



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103351020 B

(45) 授权公告日 2015.09.23

(21) 申请号 201310084198.1

(22) 申请日 2013.03.18

(66) 本国优先权数据

201210229289.5 2012.07.04 CN

(73) 专利权人 广州科城环保科技有限公司

地址 510535 广东省广州市高新技术产业开发区科学城光谱东路3号

(72) 发明人 吴阳东 王永成 张素娟 黄智源
方健才 韩福勇 刘杨

(74) 专利代理机构 深圳市隆天联鼎知识产权代理有限公司 44232

代理人 刘耿 万振雄

(51) Int. Cl.

C01G 3/05(2006.01)

(56) 对比文件

CN 102730743 A, 2012.10.17, 说明书第1-2页第[0007]-[0015]段.

CN 1903732 A, 2007.01.31, 全文.

CN 101717110 A, 2010.06.02, 全文.

KR 10-2010-0089372 A, 2010.08.12, 全文.

CN 102107978 A, 2011.06.29, 全文.

CN 102320703 A, 2012.01.18, 全文.

审查员 畅敏杰

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

一种碱式氯化铜的生产方法

(57) 摘要

本发明涉及一种碱式氯化铜的生产方法,包括步骤:(1)对酸性蚀刻废液进行除杂;(2)向反应釜中加入清水或碱式氯化铜生产母液,预热,然后将步骤(1)除杂后的酸性蚀刻废液和碱溶液加入到反应釜中,控制pH值及反应温度,形成碱式氯化铜,反应一段时间后放出部分物料,期间向反应釜中加入含氮化合物,使反应液中氨氮含量保持在一定范围内;(3)将步骤(2)中排出的物料进行过滤、滤渣进行精制后处理得碱式氯化铜;(4)将步骤(3)滤液进行压滤并通过交换柱除铜,然后调节pH使铵根转化为氨气,并进一步转化为氨水回用于生产。该方法所得碱式氯化铜粒度大、纯度高、成本低,实现了多种物料的综合回收利用,降低了废水排放。

1. 一种碱式氯化铜的制备方法,包括如下步骤:

(1) 除杂:在酸性蚀刻废液中加入氧化剂,然后加入无机碱将酸性蚀刻废液的 pH 值调节至 0.1-3 之间,除去杂质;

(2) 往合成釜中添加清水或碱式氯化铜生产母液,预热至 30-100℃;将步骤(1)除杂后的酸性蚀刻废液与氢氧化钠质量含量为 5-50%的碱溶液分别预热至 40-80℃后;然后按照除杂后的酸性蚀刻废液与氢氧化钠质量含量为 5-50%的碱溶液的体积流量比为 1:0.5-4 加入至合成釜中,并控制反应的 pH 值为 3-7,反应体系的温度在 50-100℃,逐渐形成碱式氯化铜;反应持续 0.6-6 小时后,放出占反应体系总体积 20-80%的物料,在放料的同时,持续加入除杂后的酸性蚀刻废液和氢氧化钠质量含量为 5-50%的碱溶液,使生产连续;在反应过程中,往反应釜中投加氯化铵或氨水,使反应液中的氨氮含量保持在 0.1-40g/L 范围内;

(3) 对从反应体系中放出来的物料进行过滤;所得滤液为碱式氯化铜生产母液;滤渣进行洗涤、抽滤、离心、干燥,即得到碱式氯化铜产品;

(4) 步骤(3)所得碱式氯化铜生产母液用压滤机进行压滤,再将压滤后的母液打入铜离子交换柱除铜;然后在常温下加碱液调节体系的 pH = 8-13,使铵根离子转化成氨分子,用压缩空气吹脱法去除母液的氨气分子,氨气用三级喷淋吸收制备氨水回用于生产;废水中所余的铵根离子,采用折点氯化法,加入漂水除去,制成的中水回用或经简单处理后达标排放;

铜离子交换柱吸附饱和后,用盐酸进行洗脱,所得含铜和氯化铵的洗脱液作为碱式氯化铜生产母液回用。

2. 如权利要求 1 所述的碱式氯化铜的制备方法,其特征在于:在步骤(1)中,所述氧化剂选自双氧水、氯酸钠或氯酸钾。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的碱式氯化铜的制备方法,其特征在于:在步骤(1)中,所述无机碱为氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠固体或其水溶液。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的碱式氯化铜的制备方法,其特征在于:在步骤(2)中,所述氢氧化钠质量含量为 5-50%的碱溶液为氢氧化钠质量含量为 5-50%的氢氧化钠溶液或氢氧化钠与碳酸钠和 / 或碳酸氢钠组成的混合碱液。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的碱式氯化铜的制备方法,其特征在于:在步骤(2)中,反应 pH 值为 4-7。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的碱式氯化铜的制备方法,其特征在于:在步骤(2)的反应过程中,加入相对于反应体系质量分数为 0.001-0.1%的氯化铵晶体或氨水。

7. 如权利要求 1 或 2 所述的碱式氯化铜的制备方法,其特征在于:在步骤(4)中,压缩空气吹脱法除氨氮过程中,体系的 pH 值为 11-12。

一种碱式氯化铜的生产方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种含铜蚀刻废液的回收利用方法,特别地涉及一种以酸性蚀刻废液为原料来制备动物饲料铜源添加剂——碱式氯化铜的方法,属于蚀刻废液处理领域和动物饲料的生产领域。

背景技术

[0002] 在动物养殖业中,铜元素是动物生长所必需的一种微量元素,在维持动物体的正常生理代谢、提高免疫力等方面发挥着重要的作用,能够参与血红素的合成和红细胞的成熟及成骨过程、毛发和皮毛的色素沉着和角质化过程。大量的喂养数据证明,添加铜可提供动物的生长速度、日进食量并可促进饲料的精细化和高品质化。

[0003] 作为最重要和最先开发的铜添加剂,硫酸铜长期以来一直是最普遍的铜元素来源。单就我国而言,迄今为止,大部分饲料中也都添加硫酸铜作为饲料添加剂,但硫酸铜在具有价格低廉的优势之外,也存在诸多的实质性缺陷:1. 其水溶性高,非常容易吸水,从而容易受潮结块,容易发生板结和腐蚀加工与生产设备。2. 其氧化作用较强,易被还原,从而能够破坏饲料中的维生素并导致脂肪酸败,从而在一定程度上破坏了饲料的营养成分。3. 硫酸铜的吸收利用率低,并对其余的微量元素,如铁、锌的吸收具有拮抗作用,极大地降低了饲料中微量元素的正常吸收,并影响了在动物体内的正常代谢和生物利用度。4. 当大量使用时,动物粪便中的可溶性铜含量高,大量排出时,对环境尤其是水体具有很大的污染能力。

[0004] 为了克服上述硫酸铜存在的诸多缺陷,人们进行了大量努力,最终认为碱式氯化铜是一种更为优越的铜源添加剂。碱式氯化铜作为一种中性盐,又名氧氯化铜、壬铜,与硫酸铜相比,其存在如下的优点:①. 不溶于水却极易快速地在动物的肠道中溶解,由于其水溶性低,因此不会分解产生铜阳离子,从而不会促进饲料的氧化,对饲料的破坏性比酸性盐尤其是硫酸铜更低,因此在饲料中的利用率高,从而提高了饲料维生素和油脂的稳定性以及动物组织中维生素的保存率。②. 吸潮性低,化学结构稳定,避免了硫酸铜因吸潮而氧化破坏饲料中营养成分的巨大缺陷,防止了饲料酸败变质,可有效地延长饲料的保质期。③. 能有效地改善动物对铜的吸收利用率,相比硫酸铜而言可提高生物学利用率高达21-41%,且不影响铁、锌等其它营养成分的吸收利用。④. 研究表明,家禽对碱式氯化铜的生物学利用率高于硫酸铜,在40℃储存21天后测定饲料中的植酸酶活力,发现碱式氯化铜比硫酸铜高16.7%。⑤. 由于其生物利用度和利用效率高,从而降低了其使用量,有利于保护环境,符合畜牧业的绿色可持续发展政策。

[0005] 碱式氯化铜的合成方法,一种由氯化铜和氢氧化钠或氢氧化铜进行反应而制得,例如:

[0006] CN101717110A 公开了将氢氧化铜浆料添加到氯化铜溶液中,在一定温度和pH值下进行反应,经过后处理后得到碱式氯化铜。

[0007] CN102432058A 公开了一种利用废铜生产碱式氯化铜的方法,首先将废铜进行除

杂,得到氯化铜溶液,然后与碱进行二次反应,经过一系列后处理得到碱式氯化铜。

[0008] 而自从电子工业迅猛发展以来,印制线路板蚀刻工序中通过化学腐蚀方法溶解铜的过程中产生了大量的酸、碱蚀刻废液,据简单统计,我国每年都产生数以万吨计的印制电路板蚀刻溶液(以下简称为“PCB 蚀刻废液”或“蚀刻废液”),这些废液中包含了大量的铜离子、其它重金属离子以及其它的高浓度有机污染物。在蚀刻废液中,铜离子的含量高达几十甚至数百克/升。若直接将这蚀刻废液直接排放,则一方面导致了严重的环境污染,另一方面造成了其中大量有工业应用价值的金属元素的浪费。因此,如何对 PCB 蚀刻废液进行综合利用回收和处理,是当前电子工业废弃物利用领域的研究热点。经过人们大量的努力,目前存在多种处理蚀刻溶液的方法,并可从中得到碱式氯化铜。

[0009] CN101391800A 公开了一种利用含铜蚀刻废液生产碱式氯化铜、五水硫酸铜的方法,是将酸性蚀刻废液和碱性蚀刻废液在严格控制加液条件和反应 pH 范围的条件下进行中和结晶反应,得到碱式氯化铜晶体,其中控制 pH 值为 4.9-5.3 之间。

[0010] CN101935121A 公开了一种碱性蚀刻废液的循环回收工艺,是向碱性蚀刻废液中加入盐酸和沉降剂,调整 pH 值,使碱性蚀刻液内的铜盐沉淀,产生氯化铜和氯化铵的混晶结构,然后进行固液分离,将固体铜盐进行纯化、转制得到碱式氯化铜或氧化铜。

[0011] CN102107978A 公开了一种电路板行业含铜蚀刻废液的资源化利用及无害化处理的方法,是将酸性和碱性蚀刻废液进行去除悬浮杂质的预处理后,将该预处理的酸性蚀刻废液和碱性蚀刻废液混合并投入晶种进行中和反应,得到碱式氯化铜。

[0012] 虽然开发了上述的多种现有技术,但迄今为止,这些方法仍存在多种缺陷和/或不足,如:1. 原料通常是酸性蚀刻废液和碱性蚀刻废液,而碱性蚀刻废液的产生量已日益减少,因此当中和酸性蚀刻废液时,有时需要以氨水代替,但该方法的缺点在于生产时需人为加入氨氮,增加了后续废水的处理难度和成本,同时这种工艺路线生产成本低、操作工序增加、劳动强度大、废气对环境污染较大,以及母液中氯化铵的主要蒸发回收系统(MVR)还不够成熟,压缩机头的腐蚀问题还没有很好地得以解决,并且回收的氯化铵品质较差;2. 大部分只是针对铜进行了回收,而对于滤液、废水等未进行进一步处理,导致了难以达到环保排放标准,而不得不投入更多的资金和设备进行后处理;3. 都是将碱性蚀刻废液和酸性蚀刻废液直接进行中和反应,由此导致后续的废水中包含了大量且多种的重金属离子,以及其它的多有机杂质,例如在此过程中产生的碱式氯化铜母液主要含有 1-5 g/L 的铜以及 30-60 g/L 的氨氮,如果不经处理直接排放,则会对环境造成严重污染,不符合环境保护的宗旨。而若要进行处理,则废水的处理难度极高,且处理成本高昂,严重影响了生产厂家的经济效益;4. 虽然现有技术中涉及到了加液条件和 pH 值的控制,但由于未对其它的多个条件进行优化和创造性挖掘,而使得所得到的产品中碱式氯化铜的含量不高,杂质也较多。

[0013] 基于现有技术中所存在的上述缺陷和不足,对于以蚀刻废液为原料制备碱式氯化铜,同时实现蚀刻废液的无害化处理和排放的高效、绿色、经济的方法仍存在需求。

发明内容

[0014] 为了解决上述缺陷,本发明人进行了潜心研究,在付出了大量创造性劳动后,完成了本发明。本发明提供了一种以酸性蚀刻废液为原料制备动物饲料铜源添加剂——碱式氯

化铜的方法。通过使用该方法,一方面可制得高纯度和高收率的碱式氯化铜,另一方面所得到的碱式氯化铜生产母液可进行回用,或经过简单的后处理即可达标排放。

[0015] 具体而言,本发明提供了一种以酸性蚀刻废液为原料制备碱式氯化铜的方法,所述方法包括如下步骤:

[0016] (1). 除杂:向酸性蚀刻废液中加入氧化剂,然后调节 pH 值,除去杂质;

[0017] (2). 制备:向反应釜中添加清水或碱式氯化铜生产母液并进行预热,将步骤(1)中除杂后的酸性蚀刻废液和碱溶液任选分别进行加热,然后分别加入到反应釜中,反应形成碱式氯化铜,排出部分物料,并连续加入除杂后酸性蚀刻废液和碱溶液;反应期间任选向反应釜中加入氯化铵或氨水;

[0018] (3). 将步骤(2)排出的物料进行过滤,所得滤液为碱式氯化铜生产母液;滤渣经过后处理,得到碱式氯化铜;

[0019] (4). 将步骤(3)的碱式氯化铜生产母液任选循环回步骤(2)中进行回用,或进行压滤,将压滤后的母液除去铜离子,并将除铜后的液体进行后处理,回收氨气,废水再处理进行回用或达标排放。

[0020] 在上述步骤(1)中,所述氧化剂选自双氧水、氯酸钠、氯酸钾、高氯酸钠、高氯酸钾中的任何一种或多种,其可为水溶液或固体形态,可根据酸性蚀刻废液中的金属等杂质含量而合适地选择其加入量。

[0021] 在上述步骤(1)中,调节 pH 值的手段是向酸性蚀刻废液中加入无机碱,非限定性地,可例举氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾中的任何一种或多种;通过加入无机碱,可将 pH 值调节为 0.1-3,该范围包括了其中的任何具体数值,非限定性地可例举 0.1、0.3、0.5、0.7、0.9、1.1、1.3、1.5、1.7、1.9、2.1、2.3、2.5、2.7、2.9 或 3.0。

[0022] 在上述步骤(2)中,对清水或碱式氯化铜生产母液进行预热的所述预热温度为 30-100℃,该范围包括了其中的任何具体数值,非限定性地可例举 30℃、40℃、50℃、60℃、70℃、80℃、90℃或 100℃。

[0023] 在上述步骤(2)中,向反应釜中添加清水或碱式氯化铜生产母液并进行预热,其中当第一次操作时,向反应釜中添加清水完成第一次循环。而当进行后续操作时,为了最大限度地利用原料及简化后续污水的处理,也可将之前操作过程产生的碱式氯化铜生产母液回用到该步骤(2)中,而无须加入清水。

[0024] 在上述步骤(2)中,所述碱溶液为氢氧化钠水溶液、氢氧化钾水溶液、氢氧化钠与碳酸钠的复合水溶液、氢氧化钾与碳酸钠的复合水溶液、氢氧化钠与碳酸氢钠的复合水溶液、氢氧化钾与碳酸氢钠的复合水溶液中的任何一种或多种的混合溶液,以氢氧化钠或氢氧化钾或氢氧化钠与氢氧化钾总量的质量浓度计为 5-50%,即氢氧化钠的质量浓度为 5-50%,或氢氧化钾的质量浓度为 5-50%,或(氢氧化钠+氢氧化钾)的质量浓度为 5-50%。这些浓度范围包括了其中的任何具体数值,非限定性地可例举 5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%或 50%。

[0025] 在上述步骤(2)中,对除杂后的酸性蚀刻废液和碱溶液进行加热的所述加热温度为 40-80℃,该范围包括了其中的任何具体数值,非限定性地可例举 40℃、50℃、60℃、70℃或 80℃。

[0026] 在上述步骤(2)中,除杂后酸性蚀刻废液与碱溶液加入到反应釜中的体积比为

1:0.5-4,在该范围内,能够较好地保证酸性蚀刻废液的铜离子、氯离子和氢氧化钠中的氢氧根离子按照 2:1:3 的比例合成得到晶型较好的碱式氯化铜晶体。若低于该流量比,则氢氧化钠的流量过大,导致直接生成了氢氧化铜沉淀,从而降低了碱式氯化铜的产量并严重影响了其纯度;若高于此流量比,则酸性蚀刻废液的流量过大,导致碱式氯化铜的晶体颗粒偏小,更为严重的是导致其中的铜不能完全反应,增大了后续废水处理的负担,而且不能最大程度地利用酸性蚀刻废液中的铜离子。该体积流量比范围包括了其中的任何具体数值,非限定性地可例举 1:0.5、1:1、1:1.5、1:2.0、1:2.5、1:3.0、1:3.5 或 1:4.0。

[0027] 在上述步骤 (2) 中,反应 pH 值为 3-7,非限定性地可例举 3、4、5、6 或 7,所述 pH 值优选为 4-7;反应温度为 50-100℃,在该温度范围内,能够生成晶型良好的碱式氯化铜晶体,该温度范围包括了其中的任何具体数值,非限定性地可例举 50℃、60℃、70℃、80℃、90℃ 或 100℃。

[0028] 在上述步骤 (2) 中,反应 0.6-6 小时后,如 0.6 小时、1 小时、1.5 小时、2 小时、2.5 小时、3 小时、3.5 小时、4 小时、4.5 小时、5 小时、5.5 小时或 6 小时后,排出部分物料;所排出的物料占反应总体积的 20-80%,非限定性地可例举 20%、30%、40%、50%、60%、70% 或 80%。

[0029] 在上述步骤 (2) 中,向反应釜中加入氯化铵或氨水,加入量为足以保持反应液中氨氮含量处于 0.1-40 g/L 的范围内,非限定性地可例举使氨氮含量为 0.5 g/L、5 g/L、10 g/L、15 g/L、20 g/L、25 g/L、30 g/L、35 g/L 或 40 g/L。

[0030] 在上述步骤 (3) 中,所述后处理是指化学领域中对固体产物进行处理任何公知常规技术手段,非限定性地可例举顺次进行抽滤、洗涤、离心、干燥,从而得到碱式氯化铜。

[0031] 在上述步骤 (4) 中,对来自步骤 (3) 的碱式氯化铜生产母液的压滤可使用压滤机、板框机等常规压滤设备来进行,为了操作方便及压滤效率计,优选使用压滤机。

[0032] 在上述步骤 (4) 中,压滤后母液除去铜离子的操作优选使用铜离子交换柱子,待交换柱饱和后,用盐酸洗脱,将洗脱液进行后处理,例如可为在常温下,向其中加入碱以调节体系的 pH 值,例如可调节到 8-13 的范围内,示例性可例举 8、9、10、11、12 或 13,优选 pH 为 11-12,在该范围内,铵根离子能够充分地转化为氨分子,氨氮去除率可高达 95-97%。然后,用压缩空气法吹脱去除该母液中的氨气分子,并将该氨气分子回收制备成氨水,该氨水可任选回用至上述步骤 (2) 中,例如可用三级喷淋进行吸收制备氨水。吹脱后废水中所残留的铵根离子,可采用折点氯化法,加入漂水(次氯酸钠溶液)除去,得到的中水可进行回用或继续经过简单的常规技术处理而得以达标排放。当在空气吹脱去除母液中氨气分子时的体系 pH 为 11-12 时,更有利于此时折点氯化法对氨氮的去除效果。能够使得处理后废水中的氨氮含量降低至低于 10 ppm,达到了广东省的一级排放标准。

[0033] 优选地,在上述步骤 (2) 中,控制反应体系的 pH 值为 4-7,若过低则产生碱式氯化铜铜泥,过高则生成了氢氧化铜沉淀,在 4-7 的 pH 范围内,则能够得到晶型良好的碱式氯化铜晶体。

[0034] 优选地,在上述步骤 (2) 中,在反应过程中,以质量百分比计,可加入为反应体系质量的 0.001-0.1% 的氯化铵或氨水作为结晶反应的诱发剂,从而可得到晶型良好的碱式氯化铜晶体。

[0035] 优选地,在上述步骤 (2) 中,可收集反应过程中可能产生的溢流液,然后与步骤 (3) 中的碱式氯化铜生产母液混合,并按照步骤 (4) 的操作进行后续处理。

[0036] 进一步地,本发明所述以酸性蚀刻废液为原料制备碱式氯化铜的方法包括如下步骤:

[0037] [1] 除杂:在酸性蚀刻废液中加入氧化剂,然后加入无机碱将酸性蚀刻废液的 pH 值调节至 0.1-3 之间,除去杂质;

[0038] [2] 往合成釜中添加清水或碱式氯化铜生产母液,预热至 30-100℃;将步骤 [1] 除杂后的酸性蚀刻废液与氢氧化钠质量含量为 5-50% 的碱溶液分别预热至 40-80℃ 后;然后按照除杂后的酸性蚀刻废液与氢氧化钠质量含量为 5-50% 的碱溶液的体积流量比为 1:0.5-4 加入至合成釜中,并控制反应的 pH 值为 3-7,反应体系的温度在 50-100℃,逐渐形成碱式氯化铜;反应持续 0.6-6 小时后,放出占反应体系总体积 20-80% 的物料,在放料的同时,持续加入除杂后的酸性蚀刻废液和氢氧化钠质量含量为 5-50% 的碱溶液,使生产连续;在反应过程中,往反应釜中投加氯化铵或氨水,使反应液中的氨氮含量保持在 0.1-40 g/L 范围内;

[0039] [3] 对从反应体系中放出来的物料进行过滤;所得滤液为碱式氯化铜生产母液;滤渣进行洗涤、抽滤、离心、干燥,即得到碱式氯化铜产品;

[0040] [4] 步骤 [3] 所得碱式氯化铜生产母液用压滤机进行压滤,再将压滤后的母液打入铜离子交换柱除铜;然后在常温下加碱液调节体系的 pH = 8-13,使铵根离子转化成氨分子,用压缩空气吹脱法去除母液的氨气分子,氨气用三级喷淋吸收制备氨水回用于生产;废水中所余的铵根离子,采用折点氯化法,加入漂水除去,制成的中水回用或经简单处理后达标排放;

[0041] 铜离子交换柱吸附饱和后,用盐酸进行洗脱,所得含铜和氯化铵的洗脱液作为碱式氯化铜生产母液回用。

[0042] 优选地,在上述步骤 [1] 中,所述氧化剂选自双氧水、氯酸钠或氯酸钾。

[0043] 优选地,在上述步骤 [1] 中,所述无机碱为氢氧化钠固体或其水溶液。

[0044] 优选地,在上述步骤 [2] 中,所述氢氧化钠质量含量为 5-50% 的碱溶液为氢氧化钠质量含量为 5-50% 的氢氧化钠溶液。

[0045] 优选地,在上述步骤 [2] 中,反应 pH 值为 4-7。

[0046] 优选地,在上述步骤 [2] 的反应过程中,加入相对于反应体系质量分数为 0.001-0.1% 的氯化铵晶体或氨水。

[0047] 优选地,在上述步骤 [4] 中,压缩空气吹脱法除氨氮过程中,体系的 pH 值为 11-12。

[0048] 通过采用本发明的所述方法,可得到优质的碱式氯化铜颗粒,粒度为 30-300 μm,含铜量高于 58.12%,产品纯度高于 99%。

[0049] 有现有技术相比,采用本发明的所述方法,产生了如下的有益效果:

[0050] 1. 以无机碱代替了现有技术中的碱性蚀刻废液,从而简化了处理步骤,取得了更好的铜回收效果;

[0051] 2. 通过向反应溶液中加入少量的铵根离子,配合合适的反应温度、pH 值以及酸性蚀刻废液与碱液比例,可以得到大颗粒的碱式氯化铜;

[0052] 3. 生产碱式氯化铜后的母液,氨氮含量在 0.1-40 g/L 范围内,经过采用压缩空气吹脱法、折点氯化法等操作,以及采用合适的 pH 值等技术手段,即可以达到排放标准,实现了良好的环境保护;

[0053] 4. 使用离子交换柱进行碱式氯化铜压滤后母液的除铜操作,并可将得到的洗脱液回用到反应中,实现了无害化循环封闭利用,一方面提高了原料利用效率,另一方面最大限度地实现了铜离子的综合回收利用。

具体实施方式

[0054] 下面通过具体的实施例对本发明进行详细说明,但应该理解,这些例举性实施方式仅用于举例和/或解释,并非对本发明的实际保护范围构成任何形式的任何限定,本发明的保护范围和技术实质也并非仅局限于此。

[0055] 为了更有代表性地阐述本发明的具体操作和所取得的技术效果,其中在实施例 1 至 7 的步骤 (3) 中所加入的均为本发明制备方法稳定后所得到的“碱式氯化铜生产母液”。

[0056] 实施例 1

[0057] (1) 将 5 m³含铜质量分数为 9 % 的酸性蚀刻废液打入除杂反应釜,加入 10 L 质量浓度为 30% 的高氯酸钠水溶液,反应 10 分钟,再加入氢氧化钠将其 pH 调至 1.3,反应 20 分钟后压滤,除去铅、砷、镉、汞、铁等杂质后滤液进入酸性蚀刻废液中间槽。

[0058] (2) 往 5.4 m³水中加入 600 kg 固体氢氧化钠和 68.5kg 固体碳酸钠,配成氢氧化钠质量浓度约为 10% 的氢氧化钠混合碱液。

[0059] (3) 将含有 600 mg/L 铜以及 15 g/L 氨氮的碱式氯化铜生产母液预热到 70℃,按照体积流量比例为 1:1.5 加入步骤 (1) 中所得除杂后酸性蚀刻废液以及步骤 (2) 中所得混合碱液,充分搅拌,控制 pH 在 6.0-6.5 之间,在 50℃ 下反应 4 小时后,放出占反应体系总体积 50% 的物料,经抽滤、洗涤、离心、干燥后得到含铜 59.19%、颗粒大小为 189 μm 左右的墨绿色碱式氯化铜晶体;其中,抽滤得到的滤液,即碱式氯化铜生产母液可进行回用(即用作预热至 70℃ 的前述碱式氯化铜生产母液),或者进行后续步骤 (4) 的操作。

[0060] (4) 检测步骤 (3) 过滤得到的滤液,其含有 7560 mg/L 的氨氮含量,用压滤机压滤后,然后将滤液打入铜离子交换柱,使得出水[即除铜后母液,下同]中的铜含量 < 0.5 mg/L,再将出水用 0.21 m³质量分数为 50 % 氢氧化钠溶液调节 pH 为 11.5,然后将其打入吹脱塔中,压缩空气常温吹脱,出水中的氨氮浓度降低至 267.8 mg/L, pH 为 11 左右。将吹脱出的氨气用三级喷淋吸收以制备氨水产品。采用折点氯化法,向吹脱塔的出水中添加 133.9 kg 漂水,曝气处理,最后的出水含氨氮降低至 < 10 mg/L, pH 为 8-9 之间,达到广东省一级排放标准后达标排放或回用于生产过程中以补充用水、洗涤产品、清洗设备。

[0061] 实施例 2

[0062] 除步骤 (3) 中加入反应体系质量的 0.05% 的氯化铵晶体作为结晶诱发剂外,与实施例 1 相同的方式进行操作。结果碱式氯化铜的结晶生成速度大为加快,反应时间缩短为 1.5 小时,得到含铜 59.24%、颗粒大小为 195 μm 左右的墨绿色碱式氯化铜晶体。

[0063] 实施例 3

[0064] 除步骤 (3) 中按照体积流量比例为 1:0.5 加入步骤 (1) 中所得除杂后酸性蚀刻废液以及步骤 (2) 中所得混合碱液外,与实施例 1 相同的方式进行操作。结果得到含铜 59.14%、颗粒大小为 175 μm 左右的墨绿色碱式氯化铜晶体。

[0065] 实施例 4-6

[0066] 除步骤 (3) 中反应温度分别为 65℃、80℃ 和 95℃ 外,与实施例 1 相同的方式进

行操作。结果得到含铜均高于 59.2%、颗粒大小为均大于 185 μm 的墨绿色碱式氯化铜晶体。

[0067] 实施例 7

[0068] (1) 将 5 m^3 含铜质量分数为 9 % 的酸性蚀刻废液打入除杂反应釜, 通入氧气鼓泡反应 10 分钟后, 再加入三乙胺将其 pH 调至 2.5, 反应 20 分钟后压滤, 除去铅、砷、镉、汞、铁等杂质后滤液进入酸性蚀刻废液中间槽。

[0069] (2) 往 4.4 m^3 水中加入 500 kg 固体氢氧化钾和 100 kg 固体碳酸氢钠, 配成氢氧化钾质量浓度约为 10% 的氢氧化钾混合碱液。

[0070] (3) 将含有 580 mg/L 铜以及 17 g/L 氨氮的碱式氯化铜母液预热到 50 $^{\circ}\text{C}$, 按照体积流量比例为 1:3.5 分别加入步骤 (1) 中所得除杂后酸性蚀刻废液以及步骤 (2) 中所得混合碱液, 充分搅拌, 控制 pH 在 4.5-5.0 之间, 反应 3 小时后, 放出占反应体系总体积 20% 的物料, 经抽滤、洗涤、离心、干燥后得到含铜 59.39%、颗粒大小为 205 μm 左右的墨绿色碱式氯化铜晶体; 其中, 抽滤得到的滤液, 即碱式氯化铜生产母液可进行回用 (即用作预热至 50 $^{\circ}\text{C}$ 的前述碱式氯化铜生产母液), 或者进行后续步骤 (4) 的操作。

[0071] (4) 检测步骤 (3) 过滤得到的滤液, 其含有 7845 mg/L 的氨氮含量, 用压滤机压滤后, 然后将滤液打入铜离子交换柱, 使得出水 [即除铜后母液, 下同] 中的铜含量 < 0.48 mg/L, 再将出水用 0.24 m^3 质量分数为 40 % 氢氧化钠溶液调节 pH 为 12, 然后将其打入吹脱塔中, 压缩空气常温吹脱, 出水中的氨氮浓度降低至 245.3 mg/L, pH 为 11 左右。将吹脱出的氨气用三级喷淋吸收以制备氨水产品。采用折点氯化法, 向吹脱塔的出水中添加 131.2 kg 漂水, 曝气处理, 最后的出水含氨氮降低至 < 9.8 mg/L, pH 为 8-9 之间, 达到广东省一级排放标准后达标排放或回用于生产过程中以补充用水、洗涤产品、清洗设备。

[0072] 实施例 8

[0073] (1) 将 5 m^3 含铜质量分数为 9 % 的酸性蚀刻废液打入除杂反应釜, 加入 10 L 双氧水, 反应 20 分钟, 再加入三乙胺将其 pH 调至 0.5, 反应 15 分钟后压滤, 除去铅、砷、镉、汞、铁等杂质后, 滤液进入酸性蚀刻废液中间槽。

[0074] (2) 向反应釜中加入去 1 m^3 去离子水并预热至 50 $^{\circ}\text{C}$ 。向 5.4 m^3 水中加入 600 kg 固体氢氧化钠和 68.5 kg 固体碳酸钠, 配成以氢氧化钠计质量浓度约为 10% 的氢氧化钠混合碱液。

[0075] (3) 将含有 600 mg/L 铜以及 15 g/L 氨氮的碱式氯化铜母液预热到 70 $^{\circ}\text{C}$, 按照体积流量比例为 1:1.5 分别加入除杂后的酸性蚀刻废液以及氢氧化钠混合溶液, 控制 pH 在 6.0-6.5 之间, 反应 4 小时后, 共消耗酸性蚀刻废液 5.41 t, 10% 的氢氧化钠混合碱液 6.1 t。放出占反应体系总体积 20% 的物料, 过滤、洗涤、抽滤、离心、干燥后得到含铜 59.19%、颗粒大小为 189 μm 左右的墨绿色碱式氯化铜晶体 810 kg。

[0076] (4) 步骤 (3) 过滤得到的滤液经检测, 其含有 7560 mg/L 的氨氮, 用压滤机压滤后, 然后将滤液打入铜离子交换柱, 使得出水铜含量 < 0.5 mg/L, 再将出水用 0.21 m^3 质量分数为 50 % 氢氧化钠溶液调节 pH 为 11.5, 然后将其打入吹脱塔中, 常温吹脱, 出水氨氮浓度为 267.8 mg/L, pH 为 11 左右, 氨气用三级喷淋吸收制备氨水产品。采用折点氯化法, 往吹脱塔的出水中添加 133.9 kg 漂水, 曝气处理, 最后出水含氨氮 < 10 mg/L, pH 为 8-9 之间, 达到广东省一级排放标准后达标排放或回用于生产过程中以补充用水、洗涤产品、清洗

设备。

[0077] 实施例 9

[0078] (1) 将 5.5 m³含铜质量分数为 9.5 % 的酸性蚀刻废液打入除杂反应釜,在充分搅拌的情况下,加入 15 L 氯酸钠,反应 10 分钟,再加入氢氧化钠将其 pH 调至 1.5,反应 20 分钟后压滤,除去铅、砷、镉、汞、铁等杂质后滤液进入酸性蚀刻废液中间槽。

[0079] (2) 往 5.5 m³水中加入 786 kg 固体氢氧化钠,配成氢氧化钠质量浓度为 12.5% 的氢氧化钠溶液。

[0080] (3) 将含有 743 mg/L 铜以及 11 g/L 氨氮的碱式氯化铜母液预热到 75℃,按照体积流量比例为 1:2 分别加入除杂后的酸性蚀刻废液以及氢氧化钠溶液,控制 pH 在 6.5~7.0 之间,反应 4 小时后,共消耗酸性蚀刻废液 5.5 t,12.5% 的氢氧化钠溶液 5.6 t。放出占反应体系总体积 25% 的物料,过滤、洗涤、抽滤、离心、干燥后得到含铜 59.21%,颗粒大小为 208 μm 左右的墨绿色碱式氯化铜晶体 875 kg。

[0081] (4) 步骤 (3) 过滤得到的滤液经检测,其含有 6250 mg/L 的氨氮,用压滤机压滤后,然后将滤液打入高效铜离子交换柱,使得出水铜含量 < 0.5 mg/L,再将出水用 107.29 kg 氧化钙调节 pH 为 11.8,然后将其打入吹脱塔中,常温吹脱,出水氨氮浓度为 187.5 mg/L,pH 为 11 左右,氨气用三级喷淋吸收制备氨水产品。采用折点氯化法,往吹脱塔出水中添加 93.75 kg 漂水,曝气处理,最后出水含氨氮 < 10 mg/L,pH 为 8~9 之间,达到广东省一级排放标准后达标排放或回用于生产过程中以补充用水、洗涤产品、清洗设备。

[0082] 实施例 10

[0083] (1) 将 4.5 m³含铜质量分数为 8.5 % 的酸性蚀刻废液打入除杂反应釜,加入 8L 双氧水,反应 10 分钟,再加入氢氧化钠将其 pH 调至 1.0,反应 20 分钟后压滤,除去铅、砷、镉、汞、铁等杂质后滤液进入酸性蚀刻废液中间槽。

[0084] (2) 往 4.5 m³水中加入 500 kg 固体氢氧化钠和 55.6 kg 固体碳酸氢钠,配成质量浓度约为 10% 的氢氧化钠混合碱液。

[0085] (3) 将含有 652 mg/L 铜以及 8g/L 氨氮的碱式氯化铜母液预热到 70℃,按照体积流量比例为 1:1 分别加入除杂后的酸性蚀刻废液以及氢氧化钠混合溶液,控制 pH 在 4.0~4.5 之间,反应 4 小时后,共消耗酸性蚀刻废液 4.98 t,10% 的氢氧化钠混合碱液 5.01 t。放出占反应体系总体积 30% 的物料,过滤、洗涤、抽滤、离心、干燥后得到含铜 59.17%,颗粒大小为 222 μm 左右的深绿色碱式氯化铜晶体 755 kg。

[0086] (4) 步骤 (3) 过滤得到的滤液经检测,其含有 7133 mg/L 的氨氮,用压滤机压滤后,然后将滤液打入铜离子交换柱,使得出水铜含量 < 0.5 mg/L,再将出水用 122.48 kg 石灰调节 pH 为 11.8,然后将其打入吹脱塔中,常温吹脱,出水氨氮浓度为 228.32 mg/L,pH 为 11 左右,氨气用三级喷淋吸收制备氨水产品。采用折点氯化法,往吹脱塔的出水中添加 114.16 kg 漂水,曝气处理,最后出水含氨氮 < 10 mg/L,pH 为 8~9 之间,达到广东省一级排放标准后达标排放或回用于生产过程中以补充用水、洗涤产品、清洗设备。

[0087] 对比例 1

[0088] 除步骤 (3) 中反应 pH 值控制在 ≥ 7.5 外,以与实施例 1 相同的方式进行操作。结果最终所得的产物为氢氧化铜沉淀,而非碱式氯化铜。

[0089] 对比例 2

[0090] 除步骤(3)中反应pH值控制在 ≤ 3.5 外,以与实施例1相同的方式进行操作。结果最终所得的产物基本上为碱式氯化铜铜泥,颗粒度 $10-20\ \mu\text{m}$,且含铜量最高仅为55.3%。

[0091] 对比例 3-5

[0092] 除步骤(3)中分别按照体积流量比例为 $1:0.4$ 、 $1:0.3$ 和 $1:0.2$ 而加入步骤(1)中所得除杂后酸性蚀刻废液以及步骤(2)中所得混合碱液外,以与实施例1相同的方式进行操作。

[0093] 结果得到的基本上为碱式氯化铜铜泥,颗粒度均 $< 8\ \mu\text{m}$,且酸性蚀刻废液中的铜离子反应率(即生成碱式氯化铜的比例)最高仅为20%,大部分进入随后的废水中,导致后处理难度增大。

[0094] 对比例 6-8

[0095] 除步骤(3)中分别按照体积流量比例为 $1:5$ 、 $1:8$ 和 $1:12$ 而加入步骤(1)中所得除杂后酸性蚀刻废液以及步骤(2)中所得混合碱液外,以与实施例1相同的方式进行操作。

[0096] 结果得到的产物基本上为氢氧化铜沉淀,而非碱式氯化铜。

[0097] 对比例 9-10

[0098] 除步骤(3)中反应温度分别为 20°C 、 30°C 和 45°C 外,以与实施例1相同的方式进行操作。

[0099] 结果得到颗粒大小为均小于 $20\ \mu\text{m}$ 的碱式氯化铜铜泥。

[0100] 对比例 11-13

[0101] 除步骤(3)中反应温度分别为 110°C 、 130°C 和 150°C 外,以与实施例1相同的方式进行操作。

[0102] 结果得到颗粒大小为均小于 $25\ \mu\text{m}$ 的碱式氯化铜铜泥。

[0103] 对比例 14

[0104] 采用与实施例3相同的工艺,区别在于步骤(3)中,pH值控制 $2-2.5$,所得碱式氯化铜为碱式氯化铜铜泥,颗粒度 $10\ \mu\text{m}$,需经过调高pH值至 5.5 反应 3h 后,得到含铜量58.77%的产品。

[0105] 对比例 15

[0106] 采用与实施例3相同的工艺,区别在于步骤(3)中,反应体系的温度控制在 30°C ,得到的基本上是碱式氯化铜铜泥。

[0107] 对比例 16

[0108] 采用与实施例3相同的工艺,区别在于步骤(3)中,所述除杂后的酸性蚀刻废液与氢氧化钠溶液的体积流量比为 $1:5$,得到的基本上是氢氧化铜铜泥。

[0109] 应当理解,这些实施例的用途仅用于说明本发明而非意欲限制本发明的保护范围。此外,也应理解,在阅读了本发明的技术内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动、修改和/或变型,所有的这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的保护范围之内。