

程序控温石墨消解仪在测定废水中化学需氧量的应用研究

陈爽, 张维宇

(中国广州分析测试中心, 广东 广州 510070)

摘要: 化学耗氧量(简称COD)是水质综合评价的一项重要指标, 测定废水COD的传统方法为重铬酸盐法, 但其操作繁琐、不够安全。本文以传统法为基础, 研究采用新型消解装置(程序控温石墨消解仪)消解样品, 硫酸亚铁铵滴定法测定废水中的COD, 并与传统法进行了对照测定实验, 获得了满意的分析结果。方法检出限为3.2 mg/L, 相对标准偏差为4.0%, 回收率为94.9%~105%。

关键词: 石墨消解; COD; 废水

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-8759(2013)05-0018-03

APPLIED RESEARCH ON TESTING COD IN WASTEWATER USING THE GRAPHITE-DIGESTION INSTRUMENT

CHEN Shuang, ZHANG Wei-yu

(China National Analytical Center, Guangzhou, Guangzhou 510070, China)

Abstract: Chemical oxygen demand (COD) is an important guideline which comprehensively estimates the quality of water. The operation of traditional potassium dichromate method (GB 11914-1989) is tedious and unsafe. A series of tests were processed in measuring the COD in wastewater using the Graphite-digestion instrument compared with the traditional method. Different digestion time and temperature are discussed in this paper. The result shows it can attain precision and accuracy of COD analysis request. The method is deserved to apply. The method detection limit is 3.2mg/L, RSD is 4.0%, the rate of recovery is 94.9%~105%.

Keywords: Graphite-digestion; COD; Wastewater

化学需氧量(COD), 是指在一定条件下, 经重铬酸盐氧化处理时, 水样中的溶解性物质和悬浮物所消耗的重铬酸钾相对应的氧的质量浓度^[1]。化学需氧量反映水中受还原性物质污染的程度, 水中还原性物质包括有机物、亚硝酸盐、亚铁盐、硫化物等, 水被有机物污染是很普遍的, 因此化学需氧量被作为有机物相对含量的重要指标之一。对于污水, 我国规定用重铬酸盐法, 其测得的值称为化学需氧量^[2]。该分析方法的原理是在强酸溶液中, 准确加入过量的重铬酸钾标准溶液, 加热回

流, 将还原性物质(包括有机物和无机物)氧化, 过量的重铬酸钾标准溶液以试亚铁灵为指示剂, 用硫酸亚铁铵对其进行回滴, 根据所消耗的重铬酸钾标准溶液的量, 即可计算出水样的化学耗氧量。目前测定化学需氧量的主要方法有重铬酸盐法、高锰酸钾法、库仑法、快速消解分光光度法^[3]、高氯废水的校正法^[4]等等。虽然传统法(电热炉消解法)具有较高的精密度和准确度, 测定时干扰小^[5], 但是存在耗时长、试剂用量大、操作不便和难以大批量测试等缺点^[6], 为此, 许多研究者对COD测定方法加以改进, 分析改进前后能耗的变化和结果的

可比性^[7]。如微波消解法^[8]、密闭回流分光光度法^[9]、开管消解法^[10]、改良氧化剂和催化法^[11]等,各方法均有其特点。针对微波快速消解法存在不稳定、实验重复性不强等特点(特别是消解低浓度样品时),本文以传统法为基础,研究采用新型消解装置(程序控温石墨消解仪)消解样品,硫酸亚铁铵滴定法测定废水中的化学需氧量,获得了一些有益的结论。

1 实验部分

1.1 主要仪器和装置

(1)胜谱 DS-360 型石墨消解仪,中国广州分析测试中心制造;

(2)COD 专用聚四氟乙烯 100 mL 消解管;

(3)普通电炉;

(4)25 mL 酸式滴定管。

1.2 石墨消解仪升温程序

考虑到石墨消解仪升温速度、消解过程对温度的要求,确定了石墨消解仪最佳的升温程序为:升温时间为 10 min,温度为 150 °C,保持时间为 45 min。

1.3 主要试剂和标准溶液

重铬酸钾标准溶液:称取预先在 120 °C 烘干 2 h 的基准或优级纯重铬酸钾 12.258 g 溶于水中,移入 1 000 mL 容量瓶,稀释至标线,摇匀。此标准溶液浓度为 0.2 500 mol/L。

硫酸亚铁铵标准溶液(≈ 0.1 mol/L):称取 39.5 g 硫酸亚铁铵(AR)溶于水中,边搅拌边缓慢加入 20 mL 浓硫酸,冷却后移入 1000 mL 容量瓶中,加水稀释至标线,摇匀。临用前,用重铬酸钾标准溶液标定。低浓度消解滴定时用它稀释 10 倍使用。

浓硫酸:分析纯,相对密度 1.84 g/mL。

硫酸-硫酸银试剂:向 1 L 硫酸中加入 10 g 硫酸银(AR),放置 1~2 d 使之溶解,并混匀,使用前小心摇动。

硫酸汞(AR):结晶或粉末。

试亚铁灵指示剂:称量 1.458 g 邻菲罗啉,0.695 g 硫酸亚铁溶于水中,稀释至 100 mL,贮于棕色瓶中。

1.4 试验样品

COD 标样 1:国家环保总局环境科学研究所,标准物质编号为 GSBZ 50001-88(200154),标准值为(34.4±3.4)mg/L。

COD 标样 2:国家环保总局环境科学研究所,标准物质编号为 GSBZ 50001-88(200159),标准值为(73.5±4.4)mg/L。

COD 标样 3:国家环保总局环境科学研究所,标准物质编号为 GSBZ 50001-88(200153),标准值为(148±7)mg/L。

COD 标样 4(自配标样):称取 105 °C 时干燥 2 h 的优级纯邻苯二甲酸氢钾 0.4 251 g 溶于水中,移入 1 000 mL 容量瓶,稀释至标线,摇匀。此标准溶液浓度的理论 COD 值为 500 mg/L。校准值结果不得低于理论值的 96 %。

实际废水样品:取自广州市南沙区某电子厂污水排放口、某污水处理厂排放口、某制衣厂污水排放口。

1.5 样品测定

(1)程序控温石墨消解仪消解法:取 10.00 mL 混合均匀的水样置于 COD 消化管中,准确加入 5.00 mL 重铬酸钾溶液,再加入 15.0 mL 硫酸-硫酸银溶液,置于石墨消解孔中,按升温程序消解 45 min(含氯水样加 0.4g 硫酸汞)。同时取 10.00 mL 蒸馏水做空白试验。消解完毕,冷却后,用 40 mL 蒸馏水冲洗管壁,使溶液总体积不少于 70 mL,转移到锥形瓶中放冷至室温待滴定。加入 3 滴试亚铁灵指示剂,用硫酸亚铁铵溶液滴定至终点,记录硫酸亚铁铵的用量。

(2)传统法(电热炉消解法):取 10.00 mL 混合均匀的水样置于圆底烧瓶中,准确加入 5.00 mL 重铬酸钾溶液,再加入 15.0 mL 硫酸-硫酸银溶液,用普通电炉加热回流 2 h。消解完毕后滴定过程同步骤 1。

2 结果与讨论

2.1 消解体系

本实验消解体系与传统法一致,均采用 5.00 mL 重铬酸钾溶液、15.0 mL 硫酸-硫酸银溶液。

2.2 石墨消解仪消解温度

实验采用消解时间 2 h,消解温度分别在 100、120、150、200 °C 下消解标准样品,实验结果(见表 1)表明:对于 COD 标准值为 34.4±3.4 mg/L 的低浓度样品(标样 1),消解温度在 150 °C~200 °C 下测定结果均能满足要求;对于 COD 标准值为 73.5±4.4 mg/L(标样 2)和 148±7 mg/L(标样 3)的样品,消解温度在 100 °C~200 °C 下测定结果均能满

足要求;对于 COD 为 500 mg/L(标样 4)的高浓度样品,消解温度在 100℃~200℃下测定结果均能满足要求。考虑到测定方法的普遍适用性,实验选用消解温度为 150℃。

表 1 不同消解温度下实验结果

消解温度/℃	标样 1(34.4±3.4)	标样 2(73.5±4.4)	标样 3(148±7)	标样 4(自配,500)
100	28.5	71.2	132	480
120	30.4	70.9	133	481
150	31.5	72.6	145	495
200	35.2	78.2	152	502

单位:mg/L

2.3 石墨消解仪消解时间

实验采用消解温度为 150℃,消解时间分别为 30、45、60、90、120 min 消解样品,实验结果(见表 2)发现:四个标样在消解时间为 45~120 min 时均能使测定结果满足要求。考虑到实验节省时的必要性,实验选用消解时间为 45 min。

表 2 不同消解时间下实验结果

消解时间/min	标样 1(34.4±3.4)	标样 2(73.5±4.4)	标样 3(148±7)	标样 4(自配,500)
30	29.5	70.2	138	480
45	31.8	73.7	144	494
60	31.5	72.6	147	495
90	31.5	72.3	148	495
120	33.9	73.2	148	496

单位:mg/L

2.4 程序控温石墨消解仪消解法与传统法测定结果比较

选取不同浓度的标准样品及有代表性的实际废水样品,分别用程序控温石墨消解仪消解法(消解时间为 45 min)和传统消解法处理样品。测定结果见表 3。

表 3 两种消解法处理样品测定结果

样品	样品测定值		相对偏差/%
	石墨消解法	传统法	
标样 1(34.4±3.4)	31.8	31.5	+0.9
标样 2(73.5±4.4)	73.7	73.6	+0.1
标样 3(148±7)	144	148	-2.7
标样 4(自配,500)	494	495	-0.2
某电子厂污水排放口	8.80	9.18	-4.1
某污水处理厂排放口	42.9	44.5	-3.6
某制衣厂污水排放口	139	145	-4.1
生活污水	446	447	-0.2

单位:mg/L

从表 3 可见,两种前处理方法测定标准样品都在合格范围内,样品测定两方法之间的相对偏差小于 4.1%,无显著性差异,说明两种方法都能

将废水样品消解完全,测定结果均能满足要求。

2.5 程序控温石墨消解仪消解法检出限^[12]、回收率和精密度

按 25 mL 滴定管在滴定中能引起化学变化所加入的最少试剂量来计算:所加入的最少试剂量一滴 0.04mL 标准溶液相当于待测物的量为 0.032 mg,取样量为 10.00 mL,则检出限为 3.2 mg/L。

取 COD 标准值为 (34.4±3.4)mg/L 的标准溶液(标样 1)进行多次测定,其相对标准偏差 RSD 为 4.0%,

按实验方法对实际废水样品进行测定,同时进行加标回收试验(见表 4),测得回收率在 94.9%~105%之间。说明本方法是准确可靠的。

表 4 不同废水样品分析和加标回收试验结果

样品	测定值	标准加入量	测定总量	回收率/%
某电子厂污水排放口	9.01	10.0	19.5	105
某污水处理厂排放口	42.0	40.0	80.4	96.0
某制衣厂污水排放口	138	150	295	105
生活污水	445	450	872	94.9

单位:mg/L

3 结论

采用新型消解装置(程序控温石墨消解仪)消解法处理样品,硫酸亚铁铵滴定法测定废水中化学需氧量,与传统法相比,均能获得满意的结果。用传统法消解样品,温度不好控制,消解时间长,操作繁琐,且易发生安全事故。目前,普通电热炉将要被完全淘汰,不少新型先进的替代产品逐渐面世,其中程序控温石墨消解仪就不失为新一代先进的实验室消解仪器,它应用范围广泛、消解温度和消解时间均能智能控制、操作简便、快捷、安全、适用于分析大批量样品,且减少对环境的污染^[13]。

参考文献

- [1]GB/T 11914-1989,水质 化学需氧量的测定 重铬酸钾法[S].北京:国家环境保护局,1989.
- [2]国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].第四版.北京:中国环境科学出版社,2002.
- [3]程沧沅,胡德文等.催化快速分光光度法测定水体中 COD[J].江汉大学学报,2004,32(4).
- [4]杨丽芸.密封消解法测定高氯水样的化学需氧量[J].专题论坛,2005.
- [5]杨海霞.我国 COD 监测方法进展及其优缺点[J].环境研究与监测,2010,(2):69-71.

质量以及安全运行造成较大伤害。

烟气经过脱硫塔反应,绝大部分(90%以上)的酸性气体在塔内被吸收,其酸露点温度降低:脱硫前酸露点为 $105^{\circ}\text{C}\sim 115^{\circ}\text{C}$;脱硫后(按照90%的脱硫塔效率计算)酸露点为 $83^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ ^[17]。垃圾焚烧省煤器出来的烟气具有较高的入口温度(本模拟中设为463K),在脱硫塔内增湿减温,出口烟气温度为382K,水蒸气质量分数为23.81%,相对湿度为20.05%。该出口烟气特性参数值,既保证了较理想的低AAST值以获得较高的脱硫效率,同时具有较低的相对湿度,保障了后期烟气处理设备的整体质量和安全性。

3 结论

(1)改变导流板的偏转角度对脱硫反应发生的主要区域的流场分布具有较大的影响,其中 17° 是一转折点。随着入口旋转角度增大,烟气停留时间以及主要脱硫反应区域烟气湍流速度增大,同时对塔壁冲刷加强,烟气分布均匀性降低。在本文所研究工况下,综合考虑压降、烟气停留时间、流场分布以及烟气对壁面的冲刷等影响因素,入口旋转角为 20° 时具有最有利于脱硫反应进行的流场分布;

(2)对入口旋转 20° 工况下加入喷雾后的流场进行了分析,结果表明加喷雾后对流场的影响较小,其中出口平均速度仅降低3.4%,但此时烟气的回流区域更大、流场分布更均匀,更有利于脱硫反应的进行;

(3)旋转喷雾的加入使脱硫塔内烟气流场分布均匀性加强。烟气在脱硫塔内增湿减温,出口烟气温度为382K,水蒸气质量分数为23.81%,相对湿度为20.05%,能够兼顾高脱硫率以及后续设备的安全运行。

参考文献

(上接第20页)

[6]何锡辉.COD测定方法研究进展[J].西华大学学报,2006,25(3).
[7]刘昌文.COD消解方法的改进[J].贵州环保科技,2005,(3):36-42.
[8]陈瑞波.微波炉消解分光光度法测定COD[J].辽宁城乡环境科技,2002,18(3):57-59.
[9]吴秋波,李坚斌,刘慧霞,等.闭管回流消解-分光光度法测定COD的研究[J].甘蔗糖业,2004,(6):21-23.
[10]王敏.COD开管消解测定法的试验研究[J].安徽建筑工业学院

[1]赵卷,张少峰,张占锋.半干法烟气脱硫技术研究新进展[J].河北工业大学学报,2003,32(5):81-86.
[2]滕斌.半干法烟气脱硫的实验及机理研究[D].杭州:浙江大学,2004.
[3]Tomas W.Strock, Wadie F.Gohara. experimental approach and techniques for the evaluation of wet flue gas desulfurization scrubber fluid mechanics [J]. Chemical Engineering Science, 1994,49(24A):4667-4679.
[4]曾芳,陈力,李晓芸.湿式脱硫塔流场数值计算[J].华北电力大学学报,2002,29(2):106-110.
[5]林军,王凡,张凡,钟儒刚.半干半湿法烟气脱硫塔流场分析[J].环境科学研究,2005,18(6):34-36.
[6]纪辛.垃圾焚烧烟气半干法脱酸塔结构优化与流场数值模拟研究[D].广州:华南理工大学,2010.
[7]龚明.粉-粒喷动床半干法烟气脱硫多相传递、反应特性与多尺度效应数值模拟研究[D].西安:西北大学,2011:6-9.
[8]肖容.半干法烟气脱硫工艺中脱硫塔内部流态的数值模拟[D].沈阳:东北大学,2009:6-8.
[9]高继录,陈晓利,高继慧.半干法脱硫塔内SO₂脱除过程数值模拟[J].东北电力技术,2008,7:4-7.
[10]Hill FF, Zank J. Flue gas desulfurization by spray dry absorption[J]. Chemical Engineering and Processing, 2000(39):45-42.
[11]Ma X, Kaneko T, Tashimo T. Use of Limestone for SO₂ Removal from Flue Gas in the Semidry FGD Process with a Powder-particle Spouted Bed [J]. Chem.Eng.Sci, 2000, 55(20):4643-4652.
[12]魏恩宗,程世庆,王乃华.半干法烟气脱硫性能实验及其机理分析[J].电站系统工程,2003,19(1):49-52.
[13]X Ma, T Kaneko, G Xu, K Kato, Influence of gas components on removal of SO₂ from flue gas in the semidry FGD process with a powder-particle spouted bed, Fuel, 80 (5) (2001), pp. Pages 673-680.
[14]X.D. Zhao, C.Y. Ma, Y. Dong, S.H. Wu. Development and application of double circulating fluidized bed-flue gas suspension desulfurization facilities of 75 t/h boiler, Electric Power, 35 (3) (2002), pp. 62-65.
[15]Yuzhong Li, Huiling Tong, Chunyuan Ma. Analytic study on approach to adiabatic saturation temperature and the control scheme for the amount of water sprayed in the semi-dry FGD process [J]. Fuel, 2004, 83(17):2255-2264.
[16]孔华.石灰石湿法烟气脱硫技术的试验和理论研究[D].杭州:浙江大学,2001:100-113.

学报(自然科学版),2007年2月,第15卷第1期:79-83.
[11]普玲.污水COD快速测定中氧化剂和催化剂的改良[J].中氮肥,2007,(4):62-63.
[12]HJ168-2010,环境监测分析方法标准制修订技术导则[S].北京:国家环境保护局,2010.
[13]黄进.环境水样COD快速监测技术综述[J].四川理工学院学报,2006,19(4).