

自动混合呼吸测量仪的开发与验证

卢培利^{1,2} 张代钧^{1,3} 张欣¹ 龙腾锐²

(1. 重庆大学资源及环境科学学院, 重庆 400044;

2. 重庆大学城市建设与环境工程学院, 重庆 400044;

3. 重庆大学西南资源开发及环境灾害控制工程教育部重点实验室, 重庆 400044)

摘 要 呼吸测量技术通过测量和解析氧利用速率 (OUR) 能够反映活性污泥微生物代谢状态、监控废水处理工艺运行状况、获取反应动力学参数和污水组分参数。混合呼吸测量原理即是为满足这些应用而提出的具有高测试精度和频率的 OUR 测试方法。依据该原理, 本研究提出了一种新的具体实现形式。实验证实, 所研制的自动混合呼吸测量仪通过测量室的设计解决了流速和流态差异对 DO 电极测量值的影响, 通过温控和磁力搅拌系统实现了系统整体恒温, 通过测试软件开发, 减小了干扰, 提高了测试精度, 实现了测量过程可视化。实用结果表明, 自动混合呼吸测量仪具有很好的精度和长期稳定性, 有较好的应用前景, 值得进行深入研究。

关键词 活性污泥 氧利用速率 混合呼吸测量原理 呼吸测量仪

中图分类号 X703.1 **文献标识码** A **文章编号** 1673-9108(2007)05-0118-06

Development and validation of automated hybrid respirometer

Lu Peili^{1,2} Zhang Daijun^{1,3} Zhang Xin¹ Long Tengrui²

(1. College of Resources and Environmental Science, Chongqing University, Chongqing 400044;

2. School of Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044;

3. Key Laboratory for the Resource Exploitation and the Environmental Disaster Control Engineering in Southwest China, State Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400044)

Abstract The aim of this paper is to realize fully the hybrid respirometric measurement principle with high accuracy and measuring frequency. Based on the knowledge of the difficulty in implementing "ultimate" hybrid respirometer and the drawbacks of the "simpler hybrid respirometer", a novel implementation of the hybrid respirometric measurement principle was developed. It was verified that the new hybrid respirometer possessed the advantage of "ultimate" hybrid respirometer while its DO electrodes suffered no effect of flow rate change. Also the accurate and constant temperature of the whole set-up was solved. For the purpose of enhancing the availability of the respirometer, software with friendly user interface was developed, in which advanced arithmetic and median filter were adopted. Finally the new hybrid respirometer system was evaluated and the accuracy and reliability were satisfied, which showed that the further research is worthwhile.

Key words activated sludge; oxygen uptake rate (OUR); hybrid respirometric measurement principle; respirometer

氧利用速率 (oxygen uptake rate, OUR) 是直接反映活性污泥微生物好氧降解污染物过程信息的关键参数。因此, 呼吸测量技术在废水和污泥表征^[1,2]、废水生物处理过程模型参数识别与校核^[3,4]、毒性检测与评价^[5,6]、活性污泥工艺优化控制^[7,8]等方面具有广阔的应用前景。但同时具有高测试精度和频率的呼吸仪的缺乏, 限制了呼吸测量法的深入开发和应用^[9]。为此, 国际水协 (international water association, IWA) 成立了专门课题组。

混合呼吸测量原理由 Vanrolleghem 等在综合 2

种液相呼吸测量原理优点的基础上提出^[10], 能满足活性污泥系统模拟等领域对高精度和高频率呼吸测量的需求。但由于管道流速和流向对 DO 电极的明显影响等原因, 理想混合呼吸测量原理还没有得到真正实现和实用检验。Petersen^[11]曾提出一种简化

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50578166); 重庆市自然科学基金资助项目 (2005BB7252)

收稿日期: 2007-01-09; 修订日期: 2007-04-05

作者简介: 卢培利 (1975~), 男, 讲师, 博士后, 主要从事水污染控制理论与技术研究工作。E-mail: lp3534_cn@sina.com.cn

混合呼吸仪。本研究提出了一套新的技术方案来真正实现混合呼吸测量原理,并对其效果进行了实验验证。考虑到信号传输过程的外来干扰和数据处理的算法等对 OUR 测试精度的影响,以及提高仪器自动化程度的需求,研究工作基于 LabView 平台开发了一套与混合呼吸测量仪硬件系统配套的软件系统。

1 混合呼吸测量原理

混合呼吸测量原理的理想形式是把 2 个 DO 电极安装在呼吸室进口和出口的管道中(图 1),分别测量流入和流出呼吸室的液体的 DO 浓度 $S_{O,1}$ 和 $S_{O,2}$ 。对呼吸室进行 DO 物料衡算得到方程(1)。由方程(1)即可得到系统的 OUR。

$$\frac{dS_{O,2}}{dt} = \frac{Q}{V_2} (S_{O,1} - S_{O,2}) - r_{O,2} \quad (1)$$

式中:

Q ——流入和流出呼吸室的液体流量 (mL / min);

V_2 ——呼吸室容积 (mL);

$r_{O,2}$ ——氧利用速率,即 OUR (mg O₂ / L · min)。

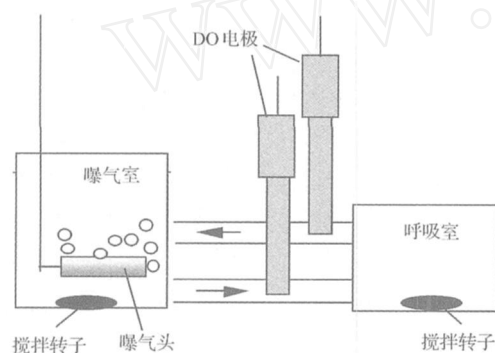


图 1 理想混合呼吸仪示意图

Fig. 1 Configuration of "ultimate" hybrid respirometer

2 自动混合呼吸测量仪系统开发

2.1 硬件系统设计

自动混合呼吸测量仪由反应器系统、磁力搅拌和温控系统、测量系统和数据采集及处理系统组成(图 2)。2 个圆柱形生物反应器由有机玻璃制成,曝气室内装有曝气头,呼吸室完全密闭,有效容积分别是 4 L 和 1 L。2 个反应器之间用管道联接形成闭路循环。蠕动泵 (Baoding Longer, BT00-600M) 连续泵送活性污泥混合液,使其在 2 个反应器之间循

环。2 个 DO 电极 (Mettler Toledo InPro6800) 安装在 2 个有机玻璃制成的测量室中。测量室位于呼吸室进口和出口处,测量流入和流出呼吸室的液体的溶解氧浓度。2 个 DO 电极分别与 2 个变送器 (Mettler Toledo, O₂ 4100e) 相连。变送器显示 DO 测量值并以 4 ~ 20 mA 电流信号的形式将其送出。信号通过接线盒 (National Instruments, SCB-68) 和屏蔽电缆 (SHC68-68-EPM shielded Cable) 传输到装有数据采集卡 (National Instruments, M Series) 和 LabView 软件 (National Instruments, LabView 7.1) 的计算机。基于 LabView 自行开发的程序对信号进行转换、对数据进行处理并对结果进行保存和实时显示。曝气室中的 pH 电极 (Mettler Toledo, InPro4250) 测量混合液 pH 值,通过变送器 (Mettler Toledo, pH2100e) 显示。自行设计加工的集温度控制和磁力搅拌于一体的设备负责反应器系统恒温 and 曝气室及呼吸室的液体搅拌。

2.2 软件系统开发

混合呼吸测量仪中大量溶解氧浓度数据的采集和运算要由计算机自动完成。测量到的电流信号进入计算机后,软件对信号进行滤波处理、转换为溶解氧浓度数值并按照方程(1)对数据进行处理,得到 OUR 数值。其中关键问题是算法设计、数据滤波和用户界面设计。

2.2.1 $dS_{O,2}/dt$ 的算法

由方程(1)计算 OUR 时,必须计算 1 个 OUR 测试时间步长内呼吸室内溶解氧浓度 $S_{O,2}$ 的变化率 $dS_{O,2}/dt$ 。常用的方法是差分,但这种算法存在较大误差,特别是在 OUR 测试时间步长较大的情况下。因此,本研究采用线性回归来计算 $dS_{O,2}/dt$ 。通过软件自动对 1 个 OUR 测试时间步长内的溶解氧浓度数据 $S_{O,2}$ 进行线性回归,斜率即为 $dS_{O,2}/dt$ 。

2.2.2 数字滤波

液体在 DO 电极表面流动会使电极产生的电位存在噪声,同时,信号在传输过程中也会受到外界的电磁干扰,这都会影响研制的呼吸测量仪的稳定性和可靠性。为此,一方面采用具有屏蔽功能的信号线和接线盒,另一方面采取软件措施对采集到的数据进行数字滤波处理。本软件选用 7 阶中值滤波法。实验结果表明,该滤波方法能有效滤除测量数据中的“坏点”,提高数据的相关性。一般 OUR 的测试步长为 30 s,采样频率为 10 s⁻¹,此时时间滞后 300 ms,仅为 OUR 步长的 1%,可以忽略。

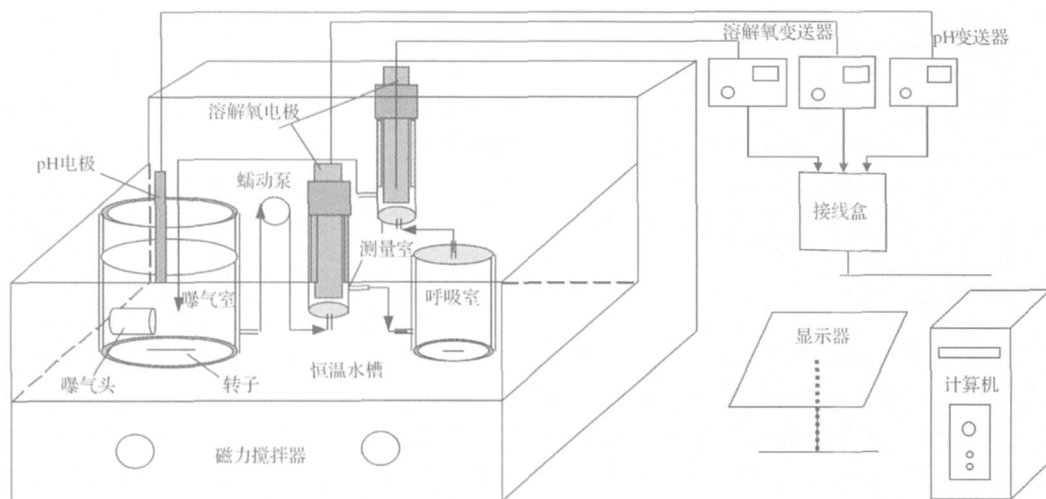


图 2 自动混合呼吸测量仪结构图

Fig. 2 Configuration of the automated hybrid respirometer system

2.2.3 用户界面设计

为了提高研制的混合呼吸测量仪的自动化程度,使其能够为一般技术人员所使用,本研究开发了友好的用户界面(图 3),具有参数设置和结果显示功能。硬件系统启动后,用户只需在该界面上完成实验参数设置,如泵的流量、采样频率等,仪器便可自动运行,将测量到的 2 组电流信号值、溶解氧浓度值和 OUR 值以及经过滤波处理的 OUR 值实时显示在界面上,实现了测试过程的可视化。

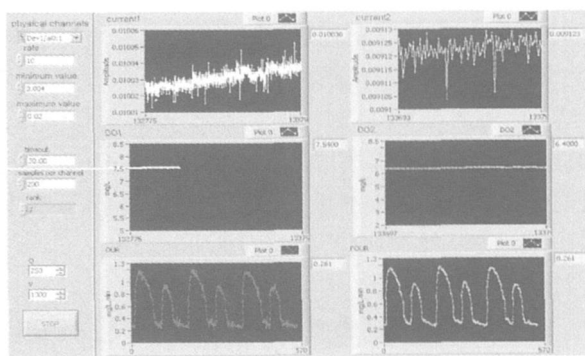


图 3 自动混合呼吸测量仪软件的用户界面

Fig. 3 User interface of the software of the automated hybrid respirometer

3 自动混合呼吸测量仪的证实

3.1 流速对 DO 电极读数的影响

管道内液体流速变化对 DO 电极测量值的影响

是实现混合呼吸测量原理的难点^[11]。为此,本研究设计了 1 种新的测量组件——测量室。根据测量室内液体流向和电极膜承受的压力,测量室有 4 种运行方式(图 4)。

使用自来水进行实验考察了流量变化对 DO 电极测量值的影响,流量在 46 ~ 885 mL/min 内变化,每个流量下测量 10 min,结果如图 5 所示。

与 DO 电极位于管道中的情况^[11]相比,图 5 的实验流量变化范围更大,但电极测量值的变化明显小得多,也没有呈现出线性关系。在 4 种运行模式中,下向流运行模式下电极测量值受到的影响相对较大,但也没有超过 0.20 mg/L,远小于管道流速对电极测量值的影响。上向流运行模式更具有优势,在流量近 20 倍的变化范围内,DO 电极测量值的变化没有超过 0.1 mg/L,特别是在上向流正压运行模式下,电极测量值没有受到明显影响。因此,测量室的设计可以克服理想混合呼吸仪中流速对 DO 电极测量值的影响。

上述现象可以通过电极膜表面液体更新速度加以解释。根据 DO 电极测量原理,溶解氧分子从液相通过半透膜扩散到内部电解质溶液,在阴极上被还原而产生电流。电流强度与氧分子通过半透膜的扩散速度成正比,因而也与液相中溶解氧浓度成正比。电极测量过程中要消耗氧气,电极膜附近微观区域的液体必须得到有效的快速更新。更新速度与流场分布紧密相关。当电极位于管道中时,其周围的流场分布属于流体力学中典型的圆柱定常绕

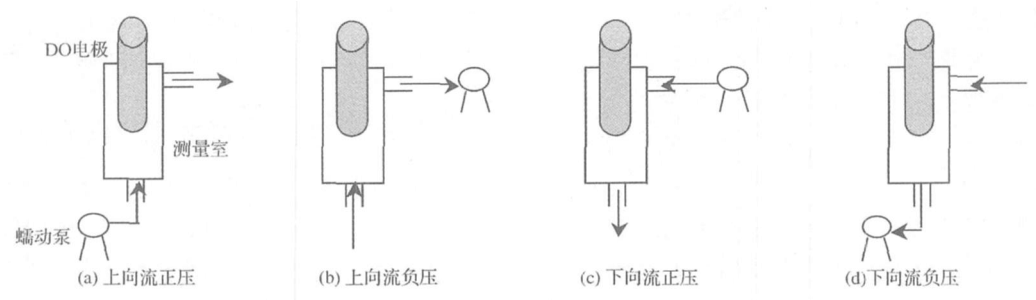


图 4 测量室的运行模式

Fig. 4 Operational patterns of measurement chamber

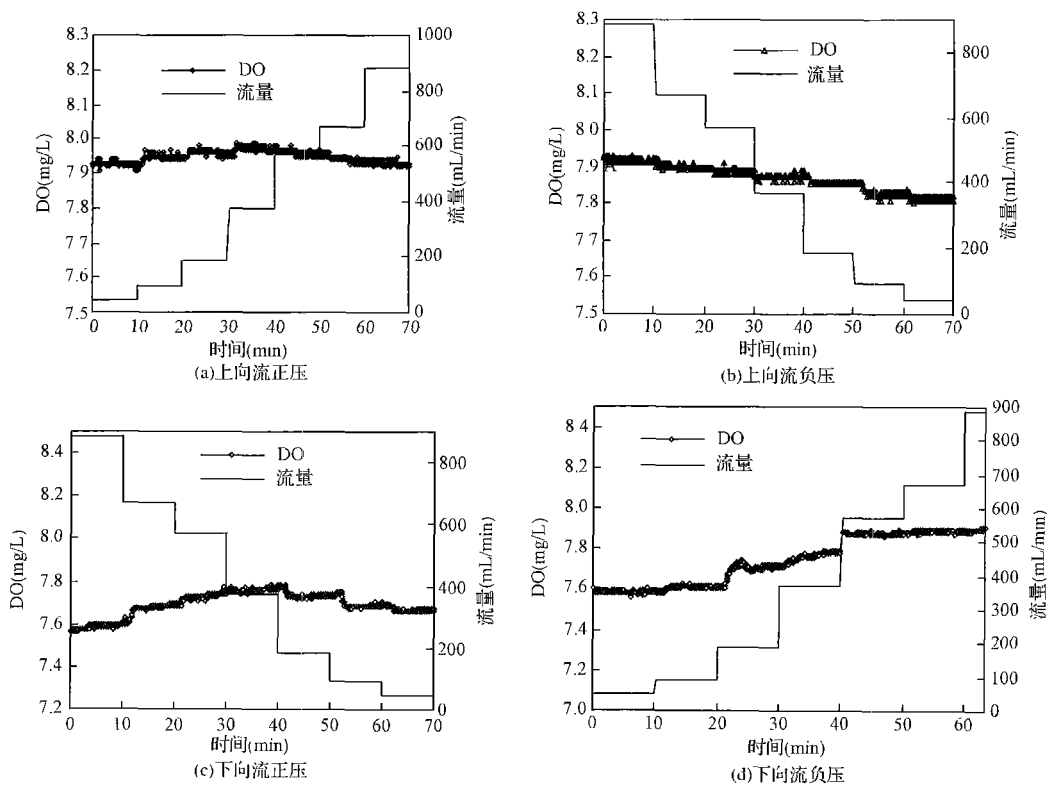


图 5 流量变化对测量室 DO 电极测量值的影响

Fig. 5 Influence of flow rate change on DO probe readings under different operational patterns of measurement chamber

流^[12]:由于圆柱是非流线型物体,圆柱表面的边界层经受不起逆压作用而脱离物体,在物体后面形成尾窝区,尾窝区内的流体很难得到有效快速更新。另外,电极膜摩擦力的阻滞^[13]使得距离电极膜越近的流体的流动速度越低。这些因素的综合作用使电极膜附近区域形成“死区”,区域内的液体更新速度大大降低,流量(流速)的增加加快了其更新速度,电极测量值因而上升。

在上向流的测量室中,流体流向与其重力方向

相反,流体以股流的形式冲入电极膜附近的液体,使整个流体处于湍流运动,流体质点团之间通过脉动相互剧烈的交换着质量、动量和能量,从而产生了湍流扩散,其强度比分子运动所引起的扩散大得多。因此,测量室中的液体即使在低流量(流速)下也混合充分,更新速度很快。使用数字图像粒子跟踪技术研究测量室中液体的流动情况,结果证实了流体处于湍流状态的推论。

3.2 电极测量值对 $S_{0,1}$ 和 $S_{0,2}$ 的代表性

Petersen的简易混合呼吸仪为了消除管道液体流速对 DO 电极读数的影响,将 2 个电极分别安装在曝气室和呼吸室中,此时电极读数很难真正代表方程 (1) 所要求的 $S_{0,1}$ 和 $S_{0,2}$ ^[11]。本研究中 DO 电极安装在测量室内,2 个测量室分别位于呼吸室的进口和出口处,与理想混合呼吸仪的电极位置相同。测量室有效容积为 5 mL,根据呼吸室停留时间对流量的要求,混合液在测量室的停留时间最大不超过 1.5 s,说明测量室内的氧气消耗可以忽略,测量室仅起到测量的作用。经测量后的液体立刻进入呼吸室。同样,呼吸室流出的液体立刻进入测量室进行溶解氧浓度测量。因此,2 个测量室 DO 电极测量值能够真正代表 $S_{0,1}$ 和 $S_{0,2}$ 。

3.3 流态差异与整体恒温

由于 2 个测量室形状等各种条件几乎完全相同,所以不存在其内部流态差异对 DO 电极测量值的影响。把 2 个测量室串联,用自来水进行实验,结果表明,即使流量变化对电极的微弱影响,2 个电极的反应都是同步的 (图 6)。

呼吸室、测量室、曝气室和部分管道浸在同一个水浴槽中,能够保证整个系统的精确恒温。实际应用表明,系统的 2 个溶解氧电极和 1 个 pH 电极的温度探头在整个实验进程中所探测到的温度几乎完全相同。

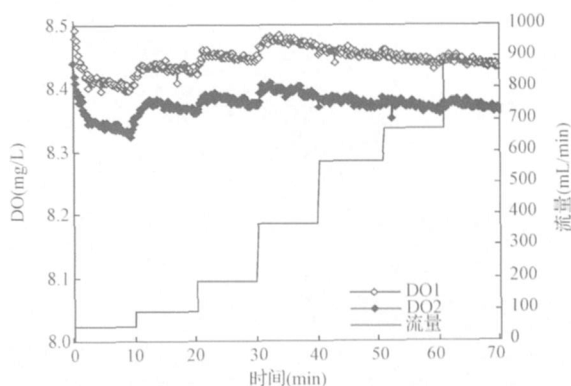


图 6 测量室中 DO 电极对流量变化的同步响应

Fig. 6 Synchronous responses of the two DO electrodes located in two measurement chambers

3.4 电极漂移检测与校核

在研制的混合呼吸测量仪中,电极的校核均在软件上进行。对于 2 只溶解氧电极之间的互漂移 (电极测量值的差异),很容易在空气中或清水中检

测到,然后以出口溶解氧电极的测量值为基准,根据两者的差量对进口溶解氧电极测量值进行校核。

4 自动混合呼吸测量仪的应用评估

实验前首先打开温控设置温度为 25 ,将 4 L 处于内源呼吸、浓度约 1500 mg MLVSS/L 的污泥混合液置于曝气室中,并向其中投加 ATU (20 mg/L) 抑制硝化。打开蠕动泵使混合液在系统中循环。当系统达到设定温度后,开启软件,参数设置完毕后,从内源呼吸速率开始记录。然后向曝气室中投加浓度为 20 g COD/L 的等摩尔 HAc-NaAc 混合液 4 mL,使呼吸仪中的基质浓度为 20 mg COD/L。观察显示结果,当再次进入内源呼吸后,再投加 HAc-NaAc 混合液 8 mL,使呼吸仪中的基质浓度为 40 mg COD/L。如此交替重复 3 次,用户界面显示情况如图 3 所示。实验中通过 pH 变送器监视系统的 pH 值,调节 pH 在 7.5~8.5。实验总历时 12 h。

图 7 是其中一条 OUR 曲线。可以看出,活性污泥起先处于稳定的内源呼吸阶段,对基质的投加响应非常快,立刻引起呼吸速率的上升,2 min 内可以达到最大值,并可稳定一段时间,时间的长短取决于初始基质浓度。初始基质浓度的不同也对应不同的最大 OUR。随着基质降解,呼吸速率逐渐下降,且下降速度不断增加,特别是到后期几乎是垂直进入内源呼吸速率期。这一特性与 Monod 函数的曲线特性一致。

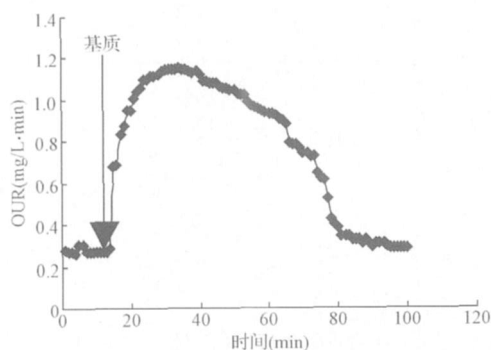


图 7 实测得到的 OUR 曲线

Fig. 7 OUR profile for a sample tested

对 2 个浓度下的 3 重样 OUR 曲线的峰高和峰面积进行统计分析表明,不同浓度 HAc-NaAc 基质的连续多重实验结果的变动系数在 3% 以内,95% 置信度下置信区间的宽度都在均值的 6% 以内,表明本研究开发的新型混合呼吸仪在相同的实验条件

下能够得到一致的结果,具有很好的长期运行稳定性。

5 结 论

氧利用速率是好氧活性污泥微生物活性的直接反映,这一指标把微生物的生长和底物的消耗直接联系起来。混合呼吸测量原理是一种具有高测试精度和频率的 OUR 测试方法,它的实现对认识和监控活性污泥过程中具有重要意义。依据该原理,本研究提出了一种具体的实现形式。实验证实,所研制的自动混合呼吸测量仪通过测量室的设计解决了流速和流态差异对 DO 电极测量值的影响,通过温控和磁力搅拌系统实现了系统的整体恒温,通过测试软件开发,减小了干扰,提高了测试精度,实现了测量过程可视化,使用户可以全程监视实验进程,及时发现问题和采取措施。初步应用评估表明,自动混合呼吸测量仪具有很好的精度和稳定性,有较好的应用前景,值得进行深入研究。

参 考 文 献

- [1] Witteborg A., Van Der Last A., Hamming R., et al. Respirometry for determination of the influent SS-concentration. *Wat Sci Tech*, **1996**, 33: 311 ~ 323
- [2] Spanjers H., Vanrolleghem P. A. Respirometry as a tool for rapid characterization of wastewater and activated sludge. *Wat Sci Tech*, **1995**, 31 (2): 105 ~ 114
- [3] Kong Z., Vanrolleghem P. A., Willem s P., et al. Simultaneous determination of inhibition kinetics of carbon oxidation and nitrification with a respirometer. *Wat Res*, **1996**, 30 (4): 825 ~ 836
- [4] Marsili-Libelli S., Tabani F. Accuracy analysis of a respirometer for activated sludge dynamic modeling. *Wat Res*, **2002**, 36: 1181 ~ 1192
- [5] Ricco G., Tomei M. C., Ramadori R., et al. Toxicity assessment of common xenobiotic compounds on municipal activated sludge: Comparison between respirometry and Microtox. *Wat Res*, **2004**, 38: 2103 ~ 2110
- [6] Tzoris A., Fernandez-Peterz V., Hall E. A. H. Direct toxicity assessment with a mini portable respirometer. *Sensors and Actuators B*, **2005**, 105: 39 ~ 49
- [7] Brouwer H., Klapwijk A., Keesman K. J. Modelling and control of activated sludge plants on the basis of respirometry. *Wat Sci Tech*, **1994**, 30 (4): 265 ~ 274
- [8] Yoong E. T., Lant P. A., Greenfield P. F. In situ respirometry in an SBR treating wastewater with high phenol concentrations. *Wat Res*, **2000**, 34 (1): 239 ~ 245
- [9] Spanjers H., Vanrolleghem P. A., Olsson G., et al. Respirometry in control of the activated sludge process. *Wat Sci Tech*, **1996**, 34 (3 ~ 4): 117 ~ 126
- [10] Vanrolleghem P. A., Spanjers H. A hybrid respirometric method for more reliable assessment of activated sludge model parameter. *Wat Sci Tech*, **1998**, 37 (12): 237 ~ 246
- [11] Petersen B. Calibration, identifiability and optimal experimental design of activated sludge models. Ph. D. thesis of Gent University Belgium: Gent University, **2000**
- [12] 吴望一. 流体力学 (下册). 北京:北京大学出版社, **2004** 31 ~ 52
- [13] 姜兴华, 禹华谦, 陈春光, 等. 流体力学. 成都:西南交通大学出版社, **2000**