

[2] 朱龙、汤清家“处理磷化废水的试验研究”工业水处理 1989年第2期第24页

[3] 《表面处理·电镀与表面处理》(下册)P91-107(1978)

[4] 顾庆超等编《化学用表》,第6.77-6.87页 江苏出版社

## 印刷电路板工厂的废水处理

范懋功(北京银燕环保设备工程公司)

**[摘要]** 印刷电路板工厂的废水处理与电镀废水的处理相类似,但更为复杂。本文综合介绍了国外应用滗析法(Decantation)、化学法、离子交换-电解沉积法、膜过滤法和气态凝聚-电过滤法(Zone-Tronic法)处理印刷电路板废水的流程、适用条件、技术参数和实例。还介绍新型化学沉淀剂TMT,可以在有络合剂存在的条件下,沉淀废水中的重金属离子;为国外目前引人注目的新一代的沉淀剂。

### 概 述

由于计算机工业的发展,作为计算机的基本构件印刷电路板(PCB)的制造厂(车间)相继建立。印刷电路板制造过程中产生的漂洗废水含有重金属(铜、锡、铅)、油脂和悬浮物等,废水水质和电镀车间排出的酸碱废水相似,但氟离子和有机物含量比电镀酸碱废水高。还含有供应商精心研究开发的专利产品,因此废水中含有特殊的污染物质。所以 PCB 废水的处理要比电镀废水处理复杂。

PCB 工厂的排水系统宜采用按质分流处理系统。例如有的工厂分为酸性镀铜废水系统、铁腐蚀废水系统和锡铅废水系统。有的工厂把漂洗水系统分为含络合剂漂洗水、不含络合剂漂洗水、不含金属的漂洗水和含铈漂洗水系统。各个系统根据废水水质选用不同的处理方法。PCB 废水处理方法有:滗析法、化学法、离子交换-电解沉积法、膜过滤法和气态凝聚-电过滤法。

### 滗 析 法

各个印刷电路表面之间的电接触是通过在印刷电路板上冲孔实现的。冲孔后用塑料刷和水为电路板除毛刺,用研磨料将电路板抛光,并将冲孔清洗干净。用1台滗析器(decanters)澄清去毛刺修整机的冲洗水,除去水中的铜屑,处理水回用。用另1台滗析器处理喷水研磨机排出的含研磨料的冲洗水,研磨料和冲洗水都可回用。滗析器实质上是一种卧螺式离心机,用来作固液分离。

### 化 学 法

印刷电路板废水中含大量金属。用氢氧化物沉淀法去除金属,有时不能达到要求严格的排放标准,特别是废水中的络合剂会使金属不易沉淀。废水中溶有多种金属时,难以选择对各种金属都是最佳的沉淀 pH 值,某些金属仍以一定浓度留在水中。在高 pH 值条件下,有些两性金属会再溶解,因此要避免过量添加碱。氢氧化物沉淀缓慢,脱水困难。用硫化物沉淀法处理 PCB 废水时,虽然金属硫化物溶解度低,但硫化物沉淀剂反应后产生的硫化氢既毒又有恶臭,在排放或回用前必须从水中除去。用氨基甲酸盐沉淀法虽然沉淀物的溶解度比氢氧化物低,但氨基甲酸盐在酸性介质中不稳定,仅在碱性介质中有效,而且具有生物杀伤性,不能过量投加,过程控制很复杂。

1987年一种新型重金属沉淀剂三硫三嗪三钠盐进入市场,由于这种药剂从废水中去除重金属特别有效,且对环境无不良影响,所以开始用于印刷电路板废水处理。药剂英文名为 TRIMERCAPTOTRIAZINE,简称为 TMT。它是黄色有微刺激臭味的无毒液体,反应产生的化合物也无毒。有效成份为  $C_3N_3Na_3S_3$  分子量为 243.22,配成有效成份大于 15% (重量比)的水溶液供用户使用, pH 值约为 12.5,比重(20°C)约为 1.12 g/cm<sup>3</sup>。TMT 与废水中重金属离子反应生成的沉淀物溶解度比金属氢氧化物的溶解度要低得多。TMT 也能有效地从含络合物的废水中去除重金属。它可以用于酸性或碱性溶液中。TMT 与重金属形成三维聚合物,为易过滤的粗絮体。

美国加利福尼亚州 NASHUA 城 DICEON 电子公司的印刷电路板厂废水处理:该厂不含络合剂的废水流入一级处理池,加碱或硫酸调 pH 值到 8.5-9.0。

络合剂的废水先用三氯化铁和硫酸进行预处理后,流入一级处理池与无络合剂废水混合。一级处理池出水进入二级处理池,在其中投加 TMT。二级处理池出水进入混合池,在其中加入聚合物凝集剂和消泡剂,处理水再经斜板沉淀池后排放。沉淀池污泥贮存在浓缩池中,并用压滤机脱水。污泥经沥滤试验表明无降解现象产生,可填埋在佳地内。该厂处理水量为300—400m<sup>3</sup>/d。用上述方法处理,排放水水质为:硫酸盐 244 mg/L,铜 0.04 mg/L,镍 0.02 mg/L,铅 0.06mg/L。

泰国的 PCB 废水处理多采用化学法,处理方式有间歇式和连续式。泰国维信工程有限公司提出,由于 PCB 废水成分复杂,含有多种金属及络合剂,要特别注意中和剂的选择和 pH 控制,以便得到良好的处理效果。泰国使用的中和剂有氢氧化钙、氢氧化钠、碳酸钠等。各种中和剂所需的 pH 值各不相同,例如采用碳酸钠为中和剂,对铜离子而言, pH 值大于 8 时沉淀物有溶解现象。仅调整废水的 pH 值不能有效地去除重金属,需添加过量钙离子以增加金属的沉淀性,并投加硫酸亚铁提高金属的去除率。

香港生产力中心提出,在处理 PCB 表面精饰过程中产生的过硫酸铵废水时,可用稀释法破坏金属络合物。5%的铜以络合物形态溶解在过硫酸铵溶液中,用硫化物沉淀法,即使把 pH 值调到 13 也很难把铜除去,用稀释法降低溶液中的铜浓度,可简单有效地把铜除掉。把 NH<sub>3</sub> 浓度稀释到 10mg/L, pH 值为 10—12,溶液中铜浓度接近 0.1 mg/L。

PCB 工厂的干膜显影溶液和去干膜溶液是两种有机溶液,溶液中铜浓度为 1—200 mg/L, BOD 和 COD 都较高。溶液中的干膜碎屑会堵塞树脂层或膜,不能采用离子交换法或膜过滤法处理。宜采用硫化物沉淀法作间歇处理。先加石灰或氢氧化钠使溶液 pH 值大于 7,再用硫化钙作为沉淀剂。硫化钙去除金属的效率很高。药剂实际投加量为化学计算量的 5 倍。过滤脱水,加石灰作助滤剂,滤液中的铜浓度低于 1 mg/L。

PCB 镀锡铅的废水也用硫化钙作间歇处理,处理后溶液中铅浓度小于 0.1 mg/L,但溶液中含有高浓度的氰酸盐,必须先稀释,然后用氢氧化钠中和。

### 离子交换—电解沉积法和膜过滤法

近代印刷电路板厂经过优化选择,采用离子交换法或膜过滤法处理低浓度废水,而用电解沉积法处理高浓度废水。现以美国加州航空科学公司和美国 HUGHES 飞机公司的 PCB 废水处理设施为例,说明用上述方法的处理情况。

美国加州航空科学公司 PCB 废水处理,该废水处理系统可从漂洗水和废液中回收络合铜(包括 EDTA 络合铜),非络合铜、铝和锡。处理流程如下:

按质分流的含金属漂洗水→过滤预处理→离子交换→除去金属后的漂洗水→贮池→过滤→混合床→去离子水→贮池→去离子水循环回用

不处理的漂洗水→排放控制槽→排入污水管

含金属浓溶液或洗脱液→贮槽→上向流电解槽循环回收

离子交换 航空科学公司采用离子交换法处理含金属的漂洗水。离子交换柱采用双柱串联。

电解回收 带正电荷的金属离子被吸引到阴极上放电,以片状或粉状沉积在阴极上。经电解沉积后的溶液,流入离子交换柱进一步处理。

无络合剂的含铜废水处理系统 此系统处理约 6 m<sup>3</sup>/h 的含铜废水,每天回收约 13 Kg 铜。用无隔膜电解沉积槽直接从浓度大于 1g/L 的废液中回收铜。阳离子交换树脂用来收集漂洗水中的铜以及电解后溶液中剩下的铜,含铜量高的洗脱液再用电解沉积法把铜除掉。

含络合剂的含铜废水处理系统 此系统处理约 3 m<sup>3</sup>/h 的含络合铜废水(包括 EDTA 络合铜),每天回收约 2 kg 铜。用有隔膜电解槽直接从浓度大于 1g/L 的废液中回收铜。用阴离子交换树脂从漂洗水中吸附络合铜。树脂用盐溶液再生,浓洗脱液用电解沉积法回收铜。

含铅(锡)废水处理系统 此系统处理 4.5 m<sup>3</sup>/h 含铅(锡)废水,每日回收约 3 kg 金属。处理过程与无络合剂的含铜废水相似。

90%处理后废水与城市自来水混合后,处理成高纯度去离子水循环回用。混合水经预处理流入混床除去留下的溶解盐。由于 90%的漂洗水已循环回用,留下少量的废水分批收集起来,在排放前进行分析,如需要的话,在排放前作进一步处理。

美国 ORANGEBURG 市 HUGHES 飞机公司印刷电路板厂废水处理:该厂采用逆流漂洗等节水措施后需要处理的废水量约 45 m<sup>3</sup>/h。采用分质处理系统,含络合铜废水用离子交换—电解沉积法处理,其他漂洗废水用膜过滤法处理,并作为离子交换系统的备用。从可靠性和灵活性方面考虑,采用 2 套离子交换系统,每套处理水量为 23 m<sup>3</sup>/h。采用短床快速交换柱,树脂层厚度小于 30 cm,交换层填充处理络合铜用的细颗粒选择性螯合树脂,低交换负荷,逆流再生。由于交换柱中填满树脂,用硫酸再生只需数分钟

钟,因此用酸量很少,运行费用低。交换柱出水连续比色测定金属含量,如果铜离子含量超过设定值,交换装置就自动再生。洗脱液中硫酸铜浓度达 10—20 g/L,用电解沉积装置回收硫酸铜,每月可回收纯度高于 97% 的铜 90 kg,回收后残留铜的溶液回流到离子交换系统,交换柱为此多考虑 10% 的交换容量。该电解装置由不溶性阳极和不锈钢阴极组成,采用小极距和阴极表面空气搅拌措施。为了保证产品质量,该公司平均每年更换一次镀槽溶液、化学镀铜清洗剂、硝酸退镀液、弱腐蚀槽溶液和定期排出的废酸溶液排入离子交换系统处理。该厂用膜过滤系统(超滤或反渗透)去除其他漂洗水中的金属。膜过滤法和化学法相比有一优点,就是不需要絮凝。普通超滤或反渗透装置所用的膜,孔径小于 0.1 μm,透水率低,还需要较高的工作压力。纤维素膜和聚合物膜不耐腐蚀不抗氧化,易于堵塞要经常清洗。该厂选用低压大流量膜过滤系统,膜材料用碳氟聚合物,孔径约 0.1 μm。膜过滤装置排出的浓液回流到进水槽,当进水中固体含量达 3% 时送压滤机脱水。该厂 PCB 废水处理流程如下:

含络合铜漂洗水及废酸液 → 均化 → pH 调整 → 泵 → 过滤 → 离子交换 → pH 调整 → 污水管

离子交换系统再生洗脱液和废硫酸铜溶液 → 电解沉积 → 废酸溶液贮槽

普通漂洗水 → 均化 → 泵 → 一级中和 → 二级中和 → 进水槽 → 泵 → 膜过滤装置 → 最终 pH 值调整槽 → 污水管

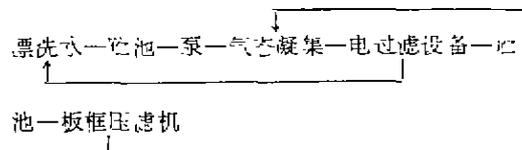
膜过滤装置分 2 组,一组处理普通漂洗水,过滤容量为 45 m<sup>3</sup>/h,另一组过滤容量为 23 m<sup>3</sup>/h,作为离子交换的备用系统。

### 气态凝集-电过滤法

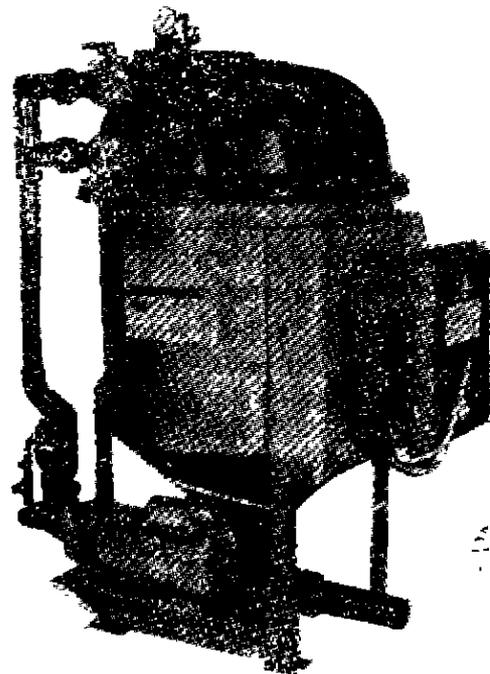
气态凝集-电过滤法是美国在 1981—1987 年开发的一种不加化学药剂的新颖净水方法,并制成设备投放市场。该设备由三部分组成:第一部分为离子化气体发生器,发生器吸入的空气通过离子化磁场改变其化学结构,变成高度活化的磁性氧离子和氮离子,射流装置把这种气体引入废水中,使废水中的金属离子、有机物等污染物质氧化并聚集成团,此物质团比原来污染物质颗粒大,易于过滤除去;第二部分为“电解质过滤器”,过滤器外部包裹纤维状物质,该物质原来所带的电荷与污染物质所带的电荷相反,根据异性电荷相吸的原理,污染物质团粘附在过滤器上,过滤器收集这些物质达到饱和程度时需要清洗。第三部分为一高速紫外线照射装置,具有磁能量的波长很短的紫

外线射入水中,可氧化有机物和化学络合剂。

美国加州硅谷地区 PARAGON 高容量印刷电路板厂用气态凝集-电过滤(ZONE-TRONIC)法处理浓度较高的漂洗废水,漂洗水来自过硫酸铵腐蚀后最后清洗槽、弱腐蚀(预涂油)回收槽(不流动的漂洗水槽)、镀铜回收槽、锡铅回收槽、硝酸退镀和碱液回收槽、锡铅脱膜回收槽、弱腐蚀(化学镀)回收槽。废水量为 11.5 m<sup>3</sup>/h。该厂在安装气态凝集-电过滤设备之前,所有漂洗废水经 NaOH 沉淀后排入污水管。根据工厂所在地 SANTA CLARA 市的规定,污水管中铜浓度限制 2.7 mg/L,铅浓度限制 0.4 mg/L。工厂排放废水中铅、铜等重金属过量不合格。因此工厂在 1984 年改用下列处理流程:



经气态凝集-电过滤后的漂洗水回用,回用水中铜浓度稳定在 1—10 mg/L 范围内,铅浓度低于 1 mg/L, pH 值为 6.5—8.5。由于电过滤后的水失去了表面张力,回用时可提高清洗效率。电过滤器上的纤维滤料吸引重金属,每天用水反冲一次。滤泥中铜浓度为 15—22%,铅浓度为 1—5%,该滤泥用普通板框压滤机脱水,泥饼不含絮凝剂,易于熔炼回收。



离子化气体发生器气态凝集-电过滤设备图