



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114561669 A

(43) 申请公布日 2022. 05. 31

(21) 申请号 202210201885.6

(22) 申请日 2022.03.03

(71) 申请人 无锡中天固废处置有限公司
地址 214000 江苏省无锡市新吴区鸿山街
道鸿山路66号

(72) 发明人 陈琪

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332
专利代理师 边人洲

(51) Int. Cl.
G25C 1/12 (2006.01)
G23F 1/46 (2006.01)
G23F 1/18 (2006.01)

权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种酸性含铜含铵蚀刻废液回收利用的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种酸性含铜含铵蚀刻废液回收利用的方法,所述方法包括以下步骤:将待处理酸性含铜含铵蚀刻废液进行纳滤处理,得到透过液和截留液;将截留液与硫酸混合后进行蒸发处理,得到蒸发母液;将蒸发母液进行电解,得到铜单质。本发明所述方法根据蚀刻废液的组成特性,依次采用纳滤、蒸发及电解的操作将蚀刻废液中的有价值组分进行分离及回收,各组分分离彻底,并能够实现再次利用,所得铜产品纯度高,利用价值高;所述方法操作简单,成本较低,能够适用于复杂组分废液的回收处理,无二次污染。



1. 一种酸性含铜含铵蚀刻废液回收利用的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:
 - (1) 将待处理酸性含铜含铵蚀刻废液进行纳滤处理,得到透过液和截留液;
 - (2) 将步骤(1)得到的截留液与硫酸混合后进行蒸发处理,得到蒸发母液;
 - (3) 将步骤(2)得到的蒸发母液进行电解,得到铜单质。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)所述酸性含铜含铵蚀刻废液的来源包括线路板蚀刻行业和/或含铜合金表面加工行业;
 - 优选地,步骤(1)所述酸性含铜含铵蚀刻废液的组成包括氯化铜、氯化铵和氯化氢;
 - 优选地,步骤(1)所述酸性含铜含铵蚀刻废液中铜的浓度为1~8wt%;
 - 优选地,步骤(1)所述酸性含铜含铵蚀刻废液的pH值为1~6。
3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,步骤(1)所述纳滤处理的压力为0.5~2.5MPa;
 - 优选地,步骤(1)所述纳滤处理所用纳滤膜的孔径为1~3nm。
4. 根据权利要求1-3任一项所述的方法,其特征在于,步骤(1)所述纳滤处理后,蚀刻废液中的铜离子被截留下来;
 - 优选地,步骤(1)所述截留液的主要组成包括氯化铜,所述透过液的主要组成包括氯化铵。
5. 根据权利要求1-4任一项所述的方法,其特征在于,步骤(2)所述截留液与硫酸的体积比为0.1~1;
 - 优选地,步骤(2)所述硫酸的浓度为5~20wt%。
6. 根据权利要求1-5任一项所述的方法,其特征在于,步骤(2)所述蒸发处理的温度为95~120℃;
 - 优选地,步骤(2)所述蒸发处理的终点为:蒸发母液的体积为截留液与硫酸混合液体积的10~30%;
 - 优选地,步骤(2)所述蒸发处理将混合液中的氯化氢蒸发出来,用水吸收得到盐酸;
 - 优选地,步骤(2)所述蒸发母液的组成包括硫酸铜。
7. 根据权利要求1-6任一项所述的方法,其特征在于,步骤(1)得到的透过液和步骤(2)得到的盐酸混合用于调配蚀刻液。
8. 根据权利要求1-7任一项所述的方法,其特征在于,步骤(3)所述电解的电流密度为200~1000A/dm²;
 - 优选地,步骤(3)所述电解的温度为20~50℃;
 - 优选地,步骤(3)所述电解后阴极上析出铜单质;
 - 优选地,步骤(3)所述电解得到硫酸,所述硫酸返回步骤(2)与截留液混合。
9. 根据权利要求1-8任一项所述的方法,其特征在于,步骤(3)所述铜单质作为阳极再次进行电解,以硫酸为电解液,得到硫酸铜电镀液;
 - 优选地,所述硫酸为电子级硫酸;
 - 优选地,所述电解的电流密度为500~800A/dm²;
 - 优选地,所述电解的温度为30~60℃。
10. 根据权利要求1-9任一项所述的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:
 - (1) 将待处理酸性含铜含铵蚀刻废液进行纳滤处理,所述酸性含铜含铵蚀刻废液的来

源包括线路板蚀刻行业和/或含铜合金表面加工行业,其组成包括氯化铜、氯化铵和氯化氢,其中铜的浓度为1~8wt%,pH值为1~6,所述纳滤处理的压力为0.5~2.5MPa,所用纳滤膜的孔径为1~3nm,得到透过液和截留液,所述截留液的主要组成包括氯化铜,所述透过液的主要组成包括氯化铵;

(2) 将步骤(1)得到的截留液与硫酸混合,所述截留液与硫酸的体积比为0.1~1,所述硫酸的浓度为5~20wt%,然后进行蒸发处理,所述蒸发处理的温度为95~120℃,所述蒸发处理将混合液中的氯化氢蒸发出来,用水吸收得到盐酸,所述蒸发处理的终点为:蒸发母液的体积为截留液与硫酸混合液体积的10~30%,得到蒸发母液,所述蒸发母液的组成包括硫酸铜;所述盐酸和步骤(1)得到的透过液混合用于调配蚀刻液;

(3) 将步骤(2)得到的蒸发母液进行电解,所述电解的电流密度为200~1000A/dm²,电解的温度为20~50℃,电解后阴极上析出铜单质,溶液变为硫酸,所述硫酸返回步骤(2)与截留液混合;所述铜单质作为阳极再次进行电解,以电子级硫酸为电解液,得到硫酸铜电镀液。

一种酸性含铜含铵蚀刻废液回收利用的方法

技术领域

[0001] 本发明属于废液回收利用技术领域,涉及一种酸性含铜含铵蚀刻废液回收利用的方法。

背景技术

[0002] 印刷电路板作为电子产品的重要部件,其生产工艺已形成规模产业,是电子行业的重要分支之一,根据印刷电路板生产所用原料及生产过程,会产生大量的蚀刻废液,由于蚀刻废液具有种类多、毒性大、腐蚀性强等特点,需要进行处理及回收,以避免造成环境污染及资源的浪费。

[0003] 根据常用蚀刻液的组成,可分为酸性蚀刻液和碱性蚀刻液,含铜蚀刻液是目前最常用的一类蚀刻液,具有高蚀刻容量、高蚀刻效率、低成本以及环境污染相对较小等优点,其产生的蚀刻废液为含铜蚀刻废液,再根据蚀刻液的种类及组成,酸性蚀刻废液中会以铵根的形式存在,因此蚀刻废液中铜的回收仅采用单一操作往往难以实现。

[0004] 蚀刻废液中铜的回收方法主要包括电解再生法、金属置换法、溶剂萃取法等;电解再生法虽然能够回收酸性氯化铜蚀刻废液中的铜,但电解过程中会产生大量氯气,具有腐蚀性和毒性,对环境和人体危害较大;金属置换法中金属用量较大,同时会生成另一种废液,且此时的铜产品附加值较低;溶剂萃取法的使用对蚀刻废液的要求较高,需要先进行中和,且萃取剂的成本较高,还需要进行反萃操作,反萃后还需要电解回收铜,操作较为复杂。

[0005] CN 106587105A公开了一种印刷电路板中氯化铜酸性蚀刻液的回收方法,该回收方法包括:酸性蚀刻液加入氯化钠溶液后进行蒸馏,得到盐酸,蒸馏后的溶液稀释、过滤后加入氢氧化钠溶液,生成氢氧化铜沉淀,分离沉淀后的压滤液进行蒸馏结晶,得到氯化钠晶体,将沉淀洗涤后加入硫酸和硫酸铜的混合溶液,得到硫酸铜电解液;该方法处理的酸性含铜蚀刻液是单一主成分的废液,对于成分复杂的废液难以有效处理,或者所得产品纯度较低。

[0006] CN 111925026A公开了一种酸性含铜蚀刻废液处理工艺,该处理工艺包括中和工艺,提铜工艺以及调配工艺;所述提铜工艺包括将调节pH后的溶液置于电解池中,在电流密度为 $200\sim 300\text{A}/\text{m}^2$,温度为 $50\sim 60^\circ\text{C}$ 条件下进行一次电解,待铜离子的浓度小于 $10\text{g}/\text{L}$ 时进行二次电解,此时电流密度为 $100\sim 200\text{A}/\text{m}^2$,电解温度为 $70\sim 80^\circ\text{C}$,当铜离子的溶度小于 $2\text{g}/\text{L}$ 时,电解过程结束并回收电解出的单质铜和清液;清液中加入盐酸、氯化铵和铜离子,得到蚀刻子液并使用。该工艺中主要操作为两次电解,但并未明确蚀刻废液中的阴离子,若是常见的氯离子,则电解产物包括氯气,腐蚀性和毒性较强,且同样无法适用于复杂组分蚀刻废液的处理。

[0007] 综上所述,对于酸性含铜含铵蚀刻废液的处理,还需要根据废液的组成,选择合适的组合工艺进行处理,使之能够实现蚀刻废液的回收利用,且所得产品的纯度及利用价值较高。

发明内容

[0008] 针对现有技术存在的问题,本发明的目的在于提供一种酸性含铜含铵蚀刻废液回收利用的方法,所述方法根据蚀刻废液的组成特性,依次采用纳滤、蒸发及电解的操作将蚀刻废液中的有价值组分进行分离及回收,各组分分离彻底,并能够实现再次利用,所得产品纯度高,能够适用于要求更高的领域,利用价值高。

[0009] 为达此目的,本发明采用以下技术方案:

[0010] 本发明提供了一种酸性含铜含铵蚀刻废液回收利用的方法,所述方法包括以下步骤:

[0011] (1) 将待处理酸性含铜含铵蚀刻废液进行纳滤处理,得到透过液和截留液;

[0012] (2) 将步骤(1)得到的截留液与硫酸混合后进行蒸发处理,得到蒸发母液;

[0013] (3) 将步骤(2)得到的蒸发母液进行电解,得到铜单质。

[0014] 本发明中,对于蚀刻废液的处理,通常根据废液的组成采取合适的单元操作,但往往分离程度不足,且对于复杂组分的废液,难以得到有价值的回收产物;本发明中,根据酸性含铜含铵蚀刻废液的组成,根据各组分的分离难易程度,先采用纳滤操作,将铜离子、铵根离子等不同价态的离子分离,便于两者分别回收,再通过蒸发处理将截留液中的氯化氢蒸发出来,吸收后得到盐酸,避免后续回收铜时生成氯气而造成腐蚀及污染,剩余的蒸发母液则通过电解操作得到高纯度铜,能够适用于纯度要求高的精细行业;所述方法操作简单,成本较低,能够适用于复杂组分废液的回收处理,回收产品利用价值高。

[0015] 以下作为本发明优选的技术方案,但不作为本发明提供的技术方案的限制,通过以下技术方案,可以更好地达到和实现本发明的技术目的和有益效果。

[0016] 作为本发明优选的技术方案,步骤(1)所述酸性含铜含铵蚀刻废液的来源包括线路板蚀刻行业和/或含铜合金表面加工行业。

[0017] 优选地,步骤(1)所述酸性含铜含铵蚀刻废液的组成包括氯化铜、氯化铵和氯化氢。

[0018] 本发明中,根据蚀刻工艺的需要,蚀刻液中还会加入少量蚀刻助剂和表面活性剂,由此得到的蚀刻废液中也会存在,其含量较少,通常会在纳滤处理时透过纳滤膜,不影响截留液的后续处理。

[0019] 优选地,步骤(1)所述酸性含铜含铵蚀刻废液中铜的浓度为1~8wt%,例如1wt%、3wt%、5wt%、6wt%或8wt%等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0020] 优选地,步骤(1)所述酸性含铜含铵蚀刻废液的pH值为1~6,例如1、2、3、4、5或6等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0021] 作为本发明优选的技术方案,步骤(1)所述纳滤处理的压力为0.5~2.5MPa,例如0.5MPa、1.0MPa、1.5MPa、2.0MPa或2.5MPa等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0022] 优选地,步骤(1)所述纳滤处理所用纳滤膜的孔径为1~3nm,例如1nm、1.5nm、2nm、2.5nm或3nm等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0023] 本发明中,通过所述纳滤处理及纳滤膜相关参数的选择,将蚀刻废液中的一价离子和二价离子充分分离,便于两者的分离回收利用。

[0024] 作为本发明优选的技术方案,步骤(1)所述纳滤处理后,蚀刻废液中的铜离子被截留下来。

[0025] 优选地,步骤(1)所述截留液的主要组成包括氯化铜,所述透过液的主要组成包括氯化铵。

[0026] 作为本发明优选的技术方案,步骤(2)所述截留液与硫酸的体积比为0.1~1,例如0.1、0.3、0.5、0.6、0.8或1等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0027] 优选地,步骤(2)所述硫酸的浓度为5~20wt%,例如5wt%、8wt%、10wt%、12wt%、15wt%、18wt%或20wt%等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0028] 本发明中,硫酸加入的作用在于通过氢离子的加入,使得蒸发时氯离子能够与氢离子以氯化氢的形式挥发,避免后续回收铜时生成氯气。

[0029] 作为本发明优选的技术方案,步骤(2)所述蒸发处理的温度为95~120℃,例如95℃、100℃、105℃、110℃、115℃或120℃等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0030] 优选地,步骤(2)所述蒸发处理的终点为:蒸发母液的体积为截留液与硫酸混合液体积的10~30%,例如10%、15%、20%、25%或30%等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0031] 优选地,步骤(2)所述蒸发处理将混合液中的氯化氢蒸发出来,用水吸收得到盐酸。

[0032] 优选地,步骤(2)所述蒸发母液的组成包括硫酸铜。

[0033] 作为本发明优选的技术方案,步骤(1)得到的透过液和步骤(2)得到的盐酸混合用于调配蚀刻液。

[0034] 作为本发明优选的技术方案,步骤(3)所述电解的电流密度为200~1000A/dm²,例如200A/dm²、300A/dm²、400A/dm²、500A/dm²、600A/dm²、800A/dm²或1000A/dm²等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0035] 优选地,步骤(3)所述电解的温度为20~50℃,例如20℃、25℃、30℃、35℃、40℃、45℃或50℃等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0036] 优选地,步骤(3)所述电解后阴极上析出铜单质。

[0037] 优选地,步骤(3)所述电解得到硫酸,所述硫酸返回步骤(2)与截留液混合。

[0038] 作为本发明优选的技术方案,步骤(3)所述铜单质作为阳极再次进行电解,以硫酸为电解液,得到硫酸铜电镀液。

[0039] 优选地,所述硫酸为电子级硫酸,所述电子级硫酸的纯度可达到99%以上,由此得到的硫酸铜达到电子级纯度。

[0040] 优选地,所述电解的电流密度为500~800A/dm²,例如500A/dm²、550A/dm²、600A/dm²、650A/dm²、700A/dm²、750A/dm²或800A/dm²等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0041] 优选地,所述电解的温度为30~60℃,例如30℃、35℃、40℃、45℃、50℃、55℃或60℃等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0042] 作为本发明优选的技术方案,所述方法包括以下步骤:

[0043] (1) 将待处理酸性含铜含铵蚀刻废液进行纳滤处理,所述酸性含铜含铵蚀刻废液的来源包括线路板蚀刻行业和/或含铜合金表面加工行业,其组成包括氯化铜、氯化铵和氯化氢,其中铜的浓度为1~8wt%,pH值为1~6,所述纳滤处理的压力为0.5~2.5MPa,所用纳滤膜的孔径为1~3nm,得到透过液和截留液,所述截留液的主要组成包括氯化铜,所述透过液的主要组成包括氯化铵;

[0044] (2) 将步骤(1)得到的截留液与硫酸混合,所述截留液与硫酸的体积比为0.1~1,所述硫酸的浓度为5~20wt%,然后进行蒸发处理,所述蒸发处理的温度为95~120℃,所述蒸发处理将混合液中的氯化氢蒸发出来,用水吸收得到盐酸,所述蒸发处理的终点为:蒸发母液的体积为截留液与硫酸混合液体积的10~30%,得到蒸发母液,所述蒸发母液的组成包括硫酸铜;所述盐酸和步骤(1)得到的透过液混合用于调配蚀刻液;

[0045] (3) 将步骤(2)得到的蒸发母液进行电解,所述电解的电流密度为200~1000A/dm²,电解的温度为20~50℃,电解后阴极上析出铜单质,溶液变为硫酸,所述硫酸返回步骤(2)与截留液混合;所述铜单质作为阳极再次进行电解,以电子级硫酸为电解液,得到硫酸铜电镀液。

[0046] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0047] (1) 本发明所述方法根据蚀刻废液的组成特性,依次采用纳滤、蒸发及电解的操作将蚀刻废液中的有价值组分进行分离及回收,各组分分离彻底,并能够实现再次利用,所得铜产品纯度高,可以达到99%以上,利用价值高;

[0048] (2) 本发明所述方法操作简单,成本较低,能够适用于复杂组分废液的回收处理,无二次污染。

附图说明

[0049] 图1是本发明实施例1提供的酸性含铜含铵蚀刻废液回收利用的方法的工艺流程图。

具体实施方式

[0050] 为更好地说明本发明,便于理解本发明的技术方案,下面对本发明进一步详细说明。但下述的实施例仅是本发明的简易例子,并不代表或限制本发明的权利保护范围,本发明保护范围以权利要求书为准。

[0051] 本发明具体实施方式部分提供了一种酸性含铜含铵蚀刻废液回收利用的方法,所述方法包括以下步骤:

[0052] (1) 将待处理酸性含铜含铵蚀刻废液进行纳滤处理,得到透过液和截留液;

[0053] (2) 将步骤(1)得到的截留液与硫酸混合后进行蒸发处理,得到蒸发母液;

[0054] (3) 将步骤(2)得到的蒸发母液进行电解,得到铜单质。

[0055] 以下为本发明典型但非限制性实施例:

[0056] 实施例1:

[0057] 本实施例提供了一种酸性含铜含铵蚀刻废液回收利用的方法,所述方法的工艺流程图如图1所示,包括以下步骤:

[0058] (1) 将待处理酸性含铜含铵蚀刻废液进行纳滤处理,所述酸性含铜含铵蚀刻废液的来源为线路板蚀刻行业,其组成包括氯化铜、氯化铵和氯化氢,其中铜的浓度为5wt%,pH值为3,所述纳滤处理的压力为1.5MPa,所用纳滤膜的孔径为2nm,得到透过液和截留液,所述截留液的主要组成包括氯化铜,所述透过液的主要组成包括氯化铵;

[0059] (2) 将步骤(1)得到的截留液与硫酸混合,所述截留液与硫酸的体积比为0.5:1,所述硫酸的浓度为10wt%,然后进行蒸发处理,所述蒸发处理的温度为100℃,所述蒸发处理将混合液中的氯化氢蒸发出来,用水吸收得到盐酸,所述蒸发处理的终点为:蒸发母液的体积为截留液与硫酸混合液体积的20%,得到蒸发母液,所述蒸发母液的组成包括硫酸铜;所述盐酸和步骤(1)得到的透过液混合用于调配蚀刻液;

[0060] (3) 将步骤(2)得到的蒸发母液进行电解,所述电解的电流密度为500A/dm²,电解的温度为30℃,电解后阴极上析出铜单质,溶液变为硫酸,所述硫酸返回步骤(2)与截留液混合;所述铜单质作为阳极再次进行电解,以电子级硫酸为电解液,电解的电流密度为600A/dm²,温度为40℃,得到硫酸铜电镀液。

[0061] 本实施例中,经过上述组合工艺进行蚀刻废液的回收利用,废液中组分分离彻底,所得铜产品纯度较高,可以达到99.5%。

[0062] 实施例2:

[0063] 本实施例提供了一种酸性含铜含铵蚀刻废液回收利用的方法,所述方法包括以下步骤:

[0064] (1) 将待处理酸性含铜含铵蚀刻废液进行纳滤处理,所述酸性含铜含铵蚀刻废液的来源为线路板蚀刻行业,其组成包括氯化铜、氯化铵和氯化氢,其中铜的浓度为1wt%,pH值为6,所述纳滤处理的压力为2.5MPa,所用纳滤膜的孔径为1nm,得到透过液和截留液,所述截留液的主要组成包括氯化铜,所述透过液的主要组成包括氯化铵;

[0065] (2) 将步骤(1)得到的截留液与硫酸混合,所述截留液与硫酸的体积比为1:1,所述硫酸的浓度为20wt%,然后进行蒸发处理,所述蒸发处理的温度为110℃,所述蒸发处理将混合液中的氯化氢蒸发出来,用水吸收得到盐酸,所述蒸发处理的终点为:蒸发母液的体积为截留液与硫酸混合液体积的10%,得到蒸发母液,所述蒸发母液的组成包括硫酸铜;所述盐酸和步骤(1)得到的透过液混合用于调配蚀刻液;

[0066] (3) 将步骤(2)得到的蒸发母液进行电解,所述电解的电流密度为1000A/dm²,电解的温度为20℃,电解后阴极上析出铜单质,溶液变为硫酸,所述硫酸返回步骤(2)与截留液混合;所述铜单质作为阳极再次进行电解,以电子级硫酸为电解液,电解的电流密度为800A/dm²,温度为30℃,得到硫酸铜电镀液。

[0067] 本实施例中,经过上述组合工艺进行蚀刻废液的回收利用,废液中组分分离彻底,所得铜产品纯度较高,可以达到99.2%。

[0068] 实施例3:

[0069] 本实施例提供了一种酸性含铜含铵蚀刻废液回收利用的方法,所述方法包括以下步骤:

[0070] (1) 将待处理酸性含铜含铵蚀刻废液进行纳滤处理,所述酸性含铜含铵蚀刻废液的来源为线路板蚀刻行业,其组成包括氯化铜、氯化铵和氯化氢,其中铜的浓度为8wt%,pH值为1,所述纳滤处理的压力为0.5MPa,所用纳滤膜的孔径为3nm,得到透过液和截留液,所

述截留液的主要组成包括氯化铜,所述透过液的主要组成包括氯化铵;

[0071] (2) 将步骤(1)得到的截留液与硫酸混合,所述截留液与硫酸的体积比为0.1:1,所述硫酸的浓度为5wt%,然后进行蒸发处理,所述蒸发处理的温度为120℃,所述蒸发处理将混合液中的氯化氢蒸发出来,用水吸收得到盐酸,所述蒸发处理的终点为:蒸发母液的体积为截留液与硫酸混合液体积的30%,得到蒸发母液,所述蒸发母液的组成包括硫酸铜;所述盐酸和步骤(1)得到的透过液混合用于调配蚀刻液;

[0072] (3) 将步骤(2)得到的蒸发母液进行电解,所述电解的电流密度为200A/dm²,电解的温度为50℃,电解后阴极上析出铜单质,溶液变为硫酸,所述硫酸返回步骤(2)与截留液混合;所述铜单质作为阳极再次进行电解,以电子级硫酸为电解液,电解的电流密度为500A/dm²,温度为60℃,得到硫酸铜电镀液。

[0073] 本实施例中,经过上述组合工艺进行蚀刻废液的回收利用,废液中组分分离彻底,所得铜产品纯度较高,可以达到99.4%。

[0074] 实施例4:

[0075] 本实施例提供了一种酸性含铜含铵蚀刻废液回收利用的方法,所述方法包括以下步骤:

[0076] (1) 将待处理酸性含铜含铵蚀刻废液进行纳滤处理,所述酸性含铜含铵蚀刻废液的来源为含铜合金表面加工行业,其组成包括氯化铜、氯化铵和氯化氢,其中铜的浓度为3wt%,pH值为4,所述纳滤处理的压力为2.0MPa,所用纳滤膜的孔径为1.5nm,得到透过液和截留液,所述截留液的主要组成包括氯化铜,所述透过液的主要组成包括氯化铵;

[0077] (2) 将步骤(1)得到的截留液与硫酸混合,所述截留液与硫酸的体积比为0.75:1,所述硫酸的浓度为15wt%,然后进行蒸发处理,所述蒸发处理的温度为95℃,所述蒸发处理将混合液中的氯化氢蒸发出来,用水吸收得到盐酸,所述蒸发处理的终点为:蒸发母液的体积为截留液与硫酸混合液体积的25%,得到蒸发母液,所述蒸发母液的组成包括硫酸铜;所述盐酸和步骤(1)得到的透过液混合用于调配蚀刻液;

[0078] (3) 将步骤(2)得到的蒸发母液进行电解,所述电解的电流密度为750A/dm²,电解的温度为35℃,电解后阴极上析出铜单质,溶液变为硫酸,所述硫酸返回步骤(2)与截留液混合;所述铜单质作为阳极再次进行电解,以电子级硫酸为电解液,电解的电流密度为550A/dm²,温度为45℃,得到硫酸铜电镀液。

[0079] 本实施例中,经过上述组合工艺进行蚀刻废液的回收利用,废液中组分分离彻底,所得铜产品纯度较高,可以达到99.2%。

[0080] 实施例5:

[0081] 本实施例提供了一种酸性含铜含铵蚀刻废液回收利用的方法,所述方法包括以下步骤:

[0082] (1) 将待处理酸性含铜含铵蚀刻废液进行纳滤处理,所述酸性含铜含铵蚀刻废液的来源为含铜合金表面加工行业,其组成包括氯化铜、氯化铵和氯化氢,其中铜的浓度为6wt%,pH值为2,所述纳滤处理的压力为1.0MPa,所用纳滤膜的孔径为2nm,得到透过液和截留液,所述截留液的主要组成包括氯化铜,所述透过液的主要组成包括氯化铵;

[0083] (2) 将步骤(1)得到的截留液与硫酸混合,所述截留液与硫酸的体积比为0.3:1,所述硫酸的浓度为8wt%,然后进行蒸发处理,所述蒸发处理的温度为105℃,所述蒸发处理将

混合液中的氯化氢蒸发出来,用水吸收得到盐酸,所述蒸发处理的终点为:蒸发母液的体积为截留液与硫酸混合液体积的15%,得到蒸发母液,所述蒸发母液的组成包括硫酸铜;所述盐酸和步骤(1)得到的透过液混合用于调配蚀刻液;

[0084] (3)将步骤(2)得到的蒸发母液进行电解,所述电解的电流密度为 $400\text{A}/\text{dm}^2$,电解的温度为 40°C ,电解后阴极上析出铜单质,溶液变为硫酸,所述硫酸返回步骤(2)与截留液混合;所述铜单质作为阳极再次进行电解,以电子级硫酸为电解液,电解的电流密度为 $700\text{A}/\text{dm}^2$,温度为 50°C ,得到硫酸铜电镀液。

[0085] 本实施例中,经过上述组合工艺进行蚀刻废液的回收利用,废液中组分分离彻底,所得铜产品纯度较高,可以达到99.1%。

[0086] 对比例1:

[0087] 本对比例提供了一种酸性含铜含铵蚀刻废液回收利用的方法,所述方法参照实施例1中的方法,区别仅在于:不包括步骤(1)的操作。

[0088] 本对比例中,由于蚀刻废液未进行纳滤处理,其中的铵根离子未能提前分离出去,此时的酸性废液直接蒸发,使得蒸发母液中含有大量硫酸铵盐,盐分浓度过高造成无法正常电解。

[0089] 综合上述实施例和对比例可以看出,本发明所述方法根据蚀刻废液的组成特性,依次采用纳滤、蒸发及电解的操作将蚀刻废液中的有价值组分进行分离及回收,各组分分离彻底,并能够实现再次利用,所得铜产品纯度高,可以达到99%以上,利用价值高;所述方法操作简单,成本较低,能够适用于复杂组分废液的回收处理,无二次污染。

[0090] 本发明通过上述实施例来说明本发明的详细方法,但本发明并不局限于上述详细方法,即不意味着本发明必须依赖上述详细方法才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明方法的等效替换及辅助步骤的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

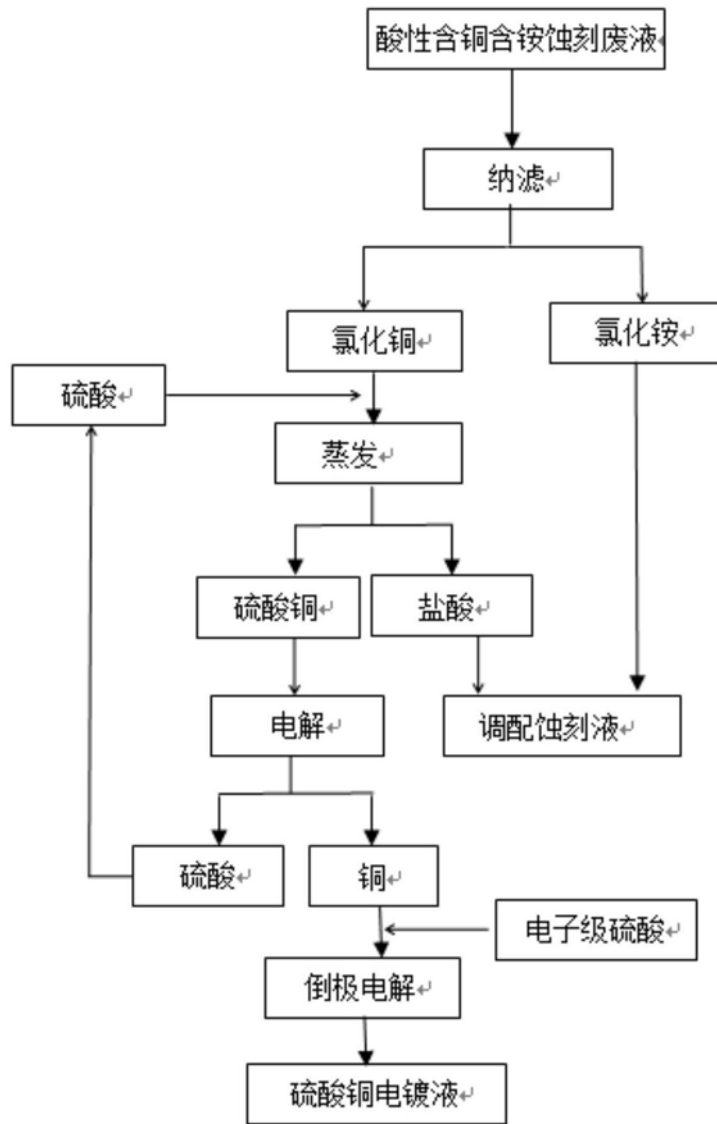


图1