

氯气校正法测定垃圾填埋场渗滤液高氯纳滤出水 COD

王 罕, 徐兴玲, 韩 颖, 乐 晨, 张怀玉
(江苏维尔利环保科技股份有限公司, 江苏 常州 213125)

摘 要: 针对成都市某垃圾填埋场渗滤液纳滤出水中氯离子含量较高的特点,通过理论分析和实际测样筛选出适合测定渗滤液纳滤出水有机物的国家标准推荐的检测方法,即氯气校正法。采用氯气校正法对纳滤出水 COD 进行为期一个月的连续测定,结果表明,纳滤出水 COD 值基本在 50~75 mg/L 之间波动,可以满足《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB 16889—2008)的排放要求。且经过成都市环保局多次取样送第三方监测后采用氯气校正法测样,纳滤出水 COD 也达标,该环保工程已顺利移交给业主运营。

关键词: 渗滤液; 出水 COD 测定; 氯气校正法

中图分类号: X832 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)02-0115-03

Determination of COD in Effluent with High Chloride from Nanofiltration Membrane for Landfill Leachate Treatment by Chlorine Emendation Method

WANG Han, XU Xing-ling, HAN Ying, LE Chen, ZHANG Huai-yu
(Jiangsu WELLE Environmental Co. Ltd., Changzhou 213125, China)

Abstract: Aimed at the characteristics of high chloride concentration in effluent from nanofiltration membrane for treatment of landfill leachate from a landfill site in Chengdu City, a method suitable for determination of organic matter in the effluent from nanofiltration membrane, which is recommended by the national standard, was selected through the theoretical analysis and the actual sample test, namely the chlorine emendation method. The COD in the effluent from nanofiltration membrane was determined for a month by the chlorine emendation method. The results showed that the COD in the effluent from nanofiltration membrane fluctuated between 5 mg/L and 75 mg/L, which could meet the requirements specified in the *Standard for Pollution Control on the Landfill Site for Domestic Solid Waste* (GB 16889-2008). The Chengdu Municipal Environmental Protection Bureau repeatedly sent the samples to the third party testing organization. It used the chlorine emendation method to test the samples. The results indicated that the COD in the effluent from nanofiltration membrane also met the requirements specified in the standard. The environmental protection project was transferred to the owner for the operation.

Key words: leachate; determination of effluent COD; chlorine emendation method

目前,“MBR+NF/RO”已逐渐成为填埋场垃圾渗滤液处理的主流工艺。由于采用膜处理工艺会产生膜污染,运行过程中膜通量下降,产水量少时一般需用盐酸清洗,且由于渗滤液原液中氯离子含量很高,纳滤膜对一价盐没有截留作用,导致渗滤液纳滤

出水中氯离子含量很高,一般可达 8 000~12 000 mg/L。消除氯离子干扰目前主要有硫酸汞掩蔽法、密封消解法、银盐法、氯气吸收校正法等。硫酸汞掩蔽法^[1]对 COD<250 mg/L、氯离子含量>2 000 mg/L 的水样不适用。渗滤液出水样需稀释 4 倍以上,

此时 $\text{COD} < 20 \text{ mg/L}$, 低于 30 mg/L 的测定下限。现场实测结果, 即使硫酸汞投加量增至 2 g/L , 测得 COD 仍在 130 mg/L 以上。银盐法^[2]对氯离子含量达每升上万毫克且 COD 较低的渗滤液纳滤出水不适用。密闭消解法氯离子的干扰程度小于国标法, 但测定纳滤出水 COD 存在一定的缺陷, 需预估出水样的 COD , 配制不同浓度的重铬酸钾消解液, 从而采用不同浓度的重铬酸钾密闭消解, 测得的 COD 值相差较大。氯气校正法适用于氯离子浓度 $< 20\,000 \text{ mg/L}$ 的高氯废水, 结果准确性高, 但需使用高纯氮气, 增加了测样的成本。

成都市固体废弃物卫生处置场渗滤液处理扩容工程处理渗滤液规模为 $1\,000 \text{ m}^3/\text{d}$, 采用两级硝化反硝化 $\text{MBR} + \text{纳滤/反渗透}$ 工艺。第三方监测机构取样采用国标法测得纳滤出水 COD 值超过 150 mg/L , 超过了《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB 16889—2008) (出水 $\text{COD} \leq 100 \text{ mg/L}$), 导致该环保工程很难移交到业主手中。笔者以成都市长安垃圾填埋场渗滤液处理扩容工程渗滤液为例, 采用氯气校正法测定高含氯量的纳滤出水 COD 值。

1 实验部分

1.1 实验原理

氯气校正法, 该法用 30% 的液体硫酸汞络合后测定表观 COD , 将未被络合而被氧化的氯离子所形成的氯气用高纯氮气将其导出, 再用 2% 的氢氧化钠吸收; 再向吸收液中加入碘化钾和稀硫酸 (调节 pH 值约 $2 \sim 3$), 碘离子被氯气氧化成单质碘, 用稀硫酸调节 pH 值至 $2 \sim 3$, 以淀粉为指示剂, 用硫代硫酸钠标液滴定。消耗的硫代硫酸钠再换算成消耗氧的质量浓度, 即为氯离子校正值。表观 COD 与氯离子校正值之差即为水样的真实 COD ^[3]。

1.2 仪器、试剂及水样

实验水样来自成都市固体废弃物卫生处置场渗滤液处理扩容工程稳定运行期的纳滤出水, 其中氯离子含量在 $9\,000 \text{ mg/L}$ 左右。

实验仪器及试剂见国家标准《高氯废水 化学需氧量的测定 氯气校正法》(HJ/T 70—2001)。

2 结果与讨论

采用氯气校正法连续测定纳滤出水 COD , 实验共测样 120 次, 测样结果见图 1。

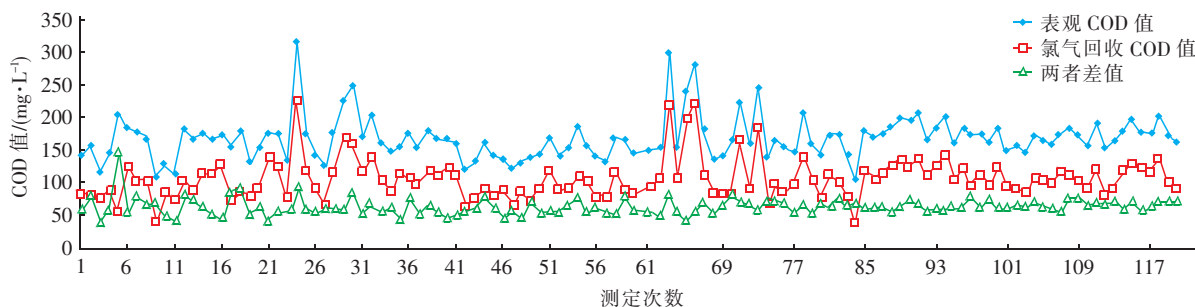


图1 氯气校正法测定纳滤出水 COD

Fig.1 COD of nanofiltration membrane effluent determined by chlorine emendation method

由图 1 可见, 采用氯气校正法测定纳滤出水 COD 值, 除了实验第二天由于氯气吸收装置漏气, 氯气回收的 COD 值偏低而导致水样的 COD 值达到 149 mg/L 外, 其余 COD 测定值均在 100 mg/L 以下, 纳滤出水 COD 值为 $50 \sim 75 \text{ mg/L}$, 可满足排放要求。随后, 2015 年 2 月, 成都市环保局多次取样送第三方监测机构后, 采用氯气校正法测样, 结果显示, 纳滤出水 COD 为 $55 \sim 70 \text{ mg/L}$, 符合国家排放标准, 该工程也顺利移交给业主运营。

实验前 20 次测样, 测出的表观 COD 和氯气回收 COD 值波动很大, 进而导致其差值波动幅度很大, 平行性较差, 这是由于实验开始时采用一个氮气

瓶分几路分支供气, 气量和气压的平衡调节较困难, 导致同一批次的样品的氮气吹脱氯气的速率差别较大。此外, 现场冷凝回流管采用串联形式, 导致冷凝水流到后面回流管时, 水温已经很高, 冷却效果较差, 现场观察到回流管内有少量的烟雾, 部分挥发性有机物会和氯气一起进入氯气吸收瓶中, 干扰氯离子校正值的测定。但从图 1 看出, 尽管 COD 值波动很大, 但出水 COD 仍保持在 100 mg/L 以下。

从第 21 次开始, 采用单独的氮气瓶供气 and 单独的自来水冷凝回流。经过前期的探索后, 加大每天测样的次数, 从图 1 可见, 尽管每天的监测结果中仍可能有个别的 COD 值与其他数据偏差较大, 但总体

上看纳滤出水 COD 的监测值波动性减小,稳定在 50 ~ 75 mg/L,平均 COD 值在 65 mg/L 左右。

为了验证采用氯气校正法测定纳滤出水 COD 的准确性,测定了与纳滤出水氯离子含量相同(采用氯化钠配制氯离子浓度为 9 000 mg/L 的溶液)的邻苯二甲酸氢钾标准溶液的 COD 值,结果见表 1。

表 1 氯气校正法测定标准溶液的 COD

Tab. 1 COD of standard solution determined by chlorine emendation method $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

标准溶液 COD	表观 COD	氯气回收 COD	差值
60	182	115	67
60	164	101	63
60	172	110	62
60	192	121	71
60	168	102	66
80	154	71	83
80	178	89	89
80	172	81	91
80	164	81	83
80	189	99	90

由表 1 可见,采用氯气校正法测定标准溶液,测出的 COD 值普遍比标样的 COD 偏高 10% 左右,可以基本达到国标规定当有机物浓度为 50 ~ 100 mg/L 时,相对误差 $\leq \pm 10\%$ 的要求,且比测得的纳滤出水 COD 值更加稳定,波动较小,这主要是因为邻苯二甲酸氢钾成分比较单一,测定误差较小。

采用氯气校正法测定 COD 为 60 mg/L 的标准溶液时,测定值在 62 ~ 71 mg/L 之间波动,而测定纳滤出水 COD 时测定值基本稳定在 50 ~ 75 mg/L,两者基本吻合。这表明采用氯气校正法测得的纳滤出水 COD 值准确性较高。现场纳滤出水 COD 采用哈希法测定,纳滤出水 COD 的浓度在 60 mg/L 左右,比氯气校正法测定的值低 10% 左右。因为氯气校正法测定过程较复杂,耗时较长,所以在渗滤液来水水质水量没有较大变化的情况下,平日化验时可以采用操作较为简便的哈希法测定纳滤出水 COD,测定结果乘以 1.1 倍作为真实的 COD 数据。但当哈希测试法测出的 COD 超过 75 mg/L 时,建议采用氯气校正法进行复测。

实验中观察到以下两种因素会影响氯气校正法的测定值:①氮气气量。标准规范调节氮气流量范围为 5 ~ 40 mL/min。实验中观察到,气量越小则氯

气回收的 COD 越小,测出的纳滤出水 COD 越大(达 80 mg/L 及以上)。所以此后保持氮气气量在 30 ~ 35 mL/min 时,测定结果较稳定。②硫酸汞溶液的投加量。其对测定结果影响较大。每次测定前,必须先用硝酸银滴定法测出氯离子的含量,然后按照标准要求确定投加定量的硫酸汞溶液和硫酸银 - 硫酸溶液,不得直接使用硫酸汞固体作掩蔽剂。硫酸汞溶液投加量不足无法很好地掩蔽氯离子的干扰,而投加量过量也无法完全掩蔽氯离子的干扰影响,同时会增加测定成本,造成汞废液的排放污染。

3 结论

采用氯气校正法测定某垃圾填埋场渗滤液纳滤出水 COD 值,其值基本在 50 ~ 75 mg/L 之间波动,准确性高、稳定性好。日常化验时,纳滤出水 COD 可以采用操作简便的哈希法的测定值乘以 1.1 倍表示,但水质恶化时,应采用氯气校正法复测。

参考文献:

[1] 刘娟,吴浩宇. 高氯废水 COD 测定方法的探究[J]. 工业水处理,2011,31(4):66-69.
[2] 张海萍,李春霞,黄振荣. 关于高氯废水 COD 分析的多种方法的比对[J]. 环境科学与管理,2011,36(12):120-123.
[3] 梁晓贤,冯霞. 高氯废水 COD 测定方法的进展与评述[J]. 化工技术与开发,2012,41(8):35-37.



作者简介:王罕(1988 -), 男, 江苏泰州人, 硕士, 助理工程师, 研发工程师, 主要从事渗滤液处理技术和应用的研究, 在省级以上期刊上发表论文 10 篇。

E-mail:550950110@qq.com

收稿日期:2016-07-25