

# SBR法反硝化模糊控制参数pH和ORP的变化规律

高景峰, 彭永臻, 王淑莹(北京工业大学环境与能源工程学院, 北京 100022, E-mail: brady009@sina.com)

摘要: 为实现 SBR 法处理啤酒废水反硝化的在线模糊控制, 研究了啤酒原水及其不同投加量、不同投加方式以及乙酸钠、甲醇和内源呼吸碳源对反硝化过程中 pH 和 ORP 变化规律的影响。结果表明, pH 不断上升直至反硝化结束转而持续下降; ORP 则减速下降, 在反硝化结束时突然下降速度增加出现拐点。不论使用何种碳源以及不论投加碳源的方式和数量如何都证明在反硝化结束时 pH 和 ORP 有特征点出现, 通过 pH 上升的速度的差别可以判断碳源是否充足, 调控碳源的投加。

关键词: pH; ORP; SBR; 反硝化; 模糊控制

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2002)01-06-0039

## Characters of Fuzzy Control Parameters pH and ORP of Denitrification in SBR Process

Gao Jingfeng, Peng Yongzhen, Wang Shuying (School of Environmental and Energy Engineering, Beijing Polytechnic University, Beijing 100022, China E-mail: brady009@sina.com)

**Abstract:** In order to achieve fuzzy control of denitrification in Sequencing Batch Reactor, the effects of beer wastewater, sodium acetate, methanol and endogenous carbon source on the relationships between pH, ORP and denitrification were studied. Different amount of beer wastewater and two different methods of dose were examined. All the results indicated that ORP decreased quickly and then slowly, when denitrification stopped ORP decreased quickly, showing a breakpoint on the ORP curve; pH increased till denitrification stopped, then decreased, showing a turning point. When carbon was the limiting factor, through comparing the increasing rate of pH, whether the carbon was enough or not could be known and when the carbon should be added again could be decided.

**Key words:** pH; ORP; SBR; denitrification; fuzzy control

反硝化是指兼性异养菌在缺氧条件下, 以有机碳作为碳源和能源, 以  $\text{NO}_x\text{-N}$  为电子受体并将之还原成  $\text{N}_2$  或  $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}$ , 此过程的关键问题是碳源的选择和投加数量的多少以及适时结束反应。序批式活性污泥法(Sequencing Batch Reactor, SBR 法)本身运行操作复杂, 其反硝化要解决上述问题, 就必须实现自动控制。

在生物脱氮过程中, 人们建立了 DO,  $\text{NO}_x$ , ORP 之间的相关关系<sup>[1]</sup>, 采用 ORP 的绝对值<sup>[2~4]</sup>, ORP 变化曲线<sup>[5~7]</sup>及使用 pH 的变化实现对脱氮的过程控制<sup>[8]</sup>。

对 SBR 法而言, 传统的时间控制和流量控制很不经济, 应用数学模型(ASMI 2 和 3)又因其过于复杂而难以付诸实践。模糊控制可以很好地解决大滞后、非线性的生化反应器的实时控制问题。在当前简易快速的氨氮、硝态氮传感

器尚未问世时, 为实现 SBR 法反硝化的在线模糊控制, 进行此试验研究。

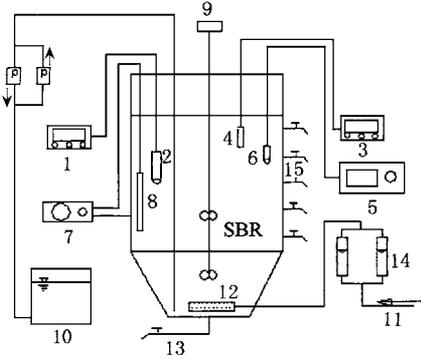
### 1 试验材料和方法

#### 1.1 试验装置

试验装置如图 1。反应器高 70cm, 直径 30cm, 总有效容积 38L, 采用鼓风曝气, 用转子流量计调节曝气量。采用温控仪和加热器进行恒温控制。为了实现生物脱氮, SBR 法的运行方式为: 瞬间进水, 曝气(好氧去除有机物、硝化), 投加碳源并搅拌(反硝化), 停止搅拌短时间曝气吹脱  $\text{N}_2$ 。根据 DO、ORP 和 pH 的变化控制各反应段的时间和采样。根据 SBR 法的工艺特点, 每一种试验条件都要运行若干周期以上, 然

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59878016)  
作者简介: 高景峰(1974~), 男, 博士研究生。  
收稿日期: 2001-02-21; 修订日期: 2001-04-10

后跟踪检测整个硝化反硝化过程的氨氮,亚硝酸盐氮,硝酸盐氮,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  等参数。



1. ORP 测定仪 2. ORP 传感器 3. 酸度计 4. pH 传感器
5. DO 测定仪 6. DO 传感器 7. 温控仪 8. 温度传感器
9. 搅拌器 10. 污泥池 11. 压缩空气 12. 曝气器
13. 排泥管 14. 空气转子流量计 15. 排水口

图 1 SBR 试验系统示意图

Fig.1 Scheme of the SBR system

## 1.2 检验分析项目

$\text{COD}_{\text{Cr}}$ :重铬酸钾法; MLSS:滤纸重量法;  
DO, 温度: YSI MODEL 50B 溶解氧测定仪;  
pH, ORP: E231 型 pH 探头, E-414Q 型 ORP 探头及 pHS-3C 型精密酸度计; ORP 和 pH 的采样周期根据反应进行的快慢进行调整; 亚硝酸盐氮:  $\text{N}-(1\text{-萘基})\text{-乙二胺}$  光度法; 硝酸盐氮: 麝香草酚分光光度法; 氨氮: 纳氏试剂光度法。

## 1.3 试验用水

本试验以啤酒加适量自来水稀释配制原水, 投加  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  作为氮源、磷源, 投加  $\text{NaHCO}_3$  调整 pH 和碱度。

## 2 试验结果及讨论

### 2.1 啤酒原水进行反硝化时 pH 和 ORP 的变化规律

试验方案 1: 维持 MLSS 在  $8000 \text{ mg/L}$ , 进水混合后  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  和氨氮分别为  $450 \text{ mg/L}$  和  $105 \text{ mg/L}$ , 磷足量, 硝化结束后, 投加原水进行反硝化。第 1 部分: 使混合液的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  分别为  $288 \text{ mg/L}$ ,  $192 \text{ mg/L}$  和  $144 \text{ mg/L}$ 。第 2 部分: 在混合液  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  为  $144 \text{ mg/L}$  的试验中, 根据反应过程 pH 变化, 在一定的时间再投加同量的原

水促进反硝化的结束。通过这 2 组试验考察不同原水投加量和投加方式对反硝化过程中 pH 和 ORP 变化规律的影响。结果见图 2 ~ 图 7。本试验硝化反应为亚硝酸盐型硝化, 原因另述。

### 2.1.1 pH 和 ORP 变化的典型规律

以混合液  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  为  $288 \text{ mg/L}$  的反应过程为例, 由图 2 可见: 反硝化一开始, ORP 就迅速下降, 这是由于 DO 的迅速耗尽, 在随后的反应过程中, ORP 不断减速下降, ORP 下降是因为氧化态的  $\text{NO}_x\text{-N}$  被还原成  $\text{N}_2$ , 整个反应器中的 ORP 不断降低; 随着反应的进行,  $\text{NO}_x\text{-N}$  不断减少, 整个反应器中氧化还原状态的变化不如反硝化初期的变化幅度大, 所以 ORP 下降速率变小。当反硝化结束时,  $\text{NO}_x\text{-N}$  的消失导致 ORP 大幅度下降, 表现在 ORP 曲线上为一拐点 (图 2 中的点 A), 此点指示出 SBR 系统反硝化过程的结束; 与此对应反硝化的结束可由  $d\text{ORP}/dt$  绝对值的突然增加来判断 (图 3 中点 A)。

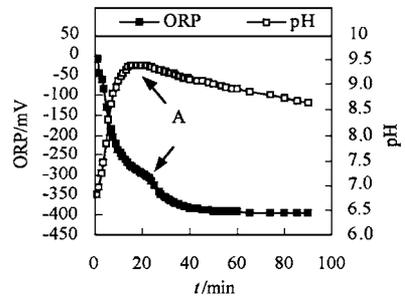


图 2 反硝化过程中 ORP, pH 的变化

(初始投加原水  $\text{COD} = 288 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

$\text{MLSS} = 8033 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  亚硝酸盐氮 =  $68 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

Fig.2 ORP and pH profiles during denitrification of initial adding beer wastewater

( $\text{COD} = 288 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{MLSS} = 8033 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

nitrite =  $68 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

在反硝化过程中, pH 先是持续大幅度上升 (图 2), 这是由于反硝化过程中不断地产生碱度 [见公式 (1), (2)]; pH 上升速度先快后慢 (见图 3); 虽然反硝化速率与硝态氮浓度呈零级, 但是随着反硝化的进行, 硝态氮不断减少, 反硝化初期产生的碱度大于后期的, 从而使得 pH

在后期上升的速度有所减缓.而当反硝化结束时, pH 会突然不断下降(下降的速度与水中残余的碳源种类和数量有关),导致 pH 曲线出现一个转折点(图 2 中的点 A),指示反硝化的结束.这是因为反硝化结束后,系统进入厌氧状态,一部分兼性异养菌开始产酸发酵.此特征点在图 3 中表现为在第 20 min 时  $d_pH/dt$  由正变负(图 3 中点 A),之后  $d_pH/dt$  一直小于 0,即  $d_pH/dt$  在反硝化结束前后分别集中在正数和负数 2 个区域内.

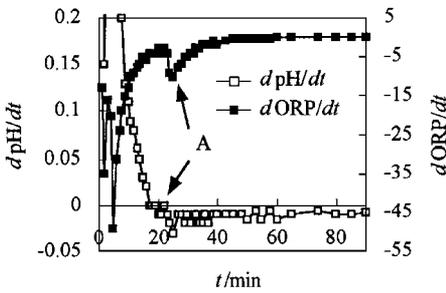


图 3 反硝化过程中  $d_pH/dt$  和  $dORP/dt$  的变化 (初始投加原水  $COD=288\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Fig. 3  $dORP/dt$  and  $d_pH/dt$  profiles during denitrification of initial adding beer wastewater (  $COD=288\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  )

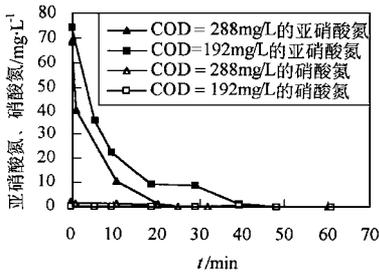
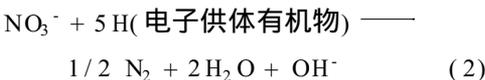
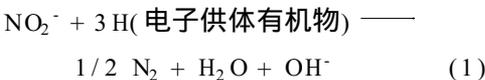


图 4 反硝化过程中硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的变化 (初始投加不同量的啤酒原水为碳源)

Fig. 4 Dynamics of nitrite and nitrate during denitrification of initial adding different quantities of beer wastewater



由此可见,在 SBR 法反硝化过程中,通过模糊控制捕捉 pH 和 ORP 的特征点,可以实时控制反硝化时间,而不必按常规的时间程序控制,节约能量提高效率.

### 2.1.2 不同原水投量及投加方式对 pH 和 ORP 的影响

方案 1 的 3 个试验在反硝化开始时的亚硝酸盐氮分别为:  $68.4\text{ mg/L}$ ,  $74.6\text{ mg/L}$  和  $72.7\text{ mg/L}$ ,分别经 25 min, 47.8 min 和 77 min 反应进行完全,去除率接近 100%.碳源是否成为限制因素是反硝化快慢的关键因素,这在 pH 和 ORP 曲线上得到了充分体现.碳源充足时(图 2),pH 和 ORP 的变化遵循典型规律.当碳源成为限制因素时,在 pH 和 ORP 曲线上同时有所反映(图 5):pH 在前 10 min 迅速上升,而在第 10 min 之后其上升速度明显变小,此时快速可生物降解的物质已基本利用完毕,微生物开始利用在反硝化过程中吸收而贮存在体内的碳源进行反硝化,pH 上升速率的变化表明碳源是否充足,通过对 pH 变化速率的监控就可以调控碳源的投加.碳源不足时,ORP 缓慢下降的时间比碳源充足时加长,ORP 变化曲线不如 pH 变化曲线对控制碳源的投加意义大.当反应结束时 ORP 出现的拐点很明显而 pH 也开始缓慢下降.

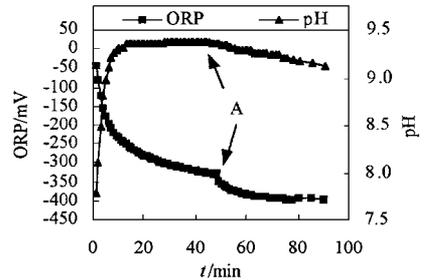


图 5 反硝化过程中 ORP, pH 的变化

(初始投加原水  $COD=192\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

$MLSS=7980\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  亚硝酸盐氮  $=75\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Fig. 5 ORP and pH profiles during denitrification of initial adding beer wastewater

(  $COD=192\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$   $MLSS=7980\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  nitrite  $=75\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  )

为了解决碳源不足的问题进行了第 2 部分的试验(图 6, 7), 在混合液  $COD_{Cr}$  为  $144\text{ mg/L}$  的试验中, 前 12 min pH 快速上升, 在此之后 pH 上升的速率减慢, 这就表明碳源不足, 所以当反应进行至第 74 min 时, 为了使反应结束, 又增加了相同量的啤酒废水, 投加废水 3 min 之后, pH 和 ORP 出现特征点, 反应结束. 这 2 部分试验表明, 碳源充足与否可以通过 pH 上升速度的差别来判断调控, 反硝化时间可由 ORP 和 pH 曲线的特征点共同控制.

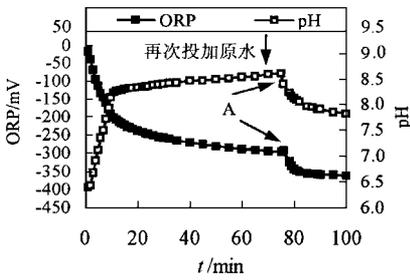


图 6 第 74 min 又投加相同量原水的 ORP 和 pH 变化  
(初始投加原水  $COD = 144\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$   
 $MLSS = 7948\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  亚硝酸盐氮 =  $73\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Fig. 6 ORP and pH profiles of initial adding beer wastewater  
( $COD = 144\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$   $MLSS = 7948\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$   
nitrite =  $73\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

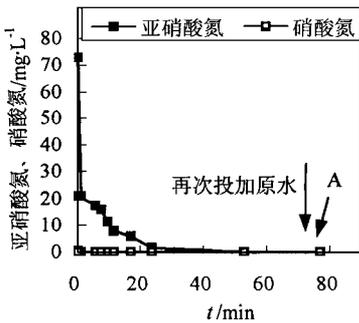


图 7 第 74 min 又投加相同量的原水,  
硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的变化  
(初始投加原水  $COD = 144\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Fig. 7 Dynamics of nitrite and nitrate during  
denitrification of initial adding beer wastewater  
( $COD = 144\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

SBR 非常适合处理水质和水量变化很大的工业废水, 应用 pH 和 ORP 在线模糊控制反

硝化时, 不论使用何种碳源, 不必测定实时变化的原污水中可快速降解物质的比例, 不必知道污水中所含硝态氮和待投加碳源的关系, 只需按步长间歇投加或按一定的速率连续投加, 就可以即满足碳源要求而又尽量减小碳源过量的问题. 关于应用模糊控制优化选择碳源投加方式, 篇幅所限另文详述.

## 2.2 以甲醇和乙酸钠进行反硝化时 pH 和 ORP 的变化规律

试验方案 2: 维持  $MLSS$  在  $8000\text{ mg/L}$  左右, 投加足量的甲醇和乙酸钠进行反硝化, 考察 pH 和 ORP 在碳源选择上的指示意义.

试验分为偶尔和长期使用甲醇进行反硝化, 结果见图 8, 图 9. 第 1 次和第 13 次试验 ORP 和 pH 在反硝化结束时(第 162.5 min 和第 132 min) 都有非常明显的特征点出现, 只是第 13 次特征点出现的时间比第 1 次的时间早, 这说明无需通过化学分析只需在线检测 ORP 和 pH 的特征点就不仅可以实时控制反硝化时间还可以比较系统所用碳源的效能以及生化系统的动态特性.

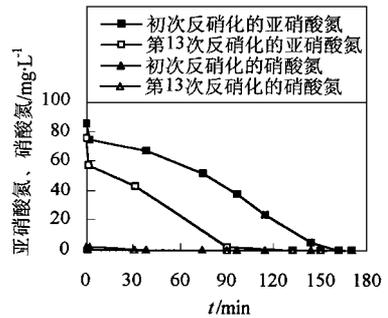


图 8 第 1 和第 13 次反硝化过程中  
硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的变化  
(以充足甲醇为碳源  $COD = 540\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Fig. 8 Dynamics of nitrite and nitrate during the 1st and  
13th denitrification of initial adding enough methanol  
( $COD = 540\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

不经驯化在反硝化开始就投加足量的乙酸钠进行反硝化, 见图 10, 11. 其反应开始的亚硝酸盐氮为  $101\text{ mg/L}$ , 反应共进行了 19.5 min. 此试验再一次验证了 ORP 和 pH 变化曲线特征点

的正确性.说明通过比较 ORP 和 pH 特征点出现的时间可以优化选择适合某一系统的碳源.

相比较仍可判断终点的出现.此现象说明必须联合应用 ORP 和 pH 这 2 个参数才能对反硝化时间的控制达到更加稳定的效果.

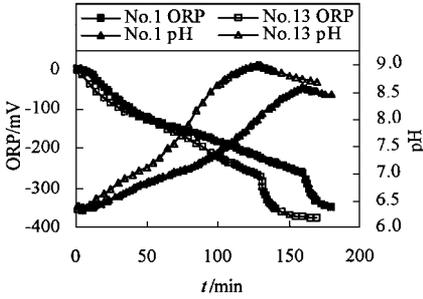


图 9 第 1 和第 13 次投加足量甲醇进行反硝化的 ORP 和 pH 变化

Fig.9 ORP and pH profiles during the 1st and 13th denitrification in SBR process initial adding methanol (COD = 288 mg·L<sup>-1</sup>)

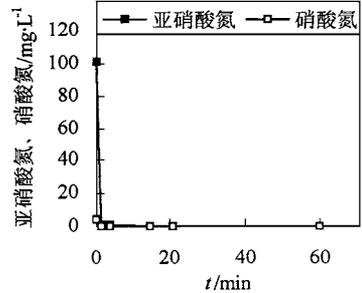


图 11 初始投加乙酸钠 COD=239 mg·L<sup>-1</sup>,反硝化过程中硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的变化

Fig.11 Dynamics of nitrite and nitrate during denitrification of initial adding acetate (COD = 239 mg·L<sup>-1</sup>)

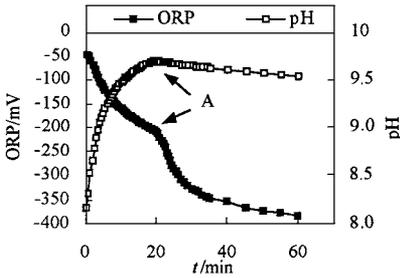


图 10 初始投加乙酸钠 COD=239 mg·L<sup>-1</sup> 进行反硝化的 ORP 和 pH 变化

(MLSS = 8026 mg·L<sup>-1</sup> 亚硝酸盐氮 = 101 mg·L<sup>-1</sup>)  
Fig.10 ORP and pH profiles during denitrification of initial adding acetate (COD = 239 mg·L<sup>-1</sup> MLSS = 8026 mg·L<sup>-1</sup> nitrite = 101 mg·L<sup>-1</sup>)

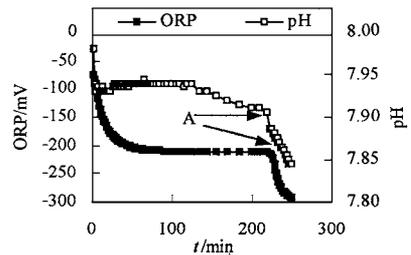


图 12 内源反硝化过程中 ORP 和 pH 变化

Fig.12 The ORP and pH profiles during denitrification of using endogenous carbon

### 2.3 内源呼吸反硝化过程中 pH 和 ORP 的变化规律

试验方案 3:维持 MLSS 在 7000 mg/L 左右,进行内源呼吸反硝化的试验,考察此过程 ORP 和 pH 的变化规律.

反硝化开始时亚硝酸盐氮为 14 mg/L,微生物利用自身氧化出的有机物进行反硝化,224 min 反应才结束.图 12 中 ORP 的特征没有变化,但是 pH 在反硝化后期有下降的现象,不过在反硝化结束时,pH 下降的速率增加,前后

在试验中发现用原水和乙酸钠进行反硝化时出现系统对碳源和硝酸盐氮非常明显的快速吸收作用,这是因为系统在 0 ~ 30 min 内 COD 就已经基本去除完全,经过漫长的硝化反应过程后,异养菌处于非常饥饿的状态,所以投加原水这种系统非常熟悉的物质,异养菌会马上利用水中的 DO 和 NO<sub>x</sub>-N 将其吸收,用甲醇和内源呼吸碳源进行反硝化就没有这么明显(图 8,图 13).图 11 中虽然硝酸盐氮被活性污泥吸收,但是反硝化仍在不断进行,表现为 pH 在不断地上升(见图 10),直至第 19.5 min pH 转而下降,反硝化结束.这说明以 ORP 和 pH 作为反硝化过程控制参数可以避免反应进行得不彻底和

误判断.本实验反硝化结束的时间都是以 pH 和 ORP 特征点出现的时间来计算的.

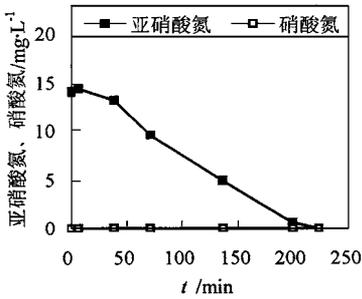


图 13 内源碳反硝化硝酸氮和亚硝酸氮的变化曲线

(MLSS = 7128 mg·L<sup>-1</sup>, 亚硝酸氮 = 14 mg·L<sup>-1</sup>)

Fig.13 Dynamics of nitrite and nitrate during denitrification of using endogenous carbon

(MLSS = 7128 mg·L<sup>-1</sup> nitrite = 14 mg·L<sup>-1</sup>)

### 3 结论

(1)碳源充足时,SBR法反硝化过程中 pH 不断上升直至反硝化结束转而持续下降;ORP 则减速下降,在反硝化结束时突然下降速度增加出现拐点. $d\text{pH}/dt$  在反硝化结束前后分别集中在正数和负数 2 个区域; $d\text{ORP}/dt$  的绝对值在反硝化结束时突然增加.应用 ORP 和 pH 变化曲线的特征点可以实时控制反硝化的时间.

(2)碳源不足时,pH 变化曲线会出现不同的斜率,通过检测 pH 斜率的变化可以调控碳

源投加促进反硝化结束,做到既加快反硝化速率又使出水 COD 达标.

(3)通过比较不同碳源的 ORP 和 pH 变化曲线可以优选适合某一系统的碳源.

参考文献:

- 1 Koch F A, Oldham W K. ORP: A Tool for Monitoring, control and optimization of biological nutrient removal systems. *Wat. Sci. Tech.*, 1985, **17**: 259 ~ 281.
- 2 Charpentier J et al. Oxidation-Reduction Potential (ORP) Regulation As A Way To Optimize Aeration And C, N And P Removal: Experimental Basis And Various Full-Scale Examples. *Wat. Sci. Tech.*, 1989, **21**: 1209 ~ 1223.
- 3 Hédrit Alain, Thevenot Daniel R. Relation Between Redox Potential and Oxygen Levels In Activated Sludge Reactors. *Wat. Sci. Tech.*, 1989, **21**: 947 ~ 956.
- 4 Katsumi Moriyama et al. Renovation of An Extended Aeration Plant for Simultaneous Biological Removal of Nitrogen and Phosphorus Using Oxidic Anaerobic-Oxidic Process. *Wat. Sci. Tech.*, 1990, **22**(7/8): 61 ~ 68.
- 5 Wareham David G, Mavinic Donald S, Hall Kenneth J. Sludge Digestion Using ORP-Regulated Aerobic-Anoxic Cycles. *Wat. Res.*, 1994, **28**(2): 373 ~ 384.
- 6 Paul E et al. Process State Evaluation of Alternating Oxidic-Anoxic Activated Sludge Using ORP, pH and DO. *Wat. Sci. Tech.*, 1998, **38**(3): 299 ~ 306.
- 7 Ra C S et al. Biological Nutrient Removal with an Internal Organic Carbon Source in Piggery Wastewater Treatment. *Wat. Res.*, 2000, **34**(3): 965 ~ 973.
- 8 Ibrahim Al-Ghusain, Hao Oliver J. Use of pH as Control Parameter for Aerobic/Anoxic Sludge Digestion. *Journal of Environmental Engineering*, 1995, **121**(3): 225 ~ 235.