

文章编号:1673-9981(2009)04-0273-03

# 印刷电路板酸性蚀刻废液 回收工艺中电极反应过程动力学研究\*

张建华<sup>1</sup>, 罗小军<sup>2</sup>, 程华月<sup>1</sup>, 蒋玉思<sup>1</sup>, 崔静<sup>1</sup>

(1. 广州有色金属研究院, 广东 广州 510650; 2. 广州赛爱环保技术开发有限公司, 广东 广州 510663).

**摘要:**在印刷电路板酸性蚀刻废液中选用 Ir 系和 Ru 系电极作阳极, 通过稳态电位扫描和循环伏安扫描, 对电极表面发生析氯和电积铜反应过程动力学进行了研究. 在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中及 20 kA/m<sup>2</sup> 电流密度下, Ir 系钛阳极的强化使用寿命为 Ru 系钛阳极的 20 倍. Ir 系钛阳极的析氯电位比 Ru 系钛阳极高, 两种电极的析氯反应都属于不可逆反应.

**关键词:**酸性蚀刻液; 动电位扫描; 循环伏安扫描; 动力学; 阳极

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

印刷电路板酸性蚀刻废液的主要成分为氯化铜、氯化氢、氯化氨或氯化钠等, 其中铜离子质量浓度为 100~145 g/L, 氯化氢浓度为 1~4 mol/L, 溶液密度为 1200~1400 g/L. 在氯离子质量浓度约 200 g/L 的溶液中, 通过控制阳极的电极电位来控制阳极的主反应  $\text{Cu}^+ - e \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ , 以抑制析氯反应的发生. 本文利用自制的 Ru 系钛阳极(简称 RT)和 Ir 系钛阳极(简称 IT)两种电极, 对酸性蚀刻废液中电极发生的析氯和电积铜反应进行了动力学研究, 以确定印刷电路板酸性蚀刻废液再生回收工艺的最佳工艺条件以及适宜的钛阳极材料.

## 1 试验方法与仪器

利用 Ru-H<sub>2</sub>O-Cl<sup>-</sup> 体系的电位-pH 图研究阳极的氧化、腐蚀机理, 用动电位扫描测定 RT 和 IT 两种电极的稳态阳极极化曲线和阴极极化曲线, 以确定在饱和 NaCl 溶液中这两种电极析氯反应的变化趋势. 通过循环伏安扫描, 测试在印刷电路板酸性蚀刻废液中 RT 和 IT 两电极阳极峰和阴极峰的

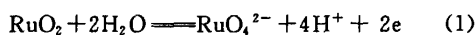
位置和高度, 并结合在电极表面观察到的变化来推测阴、阳极所发生的电极反应.

采用美国普林顿应用研究所生产的 2273 电化学综合测试仪测试电极的极化曲线扫描和循环伏安扫描. 研究电极为 RT 和 IT 两种电极, 电极面积为 1 cm<sup>2</sup>, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE)和饱和硫酸亚汞电极(MSE).

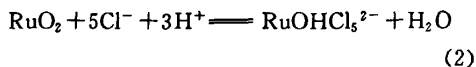
## 2 试验结果与讨论

### 2.1 RT 电极的腐蚀机理

图 1 为 25℃ 时 Ru-H<sub>2</sub>O-Cl 体系的电位-pH 图<sup>[1]</sup>. 从图 1 可知, 在碱性溶液中 RuO<sub>2</sub> 被阳极氧化成 RuO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 如反应式(1):



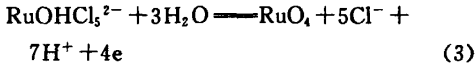
在含 Cl<sup>-</sup> 的酸性溶液中, RuO<sub>2</sub> 容易与 Cl<sup>-</sup> 发生反应生成可溶的氯化物络离子, 如反应式(2):



收稿日期: 2009-07-13

\* 基金项目: 广东省科技计划项目(2007B080203003)

作者简介: 张建华(1972-), 男, 湖南衡阳人, 学士, 高级工程师.



由于反应(2)和(3)容易发生,使  $\text{RuOHCl}_5^{2-}$  溶于水生成  $\text{RuO}_4$ , 导致涂层脱落失效. 因此, RT 电极在酸性溶液中的工作寿命比在碱性溶液中的工作寿命短很多. 由于 IT 电极的  $\text{IrO}_2$  涂层在酸性介质中显示良好的电解耐久性, 所以在含氯的印刷电路板酸性蚀刻废液中 IT 电极的工作寿命比 RT 电极长很多. 在 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中及 20  $\text{kA/m}^2$  电流密度下, 测得 RT 电极的强化使用寿命为 20 h. 在同样的测试条件下, IT 电极的强化使用寿命达到 400 h.

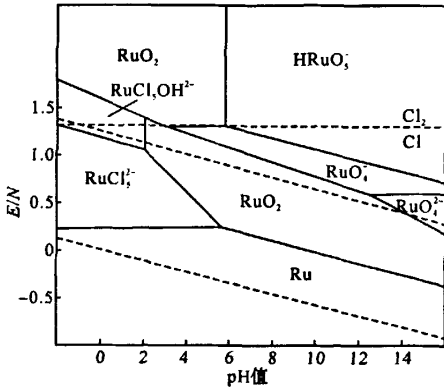


图1 Ru-H<sub>2</sub>O-Cl体系的电位-pH曲线  
Fig.1 E-pH curve of Ru-H<sub>2</sub>O-Cl

### 2.2 RT 和 IT 两种电极在饱和 NaCl 溶液中阳极极化扫描和循环伏安扫描

图2为RT和IT两种电极在饱和NaCl溶液中阳极的极化曲线. 由图2可知, 当电位低于0.8V时, 随着电位增加, 电流变化不大; 当电位高于0.8V时, 电流绝对值随着电位的增加而增加. 这表明RT和IT两种电极析氯反应的活化能相当大, 反应可逆性不好. 在相同的电流条件下, IT电极的析氯电位比RT电极高. 电流绝对值越大, 两种电极析氯电位的差越大.

图3为在饱和NaCl溶液中RT和IT两种电极的循环伏安图. 图3显示, 两种电极的阳极峰不明显, 两种电极的析氯反应不符合Nernst反应<sup>[2]</sup>, 属于不可逆反应.

### 2.3 RT 和 IT 两种电极在酸性蚀刻废液中阴、阳极极化扫描

图4为RT和IT两种电极在CuCl<sub>2</sub>溶液中的阳极极化曲线. 由图4可知, 当电位低于0.7V时, 随着电位增加, 电流变化不大; 当电位高于0.7V时, 电流绝对值随着电位的增加而急剧增加. 这是因为在25℃时Cu<sup>2+</sup>, Cu<sup>+</sup>/Pt的标准电位比Cl<sup>-</sup>/Cl, Pt的标准电位低<sup>[3]</sup>, 在相同的电流条件下, IT电极的电极电位比RT电极高, 但相差不大. 在刚蚀刻完

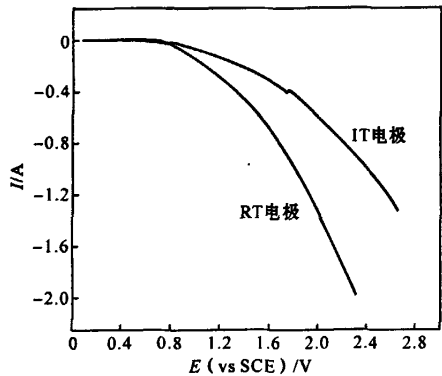


图2 在饱和NaCl溶液中阳极的稳态极化曲线  
Fig.2 Steady-state polarization curve of anode in saturated NaCl solution

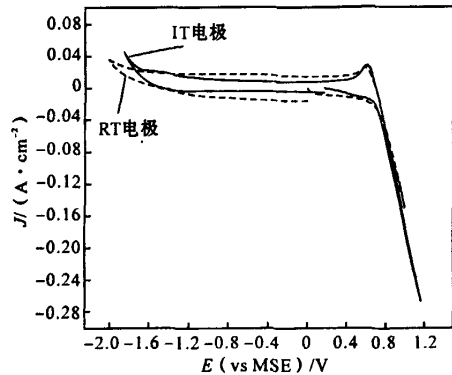


图3 在饱和NaCl溶液中阳极的循环伏安图(扫描速率50 mV/s)  
Fig.3 Cyclic voltammetry chart in saturated NaCl solution (scanning rate of 50mV/s)

的酸性蚀刻废液中Cu<sup>+</sup>质量浓度大于10 g/L, 电极反应Cu<sup>+</sup> - e → Cu<sup>2+</sup>容易发生. 随着电解进行, 溶

液中  $\text{Cu}^+$  含量不断减少,  $\text{Cu}^{2+}$  含量不断增加, 电位不断上升. 当电位增加到 0.6 V 后, 电极反应  $2\text{Cl}^- - 2e \rightarrow \text{Cl}_2$  很容易发生, 阳极表面会析出大量氯气. 因此, 在电解过程中可通过控制电位保持阳极液中一价铜离子浓度的稳定.

酸性蚀刻废液在空气中放置一段时间后,  $\text{Cu}^+$  易被氧化成  $\text{Cu}^{2+}$ , 溶液中  $\text{Cu}^+$  含量较少. 因而, 在图 5 的阴极极化曲线中, 可见  $\text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \text{Cu}^+$  电极反应的极化峰非常明显, 而没有  $\text{Cu}^+ + e \rightarrow \text{Cu}$  电极反应的极化峰. 随着电解的进行, 溶液中  $\text{Cu}^+$  含量不断增加, 两个电极反应就会同时进行.

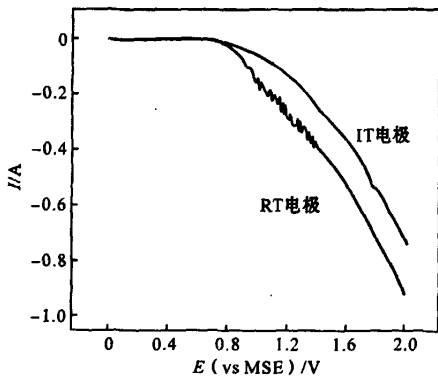


图 4 阳极在  $\text{CuCl}_2$  溶液的稳态极化曲线

Fig. 4 Steady-state polarization curve of anode in  $\text{CuCl}_2$  solution

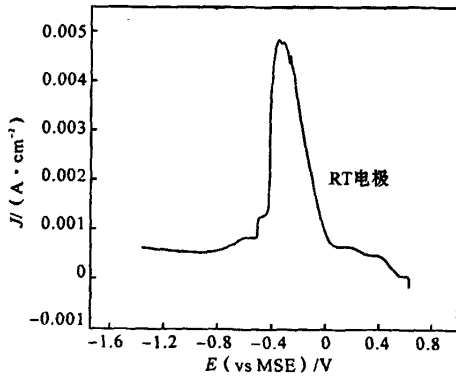


图 5 阴极在  $\text{CuCl}_2$  溶液的稳态极化曲线

Fig. 5 Steady-state polarization curve of cathode in  $\text{CuCl}_2$  solution

### 2.4 RT 和 IT 两种电极在酸性蚀刻废液中循环伏安扫描

图 6 为 RT 和 IT 两种电极在  $\text{CuCl}_2$  溶液中的循环伏安图. 图 6 显示, RT 和 IT 两种电极都出现了两个阴极峰电流. 这说明阴极表面同时发生  $\text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \text{Cu}^+$  和  $\text{Cu}^+ + e \rightarrow \text{Cu}$  电极反应, 而  $\text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \text{Cu}^+$  电极反应的峰更加明显. 实验中观察到电极表面出现了一层红色金属层, 此为新沉积的铜. 而阳极峰电流值大于阴极峰电流值, 两者对应电量明显不等, 说明产物向溶液内部扩散. 当电位高于 0.6 V 时, 阳极表面生成大量气泡. 电流愈大, 反应愈剧烈, 此时阳极表面析出大量氯气.

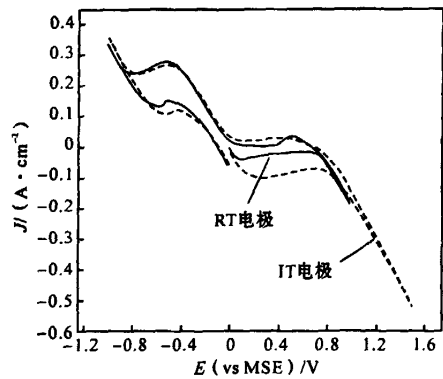


图 6  $\text{CuCl}_2$  溶液循环伏安图 (扫描速率 50 mV/s)

Fig. 6 Cyclic voltammetry chart in  $\text{CuCl}_2$  solution (scanning rate of 50 mV/s)

### 3 结论

在含氯的印刷电路板酸性蚀刻废液中, RT 电极工作寿命比较短. 在 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中及 20  $\text{kA}/\text{m}^2$  电流密度下, IT 电极的强化使用寿命为 RT 电极的 20 倍. IT 电极的析氯电位比 RT 电极高, 两种电极的析氯反应不符合 Nernst 反应, 属于不可逆反应. 在酸性蚀刻废液的阳极液中, 当电极电位增加到 0.6 V 后,  $2\text{Cl}^- - 2e \rightarrow \text{Cl}_2$  电极反应很容易发生, 阳极表面析出大量氯气. 在电解过程中需要通过控制电位来保持酸性蚀刻废液中阳极液一价铜离子浓度的稳定.

(下转第 283 页)

### 3 结论

(1)该联轴器螺栓局部铁素体含量偏高,致使螺栓局部的强度下降、抗疲劳寿命缩短。

(2)该联轴器螺栓在安装过程中出现的紧固力矩分布不均衡及环向损伤,导致应力分布不均,使个别螺栓承受较大的剪应力。

#### 参考文献:

- [1] 刘尚慈. 火力发电厂金属断裂与失效分析[M]. 北京:水利电力出版社,1990.
- [2] 郑修林. 材料的力学性能[M]. 西安:西北工业大学出版社,1996.
- [3] 李洪升,周承芳. 工程断裂力学[M]. 大连:大连理工大学出版社,1990.
- [4] 邱宣怀. 机械设计基础[M]. 北京:高等教育出版社,1997.
- [5] 上官同英. 机械设计基础[M]. 北京:清华大学出版社,2009.

## Analysis of fracture of joint bolts for circulating pump

WANG Zha<sup>1</sup>, QU Zhi<sup>2</sup>

(1. Yunnan Electrical Power Research & Test. Institute, Kunming 650217, China;

2. Yunnan Electrical Power Technology Co. Ltd., Kunming 650051, China)

**Abstract:** Physical and chemical experiments are made to investigate the fractures of joint bolts from circulating pump. The results show that the inappropriate heat treatment, imbalance torque in installation and circumferential direction failure result in the fracture occurring in the joint bolts.

**Key words:** circulating pump; joint bolts; failure analysis

(上接第 275 页)

#### 参考文献:

- [1] LOUCKA T. The potential-pH diagram for the Ru-H<sub>2</sub>O-Cl<sup>-</sup> system at 25°C [J]. J Appl Electrochem, 1990, 20 (3) : 522-523.

- [2] 舒余德,陈白珍. 冶金电化学研究方法[M]. 长沙:中南工业大学出版社,1990:217-222.

- [3] 蒋汉瀛. 冶金电化学[M]. 长沙:冶金工业出版社,1982:40.

## Study on the electrode process kinetics of recycle of spent acidic etchant for printed circuit board

ZHANG Jian-hua<sup>1</sup>, LUO Xiao-jun<sup>2</sup>, CHENG Hua-yue<sup>1</sup>, JIANG Yu-si<sup>1</sup>, CUI Jing<sup>1</sup>

(1. Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China;

2. Guangzhou Sai Ai Environmental Protection Technology Development Co. Ltd., Guangzhou 510663, China)

**Abstract:** The electrodes in the system Ru and system Ir have been selected as anode used in the spent acidic etchant for printed circuit board. The electrode process kinetics of chlorine evolution and copper electrolytic deposition on the electrode surface has been investigated by the steady-state potentiodynamic scanning and cyclic voltammetry. The accelerating service life of electrode in the system Ir is twenty times as long as that in the system Ru in the 0.5 mol/L sulfuric acid solution under the current density of 20 kA/m<sup>2</sup> and the chlorine evolution voltage of the electrode in the system Ir is higher than that in the system Ru, too. The chlorine evolution reaction of both electrodes is an irreversible reaction.

**Key words:** acidic etchant; potentiodynamic scanning; cyclic voltammetry; kinetics; anode