

梁文艳,梁洋洋,谭洪新,等. 用响应曲面法预测生物活性炭填料反应器的硝化效果[J]. 江苏农业科学,2013,41(6):362-364.

用响应曲面法预测生物活性炭填料反应器的硝化效果

梁文艳,梁洋洋,谭洪新,罗国芝,孙大川

(上海海洋大学水产与生命学院,上海 201306)

摘要:运用响应曲面法(Response Surface Methodology,RSM)研究了水力停留时间(HRT)、进水氨氮(TAN)浓度和化学需氧量(COD)3个因素及其交互作用对生物活性炭填料床反应器氨氮去除效果的影响,并构建了预测模型。通过方差分析验证预测模型拟合程度良好(R 为99.9%),可以对反应器的硝化效果进行分析和预测。水力停留时间和化学耗氧量及其交互作用对反应器硝化效果均具显著影响,在反应器操作运行时必须全面综合考虑。

关键词:响应曲面法;生物活性炭;硝化作用

中图分类号:X52 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2013)06-0362-03

生物过滤(biofiltration)是生物净化的主要方式之一,分为悬浮式生物过滤和固定式生物过滤2种形式。固定式生物过滤利用载体上生长的生物膜进行生物净化,生物膜载体材料的比表面积、生物相容性等因素是评价载体材料优劣的重要依据^[1]。活性炭以其比表面积大、对污染物的吸附去除性能强、出水水质好而成为饮用水和优质再生水深度处理的主要材料,但其吸附容量有限,需进行吸附饱和后再生处理^[2]。近年来开发的生物活性炭(biological activated carbon,BAC)较好地解决了上述弊端^[3]。BAC可以同时发挥活性炭的物理吸附与生物降解作用,促进了该技术在实际中的广泛应用^[4-5]。目前许多国家已开始采用BAC技术进行饮用水、生活污水和工业废水的处理^[6]。

水力停留时间(hydraulic retention time,HRT)、进水总氨

氮(total ammonium nitrogen,TAN)浓度和化学耗氧量(chemical oxygen demand,COD)含量是影响硝化效果的主要因素^[7],通过建立数学模型有效地预测这3个因素对硝化效果的影响,对BAC硝化工艺的实际应用具有重要的指导意义和实用价值。响应曲面法(response surface methodology,RSM)将数学方法和统计方法相结合,对感兴趣的响应受多个变量影响的问题进行建模和分析,进而对目标响应进行优化^[8]。RSM采用多元二次回归方程拟合因素和响应值之间的函数关系,通过对回归方程的分析寻求最优工艺参数以解决多变量问题,在物理、工程、生物、临床、社会科学等领域都广泛应用。目前已有报道将RSM用于反硝化脱氮的研究中^[9],但鲜见应用于硝化作用的研究中。

本试验采用颗粒生物活性炭填料床反应器,以人工合成污水为处理对象,采用RSM研究HRT、进水氨氮浓度、COD及其交互作用对硝化效果的影响,建立了硝化效率的预测模型,以期为养殖系统硝化功能单元的设计与操作运行提供理论指导。

1 材料与方法

1.1 材料

颗粒活性炭:粒径1~2 mm;硬度 $\geq 70\%$;乙醇溶解物 \leq

收稿日期:2012-11-26

基金项目:公益性行业(农业)科研专项(编号:201003024);国家科技支撑计划(编号:2012BAD25B03)。

作者简介:梁文艳(1988—),女,湖北襄阳人,硕士研究生,研究方向为养殖废水污染与调控。E-mail:liangwenyan420@163.com。

通信作者:罗国芝(1974—),女,副教授,研究方向为水产养殖水处理和循环水养殖系统与工程。E-mail:gzhluo@shou.edu.cn。

是超声波辐射和纳米铁还原之间产生了协同作用,这主要是由于超声波空化强化了纳米铁还原作用,而纳米铁由于表面积大,吸附能力强,易吸附微气泡,从而强化超声波的空化作用^[5]。

3 结论

试验结果表明,将一定量的纳米铁投加到有机废水处理液中与超声波协同作用,可以明显提高对酸性红B有机物的降解效果。通过试验证实,在超声波声能密度为500 W/L、处理液pH值=1.0、纳米铁的投加量选择3 g/L,处理液温度控制在 (30 ± 0.5) °C条件下超声反应30 min后,以酸性红B为研究对象的有机物的降解率达到90%,可见采用超声波和纳米铁协同使用可以很好地降解酸性红B有机废水,同时基本没有二次污染,这对节能减排、绿色化工等方面的研究和应用具有很好的参考价值。

参考文献:

- [1] 黄延召. 超声降解偶氮染料活性艳红X-3B的研究[D]. 郑州: 郑州大学,2006.
- [2] 马英石,吴哲仁,林志高. 超声波/ H_2O_2 工艺分解水中危害性氯化有机物[J]. 给水排水,1997,23(8):12-18.
- [3] Okitsu K, Iwasaki K, Yobiko Y, et al. Sonochemical degradation of azo dyes in aqueous solution: a new heterogeneous kinetics model taking into account the local concentration of OH radicals and azo dyes[J]. Ultrason Sonochemistry, 2005, 12(4): 255-262.
- [4] 张选军. 超声波/纳米铁协同降解氯代芳香烃的研究[D]. 湘潭: 湘潭大学,2004.
- [5] Hua I, Hochemer R H, Hoffmann M R. Sonochemical degradation of *p*-nitrophenol in a parallel-plate near-field acoustical processor[J]. Environmental Science and Technology, 1995, 29(11): 2790-2796.

0.2% ; 氯化物 ≤ 0.025% ; 灼烧残渣 (以酸盐计) ≤ 3.0% ; 干燥失重 ≤ 10.0% ; 锌 ≤ 0.05% ; 硫化物 (以 SO₄ 计) ≤ 0.10% ; 铁 ≤ 0.02% ; 吸附力试验合格 ; pH 值 (50 g/L, 25 ℃) 5.0 ~ 7.0 ; 重金属 ≤ 0.005% ; 颗粒度试验合格 ; 盐酸溶解物 ≤ 0.8% 。

1.2 试验装置

反应器配置如图 1 所示,由反应器、进水箱、出水箱、蠕动泵、加热装置、曝气装置构成。其中,反应器采用内径 10 cm、柱高 70 cm 的 PVC 工程塑料,消除光合细菌的影响。反应器内填充颗粒活性炭,填充体积为 4 950 cm³,颗粒活性炭填料干重为 2.4 kg。进水采用上向流的方式。试验进水为人工配水 (氯化铵 : 硫酸镁 : 氯化钾 : 磷酸二氢钾 : 磷酸氢二钠 : 三氯化铁 = 50 mg/L : 7 mg/L : 5 mg/L : 7 mg/L : 11 mg/L : 29 mg/L : 1 mg/L^[10])。

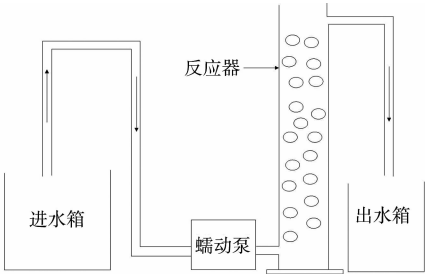


图1 BAC填料反应器示意

1.3 试验设计

采用中心复合设计,根据前期单因素试验^[11],选取 HRT、TAN 和 COD 为考察因子 (自变量) x , 分别以 x_1 、 x_2 、 x_3 表示,根据之前的研究结果及预试验,选定 HRT、TAN 和 COD 的范围。试验因素编码及水平见表 1。

以氨氮去除率为响应值 y ,响应值与自变量之间的关系用二阶响应曲面方程拟合:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + e(x_1, x_2, \dots, x_k)$$

上式中: y 为响应值; β_0 为常数项, x_i 为自变量; β_i 、 β_{ii} 、 β_{ij} 分别表示一次、二次、交互作用项的回归系数; k 为影响因素的数量; e 为误差,有 2 个来源,即试验误差和拟合不足误差,后者又包括高阶项和交互项。

表 1 响应曲面模型的变量及其范围

因素	名称	编码水平				
		$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
x_1	HRT(h)	0.66	1.0	1.5	2.0	2.34
x_2	进水 TAN(mg/L)	0.64	2	4	6	7.36
x_3	COD(mg/L)	2.546	8	16	24	29.45

注: α 为 1.682;HRT:水力停留时间;TAN:总氨氮;COD:化学耗氧量。

1.4 测定与分析方法

TAN、亚硝氮、硝氮、COD 根据水和废水监测分析方法测定^[12];同时,每天检测溶氧、pH 值、温度、氧化还原电位、电导率等理化指标 (YSI556MPS 多参数水质测量仪);HRT 由蠕动泵控制。采用 Minitab 15.0 软件进行试验设计与数据分析。

2 结果与分析

2.1 试验设计与预测结果

表 2 所示为基于响应曲面法的中心复合设计及其相应的

试验结果。对结果采用 Minitab 15.0 做多重线形回归,结果表明,该响应曲面符合二阶响应曲面:

$$y = 1.13 + 0.119x_1 - 0.139x_2 - 0.0380x_3 - 0.0378x_1^2 + 0.00623x_2^2 + 0.000530x_3^2 + 0.00508x_1x_2 - 0.00029x_1x_3 + 0.00247x_2x_3$$

其中: y 为氨氮去除率; x_1 为 HRT(h); x_2 为进水氨氮浓度 (mg/L); x_3 为 COD(mg/L)。

表 2 中心复合设计与试验结果

标准序	x_1 :HRT (h)	x_2 :TAN (mg/L)	x_3 :COD (mg/L)	y :去除率	
				实测值	预测值
14	2.00	2.000 0	8.000 0	0.762 3	0.748 8
3	2.00	6.000 0	8.000 0	0.518 7	0.511 9
12	2.00	6.000 0	24.000 0	0.395 2	0.403 1
16	1.00	6.000 0	24.000 0	0.372 6	0.374 0
5 *	1.50	4.000 0	16.000 0	0.472 3	0.476 4
7	1.50	4.000 0	2.546	0.707 1	0.728 4
6	1.00	2.000 0	8.000 0	0.755 4	0.735 4
13	0.66	4.000 0	16.000 0	0.421 1	0.431 9
20 *	1.50	4.000 0	16.000 0	0.472 1	0.476 4
1 *	1.50	4.000 0	16.000 0	0.479 5	0.476 4
10	1.50	4.000 0	29.450 0	0.412 4	0.416 3
11	2.00	2.000 0	24.000 0	0.497 8	0.482 0
19 *	1.50	4.000 0	16.000 0	0.467 4	0.476 4
15 *	1.50	4.000 0	16.000 0	0.473 0	0.476 4
2	2.34	4.000 0	16.000 0	0.453 1	0.467 6
18	1.50	7.364	16.000 0	0.408 8	0.405 6
4	1.50	0.636 40	16.000 0	0.659 8	0.688 2
8 *	1.50	4.000 0	16.000 0	0.487 8	0.476 4
17	1.00	6.000 0	8.000 0	0.474 4	0.478 1
9	1.00	2.000 0	24.000 0	0.478 4	0.473 2

注:* 代表中心点。

为了验证模型的可靠性,用 Minitab 15.0 对预测模型进行单因素方差分析,结果如表 3 所示。 $R^2 = 98.9\%$ 表示预测模型拟合程度高,能很好地预测反应器实际处理效果。

表 3 模型的单因素方差分析

来源	自由度	平方和	均方和	F 值	P 值
回归	9	0.255 2	0.0283 6	101.26	0.000
残差误差	10	0.002 801	0.000 28		
合计	19	0.258 0			

注: $R^2 = 98.9\%$, R^2 (调整) = 97.9%。

2.2 预测模型各因素项的显著性检验

表 4 所示为 HRT、进水氨氮浓度和进水 COD 在中心复合设计下预测硝化效果的回归方程系数和各因素项的显著性检验。从表 4 可以看出预测模型各因素项中 (包括常量) 有 5 项对目标函数影响显著 (分别为常量,一次项 x_2 、 x_3 和二次项 x_2^2 、 x_3^2 、 x_2x_3),而一次项 x_1 和二次项 x_1^2 、 x_1x_2 、 x_1x_3 标准偏差远大于回归系数,导致 P 值 > 0.05,从而表明这些因素对目标函数影响不显著。

2.3 进水氨氮负荷和 COD 对反应器硝化效果的影响

通过对各因素项的显著性检验可知,一次项 x_1 和二次项 x_1^2 、 x_1x_2 、 x_1x_3 对目标函数影响不显著,所以仅分析进水 TAN 和 COD 对反应器 TAN 去除效果的影响。

图 2 反映了进水氨氮浓度和 COD 的交互作用对反应器 TAN 去除效果的影响。从图 2 中可以看出随着进水 TAN 负

表 4 各因素项的显著性检验

自变量	系数	系数标准误	t 值	P 值
常量	1.128 50	0.073 99	15.25	0.000
x_1	0.119 24	0.063 32	1.88	0.089
x_2	-0.139 30	0.014 02	-9.94	0.000
x_3	-0.037 970	0.003 506	-10.83	0.000
x_1^2	-0.037 80	0.017 66	-2.14	0.058
x_2^2	0.006 233	0.001 102	5.66	0.000
x_3^2	0.000 530 15	0.000 068 90	7.69	0.000
x_1x_2	0.005 078	0.005 917	0.86	0.441
x_1x_3	-0.000 288	0.001 479	-0.19	0.850
x_2x_3	0.002 470 3	0.000 369 8	6.68	0.000

荷和 COD 的增加 TAN 去除率呈下降趋势,在进水 TAN 负荷为 0.636 4~5 mg/L, COD 为 2.546~20 mg/L 时, TAN 去除率都可以达到 60% 以上,随着 C/N 比的增高, TAN 去除率呈下降趋势。

随着进水 TAN 负荷的增加,供氧量是保持不变的,所以负荷的增加造成溶氧的相对不足,而硝化过程是一个好氧过程,因此进水 TAN 负荷的增加抑制了硝化作用, TAN 去除率呈下降趋势。由于硝化细菌是自养菌,它对 TAN 的去除受到基质浓度的影响,因此,其他条件不变时,保持较低的进水 TAN 负荷能够提高硝化效果。C/N 是影响硝化过程的主要因素之一,因为 C/N 直接影响自养菌与异养菌的竞争, C/N 高时利于异养菌生长,异养菌占优势,硝化细菌减少从而导致硝化效果下降。所以在养殖系统中应控制 C/N 在较低的水平,这样才能保证较好的硝化效果。

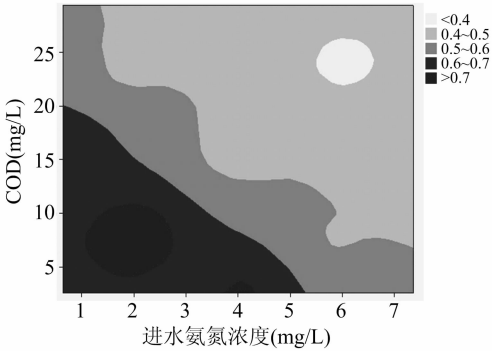


图2 进水氨氮负荷和COD对反应器硝化效果的影响

3 讨论

传统的数理统计方法一般包括单因素设计、正交设计和均匀设计,相比传统方法, RSM 通过较少的试验次数和较短的时间对所选变量进行全面分析,得出正确结论,并从图形方面分析寻求最优试验考察因素值^[13]。目前关于硝化反应动力学的研究一般都采用其经典动力学模型来预测反应器的去除 TAN 的效果^[14],虽然通过传统方法建立的动力学模型也具有较好的相关性,但耗时较长。响应曲面法通过较少的试验次数和较短的周期则可以预测各工况参数与 TAN 去除效率之间的函数关系,建立各工况参数对 TAN 去除效率影响的模型,因此响应曲面法是一种更具优势的优化各类反应器工况和预测工况的研究方法。本试验利用响应曲面法的基本原理,建立了 BAC 填料床反应器的二次多项式回归模型,得到的模型可以全面地反映 HRT、进水 TAN 和 COD 对反应器硝化效果的影响规律,在很大程度上满足了应用于预测反应器

硝化效果的要求,故可以为反应器的操作运行和工况优化参数配置提供基础数据。

4 结论

利用响应曲面法的中心复合设计建立了 HRT、进水氨氮浓度和 COD 影响脱氮效率的二次多项式回归模型,预测模型表示为:

$$y = 1.13 + 0.119x_1 - 0.139x_2 - 0.0380x_3 - 0.0378x_1^2 + 0.00623x_2^2 + 0.000530x_3^2 + 0.00508x_1x_2 - 0.00029x_1x_3 + 0.00247x_2x_3$$

其中: y 为氨氮去除率; x_1 为 HRT(h); x_2 为进水氨氮浓度 (mg/L); x_3 为 COD (mg/L)。

通过方差分析验证预测模型拟合程度良好,可以对反应器的硝化效果进行分析和预测。

根据模型作等值线图表明进水氨氮浓度和 COD 及其交互作用对反应器硝化效果均具显著影响,在反应器操作运行时必须综合全面考虑。

响应曲面法是除经典动力学模型之外另一个能够有效预测反应器硝化效果的研究方法。

参考文献:

[1]Chen S L, Ling J, Blancheton J P. Nitrification kinetics of biofilm as affected by water quality factors[J]. Aquaculture Engineering, 2006, 34(3): 179-197.

[2]Voice T C, Pak D, Zhao X, et al. Biological activated carbon in fluidized bed reactors for the treatment of groundwater contaminated with volatile aromatic hydrocarbons[J]. Water Research, 1992, 26: 1389-1401.

[3]黄霞峰. 活性炭纤维填料生物滤器硝化功能研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2010.

[4]Scholz M, Martin R J. Ecological equilibrium on biological activated carbon[J]. Water Research, 1997, 31(12): 2959-2968.

[5]王 亮, 王 磊, 李凤亭, 等. 生物活性炭技术在水处理中的应用与发展[J]. 工业水处理, 2007, 27(7): 1-4.

[6]Yapsakli K, Ferhan C. Effect of type of granular activated carbon on DOC biodegradation in biological activated carbon filters[J]. Process Biochemistry, 2010, 45: 355-362.

[7]Ling J, Chen S L. Impact of organic carbon on nitrification performance of different biofilters[J]. Aquacultural Engineering, 2005, 33: 150-162.

[8]Montgomery D C. Design and analysis of experiments[M]. 5th ed. New York: John Wiley & Sons Press, 2001.

[9]赖才胜, 谭洪新, 罗国芝, 等. 固相反硝化反应器对含盐水体脱氮效率的预测模型[J]. 中国环境科学, 2011, 31(1): 32-37.

[10]罗国芝, 刘艳红, 谭洪新, 等. 新建海水生物滤器接种培养的研究[J]. 农业环境保护, 2001, 20(6): 443-451.

[11]梁洋洋, 罗国芝, 谭洪新, 等. 生物活性炭填料反应器处理含盐水体的硝化性能[J]. 环境工程学报, 2012, 6(5): 1536-1542.

[12]国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.

[13]李家元, 吴彦瑜, 周少奇. 响应曲面法优化絮凝处理木薯淀粉废水[J]. 环境工程学报, 2010, 4(7): 1555-1560.

[14]祖 波, 祖 建. 硝化动力学研究进展[J]. 环境科学与管理, 2008, 33(8): 47-50.