

5.2 环境参数检测（二） 废水

5.2.1 石油化工企业水污染监测项目

表 11-14 石油化工企业水污染监测项目

分类	废水来源及 污染物类别	监 测 项 目	
		常 规	非 常 规
污染源监测	各厂公共的	BOD ₅ 、COD、TSS、VSS、pH	酸度、碱度、TOC、TOD
	炼油	石油类、硫化物、挥发酚	氰化物、铬、铅
污染源监测	合成橡胶	石油、苯、烯醛类	苯胺、铜、锌、镍、铬
	合成纤维	腈化物、氰化物	对苯二甲酸及其酯类二硫化碳、铜、锌
污染源监测	化工	苯、酚、石油类	醇类、有机酸、酯类
	塑料	有机氯、砷、汞、铅	
污染源监测	合成氨	尿素、氨氮	
	烷基苯	硫化物、石油、烷基苯	氟化物
水环境监测	综合指标	BOD ₅ 、COD、DO	TOC、TOD
	无机污染物	pH、酸度、总残渣、TSS、VSS、氨氮	硝酸盐氮、亚硝酸盐氮、总磷、总氮、硬度、氟化物、硫化物、氰化物、Pb、Hg、Cu、Cd、Ni、Cr、As、Zn
	有机污染物	石油类、挥发酚、芳烃类	醛酮总量、联胺、乙酸、甲醛、乙二醇、乙腈、丙烯醛、环烷烃
水环境监测	生物指标	大肠菌数	

5.2.2 石油化学工业水污染物排放标准

表1 水污染物排放限值

单位: mg/L (pH 值除外)

序号	污染物项目	限值		污染物排放监控位置
		直接排放	间接排放 ⁽¹⁾	
1	pH值	6.0~9.0	—	企业废水总排放口
2	悬浮物	70	—	
3	化学需氧量	60 100 ⁽²⁾	—	
4	五日生化需氧量	20	—	
5	氨氮	8.0	—	
6	总氮	40	—	
7	总磷	1.0	—	
8	总有机碳	20 30 ⁽²⁾	—	
9	石油类	5.0	20	
10	硫化物	1.0	1.0	
11	氟化物	10	20	
12	挥发酚	0.5	0.5	
13	总钒	1.0	1.0	
14	总铜	0.5	0.5	
15	总锌	2.0	2.0	
16	总氰化物	0.5	0.5	
17	可吸附有机卤化物	1.0	5.0	
18	苯并(a)芘	0.00003		车间或生产设施 废水排放口
19	总铅	1.0		
20	总镉	0.1		
21	总砷	0.5		
22	总镍	1.0		
23	总汞	0.05		
24	烷基汞	不得检出		
25	总铬	1.5		
26	六价铬	0.5		
27	废水有机特征污染物	表3所列有机特征污染物及排放浓度限值		企业废水总排放口

表3 废水中有机特征污染物及排放限值

单位: mg/L

序号	污染物项目	排放限值	序号	污染物项目	排放限值
1	一氯二溴甲烷	1	31	异丙苯	2
2	二氯一溴甲烷	0.6	32	多环芳烃	0.02
3	二氯甲烷	0.2	33	多氯联苯	0.0002
4	1,2-二氯乙烷	0.3	34	甲醛	1
5	三氯甲烷	0.3	35	乙醛 ⁽¹⁾	0.5
6	1,1,1-三氯乙烷	20	36	丙烯醛 ⁽¹⁾	1
7	五氯丙烷 ⁽¹⁾	0.3	37	戊二醛 ⁽¹⁾	0.7
8	三溴甲烷	1	38	三氯乙醛	0.1
9	环氧氯丙烷	0.02	39	双酚A ⁽¹⁾	0.1
10	氯乙烯	0.05	40	β -萘酚 ⁽¹⁾	1
11	1,1-二氯乙烯	0.3	41	2,4-二氯酚	0.6
12	1,2-二氯乙烯	0.5	42	2,4,6-三氯酚	0.6
13	三氯乙烯	0.3	43	苯甲醛 ⁽¹⁾	0.5
14	四氯乙烯	0.1	44	丙烯腈	2
15	氯丁二烯	0.02	45	丙烯酸 ⁽¹⁾	5
16	六氯丁二烯	0.006	46	二氯乙酸 ⁽¹⁾	0.5
17	二溴乙烷 ⁽¹⁾	0.0005	47	三氯乙酸 ⁽¹⁾	1
18	苯	0.1	48	环烷酸 ⁽¹⁾	10
19	甲苯	0.1	49	黄原酸丁酯 ⁽¹⁾	0.01
20	邻二甲苯	0.4	50	邻苯二甲酸二乙酯 ⁽¹⁾	3
21	间二甲苯	0.4	51	邻苯二甲酸二丁酯	0.1
22	对二甲苯	0.4	52	邻苯二甲酸二辛酯	0.1
23	乙苯	0.4	53	二(2-乙基己基)己二酸酯 ⁽¹⁾	4
24	苯乙烯	0.2	54	苯胺类	0.5
25	硝基苯类	2	55	丙烯酰胺	0.005
26	氯苯	0.2	56	水合肼 ⁽¹⁾	0.1
27	1,2-二氯苯	0.4	57	吡啶	2
28	1,4-二氯苯	0.4	58	四氯化碳	0.03
29	三氯苯	0.2	59	四乙基铅 ⁽¹⁾	0.001
30	四氯苯	0.2	60	二噁英类	0.3 ng-TEQ/L

注: (1) 待国家污染物监测方法标准发布后实施。

5.2.3 工业废水检测方法

• 生化需氧量 (BOD) :

- 生化需氧量又称生化耗氧量, 英文 (biochemical oxygen demand) 缩写BOD, 表示**水中有有机物等需氧污染物质含量**的一个综合指标, 它说明水中有机物出于微生物的生化作用进行氧化分解, 使之无机化或气体化时所消耗水中溶解氧的总数量, 其单位以ppm或毫克/升表示。
- 其值越高, 说明水中有机污染物质越多, 污染也就越严重。
- 加以悬浮或溶解状态存在于生活污水和制糖、食品、造纸、纤维等工业废水中的碳氢化合物、蛋白质、油脂、木质素等均为有机污染物, 可经好气菌的生物化学作用而分解, 由于在分解过程中消耗氧气, 故亦称需氧污染物质。若这类污染物质排入水体过多, 将造成水中溶解氧缺乏, 同时, 有机物又通过水中厌氧菌的分解引起腐败现象, 产生甲烷、硫化氢、硫醇和氨等恶臭气体, 使水体变质发臭。

• 化学需氧量 (COD) :

- ○ 化学需氧量又称化学耗氧量 (chemical oxygen demand)，简称COD。是利用化学氧化剂 (如高锰酸钾) 将水中可氧化物质 (如有机物、亚硝酸盐、亚铁盐、硫化物等) 氧化分解，然后根据残留的氧化剂的量计算出氧的消耗量。
- ○ 它和生化需氧量 (BOD) 一样，是表示水质污染度的重要指标。COD的单位为ppm或毫克/升，其值越小，说明水质污染程度越轻。
- ○ 水中的还原性物质有各种有机物、亚硝酸盐、硫化物、亚铁盐等。但主要的是有机物。因此，化学需氧量 (COD) 又往往作为衡量水中有机物质含量多少的指标。化学需氧量越大，说明水体受有机物的污染越严重。化学需氧量 (COD) 的测定，随着测定水样中还原性物质以及测定方法的不同，其测定值也有不同。
- ○ 目前应用最普遍的是酸性高锰酸钾氧化法与重铬酸钾氧化法。高锰酸钾 (KMnO₄) 法，氧化率较低，但比较简便，在测定水样中有机物含量的相对比较值及清洁地表水和地下水水样时，可以采用。
- **其他化学分析法：**
 - ○ **pH试纸法：**用pH试纸测定废水中酸碱度，并换算成 H_2CO_3 ，根据碱度和pH值的大小，可确定中和剂的种类和用量。一般将废水中含有COD的废水与石灰乳混合均匀后加入到酸性溶液中，然后加热煮沸。
 - ○ **重铬酸盐法：**在酸性溶液中加入重铬酸钾 ($K_2Cr_2O_7$)，使溶液呈紫红色。
 - ○ **碘量法：**在酸性条件下滴入淀粉液或碘化钠液数滴，如果产生蓝色沉淀，则说明废水中含淀粉或碘离子等物质；如果产生白色沉淀则为蛋白质等物质。
 - ○ **亚硫酸盐还原法 (双氧水氧化)：**取少量样品放入试管中加水研磨至匀浆状后加入10%的双氧水充分研磨1分钟以上取出静置10分钟后观察颜色变化情况来判断污水的性质。
 - ○ **酚试剂光度法：**取少量样品的悬浮液置于锥形瓶内加入氢氧化钠溶液及碳酸钠溶液适量进行反应5分钟即可显色。
 - ○ **铁氰化钾还原法：**(铁铵矾分解) 取样品少许于试管中加水研磨至匀浆状后加入10%的铁氰化钾粉充分研磨1分钟以后取出静置10分钟左右观察颜色变化来判断污水的性质。
 - ○ **硫化氢试验：**(硫化氢试验) 取样品少许于试管中加水研磨至稠浆糊状后放入硫化氢气体中进行氧化作用3分钟以后取出静置10分钟左右观察颜色变化来判断污水的性质。
 - ○ **高锰酸钾氧化-过氧化氢分解试验。**
 - ○ **次氯酸钠漂白-过氧化物分解试验。**
 - ○ **活性炭吸附-甲醛去除试验。**
 - ○ **氯化钡吸附-氨去除实验。**
- **仪器分析法：**
 - ○ **原子吸收分光光度计：**用于测量水质中的总有机碳含量、溶解性固体物含量以及无机磷的含量等参数。