

浅谈 PCB 化学镀铜工艺环境问题及治理

叶先英, 白 艳

(金川集团铜业有限公司, 甘肃 金昌 737100)

[摘 要] 随着 PCB 电镀行业的快速发展, 电镀产生的环境问题越来越受到重点关注, PCB 化学镀铜废水和污泥中含有重金属离子铜污染物, 对人体和环境具有很大的危害, 通过现有技术的组合搭配实现铜资源的回收, 不仅可以降低环境的污染, 而且还可以为企业增加效益。本文针对 PCB 化学镀铜工艺中的污染物分析, 提出了污染物治理的建议, 以供参考。

[关键词] 化学镀铜; 重金属废水; 污泥处理

[中图分类号] TF811 [文献标志码] B [文章编号] 1003-8884(2021)02-0068-03

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2021.02.016

0 前言

铜的相对原子质量为 63.5, 密度 8.96 g/cm^3 , 熔点 $1083 \text{ }^\circ\text{C}$ 。铜镀层易抛光, 与基体的结合性能好, 铜具有良好的导电性和导热性。电镀铜是使用最广泛的一种预镀层, 铜镀层是铜/镍/铬体系的重要组成部分, 柔韧性好、孔隙率低的铜镀层, 对于提高镀层间的结合力和耐蚀性至关重要。本文将介绍电镀铜技术在 PCB 工艺中的环境问题以及治理措施。

1 PCB 化学镀铜工艺流程

化学镀铜 (Electroless Plating Copper) 通常也叫沉铜或孔化 (PTH), 是一种自身催化性氧化还原反应。首先用活化剂处理, 使绝缘基材表面吸附上一层活性的粒子, 通常用金属钯粒子 (钯是一种十分昂贵的金属, 价格高且一直在上升, 为降低成本现在国外有使用胶体铜工艺在运行), 铜离子首先在这些活性的金属钯粒子上被还原, 而这些被还原的金属铜晶核本身又成为铜离子的催化层, 使铜的还原

反应继续在这些新的铜晶核表面上进行。化学镀铜具有以下优点: (1) 镀层具有丰富的延展性, 流平效果极佳, 广泛用作装饰镀层的基础; (2) 硫酸铜电镀的电流效率几乎为 100%, 并且可以以高电流密度进行电镀; (3) 硫酸铜镀层的内应力小、涂层柔软; (4) 硫酸铜镀层的导电性优异。

化学镀铜在 PCB 制造业中得到了广泛的应用, 目前应用最多的是用化学镀铜进行 PCB 的孔金属化。PCB 孔金属化工艺流程如下:

钻孔→磨板去毛刺→上板→整孔清洁处理→双水洗→微蚀化学粗化→双水洗→预浸处理→胶体钯活化处理→双水洗→解胶处理(加速)→双水洗→沉铜→双水洗→下板→上板→浸酸→一次铜→水洗→下板→烘干。

2 PCB 化学镀铜工艺环境问题及治理

2.1 污染分析

PCB 化学镀铜工艺生产过程的主要环境问题是产生含重金属离子的电镀废水和各类酸雾废气, 其工艺产生的“三废”污染(包括水污染、大气污染、固体废物污染)分析如下。

2.1.1 水污染

虽然相对于传统的印染行业、造纸行业及化工行业, 电镀行业产生的废水总量小、污染面小, 但是电镀企业污染源多, 且分布广, 此外电镀废水中含有

[收稿日期] 2020-11-16

[作者简介] 叶先英(1970-), 女, 甘肃金昌人, 高级工程师, 大学本科, 主要从事铜、镍、钴冶金生产技术, 固体废物的处置及环保治理等工作, 现任金川集团铜业有限公司环保科技有限公司经理。

大量高毒性、高危害性的有害物质,容易造成地下水和地表水的污染。电镀废水的来源可分为以下三个方面:

(1) 镀件冲洗: 镀件由上一道电镀工艺进入下一道电镀工序之前,需要多次冲洗镀件,因此产生了大量冲洗水。镀件冲洗废水占车间废水总量的70%以上。镀件表面的 Cu^{2+} 离子及络合剂等会进入冲洗废水,电镀工种和冲洗方式的不同对产生的污染物的浓度和总量有非常大的影响。

(2) 镀液过滤: 为了确保电镀过程中镀层的质量和性能,必须控制电镀液的纯度。前后处理液,经过一段使用时间之后或多或少会引入杂质,此时需要通过絮凝-过滤等方式来去除杂质,这是电镀废水的重要源头,产生的废水有:①在经过过滤处理后,镀液在镀槽的基层会有大量高浓度的废液残留,很难对这些废液进行单一处理,通常将其混入废水中集中处理;②该工艺过程中会对过滤设备和装置等进行反复冲洗,产生众多冲洗废水;③过滤过程中会有部分镀液发生滴漏等。

(3) 镀液带出及废弃: 镀件电镀的一个工序完成后,镀件取出时会随着镀液及处理液的附着带出。由于镀液在使用过程中会引入杂质,当其浓度达到上限时,必须采取相应的措施进行处理。此外,由于管道或设备的腐蚀和损坏等原因造成的电镀液“跑、冒、漏、滴”等现象的发生。

按照主要污染物的来源,可将 PCB 废水分为九类即:化学铜水洗车、酸性废水、显影剥膜废水、膨松剂废水、高铺酸钟废液、重金属废水、高浓度有机废水、低浓度有机废水、一般清洗水。按照主要污染物并考虑其处理工艺的不同,将 PCB 废水归结为重金属废水、有机废水和无机废水三大类,其中重金属废水可分为非络合废水、络合废水,有机废水有低浓度和高浓度之分,无机废水包括含 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 CN^- 、 F^- 、 P 、酸、碱废水。

2.1.2 大气污染

电镀工艺产生的大气污染物包括粉尘和多种无机污染废气。粉尘中的主要污染物为颗粒物,无机污染废气包括酸性废气、碱性废气等。含尘废气来源于磨光及抛光等工序产生的沙粒、金属氧化物及纤维性粉尘;酸性废气来源于酸洗、出光、化学抛光

等工序产生的二氧化硫、硫化氢、磷酸和酸雾;碱性废气来源于化学、电化学除油,碱性等工序产生的氢氧化钠、碳酸钠、磷酸钠等碱性物质。

2.1.3 固体废物污染

电镀工艺产生的固体废物主要为化学法处理电镀废水的过程中产生的污泥,以及化学除油工序产生的少量油泥。污泥中含有金属氢氧化物、硫化物等重金属污染物,多属于危险废物。

2.2 治理措施

按照生产过程污染物“减量化、无害化、资源化”的原则,从设计时段的源头污染预防到生产时段的污染防治,是电镀行业最佳可行污染防治技术的组合。电镀工艺过程污染预防最佳可行技术包括有毒材料替代技术、清洗水减量化技术及槽边回收技术;工业水污染治理最佳可行技术包括碱性氧化法处理技术、化学还原法处理技术、化学沉淀法处理技术、化学法+膜分离法处理技术、 A_2/O 生化处理技术、好氧膜及缺氧膜生物处理技术、反渗透深度处理技术;电镀工业大气污染治理最佳可行技术包括喷淋塔中和法处理技术、凝聚法回收酸雾技术、喷淋塔吸收法处理技术、袋式除尘法净化技术、湿式除尘法处理技术。

2.2.1 水污染处理措施

采用分水分治方案,针对性的对于 PCB 电镀工艺中产生的废水进行处理,(1) 重金属废水:①非络合废水:一般清洗废水(含 Cu 浓度为 $15 \sim 500 \text{ mg/L}$) 和碱性蚀铜清洗废水,推荐采用化学沉淀法^[1]、离子交换法^[2]、膜处理法^[3]、电渗析法进行处理^[4]等方法回收铜,达到废水中铜元素的资源化回收;酸性蚀铜清洗废水(含 Cu 浓度为 $1\ 000 \sim 50\ 000 \text{ mg/L}$),槽边单独采用化学沉淀法回收处理,一方面铜得到了有效回收,另一方面不为重金属废水的处理增加压力。②络合废水:主要为化学铜清洗废水(含 Cu 浓度为 $10 \sim 500 \text{ mg/L}$)、碱性蚀铜清洗废水、碱性蚀铜废液(含 Cu 浓度为 $30\ 000 \sim 50\ 000 \text{ mg/L}$),推荐采用硫化物沉淀法^[5]、硫酸亚铁法^[6]、铝催化还原法^[7]、重金属补集剂法^[8]、微电解法^[9]。(2) 有机废水:①低浓度清洗废水(COD_{Cr} 约为 300 mg/L) 可采用 Fenton 氧化法^[10] 进行处理。②高浓度清洗废水(COD_{Cr} 约为 $10\ 000 \sim 20\ 000 \text{ mg/L}$) 可采用

酸析法^[11]和生物化学法^[12]进行处理。(3)无机废水:氨氮废水($\text{NH}_3\text{-N}$ 约为100~150 mg/L),可采用吹脱法^[13]、改良型曝气生物滤池^[14]等。酸碱废水(酸、碱试剂工序清洗废水)可采用混合中和、以废治废的方法进行处理。

电镀废水处理成本较高,采用分水分治,有针对性的根据污水的特点选择废水处理工艺,在满足政府污水排放要求的前提下,适当地降低了企业的污水处理成本,增加了企业效益。

2.2.2 大气污染治理措施

电镀工业大气污染治理最佳可行技术包括喷淋塔中和法处理技术、凝聚法回收酸雾技术、喷淋塔吸收法处理技术、袋式除尘法净化技术、湿式除尘法处理技术。目前较常用技术为喷淋塔吸收法处理技术,该技术可同时进行污染物气体的处理和气体中颗粒物的脱除,且运行成本较低,但会产生一部分废水,需送污水处理站进行处理。

2.2.3 污泥治理措施

电镀污泥综合利用及处理处置最佳可行技术包括熔炼法技术、氨水浸出法技术、硫酸浸出法技术。宁波市电镀企业众多,目前电镀污泥大部分送进水泥窑进行焚烧处理,一方面造成了资源的浪费,另一方面增加了企业负担,对于污泥的治理,笔者建议,一般电镀污泥的含水率较高(60%左右),若前段污水处理采用分水分治,得到不同类型的污泥,并进行烘干处理,虽然烘干处理增加了运行成本,但是部分烘干后的污泥(铜含量 $\geq 5\%$)可进行金属的资源化回收,一方面降低了企业处理危险废物的成本,另一方面实现了铜的资源化回收,总体上降低了企业的污泥处理成本。

3 总结

本文通过调研分析 PCB 化学镀铜工艺的环境问题,得出以下结论,电镀废水处理成本较高,采用分水分治,有针对性的根据污水的特点选择废水处理工艺,优先资源化回收铜资源,增加企业效益。对

于大气污染的处理,考虑到企业运行成本的角度,推荐采用喷淋塔吸收法处理技术,简单好用。污泥治理方面,笔者建议采用分类处理+烘干资源利用的办法进行处置,但未进行深入研究,如何利用各类技术的特长,有效的回收 PCB 化学镀铜工艺废水和污泥中的铜,提高铜的资源化利用率是 PCB 化学镀铜行业需要重视的问题。

[参考文献]

- [1] 郭永福,邵琪瑶. 印刷电路板生产废水的综合治理及废水回用[J]. 工业水处理,2007,27(8):70-73.
- [2] 曾小君,王和平,苏志宪,等. 多法联合处理印制电路板生产厂含铜废水[J]. 水处理技术,2009,35(7):95-98.
- [3] 张连凯,张尊举,张一婷,等. 膜分离技术处理印制电路板重金属废水应用研究[J]. 水处理技术,2011,37(7):127-129.
- [4] 曾芳仔. 浅析印制板生产废水处理技术化[J]. 印制电路信息,2008(10):54-56.
- [5] 肖亚娟,吕锡武,王金荣,等. 电渗析处理印刷线路板废水的研巧[J]. 工业用水与废水,2010,41(6):28-40.
- [6] 郭琳,查红平,廖小刚,等. 化学沉淀法处理线路板厂含镍废水[J]. 环境工程,2011,29(4):50-53.
- [7] 赖日坤,李超伟,李文静. 浅析 PCB 废水中配位态铜的处理方法[J]. 中国环保产业,2007(6):46-48.
- [8] 郑怀礼. 重金属离子捕集剂去除废水中 Cu^{2+} 的研究[J]. 环境化学,2006,25(3):370-371.
- [9] 练文标. 铁屑内电解法处理 PCB 线路板配位废水的研究与应用[J]. 广州环境科学,2007,12(4):1-3.
- [10] 何志毅,周怡. Fenton 法处理线路板生产废水中有机物质[J]. 江苏环境科技,2005,18(4):14-16.
- [11] 赖日坤. PCB 废水中有机物的处理[J]. 广东化工,2011,38(9):129-130.
- [12] 巫世文. MBR 工艺在 PVB 线路板废水处理中的运用[J]. 环境工程,2008,26(5):68-69.
- [13] 江海清,何春. 吹脱法在 PCB 企业氨氮废水处理中的应用[J]. 印制电路信息,2011(9):58-61.
- [14] 陈志强,简丽萍,张俊峰. 化学氧化结合曝气生物滤池技术在线路板废水处理中的应用[J]. 印制电路信息,2011(11):60-63.

(下转第 81 页)

中国图象图形学报,2017,22(12):1640-1663.

- [4] 卢荣胜,吴昂,张腾达,等. 自动光学(视觉)检测技术及其在缺陷检测中的应用综述[J]. 光学学报,2018,38(8):23-58.
- [5] 尹仕斌,任永杰,刘涛,等. 机器视觉技术在现代汽车制造中的应用综述[J]. 光学学报,2018,38(8):11-22.
- [6] Vithu P, Moses J A. Machine vision system for food grain quality evaluation;a review[J]. Trends in Food Science and

Technology,2016,56:13-20.

- [7] 王靖,李少华,谢守勇. 基于机器视觉的目标识别方法研究[J]. 西南师范大学学报(自然科学版),2015,40(6):130.
- [8] 王法胜,鲁明羽,赵清杰,等. 粒子滤波算法[J]. 计算机学报,2014,37(8):1679.
- [9] 侯红英,高甜,李桃. 图像分割方法综述[J]. 电脑知识与技术,2019,15(5):176.

Substation Fault Diagnosis System based on Inspection Robot

ZHANG Xiao-long, HUANG Ning, SHAO Chang-feng

Abstract: In view of the current substation fault detection and facilities detection technology is not advanced and mature, combined with the actual application environment characteristics of substation, this paper proposes an independent monitoring and fault diagnosis detection system based on Intelligent Inspection Robot for substation operation equipment. That is, deep learning algorithm, big data analysis technology and inspection robot with high definition(HD) camera are organically combined. Through the fusion of image information collected by high-definition camera and data information collected by various sensors, and then through deep learning and big data analysis algorithm, real-time intelligent fault detection and analysis of all equipment in substation can be carried out, and early warning can be timely sent to relevant equipment maintenance personnel. Inspection robot substation fault detection system for all equipment in the substation real-time monitoring, fault information analysis, fault location and timely transmission of fault information has important practical significance.

Key words: transformer substation; Inspection robot; fault diagnosis; Intelligent algorithm

▲

(上接第70页)

Environmental Problems and Treatment of PCB Electroless Copper Plating Process

YE Xian-ying, BAI Yan

Abstract: With the rapid development of PCB electroplating industry, more and more attention has been paid to the environmental problems caused by electroplating, The waste water and sludge of PCB electroless copper plating contain heavy metal ions and copper pollutants, which are very harmful to human body and environment. The recycling of copper resources through the combination and collocation of existing technologies can not only reduce environmental pollution, but also increase benefits for enterprises. In this paper, the pollution analysis of PCB electroless copper plating process and the suggestion of pollution control are put forward for reference.

Key words: Chemical copper plating; Heavy metal wastewater; Sludge treatment

▲