

Effective Measures for Comprehensive Treatment of Wastewater from Printed Circuit Board Production

Feifei Zhou

Shenzhen Nuojin Environmental Protection Technology Co., Ltd., Shenzhen, Guangdong, 518000, China

Abstract

A large amount of wastewater is generated during the production process of printed circuit boards. Due to the use of various raw and auxiliary materials in the production process, the water quality is relatively complex. It is necessary to carry out comprehensive wastewater treatment, which is necessary to maintain the ecological environment and meet the sustainable development needs of enterprises. The paper also focuses on this topic, mainly discussing the common technologies for comprehensive treatment of printed circuit board wastewater and the measures for comprehensive treatment and recycling of printed circuit board production wastewater from multiple dimensions. It is hoped that the discussion and analysis of this article can provide more reference for the relevant units, and effectively optimize and adjust the treatment path of the wastewater of the printed circuit board production, and improve the treatment effect.

Keywords

printed circuit board production; wastewater treatment; technical analysis; environmental protection

印刷电路板生产废水综合治理的有效措施

周菲菲

深圳市诺金环保技术有限公司, 中国·广东 深圳 518000

摘要

印刷电路板生产过程中产生大量的废水, 由于在生产过程中使用了多种原辅材料, 导致其水质成分较为复杂, 做好废水综合治理是十分必要的, 这是维护生态环境的应有之义同时也符合于企业可持续发展需求。论文也将目光集中于此, 主要从印刷电路板废水综合治理的常用技术以及印刷电路板生产废水综合治理及回收措施等多个维度展开论述。希望通过论文的探讨和分析可以为相关单位提供更多的参考与借鉴, 对印刷电路板生产废水治理路径做出有效优化和调整, 提高治理效果。

关键词

印刷电路板生产; 废水治理; 技术分析; 环境保护

1 引言

因印刷电路板生产过程中产生的废水量较大, 且废水水质十分复杂, 必须通过废水综合治理提高治理效果。一般情况下可以将印刷电路板生产废水分为含镍废水、含氟废水、含银废水、可回收废水、高有机废水、络合废水、综合废水等不同类别^[1], 需要结合实际情况科学选择废水处理技术, 提高废水处理效果。

2 废水分流

印刷电路板生产过程中配制槽缸溶液、板面清洗, 和槽缸清洗保养等过程中产生大量的废水/废液(具体产污工序有磨板、镀前处理、图形前处理、OSP前处理、喷锡、棕化、沉铜、电镀铜、镀镍金、镀银、碱性蚀刻、酸性蚀刻、表面

处理等)。且废水中污染物成分十分复杂, 主要污染因子有重金属铜、镍、银, 以及有机污染物COD、氨氮、总氮、总磷, 和氧化物、酸、碱等。根据产线废水排放规律, 污染因子种类和浓度的差异, 将废水分为含镍废水、含氟废水、含银废水、可回收废水、酸性高铜废水、高有机废水、络合废水、综合废水8类, 如表1所示。

3 综合治理方法

3.1 铜的去除

废水中铜多主要以离子态铜、络合态铜、螯合态铜形式存在。根据铜离子的不同形式, 应采用不同的工艺, 离子态铜采用混凝沉淀, 络合态或螯合态铜经破络以后采用混凝沉淀去除^[2]。

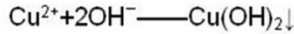
【作者简介】周菲菲(1985-), 女, 中国湖南郴州人, 本科, 助理工程师, 从事废水处理研究。

表 1 废水分流

序号	废水种类	分流说明
1	含镍废水	来源于化学沉镍、电镀镍工序缸后逆流漂洗水及保养废水，水中主要污染物成分有金属镍离子、COD 和次 / 亚磷酸盐及少量氨氮等
2	含氰废水	来源于化学沉金、电镀金工序缸后逆流漂洗水及保养废水，水中主要污染物成分有氰离子，以及与前端电镀工序混入的镍离子结合的络合态氰镍离子，和提金未完全而残留的少量的氰根离子等
3	含银废水	来源于电镀银线清洗槽、化学沉银工序缸后逆流漂洗水及保养废水，水中主要污染成分为氰根离子、络合态银离子，虽然生产车间自带电解提银装置，进入废水的银离子含量较低，但还是超出了排放标准
4	络合废水	主要来源于沉铜工艺逆流漂洗废水，以及 OSP、沉锡工艺逆流漂洗废水，含有甲醛、EDTA、柠檬酸钠等络合物
5	可回收废水	来源于磨板、微蚀、酸洗、钢板水洗、超声波水洗、电镀工序缸后逆流漂洗水。水中主要污染物成分为水合态铜离子、COD 和悬浮物，污染物浓度不高，不含有络合离子，选择作为可回收类水源
6	酸性高铜废水	来源于酸洗、酸浸的排缸废液，以及酸保养泡缸废液等，和微蚀提铜、棕化提铜、电镀提铜产生的残液，作为高有机废水处理系统酸析工艺段调酸药剂使用
7	高有机废水	来源于网印、显影、剥膜等工序的换缸废液、槽缸保养时清洗废水和缸后逆流漂洗水。有机物浓度很高、SS 高，呈碱性
8	综合废水	包括反渗透浓水、经过预处理的高有机废水、含镍废水、含氰废水、含银废水、络合废水以及产线上未分流的其他综合类废水，如车间跑冒滴漏、废气处理塔排水等。主要污染成分为 COD、SS、氨氮、TP 和铜离子

3.1.1 离子态铜的去除

离子态铜采用混凝沉淀去除，利用化学溶度积原理，理论上将废水 pH 值调整大于 7.5 以上，即生产氢氧化铜沉淀，再通过固液分离去除废水中的铜离子。此方法是应用最广泛，成本最低。



将主要含离子态铜的废水分流至可回收废水，可通过加碱将废水 pH 调节至 8.5~9 使铜离子形成氢氧化铜沉淀，其去除效率 95% 以上。出水再通过 UF+RO 双膜处理工艺进一步对废水进行纯化脱盐处理，产水可用于产线上对水质要求不高的工艺段，也可作为车间纯水机水源使用，反渗透浓水排入综合废水处理系统。

3.1.2 络合态铜的去除

在生产过程中使用大量的化学物质，其中部分化学物质与铜形成络合物。这类废水不但含有络合剂（主要的络合剂有氨、甲醛、EDTA、柠檬酸钠等），还含有大量的金属离子，络合剂与铜离子等重金属离子形成非常稳定的络合物，由于络合剂或螯合剂与铜离子形成的络合物稳定常数小于氢氧化铜的溶度积常数，采用传统加碱沉淀工艺，是无法达到处理效果。需采用破络工艺先将废水中的络合或螯合链进行破除，再进行混凝沉淀反应。

常用破络方法有：

①铁盐屏蔽法： Fe^{3+} 可掩蔽 EDTA，从而释放 Cu^{2+} ，此方法对于 EDTA 形成的含铜络合物效果较好。

②硫化物沉淀法：硫化铜溶度积小于络合态铜，能够生成硫化铜沉淀，此方法对于与柠檬酸钠、氨、甲醛形成的含铜络合物处理效果较好。

③化学氧化法：芬顿高级氧化可破坏络合剂的部分结构而改变络合性能达到除铜的效果，但运行费用较高。

④重金属捕捉剂法：重金属捕捉剂是螯合剂，能形成稳定的含铜螯合物沉淀，但运行费用很高^[1]。

⑤生化法：生化处理可改变络合剂或螯合剂性能，释放 Cu^{2+} ，具有广泛的适用性。由于含量较高的铜离子对微生物具有杀菌作用，因此采用此法的废水含铜量需小于 2.0mg/L。

将含氨、甲醛、EDTA、柠檬酸钠的络合铜废水分流至络合废水中，实际生产中络合废水较少，通常占总水量的 5%~10%，针对此类废水推荐采用芬顿高级氧化工艺。

3.2 氰化物的去除

选用碱性氯化法破氰工艺，通过两级破氰将氰化物分解为二氧化碳和氮气。

一级破氰加入 NaOH 及 NaClO，控制 pH 值和 ORP 值在满足一级破氰安全反应范围内；然后自流入二级破氰反应池，加入 H_2SO_4 及 NaClO，控制 pH 值和 ORP 值在一定范围，保证游离态氰根离子和络合态氰根离子完全氧化。

3.3 镍的去除

常用方法有：

化学沉淀法：次磷酸盐应先采用芬顿工艺将其氧化成正磷酸盐，再通过投加除磷剂、除镍剂去除废水中的磷和镍，此方法可将镍降低至 0.3~0.5mg/L。

离子交换法：采用大孔型弱酸阳离子除镍专用螯合树脂，对废水中的镍离子进行吸附，此方法可将镍降低至 0.1mg/L 以下。

从设备投资及运行经济性考虑，可采用化学沉淀法与离子交换深度处理工艺相结合的办法。

3.4 银的去除

常用方法有：

化学沉淀法：含银废水主要来自沉银、电银工序逆流

漂洗过程中,废水中主要污染成分为氰根离子、银离子。废水先通过车间提银设施提取重金属银,经过提银后废水中的污染物浓度大大降低。由于氰化物为剧毒物质,可先采用碱性氯化法先破除氰化物,后再通过化学沉淀法银离子,此方法可能将银降低至 0.3mg/L 左右。

离子交换法:采用大孔型弱酸阳离子除银专用螯合树脂,对废水中的银离子进行吸附,此方法可将银降低至 0.1mg/L 以下。

从设备投资及运行经济性考虑,可采用碱性氯化法破氰工艺与化学沉淀法,再与离子交换深度处理工艺相结合的办法。

3.5 总磷的去除

废水中磷的存在形式有:正磷酸盐和次磷酸盐,应按不同方法分别进行去除。

废水中的磷酸盐主要来自镀镍工序中,一般和含镍废水一起处理达标。磷和铁盐、钙盐或者铝盐可以生成磷酸盐沉淀,铁盐和铝盐是线路板废水处理中的常用混凝剂,磷经过混凝沉淀后可以达到良好的去除效果^[4]。

3.6 有机物的去除

废水 COD 主要存在于高有机废水、废液中,而 COD 主要是由显影液、退膜液、表面活性剂、膨松液等引起,也是线路板企业的 COD 超标的主要原因。将高 COD 废水分为高有机废水、高浓度有机废液。

3.7 高有机废水中 COD 的去除

高有机废水为显影、退膜等工序的换缸液,和逆流漂洗水, pH > 13,一般呈蓝色, COD > 10000mg/L。

高有机废水在酸性条件下形成浓胶状凝聚成团成为浮渣去除,所以一般先进行酸析处理。酸析后再进行混凝沉淀或混凝气浮处理。经处理后 COD 一般在 1000~2000mg/L 左右,但仍然不能满足总出水 COD 达标的要求,还需排入综合废水处理系统进一步处理。

3.8 高浓度有机废液中 COD 的去除

表面活性剂、膨松液、OSP 液、酸除油、碱除油等高浓度有机废液,根据废液酸碱性分为酸性高浓度有机废液、碱性浓度高有机废液,单独进行收集,采用芬顿工艺进行预

处理。经预处理后出水 COD 可降低至 200mg/L,但运行费用较高,从经济合理的运行角度考虑,可将去除率控制在 70%,把 COD 降到 2500mg/L 左右。经预处理后出水 COD 仍然具有较高的浓度,需单独收集,再缓慢定量打入处理系统中。

3.9 综合废水中有机物的去除

综合废水 COD 通常在 500mg/L、氨氮 50mg/L、总氮 65mg/L。混凝沉淀工艺在对重金属去除的同时也可去除部分非溶解性有机物 COD,一般去除效率在 20%~30%。

生物法是最基本的去除有机物方法,同时也是最为经济的方法。通过预处理将废水中污染浓度降低至一定量后再同其他废水混凝,最后通过生化法去除。

生化法可分为厌氧生物处理和好氧生物处理,利用微生物去除水中可生化的有机物。微生物在水中的一切生命活动都需要有能量提供,该部分能量需要通过分解水中或微生物本身有机物产生。微生物繁殖所需的必要元素,也需要通过对废水中的有机物分解获得。

4 结语

在印刷电路板生产过程中废水产生量较大,如果未得到有效治理势必会对生态环境造成破坏,甚至可能会引发二次污染,因此做好生产废水的综合治理十分必要。相关企业需要结合实际情况从物理处理技术、化学处理技术、微生物处理技术等不同角度来了解不同废水处理技术的适应范围、应用效果和应用优势,在此基础上对综合处理系统做出有效优化,并从废水处理的全过程出发加强技术控制和参数管理,提高废水治理效果。

参考文献

- [1] 邓少华.印刷电路板生产废水综合治理及回收的分析[J].皮革制作与环保科技,2020,1(22):53-57.
- [2] 刘玉东,肖航,杨勇,等.印刷电路板(PCB)生产废水处理工艺升级改造[J].中国给水排水,2019,35(8):111-115+119.
- [3] 徐强,李晨,杜军.印刷电路板生产废水处理技术方案及工程应用[J].资源节约与环保,2019(3):102-103+108.
- [4] 郭永福,邵琪琚.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(8):70-73.