

FCB 退锡废水回收利用研究

张 利, 刘兴勇

(四川理工学院材料与化学工程学院, 四川 自贡 643000)

摘 要:FCB 退锡废水含大量锡、铜、铁等重金属以及硝酸等有机、无机酸, 具有强腐蚀性, 是多年来严重污染环境的废水之一。介绍了退锡废水的特点及可利用性, 综述了近年来国内外对废退锡水的综合回收利用技术及进展。

关键词:FCB, 退锡废水, 回收利用

中图分类号:X38

文献标识码:A

随着我国电子工业的迅猛发展, 涌现了大量 PCB 加工厂, 有人统计, 我国每年消耗退锡水达 $6 \times 10^4 \text{ m}^3$, 且以 15% ~ 18% 的速度递增^[1]。如此庞大的退锡水量如果不经处理任意排放, 必然会对水资源和生态环境造成极大的污染。但由于退锡废水成分复杂, 具有强腐蚀性, 导致处理困难, 成本高, 特别是对于一些技术及资金缺乏的发展中的 PCB 中小企业, 退锡废水的处理更是成了企业发展的瓶颈, 本文综述了近年来 PCB 板废退锡水回收处理利用的研究进展。

1 PCB 退锡废液的特点及可利用性

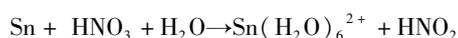
国内 PCB 生产企业多选用的是硝酸或硝酸-烷基磺酸型退锡水, 其大致组分为酸类(有机酸和无机酸如萘磺酸、苯甲酸、三乙酸、硝酸等)、铜缓蚀剂类(包括含氮杂环化合物、六次甲基四胺、硫氰化物、三氮唑类化合物)、表面活性剂类(阴离子表面活性剂类如十二烷基苯磺酸盐、十二烷基磺酸盐、十六烷基苯磺酸盐等)、促进剂类(又称增速剂, 包括各种氧化剂、助氧化剂, 如过氧乙酸、过氧化物等)、氮氧化物抑制剂类(如各种铵盐和脲)、重金属络合剂(如乙二胺四乙酸、卤离子、氨基酸等)^[2]。经退锡工序后, 退废液的主要成分发生了较大的变化。锡含量达到 100g/L 以上, 铜、铁含量达到 20 ~ 30g/L, 硝酸残留 20% - 30%^[3]。同时, 杂环化合物、多环芳香化合物、聚合物几乎全部残留下来, 所以退废锡液难处理, 处理成本高, 但介于废液中所含锡、铜等有价

金属量大, 回收利用价值较高。通过合理的工艺对废液处理, 不仅可以完成对废水的处理, 实现或接近零排放, 减小环境污染, 同时可回收锡铜, 生产如锡酸钡、二氧化锡、锡酸钠, 偏锡酸等精细化工产品, 获得较大的经济效益。

2 PCB 退锡废液锡存在形态分析

退锡废液中金属离子主要为锡, 它也是回收利用的主要对象, 有必要对其存在形态进行分析研究, 以利于采用最简单有效的工艺路线对其进行回收处理。

在 PCB 退锡过程中, 锡被稀硝酸氧化。



$\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 为退锡后锡离子的初始存在形式, 同时在退锡废液体系中还存在一些电对: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 、 $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$ 、 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 等, 它们的电极电位都较 $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ 要高, 所以 $\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 易被氧化成 $\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6^{4+}$, 在体系酸度降低时, 水解成 $\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4$ (白色正锡酸沉淀, 两性, 可溶于酸或碱)。正锡酸经放置失水后成为偏锡酸, 偏锡酸有 α 、 β 两种类型, 其中 α 型偏锡酸为无定型, 可溶于酸碱, 不溶于水, β 型偏锡酸为晶型结构, 难溶于酸碱, 不溶于水。一般刚形成的偏锡酸为 α 类型, 经过较长时间后转化为 β 型。所以在退锡废水中, 大量的有价金属锡是以正锡酸或偏锡酸的形式存在, 少量 β 型偏锡酸失水后以水合二氧化锡的形式存在。

收稿日期:2011-11-18

基金项目:四川省自贡市科技局项目(09X10)

作者简介:张利(1970-),男,四川犍为人,教授,硕士,现从事有机化工分离工程方面研究,(E-mail)zhangli19700554@163.com

3 退锡废液中废酸成分的处理方法

一般退锡废液中废酸成分主要是稀硝酸,处理方法一般有五种:中和法、蒸馏法、去除金属离子循环使用法、扩散渗析法和溶剂萃取法。

中和法^[2]。是用氨水、碳酸钠、碳酸氢钠和氢氧化钠等碱性物质加入到体系中,中和其中的硝酸等有机、无机酸,此法虽然能达到处理其中的硝酸等的目的,但同时又引入硝酸铵、硝酸钠等成分,这些成分一方面将与其它成分共混存于体系中,为后续其它成分的分离带来困难,同时又造成了严重的硝酸盐污染。并且碱耗量大,成本高,废水达标排放难度大。

蒸馏法^[4,5]。即在常用压或一定的真空度下,水浴或其它加热法升温体系到 70 °C 左右,使其中的硝酸成分蒸发,冷却回收得 30% ~ 40% 左右浓度的稀硝酸,此酸可再次用于新退锡液的配制。此法的优点在于大部分硝酸被回收利用,排放量小,缺点在于有较大的能耗,回收的硝酸浓度较低,可应用面较窄。

去除金属离子后循环使用法^[6]。将退锡废液煮沸,不回收、也不中和硝酸成分,只是通过加入金属离子沉淀剂及絮凝剂,将其中的锡、铜等金属离子絮沉而分离,再补充相应的其它成分,作为再生型退锡液,循环使用。此法较为理想,但对于不同企业、不同批次产生的退锡废液要经过较复杂的分析,才能确定需要补加的成分以及量,所以本法还需要解决通用性的问题。

扩散渗析法。张惠敏等^[7,8]在扩散渗析膜两侧分别加入废退锡水和清水,以膜两侧的浓度差为动力实现硝酸的分离,硝酸的回收率达 70% 以上。此法引入了膜分离技术,不需提供其它的能量实现硝酸与原体系的分离,但回收率还没有足够的吸引力。

溶剂萃取法。Man - Seung Lee 等^[9]报道了采用溶剂萃取硝酸型废退锡液回收硝酸的方法,所用萃取剂为 50% TBP 煤油,但没有公布具体的萃取剂组成。

4 金属离子回收利用方法

金属离子部分回收利用方法主要有中和法、溶剂萃取法、离子交换或吸附法、无机沉淀剂(或表面活性剂) - 有机大分子聚合物处理法、电解 - 沉淀法、膜分离法。

中和法^[10]。通过加大量碱,直接中和废水中的酸,使重金属离子大部分以氢氧化物的形式沉淀下来。此法碱耗量大,处理成本高,且去除重金属后仍有严重的硝酸盐污染。同时这种方式会产生大量含有铜、铅、锡和铁的污泥,如果它们任意堆放,重金属可能再次溶出进入水体或者土壤,造成二次污染。

溶剂萃取法。长沙意贯环保高新技术有限公司的

李德良、张云亮^[6]将废退锡液煮沸后过滤,再用有机溶剂(HENKEL 公司 Lix983)萃取,水相经测定锡铜含量下降到 2 克/升和 0.8 克/升,补充其它成分可循环使用。在同一专利中,还公布了另类处理方法——离子交换或吸附处理金属离子法:经减压蒸馏后的退锡液过滤,滤液过阳离子交换树脂,补加入硫酸、硫酸铵、丁基黄原酸钠后通入一定量的硫化氢气体,煮沸后过滤,滤液中含铅锡铜分别降到 0.9 克/升、1.2 克/升和 0.7 克/升,将蒸出的硝酸倒回,再补加硝酸、硝酸铁、甘氨酸、六次甲基四胺等成分,配成的退锡液经实验与新开缸退锡液应用性能相同。

无机沉淀剂(或表面活性剂)——有机大分子聚合物处理法^[2,6,19-20]。将废退锡液煮沸后过滤,滤液中加入 20 克硫酸铵,沉淀完毕后加入 1% 聚丙烯酰胺澄清,清液经测定铅锡铜分别降到 0.7 克/升、1.3 克/升和 0.5 克/升,补加其它组分后经实验与新开缸退锡液应用性能相同。深圳市危险废物处理站的廖蔚峰等人^[6]发明了不经煮沸,直接往废退锡液中加入阴离子表面活性剂和高分子絮凝剂沉淀金属离子,但没有公布对沉淀后的清液的处理方法。同时深圳市危险废物处理站的萧作平、廖蔚峰、黄文芳利用 PAM - Na₂S 体系(硫酸钠含量 3% ~ 10%, PAM 的浓度为 0.75% ~ 1%)较完全地除去废退锡液中的锡与铜,基本保持了对再生有用的酸度和部分铁离子,此法优于铁粉/二氧化硫还原 + 有机硫化化合物沉淀方法^[13-15],经补加其它组分后经实验与新开缸退锡液应用性能相同。陈金国等^[16-17]在低温下电解还原铜离子为金属铜、高温电解氧化亚锡离子,使形成锡的氧化物、氢氧化物等达到去除退锡废液中的铜离子和亚锡离子。

电解 - 沉淀法。Man - Seung Lee 等^[9]的工艺可认为是:溶剂萃取 - 电解 - 沉淀组合工艺,是先用 50% TBP 煤油溶液选择性萃取回收硝酸,当体系酸度降低后,通过电解的方法使铜在阴极还原获得纯铜,接着用 Pb(OH)₂ 调节溶液的 pH 值为 1.5,大部分锡离子以 Sn(OH)₂ 形式沉淀出来。该工艺的缺点是在萃取和沉淀过程中需要消耗大量溶剂。

膜分离法。张惠敏等^[8,18]利用离子膜 - 电沉积装置来回收锡;经离子膜回收大部分硝酸后的废退锡液作为阳极液,10% 烷基磺酸溶液作为阴极液,阳离子(锡铜等金属离子)在电场作用下从阳极区选择性地透过阳膜进入阴极区并在阴极上发生还原反应析出。此时锡的回收率达 62%,电流效率在 60% 以上。该工艺可有效回收硝酸和锡,实现其资源化利用,但是操作条件较难控制,而且处理成本比较高。

5 综合利用进展

近年来,研究的焦点越来越集中到退锡废液的综合回收利用方面,不再只是单独的处理各种成分,更重视回收成分的综合利用。

深圳市危险废物处理站的廖蔚峰等人^[6]往退锡水中加入阴离子表面活性剂和高分子絮凝剂,过滤;往滤渣中加入水和足量的氢氧化钠,加热沸腾一定时间,使不溶性的偏锡酸转变为可溶性的锡酸钠,再加入足量的水提取锡酸钠,过滤,往滤液中加入氯化钡溶液,待酸根完全沉淀后,加热再过滤,用热水洗涤数次,烘干,得到三水合锡酸钡产品。此法的优点在于利用废退锡水中的锡生产出了质量优秀的电子级锡酸钡,且该工艺对设备材质的要求较低,可以降低锡酸钡产品的成本。值得商榷的是该专利认为废退锡水中锡主要是以水不溶性的 β -偏锡酸即不溶性二氧化锡水合物形式存在,加入碱可以在较低温度下将二氧化锡转化为锡酸钠,与经典热力学结论(需在熔融态下才能反应)不一致。同时该专利未对沉淀锡金属离子后的废水的处理,以及其它铜铁金属离子的处理办法做出说明。

湖南高奇实业有限公司的汤明坤等^[5]将废退锡液蒸馏后加碱中和和残留的酸至体系 pH 值为 6~10,过滤,

所得滤渣加足量碱后加热体系到 100℃~300℃,反应一定时间,再加入一定浓度的(150 g/L~250 g/L)一定量(液固比 4~8)碱水在 70℃~100℃浸提 2~5 小时,过滤,滤液浓缩至结晶物相对密度 1.2 g/cm³~1.3 g/cm³,再进行了冷却,离心分离得锡酸钠。此法优点在于同时对酸性成分和金属离子部分都进行了回收,排放量小,可获得质量优良的精细化工品锡酸钠。缺点在于碱耗量大,生产时锡酸钠结晶点不容易控制,往往生产的锡酸钠中含碱量过高,需要使用低浓度的碱水洗涤或反复重结晶,生产成本低,且未涉及产品中碱含量的控制方法,以及大量母液的处理方法,工业化难度高。

刘富强等^[19]直接加碱中和废退锡液,过滤,滤渣加碱打浆,高温焙烧,逆流浸出,对浸出液进行压滤,滤液除杂后蒸发浓缩,离心分离,以 10%~15% 氢氧化钠洗涤,得锡酸钠产品,再在 100℃~110℃下真空干燥 2~3 小时,得产品。此法中焙烧温度为 850℃~950℃,焙烧时间为 2.0~2.5 小时,浸出温度 88℃~92℃,浸出时间 1.0~1.5 小时。此法的优点在于通过高温焙烧的方法,将 β -偏锡酸等难转化的部分全部转化,锡回收完全(回收率达 99% 以上),同时碱用量小。不足之处在于直接中和酸耗碱量大,产生大量的硝酸盐,高温焙烧对设备及操作要求高,能耗高。其工艺路线图如图 1 所示。

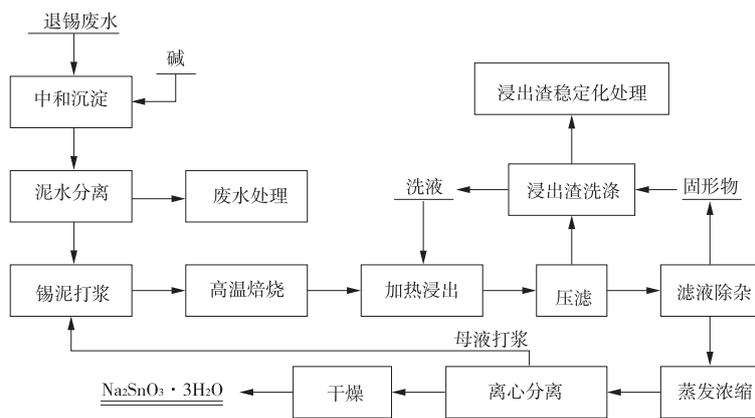


图 1 焙烧法回收锡工艺路线

陈传志等^[20]采用碳酸钠中和废退锡液至 pH 值为 3.5~9.0,过滤,滤渣加氢氧化钠,加热沸腾 1~2 小时(沸腾温度 103℃~115℃),然后加水搅拌 30~30 分钟后过滤,所用碱量为锡摩尔数的 4~9 倍。滤液通入二氧化碳至锡沉淀完全,过滤,洗涤,烘干得偏锡酸。此法优点在于对设备要求较低,生产成本较低,但要实现该专利所称的“循环利用,零排放”还有一定的距离。因为用碳酸钠中和硝酸产生的硝酸盐将在体系中很快累积。

张利等人采用以下步骤回收利用废退锡液,联产二氧化锡和锡酸钠(根据市场需要调整两产品分配量):其步骤为:(1)退锡水中锡的分离:将退废液进行减压蒸

馏,回收硝酸,加入少量电解质,待沉降完成后,压滤。滤饼用清水洗涤,压干。(2)铜的回收:滤液与洗液合并,加入少量碱中和,再加入硫化钠沉降回收铜。(3)偏锡酸转化为锡酸钠:在(1)中所得滤饼中加入碱,加热反应 1~2 小时。使不易溶于碱的 β -偏锡酸与 α -偏锡酸转化为可溶于水的锡酸钠。再加入一定量的水,浸提锡酸钠。过滤,滤饼可送冶炼回收铁。(4)锡酸钠的制备:将(3)中所得滤液浓缩至有晶体出现时,停止加热,自然冷却结晶,过滤,干燥滤饼得锡酸钠。(5)二氧化锡的制备:将(4)中过滤后所得母液通入二氧化碳沉淀,离心,洗涤,压滤得偏锡酸,经焙烧得二氧化锡,滤液中的碳酸

钠可回收用于步骤(1)中。本发明一方面完成了对退锡废水的处理,同时可附产质量优良的锡酸钠、氧化锡、硫化铜(或铜)等精细化工产品,具有良好的经济和社会效益。

6 结束语

PCB 企业是一个产生液/固体工业废弃物数量较大的行业,退锡是 PCB 企业中产生废水量最大的工序,所产生的废液重金属含量高,污染指数高,且游离酸酸度大,成分复杂,很难用简单方法进行处理。如何有效处理废退锡水仍是 PCB 企业所面临的一道难题。

目前,各种废退锡液处理技术不断发展完善,但未见工业化报道,开发处理效果好且经济可行的技术及工艺仍是今后继续研究的方向。

参考文献:

- [1] 李元山,李德良.印制板循环再生型退锡剂的研制[J].电子工艺技术,2001,22(5):211-213.
- [2] 李德良,张云亮.非氟化物型退锡剂循环再生技术[P].中国专利:1288075,2001-03-21.
- [3] 李耀威,戚锡堆.印刷线路板废退锡液处理技术研究进展[J].工业安全与环保,2008,34(6):15-17.
- [4] 罗新辉,汤明坤,谭丽霞.印制电路板制造行业废液资源化初探[J].印制电路信息,2003(12):54-55.
- [5] 汤明坤,谭丽霞,罗新辉.退锡或锡铅废液中回收锡的方法[P].中国专利:CN1530466,2004-09-22.
- [6] 廖蔚峰,陈志传,毛谕章,等.利用废退锡水里的锡制备三水合锡酸钡的方法[P].中国专利:CN1569644,2005-01-26.
- [7] 张慧敏,金巧,漆旭方.废退锡液处理方法进展[J].印制电路信息,2007(5):56-58.
- [8] 张惠敏,李德良,黎定标,等.废退锡液中硝酸与锡的综合回收[J].膜科学与技术,2006(5):86-89.
- [9] Lee M S,Ahn J G,Ahn J W.Recovery of copper,tin and lead from the spent nitric etching solutions of printed circuit board and regeneration of the etching solution[J].Hydrometallurgy,2003(70):23-29.
- [10] Jiang Jiang-guo,Wang Wei.Study on the mechanism of polymer chelating agent capturing heavy metal lead[J].Environmental Sci,1997(2):31-33.
- [11] 李德良,许中坚,黄念东,等.PCB 企业退焊锡废液治理再生研究[J].环境科学研究,2000,13(5):17-19.
- [12] 李德良,许中坚,杨健,等.印制线路板退焊锡废水再生利用研究[J].水处理技术,2001,27(3):172-173.
- [13] 萧作平,廖蔚峰,黄文芳.PAM-Na₂S 体系在废退锡水再生处理中的应用[J].化学与生物工程,2004(3):46-47.
- [14] 林坚,廖蔚峰,陈志传,等.简单功能高分子体系在废退锡液再生处理中的应用[J].印制电路信息,2003,12:56-58.
- [15] Fujiwara S.Selective precipitation of heavy metals by 2,5-dimercaptol-3,4-thiodiazole[J].Bull.Chem Soc Jpn,1964(37):344-350.
- [16] 陈金国,张庆华,林于丰,等.去除剥锡或剥锡铅废液中铜、亚锡及亚铅离子的方法[P].中国专利:CN1472362A,2004.
- [17] 陈金国,张庆华,林于丰,等.去除剥锡或剥锡铅废液中铜、亚锡及亚铅离子的方法[P].中国专利:1472362,2004-02-04.
- [18] Kerr C.Sustainable technologies for the regeneration of acidic tin stripping solutions used in PCB fabrication[J].Circuit World,2004,30:51-58.
- [19] 刘富强,朱兆华,王治军,等.一种利用线路板退锡废水制备锡钠的方法[P].中国专利:CN101497458,2008-08-05.
- [20] 陈传志,童张法,高东瑞,等.退锡废液里锡的回收方法[P].中国专利:CN101532096A,2009-09-16.

Study on the Retrieve and Utilizing of Spent Tin Stripper From Printed Circuit Board

ZHANG Li, LIU Xing-yong

(School of Biotechnology Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: Spent tin stripper from printed circuit board(PCB) industry is one of the difficultly treated waste water which will produce serious environmental pollution because of its significant amounts of metals organic acid and inorganic acid, such as tin, copper, iron, nitric acid. It has strong corrosive. The characteristic and availability of spent tin stripper which can be used are introduced. synthetical recycling technology and its progress of spent tin stripper are also summarized.

Key words: printed circuit board; spent tin stripper; retrieve and utilizing