

曝气生物滤池对印刷电路板 废水深度处理的研究

陈志伟, 汪晓军

(华南理工大学环境科学与工程学院 工业聚集区污染控制与
生态修复教育部重点实验室, 广东 广州 510006)

摘要: 采用曝气生物滤池(BAF)工艺对太湖地区某印刷电路板(PCB)厂现有废水处理厂出水进行深度处理现场中试研究。结果表明,在进水平均COD、NH₃-N、Cu质量浓度分别约为198.9、20.10、1.090 mg/L条件下,当进水流量为0.5 m³/h,气/水体积比为5:1时,出水平均COD、NH₃-N、Cu质量浓度分别约为23.2、1.56、0.098 mg/L,远低于太湖地区废水排放标准,达到1台设备“三重”处理效果,废水处理成本仅约为0.2元/t。BAF需定期反冲洗以防堵塞和Cu积累,反冲周期约为15天/次。

关键词: 曝气生物滤池;印刷电路板废水;深度处理;反冲洗

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)05-0070-03

Advanced treatment of printed circuit board wastewater by aerated biological filter

CHEN Zhi-wei, WANG Xiao-jun

(Key Lab of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, School of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, MOE, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The biological aerated filter (BAF) process is applied in advanced treatment of printed circuit board (PCB) wastewater in Taihu area. The results show that under the conditions of the average influent mass concentration of COD, NH₃-N and Cu is 198.9 mg/L, 20.1 mg/L and 1.09 mg/L, respectively, the inflow discharge of wastewater is 0.5 m³/h, and the volume ratio of gas to water is 5:1, the average effluent mass concentration of COD, NH₃-N and Cu is 23.2 mg/L, 1.56 mg/L and 0.098 mg/L. The effluent quality is for below the discharge standard of Taihu area. The cost of wastewater treatment is about 0.2 RMB/t. To avoid from being plugged up and accumulation of Cu, BAF should be backwashed 15 days a time.

Key words: biological aerated filter; printed circuit board wastewater; advanced treatment; backwashing

江苏某电子科技有限公司生产单层、双层、多层印刷电路板,废水排放量约为3 000 t/d。在印刷电路生产过程中,使用多种不同性质的化工材料,导致排放的生产废水成分复杂,而且处理难度大^[1]。不同生产工序所产生的废水及废液,包括高浓度有机废水如剥膜显影废水、高锰酸钾废水、高浓度酸性废水、高浓度碱性废水、化学铜废水、化学铜废液、膨松剂废液,铜氨废水如微蚀废水、碱性蚀刻废水,重金属废水、含镍废水、含氰废水、有机生活废水以及一般清洗水等废水,含有不同性质污染物,既有重金属化合物,又有合成高分子有机物及各种有机添加剂^[2]。该企业原有1套废水处理系统对其进行分类处理,然后统一汇总通过FeCl₂、Na₂S混凝和PAM助凝,沉淀后出水COD、NH₃-N、Cu不能稳定达标,需要对其深度处理。

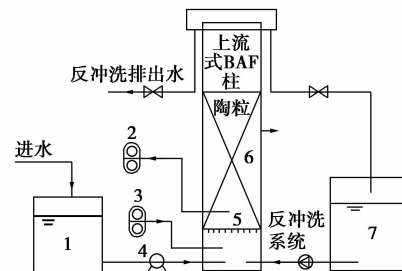
传统的深度处理方法包括:混凝/沉淀/过滤、MBR、BAF、臭氧氧化、Fenton氧化及其组合工艺等^[3-9]。从实用经济的角度看,生物法深度处理

PCB废水是有广阔前景的^[2]。本试验采用占地面积小、出水水质好、不会发生污泥膨胀的BAF^[10]工艺,以期在较低的处理费用下使出水达到当地排放标准。

1 装置和中试方法

1.1 中试试验装置

BAF装置如图1所示。



1—贮水箱;2—曝气气泵;3—反冲洗气泵;4—离心泵;5—滤板;
6—BAF装置;7—出水集水箱

图1 BAF装置图

收稿日期:2009-12-24

作者简介:陈志伟(1986-),男,硕士生,研究方向为水污染控制,scutczw@yahoo.com.cn;汪晓军(1964-),男,博士,教授,研究方向水污染控制理论与技术,cejwang@scut.edu.cn。

如图1,上流式曝气生物滤池由钢制成,其尺寸为 $\phi 1.9 \text{ m} \times 4.5 \text{ m}$,填料选用粒径为2~3 mm的球形陶粒,填料有效体积为 7 m^3 ,在 5 m^3 填料处有一出水口。气/水体积比固定为5:1。

1.2 进水水质水量和排放标准

试验进水含有大量泡沫,伴有一些混凝沉淀污泥,进水水量在 $0.5 \sim 5.0 \text{ m}^3/\text{h}$,每隔3天提升 $0.5 \text{ m}^3/\text{h}$ 。由于该企业位于太湖地区,为保护太湖水质,排放标准比较严格。进水水质和排放标准 GB 21900—2008 如表1。

表1 废水进水水质和排放标准

	最大值	最小值	平均值	排放标准
COD 质量浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	270.0	124.8	198.9	50
氨氮质量浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	34.0	10.0	20.1	5.0
Cu 质量浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	4.200	0.235	1.090	0.300
pH	10.02	4.32	8.19	6~9
TP 质量浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	4.70	0.70	2.12	0.50
TN 质量浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	101.0	86.0	96.2	15.0
温度/ $^{\circ}\text{C}$	33.4	16.8	25.0	

1.3 分析方法

COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、Cu、pH、TP、TN 均采用标准方法进行测定^[11]。

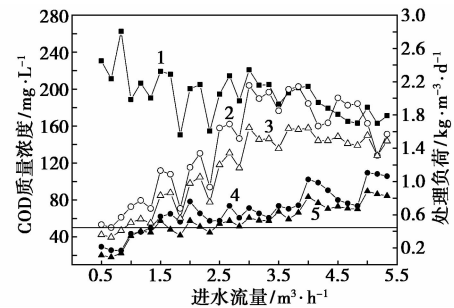
2 结果与讨论

2.1 不同流量对 COD 去除的影响

在气/水体积比为5:1下,考察BAF不同的进水流量对COD的影响,结果如图2所示。由图2可以看出,进水的COD质量浓度在 $162.88 \sim 262.40 \text{ mg/L}$,有机负荷高,但废水的可生化性好,因此BAF中好氧菌可利用的有机物较充足,生长繁殖旺盛,生物量大。在流量 $0.5 \text{ m}^3/\text{h}$ 下,出水COD质量浓度可降至 18.64 mg/L ,最高去除率可达91%,处理负荷为 $0.37 \text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 。在此流量下出水清澈,水中生长了水蚤和一些原生动物,出水堰长有藻类和青苔,说明出水的毒性已很低,适于生物生长,对水环境的负面影响小。BAF中密实的陶粒,生长并截留大量的微生物,维持了较高的污泥浓度和容积负荷,而且增强BAF的抗冲击负荷能力。随着进水流量的不断增大,出水COD缓慢增加,而BAF的处理负荷也不断上升,在流量为 $2 \text{ m}^3/\text{h}$ 下,仍能使出水COD质量浓度降到 50 mg/L 以下,对应的处理负荷为 $0.93 \text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 。BAF处理体积负荷在流量为 $3.5 \text{ m}^3/\text{h}$

时达到最大,为 $1.64 \text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$,此时出水COD质量浓度仍能维持在 $50 \sim 60 \text{ mg/L}$ 。之后BAF的处理负荷随流量增大而下降,出水泡沫增多,水中仍残余较多表面活性剂。

为研究填料高度对BAF的影响,在原来 5 m^3 填料的基础上,又增加了 2 m^3 填料。BAF最终出水COD比 5 m^3 填料时出水稍好一些,说明上层 2 m^3 填料仍有处理效果,但中低部对COD降解起关键作用。其原因在于此段有机质浓度高,食料与微生物的比例(F/M)高,微生物营养充分,繁殖快、活性高,分解代谢速度快,大部分的污染物在此段得到截留和降解。剩余的有机物则在上部经过进一步的截留吸附降解,保证较好的出水水质。由图2所示, 5 m^3 填料时出水的处理负荷最大值在进水流量 $3.5 \sim 4.0 \text{ m}^3/\text{h}$ 时。

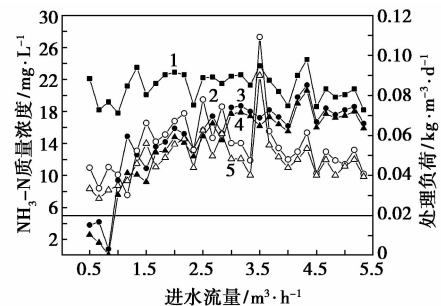


1—进水 COD;2— 5 m^3 填料时出水处理负荷;3—出水处理负荷;
4— 5 m^3 填料时出水 COD;4—出水 COD

图2 不同流量对 COD 的影响

2.2 不同流量对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的影响

在气/水体积比为5:1下,BAF不同进水流量对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的影响,如图3所示。



1—进水 $\text{NH}_3\text{-N}$;2— 5 m^3 填料时出水处理负荷;3— 5 m^3 填料
时出水 $\text{NH}_3\text{-N}$;4—出水 $\text{NH}_3\text{-N}$;5—出水处理负荷

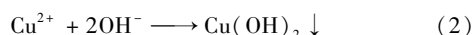
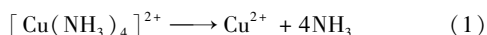
图3 不同流量对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的影响

由于进水有机负荷高,废水可生化性好,使好氧菌生长繁殖旺盛,在BAF微生物中占有优势地位,抑制了对自养硝化菌的生长、繁殖,进水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度在 $18 \sim 25 \text{ mg/L}$,负荷低,硝化菌数量少,

所以滤池的硝化功能并不是很好,对 NH₃-N 的去除主要是异养菌同化作用的结果。在流量为 0.5 m³/h 时,BAF 对 COD 的去除量为 211 mg/L,对 NH₃-N 质量浓度的去除量为 16.9 mg/L。理论上异养菌的所需营养比例为 n(C):n(N):n(P) = 100:5:1,则去除质量浓度 211 mg/L 的 COD 所需的 NH₃-N 为 10.5 mg/L,剩余的 6.4 mg/L 为自养硝化菌吸收。随着进水流量增加,出水 NH₃-N 含量不断增大,而 NH₃-N 的处理负荷在流量为 2.5 m³/h 时达到最大,然后逐渐降低。由于异养菌主要存在于 BAF 中下段,所以大部分 NH₃-N 在 BAF 中下段被降解。

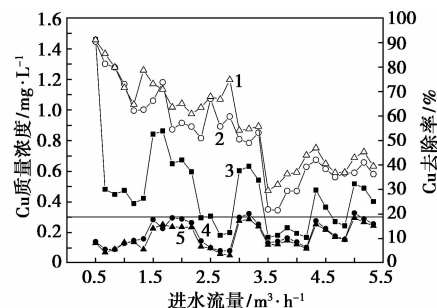
2.3 不同流量对脱除 Cu 的影响

铜氨废水、沉铜络合废水中主要污染物是铜的络合物,用一般方法难以去除。因为铜的络合废水中,铜以络离子形式存在,游离 Cu²⁺ 浓度非常小,以致加入一般碱性物质如 NaOH, Cu²⁺ 浓度与 OH⁻ 浓度平方的积不会超过 Cu(OH)₂ 的溶度积(5.6 × 10⁻²⁰),因此不会产生 Cu(OH)₂ 沉淀。如图 4 所示,BAF 对 Cu 具有去除作用。可能的反应式如下:



NH₃-N 的减少,使(1)反应平衡向右进行,有部分 [Cu(NH₃)₄]²⁺ 被破坏, Cu²⁺ 和 OH⁻ 生成 Cu(OH)₂,使 pH 下降(监测得到进水平均 pH 分别为 8.19 和 7.17)。而 pH 的下降,降低了 [Cu(NH₃)₄]²⁺ 的稳定性,使 [Cu(NH₃)₄]²⁺ 进一步分解,从而生成更多的 Cu(OH)₂,被 BAF 生物絮凝吸附。随着进水流量的增加,BAF 对 Cu 的去除效果在总体上不断降低,但仍能把出水 Cu 质量浓度

降低到 0.3 mg/L 以下。由于 Cu 在 BAF 中不断被吸附积累,这些吸附的铜,可随定期 BAF 反冲洗而回流到前面的调节池,再通过化学沉淀而脱除,使 BAF 中 Cu 浓度保持在较低水平。



1—出水 Cu 去除率;2—填料 5 m³ 时出水 Cu 去除率;
3—进水 Cu;4—填料 5 m³ 时出水 Cu;5—出水 Cu

图 4 不同流量对 Cu 的影响

2.4 BAF 反冲洗后恢复情况

BAF 运行一段时间后,因生物絮凝吸附、过滤、污泥新陈代谢等使 BAF 可能发生堵塞并且有 Cu 积累,需要定期进行反冲洗。BAF 反冲洗后恢复情况如表 2 所示。在反冲洗时,BAF 中的生物絮体、衰老的生物膜和过滤截获的颗粒物被冲到水中,使水发黄混浊,出水的 COD 和 Cu 骤增,质量浓度分别达到 476.8 mg/L 和 24.1 mg/L。反冲洗后进水流量保持 5 m³/h,在 2 h 后出水污泥较少,COD、NH₃-N 和 Cu 质量浓度分别为 111.4、19.2、0.489 mg/L。在 5 h 后,BAF 基本恢复正常处理状况,出水 COD、NH₃-N 和 Cu 质量浓度分别为 87.68、17.6、0.301 mg/L。由于反冲洗后的数小时内出水水质大大超出排放标准,应把出水排到调节池或者混凝池重新处理。

表 2 BAF 反冲洗后恢复情况

	进水	反冲洗后运行时间/h									
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	24
COD 质量浓度/mg·L ⁻¹	196.2	476.8	188.8	111.4	102.4	100.8	87.7	83.2	84.5	81.6	86.4
氨氮质量浓度/mg·L ⁻¹	20.5	20.6	20.2	19.2	18.7	18.4	17.6	17.5	17.5	17.7	18.2
Cu 质量浓度/mg·L ⁻¹	0.518	24.100	7.88	0.489	0.411	0.323	0.301	0.311	0.298	0.295	0.267

注:反冲洗后进水流量保持 5 m³/h。

2.5 经济效益分析

由于电路板废水有足够的营养物质,BAF 不须投加营养,也不须处理污泥,处理成本只是水泵、气泵的耗电费。以电费为 0.7 元/kWh 计,运行处理成本约为 0.2 元/t。

3 结论

(1) BAF 深度处理 PCB 废水,当进水流量为

0.5 m³/h,进水平均 COD、NH₃-N、Cu 质量浓度分别为 198.9、20.10、1.09 mg/L 时,能使出水平均 COD、NH₃-N、Cu 质量浓度分别为 23.2、1.56、0.098 mg/L,远低于当地废水排放标准。当进水流量为 2 m³/h 时,出水 COD、Cu 质量浓度分别低于 50、0.3 mg/L。

(2) BAF 在反冲洗后能迅速恢复处理能力。

(下转第 74 页)

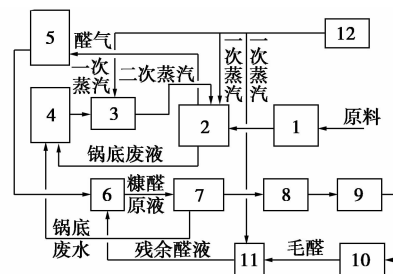
含醛质量分数为 0.1%, 醋酸质量分数 2.0% ~ 2.5%, pH 为 2~3, COD 质量浓度高达 15 000 ~ 25 000 mg/L, 可生化性较差。此外, 还含有少量的萜烯类有机物, 环境危害严重, 治理难度大。对于糠醛废水的处理, 前期主要采用生物法^[3]、萃取-精馏法^[4]、电渗析法^[5]、相转移法、催化氧化法^[6]以及膜蒸馏法等“末端处理”法^[7], 这些方法由于效率较低、运行成本高等缺陷, 已很少被采用。

(2) 废渣及废气。每生产 1 t 糠醛产生含水质量分数 45% ~ 55% 的醛渣 12 ~ 14 t, 其中含糠醛为 0.5% ~ 1.0%, 含硫 0.5% ~ 1.0%, 含碳约 25%, 以及少量的醋酸, 湿醛渣堆放过程中产生的渗滤液以及挥发的蒸汽中含糠醛及醋酸, 严重污染周围环境。目前糠醛生产企业对于醛渣采取的处理方式主要是堆放后掺煤直接入炉焚烧, 焚烧效率低, 烟气中含有大量 SO₂、SO₃ 以及 CO、氮氧化物等污染性气体。

1.1.2 典型糠醛生产方法及废水处理工艺

目前, 我国糠醛生产企业普遍采用的糠醛生产路线如图 1 所示。该工艺采用了目前糠醛生产企业常规采用的“废水闭环循环工艺”, 采用该处理方法, 利用来自锅炉一次蒸汽蒸发糠醛废水, 产生含酸蒸汽进入水解锅作为热源并带出生成的糠醛, 一次蒸汽经过气、水分离后气相用于生产过程补充热源, 液相返回锅炉, 依次完成废水闭环循环处理工艺。采用废水闭环循环处理工艺, 对于废水减排起到了一定的效果。然而, 该工艺虽然降低了废水排放量, 但废水中污染物并未被消除, 而转移到醛渣以及以其他形式转移到烟气中, 形成“治而不治”的恶性循

环, 且该工艺热能浪费严重, 废水中有效资源未能有效回收利用。



1—拌酸池; 2—水解锅; 3—废水蒸发器; 4—废水池; 5—醛气冷凝器; 6—原液池; 7—蒸馏塔; 8—过滤罐; 9—冷凝塔; 10—中和罐; 11—精制釜; 12—蒸汽锅炉

图 1 典型糠醛生产路线图

1.1.3 生产过程能量衡算

根据当前我国糠醛生产现状, 生产每吨糠醛消耗玉米芯(含水质量分数在 18% 左右) 11 ~ 12 t, 耗 0.6 MPa 饱和蒸汽 35 ~ 40 t。全国按平均产量 15 万 t/a 计算, 耗蒸汽 600 万 t, 折合标准煤近 90 万 t(每吨煤产 6 000 t 蒸汽计)。这是按中国较好的生产水平估计, 有的厂家生产每吨糠醛耗蒸汽在 60 ~ 70 t, 有的甚至更多, 在能源利用上存在很大的浪费。因此糠醛生产中的能源节约问题必须引起业内人士的高度重视。因此, 通过糠醛生产过程进行能量衡算, 可对糠醛厂生产的全过程、系统工序进行系统的计算, 从而判断生产过程能量消耗正常与否、问题所在和改进途径的参考数据; 对于新建装置和生产过程, 则可为设备设计、过程优化、过程控制和经济评估等提供必要的的数据。

(上接第 72 页)

反冲洗后 BAF 以进水流量为 5 m³/h 运行, 在 5 h 后能恢复正常运行。反冲洗出水由于含有大量生物絮体、衰老生物膜和过滤截获的悬浮物颗粒, 水质大大高于排放标准, 应把反冲洗水排放到调节池或者混凝池进行重新处理。反冲周期约为半个月反冲 1 次。

(3) BAF 深度处理 PCB 废水, 处理效果好, 操作容易, 成本低, 处理成本约为 0.2 元/t, 具有广阔的应用前景。

参考文献

[1] 游震中, 魏江洲, 丁扣林. 印制板废水处理工艺简析[J]. 印制电路信息, 2003(3): 52-54.
[2] 于春泽. PCB 废水(液)处理技术装备现状与展望[J]. 印制电路信息, 2001(10): 39-43

[3] 姜应和, 张发根. 混凝法在城市污水强化处理中的应用[J]. 中国给水排水, 2002, 18(3): 30-32.
[4] 卢玲玲, 梁燕芳, 曾鸣刚. MBR 工艺深度处理线路板废水试验研究[J]. 中国环保产业, 2008(4): 35-38
[5] Rittmann B E, Stilwell D, Garside J C, et al. Treatment of a colored groundwater by ozone-biofiltration: Pilot studies and modeling interpretation[J]. Water Res, 2002, 36(13): 3387-3397.
[6] 王树涛, 马军, 田海, 等. 污水厂二级处理出水的臭氧氧化特性及其动力学[J]. 中国给水排水, 2007, 23(23): 79-81.
[7] 顾晓扬, 汪晓军, 陈思莉. 臭氧-曝气生物滤池对纺织洗水的回用处理[J]. 中国给水排水, 2008, 24(7): 42-44.
[8] 张伏中, 龚宜, 吴艳林, 等. O₃/H₂O₂ 协同氧化处理焦化废水中的残余有机物[J]. 化工进展, 2009, 28(9): 1266-1270.
[9] 包木太, 王娜, 陈庆国, 等. Fenton 法的氧化机理及在废水处理中的应用进展[J]. 化工进展, 2008, 27(5): 660-665.
[10] 张杰, 曹相生, 孟雪征. 曝气生物滤池的研究进展[J]. 中国给水排水, 2002, 18(8): 26-29.
[11] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002. ■