

25. 印制线路板氯盐酸性蚀刻液循环再生回用技术

技术依托单位：深圳市洁驰科技有限公司

技术发展阶段：推广应用

适用范围：印制线路板生产过程中的图形转移酸性失效蚀铜液。

主要技术指标和参数：

一、工艺路线及参数

采用阴、阳离子膜电解—电沉积氧化法对低 ORP 酸性蚀铜液进行氧化处理，同时回收铜，降低蚀铜液的铜离子含量使其得以循环利用

二、主要技术指标

蚀刻液回用率：100%；再生液合格率：100%。

三、技术特点

采用无损分离工艺回收铜，不破坏蚀刻液原有的组成成份，使蚀刻液得以完全回用，使蚀刻生产线成为废物零排放的清洁生产线。

四、技术推广应用情况

本项目技术已在多家印制电路板企业中应用。

五、实际应用案例

案例名称	印制电路酸性蚀刻液循环再生系统
业主单位	深圳松维电子股份有限公司
工程地址	深圳市宝安区沙井街道办沙头第四工业区第一栋
工程规模	年处理量 1200 吨

项目投运时间	2013 年 6 月
验收情况	验收单位：深圳市人居环境委员会，验收时间：2015 年 12 月 16 日，验收结论：达到设计需求，经验收合格，同意该项目主体工程正式投入运行。
工艺流程	<p>蚀刻线上的酸性蚀刻液在蚀刻过程中，Cu^{2+} 逐渐还原为 Cu^+，ORP 不断下降，需添加氧化剂来氧化 Cu^+ 以维持其 ORP，随着蚀刻过程进行，铜含量逐渐饱和，蚀刻速度变慢，溶液极不稳定，不能满足蚀刻工序要求，此时蚀刻液成为废液而被排放，同时补充高 ORP、低铜含量的新蚀铜液。</p> <p>采用阴、阳离子膜电解—电沉积氧化法对低 ORP 酸性蚀铜液进行氧化处理，同时回收铜，降低蚀铜液的铜离子含量使其得以循环利用，其基本原理包括以下：</p> <p>(1) 阴离子膜电解法取代氧化剂</p> <p>低 ORP 的酸性蚀刻液经阴离子膜电解槽的阳极，蚀刻液中一价的铜离子在阳极失去电子生成二价的铜离子，这样可以降低蚀刻液中一价铜离子的含量，提高二价铜离子的含量，从而提高蚀刻液的氧化能力，取代蚀刻工序所使用的氧化剂，保证蚀刻工艺稳定进行；同时也使氯元素得以回用至蚀刻液中得到了循环再生利用。</p> <p>电解反应机理：</p> <p>阳极：$2\text{Cu}^+ - 2e = \text{Cu}^{2+}$</p> <p>阴极：$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$</p> <p>(2) 阳离子膜电沉积法循环利用蚀刻液</p> <p>高铜含量的蚀刻液经阳离子膜电沉积槽回收铜后，蚀铜液中铜含量降低，基本无其它元素参与反应和损失，达到返回蚀刻液继续使用技术标准。由此形成蚀铜液循环利用。</p> <p>电沉积反应机理：</p> <p>阳极：$2\text{OH}^- - 2e = 2\text{H}^+ + \text{O}_2$</p> <p>阴极：$\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$</p> <p style="text-align: center;">$\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$</p>

	<p>工艺流程如下图所示：</p> <pre> graph TD A[新鲜蚀刻液] --> C[蚀刻工序] B[组分调节剂] --> E[再生液调配缸] C --> D[蚀刻液循环再生系统] D --> F[阴离子电解槽] D --> G[阳离子电沉积槽] F --> H[阳极液] H --> C G --> I[阴极铜] I --> J[出售] G --> K[阴极液] K --> L[过滤装置] L --> E E --> C </pre>
<p>主要工艺运行和控制参数</p>	<p>蚀刻液回用率：100% 蚀刻废液排放率：“零”排放 再生液合格率：100% 阴极铜纯度：99.90%以上 再生蚀刻液技术指标 蚀刻因子：≥ 3.0 蚀刻速率：1.2—1.8mil/min 酸度：2.0-3.0 ORP：500-600mv 高含铜量：110-160g/L</p>
<p>关键设备及设备参数</p>	<p>电流密度：0.5-3ASD 温度：20-40℃</p>

数	循环流量：60-100L/min				
污染防治效果 and 达标情况	污染物名称	废蚀刻液	铜	COD	氯离子
	单位	吨/年	g/L	mg/L	g/L
	应用前含量	1200	140~150	900	200
	应用后含量	0	0	0	0
	去除率(%)	100%	100%	100%	100%
	年平均达标率(%)	1200 吨	120 吨	1.08 吨	240 吨
二次污染治理情况	产生的次氯酸钠与三氯化铁用于废水站原材料使用。				
投资费用	总投资：300 万元，设备投资：275 万元，场地、基础投资：25 万元。				
运行费用	项目	名称	用量	价格	运营支出/吨铜
	1	氧化剂	0.5吨	2400元/吨	1200元
	2	盐酸	1吨	600元/吨	600元
	3	电费	5000度	0.8元/度	4000元
	4	水费	50吨	5元/吨	250元
	5	离子膜 (一年半更换)	45平方	800元/平方	250元(折合吨铜价)
	6	阳极片 (一年半更换)	36片	5000元/片	2333元(折合吨铜价)
	7	设备维护			300元
	8	人工工资	4人	3500元/人	1400元
	9	吨铜总成本		10333元/吨(按照10000元/吨计算)	
能源、资源节约和综合利用情况	每月能处理 100 吨蚀刻废液，并在此量的蚀刻液中提炼出 10 吨左右的铜，按现行铜价 6.0 万元/吨计算，每月可产生的直接效益为 60 万元。处理 100 吨的废液可				

况	<p>以得到约 100 吨的再生蚀刻液，按每吨蚀刻液 0.15 万元计算，其直接效益为 15 万元。扣除运行成本以及废液收益，可实现 350 万元/年的经济净效益。</p> <p>酸性失效蚀铜液除了含有高浓度的铜离子外，还含有大量的氯化物、有机添加剂等成份，该体系通过使废液再生循环使用，实现了蚀刻废液的零排放。设备一年可以减少 1200 吨废水的排放，彻底消除了由于废液的外排而产生的环境污染，减轻了企业的环保压力，同时回用的蚀刻液降低了企业的生产成本，提供了企业的竞争力。</p>
---	--