

利用 ORP 和 pH 控制豆制品废水的处理过程

高大文¹, 彭永臻^{1,2}, 王淑莹², 梁红¹

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 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: 研究 ORP 和 pH 在豆制品废水处理过程中的变化与有机物和氨氮的去除间的内在关系, 有利于实现 SBR 法处理废水的在线控制. 以豆制品废水为研究对象进行不同进水有机物和污泥质量浓度的试验, 结果显示, 在有机物降解过程中, ORP 出现两个特征点: 第 1 个为 ORP 凹点, 表示反应器内大部分有机物已被去除; 第 2 个为 ORP 平台, 表示有机物已基本不再降解; pH 存在两个变化区域: 在反应初期为波动区, 当有机物降解接近结束时, pH 上升速度明显减慢, 最后出现平台区. 不同进水有机物和初始污泥质量浓度对反应过程的特征点并没有影响, 因此可应用 ORP 和 pH 作为 SBR 法去除有机物的模糊控制参数.

关键词: ORP; pH; 序批式反应器; 模糊控制

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 0367-6234(2003)06-0647-04

Using ORP and pH value to control treatment of soybean wastewater

GAO Da-wen¹, PENG Yong-zhen^{1,2}, WANG Shu-ying², LIANG Hong¹

(1. School of Municipal and 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, China)

Abstract: It is significant to study control parameters in wastewater treatment. The conditions for removal of COD and $\text{NH}_3\text{-N}$ can be known indirectly using the control parameters. A sequencing Batch Reactor (SBR) was operated to dispose soybean wastewater. In order to achieve reliable control parameters, the change of oxidation-reduction potential (ORP) and pH in treatment process was researched. As a result, two distinct inflection points were observed in the change curve of ORP throughout each SBR processing cycle. The first inflection point was ORP concave value, it expresses that a majority of COD has been removed. The second inflection point was ORP flat roof; it shows the end of treatment process. There are two regions in the change curve of pH. The first region was at the beginning of treatment, the change of pH was acute in this region. The second region was at the end of treatment, the change of pH was calm in this region. These inflection points were not influenced by different inflow organic loadings and MLSS concentration. So, on-line fuzzy control of organic pollutant removal can be achieved by applying ORP and pH.

Key words: ORP; pH; sequencing batch reactor; fuzzy control

间歇式活性污泥法即序批式反应器(简称 SBR)的显著优点是占地面积小,适用于小水量、间歇排放的废水,因此采用 SBR 法处理豆制品废水比较适合,但是 SBR 法也存在操作烦琐等问题. 近

几年来,科研人员把自动控制引入 SBR 法处理工艺. 目前 SBR 法自动控制大都按时间实现过程控制,即给 SBR 法 5 个阶段分配不同的时间,这显然不合理,因为无论是生活污水还是工业废水,排放废水的水量 and 水质都随时间波动很大. 因此,研究能间接反映 SBR 反应器中有机物降解程度的计算机控制参数意义重大.

豆制品废水有别于其他工业废水,含有许多蛋白质、氨基酸等物质,微生物降解这些物质时,反应体系的 pH 值将发生变化;同时生物处理系统又是

收稿日期: 2002-06-18.

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);

北京市重点实验室项目.

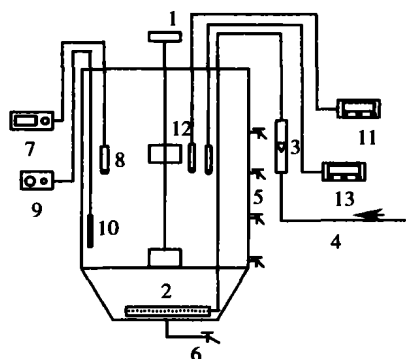
作者简介: 高大文(1967-),男,博士研究生;

彭永臻(1949-),男,教授,博士生导师.

一个复杂的体系,往往同时进行着大量的生化反应,因此,该系统的氧化还原电位(ORP)将随反应的进行而变化.应用 ORP 作为污水处理过程控制参数的研究已有近 20 年的历史^[1,2],仍是现阶段的研究热点^[3-5],但是通过 ORP 和 pH 控制豆制品废水的处理过程未见报道.鉴于此,选择 ORP 和 pH 作为控制参数,研究 SBR 反应器中 ORP 和 pH 的变化与有机物降解程度的相关性,进而提出利用 ORP 和 pH 作为 SBR 法反应时间的控制参数,实现 SBR 法处理豆制品废水的模糊控制.

1 试验装置及方法

试验装置如图 1,反应器由有机玻璃制成,上部为圆柱形,底部呈圆锥体,高 700 mm,直径 300 mm,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;以温度传感器在线监测反应器内水温的变化;以哈纳 pH211 型 pH 计和具有 Ag/AgCl 复合电极的 ORP 仪在线测定反应过程中的 pH 和 ORP 值,并根据 pH 和 ORP 值的变化每隔一定时间采样测定 COD、NH₃-N、MLSS 等指标.给出的试验结果都是经过几个运行周期得出重现性很好的试验数据.



1. 搅拌器 2. 曝气器 3. 转子流量计 4. 压缩空气 5. 取样口

6. 排泥管 7. DO 测定仪 8. DO 传感器 9. 温度控制仪 10. 温度传感器

11. pH 测定仪 12. pH 传感器 13. ORP 测定仪 14. ORP 传感器

图 1 SBR 试验系统与控制示意图

Fig. 1 Sketch of experimental set-up with control equipment for SBR process

试验用水取自某豆腐厂的泡豆水,为便于研究,有时在实际废水中加一定量自来水,配成所需的进水质量浓度.试验采用限制性曝气,恒定曝气量 $0.8 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. 试验水温控制在 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$. 试验中采用的分析方法均按文献[6]中的标准方法^[6].

2 试验结果与分析

为研究 ORP 和 pH 作为 SBR 法处理豆制品废水间接控制参数的可行性,在一定曝气量、进水

有机物和污泥质量浓度条件下,进行 ORP 和 pH 的在线监测,并根据其变化采样测定 COD、NH₃-N 质量浓度.为考察 ORP 和 pH 在不同条件下变化规律的普遍性,研究了进水 COD 和初始污泥质量浓度对 ORP 和 pH 作为过程控制参数的影响.

2.1 SBR 法处理豆制品废水一个反应周期内 ORP 和 pH 的变化

选择反应器进水混合液 COD 质量浓度为 $700 \sim 750 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,初始污泥质量浓度为 $5.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,整个试验过程中恒定曝气量为 $0.8 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.在此条件下运行几个周期,待系统稳定后进行在线监测和取样分析,见图 2、3.

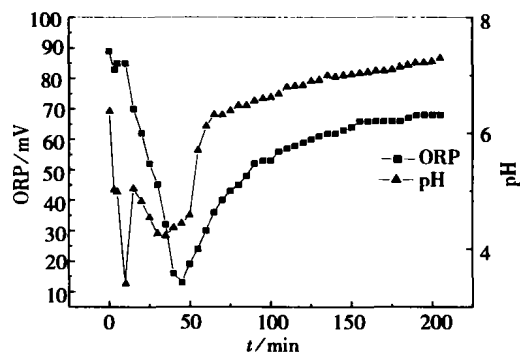


图 2 SBR 法处理豆制品废水过程中 ORP 和 pH 的变化

Fig. 2 Change of ORP and pH during SBR

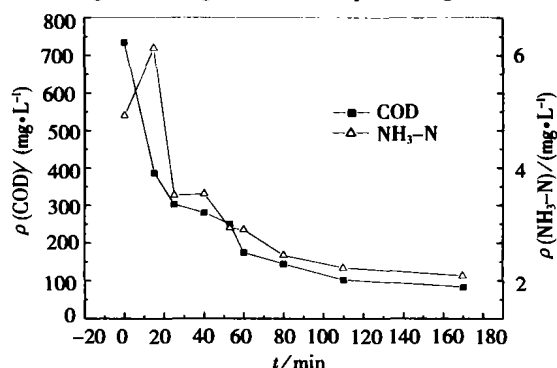


图 3 SBR 法处理豆制品废水过程中 COD 和 NH₃-N 的变化

Fig. 3 Change of COD and NH₃-N during SBR

由图 2 可知,ORP 在 SBR 法处理豆制品废水过程中存在 2 个特征点:凹点和平台.与此相对应,图 3 中 COD 和 NH₃-N 质量的变化也存在 2 个区域:快速降解区和缓慢降解区.在 ORP 凹点出现之前,反应器内 COD 和 NH₃-N 质量浓度有 66% 以上被去除;随着凹点的出现,COD 的降解速度明显减慢,从凹点出现到反应结束,仅有 22% 的 COD 被去除.从进水混合液总氮的测定知,反应器内混合液中氮、磷略显不足, $m(\text{C}):m(\text{N}):m(\text{P}) = 100:3.8:0.8$. 因此,本试验检验的 NH₃-N 质量浓度变化是由微生物的同化作用引起的,通过检测反应过程中 NO₂⁻-N 和 NO₃⁻-N 质量浓度进一步验证了此观点.

在 SBR 法处理豆制品废水过程中, pH 变化大致分为 2 个区域, 即反应初期的波动区和反应结束时的平台区。反应初期 pH 变化幅度较大, 主要与处理的水质有关。豆制品废水含有较多大分子有机物, 在降解过程中, 大分子有机物被分解为小分子有机物, 在分解过程中有可能生成一些有机酸, 使混合液中 pH 值降低。另外, 异养微生物对有机物的分解和合成代谢都要不断形成 CO_2 , CO_2 溶解在水中也会导致 pH 下降。随着小分子物质被微生物的利用和 CO_2 的吹脱, 最后混合液中 pH 开始大幅上升。随着反应的进行, pH 上升速度减慢, 最后进入平台区。与这 2 个区域相对应, COD 降解过程也分为快速降解区和缓慢降解区。

为使 ORP 和 pH 作为过程控制参数更好地应用于实际工程, 分别对反应过程中 ORP 和 pH 的变化进行导数分析, 结果见图 4、5。从图 4、5 中可以清楚地看到, 对应 COD 去除 66% 的 ORP 和 pH 导数由负变正, 之后出现一个小平台。随着反应的进一步进行, ORP 和 pH 导数逐渐减小, 最后接近于 0。因此, 在 SBR 法处理豆制品废水实际工程中, 可根据 ORP 和 pH 导数近似为 0 这一信号来控制曝气时间, 进而实现曝气时间的自动调控。

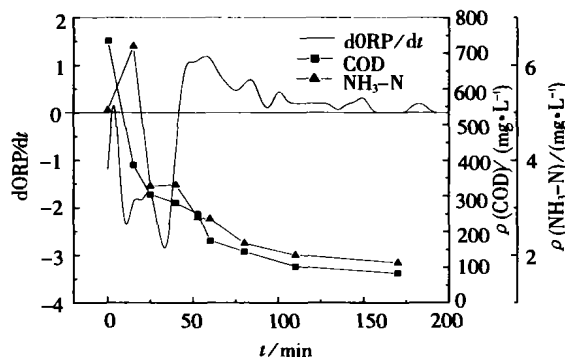


图4 降解 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 过程中 ORP 一阶导数随时间的变化
Fig. 4 First derivative curve of ORP with time during COD and $\text{NH}_3\text{-N}$ removal

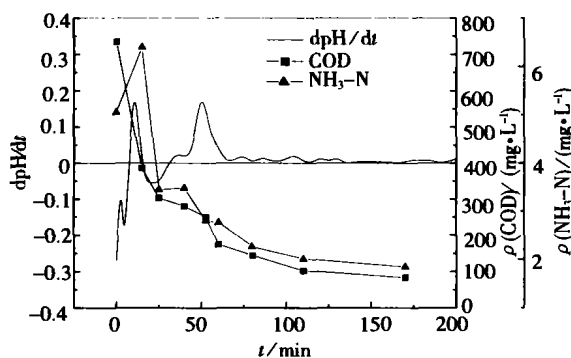


图5 降解 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 过程中 pH 一阶导数随时间的变化
Fig. 5 First derivative curve of pH with time during removal of COD and $\text{NH}_3\text{-N}$

2.2 进水 COD 质量浓度对 ORP 和 pH 变化的影响

为考察 ORP 和 pH 在反应过程中的变化是否受进水 COD 质量浓度的影响, 进行了两种进水 COD 质量浓度的试验, 分别为 $500 \sim 550 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1500 \sim 1600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在试验中, 维持 SBR 中的初始污泥质量浓度在 $5.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 反应温度和曝气量同上。试验结果如图 6、7 所示。

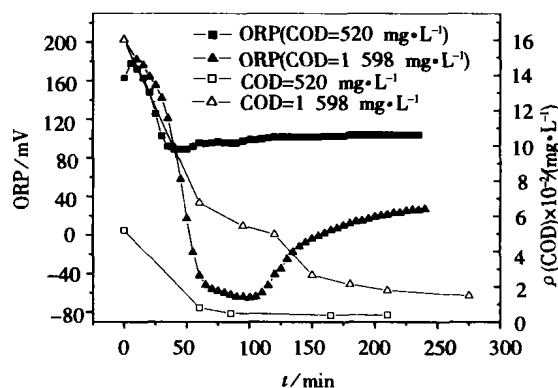


图6 不同进水 COD 质量浓度对 ORP 变化的影响
Fig. 6 Effect of different inflow COD on change of ORP

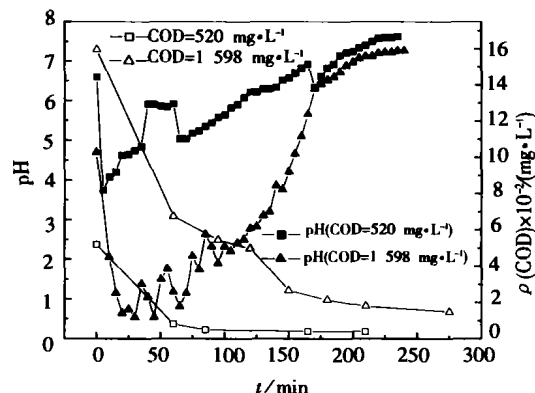


图7 不同进水 COD 质量浓度对 pH 变化的影响

Fig. 7 Effect of different inflow COD on change of pH

从图 6 可以看出, SBR 处理豆制品废水过程中, ORP 变化曲线上的两个特征点并没受进水 COD 质量浓度的冲击而变化, 并且这两个特征点的出现与反应器内 COD 的降解吻合得很好。进水 COD 质量浓度越高, 反应过程中出现 ORP 凹点的时间越长; 随着进水 COD 质量浓度增大, 凹点的 ORP 值减小, 并且 ORP 在凹点处的停留时间延长。随着反应的进行, ORP 开始上升, 最后出现平台, 此时, 反应器内 COD 缓慢降解。因此, 在相同曝气量和初始 MLSS 质量浓度下, 反应器内 ORP 凹点出现的时间可间接反映出进水 COD 质量浓度的大小, 并可根据 ORP 的上升速度判断反应器内 COD 的降解情况。为节约能源, 还可根据 ORP 凹点调节曝气量, 根据 ORP 平台的出现合理安排曝气时间。

由图 7 可以看出, 两种进水 COD 质量浓度下的 pH 变化与前面结果相同, 即反应初期波动较

大,随着反应的进行,pH 逐渐升高,到 COD 缓慢降解阶段,pH 出现平台区。两种 COD 质量浓度下 pH 变化有所不同,COD 质量浓度越大,反应初期 pH 下降越低,波动得越厉害;当到 COD 缓慢降解阶段时,pH 上升的速度也越快。因此,可以根据反应初期 pH 的变化,并结合此时 ORP 变化预测进水 COD 质量浓度,并根据 pH 平台区的出现判断反应结束的时间。

2.3 污泥质量浓度对 ORP 和 pH 变化的影响

SBR 法的实际运行中,反应器内污泥质量浓度会发生变化,可通过污泥液位仪控制排泥量,使反应器内污泥质量浓度稳定在一个水平上,但小范围污泥质量浓度变化是否影响反应过程中 ORP 和 pH 的变化,未见国内外报道。基于此开展了不同初始污泥质量浓度对反应过程中 ORP 和 pH 变化影响的研究。选择初始污泥质量浓度分别为 $5.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $5.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,初始反应混合液 COD 质量浓度为 $730 \sim 750 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。试验结果见图 8、9。

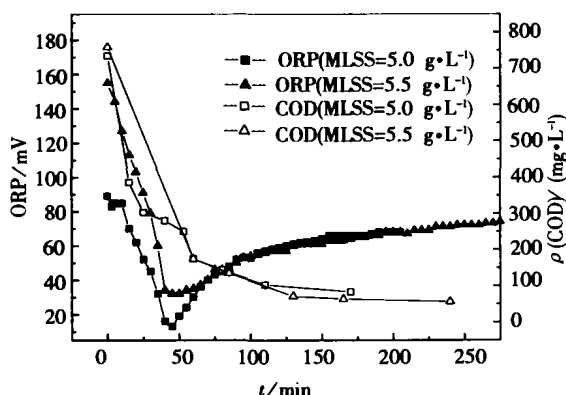


图 8 不同初始污泥质量浓度对 ORP 的影响

Fig. 8 Effect of different MLSS on change of ORP in SBR

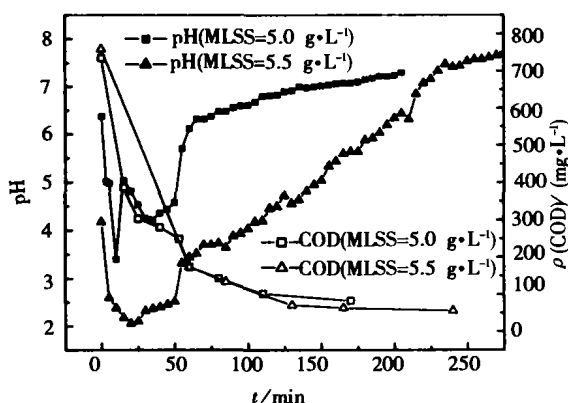


图 9 不同初始污泥质量浓度对 pH 变化的影响

Fig. 9 Effect of different MLSS on change of pH in SBR

从图 8、9 可以看出,不同初始污泥质量浓度对反应过程中 ORP 和 pH 变化并未产生太大影响。ORP 凹点出现时间基本相同。随着初始污泥

质量浓度的增大,凹点处 ORP 值升高,到 COD 缓慢降解时,两种初始污泥质量浓度下的 ORP 接近相等,也就是两者的 ORP 平台区相重合,两种初始污泥质量浓度下的 pH 变化也基本相同,当反应结束时,pH 均在 7.3 附近。

综上所述,SBR 法处理豆制品废水过程中,反应器内 ORP 和 pH 的变化基本上不受进水 COD 和初始污泥质量浓度的影响,可应用 ORP 和 pH 作为过程控制参数在线模糊控制。

3 结 论

(1) ORP 在 SBR 法处理豆制品废水过程中出现两个特征点,这两个特征点基本上不受进水有机物质量浓度和初始污泥质量浓度的影响;pH 在 SBR 法处理豆制品废水过程中存在两个区域,这两个区域不受进水有机物和初始污泥质量浓度的影响。

(2) 根据 ORP 和 pH 的一阶导数近似为 0 这一信号控制曝气时间,可实现曝气时间的自动调控,起到既节约能源又避免过度曝气的目的。

(3) 在相同曝气量和初始污泥质量浓度下,ORP 凹点出现的时间与进水 COD 质量浓度有关。可根据凹点出现的时间预测进水 COD 质量浓度,并根据 ORP 的上升速度判断反应器内 COD 的降解情况,适时调节曝气量和曝气时间。

参考文献:

- [1] KOCH F A, OLDHAM W K. Oxidation-reduction potential — a tool for monitoring, control and optimization of biological nutrient removal systems[J]. Wat Sci Tech, 1985, 17: 259 – 281.
- [2] CHARPENTIER J, FLORENTZ M, DAVID G. Oxidation-reduction potential (ORP) regulation: a way to optimize pollution removal and energy savings in the low load activated sludge process[J]. Wat Sci Tech, 1987, 19: 645 – 655.
- [3] WAREHAM D G, HALL K J, MAVINIC D S. Real-time control of wastewater treatment systems using ORP[J]. Wat Sci Tech, 1993, 28 (11 – 12): 273 – 282.
- [4] CAULET P, BUJON B, PHILIPPE J P, et al. Upgrading of wastewater treatment plants for nitrogen removal: industrial application of an automated aeration management based on ORP evolution analysis[J]. Wat Sci Tech, 1998, 37(9): 41 – 47.
- [5] KIM H, HAO O J. pH and oxidation-reduction potential control strategy for optimization of nitrogen removal in an alternating aerobic-anoxic system[J]. Water Environment Research, 2001, 73(1): 95 – 102.
- [6] 国家环境保护局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.

(编辑 刘 彤)