

亚硫酸制浆废液 COD_B 与 BOD₅ 的相关性研究

张文浩 尚宏志 刘希文

(辽宁省环境科学研究院, 沈阳 110031)

摘要:根据对稀释配制的亚硫酸制浆废液(中段水)进行曝气,测定不同时间 COD_{Cr} 的值,通过数据图解处理法得到可生化化学耗氧量(COD_B)。经与同批样品实测 BOD₅ 值进行换算,对其平均值结果进行方差分析。结果表明:误差结果为 9.26%,即由作图法测定的 COD_B 值与 BOD₅ 测试法的值非常接近,对亚硫酸制浆废液的生化处理研究具有实际意义。

关键词:亚硫酸制浆废液;COD_B;BOD₅;相关性

生化需氧量是指水中有机物通过微生物的氧化变成简单无机化合物的过程中,对水中溶解氧的消耗速率。BOD₅ 实验是指用 300 mL/瓶在 20 °C 时所做的标准 5 d 生化需氧量。即接种微生物通过自身的生命活动——氧化、还原、合成等过程,将一部分被吸收的有机物氧化合成简单的无机物(如 CO₂)等,并放出其生长、活动所需要的能量;而把另一部分有机物以及有机物的某些分解产物转化为生物体所必需的营养物质,组成新的细胞物质。BOD₅ 是作为衡量液体有机污染物可生化性能大小的一个综合的重要的量化指标,对于生化处理工艺的研究与设计、生物处理动力学计算,污水生物化学处理过程中的有机污染物降解速率等研究有着重要意义。

COD_{Cr} 是指在一定条件下用强氧化剂重铬酸钾消解水样污染物时所消耗的氧化剂量(以氧的 mg·L⁻¹ 表示),测得的是除芳香化合物(如苯)以外的总有机物(因芳香族化合物在反应中不能被完全氧化)。其他还原性物质,如硫化物、亚硫酸盐和亚铁等,也将被氧化并当作 COD_{Cr} 被测出。

工业废水、生活污水和受污染的地表水由于含有一定浓度的有机污染物,其水样 BOD₅ 的测定目前仍采用标准法—稀释培养法测定^[1]。由于这种测定方法受接种微生物数量及其所处生长环境、生长阶段、接种微生物驯化程度以及稀释倍数、pH、溶解氧、温度、气泡、消化时间等因素的影响,造成工作量大、费时多、周期长,给指导调控污水生化处理运行带来很大不便。而 COD 测定相对较为简便,因而通过研究 BOD₅ 与 COD_{Cr} 的相关性,间接求出 BOD₅ 或指导其 BOD₅ 数值测定。本研究针对亚硫酸制浆废液中段水通过生化处理试验找出 COD_B 与 BOD₅ 的相关系数,并对 COD_B 的测定方法及 COD_B 与 BOD₅ 的相关性进行了研究。

1 生化需氧量和化学需氧量之间的理论关系

COD_{Cr} 与 BOD₅ 之间的相关性,国内外已有过一些报道^[2]。Eckenfelder^[3] 等认为对于给定废水,可建立起 COD_{Cr} 与 BOD₅ 之间的相关关系。通常污水废水中 COD_{Cr} 由两部分组成,可被微生物降解的化学需氧量 COD_B 与不可被微生物降解的化学需氧量 COD_{NB},其数学表达式:

$$\text{COD}_{\text{Cr}} = \text{COD}_{\text{B}} + \text{COD}_{\text{NB}} \quad (1)$$

在微生物的生长过程中,微生物氧化被吸收的有机物消耗的一部分氧量,称为 O_a;同时组成微生物的细胞物质也在进行氧化,放出能量,即内源呼吸也消耗一部分氧量,称为 O_b。O_a 和 O_b 之和即表示所产生的生化需氧量,如式(2)所示:

$$\text{BOD}_t = O_a + O_b = A \text{COD}_{\text{B}} + BC \times \text{COD}_{\text{B}} \quad (2)$$

式(2)中:A 为微生物所吸收的有机物用于氧化的比例系数;B 为微生物所吸收的有机物用于合成的比例系数;C 为微生物所吸收的有机物用于细胞物质内源呼吸氧化的比例系数;BOD_t 为有机物被完全氧化的生化需氧量。由此可得出式(3):

$$\text{BOD}_t = (A + BC) \times \text{COD}_{\text{B}} \quad (3)$$

根据 BOD 反应数学模式^[4]:

$$\text{BOD}_t = \text{BOD} / E \quad (4)$$

式(4)中,E 为常数, $E = 1 - 10^{-5K_1}$,其中 K₁ 为耗氧常数。由此可得式(5):

$$\text{COD}_{\text{B}} = \text{BOD}_t / [E \times (A + BC)] \quad (5)$$

结合式(1),可得式(6):

$$\text{COD} = \text{BOD}_t / [E \times (A + BC)] + \text{COD}_{\text{NB}} \quad (6)$$

令: $1 / [E \times (A + BC)] = K$,则得出 BOD₅ 和 COD 理论相关的基本方程式(7):

$$\text{COD} = K \times \text{BOD}_5 + \text{COD}_{\text{NB}} \quad (7)$$

因此,对某一特定含有有机物的废水来说,式

(7)是一直线方程。

2 K值和COD_{NB}值的确定

K值是一个极为有价值的水质特征参数,不同性质的污水其值各不相同。该值实质上是综合反映废水中COD和BOD₅之间关系的当量换算系数。实际考察,发现它与废水中有机物的组成成分有关,而与某特定处理过程中处理程度无关。而目前对溶解性基质,K值大都通过试验和实际运转数据求得,即

$$K = \Delta\text{COD} / \Delta\text{BOD}_5 = (\text{进水 COD} - \text{出水 COD}) / (\text{进水 BOD}_5 - \text{出水 BOD}_5) \quad (8)$$

式(8)中,对于进水和出水的BOD₅和COD测试项目,一般应以废水过滤后溶解性数据为准。

COD_{NB}值表示某一特定处理过程中,生化不可去除的COD。目前尚无法直接确定,故可在K值确定后,再通过式(9)求得。

$$\text{COD}_{\text{NB}} = \text{COD} - K \times \text{BOD}_5 \quad (9)$$

3 COD_B试验测定方法

为了研究亚硫酸制浆废液(中段水)生化处理技术,快速判别废水生化处理程度,以方便指导试验运行。本研究在敞开的容器烧杯内,充满预先配制好一定浓度的亚硫酸制浆废液,在夏季常温环境下,经接菌种后曝气,保证容器内液体溶解氧浓度为2~3 mg·L⁻¹以上;通过每隔2 h或2 h以上采集的水样,同时测定其不同时间该液体的COD_{Cr}值,然后分别计算不同时间的COD_{Cr}、去除量及COD_{Cr}的去除速率,再通过数据图解法求出COD_B的值。

作图法测定COD_B方法的原理。依照废水中有机污染物自净公式计算求得,即有机物中的碳氧化为二氧化碳的过程。此阶段所消耗的氧称为学化需氧量。此阶段去除COD_B的反应很接近于一级动力学的反应,其反应速度同某一时间剩余有机物的浓度成正比。该公式可表示为:

$$dL/dt = k_1(L_0 - L_t) \quad (10)$$

将式(2)两边同除以k₁,整理得:

$$L_t = L_0 - (1/k_1) \cdot (dL/dt) \quad (11)$$

式(11)中:L₀为样品COD_B的初始值(mg·L⁻¹);L_t为经相应时间各水中存有的COD_B的值(mg·L⁻¹);dL/dt为COD_B反应速率,即单位时间内去除有机物耗氧量(mg·L⁻¹h⁻¹);k₁为速率常数(t⁻¹)。

测试条件:

(1)COD_{Cr}测定^[1]:重铬酸钾氧化法;

(2)BOD₅测定^[1]:20℃条件下,5 d生物化学培养法。

4 测定结果及方差分析

将不同时间采集的水样进行测定COD_{Cr},将得到的两组数据整理并计算COD_B与COD_B生物降解

速率的结果见表1。

表1 数据作图法测定COD_B值结果

序号	时间/h	COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)			COD _B /(mg·L ⁻¹)	反应速率 V/(mg·L ⁻¹ h ⁻¹)
		第1次	第2次	平均值		
1	0	774.70	781.60	778.15		
2	2	571.00	584.90	577.95	200.20	100.10
3	4	481.50	479.90	480.70	297.45	74.36
4	8	435.10	412.40	423.75	354.40	44.30
5	12	404.58	397.71	401.15	377.00	31.42
6	22	387.79	387.79	387.79	390.36	17.74
7	24	371.00	381.68	376.34	401.81	16.74

由表1可得到COD_B降解速度曲线(图1)。

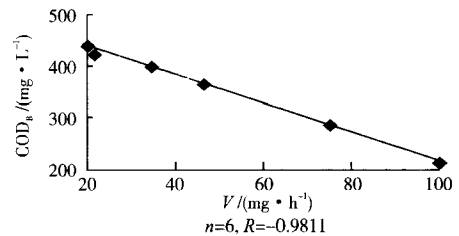


图1 作图法测定COD_B

经对COD_B平均值与反应速率V进行回归计算,得方程(12):

$$L_t = 443.44 - 2.3344V \quad (12)$$

式(12)纵轴截距为443.44,即为亚硫酸制浆(中段水)可生化化学耗氧量COD_B值,其与废水中COD_{Cr}的比值:

$$443.44 / 778.15 = 0.5699$$

由表1生物曝气氧化有机物规律分析,刚开始生物曝气后,生物氧化速率快;随着时间延长,氧化速度趋缓。本试验采集第1个样品是相隔2 h,时间稍长一些;如果生物曝气试验刚刚启动时,可加密采样频率,则试的整体数据误差就会小一些。

另取配制好的亚硫酸制浆造纸废液样品8份,分别同时测定进水与出水COD_{Cr}与BOD₅值。将进水BOD₅实测值换算成COD_B值的结果见表2。经计算、检验得到。

通过表2计算BOD₅实测值换算的COD_B与COD_{Cr}比值的平均值 $\bar{n} = 0.5216$, $\bar{n} - n$ 方差 $S = 0.01363$ ^[5]。经计算:

$$\bar{n} - \frac{S}{\sqrt{n}} \cdot t_{0.01, (n-1)} = 0.5216 - \frac{0.01363}{\sqrt{8}} \times 2.9980 = 0.5072$$

由于 $\bar{n} = 0.5216 > 0.5072$,故认为各测试样品的COD_B与COD_全比值一致,其与作图法n值的相对误差: $[(0.5699 - 0.5216) / 0.5216] \times 100\% = 9.26\%$,故认为作图法测定COD_B与BOD₅测试法非常接近。

5 结论与讨论

(1)对稀释配制的亚硫酸制浆废液(中段水)进

行曝气,测定不同时间 COD_{Cr} 的值,通过数据图解处理法得到可生化化学耗氧量(COD_B)。COD₅ 与 COD_B 的换算关系为 0.58,即 1 kg COD_B 相当于 0.58 kg BOD₅。亦即 1 kg BOD₅ 等于 1.72 kg COD_B。

(2)本研究通过易测的 COD_{Cr} 值可推算可生化化学耗氧量(COD_B),再快速推算 BOD₅ 值。通过理

论分析,对亚硫酸制浆废液(中段水)试验数据统计检验,各测试样品的 COD_B 与 COD_{Cr} 比值一致,故认为该方法在检验试验水质 COD_{Cr} 范围内一致,表明该类废水中 BOD₅ 与 COD_{Cr} 有高度的相关性。即采用作图法测定该废水 COD_B 值的方法是可行的,结果可信。

(3)上述结果针对亚硫酸制浆废液(中段水)处

表 2 实测 BOD₅ 换算 COD_B 值结果及均值误差分析

序号	COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)		BOD ₅ /(mg·L ⁻¹)		COD _B *	n	绝对误差 $\bar{n} - n$
	进水	出水	进水	出水			
1	1306.20	734.7	387.00	93.3	665.64	0.5096	12.0 × 10 ⁻³
2	1270.30	816.9	381.00	97.0	655.32	0.5159	5.70 × 10 ⁻³
3	1260.30	811.1	389.00	102.0	669.08	0.5309	-9.30 × 10 ⁻³
4	1268.11	794.2	377.00	90.5	648.44	0.5113	10.3 × 10 ⁻³
5	1272.70	755.2	408.00	86.8	701.76	0.5514	-29.8 × 10 ⁻³
6	1248.40	773.2	377.00	78.9	648.44	0.5194	2.20 × 10 ⁻³
7	1250.94	775.4	376.00	82.3	646.72	0.5170	4.60 × 10 ⁻³
8	1233.34	772.2	371.00	90.5	638.12	0.5174	4.20 × 10 ⁻³
平均	126.76	779.1	383.25	90.16	659.19	0.5216	-

注:COD_B* 值由 BOD₅ × 1.72 求得;n 值由 COD_B/COD_{Cr}求得。

理技术的实验研究工作中,不但在实验条件和废水水质一定的情况下,具有一定的实际意义和参考价值,而且该研究结果不仅限于未经净化处理的有机废水水质,对于经过生化处理后的水质虽然 BOD₅ 与 COD_{Cr} 的比值大大降低,但通过比对 COD_{Cr} 与 COD_B 的关系推算出的方程和图表对于快速了解该种废水水质处理程度具有实际参考意义。

参考文献

[1] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法(第四版)

[M]北京.中国环境科学出版社,2002:227-231.

[2] 高玲莉,乔忠学.城市生活污水中 BOD₅ 与 COD_{Cr} 相关性的探讨[J].江苏环境科技,2001,14(4):31-32.
 [3] Benfield L D, Randall C W. Biological press design for wastewater treatment[M]. Prentice-Hall Inc. Englewood Cliffs, 1980:63-75.
 [4] 廖清州,宁艳. BOD₅ 与 COD 的理论相关及其应用[J].广西化工,2000,29(4):48-49.
 [5] 中国科学院数学研究所统计组.常用数理统计方法[M].北京:科学出版社,1974:58-68.

Relationships between COD_B and BOD₅ of sulphurous acid pulping wastewater

ZHANG Wenhao SHANG Hongzhi LIU Xiwen
 (Liaoning Academy of Environmental Sciences, Shenyang 110031)

Abstract: Exposed sulphurous acid pulping wastewater diluted to the air, the chemical oxygen demand (COD_{Cr}) values in different times were determined, and the biodegradable chemical oxygen demand (COD_B) was obtained by data illustration method. COD_B value was transformed with the biological oxygen demand (BOD₅) measured value from same samples and the mean values were analyzed by variance analysis. The results indicated that the average error was 9.26%. That is to say, COD_B value with data illustration method was similar to that of BOD₅ determination method, which was significant to biochemistry treatment of sulphurous acid pulping wastewater.

Key words: Sulphurous acid pulping wastewater; COD_B; BOD₅; Relationship