



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106319519 A

(43)申请公布日 2017. 01. 11

(21)申请号 201610721452.8

(22)申请日 2016.08.24

(71)申请人 盛隆资源再生(无锡)有限公司
地址 214112 江苏省无锡市梅育路103号

(72)发明人 郎超 刘明 张义根

(74)专利代理机构 无锡华源专利商标事务所
(普通合伙) 32228

代理人 姬颖敏 聂启新

(51) Int. Cl.

G23F 1/46(2006.01)

G22B 7/00(2006.01)

G22B 25/06(2006.01)

G25C 1/14(2006.01)

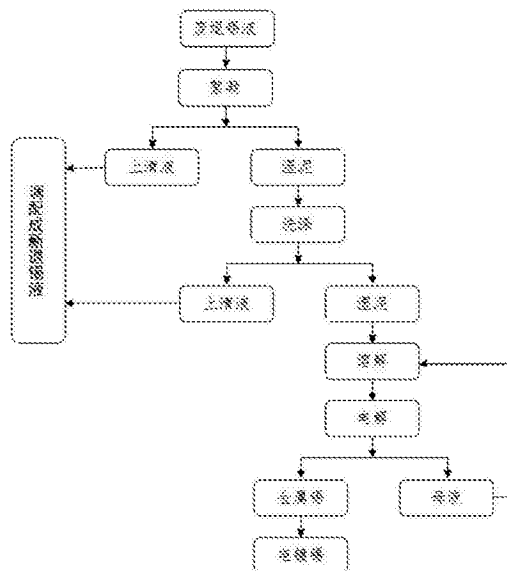
权利要求书2页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种利用废退锡液循环制备退锡液和电镀锡的方法

(57)摘要

本发明公开了一种利用废退锡液循环制备退锡液和电镀锡的方法,将废退锡液经过絮凝分离、溶解锡泥、电解、制备电镀锡工艺,从废退锡液中制备退锡液,并回收利用金属锡制备电镀锡。本发明处理工艺操作相对简单,工艺中的原料可以回收循环利用,同时减少了三废的排放,并有较好的经济收益。



1. 一种利用废退锡液循环制备退锡液和电镀锡的方法,其特征在于包括以下步骤:

(1)在废退锡液中加入絮凝剂溶液和浓硫酸并搅拌、静置,回收第一上清液A1和第一下层湿泥B1;所述絮凝剂为聚丙烯酰胺絮凝剂;

(2)向步骤(1)中回收的第一上清液A1添加硝酸、添加剂C1和添加剂C2,使其发生反应,待反应结束后除去未溶杂质,得到可以循环使用的退锡液;

所述添加剂C1为羟基乙叉二膦酸、聚丙烯酸、硫酸锌中的一种或几种混合物;所述添加剂C2为2,2,6,6-四甲基哌啶、2,2,6,6-四甲基哌啶胺、2,2,6,6-四甲基哌啶酮中的一种或几种混合物;

(3)将步骤(1)中回收的第一下层湿泥B1加入清水搅拌、静置,收集得到第二上清液A2和第二下层湿泥B2;

(4)将步骤(3)中得到的第二下层湿泥B2加入清水搅拌、静置,收集得到第三上清液A3和第三下层湿泥B3;

(5)将步骤(4)中得到的第三下层湿泥B3加入清水搅拌、静置,收集得到第四上清液A4和第四下层湿泥B4;

(6)将步骤(5)中得到的第四下层湿泥B4加入浓盐酸,加热至90~100℃并搅拌至第四下层湿泥B4完全溶解得溶液D;

(7)将步骤(6)中所得溶液D置于电解槽中电解,回收得到金属锡,并得到残余电解母液E1;

(8)将步骤(7)中回收得到的金属锡在反应釜中于温度115~125℃下与磺酸类溶液F反应,待反应析晶后过滤得到可用于镀锡的甲基磺酸亚锡晶体,并得到残余析晶母液E2;

所述磺酸类溶液F为甲基磺酸、4-吡啶甲酸、壬基酚聚氧乙烯醚中的一种或几种混合物。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(1)中所述絮凝剂溶液的浓度为0.08~0.15wt%;所述浓硫酸的浓度为98wt%;所述絮凝剂溶液与废退锡液的体积比为1:9~1:12,所述浓硫酸与废退锡液的体积比为1:20~1:30。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(2)中,在第一上清液 A1中添加硝酸、添加剂C1和添加剂C2后,所述硝酸的终浓度为3~15wt%;所述添加剂C1的终浓度为1~5wt%;所述添加剂C2的终浓度为1~5wt%。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(3)、(4)、(5)中,第一下层湿泥B1、第二下层湿泥B2、第三下层湿泥B3与清水的体积比分别为1:1~1:1.5;搅拌时间分别为0.5~1.2小时,搅拌结束后静置时间分别为15~30分钟。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(6)中,所述浓盐酸的浓度为37wt%;第四下层湿泥B4与浓盐酸的体积比为1:1~1:1.5;搅拌时间为1~3小时。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(8)中,所述磺酸类溶液F的浓度为5N所述金属锡与磺酸类溶液F的质量比1:4~1:6;所述反应时间为7~9小时。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:将步骤(3)、(4)和(5)中分别得到的第二上清液A2、第三上清液A3和第四上清液A4混合,经浓缩后通过步骤(2)制备得到可以循环使用的退锡液。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(7)中所得的残余电解母液E1与步骤

(5)中的第四下层湿泥B4混合后用于制备步骤(6)中的溶液D。

9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(8)中得到的残余析晶母液E2与步骤(6)中得到的溶液D混合后用于步骤(7)中循环制备电镀金属锡。

10. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(2)中的除去未溶杂质的方法采用膜分离法或扩散渗析法。

一种利用废退锡液循环制备退锡液和电镀锡的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及废退锡液回收利用技术领域,尤其是涉及一种回收利用废退锡液制备退锡液和电镀锡的方法。

背景技术

[0002] 退锡液是印制线路板(PCB)生产中使用的最大量化学材料之一,其主要作用是选择性地溶解电镀铜层上的锡而尽量避免铜基底被腐蚀,目前在PCB工业领域硝酸型退锡液是应用最广泛的退锡剂。在PCB退锡工序中,随着退锡过程的不断进行,退锡液体系中锡浓度不断上升,当锡浓度达到一定浓度后退锡效果减弱,即产生了废退锡液。退锡废液中一般锡浓度达到100g/L以上,硝酸浓度达到20~30%,另外还含有少量聚合物表面活性剂和多环、杂环等有机物,因此,废退锡液是一种同时具备高污染和富含金属资源特性的废液。开发合理的废退锡液循环回收工艺,不仅可以实现或接近实现废液零排放减少环境污染,同时可以回收金属锡或锡盐等高附加值金属副产品。

[0003] 目前,对于退锡废液的处理技术大致可以分为以下三种:1、化学中和沉淀法,在废退锡液中加入碱性物质中和沉淀重金属,彻底破坏废退锡液以形成污泥和废水,不回收利用重金属。该方法的缺点在于碱性物料耗量大,处理后产生的废水难以达到排放标准,所得沉淀滤渣分离处理工作量大、成本高,资源利用率低。

[0004] 2、蒸馏回收资源循环再利用法,该方法的立足点在于资源的回收再利用,典型的有汤明坤等人(专利号:CN03118158.9)从PCB退锡或锡铅废液中回收锡,即先减压蒸馏废液以回收硝酸并用于退锡液再生产,所得残余浓溶液加碱中和至PH值为6~10沉淀锡和铁,所得沉淀加碱并加热至100℃-300℃致完全溶解后再进行热浸,然后冷却离心分离得到锡盐和硝酸铁(或铁红),其中硝酸铁是生产退锡液的重要原料,可直接回用于退锡液的再生产。该方法的缺点在于碱性物料耗量大,能耗高,工艺比较复杂。

[0005] 3、单纯回收锡盐产品法,典型的有廖蔚峰等人(专利号:CN1569644A)利用废退锡液中制备锡酸钡产品,通过往废退锡水中加入阴离子表面活性剂和高分子絮凝剂得到偏锡酸沉淀,而后将沉淀再加入氢氧化钠或氢氧化钾,加热沸腾,使不溶性的偏锡酸转变为可溶性的锡酸钠或锡酸钾,再加入足量的水提取锡酸钠或锡酸钾,过滤除去沉淀。最后往前步所得的滤液中加入BaCl₂溶液,得到锡酸钡。该方法的缺点在于废退锡液中大量的酸和其他重金属没有得到资源化利用,而且在制得三水合锡酸钡的过程中产生大量的废液和污泥,增加了处理废液和污泥的难度。

[0006] 因此,废退锡液处理现状对环境还存在巨大隐患,需要寻找一种资源回收率高、更环保的处理方法。本发明针对PCB行业废退锡液处理现状提出了一种绿色环保的处理方法。

发明内容

[0007] 针对现有技术存在的上述问题,本申请人提供了一种利用废退锡液循环制备退锡液和电镀锡的方法。本发明处理工艺操作相对简单,工艺中的原料可以回收循环利用,同时

减少了三废的排放,并有较好的经济收益。

[0008] 本发明的技术方案如下:

[0009] 一种利用废退锡液循环制备退锡液和电镀锡的方法,包括以下步骤:

[0010] (1)在废退锡液中加入絮凝剂溶液和浓硫酸并搅拌、静置,回收第一上清液A1和第一下层湿泥B1;所述絮凝剂为聚丙烯酰胺絮凝剂;

[0011] (2)向步骤(1)中回收的第一上清液A1添加硝酸、添加剂C1和添加剂C2,使其发生反应,待反应结束后除去未溶杂质,得到可以循环使用的退锡液;

[0012] 所述添加剂C1为羟基乙叉二膦酸、聚丙烯酸、硫酸锌中的一种或几种混合物;所述添加剂C2为2,2,6,6-四甲基哌啶、2,2,6,6-四甲基哌啶胺、2,2,6,6-四甲基哌啶酮中的一种或几种混合物;

[0013] (3)将步骤(1)中回收的第一下层湿泥B1加入清水搅拌、静置,收集得到第二上清液A2和第二下层湿泥B2;

[0014] (4)将步骤(3)中得到的第二下层湿泥B2加入清水搅拌、静置,收集得到第三上清液A3和第三下层湿泥B3;

[0015] (5)将步骤(4)中得到的第三下层湿泥B3加入清水搅拌、静置,收集得到第四上清液A4和第四下层湿泥B4;

[0016] (6)将步骤(5)中得到的第四下层湿泥B4加入浓盐酸,加热至90~100℃并搅拌至第四下层湿泥B4完全溶解得溶液D;

[0017] (7)将步骤(6)中所得溶液D置于电解槽中电解,回收得到金属锡,并得到残余电解母液E1;

[0018] (8)将步骤(7)中回收得到的金属锡在反应釜中于温度115~125℃下与磺酸类溶液F反应,待反应析晶后过滤得到可用于镀锡的甲基磺酸亚锡晶体,并得到残余析晶母液E2;

[0019] 所述磺酸类溶液F为甲基磺酸、4-吡啶甲酸、壬基酚聚氧乙烯醚中的一种或几种混合物。

[0020] 步骤(1)中所述絮凝剂溶液的浓度为0.08~0.15wt%;所述浓硫酸的浓度为98wt%;所述絮凝剂溶液与废退锡液的体积比为1:9~1:12,所述浓硫酸与废退锡液的体积比为1:20~1:30。

[0021] 步骤(2)中,在第一上清液A1中添加硝酸、添加剂C1和添加剂C2后,所述硝酸的终浓度为3~15wt%;所述添加剂C1的终浓度为1~5wt%;所述添加剂C2的终浓度为1~5wt%。

[0022] 步骤(3)、(4)、(5)中,第一下层湿泥B1、第二下层湿泥B2、第三下层湿泥B3与清水的体积比分别为1:1~1:1.5;搅拌时间分别为0.5~1.2小时,搅拌结束后静置时间分别为15~30分钟。

[0023] 步骤(6)中,所述浓盐酸的浓度为37wt%;第四下层湿泥B4与浓盐酸的体积比为1:1~1:1.5;搅拌时间为1~3小时。

[0024] 步骤(8)中,所述磺酸类溶液F的浓度为5N所述金属锡与磺酸类溶液F的质量比1:4~1:6;所述反应时间为7~9小时。

[0025] 将步骤(3)、(4)和(5)中分别得到的第二上清液A2、第三上清液A3和第四上清液A4混合,经浓缩后通过步骤(2)制备得到可以循环使用的退锡液。

[0026] 步骤(7)中所得的残余电解母液E1与步骤(5)中的第四下层湿泥B4混合后用于制备步骤(6)中的溶液D。

[0027] 步骤(8)中得到的残余析晶母液E2与步骤(6)中得到的溶液D混合后用于步骤(7)中循环制备电镀金属锡。

[0028] 步骤(2)中的除去未溶杂质的方法采用膜分离法或扩散渗析法。

[0029] 步骤(4)中,所述第三上清液A3的硝酸浓度体积百分比含量不低于5%以上,更优选的,不低于10%;步骤(5)中,所述第四上清液A4的硝酸浓度体积百分比含量不低于3%以上,更优选的,不低于7%;步骤(4)中,所述第三下层湿泥B3的锡浓度质量百分比含量达到30%以上,更优选的,达到50%以上;步骤(5)中,所述第四下层湿泥B4的锡浓度质量百分比含量达到50%以上,更优选的,达到70%以上。步骤(9)中制得的甲基磺酸亚锡晶体纯度为5N,更好的效果时纯度达到6N以上。整个废液循环制备电镀锡的工艺,比传统的制备电镀锡的工艺节约物料成本在50%以上。由于废液是循环使用的,所以回收利用率接近100%。

[0030] 本发明有益的技术效果在于:

[0031] 本发明公开了一种利用废退锡液循环制备退锡液和回收锡、制备电镀金属锡的方法,从上述技术方案可知,本发明是将废退锡液经过絮凝分离、溶解锡泥、电解、制备电镀锡等工艺步骤,将废退锡液回收利用。本发明处理工艺操作相对简单,工艺中的原料可以回收利用,同时减少了三废的排放,并有较好的经济收益。

附图说明

[0032] 图1为本发明一种利用废退锡液循环制备退锡液和电镀锡的方法的工艺流程示意图。

具体实施方式

[0033] 下面结合附图1和实施例,对本发明进行具体描述。

[0034] 实施例1

[0035] 取某PCB生产厂家生产线的废退锡液300ml,加入30ml的0.08wt%的聚丙烯酰胺絮凝剂溶液和15ml 98%浓硫酸溶液,开启搅拌1小时,而后静置20分钟,分层后的上清液补加硝酸16ml、添加剂C1:羟基乙叉二膦酸4ml、聚丙烯酸3ml、添加剂C2:2,2,6,6-四甲基哌啶3ml、2,2,6,6-四甲基哌啶胺3ml、2,2,6,6-四甲基哌啶酮4ml,而后过滤掉杂质,制得的溶液重新回到生产线利用。取140ml清水与分层后的下层湿泥搅拌洗涤1小时,而后静置20分钟,再分层后分离上清液与下层湿泥,如此往复两次,将所有的上清液浓缩富集,再补加硝酸40ml、添加剂C1聚丙烯酸10ml、添加剂C2:2,2,6,6-四甲基哌啶11ml、2,2,6,6-四甲基哌啶酮9ml,过滤掉杂质制得的溶液同样重新回到生产线利用,取37%的浓盐酸140ml与最终的下层湿泥混合搅拌10分钟后升温至100℃溶液2小时得溶液D。将溶液D置于自制的电解槽中,电解得金属锡,电解母液用于溶解锡泥步骤循环使用。取电解得的金属锡与1L甲基磺酸在125℃下反应8小时,析晶后过滤得可以用于镀锡的甲基磺酸亚锡白色晶体,母液用于循环制备电镀锡。

[0036] 实施例2

[0037] 取某PCB生产厂家生产线的废退锡液500ml,加入60ml的0.1wt%的聚丙烯酰胺絮

凝剂溶液和25ml 98%浓硫酸溶液,开启搅拌1小时,而后静置30分钟,分层后的上清液补加硝酸20ml、添加剂C1:羟基乙叉二膦酸8ml、聚丙烯酸5ml、硫酸锌6ml、添加剂C2:2,2,6,6-四甲基哌啶5ml,而后过滤掉杂质,制得的溶液重新回到生产线利用。取260ml清水与分层后的下层湿泥搅拌洗涤1小时,而后静置30分钟,再分层后分离上清液与下层湿泥,如此往复两次,将所有的上清液浓缩富集,再补加硝酸75ml、添加剂C1聚丙烯酸15ml、硫酸锌11ml、添加剂C2:2,2,6,6-四甲基哌啶25ml,过滤掉杂质制得的溶液同样重新回到生产线利用,取37%的浓盐酸260ml与最终的下层湿泥混合搅拌10分钟后升温至100℃溶液2小时得溶液D。将溶液D置于自制的电解槽中,电解得金属锡,电解母液用于溶解锡泥步骤循环使用。取电解得的金属锡与1.8L甲基磺酸在125℃下反应8小时,析晶后过滤得可以用于镀锡的甲基磺酸亚锡白色晶体,母液用于循环制备电镀锡。

[0038] 实施例3

[0039] 取某PCB生产厂家生产线的废退锡液300ml,加入30ml的0.15wt%的聚丙烯酰胺絮凝剂溶液和20ml 98%浓硫酸溶液,开启搅拌1小时,而后静置20分钟,分层后的上清液补加硝酸15ml、添加剂C1羟基乙叉二膦酸9ml、聚丙烯酸6ml、硫酸锌5ml、添加剂C2 2,2,6,6-四甲基哌啶5ml、2,2,6,6-四甲基哌啶胺2ml、2,2,6,6-四甲基哌啶酮2ml,而后过滤掉杂质,制得的溶液重新回到生产线利用。取150ml清水与分层后的下层湿泥搅拌洗涤1小时,而后静置20分钟,再分层后分离上清液与下层湿泥,如此往复两次,将所有的上清液浓缩富集,再补加硝酸45ml、添加剂C1羟基乙叉二膦酸9ml、聚丙烯酸9ml、硫酸锌13ml、添加剂C2:2,2,6,6-四甲基哌啶9ml、2,2,6,6-四甲基哌啶胺12ml、2,2,6,6-四甲基哌啶酮12ml,过滤掉杂质制得的溶液同样重新回到生产线利用,取37%的浓盐酸150ml与最终的下层湿泥混合搅拌10分钟后升温至100℃溶液2小时得溶液D。将溶液D置于自制的电解槽中,电解得金属锡,电解母液用于溶解锡泥步骤循环使用。取电解得的金属锡与1L甲基磺酸在130℃下反应8小时,析晶后过滤得可以用于镀锡的甲基磺酸亚锡白色晶体,母液用于循环制备电镀锡。

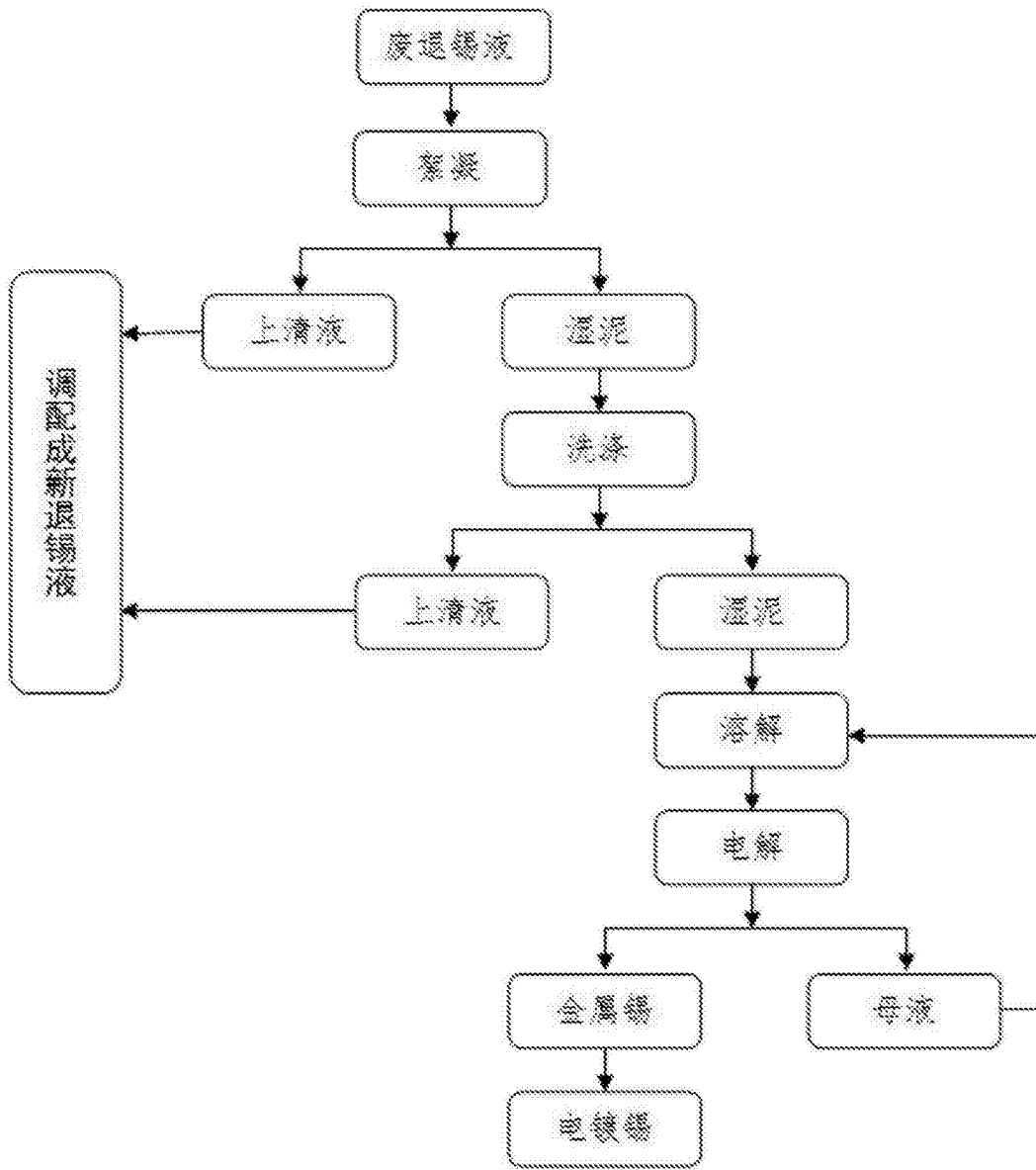


图1