

双碱法脱硫废水 COD 测定方法及应用

王伟能,汪恩典

(煤科集团杭州环保研究院,浙江 杭州 311201)

摘要:煤与污泥混烧发电厂双碱法烟气脱硫废水中的氯离子、悬浮物、金属离子浓度均远高于石灰石-石膏法烟气脱硫废水,采用常规国标重铬酸钾法测其化学需氧量(COD)误差较大,通过实验证实改良重铬酸钾法是一种快速、经济、实用的测定该废水 COD 的方法。

关键词:双碱法脱硫废水;高浓度氯离子;COD 测定

中图分类号:P126 文献标识码:B 文章编号:1006-8759(2015)05-0058-03

DOUBLE ALKALI METHOD DESULFURIZATION WASTEWATER COD DETERMINATION METHOD AND APPLICATION

WANG Wei-neng, WANG En-dian

(CCTEG Hangzhou Environmental Research Institute, Hangzhou 311201 China)

Abstract:Th ermal Power Plant Co-firing of coal and sludge dual alkali flue gas desulfurization wastewater of chloride ion, suspended solids, metal ion concentration was much higher than that of limestone - gypsum flue gas desulfurization wastewater, Using conventional national standard potassium dichromate method measuring the chemical oxygen demand (COD) of large error, Experiments prove the improvement of potassium dichromate method is a method of rapid, economic, practical determination of the wastewater COD.

Key words:Double alkali method desulfurization wastewater; Highchlorineion; The determination of COD.

煤与污泥混烧发电厂脱硫废水主要来自双碱法脱硫工艺,废水中氯离子主要来源于煤炭、污泥和工艺补充水。由于污泥的成份复杂及双碱法脱硫工艺的特殊性决定了脱硫废水中的氯离子浓度在 20 000~30 000 mg/L,有时甚至达到 50 000 mg/L。脱硫废水中有机物主要来自燃煤和污泥中的有机质,其化学需氧量(COD)一般为 400~500 mg/L。采用重铬酸钾法(GB11914-89)测定误差太大,导致数据严重失真。用氯气校正法(HJ/T70-2001)和碘化钾-碱性高锰酸钾法测试 COD 受实验条件的限制,一般生产企业无法实现。

由于这些因素,我们经过实验研究发现:改良型重铬酸钾法测试结果与碘化钾-碱性高锰酸钾法测试结果比较接近,可以满足企业的日常检测

需求,且实验操作方便、检测结果稳定、误差小。

1 几种高氯废水测定 COD 方法对比

重铬酸钾法(GB11914-89)方法试用范围^[1],用 0.25 mol/L 浓度的重铬酸钾溶液可测定大于 50 mg/L 的 COD 值,未经稀释水样的测定上限是 700 mg/L,干扰氯离子低于 1 000 mg/L。以 COD 为 400 mg/L、氯离子为 20 000 mg/L 的常见实际废水为例,需对水样稀释 20 倍,此时水样中 COD 浓度只有 20 mg/L,如果氯离子为 30 000 mg/L,此时 COD 浓度只有 13.3 mg/L,远低于测试方法的规定下限,产生的测试误差较大,而且换算时需要乘以一个很大的稀释倍数,导致测试结果严重失真,即行业规范实际无法使用。因此,采用合适的方法消除氯离子对测试结果的干扰,找到较为准确且快

速的 COD 测试方法极为重要。

国家监测规范、标准中对高氯废水 COD 的测定方法主要有氯气校正法(HJ/T70-2001)^[2]和碘化钾-碱性高锰酸钾法(HJ/T 132-2003)^[3]两种。氯气校正法需要用到氯气,氯气属剧毒气体。若使用过程中少量吸入,就会对人的眼睛、粘膜和呼吸系统有刺激作用,对人体造成严重的伤害,同时氯气的储存也是企业严重的安全隐患^[4-5]。碘化钾-碱性高锰酸钾法中使用的药剂叠氮化钠有剧毒,在高于其熔点的温度下或是剧烈震动下可分解爆炸,产生有毒气体^[5-6]。易对操作人员造成人身伤害。因此,国家标准中两种 COD 测试方法只有在具备专业条件的实验室,并配有专业的实验分析人员才可以实施。

以上两种方法都不适合生产企业的实际应用。国家标准重铬酸钾法(GB11914-89)注意事项中:使用 0.4 g 硫酸汞络合氯离子的最高量可达 40 mg,如取用 20.00 ml 水样,即最高可络合 2 000 mg/L 氯离子浓度的水样。若氯离子浓度较低,亦可少加硫酸汞,使保持硫酸汞:氯离子=10:1(W/W)。若出现少量氯化汞沉淀,并不影响测定。经过反复实验和对比,认为经改良的重铬酸钾法比较适合企业快速测试的实际需求。

2 改良重铬酸钾法测定 COD 实验

2.1 主要仪器

带 250 ml 锥形瓶的全玻璃回流装置、变阻电炉、50 ml 酸式滴定管、通风厨,其他常用玻璃器皿。

2.2 主要试剂

重铬酸钾标准溶液(1/6 $K_2Cr_2O_7=0.250 0$ mol/

L)、试亚铁灵指示液、硫酸亚铁铵标准溶液(0.1 mol/L)、硫酸-硫酸银溶液、硫酸汞、邻苯二甲酸氢钾、氯化钠基准试剂、重铬酸钾、硝酸银等。以上药剂除了基准物质外,其余均为分析纯。以上试剂配置方法详见 GB11914-89 和 GB11896-89。

2.3 实验方法

水样中氯离子的含量测试采用 GB/T11896-1989 水质 氯化物的测定 硝酸银滴定法^[7]。水样中 COD 含量测试:

外送平行水样 COD 测试采用 HJ/T132-2003 高氯废水 化学需氧量的测定 碘化钾碱性高锰酸钾法;

内部水样 COD 采用改良重铬酸钾法测试。取 20 mL 水样于 250 mL 锥形瓶中,加入 30 mL 硫酸-硫酸银溶液,根据氯离子的含量加入硫酸汞固体,摇晃锥形瓶,使水样中氯离子完全沉淀(水样由乳白色变清澈),再加入 10 ml 重铬酸钾标准溶液。然后采用 GB11914-89 方法实验步骤测试 COD。

内部水样 COD 采用重铬酸钾法(GB11914-89)测试。根据水样中氯离子浓度先对水样进行稀释至氯离子浓度小于 1 000 mg/L,然后取 20 mL 水样进行 COD 测试。

3 结果与讨论

3.1 标准高氯水样 COD 测试

为避免其他可能的干扰因素,试验采用邻苯二甲酸氢钾(GR)和氯化钠(GR)配制不同氯离子含量和不同 COD 含量的标准溶液,然后采用改良重铬酸钾法测试,为了确保实验数据的准确性,采用平行实验方式进行测试。结果见表 3-1。

表 3-1 不同氯离子浓度下改良重铬酸钾法测定 COD 实际值

氯离子浓度/ ($mg \cdot L^{-1}$)	配置 COD 浓度/ ($mg \cdot L^{-1}$)	改良重铬酸钾法测试结果/($mg \cdot L^{-1}$)			实测平均值 ($mg \cdot L^{-1}$)	均值相对误差/%
		1#	2#	3#		
5000	100	104	98	106	102.7	2.7
	250	254	253	252	253.0	1.2
	500	492	497	495	494.7	-1.1
10000	100	98	101	97	98.7	-1.3
	250	245	241	247	244.3	-2.3
	500	492	506	512	503.3	0.7
15000	100	96	102	95	97.7	-2.3
	250	257	251	253	253.7	1.5
	500	510	507	513	510.0	2.0
20000	100	104	98	96	99.3	-0.7
	250	254	258	251	254.3	1.7
	500	514	503	509	508.7	1.7

表 3-1 的测定结果表明, 在氯离子含量不超过 20 000 mg/L 的标准溶液中, 改良重铬酸钾法可以用于 COD 测试, 其数据准确可靠, 精密度好, 有稳定的重现性。当然, 这一结果仅是针对实验室配置的 COD 标准溶液, 没有考虑实际脱硫废水中的杂质、金属离子等影响。

3.2 实际废水 COD 的测试实验对比

经过连续循环的实际脱硫废水中含有大量的

悬浮物、灰份、金属离子等杂质, 现场取双碱法脱硫工艺的循环水池水和滤液池水作为试验对象。为了确保实验数据的准确性和可比性, 实验室采用重铬酸钾法与改良重铬酸钾法同时进行 COD 测试, 同时取一份水样外送委托专业检测机构采用碘化钾碱性高锰酸钾法(HJ/T132-2003)测试^[8], 并以碘化钾碱性高锰酸钾法测试结果作为基准进行结果对比。连续三天水样测试结果见表 3-2。

表 3-2 现场水样连续三天测试 COD 结果

序号	取样点	碘化钾碱性高锰酸钾法/(mg·L ⁻¹)	重铬酸钾法/(mg·L ⁻¹)	相对误差/%	改良重铬酸钾法/(mg·L ⁻¹)	相对误差/%
1	循环水池	587	1084	84.7	571	-2.7
	滤液池	456	856	87.7	468	2.6
2	循环水池	570	986	73.0	594	4.2
	滤液池	434	832	91.7	451	3.9
3	循环水池	591	1022	92.7	628	6.3
	滤液池	446	785	76.0	459	2.9

表 3-2 的测定结果表明, 在含有大量杂质的脱硫原水中, 重铬酸钾法测试结果与碘化钾碱性高锰酸钾法测试结果误差较大, 已经不适合该废水的 COD 测试。图 3-1 的 COD 测定结果折线图可以看出, 改良重铬酸钾法折线图与碘化钾碱性高锰酸钾法折线图比较接近, 表明改良重铬酸钾法数据依然准确可靠, 可以满足实际测试需要。

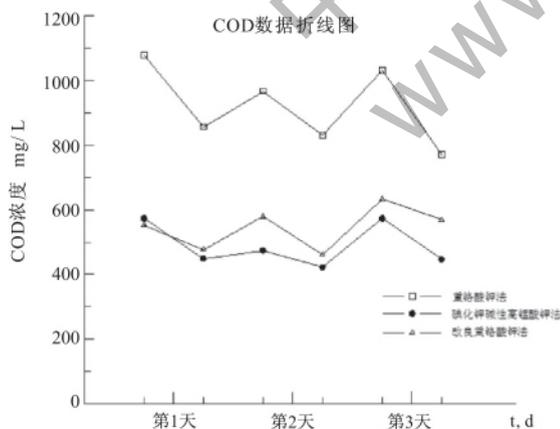


图 3-1 三种方法测试 COD 结果

4 结论与建议

对焚烧污泥火电厂双碱法脱硫废水, 当氯离

子含量 > 1 000 mg/L、低于 20 000 mg/L 时, 先用改良重铬酸钾法消除氯离子的干扰, 然后按 GB 11914-89 方法测试 COD, 其结果与碘化钾碱性高锰酸钾法(HJ/T132-2003)比较接近。虽然实验操作比较麻烦, 但在企业实际实验过程中无需增加其他投资, 且仪器设备简单、操作快速方便, 适合于双碱法脱硫废水的 COD 快速测试需要。该测试方法也可适用于其它行业高氯废水的 COD 测定。

参考文献

- [1] GB 11914-89, 水质 化学需氧量的测定 重铬酸钾法 北京: 中国标准出版社, 1989.
- [2] HJ/T 70-2001 高氯废水 化学需氧量的测定 氯气校正法[S]. 北京: 中国环境出版社, 2001.
- [3] HJ/T132-2003, 高氯废水 化学需氧量的测定 碘化钾碱性高锰酸钾法[S]. 北京: 中国环境出版社, 2003.
- [4] 《氯气安全规则》(GB11984-2008)
- [5] 《危险化学品安全技术全书》 化学工业出版社
- [6] 《叠氮化钠 (MSDS) 安全技术说明书》 <http://www.msdsafe.com/cnmsds-1004.html> MSDS 安全网
- [7] GB 11896-89, 水质 氯化物的测定 硝酸银滴定法 北京: 中国标准出版社, 1989.
- [8] 《水和废水监测分析方法》(第四版) 中国环境科学出版社.