

某化工废水五日生化需氧量实验

韩化轩¹, 邬军¹, 倪进娟², 胡淑恒^{1*}

(1. 合肥工业大学资源与环境工程学院, 合肥 230009; 2. 合肥茂腾环保科技有限公司, 合肥 230000)

摘要: 采用水质指标评价法测定某化工厂废水的可生化性, 其中 COD_{Cr} 测定采用在线监测, BOD_5 测定采用稀释接种法。通过各构筑物的水样实验, 得出结论: 稀释接种法适用于该化工废水 BOD_5 的测定, 可用水质指标法判定该废水的可生化性; 采样及测定过程中产生的气泡对 BOD_5 的测定结果有影响, 需对待测水样中的气泡进行处理后才能有效保证实验结果的准确性, 否则会使 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 偏大; 当待测水样初始溶解氧浓度较低时, 需要进行曝气处理, 否则会使 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 偏小, 且最佳曝气时间为 15 min。

关键词: 水质指标评价法; 稀释接种法; 化工废水; 溶解氧; 曝气; BOD_5

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2017)03-0478-04

Exploration of biochemical oxygen demand of the five-day chemical wastewater

HAN Huaxuan¹, WU Jun¹, NI Jinjuan², HU Shuheng¹

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009;

2. Hefei Maoteng Environmental Protection Technology Co. Ltd., Hefei 230000)

Abstract: A water quality index evaluation method was used to detect the biodegradability of chemical wastewater. The COD_{Cr} of the water was measured by on-line monitoring and the BOD_5 was determined using the dilution and seeding method. As displayed in the experimental data, bubbles had significant impacts on the measured results in the process of the sampling and determination, which were need to be removed in order to ensure the accuracy; otherwise the value of $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ would become large. Moreover, aeration was needed if the initial dissolved oxygen in the wastewater was low, and the optimum aeration time was 15 minutes.

Key words: water quality indexes and evaluation method; dilution and seeding; chemical wastewater; dissolved oxygen; aeration; BOD_5

某化工企业位于合肥市化工园区内, 该企业主要致力于电子类化学品废弃物的资源回收利用, 减小环境负荷, 最大程度地提高资源的价值。由于电子产品种类繁多, 生产工序各不相同, 因而资源化回收后产生的废水成分也比较复杂^[1]。为了探究企业生产废水的可生化性, 采用水质指标法, 即 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 的值, 判断该企业的生产废水能否进入污水站的生化系统进行处理^[2]。当 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}} \geq 0.3$ 时, 即表明废水的生化性良好, 可以通过生物法进行处理; $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}} < 0.3$ 即表明废水的生化性较差, 若直接用生物法进行处理则不会取得较好的效果。水质指标法判断废水的可生化性具有技术成熟、

操作简单及可操作性强等特点, 废水 COD_{Cr} 值可以通过仪器在线监测直接测得, 因而只需检测废水中的 BOD_5 值, 即可得到 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 值。

五日生化需氧量 (BOD_5) 是指待测水样充满溶解氧瓶在 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ 暗处培养 $5 \text{ d} \pm 4 \text{ h}$, 分别测定待测水样培养前后的溶解氧值, 由培养前后溶解氧的差值, 得到待测水样的 BOD_5 值^[3-5]。目前, 关于测定一般生活污水 BOD_5 的报道较多, 而关于测定化工污水的报道较少, 且对于 BOD_5 测定过程中的影响因素, 如气泡、曝气时间等没有实际的实验数据, 大部分只是给出综述性建议^[6-10]。本研究基于实验, 详细给出影响测定结果的具体情况以及在今

收稿日期: 2016-09-07

基金项目: 合肥市经信委企业技术改造对标诊断项目 (项目号 DBZD-2015002) 资助。

作者简介: 韩化轩, 硕士研究生。E-mail: hhxjob78@163.com

* 通信作者: 胡淑恒, 博士, 副教授。E-mail: shuheng.hu@163.com

后 BOD₅ 的测定中如何减少这些因素的影响, 进而保证废水可生化性探究实验的准确性。此外, 当污水处理系统需要调整运行参数时, BOD₅ 是一项重要指标, 但是一次运行调试就需要测很多样品的 BOD₅ 值, 一般检测机构的价格又很高, 因此企业掌握 BOD₅ 检测技术是节约水处理运营成本的一种手段。本研究通过实验, 总结了采用水质指标法判断废水可生化性的主要注意事项, 并给出在测定 BOD₅ 时, 培养前待测水样溶解氧浓度低的具体解决方案, 为探究该类工业污水可生化性提供参考。

表 1 该公司化工废水水质

Table 1 The waste-water quality of the company

污染物 Contaminants	pH	COD/mg·L ⁻¹	BOD ₅ /mg·L ⁻¹	SS/mg·L ⁻¹	NH ₃ -N/mg·L ⁻¹
Array ITO 刻蚀废液 Array ITO etching waste-water	2~4	500	100	150	40
Array ITO 清洗废水 Array ITO cleaning waste-water	8~10	300	130	130	/
Array 剥离液 Array stripping water	6~9	4 000	1 000	80	/
CF 剥离液 CF stripping water	6~9	24 800	5 500	100	54.6
Array 稀释液 Array dilution water	6~9	86 000	1 500	780	/
清洗废水 Cleaning waste-water 1	6~9	2 000	600	900	30
一般生活废水 General domestic waste-water	6~9	250	150	120	30
保洁废水 Cleaning waste-water 2	6~9	100	50	70	/
有机溶剂回收设备清洗废水 Organic solvent recycling equipment cleaning waste-water	7~9	95 000	2 000	60	700

1.2 试剂

磷酸盐缓冲液: 8.5 g 磷酸二氢钾 (KH₂PO₄)、21.8 g 磷酸氢二钾 (K₂HPO₄)、33.4 g 七水合磷酸氢二钠 (Na₂HPO₄·7H₂O) 和 1.7 g 氯化铵 (NH₄Cl) 4 种试剂溶于水后, 定容至 1 000 mL;

硫酸镁溶液: $\rho(\text{MgSO}_4)=11.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 22.5 g 七水合硫酸镁 (MgSO₄·7H₂O) 溶于水后, 定容至 1 000 mL;

氯化钙溶液: $\rho(\text{CaCl}_2)=27.6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; 27.6 g 无水氯化钙 (CaCl₂) 溶于水后, 定容至 1 000 mL;

氯化铁溶液: $\rho(\text{FeCl}_3)=0.15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; 将 0.25 g 六水合氯化铁 (FeCl₃·6H₂O) 溶于水后, 定容至 1 000 mL;

葡萄糖-谷氨酸标准溶液: 将葡萄糖 (C₆H₁₂O₆, 优级纯) 和谷氨酸 (HOOC-CH₂-CH₂-CHNH₂-COOH 优级纯) 在 130 °C 干燥 1 h, 各称取 150 mg 溶于水后, 定容至 1 000 mL, 现用现配;

丙烯基硫脲硝化抑制剂: $\rho(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S})=1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; 将 0.20 g 丙烯基硫脲 (C₄H₈N₂S) 溶于 200 mL 水, 4 °C 保存;

乙酸溶液: 1 体积蒸馏水+1 体积纯乙酸;

亚硫酸钠溶液: $C_{(\text{Na}_2\text{SO}_3)}=0.025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 将 1.575 g 亚硫酸钠 (Na₂SO₃) 溶于水, 定容至 1 000 mL, 现用现配;

稀释水: 在 5~20 L 的玻璃瓶中加入定量蒸馏

1 材料与方

1.1 仪器

BS-COD_{Cr} 水质在线监测仪 (BS-2008)、溶解氧测定仪 (LDO101, HACH)、电热恒温培养箱 (科恒 DHP-600 型)、电热鼓风干燥箱 (科恒 101 型)、增氧泵 (HAP120)、滤膜 (孔径 1.6 μm)、溶解氧瓶 (250 mL)、细口玻璃瓶 (5 000 mL)、容量瓶 (1 000 mL)、虹吸管、胶头滴管和温度计。

水 (量根据实验确定), 控制水温在 (20±1) °C, 用曝气装置曝气 1 h 以上, 使稀释水中的溶解氧达到 8 mg·L⁻¹ 以上。使用前每升水中加入磷酸盐缓冲液、硫酸镁溶液、氯化钙溶液和氯化镁溶液各 1.0 mL, 混匀, 20 °C 保存。曝气过程中应防止污染, 可通入纯氧或者用无油空气压缩机或薄膜泵。

接种稀释水: 每升稀释水加入 1~10 mL 生活污水 (取场地生活污水静置一夜, 待用)。现配现用, pH 应为 7 左右。

1.3 该公司化工废水水质

该公司化工废水水质具体情况见表 1。

1.4 样品前处理

用采样器取 1 000 mL 水样, 密封于棕色试剂瓶内; 另各取 100 mL 水样在线测定 COD_{Cr}。用 pH 计测定棕色试剂瓶中的水样, 如果 pH 值不在 6~8 范围内, 应用盐酸和氢氧化钠溶液调节其 pH 值 6~8。

根据公司废水的特点, 需要对待测水样进行去余氯处理: 取已中和好的水样 100 mL 加入乙酸溶液 10 mL、碘化钾溶液 1 mL, 混匀, 暗处静置 5 min。用亚硫酸钠溶液 (0.025 mol·L⁻¹) 滴定至淡黄色, 接着加入 1 mL 淀粉溶液至蓝色。再继续滴定至蓝色刚刚褪去, 即为终点, 记录所用的亚硫酸钠溶液体积, 然后计算出水样中应加入亚硫酸钠溶液的体积^[11]。

1.5 待测试样的准备

使待测试样的温度达到(20±1)℃。由于本次检测的水样中可能含有硝化细菌,需在每升试样溶液加2 mL 丙烯基硫脲硝化抑制剂。若试样中初始溶解氧浓度低,需要对其进行曝气处理。

1.6 实验步骤

(1) 每个样品做一个平行样。根据待测水样的COD_{Cr}值,对照国家环境保护标准(HJ 505-2009)确定稀释比,先用虹吸法将部分接种稀释水和水样分别吸入到容量瓶中,然后用接种稀释水定容至刻度线,摇匀后,得到待测水样,再用虹吸法将配好的样品充满溶解氧瓶,此时测得水样溶解氧ρ₁。放入恒温培养箱中培养5 d,测得的溶解氧为ρ₂。

(2) 用接种稀释水做空白试样,方法同(1),测得初始溶解氧为ρ₃,放入恒温培养箱中培养5 d,测得的溶解氧为ρ₄。

(3) 标准样品配制:取葡萄糖,谷氨酸各150 mg溶于水,用1 000 mL容量瓶定容;然后取20 mL标准液于稀释容器中用接种稀释水稀释至1 000

mL,配制2批标准样品,每一批标准样品做一组平行。标准试样测定的BOD₅(5 d前后的溶解氧浓度差)结果应在180~230 mg·L⁻¹之间。

2 结果与分析

2.1 标准样品以及空白样品的质量检测

鉴于公司可以通过BS-COD_{Cr}水质在线监测仪直接测得COD_{Cr}值,因此只要保证BOD₅比较准确就可以得到较为准确的BOD₅/COD_{Cr}值,进而可以准确地判断废水的可生化性。从表2可以得出,所配制标准样品的BOD₅值的范围都在220~230之间,且当BOD₅>100 mg·L⁻¹时,只要平行样品间的相对百分偏差RP≤±25%即可认为配制的样品合格,表2结果显示配制的两批标准样品都合格,因此可以得出稀释接种法适用于该化工废水BOD₅的测定,即可以用水质指标法判定该化工废水的可生化性。此外,2批标样的RP值比文献[3]所给的RP参考值小很多,因此实验中的质控做得相当好,这为后续废水可生化性的判断减少了误差。

表 2 标准样品的 BOD₅ 测定结果

Table 2 BOD₅ measurement results of the standard samples

样品源 Sample source	ρ ₁ /mg·L ⁻¹	ρ ₂ /mg·L ⁻¹	ρ ₃ /mg·L ⁻¹	ρ ₄ /mg·L ⁻¹	BOD ₅ /mg·L ⁻¹	RP/%
标样 1	8.73	3.02	8.91	7.62	222.29	1.66
Standard sample 1	8.75	2.96	8.87	7.35	215.02	
标样 2	8.68	2.73	8.82	7.38	226.94	1.15
Standard sample 2	8.71	3.00	8.90	7.60	221.08	

表 3 气泡对 BOD₅ 及 BOD₅/COD_{Cr} 值测定的影响

Table 3 Effects of the bubble on the determination of BOD₅ and BOD₅/COD_{Cr}

样品源 Sample source	COD/mg·L ⁻¹	稀释倍数 Dilution factor	工序 Process	BOD ₅ /mg·L ⁻¹	RP/%	BOD ₅ /COD
标样		50	未处理气泡	274.66; 235.16	7.75	偏大
standard sample		50	处理气泡	222.29; 215.02	1.66	正常
水样 1	60.30	5	未处理气泡	25.58; 25.03	1.09	偏大
Water sample 1		5	处理气泡	21.18; 20.88	0.71	正常
水样 2	187.60	20	未处理气泡	90.72; 92.40	-0.92	偏大
Water sample 2		20	处理气泡	83.51; 84.71	-0.71	正常
水样 3	68.50	5	未处理气泡	44.10; 45.51	-1.57	偏大
Water sample 3		5	处理气泡	34.53; 33.93	0.88	正常
水样 4	44.70	5	未处理气泡	17.20; 18.62	1.47	偏大
Water sample 4		5	处理气泡	14.33; 14.20	0.46	正常

2.2 气泡对测定结果的影响

根据中华人民共和国国家环境保护标准 HJ 505-2009,采用稀释接种法测定样品中 BOD₅ 的计算公式为:

$$\rho = \frac{(\rho_1 - \rho_2) - (\rho_3 - \rho_4)f_1}{f_2} \quad (1)$$

其中: ρ 指 5 日生化需氧量质量浓度,单位

(mg·L⁻¹); ρ₁ 接种稀释水样在培养前的溶解氧质量浓度,单位 (mg·L⁻¹); ρ₂ 接种稀释水样在培养后的溶解氧质量浓度,单位 (mg·L⁻¹); ρ₃ 接种稀释水(或稀释水)在培养前的溶解氧质量浓度,单位 (mg·L⁻¹); ρ₄ 接种稀释水(或稀释水)在培养后的溶解氧质量浓度,单位 (mg·L⁻¹); f₁ 接种稀释水或稀释水在培养液中所占的比例; f₂ 原样品在培养液

中所占的比例。

由公式(1)可知,当稀释倍数确定后,待测样品培养前后的溶解氧值是决定 BOD_5 值大小的唯一因素。水体中溶解氧的来源主要有 2 个:一是水体中原有的溶解氧;二是在复氧过程中产生的溶解氧。气泡问题是 BOD_5 测定中通常遇到的问题,气泡溶于水造成水样中溶解氧变化就是一个复氧过程,水样中的气泡会影响水样的溶解氧浓度,进而影响 BOD_5 测定结果和 BOD_5/COD_{Cr} 值,因此,在测定 BOD_5 时,一定要严格按照操作规范,避免在采样及测定过程中产生大量气泡。如表 3 所示,在测定水样过程中,未处理气泡的平行水样间 BOD_5 的相对百分偏差 RP 值较大,得到的 B/C 值也偏大;而处理过气泡的平行水样间 BOD_5 的相对百分偏差 RP 值较小,得到的 B/C 值更接近真实值。

表 4 不同曝气时间对低溶氧试样 BOD_5 测定的影响

Table 4 Effects of different aeration time on the determination of BOD_5 of low dissolved oxygen measurement samples $mg \cdot L^{-1}$

曝气时间/min Aeration time	水样 Water sample			
	1	2	3	4
5	16.91	62.88	17.60	9.85
10	37.06	78.85	29.23	12.27
15	43.78	84.16	34.99	14.47
20	43.99	84.90	35.29	14.89

此外,对于不同的水样,未处理气泡得到的相对百分偏差 RP 值比处理气泡后得到的大。鉴于相对百分偏差 RP 值反应的是绝对误差所占真实值的百分比,因此相对百分偏差 RP 值越小,就证明测定值越接近真实值,因而所得结果就越准确,因此,对水样中的气泡进行处理后所得到的 BOD_5 值更接近水样中 BOD_5 的真实值,因此在水样的 COD_{Cr} 一定的条件下,根据水质指标法得到的废水可生化性也就越准确。

2.3 曝气时间对测定结果的影响

当待测试样温度达到 $(20 \pm 1)^\circ C$ 时,若待测试样中的溶解氧浓度低,需要对其进行曝气,并充分振荡赶走试样中的残留气泡。不同曝气时间对 BOD_5 测定的影响,如表 4 所示,对于同一水样, COD_{Cr} 值是确定的,当待测水样中的溶解氧含量较低时,待测试样的 BOD_5 值受曝气时间的影响较大,因此所

得到的 B/C 值受曝气时间的影响也较大;在一定范围内, BOD_5 及 BOD_5/COD_{Cr} 值会随着曝气时间的增大而增大;当曝气时间达到 15 min 后,即使曝气时间延长了,最终测定值与曝气 15 min 得到的测定值相差较小,因此选择曝气 15 min 为最佳曝气时间。

3 结论

稀释接种法适用于该化工废水 BOD_5 的测定,因而可以用水质指标法判定废水的可生化性。

采样及测定过程中产生的气泡对 BOD_5 的测定结果有影响,需对待测水样中的气泡进行处理后才能有效保证实验的准确性,否则会使 BOD_5/COD_{Cr} 偏大。

当待测水样初始溶解氧浓度较低时,需要进行曝气处理,否则会使 BOD_5/COD_{Cr} 偏小,且最佳曝气时间为 15 min。

参考文献:

- [1] 李雪梅. β -二酮的合成及其萃取回收 PCB 碱性蚀刻废液中铜的工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
- [2] MARTY J L, OLIVE D, ASANO Y. Measurement of BOD: correlation between 5-day BOD and commercial BOD biosensor values[J]. Environ Technol, 1997, 18(3): 333-337.
- [3] 环境保护部科技标准司. 水质五日生化需氧量(BOD_5)的测定 稀释与接种法 (HJ505-2009)[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- [4] 王增宝, 张世强, 刘淑青. 生物反应器在海水 BOD 快速测量中的应用[J]. 海洋技术, 2003, 22(3): 25-29.
- [5] CHEN J S, YU T, ONGLEY E. Influence of high levels of total suspended solids on measurement of COD and BOD in the Yellow River, China[J]. Environ Monit Assess, 2006, 116(1): 321-334.
- [6] 石恬. 利用稀释与接种法快速有效测定 BOD_5 的探讨[J]. 海峡科学, 2014 (7): 63-65.
- [7] 王佩佩, 彭书传, 朱承驻, 等. 高铁酸钾/紫外光协同体系降解对硝基苯酚研究[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2015, 38(9): 1270-1276.
- [8] 金慕珍, 顾晓霞. 水中 BOD_5 快速测定方法研究[J]. 环境科学与管理, 2014, 39(7): 120-122.
- [9] 林剑伟. 稀释接种法测定水中 BOD_5 及其影响因素探讨[J]. 环境与生活, 2014(6): 66-67.
- [10] 郑璇, 李莉. 生化需氧量快速测定法的研究进展[J]. 福建分析测试, 2015, 24(1): 20-24.
- [11] 李啸龙, 于志强, 毕钦祥, 等. 生化需氧量测定探讨[J]. 治淮, 2010(12): 65-66.