

# 高氯离子低 COD 矿井水中 COD 的测定方法探讨

赵玲

(淮南矿业集团有限责任公司,安徽淮南 232001)

**摘要:**由于煤矿地理分布和地质构造原因,我国部分煤矿矿井水中氯离子含量较高。矿井水经混凝、沉淀、过滤处理后,其中的 COD 含量通常较低,采用重铬酸钾国家标准方法测定处理后的高氯离子矿井水中的 COD 过程中,水样中存在的氯离子极易干扰测定结果。当水样中氯离子含量超过 2 000 mg/L 时,采用国标方法所测数据几乎不具参考价值。针对高氯离子矿井水水质特征,通过对比试验方法研究了低浓度重铬酸钾氧化法在高氯离子低 COD 矿井水中 COD 测定的应用,其结果有效扩展了国家标准方法的测定范围,为煤炭行业矿井水 COD 检测分析提供了科学依据。

**关键词:**矿井水;氯离子;COD

中图分类号:X830.2 文献标识码:A 文章编号:1006-8759(2010)04-0025-03

## DISCUSSION ON THE METHOD OF DETERMINING COD OF MINE DRAINAGE WITH HIGH CHLORINE-ION AND LOW-COD

ZHAO Ling

(Huainan Mining Group Corporation Limited, Huainan 232001, China)

**Abstract:** Because of the difference of geographical distribution and geological structures, the chlorine ion concentration in mine drainage is high in some mine areas. Chlorine ion could disturb the COD measurement results of mine drainage especially with high chlorine and low-COD. According to the national standard methods, the COD measurement results of mine drainage do not have the reference value when chlorine ion concentration is higher than 2000 mg/L. To solve the problems, the application of oxidation process with low concentration to the high-chlorine and low-COD mine drainage was tested in this paper, which extends the measurement ranges of national standard methods.

**Keywords:** mine water; chlorine ion; COD

### 0 前言

煤矿矿井水主要由煤矿开采过程的涌水及生产废水汇集而成,其水质受到水文地质条件、水动力学、地质化学、矿床地质构造条件和开采条件的

影响。在采矿过程中,地下水与煤层、岩层接触,加上人类活动的影响,发生了一系列的物理、化学和生化反应,其水质与普通地表水的水质有明显的差异,具有典型的行业特征。在矿井水 COD 形成过程中,除了煤粉以外,还含有少量的废机油、乳化油、腐烂废坑木、井下粪便等有机污染物,其含量通常较低。由于煤矿地理位置和地质构造原因,

许多矿区都存在着矿井水中氯离子含量较高的现象,较为典型的在西北干旱地区一些煤矿,其煤矿矿井水中氯离子含量高达 2 000 mg/L 以上。在国家标准方法重铬酸钾法测定 COD 的过程中,水样中存在的氯离子极易被氧化剂氧化,从而消耗氧化剂的量导致测量结果偏高,而且还与硫酸银反应生成氯化银沉淀使催化剂中毒。因此氯离子成为水样日常 COD 测定的主要干扰物,尤其是对于高氯离子低 COD 性质的矿井水,采用国家标准方法所测数据几乎不具有参考价值。

对于高氯离子低 COD 水样 COD 的测定方法,研究人员提出了汞盐法、标准曲线校正法、银盐沉淀法、低浓度氧化剂法、密封消解法、氯气吸收校正法等。针对煤矿矿井水水质的行业特性,本文以操作较为简单的低浓度氧化法进行了高氯离子低 COD 矿井水 COD 检测对比实验,为此类矿井水水质检测提供科学依据。

## 1 实验背景

某煤矿矿井水中氯离子含量较高,经多次测定平均值在 4 500 mg/L,属典型的高氯离子低 COD 矿井水。在对其经混凝、沉淀、过滤处理前后的矿井水中 COD 测定时,发现变化范围较大且为无规律可循,经多次检测,经混凝、沉淀、过滤处理后矿井水中 COD 仍高于《煤炭工业污染物排放标准》GB20426-2006 国家规定排放限值,甚至出现经混凝、沉淀、过滤处理后的矿井水中 COD 含量高于处理前原水,不符合逻辑。

## 2 方法原理

一般而言,氧化剂的浓度越大,其氧化能力越强,氯离子在高浓度氧化剂中的氧化量比在低浓度氧化剂中大得多,因此在测定含高氯离子矿井水中的 COD 时可采用低浓度氧化剂以减少氯离子的干扰。例如对于氯离子含量高于 5 000 mg/L, COD 浓度低于 400 mg/L 的水样采用浓度为 0.05 mol/L 的重铬酸钾溶液,并结合固体掩蔽剂硫酸汞的掩蔽,结果的一致性和可靠性均很好。在低浓度氧化剂的条件下 COD 的测定结果并不取决于氯离子浓度的高低,而是取决于回流后剩余氧化剂含量的多少,只要当氧化剂剩余量不超过 46%,则无论氯离子的质量浓度怎样变化对测定结果都不会有太大的干扰,合理把握取样量可获得理想

的测定结果。在混凝、沉淀、过滤处理后的矿井水中,其 COD 含量一般低于 50 mg/L,其选用氧化剂浓度应更低,一般采用 0.025 mol/L,这也与我国《水和废水监测分析方法》第四版分析方法相一致。

## 3 实验方法

实验测定过程中分别以经混凝、沉淀、过滤处理后的矿井水及 COD 标准样为原水做了对比实验。COD 标准液分别配制成 100 mg/L 和 40 mg/L 两份,并调节其氯离子浓度使其在检测过程中具有可比性。

第一组:对两份 COD 标准液样品均在高浓度氧化条件下( $K_2CrO_7=0.25\text{mol/L}$ )测定,投加 0.8 g 掩蔽剂(为排除可能存在的掩蔽不彻底因素干扰)。

第二组:对 COD 标准液浓度 40 mg/L 样品在低浓度氧化条件下( $K_2CrO_7=0.025\text{mol/L}$ )测定,并考察其不同氯离子含量对检测结果的影响,方法同第一组。

第三组:以经混凝、沉淀、过滤处理后的矿井水为被测样品,实验中分别采用第一组、第二组方法测定。

## 4 结果与讨论

(1)高浓度氧化条件对 COD 标准液检测结果分析

取配制成的标定浓度为 40 mg/L、100 mg/L 的 COD 标准溶液 2 份,其氯离子含量均配为 4 000 mg/L,每份分别取 5 个平行样,在高浓度氧化条件下( $K_2CrO_7=0.25\text{mol/L}$ )检测 COD 值,其结果如表 1 所示。

表 1 高浓度氧化条件下  
( $K_2CrO_7=0.25\text{mol/L}$ )标准液测定值

标准液	Cl <sup>-</sup>	1	2	3	4	5
100.0	4 000	173.5	175.7	169.8	171.2	174.1
40.0	4 000	165.8	161.3	160.6	166.7	168.5

其试验结果对比关系如图 1 示。

由表 1 数据及图 1 中实测值变化趋势图可以看出,对 COD 标准液 100 mg/L、40 mg/L 的两种样品的平均检测值分别为 172.9 mg/L、162.6 mg/L,且多次检测均较稳定。由于高浓度氧化法的实测

值与标定值相比,误差较大,但两份样品的实测值非常接近。可以说明,在高浓度氧化的条件下 COD 值的测定中,被氧化的有大量的氯离子,而不仅仅是目标污染物。综合检测结果说明,在高氯矿井水中 COD 的测定中,采用常规的高浓度氧化方法不具备可靠性。

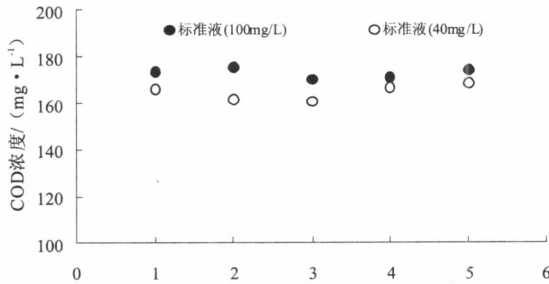


图 1 高浓度氧化对相同氯离子含量的 COD 标准液测定结果对比

## (2) 低浓度氧化条件对 COD 标准液检测结果分析

取配制成的浓度为 40mg/L 的 COD 标准溶液 6 份,其氯离子含量不同,每份分别测定 2 个平行样,考察氯离子含量对于检测结果的影响。其结果如表 2 所示。

表 2 低浓度氧化条件下 ( $K_2CrO_7 = 0.025mol/L$ ) 标准液测定值

检测次数	COD 标准值 $/(mg \cdot L^{-1})$	Cl 含量 $/(mg \cdot L^{-1})$	HgSO <sub>4</sub> :Cl <sup>-</sup> (质量比)	实测值 $/(mg \cdot L^{-1})$
1	40	2 000	>10:1	42.4
2	40	2 000	>10:1	39.5
3	40	3 000	>10:1	42.1
4	40	3 000	>10:1	38.7
5	40	4 000	>10:1	41.2
6	40	4 000	>10:1	42.3

其试验结果对比关系如图 3 示。

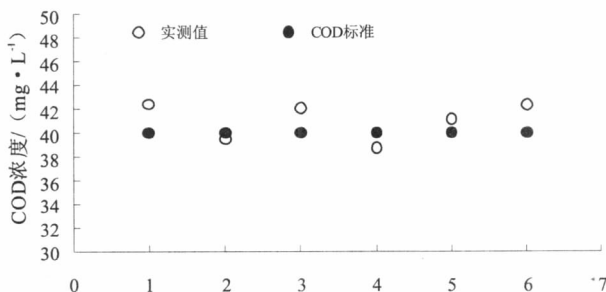


图 2 低浓度氧化对不同氯离子含量的 COD 标准液测定结果对比

由表 2 数据及图 2 中实测值变化趋势图可以看出,通过对 COD 浓度 40 mg/L 的三个标准液样

品测定中,低浓度氧化法的 COD 实测平均值在 41 mg/L,与标定值相比误差较小。通过与不同氯离子含量的标准液实测值相比发现,其三个样品的实测结果相差不大,由此说明,在低浓度氧化剂的条件下 COD 的测定结果并不取决于氯离子浓度的高低,无论氯离子的质量浓度怎样变化对测定结果都不会有太大的干扰。因此,对于高氯离子低 COD 的矿井水中的 COD 检测中采用低浓度氧化法较可靠。

(3) 实际水样在不同方法下的检测结果分析以某经混凝、沉淀、过滤处理后的矿井水水样为检测样品,分别采用了两种方法在相同条件下对其进行了检测,其检测结果如表 3 所示。

表 3 不同氧化剂浓度条件下实际水样测定值

检测次数	Cl <sup>-</sup> 含量 $/(mg \cdot L^{-1})$	HgSO <sub>4</sub> :Cl <sup>-</sup> (质量比)	$K_2CrO_7=0.25mol/L$ 样品值 $/(mg \cdot L^{-1})$	$K_2CrO_7=0.025mol/L$ 样品值 $/(mg \cdot L^{-1})$
1	4 315	>10:1	173.1	27.5
2	4 315	>10:1	178.5	29.8
3	4 315	>10:1	174.3	26.2
4	4 315	>10:1	177.6	24.1
5	4 315	>10:1	178.3	25.7
6	4 315	>10:1	177.8	28.5

由表 3 的检测结果说明,此次实验的水样氯离子含量较标准液稍高,其高浓度条件下的实测平均值 176.6mg/L,略高于标准液,这与试验(1)结果相一致,说明氧化剂所氧化的有水中的氯离子,而非仅目标污染物。

由低浓度氧化法检测样品的实测平均值在 26.9 mg/L,这与我国煤矿矿井水经混凝、沉淀、过滤处理后的 COD 浓度基本一致,结合试验(2)的结果,说明此检测结果应为实际水样的 COD 真实值。

## 5 结论

(1) 在矿井水中,其 COD 的形成除了煤粉以外,水体中还含有少量的废机油、乳化油、废酸液、腐烂废坑木、井下粪便等有机污染物,其水质明显区别于地表水,具有典型的行业性特征。

(2) 当矿井水中氯离子含量高于 2 000 mg/L 时,采用国家标准方法所测数据很难反映其真实

