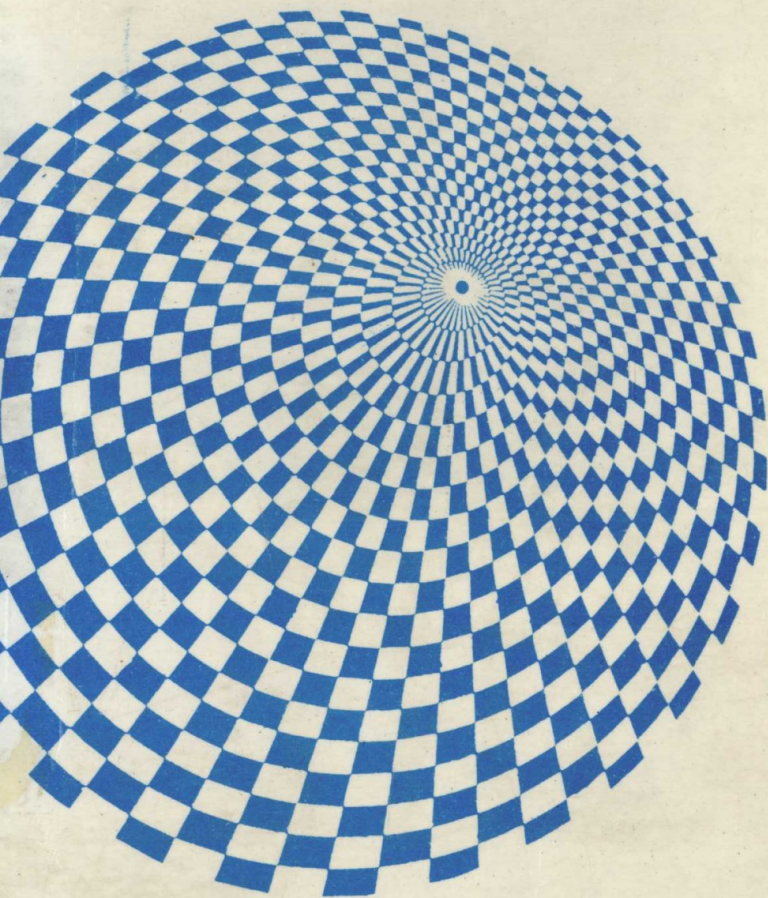


生化需氧量与 化学需氧量

韩相奎 曲善慈 编著
吉林科学技术出版社



SHENGHUA XUYANGLIANG YU HUAXUE XUYANGLIANG

生化需氧量与化学需氧量

韩相奎 曲善慈 编著

吉林科学技术出版社

生化需氧量与化学需氧量

韩相奎 曲善慈 编著

责任编辑:董 聘

封面设计:史殿生

出版
发行

吉林科学技术出版社 787—1092 毫米 32 开本

9 印张

197,000 字

1991 年 12 月第 1 版 1991 年 12 月第 1 次印刷

印数:1-2000 册 定价:5.20 元

印刷 吉林工业大学印刷厂

ISBN 7-5384-0897-5/TB—4

内 容 提 要

本书主要介绍了 BOD 动力学、BOD 及 COD 的测定方法以及与 BOD、COD 相关的废水可生化性评价方面的一些基本内容、最新研究成果和发展趋势。在介绍过程中,注意了 BOD 测定技术与废水好氧生物处理工艺、水体自净原理的联系。本书对废水生物处理方面的内容进行了简单介绍。

本书可供从事环境保护、给水排水、污水处理等专业的研究人员、技术人员及大专院校师生参考。

前 言

BOD 和 COD 是两个重要的水质指标,在水处理及水质监测过程中几乎总会用到。BOD 和 COD 测定方法的提出已近百年,其间有关 BOD 和 COD 的研究几乎从未间断过。尽管近年来精密的 TOD 和 TOC 测定仪已经问世,但若干年内 BOD 和 COD 仍会被延用,在我国尤其如此。

BOD 和 COD 之间、BOD 过程与微生物增殖过程之间、BOD 测定方法与污水生物处理工艺和水体自净过程之间既有联系,又有区别,本书力求在上述方面勾勒清楚。本书对 COD 的测定原理和方法,包括对高锰酸盐指数的测定原理和方法进行了较为详细的介绍。废水可生化性评价是 BOD 和 COD 应用的一个方面,耗氧速度与 BOD 的联系密切,故本书也将这部分内容一并加以介绍。在有关 BOD 动力学的介绍过程中,本书主要介绍了一级反应动力学,对二级反应动力学和自催化模式进行了简单介绍。

本书将化学、水处理及微生物的知识融汇贯通,由浅入深地全面介绍了 BOD、COD 及与其相关的废水可生化性评价等内容,使 BOD、COD 这一交叉学科的内容可全面深入地从事化学、水处理及微生物等专业的科技人员所掌握。

本书还注意介绍了一些有应用价值或前景的最新科研成果,并将所收集到的基础研究数据一并附上,以提高本书的参考价值。

本书含有作者近年来一部分科研成果,主要内容包括: BOD 与 COD 的测定方法研究; BOD 测定结果的一些影响因素研究; 废水的可生化性评价方法研究和废水的好氧生物处

理研究等方面。

目前国内尚无此内容的专门著述,本书的成书过程是一次探索,加之作者水平有限,故错讹之处难免,恳望读者批评指正。

作者

1991 年 8 月

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 污水的水质指标	(1)
第二节 有机污染指标间的相互关系	(8)
第三节 有机污染物	(13)
第四节 耗氧有机污染物的水体自净	(20)
第二章 微生物与污水生物处理	(26)
第一节 微生物的营养	(26)
第二节 微生物的酶	(30)
第三节 微生物的代谢	(36)
第四节 污水的生物处理	(37)
第五节 BOD 测定过程中的微生物变化	(49)
第三章 BOD 反应动力学	(53)
第一节 一级反应动力学	(53)
第二节 二级反应	(72)
第三节 自催化动力学模型	(76)
第四章 BOD 测定方法	(78)
第一节 稀释法	(78)
第二节 差压法	(121)
第三节 库仑计法	(133)
第四节 BOD 快速监测器法	(141)
第五节 微生物传感器法	(145)
第五章 化学需氧量	(155)
第一节 重铬酸钾法	(155)
第二节 重铬酸钾法存在问题讨论	(178)
第三节 无汞盐 COD 测定法	(186)

第四节	COD 分析废液中的银汞回收	(193)
第五节	高锰酸钾法	(201)
第六节	可生物降解 COD 的测定	(209)
第六章	废水可生化性评价	(213)
第一节	可生物降解性与可生物处理性概念	(213)
第二节	有机物的好氧降解	(214)
第三节	各种有机物在活性污泥系统中的去除	(230)
第四节	提高可生化性的途径	(235)
第五节	生物处理极限允许浓度	(237)
第六节	可生化性评价方法	(239)

第一章 绪论

第一节 污水的水质指标

污水通常指生活污水和工业废水。

生活污水是由居民的生活活动所产生的,其污染物主要为生活废料和人的排泄物,污水的数量、成份和污染物浓度与居民的生活习惯、用水量有关。

生活污水一般并不含有有毒物质,但它具有适于微生物繁殖的条件,含有大量细菌和病原菌,其危害性不可小视。

工业废水是在工业生产过程中用过、为工业废料所污染、在质量上已不再符合生产工艺要求,而必须从生产系统中排除的水。

工业废水习惯上又分为清、浊两类,前者污染较轻,一般不需处理,后者污染严重,是处理的对象。

由于工业类型繁多,生产工艺有别,故工业废水的特征是水质差别悬殊,水质成分复杂,污染程度不一,弄清水质,是选择有效处理方法的前提。

在研究污水处理方法和确定运行参数时,首先要全面掌握污水的物理、化学和生物学特性。为此,必须对污水指标进行全面的分析检验。污水的水质污染指标通常包括固体物质、

生化需氧量(BOD)、化学需氧量(COD)、总有机碳(TOC)和总需氧量(TOD)、有毒物质、酸度和碱度等,兹分述如下。

一、固体物质

生活污水和绝大多数工业废水都为固体物质所污染。固体物质的组成包括有机物质(又称挥发性固体)和无机物质(又称固定性固体)。固体物质又可分为悬浮性固体和溶解性固体两类,二者在组成上又都包括着挥发性和固定性两种,而固体物质总量则称为总固体。

污水中的悬浮固体包括浮于水面的漂浮物质,悬浮于水中的悬浮物质和沉于底部的可沉物质。

冲渣、清砂、选矿、湿法粉碎、喷淋除尘等操作使废水中多含有无机悬浮固体;食品、化工、造纸等废水中多含有有机悬浮固体。

悬浮固体可通过过滤,用重量法来测定。通常,当滤器截留的悬浮固体物质重量不致太小时,截留胶体物质所造成的干扰可小至不计。

挥发性悬浮固体可通过高温灼烧悬浮固体,用重量法来测定,其量为悬浮固体与灼烧残留物之差。

二、生化需氧量(BOD)

生化需氧量是生物化学需氧量的简称,通常简写为 BOD (biochemical oxygen demand)。

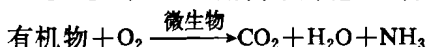
生化需氧量系指在温度、时间都一定的条件下,微生物在分解、氧化可生物降解有机物的过程中,所消耗的游离氧量,其单位为 mg/l 或 kg/m^3 。

废水中有三类物质需氧:①可用作好氧微生物食料的含碳有机物;②可为亚硝酸菌、硝酸菌利用的氨、有机氮和亚硝酸盐;③可被溶解氧氧化的无机还原性物质,如 Fe^{2+} 、 SO_3^{2-} 和

S²⁻等。

BOD 的检验实际上是一项生物测定方法,应该在尽可能类似天然条件下,藉驯化微生物种群去有效降解有机物,此时得到的 BOD 结果才有实际意义。

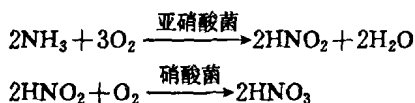
有机物生物降解的过程可分为两个阶段。在第一阶段,有机物在好氧微生物的作用下被降解,经一系列中间产物后,转化为 CO₂、H₂O 和 NH₃,用简单的化学式表示为:



第一阶段的生化需氧量是含碳物质的生化需氧量,也称完全或总生化需氧量,常以 BOD_u 或 L_o 表示,在这一阶段,主要是不含氮有机物的氧化,但也包括含氮有机物的氨化以及氨化后所生成的不含氮有机物的继续氧化。

生化需氧量的反应速度依赖于微生物的种类、数目以及培养温度,与大多数可用于定量测定的化学反应相比,其速度是很慢的。所以,测定生化需氧量时要保持一定的温度,同时也需要规定一定的时间,通常是在 20℃ 下培养 5d,测定溶解氧的消耗量,用 BOD₅ 表示。培养温度用 20℃ 是因为这个温度比较接近温带地区夏季河水的最高平均温度。在 20℃ 下,一般有机物全部分解需时百日以上,意即欲求 BOD_u 需时 100d,这实际上是不可能的。实际观察表明,在 20d 以后第一阶段生化反应已进行得非常缓慢,故以 20℃、20d 的生化需氧量 (BOD₂₀) 近似作为第一阶段或完全生化需氧量已足够精确。但 20d 似嫌过长,故以 BOD₅ 作为衡量污染水有机物浓度的指标。

第二阶段为硝化阶段。在这一阶段,亚硝酸菌将氨转化为亚硝酸,继之,硝酸菌又将亚硝酸转化为硝酸,用简单的化学式表示如下:



硝化过程常伴有 PH 值的降低,但由于稀释水的缓冲作用一般难于察觉出来。

硝化过程需要的氧量称为硝化需氧量或第二阶段生化需氧量,以 NOD 或 L_N 表示。由于氨是无机物质,所以作为有机物污染指标可只用第一阶段生化需氧量而不包括第二阶段生化需氧量。

三、化学需氧量(COD)

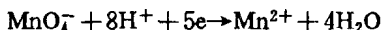
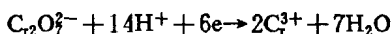
COD (chemical oxygen demand)是指在一定条件下,用强氧化剂氧化污水污染物时所消耗的氧化剂的量,以氧的 mg/l 表示。它是量度废水中还原性物质的重要指标。无论是无机物还是有机物,凡是能被强氧化剂氧化的物质都包括在 COD 之内。

COD 的测定,根据所用氧化剂的不同,分为重铬酸钾法和高锰酸钾法。分别记以 COD_α (或 COD) 和 COD_Mn (酸性),碱性高锰酸钾法则记以 COD_OH 。高锰酸钾 COD 也称高锰酸钾耗氧量或高锰酸盐指数。

在我国,废水测定主要用重铬酸钾法,高锰酸钾法多用于轻度污染水的测定,如地下水,海水等,有时也用于估计 BOD_5 的稀释倍数。日本则普遍采用高锰酸钾法。

与 BOD_5 相比,COD 测定时间短,而且不受水质限制,氧化率高,能较好地反映出废水的污染程度,但不能象 BOD_5 那样,具有直接的卫生学意义。

重铬酸钾法和酸性高锰酸钾法的氧化反应分别按下列反应式进行:



就上述反应而言,重铬酸钾比高锰酸钾的标准电极电位还低,但是与高锰酸钾法比较,重铬酸钾氧化体系不仅酸性强,而且氧化剂的浓度也很高,因而,重铬酸钾体系对有机物的氧化能力明显高于高锰酸钾体系,碱性高锰酸钾体系的氧化能力相对更弱。故 COD_α 总是大于 COD_{Mn} ,而 COD_{Mn} 一般又大于 COD_{OH} 。

重铬酸钾体系的氧化能力较强,对大多数有机化合物来说,其氧化程度可达其理论值的 95~100%。挥发性的直链脂肪族化合物氧化不明显,这与挥发性有机物存在于蒸汽相有关,用 Ag^+ 催化时,直链脂肪族化合物能比较有效地氧化。苯、甲苯等一些芳香族化合物的氧化率相对低些,吡啶则难于氧化。

四、总有机碳(TOC)和总需氧量(TOD)

在表示污水中有机物含量方面,有时也使用总有机碳(TOC)、总需氧量(TOD)及理论需氧量(THOD)等三项指标。THOD 值是计算值,而不是测定值,在计算其它耗氧指标的氧化率时经常用到。而 TOC 和 TOD 值则是测定值。由于 TOC 和 TOD 测定装置相对昂贵,故在我国的应用并不多见。

1. 总有机碳

TOC(total organic carbon)的测定是基于有机物中的碳可被氧化为二氧化碳,测得二氧化碳的量之后,便可得有机碳的含量。

总有机碳测定分为湿式氧化法和碳分析仪法。

湿式氧化法是一种人工操作法。在重铬酸钾、浓硫酸、碘酸钾和磷酸体系中氧化试样,使氧化产物 CO_2 通过装有 KOH

的管子,以吸收 CO_2 ,用重量法测定吸收管实验前后的重量,则可测得 TOC。

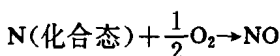
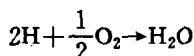
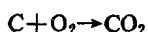
TOC 分析仪的工作原理是将有机物燃烧成 CO_2 和 H_2O ,然后将燃烧气体通过一个对 CO_2 敏感的红外线分析器,对 CO_2 进行定量测定来完成的。

TOC 分析仪法属微量注射分析,要做空白实验,以扣除无机碳和溶解 CO_2 的干扰。

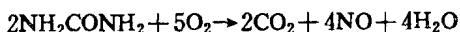
2. 总需氧量

TOD (total oxygen demand) 作为水质指标为时不久。废水样在燃烧室内完全催化燃烧所耗的氧量即为总耗氧量。

在燃烧过程中,有下列反应发生:



硫化物被氧化成 SO_2 与 SO_3 成固定比值的稳态化合物。氮分子一般用作载气,在燃烧过程中不发生反应。以尿素为例,其燃烧反应如下:



TOD 测定法对有机物的氧化比较彻底,但能被氧化的无机物的耗氧量也包括在 TOD 中。

TOD 测定法也是一种微量注射法,该法通过将水样注入到一个装有催化剂并保持 900°C 的燃烧管内,同时导入含一定氧浓度的载气,使水样立即气化燃烧,其中所含元素因燃烧而生成稳态产物。燃烧使载气中氧的浓度降低,累积所耗氧量即为 TOD 值。一般仪器测定值为理论计算值的 98~103%,可见其氧化率高于 COD 测定法,且不存在吡啶等氧化率低的

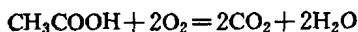
问题。TOD 的测定速度快,试样用量小,自动化程度高。

3. 理论需氧量

THOD(theoretical oxygen demand)是完全氧化某已知化合物所需氧的化学计算量,一般以每升溶液需氧的毫克数来表示,或以每克有机物需氧的毫克数来表示,理论需氧量是一个计算值。

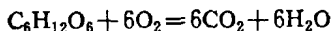
因为难于甚至没有必要对水样进行完全的化学分析,所以对废水样来说,THOD 没什么实际意义。但在评价某些需氧指标(如 BOD 和 COD)测定方法的效能时,常以 THOD 为参照,以 THOD 为参照所得出的结论具有充分的合理性。

THOD 值的计算要依据化学方程式,例如:



60.03 64

每克乙酸的 THOD 为 1066mg 氧。



180 192

每克葡萄糖的 THOD 为 1067mg 氧。

五、有毒物质

有毒物质是指其达到一定浓度后,能够危害人体健康、危害水生生物或影响污水生物处理的一类污染物。

对人体健康危害较大的物质有:氰化物、甲基汞、砷化物、镉、铅、六价铬等。

酚、醛是稍次于上述的有毒物质,其浓度超过一定限度后,也会对人体健康和水中鱼类造成危害。

多氯联苯和有机磷等进入人体后会引引起慢性中毒。

六、酸度和碱度

酸度和碱度也是污水的重要污染指标。

污水的酸碱性,一般用 PH 值来表示。

生活污水一般是中性或弱碱性,而工业废水则不然,其中不少是强酸性或强碱性。

具有酸碱性的废水虽然对人类健康不会造成直接的严重危害,但其达到一定的浓度以后,对人、畜特别是水生生物也会造成危害。

酸性污水对排水管道和污水处理设施有腐蚀作用。

第二节 有机污染指标间的相互关系

本书将 COD、BOD、TOD、THOD 和 TOC 等统称为有机污染指标。

前以叙及,由于不可能对水样进行彻底的全分析,所以,对于实际污水来说,THOD 没有多大实际意义。

就同一污水或有机化合物而言,由于 TOD 测定中燃烧反应氧化得更彻底些,所以 COD 一般小于或等于 TOD。对于不同物质,COD/TOD 的比值变化很大,例如吡啶为 2%,甲苯为 45%,甲醇为 100%。这是因为在 TOD 测定中,吡啶和甲醇氧化率均很高,而在 COD 的测定中,甲醇氧化率很高,而吡啶则难于氧化。

一般情况下,BOD₅ 小于 COD。但由于在 COD 测定中,有些物质的氧化率不高,致使有些物质的 BOD₅ 大于 COD,如表 1—1 中的苯胺,白氨酸、尿素、乙酰胺和乙二胺就是如此。

一些化学物质的 TOD、COD、BOD 值

表 1—1

物质名称	TOD (mg/g)	COD (mg/g)	BOD(mg/g)				BOD _u /TOD (%)	BOD ₅ /BOD ₂₀ (%)
			測定天数					
			2	5	20	40		
甘氨酸	1492	640	450	543	1260	1257	84.5	43.1
白氨酸	2325	1830	890	1180	2010	2060	88.8	58.7
脲 素	2133	0	10	235	310	2136	100	76
苦味酸	1283	—	0	0	0	0	0	0
乙 醛	1816	1817	556	664	1068	1068	58.8	62.2
苯 胺	3092	2410	1350	1693	2387	2533	81.9	70.9
乙酰胺	2167	1085	350	625	1335	1870	86.3	46.7
乙酰醋酸酯	1721	1721	476	880	1020	1156	67.1	86.2
丙烯醛	1997	1981	0	430	430	520	26	100
氯乙醇	993	—	56	100	200	480	48.5	50
乙二胺	2662	1330	206	233	1013	2110	79.2	23
亚甲基溴	108	0	0	0	0	—	—	—
巴豆醛	2282	2285	390	800	2120	2080	91.2	37.9
乙 醚	2590	2590	47	147	473	500	19.3	31.3
邻氨基酚	2493	1905	375	375	1415	1450	58.1	26.5
间氨基酚	2493	1905	0	0	0	0	—	—
对氨基酚	2493	1905	455	500	630	670	26.8	79.4

对纯有机化合物来说, BOD 值、BOD_u 值以及 BOD 与 NOD 之和总小于 TOD, 这由两方面原因决定。一是在 BOD 测定中所产生的微生物残骸不能在 BOD 测定条件下为其它微生物所分解; 二是因为 TOD 测定中有机物的氧化比较彻底。对于污水来说, 由于存在着难于为微生物所分解的物质, 所以更是如此。

TOD 应小于或等于 THOD, TOD 大于 THOD 的情况是由