

(12) 实用新型专利

(10) 授权公告号 CN 202272954 U

(45) 授权公告日 2012. 06. 13

(21) 申请号 201120327505. 0

(ESM) 同样的发明创造已同日申请发明专利

(22) 申请日 2011. 09. 02

(73) 专利权人 广州市天承化工有限公司

地址 510990 广东省广州市从化太平镇从化经济开发区太源路 8 号首层

(72) 发明人 章晓冬 刘江波

(74) 专利代理机构 广州新诺专利商标事务有限公司 44100

代理人 张玲春

(51) Int. Cl.

C23F 1/46 (2006. 01)

C23F 1/18 (2006. 01)

C25C 1/12 (2006. 01)

C25C 7/00 (2006. 01)

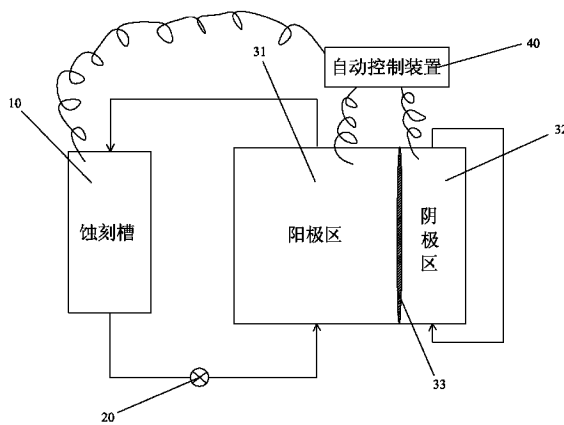
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 实用新型名称

酸性氯化物蚀刻液的循环再生及金属铜回收系统

(57) 摘要

本实用新型公开了一种酸性氯化物蚀刻液的循环再生及金属铜回收系统。该系统包括：酸性蚀刻槽；膜电解槽，通过泵浦连接到上述酸性蚀刻槽，该膜电解槽内分阴极区和阳极区，阴阳极以隔离膜支架分隔，所述阳极区是采用浸流式阳极；自动控制装置，连接到上述膜电解槽，用于将蚀刻液由泵浦从蚀刻槽打入膜电解槽的阳极区；并将电解再生处理后的蚀刻液由阳极区用泵浦打回至蚀刻工作槽继续蚀刻作业；在阳极区再生的同时，蚀刻液中铜离子透过离子膜进入阴极区，并沉积在阴极上，实现金属铜的电解回收。本实用新型的系统在回收金属铜的同时对蚀刻液进行再生，再生后的蚀刻液返回蚀刻槽继续工作，无任何废水、废气和废物排放；整个系统完全实现自动化控制。



1. 一种酸性氯化物蚀刻液的循环再生及金属铜回收系统,其特征在于其包括:
酸性蚀刻槽,其内的药剂包括氯化铜,盐酸和少量添加剂;
膜电解槽,通过泵浦和管道连接到上述酸性蚀刻槽,该膜电解槽内分阴极区和阳极区,阴阳极以隔离膜支架分隔,所述阳极区是采用浸流式阳极;
自动控制装置,连接到上述膜电解槽,用于将蚀刻液由泵浦从蚀刻槽打入膜电解槽的阳极区;并将电解再生处理后的蚀刻液由阳极区用泵浦或自然溢流的方式打回至蚀刻工作槽继续蚀刻金属作业。
2. 根据权利要求1所述的酸性氯化物蚀刻液的循环再生及金属铜回收系统,其特征在于:所述浸流式阳极区可以是多孔石墨材料或多层网状以钛为基材涂覆有钨或铱或其它的单一贵金属氧化物涂层之材料,或者是二者混合的结构。
3. 根据权利要求1所述的酸性氯化物蚀刻液的循环再生及金属铜回收系统,其特征在于:所述阴极区采用不锈钢或纯钛、钛合金之金属材料制作的阴极板。
4. 根据权利要求1所述的酸性氯化物蚀刻液的循环再生及金属铜回收系统,其特征在于:所述隔离膜为全氟化高分子聚合物磺酸盐阳离子交换剂材料的阳离子交换膜。

酸性氯化物蚀刻液的循环再生及金属铜回收系统

技术领域

[0001] 本实用新型涉及酸性氯化物蚀刻剂的循环再生及金属回收系统,特别是印刷电路板行业中酸性蚀刻废液中铜的回收装置。

背景技术

[0002] 在印制电路板制作工艺中,酸性氯化铜蚀刻液的回收再生始终困扰着印刷线路板企业,不可再生的酸性氯化铜蚀刻液中每升含有约 100 克至 180 克的铜,仅广东省每个月产生的这类废蚀刻液的含铜量就有数千吨之多,如能回收这类金属铜并将废蚀刻液循环再生使用必然有着十分重大的经济效益和环保价值。

[0003] 目前,国内外研究和开发氯化铜蚀刻液电解回收铜的单位不少,包括很多科研院所、高等院校等,所研发的设备在使用过程中出现不同问题,导致不能投入行业使用,比如:电解提铜后蚀刻液无法进行循环利用,不单给环境造成污染,也导致化学原料的浪费;另一个技术难题是在电解过程中阳极会有氯气析出,根据理论计算,每电解沉积出 100kg 的铜,相应会在阳极析出 111.6kg 的氯气,其标准状态下的体积约为 35.26m^3 ,如何妥善处理产生的大量氯气以及残留废液而不对环境造成二次污染,无疑会使得成本增加和设备复杂化。

[0004] 中国专利“氯化铜酸性蚀刻液的再生及铜回收装置”(ZL200520067901)公开了一种铜的提取方法,该装置采取收集氯气的方式来进行电解铜回收,有毒氯气的收集设备的难操作性及毒气泄漏的安全隐患、后期处理等问题制约了此项技术的推广应用。

[0005] 中国专利“一种含铜离子酸性蚀刻液再生系统”(CN201834972U)中,利用电解阳极析出的氯气,吸收作为蚀刻液的氧化剂,部分解决了氯气析出的问题,不过该系统还是要面对毒气泄漏对安全生产的影响,在实际生产应用受到极大的限制。

发明内容

[0006] 本实用新型提供一套结构简单、实用性强的酸性氯化物蚀刻剂的循环再生及金属回收系统,该系统与蚀刻槽相互连接后,循环运作,在回收金属铜的同时对蚀刻液进行再生,再生后的蚀刻液返回蚀刻槽继续工作,提供稳定的蚀刻效果。

[0007] 本实用新型的目的及解决其技术问题是采用以下技术方案来实现的。本实用新型提出了一种酸性氯化物蚀刻液的金属铜回收系统,其包括:

[0008] 酸性蚀刻槽,其内的药剂包括氯化铜,盐酸和少量添加剂;

[0009] 膜电解槽,通过泵浦和管道连接到上述酸性蚀刻槽,该膜电解槽内分阴极区和阳极区,阴阳极以隔离膜支架分隔,所述阳极区是采用浸流式阳极;

[0010] 自动控制装置,连接到上述膜电解槽,用于将蚀刻液由泵浦从蚀刻槽打入膜电解槽的阳极区;并将电解再生处理后的蚀刻液由阳极区用泵浦或自然溢流的方式打回至蚀刻工作槽继续蚀刻作业。

[0011] 所述浸流式阳极区可以是多孔石墨材料或多层网状以钛为基材涂覆有钨或铱或其它的单一贵金属氧化物涂层之材料,或者是二者混合的结构。

- [0012] 所述阴极区采用不锈钢或纯钛、钛合金之金属材料制作的阴极板。
- [0013] 所述隔离膜为全氟化高分子聚合物磺酸盐阳离子交换剂材料的阳离子交换膜。
- [0014] 藉由上述技术方案,本实用新型酸性氯化物蚀刻液的循环再生及金属铜回收系统具有的优点是:
- [0015] 本实用新型提供一套结构简单、实用性强的环保型设备,该系统与蚀刻线相互连接后,循环运作,在回收金属铜的同时对蚀刻液进行再生,再生后的蚀刻液返回蚀刻槽继续工作,提供稳定的蚀刻效果,全封闭系统,无任何废水、废气和废物排放;整个蚀刻工作及再生回收系统完全实现自动化控制,保证整个系统稳定、安全地循环工作。

附图说明

- [0016] 图 1 是本实用新型所述酸性蚀刻液工作及再生回收的整体系统控制示意图。
- [0017] 图 2 是本实用新型所述膜电解槽,包括浸流式阳极区、离子膜和阴极区的结构示意图。
- | | | |
|--------|------------|---------|
| [0018] | 10 :蚀刻槽 | 20 :泵浦 |
| [0019] | 30 :膜电解槽 | 31 :阳极区 |
| [0020] | 32 :阴极区 | 33 :隔离膜 |
| [0021] | 34 :阳极板 | 35 :阴极板 |
| [0022] | 40 :自动控制装置 | |

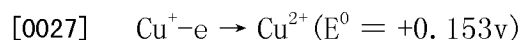
具体实施方式

[0023] 请参阅图 1 和 2 所示,本实用新型的酸性蚀刻液的循环再生工艺方法及金属铜回收系统,包括:

[0024] 1、酸性蚀刻槽 10,其内部的的药剂包括氯化铜,盐酸和少量添加剂,其中铜离子浓度为 145-175g/l,酸度 1.0-2.5N,ORP 控制在 510-550mv;

[0025] 2、膜电解槽 30,其是由聚氯乙烯或聚丙烯材料制成,槽内分阴阳极区,如图 2 所示。阴极板 35 采用 316L 不锈钢或纯钛、钛合金之金属材料;阳极采用石墨或以钛为基材涂覆有钌或铱或其它的单一贵金属氧化物涂层之材料,阴阳极隔膜材料采用阳离子膜;上述膜电解槽 30 内的阳极区 31 是采用浸流式阳极,其特征是使用网状,或多孔状结构,从而整个阳极具有高的比表面积,该浸流式阳极可以是多孔石墨材料或多层网状以钛为基材涂覆有钌或铱或其它的单一贵金属氧化物涂层之材料,或者是二者混合的结构。

[0026] 当蚀刻液浸流在阳极区 31 的时候,因为整个阳极的表面积很大,是故其电流密度较低,阳极区的电极反应是



[0028] 而析氯的反应 $2\text{Cl}^- - 2e \rightarrow \text{Cl}_2 (E^0 = +1.359\text{v})$,则被抑制而不会发生。

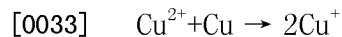
[0029] 3、一套酸性蚀刻液腐蚀及再生回收设备自动控制装置 (PLC) 40;通过该自动控制装置 40,该蚀刻液由泵浦 20 从蚀刻槽 10 的底部打入膜电解槽 30 的阳极区 31。

[0030] 4、电解配套设备,包括开关电源、阴阳极连接用铜排,药水循环动力泵浦 20,过滤器。

[0031] 请参阅图 1 所示,本实用新型酸性氯化物蚀刻液的循环再生方法及金属铜回收系

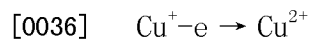
统的基本工作原理表述如下：

[0032] 1、酸性蚀刻液在工作槽中，利用二价铜离子的氧化性腐蚀金属铜，生产一价铜离子，反应方程式是：



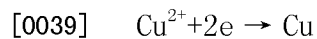
[0034] 当一价铜离子浓度渐渐升高时，上述向右反应速率就减慢，酸性蚀刻液的腐蚀能力随之降低；自动控制装置 40 可以在线监测铜离子浓度、酸浓度以及蚀刻液氧化还原电位 (ORP)，而酸性蚀刻液腐蚀能力与 ORP 线性相关，故控制 ORP 稳定就保证系统腐蚀工作能力的稳定；

[0035] 2、当酸性蚀刻液中一价铜离子浓度上升（对应于 ORP 降低，比如低于 510mv），自动控制装置 40 通过耐酸泵浦 20 将蚀刻液打入膜电解槽 30 的阳极区 31，经过电解反应其内一价铜氧化成二价铜，其反应方程式是：



[0037] 蚀刻液的 ORP（氧化还原电位）得以提升，自动控制装置 40 将再生后的蚀刻液通过泵浦或自然溢流的方式再打回蚀刻槽 10 实现连续蚀刻工作；

[0038] 3、当蚀刻液进入电解槽阳极区 31 进行再生的同时，溶液中二价铜离子通过阳离子膜（隔离膜 33）进入阴极区 32，其他阴离子则不能透过阳离子膜进入阴极区；在阴极区 32 添加含硫酸、硫酸铜的电解液，铜离子在电流的作用下不断沉积在阴极板 35 上，其反应方程式是：



[0040] 酸性蚀刻液含有较高的氯离子（200-300g/l），通常在电解的阳极区 31 容易发生的反应是：



[0042] 因此之故，电解处理酸性蚀刻液常会产生氯气的析出。本实用新型在阳极区 31 创新使用浸流式阳极设计，可以有效避免氯气的析出；并通过适当的调整包括泵浦流量，阴阳极面积，电流密度等等控制参数，不但有效抑制有毒氯气的生成，阳极上方不会有氯气析出，阴极区 32 铜的电沉积过程也非常稳定的进行，其法拉第直流电解效率大于 90%，电解铜含量在 99.5% 以上。

[0043] 如图 2 所示，在浸流式阳极区 31，均匀分布以石墨或以钛为基材涂覆有钨或铱或其它的单一贵金属氧化物涂层之阳极板 34（为多孔的金属网状结构）；阴极板 35 采用 316L 不锈钢或纯钛、钛合金之金属材料；阴阳极以隔离膜 33 支架分隔，中间采用（全氟化高分子聚合物磺酸盐阳离子交换剂）阳离子交换膜。

[0044] 蚀刻液通过泵浦进入槽体阳极区，其中一价铜离子被氧化成为二价铜离子，溶液氧化还原电位得以提升，经电解再生处理后的蚀刻液由阳极区经泵浦或自然溢流方式打回至蚀刻工作槽 10 继续蚀刻作业。

[0045] 阴极区 32 添加硫酸及硫酸铜，硫酸浓度控制在 5 ~ 15%（体积比），铜离子浓度控制在 20-80g/l；在直流电的作用下，铜离子通过离子交换膜 33 进入阴极区 32 并获得电子而还原成铜原子沉积覆盖在阴极板 35 上。

[0046] 本实用新型的整个蚀刻液稳定循环工艺和回收再生控制系统在自动控制下可以实现完全无人化管理和操作，从而达到本实用新型基于循环再生、节能环保和安全生产的

目的。

[0047] 以下通过具体实施例对本实用新型酸性氯化物蚀刻液的循环再生工艺方法及铜回收系统进行进一步详细表述,但本实用新型并不仅限于以下的实施例。

[0048] 实施例 1

[0049] 蚀刻溶液 200 升,其中铜离子 166.5g/l,酸度 1.3N,氯离子 278g/l,ORP 为 511mv;

[0050] 再生膜电解槽设备:阳极板采用石墨阳极,浸流式设计,隔离膜采用杜邦 Nafion 全氟磺酸阳离子交换膜;阴极板采用纯钛板,阴极溶液硫酸浓度 8%,铜离子 40g/l;

[0051] 操作温度为 48℃,接通电源进行电解操作,阳极区没有气体析出,没有任何异味产生。经电解再生后的蚀刻溶液铜离子 158.8g/l,酸度 1.3N,氯离子浓度 277.5g/l,ORP 为 565mv,累计通过的电解电量为 1380Ah,而在阴极板上沉积铜重 1535.6g。

[0052] 实施例 2

[0053] 蚀刻生产线现场:蚀刻槽体积 500 升,其中铜离子控制范围 150-165g/l,酸度 1.0-1.5N,ORP 控制在 510-540mv;蚀刻液工作温度为 50+/-2℃。

[0054] 再生膜电解槽设备,阳极板采用石墨阳极,浸流式设计,隔离膜采用杜邦 Nafion 全氟磺酸阳离子交换膜;阴极板采用纯钛板,阴极溶液硫酸浓度 10%,铜离子 45g/l;

[0055] 自动控制系统工作稳定,在电解过程中,阳极区没有气体析出,现场没有异味;定量测试期间累计通过的电解电量为 10860Ah,而在阴极板上沉积铜重 12289.9g 每 Ah 的理论析铜量是 1.185g,由此计算出其法拉第直流电解效率为 95.5%。

[0056] 以上所述,仅是本实用新型的较佳实施例而已,并非对本实用新型作任何形式上的限制,故凡是未脱离本实用新型技术方案内容,依据本实用新型的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰,均仍属于本实用新型技术方案的范围。

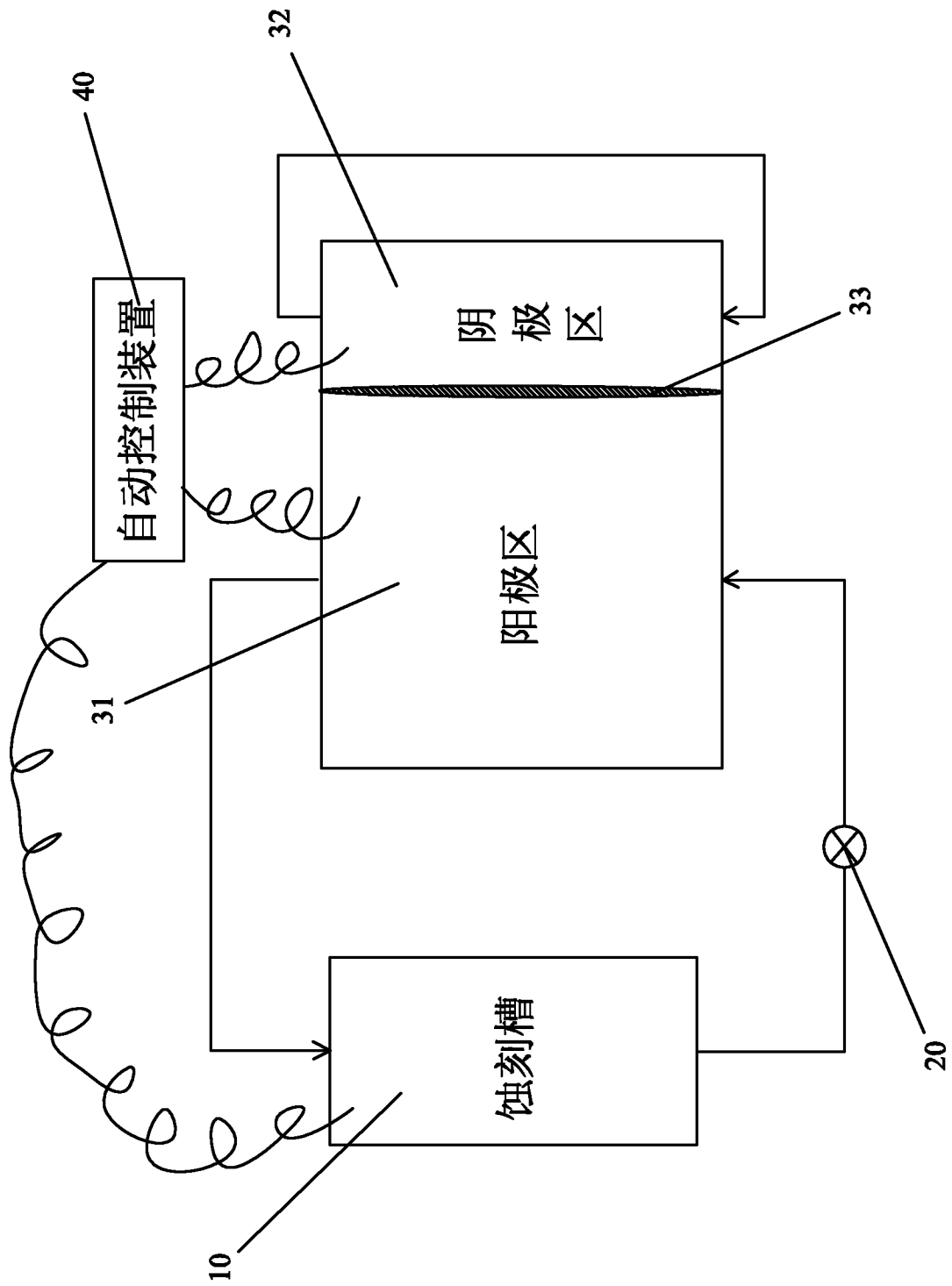


图 1

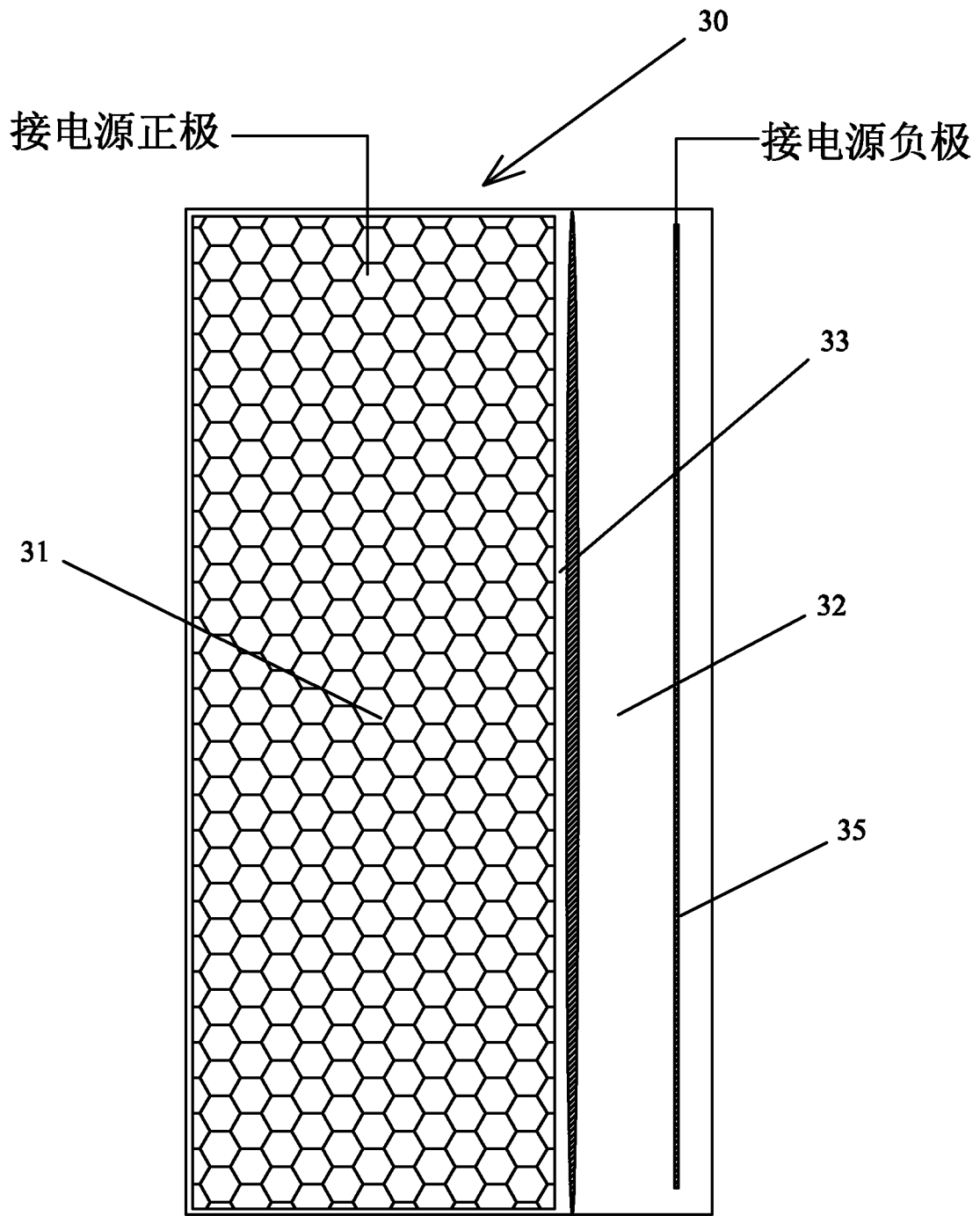


图 2