

电解法处理含铬含氰废水

湖北工业建筑设计院 编著



中国建筑工业出版社

电解法处理含铬含氰废水

湖北工业建筑设计院 编著

中国建筑工业出版社

电解法处理含铬含氰废水
湖北工业建筑设计院 编著

★
中国建筑工业出版社出版 (北京西郊百万庄)
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
地质印刷厂印刷

★
开本: 787×1092毫米1/32 印张: 3 3/8 字数: 70千字

1975年5月第一版 1975年5月第一次印刷

印数: 1—10,710册 定价: 0.27元

统一书号: 15040·3213

毛主席语录

路线是个纲，纲举目张。

抓革命、促生产、促工作、促战备。

人的正确思想，只能从社会实践中来，只能从社会的生产斗争、阶级斗争和科学实验这三项实践中来。

前 言

遵照伟大领袖毛主席和党中央关于开展综合利用、防治“三废”污染的指示，近年来，我们对电解法处理含铬、含氟废水，进行了试验研究。通过广大工人、干部、技术人员的反复实践，目前已取得了一定成效，并正式在有些工厂的生产中运用。

这本小册子，简要介绍电解法处理含铬、含氟废水的基本原理、设计计算、施工安装和运行管理等方面的内容。供有关设计、安装和管理方面的人员参考。

由于我们政治和业务水平有限，错误和不当之处，请广大读者批评指正。

湖北工业建筑设计院

一九七四年十月

目 录

前 言

第一章 概述	1
一、含铬、含氰废水处理和利用的意义	1
二、常用的处理方法	1
三、电解法处理含铬、含氰废水的应用	3
第二章 电解法处理含铬废水	5
一、铬的性质、含铬废水的来源和毒性	5
二、电解法处理含铬废水的原理	7
三、电解法处理含铬废水的工艺流程	8
四、电解除铬的主要影响因素	10
五、除铬电解槽的工艺计算	18
六、除铬电解槽的类型	22
七、除铬电解槽的构造与施工安装	24
八、调节池	27
九、食盐投加方式	28
十、沉淀池	29
十一、污泥脱水干化	31
第三章 电解法处理含氰废水	33
一、含氰废水的来源、性质和毒性	33
二、电解法处理含氰废水的原理	34
三、氯化氰 (CNCl)	39
四、电解法处理含氰废水的工艺流程	41
五、电解除氰的主要影响因素	42
六、除氰电解槽的组成、构造和安装	49

七、除氰电解槽的工艺计算.....	52
八、调节池、食盐投加和沉淀池.....	57
第四章 设计计算示例	58
一、电解法处理含铬废水的设计计算.....	58
二、电解法处理含氰废水的设计计算.....	60
第五章 运行管理	63
一、调试.....	63
二、操作管理.....	65
三、电解法处理含铬废水的化验方法.....	69
四、电解法处理含氰废水的化验方法.....	72
五、电解法处理含铬、含氰废水试验和运行中的 简易定性方法.....	79
第六章 电解法处理含铬、含氰废水的改进动态	81
一、双极式电解槽.....	81
二、斜管、斜板沉淀池.....	82
三、污泥机械脱水.....	82
四、污泥的综合利用.....	84
五、改进方向.....	86
附录:	
一、ZH 型直流发电机性能、规格表	88
二、ZHD 型直流发电机性能、规格表	88
三、KGD 型可控硅整流器性能、规格表	90
四、GD 型硅整流器性能、规格表	92
五、LZB 型玻璃转子流量计性能、规格表	98

第一章 概 述

一、含铬、含氰废水处理和利用的意义

在选矿、冶炼、炼焦、化工、电镀及其它工业生产中，都会产生含铬、含氰废水，这两种废水，若任意排放，将污染水源（地面水和地下水）。水中的含铬、含氰浓度达到一定程度时，对鱼类有害，浓度更大时，就会抑制或停止水中微生物的生长。利用这种废水灌溉农作物，对庄稼也是不利的，例如含铬废水灌溉大白菜，长成后发现大白菜中含有六价铬的有毒物质；人们在含铬废水灌溉过的水田里工作，遇有皮肤损伤处，就会引起红肿和骚痒。在山区建设中，如将含铬、含氰废水排入河沟，由于稀释水量少，以致污染水源，就会造成牲畜中毒死亡事故，并危害人民群众的身体健康。因此，治理含铬、含氰废水对保护环境、保护人民身体健康和造福后代是十分重要的。

治理含铬、含氰废水的根本办法是改革生产工艺，在生产工艺中少用和不用这些有毒药品，使排出的废水不含或少含有毒物质。近年来，我国电镀工业中，广泛推广使用的无氰电镀和微氰电镀工艺就是一例。另一个治理办法是综合利用，变废为宝，化害为利，例如，从含铬废水中，首先回收铬化物；利用含氰废水制造黄血盐等。其次才是处理，变有毒物质为无毒物质。

二、常用的处理方法

低浓度的含铬、含氰废水在综合利用上比较困难，治理

这种废水目前一般采用处理的办法。

1. 对于含铬废水，我国实际上常用的处理方法有硫酸亚铁-石灰法、钡盐法、二氧化硫法、离子交换法和电解法等。

硫酸亚铁-石灰法，其基本原理是在酸性介质中，利用硫酸亚铁的还原作用，把六价铬还原为三价铬，再投加石灰提高 pH 值至微碱性，使三价铬沉淀下来。此方法的缺点是沉渣量大，低浓度时，投药量大。

二氧化硫法，也是在酸性条件下，利用二氧化硫的还原作用，使六价铬还原为三价铬，再加碱使三价铬沉淀下来。国内目前是直接引用燃烧硫磺取得二氧化硫气体，用水射器将二氧化硫加注于含铬废水中。采用液态二氧化硫可以使处理设备和操作管理简化。

钡盐法，是利用钡离子和铬酸作用生成难溶于水的铬酸钡，再用过滤的办法除去水中的铬酸钡。采用碳酸钡为药剂时，是固-液相反应，宜在酸性介质中进行；采用氯化钡为药剂时，是液-液相反应，宜在近于中性的介质中进行。铬酸钡仍然是剧毒的六价铬物质，故沉渣需妥善存放并回收利用六价铬。

离子交换法，是用阴离子交换树脂去除废水中的六价铬，用阳离子交换树脂去除废水中的三价铬，然后用再生液再生树脂，六价铬和三价铬转入再生液中。再生液应回收利用。该法处理后的水质较好。

电解法，是利用电解可溶性的阳极铁板溶解出来的亚铁离子的还原作用，把六价铬还原为三价铬，同时在阴极上，六价铬有微弱的直接还原为三价铬的化学反应。在电解过程中，阴极氢离子放电，废水逐渐变为弱碱性，使三价铬和三

价铁能在沉淀池中沉淀下来。这种方法，近年来也是国内常用的处理方法之一。

另外，还有应用亚硫酸氢钠、亚硫酸钠、焦亚硫酸钠等还原剂处理含铬废水的。由于这些还原剂较贵，应用较少。

2. 对于含氰废水的处理，国内常用的方法为碱性氯化法和电解法。

碱性氯化法是利用氯的强氧化作用，把氰化物氧化为氰酸或进一步分解为氮和二氧化碳。漂白粉、次氯酸盐、液氯等是碱性氯化法的常用药剂。该法是比较成熟的处理方法，应用上的关键是按时准确地控制加药量和反应时的 pH 值。

电解法处理含氰废水有两种：一种是电解络合法；另一种是电解氧化法。电解络合法是以可溶性铁阳极电解废水，生成亚铁氰化物和铁氰化物沉淀，由于效率低不常采用。常用的电解氧化法，是以石墨为阳极，对高浓度废水可不投加电解质，直接电解，但低浓度废水，需投加食盐，借助于阳极产生氯，加速氧化氰化物。国内有的厂矿开始应用电解法处理低浓度含氰废水。

另外，还有臭氧法、吹脱-吸收法、微生物法等方法。

三、电解法处理含铬、含氰废水的应用

国内有关单位对电解法处理含铬、含氰废水进行过多年的试验研究，通过小型试验、半生产性和生产性试验，目前进入了生产使用阶段，正在逐渐推广和继续改进。近年来，国外有关电解法含铬含氰废水的报导有所增多，美国、英国、日本和波兰等国都有电解法处理含氰废水的报导，日本有三家工厂采用了电解法处理含铬废水。

电解法处理含铬、含氰废水，主要是应用在电镀过程排出的含铬、含氰废水的处理上，其它工业产生的含铬、含氰

废水，采用电解法处理的较少。根据国内试验，运行经验和国外有关资料，电解法处理含铬废水已较成熟，看法较为一致；电解法处理含氰废水则存在问题较多，看法也不一致。

电解法处理含铬废水：当六价铬浓度在300毫克/升以下时，处理后的出水的六价铬浓度可以达到国家排放标准0.1毫克/升以下；尤其是当六价铬浓度在100毫克/升以下时，采用电解法处理费用不高于化学法，并具有操作比较容易掌握，处理效果可靠的优点；当六价铬浓度大于100毫克/升时，由于化学法的投药比相对降低，电解法的处理费用将要高于化学法；当六价铬浓度高于1000毫克/升时，由于阳极钝化迅速，电解的电流效率降低较多。

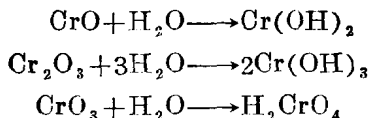
电解法处理含氰废水：当含氰浓度在500毫克/升以下时，可采用投加食盐的电解氧化法；当含氰浓度在200毫克/升以下时，可以一次处理到国家排放标准氰化物浓度在0.1毫克/升以下，但当存在处理的电流效率不稳定、产生有害气体和处理费用较高的问题；当含氰浓度在500毫克/升以上或高达数十克/升时，可采用不投加电解质，直接电解氧化法，如果金属离子含量高，可在阴极回收金属，但不能一次处理到国家排放标准，需要进行再次处理。

国内电解法处理含铬、含氰废水，主要应用在处理低浓度（50~100毫克/升以下）的电镀漂洗废水，以下各章主要介绍这方面的试验成果、运行经验和计算数据，以及存在的一些问题和改进动态。

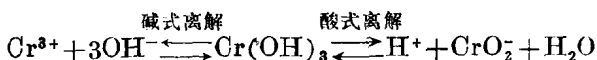
第二章 电解法处理含铬废水

一、铬的性质、含铬废水的来源和毒性

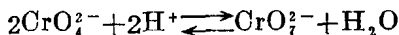
铬有 2、3、6 三种化学价的化合物。铬的氧化物有二价的碱性氧化亚铬 CrO 、三价的两性氧化铬 Cr_2O_3 （亦称铬绿）和酸性三氧化铬 CrO_3 （亦称铬酐），其水化物分别是：



氢氧化铬 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 是两性物质，它在弱碱性时溶解度最小，在酸性和强碱性的水溶液中有不同的离解：



铬酸 H_2CrO_4 在水溶液中的存在形式，与水溶液的酸碱性有关系，在碱性时它主要以铬酸离子 CrO_4^{2-} 存在，在酸性时它主要以重铬酸离子 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 存在。铬酸离子为黄色，氧化能力低；重铬酸离子为橙色，氧化能力高。它们在水溶液中存在下列可逆平衡式：



电镀车间的含铬废水主要来源于镀铬、钝化和电抛光等工序之后的漂洗水；其次是这些镀槽所在部位的地面冲洗水；排风道内的凝结水；以及清洗镀槽时产生的废水。废水的水量、含铬浓度和变化情况，取决于镀槽的种类、镀件的

外形和工艺操作制度。在电镀工艺设计中，通过计算可以提供车间含铬废水的水量、浓度和变化范围，但是应该用类似车间的实测资料予以复核。一般说来，挂镀、外形简单的镀件和设有镀液回收槽的漂洗水，含铬浓度低；滚镀、外形复杂的镀件和不设回收槽的钝化漂洗水，含铬浓度高。手工操作的水量和浓度变化幅度大；自动操作的水量和浓度变化幅度小。根据国内某些测定资料，中小型仪表厂的电镀含铬废水水量一般为 $3\sim6\text{米}^3/\text{小时}$ ，含六价铬浓度达 $25\sim50\text{毫克/升}$ ；较大的专业电镀厂和标准件厂的电镀车间的含铬废水，水量可达 $10\sim20\text{米}^3/\text{小时}$ ，含六价铬浓度可达 $50\sim300\text{毫克/升}$ 。三价铬一般为六价铬的 $3\sim10\%$ 左右，废水的pH值在 $4\sim6.5$ 左右。

六价铬的毒性主要表现为胃肠疾患，烧灼粘膜及皮肤而引起溃疡。六价铬在吸入时有致癌作用，经口摄入时是否有致癌作用尚不清楚。铬能在体内蓄积，以骨、脾和肝脏为主。动物实验表明，六价铬剂量为 1毫克/公斤 时，半年后可出现贫血，剂量为 0.1毫克/公斤 以下时，生理、生化和组织形态方面无异常变化。考虑到对六价铬的毒性尚有待进一步探索以及铬在体内的蓄积作用，我国《生活饮用水卫生规程》规定饮用水中六价铬量不超过 0.05毫克/升 。

六价铬对活性污泥的硝化过程， 2毫克/升 就有影响， $3\sim4\text{毫克/升}$ 便阻碍硝化进行， 5毫克/升 生化需氧量降低 $33\sim40\%$ ；六价铬对微生物， 1毫克/升 便有影响， 5毫克/升 时影响很大；六价铬对农作物影响， $5\sim6\text{毫克/升}$ 的铬酸会使农作物枯死，同时发生土壤气孔堵塞，影响生长。六价铬对低级生物和植物的毒性限度平均为 $2\sim3\text{毫克/升}$ 。我国《工业“三废”排放试行标准》规定，在车间或车间处理设

备排出口，六价铬含量不得超过0.5毫克/升。

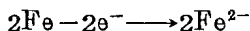
三价铬的毒性较低，根据长期慢性试验的结果，可以认为，三价铬剂量在 50 毫克/公斤以下，对动物机体不致引起毒害作用。按颜色来看，三价铬的阈浓度为 1 毫克/升，三价铬的味觉阈浓度为 4 毫克/升。由于三价铬化合物在水中能形成氢氧化铬，并使水的浑浊度增加，因而三价铬化合物在较低浓度下，对地面水卫生状况即能产生不良影响，为了防止这一现象，地面水中三价铬的浓度不宜高于 0.5 毫克/升。

二、电解法处理含铬废水的原理

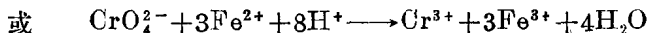
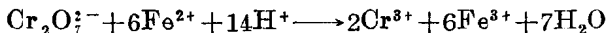
电解法处理含铬废水，目前在生产应用中，都是以铁板为阳极和阴极，在废水中投加一定量的食盐，在敞开或无隔膜的电解槽内，用压缩空气进行搅拌，通以直流电进行电解处理。在直流电作用下，铁阳极溶解出亚铁离子 Fe^{2+} ，通过亚铁离子还原作用，把六价铬还原为三价铬，亚铁离子变成三价铁；同时氢离子在阴极放电析出氢气，于是废水逐渐由酸性变成弱碱性，形成三价铬、三价铁适于沉淀的条件，从而达到除铬的目的。电化学反应式如下：

阳极过程：

初级反应主要是铁阳极溶解出亚铁离子

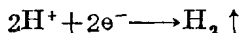


次级反应是亚铁离子还原六价铬为三价铬

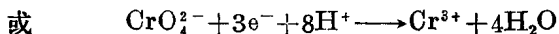
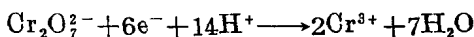


阴极过程：

主要是氢离子放电，析出氢气

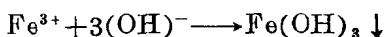
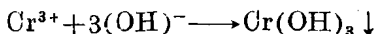


其次，有少数六价铬在阴极直接还原



试验证明，六价铬在阴极直接还原作用是极微弱的。在装置隔膜的电解槽中，电解处理含铬废水的试验结果，阴极还原六价铬的量只有铁阳极亚铁离子还原六价铬量的4%左右；如用非铁质材料的不溶性阳极来电解处理含铬废水，除铬效率很低，都说明电解法处理含铬废水主要是亚铁离子的还原作用，还原六价铬。

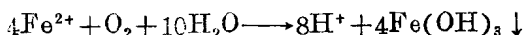
三价铬和三价铁在碱性水溶液中析出氢氧化物沉淀



另外，三价铬也能呈不溶性亚铬酸铁盐沉淀



电解过程中用压缩空气搅拌废水，其目的是减少浓差极化，但空气中的氧也消耗一部分亚铁离子



投加食盐有两个作用：一是增加废水的电导率；二是利用氯离子的活化剂作用，活化阳极，减轻钝化。

三、电解法处理含铬废水的工艺流程

电解法处理含铬废水的基本流程见图2-1。

调节池是容纳由车间排出的废水，贮存一定水量，减少水量和浓度的变化波动，便于电解槽比较稳定地工作。

电解槽，是电解处理的主要装置，在这里投加食盐，供给压缩空气搅拌，通以直流电对废水进行电解，废水中的六价铬被还原成三价铬。

沉淀池，是使电解后废水中的污泥能沉淀下来，去除废

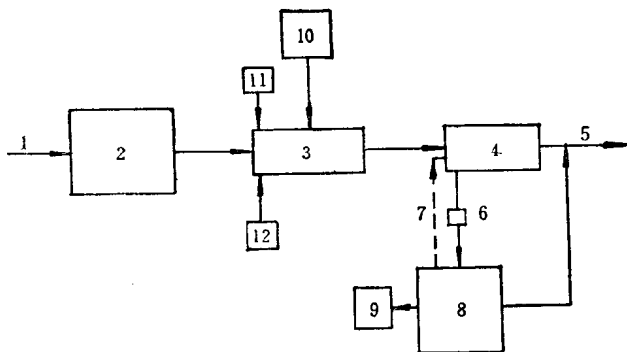


图 2-1

1—含铬废水；2—调节池；3—电解槽；4—沉淀池；5—排放；6—污泥泵；7—浑水；8—污泥干化；9—污泥利用；10—直流电源；11—压缩空气；12—食盐

水中的三价铬、三价铁，然后将废水予以排放。沉淀池内沉积下来的污泥含水率很高，需要进行脱水干化，最后将干污泥运走或就地综合利用。

含铬废水经过这套处理工艺流程，可以达到除铬的目的。根据废水量的大小、六价铬浓度的高低、排放处理要求的严格程度和地形条件，电解处理工艺流程可以设计为连续式或间歇式；重力自流式或局部抽升式等多种形式。下面是几个常见的形式：

图 2-2 是重力自流式。其特点是充分利用地形高差，废水和污泥全部重力自流，电解槽可以连续或间歇处理含铬废水，恒定废水流量，采用浮子定量器。

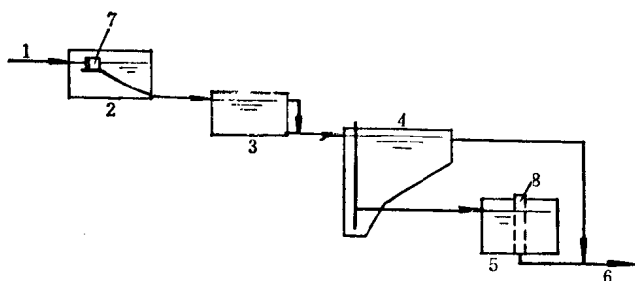


图 2-2

1—含铬废水；2—调节池；3—电解槽；4—沉淀池；5—污泥池；6—排放；7—浮子定量器；8—滤管

图 2-3 是局部抽升式。表示在一般地形平坦的地方，废水经过抽升，污泥也经过抽升，流量控制采用转子流量计，电解槽也可以连续或间歇工作。

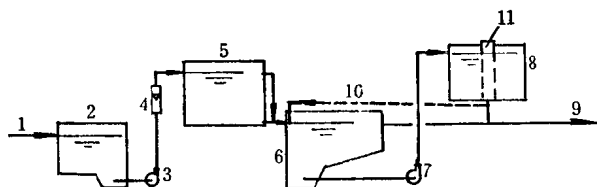


图 2-3

1—含铬废水；2—调节池；3—水泵；4—转子流量计；5—电解槽；6—沉淀池；7—污泥泵；8—污泥池；9—排放；10—浑水；11—滤管

图 2-4 是综合式。其特点是适用于废水流量小，选不到合适的小流量水泵时采用，以避免动力浪费。

四、电解除铬的主要影响因素

1. 法拉第电解定律与电流效率

法拉第电解定律认为：电解产物的质量与通电量成正比