



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104711636 A

(43) 申请公布日 2015. 06. 17

(21) 申请号 201510070381. 5

(22) 申请日 2015. 02. 11

(71) 申请人 昆山市益民环保技术开发有限公司

地址 215300 江苏省苏州市昆山市巴城镇夏
东村

(72) 发明人 石祥阁

(51) Int. Cl.

C25C 1/12(2006. 01)

C02F 9/06(2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

印刷电路板酸性蚀刻废液处理方法

(57) 摘要

本发明提供一种印刷电路板酸性蚀刻废液处理方法,包括以下步骤:步骤 a:将待处理的酸性蚀刻废液加入离子膜电解槽中;步骤 b:当所述酸性蚀刻废液中的铜浓度低于 12 克 / 升时,对所述酸性蚀刻废液以 2000A 的电流量持续电解,通过连接于所述离子膜电解槽的水循环温控系统将所述酸性蚀刻废液温度控制在 40°C ~45°C,生成高纯度金属铜;步骤 c:当所述酸性蚀刻废液中的铜浓度低于 12 克 / 升时,以 1000A 的电流量持续电解,生成高纯度金属铜。本发明不仅处理后废水中铜含量可以达标排放,更有产生的纯度高达 99. 95% 以上的电解铜板为产品,价值远高于普通中和沉淀法产生的粗硫酸铜,具有明显的经济效益与社会效益。

1. 印刷电路板酸性蚀刻废液处理方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

步骤 a :将待处理的酸性蚀刻废液加入离子膜电解槽中,所述离子膜电解槽两侧分别放置有与所述离子膜电解槽连通的密封集液槽,通过电泵将所述酸性蚀刻废液在离子膜电解槽及密封集液槽之间循环流动;

步骤 b :当所述酸性蚀刻废液中的铜浓度低于 12 克 / 升时,对所述酸性蚀刻废液以 2000A 的电流量持续电解,通过连接于所述离子膜电解槽的水循环温控系统将所述酸性蚀刻废液温度控制在 40℃ ~45℃,生成高纯度金属铜;

步骤 c :当所述酸性蚀刻废液中的铜浓度低于 12 克 / 升时,以 1000A 的电流量持续电解,并通过水循环温控系统将所述酸性蚀刻废液温度控制在 40℃ ~45℃,生成高纯度金属铜;

步骤 d :将电解后的酸性蚀刻废液通过中空膜进行过滤掉残余的铜,再将滤液放置于在密封储存池中;

步骤 e :将步骤 a 及步骤 b 中电解产生的氯气通过抽风机抽取至所述密封储存池中,当所述密封储存池中氯气含量达到设定浓度后,将所述滤液进行污水处理厂进行处理。

2. 根据权利要求 1 所述的印刷电路板酸性蚀刻废液处理方法,其特征在于,所述水循环温控系统包括连通于所述离子膜电解槽的温控池及设于所述温控池中的散热管,通过散热管及温控池将所述酸性蚀刻废液温度控制在 40℃ ~45℃。

3. 根据权利要求 1 所述的印刷电路板酸性蚀刻废液处理方法,其特征在于,所述步骤 e 还包括:通过水封冲洗设备对密封储存池进行高压水洗,使得所述密封储存池中的氯气完全溶于滤液中。

4. 根据权利要求 3 所述的印刷电路板酸性蚀刻废液处理方法,其特征在于,所述中空膜为纳米中空膜。

印刷电路板酸性蚀刻废液处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及印刷电路板技术领域，尤其是涉及一种印刷电路板酸性蚀刻废液处理方法。

背景技术

[0002] 近年来随着电子行业的迅猛发展，作为电子工业基础环节—印制电路板行业一直保持 10-20% 的年增长速度，目前国内有多种规模的印制电路板生产企业 4500 多家，月产量达到 1.8 亿平方米。

[0003] 在印制电路板的制造过程中，需要消耗大量精铜，据统计国内的印制电路板生产企业精铜消耗量在 8 万吨 / 月以上，产出的铜蚀刻废液中总铜量在 6 万吨 / 月以上，而铜是一种存在于土壤及人畜体内的重金属元素，土壤中含量一般在 0.2ppm 左右，过量的铜会与人畜体内的酶发生沉淀 / 络合反应，发生酶中毒而丧失生理功能。自然界中的铜通过水体、植物等转移至人畜体内，如果摄入量过高，将使人畜体内的微量元素平衡遭到破坏，导致重金属在体内的不正常积累，产生致病变性、致癌性等结果。这样，在印制电路板的制造过程中产生的大量铜蚀刻废液，如不及时有效处理，无疑会对环境尤其是印制电路板厂周边地区的水资源和土壤造成了严重污染隐患。

[0004] 中国的工业废水排放标准中，铜的监控指标为 0.5ppm，饮用水标准为 0.03ppm，欧美的相关标准则更加严厉。由于印制电路板加工产生的废铜蚀刻液中，铜含量为几十至上百克 / 升，因此，国家环保部将印制电路板废铜蚀刻液（废蚀铜液）定位为危险液体废物，规定就地处理，禁止越境转移。

[0005] 酸性蚀刻废液的回收铜有如下几种方法：

1、置换法：此方法一般是用酸性蚀刻液与少量的碱性蚀刻液或氨水中和，使酸性蚀刻液中的酸度降低，然后在向其中投入工业铁片，利用铁的活性将铜置换出来，该法在生产反应过程中会放热并产生大量的水蒸气、氯气和氯化氢气体，置换完成后须排放大量的废水，其排放的废水中含有大量的 Cl⁻、氨氮和 Fe³⁺，不但污染环境而且蚀刻液中有效组份无法再生利用。

[0006] 2、简单工艺膜电解法：此方法是采用具有耐活性 Cl⁻ 的阳极对酸性蚀刻废液进行隔膜电解，但由于 Cl⁻ 较高，电解后产生的电解金属铜为粉状，电解是容易产生大量的氯气和氢气，危险性极高，且阳极和离子膜消耗非常快，废液电解时无温控系统、无废液电解循环系统，氯气处理系统很简单，生产运行成本极高。电耗也往往由于离子膜对铜离子迁移的阻力、电解液中某些金属离子的累积存在等原因而高于标准电解铜的三倍以上，故其工业化应用存在一定经济、环保和技术上的难度。

[0007] 3、硫酸蒸馏电积法：此方法是在酸性蚀刻液中加入硫酸进行减压蒸馏，利用硫酸与盐酸的沸点和挥发性不同蒸馏分离回收 HCl 并生产硫酸铜，该法需加入大量的硫酸将氯化铜置换成硫酸铜，而且氯化铜并不能完全被硫酸置换成硫酸铜，导致电解时产生氯气，生产工艺复杂，危险性高。

[0008] 4、直接蒸馏萃取法：此方法是首先利用减压蒸馏，把酸性蚀刻液中的 HCl 分离出来，蒸馏余液用溶液萃取一电积的方法回收金属铜。但是由于直接蒸馏分离 HCl 效果差，蒸馏余液酸浓度仍然很高，导致萃取效率低下，无实际推广价值。

[0009] 5、酸性体系萃取法：酸性蚀刻液用水和碱性物质将 PH 值调整到 1~3，在酸性体系下用适合酸性体系下萃取的萃取剂萃取铜一反萃，生产电解铜，酸性蚀刻液 PH 值调整到 1~3 时酸性体系下萃取能力低下，铜萃取一定量后，萃余液 PH 值下降萃取失效、需加大量自来水稀释调整 PH 值到 1~3 反复进行萃取，萃余液十倍增量含有大量稀盐酸排放造成资源浪费和新的环境污染，给企业增加了环保处理难度。

[0010] 针对印制电路板加工过程中产生的大量高含铜酸性蚀刻废液，常见的处理是采取简单的中和沉淀方法回收硫酸铜等中间产品，此方法排放的废水中含铜量高达数克 / 升，即使是一些较大型的处理厂，其外排水中铜浓度也常高于 1ppm，回收的硫酸铜因为工艺特点造成纯度不高，产品附加值不大。

发明内容

[0011] 本发明要解决的技术问题在于，针对现有技术的缺陷，提供一种印刷电路板酸性蚀刻废液处理方法，不仅经此处理后排放的废水中铜含量可以达标排放，更可产生高纯度的电解铜板。

[0012] 为了解决上述技术问题，本发明提供一种印刷电路板酸性蚀刻废液处理方法，所述方法包括以下步骤：

步骤 a：将待处理的酸性蚀刻废液加入离子膜电解槽中，所述离子膜电解槽两侧分别放置有与所述离子膜电解槽连通的密封集液槽，通过电泵将所述酸性蚀刻废液在离子膜电解槽及密封集液槽之间循环流动；

步骤 b：当所述酸性蚀刻废液中的铜浓度低于 12 克 / 升时，对所述酸性蚀刻废液以 2000A 的电流量持续电解，通过连接于所述离子膜电解槽的水循环温控系统将所述酸性蚀刻废液温度控制在 40℃ ~45℃，生成高纯度电解铜板；

步骤 c：当所述酸性蚀刻废液中的铜浓度低于 12 克 / 升时，以 1000A 的电流量持续电解，并通过水循环温控系统将所述酸性蚀刻废液温度控制在 40℃ ~45℃，生成高纯度电解铜板；

步骤 d：将电解后的酸性蚀刻废液通过中空膜进行过滤掉残余的铜，再将滤液放置于在密封储存池中；

步骤 e：将步骤 a 及步骤 b 中电解产生的氯气通过抽风机抽取至所述密封储存池中，当所述密封储存池中氯气含量达到设定浓度后，将所述滤液进行污水处理厂进行处理。

[0013] 进一步，在上述印刷电路板酸性蚀刻废液处理方法中，所述水循环温控系统包括连通于所述离子膜电解槽的温控池及设于所述温控池中的散热管，通过散热管及温控池将所述酸性蚀刻废液温度控制在 40℃ ~45℃。

[0014] 进一步，在上述印刷电路板酸性蚀刻废液处理方法中，所述中空膜为纳米中空膜。

[0015] 进一步，在上述印刷电路板酸性蚀刻废液处理方法中，所述步骤 e 还包括：通过水封冲洗设备对密封储存池进行高压水洗，使得所述密封储存池中的氯气完全溶于滤液中。

[0016] 本发明印刷电路板酸性蚀刻废液处理方法不仅处理后废水中铜含量可以达标排

放,更有产生的纯度高达 99.95% 以上的电解铜板为产品,价值远高于普通中和沉淀法产生的粗硫酸铜,具有明显的经济效益与社会效益。

具体实施方式

[0017] 以下结合具体实施例说明本发明的印刷电路板酸性蚀刻废液处理方法。

[0018] 实施例 1 :

将待处理的酸性蚀刻废液加入离子膜电解槽中,所述离子膜电解槽两侧分别放置有与所述离子膜电解槽连通的密封集液槽,通过电泵将所述酸性蚀刻废液在离子膜电解槽及密封集液槽之间循环流动;这样让两集液槽与离子膜电解槽用管道相互连通,用电泵将酸性蚀刻废液循环起来进行电解,这样可以铜离子更活跃,在相同的电流下,便于酸性蚀刻废液高速电解。

[0019] 将酸性蚀刻废液放入离子膜电解密封槽后,根据酸性蚀刻废液中含铜量多少,进行调配电流量大小进行电解,当检测到所述酸性蚀刻废液中的铜浓度低于 12 克 / 升时,对所述酸性蚀刻废液以 2000A 的电流量持续电解,通过连接于所述离子膜电解槽的水循环温控系统将所述酸性蚀刻废液温度控制在 40℃,生成高纯度电解铜板。

[0020] 而随着废液中含铜量的降低,电流量也随之调至低电流进行持续电解。当检测到所述酸性蚀刻废液中的铜浓度低于 12 克 / 升时,以 1000A 的电流量持续电解,并通过水循环温控系统将所述酸性蚀刻废液温度控制在 40℃,生成高纯度电解铜板。所述酸性蚀刻废液在持续电解时其温度会升高,会影响酸性蚀刻废液电解速度,所以将酸性蚀刻废液通过水循环温控系统进行循环电解,有利于提高废液的电解速度与电解铜的质量。

[0021] 将电解后的酸性蚀刻废液通过中空膜进行过滤掉残余的铜,所述中空膜为纳米技术中空膜,所以通过中空膜过滤后的电后液中铜含量为零,中空膜过滤来的铜可以回收处理,将滤液放置于在密封储存池中。

[0022] 将上述步骤电解产生的氯气通过抽风机抽取至所述密封储存池中,并通过水封冲洗设备对密封储存池进行高压水洗,使得所述密封储存池中的氯气完全溶于滤液中。当所述密封储存池中氯气含量达到设定浓度后,将所述滤液进行污水处理厂进行处理。

[0023] 实施例 2 :

将待处理的酸性蚀刻废液加入离子膜电解槽中,所述离子膜电解槽两侧分别放置有与所述离子膜电解槽连通的密封集液槽,通过电泵将所述酸性蚀刻废液在离子膜电解槽及密封集液槽之间循环流动;这样让两集液槽与离子膜电解槽用管道相互连通,用电泵将酸性蚀刻废液循环起来进行电解,这样可以铜离子更活跃,在相同的电流下,便于酸性蚀刻废液高速电解。

[0024] 将酸性蚀刻废液放入离子膜电解密封槽后,根据酸性蚀刻废液中含铜量多少,进行调配电流量大小进行电解,当检测到所述酸性蚀刻废液中的铜浓度低于 12 克 / 升时,对所述酸性蚀刻废液以 2000A 的电流量持续电解,通过连接于所述离子膜电解槽的水循环温控系统将所述酸性蚀刻废液温度控制在 45℃,生成高纯度电解铜板。

[0025] 而随着废液中含铜量的降低,电流量也随之调至低电流进行持续电解。当检测到所述酸性蚀刻废液中的铜浓度低于 12 克 / 升时,以 1000A 的电流量持续电解,并通过水循环温控系统将所述酸性蚀刻废液温度控制在 45℃,生成高纯度电解铜板。所述酸性蚀刻废

液在持续电解时其温度会升高,会影响酸性蚀刻废液电解速度,所以将酸性蚀刻废液通过水循环温控系统进行循环电解,有利于提高废液的电解速度与电解铜的质量。

[0026] 将电解后的酸性蚀刻废液通过中空膜进行过滤掉残余的铜,所述中空膜为纳米技术中空膜,所以通过中空膜过滤后的电后液中铜含量为零,中空膜过滤来的铜可以回收处理,将滤液放置于在密封储存池中。

[0027] 将上述步骤电解产生的氯气通过抽风机抽取至所述密封储存池中,并通过水封冲洗设备对密封储存池进行高压水洗,使得所述密封储存池中的氯气完全溶于滤液中。当所述密封储存池中氯气含量达到设定浓度后,将所述滤液进行污水处理厂进行处理。

[0028] 实施例 3 :

将待处理的酸性蚀刻废液加入离子膜电解槽中,所述离子膜电解槽两侧分别放置有与所述离子膜电解槽连通的密封集液槽,通过电泵将所述酸性蚀刻废液在离子膜电解槽及密封集液槽之间循环流动;这样让两集液槽与离子膜电解槽用管道相互连通,用电泵将酸性蚀刻废液循环起来进行电解,这样可以铜离子更活跃,在相同的电流下,便于酸性蚀刻废液高速电解。

[0029] 将酸性蚀刻废液放入离子膜电解密封槽后,根据酸性蚀刻废液中含铜量多少,进行调配电流量大小进行电解,当检测到所述酸性蚀刻废液中的铜浓度低于 12 克 / 升时,对所述酸性蚀刻废液以 2000A 的电流量持续电解,通过连接于所述离子膜电解槽的水循环温控系统将所述酸性蚀刻废液温度控制在 43℃,生成高纯度电解铜板。

[0030] 而随着废液中含铜量的降低,电流量也随之调至低电流进行持续电解。当检测到所述酸性蚀刻废液中的铜浓度低于 12 克 / 升时,以 1000A 的电流量持续电解,并通过水循环温控系统将所述酸性蚀刻废液温度控制在 43℃,生成高纯度电解铜板。所述酸性蚀刻废液在持续电解时其温度会升高,会影响酸性蚀刻废液电解速度,所以将酸性蚀刻废液通过水循环温控系统进行循环电解,有利于提高废液的电解速度与电解铜的质量。

[0031] 将电解后的酸性蚀刻废液通过中空膜进行过滤掉残余的铜,所述中空膜为纳米技术中空膜,所以通过中空膜过滤后的电后液中铜含量为零,中空膜过滤来的铜可以回收处理,将滤液放置于在密封储存池中。

[0032] 将上述步骤电解产生的氯气通过抽风机抽取至所述密封储存池中,并通过水封冲洗设备对密封储存池进行高压水洗,使得所述密封储存池中的氯气完全溶于滤液中。当所述密封储存池中氯气含量达到设定浓度后,将所述滤液进行污水处理厂进行处理。

[0033] 相比于现有技术,本发明印刷电路板酸性蚀刻废液处理方法不仅处理后废水中铜含量可以达标排放,更有产生的纯度高达 99. 95% 以上的金属铜为产品,价值远高于普通中和沉淀法产生的粗硫酸铜,具有明显的经济效益与社会效益。

[0034] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。