



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202204116 中图分类号 X703 文献标识码 A

肖小兰, 刘皓, 高瑞丽, 等. 响应面法优化负压原位碱度脱氨处理垃圾焚烧厂渗滤液 AnMBR 出水[J]. 环境工程学报, 2022, 16(10): 3325-3334. [XIAO Xiaolan, LIU Hao, GAO Ruili, et al. Optimization of vacuum in-situ alkalinity ammonia removal from the effluent of AnMBR treating the incineration leachate by response surface methodology[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(10): 3325-3334.]

响应面法优化负压原位碱度脱氨处理垃圾焚烧厂渗滤液 AnMBR 出水

肖小兰^{1,2}, 刘皓^{1,2}, 高瑞丽^{1,2}, 张浩^{1,2}, 阮文权^{1,2,✉}

1. 江南大学环境与土木工程学院, 无锡 214122; 2. 无锡马盛环境能源科技公司, 无锡 214122

摘要 针对垃圾焚烧厂渗滤液厌氧膜生物反应器(anaerobic membrane bioreactor, AnMBR)出水中仍含有高浓度氨氮,无法满足现行排放标准的问题,采用负压原位碱度脱氨工艺对 AnMBR 出水进行进一步处理;考察了温度、真空度和脱氨时间 3 个因素对负压原位碱度脱氨工艺氨氮去除率的单独作用,分析了不加碱前提下脱氨过程中体系 pH 的变化,并利用响应面学的方法对 3 因素的交互作用进行了探讨和分析。单因素实验结果表明:各因素在响应范围内对氨氮的去除有显著性影响,在温度为 60 ℃、真空度为-0.08 MPa、脱氨时间为 2 h 时,氨氮去除率达到 75.5%;在负压原位碱度脱氨过程中,AnMBR 出水中自有碱度对 pH 具有显著调控作用,碳酸氢根水解致使反应体系 pH 上升进而促进氨氮脱除;利用响应面法探讨了各因素对氨氮去除率的影响,其对于氨氮去除率的贡献排序为温度>真空度>脱氨时间;确定负压原位碱度脱氨的最佳时间为 3.5 h,温度为 59 ℃,真空度为-0.079 MPa,该条件下氨氮去除率为 92% 以上,并对该模型进行了实验验证;响应面法的预测值与实验值吻合较好。由此可知,通过负压原位碱度脱氨可以去除垃圾焚烧厂渗滤液 AnMBR 出水中大部分氨氮,并大幅提高 C/N 比,为后续与适当的生化处理工艺组合处理奠定了良好基础。该研究结果可为负压原位碱度脱氨法处理垃圾焚烧厂渗滤液 AnMBR 出水中氨氮的工业化应用提供参考。

关键词 垃圾焚烧厂渗滤液;氨氮;负压原位碱度脱氨;响应面法

随着土地资源的日益紧张,垃圾焚烧已经成为我国城市生活垃圾无害化处理的主要方式。根据国家统计局发布的 2021 中国统计年鉴^[1],我国城市生活垃圾焚烧处理量达到 567 804 t·d⁻¹,占总生活垃圾日清运量的 59%。生活垃圾进行焚烧前通常需要堆酵 3~7 d,此过程中垃圾自有水分、发酵产生水分和雨水等环境因素共同作用下将产生大量渗滤液^[2-3]。垃圾焚烧厂渗滤液的水质特点主要为有机污染物浓度高、氨氮含量高、有毒物质和无机盐含量高,如果收集和处理不当,将会对周边环境造成严重污染^[4]。本课题组在前期研究中采用厌氧膜生物反应器(anaerobic membrane bioreactor, AnMBR)有效去除了垃圾焚烧厂渗滤液中的有机污染物,然而由于厌氧消化过程中含氮有机物进一步分解产生氨氮^[5-6],导致出水中仍存在大量氨氮。当前,垃圾焚烧厂渗滤液脱氨工艺多采用多级硝化反硝化工艺,但由于 AnMBR 出水氨氮质量浓度高达 2 000 mg·L⁻¹ 以上,处理难度

收稿日期: 2022-04-18; 录用日期: 2022-08-12

基金项目: 国家重点研发计划绿色生物制造专项(2021YFC2102200); 江苏省社会发展面上项目(BE2020755); 无锡市科技成果转化产业化资金-“太湖之光”科技攻关(产业化关键技术攻关)(C20212004); 中央高校基本科研业务费专项资金资助(JUSRP122027)

第一作者: 肖小兰(1986—),女,博士,516140212@qq.com; ✉通信作者: 阮文权(1966—),男,博士,教授, wqruan@jiangnan.edu.cn

较大；此外，出水 C/N 严重不均衡，需要投加大量碳源，从而导致占地面积大、能耗高和处理成本高等问题^[7-9]。因此寻找合适的工艺对 AnMBR 出水中的氨氮进一步处理十分必要。

目前应用最为广泛的物化脱氨法为吹脱法。此法通常作为垃圾焚烧厂渗滤液处理的预处理，以减少废水中的氨氮尤其是游离氨对厌氧消化的影响^[10-12]。其缺点在于：处理过程中对废水的 pH 有较高要求，需要投加大量碱以维持废水碱度，导致药剂成本较高；另外，吹脱法所用空气量大，导致动力消耗大，运行成本高等^[13]。负压原位碱度脱氨法是一种新型高氨氮废水处理方法，在不需投加碱及真空负压的条件下，废水中的游离氨不断进入气相而被抽走，从而实现氨氮去除。相对常规脱氨法，负压原位碱度脱氨节约药剂和能耗，成本更低^[14]。陈晗^[15]采用负压脱氨法去除模拟高氨氮废水，在真空度为 $-0.015\sim-0.2$ MPa，初始 pH 为 11，停留时间为 1.5~2 h 时，获得最大脱氨率为 46.63%。垃圾渗滤液厌氧消化液是一类特殊的高氨氮废水，由于其本身含有较高的碱度，在吹脱或者负压条件下重碳酸盐可以分解为二氧化碳，释放 OH^- ，从而提高废水的 pH。废水中离子铵结合 OH^- 不断转化为分子氨，进一步进入气相，在吹脱或者负压作用下被分离出来，从而达到脱氨的目的^[16]。

目前采用负压原位碱度脱氨工艺的报道较少。赵贤广等^[17]采用“负压蒸发-吹脱”组合工艺在不调整初始 pH 条件下处理垃圾渗滤液厌氧消化液，当负压蒸发温度为 67 °C、真空度为 -0.08 MPa、吹脱气液比为 1 000:1 时， $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度由 2 621.6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右，去除率为 80.3%。LEVERENZ 等^[18]采用负压吹脱工艺处理厌氧沼液，分为加碱处理组和不加碱处理组，发现在温度达到 92 °C 时两组具有相似的氨氮去除性能。可见负压原位碱度脱氨法处理高氨氮厌氧消化液废水具有一定可行性，然而，目前的研究主要侧重于单因素影响和去除效果分析，而对多因素参数优化选择鲜有报道。响应面分析法是一种结合数学和统计学的渐近似优化方法，可以对受多个因素影响的响应问题进行建模分析并优化响应值，从而得出最优化工艺条件^[12]。

本研究采用 Box-Behnken 实验设计，建立各影响因素与负压原位碱度脱氨处理垃圾焚烧厂渗滤液 AnMBR 出水中氨氮去除率的多元二次模型，用响应面分析法分析各因素之间交互作用的程度，寻求最佳去除条件，以期利用负压原位碱度脱氨法处理垃圾焚烧厂渗滤液 AnMBR 出水中氨氮的工业化应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

垃圾焚烧厂渗滤液原液取自江苏省无锡市某垃圾焚烧发电厂，经 AnMBR 处理后收集，4 °C 下保存。AnMBR 出水水质指标如下：COD 为 2 270~2 317 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度为 1 860~2 040 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，TN 质量浓度为 1 960~2 050 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，碳酸盐碱度为 6 200~6 300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，重碳酸盐碱度为 1 750~1 850 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，pH 值为 8.46~8.53。可见，该废水的 C/N 较低，其中氮源主要以 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 形式存在。

1.2 实验装置

研究采用的原位碱度脱氨装置如图 1 所示。该装置由脱氨柱、冷凝柱和吸收罐组成。脱氨柱为有机玻璃填料塔，其直径为 20 cm，有效高度为 1 m。为减少壁流效应，将填料区设置为双层，中间设多孔塔板将进水再分布。填料塔底部设有进气口，通过气体流量计控制进气流量为 1 $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 。每批实验开始前，将 5 L 垃圾焚烧厂渗滤液 AnMBR 出水加入加热罐中，预热到实验所需温度后通过进水泵进入脱氨柱。在单次实验预设时间中，废水通过循环泵在脱氨柱中不断回流循环，实验结束后从脱氨柱底部排出。在实验过程中，通过调节真空泵控制装置内部真空度，通过温度探头和温控装置控制脱氨柱温度。含氨蒸汽从脱氨柱顶部吸出，进入冷凝柱将水蒸汽冷凝，最后进入吸收罐将气体中氨气吸收后排放。

1.3 实验方法

1) 单因素实验。为探索负压原位碱度脱氨工艺处理垃圾焚烧厂渗滤液 AnMBR 出水优化条件，分别设置温度、真空度、时间 3 个单因素影响实验。在实验过程中，改变其中某一变量 (A) 而使其他 2 个变量 (B 和 C) 保持恒定，考察单因素对负压原位碱度脱氨效果的影响。每次间隔 30 min 取样，测定 NH₄⁺-N 质量浓度变化。根据实验中 NH₄⁺-N 去除率来衡量负压原位碱度脱氨效果。

2) 多因素复合实验。本实验根据单因素影响实验确定响应面分析 (response surface methodology, RSM) 中单个影响因子的适宜范围。以 NH₄⁺-N 去除率为响应值，构建 Box-Behnken 模型，应用 RSM 对负压原位脱氨过程中温度、真空度、时间等可能的影响因素进行 3 因素 3 水平的实验设计，并进行理论优化与实验验证，最终确定最优运行条件，为后续实验提供理论依据，具体条件见表 1。

1.4 分析方法

pH 采用玻璃电极法测定；碱度 (ALK) 采用电位滴定法测定，以 CaCO₃ 计；氨氮采用纳氏试剂法进行测定；响应面实验采用 Design-Expert 12.0 进行设计和分析。

2 结果与讨论

2.1 单因素对负压原位碱度脱氨的影响

在负压原位碱度脱氨过程中，废水中氨氮的脱除原理见式 (1) 和式 (2)。垃圾焚烧厂渗滤液厌氧消化液是一类特殊的高氨氮废水，由于其本身含有较高的 HCO₃⁻，在负压高温的条件下，HCO₃⁻ 可以分解为 CO₂，释放 OH⁻ (式 (1))，从而提高废水的 pH。废水中离子铵结合 OH⁻ 不断转化为分子氨，进一步进入气相，从而达到脱氨的目的 (式 (2))。



已有研究^[19]表明，氨氮脱除主要取决于 2 种平衡：气液两相的氨平衡以及液相中氨的解离平衡。气液两相的氨平衡与亨利定律有关，在温度一定的条件下，溶液中游离氨的摩尔分数与该气体在气相中的平衡分压成正比。当废水上方空气出现负压时，气相中的氨氮不断被抽离，氨气分压降低，促进废水中的 NH₄⁺ 不断转化为 NH₃，故真空度是影响气液两相氨平衡的重要因素。液相中氨的解离平衡主要受 pH 和温度影响，游离氨质量浓度按照式 (3) 进行计算。

$$c(\text{NH}_3) = \frac{c(\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+)}{1 + \frac{c(\text{H}^+)}{K_a}} = \frac{c(\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+)}{1 + 10^{7-\text{pH}}} \tag{3}$$

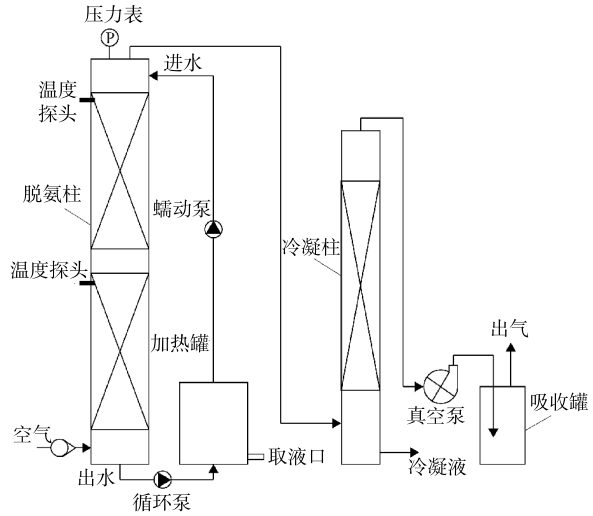


图 1 负压原位碱度脱氨装置示意图

Fig. 1 Diagram of vacuum in-situ alkalinity ammonia removal reactor

表 1 Box-Behnken 实验因子编码及水平

Table 1 Variables and levels chosen for Box-Behnken

变量	因素		
	时间(A)/h	真空度(B)/MPa	温度(C)/°C
-1	2	0.06	40
0	3	0.07	50
1	4	0.08	60

式中： $c(\text{NH}_3)$ 为游离氨质量浓度； $c(\text{NH}_3+\text{NH}_4^+)$ 为总氨氮质量浓度； $c(\text{H}^+)$ 为氢离子质量浓度； K_a 为氨氮的酸电离常数； T 为反应温度。由式(3)可知，温度和pH越高，游离氨含量越高。在不加碱条件下，控制温度成为游离氨质量浓度变化的主要外部影响因素，进而影响脱氨效率。而体系中的pH主要受 HCO_3^- 的水解平衡影响，真空度和温度均影响着 HCO_3^- 的水解平衡，从而影响着体系的pH，进一步影响了氨氮脱除。此外，反应时间同样是影响脱氨的又一重要因素，若溶液中反应已达到平衡，进一步延长毫无意义。故选取温度、真空度、时间3个因素进行单因素实验，考察并分析各因素对负压原位碱度脱氨的影响。

1) 温度对负压原位碱度脱氨的影响。本实验在真空度为-0.07 MPa、反应时间为3 h、初始氨氮质量浓度为 $2\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以及循环流量为 $20\ \text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ 的条件下，考察进水温度对负压原位碱度脱氨过程氨氮去除率和废水pH变化的影响。如图2所示， $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率与温度呈正相关，随着温度的提高，氨氮去除率逐渐提高。在温度为 $30\ ^\circ\text{C}$ 时， $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率偏低，仅为50.4%，说明在接近常温状态下废水中的离子铵难以转化为分子氨；在温度为 $40\sim 60\ ^\circ\text{C}$ 时， $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率呈现明显上升趋势，氨氮去除率从55.2%上升至76.5%；随着温度继续上升至 $70\ ^\circ\text{C}$ ，此条件下废水在负压条件下达到沸点，出现明显沸腾导致液泛现象，对反应器运行不利， $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率为77.8%，去除率仅增加了1.3%。不同温度条件下的pH变化结果表明，温度越高，实验终点的pH越高。说明在负压原位碱度脱氨过程中，提高温度可促进 HCO_3^- 的分解，从而提高了废水pH。根据式(2)和式(3)，pH的改变在提高游离氨质量浓度的同时使得氨氮平衡向右移动，促进了氨氮的脱除。考虑到温度太高势必会增大能耗，使运行成本上升，从而失去应用价值，而温度过低则性能不足。因此，综合考虑后，确定温度因素响应区间为 $40\sim 60\ ^\circ\text{C}$ 。

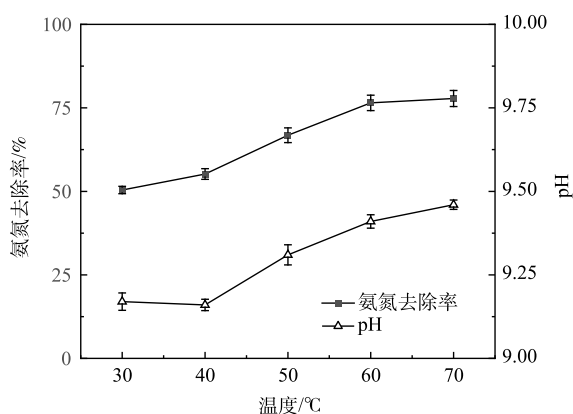


图2 温度对氨氮去除率和pH的影响

Fig. 2 Effect of temperature on vacuum in-situ alkalinity ammonia removal

2) 真空度对负压原位碱度脱氨的影响。在负压原位碱度脱氨过程中，垃圾焚烧厂渗滤液AnMBR出水在脱氨柱内与对流空气充分接触。根据气液两相氨平衡理论，真空度的变化主要影响游离氨的气液传质过程，液体中的分子氨在负压驱动作用下不断逸出至气相，同时由于负压抽吸作用，含氨气体迅速排出，气相氨分压的降低促进废水中游离氨的释放，从而促进氨氮的脱除。为探究真空度对垃圾焚烧厂渗滤液AnMBR出水负压原位碱度脱氨的影响，控制温度为 $50\ ^\circ\text{C}$ 、反应时间为3 h、初始质量浓度为 $2\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以及循环流量为 $20\ \text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ ，实验结果如图3所示。氨氮去除率随着真空度的提高呈整体上升趋势，在真空度为 $-0.06\sim -0.08\ \text{MPa}$ 时，氨氮去除率有明显变化，分别为54.0%、66.8%和78.5%。随着真空度的提高，实验结束时废水的pH也逐渐上升，在真空度为 $-0.06\sim -0.09\ \text{MPa}$ 时，pH上升了0.13，这说明真空度也可以通过改变体系内的pH促进氨氮脱除。当真空度为 $-0.09\ \text{MPa}$ 时，氨氮去除率为80.2%，仅升高1.7%。这可能是由于随着氨氮去除率的升高，废水中的氨氮逐渐减少，真空度对氨氮去除率的促进作用进一步下降，程兵^[16]对真空度与氨氮去除率的关系进行模型拟合，发现两者呈指数关系，这与本文实验结果一致。而真空度为 $-0.05\ \text{MPa}$ 时氨氮去除率 $< 50\%$ ，去除率过低。综合考虑后，确定真空度因素响应区间为 $-0.06\sim -0.08\ \text{MPa}$ 。

3) 时间对负压原位碱度脱氨的影响。在温度为 60 ℃, 真空度为 -0.08 MPa, 初始质量浓度为 2 000 mg·L⁻¹ 以及循环流量为 20 L·h⁻¹ 的条件下, 考察时间对负压原位碱度脱氨处理垃圾焚烧厂渗滤液 AnMBR 出水的影响。为分析在负压原位碱度脱氨过程中厌氧出水的 pH 变化以及自有碱度对 pH 的影响, 还对负压原位碱度脱氨过程中 pH 和重碳酸盐碱度的变化规律进行跟踪测定, 实验过程中废水中氨氮去除率、pH 和碱度随反应时间的变化情况如图 4 所示。在整个过程中, 氨氮去除率与反应时间呈正相关, 且去除速率呈先快后慢的趋势。在脱氨的前 2 h, 氨氮去除率达到 75.5%, 在 2~4 h, 去除率进一步升高到 91.6%, 4 h 后, 氨氮去除率增加缓慢。脱氨时间在 6 h 时, NH₄⁺-N 去除率达到 97.8%, 出水氨氮质量浓度为 41.6 mg·L⁻¹, 此时的出水 C/N 比良好, 适宜后续处理。厌氧出水的初始 pH 为 8.50, 在脱氨的前 1 h, 废水 pH 明显上升至 9.26, 随后 pH 上升趋势较缓, 在第 6 小时实验结束, pH 上升到 9.76。然而负压原位碱度脱氨过程中重碳酸盐碱度呈明显下降趋势。厌氧出水中的重碳酸盐碱度来源于厌氧消化过程中有机物厌氧消化过程产生的二氧化碳, 二氧化碳溶于水后生成碳酸氢盐。在温度为 60 ℃ 条件下, 碳酸氢根不稳定, 水解平衡不断右移, 进一步生成碳酸根和氢氧根, 从而导致 pH 的升高(式(1))。TIAN 等^[20]采用负压脱氨工艺处理高碱度废水, 也在 6 h 的停留时间内观察到碱度的迅速下降和氨氮去除率的不断上升。已有研究^[21-22]表明, 投加碱在提高 pH 的同时也可以显著提高脱氨效率。在本研究中, 利用 AnMBR 出水中存在的自有碱度, 在不加碱的前提下对废水 pH 进行调控, 显著降低处理成本的同时可取得较高的氨氮去除率, 具有较好的应用价值。脱氨时间可以根据工艺对氨氮去除率的要求灵活调整, 但在此实验中, 反应时间 < 2 h 时, 氨氮去除率过低; 而反应时间过长, 必然增加运行成本, 因此综合考虑本实验中确定时间因素响应区间为 2~4 h。

2.2 响应面优化负压原位碱度脱氨过程

1) Box-Behnken 设计组合与结果。以氨氮去除率为响应值, 选取脱氨时间 (A)、真空度 (B)、温度 (C) 3 因素 3 水平进行实验设计, 采用响应面法优化脱氨工艺, 使用软件 Design Expert 12.0 进行 Box-Behnken 设计组合, 实验结果见表 2。

2) 模型选择和方差分析。对表 2 中氨氮去除率 (Y) 及 3 个影响因素进行二次回归模型拟合, 得到多元回归模型(式(4))。

$$Y = 72.94 + 11.43A + 10.77B + 7.09C + 2.37AB + 1.92AC + 1.08BC - 8.54A^2 - 0.36B^2 - 4.16C^2 \quad (4)$$

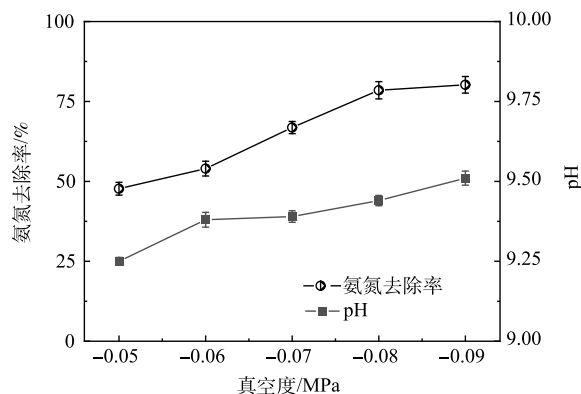


图 3 真空度对负压原位碱度脱氨处理效果的影响

Fig. 3 Effect of vacuum degree on vacuum in-situ alkalinity ammonia removal

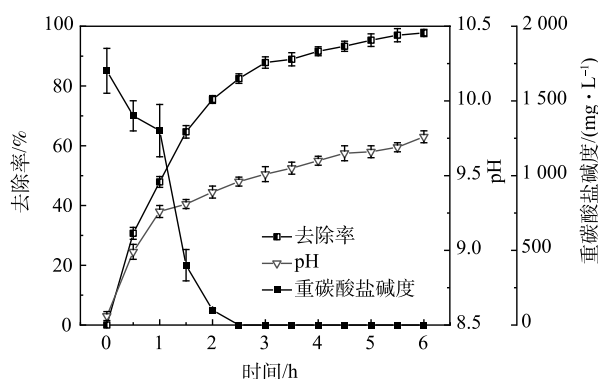


图 4 时间对负压原位碱度脱氨处理效果的影响

Fig. 4 Effect of time on vacuum in-situ alkalinity ammonia removal

由式(4)可以看出,3个因素对氨氮去除率的影响是交互的,而不是简单的线性关系。方差分析结果见表3。由模型分析可以看出, $F=791.38$, $P<0.0001$,表明拟合的二次模型极其显著^[23]。失拟项 $P=0.1439$, $P>0.05$ 说明失拟项不显著,方程拟合度较好,可以进行数据分析。由 F 值可知,3个因素对垃圾焚烧厂渗滤液AnMBR出水中氨氮去除率的影响大小依次为温度>真空度>时间。3个影响因子的一次项、二次项 A^2 、 C^2 的 $P<0.001$,说明这些因子对氨氮去除率的影响极为显著;交互项AB、AC的 $P<0.01$,说明时间和真空度2个交互项及时间与温度2个交互项对氨氮去除率的影响高度显著;交互项BC的 $P<0.05$,说明温度和真空度两交互项对氨氮去除率的影响呈现差异性。回归模型的决定系数 $R^2=0.9991$,表明模型中99.91%的响应值来源于实验选取的因素。校正决定系数 $R^2_{adj}=0.9980$,与 R^2 的数值接近,表明实验值与预测值吻合度较好,在此模型下实验的预测值具有较高的可信度。

3) 响应面和等高线分析。时间、真空度、温度3组变量的交互作用对氨氮去除率的影响可以用响应面表示。图5~图7为负压原位脱氨过程中各因素交互的响应曲面和等高线图,通常响应曲面图越陡,说明2个因素对响应值的交互作用越明显。等高线形状能反映交互作用的显著性,等高线中心呈椭圆形表示2个因素之间的交互作用显著,圆形则表示不显著^[24-26]。由图5(a)可知,当温度为中间值(50℃),脱氨时间和真空度对氨氮去除率影响呈现明显的坡面变化,且两者对氨氮去除率的促进作用基本相同。等高线图(图5(b))呈现明显的椭圆形,说明时间和真空度2个因素的交互作用显著。而当脱氨时间为中间值(3h),温度和真空度对氨氮去除率响应曲面图(图6(a))坡面较为平缓,真空度对氨氮去除率的影响高于温度,且等高线图(图6(b))呈不明显的椭圆形,说明温度和真空度2个因素的交互作用相对不显著。

表2 响应面实验设计方案及数据

Table 2 Experiment design and data of RSM

编号	时间(A)/h	真空度(B)/MPa	温度(C)/℃	氨氮去除率/%
1	3	0.08	40	70.55
2	3	0.07	50	72.84
3	2	0.08	50	60.89
4	2	0.06	50	44.12
5	3	0.07	50	73.2
6	4	0.07	60	80.09
7	4	0.06	50	62.46
8	3	0.07	50	72.75
9	3	0.07	50	73.54
10	2	0.07	60	53.61
11	3	0.06	40	51.15
12	3	0.07	50	72.36
13	3	0.08	60	87.85
14	2	0.07	40	44.24
15	3	0.06	60	64.13
16	4	0.07	40	63.04
17	4	0.08	50	88.7

表3 响应面方差分析结果

Table 3 Variance analysis of response surface experiments results

项目	平方和	自由度	均方	F值	P值
模型	2 817.08	9	313.01	791.38	<0.000 1***
A	401.86	1	401.86	1 016.03	<0.000 1***
B	927.30	1	927.30	2 344.49	<0.000 1***
C	1 044.93	1	1 044.93	2 641.90	<0.000 1***
AB	22.42	1	22.42	56.69	0.000 1**
AC	14.75	1	14.75	37.28	0.000 5**
BC	4.67	1	4.67	11.80	0.010 9*
A^2	306.74	1	306.74	775.53	<0.000 1***
B^2	0.546 4	1	0.546 4	1.38	0.278 3
C^2	72.79	1	72.79	184.03	<0.000 1***
残差	2.77	7	0.395 5		
失拟项	1.96	3	0.652 9	3.22	0.143 9
纯误差	0.81	4	0.202 5		
模型+残差	2 819.85	16			

注:***表示差异极其显著($P<0.001$),**表示差异高度显著($P<0.01$),*表示差异显著($P<0.05$);回归模型的决定系数 $R^2=0.9991$,校正决定系数 $R^2_{adj}=0.9980$ 。

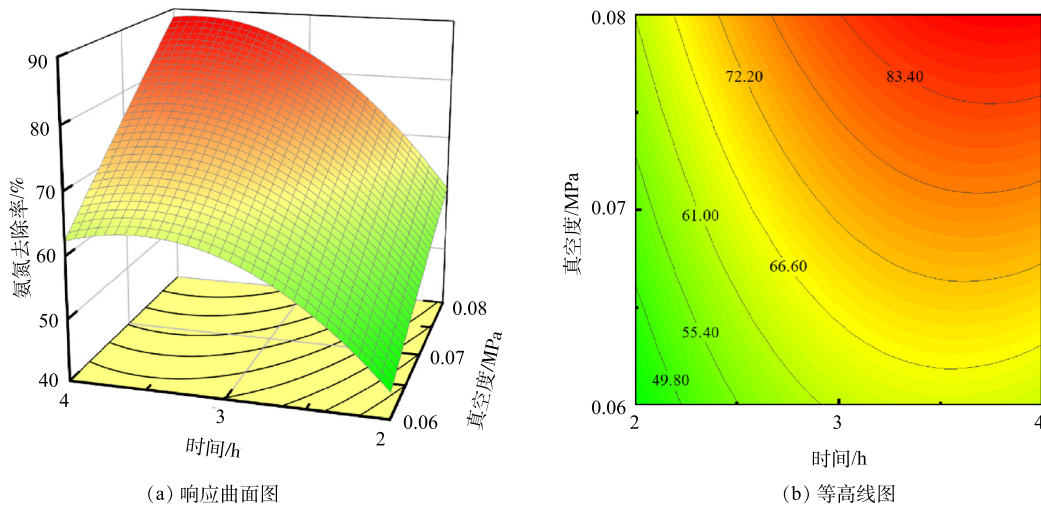


图 5 时间和真空度对氨氮去除率的响应曲面和等高线图

Fig. 5 Response surface and contour plot of time and vacuum degree on $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal rate

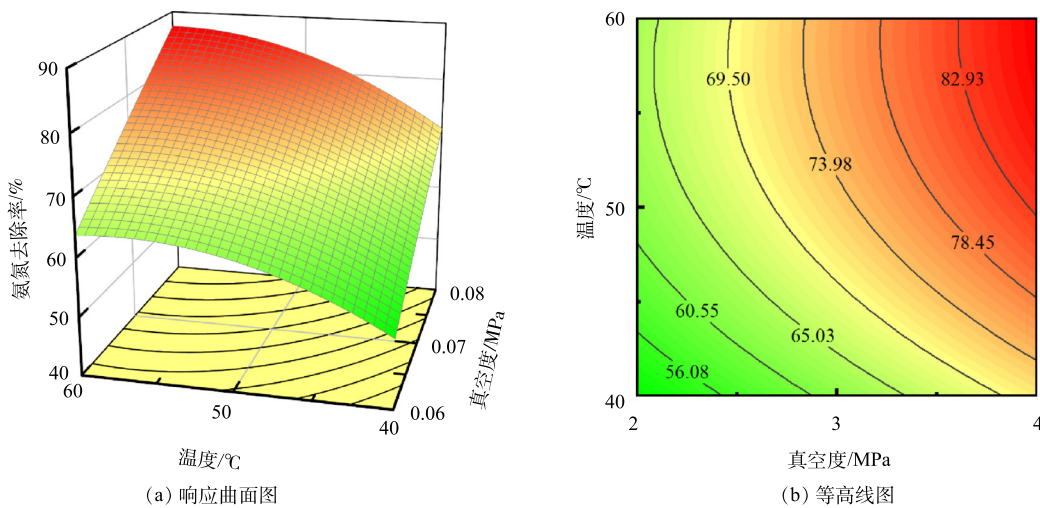


图 6 温度和真空度对氨氮去除率的响应曲面和等高线图

Fig. 6 Response surface and contour plot of temperature and vacuum degree on $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal rate

这可能是由于 2 个因素对负压原位碱度脱氨过程中的影响机理不同，温度主要影响氨氮的分子化过程，而真空度主要影响氨氮的气液两相平衡。当真空度为中间值 (-0.07 MPa)，脱氨时间和温度 2 个因素对氨氮去除率的响应曲面图 (图 7(a))影响呈现明显的坡度变化，脱氨时间对氨氮去除率的影响高于温度，且等高线图呈明显的椭圆形 (图 7(b))，说明两者对响应值的交互作用显著。

4) 响应面结果预测和验证。通过响应曲面法分析，利用 Design Expert 12.0 软件中的预测功能可以对处理组的操作条件进行模拟。以获得最高氨氮去除率为响应值，设置温度、真空度和脱氨时间分别在响应范围内，可模拟出大量不同的处理条件。随机选择的 5 组处理组如表 4 所示。为验证其结果，选择第 3 处理组，并对处理组给出的对应条件下氨氮去除率进行实验验证。在脱氨时间为 3.50 h、真空度为 -0.078 MPa、温度 59.00 °C 的条件下，再次进行 3 组重复实验，对应氨氮

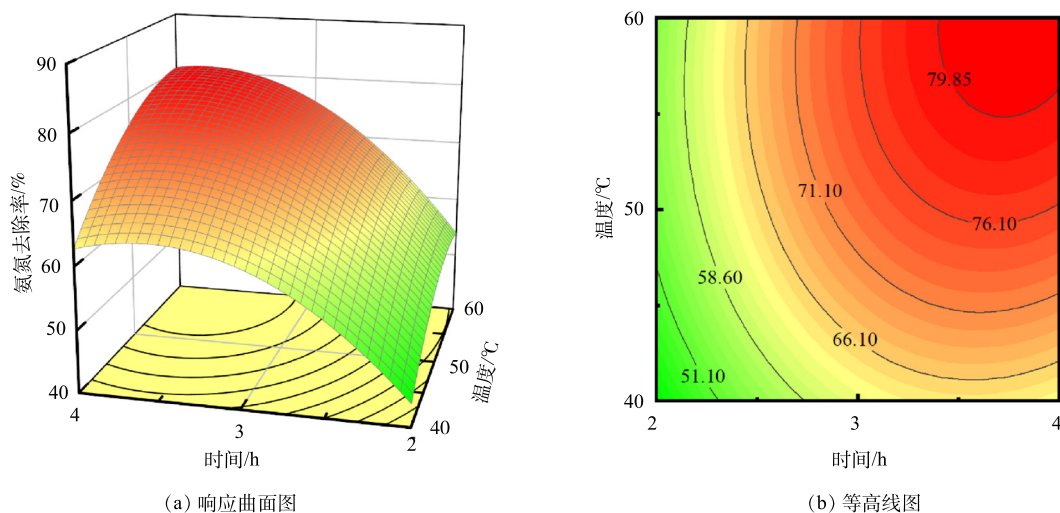


图7 时间和温度对氨氮去除率的响应曲面和等高线图

Fig. 7 Response surface and contour plot of time and temperature on NH_4^+ -N removal rate

去除率均在 92.0% 左右。实验结果与预测值比较接近, 说明通过响应面预测出的模型具有较好的可信度。

3 结论

1) 本实验以某垃圾焚烧厂渗滤液 AnMBR 出水为处理对象, 采用负压原位碱度脱氨工艺脱除氨氮, 在脱氨过程中, 垃圾渗滤液中的碳酸氢盐分解, CO_2 逸出, pH 由 8.5 提高至 9.7, 工艺无需加碱, 可以显著减少处理成本。

2) 采用单因素实验, 分别考察了温度、真空度、脱氨时间对垃圾焚烧厂渗滤液 AnMBR 出水氨氮去除率的影响, 并进行显著性研究, 得出其影响显著性顺序, 由大到小依次为温度>真空度>脱氨时间。

3) 在单因素实验基础上, 利用响应面分析, 建立了 3 组因素对垃圾焚烧厂渗滤液 AnMBR 出水中氨氮去除率的二次多项数学模型, 并探讨其交互作用。采用 Box-Behnken 实验设计对实验数据进一步优化, 分析确定氨氮去除的最佳工艺: 吹脱时间为 3.5 h, 真空度为 -0.078 MPa, 温度为 59 °C, 对应去除率 92%。实验验证结果表明, RSM 的预测值与实验值吻合较好。

表4 响应面预测处理组条件

Table 4 The conditions for response surface prediction

编号	时间(A)/h	真空度(B)/MPa	温度(C)/°C	氨氮去除率/%
1	3.28	-0.080	57.25	90.3
2	3.50	-0.080	50.72	88.8
3	3.50	-0.078	59.00	92.0
4	3.85	-0.080	58.90	94.3
5	3.66	-0.076	59.55	89.3

参 考 文 献

- [1] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2021.
- [2] 严显超, 叶杰旭, 穆永杰. 生活垃圾焚烧厂沥滤液处理技术研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2012, 35(6): 134-139.
- [3] BOLDYARD S C, REINHART D R. Evaluation of leachate dissolved organic nitrogen discharge effect on wastewater effluent quality[J]. *Waste Management*, 2017, 65: 47-53.
- [4] ABUABDOU S M A, AHMAD W, AUN N C, et al. A review of anaerobic membrane bioreactors (AnMBR) for the treatment of highly contaminated landfill leachate and biogas production: Effectiveness, limitations and future perspectives[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 255: 120215.
- [5] XIE Z, WANG Z, WANG Q, et al. An anaerobic dynamic membrane bioreactor (AnDMBR) for landfill leachate treatment: Performance and microbial community identification[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 161: 29-39.
- [6] 闫林涛, 黄振兴, 肖小兰, 等. 厌氧膜生物反应器处理高浓度有机废水的中试研究[J]. *食品与生物技术学报*, 2015, 34(12): 1248-1255.
- [7] 杨静, 黄丹. 垃圾发电厂渗滤液处理中存在的问题剖析[J]. *水处理技术*, 2020, 46(3): 135-137.
- [8] 余崑. 垃圾渗滤液处理技术的方法及成本分析[J]. *中国设备工程*, 2020(16): 198-199.
- [9] 朱卫兵, 李月中, 龚方红. MBR工艺在垃圾焚烧发电厂渗滤液处理中的应用[J]. *江苏工业学院学报*, 2008, 20(2): 17-19.
- [10] CIRIK K, GOCER S. Performance of anaerobic membrane bioreactor treating landfill leachate[J]. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 2020, 18(2): 383-393.
- [11] LEITE V D, PAREDES J M R, SOUSA T A T, et al. Ammoniacal nitrogen stripping from landfill leachate at open horizontal flow reactors[J]. *Water Environment Research*, 2018, 90(5): 387-394.
- [12] 曾晓岚, 李作鑫, 丁文川, 等. 响应面法优化吹脱处理垃圾渗滤液[J]. *水处理技术*, 2011, 37(3): 61-64.
- [13] 林志国, 鄧洪文. 高浓度氨氮废水处理技术及研究进展[J]. *山东化工*, 2015, 44(6): 57-59.
- [14] UKWUANI A T, TAO W. Developing a vacuum thermal stripping - acid absorption process for ammonia recovery from anaerobic digester effluent[J]. *Water Research*, 2016, 106: 108-115.
- [15] 陈晗. 负压吹脱法除氨氮的试验研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2008.
- [16] 程兵. 负压脱氨法去除锰渣渗滤液中氨氮的工艺研究及应用[D]. 武汉: 华中科技大学, 2016.
- [17] 赵贤广, 杨世慧, 邱明建, 等. 负压蒸发-吹脱组合新技术处理垃圾渗滤液高浓度氨氮实验研究[J]. *现代化工*, 2020, 40(2): 187-190.
- [18] LEVERENZ H, ADAMS R, HAZARD J, et al. Continuous thermal stripping process for ammonium removal from digestate and centrate[J]. *Sustainability*, 2021, 13(4): 2185.
- [19] BONMATI A, FLOTATS X. Air stripping of ammonia from pig slurry: Characterisation and feasibility as a pre- or post-treatment to mesophilic anaerobic digestion[J]. *Waste Management*, 2003, 23(3): 261-272.
- [20] TIAN X, GAO Z, FENG H, et al. Efficient nutrient recovery/removal from real source-separated urine by coupling vacuum thermal stripping with activated sludge processes[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 220: 965-973.
- [21] 傅金祥, 张荣新, 范旭, 等. 吹脱法去除垃圾渗滤液中氨氮[J]. *沈阳建筑大学学报(自然科学版)*, 2011, 27(4): 741-745.
- [22] 戴兰华. 城市生活垃圾焚烧厂渗滤液资源化利用技术及展望[J]. *中国给水排水*, 2016, 32(7): 112-116.
- [23] 马宏林, 贺涛, 洪雷, 等. 响应面分析法优化给水污泥吸附除磷工艺[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(2): 546-552.
- [24] 王波, 池勇志, 田秉晖, 等. 水洗法处理脲连氮法制水合肼副产废盐的工艺优化[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(6): 2054-2062.
- [25] 林伟雄, 顾海奇, 武纯, 等. 响应面法优化化学沉淀螯合生物絮凝处理含镍废水[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(2): 493-500.
- [26] 谢亚平, 陈爱侠, 陈贝, 等. 响应曲面法对污泥热解剩余半焦吸附水中刚果红的优化[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(3): 622-631.

(责任编辑: 郑晓梅, 曲娜)

Optimization of vacuum in-situ alkalinity ammonia removal from the effluent of AnMBR treating the incineration leachate by response surface methodology

XIAO Xiaolan^{1,2}, LIU Hao^{1,2}, GAO Ruili^{1,2}, ZHANG Hao^{1,2}, RUAN Wenquan^{1,2,*}

1. School of Environmental and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Wuxi Masun Environmental Energy Technology Co. Ltd., Wuxi 214122, China

*Corresponding author, E-mail: wqruan@jiangnan.edu.cn

Abstract Generally, the quality of anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) effluent from incineration leachate cannot meet the discharge standard due to the high concentration of ammonia nitrogen. In this study, vacuum in-situ alkalinity ammonia removal process was used to conduct the advanced treatment of AnMBR effluent. The respective effect of temperature, vacuum degree or time on ammonia nitrogen removal rate was investigated. Then the change in pH in the system without adding alkalinity was analyzed during the ammonia removal process. Furthermore, the interaction of three factors was discussed and analyzed by response surface methodology (RSM). The results of single factor experiment showed that each factor presented a significant effect on ammonia nitrogen removal rate. At 60 °C, the vacuum degree of -0.08 MPa, and the deamination time of 2 h, the ammonia nitrogen removal rate reached 75.5%. The own alkalinity in AnMBR effluent had a significant regulation effect on pH during the vacuum in-situ alkalinity ammonia removal process. Bicarbonate in the AnMBR effluent hydrolyzed under the conditions of vacuum and heating, and the produced carbon dioxide volatilized from the system. This process could lead to a pH increase and promote ammonia nitrogen removal. In addition, the effects of temperature, vacuum degree and time on ammonia nitrogen removal rate were investigated by RSM. The order of contribution of three factors to ammonia nitrogen removal rate was as follows: temperature > vacuum degree > time. Under the optimum conditions as follows: time of 3.5 h, temperature of 59 °C and vacuum degree of -0.079 MPa, the ammonia nitrogen removal rate was over 92%. Then the model was further verified by experiments. The results showed that the predicted values were in agreement with the experimental values. Therefore, most of ammonia nitrogen in AnMBR effluent could be removed by vacuum in-situ alkalinity ammonia removal process, and the C/N ratio of the incineration leachate increased substantially. The results of this study can provide a reference for the industrial application of vacuum in-situ alkalinity ammonia removal process treating the AnMBR effluent from incineration leachate.

Keywords incineration leachate; ammonia nitrogen; in-situ alkalinity ammonia removal; response surface methodology