

# 污水氧化还原电位及总固体含量的在线监测初探

陈凌霞<sup>1,2</sup>, 张燕燕<sup>3</sup>, 赵红<sup>2</sup>, 张昌爱<sup>1\*</sup>

(1. 浙江科技学院, 浙江 杭州 310023; 2. 泰安市城市管理综合服务中心, 山东 泰安 271000; 3. 泰安市园林管理处, 山东 泰安 271000)

**摘要:** 污水的氧化还原电位及总固体含量是化学需氧量及生物需氧量的基础, 关系着污水处理工艺条件选择, 制约污水处理效果, 影响处理时间及絮凝剂用量, 尽管其基础数据非常重要但目前尚未实现在线监测。研究对比了去极化测定法和铂电极直接测定法在污水氧化还原电位测定中的优劣, 并实验验证了泥浆密度计在测定污水总固体含量中的可行性。试验发现: 测定污水氧化还原电位时两种方法的准确度和测定时效均较为理想, 但去极化法响应时间短, 可作为其在线测定的优选方法。污水固形物含量测定中, 泥浆密度计所测结果与常规测定情况切合度较高, 也能够实现原位在线测定, 符合在线监测的要求。所选择的去极化测定法和泥浆密度计法均具有测量准确, 简便易操作的优点, 可作为在线监测的优选方案。

**关键词:** 污水; 氧化-还原电位; 总固体含量; 在线监测

**中图分类号:** S216.4; X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1166(2023)03-0055-04

**DOI:** 10.20022/j.cnki.1000-1166.2023030055

**The Research on On-line Determination of Re-dox Potential and Liquid Consistency for Municipal Sewage / CHEN Lingxia<sup>1,2</sup>, ZHANG Yanyan<sup>3</sup>, ZHAO Hong<sup>2</sup>, ZHANG Changai<sup>1\*</sup> / (1. Zhejiang university of science and technology, Hangzhou 310023, China; 2. Tai'an city management comprehensive service, Taian 271000, China; 3. Tai'an garden management office, Taian 271000, China)**

**Abstract:** Re-dox potential and liquid consistency of municipal sewage, the bases of chemical oxygen demand (COD) and biological oxygen demand (BOD), not only restrict sewage treatment effect, but also had direct impact on affect the treatment time and flocculant dosage. Although its basic data was very important, online monitoring was still in need. In this study, the advantages and disadvantages of depolarization method and platinum electrode direct method were compared in the determination of sewage redox potential, and the feasibility of mud densimeter in the determination of total solid content of sewage were experimentally verified. It was found that the accuracy and measuring time for the two methods were ideal when measuring the redox potential of sewage. However, the response time of depolarization method was short, which could be used as the optimal method for online measurement. In the determination of solid content in sewage, the results measured by the mud densimeter were highly consistent with the conventional measurement, as a result, it could be measured in situ online, meeting the requirements of online monitoring. The depolarization method and mud densimeter method selected had the advantages of accurate measurement, simple operation, and could be applied as the optimal scheme for online monitoring and measurement.

**Key words:** municipal sewage; oxidation-reduction potential; total solid; on-line monitoring

目前市政污水的在线测定指标主要包含 COD、氨氮、全氮、总磷、pH 值等指标<sup>[1]</sup>, 但在污水处理过程中料液的氧化还原电位及料液的浓稠度却是运行过程中需要关注的其他重要指标<sup>[2]</sup>。氧化还原电位能反映污水的氧化-还原物质比例, 是化学需氧量

及生物需氧量的基础, 可用氧化还原电位值来表征介质氧化性或还原性的相对强弱<sup>[3-4]</sup>。料液浓稠度, 即总固体含量不仅制约污水处理效果的好坏, 对于处理时间、絮凝剂用量、污泥脱水工艺等都具有直接影响, 是污水处理过程中需要关注的重要指

收稿日期: 2022-08-23 修回日期: 2022-10-16

项目来源: 浙江省重点研发计划项目(2019C02053); 浙江省废弃生物质循环利用与生态处理技术重点实验室开放基金(HZ-2020-011)。

作者简介: 陈凌霞(1971-), 女, 高级工程师, 主要从事污水处理方面的科研及技术等工作, E-mail: 287203640@qq.com

通信作者: 张昌爱, E-mail: zca2006@sina.com

标<sup>[5]</sup>。

结合污水处理在线测定系统,添加氧化还原电位及总固体含量的测定探针,可有效指导污水处理的运行及监管。本文对比研究了铂电极直接测定法和去极化测定法在污水处理中的优劣,试验了泥浆密度计在料液浓稠度测定中的效果,以冀为这些指标的在线监测提供依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 氧化还原电位测定方法比较

常用的氧化还原电位测定方法有两种,分别为铂电极直接氧化法和去极化测定法。为研究对比两种方法优缺点,以两种方法的测定结果作为依据。铂电极直接测定法选用铂电极,以饱和甘汞电极作为参比电极,选用氧化还原电位仪(台湾衡欣, AZ8551型)生产的作为测量仪,测量范围 $-1999\text{ mV} \sim +1999\text{ mV}$ ,最小分辨率 $0.1\text{ mV}$ ;去极化测定法选用铂电极,以饱和甘汞电极为参比电极,以银-氯化银电极为辅助电极,选用氧化还原电位(ORP)测定仪(南京传滴仪器设备有限公司, FJA-6型)作为主测定仪,测定量程范围为 $-1999\text{ mV} \sim +1999\text{ mV}$ ,最小分辨读数为 $0.1\text{ mV}$ 。

主要化学试剂: 1) pH值4.00的邻苯二甲酸氢钾缓冲溶液; 2) pH值6.86的磷酸盐缓冲溶液; 3) 氧化还原电位为430 mV的硫酸亚铁铵-硫酸高铁铵溶液; 4) 醌氢醌( $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$ )试剂; 5) 醌氢醌溶液(pH值4.00的缓冲液),  $25^\circ\text{C}$ 时的氧化还原电位为263 mV; 6) 醌氢醌溶液(pH值6.86的缓冲液),  $25^\circ\text{C}$ 时的氧化还原电位为+86 mV。以上试剂的配置方法参考相关研究文献<sup>[6]</sup>。

利用标准溶液完成稳定性测试对比,根据实测的平均值和绝对偏差完成准确度分析,根据实测的稳定时效评判其时效性,以综合选择优先选用方法。

### 1.2 泥浆密度测定与料液浓稠度的关联和分析

试验材料: 泥浆密度计,托盘天平,泥浆搅拌器,量筒,泥浆杯,搪瓷缸,厌氧发酵前混合料液等。

试验方法: 取混合料液,将其浓缩或稀释处理,得到不同浓度梯度的待测样品(见表1),然后每组样品取样3次,分别测定其密度、固形物含量等指标,分析利用泥浆密度计和常规法测定的绝对偏差情况,分析泥浆密度计的适用性;在此基础上,构建密度与固形物含量之间的相关方程,实现密度测定与料液浓稠度的关联和分析。

表1 待测样品情况

编号	处理	密度(常规法) ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	固形物含量 (实测值)/%
T1	料液原液浓缩2倍	$864.25 \pm 9.12$	$18.74 \pm 0.98$
T2	料液原液浓缩1倍	$928.22 \pm 10.11$	$10.27 \pm 0.93$
T3	料液原液	$965.17 \pm 10.14$	$5.64 \pm 0.39$
T4	料液原液稀释1倍	$976.05 \pm 10.99$	$2.82 \pm 0.33$
T5	料液原液稀释1倍	$984.36 \pm 11.15$	$1.88 \pm 0.11$

## 2 结果与分析

### 2.1 氧化还原电位测定方法比较

#### 2.1.1 标准溶液稳定性测试

几种标准溶液的稳定性测试试验结果见表2,可以看出两种测定方法测出的标准溶液中标准偏差有一定差异,pH值4.00的醌氢醌(邻苯二甲酸氢钾)溶液的稳定性最好,其次为pH值6.86的醌氢醌(磷酸盐缓冲溶液)溶液,硫酸亚铁铵-硫酸高铁铵溶液的稳定性最差。实际上,pH值4.00的醌氢醌(邻苯二甲酸氢钾)溶液的配置方法相对较为简单,另外铂电极直接氧化法和去极化法对标准溶液的测定结果也较为接近,不仅非常适合现场测定时临时配制使用,也能得到较好的校准效果。

表2 几种标准溶液的稳定性测试

试验温度 $^\circ\text{C}$	稳定时间 d	醌氢醌(邻苯二甲酸氢钾 pH值4.00)溶液/mV		醌氢醌(磷酸盐缓冲溶液 pH值6.86)溶液/mV		硫酸亚铁铵-硫酸 高铁铵溶液/mV	
		直接法	去极化法	直接法	去极化法	直接法	去极化法
28.3	1	266.3	268.4	85.3	85.6	452.1	455.1
28.9	7	268.1	270.3	84.6	85.2	453.6	455.9
27.1	14	258.3	261.2	87.1	88.2	451.7	453.2
27.8	28	261.3	263.5	83.9	84.1	449.9	451.9
标准偏差		2.12	2.01	2.36	2.63	4.56	5.23

2.1.2 准确度测试

同时使用两种方法在 25℃ 时对当地某沼气工程沼液和发酵前料液进行测定。发酵前料液铂电极直接氧化法测定的平均值为 14.12 mV, 相对标准值绝对偏差为 1.19; 去极化测定法测试均值为 12.23 mV, 相对标准值绝对偏差为 1.24。厌氧罐内沼液

的直接测定法测试均值为 -315.91 mV, 相对标准值绝对偏差为 4.31; 去极化测定法测试均值为 -319.2 mV, 相对标准值绝对偏差为 2.59。两种测定方法测得的标准溶液的绝对偏差值均符合《氧化还原电位的测定(电位测定法)》(SL 94-1994) 中 ±5 mV 的要求<sup>[7]</sup>, 证明两种方法测定厌氧罐内氧化还原电位的准确度均能达到相关要求, 测定本质上没有太大区别, 测定结果见表 3。

表 3 沼液与发酵前料液氧化还原电位测定情况

样 品	标准方法		铂电极直接测定法		去极化测定法	
	平均值/mV	相对偏差	平均值/mV	绝对偏差	平均值/mV	绝对偏差
发酵前料液	13.03	±1.02	14.12	1.19	11.98	1.05
沼液(厌氧罐)	-320.21	±5.07	-315.90	4.31	-319.04	1.15

2.1.3 测定时效

采用取样方式来测定氧化还原电位与原位测定的结果会有一定差异, 甚至有一定的差异。原位测定的结果更能反映实际情况, 而取样测定由于脱离了原有的密封或水封状态, 甚至结构变化、水分、pH 值、温度等因子影响, 会导致 ORP 的测定结果发生

偏差, 而且相隔的时间越长, 离开原位的距离越大, 其测定结果偏差越大。本研究旨在找到可在线监测的理想传感器, 因此选择在原位测试, 得到开始测量至数值达到稳定值的时间作为测定时效。厌氧罐内新鲜沼液氧化还原电位值测定的时间情况见表 4。

表 4 氧化还原电位测定时效性检验

样 品	温度 ℃	铂电极直接测定法		去极化测定法	
		测定值/mV	时间/min	测定值/mV	时间/min
发酵前料液	28.3	11.23 ±	5.6	12.03 ±	<1
		11.56 ±	6.0	11.96 ±	<1
		11.67 ±	6.3	12.35 ±	<1
		11.75 ±	7.1	12.22 ±	<1
		12.22 ±	8.2	11.87 ±	<1
新鲜沼液	28.9	-188.32 ±	8.5	-188.31 ±	1.2
		-184.21 ±	8.7	-189.26 ±	<1
		-189.36 ±	9.2	-191.43 ±	1.5
		-191.23 ±	7.9	-190.11 ±	<1
		-193.20 ±	7.9	-189.96 ±	<1

由上表可以看出, 针对沼液或发酵前料液, 其测定时效性差异很大, 去极化测定法能在较短时间内得到稳定的测试值, 是在线优选的测定方法。

偏差情况见表 5, 可以看出泥浆密度计所测结果与常规测定情况切合度较高, 两种方法测定的绝对偏差值均符合密度测定的要求, 证明两种方法测定厌氧发酵前溶液密度的准确度均能达到相关要求。但泥浆密度计能够实现原位在线测定, 符合在线监测的要求。

2.2 泥浆密度测定与料液浓稠度的关联和分析

2.2.1 泥浆密度计的采用适应性分析

利用泥浆密度计测定待测样品的密度及其绝对

表 5 泥浆密度计与常规密度测定情况

样 品	常规密度测定		泥浆密度计测定	
	平均值/(kg·m <sup>-3</sup> )	绝对偏差	平均值/(kg·m <sup>-3</sup> )	绝对偏差
T1	864.25	3.25	858.13	3.61
T2	928.22	2.36	926.37	3.82
T3	965.17	3.12	963.50	4.12
T4	976.05	2.98	974.91	3.69
T5	984.36	2.22	986.39	4.12

### 2.2.2 泥浆密度计测定情况与料液固形物含量的相关性分析

为进一步明确泥浆密度计测定与料液固形物含量的关系,对其相关性做了分析,可以看出料液固形物含量与料液密度呈现显著的负相关,即料液密度越大则固形物含量越高。这与传统意义的认识有些相悖,但这种悬浮液中固形物本身的密度低于水的密度,才会出现这种现象。通过数据处理得到的料液固形物含量与料液密度间的关系方程为:  $y = -0.1324x + 132.58$ , 其  $R^2$  值为 0.9946, 表明具有较好的相关性和置信度(见图 1)。

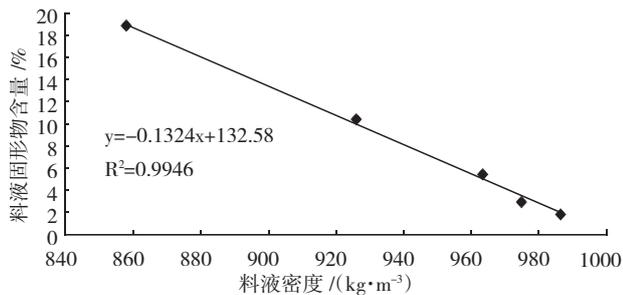


图 1 料液固形物含量与料液密度的相关性分析

## 3 小 结

在选择污水处理工艺条件时料液的氧化还原电位及料液的浓稠度是市政污水处理的重要指标,氧化还原电位是化学需氧量及生物需氧量的基础,料液浓稠度不仅制约污水处理效果的好坏,对于处理时间、絮凝剂用量、污泥脱水工艺等都具有直接影响,因而也应是污水处理过程中需要关注的重要指标。结合污水处理在线测定系统,添加氧化还原电位及料液浓度的测定探针,可有效指导污水处理的

运行及监管。

通过对比研究发现去极化测定法与铂电极直接测定法相比,在准确度和测定时效方面均能得到理想的测定结果,但由于去极化法能在较短时间内得到稳定的测定值,更适合于在线监测,可作为在线监测的优选方法。

在料液固形物含量测定中,泥浆密度计所测结果与常规测定情况切合度较高,两种方法测定的绝对偏差值均符合密度测定的要求,两种方法测定厌氧发酵前溶液密度的准确度也都能达到相关要求。但泥浆密度计能够实现原位在线测定,符合在线监测的要求,且具有测量准确,简便易操作的优点,可推荐予以采纳。

## 参考文献:

- [1] 李 佳. 污水处理在线监测系统探讨[J]. 环境科学与技术, 2012, 35( 12J): 227 - 229.
- [2] 贾晓辉. 城镇污水处理厂的生产工艺和监察要点[J]. 山西化工, 2018, 38( 02): 202 - 204.
- [3] 马双忱, 于燕飞, 徐 涛, 等. ORP 在水环境污染防治方面的应用[J]. 工业水处理, 2020, 40( 2): 14 - 17.
- [4] 匡小珠, 师晓爽, 吴 霞, 等. 有机物厌氧消化自动监测与控制技术研究进展[J]. 中国沼气, 2009, 27( 01): 16 - 19.
- [5] 周乙新, 李 激, 王 燕, 等. 城镇污水处理厂低浓度进水原因分析及提升措施[J]. 环境工程, 2021, 39( 12): 25 - 30.
- [6] 董 佳, 王 琳, 洪 滔. 氧化还原电位测定仪的校准方法[J]. 计量测试品牌与标准化, 2021( 03): 39 - 41.
- [7] 中华人民共和国水利部. SL 94-1994 氧化还原电位的测定( 电位测定法) [S]. 北京: 中国水利水电出版社.