

重庆大学环境科学专业
环境污染控制技术实验指导书
(指导教师：卢培利)



资源及环境科学学院环境科学系

2015 年 3 月

环境污染控制技术实验教学大纲

大纲制定时间：2015年1月

名称：(中文√ 英文)

负责人

课程分类：专业课程

课程类型 必修

适用专业：环境科学、环境工程

实验学时：48+16=64

实验学分： □□

开课单位：资源及环境科学学院

一、实验教学的目的、任务与要求

1 实验教学目的

加深学生对基本概念的理解，巩固新的知识。使学生了解如何进行实验方案的设计，并初步了解掌握水污染控制技术实验研究方法和基本测试技术。通过实验数据的整理使学生初步掌握数据分析处理技术，包括如何收集实验数据、如何正确的分析和归纳实验数据、运用实验成果验证已有的概念和理论等。

2 实验教学任务与要求

1.课前预习

为完好每个实验，学生在课前必须认真阅读实验教材，清楚地了解实验项目的目的要求、实验原理和实验内容，写出简明的预习提纲。预习提纲应包括：① 实验目的和主要内容；② 需测试项目的测试方法；③ 实验中应用注意事项；④ 准备好实验记录表格。

2.实验设计

实验设计是实验研究的重要环节，是获得满足要求的实验结果的基本保障。在本课程的实验教学中，将此环节的训练放在部分实验项目的完成之后进行，以达到使学生掌握实验设计方法的目的。

3.实验操作

学生实验前应仔细检查实验设备、仪器仪表是否完整齐全。实验时要严格按照操作规程认真操作，仔细观察实验现象，精心测定实验数据并详细填写实验记录。实验结束后，要将实验设备和仪器仪表恢复原状，将周围环境整理干净。学生应注意培养自己严谨的科学态度，并养成良好的工作学习习惯。

4.实验数据处理

通过实验取得大量数据以后，必须对数据作科学的整理分析，去伪存真、去粗取精，以得到正确可靠的结论。

5.编写实验报告书

将实验结果整理编写成一份实验报告，是实验教学必不可少的组成部分。这一环节的训练可为今后写好科学论文或科研报告打下基础。实验报告包括下述内容：① 实验目的；② 实验原理；③ 实验装置和方法；④ 实验数据和数据整理结果；⑤ 实验结果讨论。

二、实验课程内容（项目）及时分配

序号	实验项目	实验内容	学时	每组人数	操作	演示
1	曝气设备充氧能力的测定	通过对水中溶解氧值的测试，确定曝气设备的性能。	8	6	√	
2	活性污泥综合性质的测定	通过测定活性污泥的MLSS、MLVSS、SV及SVI，以评价活性污泥的综合性能。	12	6	√	
3	批沉降实验测定活性污泥的区域沉降速率	活性污泥批沉降实验，测定活性污泥的区域沉降速率及活性污泥 MLSS	10	6	√	
4	混凝沉淀实验	通过实验确定混凝剂的最佳投加量和最适 pH 值	10	6	√	
5	活性污泥耗氧速率测定及废水可生化性与毒性评价	BI-2000 型电解质呼吸仪的使用方法，耗氧速率、废水可生化性与毒性的基本概念	8	6	√	
7	固体废物中总铬分析实验	针对重金属铬的固体废物消解和分析实验	6	6	√	
8	固体废物稳定/固化实验	对固体废物进行稳定化/固化处理实验。	10	6	√	

三、教材（讲义）及参考书

教材：

《环境污染控制技术实验指导书》 自编

参考书：

《水污染控制工程》	高廷耀主编，	高等教育出版社	2001 年
《水污染控制工程实验》	章非娟主编，	高等教育出版社	1988 年
《水污染控制工程实践教程》	彭党聪主编，	化学工业出版社	2004 年
《固体废物处理与处置》	宁 平主编，	高等教育出版社	2007 年

《固体废物处理与资源化》	赵由才主编，	化学工业出版社	2006 年
《固体废物试验与监测分析方法》	李国刚编著，	化学工业出版社	2003 年
《环境综合实验》	张仁志主编，	中国环境科学出版社	2007 年

四、考核方法：

以实验中的表现和实验报告质量各占 50%进行综合考核，成绩按优、良、中、及格和不及格五级计分。

大纲制定人：

大纲审定人：

目 录

实验一	曝气设备充氧能力的测定	1
实验二	活性污泥综合性质的测定	8
实验三	批沉降实验测定活性污泥的区域沉降速率	12
实验四	混凝沉淀实验	17
实验五	活性污泥耗氧速率测定及废水可生化性与毒性评价	23
实验六	含铬废物总铬分析实验	29
实验七	含铬废物稳定/固化实验	33
附录一	重庆大学学生实验报告	41
附录二	最小二乘法原理	43

实验一 曝气设备充氧能力的测定

1 实验目的

通过本实验希望达到下述目的：(1)掌握测定曝气设备的氧总传递系数和充氧能力的方法；(2)对比表面曝气器在不同位置下的曝气效果；(3)了解各种测试方法和数据整理方法的特点。

2 实验原理

活性污泥法处理过程中曝气设备的作用是使空气，活性污泥和污染物三者充分混合，使活性污泥处于悬浮状态，促使氧气从气相转移到液相，从液相转移到活性污泥上，保证微生物有足够的氧进行物质代谢。由于氧的供给是保证生化处理过程正常进行的主要因素之一，因此，工程设计人员和操作管理人员常需通过实验测定氧的总传递系数 K_{La} 、评价曝气设备的供氧能力和动力效率。

评价曝气设备充氧能力的试验方法有两种：(1)不稳定状态下进行试验，即试验过程水中溶解氧浓度是变化的，由零增到饱和浓度；(2)稳定状态下的试验，即试验过程水中溶解氧浓度保持不变。试验可以用清水或在生产运行条件下进行。

下面分别介绍各种方法的基本原理。

(一) 不稳定状态下进行试验

在生产现场用自来水或曝气池出流的上清液进行试验时，先用亚硫酸钠(或氮气)进行脱氧，使水中溶解氧降到零，然后再曝气，直至溶解氧升高到接近饱和水平。假定这个过程中液体是完全混和的，符合一级动力学反应，水中溶解氧的变化可用式(1)表示：

$$\frac{dC}{dt} = K_{La}(C_s - C) \quad (1)$$

式中： dC/dt ——氧转移速率 (mg/L.h)；

K_{La} ——氧的总转递系数 (1/h)；可以认为是一混和系数，其倒数表示使水中的溶解氧由C变到 C_s 所需要的时间，是气液界面阻力和界面面积的函数。

C_s ——试验条件下自来水（或污水）的溶解氧饱和浓度 (mg/L)；

C ——相应于某一时刻t的溶解氧浓度(mg/L)。

将式(1)积分得

$$\ln(C_s - C) = -K_{La} \cdot t + \text{常数} \quad (2)$$

式(2)表明, 通过试验测得 C_s 和相应于每一时刻 t 的溶解氧 C 值后, 绘制 $\ln(C_s - C)$ 与 t 的关系曲线, 其斜率即 K_{La} 。另一种方法是先作 C 与 t 关系曲线, 再作对应于不同 C 值的切线得到相应的 dC/dt , 最后作 dC/dt 与 C 关系曲线, 也可以求得 K_{La} 。

(二) 稳定状态下进行试验

如果能较正确地测定活性污泥的呼吸速率, 也可以在现场生产运行条件下, 通过稳定状态下的充氧试验测定曝气设备的充氧能力。试验时先停止进水和回流污泥, 使溶解氧浓度稳定不变, 并取出混合液测定活性污泥的呼吸速率, 由于溶解氧浓度稳定不变, $dC/dt=0$, 即

$$\frac{dC}{dt} = K_{La}(C_{sw} - C) - r = 0 \quad (3)$$

式(3)表明, 测得 r 、 C_{sw} 和 C 后, 可以计算 K_{La} 。微生物呼吸速率 r , 可以用本实验中所采用的简便方法进行测定(详见实验步骤)。

由于溶解氧饱和浓度、温度、污水性质和搅动程度等因素都影响氧的传递速率, 在实际应用中为了便于比较, 须进行压力和温度校正, 把非标准条件下的 K_{La} 转换成标准条件(20°C, 760毫米汞柱)下的 K_{La} , 通常采用以下的公式计算:

$$K_{La(20)} = K_{La(T)} \cdot 1.024^{(20-T)} \quad (4)$$

式中: T ——试验时的水温(°C);

$K_{La(T)}$ ——水温为 T 时测得的总传递系数(h^{-1});

$K_{La(20)}$ ——水温为20°C时的总传递系数(h^{-1})。

气压对溶解氧饱和浓度的影响为

$$C_{S(\text{校正})} = C_{S(\text{试验})} \times \frac{\text{标准大气压}}{\text{试验时的大气压}} \quad (5)$$

当采用表面曝气时, 可以直接运用式(5), 不须考虑水深的影响。采用鼓风曝气时, 空气扩散器常放置于近池底处, 由于氧的溶解度受到进入曝气池的空气中氧分压的增大和气泡上升过程氧被吸收分压减少的影响, 计算溶解氧饱和值时应

考虑水深的影响，一般以扩散器至水面二分之一距离处的溶解氧饱和浓度作为计算依据。计算方法如下

1. 平均静水压力

$$P' = \left(1 + \frac{10 + H}{10}\right) \times \frac{1}{2} \quad (6)$$

式中： P' ——上升气泡受到的平均静水压力（kPa）；

H ——扩散器以上的水深（m）。

2. 气泡内氧所占的体积比

由于气泡上升过程中部分的氧溶解于水，所以当气泡从池底上升到水面时，气泡中氧的比例减少，其数值为

$$O' = [O_h - (O_h \times \delta)] \times 100\% \quad (7)$$

式中： O' ——气泡上升到水面时，气泡内氧的比例；

O_h ——在池底时，气泡中氧的比例，21%（体积比）；

δ ——扩散设备的空气利用系数。

池底到池面气泡内氧的比例的平均值为

3. 氧的平均饱和浓度

$$C_{s(\text{平均})} = C_{s(\text{标})} \times \frac{P'}{P} \times \frac{O_s}{O_h}$$

式中： $C_{s(\text{标})}$ ——标准条件下氧的饱和浓度（mg/L）；

P ——标准大气压，等于101.325kPa。

（三）充氧能力和动力效率

充氧能力可以用下式表示

$$OC = K_{La(20)} C_{s(\text{标})} V \quad (\text{kgO}_2 / \text{h})$$

式中： V ——曝气池体积(m³)。

动力效率常被用以比较各种曝气设备的经济效率，计算公式如下

$$E = \frac{OC}{N}$$

式中：OC——标准条件下的充氧能力 (kgO₂ / h)；

N——采用叶轮曝气时，N 为轴功率 (kW)。

采用射流曝气时，计算氧转移效率：

$$E_A = \frac{OC}{S} \times 100\%$$

S为20°C的供氧量：

$$S = 21\% \times 1.33Q_{(20)}$$

式中：Q(20)——20°C时空气量（米³/时），

$$Q_{(20)} = \frac{Q_t}{\frac{P_0 T}{P_0 T_0}} \approx Q_t$$

Q_t——转子流量计上读数（米³/时）；

P₀——标准状态时空气压力（一个大气压）；

T₀——标准状态时空气绝对温度；

P——实验条件下空气压力；

T——实验条件下空气的绝对温度。

上述方法适用于完全混和型曝气设备充氧能力的测定。推流式曝气池中K_La、C_{sw}是沿池长方向变化的，不能采用上述方法进行测定。

3 实验装置与设备

(一) 实验装置

实验装置的主要部分为泵型叶轮、射流曝气设备和模型曝气池。为保持曝气叶轮转速在实验期间恒定不变，电动机要接在稳压电源上。

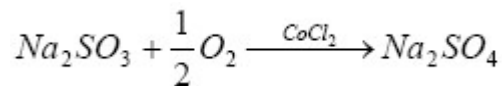
实验设备和仪器仪表：

1. 模型曝气池 硬塑料制 1 个

2. 泵型叶轮 1 个
3. 电动机 单向串激电机 1 台, 220V, 2.5A
4. 直流稳压电源 YJ 44 型 1 台, 0~30V, 0~2A
5. 电磁搅拌器 1 台
9. 烧杯

4 实验步骤

1. 确定曝气池内测定点(或取样点)位置。通常在平面上测定点可以布置在三等分池子半径的中点和终点, 在立面上布置在离池面和池底0.3m处, 以及池子一半深度处, 共取12个测定点(或9个测定点)。但本实验模型较小, 故可以仅确定一个测定点, 无需布置9~12个测定点。
2. 曝气池内注入自来水, 水面没过叶轮5cm左右, 测定曝气池内水的体积, 并测定水中溶解氧。
3. 计算CoCl₂和Na₂SO₃的需要量



从上而反应式可以知道, 每去除1mg 溶解氧需要投加7.9mg Na₂SO₃。根据池子的容积和自来水(或污水)的溶解氧浓度可以算出Na₂SO₃的理论需要量。实际投加量应为理论值的150~200%。计算方法如下

$$W_1 = V \times C_s \times 7.9 \times (150 \sim 200\%)$$

式中: W₁——Na₂SO₃的实际投加量(mg);

V——曝气池体积(m³或L)。

催化剂氯化钴的投加量, 按维持池子中的钴离子浓度为0.05~0.5mg/L 左右计算, (用温克尔法测定溶解氧时建议用下限)计算方法如下

$$W_2 = V \times 0.5 \times \frac{129.9}{58.9}$$

式中: W₂——CoCl₂的投加量(mg)

4. 将 CoCl_2 和 Na_2SO_3 溶解后直接投入在曝气池内，缓慢搅拌1~2分钟使 Na_2SO_3 扩散至完全混合。
5. 待溶解氧降到零并达到稳定时，开始正常曝气，计时每隔10~15秒测定溶解氧浓度，并作记录，直到溶解氧达饱和值时结束试验。
6. 重复试验一次，投加适量 Na_2SO_3 搅拌，并将溶解氧降至零后，将水面高度下降到叶轮表面，正常曝气每隔5秒记录溶解氧浓度，直至饱和。

注意事项：

- (1)溶解氧测定仪需在指导下正确操作，用完后用蒸馏水仔细冲洗探头，并用吸水纸小心吸干探头膜表面的水珠，盖上探头套待用。
- (2)注意实验期间要保证供气量恒定。

5 实验结果整理

1. 记录实验设备及操作条件的基本参数。

模型曝气池内径D，高度H，体积V；水温、室温、气压（kPa）；实验条件下自来水的 C_s （mg/L）； CoCl_2 和 Na_2SO_3 投加量(g)。

2. 记录不稳定状态下充氧试验测得的溶解氧值，并进行数据整理。
3. 以溶解氧浓度C为纵坐标，时间t 为横坐标，作C与t关系曲线。
4. 根据C 与t 实验曲线计算相应于不同C值的 dC/dt ，以 $\ln(C_s-C)$ 和 dC/dt 为纵坐标，时间t 为横坐标，绘制出二条实验曲线。
5. 分析在不同埋深高度下叶轮曝气的 KLa 及充氧能力。

实验数据记录

1	T(s)													
	C													
	T(s)													
	C													
2	T(s)													
	C													

	T(s)														
	C														
3	T(s)														
	C														
	T(s)														
	C														

6 实验结果讨论

- 1 本实验中表面曝气装置和液面的相对位置对测试结果有什么影响?
- 2 如果 Na_2SO_3 的投加量过高, 会对试验结果产生什么影响?

实验二 活性污泥综合性质的测定

1 实验目的

- (1) 加深对活性污泥性能，特别是污泥活性的理解。
- (2) 掌握几项污泥性质的测定方法。

2 实验原理

活性污泥是人工培养的生物絮凝体，它是由好氧微生物及其吸附的有机物组成的。活性污泥具有吸附和分解废水中的有机物（也有些可利用无机物质）的能力，显示出生物化学活性。在生物处理废水的设备运转管理中，除用显微镜观察外，下面几项污泥性质是经常要测定的。这些指标反映了污泥的活性，它们与剩余污泥排放量及处理效果等都有密切关系。

3 实验设备与试剂

- (1) 真空过滤装置 1 套。
- (2) 秒表 1 块。
- (3) 分析天平 1 台。
- (4) 马弗炉 1 台。
- (5) 坩埚数个。
- (6) 定量滤纸数张。
- (7) 100mL 量筒 4 个。
- (8) 500mL 烧杯 2 个。
- (9) 玻璃棒 2 根。
- (10) 烘箱 1 台。

4 实验方法与操作步骤

(1) 污泥沉降比 SV(%)

它是指曝气池中取混合均匀的泥水混合液 100mL 置于 100mL 量筒中，静置

30min 后，观察沉降的污泥占整个混合液的比例，记下结果(表 6-1)。

(2) 污泥浓度 MLSS

就是单位体积的曝气池混合液中所含污泥的干重，实际上是指混合液悬浮固体的数量，单位为 g/L。

① 测定方法

- a. 将滤纸放在 105°C 烘箱或水分快速测定仪中干燥至恒重，称量并记录(W1)；
- b. 将该滤纸剪好平铺在布氏漏斗上(剪掉的部分滤纸不要丢掉)；
- c. 将测定过沉降比的 100mL 量筒内的污泥全部倒入漏斗，过滤(用水冲净量筒，水也倒入漏斗)；
- d. 将载有污泥的滤纸移入烘箱(105°C)或快速水分测定仪中烘干恒重，称量并记录 (W2)。

② 计算

$$\text{污泥浓度(g/L)} = [(\text{滤纸质量} + \text{污泥干重}) - \text{滤纸质量}] \times 10$$

(3) 污泥指数 SVI

污泥指数全称污泥容积指数，是指曝气池混合液经 30min 静沉后，1g 干污泥所占的容积(单位为 mL/g)。计算式如下

$$SVI = \frac{SV(\%) \times 10(\text{mL/L})}{MLSS(\text{g/L})}$$

SVI 值能较好地反映出活性污泥的松散程度(活性)和凝聚、沉淀性能。一般在 100 左右为宜。

(4) 污泥灰分和挥发性污泥浓度 MLVSS

挥发性污泥就是挥发性悬浮固体，它包括微生物和有机物，干污泥经灼烧后(600°C)剩下的灰分称为污泥灰分。

① 测定方法

先将已知恒重的磁坩埚称量并记录(W3)，再将测定过污泥干重的滤纸和干污泥一并放入磁坩埚中，先在普通电炉上加热碳化，然后放入马弗炉内(600°C)烧 40min，取出放入干燥器内冷却，称量(Wd)。

② 计算

$$\text{污泥灰分} = \frac{\text{灰分质量}}{\text{干污泥质量}} \times 100\%$$

$$MLVSS = \frac{\text{干污泥质量} - \text{灰分质量}}{100} \times 1000(\text{g/L})$$

在一般情况下，MLVSS/MLSS 的比值较固定，对于生活污水处理池的活性污泥混合液，其比值常在 0.75 左右。

5 实验报告记载及数据处理

$$MLSS = \frac{W_2 - W_1}{V} (\text{mg/L})$$

式中：W1——滤纸的净重，mg；

W2——滤纸及截留悬浮物固体的质量之和，mg；

V——水样体积，L。

$$MLVSS = \frac{(W_2 - W_1) - (W_4 - W_3)}{V} (\text{mg/L})$$

式中：W3——坩埚质量，mg；

W4——坩埚与天机体总质量，mg。

其余同上式

$$SVI = \frac{SV(\%) \times 10}{MLSS(\text{g/L})} (\text{mL/g})$$

6 注意事项

- (1) 测定坩埚质量时，应将坩埚放在马弗炉中灼烧至恒重为止。
- (2) 由于实验项目多，实验前准备工作要充分，不要弄乱。
- (3) 仪器设备应按说明调整好，使误差减小。

7 思考题

- (1) 活性污泥吸附性能指何而言，它对污水底物的去除有何影响
- (2) 影响活性污泥吸附性能的因素有哪些？

(3) 活性污泥吸附性能测定的意义。

实验三 批沉降实验测定活性污泥的区域沉降速率

二沉池是废水生物处理中的一个重要处理单元，具备澄清、浓缩和贮存污泥的功能；它对整个废水生物处理系统的处理效果有重要影响，有时可能成为整个系统的制约因素。二沉池中同时有几种不同类型沉淀作用发生，主要发生成层沉降(zone settling, $X > 1g/L$)。确定活性污泥的区域沉降速率，无论对二沉池的设计，还是对二沉池模型的模拟都有着非常重要的意义。

1 实验原理

活性污泥沉降与通常所说的悬浮固体沉降的区别在于即使是在低浓度（约 $1gMLSS/L$ ）下，活性污泥也能有强烈的絮凝趋势，从而直接进行区域沉降。图 1 即为非搅拌状态下典型的活性污泥沉降过程曲线图。

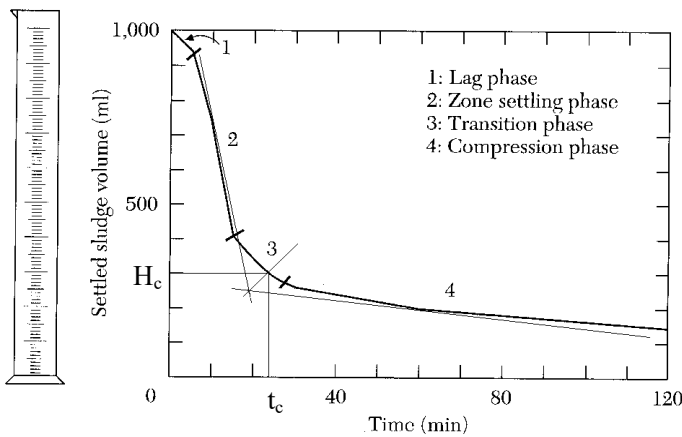


图 1 污泥沉降过程的 4 个阶段（非搅拌状态下）

1 为缓慢沉降阶段，一般持续 1—2 分钟；在这个阶段渐渐形成清晰的污泥混合液与上清面的界面。2 为区域沉降阶段，污泥颗粒形成一个统一的区域，整个区域向下沉降，浓度、速率均保持一致，沉降曲线近似为直线；该区域污泥浓度等

于污泥沉降的初始浓度。3 为过渡阶段，沉降速率明显减小。4 为压缩沉降阶段，污泥浓度不断增大，沉降速率不断减小。虽然在沉降的一开始，沉降柱的底部就发生了压缩沉降，然而真正的压缩沉降阶段应该形成于过渡沉降阶段完全结束，此时形成真正的固液界面。

对于活性污泥沉降的研究，重点一直集中在区域沉降速率的研究上；一般所说的区域沉降速率是在轻微搅拌条件下（约 $1rpm$ ）实验测得的，即 v_{zs} (stirred zone

settling velocity)。区域沉降速率公式至今已推出很多，但应用较多的只有 Vesilind(1968)公式和 Cho(1993)公式；其中 Vesilind 公式的应用最为广泛，其参数的取值，也可以侧面反映污泥的沉降性能。

2 实验内容和实验目的

2.1 实验内容

本实验就是通过传统的活性污泥批沉降实验，测定活性污泥的区域沉降速率。实验主要进行以下内容：

- (1) 重量法测定MLSS（混合液悬浮固体浓度）；
- (2) 通过传统的批沉降实验确定污泥的区域沉降速率。

2.2 实验目的

通过实验达到如下教学目的：

- (1) 加深对成层沉淀现象、规律和原理的理解；
- (2) 掌握重量法测定 MLSS 的方法；
- (3) 掌握传统的批沉降实验测定活性污泥沉降速率；
- (4) 理解最小二乘法原理，掌握实验数据的拟合分析。

3 实验仪器、材料及药品

(1) 主要仪器：有机玻璃沉降柱，内径 $D=200\text{mm}$ ，高度 $H=1.35\text{m}$ （一般要求内径大于 100mm ，高度至少 1m ），底部有进水口、外测标有刻度，内有搅拌装置。

(2) 重量法所用仪器与材料：电子天平；恒温烤箱；干燥器；无灰中速定量滤纸等。

(3) 批沉降实验所用仪器与材料：水泵、曝气机、塑料桶、塑料水管等；

(4) 实验所用药品：活性污泥混合液、微生物培养营养物等。

4 实验步骤

4.1 MLSS 的重量法测定

(1) 将定量滤纸放入 $105^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 的烤箱中烘烤 1h，取出放入干燥器内冷却 30min，称重。再放入 $105^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 的烤箱中烘烤 1h，取出放入干燥器内冷却 30min，

称重，至恒重；

(2) 取一定体积的污泥混合液，用称量后的无灰中速定量滤纸过滤；

(3) 参照步骤(1)，对过滤后的定量滤纸进行称重，至恒重。

(4) 按下式计算 MLSS：

$$MLSS = \frac{(W_2 - W_1) \times 1000}{V} \quad (\text{g/L}) \quad (1)$$

式中， W_1 ——过滤前的滤纸重量，g；

W_2 ——过滤后的滤纸重量，g；

V ——水样体积，mL。

4.2 批沉淀实验

(1) 将污泥混合液混合均匀；取一定体积的混合液，采用重量法测定其 MLSS 值；

(2) 将污泥混合液用水泵通过底部进水口注入沉淀柱，同时开启搅拌装置；利用沉降柱外测的刻度读出不同时刻的污泥层高度（实验记录格式见表 1），作出污泥层高度与时间的沉降曲线图（格式见图 2）；

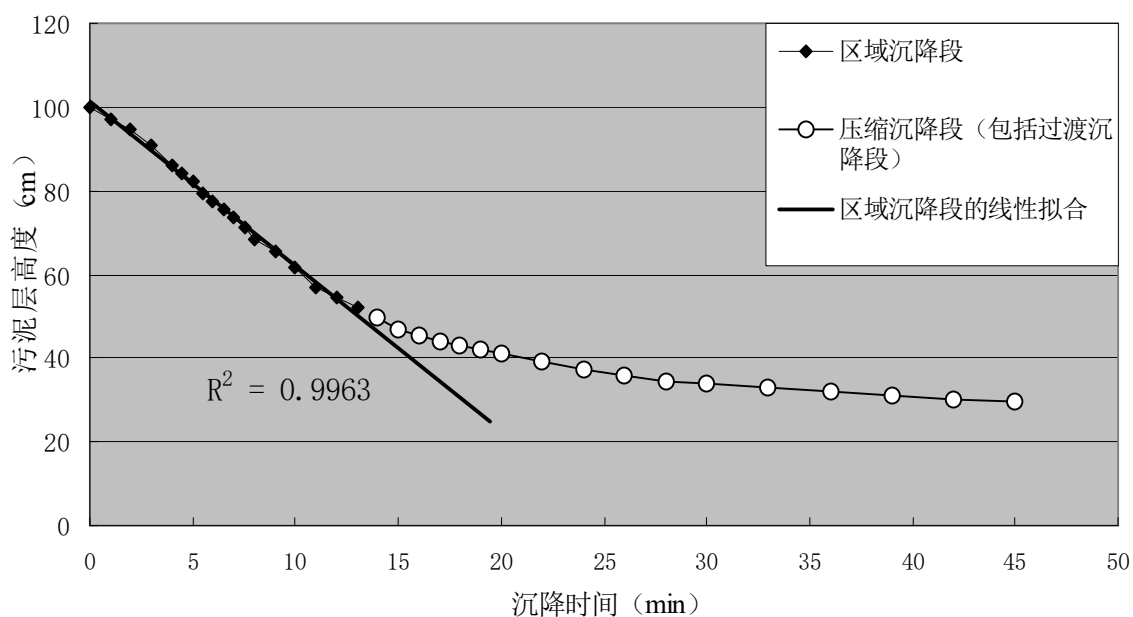


图 2 活性污泥沉降曲线图(含区域沉降段的线性拟合图,污泥层初始高度 1m)

(3) 在沉降曲线上取近似直线段，即区域沉降段，采用最小二乘法线性拟合该直线段（见图 2）；所得斜率即为该 MLSS 下的活性污泥区域沉降速率（单位为 cm/min）。

表1 批沉降实验记录表

沉降时间 (min)	污泥层高度 (cm)	沉降时间 (min)	污泥层高度 (cm)
1		13	
2		14	
3		15	
4		16	
4.5		17	
5		19	
5.5		21	
6		23	
6.5		25	
7		27	
7.5		39	
8		32	
9		35	
10		38	
11		42	
12		45	

(混合液浓度MLSS= g/L)

5 实验注意事项：

(1) 保证污泥曝气充分，防止反硝化的发生；同时应保证每次的污泥沉降实验在 24 小时内完成，以保证污泥沉降性能不变。

(2) 将混合液注入沉降柱时，避免过于激烈而使絮凝物破碎。

(3) 记录污泥层高度时，读数的时间间隔应根据污泥层高度变化而定，当污泥层高度变化较大时，时间间隔易小；当变化较小时，可适当增大。

*6 进一步讨论

Vesilind 1968 年提出的描述区域沉降速率的指数形式为：

$$v_{zs} = v_0 \exp(-nX) \quad (2)$$

式中， X 为污泥浓度，即污泥的 $MLSS$ 。

式(2)可变换为：

$$\ln v_{zs} = \ln v_0 + (-nX) \quad (3)$$

即 $\ln v_{zs}$ 与污泥浓度 X 成线性关系，截距为 $\ln v_0$ ，斜率为 n 。取浓度范围在 1—12g $MLSS/L$ 的活性污泥，测定其不同污泥浓度 X 对应的 v_{zs} ；再采用最小二乘法线性拟合 X 与 $\ln v_{zs}$ ，即可得到描述区域沉降速率的 Vesilind 公式参数 v_0 和 n 的值。

一般至少做不同浓度的 6 组活性污泥沉降曲线，才能得到较为可靠的参数值。

当污泥沉降性能较好时， v_0 取值一般 $\geq 15\text{cm/min}$ ， n 取值一般 ≤ 0.35 。

实验四 混凝沉淀实验

分散在水中的胶体颗粒带有电荷，同时在布朗运动及其表面水化作用下，长期处于稳定分散状态，不能用自然沉淀方法去除。向这种水中投加混凝剂后，可以使分散颗粒相互结合聚集增大，从水中分离出来。

由于各种原水有很大差别，混凝效果不尽相同。混凝剂的混凝效果不仅取决于混凝剂投加量，同时还取决于水的 pH 值、水流速度梯度等因素。

1 实验目的

- (1) 观察混凝现象，加深对混凝理论的理解；
- (2) 了解混凝剂的筛选方法；
- (3) 掌握混凝工艺条件的确定方法。

2 实验原理

混凝沉淀是将化学药剂投入污水中，经充分混合和反应，使污水中悬浮态（ $>100\text{nm}$ ）和胶态（ $1-100\text{nm}$ ）的细小颗粒凝聚或絮凝成大的可沉絮体，再通过沉淀去除的工艺过程。

混凝是一种复杂的物理化学现象。悬浮态和胶态的细小颗粒在水中以负电荷亲水胶体的状态存在，且外围包着一层由极性分子组成的水壳，及其稳定，因而不可能借自身重力沉淀下来。当混凝剂加入到污水并充分混合后：一方面混凝剂水解出一系列阳离子（ Al^{3+} 或 Fe^{3+} 及其络合离子），可以中和胶体颗粒表面的负电荷；另一方面由于这些离子有很强的水化能力（与水结合成络合离子），能夺走胶粒周围水分子，破坏水壳。通过上述两方面的作用，胶粒失去稳定性，相互之间发生凝聚，形成较大的矾花经沉淀去除。

混凝由混合、絮凝和沉淀 3 个过程组成。混合的目的是均匀而迅速地将药液扩散到污水中，是絮凝的前提。当混凝剂与污水中的胶体及悬浮颗粒充分接触后，会形成微小的矾花。混合时间很短，一般要求在 10—30s 内完成，最多不超过 2min。因而要使混合均匀，就必需提供足够的动力使污水产生剧烈的紊流。

脱稳的胶体颗粒通过一定的水力条件相互碰撞、凝结，逐渐长大成能沉淀去除的矾花，该过程称为絮凝或反应。要保证絮凝的顺利进行，需要保证足够的絮凝时间、足够的搅拌外力，但搅拌强度要远远小于混合阶段。混凝形成的矾花要通过沉淀去除。

混凝剂的种类有：有机混凝剂、无机混凝剂、人工合成混凝剂（阴离子型、阳离子型、非离子型）、天然高分子混凝剂（淀粉、树胶、动物胶）等。

混凝过程实质上是混凝剂—溶剂、混凝剂—胶体和胶体—溶剂这 3 种关系相互作用的综合结果。为了提高混凝效果，必需更具废水中胶体和细微悬浮物的性质和浓度正确控制混凝过程的工艺条件。

混凝的效果受很多因素的影响：（1）胶体和细微悬浮物的种类、粒径和浓度；（2）废水中阳离子和阴离子的浓度；（3）pH 值；（4）混凝剂的种类、投加量和投加方式；（5）搅拌强度和时间的；（6）碱度和水温等。

3 实验设备与试剂

- （1）分光光度计 1 台
- （2）pH 计 1 台
- （3）磁力搅拌器 5 台
- （4）1000ml 烧杯 5 个，200ml 5 个
- （5）1000ml 量筒 1 个
- （6）移液管 1、2.5、10ml 各 2 支
- （7）注射针筒、温度计、秒表等
- （8）硫酸铝 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$: 10g/L
- （9）盐酸 HCl: 10%
- （10）氢氧化钠 NaOH: 10%

4 实验方法与步骤

4.1 最佳投药量实验步骤

- (1) 用 5 个 1000ml 的烧杯，分别放入 1000ml 原水，置实验搅拌器上。
- (2) 确定原水特征，即测定原水水样混浊度、pH 值、温度。
- (3) 确定形成矾花所用的最小混凝剂量。方法是通过慢速搅拌烧杯中 200ml 原水，并每次增加 1ml 混凝剂投加量，直至出现矾花为止。这时的混凝剂作为形成矾花的最小投加量。
- (4) 确定实验时的混凝剂投加量。根据步骤 3 得出的形成矾花最小混凝剂投加量，取其 1/4 作为 1 号烧杯的混凝剂投加量，取其 2 倍作为 5 号烧杯的混凝剂投加量，用依次增加混凝剂投加量相等的方法求出 2-4 号烧杯混凝剂投加量、把混凝剂分别加入 1-5 号烧杯中。
- (5) 启动搅拌机、快速搅拌半分钟、转速约 300r/min；中速搅拌 10 分钟，转速约 100r/min；慢速搅拌 10 分钟，转速约 50r/min。

如果用污水进行混凝实验，污水胶体颗粒比较脆弱、搅拌速度可适当放慢。

- (6) 关闭搅拌器、静置沉淀 10 分钟，用 50ml 注射针筒抽出烧杯中的上清液（共抽三次约 100ml）放入 200ml 烧杯内，立即测定浊度，（每杯水样测定三次），记入表 1 中。

4.2 最佳 pH 值实验步骤

- (1) 取 5 个 1000ml 烧杯分别放入 1000ml 原水，置于实验搅拌机平台上。
- (2) 确定原水特征，测定原水混浊度、pH 值、温度。本实验所用原水和最佳投药量实验时相同。
- (3) 调整原水 pH 值，用移液管依次向 1 号、2 号、3 号装有水样的烧杯中分别加入 2.5、1.5、1.2ml 10%浓度的盐酸。依次向 4 号、5 号装有水样的烧杯中分别加入 0.7、1.2ml 10%浓度的氢氧化钠。
- (4) 启动搅拌器，快速搅拌半分钟，转速约 300r/min。随后用 pH 仪测定各水样 pH 值记入表 1-3 中。
- (5) 用移液管向各烧杯中加入相同剂量的混凝剂。（投加剂量按照最佳投药量实验中得出的最佳投药量而确定）。
- (6) 启动搅拌器，快速搅拌半分钟，转速约 300r/min；中速搅拌 10 分钟，

转速约 100r/min；慢速搅拌 10 分钟，转速约 50r/min。

- (7) 关闭搅拌器，静置 10 分钟，用 50ml 注射针筒抽出烧杯中的上清液（共抽三次约 100ml）放入 200ml 烧杯中，立即测定浊度（每杯水样测定三次），记入表 2 中。

5. 实验结果整理

5.1 最佳投药量实验结果整理

- (1) 原水特征、混凝剂投加情况、沉淀后的剩余浊度记入表 1-2。
- (2) 以沉淀水浊度为纵坐标，混凝剂加注量为横坐标、绘出浊度与药剂投加量关系曲线，并从图上求出最佳混凝剂投加量。

表 1 最佳投药量实验记录

第___小组 姓名_____ 实验日期_____								
原水水温___℃ 浊度_____mg/l pH_____								
使用混凝剂种类、浓度_____								
水样编号	1	2	3	4	5	6	7	8
混凝剂加注量 (mg/l)								
矾花形成时间 (min)								
沉淀水浊度 (mg/l)	1							
	2							
	3							
	平均							
备注	1	快速搅拌	(Min)	转速 (r/min)				
	2	中速搅拌	(min)	转速 (r/min)				
	3	慢速搅拌	(min)	转速 (r/min)				
	4	沉淀时间	(min)					
	5	人工配水情况						

5.2 最佳 pH 值实验结果整理

- (1) 把原水特征、混凝剂加注量、酸碱加注情况、沉淀水浊度记入表 1-3。
- (2) 以沉淀水浊度为纵坐标，水样 pH 值为横坐标绘出浊度与 pH 值关系曲线，从图上求出所投加混凝剂的混凝最佳 pH 值及其使用范围。

表 2 最佳 pH 值实验记录

第__小组 姓名_____ 实验日期_____								
原水水温_____℃ 浊度_____mg/l								
使用混凝剂种类、浓度_____								
水样编号	1	2	3	4	5	6	7	8
HCl 投加量 (mg/l)								
NaOH 投加量 (mg/l)								
沉淀水浊度 (mg/l)	1							
	2							
	3							
	平均							
备注	1	快速搅拌	(Min)	转速	(r/min)			
	2	中速搅拌	(min)	转速	(r/min)			
	3	慢速搅拌	(min)	转速	(r/min)			
	4	沉淀时间	(min)					

注意事项:

1. 在最佳投药量、最佳 pH 值实验中，向各烧杯投加药剂时希望同时投加，避免因时间间隔较长各水样加药后反应时间长短相差太大，混凝效果悬殊。
2. 在最佳 pH 实验中，用来测定 pH 的水样，仍倒入原烧杯中。
3. 在测定水的浊度、用注射针筒抽吸上清液时，不要扰动底部沉淀物。同时，各烧杯抽吸的时间间隔尽量减少。

6. 实验结果讨论

- (1) 根据最佳投药量实验曲线、分析沉淀水浊度与混凝剂加注量的关系。
- (2) 本实验与水处理实际情况有哪些差别？如何改进？

实验五 活性污泥耗氧速率测定及废水可生化性与毒性评价

1. 实验目的

- (1) 理解耗氧速率、废水可生化性与毒性的基本概念；
- (2) 掌握 BI-2000 型电解质呼吸仪的使用方法；
- (3) 理解耗氧速率在废水生物处理动力学研究中的作用；
- (4) 掌握废水可生化性与毒性的评价方法。

2. 实验原理

2.1 BI-2000 型电解质呼吸仪工作原理

BI-2000 型电解质呼吸仪由磁力搅拌和温控系统、反应瓶、CO₂ 捕捉器、电解单元和计算机软件系统组成。活性污泥和待测废水混合盛放于反应瓶中，由磁力搅拌和温控系统进行搅拌和恒温，微生物消耗废水中的基质，同时消耗反应瓶中的氧气并产生 CO₂，CO₂ 被捕捉器中的 KOH 溶液吸收，导致反应瓶中压力下降；开关电极检测到压力下降后接通电解单元的电流，电解硫酸溶液产生氧气补充反应瓶中被消耗的氧气；计算机软件通过记录整个实验过程的产生的氧气量来间接反映反应瓶中消耗的氧气量。

2.2 耗氧速率表征活性污泥动力学和废水可生化性与毒性的原理

活性污泥的耗氧速率是评价污泥微生物代谢活性的一个重要指标，在日常运行中，污泥 OUR 值的大小及其变化趋势可指示处理系统负荷的变化情况，并可以此来控制剩余污泥的排放。活性污泥的 OUR 若大大高于正常值，往往提示污泥负荷过高，这时出水水质较差，残留有机物较多；污泥 OUR 值长期低于正常值，这种情况往往在活性污泥符合低下的延时曝气处理系统中可见，这时出水中残存有机物较少，处理完全，但若长期运行，也会使污泥因缺乏营养而解絮。处理系统在遭受毒物冲击而导致污泥中毒时，污泥 OUR 的突然下降常是最为灵敏的早期警报。此外，还可通过测定污泥在不同工业废水中的 OUR 值的高低，来判断该废水的可生化性及污泥承受废水毒性的极限程度。同时，OUR 也是研究废水生物处理

过程动力学和微生物学的关键参数，尤其在活性污泥数学模型水质划分与表征、动力学和化学计量学参数的测量、校核与识别中，该参数的准确测定尤为重要。

3. 实验材料

- (1) BI-2000 型电解质呼吸仪；
- (2) 烧杯、移液管、滴管、量筒；
- (3) 玻璃纤维滤纸；
- (4) 污水处理厂活性污泥；
- (5) 1N H₂SO₄ 溶液，45% KOH 溶液；
- (6) COD 为 1000mg/L 的合成废水（葡萄糖等易降解基质配置）；
- (7) 浓度为 750mg/L 的酒精溶液；
- (8) 浓度为 1000mg/L 的苯酚溶液。

4. 方法与步骤

(1) 测定活性污泥的耗氧速率

① 设备和软件的启动

a. 向温度控制单元的水浴池中加入自来水至三分之二高度处，检查各阀门和电源是否完好；

b. 依次开启计算机显示器和主机、呼吸仪主机和温度控制单元的电源；打开需要用到的磁力搅拌器，预热 1.5h；

c. 双击计算机桌面上的“BI-2000”图表或单击任务栏左下角的“Start”按钮，滚动鼠标选择“Program”下的“BI-2000”，单击以打开控制软件，设置水浴温度。

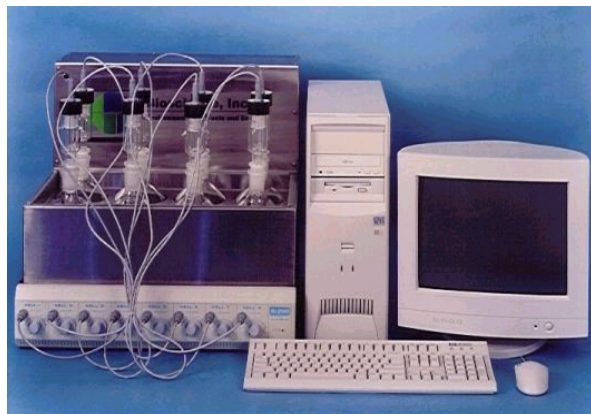


图 1. BI-2000 型电解质呼吸装置图

② 反应器单元的制备与组装

a. 在 KOH 捕集器中放入一条扇形的玻璃纤维滤纸，注入 5.0ml 45% 的 KOH

溶液；在捕集器接头处的外部均匀涂上润滑脂，然后置于架子上；

b. 在电解单元下部的外表面均匀涂上润滑脂并与 KOH 捕集器组装在一起，旋转接头直至润滑脂透明且无气泡，向电解池中注入体积约为其总容积三分之一的 1N 的 H_2SO_4 电解质溶液；

c. 在电解池的盖子的接头处的内壁均匀涂上润滑脂并将其盖在电解池上，旋转至润滑脂透明且无气泡以保证密封良好；同时要注意对齐两者上的小孔，清除孔中多余的润滑脂；

d. 关闭搅拌器，将分别装有 BOD 为 100、200、400mg/L 等水样的反应瓶放在水浴池中，放上隔栅以固定反应瓶的位置；待反应瓶内部水样达到平衡温度（约需 0.5h）后，向其中加入污泥并放入搅拌转子；把电解单元和反应瓶组装在一起，连接好 4-pin 的连接电缆。整个装置如图 1。

③ 实验开始和实验过程管理

a. **启动实验：**打开搅拌器；在“BI-2000”操作软件中选择“File”的次级菜单中的“Start Cell”，单击该选项进入“Start Sample”对话框，完成对话框内各项参数设置，单击“OK”启动实验；

b. **实验管理：**选择“File”的次级菜单中的“Cell Display”，单击该选项进入“Cell Display”窗口，在此监控实验状态并进行实验管理，包括实验的暂停、恢复和停止等；

c. **数据查看：**在“Cell Display”窗口中选中所要查看数据的反应器的编号，单击鼠标右键，在弹出的菜单中选中并单击“View Data”；

d. **图形显示：**选择“Graph”次级菜单的“Display Graph”，单击以进入“Graph Curves”对话框，完成对话框设置即可查看图形；

e. **数据保存：**选择“File”的次级菜单中的“Save Cell”，单击该选项进入“Save Cell Data”对话框，完成对话框内各项参数设置，单击“OK”。

④ 通过过滤 100ml 的污泥样品，烘干称重后计算出 MLSS，以间接指示接种的活性污泥浓度。

(2) 工业废水可生化性和毒性的测定

① 待上述反应瓶的 OUR 重新降至最低并保持恒定一段时间后，即是污泥的内源呼吸耗氧速率；打开这 3 个反应瓶，由少至多加入乙醇或苯酚，即可进行工业废水的可生化性和毒性测定；也可另取污泥样品，利用新鲜污泥开始实验。

② 重新密闭好反应瓶后，分别按照（1）的步骤测定它们的耗氧速率。

表 1. 活性污泥耗氧速率的测定实验数据记录表

编号	1		2		3	
底物浓度 (COD 计)						
MLSS (mg/L)						
时间 (h)	累积 耗氧 量	OUR	累积 耗氧 量	OUR	累积 耗氧 量	OUR
0.0						
0.2						
0.4						
0.6						
0.8						
1.0						
1.2						
1.4						
1.6						
1.8						
2.0						
2.2						
2.4						
2.6						
2.8						
3.0						
3.2						
3.4						
3.6						
最大 OUR						

5. 结果与分析

(1) 活性污泥耗氧速率的测定

根据 MLSS 浓度、反应时间和累积耗氧量采用下式计算污泥的耗氧速率 OUR，并将实验数据记录在表 1 中。

$$\text{OUR}[\text{mgO}_2/(\text{mg MLSS}\cdot\text{h})] = (A_{i+1} - A_i) [\text{mg/L}] \div t[\text{h}] \div \text{MLSS}[\text{mg/L}]$$

式中： A_i ——为 i 时刻的累积耗氧量；

(2) 评价工业废水的可生化性和毒性

将第二组实验测得的最大 OUR 及其计算得到的相对耗氧速率记录在表 2 中，其中：

$$\text{相对耗氧速率} = \text{OUR}_s / \text{OUR}_0 \times 100\%$$

OUR_s ——污泥对被测废水的耗氧速率

OUR_0 ——污泥的内源呼吸耗氧速率。

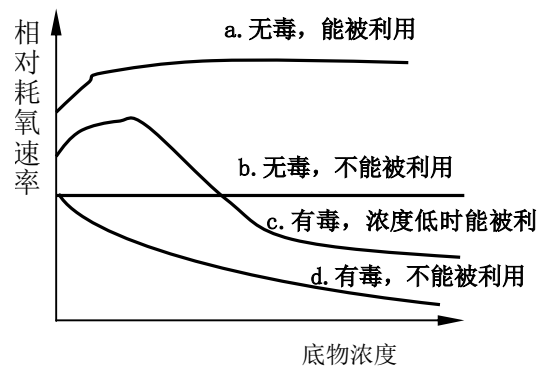


图 2. 相对耗氧速率曲线

利用相对耗氧速率，依图 2 评价各种废水的可生化性或毒性。

表 2. 评价工业废水可生化性和毒性实验数据记录表

编号	乙醇			苯酚		
	1	2	3	4	5	6
底物浓度 (mg/L)						
MLSS (mg/L)						
最大 OUR						
内源 OUR						
相对 OUR						

可生化性 或毒性评 价		
-------------------	--	--

6. 注意事项

- (1) 实验前确保所有反应器单元清洁，以免使微生物受到污染；
- (2) 若不需温度控制，请关闭温度控制器电源以节约电能；若要使用温度控制器，必须先在水浴池中加入自来水，检查并确定各管道畅通，然后再打开电源，以免烧坏设备；
- (3) 在进行时间较短的实验时，请不要启用泄露检测功能；若要进行泄露检测，请关闭搅拌设备，检测完成后再开启搅拌设备；
- (4) 要保持连接反应器单元和呼吸仪主机的 4-pin 的电缆处于自然伸展状态，切勿随意弯曲折叠。

7. 思考题

- 1 影响污泥耗氧速率的因素有哪些？
2. 可生物降解基质浓度对污泥耗氧速率有何影响？
3. 本对实验污泥有抑制的苯酚是否一定不可降解？

实验六 含铬废物总铬分析实验

1. 实验目的

通过本实验希望达到下述目的：（1）含铬固体废物的消解方法；（2）固体废物中总铬的检测方法。

2. 实验原理

采用火焰原子吸收分光光度法（HJ 491—2009）对消解液中的总铬进行分析。

采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸全分解的方法或微波消解法，破坏土壤的矿物晶格，使试样中的待测元素全部进入试液，并且，在消解过程中，所有铬都被氧化成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 。然后，将消解液喷入富燃性空气-乙炔火焰中。在火焰的高温下，形成铬基态原子，并对铬空心阴极灯发射的特征谱线 357.9 nm 产生选择性吸收。在选择的最佳测定条件下，测定铬的吸光度。

3. 试剂和材料

3.1 盐酸（HCl）： $\rho = 1.19 \text{ g/ml}$ ，优级纯；

3.2 盐酸溶液，1+1：用（3.1）配制；

3.3 硝酸（ HNO_3 ）： $\rho = 1.42 \text{ g/ml}$ ，优级纯；

3.4 氢氟酸（HF）： $\rho = 1.49 \text{ g/ml}$ ；

3.5 10%氯化铵水溶液：准确称取 10 g 氯化铵（ NH_4Cl ），用少量水溶解后全量转移入 100 ml 容量瓶中，用水定容至标线，摇匀。

3.6 铬标准贮备液， $\rho = 1.000 \text{ mg/ml}$ ：准确称取 0.2829 g 基准重铬酸钾（ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ），用少量水溶解后全量转移入 100 ml 容量瓶中，用水定容至标线，摇匀，冰箱中 2~8℃ 保存，可稳定六个月。

3.7 铬标准使用液， $\rho = 50 \text{ mg/L}$ ：移取铬标准储备液（4.2.6）5.00 ml 于 100 ml 容量瓶中，加水定容至标线，摇匀，临用时现配。

3.8 高氯酸(HClO₄): $\rho=1.68$ g/ml, 优级纯。

4. 仪器和设备

原子吸收分光光度计, 带铬空心阴极灯; 微波消解仪等。

5. 干扰及消除

5.1 铬易形成耐高温的氧化物, 其原子化效率受火焰状态和燃烧器高度的影响较大, 需使用富燃烧性(还原性)火焰。

5.2 加入氯化铵可以抑制铁、钴、镍、钒、铝、镁、铅等共存离子的干扰。

6. 全消解方法

准确称取0.2~0.5 g(精确至0.0002 g)试样于50 ml聚四氟乙烯坩埚中, 用水润湿后加入10 ml盐酸(3.1), 于通风橱内的电热板上低温加热, 使样品初步分解, 待蒸发至约剩3 ml左右时, 取下稍冷, 然后加入5 ml硝酸(3.3)、5 ml氢氟酸(3.4)、3ml高氯酸(3.8), 加盖后于电热板上中温加热1 h左右, 然后开盖, 电热板温度控制在150 °C, 继续加热除硅, 为了达到良好的飞硅效果, 应经常摇动坩埚。当加热至冒浓厚高氯酸白烟时, 加盖, 使黑色有机碳化物分解。待坩埚壁上的黑色有机物消失后, 开盖, 驱赶白烟并蒸至内容物呈粘稠状。视消解情况, 可再补加3 ml硝酸(3.3)、3 ml氢氟酸(3.4)、1 ml高氯酸(3.8), 重复以上消解过程。取下坩埚稍冷, 加入3 ml盐酸溶液(3.2), 温热溶解可溶性残渣, 全量转移至50 ml容量瓶中, 加入5 ml氯化铵水溶液(3.5), 冷却后用水定容至标线, 摇匀。

7. 微波消解法

准确称取 0.2g(精确至 0.0002g)试样于微波消解罐中, 用少量水润湿后加入 6 ml 硝酸(3.3)、2 ml 氢氟酸(3.4), 按照一定升温程序进行消解, 冷却

后将溶液转移至 50 ml 聚四氟乙烯坩埚中，加入 2 ml 高氯酸（3.8），电热板温度控制在 150℃，驱赶白烟并蒸至内容物呈粘稠状。取下坩埚稍冷，加入盐酸溶液（3.2）3 ml，温热溶解可溶性残渣，全量转移至 50 ml 容量瓶中，加入 5 ml NH₄Cl 溶液（3.5），冷却后定容至标线，摇匀。

由于所含有机质差异较大，在消解时，应注意观察，各种酸的用量可视消解情况酌情增减；电热板温度不宜太高，否则会使聚四氟乙烯坩埚变形；样品消解时，在蒸至近干过程中需特别小心，防止蒸干，否则待测元素会有损失。

表1 微波消解升温程序

升温时间（min）	消解温度（℃）	保持时间（min）
5.0	120	1.0
3.0	150	5.0
4.0	180	10.0
6.0	210	30.0

8. 分析步骤

8.1 校准曲线

准确移取铬标准使用液（3.7）0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 ml 于 50 ml 容量瓶中，然后，分别加入 5 ml NH₄Cl 溶液（3.5），3 ml 盐酸溶液（3.2），用水定容至标线，摇匀，其铬的浓度分别为 0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 mg/L。此浓度范围应包括试液中铬的浓度。按表2中的仪器测量条件由低到高浓度顺序测定标准溶液的吸光度。用减去空白的吸光度与相对应的铬的浓度（mg/L）绘制校准曲线。

8.2 空白试验

用去离子水代替试样，采用和试液制备相同的步骤和试剂，制备全程序空白

溶液，并按与8.1相同条件进行测定。

8.3 测定

取适量试液，并按与（8.1）相同条件测定试液的吸光度。由吸光度值在校准曲线上查得铬含量。每测定约10个样品要进行一次仪器零点校正，并吸入1.00 mg/L的标准溶液检查灵敏度是否发生了变化。

表 2 原子吸收分光光度计测量条件

元 素	Cr
测定波长(nm)	357.9
通带宽度(nm)	0.7
火焰性质	还原性
次灵敏线(nm)	359.0; 360.5; 425.4
燃烧器高度	8 mm（使空心阴极灯光斑通过火焰亮蓝色部分）

9. 结果计算

土壤样品中铬的含量 W (mg/kg) 按下式计算：

$$W = \frac{\rho \times V}{m \times (1 - f)}$$

式中： ρ —试液的吸光度减去空白溶液的吸光度，然后在校准曲线上查得铬的浓度(mg/L)；

V — 试液定容的体积，ml；

M — 称取试样的重量，g；

f — 试样中水分的含量，%。

10. 思考题

(1) 总铬的分析与六价的分析有何关联？

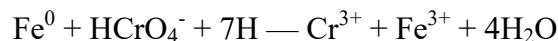
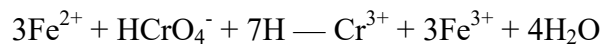
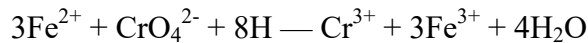
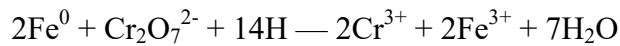
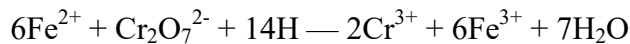
实验七 含铬废物稳定/固化实验

1. 实验目的

通过本实验希望达到下述目的：（1）固体废物中六价铬的碱消解方法；（2）固体废物中六价铬的检测方法；（3）六价铬的稳定/固化方法。

2. 实验原理

铬在固废中的存在形态有六价和三价两种形式，采用还原剂主要是将固废中可溶态的六价铬还原为三价铬，本实验以铁粉和FeSO₄为还原剂，研究不同用量对含铬废物中六价铬的还原能力，反应方程式：



3. 实验步骤

3.1 实验步骤见图1。

固废的粒度分布采用20cm标准振筛机及一套标准筛进行筛分，然后对不同筛上的固废进行称量，得到废物粒径分布图。

剔除废物中的石块，将余下的废物破碎、烘干，然后再次破碎，并透过0.15mm（100目）筛作为实验材料。

3.2 烘干试样用量：每组实验使用烘干废物量为50g，六组共300g。

3.3 稳定/固化剂有两种：

3.3.1 硫酸亚铁 (FeSO₄·7H₂O) ,

相对分子量 278.02

FeSO₄·7H₂O含量 >99.0%，分析纯

3.3.2 还原铁粉

相对分子量 55.85

含量 >98.0%，分析纯

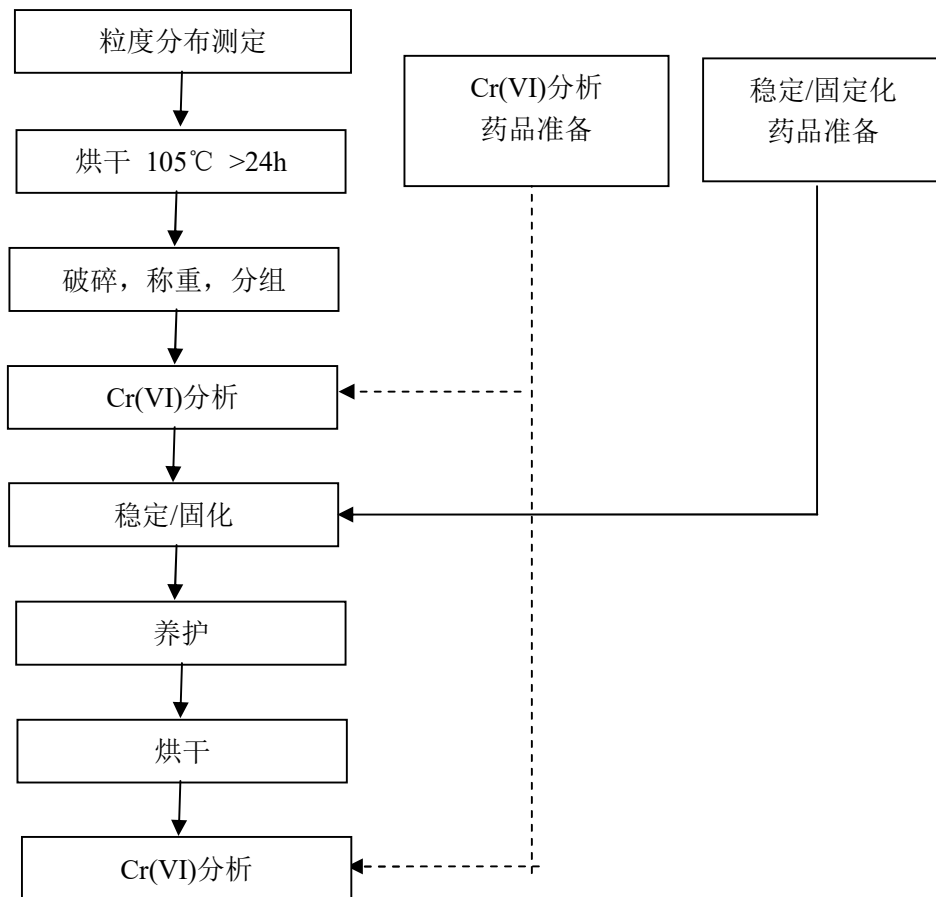


图 1. 含铬废物稳定/固化实验流程图

4. 六价铬的碱消解方法

4.1 适用范围

本方法为EPA 3060^a（ALKALINE DIGESTION FOR HEXAVALENT CHROMIUM）是用碱性消解萃取土壤颗粒、污泥、沉积物以及类似废物中以溶解性态、吸附态和铬化合物沉淀等形式存在的六价铬。

4.2 原理

本方法是在强碱性环境下，持续加热使试样中的六价铬溶解、稳定，并能有效防止其被还原为三价。萃取出的六价铬溶液用二苯碳酰二肼分光光度法测定。

4.3 试剂

4.3.1 硝酸溶液：浓度为5M；

4.3.2 碳酸钠；

4.3.3 氢氧化钠；

4.3.4 氯化镁；

4.3.5 磷酸盐缓冲剂（pH=7）：0.5M K_2HPO_4 / 0.5M KH_2PO_4

称取磷酸氢二钾（ K_2HPO_4 ）87.09g，磷酸二氢钾（ KH_2PO_4 ）68.04g溶于水，溶解后入1000ml容量瓶，定容至标线；

4.3.6 消解溶液：称取氢氧化钠（NaOH）20g，碳酸钠（ Na_2CO_3 ）30g溶于水，溶解后入1000ml容量瓶，定容至标线。

消解溶液pH必须为11.5以上，如果低于11.5，应重新配置。

4.4 仪器

一般实验室仪器，真空抽滤设备，加热搅拌器和分光光度计。

4.5 采样与样品

试样采集30d以内六价铬数量是稳定的，另外，从试样中萃取的含六价铬溶液在168h内稳定。

4.6 步骤

4.6.1 称取2.5g试样于250ml烧杯中；

4.6.2 加50ml（4.3.6）消解溶液至每个试样中，同时加入0.4g氯化镁（ $MgCl_2$ ）和0.5ml磷酸盐缓冲剂（4.3.5），消解时加上玻璃盖板；

4.6.3 搅拌至少5分钟；

4.6.4 加热至90~95℃，持续搅拌60分钟；

4.6.5 取下搅拌冷却至室温，经抽滤设备（0.45um）抽滤后转移至250ml烧杯；

4.6.6 缓慢滴加5M HNO_3 （4.3.1），调整其pH至7.5±0.5。如有絮状沉淀则抽滤（注意：该步骤有气体释放，要小心缓慢操作）

4.6.7 移至100ml容量瓶，定容至标线。

4.7 测定

萃取液中六价铬的测定过程如水中六价铬二苯碳酰二肼分光光度法。

4.8 计算方法

六价铬的含量 c （mg/kg）按下式计算：

$$c = \frac{A \times V}{B}$$

式中： A ——萃取液中六价铬浓度($\mu g/mL$)；

B ——试样重量g；

V ——萃取液体积（mL）

5. 六价铬测定—二苯碳酸二肼分光光度法

5.1 适用范围

参见《固体废物六价铬测定—二苯碳酰二肼分光光度法》（GB/T 15555.5-1995）。

试料为50 mL，使用 30 mm 光程比色皿，方法的检出限为 0.004 mg/L。使用 10 mm光程比色皿，测定上限为 1.0 mg/L。

5.2 原理

在酸性溶液中，六价铬与二苯碳酰二肼反应生成紫红色络合物。于最大吸收波长 540 nm进行分光光度法测定。

5.3 试剂

本标准所用试剂除另有说明外，均用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水；

5.3.1 丙酮(C₃H₆O)。

5.3.2 硫酸(H₂SO₄)， $\rho = 1.84\text{g/ml}$ 。

5.3.3 磷酸(H₃PO₄)， $\rho = 1.69\text{g/ml}$ 。

5.3.4 重铬酸钾(K₂Cr₂O₇，优级纯)。

5.3.5 二苯碳酰二肼(C₁₃H₁₄N₄O)。

5.3.6 硫酸溶液，1 + 1：

将硫酸(5.3.2)缓慢加到同体积的水中，边加边搅，待冷却后使用。

5.3.7 磷酸溶液，1 + 1：

将磷酸(5.3.3)与等体积水混匀。

5.3.8 高锰酸钾(KMnO₄)，4%。

5.3.9 脲素溶液，20%：

将脲素[(NH₂)₂CO]20 g，溶于水中，并稀释至 100 mL。

5.3.10 亚硝酸钠，2%：

将亚硝酸钠(NaNO₂)2 g，溶于水中，并稀释至 100 mL。

5.3.11 铬标准贮备液, 0.1000 mg Cr⁶⁺/mL:

称取于120℃下烘 2 h 的重铬酸钾(5.3.4)0.2829 g, 用少量水溶解后, 移入 1000mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。

5.3.12 铬标准溶液, 1.00 μg/mL。

吸取 5.0 mL 铬标准贮备溶液(5.3.11)于 500 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。用时现配。

5.3.13 铬标准溶液, 5.00 μg / mL:

吸取 25.00 mL 铬标准贮备溶液(3.11)于500 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。

5.3.14 显色剂 1:

称取二苯碳酰二肼(5.3.5)0.2 g, 溶于 50 mL丙酮(5.3.1)中, 加水稀释至 100 mL, 摇匀, 于棕色瓶中, 在低温下保存。

5.3.15 显色剂 2:

称取二苯碳酰二肼(3.5)2.0 g, 溶于 50 mL丙酮(5.3.1)中, 加水稀释至 100 mL, 摇匀, 于棕色瓶中, 在低温下保存。

注: 显色剂颜色变深, 则不能使用。

5.4 仪器

一般实验用仪器及分光光度计。

5.5 步骤

5.5.1 样品的保存

将浸出液用氢氧化钠调 pH 值为 8。在 24 h 内测定。

5.5.2 样品的预处理

5.5.2.1 无还原性物质及有机物、色度等干扰时, 可直接取试料测定。

5.5.2.2 有干扰物质存在时, 可按下列步骤处理后再测定。

5.5.2.2.1 如试样色度影响测定时, 可按下述方法校正:

另取一份试料,按(5.5.3)步骤(只是取 2.0 mL丙酮代替显色剂),以水作参比测定试料的吸光度。扣除此色度,校正吸光度值。

5.5.2.2.2 还原性物质的消除

取适量试样于 50 mL的比色管中作为试料,中和后用水稀释至标线,加显色剂(5.3.15) 4.0 mL,摇匀,放 5 min 后,加硫酸(5.3.6)1.0 mL,摇匀,放 10 min 后,按(5.5.3.3)步骤测定,可消除 Fe^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 等还原性物质的干扰。也可分离三价铬后,用过硫酸铵将还原性物质氧化后再测定。

5.5.2.2.3 有机物的消除

先用氢氧化锌沉淀分离掉三价铬,再用酸性高锰酸钾氧化分解有机物。取 50.0 mL试样(六价铬不超过 10 μg)于 150 mL 锥形瓶中,中和后,放几粒玻璃珠,加入硫酸(5.3.6) 0.5 mL,磷酸(5.3.7) 0.5mL,摇匀,加高锰酸钾溶液(5.3.8) 2 滴,如紫红色消退,再加高锰酸钾溶液保持红色不退,加热煮沸至溶液剩 20 mL 左右,冷却后用中速定量滤纸过滤,于 50 mL比色管中,用水洗数次,洗液与滤液合并,向比色管中加脲素溶液(3.9)1.0 mL,摇匀,滴加亚硝酸钠溶液(5.3.10)一滴,摇匀,至溶液红色刚退,稍停片刻,待溶液中气泡全排后,移至 50 mL的比色管中,用水稀释至标线,加显色剂(5.3.14)2.0 mL,摇匀,放 10 min 后按5.(5.3.3)步骤测定。

5.5.2.2.4 次氯酸盐氧化性物质的消除

取适量试样于 50 mL的比色管中作为试料,中和后用水稀释至标线,加硫酸(5.3.6) 0.5 mL、磷酸(5.3.7) 0.5 mL、脲素(5.3.9) 1.0 mL 摇匀,逐滴加入亚硝酸钠溶液(5.3.10),边加边摇,使溶液中气体完全排除后加显色剂(5.3.14) 2.0 mL,以后按(5.5.3.3)步骤测定。

5.5.3 测定

5.5.3.1 吸取(5.5.2.1)或(5.5.2.2)的试样于 50 mL 比色管中(六价铬不超过 10 μg),中和后用水稀释至标线。

5.5.3.2 加入硫酸(5.3.6) 0.5 mL、磷酸(5.3.7) 0.5 mL、摇匀,加显色剂(5.3.14) 2.0 mL,摇匀,放置10 min。

5.5.3.3 用 10 或 30 mm 光程比色皿，于 540 nm 处，以水作参比，测定吸光度，减去空白试验(5.5.4)的吸光度，从校准曲线(5.5.5)上查得六价铬的量。

5.5.4 空白试验

以 50 mL 水代替试料，按照测定步骤(5.5.3)作空白试验。

5.5.5 校准曲线的绘制

向 9 支 50 mL 具塞比色管中，分别加入铬标准溶液(5.3.12) 0.00、0.20、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00 mL，加水至标线，按(5.5.3.2)和(5.5.3.3)步骤显色和吸光度测定，以减去空白的吸光度为纵坐标，六价铬的量(μg)为横坐标，绘制校准曲线。

5.6 结果的表示

浸出液中六价铬的浓度 $C(\text{mg/L})$ 按下式计算：

$$C = m/V$$

式中： m —— 从校准曲线上查得试料中六价铬的量， μg ；

V —— 试料的体积，mL。

6. 思考题

(1) 固废中六价铬的检测消解方法与总铬检测的消解方法有何不同？为何？

附录一 重庆大学学生实验报告

实验课程名称: _____

开课学院及实验室: _____ 年 月 日

学 院		年 级、专 业、班		姓 名		成 绩	
实验项目 名 称				指 导 教 师			
教 师 评 语	教师签名: _____ 年 月 日						
一、实验目的							
二、实验原理							

三、使用仪器、材料

四、实验步骤

五、实验过程原始记录(数据、图表、计算等)

六、实验结果及分析

附录二：最小二乘法原理

在许多实际问题中，往往需要根据实验测得两个变量 x 与 y 的若干组实验数据 $(x_1, y_1), \dots, (x_n, y_n)$ 来建立这两个变量的函数关系的近似式，这样得到的函数近似式称为经验公式。

通过对实验数据的处理，能够判断 x 、 y 大体上满足某种类型的函数关系 $y=f(x, a_1, a_2, \dots, a_s)$ ，但是其中 s 个参数 a_1, a_2, \dots, a_s 的值需要通过 n 组实验数据来确定，通常可以这样来确定参数：选择参数 a_1, a_2, \dots, a_s ，使得 $f(x, a_1, a_2, \dots, a_s)$ 在 x_1, x_2, \dots, x_n 处的函数值与实验数据 y_1, y_2, \dots, y_n 的偏差的平方和为最小，就是使

$$D = \sum_{i=1}^n [f(x_i, a_1, \dots, a_s) - y_i]^2$$

为最小，这种方法称为最小二乘法。当 $f(x, a_1, a_2, \dots, a_s)$ 是 s 个参数的线性函数时，利用求极值与解线性方程组的方法可以解决。

例如，若 x 、 y 大体上满足线性关系即 $f(x, a, b) = ax + b$ ，则

$$D(a, b) = \sum_{i=1}^n [ax_i + b - y_i]^2$$

由多元极值的求法有

$$\begin{cases} \frac{\partial D}{\partial a} = 2 \sum_{i=1}^n (ax_i + b - y_i)x_i = 0 \\ \frac{\partial D}{\partial b} = 2 \sum_{i=1}^n (ax_i + b - y_i) = 0 \end{cases}$$

解上述关于 a 、 b 的二元一次方程组得

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i - \frac{1}{n} (\sum_{i=1}^n x_i) (\sum_{i=1}^n y_i)}{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{1}{n} (\sum_{i=1}^n x_i)^2}, \quad b = \frac{\sum_{i=1}^n y_i - a \sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

从而求得经验公式 $y = ax + b$ 。

$D = \sum_{i=1}^n [ax_i + b - y_i]^2$ 的大小是衡量经验公式精度的一种尺度。

线性函数是最简单最常用的经验公式，有一些实际问题，它们的经验公式可能不是线性函数，我们可以把它化为线性函数来讨论，例如 $y = ke^{mx}$ ，两边取对数得 $\ln y = mx + \ln k$ ，令 $z = \ln y, b = \ln k$ ，即可化为 $z = mx + b$ 。