

交替好氧/缺氧短程硝化反硝化生物脱氮 II . 过程控制模式的确定

高大文¹, 彭永臻^{1,2}, 王淑莹² (1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 北京工业大学 环境与能源工程学院, 北京 100022)

摘要: 对交替好氧/缺氧短程硝化反硝化生物脱氮工艺中曝气和搅拌时间的控制模式进一步研究. 结果表明, ORP(氧化还原电位)和 pH 的一阶和二阶导数变化可以作为控制交替好氧和缺氧运行方式的过程控制参数. 在此基础上, 建立了控制交替好氧和缺氧时间的过程控制模式. 按照所建立的过程控制模式对进水 COD、氨氮和总氮浓度分别为 194.55 ~ 924.90 mg·L⁻¹, 25.68 ~ 81.48 mg·L⁻¹ 和 36.46 ~ 90.55 mg·L⁻¹ 的废水实施交替好氧/缺氧控制, 经过 2 个月的运行, COD、氨氮和总氮的下降率和去除率仍然保持在 90%, 99% 和 92%. 因此, 交替好氧/缺氧短程硝化反硝化生物脱氮工艺控制模式是可行的, 它不但科学地分配了好氧和缺氧时间, 提高了反应速率, 而且为最终实现该工艺的模糊控制奠定了理论基础.

关键词: 交替好氧/缺氧; SBR; 短程硝化反硝化; 实时控制

Alternating oxic-anoxic Shortcut Nitrification-Denitrification II . Study on control mode

GAO Dawen¹, PENG Yongzhen^{1,2}, WANG Shuying² (1. School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090; 2. School of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022)

Abstract: On the basis of previous paper, this paper further studies the control mode for aeration and mixing time in biological nitrogen removal process via shortcut nitrification-denitrification under alternating oxic/anoxic conditions. The results showed that the variation of the first and the second derivative in ORP and pH curve could control alternating oxic/anoxic shortcut nitrification-denitrification. Therefore, the real-time control mode of alternating oxic/anoxic shortcut nitrification-denitrification is developed. The control mode could make efficient alternating oxic/anoxic shortcut nitrification-denitrification when influent COD, NH₄⁺-N and TN were at 194.55 ~ 924.90 mg·L⁻¹, 25.68 ~ 81.48 mg·L⁻¹ and 36.46 ~ 90.55 mg·L⁻¹. During the experimental period of two months, the removal rate of COD, NH₄⁺-N and TN were more than 90%, 99% and 92% respectively. Conclusion, the real-time control mode of alternating oxic/anoxic shortcut nitrification-denitrification is feasible. It not only control oxic and anoxic time accurately, and improves reaction rates, but also builds foundation for fuzzy control.

Keywords: alternating oxic-anoxic; SBR; shortcut nitrification-denitrification; real-time control

前文^[1]已经研究了实现交替好氧/缺氧短程硝化反硝化生物脱氮工艺的方法与控制技术, 该方法不仅提高了处理效率、减少了反应时间, 而且在进水污染物浓度发生较大变化时, 由于采用了实时控制技术仍能准确地控制交替好氧/缺氧时间. 但是, 在工程中直接应用 ORP 和 pH 曲线上的特征点去控制交替好氧/缺氧脱氮过程还存在一些问题, 如有一些特征点是经过观察后得到的变化趋势的改变或变化速率的改变, 这些点很难通过建立数学模型来获得. 因此, 将该方法的自动控制实现带来困难. 基于此, 在前期对实时控制参数研究的基础上^[2,3], 本文着重研究交替好氧/缺氧过程控制模式的确定问题. 显然其研究结果不仅可以为最终实现该工艺

收稿日期: 2004-02-04; 修订日期: 2004-03-26

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(50138010); 黑龙江省自然科学基金资助项目(E0230)

作者简介: 高大文(1967—), 男, 副教授(博士), 现在清华大学环境科学与工程系做博士后, gdw@mail.tsinghua.edu.cn

的模糊控制奠定理论基础,而且对今后污水处理厂真正应用短程硝化反硝化生物脱氮工艺具有更重要的意义。

本文仍以实际豆制品废水为处理对象,反应器及其控制系统见前文^[1].其运行方式与前文^[1]实时控制交替好氧/缺氧短程硝化反硝化工艺相同。

1 结果与讨论

1.1 交替好氧/缺氧脱氮工艺控制模式的确定

在前期对实时控制参数的研究过程中^[2,3],发现 ORP 和 pH 一阶和二阶导数曲线能较好的表示出硝化和反硝化阶段的特征点变化,并且导数容易计算,同时又便于输入计算机.因此,选择 ORP 和 pH 的一阶和二阶导数作为交替好氧/缺氧脱氮过程的控制模式。

交替好氧/缺氧短程硝化反硝化生物脱氮工艺是在传统 SBR 法短程硝化反硝化生物脱氮工艺基础上提出的.它是在正常的 SBR 法脱氮过程中的好氧曝气阶段增加了一个缺氧搅拌过程,这个缺氧搅拌过程发生的时间是交替好氧/缺氧脱氮工艺成败的关键.正是由于好氧/缺氧时间分配的不合理才使得前期研究预先设定时间控制交替好氧/缺氧脱氮工艺在实际运行时暴露出许多问题.而交替好氧/缺氧的时间又取决于反应器内氨氮、亚硝酸盐氮以及硝酸盐氮浓度的变化.通过前期的研究了解到,ORP 和 pH 的导数变化能够间接反映出反应器内氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮的转化^[3].因此,对传统 SBR 法短程硝化反硝化过程中 ORP 和 pH 变化进行了导数分析(图 1),并对照反应器内氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮的转化,搜寻实现交替好氧/缺氧脱氮工艺的最佳控制点。

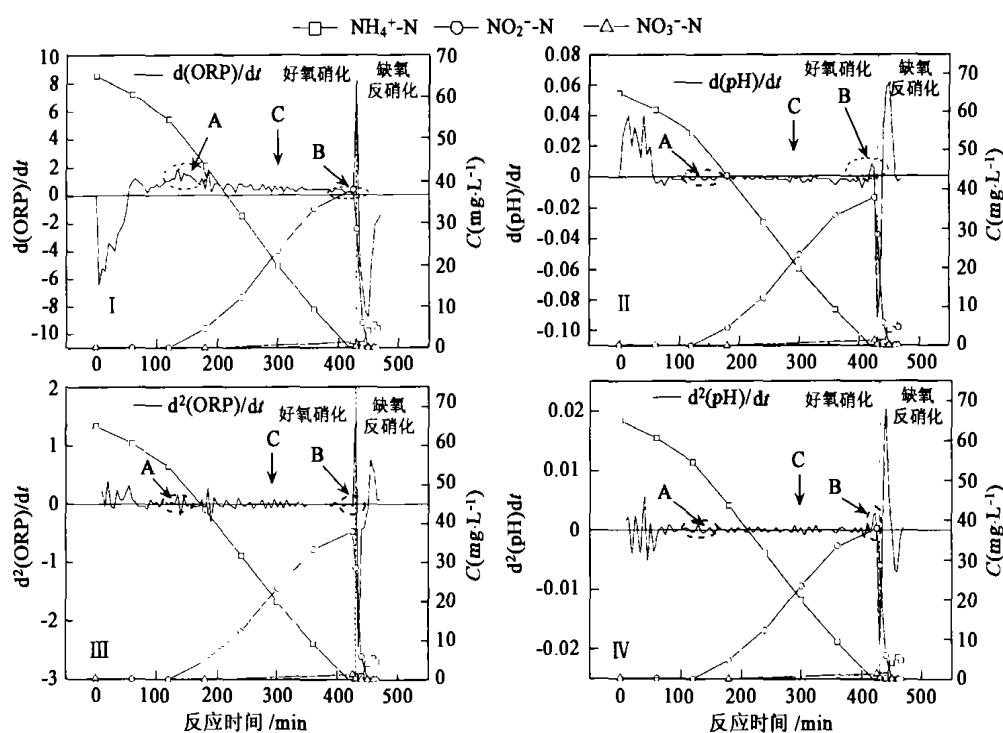


图 1 传统 SBR 法短程硝化反硝化过程中 ORP, pH 的一阶及二阶导数变化

Fig. 1 The first and the second derivative curve of ORP and pH with time during shortcut nitrification-denitrification

图 1(I)描述了 ORP 一阶导数变化与硝化过程中三氮转化的关系,图中特征点 A 表征了

反应器内硝化作用的开始,这一点在 ORP 一阶导数图中表现为曲线出现比较大的波动.对照 ORP 曲线图,可以看出此点正好是 ORP 曲线上的跃升点.随着硝化作用的进行,ORP 一阶导数曲线逐渐趋于平稳,并且向 0 点接近,最后 ORP 一阶导数等于 0(B 点),表示硝化作用结束;类似于一阶导数,ORP 二阶导数曲线上也同样存在特征点(A 点和 B 点,图 1(Ⅲ)),因此,在交替好氧/缺氧脱氮工艺中,第 1 阶段停止曝气点应在 A 点和 B 点所构成的区间内选择.对应 ORP 一阶导数曲线上出现的特征点,pH 一阶导数图中也同样存在两个特征点(A 点和 B 点,图 1(Ⅱ)).A 点表示了硝化作用的开始,它在 pH 一阶导数曲线上表现为 $d(\text{pH})/dt$ 始终小于 0,并且变化速率趋于平缓,随着硝化的进行,平缓的 $d(\text{pH})/dt$ 逐渐发生抖动,但仍小于 0,直到 $d(\text{pH})/dt$ 开始由负变正时(B),预示着硝化反应的结束,系统可以进入反硝化阶段.同样,在 pH 二阶导数曲线上,开始曝气时, $d^2(\text{pH})/dt$ 有比较大的振幅,表示微生物对有机物的吸附和降解作用,随着继续曝气,振幅越来越小,并且 $d^2(\text{pH})/dt$ 始终在 0 点附近,此时,定义为第 1 个特征点(A 点,图 1(Ⅳ)),当硝化结束时, $d^2(\text{pH})/dt$ 的振幅突然增大,并且为正数,定义此点为第 2 个特征点(B 点,图 1(Ⅳ)).因此,经过 pH 导数分析,交替好氧/缺氧工艺中第 1 个缺氧搅拌阶段同样应在 A 点和 B 点之间选择.

通过研究发现,控制第 1 次曝气时间的点如果离 A 点太近,就会出现前面应用固定时间控制交替好氧/缺氧脱氮工艺的情形,由于硝化时间短,不能充分发挥交替工艺本身的优势.如果离 B 点太近,该工艺不仅不能充分利用第 1 阶段缺氧搅拌产生的碱度,而且还会因为亚硝酸盐氮的积累,影响硝化反应速率.因此,应从 ORP 和 pH 导数曲线上寻找最佳控制点.

从图 1(I)可以看出,经过 A 点以后,ORP 一阶导数曲线开始平稳下降,当硝化反应进行一半左右时, $d(\text{ORP})/dt$ 稳定在 0.4~0.8 附近,继续曝气时,ORP 的一阶导数将小于 0.4,并平稳下降,因此,定义 $d(\text{ORP})/dt$ 在 0.4~0.8 之间波动的这一区域为 C 点.在此后的研究中,发现 $d(\text{ORP})/dt = 0.4 \sim 0.8$ 这一点具有普遍性.因此,初步规定当 $d(\text{ORP})/dt$ 在 0.4~0.8 之间波动时,可以停止第 1 阶段曝气,进入第 1 阶段反硝化.与此相类似,ORP 二阶导数在 -0.08~0.08 之间波动时,硝化反应也进行了一半左右(图 1(Ⅲ)),这一区域也定义为 C 点.图 1(Ⅱ)显示,从硝化反应开始,pH 一阶导数就始终小于 0,波动的幅度也很相似,当 pH 一阶导数出现较大波动时,硝化反应也接近尾声,因此,在交替好氧/缺氧脱氮过程中,应用 pH 一阶导数控制第 1 阶段曝气时间不很准确.同样,由图 1(Ⅳ)也可以看出,在 pH 二阶导数曲线上很难找到控制第 1 阶段曝气的特征点.但是,应用 pH 一阶和二阶导数变化却能很准确地表征硝化开始、硝化结束和反硝化结束.因此,在交替好氧/缺氧脱氮过程中,ORP 和 pH 应同时作为实时控制参数,二者缺一不可.

另外,试验中还发现,当 ORP 一阶导数和二阶导数分别在 0.4~0.8 和 -0.08~0.08 之间波动时,从 ORP 凹点到第 1 阶段停止曝气点,ORP 绝对变化量都在 200~230 mV 之间(见文献[1]中图 3).因此,也可以应用 ΔORP (从 ORP 凹点到停止曝气点) > 200~230 mV 这一特征来判断第 1 次停止曝气的时间.

通过上述研究,确定控制交替好氧/缺氧短程硝化反硝化工艺中第 1 次停止曝气的原则为:(1) $d(\text{ORP})/dt < 0.4 \sim 0.8$ 或 $d^2(\text{ORP})/dt < -0.08 \sim 0.08$; (2) $\Delta\text{ORP} > 200 \sim 230 \text{ mV}$.

综上,交替好氧/缺氧短程硝化反硝化生物脱氮工艺的控制模式为:(1)以反应器内 ORP 和 pH 的一阶或二阶导数作为控制形式.(2)硝化阶段,当 $d(\text{ORP})/dt < 0.4 \sim 0.8$ 或 $d^2(\text{ORP})/dt < -0.08 \sim 0.08$ 时,同时结合 $\Delta\text{ORP} > 200 \sim 230 \text{ mV}$ 这一条件,停止第 1 阶段曝气,进入第 1 阶段

反硝化.(3)在第1次反硝化阶段,当 $d(\text{ORP})/dt$ 凹点出现时,反硝化完成,可以停止第1阶段搅拌,进入第2阶段曝气.表征反硝化结束的控制点还有 $d^2(\text{ORP})/dt$ 凸点、 $d(\text{pH})/dt$ 凸点和 $d^2(\text{pH})/dt$ 凹点.(4)在第2次硝化阶段,当 $d(\text{ORP})/dt$ 近似为0或 $d(\text{pH})/dt$ 由负变正时,硝化反应结束,可以停止曝气,进入最后阶段的反硝化.表征硝化反应结束的控制点还有 $d^2(\text{ORP})/dt$ 近似为0和 $d^2(\text{pH})/dt$ 峰值.(5)在第2次反硝化阶段,表征反硝化结束的控制点同第3条.

以上交替好氧/缺氧短程硝化反硝化生物脱氮工艺的控制模式是在传统 SBR 法短程硝化反硝化脱氮工艺基础上总结的,该模式是否可行,还需要通过实际试验进行验证.

1.2 交替好氧/缺氧脱氮工艺控制模式的验证

应用所建立的控制模式进行了交替好氧/缺氧短程硝化反硝化脱氮研究.试验结果如图2所示.图中标注的 A1、A2 和 B 点分别表征第1次和第2次硝化反应的起始点和硝化结束点.从图2可以看出,2次硝化作用产生的亚硝酸盐氮基本相同,都在 $18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,因此,它将减少由亚硝酸盐氮累积所造成的硝化速率降低.通过比较两段硝化过程的硝化速率,得出第2次硝化速率是第1次硝化速率的1.79倍.由此说明,两次好氧在时间分配上是合理的.另外,每段缺氧搅拌的时间和第2次曝气的时间都是由控制点来控制,这些控制同传统 SBR 法,这里就不再赘述.

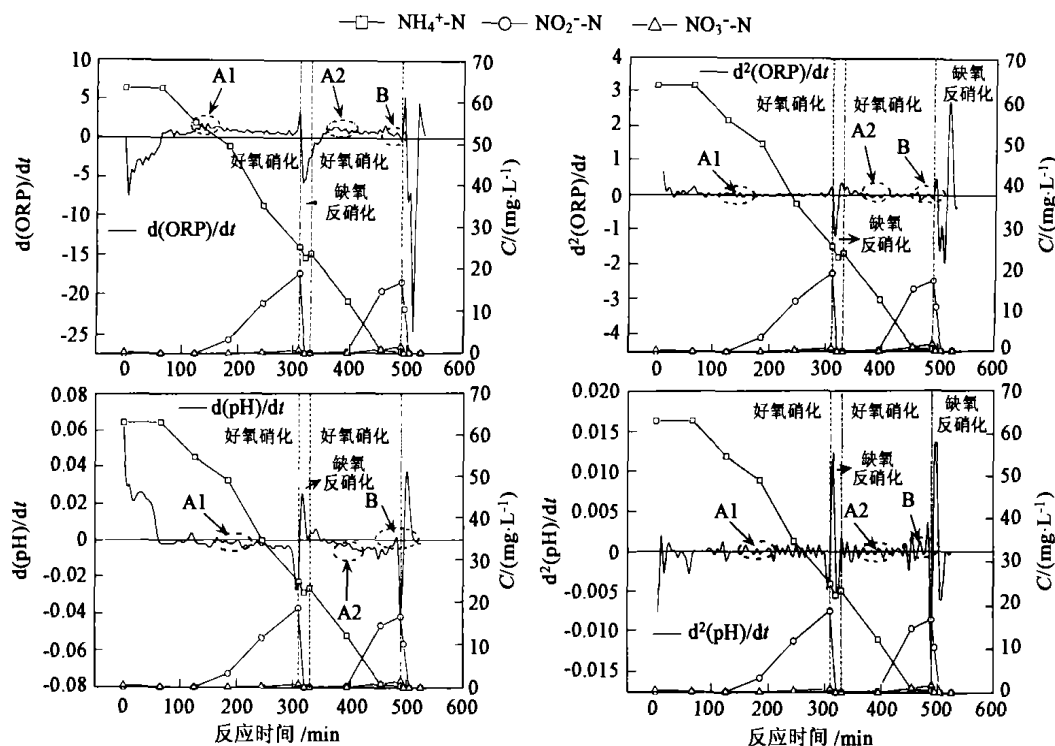


图2 交替好氧/缺氧短程硝化反硝化过程中 ORP, pH 的一阶及二阶导数变化

Fig. 2 The first and the second derivative curve of ORP and pH with time during alternating oxic-anoxic shortcut nitrification-denitrification

从处理效果来看, SBR 反应器最终出水中基本检测不到氨氮和亚硝酸盐氮浓度, 处理结果令人满意.

综上所述, 交替好氧/缺氧短程硝化反硝化生物脱氮工艺控制模式是可行的, 它不但科学地分配了好氧和缺氧时间, 提高了反应速率, 而且使交替好氧/缺氧脱氮工艺的优点得到了充

分发挥,为最终实现该工艺的模糊控制提供科学依据。

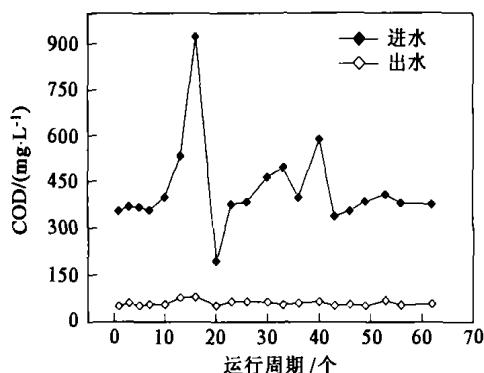


图3 不同运行周期 COD 的变化

Fig.3 COD removal at different cycles

成图3中出现了两个比较极端的COD值(即最高值和最低值).但是无论怎样改变进水COD值,处理效果均未受到影响。

1.3.2 氨氮去除效果 为了研究豆制品废水短程硝化反硝化生物脱氮工艺,采取向水中投加氯化铵配成不同的进水氨氮浓度.试验结果如图4所示.经过两个多月的运行,系统对氨氮的去除很稳定,当进水氨氮浓度在 $25.68 \sim 81.48 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间波动时,出水氨氮浓度均在 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下,平均去除效率达到99%。

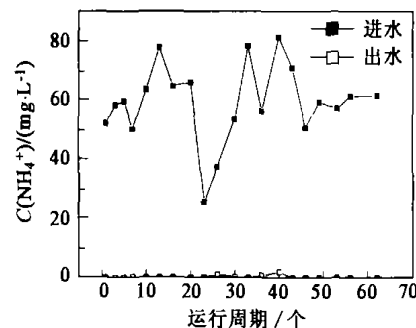


图4 不同运行周期氨氮的去除效果

Fig.4 NH_4^+-N removal at different cycles

1.3.3 总氮去除效果 试验用水中总氮主要由3部分组成,即豆制品废水本身含有的有机氮、氨氮和外投加氯化铵形成的无机氮.图5显示了交替好

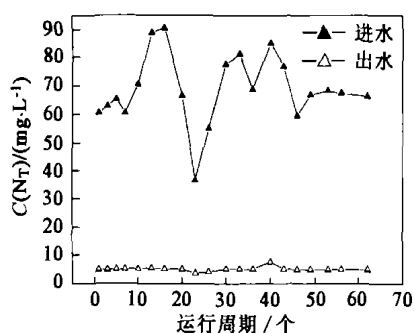


图5 不同周期总氮的去除效果

Fig.5 TN removal at different cycles

氧/缺氧短程硝化反硝化生物脱氮工艺对总氮的去除效果.从图中可以看出,无论进水总氮如何变化,出水总氮浓度均在 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下,平均出水总氮浓度为 $5.12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,平均去除率为92%。

因此,在实时控制下,交替好氧/缺氧短程硝化反硝化生物脱氮工艺对有机物、氨氮和总氮均有较好的去除效果,而且系统运行稳定,抗冲击负荷能力强。

1.4 交替好氧/缺氧脱氮工艺存在的不足及建议

(1)运行操作繁琐.与连续流活性污泥法相比,SBR工艺本身就存在操作繁琐等问题,而交替好氧/缺氧脱氮工艺是在传统SBR工艺基础上又增加了一个曝气和搅拌过程,因此,该工艺在运行管理上比SBR法更复杂.为了解决这一问题,建议采用自动控制.具体方法是,把所建立的控制模式输入PLC,由它控制空气压缩机和搅拌器的定期开/关,并安装各种电磁阀对进水、排水和排泥实施自动控制。

(2)由于每一次反硝化都要投加碳源,如果碳源投加过量,将影响接下来的硝化反应,造成总反应时间延长.如果被处理水本身是易生物降解的物质,应首选这种废水作为反硝化碳源,

这样即完成了反硝化又处理了废水,既使反硝化投加这种废水过量,在后续的曝气过程中也会得到去除.如果被处理水不适合作为反硝化碳源,建议反硝化时采用小流量连续投加碳源的方式,这种方式虽然在一定程度上影响了反硝化速率,但是,它可以避免碳源投加过量.

(3)每次搅拌以后,进行再曝气时,硝化反应都存在一段滞后时间(图6),而且交替的次数越多,滞后时间就越多,造成总反应时间相应越长.因此,为了减少滞后时间对总反应时间的影响,建议选择合适的交替次数,切记不要认为交替的次数越多,反应体系的效率就越高,一定要根据进水水质综合考虑.

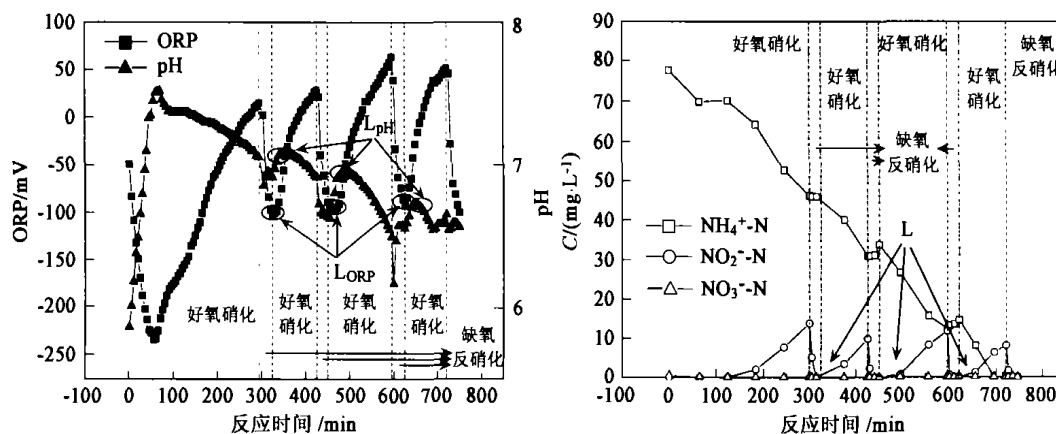


图6 交替好氧/缺氧4次条件下 ORP, pH 及反应器内无机氮的变化

Fig. 6 Variation of ORP and pH and $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ and $\text{NO}_3^-\text{-N}$ during alternating oxic-anoxic shortcut nitrification-denitrification

从图6可以看出, L_{ORP} 表示了 ORP 曲线上出现的硝化反应滞后点, 主要特征为再曝气时 ORP 曲线首先下降, 并在硝化作用开始之前经过最低点, 然后缓慢上升. L_{pH} 表示了 pH 曲线上出现的硝化反应滞后点, 它的主要特征为再曝气时 pH 曲线先上升, 当硝化作用开始时出现一个最高值. 因此, 本研究所定义的滞后点并不是数学意义上的点, 而是代表了一段区域.

经过4次交替好氧/缺氧短程硝化反硝化, 氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮的浓度变化如图6所示. 由于整个硝化过程属于短程硝化, 因此, 滞后点采用亚硝酸盐氮浓度进行定义. 图中 L 点表示了3次再曝气时硝化作用的滞后点, 可以看出 L 点与 L_{ORP} 和 L_{pH} 点吻合得很好.

分析出现滞后时间的原因主要有3种可能: ①异养微生物对反硝化剩余 COD 进行降解所消耗的时间, ②不同类群微生物对好氧/缺氧转换有个适应过程, ③交替好氧/缺氧环境使得某些微生物的生物活性和生理机能受到影响. 有关滞后时间的产生和预防有待在今后的工作中进一步研究.

2 结论

(1)通过以上研究, 得出交替好氧/缺氧短程硝化反硝化生物脱氮工艺的控制模式如下: ①以反应器内 ORP 和 pH 的一阶或二阶导数作为控制形式. ②硝化阶段, 当 $d(\text{ORP})/dt < 0.4 \sim 0.8$ 或 $d^2(\text{ORP})/dt^2 < -0.08 \sim 0.08$ 时, 同时结合 $\Delta\text{ORP} > 200 \sim 230 \text{ mV}$ 这一条件, 停止第1阶段曝气, 进入第1阶段反硝化. ③在第1次反硝化阶段, 当 $d(\text{ORP})/dt$ 凹点出现时, 反硝化完成, 可以停止第1阶段搅拌, 进入第2阶段曝气. 表征反硝化结束的控制点还有 $d^2(\text{ORP})/dt^2$ 凸点、

$d(\text{pH})/dt$ 凸点和 $d^2(\text{pH})/dt^2$ 凹点. ④ 在第 2 次硝化阶段, 当 $d(\text{ORP})/dt$ 近似为 0 或 $d(\text{pH})/dt$ 由负变正时, 硝化反应结束, 可以停止曝气, 进入最后阶段的反硝化. 表征硝化反应结束的控制点还有 $d^2(\text{ORP})/dt^2$ 近似为 0 和 $d^2(\text{pH})/dt^2$ 峰值. ⑤ 在第 2 次反硝化阶段, 表征反硝化结束的控制点同第 3 条.

(2) 应用所建立的控制模式对不同 COD、氨氮和总氮浓度的废水实施交替好氧/缺氧控制, 经过两个多月的运行, 系统对 COD 的降低、氨氮和总氮的去除很稳定. 因此, 交替好氧/缺氧短程硝化反硝化生物脱氮工艺控制模式是可行的, 它不但科学地分配了好氧和缺氧时间, 提高了反应速率, 而且使交替好氧/缺氧脱氮工艺的优点得到了充分发挥, 为最终实现该工艺的模糊控制提供科学依据.

(3) 交替好氧/缺氧短程硝化反硝化生物脱氮工艺也如同其它新生事物一样存在某些不足, 如运行操作繁琐、反硝化碳源投加过量所引起的总反应时间延长和硝化反应滞后现象. 通过科学管理和提高工艺的自动化程度, 有些问题是可以解决的, 有些问题还有待于在今后的工作中进一步研究.

参考文献:

- [1] 高大文, 彭永臻, 王淑莹. 交替好氧/缺氧短程硝化反硝化生物脱氮 I. 方法实现与控制[J]. 环境科学学报, 2004, 24(5): 761—768
- [2] 高大文, 王淑莹, 彭永臻. 温度变化对 DO 和 ORP 作为过程控制参数的影响[J]. 环境科学, 2003, 24(1): 63—69
- [3] Gao Dawen, Peng Yongzhen, Wang Peng. Using ORP and pH Value for Process Control of Shortcut Nitrification-Denitrification[J]. Journal of Environmental Science and Health(Part A), 2003, 38(12): 2933—2942