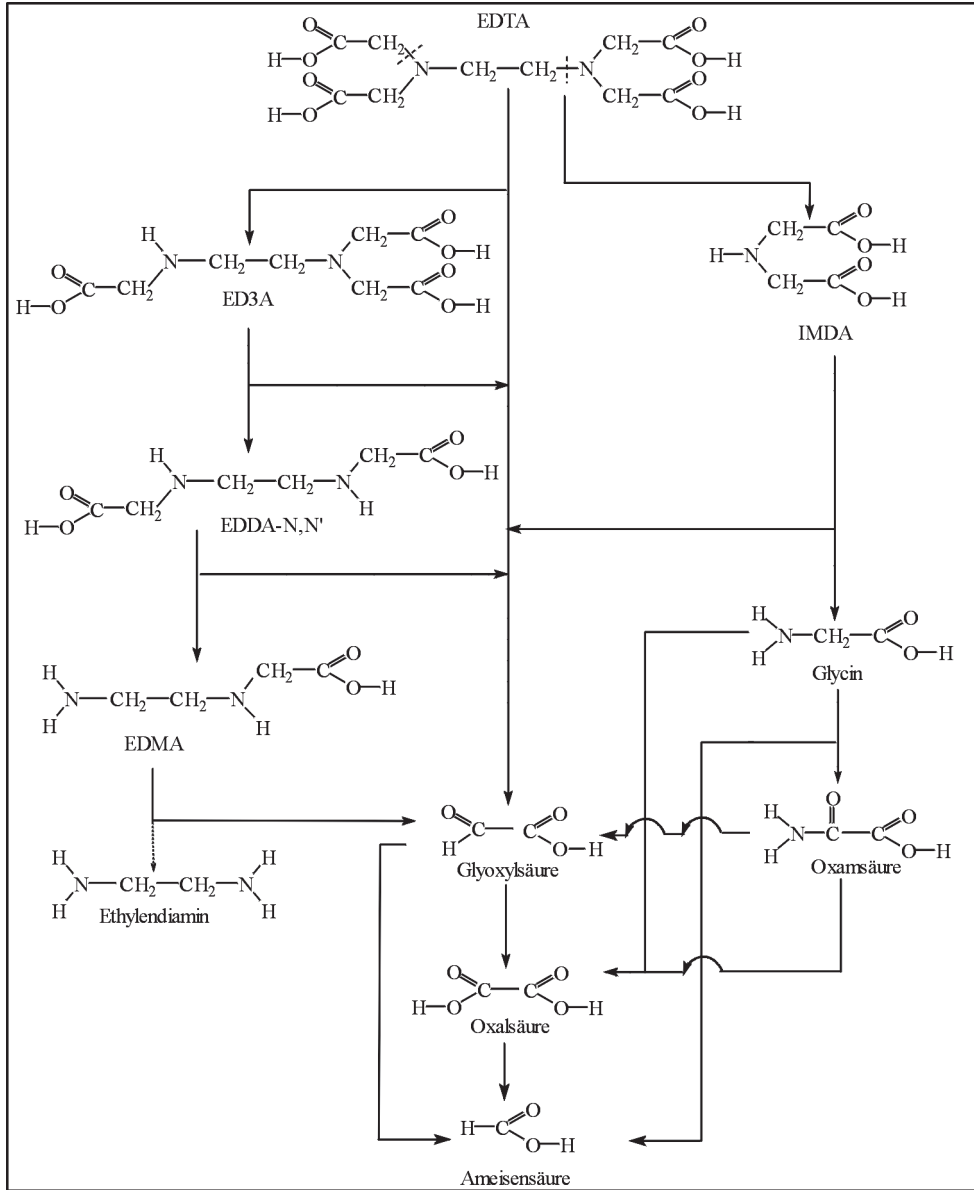


Abb. 2: Abbauweg des EDTA bei der UV – Oxidation; am Ende des Reaktionsweges verbleiben Nitrat, Ammonium und Kohlenstoffdioxid

Referenzen, bei denen in verschiedenen Anwendungen Metall-EDTA-Elektrolyte und Abwässer entgiftet wurden, erfolgte eine genauere Prüfung. *a.c.k.* konnte die Technologie gut darstellen und überzeugte sowohl den Lieferanten des chemisch

Kupfer-Verfahrens (*Shipley*) als auch *Multek* mit Daten aus der gleichen Anwendung. Nach Besichtigung einer Referenzanlage, wo eine *a.c.k.*-Linie ihre Arbeit zuverlässig verrichtete, wurde dieser Lösungsweg den Behörden vorgestellt.

Nach genauer Prüfung und Gesprächen mit den Behörden wurde ein Testbetrieb des Verfahrens vereinbart, das nach Einhaltung der definierten Spezifikationen sowie genauer analytischer Überprüfung, bei Erfolg, Genehmigung findet. Im Rahmen des Testbetriebs musste *Multek* den Nachweis erbringen, dass kein EDTA das Werk verlässt.

Derzeit werden bei *Multek* jeweils Chargen mit einem Volumen von 8 m³ entgiftet. Der Anfall von 27 m³ Prozessabwässern, die bereits vor der Montage der *a.c.k.*-Anlage (Abb. 3 und 4) anfielen wurde gemeinsam mit den Abwässern aus der laufenden

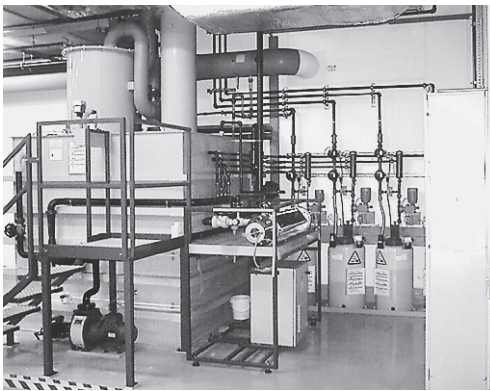


Abb. 3: Die Behandlungsanlage zur Entgiftung von CuEDTA, wie sie komplett von a.c.k. geliefert und montiert wurde

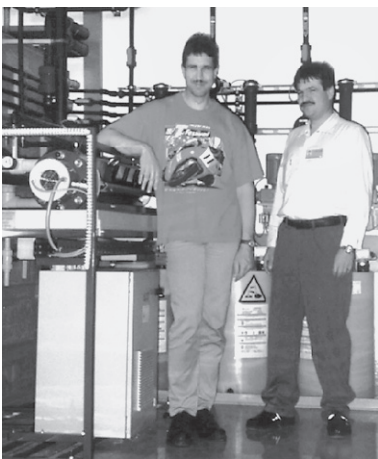


Abb. 4: Ralf Hofmann und Arnhold Weber (*Multek*) nach erfolgreicher Inbetriebnahme

Tab. 2: Zusammensetzung des chemisch Kupfer-Elektrolyten und Werte nach der Behandlung

Art	Elektrolyt (mg/L)	Abwasser nach alkalischer Fällung
Kupfer	5.000 – 6.000	0,2 – 0,5 mg/L
Na-EDTA	25.000 – 35.000	< 10 µg/L
Formaldehyd	6.000	n.n.
TOC	14.000 – 20.000	ca. 2000 mg/L

Produktion innerhalb von zwei Wochen vollständig abgearbeitet. Die in *Tabelle 2* zusammengestellten Daten geben Mittelwerte der von *Multek* durchgeführten Messungen wieder.

Der besondere Vorzug des *a.c.k.*-Verfahrens ist die Kombination folgender Effekte: Mit Hilfe der gleichen Anlage kann sowohl das EDTA bis unter die Nachweisgrenze zerstört, als auch eine gute Fällbarkeit des Kupfers erreicht werden. Nur so ist zu erklären, dass mit diesem Verfahren entgiftete Abwässer gemeinsam mit den komplexfreien Abwässern weiterbehandelt werden können.

Das im Voraus von *a.c.k.* mittels Laborversuchen definierte Behandlungsprogramm konnte ohne Modifikationen eingesetzt werden. Weitere vorab gemachte Zusicherungen, wie Behandlungsdauer, -kosten, -erfolg, Aufbau und Montage wurden eingehalten oder übertroffen. Der Vorteil der Anlage ist das Baukastenprinzip, der hohe Automatisierungsgrad und die sehr flexibel aufgebaute Steuerung, die dafür sorgt, dass immer optimale Behandlungsergebnisse, erreicht werden können, ohne dass eine ständige Aufsicht der Anlage notwendig ist.

Weitere positive Eindrücke hinterließ die begleitende Betreuung bei den ersten Behandlungen. Verbesserungen sind im Dokumentationsbereich noch sinnvoll. Das vorgelegte Betriebshandbuch war zwar vollständig, aber für den Einsteiger mit 52 Seiten zu knapp verfasst. Weiterhin wurden benötigte Prüfnachweise und Bescheinigungen erst nach Aufforderung vorgelegt.

4 Elimination von EDTA in einem Leiterplattenbetrieb mit Pilotlinie

Shipley ist ein führender Hersteller von Produkten und Verfahren für chemisch Kupfer Anwendungen.

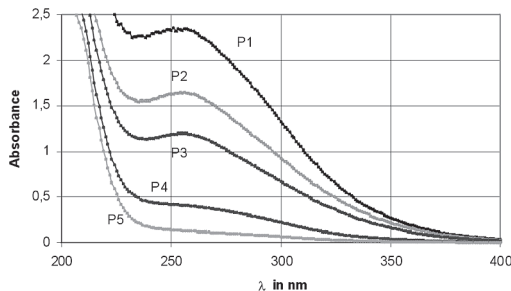
Zur Entsorgung von chemisch Kupfer wurde in einer Pilotlinie von *a.c.k.* die Entgiftung mit dem *a.c.k.*-Verfahren getestet.

Die Behandlung wurde während des Zeitraums von vier Wochen (21. Mai bis 13. Juni 2001) täglich zur Entgiftung von Bestandteilen des chemischen Kupferelektrolyten (CuEDTA, Formaldehyd, Salze) im Originalmaßstab (1 m³/d bzw. ca. 25 kg/m³ freies EDTA) bei einem Hersteller von Leiterplatten eingesetzt. Die Behandlungen wurden gemeinsam von den Fachfirmen *Shipley* (Verfahrenslieferant der chemischen Verkupferung) und *a.c.k.* (Verfahrenslieferant der *EDTA-Elimination*) in der Pilotlinie durchgeführt und analytisch begleitet. Die verwendete Anlage entsprach im Wesentlichen einer manuellen Ausgabe der vollautomatischen Behandlungsanlage, wie sie bereits in verschiedenen Betrieben eingesetzt wird. Dabei wurde der TOC (gesamter organischer Kohlenstoff), der Verbrauch an Oxidationsmittel und die Konzentration an EDTA in den behandelten Proben bestimmt. *Tabelle 3* zeigt die typischen Daten einer Behandlung.

Tab. 3: Konzentrationsverlauf an EDTA und TOC bei der Oxidation von chemisch Kupfer

Behandlungszeit (h)	EDTA-Konzentration * (mg/L)	TOC (g/l)
0	24.000	18,4
2	300	13,7
4	0,8	11,2
6	-	7,6
8	-	4,2

* Methode: HPLC IPRP C18 mit DAD



In allen Behandlungen konnte das EDTA vollständig zerstört werden. Mittels klassischer alkalischer Metallfällung (Kalkmilch und Lauge; ohne Sulfid) im Abwasser und einem nach geschalteten Selektivtaucher konnten die Grenzwerte für Kupfer immer deutlich unterschritten werden. Die Behandlung konnte daher als erfolgreich bewertet werden.

5 Analytische Aspekte

In einigen Ländern besteht bezüglich des EDTA eine klare Regelung durch den Gesetzgeber. Die Chemikalie darf zwar eingesetzt werden, aber nicht durch das Abwasser in die Vorfluter und das Grundwasser gelangen.

5.1 Analytischer Nachweis des EDTA-Abbaus

Der analytische Nachweis des EDTA ist sehr einfach möglich. Die Bestimmung erfolgt im UV/vis-Spektrometer. Dabei wird zur Lösung, in der EDTA bestimmt werden soll, ein definierter Standard zugesetzt. Nach einer definierten Reaktionszeit des Standards mit EDTA erfolgt die Messung im Photometer. Das Reaktionsprodukt besitzt eine spezifische Absorption, deren hoher Wert eine sichere und genaue Bestimmung möglich macht. Die Messung erfolgt gegen einen Untergrund. Damit wird der Anteil der Fremdabsorption (als *Untergrund* bezeichnet) weitgehend kompensiert (*Abb. 5*).

Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass im Vergleich zur HPLC grundsätzlich leicht erhöhte Werte gemessen werden (*Tab. 4*) und dass diese Analysenmethode einfach, schnell und damit in der Abwasseranlage praktikabel ist.

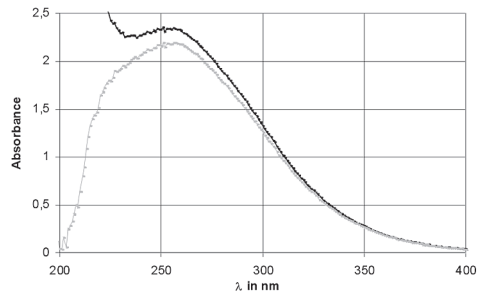


Abb. 5: EDTA-Abbau bei Verwendung der Analysenmethode von *a.c.k.* (links); Untergrundkompensation für die selbe Probe, wobei die untere Kurve das Konzentrationssignal des EDTA ist (rechts)

Tab. 4: Bestimmung von EDTA mit verschiedenen Analysemethoden

Probe	Messmethode *	
	UV/vis	HPLC
0	27,1 g/L	
1	25,0 g/L	24,0 g/L
2	0,3 g/L	0,128 g/L
3	0,02 g/L **	0,0008 g/L
4	0,02 g/L	n.n.

* UVD 260 – Methode (a.c.k.), HPLC (High Performance Liquid Chromatographie) IPRP C18 DAD – Methode

** Der Untergrund täuscht eine Konzentration von ca. 0,020 bis 0,030 g/L vor

Mit dieser einfachen und sicheren Methode verfügt der Anwender über ein leistungsfähiges Werkzeug zur Kontrolle des Prozessendpunkts.

Abbildung 5 zeigt eine EDTA-Messreihe mittels a.c.k.-Verfahren ohne Kompensierung des Untergrundes. Dadurch ist gut zu erkennen, dass bei diesem Messverfahren eine *Unterbestimmung* praktisch auszuschließen ist. Somit kann der Anwender sicher sein, dass die von festgehaltenen Werte bei einer Überprüfung nicht als beschönigt bezeichnet werden können.

Literatur

- [1] F. H. Frimmel, G. Gräbe, D. Schmitt, ATV-DVWK-Schriftenreihe 22, Tagungsband Wasser Berlin, Teil1, ISBN 3-933707-65-X. (2000)
- [2] M. Sörensen und J. Weckenmann, Galvanotechnik, 10, Bd. 92 (2001)
- [3] M. Sörensen und J. Weckenmann, Galvanotechnik, 6, Bd. 89 (1998)
- [4] M. Sörensen und J. Weckenmann, Galvanotechnik, 4, Bd. 93 (2002)
- [5] M. Sörensen, Photochemischer Abbau hydrophiler Syntheseprodukte (1996)

Kontaktadresse

a.c.k. aqua concept GmbH, Dr.-Ing. Martin Sörensen, Jürgen Weckenmann, Wikingerstr. 9a, D-76189 Karlsruhe; e-mail: kontakt@aquaconcept.de, Internet: <http://www.aquaconcept.de>