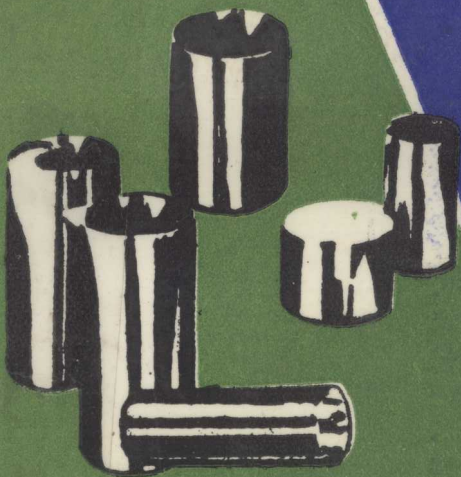


李学志 主编

电镀污染控制 原理与方法

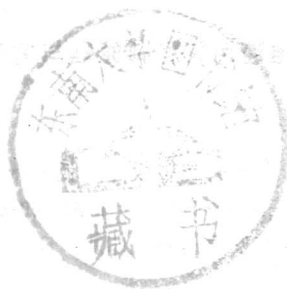


东南大学出版社

81.351/10

电镀污染控制原理与方法

李学志 主编



东南大学出版社

(苏)新登字第012号

责任编辑 黄英萍

责任校对 刘娟娟

电镀污染控制原理与方法

李学志 主编

*

东南大学出版社出版发行
(南京四牌楼2号 邮编210018)

南京通达彩色印刷厂印刷

*

开本850×1168毫米1/32 印张 9.5 字数 255 千

1993年12月第1版 1993年12月第1次印刷

印数: 1—3200册

ISBN 7—81023—840—X/TQ·13

定价: 7.80元

(凡因印装质量问题, 可直接向承印厂调换)

前 言

随着科学技术的发展,金属及合金镀层的应用范围不断扩大,近年来尤其防护装饰电镀在改善产品外观、性能及美化人民生活环境方面所起的特殊作用,促使电镀工业得到迅速的发展。据初步统计目前国内电镀厂、点共有1万多个。由于电镀工业固有的特点,给环境带来一些不利因素,即电镀生产中的“三废”造成对水质及空气的严重污染,这方面已引起各有关部门的高度重视。自70年代初起,经过多年的努力,研究成功了一些行之有效的处理技术。尽管这样,由于各方面的原因,从总体来说,我国电镀污染治理还不广,治理率不高,设备运转率较低,一些电镀厂、点对电镀废水没有处理就直接排放,有的虽经处理,但没有真正达到排放要求,因此对电镀工业中的“三废”控制仍是当务之急,刻不容缓。

根据我国的具体情况,我们编写了这本书。本书较全面地介绍了电镀废水、废气及废渣控制的原理及具体处理方法,在内容上力图做到简明扼要、理论联系实际及实用。全书共十四章,第一~第八章为单项电镀废水处理技术,较详细地阐述了含氰废水及含铬废水控制的有关内容;第九~第十章,介绍了电镀酸、碱废水及混合废水处理技术;第十一章叙述了氮氧化物废气及镀铬废气的净化。为了避免电镀废渣对环境造成的二次染,在第十二章中则介绍了电镀废渣的处理及回收。电镀污染控制除取决于技术的先进及方法的可靠外,在很大程度上还依赖于严格的管理,故在第十三章中提供了一些污染控制的管理方法及措施。在最后的第十四章中为分析人员提供废水中金属及无机物的测定方法。我们希望本书的出版,能对读者了解电镀污染控制的基本原理及方法有

所裨益，对控制电镀污染有所促进。

本书由李学志任主编，谭立明、徐财睦为顾问，参加编写的成员为：吴玉凤、康广义写第一章，李学志写第二、第十二章，张润林、王欣写第三、第五章，林秋起、王欣写第四章，林秋起、康广义编第六章，李学志、黄鸿斌编第七章，林秋起、李晓斌编第八、第九章，张润林、李长生编第十、第十一章，吴玉凤、康广义编第十三、十四章。本书在编写过程中康广义做了大量的组织领导工作，由于他的热心关心及支持才使本书能顺利脱稿。胡如南、曾华梁、陈淑芳对初稿进行了统稿、修稿，由李学志最后定稿。在此向这些同志表示感谢。

由于编审者的学识水平所限，谬误及疏漏之处实属难免，尚祈读者不吝指正。

中国人民解放军空军后勤部

1993年7月

目 录

第一章 概论	1
第一节 电镀污染物的来源及其危害.....	1
第二节 电镀污染的防治.....	11
第二章 电镀废水处理的主要方法	18
第一节 化学处理法.....	18
第二节 离子交换法处理.....	21
第三节 电解处理法.....	24
第四节 其它方法简介.....	24
第三章 含铬废水处理	27
第一节 含铬废水处理概述.....	27
第二节 化学法处理含铬废水.....	28
第三节 离子交换法处理含铬废水.....	45
第四节 电解法处理含铬废水.....	54
第五节 活性炭法处理含铬废水.....	61
第六节 其它处理方法.....	69
第四章 含氰废水处理	74
第一节 含氰废水处理概述.....	74
第二节 碱性氯化法处理含氰化电镀废水.....	75
第三节 电解生产次氯酸钠的方法.....	86
第四节 臭氧法处理含氰废水.....	88
第五节 酸化曝气——碱液吸收法处理含氰废水.....	94
第六节 硫酸亚铁法处理含氰废水.....	96
第七节 电解法处理含氰废水.....	97
第八节 活性炭法处理含氰废水	101

第五章 含镍废水处理	104
第一节 含镍废水处理概述	104
第二节 离子交换法处理含镍废水	105
第三节 膜分离法处理含镍废水	110
第四节 表面活性剂法	118
第六章 含铜废水处理	121
第一节 含铜废水处理概述	121
第二节 电解法处理镀铜废水	122
第三节 离子交换法处理含铜废水	130
第四节 离子交换法处理焦磷酸镀铜废水	134
第五节 铁屑床技术处理含铜废水	137
第七章 含镉废水的处理	140
第一节 含镉废水处理概述	140
第二节 化学法处理含镉废水	140
第三节 电解气浮法处理氰化含镉废水	143
第四节 离子交换法处理含镉废水	146
第五节 反渗透法处理含镉废水	150
第八章 含锌废水处理	154
第一节 含锌废水处理概述	154
第二节 化学沉淀法处理碱性锌酸盐镀锌废水	155
第三节 离子交换法处理含锌废水	157
第四节 蒸发浓缩法处理氯化钾型光亮镀锌废水	159
第五节 处理铵盐镀锌废水的一些方法综述	160
第九章 酸碱废水处理	162
第一节 电镀酸碱废水概述	162
第二节 碱性废水处理	165
第三节 酸性废水处理	172
第十章 混合废水处理	180
第一节 全化学法处理电镀混合废水	180

第二节	气浮法处理电镀混合废水	182
第三节	常温铁氧体永磁分离法	185
第四节	电解气浮法处理电镀混合废水	188
第十一章	电镀废气处理	191
第一节	电镀废气概述	191
第二节	废气处理工艺	194
第三节	氧化的废气治理方法	201
第四节	镀铬废气的净化	219
第十二章	电镀废渣的处理与利用	225
第一节	概述	225
第二节	电镀废渣的脱水处理	228
第三节	电镀废渣的利用	232
第十三章	污染治理设施的管理	238
第一节	前期管理	238
第二节	运行管理	243
第三节	改造与更新	246
第四节	奖惩	247
第十四章	电镀废水的常规监测	248
第一节	水质分析的基本知识和基本技术	248
第二节	金属的测定	251
第三节	非金属无机物的测定	264
附录(中华人民共和国国家标准摘录)	274	
I、生活饮用水水质标准	274	
II、农田灌溉水质标准	275	
III、渔业水质标准	277	
IV、地面水中有害物质的最高容许浓度	279	
V、工业废水最高容许排放浓度	282	
VI、居住区大气中有害物质的最高容许浓度	283	
VII、废气排放标准	285	

Ⅷ、最后清洗液的最大容许浓度290

第一章 概 论

电镀是金属的化学与电化学防护方法的发展。它是一种电化学过程，也是一种氧化—还原过程。通过这种过程，使金属或非金属的表面上沉积一层金属。

电镀作为一种主要的表面处理技术，被广泛应用在国民经济的各个生活和科学研究领域里，如机械、电子、仪表、航空、纺织及日用五金等工业。

迄今为至，电镀几乎都是在水溶液中进行，即使在非水溶液中进行电镀，如在乙醚溶液中镀铝，其前处理及后处理也离不开水。水是地球上生命存在的基本条件之一。人们赖以生存的自然环境中，水占有十分重要的地位。随着国民经济的发展，电镀生产中将排出大量有害废水、废气、废渣，加剧了对环境的污染，必须认真加以解决。对于每一个电镀工作者来说，保护环境，为子孙后代造福是义不容辞的责任。

第一节 电镀污染物的来源及其危害

电镀技术的发展，虽已有百余年历史，人们认识电镀工艺污染环境的严重性，则还是近二、三十年的事。从表面准备、电镀加工到电镀后处理的整个电镀工艺过程的每一个步骤，都有污染物产生，这些污染物通常以气、水、渣三种形态，即“三废”——废气、废水、废渣，进入周围环境。

一、电镀污染物的来源

(一) 废气

废气主要来自镀前处理的除油、浸蚀、镀铬、退镀等工艺过程，有有机溶剂挥发雾、碱雾、酸雾、铬酸雾等。

（二）废水

电镀工艺种类多，排放的废水种类也就多。通常按其所含主要有害成份可分为酸碱废水、含铬废水、含氰废水和重金属废水四类。

1. 酸碱废水

酸碱废水主要来自前处理的化学除油和电化学除油、化学浸蚀和电化学浸蚀、化学抛光和电化学抛光，以及发蓝、氧化、磷化、酸和碱性电镀液、多层电镀工序间的活化等工艺过程中的漂洗水。

2. 含铬废水

含铬废水主要来自镀硬铬和装饰铬、钝化、铝件的电化学抛光、铬酸氧化、金属刻蚀、镀层退镀、塑料件的粗化等工艺过程中的漂洗水。

3. 含氰废水

含氰废水主要来自氰化镀锌、镀镉、镀铜、镀锡、镀银、镀金、镀铜-锡合金、铜-锌合金、锌-铜合金、仿金电镀、氰化物退镀等工艺过程中的漂洗水。

4. 含重金属离子废水

含重金属离子废水主要来自镀铜、镍、铅等金属及合金工艺过程中的漂洗水。上述酸碱废水、含铬废水及含氰废水中也含有重金属离子。

除上述外，电镀废水还来自镀液的过滤、镀液的废弃和更新以及跑、冒、滴、漏、冲洗车间地面等的废水。

（三）废渣

废渣主要来自处理电镀废水后产生的沉渣，其次镀前处理的机械除锈产生的粉尘、清槽时的槽脚都属废渣类。

二、电镀污染物的危害

电镀“三废”进入周围环境，由于环境的容量与环境的自净能力都是有一定限度的。当进入的污染物超过了这个限度，使环境的组成或状态发生了变化，对人体健康、生物、器物及生态就会造成不良影响。

（一）电镀废气的危害

未经处理的电镀废气排入大气后，使空气受到了污染。被污染的空气对人体、植物和器物均有影响。

1. 对人体健康的影响

被污染的空气对人体健康的危害，主要通过三条途径：（1）呼吸道吸入；（2）消化道吸入（随水和食物）；（3）皮肤接触。其中以呼吸道吸入为最重要、最危险。在高浓度污染物的突然作用下，可造成急性重毒，甚至在短时间内死亡。在与低浓度污染物长期接触时，会引起慢性支气管炎、支气管哮喘、肺气肿，甚至引起肺癌等病症。电镀废气中某些污染物对人体健康的影响见表1-1。

表1-1 电镀废气中某些污染物对人体健康的影响

污染物名称	形态、色、嗅觉	进入人体方式	对人体的危害和症状
硫酸	无色、无臭、油状液体	吸入蒸气、皮肤接触	能刺激并腐蚀所有粘膜，引起上呼吸道灼伤及可能的肺部损害，侵蚀牙齿的珐琅质，对皮肤的腐蚀特别厉害
氯化氢	无色、有刺激臭味气体、发烟	吸入	对皮肤、粘膜有刺激作用，可引起呼吸道炎症

废气主要来自镀前处理的除油、浸蚀、镀铬、退镀等工艺过程，有有机溶剂挥发雾、碱雾、酸雾、铬酸雾等。

（二）废水

电镀工艺种类多，排放的废水种类也就多。通常按其所含主要有害成份可分为酸碱废水、含铬废水、含氰废水和重金属废水四类。

1. 酸碱废水

酸碱废水主要来自前处理的化学除油和电化学除油、化学浸蚀和电化学浸蚀、化学抛光和电化学抛光，以及发蓝、氧化、磷化、酸和碱性电镀液、多层电镀工序间的活化等工艺过程中的漂洗水。

2. 含铬废水

含铬废水主要来自镀硬铬和装饰铬、钝化、铝件的电化学抛光、铬酸氧化、金属刻蚀、镀层退镀、塑料件的粗化等工艺过程中的漂洗水。

3. 含氰废水

含氰废水主要来自氰化镀锌、镀镉、镀铜、镀锡、镀银、镀金、镀铜-锡合金、铜-锌合金、锌-铜合金、仿金电镀、氰化物退镀等工艺过程中的漂洗水。

4. 含重金属离子废水

含重金属离子废水主要来自镀铜、镍、铅等金属及合金工艺过程中的漂洗水。上述酸碱废水、含铬废水及含氰废水中也含有重金属离子。

除上述外，电镀废水还来自镀液的过滤、镀液的废弃和更新以及跑、冒、滴、漏、冲洗车间地面等的废水。

（三）废渣

废渣主要来自处理电镀废水后产生的沉渣，其次镀前处理的机械除锈产生的粉尘、清槽时的槽脚都属废渣类。

续表1-1

污染物名称	形态、色、嗅觉	进入人体方式	对人体的危害和症状
二氧化硫			下, 喉头感觉异常, 出现咳嗽、喷嚏、增哑、胸痛、呼吸困难、呼吸道红肿等症状, 造成支气管炎、哮喘病、肺气肿, 甚至死亡。与雾、飘尘等发生化学反应, 形成硫酸烟雾后, 引起的生理反应比二氧化硫大4~20倍
铬酸雾	棕色	吸入或皮肤接触	刺激鼻和皮肤, 引起皮炎、鼻中隔膜穿孔、咽喉炎、肺炎和癌症等

2. 对植物的影响

被酸雾污染的空气对植物的影响表现为三种情况: (1) 在高浓度下产生急性危害, 使植物的叶面产生伤斑或直接枯萎脱落; (2) 在低浓度长期影响下产生慢性危害, 使植物叶片褪绿; (3) 在低浓度长期影响下产生不可见危害, 即植物外表不出现受害症状, 但生理机能却受到了影响, 造成植物产量下降, 品质变坏。此外, 还能使植物生长减弱, 抵抗病虫害的能力降低。

对植物生长影响较大的空气污染物主要有二氧化硫、氟化氢、氮氧化物等气体。

3. 对器物的影响

被酸雾污染的空气对金属制品、油漆涂料、皮革制品、纺织品、橡胶制品及建筑物等的损害也是严重的。这种损害包括玷污性损害和化学性损害, 且一般是经过较长时间逐步显现出来的。为此, 位于电镀厂、点附近居民经常向当地环保部门反映电镀废气

续表1-1

污 染 物 名 称	形态、色、嗅觉	进入人体方式	对人体的危害和症状
硝 酸	无色、发烟、有刺激臭，腐蚀性液体	吸入蒸汽、皮肤接触	放出棕色烟雾，严重腐蚀皮肤，毒性类似二氧化氮
氟化氢	无色、有刺激性气味，强腐蚀性气体	吸 入、皮肤接触	直接接触时刺激、灼伤皮肤、粘膜，吸入时刺激鼻、喉，引起炎症，肺有增殖性病变。食入含氟的食品和水，会引起斑牙病和氟骨症
氰化氢	无色、有特殊臭味气体	吸 入、皮肤接触	易挥发，极毒，吸入中毒表现为喉痒、头痛、头晕、恶心、呕吐。严重中毒时心神不安、呼吸困难、抽搐甚至停止呼吸
二氧化氮	棕色、有刺激臭气味，在低温下为黄色液体 (N_2O_4)	吸 入	低浓度时引起呼吸道粘膜刺激症状，如咳嗽等；高浓度时，引起头痛强烈咳嗽、胸闷等，严重者出现肺气肿等。氮氧化物与碳氢化合物等发生光化学反应，形成光化学烟雾，使空气能见度降低，刺激眼睛，引起红眼病
二氧化硫	无色、刺激性气体	吸 入	对眼、鼻、喉和肺有刺激作用。在低浓度下造成呼吸道管腔缩小，粘液量声加，使呼吸道受阻；在较高浓度

(5) 酸、碱废水不仅改变水体的pH值,而且还大大地增加水中一般无机盐类和水的硬度。酸、碱与水体中的矿物相互作用产生某些盐类,这种水对人民生活、工业生产和植物生长均会产生不良影响。

电镀所产生的酸、碱废水往往还含有其它有毒物质,其危害性还要大些。

2. 含氰废水的影响

含氰废水是电镀废水中毒性较大的一种。由于氰根具有良好的络合、表面活性、活化性能,因而在镀铜、镀锌、镀铬、镀铜锡合金、镀铜锌合金、镀银、镀金及某些工件的活化、退镀等工艺中,都曾大量采用氰化物。随着无氰电镀的推广应用,电镀中氰化物的用量有了大幅度减少。但由于氰化镀液的优越性,如镀层细致,分散能力及均镀能力好及镀液稳定等,故在某些单位、某些镀种上仍然在使用氰化物。据统计日本氰化物镀锌占镀锌总量的50%,我国为27.5%,因此,含氰废水依然存在。

氰化物是剧毒物质,人体对氰化钾的中毒致死量为0.25g(纯的氰化钾为0.15g)。废水中的氰化物,即使呈络合状态,当诱液呈酸性时,也会成为氰化氢气体逸出。氢氰酸和氰化物能通过皮肤、肺、胃,特别是从粘膜吸收进入体内。氢氰酸能与活细胞内的 Fe^{3+} 络合,特别是和含铁呼吸酶结合后,即可使全部组织呼吸麻痹。对呼吸中枢有极短时间的刺激,也可能迅速使之麻痹。若尚未引起呼吸麻痹及心脏停止跳动,利用自然呼吸或 H_2 呼吸,及时排出氢氰酸,即可恢复正常呼吸。氢氰酸作用时间越长,对呼吸酶的损害越大,恢复正常呼吸也就越困难。

高等动物的氰化物中毒症状也有共同之处,即最初呼吸兴奋,经过麻痹、横转侧卧、昏迷不醒、痉挛、窒息、呼吸麻痹,最后致死。

含氰废水对鱼类也有很大毒性,当水中含氰重达0.3~0.5mg/L时,便可使鱼致死。氰对其它水生生物也具有毒性。

使家用电器生锈、金属门窗被腐蚀、玻璃镜发黑、被服蚊帐因长期侵蚀而损坏等现象。

（二）电镀废水的危害

电镀废水就其排放总量而言，比造纸、石油化工、印染、纺织等要少得多。但是由于电镀厂、点分布面广，废水中所含有毒物质种类多，其危害性是较大的。未经处理的电镀废水排入河道、池塘，渗入地下，使地面水和地下水中原有物质组成发生变化，而且污染物还参与能量和物质的转化及循环过程。当水中污染物超过允许浓度时，就破坏了水体原有用途，甚至危及原有的生态系统。

水体遭到污染，对居民健康、工农业生产和鱼类、水生物等自然环境都能造成危害，危害的程度则取决于废水中污染物的浓度、特性等多种因素。现将几种主要电镀废水对环境的影响分述如下：

1. 酸、碱废水的影响

酸、碱废水是电镀废水中排放量最大的一种，理想的水其pH值应接近7，实际上pH值在6.5~8.5之间均被认为是中性水。未经处理的电镀废水一般总是偏离中性的，有时甚至偏差很大，这类废水直接向外排放，将会造成如下后果：

（1）腐蚀下水管道及地面或地下构筑物；

（2）废水排入江、河、湖、塘中，使水体pH值发生变化，消灭或抑制微生物的生长，妨碍水体自净能力；

（3）酸、碱废水排入农田，会破坏土壤的团粒结构，影响土壤肥力及透气性、蓄水性，影响农作物的生长。酸、碱性过强的土壤，对植物的生长都有害。

（4）酸、碱废水排入渔水体，会影响鱼类正常生长。渔业水体中pH值一般认为不应低于6或高于9.2。因为pH值为5.5时，鲑鱼就不能生存；pH值为5时，某些鱼的繁殖率下降，某鱼类死亡；pH值低于5时，一般鱼类死亡。