恒大兴业
Henda Technology

环保事业，每一天，为明天！

电镀工业废水零排放处理技术

深圳市恒大兴业环保科技有限公司

（国家环保骨干企业.ISO9001认证企业）

目录

1 国内电镀行业排污现状

2 电镀工艺与废水来源

3 电镀工业废水的性质和危害

4 电镀废水的分类及处理技术

5 电镀废水处理工程实例

6 服务承诺

一、国内电镀工业发展及排污概况

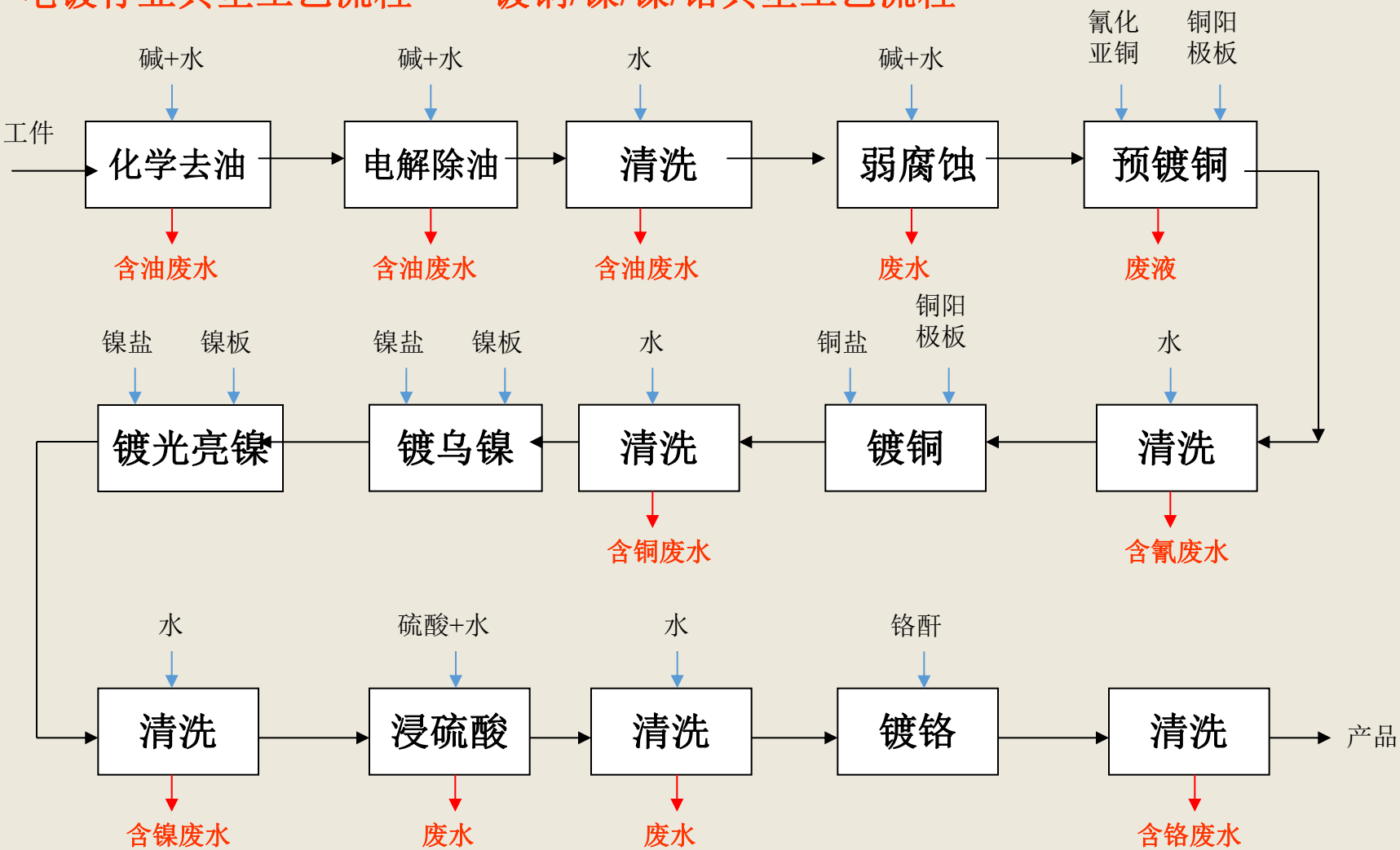
电镀是利用电化学的方法对金属和非金属表面进行装饰、防护及获得某些新的性质的一种工艺过程，为保证电镀产品的质量，使金属镀层具有平整光滑的良好外观并与基体牢固结合，必须在镀前把镀件表面上的污物彻底清洗干净，并在镀后把镀件表面附着液清洗干净，因此，一般电镀生产过程必然排出大量废水。电镀废水的水质、水量与电镀生产的工艺条件、生产负荷、操作管理和用水方式有关。

- 据不完全统计，我国目前有电镀厂约1万家，每年排放约40亿吨含重金属的废水，给社会环境和人体健康带来严重危害。

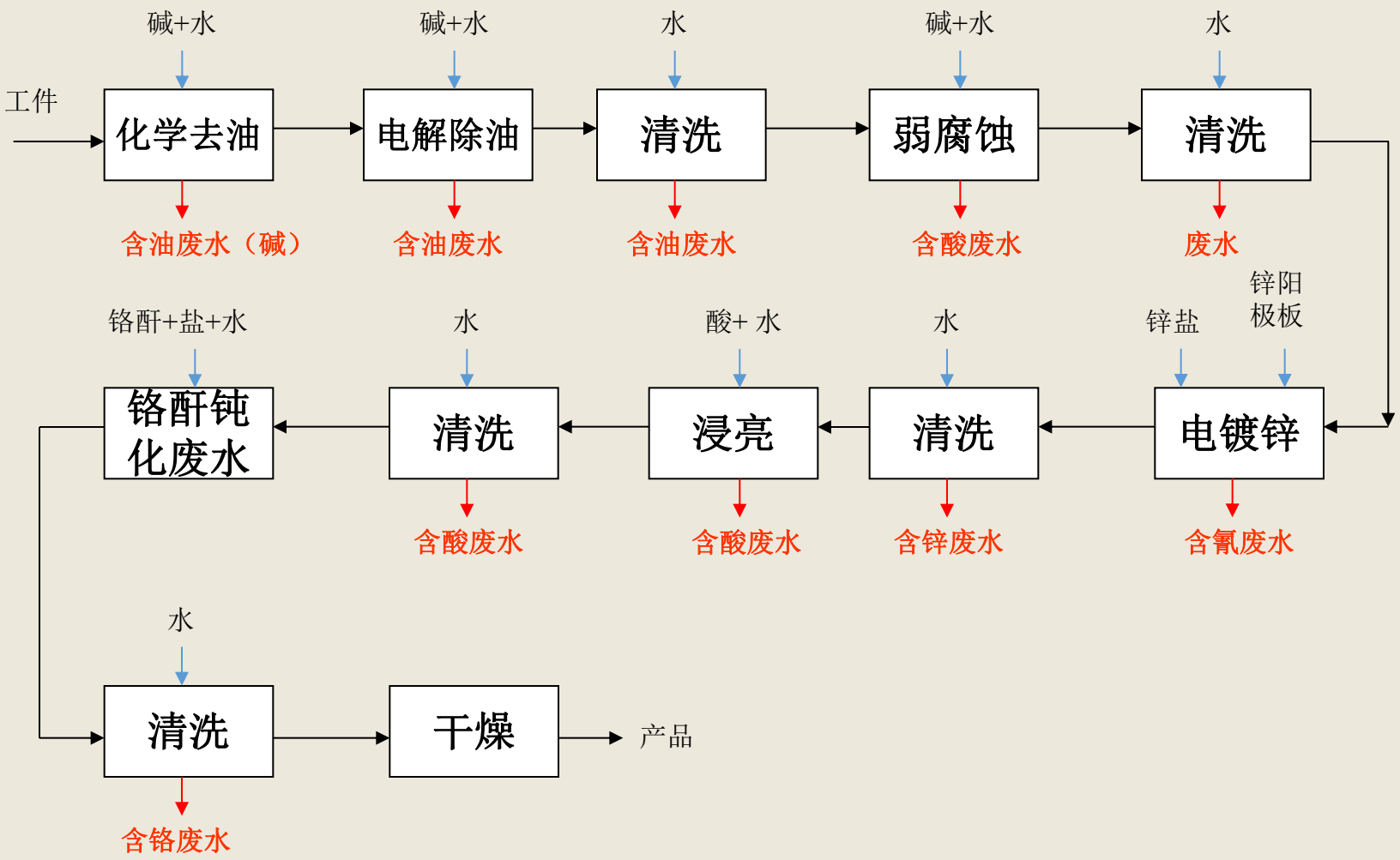
- 因为电镀废水具有极大的危害性，所以国家和地方对电镀废水的监管都比较严格。目前广东省正采取“电镀企业入园”的方式，以期对电镀废水进行集中处理，集中整治，以避免偷排现象的出现。

二、电镀工艺与废水来源

电镀行业典型工艺流程——镀铜/镍/镍/铬典型工艺流程



电镀行业典型工艺流程——镀锌典型工艺流程



电镀废水来源	废水特点
镀件的漂洗	占车间废水总量的80%以上，绝大部分物质由镀件表面的附着液在清洗时带入。在力求满足工艺要求的情况下，减少镀件表面附着液的带出量，多回收或降低排水量。
废镀液	电镀废水重要来源之一，来自镀槽底部剩有浓的杂质多的液体。
车间“跑冒滴漏”	大部分起因是管理不善，一般与冲刷设备，地坪等冲洗废水一并考虑，废水量的大小与单位管理水平和车间的装备有关。
废水处理时自用水的排放	这部分废水根据所用废水处理方法有关。若采用离子交换法，就会有废再生液，冲洗树脂等用水的排放。当采用过滤装置时就有冲洗水的排放。这部分废水应经过无害化处理达标后排放。
化验用水	主要包括电镀工艺分析和废水废气检测等化验分析用水，其水量不大，但成分复杂，一般排入电镀混合废水系统统一处理。

三、电镀废水的性质和危害

电镀废水根据电镀工艺的不同而有所差别，其中主要的污染物有：

1 重金属离子

常见的有铬、铜、镍、铅、铝、金等

2 酸、碱类物质

硫酸、盐酸、氢氧化钠、碳酸钠、硝酸等

3 有毒物质

氰化物

4 各种有机物

主要为预处理过程中清洗下来的油污、油脂、颜料等

- **各种重金属离子**容易在生物体内富集，影响人体的健康，引起中毒症状。
- **氰化物**是极毒的物质，废水中的氰化物，即使是络合状态，当pH<7时，会成为氰化氢气体逸出，引起中毒或死亡。
- **酸碱、盐类**破坏水体生态、危害植物生长。

四、电镀废水的分类

- 因为电镀废水中含有各类有毒有害物质，因此一般采取分类处理的方法：先对各种有毒有害物质分别去除，然后再综合起来进行处理。

- 各个电镀厂因为电镀工艺、处理场地大小、处理方法的不同，采用的分类方法也有所不同。但含氰废水、含铬废水一般必须分类。

- 分类时按照所含污染物不同，分别收集、分别处理。

目前，较为合理的六类废水分类方法

- 含氰废水 → 氰化物剧毒，不能通过常规方法去除，必须先单独处理破氰，然后与其他废水混合取出重金属
- 含铬废水 → 来源于镀铬、钝化等工艺，六价铬有毒，也含有其它重金属，需要先单独处理降格还原，然后与其他废水混合去除重金属
- 前处理废水（含油废水） → 含油、蜡、表面活性剂，须先除油
- 混排废水 → 来源于渗漏、操作异常、管理不善，可以避免；如果有，需要单独处理，其中含氰、铬和其他重金属
- 含镍废水 → 镍是较贵重金属，废水中镍具有回收价值，因此对其进行单独处理，以回收镍渣。
- 综合废水 → 其它重金属废水，镉、铜、锌等，须去除重金属和COD

电镀废水的排放标准

		pH	COD (mg/L)	总氰 (mg/L)	SS (mg/L)	Cr^{6+} (mg/L)	Cu^{2+}	总铬 (mg/L)	总镍 (mg/L)
国家标准	一级	**6~9**	**100**	**0.5**	**70**	**0.5**	**0.5**	**1.5**	**1.0**
	二级	6~9	150	0.5	150	——	1.0	——	1.0
	三级	6~9	500	1.0	400	——	2.0	——	1.0
广东省地方标准	一级	**6~9**	**90**	**0.3**	**60**	**0.5**	**0.5**	**1.5**	**1.0**
	二级	6~9	110	0.5	100	——	1.0	——	1.0
	三级	6~9	500	1.0	400	——	2.0	——	1.0

电镀废水的处理——含氰废水

常见含氰废水处理方法

- 碱性氯化法
- 电解氧化法
- 臭氧法
- 活性炭吸附法

电镀废水的处理——含氰废水

1碱性氯化法：

- 其基本原理是，在碱性条件下，直接向废水中投加次氯酸钠或是投加氢氧化钠及通氯气生成次氯酸钠，从而将氰化物破坏而除去。

氧化反应方程式：

（1）以次氯酸钠为氧化剂

$$NaCN + NaClO \rightarrow NaCNO + NaCl$$

$$2NaCNO + 3NaClO + H_2O \rightarrow 2CO_2\uparrow + N_2\uparrow + 2NaOH + 3NaCl$$

总反应方程式：

$$2NaCN + 5NaClO + H_2O \rightarrow 2CO_2\uparrow + N_2\uparrow + 2NaOH + 5NaCl$$

电镀废水的处理——含氰废水

（2）向含氰废水中投加氢氧化钠并通入氯气作氧化剂

$$NaCN + 2NaOH + Cl_2 \rightarrow NaCNO + 2NaCl + H_2O$$

$$2NaCNO + 4NaOH + 3Cl_2 \rightarrow 2CO_2\uparrow + N_2\uparrow + 6NaCl + H_2O$$

总反应方程式：

$$2NaCN + 8NaOH + 5Cl_2 \rightarrow 2CO_2\uparrow + N_2\uparrow + 10NaCl + 4H_2O$$

碱性氯化法破氰一般分为两个阶段：

（1）一级不完全氧化反应，即第一阶段反应；在碱性条件下完成：

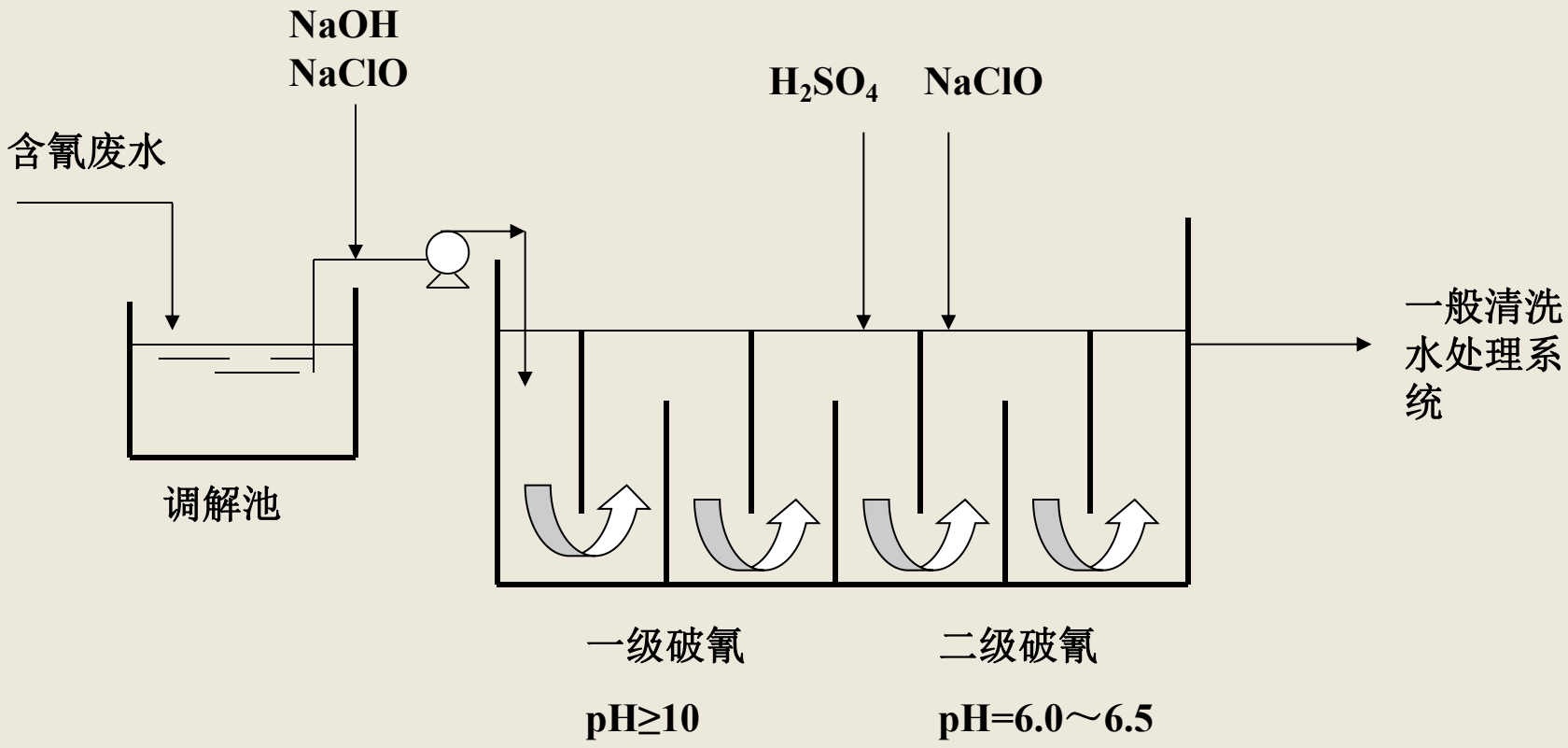
$$CN^- + ClO^- + H_2O \rightarrow CNCl + 2OH^- + H_2O$$

$$CNCl + 2OH^- \rightarrow CNO^- + Cl^- + H_2O$$

（2）二级完全氧化反应，即第二阶段。完全氧化是在过量氧化剂和pH值接近中性条件下，将CNO-进一步氧化分解成CO2和N2，将碳氮键完全破坏掉。

$$2CNO^- + 3ClO^- + H_2O \rightarrow 2CO_2\uparrow + N_2\uparrow + 3Cl^- + 2OH^-$$

或为:$2CNO^- + 3Cl_2 + 4OH^- \rightarrow 2CO_2\uparrow + N_2\uparrow + 6Cl^- + 2H_2O$


NaOH
NaClO
H_2SO_4
NaClO
含氰废水
调解池
一般清洗水处理系统
一级破氰
pH≥10
二级破氰
pH=6.0～6.5

电镀废水的处理——含氰废水

2电解法

高浓度含氰废水最成功的处理技术是点解，在工业上主要用于铜，镍气体废液和浸渍废液，碳性除垢和去锈水中高浓度氰化物的处理。对漂洗水中的氰化物，由于初始浓度较低，一般不采用电解法处理。

原理：废水中的简单氰化物和配合氰化物通过点解，在阳极和阴极上产生化学反应，把氰电解氧化为二氧化碳和氮气。

电解的介质中投加食盐时阳极的化学反应为

$$Cl^{-}+2e \rightarrow 2[Cl]$$

$$2[Cl]+CN+2OH^{-} \rightarrow CNO+2Cl+2H_2O$$

$$6[Cl]+Cu(CN)_3^{2-}+6OH^{-} \rightarrow Cu^{2+}+3CNO^{-}+6Cl^{-}+3H_2O$$

$$6[Cl]+2CNO^{-}+4OH^{-} \rightarrow 2CO_2\uparrow+N_2\uparrow+6Cl+2H_2O$$

阴极的化学反应为

$$2H^{+}+2e^{-} \rightarrow H_2\uparrow$$

$$Cu^{2+}+2OH^{-} \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow$$

含数万克每升的氰化物废水进行7-8d的处理后，氰化物含量降至0.5mg/l以下，电解处理含有硫酸盐的含氰废水效果较差，电解法在经济上优于氯化法。先用电解法使氰化物降至1g/l，然后用氯化法作最终处理，费用只有单用氯化法的10%，电解系统的投资费用可通过节省电回收。

电镀废水的处理——含铬废水

- 含铬废水的处理方法：化学法、离子交换法、电解法、活性炭吸附法、蒸发浓缩法、表面活性剂法等。常用化学还原法。

电镀废水的处理——含铬废水

1亚硫酸盐还原法

亚硫酸盐还原法是国内常用的处理电镀废水的方法之一。用亚硫酸盐处理电镀废水主要是在酸性条件下，使废水中的六价铬还原为三价铬，然后加碱调整废水的pH值，使其形成氢氧化铬沉淀去除，废水得到净化，常用的亚硫酸盐有亚硫酸氢钠、亚硫酸钠、焦亚硫酸钠等。它的主要优点是处理后水能达标排放，并能回收利用氢氧化铬，设备和操作也较简单。缺点是处理成本较高。

亚硫酸盐还原六价铬必须在酸性条件下进行。在实 际生产中，一般控制废水的pH值为2.5～3.0，反应时间控制在20～30min为宜。

亚硫酸盐投加量

种类	投量比（质量比）	
	理论值	实际使用值
亚硫酸氢钠：六价铬	3：1	4～5：1
亚硫酸钠：六价铬	3.6：1	4～5：1
焦亚硫酸钠：六价铬	2.74：1	4～5：1

◆ **氢氧化铬沉淀的pH值**

由于氢氧化铬呈两性，当pH值过高时，生成的氢氧化铬会再度溶解，所以在实际中一般控制pH值为7～8，反应时间控制在15～20min为宜

◆ 工艺流程

含铬废水

↓

pH调节池

↓

还原反应池

↓

一般清洗水
处理系统

电镀废水的处理——含铬废水

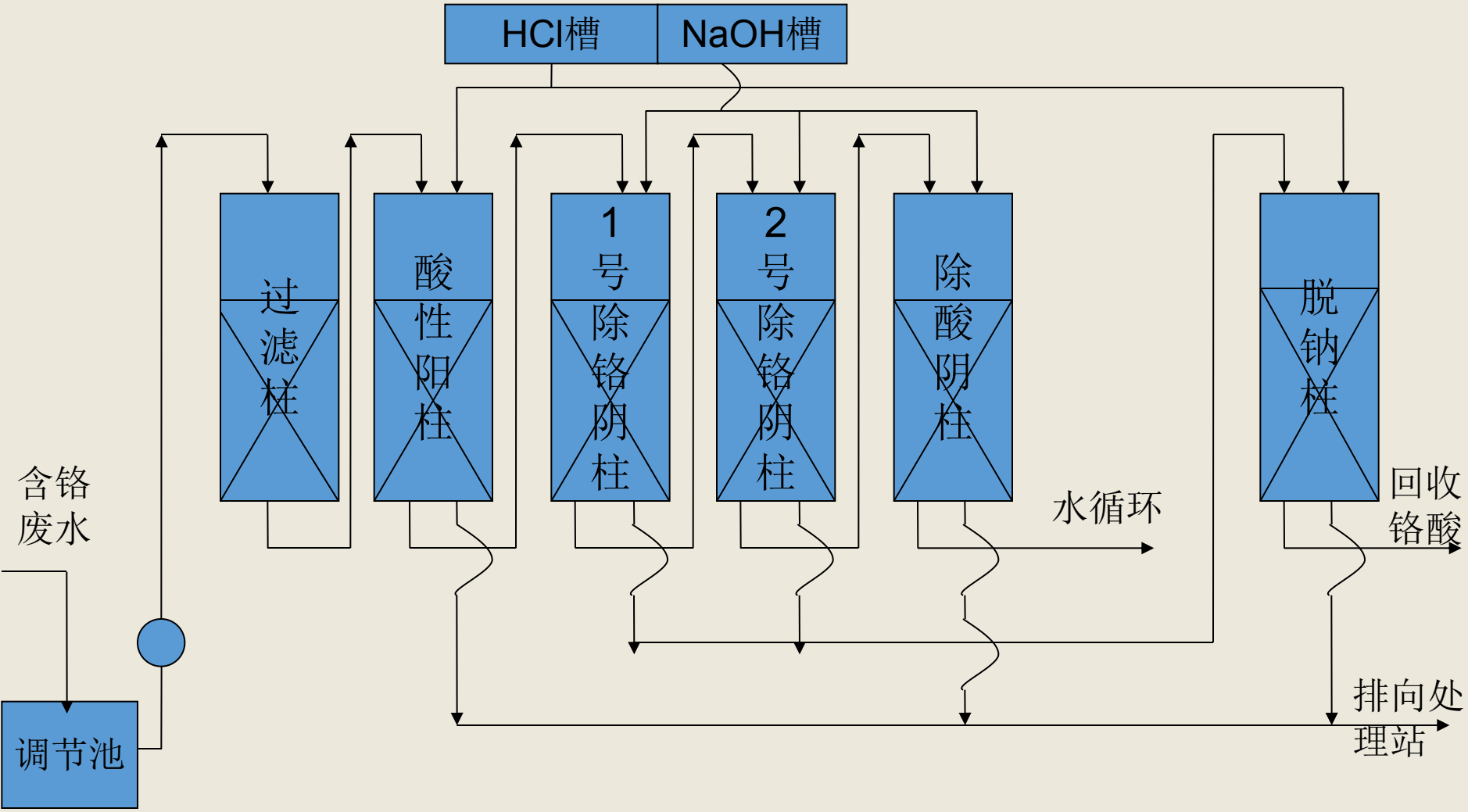
2 离子交换法

离子交换法处理含铬清洗水，其进水含六价铬浓度一般在200mg/l以下，但离子交换法处理含铬废水的一次投资较高，操作管理要求严格，在生产运行中往往由于管理不善而达不到预期效果。

近年来离子交换法处理设备进一步向小型化，商品化成套设备发展，并逐渐与其他处理技术组合使用。

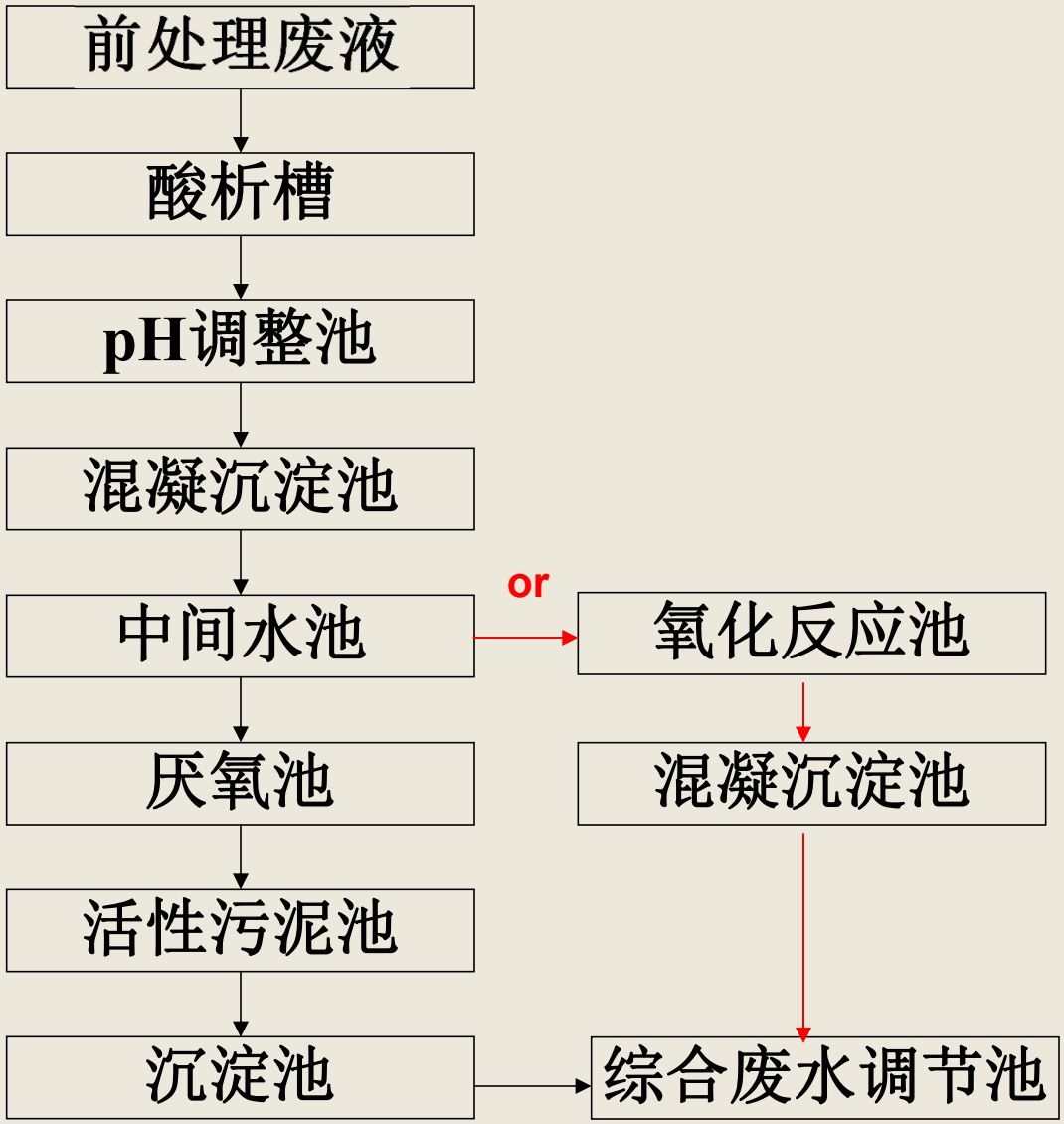
- 废水中的六价铬，在接近中性条件下主要以CrO_4^-存在,而在酸性条件下以 CrO_7^{2-}，两者关系如下：
- $2CrO_4^{2-}+2H^+ \rightarrow Cr_2O_7^{2-}+H_2O$
- $Cr_2O_7^{2-}+2OH^- \rightarrow 2CrO_4^{2-}+H_2O$
- 由于废水中六价铬是以阴离子状态存在，因此可用OH型阴离子交换树脂除去，反应为：
- $2ROH+CrO_4^{2-} \rightarrow R_2CrO_4+2OH^-$
- $2ROH+Cr_2O_7^{2-} \rightarrow R_2Cr_2O_7+2OH^-$

离子交换法处理含铬废水基本流程图：



电镀废水的处理——前处理废水

- 水量小时采用化学氧化法；
- 水量大时采用：酸析 + 厌氧+好氧工艺去除COD；
- 好氧工艺采用“投药式活性污泥法”；

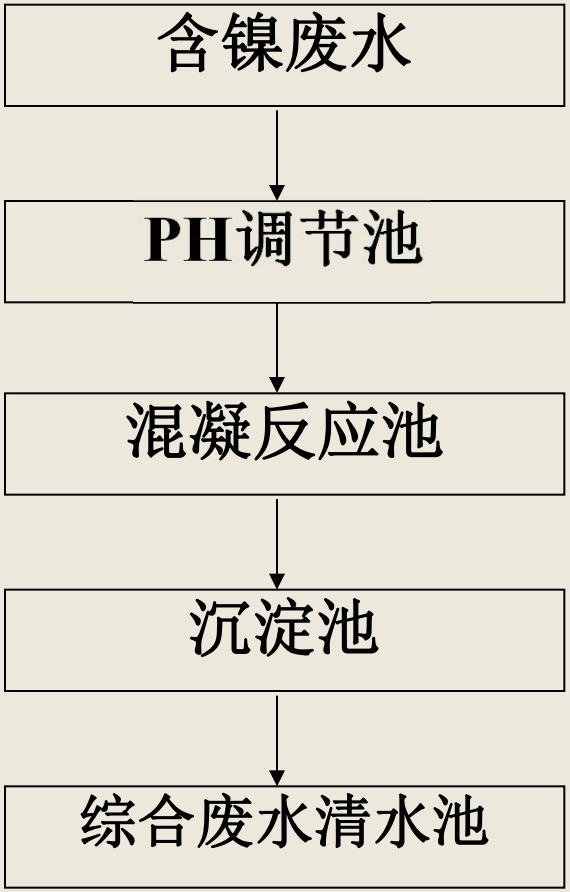

前处理废液
酸析槽
pH调整池
混凝沉淀池
中间水池
or
氧化反应池
厌氧池
混凝沉淀池
活性污泥池
沉淀池
综合废水调节池

电镀废水的处理——含镍废水

- 含镍废水的处理方法：化学沉淀法、离子交换法、反渗透法等。

1化学沉淀法

$Ni(OH)_2$沉淀法是含镍废水处理常用的基本方法，沉淀法处理含镍废水时所要求的pH值一般通过投加氢氧化钠或氢氧化钙来控制。



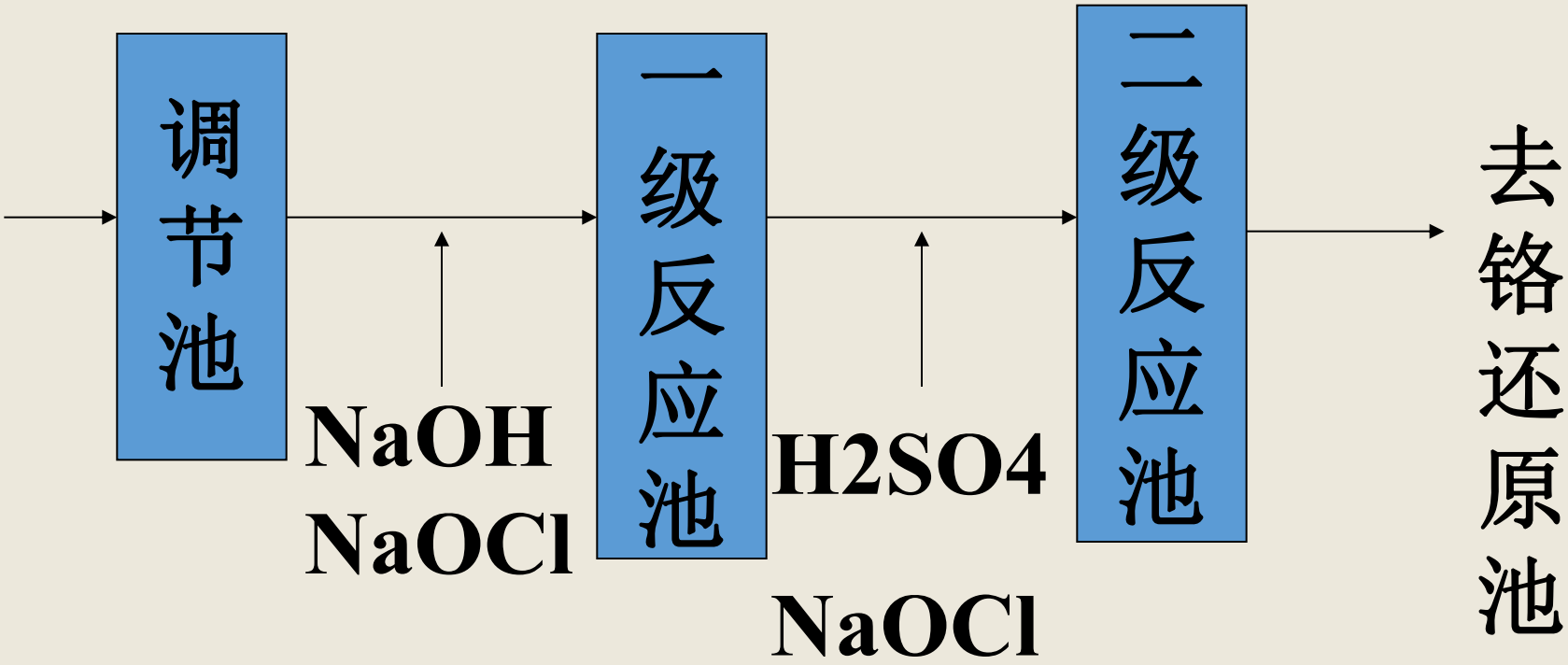
2离子交换法

离子交换法能达到回收镍盐的目的，工艺操作比处理含铬废水简单。采用阳离子交换树脂，一种是强酸阳离子树脂，一种是弱酸阳离子树脂，各有优缺点。 离子交换法处理镀镍清洗废水的交换床形式一般分为固定床和移动床两种，水量不大时，一般采用固定床；当处理水量大，浓度低，树脂较贵时，采用移动床。

电镀废水的处理——混排废水

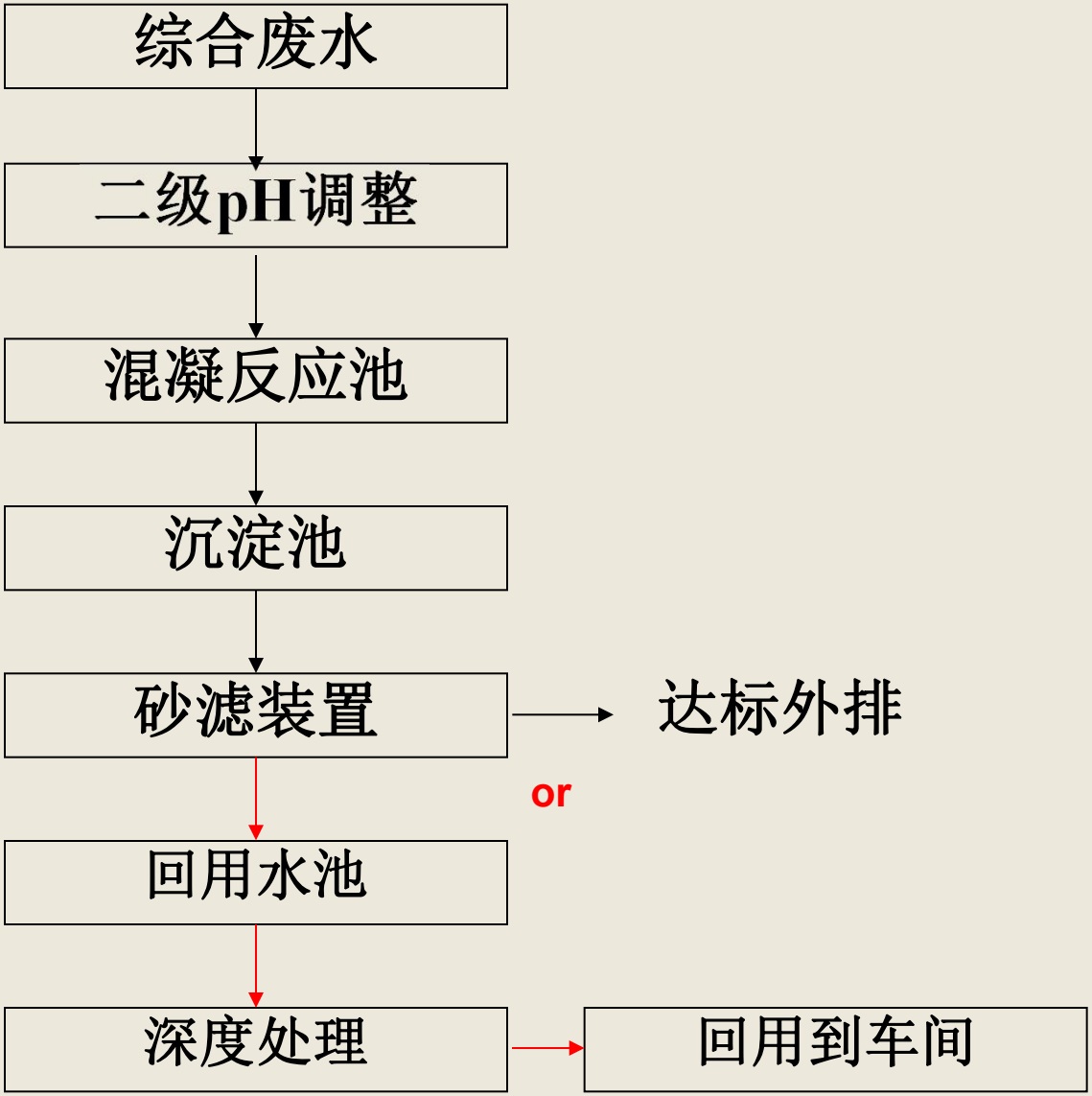
混排废水主要指镀槽渗漏、操作或管理不善引起的“跑、冒、滴、漏”的各种槽液和排水；另外还有车间地面冲洗、刷洗极板水等。混排废水成分复杂，不易控制，由于含氰废水和含铬废水混在一起，故对这部份废水的处理应先破氰，将氰氧化，然后还原除铬。

- 常见的处理流程为：



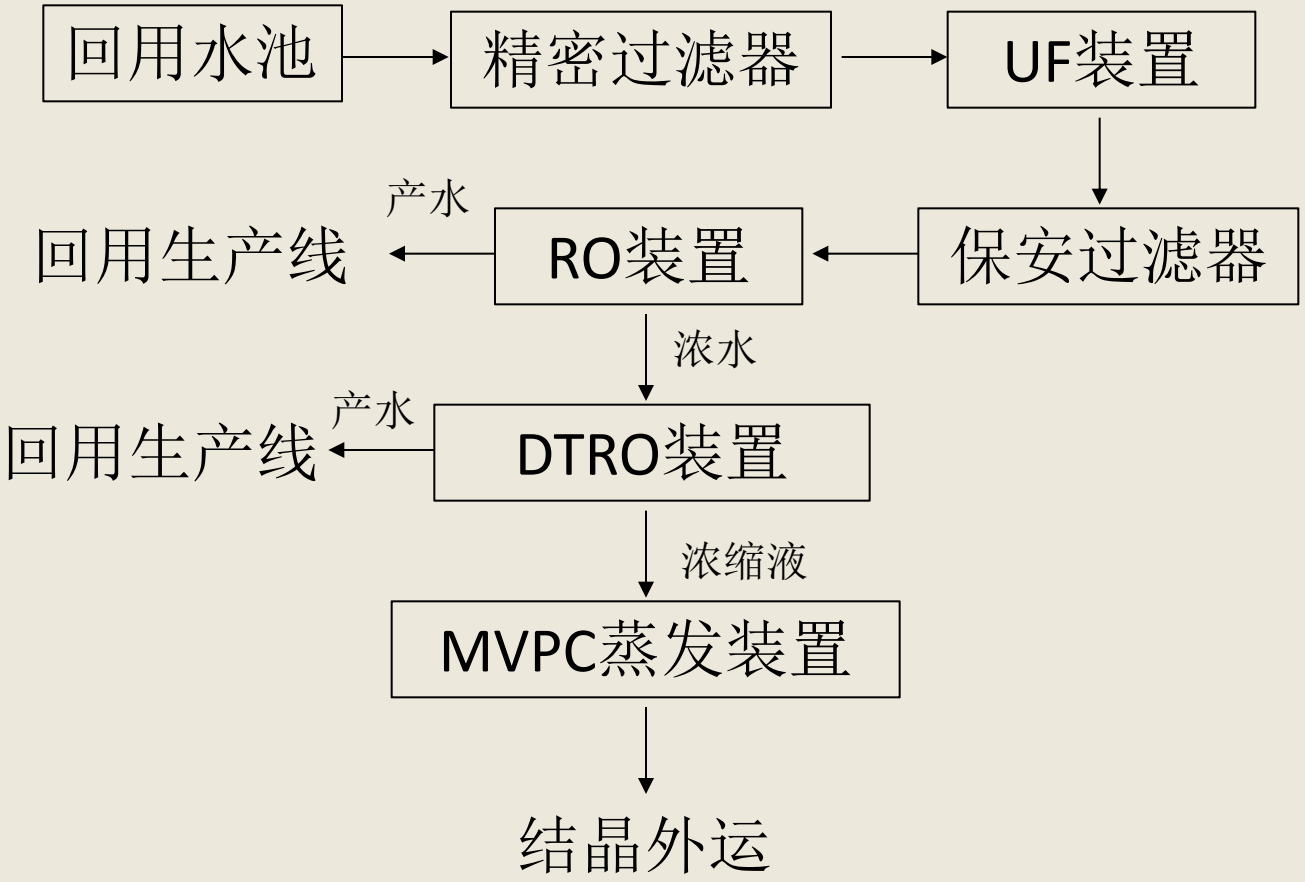
电镀废水的处理——综合废水

综合废水是指电镀厂除上述分质废水以外的其它废水，此类废水一般还需接纳经过破氰的含氰废水、经过除铬的含铬废水、经过除油的前处理废水、经过破氰除铬的混排废水、经过除镍的含镍废水后进行处理。其中含有其它重金属，如铜、锌、镉等，以及有机物，需要进一步混凝反应。


综合废水
二级pH调整
混凝反应池
沉淀池
砂滤装置
达标外排
or
回用水池
深度处理
回用到车间

电镀废水回用水系统

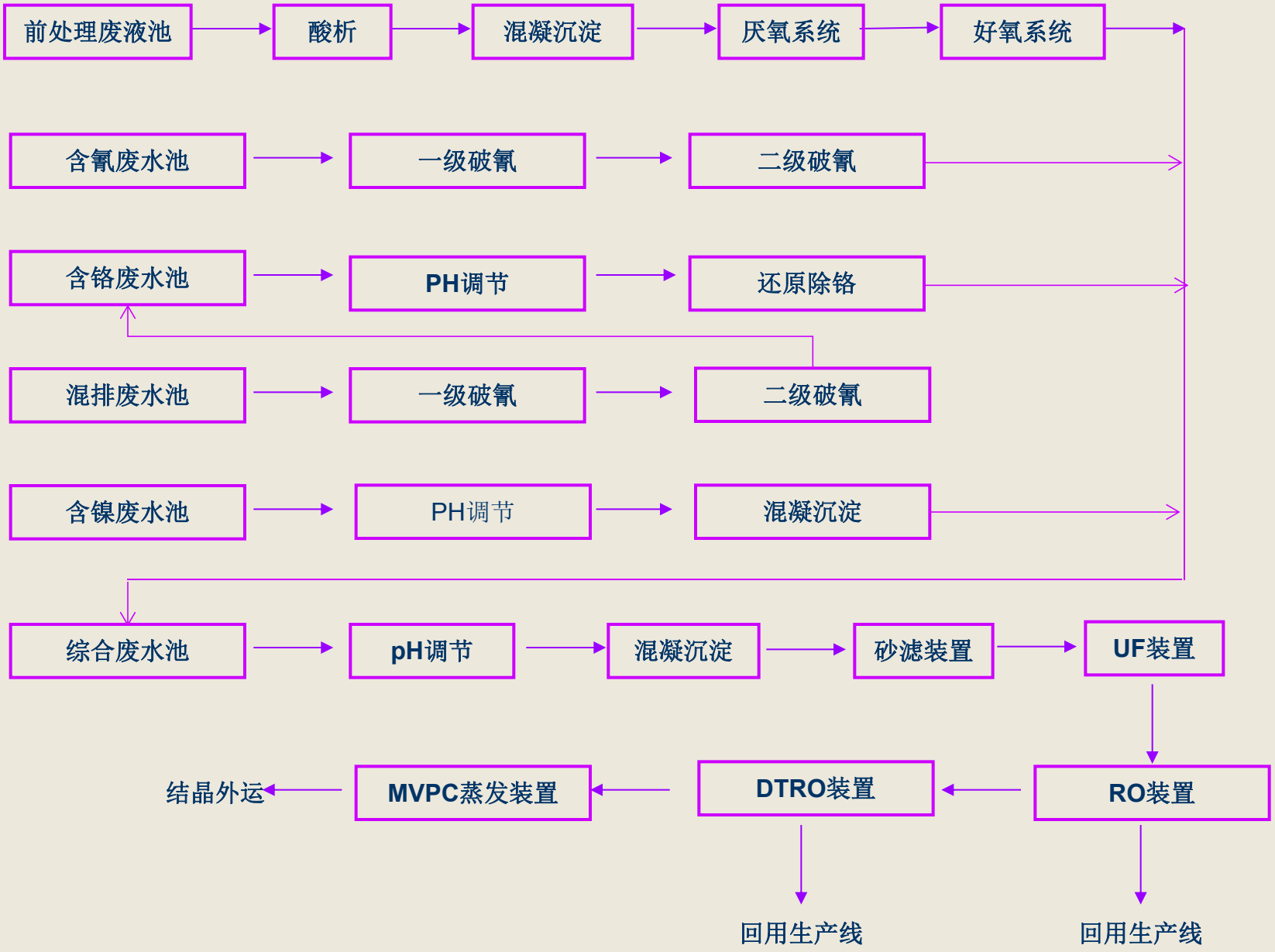
电镀废水经过前处理工艺后，达到进超滤膜的设计标准，通过RO和DTRO浓缩，提高整理回收率，浓水进蒸发器结晶外运，系统回收率高达97%以上。



- 废水回用处理单元
- 多介质过滤器：去除悬浮固体颗粒和胶体物质；
- 超滤膜元件：采用天津膜天品牌产品。
- 活性炭过滤器：去除有机物和游离氯，防止膜污染；
- 保安过滤器：截留更微小的悬浮物胶体物，保护RO膜；
- RO膜元件：采用美国陶氏化学品牌产品；
- DTRO膜元件：采用美国PALL品牌产品；

膜天超滤膜UOF-4产品特性

	型号	UOF-4
1	外形尺寸（mm）	Ø160×1810
2	过滤形式	外压式
3	膜丝材质	PVDF
4	膜丝内径/外径	0.6mm/1.1mm
5	膜丝有效过滤面积	40m2
6	最大进水压力	0.2Mpa
7	过滤孔径	0.03μm
8	纯水初始通量	6000 L/h
9	净重量	38Kg
10	接口尺寸	DN32


前处理废液池
酸析
混凝沉淀
厌氧系统
好氧系统
含氰废水池
一级破氰
二级破氰
含铬废水池
PH调节
还原除铬
混排废水池
一级破氰
二级破氰
含镍废水池
PH调节
混凝沉淀
综合废水池
pH调节
混凝沉淀
砂滤装置
UF装置
RO装置
DTRO装置
MVPC蒸发装置
结晶外运
回用生产线
回用生产线

电镀废水零排放系统技术特点

1.回收率高达97%以上

2.UF装置保证反渗透进水的稳定性

3.DTRO设备浓水TDS可高达12万

4.MVPC蒸发装置比传统蒸发器能耗降低50%

工程设计

❖平面设计

- 厂区建筑力求简洁、明快，与环境和谐统一并具有时代感；
- 成为花园式工厂的一个景观，体现现代工业建筑的特点。

❖高程设计

- 原则：减少动力消耗，降低工程投资；
- 调节池设于地下；
- 生化池设于地面上，考虑自流、降低能耗；
- 组合反应池设于一楼；设备及办公室、中控室设于二楼；

工程设计

自控程度

- 三级控制

  现场操作箱→中央操作柜→PLC→工控机电脑→外部网络

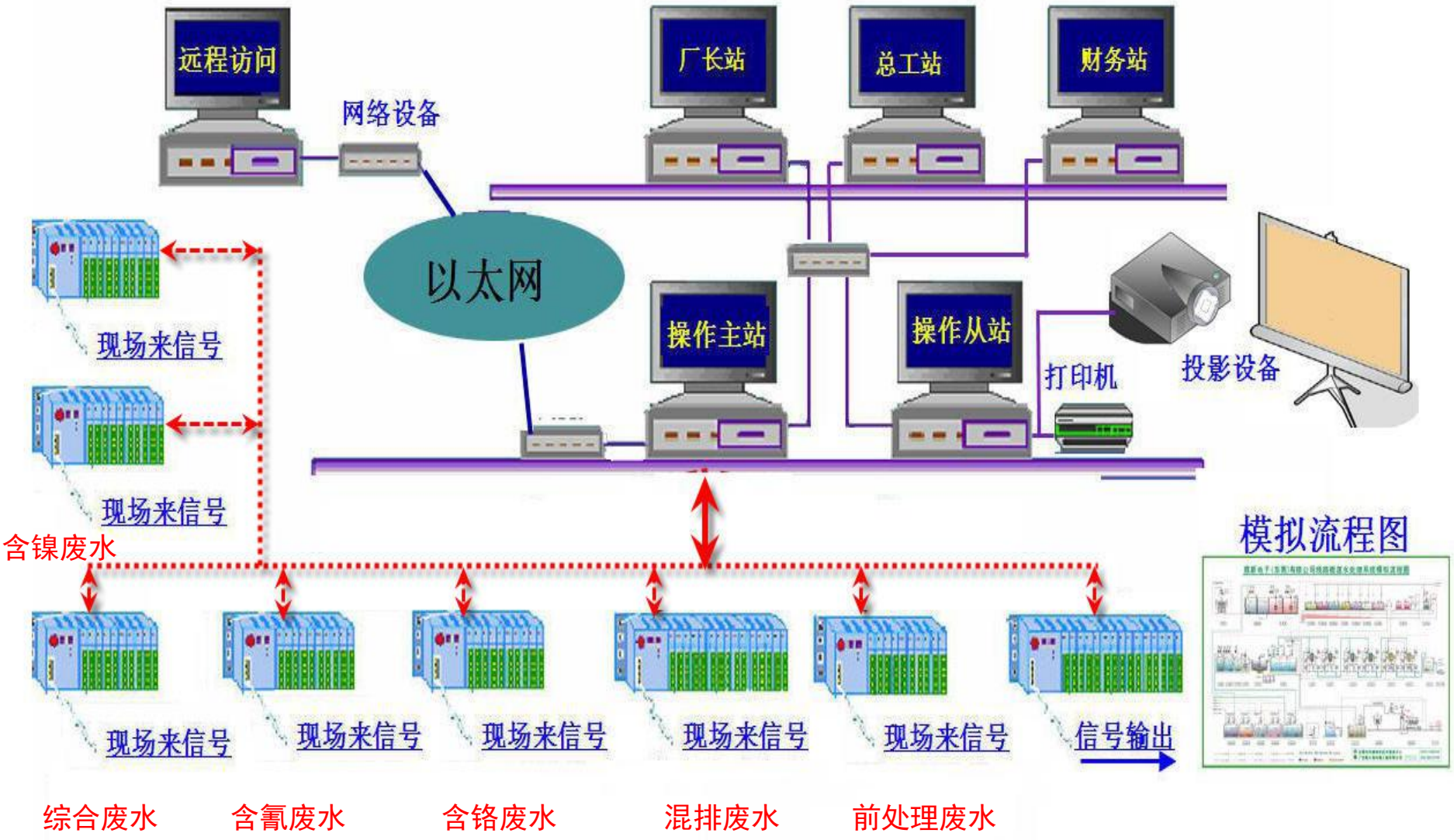
- 自动控制

  一级为管理控制站，设微机、大屏幕流程屏

  二级为PLC工控机。

  三级为现场控制站

自控系统示意图


远程访问
网络设备
厂长站
总工站
财务站
以太网
操作主站
操作从站
打印机
投影设备
现场来信号
现场来信号
含镍废水
模拟流程图
现场来信号
现场来信号
现场来信号
现场来信号
现场来信号
信号输出
综合废水
含氰废水
含铬废水
混排废水
前处理废水

电镀废水零排放处理—山东振挺精工活塞有限公司

❖项目概况

1. 设计水量：120T/D
2. 水质类型：电镀废水
3. 设计回收率99.92%
4. 工艺设计：前处理+DTRO+MVPC

废水预处理

回用系统概览

电镀废水零排放处理—山东振挺精工活塞有限公司

DTRO系统

蒸发系统

部分重金属废水处理工程业绩

序号	建　设　单　位	废水种类	水　量
1	中山三角镇高平污水处理有限公司	电镀	12000
2	安美特(广州)化学有限公司	高浓度电镀	18
3	东莞柏狮赛格精密电子有限公司	半导体	400
4	江门华天机械有限公司	电镀	3000
5	江门市电镀厂	电镀	3000
6	山东振挺精工活塞有限公司	电镀	120
8	东骏（中山）汽车配饰有限公司	电镀	1000
9	广州昭和汽车零部件武汉分公司	电镀	360
10	湖北精圭锆业有限公司	电镀	240
11	深圳市华烨电子有限公司	线路板	200

服务承诺

工程服务

- 设备保质期内免费维护保修 (24小时内到达现场)。
- 工程移交后的设备维修、备品备件的提供、特殊情况的免费技术支持。
- 现场指导，人员培训等。
- 每年定期回访指导。

管理服务

- 为客户编制废水处理厂运行管理需要的规章制度 。

一流的技术　　一流的设计
一流的设备　　一流的服务
建设一流的工程

创建一流的环保名牌企业

THANK
S
谢谢观赏