

环境工程治理技术丛书

电渡废水治理技术综述

国家环境保护局 科技标准司 编
环境工程科技协调委员会

中国环境科学出版社



环境工程治理技术丛书

电镀废水治理技术综述

国家环境保护局 科技标准司 主持
环境工程科技协调委员会

朱耀华 编

姚锡禄 邓汉均 审校

中国环境科学出版社

1992

(京)新登字 089 号

内 容 简 介

本书是对电镀工业废水治理进行了专门讨论。其内容包括:电镀废水的来源与特征、电镀废水的处理技术、电镀废液的处理与资源回收、电镀废水的闭路循环、电镀污泥的利用与处置、电镀废水的社会化治理和区域集中防治等。

本书可供环境工程技术专业的科研、技术及生产管理人员参考。

环境工程治理技术丛书 电镀废水治理技术综述

科 技 标 准 司
国家环境保护局 主持

环境工程科技协调委员会

朱耀华 编

姚锡禄 邓汉均 审校

责任编辑 陈菁华

*

中国环境科学出版社出版
北京崇文区北岗子8号
三河县宏达印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行 各地新华书店经售

*

1992年11月第 一 版 开本 787×1092 1/32
1992年11月第一次印刷 印张 3 1/2
印数 1—4 500 字数 79千字

ISBN 7-80093-180-9/X·606

定价: 2.30元

《环境工程治理技术丛书》编辑委员会

主 编	张崇华			
副主编	顾国维	沈光范	刘秀茹	臧玉祥
编 委	魏 平	朱耀华	程岩法	彭志良
	黄文国	蒋如质	曹凤中	宫 伟
	蒋琪瑛			

16/100/03

序

解决我国的环境问题，一靠政策，二靠管理，三靠科学技术。在政策上，我国已把环境保护列为一项基本国策并制定了一系列方针政策；在管理上，我们不断总结经验，加强制度建设，强化监督管理，正在建立环境保护工作的新秩序；在科学技术上，关键是要抓好两头，一头是集中财力物力和人力，围绕解决经济建设和社会发展中迫切需要解决的环境问题的关键性技术课题，认真开展科研攻关；另一头是大力开发和普遍推广效益好、见效快、适用性强的治理污染的技术成果，提高广大环境保护工作人员的业务水平和技术素质，帮助广大企业包括乡镇企业加速实现环境保护的技术进步。这是密切科技和生产的结合，迅速提高我国防治污染水平的重要途径。

十多年来，我国各科研院所、高等院校、设计单位以及工业地区的专业部门在污染防治、环境工程技术等方面取得了许多科技成果，积累了不少经验。把这些科技成果和经验加以归纳总结使多数人掌握，可以避免环保科研工作在一水平上的重复劳动。把国内科技研究同引进先进技术有效地结合起来，有利于加速对引进技术的消化、吸收和创新。

鉴于科学技术的重要性和交流、总结经验的迫切性，国家环境保护局科技司和国家环境保护局环境工程协调委员会组织编写了这套《环境工程治理技术丛书》，在编写的体例上既不同于一般的科研成果报告，又不同于一般的教科书，而

是突出应用性和经验的总结。

本套丛书的编辑委员会承担了组织选题、编写和审稿等具体工作。丛书的内容有单元技术和设备、处理工艺技术和环境污染区域综合防治；废水、废气、废渣的处理与利用和环境影响评价等。在治理技术的编写中，一般包括国内外的技术进展，工艺技术的特点和原理，设计计算和实例介绍与分析，其中有的还包括作者对一些技术问题的讨论和看法。承担编写和审稿的同志大都是多年在第一线上从事这方面工作的专家。本套丛书共几十本，计划分批付印出版。

虽然我们力图使本套丛书深入浅出，图文并茂，具有科学性、实用性和先进性，但由于篇幅所限，每个问题的论述不可能面面俱到，加之从编写到编辑出版时间较紧，而科学技术本身又在不断发展，所以丛书中的缺点和错误在所难免，希望得到读者批评指正。

张崇华
1990年4月

前 言

电镀不仅可以装饰和保护许多工业产品，而且某些特殊的功能性镀层能满足电子等工业和尖端技术的需要。因此，几乎所有的工业系统都离不开电镀。我国电镀行业的发展相当快。据“七五”期间47个城市的初步统计，共有电镀厂点5870个以上，据1987年的统计，上海市共有530多个，全国电镀厂点总数估计近万个。

电镀厂点主要集中在轻工、机电、仪表电子等工业系统。其中轻工业系统占的比例最高。如上海的电镀厂点数中轻工系统约占70%，南京约占45%，广州为41%。轻工系统电镀污染物排放总量约占整个工业系统这类污染物总量的30%以上。轻工业系统中电镀作业又主要集中在自行车、缝纫机、钟表、日用五金、家用电器等行业。

由于电镀行业工艺比较简单，投资少、上马快、效益高，因此，一度成为乡镇企业竞相发展的对象，形成城市电镀厂（车间）向郊区发展的趋势。以上海市为例，郊县乡村电镀厂家1981年比1969年增加15倍，占全市电镀厂点总数的41%；江苏省75%的电镀厂点在农村和市郊（1982年）；广州市郊县电镀厂点数约占58%；北京略低一些，1978年郊县电镀厂点数约占18%。电镀行业的面广、分散的特点，使它在环境保护管理中处于特殊的地位。

电镀生产过程中，不仅产生各种漂洗废水，而且还不时地排出各种废液。这些废水和废液组分复杂，含有多种重金

属离子，有的以 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 等阳离子形式存在，有的以阴离子或络合离子形式存在，如 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ 、 $\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$ 等。此外，还含有 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 CN^- 、 PO_4^{3-} 等酸根以及各种电镀有机添加剂。

重金属不能被任何手段所分解和破坏，只能转变其物理和化学形态。如离子态的重金属经化学处理可转变成固态的重金属污泥。但是，如果这种污泥处置不当，通过土壤、空气和水的作用，有可能重新以离子态进入环境，并通过食物链危害人体健康。因此，人们称重金属为“永久性污染物”。加之重金属铬、镍的致癌作用；氰化物的剧毒作用以及因汞和镉污染造成的震惊世界的日本水俣病和痛痛病的发生，致使世界各国对电镀废水的治理都十分重视。

我国对电镀废水的治理起步较早，50年代和60年代初就已开始，至今已有30多年的历史。治理技术的发展大体可分为三个阶段：第一阶段主要着重于氰化物、六价铬的化学处理；第二阶段发展到含镉和其他重金属废水以及酸碱废水处理技术；70年代末80年代初，开始重视综合防治、资源回收、节约用水和闭路循环等新技术的研究。到目前为止，大多数镀种的废水都已有了比较有效的处理方法。各种形式的逆流漂洗工艺已被广泛采用，既节约了用水，又促进了资源的回收；离子交换技术处理镀镍和重金属废水方面，具有较好的经济效益，获得了稳定的发展；由于电解脱氯技术的开发以及利用回收铬酸制造铬黄颜料工艺的获得成功，使离子交换法处理含六价铬电镀废水工艺得到改善；特别是自动镀铬生产线采用逆流漂洗——离子交换——蒸发浓缩组合工艺获得较广泛的应用；槽边循环电解法回收银、铜、镉、锡等金属的技术开始在工业上应用；pH及ORP自控系统的开发应用，

固液分离技术如斜管、斜板沉淀、气浮、砂滤、pE管过滤等的发展，使传统的化学法重新得到广泛的应用；在化学法原理的基础上发展起来的槽边化学漂洗法也达到了工业化的应用；电镀废水处理污泥的综合利用，为防止重金属污泥的二次污染开拓了合理的途径。总之，我国电镀废水治理技术经过15年来优存劣汰的实践，已初步形成了较完整而实用的体系，一些新技术获得了应用；电镀行业的环境管理也日趋完善，重金属污染在一定程度上得到了控制。

本书在编写中由张秀广、王士恒、王皆华、崔仲云、宋汉民等同志提供了电镀污泥综合利用的有关资料；周佩珍同志提供了电镀废水重金属离子浓度资料，在此一并感谢。

目 录

前言	(vii)
第一章 电镀废水的来源与特性	(1)
第一节 前处理废水的基本特性	(1)
第二节 镀层漂洗水的特性	(3)
第三节 镀层后处理废水的特性	(5)
第四节 电镀废液	(6)
第二章 电镀废水的处理技术	(7)
第一节 六价铬废水的处理技术	(7)
第二节 含氰废水的处理技术	(26)
第三节 无氰电镀废水的处理技术	(36)
第四节 金、银、镍等贵重金属电镀废水的处理	(39)
第五节 电镀混合废水的处理	(44)
第三章 电镀废液的处理与资源回收	(54)
第一节 含铬废液的净化与综合利用	(54)
第二节 含镍废液的净化与综合利用	(63)
第三节 含铜废液的处理与综合利用	(66)
第四章 电镀废水的闭路循环	(69)
第一节 槽边循环系统	(69)
第二节 自然闭路循环和强制闭路循环	(76)
第三节 电镀废水综合治理闭路循环	(79)
第五章 电镀污泥的利用与处置	(82)
第一节 含铬污泥的综合利用	(83)
第二节 混合污泥的利用与处置	(85)

第六章 电镀废水的社会化处理和区域	
集中防治	 (92)
第一节 社会化处理系统	 (92)
第二节 重金属污染的区域集中防治	 (95)
参考文献	 (98)

第一章 电镀废水的来源及特性

电镀作业不仅镀层种类繁多，而且生产工艺也各不相同。因此，电镀过程中所产生的废水种类、化学组成也是各不相同的。电镀废水的来源大体可分成前处理废水、镀层漂洗废水、后处理废水以及废镀液、废退镀液等四类。图1-1为镀锌白钝化工艺废水的来源示意图。

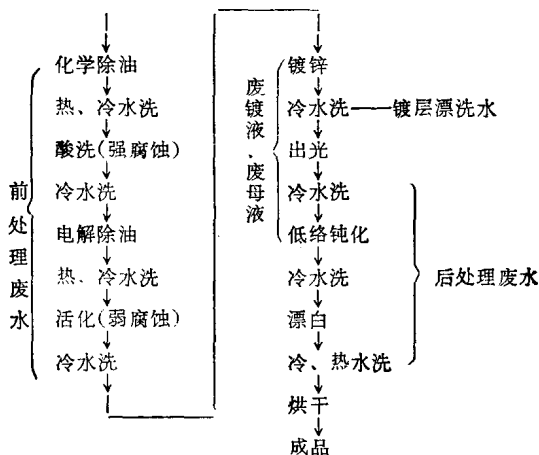


图 1-1 电镀废水的来源

第一节 前处理废水的基本特性

电镀件的前处理包括整平表面，化学或电化学除油污，

酸洗或电化学方法除锈以及镀件的活化处理等。

除油过程常用碱性化合物如 NaOH 、 Na_2CO_3 、 Na_3PO_4 、 Na_2SiO_3 等。油污特别严重的零件有时先用煤油、汽油、丙酮、甲苯、三氯乙烯、四氯化碳等有机溶剂除油，再进行化学碱性除油。为了去除某些矿物油，通常在除油液中加一定量的乳化剂，如OP乳化剂、AE乳化剂、三乙醇胺油酸皂等。因此，除油过程产生的清洗废水以及更新废液都是碱性废水，常含有油类及其它有机化合物。

酸洗除锈常用的有盐酸、硫酸。为了防止镀件基体的腐蚀，常加入某些缓蚀剂如硫脲、磺化煤焦油、乌洛托品联苯胺等。镀件表面的活化常用浓度为10%左右的酸溶液。酸洗除锈过程产生的清洗水一般酸度都较高，含有重金属离子及少量有机添加剂。

大多数电镀厂镀件前处理各种酸碱废水都排入同一个贮水系统，以便相互中和。这部分废水量约占电镀废水总量的50%。电镀厂的酸碱废水通常不平衡，酸性废水往往较多，所以废水除了含一定的盐分外，往往含有一定的游离酸，废水pH一般为2~4。镀件前处理废水是电镀废水处理中的重要组成部分，组分变化很大，随镀种、前处理工艺以及工厂管理水平等而变。表1-1为前处理废水的主要污染物组分。

表 1-1 电镀前处理废水的主要组分(mg/L)

PH	2~3	Zn	5~10
Fe	40~400	表面活性剂、油分等	少量
Cu	~50	COD	5~200

第二节 镀层漂洗水的特性

镀层漂洗水是电镀作业中重金属污染的主要来源。据北京、上海等地电镀厂的调查，铬酐作为镀层沉积仅占15~25%，其中41~51%的铬酐是在镀件漂洗过程中流失的。

电镀液的主要组分是金属盐和络合剂，包括各种金属的硫酸盐、氯化物、氟硼酸盐、氟硅酸盐等以及氰化物、氯化铵、氨三乙酸、焦磷酸盐、有机膦酸(HEDP)等。除此之外，为了改善镀层性质，往往在镀液中添加某些有机化合物，如作为整平剂的有香豆素、丁炔二醇、硫脲等，作为光亮剂的有糖精、香草醛、芞叉丙酮、对甲苯磺酰胺、苯磺酸等。因此，镀件漂洗废水中除含有重金属离子外，还含有少量的有机物。

漂洗废水排放量以及重金属离子的种类与浓度随着镀件的物理形状、电镀液的配方、漂洗方法以及电镀操作的管理水平等诸多因素而变。特别是漂洗工艺对废水中重金属的浓度影响很大，直接影响到资源的回收和废水处理的效果。例如：镀铬线一般采用3~4级间歇逆流漂洗，第一级漂洗槽 Cr^{6+} 浓度可高达几十(g/L)，经蒸发浓缩后可回用作镀液。第四级漂洗槽 Cr^{6+} 浓度控制在50mg/L以下，便于离子交换净化。又如光亮镀镍采用三级逆流漂洗，第一漂洗槽 Ni^{2+} 浓度为20~100mg/L，有时可达200~400mg/L，可用离子交换回收。从电镀废水处理角度来看，镀层漂洗水大体上可分为含铬废水、含氰废水、无氰电镀废水和酸碱混合电镀废水等四种类型。表1-2为镀层漂洗水主要污染物的浓度范围。

表 1-2 镀层漂洗水中主要污染物

镀 种	镀 液 名 称	废水中金属离子(mg/L)	
锌	氰化镀锌 吊镀 滚镀	20~50	200~400
	氨三乙酸镀锌 吊镀 滚镀	10~40	150~200
	锌酸盐镀锌	5~20	
镉	氨三乙盐镀镉 吊镀 滚镀	10~30	100~200
	氰化镀镉 吊镀 滚镀	10~20	100~200
铜	氰化镀铜	30~60	
	焦磷酸盐镀铜	20~40	
	硫酸镀铜	30~80	
	HEDP镀铜	2~10	
镍	普通镀镍	20~40	
	光亮镀镍	40~80	
铬	普通镀铬	50~150	
	低铬镀铬	20~50	
	高铬镀铬	150~300	
	镀硬铬	100~150	
锡	碱性镀锡	20~100	
	硫酸镀锡	20~60	
氰化镀银	一般 光亮镀银	10~40	20~60
铜锡合金	氰化镀铜-锡合金	Cu 10~40	
	焦磷酸-锡酸盐镀 Cu-Sn 合金	Sn 10~70	
锌、镍、铁三元合金		Cu 5~20	
		Sn 20~30	
		Zn 10~30	
		Ni 3~10	

第三节 镀层后处理废水的特性

镀层后处理主要包括漂洗之后的钝化、不良镀层的退镀以及其他特殊的表面处理。后处理过程中同样产生大量的重金属废水。例如，镀锌层的钝化(包括彩色钝化、白色钝化)、镀银层的化学浸亮、铬镀层着色等，常采用一定浓度的铬酐、硫酸、硝酸溶液，有时含一定的氢氟酸。因此，钝化漂洗水常含 Cr^{6+} 的酸性废水。表1-3为镀锌钝化逆流漂洗废水中主要污染物的浓度范围。可见不同的工艺废水中污染物浓度相差甚大，故处理工艺也有所不同。

表 1-3 镀锌高铬钝化废水的主要组分

间歇逆流漂洗漂洗水(g/L)		长流水漂洗水(mg/L)
CrO_3	9~24	20~40
Cr^{3+}	2~3.5	4~10
Zn^{2+}	3~4.5	7~10

不良镀层以及挂具上镀层的退除在电镀作业中经常会碰到。不同镀层退除的方法与药剂也都不同。一般电镀厂都进行多品种业务，因此，往往产生各种退镀废水，其污染物组分很复杂。一般来说，常含有 Cr^{6+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 等重金属； H_2SO_4 、 HCl 、 H_3BO_3 、 H_3PO_4 、 NaOH 、 Na_2CO_3 等酸碱物质；甘油、氨三乙酸、六次甲基四胺、防染盐S、醋酸等有机物质。某些镀层也可用氰化物退镀，但目前已较少使用。总的来说，这类镀层后处理废水复杂多变，水量也不稳定，一般都与混合废水或酸碱废水合并处理。

第四节 电 镀 废 液

电镀、钝化、退镀等电镀作业中常用的槽液经长期使用后或积累了许多其他的金属离子，或由于某些添加剂的破坏，或某些有效成分比例的失调等原因而影响镀层或钝化层的质量。许多工厂为了控制这些槽液中的杂质在工艺许可范围之内，将槽液废弃一部分，补充新溶液，也有的工厂将这些失效的槽液全部弃去。这些废弃的各种浓废液一般重金属离子浓度都很高，积累的杂质也很多。表1-4为几种主要电镀废液的组分概况。

表 1-4 几种主要电镀废液的组分

废液种类	主要组分(g/L)							
	Cr ⁶⁺	Cr ³⁺	Cu ²⁺	Fe ³⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Ni ²⁺	总CN ⁻
镀铬废液	30~120	3~20	1~5	2~20	<3	—	<3	—
氰化镀铜废液	—	—	60~70	—	—	—	—	80~90
中铬钝化废液	3~40	1~5	—	<1	1~10	—	—	—
电解退铜废液	180	10~20	40~50	1~2	—	—	—	—

上述几类电镀废水或废液是电镀行业环境污染的主要方面，这些废水不仅污染物的种类不同，而且主要污染物的浓度、其他金属杂质离子的浓度以及溶液介质也都往往有较大差异。这些差异决定了这些废水(液)的处理技术上的多样性和工艺上的特殊性。