

类别 译文

编号 34

年月 1981.10

环 境 保 护 情 报 资 料

国外 1978.1979 年度

电镀与含氟废水文献简介

北 京 市 环 境 保 护 研 究 所

类别 译文
编号 34
年月 1981.10

环境保护情报资料

国外1978、1979年度

电镀与含氰废水文献简介

北京市环境保护科学研究所

1978年国外电镀和含氰废水处理文献简介

法 规

美国环境保护总署公布了有关电镀业向公共污水处理设施排放废水的预处理标准〔1〕。在所颁布的文件中介绍了应用目前可用的最佳实用控制技术减少排水量可达到的程度。但没有论及城市污水处理系统需要深入额外处理的问题。标准的适用范围为各种独立工作车间的基本作业线，包括金属加工工艺、各式印花电路板的单独制造以及制造某些调整工序使用的其它截留装置。所规定的污染物质包括有：镉、铅、铬、铜、镍、锌、银、氰、总悬浮固体和 pH 值等。有关电镀业推荐标准的经济分析已在1977年12月份颁布的文件中提出了〔2〕。

生物领域的研究

Foster和Bates〔3〕介绍了电镀废水中铜对Muskingum河贝类毒性研究的成果。作者认为这类废水的毒效很明显，在距排放口5公里范围内贝类的死亡率达60%。

Kimball等〔4〕讨论了不同浓度的氰酸对蓝鳃鱼（*Lepomis macrochirus*）的毒性，研究了残存率、生长、产卵和卵的孵化率等的长期毒效后果。Raef等〔5〕研究了氰化物同葡萄糖及无机性缓冲剂某种基质的化学反应和氰化物在微生物固体的吸附作用。该作者在一文献〔6〕中介绍了在含葡萄糖的微型曝气发酵器内氰化物被

缺营养的、已适应的、异相的培养基所新陈代谢的程度的研究工作。
在这项研究中使用的氰化物初浓度为 10 毫克/升。

检 查 分 析 方 法

Barton 等〔7〕提出了有关对合成与实际焦化厂废水所含简单与与铈合氰化物各种分析方法的对比，并推荐几种方法改进其中某些方法的准确性。Corneo〔8〕对用于检测氰化物络合物的几种金属指示电极进行了对比，并报导每种电极对废水中和处理时的差异。讨论了在工艺控制中分析的主要职责。

新 工 艺 设 备

Tarjanyai 和 Strier〔9〕申请了一种电解质电池的专利，借溶液中的 Cl^- 和氰化物离子能将氰化物氧化破坏至少按重量计的 5%。Bishop 和 White〔10〕提出的电解法专利当含 Ni^{2+} 时氧化氰化物的效率最高。Sakurai (樱井)〔11〕提出的电解法专利是专门为从废水中分两步去除铜、铬、铅、汞、锌、锰和镉等金属的氰化络合物，先逆转电极的极性，促进形成铁酸盐和磁铁矿，则各种金属被磁铁矿所吸，随后往氧化的氰化物沉淀成铁酸盐。

Yoshimura (吉村) 等〔12〕讨论了氧化氰化物时利用填充有活性碳颗粒的隔膜电池还原废水中 Cu^{2+} 的问题。Tobitani (飛谷) 和 Shiraiishi (白石)〔13〕提出了的专利可使含氰化络合物的废水以较快的流速通过电池组合，该电池组合是用许多阴、阳极频繁交

替法设计的。

Bernat〔14〕提出了一项电渗析装置的专利，用它借阳极氧化作用可去除废水中的氟离子。Satee〔15〕通过一些技术分析，认为电渗析是一项可行的控制电镀工业污染物的取代方法。

Tuznik〔16〕讨论了使用有机性填加剂促进电镀冲洗废水中金属沉淀的问题。Iwase(岩濑)等〔17〕提出了一项多级工艺的专利，经过投加铁化合物和调节 pH 值处理后可使电镀和其它工业废水中的各种金属沉淀出来。Tanaka(田中)和Takahashi(高桥)〔18〕提出的专利采用投加高分子混凝剂沉淀法去除各种金属氰化络合物。Nawafune(蛭船)等〔19〕讨论了沉淀电镀废水中的铜离子问题，认为经电解质法所产生的铜沉淀物含水分低，过滤效率高。而且回收铜简易，经济合算。Wing等〔20〕讨论了非溶解性淀粉昔原酸盐对于去除铜腐蚀剂和电解冲洗废水中铜的效能。

成套设备运转

Kiezkowski和Jackson〔21〕讨论了波兰电镀业面对的某些废水问题，以及由于该国电镀业的突飞发展，对该工业的某些新发展趋势的要求。

Marino〔22〕讨论了电镀业采用密闭环流系统到1983年达到污染物零排放时在技术上和经济上的可能性与现实性。作者简介了其成本费用并讨论了其增高的原因，另外还介绍了废水处理与重复利

用系统。另据一调查文件〔23〕讨论了采用资源回收装置的各种好处，并介绍根据回收的实践经验确能促进电镀厂节省药剂，并消除或者至少降低为使废水重金属含量符合规定的排放限值所需化学处理费用。作者并介绍了若干厂某些类型回收设施回收费用的下降情况。

Cadotte等〔24〕介绍了另一份调查报告，据称只需调换一下回收系统的镍阴极就能降低镍盐的消耗量，所需调换费的偿还期少则2个月多至2年。结论认为冲洗水的污染物虽然在密闭循环系统中集结形成问题，但是经净化处理完全可以控制。

Hall等〔25〕介绍了某些可以采用的方法的讨论，另外还包括控制冲洗用水的先进技术，目的全是降低排放污染物。据称回收电镀液所节省下来的费用仅需1年的时间即可将回收设备投资费用抵还。Yeats〔26〕讨论了二级离子交换系统，用它可以深入净化经化学处理和过滤后的电镀废水。

Burkhardt〔27〕对来自电镀各种工序中回收水和有用原料提出几项设计建议方案，设计目的是改进电镀工序的水平衡并防止因废水排放而引起的污染。

Ayasawa(綾泽)等〔28〕提出了一项采用过滤、电渗析、沉淀和离子交换各项技术的电镀废水处理的成套设备专利。Sakata(阪田)〔29〕所提出的专利是根据制止含氰废水泄漏的要求而改进设计的。Bernardinello〔30〕介绍了一种借控制浴浸、冲洗和滴定时间降低冲洗水含盐浓度的方法。冲洗水即可达到脱盐，并可用

脉动滤床法获得再生。

污 泥 处 理

Sasaki(佐佐木)[31]所提专利的处理电镀污泥方法是先用硫酸和有机性絮凝剂,随后再过滤回收有用金属。Lancy和Steward[32]讨论了填地和烧弃两处置污泥的选择方案,还评述了“资源保护与回收法案(Resource Conservation and Recovery Act)”,因该法对处置废渣、废水中各种金属的方法学全具有影响作用。在讨论中均提及到隔离填地的设计与操作管理问题。

Oyama(尾山)等[33]介绍了将氰化络合物固化在波特兰水泥中,再试图提取不同金属的试验结果。证明防止金属溶出取决于污泥的 pH 值和浓度。Shimotori(下鳥)等[34]提出了一项专利,介绍用水泥、硫酸亚铁和石灰同污泥混合搅拌将含氰化物污泥固化的方法,氰化物便被固定在所结成的硬块内。

无 氰 电 镀

Fujishiro(藤城)等[35]研究了投加各类有机物质对控制镀锌的厚度和光泽度所起的效应。Kawabata(川端)[36]发现降低氢氧化钠浓度时对无氰镀锌部件的光泽度并无影响作用。Francisco等[37]推荐了几种浴液添加剂,用它可以提高无氰镀锌的质地。

Fairweather[38]讨论某些非传统的镀锌工艺的优缺点。

包括调整电镀各种操作方法。如无氰浸浴等。

(译自“JWPCF”, 1979, Vol. 51, No. 6, P.1398~1401
孙葆望, 1981. 10. 15)

参考文献共38条附后。

国外1979年度电镀与含氰废水文献简介

美国某些电镀工作者认为有关氰化物和铬的预处理暂定最终标准应予以重新考虑。美国环境保护总署应这种请求临时中止电镀业的“暂定最终法(Interim Final Regulation)”。

美国环境保护总署公布了按电镀污染点源分类改进现存实际污染源预处理标准文件的最终草案〔2〕。污染源排放点按生产量大小可区分为两大类，第一种，如表1所示，所建议的电镀厂废水向城市污水处理厂排放的预处理标准是以污染物浓度表示的。但是若电镀厂回

表1 推荐的预处理标准

污染物或污 染物特性	预处理标准(毫克/升)		小厂 ^① 的预处理标准(毫克/升)	
	任意一天的 最高限值	连续30天日平均 不得超过的限值	任意一天的 最高限值	连续30天日平均 不得超过的限值
CN, 可修改的			5.0	1.5
CN, 总的	0.8	0.23		
Cu	4.5	1.8		
Ni	4.1	1.8		
Cr, 总的	7.0	2.5		
Zn	4.2	1.8		
Pb	0.6	0.3	0.6	0.3
Cd	1.2	0.5	1.2	0.5
总金属 ^②	10.5	5.0		
Ag ^③				

注：①“小厂”表示电镀工业废水日排放量不超过3.8万升的电镀厂

②“总金属”表示Cu、Ni、总Cr和Zn的浓度总和

③银的预处理标准仅适用于镀金属前的分类B项

收电镀溶液，执行节约用水，而每日废水排放量仍超过3·8万升时，则按如表2所示的以总排放量标准计。受限制的工厂若与所排入的公有污水处理厂事前达成协议也可用前述的以浓度计的标准代替后述的以总排放量计的标准。

表2 选择性总排放量预处理标准

污染物或污染物特性	预 处 理 标 准 (毫克/米 ² 工作面积)	
	任意一天的最高限值	连续30天日平均不得超过的限值
CN ₂ 总量	29	9
Cu	176	70
Ni	160	70
Cr	273	98
Zn	164	70
Pb	23	12
Cd	47	20
总金属 ^①	410	195
Ag ^②	47	20

註：①“总金属”表示Cu、Ni、总Cr和Zn的浓度总和

②银的预处理标准仅适用于镀金属前的分类B项

表3所示的是第三种排放限制方案，其中用总悬浮固体(TSS)的检测数据代替Cu、Ni、Cr和Zn的数据。本方案为那些废水处理设施运转得很好的处理厂提供了减轻检测负担的条件。必须遵照以下规定执行：废水中不得含有强螯合剂，如氰化物、氨、EDTA、四

表3 选择性预处理标准

污染物或 污染物特性	预处理标准 (毫克/升)	
	任意一天的最高限值	连续30天日平均不得超过的限值
CN, 总量	0.8	0.23
Pb	0.6	0.3
Cd	1.2	0.5
总悬浮固体 (TSS)	20.0	10.0
pH 值	在 7.5 至 10.0 范围内	

氧化物、羟乙二胺四醋酸 (HEDTA)、氮川三醋酸 (NTA) (以及其它聚羧酸型螯合物); 降低六价铬; 全部废水用生石灰或熟石灰中和处理。

最终法案的准则经联邦注册 (Federal Register) [3] 杂志 9 月 7 日公布后将于 1979 年 10 月 9 日起生效, 遵守日期定为 1982 年 10 月 13 日。Steward [4] 评述了对电镀废水处理经济分析的假设。内容包括: 设备安装费应占设备售价的比例、废水输导设施费、防止水质突变的调节池的修建、操作管理维修与药剂费、污泥的处置费等; 选用电化学法处理时, 进水六价铬浓度以不超过 5 毫克/升最经济; 列举若干降低处理费措施后认为其中降低酸浸损耗是主要的, 办法是在镀槽出口前设若干喷咀和在作业线上设回收池; 分析回收的经济收益时, 除不同设备本身费用外, 还有很多因素应予以考虑, 如膜的使用寿命、浴槽洗净频率、抛光剂之类的特殊药剂的用

量、损耗及其净化等。Murphy〔5〕讨论了决定性准则的要点。内容有自动检测要求、反意外事故的措施和为电镀工人提供消除进水“不洁”的可靠性设施。另外评论准则的文章〔6〕还提到法案给经济带来的影响。

操作经验与节约资源

Biener〔7〕讨论了密执安州 Grand Rapids 城的电镀厂实例。由于遵守该城的法令规定，污水所含重金属虽然降低了，然而污泥的搬运费由每立米 5.28~6.60 美元增加到约 34.35 美元。由于执行预处理政策，城市污泥已经更适用于施加在土地，若污泥的金属含量继续下降，处理厂的工作必会为城市部门满意。

Roy〔8〕介绍了直接蒸发酸洗废水的方法，既简易又省钱。蒸发的水蒸汽冷凝水可供电镀冲重复利用。冷却液回流到加热废液，如此反复进行。浓缩后的废液金属含量增高后也可回流至镀槽重复利用。从而达到大量减少排污的效果。据一实例显示，从含 Ni 酸洗废液中至少可回收 Ni 85%，设备总费约为 8,000 美元，每月回收的 Ni 约值 2,500 美元，而且也不排放冲洗废水了。

Hall 等〔9〕介绍了对 9 个电镀厂有关冲洗和回收利用的调查情况。对含氰、含铬冲洗废水应单独分别进行氧化、还原处理，然后与含酸、含碱废水混合，氰被破坏，铬由六价还原成三价，废水所含重金属被反应成非溶性金属氢氧化物，经固液分离除掉沉渣。降低排

污量的主要措施是：(1)采用多级冲洗技术减少用量；(2)回收冲洗废水中的重金属供电镀槽重复利用。回收方法有蒸发法、离子交换法、反渗透、超滤、电化学等法，各有利弊，取决于废水的特点，如废水浓度、温度、酸碱度等。回收 Ni 较易、氰化锌较难。回收设备的修建费最短只用一年即可从回收利用中偿还，尔后就全是收益了。在另一份类似的报告中〔10〕并按回收金属类别、回收方法及其设备类型、月运转费、月节省费、回收设备费偿还期、回收设备费占电镀设备费的比重等讨论回收利用的收益问题。

Mohler〔11〕讨论了有关多级冲洗法的使用、操作限制以及工艺的经济问题。Yost 和 Scarfi〔12〕对在 pH 值变化和含氰化物、硫酸盐等不同条件下有关铜溶解度问题进行了研究。讨论了所得数据的实质性，认为沉淀前先将含铜、含镍废水混合可降低处理废水的含铜浓度。

Luthy 等〔13〕介绍了煤气化加工时含氰化物和硫代氰酸盐废水的来源，论述了液态 SCN 的可能形成途径，并推荐了一种能解释 CN^- 与多硫化合物 S 及 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 相反应的实验模拟。

Mazzeo 和 Holcombe〔14〕提出了调查研究结果，指出电镀中的能源主要是在低温下消耗的，因此可以利用太阳能，讨论了应用太阳集热器代替电加热并介绍其生产制造的厂商。

设 备 工 艺

Ogasawara (小笠原) 和 Okawa (大川)〔15〕提出了一项专利，使

电镀废水顺序滤过离子交换剂、活性碳和不同离子交换剂，去除其中的氰化物和重金属。Kanesashi(金差)和Moriyama(森山)[16]申请的专利是先用碱性亚氯酸盐处理，再从中性阴离子交换床滤过，去除废液中的氰化合物。

Norris[17]的专利是用装有定向咀的环流装置，使废液在两电极间流动，去除失效电镀溶液中的重金属。Rolf和Ehrich[18]所投的西德专利提出在含重金属 PH 值升高达10的废液中投加还原剂后，使各种重金属变成络合盐类，并沉集在金属表面上。

Bornovolokov和Pushkarev[19]在苏联专利中提出一项电混凝法，该法是在若干池内装在钢电极，经试验可去除电镀废水中的Cr、Cu、Zn和Ni。

Kreichelt[20]介绍了主要由垂直管蒸发器、汽—液分离器、冷凝器、真空泵和离子交换器组成的成套设备，处理电镀冲洗废水。经浓缩后电解质可回流到电解槽重复利用，冷凝水又可供电镀冲洗重复利用，既可节省药剂和用水，又可促使排污量降至接近零的程度。文中并着重讨论了垂直立管蒸发器对回收电解质所起的主导作用。Mizumoto(三本)[21]的专利提出了从溶液中滤除金属沉淀的工艺。Maeda(前田)[22]的专利提出将废水、废渣混合搅拌，使固体含量占20~80%，再投加CaO、MgO、FeSO₄、Fe₂SO₄中的一种或几种药剂，把 PH 值调节到1~10之间，然后混入硅酸铝或其它盐及波特兰水泥搅拌或糊状，混合比为100:(50—150):(30—100)。

最后加1—10倍重量的沥青在100℃温度下加1—2公斤/公分²压力处理结成固体。比如每百公斤含氰电镀废水用CaO将pH值调到10,再用Cl调到7.5,在80℃温度下加30公斤波特兰水泥和6公斤沥青混合搅拌,冷却后即形成固体,从此氰离子不再因水浸而溢出。Mitsubishi(三桥)[23]的专利提出了籍降温减少溶液中铬的措施。

Nobuhara(野部原)[24]的专利介绍用流动床燃烧炉焚烧污泥的工艺,焚烧中重金属固着成颗粒,经旋流器收集后,再回流,最后与流动床内的砂粒相熔。

降低氰化物浓度及其检测法

Egekeze和Oehme[25]讨论了采用电位计法测定生物物质中的氰化物,此法虽可消除硫化物的干扰,但准确性因曝气率、蒸馏温度和醋酸铅浓度等而异。Arai(荒井)和Hirata(平田)[26]的专利介绍一种含有Pb、Bi、Mn和Fe的珠状脱硫剂,若分析含氰化物0.1毫克/升、硫化物10毫克/升的废水,经该剂预处理过的显示出含氰化物浓度为0.14毫克/升,而未经预处理过的则为10毫克/升。

Iwamoto(岩本)等[27]在日本专利中介绍一种检测溶液中含氰化物和硫化物浓度的离子选择性电极法,有效测定范围为10至150毫克/升。Zhu(朱)等[28]提出采用未冷蒸汽原子吸收分光光谱法检测氰化物,测定范围为0— 4×10^3 毫克/升。该法是

根据于比尔 (Beer) 定律, 取决于一种稳定的汞—氰化物络合物的形成。Montiel〔29〕讨论了利用间接原子吸收分光光谱测定法检测混浊的或有颜色的废水中的 1~100 毫克/升浓度的氰酸盐, 先使形成吡啶—铜—氰酸盐络合物, 用丙酮萃取后, 再测铜的浓度, 从而把氰化物浓度推导出来。

Yabe (矢部)〔30〕的专利介绍采用离子交换法去除废水中的氰化物, 将电镀废水连续滤过弱碱性和强酸离子交换树脂后即可去除其中的氰化物及金属离子。Yoshii (吉井) 和 Nakagawa (中川)〔31〕在专利中介绍的紫外线、曝气和投加氧化剂联合处理法可使氧化物浓度经 50 个小时处理后由 50 降至 5 毫克/升。Ikuno (生野)〔32〕的专利也介绍采用紫外线降低废水中的氰化物浓度, 氰化物起初是电解槽释出的, 又在滤池中吸收, 来自冲洗滤池的冲洗水用紫外线照射处理, 排放前往往还要加次氯酸钠 (NaClO) 混合搅拌。

生物毒理学研究

Broderius 和 Smith〔33〕用胖头鲮鱼和虹鳟鱼进行了若干种毒理模拟试验, 结论认为对金属氰化物各类有毒物质来说, 各项毒物的亚致死复合作用不能根据目前水平的模拟表达出来。Dixon〔34〕对虹鳟鱼同各种不同浓度的 Cu、CN 和 As 暴露时所起的影响进行了研究, 发现实际临界适应浓度可根据半致死浓度与各控制组对比即可得出。Smith 等〔35〕对 7 个品种的鱼和两种无脊椎动物用动力穿

流法进行了氰化物急性与慢性毒理生物试验，对鱼类卵和精子等的试验结果也有所报导。Murachi (村治)等〔36〕对在水温增高下氰化物对鲤鱼毒性增高进行研究，报告了各不同组织中的氰化物浓度。Ruby等〔37〕研究了氰化物对虹鳟鱼睾丸组织的影响，从性质来说这是一项组织学方面的研究，说明只要短时间暴露于氰化物就将永久性地降低不同品种鱼的繁殖能力。

Manzoku (茨粟)等〔38〕报导将含氰化物500毫克/升的废水同5种微生物混合搅拌1小时后浓度可处理降至1毫克/升。

(孙葆堃译自“J. WPCF” 1980, V. 52, No. 6,
P. 1451~1455)