

密闭消解法用于快速测定炼厂废水 COD

于娟^① 吕秀蓉 陈永立 郭淑莲

克拉玛依石化公司炼油化工研究院,834000 新疆克拉玛依

摘要 对于废水,我国以重铬酸钾氧化体系回流法作为传统的 COD 测定方法,但该方法操作繁琐,耗时长,存在二次污染。我们引进德国 WTW 公司生产的电热消解仪,用密闭消解方式代替传统的回流消解过程,节约了试剂用量、省去循环冷凝用水;加入助催化剂,消解时间由传统方法的 2 小时缩短为 10 分钟;采用光度法测定 COD 代替人工滴定,有效减少操作人员与有毒物质的接触机会;有毒物质用量减少,含有毒物质的废液排放量减少,降低对环境的污染;实验证明,用该方法测定炼厂污水 COD,方便、快捷、准确。

关键词 废水 化学需氧量 密闭消解 光度法

1 实验部分

1.1 实验试剂

(1) 重铬酸钾溶液, $c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.60\text{mol/L}$ 。

称取预先在 105°C 烘干 $2\text{h}\pm 10\text{min}$ 的重铬酸钾(基准试剂) $29.418\text{g}\pm 0.005\text{g}$ 溶于盛有约 600mL 水的烧杯中,然后小心地边搅拌边加入 160mL 浓硫酸,待溶液冷却至室温后,移入 $1\ 000\text{mL}$ 容量瓶,稀释至标线,摇匀。在以上溶液中,加入助催化剂硫酸铝钾(分析纯) 50g 和钼酸铵(分析纯) 10g 。该溶液可稳定保存 6 个月;

(2) 浓硫酸, $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84\text{g/mL}$;

(3) 稀硫酸, 1:9 (v/v)。

先在烧杯中加入约 500mL 水,然后小心地边搅拌边加入 100mL 浓硫酸,待溶液冷却至室温后,移入 $1\ 000\text{mL}$ 量筒中,稀释至标线,盛装于试剂瓶中。该溶液的保质期为 1 年;

(4) 硫酸汞溶液, $c(\text{HgSO}_4)=1.35\text{mol/L}$,用于掩蔽氯离子。

称取 $40\text{g}\pm 1\text{g}$ 的硫酸汞(分析纯),溶于 100mL 1:9 (v/v) 的稀硫酸中,搅拌直至完全溶解,用时摇匀;

(5) 硫酸-硫酸银溶液, $c(\text{Ag}_2\text{SO}_4)=0.038\ 5\text{mol/L}$,作为反应催化剂。

$1\ 000\text{mL}$ 浓硫酸中加入 $12.0\text{g}\pm 0.1\text{g}$ 硫酸银(分析纯),搅拌直至完全溶解,用时摇匀。由于硫酸银见光易分解,所以将该溶液保存于棕色试剂瓶中,并避免阳光直射。

1.2 试验仪器及材料

(1) 德国 WTW 公司生产 PhotoLab S6 光电比色计;

(2) 德国 WTW 公司生产加热消解仪;

(3) 吸量管、微量移液枪、 10mL 消解管。

1.3 操作步骤

在消解管中准确加入 2.0mL 待测水样,随之加入 $0.20\pm 0.01\text{mL}$ 的硫酸汞溶液(对于不含氯离子的水样可省略此步骤),再加入 $0.50\pm 0.01\text{mL}$ 重铬酸钾溶液,最后再加入 $2.50\pm 0.01\text{mL}$ 硫酸银溶液,然后拧紧瓶盖,混匀溶液,(注意:强氧化反应放热使消解管壁很烫)。在加热消解仪中, $160\pm 5^\circ\text{C}$ 的消解温度下消解 10min 。拿出消解管后,室温下放置, 10min 后,趁消解管温热时彻底摇动一次,静置待凉,用擦镜纸将消解管外壁擦拭干净,在 WTW 公司生产的 PhotoLab S6 光电比色计上、波长 605nm 处测定样品的吸光度。

1.4 绘制标准曲线

(1) 邻苯二甲酸氢钾(基准试剂)溶液, $\text{COD}=1\ 000\text{mg/L}$ 。

称取预先在 $105\pm 5^\circ\text{C}$ 烘干 $2\text{h}\pm 10\text{min}$ 的邻苯二甲酸氢钾 $0.425\ 1\pm 0.000\ 2\text{g}$ 溶于盛有约 350mL 重蒸馏水的烧杯中,溶解后移入 500mL 容量瓶,用重蒸馏水稀释至标线,摇匀,此溶液的 COD 值相当于 $1\ 000\text{mg/L}$,此溶液临用前现配;

(2) 分别取配制好的邻苯二甲酸氢钾溶液 5mL 、 10mL 、 20mL 、 40mL 、 60mL 、 80mL 于 100mL 容量瓶中,加重蒸馏水定容,摇匀,其 COD 值分别相当于 $50\ \text{mg/}$

^①作者简介:工程师,1991-07 毕业于新疆石油学院石油加工专业

L、100mg/L、200 mg/L、400 mg/L、600 mg/L 和 800 mg/L;

(3) 将以上获得的不同 COD 值的标准溶液,分别按照 1.3 的操作步骤操作完毕后,做测得的吸光度值和理论 COD 值的关系曲线,作为该方法的标准曲线。

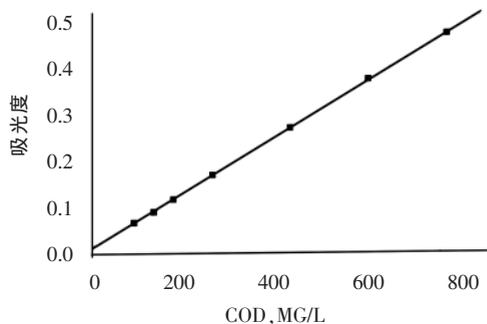


图 1 标准曲线

$$\text{COD}=2.026.689.51A-125.989.64 \quad R=0.999.96$$

1.5 测定数据的读取

取待测样品,重复 1.3 的步骤,将测得的样品吸光度对应到 1.4(3)的标准曲线上读取样品的 COD 数值,作为最终的检测数据。

1.6 测定结果的精密度和准确度

用此方法对国家环保总局提供的 COD 理论值为 500mg/L 的样品进行测定,结果见表 1。由此表可知,新方法的准确性和精密度都很好。

表 1 方法的准确度与精密度

测定次数	测得值 (mg/L)	平均值 (mg/L)	RSD (%)	相对误差 (%)
1	502.8	501.6	0.19	+0.32
2	502.4			
3	500.9			
4	501.6			
5	500.2			
6	501.7			

表 2 对高氯水样的精密度考察

测定次数	测得值 (mg/L)	平均值 (mg/L)	RSD (%)
1	11 383.2	11 146.77	1.99
2	11 261.6		
3	11 018.4		
4	10 775.2		
5	11 302.2		
6	11 140.0		

2 结果与讨论

2.1 稀释倍数的选择

1/6K₂Cr₂O₇ 浓度为 0.60mol/L 的消解液适用于测定 COD 值在 0~1 000mg/L 范围内的水样,其值不在此范围内的样品,可以将水样稀释至所需浓度再行测定,每次取被稀释水样量不得少于 10mL。如果对同一个样品采用两个稀释度测定,一般会由于稀释度不同带来某种偏差而出现两个不完全吻合的测定结果,目前还没有找到合适的修正这种偏差的办法,通常情况下的取值原则是:取在光度计上测得吸光度经计算得到的 COD 结果在 0~1 000mg/L 范围内最接近中间值的那个值,计算最终结果。从对标准样的测定结果来看,这样处理是合适的。

表 3 结果的取值原则

样品 编号	稀释 倍数	605nm 处 吸光度	对应标准曲线 COD 值	COD 值 (mg/L)
样品 1	20	0.364	611.73	12 234.5(取为结果)
样品 1	40	0.215	309.75	12 389.94

对含有乳化油的水样,稀释的时候采用逐级稀释的办法,一次取样量不得少于 10mL,稀释倍数不大于 10 倍,保证取样具有代表性。

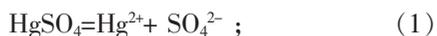
2.2 氯离子的干扰与消除

在炼厂废水中普遍存在氯离子,在重铬酸钾体系(回流法)测定 COD 中,氯离子对测定的干扰主要来源于在强酸性条件下,重铬酸钾可将氯离子氧化,在滴定过程中消耗重铬酸钾的量,因此导致测定的 COD 值偏高,产生正偏差;而在重铬酸钾体系(光度法)测定 COD 中,氯离子对测定的干扰主要来源于在强酸性条件下,重铬酸钾中的+7 价铬离子在氧化氯离子的同时被还原成+3 价铬离子,由此在比色计上波长 605nm 处测定+3 价铬离子的吸光度时,数值变大,所以使测定的 COD 值偏高,这个时候可明显的观察到消解后的样品颜色变绿。从实验中可观察到这样的现象,对不含有氯离子的样品,消解后样品的颜色由橙红色到绿色的颜色变化系列中,溶液的颜色愈深,测得的 COD 值愈高。因此,样品可氧化有机物含量高和氯离子含量高所产生的结果是一致的,即 COD 测定结果偏高。所以在光度法测定 COD 过程中,必须首先掩蔽氯离子,然后再加消解剂和催化剂,顺序不能颠倒。为了保证及时出分析数据,采用先将掩蔽剂、消解剂、催化剂事先加好,等取来样品,立即注入样品进行测试的方法不适用于含氯污水。因为,这

时候,要比较重铬酸钾氧化氯离子的反应和硫酸汞掩蔽氯离子生成络合物的反应以及催化剂中的银离子和氯离子生成沉淀的反应,哪一个反应的反应速度更快,哪一种产物趋于更加稳定,情况比较复杂。如果存在重铬酸钾氧化氯离子的反应速度快的情况,那么硫酸汞就没有起到掩蔽作用,测定结果仍然会偏高。

2.3 出现沉淀原因分析

按照操作步骤,加入催化剂硫酸银后,溶液中随即出现白色颗粒沉淀。这不是由于氯离子掩蔽不完全而使 Cl^- 和 Ag^+ 发生反应生成的氯化银沉淀,因为在高氯离子含量的水样中引入银离子生成的 AgCl 是白色絮状沉淀,在实验中观察到的现象很明显。分析产生粒状沉淀的原因,认为有两个因素:一是硫酸银在水中的溶解度很小,几乎不溶,用浓硫酸配制的硫酸银溶液加入到样品中后,由于水样的稀释作用,使其溶解度迅速减小而导致析出;二是过量的硫酸汞在酸性溶液里存在电离平衡:



加入硫酸银后,



硫酸根离子的增加使反应①式平衡向左移动,生成硫酸汞,这部分物质得不到及时溶解,就沉淀析出;这部份沉淀逐渐沉降聚集在消解管底部。我们将上清液移至另一只清洁的消解管中测吸光度作为对比,结果表明,出现的少量粒状沉淀如果能够稳定聚集在消解管底部将不会影响吸光度的测定。

2.4 消解完成的操作

消解完毕,冷却 10min,待消解管温热时,必须摇动一次消解管。给予 10min 的冷却时间,是为了防止高温的消解管憋压炸裂。其次,高温消解过程中,一部分挥发性的物质和水从液相溢出,呈汽化状态存在于消解管液相上部空间,冷却后又凝结成液滴附着在管壁,摇动的目的是使这部分物质重新溶入到液相中,保证消解前后溶液的浓度一致。摇动以后,要给予充分的静止时间,使沉淀完全。如果管壁上仍有沉淀附着,或者呈絮状悬浮,可采用先离心再测吸光度或直接用硫酸亚铁铵标准溶液滴定的方法测定样品 COD。

2.5 注意事项

因为整个操作过程中,每种试剂的取样量都比较少,而且用硫酸作为溶剂配制溶液,硫酸的粘度比较大,容易在吸量管内滞留,所以要特别注意对吸量管和移液枪尖端残留液体的处理,保证取样准确。

2.6 样品中油类物质对 COD 值测定结果的影响

在建立此项分析的过程中,处理了大量水样后发现,对于炼厂废水,油类物质是导致 COD 值升高的最直接的因素。我们从克石化厂焦化车间取焦化废水,做不同程度的除油后的该水样 COD 值的比较,结果见表 4。同时,从以下四种对样品的不同处理方法和相应的 COD 值的变化情况来看,焦化废水中稳定乳化油的含量还是相当可观的。

表 4 焦化车间焦化废水除油前后 COD 值的变化

样品名称	处理方法	稀释 倍数	吸光度 (A)	COD (mg/L)	观察到的现象
焦化废水 A	即时分析从装置取得样	40	0.219	12 714.4	液面有很多浮油、液呈均匀的黄色乳化液
焦化废水 A	自然沉降足够长的时间,去除浮油	20	0.263	8 140.6	液面有少量浮油、液呈黄色乳化液
焦化废水 A	石油醚萃取水中乳化油	/	0.264	409.06	液澄清透明
焦化废水	反相破乳剂 3# 加量 0.6ug/g、助凝剂	/	0.348	579.30	液微混

对某单位各路出水的 COD 抽查检测结果见表 5,可以看出,含油的样品 COD 明显偏高。

COD 值升高是一个笼统的水体受污染的表观现象,如果要设法降低 COD 值,以满足水的排放标准和处理单元进水的要求,必须首先明确是什么因素导致水体 COD 值升高。从上表可看出,对于克石化厂焦化车间的焦化废水,除油以后,COD 值就大幅度下降,那么采用常规的处理方法和工艺(如加反相破乳剂、絮凝剂,隔油、气浮等)就可以取得一定的效果。对于少部份的难降解的物质再考虑采用其它特殊的处理

表 5 某单位各路出水 COD 抽查检测结果

样品编号	吸光度 (A)	COD (mg/L)	样品水体特征描述
1	0.664	1 219.73	液混浊、有絮状沉淀、有浮油
2	0.069	13.85	液清澈透明
3	0.110	96.95	有絮状沉淀、液微混
4	0.450	786.02	有浮油、液微混
5	0.124	125.32	有少许絮状物、液微混
6	0.203	285.43	有絮状沉淀、有少许浮油、液混浊

方法。因此,对 COD 测定数据的分析和解释一定要和现场的污水处理工艺相结合才有实际意义。

2.7 样品的采集和处理原则

从炼油装置上取的水样一般是带温的,这时候乳化油和悬浮物稳定存在,随着温度的降低和静置时间的延长,一部分乳化油和悬浮物会自动从水样中分离出来,这两种情况下,COD的测定值是完全不同的。因此,能够使 COD 的测定值正确反应出入装置的水质情况的最好办法就是将分析和工艺紧密的结合在一起,具体问题具体分析。

3 结论

密闭消解法用于测定炼厂废水 COD,有快速、准确、节能、环保等优点,值得在环境监测工作中推广应用。

参考文献

- 1 魏复盛等.水和废水监测分析方法(第四版)[M].北京:中国环境科学出版社,2002:210~220
- 2 W. Wesley Eckenfelder 著,陈忠明等译.工业水污染控制(第三版)[M].北京:化学工业出版社,2003:77~84
- 3 W.Fresenius 等编著,张曼平等译.水质分析[M].北京:北京大学出版社,1991:270~275
- 4 韦小玲等.微波消解法快速测定废水 COD.工业水处理,2007,27(9):66~69
- 5 张晓红等.分光光度法测定工业废水中化学需氧量.山东化工,2005,34(1):35~36
- 6 王新等.COD 测定方法研究动态.宁波化工,2006,(3):44~46

责任编辑:周江

收稿日期:2008-10-17

(上接第 20 页)

表 5 一区中部过热吞吐井检泵周期对比表

序号	井号	生产天数 (d)	生产稳定后的各项指标		携砂能力评价
			日产液量 (t/d)	含水 (%)	
1	61043	333	20	30	强,低含水
2	61056	177	13.4	30	强,低含水
3	61041	283	10.1	30	强,低含水
4	61039	161	10.7	25	强,低含水
5	61046	420	18.4	40	强,中低含水
6	61034	246	10	45	强,中低含水
7	61035	223	10	50	强,中低含水
8	61054	272	28	66	强,中高含水
9	61055	167	10.4	60	强,中高含水
10	61016	353	8.6	70	强,中高含水
11	61049	313	20	70	强,中高含水
12	61015	100	30	85	较强,高产液,高含水
13	61026	378	24	85	较强,高产液,高含水
14	61033	170	34	80	较强,高产液,高含水
15	61038	185	35	85	较强,高产液,高含水
16	61045	232	30	80	较强,高产液,高含水
	合计	266	22.6		

参考文献

- 1 陈端宗,陈光海等.采油技术手册第七分册,防砂技术.石油工业出版社.1991
- 2 李献民等编著.单家寺热采稠油油藏.石油工业出版社,1997

责任编辑:李未蓝

收稿日期:2008-06-12