



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106906489 A

(43) 申请公布日 2017. 06. 30

(21) 申请号 201510970148. 2

(22) 申请日 2015. 12. 22

(71) 申请人 深圳市洁驰科技有限公司

地址 518101 广东省深圳市宝安区沙井新发
二路新发工业区 13 号

(72) 发明人 李建光 李海涛 卢江锋 蓝浩明
朱莎 刘晓群

(74) 专利代理机构 深圳中一专利商标事务所
44237

代理人 张全文

(51) Int. Cl.

G25C 1/12(2006. 01)

G25C 7/02(2006. 01)

G23F 1/46(2006. 01)

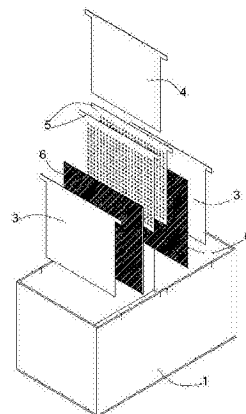
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

酸性蚀刻液循环再生的电解槽装置、系统及应用

(57) 摘要

本发明属于蚀刻液处理技术领域,具体公开了一种酸性蚀刻液循环再生的电解槽装置、系统及应用。该装置包括电解槽,还包括主阳极、阴极、隔膜及至少一片偏阳极;隔膜将电解槽形成的腔体分隔成阳极室和阴极室;主阳极设置于阳极室内;阴极设置于阴极室内;偏阳极设置于阳极室内;主阳极、阴极、偏阳极及隔膜两两相互平行且间隔。该装置利用主阳极和偏阳极三维组合的结构,当电解槽接通直流电源时,能有效抑制氯气析出的作用。由该装置形成的系统既有利于环保,又能够很好的回收电解铜及循环再生蚀刻液,实现回收过程无污染排放,同时兼具经济效益和资源重复利用的多重效益。



1. 一种酸性蚀刻液循环再生的电解槽装置,包括电解槽,其特征在于:还包括主阳极、至少一片阴极、至少一片隔膜及至少一片偏阳极;

所述隔膜将所述电解槽形成的腔体分隔成阳极室和阴极室;所述主阳极设置于所述阳极室内;所述阴极设置于所述阴极室内;所述偏阳极设置于所述阳极室内,设置在所述主阳极和所述阴极两者所夹的区间内;所述主阳极、阴极、偏阳极及隔膜两两相互平行,且所述主阳极、偏阳极及隔膜两两之间有间隔,所述阴极和隔膜之间有间隔。

2. 如权利要求1所述的装置,其特征在于:所述主阳极包括主阳极基体和附着于所述主阳极基体表面的金属化合物导电层;所述主阳极基体为钛、铌、锆、钽中任何一种基体;所述金属化合物导电层为Ru、Ir、Pt、Pd、Ta中的至少一种金属化合物形成的导电层。

3. 如权利要求2所述的装置,其特征在于:所述金属化合物导电层还掺杂有Mo、Mn、Sn中的至少一种。

4. 如权利要求1所述的装置,其特征在于:所述偏阳极包括偏阳极基体和附着于所述偏阳极基体表面的导电层;或所述偏阳极为石墨。

5. 如权利要求4所述的装置,其特征在于:所述导电层为Mo、Mn、Sn中的至少一种金属氧化物导电层;或所述导电层为包含硼、四硼酸钠及金刚石粉末掺杂的混合物导电层。

6. 如权利要求1-4任一所述的装置,其特征在于:所述主阳极为板状、或网状、或粉末压铸状、或泡沫状;和/或所述偏阳极为板状、或网状、或粉末压铸状、或泡沫状;和/或所述隔膜为石棉隔膜、复合隔膜、阴离子膜中的任一种。

7. 如权利要求1-4任一所述的装置,其特征在于:所述主阳极表面积为所述阴极表面积的1.0倍及以上;和/或所述偏阳极为所述主阳极表面积的50%-150%。

8. 如权利要求1-4任一所述的装置,其特征在于:所述装置的阳极室侧壁上开设有蚀刻废液入口、再生液出口及抽风排气口。

9. 一种酸性蚀刻液循环再生的系统,包括电解槽装置,其特征在于:所述电解槽装置由权利要求1~8任一所述的装置提供。

10. 如权利要求1-8任一所述的电解槽装置或如权利要求9所述的系统在印刷电路板酸性蚀刻废液在回收铜和循环再生蚀刻液工业中的应用。

酸性蚀刻液循环再生的电解槽装置、系统及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及蚀刻液处理技术领域,尤其涉及一种酸性蚀刻液循环再生的电解槽装置、系统及应用。

背景技术

[0002] 在工业生产尤其是PCB的生产中,酸性蚀刻一种常见的蚀刻方式。酸性蚀刻主要是应用酸性氯化物蚀刻液体系来蚀刻覆铜板上的铜,同时应用循环电解的技术来电沉积蚀铜后蚀刻液中的铜,以保证蚀刻液中的铜含量的平衡浓度,同时恢复其蚀铜的各项技术参数,如二价铜离子的浓度,酸度,氧化还原电位等,使经过电化学再生的蚀刻液重新返回PCB生产线,进行蚀铜的操作,达到循环应用的目的。

[0003] 在电沉积铜的电化学反应中,铜离子在阴极还原成金属铜,在阳极上则是氯离子氧化并以氯气的形式逸出电沉积体系。阳极上析出的氯气除部分消耗于把阳极区的一价铜离子氧化成二价铜离子之外,其余部分氯气通过输送系统进入调节储罐,把其中的蚀刻液调节至合适的参数后,返回PCB生产系统进行蚀铜操作。根据化学反应的物料守恒、电子转移平衡原理,在阴极区电沉积出1000Kg的铜时,相应的就会有约1100Kg的氯气在阳极区析出,其中大部分的氯气用于上述的平衡反应之外,还会有一部分多余的氯气会逸出体系,逸出的氯气会进入大气中,对环境造成污染。因此,目前生产上大多采用碱化合物或氯化亚铁等废料来中和处理这部分多余的氯。

[0004] 为了更好的避免氯气的逸出,中国专利(申请号:ZL200920062537.5)公布了一种氯化物体系线路板蚀刻液在线提取铜和蚀刻液回用的装置,该装置由至少两级敞口式电解槽单元连接组成,其中所述各级电解槽单元分别由可移动的阴离子膜或具有微渗透性能的隔膜材料将电解槽单元分隔成面积可调整的阳极区和阴极区,且所述各级电解槽单元采用钛基涂覆贵金属氧化物的电极作为阳极,各前级电解槽单元采用钛的三维电极材料作为阴极,各后级电解槽单元采用钛板或铜板的二维电极材料作为阴极,采用单一的直流电源作为各电解槽单元的供电电源。该专利主要技术路径是利用蚀刻液中的一价铜与氯反应生成二价铜,以达到去除氯的目的。

[0005] 具体是通过调整电化学工艺参数,如阴极区和阳极区的体积比,阴极区溶液和阳极区溶液的流速比,阴极和阳极的面积比等电化学技术参数的改变,如首先让阴极区中的二价铜还原成一价铜,而不是以铜金属的形式在阴极沉积,然后再进行第二阶段的操作,在阴极上电沉积铜,阳极区中的一价铜和反应中生成的氯进行反应得到氯化铜,使得氯离子不能以氯气的形式析出并逸出体系。

[0006] 该专利在使用过程中,需要时刻监控阴阳极体积、阴阳区溶液流速等的变化,不利于系统自动化生产。

[0007] 中国专利(申请号:ZL200620061013.0)公布了一种氯化物体系线路板蚀刻液中提取铜的装置,该装置由隔膜材料将电解容器分隔成阳极区和阴极区,其中用导电系数低的金属材料作为阴极,用导电系数高的材料作为阳极。并且,在使用过程中,需要在阳极区加

入铁、锌等元素,让其和阳极反应生成的氯发生反应生成氯化物。加入的铁、锌等元素,实际上是起着一个可溶性阳极的作用。该专利存在导电系数高和导电系数低限定不清楚,而且装置中铁、锌为不定因素等问题。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于针对现有酸性蚀刻废液在回收金属铜和循环再生酸性蚀刻液过程中出现的装置不能实现自动化,装置参数不确定及容易逸出氯气等问题,提供一种酸性蚀刻液循环再生的电解槽装置。

[0009] 本发明的另一个目的在于提供一种酸性蚀刻液循环再生的系统及应用。

[0010] 为达到上述发明目的,本发明实施例采用了如下的技术方案:

[0011] 一种酸性蚀刻液循环再生的电解槽装置,包括电解槽,

[0012] 还包括主阳极、至少一片阴极、至少一片隔膜及至少一片偏阳极;

[0013] 所述隔膜将所述电解槽形成的腔体分隔成阳极室和阴极室;所述主阳极设置于所述阳极室内;所述阴极设置于所述阴极室内;所述偏阳极设置于所述阳极室内,设置在所述主阳极和所述阴极两者所夹的区间内;所述主阳极、阴极、偏阳极及隔膜两两相互平行,且所述主阳极、偏阳极及隔膜两两之间有间隔,所述阴极和隔膜之间有间隔。

[0014] 相应地,一种酸性蚀刻液循环再生的系统,包括电解槽装置,所述电解槽装置由上述所述的酸性蚀刻液循环再生的电解槽装置提供。

[0015] 以及,相应地,如上所述电解槽装置或如上所述的系统在印刷电路板酸性蚀刻废液在回收铜和循环再生蚀刻液工业中的应用。

[0016] 本发明上述实施例提供的电解槽装置,利用主阳极和偏阳极形成三维组合的结构,改变常规阳极构型,当电解槽接通直流电源时,偏阳极和主阳极之间存在电位差,偏阳极上出现阳极电流,但又未达到析氯电位的电流值,即存在细微的电化学体系,能有效抑制氯气析出的作用。

[0017] 本发明上述实施例提供的酸性蚀刻液循环再生的系统,不仅可以有效回收酸性蚀刻液中的铜金属和蚀刻液,同时能够有效抑制氯气的析出,达到绿色清洁环保生产的目的,适于工业生产的推广应用。

附图说明

[0018] 为了更清楚地说明本发明实施例中的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0019] 图1是本发明一实施例酸性蚀刻液循环再生的电解槽装置爆炸图;

[0020] 图2是本发明一实施例酸性蚀刻液循环再生的电解槽装置正视示意图;

[0021] 图3是本发明一实施例酸性蚀刻液循环再生的系统示意图。

具体实施方式

[0022] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对

本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0023] 本说明书中,阳极室、阳极区均表示同一个意思,阴极室和阴极区均表达同一个意思。

[0024] 如图1至图2所示,本发明实施例提供一种酸性蚀刻液循环再生的电解槽装置,包括电解槽1、阴极3、主阳极4、偏阳极5及隔膜6,在本实施例中,包括两片阴极3、一片主阳极4、两片偏阳极5及两片隔膜6。

[0025] 其中,在任一实施例中,电解槽1为上端开口的腔体2。腔体2最好为方形,方形有利于保证阴阳两极的垂直距离相一致,进而可以保证各个部位的电流密度具有一致性。电解槽1开口端的两对立侧壁上开设有用于安装阴极3、主阳极4、偏阳极5及隔膜6的多对凹槽;而安装于凹槽的隔膜6将电解槽1形成的腔体2分隔成阴极室21和阳极室22,阳极室22的侧壁上开设有蚀刻废液入口、再生液出口及抽风排气口。在本实施例中,两片隔膜6将电解槽1形成的空腔2分隔成两个阴极室21和一个阳极室22,以阳极室22的穿过中心点且平行于电解槽底部的直线为轴,两个阴极室21关于该对称轴对称。

[0026] 在任一实施例中,阴极2通过电解槽1的一相对凹槽安装固定于阴极室21内。阴极2由钛板构成。所述钛板为纯钛或钛合金。

[0027] 在任一实施例中,主阳极4通过电解槽1的一相对凹槽安装固定于阳极室22内,主阳极4与阴极2平行设置,注意的是,根据常识,这里的平行不包括共面平行。主阳极4包括主阳极基体和附着于所述主阳极基体表面的金属化合物导电层;主阳极4为板状、或网状、或粉末压铸状、或泡沫状。

[0028] 具体地,主阳极基体为钛、铌、锆、钽中任何一种基体;附着于主阳极基体表面的金属氧化物导电层为Ru、Ir、Pt、Pd、Ta的至少一种金属氧化物层。主阳极4表面除了发生氯析出的反应外,还存在水电解析出氧气的竞争反应,而这些金属化合物对阳极析氯有很好的电催化作用。为了更好的协调氯析出和氧析出,在金属化合物导电层中掺杂少量的Mo(钼)、Mn(锰)及Sn(锡)中的至少一种。

[0029] 作为优选地,主阳极4的表面积为阴极2表面积的至少1.0倍及以上。进一步优选1.2倍,这主要是由于主阳极4的大小会影响电解是氯的析出电位,为了控制电解过程中电压在氯的析出电位以下,因此要降低电流,而为了保证阴极2的电流密度,需要将主阳极4的表面积做出大于阴极2的表面积,从而保证即在低于氯的析出电位条件下,也能保证阴极2电解过程中的电流密度。

[0030] 在任一实施例中,在阳极室22内,且在主阳极4和隔膜6之间,且在主阳极4和阴极2所夹的区间内,通过电解槽1的一相对凹槽安装固定有偏阳极5;偏阳极5为板状、或网状、或粉末压铸状、或泡沫状;偏阳极5与隔膜6相互平行且有间隔,偏阳极5与主阳极4相互平行且有间隔。

[0031] 具体地,偏阳极5包括偏阳极基体和附着于所述偏阳极基体表面的导电层;或者偏阳极5为石墨。

[0032] 优选地,所述导电层为Mo、Mn、Sn中的至少一种金属氧化物层,该导电层具体是在钛基体表面涂覆所述Mo、Mn、Sn的金属化合物,然后经过高温烧结处理后形成;或者所述导电层为包含硼、四硼酸钠及金刚石粉末掺杂的混合物导电层,该导电层具体是将硼、四硼酸

钠及金刚石粉末掺杂后,通过等离子喷涂、化学沉积、气相沉积等方法进行喷涂,并且经过高温高压处理后形成。

[0033] 优选地,石墨电极可以是石墨板、石墨毡、碳纤维中的任一种。

[0034] 作为优选地,偏阳极5的表面积为主阳极4表面积的50%–150%,这主要是偏阳极5与主阳极4的表面积大小比直接影响了阳极蚀刻液里氧化性物质产生的量和产生的效率,如比例过大,产生的量多系统消耗不了,需要对多余的氧化剂进行处理;而当比例过小,产生的量不够系统使用,需要额外添加氧化剂。

[0035] 上述实施例中,主阳极4和偏阳极5的结构设计,当电解槽接通直流电源时,偏阳极5上存在着一个和主阳极电位(如为V)较低的电位(如为 $V-\Delta V$,且 $0<\Delta V<V$),根据欧姆定律,偏阳极5上也会有阳极电流存在,但又未达到析氯电位值,这样能够有效的降低析氯反应的电流效率,起着抑制氯气析出的作用;同时,主阳极4和偏阳极5表面通过附着及掺杂的技术手段,使得阳极对氧的析出起着所需要的电催化作用,在电极达到析氯效率的同时,又有相当量的氧在阳极析出,产生的氯气和氧气在电解槽体系内发生反应,生成氯的氧化物,从而达到抑制氯气逸出电解槽体系的目的。

[0036] 值得一提的是,本发明所提供的实施例中,一个电解槽装置中,可以包含一个阳极室22和一个阴极室21;也可以如本发明说明书附图1-2所示的包含一个阳极室22和两个阴极室21;当然,不局限于此。

[0037] 本发明实施例中,一方面,由于主阳极和偏阳极不处在同等电位状态,存在着细微的电化学体系,在各个细微的电化学体系上发生不同的阳极反应;另一方面,在主阳极和偏阳极基体表面分别附着/涂覆不同的活性物质,既有析氯反应,又有析氧反应。这两方面的共同协同作用,最终达到抑制氯气在阳极上析出的目的。

[0038] 另外,在上述所述酸性蚀刻液循环再生的电解槽装置的前提下,本发明实施例还提供了一种由该电解槽装置形成的酸性蚀刻液循环再生的系统。在一实施例中,该系统包括上述所述的电解槽装置、添加储槽、耐腐蚀水泵、整流机,系统的连接关系详见图3。

[0039] 这里的添加储槽里存有酸性蚀刻废液,可以补充阴极室内消耗的铜离子,使保持电解槽内的离子处于平衡状态。具体地,添加储槽通过管道与电解槽装置中的阴极室连通。

[0040] 为了方便添加储槽内的酸性蚀刻废液向添加,在连通添加储槽与电解槽装置的管道上设有第一耐腐蚀水泵,而为了更好的控制酸性蚀刻废液的添加及避免系统不工作时第一耐腐蚀水泵残留有酸性蚀刻废液,在添加储槽和第一耐腐蚀水泵的连接的管道上设有第一球阀。

[0041] 整流机与市电相接,并将市电整流成本系统的电解槽装置进行电解时可用的直流电。具体地,整流机正极通过导线与电解槽装置中的主阳极进行电连接;而整流机负极通过导线与电解槽装置中的负极进行电连接。

[0042] 本系统中通过管道将电解槽装置阳极室与蚀刻线进行连通,管道具体是连接在阳极室侧壁的蚀刻废液入口处,从而实现蚀刻线上产生的蚀刻废液向电解槽装置阳极室的传输。为了更好的实现蚀刻废液的传输与控制,该管道上设有第二耐腐蚀水泵,同时在蚀刻线与第二耐腐蚀水泵相连的管道上还设有第二球阀。电解槽装置阳极室侧壁的的再生液出口通过管道与蚀刻线连接,从而实现再生液向蚀刻线上传输,为了更好的实现再生液的传输与控制,该管道上设有第三耐腐蚀水泵,同时在电解槽装置与第三耐腐蚀水泵相连的管道

上还设有第三球阀。最终达到到药水添加、排放、循环的目的。

[0043] 为了避免产生的少量氯气扩散到空气中,本系统还通过抽风系统(图3未显示)与电解槽装置阳极室的抽风排气口进行连接。在由本发明实施例提供的酸性蚀刻液循环再生且抑制氯析出的系统,用在印刷电路板酸性蚀刻废液回收铜及循环再生蚀刻液的生产中,金属铜的回收率达到99.5%以上,蚀刻液回收率达到98.5%以上,逸出的氯气量低于2%。

[0044] 这里,逸出的氯气完全可以用氢氧化钠吸收变成次氯酸钠用于替代氧化剂氧化一价铜;而阴极室除铜后的蚀刻液可用于替代蚀刻工序所用的自来水和盐酸调配蚀刻液的比重和酸度;阴极室具有强氧化性的蚀刻液可用于替代时刻工序所用的强氧化剂(如氯酸钠)氧化一价铜离子。最终使得本发明实施例的系统既有利于环保,又能够很好的回收电解铜及循环再生蚀刻液,实现回收过程无污染排放,同时具有环保、经济效益和资源重复利用的多重效益。

[0045] 为了更好的说明本发明实施例提供的酸性蚀刻液循环再生的电解槽装置,下面通过实施例进行举例说明。

[0046] 实施例1

[0047] 一种酸性蚀刻液循环再生的电解槽装置,包括电解槽、一片主阳极、两片偏阳极、两片隔膜和两片阴极,具体结构如说明书附图1所示。其中,主阳极由表面涂覆钼、锰的氧化物的钛基体构成,阴极为纯钛板。

[0048] 用3%重量浓度的NaCl溶液作为电解质,接入直流电流,阳极电流密度设定为 $600\text{A}/\text{m}^2$,在室温条件下进行电解,测定阳极的析氧电效大于99%。对该装置进行半年的实际运行考察,在经历4500h的运行时间后,阳极析氧电效仍大于48%,说明在氯化物水溶液电解质体系中,可以显著的抑制氯的析出。

[0049] 实施例2

[0050] 实施例2的电解槽装置,除了主阳极由表面涂覆钨、铌、锰的氧化物的钛基体构成,其他部件与实施例1相同。

[0051] 用3%重量浓度的NaCl溶液作为电解质,接入直流电流,阳极电流密度设定为 $1300\text{A}/\text{m}^2$,在室温条件下进行电解,测定阳极的析氯电效大于68%,析氧电效为32%。对该装置进行一年的实际运行考察,阳极析氧电流效升至39%,说明在氯化物水溶液电解质体系中,可以显著的抑制氯的析出。

[0052] 实施例3

[0053] 一种酸性蚀刻液循环再生的电解槽装置,包括电解槽、一片主阳极、两片偏阳极、两片隔膜和两片阴极,具体结构如说明书附图1所示。其中,主阳极由表面涂覆钼、锰的氧化物的钛基体构成,阴极为纯钛板。

[0054] 在图1的电解槽中电解PCB生产蚀铜后的蚀刻液。测定蚀刻液中游离HCl浓度为 $2\text{mol}/\text{L}$,铜离子含量为 $145\text{g}/\text{L}\sim 105\text{g}/\text{L}$,其中,一价铜离子的含量约 $40\sim 45\text{g}/\text{L}$,阳极电流密度为 $400\text{A}/\text{m}^2$,阴极电流密度通过改变阴极的导电面积来调节。阴极电流密度在 $200\sim 450\text{A}/\text{m}^2$ 之间,在此阴极电流密度的变化范围内,阴极都可以得到光亮的致密铜沉积;在 $300\sim 400\text{A}/\text{m}^2$ 之间,由于有一价铜离子的存在,按二价铜离子的电沉积还原计算的直流电流效率都接近100%。当阴极电流密度上升至 $450\text{A}/\text{m}^2$ 以上时,此时阴极直流电流效率下降至95%左右,整个试验期间,电解槽上方未出现有色气体,也未能闻到刺激性气味。检测电化学试

验后从阳极区逸流出的蚀刻液,其中的一价铜离子全部被氧化成二价铜离子,且溶液中含有相当量的氯的氧化物,如 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 等,测量得到氯的氧化还原电位在500-560mV,对一价铜具有很强的氧化能力,从阳极区/室逸流出的蚀刻液进入添加储槽,可以用来取代蚀刻生产线所需要的氧化剂(如氯酸钠)。

[0055] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换或改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

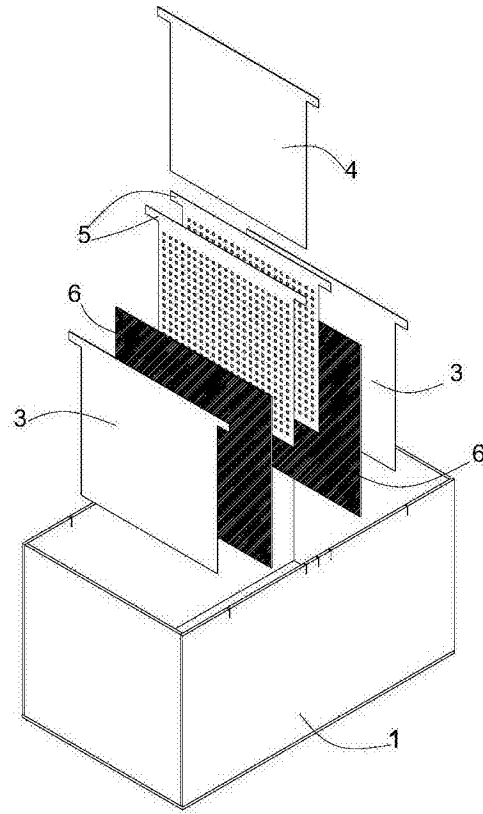


图1

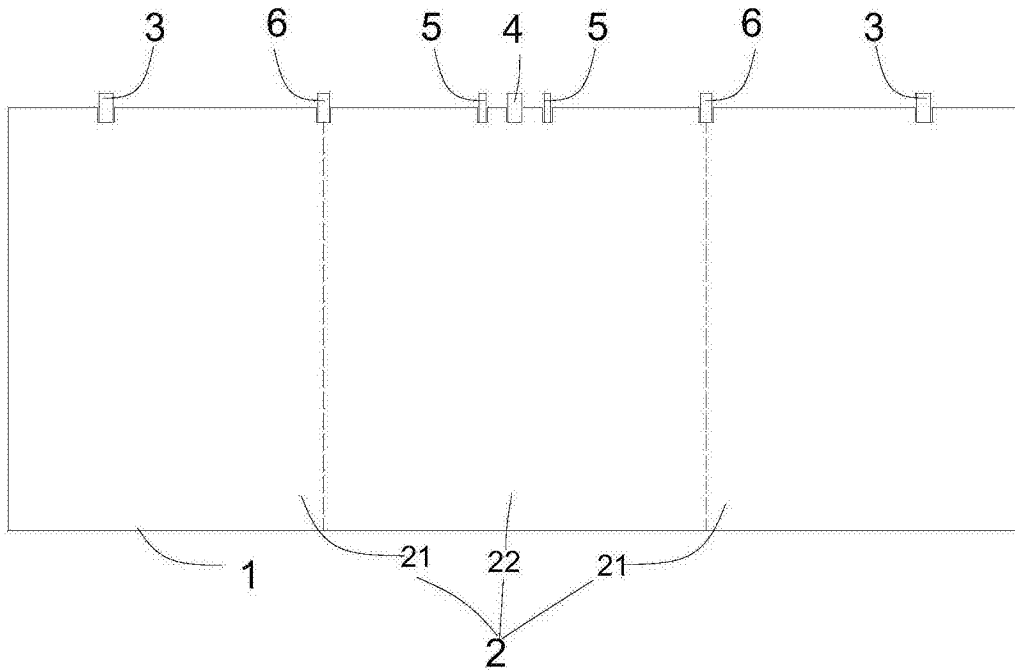


图2

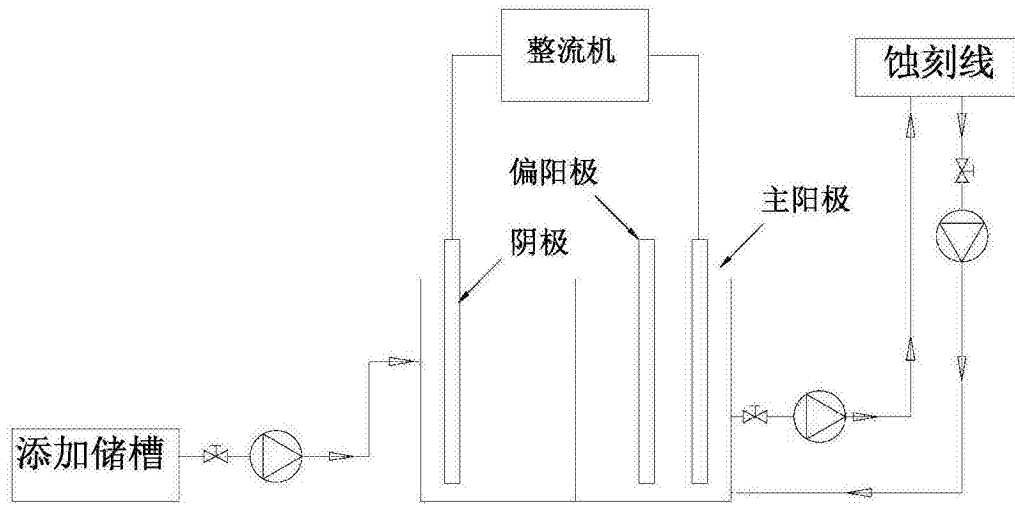


图3