

纺织印染废水中 TOC 值和 COD 值的相关性

林 晶

(福州市环境监测站, 福建 福州 350011)

摘 要: 论证了纺织印染废水中 TOC 值和 COD 值的相关性, 建立了 COD 和 TOC 的相关关系式。通过对实测的 TOC 值和 COD 值进行的一系列数理统计显著性检验, 证实了纺织印染废水中 TOC 值和 COD 值之间具有良好的相关性, 但基于生产过程、设施装置和排污情况的差异, 印染企业在运用 COD 和 TOC 的相关关系式时, 应根据自身的具体情况, 通过实验建立相应的回归方程。

关键词: 纺织印染废水; TOC; COD; 相关性

中图分类号: X830

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2004)05-0016-03

The Correlation of TOC Value and COD Value in Textile Dyeing Wastewater

LIN Jing

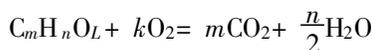
(Fuzhou Environmental Monitoring Station, Fuzhou, Fujian 350011, China)

Abstract: To study the correlation of TOC value and COD value in textile dyeing wastewater and establish their correlative equation. After mathematical statistic test of significance was undertaken for the detection value of TOC and COD, it was confirmed that there had good correlation between TOC value and COD value in textile dyeing wastewater. Because of the difference of each productive process and equipment and pollutant discharge, it should establish relative regression equation when to use the correlative equation.

Key words: Textile dyeing wastewater; TOC; COD; Correlation

在现行的污水处理工艺中, 通常是以工艺出水部分的 COD 值和 BOD₅ 值为依据控制调整设施的运行参数(曝气量、停留时间和回流比等), 但由于 COD 和 BOD₅ 的检测时间相对较长, 使设施的运行参数得不到及时调整, 致设施的污水处理效果差, 不能完全保证污水达标排放。而 TOC 是采用燃烧法或光催化氧化法直接分析, 只需约 10 min 的时间, 即可将水中有机物全部氧化, 并且 TOC 测定结果的精密度比 COD 高。因此, 如果将 TOC 指标利用在污水处理工艺中, 通过 TOC 值推算出 COD 值, 这样可使污水处理设施的运行参数得到快速、及时的调整, 对污水处理工程的运行管理也有指导作用。

(浓度)为 COD_A, 无机物耗氧的量(浓度)为 COD_B, 则 COD = COD_A + COD_B。那么反应式为:



$$k = m + \frac{n}{4} - \frac{L}{2}$$

根据定义, 则:

$$COD_A = k \times W_{O_2} = \left(m + \frac{n}{4} - \frac{L}{2}\right) \times W_{O_2} \quad (1)$$

$$TOC = m \times W_C \quad (2)$$

式中: W_{O_2} —— O₂ 的分子量;

W_C —— C 的原子量。

1 TOC 值和 COD 值的相关性

1.1 TOC 值和 COD 值的理论相关性

设有有机物的通式为 $C_m H_n O_L$, 有机物耗氧的量

收稿日期: 2004-02-18; 修订日期: 2004-07-27

作者简介: 林 晶 (1970-), 男, 福建福州人, 工程师, 大学, 从事环境监测管理工作。

将(2)式代入(1)式,得:

$$\begin{aligned} \text{COD}_A &= \left(\frac{\text{TOC}}{W_C} + \frac{n}{4} - \frac{L}{2} \right) \times W_{O_2} \\ &= \frac{W_{O_2}}{W_C} \times \text{TOC} + \left(\frac{n}{4} - \frac{L}{2} \right) \times W_{O_2} \end{aligned} \quad (3)$$

因为 $\text{COD} = \text{COD}_A + \text{COD}_B$, 所以:

$$\text{COD} = \frac{W_{O_2}}{W_C} \times \text{TOC} + \left(\frac{n}{4} - \frac{L}{2} \right) \times W_{O_2} + \text{COD}_B \quad (4)$$

从(4)式看出,在成分稳定的有机废水中, W_{O_2} 、 W_C 、 n 、 L 和 COD_B 都有比较固定的值,故在理论上可以认为,成分稳定的有机废水的 TOC 值与 COD 值有很好的线性关系。

对于纯物质,则有 $\text{COD}_B = 0$ 、 $W_{O_2} = 32$ 、 $W_C = 12$, 那么(4)式为:

$$\text{COD} = \frac{32}{12} \times \text{TOC} + \left(\frac{n}{4} - \frac{L}{2} \right) \times 32 \quad (5)$$

表 1 为一些纯物质的 COD 和 TOC 理论值,它们之间存在的相关关系,可以证明 COD 和 TOC 关系的理论推导是成立的。

表 1 部分有机化合物的 COD 和 TOC 理论值^[1]

名称	化学式	分子量	$w(\text{TOC}) / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$w(\text{COD}) / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
葡萄糖	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	180	0.400	1.07
麦芽糖	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	342	0.421	1.12
甲醇	CH_3OH	32	0.375	1.50
乙醇	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46	0.522	2.09
醋酸	CH_3COOH	60	0.400	1.07
丙酸	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	74	0.486	1.51
苯	C_6H_6	78	0.923	3.08
苯酚	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	94	0.766	2.38

1.2 COD 和 TOC 的氧化率相关性

部分有机化合物的 COD 和 TOC 氧化率见表 2。

表 2 部分有机化合物的 COD 和 TOC 氧化率^[1] %

项目	葡萄糖	乳糖	甲醇	乙醇	甲酸
TOC	102.7	100.6	102.1	99.5	99.6
COD	55.7	59.8	45.0	20.6	20.0

项目	乙酸	苯酚	苯胺	丙酸
TOC	102.5	101.1	99.5	104.4
COD	2.3	83.7	67.9	7.7

在实际测定中, COD 是采用强氧化剂和加热回流的方法测定, 氧化率较低, 而 TOC 是采用燃烧

法或光催化氧化法测定, 能将水中有机物全部氧化, 故导致了有机化合物 TOC 与 COD 的氧化率差异很大。因此, 在实际工作中不能用一个理论比例系数表示 TOC 与 COD 的关系。

2 实验

2.1 监测点位和方法

监测点设置在污水处理设施进、出口处, 监测频次为一个生产周期(约 8 h)采集 15 次样品, 每次间隔 0.5 h。

COD 测定采用 GB/T 11914 - 1989《水质化学需氧量重铬酸钾法》; TOC 测定采用非分散红外线吸收法, 监测仪器为美国 Tekmar 公司生产的 TOC (Apollo 9000) 测定仪, 仪器检测范围为 0 mg/L ~ 25 000 mg/L; 工作条件: 载气流(零级空气) 200 mL/min, 氧化炉温度 680 °C。

2.2 监测结果

水样的 TOC 与 COD 测定结果见表 3。

表 3 污水处理设施进、出口处废水中 COD 和 TOC 测定结果 mg/L

	处理设施进口		处理设施出口	
	TOC(x_i)	COD(y_i)	TOC(x_i)	COD(y_i)
1	144.4	391	49.2	126
2	163.5	439	50.9	137
3	152.4	411	39.3	111
4	149.1	443	52.1	141
5	101.7	324	37.2	108
6	169.1	493	53.7	146
7	130.8	357	30.1	89
8	96.8	271	38.1	97
9	138.0	375	35.9	103
10	86.6	286	41.2	116
11	138.8	417	48.2	127
12	130.9	396	32.8	92
13	82.7	236	35.1	95
14	106.3	357	39.0	108
15	98.3	297	45.1	121

2.2.1 TOC 值和 COD 值的回归分析

采用最小二乘法对 TOC 值和 COD 值进行回归分析, 设 TOC 值为 x , COD 值为 y , 则 $y = bx + a$, 结果表明, TOC 值和 COD 值之间存在线性关系。处理设施进、出口的 TOC 值和 COD 值相关性见图 1、图 2。

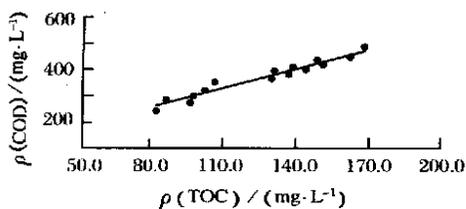


图 1 处理设施进口 TOC 和 COD 的相关性

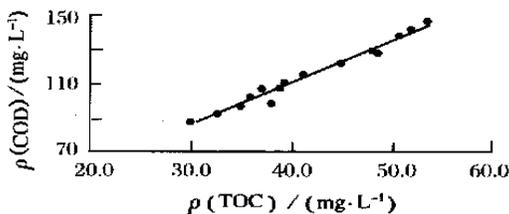


图 2 处理设施出口 TOC 和 COD 的相关性

2.2.2 相关系数的显著性检验

相关系数计算公式如下:

$$r = \frac{S_{(xy)}}{\sqrt{S_{(xx)} S_{(yy)}}$$

式中: $S_{(xx)} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$;

$$S_{(yy)} = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$$

$$S_{(xy)} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$$

当显著性水平 $\alpha = 0.01$, 自由度为 13 时(自由度是用样本容量 n 减去变量的数目), 查相关系数临界值表^[2]为 $r_{0.01} = 0.641$, 故处理设施进口的相关系数 $r = 0.9519$, 处理设施出口的相关系数 $r = 0.9784$ 。即 $r > r_{0.01}$, 表明污水处理设施进、出口处废水中 COD 值和 TOC 值的线性关系显著。

2.2.3 回归直线精密度

在一元线性回归分析中, 用剩余标准差 S_E 描述回归直线的精密度, 以对 Y 做近似的区间估计。

S_E 的定义式: $S_E = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}$

S_E 的计算式: $S_E = \sqrt{\frac{(1-r^2)S_{(yy)}}{n-2}}$

用表 3 测定结果计算处理设施进口的 $S_E = 22.9$, 处理设施出口的 $S_E = 3.9$ 。

2.2.4 COD 值的区间估计

测量范围内的每个 x 值, 根据统计原理应有

95.4% 的 y 值落在两条平行线 Y' 和 Y'' 之间。

即 $Y' = bx + a + 2S_E$; $Y'' = bx + a - 2S_E$

那么, 该处理设施进口的 COD 值区间:

$\rho(\text{COD}') = 2.42 \times \text{TOC} + 83.9$

$\rho(\text{COD}'') = 2.42 \times \text{TOC} + 38.1$

该处理设施出口的 COD 值区间:

$\rho(\text{COD}') = 2.37 \times \text{TOC} + 18.6$

$\rho(\text{COD}'') = 2.37 \times \text{TOC} + 10.8$

3 结果与讨论

(1) TOC 值与 COD 值在理论上有很好的线性关系。二者的关系式为 $\text{COD} = \frac{W_{O_2}}{W_c} \times \text{TOC} + (\frac{n}{4} - \frac{L}{2}) \times W_{O_2} + \text{COD}_B$ 。对于纯物质或在成分稳定的有机废水中, W_{O_2} 、 W_c 、 n 、 L 和 COD_B 都有比较固定的值, 但由于有机物 TOC 与 COD 的氧化率差异很大, 故具体的相关值需要通过实验得出。

(2) 污水处理设施进、出口处的相关系数都存在显著性意义。污水处理设施进口的 COD 和 TOC 的相关关系式为 $\text{COD} = (2.42 \times \text{TOC} + 61.0) \pm 22.9$, 污水处理设施出口的 COD 和 TOC 的相关关系式为 $\text{COD} = (2.37 \times \text{TOC} + 14.7) \pm 3.9$ 。

(3) COD 和 TOC 的相关关系式不能用于所有的纺织印染废水。基于生产过程、设施装置和排污情况的差异, 各个企业产生的污水成分不会完全相同, 故印染企业在实际运用中应根据具体情况, 通过实验建立相应的回归方程。实验时采集样品的时段要涵盖该企业的生产周期。在运用相关方程式推算 COD 和 TOC 值时, 不要超过原数据范围, 超出范围的 COD 和 TOC 之间的线性关系需进行相关性验证, 在制作回归曲线时应尽量把所有的监测结果(最大值和最小值)纳入, 以便实际运用。

(4) 实践证明, 对 TOC 测定快速、准确、不产生二次污染, 并且还可用于饮用水发生污染时的快速检测, 作为污水处理工程运行管理的控制指标, 具有独特的优越性。

[参考文献]

[1] 日色和夫. 环境监测技术[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1985. 182-184
 [2] 方开泰, 金 浑, 陈庄云. 实用回归分析[M]. 北京: 北京科学出版社, 1988. 20

本栏目责任编辑 张启萍