治理技术

用正交试验法确定生物脱氮系统的主要影响因素

杜赦林 肖步诚 阎守瑜 张丽明 孙国鑫*
（上海石油化工总厂环境保护研究所）

生物脱氮系统是国外七十年代兴起的废水处理新工艺，多见于城市生活污水脱氮，并已逐步应用于大型生产装置．一般均以悬浮污泥法为主．根据化工、化纤废水毒性大，水质不稳定，易造成冲击等特点，本试验选用维纶软性纤维作填料的生物膜法装置．用该系统处理废水，影响去碳、脱氮效果的因素很多．但膜法不像悬浮污泥法，至今尚未形成计算模式，需通过大量试验，才能选定最佳工艺条件．通常采用孤立变量法，可是这种方法费时过多，且各参数之间相互的影响仍不清楚．为此，决定采用正交试验法来探讨膜法脱氮系统的主要影响因素．在应用正交设计时，只要因素和水平选择得当，就可用较少的试验次数，在较短的时间内，得到较明确的结论．

本试验以上海石化总厂腈纶厂含腈、含硫氰酸钠混合废水为试验对象，先对处理该废水的可行性进行研究，然后再用正交试验法，探讨用该系统处理上述废水的主要影响条件．

一、可行性试验

（一）废水水质

废水主要来源于该厂聚合、回收、纺丝三个车间．其水质概况列于表1．

表1 试验水质的特性

项 目	数值范围
pH	7.0—7.7
BOD_5	340.8—577.2
COD_{Cr}	804.8—1052.0
TOC	264.2—368.9
NH_3-N	9.3—18.6
TKN	40.6—77.8
AN-N	44.1—66.9
TN	97.3—140.5
NasCN	124.0—200.7
ACT（丙酮）	13.1—37.9
IPA（异丙醇）	71.5—114.6
AN（丙烯腈）	166.9—253.4

注：除 pH 外，单位均为 mg/L.

（二）处理效果

在正交试验之前，先用该废水进行可行性试验．装置总容积为 28.3L，工艺条件控制为停留时间 24h，回流比 3～4，缺氧池与好氧池容积比 1:3，取得了较好的处理效果．这时 COD_{Cr}、TOC 的总去除率均达 90% 以上，几项含氮化合物去除率都接近于 80%．详见表 2 所示．

二、正交试验设计

（一）正交表的选用

* 参加本试验的还有上海石化总厂腈纶厂陶小妹、王柏芬．

表 2　可行性试验废水处理效果

项目	进水浓度 (mg/L)	出水浓度 (mg/L)	去除率 (%)
COD_{Cr}	931.5	46.8	95.0
TOC	298.9	17.1	94.3
NH_3-N	13.9	2.8	79.8
NO_2-N	未检出	未检出	—
NO_3-N	0.1	14.6	—
TKN	58.6	8.1	86.1
AN-N	54.2	未检出	100.0
TN	112.9	22.7	79.9
NaSCN	159.4	0.8	99.5
ACT	26.4	未检出	100.0
IPA	92.0	未检出	100.0
AN	205.3	未检出	100.0

正交表的选用取决于所需考察的影响因素和试验水平，考察的因素多、水平多，则所需的周期也越长，时间就越多. 根据经验，结合工艺的实际情况，考虑到试验时间、条件的限制，决定采用三因素、三水平的正交表，只要九组试验即可.

（二）因素的确定

影响去碳、脱氮的因素较多，但可分为两大类：去碳（BOD）菌、硝化菌和反硝化菌生长繁殖的环境因素和工艺因素. 由于重点研究脱氮，故仅考虑硝化菌和反硝化菌的生长条件.

1. 环境因素

（1）pH 值　pH 值无疑是硝化和反硝化过程最重要的控制因素之一. 最适宜生长硝化菌和反硝化菌的 pH 值条件，各种文献介绍不尽一致，一般归纳为 7.0—8.5[2].

废水中丙烯腈和硫氰酸钠经碳化过程分解为氨氮，再经硝化产生大量硝态氮，致使出水的 pH 值下降到 4—5 以下，不仅使出水不合格，同时因很大一部分出水仍回流到装置里，使整个系统的碱度下降，抑制了硝化菌和反硝化菌的生长. 通过反硝化，虽可提高碱度，但仍不足以补偿，必须在硝化段加入液碱（NaOH）中和，使 pH 值控制在 7.0 左右. 因此，pH 值不列为试验的考察因素.

（2）温度　温度是影响硝化菌和反硝化菌生长繁殖的又一个重要因素. 硝化菌适宜温度为 25—30℃，低于 15℃ 或高于 40℃ 时活性显著降低[3]，而反硝化菌耐受的温度则较高[4]. 考虑到实际生产废水为 35℃ 左右，故试验用超级恒温水浴将装置温度维持在 30～33℃，因此温度也不作为试验的考察因素.

（3）溶解氧（DO）　硝化菌是一种好气性自养菌. 通常认为，当曝气池内溶解氧为 2—6mg/L 时，硝化率与溶解氧浓度无关. 如果在 2mg/L 以下时，溶解氧浓度就成为硝化作用的抑制因素[5].

反硝化菌在缺氧段中生长，是一种兼性异养细菌. 悬浮污泥法缺氧段溶解氧必须控制在 0.5mg/L 以下，而在膜法反硝化系统中，细菌周围微环境的氧分压之间的差异非常重要. 即使池内有一定溶解氧，而生成膜内层仍呈缺氧状态. 因此，当溶解氧为 1—2mg/L 时，并不影响反硝化进行[6].

缺氧段溶解氧量受到进水流量、回流量以及回流液中溶解氧浓度的高低所影响，经实测约为 0.1mg/L 或稍高一些. 故在试验中，仅有效控制好氧段的溶解氧在3—4mg/L 左右. 所以溶解氧也不列为本试验的考察因素.

2. 工艺因素

（1）水力停留时间（HRT）　废水经装置的停留时间为本试验重要工艺因素，因为它影响到装置的容积大小. 通常硝化菌生长速率较慢，硝化需较长时间完成，要求装置容积比传统二级生化处理大得多，但过大会增加占地面积和基建投资. 因此，水力停留时间（HRT）有必要列为本试验的考察因素.

（2）缺氧池与好氧池容积比（简称容积比 1:R）

缺氧池与好氧池容积比主要与该废水的曝气分数有关[7]. 缺氧池的容积大小首先应满足 NO_3-N 利用有机碳源作电子供体，完

成脱氮反应的需要. 所以与废水的碳氮比、停留时间、回流比等因素有关. 为进一步搞清上述条件之间的关系. 容积比(1:R)还应列为考察因素之一.

(3) 回流比 (r) 回流比又称循环比.本系统为前反硝化法, 要求大部分出水回流到缺氧池,以确保反硝化过程的正常进行.如果回流比过低,在缺氧池中,就 BOD_5/NO_3—N 值来说尽管可以满足脱氮要求[8], 但按 $r=\frac{A}{N}-1$ 公式计算[9] (式中 r——循环比, A——进水氮浓度, N——出水硝态氮浓度), 会使出水中硝态氮含量升高, 总氮去除率下降, 同时废水中有机碳源不能充分用作反硝化. 当回流比过高,不仅需要多耗费动力,而且使缺氧池中的原废水稀释度增加, BOD_5/NO_3-N 的比值急剧下降. 通常 BOD_5/NO_3-N低于 1.0 时,脱氮速率反趋变慢[8]. 如按本试验水质估算,循环比不宜超过 6.0—7.0. 因此, 本试验在较合适的范围内选定回流比大小,也应作为考察因素.

(三) 水平的选择

水平的选择参照以往试验的数据并做为基础. 所选二个水平的间距不能过小, 否则不能反映其对过程的影响,也不宜过大. 根据这些原则,对三因素采用如下三个水平.

A——容积比 (1:R): $A_1=1:5.2$, $A_2=1:3.8$, $A_3=1:3$;

B——回流比 (r): $B_1=2.5$, $B_2=4$, $B_3=5.5$;

C——水力停留时间 (HRT): $C_1=24$h, $C_2=21$h, $C_3=18$h.

由此得到正交表[10](见表 3).

表 3 正交试验安排表 $L_9(3^4)$

因素 / 试验号	A 容积比 (1:R)	B 回流比 (r)		C 水力停留时间 (HRT, h)
	1	2	3	4
1	1:5.2(1)	2.5(1)	(1)	24(1)
2	1:5.2(1)	4 (2)	(2)	21(2)
3	1:5.2(1)	5.5(3)	(3)	18(3)
4	1:3.8(2)	2.5(1)	(2)	18(3)
5	1:3.8(2)	4 (2)	(3)	24(1)
6	1:3.8(2)	5.5(3)	(1)	21(2)
7	1:3 (3)	2.5(1)	(3)	21(2)
8	1:3 (3)	4 (2)	(1)	18(3)
9	1:3 (3)	5.5(3)	(2)	24(1)

三、试验装置与过程

本试验采用维纶软性纤维填料做载体的生物膜法缺氧-好氧系统. 装置用有机玻璃制成,由一级缺氧池和三级好氧池组成. 随着装置容积比的不同,变更缺氧池的大小,使总容积分别为 26.7L、28.3L 和 29.8L. 工艺流程见图 1 .

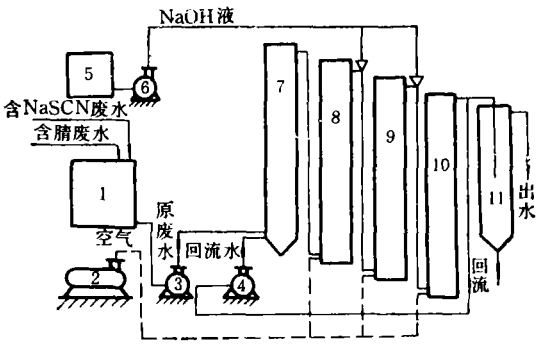

图 1 试验流程图

1. 贮水槽 2. 空压机 3. 进水泵 4. 回流泵 5. 碱液槽 6. 碱液泵 7. 缺氧池 8. 好氧池 (I) 9. 好氧池 (II) 10. 好氧池 (III) 11. 沉淀池

试验时, 严格控制条件, 每组取重复三次试验数据计入, 以 TN 去除率作为主要考核指标, COD_{Cr} 去除率和出水的 NH_3-N、NO_3-N、NO_2-N 等值作为参考数值.

四、正交试验结果与分析

(一) 试验结果

各组试验结果的平均值汇总于表 4.

从表 4 数据可知,各组 COD_{Cr} 去除率基本接近, 说明本试验所定的水力停留时间都充分满足去碳要求, 而 TN 去除率有所差

表 4　各组试验结果平均值汇总表

项目 \ 试验号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
水力停留时间 (HRT, h)	24	21	18	18	24	21	21	18	24
容积比 (1:R)	1:5.2	1:5.2	1:5.2	1:3.8	1:3.8	1:3.8	1:3	1:3	1:3
回流比 (r)	2.5	4	5.5	2.5	4	5.5	2.5	4	5.5
COD_{Cr} 容积负荷 ($kg/m^3 \cdot d$)	0.87	1.15	1.26	1.36	0.99	1.15	1.20	1.32	0.99
COD_{Cr} 进水值 (mg/L)	873.44	1004.26	946.96	1020.29	986.62	1007.79	1048.07	988.29	991.49
COD_{Cr} 去除率(%)	94.87	94.49	95.24	95.08	95.06	95.63	95.28	95.61	94.73
TN 容积负荷 ($kg/m^3 \cdot d$)	0.114	0.155	0.161	0.160	0.117	0.143	0.137	0.164	0.130
TN 进水值 (mg/L)	114.15	135.71	121.11	120.19	116.95	125.03	120.03	123.04	130.13
TN 去除率(%)	78.82	70.09	71.55	66.27	83.27	82.59	73.77	76.23	83.09
NH_3-N 总出水值 (mg/L)	2.88	24.22	22.29	20.79	3.02	5.15	7.75	10.86	5.84
NO_3-N 总出水值 (mg/L)	17.96	15.75	11.02	17.68	11.55	12.02	23.05	18.04	15.10
NO_3-N 缺氧池出水值 (mg/L)	0.22	1.14	1.79	未检出	0.33	未检出	0.06	0.09	0.02
NO_2-N 总出水值 (mg/L)	0.243	0.585	0.934	1.117	0.187	0.477	0.144	0.091	0.360

注：为便于对比，试样均经过滤后分析.

表 5　试验数据分析计算表 $L_9(3^4)$

试验号	因素				考察指标：TN 去除率(%)						合计 $y_i(-75)$
	A 容积比 (1:R)	B 回流比 (r)		C 水力停留时间 (HRT)	原数据 y			新数据 $y' = y - 75$			
	1	2	3	4	第一次	第二次	第三次	第一次	第二次	第三次	
1	1	1	1	1	77.9	79.5	79.0	2.9	4.6	4.0	11.5
2	1	2	2	2	70.4	69.5	70.4	−4.6	−5.5	−4.6	−14.7
3	1	3	3	3	70.3	70.5	73.8	−4.7	−4.5	−1.2	−10.4
4	2	1	2	3	64.4	65.0	69.3	−10.6	−10.0	−5.7	−26.3
5	2	2	3	1	82.4	84.0	83.4	7.4	9.0	8.4	24.8
6	2	3	1	2	83.4	80.4	84.0	8.4	5.4	9.0	22.8
7	3	1	3	2	71.5	76.1	73.7	−3.5	1.1	−1.3	−3.7
8	3	2	1	3	76.3	75.9	76.6	1.3	0.9	1.6	3.8
9	3	3	2	1	82.3	84.1	82.9	7.3	9.1	7.9	24.3
I	−13.6	−18.6	38.1	60.6							
II	21.3	13.9	−16.7	4.4							
III	24.4	36.7	10.7	−32.9							
I/3	−4.5	−6.2	12.7	20.2							
II/3	7.1	4.6	− 5.6	1.5							
III/3	8.1	12.2	3.6	−11.0							

$T = 32.1$

$\mu = 32.1/27 = 1.2$

别，总趋势为停留时间较长，TN 去除率稍高. 当 TN 的去除率高时，总出水的 NH_3-N 值一般是比较低的. 同时，总出水的 NO_3-N 值大致上随回流比的增大而减小. 此外，当缺氧池与好氧池容积比为 1:5.2 时，缺氧池出水的 NO_3-N 值较大，而容积比为 1:3.8 和 1:3 时，缺氧池出水的 NO_3-N 值明显减小. 说明处理该废水时，缺氧池与好氧池的容积比不宜过小，否则反硝化将不完全.

（二）统计分析

1. 计算表

试验所测得的各组 COD_{Cr} 去除率相当

接近，因而仅将 TN 去除率作为唯一考察指标填入正交表 Lg(3⁴) 的右侧，计算得表 5.

用直观分析结果，容积比 (1:R) 列以 III/3 最大，应取 1:3；回流比 (r) 列 III/3 最大，应取 5.5；水力停留时间 (HRT) 列 I/3 最大，应取 24h，故试验条件以 A_3、B_3、C_1 为最佳.

应当注意，各因素的水平试验结果差值并不太大，如 A(1:R) 的最大差值为 12.6，B(r) 为 18.4，只有 C(HRT) 为 31.2. 可以判断，HRT 这个因素是高度显著的，即对运转起决定性作用，而其它二因素水平间的差值是否由于水平变化引起的或是因试验误差带来的，尚需作方差分析才能确定.

2. 方差分析

经计算(从略)得方差分析表 (见表 6).

表 6 正交试验结果的方差分析

方差名称	S	f	V	F	显著性
A	98.9	2	49.3	4.65	*
B	171.0	2	85.5	8.07	**
C	492.3	2	246.2	23.23	***
误	212.1	20	10.6		

$F_{0.01}(2,20) = 5.85$ $F_{0.05}(2,20) = 3.49$

3. 工程平均估算

因子 C 高度显著，B 显著，A 较显著，分别选定其对 TN 去除率最有利的水平. 综合得出最优工程条件是 A_3、B_3、C_1.

$$\mu'_{A_3B_3C_1} = \mu + a_3 + b_3 + C_1 = 11.1$$

原数据的平均工程是:

$$\mu_{A_3B_3C_1} = 75 + 11.1 = 86.1$$

经计算 $\delta_{0.05} = 3.1$

应该有 95% 的把握说，按这个条件处理该腈纶废水，TN 去除率的真值为 86.1−3.1 到 86.1 + 3.1 之间，即高于 83%.

五、小 结

(一) 三个工艺影响因素中，以因素 C 即水力停留时间 (HRT) 为影响 TN 去除率的最主要因素. 在同一容积比 (1:R) 和回流比 (r) 条件下，HRT 越长，TN 去除率也越高. 然而，要获得 HRT 与 TN 去除率之间的结论关系，毕竟数据还不多，有待研究.

(二) 在其它条件相同的情况下，对于 TN 去除率来讲，因素 A 即容积比 (1:R) 中的 1:3.8 与 1:3 效果相差无几，说明 1:R 数值增大，TN 去除率将没有显著提高，因此容积比选用 1:3.8 或 1:3 均能满足试验要求.

(三) 在一定条件下，回流比 (r) 大，其 TN 去除效果好. 但从三水平的极差来看，相差并不大，因此如果对 TN 去除率要求不高，而又考虑节省动力消耗，那么也可以选择较小的回流比进行运转.

参 考 文 献

[1] Yukio Iida, Akihiro Teranishi, *J. WPCF*, **56** (3), 251(1984).

[2] 三上栄一，水质污濁研究，**8**(3)，86(1985).

[3] 矢木修身，水，**27**(375)，86(1985).

[4] 矢木修身，水，**27**(373)，82(1985).

[5] 遠矢泰典，用水と廃水，**13**(11)，10(1971).

[6] Christensen, M. H. and Harremoes, P., *Prog. Wat. Tech.*, **8**(4/5), 509(1977).

[7] Batchelor, B., *J. NPCF*, **54**(11), 1493(1982).

[8] 櫻井敏郎，用水と廃水，**20**(1)，32(1978).

[9] Yerachmiel Argaman, *Wat. Res.*, **18**(12),1493 (1984).

[10] 北京大学数学力学系概率统计组编，正交设计法，第17—35页，石油化学工业出版社，北京，1976年.

(收稿日期：1987年7月23日)

(上接第 29 页)

参 考 文 献

[1] 上海植物生理学会编，植物生理学实验手册，90—92页，上海科学技术出版社，1985年.

[2] 刘富林译，植物对空气污染的反应，261—262页，科学出版社，1984年.

[3] 汪嘉熙译，大气污染与森林，9—10，106页，气象出版社，1986年.

(收稿日期：1987年7月13日)

The experimantal results show that under the conditions of carbon monoxide below 200 ppm within 16 hours of chambering time, there is no obvious injury on leaves of woody plants. But the ratio of photosynthesis is varied from different biocharacters of woody plants. When 100 ppm CO pollution, the relation of ratio of photosynthesis and the chambering time is exponential function, and $P_t/P_o=5.75$ exp (0.001t) to *Fraxinus chinensis* and $P_t/P_o=7.04$ exp (1.9 10t) to *Puruns davidiana*. (See pp. 27—29)

Injuries to Tree Leaves by Simulated Acid Rain and Resistant Nature of the Trees

Zhang Jiawu, Feng Zongwei et al. (Institute of Applied Ecology, Academia Sinica, Shenyang)

The paper gives a general description of the effects of simulated acid rain on tree leaves. The experiments have been done in Hunan Experimental Station of Forest Ecology. After the simulated acid rain were sprayed upon tree leaves, there appeared some symptoms: discoloration of greens, tissue necrosis, dewatering and early withering. And injurious extents on leaves were fundamentally due to the rain acidity, duration of spraying and conditions of sunlight and temperature. However, because of different tissue structures of the tree leaves, their resistant capacity were varied. (See pp. 30—33)

Toxicity of Floatation Agent S-808 of Phosphatic Ore and Mineral Wastewater to Fishes and Embryos

Zhang Fuying and Yin Yiwa (Institute of Hydrobiology, Academia Sinica, Wuhan)

Toxic test determining larvae of grass carp and guppy for 96-hour LC_{50} was 18 mg/L and 35 mg/L respectively, 10-day LC_{50} of grass carp embryo was 3.69 mg/L. For fish embryos in 1 mg/L, there appeared deformation. Deformation percentage and concentration were of positive correlation. In fish toxic test, deformed index was more sensitive than dead index. The toxic test showed that, according to classfication standard, S-808 was a "poisonous grade" of fish toxicity. S-808 in floating process was treated with physiochemical method and toxicity of dressing mineral wastewater decreased, so the value of LC_{50} in the test could not be determined, and there didn't appear deformation of fishes. (See pp. 34—37)

Tests on the Residues of 5% *Bestox* in Cotton Fields

Zhou Hou'an et al. (Institute of Zoology, Academia Sinica, Beijing)

Experiments on the residual kinetics of *Bestox* emulsion (5%) were carried out in the cotton fields. The results showed that the half-life of *Bostox* emulsion (5%) was 23 to 25 days in soil, and 3 to 5 days on leaves. The residues were not observed in cotton seeds even by using dosages 1.5 to 2.0 times of the conventional ones. *Bestox* is low toxic to mammals and there is no systemic action. The results can give a reliable basis for rationalizing the use of *Bestox* in the cotton field and limting MRL value in cotton seeds. (See pp. 38—41)

Ascertainment of Main Factors for Biological Denitrification System Using Orthogonal Test

Du Shelin et al. (Institute of Environmental Pretection, Shanghai Petrochemical Complex, Shanghai)

Hydraulic retention time (HRT), ratio of the volume of anaerobic tank to the volume of aerobic tank (I: R) and reflux ratio (r) have been established as three main factors in a biological denitrification system by using mathematically the orthogonal test method of Lg (3^4). Thus, in such a system for the treatment of a combined wastewater containing nitriles and sodium thiocyanate in high concentration, it was determined that HRT, I: R and r are 24 hours, 1:3 and 5.5 respectively, and they would be more favourable process parameters. In addition, an analysis of the whole system is made in this paper. (See pp. 42—46)

Removal of Mercury from Wastewater with Maize-Starch Dregs

Liu Manying and Kang Weijun (Hobei Medical College, Shijiazhuang, Hobei Province)

This paper deals with removal of mercury from wastewater by using maize-starch dregs. The experimental result shows that the rate of removal is 99.9%, and Saturated capacity is 45 mg/g. The method seems to be a cheap and efficient one for treating mercury-contained liquids. (See pp. 47—48)

Method for Determination of Twelve Phthalate Esters in Natural Water

Kang Junxing (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing) *Hing-biu Lee* (National Water Research Institute, Canada Center for Inland Waters)

An Analytical method was developed and validated, which permits determination parts per billion levels of twelve phthalate esters in natural water. Water sample was extracted with methylene chloride, and the extract was cleaned up by using silica gel liquid chromatographic column prior to determination of the phthalate esters by capillary column ECD-GC, (See pp. 49—54)

Spectrophotometric Determination of Trace Beryllium in Water and Wastewater after Adsorption concentration by Activated Carbon

Qiu Xingchu, Cheng Jun and Zhu Yingquan Ganzhou Institute of Environmental Science, Ganzhou, Jiangxi Province)

In this paper the optimum conditions of colour reaction of Be-CAS-CPC and adsorption concentration by activated carbon has been studied. In the buffer solution of urotropine pH 5.0. The adsorption maximum of the complex is near 605 nm. Beer's law is obeyed for 0-0.70 g *Be*/25ml (2cm cell) ranges. It is applied to determine the trace Be in Water by spectrophotometric method, which is simple exact and rapid. (See pp. 55—58)