



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102912351 A

(43) 申请公布日 2013. 02. 06

(21) 申请号 201210393174. X

(22) 申请日 2012. 10. 17

(71) 申请人 天津大学

地址 300072 天津市南开区卫津路 92 号

(72) 发明人 王宇新 杨征宇

(74) 专利代理机构 天津市杰盈专利代理有限公司  
12207

代理人 王小静

(51) Int. Cl.

C23F 1/46 (2006. 01)

C25C 7/00 (2006. 01)

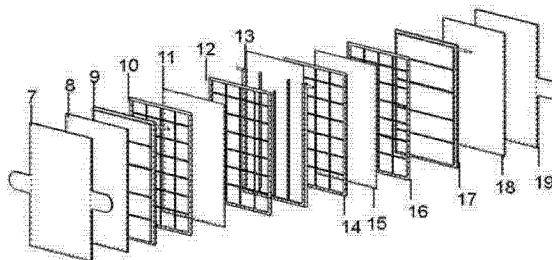
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 3 页

### (54) 发明名称

酸性蚀刻液原位再生工艺采用的电解池

### (57) 摘要

本发明公开了一种酸性蚀刻液原位再生工艺采用的电解池。该电解池的结构包括：集流体，膨胀石墨集流体、阳极室、阳极室绝缘方格板、阴离子交换隔膜和阴极室绝缘方格板，及阴极室；阳极室内设有折流板及多孔电极，阴离子交换膜采用 AMI-7001 型阴离子膜，阴极室设有折流板及插接铜板电极。本发明的优点在于，与现有的电解池相比具有结构简单，安装和扩容方便的特点，在电解过程中由于阳极电位低，不产生氯气，不会对环境产生污染。应用过程中，槽电压仅为 2-2.5V，电流效率高，节能效果显著，降低了铜回收能耗。



1. 一种酸性蚀刻液原位再生工艺采用的电解池,该电解池包括:两端盖金属集流体,在两端盖金属集流体之内依次对称设置两块膨胀石墨集流体、两块带有阳电极的阳极室、两块阳极室绝缘方格板、两块阴离子交换隔膜和两块阴极室绝缘方格板,及在两块阴极室绝缘方格板之间设置 1 块带有阴电极的阴极室,该电解池由各个部件上的螺栓孔并通过螺栓连接构成一体,其特征在于,每块阳极室为板框结构,在板框的一侧面的下端设有进液口,在另一侧面的上端设有出液口,于板框内以水平方向设有折流板,且折流板开口交方向交错变向,在板框内的余隙处填充多孔碳毡阳电极;阴离子交换隔膜采用 AMI-7001 阴离子交换膜;阴极室为无上边框的板框结构,在板框的一侧面的上端设有进液口,在另一侧面的上端设有出液口,于板框内以垂直方向设有折流板,各折流板上端开口距离不等,在每块折流板的横端面上由折流板上端至下端开设与折流板板面平行方向的插流槽,该插流槽沿折流板厚度方向的宽度,在折流板上端部位宽度窄于下部的宽度,在该插流槽内插设铜板阴电极。

## 酸性蚀刻液原位再生工艺采用的电解池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种酸性蚀刻液原位再生工艺采用的电解池,属于处理酸性蚀刻废液的电解技术。

### 背景技术

[0002] 酸性蚀刻液的再生与回收一直是 PCB 生产行业关注的重要课题。目前绝大多数企业仍使用化学法再生和回收酸性蚀刻废液。化学再生与回收的主要技术路线是在一部分蚀刻废液中添加氧化剂将其中的  $\text{Cu}^+$  氧化为  $\text{Cu}^{2+}$ , 同时再添加其它一些化学试剂, 调配成符合生产要求的蚀刻液; 而另外一部分蚀刻废液则作为生产废液送到特定的工厂, 通过化学方法以  $\text{CuSO}_4$  或  $\text{CuO}$  的形式回收其中的铜。该方法虽然操作简便, 但是需要消耗大量的化学原料, 而且在回收铜的工艺中要产生大量的废液, 对环境污染严重。

[0003] 采用电化学法原位再生蚀刻废液, 同时回收废液中多余的铜具有添加化学药剂少, 环境污染小, 回收产品价值高等优势, 但现有的技术设备成本高, 操作较为复杂, 再生过程中有氯气溢出等, 限制了电化学法原位再生技术的推广应用。例如: R. Ott 等于 1985 报道的电化学再生工艺, 阴极采用旋转电极, 阳极采用平板电极, 通过旋转阴极的转动在电解的同时将阴极上析出的铜粉刮下回收, 电解后的蚀刻废液补充化学药剂后做为再生蚀刻液循环使用。Oxley 于 1998 年报道了一套电化学再生回收工艺, 该装置为双电解池形式, 阳极采用穿流电极, 该工艺电解池操作电压较低, 较好的避免了氯气的逸出, 析出的铜不易二次氧化, 电流效率较高, 但是, 需要氮气保护, 结构复杂。Tri-Star 公司所采用的 FSL 技术, 该电化学装置采用单阳极, 4 阴极结构, 每小时能在阴极上析出 8kg 金属铜。但操作电压较高 (6V-8V), 容易析出氢气和氯气。曾振欧于 2010 年报道的电化学再生方法在小电流密度操作时可避免氯气的析出, 但阳极采用 Ir-Ta 电极, 成本较高。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种酸性蚀刻液原位再生工艺采用的电解池。该电解池具有结构简单、能耗低和电解不产生氯气的特点, 而且也可用于碱性蚀刻液的原位再生及铜的回收。

本发明是通过以下技术方案实现的: 一种酸性蚀刻液原位再生工艺采用的电解池, 该电解池包括: 两端盖金属集流体, 在两端盖金属集流体之内依次对称设置两块膨胀石墨集流体、两块带有阳电极的阳极室、两块阳极室绝缘方格板、两块阴离子交换隔膜和两块阴极室绝缘方格板, 及在两块阴极室绝缘方格板之间设置 1 块带有阴电极的阴极室, 该电解池由各个部件上的螺栓孔并通过螺栓连接构成一体, 其特征在于, 每块阳极室为板框结构, 在板框的一侧面的下端设有进液口, 在另一侧面的上端设有出液口, 于板框内以水平方向设有折流板, 且折流板开口交方向交错变向, 在板框内的余隙处填充多孔碳毡阳电极; 阴离子交换隔膜采用 AMI-7001 阴离子交换膜; 阴极室为无上边框的板框结构, 在板框的一侧面的上端设有进液口, 在另一侧面的上端设有出液口, 于板框内以垂直方向设有折流板, 各折流

板上端开口距离不等,在每块折流板的横端面上由折流板上端至下端开设与折流板板面平行方向的插流槽,该插流槽沿折流板厚度方向的宽度,在折流板上端部位宽度窄于下部的宽度,在该插流槽内插设铜板阴电极。

[0005] 本发明优点:本发明与现有的电解池相比具有结构简单,安装和扩容方便的特点。在电解过程中由于阳极电位低,不产生氯气,不会对环境产生污染。应用过程中,槽电压仅为 2-2.5V,电流效率高,节能效果显著,降低了铜回收能耗。

## 附图说明

[0006] 图 1 为现有的酸性蚀刻液原位再生工艺流程框图。

[0007] 图中:1 为蚀刻废液储存槽;2 为阳极液调配槽;3 为电解池阳极室;4 为电解池阴极室;5 为阴极液调配槽;6 为再生后刻蚀液收集槽。

[0008] 图 2 为本发明的电解池拆分后各部件结构示意图。

[0009] 图 2 中:7 和 19 分别为金属集流体(I)和金属集流体(II);8 和 18 分别为膨胀石墨体(I)和膨胀石墨体(II);9 和 17 分别为带有阳电极的阳极室(I)和带有阳电极的阳极室(II);10 和 16 为阳极室绝缘方格板(I)和阳极室绝缘方格板(II);12 和 14 为阴极室绝缘方格板(I)和阴极室绝缘方格板(II);11 和 15 分别为阴离子交换隔膜(I)和阴离子交换隔膜(II);13 为带有阴电极的阴极室。

[0010] 图 3 为带阳电极的阳极室结构示意图。

[0011] 图 3 中:20 为阳极室进液口;21 是阳极室出液口;22 为多孔碳毡阳电极;23 为折流板。

[0012] 图 4 为带有阴电极阴极室结构示意图。

[0013] 图 4 中:24 为折流板下端导流槽;25 为阴极室折流板;26 为阴极室进液口;27 为阴极室出液口。28 为平板阴电极。

## 具体实施方式

[0014] 下面结合附图对本发明加以进一步说明如下:

本电解池,两端的金属集流体 7,19 采用金属钛制造而成,大小为 15\*10\*0.2 cm;紧贴金属集流体板内的是膨胀石墨集流体 8,18 大小为 15\*10\*0.5cm;紧贴膨胀石墨集流体内的是带阳电极的阳极室 9,17,该阳极室采用 PVC 塑料材质,它的大小为 15\*10\*2cm,该阳极室内包括 4 条水平设置的折流板,阳极室中的折流板长度为 10cm,阳极室的一侧下端设有进液口,另一侧上端设有出液口,进出口直径均为 8mm;紧贴阳极室内的为阳极室绝缘方格板 10、14,其材质为 PVC 塑料,它的尺寸为 15\*10\*0.2 cm,其中每个方格面积为 1cm<sup>2</sup>;紧贴绝缘方格板 10 和 14 的是 AMI-7001 阴离子交换膜(Membranes International Inc 公司提供) 11 和 15,其尺寸为 15\*10\*0.2 cm;紧贴阴离子交换膜的是阴极室绝缘方格板 12 和 16,其材质为 PVC 塑料,它的尺寸为 15\*10\*0.2 cm,其中每个方格面积为 1cm<sup>2</sup>;紧贴绝缘塑料方格板 12 和 14 的是带阴电极的阴极室 14,大小为 15\*10\*4cm,该阴极室内设有垂直折流板 3 块,阴极室中两块折流板的间距为 5cm,最中间的折流板比两侧折流板低 3cm,两侧的折流板与阴极室高度相同,三块折流板由其上端至下端开设 1mm 宽的插槽,用于插接阴电极铜板,在两侧折流板下方开设与折流板宽度方向平行的 2cm 宽的导液槽,阴极室一侧的上端设有进液

口,另一侧的上端设有出液口,进出口直径均位 8mm。

[0015] 以上结构的电解池用于处理蚀刻液再生与铜的回收过程如下:

在附图 1 中废液收集槽中的酸性蚀刻废液组成为: $\text{CuCl}_2$   $1.8\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{CuCl}$   $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{HCl}$   $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{NaCl}$   $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。将蚀刻废液储存槽 1 中的废液分别部分加入到阳极液调配槽 2 和阴极液调配槽 5,通过用废液的调节让阳极液调配槽 2 中的电解液组成为: $\text{CuCl}_2$   $1.75\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{CuCl}$   $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{HCl}$   $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{NaCl}$   $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 阴极液调配槽 5 中电解液的组成为: $\text{CuCl}_2$   $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{CuCl}$   $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{HCl}$   $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{NaCl}$   $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。来自于阳极液调配槽 2 中的电解液以流速  $47\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$  进入电解池阳极室,来自于阴极液调节槽中的电解液以流速  $11\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$  进入电解池阴极室,在操作电流密度为  $250\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$  的条件下电解,运行 24 小时后,再生后的蚀刻液  $\text{Cu}^+$  浓度从  $6\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  减小到少于  $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 达到再生要求。阳极电位为  $1.011\text{V}$ , 电解池槽电压为  $2.371\text{V}$ , 阳极电流效率为 96.7%, 阴极电流效率为 77.4%, 回收 1kg 铜消耗电功为 25KW·h。

[0016] 具体电解原理是:进入阳极室的电解液中  $\text{Cu}^+$  离子在阳极室内被氧化成  $\text{Cu}^{2+}$  离子,达到新鲜蚀刻液要求后从阳极室出液口流出到再生后刻蚀液收集槽 6 作为新鲜蚀刻液使用;进入阴极室的电解液中的  $\text{Cu}^+$  和  $\text{Cu}^{2+}$  离子在阴极室中被还原成金属铜并沉积到阴极表面,从而达到回收铜的目的。电解池内电解液中的一部分  $\text{Cl}^-$  离子通过 AMI-7001 型阴离子交换隔膜从阴极室迁移到阳极室达到导电的目的。因为该过程中阳极电位较低未达到析氯电位,所以没有氯气析出,而铜离子不能通过 AMI-7001 型阴离子交换隔膜在阴极室与阳极室之间迁移。

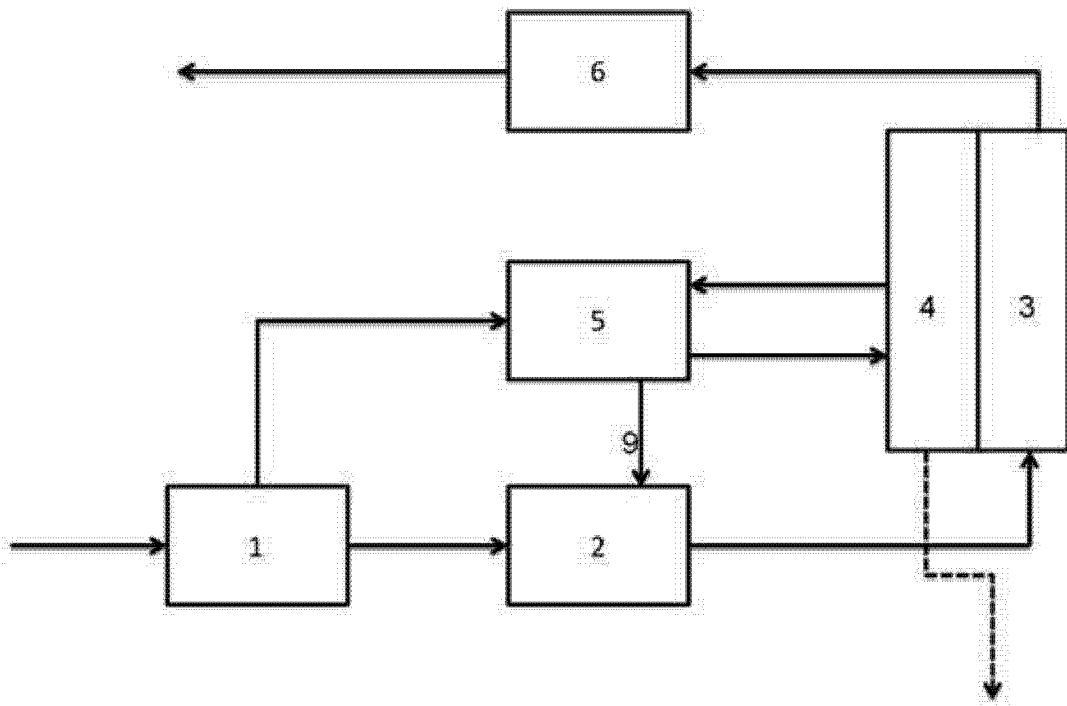


图 1

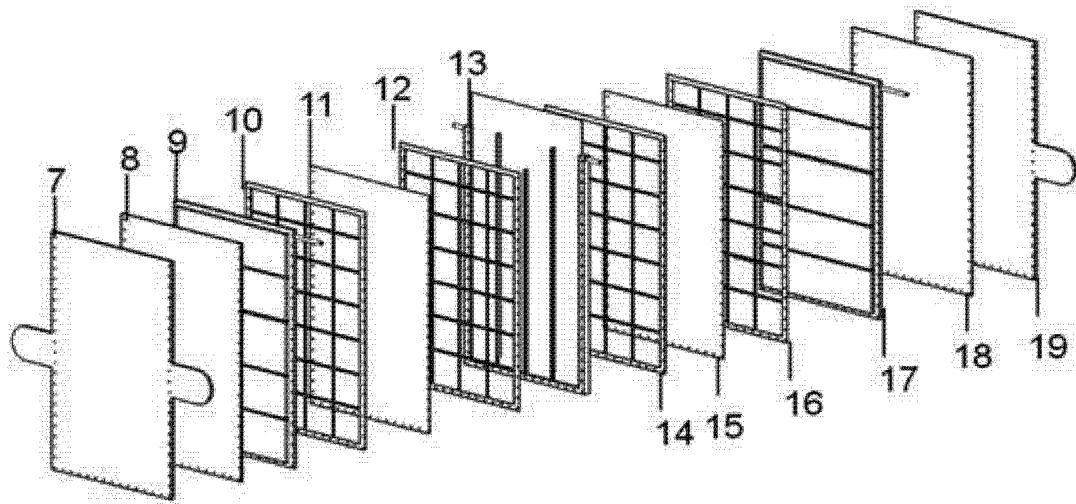


图 2

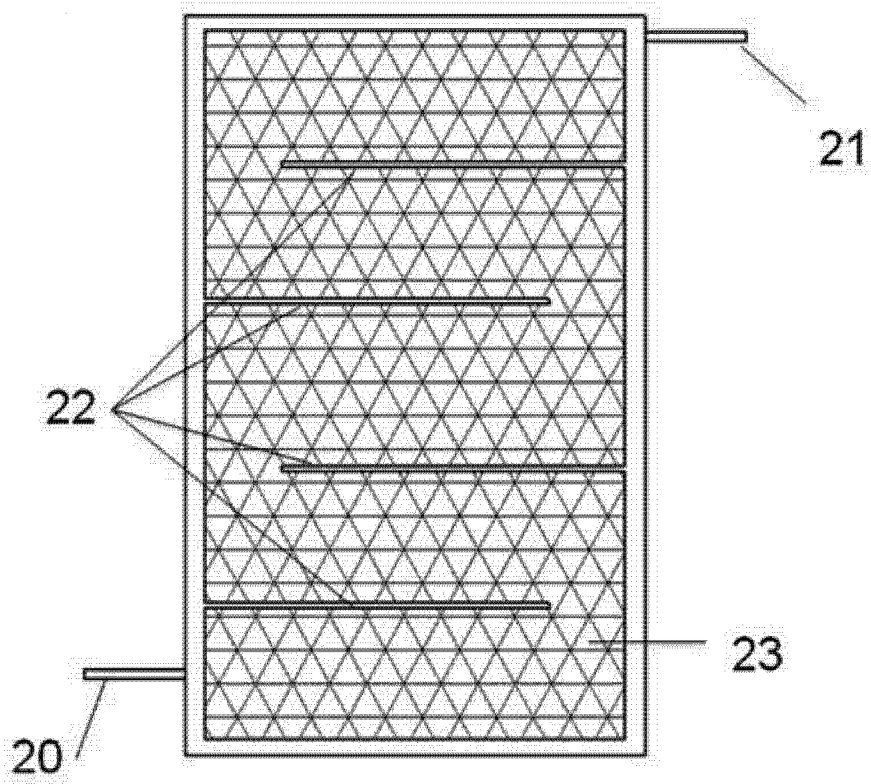


图 3

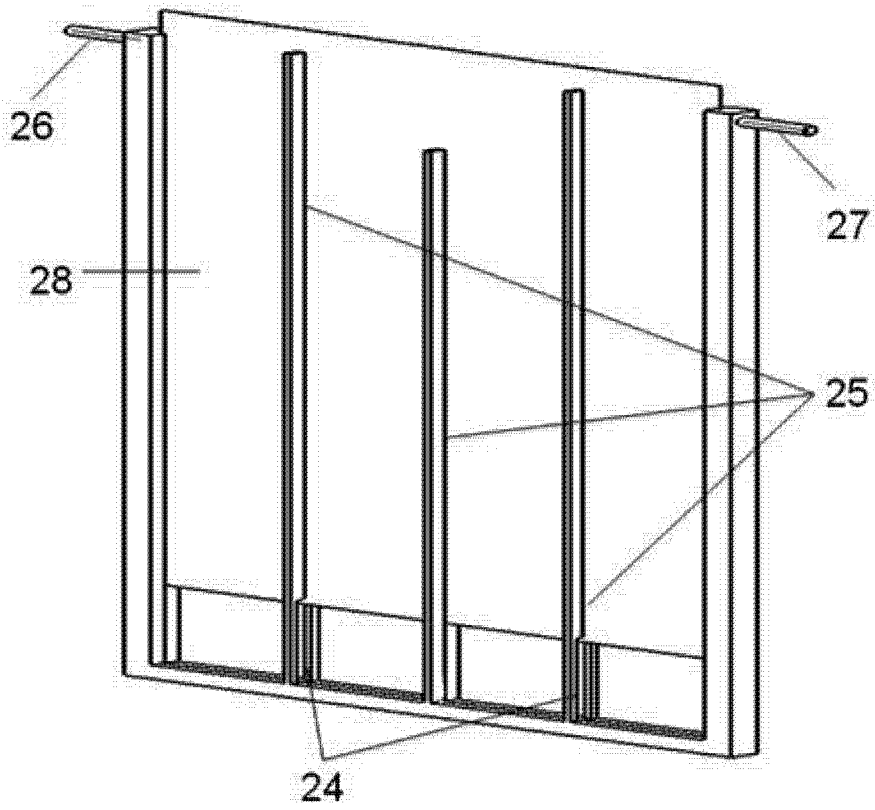


图 4