

典型工业废水处理设施营运实操

Practical Operation of the Facilities for Treating Typical Industrial Wastewater

汤 兵 ◎ 编著



科学出版社

典型工业废水处理设施 营运实操

Practical Operation of the Facilities for Treating
Typical Industrial Wastewater

汤 兵 编著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书内容选材立足实战,涵盖了典型工业废水处理设施营运所需要的操作技能及管理要求。本书第1章介绍了工业废水处理中常规水质指标及其监测分析技术,便于营运过程中实时掌控废水处理设施的运行状况;第2章介绍了常用的水处理药剂及其使用性能和管理要求,便于读者了解如何正确使用及保管水处理药剂,以利于发挥药剂使用的最大效率;第3章介绍了主要设备的运行原理及维护保养的要求,便于读者了解如何正确使用及时保养设备,减少设备的故障率并延长使用寿命;第4章介绍三类典型工业废水处理设施营运的案例,便于读者从全过程的角度了解设施营运管理的要求,以利于在全面满足废水处理要求的同时降低运行费用。

本书可作为大专院校环境类专业的学生及环保设施营运技术人员的实践教学及培训教材。

图书在版编目(CIP)数据

典型工业废水处理设施营运实操=Practical Operation of the Facilities for Treating Typical Industrial Wastewater/汤兵编著. —北京:科学出版社, 2014. 11

ISBN 978-7-03-042363-4

I. ①典… II. ①汤… III. ①工业废水处理-水处理设施-管理
IV. ①X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 254927 号

责任编辑:张 析 / 责任校对:韩 杨
责任印制:赵德静 / 封面设计:东方人华

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015 年 1 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2015 年 1 月第一次印刷 印张:7 1/2

字数:141 000

定价:35.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

工业生产过程中常排出大量的生产废水,因其污染强度高且分布较广,一直是环境保护工作所重点关注的内容。有关工业废水处理技术的书籍出版了很多,对于指导相关技术人员的实际工作起到了良好的作用。近几年来,工业废水处理设施因环保要求的提高在不断建设,一个新的环保行业应运而生,即废水处理设施的营运行业,由此也对相关的从业人员有了新的要求。本书即是针对废水处理设施营运人员的技术培训及相关专业的在校大中专院校师生从事实践教学而进行编写的。

本书编写过程中注重实践教学及技术培训的需求,立足实战,选材也来自典型工业废水处理设施的营运实际案例。本书所选的案例分别代表不可降解的污染物(线路板废水)、难降解的有机污染物(化学制药废水)、可降解的有机物(食品工业废水)。读者可根据本书提供的案例进行思考和比较,在其他类别的工业废水处理设施营运时也可起到一定的参考作用。

本书在编写过程中得到中山恒雅环保工程有限公司黄石峰先生、广东新大禹环境工程有限公司陈欣义先生的大力支持,并提供了大量实际的营运案例,在此深表感谢!

由于作者水平有限,加之时间仓促,书中必定存在不少不足之处,恳请广大专家及读者批评指正。

编 者
2014 年 9 月

目 录

前言

第 1 章 水质指标及监测分析	1
1.1 水质指标	1
1.1.1 物理指标	1
1.1.2 化学指标	2
1.1.3 生物性指标	2
1.2 水样采集及保存	3
1.2.1 采样时间与位置	3
1.2.2 采样方法	3
1.2.3 水样保存	4
1.3 监测分析	5
1.3.1 pH	5
1.3.2 悬浮物分析	6
1.3.3 色度分析	7
1.3.4 溶解氧(DO)	7
1.3.5 氨氮分析	9
1.3.6 亚硝酸盐氮	10
1.3.7 硝酸盐氮	11
1.3.8 化学需氧量	13
1.3.9 生化需氧量	15
1.3.10 总磷(TP)	19
第 2 章 工业废水处理常用的药剂	22
2.1 pH 调节剂	22
2.1.1 酸性 pH 调节剂	22
2.1.2 碱性 pH 调节剂	24
2.2 混凝剂	26
2.2.1 作用机理	26

2.2.2	无机絮凝剂	31
2.2.3	有机絮凝剂	39
2.2.4	助凝剂	40
2.3	氧化剂	41
2.4	工业废水处理的投药方法	46
第3章	设备运行原理及维护	49
3.1	水泵	49
3.1.1	常用水泵分类	49
3.1.2	工业废水处理设施常用水泵运行原理	51
3.1.3	维护规程	53
3.2	风机	55
3.2.1	常用风机分类	55
3.2.2	工业废水处理设施常用风机运行原理	57
3.2.3	风机检查维护规程	59
3.3	水处理污泥脱水设施	59
3.3.1	污泥脱水设施分类	60
3.3.2	污泥脱水设施运行原理	62
3.3.3	脱水设施维护保养规程	67
3.4	气浮设施	69
3.4.1	气浮设施分类	69
3.4.2	气浮设施运行原理	72
3.4.3	气浮设施维护保养规程	75
第4章	典型案例及营运管理	77
4.1	线路板废水	77
4.1.1	废水水质特点	77
4.1.2	处理工艺及说明	78
4.1.3	水量及加药量控制	85
4.1.4	规章管理制度及操作规程	86
4.1.5	常见异常情况及其处理方法	90
4.2	化学制药废水	90
4.2.1	废水水质特点	91
4.2.2	处理工艺及说明	91

4.2.3	规章制度及操作规程	97
4.2.4	常见异常情况及处理方法	102
4.3	食品工业废水	102
4.3.1	废水水质特点	102
4.3.2	处理工艺及说明	103
4.3.3	规章制度及操作规程	105
4.3.4	常见异常情况及处理方法	111
主要参考书目		112

第 1 章 水质指标及监测分析

建设并运行工业废水处理设施的目的在于净化受到工业生产过程污染的用水,避免其携带的污染物对自然环境造成不良影响。水质情况如何一方面可用于评价处理设施运行的效果,另一方面则可用于评估排水是否安全。经过相关领域专业人员长期研究及工程实践的成果,已经有一系列的水质指标用于科学研究及生产实践,包括了物理指标、化学指标及生物性指标。监测并及时分析这些水质指标对于工业废水处理设施的良好运行有十分重要的意义。

1.1 水质指标

1.1.1 物理指标

温度:工业生产用水经历不同的生产环节,因热交换的原因会使得自身温度发生变化(通常是温度升高),当偏离水体正常水温的情况下,排入水体后直接改变水环境的温度,形成污染(热污染),并影响水生生态系统的稳定。

色度:水正常的颜色是无色透明的,但在生产过程中因混入其他物质而呈现不同的颜色,从而影响水的感官。色度是一项感官性指标,表达的是工业废(污)水的颜色与正常水样的偏离程度,即将带有颜色的污水不断地用蒸馏水稀释,并与参照水样对比直到两者颜色一致,所稀释的倍数即为色度。

浊度:即为水样浑浊的程度,主要是由水中细小的悬浮颗粒物(包括泥砂、颗粒物、悬浮微生物等)所引起的。光线在浑浊的水中难以传播,从而影响水生植物的光合作用,浊度也因此成为表征水质质量的重要指标。

硬度:主要是指水中钙、镁离子的总和。硬度高的水,其中的钙、镁离子容易析出而沉积在容器、管道或产品的表面,严重影响设施的使用寿命或产品的质量,工业用水一般对硬度有严格的要求。

电导率:水中所含有的溶解性盐类物质在通常情况下呈离解状态,并具备导电的能力,通过测定水的导电能力,即电导率的大小,可间接地表达水中溶解性盐类的含量高低。

固体物质:水中的固体物质包括溶解性和非溶解性物质。水样经过滤后得到的清液再经过蒸发干燥,所得到的固体物质称为溶解性物质,而过滤得到的固体物质经过脱水烘干即为悬浮固体,两者之和即为总固体。另外,根据固体物质的挥发

性能也可细分为挥发性固体(VS)和固定性固体(FS),即将固体物质在 600℃ 下灼烧,灼烧后的损失量即为挥发性固体,而残余物质则为固定性固体,挥发性固体可用来表示固体物质中有机物质的含量。

1.1.2 化学指标

pH:此项指标表征水的酸碱度。未受污染水的酸碱度接近中性,即 pH 接近于 7,但在生产过程中因混入其他化学物质而使 pH 偏离 7,pH 大于 7 呈碱性,pH 小于 7 呈酸性。pH 超标排放的工业废水会使受纳水体的 pH 发生变化,从而影响自然水体生态系统安全。

溶解氧(DO):自然水体与空气之间存在着频繁的物质交换,空气中的氧则会溶解在水中,故而称之为溶解氧。溶解氧是水中生物重要的生存条件,也是水质是否良好的重要指标。水中溶解氧过低,意味着水质条件变差。工业废水中耗氧性物质的排放通常消耗水中大量的溶解氧,导致自然水体发黑变臭。

有机物:废水中有机成分的组成十分复杂,即便是采用现代最先进的仪器设备也无法将所有的有机成分逐一鉴别,因而根据有机物的共同特点采用综合性指标予以定量表达。用于定量表达废水中有机物含量的指标常用化学需氧量(COD)、生化需氧量(BOD)、总有机碳(TOC)、总需氧量(TOD)等。

重金属:自然界重金属的种类较多,一般是指相对密度大于 5.0 的金属。在元素周期表中原子序数从 23(V)至 92(U)的天然金属元素有 60 种,除其中的 6 种外,其余 54 种的相对密度都大于 5,但在工业废水中常见的重金属主要是汞、铬、镉、铅、砷、镍、铜、锌、铋、钴、锡等与人类生产和生活有关的十几种。

植物营养物质:主要是指氮、磷等物质。氮、磷为植物生长所必需的营养元素,但能为植物直接吸收利用的主要是这些物质的可溶性盐类。自然环境中可溶性的氮、磷物质均来自于闪电、浸蚀等地球环境化学过程,与植物吸收、释放等过程维持着平衡。然而由于人类活动对地球环境化学过程的影响,特别是工农业污染的加剧,大量可溶性氮、磷的盐类物质进入自然水体,造成植物营养元素的累积,干扰了环境生态系统中物质的平衡,因此,工业废水中氮、磷物质的含量也是需要重点关注的的水质指标。

1.1.3 生物性指标

细菌总数:采用生物法处理工业废水,细菌总数通常是一个需要考虑的水质指标,此项指标反映的是受细菌污染的程度,但不能用于评估细菌污染的来源。

大肠菌群:大肠菌群是人体肠道常见的微生物菌群,可间接反映出水样中致病微生物(伤寒、痢疾、霍乱)存在的可能性。

1.2 水样采集及保存

工业废水处理设施中废水的物理、化学以及生物学性质时刻处于变化的状态。采集的水样一方面需要有代表性,另一方面,在采样完毕至分析的这段时间内还需要保持一定的稳定性,以便于真实反映处理设施中的水质情况,这就涉及水样采集及保存的问题。

1.2.1 采样时间与位置

工业废水的水质与水量受行业及生产周期的影响较大,对于工业废水处理设施而言,水样的代表性对于评估其运行效果有十分重要的意义,因此,对于工业废水的采样时间与位置一定要在充分考虑水样代表性的基础上设计合理的采样方案。

采样时间一般应放在一个生产周期的重要时间节点上,按照生产周期内的排水规律分别在处理设施进出口处采集水样。对于性质比较稳定的来水,可将生产周期内时间节点上采集的水样混合后进行分析,而对于性质不太稳定的来水,则需要在周期内不同时间节点上采样,并分别予以测试分析,用测试的平均值代表相应的水质指标。

采样位置一般是根据处理设施各个环节的重要性予以确定。工业废水的水质水量与主工艺的生产安排密切相关,且波动性较大。为防止水质水量波动对废水处理设施造成影响,设置调节池是常用的手段,也是工业废水处理设施的重要环节。一般而言,调节池不仅是汇集厂区所有生产废水的场所,也是使生产废水水质水量均匀化的重要设施,因此,调节池出口水质情况可代表废水处理设施进水的水质。除此之外,废水处理工艺流程中所采用的各个设施的进出口也通常作为采样位置采集水样,通过进出口水样水质变化来评估该环节的处理效率。废水处理设施的最终排放口,是经过处理后废水进入到自然环境的节点,其水质情况不仅可以反映排水的安全性,也可反映废水处理设施总体的处理效果,通常也是作为设施营运单位和环境管理部门采集水样的位置。

1.2.2 采样方法

瞬时采样法:对于生产工艺稳定且连续的工厂,排出废水的水质和水量均比较稳定,任一时间点的废水均具有较好的代表性,可采用瞬时采样法。但对于某些特殊情况,如高峰时段出现排水异常,则需要采集高峰时段的瞬间水样,并结合常规时段的排水水质情况,方可对该工厂排水情况进行整体综合评价。

混合采样法:对于生产工艺波动性大,且用水及生产原料使用不太稳定的工

厂,其排水的水质水量变化也较大。为使采集的水样具有代表性,一方面需要通过瞬时采样法了解其排水的规律性,另一方面还需要将不同时间点的瞬时水样混合,形成混合水样,混合水样包括平均混合水样和平均比例混合水样。平均混合水样指间隔相同时间采集等量废水样混合而成,比较适合于排水流量较为稳定的废水,而平均比例混合水样则指在排水水量波动较大的情况下,根据排水规律采集不同时间段的废水水样并按照排水流量的大小配制相应比例的混合水样,其水质情况反映采样时段的废水综合排放浓度。

1.2.3 水样保存

水样采集后,因采样容器与废水处理设施中的物理、化学、生物等环境条件发生了较大的变化,水样的水质情况也会发生相应的变化,特别是采样点与分析实验室距离较远的情况下,必须考虑水样的变化情况,并采取相应的措施维持水样水质的稳定。一般情况下,采集完水样后尽快送检,减少运输和存储的时间。保存水样的方法包括以下几种:

1) 冷藏或冷冻

在温度较低的情况下,微生物活性降低,物理变化及化学反应的速度均有所降低,由此可延缓水样水质变化的速度。采用冷藏或冷冻的方法保存水样需要专用的冷藏或冷冻设备。

2) 化学法

加入化学试剂以抑制可使水质发生变化的反应是常用的稳定水质的方法,称之为化学法。依据所加入化学试剂及所抑制的反应来区分,可分为以下几种:

加入生物抑制剂:水样中的部分物质会因微生物的作用而发生较大变化,从而影响水样的代表性,如测定 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 NO_3^- 、COD 等水质指标,为避免生化反应的影响,需要在水样中加入 HgCl_2 以抑制生物的氧化还原反应。

加入酸或碱:根据待测物质的化学性质,为了稳定水质,可人为加入酸或碱调节水样的 pH。为保持水样中重金属离子的稳定性,可在水样中加入 HNO_3 将水样 pH 调节至 1~2,防止重金属水解产生沉淀或被吸附;而挥发性酚、氰化物等污染物在碱性条件下才能稳定存在,则需要加入 NaOH 将水样 pH 调节至 12 才能使它们形成稳定的盐并维持稳定性。

加入氧化剂或还原剂:水样中容易被氧化或被还原的污染物质则需要加入相应的氧化剂或还原剂以维持水样中合适的氧化还原电位,保持其价态不至于取样后发生变化。

上述化学法均需要加入一定的化学试剂使水样中某种待测物质保持稳定,应特别注意加入的化学试剂不对后续测定造成影响。因此,配制水质稳定剂需要使用优级纯试剂,并进行空白试验,以消除加入的试剂对测定结果可能造成的误差。

1.3 监测分析

工业废水处理设施营运过程中必须及时了解设施的运转情况,其中水质指标不仅反映出设施污染物的减排情况,也在很大程度上反映出设施的运行情况,因此,需要通过各种监测分析方法对废水处理设施营运进行实时监控。对废水处理设施各个环节的水质指标进行监测分析可用于评估其运行效果,通过调控各参数使其达到最佳运行状态。因现场监控废水处理设施运行的分析需要,所采用的监测分析方法需简洁、准确、快捷,且容易操作。

1.3.1 pH

pH 是一项重要的水质指标,它不仅自身有着达标的要求,同时它也是影响废水处理设施正常运行的重要参数。pH 定义为溶液中氢离子浓度的负对数,表示水酸碱性的强弱,可用玻璃电极法进行测定分析。玻璃电极法的测量 pH 范围为 1~14,是常用测定 pH 的方法。

主要仪器设备:酸度计($\text{pH}=0\sim 14$,精度 $\leq 0.02\text{pH}$);玻璃电极(等电点在 $\text{pH}=7$ 左右);饱和甘汞电极;温度计(范围 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$,精度 1°C);塑料杯(50mL)。

试剂:四草酸钾($\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),邻苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$),无水磷酸氢二钠(Na_2HPO_4),磷酸二氢钾(KH_2PO_4),硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)。

操作步骤:(1)配制标准缓冲溶液:准确称取 12.61g 四草酸钾并溶于无二氧化碳的三级试剂水中,定容至 1L,配制成 $\text{pH}=2$ 的标准缓冲溶液;准确称取 10.24g 邻苯二甲酸氢钾,经过 $110\pm 5^{\circ}\text{C}$ 干燥 1h 后冷却至室温,溶解于无二氧化碳的三级试剂水中,定容至 1L,配制成 $\text{pH}=4$ 的标准缓冲溶液;分别准确称取 3.53g 优级纯无水磷酸氢二钠及 3.39g 优级纯磷酸二氢钾,经过 $120\pm 5^{\circ}\text{C}$ 干燥 2h 后冷却至室温,一起溶解于无二氧化碳的三级试剂水中,定容至 1L,配制成 $\text{pH}=7$ 的标准缓冲溶液;准确称取 3.80g 优级纯硼砂并溶于无二氧化碳的三级试剂水中,定容至 1L,配制成 $\text{pH}=9$ 的标准缓冲溶液。(2)仪器校正:开启仪器预热半小时,然后依次进行调零、温度补偿和满刻度校正。(3)定位:可根据待测水样的具体情况进行单点定位或两点定位。单点定位是选用与待测水样 pH 较为接近的标准缓冲液进行定位,即先用三级试剂水冲洗电极、塑料容器 2 次以上,然后用干净滤纸将电极表面余水吸干,并将定位用标准缓冲液缓缓注入到塑料容器中,插入电极并轻轻摇动塑料容器,根据定位用缓冲液在该温度下的 pH 调整仪器 pH 读数与该值一致,然后再调零,校正并重复定位 1~2 次,直到读数稳定。若采用两点定位法,则需使用 pH 不同的两种标准缓冲液分别按照上述步骤在两个 pH 上分别进行定位,重复 1~2 次定位操作直到稳定为止。(4)水样 pH 的测定:将容器及电极分别用三级

试剂水冲洗干净,再用待测水样冲洗 2 次以上,然后在水样中插入电极进行测定,记下 pH 的读数。

注意事项:(1)水样:测定之前,不要提前打开水样容器,以免空气中二氧化碳溶入到水样中,或避免水样中挥发性组分挥发,从而影响测定的准确性;水样最好现场测定,如果不具备现场测定的条件,需要在低温下存放,并在采样后 6h 内完成测定工作。(2)操作:新电极或许久未用的电极,需要在三级试剂水中预先浸泡 24h 以上,而使用完毕的电极需要浸泡在三级试剂水中;配套使用的甘汞电极在使用前需浸泡在 10 倍稀释饱和氯化钾溶液的稀溶液中,不用保存时则需要将上端的注入口封闭,使用时要时常注意电极内饱和氯化钾溶液的液位,使其高于汞体的液位。使用前需拔出孔胶塞以防止产生扩散电位,使用完毕则需插上。室温情况下应保证电极内含有少量氯化钾晶体确保氯化钾溶液处于饱和状态,但结晶体过多也会因堵塞影响测定。(3)测定过程中,电极表面水分用滤纸吸干,尽量不要擦拭以免产生静电影响测试结果。(4)测定温度过高的溶液,注意调节 pH 计的温度补偿与待测溶液一致。(5)测定 pH 过高或过低的溶液,容易产生测定误差,需用与待测溶液 pH 接近的标准缓冲液对仪器进行校正。

1.3.2 悬浮物分析

水中的悬浮物指能够被孔径为 $0.45\mu\text{m}$ 的滤膜截留,并在 $103\sim 105^{\circ}\text{C}$ 下烘干至恒重的固体物质,一般采用重量法测定。

主要仪器设备:全玻璃微孔过滤器,恒温干燥箱,分析天平,滤膜(孔径: $0.45\mu\text{m}$,直径 60mm),抽滤器,无齿扁嘴镊子。

试剂:三级试剂水

操作步骤:(1)将微孔滤膜置于恒重的称量瓶中,并一起置于 $103\sim 105^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干半小时,冷却至室温然后称重,反复操作直至恒重。(2)将滤膜置于滤膜过滤器的托盘上并固定,用蒸馏水润湿滤膜并不断抽滤。(3)量取 100mL 水样抽吸过滤,水分全部抽吸完毕后,再用 10mL 蒸馏水连续洗涤三次,抽吸直至水分全部滤过,停止抽吸。(4)将带有悬浮物的滤膜转移至原恒重的称量瓶中,在 $103\sim 105^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干 1h 后移入到干燥器中,冷却至室温,称取其重量,反复操作直至两次称量的质量相差小于 0.4mg 为止。按照式(1.1)计算可得到水样中悬浮物的含量:

$$C = \frac{(A + B) \times 10^6}{V} \quad (1.1)$$

式中, C 为水中悬浮物浓度, mg/L ; A 为悬浮物 + 滤膜 + 称量瓶质量, g ; B 为滤膜 + 称量瓶质量, g ; V 为试样体积, L 。

注意事项:(1)水样中漂浮或沉淀的大块物质不属于悬浮物,应予以剔除。(2)保存的水样不需要加入保护试剂,以防止破坏可溶性物质的溶解-解析平衡。(3)滤膜

上截留的固体物质过多或过少均会影响测定的准确性,可根据水样中悬浮物质的多少酌情增加或减少测试的水样体积,一般以 50~100mg 的悬浮物量作为量取水样体积的参考。(4)抽滤时,应适当控制抽滤设施的真空度,避免滤膜破裂导致测试失败。

1.3.3 色度分析

天然水是无色透明的,工业废(污)水因有其他可溶或不可溶的物质存在而使水样带有一定的颜色。色度是工业废(污)水必须控制的一项指标,比较简便且常用的测定方法是比色法。

主要仪器设备:50mL 具塞比色管,规格一致,光学透明,玻璃底部无阴影。

试剂:光学纯水。

操作步骤:(1)制备光学纯水,将 0.2 μ m 滤膜(细菌学研究所采用的)在 100mL 蒸馏水或去离子水中浸泡 1h,用它过滤 250mL 蒸馏水或去离子水,弃去最初的 250mL,以后用这种水配制全部标准溶液并作为稀释水。(2)将样品倒入 250mL(或更大)量筒中,静置 15min,倾取上层液体作为测试水样。(3)将测试水样置于 50mL 具塞比色管中,至 50mL 刻度线,以白色瓷板为背景,观测并描述其颜色种类。(4)另取光学纯水于具塞比色管中,并加至 50mL 刻度线,在比色管底部衬一白色瓷板,垂直向下观察液柱,比较样品和光学纯水,描述样品呈现的色调和透明度。(5)将测试水样用光学纯水以 2 的倍数逐级稀释成不同倍数,摇匀,将具塞比色管放在白色瓷板上,并与光学纯水进行比较,将测试水样稀释至刚好与光学纯水无法区别为止,记下此时的稀释次数。所得到的结果用式(1.2)表示:

$$\text{色度} = 2^n \quad (1.2)$$

式中, n 为用光学纯水以 2 的倍数稀释试料至刚好与光学纯水相比无法区别为止时的稀释次数。注意,另外还需用文字来描述样品的颜色深浅、色调、透明度和 pH。

注意事项:(1)所取水样应无树叶、枯枝、纸屑等杂物。(2)取样后应尽快测定,若无法尽快测定,则需于 4℃ 下保存,并在 48h 内完成测定。

1.3.4 溶解氧(DO)

溶解在水中的分子态氧称为溶解氧,天然水的溶解氧含量取决于水体与大气中氧的平衡,与温度、气压以及水的流速等因素有较大的关系。

1) 碘量法

该方法是测定水中溶解氧的基准方法,在无外干扰的情况下,可适用于溶解氧浓度大于 0.2mg/L 和小于溶解氧的饱和浓度两倍(约 20mg/L)的样品。

主要仪器设备:具塞碘量瓶(250mL 或 300mL)。

试剂:硫酸锰溶液,称取 480gMnSO₄ · 4H₂O 溶于 300~400mL 水中,若有不

溶物,应过滤,稀释至 1000mL;碱性碘化钾溶液,称取 500g 氢氧化钠溶于 300~400mL 水中,冷却;另称取 150g KI 溶于 200mL 水中;将两种溶液混合均匀,并稀释至 1000mL。如有沉淀,则放置过夜后,倾出上清液,储于棕色瓶内,用橡皮塞塞紧,避光保存。此溶液酸化后,遇淀粉应不呈蓝色;0.025mol/L 硫代硫酸钠溶液,称取 6.25g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,溶于经煮沸冷却的水中,加入 0.2g 无水碳酸钠,稀释至 1000mL,储于棕色试剂瓶内,使用前用 0.0250mol/L 重铬酸钾标准溶液标定。(1+5)硫酸;3mol/L 硫酸溶液;1%淀粉溶液,称取 1g 可溶性淀粉,用少量水调成糊状,然后加入刚煮沸的 100mL 水(也可加热 1~2min),冷却后加入 0.1g 水杨酸或 0.4g 氯化锌防腐;重铬酸钾标准溶液($1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 0.025\text{mol/L}$),称取 1.2258g 在 105~110℃ 烘干 2h 的优级纯重铬酸钾,溶解后转入 1000mL 容量瓶内,用水稀释至刻度、摇匀。标定方法如下:在 250mL 碘量瓶中加入 25mL 蒸馏水、0.5g 碘化钾、10.00mL 的 0.0250mol/L 重铬酸钾溶液和 5mL(1+5)硫酸,摇匀,加塞后置于暗处 5min,用待标定的硫代硫酸钠溶液滴定至浅黄色,然后加入 1%淀粉溶液 1.0mL,继续滴定至蓝色刚好变为淡绿色为止,记录用量,平行做 3 份,取平均值。

操作步骤:(1)将洗净的 250mL 碘量瓶用待测水样荡洗 3 次。用虹吸法将细玻璃管插入瓶底,注入水样溢流出瓶容积的 1/3~1/2 左右,迅速盖上瓶塞。取样时绝对不能使采集的水样与空气接触,且瓶中不能留有空气泡,否则另行取样。(2)取下瓶塞,立即用吸量管加入 1mL 硫酸锰溶液。加注时,应将吸量管插入液面下约 10mm,切勿将吸量管中的空气注入瓶中。以同样的方法加入 2mL 碱性碘化钾溶液。盖上瓶塞,注意瓶内不能留有气泡。然后将碘量瓶颠倒混合 3 次,静置。待生成的棕色沉淀物下降至瓶高一半时,再颠倒混合均匀。继续静置,待沉淀物下降至瓶底后,轻启瓶塞,立即用移液管插入液面以下加入 2mL(1+5)硫酸。小心盖好瓶塞颠倒摇匀。此时沉淀应溶解。若溶解不完全,可再加入少量(1+5)硫酸至溶液澄清且呈黄色或棕色(因析出游离碘),置于暗处 5min。(3)从碘量瓶内取出 2 份 50.0mL 水样,分别置于 2 个 250mL 锥形瓶中,用硫代硫酸钠溶液滴定至溶液呈淡黄色时,加入 1%淀粉溶液 1mL,继续滴定至蓝色刚好消失为止,即为终点,记录用量,溶解氧的测试结果用式(1.3)表示:

$$\text{溶解氧}(\text{mgO}_2/\text{L}) = \frac{C_1 \times V_1 \times 8 \times 1000}{V_2} \quad (1.3)$$

式中, C_1 为硫代硫酸钠溶液的物质的量浓度, mol/L; V_1 为消耗的硫代硫酸钠溶液的体积, mL; 8 为氧的摩尔质量的一半, g/mol; V_2 为水样的体积, mL。

注意事项:(1)水样呈强酸或强碱时,可用氢氧化钾或盐酸调至中性后测定。(2)水样中游离氯大于 0.1mg/L 时,应加入硫代硫酸钠除去,方法如下:250mL 的碘量瓶装满水样,加入 5mL(1+5)硫酸和 1g 碘化钾,摇匀,此时应有碘析出,吸取

100.0mL 该溶液于另一个 250mL 碘量瓶中,用硫代硫酸钠标准溶液滴定至浅黄色,加入 1% 淀粉溶液 1.0mL,再滴定至蓝色刚好消失。根据计算得到氯离子浓度,向待测水样中加入一定量的硫代硫酸钠溶液,以消除游离氯的影响。(3)水样采集后,应加入硫酸锰和碱性碘化钾溶液以固定溶解氧,当水样含有藻类、悬浮物、氧化还原性物质时,必须进行预处理。

2) 叠氮化钠修正法

经生化处理的废水水样中含有亚硝酸盐,能与碘化钾作用释放出游离碘而产生干扰,可用叠氮化钠将亚硝酸盐分解后再用碘量法测定。

1.3.5 氨氮分析

氨氮是指以游离氨和离子氨存在的氮,两者之间的比例主要取决于水的 pH。水中的氨氮主要来自于生活污水中含氮有机物在微生物作用下的分解产物,另外,焦化、合成氨生产废水也含有较高浓度的氨氮。测定水样中的氨氮常用纳氏试剂光度法。

主要仪器设备:(1)全玻璃氨氮蒸馏装置,包括一个 500~800mL 的蒸馏烧瓶及防喷头和冷凝管。(2)分光光度计。(3)50mL 比色管及常用实验室仪器。

试剂:(1)纳氏试剂:称取 16g NaOH 溶于 50mL 水中,冷却至室温;称取 17g 碘化钾和 10g 碘化汞溶于水,在搅拌下缓慢加到碱液中,定容至 100mL,储于棕色瓶中。(2)氨氮标准溶液(0.01mg/mL)。(3)酒石酸钾钠溶液。

操作步骤:(1)水样预处理:取 250mL 水样(若氨氮含量较高,可取适量并加水至 250mL,使氨氮含量不超过 2.5mg),移入凯氏烧瓶中,加数滴溴百里酚蓝指示液,用氢氧化钠溶液和盐酸溶液调节至 pH 为 7 左右。加入 0.25g 轻质氧化镁和数粒玻璃珠,立即连接氮球和冷凝管,导管下端插入吸收液液面下。加热蒸馏,至馏出液达 200mL 时,停止蒸馏。定容至 250mL。(2)标准曲线的绘制:在 8 个 50mL 比色管中,分别加入 0、0.50、1.00、2.00、3.00、5.00、7.00 和 10.00mL 氨氮标准溶液,再加水至标线;分别在各管加入 1.0mL 酒石酸钾钠溶液,混匀;分别在各管加入 1.0mL 纳氏试剂,混匀。放置 10min;在波长 420nm 处,用光程 20mm 比色皿,以水为参比,测定吸光度;由测得的吸光度减去零浓度空白管的吸光度后,得到校正吸光度,绘制以氨氮含量(mg)对校正吸光度的标准曲线。(3)水样的测定:分取适量经絮凝沉淀预处理后的水样(使氨氮含量不超过 0.1mg),加入 50mL 比色管中,稀释至标线;加 1.0mL 酒石酸钾钠溶液,混匀;加 1.0mL 纳氏试剂,混匀放置 10min 后同标准曲线步骤测量吸光度;分取适量经蒸馏预处理后的馏出液,加入 50mL 比色管中,加一定量 1mol/L 氢氧化钠溶液以中和硼酸,稀释至标线,加 1.0mL 酒石酸钾钠溶液,混匀并加 1.0mL 纳氏试剂,混匀放置 10min 后,同标准曲线步骤测量吸光度。(4)空白试验:以无氨水代替水样,作全程空白测定。

注意事项:样品中含有悬浮物、余氯、钙、镁等金属离子、硫化物和有机物时,对比色有干扰,可采用适当的方法进行预处理。

1.3.6 亚硝酸盐氮

亚硝酸盐氮(NO_2^- -N)是氧化为硝酸盐氮的中间产物,化学性质不稳定,在一定条件下可被氧化成硝酸盐,也可被还原成氨。亚硝酸盐吸收入人体后可使正常的血红蛋白(低铁血红蛋白)氧化成为高铁血红蛋白,发生高铁血红蛋白症,失去血红蛋白在体内输送氧的能力,并出现组织缺氧的症状。亚硝酸盐可与仲胺类物质反应生成具致癌性的亚硝胺类物质,特别是在 pH 较小的酸性条件下,容易生成亚硝胺类物质。亚硝酸盐氮的测定方法通常采用 *N*-(1-萘基)-乙二胺光度法,该方法灵敏且选择性强。

主要仪器设备:(1)全玻璃氨氮蒸馏装置,包括一个 500~800mL 的蒸馏烧瓶及防喷头和冷凝管。(2)分光光度计。(3)50mL 比色管及常用实验室仪器。

试剂:(1)无亚硝酸盐的水:于蒸馏水中加少许高锰酸钾晶体,使呈红色,再加氢氧化钡(或氢氧化钙)使呈碱性。置全玻璃蒸馏器中蒸馏,弃去 50mL 初馏液,收集中间约 70% 不含锰的馏出液。也可于每升蒸馏水中加 1mL 浓硫酸和 0.2mL 硫酸锰溶液(每 100mL 水中含 $36.4\text{g Mn} \cdot \text{H}_2\text{O}$),加入 1~3mL 浓度为 0.04% 高锰酸钾溶液至呈红色,重蒸馏。(2)磷酸($\rho=1.70\text{g/mL}$)。(3)显色剂:于 500mL 烧杯内,置入 250mL 水和 50mL 磷酸,加入 20.0g 对氨基苯磺酰胺。再将 1.00g *N*-(1-萘基)-乙二胺二盐酸盐溶于上述溶液中,转移至 500mL 容量瓶中,用水稀释至标线,混匀(此溶液储于棕色瓶中,保存在 $2\sim5^\circ\text{C}$,至少可稳定一个月)。(4)亚硝酸盐氮标准储备液:称取 1.232g 亚硝酸钠(NaNO_2),溶于 150mL 水中,转移至 1000mL 容量瓶中,用水稀释至标线。每毫升含约 0.25mg 亚硝酸盐氮(此溶液储于棕色瓶中,加入 1mL 三氯甲烷,保存在 $2\sim5^\circ\text{C}$,至少稳定一个月)。(5)亚硝酸盐氮标准中间液:分取适量亚硝酸盐标准储备液(使含 12.5mg 亚硝酸盐氮),置于 250mL 容量瓶中,用水稀释至标线。此溶液每毫升含 $50.0\mu\text{g}$ 亚硝酸盐氮(中间液储于棕色瓶内,保存在 $2\sim5^\circ\text{C}$,可稳定一周)。(6)亚硝酸盐标准使用液:取 10.00mL 亚硝酸盐标准中间液,置于 500mL 容量瓶中,用水稀释至标线。每毫升含 $1.00\mu\text{g}$ 亚硝酸盐氮(此溶液使用时,当天配制)。(7)氢氧化铝悬浮液:溶解 125g 硫酸铝钾 [$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$] 或硫酸铝铵 [$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$] 于 1000mL 水中,加热至 60°C ,在不断搅拌下,徐徐加入 55mL 氨水,放置约 1h 后,移入 1000mL 量筒内,用水反复洗涤沉淀,最后至洗涤液中不含亚硝酸盐为止。澄清后,把上清液尽量全部倾出,只留稠的悬浮物,最后加入 300mL 水,使用前应振荡均匀。(8)高锰酸钾标准溶液($1/5\text{KMnO}_4$, 0.050mol/L):溶解 1.6g 高锰酸钾于 1200mL 水中,煮沸 0.5~1h,使体积减少到 1000mL 左右,放置过夜。用 G-3 号玻