

城镇污水处理厂 TOC 与 COD 相关性分析及应用

钱瑾

(上海市环境监测中心,上海 200030)

摘要: 通过在线 TOC 水质自动分析仪方法与实验室 COD 方法比对,建立 TOC - COD 一元线性回归方程,且将其应用到上海市 44 家污水处理厂出水中 TOC 与 COD 值的转换,并在污水处理厂进行在线 TOC 水质自动分析仪及在线 COD 水质自动分析仪监测值比对实验。结果表明,TOC - COD 一元线性回归方程相关系数 r 为 0.963,废水中 TOC 与 COD 值线性显著相关,通过上述回归方程将在线 TOC 水质自动分析仪监测值转化 COD 监测值与在线 COD 水质自动分析仪监测值进行相对误差比较,88.4% 的数据满足《水污染源在线监测系统安装技术规范(试行)》(HJ/T 355 - 2007) 规范要求;用上述转换方程换算上海市 44 家污水处理厂 TOC 值得到的 COD 值与实验室 COD 值进行误差计算,87.3% 的数据满足上述规范要求,验证了在线 TOC 值转换 COD 值在污水行业的适用性。

关键词: 城镇污水处理厂; TOC; COD; 相关性分析; 上海市

中图分类号: X830.3 文献标识码: B 文章编号: 1006 - 2009(2013) 05 - 0052 - 04

Approach to Correlation and Application of the Online Monitoring TOC's Data and COD's Data of Urban Sewage Treatment Plants in Shanghai

QIAN Jin

(Shanghai Environmental Monitoring Center, Shanghai 200030 China)

Abstract: By being compared of water quality automatic analyzer's TOC method with laboratorial COD's Method, A TOC-COD's linear regression equation was established and was put simultaneously into practice in the 44 urban sewage treatment plants in Shanghai for correlating the online monitoring's TOC data of water quality automatic analyzer with the online monitoring's COD data of automatic water quality analyzer there. It showed that the TOC-COD's correlation coefficient R of the linear regression equation was 0.963 and the linear correlation of TOC data with COD data in Sewage was remarkable. 88.4% water quality automatic analyzer's online TOC data, which were transformed into the COD's data to compare with the online COD data of water quality automatic analyzer in the above regression equation, meet the HJ/T 355-2007 specification; transforming into COD data to calculate the absolute error with the laboratorial COD data by above regression equation, the TOC data of all 44 urban sewage treatment plants in Shanghai meet the HJ/T 355-2007 specification too, which thereby verifies online TOC data's Applicability of COD data's Conversion in Sewage treatment Industry.

Key words: Urban sewage treatment plants; TOC; COD; Correlation analysis; Shanghai

通常城镇污水处理厂出水中各污染物组分比例变化不大,废水 TOC 和 COD 间存在一定的相关关系。目前国内部分城镇污水处理厂安装 TOC 自动分析仪,TOC 在线监测数据通过相关系数换算成 COD 值,从而计算 COD 的排放量及减排量。

通过对某城镇污水处理厂在线 TOC 水质自动分析仪监测值与实验室 COD 监测值比对,建立城

镇污水处理厂 TOC - COD 转换方程,并应用到上海其他 44 家污水处理厂出水中 TOC 与 COD 值的转换。同时在污水处理厂进行在线 TOC 水质自动分析仪及在线 COD 水质自动分析仪监测值比对实

收稿日期: 2013 - 05 - 27; 修订日期: 2013 - 06 - 26

作者简介: 钱瑾(1962—),女,上海人,高工,学士,主要从事污染源监督管理和在线监测工作。

验证在线 TOC 值与 COD 值相关系数在污水行业的适用性。

与相关文献研究之间的差异在于: ①国内大部分文献针对工业废水^[1-5]和地表水^[6]中 TOC 与 COD 相关性进行研究, 文章针对城镇污水处理厂; ②虽有相关文献^[7]研究市政污水 TOC 与 COD 相关性, 但只是采用实验室数据进行分析, 试验样本量少, 代表性不强。采用在线 TOC 水质自动分析仪、在线 COD 水质自动分析仪和实验室 COD 标准方法进行比较, 通过 TOC - COD 相关系数计算 COD 的排放量及减排量; ③国内大部分文献仅对不同水体 TOC 与 COD 相关性进行研究, 找出 TOC 与 COD 相关系数。文章不仅建立城镇污水处理厂 TOC - COD 转换方程, 且将其应用到 44 家污水处理厂出水中 TOC 与 COD 值的转换。

1 COD、TOC 转换理论值研究

对于一般有机废水, 污染物主要是有机物, 也含有一些无机物和还原性物质。在 COD 的测定过程中, 无机物和还原性物质也消耗 $K_2Cr_2O_7$, 所以 COD 值包括有机物被氧化所消耗的 COD_A 和无机还原性物质所消耗的 COD_B , 即 $COD = COD_A + COD_B$ 。

$$COD_A = p \times (m + \frac{n}{4} - \frac{x}{2}) W_{O_2} \quad (p < 1) \quad (1)$$

TOC 则可用下式表示:

$$TOC = q \times m W_c \quad (q < 1) \quad (2)$$

进行公式转换后, 可得到 COD_A 与 TOC 的关系式:

$$COD_A = \frac{p W_{O_2}}{q W_c} \times TOC + p(\frac{n}{4} - \frac{x}{2}) \times W_{O_2} \quad (3)$$

假设 $COD_B = r COD_A$, 则 COD 可表示成以下形式:

$$\begin{aligned} COD &= COD_A + COD_B = (1 + r) COD_A \\ &= \frac{(1 + r) p W_{O_2}}{q W_c} \times TOC + p(1 + r)(\frac{n}{4} - \frac{x}{2}) \times W_{O_2} \end{aligned} \quad (4)$$

式中: W ——摩尔质量;

W_{O_2} ——1 mol 氧的质量;

W_c ——1 mol 碳的质量。

对于成分比较固定的废水而言, 公式中的 m 、 n 、 x 、 p 、 q 、 r 可看作是定值, 因此, 式(4)表明 COD

与 TOC 的相关关系可以用一元线性回归方程 $y = a + b x$ 来表示(y 代表 COD 值, x 代表 TOC 值)。

2 实验

实验是在上海某城镇污水处理厂总排放口安装 TOC 自动分析仪与 COD 自动分析仪各一台, 采样管路采取并联方式, 水样由一台水泵抽取, 分别提供给 TOC 自动分析仪及 COD 自动分析仪。在水泵入口处安装 40 目的不锈钢过滤网, 采样管入口应顺着水流的方向, 采样系统见图 1。

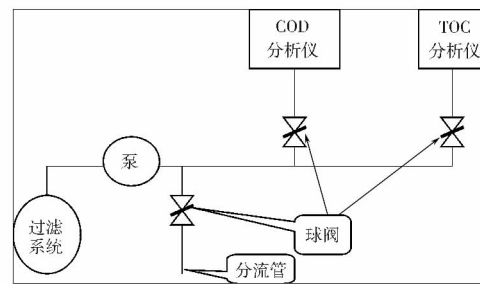


图 1 采样系统

Fig. 1 Sampling system's diagram

实验步骤:

(1) 现场安装 TOC、COD 自动分析仪, 按图 1 接好采样管路。

(2) TOC、COD 自动分析仪按照《水污染源在线监测系统安装技术规范(试行)》(HJ/T 353 - 2007) 试运行。试运行正常后, TOC 自动分析仪、COD 自动分析仪分别按照《总有机碳(TOC)自动分析仪技术要求》(HJ/T 104 - 2003) 《环境保护产品认定技术要求 化学需氧量(COD)水质在线自动监测仪》(HBC 6 - 2001) 规定进行零点漂移、量程漂移及重现性测试。

(3) TOC - COD 相关性系数试验, 共取得 31 对在线 TOC 数据与实验室 COD 数据, 包括正常浓度(排放限值 40% ~ 60%) 数据对 19 对, 所占比例为 61.3%; 中高浓度(排放限值 70% ~ 120%) 数据对 10 对, 所占比例为 32.2%; 超高浓度(排放限值 120%) 数据对 2 对, 所占比例为 6.5%。高浓度和超高浓度样品由总排口与来水混合而成, 在线 TOC 分析样品的同时, 同步采样送实验室进行 COD 分析, 根据实验结果建立污水处理厂 TOC - COD 相关曲线。

(4) 在线 TOC 仪与在线 COD 仪比对实验: 同步分析样品, TOC 转 COD 的监测数据与 COD 自动分析仪监测数据进行对比, 实验期间同时进行在线仪器实验室比对监测和质控样考核。

(5) 将 TOC - COD 转换方程应用到上海市其

他 44 家污水处理厂, 根据 TOC 值推算出的 COD 值与实验室 COD 分析值进行误差计算, 验证 TOC 及 COD 相关系数在污水处理行业的适用性。

TOC 与 COD 比对实验技术路线见图 2。

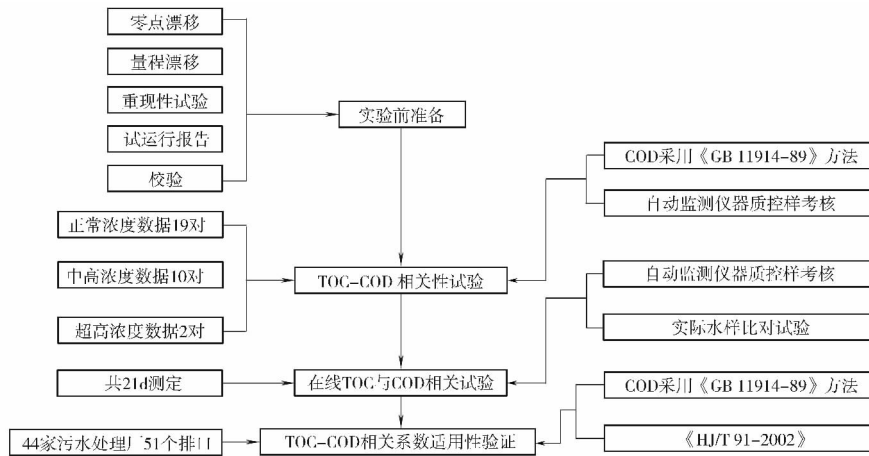


图 2 TOC 与 COD 比对实验技术路线

Fig. 2 Schema of TOC with COD comparison experiment

3 结果分析

3.1 自动分析仪性能试验

TOC 自动分析仪零点漂移、量程漂移及重现性试验结果均 < 5% ,COD 自动分析仪量程漂移及重现性试验结果 < 5% ,零点漂移试验结果 < ± 5 mg/L ,符合《水污染源在线监测系统运行与考核技术规范(试行)》(HJ/T355 - 2007) (以下简称《水污染源规范》)要求,仪器性能良好。

3.2 TOC - COD 相关性试验分析

在线 TOC 分析仪测定样品时,按《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T 91 - 2002) 同步采集实验室比对样品,绘制 TOC - COD 相关曲线,见图 3。

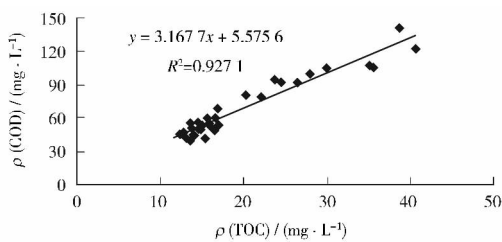


图 3 TOC - COD 值相关系数

Fig. 3 Correlation coefficients of TOC data & COD data

从实验得到 31 对在线 TOC 数据与实验室 COD 数据,得到一元线性回归方程 $y = 3.1677x + 5.5756$, 回归曲线相关系数 r 为 0.963, 大于相关系数临界值 $r_{0.01} = 0.464$ (显著性水平 $\alpha = 0.01$, 自由度为 30), 表明该城镇污水厂废水中 TOC 值与 COD 值线性显著相关, 所建立的一元线性回归方程 $COD = 3.16 \times TOC + 5.57$ 是有意义的。

3.3 TOC 与 COD 在线自动分析仪监测值比对实验

TOC 与 COD 在线自动分析仪比对共 21 d, 按图 1 连接在线 TOC 自动分析仪与在线 COD 自动分析仪同步测定样品, 测定频率为每 2 h 1 次, 共取得 233 个数据对。

将现场 COD 监测值与用 TOC 推导的 COD 值 (转换方程 $COD = 3.16 \times TOC + 5.57$) 进行比较, 88.4% 的数据满足《水污染源规范》规范要求。统计结果为: 相对误差 < 20% 的有 76 个数据对, 占总数量的 32.62%; 相对误差在 20% ~ 30% 之间的有 130 个数据对, 占总数据量的 55.79%; 相对误差 > 30% 有 27 个数据对, 占总数据量 11.59%。相对误差绝对值的平均值为 23.27%。

3.4 在线仪器与实验室比对监测

TOC 在线水质自动分析仪监测值与实验室 COD 监测值比对实验穿插在在线 TOC 值与在线 COD 值比对实验之中,共分 3 次进行,由 TOC 值换算所得的 COD 值平均值为 49.2 mg/L,实验室 COD 值的平均值为 49.8 mg/L,两者的相对误差为 1.2%,数据有效性考核的吻合性非常好,图 4 绘出了推算 COD 值与实验室 COD 值相对误差曲线,图中 $\pm 30\%$ 相对误差为《水污染源规范》水样比对试验相对误差限值。

3.5 TOC - COD 相关系数适用性验证

将该实验取得的 TOC - COD 转换方程应用到上海市其他 44 家污水处理厂 51 个排口,每个污水处理厂取 3 个水样,分别测试 TOC 及 COD 值,再根据 TOC 值推算出的 COD 值与实验室 COD 值进行误差计算,数据统计结果见表 1。折算 COD 值

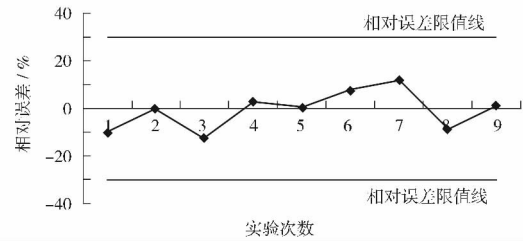


图 4 折算 COD 与实验室 COD 相对误差
Fig. 4 Relative error of COD calculated data with experimnted COD data

与实验室 COD 值间相对误差绝对值的平均值为 15.91%, 87.3% 的相对误差数据 $< \pm 30\%$, 满足规范《水污染源规范》要求。故可认为,在污水处理行业使用同一个 TOC - COD 转换方程部分数据在国家规定的误差范围内。

表 1 折算 COD 与实验室 COD 相对误差分布

Table 1 Relative error distribution of calculated COD data with experimnted COD data

误差范围 / %	≤ 5	5 ~ 10	10 ~ 15	15 ~ 20	20 ~ 30	≥ 30
数量 / 个	38	32	23	15	25	20
所占比例 / %	24.84	20.92	15.03	9.80	16.34	13.07

44 家污水处理厂中,有 7 家相对误差 $> 30\%$, 其中 3 家是由于实验室 COD 值浓度偏小而引起误差偏大,另外 4 家是由于废水组分及处理工艺的差别引起误差偏大。

4 结论

(1) TOC 自动分析仪的稳定性强,数据测量结果能够很好反映水质变化的情况;

(2) TOC - COD 相关性实验表明,污水处理厂废水中 COD 值和 TOC 值线性显著相关,相关系数 r 为 0.963,大于相关系数临界值 $r_{0.01} = 0.464$ (显著性水平 $\alpha = 0.01$,自由度为 30),建立的一元线性回归方程 $COD = 3.16 \times TOC + 5.57$ 是有意义的;

(3) 在线 TOC 自动分析仪监测值与在线 COD 自动分析仪监测值相关性考核实验表明,换算 COD 值与现场 COD 监测值之间存在很好的相关性,变化趋势是一致的,且两者之间的相对误差 88.4% 的数据满足《水污染源规范》规范要求。表明 TOC 在一个污水处理企业,可以找到一条很好的 COD 相关曲线,在线 TOC 自动分析仪转换出的 COD 数据与在线 COD 自动分析仪分析数据保持

了良好的吻合性,误差能满足国家规定的要求;

(4) 对于城镇污水处理厂出水,通过 TOC - COD 相关性实验建立的转换方程适用于其他污水处理厂出水中 TOC 与 COD 值的转换,二者之间 87.3% 的相对误差数据 $< \pm 30\%$, 数据在国家规定的误差范围内,表明 TOC 自动分析数据在大部分污水处理企业能找到一条较好的 COD 相关曲线。

[参考文献]

[1] 林晶. 纺织印染废水中 TOC 值和 COD 值的相关性[J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16(5): 16 - 18.
 [2] 林琦. 有机废水中 COD 与 TOC 的比值的探讨[J]. 福建分析测试, 2006, 15(3): 15 - 19.
 [3] 莫新萍. PTA 废水的 TOC 测定及其与 COD 的相关性[J]. 环境监测管理与技术, 2002, 14(4): 45.
 [4] 王德明. 水体 TOC 与 COD_{Cr} 、 BOD_5 、 COD_{Mn} 相关性研究[J]. 化学分析计量, 2010(3): 64 - 67.
 [5] 王海燕, 蔡海军. COD 与 TOC 相关性理论研究[J]. 河南城建学院学报, 2011(2): 41 - 45.
 [6] 陈光, 刘廷良, 孙宗光. 水体中 TOC 与 COD 相关性研究[J]. 中国环境监测, 2005, 21(5): 9 - 12.
 [7] 崔建升, 郭玉凤, 王振川, 等. 市政污水 TOC 与 COD 相关性[J]. 城市环境与城市生态, 2003, 16(6): 107 - 108.