

FeCl₃ 废蚀刻液封闭循环再生及铜资源的工业回收

周先桃^{1*}, 陈云¹, 方佩珍², 缪晓芳³, 汪飞¹, 杨彤¹

(1. 华东理工大学机械与动力工程学院, 上海 200030; 2. 浙江建投环保工程有限公司, 浙江 杭州 310013; 3. 贝卡尔特中国技术研发有限公司, 江苏 无锡 214429)

摘要: FeCl₃ 蚀刻液由于具有强氧化性和腐蚀能力, 因而被广泛应用于惰性加工过程中, 然而加工过程中产生大量的废蚀刻液, 不仅污染环境而且浪费材料。为了解决与含 Cu 的 FeCl₃ 废蚀刻液再生循环有关的问题, 本研究改进了某企业的结晶再生过程, 并以 CuCl₂·2H₂O 的形式回收铜。在原始方法的基础上, 加入水力旋流器以预分离浆料, 通过研究不同浓度下入口流量和入口压力下水力旋流器分离效率的变化, 确定最佳入口压力约为 0.25 MPa。实验结果表明, 离心机的工作量减少了约 80%, CuCl₂ 晶体的平均比表面积减少了 50%, 洗涤过程后 CuCl₂ 晶体副产物的产量增加了约 20%。

关键词: 废蚀刻液; 资源回收; 封闭循环; 晶种回收

中图分类号: TQ09

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)09-0195-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.09.042

Closed recycling regeneration of waste FeCl₃ etching solution and industrial recovery of copper resources

ZHOU Xian-tao^{1*}, CHEN Yun¹, FANG Pei-zhen², MIAO Xiao-fang³, WANG Fei¹, YANG Tong¹

(1. School of Mechanical and Power Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200030, China; 2. Zhejiang Construction Investment Environment Engineering Co., Ltd., Hangzhou 310013, China; 3. Bekaert (China) Technology Research & Development Co., Ltd., Wuxi 214429, China)

Abstract: FeCl₃ etching solution is widely used in etching processes due to its strong oxidation and corrosion properties. However, a large amounts of waste etching solution is generated in etching process, which can possibly pollute the environment and spend materials. Aiming to address problems related to the use of recycled waste FeCl₃ etching solution that contains Cu, the crystallization regeneration process in a certain company is improved and copper is recovered in the form of copper chloride crystal. Based on the original process, a hydro-cyclone is added to pre-separate the slurry. Through investigating the change of the inlet flow rate and separation efficiency of the hydro-cyclone with inlet pressure under different concentrations, the optimal inlet pressure is determined as approximately 0.25 MPa. Experimental results indicate that the workload of the centrifuge is reduced by approximately 80%, the average specific surface area of copper chloride crystal decreases by 50%. The production of copper chloride crystal byproducts is increased by approximately 20% after washing process.

Key words: waste etching solution; resource recovery; closed cycle; seed recovery

印刷电路板(PCB)是电子设备中的重要部件。随着电子产业的发展,PCB市场不断扩大。FeCl₃蚀刻液对Fe、Cu等金属具有很强的氧化腐蚀作用,此外,它比其他蚀刻液如氯化铜蚀刻液^[1]具有更低的价格和更快的蚀刻速度,因此FeCl₃蚀刻液广泛用于PCB的蚀刻过程^[2]。但是,在蚀刻过程中产生大量FeCl₃废蚀刻液,腐蚀性强,大量的Fe³⁺、Cu²⁺等金属离子直接排放会造成资源浪费和环境污染。近年来,随着PCB的发展和金属资源的短缺,再生FeCl₃废蚀刻液的使用已成为金属资源回收和环境保护领域的一个主要课题^[3]。本文中研究含Cu的FeCl₃废蚀刻液的结晶方法,以实现废蚀刻液的再生和铜资源的回收。

1 FeCl₃ 废蚀刻液再生技术的改进

目前,铁粉置换再生法、硫化亚铁沉淀法、晶体电解法、溶剂萃取法和离子膜电解法常用于再生FeCl₃废蚀刻液,但这些方法的使用存在许多问题。例如,通过铁粉置换再生法回收的铜纯度不高,并且第一次还原和第二次氧化过程不仅浪费了昂贵的铁粉,而且还增加了氯的消耗^[4]。硫化亚铁沉淀法需要铁粉和硫磺粉生成硫化亚铁,但反应剧烈,容易造成二次污染^[5]。通过电解再生法回收的金属纯度非常高,但是电解过程的能量消耗很高,导致阳极附近产生大量的氯,引起严重的设备腐蚀^[6]。萃取再生法虽然实现了铁和铜的良好分离,但是工艺复杂,

收稿日期:2019-05-09;修回日期:2019-07-15

作者简介:周先桃(1967-),男,博士,副教授,主要从事流动过程强化的研究,通讯联系人,021-64253120, robert_zhou@ecust.edu.cn。

萃取剂的引入降低了再生液的纯度^[7]。在离子膜电解法中,可以在阳极室中产生 FeCl_3 废蚀刻溶液,并且在去除 Cu^{2+} 之后可以将阴极液返回到阳极室。虽然离子膜电解法是环保的,但是对于离子交换膜的选择和电解过程的匹配较为困难^[8]。另外,处理成本太高,不能扩展到大规模的工业应用。针对上述工艺存在的处理成本高、能耗高、纯度低等缺陷,对某企业的 FeCl_3 废蚀刻液的热泵蒸发结晶工艺进行了研究,以实现废蚀刻液的大规模再生处理,并提高副产品 CuCl_2 晶体的回收价值。

本文中叙述的方法具有较高的处理能力,较高的回收产品附加值,较低的能量消耗,对环境的污染较小。考虑到结晶技术不引入其他物质,工作温度低,可以改善操作环境^[9],本工作主要研究处理含 Cu 的 FeCl_3 废蚀刻溶液的结晶方法,以实现废物的再生和铜资源的回收。

2 含 Cu 的 FeCl_3 废液的再生工艺和设备

2.1 含 Cu 的 FeCl_3 蚀刻溶液的再生过程

含 Cu 的 FeCl_3 蚀刻溶液中 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 的常见质量分数分别为 30%、0.5%、2.6%,而在标准蚀刻液中, Fe^{3+} 质量分数至少为 38%, Fe^{2+} 质量分数小于 0.4%, Cu^{2+} 质量分数小于 0.3%^[10],所以除去废液中的 Cu^{2+} 是实现 FeCl_3 废蚀刻液再生的关键。本文中对某企业处理含 Cu 的 FeCl_3 废蚀刻液的原有再生工艺进行了详细的分析。 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在水中的溶解度如表 1 所示^[11]。可知 FeCl_3 的溶解度随温度的升高而显著升高,而 CuCl_2 的溶解度随温度的升高增加幅度很小,而且 FeCl_3 的结晶温度远大于 CuCl_2 的结晶温度。

表 1 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在水中的溶解度 g

温度/°C	0	10	20	30	40	50
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	74.4	81.8	91.9	107	—	315
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	67.7	70.8	73.7	77.3	80.8	84.2
温度/°C	60	70	80	90	100	
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	—	—	526	—	536	
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	87.6	92.3	96.1	104	110	

通过负压蒸发和浓缩结晶的方法以 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的形式回收铜。当溶液中 Cu^{2+} 的质量分数小于 0.5% 时,通过冷却结晶的方法尽量除去剩余的 Cu^{2+} ,生成的晶浆液仍需多次利用旋流器的浓缩和离心机的脱水作用来充分过滤掉含铜晶体。最后,将水和氯加入到废蚀刻液中以实现 FeCl_3 蚀刻溶液的再生和铜资源的回收。

然而,某企业制备 CuCl_2 晶体时,蒸发结晶后的晶体浆料直接输送到离心机进行固液分离,工艺流程如图 1 所示,原始处理过程存在一些不足之处,具体如下:①离心机的容量受到限制,蒸发结晶系统不能连续运行,当 CuCl_2 达到饱和时,浆料变稠并且黏稠,如果晶体长时间停留在结晶器中不能及时分离,晶体就会黏附在管壁上,从而影响热交换器的传热效率^[12]。②颗粒大到足以引起泵叶轮的磨损,会缩短其使用寿命。另外,离心分离过程不是封闭操作,小晶体经常以蒸汽的形式散布到空气中,不仅增加了热量损失,还加剧了粉体污染。③从离心机获得的近半数 CuCl_2 晶体的直径小于 $70 \mu\text{m}$,增加了晶体的比表面积,使得它们更有可能形成 FeCl_3 晶体,而且减少了洗涤过程。基于这些不足,该工作改进了单独通过离心机实现的铜晶体和母液的分离过程。后续修改的工艺流程如图 2 所示。

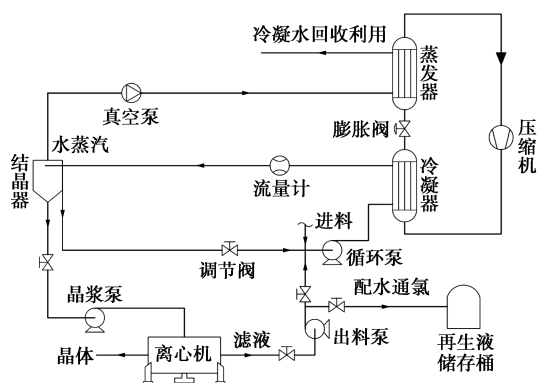


图 1 前处理的工艺流程

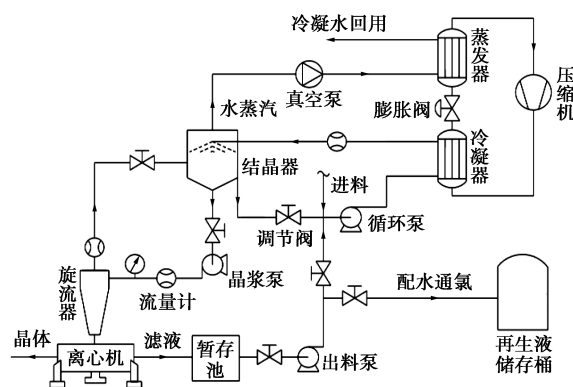


图 2 改进后的工艺流程

2.2 FeCl_3 废蚀刻液的再生设备

在原始设备的基础上,加入沉淀池和水力旋流器预分离晶体浆液,然后用离心分离机将浓浆液与底流分离。在封闭环境中将水晶浆液在水力旋流器^[13]中分离。大部分细浆料通过溢流管返回到凝固罐,约 20% 的浓浆料通过底流管进入离心机。这可能会降低离心机的处理能力,减少热量损失和粉

未污染。此外,水力旋流器的溢流液中有许多晶体。将它们作为晶种返回到沉淀槽中以促进二次成核^[14],这可以有助于更均匀的颗粒化。该设备主要包括1台供热功率为455 kW,功率为144.4 kW的水源热泵机组,1台涡流风冷水冷机组,制冷量为119.1 kW,功率为41.7 kW,1根水喷射真空泵功率为14 kW的单元,标称直径为75 mm的水力旋流器,1个转速为1 200 r/min的三足式离心机,1个5.5 kW的电动机,5个功率为11 kW的离心泵,1个结晶器,调节阀、压力表、流量计、管道等。

3 FeCl₃ 废蚀刻液再生的工业操作

3.1 工业操作材料

在处理 FeCl₃ 蚀刻溶液之前,Fe³⁺、Fe²⁺ 和 Cu²⁺ 的质量分数分别为 31.5%、0.6% 和 3%。工艺改性前的氯化铜晶体尺寸分布示于表 2 中。晶体的平均尺寸约为 70 μm,因此有必要将小于 70 μm 的颗粒分离并将它们返回到凝固槽中继续生长,以便获得高质量的晶体。

表 2 离心机直接分离的氯化铜晶体的尺寸分布

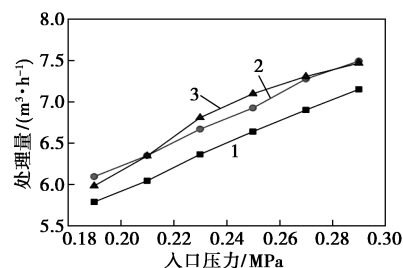
尺寸/ μm	分布/ %	尺寸/ μm	分布/ %	尺寸/ μm	分布/ %	尺寸/ μm	分布/ %
1.19	0.10	20.00	1.38	63.25	5.82	200.00	2.87
1.74	0.27	22.44	1.71	70.96	5.74	224.40	2.32
2.69	0.30	25.18	2.13	79.62	5.69	251.79	2.01
4.26	0.59	28.25	2.73	89.34	5.34	282.51	1.75
6.02	0.96	31.70	3.21	100.24	4.73	316.98	1.06
8.45	0.95	35.57	3.59	112.47	4.38	355.66	0.74
10.62	1.22	39.91	4.12	126.19	4.19	399.05	0.49
13.39	1.54	44.77	4.63	141.59	3.65	447.74	0.36
15.00	0.83	50.24	4.85	158.87	3.44	533.03	0.57
17.83	1.22	56.37	4.97	178.25	3.25	671.04	0.30

3.2 工业运作的过程

在系统运行过程中,每小时处理 0.65 t 废蚀刻液,真空压力为 0.08 MPa,加热温度为 55℃。如果温度过低,FeCl₃ 会结晶,降低 CuCl₂ 晶体的纯度;如果温度太高,氯化铜晶体会溶解,产量会减少。调节阀门开度,控制允许入口流速在 6~10 m³/h,入口压力在 0.15~0.30 MPa 之间变化。

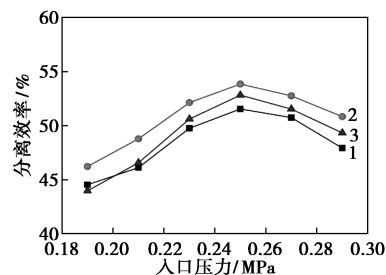
由于已确定水力旋流器的结构参数,操作参数主要影响产品的质量。在 3 种不同的进料浓度下研究处理量和分离效率随入口压力的变化。如图 3 和图 4 所示,处理量连续增加,分离效率一开始增加,到达某一峰值后随着入口压力的增加而减小。然而,入口浓度对处理量和分离效率的影响非常复杂。

当入口压力约为 0.25 MPa 且浓度为 10% 时,分离效率达到最大值 72.4%。此时,旋流器的处理量为 6.926 m³/h,分流比为 20.6%,底流液浓度为 28.6%。下溢晶体的平均产量达到 350 kg/h,明显满足了铜晶体的生产要求。



1—C_i = 5%; 2—C_i = 10%; 3—C_i = 15%

图 3 不同进料浓度处理量随进口压力的变化



1—C_i = 5%; 2—C_i = 10%; 3—C_i = 15%

图 4 不同进料浓度下分离效率随进口压力的变化

4 试运行数据分析

在实验中,25 h 内处理 16 t 废蚀刻溶液,获得了 2 t CuCl₂ 晶体和 9 t 左右的再生 FeCl₃ 蚀刻溶液。在 10% 的进料浓度和 0.25 MPa 的进口压力下,用激光粒度分析仪 Mastersizer 2000 进行溢流液和底流液中晶体粒径分布测定,结果如图 5 所示。溢流液中的颗粒尺寸通常接近 40 μm,大于 90 μm 的颗粒仅占 10%,这有效地降低了循环母液黏在热交换管上的可能性。另外,底流液中的颗粒尺寸通常为 105 μm,小于 40 μm 的颗粒仅占 8%。因此,水力旋流分离后的浆料达到了明显的增稠效果,有助于提高离心机的分离效率,降低细小晶体堵塞滤布的可能性。以下部分主要比较流程优化前后的成本和产品质量。

4.1 产品质量分析

用水力旋流器浓缩浆液,然后用离心机分离后,颗粒主要由 105 μm 组成,CuCl₂ 晶体的表面积减少 50%。因此,在洗涤处理后,产量增加 20% 并且质量

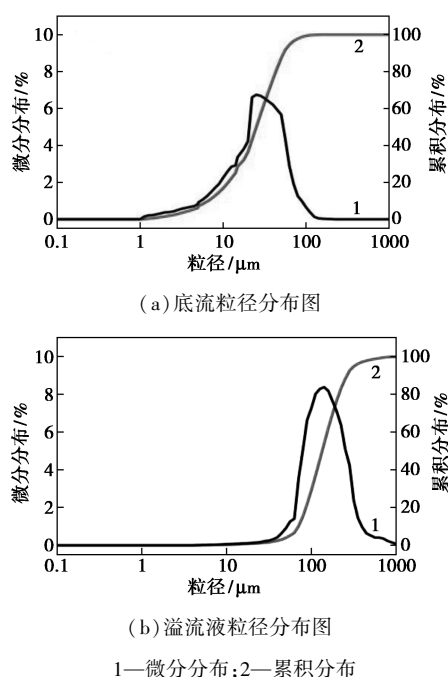


图 5 入口浓度为 10%，入口压力为 0.25 MPa 时的颗粒分布

分数从 95% 增加至 98%。在再生 FeCl_3 蚀刻液中， Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 的质量分数分别为 44.27%、0.07%、0.13%，密度为 1454 kg/m^3 ，满足再生蚀刻液的浓度要求。因此， FeCl_3 废蚀刻液封闭循环再生和铜资源的回收过程成功地实现了资源利用。

4.2 运营成本分析

该方法改进后，废蚀刻液处理容量为每小时 0.65 t。根据实际情况，水源热泵机组、涡流风冷水冷机组和水喷射真空泵机组的平均利用率每小时近 90%。连接到水力旋流器和离心机的电动机的利用率约为 50%。因此，系统的每小时总功率约等于 $(144.4 + 41.7 + 14 + 3 \times 11) \times 90\% + (11 + 5.5) \times 50\% = 218 \text{ kW/h}$ 。

由于离心机的容量和分离的热量损失减少，与未改进的工艺相比，每处理 1 t 废蚀刻液可以节省大约 10% 的电能。

4.3 资源消耗分析

在资源消耗方面，如果处理 1 t 废蚀刻溶液，考虑到 Fe^{2+} 的不稳定性、 Cu^{2+} 的水解、密度和再循环蚀刻溶液的氧化，该过程仅需要 3 m^3 的 Cl_2 ，2.5 kg 的 HCl 和 100 kg 的水。铁粉替代海绵铜的反应不仅消耗大量昂贵的铁粉，而且还散发出大量的热量，需要设备的高耐热性。此外， CuCl_2 晶体的价格约为铜粉的 2 倍。考虑到化学资源的消耗以及副产品带来的好处，本文中提出的工艺是加工 FeCl_3 废蚀刻液

的最佳选择。

5 结论

FeCl_3 废蚀刻液的封闭循环再生和铜资源的回收过程的重要性总结为以下结论：①改造后，蒸发和结晶系统可以连续运行，晶体浆料流畅，热管结垢叶轮腐蚀的缺陷大大减少。②晶体浆料的浓缩和分级在水力旋流器的封闭环境中进行。通过离心机分离出不到 20% 的浓缩浆料，大幅度减小了离心机的工作量，从而降低了由于蒸汽耗散而引起的热损失和晶体损失。同时，由于 CuCl_2 的平均表面积减小， FeCl_3 晶体的表面附着力和洗涤过程中的损失也减少。结果， CuCl_2 晶体的产量增加了 20%，洗涤后的浓度增加了 3%。③与其他方法相比，采用蒸发结晶和冷却结晶组合的方法具有许多优点：生产过程在封闭环境下进行，不产生刺激性气体泄漏和有毒液体排放，实现废蚀刻液零排放，提高金属资源回收率。

致谢：感谢上海新禹固废处理有限公司的资金支持以及华东理工大学化学机械研究所的技术支持。

参考文献

- [1] Cakir O, Temel H, Kiyak H. Chemical etching of Cu-ETP copper [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2005, 162: 275-279.
- [2] 刘飘, 堵永国, 张为军, 等. FeCl_3 蚀刻液的再生研究 [J]. *电镀与环保*, 2006, 26(6): 36-39.
- [4] 王博, 周江伟, 余祥帆. 一种含氯化铜、三氯化铁废蚀刻液再生回收方法: CN, 101462803A [P]. 2009-06-24.
- [5] 谢东方, 覃祚观. 含镍三氯化铁废蚀刻液的综合利用 [J]. *能源环境与保护*, 2005, 19(2): 37-39.
- [6] Koene L, Janssen L J J. Removal of nickel from industrial process liquids [J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 47(5): 695-703.
- [7] Lee M S, Lee K J. Separation of iron and nickel from a spent FeCl_3 etching solution by solvent extraction [J]. *Hydrometallurgy*, 2005, (80): 163-169.
- [8] 郑云峰, 熊祖德, 孙尚培. 废蚀刻液的回收技术及其装置: CN, 101307446A [P]. 2008-11-19.
- [9] Fernandez-Torres M J, Randall D G, Melamu R, et al. A comparative life cycle assessment of eutectic freeze crystallization and evaporative crystallization for the treatment of saline waste water [J]. *Desalination*, 2012, 306: 17-23.
- [10] 付培清. 含铜三氯化铁废蚀刻液资源化利用的研究 [J]. *广东化工*, 2014, 41(21): 162-165.
- [11] 刘光启, 马连湘, 刘杰. 化学工业物性数据手册—无机卷 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 476-477.
- [12] 郑平友, 余劲松, 张淑萍, 等. 蒸发结晶系统传热传质规律的研究 [J]. *科学技术工程*, 2006, 6(8): 1002-1006.
- [13] 赵庆国, 张明贤. 水力旋流器分离技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 241-242.
- [14] 伍川, 岳云平, 杨红群, 等. 溶液结晶研究进展 [J]. *江西化工*, 2003, (4): 7-12. ■