

➔ 废水处理技术及工程实例丛书 ◆

电镀废水

处理技术及工程实例

DIANDU FEISHUI
CHULI JISHU JI GONGCHENG SHILI

(第二版)

贾金平 谢少艾 陈虹锦 编著



化学工业出版社

➔ 废水处理技术及工程实例丛书 ◆

A decorative graphic consisting of several overlapping, wavy, horizontal bands of varying shades of gray, flowing from the left side of the cover towards the right, creating a sense of movement and depth.

电镀废水

处理技术及工程实例

DIANDU FEISHUI
CHULI JISHU JI GONGCHENG SHILI

(第二版)

贾金平 谢少艾 陈虹锦 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书在介绍电镀废水的来源及其危害的基础上,从清洁生产的角度对先进的清洗技术及其工艺进行了介绍,以期实现电镀漂洗水低(微)排放,然后介绍了包括化学法、离子交换法、电解法以及其他一些目前比较常见的处理方法的基本原理及其选择原则;再结合工程实例,重点介绍了治理工艺、流程和设备,并分别介绍了含氰、铬、镍、铜、锌、金、银等废水,以及酸碱混合废水等伴生污染和电镀污泥、高浓废水的综合治理,并对电镀废水的处理方向进行了展望。书中注意传统方法与新工艺相结合,理论与实例并重,内容丰富,实用性较强。

本书可作为电镀废水治理以及其他行业从事重金属废水污染治理的科研、设计、规划、管理人员的技术用书,也可供从事环境工程的其他人员以及大专院校相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

电镀废水处理技术及工程实例/贾金平,谢少艾,陈虹锦
编著. —2版. —北京:化学工业出版社,2008.8

(废水处理技术及工程实例丛书)

ISBN 978-7-122-03490-8

I. 电… II. ①贾…②谢…③陈… III. 电镀-废水处理
IV. X781.103

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第116408号

责任编辑:刘兴春
责任校对:李林

文字编辑:刘莉珺
装帧设计:韩飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 装:北京市彩桥印刷有限责任公司
787mm×1092mm 1/16 印张14 字数380千字 2009年1月北京第2版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:48.00元

版权所有 违者必究

第二版前言

本书第一版自2003年出版以来，受到环境工程等领域的工程技术人员、科研人员等的欢迎，他们在使用过程中提出了不少宝贵意见和建议。同时，电镀废水处理技术在这几年中得到了一定的发展，以此为依据，我们在第一版的基础上做了相应的修订和增补。

我们保持了第一版的写作宗旨，即使广大的环境工程技术人员了解电镀废水治理的实用技术与发展动向，并在我国众多的电镀厂点中得以运用，赶上发达国家处理电镀废水的前进步伐。在第二版中，我们根据国家对环境保护的要求，首先介绍清洁生产工艺及先进的清洗方法，在对废水中原料尽可能回收，实现低浓度排放的前提下，再对废水进行处理；其次考虑到读者查阅的方便，即直接按废水类型进行编写，而不是第一版中按技术方法进行编写；同时，另增一些新方法。

本书总的编著思路如下：在介绍了电镀废水的来源及其危害的基础上，首先根据电镀工艺介绍先进的清洗方法，以及包括化学法、离子交换法、电解法在内的电镀废水处理方法的基本原理及其选择原则；然后再按照环境受控污染源的类别，涉及铬、镍、铜、锌、金、银等多种金属离子，以及氟、酸碱混合废水等伴生的污染和电镀污泥并结合相应的工程实例，按章阐述。重点介绍了治理工艺流程和设备以及目前较新颖的处理技术，突出其实用性和可操作性。

本书在编写过程中参阅并引用了大量的文献，但主要是具有创新性的论文和综述，不可能覆盖本领域中数量巨大的原始文献。同时还参阅国内有关经典论著并结合本书的编写目的与宗旨加以适当的引用与整理，在此一并表示感谢。

由于作者水平有限，疏漏在所难免，恳请读者提出批评和建议。

编著者

2008年8月

第一版前言

电镀是利用电化学的方法对金属和非金属表面进行装饰、防护及获得某些新的性质的一种工艺过程。为保证电镀产品的质量，使金属镀层具有平整光滑的良好外观并与基体牢固结合，必须在镀前把镀件表面上的污物（油、锈、氧化表层等）彻底清洗干净，并在镀后把镀件表面的附着液清洗干净。因此，一般电镀生产过程中必然排出大量废水。电镀废水的水质、水量与电镀生产的工艺条件、生产负荷、操作管理与用水方式等因素有关。电镀废水的水质复杂，成分不易控制，其中含有的铬、铜、镉、锌、金、银等重金属离子和氰化物等毒性较大，有些属于致癌、致畸、致突变的剧毒物质，对人类危害极大。就我国电镀废水而言，全国电镀厂点约有一万家，每年排放出的废水达40亿吨。目前，环境工作者将重点转移到处理难降解高毒持久性有机污染物的同时，作为一类难以彻底治理且更为复杂的混合废水，电镀废水仍需加以重视。废水中所含的重金属离子、有机化合物及无机化合物等有害物质虽经有效治理，但仍有大量污染物流进江河湖海，或渗入土壤地层，污染地下水源，破坏生态环境，危及人类健康和生命。因此，对于电镀废水必须认真进行处理，以清除或减少其对环境的污染，达到保护环境、造福人类的目的。

为了使广大的环境工程技术人员了解电镀废水治理的实用技术与发展动向，并在我国众多的电镀厂点中得以运用，赶上发达国家处理电镀废水的前进步伐，我们总结了这方面的科研与生产的经验，收集了国内外大量的技术资料，编著了《电镀废水处理技术及工程实例》一书。

本书比较系统地介绍了电镀废水的来源及其危害，电镀废水处理方法及基本原理，包括化学法、离子交换法、电解法以及其他一些目前比较常见的处理方法。结合工程实例，重点介绍了治理工艺流程和设备，涉及铬、镍、铜、锌、金、银等多种金属离子，以及氰、酸碱混合废水等伴生的污染和电镀污泥、高浓废水的综合治理。此外还建议从清洁生产的角度对清洗技术等工艺进行改革以基本实现电镀漂洗水的零（微）排放。

本书在编写过程中参阅了国内有关经典论著并结合本书的目的与宗旨加以适当的利用与整理（详见参考文献），在此一并表示感谢。由于作者水平有限，不当之处在所难免，恳请读者提出宝贵意见。

编著者

2003年4月

目 录

1 电镀废水的来源、性质、危害及综合防治	1
1.1 电镀废水的来源和性质	1
1.2 电镀废水的危害	2
1.3 电镀废水处理方法的概述	5
1.4 电镀废水的综合防治	7
2 电镀工艺与清洁生产工艺	12
2.1 电镀的清洁生产	12
2.2 电镀前处理	14
2.3 镀件清洗方法的分类和流程	17
2.4 减少镀液带出的方法	19
2.5 先进的清洗技术——自然闭路循环	21
2.6 清洗工艺流程的选择和实例	22
2.7 漂洗水的无(微)污染排放	30
2.8 电镀废水处理方法的选择	32
3 含氰废水处理	35
3.1 化学处理法	35
3.2 电解处理法	43
3.3 其他处理法	46
4 含铬废水处理	51
4.1 化学处理法	51
4.2 离子交换法	69
4.3 电解处理法	85
4.4 活性炭吸附处理法	96
5 含铜废水处理	101
5.1 离子交换处理法	101
5.2 电解处理法	111
5.3 其他处理法	116
6 含锌废水处理	121
6.1 化学处理法	121
6.2 离子交换处理法	128
6.3 其他处理法	133
7 含镉废水处理	136
7.1 化学处理法	136
7.2 反渗透法	137
7.3 其他处理法	140
8 含镍废水处理	149

8.1	离子树脂交换处理法	149
8.2	膜分离法	158
8.3	其他处理法	161
9	其他废水处理	164
9.1	酸碱废水处理	164
9.2	含金废水处理	171
9.3	含铅废水处理	174
9.4	含银废水处理	176
9.5	电镀混合废水处理	178
10	电镀重金属污泥的处理和利用	190
10.1	国内外重金属污泥处理技术及综合利用概况	190
10.2	含铬污泥的利用	192
10.3	混合污泥的处理	195
10.4	浓电镀液及其他重金属污泥的处理处置与综合利用	197
10.5	电镀污泥处理和利用的技术经济分析	197
10.6	电镀重金属污泥综合利用的建议和对策	206
11	电镀废水处理展望	209
11.1	其他先进技术的应用——自动控制与高效节能	209
11.2	电镀废水处理的展望	210
	参考文献	213

1 电镀废水的来源、性质、危害及综合防治

电镀是通用性强、应用面广的工业行业之一，几乎所有的工业部门都有一定范围的电镀加工，由于其跨行业分散在各个工业部门，缺乏统一的协调和规划，往往会造成电镀厂点的多、小、分散和布局不合理。同时我国传统的电镀工艺比较落后，技术力量薄弱，而且由于电镀是辅助工艺，在管理上得不到重视，装备也得不到更新，所以电镀对各工业城市的污染很严重，特别是乡镇电镀企业的迅速发展，使电镀厂点向市郊和农村扩散，给治理和控制污染带来了更多的困难，电镀污染问题日趋严重。我国从20世纪70年代中期开始较为普遍地研究和应用电镀废水的治理方法。当初仅仅着手防治污染，后来发展到既着眼环境保护，又注重资源回收，将环境保护和经济效益、社会效益有机地结合起来。但是，电镀废水的治理仍没有达到预期要求，据不完全统计，我国目前仍有一定量的电镀废水未达到国家排放标准。这些废水中含有氰化物、酸、碱以及六价铬、铜、锌、镉、镍等重金属污染物，毒性很大，危害严重。因此，电镀废水的治理仍然是一个不可忽略的问题。

所以从我国的实际出发，须从电镀工艺改革着手，消除和减少污染，积极开发和推广低浓度、低污染电镀工艺、逆流清洗工艺，发展电镀槽（废）液的净化和回用技术。在废水治理技术上要积极推广组合处理和闭路循环技术，节约用水，回收物资。同时，进一步加强对电镀废渣及污泥的综合利用。

1.1 电镀废水的来源和性质

1.1.1 电镀废水的来源

电镀废水主要包括电镀漂洗废水、钝化废水、镀件酸洗废水、刷洗地坪和极板的废水以及由于操作或管理不善引起的“跑、冒、滴、漏”产生的废水，另外还有废水处理过程中自用自来水的排放以及化验室的排水等。

(1) 镀件漂洗水

镀件漂洗水是电镀废水中主要的废水来源之一，几乎要占车间废水排放总量的80%以上，废水中绝大部分的污染物质是由镀件表面的附着液在清洗时带入。因此，减少镀件表面附着液的带出和消除生产过程中的“跑、冒、滴、漏”是降低电镀废水和减少污染的很重要的环节。

不同镀件采用不同工艺和漂洗方式，废水中污染物质的浓度和废水量是不相同的，例如高浓度槽液与低浓度槽液；手工操作与机械化或自动化生产线；“常流水”漂洗与逆流漂洗等。这些工艺和方式的废水量差异很大，因此在设计上首先要对电镀工艺的镀种、槽液组成、操作方式、电镀产量、镀件品种、工作班次、各工序间镀槽的技术要求等做详细的了解和分析，在此基础上，结合地区、工艺等具体条件来选用镀件带出液量指标、清洗方式、废水量和排水方式等。在力求满足工艺要求的情况下，达到减少镀件表面附着液的带出量，多回收或降低排放水量的目的。

(2) 镀液过滤和废镀液

过滤液是电镀废水的重要来源之一，主要来自三方面。第一，镀液过滤后，常在镀槽底部剩有浓的、杂质多的液体，如氰化镀锌、碱性无氰镀锌的槽底泥渣液，化学或电化学除油的槽底泥渣液，这些泥渣有时难以单独处理，即冲稀排入废水中。第二，过滤前后，特别是过滤后，在对滤纸、滤布、滤芯、滤机和滤槽等进行清洗时，漂洗水连同滤渣一起注入废水中。第

三，过滤过程中滤机（尤其是泵体）的渗漏。需要减少该部分的废水量，应有良好的过滤机械，细心的过滤操作及对过滤残液、残渣的专门收集与处理。

(3) 电镀车间的“跑、冒、滴、漏”

电镀车间的“跑、冒、滴、漏”大部分起因于管理不善，如镀槽、管路和地沟（坑）的渗漏、风道积水、打破酸坛、车间运输时化学试剂或溶液的洒落以及由于不按规程操作引起的意外泄漏等。这部分废水一般与冲刷设备、地坪等冲洗废水一并考虑处理，其量的大小与各单位管理水平和车间的装备有关。

(4) 废水处理过程中自用水的排放

这部分废水根据所用的废水处理方法而异，例如采用离子交换法时就会有废再生液、冲洗树脂等用水的排放；采用蒸发浓缩法时就会有冷却水和冷凝水的排放；当选用过滤装置时就有冲洗水的排放；污泥脱水过程中会产生污泥脱出水和冲洗滤布、设备等废水的排放，以及在逆流漂洗系统和循环水系统中更新水的排放等。这部分废水一般都应经过无害化处理达到排放标准后才能排放。

(5) 化验用水

化验用水主要包括电镀工艺分析和废水、废气检测等化验分析用水，其水量不大，但成分较杂，一般排入电镀混合废水系统中统一处理后排放。

1.1.2 电镀废水的性质和分类

(1) 电镀废水的性质

根据电镀产品不同的功能要求，其工艺槽槽液的组分各不相同。一般除了量最大的装饰性保护层的电镀外，还有为提高硬度和耐磨性能的电镀，为提高镀件导电性能、导磁性能和反射性能的电镀，以及防止局部渗碳、渗氮的电镀和修复零件尺寸用的修复性电镀等。由于镀件功能要求各异，镀种、镀液组分、操作方式、工艺条件等也种类繁多，相应地带入电镀废水中污染物质也就变得较为复杂。但废水中主要的污染物质均为各种金属离子，常见的有铬、铜、镍、铅、铝、金、银、镉、铁等；其次是酸类和碱类物质，如硫酸、盐酸、硝酸、磷酸和氢氧化钠、碳酸钠等；有些电镀液还使用了颜料等其他物质，这些物质大部分是有机物。另外，在镀件基材的预处理过程中漂洗下来的油脂、油污、氧化铁皮、尘土等杂质也都被带入了电镀废水中，使电镀废水的成分复杂。其所造成的污染大致为：化学毒物的污染、有机需氧物质的污染、无机固体悬浮物的污染以及酸、碱、热等的污染和有色、泡沫、油类等污染。但主要的污染是重金属离子、酸、碱和部分有机物的污染。

近年来由于电镀工艺的不断改进和各企业都有自己习惯的镀液配方，因此在设计中应按企业实际情况及电镀工艺所提出的技术条件和参数进行电镀废水的成分分析和计算。

(2) 电镀废水的分类

电镀废水一般按废水所含的主要污染物分类。如含氰废水、含铬废水、含酸废水等。当废水中含有一种以上的主要污染物时，如氰化镀镉，既有氰化物又有镉，一般仍按其中一种污染物分类；当同一镀种有几种工艺方法时，也有按不同镀种工艺再分成小类，如把含铜废水再分成焦磷酸镀铜废水、硫酸铜镀铜废水等。当几种不同镀种废水都含同一种主要污染物时，如镀铬、钝化废水混合在一起时就统称为含铬废水。若分质建立系统时，则分别为镀铬废水、钝化废水，一般将不同镀种和不同主要污染物的废水混合在一起时的废水统称为电镀混合废水。

1.2 电镀废水的危害

电镀废水污染环境主要有两个途径，一个是量少浓度高的电镀废液的排放，另一个是浓度相对较低的电镀废水的排放。电镀废液若不经处理直接排放，往往会造成极为严重的污染。电

镀废水虽浓度低但两者造成环境污染的后果是相同的，而前者过去未被引起重视。由于电镀厂点分散而面广，与其他工业相比，虽然废水量相对较少，但污染扩散面积却相对较大，故它所造成的污染不易控制。

过去对电镀废水污染环境的后果认识不足，因管理不善、控制不严等原因，曾发生过一些情况，如某些地区重金属污染土壤而引起农作物的重金属累积；含氰废水排入河、湖中，造成渔业减产甚至鱼类大量死亡等。20世纪末期，我国各地的电镀废水的管理已基本形成规范，但近年来由于加强对其他的有机污染的管理而对电镀重金属的废水管理强调不够。另外，由于被电镀废水污染的水源、土壤、地下水在短期内很难净化，故对电镀废水仍应严格管理，妥善处理。

现将电镀废水中所含某些主要污染物质的危害和对环境的影响简述如下。

(1) 氰化物

氰化物是极毒物质，特别是在酸性条件下，它变成剧毒的氢氰酸。含氰废水必须先经处理，才可排入水道或河流中。人的口服致死量，氰化钾为 120mg、氰化钠为 100mg；少量氰化物经消化道长期进入人体，会引起慢性中毒，经动物实验所得的阈下浓度为 0.005mg/kg（体重）；长期饮用含氰 0.14mg/dm³ 的水会出现头痛、头晕、心悸等症状。对鱼类和其他水生生物危害（以游离 CN⁻ 计）：浓度为 0.04~0.1mg/dm³ 就能使鱼类致死；氰化物在水中的毒性与水的 pH 值、溶解氧及其他金属的存在有关。此外，含氰废水作为农灌水时会使农作物减产。

(2) 六价铬和三价铬

铬有三价 (Cr³⁺) 和六价 [Cr(VI)] 之分。人们认为三价铬是生物所必需的微量元素，有激活胰岛素的作用，可以增加对葡萄糖的利用。三价铬不易被消化道吸收，在皮肤表层和蛋白质结合而形成稳定配合物，因此不易引起皮炎和铬疮。一般认为，三价铬在动物体内的肝、肾、脾和血中不易积累，而在肺内存量较多，因此对肺有一定的伤害。

实验证明六价铬的毒性比三价铬高 100 倍，可在人、鱼和植物体内蓄积。六价铬对人体皮肤、呼吸系统以及对内脏都有伤害。另外，多数研究者倾向于认为铬的化合物能致呼吸道癌，主要是支气管癌。特别是在电镀操作中，应防止铬烟雾对人体的影响。

据试验，水中含铬在 1mg/dm³ 时，可刺激作物生长，1~10mg/dm³ 时会使作物生长缓慢，到 100mg/dm³ 时几乎完全使作物停止生长，濒于死亡。废水中含有铬化合物时，会降低废水生物处理的效率。

铬酐是电镀行业中使用量很大的一种化工原料，主要用于镀铬、钝化和退镀等工艺，在废水中随 pH 值不同，它以 CrO₄²⁻ 和 Cr₂O₇²⁻ 两种六价铬形式存在。一般经化学还原处理后，以氢氧化铬沉淀而进入污泥，少部分三价铬盐类存在于废水中，在工艺槽中也会有部分六价铬离子被电化学还原成三价铬离子，并随带出液进入漂洗水中。因此，含铬废水是电镀中的主要废水来源之一。目前，电镀中如不从工艺上彻底改革，完全不用铬酸盐是不可能的。积极采用低铬酸钝化、低铬酸镀铬，就会使含铬废水的浓度大幅度下降，但不经处理仍难以达到国家规定的排放标准。所以，处理含铬废水仍是国内电镀厂应该重视的三废治理项目之一。

(3) 镉和镉化合物

镉及其化合物对人体不是必要元素，对鱼类、植物等均有危害。环境受到镉污染后，可在生物体内富集，通过食物链进入人体，引起慢性中毒。

镉在人体内形成镉硫蛋白，通过血液到达全身，并有选择性地蓄积于肾脏、肝脏中。镉使骨骼生长代谢受阻碍，从而造成骨骼疏松、萎缩、变形等；慢性镉中毒主要影响肾脏，还能引起贫血。镉可使温血动物和人的染色体发生畸变。镉在人体中的生物半衰期很长，达 10~25 年，所以会在体内积累。

镀镉层具有许多优良性能，因此在宇航、船舶、仪表等部门广为应用；但镉及其化合物有毒，近年来人们在努力寻找其他合金层代替镀镉层，并已取得较大进展。对镀镉所排出的含镉废水一定

要严格控制认真处理,严防镉及其化合物扩散,镉一旦排入环境中,它造成的污染很难消除。

(4) 铅和铅化合物

铅及其化合物对人体是有害元素。水体内的铅会引起鱼类、水生物等中毒,严重者甚至死亡。污染土壤后,铅会在土壤中积累而富集于植物中造成危害。铅经饮用水或食物进入人体消化道后,有5%~10%被人体吸收,当蓄积过量后,在骨骼中的铅会引起内源性中毒。铅主要损害骨骼造血系统和神经系统,引起贫血和出现运动及感觉障碍,经常接触铅的人,当血铅到 $60\sim 80\mu\text{g}/100\text{cm}^3$ 时,就会出现头痛、疲乏、记忆衰退、失眠、食欲不振等症状。

电镀行业中镀铅工艺不多,一般电镀废水中,铅来自阳极以及各种金属中溶解出来的铅杂质离子,但在刷洗铅阳极时,废水中含铅浓度较高,应严格处理。

(5) 汞和汞化合物

汞是一种毒性很强的金属。汞与各种蛋白质的巯基极易结合,而这种结合又异常牢固,很不容易分离。汞会引起人体消化道、口腔肾脏、肝等损害。慢性中毒时,会引起神经衰弱症,表现为极易兴奋、震颤、牙龈汞线及炎症、肾功能损害,眼晶体改变,甲状腺肿大,女性月经失调等。

汞和汞化合物只有在镀银前汞齐化时使用,由于汞有毒,目前已逐步被预镀银等其他工艺代替,但有一部分工厂仍在使用。含汞废水必须在排放前严格处理。

(6) 镍和镍化合物

镍进入人体后主要存在于脊髓、脑、五脏中,以肺为主。其毒性主要表现在抑制酶系统,如酸性磷酸酶。镍及其镍盐类对电镀工人的毒害,主要是镍皮炎。

镍在电镀行业中使用量较多,镀液中主要使用硫酸镍或氯化镍等镍盐,镍及其化合物有毒,废水中镍可在土壤中富集。

(7) 铜和铜化合物

铜是生命所必需的微量元素之一,但过量的铜对人体和动、植物都有害。皮肤接触铜化合物,可发生皮炎和湿疹,在接触高浓度铜化合物时可发生皮肤坏死。水中含铜量达 $0.01\text{mg}/\text{dm}^3$ 时,对水体自净有明显抑制作用,超过 $5\text{mg}/\text{dm}^3$ 会产生异味,超过 $15\text{mg}/\text{dm}^3$ 就无法饮用,如用含铜废水灌溉农田,铜可以在土壤中富集并被作物吸收,也会造成水稻和大麦生长不良,并会污染粮食籽粒。铜对水生生物的毒性也很大。

铜在电镀行业中使用量较多,镀液中主要以硫酸铜、焦磷酸铜、氰化亚铜等形式为主,另外,铜阳极清洗也会将铜及其化合物带入废水。

(8) 锌和锌化合物

锌是人体必需的微量元素之一,正常人每天从食物中吸收锌 $10\sim 15\text{mg}$ 。肝是锌的储存地,锌与肝内蛋白质结合成锌硫蛋白,供给机体生理反应时所必需的锌。人体缺锌会出现很多不良症状,误食可溶性锌盐对消化道黏膜有腐蚀作用。过量的锌会引起急性肠胃炎症状,如恶心、呕吐、腹痛,同时伴有头晕、周身无力等。锌对鱼类和其他水生生物的毒性比对任何温血动物都大。锌在土壤中富集会导致在植物体内的富集,这种富集不仅对植物,而且对食用该种食物的人和动物都有危害。用含锌废水灌溉农田,对小麦生长影响较大,会造成小麦出苗不齐,分蘖少,植株矮小,叶片萎黄。过量的锌还会使土壤失去活性,细菌数减少,土壤中的微生物作用减弱。

锌在电镀行业是使用最多的金属之一,镀液中以氧化锌、氯化锌、硫酸锌等锌盐配入,以及锌阳极清洗也会将锌及其化合物带入废水。

(9) 酸、碱及其盐类

酸、碱废水有很强的腐蚀性,如不进行处理,直接排放时,会腐蚀管道和地下构筑物。进入水体后会影响到水体的pH值,破坏水体的自净能力,并影响生物的生长和渔业生产。pH值为5或9时,大部分鱼迁移;低于5时,对一般鱼类有危害甚至造成死亡。如作为灌溉用水排入农田,则会改变土壤性质,危及农作物。

酸、碱在电镀行业中使用量很大，大多数是用于镀前预处理，主要为硫酸、盐酸、硝酸和磷酸等酸类及氢氧化钠、碳酸钠等碱类；另外，废水处理时也投加酸、碱和部分盐类等物质，因此废水中含盐量也较高。

(10) 电镀工艺中使用的添加剂、光亮剂等

电镀工艺中使用的添加剂、光亮剂等种类繁多，绝大部分为有机物，其中大部分是配合物和表面活性剂等。过去对这部分试剂的危害性研究和重视不够，虽然对有些添加剂做过一些毒理试验和评价工作，但大部分试剂均未进行毒理试验，因此还需加强这方面的研究，虽然这部分试剂的使用量相对重金属、酸、碱等为少，但其毒性和危害情况等却不可忽视。

(11) 其他

电镀废水中还有油类物质、苯胺类物质、氟的无机化合物、硫化物等，这部分物质的含量虽不大，但往往由于管理不善等原因也会超标而污染环境，因此，在设计中也要给予足够重视。

1.3 电镀废水处理方法概述

在选择电镀废水处理方法之前，应当对各种处理方法的效果、投资、占地面积、原材料有较为全面的了解。各种处理方法详见本书的后续章节。为了便于说明选择的原则，这里对主要的处理方法做一简述。

1.3.1 化学法

化学处理法就是向废水中投加一些化学试剂，通过化学反应改变废水中污染物的化学性质，使其变成无害物质或易于与水分离的物质，再进一步从废水中除去的处理方法。化学法在电镀废水处理中应用广泛。据统计，我国约有 41% 的电镀厂采用化学法处理废水。目前，国内处理电镀废水常用的化学法有以下几种。

(1) 化学还原法

在电镀废水处理中，化学还原法主要用于含铬废水的处理。最常用的方法是亚硫酸法。另外还有 SO_2 法、 FeSO_4 法、硫化物法及水合肼还原法等。这类方法的优点是设备简单、投资少、处理量大，能将毒性很大的六价铬还原成毒性次之的三价铬，利于回收利用。

(2) 电化学腐蚀法

电化学腐蚀法是 20 世纪 70 年代末期发展起来的一种处理技术，主要是利用微电池的腐蚀原理，采用铁屑处理电镀含铬废水。以后又进行改进，出现了铁碳内电解法。这种方法净化效果好，而且设备简单，投资少，但是处理时间长，铁屑容易结块，影响处理系统。

(3) 铁氧体法

铁氧体法是在硫酸亚铁法的基础上发展起来的一种方法。1974 年首先由大连造船厂等单位试验，并用于处理电镀废水取得成功，后又被应用于多种金属离子电镀混合废水的处理。采用铁氧体法处理电镀废水一般有三个过程，即还原反应、共沉淀和生成铁氧体。该方法具有净化效果好、设备简单、无二次污染等优点，曾在沈阳、上海、大连等电镀厂均有应用，效果良好。

(4) 碱性氯化法

碱性氯化法是废水在碱性条件下，采用氯系氧化剂将氰化物氧化破坏而去除的方法。常用的氧化剂有次氯酸钠、漂白粉和液氯等。该方法适用于含氰废水的处理，特别是对含氰浓度低于 $250\text{mg}/\text{dm}^3$ 的废水，效果更佳。碱性氯化法分为“一级处理工艺”和“二级处理工艺”。现在广泛采用的是二级处理工艺，其最终产物是无毒的 CO_2 和 N_2 ，较彻底解决了氰化物的污染问题。

(5) 中和法

中和法主要用来处理电镀厂的酸洗废水。一般常用方法有自然中和法、投试剂中和法、过

滤中和法和滚筒式中和法。也有的电镀厂在滚筒中和设备中采用白云石作滤料，解决了中和滤料易被硫酸钙包围而降低处理效果的问题。另外，用电石渣作为中和剂处理酸性废水，也有较好的处理效果。

(6) 钡盐法

1972年开始试验研究钡盐法处理电镀含铬废水，并在一些电镀厂使用。采用这种方法主要是利用固相碳酸钡与废水中的铬酸接触反应，形成溶度积比碳酸钡小的铬酸钡，以除去废水中的六价铬。该方法除铬效果好，且工艺简单，但由于钡盐货源、沉淀物分离以及污泥的二次污染问题尚待进一步解决，影响了这种方法的使用。

(7) 不溶性淀粉黄原酸酯处理

不溶性淀粉黄原酸酯是20世纪70年代发展的一种新型重金属离子去除剂。从20世纪80年代开始试验研究，并取得了一定的成绩，以后出现了用木屑代替黄原酸酯去除重金属离子的方法，使处理费用得以降低。

1.3.2 物理化学法

(1) 离子交换法

离子交换法既可以净化废水，又可回收利用废水中的有害成分。在20世纪70年代中期，上海光明电镀厂、北京北郊木材厂等单位首先用离子交换法处理含铬废水，实现了既除铬害，又可回收铬酸以及大量水得到循环回用的目的。20世纪70年代末期，北京木材厂又将离子交换法应用于含氰废水的处理，实现了氰化物的回收。离子交换法曾一度在我国电镀行业被广泛使用。1980年左右，仅沈阳市就有100多家电镀厂或车间采用离子交换法除铬。但该技术要求较高，一次性投资大，而且在回收的铬酸中还有余氯，影响回收利用。目前国内除一些技术条件较好的企业坚持使用外，日趋减少。

(2) 电解法

电解法是我国在20世纪70年代兴起的方法。在应用实践中，不断得到改进。从原来的坐式迂回式改进为不易短路的挂式翻腾式，又改进为节能的双极性小极距电解法，后又出现节约铁板的铁屑阳极电解法。由于电解法耗电多，目前已较少采用。但电解法流程简单，操作方便，回收的金属纯度也高，在某些场合下采用电解法处理浓废液，其经济效益还是可观的。

(3) 活性炭吸附法

活性炭吸附法是处理电镀废水的一种有效方法，主要用于含铬、含氰废水。国内从20世纪70年代开始，有不少单位进行试验研究工作，并有部分投入生产使用，但该方法存在活性炭再生操作复杂和再生也不能直接回镀槽利用等问题。另外，对处理工艺的有关技术参数和条件还需进一步研究，尤其是洗脱液的综合利用问题还需进一步解决。

1.3.3 物理法

目前应用于电镀废水治理中的物理法主要有蒸发浓缩法、晶析法及膜分离法。

(1) 蒸发浓缩法

蒸发浓缩法的原理是通过蒸发手段减少镀液中的水分，进而达到浓缩镀液的目的。一般蒸发浓缩法不单独使用，而是作为组合处理中的一个单元。

(2) 晶析法

晶析法是固液分离技术中的一种方法，主要是利用盐类物质在其过饱和溶液中可以析出较纯的结晶盐这一特征，使一些金属盐以晶体的形式得以回收，一般用于氰化镀锌和镀镍液等电镀液的回收处理。

(3) 膜分离法

膜分离法技术包括液膜分离法和采用固膜分离的反渗透法。20世纪70年代，国内首先将

反渗透法用于镀镍漂洗水的回收处理,此后又应用于镀铜、镀锌等漂洗液的处理。现在又扩展到镀铬及含镉废水的治理。反渗透技术的关键是半透膜的选择,目前以日本的反渗透膜最为优秀。我国的北京工业大学及中国科学院等单位也能生产高性能、高质量的半透膜。膜分离法不仅能够作为净化技术,同时可以回收金属,并且具有分离效率高、耗能低的优点,因此是一项很有前途的分离技术,这种方法特别适用于低浓度的电镀液。

1.3.4 组合法

由于电镀废水种类繁多,各工厂的废水成分也不相同,因此电镀废水的治理方法难以达到统一。任何一种治理方法都有优缺点,采用一种方法往往达不到理想的治理效果,因而,需要两种以上的方法组合在一起,相互补充,以达到最好的技术经济效果。如采用离子交换-铁氧体法可较好地解决离子交换法所存在的二次污染问题;利用电解-铁氧体法解决电镀污泥的利用问题;将化学沉淀法与气浮法结合在一起,可强化重金属离子的去除效果;还有人将离子交换法和反渗透法组合在一起,从而解决了再生液的重复利用问题。多元组合技术尚在发展之中,主要方向是多功能、小型化及控制的自动化。

从开始的单纯“治废”发展到现在的综合治理,我国电镀废水的治理方面已取得了较大的成绩。但也应该看到在某些方面仍存在问题。如含铬废渣的二次污染问题;离子交换洗脱液的回用问题;一些贵稀金属的回收问题以及多功能组合方法和组合装置的研究与开发问题;还有电镀工艺、漂洗工艺、镀件形式及吊挂方式的改革问题。另外,制定合理的废水排放标准,加强电镀废水治理设施的日常运行管理最终实现清洁生产也是一个不容忽视的问题。只有彻底地解决这些问题,才能取得较好的经济效益和社会效益。

1.4 电镀废水的综合防治

经过几十年的发展,电镀废水的治理已从原来的“治废”,转变成综合治理,即本着既要防治,又要回收资源的积极态度。过去对漂洗工艺进行了多方面的改革,成效显著。如多级逆流漂洗、水槽设计的改革、镀件吊挂方式的变化等,这些改革大幅度减少了镀液的带出,既回收了有用物质,又减少了电镀废水治理负担和治理成本,综合治理是防治污染的发展趋势,同时也存在许多技术问题尚待进一步解决。在治理技术上要将无害化处理和综合利用结合起来,首先是从改革电镀工艺着手,以减少或消除污染物的产生;另外,很重要的一点是提高和加强科学管理水平,研究和推广资源能源的综合利用和闭路循环技术,使废弃物资源化和无害化,实现环境效益、社会效益和经济效益的统一。

1.4.1 从改革电镀工艺着手减少或消除污染

(1) 调整工业布局,发展专业化协作

从全局出发,对新建电镀点要合理布局,发展电镀的专业协作;对老的电镀点要进行调整、合并、改造,撤销分散的电镀厂点,以利控制电镀对环境的污染。从目前已调整、改造后的电镀厂点来看,不但控制了污染的扩散,同时对提高劳动生产率、设备利用率,保证电镀产品的质量以及使电镀工艺实现机械化、自动化,便于科学管理等有着积极的促进意义。

(2) 大力开展和推广低浓度、低污染电镀工艺

多年来国内开发和推广了不少低浓度和低污染的电镀工艺,如低铬镀铬、低铬钝化、低氰电镀以及以镀合金层代镀镉层等,都已有效地降低了污染物质的排放量和废水总量,取得了很大的成效。

(3) 改进镀件漂洗工艺,减少镀件带出液量和漂洗水量

近年来推广的逆流漂洗是在保证镀件漂洗质量的前提下节约用水的方法之一,尤其是采用逆流喷淋漂洗,其节能水量更多。因此,在电镀行业中,应逐步以此来代替过去水量浪费很大

的“常流水”漂洗方法。

另外，也要从电镀操作上采取措施，来减少镀件的带出液量或尽可能多地回收带出液。

(4) 开发和研究电镀液的净化和回收技术

目前国内大部分工厂的镀液净化一般采用间歇式净化过滤，这样在过滤周期中非镀液损失较多。以镀锌为例，每过滤一次其损失量约为1%~5%，若管理不当则损失量更大。这部分非镀液如随意废弃，会给环境带来严重污染。因此最好采用连续式净化过滤的方法，尤其对于批量较大的镀槽，对稳定镀液质量，延长镀液老化周期，减少废镀液的排放量以及对产品质量的提高等都会发挥不同程度的正面作用。

对废镀液、退镀液等的净化和回收利用或无害化处理技术，目前还未引起足够的重视，要加强这方面的开发和研究工作。

1.4.2 加强科学管理、提高管理水平达到以管促治的目的

企业也要把防止电镀废水对环境的污染纳入工厂管理范围，用提高原料和资源的利用率来控制环境的污染，电镀废水的综合防治中科学管理是很重要的环节。

(1) 制定必要的控制污染的指标、标准和规定

该环节是搞好环境管理的基本条件。根据国家和地方的规定要求，结合工厂具体条件和发展规划，制定电镀污染物的排放指标、镀件漂洗用水定额、漂洗水水质标准等规定，和实现这些指标、定额等的技术措施，并纳入工厂生产计划管理，定期检查和考核，以控制电镀废水对环境的污染。

(2) 认真执行环境法和标准

工厂应建立环境监测机构，配备必要的检测技术力量和装备，特别是自动检测装备，制定检测制度，对电镀废水治理质量进行测定、调查和监督，并建立治理档案，使电镀废水的治理达到国家或地方规定排放标准。

(3) 抓好技术管理，使治理措施得以执行，处理设备正常运转

制定减少污染的工艺技术措施和废水处理措施及设备维修规程等规章制度，保证防治污染技术措施的执行和电镀废水处理设施正常运转。

在设计中，要为电镀废水综合防治的管理创造必要的物质条件。

1.4.3 电镀废水的治理

电镀废水治理是无害化处理和综合利用相结合的治理。治理技术应积极推广、研究，开发一水多用、循环使用等闭路循环的处理流程，实现废弃物无害化、资源化，以取得环境、社会和经济效益的统一。

1.4.3.1 电镀废水的无害化处理

电镀废水的无害化处理，一般是指处理后废水能达到排放标准而排放。而另一种含义是处理到某种程度后，虽未达到排放标准，但当重复利用和循环利用时，能满足工艺要求的处理。但最终的排放，仍必须达到排放标准。

设计废水处理系统时，一般是针对不同镀种的废水分质设计成分流系统。过去传统的做法一般分为含氰废水、含铬废水和含碱、酸等废水（包括除氰、铬以外的其他镀种废水和冲刷地坪等废水在内）三个系统，如图1-1所示。

传统的电镀废水处理流程，一般采用间歇式化学处理法，这种流程的主要缺点是水和物资都未利用；另外，含酸、碱系统内镀种较多，采用自然中和法达不到排放标准。近年来一般做法是把废水中能回收水和物资的镀种分质建立处理系统，将其与镀种的废水和酸、碱废水混合在一起进行无害化处理后排放。对水量不大，镀种不多，废水中的物资回收价值不高的小型电镀车间，为了防止电镀污泥的二次污染，在沉淀池的后部，增加固液分离设备，把它制作成铁

氧体污泥。对酸、碱废水也有分质建处理系统。为调节废水 pH 值时投加酸、碱和监测工作开始采用自动控制。

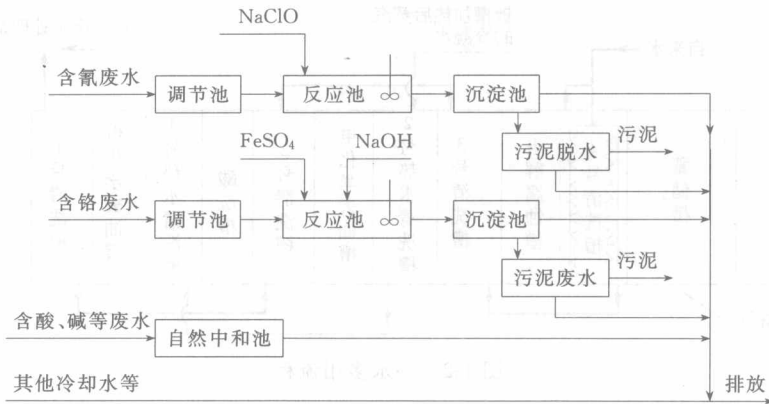


图 1-1 传统的电镀废水处理流程

1.4.3.2 电镀废水处理的资源化

资源化就是能从处理后的电镀废水中回收一部分物资（也包括水资源），或者是处理后产生的废弃物得到综合利用，节约能源。

电镀废水处理资源化的主要途径，一般有以下几个方面。

(1) 提高水的重复利用率，逐步向闭路循环流程发展

要提高水的重复利用率，首先要了解电镀工艺用水的目的、水质等要求，在此基础上按质和量来考虑一水多用和循环使用等设计方案。

一般认为经处理后的水质较好并较为稳定时，可循环使用。如离子交换处理后的废水；另一种是处理后的水质较差，但能满足较低要求镀种使用时，可将处理后的水复用一次或几次后，再经无害化处理后排放；也有将无害化处理后的水掺入部分自来水（或其他净水），使其含盐量降低后回用一部分；也可将自来水按漂洗产品对水质要求的高低，从高到低逐级使用后，再经无害化处理后排放。一水多用或循环使用涉及的因素较多，要经技术经济比较后再确定设计方案。同时设计中也要考虑水利用过程中的添补和更换新水的水量。

目前有一部分电镀厂点经采用各种节水和水的重复利用等措施后，可使水的重复利用率达到 60% 以上，但大部分电镀厂点水的重复利用率还是比较低的。

图 1-2 中自来水经 4 次复用，热水用镀槽加热后蒸汽的冷凝水复用 2 次后排向废水处理站。在 4 号漂洗槽上加装喷淋装置是让镀件在漂洗槽时经清水喷淋后进入镀槽，以保证漂洗质量。经 4 号漂洗槽后的漂洗水供应给 3 号清洗槽复用时是带酸性的水，而经 3 号清洗槽后供应给 2 号清洗槽复用时带碱性的水，这样由镀件带入工艺槽的酸、碱量就相应减少，对工艺槽节约酸、碱原料是有利的，同时镀件也易于洗净。但设计中应注意清洗槽不宜串联过多，否则漂洗水中含杂质过多会影响镀件的清洗质量。

图 1-3 是采用几种处理方法组合的处理流程，由于各种处理方法最后或多或少都有自用水或废液排出，将它与一部分电镀废水混合后用化学处理，处理后排放一部分，同时补充一部分自来水，以此降低处理后水中的含盐量再回用，以提高水的重复利用率，与此同时也从一部分废水中回收了部分物资。

(2) 从废水中回收部分物资，开展废弃物的综合利用途径

从废水中回收的物资，一般有两种用途：一种是一部分物资直接返回用于电镀处理；另一部分经再加工后用于其他工业领域。

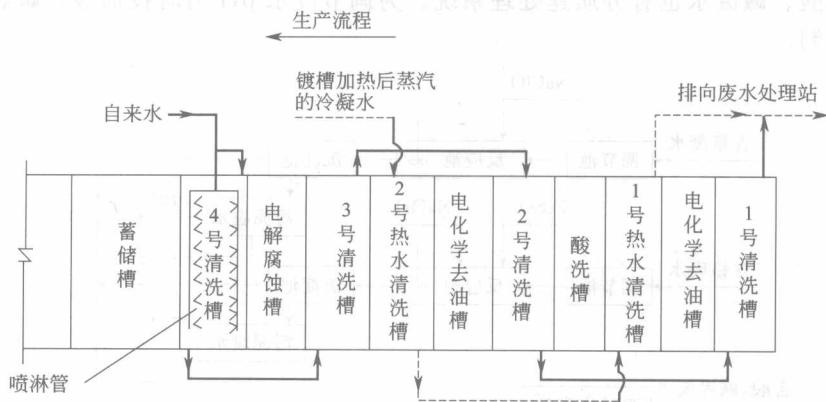


图 1-2 一水多用流程

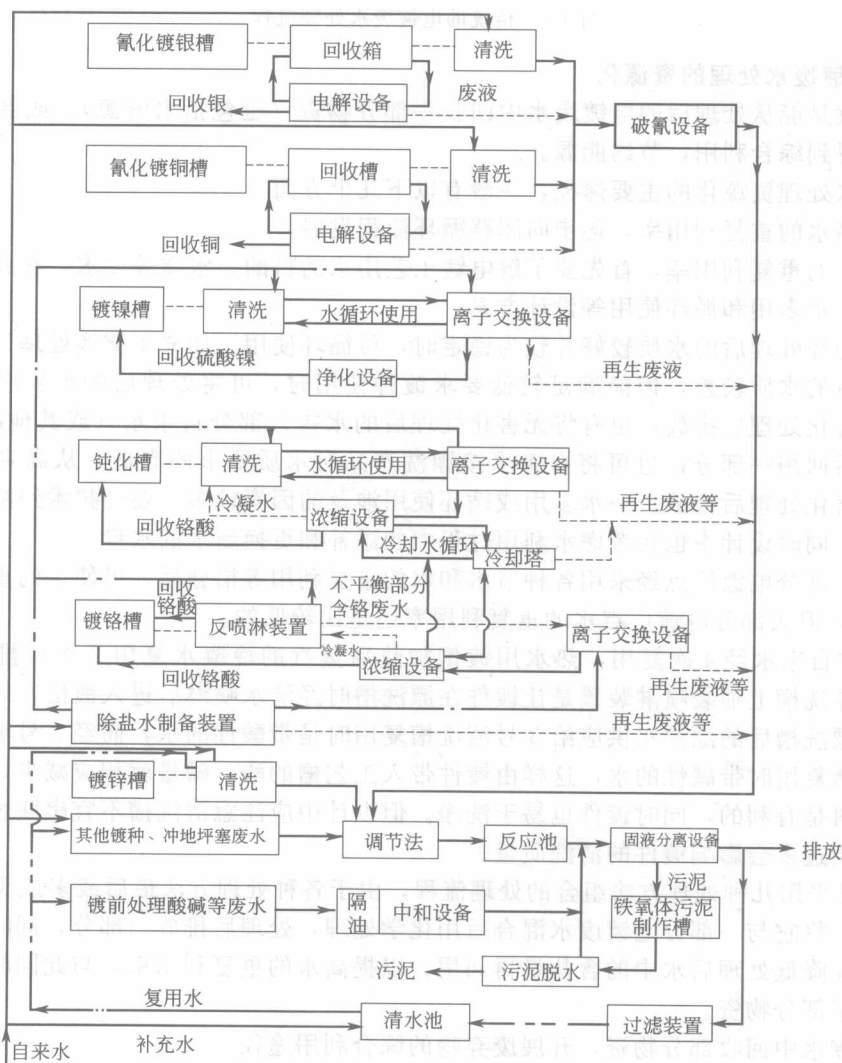


图 1-3 水循环使用及回收物资的处理流程