

膜电解法在线再生酸性蚀刻液及回收铜新技术研究

张建军, 何国雄, 陈清华, 詹毅

深圳市京中康科技有限公司 广东深圳

【摘要】酸性蚀刻液因在实际控制、蚀刻效果等方面的优势,在PCB的生产过程中得到广泛应用。通常情况下在PCB的生产过程中,蚀刻液在经过蚀刻工序后,其中的 Cu^{2+} 浓度随之减少,总铜浓度则增大,当 Cu^{+} 浓度与总铜浓度到达一定程度时,此时对于酸性蚀刻液的蚀刻效果产生影响,需要通过再生来保证蚀刻效果满足实际应用需要。膜电解法作为电解产品分离的有效方法,在酸性蚀刻液再生中发挥重要作用,本文通过对膜电解法再生对酸性蚀刻液及回收铜新技术的研究,对该技术所应用的原理、过程进行分析,以供参考。

【关键词】膜电解法;酸性蚀刻液;印刷电路板;再生

Research on online regeneration of acid etching liquid and copper recovery by membrane electrolysis

Jianjun Zhang, Guoxiong He, Qinghua Chen, Yi Zhan

Shenzhen Jingzhongkang Technology Co., LTD., Guangdong Shenzhen

【Abstract】 Acid etching liquid is widely used in the PCB production process because of its advantages in practical control and etching effect. Usually, in the production process of PCB, the etching liquid after the etching process, the Cu^{2+} concentration decreases, and the total copper concentration increases, when the Cu^{+} concentration and the total copper concentration to a certain extent, the etching effect of acid etching liquid impact, through regeneration to ensure the etching effect to meet the needs of practical application. As an effective method of electrolysis product separation, membrane electrolysis plays an important role in acid etching regeneration. In this paper analyzes the principle and process of the technology for reference.

【Keywords】 membrane electrolysis; acid etching liquid; printed circuit board; regeneration

前言

膜电解法在酸性蚀刻液再生的应用过程中,通过离子交换膜对阴阳离子的选择透过性,使单元电解槽根据性质差异,分为阳极室与阴极室,在电荷离子通过过程中,相反电荷离子通过受到限制,带一种电荷的离子则能够顺利通过,利用离子交换膜的这一特性,通过化学反应作用,使酸性蚀刻液再生的同时,金属铜得以回收,且在该过程中没有废液废气的产生,对于酸性蚀刻液再生有较大的使用价值。

1 酸性蚀刻液再生及回收铜技术现状

对于酸性蚀刻液的再生,传统上通过化学方法,在酸性蚀刻液中加入大量的氧化剂,在氧化作用下, Cu^{+} 的电荷发生变动,氧化为 Cu^{2+} 离子。这种处理方法,在处理的过程中会产生大量的废液,并且这些

废液含有铜、盐酸等成分,难以对其进行回收利用。另外,即使能够对蚀刻液或相关氧化物进行回收,也容易在回收的过程中,因为化学反应与元素间的相互作用^[1],对蚀刻液造成二次污染。这不仅较大程度上为生态环境保护带来隐患,同时,在处理废液的过程中需要消耗大量的碱溶液,造成资源浪费。另外,通过萃取的方法处理酸性蚀刻液,一是萃取操作复杂,容易破坏酸性蚀刻液,二是强酸状态下的酸性蚀刻液不易被萃取。在此背景下,开发出膜电解法及相关设备(详见图1),将电解技术与离子膜相结合,利用在蚀刻液中各自的特性,实现蚀刻液中铜回收。相较于萃取、反萃工艺技术在酸性蚀刻液再生中的应用效果,膜电解法以控制、蚀刻效果方面的独特优势,成为现阶段蚀刻液再生及铜回收技术的研究热点。

第一作者简介:张建军(1974-)男,汉,湖南常德,本科,工程师,研究方向:电子化学品及资源回收再生。

2 酸性蚀刻液在线电解再生流程

在膜电解法的应用过程中, 实现酸性蚀刻液的在线电解再生, 首先通过废蚀刻液分离, 将其中存在的铜离子分离到硫酸铜溶液中, 在蚀刻液达到电解条件后开始电解, 并重复上述步骤, 直至铜离子从溶液中电解出来, 形成金属电解铜。随后, 对电场作用下产生的少量氯气, 需要通过氢氧化钠溶液进行吸收溶解, 进而得以回收利用 (详见图 2)

2.1 铜离子分离

蚀刻液进入分离程序后, 在电场的作用下, 利用离子交换膜对阴阳离子的选择透过性, 实现铜离子分离。对于分离的铜离子, 往往将其置于酸性适中的硫酸溶液中。在这过程中, 蚀刻液与硫酸溶液为达到一定浓度不断融合, 硫酸铜溶液获取后 再进行下一步电解工序。

2.2 硫酸铜电解

硫酸铜溶液浓度直接影响电解金属铜的电解效果, 浓度不达标, 影响电解效果的同时, 也会增加电解次数, 影响电解效率。因此在硫酸铜电解之前, 对于硫酸铜溶液浓度达到电解要求后再开始对硫酸铜溶液进行电解, 并重复铜离子分离、蚀刻液与硫酸溶液循环、硫酸铜电解, 直到金属电解铜电解达到规定标准。

2.3 氯气回收及蚀刻液处理利用

在对氯气进行回收的过程中, 对于离子交换膜和电解时进入的少量氯离子, 通过氢氧化钠溶液对其溶解吸收, 从而形成以次氯酸钠溶液为主要成分的消毒剂, 应用与于其他方面。经过电解处理后的蚀刻液其主要成分以盐酸为主, 可以用作再生液应用于蚀刻生产线中。另外, 若相关离子浓度不够, 可通过少量添加盐酸, 并加入适量氧化剂, 以此使酸性蚀刻液的蚀

刻效果达到较高程度。在这过程中, 由于离子交换膜在铜离子分离的同时, 钠离子会随铜离子一起进入到硫酸溶液中进行处理, 所以在回用的蚀刻液中钠离子含量较低, 通过相应的装置便能将增多的钠离子从硫酸铜溶液中除去, 使再生后的物料处于相对平衡的状态, 从而达到回用标准。

3 参数控制与电解过程优化

3.1 阴极蚀刻液液浓度

对于整个酸性蚀刻液来说, 阴极蚀刻液浓度对于产铜的效率以及整个过程中的电流效率与成本消耗有重要影响。在对其进行实验验证的过程中对阴极蚀刻液溶液浓度数据进行参数确认时 (详见图 3), 可通过稀释蚀刻液, 对溶液中的铜离子浓度进行测量, 随后对电流强度进行调节。对于产铜过程中铜含量与电流效率的关系进行分析, 当铜离子浓度超过临界值时, 电流的效率明显下降, 所产生的能耗也会随之增加。因此要保证电解回收酸性蚀刻液的回收质量与所产生的经济效益, 对于阴极蚀刻液, 即溶液中的铜离子浓度, 对于电解过程中的电解效率以及整个过程中的成本消耗有直接影响, 以此在对酸性蚀刻液进行电解回收时, 应当提前做好阴极蚀刻液浓度参数确认^[2], 保证最佳的电解回收效果。

3.2 电解电流控制

在整个膜电解法应用过程中, 其主要的成本消耗在于水电的消耗, 水的消耗因阴阳极溶液的种类浓度确认而相对一致, 因而要降低整个电解过程中成本, 关键在于降低电能损耗。经过实践证明, 不同电流下槽电压会随着通电量的变化而改变, 且二者呈现正相关的趋势, 槽电压随电流的减少而减少, 随电流的增大而增大。而在这过程中若电流过大, 则会发生析氯反应, 且过程中还会消耗较大电量。

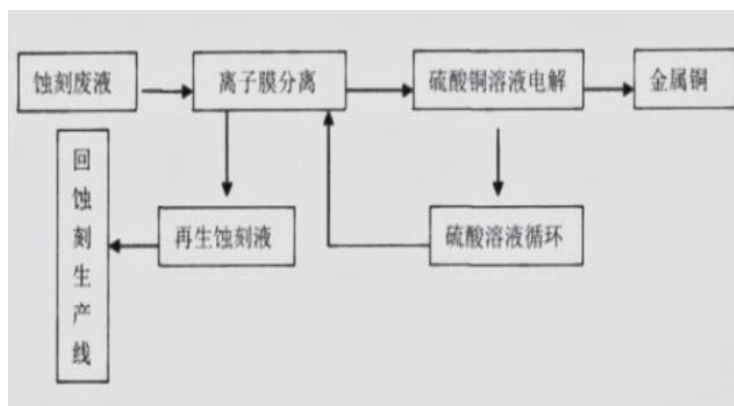


图 1 酸性蚀刻液再生设备



图2 酸性蚀刻液在线电解再生流程示意图

		(g/L)
Cu ⁺	HCl	总 Cl ⁻
5	142	223
20	139	225
34.8	131	227
53.4	122	231
65.8	118	236

图3 电解过程中阴极液成分

但如果电流过小,则会使电化学反应的反应速率降低,沉铜速率与沉铜效果大大降低。因此,在电解电流控制过程中,既要保证反应速率,又要实现降低成本的目的,对于电解电流的控制应在两个方面实现。一方面是对电解电流基本参数的确认;二是在此基础上对电解电流进行调节,即根据铜离子浓度的变化情况对过程中的电流强度进行调节。

3.3 电解过程优化

在利用电解法对酸性蚀刻液再生的过程中,通过氧化作用产生浓度差极化,能够影响极性电流的密度,且具体表现在铜离子浓度与极限电流密度的正相关性^[3]。因此可在废气处理方面,通过增强溶液的传播介质,来提高极限电流的密度,以此避免电解过程产生氯气、氢气等气体。在具体的实践过程中,利用析氢与析氯极限电流密度以及极性不同的电流密度差异,通过控制电解电流的大小,满足阴阳极限电流密度电解条件,避免析氢析氯。在这过程中随着电解过程的推进,阴极析氢极限电流密度渐渐下降,在形成块状金属电解铜的同时,容易发生析氢反应,析出氢气。因此,在电解过程中要及时调整电流大小,灵

活调整阴阳极限电流密度,随电解过程降低电流大小。

4 膜电解法应用发展方向

4.1 智能化融合

膜电解法排除水电的成本消耗,其效益主要在于产铜的效率。在现阶段的膜电解法应用过程中,在更多方面还处于发展阶段,对于电解电流的控制、电解过程中的操作,较大程度上还未能实现智能化融合发展应用。尤其是在电压调节以及后期的酸性蚀刻液的处理回收过程中,对于最佳电解电压的测算以及防止析氢反应发生的一系列处置,通过人工智能、大数据等现代化技术的引用,能够较大程度上保证酸性蚀刻液在线再生与回收铜过程的连续性,提高产铜效率的同时,保证膜电解法回收酸性蚀刻液的质量。

4.2 综合性发展

现阶段我国在酸性蚀刻液处理方面,相较于国外,在铜离子处理能力上还存在不小差距。膜电解法作为酸性蚀刻液再生以及铜回收相对成熟的技术,在处理过程中因产生的废气能够得到有效回收,具有良好的生态效益,因而在实际应用中的应用范围较广。但在实际的应用过程中,酸性蚀刻液的在线电解再生和电

解铜的产生是在电解综合作用下才得以实现。推动膜电解法的综合性发展,旨在相关技术在融合发展过程中,满足工业化转换需求,形成相对成熟的工艺技术,以在相关参数的应用方面,保证电解膜法处理酸性蚀刻液及回收铜的同时,寻求相对廉价的材料替代品,降低生产成本,从而满足市场需要,推动该技术的推广应用。

4.3 服务化推广

随着印制电路板企业的发展,对于酸性蚀刻液再生的需求将不断增加。对于电解过程中的水电消耗,通过技术改进与电解电压控制能够较大程度上减少,但在相关设备及操作所需的人员配备上,应注重技术的服务化推广。可以在膜电解法的工艺改进和与现代化技术智能化融合的过程中,考虑市场对于酸性蚀刻液再生的实际需要与应用标准,在保证蚀刻液质量与回收铜效率的同时,尽可能降低设备成本,同时通过进一步改进设备,推动其智能化发展融合,减少操作过程中的人数要求。以此增强膜电解法的应用推广能力,促进该技术的发展应用。

5 结语

膜电解法是目前回收酸性蚀刻液较为可行的方法,其通过电解技术与膜技术的融合应用,极大程度简化了铜回收与酸性蚀刻液再生的工艺流程,在生态环境保护与相关产业迅猛发展的背景之下,膜电解法

具有广阔的市场前景,随着该方法的发展应用,工艺流程不断优化,与现代化技术发展相融合,该产业将迎来新的历史发展机遇。

参考文献

- [1] 刘梦真,常艳,张文,王宇新.印刷电路板酸性氯化铜蚀刻液电解再生的优化流程[J].现代化工,2018,第38卷,第9期
- [2] 李韬.膜电解法电沉积镍的工艺及参数研究[D].兰州交通大学,2017
- [3] 王春振.电化学法再生印刷电路板蚀刻液及石墨毡阳极改性研究[D].天津大学,2016

收稿日期: 2022年9月14日

出刊日期: 2022年10月27日

引用本文: 张建军 何国雄, 陈清华, 詹毅, 膜电解法在线再生酸性蚀刻液及回收铜新技术研究[J], 科学发展研究, 2022, 2(5): 110-113

DOI: 10.12208/j.sdr.20220169

检索信息: RCCSE 权威核心学术期刊数据库、中国知网 (CNKI Scholar)、万方数据 (WANFANG DATA)、Google Scholar 等数据库收录期刊

版权声明: ©2022 作者与开放获取期刊研究中心 (OAJRC) 所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



OPEN ACCESS