

本规范组织单位、主编单位、参编单位、主要起草人和主要审查人：

组织单位：中国机械工业勘察设计协会

主编单位：中国新时代国际工程公司

参编单位：中国海诚工程科技股份有限公司

中联西北工程设计研究院

中国联合工程公司

中国航空规划建设发展有限公司

中机国际工程设计研究院

北方设计研究院

中国电子工程设计院

主要起草人：张军锋 徐永民 赵肇一 赵兴建 阮建林

郭伟华 于寒松 彭吉兴 吴玉华 韩永锋

李德喜 刘 筏 徐 辉

主要审查人：胡晓东 王维平 王卫政 陈士洪 樊振江

崔小英 周承志 权 武 李 瑾 徐经策

何 勇

目 次

| | |
|-------------------|--------|
| 1 总 则 | (1) |
| 2 术语和符号 | (2) |
| 2.1 术语 | (2) |
| 2.2 符号 | (3) |
| 3 基本规定 | (4) |
| 4 镀件的清洗 | (6) |
| 4.1 回收清洗法 | (6) |
| 4.2 连续逆流清洗法 | (6) |
| 4.3 间歇逆流清洗法 | (7) |
| 4.4 反喷洗清洗法 | (8) |
| 4.5 超声波清洗法 | (9) |
| 5 化学处理法 | (10) |
| 5.1 含氰废水 | (10) |
| 5.2 含铬废水 | (11) |
| 5.3 含镉废水 | (16) |
| 5.4 混合废水 | (17) |
| 6 离子交换处理法 | (19) |
| 6.1 含镍废水 | (19) |
| 6.2 含金废水 | (22) |
| 7 电解处理法 | (24) |
| 7.1 含铬废水 | (24) |
| 7.2 镀银废水 | (25) |
| 7.3 镀铜废水 | (26) |
| 8 内电解处理法 | (29) |

| | | |
|-----|-------------------|------|
| 8.1 | 连续式处理 | (29) |
| 8.2 | 间歇式处理 | (30) |
| 8.3 | 工艺参数 | (31) |
| 9 | 污泥处理 | (32) |
| 10 | 废水处理站设计 | (33) |
| | 附录 A 镀件单位面积的镀液带出量 | (35) |
| | 附录 B 离子交换柱的设计 | (36) |
| | 附录 C 电解槽设计 | (37) |
| | 本规范用词说明 | (40) |
| | 引用标准名录 | (41) |
| | 附:条文说明 | (43) |

Contents

| | | |
|-----|--|------|
| 1 | General provisions | (1) |
| 2 | Terms and symbols | (2) |
| 2.1 | Terms | (2) |
| 2.2 | Symbols | (3) |
| 3 | Basic requirement | (4) |
| 4 | Rinse | (6) |
| 4.1 | The recycle rinse method | (6) |
| 4.2 | Continuous countercurrent rinse method | (6) |
| 4.3 | Batch countercurrent rinse method | (7) |
| 4.4 | Back spray rinse method | (8) |
| 4.5 | Ultrasonic rinse method | (9) |
| 5 | Chemical treatment method | (10) |
| 5.1 | Cyanide-containing wastewater | (10) |
| 5.2 | Chromium-containing wastewater | (11) |
| 5.3 | Cadmium-containing wastewater | (16) |
| 5.4 | Mixed wastewater | (17) |
| 6 | Ion-exchange treatment method | (19) |
| 6.1 | Nickel-containing wastewater | (19) |
| 6.2 | Gold-containing wastewater | (22) |
| 7 | Electrolytic treatment method | (24) |
| 7.1 | Chromium-containing wastewater | (24) |
| 7.2 | Silver-electroplating wastewater | (25) |
| 7.3 | Copper-electroplating wastewater | (26) |
| 8 | Internal-electrolysis treatment method | (29) |

| | | |
|------------|--|------|
| 8.1 | Continuous treatment | (29) |
| 8.2 | Batch treatment | (30) |
| 8.3 | Process parameters | (31) |
| 9 | Sludge disposal | (32) |
| 10 | Design of wastewater treatment plant | (33) |
| Appendix A | The sticked plating liquid quantity on unit area of the plated parts | (35) |
| Appendix B | Design of ion-exchange column | (36) |
| Appendix C | Design of electrolyzer | (37) |
| | Explanation of wording in this code | (40) |
| | List of quoted standards | (41) |
| | Addition:Explanation of provisions | (43) |

1 总 则

1.0.1 为贯彻执行国家有关环境保护的法律、法规,使电镀废水治理工程设计达到防治污染、保护和改善环境的要求,并做到技术先进、节约能源、经济合理、安全适用,制定本规范。

1.0.2 本规范适用于新建、扩建和改建的电镀废水治理工程的设计。

1.0.3 在选择电镀废水治理工程设计方案时,应结合电镀工艺、废水排放条件、环境保护要求等具体情况,经全面技术经济比较后确定。

1.0.4 电镀废水治理工程设计应采用新技术、新工艺、新材料和新设备,并应采用自动化控制和监测,严禁采用国家明令淘汰的工艺、技术、设备和材料。

1.0.5 电镀废水治理工程的设计除应符合本规范外,尚应符合国家现行有关标准的规定。

2 术语和符号

2.1 术 语

2.1.1 含铬废水 chromium-containing wastewater

电镀生产工艺中排放的废水中含有六价铬离子。

2.1.2 含氰废水 cyanide-containing wastewater

电镀生产工艺中排放的废水中含氰离子。

2.1.3 混合废水 mixed wastewater

电镀生产工艺中排放的废水中含多种金属离子、酸和碱。

2.1.4 废液 waste electrobath

电镀生产工艺中因不能满足工艺要求而废弃的溶液。

2.1.5 镀液 electrobath

电镀生产工艺中使用的各类配制液体。

2.1.6 电解处理法 electrolytic treatment method

利用电解反应处理废水的方法。

2.1.7 电流密度 current density

阳极或阴极通过的电流与极板或工件表面积之比。

2.1.8 极距 electrode distance

电解槽内相邻两块阳、阴极板间的净距离。

2.1.9 双极性电极 bipolar electrode

一个不与外电源相连的浸入阳极与阴极间电解液中的导体，靠近阳极一边起着阴极的作用，靠近阴极一边起着阳极的作用，即同一块极板一面是阳极而另一面是阴极。

2.1.10 内电解法 internal-electrolysis treatment method

利用铁-碳在电解质溶液中腐蚀形成的内电解过程来处理废水的电化学方法。

2.1.11 有价金属 valuable metal

有回收价值的金属。

2.2 符 号

d —镀液带出量；

E —交换容量；

i —电流密度；

M_x —电极析出金属量；

N —电能消耗；

n —清洗槽级数, 电极串联级数；

P —发射功率；

T —周期；

ω —功率密度；

X —镀件溶液带出量与换水量之比；

μ —离子交换柱空间流速。

3 基本规定

3.0.1 镀件用水清洗时,应选用清洗效率高、用水量少和能回用镀件带出液的清洗工艺。

3.0.2 电镀工艺的设计宜采用低浓度镀液,并应采取减少镀液带出量的措施。镀件单位面积的镀液带出量应通过试验确定,当无试验条件时,可按本规范附录A的规定确定。

3.0.3 回收槽或第一级清洗槽的清洗水水质应符合电镀工艺要求。当回收槽内主要金属离子浓度达到回用程度时,宜补入镀槽回用。当回用液对镀液质量产生影响时,应采用过滤、离子交换等方法净化后再回用。

3.0.4 末级清洗槽中主要的金属离子允许浓度宜根据电镀工艺要求确定,亦可采用下列数据:

1 中间镀层清洗为 $5\text{mg/L} \sim 10\text{mg/L}$ 。

2 最终镀层清洗为 $20\text{mg/L} \sim 50\text{mg/L}$ 。

3.0.5 当电镀槽镀液蒸发量与清洗用水量相平衡时,宜采用自然封闭循环工艺流程;当蒸发量小于清洗用水量时,可采用强制封闭循环工艺流程。镀液蒸发量宜通过试验确定。

3.0.6 镀件预处理的清洗,宜采用串联清洗工艺流程,其酸洗清洗水可复用于碱洗清洗水。

3.0.7 废液不应直接进入废水处理系统。

3.0.8 含氰废水、含铬废水、含有价金属的废水应分质分管排至废水处理站处理。

3.0.9 含氰废水严禁与酸性废水混合。

3.0.10 废水与投加的化学药剂混合、反应时,应进行搅拌。搅拌方式可采用机械、水力或空气。当废水含有氰化物或所投加的药

剂在反应过程中产生有害气体时,不宜采用空气搅拌。

3.0.11 当废水需要进行过滤时,滤料层的冲洗排水应排入调节池,不得直接排放。

3.0.12 废水中同时含有氰化物和六价铬时,应先处理氰化物,再处理六价铬。

3.0.13 采用离子交换法处理某一镀种的清洗废水时,不应混入其他镀种或地面散水等废水。当离子交换树脂的洗脱回收液回用于镀槽时,不得混入不同镀液配方的废水。

3.0.14 进入离子交换柱的废水,其悬浮物浓度不应超过 15mg/L ,当超过时,在进入离子交换柱前应进行预处理。

4 镀件的清洗

4.1 回收清洗法

4.1.1 回收清洗法,可采用图 4.1.1 的基本工艺流程。工艺流程中的一级或二级回收槽的设置,应根据回收槽的最高允许浓度确定。回收液应回用。

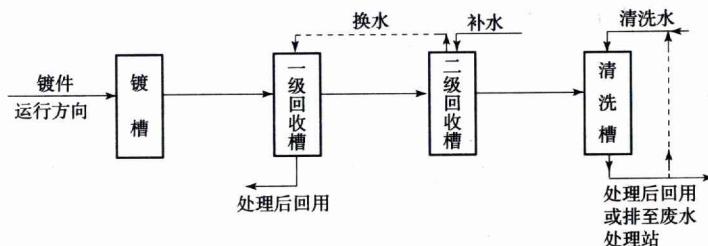


图 4.1.1 回收清洗法的基本工艺流程

4.1.2 回收清洗法,镀件单位面积的清洗用水量宜小于 $100\text{L}/\text{m}^2$ 。

4.2 连续逆流清洗法

4.2.1 连续逆流清洗法可采用图 4.2.1 的基本工艺流程。末级清洗槽废水浓度不得超过允许浓度。

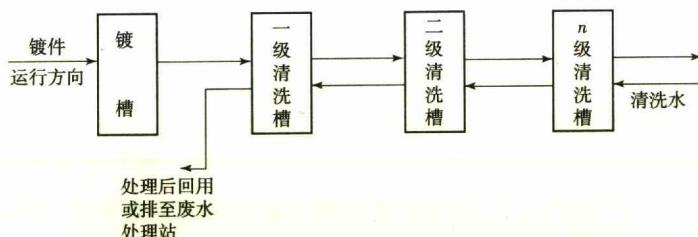


图 4.2.1 连续逆流清洗法的基本工艺流程

4.2.2 连续逆流清洗法的小时清洗用水量可按下式计算,并应以小时电镀镀件面积的产量进行复核,其镀件单位面积的清洗用水量应小于 $50\text{L}/\text{m}^2$:

$$q_1 = d \sqrt[n]{\frac{C_0}{C_n S}} \quad (4.2.2)$$

式中:
 q_1 —— 小时清洗水量(L/h);
 d —— 单位时间镀液带出量(L/h);
 n —— 清洗槽级数;
 C_0 —— 电镀槽镀液中金属离子浓度(mg/L);
 C_n —— 末级清洗槽废水中金属离子浓度(mg/L);
 S —— 浓度修正系数,指每级清洗槽的理论计算浓度与实测浓度的比值。

4.2.3 浓度修正系数宜通过试验确定,当无试验条件时,可按表 4.2.3 的规定确定。

表 4.2.3 浓度修正系数

| 清洗槽级数 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 浓度修正系数 | 0.90~0.95 | 0.70~0.80 | 0.50~0.60 | 0.30~0.40 | 0.10~0.20 |

4.2.4 连续逆流清洗的各级清洗槽之间应设置溢流挡板、溢流窄缝、溢流导管等防止水流短路的措施。清洗槽底部宜设置排空管。

4.3 间歇逆流清洗法

4.3.1 间歇逆流清洗法可采用图 4.3.1 的基本工艺流程。当末级清洗槽废水浓度达到允许浓度时,应逆流逐级全部换水或部分换水。

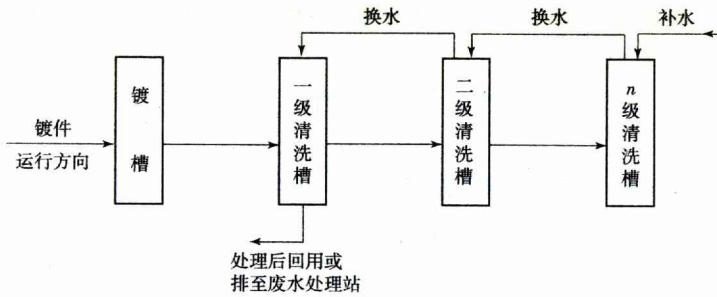


图 4.3.1 间歇逆流清洗法的基本工艺流程

4.3.2 间歇逆流清洗法每清洗周期换水量可按下列公式计算，并应以每周期电镀镀件面积的产量进行复核，其镀件单位面积的清洗用水量的计算结果不应大于 $30\text{L}/\text{m}^2$ ：

$$q_2 = \frac{dT}{X} \quad (4.3.2-1)$$

$$X = \sqrt[n]{\frac{C_n n! S}{C_0}} \quad (4.3.2-2)$$

式中：
 q_2 ——每清洗周期换水量(L)；
 X ——镀件溶液带出量与换水量之比；
 T ——清洗周期(h)；
 $n!$ ——清洗槽级数阶乘；
 S ——浓度修正系数。

4.3.3 浓度修正系数宜通过试验确定，当无条件试验时，可按表 4.3.3 的规定确定。

表 4.3.3 浓度修正系数

| 清洗槽级数 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 浓度修正系数 | 0.90~0.95 | 0.70~0.80 | 0.50~0.60 | 0.30~0.40 | 0.20~0.25 |

4.4 反喷洗清洗法

4.4.1 反喷洗清洗法可采用图 4.4.1 的基本工艺流程。镀件每

次浸洗后应用后一级槽的清洗水进行反喷洗，镀件从末级清洗槽提出时，宜用补充水喷洗。所有清洗和喷洗应采用自动控制，并应与电镀自动生产线相协调。

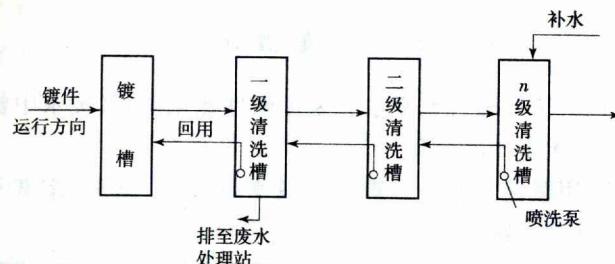


图 4.4.1 反喷洗清洗法的基本工艺流程

4.4.2 反喷洗清洗法，镀件单位面积的清洗用水量宜通过试验确定，且不宜大于 $10\text{L}/\text{m}^2$ 。

4.4.3 反喷洗清洗法的喷洗泵取水口高度宜设在槽体中下部。

4.5 超声波清洗法

4.5.1 超声波清洗采用的功率密度宜通过试验确定，也可按下式计算确定，且不宜小于 $0.5\text{W}/\text{cm}^2$ ：

$$\omega = P/A \quad (4.5.1)$$

式中：
 ω ——功率密度(W/cm^2)；

P ——发射功率(W)；

A ——发射面积(cm^2)。

4.5.2 超声波发生器的发射功率宜通过试验确定，亦可按镀件清洗槽容积进行计算，其单位容积的发射功率值宜为 15W/L 。

5 化学处理法

5.1 含氰废水

5.1.1 化学法处理含氰废水宜采用碱性氯化法,其废水中氰离子的浓度不宜大于 50mg/L 。

5.1.2 采用碱性氯化法处理含氰废水时,应避免铁、镍离子混入含氰废水处理系统。

5.1.3 碱性氯化法处理含氰废水应采用二级氧化处理,当受纳水体的水质许可时,可采用一级氧化处理。

5.1.4 采用二级氧化处理含氰废水时,可采用图 5.1.4 的基本工艺流程。第一级氧化和第二级氧化所需氧化剂应分阶段投加。

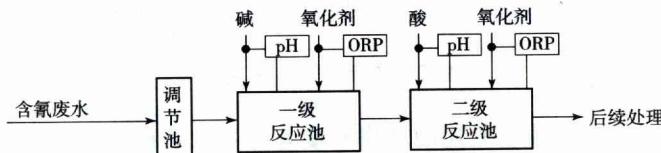


图 5.1.4 二级氧化处理含氰废水的基本工艺流程

ORP—氧化还原电位监测仪

5.1.5 采用一级氧化处理含氰废水时,可采用图 5.1.5 的基本工艺流程。采用间歇式处理,当设置两格反应沉淀池交替使用时,可不设调节池。

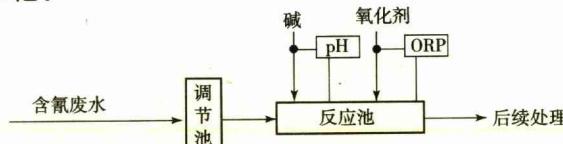


图 5.1.5 一级氧化处理含氰废水的基本工艺流程

ORP—氧化还原电位监测仪

5.1.6 含氰废水经氧化处理后,应根据其含其他污染物的情况进行后续处理。

5.1.7 处理含氰废水的氧化剂可采用次氯酸钠、漂白粉和二氧化氯等。氧化剂的投入量应通过氧化还原电位控制;也可按氰离子与活性氯的质量比计算确定,采用一级氧化处理时,质量比宜为 $1:3\sim 1:4$;采用二级氧化处理时,质量比宜为 $1:7\sim 1:8$ 。

5.1.8 采用一级氧化处理含氰废水时,当采用次氯酸钠、漂白粉作氧化剂,反应过程 pH 值宜控制为 $10\sim 11$,当采用二氧化氯作氧化剂,反应过程 pH 值宜控制为 $11\sim 11.5$;当采用次氯酸钠、二氧化氯作氧化剂,反应时间宜为 $10\text{min}\sim 15\text{min}$,当采用漂白粉干投时,反应时间宜为 $30\text{min}\sim 40\text{min}$ 。采用二级氧化处理含氰废水,第二级氧化反应过程 pH 值宜控制为 $6.5\sim 7.0$,反应时间宜为 $10\text{min}\sim 15\text{min}$ 。

5.1.9 连续处理含氰废水时,反应 pH 值的控制和氧化剂的投药量应采用在线自动监控和自动加药系统,第一级氧化阶段氧化还原电位应为 $300\text{mV}\sim 350\text{mV}$,第二级氧化阶段氧化还原电位应为 $600\text{mV}\sim 700\text{mV}$ 。

5.1.10 反应池应采取防止有害气体逸出的封闭和通风措施。

5.2 含铬废水

I 铁氧体法处理含铬废水

5.2.1 铁氧体法处理含铬废水,其废水中六价铬离子浓度宜大于 10mg/L 。

5.2.2 采用间歇式处理含铬废水时,可采用图 5.2.2 的基本工艺流程。

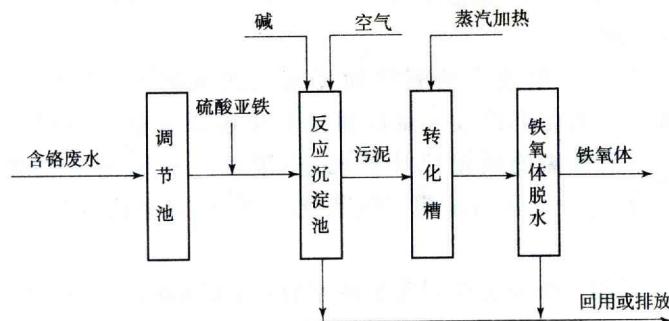


图 5.2.2 间歇式处理含铬废水的基本工艺流程

5.2.3 采用连续式处理含铬废水时, 可采用图 5.2.3 的基本工艺流程。

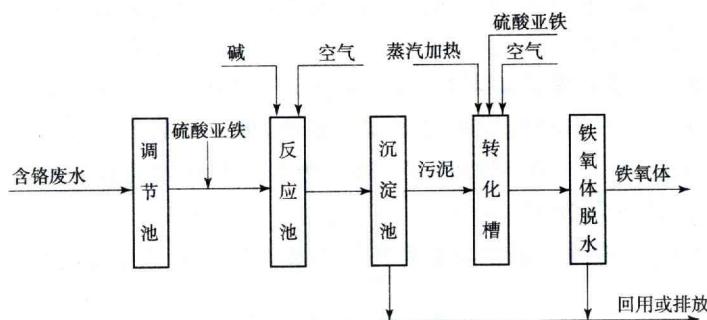


图 5.2.3 连续式处理含铬废水的基本工艺流程

5.2.4 处理含铬废水的还原剂应采用硫酸亚铁, 且应采用湿投。

5.2.5 硫酸亚铁的投入量应按六价铬离子与七水合硫酸亚铁的重量比计算确定, 并应符合下列规定:

1 当废水中六价铬离子浓度小于 25mg/L 时, 应为 $1:40 \sim 1:50$ 。

2 当废水中六价铬离子浓度为 $25\text{mg/L} \sim 50\text{mg/L}$ 时, 应为

$1:35 \sim 1:40$ 。

3 当废水中六价铬离子浓度为 $50\text{mg/L} \sim 100\text{mg/L}$ 时, 应为 $1:30 \sim 1:35$ 。

4 当废水中六价铬离子浓度大于 100mg/L 时, 应为 $1:30$ 。

5.2.6 处理含铬废水过程中的废水 pH 值, 应符合下列规定:

1 投加硫酸亚铁前废水的 pH 值不宜大于 6。

2 硫酸亚铁与废水混合反应均匀后, 应将 pH 值调整至 $7 \sim 8$ 。

5.2.7 向废水投加碱后应通入空气, 并应符合下列规定:

1 当废水中六价铬离子浓度小于 25mg/L 时, 应将废水与药剂搅拌均匀后, 再停止通气。

2 当废水中六价铬离子浓度在 $25\text{mg/L} \sim 50\text{mg/L}$ 时, 通气时间宜为 $5\text{min} \sim 10\text{min}$ 。

3 当废水中六价铬离子浓度大于 50mg/L 时, 通气时间宜为 $10\text{min} \sim 20\text{min}$ 。

4 每立方米废水所需的空气量宜为 $0.1\text{m}^3/\text{min} \sim 0.2\text{m}^3/\text{min}$ 。

5.2.8 用铁氧化体法间歇式处理含铬废水时, 经混合反应后的静止沉淀时间可采用 $40\text{min} \sim 60\text{min}$, 相应的污泥体积宜为处理废水体积的 $25\% \sim 30\%$ 。

5.2.9 污泥转化成铁氧化体的加热温度宜为 $70^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 。采用间歇式处理时, 宜将几次废水处理后的污泥排入转化槽后集中加热; 当受条件限制时, 可不设转化槽, 每次废水处理后的污泥应在反应沉淀池内加热。

5.2.10 铁氧化体法间歇式处理含铬废水的一个处理周期宜为 $2.0\text{h} \sim 2.5\text{h}$ 。

II 亚硫酸盐还原法处理含铬废水

5.2.11 亚硫酸盐还原法处理含铬废水可采用图 5.2.11 的基本工艺流程。

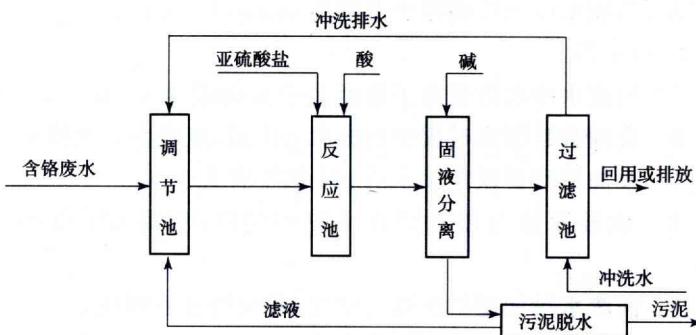


图 5.2.11 亚硫酸盐还原法处理含铬废水的基本工艺流程

5.2.12 含铬废水量小于 40t/d，且含六价铬离子的浓度变化较大时，宜采用间歇式处理，当设置两格反应沉淀池交替使用时，可不设废水调节池，其固液分离方式宜采用静止沉淀。含铬废水量大于或等于 40t/d，且含六价铬离子浓度变化幅度不大时，可采用连续式处理，固液分离方式宜采用斜管(板)沉淀池、气浮等设施。采用连续式处理含铬废水时，反应过程的 pH 值和氧化还原电位值应采用在线自动控制。

5.2.13 采用亚硫酸盐还原法处理含铬废水应符合下列规定：

1 废水反应的 pH 值宜为 2.5~3，氧化还原电位宜小于 300mV。

2 废水反应过程无在线自动监控和自动加药系统时，加药量可按六价铬离子与亚硫酸氢钠的质量比 1:3.5~1:5 投加。

3 亚硫酸盐与废水混合反应时间宜为 15min~30min。

4 亚硫酸盐与废水混合反应均匀后，应加碱调整 pH 值至 7~8。

5.2.14 采用亚硫酸盐间歇式处理含铬废水时，反应沉淀池的有效容积宜为 3h~4h 的平均废水量，反应后的沉淀时间宜为 1.0h~1.5h，反应沉淀池应密封，并应设置通风装置。

III 槽内处理法处理含铬废水

5.2.15 槽内处理法处理含铬废水的还原剂，宜采用亚硫酸氢钠或水合肼。

5.2.16 采用槽内处理法处理含铬废水的工艺流程应符合下列规定：

1 在酸性条件下以亚硫酸氢钠或水合肼为还原剂时，可采用图 5.2.16-1 的基本工艺流程。化学清洗槽宜根据还原剂失效控制的难易程度确定，可采用一级或两级。

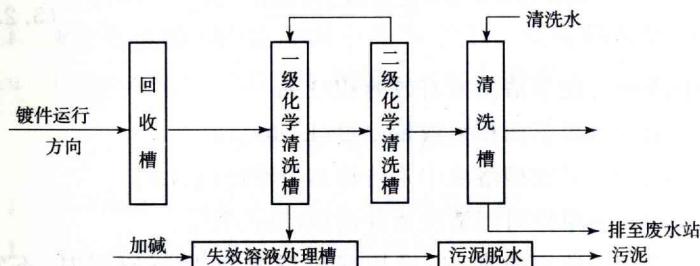


图 5.2.16-1 酸性条件下槽内法处理含铬废水的基本工艺流程

2 在碱性条件下以水合肼为还原剂时，可采用图 5.2.16-2 的基本工艺流程。

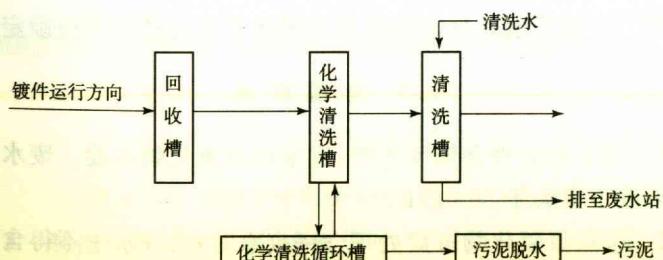


图 5.2.16-2 碱性条件下槽内法处理含铬废水的基本工艺流程

5.2.17 化学清洗液中的还原剂浓度、pH 值应符合下列规定：

1 当采用亚硫酸氢钠为还原剂时,清洗液中还原剂浓度宜为3g/L,pH值宜为2.5~3.0。

2 当采用水合肼(有效浓度40%)为还原剂时,化学清洗液中还原剂浓度宜为0.5g/L~1.0g/L。用于镀铬清洗时,溶液的pH值宜为2.5~3.0;用于钝化清洗时,溶液的pH值宜为8~9。

5.2.18 化学清洗槽的有效容积可按下式计算,并应满足镀件对槽体尺寸的要求:

$$V = \frac{dC_oATm}{C_R} \quad (5.2.18)$$

式中:V——化学清洗槽有效容积(L);

d——单位面积镀液带出量(L/dm²);

C_o——回收槽溶液中六价铬离子浓度(g/L);

A——单位时间清洗镀件面积(dm²/h);

T——使用周期,当采用亚硫酸氢钠为还原剂时,不宜超过72h;

m——还原1.0g六价铬离子所需的还原剂量,亚硫酸氢钠宜为3.0g~3.5g,水合肼(有效浓度40%)宜为2.0g~2.5g;

C_R——化学清洗液中的还原剂浓度。

5.2.19 失效溶液处理槽的容积可按化学清洗槽的容积确定。

5.3 含 镉 废 水

5.3.1 化学法处理含镉废水时,宜采用氢氧化物沉淀。废水中镉离子浓度不宜大于50mg/L。

5.3.2 采用氢氧化物沉淀处理含镉废水时,其废水中不得含有氯化物。

5.3.3 化学法处理含镉废水可采用图5.3.3的基本工艺流程。

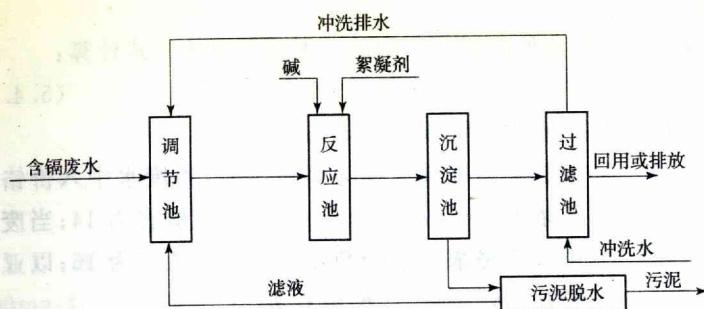


图 5.3.3 化学法处理含镉废水的基本工艺流程

5.3.4 废水反应的pH值应大于或等于11。反应的时间宜为10min~15min,反应池宜设置机械搅拌或水力搅拌。

5.4 混 合 废 水

5.4.1 下列废水不得排入混合废水处理系统内:

1 含各种络合剂超过允许浓度的废水。

2 含各种表面活性剂超过允许浓度的废水。

5.4.2 化学法处理混合废水宜采用连续式处理,且可采用图5.4.2的基本工艺流程。

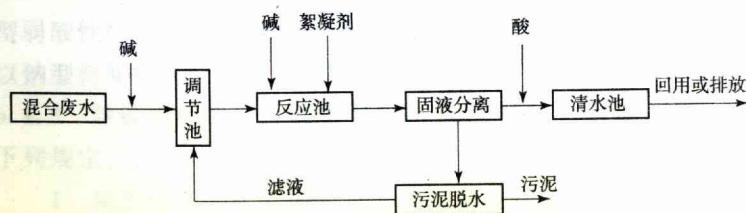


图 5.4.2 化学法处理混合废水的基本工艺流程

5.4.3 混合废水中含有镉、镍离子时,应采用二级处理,第一级处理过程中pH值应控制在8~9,第二级处理过程中pH值应控制在大于或等于11;混合废水中不含有镉、镍离子时,应采用一级

处理。

5.4.4 经化学法处理后废水中的污泥浓度可按下式计算：

$$C_{js} = KC_1 + 2C_2 + 1.7C_3 + C_{ss} \quad (5.4.4)$$

式中： C_{js} ——废水中污泥浓度(mg/L)；

K ——系数。以硫酸亚铁为还原剂时,当废水中六价铬离子浓度等于或大于5mg/L时, K 值宜为14;当废水中六价铬浓度小于5mg/L时, K 值宜为16;以亚硫酸盐为还原剂时, K 值宜为2;

C_1 ——废水中六价铬离子浓度(mg/L),当废水中离子浓度小于5mg/L时,应以5mg/L计算;

C_2 ——废水中铁离子总量(mg/L);

C_3 ——废水中除铬和铁离子以外的金属离子浓度总和(mg/L);

C_{ss} ——废水进水中的悬浮物浓度(mg/L)。

5.4.5 在混合废水化学处理过程中,可根据需要投加絮凝剂和助凝剂,其品种和投加量应通过试验确定。

6 离子交换处理法

6.1 含镍废水

6.1.1 离子交换法处理含镍废水,其镍离子浓度不宜大于200mg/L。

6.1.2 离子交换法处理含镍废水,应做到水的循环利用。循环水宜定期更换新水或连续补充新水,更换或补充的新水均应采用纯水。

6.1.3 用离子交换法处理含镍废水,宜采用图6.1.3的基本工艺流程。

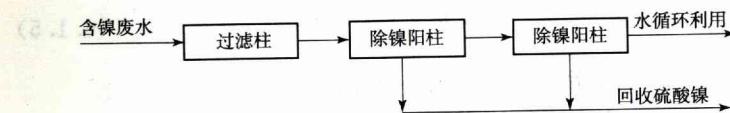


图6.1.3 离子交换法处理含镍废水的基本工艺流程

6.1.4 阳离子交换剂宜采用凝胶型强酸性阳离子交换树脂、大孔型弱酸性阳离子交换树脂或凝胶型弱酸性阳离子交换树脂,并应以钠型树脂投入运行。

6.1.5 除镍阳柱的设计数据可按本规范附录B计算,并应符合下列规定:

- 1 树脂饱和工作周期可按表6.1.5的规定采用。
- 2 树脂层高度可按下列规定采用:
 - 1)强酸性阳离子交换树脂(钠型)可采用0.5m~1.0m;
 - 2)弱酸性阳离子交换树脂(钠型)可采用0.5m~1.2m。

表 6.1.5 树脂饱和工作周期

| 树脂种类 | 废水中镍离子含量(mg/L) | 饱和工作周期(h) |
|------------|----------------|-----------|
| 强酸性阳离子交换树脂 | 200~100 | 24 |
| | 100~20 | 24~48 |
| | <20 | 48 |
| 弱酸性阳离子交换树脂 | 200~100 | 24 |
| | 100~30 | 24~48 |
| | <30 | 48 |

3 流速可按下列规定采用：

- 1) 强酸性阳离子交换树脂宜小于或等于 25m/h。
- 2) 弱酸性阳离子交换树脂宜小于或等于 15m/h。

4 废水通过树脂层的水头损失可按下式计算：

$$\Delta P = K \times \frac{\nu \cdot V \cdot H}{d_{cp}^2} \quad (6.1.5)$$

式中： ΔP ——树脂层的水头损失(m)；

V ——废水通过树脂层的流速(m/h)；

H ——树脂层高度(m)；

d_{cp} ——树脂的平均直径(mm)；

ν ——水最低温度时的运动粘滞系数(cm^2/s)；

K ——调整系数，取 7~9。

6.1.6 除镍阳柱的饱和工作终点，应按进、出水中的镍离子浓度基本相等进行控制。

6.1.7 除镍阳柱的再生和淋洗采用强酸性阳离子交换树脂时，宜符合下列规定：

- 1 再生剂宜采用工业用无水硫酸钠。
- 2 再生液浓度宜为 1.1mol/L~1.4mol/L，并宜采用纯水配制经沉淀或过滤后使用。
- 3 再生液用量宜为树脂体积的 2 倍。

4 再生液流出时的温度宜高于 20℃。

5 再生液流速宜为 0.3m/h~0.5m/h。

6 淋洗水质宜采用纯水。

7 淋洗水量宜为树脂体积的 4 倍~6 倍。

8 淋洗流速开始时宜与再生流速相等，且宜逐渐增大到运行时流速。

9 淋洗终点宜以淋洗时进、出水中硫酸钠浓度相等进行控制。

10 反冲时树脂层膨胀率宜为 30%~50%。

6.1.8 除镍阳柱的再生和淋洗采用弱酸性阳离子交换树脂时，宜符合下列规定：

1 采用再生剂时，宜符合下列规定：

1) 再生剂宜采用化学纯硫酸。

2) 再生液浓度宜为 1.0mol/L~1.5mol/L，并采用纯水配制。

3) 再生液用量宜为树脂体积的 2 倍。

4) 再生液流速，顺流再生时宜为 0.3 m/h~0.5m/h；循环顺流再生时宜为 4.5m/h~5m/h，循环时间宜为 20min~30min。

5) 淋洗终点的 pH 值宜为 4~5。

2 采用转型剂时，宜符合下列规定：

1) 转型剂宜采用工业用氢氧化钠。

2) 转型液浓度宜为 1.0mol/L~1.5mol/L，并采用纯水配制。

3) 转型液用量宜为树脂体积的 2 倍。

4) 转型液流速宜为 0.3m/h~0.5m/h。

5) 淋洗终点的 pH 值宜为 8~9。

6) 反冲洗时树脂层膨胀率宜为 50%。

6.1.9 回收的硫酸镍应经沉淀、过滤等预处理后回用于镀槽。

6.1.10 再生时的前期淋洗水应排至调节池,后期淋洗水可作为循环水的补充水用。

6.2 含金废水

6.2.1 用离子交换法处理氯化含金废水时,水不宜循环使用。含金废水中的氰化物,在排放前应按本规范第5.1节的规定进行处理。

6.2.2 用离子交换法处理含金废水,宜采用图6.2.2的基本工艺流程。

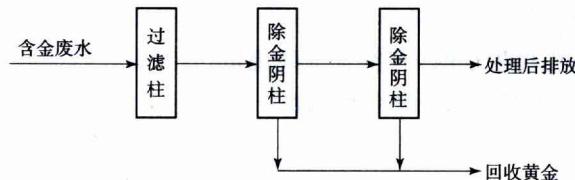


图 6.2.2 离子交换法处理含金废水的基本工艺流程

6.2.3 阴离子交换剂应采用凝胶型强碱性阴离子交换树脂或大孔型强碱性阴离子交换树脂,且应以氯型投入运行。

6.2.4 当废水需进行预处理时,应选用树脂白球或不吸附废水中金离子的滤料。

6.2.5 除金阴柱的设计应符合本规范附录B的规定,并应符合下列规定:

- 1 树脂饱和工作周期,每年宜为1个~4个周期。
- 2 树脂层高度宜为0.6m~1.0m。
- 3 流速不宜大于15m/h。
- 4 除金阴柱直径宜为0.1m~0.15m。

6.2.6 除金阴柱的饱和工作终点,应按进、出水的含金浓度基本相等进行控制。

6.2.7 树脂交换吸附金达到饱和后,可送专门回收单位回收黄金。

6.2.8 处理镀金废水所用的水箱、水泵、管道等均应采用塑料制品。

7 电解处理法

7.1 含铬废水

7.1.1 电解法处理含铬废水时,六价铬离子浓度不宜大于 100mg/L , pH值宜为 $4.0\sim 6.5$ 。

7.1.2 电解法处理含铬废水宜采用连续式,且可采用图 7.1.2 的基本工艺流程。

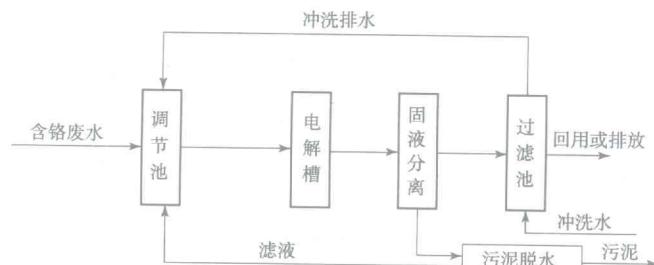


图 7.1.2 电解法处理含铬废水的基本工艺流程

7.1.3 电解槽宜采用竖流式双极性电极,并应对槽体、电极板框等采取防腐和绝缘措施;电解槽和电源设备应可靠接地。

7.1.4 极板的材料可采用普通碳素钢钢板,其厚度宜为 $3\text{mm}\sim 5\text{mm}$,极板间净距可为 $5\text{mm}\sim 10\text{mm}$ 。

7.1.5 还原 1g 六价铬离子的铁极板消耗量可按 $4\text{g}\sim 5\text{g}$ 计算。

7.1.6 电解槽的电极电路应设置电流换向装置。

7.1.7 电解槽应按废水设计流量和废水中六价铬浓度选择,亦可按本规范附录C的规定设计。

7.1.8 用纯水作漂洗水的含铬废水,宜在废水进入电解槽前投加氯化钠,投入量宜为 0.5g/L 。

7.1.9 电解槽电能消耗值,当含六价铬浓度小于 50mg/L 时,处理每立方米废水应小于 $1.1\text{kW}\cdot\text{h}$;当含六价铬浓度在 $50\text{mg/L}\sim 100\text{mg/L}$ 时,处理每立方米废水应控制在 $1.1\text{kW}\cdot\text{h}\sim 2.5\text{kW}\cdot\text{h}$ 。

7.1.10 电解槽采用的最高直流电压,应符合现行国家标准《特低电压(ELV)限值》GB/T 3805 中有关直流(无波纹)的稳态电压限值的规定。

7.1.11 电解槽的整流器选用时,应在计算的总电流和总电压值基础上增加 $30\%\sim 50\%$ 的备用量。

7.1.12 电解法处理含铬废水应设置固液分离装置,当采用沉淀池作为固液分离装置时,应符合下列规定:

1 沉淀前废水的 pH 值宜为 $7\sim 9$ 。

2 污泥体积可按处理废水体积的 $5\%\sim 10\%$ 计算。

7.1.13 当废水中六价铬离子浓度为 100mg/L 时,处理每立方米废水所产生的污泥干重可按 1kg 计算。

7.2 镀银废水

7.2.1 用电解法回收银时,一级回收槽内废水中银离子浓度宜控制在 $200\text{mg/L}\sim 600\text{mg/L}$ 。

7.2.2 用电解法处理氰化镀银废水时,可采用图 7.2.2 的基本工艺流程。

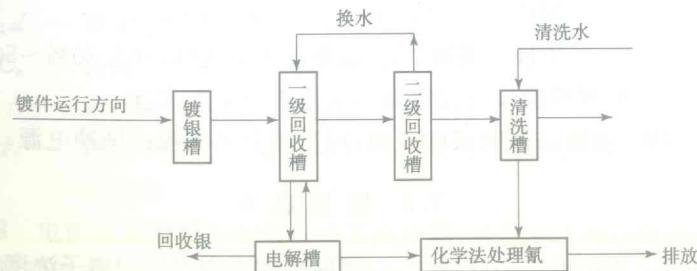


图 7.2.2 电解法处理氰化镀银废水的基本工艺流程

7.2.3 当清洗槽排水中氯离子浓度超过排放标准时,应按本规范第5.1节的规定进行处理。

7.2.4 回收槽的补充水应采用纯水。

7.2.5 电解槽宜采用无隔膜、单极性平板电极电解槽或同心双筒电极旋流式电解槽。电解槽和电源设备应可靠接地。

7.2.6 电解槽的阴极材料可采用不锈钢,并宜设2套。阳极材料应根据废水性质和电解槽形式确定。

7.2.7 电解槽的选择宜根据每小时镀件带出槽液银(或氯)离子量确定。银(或氯)离子的带出量可按下式计算:

$$d = C_0 S q / 1000 \quad (7.2.7)$$

式中:
d——银(或氯)离子带出量(g/h);

C_0 ——镀液含有银(或氯)离子的浓度(g/L);

S——单位时间的镀件表面积(dm²/h);

q——镀件单位面积带出液量(mL/dm²),可按本规范附录A的规定确定。

7.2.8 电解槽阴极析出银量可按下式计算,并应大于每小时镀件带出槽液银离子量的1.3倍:

$$M_x = I K \eta \quad (7.2.8)$$

式中:
 M_x ——电解槽阴极析出银量(g/h);

I——采用电流值(A);

K——银的电化当量, $K = 4.025 \text{ g}/(\text{A} \cdot \text{h})$;

η ——阴极电流效率,按设备给出值选择,宜为20%~50%。

7.2.9 电解槽的设计宜符合本规范附录C的规定。

7.2.10 电解法回收银的电源,可采用直流电源或脉冲电源。

7.3 镀铜废水

7.3.1 用电解法回收铜时,一级回收槽内废水中铜离子浓度宜控制在500mg/L~2000mg/L。

7.3.2 酸性镀铜废水用电解法回收铜时,可采用图7.3.2的基本

工艺流程。

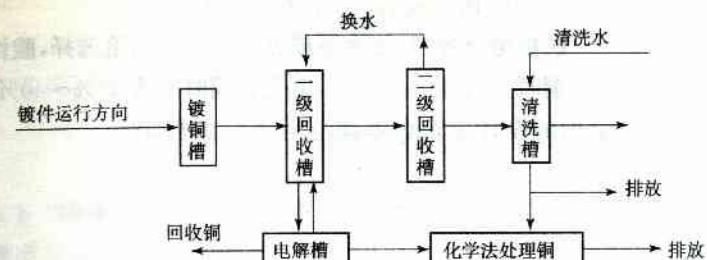


图7.3.2 电解法回收铜的基本工艺流程

7.3.3 当清洗槽排水铜离子浓度超过排放标准时,应采用化学法处理,并应符合本规范第5.4节的规定。

7.3.4 用电解法处理氰化镀铜废水时,可采用本规范第7.2.2条的规定,并应符合本规范第7.2.3条的规定。

7.3.5 电解槽宜采用无隔膜、单极性平板电极电解槽。电解槽的电源应采用直流电源。电解槽和电源设备应可靠接地。

7.3.6 电解槽的阳极材料宜采用不溶性材质,阴极材料可采用不锈钢板或铜板,并宜设置2套。

7.3.7 电解设备的选择宜根据每小时镀件带出槽液铜离子量确定。铜离子的带出量可按下式计算:

$$d = C_0 A d_A / 1000 \quad (7.3.7)$$

式中:
d——铜离子带出量(g/h);

C_0 ——镀液含有铜离子的浓度(g/L);

A——单位时间的镀件表面积(dm²/h);

d_A ——镀件单位表面带出液量(mL/dm²),可按本规范附录A确定。

7.3.8 电解槽阴极析出铜量可按下式计算,并应大于每小时镀件带出槽液铜离子量的1.3倍:

$$M_x = I K \eta \quad (7.3.8)$$

式中:
 M_x ——电解设备阴极析出铜量(g/h);

I —采用电流值(A);

K —铜的电化当量, $K=1.185\text{g}/(\text{A}\cdot\text{h})$;

η —阴极电流效率,按镀液成分和设备给出值选择,酸性镀铜时宜为60%~80%,氰化镀铜时宜为30%~40%。

7.3.9 电解槽的设计应符合本规范附录C的规定。

8 内电解处理法

8.1 连续式处理

8.1.1 内电解法处理含铬废水,废水量大于 $40\text{m}^3/\text{d}$ 时,宜采用连续式处理工艺。

8.1.2 采用连续式处理工艺时,可采用图8.1.2的基本工艺流程。

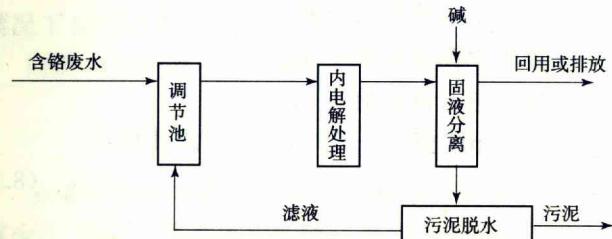


图 8.1.2 连续式内电解法处理含铬废水的基本工艺流程

8.1.3 采用连续式处理工艺时,进入处理系统的废水水质应符合表8.1.3的规定。

表 8.1.3 处理系统进水水质(mg/L)

| 进水指标 | 六价铬 | 总铜 | 总锌 | 总镍 | 总铅 | 总磷 | pH |
|------|------------|------------|-----------|------------|-----------|-----------|----------|
| 限制浓度 | ≤ 100 | ≤ 100 | ≤ 30 | ≤ 100 | ≤ 20 | ≤ 20 | ≤ 6 |

注:pH值无量纲。

8.1.4 连续式处理系统在运行期间,应定时向内电解处理设备内通入压缩空气,气压宜为 $0.3\text{MPa}\sim 0.7\text{MPa}$;通气工作时间宜为 $1\text{min}\sim 3\text{min}$;脉冲频率宜为 $0.2/\text{s}\sim 0.5/\text{s}$;通气周期宜为 $1\text{h}\sim 2\text{h}$;压缩空气强度宜为 $15\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{s})\sim 20\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ 。

8.1.5 内电解设备的铸铁屑应定期进行气、水联合冲洗;气冲

洗强度宜为 $15L/(m^2 \cdot s) \sim 20L/(m^2 \cdot s)$; 水冲洗强度宜为 $7L/(m^2 \cdot s) \sim 14L/(m^2 \cdot s)$; 冲洗时间宜为 5 min~10min, 反冲洗周期宜为 16h~32h, 亦可通过试验确定。

8.1.6 内电解法处理电镀废水, 铸铁屑的消耗速率应符合下列规定:

1 当进水的 pH 值小于或等于 5 时, 可按下式计算:

$$V_t = Q_d (1.1C_1 + 0.9C_i + 2.8 \times 10^{4-pH}) \quad (8.1.6-1)$$

式中: V_t —铁屑消耗速率(g/d);

Q_d —日处理水量(m^3/d);

C_1 —废水中六价铬离子浓度(mg/L);

C_i —废水中铜离子浓度(mg/L);

pH—废水进入设备前的 pH 值。

2 当进水的 pH 值大于 5 时, 可按下式计算:

$$V_t = Q_d (1.1C_1 + 0.9C_i) \quad (8.1.6-2)$$

8.2 间歇式处理

8.2.1 内电解法处理含铬废水, 当废水量小于或等于 $40m^3/d$ 时, 宜采用间歇式处理工艺。

8.2.2 采用间歇式循环处理工艺时, 可采用图 8.2.2 的基本工艺流程。

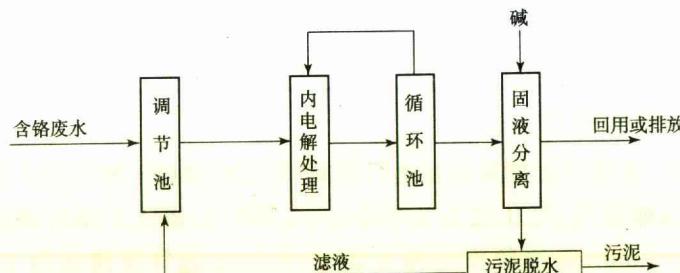


图 8.2.2 间歇式内电解法处理含铬废水的基本工艺流程

8.2.3 采用间歇式处理工艺时, 进入处理系统的废水水质应符合表 8.2.3 的规定。

表 8.2.3 处理系统进水水质(mg/L)

| 进水指标 | 六价铬 | 总铜 | 总锌 | 总镍 | 总铅 | 总磷 | pH |
|------|------------|------------|------------|------------|-----------|-----------|----------|
| 限制浓度 | ≤ 200 | ≤ 100 | ≤ 100 | ≤ 100 | ≤ 20 | ≤ 20 | ≤ 6 |

注:pH 值无量纲。

8.2.4 间歇式处理工艺, 废水在内电解处理设备内的流速不宜低于 $20m/h$ 。

8.2.5 间歇式处理工艺的调节池和反应池的有效容积不宜小于正常情况下日排水量的 $1/2$ 。一个处理周期宜为 $3h \sim 4h$ 。

8.2.6 间歇式处理的反应终点应以六价铬达到排放标准为止。

8.3 工艺参数

8.3.1 采用内电解法废水处理工艺, 废水与铸铁屑的接触反应时间不宜少于 $20min$; 铸铁屑的装填高度宜为 $1m \sim 1.5m$; 铸铁屑粒径宜大于 $1mm$ 。

8.3.2 内电解处理设备停止运行时, 应保持设备内的水位浸没铸铁屑; 遇有维修需排空设备内的废水时, 其维修和注满水的总时间不应超过 $4h$ 。

8.3.3 经内电解法处理后, 废水中污泥浓度可按下式计算:

$$C_{js} = 4C_1 + 2C_2 + 1.6C_3 + C_{ss} \quad (8.3.3)$$

9 污泥处理

9.0.1 电镀废水处理时产生的污泥应进行脱水处理,污泥脱水后含水率宜小于80%。

9.0.2 污泥脱水前,宜经过试验和技术经济比较确定浓缩或投加絮凝剂。

9.0.3 脱水和浓缩过程产生的滤液应排至调节池。

9.0.4 污泥脱水方式可根据自然条件和污泥的特性、需脱水的程度、贮存、运输、综合利用等要求,经技术经济比较后确定。

9.0.5 当处理的废水量大于 $2\text{m}^3/\text{h}$ 时,污泥进入污泥脱水设备前,其含水率不宜大于98%。当处理的废水量小于或等于 $2\text{m}^3/\text{h}$ 时,混合液可直接进入压滤机进行脱水。

9.0.6 电镀废水处理所产生的污泥,应按现行国家标准《危险废物鉴别标准》GB 5085的有关规定进行危险特性鉴别。

9.0.7 一般污泥可按现行国家标准《一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准》GB 18599的有关规定处置。

9.0.8 属于危险废物的污泥,应在其收集、贮存的设施场所设置危险废物识别标志,并应按现行国家标准《危险废物贮存污染控制标准》GB 18597的有关规定贮存。

9.0.9 属于危险废物的污泥,其收集、转移、处置应按国家现行有关规定实施。

10 废水处理站设计

10.0.1 废水处理站位置的确定应符合下列规定:

- 1 宜靠近废水排出集中点,废水宜自流进入废水处理站。
- 2 站区地面标高应高出设计洪水水位。
- 3 处理后废水应有良好的排放条件。
- 4 应有良好的工程地质条件。
- 5 应有良好的卫生环境,建筑物应有良好的通风和采光条件,并应便于设立防护围墙。
- 6 站区的规划应与整个厂区的发展规划相协调。

10.0.2 废水处理站宜由处理间及其水池、控制室、化验室、药品库、污泥堆场等组成。

10.0.3 废水处理站的平面布置应符合下列规定:

- 1 水池及泵房宜设置在处理站站房内或附近。
- 2 废水流向应顺直。
- 3 建(构)筑物及设施的布置应紧凑,通道设置宜方便药剂和污泥的运送。
- 4 站内工艺设备应按废水处理流程和废水的性质分类布置,设备、装置排列应整齐合理,并应便于操作和维修。

10.0.4 废水处理站的安全设计应符合下列规定:

- 1 含氰废水调节池应加盖、加锁。
- 2 化学危险品应按现行国家标准《常用化学危险品贮存通则》GB 15603的有关规定贮存和保管,并应设置警示标志。
- 3 封闭水池应设置2个以上人孔。
- 4 废水处理的装置、构筑物等应设置操作平台和防护栏杆。

10.0.5 废水处理站应设废水调节池。调节池宜设计成2格,有

效容积可按4h~8h的平均废水量计算，并应设置除油、清除沉淀物和漂浮物的设施。

10.0.6 废水处理站供电等级应采用与电镀车间相同的供电等级。

10.0.7 废水处理站宜配置常规的分析化验仪器。

10.0.8 电镀废水处理的装置、构筑物等均应根据其接触介质的性质、浓度和环境保护要求等具体情况，采取相应的防腐、防渗、防漏等措施。

10.0.9 当采用地下泵房时，应有良好的通风设施和防渗漏措施，并应设置集水坑和排水泵，地下泵房的高度不宜低于3.0m。

10.0.10 寒冷地区的废水处理站，其室外管道和装置应保温。

10.0.11 废水处理站的处理间、药品间等产生有害气体的场所，应设置通风、处理装置。

10.0.12 废水处理站宜设置污泥堆放场，堆放场应采取防雨措施，地坪应采取防渗漏和防腐蚀措施，其容积或面积可根据污泥外运条件确定。

附录A 镀件单位面积的镀液带出量

表A 镀件单位面积的镀液带出量

| 电镀方式 | 不同镀件形状的镀液带出量(mL/dm ²) | | | |
|-------|-----------------------------------|-----|-----|-----|
| | 简单 | 一般 | 较复杂 | 复杂 |
| 手工挂镀 | <2 | 2~3 | 3~4 | 4~5 |
| 自动线挂镀 | <1 | 1 | 1~2 | 2~3 |
| 滚镀 | 3 | 3~4 | 4~5 | 5~6 |

注：1 选用时可再结合镀件的排液时间、悬挂方式、镀液性质、挂具制作等情况确定；

2 表中所列镀液带出量已包括挂具的带出量；

3 表中所列滚镀的镀液带出量为滚筒起吊后停留25s的数据。

附录 B 离子交换柱的设计

B. 0.1 阴(阳)离子交换树脂单柱体积应按下式计算:

$$V = \frac{Q}{\mu} \times 1000 \quad (\text{B. 0. 1})$$

式中: V —阴(阳)离子交换树脂单柱体积(L);

Q —废水设计流量(m^3/h);

μ —空间流速 [$\text{L}/\text{L}(\text{R})/\text{h}$]。

B. 0.2 空间流速应按下式计算:

$$\mu = \frac{E}{CT} \times 1000 \quad (\text{B. 0. 2})$$

式中: E —树脂饱和工作交换容量 [$\text{g}/\text{L}(\text{R})$];

C —废水中金属离子浓度 (mg/L);

T —树脂饱和工作周期 (h)。

B. 0.3 流速应按下式计算:

$$v = \mu H \quad (\text{B. 0. 3})$$

式中: v —流速 (m/h);

H —树脂层高度 (m)。

B. 0.4 交换柱直径应按下式计算:

$$D = 2 \sqrt{\frac{Q}{\pi v}} \quad (\text{B. 0. 4})$$

式中: D —交换柱直径 (m)。

附录 C 电解槽设计

C. 1 含铬废水电解槽设计参数

C. 1.1 电流可按下式计算:

$$I = \frac{K_{Cr} QC}{n} \quad (\text{C. 1. 1})$$

式中: I —计算电流 (A);

K_{Cr} —1g 六价铬离子还原为三价铬离子时所需的电量, 宜通过试验确定, 当无试验条件时, 可采用 $4[\text{A} \cdot \text{h/g} (\text{Cr}^{6+})] \sim 5[\text{A} \cdot \text{h/g} (\text{Cr}^{6+})]$;

Q —废水设计流量 (m^3/h);

C —废水中六价铬离子浓度 (g/m^3);

n —电极串联次数, n 值应为串联极板数减 1。

C. 1.2 电解槽有效容积可按下式计算, 并应满足极板安装所需的空间要求:

$$V = \frac{Qt}{60} \quad (\text{C. 1. 2})$$

式中: V —电解槽有效容积 (m^3);

t —电解时间, 当废水中六价铬离子浓度小于 50mg/L 时, t 值宜为 $5\text{min} \sim 10\text{min}$; 当浓度为 $50\text{mg/L} \sim 100\text{mg/L}$ 时, t 值宜为 $10\text{min} \sim 20\text{min}$ 。

C. 1.3 极板面积可按下式计算:

$$F = \frac{I}{\alpha M_1 M_2 J_F} \quad (\text{C. 1. 3})$$

式中: F —单块极板面积 (dm^2);

α —极板面积减少系数, 可采用 0.8;

M_1 —并联极板组数(若干段为一组);

M_2 ——并联极板段数(每一串联极板单元为一段);

J_F ——极板电流密度,可采用 $0.15\text{A}/\text{dm}^2 \sim 0.3\text{A}/\text{dm}^2$ 。

C. 1.4 电压可按下式计算:

$$U = nU_1 + U_2 \quad (\text{C. 1.4})$$

式中: U ——计算电压(V);

U_1 ——极间电压降(V);

U_2 ——导线电压降(V)。

C. 1.5 极间电压降可按下式计算:

$$U_1 = a + bJ_F \quad (\text{C. 1.5})$$

式中: U_1 ——极间电压降,宜为 $3\text{V} \sim 5\text{V}$;

a ——电极表面分解电压(V);

b ——极间电压计算系数($\text{V} \cdot \text{dm}^2/\text{A}$)。

C. 1.6 电极表面分解电压和极间电压计算系数宜通过试验确定,当无试验条件时,电极表面分解电压可采用 1V ,极间电压可按表 C. 1.6 的规定采用。

表 C. 1.6 极间电压计算系数

| 投加氯化钠浓度(g/L) | 温度(℃) | 极距(mm) | 电导率(μS/cm) | 极间电压计算系数($\text{V} \cdot \text{dm}^2/\text{A}$) |
|--------------|-------|--------|------------|---|
| 0.5 | 10~15 | 5 | — | 8.0 |
| | | 10 | — | 10.5 |
| | | 15 | — | 12.5 |
| | | 20 | — | 15.7 |
| 不投加氯化钠 | 13~15 | 5 | 400 | 8.5 |
| | | | 600 | 6.2 |
| | | | 800 | 4.8 |
| | | 10 | 400 | 14.7 |
| | | | 600 | 11.2 |
| | | | 800 | 8.3 |

C. 1.7 电能消耗可按下式计算,并应符合本规范第 7.1.9 条的规定:

$$N = \frac{IU}{1000Q\eta} \quad (\text{C. 1.7})$$

式中: N ——电能消耗($\text{kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$);

η ——整流器效率,当无实测数据时,可采用 0.8。

C. 2 含银废水电解槽设计参数

C. 2.1 电极间的净距,当为平板电极时,可采用 $10\text{mm} \sim 20\text{mm}$;当为同心双筒电极时,可采用 10mm 。

C. 2.2 电解槽内废水宜采用快速循环,废水通过电极间的最佳流速应根据能提高极限电流密度及降低能耗的原则确定,平板电极宜为 $300\text{m}/\text{h} \sim 900\text{m}/\text{h}$;同心双筒电极宜为 $300\text{m}/\text{h} \sim 1200\text{m}/\text{h}$ 。

C. 2.3 阴极电流密度应根据废水含银离子浓度等因素确定,并应符合下列规定:

1 当废水中银离子浓度大于 $400\text{mg}/\text{L}$ 时,可采用 $0.10\text{A}/\text{dm}^2 \sim 0.25\text{A}/\text{dm}^2$ 。

2 当废水中银离子浓度小于或等于 $400\text{mg}/\text{L}$ 时,可采用 $0.10\text{A}/\text{dm}^2 \sim 0.03\text{A}/\text{dm}^2$ 。

C. 2.4 电解槽回收银的极间电压可采用 $1\text{V} \sim 3\text{V}$ 。

C. 3 含铜废水电解槽设计参数

C. 3.1 平板电极间的净距可采用 $15\text{mm} \sim 20\text{mm}$ 。

C. 3.2 阴极电流密度应根据废水含铜离子浓度等因素确定,并应符合下列规定:

1 当废水中铜离子浓度大于 $700\text{mg}/\text{L}$ 时,可采用 $0.5\text{A}/\text{dm}^2 \sim 1.0\text{A}/\text{dm}^2$ 。

2 当废水中铜离子浓度小于或等于 $700\text{mg}/\text{L}$ 时,可采用 $0.1\text{A}/\text{dm}^2 \sim 0.5\text{A}/\text{dm}^2$ 。

C. 3.3 电解槽回收铜的极间电压可采用 $3\text{V} \sim 4\text{V}$ 。

本规范用词说明

1 为便于在执行本规范条文时区别对待,对要求严格程度不同的用词说明如下:

1)表示很严格,非这样做不可的:

正面词采用“必须”,反面词采用“严禁”;

2)表示严格,在正常情况下均应这样做的:

正面词采用“应”,反面词采用“不应”或“不得”;

3)表示允许稍有选择,在条件许可时首先应这样做的:

正面词采用“宜”,反面词采用“不宜”;

4)表示有选择,在一定条件下可以这样做的,采用“可”。

2 条文中指明应按其他有关标准执行的写法为:“应符合……的规定”或“应按……执行”。

引用标准名录

《特低电压(ELV)限值》GB/T 3805

《危险废物鉴别标准》GB 5085

《危险废物贮存污染控制标准》GB 18597

《常用化学危险品贮存通则》GB 15603

《一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准》GB 18599

中华人民共和国国家标准

电镀废水治理设计规范

GB 50136 - 2011

条文说明

修 订 说 明

《电镀废水治理设计规范》GB 50136—2011,经住房和城乡建设部2011年7月26日以第1078号文公告批准发布。

本规范是在《电镀废水治理设计规范》GBJ 136—90的基础上修订而成,上一版的主编单位是机械电子工业部第七设计研究院,参加单位是机械电子工业部工程设计研究院、航空航天工业部第四勘测设计研究院、中国船舶工业总公司第九设计研究院、轻工业部上海轻工业设计院、机械电子工业部第二设计研究院、铁道部铁道专业设计院、上海市机电设计研究院、机械电子工业部第十一设计研究院、北京市政设计院、机械电子工业部第五设计研究院、北京工业大学,主要起草人员是胡冠民、涂锦葆、宁天禄、孙书云、陈士洪、陈萃岚、肖立人、李春华、张秉镛、周赓武、经守谦、赵肇一、蒋文彪、谭孝良、樊振江、戴鼎康。本次修订的主要技术内容是:增加了超声波清洗;增加了内电解处理法;增加了废水处理站设计,对“站的位置条件”、“站的组成与布置”、“安全设计”等内容作了规定;加强了处理过程自动控制的要求;新增了污泥鉴别、污泥处置的规定;对相关的工艺技术参数作了修订,以满足新的污染物排放标准要求。

本规范在修订过程中重点讨论了“含氰废水处理”的取舍,原国家经贸委32号令《淘汰落后生产能力、工艺和产品的目录》(第三批)明确在2003年前淘汰含氰电镀,2005年国家发改委40号令在《产业结构调整指导目录》中,亦将氰化物电镀作为淘汰类工艺,但又明确“电镀金、银、铜基合金及预镀铜打底工艺,暂缓淘汰”,经过慎重讨论,修订组依据国家发改委40号令《产业结构调整指导目录》和现阶段实际生产情况,本着“有废水就要处理”的原

则,暂保留“含氰废水处理”内容,但需明确,此做法无鼓励氰化物电镀之意,希望能经过努力,彻底淘汰氰化物电镀工艺,代之以更环保的电镀工艺。

电镀污泥的处置一直是困扰电镀废水处理的难题。电镀污泥由于电镀工艺不同,污泥成分不尽相同,毒性不同,可利用途径亦不同,因此,首要的是将污泥进行鉴别、分类管理。国内现有的污泥处置方法需不断完善,将其列入规范的条件尚不成熟,因此本规范仅对污泥脱水、污泥鉴别、污泥处置作出了原则性规定。

为便于广大设计、施工、科研、学校等单位有关人员在使用本规范时能正确理解和执行条文规定,《电镀废水治理设计规范》编制组按章、节、条顺序编制了本规范的条文说明,对条文规定的目的、依据以及执行中需注意的有关事项进行了说明。但是,本条文说明不具备与规范正文同等的法律效力,仅供使用者作为理解和把握规范规定的参考。

目 次

| | | |
|-----|---------------|------|
| 1 | 总 则 | (49) |
| 3 | 基本规定 | (50) |
| 4 | 镀件的清洗 | (56) |
| 4.1 | 回收清洗法 | (56) |
| 4.2 | 连续逆流清洗法 | (56) |
| 4.3 | 间歇逆流清洗法 | (57) |
| 4.4 | 反喷洗清洗法 | (57) |
| 4.5 | 超声波清洗法 | (58) |
| 5 | 化学处理法 | (60) |
| 5.1 | 含氰废水 | (60) |
| 5.2 | 含铬废水 | (62) |
| 5.3 | 含镉废水 | (66) |
| 5.4 | 混合废水 | (66) |
| 6 | 离子交换处理法 | (67) |
| 6.1 | 含镍废水 | (67) |
| 6.2 | 含金废水 | (69) |
| 7 | 电解处理法 | (70) |
| 7.1 | 含铬废水 | (70) |
| 7.2 | 镀银废水 | (72) |
| 7.3 | 镀铜废水 | (73) |
| 8 | 内电解处理法 | (74) |
| 8.1 | 连续式处理 | (74) |
| 8.2 | 间歇式处理 | (74) |

| | | |
|------------|-------|------|
| 8.3 工艺参数 | | (75) |
| 9 污泥处理 | | (76) |
| 10 废水处理站设计 | | (77) |

1 总 则

1.0.1 本条是说明制定本规范的目的,由于电镀废水量大面广,如不采取严格的防范措施,将对环境产生严重污染,本规范要从技术上贯彻国家的有关法规和政策,以防止电镀废水对环境的污染。

1.0.2 根据我国的建设方针,电镀废水治理的扩建和改建工程较多,所以本条规定亦应执行本规范。

1.0.3 本规范所列的各种治理方法都有一定的使用条件,同一种废水可以有几种不同的治理方法,同一种废水又可以有不同的工艺流程,各种治理方法又可以相互组合。所以设计者应根据设计对象的具体情况,选用合理的废水治理工艺流程。具体情况分为两个方面:

1 设计对象本身的情况:生产规模的大小、投资的多少、管理操作水平的高低以及今后发展或改造的可能等。

2 设计对象周围的情况:废水排入城市管道或者是直排水体,污泥有无综合利用的出路,当地是否缺水,供电是否紧张,处理所需药剂的供应情况,当地环保部门的要求等。

1.0.4 科学技术总是不断发展提高的,电镀废水治理技术亦不例外。本条提倡采用行之有效的新技术,规范随之不断修订,这样才能促进技术的不断发展。本条还提出应提高自动化控制和监测的程度,这是电镀废水处理稳定运行及保证处理达标的关健因素,目前自动化控制技术水平完全能够满足要求。

续表 1

| | | | |
|-----------|-----|-------|-----------|
| 镀件几何形状 | 简单 | <1 | |
| | 一般 | 1~2 | |
| | 较复杂 | 2~5 | |
| | 复杂 | >5 | |
| 镀件挂法及排液情况 | 垂直 | 排液好 | 0.16~0.41 |
| | | 排液较差 | 0.81~1.22 |
| | | 排液差 | 1.63~2.04 |
| | 水平 | 排液好 | 0.33~0.81 |
| | | 排液差 | 4.07 |
| | 盲孔 | 排液好 | 3.26 |
| | | 排液差 | 9.77 |
| 镀种 | 镀铬 | 1~2.5 | |
| | 其他 | 0.8~2 | |

表 2 国内部分行业镀液带出量(mL/dm^2)

| 行 业 | 镀液带出量 |
|------|-----------------------------|
| 日用五金 | 2 |
| 钟表 | 简单 1, 较复杂 2~5, 复杂 5 |
| 自行车 | 1~2 |
| 仪表 | 2 |
| 铁道 | 大件 3.14 |
| 船舶 | 简单 1, 较复杂 2.3, 复杂 7.7 |
| 兵器 | 简单 0.5~1, 较复杂 1~2, 复杂 2~3 |
| 机械 | 简单 0.2~0.8, 较复杂 1~1.8, 复杂 3 |

3.0.3 第一级清洗槽清洗水补入镀槽回用是减少污染的关键。

3 基本规定

3.0.1 根据不同的电镀工艺情况,国内已出现了不少投资少而效果好、适合于我国国情的清洗方法和清洗工艺,从源头上减少了废水量,节省了能源和资源,实现了循环经济的科学发展。

3.0.2 回收槽及第一清洗槽的主要金属离子全部来源于镀液带出液,因此镀液带出量在镀件清洗工艺中是一个主要的参数,它是造成电镀废水污染的主要因素,其带出量的多少决定了废水浓度与清洗用水量。影响镀液带出量的因素很多,如镀件表面积的大小、几何形状的复杂程度、挂具的制作方式和挂装形式、镀件出槽时间(包括出槽速度,在镀槽上空停留滴沥时间以及在工件和工艺条件许可下所采取的其他有效措施,如出槽采用喷淋清洗或吹气装置,镀槽上空停留有抖晃装置等)、镀液的黏度和温度等,其中以镀件几何形状和出槽时间为主要影响因素。由于带出量取决于多种不同的因素,不能简单地用理论计算公式求得,亦不能完全靠有限的实测数据统计而得。可行的方法是针对使用单位的具体情况选择一些有代表性的产品,通过实测来得到较为可靠的带出量。所以本条规定应通过试验确定,如无条件进行试验时,根据国内外资料和试验数据,整理汇总了表1、表2供设计时选用。对于滚镀的带出量,在不同情况下相差很大,必须特别注意。

表 1 镀液带出量(mL/dm^2)

| | | |
|------|------|-------|
| 电镀方式 | 手工挂镀 | 2~5 |
| | 滚 镀 | 3~6 |
| | 自动线 | 1~2.5 |

第一级清洗槽清洗水的回用与镀液消耗量的平衡以及回用水量与清洗水量的关系都有一个最佳匹配,应根据实际情况来确定。同时还要考虑在生产过程中会不断产生杂质,一部分是自身产生的,如落槽的镀件、挂具和辅助电极的溶解物以及部分有机添加剂的分解物等;另一部分是由上道工序带入的其他金属离子及镀件附着液。随着回用水量的增加,杂质积累的速度就会相对加快,所以本条规定如对镀件质量有影响时,清洗水回用补入镀槽前应采用净化措施。

3.0.4 末级清洗槽允许的金属离子浓度是镀件清洗工艺中的一个主要参数,其大小直接影响清洗倍率,从而决定了清洗水量和清洗槽级数等。关于末级清洗槽允许的金属离子浓度,目前从国内外报道的资料来看,尚无统一标准。美国有资料提出其值为16mg/L;日本有资料提出其值为5mg/L~50mg/L;德国有资料(根据实践经验)提出其值为10mg/L~20mg/L;俄罗斯在电镀手册中提出其值为10mg/L~20mg/L;国内一些单位通过试验和分析后提出其值为5mg/L~50mg/L,其中最终镀层清洗时其值为20mg/L~50mg/L,中间镀层清洗时其值为5mg/L~10mg/L。

综合分析国内外有关资料及实测数据,提出本条所列的末级清洗槽允许的金属离子浓度数据,当末级清洗槽采用喷淋清洗时,可以采用条文中的上限值。

3.0.5 影响镀液蒸发量的因素很多,如镀液温度、环境气温和相对湿度、液面空气流速(即通风条件)以及操作条件(抑雾剂、泡沫球覆盖等),其中镀液温度为主要因素。

以下列出镀液表面单位蒸发量与镀液温度的关系曲线及电镀车间镀铬槽的实测数据,供不具备实验条件时选用。

根据国内20多家电镀厂(点)提供的数据,经数学处理后得到了一个经验公式,绘制成图1的镀液表面单位蒸发量与镀液温度的关系曲线。

电镀车间镀铬槽的实测数据见表3和表4。

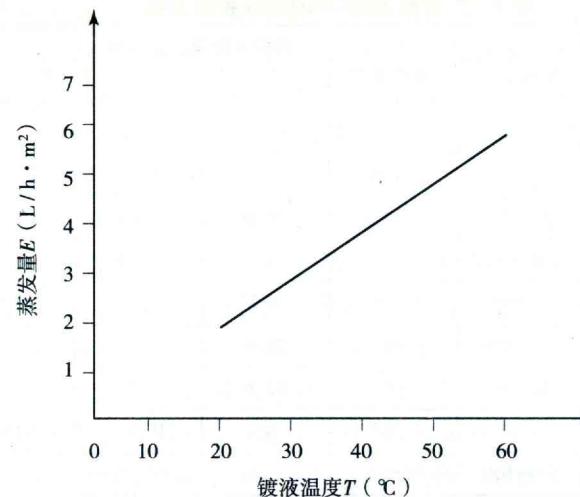


图1 国内实测E-T曲线

表3 一班制工作(8h)的昼夜蒸发量

| 序号 | 室温 (℃) | 相对湿度 (%) | 镀液温度 (℃) | 镀槽单位面积蒸发量 | | 实际电镀 时间(h) |
|----|-----------|-------------|-------------|----------------|---------------|---------------|
| | | | | L/(m² · 昼夜) | L/(m² · h) | |
| 1 | 9~18 | 50~80 | 58 | 34.4 | 4.30 | 4 |
| 2 | 10~14 | 70 | 58 | 55.4 | 6.90 | 4 |
| 3 | 10~18 | 60~90 | 58 | 49.8 | 6.23 | 2 |
| 4 | 11~18 | 70~100 | 60 | 49.8 | 6.23 | 4 |
| 5 | 14~25 | 60~80 | 50 | 25.0 | 3.13 | 4 |
| 6 | 18~22 | 50~80 | 50 | 25.0 | 3.13 | 4 |
| 7 | 18~20 | 45~65 | 60 | 40.1 | 5.01 | 4 |
| 8 | 18~20 | 50~80 | 60 | 45.0 | 5.63 | 4 |
| 9 | 18~24 | 75~100 | 60 | 49.8 | 6.23 | 7 |
| 范围 | 9~24 | 45~100 | 50~60 | 25.0~49.8 | 3.13~6.90 | 2~7 |

表4 二班制工作(16h)的昼夜蒸发量

| 序号 | 室温 (℃) | 相对湿度 (%) | 镀液温度 (℃) | 镀槽单位面积蒸发量 | | 实际电镀 时间(h) |
|----|-----------|-------------|-------------|----------------------------|---------------------------|---------------|
| | | | | L/(m ² · 昼夜) | L/(m ² · h) | |
| 1 | 10~18 | 60~100 | 40~60 | 45.4 | 2.84 | — |
| 2 | 11~17 | 60~85 | 56~62 | 90.0 | 5.63 | — |
| 3 | 12~17 | 75~90 | 40~57 | 61.5 | 3.84 | 14 |
| 4 | 11~21 | 50~90 | 40~55 | 90.0 | 5.63 | 12 |
| 5 | 12~22 | 50~90 | 60 | 68.4 | 4.20 | 12 |
| 6 | 13~25 | 72~92 | 62 | 90.0 | 5.63 | 11 |
| 7 | 18~25 | 65~85 | 58 | 75.0 | 4.69 | 10 |
| 范围 | 10~25 | 50~100 | 40~62 | 45.4~90.0 | 2.84~5.63 | 10~14 |

3.0.6 镀件在电镀前往往需要进行碱洗和酸洗,其耗水水量一般要占总用水量的25%以上。经试验研究和实际使用情况表明,采用酸洗清洗水复用于碱洗清洗水,不但可以节约用水,而且对镀件质量亦无影响。

3.0.7 电镀废液的浓度很高,直接排入废水处理系统会造成冲击负荷很大,影响废水处理系统的正常运行,造成排水超标,因此本条对废液排放作出了规定。

3.0.8 在生产布局中要考虑将含铬废水生产线和氰化物生产线在工艺布局上合理分开,含氰废水和含铬废水分质分管排至废水处理站。

3.0.9 本条为强制性条文。含氰废水与酸性废水混合后会产生剧毒氢氰酸气体,造成严重的环境污染并危害身体健康,故必须严格执行本条规定。

3.0.10 采用化学法处理电镀废水时,需要向废水中投加各种药剂,投加的药剂是由废水中待处理的有害物质决定的。在进行混合、反应时需要搅拌,搅拌可以采用多种方式,但是在含氰废水中加氯进行氧化反应时,因为有氯化氰、氯气等有毒气体产生,所以

不宜采用空气搅拌,以免有毒气体逸出。采用亚硫酸氢钠或焦亚硫酸钠作为还原剂处理含铬废水时,有二氧化硫气体产生,亦不宜采用空气搅拌。

3.0.11 过滤装置的冲洗水内含有截流的悬浮物,应排入调节池再进行处理,不得直接排放。

3.0.12 当废水中同时含有氰化物和六价铬时,由于氰化物遇酸会产生氢氰酸,释放毒性气体,而还原六价铬需在酸性条件下,因此应先破氰,再还原六价铬为三价铬,工艺不能颠倒。

3.0.13 离子交换法处理多种电镀废水在技术上较复杂,目前国内多用于处理同一镀种的电镀清洗废水,但是当回收的洗脱液要求回用于电镀槽时,则虽属同一镀种,如果镀液配方不同,亦不能混在一起处理,如镀硬铬和光亮铬,镀亮镍和暗镍等。如果回收液不回镀槽使用,作其他综合利用,则同一镀种的清洗废水可以一起处理。所以每一镀槽的清洗废水应该设专用管道接到离子交换处理设备,不应采用排水沟,以免其他废水混入。

3.0.14 进入离子交换柱的废水中悬浮物含量过高,不仅易污染树脂,而且会堵塞树脂层使阻力增大,根据国内的运行经验,悬浮物含量在10mg/L~15mg/L时,对树脂无严重影响。所以本条规定不应超过15mg/L,当超过时,应采取沉淀、过滤等处理措施。

表 5 水流溢流分布比较

| 水流溢流方式 | 简要说明 |
|--------|--|
| 溢流挡板 | 制作简单;水流均率不足;槽脚容易反冲,使清洗水易混浊;耗材较多 |
| 溢流导管 | 制作较繁;水流均率较好;槽脚不易反冲,但清理较困难;耗材较少 |
| 溢流窄缝 | 制作较简单;水流均率尚可(补水量与窄缝大小要匹配);槽脚沉淀较好,便于清理;耗材较多 |

4 镀件的清洗

4.1 回收清洗法

4.1.1 根据实际测定资料,在镀槽后设置一级回收槽可以回收带出槽液量的 70%,设两级可回收 90%,本条规定设置一级或两级回收槽。回收槽的允许浓度应根据镀件带出量、清洗槽的清洗用水量及末级清洗槽允许浓度来进行控制,在带出量、清洗槽用水量及末级清洗槽允许浓度给定的条件下,可以计算出设一级或两级回收槽时的最高允许浓度。当回收槽达到最高允许浓度并符合回用条件时,可将回收液浓缩后回镀槽使用,或作其他用途。一级回收槽溶液回用后,将二级回收槽溶液移入一级回收槽,二级回收槽补入纯水。

4.1.2 本条规定了回收清洗法的镀件单位面积清洗用水量。如果由于镀件形状特别复杂、末级清洗槽浓度要求低等原因,根据实测或初步计算用水量要超过 $100L/m^2$ 时,则应考虑采用其他清洗方法。

4.2 连续逆流清洗法

4.2.3 综合归纳国内外的有关资料及实测数据,提出了本条所推荐的各级清洗槽的浓度修正系数。由于影响修正系数的因素很多,不同电镀产品之间存在差异,所以凡有条件的单位,宜针对具体情况实测或通过试验确定。

4.2.4 连续逆流清洗的各级清洗槽若水流溢流分布设计不当,使补入的清洗水不能在各清洗槽内充分逆流,造成水流不均以致水流短路,会影响清洗效果。连续逆流清洗槽水流溢流分布方式的装置比较见表 5。

4.3 间歇逆流清洗法

4.3.1 间歇逆流清洗法是在镀槽后设置若干级逆流换水的清洗槽,镀件从镀槽中提出后经各清洗槽逐槽清洗。随着清洗的延续,各级清洗槽浓度不断上升,待一级清洗槽浓度升高到控制值时开始逐槽逆流换水,末槽补进纯水,至此为一个清洗周期。

4.3.3 综合归纳国内外有关资料及实测数据,提出了本条所推荐的各级清洗槽浓度修正系数,但是有条件的单位,宜针对具体情况进行实测或通过试验确定。

4.4 反喷洗清洗法

4.4.1 采用反喷洗清洗法的基本工艺流程时,下列情况值得注意:

1 镀件提出镀槽后用第一级清洗槽水喷洗,根据实测可以回收带出槽液量的 77%~90%,相当于回收清洗法设两级回收槽的回收率,所以当镀液蒸发量与清洗用水量基本相等时,则清洗水可全部喷入镀槽,即实现自然封闭循环,第一级清洗槽没有排水;当镀液蒸发量小于清洗水量时,则只能有部分清洗水喷入镀槽,第一级清洗槽多余水应经蒸发浓缩后回流镀槽使用,或作其他用途;亦

可不喷入镀槽，而设专门供回收用的空槽，将清洗水全部喷入空槽。采取以上措施后，可以使各级清洗槽的浓度大幅度降低，从而可以减少清洗槽的级数和清洗用水量。

2 末级清洗槽补充水补入的方式：一种是直接补入（与镀件同步补入或均匀补入）；另一种是当镀件从末级清洗槽浸洗后提出时，用补充水喷洗镀件后补入。根据实测镀铬零件，两者在镀件上铬酐的残留量后者要比前者少40%左右。

3 在生产及运行等各种条件都基本不变的情况下，各级清洗槽浓度都可以保持基本不变，即所谓达到“平衡浓度”，可以稳定地进行运行，但是有时由于种种原因，使运行条件发生变化，平衡浓度受到破坏，有可能使末级清洗槽浓度超过允许的最高浓度。为了保证镀件的清洗质量，可以采用逐级逆流换水的方法（即同间歇逆流清洗法），将第一级清洗槽的水抽出，经蒸发浓缩处理后回用于镀槽，再逐级换水。

4 喷洗要求对镀件及挂具都能喷到，而喷洗时间又要求与自动线上升速度相配合，所以要控制好喷洗强度，一般喷洗时间为5s左右。

4.4.3 本条规定是考虑到反喷洗清洗法的特殊要求，如将反喷洗取水口设置在中下部特别是下部时，很可能使槽体底部的沉淀物悬浮上升，容易堵塞喷水口和反喷水的质量；如将反喷洗取水口设置在上中部特别是上部时，因镀件下浸清洗时，上部槽体浓度较高，对镀件反喷清洗时，取水口浓度就相对较浓，从而影响镀件的清洗质量。具体位置应根据实际情况决定，而不设置尺寸目标。

4.5 超声波清洗法

4.5.2 通过调查，超声波发生器的发射功率统计见表6，得到发射功率的平均值为15.35，因此提出单位容积超声波发生器的发射功率选用值为15W/L。

表6 发射功率统计

| 清洗槽 (L×W×H)(mm ³) | 容积 (L) | 超声波功率 (W) | 每升水功率 (W/L) |
|----------------------------------|-----------|--------------|----------------|
| 250×200×230 | 11 | 200 | 17.39 |
| 290×200×230 | 13 | 300 | 22.56 |
| 370×280×330 | 34 | 600 | 17.55 |
| 460×330×400 | 60 | 900 | 14.82 |
| 600×400×350 | 84 | 1000 | 11.90 |
| 600×400×400 | 96 | 1200 | 12.50 |
| 600×500×400 | 120 | 1500 | 12.50 |
| 600×500×440 | 132 | 1800 | 13.60 |
| 平均 | — | — | 15.35 |

5 化学处理法

5.1 含氰废水

5.1.1 当废水中氰离子的浓度在 50mg/L 以上时, 氧化剂投加量较高, 不经济, 一般应回收制成副产品, 如黄血盐、赤血盐等。

5.1.2 含氰废水中混入镍, 会形成络合物, 致使投药量增加 3.5 倍~7.5 倍, 而且需要较长时间(24h)才能分解; 铁盐会使水中氰化物变成亚铁氰化物而不易分解, 因此本条规定含氰废水处理时应避免混入铁离子和镍离子。

5.1.3 碱性氯化法处理氰化物分为两个阶段, 第一阶段是将氰化物分解为氰酸盐, 即一级氧化(局部氧化), 第二阶段是将生成的氰酸盐进一步氧化成二氧化碳和氮气, 即二级氧化阶段(完全氧化)。一级氧化产物氰酸盐毒性仅是氰化物的千分之一, 但氰酸盐水解生成的氨将对水产资源危害很大, 现行国家标准《电镀污染物排放标准》GB 21900 规定氨氮排放浓度为 15mg/L, 特别排放限值为 8mg/L, 因此, 本规范规定采用一级氧化时, 要根据受纳水体的水质条件确定。

5.1.6 含氰废水破氰后应对重金属离子进行后续处理, 使废水符合国家排放标准要求。

5.1.7 本条规定了氧化剂的选择和氧化剂的投加量。

各种氧化剂的适用范围及优缺点比较见表 7。

表 7 各种氧化剂的适用范围及优缺点比较

| 氧化剂 | 适用范围 | 优 点 | 缺 点 |
|------|------------------------|--|---|
| 次氯酸钠 | 较低浓度, 中小水量的 含氰废水 | 产生污泥量少; 操作较为方便; 能利用较为便宜的化工厂 副产品 | 不便储存, 如采用次氯酸钠发生器自制次氯酸钠, 处理费用高, 设备复杂, 电耗较大 |

• 60 •

续表 7

| 氧化剂 | 适用范围 | 优 点 | 缺 点 |
|------|--------------------------|---|---|
| 漂白粉 | 低浓度, 小水量的含 氰废水 | 货源供应较易解决; 处理费用较低; 设备简单, 工期短; 当废水中含有酒石酸盐络合剂时, 有利于生成酒石酸钙沉淀 | 有效氯含量低, 杂质多, 产生的污泥量大。调制药剂操作时劳动强度较繁重。存放不当或时间较长药剂易失效 |
| 二氧化氯 | 高(低)浓 度, 大中水 量含氰废水 | 氧化作用强, 为液氯的 2.6 倍; 污泥量少, 有效氯含量高, 投药量少 | 需现场制取 |

氧化剂的投加量:

简单氰化物(如 NaCN、KCN)的理论投药量是固定的, 而络合氰化物的理论投药量则是变化的, 不但随所络合的金属而变, 也随络合物的配位数而变, 如四氰合锌 $[Zn(CN)_4]^{2-}$ 完全氧化的理论投药比(质量比)为 $CN^- : Cl_2 = 1 : 7.18$, 四氰合铜 $[Cu(CN)_4]^{2-}$ 的理论投药比(质量比)为 $CN^- : Cl_2 = 1 : 7.38$, 另外, 氰化镀液内尚含有其他络合剂, 如氰化镀铜液中可能含有酒石酸盐和硫氰酸盐, 还有其他杂质, 又如氰化镀锌液内有铁离子, 氰化镀银液内有铜离子等也形成络合物, 所以要进行理论计算比较复杂。总之, 一般氰化物的投药比要高于简单氰化物。实践中投药比见表 8。

表 8 含氰废水投药比(氰化物:活性氯的质量比)

| 氧化程度 | 氧化物状态 | 理论投药比 | 实际投药比 | 备注 |
|--------|-------|---------------|-----------|-------|
| 一级氧化阶段 | 简单氰化物 | 1 : 2.73 | 1 : (3~4) | 不完全氧化 |
| 二级氧化阶段 | 简单氰化物 | 1 : 4.10 | 1 : 4 | |
| 两阶段合计 | 简单氰化物 | 1 : 6.83 | 1 : (7~8) | 完全氧化 |
| 一级氧化阶段 | 络合氰化物 | 1 : (2.9~3.4) | 1 : (3~4) | 不完全氧化 |
| 二级氧化阶段 | 络合氰化物 | 1 : 4.10 | 1 : 4 | |
| 两阶段合计 | 络合氰化物 | 1 : (7~7.5) | 1 : (7~8) | 完全氧化 |

• 61 •

药剂中含活性氯的百分比,漂白粉为36%,次氯酸钠为8%,二氧化氯为260%。

故本条规定投药量质量比(氰化物:活性氯)为:当一级氧化处理时宜为1:3~1:4,两级氧化处理时宜为1:7~1:8。

5.1.8 一级氧化处理时,由于生成的氰酸盐在酸性条件下不稳定,易挥发致毒,因此反应时废水的pH值应控制在10~11;当采用二氧化氯作氧化剂时,二氧化氯先和碱液生成次氯酸盐,需要消耗部分碱液,因此pH值应控制在11~11.5。二级氧化阶段的关键在于控制pH值,pH值大于或等于12时, $2\text{CNO}^- + 3\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{N}_2 + 3\text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$ 反应几乎停止,pH值过低时氰酸根会水解生成有毒的氯胺,并影响其他金属离子的处理。因此二级氧化阶段宜控制pH值为6.5~7.0,并用稀硫酸调节,防止副反应发生。

5.1.9 连续处理含氰废水时,控制废水的pH值和氧化剂的投加量是破氰的关键,因此,采用pH计和氧化还原电位计在线监测以及采用自动加药系统才能保证废水处理投药量的准确和稳定,避免人为因素的影响,保证破氰完全。

反应中氧化还原电位的控制应注意废水中氧化剂或还原剂的干扰,设备调试时应以氰化物达标状态下的氧化还原电位作为实际运行的控制参数。

5.2 含铬废水

I 铁氧体法处理含铬废水

5.2.1 铁氧体处理含铬废水的特点是使含铬污泥能形成铁氧体,避免污泥的二次污染,对于各种含铬废水都适用。废水含铬浓度过低时投加药剂量比较大,不经济,所以本条规定废水中六价铬离子浓度宜大于10mg/L。

5.2.4 采用湿投可以除去硫酸亚铁中的固体残渣,同时便于与废水混合均匀。

5.2.5 形成铁氧体的硫酸亚铁投加量按照理论计算为 $\text{Cr}^{6+} : \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 1 : 26.7$ (其中还原六价铬离子为1:16,形成铁氧体为1:10.7),实际投药量都要超过理论量,而且含铬废水浓度越低,投药比越大。

5.2.6 六价铬的还原反应要求在酸性条件下进行,最佳的pH值为2~3,最高不得大于6。经调查,含铬废水的pH值为2~6,所以一般不需要加酸调整pH值。

六价铬被还原成为三价铬后,需要提高pH值,使其生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀,应加碱调整pH值到7~8,含铬废水浓度越低,要求pH值越高。

5.2.9 转化槽是将废水处理后的污泥加热到70℃~80℃,转化为铁氧体的装置,当受条件限制时,可不设转化槽,每次废水处理后的污泥在反应沉淀池内加热,使污泥转化成铁氧体。

II 亚硫酸盐还原法处理含铬废水

5.2.12 采用亚硫酸盐还原法连续处理含铬废水,pH值和氧化还原电位对六价铬离子的还原反应控制至关重要,应采用自动控制系统自动调节酸和亚硫酸盐的投加量,保证反应过程中pH值和氧化还原电位值的稳定。

5.2.13 亚硫酸氢钠还原六价铬的还原反应必须在酸性条件下进行,还原反应的速度和pH值密切相关,由反应式 $2\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6\text{NaHSO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ 可知,当酸度增加时,反应向形成三价铬的方向进行。

资料显示,当pH值小于2时,反应可在5min左右进行完毕,当pH值等于2.5~3时,反应约需要15min~20min,当pH值大于或等于4时,反应速度突然变得很慢。当pH值小于2时,虽然反应速度较快,但需要多耗酸,而且反应产生的 SO_2 气体增加,出水中的含盐量亦增加,从节约处理成本角度,本条规定反应时的pH值宜为2.5~3,反应时间宜为15min~30min。

亚硫酸氢钠的投药量按照理论计算: $\text{Cr}^{6+} : \text{NaHSO}_3 = 1 : 3$ 。

在实际运行当中推荐采用1:3.5~1:5投加,大于理论计算,这是因为:废水中除Cr⁶⁺以外,还存在其他氧化性物质;亚硫酸氢钠存放时间过长或纯度不高也会使投药量增加;废水中存有亚铁离子等还原性物质存在,使投药量比较接近甚至小于理论计算。所以确切的投药比应在生产调试中确定,本条根据大多数使用单位的投药比规定可采用1:3.5~1:5。

氧化还原电位指示值与六价铬之间的典型关系见表9。

表9 指示值与六价铬之间的典型关系

| 氧化还原电位 (mV) | 六价铬(mg/L) | 氧化还原电位 (mV) | 六价铬(mg/L) |
|----------------|-----------|----------------|-----------|
| 590 | 40 | 330 | 1 |
| 570 | 10 | 300 | 0 |
| 540 | 5 | — | — |

采用氧化还原电位进行反应控制时,由于氧化还原电位受废水中氧化还原性物质的干扰,实际运行中氧化还原电位指示值与六价铬之间的关系与表9会有出入,设备调试时应以六价铬达标状态下的氧化还原电位作为实际控制参数。

III 槽内处理法处理含铬废水

5.2.15 可供采用的化学还原剂很多,属于肼类的有水合肼(N₂H₄·H₂O)、硫酸肼(NH₂H₂SO₄)。属于亚硫酸盐类的有亚硫酸氢钠(NaHSO₃)、亚硫酸钠(Na₂SO₃)、焦亚硫酸钠(Na₂S₂O₅)、连二亚硫酸钠(Na₂S₂O₄·2H₂O)等。目前较多采用的为水合肼和亚硫酸氢钠。

5.2.16 水合肼在酸性、碱性条件下均能还原六价铬,但酸性时反应比碱性时快,亚硫酸氢钠只能用于酸性条件下。

本条第1款规定的基本工艺流程,适用于酸性条件下,化学清洗槽设两级主要是考虑药剂失效较难控制,设两级比较保险,设一

级也可以,可根据具体情况确定。酸性清洗溶液失效后需要加碱使之形成Cr(OH)₃沉淀,所以要设失效溶液处理槽。

本条第2款规定的基本工艺流程,适用于碱性条件下以水合肼作还原剂,由于其反应速度比酸性时慢,所以设置化学清洗循环槽,进行循环搅拌以加速反应,当清洗溶液内有较多的Cr(OH)₃悬浮物时,停止循环,使Cr(OH)₃在循环槽内静止沉淀后排除。

5.2.17 采用槽内处理法只要还原剂品种选择合适,反应时pH值控制得当,就不会影响产品质量,有的还可以提高产品质量,调查和试验的结果如下:

1 亚硫酸氢钠只能用于镀铬,用于钝化对钝化膜的质量有影响。

2 水合肼在酸性、碱性情况下都能够用于钝化,碱性条件下钝化膜的质量稍好于酸性条件,由于水合肼在酸性条件下反应速度较快,所以镀铬时一般在酸性条件下进行化学清洗。

3 以上两种还原剂在清洗溶液内的配置浓度在10g/L以下,对于镀铬或钝化的质量均无明显影响,但是应考虑到尽量少的带出还原剂,配置浓度不宜太高,水合肼有毒性,配置浓度应更低一些,本条规定为0.5g/L~1.0g/L。根据实验,亚硫酸氢钠的配置浓度在3g/L时所产生的Cr(OH)₃沉淀最佳,故采用此值。

5.2.18 根据实验测定,亚硫酸氢钠在空气中暴露3d,因被空气氧化其还原性大部分失效,水合肼的化学性质比较稳定,经过10d后浓度下降并不多。所以本条规定了以亚硫酸氢钠为还原剂时使用周期不宜超过72h,以水合肼为还原剂时,对周期不作规定,可根据实际生产确定。

按照理论计算还原1.0g六价铬需要亚硫酸氢钠3.0g,需要水合肼(有效浓度40%)1.8g。调查表明,由于槽内处理镀液单一等原因,耗药量低于槽外处理,有时可接近理论值。所以本条规定了还原1.0g六价铬所需的还原剂,亚硫酸氢钠宜为3.0g~3.5g,水合肼(有效浓度40%)宜为2.0g~2.5g。

5.3 含镉废水

5.3.1 当废水中镉浓度在 50mg/L 以上时,一般采用电解法回收。

5.3.2 含镉废水中的氰离子来源于氰化镀镉,废水中的氰与镉是以络合物的形式存在的,直接处理不能达到理想效果,应先破氰,使镉离子游离出来,便于氢氧化物沉淀法处理镉离子。

5.4 混合废水

5.4.1 本条规定了进入混合废水处理系统的排水水质条件,以避免超量的络合剂及表面活性剂对系统造成的不稳定,络合剂及表面活性剂的允许浓度应通过试验确定。

5.4.3 废水中的金属离子在 pH 值为 8~9 的情况下,大部分能形成氢氧化物沉淀。在有镉离子、镍离子的情况下,pH 需大于 10.5,但此时两性金属如锌等会出现反溶,因此本条规定应采用二级处理。

除两性金属外,对于大多数金属而言,pH 值越高其生成的氢氧化物沉淀越彻底,本条规定混合废水中不含有镉、镍离子时,处理过程中 pH 值应为 8~9 是为了控制药剂消耗量,而且符合排放标准的规定。

5.4.5 在化学法处理时投加絮凝剂、助凝剂对固液分离是有利的,尤其是对有机物含量较高的混合废水,但是由于混合废水的成分复杂,絮凝剂和助凝剂的选用和投加量应通过试验确定。

6 离子交换处理法

6.1 含镍废水

6.1.1 本条规定基于以下原因:

1 目前使用单位的镀镍清洗废水含镍浓度一般都在 200mg/L 以下。

2 废水浓度过大,说明镀件带出量过大或清洗工艺存在问题,需要进行工艺改进。

3 含镍浓度高,需要的离子交换设备大,运行费用亦高,是不经济的。

6.1.2 离子交换的出水水质可以满足电镀工艺要求,因此应做到水的循环利用,但由于在循环过程中盐类不断积累,所以要定期换水或连续补水,换水或补水量根据具体情况确定。

6.1.4 强酸性阳离子树脂在处理镀镍废水时,一定要在钠型时进行,因为 H⁺型时出水呈强酸性,使处理后的水既不能排放又达不到回用的要求;弱酸性阳离子树脂处理镀镍系统废水时,也一定要钠型方可进行,其原因主要受树脂对阳离子交换顺序所限,即弱酸性阳离子树脂对 H⁺离子有强的交换势,若不转成钠型会影响交换的正常进行。所以上述两大类树脂都要求以钠型投入运行。

6.1.5 本条对除镍阳柱的设计参数作出了规定。

1 树脂饱和工作周期:一般可在 24h~48h 之间选用,选用的原则是:当废水浓度高时周期短一些,树脂层高度高一些,流速低一些;当废水浓度低时,周期长一些(可以超过 48h),树脂层高度低一些,流速高一些。

2 树脂层高度:根据试验资料,树脂层高度为 0.4m 左右(钠

型时), 经过 15 个周期运行, 基本稳定, 交换带高度一般均为 200mm~300mm, 比较规则。阳离子树脂对镍离子有较好的选择性, 因此树脂层不必过高, 所以将树脂层最低高度定为 0.5m。由于能适用于较高的废水浓度, 不使工作周期过短(不小于 24h), 所以将强酸性树脂最高高度定为 1.0m, 弱酸性树脂由于在交换过程中体积要缩小一半左右, 所以定为 1.2m。树脂层高度均以钠型时的体积计。

3 流速: 由于本条规定的树脂层高度是比较低的, 所以流速不宜太高, 弱酸性树脂定为小于或等于 15m/h, 强酸性树脂定为小于或等于 25m/h。

4 废水通过树脂层的阻力损失与流速、树脂层高度、树脂的平均粒径及与水最低温度粘滞系数有关, 还与树脂的种类有关。采用强酸性阳离子树脂, 阻力调整系数 K 一般取 7, 弱酸性阳离子树脂阻力调整系数 K 一般取 9。

6.1.6 规定阳柱的工作终点应控制在进、出水的含镍浓度基本相等, 此时阳离子树脂吸附镍离子达到全饱和, 这样才能提高回收的硫酸镍纯度。

6.1.7 本条对除镍阳柱的再生和淋洗要求作出了规定。

1 若用硫酸再生, 强酸性阳离子树脂较难再生, 要再生彻底, 耗用酸量要多些, 不但使洗脱液中余酸过多, 而且对硫酸镍的直接回用也会带来困难。改用硫酸钠再生, 因钠离子交换势优于氢离子, 且钠盐再生后在进行交换时不需再转型了, 这样既使洗脱液无余酸, 又节省了氢氧化钠原料, 省去了转型的过程。因此, 本款规定强酸性阳离子树脂以无水硫酸钠再生。

2 用硫酸再生弱酸性阳离子树脂较易洗脱树脂上的阳离子, 但再生后需要由氢型转成钠型。

6.1.9 回收的硫酸镍溶液内有硫酸钙、硫酸镁等杂质, 所以在回用于镀槽之前, 应沉淀或过滤去除之。

6.2 含金废水

6.2.1 经离子交换处理后的废水中尚含有游离氯以及盐类, 镀金零件对清洗水的质量要求较高, 所以水不宜循环使用。

6.2.3 试验结果表明, 丙烯酸系叔胺型弱碱性树脂和苯乙烯系叔胺型弱碱性树脂, 这两种弱碱性树脂虽然都可以从微酸性低氯镀金废水中交换吸附金, 但是交换吸附金不完全, 对强碱性高氯镀金废水, 弱碱性树脂则更无法交换吸附。所以本条规定应采用凝胶型强碱性阴离子交换树脂或大孔型强碱性阴离子交换树脂。

6.2.6 本条规定是为了提高金的回收效率。

6.2.7 在树脂交换吸附金达饱和后, 从树脂上洗脱回收黄金的方法可以采用焚烧树脂法或丙酮-盐酸洗脱法, 两种回收方法工艺流程见图 2。

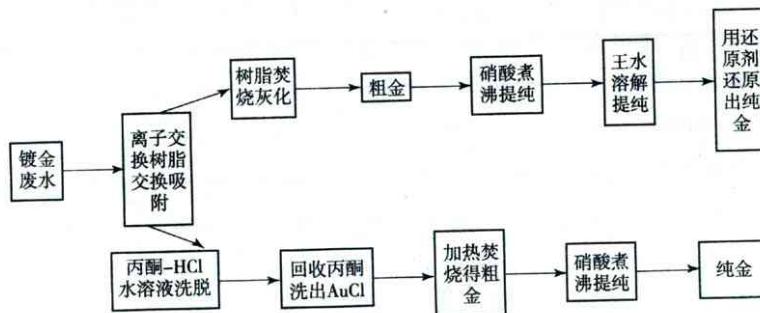


图 2 回收黄金工艺流程

不论是采用焚烧树脂法还是丙酮-盐酸洗脱法, 都会造成环境污染问题, 并需要有专门的技术和设备, 一般电镀厂(点)很难达到, 所以需要有专门的回收单位。

7 电解处理法

7.1 含铬废水

7.1.1 根据国外资料和国内一些单位的使用情况,用电解法处理高浓度废水时,铁极板的消耗增加,铁阳极表面易钝化,所需的电解历时延长,电能消耗剧增。国内一些单位试验或生产测试的废水浓度与单位电能消耗值见表 10。

表 10 废水浓度与电能消耗关系

| 含铬废水浓度 (mg/L) | 每立方米废水电能消耗 (kW·h) | 还原 1g 六价铬的电耗 (kW·h) |
|------------------|----------------------|------------------------|
| 16~20 | 0.4~0.5 | 0.025 |
| 36 | 0.9 | 0.025 |
| 50 | 1.0 | 0.020 |
| 100 | 2.1 | 0.021 |
| 200 | 4.5 | 0.022 |
| 300 | 7.2 | 0.024 |
| 350 | 8.8 | 0.025 |
| 600 | 15.0 | 0.025 |
| 800 | 19.6 | 0.025 |

从表 10 的数据来看,虽然还原 1g 六价铬的电耗并不随废水浓度的增加而增加,然而处理每立方米废水的电能消耗却随废水浓度的增加而明显增加。因而使用电解法处理高浓度的含铬废水的经济性较差。

国外资料认为:电解法适用于处理六价铬浓度低于 100mg/L 的废水。

综合上述资料,用电解法处理含铬废水的浓度宜低于 100mg/L 较为经济。

pH 值保持微酸性对电解处理的效果是有利的。若 pH 值偏高,则电解出来的 Fe^{2+} 和 Cr^{6+} 的还原作用削弱,除铬效果也会受到影响,而且铁电极长期在 pH 大于 7 的环境中工作,容易造成钝化,降低电流效率。

7.1.3 对于电解槽的水流形式,国内使用的有回流式、翻腾式、竖流式等。由于竖流式电解槽与其他形式相比具有排泥方便等优点,现已逐步得到推广。因此,本条文推荐了竖流式电解槽。

7.1.4 极板厚度的确定要考虑制作安装方便,有一定的刚度,又不至于过分笨重,因此,条文规定一般采用 3mm~5mm。

极距的确定,前苏联资料采用极距 5mm~10mm,日本资料采用极距 10mm。减小极间距离能降低极间电阻,减少电能消耗,并可以不加氯化钠,故本条规定极距可采用 5mm~10mm。

7.1.5 还原 1g 六价铬的铁极板消耗量主要与电解历时、废水 pH 值、盐类浓度和阳极电位有关。根据国内设备的运行情况,当废水含六价铬浓度为 50mg/L 左右、pH 值为 3~6 时,铁极板消耗量为 4.0g~4.5g,但据国外资料介绍,当最佳 pH 值为 3~5,六价铬浓度为 50mg/L~100mg/L 时,铁极板消耗量为 2.0g~2.5g(低于理论计算值)。

铁极板的消耗量还与实际操作条件有关:如电解时所采用的电流密度过高、电解历时太短,则铁极板消耗量增加。又如当电解槽停止运转时,槽中水放空后未浸泡清水,导致铁极板氧化,也会增加消耗量。故本条规定为 4g~5g。

7.1.6 电流换向除了能减少阳极钝化外,还可使阴、阳极板均匀消耗。试验表明以每隔 15mm 为宜,也有的采用每隔 30min~60min 手动或自动换向一次。

7.1.8 电解除铬时,投加氯化钠能增加水的导电率,降低电压,减少电能消耗,并利用氯化钠中的氯离子活化铁阳极,减少钝化。

7.1.9 由于电解设备一般为商品供应,故规定电能消耗指标以限制选用低效率的产品。

7.1.12 完全沉淀后,污泥体积与污泥含水率、废水浓度等因素有关。当废水含六价铬浓度为 $50\text{mg/L} \sim 100\text{mg/L}$,污泥含水率在99%以上,实测污泥体积占废水量的百分数为5%~8%,故本条规定为5%~10%。

7.1.13 根据试验资料,经电解处理后所产生的氢氧化物沉渣量,当含铬废水浓度为 50mg/L 时,废水的干污泥量约为 0.5kg/m^3 。

7.2 镀银废水

7.2.1 本条规定了电解法回收银的经济浓度范围。

7.2.3 回收槽回收银后的废水和清洗槽定期换水时的排放水中均含有氰化物,需经过处理才能达到排放标准。

7.2.4 本条规定是为了提高回收银的纯度。

7.2.6 镀银废水回收银的电解槽阴极材料一般采用不锈钢板,其厚度为 $1\text{mm} \sim 2\text{mm}$ 。

阳极材料一般也可采用不锈钢,但当废水中含氯离子较多时或镀银槽液配方采用氯化银时,由于氯离子会腐蚀不锈钢,不宜采用。

在选用阳极材料时,应考虑到它也能起到较好的破氰作用,据试验,当含氰浓度在 $700\text{mg/L} \sim 800\text{mg/L}$ 进行电解时,石墨阳极的破氰电流效率在40%以上,为最好;钛基涂二氧化铅阳极次之,在30%以上;钛基涂二氧化钌阳极为15%以上;而不锈钢阳极最差,仅5%左右。

电解法回收银时,一般是将阴极板取出,剥离沉积在极板上的银箔。为了不影响生产,便于更换沉积银后的阴极板,阴极板宜设2套,阴极板与电源线宜采用易于拆装的插接式联接。

7.2.7~7.2.9 随着专业化水处理公司的发展,电解槽基本已由专业化公司制造,因此将设备设计的参数放到本规范附录C中。

条文主要规定了选用设备的计算方法。

7.2.10 采用脉冲电源来改善电解时的浓差极化,它可在高出普通直流电源的极限电流密度下工作,并能得到优质的银沉积和较高的阴极电流效率。

7.3 镀铜废水

7.3.1 本条规定了电解回收铜的经济浓度范围。

7.3.6 阳极一般采用不溶性材料,如钛网涂二氧化铅、钛网涂二氧化钌、铅锑合金(含Sb 5%)、石墨等。

阴极一般采用不锈钢,以便于从极板上剥取铜箔回收。

为便于阴极板沉积铜后的互换,阴极与电源线宜采用易于拆装的插接式联接。阴极板应设2套,便于更换。

7.3.7~7.3.9 随着专业化水处理公司的发展,电解槽基本已由专业化公司制造,因此将设备设计的参数放到本规范附录C中。条文主要规定了选用设备的计算方法。

8 内电解处理法

8.1 连续式处理

8.1.3 根据内电解法处理设备运行调查,当进水水质浓度超过本条规定的限制浓度时,出水容易超标,设备需频繁冲洗,既增加了运行费用,又加大了操作难度,不具备实用性。大部分电镀废水的污染物浓度均低于限定的数值,但由于各企业的生产状况不同,会出现个别离子浓度超过限定值的情况,应采取相应的预处理措施。

8.1.4 采用压缩空气定期搅拌是为了及时将铸铁屑表面的沉淀物去除,保持铸铁屑的活性。

8.1.5 为了保证处理效果,有时仅靠运行过程空气冲洗不够彻底,需要定期用压缩空气和清水联合冲洗,将铸铁屑中的污泥彻底排出。

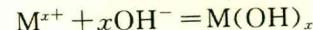
8.2 间歇式处理

8.2.5 调节池和反应池的有效容积按日排水量的 1/2 设计,可分 2 次处理完全天的水量,比较方便操作。

8.2.6 内电解法处理综合性电镀废水的原理为:当废水与铁屑接触时,由于微电池的电化学作用, Cr^{6+} 、 Cu^{2+} 等在铁屑表面进行电子转移,完成氧化还原反应。反应式如下:



另一方面,由于 Fe(OH)_3 属于胶体物质,是高度分散体,具有很大的比表面积,能起到絮凝和共沉淀作用,改善沉淀的 pH 条件和沉淀状态。反应式如下:



M 代表 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 等。

从上述反应可看出,只有 Cr^{6+} 的去除完全依赖与铁屑的反应,其他重金属离子可通过中和沉淀去除,因此,循环处理以六价铬达标为反应终点。

8.3 工艺参数

8.3.1 铸铁屑因含有一定量的碳,因此能发生电化学反应,且反应速度很快,实验室试验证明,在搅拌条件下反应时间不超过 10s。生产设备内的铁屑不易搅动,属于固定床,接触反应时间确定 20min 比较合理。因填料阻力不均匀难免出现废水偏流或短路现象,为防止水流短路,减少设备阻力,装填高度不宜太高,在铁屑粒径较均匀的情况下,装填高度 1m 即可,工程实践中装填高度大部分在 1m~1.5m 的范围,因此确定装填高度为 1m~1.5m。铸铁屑的粒径对处理效果无明显影响,但如果粒径太细小,运行过程会增大设备阻力,而且铁屑的损耗大。因此,铸铁屑的粒径最好大于 1mm。

8.3.2 铸铁屑被水浸泡后,如果暴露在空气中,会被氧化而结块,影响处理效果。为避免板结现象,同时考虑维修速度,确定排空时间不应超过 4h。

9 污泥处理

9.0.1 电镀废水处理后产生的污泥经浓缩后其含水率还很高,体积较大,不利于运输,应进行脱水处理,使污泥基本成形,为污泥的储存、运输和综合利用等创造必要的条件,并可防止因污泥随意流失而造成二次污染,同时减少运输、储存、填埋等污泥处理费用。

9.0.2 电镀污泥经适当凝聚后可提高分离效率,经絮凝后,电镀污泥的凝聚体增大,有一定的空间,并有良好的滤水性能。一般凝聚剂常用碱式氯化铝、聚丙烯酰胺等,根据试验确定投加量。

9.0.4 污泥脱水常用方式有干化池和机械脱水。干化池具有结构简单、管理方便、建设费用低、运行费用低的特点,但占地面积大、卫生条件差、易受气候影响;机械脱水有厢式压滤机、带式压滤机、卧式螺旋脱水机等,处理能力、运行成本和占地面积各有特色,具体采用哪种方式,需根据建设场地、气候、污泥量、当地人工成本等因素综合比较后确定。

9.0.5 为了提高污泥脱水机效率,污泥进入脱水机前的含水率要求不宜大于98%。气浮设备产生的污泥一般可达到此要求,斜板沉淀池产生的污泥要进行浓缩,才能达到要求。

10 废水处理站设计

10.0.1 本条规定了废水处理站在厂区(或园区)的规划中,位置选择的一般原则:

1 废水排放的管路应尽量短,并应以自流方式排放,安全可靠、管理方便。电镀废水腐蚀性强,废水压力输送排放时对泵的防腐蚀性能要求很高,增加了管理和运行成本,因此规定自流排放;

2 为防止洪水倒灌,规定站区地面标高应高出设计洪水水位。

10.0.4 本条为强制性条文,规定了废水处理站的安全设计。

1 含氰废水有剧毒,应密封、加锁,保证人员安全。

2 废水处理站内会用到大量酸、碱及其他化学药品,这些药品大多具有强腐蚀性或毒性,应按国家相关规定进行储存、保管并设置警示标志。

3 电镀废水具有强腐蚀性和剧毒,在池体防腐蚀施工及使用维护中需强制通风,保证操作人员生命安全,因此,规定密闭水池需设2个以上人孔,便于强制通风的实施。

4 废水处理装置大多数比较高,装置内的液体具有腐蚀性或毒性,因此规定操作平台应加防护栏杆。

10.0.5 电镀生产过程中排水的流量和水质是处于变化状态的,给废水处理带来困难,设置废水调节池能调节流量和均化水质,调节池容积根据电镀车间的排水状况、废水处理设施的能力进行确定,排水量大,废水处理设施能力较高时取小值,反之,则取大值。如废水中含有少量的油脂,则在调节池内设置适当的隔油措施。

10.0.8 本条规定了废水处理站土建设计的主要考虑因素。电镀废水主要含酸碱及重金属离子,是强腐蚀及有毒害的介质,因此地

下水池、沟槽、设备基础等接触废水的地方需要进行防渗漏和耐腐蚀措施。

10.0.12 堆存污泥可分为散堆和包装堆两种。散堆便于污泥在堆放过程中继续干化,但易于飞扬或受冲刷后流失,经机械脱水后污泥含水率小于80%,已基本成型,可直接装袋或堆放。堆放场地面积可根据运输条件确定,一般按30d~90d的存放量计算。