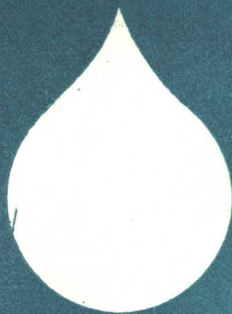


WUSHUIJINGHUA
DIANHUAXUEJISHU

污水净化 电化学技术

韩庆生 陶映初 编著



污水净化电化学技术

韩庆生 陶映初 编著

武汉大学出版社

污水净化电化学技术

韩庆生 陶映初 编著

*

武汉大学出版社出版

(武昌 珞珈山)

新华书店湖北发行所发行 武汉大学印刷总厂印刷

*

787×1092毫米 1/32 9印张 194千字

1988年12月第1版 1988年12月第1次印刷

印数: 1—1 100

ISBN 7—307—00382—1/TQ·2

定价: 1.80元

内 容 提 要

本书全面阐述了各种污水在不同的电极与电解条件下净化的原理及过程，主要包括：污水电净化的基本原理和电化学基础；污水净化的电化学技术——各种电极及其电净化过程；污水电净化设备与工艺流程概述。

本书可供从事环境保护、工艺电化学、给排水及水处理工作的科研、设计和生产管理人员及高等院校有关专业师生参考。

前 言

污水电净化是处理废水的一种好方法。这种方法不同于一般的物理或化学的方法，它是通过净化电解槽，使污染物在电极上氧化或还原而变为无害物，从而达到净化污水的目的。电净化方法简便、快速、高效，易于实现自动化，因而在环境保护中得到广泛应用。广大实际工作者要求对各种污水在不同电解条件下净化的原理与过程加以深入研究讨论，以便进一步改进与完善这项技术。

本书较全面地介绍了污水电净化的原理、技术及其应用。全书分为三大部分共十章。第一部分主要介绍电净化的一般原理和有关的电化学基础；第二部分为电净化技术，包括不溶性阳极、电凝聚、电浮上和铁阳极过程；第三部分介绍常用的电净化设备与工艺流程。书中图表大多采自作者多年在科研与生产实践中积累的数据与资料。书末附有污水排放标准 and 某些有机金属盐类的溶度积及有关絮凝剂。

本书在编著过程中，得到武汉大学环境科学系和武汉环保技术工程有限公司很多同志的热情支持与帮助，特此向他们表示衷心的感谢。限于水平，书中难免有错误和不妥之处，恳请读者批评指正。

编 者

1987年7月

目 录

第 一 篇

污水电净化的基本原理和电化学基础

第一章	污水及其电净化概述	(1)
第一节	引言	(1)
第二节	污染物的来源及分类	(2)
第三节	污染物的电化学检测	(6)
第四节	污水的电净化	(8)
第二章	电解与电极过程	(13)
第一节	电池反应及其装置	(13)
第二节	电解原理	(15)
第三节	电极电位	(22)
第四节	净化槽的槽压与能耗	(34)
第五节	污水电净化过程中常见腐蚀与控制	(35)

第 二 篇

污水净化的电化学技术

第三章	不溶性阳极	(46)
第一节	不溶性阳极材料	(46)
第二节	石墨阳极	(48)
第三节	二氧化铅电极	(54)
第四节	RuO_2 电极	(59)
第五节	Pt 铂 电 极	(61)

第四章	电凝聚铝阳极	(64)
第一节	胶体废水的物理化学性质	(65)
第二节	电凝聚的铝阳极过程	(69)
第三节	铝阳极的钝化及其消除措施	(85)
第五章	电浮上法	(101)
第一节	电浮上法概述	(101)
第二节	电浮上电极过程	(110)
第三节	气泡从电极上分离与逸散	(117)
第四节	电浮上净化槽	(122)
第六章	铁阳极及其它电极	(125)
第一节	铁在废水中的热力学状况	(125)
第二节	六价铬含量对铁电极电位的影响	(127)
第三节	六价铬对Fe电极过程速度的影响	(131)
第四节	Fe在不同pH值含铬溶液中的阳极行为	(134)
第五节	氯离子浓度对Fe电极过程的影响	(136)
第六节	六价铬的电还原	(138)
第七节	充填式电极	(143)
第八节	粒子床电极	(147)

第 三 篇

电净化设备与工艺流程

第七章	现场次氯酸钠发生装置与工艺	(151)
第一节	S系列设备	(152)
第二节	管式电极发生装置	(157)
第三节	双极式发生装置	(162)
第四节	医院污水处理装置与工艺	(166)
第五节	几种最新发生装置简介	(173)
第八章	电还原与电氧化工艺	(180)
第一节	含铬废水的电净化	(180)

第二节	含氰废水的电净化	(188)
第三节	含镉废水的电氧化	(195)
第四节	含酚废水的电净化	(202)
第五节	汞渣与含汞废水的电净化	(207)
第九章	电凝聚与电浮上净化工艺	(214)
第一节	电凝聚净化工艺	(214)
第二节	乳化液高速电解池	(220)
第三节	含金属离子废水的电凝聚处理	(223)
第四节	有机废水的电凝聚处理	(229)
第五节	中和凝沉—电解浮上工艺	(234)
第十章	隔膜电净化工艺	(245)
第一节	隔膜电解回收废酸及金属	(245)
第二节	隔膜电解槽氧化工艺	(255)
第三节	酸排水的电渗析工艺	(231)
附表一	工业废水最高容许排放浓度(一)	(267)
附表二	工业废水最高容许排放浓度(二)	(268)
附表三	地面水体水质卫生要求	(269)
附表四	地面水中有害物质的最高容许浓度	(270)
附表五	农田灌溉用水的水质标准	(272)
附表六	脂肪酸金属盐的溶度积	(273)
附表七	乙基磺酸金属盐的溶度积	(273)
附表八	乙基二硫代磷酸金属盐的溶度积	(274)
附表九	常用无机絮凝剂	(274)
附表十	高分子絮凝剂	(275)
参考书目		(276)

第一篇 污水电净化的基本 原理和电化学基础

第一章 污水及其电净化概述

第一节 引言

随着技术进步和人口增长，自然资源和自然环境受到日益严重的破坏，环境保护已成为举世瞩目的问题。防止水质污染，保护水资源更是迫在眉睫。生产的迅猛发展和城市人口的高度集中，造成用水量和污水（生产废水和生活污水）排放量的日益增多，其成分愈趋复杂。它们不同程度地含有世界卫生组织确证的19种致癌物质，如砒霜、苯，某些铬化合物、煤焦油、矿物油、镍的冶炼过程产物等等。有的化学物质随饮用水进入人体后，可产生致变（遗传变异）和致畸（新生儿畸形）作用。流入江河湖泊的大量污水，不能自然降解，超过了受纳水体的自净能力，因而形成恶劣的自然环境，严重危害水产资源和人体健康。对此，人们采取了物理的、化学的以及生物的方法来处理污水。其中，电化学净化技术因其突出的优点而得到了迅速发展。

所谓污水净化电化学技术，是指污水通过电解槽，在直流电场的作用下，其有害成分或在阳极氧化，或在阴极还原，

或发生二次反应，即电极反应产物与溶液中某些成分发生作用，转变成无害成分，这一过程就是污水的电化学净化过程，简称为电净化过程或电处理。

1889年英国首先提出用铁电极处理废水，并很快应用于城市污水处理。此后，又开始尝试用电解法处理污水中部分有机物质并杀菌消毒。随后，电化学方法成功地用于去除污水中高含量的铁、硅等。近年来，西德、美、英、法、日、苏联、波兰等国相继公布了应用电化学技术处理电镀、造纸、印染、食品、化纤、制革、炼油废水及生活污水的专利。污水电净化装置也从每天1立方米发展到每天6000立方米的较大规模。

我国从五十年代末期，开始研究用电化学方法处理含铬、含氰废水和印染废水。七十年代，已有生产电化学废水处理装置系列产品的专门工厂。近年来，国内在采用电化学方法处理印染、造纸、制革、化工厂的含Cd、含Pb、含油、含酚废水方面取得了大量的成果。

第二节 污染物的来源及分类

污染物的分类方法很多，美国环境保护局按污染物的物化性质和生物特性分为8类。从电净化的角度来看，可把污水中的有害组分分为两大类：一类是容易被电解氧化或还原的杂质；另一类是需通过电解并配合其它方法综合处理的杂质。前者可针对不同的污染物选用不同的电极加以电解净化，后者需与其他化学、物理或生物的方法结合起来综合处理。

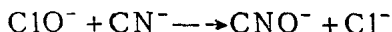
一、可电解氧化或还原的有害成分

1. 氰、砷及部分农药等急性毒物

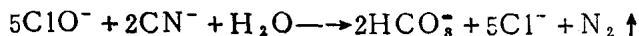
含氰化物废水主要是由电镀厂、钢铁厂、制药厂、生产丙烯腈和氰氨化钙的化工厂、及纺织和照相材料等工业排放的。氢氰酸和氰化物的嗅觉阈为0.001毫克/升，易通过皮肤、肺、胃而被人体吸收。人一次服入氢氰酸和氰化物的平均致死剂量为50~60毫克，温血动物一次摄入的最小致死剂量为0.8毫克/公斤体重，故最高容许排放浓度为0.5毫克/升。

在冶金、化工、制药、制革、纺织、木材加工、玻璃、油漆颜料和陶瓷等工业的生产废水中都含有砷。它对人和温血动物的毒性稍次于氢氰酸。人一次服入砷的最小致死剂量为130毫克，温血动物一次摄入三氧化二砷的致死量为9毫克/公斤体重。人畜长期饮用浓度为0.5毫克/升的水可累积体内而致癌。苏联规定最高允许排放浓度为0.1毫克/升，日本规定排入水体的废水中砷的最高允许浓度为0.5毫克/升，英、美规定不能大于1毫克/升。我国规定的排放量见附表一。

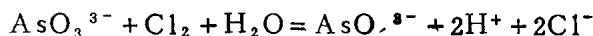
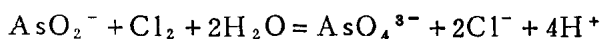
上述急性毒物经电解氧化或还原后，可消除其剧毒性而转化为低毒或无毒物质。例如，用电解食盐水产生的新鲜次氯酸钠可将剧毒的氰根 CN^- 氧化成毒性只有 CN^- 百分之一的氰酸根 CNO^- ：



如果次氯酸钠浓度足够高，在一定pH值条件下，可彻底破坏氰化物，生成无毒的碳酸盐与氮气：



同样，在碱性介质中，可用较强的氧化剂如 Cl_2 或新鲜的 NaClO 把剧毒的砒霜氧化成毒性较小的+5价砷化合物：



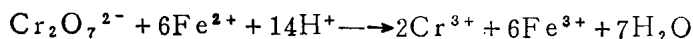
2. 有毒重金属

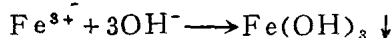
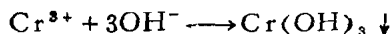
有毒重金属 Cr 、 Ni 、 Cd 、 Hg 、 Pb 的酸性矿山废水等，它们不易被降解，多积累于动物体内造成慢性中毒。

含铬废水主要来源于铬鞣皮工厂、染料厂、照相器材厂以及使用铬酸盐的工厂，如电镀厂、用铬盐作为冷却水缓蚀剂的工厂等。在水中大多以三价铬与六价铬两种形式存在，它们对机体有全身致毒、致变、致癌作用。温血动物一次摄入重铬酸钾的致死量为2.3毫克/公斤体重。铬浓度5毫克/升对农作物就有严重损害，而当 Cr 、 Ni 协同作用时，铬浓度仅2毫克/升，即对作物产生危害。铬还对水体自净能力产生明显的影响，据报导，1毫克/升（以 Cr 计） K_2CrO_4 使水体自净能力降低四分之一。故六价铬的最高允许排放浓度为0.5毫克/升。

重金属 Cd 、 Hg 、 Pb 等是积蓄性的毒物。它们主要来源于冶金、化工、油漆颜料、石油加工、农药、塑料、蓄电池及照相材料等生产废水。 Cd 、 Hg 、 Pb 的最高允许排放浓度分别为0.1、0.05及1毫克/升。

上述有毒金属及相应的酸性废水，当流经净化电解槽，经氧化还原后，可转变成无毒的物质。例如，在直流电的作用下，可用 Fe 阳极产生的亚铁离子 Fe^{2+} 将废水中六价铬还原为三价铬，同时废水由酸性变成碱性，三价铬、铁氢氧化物也就随之沉淀析出而排去。





3. 耗氧污染物

耗氧污染物是指那些被细菌分解时要消耗水中溶氧的物质。包括无机耗氧物和有机耗氧物。无机耗氧物主要指亚硫酸盐、硫化物、亚铁盐和氨等；有机耗氧物主要是可以生物降解的有机物质。

耗氧污染物主要来自生活污水和造纸厂、印染厂、纤维厂、食品及酿酒厂的工业废水。当选用恰当的电极与电解工艺，可将上述耗氧污染物氧化或还原，消除其耗氧性。

4. 致病微生物

污水，特别是医院污水中含有病原体，即病菌、病毒和寄生虫卵等病原微生物。它们使霍乱、伤寒、流行性肝炎蔓延传染。用电解食盐水所产生的新鲜次氯酸钠可杀灭这些致病微生物。

二、需综合治理的有害成份

1. 富营养物

大量的合成洗涤剂、化学肥料、饲料、生活污水等，不断流入湖泊，其中部分有机物经生物分解而释放出氮、磷等富营养物质，从而增加了湖泊内负荷量。内负荷等于底泥中磷释放量，当此量较高时，湖水营养水平也较高，而使水中藻类等水生物畸形繁殖，湖水透明度降低，水质恶化。

由于底泥表层的电化学状况对抑制底泥的磷释放至关重要，为此采用底泥充氧技术氧化磷，以抑制底泥的磷释放。同时，向底泥投加化学药剂如铁盐、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 等，将磷“惰化”（immobilization）而固定在底泥中。除工程手

段外，还可按照生态学观点进行生物防治，例如合理发展养鱼业，放养合适鱼种，使浮游动物量达到 $1.5\sim 3$ 克(干重)/米²时，就足以吸取水中的磷酸盐、铵盐及硝酸盐，从而大大降低湖泊负荷，尤其是磷的负荷。

2. 油类与放射性污染物

油类物质来源于石油、机械加工、涂料、煤气及油脂加工等工业废水。这类物质比重轻，浮于水面形成空气隔离层，使水中溶氧量下降，利于厌氧菌繁殖，使水质恶化发臭。

放射性物质主要来源于开采、加工放射性矿石、核电站、医院及核武器试验等排放的废水。放射性物质使被辐射的动植物发生一系列化学及物理变化，引发生物效应和生理效应。

对上述两种污染物以及常可见到的沉淀物、热污染物等，需结合混凝、沉淀、酸碱中和等化学方法，和澄清、砂滤、吸附等物理方法，综合治理。例如，英国采用废水深度处理，即采用反渗透法(超滤法)，活性炭吸附法、高温(350°)、高压(20兆帕)氧化法、沉淀物经压实后烧掉。日本则采用磁性过滤、离子交换以及活性炭吸附法等对废水进行综合处理。

第三节 污染物的电化学检测

测定污水中有害成分的方法，除常规化学分析方法外，还采用以下物理化学方法，如极谱法、色谱法、分光光度法、荧光测定法、原子吸收法、质谱法、电位法以及其它许多方法。其中极谱法、离子选择电极及库仑法等电化学检测技术，因其灵敏度高、设备简单、测定快速、又易于实现自动化等突出优点而得到广泛应用。表1-1列出了用电化学

方法对单项水质污染指标的监测。

表1-1只列出部分单项污染指标的电化学检测,而实际上污染水所需测定的项目极其繁多,而且其浓度不仅与人类活动密切相关,还经常受降雨等气候条件的影响而变化。因此,实践要求研制出高质量的电化学检测元件,以便更多的水污染成分检测项目实现自动分析,从而建立起高度可靠的水质监测体系。

表1-1 单项水质污染指标电化学检测一览表

项目 污染质	饮水允许限量 (毫克/升)	污水来源及排放限量	电化学检测方法
CN ⁻	0.01, 超过0.2 禁用	电镀、焦化废水、矿 质水	AgI离子选择电极, Pt 电极, 库仑滴定
NO ₃ ⁻	45	硝酸工业及硝酸酸洗 废水	采用orion92-07型 NO ₃ ⁻ 及NO ₂ ⁻ 量
F ⁻	0.7~1.2, 超 过1.4禁用	氟矿冶炼气水溶、磷 矿酸雨	氟电极
Cl ⁻	不超过250	盐酸酸洗液	氯离子电极
Br ⁻	低于1.9	胶片乳剂	用固态PBr ₂ 电极作参比 电极, Ag ₂ S作指示电 极, 以AgNO ₃ 连续定 Cl ⁻ 、Br ⁻ 滴CN ⁻
S ²⁻	低于200	造纸工业废水	Ag ₂ S电极, 用 Pb(NO ₃) ₂ 作指示剂, 可滴定10 ⁻⁹ 克量的S ²⁻
SO ₄ ²⁻	不超过250	石膏矿废水、黄铁矿 氧化物、水溶液	铅离子电极

第四节 污水的电净化

一、各种电净化方法及适用范围

1. 不溶性阳极电氧化法 通过阳极反应，氧化分解氰、酚、染料等杂质，或者通过阳极反应生成的氧化性物质间接分解有毒物质或杀灭细菌。其氧化分解产物若为气体，可自行逸出；若为不溶性物质，则配合其它手段加以分离。适于不溶性阳极电氧化的杂质的大小在0.1微米~0.5埃范围，属于胶体（0.1微米~1毫微米）和离子、低分子（1毫微米~0.5埃）范围。

2. 阴极电还原法 主要作用是重金属离子在阴极还原析出。达到水与杂质分离。这些重金属离子属于离子和低分子范围。

3. 铁阳极电还原——凝聚法 主要是通过铁阳极溶解

续表1-1

项目 污染质	饮水允许限量 (毫克/升)	污水来源及排放限量	电化学检测方法
As ⁵⁺ 或 As ³⁺	0.01	杀虫剂除锈剂的残液	恒电流库仑滴定法
Cd ²⁺	低于0.1	化工、炼钢、电镀、 炼锌废水	CdTe-Ag ₂ S陶瓷膜电 极
Hg ²⁺	低于0.05	温度计厂下水、水银 电解槽下水	AgI或AgI ₂ 选择电极
Pb ²⁺	低于1	冶炼厂下水	PtTe-Ag ₂ S电极

生成亚铁离子还原剂，二次反应生成铁氢氧化物凝聚剂还原和凝聚水中的杂质。适于水中有氧化剂并有胶体物质的废水，如含铬、含高分子、蛋白质、染料等物质的废水。这些物质微粒的大小也是在胶体范围。此法需与其它分离杂质的方法配合使用。

4. 铝阳极电凝聚法 利用铝阳极溶解生成铝的氢氧化物凝聚剂，凝聚废水中的胶体物质。适用范围除无还原剂作用外，与铁阳极基本相同。也需与其它方法配合使用。

5. 电浮上法 主要靠阳极产生氧气和阴极产生氢气，浮上分离废水中的杂质，可处理0.1~1微米的杂质。

6. 隔膜电解法 利用阴极和阳极反应回收和净化浓废液。处理的对象主要是离子和低分子范围的水中杂质。

7. 电渗析法 利用离子交换膜的选择性透过特性，分离浓缩和净化水中离子和低分子范围的杂质。

二、污水电处理方法的优缺点

因电极反应的特性，使污水电处理较之物理、化学或生物的处理方法有很多突出的优点。

(一) 电处理能使污水中多种污染物一次去除，即在阳极氧化某些还原组分的同时，在阴极上能同时还原某些氧化组分。例如，氰化镀铜废水经过电解槽处理， CN^- 在阳极氧化的同时， Cu^{2+} 在阴极被还原沉积。用化学法，无非是投加药剂进行中和，置换，氧化还原。例如，用 Na_2CO_3 中和 HCl ；用阳离子交换树脂置换污水中的 Cr^{3+} 及铁、铝、铜等离子；向酸性铁氰化钾废水中加入 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 离子，络合成普鲁士兰或腾士兰；用 NaBH_4 把废水中的 Hg^{2+} 或 Hg^+ 离子还原成 Hg 等，均只能一次处理一种有害组份。