



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106348334 B

(45)授权公告日 2018.04.13

(21)申请号 201611016695.8

(56)对比文件

(22)申请日 2016.11.18

CN 101717111 A, 2010.06.02, 权利要求1.

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 104962742 A, 2015.10.07, 全文.

申请公布号 CN 106348334 A

深圳宇众环保科技有限公司.“利用含氯化
铜蚀刻废液生产电镀级硫酸铜”.《亿商网》
.2014, 第1页正文第1段.

(43)申请公布日 2017.01.25

审查员 张月

(73)专利权人 东莞市新意工业废物处理有限公
司

地址 523000 广东省东莞市麻涌镇麻三村
第二涌豪峰工业园

(72)发明人 邱国华 罗海平

(74)专利代理机构 东莞市华南专利商标事务所
有限公司 44215

代理人 李英华

(51)Int.Cl.

C01G 3/10(2006.01)

权利要求书2页 说明书9页

(54)发明名称

一种饲料级硫酸铜及其生产工艺

(57)摘要

本发明涉及工业废水处理技术领域,具体涉
及一种饲料级硫酸铜及其生产工艺,该生产工
艺包括如下步骤:A、粗净化蚀刻废液的制备;
B、中和及压滤;C、萃取及离子交换;D、酸化及结
晶。本发明的生产工艺环保无污染,无废气废物排
出,实现废物利用,母液循环利用,子液回售企业,
经济效益高,且设备简单,操作简便。本发明制得的
饲料级硫酸铜中的铜离子含量高达95%,应用其
制得的饲料可改善禽畜的消化系统。

1. 一种饲料级硫酸铜生产工艺,其特征在于:包括如下步骤:

A、粗净化蚀刻废液的制备:

A1、粗净化酸性蚀刻废液的制备:将含铜酸性蚀刻废液进行粗滤、酸性净化和过滤,制得粗净化酸性废液;

A2、粗净化碱性蚀刻废液的制备:将含铜碱性蚀刻废液进行粗滤、碱性净化和过滤,制得粗净化碱性废液;

B、中和及压滤:

B1、将步骤A1制得的粗净化酸性废液和步骤A2制得的粗净化碱性废液进行中和反应,然后进行第一次压滤,得到一次滤液和一次滤饼,并将一次滤液进行精过滤;

B2、将步骤B1得到的一次滤饼加水进行打浆,然后进行第二次压滤,得到二次滤液和二次滤饼;

C、萃取及离子交换:

C1、将步骤B1精过滤后的一次滤液和步骤B2得到的二次滤液混合后用AB油进行萃取,得到萃取液和废液,将萃取液用硫酸进行反萃取,得到反萃取液;

C2、将步骤C1得到的废液过滤后进行第一次离子交换,得到含铜离子的A液和不含铜离子的B液;

C3、将步骤C2得到的不含铜离子的B液加入碱以去除硫酸根离子,然后进行第二次离子交换,以去除钙离子,得到不含铜离子和钙离子的子液;

D、酸化及结晶:

将步骤C2得到的含铜离子的A液和所述步骤B2得到的二次滤饼混合后进行打浆,酸化,结晶,得到饲料级硫酸铜和母液;

或者,将步骤C2得到的含铜离子的A液、所述步骤B2得到的二次滤饼和所述步骤C1得到的反萃取液混合后进行打浆,酸化,结晶,得到饲料级硫酸铜和母液;

所述步骤A1具体为:将铜离子含量为80-100g/L的酸性蚀刻废液进行粗滤,粗滤目数为300-500目,使铜离子含量降低至70-80g/L,将粗滤后的滤液加入酸性净化罐中,再加入氯酸钠,用氨水和自来水调节pH至4.5-5.5进行酸性净化,然后过滤,制得粗净化酸性废液;所述步骤A2具体为:将铜离子含量为100-120g/L的碱性蚀刻废液用氨水调节pH为9.8-10.0,进行粗滤,粗滤目数为300-500目,使铜离子含量降低至90-110g/L,将粗滤后的滤液加入碱性净化罐中,再加入氯化镁,用氨水和聚丙烯酰胺调节pH至7-8进行碱性净化,然后过滤,制得粗净化碱性废液。

2. 根据权利要求1所述的一种饲料级硫酸铜生产工艺,其特征在于:所述步骤A1中,酸性蚀刻废液中铜离子的含量为80-100g/L,氯离子的含量为180-200g/L,有机添加剂的含量为0.1-1.0g/L,HCl的质量浓度为4.2-4.5%;有机添加剂包括氨定剂、络合剂和护岸剂,其重量比为2-4:4-6:6-8;氯酸钠的用量为8-12g/L。

3. 根据权利要求1所述的一种饲料级硫酸铜生产工艺,其特征在于:所述步骤A2中,碱性蚀刻废液中铜离子的含量为100-120g/L,氯离子的含量为160-200g/L;氯化镁的用量为8-12g/L。

4. 根据权利要求1所述的一种饲料级硫酸铜生产工艺,其特征在于:

所述步骤B1具体为:将步骤A1制得的粗净化酸性废液和步骤A2制得的粗净化碱性废液

按重量比0.8-1.2:1进行中和反应,得到反应液,调节反应液的pH至6-7,然后进行第一次压滤,压滤目数为80-100目,得到一次滤液和一次滤饼,并将一次滤液进行精过滤;

其中,一次滤液中铜离子的含量为3-5g/L,氯离子的含量为80-90g/L;一次滤饼中铜离子的含量为250-300kg/m³。

5. 根据权利要求1所述的一种饲料级硫酸铜生产工艺,其特征在于:

所述步骤B2具体为:将步骤B1得到的一次滤饼加水按重量比为1.3-1.7:1混合后进行打浆,然后进行第二次压滤,得到二次滤液和二次滤饼;

其中,二次滤液中铜离子的含量为0.2-0.5g/L,氯离子的含量为14-18g/L;二次滤饼中铜离子的含量为250-300kg/m³。

6. 根据权利要求1所述的一种饲料级硫酸铜生产工艺,其特征在于:

所述步骤C1具体为:将步骤B1精过滤后的一次滤液和步骤B2得到的二次滤液混合,得到铜离子含量为3-7g/L的混合滤液,用AB油进行萃取,得到萃取液和废液,将萃取液用硫酸进行反萃取,重复多次萃取和反萃取,得到铜离子含量为40-45g/L的反萃取液;

所述步骤C2具体为:将步骤C1得到的废液过滤后,加入稀硫酸进行第一次离子交换,得到含铜离子的A液和不含铜离子的B液;

所述步骤C3具体为:将步骤C2得到的不含铜离子的B液加入氢氧化钙或氯化钙以去除硫酸根离子,然后进行第二次离子交换,以去除钙离子,得到不含铜离子和钙离子的子液。

7. 根据权利要求1所述的一种饲料级硫酸铜生产工艺,其特征在于:

所述步骤D具体为:将步骤C2得到的含铜离子的A液和所述步骤B2得到的二次滤饼混合后进行打浆,再加入质量浓度为95-99%的浓硫酸进行酸化,然后结晶,经分离后得到饲料级硫酸铜和母液;

或者,所述步骤D具体为:将步骤C2得到的含铜离子的A液、所述步骤B2得到的二次滤饼和所述步骤C1得到的反萃取液混合后进行打浆,再加入质量浓度为95-99%的浓硫酸进行酸化,然后结晶,经分离后得到饲料级硫酸铜和母液。

一种饲料级硫酸铜及其生产工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及工业废水处理技术领域,具体涉及一种饲料级硫酸铜及其生产工艺。

背景技术

[0002] 目前,作为饲料添加剂的饲料级硫酸铜几乎都是以线路板含铜蚀刻废液为原料生产的,含铜蚀刻废液有酸性废液和碱性废液两种。而传统的硫酸铜生产工艺未经过净化,制得的硫酸铜粗品质量不达标,含有较多杂质和金属离子,另外,生产中产生的尾水不能再生,造成浪费,排放也造成环境污染。

发明内容

[0003] 为了克服现有技术中存在的缺点和不足,本发明的目的在于提供一种饲料级硫酸铜生产工艺,该生产工艺设备简单,操作简便,环保无污染,无废气废物排出,实现废物利用,母液循环利用,子液回售企业,经济效益高。

[0004] 本发明的另一目的在于提供一种饲料级硫酸铜,该饲料级硫酸铜中的铜离子含量高,应用其制得的饲料可改善禽畜的消化系统。

[0005] 本发明的目的通过下述技术方案实现:一种饲料级硫酸铜生产工艺,包括如下步骤:

[0006] A、粗净化蚀刻废液的制备:

[0007] A1、粗净化酸性蚀刻废液的制备:将含铜酸性蚀刻废液进行粗滤、酸性净化和过滤,制得粗净化酸性废液;

[0008] A2、粗净化碱性蚀刻废液的制备:将含铜碱性蚀刻废液进行粗滤、碱性净化和过滤,制得粗净化碱性废液;

[0009] B、中和及压滤:

[0010] B1、将步骤A1制得的粗净化酸性废液和步骤A2制得的粗净化碱性废液进行中和反应,然后进行第一次压滤,得到一次滤液和一次滤饼,并将一次滤液进行精过滤;

[0011] B2、将步骤B1得到的一次滤饼加水进行打浆,然后进行第二次压滤,得到二次滤液和二次滤饼;

[0012] C、萃取及离子交换:

[0013] C1、将步骤B1精过滤后的一次滤液和步骤B2得到的二次滤液混合后用AB油进行萃取,得到萃取液和废液,将萃取液用硫酸进行反萃取,得到反萃取液;

[0014] C2、将步骤C1得到的废液过滤后进行第一次离子交换,得到含铜离子的A液和不含铜离子的B液;

[0015] C3、将步骤C2得到的不含铜离子的B液加入碱以去除硫酸根离子,然后进行第二次离子交换,以去除钙离子,得到不含铜离子和钙离子的子液;

[0016] D、酸化及结晶:

[0017] 将步骤C2得到的含铜离子的A液和所述步骤B2得到的二次滤饼混合后进行打浆,

酸化,结晶,得到饲料级硫酸铜和母液;

[0018] 或者,将步骤C2得到的含铜离子的A液、所述步骤B2得到的二次滤饼和所述步骤C1得到的反萃取液混合后进行打浆,酸化,结晶,得到饲料级硫酸铜和母液。

[0019] 优选的,所述步骤A1具体为:将铜离子含量为80-100g/L的酸性蚀刻废液进行粗滤,粗滤目数为300-500目,使铜离子含量降低至70-80g/L,将粗滤后的滤液加入酸性净化罐中,再加入氯酸钠,用氨水和自来水调节pH至4.5-5.5进行酸性净化,然后过滤,制得粗净化酸性废液。本发明通过严格控制粗滤目数和pH的调节,能有效去除酸性废液中的砂石杂质和铁、砷等金属离子杂质,达到较好的过滤净化效果。

[0020] 优选的,所述步骤A1中,酸性蚀刻废液中铜离子的含量为80-100g/L,氯离子的含量为180-200g/L,有机添加剂的含量为0.1-1.0g/L,HC1的质量浓度为4.2-4.5%;有机添加剂包括氨定剂、络合剂和护岸剂,其重量比为2-4:4-6:6-8;氯酸钠的用量为8-12g/L。本发明通过严格控制有机添加剂的组分及其重量比,以及控制氯酸钠的用量,能有效去除砂石杂质和金属离子杂质,提高净化效率和净化效果,制得的粗净化酸性蚀刻废液的杂质较少。

[0021] 优选的,所述步骤A2具体为:将铜离子含量为100-120g/L的碱性蚀刻废液用氨水调节pH为9.8-10.0,进行粗滤,粗滤目数为300-500目,使铜离子含量降低至90-110g/L,将粗滤后的滤液加入碱性净化罐中,再加入氯化镁,用氨水和聚丙烯酰胺调节pH至7-8进行碱性净化,然后过滤,制得粗净化碱性废液。本发明通过严格控制粗滤目数和pH的调节,能有效去除碱性废液中的砂石杂质和铁、砷等金属离子杂质,达到较好的过滤净化效果。

[0022] 优选的,所述步骤A2中,碱性蚀刻废液中铜离子的含量为100-120g/L,氯离子的含量为160-200g/L;氯化镁的用量为8-12g/L。本发明通过严格控制氯化镁的用量,能有效去除砂石杂质和金属离子杂质,提高净化效率和净化效果,制得的粗净化碱性蚀刻废液的杂质较少。

[0023] 优选的,所述步骤B1具体为:将步骤A1制得的粗净化酸性废液和步骤A2制得的粗净化碱性废液按重量比0.8-1.2:1进行中和反应,得到反应液,调节反应液的pH至6-7,然后进行第一次压滤,压滤目数为80-100目,得到一次滤液和一次滤饼,并将一次滤液进行精过滤。

[0024] 其中,一次滤液中铜离子的含量为3-5g/L,氯离子的含量为80-90g/L;一次滤饼中铜离子的含量为250-300kg/m³。本发明通过严格控制中和反应中粗净化酸性废液和粗净化碱性废液的重量比,以及控制反应液的pH,能使中和反应更充分、完全,促进废液中沉淀的产生,以去除杂质;通过严格控制压滤目数为80-100目,并对一次滤液进行精过滤,能更有效地去除反应液中产生的沉淀物和其余细小杂质,提高了过滤净化的效果。

[0025] 优选的,所述步骤B2具体为:将步骤B1得到的一次滤饼加水按重量比为1.3-1.7:1混合后进行打浆,然后进行第二次压滤,得到二次滤液和二次滤饼。

[0026] 其中,二次滤液中铜离子的含量为0.2-0.5g/L,氯离子的含量为14-18g/L;二次滤饼中铜离子的含量为250-300kg/m³。本发明通过严格控制一次滤饼与水的混合重量比,能有效地去除少量残留的氯离子,提高了净化率。

[0027] 优选的,所述步骤C1具体为:将步骤B1精过滤后的一次滤液和步骤B2得到的二次滤液混合,得到铜离子含量为3-7g/L的混合滤液,用AB油进行萃取,得到萃取液和废液,将萃取液用硫酸进行反萃取,重复多次萃取和反萃取,得到铜离子含量为40-45g/L的反萃取

液。本发明采用的AB油中A是MTDC6,B是MTD8,其体积比为1:3-4,两者均是油,与含铜离子的废液在搅拌后分相分流从而得到萃取,反萃取工作。本发明采用的AB油原料成本低,是目前市场上现有AB油的成本的20%左右,大大降低硫酸铜生产工艺的原料成本。AB油是在无硫酸液体进行萃取,在有硫酸液体进行反萃取释放铜离子,而本发明通过采用AB油作为萃取剂、硫酸作为反萃取剂,能大大地提高滤液中铜离子的萃取率,并经过重复多次的萃取和反萃取,得到较高铜离子含量的反萃取液。

[0028] 所述步骤C2具体为:将步骤C1得到的废液过滤后,加入稀硫酸进行第一次离子交换,得到含铜离子的A液和不含铜离子的B液。本发明通过将废液进行过滤,以去除杂质,并采用稀硫酸进行离子交换,能彻底去除铜离子,以得到含铜离子的A液和不含铜离子的B液。

[0029] 所述步骤C3具体为:将步骤C2得到的不含铜离子的B液加入氢氧化钙或氯化钙以去除硫酸根离子,然后进行第二次离子交换,以去除钙离子,得到不含铜离子和钙离子的子液。本发明通过采用氢氧化钙或氯化钙,能彻底去除硫酸根离子,并通过第二次离子交换,能彻底去除加入的钙离子,以得到不含铜离子和钙离子的子液,可回售给线路板蚀刻企业进行线路板蚀刻加工,达到回收利用的目的,具有良好的经济效益。

[0030] 优选的,所述步骤D具体为:将步骤C2得到的含铜离子的A液和所述步骤B2得到的二次滤饼混合后进行打浆,再加入质量浓度为95-99%的浓硫酸进行酸化,然后结晶,经分离后得到饲料级硫酸铜和母液;

[0031] 或者,所述步骤D具体为:将步骤C2得到的含铜离子的A液、所述步骤B2得到的二次滤饼和所述步骤C1得到的反萃取液混合后进行打浆,再加入质量浓度为95-99%的浓硫酸进行酸化,然后结晶,经分离后得到饲料级硫酸铜和母液。本发明通过采用含铜离子的A液、二次滤饼和反萃取液,并严格控制浓硫酸的质量浓度,使制得的饲料级硫酸铜中的铜离子含量高,并使制得的母液可引入中和罐回用,实现母液循环利用,环保无污染,无废液排出。

[0032] 本发明的另一目的通过下述技术方案实现:一种饲料级硫酸铜,所述饲料级硫酸铜根据上述的生产工艺制得。

[0033] 本发明的有益效果在于:本发明的生产工艺设备简单,操作简便,环保无污染,无废气废物排出,实现废物利用,母液循环利用,子液回售企业,经济效益高。

[0034] 本发明的生产工艺通过将蚀刻废液废物利用,生成的硫酸铜、子液尽可以售卖,变废为宝。蚀刻废液的成本为2000元/吨,回收的子液为600-700元/吨,饲料级硫酸铜的售价为9000元/吨左右,经济效益高。

[0035] 本发明的生产工艺环保,无污染物排出,具体为:(1)含铜酸性蚀刻废液中形成的酸雾气、含铜碱性蚀刻废液中形成的氨气以及在中和罐中形成的酸雾气和氨气等有机物质均进入废气塔进行净化处理,无废物排出;(2)废液经过净化处理后形成的子液可作为有附加值的成品销售给线路板蚀刻厂家使用,变废为宝;(3)萃取时形成的浓液可用于二次滤饼的打浆加工,以及结晶槽结晶后产生的母液可回收到中和罐中,无废液排出。

[0036] 本发明制得的饲料级硫酸铜中的铜离子含量高达95%,应用其制得的饲料可改善禽畜的消化系统。

具体实施方式

[0037] 为了便于本领域技术人员的理解,下面结合实施例对本发明作进一步的说明,实

施方式提及的内容并非对本发明的限定。

[0038] 实施例1

[0039] 一种饲料级硫酸铜的生产工艺,包括如下步骤:

[0040] A、粗净化蚀刻废液的制备:

[0041] A1、粗净化酸性蚀刻废液的制备:将含铜酸性蚀刻废液进行粗滤、酸性净化和过滤,制得粗净化酸性废液;

[0042] A2、粗净化碱性蚀刻废液的制备:将含铜碱性蚀刻废液进行粗滤、碱性净化和过滤,制得粗净化碱性废液;

[0043] B、中和及压滤:

[0044] B1、将步骤A1制得的粗净化酸性废液和步骤A2制得的粗净化碱性废液进行中和反应,然后进行第一次压滤,得到一次滤液和一次滤饼,并将一次滤液进行精过滤;

[0045] B2、将步骤B1得到的一次滤饼加水进行打浆,然后进行第二次压滤,得到二次滤液和二次滤饼;

[0046] C、萃取及离子交换:

[0047] C1、将步骤B1精过滤后的一次滤液和步骤B2得到的二次滤液混合后用AB油进行萃取,得到萃取液和废液,将萃取液用硫酸进行反萃取,得到反萃取液;

[0048] C2、将步骤C1得到的废液过滤后进行第一次离子交换,得到含铜离子的A液和不含铜离子的B液;

[0049] C3、将步骤C2得到的不含铜离子的B液加入碱以去除硫酸根离子,然后进行第二次离子交换,以去除钙离子,得到不含铜离子和钙离子的子液;

[0050] D、酸化及结晶:

[0051] 将步骤C2得到的含铜离子的A液和所述步骤B2得到的二次滤饼混合后进行打浆,酸化,结晶,得到饲料级硫酸铜和母液;

[0052] 或者,将步骤C2得到的含铜离子的A液、所述步骤B2得到的二次滤饼和所述步骤C1得到的反萃取液混合后进行打浆,酸化,结晶,得到饲料级硫酸铜和母液。

[0053] 所述步骤A1具体为:将铜离子含量为80g/L的酸性蚀刻废液进行粗滤,粗滤目数为300目,使铜离子含量降低至70g/L,将粗滤后的滤液加入酸性净化罐中,再加入氯酸钠,用氨水和自来水调节pH至4.5进行酸性净化,然后过滤,制得粗净化酸性废液。

[0054] 所述步骤A1中,酸性蚀刻废液中铜离子的含量为80g/L,氯离子的含量为180g/L,有机添加剂的含量为0.1g/L,HC1的质量浓度为4.2%;有机添加剂包括氨定剂、络合剂和护岸剂,其重量比为2:4:6;氯酸钠的用量为8g/L。

[0055] 所述步骤A2具体为:将铜离子含量为100g/L的碱性蚀刻废液用氨水调节pH为9.8,进行粗滤,粗滤目数为300目,使铜离子含量降低至90g/L,将粗滤后的滤液加入碱性净化罐中,再加入氯化镁,用氨水和聚丙烯酰胺调节pH至7进行碱性净化,然后过滤,制得粗净化碱性废液。

[0056] 所述步骤A2中,碱性蚀刻废液中铜离子的含量为100g/L,氯离子的含量为160g/L;氯化镁的用量为8g/L。

[0057] 所述步骤B1具体为:将步骤A1制得的粗净化酸性废液和步骤A2制得的粗净化碱性废液按重量比0.8:1进行中和反应,得到反应液,调节反应液的pH至6,然后进行第一次压

滤,压滤目数为80目,得到一次滤液和一次滤饼,并将一次滤液进行精过滤;

[0058] 其中,一次滤液中铜离子的含量为3g/L,氯离子的含量为80g/L;一次滤饼中铜离子的含量为250kg/m³。

[0059] 所述步骤B2具体为:将步骤B1得到的一次滤饼加水按重量比为1.3:1混合后进行打浆,然后进行第二次压滤,得到二次滤液和二次滤饼;

[0060] 其中,二次滤液中铜离子的含量为0.2g/L,氯离子的含量为14g/L;二次滤饼中铜离子的含量为250kg/m³。

[0061] 所述步骤C1具体为:将步骤B1精过滤后的一次滤液和步骤B2得到的二次滤液混合,得到铜离子含量为3g/L的混合滤液,用AB油进行萃取,得到萃取液和废液,将萃取液用硫酸进行反萃取,重复多次萃取和反萃取,得到铜离子含量为40g/L的反萃取液;

[0062] 所述步骤C2具体为:将步骤C1得到的废液过滤后,加入稀硫酸进行第一次离子交换,得到含铜离子的A液和不含铜离子的B液;

[0063] 所述步骤C3具体为:将步骤C2得到的不含铜离子的B液加入氢氧化钙或氯化钙以去除硫酸根离子,然后进行第二次离子交换,以去除钙离子,得到不含铜离子和钙离子的子液。

[0064] 所述步骤D具体为:将步骤C2得到的含铜离子的A液和所述步骤B2得到的二次滤饼混合后进行打浆,再加入质量浓度为95%的浓硫酸进行酸化,然后结晶,经分离后得到饲料级硫酸铜和母液;

[0065] 或者,所述步骤D具体为:将步骤C2得到的含铜离子的A液、所述步骤B2得到的二次滤饼和所述步骤C1得到的反萃取液混合后进行打浆,再加入质量浓度为95%的浓硫酸进行酸化,然后结晶,经分离后得到饲料级硫酸铜和母液。

[0066] 一种饲料级硫酸铜,所述饲料级硫酸铜根据上述的生产工艺制得。

[0067] 实施例2

[0068] 本实施例与上述实施例1的区别在于:

[0069] 所述步骤A1具体为:将铜离子含量为85g/L的酸性蚀刻废液进行粗滤,粗滤目数为350目,使铜离子含量降低至72g/L,将粗滤后的滤液加入酸性净化罐中,再加入氯酸钠,用氨水和自来水调节pH至4.8进行酸性净化,然后过滤,制得粗净化酸性废液。

[0070] 所述步骤A1中,酸性蚀刻废液中铜离子的含量为85g/L,氯离子的含量为185g/L,有机添加剂的含量为0.3g/L,HCl的质量浓度为4.3%;有机添加剂包括氨定剂、络合剂和护岸剂,其重量比为2:4:6;氯酸钠的用量为9g/L。

[0071] 所述步骤A2具体为:将铜离子含量为105g/L的碱性蚀刻废液用氨水调节pH为9.8,进行粗滤,粗滤目数为350目,使铜离子含量降低至95g/L,将粗滤后的滤液加入碱性净化罐中,再加入氯化镁,用氨水和聚丙烯酰胺调节pH至7.2进行碱性净化,然后过滤,制得粗净化碱性废液。

[0072] 所述步骤A2中,碱性蚀刻废液中铜离子的含量为105g/L,氯离子的含量为170g/L;氯化镁的用量为9g/L。

[0073] 所述步骤B1具体为:将步骤A1制得的粗净化酸性废液和步骤A2制得的粗净化碱性废液按重量比0.9:1进行中和反应,得到反应液,调节反应液的pH至6.2,然后进行第一次压滤,压滤目数为85目,得到一次滤液和一次滤饼,并将一次滤液进行精过滤;

[0074] 其中,一次滤液中铜离子的含量为3.5g/L,氯离子的含量为82g/L;一次滤饼中铜离子的含量为260kg/m³。

[0075] 所述步骤B2具体为:将步骤B1得到的一次滤饼加水按重量比为1.4:1混合后进行打浆,然后进行第二次压滤,得到二次滤液和二次滤饼;

[0076] 其中,二次滤液中铜离子的含量为0.3g/L,氯离子的含量为15g/L;二次滤饼中铜离子的含量为260kg/m³。

[0077] 所述步骤C1具体为:将步骤B1精过滤后的一次滤液和步骤B2得到的二次滤液混合,得到铜离子含量为4g/L的混合滤液,用AB油进行萃取,得到萃取液和废液,将萃取液用硫酸进行反萃取,重复多次萃取和反萃取,得到铜离子含量为41g/L的反萃取液;

[0078] 所述步骤D具体为:将步骤C2得到的含铜离子的A液和所述步骤B2得到的二次滤饼混合后进行打浆,再加入质量浓度为96%的浓硫酸进行酸化,然后结晶,经分离后得到饲料级硫酸铜和母液;

[0079] 或者,所述步骤D具体为:将步骤C2得到的含铜离子的A液、所述步骤B2得到的二次滤饼和所述步骤C1得到的反萃取液混合后进行打浆,再加入质量浓度为96%的浓硫酸进行酸化,然后结晶,经分离后得到饲料级硫酸铜和母液。

[0080] 实施例3

[0081] 本实施例与上述实施例1的区别在于:

[0082] 所述步骤A1具体为:将铜离子含量为90g/L的酸性蚀刻废液进行粗滤,粗滤目数为400目,使铜离子含量降低至75g/L,将粗滤后的滤液加入酸性净化罐中,再加入氯酸钠,用氨水和自来水调节pH至5.0进行酸性净化,然后过滤,制得粗净化酸性废液。

[0083] 所述步骤A1中,酸性蚀刻废液中铜离子的含量为90g/L,氯离子的含量为190g/L,有机添加剂的含量为0.5g/L,HCl的质量浓度为4.3%;有机添加剂包括氨定剂、络合剂和护岸剂,其重量比为3:5:7;氯酸钠的用量为10g/L。

[0084] 所述步骤A2具体为:将铜离子含量为110g/L的碱性蚀刻废液用氨水调节pH为9.9,进行粗滤,粗滤目数为400目,使铜离子含量降低至100g/L,将粗滤后的滤液加入碱性净化罐中,再加入氯化镁,用氨水和聚丙烯酰胺调节pH至7.5进行碱性净化,然后过滤,制得粗净化碱性废液。

[0085] 所述步骤A2中,碱性蚀刻废液中铜离子的含量为110g/L,氯离子的含量为180g/L;氯化镁的用量为10g/L。

[0086] 所述步骤B1具体为:将步骤A1制得的粗净化酸性废液和步骤A2制得的粗净化碱性废液按重量比1:1进行中和反应,得到反应液,调节反应液的pH至6.5,然后进行第一次压滤,压滤目数为90目,得到一次滤液和一次滤饼,并将一次滤液进行精过滤;

[0087] 其中,一次滤液中铜离子的含量为4g/L,氯离子的含量为85g/L;一次滤饼中铜离子的含量为270kg/m³。

[0088] 所述步骤B2具体为:将步骤B1得到的一次滤饼加水按重量比为1.5:1混合后进行打浆,然后进行第二次压滤,得到二次滤液和二次滤饼;

[0089] 其中,二次滤液中铜离子的含量为0.3g/L,氯离子的含量为16g/L;二次滤饼中铜离子的含量为270kg/m³。

[0090] 所述步骤C1具体为:将步骤B1精过滤后的一次滤液和步骤B2得到的二次滤液混

合,得到铜离子含量为5g/L的混合滤液,用AB油进行萃取,得到萃取液和废液,将萃取液用硫酸进行反萃取,重复多次萃取和反萃取,得到铜离子含量为43g/L的反萃取液;

[0091] 所述步骤D具体为:将步骤C2得到的含铜离子的A液和所述步骤B2得到的二次滤饼混合后进行打浆,再加入质量浓度为97%的浓硫酸进行酸化,然后结晶,经分离后得到饲料级硫酸铜和母液;

[0092] 或者,所述步骤D具体为:将步骤C2得到的含铜离子的A液、所述步骤B2得到的二次滤饼和所述步骤C1得到的反萃取液混合后进行打浆,再加入质量浓度为97%的浓硫酸进行酸化,然后结晶,经分离后得到饲料级硫酸铜和母液。

[0093] 实施例4

[0094] 本实施例与上述实施例1的区别在于:

[0095] 所述步骤A1具体为:将铜离子含量为95g/L的酸性蚀刻废液进行粗滤,粗滤目数为450目,使铜离子含量降低至78g/L,将粗滤后的滤液加入酸性净化罐中,再加入氯酸钠,用氨水和自来水调节pH至5.3进行酸性净化,然后过滤,制得粗净化酸性废液。

[0096] 所述步骤A1中,酸性蚀刻废液中铜离子的含量为95g/L,氯离子的含量为195g/L,有机添加剂的含量为0.7g/L,HCl的质量浓度为4.4%;有机添加剂包括氨定剂、络合剂和护岸剂,其重量比为3:5:7;氯酸钠的用量为11g/L。

[0097] 所述步骤A2具体为:将铜离子含量为115g/L的碱性蚀刻废液用氨水调节pH为9.9,进行粗滤,粗滤目数为450目,使铜离子含量降低至105g/L,将粗滤后的滤液加入碱性净化罐中,再加入氯化镁,用氨水和聚丙烯酰胺调节pH至7.8进行碱性净化,然后过滤,制得粗净化碱性废液。

[0098] 所述步骤A2中,碱性蚀刻废液中铜离子的含量为115g/L,氯离子的含量为190g/L;氯化镁的用量为11g/L。

[0099] 所述步骤B1具体为:将步骤A1制得的粗净化酸性废液和步骤A2制得的粗净化碱性废液按重量比1.1:1进行中和反应,得到反应液,调节反应液的pH至6.7,然后进行第一次压滤,压滤目数为95目,得到一次滤液和一次滤饼,并将一次滤液进行精过滤;

[0100] 其中,一次滤液中铜离子的含量为4.5g/L,氯离子的含量为88g/L;一次滤饼中铜离子的含量为280kg/m³。

[0101] 所述步骤B2具体为:将步骤B1得到的一次滤饼加水按重量比为1.6:1混合后进行打浆,然后进行第二次压滤,得到二次滤液和二次滤饼;

[0102] 其中,二次滤液中铜离子的含量为0.4g/L,氯离子的含量为17g/L;二次滤饼中铜离子的含量为280kg/m³。

[0103] 所述步骤C1具体为:将步骤B1精过滤后的一次滤液和步骤B2得到的二次滤液混合,得到铜离子含量为6g/L的混合滤液,用AB油进行萃取,得到萃取液和废液,将萃取液用硫酸进行反萃取,重复多次萃取和反萃取,得到铜离子含量为44g/L的反萃取液;

[0104] 所述步骤D具体为:将步骤C2得到的含铜离子的A液和所述步骤B2得到的二次滤饼混合后进行打浆,再加入质量浓度为98%的浓硫酸进行酸化,然后结晶,经分离后得到饲料级硫酸铜和母液;

[0105] 或者,所述步骤D具体为:将步骤C2得到的含铜离子的A液、所述步骤B2得到的二次滤饼和所述步骤C1得到的反萃取液混合后进行打浆,再加入质量浓度为98%的浓硫酸进行

酸化,然后结晶,经分离后得到饲料级硫酸铜和母液。

[0106] 实施例5

[0107] 本实施例与上述实施例1的区别在于:

[0108] 所述步骤A1具体为:将铜离子含量为100g/L的酸性蚀刻废液进行粗滤,粗滤目数为500目,使铜离子含量降低至80g/L,将粗滤后的滤液加入酸性净化罐中,再加入氯酸钠,用氨水和自来水调节pH至5.5进行酸性净化,然后过滤,制得粗净化酸性废液。

[0109] 所述步骤A1中,酸性蚀刻废液中铜离子的含量为100g/L,氯离子的含量为200g/L,有机添加剂的含量为1.0g/L,HC1的质量浓度为4.5%;有机添加剂包括氨定剂、络合剂和护岸剂,其重量比为4:6:8;氯酸钠的用量为12g/L。

[0110] 所述步骤A2具体为:将铜离子含量为120g/L的碱性蚀刻废液用氨水调节pH为10.0,进行粗滤,粗滤目数为500目,使铜离子含量降低至110g/L,将粗滤后的滤液加入碱性净化罐中,再加入氯化镁,用氨水和聚丙烯酰胺调节pH至8进行碱性净化,然后过滤,制得粗净化碱性废液。

[0111] 所述步骤A2中,碱性蚀刻废液中铜离子的含量为120g/L,氯离子的含量为200g/L;氯化镁的用量为12g/L。

[0112] 所述步骤B1具体为:将步骤A1制得的粗净化酸性废液和步骤A2制得的粗净化碱性废液按重量比1.2:1进行中和反应,得到反应液,调节反应液的pH至7,然后进行第一次压滤,压滤目数为100目,得到一次滤液和一次滤饼,并将一次滤液进行精过滤;

[0113] 其中,一次滤液中铜离子的含量为5g/L,氯离子的含量为90g/L;一次滤饼中铜离子的含量为300kg/m³。

[0114] 所述步骤B2具体为:将步骤B1得到的一次滤饼加水按重量比为1.7:1混合后进行打浆,然后进行第二次压滤,得到二次滤液和二次滤饼;

[0115] 其中,二次滤液中铜离子的含量为0.5g/L,氯离子的含量为18g/L;二次滤饼中铜离子的含量为300kg/m³。

[0116] 所述步骤C1具体为:将步骤B1精过滤后的一次滤液和步骤B2得到的二次滤液混合,得到铜离子含量为7g/L的混合滤液,用AB油进行萃取,得到萃取液和废液,将萃取液用硫酸进行反萃取,重复多次萃取和反萃取,得到铜离子含量为45g/L的反萃取液;

[0117] 所述步骤D具体为:将步骤C2得到的含铜离子的A液和所述步骤B2得到的二次滤饼混合后进行打浆,再加入质量浓度为99%的浓硫酸进行酸化,然后结晶,经分离后得到饲料级硫酸铜和母液;

[0118] 或者,所述步骤D具体为:将步骤C2得到的含铜离子的A液、所述步骤B2得到的二次滤饼和所述步骤C1得到的反萃取液混合后进行打浆,再加入质量浓度为99%的浓硫酸进行酸化,然后结晶,经分离后得到饲料级硫酸铜和母液。

[0119] 本发明的生产工艺通过将蚀刻废液废物利用,生成的硫酸铜、子液均可以售卖,变废为宝,蚀刻废液的成本为2000元/吨,回收的子液为600-700元/吨,饲料级硫酸铜的售价为9000元/吨左右,经济效益高。

[0120] 本发明的生产工艺设备简单,操作简便,环保无污染,无废气废物排出,实现废物利用,母液循环利用,子液回售企业,经济效益高。本发明制得的饲料级硫酸铜中的铜离子含量高达95%,应用其制得的饲料可改善禽畜的消化系统。

[0121] 上述实施例为本发明较佳的实现方案,除此之外,本发明还可以其它方式实现,在不脱离本发明构思的前提下任何显而易见的替换均在本发明的保护范围之内。