



国家“八五”科技攻关环境保护项目
技术集成系列丛书

电镀污泥及铬渣资源化 实用技术指南

国家环境保护局科技标准司 编

中国环境科学出版社

国家“八五”科技攻关
环境保护项目技术集成系列丛书

电镀污泥及铬渣资源化实用技术指南

国家环境保护局科技标准司 编

中国环境科学出版社

· 北 京 ·

图书在版编目(CIP)数据

电镀污泥及铬渣资源化实用技术指南/张懿主编;国家环境保护
局科技标准司编. - 北京:中国环境科学出版社,1997.5
(国家“八五”科技攻关环境保护项目技术集成系列丛书)
ISBN 7-80135-300-5

I. 电… II. ①张… ②国… III. ①电镀-污泥利用 ②镀铬-废
渣-废物综合利用 IV. X781

中国版本图书馆 CIP 数据核字(97)第 11077 号

中国环境科学出版社出版
(100036 北京海淀区普惠南里 14 号)
北京市通县永乐印刷厂印刷
各地新华书店经售

*

1997 年 9 月第 一 版 开本 850×1168 1/32
1997 年 9 月第一次印刷 印张 4
印数 1—3 000 字数 105 千字

ISBN 7-80135-300-5/X·1196

定价:6.40 元

序

为实现“九五”期间国家环境保护的总目标,即“到 2000 年,力争使环境污染和生态破坏加剧的趋势得到基本控制,部分城市 and 地区的环境质量有所改善”,国家环境保护局将采取“污染物排放总量控制”和实施“跨世纪绿色工程”两大举措,重点治理“三河”、“三湖”的水污染和“两控区”的大气污染。为实现上述目标和贯彻可持续发展战略方针,不仅需要强化管理和适当增加投入,更重要的是必须坚定不移地依靠科学技术。

国家环境保护局在“六五”、“七五”、“八五”期间,受国家计委、国家科委、财政部的委托,与有关部门共同组织环境保护战线的近万名科技人员,经过十多年的科技攻关,取得了丰硕的攻关成果,在解决我国煤烟型大气污染、水污染、固体废弃物污染等方面取得了一批重要成果。这些成果中包括:高效除尘技术;工业型煤技术;循环流化床燃烧脱硫节能技术;中、小锅炉脱硫除尘技术;城市污水处理与资源化技术;城市污水自然净化技术(土地处理、稳定塘及深海处置技术);湖泊富营养化综合治理技术;造纸、印染、农药、焦化、染料等高浓度、难降解有机工业废水治理技术;铬渣治理与综合利用技术;电镀废水和废渣处理与利用技术;有害废物安全处置技术等。仅“八五”期间就开发新技术、新工艺、新产品 85 项,获专利 5 项,建成示范工程、中试生产线、试验基地 71 个,创直接经济效益 2.2 亿元。在已通过鉴定的 44 项专题成果中,有 6 项达国际领先水平,32 项达国际先进水平,6 项达国内领先水平。一批成果已经在环境建设和环境管理工作中得到应用并发挥了较好的环境、社会和经济效益。

为了配合国家环境保护局“九五”期间的工作重点,大力推广科技攻关成果,适应污染物排放总量控制和工业污染源达标排放

工作的需要,国家环境保护局科技标准司组织参加科技攻关的部分专家和工程技术人员,对十多年来在污染治理技术方面的攻关成果进行了认真的收集、调研、筛选、评价,以技术指南的形式编写成册,作为系列丛书出版以供环保系统及各行业负责环保工作的领导、管理人员、环保科技人员、环保技术开发人员、工程设计人员以及大专院校环保专业的师生使用。为突出国家科技攻关环境保护项目成果的实用性,所选编的技术以“八五”攻关为主。本套技术指南由下列6册组成,分别由专家主持编写:①湖泊污染控制技术指南(主编:中国环境科学研究院金相灿研究员);②城市污水土地处理利用技术指南(主编:中科院沈阳应用生态研究所孙铁珩研究员);③城市污水稳定塘处理技术指南(主编:北京建筑工程学院李献文教授);④小造纸厂污染防治技术指南(主编:北京轻工业学院张珂教授);⑤电镀污泥及铬渣资源化实用技术指南(主编:中科院化工冶金研究所张懿研究员);⑥中、小型燃煤锅炉烟气除尘脱硫实用技术指南(主编:北京轻工业学院张溱芳教授)。

本套丛书的策划和选材工作由尹改、祝兴祥同志全面主持,周思毅、罗毅同志负责全过程的组织管理,周泽江、向锋、刘鲁君、杨景辉、钱谊等同志负责丛书的编辑工作。

国家环境保护局科技标准司

1997.4.7

前 言

含重金属废弃物是污染水体、大气和土壤的主要工业污染源之一。在矿产资源提取利用及加工过程中,由于工艺技术的限制,目前还未能达到资源的高效利用,部分重金属随废弃物排放到环境中,从化工、冶金、轻工等系统的一些行业的废弃物中流失的毒性重金属大幅度超过生态环境的承受能力,从而造成了严重的重金属污染。但由于其处理处置技术的复杂性,目前治理程度很低。毒性生态研究的进展及国内外曾发生的大量重金属中毒事件使重金属废弃物处理已上升为主要环境课题之一。

本书作者认为,应充分重视资源利用水平与环境问题的相关性,把资源利用与环境问题放在协调发展的大系统中综合优化。解决资源—环境问题的根本出路,在于依靠科学技术的进步,创造出生产单位产品的资源—能源消耗最少,排污量最小的先进工艺技术,即采用从生产源头预防污染的清洁技术。实现传统产业的清洁生产是跨世纪的科技战略问题,有远见的生产企业应与科技界联合,及早部署。

毒性工业废弃物的末端治理在很长时期仍是环境治理的组成部分,随着人类资源短缺危机的加深,把工业废弃物做为二次资源,开发废弃物资源化—再生循环的高新技术,已成为国内外的科技热点问题。1997年3月,在瑞士日内瓦召开了空前规模的二次资源回收—循环—综合利用的国际会议,把资源良性循环推到了科技发展的前沿。一些资源丰富的先进国家,也已从对工业废弃物的消纳型治理转向研究二次资源再生循环的高新技术。

我国在重金属废弃物的综合利用方面已做了大量工作,但缺少取得行业广泛认同的典型技术,处理量大面广的重金属废弃物的综合利用层次低,以解毒和消纳型处理为主,尚未上升到综合回

收二次资源有价组分,实现资源良性循环的水准,也就难于从根本上控制二次污染。我国在“七五”、“八五”国家环保科技攻关中安排了量大面广的典型重金属污染源—电镀行业含重金属污泥及铬盐行业废铬渣的资源化技术研究,集中组织了全国有关科研单位、高等学校和生产企业的优势力量,从实验室创新性研究到示范工程的产业化开发,取得了多项重大科研成果,已建成了多种技术的示范工程,并已生产运行,展示出广阔的推广应用前景,并取得了重大的社会效益。氨浸法从电镀污泥及不锈钢酸洗废液中回收重金属技术,已在电镀业密集的天津市建成了处理电镀污泥规模为2000t/a的社会化集中治理示范工程,覆盖治理天津市电镀行业排出的全部重金属污泥,开拓出我国社会化集中治理的环保工程样板。微生物法治理电镀废水技术已被成功地应用于多个电镀厂的示范工程。电镀废水制作铬鞣剂和铬革渣综合利用示范工程以及电镀污泥与废塑料生产改性塑料的示范工程也已投产运行。在铬渣资源化技术的研究方面,已在锦州建成了处理规模为3万t/a的铬渣制作自熔性烧结矿及冶炼含铬生铁的大型示范工程。上述成果表明,我国重金属废弃物的处理处置技术的发展已进入资源良性循环和高程度综合利用的新阶段,达到了国际先进水平。其中氨浸法从电镀污泥及不锈钢酸洗废液中回收重金属和微生物法处理电镀废水的两项研究已达到国际领先水平,受到国内外关注。铬渣的资源化技术在科研成果的产业化规模和效益上都取得了重大的成就。

本书以国家环境保护科技攻关成果为基础,介绍了我国工业生产中重金属危险废弃物的资源化治理实用技术。第一篇为电镀污泥资源化技术,包括运用化工、冶金、生物、材料、环境工程等多学科交叉的综合技术,解决了电镀污泥的重金属再生循环等深层次资源化配套技术。第二篇为铬渣资源化技术,包括用铬废渣制作烧结矿,冶炼含铬生铁等重大综合治理技术。这些技术具有先进性、实用性,基本反映了我国当前重金属污染治理领域的最新实用技术成果。

本书第一篇第一章由张懿、李福德、于宝善编写；第二章由张懿、王志宽、丁洪、李佐虎、杨志华、李周、贾金平、陈兆娟编写；第三章由李福德、李昕、吴乾青编写；第四章由于宝善、蒋挺大、许志军、张永珍编写；第五章由项仁益、朱耀华、邓华龙、王福琴编写；本书第二篇由刘英杰、马应龙、张惠棠、张子农、王永增、夏在舟、兰嗣国编写。

目 录

第一篇 电镀污泥资源化实用技术指南

第一章 绪 论	(1)
一、技术背景及内容概要	(1)
二、国内外技术发展趋势	(3)
第二章 氨浸法从电镀污泥及不锈钢酸洗废液中回收重金属	(8)
一、技术描述	(8)
二、工艺流程	(13)
三、工艺条件及技术指标	(16)
四、工业化实绩	(19)
五、技术经济分析	(22)
六、适用范围	(24)
七、技术开发单位	(24)
第三章 微生物治理电镀废水新技术	(25)
一、技术描述	(25)
二、微生物治理电镀废水的工艺流程	(33)
三、净化指标	(35)
四、工业化实绩	(38)
五、技术经济分析	(41)
六、适用范围	(44)
七、技术开发单位	(45)
第四章 电镀废水制作铬鞣剂及铬革渣综合利用实用技术	(46)
一、含铬电镀废水制作铬鞣剂及铬革渣综合利用	

	的总体技术·····	(46)
	二、电镀含铬废水的离子交换、阴树脂再生与铬还原一步法使用工艺·····	(47)
	三、回收铬制备铬鞣剂实用技术·····	(51)
	四、从铬革渣中提取铬及胶原蛋白综合利用实用工艺·····	(54)
第五章	电镀污泥与塑料联合生产改性塑料制品技术 ·····	(57)
	一、技术简介·····	(57)
	二、工艺流程·····	(57)
	三、产品指标和技术特点·····	(58)
	四、工业化实绩·····	(59)
	五、技术经济分析·····	(60)
	六、适用范围·····	(60)
	七、技术开发单位·····	(60)
	 第二篇 铬浸出渣资源化实用技术指南	
第六章	绪 论 ·····	(61)
	一、铬盐和金属铬的主要用途·····	(61)
	二、铬浸出渣来源及组成·····	(61)
	三、铬的毒害及铬渣污染现状·····	(63)
	四、国内外治理技术·····	(65)
	五、“八五”成果简介·····	(66)
第七章	铬浸出渣制作自熔性烧结矿并冶炼含铬生铁工艺技术 ·····	(68)
	一、技术描述·····	(68)
	二、工艺流程·····	(75)
	三、技术经济指标·····	(75)
	四、工业化实绩·····	(77)
	五、适用范围·····	(79)
	六、技术开发单位·····	(79)

第八章	利用铬浸出渣生产玻璃着色剂技术	(80)
	一、技术描述	(80)
	二、工艺流程	(80)
	三、技术经济指标	(81)
	四、工业化实绩和适用范围	(82)
	五、技术开发单位	(83)
第九章	铬浸出渣作熔剂生产钙镁磷肥技术	(84)
	一、技术描述	(84)
	二、工艺流程	(86)
	三、铬渣中 Cr^{6+} 还原解毒指标和技术特点	(87)
	四、工业化实绩	(87)
	五、技术经济分析	(88)
	六、适用范围	(88)
	七、技术开发单位	(88)
第十章	燃煤液态排渣立式旋风炉附烧铬浸出渣工艺技术	(89)
	一、技术描述	(89)
	二、工艺流程	(95)
	三、附烧铬浸出渣工艺技术经济指标	(96)
	四、工业化实绩	(96)
	五、适用范围	(97)
	六、技术开发单位	(97)
第十一章	含铬废渣烧制炻质铺路砖技术	(98)
	一、技术描述	(98)
	二、工艺流程与主要设备	(99)
	三、技术经济指标和技术特点	(100)
	四、工业化实绩	(102)
	五、实用范围	(102)
	六、技术开发单位	(102)
第十二章	铬渣解离回收综合治理技术	(103)

一、技术描述	(103)
二、工艺流程	(104)
三、技术经济指标	(107)
四、工业化实绩	(108)
五、适用范围	(109)
六、技术开发单位	(109)
主要参考文献	(110)

第一篇

电镀污泥资源化实用技术指南

第一章 绪 论

一、技术背景及内容概要

电镀污泥为电镀行业产生的含重金属危险废弃物,是世界性的重金属污染源,其堆存流失或直接排放不仅严重污染环境,也浪费了大量有价金属。随着我国工业快速发展,电镀行业污染加剧扩散,电镀废物堆放场地附近的地下水污染最为突出,全国有 35 个城市地下水中重金属超标率在 3%~80% 之间变化,上千口水井因重金属超过饮用水卫生标准而报废。我国从电镀污泥中流失的各类重金属每年达 10 万 t 以上,以含 Cu、Ni、Zn、Cr、Fe 等多组分混合型污泥为主体,金属含量远高于矿石。国内长期停留在做烧砖填料的初级处理,消纳量小,尚未解决二次污染问题。1989 年对北京市电镀污泥处理现状调查列于表 1-1。

由于污泥组分复杂,分离困难,国外在重金属再生循环方面回收率低,尚未取得突破。我国在“七五”国家环保科技攻关中首次列入电镀污泥资源化技术研究,“八五”取得实用化技术的较大突破。本书将重点介绍已通过国家验收、鉴定,达到实用阶段的国家科技攻关重大成果,以及时推出代表我国当前最高水平的科研成果及实用技术,使之尽快转化为生产力。

电镀污泥(废水)资源化技术指南包括运用化学化工-生物技术-材料技术等不同领域的综合技术,在国内外首次解决了各类电

镀污泥废液深层次资源化的配套技术老大难问题,从总体上覆盖了整个电镀行业的重金属污染治理和资源的再生循环,包括:

表 1-1 北京地区 103 家电镀厂(车间)污泥及污水

处置现状调查统计表

调查项目			调查项目					
厂(车间) 数量			厂(车间) 数量					
占总数的 百分数			占总数的 百分数					
镀 种	铬(Cr)	82	79.6	所 有 制	国 营	58	56.3	
	铜(Cu)	75	72.8		集 体 乡 镇	45	43.7	
	镍(Ni)	81	78.6		污 泥 处 置 方 式	填 埋	17	16.5
	锌(Zn)	77	74.7			制 砖	28	27.1
	镉(Cd)	4	3.8			水泥固化	4	3.9
	银(Ag)	36	35.0			回收利用	10	9.7
	金(Au)	23	22.3			废 弃	8	7.8
	其 他	24	23.3			其 他	35	34.0
废 水 处 理 方 式 、 方 法	离子交换	19	18.4	湿污泥量				
	化学沉淀	45	43.7	(kg/d) 2123.62				
	电 解	12	11.6	耗 用 金 属 (t / a)	铬	174.11		
	气 浮	12	11.6		铜	75.78		
	活性炭	8	7.9		镍	96.61		
	铁氧体	2	1.9		锌	890.65		
	还原沉淀	40	38.8		银	4.70		
	其他方法	17	16.5		金	55.60		
	集中处理	86	83.5	废水处理投资				
	分散处理	28	27.1	总额(万元) 1738				
废水量(m³/d) 11703.3			环保工作人员 501					
废水处理量 10209.4								

(1)氨浸法从多组分电镀污泥中回收有价金属。在国内外首次提出氨浸法从多组分电镀污泥及不锈钢酸洗废液中回收全部有价金属,协同治理的新工艺及配套工程技术。

(2)微生物法净化治理回收电镀废水。在国内外首次用微生物法建成了治理电镀废水的示范工程,已在多个电镀厂投产运行。

(3)离子交换法回收电镀废液污泥-制作铬鞣革剂。将电镀行业含铬废液用于制作鞣革剂,鞣剂用于制革,再从制革废渣中回收

铬,在电镀与制革两个行业实现铬的循环利用。

(4)电镀污泥与塑料联合生产改性塑料制品。解决了用塑料固化电镀污泥的合理配方,生产工艺及关键设备问题。开辟了电镀污泥综合利用的新途径。

电镀污泥资源化系列技术研究由中国科学院化工冶金研究所,中国科学院成都生物研究所,中国环境科学研究院,上海市环境保护科学研究院,天津市环境保护科学研究所,清华大学环境工程与化学工程系,上海交通大学应用化学系,中国科学院生态环境中心江苏盐城环境科学研究所等单位承担,于1995年11月全部通过国家验收和鉴定,成果均具有首创性,先进性和实用性,其中两项达国际领先水平,两项达国际先进水平。4类技术示范工程均已投入正式生产运行,产生了重大的社会环境效益和明显的经济效益,受到国内外的广泛关注,具有广阔的应用前景。

二、国内外技术发展趋势

电镀污泥是以铁为基,多组分重金属共存的复杂物料。由于多金属提取与分离技术难度大,国内外至今未能实现资源回用的工业治理。国内仅对单一镀种的废液做过金属浓集的离子交换处理,而对量大面广的多镀种电镀污泥则仅限于烧砖、填充料等简单的无害化处理,其消纳量小,也未能解决二次污染问题。由于资源贫化和环境污染的加剧,工业化国家70~80年代已普遍重视从电镀污泥中回收重金属的新技术开发,美国国家环保局所属 Baffele - Columbus 实验室针对美国2000个金属精炼-电镀厂的重金属污泥开发了氨浸法回收Cu、Ni抑制Cr、Fe在渣相的工艺流程,但金属回收率低,Cr分离效果不好^[1]。瑞典国家技术发展委员会支持 Chalmers 大学开发出 Am - MAR 工艺处理电镀污泥,已完成工业试验,Cu、Ni、Zn氨浸率分别为80%、70%、70%^[2]。西德专利的同类技术氨浸回收率分别为83%、45%、73%^[3,4]。80年代日本相继开发了多种湿法、火法精炼、氯化挥发等技术,但设备技术

过于复杂,成本高,难于工业化^[5,6]。不锈钢酸洗废液为含 Ni-Cr-Fe 的另一类难处理的重金属污染源,目前仅限于初级综合利用,尚未见有综合回收金属的可行方案报道。综上所述,国内外的同类技术研究尚未突破大量 Cr-Fe 与主金属 Ni-Cu-Zn 分离的技术难点,使 Cu、Ni、Zn 回收率低,无法回收 Cr^[7],未能从根本上解决重金属污染问题。

本工作开发出协同治理-反应强化分离的综合新技术,在国内外首次解决了从多组分电镀污泥和不锈钢酸洗废液两类重金属污染物中同时回收 Cu-Ni-Zn-Cr-Fe 全部有价金属,彻底消除环境污染的技术难题。金属回收率高达 90%,其处理成本低于矿石加工成本,所得产品为单一金属盐类或化合物,可返回原生产系统,从而把电镀污泥等重金属危险废弃物的资源化提高到资源循环的新水平^[8~13]。

电镀污泥与塑料联合生产改性塑料制品的技术路线是我国开发的一项独创新技术,国内外尚未见报道。采用塑料固化的方法,将电镀污泥作为填充料,与废塑料在适当的温度下混炼并经压制或注塑、成型等过程,制成改性塑料制品。以电镀污泥作填充料既解决了废物的安全处置,又充分利用了废物资源,开辟了变废为宝、综合利用,实现废物资源化和减量化的新途径。

我国对电镀废水的治理始于 60 年代中期,大多采用化学沉淀法,如 FeS 还原法,FeSO₄还原法,石灰沉淀法等,产生大量污泥。其后用 BaCrO₄沉淀法,因沉淀收集困难,应用得较少。70 年代,化学法有了新进展,离子交换法、电解还原法由线外处理转向线内处理,减少了污泥量,占地面积和投资都减少,部分漂洗水可回用。但电解法的含铁、铬污泥也无法进一步处理,且该法对设备腐蚀严重,电能消耗大,推广应用困难。其后,又发展了离子交换法处理废水,这被认为是治理电镀废水的标准方法,但实践证明该法投资大,操作复杂,回收的重金属难于直接回用。80 年代,有反渗透法、电渗析法、薄膜蒸发法、气浮法、活性炭法、铁氧体法和萃取法等相继出现,电解法和离子交换法也有新的发展。其中反喷淋逆

流漂洗法耗水少,金属回用率高,实现了闭路循环,但此法仅适用于槽液体积小,蒸发量少的直线式镀机,单镀种作业,而且投资大,调控难,推广受到限制。90年代,许多电镀厂又使用 FeSO_4 还原沉淀法,致使全国电镀污泥越来越多,年达 100 多万 t。从多年的实际效果看,理化法普遍存在着经济效益与环境效益差的问题。

在微生物治理电镀废水方面,罗曼恩柯(Romanenko)等^[14]曾用脱色杆菌(*Bac. Dechromaticans*)厌氧处理含铬废水,3天内每克干生物量可将 $2.1\text{gK}_2\text{CrO}_4$ 中的 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} ;H.C. 谢尔波克诺夫等^[15]用 *Aeromonas Dechromaticans* KC-11 菌株,以天然气或乙烷作碳源,净化 500ml 铬液(Cr^{6+} 24.0mg/L)其净化率可与活性污泥法一样;A.M. Marques 等^[16]报导用铜绿假单胞菌(*Pseudomonas aeruginosa*)可使培养基中的铬减少;Y. Sag 等^[17]研究了干燥的生枝动胶菌(*Zooglea ramigera*)在 pH2 和 25℃ 条件下,对 Cr^{6+} 的吸附率最高达 20%;K. Komori 等^[18]报导用阴沟肠杆菌可还原铬酸盐;孙国玉等^[19]用假单胞菌 81001 号菌株加活性污泥处理电镀含铬废水有一定的效果。周海涛等^[20]分离得一株假单胞杆菌,厌氧条件下可还原 Cr^{6+} 200mg/L,有使用价值。S. Silver 等^[21]研究了假单胞菌(*Pseudomonas Putida*)对 Cr^{6+} 的还原,指出还原酶与蛋白结合,还原 Cr^{6+} 不受硫酸盐或硝酸盐影响。Kuhn^[22]用海藻酸钠固定生枝动胶菌(*Z0010ca ramigera*)可去除 Cd^{2+} 溶液中 95.95% 的 Cd^{2+} , Michel^[23] 和 Macaskii^[24]用聚丙烯酰胺包埋柠檬酸杆菌(*Citrobacter, sp.*)可去除废水中 98% 的 Cd^{2+} ;R. W. Hammack^[25]等报导用硫酸盐还原菌可去除矿山废水中的 Ni^{2+} , M. Manfred^[26]报导用厌氧微生物吸附可去除废水中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 金属离子;Khovrychev^[27]、Norris^[28]报导酵母菌对 Cu^{2+} 有吸附作用;Godel^[29]、Townesley^[30]、de. Rome^[31]研究了霉菌对 Cu^{2+} 的吸附,但这些研究仅限于采用单一菌株,还属于实验室试验。

本工作分离筛选出的从电镀污泥高效净化 Cr^{6+} 及其它重金属的菌株 5 株复合功能菌,在已建成运行的 3 个示范工程中获得