

印制线路板废水处理工艺浅析

陈俊辉, 张伟锋

(东莞市科达环保工程有限公司, 广东 东莞 523076)

摘要:文章介绍了某企业的印制线路板废水处理工艺技术。由于废水的成分受生产线使用的各种配方药剂的影响, 成分复杂多变, 实施了分类收集, 对不同生产过程的废水进行不同的预处理后再进行综合处理。工程实践表明, 采用该工艺路线处理后的印制线路板废水出水水质达到了《广东省水污染物排放限值》(DB44/26-2001) 一级标准, 而且系统自动化程度高, 操作方便, 出水稳定。

关键词:印制线路板废水; 分类收集; 预处理; 回用中水

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1006-5377 (2009) 02-0048-04

前言

近年来, 随着电子工业的迅速发展, 对印制板的需求日益增加, 同时对其品质也提出了更高的要求, 印制线路板产业已经成为电子信息产业的核心基础。印制线路板(Printed Circuit Board, 简称为PCB) 生产是一种非常复杂的综合加工技术, PCB在制作过程中, 要使用不同性质的化工材料, 因而在生产过程中, 不同的生产制作过程产生的废水含有不同的污染物, 既有重金属化合物、络合物, 又有有机高分子化合物和各种有机添加剂。在PCB废水中, 一部分重金属以离子形式存在, 而另一部分以络合离子的形式存在, 这主要来源于化学镀铜及酸/碱性蚀刻等工序; 废水中的有机污染物, 主要是高分子有机化合物, 来源于干膜成像和网印阻焊等工序; 此外还有些低分子有机物, 如甲醇、EDTA、酒石酸等, 主要来源于电镀工序。PCB废水、废液的构成复杂、pH变化大, 它的有效治理已成为PCB生产企业面临的最大环保问题。

本文介绍了东莞某企业的印制线路板废水处理技术。该技术对印制线路板生产废水实施了分类收集, 对不同生产过程的废水进行不同的预处理后再进行综合处

理, 处理后的印制线路板废水出水的水质达到地方排放标准, 且系统自动化程度高, 操作方便, 出水稳定。

1 PCB生产废水的分类收集及排放标准

东莞某公司废水排放量约为3600m³/d, 依照合理分类收集、预处理后综合处理的原则, 其生产废水类型可分为: 脱膜显影废水、含氰废水、含镍废水、络合废水、一般清洗废水、一般有机废水、酸/碱性蚀刻废液和其它含贵金属废液等。废水分类及水质参数见表1。

表1 废水分类及其水质参数

废水名称	水量 (m ³ /d)	pH	Cu ²⁺ (mg/L)	COD (mg/L)	Ni ²⁺ (mg/L)	CN ⁻ (mg/L)	SS (mg/L)
脱膜废水	145	10~13	<10	<23,500	—	—	—
含氰废水	15	9~11	<20	<60	—	<300	<800
含镍废水	90	4~6	—	<100	<30	—	—
络合废水	200	9~11	<20	<200	—	—	—
一般清洗废水	2400	2~5	<100	40~60	—	—	—
一般有机废水	750	8~11	<30	<250	—	—	—
酸性蚀刻废液	5	<1.0	1.1×10 ⁵ ~1.4×10 ⁵	<1600	—	—	—
碱性蚀刻废液	4	8.4~ 8.6	1.4×10 ⁵ ~1.6×10 ⁵	<1300	—	—	—

该企业废水处理出水排放执行《广东省水污染物排放限值》(DB44/26-2001)第二时段的一级标准,如表2所示,回用中水指标如表3所示。

表2 废水排放标准

检测项目	pH	Cu ²⁺ (mg/L)	COD (mg/L)	Ni ²⁺ (mg/L)	CN ⁻ (mg/L)	SS (mg/L)
排放标准	6~9	0.5	≤90	1.0	≤0.5	≤60

表3 回用中水指标

检测项目	pH	COD (mg/L)	Fe (mg/L)	浊度 (NTU)	总硬度 (mg/L)	色度	电导率 (μS/cm ²)
回用指标	6~8	≤10	0.3	≤1	≤3.0	10	200

2 工艺流程及原理

本文重点介绍在PCB废水处理中比较典型的脱膜/显影废液、含氰废水、络合废水、酸/碱性蚀刻废液和一般清洗废水的处理方法。含贵金属废液一般由厂方自行处理或外售。

2.1 脱膜/显影废液

脱膜/显影废液主要为显影、湿膜显影、去膜、丝网印工序产生的含有大量油墨的高浓度COD废水,大部分厂商均采用NaOH溶液作脱膜剂。废水中的有机污染物浓度很高,可生化性较差,若采用物化处理, COD难以达标。该工艺对其单独收集进行预处理,再与生活污水混合进行集中处理后能达标排放。处理分三级处理,一级为酸析法,利用分流出来的废酸液掺混进行搅拌,在酸性条件下(pH为2.5~3.0),大多有机污染物可以析出。二级为Fenton催化氧化法,将Fenton反应池中的废水pH调至约2.5,向池中分别投加FeSO₄催化剂, H₂O₂强氧化剂,反应一定时间后,消分解废液中的有机物,清液自流进入有机废水调节池进行后续处理。其工艺流程见图1。

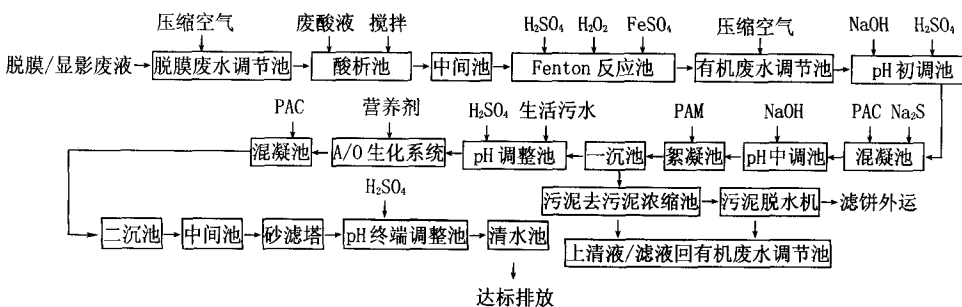
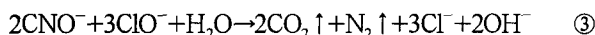
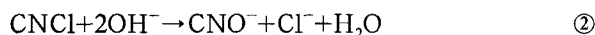
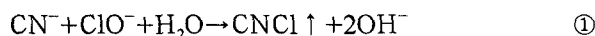


图1 脱膜/显影废液有机废水处理工艺流程

2.2 含氰废水

含氰废水主要来自沉金工序的清洗过程。废水中主要含有COD及重金属与氰形成的络合物(Cu²⁺、Au²⁺、CN⁻)等污染物。此类废水必须进行破氰及沉淀预处理。目前破氰处理方法有碱性氯化法、电解法和臭氧法三种。本工艺采用已经被广泛应用的碱性氯化法。在碱性的条件下,分批投加NaClO氧化剂,使络合物中的氰根离子释放出来,经过两级反应使CN⁻离子生成稳定无毒的CO₂和N₂,从而达到去除CN⁻的目的。

主要化学反应式:



式①、②为一级氧化反应,式③为二级氧化反应。

式①中产物氯化氰CNCI为易挥发的有毒物质,且在酸性条件下不稳定。式②反应需控制pH=11.0~12.0, ORP=350mv,反应时间一般在15min内。式③反应需控制pH=7.0~7.5, ORP=650mv,反应时间约为30min。

经预处理后的废水中由于还含有较高浓度的Cu²⁺,因此增加了碱性条件下Na₂S沉淀处理工艺。CuS、Cu(OH)₂的溶度积对数值的比较:lgKsp(CuS)=35.2>lgKsp(Cu(OH)₂)=19.66,可见金属硫化物的溶度积更小,除铜效率更高,且适用的pH值范围大(pH=9.5~11.0)。由于金属硫化物在酸性条件下不稳定,容易产生有毒气体H₂S,因而此反应不能在酸性条件下进行。预处理后的废水排入一般有机废水处理系统合并处理。工艺流程见图2。

2.3 络合废水

重金属络合废水主要来自化学沉铜清洗水、微蚀、镀金、酸/碱性蚀刻等工序。该废水含有能与重金属离子形成络合物的络合剂,如EDTA、氨水、酒石酸盐、氰化物及柠檬酸盐等。金属络合物的结构相当稳定,不能使用简单的加碱中和沉淀方法去除Cu²⁺。

本处理系统采用硫化物沉淀法。通过对CuS、[Cu(NH₃)₄]²⁺和EDTA-Cu的溶度积对数值的比较:

$\lg K_{sp}(\text{CuS})=35.2 > \lg K_{sp}(\text{EDTA}-\text{Cu})=18.8 > \lg K_{sp}([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+})=12.59$, 可知, CuS 的稳定常数比 $\text{EDTA}-\text{Cu}$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的稳定常数大得多, 更容易从废水中选择性地分离出 Cu^{2+} , 经过固液分离, 除去 Cu^{2+} 等重金属。工艺流程见图3。

2.4 酸/碱性蚀刻废液

在PCB生产过程中, 酸/碱性蚀刻废液主要是来自蚀刻生产线, 蚀刻液是用作蚀刻PCB导电路路的含铜溶液, 由于是循环使用的, 因此随着蚀刻的不断进行, Cu^{2+} 浓度不断升高, 一般在 $140 \sim 160 \text{g/L}$ 时, 蚀刻能力大幅度下降, 蚀刻效率很低时, 需要排出成为废液。

用 $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HCl}-\text{NaClO}_3$ 体系的酸性蚀刻液, 其主要成分是 HCl 、 CuCl_2 、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}_3$ 和少量添加剂。用 $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 体系的碱性蚀刻液, 其主要成分是 NH_4OH 、 NH_4Cl 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 和少量助剂。蚀刻废液中都含有大量 Cu , 价值很高, 若稀释排放将会浪费资源并严重影响环境。另外, 蚀刻废液中含有大量蚀刻剂, 特别是碱性蚀刻废液中含有大量 NH_4Cl , 再生利用价值高。对此类蚀刻废液, 大部分PCB厂均委托给环保部门指定的有资质的处理商进行集中处理。在珠三角地区, 现有部分PCB厂商在厂内安装了“蚀刻液再生循环使用及金属铜回收设备”, 如广州市九鑫环保设备有

限公司、深圳市拓鑫环保设备有限公司研制开发了具有自主知识产权的再生回收设备, 主要采用“萃取-反萃取-电积”工艺对废液进行再生, 并回收其中的部分金属铜, 该设备已经为PCB厂商取得了相应效益, 并且实现了“蚀刻液循环、萃取剂循环、电解液循环”, 真正实施了“以废养废”的环保新型模式。

2.5 一般清洗废水

该类废水包括生产线的清洗废水、回用系统废水、砂滤器和炭滤器的反冲洗水, 主要来源于磨板、水洗、电镀、洗缸等过程。此类废水水量大, 含有大量的 Cu^{2+} 、 $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ 等重金属离子以及少量的非络合剂有机物, 这些重金属离子存在于废水中, 废水呈酸性。该类废水中的铜离子浓度、COD较低, pH一般在 $2 \sim 5$ 。该废水能通过混合均质、调节pH值并添加絮凝剂、助凝剂等方法使之形成絮体沉淀, 经过沉淀池固液分离, 除去 Cu^{2+} 等重金属离子, 污泥进入污泥浓缩池进行浓缩处理。综合处理后的出水中附有较多悬浮物和金属离子, 为保证后续回用深度处理设备的正常运行, 达标的污水通过提升泵提升到砂滤器、炭滤器, 并在前端投加絮凝剂, 出水至中间水箱, 经提升泵泵入超滤系统, 出水可满足RO系统进水水质要求。RO出水回至生产线循环使用。其工艺流程见图4、图5。

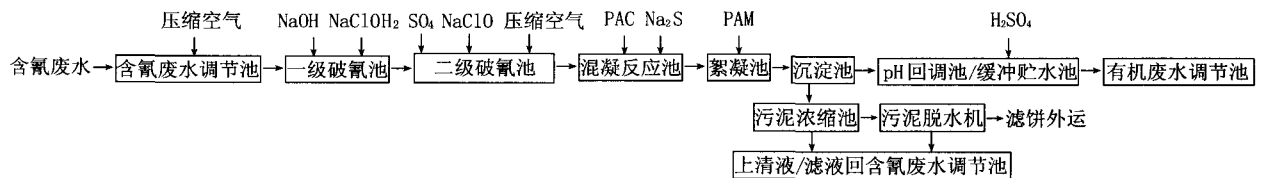


图2 含氰废水预处理工艺流程

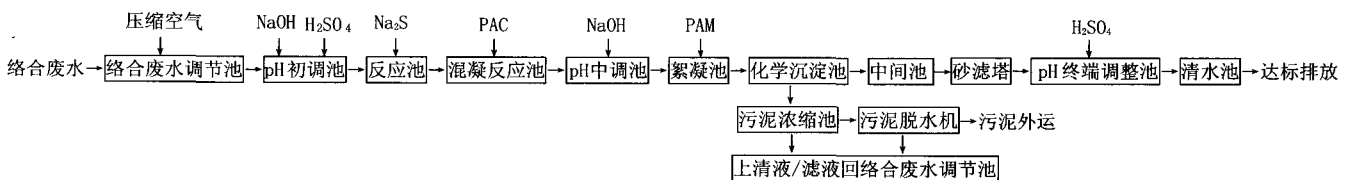


图3 络合废水处理工艺流程

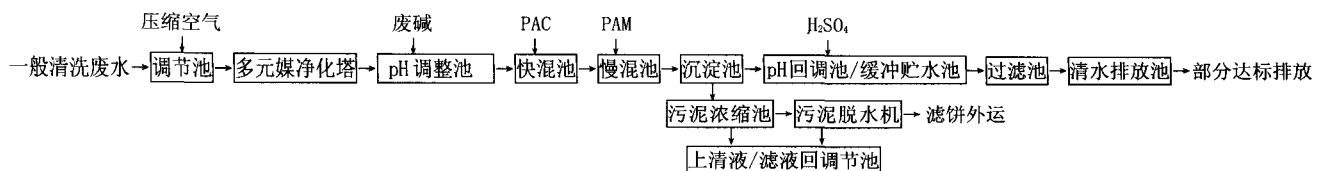


图4 一般清洗废水处理工艺流程

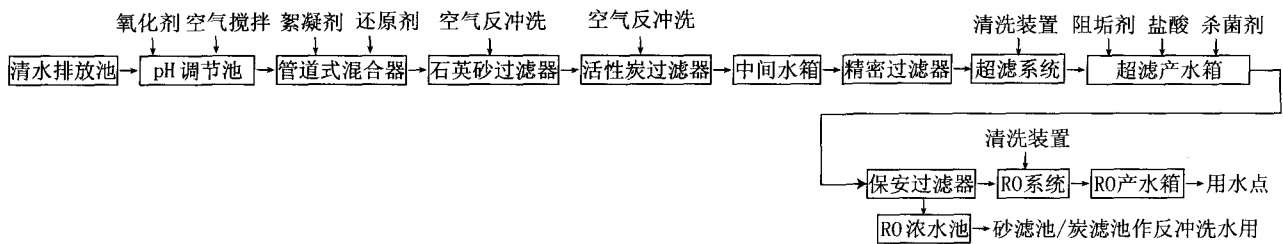


图5 深度处理回用工艺流程

3 结语

(1) PCB线路板生产废水成分复杂多变, 对不同生产过程的废水进行合理、彻底的分流收集、预处理是实现废水综合处理最终出水达标的必要条件。

(2) 对PCB厂的高浓度有机废水, 实现稳定的后续生化处理, 可有效解决以往PCB生产废水采用物化方法处理经常出现的COD严重超标的难题, 并且在预处理阶段可有效地去除铜, 避免了铜离子在生化系统产生积聚, 防止微生物出现重金属中毒现象。

(3) 酸/碱性蚀刻废液可以实现厂内直接再生循环回用, 回收金属铜, 提高资源利用效率, 具有良好的环保、社会、经济效益。

(4) 对一般清洗废水实施综合处理后的出水引入“砂滤-炭滤-UF-RO”中水系统进行处理, 出水达到回用中水指标要求, 较好地贯彻了当地政府要求的污水处理需40%~60%回用的刚性指标, 减少了生产过程中污染物的排放总量。

(5) 废水处理系统电气控制采用控制值班室主控柜、现场控制箱、上位计算机人机界面监控等三地控制方式, 通过上位计算机可视化人机界面及相关控制程序对整个废水处理系统工艺流程进行自动化监控和管理, 实现整个废水处理站的自动化运行。确保了废水处理系统长期稳定运行, 处理后出水水质达到《广东省水污染物排放限值》(DB44/26-2001) 第二时段的一级标准。

参考文献:

- [1] 华松林, 何滢锋, 何明. 线路板废水处理工艺的探讨[J]. 工业安全与环保, 2002 (8): 15-17.
- [2] 谢东方. 印制线路板废水处理技术应用实践[J]. 安全与环境工程, 2005 (1): 43-45.
- [3] 汤培平, 王宝路, 李竟辉, 等. 柔性印制线路板废水处理技术工程实践[J]. 工业水处理, 2008 (5): 90-92.
- [4] 赖日坤, 李超伟, 李文静. 浅析PCB废水中络合铜的处理方法[J]. 中国环保产业, 2007 (6): 46-47.
- [5] 叶恒朋, 陆少鸣, 毛卫兵, 等. 线路板厂废水处理工程实例[J]. 工业水处理, 2004 (6): 52-54.
- [6] 李德永. 含氟废水的处理方法[J]. 山西化工, 2005 (2): 18.

Simple Analysis on Wastewater Treatment Technology for Printed Circuit Board

CHEN Jun-hui, ZHANG Wei-feng

(Dongguan Keda Environmental Protection Engineering Co., Ltd, Dongguan Guangdong 523076, China)

Abstract: The article introduces wastewater treatment technique for printed circuit board of a certain enterprise. Comprehensive treatment of wastewater is conducted after different pre-treatments are carried through in different production courses, because wastewater composition is affected by different medicaments used in production line and composition is complicated and variable, and classified collection is implemented. The engineering practices show that water quality from wastewater of printed circuit board after treatment by applying the technology course meets the first grade standard (DB44/26-2001) <Gongdong limited value of water pollutants discharge>.

Keywords: wastewater of printed circuit board; classified collection; pre-treatment; reuse of reclaimed water