

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2026.15.010

基于响应面法优化 O_3 +DNBF工艺强化脱氮研究

曹锋锋, 徐明, 王俊, 张彬峰, 崔红军, 袁茜, 刘云峰,
石北虹

(西安水务<集团>规划设计研究院有限公司, 陕西 西安 710000)

摘要: 为优化臭氧催化氧化(O_3)+反硝化生物滤池(DNBF)组合工艺处理二级出水过程中强化脱氮的关键运行条件,通过单因素试验分别研究了臭氧投加量、水力停留时间(HRT)及温度对系统主要污染物去除效果的影响,并确定最佳工况。在此基础上,采用响应面法(RSM)分析上述三种因素对 O_3 +DNBF工艺去除TN的影响,得出优化运行条件与去除率的模型预测值,并验证了TN去除率实测值与预测值的相对误差。结果表明,单因素试验中臭氧投加量为15 mg/L、HRT为6 h、温度为22℃时系统脱氮效果最好。响应面分析表明,三种因素对TN的去除交互影响显著,模型拟合回归方程得出优化运行条件如下:臭氧投加量为16 mg/L、HRT为6 h、温度为23℃,TN去除率预测值为32.56%。平行验证试验结果表明,TN平均去除率为32.94%,相对误差仅为0.38%。可见,采用响应面法建立模型优化 O_3 +DNBF工艺深度处理二级出水效果的方法可靠,实现了对总氮的强化去除,且出水水质满足《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级A标准。

关键词: 臭氧催化氧化; 反硝化生物滤池; 响应面法; 强化脱氮; 二级出水

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2026)15-0067-06

Optimization of O_3 +DNBF Process for Enhanced Denitrification Based on Response Surface Methodology

Cao Fengfeng, Xu Ming, Wang Jun, Zhang Binfeng, Cui Hongjun, Yuan Qian,
Liu Yunfeng, Shi Beihong

(Xi'an Water <Group> Planning and Design Institute Co. Ltd., Xi'an 710000, China)

Abstract: To optimize the key operating conditions for enhancing denitrification in the treatment of secondary effluent using the ozone catalytic oxidation (O_3) combined with denitrification biofilter (DNBF) process, single-factor experiments were conducted to investigate the effects of ozone dosage, hydraulic retention time (HRT), and temperature on the removal of major pollutants, and to determine their respective optimal operating conditions. On this basis, response surface methodology (RSM) was employed to analyze the effects of the above three factors on TN removal in the O_3 +DNBF process, and the predicted values of the optimized operating conditions and removal rate were obtained from the model. The relative error between the actual and predicted TN removal rates was calculated. The results showed that, in the single-factor experiments, the system achieved the best denitrification performance at an ozone dosage of 15 mg/L, HRT of 6 h, and temperature of 22℃. Response surface analysis revealed that the three factors had a significant interactive effect on TN removal. The fitted regression equation from the model optimized the operating conditions as follows: ozone dosage of 16 mg/L, HRT of 6 h, and temperature of 23℃, with a predicted TN removal rate of 32.56%. The parallel validation experiments

showed that the average TN removal rate was 32.94%, with a relative error of only 0.38%. It was evident that the application of response surface methodology to establish a model for optimizing the O_3 +DNBF process for advanced treatment of secondary effluent was reliable, achieving enhanced removal of total nitrogen, with the effluent quality meeting the first level A criteria specified in the *Discharge Standard of Pollutants for Municipal Wastewater Treatment Plant* (GB 18918-2002).

Keywords: ozone catalytic oxidation; denitrification biofilter; response surface methodology; enhanced denitrification; secondary effluent

水资源短缺和污染已成为限制我国经济社会发展的关键因素^[1],为了实现污水回用并保护水环境,要求污水处理厂出水水质达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级A标准。然而,我国大多数污水处理厂出水TN浓度偏高,是一级A达标的主要限制因素^[2]。因此,对二级出水进行深度脱氮是解决上述问题的有效方法。

反硝化生物滤池(DNBF)具有吸附过滤性强、脱氮效率高、生物量大和占地少等优点,是污水深度处理领域研究和应用的热点^[3-4]。但由于二级出水中底物浓度较低且多数为难降解有机物,可生化性差,在不添加碳源的条件下,提升二级出水的可生化性,是保障DNBF脱氮效果的关键。臭氧(O_3)因绿色高效和无二次污染等优势在深度处理过程中备受关注^[5-6]。魏健等^[7]采用臭氧催化氧化预处理抗生素废水, BOD_5/COD 由0.12升至0.28,废水的可生化性得到显著提升,有效提高了后续BAF单元生物净化功能。因此,借助 O_3 催化氧化提升二级出水的可生化性,再耦合DNBF处理单元,可应用于二级出水深度脱氮。

本研究采用臭氧催化氧化耦合DNBF对污水厂二级出水进行深度脱氮处理,并借助单因素操作条件影响试验的结果,以系统对TN的去除率为约束条件,利用响应面法(RSM)对运行参数进行优化,并验证模型的预测精度及可信度,旨在为该工艺在实际工程应用中的优化提供新思路。

1 材料与方法

1.1 试验用水与填料

试验用水取自某高校内部污水处理厂二沉池出水。试验期间进水水质情况如下:pH为6.52~7.54,平均值为7.12;进水温度为15.27~21.59℃,平均值为17.34℃; BOD_5/COD 为0.09~0.11,平均值为0.10;COD为42.05~58.32 mg/L,平均值为

51.57 mg/L;TN为17.92~24.45 mg/L,平均值为20.48 mg/L; NO_3^- -N为15.58~20.22 mg/L,平均值为18.21 mg/L; NH_4^+ -N和 NO_2^- -N平均浓度均小于0.1 mg/L。试验选用的填料为页岩陶粒,其主要组成元素如下:O为42.79%、C为24.09%、Ca为18.20%、Si为6.65%、Al为5.41%、P为0.99%、K为0.95%、Na为0.50%、Mg为0.42%。

1.2 试验装置及其启动

试验装置如图1所示。组合系统由臭氧催化氧化预处理单元和DNBF生化处理单元组成。臭氧发生器为空气源,最大产气量为3 g/h;臭氧反应柱是内径为40 mm、高为1 200 mm的玻璃柱。DNBF内径为50 mm、高为1 500 mm,由聚氯乙烯(PVC)制成,共有4组相同规格的DNBF装置。生物滤池由下至上依次为配水区、承托区、填料区和清水区,各分区之间用法兰连接。其中,在承托层铺填粒径为10~40 mm的鹅卵石,填料区以生物陶粒装填,粒径为3~5 mm。

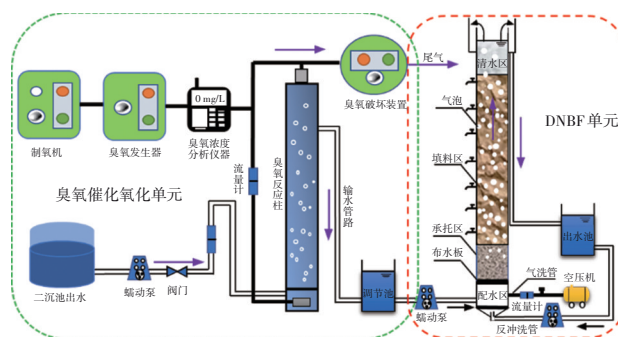


图1 试验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of experimental devices

采用自然挂膜方式富集微生物,为实现DNBF快速挂膜,在进水中投加过量的优质碳源(乙酸钠),以保证进水COD/TN为5~6。历经20 d,系统进水COD平均浓度为114.68 mg/L,进水 NO_3^- -N平均浓度为18.21 mg/L,出水COD、 NO_3^- -N浓度稳定且

去除率均达80%左右,表明DNBF启动成功。

1.3 试验方案设计

以臭氧投加量、DNBF水力停留时间(HRT)及温度为单因素,通过控制变量法确定系统最优脱氮条件。在此基础上,可初步确定RSM试验设计参数范围,采用Box-Behnken设计(BBD)二阶模型优化反应条件,分别在3个水平上设置3个独立变量评估其对系统脱氮的综合影响,分别为臭氧投加量(A)、HRT(B)、温度(C)。

本研究主要的运行参数如下:臭氧流量为2 L/min,臭氧氧化时间为60 min, DNBF的HRT为3 h,反冲洗周期为2 d。滤池反冲洗流程均为气洗-气水混合洗-水洗,时间均控制为5 min,冲洗强度均为10 L/(m²·s)。

1.4 检测项目及方法

COD、BOD₅、TN、NH₄⁺-N、NO₃⁻-N、NO₂⁻-N按照《水和废水监测分析方法》(第4版)进行测定。臭氧发生器出气浓度采用碘量法测定。

2 结果与讨论

2.1 单因素试验

2.1.1 臭氧投加量

在HRT为4 h、温度为22℃的条件下,分析臭氧投加量对O₃+DNBF工艺脱氮的影响。以二级出水未经臭氧预处理而直接进入DNBF单元作为空白对照试验,COD、TN、NO₃⁻-N平均进水浓度分别为49.72、20.41、18.11 mg/L,平均出水浓度分别为46.71、19.61、17.51 mg/L,平均去除率分别为4.89%、3.94%、3.35%。可见,二级出水中易被生物降解的有机物较少,这是限制脱氮的主要因素之一。当臭氧投加量分别为5、10、15、20 mg/L时,组合工艺对COD的平均去除率随之逐步增大,分别为9.76%、15.77%、18.36%、20.01%。可见,臭氧催化氧化能够实现对目标大分子开环断链,也可发生消解作用而呈现出去除COD的效果^[8]。Li等^[9]在利用臭氧催化氧化废水时也观察到类似现象。

当臭氧投加量为5、10、15、20 mg/L时,TN平均出水浓度分别为17.91、16.87、15.88、15.55 mg/L,平均去除率分别为12.11%、16.87%、21.68%、23.64%; NO₃⁻-N平均出水浓度分别为16.56、15.52、13.95、14.19 mg/L,平均去除率分别为8.84%、15.09%、25.06%、23.07%。可以发现,随着

臭氧投加量的增加,组合工艺脱氮效能也同步得到优化,推测可能是二级出水的可生化性得以提高,改善了系统的脱氮效果。为了进一步计算该现象,计算氧化后出水BOD₅/COD,结果如图2所示。可以看出,出水BOD₅/COD平均值由O₃投加量为5 mg/L时的0.17升至O₃投加量为20 mg/L时的0.24,这表明臭氧能使水中部分有机物矿化或改变有机物分子结构,将难降解有机物转化为易生物降解的小分子物质,改善水体的可生化性,进而提高组合工艺的脱氮效果。

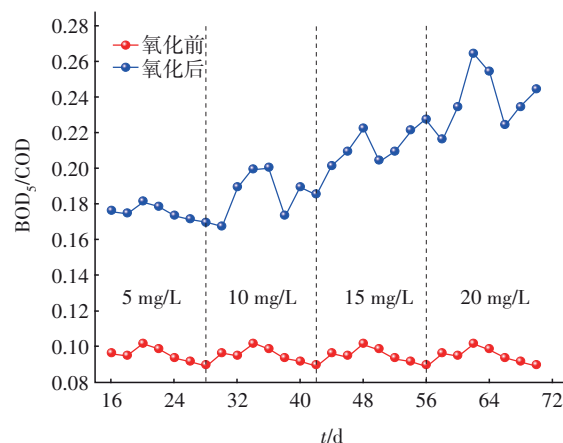


图2 臭氧投加量对BOD₅/COD的影响

Fig.2 Effect of ozone dosage on BOD₅/COD ratio

综上所述,当臭氧投加量为15和20 mg/L时,出水COD和TN的平均浓度相对较低,综合考虑能耗和经济成本,确定系统的臭氧最佳投加量为15 mg/L。

2.1.2 HRT

在臭氧投加量为15 mg/L、温度为22℃的条件下,分析DNBF的HRT对脱氮的影响。当DNBF反硝化脱氮单元的HRT为2、4、6、8 h时,出水COD平均浓度分别为44.53、40.71、41.18、45.08 mg/L,平均去除率分别为13.65%、18.36%、21.25%、15.15%。当HRT在一定范围内时,延长HRT能引起水力负荷降低,流速下降可使污水在系统内部与生物膜接触时间更长,有助于异养菌代谢分解有机物;但过小的流速会直接影响微生物的代谢活性,增加处理负荷,有机物去除率也同步降低。

当DNBF反硝化脱氮单元的HRT为2、4、6、8 h时,出水TN平均浓度分别为18.67、15.88、14.32、16.43 mg/L,平均去除率分别为13.94%、21.68%、27.20%、19.72%。当HRT过短(2 h)时,水力剪切作用较大,对填料表面富集的微生物有冲刷作用,

不利于反硝化细菌的脱氮作用。当HRT过长(8 h)时,一方面因为易降解的有机物浓度低,在系统底部已经被消耗分解,后半程反硝化细菌可利用的优质碳源较少,致使脱氮效果不佳;另一方面,适度的剪切作用能够促使老化的生物膜脱落,产生具备更强活力的微生物菌群,这是其维持高效代谢活动的基础。Tao等^[10]也发现,HRT的减小导致运行负荷增加,进而引起系统脱氮性能下降。

当DNBF反硝化脱氮单元HRT为2、4、6、8 h时,出水 NO_3^- -N平均浓度分别为16.67、13.96、12.45、15.04 mg/L,平均去除率分别为14.51%、24.06%、28.33%、18.17%。总体呈现的规律与TN一致,这是因为二级出水中 NO_3^- -N是TN的主要成分。综合考虑系统的脱氮效果以及运行能耗,确定系统最佳HRT为6 h。

2.1.3 温度

在臭氧投加量为15 mg/L、HRT为6 h的条件下,分析DNBF中温度对系统脱氮的影响。当温度为18、22、26 °C时,出水COD平均浓度分别为42.87、41.18、38.86 mg/L,平均去除率分别为13.57%、21.24%、22.27%。可见,温度由18 °C升至22 °C时,系统对COD的去除效果提升明显;但温度由22 °C升至26 °C时,系统对COD的去除率无明显影响。在温度提升过程中,出水TN平均浓度分别为16.36、14.32、14.21 mg/L,平均去除率分别为22.74%、27.21%、29.69%;出水 NO_3^- -N平均浓度分别为13.62、12.71、12.45 mg/L,平均去除率分别为23.63%、28.33%、29.50%。有机物和氮素物质随着温度的改变,其变化规律相似。可见,温度是影响反硝化细菌生长和代谢的重要环境条件之一,能通过影响微生物细胞中某些酶活性的表达,联动系统脱碳和脱氮效能。综上所述,当温度由22 °C升至26 °C时,对TN和COD的去除效果无明显提升。结合经济性考虑,确定系统最佳运行温度为22 °C。在该条件下,出水COD、TN基本能够满足一级A排放标准。

2.2 响应面优化试验

2.2.1 响应面优化模型建立及方差分析

依据Design-Expert V8软件设计了17组试验,结果见表1。以TN去除率(Q)为响应值,拟合的二次多项回归方程见式(1)。

$$Q=32.31+2.08A+1.53B+1.98C-0.92AB-0.25AC+0.86BC-1.90A^2-0.29B^2-1.50C^2 \quad (1)$$

表1 试验设计及响应值

Tab.1 Experimental design and response values

序号	A/(mg/L)	B/h	C/°C	TN去除率/%
1	17	6	20	29.87
2	15	5	24	28.78
3	13	6	24	28.44
4	17	6	24	32.44
5	13	7	22	30.54
6	15	6	22	30.98
7	15	6	20	31.23
8	13	6	20	24.88
9	15	6	24	33.38
10	17	5	22	31.54
11	17	7	22	32.55
12	15	5	22	30.44
13	15	5	20	27.33
14	15	7	24	35.44
15	13	5	22	25.87
16	15	7	22	31.77
17	13	7	24	32.21

TN去除率模型方差分析结果见表2。

表2 TN回归模型及方差分析

Tab.2 TN regression model and analysis of variance

项目	平方和	自由度	均方	F值	P值
模型	118.27	9	13.14	15.82	0.000 7
A	34.74	1	34.74	41.82	0.000 3
B	18.70	1	18.70	22.51	0.002 1
C	31.21	1	31.21	37.56	0.000 5
AB	3.35	1	3.35	4.03	0.084 6
AC	0.25	1	0.25	0.29	0.603 9
BC	2.98	1	2.98	3.58	0.100 3
A ²	15.23	1	15.23	18.34	0.003 6
B ²	0.35	1	0.35	0.42	0.538 8
C ²	9.53	1	9.53	11.47	0.011 6
残差	5.81	7	0.83		
失拟误差	1.88	3	0.63	0.63	0.630 7
纯误差	3.94	4	0.98		
总和	124.09	16			

由表2可知,响应值 Q 的回归模型显著($P<0.01$),失拟项不显著($P>0.05$)。这说明模型模拟精准,误差较小。模拟的信噪比大于5,说明本模型提供了足够的信号来响应设计,模型真实度较高^[11];通过比较 F 值得出各因素相互影响的强弱关

系,各因素对TN去除率的贡献顺序为:臭氧投加量>温度>HRT。由此可见,严格控制臭氧投加量是确保有效去除TN的关键。

2.2.2 模型回归分析

TN去除率模型回归线表明,TN去除率的预测值与实测值相近。依据Michaelis等^[12]研究的模型检验方法,TN去除率实测值与模型预测值的相关系数高达0.953 1,表明95.31%的TN去除率响应值可用所对应的模型进行解释。这进一步说明响应面回归模型的结果可信度高,模型具备结果预测的统计学意义。

2.3 响应面分析

臭氧投加量、HRT和温度对TN去除率的交互影响如图3所示。

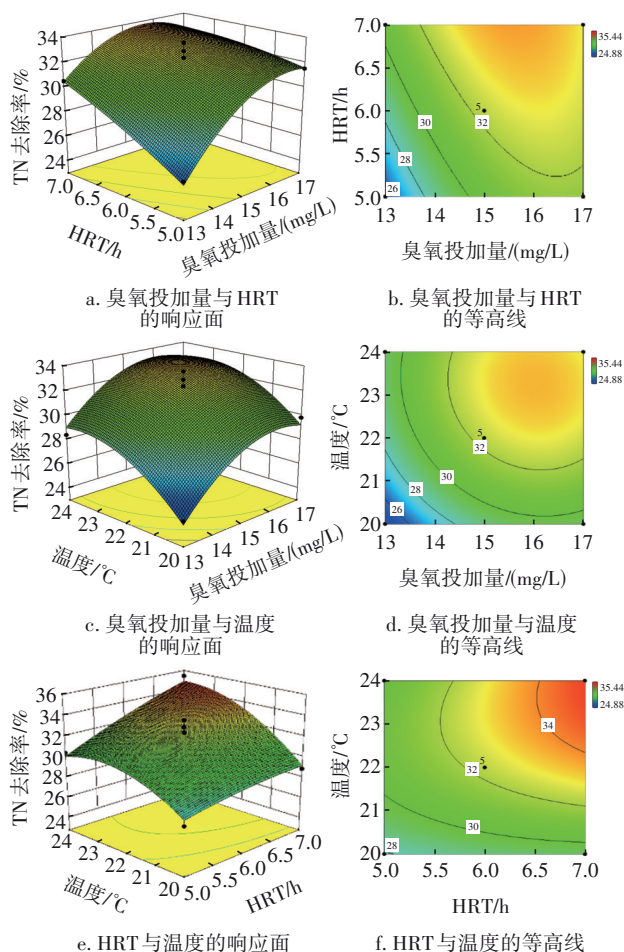


图3 相互作用对TN去除率的影响

Fig.3 Influence of interaction on TN removal rate

由图3(a)、(b)可知,响应面较为陡峭,等高线呈现为椭圆形,说明臭氧投加量与HRT交互作用对TN的去除率响应极为显著。固定臭氧投加量不变,

随着DNBF的HRT延长,曲面总体呈现缓慢升高的趋势,TN去除率在HRT为6 h附近达到最佳值。另一方面,当固定HRT不变时,随着臭氧投加量的增加,曲面呈先快速后缓慢升高的趋势,TN去除率在臭氧投加量为15 mg/L附近达到最佳。

由图3(c)、(d)可知,响应面较为陡峭,等高线呈现为近圆形,说明臭氧投加量与温度交互作用对TN的去除率响应极为显著。固定臭氧投加量不变,随DNBF单元的温度逐渐提升,曲面总体呈先快速后缓慢升高的趋势,TN去除率在温度为22℃附近达到最佳值。当固定温度不变时,随着臭氧投加量的增加,曲面呈先快速后缓慢升高的趋势,TN去除率在臭氧投加量为15 mg/L附近达到最佳。

由图3(e)、(f)可知,响应面较为平缓,等高线呈现为椭圆形,说明HRT与温度的交互作用对TN去除率的影响较为显著。固定HRT不变,随DNBF单元的温度逐渐提升,曲面总体呈缓慢升高的趋势,TN去除率在温度为22℃附近达到最佳值。当固定温度不变时,随着HRT的增加,曲面呈缓慢升高的趋势,TN去除率在HRT为6 h附近达到最佳。

响应面坡度越陡,其对应的变量影响因子越大。从响应面的陡峭程度和等高线趋近于椭圆的程度可以看出,臭氧投加量和温度对TN去除率的交互作用最强,臭氧投加量和HRT的交互作用次之,HRT和温度的交互作用最弱。

2.4 系统优化条件验证

根据拟合二次多项回归方程式得出的最佳试验条件是:臭氧投加量为16 mg/L、HRT为6 h、温度为23℃,模型对TN去除率的预测值为32.56%。为了考察模拟优化条件的准确性和实用性,系统连续运行30 d,进水COD和TN平均浓度分别为51.56、20.57 mg/L,出水COD和TN平均浓度分别为36.57、13.78 mg/L,平均去除率分别为29.28%、32.94%。出水COD和TN浓度符合《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级A标准,且TN实际去除率与模型预测值的相对误差较低,仅为0.38%,表明预测值与实测值的拟合线较优,证明了最佳试验条件的可靠性和预测结果的可操作性。

3 结论

① 单因素试验结果表明, O_3 +DNBF组合工艺

在臭氧投加量为15 mg/L、HRT为6 h、温度为22 ℃的最优工况下,对COD和TN的平均去除率分别为21.24%、27.21%。

② 多因素试验响应面分析表明,臭氧投加量、HRT、温度三因素二元交互对TN去除的影响显著,臭氧投加量和温度对TN去除率的交互作用最强。获得的优化条件是:臭氧投加量为16 mg/L、HRT为6 h、温度为23 ℃,TN去除率的模型预测值为32.56%。

③ 在优化运行条件下系统的TN去除率明显提升,实际测定值与模拟预测值的相对误差仅为0.38%。可见,响应面法优化的系统方案可行,出水水质满足《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级A标准,实现了对氮的强化去除。

参考文献:

- [1] 张余健,杨一宸,马斌,等. 低碳城市污水脱氮工艺中硝化颗粒污泥的培养[J]. 中国给水排水, 2023, 39(7):17-22.
Zhang Yujian, Yang Yichen, Ma Bin, et al. Cultivation of nitrifying granular sludge in low-carbon municipal wastewater nitrogen removal process [J]. China Water & Wastewater, 2023, 39(7): 17-22(in Chinese).
- [2] Christianson L, Lepine C, Tsukuda S, et al. Nitrate removal effectiveness of fluidized sulfur-based autotrophic denitrification biofilters for recirculating aquaculture systems [J]. Aquacultural Engineering, 2015, 68:10-18.
- [3] 叶星,马凯迪,黄俊生,等. 反硝化生物滤池中生物膜量与脱氮效果和脱氢酶活性的关系[J]. 环境工程学报, 2020, 14(5):1210-1215.
Ye Xing, Ma Kaidi, Huang Junsheng, et al. Relationship between biofilm mass and nitrogen removal efficiency, dehydrogenase activity in the denitrification biological filter [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(5): 1210-1215(in Chinese).
- [4] 于澜,李鹏飞,张达飞,等. 反硝化生物滤池亚硝酸盐积累研究及管控实践[J]. 中国给水排水, 2025, 41(9):88-93.
Yu Lan, Li Pengfei, Zhang Dafei, et al. Nitrite accumulation investigation and control strategies in denitrifying biofilter [J]. China Water & Wastewater, 2025, 41(9): 88-93(in Chinese).
- [5] Guillossou R, Roux J L, Brosillon S, et al. Benefits of ozonation before activated carbon adsorption for the removal of organic micropollutants from wastewater effluents[J]. Chemosphere, 2020, 245:125530.
- [6] Zhang Y T, An Y C, Liu C, et al. Catalytic ozonation of emerging pollutant and reduction of toxic by-products in secondary effluent matrix and effluent organic matter reaction activity [J]. Water Research, 2019, 166: 115026.
- [7] 魏健,何锦垚,宋永会,等. 臭氧催化氧化-BAF深度处理抗生素废水效能及微生物群落结构分析[J]. 环境科学学报, 2020, 40(6):2090-2100.
Wei Jian, He Jinyao, Song Yonghui, et al. Advanced treatment of antibiotic wastewater by catalytic ozonation combined with BAF process and an analysis of the bacterial community structures [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2020, 40(6): 2090-2100(in Chinese).
- [8] Mehrjouei M, Müller S, Möller D, et al. A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 263:209-219.
- [9] Li Q M, Li X, Sun J O, et al. Removal of organic and inorganic matters from secondary effluent using resin adsorption and reuse of desorption eluate using ozone oxidation[J]. Chemosphere, 2020, 251:126442.
- [10] Tao C, Peng T, Feng C P, et al. The feasibility of an up-flow partially aerated biological filter (U-PABF) for nitrogen and COD removal from domestic wastewater [J]. Bioresource Technology, 2016, 218: 307-317.
- [11] Zhang Q, Wang C R, Jiang L X, et al. Impact of dissolved oxygen on the microbial community structure of an intermittent biological aerated filter (IBAF) and the removal efficiency of gasification wastewater [J]. Bioresource Technology, 2018, 255: 198-204.
- [12] Michaelis M, Leopold C S. A measurement system analysis with design of experiments: investigation of the adhesion performance of a pressure sensitive adhesive with the probe tack test [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2015, 496(2):448-456.

作者简介:曹锋锋(1994—),男,陕西西安人,硕士,工程师,主要研究方向为生活污水处理、水环境生态修复。

E-mail:1106637676@qq.com

收稿日期:2026-02-18

修回日期:2026-04-19

(编辑:任莹莹)