



(12)发明专利申请



(10)申请公布号 CN 111663155 A

(43)申请公布日 2020.09.15

(21)申请号 202010637375.4

(22)申请日 2020.07.03

(71)申请人 秦艺铷

地址 641300 四川省资阳市乐至县通旅镇
高庙村2组

(72)发明人 秦艺铷

(74)专利代理机构 重庆百润洪知识产权代理有
限公司 50219

代理人 陈万江

(51)Int.Cl.

C25C 1/12(2006.01)

C25C 7/06(2006.01)

C23F 1/18(2006.01)

C23F 1/46(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种硝酸铜废削铜液综合回收处理方法

(57)摘要

本发明公开了一种硝酸铜废削铜液综合回收处理方法,涉及金属回收技术,旨在解决纯度无法达到1#标准阴极铜的要求和无法回用电积后液的问题,其技术方案要点是:对硝酸铜废削铜液进行浓缩;浓缩后的硝酸铜溶液加入适量浓硫酸;向浓缩后的硝酸铜中加入适量缓蚀剂;配置后的硝酸铜溶液经电解系统进行电积,得到化学成份达到1号铜产品标准的阴极铜产品。本发明的一种硝酸铜废削铜液综合回收处理方法,提高铜产品的纯度,确保其化学成份达到1#标准阴极铜的要求,实现电积提取铜-PCB蚀刻的循环,有效降低生产成本并减少排放。

1. 一种硝酸铜废削铜液综合回收处理方法,其特征在于:包括以下步骤:

1) 对硝酸铜废削铜液浓缩得到高浓度硝酸铜溶液,其中铜离子浓度为50-120g/L,硝酸根离子为100-350g/L;

2) 对步骤1)中得到的高浓度硝酸铜溶液通过移液管向溶液底部加入浓度为98%的浓硫酸,配制高浓度硝酸铜混合前液;

3) 在步骤2)中配制的高浓度硝酸铜混合前液中加入配置好的硝酸缓蚀剂,配制硝酸铜电积前液;

4) 将步骤3)中配制的硝酸铜电积前液直接导入电积槽,电解生产电积铜产品并配置冷却系统,在电流密度300-500A/m²、电解循环量为400~500L/h、电积温度20℃以下条件下提取,得到1号标准铜阴极铜产品和含铜离子低的电积后液;

5) 将步骤4)得到含低铜离子的电积后液输送至PCB蚀刻工序,用作蚀刻液生产蚀刻电路板,产生的硝酸铜溶液重新供应向步骤1)。

2. 根据权利要求1所述的一种硝酸铜废削铜液综合回收处理方法,其特征在于:所述步骤1)采用减压蒸馏法在气压值低于30mmHg的减压环境下浓缩硝酸铜废削铜液,产生的蒸馏水汽采用油泵送入到常温常压的石灰池内。

3. 根据权利要求1所述的一种硝酸铜废削铜液综合回收处理方法,其特征在于:所述步骤1)中的高浓度硝酸铜溶液中铜离子浓度优选为70g/L;硝酸根离子浓度优选为350g/L。

4. 根据权利要求1所述的一种硝酸铜废削铜液综合回收处理方法,其特征在于:所述步骤2)中浓硫酸的添加量在5-10g/L,产生的气体通过气泵输送到石灰池内。

5. 根据权利要求1所述的一种硝酸铜废削铜液综合回收处理方法,其特征在于:所述步骤3)中加入的硝酸缓蚀剂配置水溶液浓度为5%-15%,优选为10%;添加量为2‰-4‰,优选为3‰。

6. 根据权利要求1所述的一种硝酸铜废削铜液综合回收处理方法,其特征在于:所述步骤4)的冷却系统包为间接冷却工艺,间接冷却为用冷却循环水间接冷却。

7. 根据权利要求1所述的一种硝酸铜废削铜液综合回收处理方法,其特征在于:所述步骤5)中的含铜离子低的电积后液输送至PCB蚀刻工序后,加水稀释至铜离子浓度为3-4g/L,硝酸根离子浓度为130-140g/L。

一种硝酸铜废削铜液综合回收处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及金属回收技术,更具体地说,它涉及一种硝酸铜废削铜液综合回收处理方法。

背景技术

[0002] 近年来,铜制品工业的飞速发展带来了大量的含铜废液的产生。于此同时,国家对环保要求与日俱增,因此,含铜废料的处理及排放已成为企业的一大难题。在技术上,游离态二价铜离子的去除已经比较成熟,处理后溶液中残留铜离子的质量浓度可以降到1mg/L以下。然而,在染料、电镀、电路板(PCB)等行业含铜废水中,往往含有大量铜离子,其中以PCB行业中的废液最具代表性。废削铜液中含有大量的资源,每吨废削铜液含铜90kg以上,并且金属离子单一提取工艺相对简单。因此,废削铜液处理技术的选择和处理效果的好坏不仅关系到资源的回收利用,还关系到工厂周边地区的环境安全、经济和社会的可持续发展。

[0003] 目前,削铜液的处理方法主要集中在两种技术,即加工硫酸铜技术和循环再生技术,其他新技术均是以这两种技术为基础而发展的。加工硫酸铜技术其技术原理为:用沉淀剂沉淀废液中的铜离子,然后用沉淀下来的铜盐与硫酸反应生产硫酸铜,但由于酸性蚀刻液当中一般含酸很高,需要消耗大量的碱性沉淀剂,同时沉淀后的废液含铜量仍然较高,需要进一步脱铜后才能达到国家排放标准,且会因加入沉淀剂而产生大量的硝酸盐,因此该方法是一种杀鸡取卵、目光短浅的部分资源回收,且对环境危害大。

[0004] 公告号为CN101906644B的中国专利公告的一种从硝酸铜废水中回收铜的方法,其技术要点是:(1)以铁为阳极,以铜为阴极;(2)将硝酸铜废水导入电解槽内,硝酸铜废水中硝酸初始浓度小于6.3g/L,且该导入电解槽内的硝酸铜废水中硝酸铜的初始浓度不低于53g/L,并在电解槽内对硝酸铜废水进行气体搅拌,同时在两电极之间通直流电对硝酸铜废水进行电解,使硝酸铜废水中的铜沉积在铜阴极板上,实现铜的电解回收。

[0005] 在实际运用中发现,上述方案一方面沉积在铜阴极板上的铜,在回收取出时被浸泡于含铁的硝酸液内,存在一定的腐蚀从而影响铜的纯度,无法达到1#标准阴极铜的要求,另一方面上述方案实质是铁置换溶液中的铜,由于大量铁被硝酸溶解于溶液中,导致硝酸溶液被污染,从而无法充分利用提取铜后的电积后液。

[0006] 因此需要提出一种新的方案来解决这个问题。

发明内容

[0007] 针对现有技术存在的不足,本发明的目的在于提供一种硝酸铜废削铜液综合回收处理方法,在于在不引入新的金属杂质前提下,提高铜产品的纯度,确保其化学成份达到1#标准阴极铜的要求,实现电积提取铜-PCB蚀刻的循环,有效降低生产成本并减少排放。

[0008] 本发明的上述技术目的是通过以下技术方案得以实现的:一种硝酸铜废削铜液综合回收处理方法,包括以下步骤:1)对硝酸铜废削铜液浓缩得到高浓度硝酸铜溶液,其中铜

离子浓度为50-120g/L,硝酸根离子为100-350g/L;2)对步骤1)中得到的高浓度硝酸铜溶液通过移液管向溶液底部加入浓度为98%的浓硫酸,配制高浓度硝酸铜混合前液;3)在步骤2)中配制的高浓度硝酸铜混合前液中加入配置好的硝酸缓蚀剂,配制硝酸铜电积前液;4)将步骤3)中配制的硝酸铜电积前液直接导入电积槽,电解生产电积铜产品并配置冷却系统,在电流密度300-500A/m²、电解循环量为400~500L/h、电积温度20℃以下条件下提取,得到1号标准铜阴极铜产品和含铜离子低的电积后液;5)将步骤4)得到含低铜离子的电积后液输送至PCB蚀刻工序,用作蚀刻液生产蚀刻电路板,产生的硝酸铜溶液重新供应向步骤1)。

[0009] 通过采用上述技术方案,步骤1)将硝酸铜废削铜液浓缩,提高铜离子的浓度,从而更容易电解获得铜,有效降低电解能耗;步骤2)加入浓硫酸驱赶游离状态下的硝酸,化学式为:H₂SO₄(浓)+NO₃⁻=HSO₄⁻+HNO₃(气体),从而抑制电积铜的反溶,有效提高铜的回收率和实际电解效率;步骤3)添加硝酸缓蚀剂有效降低硝酸的腐蚀性,从而提高铜的电化学结晶速度,并提高铜产品的纯度,确保其化学成份达到1#标准阴极铜的要求,提高经济效益,并进一步提高铜的回收率,达到99%以上;步骤4)电解生产电积铜产品之后,利用冷却系统降温电积液,一方面在低温环境下提取电积铜,进一步避免电积铜发生反溶,另一方面减少硝酸的挥发,提高硝酸回收率;步骤5)将电积后液供应PCB蚀刻工序,并将产生的硝酸铜溶液重新供应向步骤1),从而实现电积提取铜-PCB蚀刻的循环,有效降低生产成本并减少排放。

[0010] 本发明进一步设置为:所述步骤1)采用减压蒸馏法在气压值低于30mmHg的减压环境下浓缩硝酸铜废削铜液,产生的蒸馏水汽采用油泵送入到常温常压的石灰池内

[0011] 本发明进一步设置为:所述步骤1)中的高浓度硝酸铜溶液中铜离子浓度优选为70g/L;硝酸根离子浓度优选为350g/L。

[0012] 本发明进一步设置为:所述步骤2)中浓硫酸的添加量在5-10g/L,产生的气体通过气泵输送到石灰池内。

[0013] 本发明进一步设置为:所述步骤3)中加入的硝酸缓蚀剂配置水溶液浓度为5%-15%,优选为10%;添加量为2‰-4‰,优选为3‰。

[0014] 本发明进一步设置为:所述步骤4)的冷却系统包为间接冷却工艺,间接冷却为用冷却循环水间接冷却。

[0015] 本发明进一步设置为:所述步骤5)中的含铜离子低的电积后液输送至PCB蚀刻工序后,加水稀释至铜离子浓度为3-4g/L,硝酸根离子浓度为130-140g/L。

[0016] 综上所述,本发明具有以下有益效果:1、提高铜离子的浓度,从而更容易电解获得铜,有效降低电解能耗;

[0017] 2、加入浓硫酸驱赶游离状态下的硝酸,从而抑制电积铜的反溶,有效提高铜的回收率和实际电解效率;

[0018] 3、添加硝酸缓蚀剂有效降低硝酸的腐蚀性,从而提高铜产品的纯度,确保其化学成份达到1#标准阴极铜的要求,提高经济效益,并进一步提高铜的回收率,达到99%以上;

[0019] 4、利用冷却系统降温电积液,一方面在低温环境下提取电积铜,进一步避免电积铜发生反溶,另一方面减少硝酸的挥发,提高硝酸回收率;

- [0020] 5、实现电积提取铜-PCB蚀刻的循环,有效降低生产成本并减少排放;
- [0021] 6、采用减压蒸馏法进行浓缩,从而实现30℃以下的低温蒸馏,有效抑制并减少硝酸的挥发;
- [0022] 7、采用石灰池中中和吸收挥发的酸性污染物,从而降低污染物排放;
- [0023] 8、加水稀释调整硝酸根的浓度,进一步提高PCB蚀刻工序的适用性。

具体实施方式

[0024] 以下对本发明作进一步详细说明。

[0025] 取某种硝酸铜废削铜液,测定其具体的化学成分如下:

[0026]	成份	$\text{Cu}^{2+} (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{NO}_3^- (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
	削铜液	24.3	113.2

[0027] 实施例一:一种硝酸铜废削铜液综合回收处理方法,包括以下步骤:

[0028] 1) 取上述硝酸铜废削铜液浓缩得到高浓度硝酸铜溶液,其中铜离子浓度为50-120g/L,硝酸根离子为100-350g/L;具体采用减压蒸馏法在气压值低于30mmHg (低于30℃) 的减压环境下浓缩硝酸铜废削铜液,产生的蒸馏水汽采用油泵送入到常温常压的石灰池内。

[0029] 2) 对步骤1) 中得到的高浓度硝酸铜溶液通过移液管向溶液底部按照添加量5-10g/L加入浓度为98%的浓硫酸,配制高浓度硝酸铜混合前液,产生的气体通过气泵输送到石灰池内;此处需要说明,若高浓度硝酸铜溶液中的硫酸根浓度达到50g/L,则无需加入浓硫酸。

[0030] 3) 在步骤2) 中配制的高浓度硝酸铜混合前液中加入配置好的硝酸缓蚀剂,配制硝酸铜电积前液;加入的硝酸缓蚀剂配置水溶液浓度为5%-15%,优选为10%;添加量为2‰-4‰,优选为3‰

[0031] 4) 将步骤3) 中配制的硝酸铜电积前液直接导入电积槽,电解生产电积铜产品并配置冷却系统,在电流密度300-500A/m²、电解循环量为400~500L/h、电积温度20℃以下条件下提取,得到1号标准铜阴极铜产品和含铜离子低的电积后液;冷却系统采用间接冷却工艺,间接冷却工艺为用冷却循环水间接冷却。

[0032] 5) 将步骤4) 得到含低铜离子的电积后液输送至PCB蚀刻工序,加水稀释至铜离子浓度为3-4g/L,硝酸根离子浓度为130-140g/L,从而可用作蚀刻液生产蚀刻电路板,产生的硝酸铜溶液重新供应向步骤1)。

[0033] 实施例二:

[0034] 一种硝酸铜废削铜液综合回收处理方法,包括以下步骤:

[0035] 1) 取上述硝酸铜废削铜液浓缩得到高浓度硝酸铜溶液,其中铜离子浓度为70g/L,硝酸根离子为350.025g/L;具体采用减压蒸馏法在气压值低于30mmHg (低于30℃) 的减压环境下浓缩硝酸铜废削铜液,产生的蒸馏水汽采用油泵送入到常温常压的石灰池内。

[0036] 2) 对步骤1) 中得到的高浓度硝酸铜溶液通过移液管向溶液底部加入10g/L浓度为98%的浓硫酸,配制高浓度硝酸铜混合前液,产生的气体通过气泵输送到石灰池内;

[0037] 3) 在步骤2) 中配制的高浓度硝酸铜混合前液中加入3‰配置好的硝酸缓蚀剂,配制硝酸铜电积前液;硝酸缓蚀剂配置水溶液浓度为10%。

[0038] 4) 将步骤3)中配制的硝酸铜电积前液直接导入电积槽,电解生产电积铜产品并配置冷却系统,在电流密度350A/m²、电解循环量为450L/h、电积温度20℃以下条件下提取,得到1号标准铜阴极铜产品和含铜离子低的电积后液;冷却系统采用间接冷却工艺,间接冷却工艺为用冷却循环水间接冷却。

[0039] 5) 将步骤4)得到含低铜离子的电积后液输送至PCB蚀刻工序,加水稀释至铜离子浓度为3-4g/L,硝酸根离子浓度为130-140g/L,从而可用作蚀刻液生产蚀刻电路板,产生的硝酸铜溶液重新供应向步骤1)。

[0040] 实施例三:

[0041] 一种硝酸铜废削铜液综合回收处理方法,包括以下步骤:

[0042] 1) 取上述硝酸铜废削铜液浓缩得到高浓度硝酸铜溶液,其中铜离子浓度为85.4g/L,硝酸根离子为268.1g/L;具体采用减压蒸馏法在气压值低于30mmHg(低于30℃)的减压环境下浓缩硝酸铜废削铜液,产生的蒸馏水汽采用油泵送入到常温常压的石灰池内。

[0043] 2) 对步骤1)中得到的高浓度硝酸铜溶液通过移液管向溶液底部加入8g/L浓度为98%的浓硫酸,配制高浓度硝酸铜混合前液,产生的气体通过气泵输送到石灰池内;

[0044] 3) 在步骤2)中配制的高浓度硝酸铜混合前液中加入2.5‰配置好的硝酸缓蚀剂,配制硝酸铜电积前液;硝酸缓蚀剂配置水溶液浓度为10%。

[0045] 4) 将步骤3)中配制的硝酸铜电积前液直接导入电积槽,电解生产电积铜产品并配置冷却系统,在电流密度380A/m²、电解循环量为450L/h、电积温度20℃以下条件下提取,得到1号标准铜阴极铜产品和含铜离子低的电积后液;冷却系统采用间接冷却工艺,间接冷却工艺为用冷却循环水间接冷却。

[0046] 5) 将步骤4)得到含低铜离子的电积后液输送至PCB蚀刻工序,加水稀释至铜离子浓度为3-4g/L,硝酸根离子浓度为130-140g/L,从而可用作蚀刻液生产蚀刻电路板,产生的硝酸铜溶液重新供应向步骤1)。

[0047] 实施例四:

[0048] 一种硝酸铜废削铜液综合回收处理方法,包括以下步骤:

[0049] 1) 取上述硝酸铜废削铜液浓缩得到高浓度硝酸铜溶液,其中铜离子浓度为75.6g/L,硝酸根离子为208.1g/L;具体采用减压蒸馏法在气压值低于30mmHg(低于30℃)的减压环境下浓缩硝酸铜废削铜液,产生的蒸馏水汽采用油泵送入到常温常压的石灰池内。

[0050] 2) 对步骤1)中得到的高浓度硝酸铜溶液通过移液管向溶液底部加入13g/L浓度为98%的浓硫酸,配制高浓度硝酸铜混合前液,产生的气体通过气泵输送到石灰池内;

[0051] 3) 在步骤2)中配制的高浓度硝酸铜混合前液中加入配置好2‰的硝酸缓蚀剂,配制硝酸铜电积前液;硝酸缓蚀剂配置水溶液浓度为10%。

[0052] 4) 将步骤3)中配制的硝酸铜电积前液直接导入电积槽,电解生产电积铜产品并配置冷却系统,在电流密度400A/m²、电解循环量为480L/h、电积温度20℃以下条件下提取,得到1号标准铜阴极铜产品和含铜离子低的电积后液;冷却系统采用间接冷却工艺,间接冷却工艺为用冷却循环水间接冷却。

[0053] 5) 将步骤4)得到含低铜离子的电积后液输送至PCB蚀刻工序,加水稀释至铜离子浓度为3-4g/L,硝酸根离子浓度为130-140g/L,从而可用作蚀刻液生产蚀刻电路板,产生的硝酸铜溶液重新供应向步骤1)。

[0054] 具体实施例仅仅是对本发明的解释,其并不是对本发明的限制,本领域技术人员在阅读完本说明书后可以根据需要对本实施例做出没有创造性贡献的修改,但只要在本发明的权利要求范围内都受到专利法的保护。