

电镀废水的无排水系统处理技术

赵文波

水处理与废液回收方法等。

一、无排水系统处理技术的基本方式

近年来，国外电镀废水的处理逐渐趋向采用封闭循环系统，最终将使企业使用的药剂、金属、水等有用物质全部回收利用，实现电镀企业的无排水系统。

一般电镀企业排出的废水有：(1)平时排出的低浓度的镀件清洗水；(2)镀槽更新废液的洗净液和定期排出的高浓度废液。在无排水处理系统中，应将上述废水废液分别进行处理和利用。对镀件清洗水采用离子交换法处理后再循环利用。再生废液和高浓度废液则先用化学法处理，再通过电渗析、反渗透装置进行中间浓缩，最后进入蒸发装置将盐类结晶干固后利用或废弃。其基本方式如图1所示。

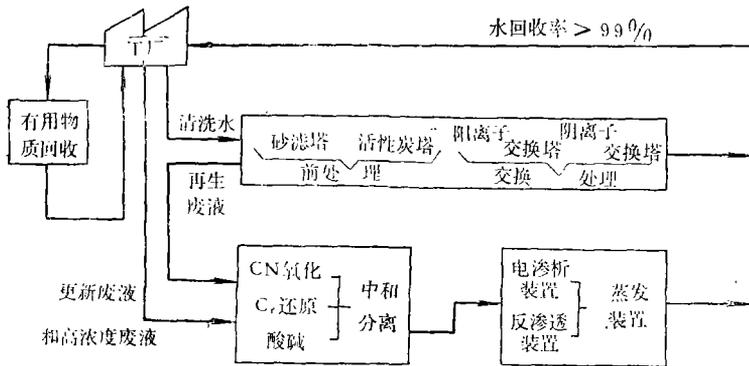


图1 无排水处理系统流程图

在采用无排水处理系统时，应注意废水中有害物质成分与带出量，并选择适当的水洗方式、减少循环系统中盐量的方法，以及废

二、电镀废液的回收

电镀废液的回收采用工序内局部回收的方式，针对不同镀种选择适当的回收装置：目前实用化的回收方法有：隔膜电解法，扩散渗析法，离子交换法，蒸发浓缩法，大气浓缩法等。为了达到预定的回收效果，采用综合回收技术，选用几种回收装置组合而成。日本对镀铬液和镀镍液在工序内回收已较普遍。一般镀铬液的回收采用隔膜电解、离子交换及蒸发浓缩法，镀镍液的回收采用扩散渗析、电渗析、反渗透及蒸发浓缩法。

1. 镀铬液的回收

在镀铬过程中，由于镀铬槽内的三价铬和铁、锌等杂质逐渐积蓄，过去必须适时加以

更新。采用隔膜电解装置回收时，隔膜电解阳极室和镀铬槽间进行镀液循环，阳极室内的不纯物(阳离子)会透过膜转移到阴极室，其中铬酸盐中溶存的铁、锌、铜等与阴极生成的氢氧根离子相互作用，产生氢氧化物而去除。镀液中部分三价铬因受阳极作用，氧化成六价铬而回

至镀铬槽再利用。镀件清洗水经真空浓缩机，其浓缩液回镀槽补充用，而冷凝水则回清洗槽循环使用。图2所示为日本富士化水公司

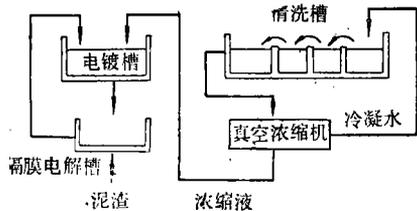


图2 络回收流程示意图

的络回收流程示意图。

2. 镀镍液的回收

镀镍液的回收，目前尚未确立一个标准方法。现介绍日本富士化水公司采用的回收装置(图3)。

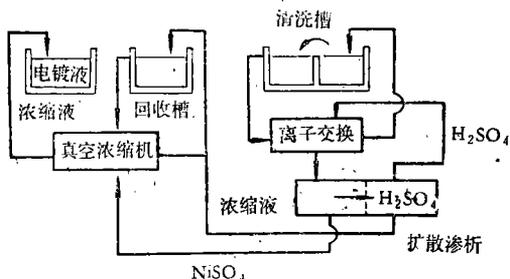


图3 镍回收流程示意图

该回收处理系统中，回收槽的稀液用真空浓缩机进行浓缩回收，清洗废水则通过离子交换树脂处理后再循环利用。阳离子交换柱用硫酸再生，其再生废液用扩散渗析法处理，所得游离硫酸，供再生重复使用，而硫酸镍溶液经真空浓缩机则回至电镀槽。这样便形成镀镍液的完全回收系统。

3. 酸洗槽液中酸的回收

电镀酸洗槽在使用过程中，由于溶有铁和其他金属，酸液逐渐失效。采用扩散渗析

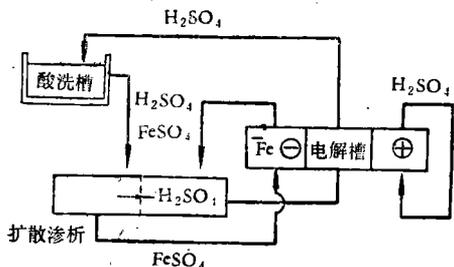


图4 酸液回收流程示意图

法可使大部分的游离酸与硫酸铁溶液分离。硫酸铁溶液通过隔膜电解装置在阴极室析出金属，硫酸根离子则透过膜渗析至中间室，而回收硫酸。其回收流程如图4所示。

三、清洗废水的循环利用

清洗废水中含有低浓度金属离子和其他杂质。用大型孔型离子交换树脂处理，可将水回收再循环利用。有机物等杂质采用活性炭吸附处理。一般无机离子，利用强酸性阳离子交换树脂吸附废水中阳离子，然后用阴离子交换树脂吸附阴离子。离子交换法的原理和流程如图5所示。今后可能采用反渗透与电渗析法进行处理。

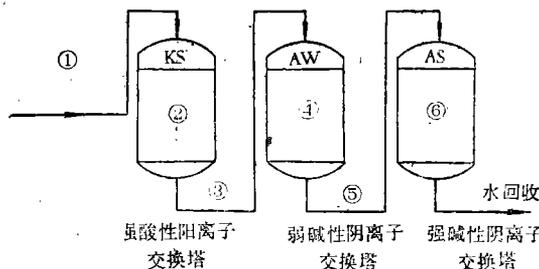


图5 离子交换法的原理和流程

- ① H^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 $Cr_2O_7^{2-}$ 、 CN^- 、 SiO_3^{2-} 、 $[Cd(CN)_4]^{2-}$ 、 $[Fe(CN)_6]^{4-}$
- ② Na^+ 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cr^{3+}
- ③ HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 H_2SO_4 、 SO_4^{2-} 、 CN^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 $Cr_2O_7^{2-}$ 、 $[Fe(CN)_6]^{4-}$
- ④ SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 CrO_4^{2-} 、 $[Fe(CN)_6]^{4-}$
- ⑤ OH^- 、 H^+ 、 CN^- 、 HCO_3^- 、 SiO_3^{2-}
- ⑥ CN^- 、 HCO_3^- 、 SiO_3^{2-}

四、高浓度废液的处理

高浓度的电镀废液和离子交换法排出的再生废液，经化学法处理后，一般采用反渗透、电渗析及蒸发法作为中间浓缩装置。其脱盐水则回收利用。主要的脱盐处理装置及适用条件如表1所示。

五、泥渣的处理

目前，电镀废水处理产生的泥渣，尚无

表 1

序号	项 目	离子交换法	反渗透法	电渗析法	蒸发法
1	原 理	树脂吸附溶解离子	水透过膜	溶解离子透过膜	水蒸发
2	能 源	化学电势	压力差	电力	热
3	相 变 化	无	无	无	有
4	动 力 源	进水泵	高压泵	渗析用电源	煤气、蒸气、电力
5	主要材料	聚苯乙烯系高分子粒状体	醋酸纤维素或聚酰胺系的微孔膜	聚苯乙烯系高分子微孔膜	不锈钢
6	处理对象	低浓度无机离子	无机物和有机物	主要是无机离子	高浓度废液
7	普通浓度范围				
	原 水	500ppm 以下	500ppm—2%	0.1—3%	3%以上
	脱 盐 水	100ppm 以下	50—500ppm	200—500ppm	200ppm 以下
	浓 缩	1—1.5%	4—6%	7—10%	固形物
8	投加药剂	再生剂(酸碱)	无	无	无
9	废 液	再生废液	浓缩液	浓缩液	干燥物
10	运 转 费	少	中等	中等	大
11	维 修	树脂再生	膜洗液	膜洗液	去锈
12	前 处 理	砂过滤	精密过滤, pH 调整	精密过滤, pH 调整	无

理想的处置办法。一般的处置方式为：综合回收利用（如铬渣制成抛光膏或金属铬）；利用水泥固化进行深埋处置（国外较多采用）；用硫酸盐共沉法制成铁氧体。

根据现有资料来看，泥渣制成的铁氧体比较稳定，不易溶解而引起二次污染，并具有磁性比较容易进行固液分离，铁氧体可有效地利用。因此，此法是处置电镀泥渣的一个方向，具有发展前途。

六、盐量问题

如何采取措施减少处理系统中各部分的盐量，是无排水系统设计的最大课题。可采用如下的办法。

1. 在各镀种工序内回收。
2. 改进水洗方式：减轻清洗废水的污染程度，少量高浓度废液则回收利用。
3. 采用不增加盐量的化学处理方法：如氰的氧化分解采用臭氧法或过氧化氢法；铬的还原采用电解法等。
4. 进行脱盐处理：脱盐装置的组合不同，其盐量降低也不同。例如，反渗透装置加离子交换塔的组合，其脱盐后的盐量约为单独用离子交换塔时的三分之一，但其运转费则

成倍增加。

七、无排水处理系统的实例

电镀企业无排水系统的处理技术，是近年来新发展的。国内在电镀含铬废水和含镍废水的处理中，采用局部封闭循环系统。日本富士化水公司在静岗电子通讯机厂表面处理车间建造的无排水处理系统，于1974年2月投产使用。该系统的流程如图6所示。其特点是采用离子交换法回收水，电渗析法进行再生废渣的中间浓缩，蒸发法排除废渣，从而实现无排水的封闭系统。由于回收水，使处理每吨水的实际费用比化学法约降低20%。现将该装置介绍如下。

1. 离子交换装置：每小时处理水量25立方米，每月再生一次，半自动运转。
2. 电渗析装置：电渗析槽采用DU-IIIc型2台。阳膜和阴膜的膜面积为每台33.6平方米。阳电极为Ti-Pt材料，阴极为SUS-27材料每天开动8小时，处理液量7立方米。原液、浓缩液、脱盐水的浓度分别为20000、100000、200ppm。
3. 浓缩干燥装置：搅拌型标准干燥机1台，容量200升，动力7.5瓩。每天开动8小

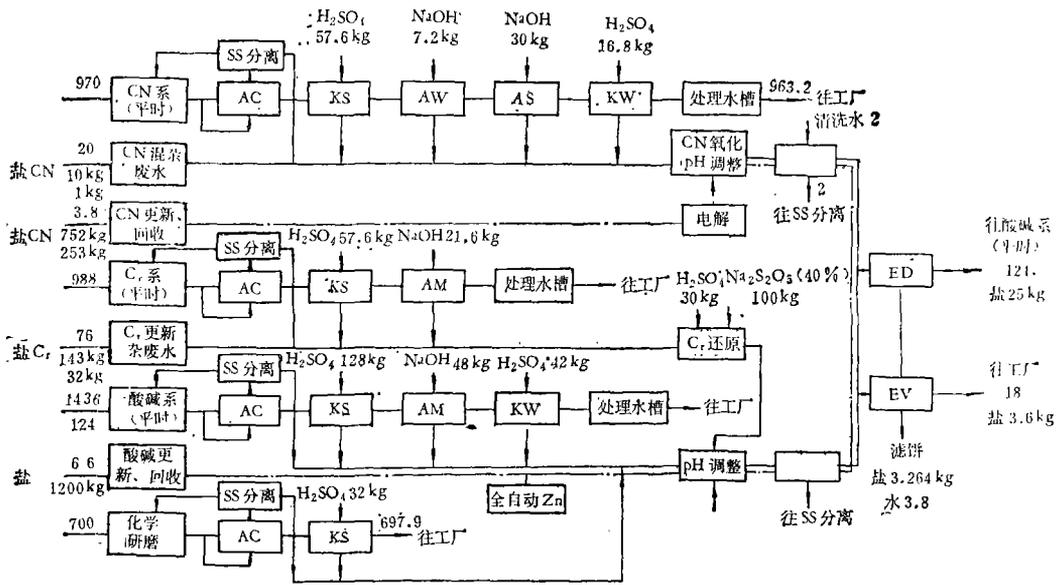


图6 无排水处理系总实例

AC: 活性炭过滤塔; KS: 强酸性阳离子塔; AW: 弱碱性阴离子塔; AS: 强碱性阴离子塔; KW: 弱酸性阴离子塔; AM: 混床阴离子塔; ED: 电渗析器; EV: 蒸发装置; SS: 悬浮固体。
 左侧之数字(970,20,3.8...)表示每月处理废水量(立米);右侧之数字(124,18...)表示回收水量(立米);Kg表示有关药剂的每月用量(公斤)。

时,处理10000公斤。原液浓度(以 Na_2SO_4 为主)10%,干渣的水分在3%以下。

4. 处理规模 (见表2)。

表 2

废水量	废水水质(平时)(cpm)			回收更新 混杂排水	处理工作 时间
	含氯	含铬	酸碱		
25米 ³ /小时	0.28	0.26	0.15	约占0.5 —25%	8小时/天

5. 出水水质 (见表3)。

6. 全月所用物料的比较(见表4,废水量

表 3

水系	原 水						出水水质 ($\mu\text{v}/\text{cm}$)
	pH	ECr	Fe ²⁺	Zn ²⁺	CN ⁻	$\mu\text{v}/\text{cm}$	
Cr系	5.5	2.06	无	2.7	—	17.8	4.5
CN系	8.6	无	无	无	0.01	5.1	4.2
酸碱系	4.4	0.47	无	无	—	13.1	3.8

3415吨/月)。

八、电镀工艺改进措施

实现电镀无排水系统,首先应在电镀工艺上采取改进措施,做到排出废水量少、废水

表 4

项 目	用量(公斤/月)		项 目	用量(公斤/月)	
	无排水系统	化学法		无排水系统	化学法
NaCl(10%)	700	750	高分子凝集剂		340
NaOH	510	310	树脂(阳离子)		
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	100	120	树脂(阴离子)		
H_2SO_4	730	470	电 力	10000 瓩小时	7000 瓩小时
$\text{Al}(\text{SO}_4)_3$		600	蒸 汽	22.4 吨	
$\text{Ca}(\text{OH})_2$		300	自 来 水	44 吨	3415吨

表 5

物质名称	离子交换法	反渗透法	电渗析法	备注
pH 值调整	3 以上	要	要	
悬浮物	砂过滤	精密过滤	精密过滤	
Ca、Mg 等硬度	能去除	要注意	要注意	注意浓度
Si	要注意	要注意	不能去除	注意浓度
强氧化物	不能去除	不能去除	不能去除	
离子性高分子有机物 (ABS 等)	注意浓度	能去除	不能去除	
胶状物质	不能去除	不能去除	不能去除	
乙醇类	不能去除	不能去除*	不能去除	*在一定 pH 范围内有去除的可能
溶剂类	不能去除	不能去除*	不能去除	

种类少和废水带出的污染物少。

1. 镀液中使用的药品: 采用低毒或无毒的镀液配方, 以减少废水中的有害物质。在无氰镀液中, 为提高镀件质量而添加各种强络合剂与表面活性剂, 给废水处理带来新的困难。因此, 电镀工艺应注意镀液中使用的药品, 对不利于处理的物质, 应在工艺上加以改进。采用无排水系统时, 应注意的主要物质如表 5 所示。

2. 镀件清洗水的水质: 对镀件清洗水的水质要求, 关系镀件质量和无排水系统设计的难易, 同时还影响到设备投资与运转费用。封闭循环的无排水系统, 一般采用纯水作为补充水。

3. 镀液带出量: 采用无排水系统时, 应尽量减少镀液带出量。这不仅可减少清洗水量, 相应也减轻了废水的污染。影响镀液带出量的因素一般为: 镀件形状, 表面状态, 溶液的粘度、比重、表面张力, 温度和镀件提出速度、断液时间等。主要因素是镀件形状、提出速度和断液时间。

4. 水洗方式的改进: 为使无排水系统的设计经济优良, 应选择适当的水洗方式。一般要求尽量减少清洗水量、提高清洗效率, 以节省运转费用。目前国外电镀零件的清洗方法有图 7 所示的几种。

一般采用多重多段逆流水洗方式。其第三槽排出的水量 Q_2 , 可通过离子交换法回收利用, 第一槽排出的 Q_1 可考虑作为镀槽的补

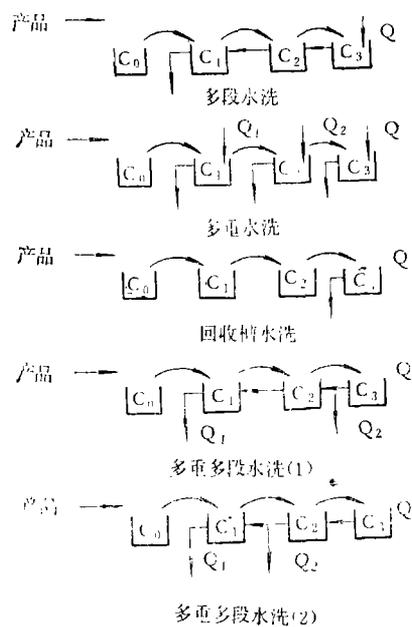


图 7 各种水洗方式

充水或用化学沉淀法处理。

参 考 资 料

- [1] 日本电镀废水处理技术与系统, 日本荣华技术函授资料, 1976年11月。
- [2] 日本电镀废水处理技术与动向, 四国部第十设计院, 《建筑技术通讯》(给排水), 1977年第2期。
- [3] 电镀废水处理技术及其发展动向, 四国部第十设计院, 1975年11月。
- [4] 环境技术(日), Vol. 4, No. 3, 1975。
- [5] 产业与环境(日), No. 8, 1974。
- [6] 用水与废水(日), No. 12, 1975。
- [7] Federal Register, Environmental Protection Agency, Vol. 39, No. 61, Part II, March 28, 1974。