

离子选择电极在污水铵氮和硝酸氮监测中的应用

德国 WTW 公司，刘炳灶

摘要：WTW 早在 2002 年就成功推出了能够实时在线监测污水铵氮浓度的离子选择电极，现在这款电极的最新型号为 VARiON，它可以同时监测铵氮和硝酸氮这两个指标，同时可有效补偿并消除干扰离子的影响，如钾离子和氯离子。这款电极不须样品预处理，直接投入到污水中检测；不须校正，大大节省了维护保养的工作量；同时使用寿命也大大延长了，可达 2 年甚至更长。有了这款电极，污水厂可节省约 30% 的硝化/反硝化除氮工艺所需的能量消耗，即驱动鼓风机所需的电力消耗。

关键词：离子电极、铵氮、硝酸氮、除氮工艺、污水处理、节能

除氮工艺

污水处理厂生化降解除氮过程中，除了溶解氧外，还有两个重要的参数不容忽视，那就是铵氮和硝酸氮。这三个参数互相关联，它们之间的浓度对应关系调整的好坏直接关系到污水处理的效果和鼓风机的电力消耗。图 1 是这三个参数在硝化和反硝化除氮工艺中的时间浓度对应关系。在硝化过程中，鼓风机引入足量的空气，溶氧浓度维持在约 2mg/l 的平均水平，随着铵氮浓度的减小，硝酸氮浓度相应增大。在反硝化过程中，鼓风机停止工作，溶氧慢慢降低到 0，这时进行的是厌氧反应，硝酸氮逐步被还原成氮气，除氮过程成功完成，同时污水中的铵氮浓度逐渐增高。之前经常也用 ORP 这个参数来监测控制硝化和反硝化工艺，但 ORP 这个参数不大稳定，有时会误警报，提前终止反硝化工艺。

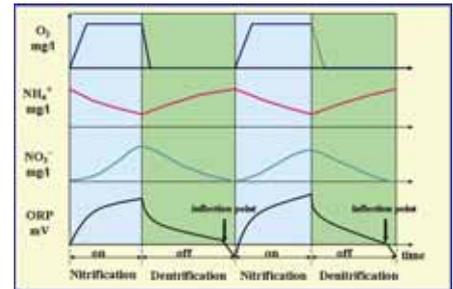


图 1

测试原理

在离子电极法仪器没推出来之前，通常用大型在线分析仪来在线监测铵氮和硝酸氮这两个指标。这种分析仪购置和维护成本都很高，比如需要特殊的样品预处理过滤装置，需要反应试剂等；另外测试结果也有一定的“延迟滞后”。离子电极法最初的应用是在实验室中分析特定的离子浓度，操作者需要拥有特定的操作技巧、严格预处理样品、调节溶液的离子强度、保持恒温测试等。当时普遍认为离子电极法不适合在线监测。但在 2002 年情况有了质的变化，WTW 成功推出 AmmoLyt 离子测试电极，可直接投入到曝气池中测试铵氮浓度。

ISE 离子电极采用电位感测原理，如图 2 所示，通常离子选择电极跟水样接触的顶端是一层敏感膜，这层敏感膜对特定的离子有选择性，即特定离子的浓度变化会在敏感膜表面产生一个电位差。全套电极必须包括工作电极和参考电极，如图 3 所示。有了电位这个参数，很容易通过众所周知的能斯特方程转换成相应离子的浓度，就跟 pH 测试一样简单。由于铵根离子会受钾离子的干扰，硝酸根离子会受氯离子干扰，所以在 WTW 的电极中，就有专门的钾离子测试电极，来补偿并消除干扰离子的影响。

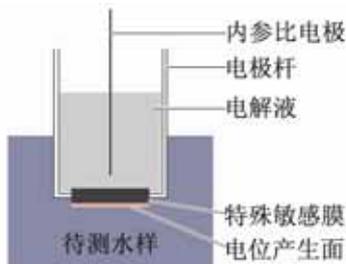


图 2：离子电极测试原理图



图 3：WTW 新型 VARiON 离子复合电极

技术优势

经过 6 年多的不断研究和探索，WTW 已成功研制出能够实时在线监测污水铵氮和硝酸氮浓度的离子电极，它的最新型号就是 VARiON 700 IQ。它具有**使用寿命长、抗干扰能力强**的特点，这样实时监测控制污水硝化和反硝化工艺就变得非常容易有效了。它不单可用在市政污水处理上，还可以用在特殊的工业污水处理过程中。该款电极是 WTW 功能强大、具有极佳扩展性能的 IQ Sensor Net 在线多参数测试系统的一个组成部分，可实现 1 套系统，测试污水厂的所有参数，如 pH、ORP、COD、溶氧、电导率、浊度、污泥浓度、铵氮、硝酸氮等。图 4 为电极的安装现场及电极实物图。图 5 为功能强大的 IQ Sensor Net。现在 WTW 又成功推出了新款硝酸根离子选择电极，型号 VARiON NO3-HS，这款电极对**氯离子不敏感**，因此再也不必另外选购专门的氯离子电极来补偿干扰了。



图 4：现场安装图

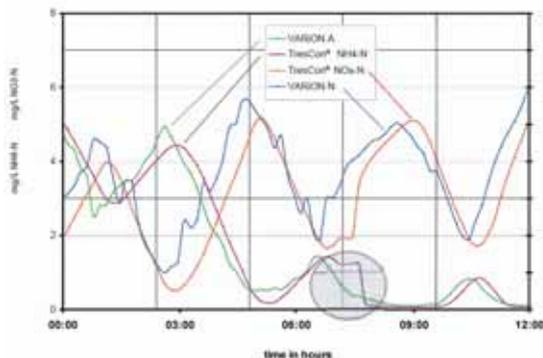


图 5：WTW 在线多参数监测系统 IQ Sensor Net

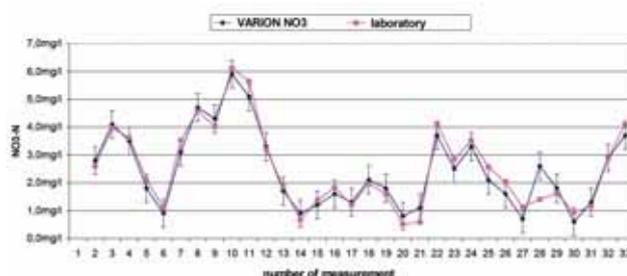
IQ-LabLink 校正系统

WTW 拥有特定的技术能够保证离子电极的相对斜率在两年内维持在 95% 以上，因此不必频繁校正电极，只需把整根传感器浸入到池子中，取附近的水样拿到化验室去分析，然后把实验室结果输入到仪器中，这样就完成了校正，即把样品的成分和背景离子强度这些影响因素都考虑进去了，可以保证极佳的测试精度和稳定性。结合我们 WTW 的多功能水质分析仪，只需一个 U 盘就可以把实验室数据自动输入到 IQ 系统中，非常方便。

测试比对表



上图是跟传统的氨氮分析仪比对，从图中可以看出直接浸入式电极更能实时反应水样的变化，它反应更及时，没有延迟时间。传统的分析仪由于要经过样品预处理，及校正等待时间，所以曲线比较平滑。



上图是跟实验室分析结果的比对，显示了良好的一致性

投资成本分析

污水厂配置 VARiON 测试系统的好处是显而易见的，理由如下：

- 1) 传统的氨氮分析仪需要样品预处理，需要使用化学试剂，测试有延迟滞后，初期购置成本高。
- 2) VARiON 不须样品预处理，直接投入式，不须使用化学试剂，初期购置成本可省 1/3, 1 年的运行成本可节省 1/2。

- 3) VARiON 可实时监测和控制硝化和反硝化工艺过程，跟传统的单纯用 DO 来监测的工艺比较，可节省大约 30%的鼓风机电力消耗。
- 4) 由于工艺改善，带来出水水质的好转，减少了排污费缴纳。

好处	水质参数的改变
鼓风机电力消耗减少	从 0.5 kWh 减少到 0.35 kWh，节省了约 30%
COD 减少	从 30 mg/l 减少到 20 mg/l
总氮浓度减少	从 2... 12 mg/l 减少到 2...4 mg/l
总磷浓度减少	从 1.0 mg/l 减少到 0.75 mg/l

应用实例

奥地利 Toesens 污水厂建于 1999 年，原始设计容量为可处理 20500 人口基数的生活污水。由于季节偏差，冬季要接近满负荷运行（20000 人口基数），夏季需要处理的人口基数为 12000，在节假日只需处理 4000 的人口基数。污水处理量的变化对最终处理排放的水质好坏是个巨大的挑战。该污水厂有两组完全一样的池子，冬季时两组池子全部开启使用。以前只能用时间继电器来控制鼓风曝气，在水量少时只开启一组池子，处理效果并不理想。该厂的负责人 Martin Riedl 告诉我们，自从装了 WTW 新型 VARiON 700IQ 后，处理效果大大提高了。我们在生化反应池末端监测铵盐和硝酸盐，在 $\text{NH}_4\text{-N}$ 大于 2.0 mg/l 时开启鼓风曝气，在 1.5 mg/l 时停止鼓风，节省了电量不说，还提高了处理效果。另外还能实时监测脱氮工艺，使回流污泥的硝酸盐浓度大大降低了，这有两个好处，一是除磷效果好了，可节省约 40%的除磷药剂费用，另外可降低水质的 pH 值，相当于节省了约 20%的石灰药剂。还有一个好处，就是排放口的水质总氮浓度降低了。最大的好处就是不管进水量多少，这套系统完全可以自动运行，不必像以前还要手动干预调节风量了。



结论

VARiON **维护保养省**，可节省人力成本。**安装非常简单**，所有的离子电极都预装在一根传感器上。**不须反应试剂**，节省运行成本。另外先进的技术保证了**良好的相对斜率**，大大减少了校正的工作量。采用实际样品来标定，保证了测试实际水样的准确度。

VARiON 是污水二级处理除氮工艺的最佳测试仪器，既能保证更少的电力消耗，又可以保证更优的出水水质。它配置成本相对传统的化学分析仪来说更加经济，是小型污水厂的最佳选择。