

电镀重金属废水处理及资源化利用技术研究与实践

吴菊珍*, 闫思羽, 王 华, 邱 诚[#]

成都工业学院材料与环境工程学院, 四川 成都

收稿日期: 2025年8月18日; 录用日期: 2025年9月23日; 发布日期: 2025年10月31日

摘 要

电镀行业是重金属污染的重要来源, 电镀废水中含有镍、铬、铜等高毒性重金属离子及氰化物等复杂污染物, 且重金属络合态稳定, 常规处理难达标且产渣量大, 传统处理技术(如化学沉淀、吸附)存在处理成本高、资源浪费、二次污染风险等问题。本文围绕“达标处理-深度净化-金属回用-无渣排放”的资源化利用技术路线, 系统梳理化学还原、电絮凝、电解回收、耐污染膜、生物吸附及人工湿地等技术进展, 提出“分质分流-靶向破络-膜浓缩-电解/结晶”集成路线, 并在苏粤浙12家电镀园区示范: Cu、Ni回收率 $\geq 98\%$, 水回用率 $\geq 70\%$, 全过程无危险废渣。

关键词

电镀废水, 重金属, 金属回用, 资源化, 靶向破络

Research and Practice on Treatment and Resource Recovery Technologies for Heavy Metal Wastewater from Electroplating

Juzhen Wu*, Siyu Yan, Hua Wang, Cheng Qiu[#]

School of Materials and Environmental Engineering, Chengdu Technological University, Chengdu Sichuan

Received: August 18, 2025; accepted: September 23, 2025; published: October 31, 2025

Abstract

Electroplating is a major source of heavy metal pollution. Electroplating effluents contain highly toxic

*第一作者。

[#]通讯作者。

文章引用: 吴菊珍, 闫思羽, 王华, 邱诚. 电镀重金属废水处理及资源化利用技术研究与实践[J]. 世界生态学, 2025, 14(4): 323-329. DOI: 10.12677/ije.2025.144037

ions such as Ni, Cr and Cu together with cyanide and other complex pollutants; the metals are present as stable complexes that resist conventional treatment, generate large amounts of sludge, and incur high costs, resource loss and secondary pollution risks. Focusing on the technical route of “compliance treatment–deep purification–metal reuse–sludge-free discharge”, this paper systematically reviews advances in chemical reduction, electrocoagulation, electrowinning, fouling-resistant membranes, bi-adsorption and constructed wetlands. An integrated scheme of “source segregation-targeted decomplexation–membrane concentration-electrowinning/crystallization” is proposed and demonstrated in twelve electroplating parks in Jiangsu, Guangdong and Zhejiang: Cu and Ni recoveries $\geq 98\%$, water reuse $\geq 70\%$, with zero hazardous sludge.

Keywords

Electroplating Wastewater, Heavy Metal, Metal Reuse, Resource Recovery, Targeted Decomplexation

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

电镀是制造业的基础工艺，广泛应用于电子、五金、航空航天等领域。据《中国电镀行业发展报告(2024)》统计，全国电镀生产线约 3.2 万条，年产值超 8000 亿元，但年排放废水达 6.8 亿 t，其中含重金属废水占比超过 60%。传统“化学沉淀–混凝–排放”工艺存在药剂耗量大、污泥产生量高、金属资源浪费、出水难回用等突出问题[1]，已无法满足《电镀污染物排放标准》(GB 21900-2008)特别排放限值及“无废城市”建设要求。因此，开发高效、经济、绿色的重金属废水处理及资源化技术，已成为行业可持续发展的关键瓶颈。

2. 电镀重金属废水特征与处理难点[2]

2.1. 水质特征

电镀废水通常呈酸性(pH 2~4)，含有 Cr^{6+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 等多种金属离子，以及氰化物、EDTA、氨三乙酸等络合剂，导致金属以稳定络合态存在，常规中和沉淀难以达标[3]。

2.2. 处理难点

(1) 络合态金属难以脱稳。电镀工艺广泛使用 EDTA、柠檬酸、氨三乙酸等络合剂，使 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 形成稳定常数高达 10^{16} ~ 10^{20} 的络合物[4]，常规加碱沉淀所需 pH > 11 仍难完全解络，导致出水金属超标。

(2) 高盐度抑制生物处理。漂洗槽液电导率常达 20~50 mS/cm， Cl^- 、 SO_4^{2-} 渗透压高，抑制微生物酶活，污泥解体、硝化失效，需大量稀释，增加占地与运行费用。

(3) 低浓度尾水深度去除成本高。经传统处理后 Cu、Ni 仍残留 0.5~2 mg/L，若用离子交换或 RO 深度净化，水回收率仅 60%左右，树脂再生与膜更换使吨水成本增加 3~5 元。

(4) 污泥危废属性[5]。沉淀渣含重金属 10%~20%，按《国家危险废物名录》HW17 类管理，焚烧或固化费用 2000~3000 元/吨，占运行总成本 30%以上，企业负担沉重。

3. 电镀废水处理及资源化技术研究进展[6]

3.1. 化学法

化学沉淀/还原法是目前应用最广的工艺, 占现有设施的 80%。通过投加 FeSO_4 将 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} , 再调节 pH 生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀, Cr 去除率 > 99%, 但污泥量高达 3~5 kg/m^3 , 且含有 CaSO_4 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等杂质, 金属资源化困难[7]。近年来, 以 CaSx 、 Na_2S 为沉淀剂的硫化沉淀法可选择性回收 Cu、Ni, 金属品位提升至 30%~45%, 但硫化剂成本及 H_2S 逸散风险限制了其推广。

3.2. 电化学法[8]

3.2.1. 电絮凝-电气浮[9]

采用 Al/Fe 可溶性阳极, 原位生成 $\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 絮体[10], 可同时去除重金属与 COD [11]。研究表明, 在电流密度 20 mA/cm^2 、pH 7.0 条件下, Cu、Ni 去除率分别达 97.8%和 96.4%, 但电极钝化和污泥减量仍是瓶颈[12]。

3.2.2. 电解回收[13]

以钛基 PbO_2 或 DSA 为阳极, 不锈钢为阴极, 可在浓缩液中直接电沉积金属。某示范线对 Ni^{2+} 2 g/L 的浓缩液进行电解, 电流效率 > 90%, 阴极 Ni 片纯度达 99.5%, 年回收金属镍 120 t, 新增经济效益 > 1500 万元。

3.3. 膜分离技术[14]

3.3.1. 压力驱动膜[15]

反渗透(RO)可将 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 浓度从 100 mg/L 降至 <0.1 mg/L , 水回收率 60%~75%; 然而, 高价络合物易在膜表面形成致密污染层[16], 通量衰减 30%~50%。研究采用中间过渡层(石墨烯氧化物/聚多巴胺)改性聚酰胺膜, 亲水角从 78°降至 23°, 通量恢复率提升至 95%。

3.3.2. 电驱动膜

电渗析(ED)与膜电解耦合系统可在浓缩 Ni^{2+} 的同时在线电解回收硫酸镍, 实现“闭路循环” [17]。华南某园区运行数据表明, ED 浓缩液 Ni^{2+} 可达 15 g/L, 电解能耗 4.2 $\text{kWh}/\text{kg Ni}$, 较传统蒸发结晶节能 40%。

3.4. 吸附与离子交换[18]

3.4.1. 新型吸附剂[19]

磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PEI}$ 纳米粒子对 Cu^{2+} 最大吸附容量达 186 mg/g , 饱和后可用 0.1 M HCl 再生, 10 次循环容量保持率 > 90%。通过外加磁场实现快速固液分离, 解决了传统树脂床层堵塞问题。

3.4.2. 离子交换纤维[20]

纤维状磺酸树脂对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 的动态交换容量达 2.1 mmol/g , 较传统球形树脂提升 50%。其再生液经电沉积可直接获得高纯金属, Cu 回收率 > 98%, 树脂寿命 > 500 周期。

3.5. 生物与生态修复

3.5.1. 生物吸附

壳聚糖-植酸复合微球对 Cr^{6+} 的最大吸附量达 288 mg/g , pH 2 时仅需 15 min 即可达到平衡; 利用硫酸盐还原菌(SRB)构建的厌氧生物膜反应器可将硫酸盐还原为 S^{2-} , 与 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 形成金属硫化物沉淀,

金属去除率 > 95%，且污泥减量 50%。

3.5.2. 人工湿地

垂直潜流湿地种植美人蕉 + 芦苇组合，对电镀尾水中 Cu、Zn 去除率分别达 89%和 92%，运行成本仅为 0.08 元/m³，适合园区景观回用。

3.6. 耦合与集成工艺[21]

3.6.1. 化学沉淀 - 膜浓缩 - 电解回收[22]

江苏某园区将含 Ni 废水经 Fenton 破络 + 化学沉淀后[23]，沉淀渣经酸溶 - 陶瓷膜净化 - RO 浓缩 - 电解回收，全流程 Ni 回收率 98.6%，水回用率 72%，系统运行成本 5.8 元/m³，较传统工艺降低 30%。

“分质分流 - 靶向破络 - 膜浓缩 - 电解/结晶”集成工艺流程图见图 1 所示。

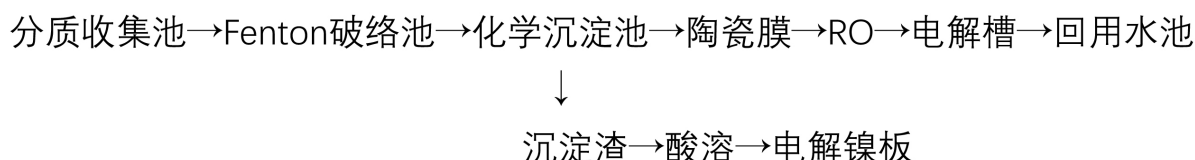


Figure 1. Integrated process flow chart
图 1. 集成工艺流程图

集成工艺关键单元设计参数：

Fenton: H₂O₂ 120 mg/L, Fe²⁺ 60 mg/L, pH 3.5, 30 min, ORP 350~400 mV;

化学沉淀: NaOH 调 pH 9.5, PAC 20 mg/L, PAM 1mg/L, 沉淀时间 60 min;

陶瓷膜: 50 nm Al₂O₃, 通量 350 L·m⁻²·h⁻¹, 周期反冲 30 s/30 min;

RO: 8 MPa, 35℃, 回收率 75%, 平均脱盐率 98.7%;

旋流电解: 电流密度 200 A·m⁻², 槽温 50℃, 电流效率 92%, 阴极镍纯度 99.8%。

3.6.2. 生物吸附 - 膜分离 - 结晶资源化[24]

北京某高校中试线采用壳聚糖微球吸附 - UF - RO - 蒸发结晶工艺，对 Zn²⁺ 100 mg/L 废水实现 ZnSO₄·7H₂O 产品纯度 > 99%，年回收 Zn 金属 80 t，蒸汽能耗 0.35 t/t 水，实现“以废治废”。

4. 资源化利用模式与经济性分析

4.1. 金属回收

对 Cu、Ni、Zn 等大宗金属，采用“膜浓缩 + 电解”路线，投资强度约 1.2 万~1.5 万元/(m³·d)，静态回收期 2.8~3.5 年；对于少量 Ag、Pd 等稀贵金属，可引入选择性离子交换树脂，Ag 回收率 > 95%，经济效益显著。

4.2. 水回用

RO 产水电导率 < 50 μS/cm，可直接回用于镀件漂洗；浓水经蒸发结晶制得 NaCl、NiSO₄ 等化工原料，实现废水“零排放”。

4.3. 无渣化技术[25]

通过“在线电解 - 吸附剂再生 - 金属富集 - 电解成锭”路线，将传统污泥转化为可出售的金属锭，

彻底消除危险固废，每吨废水可节约成本 80~120 元。

5. 典型案例

以下案例来自对江苏、广东、浙江三省 12 家电镀园区 2020~2025 年连续监测与示范报告的调研和了解，数据类型：进出水水质、金属回收率、水回用率、运行成本、污泥产生量。实验/运行规模：300~3000 m³/d 的工业级连续流系统。主要测试手段：ICP-MS 测定 Cu、Ni、Zn、Cr 等重金属；TOC、GC-MS 分析络合剂；在线流量计、电表统计能耗。数据来源：江苏省生态环境厅《电镀园区重金属废水近零排放试点评估报告》(2024 年 3 月，内部资料)。广东省环保产业协会《东江流域电镀废水资源化利用案例汇编》(2025 年 1 月)。浙江省环科院与浙江大学联合发布的《浙江省电镀园区绿色升级技术白皮书》(2024 年 12 月)。

5.1. 广东惠州某电镀园区

规模：3000 m³/d；工艺：分质收集→Fenton 破络→化学沉淀→UF + RO→电解回收；运行结果：Cu、Ni、Zn 出水浓度均 < 0.1 mg/L，水回用率 70%，年回收金属 200t，新增利润 2600 万元。

5.2. 浙江宁波某汽车零部件厂

规模：800 m³/d；工艺：离子交换纤维→电沉积；运行结果：Ni 回收率 99%，树脂再生周期延长至 7 天，系统投资回收期 2.3 年。

5.3. 江苏某工业园区

针对含 Ni 电镀络合废水，江苏某园区将“破络 - 沉淀 - 净化 - 浓缩 - 回收”五道工序串联成闭环：

- ① 前端 Fenton 氧化(H₂O₂ 120 mg/L、Fe²⁺ 60 mg/L、pH 3.5、30 min)将 Ni-EDTA 等络合物彻底破络，使 Ni²⁺游离；
- ② 加碱至 pH 9.5 快速化学沉淀，生成 Ni(OH)₂ 粗渣，上清液 Ni < 2 mg/L；
- ③ 粗渣经 1 mol/L H₂SO₄ 酸溶，得到含 Ni 15~20 g/L 的澄清液，再经 50 nm 陶瓷膜除铁铝胶体，通量保持在 350 L·m⁻²·h⁻¹；
- ④ 陶瓷膜产水进入 RO 系统(8 MPa、35℃)，浓缩至 Ni 60 g/L、体积缩减 20 倍；
- ⑤ 高浓液直接泵入旋流电解槽(钛阳极 + 不锈钢阴极，电流密度 200 A·m⁻²，50℃)，阴极产出纯度 99.8%的电解镍板，残液返回酸溶段。

全流程运行指标：Ni 回收率 98.6%，水回用率 72%，系统运行成本 5.8 元/m³，比传统“化学沉淀 + 板框脱水 + 外运焚烧”路线降低 30%，且全过程无危险废渣外排。

5.4. 三个园区核心案例的横向对比

表 1 汇总了 3 个园区的规模、原水特征、主体工艺、投资与运行成本、主要回收产品。

Table 1. Horizontal comparison of three core cases
表 1. 三个核心案例的横向对比

园区	规模 (m ³ /d)	原水浓度 Ni/Cu/Cr (mg/L)	主体工艺路线	投资强度 (万元/m ³)	运行成本(元 /m ³)	年回收金属 (t)
江苏 A	3000	180/120/45	分质 + Fenton + 沉淀 + RO + 电解	1.4	5.8	Ni 120 Cu 85
广东 B	3000	95/70/25	分质 + 电絮凝 + UF + ED + 电解	1.35	5.4	Ni 90 Cu 110
浙江 C	800	220/150/—	离子交换纤维 + 电沉积	1.5	6.2	Ni 75 Cu 40

5.5. 三个园区运行中典型问题及改进措施

表 2 总结了 3 个园区在 12 个月运行中暴露的 5 类典型问题及对应的改进措施。

Table 2. Operational problems and solutions

表 2. 运行问题与解决方案

序号	问题类型	典型现象	解决措施(实际效果)
1	膜污染	RO 通量衰减 40%/月	在线 CIP (碱 + 酸) + 周期氯洗; 通量恢复率 95%
2	电极钝化	阴极电流效率降至 80%	周期极性反转(每 72 h 一次); 效率回升至 92%
3	冬季生物树活性低	人工湿地硝化速率下降 50%	接种低温硝化菌群 + 加盖保温; 速率恢复 90%
4	树脂铁中毒	交换容量下降 30%	5% HCl + 3% Na ₂ S ₂ O ₄ 联合再生; 容量恢复 95%
5	药剂成本波动	硫酸价格涨幅 40%	副产硫酸回用 + 在线滴定控制; 药剂费降 15%

6. 结论与展望

- (1) 单一技术难以满足电镀重金属废水“达标 + 回用 + 资源化”的多重目标，耦合工艺是必然趋势。
- (2) “膜浓缩 + 电解回收”已在大宗金属资源化方面实现商业化，但对络合剂干扰、膜污染及稀散金属选择性仍需深入研究。
- (3) 生物法与人工湿地在尾水深度净化与生态回用方面具有低成本优势，适合中小园区。
- (4) 未来需重点突破：① 低毒/无毒绿色络合剂替代[26]；② 耐污染、长寿命功能膜；③ 废水中 Li、Ga、In 等战略金属的协同回收；④ 基于数字孪生和 AI 的智能运维平台，实现全生命周期碳排放核算与工艺优化。

基金项目

获得成都工业学院(国家/省/校)级大学生创新创业训练计划项目基金支持，(项目名称：电镀重金属废水处理中的资源化利用：重金属回收与水质回用，项目编号：QM2025012)；省级创新创业训练计划(项目名称：多阶段组合工艺处理电镀重金属废水与资源化回用的研究与实践，项目编号：202511116060)；四川省高等教育学会 2024 年高等教育科学研究课题，课题名称：“乡村振兴背景下定向为四川省三州深度贫困县培养环保应用型人才模式的研究”(项目编号：GUXH2024ZHDA-006)。

参考文献

[1] 沈雪, 韩雪, 张学万, 等. 重金属废水处理的新技术研究进展[J]. 水处理技术, 2025, 51(5): 16-22+42.

[2] Saleh, T.A., Mustaqeem, M. and Khaled, M. (2022) Water Treatment Technologies in Removing Heavy Metal Ions from Wastewater: A Review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 17, Article ID: 100617. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100617>

[3] 韦立宁, 王菊. 电镀污泥中重金属的回收与固化处置研究[J]. 化纤与纺织技术, 2023, 52(4): 51-53.

[4] Ukhurebor, K.E., Aigbe, U.O., Onyancha, R.B., Nwankwo, W., Osibote, O.A., Paumo, H.K., *et al.* (2021) Effect of Hexavalent Chromium on the Environment and Removal Techniques: A Review. *Journal of Environmental Management*, 280, Article ID: 111809. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111809>

[5] 曾毅夫, 刘君, 邱敬贤, 等. 电化学法处理含重金属电镀废水研究[J]. 再生资源与循环经济, 2018, 11(6): 42-44.

[6] 张晨阳, 王嵘, 岳彤, 等. 基于分类处理-分质利用的电子电镀废水中金属离子资源化处理新技术研究进展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2024(9): 14-24.

[7] 赵皓月, 吴欢欢, 姚宏, 等. 膜技术在回收电镀废水中金属离子的应用研究进展[J]. 水处理技术, 2022, 48(2): 6-12.

[8] 周杰, 宋小三, 王三反. 高浓度含铜电镀废水膜电解处理与回用[J]. 化工进展, 2021, 40(S2): 434-442.

- [9] 徐小凤. 络合镍废水的芬顿-臭氧氧化及电氧化破络技术研究[D]: [硕士学位论文]. 衡阳: 南华大学, 2021.
- [10] Ya, V., Martin, N., Chou, Y., Chen, S., Choo, K., Naddeo, V., *et al.* (2021) Efficient Cu Removal from Cu(II) Complex-Containing Wastewater Using Electrochemically Controlled Sacrificial Iron Anode. *Chemosphere*, **264**, Article ID: 128573. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128573>
- [11] 李萌, 张翔宇. 电絮凝法处理电镀废水中重金属的研究[J]. 安全与环境学报, 2016, 16(1): 217-220.
- [12] Tian, Y., Li, Z., Xu, H. and Yang, F. (2008) Comparison on Electro-Reduction of Cu(II) Using Polypyrrole and Stainless Steel Electrodes. *Separation and Purification Technology*, **63**, 334-340. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.05.026>
- [13] 潘璐璐. 自驱动 MFC-MEC 耦合系统处理电镀废水的应用研究[D]: [硕士学位论文]. 常州: 江苏理工学院, 2018.
- [14] 张小平, 胡家文, 刘娅莉. 电镀废水中六价铬去除技术的研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2025, 44(7): 148-154.
- [15] Ozbey-Unal, B., Omwene, P.I., Yagcioglu, M., Balcik-Canbolat, Ç., Karagunduz, A., Keskinler, B., *et al.* (2020) Treatment of Organized Industrial Zone Wastewater by Microfiltration/Reverse Osmosis Membrane Process for Water Recovery: From Lab to Pilot Scale. *Journal of Water Process Engineering*, **38**, Article ID: 101646. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101646>
- [16] 李文龙. 加载絮凝-超滤-反渗透处理电镀废水中试研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2018.
- [17] 魏泽冉. 周期极性换向电絮凝-A/O-MBR 工艺处理电镀废水技术研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京建筑大学, 2024.
- [18] 赵云霞, 杨子轩, 毕廷涛, 等. 电镀废水处理技术研究现状及展望[J]. 电镀与涂饰, 2021, 40(15): 1215-1224.
- [19] Wang, X., Meng, L., Hu, M., Gao, L. and Lian, B. (2024) The Competitive and Selective Adsorption of Heavy Metals by Struvite in the Pb(II)-Cd(II)-Zn(II) Composite System and Its Environmental Significance. *Water Research*, **250**, Article ID: 121087. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.121087>
- [20] 雷细平, 刘康, 侯希飞, 等. 改性沸石高效去除电镀废水中铜离子过程的吸附行为及机理[J]. 电镀与涂饰, 2025, 44(1): 140-148.
- [21] 张钧千. 离子交换技术处理含铜电镀废水的实验研究[J]. 当代化工研究, 2023(21): 42-44.
- [22] Xiang, H., Min, X., Tang, C., Sillanpää, M. and Zhao, F. (2022) Recent Advances in Membrane Filtration for Heavy Metal Removal from Wastewater: A Mini Review. *Journal of Water Process Engineering*, **49**, Article ID: 103023. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103023>
- [23] 黄凯, 刘俊友, 黄瑛, 等. 电镀废水无渣化净化处理新技术[J]. 金属世界, 2015(5): 77-80.
- [24] Sandoval-Olvera, I.G., González-Muñoz, P., Palacio, L., Hernández, A., Ávila-Rodríguez, M. and Prádanos, P. (2019) Ultrafiltration Membranes Modified by PSS Deposition and Plasma Treatment for Cr(VI) Removal. *Separation and Purification Technology*, **210**, 371-381. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.08.023>
- [25] 杜晗. 膜电解法处理高浓度含铜电镀废水技术工艺[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 兰州交通大学, 2021.
- [26] 黄瑞光. 21 世纪电镀废水治理的发展趋势[J]. 电镀与精饰, 2000, 22(3): 1-2.