

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.09.006

电镀废水特征污染物的危害及处理方法研究进展

岑雨秋, 高文皓*, 周建人

(四川省科源工程技术测试中心, 四川 成都 610000)

摘要: 当今社会快速发展, 电镀行业污染已成为一个全球性的工业污染问题。电镀废水成分复杂, 其中含有的污染物有多种类型, 废水中常会含铬、镍、铜等有毒有害物质和其他重金属, 此外还有氰化物。本文介绍了污染物种类和电镀废水污染危害的特点, 介绍了电镀废水污染物处理方法, 以保证处理后的污水达到排放标准, 使它具有良好的社会效益和环境效益, 并对如何处理电镀废水的方向和应用进行了展望。

关键词: 电镀废水; 特征污染物; 处理方法; 研究进展

中图分类号: X781.1

文献标识码: A

Hazards of Characteristic Pollutants in Electroplating Wastewater and Researching Progress on Method of Disposal

CEN Yuqiu, GAO Wenhao*, ZHOU Jianren

(Sichuan Keyuan Engineering Technology Test Center, Chengdu 610000, China)

Abstract: Electroplating industry pollution has become a problem of the global pollution industry with the rapid development of society. There are many kinds of pollutants in electroplating wastewater, including chromium, nickel, copper, cyanide and more heavy metals. In this paper, the types of the pollutions and harms of the characteristic pollution in electroplating wastewater are introduced, and the treatment methods of the characteristic pollution in electroplating wastewater are summarized, so as to ensure that it can reach the national standard of wastewater discharging and has good social and environmental benefits. The treatment direction and application of electroplating wastewater are also prospected.

Keywords: electroplating wastewater; the hazards of characteristic pollutants; method of disposal; research progress

电镀工业产生的含有的铬、铜、镍、镉、锌等重金属离子, 以及氰化物等毒性较大的废水, 属于致癌、致畸、致突变的剧毒物质, 对人类、环境会带来极大的危害。由于电镀废水水质成分复杂, 需要查明电镀废水的污染物种类、来源和污染水平, 使其得到回收和处理, 并严格控制污染物的含量, 达到

达标排放目标, 从而保护环境, 使废水污染不会对社会以及人体健康造成危害。

1 特征污染物的危害

电镀废水主要由电镀件的清洗用水、废电镀液、冲洗车间擦洗洗涤所使用的废水、通风设备冷

收稿日期: 2020-05-09

修回日期: 2020-06-10

通信作者: 高文皓, email: 2954620307@qq.com

凝形成水,并且由于镀槽渗水及泄露或操作不当的“跑、冒、滴、漏”的各种槽液及排出废水。此外,在实验室对废水检测后的用水以及自来水的使用过程中还形成了新的废水。

1.1 含铬金属废水的危害

铬按照价态可以分为三价铬和六价铬。三价铬是生物所需的微量元素。但六价铬对人体和环境危害极大,主要原因是由于它能被吸收,人体呼吸、皮肤接触、粘膜接触即可进入人体内。皮肤接触可能导致敏感、对呼吸系统以及内脏也会形成损害。长期接触及吸入六价铬可能致癌。经实验证明,六价铬的毒性比三价铬高100倍^[1]。

1.2 含锌金属废水的危害

在电镀行业中,由于锌金属使用范围广,锌污染也是当前比较严重的问题之一。锌过量对人和温血动物的毒性稍小一些,但是对于小型动植物的毒害较大。由于土壤的渗透性,受到含锌金属废水的污染,大量锌会富集在土壤中。若在该土壤中种植植被或农作物,锌也会在植被或农作物中缓慢堆积,造成锌过量。若人及动物食用此类植物,过量锌也会对人和动物有危害。过量锌在人体内会造成急性肠胃炎等疾病。此外,锌的一些化合物也有毒性,如氯化锌等。氯化锌会造成腹膜炎等症状,过量会使人休克而死亡。

1.3 含铜金属废水的危害

同时,在电镀行业中铜的使用极其广泛。但如果含过量铜的废水污染了人饮用的水体,大量铜离子进入人体后,极易对内脏造成损害,特别是肝胆,从而导致人体新陈代谢紊乱,肝硬化,肝腹水,甚至威胁生命。过量铜会对内分泌功能造成影响,身体接触过久会导致皮炎、湿疹等症状。铜对小型动植物的生长也有影响,鱼类在铜含量达到0.1~0.2 mg/L的水里即会死亡。

1.4 含镍金属废水的危害

镍也是当前电镀废水中常含有的污染物之一。镍及其化合物一般都带有毒性。与锌类似,镍在土壤中富集也将对植被、农作物的生长造成影响。过量镍进入人体后会对脊髓、脑、肺和心脏造成损害。由于镍的毒性,会抑制酶系统(如酸性磷酸酶)在人体发生效应^[2]。同时,镍及镍盐的毒性会使电镀工人产生镍皮炎。

1.5 含铅金属废水的危害

对于人体来说,各类铅及其化合物都是对人体有害的物质。铅会引起鱼类及各种水生物中毒,含量高甚至会致死。铅在进入人体后,人体可承受的含量是5%~10%。若高含量铅进入人体,铅的积累会引发骨骼内源性中毒,当血铅含量达到6~8 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ 后,人体会出现头疼、记忆力衰退、食欲不振、失眠等症状^[3]。

1.6 含氰废水的危害

氰酸和氰化物都是剧毒物质,氰化物污染水体后,少量即可致人体、动物中毒、甚至死亡。即使是铁氰酸盐和亚铁氰酸盐这类氰化物低毒性复盐,若排放至水中,富集后由于阳光照射及其他环境因素的影响,也可能分解出游离氰化物,从而导致水生动植物中毒死亡。若误使用此类水作为灌溉水,还会使得农作物减产,甚至使其带有一定的毒性。

1.7 其他废水的危害

除以上几种电镀过程中可能产生的污染物外,还有其他重金属(如银、砷、汞)过量的废水也有危害性,还包括一些带腐蚀性的强酸、强碱类物质,有毒的盐类化合物等。若不能有效处理这些污染物,将对人体和环境造成危害。

2 电镀废水处理技术

2.1 物理法

物理法是利用物理过程,使废水中悬浮态的污染物质在物理作用下从废水分离,此过程中污染物化学性质不会被改变,如电镀废水中需要除油或蒸发、浓缩回用水的处理过程等。

对再利用废水的蒸发浓缩回收,是将含重金属电镀废水进行蒸发、浓缩,最后将处理后的水回收再利用的方法,一般用于处理含铬、铜及镍等金属含量过量的电镀废水。由于不额外加入其它化学试剂,没有副反应生成副产物造成二次污染。操作简便,可将金属回收利用,节约资源。但此方法成本高,对场地条件要求高。所以,此方法一般是作为其它处理方法的辅助手段^[4]。

2.2 化学法

化学法是在废水中加入化学试剂发生反应来去除废水中溶解或者呈胶体状态的污染物,通过改变其化学性质,使其变为无毒害的化合物,再与水

分离。化学法已是当今社会较为成熟、运用较广的处理电镀废水的技术。

2.3 化学氧化法

化学氧化法是向电镀废水中添加氧化剂,将其中的有毒物质氧化为无毒或低毒物质的处理方法。主要是用于处理废水中的氰根、亚铁离子、锰离子等低价态离子,可使难降解有机物转化为易降解有机物,或将废水中的有机物质彻底降解为水和二氧化碳。从而达到去除废水的颜色、嗅味以及降低废水的COD与BOD₅值。目前用于电镀废水处理最常用的是氯氧法,氧类氧化剂包括空气中的氧、纯氧、臭氧、过氧化氢、高锰酸钾等。氯类氧化剂有气态氯、液氯、漂白粉、次氯酸钠、二氧化氯、三氯化铁等^[4]。虽然使用这类物质处理废水的效率高,脱色效果好,但是也有极强的腐蚀性,从而可能造成二次污染。

2.4 化学还原法

化学还原是通过向电镀废水中添加还原剂,将其中的有毒物质氧化为无毒或低毒物质的处理方法。可用于处理电镀废水还原剂主要使用:气态SO₂、气态水合肼以及固态亚硫酸盐、硫代硫酸钠、硫酸亚铁等^[5]。此方法在处理电镀废水中六价铬和汞等污染物具有极好的效果。

2.5 物理化学法

处理电镀废水中污染的物理化学方法主要包括离子交换法、膜分离法,也可通过蒸馏进行浓缩,以及对废水进行电解、吸附等。

2.6 离子交换法

离子交换法可以用于处理大流量废水中的重金属离子。Saparia等的研究结果能证明此法处理电镀废水,可以将废水中的锌和铬100%除去,对溶解性总固体、总硬度和氰化物的去除率也可高达98.9%、96.5%和99.9%^[6]。离子交换法是有效处理电镀废水的方法之一,离子交换法在不断的改进中,有交换速度快,除污能力强,稳定性好的优点。但管理成本高,操作过程有严格的管控,老化问题也还亟待解决。

2.7 膜分离法

膜分离法处理技术是一种较为环保的技术,该方法能有效分离微观分子,还能具有选择性的对一些细菌进行分离,从而满足污水处理的净化要求。

该方法通常分为微滤、超滤、反渗透等。Qin等还用超滤膜处理镀镍工艺过程产生的漂洗废水,提出了膜孔径和操作方式是影响废水污染物回收效果的关键因素^[7]。但膜分离法使用成本高,元件易损坏,导致处理效率降低,稳定性无法得到保证。

2.8 蒸发浓缩法

蒸馏浓缩法是通过对于电镀过程中的镀液进行浓缩回收,从而减少废弃物的产生。其中真空蒸馏法是较好的方法,该方法不需额外添加化学试剂,在操作过程中无废气,无嗅味,同时也不会生成有毒有害物质。真空蒸馏法蒸馏出的水可以再次回收利用,减少排放的废液。此方法操作方便,不会产生副产物,无需添加化学试剂,并实现水的循环使用,同时回收有价值的重金属,具有较大发展前景,但是操作过程使用的能耗大、成本高,清洗困难、如何除杂等问题导致难于广泛应用。

2.9 电解法

电解法是通过电能转换,使废水中污染物在阴阳两极同时发生化学反应,通过污染物的氧化还原生成无毒无害产物,或者利用电极氧化还原后的产物,和废水中有害物质发生化学反应,使其生成不溶于水的固体沉淀物,再从废液中分离除去。此方法在处理废水中含有高浓度电沉积金属很有效,它的处理效率高,适用性强,分离出的沉淀物方便回收再利用,并且电解过程不需要额外添加化学试剂,不会产生二次污染。但是对于相对较低浓度的废水,则处理效率不高,并且电解过程需要大量使用电能。

2.10 生物方法

生物法是基于微生物及污染物之间互利共生关系上的一种处理方法,微生物产生的代谢产物能够改变重金属离子价态。而且已有相关实验还从电镀废水中得到新的功能菌种,此类菌种可以选择性的处理含氰废水。微生物法的优点是功能菌对废水中污染物具有选择性,处理效率高,但缺点是由于愈加复杂化的废水,传统的生物方法难降解物质也越多,且处理后的水质中还存在残余微生物,不能够直接循环使用。

3 电镀废水处理技术的展望

我国在处理电镀废水的技术方面,能使其中的

有害物质在一定程度上得到有效控制和处理,但也仍然存在许多缺陷和不足之处。传统物理-化学方法处理电镀废水技术的工艺程序繁复、场地要求高、成本高,可能还存在副产物发生二次污染;而生物法的优点虽然降解能力强、操作过程相对简单,但使用时,由于功能菌的选择性,导致反应某些污染物的效率低,且生物法有处理废水的应用范围窄等缺点。从我国目前电镀行业发展趋势和效益来看,电镀废水污染处理的未来发展方向有以下方面:

首先,集中处理废水废渣是未来的一个发展方向,现今社会电镀企业分布广,但特大型电镀企业分散,若每个厂都按照高标准的废水处理设备进行配置,势必会造成资源的浪费,对于小型电镀企业的来说,成本过高也是较重的负担。从环保节能角度来说,建立集中处理电镀废水的处理中心很有前景。

其次,废水零排放也是前途可期的发展方向。随着当今世界除污技术的发展,许多处理技术不仅可有效去除电镀废水中的污染物,处理后的水资源还能循环使用,达到变废水资源为“宝”的效果。未来更多投资少、处理效果好、能灵活选用的处理方法的发展,可以使电镀废水在处理后可以二次循环复用。

最后,电镀废水的处理面临的问题是仍处于设备装置水平低、专业化程度不够的现状。对于同时含多种重金属及污染物的废水处理,如何做到综合一体化处理和节能减排、清洁生产将是未来的发展方向。同时,结合多种废水处理技术,使废水再生,循环使用。提高电镀材料、能源的转化使用率,使得从源头上减少污染物的产生。随着当今世界技

术的发展,还可考虑人工智能操作控制生产,减少人工操作带来的危害、结合治理废水方法,从而使废水排放得到有效控制。

参考文献

- [1] 卫凯,王震.电镀废水危害与处理[J].北方环境, 2011, 23(9): 124.
Wei K, Wang Z. Harm and treatment of electroplating wastewater[J]. Northern Environmental, 2011, 23(9): 124 (in Chinese).
- [2] 高文皓,余萍,马慧,等. Zeph增敏PAR的纸色谱法测定镍(Ⅱ)[J].电镀与精饰, 2016, 8: 44-46.
Gao W H, Yu P, Ma H, et al. Nickel(Ⅱ) chromatography-determining by Zeph sensitized PAR test paper[J]. Plating and Finishing, 2016, 8: 44-46 (in Chinese).
- [3] 张建梅,姜叶琴.重金属废水处理中的应用[J].环境科学与技术, 2002, 25(3): 46-48.
Zhang J M, Jiang Y Q. Application of heavy metal wastewater treatment[J]. Environmental Science and Technology, 2002, 25(3): 46-48(in Chinese).
- [4] Thomas J. Wastewater treatment [J]. Metal Finishing, 1999, 97(1): 801.
- [5] 胡守贤.电镀废水处理技术研究概述[J].当代化工, 2011, 40(7): 743-744.
Hu S X. Research summary on treatment technology of electroplating wastewater[J]. Contemporary Chemical Industry, 2011, 40(7): 743-744(in Chinese).
- [6] James R. Ferrous and sulfide treatment of electroplating wastewater[P]. US4705639, 1987.
- [7] Gan O. A case study of microwave processing of metal hydroxide sediment sludge from printed circuit board manufacturing wash water [J]. Waste Management, 2000 (20): 695.