

WUSHUI CHULI
ZAXIAN JIANCE YIQI
YUANLI YU YINGYONG

污水处理 在线监测仪器 原理与应用

施汉昌 柯细勇 刘辉 编著

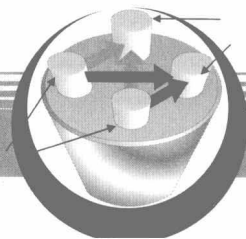
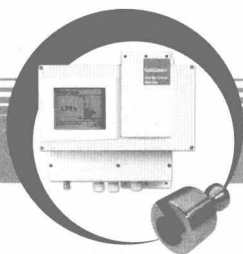


化学工业出版社

WUSHUI CHULI
ZAI XIAN JIAN CE YI QI
YUAN LI YU YING YONG

污水处理 在线监测仪器 原理与应用

施汉昌 柯细勇 刘辉 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

元 90.85 : 付 家

图书在版编目 (CIP) 数据

污水处理在线监测仪器原理与应用/施汉昌, 柯细勇, 刘辉
编著. —北京: 化学工业出版社, 2008. 6

ISBN 978-7-122-02921-8

I. 污… II. ①施…②柯…③刘… III. 污水处理-在线-
监测系统 IV. X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 070055 号

污水处理在线监测仪器原理与应用

施汉昌 柯细勇 刘辉 编著

责任编辑: 宋辉 刘哲
责任校对: 王素芹

文字编辑: 冯国庆
装帧设计: 韩飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印刷: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

装订: 三河市延风装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 12½ 字数 304 千字 2008 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 28.00 元

版权所有 违者必究

前言

随着经济发展,废水的种类和性质日渐复杂,污水处理厂出水的排放标准日趋严格,这些对污水处理厂的运行和控制提出了更高的要求。20世纪80年代后期,国际水协提出了ICA技术的概念,ICA是仪器化(instrumentation)、控制化(control)和自动化(automation)的简称。经过二十多年的发展,国际上仪器化的技术已经成熟,在线水质监测仪器已经应用于污水处理厂的实时监测;控制理论和自动化技术为污水处理厂的运行控制提供了强有力的工具;控制策略研究有了新方法和新工具;数学模型对生物处理过程的表达更加全面和深入细致;集监测、控制与数据采集系统(supervisor, control and data acquisition, SCADA)于一体的过程控制系统在污水处理厂逐步得到应用。ICA技术在国际上的发展和应用保证了污水处理厂处理出水的稳定达标,实现了处理工艺的优化运行,收到了显著的环境效益与经济效益。随着网络技术的发展,数据与信息的传递更加快捷迅速,区域化网络的信息系统与控制管理成为可能,ICA正在向ICN(instrumentation, control and network, ICN)的方向发展。这一切都是ICA技术在污水处理领域取得的巨大进展。

我国城市污水处理厂的快速发展始于20世纪90年代末,短短10年间,上千座大型城市污水处理厂建成并投入运行,有效地削减了城市点源对水环境产生的污染。但是,由于污水水质的多样性和处理系统本身的复杂性,许多城市污水处理厂都面临着保证处理出水的稳定达标和进一步降低运行成本的问题。这一历史环境为ICA技术在中国的发展提供了巨大的空间,可以预计在今后的20年ICA技术将逐步在我国的污水处理领域得到应用并成为研究开发和技术进步的重点。

ICA技术的首要条件是仪器化,即运用监测仪器实现对所需信息的自动采集,而准确及时的信息是实现自动控制的基础。近年随着监测仪器的发展,大量有关水、污水和污泥的化学与物理参数可以连续或准连续地进行监测。已有的传感器和分析仪器可用于总有机碳、化学需氧量、生化需氧量、氮、磷、污泥特性、总悬浮物、浊度、溶解氧、pH、氧化还原电位、温度、电导率、氯、流速和液位等的测定,为监测那些与处理过程控制相关的指标,以及有助于分析物质流(在污水处理厂:进水,出水,剩余污泥,生物气体等)的化学和物理参数提供了技术与装备的支持。

本书讲述了污水处理中常用的在线检测仪器及其基本原理,内容共有6章。第1章测量仪表的基本知识,讲述了测量仪表的构成、测量误差和仪表的品质指标。第2章污水处理在线检测的指标,讲述了有机物综合指标、固体浓度与沉降性、营养物质、溶解氧与呼吸速率等。第3章污水处理在线检测仪器,讲述了温度、流量、pH、氧化还原电位、溶解氧、呼吸速率、COD、BOD、TOC、浊度、悬浮物、污泥界面、氨氮、总氮和总磷的在线监测仪器及其基本原理。第4章数据采集与通讯,讲述了在线检测仪器的数据采集、数字通信和分

布式通信系统。第5章测量仪表的日常维护与管理,讲述了仪器的选型、安装与调试、仪器的校准、误差的修正、仪器仪表故障的分析和仪器仪表的使用与维护。第6章水质在线监测仪器的应用,讲述了污水处理厂水质在线监测仪器的配置以及水质监测仪器在化学除磷、污泥脱水与生化处理系统的优化运行中的应用。

本书可作为大专院校环境工程专业本科生与研究生学习污水处理厂水质监测与工艺运行的技术参考书,也可供从事污水处理的专业技术人员阅读。

由于仪器仪表技术发展迅速,本书又涉及环境工程、自动化仪表和信息通讯等不同学科领域,编写中难免有疏漏之处,敬请读者不吝赐教。本书编写过程中徐丽杰、邱勇、沈童刚等参加了资料收集与翻译工作,还得到 HACH(中国)公司提供的技术资料,谨此致谢。

施汉昌

2008年4月

目 录

第 1 章 测量仪表的基本知识	1
1.1 概述	1
1.2 测量仪表的构成	1
1.3 测量误差和仪表的品质指标	1
1.3.1 测量仪表的误差	1
1.3.2 测量仪表的品质指标	2
1.3.3 污水处理厂通常需要在线测量的工艺参数	4
第 2 章 污水处理在线检测的指标	6
2.1 有机物综合指标 COD、BOD 及 TOC	6
2.1.1 化学需氧量 (COD)	6
2.1.2 生物化学需氧量 (BOD)	7
2.1.3 总有机碳 (TOC)	8
2.1.4 BOD、COD 和 TOD 之间的相关性	8
2.2 固体浓度与沉降性	10
2.2.1 固体悬浮物 (suspended solid)	10
2.2.2 污泥浓度 MLSS(mixed liquid suspended solid)	11
2.2.3 挥发性污泥浓度 MLVSS(mixed liquid volatile suspended solid)	11
2.2.4 污泥沉降比 SV%(sludge volume %)	11
2.2.5 污泥体积指数 SVI(sludge volume index)	12
2.3 氮和磷	12
2.3.1 总氮 TN(total nitrogen)	12
2.3.2 氨氮 (ammonia nitrogen)	12
2.3.3 硝酸盐 (nitrate) 和亚硝酸盐 (nitrite)	13
2.3.4 有机氮 (organic nitrogen)	13
2.3.5 可溶性正磷酸盐 (ortho phosphorus)	14
2.3.6 总磷 TP(total phosphorus)	14
2.4 溶解氧与呼吸速率	14
2.4.1 溶解氧 DO(dissolved oxygen)	14

2.4.2	呼吸速率 OUR(oxygen uptake rate)	16
2.5	其他常用指标	17
2.5.1	pH	17
2.5.2	碱度	17
2.5.3	氧化还原电位 (oxidation reduction potential)	18
2.5.4	有机酸	20
2.5.5	流量、压力与温度	20
第3章 污水处理在线检测仪器		21
3.1	温度的检测	21
3.1.1	温标	22
3.1.2	标定	24
3.1.3	测温方法分类及其特点	24
3.1.4	新型温度传感器及其测温技术	30
3.1.5	光纤测温	31
3.2	流量的检测	32
3.2.1	超声波流量计测量原理	32
3.2.2	电磁流量计	41
3.2.3	涡轮流量计原理及应用	43
3.2.4	明渠流量计	48
3.2.5	转子流量计	51
3.3	pH 值检测	52
3.4	氧化还原电位 (ORP) 检测	59
3.4.1	概述	59
3.4.2	氧化还原电位的电极	61
3.4.3	应用举例	61
3.5	溶解氧检测	62
3.5.1	概述	62
3.5.2	电极法	63
3.5.3	光学检测法	65
3.5.4	溶解氧仪实例	66
3.6	呼吸速率 (OUR) 测定	67
3.6.1	呼吸速率测定的发展	67
3.6.2	呼吸速率测量方法	68
3.6.3	常用于呼吸速率测量的仪器	70
3.6.4	呼吸测量方法的应用	71
3.6.5	研究模型参数	71
3.6.6	工艺优化控制	75
3.6.7	呼吸速率测量仪的改进和局限	76
3.7	COD 在线检测	76

3.7.1	测定原理	77
3.7.2	测定方法和装置	77
3.7.3	COD 检测消解方法的改进	78
3.7.4	COD 测定的发展	79
3.7.5	COD 在线测量中应注意的一些问题	80
3.7.6	COD 在线检测仪	81
3.8	BOD 的在线测量	83
3.8.1	概述	83
3.8.2	测定原理	83
3.8.3	测定方法和仪器	86
3.8.4	HACH 的 BOD Trak 分析仪	88
3.9	TOC 的在线测定	89
3.9.1	TOC 测定方法	89
3.9.2	TOD 自动测量仪	91
3.9.3	TOC 的检测实例	91
3.9.4	干扰物质对 TOC 的影响	92
3.9.5	TOC 的连续测定法	93
3.9.6	TOC 连续测定装置的维护管理	95
3.10	污泥界面的在线测定	95
3.10.1	污泥界面在线监测仪的测量原理	96
3.10.2	实际应用案例	99
3.11	浊度的测定	102
3.11.1	浊度	102
3.11.2	透过光-散射光比较测定法	105
3.11.3	表面散射测定法	106
3.12	悬浮物的测定	112
3.12.1	概述	112
3.12.2	浊度计	112
3.12.3	过滤重量法的 SS 测定装置	112
3.12.4	过滤重量法 SS 测定装置的优缺点	115
3.13	氨氮的测定	115
3.13.1	概述	115
3.13.2	隔膜式氨电极法	116
3.13.3	靛酚法	119
3.13.4	分析装置实例	119
3.14	总氮 (TN) 的测定	124
3.14.1	测定原理	124
3.14.2	仪器构成及技术要求	126
3.15	总磷的测定	127
3.15.1	总磷的测定原理	128

3.15.2	仪器构成及技术要求	129
3.15.3	仪器维护	130

第4章 数据采集与通讯

4.1	概述	131
4.1.1	自动检测技术	131
4.1.2	自动检测系统	131
4.1.3	自动化系统的组成	132
4.2	数据采集系统	132
4.3	数字通信	133
4.3.1	通信媒介	133
4.3.2	数据传输	134
4.4	HART 通信系统	134
4.5	串行接口标准 (RS-232、RS-422 和 RS-485)	135
4.5.1	简介	135
4.5.2	RS-232 串行接口标准	136
4.5.3	RS-422 与 RS-485 串行接口标准	137
4.6	现场总线	139
4.6.1	简介	139
4.6.2	不同的标准	139
4.7	工业以太网	140
4.7.1	以太网简介	140
4.7.2	工业以太网	142
4.8	通讯协议	143
4.8.1	定义	143
4.8.2	MODBus 通讯协议	144
4.8.3	MODBus 功能码简介	145
4.8.4	MODBus 协议的软件实现	149

第5章 测量仪表的日常维护与管理

5.1	概述	152
5.1.1	档案资料管理	152
5.1.2	日常维护、保养及检修	152
5.1.3	仪表设备的防护	153
5.2	仪器的选型、安装与调试	154
5.2.1	仪器仪表的选型	154
5.2.2	在线仪器的安装	155
5.3	仪器的校准	155
5.3.1	pH 计及电极的校准	155

5.3.2	电导仪校准	156
5.3.3	溶解氧仪的校准	156
5.3.4	浊度仪校准	156
5.3.5	BOD 仪校准	156
5.4	误差的修正	157
5.4.1	误差的产生与分类	157
5.4.2	系统误差的数字修正方法	157
5.4.3	用神经网络修正系统误差	160
5.5	仪器仪表故障的分析	161
5.5.1	仪器仪表故障的一般规律	161
5.5.2	故障处理的一般方法	162
5.5.3	流量系统的故障判断	162
5.5.4	电动执行器的故障分析	164
5.6	仪器仪表的使用与维护	166
5.6.1	电导仪的使用与维护	167
5.6.2	pH 计的使用与维护	167
5.6.3	COD 测定仪 (电位滴定法) 的使用与维护	168
5.6.4	TOC 测定仪的使用与维护	170

第6章 水质在线监测仪器的应用

6.1	广州某污水处理厂的在线仪器监测系统	172
6.1.1	进水水质的监测	172
6.1.2	生物处理运行参数的监测	173
6.1.3	出水水质的监测	174
6.2	基于在线监测数据的化学除磷加药量的优化控制	174
6.3	种测量污泥浓度的新型光学传感器及其在污泥处理中的应用	178
6.4	运用在线监测仪器和智能运行软件对运行状况进行诊断与控制	181
6.4.1	在线水质分析仪器在污水处理厂的设置	182
6.4.2	现场数据的采集	183
6.4.3	水质参数采集用于 ASM2D 模型的校正	184
6.4.4	基于在线仪器的实时模拟	185
6.4.5	基于在线仪器的实时诊断	186

参考文献

188

第1章 测量仪表的基本知识

1.1 概述

在污水处理过程中，需要测量的参数是多种多样的，例如污水处理厂的进、出水温度，消化池内温度、压力、液位，进入曝气池内空气流量，污水中的 pH、溶解氧、污泥浓度、电导率、浊度等。对于温度、压力、液位、流量这些物理量，一般称其为热工量。诸如 pH、溶解氧、浊度、污泥浓度、电导率等参数，称为成分量。用于测量热工量的仪表一般称为热工测量仪表；用于测量成分量的仪表一般称为成分分析仪表，在污水处理过程中常常称为水质分析仪表。

测量仪表的种类很多，结构各异，因而分类方法也很多。例如，若按仪表使用的能源和信号分类，可分为气动仪表、电动仪表和液动仪表；若按安装方式分类，可分为架装仪表和盘装仪表；若按所测量的参数分类，则可分为压力测量仪表、液位测量仪表、温度测量仪表、流量测量仪表、成分分析仪表。在本书中将按测量参数的分类方法来分章介绍测量仪表。另外，本章所介绍的都是连续在线测量仪表，化验室仪器仪表在此不作介绍。

1.2 测量仪表的构成

测量仪表品种多、类型复杂、结构各异，但都担负着共同的任務：测量出被测参数的值。所以，它们在构成上就有明显的共性。它们大致由测量（传感器）部分、中间传送部分和显示部分（包括变换成其他信号）构成。各部分之间的关系如图 1-1 所示。

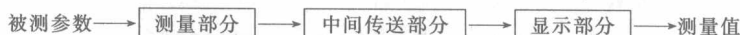


图 1-1 测量仪表的组成示意图

在实际应用中，有的仪表（如弹簧管压力表）把这三部分组装在一起，有的则把这三部分分别制成各自独立的仪表，如热电阻温度计。在这种情况下，人们又习惯于把传感器部分叫做一次仪表，把显示部分叫做二次仪表。

1.3 测量误差和仪表的品质指标

1.3.1 测量仪表的误差

测量的目的是希望能正确地反映客观实际，也就是要测量工艺参数的真实值。但是，无论人们怎样努力，都无法测得真实值，而只能尽量接近真实值。也就是说，测量值与真实值

之间始终存在着一定的差值，这一差值通常称为测量误差。

既然在测量过程中存在着测量误差，那么在使用测量仪表对生产过程中的工艺参数进行测量时，不仅需要知道仪表的指示值，而且还应该知道该测量仪表指示值的准确程度，即所得到的测量值接近真实值的准确程度。

测量误差通常有两种表示法，即绝对表示法和相对表示法。

绝对误差，即测量值与真实值之间的误差。

$$\text{绝对误差} = \text{测量值} - \text{真实值}$$

相对误差，即测量的绝对误差和真实值之比。

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{真实值}}$$

如前所述，任何测量仪表都不能绝对准确地测量被测参数的真实值，只能力求使测量值接近真实值。在实际应用中，往往是利用准确度较高的标准仪表指示值来作为被测参数的真实值，而测量仪表的指示值与标准仪表的指示值之差就是测量误差，该差值越小，说明测量仪表的可靠性越高。

这里应该指出：在污水处理厂的实际应用过程中，对某种仪表准确度的要求应根据工艺操作的实际情况、该参数对整个工艺过程的影响程度和误差允许范围来确定，只有这样才能保证整个处理过程的经济性与合理性。

1.3.2 测量仪表的品质指标

一台仪表的好坏，可用它的品质指标来衡量。常用的几项指标如下。

(1) 准确度（习惯上称精确度）

在测量中，由仪表引起的误差叫做仪表误差，它常用绝对表示法和相对表示法来表示。

绝对误差 = 仪表的指示值 - 标准仪表的指示值（把它当成是真实值）

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{标准仪表的指示值}}$$

评价一台仪表的准确与否，单凭绝对误差和相对误差来判断是不够的。因为每台仪表的测量范围不同，因而，即使是有同一绝对误差也可能有不同的准确度。为了更好地反映仪表的准确度，实际应用中常常采用相对百分误差来表示，其意义如下。

$$\Delta = \frac{a - b}{\text{标尺上限值} - \text{标尺下限值}} \times 100\%$$

式中， Δ 为相对百分误差； a 为被测参数的测量值； b 为被测参数的标准值。

实际上，国家就是利用这种办法来统一规定仪表的准确度等级的，也就是用仪表的相对百分误差的极限值作为准确度等级。

由于习惯上的原因，准确度常称为精确度。因此，准确度等级也常称为精确度等级，简称精确度等级。

(2) 测量仪表的恒定度

测量仪表的恒定度常用变差来表示。它是在外界条件不变的情况下，用同一仪表对某一参数值进行正反行程测量时仪表正反行程指示值之间存在的差值，此差值即为变差，如图 1-2 所示。变差可以用仪表测量同一参数时，正反行程指示值的最大绝对差值与仪表标尺范围之比（%）表示，即

$$\text{变差} = \frac{\text{最大误差的绝对值}}{\text{标尺上限值} - \text{标尺下限值}} \times 100\%$$

必须注意, 仪表的变差不能超过其精确度, 否则应及时进行调整。

(3) 测量仪表的灵敏度

测量仪表的灵敏度用仪表输出的变化量 Δa 与引起此变化的被测参数的变化量之比 Δx 来表示, 即

$$\text{灵敏度} = \frac{\Delta a}{\Delta x}$$

(4) 测量仪表的响应时间

用仪表进行测量时, 可以看到这样一种现象: 当被测参数发生变化时, 仪表指示的被测值总要经过一段时间才能准确地将其表示出来, 这是因为仪表本身存在着一个“响应时间”的缘故。它可分为图 1-3 所示的两种情形。

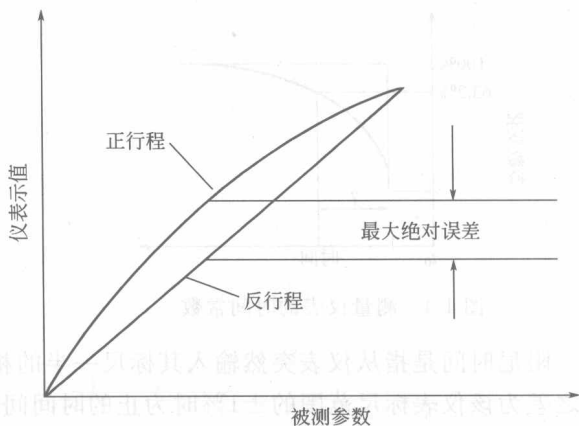


图 1-2 测量仪表的变差

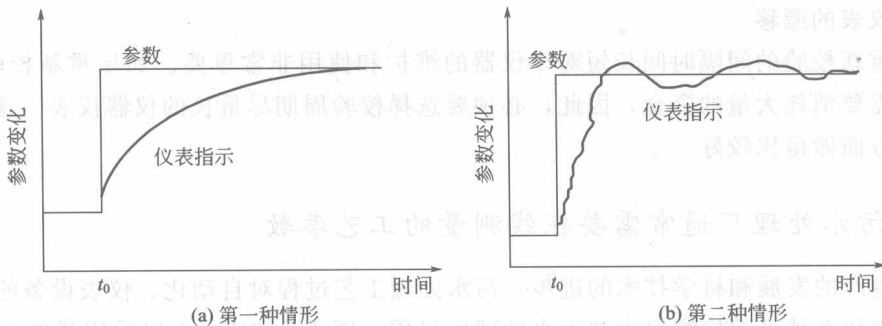


图 1-3 仪表的响应时间（动态特性）

第一种情况如图 1-3(a) 所示。当参数在 t_0 时刻突然发生变化后, 仪表不能立刻指示出被测参数, 而是慢慢增加, 经过足够长的一段时间后, 才指示出参数的准确值, 如用热电阻测温时就是这种情形。

第二种情形如图 1-3(b) 所示。当参数在 t_0 时刻突然发生变化后, 仪表指示值迅速改变, 但需要经过几次摆动后, 才能指示出参数的准确值, 如用电流表测量电流时即可见到这种情形。

一台仪表能不能尽快地反应被测参数的变化, 也是很重要的品质指标, 常常把它叫做仪表的动态特性。

仪表反应时间的长短, 反映了仪表的动态特性的好坏。为了衡量仪表的动态性能, 对于上述两种不同情况, 采用了不同的表示方法, 第一种情形用时间常数来衡量, 第二种情形用阻尼时间来衡量。

所谓时间常数, 就是指参数值作阶跃变化后仪表指示值达到参数变化值 63.2% 时所需的时间, 如图 1-4 所示。

仪表指示不能立即反应客观实际变化的上述情况, 通常叫做仪表的滞后现象。不难理解, 时间常数小的仪表滞后就小, 也就是响应时间短; 反之, 时间常数大的仪表滞后就大, 仪表的响应时间长。

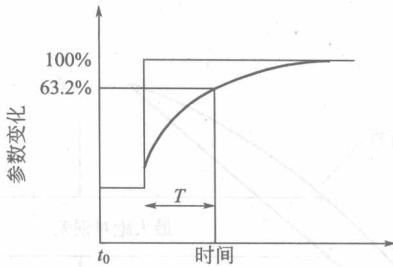


图 1-4 测量仪表的时间常数

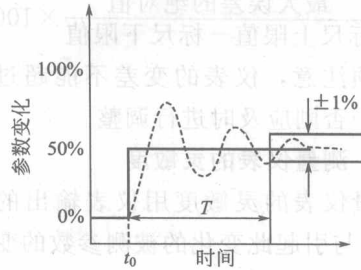


图 1-5 测量仪表的阻尼时间

阻尼时间是指从仪表突然输入其标尺一半的相应参数值时开始，到仪表指示值与输入参数之差为该仪表标尺范围的 $\pm 1\%$ 为止的时间间隔，如图 1-5 所示。

(5) 仪表的测量范围

测量范围指的是仪表输出信号的最小值和最大值，例如，某温度仪表的最小测量值是 500°C ，最高测量值是 1000°C 。仪表的测量范围取决于实际工业过程中参数的变化范围、仪表对由于干扰引起的偏差的敏感程度以及所需要的测量精度。有时还需要在同一位置布置平行的两个仪表。

(6) 仪表的漂移

仪表重新校验的间隔时间长短对于仪器的维护和使用非常重要。如果重新校验太频繁，因为校验需要消耗大量的资金，因此，必须要选择校验周期尽量长的仪器仪表。现代电子传感器在这方面做得比较好。

1.3.3 污水处理厂通常需要在线测量的工艺参数

随着生产的发展和科学技术的进步，污水处理工艺过程对自动化、仪表设备的要求也越来越高，故越来越多的检测仪表被污水处理厂采用。图 1-6 和表 1-1 以采用活性污泥法工艺

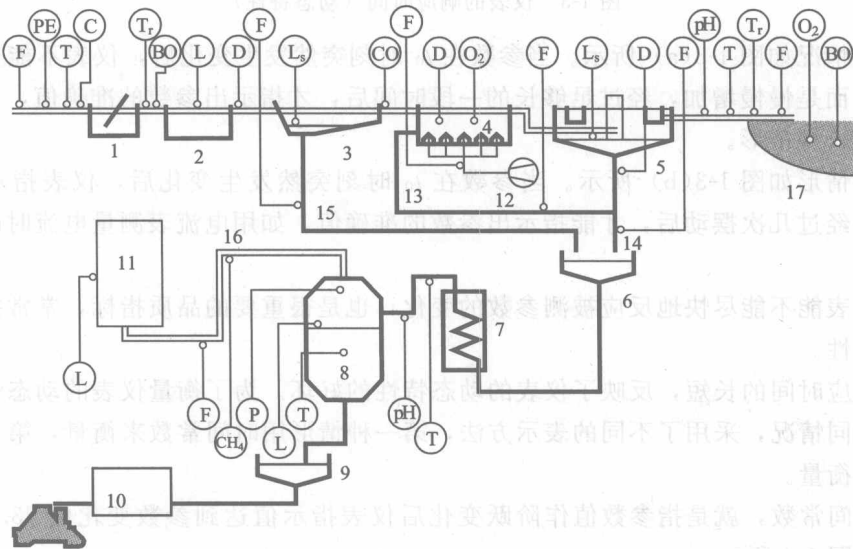


图 1-6 城市污水处理厂常用测量仪表

- 1—格栅；2—沉砂池；3—初沉池；4—曝气池；5—二沉池；6—浓缩池；7—预加热；8—消化池；9—集泥池；
10—脱水机；11—沼气柜；12—鼓风机；13—回流污泥；14—剩余污泥；15—生污泥；16—沼气；
17—排放河道；F—流量；pH—酸碱度；C—电导率；T—温度；L—液位；Tr—浊度；D—污泥
浓度；BO—BOD；CO—COD；L_s—污泥液位；O₂—溶解氧；P—压力；CH₄—甲烷浓度

的城市污水处理厂为例，列出通常需要检测的工艺参数和在线测量仪表。

表 1-1 城市污水处理厂常用检测仪表

工艺参数	测量介质	测量部位	常用仪表
流量	污水	进、出水管道	电磁流量计、超声波流量计
	污泥	明渠	超声波明渠流量计
		回流污泥管道	电磁流量计
		回流污泥管道	超声波明渠流量计
剩余污泥管道		电磁流量计	
消化污泥管道	电磁流量计		
沼气	消化池沼气管路	孔板流量计、涡街流量计、质量流量计等(所有仪表要求防爆)	
空气	曝气池空气管路	孔板流量计、涡街流量计、质量流量计、均速管流量计	
温度	污水	进、出水	Pt100 热电阻
	污泥	消化池 污泥热交换器	Pt100 热电阻 Pt100 热电阻
压力	污水	泵站进出口管路	弹簧管式压力表、压力变送器
	污泥	泵站进出口管路	弹簧管式压力表、压力变送器
	空气	曝气管道鼓风机出口	压力变送器
液位	污水	消化池	压力变送器(所有仪表要求防爆)
		沼气管	压力变送器(所有仪表要求防爆)
液位	污水	进水泵站集水池 格栅前、后液位差	超声波液位计 超声波液位计
	污泥	消化池 浓缩池	超声波液位计、差压变送器、沉入式压力变送器 (所有仪表要求防爆) 超声波液位计
pH	污水	进、出水管路或渠道	pH 仪
电导率	污水	进、出水管路或渠道	电导仪
浊度	污水	进、出水管路或渠道	浊度仪
污泥浓度	污泥	曝气池、二沉池、回流污泥管路	污泥浓度仪
溶解氧	污水	曝气池、二沉池	溶解氧测定仪
污泥界面	污水、污泥	二沉池	污泥界面计
COD	污水	进/出水	COD 在线测量仪
BOD	污水	进/出水	BOD 在线测量仪
沼气成分	消化沼气	消化池沼气管路	CH ₄ 检测仪(所有仪表要求防爆)
氯	污水	接触池出水	余氯测量仪

第2章 污水处理在线检测的指标

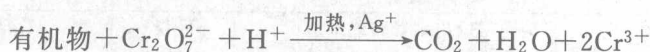
2.1 有机物综合指标 COD、BOD 及 TOC

2.1.1 化学需氧量 (COD)

COD 是环境水质标准及污水、废水排放标准的控制项目之一。一般是在恒定条件下,从化合物的氧化能力及氧化速度,间接求得水中污染物质的含量,即根据耗去的化合物的量,求得其化学需氧量——COD。

测量 COD 所使用的化合物为氧化能力强、氧化速度高的物质,通常选高锰酸钾或重铬酸钾。利用这种氧化反应的试验方法,需要一定的氧化条件,如对试样的容量,所用的化合物的种类和数量,加热的方法、温度、时间、容器形状,进行氧化的液体特性和反应终点的确定,数据的表示方法等,均有所规定。

COD 的具体测量过程如下:在烧瓶中放置一定体积的水样,投加一定量的重铬酸钾溶液、硫酸、硫酸银。混合液加热回流 2h。酸性条件下大多数有机物被氧化。



混合液冷却后(蒸馏瓶上浓缩液已经被洗下来了)用去离子水稀释,然后用标准硫酸亚铁铵滴定,用亚铁灵作指示剂。亚铁离子与重铬酸盐离子反应,滴定终点是溶液的颜色由蓝绿色变成红棕色。



在测量样品 COD 的同时,以蒸馏水做全程空白实验。空白实验的目的是消除药剂中额外有机污染物产生的误差。按下式计算 COD。

$$\text{COD} = \frac{t_{\text{空白}} - t_{\text{样品}}}{V_{\text{样品}}} \times \text{硫酸亚铁铵的浓度} \times 8000$$

式中, $t_{\text{空白}}$ 、 $t_{\text{样品}}$ 为滴定液体积, mL; $V_{\text{样品}}$ 为样品体积, mL; 8000 为系数, $\frac{1}{4}\text{O}_2$ 的摩尔质量以 mg/L 为单位的换算值。

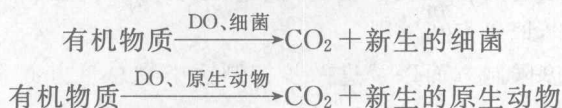
在上述氧化反应速度的各种特定条件下,按照(GB 11914—89)法规定, COD 的测定方法是采用重铬酸钾法。然而,存在于水中的全部污染物质,其氧化情况是不同的。因此,由于被氧化物质的种类和数量的不同,使重铬酸钾法的采用受到限制。对于 COD 的测定,国内外的研究人员提出了多种方法,目前在环境水的检测中,已采用其中一些合理的成果。GB 法是手工操作,相当复杂,容易产生人为的误差。为了统一氧化操作的各种条件,利用氧化反应速度进行手工操作的试验方法,非常需要自动化仪器。COD 的自动测定方法,根据可氧化性化合物的种类而有所不同。当前的发展趋势是以重铬酸钾法为主。

2.1.2 生物化学需氧量 (BOD)

BOD 也是环境水质标准和污水、废水排放标准中的控制项目,是非常重要的有机性水质污染指标之一。BOD 的一般定义是指在 20℃ 条件下微生物在好氧条件下氧化废水中有机污染物所消耗的氧的量。用于环境标准和污废水排放标准的 BOD 测定法,在 (GB 7488—87) 中规定为下述内容:稀释过的试样,注入遮光的培养瓶或水槽;保持 (20±1)℃,静置 5 天,测定由于水中好气性微生物利用检测试样中的有机物在增殖或呼吸作用中所消耗的溶解氧,从而求得其 BOD 值。

根据有关 BOD 测定的综合论述,用上述方法所测得的 BOD,首先被英国作为污染指标。其后,约在 83 年的时间内,经美国和英国的多次改进,规定出培养温度 20℃,静置 5 天的方法。然而,这是一种以好气性微生物和水中有机物之间的反应为中心,并以有关微生物的反应速度理论为原理的测定方法;若水中有机物性质特殊,则很容易产生各种问题。在 GB 法的注释中做过这样的说明:将好气性微生物接种后,在有机性污染物质中进行适当的驯化和培养,并按照规定取其约占 5 天需氧量 40%~70% 的稀释试样,再推算 BOD 值。关于上述接种方式的好气性微生物的数量和种类,没有从化学的定量角度进行研究;但根据多次研究及实用性的试验成果,该方法仍然作为实际可行的方法被应用。

BOD 的具体测定法是将废水经稀释存储在 BOD 瓶中,稀释水包括磷酸盐缓冲液 (pH=7.2)、硫酸锰、氯化钙、三氯化铁,并且溶解氧是饱和的。如果水样中的微生物的量不足就要接种微生物来氧化水中的有机污染物。测定 BOD 过程中所发生的生化反应如下。



废水中含有有机物质(微生物的食物),稀释水提供溶解氧。首先细菌利用溶解氧将有机物质降解,代谢产生 CO₂、H₂O,并生成新细胞。其次,原生动物利用溶解氧吞噬细菌。BOD 瓶中水样 DO 浓度降低的多少与有机物质的含量多少相关。20℃ 时, BOD 标准培养时间一般是 5 天 (BOD₅),也有一些国家是 7 天 (BOD₇)。

BOD 测量时间过长不利于运行管理使用,而且 BOD 是一个依赖于时间的变量,是时间的函数。

$$\text{BOD}(t) = S_0(0) - S_0(t)$$

式中, S₀(0) 和 S₀(t) 分别是时间为 0 和时间为 t 时的溶解氧浓度。BOD 为一阶反应,如下所示。

$$\text{BOD}(t) = \text{BOD}_{\text{inf}}(1 - e^{-at})$$

实际上 BOD₅ 只是最终碳化需氧量 BOD_{inf} 的一部分,对城市污水而言,其仅为最终碳化需氧量的 2/3。

在测量 BOD 过程中硝化细菌也会消耗一部分溶解氧, nitrosomonas (硝化细菌的一种) 将氨氮氧化为亚硝酸氮,然后 nitrobacter (硝化细菌的一种) 将其进一步氧化为硝酸氮(见 4.1)。由于硝化细菌比碳氧化细菌生长速度慢很多,因此,硝化需氧量只在 5 天或 7 天之后才会出现。抵制硝化反应的主要方法是在稀释水中投加 2-氯-6-(三氯甲基)吡啶。

BOD 不是很精确的测量方法,其重现性很差。真实污水实验的标准偏差一般在 10%~20%。

在这种测定方法中,试样配制是其主要的操作内容。在一定条件下的微生物反应中,实