



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114162917 A

(43) 申请公布日 2022. 03. 11

(21) 申请号 202111463499.6 *C02F 101/16* (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.03 *C02F 103/06* (2006.01)

(71) 申请人 赣州有色冶金研究所有限公司 *C02F 103/20* (2006.01)

地址 341000 江西省赣州市赣州经济技术开发区迎宾大道62号

(72) 发明人 陈后兴 王明 曾鹏 陈冬英
徐建兵 李忠岐 张选旭 郭家旺
梁鑫 伍莺

(74) 专利代理机构 北京高沃律师事务所 11569
代理人 王苗苗

(51) Int. Cl.
C02F 1/461 (2006.01)
C02F 9/06 (2006.01)
C02F 101/10 (2006.01)
C02F 101/12 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种电化学法处理高盐氨氮废水的终点判定方法

(57) 摘要

本发明涉及废水处理技术领域,提供了一种电化学法处理高盐氨氮废水的终点判定方法。本发明在电解过程中,持续监测废水的ORP值,当监测到的ORP值小于等于设定的ORP值时,继续进行监测,当监测到的ORP值大于设定的ORP值,且 $\Delta ORP \leq 0mV$ 时,判定电化学反应达到终点。本发明以ORP值作为反应终点判定的指标,具有适用范围广、准确、操作简单、速度快等优点,可以解决电化学法处理各种浓度氨氮废水的自动控制问题。



1. 一种电化学法处理高盐氨氮废水的终点判定方法,其特征在于,包括以下步骤:

设定电解的ORP值,对高盐氨氮废水进行电解,在电解过程中,持续监测废水的ORP值,当监测到的ORP值小于等于设定的ORP值时,继续进行监测,当监测到的ORP值大于设定的ORP值,且 $\Delta\text{ORP}\leq 0\text{mV}$ 时,判定电化学反应达到终点;所述 ΔORP 通过公式I计算得到:

$$\Delta\text{ORP}=\text{ORP}_{n+1}-\text{ORP}_n \quad \text{公式I};$$

公式I中: ORP_n 为第n次监测所得的废水的ORP值, ORP_{n+1} 为第n+1次监测所得的废水的ORP值。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在持续监测废水的ORP值的过程中,两次监测的时间间隔为1~2秒。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述高盐氨氮废水中的盐分含量为0.5~20wt%,氯离子含量为0.3~10wt%。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述高盐氨氮废水的氨氮浓度为10~10000mg/L。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述电解前,将所述高盐氨氮废水的pH值调节至6~11。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述电解的电压为3~10V,电流密度为120~600A/m²,电解极板间距为6~30mm。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述高盐氨氮废水的电解过程中,最大的ORP值为500~1400mV。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述高盐氨氮废水为钨冶炼行业、稀土行业、垃圾渗滤或畜禽养殖行业中产生的高盐氨氮废水。

一种电化学法处理高盐氨氮废水的终点判定方法

技术领域

[0001] 本发明涉及废水处理技术领域,尤其涉及一种电化学法处理高盐氨氮废水的终点判定方法。

背景技术

[0002] 近年来,随着有色金属冶炼、石油化工和农业等行业的发展,大量的高盐氨氮废水排入水体,导致水体富营养化,对水中鱼类及其它生物产生致命毒害,氨氮废水的治理越来越引起人们的关注。

[0003] 目前,国内外氨氮废水处理方法主要包括吹脱法、折点氯化法、生物硝化反硝化法等,但是这些方法在处理效果、经济性及现场应用等方面存在不同程度的局限性,还没有一种能够兼顾流程简单、投资少、技术成熟、控制方便以及无二次污染的氨氮处理方法。近年来电化学法引起了越来越多研究者的关注,电化学氧化法除氨氮的原理是利用电场作用,使氨氮物直接在阳极上发生氧化反应,或者在阳极板上生成氧化性物质进而氧化氨氮的方法,该法能够有效的去除氨氮及废水中的其他污染物,且具有易于操作、远程控制、适应面广等优势。

[0004] 电化学法去除氨氮要实现自动控制,电化学反应的终点判定就成为了关键问题。理论上在线氨氮检测仪和余氯在线检测仪都能作为终点判定的指标,但是氨氮在线检测仪的分析检测时间过长,检测数据滞后,无法满足自动控制对数据及时性的要求;目前,市面上的余氯检测仪的最大量程只有20mg/L,电解过程中产生的余氯远远超过量程,因此,余氯检测仪也无法直接用于自动控制检测。在电解过程中,氨氮浓度越高,达到反应终点时的pH越低,即pH变化幅度越大。专利CN 109160581 A就提出采用pH作为高盐高氨氮废水的电解终点判定指标,但是对于氨氮浓度小于100mg/L的废水,pH的变化幅度就非常有限,特别是当废水中含有pH缓冲剂时,pH几乎不发生变化。因此,采用pH作为终点判定指标只适用于中高浓度的氨氮废水,而对低浓度的氨氮废水不适用。

发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明提供了一种电化学法处理高盐氨氮废水的终点判定方法。本发明提供的方法采用ORP作为反应终点判定的指标,该指标适用于各种浓度的氨氮废水,具有适用范围广、准确、操作简单、速度快等优点,可以解决电化学法处理氨氮废水的自动控制问题。

[0006] 为了实现上述发明目的,本发明提供以下技术方案:

[0007] 一种电化学法处理高盐氨氮废水的终点判定方法,包括以下步骤:

[0008] 设定电解的ORP值,对高盐氨氮废水进行电解,在电解过程中,持续监测废水的ORP值,当监测到的ORP值小于等于设定的ORP值时,继续进行监测,当监测到的ORP值大于设定的ORP值,且 $\Delta\text{ORP} \leq 0\text{mV}$ 时,判定电化学反应达到终点;所述 ΔORP 通过公式I计算得到:

[0009] $\Delta\text{ORP}=\text{ORP}_{n+1}-\text{ORP}_n$ 公式I;

[0010] 公式I中: ORP_n 为第n次监测所得的废水的ORP值, ORP_{n+1} 为第n+1次监测所得的废水的ORP值。

[0011] 优选的,在持续监测废水的ORP值的过程中,两次监测的时间间隔为1~2秒。

[0012] 优选的,所述高盐氨氮废水中的盐分含量为0.5~20wt%,氯离子含量为0.3~10wt%。

[0013] 优选的,所述高盐氨氮废水的氨氮浓度为10~10000mg/L。

[0014] 优选的,所述电解前,将所述高盐氨氮废水的pH值调节至6~11。

[0015] 优选的,所述电解的电压为3~10V,电流密度为120~600A/m²,电板间距为6~30mm。

[0016] 优选的,所述高盐氨氮废水的电解过程中,最大的ORP值为500~1400mV。

[0017] 优选的,所述高盐氨氮废水为钨冶炼行业、稀土行业、垃圾渗滤或畜禽养殖行业中产生的高盐氨氮废水。

[0018] 本发明提供了一种电化学法处理高盐氨氮废水的终点判定方法,包括以下步骤:设定电解的ORP值,对高盐氨氮废水进行电解,在电解过程中,持续监测废水的ORP值,当监测到的ORP值小于等于设定的ORP值时,继续进行监测,当监测到的ORP值大于设定的ORP值,且 $\Delta\text{ORP}\leq 0\text{mV}$ 时,判定电化学反应达到终点。电化学法处理高盐氨氮废水的过程中,电解产生的氧化性物质逐渐增多,废水的ORP值(氧化还原电位)会逐渐升高,当ORP值达到最大后会维持不变或者略有下降,废水中的氨氮浓度随着ORP值的升高而逐渐下降,当ORP达到最大时氨氮降解完全,且ORP值的变化趋势与氨氮的浓度无关。

[0019] 另外,和以pH值作为反应终点判定指标的方法相比,采用ORP值作为反应终点判定指标,ORP变化范围大(-1999~+1999mV),且检测设备灵敏度高,技术成熟。对于低浓度的氨氮废水或含有pH缓冲剂的复杂废水体系,电解过程pH值不变或者变化范围小,对这类氨氮废水以pH作为反应终点判定指标不适合,而ORP值在各种浓度的高盐氨氮废水及复杂的体系中均有较大的变化范围,且灵敏度极高,因而采用ORP值作为反应终点判定指标适用于各种浓度的氨氮废水。

[0020] 因此,本发明以ORP作为反应终点判定的指标,具有适用范围广、准确、操作简单、速度快等优点,可以解决电化学法处理各种浓度氨氮废水的自动控制问题。

附图说明

[0021] 图1为本发明提供的电化学法处理高盐氨氮废水终点判定方法的流程图;

[0022] 图2为实施例1中测试的高盐氨氮废水的ORP值与pH值的关系图;

[0023] 图3为实施例2中高盐氨氮废水电解过程氨氮含量与ORP值的变化曲线;

[0024] 图4为实施例3中高盐氨氮废水电解过程氨氮含量与ORP值的变化曲线。

具体实施方式

[0025] 本发明提供了一种电化学法处理高盐氨氮废水的终点判定方法,包括以下步骤:

[0026] 设定电解的ORP值,对高盐氨氮废水进行电解,在电解过程中,持续监测废水的ORP值,当监测到的ORP值小于等于设定的ORP值时,继续进行监测,当监测到的ORP值大于

设定的ORP值,且 $\Delta\text{ORP}\leq 0\text{mV}$ 时,判定电化学反应达到终点;所述 ΔORP 通过公式I计算得到:

[0027] $\Delta\text{ORP}=\text{ORP}_{n+1}-\text{ORP}_n$ 公式I;

[0028] 公式I中: ORP_n 为第n次监测所得的废水的ORP值, ORP_{n+1} 为第n+1次监测所得的废水的ORP值。

[0029] 本发明首先设定电解的ORP值,对高盐氨氮废水进行电解。在本发明中,设定的ORP值与废水的组成和性质有关,在本发明的具体实施例中,优选通过实验确定设定的ORP值,本发明对具体的实验方法没有特殊要求,采用本领域技术人员熟知的方法即可。

[0030] 在本发明中,所述高盐氨氮废水优选为钨冶炼行业、稀土行业、垃圾渗滤或畜禽养殖行业中产生的高盐氨氮废水;所述高盐氨氮废水中的盐分含量优选为0.5~20wt%,更优选为2~10wt%;所述高盐氨氮废水中的氯离子含量优选为0.3~10wt%,更优选为1~5wt%;所述高盐氨氮废水的氨氮浓度优选为10~10000mg/L,更优选为30~1000mg/L,更进一步优选为50~300mg/L。

[0031] 在本发明中,所述电解前,优选将所述高盐氨氮废水的pH值调节为6~11,更优选为调节至7~10;本发明对调节pH值用调节剂没有特殊要求,采用本领域技术人员熟知的酸或碱即可;在本发明的具体实施例中,不同来源的高盐氨氮废水的初始pH值不同,若废水碱性较强,则优选使用硫酸调节pH值,若废水的酸性较强,则优选使用氢氧化钠调节pH值。本发明在电解前将废水的pH值控制在上述范围内,能够保证降低副反应的发生,从而使终点的判定更加准确。

[0032] 在本发明中,所述电解的电压优选为3~10V,优选为4~6V;所述电解的电流密度优选为120~600A/m²,更优选为150~250A/m²,所述电解的电极板间距优选为6~30mm,更优选为10~20mm;在本发明的具体实施例中,优选采用间歇式方法进行电解。

[0033] 在电解过程中,持续监测废水的ORP值,当监测到的ORP值小于等于设定的ORP值时,继续进行监测,当监测到的ORP值大于设定的ORP值,且 $\Delta\text{ORP}\leq 0\text{mV}$ 时,判定电化学反应达到终点;所述 ΔORP 通过上述公式I计算得到。在本发明中,在电解刚开始时,ORP值波动较大,可能会出现负值,为避免出现 $\Delta\text{ORP}\leq 0\text{mV}$ 的误判,本发明在将监测到的ORP值与设定的ORP值进行对比,当监测到的ORP值小于等于设定的ORP值时,继续进行监测。

[0034] 随着电解的进行,电解产生的氧化性物质逐渐增多,废水的ORP(氧化还原电位)会逐渐升高,氨氮浓度逐渐下降,当ORP值达到最大后会维持不变或者略有下降,当后一次(即第n+1次)测得的ORP值与前一次(即第n次)测得的ORP值的差值(即 ΔORP) $\leq 0\text{mV}$ 时,说明ORP值不再上升或略有下降,此时可判断电解反应达到了终点。在本发明中,在持续监测废水的ORP值的过程中,两次监测的时间间隔优选为1~2秒,更优选为1秒;所述电解过程中,所述高盐氨氮废水的电解过程中,最大的ORP值为500-1400mV,更优选为650~850mV。在本发明的具体实施例中,优选使用ORP在线检测仪监测电解过程中废水的ORP值;在每次使用前,优选对ORP检测程序进行初始化。

[0035] 图1为本发明提供的终点判定方法的流程示意图,其中在废水开始电解时,初始化ORP检测程序,然后对废水的ORP值进行监测,当监测到的ORP值大于设定的ORP值,且 $\Delta\text{ORP}\leq 0\text{mV}$ 时,即可判断达到的电解反应的终点,此时即可停止ORP检测,停止电解。

[0036] 下面将结合本发明中的实施例,对本发明中的技术方案进行清楚、完整地描述。

[0037] 实施例1

[0038] 采用钨湿法冶炼产生的高盐氨氮废水测试ORP值与pH值的对应关系, 废水初始pH值为12.2, 采用稀硫酸对废水的pH值进行调节, 并对不同pH 值条件下的ORP值进行测试, 结果如图2所示。

[0039] 根据图2可以看出, 随着废水pH值的升高, ORP值逐渐下降, 且废水 的ORP与pH值有良好的对应关系, 说明采用ORP值作为反应终点判定指 标的方法是准确的。

[0040] 实施例2

[0041] 某钨湿法冶炼企业在生产过程中会产生大量的高盐氨氮废水, 废水水质 详见表 1。废水呈强碱性, 需要先用硫酸进行调节pH至8~9, 沉淀后上清 液中的氨氮采用电化学法处理, 废水氨氮浓度为155mg/L, 采用间歇式处理, 电解电压为4.1V, 电流密度200A/m², 极板间距12mm, 氯离子7.87g/L。

[0042] 表1某钨湿法冶炼企业废水水质表

[0043] 检测因子	COD	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Si	Al
浓度/mg/L	318	7870	3190	18.6	4.06
检测因子	Na	总P	氨氮	pH	As
浓度/mg/L	5489	0.77	155	13	370

[0044] 设定电解的ORP值为500mV, 在电解过程中, 使用ORP在线检测仪 持续监测废水的ORP值, 当ORP小于设定值时, 继续监测废水的△ORP, 当ORP大于设定值, 且△ORP≤0mV时, 判断电解达到反应终点。

[0045] 电解过程中废水的氨氮含量与ORP值的关系如图3所示。根据图3可 以看出, 电解过程中随着氨氮浓度的逐渐降低, ORP迅速升高, 当氨氮完 全去除达到反应终点时, ORP值达到最大, 继续电解ORP略有降低, 且氨 氮浓度保持不变, 根据图3可以看出, 电解反应的终 点为15min左右。

[0046] 实施例2

[0047] 待处理的废水为某稀土分离厂产生的高盐氨氮废水, 废水水质详见表 2。其中氨 氮浓度为350mg/L, 废水呈酸性, 需要先用氢氧化钠进行调节pH 至8~9, 采用间歇式处理, 电解电压为5V, 电流密度200A/m², 极板间距 15mm, 氯离子6.2g/L。

[0048] 表2某稀土湿法冶炼企业废水水质表

[0049] 检测因子	COD	Cl ⁻	浊度	pH	氨氮
浓度/mg/L	29.3	6200	16.32NTU	3.5	350

[0050] 设定电解的ORP值为450mV, 在电解过程中, 使用ORP在线检测仪 持续监测废水的ORP值, 当ORP小于设定值时, 继续监测废水的△ORP, 当ORP大于设定值, 且△ORP≤0mV时, 判断电解达到反应终点。

[0051] 电解过程中废水的氨氮含量与ORP值的关系如图4所示。根据图4可 以看出, 电解过程中, 随着氨氮浓度的逐渐降低, ORP值迅速升高, 当氨 氮完全去除达到反应终点时, ORP值达到最大, 继续电解ORP略有降低, 且氨氮含量保持不变。根据图4可以看出, 电解反应的 终点为40min左右。

[0052] 以上所述仅是本发明的优选实施方式, 应当指出, 对于本技术领域的普 通技术人员来说, 在不脱离本发明原理的前提下, 还可以做出若干改进和润 饰, 这些改进和润饰也

应视为本发明的保护范围。

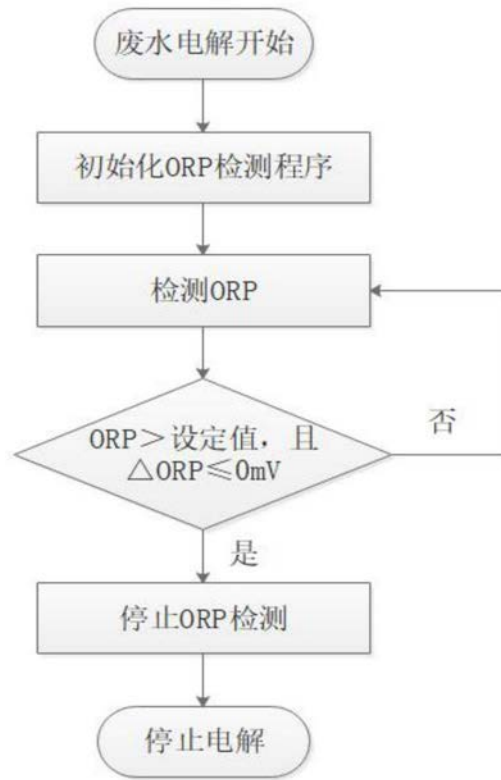


图1

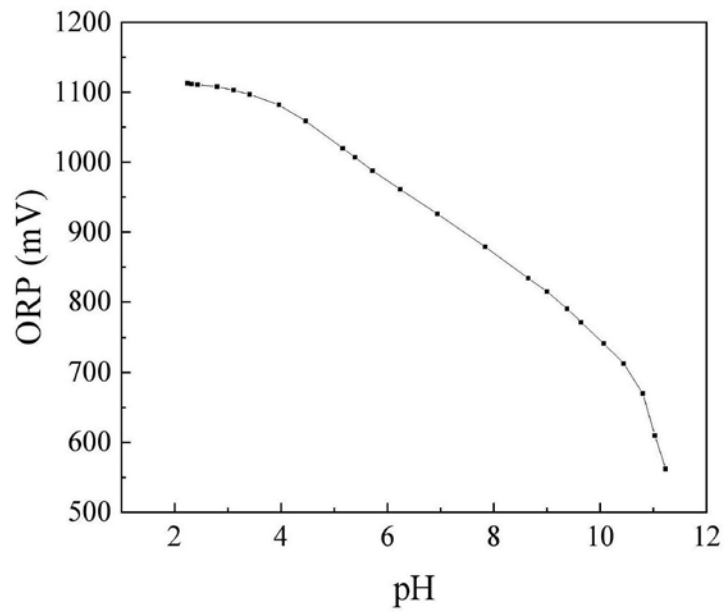


图2

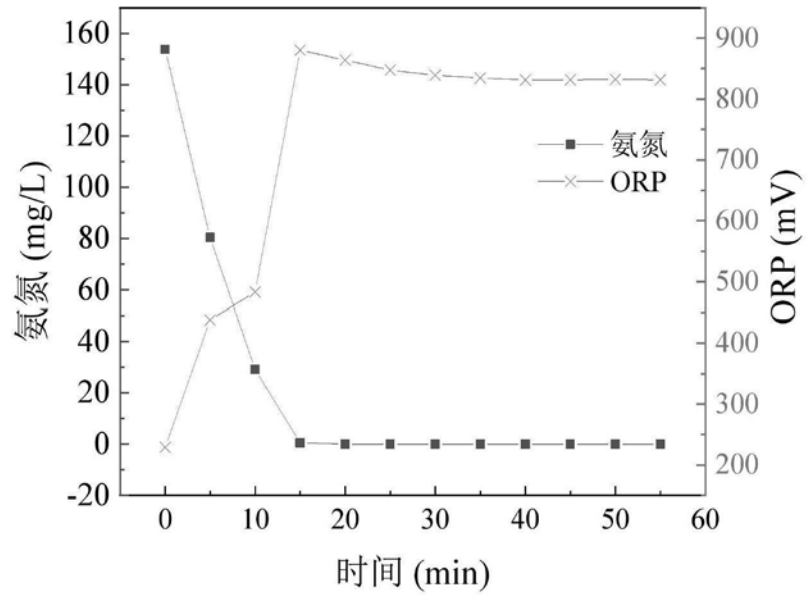


图3

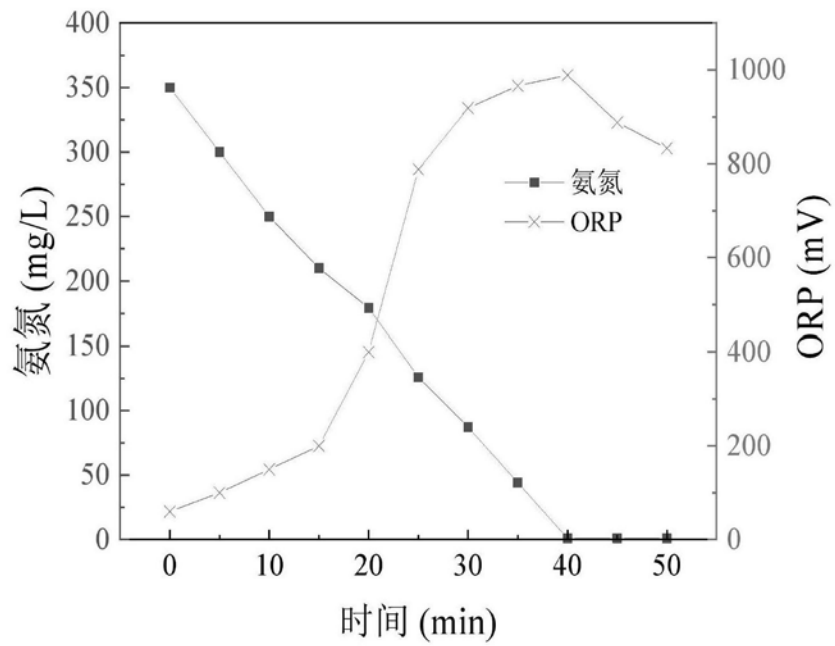


图4