温度变化对 DO和 ORP 作为过程控制参数的影响

高大文¹, 王淑莹², 彭永臻^{1,2}, 梁红¹(哈尔滨工业大学市政环境工程学院,哈尔滨 150090, E-mail: dawengao@sina.com; 2. 北京工业大学环境与能源工程学院,北京 100022)

摘要:目前对 DO和 ORP 作为控制参数的研究仅局限在恒定温度下,而实际工程中,由于各种原因很难维持反应器内温度在一个水平上,因此,开展了变温度下 DO和 ORP 作为过程控制参数的可行性研究.采用 SBR 法研究了不同曝气量、初始 MLSS 浓度和进水 COD 浓度等条件下温度对反应过程中 DO和 ORP 变化的影响.结果表明,环境温度的波动极大地影响了反应器内 DO的变化趋势,而 ORP 的变化趋势基本不受影响.并从理论上探讨了DO受温度影响的原因,提出当环境温度变化时,采用 ORP 作为控制参数更能反映有机物的降解情况.试验中还发现,ORP 凹点出现的时间与进水 COD 浓度有关,ORP 的上升速率与 COD 降解程度有关.通过对 ORP 导数图进行分析,发现 ORP 二阶导数近似为 0 时,COD已不再降解.联合 ORP 凹点和二阶导数近似为 0 两个条件,可以实现 SBR 法处理豆制品废水的在线控制,合理安排曝气量和曝气时间,最终达到节约能源的目的.

关键词:DO;ORP;SBR法;温度;过程控制

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号:0250-3301(2003)01-07-0063

Temperature Effects on DO and ORP in the Wastewater Treatment

Gao Dawen¹, Wang Shuying², Peng Yongzhen¹, Liang Hong¹ (School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China E-mail: dawengao @sina.com; 2. School of Environmental and Energy Engineering, Beijing Polytechnic University, Beijing 100022)

Abstract: At present, there are some problems in the study of DO and ORP as control parameters, because the researches are usually developed in the invariable temperature. However, environmental temperature is changing in the wastewater treatment. The effect of environmental temperature on DO and ORP as control parameter was studied specially in some experiments carried on a sequencing batch reactor (SBR) fed with soybean wastewater in this paper. Results show that the law of variation in DO during organism removal were influenced with the environmental temperature, at different experiment condition of aeration intensity, MLSS concentration or inflow nutrition concentration, but the variation in ORP were not influenced with it. The reason that the DO was influenced was also discussed. This paper brought forward that the control parameter using ORP was accurate and reliable when environmental temperature changed. In addition, inflow COD concentration and the time that ORP concave value appeared was connected, and the speed that ORP in curve ascended related with the COD concentration during the degradation. So the end point of degradation may be estimated by applying ORP derivative. United ORP concave value and its derivative, it can be made on line control of aeration intensity and aeration time.

Keywords: DO; ORP; SBR; temperature; on-line control

近年来,国内外许多研究者采用间接控制参数来表示反应器中有机污染物浓度的变化,通过大量的探索性研究,发现溶解氧(Dissolved Oxygen,简称 DO)和氧化还原电位(Oxidation Reduction Potential,简称 ORP)可以作为污水生物处理过程中的控制参数[1,2].

由于微生物对环境温度非常敏感,同时,它 对环境温度的适应能力又是有一定范围的,如 废水好氧生物处理中的细菌以中温菌为主,其 生长繁殖的最适温度为 20 ℃ ~ 37 ℃ .但是 ,作 为控制参数的 DO和 ORP 也是温度的函数 ,即 随温度变化而变化 .在实际污水处理工程中 ,很 难保持水温恒定 ,例如 ,我国北方地区 ,昼夜温 差较大 ,即使冬季有供暖设施 ,也很难保持水温

基金项目:国家自然科学基金重点资助项目(50138010);北京 市自然科学基金资助项目(8002005)

作者简介:高大文(1967~),男,博士研究生,主要从事污水生物处理及其智能控制研究.

收稿日期:2002-01-13;修订日期:2002-04-18

在一个水平上.因此,研究变温度下的控制参数意义重大.本研究就是探索在水温变化时,DO和ORP作为控制参数的可行性,进而确定在变温度下污水生物处理的过程控制参数.

1 试验材料与方法

本研究采用的试验装置为 SBR 反应器如图 1 所示.反应器为圆柱形,底部呈圆锥体,高70cm,直径30cm,总有效容积38 L.以粘砂块作为微孔曝气头,采用鼓风曝气,转子流量计调节曝气量;用温度传感器在线监测反应器内水温的变化; YSF 50 B型 DO 仪和具有 Ag/ AgCl 复合电极的 ORP 仪分别在线测定反应阶段的 DO浓度和 ORP 值,并根据反应阶段 DO和 ORP 值的变化逐时取样测定 COD、NH₃- N、MLSS 等指标.文中给出的试验结果都是经过几个运行周期试验得出重现性很好的试验数据.

试验用废水均取自某豆腐厂的泡豆水,废水中有机物浓度波动较大,其 COD 浓度大约在500~3200 mg/L之间,为便于试验研究,有时在实际废水中加一定量自来水,配成所需的进水浓度.进水结束后立即开始曝气,反应结束后沉淀1h,然后排水,闲置,进入下一个周期.

试验中所采用的分析方法均按照国家环境保护局发布的标准方法^[3].

2 试验结果与分析

2.1 恒定温度下 DO VORP 与 COD 的相关性

有关恒定温度下, DO和 ORP 作为过程控制参数的研究,国内外均有报道[4~6].为了更准

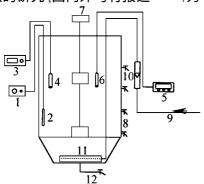


图 1 SBR 试验系统与控制装置

Fig.1 The sche matic diagram of experimental system with $control\ equip\ ment\ in\ SBR\ process$

确地研究变温度下 DO和 ORP 作为反应控制参数的可行性,首先进行了恒定温度下 DO、ORP 与 COD 相关性的试验研究.采用温控仪控制反应器内温度恒定在 29 ± 1 °C,控制曝气量恒定在 $0.6\,\mathrm{m}^3/\,\mathrm{h}$,初始 MLSS 浓度为 $3.3 \sim 3.4\,\mathrm{g/L}$ 左右,初始 COD 浓度为 $650 \sim 660\,\mathrm{mg/L}$.维持相同的试验条件,进行一定周期的运行,待系统稳定后,进行 DO和 ORP 的在线测定,并根据 DO和 ORP 的变化,按照一定的时间间隔采样测定 COD.试验结果如图 $2\,\mathrm{fm}$.

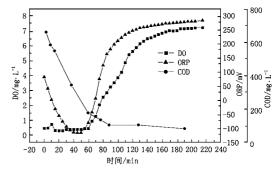


图 2 恒定温度下一个反应周期中 DO、ORP与 COD的变化规律

Fig. 2 The relationships between the variation in DO and ORP and the concentration of COD during the degradation at invariable temperature

从图 2 可以看到,在反应开始 10 min 时, DO 有一个小幅度升高,这是因为反应开始时反 应器内供氧速率远远大于耗氧速率.到第 15 min 时, DO 开始下降,并在 0.4 ~ 0.5 mg/L 左右维持不变,即出现一个平台区,这一平台区 一直持续到 60 min; 与此相对应, 在反应开始 60 min 内 COD 去除率在 80 %以上.由此得出, 微生物在降解 COD 时,消耗大量的氧气,致使 水中溶解氧一直维持在较低水平.从 60 min 以 后,溶解氧开始快速上升,而 COD 降解速度明 显减慢;到 120 min 时, DO 上升速度明显减慢, 而从这一点开始,COD浓度变化不大.因此,可 以定义此区域为 DO 的第 2 个平台区, 该区的 出现预示着 COD 已经达到难降解程度.同 DO 变化相对应, ORP 在整个反应过程中也出现 2 个特征点,这2个特征点与 DO 的特征点—— 对应,即在 DO 出现第1个平台区时, ORP 出现 凹点(最小值); DO 出现第 2 个平台区时, ORP

上升的速度减慢,可以定义这一区域为 ORP 平台区.由此可见,在恒定温度下,DO和 ORP 均可作为判断 COD降解程度的控制参数.

2.2 DO和 ORP 与温度的关系

水溶液中的饱和溶解氧是温度的函数,即饱和溶解氧随温度变化较大.从图 3 可以看出,随着温度的增加,饱和溶解氧下降.在微生物降解有机物过程中,反应器内饱和溶解氧的变化直接影响实际溶解氧浓度的测定.可以用表示氧转移速率 d DO/ dt 的公式来解释反应器内饱和溶解氧与实际溶解氧的关系.

$$dDO/dt = K_{La}(DO_s - DO)$$

式中, K_{La} 为氧的总转移系数(1/h); DO_s 为反应器中饱和 DO 浓度(mg/L); DO 为反应器中实际 DO 浓度(mg/L).

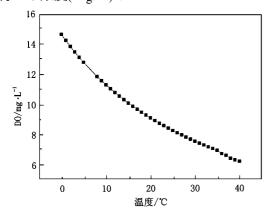


图 3 饱和溶解氧随温度的变化曲线

Fig .3 Variation of saturation DO with temperature

当曝气量一定, K_{La}和供氧能力将基本不变.这时,如果温度下降了,将使反应器内的饱和溶解氧增加,假设氧转移速率不变,为使上面公式 2 边相等,必然引起反应器内实际溶解氧增加.如果温度不断下降,反应器中 DO 也将不断上升,这里 DO 上升包含 2 方面含义:一个是由饱和 DO 引起的,另一个是有机物在降解后期,反应器内的耗氧速率小于供氧速率所致.由此可知,用 DO 判断 COD 降解情况的 2 个平台区很难确定,这样给利用 DO 作为过程控制参数的应用带来困难.

对于污水生物处理系统,往往同时进行着 大量的生化反应,是一个相当复杂的体系,所 以,该系统的 ORP 是多种氧化物质与还原物质进行氧化还原反应的综合结果.污水生物处理过程中的氧化还原反应主要是微生物的合成反应和呼吸反应.前面已经提到,微生物对环境温度很敏感,因此,ORP 也是温度的函数.但微生物对环境温度是有适应范围的,如中温菌在20℃~37℃之间,活性基本不受影响.因而,ORP 虽受温度影响.但与 DO 相比.影响较弱.

以下通过设计几种试验条件来具体研究变温度下 DO和 ORP 作为过程控制参数的可行性.

2.2.1 不同曝气量下 DO 、ORP 受温度的影响

在目前的污水处理厂运行中,通常都是维持曝气量恒定不变.然而,实际工程中发现,固定曝气量带来许多问题,例如,当进水 COD 浓度低时,选择大曝气量就会造成污水处理厂能源的浪费,增加运行成本,而且大曝气量还会使污泥絮体松散,影响污泥的正常沉降.因此,研究不同曝气量下 DO、ORP 受温度的影响有利于考察曝气量对控制参数的影响和选择合理的曝气量.为此,试验中尽可能维持初始 MLSS 浓度为3.5~3.9g/L,选择反应器内初始混合液COD浓度为512~520 mg/L左右.在此条件下,分别进行了恒定曝气量(Q)为0.6 m³/h、0.8 m³/h和1.0 m³/h 时的试验.试验结果如图4、图5所示.

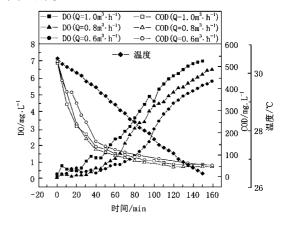


图 4 不同曝气量下 DO 受温度的影响

Fig .4 Effect of temperature on DO at different aeration intensity

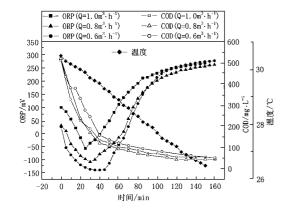


图 5 不同曝气量下 ORP 受温度的影响

Fig. 5 Effect of temperature on ORP at different aeration intensity

从图 4 可以看出,随着反应器内水温的不断下降,DO 传感器所测的 DO 值连续上升,没有出现恒温状态下的 2 个平台区.并且,从 DO 曲线的变化趋势看,不同曝气量下所测定的 DO 变化也存在着差异.曝气量为 1.0 m³/h 时,反应器内 DO 从反应开始到结束几乎沿着一个速度增长,根本找不出判断 COD 降解情况的 2 个平台区;然而,当曝气量为 0.6 m³/h 时,反应初始阶段 DO 上升缓慢,然后快速上升,到反应后期,DO的上升速度又减缓;曝气量为 0.8 m³/h 时的 DO 变化界于二者之间.分析原因,主要是由于水温变化,造成饱和溶解氧升高,引起反应器内溶解氧缓慢上升.试验得出结果与前面理论分析相符.

图 5 显示,随着反应器内水温的不断下降,ORP 的变化趋势与恒定温度下的基本相同,存在一个凹点和平台区.但是,从ORP 凹点出现的时间、凹点的高低以及凹带的宽窄来看,不同曝气量下测定的ORP 变化也存在着差异.随着曝气量的增大,ORP 凹点出现的时间缩短,凹点升高,凹带变窄.当有机物达到难降解程度时,3 种曝气量下的ORP 均出现平台区,预示着反应结束.关于反应过程中ORP 受曝气量的影响,另有详述.

以上分析表明,不同曝气量下,DO 受环境 温度影响较明显,很难判断 COD 降解情况的 2 个平台,然而,随着曝气量的减小,表征 COD 降 解情况的 2 个平台逐渐出现,但很不明显.由此得知,当选择小曝气量时,DO 受环境温度影响小,但曝气量过小,又带来处理效率低和易发生污泥膨胀等问题.而在整个处理过程中,ORP受环境温度影响较小,可以作为有机物降解程度的间接控制参数.

2.2.2 不同污泥浓度下 DO 、ORP 受温度的影响

在 SBR 法的实际运行中, MLSS 浓度经常发生变化,并且也没有必要维持初始 MLSS 浓度固定不变.反之,当进水 COD 浓度较高时,人为地提高 MLSS 浓度,可以在一定程度上减轻有机负荷.因此,在曝气量恒定 $1.0\,\mathrm{m}^3/\,\mathrm{h}$,初始 COD 浓度为 $740\sim750\,\mathrm{mg}/\,\mathrm{L}$ 的条件下,进行了 MLSS 浓度(M)分别为 $2.2\sim2.3\,\mathrm{g}/\,\mathrm{L}$,3.3~3.4 $\,\mathrm{g}/\,\mathrm{L}$,4.7~4.8 $\,\mathrm{g}/\,\mathrm{L}$ 3 个水平的试验.每个条件均运行一定的周期,待系统稳定后,进行反应过程中 DO和 ORP 的测定,试验结果见图 6 和图 7.

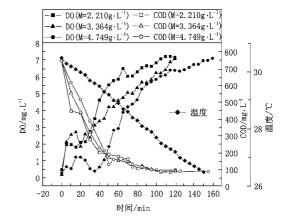


图 6 不同污泥浓度下 DO 受温度的影响

Fig .6 Effect of temperature on DO at different MLSS concentration

试验结果表明,不同 MLSS 浓度下,温度均对 DO产生不同程度的影响, MLSS 浓度越低,影响越严重.从图 6 可以看出,当 MLSS 浓度分别为 2.210g/L 和 3.364g/L 时,在整个降解 COD过程中,几乎看不到 DO的 2 个平台区;而 MLSS 浓度为 4.749g/L 时,在降解 COD过程中,DO出现快速增长期,然后缓慢增长,可以依此判断 COD 降解情况,但不很准确,况且,在

SBR 处理系统中, MLSS 浓度不应过大,如果 MLSS 浓度高,它占反应器的体积就大,影响处 理水量.另外,它产生的代谢产物就多,而一般 微生物的代谢产物都属于难降解有机物,所以,它影响最终出水水质.这部分内容另有详述.

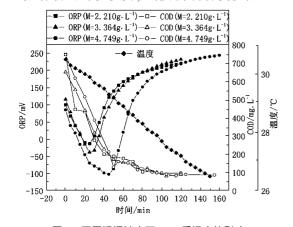


图 7 不同污泥浓度下 ORP 受温度的影响

Fig. 7 Effect of temperature on ORP at different
MLSS concentration

图 7 表明,不同 MLSS 浓度下,温度对 ORP 没有影响.只是由于 MLSS 浓度不同,使得 ORP 的凹点,凹带的宽窄以及出现凹点的时间不同.反应器中初始 MLSS 浓度越高,微生物降解 COD过程中所反映出的 ORP 的凹点越低、凹带越宽,出现凹点的时间越长,这些均不影响 COD降解程度的判断.因此,在初始 MLSS 浓度发生变化时,温度并不对 ORP 控制参数产生影响,进一步验证了变温度下 ORP 作为控制参数的可行性.

2.2.3 不同进水 COD 浓度对 DO 、ORP 的冲击

实际污水处理过程中,进入反应器内的污水水质和水量经常发生变化,因此,研究进水有机物浓度对控制参数的冲击以及根据其变化来确定合理的反应时间对于指导工程实践非常有意义.本研究共选择了3个水平的进水 COD浓度,分别为280~300 mg/L、560~580 mg/L和640~660 mg/L.试验过程中始终保持初始MLSS浓度为3.2~3.6 g/L 和恒定曝气量为1.0 m³/h.系统运行同前所述,待系统稳定后在线测定DO和ORP,并按一定时间间隔采样分

析 COD 的变化.试验结果如图 8、图 9 所示.

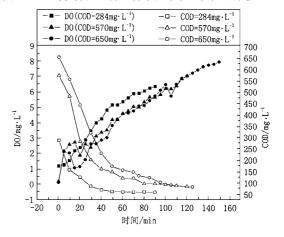


图 8 变温度下进水 COD浓度对 DO控制参数的影响

Fig .8 Effect of inflow COD concentration on DO at variable temperature

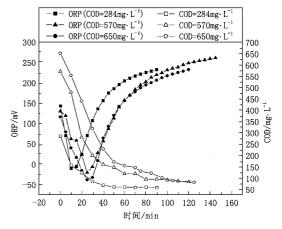


图 9 变温度下进水 COD浓度对 ORP 控制参数的影响 Fig.9 Effect of inflow COD concentration on ORP at variable temperature

从图 8 可以看出,3 种进水 COD 浓度下的 DO 变化趋势基本相同,均没有出现表示 COD 降解情况的 2 个平台,而是按照几乎相等的速率上升.究其原因,仍是系统温度变化造成的. 反应器内 COD 的变化与前面试验结果完全相同,即存在 2 个阶段(快速降解阶段和难降解阶段).从不同进水 COD 浓度对 DO 的影响来看,进水 COD 浓度越高,同一时间测定的 DO 值越低.这一规律与以前研究完全相同[4].

图 9 显示出变温度下 ORP 的变化规律及 其与 COD 降解情况的相关关系 .从图 9 可以看 出 .温度并没有影响 ORP 的变化规律 ,即 ORP 凹点的出现代表了大部分 COD 已被降解, ORP 平台区代表了 COD 难降解阶段的出现.从不同进水 COD 浓度对反应器内 ORP 变化的冲击来分析,随着进水 COD 浓度的增大, ORP 凹点出现的时间延长.因此,可以根据 ORP 凹点出现的时间预测进水 COD 浓度,进而实现曝气量的在线调控.ORP 经过凹点以后,开始快速上升,上升的速率与 COD 降解的速率基本相同,当 COD 达到难降解程度时, ORP 上升的变化量或来越小.因此,可以根据 ORP 上升的变化量或时预测反应器内 COD 浓度,进而实现曝气时间的在线调控.联合使用 ORP 曲线上的这 2 个特征点,可以实现 SBR 法去除有机污染物的在线控制。

综上,在环境温度变化时,采用 ORP 作为有机物降解程度的间接控制参数要好于应用 DO 作为控制参数.

2.3 用 ORP 控制 COD 降解

为了进一步验证 ORP 作为控制参数的可行性以及选择合适的控制形式,进行了 ORP 变化与 COD 降解情况的重现性试验.试验选择 2种进水 COD 浓度,分别为 733 mg/L 和 746 mg/L,初始 MLSS 浓度为 4.6~4.7g/L,曝气量恒定在 1.0 m³/h.试验结果见图 10 所示.

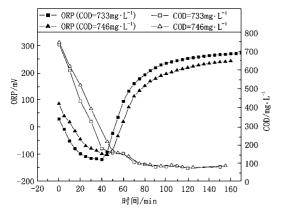


图 10 ORP 控制 COD 降解情况的重现性

Fig.10 Stability of the ORP control during COD re moval

从图 10 看出, ORP 变化与 COD 降解情况 重现性很好,进水 COD 浓度稍有变化, ORP 就 能表现出来,如进水 COD 浓度为 746 mg/L 的 ORP 出现凹点的时间就比进水 COD 浓度为 733 mg/L 的晚 5 min,而经过凹点以后的 ORP 变化趋势完全相同,并且随着反应时间的延长,ORP 的变化率趋于一致.与此相对应,当 ORP 出现凹点时,反应器内大部分 COD 已被降解,由于受初始 MLSS 浓度和进水 COD 浓度的影响,反应初期的 COD 降解存在着差异.但随着反应的进行,2 种情况下的 COD 几乎同时达到难降解阶段.因此,通过以上分析,进一步验证了 ORP 作为过程控制参数的可行性.

为了寻求简便、快捷的控制形式,对图 10 中的 ORP 进行了导数分析 .分别对 ORP 取时 间的一阶导数和二阶导数,试验结果如图 11、 图 12 所示 .从图 11 可以看出 ,ORP 的一阶导数 能很好地表征难降解阶段的开始,当反应器内 COD 浓度开始出现难降解程度时, ORP 一阶导 数出现最大值,在导数图中表现为峰高的出现. 随后 ORP 导数曲线开始下降,最后出现平台, 预示着反应器内 COD 已不再降解 .但 ORP 一 阶导数出现平台前,经过一个缓慢下降阶段,事 实上,在ORP一阶导数缓慢下降时,反应器内 COD 就已经很少被降解了.为寻求更加准确表 征反应器内 COD 降解情况的控制形式,又对 ORP 进行了二阶导数分析,结果令人满意.ORP 的二阶导数较详细和准确地表示出 COD 的降 解情况,从 ORP 二阶导数曲线图可以看出, COD的难降解阶段仍然可细分为2个阶段,

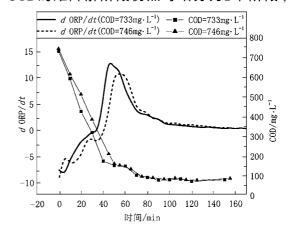


图 11 降解 COD过程中 ORP 一阶导数随时间的变化

Fig.11 The first derivative curve of ORP with time during COD re moval

第1个阶段为从反应器内 COD 的降解速度骤减开始,第2个阶段为反应器内 COD 的降解速度进一步减小,同第1个阶段相比,减小的幅度要小.与此相对应,ORP 二阶导数图出现3个特征点,第一个特征点为 ORP 二阶导数的最高值,定义为峰高,它表示 COD 降解的第1个阶段;第2个特征点为 ORP 二阶导数的最低值,定义为谷底,它表示 COD 降解的第2个阶段.第3个特征点为 ORP 二阶导数近似为0,它表示反应器内 COD 基本不被降解

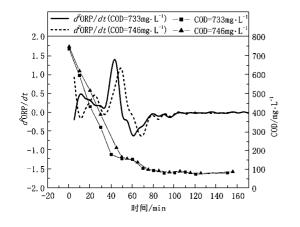


图 12 降解 COD过程中 ORP二阶导数随时间的变化 Fig.12 The second derivative curve of ORP with time during COD removal

由以上分析可知,ORP的二阶导数较准确地反映出反应器内 COD的降解情况,可以直接输入 PLC实施 SBR 法处理豆制品废水的自动控制.

3 结论

- (1)恒定温度下,有机物降解过程中,反应器内 DO和 ORP 的变化与 COD 降解情况均表现出较好的相关性,因此,当维持环境温度恒定时,DO和 ORP 均可作为判断 COD 降解程度的控制参数.
- (2) 当环境温度变化时, DO 没有出现恒温状态下的 2 个平台区, 因此, 利用反应器内 DO 的变化已很难判断 COD 的降解情况. 分析原因,主要是水中饱和溶解氧造成的, 因为饱和溶解氧受温度影响很大, 当温度下降时, 饱和溶解氧升高, 同时, 微生物降解有机物的过程中, 耗

氧速率逐渐减小,也会引起水中溶解氧升高.这两方面原因共同作用,使得 DO 持续上升,因此,给利用 DO 变化构造控制模型带来困难.

- (3)微生物降解有机物过程中,反应器内的 ORP 变化受温度的影响较小, ORP 的变化趋势 基本没变,始终同恒温状态时一样.因此,可以 利用 ORP 建立控制模型实施在线控制.
- (4)可以利用 ORP 的第1 个特征点预测进水 COD 浓度,进而合理安排曝气量;第2 个特征点为 ORP 平台,即此特征点后 ORP 基本不变,依此判断 COD 难降解阶段的到来.
- (5) ORP 的一阶导数和二阶导数与 COD 降解程度存在较好的相关性,尤其是二阶导数,它能准确和详尽地表示出 COD 降解的各个阶段,在曲线上,它存在 3 个特征点,把 COD 降解过程进一步细化.依据二阶导数近似为 0,可以作为反应结束的标志,因此,利用 ORP 二阶导数可以实现曝气时间的调控.联合 ORP 凹点和二阶导数近似为 0 两个条件,可以实现 SBR 法处理豆制品废水的在线控制,合理安排曝气量和曝气时间,最终起到节约能源的目的.对于连续流活性污泥法,采用 ORP 作为控制参数的优势将更加明显.

参考文献:

- D Wareham G, Hall K J, Mavinic D S. Real-Time Control of Wastewater Treatment Systems Using ORP. Wat. Sci. Tech., 1993, 28(11~12):273~282.
- 2 王淑莹,彭永臻,周利等.用溶解氧作为 SBR 法反应过程 和反应时间控制参数.中国环境科学,1998,18(5):415~ 418.
- 3 国家环境保护局.水和废水监测分析方法.北京:中国环境 科学出版社.1989.
- 4 曾薇,彭永臻,王淑莹等.以溶解氧浓度作为 SBR 法模糊控制参数.中国给水排水,2000,16(4):5~10.
- 5 Yu Ruey Fang, Liaw Shu Liang, Chang Cheng Nan et al. Applying Real-Time Control to Enhance the Performance of Nitrogen Removal in the Continuous Flow SBR system. Wat. Sci. Tech., 1998, 38(3):271 ~ 280.
- 6 John A Pierson, Spyros G Pavlostathis. Real-Time Monitoring and Control of Sequencing Batch Reactors for Secondary Treatment of a Poultry Processing Wastewater. Water Environment Research, 2000, 72(5):585~592.