

废退锡液处理方法进展

张慧敏 金巧 漆旭方

(南昌理工学院, 江西 南昌 330013)

摘要 目前, 废退锡液的处理方法有中和法、化学沉淀法、电解法, 或用来制备三水合锡酸钡。而利用扩散渗析-离子膜电沉积组合工艺综合回收废退锡液中的硝酸、金属铜和锡是一种新型的处理方法。

关键词 废退锡液

中图分类号: X38 文献标识码: A 文章编号: 1009-0096 (2007) 05-0056-03

The Progress in Spent Solder Stripper Treatment

Zhang Huimin Jin Qiao Qi Xufang

Abstract Nowadays, the approach to treating spent solder stripper includes neutralization, chemical sediment, electrolysis and so on. The combination of diffusion dialysis and ion exchange membrane electrodeposition was a newly-treating method to recover nitric acid and tin/copper from the spent solder stripper.

Key words spent solder stripper

随着信息产业的发展 and 电子产品需求的增加, 印制电路板行业蓬勃发展。但在印制电路板的制作过程中会产生大量的废液, 而废退锡液是产生量最大的废液之一, 其中含有大量酸和金属锡、铜等。当前对废退锡液的处理方法有中和法、化学沉淀法、电解法等, 而利用扩散渗析-离子膜电沉积组合工艺, 综合回收废退锡液中的硝酸、金属铜和锡是一种新型的处理方法。

1 废退锡液的产生

印制电路板制作的工艺流程, 简单的图示 (见图 1, 以双面板为例^[1]):



图 1 印刷电路板制作简易图

在双面覆铜箔层压板上, 用丝网印刷或光化学方法形成导电图形, 在导电图形上镀上铅-锡, 锡铈, 锡-镍或金等抗蚀金属, 将电路图形以外的部分蚀刻掉, 然后再将这些抗蚀金属退去。铅-锡镀层是为了保护在蚀刻过程中图形不被损坏。而废退锡液就是在将保护图形的 Sn/Pb 或 Sn 镀层由退锡剂在不损害铜基材的情况下去除锡或锡铅合金而产生的废液。

2 废退锡液的特点

废退锡液是印制电路板行业主要的废液之一, 废液产生量大, 可利用资源含量高, 含锡量一般达到 100g/L 左右, 夹带一定量的铜、铁, 高达 20g/L; 残余酸度大, 达 20%~30%; 废液中还含有杂环化合物、多环芳香化合物、聚合物等, 成分相当复

杂^[2]，所以处理的技术难度大、治理成本高。

3 废退锡液的处理现状概述

查阅大量文献资料可知，当前废退锡液的处理方法有中和法、化学沉淀法、电解法，或将其作为生产其它化学产品的原料。

3.1 中和法

中和法用于废液的处理是比较传统的方法之一。其基本原理是向废酸（或废碱）性溶液中加入碱（或酸）使溶液近乎中性，溶液中金属离子转化为金属氢氧化物。

汤明坤等从 PCB 退锡或锡铅废液中回收锡，是先将废液减压蒸馏回收硝酸后再加碱中和至 pH 值为 6~10 后过滤，所得滤饼加碱并加热至 100℃~300℃ 而致完全溶解后再进行热浸，滤出液过滤至结晶物相对密度为 1.2g/cm³~1.3g/cm³，再行冷却，离心分离即得回收物^[3]，其工艺流程图 2 所示。

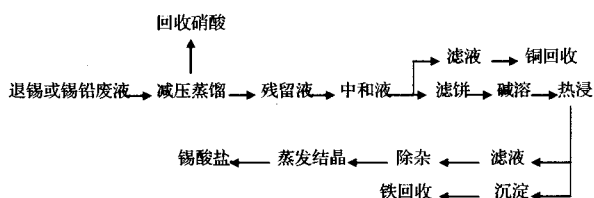


图2 PCB退锡或锡铅废液中回收锡工艺流程

从图中可看出，此种处理工艺流程通过减压蒸馏回收硝酸，再加碱中和通过热浸、蒸发结晶得锡酸盐，且中间过程可将铜、铁回收，这样可将废退锡液中的资源全面回收，且技术难度较小，但处理工序繁琐。

3.2 化学沉淀法

化学沉淀法处理废液是向废液中加入一定量的沉淀剂、混凝剂或絮凝剂，使金属离子转化为沉淀物从而去除重金属的一种方法。

有人向废退锡液中添加硫基沉淀剂（P）和聚丙烯酰胺（PAM）絮凝剂，将印制线路板退锡废液中的金属离子（Cu、Fe、Pb、Sn）去除，处理后的母液再补加硝酸和硝酸铁，可实现退锡废液的再生利用^[4]。此种方法有一定的技术难度，但由于可实现废退锡液的再生利用，所以是一种治理效果较好的方法。

3.3 电解法

电解法用于处理冶金、化工、造纸、印染等行业的废液已有很多报道，但用于处理废退锡液还

鲜有报道。

陈金国等利用电解法处理废退锡液可实现其再生利用，其基本方法是交替使用低温电解还原铜离子为金属铜及高温电解氧化亚锡离子，使形成锡的氧化物、氢氧化物、沉淀物等步骤，而将废液中的铜离子和亚锡离子去除^[5]，使得去除这些阳离子后的废液适于再配置成新鲜退锡或退锡铅溶液，而实现废液完全资源化。

3.4 制备其它化学产品

在废退锡水中，锡主要是以水不溶性的偏锡酸胶体（ β -H₂SnO₃）即不溶性二氧化锡水合物的形式存在，所以可将不溶性偏锡酸转变为可溶性的锡酸盐。

据此，有专利利用废退锡水里的锡制备三水合锡酸钡。首先往退锡水中加入表面活性剂和絮凝剂将锡从退锡水中分离，然后向前一步得到的沉淀中加入水、NaOH 或 KOH，加热沸腾，使不溶性偏锡酸转变为可溶性锡酸钠或锡酸钾，再加入足量的水提取，向滤液中加入 BaCl₂ 溶液，待锡酸根沉淀完全后，加热并过滤，再用热水洗涤数次，烘干，即得三水合锡酸钡^[6]。

此种方法充分利用了废退锡液中的金属锡，实现了其资源化利用，但废退锡液中还含有大量的酸和其它金属（如铜）没有实现资源化，在制得三水合锡酸钡的过程中产生了大量的废液和废料。

4 废退锡液处理方法进展

利用扩散渗析-离子膜电沉积组合工艺处理废退锡液是先利用扩散渗析法回收硝酸，余液再用离子膜电沉积法回收金属铜和锡。

扩散渗析回收废退锡液中的硝酸采用的是渗析原理，是以浓度差为推动力，在扩散渗析膜的两侧分别通入废退锡液及蒸馏水，废退锡液侧的硝酸及其盐的浓度远高于水的一侧，由于浓度梯度的存在，废酸及其盐类有向另一室渗透的趋势，但膜有选择透过性，阴膜只允许溶液中的负离子通过，故在浓度差的作用下，废退锡液侧的阴离子被吸引而透过膜进入水的一侧。同时根据电中性要求，也会夹带带正电荷的离子，由于 H⁺ 的水化半径比较小，电荷较少；而金属盐的水化离子半径较大，又是高价的，因此 H⁺ 会优先通过膜，这样废退锡液中的硝酸就会被分离出来。其简易装置见图 3 所示。

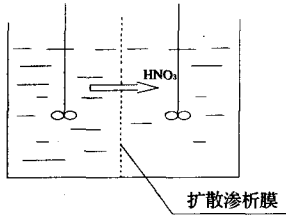


图3 扩散渗析简易装置

硝酸型废退锡液的氧化性很强, Sn^{2+} 已被氧化生成氢氧化物沉淀, 所以在进行扩散渗析时易导致膜污染。 Cl^- 与 Sn^{2+} 可形成 $[\text{SnCl}_4]^{2-}$ 、 $[\text{SnCl}_4]^-$ 等配合物, 对废退锡液有一定的稳定性, 所以可向废退锡液中加入一定量的氯化铵再进行扩散渗析, 可大大提高硝酸的回收率, 降低扩散渗析后余液中的酸度。

废退锡液中含有 Cu^{2+} 、 Sn^{2+} 等金属离子。若忽略离子的超电位, 当二价金属离子标准电极电位相差 0.2 V 以上, 就可在两种金属离子共存时用电解法将其分离^[7]。 Cu^{2+} 的标准电极电位为 +0.337V, Sn^{2+} 的标准电极电位为 -0.136V。因此可控制适当的阴极电位先回收铜, 然后再选择合适的电位回收锡。

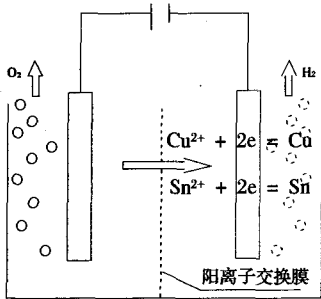


图4 离子膜-电沉积分离铜和锡装置

扩散渗析后的废退锡液利用离子膜电沉积法回收铜和锡的一种装置是中间放置阴离子交换膜, 废退锡液作阳极液, 先回收铜而后回收锡, 但当电沉积一定程度时阳极液易变浑浊导致锡回收率低^[8], 且阳极会产生 Cl_2 。另一种装置是仍采用阳离子交换膜, 但废退锡液作阴极液, 装置见图 4。这样不仅可避免 Sn^{2+} 与阳极接触生成锡的氢氧化物进而提高锡的回收率, 而且可避免阳极析 Cl_2 产生二次污染。

5 结语

到目前为止, 对废退锡液的治理技术研究仍很薄弱, 寻找更为合理、经济的废退锡液处理技术是环保工作者当前的任务之一。PCI

参考文献

[1]金鸿,陈森.印制电路技术.化学工业出版社, 2004:14~15
 [2]李德良,许中坚等.PCB企业退焊锡废液治理再生研究.环境科学研究[J].2000,13 (5):17~18
 [3]汤明坤,谭丽霞,罗新辉.退锡或锡铅废液中回收锡的方法[P]:CN1211503C,2005
 [4]Li De-liang,Xu Zhong-jian,Huan Nian-dong.tudies of a new composition for strip-ping tin/lead dilms from printed circuit boards.XIANG TAN MIN.INST.[J].2000,15(4):60~63
 [5]陈金国,张庆华,林于丰,吴镇芳.去除剥锡或剥锡铅废液中铜、亚锡及亚铅离子的方法[P]: CN1472362A,2004
 [6]廖蔚峰等.利用废退锡水里的锡制备三水合锡酸钡的方法[P]:CN1569644A.2005
 [7]陈陪榕,邓勃.现代仪器分析实验与技术.北京:清华大学出版社.2002,163-165
 [8]张惠敏.废退锡液中硝酸与锡的综合回收[J].膜科学与技术, 2006,26(5):86~89

(上接第 7 页)

关于培训。除了学校的学习外,有人把培训比喻是“加油站”、“充电”、“补给站”等,的确是不过分的。由于科学技术在进步、产品的更新换代在加快,科技人员、科技操作人员、管理层人员等都必须适应这种形势的发展,才能使自己不断成为有价值的人,使企业不断创新和发展。对于在职的人们进行“定期”和“不定期”(当然包括国内外的技术讨论、会议等)的培训都是十分可取的方法。

多读几本书,不断扩展你的知识范围——广度和深度。人的知识主要是从书本中来的,因为书本知识是人们长期反复实践而总结和提升的宝贵“财

富”,只有通过读书才能继承、发展和推动科学技术的进步与人类社会的发展。PCI

参考资料

[1]宋健,惠永正.现代科学技术基础知识[M].北京:科学出版社,中共中央党校出版社,1994,3
 [2]实践论.毛泽东选集第一卷.解放军出版社重印,1991
 [3]矛盾论.毛泽东选集第一卷.解放军出版社重印,1991
 [4]林金堵.员工的最大福利是培训[J].印制电路信息,2007,(2)
 [5]林金堵.从做大到做强的核心是建立高素质的人才强国——中国 PCB 工业如何从做大到做强! (4)[J].印制电路信息,2006,(8)