

氯酸盐对电镀废水 COD 检测的掩蔽机理初步分析

缪佳¹, 陈开榜¹, 朱佳², 高静思³

(1. 浙江工业大学 建筑工程学院, 浙江 杭州 310032; 2. 深圳职业技术学院 建筑与环境工程学院, 广东 深圳 518055; 3. 哈尔滨工业大学 <深圳> 土木与环境工程学院, 广东 深圳 518055)

摘要: 向电镀废水中投加氯酸盐, 分析了氯酸盐在 COD 检测过程中的掩蔽作用, 研究了氯酸钠投加量、pH 值等因素对掩蔽作用的影响, 并结合 COD、TOC、 Cl^- 、 ClO_3^- 等指标, 初步揭示了检测 COD 过程中氯酸盐掩蔽作用的机理。结果表明, 向电镀废水中投加氯酸盐并不能有效降解有机物, 出水 COD 数值降低是因为检测 COD 过程中氯酸盐的掩蔽作用, 且在一定范围内, 其掩蔽能力随着投加量的增加而增大。探索掩蔽机理发现, 在酸性高温消解过程中, ClO_3^- 与水中的有机物发生了氧化还原反应, 减少了 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的消耗量, 同时大部分的 ClO_3^- 转化为了 Cl^- , 并与 Hg^{2+} (氯离子掩蔽剂) 络合生成 HgCl_4^{2-} 稳定下来, 导致 COD 的检测值较低。另外, 在 COD 检测过程中 pH 值并不会影响氯酸盐的掩蔽作用。

关键词: 电镀废水; COD; 氯酸盐; 掩蔽作用

中图分类号: TU992 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)23-0080-05

Preliminary Analysis of Masking Mechanism of Chlorate on COD Detection in Electroplating Wastewater

MIAO Jia¹, CHEN Kai-bang¹, ZHU Jia², GAO Jing-si³

(1. College of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China; 2. School of Civil and Environmental Engineering, Shenzhen Polytechnic, Shenzhen 518055, China; 3. School of Civil and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology <Shenzhen>, Shenzhen 518055, China)

Abstract: The masking effect of chlorate on detection of COD was analyzed through adding chlorate into the electroplating wastewater. The effects of sodium chlorate dosage, pH value and other factors on effluent COD were investigated, and the masking mechanism of chlorate on COD detection was preliminarily revealed according to the results of COD, TOC, Cl^- and ClO_3^- . It turned out that the organic pollutants could not be degraded effectively through the addition of chlorate into the electroplating wastewater, and the main reason for the decrease of the effluent COD was the masking effect of chlorate during the detection. It was also found that the masking effect of chlorate was enhanced with the increase of its dosage within a certain range. Moreover, the results indicated that the ClO_3^- and organic pollutants were subjected to an oxidation-reduction reaction during the acidic and high temperature digestion process, resulting in the decreased consumption of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Meanwhile, most of the ClO_3^- was converted

into Cl^- , which was then reacted with mercuric sulfate (chloride ion masking agent) to form stable HgCl_4^{2-} through complexation, and it finally led to the reduction of detected COD value. In addition, pH value had no effect on the masking effect of chlorate during the detection of COD.

Key words: electroplating wastewater; COD; chlorate; masking effect

近年来,随着电镀企业规模的日趋扩大,其废水成分越来越复杂,对废水的处理难度也越来越大。在对某区域电镀企业的调查中发现,对废水进行处理后,若出水 COD 依旧不符合排放标准,则会采取附加的应急处理措施,即向后端的沉淀池中先后投加活性炭和氯酸盐,依靠氯酸盐的强氧化作用以及活性炭的吸附作用,使出水 COD 达标。并且此种应急处理措施应用较为普遍,但对该方法的有效性以及反应机理缺乏相应研究。

经检测发现,通过投加氯酸盐确实能够明显降低出水 COD 的数值,但是如果此方法仅仅是在检测过程中掩蔽 COD,而并非实际去除废水中的 COD,那么大量排放采用此种方法处理的废水,势必会对当地生态环境产生更为严重的影响,甚至危害人类健康。

因此,笔者以模拟电镀废水为研究对象,考察了氯酸钠投加量、pH 值和氯离子掩蔽剂等因素对氯酸盐掩蔽 COD 检测过程的影响,并通过追踪水样中氯元素的转移及转化路径,进一步揭示氯酸盐对 COD 检测过程的掩蔽效果和机理。

1 试验材料与方法

1.1 试验用水

考察氯酸钠投加量对掩蔽作用的影响时,试验水样取自某五金电镀企业的废水,具体水质:COD 为 1 436 ~ 1 610 mg/L,TOC 为 427 ~ 461 mg/L, Cl^- 为 468 ~ 512 mg/L,pH 值为 12.90 ~ 13.34。

其他试验用水为采用去离子水配制的模拟电镀废水,十二烷基苯磺酸钠(LAS)浓度为 0.892 g/L,pH 值为 6.30,COD 浓度为 1 500 mg/L,TOC 浓度为 382 mg/L。

1.2 试验试剂

消解液:称取 19.6 g 重铬酸钾(分析纯)、50.0 g 硫酸铝钾(分析纯)、10.0 g 钼酸铵(分析纯)溶解于 500 mL 去离子水中,加入 200 mL 浓硫酸(优级纯),冷却后转移至 1 000 mL 容量瓶中,用去离子水定容。氯离子掩蔽剂为 0.1 g/mL 的 HgSO_4 溶液,催化液为 8.8 g/L 的 Ag_2SO_4 溶液。

1.3 试验方法

氯酸钠投加量对掩蔽作用的影响:分别取 100 mL 电镀废水加入 8 个烧杯中,分别加入不同投加量的氯酸钠(1、2、3、4、6、8、10 和 12 g/L),室温下用磁力搅拌器搅拌 3 min,然后静置 30 min,取上清液测定水样的 COD、TOC 和 ClO_3^- 。

pH 值对氯酸盐掩蔽作用的影响:用稀硫酸或氢氧化钠溶液调节模拟电镀废水 pH 值(1、4、7、10 和 13),各取 8 组 100 mL 不同 pH 值的模拟电镀废水加入烧杯中,分别加入不同量的氯酸钠(1、2、3、4、6、8、10 和 12 g/L)。室温下用磁力搅拌器搅拌 3 min,然后静置 30 min,取上清液测定 COD 与 TOC。

对氯元素和 TOC 的追踪:分别取 100 mL 模拟电镀废水加入 8 个烧杯中,分别加入不同量的氯酸钠(1、2、3、4、6、8、10 和 12 g/L),室温下用磁力搅拌器搅拌 3 min,然后静置 30 min,取上清液。利用离子色谱与总有机碳分析仪跟踪检测消解前和消解后的 Cl^- 、 ClO_3^- 以及 TOC 的变化情况。消解过程与快速密闭消解法测定 COD 的步骤一致,但采用不含重铬酸钾的消解液。同时,用二氧化氯检测仪检测中间产物。

硫酸汞对氯酸钠掩蔽作用的影响:分别取 100 mL 模拟电镀废水加入 8 个烧杯中,再分别加入不同量的氯酸钠(1、2、3、4、6、8、10 和 12 g/L),室温下用磁力搅拌器搅拌 3 min,然后静置 30 min,取上清液,采用不添加氯离子掩蔽剂的消解方法来测定 COD。

1.4 分析方法

COD 采用快速密闭催化消解法测定;TOC 采用总有机碳分析仪测定; Cl^- 和 ClO_3^- 采用离子色谱法测定,测定条件:流量为 1.3 mL/min、抑制电流为 50 mA、分析时间为 20 min;二氧化氯采用二氧化氯测定仪测定。

2 结果与讨论

2.1 氯酸钠投加量对掩蔽作用的影响

图 1 为氯酸钠投加量对掩蔽作用的影响。可以看出,随着氯酸钠投加量的增加,COD 呈现降低的趋势,而 TOC 基本保持不变。通常情况下,COD 与

TOC 呈正相关^[1]。当氯酸钠投加量分别为 1、2、3、4、6、8、10、12 g/L 时,静置 30 min 之后,氯酸钠的浓度分别为 0.988、1.991、2.973、3.916、5.988、7.952、9.821 和 11.868 g/L,氯酸钠保留率分别为 98.8%、99.6%、99.1%、97.9%、99.8%、99.4%、98.2% 和 98.9%。可见,氯酸钠仅仅是溶解于电镀废水中,并没有与电镀废水发生化学反应。由此说明,在 COD 检测过程中,氯酸盐仅仅是起了掩蔽作用,而不是去除电镀废水中的 COD。

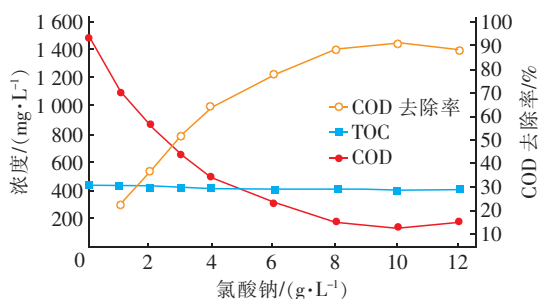


图1 氯酸钠投加量对掩蔽作用的影响

Fig. 1 Effect of sodium chlorate dosage on masking

从图1还可以看出,当氯酸钠投加量为 10 g/L 时,COD 浓度由初始的 1 489 mg/L 降为 143 mg/L;但当投加量为 12 g/L 时,反应 30 min 后,COD 浓度为 181 mg/L。分析原因,随着氯酸钠投加量的增加,COD 掩蔽效率(即单位氯酸钠投加量下的 COD 去除量)呈逐渐下降的趋势,当氯酸钠投加量为 1 g/L 时,其 COD 掩蔽效率为 386 mg/g,而当氯酸钠投加量为 12 g/L 时,COD 掩蔽效率仅为 133.3 mg/g。综上所述,结合 COD、TOC 与 ClO_3^- 等指标,证明了检测 COD 过程中氯酸钠具有掩蔽作用,且在一定范围内,随着氯酸钠投加量的增加,其掩蔽效果逐渐增强,超过一定氯酸钠投加量范围,其对 COD 的掩蔽效果反而变差。

2.2 pH 值对氯酸盐掩蔽作用的影响

在不同 pH 值条件下,尽管氯酸钠投加量不同,但 COD 变化规律高度一致,且 COD 掩蔽规律与 2.1 节相似。同时,pH 值和氯酸钠投加量的改变,均不能降低 TOC,而在投加少量氯酸钠后 TOC 略有上升(见图2)。因此,在常温静置条件下,无论水样是酸性还是碱性,氯酸钠均不能氧化降解水中的有机物,即氯酸钠对水中 COD 的掩蔽效果并不随着 pH 值的变化而改变,推测氯酸钠对 COD 的掩蔽作用可能发生在测定 COD 过程中的高温消解阶段。

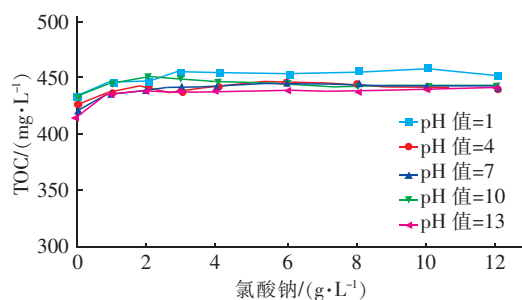


图2 pH 值对 TOC 的影响

Fig. 2 Effect of pH on TOC

2.3 消解前、后水样中氯元素和 TOC 的变化

为消除重铬酸钾在消解过程中可能产生的干扰,本试验使用的消解液均不含重铬酸钾,图3为消解前、后水样中 TOC 的变化。可以看出,在向模拟电镀废水中投加氯酸钠并静置 30 min 后,水样中的 TOC 浓度基本没有变化,说明在此阶段 ClO_3^- 并没有起到降解有机物的作用。

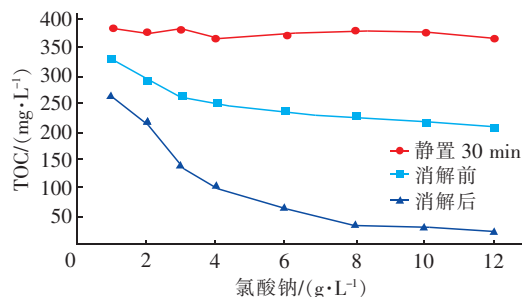
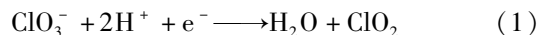


图3 消解前、后水样中 TOC 的变化

Fig. 3 Changes of TOC in water before and after digestion

在水样准备消解的过程中,当向水样加入 5 mL 催化剂(浓硫酸、硫酸银)时,水样发生了剧烈反应,并产生了刺激性气体,且水样的颜色由无色透明转变为黄绿色。经验证,该过程中产生了二氧化氯,原理见式(1)^[2]。



结合图3可知,在此反应过程中, ClO_3^- 起到了去除 TOC 的作用,并且效果显著,去除作用主要发生在消解前和消解后两个阶段。高温消解完成后水样的颜色由黄绿色基本转变为无色透明,推测二氧化氯在高温消解过程中转化为了其他物质。

图4为消解前、后水样中氯元素的组成。可知,在消解前向水样中加入催化剂后,大部分的 ClO_3^- 被还原为了 ClO_2 、 Cl^- 等物质,且在此过程中水样中的部分有机物被氧化。同时,由于浓硫酸遇水放热

导致水样局部沸腾,从而使产生的部分 ClO_2 挥发至空气中,因此能追踪到的氯元素总量不足 100%。此过程中水样均呈黄绿色,随着氯酸钠投加量的增加,黄绿色不断加深。另外,在氯酸钠投加量较大的试验中,即使经过高温消解,水样中仍有约 10% 的 ClO_3^- 尚未转化为其他物质。同时发现,消解后的水样中均追踪不到 ClO_2 ,且氯元素大多以 Cl^- 的形式存在,推测在高温消解过程中发生了氧化还原反应, ClO_3^- 和 ClO_2 在此过程中可能全部被还原为 Cl^- 。

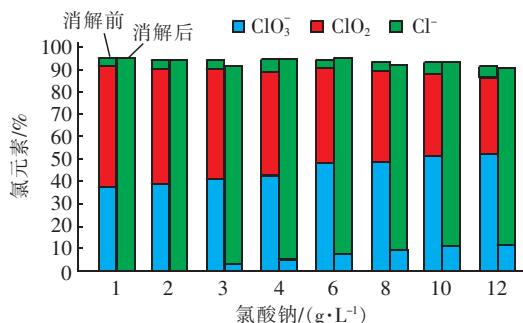
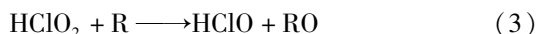
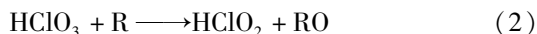


图 4 消解前、后水样中氯元素的组成

Fig. 4 Composition of chlorine in water before and after digestion

利用快速密闭催化消解法检测含氯酸盐废水中 COD 的过程类似于以甲醇为还原剂制备 ClO_2 的过程。强酸性条件下二氧化氯的制备过程详见公式 (2) ~ (6)。



式中, R 为还原剂,如甲醇、过氧化氢等。同理,在掩蔽 COD 的检测过程中还原剂为 LAS。初步推测氯酸钠对 COD 掩蔽作用的机理:在浓硫酸的条件下,废水水样中的 LAS 与 ClO_3^- 发生氧化还原反应, LAS 被氧化分解,致使测得的 COD 浓度下降,实则是掩蔽作用。同时,水样中的 ClO_3^- 首先被还原为 ClO_2 ,在高温消解的条件下 ClO_2 再被转化为 Cl^- 。

2.4 硫酸汞对氯酸钠掩蔽作用的影响

利用重铬酸钾法测定 COD 适用于一般的废水水样,但不能直接应用于高氯废水。这是因为高氯废水中存在的大量氯离子在高温、酸性条件下会还原重铬酸钾,从而使得测量结果偏高^[3,4]。为消除

或降低氯离子的干扰,需要加入一定量的硫酸汞来络合水样中的氯离子^[5]。理论上,0.1 g 硫酸汞络合氯离子的最高量可达 10 mg^[6]。尽管之前试验使用的模拟电镀废水中不含氯离子,但实际操作中还是加入了氯离子掩蔽剂(0.1 g/mL 的 HgSO_4 溶液)。图 5 为 HgSO_4 对氯酸钠掩蔽作用的影响。可以看出,不加硫酸汞时,随着氯酸钠投加量的增加,水样中 COD 整体呈增加趋势,消解完的水样底部出现少量白色沉淀。在氯酸钠投加量为 12 g/L 条件下, COD 浓度达到了 1 812 mg/L。

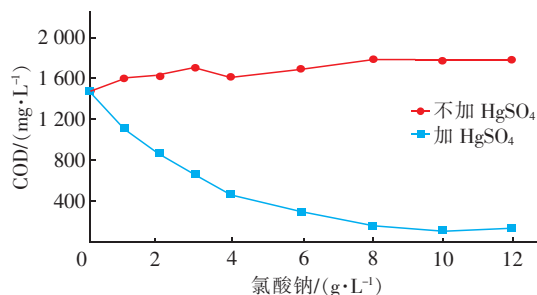


图 5 HgSO_4 对氯酸钠掩蔽作用的影响

Fig. 5 Effect of HgSO_4 on sodium chlorate masking

综合以上结果推测,在测定 COD 的高温消解过程中, ClO_3^- 氧化了水样中的部分有机物,最终转化为了 Cl^- 。但在没有添加掩蔽剂络合 Cl^- 的情况下,水样中的 Cl^- 和 Ag^+ 反应生成了氯化银沉淀,导致硫酸银催化剂中毒而使消解速率降低;另一方面,剩余的氯离子在高温消解过程中会消耗 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$,使得测定的 COD 浓度升高,理论上 1 mg/L 的 Cl^- 相当于 0.226 mg/L 的 COD^[7]。

当水样中添加了氯离子掩蔽剂后,产生的 Cl^- 优先与 Hg^{2+} 络合成 HgCl_4^{2-} ,阻止了 Cl^- 与 Ag^+ 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 可能发生的副反应。在高温消解过程中,本应被 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 氧化的有机物,已先被水样中的 ClO_3^- 氧化了一部分,使最终 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的消耗量减少,从而掩蔽了水样真实的 COD 浓度。但不添加掩蔽剂时,高温消解过程中由 ClO_3^- 还原而成的 Cl^- 与 Ag^+ 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 发生副反应,生成少量 AgCl 沉淀并消耗了部分 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 。在 ClO_3^- 还原为 Cl^- 的过程中,水样中的有机物也被部分氧化,减少了 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的消耗量。但从结果来看,前者的影响略大于后者,从而使得 COD 检测值不降反升。

因此,利用氯酸钠掩蔽废水中的 COD 时,高温消解前必须添加氯离子掩蔽剂,否则单独投加氯酸

钠是起不到掩蔽作用的,COD数值反而会升高。

3 结论

① 向电镀废水中投加氯酸钠对COD的检测结果有掩蔽作用,且在一定范围内其掩蔽COD的能力随着投加量的增加而增强。

② 废水的pH值不会对氯酸盐的掩蔽作用产生影响。

③ 在酸性高温消解条件下,水样中的 ClO_3^- 可与有机物发生氧化还原反应,减少 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的消耗量,同时大部分 ClO_3^- 被转化为 Cl^- ,并被硫酸汞络合稳定下来,从而导致COD检测值降低。

④ 利用氯酸盐处理电镀废水过程中,废水中的有机物并未真正被氧化降解,仅仅是在检测过程中被掩蔽了,排放此类废水与排放未处理废水无异。同时,排放采用此种方法处理的废水还会带入新的污染物质(氯酸盐),对生态环境存在潜在的危害。

参考文献:

- [1] 王德明. 水体TOC与 COD_{Cr} 、 BOD_5 、 COD_{Mn} 相关性研究[J]. 化学分析计量,2010,19(3):61-64.
Wang Deming. Study on the correlation of TOC with COD_{Cr} , BOD_5 , COD_{Mn} in water[J]. Chemical Analysis and Meterage,2010,19(3):61-64(in Chinese).
- [2] 罗巨生. 二氧化氯的制备方法及其用于纸浆漂白的现状[J]. 纸和造纸,2007,26(4):48-50.
Luo Jusheng. Generation way and application of chlorine dioxide on pulp bleaching in China[J]. Paper and Paper Making,2007,26(4):48-50(in Chinese).
- [3] Saral A, Goncaloglu B I. Determination of real COD in highly chlorinated wastewaters[J]. CLEAN-Soil Air Water, 2010,36(12):996-1000.
- [4] Domini C E, Hidalgo M, Marken F, et al. Comparison of three optimized digestion methods for rapid determination of chemical oxygen demand: Closed microwaves, open microwaves and ultrasound irradiation[J]. Analytica Chimica Acta,2006,561(1/2):210-217.
- [5] 沈澄英. 掩蔽剂硫酸汞用量对水样中 COD_{Cr} 测定的影响[J]. 安徽化工,2014,40(6):96-98.
Shen Chengying. Effects of mercury sulfate dosage on the determination of COD_{Cr} in water samples[J]. Anhui Chemical Industry,2014,40(6):96-98(in Chinese).
- [6] 张月,简森夫. COD测定中氯离子干扰的消除方法[J]. 工业用水与废水,2004,35(4):55-57,72.
Zhang Yue, Jian Miaofu. Methods for eliminating disturbance of chlorine ion in COD measurement[J]. Industrial Water & Wastewater,2004,35(4):55-57,72(in Chinese).
- [7] 吴斌. COD_{Cr} 测定中硫酸汞用量对氯离子掩蔽效果的影响[J]. 能源环境保护,2016,30(4):61-62.
Wu Bin. Effect of the amount of mercury sulfate on the masking effect of chlorine ion on the determination of COD_{Cr} [J]. Energy Environmental Protection, 2016, 30(4):61-62(in Chinese).



作者简介:缪佳(1979-),女,浙江杭州人,博士,副教授,主要研究方向为水污染控制技术。

E-mail:miaojia0716@126.com

收稿日期:2018-05-22