

82

82

电解法处理含铬含氰污水



湖北工业建筑设计院

电解法处理含铬、含氰污水

湖北工业建筑设计院

一九七三年十二月于武汉

毛主席语录

备战、备荒、为人民。

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。

人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。停止的论点，悲观的论点，无所作为和骄傲自满的论点，都是错误的。

前 言

在毛主席革命路线指引下，在无产阶级文化大革命的推动下，电解法处理含铬含氟污水，国内是一九五九年开始试验的。几年来，工人、革命技术人员和革命干部通过反复试验和研究，到目前为止，在一些工厂已正式用于生产，取得了一定成效。我们编写这本小册子，简要地介绍电解法处理含铬含氟污水的基本原理，设计计算，施工安装和运行管理方面的情况，供有关设计、安装和管理方面的同志参考。

由于我们路线觉悟不高，业务水平有限，因此，这本小册子肯定存在不少缺点和错误，切望同志们批评、指正。

在编写过程中，武汉仪表厂、桂林电表厂、三机部四院等有关科研、设计和生产单位提供很多试验、运行资料和宝贵意见。襄阳报社给予大力支持，帮助印刷。在此一并致谢。

**湖北工业建筑设计院《电解法
处理含铬、含氟污水》编写组**

一九七三年十二月于武汉

目 录

第一章 概述	1
1. 含铬、含氰污水处理和利用的意义	1
2. 常用的处理方法	2
3. 电解法处理含铬、含氰污水的应用	4
第二章 电解法处理含铬污水	6
1. 铬的性质、含铬污水的来源和毒性	6
2. 电解法处理含铬污水的原理	8
3. 电解法处理含铬污水的工艺流程	9
4. 电解除铬的主要影响因素	15
(1) 法拉第电解定律与电流效率	15
(2) 污水六价铬浓度	15
(3) 污水的PH值	16
(4) 污水成分	18
(5) 电解槽的特征参数	18
(6) 电解质	19
(7) 电解工作参数	19
(8) 空气搅拌	20
(9) 阳极纯化	21
(10) 温度	21
5. 除铬电解槽的工艺计算	22
6. 除铬电解槽的类型	26

7.除铬电解槽的构造与施工安装	31
8.调节池及食盐投加方式	36
9.沉淀池	38
10.污泥脱水干化	40
第三章 电解法处理含氰污水	42
1.含氰污水的来源、性质和毒性	42
2.电解法处理含氰污水的原理	43
3.氯化氰 (CNCl)	50
4.电解法处理含氰污水的工艺流程	53
5.电解除氰的主要影响因素	54
(1) 污水性质	54
(2) 电解槽的特征参数	56
(3) 电解质	57
(4) 电解除氰时的工作参数	61
(5) 空气搅拌	61
(6) 不稳定性	62
6.除氰电解槽的组成、构造和安装	62
7.除氰电解槽的工艺计算	67
8.调节池、食盐投加和沉淀池	72
第四章 设计计算示例	74
1.电解法处理含铬污水的设计计算	74
2.电解法处理含氰污水的设计计算	76
第五章 运行管理	79
1.调试	79
2.操作管理	82
3.电解法处理含铬污水的化验方法	86

4. 电解法处理含氰污水的化验方法·····	89
5. 电解法处理含铬、含氰污水试验和运行中的 简易定性方法·····	96
第六章 电解法处理含铬、含氰污水的改进动态·····	98
1. 双极式串联电解槽·····	98
2. 斜官、斜板沉淀池·····	99
3. 污泥机械脱水·····	100
4. 污泥的综合利用·····	102
5. 改进方向·····	106

附 录

- (一) ZH型直流发电机
- (二) ZHD型直流发电机
- (三) KGD型可控硅整流器
- (四) GD型硅整流器
- (五) LZB型转子流量计

第一章 概 述

1. 含铬、含氰污水处理和利用的意义

在选矿、冶炼、炼焦、化工、电镀及其它的工业生产中，都会产生含铬、含氰的工业污水，这两种污水都会污染天然水和地下水。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。利用这种污水灌溉农作物，对庄稼也是不利的，例如含铬污水灌溉大白菜，长成后的大白菜中可以发现含有六价铬的有毒物质，农民在含铬污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，含铬、含氰污水排入河沟，由于稀释水量少，以致污染水源，造成牲畜中毒死亡的事故，危害人民群众的身体健。因此，治理含铬、含氰污水对保护环境和人民身体健康是十分重要的。

随着我国社会主义建设的蓬勃发展，治理工业“三废”对加强工农联盟，巩固无产阶级专政，促进社会主义建设事业，保障劳动人民及子孙万代的健康是必不可少的。党和政府历来十分重视工业“三废”的治理工作。“综合利用，很重要，要注意”，从根本上提出了治理工业“三废”的方向，无产阶级文化大革命和批林整风运动以来，我国在含铬、含氰污水的处理和利用工作上，取得了不少的进展。事实证明，只要我们坚决贯彻执行毛主席提出的社会主义建设

总路线，党的方针、政策，批判刘少奇、林彪的反革命修正主义路线的破坏和干扰，充分发动群众，相信和依靠人民群众的无限创造力，就一定能够把工业“三废”治理好。

治理含铬、含氰污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，使排出的工业废水不含和少含有毒物质。近年来我国电镀工业中广泛推广使用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，例如从含铬污水中回收铬化物，利用含氰污水制造黄血盐等。其次才是处理的办法，变有毒为无毒。

2. 常用的处理方法

低浓度的含铬、含氰污水在综合利用上往往比较困难，治理这种污水目前一般采用处理的办法。

(1) 对于含铬污水，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。此方法的缺点是残渣量大，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污水中。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污水中的六价铬，用阳离子交换树脂去除污水中的三价铬，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，污水逐渐变为弱碱性，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污水的。由于这些还原剂较贵，应用较少。

(2) 对于含氰污水的处理，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氧化剂作用，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，应用上的关键是及时准确地控制加药量和反应时的PH值。

电解法处理含氰污水有两种：一种叫电解络合法，另一种是电解氧化法。电解络合法是以可溶性铁阳极电解污水，

生成亚铁氰化物和铁氰化物沉淀，由于效率低不常采用。常用的为电解氧化法，它是以石墨为阳极电解含氰污水，高浓度废液可不投加电解质直接电解，低浓度污水需投加食盐，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污水。

另外，还有臭氧法，吹脱——吸收法、微生物法等方法处理含氰污水。

3. 电解法处理含铬、含氰污水的应用

国内有关单位对电解法处理含铬、含氰污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之中。近年来，国外有关电解法含铬含氰污水的报导有所增多，美国、英国、日本和波兰等国都有电解法处理含氰污水的报导，日本有三家工厂采用了电解法处理含铬污水。

电解法处理含铬、含氰污水，主要是应用在电镀行业排出的含铬、含氰污水的处理上，其它工业产生的含铬、含氰污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报导资料看，电解法处理含铬污水较为成熟，看法较为一致，电解法处理含氰污水则存在问题较多，看法也不一致。

对于电解法处理含铬污水，六价铬浓度在300毫克/升以下可以采用电解法，处理后的出水的六价铬可以达到国家排放标准0.1毫克/升以下，尤其是在六价铬浓度在100毫克/升以下时采用电解法处理费用不高于化学法，具有操作比较容易掌握，处理效果可靠的优点。六价铬浓度大于100毫克/升，

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。六价铬浓度高于1000毫克/升，由于阳极纯化迅速，电解的电流效率降低较多。

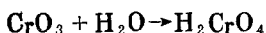
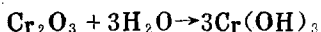
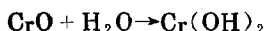
对于电解法处理含氰污水，含氰浓度500毫克/升以下采用投加食盐的电解氧化法，200毫克/升以下可以一次处理到排放标准氰0.1毫克/升以下，但尚存在处理的电流效率不稳定，产生有害气体和处理费用较高的问题。含氰浓度500毫克/升以上高达数十克/升的废液可采用不投加电解质直接电解氧化法，如果金属离子含量高，可在阴极回收金属但不能一次处理到排放标准，需要进行再次处理。

国内电解法处理含铬、含氰污水主要应用在处理低浓度（50~100毫克/升）以下的电镀漂洗污水，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 电解法处理含铬污水

1. 铬的性质、含铬污水的来源和毒性

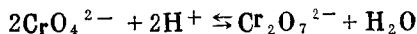
铬有 2、3、6 三种化学价的化合物。铬的氧化物有二价的碱性氧化亚铬 CrO ，三价的两性的氧化铬 Cr_2O_3 (亦称铬绿) 和六价的酸性的三氧化铬 CrO_3 (亦称铬酐)，其水化物分别是：



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平衡：



电镀车间的含铬污水主要来源于镀铬、钝化和电抛光等工序后的漂洗水，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污水。污水的水量、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。电镀工艺设计通过计算可以提供车间含铬污水的水量、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车间的含铬污水量一般为 $3\sim6$ 米³/小时,含六价铬浓度 $25\sim50$ 毫克/升;较大的专业电镀厂和标准件厂的电镀车间的含铬污水,水量可达 $10\sim20$ 米³/小时,含六价铬浓度可达 $50\sim300$ 毫克/升。三价铬一般为六价铬的 $3\sim10\%$ 左右,污水的PH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和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—4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—6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 $2\sim3$ 毫克/升。我国《工业“三废”排放试行标准》规定,工厂排出口六价铬含量不超

过0.5毫克/升。

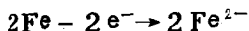
三价铬的毒性较低，根据长期浸性试验的结果，可以认为：三价铬剂量在50毫克/公斤以下，对动物机体不致引起毒害作用。按颜色来看，三价铬的阈浓度为1毫克/升，三价铬的味觉阈浓度为4毫克/升。由于三价铬化合物在水中能形成氢氧化铬，并使水的浑浊度增加，因而三价铬化合物在较低浓度下对地面水卫生状况即给人以不良影响，为了防止这一现象，地面水中三价铬的浓度不宜高于0.5毫克/升。

2. 电解法处理含铬污水的原理

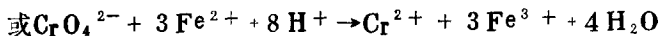
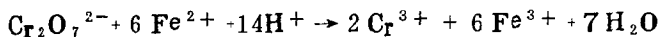
电解法处理含铬污水，目前在生产应用中都是以铁板为阳极和阴极，在污水中投加一定量的食盐，在敞开式无隔膜的电解槽内，用压缩空气进行搅拌，通以直流电进行电解处理。在直流电作用下，铁阳极溶解出亚铁离子 Fe^{2+} 通过亚铁离子还原作用，把六价铬还原为三价铬，亚铁离子变成三价铁；同时氢离子 H^+ 在阴极放电析出氢气，于是污水逐渐由酸性变成弱碱性，形成三价铬，三价铁适于沉淀的条件，从而达到除铬目的。电化学反应式如下：

阳极过程：

初级反应主要是铁阳极溶解出亚铁离子

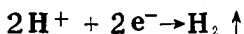


次级反应是亚铁离子还原六价铬为三价铬

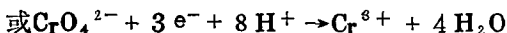
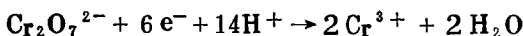


阴极过程：

主要是氢离子放电析出氢气

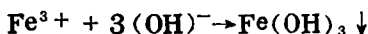
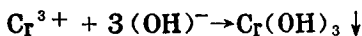


其次，有少数六价铬在阴极直接还原

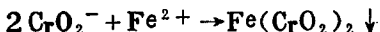


试验证明，六价铬在阴极直接还原作用是极微弱的。在装置隔膜的电解槽中电解处理含铬污水，试验结果阴极还原六价铬的量只有铁阳极亚铁离子还原六价铬量的4%左右；如用非铁质材料的不溶性阳极来电解处理含铬污水，除铬效率很低，都说明电解法处理含铬污水主要是亚铁离子的还原作用还原六价铬。

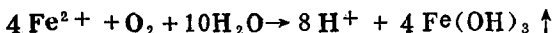
三价铬和三价铁在碱性水溶液中析出氢氧化物沉淀



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污水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：一是增加污水的电导率；二是利用氯离子的活化剂作用，活化阳极，减轻钝化。

3. 电解法处理含铬污水的工艺流程

电介法处理含铬污水的基本流程示于图2—1。

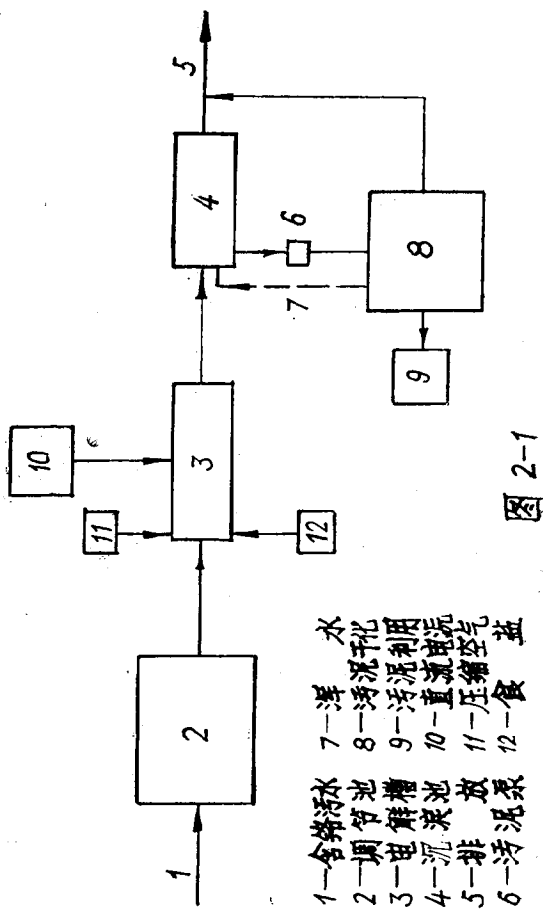


图 2-1