ГОССТРОЙ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ВОДОСНАБЖЕНИЯ, КАНАЛИЗАЦИИ, ГИДРОТЕХНИЧЕСКИХ
СООРУЖЕНИЙ И ИНЖЕНЕРНОЙ ГИДРОГЕОЛОГИИ
(ВНИИ «ВОДГЕО»)

ВРЕМЕННЫЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ХРОМА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Б3-59

МОСКВА 1978

gost.e-ecolog.ru

ГОССТРОЙ СССР
В С Е С О Ю З Н Ы Й
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ВОДОСНАБЖЕНИЯ, КАНАЛИЗАЦИИ, ГИДРОТЕХНИЧЕСКИХ
СООРУЖЕНИЙ И ИНЖЕНЕРНОЙ ГИДРОГЕОЛОГИИ
(ВНИИ "ВОДГЕО")

УТВЕРЖДАЮ:
Директор ВНИИ ВОДГЕО
_____ проф. Яковлев С.В.
ноября 1978 г.

ВРЕМЕННЫЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ХРОМА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Б3-59

Москва 1978

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Введение 3

I. Общие положения 4

II. Технология электрохимической очистки сточных вод 6

III. Электролизер для обработки сточных вод, его конструктивные особенности, расчет и эксплуатация 17

IУ. Вентиляция производственного помещения 24

У. Пуск и наладка работы электролизера 25

УI. Контроль за работой установки 27

УП. Техника безопасности 28

Приложение. Технико-экономическое сравнение электрокоагуляционного и реагентного методов очистки хромсодержащих сточных вод 30

В в е д е н и е

Настоящие "Временные рекомендации по применению электрохимического метода для очистки промышленных сточных вод от шестивалентного хрома" разработаны ВНИИ ВОДГЕО по материалам ВНИИ ВОДГЕО, НПО "Энергоцветмет" (г.Свердловск), ЦНИИКИВР (г.Минск), "Авторемпромпроект" (г.Минск), института экспериментальной ботаники АН БССР (г.Минск), ЦНИИ МПС (г.Москва). В настоящих рекомендациях обобщен опыт эксплуатации производственных установок для очистки сточных вод от шестивалентного хрома на заводах АТЭ-I и Люблинском литейно-механическом заводе (г.Москва), Каменск-Уральском заводе по обработке цветных металлов и Минском заводе холодильников, построенных и пущенных в эксплуатацию при участии вышеупомянутых организаций.

I. Общие положения

I. Настоящие рекомендации предназначены для проектирования промышленных установок для очистки сточных вод от шестивалентного хрома (хромат-ионов), а также могут быть использованы при эксплуатации этих установок.

2. Электрохимический метод может применяться для очистки сточных вод предприятий машиностроения, приборостроения, черной и цветной металлургии, химической и других отраслей промышленности наряду с реагентным методом и методами, позволяющими утилизировать соединения шестивалентного хрома при незначительном исходном содержании других компонентов (ионный обмен, электродиализ, гиперфильтрация). Очистку сточных вод рекомендуемым электрохимическим методом целесообразно осуществлять при их расходе до 50 $м^3$/час.

3. Основными преимуществами электрохимического метода по сравнению с реагентным являются компактность аппарата (электролизера) для обезвреживания сточных вод и относительная простота его эксплуатации, малое время обработки сточных вод, отсутствие или резкое сокращение объема реагентного хозяйства, снижение содержания твердой фазы в образующемся осадке.

Применение метода предпочтительно в первую очередь на старых предприятиях в условиях острой нехватки производственных площадей, при обработке небольших объемов воды на мелких предприятиях, на предприятиях, расположенных в отдаленных и бездорожных районах и т.п.

Примечание. Потребность в реагентном хозяйстве возникает при необходимости корректировки величины pH обработанных сточных вод, введения в обрабатываемую воду электролита для повышения ее электропроводности или предотвращения пассивации поверхности анодных пластин, приготовления и дозирования растворов флокулянтов и т.п.

4. При наличии в сточных водах грубодисперсных примесей необходимо их предварительное удаление с целью

предотвращения загрязнения поверхности электродов и замыкания межэлектродного пространства. Осветление сточных вод можно осуществлять путем их отстаивания, фильтрования или флотации. В первом случае целесообразно удаление из сточных вод всех твердых частиц, скорость осаждения которых составляет $\geq 0{,}3$ мм/сек при максимальной концентрации грубодисперсных примесей в сточных водах, поступающих на очистку, до 50 мг/л.

5. Электрохимическая обработка сточных вод осуществляется в результате пропускания через них постоянного электрического тока в открытых или снабженных крышками бездиафрагменных электролизных ваннах (электролизерах), в которых размещены попеременно чередующиеся стальные пластинчатые электроды (катоды и аноды). Очистка сточных вод от соединений шестивалентного хрома основана на химическом восстановлении бихромат- и хромат-ионов ионами Fe^{2+}, образующимися при электролитическом растворении анодов, и в результате катодного восстановления Fe^{3+} ионов, а также гидрозакисью железа ($Fe(OH)_2$), образующейся в обрабатываемой воде при взаимодействии Fe^{2+}- и OH^- - ионов при pH$\geq$5,5, согласно следующим уравнениям химических реакций:

$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \longrightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad (I)$$ (в кислой среде)

$$6Fe(OH)_2 + Cr_2O_7^{2-} + 7H_2O \longrightarrow 6Fe(OH)_3 + 2Cr(OH)_3 + 2OH^- \quad (II)$$

(в слабокислой и нейтральной среде)

$$3Fe(OH)_2 + CrO_4^{2-} + 4H_2O \longrightarrow 3Fe(OH)_3 + Cr(OH)_3 + 2OH^- \quad (III)$$

(в слабощелочной среде)

Кроме того, может происходить химическое восстановление $Cr_2O_7^{2-}$ и CrO_4^{2-}- ионов в результате катодных электрохимических процессов в соответствии с уравнениями реакций:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\bar{e} \longrightarrow 2Cr^{3} + 7H_2O \quad (IV)$$

$$CrO_4^{2-} + 3\bar{e} + 4H_2O \longrightarrow Cr(OH)_3\downarrow + 5OH^- \quad (V)$$

а также прямое электрохимическое восстановление бихромат-ионов металлическим железом: $Fe^{3+} + \bar{e} \rightarrow Fe^{2+}$ (УI)

$$Fe^{2+} + 2OH \rightarrow Fe(OH)_2 \quad (УП)$$

и далее в соответствии с приведенными уравнениями (I), (П), (Ш). В процессе электролиза сточных вод происходит повышение величины их pH вследствие уменьшения концентрации водородных ионов в результате вышеприведенных химических процессов, а также электрохимической реакции образования газообразного водорода. При этом происходит образование гидрозакиси и гидроокиси железа, гидроокиси хрома (Ш), а также гидроокисей других тяжелых металлов, ионы которых могут содержаться в сточных водах.

6. В результате одновременного протекания при электролизе нескольких физико-химических процессов (образование гидроокисей тяжелых металлов в прикатодном слое жидкости в результате его подщелачивания; соосаждение гидроокисей тяжелых металлов с гидроокисями трехвалентного хрома и железа, образующимися в значительно больших количествах) в некоторых случаях достигается достаточная полнота удаления из них ионов тяжелых металлов (особенно в тех случаях, когда исходная концентрация шестивалентного хрома в сточных водах значительно превышает исходные концентрации ионов тяжелых металлов) при величинах pH обработанной воды, лежащих в интервале 5,5÷7.

Примечание. При обработке щелочными реагентами сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов, до величины pH 5,5÷7, полная их очистка, как правило, не достигается, так как еще не заканчивается образование соответствующих гидроокисей металлов.

П. Технология электрохимической очистки сточных вод

7. Степень восстановления Cr^{6+} в Cr^{3+} и время обработки сточных вод определяется общим количеством пропущенного через них электричества, а также некоторыми факторами (величина pH исходных сточных вод, их исходный

химический состав, состояние поверхности анодов и т.п.).

По закону Фарадея для перехода в раствор 55,85 г. железа (в виде Fe^{2+} -ионов) в соответствии с уравнением:

$$Fe - 2\bar{e} + 2F \longrightarrow Fe^{2+} \qquad (УШ)$$

требуется - 2 х 26,8=53,6 ампер-часов (А.ч) электричества. Следовательно, для растворения I г металлического железа теоретически требуется пропустить через сточную воду $\frac{53,6}{55,85}$ =0,96 А.ч электричества.

При восстановлении Cr^{6+} до Cr^{3+} ионами Fe^{2+}, перешедними в сточную воду в результате электролитического растворения стальных анодов, и гидроокисью железа в соответствии с уравнениями реакций, приведенными в п.I, удельный расход металлического железа на I г Cr^{6+} составит $\frac{3.55,85}{52}$ = 3,22 г, т.е. 3,22 весовых части железа на I весовую часть хрома.

Теоретический расход электричества для электролитического растворения 3,22 г металлического железа составит:

$$0,96 \cdot 3,22 = 3,09 \text{ А.ч}$$

Теоретический расход железа и электричества для обработки I $м^3$ сточных вод с различными исходными концентрациями Cr^{6+} представлен в таблице I.

Таблица I

Концентрация Cr^{6+}, г/$м^3$	Теоретический расход электричества А.ч/$м^3$	Теоретический расход железа, г/$м^3$
I0	30,9	32,2
20	6I,8	64,4
30	92,7	96,6
40	I23,6	I28,8
50	I54,5	I6I
75	23I,7	24I,5
I00	309	322
I50	463,5	483
200	6I8	644

8. Наиболее целесообразно осуществлять электрохимическую очистку сточных вод при концентрации в них шестивалентного хрома до 150 мг/л. При более высоком исходном содержании шестивалентного хрома наряду с возрастанием расхода металла для обработки 1 $м^3$ сточных вод, имеет место быстрая пассивация поверхности стальных анодов, вследствие чего прекращается их электролитическое растворение, а также резко возрастает расход электроэнергии. Для предотвращения пассивации поверхности стальных анодов необходимо введение в обрабатываемую воду депассивирующих добавок (см.п.13). Кроме того, при высокой исходной концентрации шестивалентного хрома в сточных водах потребуется увеличение времени их обработки, что связано с увеличением габаритов электролизера, либо с увеличением токовой нагрузки на электролизер. В последнем случае значительно возрастает количество выделяющегося газообразного водорода, что связано с увеличением производительности вентиляционного устройства (см.п.56), а также с осуществлением мероприятий по предотвращению "хлопков" водорода, вероятность которых в этом случае возрастает. При относительно высоком исходном содержании шестивалентного хрома в сточных водах ($>$ 150 мг/л) более целесообразно осуществлять их очистку реагентным способом, методами мембранной технологии (электродиализ, обратный осмос), а также другим электрохимическим способом (электролиз с нерастворимым анодом).

9. В результате одновременного протекания анодных и катодных химических реакций восстановления хромат-ионов, удельный расход металла на 1 весовую часть содержащегося в сточных водах шестивалентного хрома обычно оказывается значительно меньшим по сравнению с расходом, приведенным в таблице.

При исходной величине pH обрабатываемых сточных вод в интервале 3-5 и концентрации Cr^{6+} 50-100 мг/л расход металлического железа составляет $\leq$ 2 весовые части на 1 весовую часть Cr^{6+}. Однако практический расход электри-

чества, необходимый для полного восстановления шестивалентного хрома, оказывается близким к приведенному в таблице теоретическому расходу.

IO. Электрохимическую обработку сточных вод возможно проводить при исходной величине их pH в интервале 2-8. Оптимальными для обработки сточных вод следует считать величины pH в интервале 3-5. При pH<3 имеет место химическое растворение металлического железа в соответствии с уравнением:

$$Fe + 2H^{+} \longrightarrow Fe^{2+} + H_2 \qquad (IX)$$

Образовавшиеся при этом Fe^{2+} - ионы также участвуют в восстановлении Cr^{6+}, снижая тем самым расход электричества и электроэнергии на обработку сточных вод. Кроме того, при pH< 3 возрастает скорость других химических и электрохимических реакций, приводящих к восстановлению Cr^{6+} до Cr^{3+} (см.п.3). Однако, при исходной величине pH<3 не происходит образование и коагуляция гидроокисей хрома (Ш) и железа (Ш), поскольку величина pH обработанной воды лежит еще в кислой (или слабокислой) области. В этом случае для достаточно полного осаждения вышеупомянутых гидроокисей потребуется добавление к обработанным сточным водам щелочных реагентов или смешивание их со щелочными сточными водами до установления величины pH 7,5-8. При исходной величине pH>5 возрастает удельный расход электричества и электроэнергии на обработку единицы объема сточных вод вследствие снижения их электропроводности и более высокой величины перенапряжения на катоде при выделении водорода. В результате электрохимической обработки сточных вод их величина pH, как правило, повышается. Конечная величина pH зависит от исходной концентрации шестивалентного хрома и ионного состава обрабатываемой воды и может отличаться от исходной величины pH на I-4 единицы.

II. При величине pH>3 может иметь место пассивация поверхности стальных анодов под действием хромат-, а также нитрат и фосфат-ионов, вследствие чего ухудшается их электролитическое растворение и снижается выход по то-

ку. При исходной концентрации шестивалентного хрома в сточных водах до 100 мг/л и отсутствии в них других ионов, вызывающих пассивацию поверхности анодов (NO_3^-, PO_4^{3-}), последняя не имеет места при соотношении исходных концентраций $[SO_4^{2-}] + [Cl^-] : [Cr^{6+}] = 1 : 1$ или $[Cl^-] : [Cr^{6+}] = 1 : 4$.

При этом активирующее действие Cl^- – ионов на процесс анодного растворения металлического железа является более эффективным, чем активирующее действие SO_4^{2-} – ионов.

При исходной концентрации Cr^{6+} в сточных водах ≥100 мг/л пассивация поверхности стальных анодов не имеет места лишь при соотношении исходных концентраций $[Cl^-] : [Cr^{6+}] = 1 : 1$. При наличии в сточных водах NO_3^- – и PO_4^{3-} –ионов для предотвращения пассивации стальных анодов соотношение между суммарными концентрациями $[Cl^-] + [SO_4^{2-}]$ и $[Cr^{6+}] + [NO_3^-] + [PO_4^{3-}]$ должно составлять 1 : 1. Во всех случаях неблагоприятных соотношений между концентрациями анионов, предотвращающих и вызывающих пассивацию стальных анодов, к сточным водам следует добавлять хлористый натрий в количествах, обеспечивающих достижение вышеуказанных соотношений.

12. Добавление хлористого натрия к обрабатываемым сточным водам помимо предотвращения пассивации электродов приводит к повышению электропроводности сточных вод, т.е. снижению удельного расхода электроэнергии на их обработку, повышению величины pH обработанной воды, а также способствует ускорению коагуляции частиц осадка гидроокисей металлов и осветления обработанной воды.

При исходном солесодержании сточных вод < 0,3 г/л минимальная рекомендуемая доза NaCl составляет 0,5 г/л. При направлении очищенных сточных вод в природные водоемы и городские канализационные сети следует исходить из того, что концентрация хлоридов в них должна удовлетворять существующим условиям сброса.

13. Введение поваренной соли в обрабатываемую сточную воду с целью повышения ее электропроводности безусловно необходимо в тех случаях, когда повышение плотности

(величины) тока невозможно (напряжение на электролизере является предельным для используемого источника постоянного тока в то время, как величина тока еще далека от предельной величины), однако необходимо увеличение производительности электролизера (снижение времени обработки сточных вод).

I4. Величина напряжения на электролизере складывается из суммы падений напряжений на отдельных его участках, определяется силой тока в электрической цепи, расстоянием между электродами, электрическим сопротивлением (электропроводностью) сточных вод, электродов и токоподводов и в общем случае подсчитывается по уравнению:

$$U = \varphi_a - \varphi_к + \Delta U_{эл\text{-}та} + \Delta U_{эл\text{-}дов} \qquad (1)$$

где φ_a и $\varphi_к$ – величины анодного и катодного потенциалов. Электрическое сопротивление сточных вод определяется их общим солесодержанием и величиной pH (концентрацией свободных H^+ – ионов). С увеличением общего солесодержания сточных вод и концентрации в них свободных H^+ – ионов, т.е. при понижении величины pH (в интервале pH< 7), их электрическое сопротивление снижается.

Электрическое сопротивление электролита (сточных вод) может быть рассчитано по формуле:

$$R_{эл} = \frac{2(n_э - 1)\, d_2}{S_э \cdot \gamma}, \text{ ом} \qquad (2)$$

где $n_э$ – общее число электродных пластин; d_2 – расстояние между соседними электродными пластинами, см; $S_э$ – общая площадь одного электрода (обе стороны), $см^2$; γ – удельная электропроводность воды, подвергаемой очистке, $ом^{-1}\ см^{-1}$:

Падение напряжения в электролите определяется по формуле

$$\Delta U_{эл\text{-}лита} = J \cdot R_{эл.} \qquad (3)$$

Электрическое сопротивление электродов и токоподводов может быть подсчитано по формуле:

$$R_{эл.} = \frac{\rho \cdot \ell}{S} \qquad (4)$$

где ρ – уд. электрическое сопротивление материала электрода или токопровода (уд. электрическое сопротивление низкоуглеродистых сталей составляет (0,103–0,137) $\frac{\text{ом} \cdot \text{мм}^2}{\text{м}}$

ℓ – длина электрода (токопровода), м^2;

S – поперечное сечение электрода (токопровода), мм^2.

Падение напряжения в электродах и токопроводах составляет

$$\Delta U_{эл.} = J(\Sigma R_{эл\text{-}дов} - \Sigma R_{токопод}) \qquad (5)$$

Обычно величина напряжения на электролизере находится в интервале 6–12 в, не превышая максимального напряжения для используемого источника постоянного тока.

15. В зависимости от величины (плотности) тока при электролизе и содержания в сточных водах шестивалентного хрома, время их обработки обычно может составлять от $\leq 0{,}5$ до 5 мин. Величина тока, пропускаемого через сточные воды, определяется количеством электричества, необходимым для полного восстановления Cr^{6+} до Cr^{3} (см. таблицу) и вышеупомянутым временем обработки сточных вод. В соответствии с максимальной величиной тока, необходимой для обработки сточных вод, осуществляется подбор источника постоянного электрического тока.

16. Источник постоянного электрического тока должен быть снабжен регулировочным устройством, позволяющим изменять величину тока и напряжение в электрической цепи, а также устройством для периодического реверсирования тока. Величина тока в электрической цепи может совпадать с величиной тока, максимально возможной для используемого источника тока, или быть ниже этой величины в том случае, когда напряжение на полюсах источника тока не превышает максимально возможного для него напряжения. При напряжении на полюсах источника тока, являющимся для него максимальным, величина тока в электрической цепи обычно ниже максимально-возможной для этого источника тока и определяется, как упомянутое выше, электрическим сопротивлением сточных вод, а также электродов и токопроводов.

I7. Обработку сточных вод возможно проводить при анодной плотности тока в интервале 50-200 А/м^2. Анодная плотность тока определяется из формулы:

$$i = \frac{J}{Sa} \qquad (6), \text{ где}$$

J - величина тока в электрической цепи в А

Sa - общая рабочая поверхность всех анодов в м^2 (при параллельном электрическом соединении).

I8. При одной и той же рабочей поверхности анодных пластин увеличение плотности тока приводит к уменьшению времени электрохимической обработки сточных вод. Однако при этом, вследствие роста напряжения на электродах, увеличивается удельный расход электроэнергии.

I9. Удельный расход электроэнергии на обработку сточных вод определяется величиной тока, напряжением на электролизере и временем электрохимической обработки и подсчитывается по формуле:

$$W = \frac{J \cdot U \cdot t}{1000 \cdot V} \text{ квт} \cdot \text{ч/м}^3 \qquad (7), \text{ где}$$

J - величина тока в амперах;

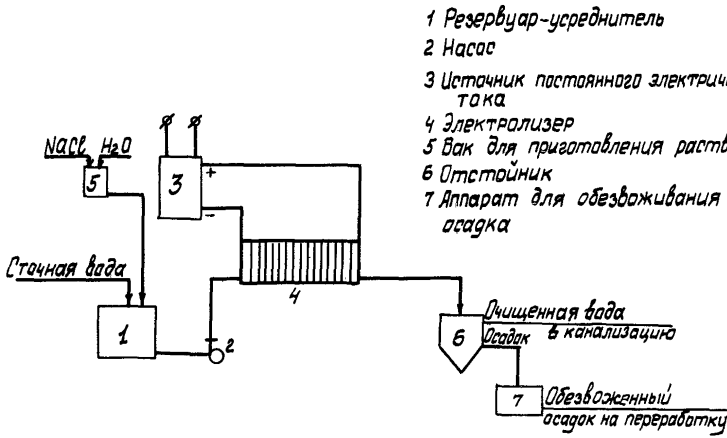
U - напряжение на электролизере в вольтах;

t - время обработки сточных вод, в часах;

V - объем обработанной воды, м^3.

При обработке сточных вод цехов гальванических покрытий, содержащих 30-60 мг/л шестивалентного хрома, в электролизерах проточного типа удельный расход электроэнергии составляет обычно 2-6 квт-ч/м^3.

20. Технологическая схема очистки сточных вод включает следующие сооружения: I) двухсекционный резервуар - усреднитель, каждая секция которого рассчитана на расчетный приток сточных вод; 2) два электролизера (рабочий и резервный) в комплекте с источником постоянного тока; 3) баки для приготовления насыщенного раствора поваренной соли, растворов щелочных реагентов для корректировки величины pH обработанной воды (перед ее осветлением) в пределах 6,5-8,5 и 0,I% -ного раствора полиакриламида;



Технологическая схема производственной установки
для электрохимической очистки хромосодержащих сточных вод

4)отстойник (время отстаивания обработанных сточных вод принимается равным 2 часам) или осветлитель для отделения гидроокисей хрома и железа, образующихся при обработке сточных вод;

5) резервуар-накопитель осадка;

6) аппарат для обезвоживания осадка (фильтр-пресс, вакуум-фильтр или центрифуга).

21. Поваренную соль (в виде насыщенного раствора) рекомендуется добавлять при необходимости к сточным водам, поступающим в резервуар-усреднитель.

22. *Технологическая схема очистных сооружений должна* включать систему контроля и управления за процессами очистки сточных вод. При этом необходимо осуществлять контроль за следующими технологическими параметрами:

расходом сточных вод, величиной pH исходной и обработанной воды, электропроводностью исходной воды, величиной и плотностью тока, концентрацией шестивалентного хрома в обработанной воде.

Информация о расходе сточных вод и концентрации C_{Cr}^{6+} позволяет пользуясь таблицей I (п.7) установить величину тока, при которой происходит полное обезвреживание всех содержащихся в сточных водах загрязнений.

23. Комплекс систем автоматического регулирования электрокоагуляционной установки должен включать в себя:

а)систему дозирования щелочного реагента, если величина pH обработанной воды не достигает величины, при которой образуются гидроокиси хрома (Ш) и железа (Ш);

б) систему дозирования хлористого натрия, если существует необходимость повышения величины тока при предельном напряжении используемого источника постоянного тока, т.е. существует необходимость увеличения электропроводности жидкости и предотвращения пассивации стальных анодов;

в) систему стабилизации плотности тока путем измене-

ния напряжения на электродах и электропроводности сточных вод, если исходная концентрация в них Cr^{6+} относительно постоянна.

24. Количество образующегося осадка зависит от исходной концентрации шестивалентного хрома в сточных водах и в интервале концентрации 50–150 мг/л после 2-часового отстаивания составляет 6–12% от общего объема жидкости при влажности 99–99,5%. После 24-часового отстаивания осадок уплотняется на 20–30% от своего начального объема. Влажность уплотнившегося осадка следует принимать 98,5–99%. Добавление полиакриламида (доза 1–2 мг/л) к обработанной воде способствует ускорению коагуляции частиц осадка, но не приводит к заметному снижению его объема.

Обезвоженный на вакуум-фильтрах, фильтр-прессах или центрифугах осадок, состоит в основном из оксигидратов железа и хрома (содержание железа в высушенном осадке достигает 30%).

25. При полной очистке сточных вод от шестивалентного хрома без добавления к ним поваренной соли их общее солесодержание (сухой остаток) обычно снижается на величину, соответствующую исходному содержанию в них Cr^{6+} в пересчете на хромовый ангидрид (Cr_2O_3).

26. После электрохимической обработки в оптимальном технологическом режиме и последующего осветления сточные воды практически не содержат хромат-ионов, а остаточные концентрации в них ионов трехвалентного хрома и двухвалентного железа обычно не превышают ПДК для воды водоемов (0,5 мг/л). Такие сточные воды могут быть сброшены в водоем, городскую канализационную сеть или использованы в производстве для некоторых технологических целей (например, в первых промывочных операциях в системах многоступенчатой противоточной промывки изделий после нанесения гальванических хромовых покрытий).

Ш. Электролизер для обработки сточных вод, его конструктивные особенности, расчет и эксплуатация

27. Электролизер для обработки хромсодержащих сточных вод представляет собой открытый или со съемной крышкой, как правило, проточный прямоугольный стальной резервуар, футерованный винипластом или другими кислотостойкими материалами (полиизобутилен, полипропилен и др.) и оборудованный вытяжным вентиляционным устройством (предпочтительно бортовыми отсосами) для удаления газов, образующихся при электролизе сточных вод. Целесообразно, чтобы дно электролизера имело небольшой уклон (до 5°) в сторону выхода из него сточных вод.

28. Для равномерного распределения воды между электродами и равномерного отвода необходимо предусмотреть в электролизе или в отдельных его секциях приемные камеры, отделенные от электродных дырчатыми перегородками. Последние распределяют поток воды по всему сечению электролизера и рассчитываются как распределитель высокого сопротивления (отношение суммарного сечения отверстий в перегородках к общему сечению электролизера составляет $\approx 0{,}3$).

29. Направление потока сточных вод в электролизере может быть принято вертикальным (снизу вверх) или горизонтальным. В последнем случае для электролизера или отдельных его секций необходимо также предусмотреть сборные камеры, отделенные от электродных дырчатыми перегородками.

Электродные пластины целесообразно устанавливать в отдельных секциях. Секции изготавливаются из кислотостойких синтетических материалов.

30. На трубопроводе для подачи сточных вод в электролизер следует установить прибор или устройство для измерения их расхода, а также кран или вентиль, позволяющий плавно изменять расход поступающей воды. При наличии в электролизере нескольких параллельных электродных блоков, размещенных в отдельных секциях, следует предусмотреть поступление сточных вод в каждую секцию по отдельным трубопроводам (разделение общего потока сточных вод). Жела-

тельно также регулирование расхода сточных вод, поступающих в каждую секцию с помощью установленных на этих трубопроводах вентилей.

31. Электроды (катоды и аноды), помещаемые в электролизер, изготавливаются из низкоуглеродистой стали (Ст.3, Ст.4 и т.п.) и могут иметь толщину от 3 до 8 мм. Расстояние между соседними электродами может составлять 6–10 мм. Уменьшение расстояния между электродами приводит к снижению напряжения на электролизере и удельного расхода электроэнергии на обработку воды, но увеличивает вероятность зашламления электродов. Выбор минимального расстояния между электродами определяется конструктивными соображениями и необходимостью предотвращения коротких электрических замыканий. При увеличении толщины электродных пластин общий срок их службы увеличивается, однако по мере растворения расстояние между соседними электродными пластинами также увеличивается. Поэтому, чем больше толщина исходных электродных пластин, тем меньшим должно приниматься исходное расстояние между ними (но не менее 6 мм).

32. Для максимального использования материала электродов необходимо предусмотреть такое удаление обработанной воды из электролизера (или из отдельных электродных камер), при котором электродные пластины почти полностью погружены в жидкость (верхние кромки электродных пластин должны выступать из жидкости на высоту не более 30 мм).

33. Для снижения концентрационной поляризации электродов и связанных с ней ростом напряжения на электролизере и перерасходом электроэнергии движение воды в межэлектродном пространстве желательно осуществлять с достаточно высокой скоростью (≥0,03 м/сек), в том числе со скоростью, при которой имеет место турбулизация потока жидкости.

Для предотвращения снижения скорости протока сточных вод через электролизер с сохранением максимального эффекта их очистки возможны: 1) двукратная (или многократная) циркуляция воды через электролизер; 2) увеличение общего количества параллельных электролизеров (электродных бло-

ков),имеющих автономное электропитание,с целью снижения расхода сточных вод,протекающих через каждый электролизер.

Примечание. При временном повышении исходной концентрации шестивалентного хрома в сточных водах допускается снижение скорости их протока через электролизер (увеличение времени обработки сточных вод) с целью достижения заданного эффекта очистки.

34. Электродные шины изготавливаются из медных (латунных) прутков или полос,закрепляются на изоляторах на корпусе электролизера и соединяются с соответствующими полюсами источника постоянного тока.Диаметр (сечение) электродных,а также токоподводящих шин (кабелей),соединяющих электролизер с источником тока, во избежание перегрева рассчитывается на максимальную токовую нагрузку.

35. Целесообразно использование электродов (анодов и катодов) в виде блоков.Блок электродов представляет собой набор стальных пластин,закрепленных на общей раме. Пластины через одну подключаются с помощью приваренных или припаянных к ним токоподводов к положительной и отрицательной шинам источника тока (параллельное электрическое соединение электродов). Для предотвращения коротких замыканий пластины в 2-3 местах по своей высоте разделяются прокладками из диэлектрика (текстолит,винипласт и др.),выполненных,например,в виде колец. Электродные пластины у своего основания или по их высоте (с обеих сторон) рекомендуется вставлять в "гребенку"также изготовленную из материала - диэлектрика.

Примечание.Сборка блоков стальных электродных пластин,соединенных с токоподводами с помощью сварки или пайки рекомендуется как опробованная на практике. Для подвода электрического тока к электродным пластинам возможно также использование различных механических,в том числе пружинных устройств.

36. Блок электродов монтируется на специальной подставке и затем с помощью подъемного механизма помещается в электролизер. При этом в электролизер может помещаться один или несколько электродных блоков. Желательно, чтобы

вес одного электродного блока не превышал I тонны.

37. Для обработки сточных вод возможно использование электродов, не смонтированных в виде блока, каждый из которых помещается в электролизер в отдельности. Электроды подвешиваются на токоподводах, покоящихся на соответствующих электродных шинах. Однако при таком способе подвески электродов труднее соблюдать определенное (одинаковое) расстояние между пластинами.

38. При эксплуатации электролизера необходимо осуществление периодической переполюсовки (смены полярности) электродов с целью предотвращения пассивации поверхности анодов и равномерного расходования материала электродов. Смена полярности электродов в выпрямителях с реверсированием тока производится автоматически. При использовании выпрямителей без реверсирования тока смена полярности электродов производится вручную с помощью переключающего устройства (рубильника) через каждые 30-60 мин. работы электролизера.

39. При электролизе сточных вод вследствие электролитического растворения анодных пластин происходит сначала уменьшение их толщины, а затем появление на пластинах трещин и отверстий, приводящих к их разрушению. Для предотвращения электрических замыканий следует заменять начавшие разрушаться электродные пластины на новые (отработавшие электродные пластины сдаются в качестве металлолома). Степень использования материала электродов при толщине электродных пластин 3-4,5-6,7-8 мм следует принимать соответственно 60-70, 70-80 и 80-90% от их веса.

40. При длительных перерывах в работе электролизера (более суток) рекомендуется перед электролизом сточных вод 10-минутная "проработка" электродов в 3-5%-ном растворе поваренной соли (с переключением полярности электродов) с целью удаления с поверхности пластин образовавшихся на них окисных пленок. Целесообразна также периодическая механическая очистка поверхности электродных пластин от налипшего осадка. Удаление осадка с поверхности пластин может

производиться также с помощью сжатого воздуха в отсутствие, а также при наличии сточных вод в электролизере.

41. При расчете электролизера необходимо определить полезный его объем, общую поверхность и количество электродов и величину тока в электрической цепи. При этом исходными параметрами для расчета являются: а) расход сточных вод; б) исходная концентрация шестивалентного хрома в сточных водах; в) заданное время обработки сточных вод.

42. Полезный объем электролизера (объем сточных вод, постоянно находящихся в электролизере) определяется по формуле:

$$V = q \cdot t \qquad (8)$$

где q – расход сточных вод, поступающих в электролизер, $м^3$/сек.

t – заданное время обработки сточных вод, сек.

Примечание. Время обработки сточных вод (пребывания сточных вод в электролизере) целесообразно принимать в пределах 0,5-5 мин.

43. Величина тока, который необходимо пропускать через электролизер, ориентировочно может быть найдена по формуле:

$$J = \frac{Q}{t} = \frac{V \cdot C_0 \cdot 11120}{t} = q \cdot C_0 \cdot 11120 \text{ А} \qquad (9)$$

где Q – общее количество электричества, которое необходимо пропустить через сточные воды, в кулонах;

V – объем сточных вод в электролизере, $м^3$;

C_0 – исходная концентрация Cr^{6+} в сточных водах, $г/м^3$;

t – время обработки сточных вод, сек;

11120 – теоретическое количество электричества, необходимое для восстановления 1 г Cr^{6+}, в кулонах.

Примечание. Если расчетная величина тока превышает 3000 А, то с целью ее снижения следует увеличить заданное время обработки сточных вод или предусмотреть разделение потока сточных вод и их обработку в двух электролизерах. Это необходимо для того, чтобы избежать выделения слишком большого количества водорода в одном электролизере, а также обеспечить электропитание электролизера от

одного выпрямителя переменного тока (максимальная величина постоянного тока, вырабатываемого выпрямителями типов ВАКР и ВАКГ составляет 3200 ампер).

44. Общая поверхность анодных пластин S_a может быть найдена из формулы:

$$S_a = \frac{V}{d_2} \ м^2 \qquad (10)$$

где V - полезный объем электролизера, $м^3$,

d_2 - расстояние между соседними электродами (принимается равным 6-10 мм), в м

45. Общее количество анодов в электролизере определяется по формуле:

$$n_a = \frac{S_a}{S_1} = \frac{S_a}{2h \cdot b} \qquad (11)$$

где: S_1 - поверхность одного анода, $м^2$

$h \cup b$ - высота и ширина каждой электродной пластины, принимаемые соответственно 0,6 - 1,0 мм

0,4 - 0,8 м

46. Общее количество электродов составляет

$$n_э = 2n_a + 1 \qquad (12)$$

47. Ширина блока электродов составляет:

$$d_1 = 2n_a \cdot d_2 + \delta(2n_a + 1) \ м \qquad (13)$$

где: δ - толщина одного электрода (принимается равной 3-8 мм) в м

48. Ширина электролизера составляет

$$d = d_1 + 2d_3 = 2n_a \cdot d_2 + \delta(2n_a + 1) + 2d_3, м \qquad (14)$$

где d_3 - расстояние между крайними электродами и стенками электролизера (принимается равным 20-30мм) в м

49. Длина электролизера

$$\ell = \ell_1 + 2d_4 \qquad (15)$$

где d_4 – расстояние между блоком электродов и торцевыми стенками электролизера (принимается равным 20–25 мм), м.

50. При установке в электролизере нескольких электродных блоков длина электролизера определяется по формуле:

$$\ell = K\ell_1 + 2d_4 + d_5(K-1), \text{ м} \qquad (16)$$

где d_5 – расстояние между соседними блоками электродов (при горизонтальном движении воды в электролизере расстояние между соседними блоками принимается равным 30–40 мм; при движении воды снизу вверх и размещении электродных блоков в отдельных камерах расстояние между ними может быть увеличено);

K – число электродных блоков.

51. Высота электролизера $H = h_1 + h_2$, (17)

где h_1 – высота части электрода, погруженной в жидкость, м

h_2 – высота части электрода над уровнем жидкости (принимается равной 30 мм).

52. Общий объем электролизера определяется по формуле:

$$V_{общ.} = d \cdot \ell \cdot H, \text{ м}^3 \qquad (18)$$

53. Скорость протекания воды между электродными пластинами при ее движении снизу вверх может быть найдена из формулы:

$$U = \frac{h_1}{t}, \text{ м/с}, \qquad (19)$$

где t – время обработки сточных вод, с.

Желательно движение воды со скоростью $\geq 0{,}03$ м/с (см.п.33).

54, Анодная плотность тока и удельный расход электроэнергии на обработку сточных вод рассчитываются по формулам (1) и (2), приведенным в п.п.17 и 19.

55. Расход металлического железа для обработки хромсодержащих сточных вод ориентировочно может быть определен из формулы:

$$q_{Fe} = \frac{2{,}0 \cdot C_{Cr} \cdot q}{1000 \cdot a}, \text{ кг/сутки} \qquad (20)$$

где C_{Cr} - исходная концентрация хрома в сточных водах, г/м^3

q - расход сточных вод, м^3/сутки

2,0 - коэффициент осредненного удельного расхода металлического железа

Q - коэффициент использования материала электродов (в зависимости от толщины электродных пластин принимается равным 0,6-0,9).

IУ. Вентиляция производственного помещения

56. Объем водорода, выделяющегося на катодах при электролизе сточных вод в течение I часа при нормальном давлении и температуре 0^{0}С, может быть определен по формуле:

$$W_0 = \eta_к \cdot C_w \cdot J \qquad (2I)$$

где $\eta_к$ - катодный выход по току, равный 0,9-0,95

C_w - объемный электрохимический эквивалент водорода, равный 0,00042 м^3/А.ч;

I - величина тока, А.

57. Объем водорода W_t , при температуре сточных вод t ^{0}С может быть найден из формулы:

$$W_{H_2} = W_0 \frac{273 + t}{273} \text{ м}^3/\text{ч}. \qquad (22)$$

Примечание: Количество водорода выделяющегося в атмосферу на практике оказывается несколько меньшим, так как часть образующегося водорода растворяется в воде.

58. Электролизер, предназначенный для обработки сточных вод, должен быть снабжен отдельным вентиляционным устройством.

59. Категорию помещения по взрывной, взрывопожарной и пожарной опасности следует определять в соответствии с СН 463-74.

60. Расчет систем вентиляции и конструирование сети следует производить с главой СНиП П-33-75.

61. Если расчетный объем водорода, выделяющегося в помещение не превышает 5% свободного объема помещения, то данное помещение не считается взрывоопасным и в соответствии с главой СНиП П-М.2-72 относится к категории "Д".

У. Пуск и наладка работы электролизера

62, Наладка работы электролизера начинается с проверки правильности сборки блока электродов, изоляции электродных пластин друг от друга и правильности их подключения к источнику постоянного тока.

63. Основное назначение наладки работы электролизера - выбор режима обработки сточных вод при постоянном их расходе, а именно выбор величины тока в зависимости от содержания шестивалентного хрома в обрабатываемой воде.

64. На первом этапе наладки осуществляют опытную обработку сточных вод в статических условиях. Для этого задаются определенным временем обработки сточных вод (в пределах 0,5-5 минут), рассчитывают ориентировочный

расход электричества, необходимого для полного восстановления шестивалентного хрома в объеме воды, находящейся в электролизере (исходя из данных, приведенных в таблице I и удельного расхода электричества в 3,I а-часа на I г Cr^{6+}), и определяют необходимую величину тока при заданном времени обработки воды. Далее отбирают пробы сточных вод через заданное время их обработки и определяют в них наличие шестивалентного хрома. При полном отсутствии хрома величину тока, постепенно снижают, а при его наличии постепенно увеличивают. Минимальную величину тока, при которой полностью достигается очистка сточных вод от хрома, увеличенную на 5-I0% считают рабочей. Если установленная таким путем величина тока значительно ниже максимально возможной для используемого источника тока, то она может быть увеличена при одновременном сокращении времени обработки сточных вод.

65. После определения величины рабочего тока продолжают наладку работы электролизера в проточном режиме. Для этого включают насос, отрегулированный на подачу определенного количества воды в единицу времени, и подают в электролизер сточные воды, через которые пропускают рабочий ток. Для контроля работы установки отбирают пробы неосветленных и осветленных сточных вод и определяют в них величину pH, содержание шестивалентного хрома и и взвешенных веществ. В зависимости от результатов анализа отобранных проб вносят коррективы в технологический режим работы установки.

66. Электролизер и блоки электродов требуют профилактического осмотра, опорожнения и промывки. После каждого опорожнения электролизера необходима наладка его работы в статических условиях с корректировкой величины рабочего тока.

67. При одно- или двухсменной работе электролизной установки ее пуск осуществляют в следующем порядке: а) опускают электродные блоки в электролизер (при замене отработавшего электродного блока); б) включают насос

для подачи воды в электролизер; в) подают напряжение на электродные шины и устанавливают величину рабочего тока. По окончании работы установки сначала выключают насос, затем отключают электрический ток и сливают воду.

УI. Контроль за работой установки

68. При работе электролизной установки должны контролироваться величина тока, пропускаемого через сточные воды, а также напряжение на шинах электролизера. При изменении содержания шестивалентного хрома в сточных водах величина тока и напряжение на электролизере могут изменяться в ту или другую сторону. Измерение параметров электрического тока осуществляется с помощью амперметра и вольтметра, которыми снабжен выпрямитель переменного тока. Измерение напряжения непосредственно на электродах производится с помощью переносного вольтметра. При использовании для электропитания генератора постоянного тока (в комплекте с электродвигателем) вместо выпрямителей переменного тока контрольно-измерительные приборы (амперметр и вольтметр) выносятся вместе с прерывателем тока на щит управления. Кроме того, должна контролироваться величина pH осветленных сточных вод, выходящих из отстойника, с помощью стационарного pH-метра.

69. Контроль за качеством очистки сточных вод должен осуществляться химической лабораторией предприятия (цеховой или общезаводской), а также местной санитарно-эпидемиологической станцией.

70. Качество очистки сточных вод контролируют по остаточному содержанию в них шести- и трехвалентного хрома, двух- и трехвалентного железа, взвешенных веществ, а также по их величине pH.

7I. В кислых сточных водах шестивалентный хром содержится в основном в виде бихромат-ионов, в слабощелочных - в основном в виде хромат-ионов. Ионы трехвалентного хрома могут содержаться в больших концентрациях в сточных водах, имеющих кислую реакцию, и в незначительных концен-

трациях, соответствующих растворимости гидроокиси трехвалентного хрома в сточных водах, имеющих нейтральную и слабощелочную реакцию. В последнем случае основное количество ионов трехвалентного хрома переходит в осадок в виде гидроокиси трехвалентного хрома. В случае повышения величины pH сточных вод до ≥12 происходит растворение гидроокиси трехвалентного хрома в избытке едкой щелочи, и трехвалентный хром снова переходит в раствор (в виде хромит-ионов) в соответствии с уравнением:

$$Cr(OH)_3 + NaOH \longrightarrow NaCrO_2 + 2H_2O$$

72. Определение содержания в сточных водах шести - и трехвалентного хрома, а также железа, взвешенных веществ и величины pH производятся по методикам, изложенным в следующих изданиях:

а) Ю.Ю.Лурье, А.И.Рыбникова. Химический анализ производственных сточных вод, Москва, Издательство "Химия", 1974 год.

б) Унифицированные методы анализа вод. Под редакцией Ю.Ю.Лурье. Издательство "Химия", Москва, 1973 год.

УП. Техника безопасности

73. Электрохимическая очистка хромсодержащих сточных вод по используемым технологическим режимам и оборудованию практически совпадает с процессами нанесения гальванопокрытий. Поэтому при эксплуатации электролизной установки должны соблюдаться правила техники безопасности и производственной санитарии при производстве металлопокрытий, действующие на предприятиях различных отраслей промышленности.

74. При эксплуатации установки для электрохимической очистки сточных вод должны соблюдаться следующие правила:

а) Контроль и наладка работы блока электродов производятся в защитной одежде. Работу должны выполнять двое рабочих, из которых один наблюдает за состоянием работающего, будучи готов оказать ему необходимую помощь.

б) Необходимо сблокировать включение электропитания электролизера по цепи переменного тока с включением вытяжной вентиляции таким образом, что включение электропитания возможно только при работающем вентиляторе, а при остановке вентилятора подача электропитания на электролизер автоматически прекращается.

в) Все узлы электролизной установки, находящиеся под напряжением (пульт управления, насосы, подъемный механизм, корпус электролизера) должны быть обязательно заземлены.

г) Подъем и опускание блока электродов в электролизер и регулировка зазоров между электродами производятся только при отключенном электрическом токе. При наличии на электролизере крышки следует предусмотреть ее блокировку с включением электропитания установки таким образом, чтобы при снятой крышке (во время замены электродных блоков, их ревизии и т.п.) невозможно было бы включить электропитание установки.

д) Все вращающиеся части используемого электрического и другого оборудования должны иметь ограждения.

е) Около электролизной установки должна быть вывешена инструкция по ее эксплуатации и правилам техники безопасности.

ж) Работники, обслуживающие электролизную установку, обеспечиваются средствами индивидуальной защиты по нормам, предусмотренным для работников цехов и отделений хромирования, на основании приказов или указаний, имеющих силу на предприятиях отдельных Союзных или Республиканских Министерств или ведомств.

Приложение

Технико-экономическое сравнение электрокоагуляционного и реагентного методов очистки хромсодержащих сточных вод

Ниже приведены данные по капитальным и эксплуатационным затратам на очистку сточных вод электрокоагуляционным и реагентным методами (расчеты выполнены Московской экономической научно-исследовательской лабораторией Министерства мелиорации и водного хозяйства СССР).

Капитальные затраты на строительство зданий и сооружений определены по данным институтов "Сантехпроект" и "Гипроавтопром" (г.Москва).

Стоимость реагентов определена по действующему прейскуранту оптовых цен № 05-01 с учетом тары, заготовительно-складских расходов и стоимости перевозок. Стоимость электроэнергии определена по двухставочному тарифу из расчета 1,5 копейки за 1 квт-час. Стоимость тепла, воды, сжатого воздуха и среднегодовая заработная плата обслуживающего персонала также приняты по данным институтов "Сантехпроект" и "Гипроавтопром".

Амортизационные отчисления определены в соответствии с нормами амортизации, установленными постановлением Совета Министров СССР от 14 марта 1974 г.

Расходы на текущий ремонт приняты в размере 1% от сметной стоимости сооружений, оборудования и сетей.

Прочие расходы определены в размере 6% от общей суммы эксплуатационных расходов без учета амортизационных отчислений.

Годовой экономический эффект от внедрения электрокоагуляционного способа по сравнению с реагентным определялся по формуле:

$$Э = П_1 - П_2 = [C_1 Q + E_н \cdot K_1] - [C_2 Q + E_н \cdot K_2] = (C_1 - C_2) \cdot Q + E_н (K_1 - K_2),$$

где C_I и C_2 – эксплуатационные затраты на очистку I м^3 сточных вод реагентным и электрокоагуляционным способом;

Q – расход сточных вод, м^3/год (число рабочих дней в году принято равным 253);

$E_н$ – нормативный коэффициент капитальных вложений, равный 0,I2;

K_1 и K_2 – капитальные затраты при очистке сточных вод реагентным и электрокоагуляционным способами.

Расчеты сделаны для очистки сточных вод с исходной концентрацией шестивалентного хрома 60 мг/л.

	Реагентный способ			Электрокоагуляционный способ		
Производительность установки, м^3/сутки	250	500	I000	250	500	I000
Наименование затрат, тыс.руб.						
I	2	3	4	5	6	7
I. Капитальные затраты	69	82	93	66	80	90
2. Реагенты	5,7	II,4	22,8	I,79	3,6	7,2
3. Электроэнергия	I,55	3,II	6,2	I,8/2,7	3,6/5,4	I0,8
4. Зарплата	4,5	7,5	I3,5	3,0	4,5	6,0
5. Отчисления на соцстрах	0,36	0,6	I,08	0,24	0,36	0,48
6. Сжатый воздух, вода, тепло	3,72	4,46	5,02	3,59	4,33	4,87
7. Амортизация	4,84	5,77	6,49	4,I4	5,0	5,62
8. Текущий ремонт	0,68	0,82	0,82	0,66	0,8	0,9
9. Цеховые расходы	4,5	7,5	I3,5	3,0	4,5	6,0
I0. Прочие расходы	I,26	2,I2	3,78	0,89	I,4I	2,I7
Себестоимость очистки, руб/м^3	0,45I	0,360	0,333	0,249	0,249	0,I83
Годовой экономический эффект, руб.	–	–	–	7823	I428I	3I226

Л-100181 Подписано к печати 29/1-79 г. Формат 60х84/16
Объем 2 печ.л. Зак.59 Тир.7300 Цена 47 коп.

ОТРД ЦНИПИАСС
117393, ГСП-1, Москва, В-393, Новые Черемушки, квартал 28,
корпус 3

gost.e-ecolog.ru