



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112813268 B

(45) 授权公告日 2022.06.28

(21) 申请号 202011614434.2

C22B 15/00 (2006.01)

(22) 申请日 2020.12.30

C23F 1/46 (2006.01)

G25D 21/18 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112813268 A

审查员 卫晓燕

(43) 申请公布日 2021.05.18

(73) 专利权人 广东臻鼎环境科技有限公司

地址 516000 广东省惠州市东江高新区东
兴片区东新大道106号东江创新大厦
内16楼1602室

(72) 发明人 高东瑞 周国立

(74) 专利代理机构 北京国昊天诚知识产权代理

有限公司 11315

专利代理师 马骥

(51) Int. Cl.

C22B 7/00 (2006.01)

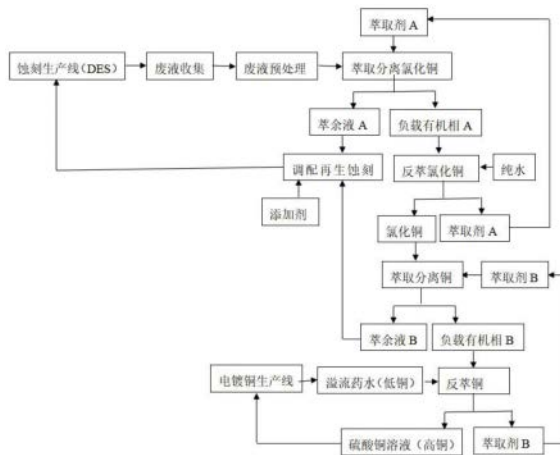
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种PCB电镀铜与酸性蚀刻铜资源循环利用方法

(57) 摘要

一种PCB电镀铜与酸性蚀刻铜资源循环利用方法,该方法首先对酸性蚀刻废液进行预处理,然后用萃取剂A分离酸性蚀刻废液中的氯化铜得到负载有机相A和萃余液A,再用纯水反萃负载有机相A得到氯化铜溶液,接着用萃取剂B萃取氯化铜溶液得到负载有机相B与萃余液B,萃余液A与萃余液B混合调配成再生蚀刻液回用线路板蚀刻生产线,负载有机相B用电镀铜药水进行反萃得到的高铜电镀药水回用至电镀铜生产线,PCB生产中无需再大量采购昂贵的磷铜球或是氧化铜粉和盐酸,实现了电镀铜生产线与酸性蚀刻生产线铜资源的循环利用,避免了蚀刻废液外运处置二次污染环境的风险,具有良好的生态环境与经济效益。



1. 一种PCB电镀铜与酸性蚀刻铜资源循环利用方法,其特征在于:包括以下步骤:

步骤一,酸性蚀刻废液预处理:印制线路板蚀刻线上溢流出来的蚀刻废液经过滤处理后收集至氧化剂破除反应器,加入低化合价铜进行降低蚀刻废液氧化还原电位反应得到酸度为2.0-2.5mol/L的预处理后蚀刻废液;所述步骤一中的低化合价铜为金属铜粉、金属铜片和氯化亚铜中的一种;

步骤二,酸性蚀刻废液中氯化铜的分离:向步骤一中得到的溶液中加入萃取剂A进行萃取氯化铜的反应后得到铜离子含量为5-10g/L的萃余液A与负载有机相A,所述负载有机相A用纯水进行反萃得到氯化铜溶液与萃取剂A,所述萃取剂A与蚀刻废液的体积之比为(2-3):1,所述萃取剂A为吡啶羧酸酯与磺化煤油的混合物,所述吡啶羧酸酯的体积分数为10-35%;

步骤三,氯化铜溶液中铜离子的分离:将步骤二的氯化铜溶液与萃取剂B混合进行萃铜反应得到负载有机相B与铜离子含量为5-10g/L的萃余液B,所述萃取剂B与萃余液A的体积之比为(2-3):1,所述萃取剂B为酯改质醛肟类物质与酮肟类物质中的一种和硫化煤油的混合物,所述酯改质醛肟类物质与酮肟类物质中的一种的体积分数为10-35%;

步骤四,酸性蚀刻再生液的调配:将步骤三所得萃余液B与步骤二所得萃余液A混合,补加添加剂后调配成再生酸性蚀刻液,回用至酸性蚀刻生产线;

步骤五,电镀铜药水的调配:清洗后的步骤三所得负载有机相B与印制线路板电镀铜生产线溢流药水混合进行反萃铜反应,反萃后得到萃取剂B与硫酸铜溶液。

2. 根据权利要求1所述的一种PCB电镀铜与酸性蚀刻铜资源循环利用方法,其特征在于:所述步骤一中预处理后的蚀刻废液氧化还原电位为450-500mV。

3. 根据权利要求1所述的一种PCB电镀铜与酸性蚀刻铜资源循环利用方法,其特征在于:所述步骤一中过滤处理采用孔径为0.1-5 μ m的折叠滤芯、棉芯和碳化硅滤芯中的一种方式进行。

4. 根据权利要求1所述的一种PCB电镀铜与酸性蚀刻铜资源循环利用方法,其特征在于:所述步骤四中添加剂为氯化钠与过氧化氢的混合物,所述氯化钠的含量为100-200g/L。

5. 根据权利要求1所述的一种PCB电镀铜与酸性蚀刻铜资源循环利用方法,其特征在于:所述步骤四中再生酸性蚀刻液的氧化还原电位为500-550mV。

6. 根据权利要求1所述的一种PCB电镀铜与酸性蚀刻铜资源循环利用方法,其特征在于:所述步骤五中清洗后负载有机相B中氯离子含量为35-70mg/L。

7. 根据权利要求1所述的一种PCB电镀铜与酸性蚀刻铜资源循环利用方法,其特征在于:所述步骤五中印制线路板电镀铜生产线溢流药水中铜离子含量为15-50g/L,硫酸含量为150-220g/L。

8. 根据权利要求1所述的一种PCB电镀铜与酸性蚀刻铜资源循环利用方法,其特征在于:所述步骤五中硫酸铜溶液中铜离子含量为50-80g/L,硫酸含量为90-160g/L。

一种PCB电镀铜与酸性蚀刻铜资源循环利用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及PCB制造过程中铜资源循环再生利用技术领域,具体涉及一种PCB电镀铜与酸性蚀刻铜资源循环利用方法。

背景技术

[0002] 在人们的生活中,所有自动控制的产品,大到宇宙飞船,飞机高铁、汽车轮船,小到电脑、手机,甚至很多人携带的计步器,都需要电路板(PCB)传输,才能达到自动控制。PCB是电子产品元器件的支撑体,是当今信息社会最基础的硬件载体,PCB产业是中国电子信息产业的支柱产业,其增长率与电子信息产业呈同比率增长。通过几十年的PCB生产实践,PCB生产工艺有了很大的改进。PCB的制备线路图的方法仍使用减量法工艺,也即覆铜板通过开料、贴膜、图形转移、显影、内层蚀刻、退膜等工序制作出线路图形,然后经过压合、钻孔、电镀铜、外层制作等工序完成线路板生产。其中内层蚀刻步骤中采用酸性蚀刻方法,蚀刻液中氧化还原电位与铜离子浓度保持在一定的区域内维持蚀刻速率,蚀刻过程中需要不断添加氧化剂与盐酸,同时溢流出来的蚀刻液变成蚀刻废液,酸性蚀刻废液主要成分为氯化铜与盐酸(含铜10%左右),据环保工作者顾明事等于2018年3月在《环境工程学报》的第8卷第2期中发表了论文《江苏省含铜蚀刻废液处置利用行业现状及对策研究》,声称2016年仅江苏省地区PCB企业产生52万吨PCB含铜蚀刻废液。全国PCB含铜废液年产生量有百万吨以上,废液含铜10万吨以上,另一方面国内线路板(PCB)产业电镀铜对磷铜球、氧化铜、硫酸铜每年需求量折合金属铜也有10万吨以上。

[0003] 目前,PCB含铜废液一般是由线路板企业以较低的价格出售给具有危险废物处理资质的企业进行处理,危险废物处理企业将收运的蚀刻废液综合回收利用蚀刻废液中的铜制备成铜盐产品,废水进行无害化处理后达标排放。中国专利授权发明CN103693673B公开了一种利用酸性含铜蚀刻废液生产电镀级硫酸铜的生产方法,该方法通过清水或氧化铜生产母液或硫酸铜生产母液与酸性含铜蚀刻废液和混合碱液反应生成高纯度氧化铜,控制反应体系温度在70-90℃,pH值在8.5-9之间,所述混合碱液为强碱弱酸盐与强碱混合,其质量比为1:6-1:8;再往清水或电镀级硫酸铜生产母液里加入上述制得的高纯度氧化铜和浓硫酸,控制反应pH值在0.1-3之间,制得电镀级硫酸铜。该发明工艺简单、成本低、产品达电镀级,可持续生产,不引入氨氮,从而减少后续处理工序,但是该工艺与目前传统的用氨水中和处理酸性蚀刻废液相比,未引进氨氮,能制备出电镀级硫酸铜(高纯硫酸铜仍然需要进一步提纯处理以期降低钠离子等杂质),但该工艺仍然有大量的含盐废水(氯化钠)需要排放,处理不当会造成环境污染。鉴于传统工艺会对环境造成影响,近些年行业内开发出了酸性蚀刻废液在线回收再生工艺。

[0004] 中国授权实用新型专利CN202492581U公开了一种用于印制线路板酸性蚀刻液循环再生装置,包括蚀刻废液储存槽、复合隔膜电解槽、蚀刻液中转槽和再生蚀刻液调配槽,其中复合隔膜电解槽通过复合隔膜分为阳极室和阴极室;其中蚀刻液中转槽一端连通所述蚀刻缸,另一端连通所述阴极室;其中蚀刻废液储存槽一端连通所述蚀刻缸,另一端

连通所述阴极室；其中再生蚀刻液槽将所述阳极室和所述蚀刻缸相连通。该装置既解决了现有技术中额外地添加氧化剂来氧化亚铜离子的技术问题，降低了生成成本，而且不添加杂质到再生的蚀刻液中，保证了再生的蚀刻液和新鲜的蚀刻液的一致性；同时还可以回收纯度很高的阴极铜，而且没有废水排放，实现了蚀刻工序清洁生产，该套装置可以使得酸性蚀刻液得到循环再生，但是其隔膜电解槽阳极室产生的氯气很难被吸收完全，目前一般的处理方法是液碱吸收，而液碱成本很高，即使通过多级吸收，氯气仍然存在泄漏的风险，该装置回收的阴极铜虽然纯度很高，但物理性能很差，需要重新熔炉处理后才能达到工业应用的标准，其出售的价格较低。

[0005] 线路板(PCB)制程中电镀铜主要分为全板电镀铜与图形电镀铜，全板电镀铜的目的是保护刚刚沉积的薄薄的化学铜，防止化学铜氧化后被酸浸蚀掉，图形电镀铜的目的是通过电镀将其加厚到一定程度为满足各线路额定的电流负载，电镀铜目前主要采用硫酸铜药水体系，药水中的铜离子来源为磷铜球阳极的溶解，或是氧化铜粉(阳极采用不溶性贵金属涂层钛阳极)的补加，磷铜球与氧化铜为金属铜的深加工产品，生产过程中能耗高，环境污染较大，例如中国专利CN105112695B磷铜球中杂质含量的控制方法及磷铜球生产方法和中国专利CN103739000B一种高纯电镀级氧化铜的生产方法都介绍了铜的回收利用方法，但是产品售价高，相应地线路板企业含铜原料成本也高。

发明内容

[0006] 为了解决上述问题，本发明提供了一种PCB电镀铜与酸性蚀刻铜资源循环利用方法，本发明采用电镀铜生产线的电镀药水再生酸性蚀刻生产线所溢流的蚀刻废液，避免酸性蚀刻废液再生过程中产生氯气、副产铜产品出售价格低的同时也能节约电镀铜生产线对磷铜球、氧化铜等高价采购的成本，本发明的内容如下：

[0007] 本发明的目的在于提供一种PCB电镀铜与酸性蚀刻铜资源循环利用方法，其技术点在于：包括以下步骤：

[0008] 步骤一，酸性蚀刻废液预处理：印制线路板蚀刻线上溢流出来的蚀刻废液经过滤处理后收集至氧化剂破除反应器，加入低化合价铜进行降低蚀刻废液氧化还原电位反应得到酸度为2.0-2.5mol/L的预处理后蚀刻废液；

[0009] 步骤二，酸性蚀刻废液中氯化铜的分离：向步骤一中得到的溶液中加入萃取剂A进行萃取氯化铜的反应后得到铜离子含量为5-10g/L的萃余液A与负载有机相A，所述负载有机相A用纯水进行反萃得到氯化铜溶液与萃取剂A，所述萃取剂A与蚀刻废液的体积之比为(2-3):1，所述萃取剂A为吡啶羧酸酯与磺化煤油的混合物，所述吡啶羧酸酯的体积分数为10-35%；

[0010] 步骤三，氯化铜溶液中铜离子的分离：将步骤二的氯化铜溶液与萃取剂B混合进行萃铜反应得到负载有机相B与铜离子含量为5-10g/L的萃余液B，所述萃取剂B与萃余液A的体积之比为(2-3):1，所述萃取剂B为酯改质醛肟类物质与酮肟类物质中的一种和硫化煤油的混合物，所述酯改质醛肟类物质与酮肟类物质中的一种的体积分数为10-35%；

[0011] 步骤四，酸性蚀刻再生液的调配：将步骤三所得萃余液B与步骤二所得萃余液A混合，补加添加剂后调配成再生酸性蚀刻液，回用至酸性蚀刻生产线；

[0012] 步骤五，电镀铜药水的调配：清洗后的步骤三中所得到负载有机相B与印制线路板电

镀铜生产线溢流药水混合进行反萃铜反应,反萃后得到萃取剂B与硫酸铜溶液。

[0013] 在本发明的一实施例中,上述的一种PCB电镀铜与酸性蚀刻铜资源循环利用方法的步骤一中低化合价铜为金属铜粉、金属铜片和氯化亚铜中的一种。

[0014] 在本发明的一实施例中,上述的一种PCB电镀铜与酸性蚀刻铜资源循环利用方法的步骤一中预处理后蚀刻废液的氧化还原电位为450-500mV。

[0015] 在本发明的一实施例中,上述的一种PCB电镀铜与酸性蚀刻铜资源循环利用方法的步骤一中过滤处理采用孔径为0.1-5 μ m的折叠滤芯、棉芯和碳化硅滤芯中的一种方式进行。

[0016] 在本发明的一实施例中,上述的一种PCB电镀铜与酸性蚀刻铜资源循环利用方法的步骤四中添加剂为氯化钠与过氧化氢的混合物,所述氯化钠的含量为100-200g/L。

[0017] 在本发明的一实施例中,上述的一种PCB电镀铜与酸性蚀刻铜资源循环利用方法的所述步骤四中再生酸性蚀刻液的氧化还原电位为500-550mV。

[0018] 在本发明的一实施例中,上述的一种PCB电镀铜与酸性蚀刻铜资源循环利用方法的所述步骤五中清洗后的负载有机相B中氯离子含量为35-70mg/L。

[0019] 在本发明的一实施例中,上述的一种PCB电镀铜与酸性蚀刻铜资源循环利用方法的所述步骤五中印制线路板电镀铜生产线溢流药水中铜离子含量为15-50g/L,硫酸含量为150-220g/L。

[0020] 在本发明的一实施例中,上述的一种PCB电镀铜与酸性蚀刻铜资源循环利用方法的步骤五中硫酸铜溶液中铜离子含量为50-80g/L,硫酸含量为90-160g/L。

[0021] 与现有技术相比,本发明的有益效果:

[0022] 本发明的一种PCB电镀铜与酸性蚀刻铜资源循环利用方法,采用两种萃取剂分段萃取溶液中的铜离子,两段萃取铜后的萃余液混合补充添加剂后调配成再生蚀刻液回用线路板蚀刻生产线,第二段负载有机相携带的铜离子用电镀铜药水进行反萃得到的高铜电镀药水回用至电镀铜生产线,电镀铜生产线无需再大量采购昂贵的磷铜球或是氧化铜粉,蚀刻生产线无需再外购盐酸,实现了电镀铜生产线与酸性蚀刻生产线铜资源的循环利用,避免了蚀刻废液外运处置二次污染环境的风险,具有良好的生态环境与经济效益。

附图说明

[0023] 图1为本发明的一种PCB电镀铜与酸性蚀刻铜资源循环利用方法的流程图。

具体实施方式

[0024] 一种PCB电镀铜与酸性蚀刻铜资源循环利用方法包括以下步骤:

[0025] 步骤一,酸性蚀刻废液预处理:印制线路板蚀刻线上溢流出来的蚀刻废液经过滤处理后收集至氧化剂破除反应器,过滤处理采用孔径为0.1-5 μ m的折叠滤芯、棉芯和碳化硅滤芯中的一种方式进行,本发明过滤的目的是去除蚀刻废液中夹带的固体杂质(线路板引入的膜渣等)与未反应完全的固体还原剂。加入低化合价铜(金属铜粉、金属铜片和氯化亚铜),进行降低蚀刻废液氧化还原电位反应得到酸度为2.0-2.5mol/L的预处理后蚀刻废液,所述预处理后蚀刻废液的氧化还原电位为450-500mV,降低氧化还原电位的目的是,预防蚀刻废液中残留氧化剂破坏萃取剂而发生乳化,过滤的目的是预防蚀刻液中膜渣等污染萃取

剂发生有机相与水相分层困难。

[0026] 步骤二,酸性蚀刻废液中氯化铜的分离:向步骤一中得到的溶液中加入萃取剂A进行萃取氯化铜的反应后得到铜离子含量为5-10g/L的萃余液A与负载有机相A,所述负载有机相A用纯水进行反萃得到氯化铜溶液与萃取剂A,所述萃取剂A与蚀刻废液的体积之比为(2-3):1,所述萃取剂A为吡啶羧酸酯与磺化煤油的混合物,所述吡啶羧酸酯的体积分数为10-35%,吡啶羧酸酯优选AcorgaDS5443 (CLX50)。

[0027] 步骤三,氯化铜溶液中铜离子的分离:将步骤二的氯化铜溶液与萃取剂B混合进行萃铜反应得到负载有机相B与铜离子含量为5-10g/L的萃余液B,所述萃取剂B与萃余液A的体积之比为(2-3):1,所述萃取剂B为酯改质醛肟类物质(ACORGA® M5640和SIOMEX N902)与酮肟类物质(LIX® 984N)中的一种和磺化煤油的混合物,所述酯改质醛肟类物质与酮肟类物质中的一种的体积分数为10-35%。

[0028] 步骤四,酸性蚀刻再生液的调配:将步骤三所得萃余液B与步骤二所得萃余液A混合,补加添加剂后调配成再生酸性蚀刻液,回用至酸性蚀刻生产线,添加剂为氯化钠与过氧化氢的混合物,双氧水的加入量由酸性蚀刻液的氧化还原电位判断,所述氯化钠的含量为100-200g/L,再生酸性蚀刻液的氧化还原电位为500-550mV。

[0029] 步骤五,电镀铜药水的调配:清洗后的氯离子含量为35-70mg/L的负载有机相B与铜离子含量为15-50g/L、硫酸含量为150-220g/L的印制电路板电镀铜生产线溢流药水混合进行反萃铜反应,清洗负载有机相B的目的是降低负载有机相中夹带的氯离子以确保电镀铜药水中氯离子稳定在35-70mg/L,,反萃后得到萃取剂B与铜离子含量为50-80g/L,硫酸含量为90-160g/L硫酸铜溶液。

[0030] 下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,以使本领域的技术人员能够更好的理解本发明的优点和特征,从而对本发明的保护范围做出更为清楚的界定。本发明所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例,基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0031] 本发明提供的PCB电镀铜与酸性蚀刻铜资源循环利用方法中,其所使用的硫酸溶液98%浓度分析纯硫酸与纯水配置,酸性蚀刻废液为PCB线路板生产企业用于PCB蚀刻工序的生产废液,酸性蚀刻废液的铜含量为120-160g/L,盐酸含量为2.0-2.5mol/L。

[0032] 实施例1

[0033] 步骤一,酸性蚀刻废液预处理:将线路板蚀刻线(DES)溢流所得蚀刻废液经过滤处理后收集至氧化剂破除反应器,加入一定量金属铜粉待氧化还原电位降低至450mV,用孔径为0.5 μ m的折叠滤芯过滤器进行过滤,得到酸度为2.5mol/L的预处理后的酸性蚀刻废液;

[0034] 步骤二,酸性蚀刻废液中氯化铜的分离:加入体积分数为35%吡啶羧酸酯AcorgaDS5443 (CLX50)的磺化煤油混合物(萃取剂A)进行萃取氯化铜的反应,吡啶羧酸酯AcorgaDS5443 (CLX50)的磺化煤油混合物(萃取剂A)与蚀刻废液的体积比例是3:1,萃取反应一定时间后,进入油水分离系统,得到负载有机相A与铜离子含量为10g/L的萃余液A,负载有机相A用纯水反萃后得到氯化铜溶液与吡啶羧酸酯AcorgaDS5443 (CLX50)的磺化煤油混合物(萃取剂A);

[0035] 步骤三,氯化铜溶液中铜离子的分离:氯化铜溶液中加入体积分数为35%的ACORGA

® M5640和硫化煤油的混合物(萃取剂B)进行萃取铜,ACORGA® M5640和硫化煤油的混合物(萃取剂B)与萃余液A的体积比例为3:1,萃取反应一定时间后进行油水分离,得到负载有机相B与铜离子含量为10g/L萃余液B;

[0036] 步骤四,酸性蚀刻再生液的调配:萃余液A与萃余液B混合并加入氯化钠与双氧水得到再生酸性蚀刻液,再生酸性蚀刻液回用至酸性蚀刻生产线(DES),再生酸性蚀刻液与双氧水通过计量泵添加至酸性蚀刻生产线,加入量使得酸性蚀刻生产线ORP(氧化还原电位)维持在500-550mV,酸度2.0-2.5mol/L;

[0037] 步骤五,电镀铜药水的调配:用纯水对负载有机相B进行洗涤,降低负载有机相B中夹带的氯离子,然后将经洗涤后的负载有机相B加入到电镀铜生产线溢流的电镀药水(铜含量15g/L,硫酸220g/L)中进行反萃铜,负载有机相B与电镀药水的体积比是3:1,反萃取一定时间后进入油水分离器,得到萃取剂B与硫酸铜溶液(铜含量80g/L,硫酸含量120g/L),用计量泵将硫酸铜溶液加入到电镀铜生产线,根据电镀生产线电流大小与铜离子消耗的速度,加入速度使得电镀铜生产线铜离子含量维持在15g/L,氯离子在35mg/L。

[0038] 实施例2

[0039] 步骤一,酸性蚀刻废液预处理:将线路板蚀刻线(DES)溢流所得蚀刻废液经过滤处理后收集至氧化剂破除反应器,加入一定量金属铜片待氧化还原电位降低至480mV,用孔径为1 μ m的棉芯过滤器进行过滤,得到酸度为2.0mol/L的预处理后的酸性蚀刻废液;

[0040] 步骤二,酸性蚀刻废液中氯化铜的分离:加入体积分数为10%吡啶羧酸酯AcorgaDS5443(CLX50)和硫化煤油的混合物(萃取剂A)进行萃取氯化铜的反应,吡啶羧酸酯AcorgaDS5443(CLX50)和硫化煤油的混合物(萃取剂A)与蚀刻废液的体积比例是2.5:1,萃取反应一定时间后,进入油水分离系统,得到负载有机相A与铜离子含量为5g/L萃余液A,萃余液A酸度为0.1mol/L,负载有机相A用纯水反萃后得到氯化铜溶液与吡啶羧酸酯AcorgaDS5443(CLX50)和硫化煤油的混合物(萃取剂A);

[0041] 步骤三,氯化铜溶液中铜离子的分离:氯化铜溶液中加入体积分数为10%的SIOMEX N902和硫化煤油的混合物(萃取剂B)进行萃取铜,SIOMEX N902和硫化煤油的混合物(萃取剂B)与萃余液A的体积比例为2.5:1,萃取反应一定时间后进行油水分离,得到负载有机相B与铜离子含量为5g/L萃余液B;

[0042] 步骤四,酸性蚀刻再生液的调配:萃余液A与萃余液B混合并加入氯化钠与双氧水得到再生酸性蚀刻液,再生酸性蚀刻液回用至酸性蚀刻生产线(DES),再生酸性蚀刻液与双氧水通过计量泵添加至酸性蚀刻生产线,加入量使得酸性蚀刻生产线ORP(氧化还原电位)维持在500-550mV,酸度2.0-2.5mol/L;

[0043] 步骤五,电镀铜药水的调配:用纯水对负载有机相B进行洗涤,降低负载有机相B中夹带的氯离子,然后将经洗涤后的负载有机相B加入到电镀铜生产线溢流的电镀药水(铜含量30g/L,硫酸190g/L)中进行反萃铜,负载有机相B与电镀药水的体积比是2.5:1,反萃取一定时间后进入油水分离器,得到萃取剂B与硫酸铜溶液(铜含量60g/L,硫酸含量145g/L),用计量泵将硫酸铜溶液加入到电镀铜生产线,根据电镀生产线电流大小与铜离子消耗的速度,加入速度使得电镀铜生产线铜离子含量维持在30g/L,氯离子在50mg/L。

[0044] 实施例3

[0045] 步骤一,酸性蚀刻废液预处理:将线路板蚀刻线(DES)溢流所得蚀刻废液经过滤处

理后收集至氧化剂破除反应器,加入一定量氯化亚铜条待氧化还原电位降低至500mV,用孔径为5 μ m的碳化硅滤芯过滤器进行过滤,得到酸度为2.2mol/L的预处理后的酸性蚀刻废液;

[0046] 步骤二,酸性蚀刻废液中氯化铜的分离:加入体积分数为20%吡啶羧酸酯 AcorgaDS5443 (CLX50) 和硫化煤油的混合物(萃取剂A)进行萃取氯化铜的反应,吡啶羧酸酯 AcorgaDS5443 (CLX50) 和硫化煤油的混合物(萃取剂A)与蚀刻废液的体积比例是2:1,萃取反应一定时间后,进入油水分离系统,得到负载有机相A与铜离子含量为7g/L萃余液A,萃余液A酸度为0.5mol/L,负载有机相A用纯水反萃后得到氯化铜溶液与吡啶羧酸酯 AcorgaDS5443 (CLX50) 和硫化煤油的混合物(萃取剂A);

[0047] 步骤三,氯化铜溶液中铜离子的分离:氯化铜溶液中加入体积分数为20%的LIX® 984N和硫化煤油的混合物(萃取剂B)进行萃取铜,LIX® 984N和硫化煤油的混合物(萃取剂B)与萃余液A的体积比例为2:1,萃取反应一定时间后进行油水分离,得到负载有机相B与铜离子含量为7g/L萃余液B;

[0048] 步骤四,酸性蚀刻再生液的调配:萃余液A与萃余液B混合并加入氯化钠与双氧水得到再生酸性蚀刻液,再生酸性蚀刻液回用至酸性蚀刻生产线(DES),再生酸性蚀刻液与双氧水通过计量泵添加至酸性蚀刻生产线,加入量使得酸性蚀刻生产线ORP(氧化还原电位)维持在500-550mV,酸度2.0-2.5mol/L;

[0049] 步骤五,电镀铜药水的调配:用纯水对负载有机相B进行洗涤,降低负载有机相B中夹带的氯离子,然后将经洗涤后的负载有机相B加入到电镀铜生产线溢流的电镀药水(铜含量50g/L,硫酸150g/L)中进行反萃铜,负载有机相B与电镀药水的体积比是2:1,反萃取一定时间后进入油水分离器,得到萃取剂B与硫酸铜溶液(铜含量70g/L,硫酸含量120g/L),用计量泵将硫酸铜溶液加入到电镀铜生产线,根据电镀生产线电流大小与铜离子消耗的速度,加入速度使得电镀铜生产线铜离子含量维持在50g/L,氯离子在70mg/L。

[0050] 最后应当说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对本发明保护范围的限制,尽管参照较佳实施例对本发明作了详细地说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的实质和范围。

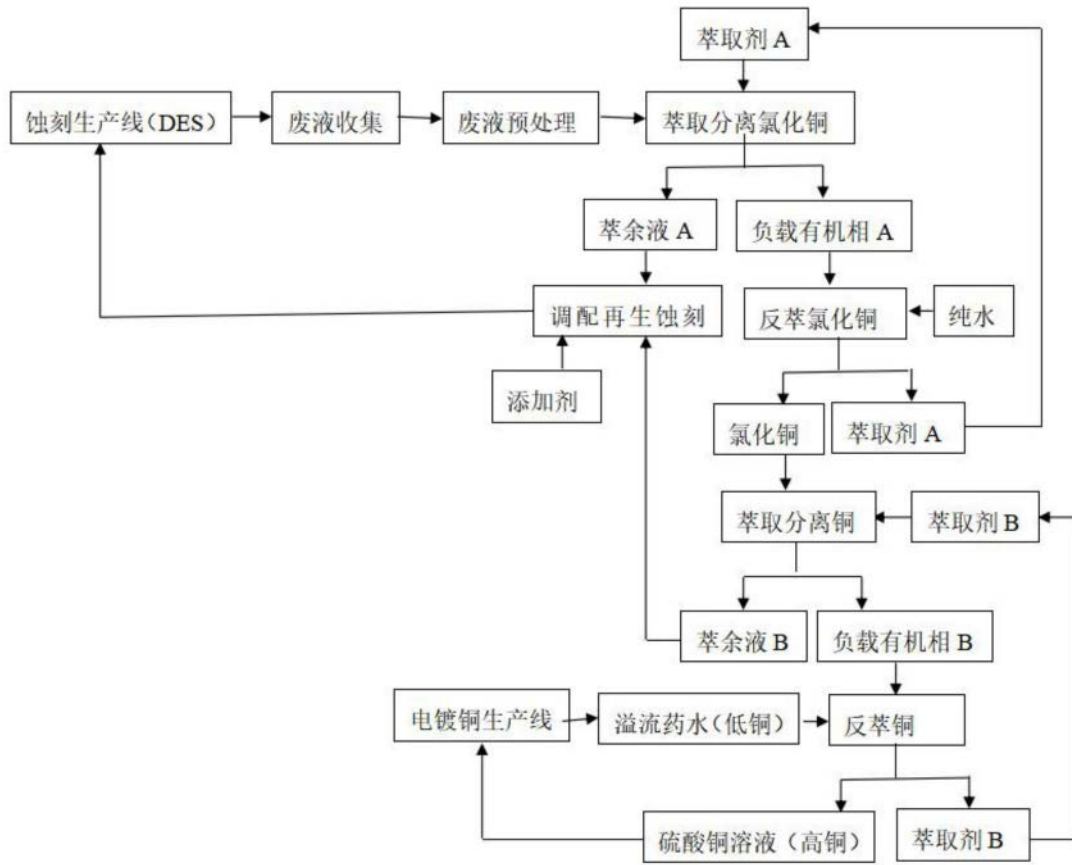


图1