

铜网阴极法处理镀铬废水的研究

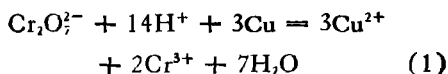
林 秋 其*

(南京航空学院 902 教研室)

含铬(Cr^{6+})废水的处理方法很多,常用的有化学法、铁板阳极电解法、离子交换法、反渗透法、薄膜蒸发法、活性炭法以及气浮法等。这些方法都不同程度地存在着投资大、能耗高等问题。其中有些方法还产生大量污泥,易造成二次污染。本文研究的铜网阴极电解法仅仅消耗非常有限的电能,而且又具有操作简单、投资和日常处理费用比现行各种方法更低的优点。

一、基本原理

本电解法以涂钉钛网为阳极,铜网为阴极。电解时,废水中的铬(Cr^{6+})与阴极铜网发生如下化学反应:

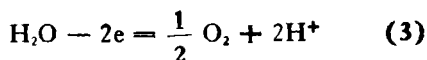


使废水中的 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} 。式(1)产生的 Cu^{2+} 在阴极上进行如下电极反应:

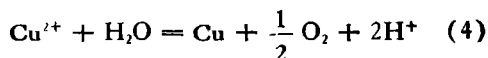


阴极上沉积的铜抵偿了式(1)中铜网的损耗,铜网实际上起着中间媒介作用。并且阴极上沉积的铜比较疏松,更易于和废水中的 Cr^{6+} 作用。如此往复循环,废水中的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 不断转化为 Cr^{3+} ,而式(1)产生的 Cu^{2+} 又通过电极反应沉积在阴极铜网上^[1],最终废水中的 Cr^{6+} 和 Cu^{2+} 都达到排放标准。铜网实际上没有耗损,全部能耗均用于 Cr^{6+} 的还原。

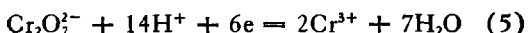
在钛钉阳极上的反应为:



整个电解反应为:



研究表明,在低电压($\leq 4\text{V}$)电解低浓度的 Cr^{6+} ($\approx 10^2$ ppm级)这一特定条件下,在阴极上难以发生下列电极反应:



$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 主要是通过式(1)的化学反应被还原的。在处理过程中反应(1)消耗大量的 H^+ 离子,可在电解反应(4)的产酸过程中得到部分抵偿。因式(1)的耗酸和式(4)的产酸是不等价的,前者大于后者,结果整个处理过程pH值不断增大。式(1)对应的两个氧化还原电对的标准电极电位分别为:

$$\varphi^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = 1.33(\text{V})$$

$$\varphi^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.34(\text{V})$$

pH值增大, $\varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}$ 值变小, $\varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}$ 与 $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ 的差值变小,其平衡点左移。从动力学原理可知,pH值增大,(1)式正反应速度变小,因此处理时pH值不得高于某额定值。实验表明,pH > 3 时,反应进行得很缓慢,以致实际上没有使用价值。在处理 10^2 ppm级的含 Cr^{6+} 废水时,pH < 2 为宜。

* 参加过本项研究工作的还有蒋宇秋,杨海萍等。

二、电解槽的结构及实验流程

1. 电解槽的结构

铜网阴极电解法采用一个管状的电解槽,如图 1 所示。电解槽的内径为 90mm,外径为 100mm,高 850mm,底部为衬托支架。电解槽以 20 目铜网为阴极,涂钉钛网为阳极。

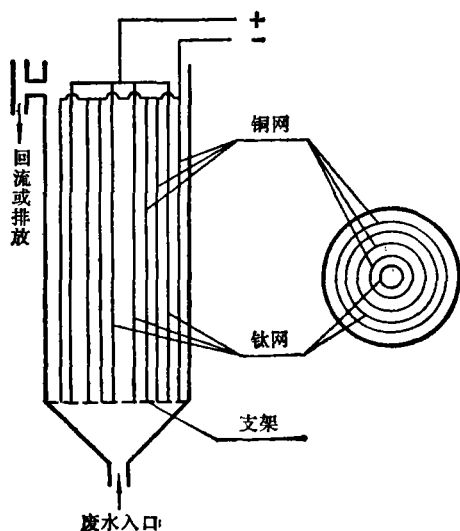


图 1 电解槽的结构示意图

阴极由直径不同的同心圆铜网筒体构成,阳极由直径不同的同心圆涂钉钛网筒体构成。阴、阳极极距为 10mm,阴极总面积为 75.6dm²,阳极总面积为 56dm²。

2. 实验流程

电解槽安装在固定支架上,水泵将废水不断自下而上通入电解槽,同时把阴、阳两极接上电源。从电解槽出口的水返回废水槽反复循环处理,每隔一定时间取样分析 Cr⁶⁺、Cu²⁺ 浓度的变化,废水中 Cr⁶⁺ 浓度先达到排放标准 (Cr⁶⁺ < 0.5ppm),而此时 Cu²⁺ 尚未达到排放标准 (Cu²⁺ < 1ppm),需继续电解至达标后排放。

电解产物 Cr³⁺ 若不直接排放,可用 Ca(OH)₂ 或 NaOH 调 pH 至 7—9 使形成 Cr(OH)₃ 沉淀后,用 L₅A-1-DC 型 PE 微孔

烧结过滤机滤除,滤渣为纯净的 Cr(OH)₃,滤液可排放。其流程如图 2 所示。

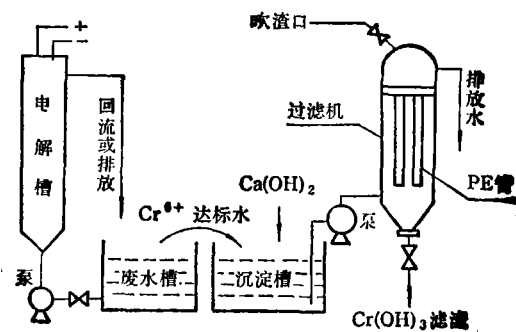


图 2 处理流程示意图

三、实验方法

本实验以镀铬废水为研究对象。取一定量的镀铬废液放在漂洗槽内,用自来水稀释至 50 L,即相当于镀铬废水。实际镀铬废水的 pH 值随 Cr⁶⁺ 浓度而异,其关系大致如表 1 所示。

表 1 含铬废水的浓度与 pH 的关系

废水中 Cr ⁶⁺ 浓度 (ppm)	25	50	75	100	150
废水的 pH 值	≈6.9	≈6.1	≈5.6	≈4.7	≈3.0

实验在 pH ≤ 2 的条件下进行,对于 100 ppm 的含 Cr⁶⁺ 废水,每升废水中加入 0.4ml H₂SO₄ (浓)可使 pH < 2。

Cr⁶⁺ 的浓度用二苯碳酰二肼比色法测定; Cu²⁺ 的浓度用铜试剂比色法测定。测定仪器为 721 型分光光度计。

电解可在 3—5V 恒电压下进行 (pH 低时电压取下限, pH 高时电压取上限),也可在恒电流下进行。本项研究在 30 A (阴极电流密度 = 0.39A/dm²) 的恒电流下进行。

四、结果与讨论

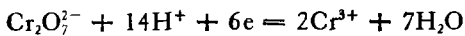
1. 关于铬 (Cr⁶⁺) 还原机理的探讨

采用铜阴极电解法处理含 Cr⁶⁺ 废水时, Cr⁶⁺ 还原为 Cr³⁺ [2]。其还原机理被认为有

表 2 不同阴极材料电解含铬 (Cr^{6+}) 废水时 Cr^{6+} 浓度的变化

电极材料		组别	实验号	pH 值	电压 (V)	被考核 的离子	处理过程中被考核离子浓度 (ppm) 随时间 (min) 的变化				
阳极	阴极						0	30	40	50	60
涂 钉 钛 网	涂 钉 钛 网	第一组	T-03	1.76	3.5	Cr ⁶⁺	86.3	86.3	86	—	85
			T-13	1.97	3.0	Cr ⁶⁺	167	—	—	—	167
			T-04	2.09	5.5	Cr ⁶⁺	95.5	95	94.5	—	94
		第二组	T-02	1.74	7.5	Cr ⁶⁺	93.5	90.5	69.5	—	87.5
			T-01	1.94	10	Cr ⁶⁺	71.5	66	65	—	63.6
		第三组	Cr-13	1.76	3.4	Cr ⁶⁺	85	17.5	12.6	8.2	5.2
	Cu ²⁺					0	16.1	—	—	7.5	
	Cr-22		1.76	4.6	Cr ⁶⁺	85	12.8	6.4	3.2	1.9	
					Cu ²⁺	0	2.2	1.2	0.4	0.4	
	涂钉钛网 (废水中 又额外加 入 Cu ²⁺)	第四组	T-05	2.10	5.5	Cr ⁶⁺	94	94	92	—	86
						Cu ²⁺	273	273	264	—	264
			T-08	1.94	4.0	Cr ⁶⁺	73	68	63	61	
						Cu ²⁺	215	215	210	200	
			T-12	1.75	6.3	Cr ⁶⁺	175	123	113	—	84
						Cu ²⁺	255	201	180	—	150

两种可能。一种观点认为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 直接在阴极上发生如下电极反应:



另一种观点认为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 是通过式 (1) 的化学反应被还原的。作者认为,以铜网为阴极在低电压电解处理低浓度 (10^2ppm 级) Cr^{6+} 废水这一特定条件下,其还原过程主要是通过式 (1) 实现的。此观点可从表 2 的实验结果得到论证。表 2 中第一组数据表明:选用惰性材料涂钉钛网为阴极时,在低电压 ($< 3.5\text{V}$) 下电解, Cr^{6+} 难以在阴极上还原,故溶液中 Cr^{6+} 浓度几乎不变。

第二组数据表明,随着电压的提高,有部分 Cr^{6+} 在阴极上还原,而且 Cr^{6+} 的还原速度随电压的升高有所增大,但即使外界电压提高到 $7.5\text{—}10\text{V}$,其还原速度仍然变化有限。

第三组由于选用铜网为阴极,在其他条件和第一组相近时,其去除 Cr^{6+} 速度明显增大,处理 60 分钟后 Cr^{6+} 分别降至 5.2ppm 和

1.9ppm ,其去除 Cr^{6+} 速度比第一组提高 60 倍以上。显然速度增大是由于 (1) 式的反应所致。

第四组的其他条件与第一组相近,其不同点是在电解起始时人为地在含铬废水中加入 Cu^{2+} 。由于溶液中存在 Cu^{2+} ,在阴极(钛网)上将发生电极反应: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$ 。铜的析出实际上使钛网阴极表面转化成具有铜网的性质,使 (1) 式反应得以实现,故除铬速度比第一组明显提高。但终究比不上第三组,这是由于钛网上的铜层溶解后只能靠电沉积来补充,而铜网上的铜层溶解后除电沉积补充之外,原基体铜层还能不断地与 Cr^{6+} 反应。此外,Cu 在铜网上析出的过电位和钛网上的过电位不尽相同也是原因之一。这两组数据的差别,从另一个侧面论证了本文提出的有关除 Cr^{6+} 反应的机理。

2. 废水 pH 值对除铬的影响

式 (1) 的除 Cr^{6+} 过程是一个耗酸的反

表 3 不通电(电压=0)条件下, pH 值对除 Cr^{6+} 的影响

实验号	pH 值	被考核离子	处理过程中被考核离子浓度 (ppm) 随时间 (min) 的变化									
			0	15	30	40	50	60	70	80	120	150
Cr-17	3.32	Cr^{6+}	85	—	53	—	51.5	—	51.5			
Cr-16	3.03	Cr^{6+}	85	—	43	—	43	43	43			
Cr-14	2.45	Cr^{6+}	85	—	28	—	25	—	22.7	—	20	
Cr-08	2.27	Cr^{6+}	85	—	21	15.6	—	—	10.2	—	—	3.5
Cr-04	2.10	Cr^{6+}	85	—	17	6.8	—	4.0	2.0	0.4 (90 min)		
		Cu^{2+}	0	—	110	—	—	190	—	206		
Cr-20	1.94	Cr^{6+}	88	—	8.14	3.4	0.63	0.05 (55 min)				
		Cu^{2+}	0	—	170	177.5	191	208 (55 min)				
Cr-21	1.76	Cr^{6+}	86.5	—	5.6	1.35	0.46 (45 min)					
		Cu^{2+}	0	—	153	172	173 (45 min)					
Cr-24	1.54	Cr^{6+}	90	23	1.35	未检出						
		Cu^{2+}	0	130	172	185						

应, 根据质量作用定律: 正反应速度将随着废水的 pH 下降而明显增大, 为此, 我们考核了在不同电压下 (包括电压 = 0 的条件) pH 值对电解除 Cr^{6+} 的影响, 结果如表 3、4 所示。

从表 3、4 的结果可以看出, 由于 Cr^{6+} 是按 (1) 式进行还原的, 因此从除铬的角度看, 不论通电与否, 除铬的速度均随 pH 的增大而下降, 当废水的 $\text{pH} > 3$ 时, 对 10^2 ppm 级的含 Cr^{6+} 废水的除铬速度已经相当缓慢, 以致难以达到排放标准, 没有实际的生产价值。因此处理废水时的 pH 值控制在 $\text{pH} \leq 2$ 为宜。当然 $\text{Cr}^{6+} = 10\text{--}20$ ppm 级的含铬废水, 由于 (1) 式反应消耗的酸相对较少, 因

此即使开始时 $\text{pH} = 2.5$, 实验表明处理后的水质中 Cr^{6+} 仍有可能达到排放标准。

表 3 和表 4 中, pH 相同 (相近) 时, 电解条件下的除铬速度比不通电时的除铬速度稍慢些。这是因为电解时, 阴极始终处于电场保护之下, 以致铜网与废水中 Cr^{6+} 的反应受到一定程度的阻滞。尤其是当 Cr^{6+} 降到 $1\text{--}2$ ppm 时, 由于废水中酸的不断消耗, pH 值明显上升, 特别是阴极由于析氢反应, 使得其表面的 pH 值可高达 $7\text{--}8^{[3]}$ 。pH 值的上升和 Cr^{6+} 浓度的不断变小, 两者导致 $\varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}$ 值不断下降, 当 $\varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} \approx \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ 时, Cr^{6+} 就不再具备氧化处于阴极电场保护下的

表 4 电解条件下 pH 值对除 Cr^{6+} 的影响

处理过程中被考核离子浓度 (ppm) 随时间 (min) 的变化																		
实验号	pH 值	电压 (V)	被考核离子	0	30	40	50	60	80	100	120	140	155	165	210	220	260	
Cr-27*	2.10	6.2	Cr ⁶⁺	90	15.2	8.5	5.1	3.7	2.96	2.80	2.76	2.76	0.05*					<0.05
			Cu ²⁺	0	12	8	4.2	2.2	0.84	<0.53	<0.53	<0.53	21.2	4.5	0.9 (185min)			
Cr-19**	1.94	4.5	Cr ⁶⁺	84	19.8	12.6	7.6	5.5	3.6	1.48	1.38	—	—	—	1.4	0.13		
			Cu ²⁺	0	13	10	7.5	3.8	2.06	1.8	—	0.82	0.09	—	<0.09	14	0.6	
Cr-22	1.75	4.6	Cr ⁶⁺	84	12.8	6.4	3.2	1.93	0.63 (90 min)									
			Cu ²⁺	0	2.2	1.2	0.4	<0.4	<0.4	<0.4								
Cr-25	1.55	4.5	Cr ⁶⁺	85	7.8	3.35	1.5	0.71	0.48 (70 min)									
			Cu ²⁺	0	4.5	1.0	—	—	0.6									
Cr-29	1.51	3.5	Cr ⁶⁺	90	7.6	3.16	1.35	0.95	0.46									
			Cu ²⁺	0	6.8	4.4	2.8	1.8	0.1 (70 min)									
Cr-30	1.50	3.6	Cr ⁶⁺	174	20	9.8	4.9	2.3	0.85	0.64	0.13							
			Cu ²⁺	0	112	14.8	8.7	4.35	1.4	0.5								

* 从 100min 至 140min, 由于阴极的电场阻滞, Cr^{6+} 浓度基本不再下降, 稳定在 2.76ppm, 至 140min 时, 切断电源(不带电处理), 15min 后(即从 140min 至 155min) Cr^{6+} 浓度很快下降至 0.05ppm, 达到排放标准。但由于切断电源, 铜网上的铜因酸催化溶解 ($\text{Cu} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$) 使废水中的铜从 <0.53ppm 增大至 21.2ppm (超过排放标准), 其后在 6.2V 下通电至 165min 时, $\text{Cu}^{2+} = 0.9\text{ppm}$, 此时 Cr^{6+} 、 Cu^{2+} 均达到排放标准。

** 从 100—210min, 也出现与“Cr-27”类似的阴极电场阻滞 Cr^{6+} 还原的现象, Cr^{6+} 稳定在 1.4ppm。从 210min 开始切断电源(不带电处理) 10min 后 Cr^{6+} 很快下降至 0.13ppm (达到排放标准), 但此时 Cu^{2+} 却从 <0.09ppm 上升至 14ppm。从 220min 开始再换上电源, 于 4.5V 下电解至 260min 时, Cu^{2+} 又降至 0.6ppm, 两者均达到排放标准。

表 5 两种不同处理途径的结果对比

废水 pH 值	处理 途径	电压 (V)	被考核 离子	处理过程被考核离子浓度 (ppm) 随时间 (min) 的变化												
				0	15	30	40	50	60	70	80	90	100	120	140	210
1.55± 0.1	I	0	Cr ⁶⁺	90	23	1.35	未检出									
			Cu ²⁺	0	130	172	185									
		4.3	Cr ⁶⁺	未检出	—	—	—									
			Cu ²⁺	185	60	35	11.5	3.8	1.7	0.9						
	II	4.2	Cr ⁶⁺	89	—	12	4.6	2.3	1.0	0.5						
			Cu ²⁺	0	—	6.5	2.5	1.4	0.8							
1.76± 0.1	I	0	Cr ⁶⁺	86.5	—	5.0	1.4	0.4								
			Cu ²⁺	0	—	153	172	173								
		4.5	Cr ⁶⁺	<0.4	—	—	—	—								
			Cu ²⁺	173	—	27	14	6.1	4.6	1.4	0.8					
	II	4.6	Cr ⁶⁺	85	—	12.8	6.4	3.2	1.93	1.37	0.63	0.45				
			Cu ²⁺	0	—	2.2	1.2	0.4	<0.4	—	—	<0.4				
1.94	I	0	Cr ⁶⁺	88	—	8.14	3.4	0.63	0.05							
			Cu ²⁺	0	—	170	177.5	191	208							
		6.2	Cr ⁶⁺	<0.05	—	—	—	—								
			Cu ²⁺	208	—	43.6	18	9.5	4.2	1.04	0.98					
	II	4.5	Cr ⁶⁺	84	—	19.8	12.6	7.6	5.5	—	3.6	—	1.48	1.38	1.4	1.4
			Cu ²⁺	0	—	13	10	7.5	3.8	—	2.06	—	1.8	—	—	0.82
2.10	I	0	Cr ⁶⁺	88	—	15	8.7	4.7	2.6	1.34	0.49					
			Cu ²⁺	0	—	142	156.5	163	175	190	195	200				
		6.3	Cr ⁶⁺	<0.49	—	—	—	—	—	—	—	—				
			Cu ²⁺	200	40	22.5	10.6	5.6	2.7	1.6	0.8					
	II	6.2	Cr ⁶⁺	90	—	15.2	8.5	5.1	3.7	—	3	—	2.8	2.8	2.8	
			Cu ²⁺	0	—	12	8	4.2	2.2	0	0.84					

铜网的能力,此时 Cr⁶⁺ 浓度较长时间内几乎保持不变,难以达到排放标准。

从表 4 Cr-27、Cr-19 两组数据中还可以看出,提高电解电压,阴极的电场保护作用加强。在 Cr-19 中电压为 4.5V, Cr⁶⁺ 浓度降至 1.4ppm 时,其还原反应受到阻滞,而在 Cr-27 中,电解电压为 6.2V、Cr⁶⁺ 浓度降至 2.8ppm 时,其还原反应就受到阻滞。我们在实验中观察到出现上述现象时,只要及时切

断电源,随着阴极保护电场的消除以及析氢现象的终止,废水中的 Cr⁶⁺ 便可在数分钟内迅速降至排放标准之下。但上述规律在 pH 较低(例如 pH ≤ 1.7) 时表现不明显,这是因为在低 pH 条件下,即使 Cr⁶⁺ 降至 1—2 ppm,此时 $\varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} > \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$,其氧化能力足以克服阴极电场的阻滞作用,因此 Cr⁶⁺ 可继续下降至排放标准之下。从除 Cr⁶⁺ 的角度而言, pH 值相同的前提下,按表 3 的方

法除 Cr^{6+} 更快些,但 Cr^{6+} 达到排放标准之后,废水中产生了接近等当量的 Cu^{2+} ,在除 Cr^{6+} 的终点还必须电解除铜。而在表 4 中是除 Cr^{6+} 除 Cu^{2+} 同时进行。

实际操作过程中可采取两种不同途径。第一种途径 (I) 是分两步进行,先在电压 $= 0$ 时,让废水中的 Cr^{6+} 与铜网反应,当 $\text{Cr}^{6+} < 0.5\text{ppm}$ 之后再电解除铜,(1) 式反应所消耗的铜网又通过电极反应 (2) 式重新沉积在铜网上,最后废水中的 Cr^{6+} 和 Cu^{2+} 均达到排放标准。而阴极铜网实际上没有损耗,最终结果仅仅是 Cr^{6+} 转化为 Cr^{3+} 。

第二种途径 (II) 是一步电解除 Cr^{6+} 、在阴极上同时进行 (1) 式和 (2) 式反应,最后废水中的 Cr^{6+} 和 Cu^{2+} 均达到排放标准。两种途径各有利弊,对于低 pH 的废水 (例如 $\text{pH} \leq 1.6$), 采用第二种途径 (II) 更可取,因为其处理时间较短,能耗也低些。对于 pH 值较高的废水,采用途径 (I) 更合适。现将 $\text{pH} = 1.56, 1.76, 1.94, 2.10$ 的四种废水按两种不同途径处理结果对比列于表 5。

3. 铜网表面状态对除铬的影响

式 (1) 反应是固液两相反应,反应速度和固相的比表面积有关。在其他条件相同的前提下,坚实而致密的铜网和沉积有疏松铜层的铜网反应速度有所不同,后者由于表面积较大,其反应速度大于前者。我们在致密的铜网表面用电解法使之沉积不同量的疏松铜层,发现其除铬速度随着单位面积上疏松铜

层量的增多而加快。结果如表 6 所示。

本项技术在阴极上电沉积的铜层恰好是比较疏松的,整个处理过程都伴随着疏松铜层的溶解与沉积,因此对除 Cr^{6+} 是有利的。为此,在铜网阴极初次使用前,可用含铜废水先电解沉积一定量的疏松铜层,然后投入使用。

4. 有关铜电解沉积的规律

由于电解除铬反应是通过 (1)、(2) 两式完成的,式 (2) 不断提供与 Cr^{6+} 反应的铜,使阴极铜网不损耗又达到除 Cr^{6+} 的目的。因此,电解除铜也是本项技术的重要内容。有关电解除铜的规律作者已另有论文报道^[4],今将其要点简述如下:

我们在阴极面积为 150dm^2 、阳极面积为 75dm^2 的电解槽中 (图 1) 进行铜电沉积的工艺筛选,结果表明较优的工艺条件是: $\text{pH} \approx 2$; 电压 $= 2.5-3\text{V}$; 废水的电导 $8 \times 10^{-1}-11 \times 10^{-3}\text{S}$, 废水在电解槽内以尽可能大的截面流速 ($> 17\text{cm/s}$) 通过。在上述优选工艺条件下,对实际废水进行了运转考核。将 100L 含铜 302ppm 废水经电解处理,每 15min 取样分析铜浓度的变化,再将浓度-时间关系经计算机处理转化为除铜速度-浓度关系。现将除铜速度、电流效率、能耗列于表 7。表中除铜能耗分别以每除 1g 铜所耗电的 $\text{kW} \cdot \text{h/g}$ 和 $\text{kW} \cdot \text{h/t} \cdot 50\text{ppm}$ 废水来表示。前者能量消耗 (U) 按下式计算:

表 6 铜网表面状态对除铬的影响

组 别	实验号	pH 值	铜网的表面状态	处理过程 Cr^{6+} 浓度 (ppm) 随时间 (min) 的变化						
				0	30	40	50	60	70	80
第 I 组	Cr-01	1.94	致密的阴极铜网	85	14	9	5.5	2.7	1.1	0.28
	Cr-02		铜网表面沉积 10g 疏松铜	85	14	6.4	3.0	1.4	0.3	
	Cr-03		铜网表面沉积 19g 疏松铜	85	6	1.85	0.31			
第 II 组	Cr-06	1.76	致密的阴极铜网	85	11	4.9	1.4	< 0.3		
	Cr-07		铜网表面沉积 19g 疏松铜	85	6.9	2.8	0.55	0.1		

表 7 除铜速度电流效率能耗

时 间 (min)		0	15	30	45	60	75	90	105	120	135	150
浓 度	ppm	302	222	158	103	56	36	17.2	10.2	5.5	3.1	2.0
	(mol/L)×10 ³	4.75	3.49	2.49	1.62	0.88	0.57	0.27	0.16	0.086	0.049	0.032
除铜率(%)		/	26.5	47.7	65.9	81.5	88.4	94.3	96.6	98.2	99	99.4
除铜速度(mol/L·min)×10 ³		8.4	7.56	6.24	5.35	3.51	2.04	1.35	0.61	0.37	0.18	/
电 流 (A)		30	30	30	30	30	29	28	26	26	26	26
电流效率 (%)		90	81	66.9	57.2	37.6	22.6	15.5	7.6	4.6	2.2	/
能 耗	kW·h/g 铜	0.0028	0.0031	0.0038	0.0041	0.0067	0.011	0.016	0.033	0.056	0.11	/
	kW·h/t50ppm, 废水	0.14	0.155	0.19	0.21	0.335	0.55	0.80	1.55	2.8	5.5	/

处理工艺条件: 电压:3V 电导:7.5mΩ⁻¹ pH=2.05 流速:19.2cm/sec 废水体积:100L

表 8 几种处理含铬废水的技术经济对比^[1]

处理方法	离子交换法	化学法	铁板阳极电解法	铜网阴极电解法
处理每吨 50ppm Cr ⁶⁺ 废水的费用 (t/元)	0.75	0.80	0.50	<0.20 (包括功率为 180W 的水泵能耗在内)

$$U(\text{kW/g 铜}) = \frac{I(\text{A}) \cdot V(\text{V})}{G(\text{g 铜/h}) \times 100}$$

式中, U 为电解除铜耗电数 (kW/g 铜), I 为电流; V 为电压; G 为某浓度下每小时除铜量 (g 铜/h)。后者计算能耗恰为前者的 50 倍。

五、处理含铬废水能耗的估算

处理含铬 (Cr⁶⁺) 废水时, 式(1)消耗的铜要通过式(2)来补偿, 因此除铬的能耗实质上表现为式(2)除铜的能耗。从表 7 可知, 废水中铜的浓度不同时, 去除铜的能耗有差别。因此除铬的能耗也随废水中 Cr⁶⁺ 浓度而有差异。对于 Cr⁶⁺100ppm 的废水, 换算成 Cu²⁺ 的浓度为 183.3ppm, 根据表 7 中的值, 其能耗大致为 0.0031—0.0038kW·h/g 铜或 0.155—0.18kW/t·50ppm 铜废水。

因离子价数不同, 换算为处理含 Cr⁶⁺ 废

水的能耗为 0.0057—0.0076kW·h/g 铬或换算为处理 1t 50ppm 含 Cr⁶⁺ 废水, 其能耗为 0.285—0.380kW·h。后者的能耗计算值恰为前者的 50 倍。这里的能耗是指设想漂洗水中 Cr⁶⁺ 富集至 100ppm 时再进行电解处理的能耗。

上述能耗比现行的几种处理含 Cr⁶⁺ 废水的能耗要低得多。现将几种处理含铬废水的技术经济对比列于表 8。

参 考 文 献

- [1] Wheeler, E. M., *Product Finishing*, **32**(6), 20 (1979).
- [2] GEW, *Chem. Eng.*, **11**, 78(1973).
- [3] 屠振密等, 电镀与环保, **5**, 21(1984).
- [4] 林秋其、赵秀芳, 新技术新工艺, **5**, 38(1986).
- [5] 游清泉, 多元法实现装饰性镀铬废水闭路工艺, 全国环境保护科技成果汇编, 第三册, 国家环保局主编出版, 第 80 页, 1983 年。