

实验室 COD

在高氯废水中的应用技术[®]

- 应用与技术主管 郑波 硕士

项目背景

一些经过处理的化工废水，有机物浓度已降低至符合排放标准，但氯化物含量仍然高达 20000mg/L，这类废水如果采用不经过改进的重铬酸钾法（GB11914-89）进行测量，会导致数倍，甚至数十倍的正误差。这个问题在我国沿海工业城市，以及海水中作业的单位中尤为突出。

以下三个因素会导致高氯废水 COD 分析的误差：1、高温下重铬酸钾可以氧化氯离子；2、氯离子与作为催化剂的硫酸银反应，导致催化剂失活；3、大量产生的氯化银沉淀会影响滴定终点的判定。因此在分析过程中，往往需要加入硫酸汞，来掩蔽氯离子，掩蔽量一般是 1000mg/L 氯离子，这对于高氯废水显得杯水车薪。

在实际工作中，针对高氯废水的 COD 分析，人们提出了诸如碱性高锰酸盐法、氯气校正法等方法。但这些方法无疑增加了分析人员的工作量，且有些行业由于排放标准的限制必须采用重铬酸钾法。这就给这些企业出了个大难题。

目前，中海油在东海的油气开发项目中就遇到了上述问题。近年来，海洋石油开发的环境保护工作越来越受到人们的关注，随着海洋石油勘探开发的飞速发展，有的钻井船和采油平台，还缺乏完善的仪器设备和污水处理设施，大量的废弃物和含油污水不断地排入海洋，因此，海洋石油开发是目前海洋污染的主要来源之一，在不同程度上对近海海区的自然环境造成了一定的影响。为此，中海油

海中平台的污水必须经过处理达标后才能排放，COD 就是其中一个重要指标。但海中平台产生的作业废水和生活污水含有大量氯离子(接近海水中氯离子浓度)，确定哪种 COD 分析系统能准确无误解决此类废水的 COD 分析，成了采购前的重要工作。

应用方案的开发

经过前期的工作，中海油将 HACH 的 COD 分析系统列入重点考察目标。2009 年 5 月，受中海油委托，我们接受了平台盲样，进行可行性研究。

通过分析，盲样的氯离子含量在 18000-20000mg/L 之间，而 HACH 的实验室 COD 分析系统的氯离子掩蔽量为 2000mg/L (推荐量是低于 1000mg/L)。通过一系列实验，我们优化了分析条件，最终结果如下：

样品	稀释倍数	额外硫酸汞加入量 (g)	盲样中氯离子含量 (mg/L)	方法的氯离子最高掩蔽量 (mg/L)	HACH COD 系统分析结果 (mg/L)	手工法结果 (mg/L)
盲样 1	5	0.5	4000	8000	12*5=60	55
盲样 2	5	0.5	4000	8000	24*5=120	113

以上数据基于 DR5000+DRB200+COD 预制试剂 (0-150mg/L)

中海油方面对实验结果及方案满意，到现在为止，已经订购了 2 套 COD 分析系统 (DR5000+DRB200+预制试剂)，接下来可能会将该系统推广到更多的海中平台上。

结论

HACH 的 COD 分析系统不仅可以应用于传统的 COD 分析领域，通过一些简单的改进，也可以应用于高氯废水中 COD 的测定。