

# 纳污海水中 COD 生化降解过程的 模拟试验研究\*

季民 孙志伟 王泽良 陶建华

(天津大学环境科学与工程研究院 天津 300072)

**摘要** 1995年5—11月期间,采取渤海湾海水,控制不同的试验水温和不同的有机物起始浓度,采用试验室模拟方法,测定COD生化降解曲线。依据COD降解动力学理论,得出不同环境条件下的COD生化降解动力学参数。经过归纳综合,建立了纳污海水中COD的生化降解动力学参数方程式。试验结果显示,渤海湾天津近岸排海污水COD生化降解过程符合一级反应动力学模型,其降解速率系数 $k$ 值介于 $0.023—0.076d^{-1}$ 之间。 $k$ 值受温度变化的影响较大,温度越高, $k$ 值越大。

**关键词** 渤海湾 污水 COD生化降解 动力学 海洋污染

**学科分类号** X55

近年来许多研究者对渤海湾的水体污染进行了大量的研究工作(万邦和,1987;Ye Changming, 1991;张存智等, 1985),但这些研究主要集中在对污染物的稀释、扩散能力方面,即物理自净过程的研究,而对渤海湾海水生化降解能力的研究工作却进行的很少。有机污染物在水体中的生物降解过程是一个重要的自净因素(范成新等,1995),有机物的降解速率已成为若干海区环境容量估算的重要参数(陈松等,1991;林洪瑛等,1998)。为了深入了解渤海湾天津近岸海域排海污水中有机物的生化自净能力,估算水域的最大允许排污量,制定区域性排放策略和污染控制方案,实行污染物排放总量控制,本文采用实验室模拟实验方法,研究了不同环境条件下,海水COD生化降解过程,测定动力学参数,建立了排海COD生化降解动力学参数经验方程式。生化降解动力学规律的研究为建立渤海湾水质生态模型和合理设计污水排海工程提供了基础数据和理论依据。

## 1 试验装置与试验方法

### 1.1 试验装置

将直径为30cm,高30cm的两个玻璃缸反应器,放入恒温水槽中。为了防止试验过程中悬浮物质沉淀,采用机械间歇搅拌方式使水中微小颗粒物维持悬浮状态,并起到大气复氧的作用。采用日光灯模拟光照。

\* 教育部(原国家教委)博士点基金资助项目,9505624号;“八五”国家科技攻关项目,85-908-04207-01。季民,男,出生于1957年1月,硕士,副教授,E-mail:minji@publicl.tpt.tj.cn

收稿日期:1998-04-05,收修改稿日期:1999-02-10

## 1.2 试验样品

海水取自渤海湾天津塘沽大沽口排污河口附近。大多数情况下,直接用海水进行试验测试,但当研究较高的初始 COD 浓度对降解速率的影响时,在海水中加入适量的天津纪庄子污水处理厂二级出水,调节海水初始 COD 浓度到需要值。

## 1.3 试验方法和条件

本试验采用 COD 衰减法模拟海水中有机污染物的生物降解过程。

试验温度:参照本海区不同季节的水温,试验控制的温度范围为 10—28℃,选择的恒温度系列为:10、16、20、22、24、28℃。

COD 初始浓度:参考渤海湾历年水质监测数据和污水排海后的不同稀释程度,COD 初始浓度范围为 4.0—9.0mg / L。

## 1.4 水质检测方法

COD:目前常用的海水有机污染指标有 BOD 和 COD 两类。北欧一些国家,如丹麦,挪威等国用 BOD<sub>7</sub>来表示海水中的有机物含量(BOD<sub>7</sub>代表 7 日生化需氧量)。国内比较常用的是 COD,如渤海湾海水水质监测数据一直沿用 COD<sub>Mn</sub>。为了和实测数据相匹配,本文也采用 COD<sub>Mn</sub>作为有机污染物指标。COD<sub>Mn</sub>的测定采用碱性高锰酸钾法,文中的 COD 均为 COD<sub>Mn</sub>。盐度:银量滴定法。溶解氧:碘量滴定法。pH 值:pHS-29A 型酸度计。

## 2 试验结果

本研究自 5 月开始到 11 月份为止,分别采用不同温度、不同 COD 浓度和不同时间采集的水样进行了多批次试验。表 1 列举一典型水温下(28℃)COD 降解试验数据,其它温

表1 典型水温下(28℃)的COD降解试验数据

Tab.1 Results of COD degradation at 28℃

试验 序号	测试 项目	降 解 时 间 (d)						盐度	溶解氧 (mg/L)	
		0	1	2	3	4	5			6
1	COD	4.16	4.17	3.90	3.70	3.32	3.10	2.81	12.92	4.6
	PH	7.6	7.8	7.9	7.9	7.8	7.9			
2	COD	7.46	6.97	6.36	5.79	5.64	5.10	4.68	14.50	5.09
	PH	8.1	8.0	8.2	8.2	8.2				
3	COD	8.76	8.00	7.16	6.63	6.17	6.86	5.24	12.29	6.24
	PH	7.8	7.9	7.9	8.0	7.9				

度下的降解规律与 28℃ 时相似(数据表略)。试验结果表明,渤海湾天津近岸海域排海污水 COD 的降解过程,基本上符合一级反应动力学模式,即 COD 的衰减速率方程为

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad (1)$$

即:

$$C = C_0 \cdot e^{-kt} \quad (2)$$

或:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt \quad (3)$$

式中:  $C$  为 COD 浓度, mg / L;  $C_0$  为 COD 初始浓度, mg / L;  $t$  为反应时间, d;  $k$  为衰减速率常数, d<sup>-1</sup>。COD 在水体中的半衰期公式为

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (4)$$

将不同温度、不同的条件下的试验结果,按式(3)进行整理,经回归计算,求出相应的衰减速率常数  $k$  和  $t_{1/2}$ ,结果见表 2。

表2 不同条件下COD降解动力学试验结果综合表

Tab.2 Experimental results of COD biodegradation kinetics at different conditions

温度 (℃)	$C_0$ (mg/L)	pH	盐度	溶解氧 (mg/L)	$k$ ( $d^{-1}$ )	半衰期 $t_{1/2}$ (d)
10	5.06	8.0	12.35		0.023	30.1
	6.50	8.1	12.35			
16	4.15	7.6	14.57	5.76	0.047	15.75
	5.22	7.5	14.60	5.76		
	6.78	7.6	13.99	4.76		
20	5.12	7.6	12.15	6.35	0.05	13.9
	6.08	7.8	12.37	6.48		
	7.30	7.9	11.58	6.41		
22	5.34	7.7	13.47	3.73	0.06	11.6
	6.53	7.8	13.47	4.71		
24	4.48	7.6	13.01	6.40	0.063	11.0
	5.33	7.6	13.21	6.27		
	6.25	7.6	12.97	6.4		
28	4.16	7.6	12.92	4.6	0.076	9.1
	7.46	8.1	14.50	5.09		
	8.76	7.8	12.29	6.24		

## 2.1 COD降解动力学公式的建立

将试验数据依据 COD 一级降解动力学关系式进行处理,在回归过程中,考虑  $k$  不仅与温度有关,而且与  $C_0$  有关,因而建立了不同温度下的  $\ln(C/C_0)$  与  $t$  的动力学降解方程:

$$28^\circ\text{C}: \ln(C/C_0) = -0.076t \quad (r = -0.986) \quad (5)$$

$$24^\circ\text{C}: \ln(C/C_0) = -0.063t \quad (r = -0.939) \quad (6)$$

$$22^\circ\text{C}: \ln(C/C_0) = -0.060t \quad (r = -0.991) \quad (7)$$

$$20^\circ\text{C}: \ln(C/C_0) = -0.050t \quad (r = -0.951) \quad (8)$$

$$16^\circ\text{C}: \ln(C/C_0) = -0.047t \quad (r = -0.972) \quad (9)$$

$$10^\circ\text{C}: \ln(C/C_0) = -0.023t \quad (r = -0.941) \quad (10)$$

式中:  $r$  为相关系数,  $t$  是反应时间 ( $d^{-1}$ )。根据回归分析结果,各个温度下的试验数据与一级动力学方程均有很好的相关关系,相关系数  $r$  值均大于 0.94。根据试验数据的方差分析,回归方程(5)—(10)的可信程度均在 90% 以上。以  $16^\circ\text{C}$  为例,作 COD 降解曲线(图 1),更能清楚、直观地反映出 COD 的降解过程。由此可认为 COD 降解规律试验结果和一级动力学方程式的应用是与客观实际相吻合的。

## 2.2 降解速率常数与水温的关系

水温与海水中有有机物降解速率常数  $k$  值的关系一般引用经典的 Arrhenius 方程表示

$$\frac{d \ln k_T}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (11)$$

式中:  $E$  为反应活化能,  $\text{kJ/mol}$ ;  $R$  为气体反应常数,  $8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ ;  $T$  为绝对温度, 以  $\text{K}$

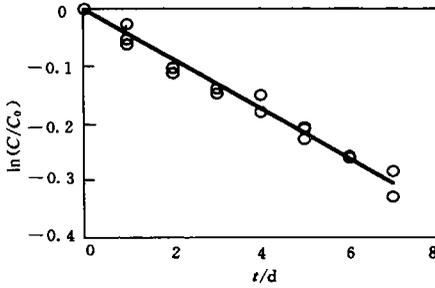


图1  $\ln(C/C_0)$  与  $t$  的关系曲线图  
(试验水温  $16^\circ\text{C}$ )

Fig.1 Relationship between  $\ln(C/C_0)$   
and  $t$  at  $16^\circ\text{C}$

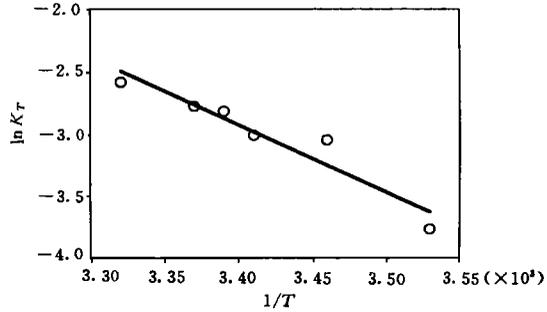


图2  $\ln k_T$  与  $1/T$  的关系曲线 ( $6^\circ\text{C}$ )

Fig.2 Relationship between  $\ln k_T$  and  $1/T$

表示;  $k_T$  为温度  $T(^{\circ}\text{C})$  时的反应速率常数 ( $\text{d}^{-1}$ )。

式(11)积分形式为

$$k_T = Ae^{-E/RT} \quad (12)$$

式中,  $A$  为常数。对式(12)取对数

$$\ln k_T = -E/RT + \ln A \quad (13)$$

根据表 2 的试验结果, 建立  $\ln k_T$  与  $1/T$  的关系曲线(图 2)。

$\ln k_T$  与  $1/T$  的关系方程式为

$$\ln k_T = -5412/T + 15.48 \quad (14)$$

根据式(13)和(14), 可计算出 COD 降解过程的反应活化能:  $E = 46 \text{ kJ/mol}$ 。温度与反应速率常数  $k$  的关系也可用另一种形式表示

$$k_T = k_{20} \theta^{(T-20)} \quad (15)$$

式中:  $k_{20}$  为  $20^\circ\text{C}$  时的速率常数, ( $\text{d}^{-1}$ );  $\theta$  为温度系数。

根据表 2 的试验结果, 以  $20^\circ\text{C}$  作为标准温度, 由此求得  $\theta = 1.065$ , 得  $k_T$  与温度  $T(^{\circ}\text{C})$  的经验关系式

$$k_T = k_{20} \cdot 1.065^{(T-20)} \quad (16)$$

## 2.3 $k$ 值与 COD 初始浓度的关系

一般来讲, 由于较高的有机物浓度可为微生物提供更充足的食料, 因此  $k$  值随  $C_0$  增加应有所增加(傅国伟, 1987), 但在本试验中, 由于  $C_0$  值变化范围较小, 介于  $4.0\text{--}9.0 \text{ mg/L}$  之间, 所以  $k$  值与  $C_0$  的关系不太明显。根据不同温度下的试验结果, 总体上有这样一个趋势, 即随着  $C_0$  的增大,  $k$  值略有增加(图 3)。

## 2.4 COD 衰减平衡期限

当污染物在海水中停留了相当的时间, 浓度下降到一定界限后, 海水自净作用的速率明显下降。本研究在 10℃ 的试验过程中, 将 COD 降解周期延长至 9d。发现有机物在海水中的降解持续到第 6d 时, 降解速度开始减缓, 到第 8d 后, 基本上趋于稳定, 结果见图 4。

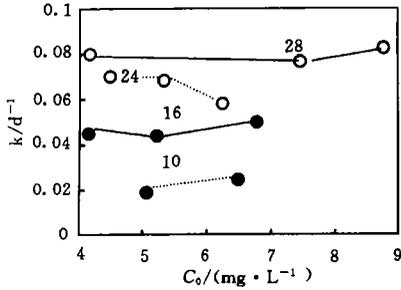


图 3 不同温度下  $k$  与  $C_0$  的关系

Fig.3 Influence of  $C_0$  on  $k$  at 10, 16, 24 and 28℃

[图中数字 10, 16, 24, 28 表示水温 (℃)]

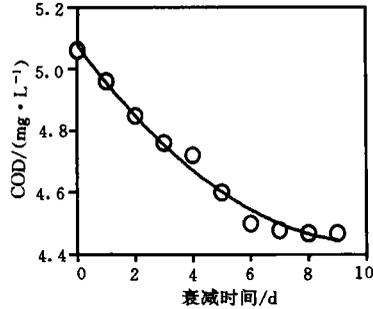


图 4 10℃ 时 COD 随衰减时间的降解曲线

Fig.4 Degradation profile of COD at 10℃

本试验中有机污染物在海水中的降解过程, 在 6d 内基本上符合一级反应动力学公式, 再延长时间, 水中有机物的降解速度明显减缓, 浓度基本趋于平衡状态。

## 3 结论

3.1 本研究依据水体自净过程基本理论, 对排海污水中有机污染物 (COD) 的生化降解过程进行了实验室模拟试验。试验结果表明, 渤海湾天津近岸排海污水 COD 生化降解动力学符合一级反应动力学模型。其降解速率系数  $k$  值介于  $0.023-0.076d^{-1}$  之间。

3.2 经过对试验结果的综合分析, 得出 COD 降解速率系数  $k$  与水温的关系, 可用式 (14)、(16) 来描述。本试验水温为 10—28℃ 之间。 $k$  值受温度变化的影响较大, 温度越高,  $k$  值越大。在试验温度范围内, 给定任意温度, 可用上述公式求出相应的  $k$  值。

3.3 试验结果表明,  $k$  值随着  $C_0$  的增大, 略有增加趋势, 但由于试验中 COD 初始浓度变化范围较小,  $C_0$  在 4—9mg / L 之间,  $k$  值变化不是很明显。

## 参 考 文 献

- 万邦和, 1987. 渤海、黄海海域污染防治研究概况. 海洋环境科学, 6(4): 1—10
- 张存智, 龚振兴, 张砚峰, 1985. 渤海水质控制模型研究, II 潮流长期运输模型. 海洋环境科学, 4(1): 1—10
- 陈 松, 廖文卓, 许爱玉等, 1991. 厦门市排海污水 COD 的降解动力学. 海洋学报, 13(3): 401—406
- 林洪瑛, 韩舞鹰, 1998. 南海溶解氧通量的初步研究. 海洋与湖沼, 29(1): 61—66
- 范成新, 袁静秀, 叶祖德, 1995. 太湖水体有机污染物与主要环境因子的响应. 海洋与湖沼, 26(1): 13—20
- 傅国伟, 1987. 河流水质数学模型及其模拟计算. 北京: 中国环境科学出版社, 11
- Ye Changming, 1991. Pollution and protection of Bohai Bay. Marine Pollution Bulletin, 23: 15—18

## A SIMULATION EXPERIMENT OF THE BIODEGRADATION PROCESS OF COD FROM OCEAN OUTFALL DISCHARGE IN BOHAI BAY

JI Min, SUN Zhi-wei, WANG Ze-liang, TAO Jian-hua

*(Institute of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)*

**Abstract** The Bohai Bay is an important semi-enclosed coastal sea in China. Over the last decades the Bay has been polluted by large amount of municipal and industrial wastewater from the cities around the Bay. Many researches had been studied on the water quality pollution of the Bay. However, most of the researches focused on the physical diffusion and dilution of pollutants. In this paper the biodegradation pattern of chemical oxygen demand (COD) in the seawater was investigated under laboratory conditions. The COD biodegradation were measured at different temperatures and initial COD concentrations. According to the first order reaction kinetics, the optimum values of degradation coefficient which satisfied the reaction equation for the set of experimental data were estimated. The experimental results show that COD first-order reaction kinetic coefficient ( $k$ ) was from 0.023 to 0.076  $\text{d}^{-1}$ . The relationship between  $k$  and sea water temperature was established based on the experimental data. The values of  $k$  were proportional to the sea water temperature when it was from 10 to 28°C. When the initial concentration of COD was from 4 to 9 mg / L, it had little influence on the kinetic coefficient. The COD concentration of sea water was in equilibrium after sewage had been discharged into the sea water for about eight days. The equation of COD degradation kinetics that was obtained in this research could be used in the water quality models for the Bohai Bay.

**Key words** Bohai Bay Wastewater COD biodegradation Kinetics Marine pollution

**Subject classification number** X55