

doi:10.11835/j.issn.1674-4764.2015.03.018



# 响应面法优化电解芬顿协同法深度处理 老龄垃圾渗滤液

李莉, 张赛, 樊磊磊, 张智, 唐鹏飞

(重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045)

**摘要:**采用电解芬顿法深度处理老龄垃圾渗滤液,选取电量、进水 pH 值、进水氨氮浓度 3 个因素为变量, COD<sub>Cr</sub> 去除率为响应值进行 Box-Behnken 中心组合设计。利用响应面法对试验结果进行分析,建立了 COD<sub>Cr</sub> 去除率为响应值的二阶多项式模型并进行了方差分析和显著性检验,通过解模型逆矩阵得到最佳条件:单位面积电量为 23.26 Ah/dm<sup>2</sup>、pH 值为 3.58、进水氨氮浓度 56.78 mg/L。在最佳条件下, COD<sub>Cr</sub> 去除率为 96.5%,与模型预测值偏差为 4.45%,吻合度较高。对电解芬顿深度处理前后的渗滤液进行 GC-MS 分析,表明电解芬顿协同处理技术能有效降解垃圾渗滤液中难生化降解的有机物,将有机物种类从 42 种降低至 21 种,是较有效的深度处理技术。

**关键词:**响应面法;电解芬顿;垃圾渗滤液;有机物

中图分类号: X505 文献标志码: A 文章编号: 1674-4764(2015)03-0134-08

## Optimization of electro-Fenton process for advanced treatment of mature landfill leachate with response surface methodology

Li Li, Zhang Sai, Fan Leilei, Zhang Zhi, Tang Pengfei

(Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environments, Ministry of Education,

Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

**Abstract:** The electro-fenton process was employed in the advanced treatment of Mature landfill leachate. Power, initial pH, and initial ammonia-nitrogen concentration were selected as the variables and COD<sub>Cr</sub> removal efficiency were used as the response in the central composite design (CCD). Response surface methodology (RSM) was used for the analysis of the experimental results. A second-order polynomial regression equation was developed to describe the COD<sub>Cr</sub> removal efficiency and was validated by variance and significance test. The optimum reaction conditions were determined by calculate inverse matrices of regression equation. The results showed that under the optimum reaction conditions (power dosage of 23.26 Ah/dm<sup>2</sup>, initial pH value of 3.58 and initial ammonia-nitrogen dosage of 56.78 mg/L), the COD<sub>Cr</sub> removal efficiency was 96.5%, which was highly consistent with value predicted by the model equation, with a deviation of 4.45%. GC-MS method was used in analysing landfill leachate treated by electro-fenton, comparing with landfill leachate treated by conventional treatment process, it is indicated that the electrolytic Fenton technology can effectively degrade the refractory organics in landfill leachate. The result showed that electrolytic Fenton technology was effective advanced treatment.

**Key words:** response surface methodology; electro-Fenton; landfill leachate; organics

收稿日期: 2015-03-20

基金项目: 水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07315-003)

作者简介: 李莉(1984-), 女, 博士, 主要从事水污染控制技术研究, (E-mail) freelini729@163.com。

Received: 2015-03-20

Foundation item: Major Science and Technology Program for Water Pollution Control and Treatment(2008ZX07315-003)

Author brief: Li Li (1984-), PhD, main research interests: water pollution control and treatment, (E-mail) freelini729@163.com.

城市垃圾渗滤液水质复杂,污染性极强<sup>[1]</sup>,所含有机物浓度高、种类多,组分大多是难生物降解的有机化合物<sup>[2]</sup>,并含有病原微生物、重金属,浸入地下会造成严重的污染<sup>[3]</sup>。随着垃圾填埋时间的不断延长,垃圾渗滤液逐渐趋于老龄化,水质特征也发生变化,其中 COD<sub>Cr</sub>、BOD<sub>5</sub>、及 BOD<sub>5</sub>/COD<sub>Cr</sub> 降低, NH<sub>3</sub>-N 浓度升高,微生物营养元素的比例严重失调,难降解有机物浓度增高<sup>[4-6]</sup>。老龄垃圾渗滤液采用常规的生化处理方法难以达标,其难点在于难降解有机物。近年来,随着处理难度进一步加大,为达到理想效果,已开展大量的电解氧化法和 Fenton 法相结合的协同处理技术研究,并将其应用于老龄垃圾渗滤液的处理中<sup>[7-11]</sup>。许多学者对影响处理效果的电流强度、极板材料、pH 值、极板间距等单因素进行了探讨,并研究了不同情况下有机物的降解效率。利用电解芬顿法协同处理常规生化处理过后未达标的老龄垃圾渗滤液,可以取得较好的出水效果,有效去除难降解有机物。

响应面法<sup>[12]</sup>通过对具有代表性的局部各点进行试验,回归拟合全局范围内因素与结果间的函数关系,取得各因素最优水平值,是综合试验设计和数学建模中常用的一种优化方法。采用响应面法的试验次数少、精密度高、预测性能好,目前已广泛应用于众多领域,其试验周期短、求得的回归方程精度高,并能研究几种因素间交互作用<sup>[13]</sup>,较“正交试验设计法”具有明显优势。笔者将响应面法引入电解芬顿协同技术深度处理老龄垃圾渗滤液的过程中,对工艺参数进行优化,建立以 COD<sub>Cr</sub> 去除率为响应值的二次多项式模型,通过求解模型逆矩阵得到试验最佳条件。同时,对深度处理前后渗滤液中各污染物含量进行 GC-MS 分析,并将处理过程中不同种类的有机物降解率进行对比,为老龄垃圾渗滤液深度处理技术的研究提供依据。

## 1 反应机理

电解芬顿法是将电解法和芬顿法耦合于一体的高级氧化技术,其基本原理是利用电化学法产生的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 与 Fe<sup>2+</sup> 作为芬顿试剂的持续来源进行有机物的降解。

在阴极, O<sub>2</sub> 被还原为 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 然后与 Fe<sup>2+</sup> 发生芬顿反应产生大量活性羟基自由基(OH·), OH· 进而将有机物 RH 的碳链裂变,最终氧化成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 或小分子有机物。



反应中的 O<sub>2</sub> 可通过曝气方式加入,也可利用阳极发生如式(5)的反应析出,也可利用阳极发生如式(5)的反应析出。Fe<sup>2+</sup> 可由铁板阳极发生如式(6)的电化学反应产生,也可以通过外部添加。反应开始后 Fe<sup>2+</sup> 发生芬顿反应被氧化成 Fe<sup>3+</sup>, 产生的 Fe<sup>3+</sup> 在电场的作用下转移到阴极表面并被重新还原为 Fe<sup>2+</sup>。



由电解产生的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 与外部投加的 Fe<sup>2+</sup> 发生可持续的芬顿反应,产生 OH· 有效降解有机物,强化对渗滤液的处理效果。

## 2 试验装置与方法

### 2.1 试验装置

试验采用的装置示意图见图1。电解电源采用规格 0~70 V、0~150 A 的直流稳压稳流开关电源;电解槽采用 1 L 圆形烧杯;电极阴极采用不锈钢网,尺寸 80 mm×160 mm×1 mm;电极阳极采用网格型四元电极 (RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/Ti), 尺寸 80 mm×160 mm×1 mm;磁力搅拌器采用 HJ-3A 恒温型。

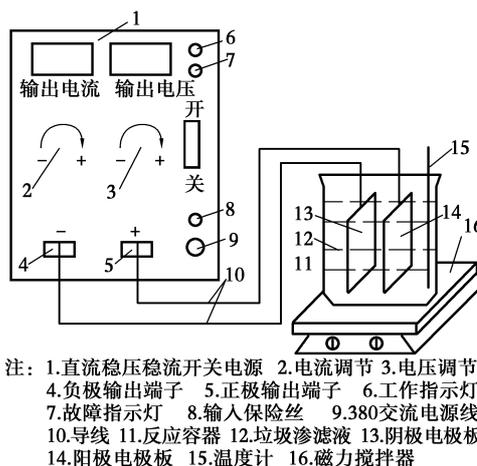


图1 电解芬顿试验装置示意图

Fig 1 The electro-Fenton setup

### 2.2 试验水样

试验用渗滤液水样来自重庆长生桥垃圾填埋场,具备典型的老龄垃圾渗滤液水质特点,氨氮浓度范围为 1 200~2 400 mg/L, COD<sub>Cr</sub> 浓度范围为 2 100~3 300 mg/L, 平均 C/N 约为 1.3, pH 值范围为 8.23~8.95, Cl<sup>-</sup> 浓度范围为 2 020~2 456 mg/L。

## 2.3 检测项目与方法

常规水质指标及检测方法有:  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  采用重铬酸钾-硫酸银氧化法; 氨氮采用纳氏试剂分光光度法; pH 测定采用 HACH Hq11d 型 pH 计;  $\text{Cl}^-$  采用  $\text{AgNO}_3$  滴定法, 具体操作方法依据《水和废水监测分析方法》(第四版)。

有机物测定采用 Agilent6890/5975 气质联用仪。萃取方法: 1) 量取 500 mL 水样于分液漏斗中, 二氯甲烷 30 mL 萃取 3 次; 2) 将第 1) 步萃取后的水相 pH 值调节到 12, 二氯甲烷 30 mL 萃取 3 次, 萃取过程中出现乳化现象时采用离心法 (4 000 r/min 作用 3 min) 破乳; 3) 将第 2) 步萃取后的水相 pH 值调节到 2, 二氯甲烷 30 mL 萃取 3 次; 4) 将以上萃取后的有机相汇合, 并加入少量无水硫酸钠干燥, 然后使用吹脱仪浓缩至 1.0 mL, 保存于 4 °C 的条件下待测。

GC-MS 检测条件: 采用 DB-35MS 石英毛细管色谱柱, 规格 30 m×0.25 mm×0.25 μm。升温程序采用柱温 50 °C 保持 3 min, 以 8 °C/min 速度升至 280 °C, 进样口温度 280 °C, 四级杆温度 150 °C, 质谱离子源传输线温度为 280 °C。以氦气作为载气, 线速度为 36 cm/s, 流速为 1.0 mL/min, 柱头压 52.3 kPa。电子轰击源发射的电子能量 70 eV, 电子倍增器电压为 1 659 eV, 扫描质量范围 40~500 amu。采用 Agilent 化学工作站进行数据采集与处理。

## 3 结果与分析

### 3.1 单因素试验及分析

进水 pH 值直接影响  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  的络合平衡与  $\text{H}_2\text{O}_2$  的生成, 导致芬顿试剂的氧化能力受到影响。在极板间距 15 mm,  $\text{Fe}^{2+}$  浓度 1.0 mmol/L, 单位面积电量 10 Ah/dm<sup>2</sup> 情况下电解垃圾渗滤液, 考察渗滤液初始 pH 值分别为 2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 条件下  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的去除率, 结果见图 2。

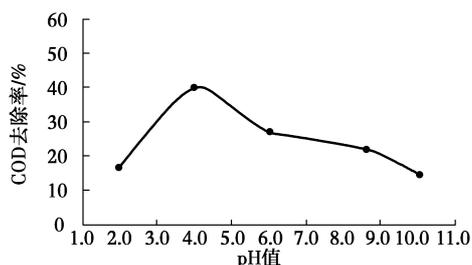


图 2 pH 值对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率的影响

Fig 2 Effect of pH value on  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  removal rate

$\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率最高点出现在 pH 值为 3.0~5.0 之间。说明酸性环境有利于生成过氧化氢, 使得反

应顺利进行, 生成 Fenton 试剂, 同时, 催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解生成  $\text{OH}\cdot$ , 在 pH 值为 3.0~5.0 时, 铁的有效形式  $\text{Fe}(\text{O}_2\text{H})^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$  能够保持较高浓度。电催化体系中, 有机物在  $\text{OH}\cdot$  作用下快速发生氧化反应及自由基链反应, 能够迅速去除有机物。相关研究认为 pH 值为 4.0 时电解芬顿法处理渗滤液效果最佳, pH 值降低或升高都将影响溶液中铁离子水解形态的分布, 导致其催化能力降低, 因此, 电解芬顿法 pH 值范围在 3.0~5.0 之间<sup>[14]</sup> 较为适宜, 与该研究结果相符。

亚铁离子参与芬顿反应, 其浓度对处理效果有一定的影响。在极板间距 15 mm, pH 值为 4.0, 单位面积电量 10 Ah/dm<sup>2</sup> 情况下, 考察渗滤液亚铁离子浓度分别为 1.0、2.0、3.0、4.0 mmol/L 条件下  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率的变化, 结果见图 3。

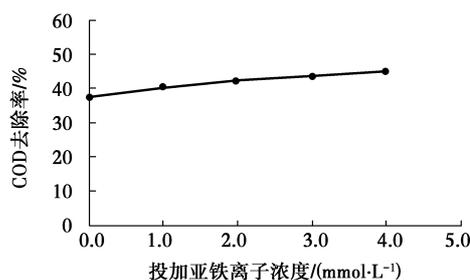


图 3  $\text{Fe}^{2+}$  浓度对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率的影响

Fig 3 Effect of  $\text{Fe}^{2+}$  concentration on  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  removal rate

投加的亚铁离子由 1.0 mmol/L 增加至 4.0 mmol/L 时,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率在 33.73%~44.87% 之间, 波动并不大。在反应过程中亚铁离子被不断地重复氧化、还原, 总量并未消耗, 反应器中投加 1.0 mmol/L 浓度的亚铁离子足够支持电解芬顿反应的进行。在响应面试验中投加 1.0 mmol/L 亚铁离子参与反应, 但不作为设计因素。

氧气电解产生  $\text{H}_2\text{O}_2$  的反应过程在一定的电流密度和电位梯度推动下进行,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的量随着电解时间延长逐渐增多, 有机物去除率也越高, 有机物去除率与单位面积电量 (电流密度与电解时间的乘积) 呈正相关关系。在极板间距 15 mm, pH 值为 4.0、亚铁离子浓度 1.0 mmol/L, 设置单位面积电量分别为 1.25、2.5、3.75、5.0、7.5、10.0、11.25、15、20、30、40 Ah/dm<sup>2</sup> 电解垃圾渗滤液,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的去除率变化见图 4。

从图中可知单位面积电量越大,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率越高, 这是因为产生的  $\text{OH}\cdot$  以及  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{ClO}^-$  等氧化物随着电量增大而增多, 导致极板表面电化

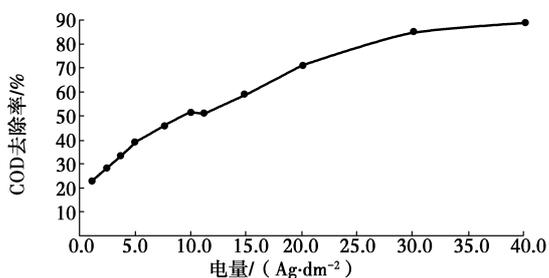


图 4 单位面积电量对 COD<sub>Cr</sub> 去除率的影响  
Fig 4 Effect of electricity quantity per unit area on COD<sub>Cr</sub> removal rate

学氧化以及测试样中间接反应程度增大,由此产生的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 与 Fe<sup>2+</sup> 间的芬顿反应增强,从而 COD<sub>Cr</sub> 去除率升高。但电量为 30 Ah/dm<sup>2</sup> 时,去除率增加的趋势变缓。

电解芬顿反应中氨氮会竞争产生的 OH· 以及 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub>、ClO<sup>-</sup> 等氧化物,从而影响有机物的去除。通过预处理使氨氮浓度分别控制在 172.38、704.57、1348.75、2577.65 mg/L,同时,保持 COD<sub>Cr</sub> 浓度在 2650~2980 mg/L 之间。将极板间距设置为 15 mm,单位面积电量 10 Ah/dm<sup>2</sup>,pH 值 4.0,亚铁离子浓度 1.0 mmol/L 情况下处理垃圾渗滤液,COD<sub>Cr</sub> 去除率的变化见图 5。

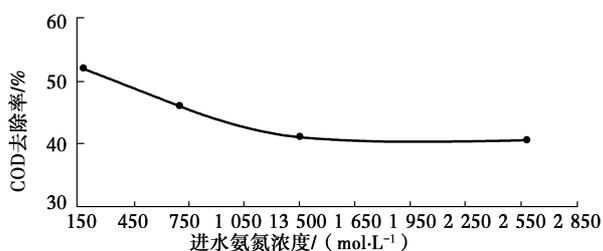


图 5 进水氨氮浓度对 COD<sub>Cr</sub> 去除率的影响  
Fig 5 Effect of ammonia nitrogen concentration on COD<sub>Cr</sub> removal rate

电解以及电解芬顿产生的 OH·、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub>、ClO<sup>-</sup> 等氧化物被氨氮优先利用,使得有机物可利用的氧化剂减少。因此,氨氮浓度越低,COD<sub>Cr</sub> 去除率越高。老龄垃圾渗滤液含有高浓度氨氮以及难降解有机物,采用常规生化处理难以达标。试验采用电解芬顿法深度处理常规生化处理后的渗滤液,结合生化处理系统出水中残余氨氮浓度范围,在响应面试验设计中设置氨氮浓度为 30~400 mg/L 之间。

### 3.2 响应面试验设计与分析

3.2.1 响应面试验设计 根据单因素试验分析可知,影响电解芬顿法去除垃圾渗滤液中有机物的主要可控因素有单位面积电量、进水 pH 值与氨氮浓度,分别以变量 X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub> 表示。综合考虑氨氮去除效果及经济因素,3 个因素的取值范围定为 1.0~30.0、2.0~6.0、25.4~405.63,由于进水氨氮浓度难以精确控制,不能达到与设置值完全一致,因此,试验过程中进水氨氮浓度以方案设计值为基准,稍有波动。以 COD<sub>Cr</sub> 的去除率(%)作为响应值,记为响应变量 Y。根据 Box-Behnken 中心组合设计原理,选取 3 因素 3 水平共 27 次的试验方案。设计因素的水平与编码值设置见表 1,根据响应面试验方案进行试验,结果见表 2,利用 Design-Expert 软件进行数据分析处理。

表 1 设计因素水平与编码值

Table 1 Codes and levels of design factors

因素	变量	水平		
		-1	0	+1
单位面积电量/(Ah·dm <sup>-2</sup> )	X <sub>1</sub>	1	15.5	30
pH 值	X <sub>2</sub>	2	4	6
进水氨氮浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	X <sub>3</sub>	25.40	215.47	405.53

表 2 响应面试验设计与结果

Table 2 Design and result of response surface analysis

试验序号	单位面积电量 X <sub>1</sub> /(Ah·dm <sup>-2</sup> )	pH 值 X <sub>2</sub>	进水氨氮浓度 X <sub>3</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	COD 去除率 Y/%	试验序号	单位面积电量 X <sub>1</sub> /(Ah·dm <sup>-2</sup> )	pH 值 X <sub>2</sub>	进水氨氮浓度 X <sub>3</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	COD 去除率 Y/%
1	1.25	4.0	280.70	27.5	15	15.63	2.0	348.93	79.5
2	1.25	4.0	182.66	30.7	16	15.63	4.0	195.04	91.7
3	1.25	4.0	29.35	38.4	17	15.63	2.0	198.24	86.3
4	1.25	4.0	318.99	28.5	18	15.63	4.0	210.25	90.1
5	1.25	2.0	301.46	24.9	19	15.63	4.0	113.65	94.9
6	1.25	6.0	235.39	19.7	20	15.63	2.0	123.63	89.9
7	15.63	6.0	116.21	79.1	21	15.63	6.0	154.22	82.3
8	15.63	4.0	25.40	92.3	22	30.0	4.0	157.67	93.7
9	15.63	4.0	405.53	76.3	23	30.0	4.0	155.64	93.6
10	15.63	4.0	398.51	85.7	24	30.0	4.0	73.94	95.4
11	15.63	4.0	183.30	91.9	25	30.0	4.0	377.35	89.3
12	15.63	6.0	294.73	73.1	26	30.0	6.0	216.58	86.9
13	15.63	6.0	150.44	77.8	27	30.0	20	238.56	87.6
14	15.63	2.0	191.39	84.8					

3.2.2 试验结果与分析 根据多项式回归分析对试验数据进行拟合,描述响应变量(因变量)与自变量(影响因素)关系的经验模型采用二阶模型(式 7)较合适。

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{1 \leq i < j \leq k} \beta_{ij} X_i X_j \quad (7)$$

式中:Y 表示预测响应值;β<sub>0</sub>、β<sub>i</sub>、β<sub>ii</sub> 分别是偏移项、线性偏移系数和二阶偏移系数,β<sub>ij</sub> 是交互作用系数;X<sub>i</sub> 为自变量编码值,由自变量水平实际值 x<sub>i</sub> 的换算得来,换算公式为

$$X_i = \frac{2(x_i - x_i(\text{at level } 0))}{x_i(\text{at high level}) - x_i(\text{at low level})} \quad (8)$$

二阶回归模型中的回归系数显著性检验(详见表 3)表明:因素 X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub> 对 COD<sub>Cr</sub> 去除率的线性效应明显;X<sub>1</sub><sup>2</sup>、X<sub>2</sub><sup>2</sup> 对 COD<sub>Cr</sub> 去除率的曲面效应明显。所拟合的回归方程

$$Y = 89.90 + 31.01X_1 - 3.59X_2 - 6.17X_3 + 2.03X_1X_2 + 2.64X_1X_3 + 0.91X_2X_3 - 26.72X_1^2 - 7.79X_2^2 - 2.97X_3^2 \quad (8)$$

式中:Y 为响应值表示 COD<sub>Cr</sub> 去除率;X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub> 分别为单位面积电量、进水 pH 值、进水氨氮的编码值。

表 3 模型及因素显著性检验

Table 3 Significant test of regression equation

分析项目	变差平方和	自由度	方差	F 值	拒绝假设概率	显著性
模型	16 905.93	9	1 878.44	318.22	< 0.000 1	显著
X <sub>1</sub>	11 447.59	1	11 447.59	1 939.28	< 0.000 1	显著
X <sub>2</sub>	151.42	1	151.42	25.65	< 0.000 1	显著
X <sub>3</sub>	280.68	1	280.68	47.55	< 0.000 1	显著
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	15.67	1	15.67	2.65	0.121 6	
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	18.23	1	18.23	3.09	0.0969	
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	1.18	1	1.18	0.20	0.6607	
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	4 398.13	1	4 398.13	745.07	< 0.000 1	显著
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	288.99	1	288.99	48.96	< 0.000 1	显著
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	18.13	1	18.13	3.07	0.097 7	
残值	100.35	17	5.90	5.90		

F 值越大,Pr>F 值越小代表相关系数的显著性越强<sup>[15]</sup>。Pr>F 值<0.05 视为模型显著,而该模型的 F 值为 318.22,Pr>F 值<0.000 1,表明达到了显著水平,即该模型在被研究的整个回归区域内拟合较好。通过误差统计分析(详见表 4)可知,拟合系数

R<sup>2</sup>=0.994 1 大于 0.95,满足精度要求,表明模型相关性较好;R<sup>2</sup><sub>Adj</sub>-R<sup>2</sup><sub>Pred</sub>=0.991 0-0.985 3=0.005 7 小于 0.2,CV=3.29% 小于 10%,表明试验的可信度和精确度高;精密度(Adeq Precision)为 52.26,大于 4 视为合理。综上所述,该响应面模型达到了显著水平,在研究区域内能有效预测电解芬顿法深度处理老龄垃圾渗滤液过程中 COD<sub>Cr</sub> 去除率。

表 4 回归方程误差统计分析

Table 4 Statistical Analysis of regression equation

Std. Dev.	Mean	C. V/%	PRESS
2.43	73.77	3.29	250.44
R <sup>2</sup>	RA <sub>Adj</sub> <sup>2</sup>	RP <sub>Pred</sub> <sup>2</sup>	Adeq Precision
0.9941	0.9910	0.9853	52.260

对表 3 的数据进行降维分析,在某个因素水平值不变的情况下,观察另外两个因素对 COD<sub>Cr</sub> 去除率的影响,经 Design-Expert 分析,所得的响应面及其等高线图见图 6、图 7、图 8。

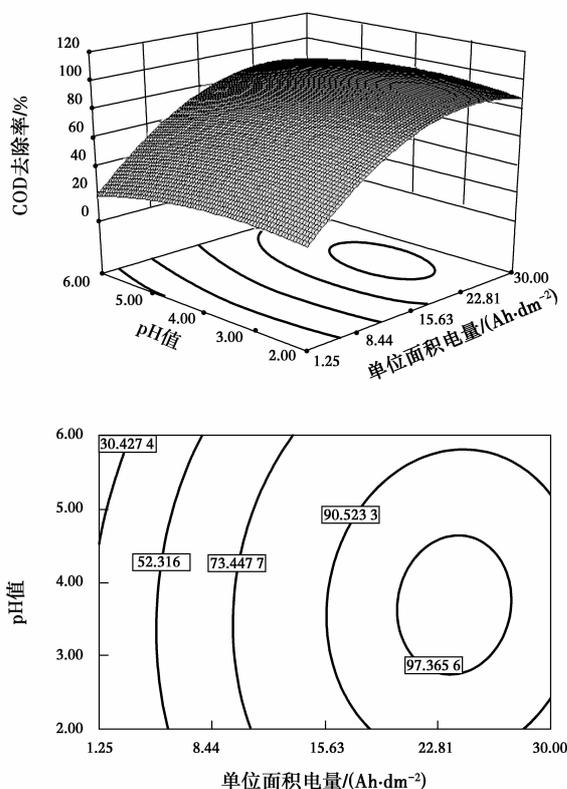


图 6 单位面积电量和 pH 值对 COD<sub>Cr</sub> 去除率的响应面分析图

Fig 6 Response surface plot of COD<sub>Cr</sub> removal as a function of electricity quantity per unit area and pH value

图 6 显示了进水氨氮浓度取中心值时单位面积

电量与 pH 值的变化对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率的影响。根据图 6 等高线显示,随着单位面积电量的增加, $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率增大,在单位面积电量超过  $22.81 \text{ Ah}/\text{dm}^2$  后, $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率上升趋势趋于平缓。pH 值在  $3.0 \sim 5.0$  之间, $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率较高并出现最大值。

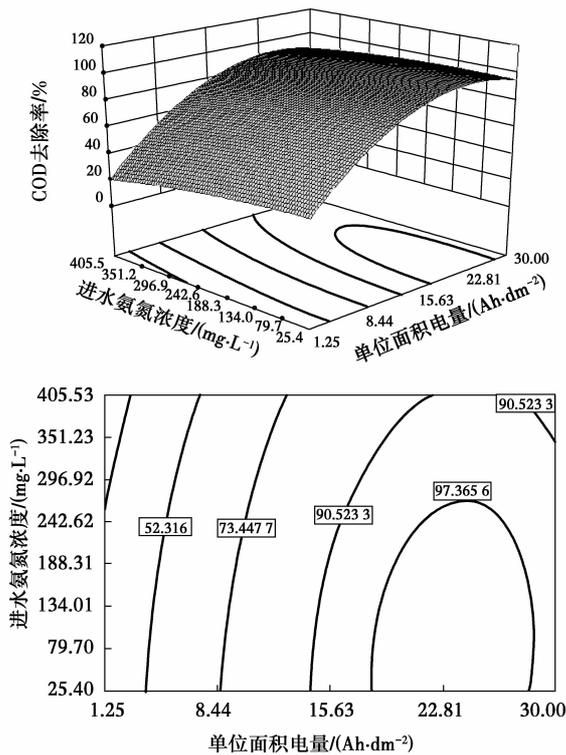


图 7 单位面积电量和进水氨氮浓度对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率的响应面分析图

Fig 7 Response surface plot of  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  removal as a function of electricity quantity per unit area and ammonia-nitrogen concentration

图 7 显示了 pH 值取中心值时单位面积电量与进水氨氮浓度的变化对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率的影响。根据图 7 等高线显示,单位面积电量超过  $22.81 \text{ Ah}/\text{dm}^2$  后, $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率上升趋势趋于平缓,说明过大的电量对去除率的提高作用不明显。在同样单位面积电量下, $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率随氨氮浓度的降低而增大。可见进水氨氮浓度越低、单位面积电量越高,越有利于  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的去除。

图 8 显示了单位面积电量取中心值时进水氨氮浓度与 pH 值的变化对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率的影响。根据图 8 等高线显示,当 pH 值在  $3.0 \sim 4.0$  之间时, $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率出现最大值,低的氨氮进水浓度可以获得较好的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除效果。

从等高线图中可以看出回归方程存在稳定点且稳定点为极大值。通过解模型逆矩阵得到极大值所

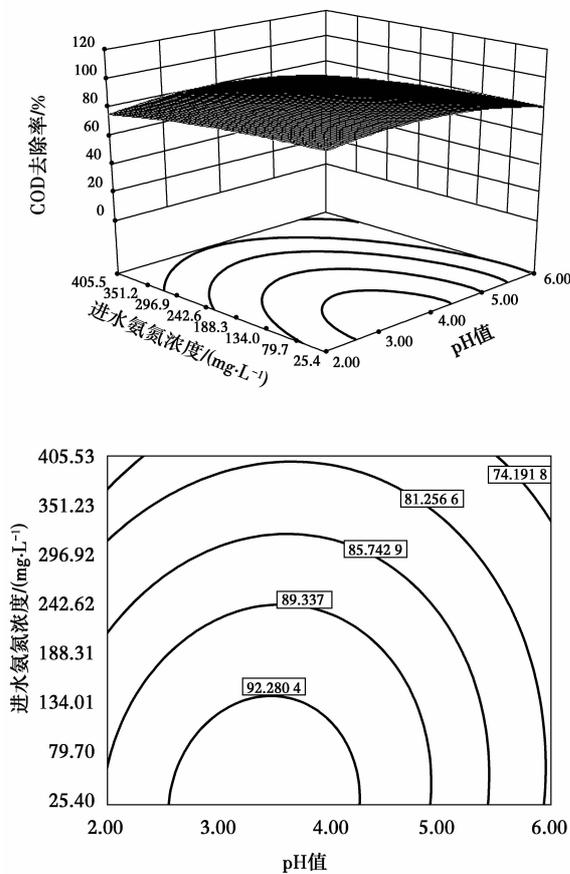


图 8 pH 值和进水氨氮浓度对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率的响应面分析图

Fig 8 Response surface plot of  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  removal as a function of pH value and ammonia-nitrogen concentration

对应的各主要因素编码值分别为  $X_1 = 0.53$ ,  $X_2 = -0.21$ ,  $X_3 = -0.83$ , 即最佳条件为:单位面积电量为  $23.26 \text{ Ah}/\text{dm}^2$ 、进水 pH 值为  $3.58$ 、进水氨氮浓度  $56.78 \text{ mg}/\text{L}$ 。Y 值响应值约为  $100.9\%$ , 该响应值表示模型可达到的理论最大值。选取上述最优条件,进行了 3 组平行试验,得到  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率平均值为  $96.5\%$ , 与模型预测值的偏差为  $4.45\%$ , 由此证明该模型能够较真实地反映各因素对电解芬顿法去除老龄垃圾渗滤液中  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的影响,充分说明了应用响应面法优化电解芬顿协同技术深度处理老龄垃圾渗滤液是可行的。

### 3.3 有机物的转化规律分析

经过水解酸化+SBBR 生化处理后的老龄垃圾渗滤液,在单位面积电量为  $23.26 \text{ Ah}/\text{dm}^2$ , pH 值为  $3.58$ , 初始氨氮浓度约  $56.78 \text{ mg}/\text{L}$  条件下,利用电解芬顿协同技术进行深度处理。并对老龄垃圾渗滤液原液、生化处理出水以及电解芬顿深度处理后的出水进行 GC-MS 测试,测出的质谱特征离子图与

谱库(NIST5.0)的标样质谱图(详见图 9、图 10、图 11)进行对比分析,选取可信度在 80%以上的有机物进行归类分析,见表 5。

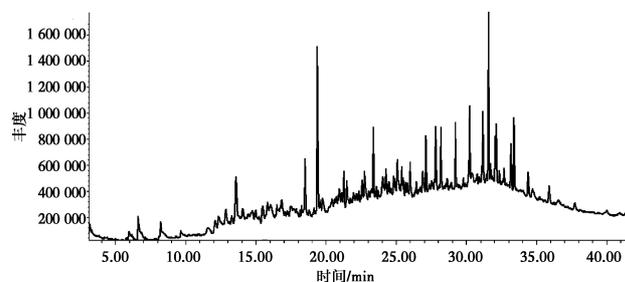


图 9 老龄垃圾渗滤液 GC-MS 图

Fig. 9 GC-MS Figure of mature landfill leachate

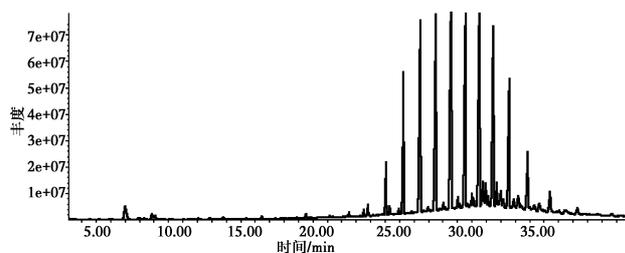


图 10 常规生化处理出水 GC-MS 图

Fig. 10 GC-MS Figure of effluent of conventional biological treatment system

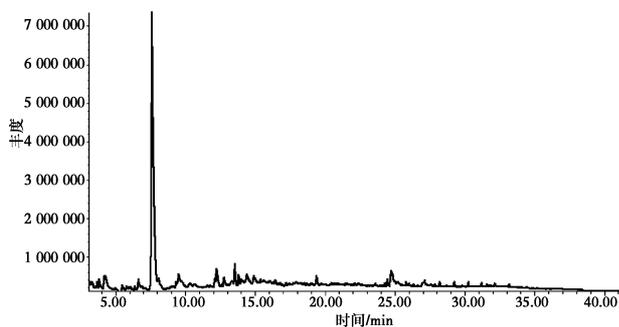


图 11 电解芬顿深度处理后的出水 GC-MS 图

Fig. 11 GC-MS figure of the landfill leachate after electro-Fenton

从 GC-MS 测试图对比可知,与老龄垃圾渗滤液原液相比,常规生化处理后的出水有机物种类从 59 种降低至 42 种,数量未明显减少,但是从出峰时间来看,25 min 以后出峰的物质种类较多,含量较高,该类物质大部分是芳香烃类,难以生化降解。从表 5 可知常规生化处理后直链烷烃相对含量上升,是因为长链烷烃在此过程中转化成了短链烷烃。一般情况下,碳链中少于 9 个碳的正烷烃难以生物降解,由此得出碳链过短的烷烃也难以生物利用<sup>[16]</sup>。易被生物降解的有机物在生化处理过程中被微生物利用而降解,大部分难以生化处理的有机物无法降解而残留水中,需做进一步深度处理。

表 5 有机物种类变化情况

Table 5 Different types of organic matter changes by treatment processes

有机物种类	老龄垃圾渗滤液原液		常规生化出水 (水解酸化+SBBR)		电解芬顿出水	
	峰面积百分比/%	种类	峰面积百分比/%	种类	峰面积百分比/%	种类
芳香烃	24.61	21	22.71	19	7.87	8
直链烷烃	12.43	11	19.09	10	4.42	7
环烷烃	5.22	9	10.37	6	39.78	1
杂环烃	3.41	4				
直链烯烃	4.34	7	1.01	2	0.30	1
酸类	0.76	1	1.79	1		
酯类	4.35	2			1.13	1
醇酚类	1.56	1	1.06	1		
酮醛类	0.57	1	0.48	1	0.00	
酰胺类					3.31	1
其他	2.35	2	3.48	2	3.02	1
合计	59.60	59	59.98	42	60.99	21

经电解芬顿法深度处理后的出水,出峰个数明显减少,有机物种类降至 21 种。由 GC-MS 图谱分析可知存在一个峰面积比例 39.78% 的主峰,经分析该物质为二氯环戊烷。在电解的间接氧化作用下,生成了小分子量的酮类、烃类、醛类以及不饱和

烃等物质,这类物质属于难降解有机物,在出水中占较大比重。同时,电解芬顿产生了一些氯代物,经分析不属于三卤甲烷类的“三致物”。经过电解芬顿法协同深度处理后,大部分难以生化处理的有机物被降解成二氧化碳和水,从而达标排放。

## 4 结论

1)利用响应面法对试验结果进行分析,建立了二阶响应面模型并进行了方差分析和显著性检验。分析表明:回归模型达到了显著性水平,在被研究的整个回归区域内拟合较好,模型可信度、精确度、精密度较高。

2)通过对响应面法建立模型,并解逆矩阵确定反应的最优条件为:单位面积电量为 $23.26 \text{ Ah/dm}^2$ 、pH 值为 3.58、进水氨氮浓度约 $56.78 \text{ mg/L}$ 。该条件下 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 平均去除率为96.5%,与模型预测值吻合度较高,偏差为4.45%。

3)通过对老龄垃圾渗滤液原水、常规生化处理出水、电解芬顿法深度处理后的出水进行GC-MS检测,结合标准图谱对比分析,电解芬顿协同处理技术能有效降解老龄垃圾渗滤液中难以生化降解的有机物,有机物种类明显减少至21种,从而达标排放。对老龄垃圾渗滤液而言,是较有效的深度处理技术。

## 参考文献:

[1] Chemlal R, Azzouz L, Kernani R, et al. Combination of advanced oxidation and biological processes for the landfill leachate treatment [J]. *Ecological Engineering*, 2014, 73: 281-289.

[2] Kirmizakis P, Tsamoutsoglou C, Kayanc B, et al. Subcritical water treatment of landfill leachate: Application of response surface methodology [J]. *Journal of Environmental Management*, 2014, 146: 9-15.

[3] Pastor J, Hernandez A J. Heavy metals, salts and organic residues in old solid urban waste landfills and surface waters in their discharge areas: determinants for restoring their impact [J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, 95:42-49.

[4] Kalcikova G, Babic J, Payko A, et al. Fungal and enzymatic treatment of mature municipal landfill leachate [J]. *Waste Management*, 2014, 34(4):798-803.

[5] Puig S, Serra M, Coma M, et al. Microbial fuel cell application in landfill leachate treatment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185(2/3):763-767.

[6] Ricordel C, Djelal H. Treatment of landfill leachate with high proportion of refractory materials by electrocoagulation: System performances and sludge settling characteristics [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, 2(3):1551-1557.

[7] Eyüp A. Treatment of landfill leachate by using electro-Fenton method [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163(1): 109-114.

[8] 朱兆连, 孙敏, 杨峰, 等. 微电解-Fenton 氧化法去除垃圾渗滤液中有有机物[J]. *南京工业大学学报: 自然科学版*, 2011, 33(6):20-25.

Zhu Z L, Sun M, Yang F, et al. Removal of organic pollutants in landfill leachate by microelectrolysis-Fenton process [J]. *Journal of Nanjing University of Technology: Natural Science Edition*, 2011, 33(6):20-25. (in Chinese)

[9] Zhang H, Ran X N, Wu X G. Electro-Fenton treatment of mature landfill leachate in a continuous flow reactor [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 241/242: 259-266.

[10] Amiri A, Sabour M R. Multi-response optimization of Fenton process for applicability assessment in landfill leachate treatment [J]. *Waste Management*, 2014, 34(12): 2528-2536.

[11] Singh S K, Tang W Z. Statistical analysis of optimum Fenton oxidation conditions for landfill leachate treatment [J]. *Waste Management*, 2013, 33: 81-88.

[12] 李莉, 张智, 张赛, 等. 基于响应面法优化 MAP 法处理垃圾渗滤液工艺的研究[J]. *环境工程学报*, 2010, 4(6): 1289-1295.

Li L, Zhang Z, Zhang S, et al. Study on technology parameters of the treatment of landfill leachate by MAP method using response surface methodology [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2010, 4(6): 1289-1295. (in Chinese)

[13] Bianco B, De Michelis I, Vegliò F. Fenton treatment of complex industrial wastewater: optimization of process conditions by surface response method [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186: 1733-1738.

[14] 陈胜兵, 何少华, 娄金生, 等. Fenton 试剂的氧化作用机理及其应用[J]. *环境科学与技术*, 2004, 27(3): 105-108.

Chen S B, He S H, Lou J S, et al. Oxidation mechanism and application of Fenton reagent [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 27(3): 105-108. (in Chinese)

[15] Gong Y H, Zhang H, Li Y L, et al. Evaluation of heterogeneous photo-Fenton oxidation of Orange II using response surface methodology [J]. *Water Science and Technology*, 2010, 62: 1320-1326.

[16] 帖靖玺. 生物强化技术处理焦化废水中难降解有机物及其相关性分析[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2003.

Tie J X. Treatment of coking wastewater by bio-augmentational techniques and correlation analyze [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and technology, 2003. (in Chinese)