

内 容 简 介

“电镀废水闭路循环的理论与应用”一书是由中村经营研究所中村实等人，对日本电镀废水处理行业进行了大量的调查，并经几年的试验研究，编写而成的参考资料。我们将其中可供参考的部分进行了翻译。

全书共分两篇：第一篇基础理论，介绍了有关闭路循环的设计思想和要点，并阐述了电镀废水处理的几种主要方法，不但有理论说明，还有应用这些理论的实例。第二篇应用实例，主要介绍了目前几种主要镀种废水中成分的回收与再循环技术。

本书可供从事电镀废水治理设计的技术人员、环保人员及电镀车间技术人员、操作工人参考。

めっき工業におけるクローズドシステムの理論と応用

中村経営研究所

中村実 等著

1977年6月

* * *

电镀废水闭路循环的理论与应用

〔日〕中村实 等著

许景文 摘译

涂锦葆 校

责任编辑 常燕宾

封面设计 王 伦

*

机械工业出版社出版(北京阜成门外百万庄南里一号)

(北京市书刊出版业营业许可证出字第117号)

机械工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

*

开本 787×1092¹/₁₆·印张 14·字数 343千字

1986年12月北京第一版·1986年12月北京第一次印刷

印数 0,001—2,130·定价 3.40元

*

科技新书目：133-123

统一书号：15033·6353

目 录

第一篇 基 础 理 论

第一章 闭路循环的设计思想	1
一、闭路循环概述	1
二、闭路循环中的分系统	5
三、采用闭路循环系统的工厂设计	8
参考文献	11
第二章 节水方法和清洗理论	12
一、连续给水的清洗理论	12
二、间歇式逆流清洗理论	21
三、节水型清洗工艺的设计及问题	34
参考文献	52
第三章 电解回收法	53
一、概述	53
二、电解回收的基本知识	54
三、电解回收中的一些现象	60
四、电解回收装置	72
第四章 蒸发浓缩法	80
一、概要	80
二、蒸发浓缩的原理	80
三、蒸发浓缩回收方法	85
参考文献	87
第五章 离子交换法	88
一、离子交换树脂的基本知识	88
二、在闭路循环系统中应用的基础试验	94
三、离子交换树脂的基本试验	98
四、离子交换法在镀金清洗水上的应用	108
五、离子交换法在含铬酸溶液中的应用	109
六、螯合树脂对金属的回收	113
第六章 膜分离技术在电镀工业中的应用	119
一、反渗透法和超滤法	119
二、离子交换膜法	126
参考文献	130
第七章 晶析法	131
一、概要	131
二、溶液的精制	131
三、晶析的原理	132

第八章 固液分离法	135
一、还原法的原理	135
二、难溶性盐的生成与溶度积常数	139
三、氢氧化物沉淀的溶解度与 ^p pH 值的关系	141
参考文献	146

第二篇 闭路循环技术的应用

第九章 铜的再循环与回收方法	149
一、硫酸铜电镀废水的再循环与回收方法	149
二、氰化镀铜废水的再循环方法	151
三、焦磷酸镀铜废水的再循环方法	152
四、化学镀铜液的处理与回收方法	154
五、铜腐蚀液（过硫酸铵）的处理与回收方法	156
六、化学抛光液的处理与回收方法	158
第十章 镍的再循环与回收方法	160
一、镀镍废水的再循环方法	160
二、用Na型弱酸性阳离子交换树脂回收镍	164
三、化学镀镍液的处理与回收方法	170
四、从硝酸退镀液中回收镍和铜	172
参考文献	174
第十一章 铬酸的再循环与回收方法	175
一、镀铬工艺的再循环方法	175
二、镀铬液中杂质的去除方法	178
三、塑料电镀粗化液的再生回收方法	188
四、用离子交换法从含铬废水中回收铬酸的方法	192
五、从氢氧化铬污泥中回收铬酸的方法	194
参考文献	196
第十二章 贵金属的再循环与回收方法	198
一、镀银的再循环与回收方法	198
二、从酸性镀金液中回收金	200
三、氰化镀金的再循环与回收方法	202
第十三章 锌、锡、铅的再循环与回收方法	203
一、氰化镀锌的再循环方法	203
二、硫酸锡电镀的再循环与回收方法	206
三、从铅锡合金电镀废水中回收氟硼酸和金属的方法	208
第十四章 铝氧化的再循环与回收方法	210
一、从化学抛光液中回收磷酸	210
二、用陶瓷隔膜电解法从浓液中回收磷酸	211
三、用离子交换膜法从第1清洗水中回收磷酸	212
四、铝阳极氧化清洗中离子交换法的应用	213
五、用离子交换膜电解法从铝阳极氧化液中回收硫酸	214
六、反渗透法用于染色废水	216
七、从醋酸镍封闭处理液中回收镍	217
参考文献	217
第十五章 前处理溶液的再循环与再生方法	218

第一篇 基础理论

第一章 闭路循环的设计思想

一、闭路循环概述

(一) 闭路循环的定义

闭路循环的闭路(closed)是指“封闭”的意思,一般是指工厂内所使用物质完全不排出的系统。

为了保护我们的自然环境,了解自然现象,所以在人类社会的经济和生产活动中,就不仅是原来的一个方向的直线型活动,而且还须加上与此相反方向的回收再利用的活动,这才是正确的闭路循环。但是这种活动,要在某一工厂或某一工艺的狭小范围内,要求将所有的物质在某一限定时间进行循环,显然是不合理不经济的,而硬要这样做的话,就违反了自然界的规律,势必要产生矛盾。我们也要认识到,如不仿效自然界,不从场所、空间和时间三个方面来考虑闭路循环,而仅仅着眼于经济,就不能保护环境。

迄今为止,能源和资源的消耗是与经济的增长率成正比的,与此同时也带来对环境的破坏。当然在自然界中这种破坏的速度是很慢的,而且自然界本身具有复原环境的能力。但由于经济的增长,造成的污染速度大于自然界本身的复原速度,其结果就是环境的破坏。要使我们的经济发展的速度不低于这个值,若要保护我们的环境,就必须使这种破坏的速度低于自然界的复原速度,这就要从以下几方面加以考虑:

- (1) 要向能源和资源消耗少的工业结构转化。
- (2) 要将生产工艺向省资源和省能源方面转变。
- (3) 还要考虑将生产中排出的资源和能源循环回用。

闭路循环是以资源及能源循环回用为中心,但作为前提是要在生产工艺中,尽量降低资源和能源的消耗。如果象以前那样大量消耗资源和能源,其结果使排出的废弃物无论怎么有效地回收再利用,也决不能改善我们的环境。原则是:最好不使用资源和能量,若不可能的话,则尽量少用,而且要有效地使用。这样一来,回收再利用的东西就会变少了。

回收再利用的工程也是一个工业生产的系统,没有能源是不行的,所以回收再利用的量少了,相应地就减少了能源的使用量,因而也就保护了环境。除非将回收再利用作为直接的目的,否则是不会由于处理的量大而产生经济的回收装置,这也是考虑闭路循环的要点之一。即必须同时追求原来生产工程的经济性和由于回收再利用而产生的废弃物的经济性。在消耗大量能源和资源之后,即使能找到经济的回收处理方法,也并不十分理想,因从环境保护的角度来看,最好是少消耗能源和资源。所以我们在考虑经济性的同时,还必须把看不见的环境破坏一并考虑进去。这就意味着要把生产工程及与此相反的回收工程看成是一个闭路循环工程,就需要改变对工业生产体系的认识。当然,这个回收工程之“环”,也不一定要在一个

厂内实施,还可如上述从时间、场所与空间三个方面来考虑。

由于回收物质的价值及数量不同,闭路循环的“环”的大小也不尽相同。若“环”小,其量也少,所使用的能源亦少,因而对环境破坏的程度亦小。如果“环”大,能源使用量多,效率也低,经济效果也必定差。

因此,在考虑闭路循环时,一定要考虑使这个“环”变小。我们知道,人类社会所包含的系统若不是总系统的话,也不能说是完全的系统。当然,闭路循环也就不单是工业领域,因此,如果时代与环境变化了,即使是最适宜的系统也要作某些变化,归结一点就是能源的有效利用。

(二) 回收利用的原则

以上所述是我们设计闭路循环系统的基本思想,但是任何一种系统的中心是回收与再利用的问题。

在这里就电镀工业为中心来谈谈回收利用的问题。

1. 回收物的管理

不很好地研究被回收的物质,就不能研究其回收的方法。电镀工业主要是电镀加工,回收是从属的。当然这种回收物质是不多的,且量也不稳定,在这样的条件下,在设计效率高的回收装置的同时,还必须首先管理好回收的物质。

(1) 每种回收物要按质分开,不能混合 一般化学工业要经过反应、分离、精制才能得到成果。这种工序越复杂,经济性越低。如果把本来被分开的镀种再混合起来,为了达到回收仍需分离。一般电镀的每一种金属的处理液是按质分开的,所以就不要混合起来。

(2) 减少老化的程度 电镀中的处理液实际上是它的老化液,无论采取何种精制的方法都需要能源。下面就这些老化的状态来探讨一下。

1) 过分的稀释:由于水的过分稀释,就不能使用而老化,要进行再生,就要去掉其水分,老化程度越小,耗能就越少,也就更经济。

2) 由外部混入杂质或分解物的增加:这些杂质多了若不处理就不能再使用。例如在电镀液中混入大量的有机杂质,用活性炭处理可把它去除,杂质含量越大,活性炭的用量也就越多,处理时间就越长。对于回收来说,尽管杂质混入不多,但也有一定限度。

3) 镀液组分平衡的变化:镀液平衡遭受破坏的情况是多种多样的,仅仅是成分不足时,只要根据分析的结果加以补充就可以,但这不是回收再利用的对象。而在处理液中,其组分不平衡的本质是溶液的老化。处理液使用到完全老化后,将老化液全部换成新液,或去掉一部分老化液,再补充一部分新液。作为继续使用的方法,从回收再利用的角度来说是以后者为好。

在电镀工业中有两种老化的情况:

一是酸处理、化学抛光液、退镀液、去油液等,由于化学反应的结果,杂质从外部混入,失去平衡而失效的溶液。

二是化学镀、钝化液、粗化液等,由于反应而使有效成分减少,所以即使加以补充而保持其组分的平衡,也不能再使用。

以上两方面的新液与老化液其反应情况是不同的。若反应速度慢些而稳定的话,在操作管理上是较容易的。例如化学抛光,新液出光快,处理时间短,但随着老化反应变慢,处理时间就需加长,且操作不稳定。然而,有时要使反应速度缓慢些,则可使用某种程度的旧溶

000000

液,虽浸渍时间不同,但对其作用并无影响,产品质量稳定。从回收角度来考虑,每次若排出少量老化液,就会比一次排出大量浓的老化液所设计的回收装置要稳定和经济。

(3) 使回收的物质保持在溶液状态 回收再利用进行方式虽不尽相同,但化学反应一般在水溶液中进行其效果较好的规律是一样的。假如考虑到运输问题,加入沉淀剂固化较合适,如果再作为资源回收处理时,可再进行溶解,稀溶液很不方便,而浓溶液进行运输,其总成本仍然较为经济。

(4) 回收液的浓度 溶液的浓度浓,其化学反应的速度快。然而在电镀回收工业中,与制造工艺不同,一般不希望反应速度过快。酸和碱反应,由于是发热反应,其浓度越高,危险就越大。从浓溶液中产生沉淀和沉淀物的过滤不一样。另一方面,要处理大量稀溶液其装置就会大型化而不经济。因此从设备装置方面考虑,用容易处理的适当浓度为好。

2. 回收再利用的方法选择

采用什么方法较为经济这一点根据各单位实际情况和回收内容均不相同,作为一般原则来叙述较为困难,但勉强也可以举出如下几点:

(1) 应使回收物质的移动范围达到最小限度 如前所述,循环的“环”越小,能量的消耗就越少,也就更经济些,回收也与此相同。经济的办法就是将挂具带出的镀液在镀槽上面停留一下,使所带出的镀液返回到镀槽中。

其次是将设在电镀槽和第一清洗水槽之间的空回收槽的溶液直接返回镀槽内。一般说来最大的移动范围是移至厂外排到共同处理场,或排到制造厂还原系统。如果确实要这种大范围移动,则由于运输会增加成本,经济性也就会降低。减少这种成本的补偿方法,就是达到一定量时就不使其移动而保管起来,但这样一来就需要存放的场地。

按移动范围大小排列的顺序是:工程系统内→企业内→共同处理→制造厂还原系统。距离越长,即使不花费设备费,也仍会使运输费用增多。然而也不能说移动范围小就一定经济,因为还要包括环境保护问题,最好尽量采用在企业内处理的方法。

(2) 应使能量使用量降至最少 我们所说的能量是指广义而言,不仅仅只指热能、化学能之类的能量,还包括人的劳动力。总之回收是需要能量的,但如考虑哪一种情况需要能量时,就要以利用何种能量较恰当来判断。如上所述,回收所用的能量是指反应、分离、浓缩、精制、输送等的能量。关于这些可从如下几方面来考虑。

1) 反应的能量:为了达到反应,就要加其他化学能。例如,为了从金属盐溶液中生成氢氧化物,就需要加入氢氧化钠。另外,为了提高反应速度,也需要加热。为了以电化学反应进行回收,则要利用电能。从环境保护来说,电能是最干净的。加入化学物质不是最好的方法。为了进行反应和分离而用电化学反应是有效的,这可从金属盐溶液中得到金属的沉积。

2) 分离的能量:在化学工业中,分离一般是指固体与液体的分离,而在电镀工业中主要是沉淀物与溶液的分离,一般可使用过滤机。但当溶液量大时,而要将全部溶液通过过滤机是较困难的,所以利用倾析法的原理,将清液流走,一部分过滤,即在沉淀槽中进行沉降,仅仅将沉于底部的沉淀进行过滤,但采用象回收那样分质的方法在经济上是困难的。当溶液量少时,也可全部过滤。过滤机所使用的能量是电能,但由于过滤机的构造,要用人力来除去沉淀,这是不能忽视的。

3) 浓缩的能量:一般是加热浓缩的,这是指将水蒸发的方法,离子交换法、反渗透法和电渗析法等也是浓缩法。离子交换是利用化学能进行浓缩的,反渗透是用机械能,电渗析

是利用电能进行浓缩。从能量效率和设备的投资费用的角度出发,必须考虑经济的浓缩法。

4) 输送的能量: 从一工序向另一工序输送,就需要物质移动。最经济的输送方法是根据自然规律,溶液从上向下流不需耗能。用水泵将溶液自下向上输送,就要用电能来使泵运转,但这也不是高价的能源。最高价的能是伴随人的劳动力的能,距离越远,所花费这方面的能量就越多。若仅仅是短距离输送,采用自然规律的方法比较好。

以上所说的都需耗能,回收再利用的成本是指能耗的成本。

(3) 采用与制造工艺相同的技术和方法 采用同现行制造金属和化合物工艺一样的方法,这是最经济的。因此在回收时应首先考虑这些技术的应用。但是制造与回收是有很区别的,回收的处理量与制造工艺时的处理量相比要少得多,与制造工艺方法一样,若采用小型的机器是较经济的。

例如金属的精炼是使用湿法和干法二种,而用于电镀的金属多数是采用湿法电解来精制的。在这里是否也可以用小型电解槽电解回收金属。

金属溶解于酸中是以阳离子存在的,而溶解于碱液中是以阴离子形式存在。若利用这些良好的性质,电镀中所用的金属大部分用电解法都能得到。因为电镀技术也应用了这一原理。

(4) 充分利用废液的反应性 反应后的残液也不应浪费。如将氧化性溶液与还原性溶液相混时,相互抵消其反应力,利用废碱来中和酸是这种方法之一,但在中和之前还要考虑再一次利用。过去废液处理中加酸还原铬酸,加碱氧化氰,所以在此系统中,分为加酸的铬系和加碱的氰系。回收也同样应采取这种方法。例如,在铜腐蚀的废液中加入粉末状铜,在减少腐蚀性的同时,也能够提高铜的浓度,结果铜也易回收。

对于废液处理都应这样来考虑,一般不要加新的化学药品。加新的药品,也是利用一种能量,这不仅增加了环境污染,而且也降低经济性。

(5) 利用自然能量 如前所述,利用重力输送,溶液从上向下流动就是一种。若水量少时,固溶分离也可自然沉降。另外,冬天湿度低,可利用干燥的空气进行蒸发,利用蒸发浓缩的余热来加热。

电解时所产生的焦耳热,也可作为浓缩的热源。而最廉价的能源是太阳能,所以可考虑利用太阳能的技术。

(6) 反复利用能源和资源 利用加热蒸汽的余热作为电镀的热洗,这样就不会浪费余热。作为冷却设备使用过的冷却水还可以用作清洗水。总之要一水多用,使水资源得到充分利用。

3. 回收物质的利用

由于以何种形式进行回收,及这些回收物质如何利用的情况不同,其经济性也各异。

(1) 优先利用有价值的物质 对这一点是毫无疑义的,但要判断单一物质中,阴、阳离子的价值如何,没有价值的就没有必要回收。

在铜与金的混合液中,金含量虽比铜少,但仍要首先回收金。这也有两方面均可很好利用而进行回收的情况。例如从硫酸铜液中电沉积后,残存的是硫酸,在酸洗中就不必加新硫酸,而利用残存的硫酸,也可以用作废水的中和。

从老化的镀铬液中回收重金属也是可能的,但要达到经济是困难的。在这种情况下,只要回收有价值的铬酸,其他则可作混合处理。若为了回收没有价值的物质。往往要损失有价值的物质。

(2) 没有必要一定要回收纯物质 要回收纯物质，回收的成本就高得多，为此还要使用能量，这就太不经济了。例如从含有多种不同金属离子的溶液中，不是不能分质回收较纯的金属，而是因为量较少，要制造经济的回收装置有一定困难。在这种情况下，一起进行电沉积是较合适的。例如铜和锌是电镀中使用最多的金属，而将其沉淀物溶解于氰化废液中进行电沉积的话，所得到的是铜锌混合的层状沉积物。若将此熔融，便得到铜合金，铜合金的废渣也可以和其他有色金属屑一起处理。

(3) 没有必要一定要在本单位内回用 最好是将回收的物质在本单位内加以利用，这与节约材料费用有关，但也不必要全部的东西都要在本单位内加以回用。例如镀镍处理中有过浓的镍离子溶液，作为硫酸镍结晶利用，除此以外就很难再利用。若给外单位作化学镀镍溶液也是回用的一种方法。

倘若混进若干其他杂质，不能用于镀铬，其铬酸回收液就可以作为锌的钝化液。铬的离子交换再生液也可以供电镀以外的皮革工业使用。

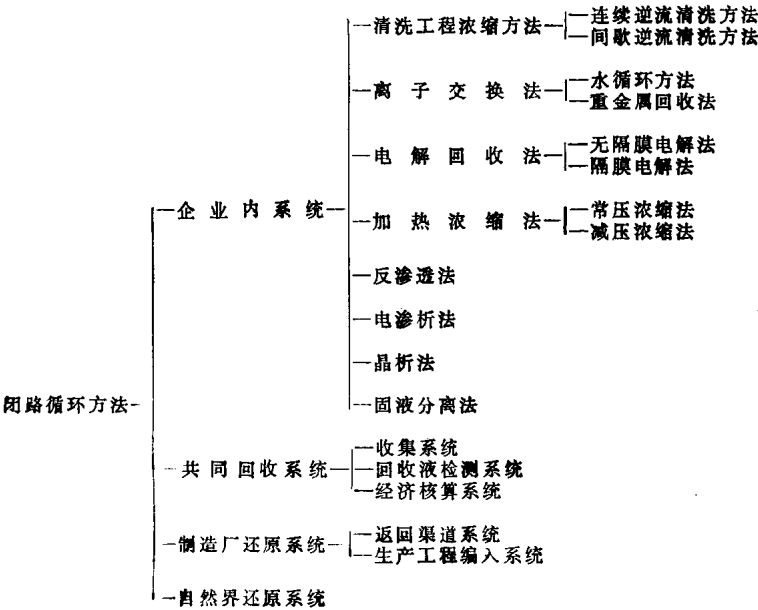
对量不太稳定，要费很大功夫才能制成具有一定回收价值的东西，而目前的利用又受到某些限制，并要付出很高的代价才能进行回收，则这一过程是很不经济的。

二、闭路循环中的分系统

闭路循环系统是一个总系统，表 1-2-1 是作为选择的各个小系统，适用于所有企业一体化的设计系统。每个系统中又有若干小系统，将这些小系统称为闭路循环的分系统。

小系统是表示将某种废水利用某种能量来进行回收或再利用。因此要使这种系统进行体系化而组成一种有效的系统，就必须充分理解其内容。若不能将一系统构成完善的分系统，这种系统就不能发挥其效果。例如在共同处理回收系统的场合，处理系统尽管如何完全，由于平衡关系，仍要排出一部分废弃物，处理场为了运行仍需要征收部分费用。根据这种情况，

表1-2-1 闭路循环中的分系统



不仅需要技术方面的系统，而且还需要有经济方面和社会方面的系统。在上表中，如果不包括其他方面的系统，作为闭路循环还是没有完成。

最近使用“再循环系统”这个词，但它与闭路循环的差异不够明确。闭路循环是意味“封闭”的意思，为了不致与此相混，“再循环系统”是强调循环，又可称“再循环”，与简单的循环没有区别。也许与回收、再利用等相似，就是循环回用的意思。所谓“再循环”是指不改变其状态而加以再利用，如电镀回收液直接循环回槽。改变其状态而成为有价值的东西则是回收，如由电镀老化液中将金属分离出来，回收以后，而将舍去的东西再一次加以利用，例如将回收的金属再作为电镀的阳极而使用，是属于再利用。这些都不过是闭路循环的一种手段。

闭路循环是指为了改善原来环境的一种系统。闭路循环的采用，仅指资源和能源的再利用，是不够妥当的。

总之，再循环或回收后的可以再利用的东西，若是在一个系统内循环使用，只能说是减少环境破坏的程度，但还是有不能利用的东西。这些不能利用的东西还原成自然界中的东西，这是闭路循环中的重要分系统。

表 1-2-1 是将闭路循环系统分为企业内系统、共同处理系统、制造厂还原系统和自然界还原系统，这是根据循环的顺序和场所来划分的。在企业内的系统中是再循环系统，但原则上是属回收系统。

1. 企业内系统

在企业内系统中，可以分为再循环系统和回收利用系统。如用离子交换的水循环和热浓缩循环是属再循环系统，而电解回收则为回收系统。

在电镀工业中的再循环和回收，主要是含水和重金属离子的化学药品，因此回收就需要单独的装置，虽然规模小，却也是一种工业装置。但如不提高装置的运转率，拆旧费负担就大，所以虽然回收的能源成本较低，而整个回收成本仍然很高。因此考虑产生较少的物质时若也要在企业内全部回收，回收装置如不能通用是不经济的。

企业内系统原则上是各条生产线和各种处理液均要分开。若不经济时，则采用这个系统的一部分，有时可将部分废液分到别的系统进行处理。

因此，当在其他系统内也不能完成时，而要在企业内建立全部系统，这种要求是不合理的。这是因为待将来能设计经济的系统后，现在这样系统的经济性就会下降。因此，就其经济原则而言，这种共同处理系统在制造厂的还原系统尚不成熟时，无论如何也不能说有这种必要性。而勉强要这样处理，由于成本高，企业也难于办到。

2. 共同回收系统

在电镀业中已有浓氰化物的共同处理场。氰的浓溶液现在是用氰碱法的化学处理，由于处理困难，所以集中在共同处理场进行特殊处理，分解出来的重金属再送往冶炼工厂，因此这也可称为闭路循环系统。

可是在这种处理方法中有一个矛盾，怎样解决这个矛盾，就成为共同处理系统的重要问题。要提高回收效率，就需要有安全操作的必要设备，还必须要有高效率的管理，当然需要有一定的固定费用。但是为了更好地维持共同处理场的经营，还需有一定数量的处理量。可是值得注意的是，共同处理的仅是一种废弃物，这种废弃物各企业即使尽可能少量排出，但积累到一定量处理的话企业也会亏损，所以各企业就努力不排出这种废弃物。但在共同处理场

内即使这种处理量少,也仍需补偿一定的固定费用,所以就要提高处理费。若处理费上涨,电镀厂就越加努力使排出量减少,其结果共同处理场处在这种恶性循环情况下,越难维持它的经营。

这种共同处理场仅是进行分解废弃物的处理场,如果不能产生更大的附加价值的回收物质时,处理成本必然相应上升。

然而进行回收时,与进行分解一样,经济性的原则是一样的。没有设备和能量就不能回收,因此共同处理比企业内单独处理更经济些,所以理应受到各种制约。首先不要排放不能回收的东西,回收的效率则较好,但要这样就必须同时开发共同回收系统。

另外,由于从各企业里排出值得回收的废弃物不多,那么如何将这样少量的东西经济地收集起来,对决定回收费用亦很重要,若以此作为营利事业,根据目前电镀工业的现状也有困难。而且要建立这样的回收系统也要有一定的时间。

共同回收系统要在经济上有所收益,则必须对处理物的数量、合适的设备、收集的成本、特别是回收的价值这四个方面进行研究。

当电镀工厂相对集中,共同处理这个问题才有可能成为实施的方案,但如果没有行政上的支持,要实现也会有困难。

3. 制造厂还原系统

制造厂还原的系统也属于共同回收的系统。共同回收系统的最大困难是需要回收设备的投资。而制造厂进行还原,则将此编入制造工艺的一部分,作为资源,少量地加入到原料中而制成产品,这是最常见的方法。

在这种情况下,用象回收空啤酒瓶那样的原理回收较好,也就是说,利用逆向流动的机构,从各工厂返回到制造厂。其中还应包括有回收物质的经济核算系统。而且制造厂还应考虑使分别回收的物质编入何种工序中去。

有关铬酸、镍及贵金属已经有一部分进行了这样的回收,这是因为其回收物质的价值高的缘故。特别是贵金属,其经济性是铬酸、镍的数倍。

收集废弃物,比较现实的是商业界而不是制造厂,可以法律形式,责成商业部门回收废弃物,但有一定困难,象最简单的汽车运输问题也难以实现。

总之,一旦有实现的可能性,为了使我们的环境不再恶化,就应研究可实现这种回收系统的方法。

不管是共同处理回收,还是制造厂还原系统,进行回收有价值的物质时的经济性还是决定于它的数量。也就是说,废弃物的回收工业也是一种设备工业,其经济性是由运转率决定的。

4. 自然界还原方法

自然界还原法要说成是方法,可能难以理解,或者认为只是种逃避现实的方法。但是另一方面,也是符合自然界规律的方法。

简单来说,一部分流入海洋及河流等,另一部分向大气排出。考虑不同环境,根据不破坏其环境的总量排放标准,在此范围内还原到自然界的方法,比起进行不同的再循环的处理,可以说是更方便的方法。

在一个企业内,要使水中所含所有的物质都不从工厂排出而封闭起来,在经济上也是不可能的。即使考虑向厂外排出后作为其它系统的再利用,也不经济。若以混凝土固化,使有

害物质封存起来。这样做是否能完全改善环境，还要经过一定时间后才能判断。

试举几例加以说明。

(1) 无排水系统的矛盾 在一部分电镀工业中，有所谓排水为“零排放”的说法，虽然方法很多，但原理基本相同。

但废水完全不向外排出是不可能的，即使不排到下水道，也不会在蒸发时不向大气排放。就是用离子交换法和反渗透法（其原理是将含有害物质的溶液进行浓缩），它的浓缩液也还需经过蒸发。水不排到下水道或河道，浓缩后的残渣仍要排出。由于这些残渣溶于水，不能直接倒掉，同时还含有害物质，且量亦很多。即使使用过去那种化学处理法的污泥，也含有碱金属盐或碱土金属盐之类，要再处理是有困难的。而且其浓度更高，对外界环境的影响也就更大。若不能处理只有封固在混凝土中不排出。而此法与现在的方法不同仅在于不处理的水排放令人担心，而水不排出便有种安心的感觉，但这是一种消极的方法。

为了使水蒸发，就需要使用石油能源或电能，即使有很高的效率，要蒸发 1m^3 水，需要有 65 万 kcal 的能量，还需约 40 倍的冷却水。要使用能量，就要破坏我们的环境。即使将冷却水循环再利用，也还是浪费了水源。

要进行混凝土固化，就需要水泥，水泥也是能量的产物，要将固化物埋掉，还需运输，则需石油能源。

(2) 污泥的处置 在电镀工业中，重金属大部分是作为氢氧化物的污泥而分离，现在将污泥以混凝土固化物形式废弃，是一种较理想的方法。若是将含有害重金属的混合污泥，排到一个固定的地方而集中废弃较好。

这些物质在地球上都是与重金属混合，并与地球上的生物共存，呈较稳定而无害的沉淀状态，但废弃方法和保管方法是个很重要的问题。

铁和铝在陆地上藏量很多，在地表上由于太阳能而变成氧化铁和氧化铝，成为更稳定的状态。其他金属也有类似的性质。

但是象镉和水银之类的有害物质应完全去掉，并埋在冶炼厂附近的地方，且设计出妥善保管场所。当然必须考虑管理的方法及环境保护的对策，在这种情况下，以混凝土封存掩埋是完全可以的。这样几十年几百年以后，又可作为资源利用，这也是为子孙后代留下一笔资源遗产。当然地球上的资源不会全部耗尽。然而物质不灭定律也有某种限制，因此不是地球上每一个地方都存在可供经济利用的资源。若没有了资源，只好研究精炼技术来开发品位低的资源。

三、采用闭路循环系统的工厂设计

为要采用闭路循环工艺，工厂设计中应考虑如下方面：

1. 清洗槽的数量

为要提高生产能力，就要增大电镀槽的容量。当车间面积一定，如果增大电镀槽的容量，那么清洗槽所占的地方就变少。当电镀槽大时，单位时间内所带出的槽液就多，若清洗槽即使较少，水的使用量也要增多。因此最好用降低电镀槽单位时间的生产量，相应增加清洗槽来减少水量的方法，这样可使回收处理的设备小型化。

2. 废水处理主体的设计

以前对不排放有害物质这一问题是不考虑的,现要将排放的废水无害化,就要进行处理。闭路循环技术不管如何进步,还是要研究不能进行循环再利用的这部分废水处理的工艺和技术。这样,废水处理的设备就可以小型化了。

3. 系统分开

闭路循环系统不是一个工厂的问题,是包含自然界整个地环的循环,如对此不弄清楚,也很难正确设计。

以上是环境保护的系统,同时又是一种生产系统,当然必须是与利益相连的系统。也就是说,现在的公害防治占了成本的重要部分,假定这是减少利润的因素,作为工厂也有责任这样做,但回收再利用并不是强制性的唯一方法,因此如果没有利润也可以不采用。

有关效益问题上已说过,若认为过去的废水处理费用较少,同时也较节约能源,因而现在方法不经济的话,那么资源和能源的价格如果上涨,将来也会产生经济效果的。从这些情况考虑,也需采取闭路循环方法的设计方案。

作为设计的具体对策,有如下几点:

(1) 将许多系统按质分开时,若能利用排水水位的高度差,则考虑立体结构的工厂设计较好。

(2) 回收用的设备应尽可能安装在生产线的附近。

(3) 当在车间内不能直接回收时,亦可将设置的回收设备放在与生产设备分开的回收场中。

(4) 可与车间地面完全分开。

(5) 所有的处理都能进行间歇式处理,还可以在停用自来水时进行操作。

过去的废水处理的系统,最多分成一般废水、含铬废水及含氰废水三个系统,因此利用排水水位的高度差没有困难。可是在考虑回收情况时,为了容易回收而要将废水按质分开,在回收中还应防止有害物质的混入,由于电镀的种类多,分开的废水系统亦多,其结果,要在一个平面上利用排水水位的高度差就变得困难了。

4. 排水量

如前所述,以前由于使用水量大,所以如果不用连续自动控制来进行废水处理,就很困难。为此由于废水处理设备大型化,考虑工厂设计时亦可采取与生产工厂分开的方案。若减少水的使用量,就有可能采取间歇式的废水处理方法。

根据以上各点,为了要采用闭路循环方法,设计方面也应作某些改变。

另外,即使采用闭路循环方法,不管怎样,总会有废弃物产生,所以要在工厂内完全封闭是不可能的,或者说不可能达到“零排放”。因此,每次只有少量,只要不会达到破坏自然环境的程度,亦可进行新陈代谢。这就是说,不应采用不适当的循环再回收。当然已有的废水处理设施也应利用。

为了采用闭路循环系统,虽说是可以更改设计,但在已有的有限工厂面积内实现是有困难的。如果缩小以前的生产规模,能够空出一定的面积还是可以的,但是在实际经营中非常困难。

即使满足了上述条件,新设计的工厂也一定能建起来。而建筑结构的设计虽然较容易,但组合经济的处理方法是很难的。

下面举几个有关设计的例子。

(1) 生产车间为上层, 回收场地为底层的二层结构的设计 图 1-3-1 是这种设计的概要。废水通过楼板自然流入底层的回收场地, 所有的应处理的废液, 除一部分用水泵返回二层外, 其余均被回收, 残余的废液送往废水处理场。

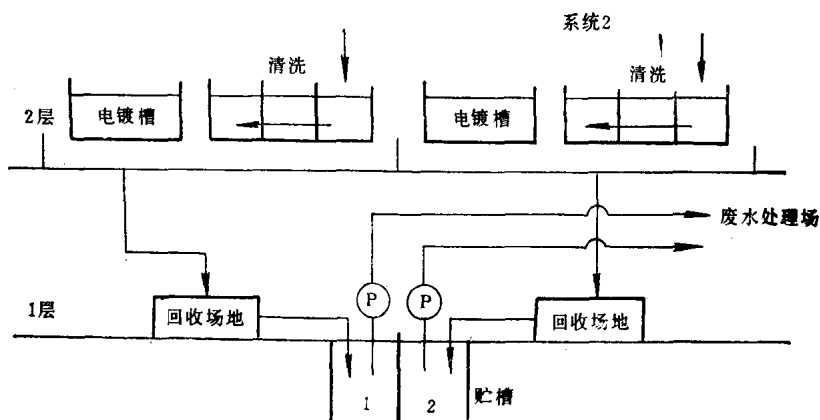


图1-3-1 生产车间为2楼、回收场地为1楼的二层构造

这种方法的优点是, 即使排水管道线路有某些变更, 或有新的再循环技术和回收技术, 及开发了新的经济的方法, 均可以基本不变更生产设备就能采用。另外即使由于废水排放规定有了改变, 也比较容易适应。

但是在增加建筑费用的同时, 运输管理也是一个问题。但水自上向下流是符合自然法则的。

(2) 回收场地为上层, 生产车间为底层的二层结构的设计 这种结构与上例完全相反。上例的缺点也可改善。在每个电镀槽的下面分别建地下贮槽, 以液位控制的方法, 用水泵送往上层虽有些问题, 但仍有好的经济性。

由于电镀车间改为底层, 要建地下贮槽, 所以与上例相比, 带来些困难。同时因为贮槽在生产操作面的下面, 液量管理方面有困难, 在不能做到节约用水的情况下, 地下贮槽就要增大。

而地面的清扫与管理, 对于生产操作车间在上层比底层要方便一些。图 1-3-2 为这种设计的简图。

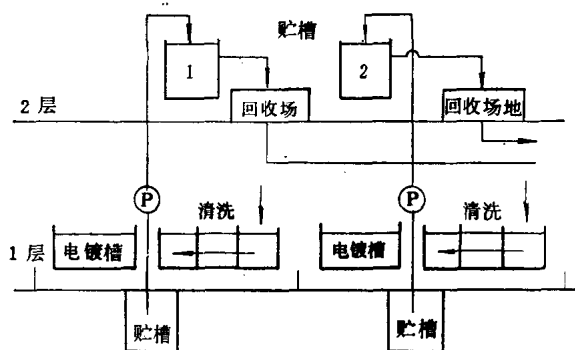


图1-3-2 回收场地为2楼、生产车间为1楼的二层构造

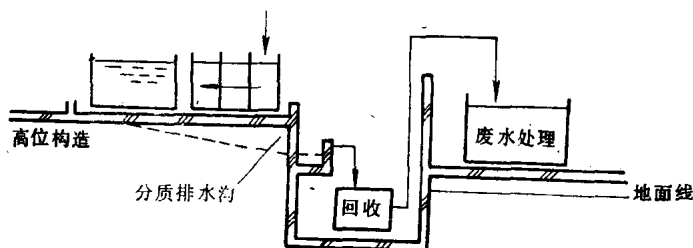


图1-3-3 高位式一层构造

(3) 高位式一层结构的设计 这种结构如图 1-3-3 所示。

这种结构占地面积大, 流向处理场地的管道坡度达到一定数值也有困难, 大城市地面紧张, 这种结构方式很难被采用。

总之, 应在不影响生产的前提下, 不但要节约资源, 节约能源, 而且要回收资源, 解决公害问题。要设计这种工厂必须很好理解各种分系统的特点, 并合理地进行组合。

参 考 文 献

- | | | |
|-------------------------------|---------------|--------------|
| [1] B. コモナー著
安部喜也, 半谷高久訳 | なにが環境の危機を招いたか | 講談社 |
| [2] 都筑卓司 | マックスウエルの悪魔 | 講談社 |
| [3] C. A. アドラー著奥谷喬司訳
奥谷喬司訳 | エコロジーの幻想 | 佑学社 |
| [4] 生態学研究所編 | 自然は管理できるか | サイマル出版会 |
| [5] 信州大学教養部講座 | 自然保護を考える | 共立社 |
| [6] 竹内均, 長谷川洋作 | 地球生態学 | ダイセモンド社 |
| [7] H. A. シュレーダー著
武野秀訳 | 重金属汚染 | 日本経済新聞社 |
| [8] サミュエル著
辻由美訳 | エコロジー | 東京図書 |
| [9] E. ボールディング著
秋山勝弘訳 | 地球はてんをにほれている | 産業能率短大 |
| [8] 今西, 東畑, 藤井, 松本編 | 人類とその環境 | 講談社 |
| [9] 山県登 | 環境の地球化学 | 大日本図書 |
| [10] 小瀬洋喜 | 水と公害 | コロナ・シリーズ |
| [11] 笠井, 根本, 坪井, 岸本,
高橋編 | 自然と経済 | 日本関税協会 |
| [12] J. ボックス訳
松野武雄, 朝倉祝治訳 | クリーンエネルギーと環境 | 大日本図書 |
| [13] 東京大学公開講座 | エネルギー | 東京大学出版会 |
| [14] 崎川範行監修 | 資源とエネルギーのすべて | 高木書房 |
| [15] 崎川範行 | エネルギーのはなし | 日科技連 |
| [16] 林雄二郎 | 私の主張 | 産能短大 |
| [17] 加藤寛, 丸尾直美 | 人間と環境の経済学 | ダイヤモンド社 |
| [18] 本多淳裕 | クローズドシステムへの挑戦 | 日本熱エネルギー技術協会 |
| [19] 日本経済新聞社編 | 資源リサイクリング | 日本経済新聞社 |

第二章 节水方法和清洗理论

在电镀工艺中,清洗的目的是要洗掉从电镀液或处理液中取出的镀件(实际上还包括挂具或滚筒)表面附着的液膜,而成为清洁的表面。其二是镀件从前一工序移到后面工序时,不致将污染物带到后一工序去。因此,清洗工艺是左右电镀质量的重要工序。过去人们总是认为水是丰富的,直到现在即使自来水费上涨,在清洗工序中所使用的水仍认为是便宜的,总之是用大量水来进行清洗。

可是在设计闭路循环系统或再循环系统时,如何使清洗水量减到最少量的操作方法是一个最大的课题。因为在操作中减少用水量,直接来看是节约了水费,而间接是关系到系统中所用设备的大小和效率的高低,因此对整个系统的经济性都有很大影响。

一般电镀厂的节约用水目标是10~20%,而过去要减少1/10至1/5的使用水量就称为奇迹。所以清洗问题,要科学地进行电镀操作的根本改革。

这里首先叙述有关清洗的理论。即使假定以理论式为前提是成立的,计算值也不一定与实测值相同。因此,有关不同的清洗方法要选择其中二者之一时,这对预测离子交换,反渗透,电解回收或热浓缩等方法的设备的必要性和规模等,是很重要的。

同时对连续多级清洗和间歇多级逆流清洗进行介绍,然后对清洗工艺的设计,如清洗槽的构造与各种方法的组合,杂质积累等问题作简要的叙述与说明。

一、连续给水的清洗理论

(一) 一次清洗时的清洗理论

1. 完全混合状态的清洗

以前象图2-1-1那样,在电镀槽边设一个清洗槽,一边连续给排水,一边操作,这是一种最简单的清洗例子。简单地说是清洗,实际上是有各种各样的条件。为了使问题简化起见,假设以如下条件为前提:

(1) 清洗槽内要充分搅拌,使带入清洗槽内的镀液在瞬间就混合成均匀的稀溶液,因此从清洗槽向外带出液的浓度可看作与清洗水的浓度相等。

(2) 镀件附着的镀液的带出量与从清洗槽所带出量相等。

(3) 一次带出量或单位时间平均带出量是恒定的。

(4) 与清洗槽的容积相比,一次带出的量是很少的。

在这些前提的条件中,上述(1)所说的“完全混合”,是推导有关清洗理论式的重要前提。但是从事电镀工作的人都知道,根据被带出镀液的性质和镀件的形状,挂具的结构或进行清洗操作的方法,此前提与实际情况的距离是相当远的。因此,由于此状态是发挥清洗效果的极限状态,所以要尽可能下功夫使其接近理想状态。

例如从如下几方面作出努力:

(1) 要加强清洗槽的搅拌。最简单的方法是空气搅拌。除此之外,清洗水的强制循环,

超声波振动或加热也都有效。

(2) 挂具在清洗槽中尽量延长停滞的时间。

(3) 清洗水在清洗槽内要流动均匀, 避免短路。

在图 2-1-1 的操作中, 清洗槽以新水为起点, 若以清洗槽的盐浓度 C 随时间变化来预计, 就可得到图 2-1-2 那样的锯齿形上升的曲线。

这时的锯齿的间隔就是送往清洗槽的镀件挂具的间隔, 如果一次带出的量愈小, 或清洗槽的容积愈大, 其上下的振幅愈小, 这个上升线最后达到平衡。保持一定的平衡浓度 C_1 (平均值)。如图中说明那样, 清洗槽容积越大, 那么达到平衡的状态越慢。

在这种平衡状态中, 若从清洗槽镀液成分的物料平衡来看, 在单位时间内带入清洗槽的镀液成分 (如镍离子) 的绝对量 $C_0\theta$ 与从清洗槽带出的成分的绝对量 $C_1(\theta + W)$ 是相等的:

$$C_0\theta = C_1(\theta + W) \quad (2-1)$$

将其改变后为

$$\frac{C_0}{C_1} = \frac{\theta + W}{\theta} = 1 + \frac{W}{\theta} \quad (2-2)$$

在这里, 将 $C_0/C_1 = R$ (一般是在 n 级清洗时为 $C_0/C_n = R$) 定义为清洗的效果 (这个数值越大则清洗得越好), 设 $W/\theta = A$, 定义为稀释比时, 公式 (2-2) 可变为如下简单的公式:

$$R = 1 + A \quad (2-3)$$

另外, 在后面所述的公式 (2-14) 或 (2-20) 中 $n = 1$ 时, 此式则成立。公式 (2-3) 在一次清洗时的清洗效果, 是 A 值越大, 则给水量越大, 带出量越少, 效果则越高, 这仅是将常识性的事实以数学公式表达而已, 以此为基础, 可推导出多级清洗的重要理论公式。

这里再将公式 (2-3) 用其他方法进行推导, 以图 2-1-1 那样的一次清洗作为极限的

状态, 从对以线材或带 7-7' (hoop) 带钢材等连续电镀的情况来看, 被电镀的镀件连续地从镀槽出来又连续地进入清洗槽, 以完全混合为前提, 镀件若连续地从清洗槽出来, 清洗水以新水为起点, 在 Δt 某一瞬间内物料平衡如下式所示:

$$C_0\theta\Delta t = V\Delta C + CW\Delta t + C\theta\Delta t \quad (2-4)$$

V 为清洗槽容积

与公式 (2-1) 一样, 左边是进入清洗槽内的物质质量, 右边是表示在清洗槽内所积累的物质质量 $V\Delta C$ (ΔC 是清洗水浓度的微小变化) 与向清洗槽外所排出量 $CW\Delta t + C\theta\Delta t$ 。

将公式 (2-4) 进行微分, 则得:

$$C_0\theta dt = VdC + CWdt + C\theta dt \quad (2-5)$$

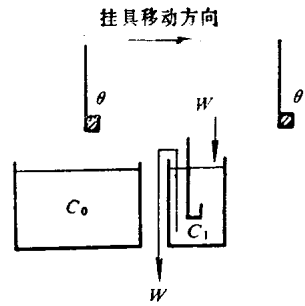


图2-1-1 1次清洗

C_0 : 镀液浓度 g/l
 C_1 : 清洗水浓度 g/l
 θ : 带出速度 l/h
 W : 给水量 l/h

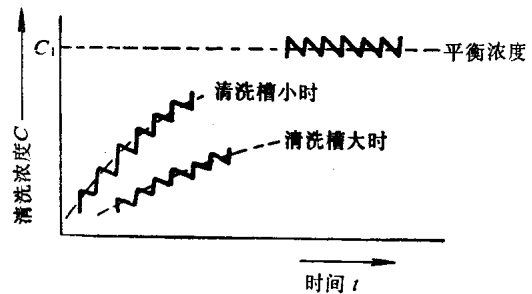


图2-1-2 清洗水浓度随时间的变化

再将上式整理, 便得:

$$C_0\theta = C(W + \theta) + V \frac{dC}{dt} \quad (2-6)$$

若以 $dt = 0$ 时 $C = 0$ 的开始时的条件来解这个微分方程式, 便得如下公式:

$$C = C_0 \frac{\theta}{W + \theta} (1 - e^{-\frac{W + \theta}{V} t}) \quad (2-7)$$

这就是表示清洗水浓度 C 随时间变化的公式, 并表示浓度的变化与清洗槽容积的关系式。

假如清洗反复多次时, $t \rightarrow \infty$, 相当于 $e^{-\frac{W + \theta}{V} t} \rightarrow 0$, 这时的浓度 C 便变成平衡浓度 C_1 , 即 $t = \infty$, 则

$$C_1 = C_0 \frac{\theta}{W + \theta}$$

因此, $C_0\theta = C_1(\theta + W)$

这就是前面导出的公式(2-1)。

即公式(2-7)如图2-1-1表示一次清洗操作而变为连续进行时的清洗水浓度的变化, 所以若其他条件均相同, 与清洗槽大小无关, 最后达到的平衡浓度亦相同, 但达到平衡时的时间与清洗槽的容积 V 有关。

当其他条件一定时, V 的比值分别以 1、5、10 变化时, 将公式(2-7)化成图2-1-3所示形式, 所以图2-1-2的锯齿形的上升线基本上是沿着其曲线而上升。

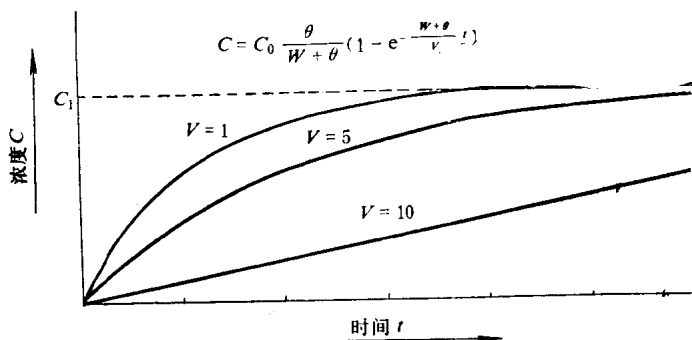


图2-1-3 清洗槽容积与清洗水浓度变化的关系

2. 不完全混合清洗的情况

不完全混合清洗的情况, 即理论与实际不相同的情况。

下面让我们来看一看在实际的清洗槽中将引起浓度怎样的变化。图2-1-4的A, 表示将镀液浓度 C_0 所带出的负荷进入换成新水的清洗槽中的瞬间状态。而图B为完全混合的状态, 带出的成分被均匀稀释, 在此状态中清洗水的浓度与镀件表面浓度相等。实际上从A到B状态是由于浓差扩散或搅拌所引起的混合, 经过一定时间后而达到B状态, 而此到达时间是与搅拌的条件有关。这时镀件表面的浓度变化与清洗水浓度的变化如图2-1-5所示。曲线1是在理想的完全混合状态, 一瞬间便达到平衡浓度。曲线4是在混合极差的状态的情况, 相当于下面要讲的滚镀清洗的情况。

因此, 由于搅拌状态的不同, 镀件表面浓度与清洗水的浓度的状态也不相同, 进行清洗的效果也不相同。且不说滚镀清洗, 即使是通常的挂镀清洗, 用手工操作, 在清洗槽中镀件进出太快, 清洗槽内混合也就很不均匀, 所以镀件从清洗槽中所带出的溶液浓度往往比清洗槽内清洗水本身的浓度要高。

若从上述公式(2-3)来看, 公式(2-3)是从在平衡状态中公式(2-1)的物料平衡推