

氧化还原电位在 CAST 工艺中的应用

汪慧贞¹, 张雅君¹, 陈 鹏¹, 李彩斌², 孙召强²

(1.北京建筑工程学院,北京 100044; 2.北京建工金源环保有限公司,北京 100101)

摘要:考察了 CAST 系统厌氧选择区、主反应区中各时段 DO、ORP 及各项水质污染指标的变化。试验结果表明,在主反应区 ORP 主要受 DO 的影响,厌氧选择区中 ORP 与 COD、TP 浓度有较明显的相关关系。最后进行了设置三阶段 ORP 值控制曝气的试验,确认了用 ORP 控制 CAST 工艺的可行性。

关键词:氧化还原电位;自动控制;CAST 工艺

中图分类号:X703.1

文献标识码:A

文章编号:1000-3700(2008)11-065-03

污水系统中存在着多种变价离子和溶解氧,即多个氧化还原电对,往往同时进行大量氧化还原反应,系统的 ORP (Oxidation-reduction potential) 即氧化还原电位是多种氧化物与还原物进行氧化还原反应的综合结果。对污水生物处理系统而言,ORP 是反映整个系统氧化还原状态的综合指标,DO、ORP 等作为污水处理系统过程控制参数的研究已有 20 多年历史,也仍是现阶段的研究热点。

在 SBR 工艺的硝化过程中,硝化结束时在 DO 和 ORP 曲线上会出现“氨氮突跃点”,反硝化结束时在 ORP 曲线上会出现“硝酸盐膝”(Nitrate knee)^[1-2],基于这些特征点,可以实现 SBR 法的过程控制^[3-4]。CAST 是 SBR 的一种变型,本研究考察了 CAST 系统中主反应区、厌氧选择区各时段 DO、ORP 及 COD、NH₃-N 等污染指标的变化及相关关系,并进行了用 ORP 值控制曝气的初探。

1 试验装置和方法

中试在北京某经济技术开发区污水厂进行,试验规模 100 m³·d⁻¹,试验原水为污水厂沉砂池出水。

试验装置如图 1 所示。厌氧生物选择器 Φ1.9 m×5.5 m,内置潜水搅拌机。主反应区 Φ4.5m×5.5m,有效水深 5 m,总有效容积 93.65 m³。主反应区底部排列盘式曝气器,液面上部设置无动力滗水器,总滗

水深度 1 m,安装在线 DO、ORP 探头以及液位控制探头。通过微机中控系统对进水泵、搅拌机、污泥泵、变频鼓风机、DO、ORP 以及液位实行在线控制,系统可以周期自动运行。

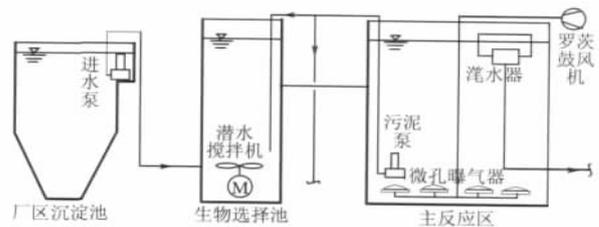


图 1 CAST 系统流程示意图
Fig.1 Schematic diagram of CAST Process

运行每周期为 4 h。前 2 h 进水/曝气,其间有约 20%的污泥回流,后 2 h 静沉、滗水、闲置。在 2 h 进水/曝气阶段中分别控制 DO 为 0.5 mg·L⁻¹ (30 min)、1 mg·L⁻¹ (60 min) 和 2 mg·L⁻¹ (30 min)。水温 25℃,保持污泥浓度在 3000 mg·L⁻¹ 左右,泥龄约 13 d,进出水水质指标如表 1 所示。

表 1 进出水水质

Table 1 Water quality of the influent and effluent			
项目	进水	出水	平均去除率/%
COD/mg·L ⁻¹	289~578	44.6~92.2	84.5
NH ₃ -N/mg·L ⁻¹	19.8~38.9	0.4~0.9	97.7
TN/mg·L ⁻¹	22~73.3	7.0~32.5	63.6
SS/mg·L ⁻¹	257~563	9.4~43.5	93.4
TP/mg·L ⁻¹	15.3~30.6	11~15.9	40

收稿日期:2008-04-01

基金项目:国家高技术研究发展计划(863)项目“城市污水 SBR 处理设备成套化研究”子课题(2004AA601020-3-01)

作者简介:汪慧贞(1944-),女,教授,研究方向为水污染控制、节水及再生水回用等

联系电话:010-62137595;E-mail:wanghuizhen@163.com.

从表1可见,用DO控制时,系统对COD、NH₃-N、SS去除效果良好,出水TN也在较低水平。需说明的是某些工厂排出高浓度含磷废水,导致进水中磷含量在15 mg·L⁻¹以上,甚至高达30 mg·L⁻¹,因此出水中相应的磷也很高,去除率仅为40%,但其平均TP去除量也达15 mg·L⁻¹。由于废水中一定量Cl⁻的存在,使所测得COD大于实际值,添加硫酸汞去除Cl⁻干扰后,COD值平均降低约20 mg·L⁻¹。

在此系统正常运行的基础上,进一步观察各反应区、各时段的DO、ORP及各项水质指标的变化,探索它们之间的关系。

2 结果与讨论

2.1 主反应区内 ORP 变化

主反应区是CAST工艺最重要的单元,在试验中特别关注了主反应区内各污染指标及ORP、DO随时间的变化规律。从图2可以看出周期前两个小时内,进水/曝气的过程中主反应区的COD、NH₃-N、TN、TP没有显著的变化。首先每周期进水只占约1/5的池容,池中原存水对进水有很大的稀释作用;此外在进水的同时进行曝气并反应,属于非限制性曝气,因此没有污染物的积累。CAST工艺的这一特点使它有很强的抗冲击能力,这也是此工艺的优点之一。

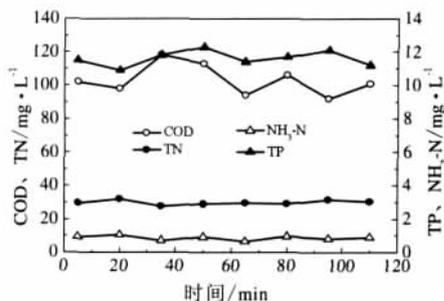


图2 主反应区曝气时段水质指标变化

Fig.2 Variation of water quality during aeration in the main reactor

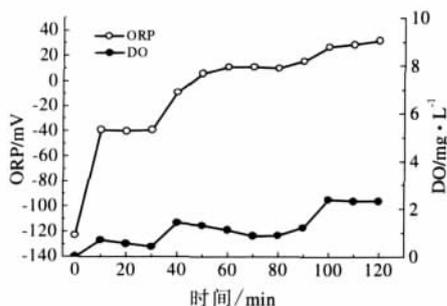


图3 主反应区曝气时段DO、ORP的变化

Fig.3 Variation of DO and ORP during aeration in the main reactor

图3是在曝气时段监测的DO、ORP变化情况。DO在设置的三个阶段值0.5、1、2 mg·L⁻¹上下波动,ORP也随之不断升高。但整个曝气反应阶段没有出现“氨氮突跃点”,这是因为SBR属于限制性曝气(先进水后曝气),在曝气时段会有较明显的物质浓度变化,而CAST工艺属于非限制性曝气,在曝气时段各指标无明显变化。

曝气结束后的静止沉淀阶段中DO迅速降至0 mg·L⁻¹,ORP也持续下降至-100 mV左右。按进水NH₃-N不同分为三组实验,结果表明NO₃-N含量随时间变化不大,仅有微弱的反硝化反应(见图4)。脱氮主要是通过SND作用实现的,也有部分硝氮由回流污泥带入厌氧选择器内经反硝化去除。在此阶段的ORP曲线上没有明显的“硝酸盐膝”(见图5)。

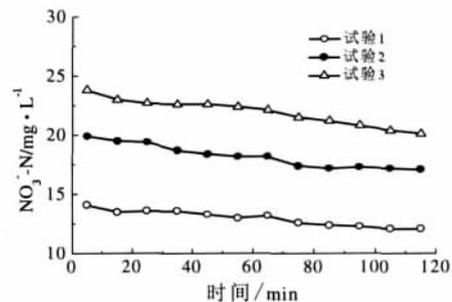


图4 主反应区沉淀阶段NO₃-N变化

Fig.4 Variation of NO₃-N during settling in the main reactor

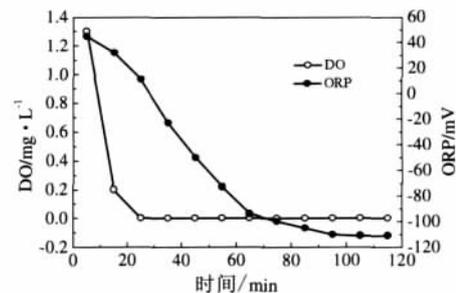


图5 主反应区沉淀阶段DO、ORP变化

Fig.5 Variation of DO and ORP during settling in the main reactor

2.2 厌氧选择区 ORP 变化

原水水质波动的三组试验表明,厌氧选择区中DO始终为0 mg·L⁻¹,但在进水/搅拌、污泥回流、静沉闲置阶段ORP变化如图6所示。经检测在厌氧区中变化较大的是COD和TP,分别用COD、TP含量与ORP值进行对数拟合得曲线, $y = -72.106 \ln(x) + 56.1$, $R^2 = 0.7346$; $y = -49.954 \ln(x) + 124.35$, $R^2 = 0.8194$ 。COD、TP与ORP相关性良好,因此在该水质情况下影响ORP的主要是TP和COD指标。

马勇等^[9]报导在AO流程的缺氧区中ORP与硝

表2 ORP 控制曝气的效果比较
Table 2 Comparison of removal efficiency using ORP as aeration control parameter

序号	工况 1		工况 2		工况 3	
	ORP: -49 mV、9 mV、20 mV		ORP: -49 mV、0 mV、20 mV		ORP: -70 mV、9 mV、20 mV	
指标	出水 /mg·L ⁻¹	平均去除率 /%	出水 /mg·L ⁻¹	平均去除率 /%	出水 /mg·L ⁻¹	平均去除率 /%
COD	65~96	80	94~113	78	51~85	83
NH ₃ -N	0.6~1.3	95	0.94~1.63	95	0.7~1.2	97
TN	18.8~29.3	63	19.7~31.2	63	16.2~22.3	67
SS	7~11	95	9~25	96	12~23	95
平均曝气量 /m ³	165		146		143	

酸氮浓度具有很好的相关性,当缺氧区末端的 ORP 值为 -90 mV 时可以实现硝酸氮的最大去除,进而可据 ORP 推测反硝化程度并确定回流比。需要说明的是,不同水质对应的最佳 ORP 值范围不同,但控制系统的规律是相同的。本试验表明,在试验水质条件下,CAST 厌氧区的 ORP 值主要受 COD 和 TP 含量的影响,可根据 COD、TP 确定 ORP 最优设定值对污泥回流量进行控制。

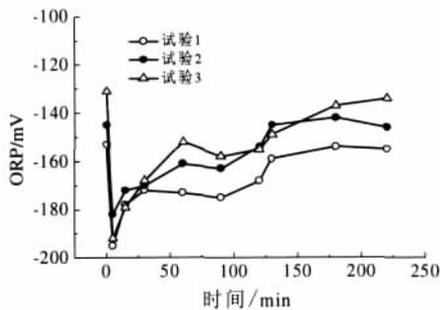


图6 厌氧选择区 ORP 的变化

Fig.6 Variation of ORP in the selector

2.3 ORP 控制曝气初探

在 ORP 控制曝气方面有两种策略,即预先设定 ORP 的绝对值控制好氧 / 厌氧反应时间或用 OPR 对时间的导数判断硝化反应终点^[6]。鉴于 CAST 工艺的非限制性曝气特点,本试验进行了设定 ORP 值控制三阶段曝气的探索,即在进水 \ 曝气的 120 min 内,前 30 min、中间 60 min 和最后 30 min 调节曝气量使 ORP 值分别在不同值波动,并根据前段试验的观察确定三阶段的 ORP 控制值。各工况 DO、ORP 变化见图 7,处理效果如表 2 示。

由表 2 可见,采用这种曝气控制方式对 COD、NH₃-N、SS 的去除效果良好。特别是工况 3,不但出水水质良好而且曝气量也小,即节约能耗。因此第一阶段选用较低的 ORP 控制值有利于反硝化和 TN 的降低。要说明的是由于进水 TP 远超设计指标,出水 TP 也很高,故未测进出水 TP 值。

通过该试验验证了采用 ORP 控制曝气的可行

性,但为了进一步实现节能和提高出水水质的目标,还要对 ORP 控制的方式和参数设置进行优化。

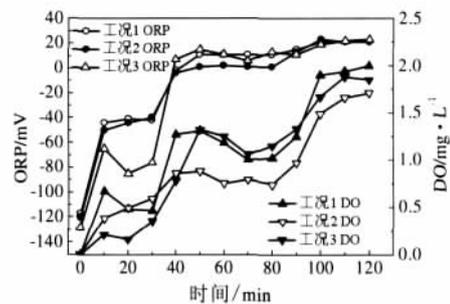


图7 每周期 DO、ORP 变化

Fig.7 Variation of DO and ORP during a cycle

3 结论

根据中试试验主要得出如下结论:

CAST 系统主反应区中 ORP 随 DO 的升高而增大,ORP 的变化曲线没有明显的“氨氮突跃点”和“硝酸盐膝”。COD、NH₃-N、TN、TP 等指标在反应过程中变化不大。

本中试系统厌氧区的 COD、TP 与 ORP 值的变化有较好的对数关系,这一规律对控制进水负荷和污泥回流有一定的指示意义。

采用设置 ORP 值控制三阶段曝气的方式是可行的,但要继续优化控制方式和参数设置,以达到节省曝气量和提高出水水质的目的。

参考文献:

- [1] Paul E, Plisson-Saune S, Mauret M, *et al.* Process state evaluation of alternating oxic-anoxic activated sludge using ORP, pH and DO [J].*Wat Sci&Tech.*,1998,38(3):299-306.
- [2] Cho BC, Liaw SL, Chang CN,*et al.* Development of a real-time control strategy with artificial neural network for automatic control of a continuous-flow sequencing batch reactor [J].*Wat Sci&Tech.*,2001,44(1):95-104.
- [3] Chang CH, Hao OJ. Sequencing batch reactor system for nutrient removal:ORP and pH profiles [J].*Chem Tech Biotechnol.*,1996,67(1):27-38.

(下转第 71 页)

2~5 kgCOD·m⁻³·d⁻¹。启动运行期间, 反应器处理效果较好, 出水 COD 去除率可稳定在 80%以上, pH 在 7.4 左右, 出水碱度范围为 2800~4000 mg·L⁻¹。

运行过程中, 进水负荷可达 14~15 kgCOD·m⁻³·d⁻¹, 产气量达到 14 L·d⁻¹, 沼气成分中 CH₄ 含量约为 55~61%。产生的沼气体积与 COD 去除负荷呈正相关关系, 直线拟合可以推算出平均每 kg COD 的沼气产生量为 0.256m³。

对干燥木薯酒糟基质进行元素组成分析, 推导出模拟分子式为 C_{3.75}H₉O_{2.625}N_{0.15}S_{0.025}。根据这一结果, 可以估算出理论上 CH₄ 含量为 58.09%, 与实测值较

为一致。但实测沼气产生量较理论值小, 可能与基质未能充分厌氧分解有关。

启动和运行期, 出水 pH 随着系统 COD 去除率的变化而波动, 可以通过系统 pH 的变化来判断厌氧 EGSB 反应器的运行效果。

参考文献:

- [1] 张德清. 薯类酒精废糟液治理工程设计探讨[J]. 给水排水, 1999(07):34-36.
- [2] 郭晓燕, 张振家. EGSB 反应器处理米酒废水的启动方法研究[J]. 环境污染与防治, 2004(02):107-109.

START-UP AND OPERATION OF EGSB TREATING CASSAVA ALCOHOL WASTEWATER UNDER THERMOPHILIC CONDITION

SUN Jia-Wei, XIE Li, ZHOU Qi, LUO Gang

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Cassava alcohol wastewater, a type of harmful organic wastewater with no toxicity, containing plenty of organic and suspended compounds was treated by EGSB (Expanded Granular Sludge Bed) reactor under 55°C in the experiment. With inoculation of mesophilic granular sludge, the COD removal rate stayed over 80%, pH about 7.4 and alkalinity ranged from 2800 to 4000 mg·L⁻¹ in the effluent. Biogas production volume was 0.256 m³ per COD with 55%~61% CH₄ in it. The simulated molecular formula of dry cassava waste was estimated as C_{3.75}H₉O_{2.625}N_{0.15}S_{0.025} leading to the theoretic concentration of CH₄ in biogas of 58.09%. pH value fluctuated with COD removal rate, which indicated the operation condition of the system.

Keywords: cassava alcohol wastewater; EGSB under thermophilic condition; anaerobic digestion

(上接第 67 页)

- [4] Hao O, Huang J. Alternating aerobic-anoxic process for nitrogen removal: process evaluation [J]. Wat Environ Res., 1996, 68(1): 83-93.
- [5] 马勇, 彭永臻. 应用在线传感器实现前置反硝化工艺生物脱氮

的过程控制[J]. 应用与环境生物学报, 2007, 13(3): 408-413.

- [6] 邓嫔, 刘威, 李小明, 等. PH、ORP 监控在亚硝酸型生物脱氮过程中的应用[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(3): 97-100.

APPLICATION OF ORP IN CAST PROCESS

WANG Hui-zhen¹, ZHANG Ya-jun¹, CHEN Peng¹, LI Cai-bin², SUN Zhao-qian²

(1. Department of Urban Construction Engineering, Beijing Institute of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China;

2. Jinyuan Environmental Protection Co Ltd., Beijing 100101, China)

Abstract: DO, ORP and other water quality parameters of different reaction stages in anaerobic selector and main reactor of CAST system have been studied. The results indicated that ORP was mainly affected by DO in main reactor and there were clear correlativity between ORP and COD, between ORP and TP respectively in anaerobic selector. Finally a test of three phases aeration with ORP control was set up and the feasibility of using ORP as control parameter of CAST process was affirmed.

Keywords: oxidation reduction potential; auto control; CAST process

实现污水资源化, 提高再生水利用率