

中华人民共和国化工行业标准

HG/T XXXXX—XXXX

废液中溶解性难生物降解化学需氧量  
试验方法

Test method for dissolving nonbiodegradable chemical oxygen demand in wastewater

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

（征求意见稿）

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

中华人民共和国工业和信息化部

发布

## 前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国废弃化学品处置标准化技术委员会（SAC/TC294）归口。

本文件起草单位：深圳市艾科尔特检测有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司

本文件主要起草人：

# 废液中溶解性难生物降解化学需氧量试验方法

**警告：**使用本文件的人员应有正规实验室工作实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的的安全和健康措施。本文件规定的试验方法中使用的部分试剂具有强氧化性、腐蚀性、毒性，操作时须小心谨慎！必要时，应在通风橱中进行。如溅到皮肤、眼睛上应立即用水冲洗，严重者应立即治疗。

## 1 范围

本文件规定了废液中溶解性难生物降解化学需氧量试验方法的术语与定义、一般要求、试验方法。本文件适用于废液中溶解性难生物降解化学需氧量的测定试验。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

HJ 828 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1

**溶解性化学需氧量** **dissolved (soluble) chemical oxygen demand (COD<sub>Cr</sub>)**

溶解性化学需氧量，指通过0.45μm滤膜过滤后液体中的化学需氧量（COD<sub>Cr</sub>）含量，或经4000 r/min 转速离心15 min后上清液中的COD<sub>Cr</sub>含量，以mg/L表示。

### 3.2

**溶解性难生物降解化学需氧量** **dissolved nonbiodegradable COD<sub>Cr</sub>**

好氧条件下，微生物在适宜生长的环境中利用废液中有机物作为碳源，经充分反应后，剩余的微生物难以降解的溶解性化学需氧量为溶解性难生物降解化学需氧量。

## 4 一般规定

本文件所用试剂和水，在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂和按GB/T 6682—2008描述的三级水，且水中铜离子质量浓度不大于0.01 mg/L，不含有氯或氯胺等物质。

## 5 试验方法

### 5.1 原理

待测废液不断循环通过负载有生物膜的载体，使废液中可被生物降解的有机物充分降解，直至反应器出水的化学需氧量值保持稳定或达到最低值，稳定化学需氧量值或最低化学需氧量值即水中溶解性难生物降解化学需氧量值。

### 5.2 试验环境条件

5.2.1 实验室环境温度：(22±3)℃。

5.2.2 实验室环境湿度：50 %～80 %。

5.2.3 实验室内环境：相对洁净，无明显扬尘，试验装置应避免阳光直晒。

### 5.3 试剂或材料

#### 5.3.1 试验培养基贮备液

5.3.1.1 磷酸盐缓冲溶液： $\text{pH} \approx 7.4$ 。称取 8.5 g 磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )、21.8 g 磷酸氢二钾( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ )、33.4 g 二水合磷酸氢二钠( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )和 0.5 g 氯化铵( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )至烧杯中，用水溶解后全部转移至 1000 mL 容量瓶中，用水定容至刻度。此溶液在 0℃～4℃可稳定保存 6 个月。

5.3.1.2 氯化钙溶液： $\rho(\text{CaCl}_2) \approx 27.5 \text{ g/L}$ 。称取 27.5 g 无水氯化钙( $\text{CaCl}_2$ )或 36.40 g 二水合氯化钙( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )，至烧杯中，用水溶解后全部转移至 1000 mL 容量瓶中，用水定容至刻度。此溶液在 0℃～4℃可稳定保存 6 个月。若溶液出现沉淀或微生物生长，则需重新配制。

5.3.1.3 硫酸镁溶液： $\rho(\text{MgSO}_4) \approx 11.0 \text{ g/L}$ 。称取 22.5 g 七水合硫酸镁( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )至烧杯中，用水溶解后全部转移至 1000 mL 容量瓶中，用水定容至刻度。此溶液在 0℃～4℃可稳定保存 6 个月。若溶液出现沉淀或微生物生长，则需重新配制。

5.3.1.4 氯化铁溶液： $\rho(\text{FeCl}_3) \approx 0.15 \text{ g/L}$ 。称取 0.25 g 六水合氯化铁( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )，用水溶解后全部转移至 1000 mL 容量瓶中，用水定容至刻度后，再加入 0.05 mL 盐酸或 0.4 g/L 的乙二胺四乙酸二钠(EDTA)缓冲溶液几滴后保存。此溶液在 0℃～4℃可稳定保存 6 个月。若溶液出现沉淀或微生物生长，则需重新配制。

5.3.2 试验培养基：移取磷酸盐缓冲溶液 10 mL 至烧杯中，加约 800 mL 水后再加氯化钙溶液、硫酸镁溶液和氯化铁溶液各 1 mL，混匀后全部转移至 1000 mL 容量瓶中，用水定容至刻度。

5.3.3 好氧活性污泥：SV30 范围 20 %～40 %，污水生化处理工艺中好氧污泥池污泥。

5.3.4 蔗糖。

5.3.5 尿素。

#### 5.4 仪器设备

5.4.1 蠕动泵：流量调节范围 0 mL/min~50 mL/min。

5.4.2 生物陶粒： $\phi \approx 0.5\text{ cm} \sim 1.0\text{ cm}$ ，密度  $\rho > 1\text{ mg/cm}^3$ 。

5.4.3 玻璃柱：内径约 5 cm，有效长度 25 cm，距顶端约 2 cm 处加溢流嘴，底部带有可拆卸砂芯承托层，规格 G1，带聚四氟乙烯活塞。

5.4.4 空气泵：气量调节范围 0.5 L/min~2.0 L/min。

5.4.5 陶瓷气体扩散器。

5.4.6 离心机：最高转速 5000 r/min。

5.4.7 滤膜：0.45  $\mu\text{m}$ 。

#### 5.5 试验步骤

##### 5.5.1 好氧活性污泥选取

从正常运行的活性污泥系统中取适量好氧活性污泥（以满足空白试验、校核参比试验、平行测定试验的量为准），SV30范围20 %~40 %。污泥沉降30 min后去掉上清液备用。

##### 5.5.2 试验准备

取适量5.5.1选取的好氧活性污泥至烧杯（2000 mL）中，放入事先用水浸泡并清洗干净的生物陶粒（可事先尝试用浸泡过的陶粒装填玻璃柱，量以装填至溢流口所使用的量为准），浸没后在烧杯中进行连续曝气24 h~48 h，曝气后取出生物陶粒装入玻璃柱中，生物陶粒充填至接近上部溢流口。将玻璃柱用夹子垂直固定在支架台上，连接试验设备。

##### 5.5.3 试验装置搭建

将装入生物陶粒的玻璃柱用固定夹垂直固定在架台上，玻璃柱下端活塞进水口用硅胶管与蠕动泵连接后放入三角瓶试液中。玻璃柱上方溢水口用硅胶管连接后放入三角瓶中（距离液面20 mm~30 mm）。室内空气经过空气泵与三角瓶连接后出口安装陶瓷气体扩散器通入三角瓶底部进行曝气。

废水中溶解性难生物降解化学需氧量试验方法试验装置示意如图1：

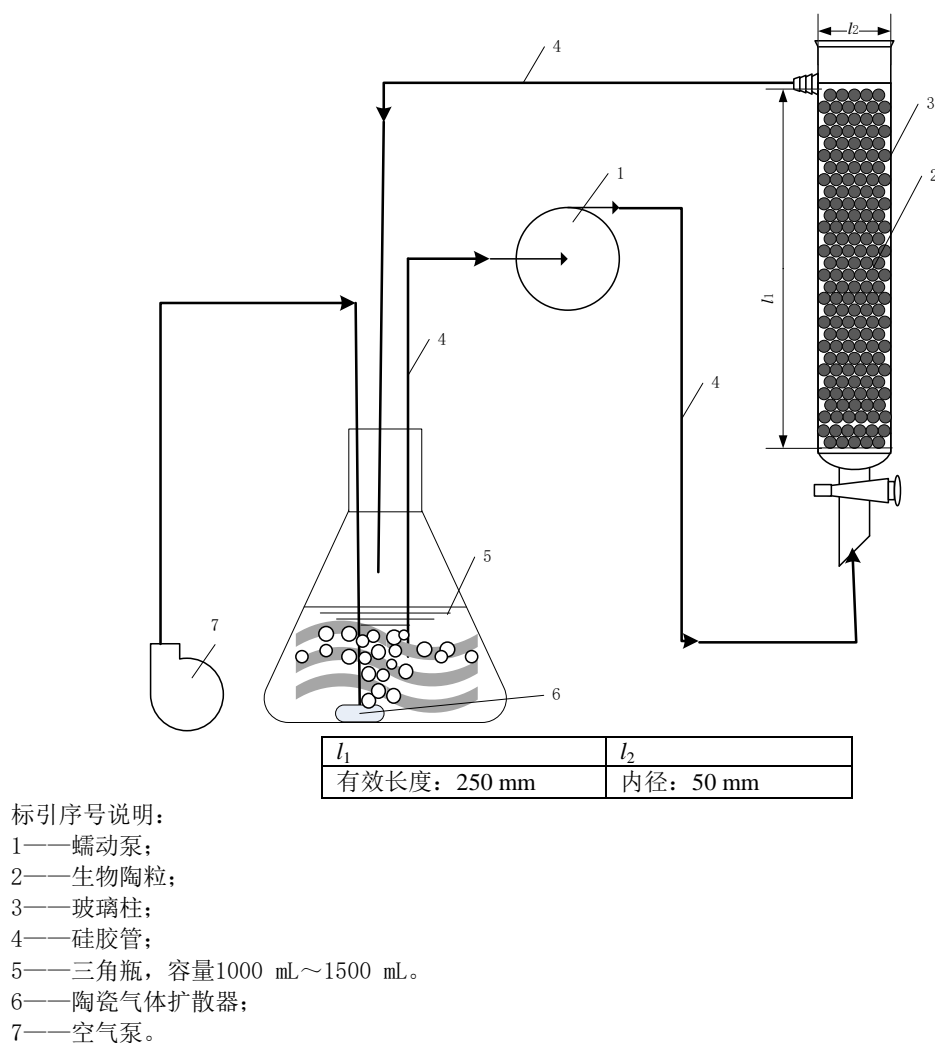


图1 溶解性难生物降解化学需氧量试验装置示意图

5.5.4 接种培养

往三角瓶中加入1000 mL试验培养基，再加入0.5 g蔗糖、0.1 g尿素，启动蠕动泵开始连续循环，调节蠕动泵速使溶液循环速度在5.0 mL/min~10.0 mL/min。从第二天开始每天往三角瓶中补充0.5 g蔗糖、0.05 g~0.1 g尿素，持续培养5 d~7 d。期间可观察玻璃柱陶粒上生物膜生长状态，颜色呈较浅的黄褐色为宜。

注：循环过程中如玻璃柱砂芯层下方到聚四氟乙烯活塞上部充满污泥，影响循环，则停泵后断开连接管，利用活塞排泥至烧杯后从上方加入玻璃柱中，安装装置完毕后，继续循环运行。

5.5.5 驯化

接种培养完成后倒掉三角瓶中培养液，用待测废液开始驯化。将现取待测废液试样通过滤膜过滤后，与水按体积比10 %、30 %、50 %、70 %、100 %逐级增加的梯度在5天内实现对三角瓶中试液的完全替换，驯化过程中维持曝气，调节泵速以使循环液速度在5.0 mL/min~10.0 mL/min为宜，试验中根据情况可适当添加蔗糖和尿素以保持污泥活性。

### 5.5.6 清洗

驯化完成后倒掉三角瓶中试液并用水清洗，以水快速(30.0 mL/min~40.0 mL/min)通过玻璃柱及测试系统进行洗涤，清洗水量约5000 mL，洗涤水弃掉不再循环。再取过滤后待测废液500 mL快速(30.0 mL/min~40.0 mL/min)通过玻璃柱及测试系统进行洗涤，洗涤液弃掉不用。

### 5.5.7 测试

将待测废液试样通过滤膜过滤，取事先按HJ 828测定COD<sub>Cr</sub>后滤液1000 mL~1500 mL至三角瓶中，开启蠕动泵，循环废液通过玻璃柱，速度为5.0 mL/min~10.0 mL/min，同时标记三角瓶液位。以一定的时间间隔（每12 h或24 h），停泵5 min后，用移液枪自三角瓶中液面下总液高1/3处取样3.0 mL~5.0 mL，按照HJ 828测定COD<sub>Cr</sub>。持续测试COD<sub>Cr</sub>至第一次达到最低值，即为溶解性难降解COD<sub>Cr</sub>值。

同时同样做标准样品校核参比试验，标准样品要求：COD<sub>Cr</sub>值为100 mg/L~1000 mg/L的溶液（购买标准样品或配制，校核参比试验溶液配制参见附录A）。每批样品要求至少做一个标准样品参比试验。

同时同样以水替代待测废液做空白试验，测定空白试验COD<sub>Cr</sub>值。

### 5.5.8 数据处理

#### 5.5.8.1 溶解性难生物降解化学需氧量结果计算

废液中溶解性难生物降解化学需氧量值以  $c_s$  计，数值以毫克每升（mg/L）表示，按下列公式计算：

$$c_s = c_1 - c_0 \dots \dots \dots (1)$$

式中：

$c_1$ ——试验测得的溶解性难生物降解化学需氧量含量的数值，单位为毫克每升（mg/L）；

$c_0$ ——空白试验测得的溶解性难生物降解化学需氧量含量的数值，单位为毫克每升（mg/L）。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。两次平行测定结果的绝对差值不大于5.0 %。

#### 5.5.8.2 降解率计算

废液中化学需氧量降解率以  $D$  计，按下列公式计算：

$$D = \frac{c - c_s}{c} \times 100\% \dots \dots \dots (2)$$

式中：

$c$ ——测试初期测得的废液中化学需氧量含量的数值，单位为毫克每升（mg/L）。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。两次平行测定结果的绝对差值不大于5.0 %。在试验结束时，标准参比物化学需氧量降解率不低于95.0 %。

附录 A  
(资料性附录)  
校核参比试验溶液配制

A.1 校核参比试验溶液配制

称取 105℃干燥 2 h 的邻苯二甲酸氢钾 0.8509 g 溶于水，并稀释至 1000 mL，混匀。该溶液理论 COD<sub>Cr</sub> 值为 1000 mg/L，使用时将其用水稀释至 COD<sub>Cr</sub> 值为 100 mg/L。或用蔗糖、葡萄糖、邻苯二甲酸氢钾中的一种或中几种混合配制，保证使用校核参比物的理论 COD<sub>Cr</sub> 值为 100 mg/L。

A.2 理论耗氧量计算

蔗糖、葡萄糖、邻苯二甲酸氢钾配制校核参比试验溶液理论化学需氧量见下表：

附表 1 理论化学需氧量列表

物质名称	邻苯二甲酸氢钾	蔗糖	葡萄糖
分子式	KC <sub>8</sub> H <sub>5</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>
取样重量 (g)	0.8509	0.8914	0.9383
定容体积 (L)	1	1	1
标液 COD <sub>Cr</sub> 浓度 (mg/L)	1000	1000	1000