

工厂污水水质分析法

林 大 泉等编写

石油工业出版社

內 容 提 要

本書主要是針對石油工厂污水水樣的采集和保存、污水量的測定，以及常用試劑的配制等方面進行了全面的介紹，詳細地敘述了測定石油工厂污水成份常用的三十項分析的操作和原理。這些分析方法絕大部份是作者根據近年來所使用的，以及長期工作中所得到的一些經驗而編寫出來的。

本書可供石油、化工、冶金等生產部門的化驗員參考，也可供這些專業學校的教師和學生閱讀。

統一書號：15037·806

工 厂 污 水 水 質 分 析 法

林 大 泉等編寫

*

石油工業出版社出版（地址：北京六部口石油工業部內）

北京市書刊出版業營業許可證出字第033號

石油工業出版社印刷廠印刷 新華書店發行

*

787×1092 $\frac{1}{32}$ 開本 * 印張3 $\frac{1}{4}$ * 78千字 * 印1—2,000冊

1959年11月北京第1版第1次印刷

定價（10）0.53元

四川省水利电力厅中试试验所

前 言

1958年大跃进以来，我国各个工业部门在党的总路线的光照耀耀下有了很大的发展。石油工业与其他工业部门一样，用更大的步伐向前迈进。大跃进的1958年原油产量比1957年增长了百分之五十五，而1959年又將比1958年更大增长。随着石油工业飞跃的发展，石油工厂污水的排出量也將日益增加。在石油工厂污水中，含有硫化物、酚类、有机质、油等深度污染水源的物质，所以污水不经过适当处理而流入河道，將不利于居民的健康、农田的灌溉以及水产事业的发展；此外污水中还含有許多对国民经济有用的物质，例如酚类、吡啶碱、油品、氨氮、脂肪酸、稀有金属等，这些有价值的物质不加以回收，是十分可惜的。所以提取及利用含有污水中的有价值物质，將大大降低产品的成本，以及开拓了生产原料的新的来源。

水源是否适合排出条件，选择处理的方法及回收何种物质，都有賴于对生产污水的成份进行经常的分析检查。我国石油企业生产废水的水质资料本极缺乏，而污水中所含物质的浓度极微，成份又极复杂，互相間又存在着多种反应，所以污水分析就有別于一般的分析方法，而显得比較困难。这样，编写一本水质分析参考書供各石油企业工程技术人员和化验人员使用，是非常必要的。

本書列举了測定石油企业生产污水成份經常必作的30項分析。这些方法絕大多數系我組近年来所使用的，經长时期

的實踐經驗以及對個別方法的理論考察，我們認為這些方法是較簡便而準確的。

根據我們的經驗，我們對某些操作作了若干的修改，以期分析工作更加迅速，更加可靠。同時也將我們摸索出來的一些體會也是經常試驗成敗的關鍵，介紹給大家，以供參考。

參加本書編寫的同志有：關寶祥、朱至華、王儉芝、張玉蘭、彭道秀、李仲坤、楊俊超和林大泉。

由於我們業務知識所限，錯誤在所難免，敬請大家指教，以便再版修改。

編者 1959年11月

目 录

前言

水样的采集和保存.....	1
污水量的测定.....	7
污水的物理与化学分析法.....	14
温度.....	14
色浊度.....	15
氢离子浓度 (pH值).....	19
比重.....	25
悬浮性固体、灼烧减量、灼烧残渣.....	26
酸度.....	29
碱度.....	30
二氧化碳.....	33
氯化物.....	35
氨氮.....	37
亚硝酸氮.....	40
硝酸盐氮.....	43
总氮.....	47
氰化物.....	48
还原性物质.....	52
硫化氢.....	56
酚.....	58
油.....	68
油珠颗粒直径.....	69

挥发性脂肪酸.....	72
醛酮.....	73
吡啶碱.....	76
化学耗氧量.....	79
溶解氧.....	82
生化学需氧量 (B.П.К)	87
溴.....	94
碘.....	97
硼.....	109
磷.....	101
钾.....	101
附录: 试剂的配制法	107

水样的采集和保存

水样的采集和保存是否得当，关系着水质分析资料是否可靠。很明显，如果水样的采集不能代表水源的实际情况，或者，由于保存不妥而引起水质的变化，那么，无论化验分析人员作何种努力，都是无济于事。

I、取样瓶的准备

1. 样瓶的选择:

用容量为2升无色的，具磨口玻璃塞（或橡皮塞）的细口瓶。

如水样采集后，马上进行分析时，那么用市面上出售药剂的棕褐色的、具有电木塞的、容量为500毫升的细口瓶，也还是可以的。

2. 样瓶的洗涤:

取下瓶塞，用水冲洗内部及外部，并用毛刷除去杂质、灰尘等，再用水冲洗数次。将洗液倒入样瓶，约佔全瓶容积的 $\frac{1}{3}$ ，将样瓶不断转动，使洗液充分接触，然后将洗液倒回原盛瓶。再将样瓶用自来水冲洗，至少五次，最后以蒸馏水冲洗数次。当采集水样时，仍应用所采集的水冲洗数次。玻璃塞可浸在洗液中，然后再用自来水和蒸馏水冲洗之。在使用软木塞和橡皮塞时，最好预先在蒸馏水中蒸煮过。

如果要长期保存样品，並要测定其中碱金属时，则玻璃瓶里面需涂上一层熔化的石蜡，以防水侵蚀玻璃瓶。

實驗時，不能貪圖方便，而使用木塞、紙塞、玉蜀黍塞及其他類似的塞子，這是絕對禁止的。取樣時，瓶內需留一些空隙，當然要做溶解氧的測定是例外。

測定生化需氧量的容器，要求特別清潔，還需用水蒸汽消毒。

Ⅱ. 需用儀器和試劑

1. 器皿：

器皿是否已經清潔，可以這樣檢查：容器先裝滿水，然後傾出，如器皿已經清潔，則壁上應留有均勻的一層薄水膜，不會出現斷斷續續的水珠。

2. 鉻酸洗滌液：

配法：稱取近50克重鉻酸鉀，加入適量（50毫升左右）的水，微熱使其溶解，稍冷，慢慢加入濃硫酸，直至析出極細的閃光無有光的重鉻酸鉀顆粒為止。

Ⅲ. 水樣的采集

生產污水的水質，常常變化很大。同一種工業的污水，由於生產工藝流程不一樣，放出污水的水質完全可以不一樣。所用原材料的不一樣，也根本改變了污水的水質，例如煤煉油廠所用原料煤的不同，將大大改變揮發性脂肪酸在污水中的含量。對於個別項目的分析，例如固形物，即使在同一個取樣口、同一取樣時間取樣，因方式不同也會影響分析結果。

為了能取得具有代表性的生產污水的試樣，一般都應在生產裝置污水排出口水流較急湍的地点進行採樣工作。根據

生产污水的排出情况、性质及分析项目的要求，可以采取下列四种采样方法：

1. 间隔式平均采样：对连续排水的生产装置可以间隔一定时间采取等体积试样，然后混合均匀装瓶。

2. 平均取样或平均比例取样：对几个性质相同的生产装置排出的污水，分别采取同体积的试样，均匀混合后装瓶。如几个生产装置的性质不同，则应先测定流量，然后按流量的不同，比例地来采集试样，混合后装瓶。这两种采集方法用于研究各个排水口出水的混合情况。

3. 瞬间采样：对通过贮水罐或污水在装置中停留相当时间后断续排出的生产污水，如焦油下水贮槽，可以一次采取。

4. 单独采样：因为油份和悬浮性固体在污水中的分布很不均匀，很难取得具有代表性的均一试样，且在放置过程中它们都易于浮起或下沉。若从全分析的试样瓶中取出一部分来分析，则显然会影响分析结果的正确性。我们建议单独采样，用容积为一升和150毫升的细口瓶分别进行用来测定油和固形物的试样的采集。

为了对某些项目进行分析，必须要预先进行“固定”，也就是使本来容易变质的状态转变至另一可以保存若干时间的状态，例如使硫化氢变成硫化镉，即可避免硫化氢的损失而影响分析结果的准确。这种固定方法介绍如下：

1. 硫化氢：在250毫升容器中先倒如1:3的醋酸镉溶液6至10毫升，为了不使空气留在瓶内，应把水样倒满达瓶塞。

2. 酚类：每升水样应加0.5克氢氧化钠以固定之。

3. 溶解氧：在取样地点，先完成测定方法中的第一步至第四步（見85頁Ⅱ测定方法），也就是加入锰盐溶液和碱性碘化钾溶液。回到室内后，就可以将取得的已经固定的水样酸化，进行测定。

4. 各种形式的化合氮及吡啶：每升水样可加2毫升1:3的稀硫酸以保存之。

5. 二氧化碳总含量：于水样中加入氢氧化铝，将所有二氧化碳（无论是游离的或者是含于 HCO_3^- 离子中的变成中性碳酸盐）沉淀出来300—500毫升水样需饱和氢氧化铝溶液50毫升。

采样口的选择还是个复杂问题，一般来说，在生产过程中曾和油品直接接触过的污水，其水质的污染程度较严重，特别是经高温处理后而产生的污水，有更大的污染程度。而间接冷却水等，沾染程度就比较轻微（这部分的污水排出量大，可重新利用，故可称之为“假定净水”）。由于各个排水口水质情况差别很大，而现在也缺乏一定标准取舍采样口，所以在开始调查时，有必要进行一次普查，然后再根据初步分析结果，增加或减少某个采样口的取样次数，或者对某个采样口不再进行鉴定。

由于水质调查的要求，有时我们还要进行下述两种调查方式：

其一是确定某一排水口的水质在短时（例如一昼夜）内的变化情况，为了这个目的，可以每隔2小时采样一次，而连续采样24小时进行水质分析。显然，据此便可得到随时间变动水质的波动情况。

另一种目的是研究污水在静置情况下发生那些变化，这

种水样当然不准加入任何试剂，而应在取样后尽早分析之。

对分析的詳細程度和准确度要求愈高，水样体积也应愈大。一般所取水样不能少于2升。

IV、注 意 事 项

1. 在采样时应注意水应徐徐灌入瓶中，不使发生潺潺的声音，以便逐步的而不是急剧的將瓶中空气排出。

2. 所采水样必須仔細密封好，使用軟木塞时，可用門捷列夫油灰或火漆加以封固。但如果需要測定銅、鉛等，則不能用它們，以免引起瓶塞时弄髒水样。在这种情况下，应裹上干淨的破布条，將瓶封闭。

3. 水样最好由人递送，而不要付邮；並在递送水样时，注意水样瓶不因天气变化而引起膨胀或冻裂。

4. 送样单是送往分析的每份水样之必要附件，表中应填寫分析人員所应了解的起碼内容及不能由實驗室測得的項目。

5. 采样后应馬上填寫标籤及將它貼在采样瓶上，以避免水样混淆及遺忘。

送样单的式样如下：

送 样 單

(不要者划掉)

1. 样品编号№ _____ (本样共有 _____ 瓶)

2. 采样地点 _____

3. 采样日期 _____

4. 污水来源及污水排出口情况 _____

5. 采样条件及方法 _____

6. 水温 _____, 大气温 _____

7. 色泽 _____

8. 气味 _____

9. 已经分析过项目的初步结果 _____

10. 要求分析的项目:

pH值、油、混浊度、酚、氨氮、还原物、氧化物、化学耗氧、其他。

11. 备注:

(采样时所预先作过的处理, 以及为了保存而加的试剂名称与用量, 以及采样者认为有必要加以填写者)。

采样单位: _____

采样者: _____

V. 水 样 的 保 存

水样采集后应该儘速进行分析, 因为水中所含某些成分放置很长时间就易受微生物等作用即有所变更。如水中各种含氮化合物、pH值、耗氧量等均易改变。污水采样后, 所容许存放的时间是极短的, 而且需要储存在 $3-4^{\circ}\text{C}$ 处, 即使是清洁未污染的水, 存放的时间也不允许超过三天。

如果不能立即分析, 则可加入保存剂(三氯甲烷)。

一般分析用水样, 可每升加入 5 毫升洗过的三氯甲烷, 在低温下保存之。这样可使水样中固体和耗氧量保存不变。

三氯甲烷的洗法: 在分液漏斗内用等量蒸馏水将三氯甲烷洗三次, 把水放走后将其放入黑暗瓶内储存。瓶内加些无水氯化钙或硫酸镁, 则三氯甲烷可保持干燥, 并且不要见光, 以免干的三氯甲烷见光后分解成光气和盐酸。

作生化耗氧量者，不可加入任何保存剂，並应將其在低温处保存之。

污 水 量 的 測 定

污水中各成份的含量随着生产用的原料、工艺过程、生产条件而改变，其中各生产部門工业用水量起着决定性影响的因素。所以缺乏污水排出量的水质分析結果就不能准确地反映现实情况。这种結果往往使設計人員非常为难，而不能充分且适当地利用它。

由于現場污水排出情况极不相同，特別是設備陈旧、历史較长的企业，在建厂当时对生产污水的排出缺乏充分的注意和合理的按排，故在生产污水的排出方面显得非常混乱，这当然給水量調查帶來十分不便，本文介紹的几种測量方法仅供参考。調查人員除了利用这几种方法进行实地測量外，当这几种方法都无法測量的情況下，則也可參考該厂矿的設計資料，或者向車間有經驗的老工人請教；另外水量的測定应建立在該生产单位的生产能力上，即生产一吨产品或加工一吨原材料所产生的污水量。

測定污水量的方法很多，可利用厂矿輸送污水的設備进行測量。例如用污水泵的工作能力及其工作時間来計算，如果污水的污染程度較輕並腐蝕性不大，悬浮杂质少，也可以利用自来水表进行測量。

在一般条件下，污水的輸送是在沟渠里进行的，所以較簡單的方法是用流量槽及水堰表来測量。茲將其測量方法介紹如下。

1. 非淹没的薄壁三角形堰 此堰如图 1 所示。当角度为 θ 时的理论流量为:

$$q = \frac{8}{15} \mu \sqrt{2g} \frac{\theta}{2} H^{5/2}.$$

根据实验资料, 当 $\theta = 90^\circ$ 时, $q = 1.343 H^{2.47}$ 米³/秒, 式中 H ——堰顶水头, 一般以米计, 在溢流口边缘前面为 $3H$ 距离处测得。

不同 H 值 (米) 时的 q 值见表 1 所示。

薄壁三角形堰 $\theta = 90^\circ$ 时的流量

表 1

H (厘米)	q (秒升)	H (厘米)	q (秒升)
3.0	0.2330	12	7.140
3.5	0.3405	14	10.45
4.0	0.4745	16	14.54
4.5	0.6332	18	19.43
5.0	0.8219	20	25.29
5.5	1.039	25	43.82
6.0	1.289	27.5	55.86
6.5	1.510	30	68.67
7.0	1.866	35	100.4
7.5	2.224	40	139.9
8.0	2.621	45	186.9
8.5	3.227	50	242.7
9.0	3.512	55	306.8
9.5	4.011	60	380.1
10	4.550	65	463.2

用这样的水堰可以测得达 1 米³/秒的流量。

2. 梯形堰 此堰如图 2 所示。

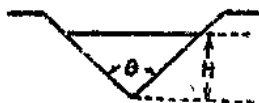


图 1 三角形堰

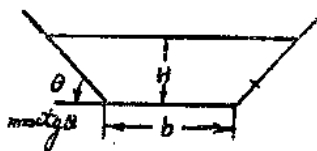


图 2 梯形堰

它的理论流量为:

$$q = \frac{2}{3} \mu_1 \sqrt{2g} b H^{3/2} + \frac{8}{15} \mu_2 \sqrt{2g} \operatorname{ctg} \theta H^{5/2}.$$

此式可简化为 $q = 1.86 b H^{3/2}$ 米³/秒。

此时坡边系数 $m = \frac{1}{4}$, 单宽流量 $q' = q/B$ 见表 2 所示。

用这种水堰可以测量大于 1 米³/秒以上的水流量。

3. 收缩断面计量槽: 其槽如图 3 所示。

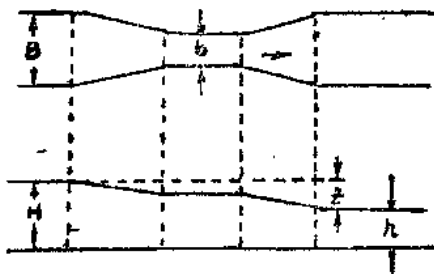


图 3 收缩断面计量槽

其收缩部分宽度为 b , 下游水深为 h , 收缩部分的上下游水位差为 z , 其流量公式为:

梯形堰 $m=1$ 时的单位流量

表 2

H (米)	q' (秒升)	H (米)	q' (秒升)	H (米)	q' (秒升)
0.050	20.83	0.18	141.96	0.36	401.9
0.055	23.98	0.19	154.14	0.37	418.8
0.060	27.34	0.20	165.54	0.38	436.0
0.065	30.84	0.21	178.5	0.39	453.2
0.070	34.44	0.22	191.9	0.40	470.2
0.075	38.22	0.23	205.4	0.42	508.2
0.080	42.08	0.24	218.8	0.44	542.6
0.085	46.12	0.25	232.5	0.46	579.6
0.090	50.23	0.26	246.5	0.48	617.4
0.095	54.43	0.27	260.8	0.50	657.4
0.10	58.80	0.28	275.5	0.52	697.2
0.11	68.04	0.29	290.2	0.54	738.2
0.12	78.12	0.30	305.8	0.56	729.2
0.13	87.36	0.31	321.3	0.58	822.1
0.14	97.44	0.32	336.8	0.60	865.2
0.15	107.94	0.33	352.8	0.62	907.5
0.16	119.04	0.34	368.8	0.64	953.4
0.17	130.20	0.35	385.4	0.66	996.8
0.68	104.2	0.76	1231	0.90	1588
0.70	1088	0.78	1281	0.95	1722
0.72	1136	0.80	1330	1.00	1860
0.74	1184	0.85	1458		

$$q = 4.2bh\sqrt{z} \text{ 米}^3/\text{秒}.$$

4. 巴氏計量槽：其槽如图 4 所示。

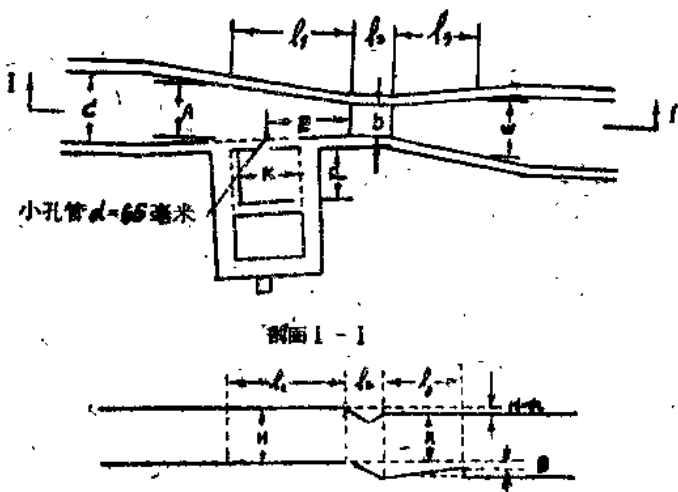


图 4 巴氏計量槽

其流量公式为：

$$q = 2.365bH^a \text{ 米}^3/\text{秒},$$

当 $b = 0.30 - 1.50$ 米时， b 和 a 数值的选择如表 3 所示。

当 $q = 0.384H^{1.58} \text{ 米}^3/\text{秒}$,

当 $b = 0.15$ 米时，

式中 q ——污水之流量， $\text{米}^3/\text{秒}$ ；

b ——缩小断面处之槽宽，米；一般取进水槽宽度的 $1/3 - 1/2$ ；

H ——堰顶水头，米。

为了选择計量槽方便起见，可参看計量槽尺寸表 4。