

# 电镀行业集中式污水处理厂环境管理工作概论

夏 贇 卫梦依 牛 辉

宁波三友环保工程有限公司 浙江宁波 315000

**摘要:** 电镀行业是关系国计民生的重要工业门类,也是作为众多制造业的上、下游行业,同时也是宁波市主要的重金属水污染物排放源、废气排放源、固废产生源之一。宁波市电镀企业数量多、分布广,具有较大的环境污染风险,同时在环境管理方面仍存在部分问题,对于周边生态环境而言极为敏感。本文对电镀行业集中式污水处理厂日常运营管理进行了研究探讨,为行业的环境友好型发展提供参考。

**关键词:** 电镀; 污染物; 治理; 管理; 环境违法

## Introduction to Environmental Management of Centralized Sewage Treatment Plants in Electroplating Industry

Yun Xia, Mengyi Wei, Hui Niu

Ningbo Sanyou Environmental Engineering Co., Ltd., Ningbo, Zhejiang 315000

**Abstract:** The electroplating industry is an important industrial category related to the national economy and people's livelihood. It is also an upstream and downstream industry of many manufacturing industries. It is also one of the main sources of heavy metal water pollutants, exhaust gas and solid waste in Ningbo. Ningbo has a large number and wide distribution of electroplating enterprises, which have a large risk of environmental pollution. At the same time, there are still some problems in environmental management, which are extremely sensitive to the surrounding ecological environment. This paper studies and discusses the daily operation and management of the centralized sewage treatment plant in the electroplating industry, so as to provide a reference for the environment-friendly development of the industry.

**Keywords:** Electroplating; Pollutants; Governance; Management; Environmental violations

### 前言:

电镀是现代工业体系不可缺少的部分。但电镀行业产生废水、废气、废渣等污染问题,尤其是排放含重金属的电镀废水对生态环境和人体健康具有很大的威胁。电镀企业管理水平较低、经济效益不佳、治污效果较差,也一度成为制约电镀行业发展的突出问题。在此背景下,电镀行业开始向园区产业化、产业集群化发展转变。宁波市共有电镀企业230余家,有9个电镀集聚区。分布在鄞州、余姚、象山、杭州湾、宁海、镇海、北仑等地。这对于重新规划产业发展、引导电镀技术升级改造、推动行业由粗放式向集约化经营方式转变、促进电镀行业健康有序发展起到了积极的作用。但在实际运行中,规划、监管和执行等方面的问题不断出现,园区化发展的现状与目标设置仍有较大差距。与此同时,国家相关环境管理要求和重大行动计划对电镀行业和电镀工业园区

建设提出了更加严格的要求。新的历史条件下,对电镀工业园区集中式污水处理厂建设、运营及环境管理中存在的问题进行调查和剖析,可以为电镀工业园区规范化管理提供基础支撑和参考。

### 1 电镀行业生产概况

#### 1.1 基本原理及生产方法

电镀是以直流电通入一定组织的电解质溶液,通过电能向化学能的转变,把金属镀到零件表面上的过程,即镀件置于含有被沉积金属离子的电解液中,通过外来的直流电,使镀件表面覆盖上一层薄的金属镀层。主要有吊镀和滚镀两种生产方法:

1、吊镀,镀件通过挂具进行电镀,一般镀件体积比较大,表面比较平整,如锁具、汽车配件等,相应镀槽体积比较大。

2、滚镀,没有挂具,采用滚筒电镀,镀件直接放入

滚筒中,并通过滚筒导电。镀件体积比较小,不易破损,如小五金制品、装饰精品小件、仪表和电器装配上的小零件等,一般镀槽体积比较小。

### 1.2 电镀生产工艺

电镀的基本生产工艺过程可分为三个阶段:镀前处理、电镀阶段、镀后处理,其生产工艺流程如下:

毛坯→表面平整→除油脱脂→清洗→酸洗→清洗→上挂具(吊镀)→一层电镀→清洗→二层电镀→清洗→钝化→清洗→干燥→下挂具→包装→成品。

### 1.3 生产原料

酸类:硫酸、盐酸、硝酸、磷酸、铬酸、硼酸、氢氟酸、醋酸、柠檬酸等。

碱类:氢氧化钠、氨水等。

盐类:硫酸盐、氯化物、磷酸盐、重铬酸盐等无机酸盐(铜、镍、钠、锌、锰)、氰化物或硫氰酸盐(钠、钾、亚铜)、有机酸盐(酒石酸钾、十二烷基硫酸钠、间硝基苯磺酸钠、柠檬酸盐)等。

有机物类:添加剂、乳化剂、光亮剂、皂化剂等。

### 1.4 主要生产设备及污染物排放情况

1、除油(脱脂)槽(前处理槽)。镀液主要成分:碳酸钠、磷酸三钠、硅酸钠、表面活性剂、乳化剂等。废水主要污染因子:油、脂类有机物(体现为COD)。

2、氰化镀铜(预镀)槽。镀液主要成分:氰化亚铜、氰化钠、硫氰酸钾、氢氧化钠等。镀液PH值为11.5左右,镀液颜色为淡黄色,表面有泡沫。废水主要污染因子:CN<sup>-</sup>、Cu<sup>2+</sup>、[Cu(CN)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>(铜氰络离子)、OH<sup>-</sup>等。废气主要污染因子:含氰废气。

3、焦磷酸盐镀铜槽。镀液主要成分:焦磷酸铜、焦磷酸钾、硫酸铜、柠檬酸钾等。镀液PH值为8左右,镀液颜色为蓝色(略带绿色)。废水主要污染因子:Cu<sup>2+</sup>。

4、硫酸盐镀铜(简称酸铜)槽。镀液主要成分:硫酸铜、硫酸、光亮剂等,镀液PH值为4左右,镀液颜色为深蓝色。废水主要污染因子:Cu<sup>2+</sup>。

5、镀光亮镍槽。镀液主要成分:硫酸镍、氯化镍、硼酸、光亮剂等,镀液PH值为4~4.5,镀液颜色为绿色。镀镍的另一种方法是镀黑镍(枪黑)。废水主要污染因子:Ni<sup>2+</sup>。

6、镀铬槽。镀液主要成分:铬酐(CrO<sub>3</sub>)、硫酸、氟硅酸等,镀液PH值为2左右,镀液颜色为棕黄色。废水主要污染因子:Cr<sup>6+</sup>;废气:铬酸雾(HCrO<sub>3</sub>)。

7、镀金槽。镀液主要成分:金(以金氰化钾形式加入)、氰化钾、钴氰化钾、氢氧化钠、碳酸钾等,镀液PH值为8~9,镀液颜色为淡黄色,产品颜色为金黄色。

废水主要污染因子:CN<sup>-</sup>;废气:含氰废气。

8、镀仿金槽(铜-锌、铜-锡、铜-锌-锡)。镀液主要成分:氰化亚铜、硫酸铜、氰化锌、硫酸锌、氰化钠等,镀液PH值为12左右,镀液颜色为淡黄色、透明,产品颜色为金黄色。废水主要污染因子:CN<sup>-</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>;废气:含氰废气。

9、镀锌槽。镀锌方法主要有硫酸盐镀锌、锌酸盐镀锌、氯化物镀锌等,以硫酸盐镀锌为最多,适用于形状简单的零件。镀液主要成分:硫酸锌、硫酸铝、明矾、氯化铵等,镀液PH值:4~4.5。废水主要污染因子:Zn<sup>2+</sup>、H<sup>+</sup>。

10、褪镀槽。镀件出现不合格,需进行褪镀返工;挂具用久了也应进行褪镀。褪镀液种类比较多,一般含有:硝酸、硫酸、盐酸等各种强酸以及氰化钠、硫氰酸钠、氰化铜、铬酸等。

11、清洗槽。即水洗,目的是把工件上附着的镀液清洗干净,避免污染槽液。目前比较普遍采用的方法是多级逆流清洗,该方法用水量较少,比单槽清洗节约水95%以上,一般采用三级,清水从最后一级进入,废水从最前面一级出来,达到连续操作。

### 1.5 主要污染物治理工艺

1、废水治理工艺。电镀废水治理工艺种类多样,如:化学+生物法、膜法、电化学法等。目前主要为化学+生物法,此法要求车间废水按要求进行前处理(含油)、氰、铬、重金属等废水分流分质处理。化学法通过氧化还原反应后再进行絮凝沉淀实现固液分离,从而去除废水中的氰、铬、重金属等污染物。电镀前处理废水(含油)经预处理后与处理后的混排废水一起进入好氧生化(活性污泥法)处理,确保COD达标排放。各分类废水处理如下:

(1)含镍废水处理:含镍废水的处理方式是采用加碱沉淀法,需要注意考虑pH值控制条件(一般控制pH为9~9.5)和镍离子相互作用的影响。

(2)含铬废水处理:常用化学还原法,化学还原法是利用硫酸亚铁、亚硫酸盐、二氧化硫等还原剂,将废水中Cr<sup>6+</sup>还原成Cr<sup>3+</sup>,再加碱调整pH值至9左右,形成Cr(OH)<sub>3</sub>沉淀除去。

(3)含氰废水处理:常用碱性氯化法破氰,分二个阶段:第一阶段是将氰氧化成氰酸盐,称“不完全氧化”,第二阶段是将氰酸盐进一步氧化分解成二氧化碳和氮气,称“完全氧化”,含氰废水中含有铜氰、镉氰、银氰、锌氰等络合物,通过碱性氯化法可以破除络合物,将CN<sup>-</sup>氧化成CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>,所以破氰后,重金属离子通过

后续的综合混凝沉淀得以去除。

(4) 综合废水处理: 除了以上几种废水以外, 其它不同镀种的废水的重金属化学性质相似, 其氢氧化物的溶度积都可以满足排放标准的要求, 因此合并一起加碱沉淀法处理。需要注意考虑pH值控制条件和金属离子共存时相互作用的影响。各种金属离子去除的最佳pH值, 一般控制pH为8.0 ~ 9。

(5) 混排废水处理: “跑、冒、滴、漏”产生的含氰废水与含铬废水等的混合清洗水。采用碱性氯化法两级破氰后, 排入含铬废水一起处理。若处理后出水COD浓度较高, 则与前处理废水一起进入生化系统进行处理。

(6) 前处理废水处理: 电镀前处理废水COD的浓度很高, 主要是表面活性剂, 其化学性质稳定, 在经过微电解预处理后排入生化处理系统一起处理。

排放标准: 执行《电镀污染物排放标准》(GB21900-2008)表2排放限值要求, 太湖流域执行表3排放限值要求。污染物排放种类和总量不得超出地方环保部门核定的范围。

2、废气治理工艺, 主要有抛光废气、酸洗废气、含氰废气、铬酸废气、褪镀废气等。常见处理工艺: 一是抛光废气: 袋式除尘; 二是酸洗废气、铬酸废气、褪镀废气采用碱液喷淋法, 饱和喷淋液排入相应的废水集中池, 褪镀废气还需经活性炭等特殊处理; 三是含氰废气: 一般采用二级碱液溶液喷淋法, 吸收液排入含氰废水进行处理。产生大气污染物(硝酸雾、氢氰酸雾、铬酸雾、前处理酸洗废气)的工艺装置应设立局部气体收集系统和集中净化处理装置, 氢氰酸雾、铬酸雾产生工段应单独设置处理装置, 气体处理达标后高空排放。

排放标准: 执行《电镀污染物排放标准》(GB21900-2008)表5排放限值要求。

3、固废处置。电镀污泥、电镀废液、危险化学品包装物等危险废物, 要根据“减量化、资源化、无害化”的原则, 对固废进行分类收集, 由具有资质的单位回收利用。

## 2 电镀污水厂现场环保管理要点

### 2.1 集水系统

1、废水分流情况: 厂区雨、污是否分流, 车间前处理、氰、铬、重金属等是否彻底分流。

2、车间及集水沟渗漏情况: 车间地面与各集水沟是否有破裂或防腐损坏废水渗漏, 是否已做好防腐措施, 各废水是否均已流入相应的废水集中池。车间是否设有暗管(地漏), 是否存在暗管接在集水渠道的拐弯处或暗沟处。

3、废水集中池情况: 采用停止治理设施运行, 在集水池继续进水或集水池不进水的情况下, 观察集水池水位变化情况, 来判断集水池有无渗漏、有无暗管或池壁上部开口(满出)。检查是否存在用大型水泵或借用污水提升泵直接从集水池偷排。

### 2.2 废水治理设施

1、检查治理设施有无运行, 是否正常。化学反应系统主要查看各反应池仪表值(各仪表控制参数: 氰一级反应池: ORP为300-400mv, pH为11左右; 氰二级反应池: ORP为600mv左右; 铬反应池: ORP为250-350mv左右, pH为3左右; 混、絮凝池: PH为9.0左右), 观察反应颜色判断是否正常运行(铬反应池: 正常情况为反应池呈墨绿色、絮状沉渣, 若反应池呈深墨绿色, 沉渣颗粒状, 且电位下降说明加药过量; 反应池呈黄绿色, 且电位很高说明加药不够反应不正常。氰反应池: 正常情况为反应池呈天蓝色、絮状沉渣, 若反应池呈深褐色或黑色, 且电位很高说明加药过量; 颜色较浅且电位太低说明加药不够。沉淀池: 正常情况为透明清澈, 若沉淀池浑浊说明出水重金属超标)来。生化系统(活性污泥法)运行情况判断如下表:

2、检查废水处理中间环节。有否通过沉淀池排泥阀门接软管直接外排、有否用水泵将污泥池污泥直接外排、生化处理系统二沉池污泥回流管有否接旁通外排管等现象, 好氧池曝气是否均匀。检查压滤机(或离心机等污泥干化设备)、污泥池运行情况, 现场堆放污泥的新鲜程度, 可看出近期运行情况。

### 2.3 标准排放口

检查标准排放口出水情况, 出水颜色有无异常(如带蓝色说明铜离子超标), 出水pH值是否正常, 出水有无泡沫产生(少量泡沫是正常的), 废水不得越过标准排放口偷排, 排放口与标准是否规范等。

### 2.4 厂区周围水域

检查周围河流、下水管道、排水沟等, 主要是检查有无渗排口、渗漏口以及渗漏排情况, 观察周围水域水质颜色有无异样, 用pH试纸监测水质情况, 周围水域有无异味气体产生, 有无漏排废水痕迹等。

### 2.5 各类台账

检查有否专用环保管理台账档案柜, 环保管理台账是否齐全。运行记录是否正常, 主要看:

处理水量(根据生产规模与生产情况来估算, 滚镀: 3 ~ 5吨/只滚镀·日; 吊镀: 20 ~ 30吨/万升·日);

用药量NaOH: 每吨废水约需0.55kg, 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 每吨废水约需0.45kg, FeSO<sub>4</sub>: 每吨废水约需1kg, PAC: 每

表观状态	黄褐色	不正常状态	不正常状态可能原因
曝气池 表面颜色	黄褐色	黑色	污泥有死区
		红色	可能开始发生污泥膨胀
曝气池表面 漂浮物	少量泡沫 少量浮渣	池面出现大量白色气泡	池内混合液污泥浓度太低
		出现大量棕黄色气泡或其他颜色气泡	丝状菌大量繁殖或污水负荷波动较大或曝气过高
二沉池 表面漂浮物	表面清澈 有少量浮渣	有发黑腐败大块上浮, 有臭味	污泥有死区, 发生厌氧; 或有污泥沉淀死角
二沉池 表面漂浮物	表面清澈 有少量浮渣	先出现零散的片状上浮污泥, 并陆续蔓延至全池, 该上浮污泥呈浅褐色, 伴有大量细微泡沫, 不易打散, 加水稀释搅拌后仍不沉淀, 无异常气味, 出水非常清澈, 但经常夹杂些漂浮的细小污泥	发生污泥膨胀
		呈块状上浮现象, 泥块中含有大量小气泡, 污泥颜色呈黄褐色、无异味	气温高, 细菌活性差; 或总氮高, 发生反硝化; 或曝气过量
气味	鱼腥味	有臭味	

吨废水约需0.2kg, PAM(阴): 每吨废水约需0.005kg, 10% NaClO: 每吨含氰废水需11.5kg, NaHSO<sub>3</sub>: 每吨含铬废水约需1.5kg, 27% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 每吨前处理废水约需3kg);

治理设施用电量, 根据治理设施的总、常用装机容量与运行时间来估算并比较专用电表, 以及污泥产生量(电镀污泥产生量: 碱用NaOH每吨废水约产生含水率为80%的污泥2.5kg左右; 碱用石灰每吨废水约产生含水率为80%的污泥6kg左右), 分析逻辑关系来判断治理设施是否正常运行, 运行记录是否规范, 并检查污泥转移联单。

### 2.6 废气治理

检查抛光废气、酸洗废气、含氰废气、铬酸废气、褪镀废气的收集、治理及高空排放情况。

## 3 常见环境违法行为

### 3.1 偷漏排行为

电镀企业常见偷漏排情况的特征: 1、治理设施用电量明显偏少; 2、在线监控显示标准排放口流量不够或瞬间流量比较大; 3、污泥量明显偏少; 4、治理药品用量明显偏少; 5、处理池水面长时间积灰尘; 6、周围河流、下水管道、排水沟等经PH试纸监测有酸、碱废水; 7、集水池附近有多余电源插座; 8、治理设施附近有多余的污水泵与软管; 9、集水池提升泵三通阀门有经常性破损现象; 10、治理设施操作人员兼职的; 11、沉淀池内废水接近于自来水, PH值接近中性; 12、废水监测结果各污染因子浓度很低, 一些指标低于监测下限(稀释排放); 13、车间废水分流不彻底、仪表损坏长时间未维修、各反应池仪表参数不标准、反应颜色不正常而出水效果较好。

### 3.2 设施不正常运行

设施不正常运行包括废气处理设施不正常运行和废

水处理设施不正常运行。其中废气处理设施不正常运行常见的情况有风机停用、循环喷淋泵停用、循环喷淋液pH值不符合要求等; 废水处理设施不正常运行常见的情况有关键水处理设备停用、处理药剂明显加入不足、废水停留时间明显不足等。

污染治理设施不正常运行的主要原因: 1、操作人员不懂操作技术造成的; 2、有意减少药量的; 3、设施损坏不及时修理的; 4、有意不经过某些处理环节的(有些设备不开, 如风机等); 5、拆除或闲置某些设备或设施的(如压滤机等)。

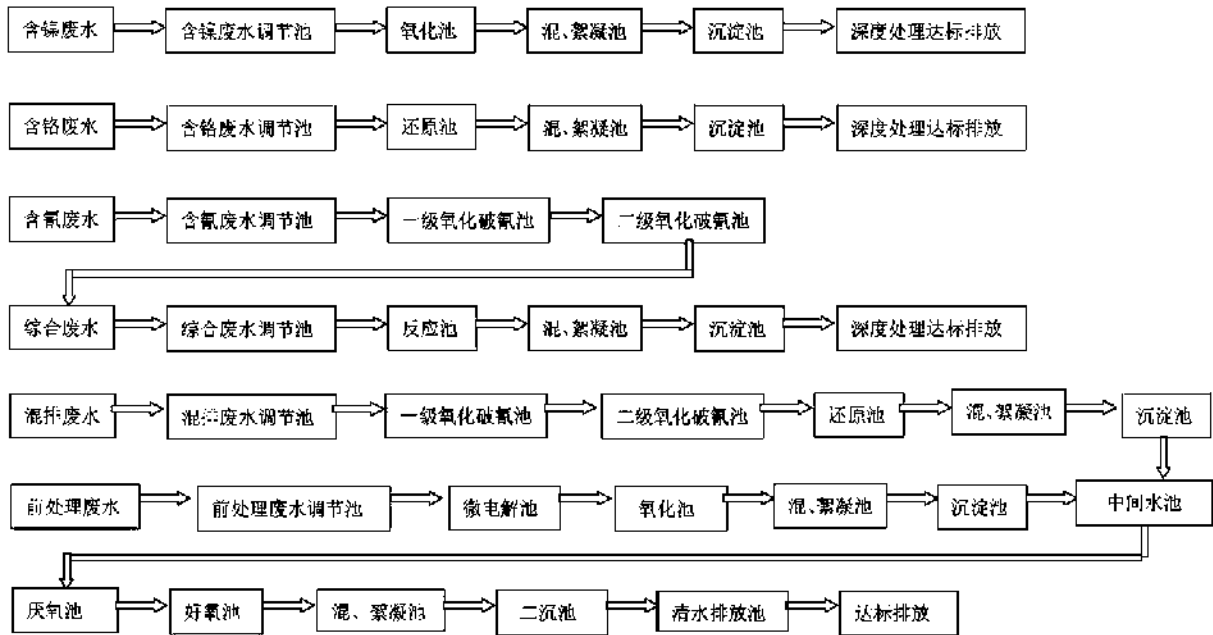
### 3.3 废水超标排放情况

因治理设施处理能力不够或者操作错误造成, 可从以下几方面判断: 1、根据生产规模与生产情况估算废水产生量(也可参考自来水用量); 2、调查运行时间与运行周期, 根据现场检查情况并参考治理设计方案查出每小时最大处理能力; 3、判断反应池的处理能力(破氰反应时间需50分钟左右, 除铬反应时间需30分钟左右, PH调节时间需20分钟左右); 4、判断沉淀池的处理能力(每平方米可处理1.2-1.5吨废水), 观察每小时处理量与沉淀池上层水的浑浊度; 5、判断好氧生化池的处理能力, 好氧生化池停留时间一般在10小时以上(COD浓度高的需加大)。其他工艺需查治理设计方案。

### 3.4 非法转移、倾倒电镀污泥

电镀行业产生的主要飞行废物是电镀污泥、槽渣等, 主要涉及以下违法行为: 1、质量较好的电镀污泥因非法买卖价格较高, 部分企业存在电镀污泥非法转移现象。2、质量较差的电镀污泥因需交污泥处置费, 部分企业存在电镀污泥非法倾倒现象。3、危废堆放场所不符合防渗漏、防流失、防扬散的要求, 无危险废物标识, 每袋危险废物无单独小标签等。

### 化学+生物法工艺流程图



参考文献:

[1] 韩育林. 造纸工业的生命周期水耗、能耗、温室气体排放及可持续生产路径分析[D]. 华南理工大学, 2019

[2] 王向阳. 污水处理碳足迹核算及环境综合影响评价研究[D]. 北京建筑大学, 2019

[3] 齐星昊. 基于生命周期评价的典型剩余污泥处理方法的环境影响比较研究[D]. 河南师范大学, 2019

[4] 叶浩恒. 我国城市污水处理厂绩效评估指标研究[D]. 华南理工大学, 2019

[5] 刘晓雨. 基于环境保护的铁路弃渣场安全评价[D]. 西南交通大学, 2019

[6] 杨帆. 基于Site-specific LCA的造纸废水处理的环境负荷与方法优化研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2019