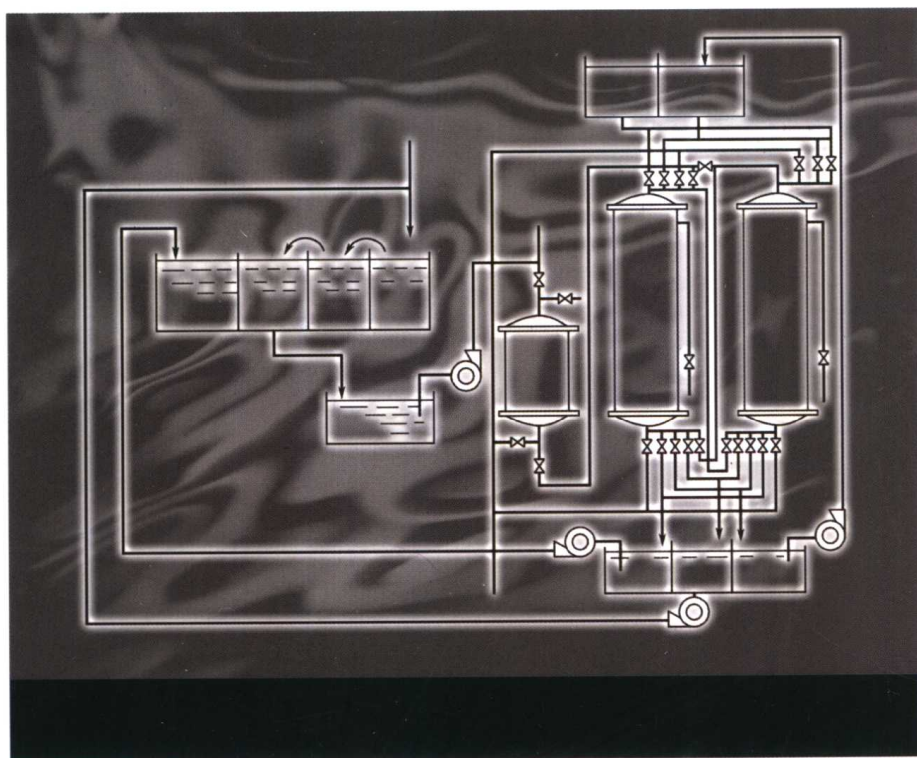


孙 华 主编 李 梅 刘利亚 副主编

涂镀三废处理 工艺与设备



Chemical Industry Press



化学工业出版社
工业装备与信息工程出版中心

涂镀三废处理 工艺与设备

孙 华 主编

李 梅 刘利亚 副主编



化学工业出版社
工业装备与信息工程出版中心

· 北 京 ·

内 容 提 要

本书系统地介绍了涂镀三废的来源与危害,涂镀件的清洗方法,涂镀废水处理基本原理与设备,前处理废水、电镀、涂装废水处理工艺,并结合工程实例对含铬、氰、重金属离子等部分废水处理工艺进行了重点介绍。同时还介绍了废水处理站设计,涂镀废气、污泥的处理工艺与设备,给排水及纯水制备,涂镀清洁生产等内容。

本书以涂镀三废处理工艺和设备为主,兼顾基本理论,将涂装、电镀、化学镀的三废处理工艺与设备有机结合在一起,内容系统,重点突出。

本书可作为从事涂装、电镀、化学镀和“三废”处理等工艺的研究、设计、操作及管理的技术用书,也可作为大专院校材料科学与工程、环境工程及相关专业的教学用书。

图书在版编目(CIP)数据

涂镀三废处理工艺与设备/孙华主编. —北京:化学工业出版社, 2006. 2
ISBN 7-5025-8204-5

I. 涂… II. 孙… III. 涂镀-废物处理 IV. X781.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 006088 号

涂镀三废处理工艺与设备

孙 华 主编

李 梅 刘利亚 副主编

责任编辑:任文斗

文字编辑:李玉峰

责任校对:洪雅姝

封面设计:尹琳琳

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
工业装备与信息工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询:(010)64982530

(010)64918013

购书传真:(010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市东柳万龙印装有限责任公司装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 17¼ 字数 429 千字

2006 年 3 月第 1 版 2006 年 3 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8204-5

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

京化广临字 2006—04 号

前 言

涂装、电镀和化学镀是对材料进行保护、装饰并获得某些特殊功能的表面处理技术。由于在涂镀工业中使用了大量的酸、碱、重金属溶液，在涂镀过程中产生了大量有毒、有害的废水、废气和废渣，给环境和人体健康带来了严重危害。因此对涂镀“三废”必须进行认真处理，减少其对环境的污染，以实现工业的可持续发展。

本书系统地介绍了涂镀三废的来源与危害，涂镀件的清洗方法，涂镀废水处理基本原理与设备，前处理废水、电镀、涂装废水处理工艺，并结合工程实例对含铬、氰、重金属离子等部分废水处理工艺进行了重点介绍。同时还介绍了废水处理站设计，涂镀废气、污泥的处理工艺与设备，给排水及纯水制备，涂镀清洁生产等内容。

本书可作为从事涂装、电镀、化学镀和“三废”处理等工艺的研究、设计、操作及管理人员的技术用书，也可作为大专院校材料科学与工程、环境工程及相关专业的教学用书。

本书共13章。山东建筑工程学院的孙华编写第1章，第2章，第5章，第6章的6.2节、6.3节、6.4节，第10章，第13章。李梅编写第3章，第9章的9.1节、9.2节。王玥编写第4章，第11章。冯立明、石磊编写第7章的7.4节、7.5节。济南半导体元件实验所的刘利亚编写第6章的6.1节，第7章的7.1节、7.2节、7.3节，第9章的9.4节。李诗彬编写第9章的9.3节，第12章。山东双力集团股份有限公司的贺红梅编写第8章。全书由孙华统稿，山东建筑工程学院的石金声教授主审。

参加本书编写工作的还有李云霞、杨燕奎、郑培学、韩廷华、王泽波、张春玲、姜芳、顾金花、李红伟、傅琳霞等。

本书在编写过程中，参阅了国内大量的经典论著，在此表示感谢。由于作者水平有限，书中不妥之处在所难免，恳请读者批评指正，提出宝贵意见。

编 者
2006年1月

目 录

第 1 章 涂镀废水的来源、性质和危害	1
1.1 涂镀废水的来源	1
1.2 涂镀废水的性质和分类	3
1.3 涂镀废水的危害	3
1.3.1 酸、碱及其盐类	3
1.3.2 含氟废水	4
1.3.3 含铬废水	4
1.3.4 含重金属废水	5
1.3.5 废水中的其他毒物	6
第 2 章 涂镀件的清洗	10
2.1 清洗方法的分类和流程	10
2.1.1 清洗方法的分类和名称	10
2.1.2 清洗方法的流程	11
2.2 水清洗理论计算方法及实际应用	16
2.2.1 水清洗的基本原理	16
2.2.2 水清洗的理论计算方法	18
2.2.3 水清洗的实用计算方法	23
2.3 逆流清洗系统的设计	24
2.3.1 逆流清洗工艺流程对涂镀工序的基本要求	24
2.3.2 各类逆流清洗方法的适用条件	25
2.3.3 设计参数的选择	25
2.3.4 清洗槽设计	26
2.3.5 逆流加喷淋清洗系统	28
第 3 章 涂镀废水处理原理与设备	30
3.1 物理法	30
3.1.1 重力分离法	30
3.1.2 过滤分离法	34
3.1.3 离心分离法	35
3.1.4 气浮分离法	36
3.1.5 活性炭吸附法	37
3.1.6 蒸发法	40
3.2 化学法	42
3.2.1 中和法	42
3.2.2 化学沉淀法	43
3.2.3 氧化还原法	48
3.3 物理化学法	50
3.3.1 电解法	50
3.3.2 离子交换法	53
3.3.3 反渗透法	66
3.3.4 超滤法	72
3.3.5 电渗析法	76
3.4 生物法	81
3.4.1 废水好氧生物处理法	81
3.4.2 废水厌氧生物处理法	84
第 4 章 前处理废水处理工艺	87
4.1 酸、碱废水的处理	87
4.1.1 碱性废水的处理	88
4.1.2 酸性废水的处理	91
4.2 含油废水的处理	94
4.3 磷化废水处理	98
4.3.1 混凝沉淀法除磷	98
4.3.2 磷化废渣排除与利用	100
4.4 含有机溶剂废水的处理	101
第 5 章 含铬废水处理工艺	104
5.1 离子交换法	104
5.1.1 处理工艺	104

5.1.2	工艺流程	105	5.3.3	钡盐法	122
5.1.3	几种离子交换柱的组合	109	5.3.4	铁氧体处理法	124
5.2	电解处理法	113	5.3.5	硫酸亚铁-石灰法	128
5.2.1	铁板电极电解法	114	5.4	活性炭吸附法	129
5.2.2	铁屑(铁粉)内电解处理法	118	5.4.1	基本原理	129
5.3	化学法	119	5.4.2	工艺流程	130
5.3.1	亚硫酸盐还原处理法	120	5.4.3	工艺条件和参数	130
5.3.2	二氧化硫还原法	121	5.5	间歇逆流一蒸发法	131

第6章 含氰废水处理工艺与设备——134

6.1	碱性氯化法	134	6.2.3	工艺条件和参数	141
6.1.1	处理工艺	135	6.3	臭氧处理法	142
6.1.2	工艺流程	136	6.4	二氧化氯法	143
6.1.3	工艺条件和参数	138	6.4.1	二氧化氯的性质	143
6.2	电解氯化法	140	6.4.2	二氧化氯的制备	144
6.2.1	处理工艺	140	6.4.3	二氧化氯协同氧化剂破氰工艺	145
6.2.2	工艺流程	141	6.4.4	工艺条件和参数	145

第7章 其他重金属离子废水的处理及回收——147

7.1	涂镀重金属离子废水处理	147	7.3.1	含金废水的回收	160
7.1.1	含镍废水处理	147	7.3.2	含银废水的回收	161
7.1.2	含铜废水处理	150	7.3.3	含铜废水的回收	163
7.1.3	含锌废水处理	154	7.4	化学镀废水处理	165
7.1.4	含镉废水处理	156	7.4.1	化学镀镍废水	165
7.2	涂镀混合废水的处理	158	7.4.2	化学镀铜废液再生及处理	170
7.2.1	处理工艺	158	7.5	涂镀废水的综合化学处理	171
7.2.2	工艺条件和参数	159	7.5.1	全化学法流程	172
7.3	贵重金属的回收	160	7.5.2	电镀综合废水处理实例	173

第8章 涂装废水处理工艺——178

8.1	电泳涂装废水	178	8.2	喷漆废水	181
8.1.1	电泳涂装废水的特性及处理方法	178	8.3	涂装废水处理实例	181
8.1.2	超滤法	179	8.3.1	某涂装车间废水处理	181
8.1.3	混凝法	180	8.3.2	某专用汽车公司涂装线废水处理	183
8.1.4	生物处理法	180			

第9章 废水处理站设计——188

9.1	设计的一般程序	188	9.2.2	废水处理站的位置选择	191
9.1.1	设计原则	188	9.2.3	废水处理工艺流程的选定	191
9.1.2	设计步骤	188	9.2.4	废水处理站的布置和设施	194
9.1.3	废水处理方案的确定	190	9.3	废水处理站通用设备	195
9.2	废水处理站的工艺及设备设计	191	9.3.1	水泵	195
9.2.1	废水处理站组成部分	191	9.3.2	液体流量计	196

9.3.3 管道及阀门	197	站的设计	199
9.4 废水处理站设计实例	199	9.4.2 某电镀厂废水处理站设计	203
9.4.1 某摩托车发动机有限公司废水处理			
第 10 章 涂镀废气处理工艺与设备	209		
10.1 涂装废气处理	209	10.2.3 氰化物废气的处理	219
10.1.1 涂装废气来源	209	10.2.4 氮氧化物废气的处理	219
10.1.2 废气的排放控制	210	10.3 废气的除尘	220
10.1.3 涂装废气的处理方法	211	10.3.1 旋风除尘器	220
10.2 电镀废气处理	218	10.3.2 脉冲袋式除尘器	221
10.2.1 铬酸废气的处理	218	10.4 涂镀废气处理实例	222
10.2.2 三酸废气的处理	219		
第 11 章 涂镀污泥的处理与利用	224		
11.1 涂镀污泥来源、种类和性质	224	11.2.3 污泥焚烧热解资源化利用	229
11.2 涂镀污泥处理方法	225	11.3 涂镀污泥的安全处理与综合利用	230
11.2.1 污泥的浓缩	225	11.3.1 涂镀污泥的安全处理	230
11.2.2 污泥的脱水	226	11.3.2 涂镀污泥的利用技术	231
第 12 章 给排水及纯水制备	233		
12.1 给排水	233	12.2 纯水制备	237
12.1.1 给水系统的分类及给水方式	233	12.2.1 天然水的杂质	237
12.1.2 涂镀工艺给水	233	12.2.2 纯水制备系统设计	238
12.1.3 车间用水量	236	12.2.3 纯水制备设计实例	244
12.1.4 车间排水量及排放标准	236		
第 13 章 涂镀三废处理与清洁生产	247		
13.1 涂镀工业推行清洁生产的必要性	247	13.2.2 循环利用和再资源化	254
13.1.1 什么是清洁生产	247	13.2.3 减少污染物的带出与节水	255
13.1.2 涂镀三废污染状况	247	13.2.4 多元组合技术和社会化治理	256
13.1.3 涂镀三废处理发展阶段	249	13.3 电镀清洗水的无排放技术——逆流清洗	
13.1.4 推行清洁生产, 实现可持续		闭路循环系统	256
发展	250	13.3.1 电镀清洗闭路循环系统的设计	257
13.2 涂镀工业清洁生产的途径	251	13.3.2 电镀清洗闭路循环系统的实用	
13.2.1 源削减	252	类型	258
附录 《污水综合排放标准》(GB 8996—1996) 摘录	262		
参考文献	267		

第 1 章 涂镀废水的来源、性质和危害

涂镀工艺包括电镀、涂装、化学镀、阳极氧化、磷化等，由于在涂镀过程中使用了大量的酸、碱、重金属溶液，甚至包括镉、氰化物、铬酐等有毒、有害化学品，因此产生了大量的有害、有毒的废水、废气和废渣。据不完全统计，我国涂镀工业每年排放约 40 亿吨含重金属废水，5 万吨含重金属废渣，3000 万立方米酸雾。涂镀行业产生的“三废”给社会环境和人体健康带来严重危害。我国政府与企业投资数百亿元，不断治理涂镀污染，已取得巨大成效。但是还有一些涂镀厂点对于治理“三废”污染不够重视，管理不严，治理不够科学，以至于排放不能达标，污染不能解决。

21 世纪是环保的世纪，又是高科技的世纪，涂镀行业必须不断地提高科技含量和消除对环境的污染，走可持续发展的道路。要防止环境污染，必须从污染源着手，把污染物消除在工艺中，在生产过程中减少污染物的排放。涂镀工业中的废物及污染源见表 1-1。

表 1-1 涂镀工业中的废物及污染源

废物有害成分	潜在的危害性	废物形式	产生的工序
酸液(硝酸、硫酸、盐酸、氢氟酸)	腐蚀性	废水、废液	酸浸、浸渍、弱腐蚀、浸亮、退镀
表面活性剂	微毒性	废水	除油清洗
油、油脂	微毒性	废水、废溶剂	除油清洗
镉、镍、铜、锌和其他重金属	毒性	废镀液、带出液、清洗水、过滤后废弃的废渣、处理后的污泥	电镀、退镀
铬	毒性、致癌物	废镀液、带出液、清洗水、钝化液、铬雾	电镀、钝化处理、粗化、印制板孔金属化
氰化物	毒性大	废镀液、带出液、清洗水和其他废液	电镀、滚光、退镀、热处理
三氯乙烯、氯乙 烯和其他溶剂	对呼吸系统及皮肤有害	废溶剂(液体或渣)、挥发的气雾	溶剂除油(脱脂)
含化学品废弃物	毒性	磨、抛光粉尘、盛料空桶、失效化学品、废活性炭	磨、抛光、仓库、电镀
苯类、胺类、醛类、有机溶剂	毒性	涂装废气	喷漆室、晾干室和烘干室
铬酸、三酸废气、氰化物及氮氧化物废气	对呼吸系统及皮肤有害	电镀废气	电镀、钝化、酸浸
重金属废渣	难以降解	废渣、污泥	磷化、化学沉淀

1.1 涂镀废水的来源

涂镀废水主要包括涂镀清洗废水、钝化废水、涂镀件酸洗废水、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

自用水的排放以及化验室的排水等。

(1) 涂镀件清洗水

涂镀件清洗水是涂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涂镀件表面的附着液在清洗时带入的。因此，减少涂镀件表面附着液的带出和消除生产过程中的“跑、冒、滴、漏”是降低涂镀废水的浓度和减少污染的重要环节。

不同的涂镀件采用不同的工艺和清洗方式，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”清洗与逆流水清洗等，这些工艺和方式产生的废水量差异很大，因此在设计上首先要对涂镀工艺的镀种、槽液组成、操作方式、涂镀产量、涂镀件品种、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涂镀件带出液量指标、清洗方式、废水的排放方式等。力求在满足工艺要求的情况下，达到减少涂镀件表面附着液带出量，降低排放水量的目的。

(2) 溶液过滤和废液

为了保证溶液性能及镀层质量，必须保证溶液的清洁。任何涂镀溶液，在使用过程中，都会造成杂质的增加。这些杂质可以分为三类：一类是固体杂质，如灰尘、阳极泥渣、难溶性盐、难溶性氢氧化物等；另一类是胶体杂质，如某些氢氧化物、有机杂质等；第三类是可溶性盐电离成的有害阴、阳离子。第一类杂质易于直接过滤除去；第二类杂质往往要加入凝聚剂或助滤剂才易于过滤除去；第三类杂质则需要加入其他物质借助化学反应转换为固体或絮凝状物才能过滤除去。对于光亮电镀，要求槽液特别清洁，当采用压缩空气进行强烈搅拌时，更应加强过滤。

滤液也是涂镀废水的重要来源之一。主要来自三个方面。第一，溶液过滤后，常在镀槽底部剩有浓的、杂质较多的液体，如氰化镀锌、碱性无氰镀锌、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，便稀释后排入废水中。第二，过滤前后在对滤纸、滤布、滤芯、滤机和滤槽等进行清洗时，清洗水连同滤渣一起排入废水中。第三，过滤过程中过滤机（尤其是泵体）的渗漏。要减少该部分的废水量，应有良好的过滤机械，严格的过滤操作及对过滤残液、残渣的专门收集与处理。

(3) 涂镀车间的“跑、冒、滴、漏”

涂镀车间的“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、打破酸坛事故、车间运输时化学试剂或溶液的洒落以及由于不按规定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，水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水再生液、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；脱水过程中会产生污泥脱水和冲洗滤布、设备等废水的排放，以及在逆流清洗系统和循环水系统中水的排放等。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

化验用水主要包括涂镀工艺分析和废水检测等化验分析用水，其水量不大，但成分较复

杂，一般排入涂镀混合废水系统统一处理后排放。

1.2 涂镀废水的性质和分类

(1) 涂镀废水的性质

根据涂镀产品不同的功能要求，其工艺槽液的组分各不相同。一般除了大量的装饰性保护层外，还有为提高硬度和耐磨性能的电镀；为提高镀件的导电性能、导磁性能和反射性能的电镀；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，此外还有为增强耐腐蚀性的化学镀以及对零件表面进行保护并提高外观质量的涂装等。由于涂镀件功能要求各异，镀种、镀液组分、操作方式、工艺条件等也种类繁多，相应地带入涂镀废水中的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、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，在涂镀件基材的预处理过程中清洗下来的油脂、油污、氧化铁皮、尘土等杂质也都被带入了涂镀废水中，使涂镀废水的成分复杂。其所造成的污染大致分为化学毒物的污染、有机需氧物质的污染、无机固体悬浮物的污染以及酸、碱、盐等的污染和泡沫类、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。

近年来由于涂镀工艺的不断改进，并且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涂镀工艺所提出的技术条件和参数进行涂镀废水的成分分析和计算。

(2) 涂镀废水的分类

涂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、含酸碱废水等。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，也可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就统称为含铬废水。若分质建立系统时，则分为镀铬废水、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。

1.3 涂镀废水的危害

涂镀废水污染环境主要有两个途径，一个是量少、浓度高的涂镀废液的排放，另一个是浓度相对较低的涂镀废水的排放。高浓度的涂镀废液如果不经处理直接排放，往往会造成极为严重的污染。低浓度的涂镀废水虽浓度较低但两者造成环境污染的后果是相同的。由于涂镀厂点分散而面广，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，故它所造成的污染更不易控制。

1.3.1 酸、碱及其盐类

酸碱废水是涂镀废水中量较大的一种废水。理想水质的 pH 值应接近 7，实际上，pH 值在 6.5~8.5 之间时，均被认为是中性水。但未经处理的涂镀废水，一般总是偏离中性的，有时甚至偏差很大。由于工艺排布和厂房结构、排水方式的差异，涂镀废水或呈酸性，或呈

碱性。一般单独的酸洗间，当有专门的排水道时，废水呈酸性。在一般生产线上，若有化学或电化学除油或钢铁件发蓝工序，则从该生产线排出的废水多呈碱性。原因是除油液浓度高，使用频繁，带出碱性物质多。当把所有废水汇集到同一污水池后再排放，则可能因中和作用而使废水的 pH 值接近于中性。

当不考虑酸碱废水中其他有毒物时，单纯的 H^+ 或 OH^- 浓度偏高，其危害性相对减小，但其危害性也不可忽视。

① 排入农田中的酸碱废水，会破坏土壤的团粒结构，影响土壤的肥力及透气、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。酸碱性废水还可能会使施于农田的化肥失效或影响其溶解性能。

② 鱼类、牲畜等食用了酸碱废水，对其肉质、乳汁将产生不良的影响，人若食用这些肉、乳将影响健康。进入水体后会影响水体的 pH 值，破坏水体的自净能力，并影响生物的生长和渔业生产。

③ 若生活用水中混入了酸碱废水，特别是长期饮用者，其不良后果将不堪设想。

④ 渗入地下的酸碱废水，当再被抽出作为工业用水时，就会危害工业生产。酸、碱废水有很强的腐蚀性，如不进行处理就直接排放，会腐蚀管道和地下构筑物。

实际上，涂镀所产生的酸碱废水中往往还含有其他有毒物质，其危害性还要大些。

1.3.2 含氰废水

含氰废水是电镀生产中毒性较大的废水。氰化物（包括硫氰化物）是极毒的物质。氰化钾对人体的中毒致死剂量为 0.25g（纯净的氰化钾为 0.15g）。废水中的氰化物，哪怕是呈络合状态，当 pH 值小于 7，呈酸性时，亦会成为氰化氢气体逸出。空气中氰化氢气体的质量分数大于 270×10^{-6} 时，就能使人立即死亡。很低浓度的氢氰酸（0.05mg/L），会引起很短时间的头痛、心律不齐，在高浓度（0.1mg/L）时能立即致人死亡。在中等浓度时 2~3min 内就出现初期症状，大多数情况下在 1h 内就会死亡，有时也有在 24h 后才出现症状的。

氢氰酸和氰化物能通过皮肤、肺、胃，特别是从黏膜进入体内。氢氰酸的作用极为迅速，经口腔黏膜吸收一滴氢氰酸（约 50mg），瞬间即可死亡。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，即可使全部组织的呼吸麻痹。对呼吸中枢有极短时间的刺激，就可能迅速使之麻痹。若尚未引起呼吸麻痹及心脏停止跳动，利用自然呼吸或人工呼吸，及时排出氢氰酸，即可恢复正常呼吸。氢氰酸作用的时间越长，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有共同之处，即最初呼吸兴奋，然后麻痹、昏迷不醒、痉挛、窒息、呼吸麻痹，最后致死。对鱼类和其他水生物（以游离 CN^- 计）浓度为 0.04~0.1mg/L 时就能使鱼类致死；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。

1.3.3 含铬废水

含铬废水是涂镀生产中的主要废水来源之一。由于镀锌在整个电镀行业中约占一半，而镀锌的钝化绝大多数采用铬酸盐，因而钝化产生的含铬废水量很大。镀铬也是电镀中的一个主要镀种，其废水量也不少。在铜件酸洗、镀铜层的退除、铝件钝化、铝件电化学抛光、铝件氧化后的钝化等作业中也广泛使用铬酸盐。

金属铬几乎是无毒的。化合物有二价铬、三价铬和六价铬之分。二价铬的化合物，一般认为是无毒的。其余的铬，当浓度过高时，都不同程度的具有毒性。三价铬是生物所必需的微量元素，有激活胰岛素的作用，还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，形成稳定络合物，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导致呼吸道癌，主要是支气管癌。特别是在涂镀操作中，应防止铬烟雾对人体的影响。

据试验，水中含铬在 1mg/L 时，可刺激作物生长，1~10mg/L 时会使作物生长缓慢，到 100mg/L 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。

1.3.4 含重金属废水

在电镀生产中，要用到多种重金属化合物，它们都不同程度地具有毒性。

(1) 镉和镉化合物

镉及其化合物都有剧毒，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。

经口镉盐中毒潜伏期极短，经 10~20min 即发生恶心、呕吐、腹痛、腹泻等症状。严重者伴有眩晕、大汗、虚脱、上肢感觉迟钝、麻木，甚至可能休克。口服硫酸镉的致死量仅约 30mg。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；镉的慢性中毒主要表现在肺气肿和肾脏损害，还能引起贫血。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。但镉及其化合物有剧毒，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，造成的污染很难消除。

(2) 铅和铅化合物

铅及其化合物对人体都是有害元素。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。

涂镀废水中，一般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。

(3) 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。镍及其镍盐类对人体的毒害，主要是引发镍皮炎。

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。

(4) 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。铜盐都具有较大的毒性。口服醋酸铜，特别是硫酸铜，可能发生急性中毒，误食 0.65~0.975g 硫酸铜就可发生严重中毒。人一次误食 2~3g 可溶性铜盐即可致死。铜盐可造成肝肾损害还能损伤红细胞而引起血管内溶血。铜盐对静脉毒性很大，皮下注射氯化铜，可导致组织坏死。静脉注射硫酸铜，会引起溶血性贫血。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导致皮肤坏死。抛光工人吸入氧化铜粉尘，可发生急性中毒，表现出金属烟尘热。长期接触大量铜尘及铜烟的工人，常见呼吸系统的疾病症状。眼接触铜盐可发生结膜炎和眼睑水肿，严重者可发生眼混浊和溃疡。

水中含铜量达 0.01mg/L 时，对水体自净有明显抑制作用，超过 5mg/L 会产生异味，超过 15mg/L 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。

(5) 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 10~15mg。肝是锌的储存地，锌与肝内蛋白质结合成锌硫蛋白，供给肌体生理反应时所必需的锌，人体缺锌会出现很多不良症状。但是误食可溶性锌盐，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，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、硫酸锌等锌盐的形式存在。此外，锌阳极清洗也会将锌及其化合物带入废水。

1.3.5 废水中的其他毒物

在涂镀的整个过程中，要用到许多有机物和无机物。有些物质的毒性正在研究，有些尚待研究。有些物质虽然毒性很强，但废水中含量极微；有些物质虽然低毒，但可能排放量很大，危害仍然不小。在治理涂镀废水时，应根据具体情况，采用相应的方法。

(1) 无机物

① 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、口腔炎症、肾功能损害、眼晶体改变、甲状腺肿大、女性月经失调等。

② 钴和钴化合物 钴盐在电镀中有一定用量，主要用于合金电镀。水溶性钴盐如氯化钴毒性较大。它可引起红细胞增多症、血红蛋白成分改变、损害胰腺等。钴及可溶性钴盐对肺亦有较大的损害。

③ 硒和硒化合物 二氧化硒及亚硒酸盐在电镀中用作镀铜、镀铬、镀镍等的添加剂。硒及其化合物都有毒，其毒性作用与砷相似。硒对细胞代谢的氧化过程也有抑制作用。硒可部分取代维生素 E，影响维生素 C 和 K 的代谢。硒化合物中，亚硒酸和亚硒酸盐的毒性比

硒酸和硒酸盐大。硒对动物有多种毒性作用。二氧化硒也具有较大的毒性，它与皮肤接触时可产生剧痛和麻木，并可穿透指甲床边缘引起甲沟炎。溅入眼内可引起结膜炎。

④ 钡和钡化合物 金属钡的毒性小。钡盐的毒性与其溶解度有关。凡可溶性钡盐均为高毒物。硫酸钡不溶于水，毒性很小。碳酸钡虽不溶于水，但在体内的胃酸作用下可变为氯化钡而有毒。氯化钡口服中毒剂量为 0.2~0.5g，致死量为 0.8~0.9g。

⑤ 氟化物 在涂镀的前处理酸洗中，有时用到氢氟酸。在镀铅、镀铅锡合金中用到相当多的氟硼酸。在镀锌、镀镉钝化或镀铬中，有时也用到氟化物。在氟化物中，氟化氢的水溶液氢氟酸毒性最大。含氟的废气中，毒性最大的是氟化氢。

氟化物对人体的危害，主要是使骨骼受害，临床表现为上下肢长骨疼痛，严重者骨质疏松，骨质增殖或变形，并发生自发性骨折。人体常因缺钙而引起抽筋、痉挛，严重者因呼吸麻痹而死亡。其次，氟化物能损害皮肤，使皮肤发痒、疼痛，引发湿疹及各种皮炎。长期饮用含氟高于 1.5mg/L 的水可发生氟中毒。一般认为饮用水中含氟 0.7~1.0mg/L 时为好，既不会引起中毒，又能保护牙齿。

⑥ 硼酸 硼酸在涂镀中广泛用作缓冲剂，特别在镀镍中用量较多。硼是动植物机体所需元素之一。硼酸具有一定的毒性。它可由消化道较完全地吸收，也可由呼吸道吸入，经皮肤亦可吸收。口服硼酸中毒，主要表现为胃肠道刺激性症状、皮疹以及实质脏器损害，往往死于中枢神经系统抑制或急性肾功能衰竭。人长期由胃肠道或皮肤吸收少量硼酸，也可能发生轻度胃肠道刺激症状，并可出现肝肾损害；皮肤出现红斑性皮疹、发硬，并有形成紫斑的趋势。硼酸有透过胎盘的能力，可影响女性生殖功能，大量硼酸可导致不孕。

(2) 有机物

有机物质主要是指耗氧的有机物。在前处理中，常用有机溶剂除油。涂镀工艺中常用有机络合物、有机表面活性剂、有机添加剂等。大多数工业废水和生活污水中，都含有大量碳氢化合物、蛋白质、脂肪、纤维素等有机物质。它们虽无直接毒性，但由于其不稳定的化学特性，易在微生物的作用下使有机物分解而被消化，转化成稳定的无机物质。在转化的过程中，要消耗水中的溶解氧，因而会造成水体的缺氧状态，致使大多数水生动物难以生存。有机物质可以覆盖水面，使水底生物发生窒息。有机物质分解时放出氧，又会促使藻类及浮游植物大量生成，导致湖泊的加速淤塞。有机物质形成的泡沫、浮垢和引起的浑浊、恶臭等严重的污染症状，都足以降低水体的使用价值。

1) 化学耗氧量 (COD_{Cr})

化学耗氧量 (chemical oxygen demand) 是废水中的有机物在一定条件下被化学氧化剂氧化时所需要的氧量。

废水中有一类物质称为耗氧物质，它包括有机耗氧物和无机耗氧物两种。有机耗氧物是由生物分解的有机物；无机耗氧物主要是还原性物质，如亚硫酸盐、硫化物、亚铁盐和氨等。水中含有溶解和悬浮的有机物，一种是含氮有机物（如蛋白质、尿素等），另一种是不含氮的有机物（如有机酸、纤维等）。水中有机物可被氧化，根据氧化作用所消耗的高锰酸钾或重铬酸钾的量，即消耗氧的量，可以间接指示出水中有机物的含量。天然水的耗氧量，代表水中溶解有机物及悬浮有机物总量；过滤水的耗氧量仅代表水中溶解有机物的含量。

未被污染的天然水，其耗氧量一般不超过 10~15mgO₂/L。鱼池中有机物耗氧量，与鱼的收获量关系很大。溶解有机物可被一些硅藻、原生动物及无脊椎动物直接吸收利用，而这些东西又是鱼的食物。但有机物过多时，由于氧化而消耗水中大量溶解的氧，又会引起鱼类

窒息死亡。普通鱼池中适宜的耗氧量为 $30\sim 40\text{mgO}_2/\text{L}$ 。一旦河水中的溶解氧消耗殆尽，这些有机物质就由一些厌氧微生物进行厌氧分解。分解生成的硫化氢、硫醇、氨、吲哚和甲烷等具有难闻的臭味或颜色，将会恶化水质，甚至使水变为黑臭。

2) 生物化学需氧量 (BOD)

生物化学需氧量 (biochemical oxygen demand)，简称生化需氧量，记作 BOD。

大量污水或废水排放到河、湖之中，当水中所含有机物与空气接触时，由于需氧微生物的作用而分解，在此过程中所消耗氧的毫克/升数，称为生化需氧量。

为了维持河、湖中氧的平衡，必须估计允许排出的污水量。因此，生化需氧量是用来表示污染物质数量的指标，对于排水工程的设计有一定参考价值。一般地，BOD 是通过在排水或污水中加入能分解有机物的微生物并加入氧饱和水，在一定温度下 (20°C)，经过一天或几天（如五天则记作 BOD_5 ）的反应，然后根据水中氧的减少量来测定。要准确测定 BOD 是困难的，原因是使有机物完全分解的时间，因有机物的种类和数量、测定时所用微生物的种类和数量以及水的性质而不同，水中有毒物对微生物的影响也不一样。测定时，水中有机物越多，消耗氧也越多，但水中溶解氧有限，因此需用含有一定养分和饱和溶解氧的水（称为“稀释水”）进行稀释，使微生物培养后减少的溶解氧占培养前溶解氧的 $40\%\sim 70\%$ 为宜。

因为涂镀废水中往往含有多种有毒物质，会毒化用于测定 BOD 的微生物，因此，一般难以对综合废水的 BOD 进行测量，多用于单一废水中有机物进行测定，如测定 DE 添加剂在镀锌废水中的 BOD 值等。

3) 一些有机溶剂的毒性

用于镀前处理除油的有机溶剂，除了造成一定的空气污染外，还会随着清洗水进入废水，多数会浮在废水表面，被排入江河湖泊，其挥发性部分进而污染空气。用于除油的有机溶剂多为汽油、煤油，其次为三氯乙烯、四氯化碳、丙酮、酒精等。

① 汽油 汽油种类不一，其组成因原油不同、制取方法不同而有很大差别。汽油的毒性因其组分不同而差异显著。汽油中，低沸点产品通称为石油醚或挥发油，因易挥发，造成中毒的机会也多。

普通汽油的沸点较高，其毒性较大。人在短时间内吸入过量的汽油时，由于对中枢神经的作用，会呈现醉意而有愉快感，不久就会引起头痛、眩晕、咳嗽、恶心、心动过速，但吸入新鲜空气后不久可恢复正常。

人对汽油蒸气能产生习惯性的吸进而引起慢性中毒。用于汽车、飞机燃料的汽油，组成是复杂的，能刺激皮肤黏膜，过量吸入则有引起肺水肿的危险。高辛烷值的汽油，除加入苯之类高烷值的烃类外，还必须加入四乙铅 (TEL)、四甲铅 (TML) 一类抗爆剂。因此当接触到皮肤或大面积洒在衣服上，或者吸入这种汽油蒸气，都是有危险的。当掺入其他有机金属化合物，如锰、铁的烃基化合物时，它们对神经系统均有毒害作用，且有引起肺水肿、肺癌等的危险。另外，在许多燃料中往往添加甲基苯胺和二胺类、氨基苯酚的衍生物作为抗氧化剂，这些化合物经皮肤吸收后，即生成高铁血红蛋白，而造成血液中毒。

工作场地汽油的最高容许浓度为 $2000\text{mg}/\text{m}^3$ 。涂镀生产中所用汽油往往牌号杂乱，对于其毒性不能低估。

② 三氯乙烯 三氯乙烯中的杂质会引起肝脏损害，纯三氯乙烯对肝脏是无害的。如果有人短时间吸入低浓度三氯乙烯气体时，即能引起眩晕、头痛；浓度高时，能引起心力衰竭昏

迷而死。短时间吸入中等浓度的气体，或在低浓度气体中长期呼吸，能引起酒醉感、恶心、呕吐，半天到一天之后，则眼睛和皮肤感到刺激，有时特别热的蒸气会使人失明。三氯乙烯中毒有一定的潜伏期，最初不影响运动神经，经过月余或更长时间，就会使三叉神经麻痹，而使面部、颞骨、舌头失去感觉，嗅觉、味觉消失，并能引起鼻、角膜反射错乱，还出现牙龈软化、脱齿、唇痉挛、指尖震颤、糖尿病等症状。工作场地三氯乙烯最高容许浓度为 $1050\text{mg}/\text{m}^3$ 。

③ 四氯化碳 四氯化碳在 250°C 以上和金属接触会产生大量极毒的光气，和碱金属、碱土金属、铝粉混合即自燃。四氯化碳对心、肝、肾的毒性强。饮入 $2\sim 4\text{mL}$ 四氯化碳能致人死亡，由呼吸道吸入或经皮肤吸收也能中毒。当人处于 $52\sim 65\text{mg}/\text{m}^3$ 浓度的四氯化碳环境中时，最初刺激咽喉引起咳嗽、头痛、呕吐，而后呈现麻醉作用、昏睡，有时在兴奋后失去知觉，最后肺出血致死。慢性中毒时，能引起视神经肿胀、黄疸、肝脏肿大。工作场地四氯化碳最高容许浓度为 $65\text{mg}/\text{m}^3$ 。

④ 丙酮 丙酮在空气中可形成爆炸性混合气体，麻醉性较强，除急速吸入时或在高浓度下经较长时间（ 60min ）会使人头痛、刺激支气管、昏迷不醒等强烈中毒症状外，一般认为毒性较小，与酒精相似。可以认为排入废水中的丙酮和乙醇毒害不大。

⑤ 一些络合剂的毒性 目前对涂镀中所采用的非氰化物的络合剂的毒性研究不多。据报道，焦磷酸盐本身毒性不大，但废水中的焦磷酸盐被一些细菌吞食后，细菌的排出物却具有较大的毒性。对铵离子的毒性也有类似的报道。因此，欧洲一些国家对铵在废水中的含量做了规定，从而促进了无铵的全氯化钾镀锌工艺的发展。有人认为，凡是对多种金属离子具有络合作用的络合剂，都具有一定的毒性。因为它们可以对动物和人体中的有用金属元素进行络合，破坏体内金属元素的自然平衡，造成一些病症。例如螯合剂 EDTA，在人体内不分解，而且因它能同钙及其他体内必需的微量金属结合而排泄出去，因此能引起缺钙症，还能引起暂时性的血压下降、肾脏障碍。

⑥ 涂镀工艺中使用的添加剂、光亮剂等 涂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，其中大部分是络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性试验和评价工作，但大部分试剂均未进行毒理性试验，因此还需加强这方面的研究，虽然这部分试剂的使用量与重金属、酸、碱等相比较少，但其毒性和危害情况等却不可忽视。

⑦ 其他 涂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。

第2章 涂镀件的清洗

清洗在本质上是一种稀释操作，亦即稀释零件表面上已溶解了的化学品到极低的浓度。这不仅影响零件涂镀层的质量，而且也与涂镀流水线上的各工艺槽液污染的程度有关。有效的清洗应该是使用最少量的水而达到目的。高质量的涂镀只有当洁净的零件在控制好纯度的槽液中进行才有可能，而零件的清洗就是为了保证这两个基本条件。清洗质量差将使涂镀过程中每道工序造成缺陷，即可能产生锈蚀、起泡、脱皮或污染槽液。

不论是整个涂镀工艺流程，还是涂装的前处理工序、电泳后的水洗工序等，清洗操作都占有很大的比重。在涂镀过程中，清洗既是保证涂镀件质量、防止槽液受污染的一个重要环节，也是涂镀废水的一个主要来源。采用不同的清洗方法，所产生的废水量及其浓度可相差几十倍，甚至上百倍。因此，在满足涂镀件清洗质量的前提下，提高清洗效率，改进涂镀件的清洗方法，压缩清洗水量，回收涂镀件带出液，尽可能减少废水和污染物质的排放量，降低处理成本，是进行涂镀废水处理首先必须考虑的问题。这不仅对减少环境污染，而且对降低治理涂镀废水的投资和运行费用都具有特别重要的意义。

2.1 清洗方法的分类和流程

近年来，国内出现了不少涂镀件的清洗方法，由于清洗工艺形式多样，方法各异，尚无统一的分类和名称。为此，根据目前收集的一些清洗方法和流程，进行粗略归纳，供设计时参考。

2.1.1 清洗方法的分类和名称

清洗是指利用一种介质去除涂镀件表面附着液的一种工艺过程，可分为如下几种。

(1) 水清洗

水清洗是涂镀过程中使用最广泛的清洗，它是用水（如自来水、除盐水、回用水、回收液等）对涂镀件进行清洗的过程。水清洗根据清洗方式的不同又可分为浸洗、清洗、喷洗、淋洗、喷雾清洗等。

① 浸洗 浸洗一般指在静态水中对涂镀件进行清洗的过程。

② 清洗 清洗一般指在流动水中对涂镀件进行清洗的过程。

③ 喷淋清洗 喷淋清洗一般指将水通过喷嘴、喷管、喷孔等装置对涂镀件进行清洗的过程。也有的将喷淋清洗又分为喷洗或淋洗。

a. 喷洗 一般是指利用来自涂镀生产线工位槽中的水或回收液，通过喷洗装置对涂镀件进行清洗的过程。利用后级槽内水向前级槽喷洗时称为反喷洗；利用自身槽内水的喷洗时