

# 印刷电路板(PCB)生产废水处理工艺升级改造

刘玉东<sup>1</sup>, 肖航<sup>1</sup>, 杨勇<sup>1</sup>, 张会文<sup>2</sup>, 蔡金燕<sup>1</sup>, 张春雷<sup>3</sup>, 操家顺<sup>3</sup>

(1. 南京河海环境研究院有限公司, 江苏 南京 210000; 2. 安徽工业大学 建筑工程学院, 安徽 马鞍山 230002; 3. 河海大学 环境学院, 江苏 南京 210000)

**摘要:** 对某印刷电路板(PCB)生产企业的废水处理站进行升级改造,在 Fenton 氧化系统后端增设絮凝沉淀工艺,同时充分利用场地空间和原有构筑物池体,将综合废水处理工艺改造为两级物化沉淀/水解酸化/AO 生化/混凝沉淀工艺。改造后工程运行良好,处理效果稳定,出水 COD、NH<sub>3</sub>-N、TP、SS 和总铜均达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)的一级 A 标准,尾水可进一步深度处理后回用,有利于提高企业的清洁生产水平。

**关键词:** PCB 生产废水; 分类预处理; 芬顿氧化; 提标改造

**中图分类号:** TU993 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2019)08-0111-06

## Upgrading and Renovation of a PCB Wastewater Treatment Process

LIU Yu-dong<sup>1</sup>, XIAO Hang<sup>1</sup>, YANG Yong<sup>1</sup>, ZHANG Hui-wen<sup>2</sup>, CAI Jin-yan<sup>1</sup>,  
ZHANG Chun-lei<sup>3</sup>, CAO Jia-shun<sup>3</sup>

(1. Nanjing Hohai Environmental Research Institute Co. Ltd., Nanjing 210000, China; 2. College of Civil Engineering & Architecture, Anhui University of Technology, Maanshan 230002, China; 3. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210000, China)

**Abstract:** The wastewater treatment station of a PCB manufacturing enterprise in Jiangsu Province was upgraded and renovated. By adding the flocculation and sedimentation process at the back end of Fenton oxidation system as well as making full usage of empty space and the existing structure pond, the integrated wastewater treatment process was transformed into a two-stage physicochemical precipitation, hydrolysis acidification, anoxic and oxic biochemical and coagulation sedimentation process. After the transformation, the project operated well and the treatment effect was stable, the effluent concentrations of COD, NH<sub>3</sub>-N, TP, SS and total copper contaminants could meet the first level A criteria in *Discharge Standard of Pollutants for Municipal Wastewater Treatment Plant* (GB 18918-2002), and the tail water could be further treated and reused, which was conducive to improve the clean production level.

**Key words:** PCB production wastewater; classified pretreatment; Fenton oxidation; upgrading and reconstruction

印刷电路板(PCB)广泛运用于计算机、数码电子、航空航天、工控医疗、国防军工等高科技领域,是推动国民经济发展的重要产业,且随着我国电子信息产业的不断发展,PCB 行业的规模和数量还将持续增长。由于 PCB 生产工艺冗长、产污环节众多、水资源消耗量大,导致 PCB 生产废水种类繁多、成

分复杂、水量较大,是一种较难处理的工业废水<sup>[1]</sup>。近年来,江苏省相继开始实施《太湖地区城镇污水处理厂及重点工业行业主要水污染物排放限值》(DB 32/T 1072—2007)、《电镀污染物排放标准》(GB 21900—2008)等标准,进一步提高了 PCB 生产废水的排放标准,同时也对 PCB 生产废水的治理提

出了更高的要求。

## 1 项目简介

江苏某公司主要生产多层 PCB 板、刚挠板和高密度互联(HDI)板,废水产量约  $1\,300\text{ m}^3/\text{d}$ ,配套污水处理站设计规模为  $1\,600\text{ m}^3/\text{d}$ ,占地面积约  $1.74\text{ hm}^2$ 。各产污环节的废水单独收集分质预处理后统一排入废水均质池,再进入后续物化和生化处理系统。物化系统采用一级混凝沉淀工艺,生化系统采用厌氧+好氧处理工艺,处理出水排入附近河流。

表 1 废水均质池设计进水水质及排放标准

Tab. 1 Influent quality of wastewater pond and discharge standards

项 目	pH 值	COD/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\text{NH}_3 - \text{N}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	TP/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\text{Cu}^{2+}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	SS/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
进水水质	—	800	30	5.0	200.0	350
排放标准	6~9	50	5	0.5	0.2	10

## 1.2 改造前工艺流程

原废水处理工艺流程如图 1 所示。9 类预处理后的废水排入废水均质池与有机废水充分混合,经混凝、初沉、厌氧、好氧和沉淀等工艺处理后排放。其中,含镍废水采用两级膜浓缩工艺预处理,含镍浓液委外处置;含氰废水采用两级氯氧化工艺预处理;磨板废水与清洗废水采用混凝、DF 膜、RO 膜工艺预处理;络合废水与酸性废水混合后采用 Fenton 氧化工艺预处理;油墨废水与碱性废水混合后采用酸析、板框固液分离工艺预处理;氨氮废水采用混凝和膜浓缩工艺预处理。

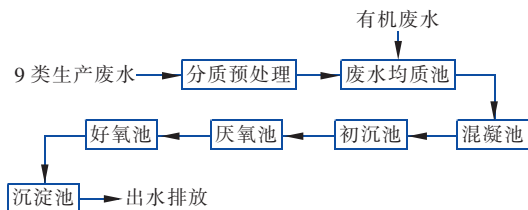


图 1 原废水处理工艺流程

Fig. 1 Flow chart of existing wastewater treatment process

## 2 改造方案的确定

### 2.1 存在的问题及解决方案

由于生产废水前期分质预处理不到位,导致综合废水的铜离子含量较高,且生化系统前端原混凝工艺除铜效果差,严重影响了后续生化系统的正常运行。改造方案对络合废水、显影废水、酸性废水和碱性废水的预处理工艺进行优化,在 Fenton 氧化系统后端增加混凝沉淀池,初步降低综合废水的铜离子含量,同时将生化系统前端原有的混凝工艺改为

由于污水站处理工艺存在缺陷且建成时间较久,出水水质已无法满足太湖流域日趋严格的排放要求,亟需进行改造,以实现 PCB 生产废水的达标排放。

### 1.1 废水类型及水质水量

该公司共产生 10 类生产废水,分别是:含镍废水、含氰废水、磨板废水、清洗废水、络合废水、酸性废水、油墨废水、碱性废水、氨氮废水和有机废水,各类废水经分类收集、分质预处理后排入废水均质池。

废水均质池进水水质及系统排放标准见表 1。

两级混凝沉淀工艺,提高对综合废水中重金属的去除效果和稳定性,进一步降低废水中的铜离子含量,确保进入生化系统的铜离子浓度  $<0.2\text{ mg/L}$ ,避免对微生物活性造成影响<sup>[2]</sup>。

经现场取样分析,综合废水的 B/C 值为 0.22,可生化性较差,难以生物降解,因此选择在生化处理前端增设水解酸化池以提高废水的可生化性,进而增强生化系统的处理效果<sup>[3]</sup>。通过新建和改造现有池体,将原有的厌氧+好氧工艺改为具备脱氮功能的 A/O 工艺。考虑到废水中磷元素的有效控制,选择在生化系统后端增设混凝沉淀工艺,确保总磷达标排放。污水处理站改造思路见图 2。

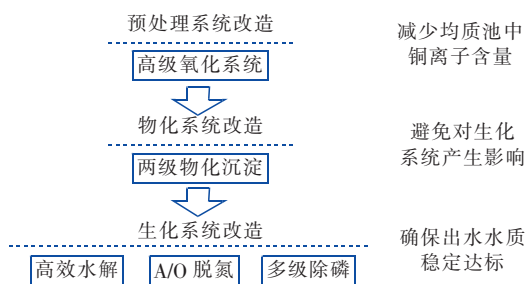


图 2 污水处理站改造思路

Fig. 2 Design ideas of wastewater treatment station reconstruction

### 2.2 Fenton 系统改造方案

#### 2.2.1 改造后工艺流程

在 Fenton 氧化系统后端增加絮凝沉淀工序,首先投加氢氧化钠将絮凝池中废水 pH 值调节至 8~9,使芬顿氧化后的铜离子形成氢氧化铜沉淀,接着

投加 PAM 絮凝剂实现沉淀物的固液分离,大幅削减进入废水均质池的铜离子含量<sup>[4-5]</sup>。通过对 Fenton 氧化系统的改造,可使综合废水中的铜离子由改造前的 400 ~ 500 mg/L 降至 150 mg/L 以下,减少后续除铜工艺的处理负荷和药剂投加量,具体工艺流程如图 3 所示。

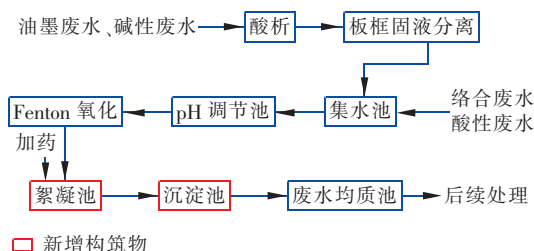


图 3 改造后 Fenton 系统工艺流程

Fig. 3 Flow chart of Fenton system after reconstruction

## 2.2.2 主要构筑物及设计参数

### ① 絮凝池

新建絮凝池 1 座,经 Fenton 氧化处理后的废水提升至此,投加氢氧化钠和 PAM 去除废水中的铜离子,减少对后续处理系统的冲击。池体采用地上式玻璃钢结构,尺寸: $D \times H = 1.5 \text{ m} \times 5.0 \text{ m}$ ,有效深度 4.5 m,总容积  $8 \text{ m}^3$ ,HRT = 48 min,设置 1 台 1.5 kW 的搅拌机、1 套 pH 在线监测仪。

### ② 沉淀池

新建沉淀池 1 座,接纳絮凝池自留的废水,经沉淀后的上清液自流进入废水均质池。池体采用地上式碳钢防腐结构,尺寸: $D \times H = 4.0 \text{ m} \times 4.5 \text{ m}$ ,有效深度 4.2 m,表面负荷为  $0.8 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,设置 1 台 0.75 kW 中心传动刮泥机, $\varnothing 75 \text{ mm}$  斜管  $12 \text{ m}^2$ ,1 个中心导流筒,2 台 0.75 kW 排泥泵(1 用 1 备)。

## 2.3 综合废水处理工艺改造方案

### 2.3.1 改造后工艺流程

在污水处理站原有构筑物的基础上进行工艺改造,将原混凝工艺改为两级混凝沉淀工艺,确保进入生化系统的铜离子浓度  $< 0.2 \text{ mg/L}$ ;在高效沉淀池后端增加水解酸化工艺,将原有污泥池一格及好氧池一格改建为水解酸化池,以提高废水的可生化性和后续生化处理的效率;对原有的好氧池和厌氧池进行改造,同时增加污泥回流系统和新建 1 座二沉池,将原有的厌氧 + 好氧处理工艺改造为具备生物脱氮功能的 A/O 处理工艺;在二沉池后端增加混凝沉淀深度处理工艺,将原初沉池改造为混凝沉淀池,

用于净化生化尾水中的磷,确保出水水质稳定达标。具体工艺流程如图 4 所示。

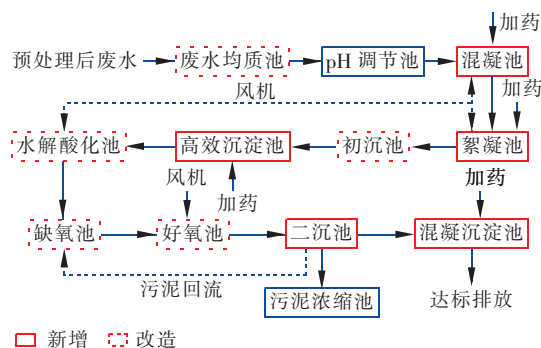


图 4 改造后综合废水处理工艺流程

Fig. 4 Flow chart of integrated wastewater treatment process after reconstruction

### 2.3.2 主要构筑物及设计参数

#### ① 废水均质池

由原有集水池改造而成,将分质预处理后的废水充分混合,起到调节水量和均衡水质的作用。采用地上式碳钢防腐结构,尺寸: $L \times B \times H = 20.0 \text{ m} \times 10.0 \text{ m} \times 5.0 \text{ m}$ ,有效容积为  $800 \text{ m}^3$ ,HRT = 14.7 h。设置 1 台 7.5 kW 的潜水搅拌机、1 套 pH 在线监测仪。

#### ② 混凝槽

新建混凝槽 2 座,采用地上式碳钢防腐结构,尺寸: $L \times B \times H = 2.0 \text{ m} \times 2.0 \text{ m} \times 3.0 \text{ m}$ ,有效容积为  $20 \text{ m}^3$ ,HRT = 22 min。设置 2 台 2.2 kW 的搅拌机、1 套 pH 在线监测仪。

#### ③ 絮凝槽

新建絮凝槽 2 座,采用地上式碳钢防腐结构,尺寸: $L \times B \times H = 2.0 \text{ m} \times 2.0 \text{ m} \times 3.0 \text{ m}$ ,有效容积为  $20 \text{ m}^3$ ,HRT = 22 min。设置 2 台 1.1 kW 的搅拌机。

#### ④ 初沉池

将原有二沉池改建为初沉池,采用地上式碳钢防腐结构,尺寸: $L \times B \times H = 8.0 \text{ m} \times 7.5 \text{ m} \times 6.5 \text{ m}$ ,有效容积为  $360 \text{ m}^3$ ,表面负荷为  $0.90 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,HRT = 6.6 h。设置 2 台污泥泵,1 用 1 备。

#### ⑤ 高效沉淀池

新建高效沉淀池 1 座,采用地上式碳钢防腐结构,尺寸: $L \times B \times H = 6.0 \text{ m} \times 4.0 \text{ m} \times 5.8 \text{ m}$ ,有效容积为  $129.6 \text{ m}^3$ ,表面负荷为  $2.25 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,HRT = 2.4 h。设置 2 台电磁流量计、1 套泥位计、1 台 2.2 kW 快速搅拌机、1 台 1.1 kW 絮凝搅拌机、1

台 1.5 kW 污泥浓缩机、1 套出水堰槽、3 台 1.1 kW 污泥泵(2 用 1 备),填充斜管 12 m<sup>2</sup>。

#### ⑥ 水解酸化池

将原有污泥浓缩池一格及好氧池一格改建为水解酸化池。采用地上式钢筋混凝土结构,尺寸: $L \times B \times H = 20.0 \text{ m} \times 10.0 \text{ m} \times 5.0 \text{ m}$ ,有效容积为 900 m<sup>3</sup>,HRT = 16.6 h。设置 2 台碳钢防腐布水器、2 套布水系统、2 套排泥系统、2 套不锈钢出水堰槽,填充高效生物填料 500 m<sup>3</sup>。

#### ⑦ 缺氧池

将原有好氧池一格改建为水解缺氧池。采用地上式环形水道钢筋混凝土结构,尺寸: $L \times B \times H = 10.0 \text{ m} \times 10.0 \text{ m} \times 5.0 \text{ m}$ ,有效容积为 450 m<sup>3</sup>,HRT = 8.3 h。设置 2 台 2.2 kW 不锈钢潜水推流器、1 套 ORP 在线监测仪、1 套曝气系统、1 套 1.5 kW 碳源投加装置。

#### ⑧ 好氧池

将原有厌氧池改建为好氧池。采用地上式钢筋混凝土结构,尺寸: $L \times B \times H = 20.0 \text{ m} \times 10.0 \text{ m} \times 5.0 \text{ m}$ ,有效容积为 900 m<sup>3</sup>,HRT = 16.6 h。设置 1 套曝气系统、1 套 DO 在线监测仪、1 套 MLSS 在线监测仪、1 套 2.2 kW 活性炭投加装置、2 台 0.25 kW 碱度投加计量泵、2 台 3.7 kW 内回流泵(1 用 1 备)。

#### ⑨ 二沉池

新建二沉池 1 座。采用地上式碳钢防腐结构,尺寸: $D \times H = 11.0 \text{ m} \times 4.5 \text{ m}$ ,有效深度为 4.2 m,表面负荷为 0.58 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup> · h)。设置 1 台 0.75 kW 中心传动刮泥、1 台电磁流量计、1 套出水堰槽、2 台 3.0 kW 污泥内回流泵(1 用 1 备)。

#### ⑩ 混凝沉淀池

将原有初沉池改建为混凝沉淀池,降低进水堰槽及出水槽高度。采用地上式碳钢防腐结构,尺寸: $L \times B \times H = 7.5 \text{ m} \times 6.0 \text{ m} \times 5.0 \text{ m}$ ,有效容积为 157.5 m<sup>3</sup>,表面负荷为 1.20 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup> · h),HRT = 2.9 h。设 1 台污泥泵,Ø50 mm 斜管 45 m<sup>2</sup>。

### 3 运行效果及经济分析

#### 3.1 运行效果

该工程于 2017 年 9 月改造完成并投入使用。运行期间效果稳定,耐冲击能力强,出水各项指标均达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级 A 标准。

2018 年 3 月—8 月工程实际进、出水水质如图 5~10 所示。

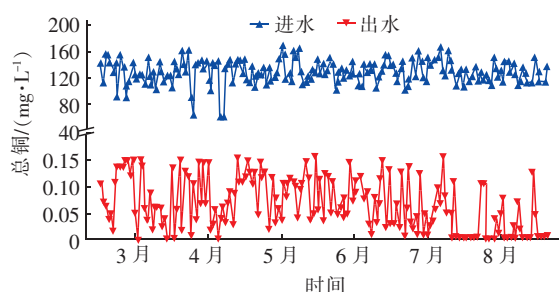


图 5 运行期间进、出水总铜浓度

Fig. 5 Total copper concentration in influent and effluent during operation

进水总铜浓度为 55.77 ~ 167.31 mg/L,平均浓度为 127.26 mg/L,出水总铜浓度为 0.01 ~ 0.16 mg/L,平均浓度为 0.08 mg/L,总铜平均去除率达到 99.9%。

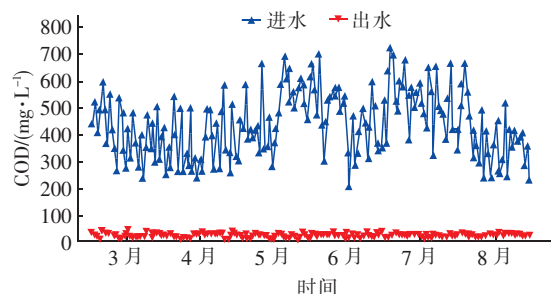


图 6 运行期间进、出水 COD 浓度

Fig. 6 COD concentration in influent and effluent during operation

进水 COD 浓度为 208.23 ~ 710.39 mg/L,平均浓度为 434.73 mg/L,出水 COD 浓度介于 12.21 ~ 49.32 mg/L,平均浓度为 29.31 mg/L,COD 平均去除率达到 93.3%。

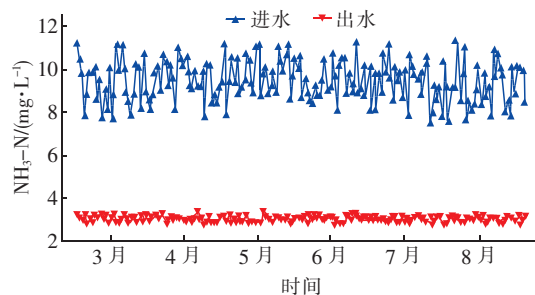


图 7 运行期间进、出水 NH<sub>3</sub>-N 浓度

Fig. 7 NH<sub>3</sub>-N concentration in influent and effluent during operation



进水  $\text{NH}_3 - \text{N}$  浓度为 7.54 ~ 11.34 mg/L, 平均浓度为 9.44 mg/L, 出水  $\text{NH}_3 - \text{N}$  浓度为 2.81 ~ 3.39 mg/L, 平均浓度为 3.08 mg/L,  $\text{NH}_3 - \text{N}$  平均去除率达到 67.4%。

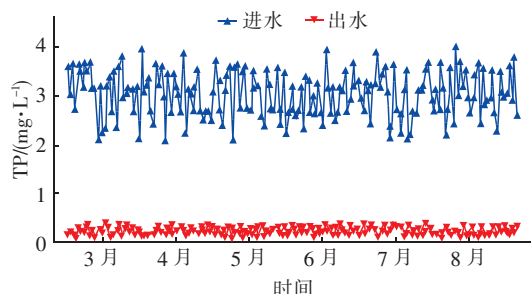


图8 运行期间进、出水 TP 浓度

Fig. 8 TP concentration in influent and effluent during operation

进水 TP 浓度为 2.06 ~ 3.96 mg/L, 平均浓度为 3.02 mg/L, 出水 TP 浓度为 0.08 ~ 0.41 mg/L, 平均浓度为 0.24 mg/L, TP 平均去除率达到 92.1%。

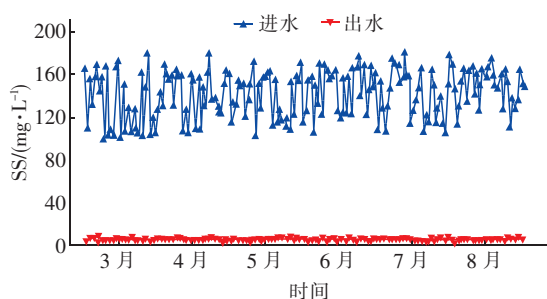


图9 运行期间进、出水 SS 浓度

Fig. 9 SS concentration in influent and effluent during operation

进水 SS 浓度为 98.6 ~ 179.8 mg/L, 平均浓度为 141.1 mg/L, 出水 SS 浓度介于 3.1 ~ 8.8 mg/L, 平均浓度为 5.8 mg/L, SS 平均去除率达到 95.9%。

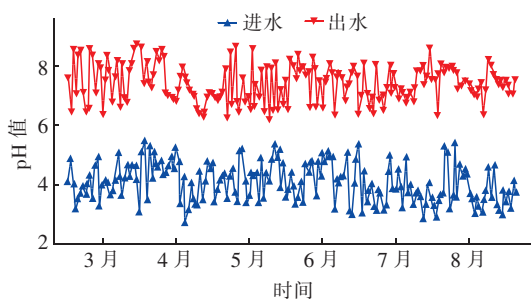


图10 运行期间进、出水 pH 值

Fig. 10 pH in influent and effluent during operation

进水 pH 值为 2.66 ~ 5.46, 进水呈酸性, 出水 pH 值为 6.21 ~ 8.86, 出水稳定达标。

### 3.2 主要技术经济指标

改造工程总投资为 284 万元, 其中土建费用为 62 万元, 设备费用为 166 万元, 间接费用为 56 万元。工程运行期间处理费用为 7.96 元/ $\text{m}^3$ , 其中电费为 1.78 元/ $\text{m}^3$ , 药剂费为 4.65 元/ $\text{m}^3$ , 人工费为 1.53 元/ $\text{m}^3$ 。预计可减排 COD 为 39.86 t/a、 $\text{NH}_3 - \text{N}$  为 10.2 t/a、TP 为 0.58 t/a、总铜为 0.18 t/a。

### 4 结论

① 针对原有工艺中存在的问题, 在有限的占地空间和原有构筑物的基础上, 完成 PCB 生产废水的 Fenton 氧化系统和综合废水处理系统的工艺改造, 出水各项指标均可达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002) 的一级 A 标准。

② 由于进水水质差异较大, 导致出水水质波动较大, 尤其冬季生化系统的脱氮功能受气温影响较大, 出水氨氮存在超标可能。建议冬季适当降低进水氨氮负荷, 延长污泥龄, 选用硝化促进剂维持硝化细菌的活性, 确保出水氨氮达标。

③ 污水处理站改造后的出水水质较好, 后期可增加中水回用工艺, 将尾水进一步深度净化后回用, 提高水资源的重复利用率, 提升企业的清洁生产水平, 逐步实现生产废水零排放。

### 参考文献:

- [1] 张永锋. 挠性印制板的络合废水处理研究及应用[J]. 工业水处理, 2015, 35(4): 78-80.  
Zhang Yongfeng. Research on the treatment of complex wastewater of flexible printed boards and its application [J]. Industrial Water Treatment, 2015, 35(4): 78-80 (in Chinese).
- [2] 刘洪波, 宋筱, 黄东伟, 等. 电镀废水典型重金属对脱氢酶活性与微生物的影响[J]. 中国给水排水, 2018, 34(15): 90-94.  
Liu Hongbo, Song Xiao, Huang Dongwei, et al. Effect of typical heavy metals on dehydrogenase activity and microorganism in electroplating wastewater [J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(15): 90-94 (in Chinese).
- [3] 陆道峰, 徐乐中, 郭永福, 等. 水解酸化 + 改良型 A/O 工艺处理电镀废水尾水效能研究[J]. 水处理技术, (下转第 119 页)