

Research on arsenic-containing wastewater treatment measures in the electronics industry

Sansan Zhou Di Shao

- Hubei Junbang Environmental Technology Co., Ltd., Wuhan, Hubei, 430000, China
- Wuhan Zhonghuan Mingchuang Ecological Technology Co., Ltd., Wuhan, Hubei, 430000, China

Abstract

With the rapid development of the electronics industry, the discharge of arsenic-containing wastewater has become increasingly prominent, posing a serious threat to the ecological environment and human health. Arsenic, as a highly toxic element, has the characteristics of various forms and difficult treatment in wastewater from the electronics industry.

Keywords

electronics industry; arsenic-containing wastewater; processing technology; Process

电子工业含砷废水处理措施研究

周三三 邵迪

- 湖北君邦环境技术有限责任公司, 中国·湖北 武汉 430000
- 武汉中环明创生态科技有限公司, 中国·湖北 武汉 430000

摘要

随着电子工业的迅猛发展, 含砷废水的排放问题日益突出, 对生态环境与人类健康构成严重威胁。砷作为一种剧毒元素, 其在电子工业废水中的存在形式多样且处理难度大等特点。因此, 本文全面深入地研究电子工业含砷废水处理措施, 先阐述含砷废水来源, 剖析其特性及危害。接着详细探讨化学处理法、物理化学处理法、生物处理法等各类处理技术的分类及原理, 并深入分析不同处理技术的优缺点。通过设计完整的含砷废水处理工艺流程, 涵盖预处理、主处理、深度处理、污泥处理及处置以及自动化控制系统设计等关键环节, 旨在为电子工业含砷废水的有效治理提供系统且全面的解决方案, 以实现废水达标排放, 降低环境风险, 推动电子工业与环境保护的协调发展。

关键词

电子工业; 含砷废水; 处理技术; 工艺流程

1 引言

电子工业作为现代经济的支柱性产业之一, 近年来发展极为迅速。在电子元器件制造、半导体生产、集成电路加工等诸多生产环节中, 由于工艺需要, 不可避免地会产生大量含砷废水。砷及其化合物具有很强的毒性, 长期接触和摄入含砷物质, 会对人体的多个系统造成严重损害。据相关医学研究表明, 长期暴露于含砷环境中, 人体患皮肤癌、肺癌等多种癌症的风险显著增加。在生态环境方面, 含砷废水一旦未经有效处理直接排入自然水体, 将严重破坏水体生态平衡。

【作者简介】周三三 (1991-), 女, 中国湖北孝感人, 本科, 工程师, 从事环境保护、环境修复、大气污染控制、土壤修复等研究。

2 电子工业含砷废水概述

2.1 电子工业含砷废水来源

在半导体制造领域, 为精确调控半导体材料的电学性能, 常采用含砷的掺杂剂, 在芯片制造的蚀刻、清洗等工序中, 这些含砷物质会随着废水排出。据行业统计, 在大规模集成电路制造过程中, 每生产 1 平方米的芯片, 约产生 5-10 升含砷浓度在 10-100mg/L 的废水。在电子线路板生产中, 含砷的化学试剂被广泛用于表面处理工艺, 像镀铜、镀金过程中, 为保证镀层的质量和稳定性, 会使用含砷添加剂, 这使得废水里不可避免地混入砷元素。以常见的多层印刷电路板生产为例, 每处理 1 吨电路板原材料, 会产生约 20-30 吨含砷废水, 其砷浓度在 5-50mg/L 不等。此外, 在发光二极管 (LED) 制造中, 由于原材料如砷化镓等的使用, 在芯片制造、封装等步骤的冲洗、反应过程中, 也会生成含砷废水。

2.2 废水特性分析

电子工业含砷废水具有独特且复杂的特性。首先, 砷

在废水中的存在形态多样,主要有三价砷和五价砷。从化学性质上看,三价砷的还原性较强,而五价砷的氧化性相对突出。在毒性方面,三价砷的毒性通常比五价砷高出数倍,这是因为三价砷更易与生物体内的蛋白质、酶等生物大分子结合,干扰其正常生理功能。如三价砷能够与人体细胞内的巯基酶结合,使其失去活性,从而影响细胞的代谢和功能。其次,废水成分极为复杂,除了砷元素外,往往还含有铜、镍、铅等多种重金属离子,以及酸、碱、有机物等。这些污染物之间会发生化学反应,相互影响,增加了处理的难度。最后,废水的砷浓度波动范围极大,从低浓度的几毫克每升到高浓度的数千毫克每升都有。在一些电子工业集中区域的综合废水处理厂,进水砷浓度在 10-500mg/L 之间大幅波动,这对处理工艺的适应性提出了极高的要求。

3 含砷废水处理技术分类及原理

3.1 化学处理法

化学处理法是处理含砷废水较为常用的方法之一。首先是化学沉淀法,其原理是基于化学反应,向废水中加入如石灰、铁盐、铝盐等特定的化学药剂。以铁盐为例,当向含砷废水中投加硫酸铁等铁盐时,铁离子会与砷酸根离子发生反应,生成难溶性的砷酸铁沉淀。在适宜的条件下,反应方程式为: $\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow 2\text{FeAsO}_4 \downarrow + 3\text{H}_2\text{SO}_4$ 。通过这种方式,能够将废水中的砷以沉淀的形式从液相转移到固相,从而实现砷的去除。其次是氧化还原法,由于五价砷比三价砷更易形成沉淀,所以利用氧化剂将三价砷氧化为五价砷。常见的氧化剂有过氧化氢(H_2O_2)、高锰酸钾(KMnO_4)等。以过氧化氢为例,在酸性条件下,其与三价砷的反应方程式为: $\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$,将三价砷氧化为五价砷后,再通过沉淀等后续处理方法去除。最后是中和法,主要用于调节废水的 pH 值。对于酸性含砷废水,加入石灰(CaO)、氢氧化钠(NaOH)等碱性药剂进行中和;对于碱性含砷废水,则加入硫酸(H_2SO_4)、盐酸(HCl)等酸性药剂调节。通过中和,使废水中的砷以氢氧化物沉淀的形式析出,同时也为后续处理创造适宜的 pH 条件。

3.2 物理化学处理法

其一为吸附法,以活性炭为例,其具有丰富的微孔结构,比表面积可达 500-1500 m^2/g 。当含砷废水通过活性炭吸附柱时,砷离子会通过物理吸附和化学吸附被吸附在活性炭表面。其二是离子交换法,利用离子交换树脂与废水中砷离子进行离子交换。离子交换树脂上带有特定的离子基团,如磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)、季铵基($-\text{NR}_3^+$)等。当废水流经树脂时,树脂上的可交换离子与砷离子发生交换反应,将砷离子固定在树脂上,从而实现废水的净化。其三是膜分离法,包括反渗透、纳滤等技术。以反渗透为例,在压力驱动下,含砷废水通过半透膜,半透膜只允许水分子通过,而砷离子等溶质则被截留,从而实现砷离子与水分子的分离,达到净化废水的目的。反渗透膜的截留分子量一般在 100-200 道尔顿之间,

对砷离子的截留率可达 95% 以上^[1]。

3.3 生物处理法

一方面,一些微生物能够将五价砷还原为三价砷,然后通过自身独特的代谢机制将砷转化为毒性较低的有机砷化合物。另一方面,某些微生物可以通过生物吸附作用,将砷吸附在细胞表面和细胞内。像一些细菌和真菌,其细胞壁表面带有负电荷,能够与带正电荷的砷离子通过静电引力结合。生物处理法具有处理成本相对较低、二次污染小等优点,但处理效率相对较低,对废水的水质和环境条件要求较为苛刻。如微生物生长的适宜温度一般在 25-35 $^{\circ}\text{C}$ 之间, pH 值在 6.5-7.5 之间,超出这个范围,微生物的活性会受到显著影响,从而降低砷的去除效果。

4 不同处理技术的优缺点分析

4.1 化学处理法的利弊

化学处理法具有诸多优点。化学沉淀法操作相对简单,对设备要求不高,处理成本相对较低,尤其适用于处理高浓度含砷废水。在大规模电子工业废水处理中,能够快速有效地去除大量砷,使废水中砷浓度大幅降低。氧化还原法能有效改变砷的价态,对于含有不同价态砷的废水具有较好的处理效果,通过将三价砷氧化为五价砷,提高了后续沉淀等处理方法的效率。中和法可灵活调节废水的酸碱度,为后续处理创造适宜的条件,无论是酸性还是碱性含砷废水,都能通过中和法进行初步处理。然而,化学处理法也存在明显弊端。化学药剂的投加量难以精确控制,过量投加不仅会增加处理成本,还引入新的污染物^[2]。

4.2 物理化学处理法的优劣

物理化学处理法具有独特优势。吸附法对低浓度含砷废水有较好的处理效果,能够将废水中砷浓度降低到较低水平。且部分吸附剂如活性炭、离子交换树脂等可通过再生重复使用,一定程度上降低了处理成本。离子交换法选择性高,能够针对不同形态的砷离子进行交换去除,出水水质较为稳定。膜分离法能够实现砷与水的高效分离,处理后的水质优良,可达到回用标准,尤其适用于对水质要求较高的电子工业生产过程。但物理化学处理法也存在不足。吸附剂的吸附容量有限,随着吸附过程的进行,吸附剂会逐渐饱和,需要频繁更换和再生,操作较为繁琐。离子交换树脂易受废水中其他离子的干扰,当废水中存在大量其他金属离子时,会与砷离子竞争交换位点,导致交换效率下降。

4.3 生物处理法的特点

生物处理法最大的特点在于其环保性。微生物在处理废水过程中,不会产生额外的化学污染物,且利用微生物的自然代谢功能,处理成本相对较低。同时,生物处理法在一定程度上能够适应废水水质的变化,具有较好的稳定性。如当废水中砷浓度在一定范围内波动时,微生物能够通过自身的调节机制适应这种变化,继续发挥处理作用。然而,生物处理法的缺点也较为突出。其处理效率相对较低,处理周期

较长,对于高浓度含砷废水,难以在短时间内将砷浓度降低到排放标准以下。微生物对环境条件极为敏感,温度、pH值、溶解氧等环境因素的微小变化,都对微生物的活性产生显著影响,导致处理效果波动。

5 含砷废水处理工艺流程设计

5.1 预处理工艺

预处理工艺是整个含砷废水处理流程的重要开端。首先,通过格栅装置去除废水中较大颗粒的悬浮物和杂质,格栅可分为粗格栅和细格栅,粗格栅的栅条间距一般在10-50mm,用于拦截较大的杂物;细格栅的栅条间距在1-10mm,进一步去除较小颗粒的悬浮物,防止其对后续处理设备造成堵塞。其次,采用调节池对废水的水量和水质进行均衡。调节池一般设计为具有一定容积的水池,通过搅拌装置使废水混合均匀,使废水的流量、pH值、砷浓度等各项指标稳定在一定范围内,为后续处理提供稳定的进水条件。最后,利用中和池调节废水的pH值。对于酸性含砷废水,加入石灰、氢氧化钠等碱性药剂进行中和;对于碱性含砷废水,则加入硫酸、盐酸等酸性药剂调节。在中和过程中,通过pH在线监测仪实时监测废水的pH值,控制药剂的投加量,将废水的酸碱度调整至适宜后续处理的范围,一般为6-9。预处理工艺能够有效降低废水的复杂性,提高后续处理工艺的效率 and 稳定性^[1]。

5.2 主处理工艺

主处理工艺是含砷废水处理的核心环节。根据废水的特性和处理要求,需选择合适的处理技术组合。对于高浓度含砷废水,可先采用化学沉淀法,通过投加适量的石灰、铁盐等化学药剂,使砷形成沉淀,初步去除大部分砷。在化学沉淀过程中,需通过实验确定最佳的药剂投加量和反应条件,以提高砷的去除效率。如对于砷浓度在100-500mg/L的废水,投加硫酸铁的量一般在1000-3000mg/L之间。然后,结合生物处理法,利用微生物进一步降低废水中的砷含量,并去除部分有机物。通过厌氧微生物和好氧微生物的协同作用,将废水中的砷转化为毒性较低的形态,并分解有机物。对于低浓度含砷废水,可直接采用吸附法和离子交换法进行处理。选择合适的吸附剂和离子交换树脂,通过吸附和离子交换过程,将废水中的砷离子吸附和交换到吸附剂和树脂上,实现废水的净化。主处理工艺的合理选择和优化组合,能够确保废水中的砷含量大幅降低,达到国家排放标准。

5.3 深度处理工艺

深度处理工艺用于进一步提高出水水质。可采用膜分

离技术,如反渗透和纳滤,对经过主处理的废水进行精细过滤。反渗透膜的孔径一般在0.0001-0.001 μm 之间,能够有效截留残留的砷离子、重金属离子和有机物等,使处理后的水质达到更高的标准,满足回用要求。在反渗透过程中,需要控制操作压力、温度等参数,以保证膜的性能和处理效果。也可采用高级氧化技术,如芬顿氧化,利用强氧化剂将废水中难以降解的有机物氧化分解,同时进一步去除残留的砷,提高废水的可生化性。在芬顿氧化过程中,通过调节过氧化氢和亚铁离子的投加比例、反应时间等参数,优化氧化效果。深度处理工艺能够使废水得到更彻底的净化,实现水资源的循环利用,减少水资源浪费。

5.4 污泥处理及处置

含砷废水处理过程中产生的污泥含有大量的砷及其他污染物,需要妥善处理。首先,对污泥进行浓缩,通过重力沉降和离心分离等方式,减少污泥的体积。重力沉降一般在浓缩池中进行,利用污泥与水的密度差,使污泥在重力作用下沉淀到池底,上清液回流至前端处理工序。离心分离则通过离心机的高速旋转,使污泥在离心力作用下实现固液分离。然后,采用脱水设备,将污泥中的水分去除,使污泥的含水率降低至一定程度。板框压滤机通过压力将污泥中的水分挤出,可使污泥含水率降低至60%-80%。最后,对脱水后的污泥进行固化处理,可加入水泥、石灰等固化剂,将污泥固化成稳定的块状物,再进行安全填埋和其他无害化处置。

6 结论

电子工业含砷废水因其来源广泛、特性复杂且危害严重,对其处理迫在眉睫。化学处理法、物理化学处理法和生物处理法各有优劣,在实际应用中需根据废水特性、处理要求和成本等因素综合选择。合理设计的含砷废水处理工艺流程,包括预处理、主处理、深度处理、污泥处理及自动化控制系统,能够有效去除废水中的砷,实现达标排放或中水回用。同时,应不断探索和研发更加高效、经济、环保的处理技术和工艺,以应对电子工业含砷废水处理的挑战,促进电子工业与生态环境的协调发展。

参考文献

- [1] 李德鲲,石伟,丁勇,陈克发,黄国洪,何才.“化学沉淀法+反渗透法”联合工艺处理含砷废水研究[J].大众科技,2024,26(04):87-91.
- [2] 项家成,李刘源,邝申,严迎燕,王文祥.有色冶炼生产中高浓度含砷废水治理技术[J].广州化工,2023,51(23):15-17+56.
- [3] 闫斐,王雁行,王垂涨.探究铅锌冶炼企业含砷废水的处理技术[J].皮革制作与环保科技,2022,3(13):133-135.