

# 柔性印制线路板厂废水处理技术工程实践

汤培平<sup>1</sup>, 王宝璐<sup>1</sup>, 李竟菲<sup>1</sup>, 马红艳<sup>2</sup>, 张亚乖<sup>2</sup>

(1. 厦门大学化学化工学院化工系, 福建厦门 361005; 2. 厦门陆海科技工程有限公司, 福建厦门 361005)

[摘要] 介绍了厦门某电子科技有限公司废水处理工程实例。针对该线路板厂废水来源的不同, 依据分类收集、先预处理再综合处理的原则对废水进行合理的细化分类, 对不同的水质进行不同的物化处理。工程试车结果表明, 采用本工艺路线处理后的柔性印制电路板废水出水水质达到或优于 GB 8978—1996 一级排放标准。

[关键词] 柔性印制电路板; 废水分类; 物化处理

[中图分类号] X703.1 [文献标识码] B [文章编号] 1005-829X(2008)05-0090-03

## Engineering practice of the treatment of wastewater from flexible printed circuit board factories

Tang Peiping<sup>1</sup>, Wang Baolu<sup>1</sup>, Li Jingfei<sup>1</sup>, Ma Hongyan<sup>2</sup>, Zhang Yaguai<sup>2</sup>

(1. Department of Chemical and Biochemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Xiamen Luhai Science & Technology Co., Ltd., Xiamen 361005, China)

Abstract: An example of the engineering practice of the wastewater treatment at an electronic technology company in Xiamen is introduced. Considering the different characteristics of wastewater sources at the circuit board factory, and based on classifying the collections, the principle of classifying the wastewater is followed and the wastewater is treated properly and detailedly by pre-treatment firstly and then by comprehensive treatment. Wastewater with different water quality is treated by different physicochemical treatment. The practice results show that when flexible printed circuit board wastewater is treated by this process, the effluent water quality meets or superior to the requirement of the first class of the standard, GB 8978—1996.

Key words: flexible printed circuit boards; classification of wastewater; physicochemical treatment

在电子产品日益丰富的今天, 线路板生产规模也日趋增大。线路板生产过程废水以重金属离子污染为主, 种类多, 成分复杂, pH 变化大, 处理难度大。若直接排放或处理不当, 会对环境造成严重影响。为此, 对线路板生产装置的各类废水水质特征进行综合分析、优化工艺流程、进行经济有效处理, 使废水达标排放(或处理成中水), 已成为相关企业面临的重要课题。下面以 2006 年底, 厦门某电子科技有限公司线路板生产废水处理技术工程开车实践及相关实验室研究为例, 进行分析介绍。

### 1 印刷线路板生产废水处理概况

厦门某电子科技有限公司废水排放总量为 700 t/d。现场取样检测分析废水水质情况如表 1 所示。

基于本装置所排废水水质情况, 按照分类收集、先预处理再综合处理的原则, 将该厂的生产废水分

表 1 现场检测分析水质情况

废水类型	水量	COD	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	SS	CN <sup>-</sup>	pH
含氰废水	15	500~800	>2 000	>10	500~800	>2 000	>10
脱膜废水	28	10 000	>10				>12
一般废水	650	40~100	30				
络合废水	7						
合计	700						

注: 表中各项目单位除 pH 及水量(m<sup>3</sup>/d)外均为 mg/L。

为四类: (1) 高浓度含氰废水; (2) 脱膜废水; (3) 一般清洗废水; (4) 络合物废母液。其中, 含氰废水和络合废水来自孔化工序、电镀工序, 主要污染物是重金属 Cu<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>以及 CN<sup>-</sup>; 脱膜废水主要是在显影、去膜、丝印工序产生的高浓度 COD 废水; 一般清洗废水通常在短时间段高强度产生, 水质水量变化大, COD<sub>Cr</sub> 和 BOD<sub>5</sub> 数值在相当范围内波动。

本工程设计工艺过程: 将高浓度含氰废水和脱膜废水分别进行前期预处理, 并入一般清洗废水再进行综合处理。络合物废母液(主要包括铜氨废母液、含金废母液等)单独收集贮存, 外包进行资源化回收利用。经本系统处理后外排废水达到《厦门市水污染物排放控制标准》DB 35/322—1999 一级排放标准, 其部分指标优于《污水综合排放标准》GB 8978—1996<sup>[1]</sup>。

## 2 过程及原理

### 2.1 含氰废水处理

含氰废水和络合废水的主要污染物是重金属( $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ )以及氰( $\text{CN}^-$ )等, 在废水中它们均以络合物的形式存在。本系统产生的含氰废水中 $\text{CN}^-$ 的质量浓度高达 2 000 mg/L(通常含氰废水中 $\text{CN}^-$ 的质量浓度为 400~800 mg/L), 由于氰的存在使废水中金属离子形成氰络合物, 导致其难于生成氢氧化物沉淀, 系统条件下, 过量的 $\text{CN}^-$ 易挥发, 造成严重环境污染。因此, 高浓度含氰废水的处理必须先进行破氰预处理。当前破氰方式主要有碱性氯化法、电解法和臭氧法三种<sup>[2]</sup>。广泛采用的是碱性氯化法。其通过在碱性条件下, 分步投加氧化剂 $\text{NaClO}$ , 进行破氰和氰根离子氧化的两步过程, 从而达到除氰的目的。主反应如下:



反应式(1)中产物 $\text{CNCl}$ 是挥发性物质, 毒性大, 酸性条件下很不稳定。溶液 pH 对反应式(2)影响大, 当 $\text{pH} < 9.5$ 时,  $\text{CNCl}$ 与 $\text{OH}^-$ 的反应不完全, 反应需要数 h 以上; 当 $\text{pH} > 10.0$ 时, 反应快且完全, 10~15 min 可反应完全。因此一级破氰反应(反应(1))应 $\text{pH} > 10.0$ , 否则反应时间过长, 破氰不彻底, 外排废水难以达标。同时严格控制合适反应条件, 使中间产物 $\text{CNCl}$ 产生后快速分解。破氰处理过程中温度是反应(2)重要的影响因素: 温度高, 水解反应快; 温度低, 水解反应慢, 因此系统运行过程中须严格控制水解反应的时间, 以保证外排废水的达标排放。

虽然 $\text{CNO}^-$ 的毒性只有 $\text{HCN}$ 的千分之几, 但基于环境安全, 必须进行二级氧化处理, 使之分解为稳定无毒的 $\text{CO}_2$ 和 $\text{N}_2$ 逸出, 二级氧化需加酸调节 $\text{pH}=7.0\sim 7.5$ , 继续加 $\text{NaClO}$ 氧化剂进行完全氧化反应, 二级氧化反应式为:



工程设计中采用适宜的压缩空气搅拌, 有利于 $\text{CO}_2$ 和 $\text{N}_2$ 逸出。

整个氧化破氰过程中, 一级氧化反应控制 pH 为 11.0~12.0, ORP 控制在 300~350 mV, 反应时间为 15 min 左右。二级氧化反应控制 pH 为 7.0~8.0, ORP 控制在 600~650 mV, 反应时间约为 30 min。现场实测表明此工艺操作条件最佳。

经过氧化破氰处理后的废水中仍含有大量的 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ , 为了减轻综合废水处理的负荷, 在破氰处理后增加沉淀处理工序, 以去除 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 等。通过工艺小试对比试验发现, 单加 $\text{NaOH}$ 破络沉铜很难达到理想的效果, 因此在用 $\text{NaOH}$ 调节 pH 后投加 $\text{Na}_2\text{S}$ , 以提高破络沉铜的效率<sup>[3]</sup>。金属硫化物溶度积 $[\text{CuS}$ 溶度积为 $6.3 \times 10^{-36}$ (18)]比金属氢氧化物的溶度积 $[\text{Cu}(\text{OH})_2$ 溶度积为 $2.2 \times 10^{-20}$ (18)]更小, 更容易破坏铜的络合物而形成 $\text{CuS}$ 沉淀:



用硫化物破络除铜, 其优点是 $\text{CuS}$ 溶度积小、除铜效率高、适用 pH 范围大。但硫化物在酸性条件下很不稳定, 若 pH 太低将产生 $\text{H}_2\text{S}$ 气体。本工程操作中, pH 控制在 9.5~11.5。含氰废水处理过程如图 1 所示。

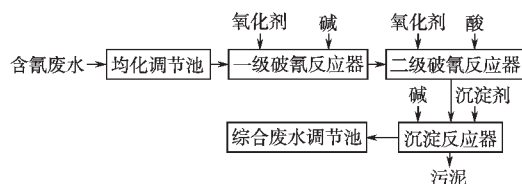


图 1 含氰废水处理工艺流程

### 2.2 脱膜废水处理

脱膜废水主要是在显影、去膜、丝印工序产生的含有大量油墨的高浓度 COD 废水。此类废水呈乳状液体, 油墨含量高、COD 高、废水混浊度高, 可生化性差, 不能直接外排, 活性污泥法处理效果不佳。但是, 通过条件试验发现, 在一定的温度和 pH 条件下, 油墨呈凝固态析出并上浮漂于水面。工程实践中将油墨废水收集后流进脱墨反应池, 加 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 调 pH 为 1.0~3.0, 并用压缩空气搅拌, 破坏油墨的键链而使其脱稳, 产生絮状凝固体析出。经过沉淀, 将上层清液排入综合废水调节池作下一步处理。本工程油墨废水处理过程如图 2 所示。

### 2.3 废水综合处理

经预处理后的含氰废水与油墨废水共同流入综合废水调节池, 再与一般清洗废水混合均匀, 含氰废

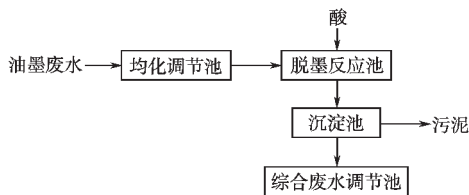
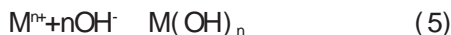


图2 油墨废水处理工艺流程

水处理后呈碱性，油墨废水处理偏酸性，混合后可以互相中和。混合废水中各种有害金属离子较多，工程中多利用重金属离子在碱性条件下形成氢氧化物沉淀的原理，进一步去除废水中有害金属杂质<sup>6)</sup>。

本工程实践中，将预处理后的含氰废水、油墨废水与一般废水排入综合废水调节池。加碱调整综合废水 pH 为 8~10，使之产生沉淀反应，其反应式如下：



为了提高混凝沉淀速度，加入无机混凝剂 (PAC, 质量分数 10%) 和有机助凝剂 (PAM, 质量分数 2%)，使之形成较大的矾花，从而加速沉淀。

整个混凝反应时间约为 15~30 min，混凝后废水缓慢流入斜板沉淀池沉淀。本工程综合废水处理过程如图 3 所示。

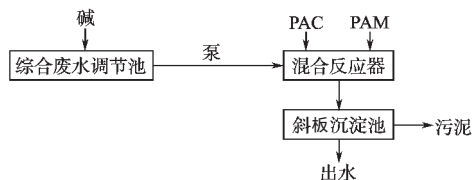


图3 综合废水处理工艺流程

### 3 结论

(1) 本线路板生产装置废水采用自行处理和外包资源化回收相结合的处理方式，降低了运行成本。自行处理废水部分采取分类+综合处理方法。过程可操作性好、工艺合理、配套设施完善，综合废水处

理费约为 2.00 元/t。

(2) 根据小试的结果，通过提高含氰废水的 pH 来减少一级破氰反应中的 CNCl 的挥发量，提高了工艺安全性。各反应池中设置 pH(ORP) 精密仪表自动监控，对 pH 进行自动监控和调节，减少了人为原因而导致的失误，系统运行稳定性高。

(3) 重金属离子含量较高的高浓度生产废母液进行资源化回收，减轻了废水处理系统的运转负荷。

(4) Na<sub>2</sub>S 的投加量需要严格控制，否则极易造成系统工作的不稳定。投加太少则处理水质无法达标，投加太多则处理水中硫离子超标，出水有刺激性气味。

(5) 工程实践中发现，由于设备结构等原因，PAC、PAM 储药罐中要经常人工搅拌，否则会出现储药罐底部药品过于黏稠而使加药泵无法正常工作。需考虑增设机械搅拌，以使药剂分散良好。

试车实践表明：本工艺技术路线可处理线路板生产所产生的组成复杂、成分多变的废水，工艺过程合理、可操作性好、自动化程度高；运行平稳、投资少、运行维护费用低；处理后出水水质达到《厦门市水污染物排放控制标准》DB 35/322—1999 一级排放标准。

#### [参考文献]

[1] 北京市市政工程设计研究总院. 给水排水设计手册(第6册, 工业排水)[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2002: 637.  
 [2] 李德永. 含氰废水的处理方法[J]. 山西化工, 2005, 25(2): 18.  
 [3] Patterson JW. 工业废水处理技术手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1993: 95.

[作者简介] 汤培平(1956—), 1982年毕业于华东理工大学, 现工作于厦门大学化工系, 教授, 电话: 0592-2184998, E-mail: pp\_tang@xmu.edu.cn.

[收稿日期] 2007-12-07(修改稿)

## · 简 讯 ·

### 山东邹县中水回用一箭数雕

华电国际邹县发电厂不但是煤炭消耗大户、一年烧掉 1 000 万 t 煤炭, 而且也是耗水大户, 一年要蒸发掉 3 000 万 t 自来水。而与之不远处的邹县城市污水处理厂自运行以来, 每天要花 10 万元资金, 处理后的中水却白白排放到河里。为实现中水回用, 邹城市污水处理厂与华电国际邹县发电厂合作投资 6 000 万元建成了中水回用工程。邹县中水回用工程投运

后, 邹城市污水处理厂每天可向邹县发电厂输送 6 万 t 中水。

山东省济宁市环保局负责人日前指出: 华电国际邹县发电厂、邹城市污水处理厂、邹城市环保局自筹算了一笔“开心帐”。邹县实现中水回用, 华电国际邹县发电厂解决了四期工程用水紧缺问题, 邹城市污水处理厂一年可获得 1 000 多万元的收益; 而邹城每年可减少 COD 排放 200 t, 实现了一箭数雕。

(本刊通讯员沈镇平供稿)