

广东省地方《电镀水污染物排放标准》  
(报批稿)

编制说明

《电镀水污染排放标准》课题组

2014年12月

# 《电镀水污染物排放标准》

制定主管部门：

广东省环境保护厅

起草单位：

广东省环境科学研究院

参加起草单位：

广东省环境科学学会

广东省电镀行业协会

# 目 录

<b>1. 标准制定的必要性和工作过程 .....</b>	<b>1</b>
1.1 任务来源.....	1
1.2 标准制定的必要性.....	1
1.2.1 促进电镀工业技术进步和转型升级的需要.....	1
1.2.2 推动重金属污染减排工作的要求.....	2
1.2.3 强化电镀工业环境管理的重要手段.....	2
1.3 标准制定的原则.....	3
1.4 标准制定的政策依据.....	3
1.5 标准制定的总体思路与技术路线.....	4
1.5.1 总体思路.....	4
1.5.2 技术路线.....	4
1.5.3 编制过程.....	5
<b>2. 广东省电镀工业概况 .....</b>	<b>7</b>
2.1 广东省电镀生产的现状和特点.....	7
2.1.1 电镀企业分布.....	7
2.1.2 广东省电镀生产现状.....	8
2.2 广东省电镀生产发展趋势.....	9
<b>3. 电镀生产工艺与产排污特点 .....</b>	<b>11</b>
3.1 电镀的定义和分类.....	11
3.2 电镀主要生产工艺及产污分析.....	11
3.2.1 前处理工艺及产污分析.....	11
3.2.2 镀锌及产污分析.....	15
3.2.3 镀铜及产污分析.....	17
3.2.4 镀镍及产污分析.....	21
3.2.5 镀铬及产污分析.....	23
3.2.6 镀金及产污分析.....	26
3.2.7 镀银及产污分析.....	27

3.2.8 镀合金及产污分析.....	29
3.2.9 电镀废水排放特点.....	32
3.3 电镀生产污染控制技术分析.....	34
<b>4. 标准适用范围和控制污染源 .....</b>	<b>38</b>
4.1 标准适用范围.....	38
4.2 标准控制内容及形式.....	38
4.2.1 区域划分与污染源界定.....	38
4.2.2 确定排放控制项目.....	39
4.2.3 排放控制项目的形式.....	39
4.3 标准限值的确定.....	41
4.3.1 金属类污染物排放限值的确定.....	41
4.3.2 非金属类污染物排放限值的确定.....	47
4.3.3 单位产品基准排水量的确定.....	51
4.4 技术管理规定的说明.....	52
4.5 监测说明.....	53
<b>5. 标准的技术可行性分析 .....</b>	<b>56</b>
5.1 电镀废水处理技术企业调研.....	56
5.2 标准的技术可行性分析.....	62
5.3 标准实施效益分析.....	67

# 1. 标准制定的必要性和工作过程

## 1.1 任务来源

为贯彻落实《珠江三角洲环境保护一体化规划(2009-2020)》(粤府办〔2010〕42号)对火电、建材、印染、电镀等重污染行业以及淡水河等重点流域实施更为严格的污染物排放标准的有关要求,以及省领导在广东省环保厅《关于进一步加强电镀污染物排放标准执行的请示》上的批示,加强电镀企业重金属减排工作,保护和改善水体环境质量,广东省环境保护厅拟制定广东省《电镀水污染物排放标准》,由广东省环境科学研究院牵头,广东省环境科学学会协助,共同负责制定。

## 1.2 标准制定的必要性

### 1.2.1 促进电镀工业技术进步和转型升级的需要

广东省是国内制造业生产最活跃的省份之一。电镀作为一种可对金属和非金属表面进行装饰、防护及功能性加工的表面处理技术,已成为我省制造业中不可缺少的配套工业。目前广东省电镀主要行业分布情况是 34%为机械制造业,20%为轻工业,9%为电子工业,37%为航空、航天及仪器仪表等行业;镀种较为齐全,常见的有酸铜-镍-铬、镍铁-铬、多层镍铬、镀锌、PCB 镀铜、可焊性镀锡铅、贵金属电镀、铜及铜合金着色、铝合金及锌合金电镀、铝型材氧化及电泳、塑料电镀、玻璃钢电镀等。(数据来源:2010年广东电镀协会《广东省电镀行业发展调研报告》)

广东省电镀工业在加工品质、生产效率和技术水平等方面整体处于国内一流水平,但由于发展时间较长,初期进入门槛较低,导致企业数量多,工艺设备和管理水平参差不齐,制约了电镀工业整体优质发展。主要存在问题为:

①布局分散,环境管理难度大。广东省电镀企业普遍存在“小、散、乱”的现象,加上全省约 50%的电镀企业属于配套电镀,涉及行业类别较多,难以进行统一规划管理,给监管和污染治理带来困难。

②规模较小，专业化程度低。由于电镀主要为配套加工工业，除少数大型专业电镀企业和大型企业的电镀车间外，大多数电镀企业的规模偏小，技术装备水平不高，环境保护和污染治理的能力与投入有限。

③经营粗放，原材料利用率低。部分企业管理水平较低，清洁生产意识落后，忽略工序控制和源头减污，生产车间跑冒滴漏现象严重，不注重资源的节约和回收利用，大部分原材料流失并变成了污染物。

④污染治理水平落后，有效治理率仍需提高。虽然企业都建立了污水处理设施，但由于电镀废水组分复杂、水质水量波动大，对水质监测和治污设施运行管理的要求较高，部分企业缺乏专业知识，未配备相关人才，导致处理效果未如理想。

因此，通过合理制定电镀水污染排放标准，既可以淘汰部分规模小、污染严重、技术水平低下的电镀企业，又可以倒逼电镀工业技术进步和转型升级，提高电镀企业的清洁生产和污染治理水平，促进电镀工业持续健康发展。

### **1.2.2 推动重金属污染减排工作的要求**

电镀加工过程中需使用大量含铬、镍、铜、锌、银等重金属化学物，产生的重金属污染物在自然环境中难以降解，可在环境中长期积累，甚至转化为毒性更大的化合物，通过食物链在生物和人体体内蓄积，严重危害到人体健康和生态安全。近年来，电镀工业所带来的重金属污染已成为群众广泛关注的重要环境问题。国家高度重视重金属污染问题，相继出台了《关于加强重金属污染防治工作的指导意见》和《重金属污染综合防治“十二五”规划》等文件。广东省作为 14 个重金属污染防治重点省份之一，也积极应对，编制了《广东省重金属污染综合防治“十二五”规划》，确定了广东省 5 种主要污染物、10 个重点防控区、8 个重点防控行业、527 家重点防控企业，并提出了到 2015 年重点防控区主要重金属污染物排放量比 2007 年降低 15% 的减排目标。广东省的电镀企业厂点多、分布广，工艺设备和管理水平参差不齐，为实现重金属减排目标，进一步严格电镀企业重金属污染物排放，降低环境风险、保护和改善水环境质量，逐步实施更为严格的排放限值是十分必要的。

### **1.2.3 强化电镀工业环境管理的重要手段**

自 2010 年 7 月 1 日起，广东省电镀企业水污染物排放限值全部执行《电镀污染物排放标准》（GB21900-2008）中的表 2 标准。近几年，随着我省电镀工业工艺设备和污染治理技术的不断发展，加上产业转型升级和重金属减排工作的需要，实施更严格的电镀水污染物排放限值是必然选择。但 GB21900-2008 中的水污染物特别排放限值与表 2 标准相比，门槛大幅度提高，部分指标过于严格，以现阶段的生产工艺设备、污染防治技术及管理水平难以做到全指标稳定达标。因此，有必要根据我省电镀企业技术、管理和污染治理水平，编制广东省《电镀水污染物排放标准》，科学地设置水污染物排放限值，以适应电镀工业污染控制和环境管理的需要。

### 1.3 标准制定的原则

（1）技术经济可行性原则，以电镀工业先进可靠、经济可行的污染治理技术为依据，合理确定排放限值。

（2）分区控制原则，将广东省划分为珠江三角洲区、非珠江三角洲区两个区域，珠三角区电镀企业从严控制，非珠三角区适当收严。

（3）浓度控制和总量控制相结合原则，设置相应的浓度指标值与单位基准排水量。

### 1.4 标准制定的政策依据

#### （1）《重金属污染综合防治“十二五”规划》

为严格限制重金属污染物的排放，国家出台了《重金属污染综合防治“十二五”规划》，广东省被列为全国 14 个重金属污染防治重点省份之一，到 2015 年，重点区域铅、汞、镉、铬、砷等五种元素相对 2007 年排放量削减率应达 15%。

《规划》中，电镀行业被列入重金属污染物铬的重点防控行业之一，广东省大量电镀企业纳入了国家重点监控企业名单。为更好地完成减排任务，推动电镀企业重金属污染防治技术升级改造，科学制定我省电镀水污染物，逐步收严重金属排放限值。

#### （2）《广东省“十二五”主要污染物总量减排实施方案》

省人民政府于 2012 年发布了《广东省人民政府关于印发广东省“十二五”主要污染物总量减排实施方案的通知》（粤府函〔2012〕238 号），下达了全省化学需氧量、氨氮、二氧化硫、氮氧化物等主要污染物总量减排目标，并明确要求珠江三角洲地区电镀的化学需氧量与氨氮应执行更严格的排放标准。

### **（3）《南粤水更清行动计划（2013~2020 年）》**

省环境保护厅于 2013 年发布了《南粤水更清行动计划（2013~2020 年）》（粤环〔2013〕13 号），提出了通过流域综合整治和生态建设，全省地表水质达到环境功能要求，饮用水源水质高标准稳定达标，水生态系统逐步修复，重现江河湖库秀美的自然风貌的总体目标，并明确了对重点行业、重点流域实行更严格的水污染物排放标准的主要任务。

## **1.5 标准制定的总体思路与技术路线**

### **1.5.1 总体思路**

（1）明确标准的适用范围。

（2）污染物排放限值根据电镀企业所在区域和设立时间确定。分区控制原则，将广东省划分为珠江三角洲区和非珠江三角洲区两个区域，珠三角区电镀企业从严控制，非珠三角区适当收严；对新建企业从严控制，现有企业适当收严。

（3）水污染物主要特征污染因子为各种重金属离子和氰化物。

### **1.5.2 技术路线**

标准的编制采取收集资料和监测数据、现场调查与考察、数据比对和分析相结合的方法，从典型电镀企业实际情况调研着手，在综合分析环境管理部门的政策法规、管理目标、技术水平和监测数据的基础上确定标准限值等，具体的技术路线图 1-1。

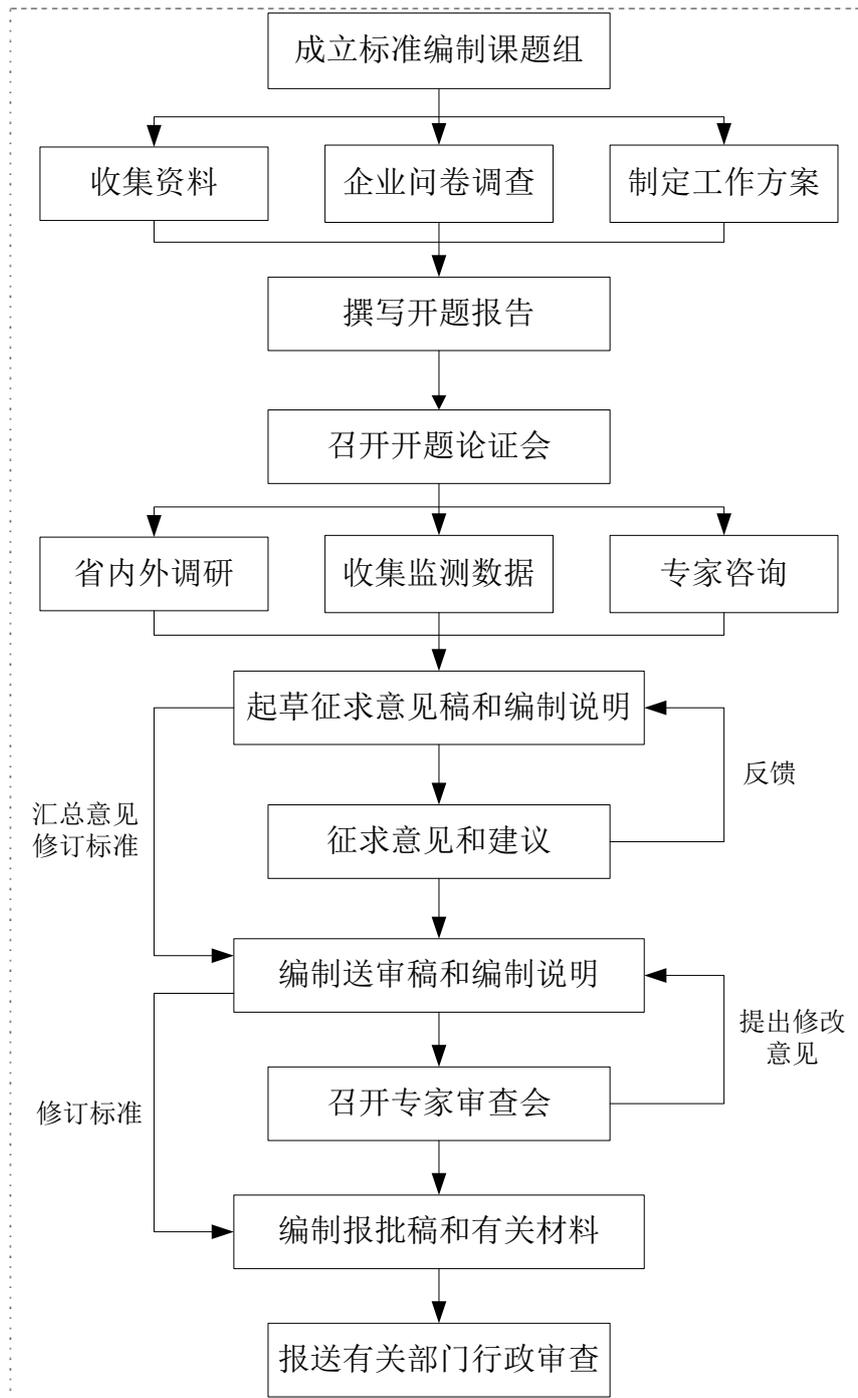


图 1-1 技术路线流程图示意图

### 1.5.3 编制过程

2014 年 2 月，由广东省环境科学研究院牵头，广东省环境科学学会、广东省电镀行业协会协助，成立了广东省《电镀水污染排放标准》课题组；课题组制定了标准草案，向省质监局提交立项申请，并获得批准（粤质监标函〔2014〕519 号）。

2014年3月至4月，课题组编制了《广东省电镀工业污染防治现状调查表》，对全省电镀企业进行问卷调查，回收有效问卷180份，初步掌握了我省电镀企业的生产工艺水平、电镀废水处理水平，并了解其废水污染物处理达标难易情况。

2014年5月至7月，课题组对崖门电镀基地、龙溪电镀基地及部分具代表性的电镀企业进行了实地调研；制定了标准文本及编制说明，多次召开专家论证会，形成广东省《电镀水污染物排放标准（征求意见稿）》及编制说明，并广泛征求意见。

2014年8月至11月，监测科技处与课题组对反馈意见进行了多次研讨，对征求意见稿和编制说明进行了修改，形成了二次征求意见稿、编制说明，并广泛征求意见。

2014年11月，课题组在二次征求意见稿的基础上对标准进行修改完善。标准文本于11月中旬通过了厅务会审议，形成送审稿报广东省质监局进行了为期3周的公示。

2014年12月，广东省质监局和广东省环保厅在广州组织召开了标准审定会。专家组一致同意该标准通过审定。课题组在按照专家组提出的意见修改完善后，形成本报批稿。

## 2. 广东省电镀工业概况

### 2.1 广东省电镀生产的现状和特点

电镀生产作为重要表面处理加工工序，主要运用于，家具五金、汽车摩托车配件、高档卫浴、PCB、电子元件、灯饰、门锁、铁质电筒等工业领域。我国电镀加工基地主要集中在珠江三角洲，长江三角洲等地区，华南地区是我国电镀集中的工业中心，也是我国电镀加工中心。广东省是我国电镀大省，现有电镀企业 1600 多家，年电镀加工生产能力 3.3 亿平方米。近二十年来，广东电镀工业充分利用地缘和人力资源的优势，通过管理提高、技术改进、设备更新和环境治理，使电镀的加工品质、生产效率、服务水平和应变能力都得到大幅提高，在与国外和港台同行的竞争中不断发展和壮大，电镀工业已融入我省工业经济的各个方面，广东电镀业已成为广东制造业出口产品的重要支撑力量，也使我省成为国内电镀工业最活跃的地区之一。

课题组采用问卷调查的形式，向广东省主要的电镀生产企业了解了我省电镀生产工艺、电镀生产应用领域、电镀废水处理工艺等情况。

#### 2.1.1 电镀企业分布

我省电镀应用领域广泛，主要应用于汽车、摩托车、自行车、造船、机械电气设备、电脑、手机、电视机、音响、灯饰、锁具、眼镜、首饰、服饰、鞋饰、家具、水暖器材、文具类产品等领域。我省电镀企业在各行业中的分布情况，其中机器制造业和轻工业所占比重较大。从地域分布来看，电镀企业主要集中在广州、深圳、东莞、佛山等珠三角各大中工业城市及其周围地区。

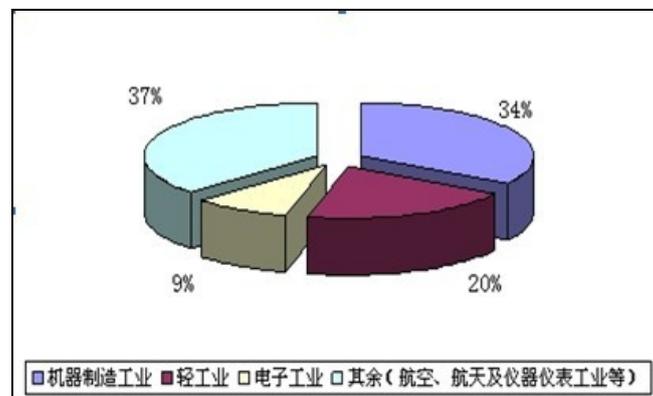


图 2-1 广东电镀企业的主要行业分布情况

据省电镀协会初步统计，我省电镀企业可分为专业电镀和配套电镀两个类型，由于电镀是制造业中的一个工序，所以本身的产值并不高，专业电镀企业多属于中小型企业，一般年产值在五千万之下，低于一千万的企业也较多。而配套电镀企业则多为规模以上企业，年产值超过亿元的企业较多。下图为省电镀协会对我省 274 家电镀企业进行调查的企业产值分布图。

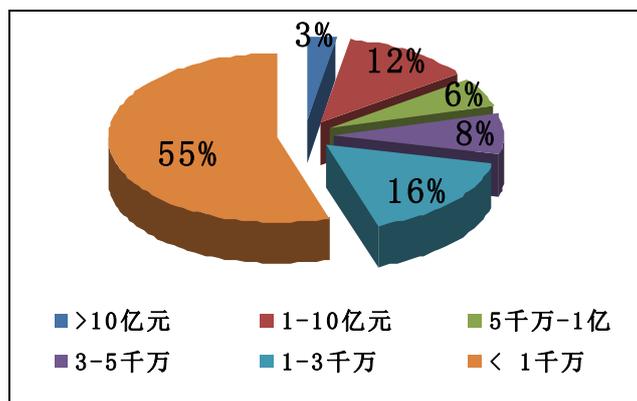


图 2-2 广东省电镀行业产值分布图 (样本总数: 274)

### 2.1.2 广东省电镀生产现状

目前，我省电镀工业的镀种较为齐全，工艺品种多，常见的有铜、镍、铬、镍铁-铬、多层镍铬、镀锌、PCB 镀铜、可焊性镀锡铅、贵金属电镀、铜及铜合金着色、铝合金及锌合金电镀、铝型材氧化及电泳、塑料电镀、玻璃钢电镀等，我省电镀产业结构基本能够满足生产中的大部分需求。下图为我省电镀工业主要镀种的分布情况。

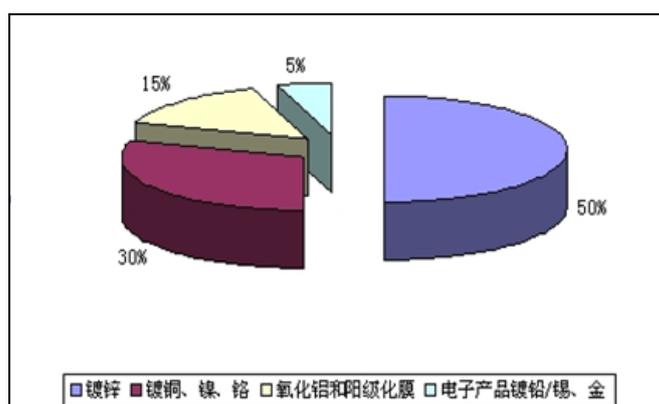


图 2-3 广东电镀工业各镀种分布情况

由于广东市场的巨大吸引力，近年来国外发达国家及港、台等地区的电镀相关公司大量进入我省，带来了许多国外先进的电镀工艺、技术和管理经验，也有效带动了省内企业的技术进步，在开发电镀专用化工材料，各类光亮剂、

添加剂、光亮剂中间体，还是电镀主体设备与辅助设备方面都取得较大的进展，主要镀种的工艺技术和配套服务已能满足生产的需要，使得我省在电镀工艺技术方面一直处于国内先进水平。

我省电镀行业部分工艺几乎与国外同步。如装饰性三价铬镀铬工艺、镀锌三价铬钝化工艺等。首饰电镀方面有：低氰镀金工艺，低氰镀银工艺，低氰无镉镀金合金工艺，脉冲电流镀金工艺，替代金镀层的镀钯工艺。在解决通讯器件的细孔、深孔的电镀方面，广东技术在镀层性能要求方面已处于国内领先。

在电镀生产设备方面，有统计表明：国内自动化或半自动化的生产线，平均每个电镀企业仅为 0.14 条。而广东电镀行业的自动化程度则大大高于全国平均水平，有 28%的企业实现了全自动化生产，22%的企业自动线数目多于手动线数目。省内企业自行研发的、配套有 PLC 自动控制功能的铬镀液及其废液的净化回收方法和装置，可使铬酸回用率达到 95%以上，属于国际先进水平。“挂滚程控式全自动电镀生产线”达到国家提倡清洁生产的要求。这些先进的技术和设备为广东省电镀行业的转型升级打下了坚实的基础。

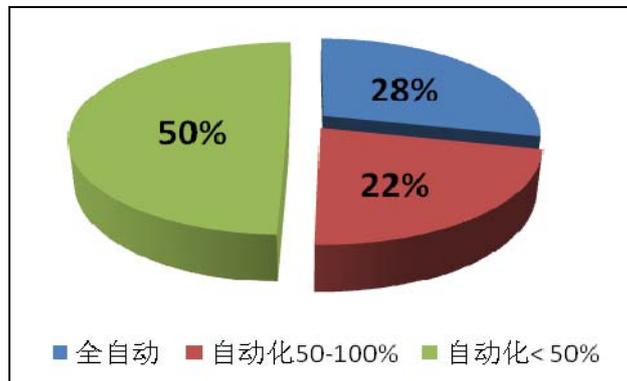


图 2-4 广东省电镀行业自动化程度分布图（样本总数：274）

## 2.2 广东省电镀生产发展趋势

随着电子信息、汽车、航天、家电工业、建筑业及相应的装饰工业的发展，电镀工业已由一个单独的生产行业逐渐融合进入多个行业加工生产工序，电镀将保持上升趋势，国内电镀技术也必将迅速发展，电镀工业作为现代制造业中的一个组成部分显得越发重要。未来电镀工业的发展趋势主要表现在以下几个方面：

(1) 电镀工艺向低污染、低毒性方向发展。环境保护和劳动条件的改善,已成为人们共同关注的问题。某些污染严重的电镀工艺将被清洁的电镀工艺所取代,如无氰电镀、三价铬镀铬、代镉、代铬镀层将有上升的趋势。当前实用环保型工艺如钾盐镀锌、锌酸盐镀锌、无氰预镀铜、无氰镀金、无铅镀层(Sn-Cu、Sn 替代 Sn-Pb 合金)、非六价铬转化膜、低铬钝化等,已被列为全面推广应用的范畴。另外某些性能好、无污染或低污染的新技术如机械镀(镀锌)、热喷涂、气相沉积、真空溅射、粉末喷涂、热浸镀、达克罗技术等工艺及改性塑料的激光活化和金属化等也将得到发展和应用空间。

(2) 电镀工艺向降低成本、提高效益的方向发展。随着市场经济的进一步发展,产品竞争愈加激烈,促使人们向工艺和管理要效益,千方百计降低产品成本。

(3) 电镀工艺向闭路循环工艺方向发展。改变电镀清洗方式,引入在线监测系统,加强电镀液的回收,提高资源的利用率,做到电镀工艺的闭路循环。

(4) 电镀设备向着自动化、智能化、计算机化方向发展。电镀设备的自动化、智能化、计算机化将有助于提高工效,保证产品质量,改善劳动条件,降低生产成本。

## 3. 电镀生产工艺与产排污特点

### 3.1 电镀的定义和分类

电镀是在含有金属主盐和导电盐、络合剂、添加剂的溶液中通过直流电解作用在工件上沉积金属的工艺过程。本标准所指的电镀包括镀前处理（去油、去锈）、镀上金属层和镀后处理（钝化、去氢）的生产过程。

印制线路板电镀、化学镀和化学转化膜也是本电镀标准管理的范畴。化学镀也称无电解镀或者自催化镀，是在无外加电流的情况下借助合适的还原剂，使镀液中金属离子还原成金属，并沉积到零件表面的一种镀覆方法。化学转化膜是金属（包括镀层金属）表层原子与介质中的阴离子发生化学氧化或电化学氧化反应，在金属表面生成附着力良好的化合物膜层。

电镀按镀层金属成分可分为单金属镀（单层镀）和合金镀（多层镀）。常用单金属镀有锌、镉、铜、镍、铬、银、金等。常用合金镀有铜基合金、锌基合金、铅基合金、镍基合金等。化学转化膜工艺通常包括钝化、阳极氧化、磷化、化学氧化等表面处理工艺，也是电镀的重要组成部分，如铝及其合金的氧化、钢铁的磷化、钢铁的氧化（发蓝）、铜及其铜合金的转化膜处理（着色）等。除此之外，还有特种电镀，如：刷镀、线材电镀、热浸镀、复合电镀、脉冲电镀等。

电镀工艺过程大致可以划分为：镀前处理——电镀——镀后处理三个工序。由于电镀加工件的基材不同，电镀件的原始加工状态不同，镀前处理工艺也各不相同，基本可分为机械法清理、除油工序、化学浸蚀等。电镀主要的生产工艺根据应用与要求不同，有镀锌、镀铜、镀镍、镀铬、镀金等工序。另外在各电镀工序后有多道水洗工序，以除去制件表面滞留的前一种溶液。清洗是电镀废水的最主要来源，采用不同的电镀工艺和不同的清洗方式，废水中的有害物质的种类、浓度、排放量等有较强的差别。

### 3.2 电镀主要生产工艺及产污分析

#### 3.2.1 前处理工艺及产污分析

### 3.2.1.1 前处理工艺

电镀前处理是指电镀前的所有工序，主要目的是修正镀件表面，使镀件表面做到无氧化皮、无锈、渍、无油污，能完全被水润湿，不挂水珠。

由于电镀加工件的基材不同（如钢铁、铜及铜合金、铝及铝合金、塑料等），电镀件的原始加工状态不同（如冲压件、机加工件、铸锻件等），电镀前处理工艺也各不相同。电镀前处理的工艺方法又可分为机械法清理、除油工序、浸蚀。

前处理典型工艺如下图：



图 3-1 电镀前处理典型工艺

#### （1）机械处理

机械处理包括：磨光、抛光、喷砂、滚光、刷光等方法。

1) 磨光是借助粘有磨料的特制磨光轮（或带）的旋转，以切削金属零件表面的过程。目的是提高制品表面的平整度和光洁度，去掉表面的各种宏观缺陷，如腐蚀痕、划痕、毛刺、焊缝、砂眼和锈等；

2) 抛光是用装在抛光机上，且涂有抛光膏的抛光轮对零件表面进行加工的过程。抛光的目的是进一步降低零件表面的粗糙度，获得光亮的外观；

3) 喷砂是用机械或净化的压缩空气，将砂流强烈地喷向金属制品表面，利用磨料强力的撞击作用，打掉其上的污垢物，达到清理或修饰目的的过程；

4) 滚光是将零件放入盛有磨料和化学溶液的滚筒中，借滚筒旋转使零件与磨料、零件与零件相互摩擦以达到清洗零件表面的过程；

5) 刷光是使用金属丝、动物毛、天然纤维或人造纤维制成的刷轮或刷子，在刷光机上或手工对零件表面进行加工的过程。

#### （2）除油处理

除油处理包括：有机溶剂除油、化学除油、电化学除油、超声波除油等。

1) 有机溶剂除油是利用有机溶剂能溶解两类油脂的特点除去零件表面油污。常用的有机溶剂有：汽油、煤油、丙酮、酒精；

2) 化学除油是利用热碱溶液对油脂的皂化和乳化作用，以除去皂化性油脂；利用表面活性剂的乳化作用，以除去非皂化性油脂。化学除油应用最广泛的是碱液除油、酸性除油、乳化液除油；

3) 电化学除油是将零件挂在碱性电解液的阴极或阳极上，利用电解时电极的极化作用和产生的大量气体将油污除去的方法；

4) 超声波除油是利用超声波震荡产生大量的小气泡，这些小气泡在形成、生长和析出时产生强大的机械力，促使金属部件表面黏附的油脂、污垢迅速脱离。

### (3) 浸蚀

浸蚀一般分为化学浸蚀和电化学浸蚀两大类；

1) 化学浸蚀是将工件浸入酸性（或碱性）的浸蚀液中（加温或者不加温），将工件表面的氧化皮、锈蚀产物等碱性化学溶解，达到净化工件表面的目的。常用的酸性浸蚀液有硫酸、盐酸、硝酸、磷酸、氢氟酸、铬酸等；碱性浸蚀液有氢氧化钠、硫酸钠、磷酸三钠等。

2) 电化学浸蚀是对浸蚀液施加电流，借助直流电对工件表面氧化皮进行去除。

#### 3.2.1.2 电镀前处理产污分析

不同电镀的前处理工艺产生的污染物不同，主要包括含酸、油脂等有机物、金属、氰化物、悬浮物、磷酸盐以及表面活性剂等废水，铬酸、盐酸、硫酸、有机气体以及粉尘等废气，含金属、布毛的碎渣，残酸，残碱，废溶剂等。

电镀前处理工艺产污图如下：

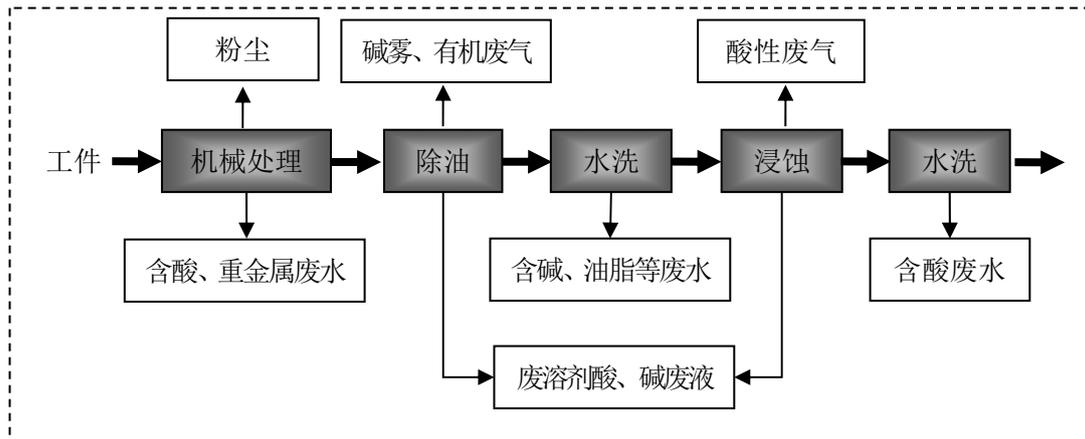


图 3-2 电镀前处理工艺产污图

电镀前处理主要水污染物见下表 3-1。

磨光、抛光、滚光、喷砂等机械法前处理会产生含硅金属、布毛等粉尘，滚光将有磨料粉末和金属粉末随水洗而带出。

除油工序过程中，由于使用大量的有机溶剂、碱、助洗剂、络合剂、表面活性剂等。一般经过清洗工件等产生含有机溶剂、残碱液、乳化液、油脂皂化液等酸碱废水。除油槽液是有一定寿命的，当其中杂质含量到达一定程度必须进行更新，除油液中含大量的有机溶剂、残碱液、乳化液、油脂皂化液等等，是电镀废水 COD 的主要来源。

浸蚀（除锈、活化）工序产生大量的酸性废水。浸蚀液是有一定寿命的，当溶液中积聚的金属离子达到一定浓度时，浸蚀液必须更新，浸蚀废液中含大量金属离子和残酸，如果不进行回收或加以综合利用，必须向外倾倒时，则会加大污染物总量。

表 3-1 电镀前处理主要水污染物

工序	废水主要污染物
磨光、抛光、喷砂等	——
电抛光	含氟化物、六价铬废水
滚光	含酸、重金属盐废水
化学除油	含乳化、油脂皂化液废水
溶剂除油	含溶剂、油脂等废水
电解除油	含碱、油脂皂化液等废水
除锈	含盐酸、硫酸等废水
强腐蚀	含酸、重金属盐、氟化物、六价铬等

## 3.2.2 镀锌及产污分析

### 3.2.2.1 镀锌工艺

镀锌是指在金属、合金或者其它材料的表面镀上一层金属锌以起美观、防锈等作用的表面处理技术。锌的标准电极电位为-0.76V，对钢铁基体来说，锌镀层属于阳极性镀层，它主要用于防止钢铁的腐蚀，其防护性能的优劣与镀层厚度关系甚大。锌镀层经钝化处理、染色或涂覆护光剂后，能显著提高其防护性和装饰性。

国内镀锌工艺主要以无氰镀锌为主，一般民用产品几乎全部采用无氰镀锌工艺。无氰镀锌工艺大体可分为锌酸盐镀锌、氯化盐镀锌、硫酸盐镀锌和铵盐镀锌等类。其中锌酸盐镀锌和氯化物镀锌是使用最普遍的两种工艺。镀锌产品主要应用于电子器件、家用电器、五金产品、锁具、机械产品部件、各类标准件、紧固件等，锌镀层经铬酸盐钝化之后，其耐蚀性能可提高6-8倍。采用镀锌可以提高产品的防护性，在我国占电镀行业中占35%左右。

镀锌工艺经典的工艺种类：①碱性锌酸盐镀锌、②硫酸盐镀锌、③钾盐镀锌。

镀锌的典型工艺流程如下图。

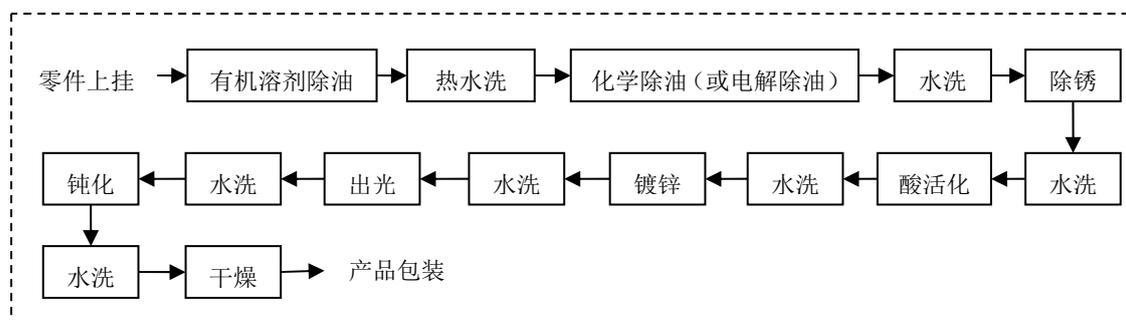


图 3-3 镀锌的典型工艺流程

#### （1）锌酸盐镀锌

锌酸盐镀锌工艺是采用锌酸盐镀液替代氰化物镀液的一种无氰工艺。锌酸盐镀液主要组成是氧化锌(纯度大于98%)，氧化锌控制在8~15g/L，氢氧化钠浓度控制在100~150g/L，DE和DPE为添加剂和光亮剂。

#### （2）硫酸盐镀锌

硫酸盐镀锌工艺是采用硫酸盐镀锌镀液替代氰化物镀液的一种无氰工艺。其镀液的主要组成是主盐-硫酸锌(200g/L~500g/L)，导电盐-硫酸钠、氯化铵、硫酸铝，缓冲剂-明矾和硼酸，糊精、硫锌等。一般硫酸钠含量在 50g/L 左右，氯化铵、糊精含量在 15g/L，明矾和硼酸含量在 50g/L 以下。该工艺镀液的 pH 值较低（一般在 3.8~5 的范围），组分中的氯化物对设备有腐蚀性。

### (3) 氯化钾镀锌

氯化钾镀锌工艺是采用氯化钾镀锌镀液替代氰化物镀液的一种无氰工艺，其镀液的主要组成：主盐-氯化锌(50~100g/L)，导电盐-氯化钾(钠)(180~280g/L)，缓冲剂-硼酸(20~40g/L)，主光亮剂，载体光亮剂，辅助光亮剂等。

### (4) 锌镀层的钝化处理

铬酸盐钝化处理是镀锌层经过铬酸盐处理，在锌层上形成一层化学转化膜，以提高锌层的耐蚀性。

钝化液主要组成是主盐铬酐(3~400g/L)，硫酸、硫酸钠、盐酸、氯化钠等活化剂。钝化液按照浓度可分为高浓度、中浓度和低浓度三种，低浓度一般在 5~10g/L，高浓度在 150~200g/L。高浓度钝化过程消耗铬酸不足 5%，而 95%被零件带出损失，造成严重的环境污染。低浓度钝化液可降低生产成本，减轻污染，其钝化作用与高浓度钝化作用相当，宜鼓励采用低铬钝化。低浓度钝化工艺的 pH 值范围一般为 1~1.5。

表 3-2 主要工艺参数对比

工艺	镀液主要组成	主要组分含量	pH 值
锌酸盐镀锌	氧化锌、氢氧化钠和部分添加剂、光亮剂等	氧化锌 8~15g/L、氢氧化钠 100~150 g/L	>12
硫酸盐镀锌	硫酸锌、硫锌等光亮剂	硫酸锌 50~100g/L、硫酸钠 50g/L 左右、明矾和硼酸<50g/L	3.8~5
钾盐镀锌	氧化锌、氯化钾、硼酸和部分光亮剂等	氯化锌 50~100 g/L、氯化钾 180~250 g/L、硼酸 20~40g/L	4.5~6
钝化	高浓度	六价铬、三价铬等金属离子、盐酸、硫酸以及部分添加剂、光亮剂等	铬酐 150~200g/L
	低浓度		铬酐 5~10g/L
	三价铬		三价铬 10g/L 左右

#### 3.2.2.2 镀锌产污分析

镀锌工艺污染物主要包括含锌废水、含铬废水、酸碱废气、铬酸雾、电镀废液等。镀锌工艺产污图如下：

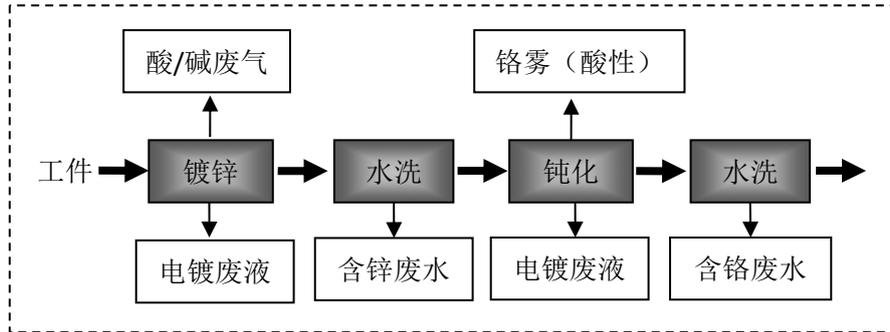


图 3-4 镀锌工艺产污图

废水主要来源于镀锌工序后镀件清洗水、过滤机清洗水、极板的清洗等，镀锌工艺主要水污染物见下表。

表 3-3 镀锌工艺主要水污染物

工艺		废水主要污染物
镀锌	锌酸盐镀锌	氧化锌、氢氧化钠和部分添加剂、光亮剂等
	硫酸盐镀锌	硫酸锌、硫脲和部分光亮剂等
	钾盐镀锌	氧化锌、氯化钾、硼酸和部分光亮剂等
钝化		六价铬、三价铬、 锌等金属离子和硫酸等；含有被钝化的金属离子和盐酸、硝酸以及部分添加剂、光亮剂等

### 3.2.3 镀铜及产污分析

#### 3.2.3.1 镀铜工艺

镀铜是指在金属、合金或者其它材料的表面镀上一层金属铜的表面处理技术。铜层具有良好的延展性、导电性和导热性，易抛光，经适当的化学处理可得古铜色、铜绿色、黑色和本色等装饰色彩。镀铜层是使用最广泛的一种预镀层，还用于局部的防渗碳、印制板孔金属化，并作为印刷辊的表面层。目前使用最多的镀液是氰化物镀液、焦磷酸盐镀液和硫酸盐镀液。

铜镀层很少单独用于防护性镀层，一般可作为装饰电镀的中间镀层。镀铜用来提高其他材料的导电性，作其他电镀层的底层。对产品的非渗碳、非渗氮部位可用镀铜进行保护。铜层可以加厚，用来修复工业产品尺寸等。镀铜在电镀行业中占 15%左右。

镀铜经典工艺种类：

①氰化镀铜、②酸性镀铜、③焦磷酸盐镀铜、④化学镀铜、⑤HEDP 镀铜、⑥柠檬酸-酒石酸盐镀铜。经典镀铜工艺流程如下图所示。

### 1) 含氰化物预镀典型工艺流程

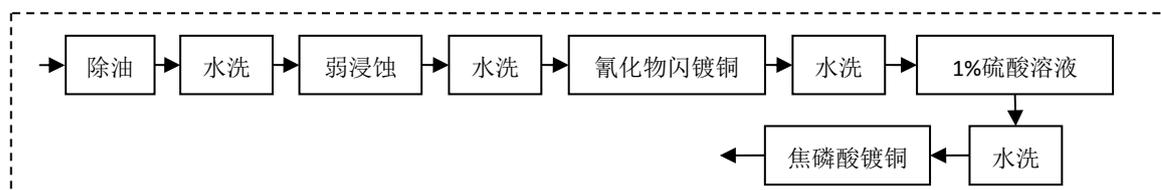
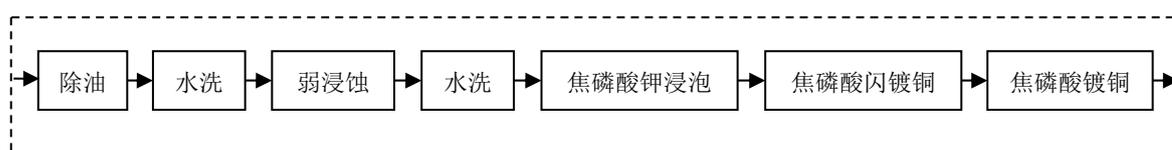


图 3-5 含氰化物预镀典型工艺流程

### 2) 不含氰化物预镀典型工艺流程



注：锌压铸件在用焦磷酸钾溶液浸泡后，不用水洗，应带电入槽闪镀铜。

图 3-6 不含氰化物预镀典型工艺流程

## (1) 氰化物镀铜

氰化物镀铜是采用氰化镀铜镀液的一种电镀工艺，氰化镀铜镀液主要组成是主盐-氰化亚铜（铜含量 5.7~85.2g/L），络合剂-游离氰化物（实际生产中要控制铜和游离氰化物的比例，不同配方比例不同），阳极去极化剂-酒石酸盐（10~60g/L）及硫氰酸盐（8~20g/L），光亮剂等。

应用于钢铁件、黄铜件、锌压铸件、焊锡件的直接电镀，基体材料上闪镀打底。

## (2) 酸性镀铜

酸性镀铜是采用硫酸盐镀铜液为基础主份，在其中加入有机组合的光亮剂和添加剂的电镀工艺，镀液主要组成是：主盐-硫酸铜（150~220g/L），硫酸（40~120g/L），光亮剂等。

硫酸盐镀铜不能直接镀在钢、铁及锌、铝等制品上，应预镀镍或氰化铜后再进行硫酸盐镀铜。

## (3) 焦磷酸盐镀铜

焦磷酸盐镀铜工艺是采用焦磷酸盐镀铜液替代氰化物镀液的一种无氰工艺，其镀液的主要组成：主盐-焦磷酸铜（一般镀铜液铜含量 20~25g/L，光亮镀铜液铜的含量 25~35g/L），络合剂-焦磷酸钾（一般磷酸根与金属铜之比控制在 7/1~8.5/1 之间），柠檬酸盐（10~15g/L），酒石酸盐（10~70g/L）添加剂等。该工艺镀液的 pH 值以 8.3~9 为佳。

#### （4）HEDP 镀铜

HEDP 镀铜是采用有机磷酸类络合剂 HEDP 作为铜的络合剂的一种无氰工艺。镀液主要组成是铜盐（铜含量 8~12g/L）、HEDP（100%）（80~130g/L），导电盐-碳酸钾（40~60g/L），添加剂等。该工艺镀液的 pH 值以 9~10 为佳。

#### （5）柠檬酸-酒石酸盐镀铜

柠檬酸-酒石酸盐镀铜是采用柠檬酸-酒石酸盐体系镀液的无氰工艺。其镀液主要组成是：碱式碳酸铜（55~60g/L）、柠檬酸（250~280g/L）、酒石酸钾（30~35g/L），添加剂等。该工艺镀液的 pH 值以 8.5~10 为佳。

#### （6）化学镀铜

化学镀铜是利用合适的还原剂，使镀液中的金属铜离子在具有催化活性的基体表面还原沉积出金属铜，形成铜镀层的一种工艺。化学镀铜液一般是由铜盐（0.03~0.06mol）、络合剂、还原剂和稳定剂组成。其中铜盐可用硫酸铜、醋酸铜或氯化铜等可溶性铜盐，硫酸铜（7.5~15g/L）便宜，使用最多；络合剂常采用酒石酸钾钠（14~50g/L）和 EDTA 钠盐（25~50g/L）；还原剂都采用甲醛，在低温时，用量在 15~25ml/L，温度高时(60℃),用量在 10~15ml/L。该工艺镀液的 pH 值以 11.5~12.5 为佳。

表 3-4 主要工艺参数对比

工艺	镀液主要组成	主要组分含量	pH 值
氰化镀铜	氢氧化亚铜、氰化钠、酒石酸钾、硫氰酸钾、氢氧化钠、光亮剂等	Cu <sup>+</sup> 8~120g/L、氰化钠 12~135g/L、酒石酸钾 10~60g/L、硫氰酸钾 8~20g/L	>12
硫酸盐镀铜	硫酸铜、硫酸、光亮剂	硫酸铜 150~220g/L、硫酸 40~120g/L	<1
焦磷酸盐镀铜	焦磷酸铜、焦磷酸钾、柠檬酸盐、酒石酸盐	氯化锌 50~100g/L、氯化钾 180~250g/L、硼酸 20~40g/L	8.3~9
HEDP 镀铜	铜盐、HEDP、碳酸钾及添	铜 8~12 g/L、HEDP (100%) 80~130	9~10

	加剂等	g/L、碳酸钾 40~60g/L	
柠檬酸-酒石酸盐镀铜	碱式碳酸铜、柠檬酸、酒石酸钾	碱式碳酸铜 55~60 g/L、柠檬酸 250~280g/L、酒石酸钾 30~35g/L	8.5~10
化学镀铜	铜盐、络合剂、甲醛和稳定剂	铜盐 0.03~0.06mol、酒石酸钾钠 14~50g/L、EDTA 钠盐 25~50g/L、甲醛 10~15ml/L	11.5~12.5

### 3.2.3.2 镀铜工艺产污分析

镀铜工艺污染物主要包括含氰废水、含铜废水、酸碱废气、有机废气、电镀废液等。镀铜工艺产污情况见图 3-7。

镀铜废水主要来源于镀铜工序后镀件清洗、过滤机清洗水、极板的清洗等，镀铜工艺主要水污染物见表 3-5。

表 3-5 镀铜工艺主要水污染物

工艺		废水主要污染物
电 镀 铜	氰化物镀铜	氰的络合铜离子、游离氰、氢氧化钠、碳酸钠、部分添加剂、光亮剂等
	硫酸盐镀铜	硫酸铜、硫酸和部分光亮剂。
	焦磷酸盐镀铜	焦磷酸铜、焦磷酸钾、柠檬酸钾、氨三乙酸等以及部分添加剂、光亮剂等
	HEDP 镀铜	硫酸铜、HEDP、氯化钾、碳酸钾、氢氧化钾和部分光亮剂等
	柠檬酸-酒石酸盐镀铜	柠檬酸铜、酒石酸钾、柠檬酸钠和部分添加剂、光亮剂等
化学镀铜		硫酸铜、甲醛、氢氧化钠和 EDTA 二钠盐等

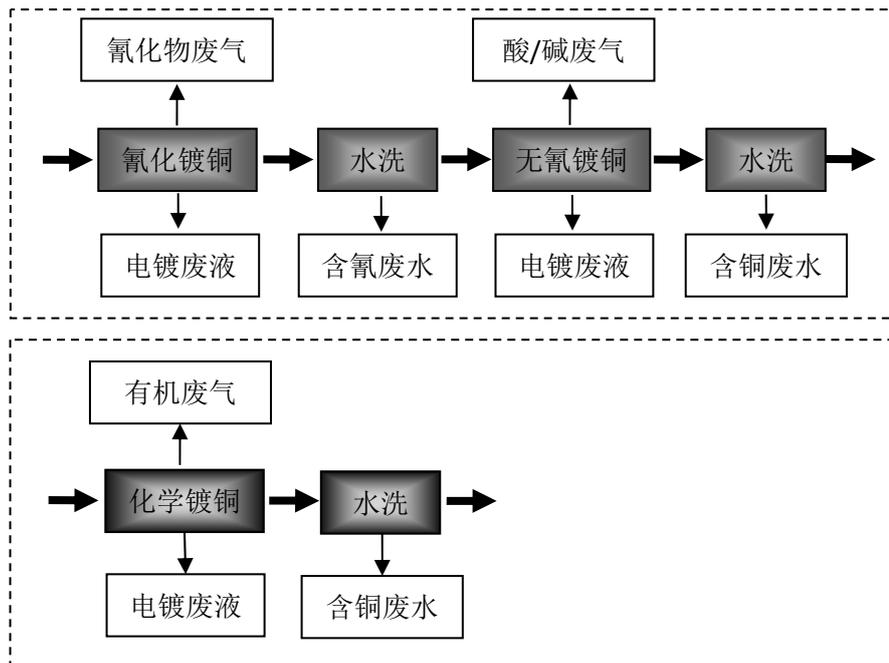


图 3-7 镀铜工艺产污图（上：电镀铜 下：化学镀铜）

### 3.2.4 镀镍及产污分析

#### 3.2.4.1 镀镍工艺

镀镍是通过电解或化学方法在金属或某些非金属上金上一层镍的处理技术。镍是银白色微黄的金属，具有铁磁性，在空气中镍与氧作用，表面迅速生成一极薄的钝化膜，能抵抗大气，碱和一些酸的腐蚀。镀镍的应用很广，可分为防护装饰性和功能性两方面。镀镍和化学镀镍产品主要用于磁性材料防护、精密电子器件、自动控制部件、手机部件、机械部件、汽车部件的防护。随着我国科学技术、自动化电子产品的快速发展，镀镍在工业上应用很多，工程性镀镍用于防腐蚀、耐磨、焊接性和其他性能，如防止腐蚀、提高硬度、提高耐磨性及磁性等，镀镍和化学镀镍在电镀行业中占 20%左右。镀镍工艺按反应机理分类可分电镀镍和化学镀镍。

电镀镍是在由镍盐（称主盐）、导电盐、pH 缓冲剂、润湿剂组成的电解液中，阳极用金属镍，阴极为镀件，通以直流电，在阴极（镀件）上沉积上一层均匀、致密的镍镀层。镀镍工艺按镀层的外观、结构特征，可分为普通镀镍（暗镍）、光亮镍、高硫镍、镍封、缎面镍、高应力镍等。

经典电镀镍工艺流程如下：

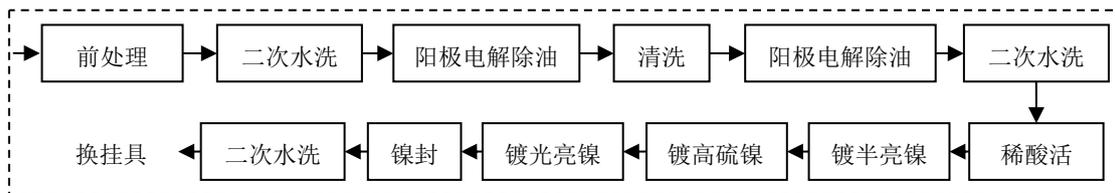


图 3-8 镀四层镍工艺流程

表 3-6 几种普通镀镍镀液的部分组成

工艺规范 含量 /gL <sup>-1</sup> 配方	普通镍 (预镀液)	普通镍	普通镍	瓦特镍型	滚镀镍
	硫酸镍 (NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O)	100~150	240~260	180~250	250~350
氯化镍(NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O)				30~60	

氯化钠 (NaCl)	8~10	4~6	10~12		10~15
硼酸(H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )	30~35	30~35	30~35	30~40	40~45
硫酸钠(Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	60~120		20~30		
硫酸镁 (MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O)		45~55	30~40		50
氟化钠(NaF)		4~6			4
十二烷基硫酸钠 (C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>4</sub> Na)	0.05~0.1			0.05~0.1	

### (1) 普通镀镍 (暗镍)

普通镀镍又称暗镍，是最基本的镀镍工艺。根据镀液的性能和用途，普通镀镍可以分为低浓度的预液，普通镀液，瓦特液和滚镀液等。

### (2) 光亮镍

现代的光亮镀镍工艺，绝大多数是在瓦特型镀镍镀液中加入光亮剂。根据光亮剂的作用，一般将镀镍光亮剂分为初级光亮剂(或称第一类光亮剂)、次级光亮剂(或称第二类光亮剂)和辅助光亮剂。镀半光镍是在普通镀镍(暗镍)镀液中加入适当的不含硫的光亮剂，即为半光亮镍镀液。

### (3) 其他镀镍

柠檬酸盐镀镍工艺主要用于锌压铸件的电镀，镀液主要组成是主盐-硫酸镍(120~180g/L)，络合剂-柠檬酸(150~230g/L)，控制硫酸镍与柠檬酸盐之比在(1.1~1.2)，该工艺 pH 值控制在 6.6~7.0。氨基磺酸盐镀镍用于电铸和印刷电路板镀金前镀镍，镀液主要组成是主盐-氨基磺酸镍(300~450g/L)，硼酸(30~45g/L)，该工艺 pH 值控制在 3.5~4.5。

### (4) 化学镀镍

化学镀镍是在加有金属盐和还原剂等的溶液中，通过自催化反应在材料表面上获得镍的合金镀层的方法。按合金镀层成分分类，可分为 Ni-P 合金和 Ni-B 合金两大类工艺。化学镀 Ni-P 合金工艺，采用次磷酸及其盐类作还原剂；Ni-B 合金工艺，采用硼氢化钠 NaBH<sub>4</sub> 或二甲基胺基硼烷作为还原剂。

酸性化学镀 Ni-P 工艺是应用最广泛的化学镀镍工艺，其主要组成是：镍盐(氯化镍、硫酸镍、醋酸镍)，还原剂(次磷酸钠、次磷酸)，配位剂(一元羧酸、二元羧酸等)。镍盐的浓度通常在 20~35g/L，Ni<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>的比值在

0.3~0.4，即 20~30g/L 硫酸镍应加 30~40g/L 的次磷酸钠。该工艺镀液 pH 值在 4~6 为宜。

### 3.2.4.2 镀镍工艺产污分析

镀镍工艺污染物主要包括含镍废水、含磷酸盐（包括次磷酸盐、亚磷酸盐）废水、有机物废水、酸性废气、电镀废液等。镀镍工艺产污图如下。

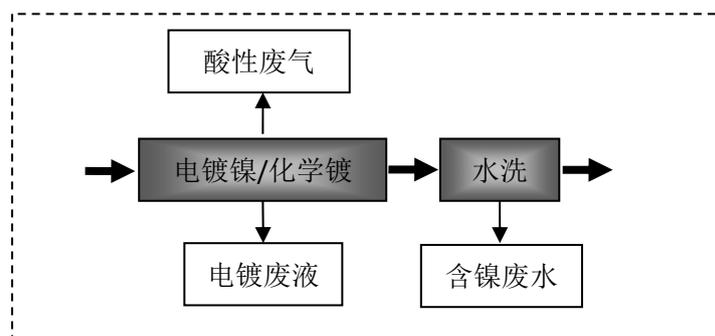


图 3-9 镀镍工艺产污图

镀镍废水主要来源于镀镍工序后镀件清洗水、过滤机清洗水、极板的清洗等，镀镍工艺主要水污染物见下表 3-7。

表 3-7 镀镍工艺主要水污染物

工艺		废水主要污染物
镀镍	普通镀镍	硫酸镍、氯化镍、硼酸、氯化钠等盐类
	光亮镍	氯化镍、硼酸、氯化钠等盐类以及部分添加剂、光亮剂等
	高硫镍	
	镍封	
	缎面镍	
	高应力镍	硫酸镍、柠檬酸盐、氨基磺酸盐、氯化钠等。
其他镀镍		
化学镀镍		镍离子（以络合态存在）、磷酸盐（包括次磷酸盐、亚磷酸盐）及有机物。

### 3.2.5 镀铬及产污分析

#### 3.2.5.1 镀铬工艺

铬是一种微带天蓝色的银白色金属，有很强的钝化性能，大气中很快钝化，显示出具有贵金属的性质，所以铁零件镀铬层是阴极镀层。镀铬广泛用作防护-装饰性镀层体系的外表层和功能性镀层（工程镀铬）。

镀铬分装饰镀铬和镀硬铬，装饰镀铬产品要求镀铬后提高产品的防护-装饰性。镀硬铬产品主要用于航空、航天、矿山机械，机床部件主轴、工模具、气缸、活塞环、五金工具产品和相互磨擦的产品，是为了提高产品的硬度，增强产品耐磨性能。装饰镀铬和镀硬铬在我国占电镀行业的 10%左右。

### (1) 装饰性镀铬

装饰性镀铬是镀铬工艺中应用最多的。装饰性镀铬按其浓度可分为低浓度镀铬、标准镀铬和高浓度镀铬。按其溶液成分可分为一般镀铬、复合镀铬、自动调节镀铬、黑铬以及与吊镀形式不同的滚镀铬。防护-装饰镀铬广泛用于汽车、自行车、日用五金制品，家用电器、仪器仪表、机械、船舶舱内的外露零件等。经抛光的铬层有很高的反射系数，可作反光镜。各镀铬液主要组成见表 3-8。

黑铬：在不含硫酸根而含有催化剂的镀铬中，可镀取纯黑色的铬层。以氧化铬为主成分，故耐蚀性和消旋光性能优良，应用于航空、光学仪器、太阳能吸收板及日用品之防护-装饰。

表3-8 国内常规镀铬液主要组成

含量 /gL <sup>-1</sup>	普通镀铬液					复合 镀铬 液	自动调 节镀铬 液	快速镀 铬液	四铬酸 盐镀铬 液
	低浓度		中浓度		高浓度				
工艺规范	1	2	1	2 (标准)					
铬酸酐 (CrO <sub>3</sub> )	80~120	80~120	150~180	250	320~360	250	250~300	180~250	350~400
硫酸 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0.45~0.65	0.8~1.2	1.5~1.8	2.5	3.2~3.6	1.25		1.8~2.25	1.5~2

### (2) 功能性镀铬

#### 1) 硬铬

在传统镀铬溶液的基础上，加入一种或多种有机添加剂并辅助加少量的无机化合物，沉积出来的铬层。该铬镀层具有很高硬度和耐磨损性能，硬铬的维氏硬度达到 900~1200kg/mm<sup>2</sup>，铬是常用镀层中硬度最高的镀层，可提高零件的耐磨性，延长使用寿命。

#### 2) 乳白铬

采用普通装饰镀液，在较高温度(65~75℃)和较低电流密度下(20±5A/dm<sup>2</sup>)获得的乳白色的无光泽的铬称为乳白铬。镀层韧性好，硬度较低，孔隙少，裂纹小，色泽柔和，消旋光性能好，常用于量具，分度盘，仪器面板等镀铬。

### 3) 松孔铬

指在镀硬铬后，经除氢、精磨和珩磨，再进行阳极处理，使铬层的粗裂纹进一步扩宽加深，以便吸藏更多的润滑油脂，提高其耐磨性，这就叫松孔铬。松孔镀铬层应用于受重压的滑动摩擦件及耐热、抗蚀、耐磨的零件，如内燃机汽缸内腔、活塞环等。

## (3) 三价铬镀铬

三价铬镀铬是采用可溶性三价铬镀液的一种镀铬工艺。镀液主要组成是主盐-可溶性三价铬盐（金属铬含量大致在 20~40g/L 左右），络合剂-有机酸盐（甲酸盐、乙酸盐、草酸盐等），导电盐-强酸盐（有 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的氯化物和硫酸盐），缓冲剂、湿润剂等添加剂，三价铬盐一般采用氯化铬、硫酸铬、碱式硫酸铬、甲酸铬及氟化铬等。该工艺的镀层硬度低，只能用作装饰用。

### 3.2.5.2 镀铬产污分析

镀铬工艺污染物主要包括含铬废水、铬酸废气、电镀废液等。镀铬工艺产污图如下：

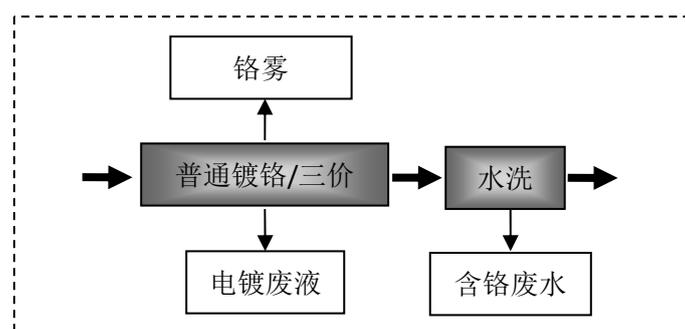


图 3-10 镀铬工艺产污图

镀铬废水主要来源于镀铬工序后镀件清洗、过滤机清洗水、极板的清洗等，镀铬工艺主要水污染物见下表：

表 3-9 镀铬工艺主要水污染物

工艺	废水主要污染物
普通镀铬	六价铬、铜、铁等金属离子和硫酸、盐酸、硝酸以及部分添加剂、光

	亮剂等
复合镀铬	六价铬、硫酸、氟硅酸
自动调节镀铬	六价铬、硫酸锶、氟硅酸钾等
快速镀铬	六价铬、硫酸、硼酸、氧化镁
四铬酸盐镀铬	六价铬、硫酸、柠檬酸钠、氟化钠等
三价铬镀铬	三价铬、甲酸钾、甲酸铵、草酸铵等

### 3.2.6 镀金及产污分析

#### 3.2.6.1 镀金工艺

镀金层外观为金黄色，化学性质稳定，延展性好、易抛光、耐高温，易于焊接、耐腐蚀性强、具有很好的抗变色性能、较低的接触电阻、良好导电性能、并具有一定的耐磨性（指硬金），它广泛应用于精密仪器仪表、印刷板、集成电路、电子管壳、电接点等要求电参数性能长期稳定的零件电镀。

镀金液通常分为氰化物镀液与无氰镀液，氰化镀液又分为高氰和低氰镀液。高氰镀液中分为 pH 值在 9 以上的碱性氰化物镀液和 pH 值在 6~9 之间的中性及弱碱性氰化物镀液；低氰酸性镀液（pH 值在 3~6 之间）以柠檬酸盐镀金液居多；无氰镀液以亚硫酸盐镀金液应用较多。

##### （1）碱性氰化物镀液

碱性氰化物镀液的主要组成是主盐-金氰化钾（1~12g/L），络合剂-氰化钾（15~90g/L），导电盐-碳酸盐，缓冲剂-磷酸盐等。该工艺 pH 值 >9，可用于纯金与金合金的电镀，适合电子工业和装饰工业使用。

##### （2）酸性和中性镀液

酸性和中性氰化物镀液主要组成是主盐-金氰化钾（0.8~15g/L），络合剂-氰化钾（6~8g/L），导电盐-碳酸盐，缓冲剂-磷酸盐等。该工艺 pH 值在 3~9 之间。中性镀液主要用于电镀 14~18K 金合金，特别是用于表壳和珠宝工业，它也可用于高纯金的电镀。酸性镀液主要用于电子零件、器件的电镀，尤其是用于电镀。

##### （3）亚硫酸盐镀金

亚硫酸盐镀金液，金以  $\text{KAu}(\text{SO}_3)_2$  的形式加入，络合剂可用亚硫酸钠或亚硫酸铵。其镀液主要组成见下表：

表 3-10 亚硫酸盐镀金镀液主要组成

镀液组成及工艺条件	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4
氯化金(AuCl <sub>3</sub> )/g·L <sup>-1</sup>	5~25	25~35	10~15	8~15
亚硫酸铵[(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ]/g·L <sup>-1</sup>	150~250			
亚硫酸钠(Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O)/g·L <sup>-1</sup>		120~150	140~180	150~180
柠檬酸铵[(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·H <sub>2</sub> O]/g·L <sup>-1</sup>		70~90		
柠檬酸钾(K <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·H <sub>2</sub> O)/g·L <sup>-1</sup>	100~150		80~100	

### 3.2.6.2 镀金工艺产污分析

镀金工艺污染物主要包括含金废水、含氰废水、含氰废气、酸碱废气、电镀废液等。镀金工艺产污图如下：

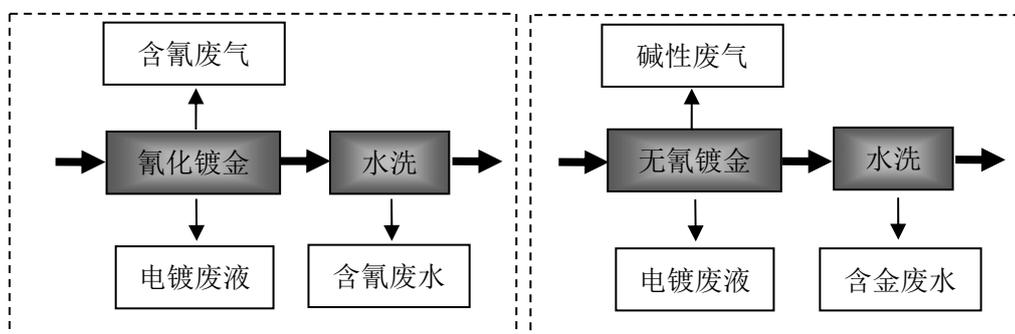


图 3-11 镀金工艺产污图（左图：氰化物镀金 右图：无氰镀金）

镀金废水主要来源于镀金工序后镀件清洗、过滤机清洗水、极板的清洗等，镀金工艺主要水污染物见下表：

表 3-11 镀金工艺主要水污染物

工艺	废水主要污染物
碱性氰化物镀金	金氰化钾、氰化钾、碳酸盐、磷酸盐
酸性和中性镀金	金氰化钾、氰化钾、碳酸盐、磷酸盐
亚硫酸盐镀金	氯化金、亚硫酸钠、亚硫酸铵、柠檬酸钾、柠檬酸铵、EDTA 等

### 3.2.7 镀银及产污分析

#### 3.2.7.1 镀银工艺

银是白色光亮、可锻、可塑的金属，其标准电极电势为+0.7996V，对常用金属而言，它是阴极性镀层，在镀银前必须进行预镀。银具有优良的导热性、电导率，易于抛光，有优良的反光性能、焊接性能和良好的结合强度。广泛运

用在电子工业、通讯设备、仪器仪表制造业、探照灯及其他反射器中的金属反光镜。镀银工艺按照镀液成分可分为有氰工艺和无氰工艺。

### (1) 氰化物镀银

氰化物镀银是采用氰化物镀银液的一种镀银工艺，氰化物镀液主要组成是主盐-银氰络盐（银的含量在 20~45g/L），络合剂-氰化钾（光亮镀银镀液中含量在 30~60g/L，快速镀银 60~120g/L），导电盐-碳酸钾（80~110g/L）。各类氰化物镀液配方选择的主盐不同，常用的主盐有氰化银、银氰化钾、氯化银、硝酸银。

### (2) 无氰镀银

国内外对无氰镀银工艺研究作了大量工作，从综合性能来看还不及氰化物镀银，还不能广泛推广应用和大批量投入生产，以下对无氰镀银做个简要的介绍。

目前研究比较多的是硫代硫酸盐镀银、亚氨基二磺酸铵镀银、磺基水杨酸镀液、烟酸镀银。硫代硫酸盐镀银主要采用硫代硫酸钠或硫代硫酸铵作络合剂，银盐可选用氯化银、溴化银或硝酸银。亚氨基二磺酸铵镀银采用。磺基水杨酸镀液采用硝酸银为主盐，磺基水杨酸、醋酸铵、氨水、氢氧化钾等。烟酸镀银采用硝酸银、醋酸铵、氨水、氢氧化钾、烟酸、碳酸钾等。

表 3-12 各工艺主要工艺参数对比

工艺	镀液主要组成	主要组分含量	pH 值
氰化物镀银	氰化银、银氰化钾、氯化银、硝酸银、氰化钾、碳酸钾等	银 20~45g/L、氰化钾 30~120g/L	>12
无氰镀银	硫代硫酸盐	硫代硫酸铵 200~260g/L、硫代硫酸钠 200~250g/L、酸银 40~50g/L	5.0~6.0
	亚氨基二磺酸铵	硝酸银 30~40g/L、亚氨基二磺酸铵 80~120g/L、硫酸铵 100~140g/L	8.2~9.0
	磺基水杨酸	硝酸银 20~40g/L、磺基水杨酸 100~140g/L、醋酸铵 46~68g/L、氨水 44~46g/L	8.5~9.5
	烟酸镀银	硝酸银 42~50g/L、醋酸铵 77g/L、氢氧化钾 45~55g/L、烟酸 90~110g/L	9.0~9.5

#### 3.2.7.2 镀银工艺产污分析

镀银工艺污染物主要包括含银废水、含氰废水、含氰废气、酸碱废气、电镀废液等。镀银工艺产污图如下：

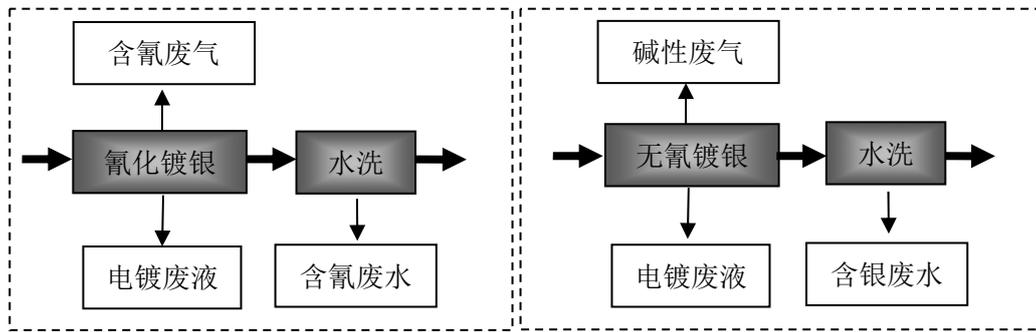


图 3-12 镀银工艺产污图（左图：氰化物镀 右图：无氰镀）

镀银废水主要来源于镀金工序后镀件清洗、过滤机清洗水、极板的清洗等，镀银工艺主要水污染物见下表：

表 3-13 镀银工艺主要水污染物

工艺	废水主要污染物
氰化物镀银	氰化银、银氰化钾、氯化银、硝酸银、氰化钾、碳酸钾等
无氰镀银	硫代硫酸钠、酸银、硫代硫酸铵、醋酸铵、亚氨基二磺酸铵、烟酸、碳酸钾等

### 3.2.8 镀合金及产污分析

#### 3.2.8.1 镀合金工艺

##### （1）镀锌合金

锌合金一般指以锌作为主要成分，含有少量其他金属形成的合金。应用比较多的是锌与铁族元素形成的二元合金，有锌铁合金（含铁 0.3%~0.7%）、锌镍合金（含镍 10%左右）、锌钴合金（含钴 0.6%~0.9%）。另外，锌还可以与其他一些金属形成二元合金，如锌锡合金、锌锰合金、锌铬合金、锌磷合金等，还有以锌为主的三元合金，如锌钴镍合金、锌钴铬合金、锌钴铁合金等，也在生产上得到了一定的应用。

##### （2）镀铜合金

###### 1) 铜锌合金

电镀获得的铜锌合金，其组成为铜：锌=（80~70）：（20~30）的镀层，俗称黄铜层。具有金黄色的外观，广泛用作仿金。

镀黄铜一般是采用氰化物镀黄铜，除了传统的氰化镀液之外，近年来为了消除氰化物，逐渐开始采用无氰型的镀黄铜溶液。在这些镀液中，比较受欢迎的焦磷酸盐型的镀液。也是从焦磷酸盐镀铜延伸而来的。其次是柠檬酸盐、HEDP 等也有一定程度的推广。

## 2) 铜锡合金

铜锡合金俗称青铜，这种镀层如果合金中含锡在 10%以下，能仍然保持铜色的外观。当锡增多到 15%时镀层开始发黄，而超过 20%之后合金镀层成为白色(白青铜)。青铜镀层曾大规模的推广应用于铜镍铬镀层中以代镍，节省镍的资源。单纯用于装饰时也调整以呈现黄金色，是一种仿金镀层。

常规的镀青铜溶液主要是采用氰化物溶液，锡可以锡酸盐的形式加入镀铜溶液中，这时与氰化物络合的铜便能与锡在电极上共沉积成为青铜镀层。焦磷酸盐和柠檬酸盐镀液在国内应用亦颇成功，而焦磷酸盐镀青铜和黄铜近年来在国外也很受重视。

## (3) 锡基合金

锡基合金镀层中，锡铅作为典型的钎焊和轴衬镀层应用较多。锡铅一般使用氟硼酸盐镀液，通过调节镀液内金属离子的含量比例来自由选择镀层的铅锡比例。

锡锌合金是优良的防腐蚀镀层，锡锌镀层电镀比较容易，而且碱性的锡锌合金镀液几乎是分散能力最好的镀液之一，生产中也比较稳定。

锡镍镀层在成分合适的条件下，其组织结构呈化合物状态，因而具有很强的抗腐蚀能力并表现出较强的惰性。锡镍镀层硬而易于抛光至光亮，加上不易变色，一度被视为代铬的首选。

## (4) 镍基合金

镍磷合金分为高磷（14%）和低磷（10%）两种，可以方便的通过电镀方法获得。过 300℃热处理 2h 可得到高硬质合金，这时合金以  $\text{Ni}_2\text{P}$ 、 $\text{Ni}_3\text{P}$  等结构的金属间化合物散步于镍基质之中，镀层致密光亮，孔隙率很少。镍磷合金具有许多优良的物理化学性能，在电子工业、化工、机械、核等工业中有广泛的用途，也是高温焊接的优良镀层。

镍钴合金可作为装饰合金和磁性合金。在镀镍液中加入钴盐可获得任何比例的合金层，含钴 30%以下的镍钴合金具有白色金属外观，硬度较高，有良好的耐磨性和化学稳定性。

表 3-14 镀合金工艺主要工艺参数对比

工艺		镀液主要组成	主要组分含量	pH 值
锌镍合金	氯化物镀液	氯化锌、氯化镍、氯化铵、氯化钾、氯化钠、硼酸、添加剂等	氯化锌 50~140g/L、氯化镍 50~130g/L、氯化铵 30~240g/L、氯化钾 190~210g/L	5.0~6.0
	硫酸盐镀液	硫酸锌、硫酸镍、硫酸铵、硫酸钠、乙酸钠、柠檬酸、硼酸等	硫酸锌 70~150g/L、硫酸镍 70~200g/L、硫酸铵 20~30g/L	1~3
	锌酸盐镀液	氧化锌、氢氧化钠、硫酸镍、乙二胺、三乙醇胺等	氧化锌 8~15g/L、氢氧化钠 80~150g/L、硫酸镍 6~16g/L、三乙醇胺 20~60g/L	>12
锌铁合金	焦磷酸盐镀液	焦磷酸锌、三氯化铁、焦磷酸钾、磷酸氢二钠等	焦磷酸锌 18~42g/L、三氯化铁 5~17g/L、焦磷酸钾 23.5~400g/L、磷酸氢二钠 35.5~100g/L	8.5~12
	硫酸盐镀液	硫酸锌、硫酸亚铁、硫酸钠、醋酸钠等	硫酸锌 18~300g/L、硫酸亚铁 18~300g/L、硫酸钠 30~84g/L、醋酸钠 12~20g/L	1.5~3
	锌酸盐镀液	氧化锌、铁离子、氢氧化钠等	氧化锌 12~20g/L、铁离子 100~500g/L、氢氧化钠 100~160g/L	>12
	氯化物镀液	氯化锌、硫酸亚铁、氯化钾、聚乙二醇、硫脲等	氯化锌 50~110g/L、硫酸亚铁 5~16g/L、氯化钾 180~240g/L	3.5~5.5
铜锡合金	高氰镀液	铜（氰化亚铜）、锡（锡酸钠）、氰化钠、氢氧化钠等	铜 18~30g/L、锡 7~18g/L、氰化钠 13~22g/L、氢氧化钠 7~12g/L	>12
	低氰镀液	铜（氰化亚铜）、锡（锡酸钠）、氰化钠、焦磷酸钠等	铜 10~22g/L、锡 25~30g/L、氰化钠 1~12g/L、焦磷酸钠 60~100g/L	8~12.5
铜锌合金		氰化亚铜、氰化锌、总氰化钠、游离氰化钠等	氰化亚铜 22~45g/L、氰化锌 4~17.5g/L、总氰化钠 45~80g/L、游离氰化钠 6~18g/L	9.5~12.6
锡镍合金		氯化亚锡、氯化镍、氟化氢铵等	氯化亚锡 40~50g/L、氯化镍 250~310g/L、氟化氢铵 40~60g/L	2~2.5
锡铅合金		氟硼酸铅、氟硼酸亚锡、氟硼酸、硼酸等	氟硼酸铅 15~275g/L、氟硼酸亚锡 37~90g/L、氟硼酸 50~300g/L	<1

### 3.2.8.2 镀合金工艺产污分析

镀合金工艺污染物主要包括含锌、铜、镍、铬、镉、锡、贵金属等废水、含氰废水、含氰废气、铬酸废气、酸碱废气、电镀废液等。镀合金工艺产污情况见图 3-13。

镀合金废水主要来源于镀合金工序后镀件清洗、过滤机清洗水、极板的清洗等。

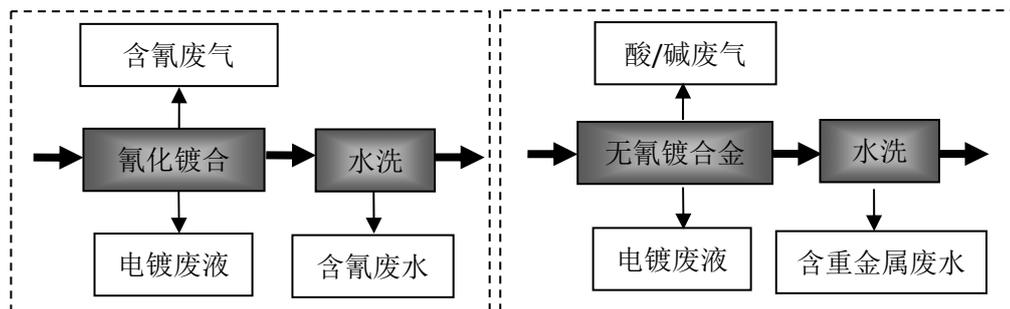


图 3-13 镀合金工艺产污图（左图：氰化物镀 右图：无氰镀）

### 3.2.9 电镀废水排放特点

电镀工艺过程大致可以分为：镀前处理、电镀、镀后处理三个工序。镀前处理又可分为机械清理、除油、化学浸蚀。工件的电镀过程有许多工序，工件进出的溶液也有很多种。在从一种溶液进入另一种溶液前，几乎都要清洗，以除去制件表面滞留的前一种溶液。在整个电镀过程中，有许多道水洗工序。清洗是电镀废水的最主要来源，清洗水中含有重金属离子、酸、碱等污染物。电镀废水都是电镀过程工序产生的污染物，电镀过程水污染物产生见下图：

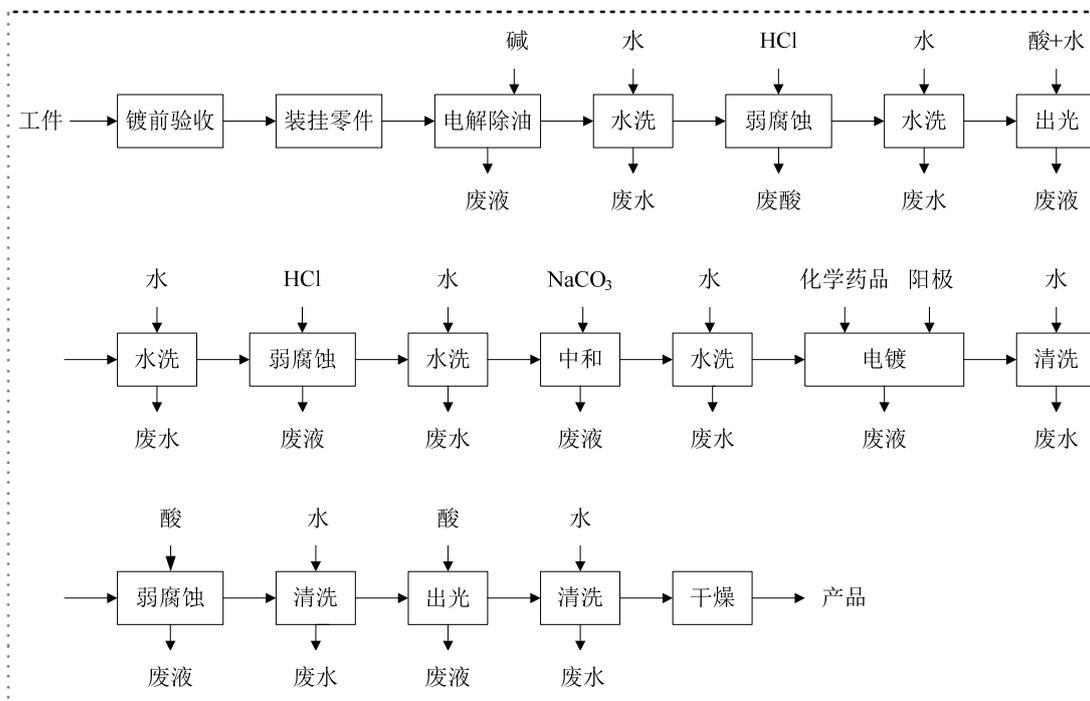


图 3-14 电镀水污染物产生示意图

电镀工艺种类繁多，工艺复杂，不同企业的电镀废水水质相差较大，但共同特点含有重金属离子和酸、碱等污染物，常见的重金属包括： $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^{+}$ 等，含氰电镀排出含 $\text{CN}^{-}$ 废水，常见的酸碱污染物包括 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{HF}$ 等，废水中还含有一定量的COD、有机物、氨氮等。

含氰废水来源于氰化镀铜、镀锌、镀金、镀银、铜锡合金等，含氰电镀所排出的废水主要污染物为氰化物和重金属离子（以络合态存在）。

含铬废水来源于镀铬、镀黑铬、钝化、电抛光、铬酸盐化学氧化、铬酸阳极化、阳极化铬酸盐封闭等，废水中的主要污染物为 $\text{Cr}^{6+}$ 。

镀镍过程中，产生的清洗废水含有重金属 $\text{Ni}^{2+}$ 。

前处理酸、碱废水来源于电镀前处理时要在碱液中除油，酸液中腐蚀，经过水清洗后产生的废水主要污染物为有机物、悬浮物、磷酸盐和酸类、碱类等。

络合废水主要来源于焦磷酸镀铜、铜锡合金、化学镀等，这类废水均以络合态存在，成分复杂处理方法也不同，常用分流管道收集废水，电镀废水中污染物见下表：

**表 3-15 电镀废水的种类、来源和主要污染物**

序号	废水种类	废水来源	主要污染物及水平
1	酸碱废水	镀前处理中的除油、腐蚀和浸酸、出光等中间工艺以及冲地坪等废水	硫酸、盐酸、硝酸等各种酸类和氢氧化钠、碳酸钠等各种碱类，以及各种盐类、表面活性剂、洗涤剂等等，同时还含有铁、铜、铝等金属离子及油类、氧化铁皮、砂土等杂质。一般酸、碱废水混合后偏酸性，COD浓度为300~500 mg/L。
2	含氰废水	镀锌、镀铜、镀镉、镀金、镀银、镀合金等氰化镀槽	氰的络合金属离子、游离氰、氢氧化钠、碳酸钠等盐类，以及部分添加剂、光亮剂等。一般废水中氰浓度在50mg/L以下，pH值为8~11。
3	含铬废水	镀铬、钝化、化学镀铬、阳极化处理等	六价铬、三价铬、铜、铁等金属离子和硫酸等；钝化、阳极化处理等废水还含有被钝化的金属离子和盐酸、硝酸以及部分添加剂、光亮剂等。一般废水中六价铬浓度在100 mg/L以下，pH值为4~6。
4	含镍废水	镀镍	硫酸镍、氯化镍、硼酸、硫酸钠等盐类，以及部分添加剂、光亮剂等。一般废水中含镍浓度在100 mg/L以下，pH值在6左右。
5	含铜废水	酸性镀铜	硫酸铜、硫酸和部分光亮剂。一般废水中含铜浓度在100 mg/L以下，pH值为2~3。
		焦磷酸镀铜	焦磷酸铜、焦磷酸钾、柠檬酸钾、氨三乙酸等，以及部分添加剂、光亮剂等。一般废水中含铜浓度在

			50 mg/L 以下, pH 值在 7 左右。
6	含锌废水	碱性锌酸盐镀锌	氧化锌、氢氧化钠和部分添加剂、光亮剂等。一般废水中含锌浓度在 50 mg/L 以下, pH 值在 9 以上。
		钾盐镀锌	氧化锌、氯化钾、硼酸和部分光亮剂等。一般废水中含锌浓度在 100 mg/L 以下, pH 值在 6 左右。
		硫酸锌镀锌	硫酸锌、硫脲和部分光亮剂等。一般废水中含锌浓度在 100 mg/L 以下, pH 值为 6~8。
		铵盐镀锌	氯化锌、氧化锌、锌的络合物、氨三乙酸和部分添加剂、光亮剂等。一般废水中含锌浓度在 100 mg/L 以下, pH 值为 6~9。
7	含镉废水	合金镀	镉离子、络合物和部分添加剂, 镉离子 $\leq$ 50mg/L
8	含铅废水	合金镀	氟硼酸铅、氟硼酸、氟离子和部分添加剂等, pH 值 3 左右, 铅离子 150mg/L 左右, 氟离子 60mg/L 左右
9	含银废水	氰化镀银、硫代硫酸盐镀银	银离子、游离氰离子、络合物和部分添加剂, pH 值 8~11, 银离子 $\leq$ 50mg/L、总氰根离子 10~50mg/L
10	磷化废水	磷化处理	磷酸盐、硝酸盐、亚硝酸钠、锌盐等。一般废水中含磷浓度在 100 mg/L 以下, pH 值为 7 左右。
11	电镀混合废水	(1) 除含氰废水系统外, 将电镀车间排出废水混在一起的废水 (2) 除各种分质系统废水, 将电镀车间排出废水混在一起的废水	其成分根据电镀混合废水所包括的镀种而定。

### 3.3 电镀生产污染控制技术分析

电镀水污染的控制技术基本分为两大类：**第一类**是以末端治理为主的控制性措施；**第二类**是以改进工艺技术、在线治理设备等为主的预防性措施。

第一类方法是多采用物理化学法,即通过硫化物、氢氧化物等进行氧化还原反应或沉淀反应将重金属毒性降低直至消除或将重金属经沉淀和浮上法从废水中除去。目前我国电镀废水处理所采用的方法主要有硫化物沉淀法、氢氧化物沉淀法、铁氧体沉淀法、钡盐法、离子交换法、电解法等。处理废水种类一般包括含氰、含铬、含锌、含镉、含镍、含铜和酸碱废水。含氰废水采用的处理方法有碱性氧化法、电解法、活性炭法、离子交换法等,企业普遍采用次氯酸钠氧化法;含铬废水有化学还原法、离子交换法、电解法等,企业普遍采用化学还原法,常用的还原剂为亚硫酸盐;含镍废水多采用离子交换和反渗透方法

处理。我省一些建立时间较长的电镀企业和一些中小规模企业由于在厂房设计过程中未考虑，电镀废水的分质治理问题，电镀过程中产生的废水混合在一起形成综合废水（也称混合废水）。对综合废水处理普遍采用化学中和沉淀方法或气浮处理方法，通过调整废水的 pH 值使各种金属离子生成相应的氢氧化物，通过沉淀或气浮方法进行固液分离，达到净化废水目的。

第二类是通过离子交换法、电解法、反渗透法对电镀废水进行在线回收利用。但目前生产技术的限制,向环境中排放成分相对复杂的电镀废水是不可避免的,这时就必须采用第一类方法。

### **(1) 化学法**

电镀废水化学处理法是添加化学试剂，通过化学反应改变废水中污染物的物理和化学性质，使其从废水中去除，到国家排放标准的方法。常用的化学处理法有氧化（还原）处理法、中和处理法、凝聚沉淀法及几种方法一起使用的组合法。

化学法投资少，上马较快，技术易掌控，至今，仍为国内外广泛采用的方法之一，并且认为是一种有发展前途的方法。其缺点是不断消化化工材料，因沉淀而产生污泥，排出水回用困难，占地面积较大。近年来新开发的废水 pH 值自动检测、投放试剂装置以及成套组装处理设备等都对化学法处理电镀废水的推广起了推动作用，如何提高处理后水的重复利用率和向闭路循环方向发展，有待进一步研究和开发。

### **(2) 离子交换法**

离子交换法是利用离子交换树脂对废水中阴阳离子的选择性交换作用来处理废水的方法。几乎对所有的无机有害离子都可以用此法处理。某些离子交换处理流程，能达到回收有用化学材料的目的，经处理后的水能用作镀液补充水或用作清洗水。当不考虑再生洗脱液的处理时，用离子交换法也是处理电镀废水的常用方法之一。离子交换法缺点是一次投资大，一般占地面积较大，技术掌握较难，废水中处理浓度不宜太高，存在着再生洗脱液的处理问题。

离子交换法多用于制取电镀用纯水及含镍、铬、镉、金等废水的处理。在处理电镀废水时，该法宜与蒸发浓缩、反渗透、电渗析等法联合使用。

### **(3) 电解法**

电解法利用通电时阴阳极的电化学反应而使废水中的有毒物分解、氧化还原、沉淀。在处理含氰、含铬、含镉、含铜等电镀废水中获得应有。在处理含铬废水时会产生大量污泥。在处理含氰废水时会产生氯化氰有毒气体，且对稀溶液电解效率低；用于处理含镉废水时会产生污泥；用于处理含铜废水时，可在阴极上回收铜，但要求废水中含铜量不少于 2-3g/L。

采用隔膜电解以再生、处理浓的废电解液，在国外应有较多，特别用于镀铬废液的处理。国内也有试用于处理离子交换法的阳离子洗脱液和利用电解法回收银、铜等重金属。

#### **(4) 蒸发浓缩法**

蒸发浓缩法是对电镀废水在常压或减压状态下加温，使溶剂水分蒸发而将废水浓缩的方法。浓缩的溶液可返回镀槽，蒸发后的水蒸气经冷凝回收后可作为清洗水或回收槽的补充水。当使用得当时，能实现对废水的“零排放”。该法不仅需要专门的蒸发器、分离器、冷凝器等设备，还消耗大量能量，操作费用高。若采用减压蒸发的方式，可降低热能消耗，经济上仍不合算，从而限制了该法的广泛应用。目前电镀工业上应该蒸发浓缩法处理重金属常与其他方法联用，如常压蒸发器与逆流漂洗系统联合使用处理电镀含铬废水，可成功地实现闭路循环。

#### **(5) 反渗透法**

反渗透法是利用对废水施加较高压力，作为溶剂的水透过膜而溶质难以透过的原理对废水进行浓缩的方法，该法投资较少，占地面积较小，操作控制方便，能够回收有用材料，可以实现对废水的“零排放”。进入反渗透器的原水，一般为多级逆流漂洗槽中第一级较浓的废水。经反渗透浓缩后，浓缩液一般只能达到镀槽槽液浓度的 1/3 左右，不具备获得高浓度溶液的能力，浓缩比例有限，要直接回到镀槽，往往尚需与蒸发器组合使用。为了避免杂质的积累，最好再与离子交换法组合起来使用。反渗透目前多用于镀镍废水的处理。

#### **(6) 电渗析**

电渗析是一种薄膜技术。利用对废水通过低压直流电时，阴阳离子定向运动并选择性地透过阴、阳薄膜的性质而将电解质浓缩在一定的区域内，另一些

区域内则得到较纯的水。由于要求处理水具有足够的电导率以提高渗析效率，因此处理水中电解质浓度不能过低。例如，电渗析用于处理镀镍清洗水时，要求清洗水中镍盐浓度不低于 1.5g/L。目前电渗析法主要用于处理镀镍废水。

电渗析的主要优点是浓缩液与淡液的浓缩比可达 100 倍左右，比反渗透浓缩比高，浓缩后溶液可回用于镀槽。电渗析最好能与离子交换法组合使用。

## (7) 高级氧化法

高级氧化技术主要包括 Fenton 氧化、臭氧氧化、光催化氧化、湿式氧化等，其基本原理都是利用产生的羟基自由基氧化难降解有机物，使其转化成小分子物质，甚至氧化成  $\text{CO}_2$  而达到去除的目的。其中 Fenton 试剂法采用过氧化氢为氧化剂、亚铁盐为催化剂，反应中产生的  $\cdot\text{OH}$  是能氧化废水中难降解的有机物，而且经氧化处理后，废水中有机污染物的可生化性可大大提高，有利于后续的生化处理。因此，Fenton 氧化法对提高电镀废水的可生化性和去除 COD 都是一种有效的手段。

Fenton 法可以处理难降解有机废水，具有一般化学氧化法无法比拟的优点。但  $\text{H}_2\text{O}_2$  价格昂贵，单独使用往往成本太高，因而在实际应用中，通常是与其他处理方法联用，将其用于废水的预处理或最终深度处理。用少量 Fenton 试剂对电镀废水进行预处理，使废水中的难降解有机物发生部分氧化，改变它们的可生化性、溶解性和混凝性能,利于后续处理。另外,电镀废水经物化、生化处理后，水中仍残留少量的生物难降解有机物，当水质不能满足排放要求时，可采用 Fenton 法对其进行深度处理。

## 4. 标准适用范围和控制污染源

### 4.1 标准适用范围

本标准规定了广东省辖区内电镀企业、电镀专业园区的水污染物排放控制要求。

本标准适用于现有电镀企业、电镀专业园区的水污染物排放管理，以及新建、改建、扩建项目的环境影响评价、设计、竣工验收及其建成后的水污染物排放管理。

本标准也适用于具有电镀、化学镀、化学转化膜等工艺设施的其他生产企业。

本标准规定的水污染物排放控制要求适用于电镀企业、电镀专业园区直接或间接向其法定边界外排放水污染物的行为。

本标准的适用范围与国家《电镀污染物排放标准》（GB21900-2008）及编制说明中规定的适用范围基本保持一致。需要指出的是，本标准明确了对具有电镀设施的配套电镀企业、电镀专业园区、具有化学转化膜工艺设施的其他生产企业的适用性。在主要的术语与定义继续沿用国家《电镀污染物排放标准》（GB21900-2008）的基础上，另外补充了电镀专业园区、公共污水处理系统、化学镀、化学转化膜的定义。其中电镀专业园区的定义由本编制组提出，公共污水处理系统的定义采用国家新的污染物排放标准中的定义，但不包括电镀专业园区废水集中处理系统；化学镀和化学转化膜的定义参考了《电镀手册》、网络相关文献以及电镀专家的意见。

### 4.2 标准控制内容及形式

#### 4.2.1 区域划分与污染源界定

##### （1）区域划分

参照《珠江三角洲地区改革发展规划纲要（2008-2020年）》对珠三角区域的划分规定，本标准将广东省划分为珠江三角洲、非珠江三角洲两个区域，按所在区域执行相应的排放限值。

珠江三角洲地区：包括广州、深圳、珠海、东莞、中山、江门、佛山、惠州和肇庆。

非珠江三角洲地区：除珠三角以外的行政区域。

## **(2) 污染源界定**

本标准将电镀企业划分为现有企业和新建企业。珠三角区现有企业是指2012年9月1日前环境影响评价文件已获批准的电镀设施建设项目；新建企业是指2012年9月1日起环境影响评价文件获得批准的新建、扩建电镀设施建设项目。以上时间划分依据是，是与《广东省环境保护厅关于珠江三角洲地区执行国家排放标准水污染物特别排放限值的通知》（粤环〔2012〕83号）的要求保持一致。

非珠三角区现有企业是指本标准实施之日前环境影响评价文件已获批准的电镀设施建设项目；新建企业是指自本标准实施之日起环境影响评价文件获得批准的新建、扩建电镀设施建设项目。

### **4.2.2 确定排放控制项目**

按照重点控制对健康和生态有重要影响的有毒有害物质（如第一类污染物）和国家实行总量控制的污染物（如COD、总磷、总氮等）以及本行业特殊的污染物质（如重金属离子）的原则，本标准根据电镀水污染物的理化特性、危害性以及污染控制的需要等方面，并参照国家《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008），共选择了20项污染物作为水污染控制项目，具体如下：

金属污染物 11 项：总铬、六价铬、总镍、总镉、总银、总铅、总汞、总铜、总锌、总铁、总铝。

非金属污染物 9 项：pH 值、悬浮物、COD、氨氮、总氮、总磷、石油类、氟化物、总氰化物。

### **4.2.3 排放控制项目的形式**

#### **(1) 排放限值（浓度）**

在我国已颁布和将颁布的污染物排放标准中，无一例外地均将污染物的浓度作为标准值的形式。这种形式由于具有数据获得容易，并能直接用于控制和管理，因而已被我国广大的环保工作者和管理者所接受并应用。

本标准规定了珠三角区和非珠三角区现有企业和新建企业的水污染物排放限值。

企业水污染物排放可分为直接排放和间接排放两种行为，直接排放为直接向环境水体排放，间接排放为向公共污水处理系统排放。公共污水处理系统指通过纳污管道等方式收集废水，为两家以上排污单位提供废水处理服务并且排水能够达到相关排放标准要求的企业或机构，包括各种规模和各类的城镇污水处理厂、区域污水处理厂（不包括电镀专业园区废水集中处理系统）等，其废水处理程度应达到二级或二级以上。本标准规定的水污染排放控制要求适用于企业的直接排放间接排放行为。

为解决一类污染物环境执法问题，本标准规定，直接向环境水体排放的企业（含电镀专业园区），本标准规定总铬、六价铬、总镍、总镉、总银、总铅、总汞等第一类污染物浓度，不得超过表1、表2相应的排放限值。另外，为解决企业在升级改造中面临的环评问题，本标准规定，在不改变项目性质和生产规模、不增加污染物排放量和排放种类的情况下对生产工艺进行改进的企业（含电镀专业园区），执行现行水污染物排放限值。

对于电镀水污染物的间接排放，本标准规定总铬、六价铬、总镍、总镉、总银、总铅、总汞等第一类污染物的间接排放控制要求与直接排放控制要求相同，执行表1、表2相应的排放限值（按照《监控方案》的要求，对有毒污染物的间接排放限值，采用与直接排放统一的限值，并在车间或生产设施排放口监控）。pH执行6~9，悬浮物、COD、氨氮、总氮、总磷、石油类、氟化物、总氰化物等第二类污染物间接排放，不超过本标准现有项目相应排放限值的200%。

按电镀专业园区环境影响评价批复文件要求引进的入园新建项目，其废水经园区废水集中处理系统处理后，执行园区现行水污染物排放限值。

## **(2) 电镀镀件单位面积基准排水量**

规定单位产品基准排水量（L/m<sup>2</sup>，每平方米电镀镀件镀层的排水量）是参照国家《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）中的控制项目。当前普遍推行的浓度控制与总量控制，根据电镀生产的特点，可以结合镀种，通过选择合理的清洗方式和控制镀件漂洗过程的排水量来达到控制排污总量的目的。

其中需要说明的是，本标准设定的单位产品基准排水量仅适用于专业电镀企业，其他含电镀工序企业（配套电镀企业）单位产品基准排水量可参照环境影响评价批复执行。另外，需要说明的是，本标准规定的镀件单位面积不仅包括镀层面积，也包括未受镀部位的面积。

本标准在 4.2.1 和 4.2.3 中确定的水污染物排放浓度限值与其他污染控制项目相比，不是日常考核的必测项目，而是发现企业的电镀耗水量或排水量有异常情况时，进行核定电镀企业实际用水量和排水量所用。通常情况下，基准排水量适用于单位产品实际排水量低于单位产品基准排水量的情况。但根据电镀生产企业的生产工艺条件、操作管理水平与生产人员的素质等情况，大多数情况下会出现实际排水量大于基准排水量的情况，同样，在本标准的实施中，也会出现单位产品的实际排水量大于基准排水量的情况。同时，也不排除个别不法企业对电镀废水不经处理，而与其他污水混合后稀释排放或直接排入环境水体。在这种情况下，就需要按污染物单位产品基准排水量将实测水污染物浓度换算为水污染物标准排放浓度，并以水污染物基准水量排放浓度作为判定排放是否达标的依据。为此，本标准给出了换算公式，并在标准中予以说明。

当企业同时生产两种以上、可适用不同排放控制要求或不同行业国家排放标准，且生产设施产生的污水混合处理排放时，要通过标准中给出的公式换算水污染物基准水量排放浓度，对不同的产品，可核算出不同的污染物基准水量排放浓度，并执行各排放标准中最严格的浓度限值，作为判定排放是否达标的依据。

另外，本标准在 4.2.4 条中还规定：对于排放含有放射性物质的污水，除执行本标准外，还应符合 GB18871-2002《电离辐射防护与辐射源安全基本标准》的规定。

## **4.3 标准限值的确定**

### **4.3.1 金属类污染物排放限值的确定**

本标准金属类污染物排放浓度限值是在对比分析国家《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008），并结合广东省电镀企业污染防治技术及管理水平实际现状，最终确定的。

金属污染物 11 项：总铬、六价铬、总镍、总镉、总银、总铅、总汞、总铜、总锌、总铁、总铝。

### (1) 总铬

国家《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）表 2 标准中总铬的排放限值为 1.0 mg/L，表 3 标准（特别排放限值）为 0.5 mg/L。

根据环境保护部《关于加强重金属污染防治工作的指导意见》，铬属于重点防控的五种重金属污染物之一，因此本标准对铬的排放从严控制。对珠三角区，本标准对总铬的排放限值采用了《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）表 3 标准，即现有企业和新建企业的总铬排放均执行特别排放限值 0.5 mg/L；对非珠三角区，本标准对总铬的排放限值采用了《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）中表 2 和表 3 标准，即现有企业总铬排放执行 1.0 mg/L，新建企业执行特别排放限值 0.5 mg/L。

我国和欧盟部分地区对总铬的现行排放限值可参见下表：

**表 4-1 我国和欧盟部分地区对总铬的现行排放限值（单位：mg/L）**

比利时	法国（地表水体）	德国	意大利（地表水体）	英国泰晤士河流域（公共污水系统）	荷兰	芬兰（赫尔辛基污水处理厂）	西班牙	中国（GB21900-2008）	
								表 2	表 3
5.0	0.2	0.5	2.0	2.0	0.5	1.0	3.0	1.0	0.5

### (2) 六价铬

国家《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）表 2 标准中六价铬的排放限值为 0.2 mg/L，表 3 标准（特别排放限值）为 0.1 mg/L。

根据环境保护部《关于加强重金属污染防治工作的指导意见》，铬属于重点防控的五种重金属污染物之一，且六价铬具有较大毒性，因此本标准对六价铬的排放从严控制。对珠三角区，本标准对六价铬的排放限值采用了《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）表 3 标准，即现有企业和新建企业的六价铬排放均执行特别排放限值 0.1 mg/L；对非珠三角区，本标准对六价铬的排放限值采

用了《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）中表 2 和表 3 标准，即现有企业六价铬排放执行 0.2 mg/L，新建企业执行特别排放限值 0.1 mg/L。

我国和欧盟部分地区对六价铬的现行排放限值可参见下表：

**表 4-2 我国和欧盟部分地区对六价铬的现行排放限值（单位：mg/L）**

比利时	法国	德国	意大利	荷兰	芬兰（赫尔辛基污水厂）	西班牙	中国（GB21900-2008）	
							表 2	表 3
0.5	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.5	0.2	0.1

### （3）总镍

国家《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）表 2 标准中总镍的排放限值为 0.5 mg/L，表 3 标准（特别排放限值）为 0.1 mg/L，两者之间相差 5 倍，跨度较大。由于镀镍工艺的特殊性，含镍废水中多含络合剂、螯合剂等物质，对目前主要的废水处理工艺如化学沉淀法、反渗透法和离子交换法均造成了较大困难，使得含镍废水难以稳定的处理至 0.1 mg/L 以下；目前镍的国标测定方法普遍采用丁二酮肟分光光度法（GB/T 11910），其最低检出限为 0.25 mg/L；再加上我省电镀企业过去基础较差，无论是生产工艺设备还是污染防治技术及管理水平，当前在短时间内很难适应特别排放限值的要求。

经调研，我省部分电镀企业废水处理设施提标改造后，其排放废水中总镍浓度基本处于 0.3-0.5 mg/L 的范围，考虑到我省重金属减排的任务要求，本标准对总镍的排放限值进行了适当调整，即珠三角区现有企业的总镍排放执行 0.5 mg/L，新建企业的总镍排放均执行 0.1 mg/L；非珠三角区现有企业的总镍排放执行 0.5 mg/L，新建企业则执行排放限值 0.5 mg/L。

我国和欧盟部分地区对总镍的现行排放限值可参见下表：

**表 4-3 我国和欧盟部分地区对总镍的现行排放限值（单位：mg/L）**

比利时	法国（地表水体）	德国	英国	意大利（地表水体）	荷兰	芬兰（赫尔辛基污水厂）	西班牙	中国（GB21900-2008）	
								表 2	表 3
3.0	5.0	0.5	2.0	2.0	0.5	0.5	5.0	0.5	0.1

### （4）总镉

国家《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）表 2 标准中总镉的排放限值为 0.05 mg/L，表 3 标准（特别排放限值）为 0.01 mg/L。

根据环境保护部《关于加强重金属污染防治工作的指导意见》，镉属于重点防控的五种重金属污染物之一，因此本标准对镉的排放从严控制。对珠三角区，本标准对总镉的排放限值采用了《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）表 3 标准，即现有企业和新建企业的总镉排放均执行特别排放限值 0.01 mg/L；对非珠三角区，本标准对总镉的排放限值采用了《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）中表 2 和表 3 标准，即现有企业的总镉排放执行 0.05 mg/L，新建企业执行特别排放限值 0.01 mg/L。

我国和欧盟部分地区对总镉的现行排放限值可参见下表：

**表 4-4 我国和欧盟部分地区对总镉的现行排放限值（单位：mg/L）**

比利时	法国（地表水体）	德国	英国	意大利（地表水体）	荷兰	芬兰（赫尔辛基污水厂）	西班牙	中国（GB21900-2008）	
								表 2	表 3
0.6	0.2	0.2	0.2	0.02	0.2	0.01	0.5	0.05	0.01

### （5）总银

国家《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）表 2 标准中总银的排放限值为 0.3 mg/L，表 3 标准（特别排放限值）为 0.1 mg/L。

对珠三角区，本标准对总银的排放限值采用了《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）表 3 标准，即现有企业和新建企业的总银排放均执行特别排放限值 0.1 mg/L；对非珠三角区，本标准对总银的排放限值采用了《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）中表 2 和表 3 标准，即现有企业的总银排放执行 0.3 mg/L，新建企业执行特别排放限值 0.1 mg/L。

我国和欧盟部分地区对总银的现行排放限值可参见下表：

**表 4-5 我国和欧盟部分地区对总银的现行排放限值（单位：mg/L）**

比利时	德国	荷兰	芬兰（赫尔辛基污水厂）	西班牙	中国（GB21900-2008）	
					表 2	表 3
0.1	0.1	0.1	0.2	0.5	0.3	0.1

### （6）总铅

国家《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）表 2 标准中总铅的排放限值为 0.2 mg/L，表 3 标准（特别排放限值）为 0.1 mg/L。

根据环境保护部《关于加强重金属污染防治工作的指导意见》，铅属于重点防控的五种重金属污染物之一，因此本标准对铅的排放从严控制。对珠三角区，本标准对总铅的排放限值采用了《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）表3标准，即现有企业和新建企业的总铅排放均执行特别排放限值0.1 mg/L；对非珠三角区，本标准对总铅的排放限值采用了《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）中表2和表3标准，即现有企业的总铅排放执行0.2 mg/L，新建企业执行特别排放限值0.1 mg/L。

我国和欧盟部分地区对总铅的现行排放限值可参见下表：

**表 4-6 我国和欧盟部分地区对总铅的现行排放限值（单位：mg/L）**

比利时	法国（地表水体）	德国	意大利（地表水体）	芬兰（赫尔辛基污水厂）	西班牙	中国（GB21900-2008）	
						表 2	表 3
1.0	2.0	0.5	0.2	2.0	1.0	0.2	0.1

### （7）总汞

国家《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）表2标准中总汞的排放限值为0.01 mg/L，表3标准（特别排放限值）为0.005 mg/L。

根据环境保护部《关于加强重金属污染防治工作的指导意见》，汞属于重点防控的五种重金属污染物之一，因此本标准对汞的排放从严控制。对珠三角区，本标准对总汞的排放限值采用了《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）表3标准，即现有企业和新建企业的总汞排放均执行特别排放限值0.005 mg/L；对非珠三角区，本标准对总汞的排放限值采用了《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）中表2和表3标准，即现有企业的总汞排放执行0.01 mg/L，新建企业执行特别排放限值0.005 mg/L。

我国和欧盟部分地区对总汞的现行排放限值可参见下表：

**表 4-7 我国和欧盟部分地区对总汞的现行排放限值（单位：mg/L）**

法国（地表水体）	荷兰	意大利（地表水体）	芬兰（赫尔辛基污水厂）	西班牙	中国（GB21900-2008）	
					表 2	表 3
0.1	0.05	0.005	0.01	0.1	0.01	0.005

### （8）总铜

国家《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）表2标准中总铜的排放限值为0.5 mg/L，表3标准（特别排放限值）为0.3 mg/L。由于镀铜工艺的特殊性

(特别是化学铜、焦铜等工艺), 含铜废水中多含络合剂、螯合剂等有机物质, 对目前主要的废水处理工艺如化学沉淀法、反渗透法和离子交换法均造成了较大困难, 使得含铜废水难以稳定的处理至 0.3 mg/L 以下; 再加上电镀企业过去基础较差, 无论是生产工艺设备还是污染防治技术及管理水平, 当前在短时间内很难适应特别排放限值的要求。况且, 0.5 mg/L 已达到国家《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006) 相关标准(其中铜的指标为 1.0 mg/L), 以及国家《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) III 类标准(其中铜的指标为 1.0 mg/L)。

本标准对总铜排放限值进行了适当调整。即珠三角区现有企业的总铜排放执行 0.5 mg/L, 新建企业的总铜排放执行特别排放限值 0.3 mg/L; 非珠三角区现有企业和新建企业的总铜均排放执行 0.5 mg/L。

我国和欧盟部分地区对总铜的现行排放限值可参见下表:

**表 4-8 我国和欧盟部分地区对总铜的现行排放限值 (单位: mg/L)**

比利时	法国(地表水体)	德国	英国	意大利(地表水体)	荷兰	芬兰(赫尔辛基污水厂)	西班牙	中国(GB21900-2008)	
								表 2	表 3
4.0	2.0	0.5	2.0	0.1	0.5	2.0	3.0	0.5	0.3

### (9) 总锌

国家《电镀污染物排放标准》(GB 21900-2008) 表 2 标准中总锌的排放限值为 1.5 mg/L, 表 3 标准(特别排放限值)为 1.0 mg/L。

对珠三角区, 本标准对总锌的排放限值采用了《电镀污染物排放标准》(GB 21900-2008) 表 3 标准, 即现有企业和新建企业的总锌排放均执行特别排放限值 1.0 mg/L; 对非珠三角区, 本标准对总锌的排放限值采用了《电镀污染物排放标准》(GB 21900-2008) 中表 2 和表 3 标准, 即现有企业的总锌排放执行 1.5 mg/L, 新建企业执行特别排放限值 1.0 mg/L。

我国和欧盟部分地区对总锌的现行排放限值可参见下表:

**表 4-9 我国和欧盟部分地区对总锌的现行排放限值 (单位: mg/L)**

比利时	法国(地表水体)	德国	英国	意大利(地表水体)	荷兰	芬兰(赫尔辛基污水厂)	西班牙	中国(GB21900-2008)	
								表 2	表 3
7.0	5.0	2.0	5.0	0.5	0.5	3.0	0.5	1.5	1.0

### (10) 总铁

国家《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）表 2 标准中总铁的排放限值为 3.0 mg/L，表 3 标准（特别排放限值）为 2.0 mg/L。

对珠三角区，本标准对总铁的排放限值采用了《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）表 3 标准，即现有企业和新建企业的总铁排放均执行特别排放限值 2.0 mg/L；对非珠三角区，本标准对总铁的排放限值采用了《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）中表 2 和表 3 标准，即现有企业的总铁排放执行 3.0 mg/L，新建企业执行特别排放限值 2.0 mg/L。

我国和欧盟部分地区对总铁的现行排放限值可参见下表：

**表 4-10 我国和欧盟部分地区对总铁的现行排放限值（单位：mg/L）**

比利时	法国（地表水体）	德国	意大利（地表水体）	西班牙	中国（GB21900-2008）	
					表 2	表 3
20.0	5.0	3.0	2.0	5.0	3.0	2.0

### （11）总铝

国家《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）表 2 标准中总铝的排放限值为 3.0 mg/L，表 3 标准（特别排放限值）为 2.0 mg/L。

对珠三角区，本标准对总铝的排放限值采用了《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）表 3 标准，即现有企业和新建企业的总铝排放均执行特别排放限值 2.0 mg/L；对非珠三角区，本标准对总铝的排放限值采用了《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）中表 2 和表 3 标准，即现有企业的总铝排放执行 3.0 mg/L，新建企业执行特别排放限值 2.0 mg/L。

我国和欧盟部分地区对总铝的现行排放限值可参见下表：

**表 4-11 我国和欧盟部分地区对总铝的现行排放限值（单位：mg/L）**

比利时	法国（地表水体）	德国	意大利（地表水体）	西班牙	中国（GB21900-2008）	
					表 2	表 3
10.0	5.0	3.0	1.0	20.0	3.0	2.0

### 4.3.2 非金属类污染物排放限值的确定

本标准非金属类污染物排放浓度限值是在对比分析国家《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）及广东省《水污染物排放限值》（DB44 26-2001），并结合广东省电镀企业污染防治技术及管理水平实际现状，最终确定的。

非金属污染物 9 项：pH 值、悬浮物、COD、氨氮、总氮、总磷、石油类、氟化物、总氰化物。

### (1) pH

国家《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）及广东省《水污染物排放限值》（DB44 26-2001）中 pH 排放限值均为 6-9。根据电镀废水处理的实际情况，要满足达标排放，本标准确定的 pH 排放限值也均为 6~9。

### (2) 悬浮物

国家《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）表 2 标准中悬浮物的排放限值为 50 mg/L，表 3 标准（特别排放限值）为 30 mg/L。

对珠三角区，本标准对悬浮物的排放限值采用了《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）表 3 标准，即现有企业和新建企业的悬浮物排放均执行特别排放限值 30 mg/L；对非珠三角区，本标准对悬浮物的排放限值采用了《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）中表 2 和表 3 标准，即现有企业的悬浮物排放执行 50 mg/L，新建企业执行特别排放限值 30 mg/L。

我国和欧美部分国家对悬浮物的现行排放限值可参见下表：

**表 4-12 我国和欧盟部分地区对悬浮物的现行排放限值（单位：mg/L）**

美国 (TSS 日均值)	英国泰晤士河流域 (公共污水系统)	中国 (GB21900-2008)	
		表 2	表 3
20	50	50	30

### (3) COD

国家《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）表 2 标准中 COD 的排放限值为 80 mg/L，表 3 标准（特别排放限值）为 50 mg/L，广东省《水污染物排放限值》（DB44 26-2001）第二时段一级排放标准为 90 mg/L。由于电镀废水中的有机污染物多为有机添加剂，COD 浓度不高，成分复杂，可生化性较差，常规的处理方法难以达到处理要求；且我省电镀企业普遍已实施了 RO 反渗透中水回用设施，废水经膜处理后，盐分和 COD 浓度累积不利于生化处理。所以 COD 的排放在短时间内较难适应特别排放限值的要求。

本标准对 COD 排放限值进行了适当调整。即珠三角区现有企业的 COD 排放执行 80 mg/L，新建企业执行特别排放限值 50 mg/L；非珠三角区现有企业和新建企业的 COD 均排放执行 80 mg/L。

我国和欧盟部分地区对 COD 的现行排放限值可参见下表：

**表 4-13 我国和欧盟部分地区对 COD 的现行排放限值（单位：mg/L）**

比利时	法国（地表水体）	德国	意大利（地表水体）	中国（GB21900-2008）	
				表 2	表 3
300	150	400	160	80	50

#### （4）氨氮

国家《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）表 2 标准中氨氮的排放限值为 15 mg/L，表 3 标准（特别排放限值）为 8 mg/L，广东省《水污染物排放限值》（DB44 26-2001）第二时段一级排放标准为 10 mg/L。电镀废水中的氨氮主要源于电镀过程中使用氨水、铵盐等添加剂。去除氨氮的主要方法有物理法、化学法和生物法等。电镀废水去除氨氮的常用方法有折点加氯法和生物硝化法，采用“A<sup>2</sup>/O（厌氧-缺氧-好氧）+MBR 膜分离”工艺的电镀企业，氨氮出水浓度可在 15 mg/L 以下；对于部分生物硝化效果不理想，出水未能达标的电镀企业，可在生化系统出水后增加投加氯气或次氯酸钠的装置，将氨氮氧化为氮气保证出水达标。

本标准对氨氮排放限值进行了适当调整。即珠三角区现有企业的氨氮排放执行 15mg/L，新建企业执行特别排放限值 8 mg/L；非珠三角区现有企业的氨氮排放执行 15 mg/L，新建企业执行特别排放限值 15mg/L。

#### （5）总氮

国家《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）表 2 标准中总氮的排放限值为 20 mg/L，表 3 标准（特别排放限值）为 15 mg/L，广东省《水污染物排放限值》（DB44 26-2001）对总氮无要求。电镀废水中的氨氮、总氮来源于电镀过程中使用氨水、铵盐、硝酸、硝酸盐等添加剂。去除总氮，特别是硝态氮，目前只有生物脱氮技术比较可行，但由于脱氮效率的提高需要加大混合液回流比，混合液含有的溶解氧会使得反硝化池难以保持理想的缺氧状态；同时电镀

废水中缺少反硝化菌可有效利用的碳源，导致脱氮率很难达到 80%以上，较难保证总氮的稳定达标排放。

本标准对总氮排放限值的执行时间进行了适当调整。即珠三角区现有企业的总氮排放执行 20 mg/L，新建企业执行特别排放限值 15 mg/L；非珠三角区现有企业和新建企业的总氮均排放执行 20 mg/L。

## **(6) 总磷**

国家《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）表 2 标准中总磷的排放限值为 1.0 mg/L，表 3 标准（特别排放限值）为 0.5 mg/L，广东省《水污染物排放限值》（DB44 26-2001）对总磷无要求。总磷包括正磷酸盐，缩合磷酸盐（焦磷酸盐、偏磷酸盐和多磷酸盐）和有机结合的磷（如磷脂等）。由于电镀废水可生化性差、脱氮要求高都限制了生化系统污泥的排放量，因此生物除磷较难适用于电镀废水总磷的去除；而对于传统的化学除磷仅对电镀废水中正磷酸盐的去除较为有效，其它形式的磷酸盐（如焦磷酸盐镀铜废水）难以生成沉淀，较难保证总磷的稳定达标排放。

本标准对总磷排放限值进行了适当调整。即珠三角区现有企业的总磷排放执行 1.0 mg/L，新建企业执行特别排放限值 0.5 mg/L；非珠三角区现有企业和新建企业的总磷均排放执行 1.0 mg/L。

## **(7) 石油类**

国家《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）表 2 标准中悬浮物的排放限值为 3.0 mg/L，表 3 标准（特别排放限值）为 2.0 mg/L。广东省《水污染物排放限值》（DB44 26-2001）第二时段一级排放标准为 5.0 mg/L。

对珠三角区，本标准对石油类的排放限值采用了《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）表 3 标准，即现有企业和新建企业的石油类排放均执行特别排放限值 2.0 mg/L；对非珠三角区，本标准对石油类的排放限值采用了《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）中表 2 和表 3 标准，即现有企业石油类排放执行 3.0 mg/L，新建企业执行特别排放限值 2.0 mg/L。

## **(8) 氟化物**

国家《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）及广东省《水污染物排放限值》（DB44 26-2001）中氟化物值排放限值均为 10 mg/L。根据电镀废水处理的实际情况，要满足达标排放，本标准确定的氟化物排放限值也均为 10 mg/L。

我国和欧盟部分地区对氟化物的现行排放限值可参见下表：

**表 4-14 我国和欧盟部分地区对氟化物的现行排放限值（单位：mg/L）**

比利时	法国（地表水体）	德国	意大利（地表水体）	西班牙	中国（GB21900-2008）	
					表 2	表 3
10.0	15.0	50	6.0	12	10	10

### （9）氰化物

国家《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）表 2 标准中氰化物的排放限值为 0.3 mg/L，表 3 标准（特别排放限值）为 0.2 mg/L。广东省《水污染物排放限值》（DB44 26-2001）第二时段一级排放标准为 0.3 mg/L。

对珠三角区，本标准对氰化物的排放限值采用了《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）表 3 标准，即现有企业和新建企业的氰化物排放均执行特别排放限值 0.2 mg/L；对非珠三角区，本标准对氰化物的排放限值采用了《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008）中表 2 和表 3 标准，即现有企业氰化物排放执行 0.3 mg/L，新建企业执行特别排放限值 0.2 mg/L。

我国和欧盟部分地区对氰化物的现行排放限值可参见下表：

**表 4-15 我国和欧盟部分地区对氰化物的现行排放限值（单位：mg/L）**

比利时	法国（地表水体）	德国	意大利（地表水体）	荷兰	芬兰	西班牙	中国 GB21900-2008	
							表 2	表 3
2.0	0.1	0.2	0.5	0.2	0.5	1.0	0.3	0.2

### 4.3.3 单位产品基准排水量的确定

规定单位产品基准排水量（L/m<sup>2</sup>，每平方米电镀镀件镀层的排水量）可达到控制排污总量的目的，防止企业对电镀水污染物通过稀释处理满足浓度达标的行为。

目前，国外电镀 1m<sup>2</sup> 的镀件用水量约为 80L，我国平均用水量为 820L/m<sup>2</sup>，最低用水量为 300L/m<sup>2</sup>，是国外的 4~10 倍之多。《清洁生产标准 电镀行业》（HJ/T314-2006）中也提出了电镀行业（综合电镀类）的新鲜水用量为：一级

$\leq 100\text{L}/\text{m}^2$  (国际清洁生产先进水平); 二级 $\leq 300\text{L}/\text{m}^2$  (国内清洁生产先进水平); 三级 $\leq 500\text{L}/\text{m}^2$  (国内清洁生产基本水平)。其中, 新鲜水用量是指消耗的新鲜水量与全厂产成品总面积之比。而消耗的新鲜水量包括了电镀前处理和清洗用水量。国家标准《电镀废水处理设计规范》也规定了不同清洗方式的允许排水量, 具体为: 回收清洗:  $100\text{L}/\text{m}^2$  镀件; 逆流清洗:  $50$  (连续)  $\text{L}/\text{m}^2$  镀件;  $30$  (间隙)  $\text{L}/\text{m}^2$  镀件; 反喷洗清洗:  $10\text{L}/\text{m}^2$  镀件。

本标准规定镀件单位面积的基准排水量为:

(1) 珠三角区: 现有企业与新建企业: 单层镀  $100\text{L}/\text{m}^2$  镀件镀层, 多层镀  $250\text{L}/\text{m}^2$  镀件镀层;

(2) 非珠三角区: 现有企业: 单层镀  $200\text{L}/\text{m}^2$  镀件镀层, 多层镀  $500\text{L}/\text{m}^2$  镀件镀层; 新建企业: 单层镀  $100\text{L}/\text{m}^2$  镀件镀层, 多层镀  $250\text{L}/\text{m}^2$  镀件镀层。

根据征求意见的情况, 本标准对单位产品基准排水量作了注释说明, 即单位产品基准排水量仅适用于专业电镀企业, 其他含电镀工序企业单位产品基准排水量可参照相关行业标准和环境影响评价批复执行。

## 4.4 技术管理规定的说明

广东省中小型电镀企业较多, 生产工艺与污染防治水平不高, 普遍存在资源利用率不高、单位产品水耗高等粗放经营的特点。因此, 我省的电镀企业必须从清洁生产做起, 加强源头削减污染, 并作到全过程控制; 必须依靠工艺与技术的进步, 加强科学管理, 不断提高清洁生产水平, 走上资源消耗低、环境污染少、经济效益高的可持续发展道路。电镀行业清洁生产的目标是通过源头削减和循环利用, 达到节能、降耗、减污和增收的目的。其主要措施为:

(1) 在电镀企业大力推行清洁生产工艺, 向低毒、低浓度、常温、高电流效率发展, 采用对环境无害或少害的材料和工艺, 来替代传统电镀过程中使用的有毒有害的重污染化学品, 如铅、镉、汞和六价铬等, 从而使电镀过程不产生或少产生有害废物, 是开发清洁生产工艺技术的主要方向。如: 采用不含螯合剂的工艺溶液; 用水基清洗剂代替溶剂脱脂; 酸性盐代替酸弱腐蚀; 大力推广无氰电镀(酸性氯化物镀锌或碱性锌酸盐镀锌替代氰化镀锌、硫酸盐镀铜及碱性铜替代氰化镀铜、预镀镍替代氰化镀铜作预镀层); 三价铬替代六价铬; 锌

镍、锌钴、锌锡合金代镉；镍合金代替镀硬铬；导电炭黑代替化学镀铜；低温、低浓度稀土元素添加剂镀铬等。

(2) 清洁的电镀生产过程控制。如通过采用去离子水配制溶液和清洗镀件、酸性电镀液采用连续过滤、及时维护、调整溶液、定期去除溶液中的杂质和减少外来杂质带入溶液等办法延长工艺溶液的使用寿命；通过工艺槽之间加设挡液板、延长镀件出槽滴液时间、控制工艺溶液浓度在低限范围、适当提高镀液温度，降低溶液表面张力、设计镀件合理的装挂位置，使镀件盲孔朝下，充分排液、镀槽上方加气吹装置去除带出液以及增加带出液回收等办法减少工艺溶液的带出量；通过采用搅拌清洗、喷淋清洗或多级逆流清洗，提高清洗效率、控制用水量和清洗水回用等办法减少清洗水用量。

(3) 循环利用与资源化。电镀生产中可做到资源回收、循环利用的是清洗水的循环利用和有价值金属的回收使用。要做到一水多用、分质使用和净水复用。要做到清洗水的循环利用，关键是要采用高效清洁技术，减少清洗水用量。如多级逆流清洗、水量的控制、减少带出液的技术等，使回收处理设施的投资规模减小，并降低运行费用。

加强废工艺溶液的复用、回收与利用。生产中用的碱除油液或酸洗液当失效废弃时，还可用于废水处理中调节 pH 值，如碱洗溶液可用于废水处理中化学沉淀段的调节 pH 值；酸洗废液可用作六价铬废水还原处理的调节 pH 值。印制电路板蚀刻废液中含有大量的铜（150 g/L 以上），必须回收，以避免资源的浪费和环境的污染。

因此，在本标准的编制过程中，将电镀行业清洁生产的技术要求与技术进步等内容充实到本标准中，从国家的层面上，做到技术法规与技术要求的一致性和完整性，同时，也体现了标准的严肃性。

## 4.5 监测说明

电镀企业（含电镀专业园区）应对含一类污染物的废水进行分类收集、单独处理，并在处理设施后设置相应的监控点和永久性排污口标志。

新建设施应按照《污染源自动监控管理办法》的规定，安装污染物排放自动监控设备，并与环保部门的监控中心联网，并保证设备正常运行。各地现有企

业安装污染物排放自动监控设备的要求，可参照国家或省级环境保护行政主管部门的有关规定。

对企业污染物排放情况进行监测的频次、采样时间等要求，按国家有关污染源监测技术规范的规定执行。

镀件镀层面积的核定，以法定报表为依据。

企业应按照有关法律和《环境监测管理办法》的规定，对排污状况进行监测，并保存原始监测记录。

对于水污染物浓度的监测方法标准，在国家《电镀污染物排放标准》（GB21900-2008）的基础上，更新并补充了《水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法》、《水质 氨氮的测定 连续流动-水杨酸分光光度法》等 19 项新发布的测定方法标准。具体对企业排放水污染物浓度的测定见表 4-16 所列的方法标准。

**表 4-16 水污染物浓度测定方法标准**

序号	污染物项目	方法标准名称	方法标准编号
1	总铬	水质 总铬的测定 高锰酸钾氧化-二苯碳酰二肼分光光度法	GB/T 7466
2	六价铬	水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法	GB/T 7467
3	总镍	水质 镍的测定 丁二酮肟分光光度法	GB/T 11910
		水质 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法	GB/T 11912
4	总镉	水质 镉的测定 双硫脲分光光度法	GB/T 7471
		水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法	GB/T 7475
5	总银	水质 银的测定 火焰原子吸收分光光度法	GB/T 11907
		水质 银的测定 镉试剂 2B 分光光度法	HJ 490
6	总铅	水质 铅的测定 双硫脲分光光度法	GB/T 7470
		水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法	GB/T 7475
7	总汞	水质 汞的测定 冷原子吸收分光光度法	HJ 597
		水质 汞的测定 双硫脲分光光度法	GB/T 7469
		水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法	HJ 694—2014
8	总铜	水质 铜的测定 2, 9-二甲基-1, 10 菲啰啉分光光度法	HJ 486
		水质 铜的测定 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法	HJ 485
		水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法	GB/T 7475
9	总锌	水质 锌的测定 双硫脲分光光度法	GB/T 7472

		水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法	GB/T 7475
10	总铁	水质 铁、锰的测定 火焰原子吸收分光光度法	GB/T 11911
		水质铁的测定 邻菲罗啉分光光度法（试行）	HJ/T 345
11	总铝	水质 铝的测定 间接火焰原子吸收法	见附录 A
		水质 铝的测定 电感耦合等离子体发射光谱法	见附录 B
12	pH 值	水质 pH 值的测定 玻璃电极法	GB/T 6920
13	悬浮物	水质 悬浮物的测定 重量法	GB/T 11901
14	化学需氧量	水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法	GB/T 11914
		水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法	HJ/T 399
15	氨氮	水质 氨氮的测定 蒸馏和滴定法	HJ 537
		水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法	GB/T 7479
		水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法	HJ 536
		水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法	HJ/T 195
		水质 氨氮的测定 连续流动-水杨酸分光光度法	HJ 665
		水质 氨氮的测定 流动注射-水杨酸分光光度法	HJ 666
16	总氮	水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法	HJ/T199
		水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法	HJ 636
		水质 总氮的测定 连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法	HJ 667
		水质 总氮的测定 流动注射-盐酸萘乙二胺分光光度法	HJ 668
17	总磷	水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法	GB/T 11894
		水质 磷酸盐和总磷的测定 连续流动-钼酸铵分光光度法	HJ 670
		水质 总磷的测定 流动注射-钼酸铵分光光度法	HJ 671
18	石油类	水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法	HJ 637
19	氟化物	水质 氟化物的测定 氟试剂分光光度法	HJ 488
		水质 氟化物的测定 离子选择电极法	GB/T 7484
		水质无机阴离子的测定 离子色谱法	HJ/T 84
20	总氰化物	水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法	HJ 484
		水质 氰化物的测定 真空检测管-电子比色法	HJ 659
说明：1.测定暂无适用方法标准的污染物项目，使用附录所列方法，待国家发布相应的方法标准并实施后，停止使用。			

## 5. 标准的技术可行性分析

### 5.1 电镀废水处理技术企业调研

编制组于 2014 年 2 月-4 月期间在全省范围内进行了广泛的电镀企业问卷调查。问卷调查涉及的内容包括企业的基本情况、电镀生产工艺情况、电镀废水处理工艺情况和废水污染物处理达标难易情况等。

本次调研回收问卷约 180 份，约占到了全省电镀企业的 11%。调研企业中，专业电镀约占到了 55%，配套电镀 45%。调研企业所涉及的行业有五金卫浴、首饰服饰、电子电器、印制线路板、机械制造等。调研企业中，全自动电镀生产线、半自动电镀生产线和手动电镀生产线的比例分别占到了 47%、37% 和 16%，镀液自动检测与控制装置配备率在 50% 以上的企业仅占到了 28%，无配备的企业将近一半，约 48%。另外，通过调研得出，我省电镀企业所涉及到的最多的镀种是镀铜、镀镍、镀铬，具体调研企业镀种分布情况可见下图。

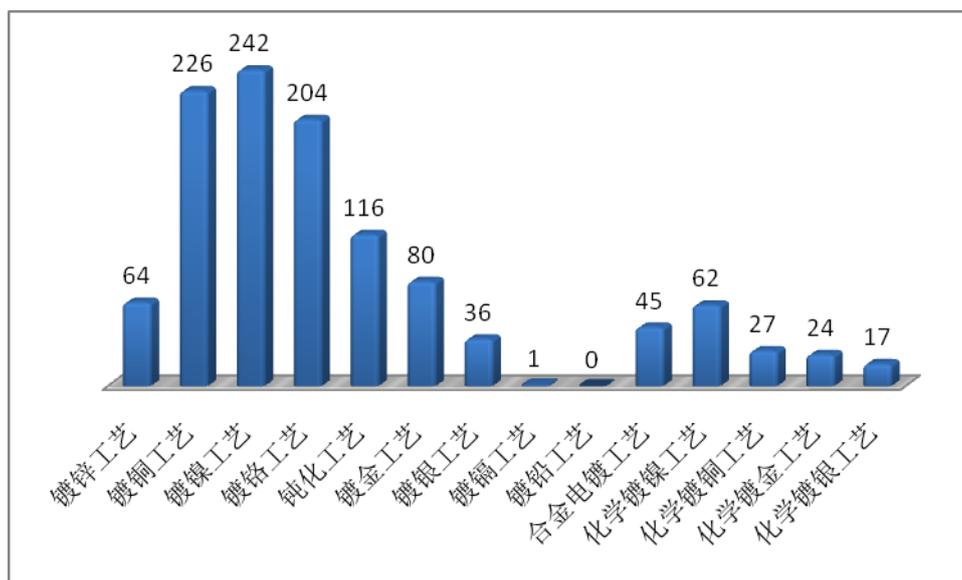


图 5-1 广东省电镀行业镀种部分示意图

本次调研对电镀生产工艺情况调研统计了前处理除油工艺、镀锌工艺、镀铜工艺、镀镍工艺、镀铬工艺、钝化工艺、镀金工艺、镀银工艺、镀锡工艺、镀铅工艺、合金代锡、合金代铬、合金代铅、合金无氟、化学镀镍、化学镀铜、化学镀金、化学镀银以及其他电镀替代技术等 18 项。其中前处理除油工艺、镀锌工艺、镀铜工艺、镀镍工艺、镀铬工艺等分布情况可见下图。

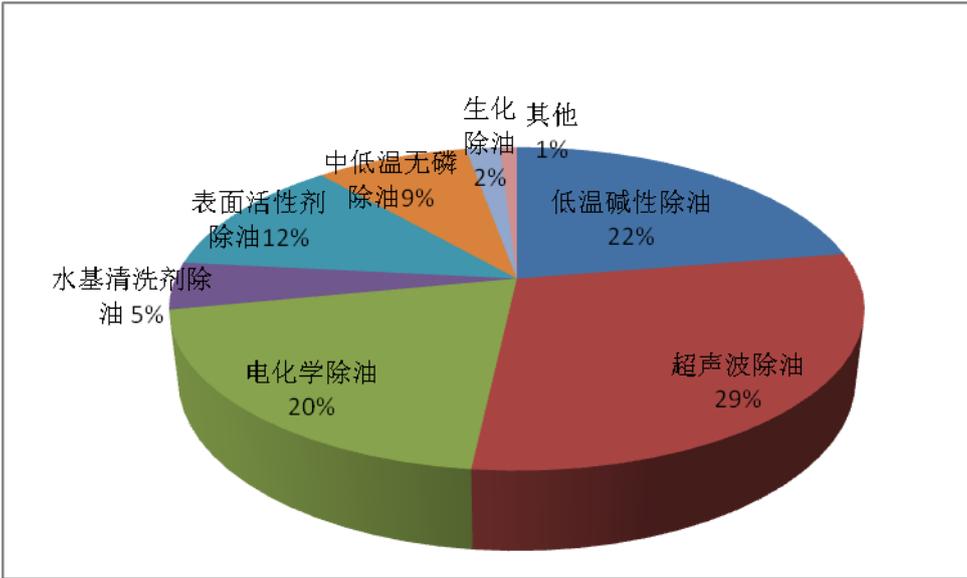


图 5-2 广东省电镀企业前处理除油工艺分布情况图

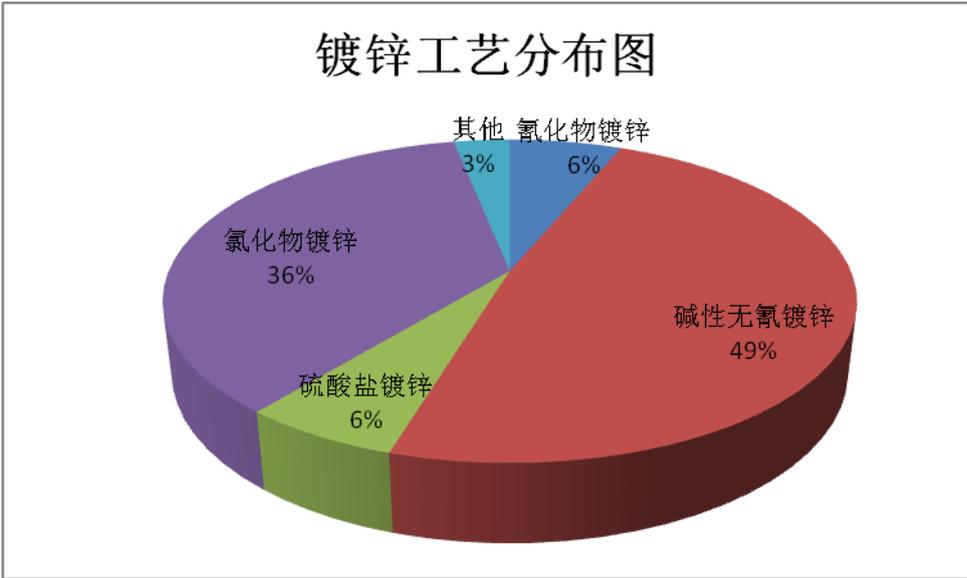


图 5-3 广东省电镀企业镀锌工艺分布情况图

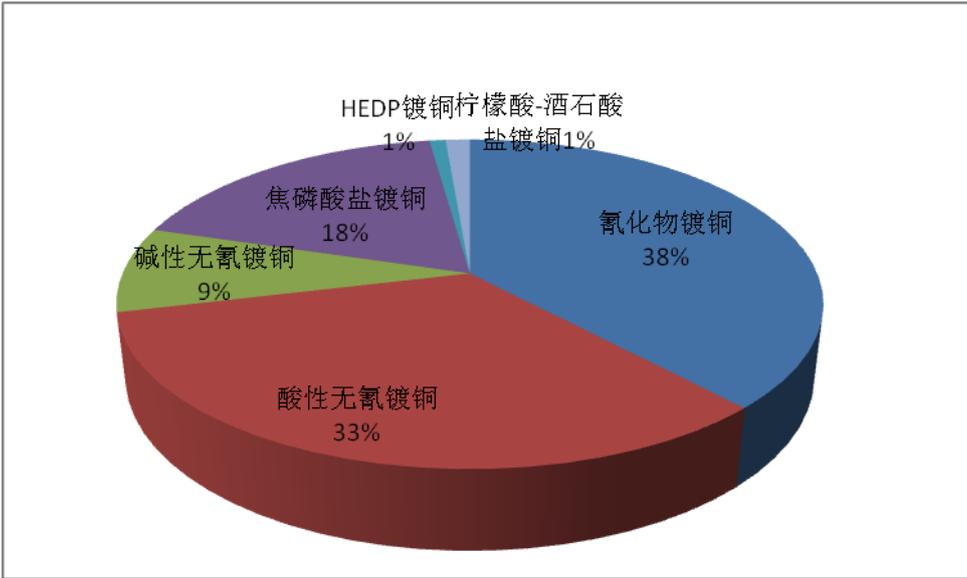


图 5-4 广东省电镀企业镀铜工艺分布情况图

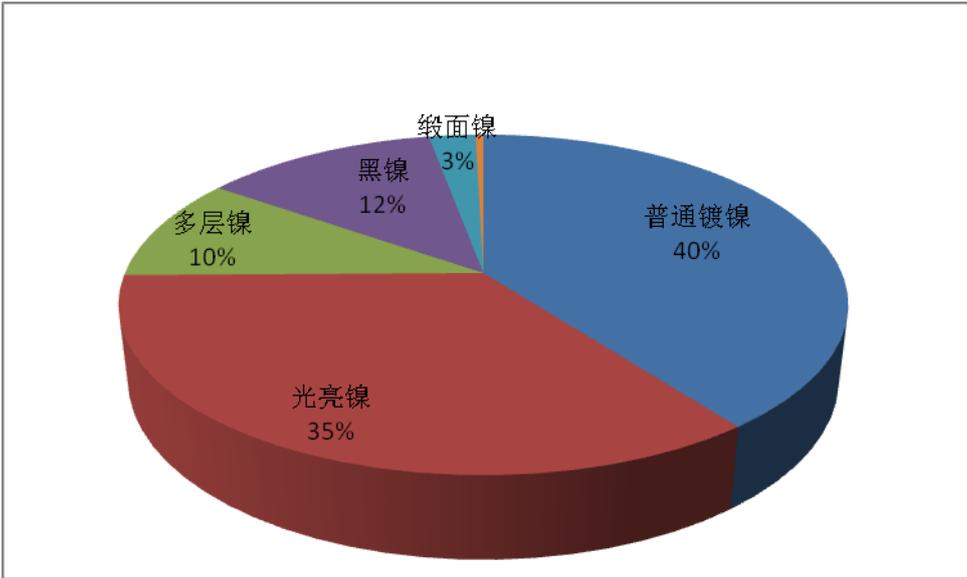


图 5-5 广东省电镀企业镀镍工艺分布情况图

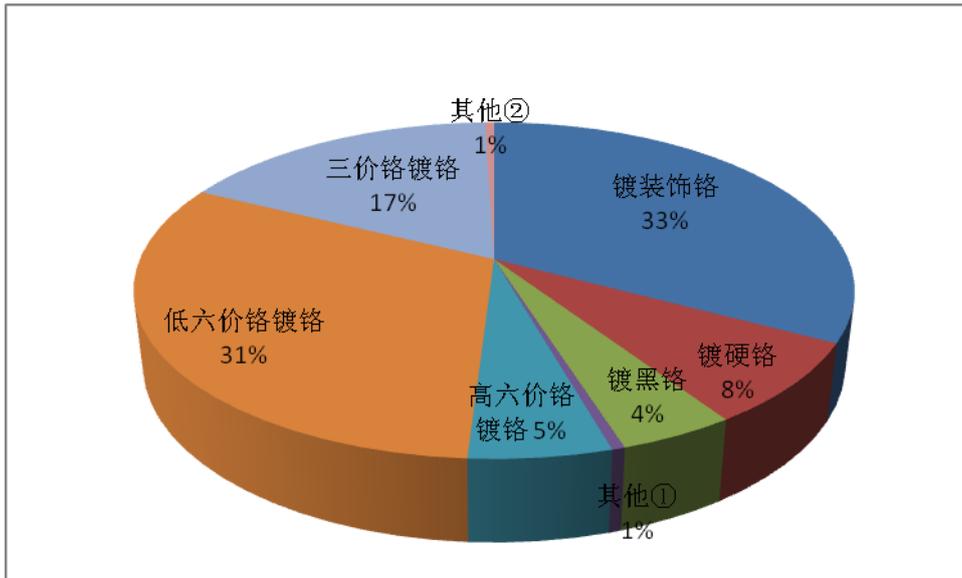


图 5-6 广东省电镀企业镀铬工艺分布情况图

本次调研对电镀废水处理工艺情况调研统计了各类废水的处理工艺情况。其中含氰废水处理工艺、含铬废水处理工艺、含镍废水处理工艺、含铜废水处理工艺、综合废水处理工艺等分布情况可见下图。

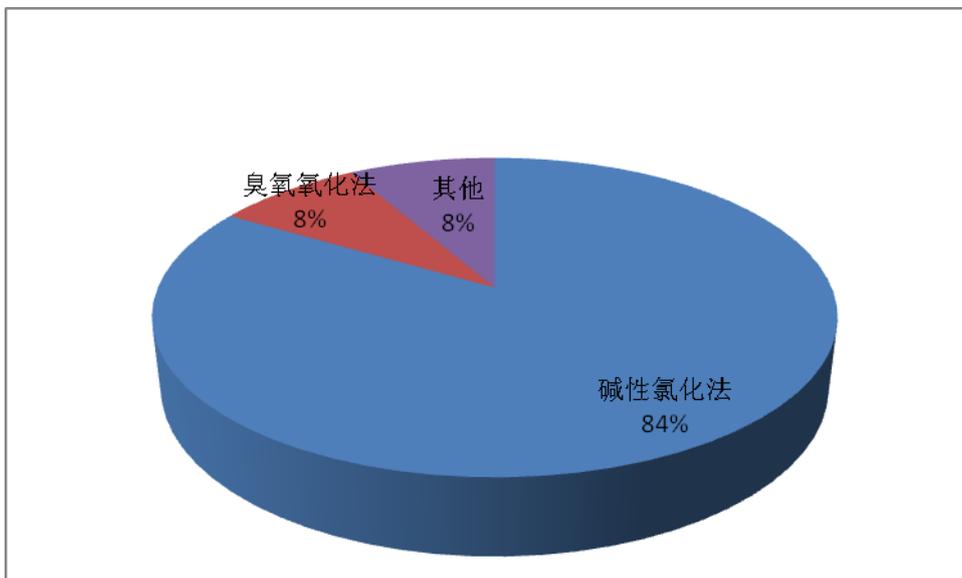


图 5-7 广东省电镀企业含氰废水处理工艺分布情况图

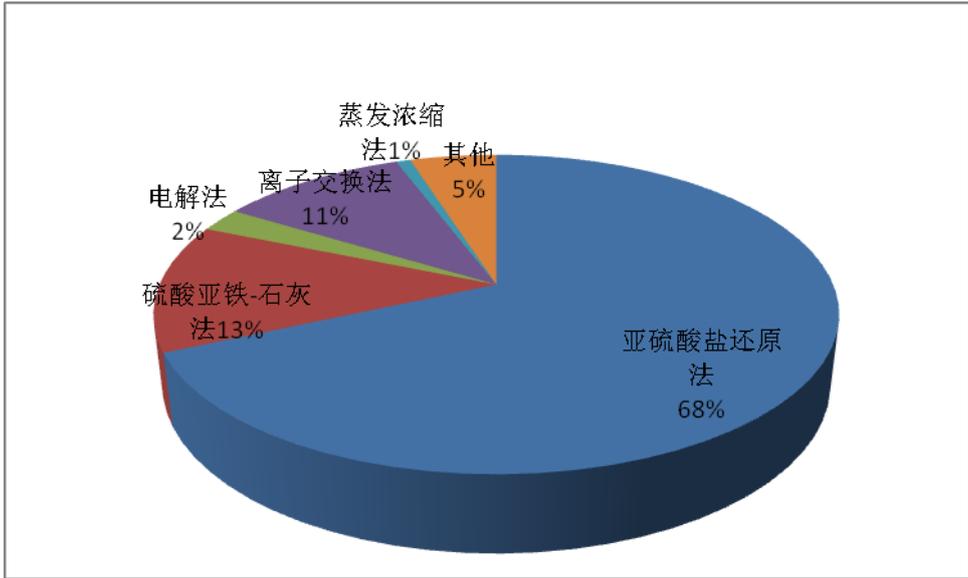


图 5-8 广东省电镀企业含铬废水处理工艺分布情况图

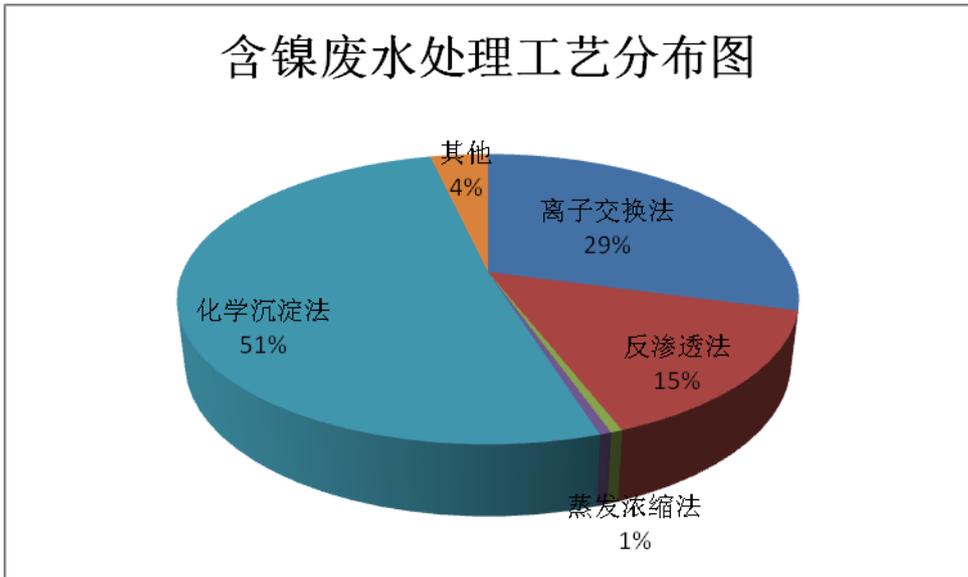


图 5-9 广东省电镀企业含镍废水处理工艺分布情况图

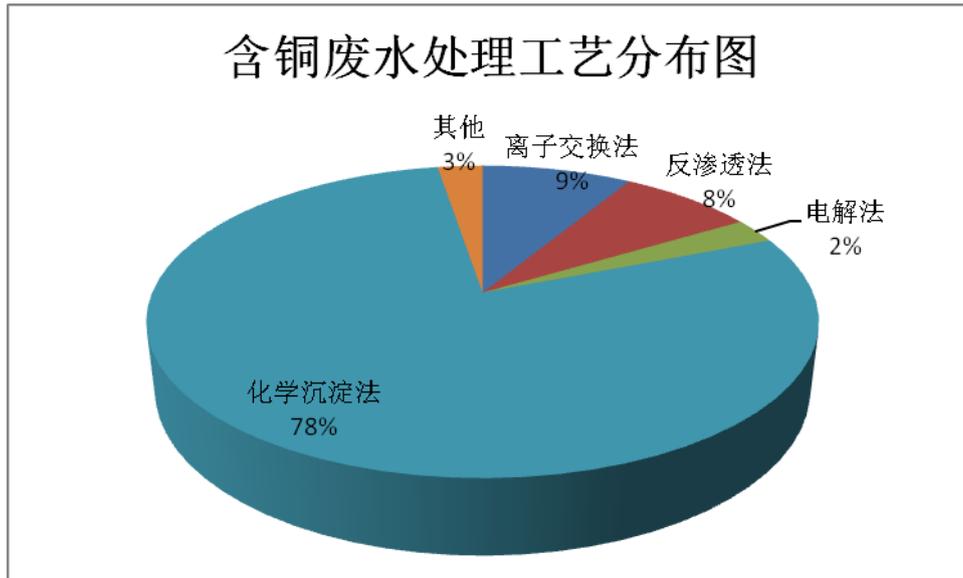


图 5-10 广东省电镀企业含铜废水处理工艺分布情况图

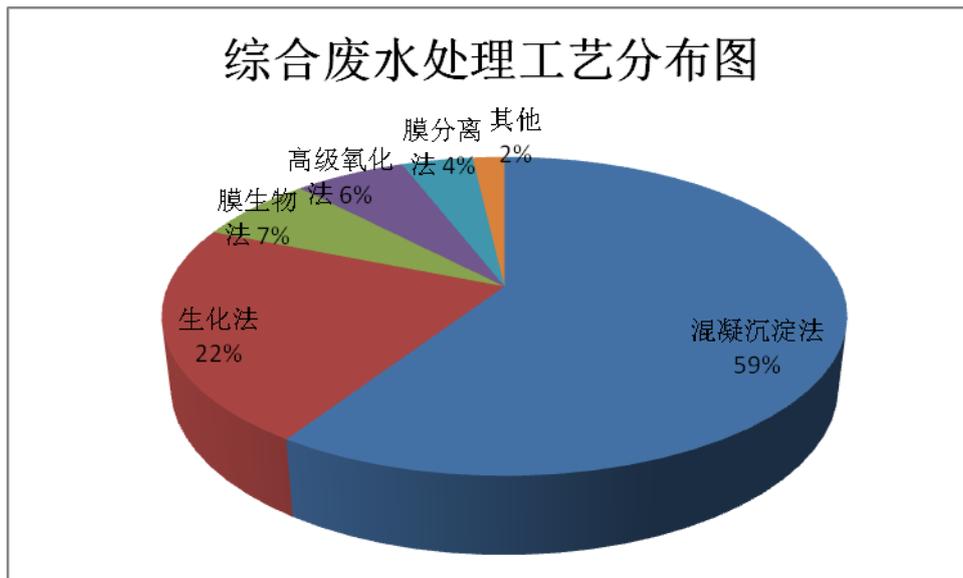


图 5-11 广东省电镀企业综合废水处理工艺分布情况图

本次调研对废水污染物处理达标难易情况作了调研、统计，共涉及总铬、六价铬、总镍等 20 项指标。其中企业反映较难达标的污染物指标分别有总铬、总镍、总铜、COD、氨氮、总氮、总磷，其反映比例均占到了 30%以上。其中反映最难的是总镍，反映比例占到了 57%，其次是总氮与总磷，反映比例分别占到了 52%、43%。从下表可以看出，反映较难达标的前 6 项污染物指标分别是总镍、总氮、总磷、氨氮、COD、总铜。

表 5-1 废物污染物处理达标难易情况统计表

序号	污染物指标	反映较难达标的企业比例 (%)
1	总镍	57
2	总氮	52
3	总磷	43
4	氨氮	37
5	COD	34
6	总铜	32
7	总铬	32
8	石油类	23
9	六价铬	21
10	总铅	20
11	总汞	17
12	总锌	17
13	总镉	16
14	总银	16
15	总氰化物	16
16	氟化物	14
17	总铝	13
18	总铁	11
19	悬浮物	8
20	pH 值	5

## 5.2 标准的技术可行性分析

按照重点控制对健康和生态有重要影响的有毒有害物质（如第一类污染物）和国家实行总量控制的污染物（如 COD、总磷、总氮等）以及本行业特殊的污染物（如重金属离子）的原则，参照国家《电镀污染物排放标准》（GB 21900-2008），本标准共选择了 20 项污染物作为水污染控制项目，其中金属污染物 11 项，非金属污染物 9 项，具体为：总铬、六价铬、总镍、总镉、总银、总铅、总汞、总铜、总锌、总铁、总铝、pH 值、悬浮物、COD、氨氮、总氮、总磷、石油类、氟化物、总氰化物等。

## (1) 总铬与六价铬

含铬废水中铬的化合物常见价态有三价和六价，而随着 pH 值的不同，六价铬以  $\text{CrO}_4^{2-}$ ， $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  两种阴离子形式存在。主要来源于镀铬、镀锌的铬酸盐钝化，塑料电镀的粗化工艺、镀银和铝氧化的前处理和后处理等。

常见的含铬废水处理方法有化学处理法、离子交换法、电解处理法、活性炭吸附处理法、生化处理法和膜分离法等，目前使用较为广泛的是化学还原处理法。

按照一类污染物必须在车间或生产设施废水排放口达标(不允许稀释混排)的要求，含铬废水需单独处理，常规工艺为将废水 pH 值调整为 2~3 后投加还原剂，待废水 ORP 下降到一定范围后即可认定六价铬基本完全去除，然后加碱将废水 pH 值调整为 8 左右后经过混凝沉淀，即可将出水六价铬含量降至 0.1mg/L 以下、总铬含量降至 0.5 mg/L 以下。对于某些的电镀企业或园区，由于进水较为复杂，ORP 范围会随着进水的不同而有波动，但只要强化管理，加强监测，及时发现问题并调整运行参数就可以保证出水的稳定达标。因此，当前控制总铬和六价铬的技术是可行的。

## (2) 总镍

常用的镀镍工艺有电镀镍和化学镀镍，电镀镍废水成分相对简单，处理方法也比较简单，调碱后直接通过混凝沉淀即可有较好的处理效果；化学镀镍废水成分复杂，特别是含有络合剂、螯合剂等物质，需根据废水浓度、络合物种类选取合适的破络剂破络、沉淀并配合重金属捕集剂等系列手段，否则难以取得良好的处理效果。

现有电镀企业或园区一般没有将电镀镍废水和化学镀镍废水分流，废水中含有络合剂、螯合剂等物质对目前主要处理工艺如化学沉淀法和离子交换法等处理效果均造成了较大的影响，使得含镍废水难以稳定地处理至 0.1 mg/L 以下。经调研，我省部分电镀企业废水处理设施提标改造后，其排放废水中总镍浓度基本处于 0.3-0.5 mg/L 的范围，因此，将现有电镀企业总镍浓度控制在 0.3 mg/L 水平的技术基本可行。

对于新建电镀企业，有条件将电镀镍废水和化学镀镍废水分流，电镀镍废水直接通过化学沉淀，化学镀镍废水则完全破络后通过化学沉淀，将废水总镍

浓度降到 0.3-0.5 mg/L 的范围，然后通过离子交换法将总镍降到 0.1 mg/L 以下。因此，将新建电镀企业总镍浓度控制在 0.1 mg/L 水平的技术基本可行。

### **(3) 总镉、总铅与总汞**

一类污染物一般需要单独处理，在良好的管理下，碱沉处理工艺即可将以上重金属出水浓度控制在标准水平（甚至是特别排放限值），因此当前控制总镉、总铅和总汞的技术是可行的。

### **(4) 总铜**

电镀行业中，应用较多的有氰化镀铜、硫酸盐镀铜、焦磷酸盐镀铜和无氰镀铜几种工艺，而除了镀件要求的电镀铜外，镀铜层常作为镀镍、镀锡、镀铬、镀银、镀金的底层。除了氰化镀铜废水分流外，其余的废水一般都是混合处理，因此含铜废水通常含有络合剂、螯合剂等物质。

现有电镀企业常用的含铜废水处理工艺为直接调整 pH 后混凝沉淀，以硫酸盐镀铜废水为主的含铜废水可以取得良好的去除效果，总铜浓度基本处于 0.3-0.5 mg/L 的范围；但络合铜比例或进水水质波动较大的含铜废水，由于工艺设计上专门的破络措施，可能导致出水总铜浓度超标。对于这种电镀企业，在提标改造时如有针对性地选取合适的破络剂、重金属捕集剂或在沉淀出水后增加离子交换作水质把关保障用，可以保证总铜浓度处理至 0.3 mg/L 以下。因此，将总铜浓度控制在 0.3-0.4 mg/L 水平的技术基本可行。

### **(5) 总银**

银是贵重而稀少的金属元素，电镀企业基于生产成本上的考虑一般会对废水中的银进行回收处理，常见的回收工艺有沉淀法、电解法、还原取代法、离子交换法和吸附法等，经这些方法处理后的含银废水，总银含量基本可以达到 0.1 mg/L；特别是离子交换法，用该法处理银的浓度为 1.5mg/L 的电镀漂洗水时，银可被完全回收。对于含痕量银的二级处理水，用阳离子交换树脂可达 80%左右的银的去除率，若用阴阳离子混合离子交换树脂银的去除率可高达 91.7%。因此，将总银浓度控制在 0.1-0.3 mg/L 的水平的基本可行。

### **(6) 总锌、总铁与总铝**

常规的电镀废水处理系统中一般没有去除锌、铁与铝的针对性措施，在处理

过程中铁盐与铝盐更是会作为处理药剂投加进入废水中，但只要控制好沉淀时的 pH 值在 8.5~9.0 范围内，可将出水总锌、总铁和总铝的含量降至国标表 2 甚至表 3 标准以下。因此，当前控制总锌、总铁和总铝的技术基本可行。

### **(7) pH**

在 pH 控制自动加药系统应用十分成熟、广泛的情况下，将电镀废水出水 pH 值控制在 6~9 的范围在技术上较易达到。

### **(8) 悬浮物**

设计合理，负荷取值恰当，pH 值控制范围合适，混凝剂及絮凝剂投加适量的沉淀系统，可将出水 SS 含量降至 30 mg/L 以下；对于不能满足要求的沉淀系统，可通过局部改造或在出水后增设过滤工艺保证出水 SS 达标。因此，当前控制总悬浮物的技术基本可行。

### **(9) 化学需氧量**

电镀废水中的有机物主要来自前处理对镀件进行的表面整饰、除蜡、除油、酸洗活化等过程使用的表面活性剂、助剂和清除下来的油脂，电镀过程中使用的添加剂，还有电镀后处理过程使用的助剂。这些有机物成分复杂，可生化性差，常规的处理方法难以达到处理要求。

经调研，我省部分电镀企业废水处理设施提标改造后，采用“A<sup>2</sup>/O（厌氧-缺氧-好氧）+MBR 膜分离”工艺，当进水 COD<sub>Cr</sub> 低于 500mg/L 时，其出水在 50~80mg/L 范围内；对于部分生化效果不理想，出水未能达标的电镀企业，可在生化系统出水后增加臭氧氧化、湿式氧化和 Fenton 氧化等高级氧化工艺确保出水达标。因此，对化学需氧量的控制，满足本标准的要求基本可行。

### **(10) 氨氮、总氮**

电镀废水中的氨氮、总氮来源于电镀过程中使用氨水、铵盐、硝酸、硝酸盐等添加剂。

去除氨氮的主要方法有：物理法、化学法、生物法。物理法含反渗透、蒸馏、土壤灌溉等处理技术；化学法含离子交换、氨吹脱、折点加氯、焚烧、化学沉淀、催化裂解、电渗析、电化学等处理技术；生物法含藻类养殖、生物硝化、固定化生物技术等处理技术。电镀废水去除氨氮的常用方法有折点加氯法

和生物硝化法，采用“A<sup>2</sup>/O（厌氧-缺氧-好氧）+MBR 膜分离”工艺的电镀企业，氨氮出水浓度可在 15mg/L 以下；对于部分生物硝化效果不理想，出水未能达标的电镀企业，可在生化系统出水后增加投加氯气或次氯酸钠的装置，将氨氮氧化为氮气保证出水达标。因此，对氨氮的控制，满足本标准的要求基本可行。

去除总氮，特别是硝态氮，目前只有生物脱氮技术比较可行，但由于脱氮效率的提高需要加大混合液回流比，混合液含有的溶解氧会使得反硝化池难以保持理想的缺氧状态；同时电镀废水中缺少反硝化菌可有效利用的碳源，导致脱氮率很难达到 80%以上。因此，对于电镀企业来说，如果可以改变生产工艺，提高清洁生产水平，对含氨氮较高的废水进行分流并采用氨吹脱、折点加氯、化学沉淀等方法彻底去除，将废水总氮浓度控制在 50~80mg/L，然后通过生物脱氮处理，总氮达标还是有保障的。因此，对总氮的控制，满足本标准的要求基本可行。

### **（11）总磷**

总磷包括正磷酸盐，缩合磷酸盐（焦磷酸盐、偏磷酸盐和多磷酸盐）和有机结合的磷（如磷脂等）。总磷的去除有生物除磷和化学除磷两种工艺。生物除磷主要通过排放剩余污泥实现总磷的去除，而电镀废水可生化性差、脱氮要求高都限制了生化系统污泥的排放量，因此化学除磷应作为电镀废水去除总磷的首选工艺。

由于只有正磷酸盐才能生成沉淀物，因此如电镀废水中含有其它形式的磷酸盐（如焦磷酸盐镀铜废水）应先投加氧化剂将之氧化成正磷酸盐，接着投加铁盐、钙盐或铝盐生成沉淀物，最后剩余的总磷在生化系统微生物的同化作用下得以去除，最终出水总磷浓度可以降至 0.5mg/L 以下。因此，对总磷的控制，满足本标准的要求基本可行。

### **（12）氟化物**

电镀废水氟化物主要来自电镀过程中使用的氢氟酸，用量不大。若出现氟化物超标的情况，在混凝沉淀阶段投加钙盐以生成氟化钙沉淀，可保证出水达标。因此，当前控制总氟化物技术基本可行。

### **（13）石油类**

电镀废水石油类主要来自电镀前处理工序中对镀件进行磨光、抛光加工过程中使用的抛光膏及除油过程中清除下来的油脂。

现有电镀企业对前处理废水一般进行分流处理，经预处理后的废水石油类含量可降至 2.0 mg/L 以下，当前控制石油类的技术基本可行。

#### (14) 氰化物

电镀废水氰化物主要来自氰化镀铜、碱性氰化镀金、中和和酸性镀金、银、铜锡合金、仿金镀金等含氰电镀工序，由于为剧毒物质，须单独收集、处理。

现有电镀企业一般采用碱性氯化法处理含氰废水，在控制好适当的 pH 值及氧化还原电位分别进行一级、二级破氰后，含氰废水出水氰化物的含量可降至 0.2 mg/L 以下，当前控制总氰化物的技术是可行的。

### 5.3 标准实施效益分析

本标准根据我省重金属减排的任务要求，考虑广东省电镀企业实际现状，分区域提出了科学合理的电镀水污染物控制指标 20 项，并提出了单位产品基准排水量指标以控制排污总量，通过严格要求，充分体现技术进步，引导企业发展。

该标准可促使电镀工业大力推行清洁生产，鼓励企业主动采用无毒、低毒的化学药剂和无污染或少污染的电镀新工艺，从源头控制电镀废水的产生量，减少新鲜水用量并实现水的循环利用，提高重金属资源的利用率，加强废物资源化，促使电镀企业强化污染治理的水平与效率，减少废水及各类废水污染物，特别是重金属污染物的产生量与排放量，有利于加强电镀工业污染控制，推动电镀企业整体环保水平的提升。另外，本标准的实施，将促使我省电镀企业开展制定电镀污染物的排放控制措施、漂洗用水定额、水质要求等，不断提升自身的管理水平，推动电镀工业向精细化管理转变，增加企业产品的“绿色”性，提高我省电镀企业的综合竞争能力，必将提高其经济效益。

广东省电镀企业约有现有电镀企业 1600 多家，年电镀加工生产能力 3.3 亿平方米，由此统计，本标准推动国标表 2 到表 3 的执行，通过标准控制可使电镀工业企业对铬、镍、铜等总重金属总量削减约 4 吨/年，环境效益显著。