

高速电镀银漂洗水的近零排放技术

苏远波^{1,2,3,4}, 李清彪^{1,2,3,4}, 王远鹏^{2,3,4}, 洪金庆^{2,3,4}

- (1. 厦门大学海洋与环境学院环境科学研究中心, 福建 厦门 361005;
2. 厦门大学化学化工学院化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005;
3. 厦门大学醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 福建 厦门 361005;
4. 福建省化学生物学省重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要:利用逆流漂洗和逆流蒸发联合装置实现高速电镀银漂洗水的近零排放。该联合装置中逆流漂洗由三级漂洗槽组成, 而逆流蒸发包含电镀槽、填料蒸发器、过滤机和风机等。实际镀液实验表明, 在保持一定的液位水平和第三槽漂洗水的浓度小于 20 mg/L 的前提下, 系统运行稳定, 没有向外界排放含银漂洗废水, 新鲜漂洗水用量比原来节省超过 90%, 实现电镀银过程的节水高效和漂洗水近零排放。

关键词:高速电镀; 电镀银; 漂洗水; 近零排放

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)04-0043-04

A treating process of rinsing water with near nearly-zero emission discharge for rinsing water from the high-speed silver-plating process

SU Yuan-bo^{1,2,3,4}, LI Qing-biao^{1,2,3,4}, WANG Yuan-peng^{2,3,4}, HONG Jin-qing^{2,3,4}

- (1. Environmental Science Research Center, Xiamen University, Xiamen 361005, China;
2. Department of Chemical and Biochemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;
3. National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols, Ethers and Esters, Xiamen University, Xiamen 361005, China;
4. Key Laboratory for Chemical Biology of Fujian Province, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: A device combining counter-flow rinse with counter-flow evaporation is used to carry out near zero emission of rinsing water in the high-speed silver-plating process. The device contains two parts, i. e. counter-flow rinse part and counter-flow evaporation part which is made up of an electroplating tank, an evaporator packed plastic padding, a filter, and an exhaust fan. The tests with real wastewater show that when the volume of electrolyte keeps constant and the final silver concentration in the rinsing water is less than 20 mg/L, near zero emission from rinsing water can be attained in the process combining the counter-flow rinse with the counter-flow evaporation and the system can save 90% of fresh millipore water compared to the original one.

Key words: high-speed electroplating; silver-plating; rinse water; near zero emission

集成电路(IC)自发明以来获得了飞速发展。引线框架为 IC 提供焊接引线及引脚,一般都采用高速连续压板式或滚轮式喷镀对有效区域进行局部镀银处理,以保证框架与芯片及金丝间的可焊性及 IC 元件的电参数性能。为保证高速局部镀银产品的表面清洁,高速电镀银使用大量的漂洗水(每个机台平均达到 7 000 mL/min),使最后漂洗水的含银量小于 20 mg/L,该漂洗废水具有排放量大、含银量高、成分与镀银液相近等特点,若不能有效回收利用将浪费大量银,同时增加含银含氰废水处理压力。回收处理电镀含银漂洗废水主要有污染后处理和生产使用前或生产过程中处理等方法^[1-6],这些技术在回收

处理银的同时也产生大量低浓度的含银含银废水。废水近零排放技术已成功运用于纺织、造纸等行业,可节约大量资源和能源^[7-13]。笔者充分利用高速电镀银过程具有 65~70℃的镀液温度和镀液连续循环过滤的特点,只增加很少的电能消耗,通过逆流漂洗-逆流蒸发技术实现高速电镀银漂洗水的近零排放。

1 实验部分

1.1 主要设备、仪器和试剂

逆流漂洗装置,自制(见图 1);常压逆流蒸发装置及逆流漂洗-逆流蒸发联合装置,自制(见图 2)。

收稿日期: 2008-12-27

基金项目: 厦门市科技局资助项目(3502Z20071097)

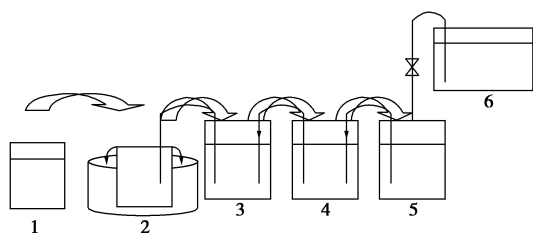
作者简介: 苏远波(1976-),男,博士生;李清彪(1963-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事化学工程、生物工程与环境工程方面的研究,通讯联系人,0592-2189595, kelqb@xmu.edu.cn。

θ 网环聚四氟乙烯填料, 深圳市诚达科技有限公司; KQ-500B 超声波清洗器, 昆山超声仪器有限公司; 超纯水器, 美国 Millipore 公司; TAS-986 原子吸收分光光度计(AAS), 北京普析通用仪器公司。

硝酸银、浓硝酸均为分析纯; 实际镀银电镀液, 银质量浓度为 40 000 mg/L, 来自某公司高速电镀银车间。

1.2 逆流漂洗实验

根据虹吸原理, 设计连续漂洗实验流程如图 1 所示。



1—母液槽; 2—第 1 道漂洗槽; 3—第 2 道漂洗槽;
4—第 3 道漂洗槽; 5—第 4 道漂洗槽; 6—高位槽

图 1 逆流漂洗流程示意图

配制 40 000 mg/L 的硝酸银溶液 200 mL 于 250 mL 烧杯中, 作为母液; 将一个充满去离子水的 250 mL 烧杯放置于 1 000 mL 的储液槽中, 作为第 1 道漂洗水槽; 再用 3 个装有 300 mL 去离子水的 400 mL 烧杯为漂洗槽, 各漂洗槽之间用充满水的橡胶管连接; 以盛有 4 000 mL 去离子水的 5 000 mL 烧杯为高位水槽, 用铁夹调节流量, 连续不断地提供新鲜漂洗水。聚四氟乙烯料带, 在第 1 槽中浸蘸 1 s 之后, 依次浸蘸四道漂洗槽, 完成一个漂洗流程。调节高位槽铁夹, 保持新鲜漂洗水流量为 30 mL/min, 料带在每个烧杯中浸蘸时间一致, 约 1 s, 且在烧杯上方基本没有滞留。以相同方法分别连续漂洗 10、20、30、40、50、60、70 次之后, 各漂洗槽取样 2 mL, 用 AAS 测定其含银量。计算逆流漂洗效率系数。

1.3 逆流蒸发实验

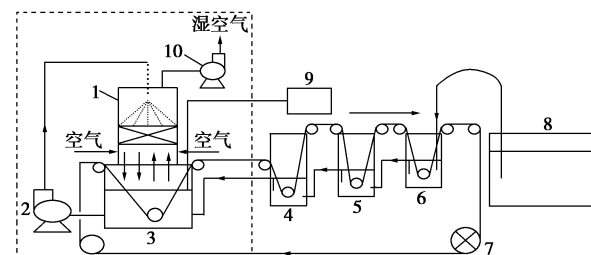
如图 2 所示。左边虚线框内电镀槽 (500 × 500 × 500)、填料蒸发器 (600 × Φ 300)、过滤机和风机构成逆流蒸发装置, 其中填料层 (100 × Φ 300) 采用 θ 网环聚四氟乙烯填料。

配制 40 000 mg/L 的硝酸银溶液 100 L 于电镀槽中, 由电加热器加热并控制在给定温度, 由过滤机抽入塔顶喷淋器, 由上而下喷向填料; 空气则在风机的作用下由下而上通过填料区, 在填料区与上升的空气充分混合, 传热传质后, 镀液流回电镀槽, 空气

升温增湿、雾沫净化处理后, 由风机排到大气中, 从而实现镀液蒸发浓缩。过程通过调节过滤机流量和风机风量来调节液气比, 控制蒸发速度大小。在系统运行中应注意及时添加适量的新鲜漂洗水, 保持电镀液在一定的液位水平。在过程稳定后, 分别在填料蒸发器的进口管和电镀槽中测量进、出口水温 (t_{in} 和 t_{out}), 在填料蒸发器的进口管测量镀液循环流量 (L_{in}), 在填料蒸发器吸风口测量进气风速、干球温度 (θ_{in}) 和相对湿度 (φ_{in}), 在风机出风口测量出风干球温度 (θ_{out})、湿球温度 (φ_{out}), 在冷却塔附近测得大气压力 (P) 等气象参数。计算蒸发量。

1.4 逆流漂洗-逆流蒸发联合实验

联合逆流漂洗和逆流蒸发过程, 设计出逆流漂洗-逆流蒸发联合装置, 其工艺过程如图 2 所示。



1—填料蒸发器; 2—过滤机; 3—电镀槽; 4—第 1 道漂洗槽;
5—第 2 道漂洗槽; 6—第 3 道漂洗槽; 7—传动电机; 8—储液槽;
9—电加热恒温控制器; 10—风机

图 2 逆流漂洗-逆流蒸发联合装置示意图

取 100 L 实际镀液, 恒温在指定温度, 由过滤机抽到蒸发器顶, 自上而下喷淋在填料上, 并流回电镀槽; 而空气则由下而上通过填料, 在填料区与液流充分混合, 传热传质、镀液冷却后流回电镀槽, 而空气升温增湿、雾沫净化处理后, 排入大气而实现蒸发浓缩。当电镀槽中液位低于规定液位线后, 第 1 道漂洗槽、第 2 道漂洗槽、第 3 道漂洗槽和储液槽在虹吸作用下依次向前补充漂洗水; 聚四氟乙烯塑料带则先后经过电镀槽、第 1 道漂洗槽、第 2 道漂洗槽、第 3 道漂洗槽, 最后回到电镀槽。料带、漂洗水和空气如此循环往复, 从而实现料带表面的漂洗清洁和漂洗水近零排放。

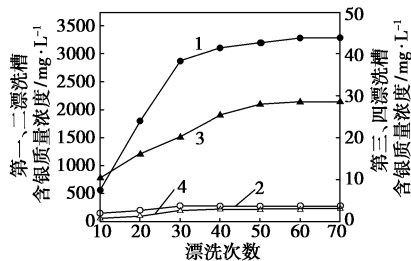
2 结果与讨论

2.1 逆流漂洗效果

2.1.1 漂洗平衡浓度

模拟电镀车间电镀过程的实际情况设计连续逆流漂洗实验, 新鲜漂洗水流量固定, 而镀件每次均先后经过母液槽和 4 个漂洗槽。以相同方法连续漂洗

10、20、30、40、50、60、70次后,各漂洗液的含银量如图3所示。从第1道到第4道漂洗槽的银离子浓度依次减少,经过第1道漂洗的浓度下降最多。随着漂洗次数的增多,各漂洗槽的银离子浓度逐步上升,并逐渐趋于平衡。



数字标号即漂洗槽编号

图3 漂洗次数对各漂洗槽银浓度的影响

2.1.2 漂洗效率

保持料带的浸蘸和运动速度一致,新鲜漂洗水流量分别为20、25、30、35、40 mL/min,通过实验,测出每个流量下各漂洗槽的实际平衡浓度,每个流量做3个平行实验,并计算漂洗效率系数 e 值,如表1。可看出对于四级漂洗系统,新鲜漂洗水流量只要为20 mL/min就能满足料带的最终清洗要求。但第四个漂洗槽的漂洗效率系数最低,只有0.853,且四级漂洗占用大量空间,增长电镀生产线,造成张力过大,易将引线拉断。所以可采用三级逆流漂洗,新鲜漂洗水流量取35 mL/min,漂洗效率系数为0.903。可得如下连续逆流漂洗计算公式: $(Q/q)_r = 1.107(C_0/C_{3r})^{1/3}$ 。

表1 各漂洗槽的平衡质量浓度和漂洗效率系数

新鲜漂洗水流量/ mL·min ⁻¹	银平衡质量浓度/mg·L ⁻¹				漂洗效率系数			
	C_{1r}	C_{2r}	C_{3r}	C_{4r}	e_1	e_2	e_3	e_4
20	4852.22	597.52	91.13	15.29	0.990	0.982	0.912	0.859
25	3876.51	385.55	48.12	6.62	0.991	0.978	0.903	0.847
30	3232.33	275.44	28.55	2.94	0.990	0.964	0.895	0.864
35	2776.55	205.52	17.06	1.81	0.988	0.957	0.911	0.836
40	2421.54	159.32	12.02	0.95	0.991	0.951	0.895	0.859

2.2 逆流蒸发过程与效果

在电镀生产过程中,过滤机的循环速度、大气状态参数、镀液温度等基本保持稳定,因此蒸发实验过程中选择操作条件如下:大气压力($P = 100$ kPa)、进气温度($\theta_{in} = 25$ °C)、进气相对湿度($\varphi_{in} = 40\%$)、进水温度($t_{in} = 65$ °C)以及进水流量($L_{in} = 0.3$ kg/s)等状态参数不变,通过改变排气量改变液气比,考察液

气比与蒸发量的关系。每个实验过程重复实验3次,得到气体的出口状态参数的平均值如表2所示。可见当压力及进口参数不变时,提高液气比,可增加传热传质的时间,从而增大出口空气的干球温度、绝对湿度、相对湿度以及水的蒸发量。

表2 不同气液比下的出口状态参数

液气比	出水温度/°C	出气温度/°C	出气相对湿度/%	绝对增湿量/ kg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹	蒸发量/ kg·s ⁻¹
1.0	57.2	45.2	95.5	0.0554	0.0166
1.5	58.4	48.5	96.9	0.0696	0.0139
2.0	60.3	52.7	98.1	0.0918	0.0138
2.5	61.5	55.3	99.3	0.1092	0.0131

注: $t_{in} = 65$ °C。

改变镀液温度,考察镀液温度对蒸发过程的影响。每个镀液温度做3个平行实验,得到出口状态参数的平均值如表3所示。进口操作条件如下:大气压力($P = 100$ kPa)、大气温度($\theta_{in} = 25$ °C)、相对湿度($\varphi_{in} = 40\%$)、气体流量($G = 0.15$ kg/s)以及循环泵出口流量($L_{in} = 0.3$ kg/s)。从表3可以看出,随着进水温度(t_{in})的提高,空气和水的出口参数值均增大,水的蒸发量也增大。这是由于提高镀液的进口温度,镀液和空气之间的温差加大,从而提高了气液相间传热传质推动力,有利于空气的增湿过程,出口空气的相对湿度提高,并促进了水的蒸发过程。

表3 不同进水温度下的出口状态参数

进水温度/°C	出水温度/°C	出气温度/°C	出气相对湿度/%	绝对增湿量/ kg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹	蒸发量/ kg·s ⁻¹
55	48.9	43.65	97.3	0.0513	0.0077
60	54.4	47.50	98.1	0.0664	0.0100
65	59.6	51.95	98.9	0.0885	0.0133
70	63.5	58.87	99.6	0.1362	0.0204

2.3 逆流漂洗-逆流蒸发联合实验

2.3.1 新鲜漂洗水流量

在联合实验装置中,取含银40 000 mg/L实际镀液100 L,恒温65 °C,调整液气比,使液位保持在指定位置;调节电机转速,控制物料夹带量为40 mL/min,新鲜漂洗水流量从400 mL/min增加到750 mL/min,每次增加50 mL/min,在系统稳定运行后,测量第三漂洗槽的含银量(C_{3r})和新鲜漂洗水流量(Q),如图4所示。与之前的模拟废水的漂洗实验规律相同, C_{3r} 随着 Q 增大而下降,当 $Q = 600$ mL/min时 $C_{3r} = 17.5$ mg/L,已符合料带的清洗要

求。故该系统的适宜新鲜漂洗水流量为 600 mL/min, 比原来车间的常流漂洗水 7 000 mL/min 节省 91.4%, 每月节约 276.5 t 漂洗水。

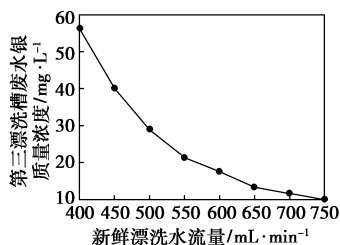
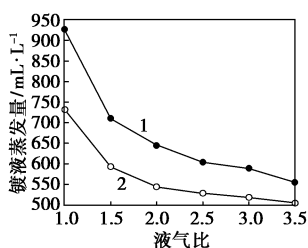


图 4 新鲜漂洗水流量对第三漂洗槽含银量的影响

2.3.2 适宜液气比

加入实际电镀液 100 L, 调节电机转速和补充新鲜水流量, 保持液位在指定位置, 并通过调节风机风量, 调整液气比为 1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 和 3.5, 考察镀液温度分别在 65℃ 和 70℃ 条件下, 镀液蒸发量与液气比的关系以及确定适宜液气比。过程稳定后, 在填料蒸发器的进口管测量镀液循环流量 (L_{in}), 在填料蒸发器吸风口测量进气风速 (V_{in})、干球温度 (θ_{in}) 和相对湿度 (φ_{in}), 在风机出风口测量出风干球温度 (θ_{out})、湿球温度 (φ_{out}), 在冷却塔附近测得大气压力 (P) 等气象参数。计算出蒸发量, 其与液气比的关系如图 5 所示。与之前的模拟镀液的蒸发过程相同, 液气比增大, 空气含湿量增加, 但由于镀液循环流量不变, 空气流量下降较多, 导致空气携带水分的绝对质量下降, 镀液蒸发绝对量下降。对比图 5 中 2 条曲线可看出, 其他条件相同, 温度越高, 镀液蒸发量越大, 这是由于温度升高, 有利于提高传热传质推动力, 促进蒸发过程, 同时可以减少液气比。考虑到镀液蒸发速率与补充新鲜水流量匹配, 70℃ 镀液体系的适宜的液气比为 3.0, 对应的蒸发速率为 581.34 mL/min, 而 65℃ 镀液体系的适宜液气比 1.5, 对应的蒸发速率为 592.25 mL/min。



1— $t_{in} = 70^{\circ}\text{C}$; 2— $t_{in} = 65^{\circ}\text{C}$

图 5 液气比对镀液蒸发速率的影响

2.3.3 验证实验

取含银 40 000 mg/L 镀液 100 L, 调节电机转速,

控制物料夹带量为 40 mL/min, 镀液液位始终保持在指定位置, 在以下 2 种条件下验证联合系统: ① 镀液温度 65℃, 补充新鲜水流量为 580 ~ 620 mL/min, 液气比 1.48 ~ 1.55; ② 镀液温度 70℃, 补充新鲜水流量为 560 ~ 600 mL/min, 液气比 2.95 ~ 3.05。其余操作参数为: 大气压力 ($P = 100$ kPa)、进气温度 ($\theta_{in} = 25^{\circ}\text{C}$)、进气相对湿度 ($\varphi_{in} = 40\%$)、进水流量 ($L_{in} = 0.3$ kg/s)。在系统稳定运行后, 测量第三漂洗槽水中的含银量和液气比等数据如表 4 和表 5 所示。

表 4 逆流漂洗-逆流蒸发联合过程的出口状态参数

补充新鲜水流量/ mL·min ⁻¹	液气比	第三漂洗槽水中银质量浓度/ mg·L ⁻¹
580	1.55	17.9
600	1.52	16.4
620	1.48	14.8

注: $t_{in} = 65^{\circ}\text{C}$ 。

表 5 逆流漂洗-逆流蒸发联合过程的出口状态参数

补充新鲜水流量/ mL·min ⁻¹	液气比	第三漂洗槽水中银质量浓度/ mg·L ⁻¹
560	3.08	19.8
580	3.02	18.0
600	2.94	16.6

注: $t_{in} = 70^{\circ}\text{C}$ 。

从表 4 和表 5 可看出, 2 个系统均运行稳定, 镀液液位始终保持在一定位置, 第三漂洗槽水中的含银量能满足料带的清洗要求, 因此该系统有效地实现电镀银漂洗水的近零排放。对 65℃ 镀液体系, 其适宜的操作条件为: 新鲜水补充流量 580 ~ 620 mL/min, 液气比 1.48 ~ 1.55, 而 70℃ 镀液体系, 适宜的操作条件为: 新鲜水补充流量 560 ~ 600 mL/min, 液气比 2.94 ~ 3.08。

3 结语

通过模拟镀液的逆流漂洗和逆流蒸发实验, 以及实际镀液的逆流漂洗-逆流蒸发联合实验, 验证了逆流漂洗-逆流蒸发联合装置的有效性, 从而确立了电镀银漂洗水回收处理新工艺。实际的高速电镀银过程适宜采用三级逆流漂洗, 可通过控制排气量和新鲜漂洗水流量, 保证系统稳定运行和物料的清洗要求, 大大减少了新鲜漂洗水的用量, 比原来车间的常流漂洗过程节省 91.4%, 每月节约 276.5 t

(下转第 48 页)

毕),继续搅拌 10~20 min,溶液呈黄色透明状,倒入分液漏斗中,加入 50 mL 二氯甲烷萃取(二氯甲烷在下层,呈淡黄色),分液后,再用 50 mL 二氯甲烷进行第二次萃取,合并二氯甲烷层,用 50 mL 水洗二氯甲烷层 2 次(以除去无机离子),而后将二氯甲烷层用无水 $MgSO_4$ 干燥以进一步除去残留水分,过滤后,水浴(50~52℃)常压下将二氯甲烷蒸去,剩下少量深黄色黏稠液体,即 $[bmim]BF_4$ (见图 2)。而后将得到的离子液体在真空干燥箱中于 90℃ 干燥 10~12 h。

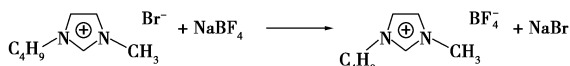


图 2 $[bmim]BF_4$ 离子液体的合成

1.2 3-甲基-4-硝基-苯甲酸甲酯(3)

替米沙坦的合成路线见图 3。产物 2(181 g, 1.00 mol)加至甲醇(800 mL)中,搅拌,加热溶解,导入 HCl 气体(由 120 g 氯化钠和 100 mL 浓硫酸制备),1 h 后除去导气管,维持回流状态 6 h,冷至室温,倒入 2 500 mL 冰水中,用饱和碳酸钠调 pH = 8,过滤,水洗至中性,干燥得浅黄色固体 3(180 g, 92.3%)。甲醇重结晶,熔点 81~83℃。

1.3 3-甲基-4-氨基-苯甲酸甲酯(4)

产物 3(130 g, 0.67 mol)、甲醇(1 300 mL)、雷尼镍 45 g,电磁搅拌,油浴加热至 40℃,通入氢气 55 L,

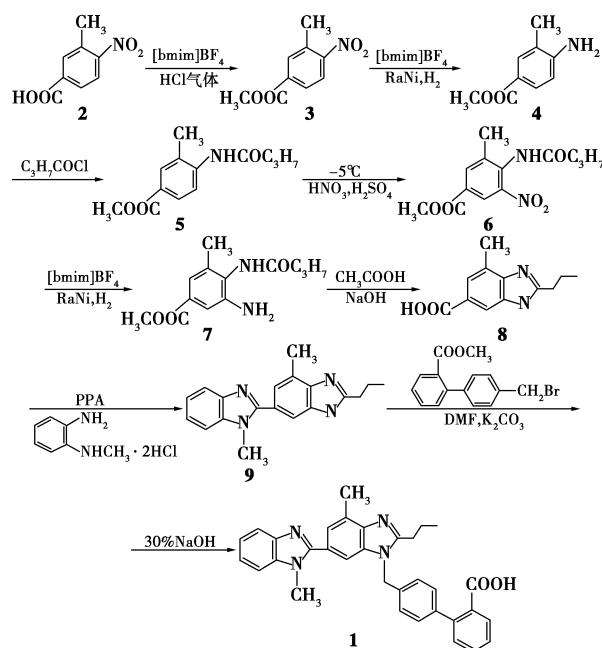


图 3 替米沙坦的合成路线

反应。过滤,滤液浓缩得白色结晶 4(105 g, 95.4%),熔点 119~120℃。

1.4 3-甲基-4-丁酰胺基-苯甲酸甲酯(5)

产物 4(104 g, 0.63 mol)、三乙胺(90 mL)、乙腈(480 mL),加热至 60℃,滴加正丁酰氯 72.6 mL(1.1 mol)。加热回流 2 h,回收溶剂至干,加入 1 500 mL 水,

(上接第 46 页)

漂洗水。该工艺还有效提高了银盐利用率,实现了漂洗废液近零排放,符合绿色化工的要求。整个工艺流程操作简单,易于控制,具有工业化的潜力。

参考文献

- [1] Pillai K C, Chung S J, Moon S. Studies on electrochemical recovery of silver from simulated waste water from $Ag(II)/Ag(I)$ based mediated electrochemical oxidation process [J]. *Chemosphere*, 2008, 73 (9): 1505 - 1511.
- [2] Chen J P, Lim L L. Recovery of precious metals by an electrochemical deposition method [J]. *Chemosphere*, 2005, 60(10): 1384 - 1392.
- [3] Kononova O N, Kholmogorov A G, Danilenko N V, et al. Recovery of silver from thiosulfate and thiocyanate leach solutions by adsorption on anion exchange resins and activated carbon [J]. *Hydrometallurgy*, 2007, 88(1/2/3/4): 189 - 195.
- [4] Hanzlik J, Jehlicka J, Šebek O, et al. Multi-component adsorption of $Ag(I)$, $Cd(II)$ and $Cu(II)$ by natural carbonaceous materials [J]. *Water Research*, 2004, 38(8): 2178 - 2184.
- [5] Norasikin O, Hanapi M, Masahiro G. Separation of silver from photographic wastes by emulsion liquid membrane system [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 282(1/2): 171 - 177.
- [6] 周定,尹平河. RMDC 法回收氰化镀银漂洗水中银的研究 [J]. 环

境化学, 1990, 9(2): 34 - 40.

- [7] Abou-Elela S I, Haleem H A, Abou-Taleb E, et al. Application of cleaner production technology in chemical industry: A near zero emission [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2007, 15: 1852 - 1858.
- [8] Chun D, Xiao F, Jie B. Graphically based analysis of water system with zero liquid discharge [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2008, 86(2): 165 - 171.
- [9] Fresner J, Schnitzer H, Gwehenberger G, et al. Practical experiences with the implementation of the concept of zero emissions in the surface treatment industry in Austria [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2007, 15(13/14): 1228 - 1239.
- [10] Schnitzer H, Ulgiati S. Less bad is not good enough: Approaching zero emissions techniques and systems [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2007, 15(13/14): 1185 - 1189.
- [11] Vishnu G, Palanisamy S, Joseph K. Assessment of fieldscale zero liquid discharge treatment systems for recovery of water and salt from textile effluents [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2008, 16 (10): 1081 - 1089.
- [12] Dhodapkar R S, Pophali G R, Nandy T, et al. Exploitation results of seven RO plants for recovery and reuse of treated effluents in textile industries [J]. *Desalination*, 2007, 217(1/2/3): 291 - 300.
- [13] Asquar M N, Khan S, Mushtaq S. Management of treated pulp and paper mill effluent to achieve zero discharge [J]. *Journal of Environmental Management*, 2008, 88(4): 1285 - 1299. ■