

微气泡-电催化协同氧化降解 高浓度垃圾渗滤液的研究

梁正义¹, 黄华林², 梁斌^{2,3}, 周俊华¹, 黄柠¹, 黄慨^{2,3*}

(1. 广西匠仪环境技术股份有限公司, 广西南宁 530000; 2. 广西科学院非粮生物质酶解国家重点实验室, 国家非粮生物质能源工程技术研究中心, 广西生物炼制重点实验室, 广西南宁 530007; 3. 广西科学院生态环境研究所, 生态环境综合治理与智能化低碳管理技术联合实验室, 广西南宁 530007)

摘要: 利用微气泡-电催化协同氧化技术对高浓度垃圾渗滤液进行降解研究, 考察了电流密度、pH、微气泡通气量等工艺条件对处理高浓度垃圾渗滤液的影响, 对比研究了单一使用微气泡、双氧水、电催化及其双组合协同工艺方案去除 COD 和氨氮的效果, 并采用 Design Expert 8 软件进行响应面优化协同氧化工艺。结果表明, 响应面预测的最优工艺条件为: 电流密度为 33.3 mA/cm²、通气量为 8.5 L/min、渗滤液初始 pH 8.5, 在该条件下 COD 和氨氮的去除率分别为 75.3% 和 97.1%, 与预测值 (COD 为 75.0%, 氨氮去除率为 95.4%) 基本相符。

关键词: 垃圾渗滤液; COD; 氨氮; 微气泡-电催化; 协同氧化

中图分类号: TQ644.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)02-0155-08

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.02.030

Microbubble-electrocatalytic synergistic oxidation degradation of high-concentration landfill leachate

LIANG Zheng-yi¹, HUANG Hua-lin², LIANG Bin^{2,3}, ZHOU Jun-hua¹,
HUANG Ning¹, HUANG Kai^{2,3*}

(1. Guangxi Jiangyi Environmental Technology Co., Ltd., Nanning 530000, China; 2. State Key Laboratory for Enzymatic Hydrolysis of Non-food Biomass, National Engineering Research Center for Non-food Biomass Energy, Guangxi Key Laboratory of Biomass Refining, Guangxi Academy of Sciences, Nanning 530007, China; 3. Joint Laboratory of Integrated Ecological Environment Management and Intelligent Low-Carbon Management Technology, Institute of Eco-Environmental Research, Guangxi Academy of Sciences, Nanning 530007, China)

Abstract: Microbubble-electrocatalytic synergistic oxidation technology is employed to study the degradation of high concentration of landfill leachate. The influences of current density, pH, microbubble ventilation and other technological conditions on the treatment of high concentration of landfill leachate are investigated. The removal effects of COD and ammoniacal nitrogen by microbubble, hydrogen peroxide, electrocatalysis and their double combination synergic process respectively are compared and studied. The synergic co-oxidation process is optimized in response surface by using Design Expert 8 software. The optimal process conditions by response surface prediction are as follows: the current density is 33.3 mA·cm⁻², the ventilation is 8.5 L·min⁻¹, and the initial pH of the leachate is 8.5. Under these conditions, the removal rates of COD and ammoniacal nitrogen are 75.3% and 97.1%, respectively, which is basically consistent with the predicted values.

Key words: landfill leachate; COD; ammoniacal nitrogen; microbubble-electrocatalysis; synergistic oxidation

垃圾渗滤液是垃圾经过填埋后产生的二次污染物, 是一种高浓度有机废水。其来源主要包括雨雪渗入、外部地表水渗入、地下水渗入、垃圾本身携带、微生物分解所产生的污染物^[1-2]。其成分复杂、易造成水体富营养化、影响生态稳定性, 还释放氨气、

硫化氢等气体污染环境^[3]。目前, 常用的处置方式有回灌技术和燃烧蒸发, 回灌技术不能根本上解决问题, 而燃烧蒸发需要较高的运行成本^[4]; 相比而言, 电催化氧化法主要是利用外加电场在活性电极原位氧化降解污染物^[5-6], 其适用范围更广、污染物

收稿日期: 2022-09-16; 修回日期: 2022-12-09

基金项目: 广东-广西粤桂联合基金重点项目(2020B1515420005); 广西重大专项项目(桂科 AA18242006-3); 生态环境综合治理与智能化低碳管理技术联合实验室 2021 年度重点项目(XYD-KXY-2021LH01)

作者简介: 梁正义(1989-), 男, 硕士, 工程师, 从事环保治理与技术开发研究, 597997713@qq.com; 黄慨(1977-), 男, 博士, 副主任/研究员, 从事固废资源化利用与三废综合治理研究, 通讯联系人, hwkai@gxas.cn。

降解更彻底、反应环境温和且无外加药剂,其过程产生的 $\cdot\text{OH}$ 、 ClO^- 、 O_3 等物质还有助于间接氧化^[7-9]。针对目前电催化氧化效率不高的问题,重点研究降低传质阻力和优化电极耐腐蚀的工艺条件,笔者采用微气泡-电催化协同氧化技术,强化并提高了电催化降解高浓度垃圾渗滤液的速率,达到预期提高传质效果和提高电极寿命的目的。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

试验所用水样为广西南宁市某生活垃圾填埋场渗滤液,加入 1.5‰ PAC、PAM 后过板框压滤收集,过滤后垃圾渗滤液水质如表 1 所示。

表 1 垃圾渗滤液水质指标

水质指标	pH	COD/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\text{NH}_3\text{-N}/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{Cl}^-)/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{SS})/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
参数范围	7.0~ 8.0	5000.0~ 6000.0	1800.0~ 2700.0	3500.0~ 4500.0	50.0

1.2 主要试剂与仪器

盐酸、氢氧化钠,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;双氧水,质量分数为 30.0%,分析纯,上海远大过氧化物有限公司生产。S3-580W 空气压缩机,浙江永恒机电制造有限公司生产;MSP6150-100 直流电源,苏州美恩斯电子科技有限公司生产。

1.3 实验装置

微气泡-电催化装置主要由反应器主体(15 cm×15 cm×20 cm,有效容积 3 L)、冷却水槽、直流稳压电源、电极板(16 cm×19 cm,厚 1 mm)、自制微气泡管、空压机、循环泵及导线组成。渗滤液由反应器下端进入,经电催化后由上端溢出,进入冷却水槽降温,否则水温过高会损伤极板。盖子上的挡板是防止电流直接通过溢流上来的渗滤液形成短路。反应器内放置的每对电极板都连接电源,阳极材料为钎铈钛电极,阴极材料为石墨。装置底部排布微气泡管。

1.4 实验方法

将 5 对极板置于电催化氧化反应器中,每对极板间隔一块不通电的极板,以达到降低电流、电压的效果,固定间距 2 cm。量取 6 L 经预处理后渗滤液置于反应器和冷却槽中,打开循环水并启动循环泵 2~5 min,将两容器内渗滤液混合均匀,循环流量设置为 100 mL/min,电催化 120 min。通过改变电流

密度、渗滤液原始 pH 以及微气泡通量考察微气泡-电催化协同氧化处理垃圾渗滤液的效果,并且以单一微气泡、单一添加 H_2O_2 电催化试验组进行对照。每组试验平行测试 3 次,测试得到渗滤液剩余 COD、氨氮质量浓度,计算去除率:

$$Y = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100\% \quad (1)$$

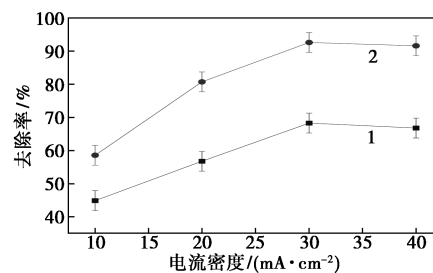
式中:Y 为污染物去除率,%; C_0 为污染物起始质量浓度,mg/L; C_t 为 t 时刻的污染物质量浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 微气泡-电催化协同氧化垃圾渗滤液单因素试验

2.1.1 电流密度对渗滤液 COD 和氨氮去除率的影响

初始 pH 为 8.0、通气量为 6.0 L/min 时,电流密度对 COD 和氨氮的去除效果如图 1 所示。



1—COD 去除率;2—氨氮去除率

图 1 电流密度对降解垃圾渗滤液 COD 和氨氮去除率的影响

从图 1 中可以看出,COD 和氨氮的去除率随着电流密度的增加而升高,至 30.0 mA/cm² 以后开始缓慢下降。这是因为当电极板表面积恒定时,在单位面积上转移的电子数量会随电流密度的增加而增加,加速了电催化反应过程^[10-11]。因为电子迁移速率的增加会让电催化反应体系提供更多的强氧化物如 $\cdot\text{OH}$ 、 OCl^- 等,有利于垃圾渗滤液 COD 和氨氮的去除。

研究还发现,当电流密度从 30.0 mA/cm² 增加到 40.0 mA/cm² 时并没有提高去除率反而还使其下降。这是因为电催化过程产生的自由基过量时会与水汽结合并逃逸至大气,并不能参与催化氧化反应,同时还会减少活性氯与目标物的接触时间,反而使得去除率降低;与此同时,体系产生过多的气泡还会造成电催化体系电阻增加,反而造成反应体系单位电耗增加^[12]。

为此研究了电耗与去除率的响应关系,目的是降低因过高电流密度造成对阳极材料的腐蚀。120 min 电催化反应所得到的 COD 和氨氮的去除率

及耗电量的关系如表2所示。

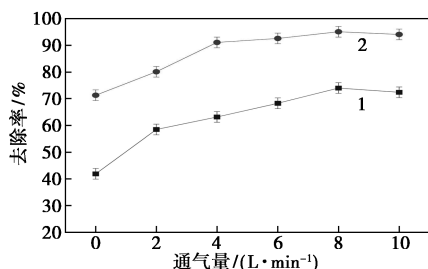
表2 COD和氨氮的去除率与电耗关系

电流密度/ (mA·cm ⁻²)	COD去除率/ %	氨氮去除率/ %	电耗/ (kW·h)
10.0	44.9	58.6	0.4
20.0	56.8	80.7	1.0
30.0	68.3	92.6	1.5
40.0	66.8	91.6	2.3

以COD和氨氮去除率最高时对应的电流密度30.0 mA/cm²进行后续试验。

2.1.2 通气量对渗滤液COD和氨氮去除率的影响

初始pH为8.0、电流密度为30.0 mA/cm²时,通气量对COD和氨氮的去除效果如图2所示。



1—COD去除率;2—氨氮去除率

图2 通气量对渗滤液COD和氨氮去除率的影响

从图2中可以看出,当通气量由8.0 L/min增加到10.0 L/min时,COD去除率由74.0%下降至72.4%,COD的去除量与通气量成反比。适当的通气量有助于COD的去除^[13],这是由于体系中获得更多的溶解氧,对有机物起到一定的氧化降解作用,使得电氧化反应进行更充分。

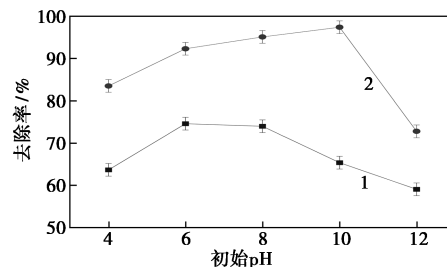
研究表明^[14],外源O₂会在阴极表面得到2个电子形成氧自由基,微气泡也会大量附着在电极表面,从而增大极板电阻,导致部分电能大量消耗于克服电阻而损失,并不能非直接促进氧化反应,因此通气量过大时会使COD的去除率下降。研究发现,通气量为4.0、6.0、8.0 L/min时,氨氮去除率的变化趋势差异很小;但通气量增加到10.0 L/min后,氨氮去除率有所下降。这是因为体系中溶解氧已近似饱和,再增加只会抑制阳极附近Cl₂向ClO⁻的转化,从而造成COD去除率下降^[10]。因为在过量O₂的作用下Cl⁻会转化为ClO₃⁻,ClO₃⁻相对来说性质比较稳定,氧化反应活性反而降低,同时ClO⁻的量减少也影响氨氮的去除。

考虑到通气量增加至10.0 L/min时COD和氨氮的去除率都有所下降,因此选择通气量为8.0 L/min优

化下一个工艺参数。

2.1.3 渗滤液初始pH对渗滤液COD和氨氮去除率的影响

电流密度为30.0 mA/cm²、通气量为8.0 L/min时,初始pH对COD和氨氮的去除效果如图3所示。

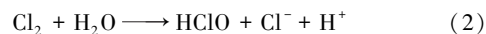


1—COD去除率;2—氨氮去除率

图3 渗滤液初始pH对渗滤液COD和氨氮去除率的影响

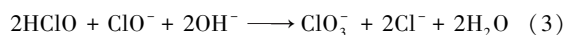
从图3中可以看出,pH为6.0和8.0时COD的去除率分别为74.6%和74.0%;而pH为4.0的强酸性环境条件下去除率降低了约10%,这是因为H⁺与电极生成的·OH结合,阻碍·OH对污染物的直接氧化所致。因为当H⁺浓度较高时,容易发生析氢反应,不仅会降低电流效率,还因H₂的生成造成阴极表面活性位点减少,使得H₂O₂的生成量变小^[15];而pH为12的强碱性环境下,去除率下降的幅度大于15%,这因为体系中CO₃²⁻以及HCO₃⁻会消耗·OH,也是由于H₂O₂在碱性环境下的生成受到抑制,并且会快速分解为H₂O和O₂,导致整体去除效果下降^[16]。

根据电催化相关理论分析表明^[17],pH低于7.0时更有利于电催化产生H₂O₂,此时有较高的析氧过电位,不易发生析氧副反应,有利于吸附污染物并发生氧化反应,其反应过程为:



而在酸性条件下,氨氮大部分以铵根形式存在,处于游离态的铵根离子很难吸附在阳极上,会阻碍直接氧化进程。同时,酸性条件下Cl⁻会形成Cl₂逸出,造成渗滤液中Cl⁻的流失,使有效氯浓度不足,也降低了间接氧化过程。

对于碱性条件下阳极附近部分Cl⁻会转化为ClO₃⁻,而ClO₃⁻反应活性比较低,此时产生的ClO₃⁻会减少ClO⁻的产生量^[18],从而导致氧化反应效率降低。其反应过程为:



因此,考虑到COD和氨氮去除率的整体表现,建议实际应用时选择pH为8.0进行微气泡-电催

氧化。

2.1.4 工艺组合对渗滤液 COD 和氨氮去除率的影响

在碱性条件下,石墨是电催化产生 H_2O_2 常用的阴极材料。但石墨在渗滤液中性环境下产生 H_2O_2 的性能还有待研究。根据前期实验,当渗滤液中 H_2O_2 质量浓度为 5.0 mg/L 时,对水体中的有机物和氨氮有较好的去除效果。分别考察了单一的微气泡(对照组 1)、双氧水(对照组 2)、电催化(对照组 3)以及微气泡-双氧水(对照组 4)、双氧化-电催化(对照组 5)、微气泡-电催化(对照组 6)等 6 个工艺组对垃圾渗滤液降解中对 COD 和氨氮的去除效果,结果如图 4 所示,其中 H_2O_2 的添加量为每 20 min 添加 5.0 mg/L 。

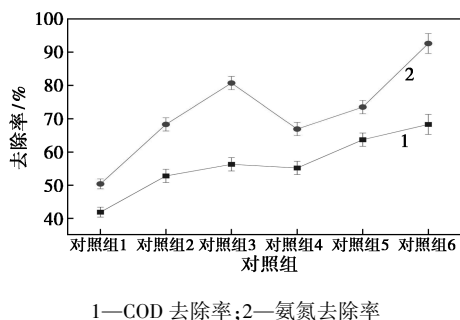


图 4 工艺组合对渗滤液 COD 和氨氮去除率的影响

从图 4 中可以看出,在单一条件下,电催化的污染物去除效果最好,COD 的去除率为 56.3% ,氨氮去除率为 80.7% ;单一添加双氧水的效果次之,COD

的去除率为 52.8% ,氨氮去除率为 68.3% ;而单一微气泡处理垃圾渗滤液的效果较差,COD 去除率为 41.9% ,氨氮去除率为 50.4% 。在单一工艺组合之后渗滤液中污染物的去除效果有较大提升。在单一曝气添加双氧水后,COD 去除率提高到 55.2% ,氨氮去除效果提高到 66.9% ;单一双氧水联合电催化后,COD 去除效果提高到 63.7% ,氨氮去除效果提高到 73.5% 。微气泡-电催化降解工艺对 COD 和氨氮的去除率分别为 68.3% 和 92.6% ,表明该工艺优于其他 5 种工艺技术方案。这是因为电催化 O_2 产生 H_2O_2 的还原反应是个多步反应,根据阴极材料的不同,阴极处 O_2 发生还原反应的机理不同,可以分为“二电子反应途径”以及“四电子反应途径”。“二电子反应途径”是氧获得二电子后还原为 H_2O_2 或 HO_2^- ,再进一步还原为水;“四电子反应途径”是氧连续得到四电子直接还原为 H_2O 或 OH^- 。一般来说,以碳材料作为阴极材料时,氧分子大多按“二电子反应途径”被还原。

由此可知,微气泡-电催化处理效果优于其他工艺对照组。因此,在不添加药剂的情况下,利用微气泡-电催化协同催化降解去除垃圾渗滤液的 COD 和氨氮。

2.2 微气泡-电催化协同氧化降解高浓度渗滤液的反应机理

根据单因素影响实验结合参考文献[19-20]的研究结果,提出微气泡-电催化协同氧化降解高浓度渗滤液的反应机理,如图 5 所示。研究结果表明:

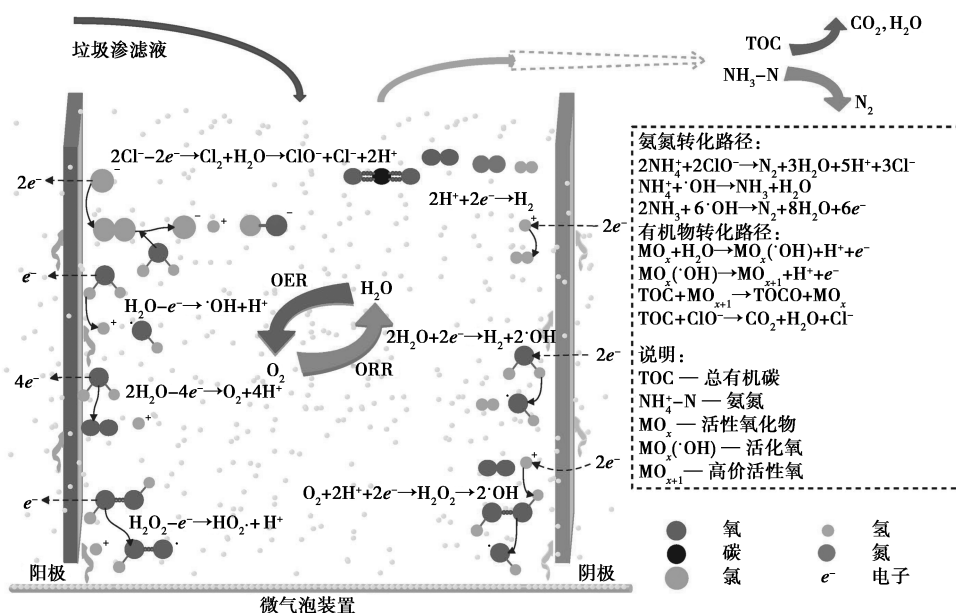


图 5 微气泡-电催化协同氧化降解高浓度渗滤液的反应机理

①垃圾渗滤液的降解过程包括有机碳化合物和氨态氮的转化降解;②微气泡的主要作用分别是向反应体系提供部分溶解氧以及强化传质过程,提高电极表面的活化态物质进入水相主体的速度;③降解反应包括有机碳化合物的直接氧化(以活性氧、高价氧化物为主)和间接氧化(HClO、H₂O₂为主),有机碳化合物降解转化的目标终产物以二氧化碳和水为主,但中间过渡产物类型很多,这也是导致降解后期COD仍有25%左右未能去除的原因,还包括氨态氮的氧化转化主要是间接氧化为N₂和水。从总反应式看,电解反应过程有利于形成H⁺和Cl⁻离子,因此反应过程中,体系pH会从高到低缓慢转变,垃圾渗滤液的降解是一个消耗氧的氧化过程,从质量守恒的角度分析表明,反应体系pH是向下变化趋势,这也进一步说明,通过外源氧气供应或添加碱性物质保持pH稳定,都有利于保持降解反应体系的持续稳定进行,利用适当的微气泡通气量协同作用达到增氧提高外源氧供给的目的,还能利用其强化传质效率达到电极产物脱附过程,并提高进入反应主体的扩散速率,确保整个反应过程尽量少受传质过程的限制。

2.3 响应面分析法优化工艺

2.3.1 响应面分析因素水平的选取

根据Box-Behnken的实验设计原理^[21],对工艺条件参数进行响应面分析优化,结合单因素影响实验结果,选取电流密度、通气量、初始pH三个因素,采用三因素三水平的响应面分析方法,试验因素与水平如表3所示。

表3 微气泡-电催化协同氧化垃圾渗滤液响应面因素和水平

因素	水平		
	-1	0	+1
电流密度(X_1)/(mA·cm ⁻²)	20.0	30.0	40.0
通气量(X_2)/(L·min ⁻¹)	6.0	8.0	10.0
初始pH(X_3)	6.0	8.0	10.0

2.3.2 微气泡-电催化协同氧化垃圾渗滤液模型建立及其显著性检验

以 X_1 、 X_2 、 X_3 为自变量,COD、氨氮去除率为响应值(Y),利用Design Expert 8软件建立的试验方案及其结果如表4所示。17个试验点分为2类:其一是析因点,自变量取值在各因素所构成的三维顶点,共有12个析因点;其二是零点,为区域的中心点,零点试验重复5次,用以估计试验误差。

表4 Box-Behnken设计实验及结果

实验编号	X_1	X_2	X_3	Y(COD)/%	Y(氨氮)/%
1	40.0	8.0	10.0	69.8	86.4
2	40.0	6.0	8.0	66.8	87.6
3	30.0	8.0	8.0	74.0	95.1
4	30.0	8.0	8.0	74.5	94.7
5	20.0	6.0	8.0	57.8	74.7
6	40.0	8.0	6.0	71.5	86.4
7	30.0	10.0	10.0	72.6	92.4
8	30.0	8.0	8.0	73.8	94.6
9	30.0	10.0	6.0	70.3	92.5
10	20.0	10.0	8.0	61.7	78.2
11	30.0	6.0	10.0	68.4	92.5
12	40.0	10.0	8.0	70.2	86.3
13	20.0	8.0	6.0	60.3	75.6
14	20.0	8.0	10.0	62.4	76.7
15	30.0	8.0	8.0	73.4	94.4
16	30.0	8.0	8.0	74.3	95.2
17	30.0	6.0	6.0	66.1	90.4

对试验数据进行回归分析,可求出影响因素的一次效应、二次效应及其交互效应的相关方程。对微气泡-电催化协同氧化渗滤液中COD、氨氮的影响因素进行条件优化,并作出响应面图。对表4中试验数据进行回归分析,COD去除率的二次多元回归方程式为:

$$Y(\text{COD}) = 74.00 + 4.51X_1 + 1.96X_2 + 0.63X_3 - 0.13X_1X_2 - 0.95X_1X_3 + 0.000X_2X_3 - 6.61X_1^2 - 3.26X_2^2 - 1.39X_3^2 \quad (4)$$

氨氮去除率的二次多元回归方程式为:

$$Y(\text{氨氮}) = 94.80 + 5.19X_1 + 0.52X_2 + 0.39X_3 - 1.20X_1X_2 - 0.28X_1X_3 - 0.55X_2X_3 - 11.89X_1^2 - 1.21X_2^2 - 1.64X_3^2 \quad (5)$$

2.3.3 方差分析与模型系数显著性分析

对COD去除率模型进行方差分析和模型系数显著性检验结果分别如表5、表6所示。

表5 COD去除率的回归方程系数显著性检验

方差来源	平方和	自由度	均方	F值	P值 (Prob>F)	显著性
X_1	162.90	1	162.90	351.13	<0.0001	**
X_2	30.81	1	30.81	66.41	<0.0001	**
X_3	3.13	1	3.13	6.74	0.0357	**
X_1X_2	0.063	1	0.063	0.13	0.7244	

续表

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值 (Prob>F)	显著性
X_1X_3	3.61	1	3.61	7.78	0.0269	**
X_2X_3	0.000	1	0.000	0.000	1.0000	
X_1^2	184.11	1	184.11	396.84	<0.0001	**
X_2^2	44.82	1	44.82	96.60	<0.0001	**
X_3^2	8.11	1	8.11	17.47	0.0041	**

注: ** 代表非常显著; * 代表显著。

表 6 COD 去除率的回归模拟方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值 (Prob>F)
模型	455.53	9	50.61	109.10	<0.0001
残差	3.25	7	0.46		
失拟项	2.51	3	0.84	4.52	0.0896
纯误差	0.74	4	0.12		
综合	458.78	16			
$R^2 = 0.9929$				$R^2_{adj} = 0.9838$	

对氨氮去除率模型进行方差分析和模型系数显著性检验结果分别如表 7、表 8 所示。

表 7 氨氮去除率的回归方程系数显著性检验

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值 (Prob>F)	显著性
X_1	215.28	1	215.28	2522.12	<0.0001	**
X_2	2.21	1	2.21	25.83	0.0014	**
X_3	1.20	1	1.20	14.07	0.0072	**
X_1X_2	5.76	1	5.76	67.48	<0.0001	**
X_1X_3	0.30	1	0.30	3.54	0.1018	
X_2X_3	1.21	1	1.21	14.18	0.0070	**
X_1^2	595.00	1	595.00	6970.72	<0.0001	**
X_2^2	6.19	1	6.19	75.52	<0.0001	**
X_3^2	11.29	1	11.29	132.27	<0.0001	**

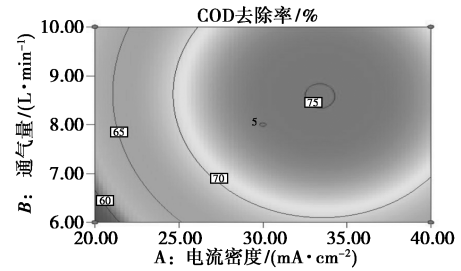
注: ** 代表非常显著; * 代表显著。

表 8 氨氮去除率的回归模拟方差分析

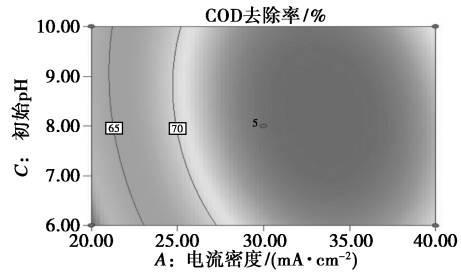
方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值 (Prob>F)
模型	858.92	9	95.44	1118.08	<0.0001
残差	0.60	7	0.085		
失拟项	0.14	3	0.046	0.40	0.7621
纯误差	0.46	4	0.11		
综合	859.52	16			
$R^2 = 0.9993$				$R^2_{adj} = 0.9984$	

2.3.4 微气泡-电催化协同氧化垃圾渗滤液响应面分析

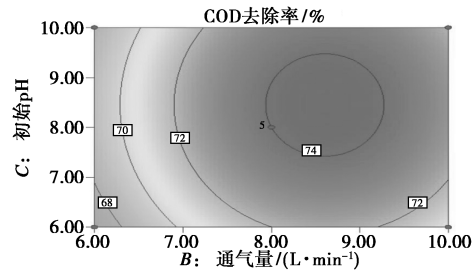
根据回归方程作出响应面和等高线,考察拟合响应曲面的形状,分析电流密度、通气量、初始 pH 对微气泡-电催化协同氧化垃圾渗滤液中 COD、氨氮的影响,结果如图 6、图 7 所示。图中等高线的形



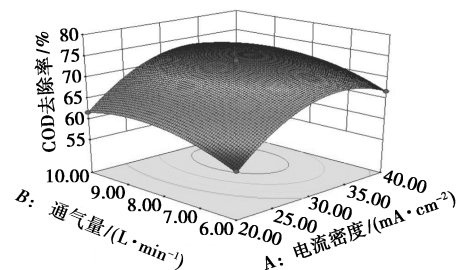
(a) 通气量与电流密度等高线图



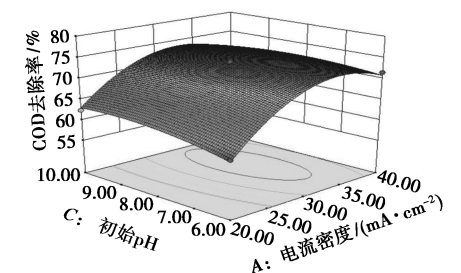
(b) 初始 pH 与电流密度等高线图



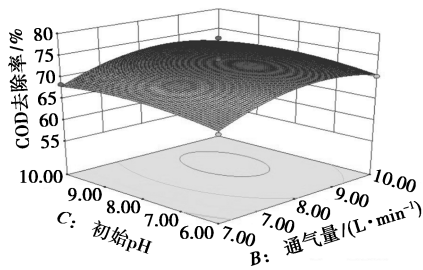
(c) 初始 pH 与通气量等高线图



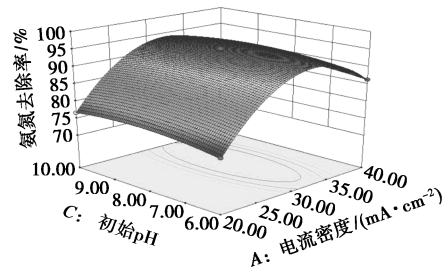
(a') 通气量与电流密度响应面图



(b') 初始 pH 与电流密度响应面图

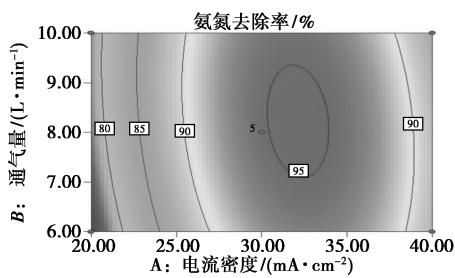


(c') 初始 pH 与通气量响应面图

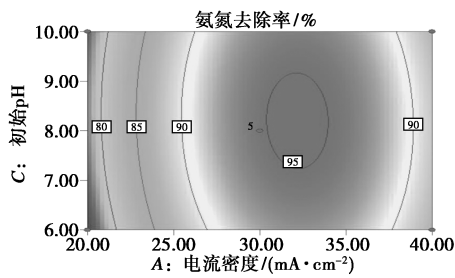


(b') 初始 pH 与电流密度响应面图

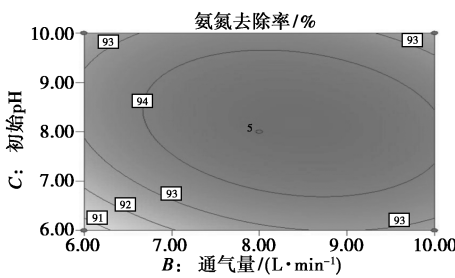
图 6 电流密度、通气量、初始 pH 与 COD 去除率之间的等高线和响应曲面关系



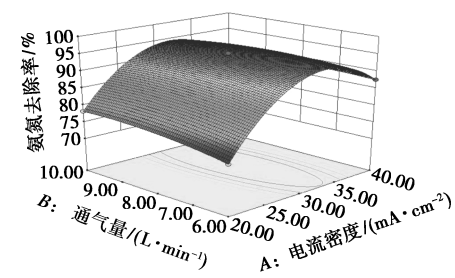
(a) 通气量与电流密度等高线图



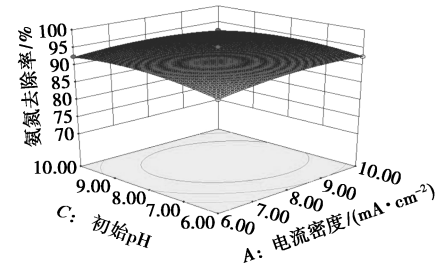
(b) 初始 pH 与电流密度等高线图



(c) 初始 pH 与通气量等高线图



(a') 通气量与电流密度响应面图



(c') 初始 pH 与通气量响应面图

图 7 电流密度、通气量、初始 pH 与氨氮去除率的等高线和响应曲面关系

状可反映出交互效应的强弱,椭圆形表示两因素交互作用显著,而圆形则与之相反,电流密度、通气量、初始 pH 交互作用显著。

根据所得到的模型,在稳定状态下的最优工艺条件为:电流密度为 33.3 mA/cm²、通气量为 8.5 L/min、初始 pH=8.5,可预测 COD 去除率为 75.0%,氨氮去除率为 95.4%。

利用响应面法对 4 个主要影响因素进行工艺优化分析、方差分析与模型系数显著性分析,结果表明,COD 去除率的回归模型系数显著性检验结果表明模型的一次项电流密度(X_1)、通气量(X_2)、初始 pH(X_3)高度显著,二次项 X_{12} 、 X_{22} 、 X_{32} 高度显著,交互项 X_1X_3 高度显著,其他交互项不显著,表明各影响因素对残油得率的影响不是简单的线性关系;模型 $F=109.10, P<0.0001$,表明回归模型极显著,失拟项 $P=0.0896>0.05$,不显著,复相关系数 R 为 0.9929,说明该模型拟合程度良好,试验误差小;氨氮去除率的回归模型系数显著性检验结果表明,除了二次项 X_{13} 外,其他项均高度显著,模型 $F=1118.08, P<0.0001$,表明回归模型极显著,失拟项 $P=0.7621>0.05$,不显著,复相关系数 R 为 0.9993,说明该模型拟合程度良好,试验误差小。为了检验实验结果是否与真实情况相一致,根据响应面分析优化结果进行近似验证实验,考虑到实际操作的便利,将最佳工艺条件修正为:电流密度为 33.3 mA/cm²、

通气量为 8.5 L/min、初始 pH = 8.5,在此条件下进行 3 次重复实验,最终实际情况为 COD 去除率为 75.3%,氨氮去除率达到 97.1%,基本与响应面法优化计算结果一致,说明响应面法优化微气泡-电催化协同氧化垃圾渗滤液的实验结果可靠,可用于指导实际应用时的工艺条件模拟优化。

3 结论

利用微气泡的微扰动和增氧能力,有效提高电极氧化物的脱附并迅速进入反应降解体系,微气泡协同电催化氧化垃圾渗滤液的理论推导结果表明,微气泡的协同作用能为电催化降解垃圾渗滤液提供积极有效的帮助;为了向实际应用场景提供工艺参数参考,利用响应面法设计试验,建立垃圾渗滤液 COD 和氨氮去除率与电流密度、通气量、渗滤液初始 pH 之间的数学模型,用于模拟和预测污染物去除效果。通过二次回归模型预测微气泡-电催化协同处理高浓垃圾渗滤液的较佳工艺为:电流密度为 33.3 mA/cm²、通气量为 8.5 L/min、渗滤液初始 pH = 8.5。实际验证测试表明,该条件下垃圾渗滤液的 COD 和氨氮去除率分别为 75.3%、97.1%,与测试值(COD 去除率为 75.0%、氨氮去除率为 95.4%)基本一致,表明该模型对预测三大主要因素与渗滤液 COD 和氨氮去除率之间的关系建立合理,可作为垃圾渗滤液实际处理工艺优化的有效参考。

参考文献

- [1] 王凯,武道吉,彭永臻,等.垃圾渗滤液处理工艺研究及应用现状浅析[J].北京工业大学学报,2018,44(1):1-12.
- [2] Hui H, Wang H, Mo Y, *et al.* A three-stage fixed-bed electrochemical reactor for biologically treated landfill leachate treatment[J].Chemical Engineering Journal,2019,376:121026.
- [3] 杨帆.吹脱法处理高浓度氨氮废水工艺研究[J].甘肃科技,2019,35(13):65-69.
- [4] 赵建树,张金松,欧阳峰,等.三维电氧化-光芬顿-电催化氧化组合工艺处理垃圾渗滤液膜浓缩液中试研究[J].给水排水,2021,57(7):44-47.
- [5] Moreira F C, Boaventura R A R, Brillas E, *et al.* Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters [J]. Applied Catalysis B: Environmental,2017,202:217-261.
- [6] Zhang Z, Teng C, Zhou K, *et al.* Degradation characteristics of dissolved organic matter in nanofiltration concentrated landfill leachate during electrocatalytic oxidation [J]. Chemosphere, 2020, 255:127055.
- [7] Panizza M, Cerisola G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants [J]. Chemical Reviews, 2009, 109(12): 6541-6569.
- [8] 郭涛,王建,王娟娟,等.电催化氧化法处理垃圾渗滤液膜浓缩液试验研究[J].工业用水与废水,2021,52(1):27-30.
- [9] 吴天. Fenton-电氧化工艺处理垃圾渗滤液纳滤浓缩液的中试研究[J].现代化工,2022,42(2):25-30.
- [10] 马宏瑞,陈阳,马鹏飞.电化学氧化法处理高浓度氨氮废水研究[J].中国皮革,2018,47(3):50-56.
- [11] Wang Y, Zhou C, Meng G, *et al.* Treatment of landfill leachate membrane filtration concentrate by synergistic effect of electrocatalysis and electro-Fenton [J]. Journal of Water Process Engineering, 2020,37:101458.
- [12] 侯俭秋,靳凯豪. Ti/SnO₂-Sb 电极的制备及降解罗丹明 B 的研究[J].当代化工,2019,48(8):1711-1713.
- [13] 岳琳,王启山,郭建博,等.电催化氧化法去除垃圾渗滤液中的氨氮[J].工业水处理,2010,30(10):52-55.
- [14] Wang Q, Liu M, Zhao H, *et al.* Efficiently degradation of perfluorooctanoic acid in synergic electrochemical process combining cathodic electro-Fenton and anodic oxidation [J]. Chemical Engineering Journal,2019,378:122071.
- [15] 陈金鑫,施汉昌,徐丽丽. pH 值对氨氮电化学氧化产物与氧化途径的影响[J].环境科学,2008,(8):2277-2281.
- [16] Deng Y, Englehardt J D. Treatment of landfill leachate by the Fenton process[J]. Water Research,2006,40(20):3683-3694.
- [17] 王开红,岳琳,郭建博.电催化氧化法处理染料废水的影响因素及动力学[J].环境工程学报,2012,6(8):2640-2644.
- [18] 王龙,汪家权,吴康. Bi-PbO₂ 电极电化学氧化去除模拟废水中氨氮的研究[J].环境科学学报,2014,34(11):2798-2805.
- [19] Deng Y, Englehardt J D. Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment[J]. Waste Management,2007,27(3):380-388.
- [20] Yang S, Feng Y, Gao D, *et al.* Electrocatalysis degradation of tetracycline in a three-dimensional aeration electrocatalysis reactor (3D-AER) with a flotation-tailings particle electrode (FPE): Physicochemical properties, influencing factors and the degradation mechanism[J]. Journal of Hazardous Materials,2021,407:124361.
- [21] 刘志涛,田洋洋,宋伟,等.基于响应面法的旋流器直径与处理量关系研究[J].石油机械,2021,49(12):89-97. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志,邮发代号 82—67。