

线路板废水处理工艺及运行问题和降低成本的措施

肖学权, 杨彬, 李文毅, 宋建超, 刘洋城, 刘浪

杰瑞环境工程技术有限公司, 湖南 长沙

收稿日期: 2022年8月20日; 录用日期: 2022年9月20日; 发布日期: 2022年9月29日

摘要

线路板(PCB)生产废水主要的污染物是 Cu^{2+} 、pH、COD等等。因此主流程也以除铜、COD和pH调整为主线。本文以一实际处理线路板废水的污水处理厂为例,对线路板废水处理进行了详细的介绍,包括进水水质、水量,处理工艺,运行问题,降低成本措施等。

关键词

水质水量, 处理工艺, 运行问题, 降低成本

Process and Operation Problems and Cost Reduction Measures for PCB Wastewater Treatment

Xuequan Xiao, Bin Yang, Wenyi Li, Jianchao Song, Yangcheng Liu, Lang Liu

Jereh Environmental Engineering Technology Co., Ltd., Changsha Hunan

Received: Aug. 20th, 2022; accepted: Sep. 20th, 2022; published: Sep. 29th, 2022

Abstract

The main pollutants of PCB wastewater are Cu^{2+} , pH, COD, and so on. Therefore, the main process is also to remove copper, COD and pH adjustment as the main line. This paper takes a wastewater treatment plant of circuit board wastewater as an example. The treatment of circuit board wastewater is introduced in detail, including water quality and water quantity, treatment process, operational problems, cost reduction measures, etc.

文章引用: 肖学权, 杨彬, 李文毅, 宋建超, 刘洋城, 刘浪. 线路板废水处理工艺及运行问题和降低成本的措施[J]. 水污染及处理, 2022, 10(4): 152-156. DOI: 10.12677/wpt.2022.104022

Keywords

Water Quality and Volume, Treatment Process, Operation Problems, Cost Reduction

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

线路板厂主要生产多层板, 在生产过程中每天要排放一定量的生产废水。其废水主要产生于 PC 板的湿式制程如: 内层刷磨、内层显影、内层蚀刻、内层去膜、电镀、化学 EDTA 等工序。各湿式制程单元的药液采用多种化学原料, 在生产过程中排出各类老化的高浓度废弃槽液及低浓度清洗废水。线路板生产废水成分复杂, 并且浓度差距大, 废水中主要含 Cu^{2+} 、COD、酸、碱、EDTA 络合离子等污染成份[1] [2] [3] [4] [5]。

本文以一实际处理线路板废水的污水处理厂为例, 对线路板废水处理进行了详细的介绍, 包括进水水质、水量; 处理工艺; 运行问题; 降低成本措施等。

2. 设计水质、水量

某线路板厂废水处理工程设计规模为 $5000 \text{ m}^3/\text{d}$, 本工程废水成分较为复杂, 废水种类较多, 废水中主要污染物为 Cu^{2+} 、COD、pH、SS 等污染物, 根据环保的相关要求, 该废水经处理后出水水质达到《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)一级排放标准, 设计进、出水水质如表 1。

Table 1. Design inlet and outlet water quality

表 1. 设计进、出水水质

序号	废水分类	主要污染物				
		pH	SS (mg/L)	Cu^{2+} (mg/L)	COD (mg/L)	其它
一 进水水质						
1	综合废水	2~6	2~6	30~50	300~400	
2	络合废水	4~8.5	4~8.5	70~100	200~300	EDTA 络合物
3	去膜显影废液	12~13	12~13	20~40	1100~1600	油墨
4	有机废水	6~10	6~10	60~80	500~600	
二 出水水质						
1	(GB 8978-1996)	6~9	≤ 70	≤ 0.5	≤ 100	-

3. 废水处理工艺

3.1. 废水处理工艺选择的关键问题

该印制线路板(PCB)生产废水主要的污染物是 Cu^{2+} 、pH、COD 等等。因此主流程也以除铜、COD 和 pH 调整为主线。需要注意的是, 线路板生产中的化铜、微蚀液等药剂成份复杂, 常含有络合剂, 如 EDTA、柠檬酸、酒石酸等等, 这些络合剂与废水中的 Cu^{2+} 形成络合物, 使得常用的 pH 调整不能形成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀, 从而对去除造成一定困难。除此之外, 有机溶剂及表面活性剂也会影响 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的沉淀, 也是一

些废水站不能彻底达标的原因之一[6]-[15]。

1) 破络处理(络合铜废水)

该印刷电路板废水中主要的络合剂是柠檬酸和 EDTA。

柠檬酸能与铜、铁形成络合物(柠檬酸铜稳定常数 1018), 但是其铜络合物本身难溶于水, 因此不需要特殊处理。其水量也很少。

EDTA 则在酸性条件下易离解[1], 加入 Fe^{2+} 可将 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ , 而在碱性条件下则形成 CuO 和 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀, 与废水中的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀达到去除目的。在工艺设计中需要在酸性条件下投加 FeSO_4 即可, 中和后仍然是混凝剂。

为了去除废水中的络合铜, 在本工艺设计中设置了破络反应池, 破络反应池作为线路板废水处理的核心理预处理单元, 在将络合物破坏的同时, 还具有破坏有机物分子结构的功能, 可大幅提高混凝沉淀的处理效果。处理后 Cu^{2+} 浓度一般都可达到 0.3 mg/L 以下, 可保证出水 Cu^{2+} 达标排放。

2) COD 的去除(显影废水)

COD 主要来自去膜显影废水, 其 COD 高达 $10\sim 20 \text{ g/L}$, 是线路板企业的 COD 超标的主要原因。去膜显影废水主要产生于显影、脱膜等工序, $\text{pH} > 13$, 一般呈蓝色。显影去膜废水处理常用酸析法和生化法。

在酸性条件下, 油膜废水中的感光膜、清洗剂会析出, 形成浓胶状凝聚成团成为浮渣去除, 再调 pH 值 $5\sim 6$, 同时加入混凝剂, 再经过固液分离, 上清液排入有机废水处理系统进行生物处理, 保证出水 COD 稳定达标。

3) 有机废水

对于有机废水 COD 的去除, 在本工艺设置厌氧、好氧生物处理设施, 进一步降解有机废水 COD, 保证出水 COD 达标排放。

4) 综合废水

此类废水主要包括酸碱、 Cu^{2+} 等重金属离子的综合废水, 采用氢氧化物混凝沉淀法进行处理。

3.2. 工艺流程确定

1) 综合废水处理工艺流程

综合废水调节池→综合废水破络反应池→综合废水 pH 调整池→快混池→慢混池→综合沉淀池→ pH 回调池→中间池→砂滤罐→活性炭罐→放流池→达标排放。

2) EDTA 络合铜废水处理工艺流程

络合废水调节池→破络反应池→ pH 调整池→快混池→慢混池→络合沉淀池→有机调节池。

3) 去膜显影废水处理工艺流程

显影废水调节池→显影去膜废水酸化池→显影去膜废水反应池→显影沉淀池→有机调节池。

4) 有机废水处理工艺流程

有机废水调节池→有机废水 pH 调整池→快混池→慢混池→有机废水沉淀池 1→有机废水 pH 回调池→有机废水厌氧生物池(三级)→有机废水好养池(三级)→有机中间池→综合废水调节池。

3.3. 工艺流程分析

线路板废水种类多, 成分复杂, 需要先进行分质处理, 再进行综合处理。EDTA 络合铜废水、显影废水、有机废水等各股废水中的成分不一样, 所采取的处理工艺路线不同, 不能混合处理, EDTA 络合铜废水重点解决废水中的络合铜, 显影废水重点解决废水中的 COD, 有机废水也是重点解决废水中的 COD, 但显影废水需要先进行酸化破乳分离, 再汇入有机废水进行处理。当几股废水均进行预处理后再汇入综合废水处理系统进行综合处理, 最终达标排放。

4. 运行问题

1) 运行稳定性

由于每天进水具有一定的波动性，对系统的冲击性较大，特别是当络合铜废水进水的重金属离子的浓度较高，且去除效果有限的时候，会对有机废水处理系统的微生物系统造成较大的冲击，使得出水效果得不到保证。

2) 运行成本高

除有机废水处理系统外，其他处理系统基本是以加药的方式来去除废水中的污染物，各系统对酸碱的调节的加药量特别大，特别是显影废水本身呈强碱性，而处理需要先进行酸化处理，酸的投加量非常大。同时，废水中的铜离子的还原需要投加大量的硫酸亚铁，在出水效果不好的时候，还需投加大量的硫化钠等药剂，药剂消耗是导致运行成本高的主要原因。

5. 降低成本措施

成本的增高主要是由于加药量的增多，特别是硫酸亚铁、氢氧化钠、硫酸的加药量增多。具体降低成本措施如下：

1) 对于工艺技术来说，络合废水和显影废水本应该单独处理，但由于显影废水处理需要先进行酸化，而络合废水本身呈酸性，当两者的 pH 达到一定范围后可以考虑进行中和处理，进而可以减少酸的用量。经过实际操作证明，该方法可行。

2) 通过取每天进水水样进行实验分析，可以知道当天硫酸亚铁和硫化钠的合适用量从而降低成本，具体如表 2。

Table 2. Data of cost reduction test

表 2. 降低成本试验数据

综合原水	加亚铁(mL)	调 pH	测 Cu (mg/L)	再加硫化钠(mL)	测 Cu (mg/L)
	-		4.4113	-	-
200 mL	1	8.5	2.6507		27.4064
	2		2.1372	0.5	9.6833
	3		1.5063		3.4870
综合原水	调 pH	加硫化钠(mL)	测 Cu (mg/L)		
		1	34.8354		
200 mL	8.5	2	62.8044		
		3	71.7932		
综合原水	调 pH	加亚铁(mL)	测 Cu (mg/L)	再加硫化钠(mL)	测 Cu (mg/L)
		-	16.5105	-	-
	8.5	3	21.9048	0.5	9.4388
200 mL		-	-	3.0	62.1931
		-	19.3079	-	-
	9.5	3	13.8256	0.5	51.0035
		-	-	3.0	1.5014

通过上述实验数据得出结论, 处理前可以先通过做实验, 了解当天的水质, 进而合理的配药, 从而节约用量, 使成本降低。

3) 由于显影废水要进行酸化反应, 需消耗较多的硫酸, 因本身有高浓度酸性废液要处理, 通过实验可以将废酸代替硫酸, 从而节约了成本。

6. 结论

综上所述, 线路板生产过程中不可避免地会产生一些废液(水)。以上对线路板废液与废水当前处理工艺技术做了较为详细的阐述。目前线路板产生的废水的处理工艺基本上比较成熟, 但在设计的细节还可以进行优化, 进而增强处理效果, 降低投资成本。同时, 在运营过程中时刻关注进水水质情况, 通过关注进水水质状况达到实现以废治废的目的, 进而降低药剂消耗, 降低运行成本, 从而给企业实现降本增效。

7. 展望

综上所述, 可以看出, 我国废水处理技术已基本成熟, 但仍需对其加以研究应用的必要。笔者建议, 可以就线路板行业废液(水)处理过程中当今存在问题开展如下应用研究:

1) 如前所述, 当前线路板铜废液与废水处理技术还不是很完善, 可以针对某具体废水开展工艺调整或设备改进方面的研究, 使线路板废水中 Cu、COD、SS 和 pH 等在达标排放的同时, 也降低建设投资和运行操作成本。

2) 针对线路板废水成分多样, 处理复杂, 深入开展对其处理机理研究。

3) 针对线路板污水产量大, 污染严重, 深入开展清洁生产以及零排放的研究。

参考文献

- [1] 华松林, 何淦锋, 何明, 刘娟红, 吴转开. 线路板废水处理工艺的探讨[J]. 工业安全与环保, 2002, 28 (8): 15-17.
- [2] 陈文松, 宁寻安. 络合铜废水处理技术[J]. 水处理技术, 2008, 34(6): 1-3.
- [3] 赖日坤, 李超伟, 李文静. 浅析 PCB 废水中络合态铜的处理方法[J]. 中国环保产业, 2007(6): 36-48.
- [4] 刘惠成, 周小飞, 陈航. 线路板废水处理工程设计与运行[J]. 中国给水排水, 2006, 22(2): 65-67.
- [5] 于春泽. PCB 废水(液)处理技术装备现状与展望[J]. 印制电路信息, 2001(10): 39-43.
- [6] 李常绿, 李刚, 蔡升云. 电子工业园 PCB 和五金电镀综合废水水质分类及其处理[J]. 电镀与涂饰, 2010, 29(12): 45-47.
- [7] 刘艳, 张庭主. 多元煤复合净化技术在印制板废水处理工艺中的应用[J]. 印制电路信息, 2010(4): 48-50+57.
- [8] 张勇, 俞波. 印刷线路板废水处理工艺设计与调试[J]. 化学工程与装备, 2011(9): 228-231.
- [9] 郭琳, 查红平, 廖小刚, 尹丽, 柳正葳. 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+66.
- [10] 钟蕾. 线路板废水处理技术[J]. 化学工程与装备, 2012(8): 205-208.
- [11] 蒋毅民. 含铜印刷电路板废水的处理及综合利用[J]. 环境工程, 1998(5): 62-64+5-6.
- [12] 汪晓军, 何花, 万小芳, 崔晓飞. 从废蚀刻液中回收资源的应用研究[J]. 环境工程, 2004, 22(2): 75-77.
- [13] 贾金平, 谢少艾, 陈虹锦. 电镀废水处理技术及工程实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [14] 张自杰. 环境工程手册(水污染防治卷) [M]. 北京: 高等教育出版社, 1996.
- [15] 唐受印, 戴友芝. 水处理工程师手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.