

# 响应面法优化 Fenton 氧化处理高浓度丙烯酸废水<sup>\*</sup>

魏基业<sup>1</sup> 王孙<sup>1</sup> 王孙<sup>1</sup> 陈英文<sup>1</sup> 祝社民<sup>2</sup> 沈树宝<sup>1\*\*</sup>

(1. 南京工业大学材料化学工程国家重点实验室, 南京, 210009; 2. 南京工业大学材料科学与工程学院, 南京, 210009)

**摘 要** 以模拟丙烯酸废水为研究对象, 选择过氧化氢加入量、催化剂用量、反应时间、pH、温度为自变量, 以丙烯酸废水 TOC 去除率为响应值, 采用响应面分析法研究自变量及其交互作用对 TOC 去除率的影响, 并通过回归方程求解和响应曲面分析, 得到二次多项式回归方程的预测模型。结果表明, 所选取的 5 个自变量与 TOC 去除率存在显著的相关性。确定 Fenton 氧化优化条件为: 过氧化氢(30%) 加入量  $15.4 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ , 催化剂用量  $5.81 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 反应时间 2 h, pH 3.0, 温度  $25.0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , 优化条件下, 丙烯酸废水 TOC 去除率可达 99.0%。试验验证, 实际值与模型预测值拟合性良好, 偏差为 3.23%。

**关键词** 响应曲面, 丙烯酸废水, Fenton 氧化。

丙烯酸及其酯做为重要的化工原料已经在涂料、塑料、纺织、皮革、造纸、建材等领域有着广泛的应用, 然而在其生产和应用过程中不可避免地会产生大量的丙烯酸废水。Staples C A<sup>[1]</sup> 等研究表明, 丙烯酸及其酯属于低毒或无毒化合物, 具有较好的生物降解性, 低的生物富集性, 在土壤中能够快速分解。John M Stewart<sup>[2]</sup> 等研究表明丙烯酸在  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内对厌氧微生物没有影响, 当丙烯酸的浓度超过  $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的时候也会对微生物产生抑制作用。Schonberg J Cressend<sup>[3]</sup> 研究发现丙烯酸的 TOC 浓度超过  $643 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 即使经过驯化的微生物也会受到抑制作用。目前丙烯酸废水的处理方法主要有生物法<sup>[4-7]</sup>、超临界水氧化<sup>[8]</sup>、湿式氧化法<sup>[9]</sup>、焚烧法<sup>[10]</sup>、萃取法等<sup>[11]</sup>。但这些方法均有操作条件复杂, 难以控制的缺点。

Fenton 反应是指  $\text{H}_2\text{O}_2$  在  $\text{Fe}^{2+}$  的催化作用下产生具有强氧化能力的  $\cdot\text{OH}$ , 对于水溶性高分子(聚乙烯醇、聚丙烯酸钠、聚丙烯酰胺) 和水溶性乙烯化合物(丙烯腈、丙烯酸、丙烯醇、丙烯酸甲酯、醋酸乙酯),  $\cdot\text{OH}$  可以加成到  $\text{C}=\text{C}$  键上, 使双键断裂, 然后将其氧化为  $\text{CO}_2$ , COD 去除率较高<sup>[12]</sup>。

本实验采用 Fenton 氧化预处理高浓度丙烯酸废水, 利用 Fenton 氧化生成的  $\cdot\text{OH}$  高效地降解丙烯酸, 并采用响应面法对 Fenton 氧化处理高浓度丙烯酸废水的主要影响因素: 过氧化氢加入量, 催化剂的用量、反应 pH、温度, 反应时间进行优化, 通过建立响应面模型得到最佳反应条件, 最大限度地降低丙烯酸的浓度减少其对后续生化系统的冲击。

## 1 实验方法

实验用水为模拟丙烯酸废水 COD 浓度为  $5300\text{—}5600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 总有机碳(TOC) 浓度为  $2000\text{—}2200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH 范围 3—4, 以 TOC 去除率为分析指标。TOC 去除率定义为:  $\eta = (1 - \rho/\rho_0) \times 100\%$ ,  $\rho_0$ 、 $\rho$  分别为处理前、后模拟废水的 TOC 浓度的质量浓度, 单位为  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 响应面分析方案

单因素研究结果表明, 各操作因素中相对重要的参数是过氧化氢加入量、催化剂加入量、反应时间、

2010 年 8 月 21 日收稿。

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(50872052); 国家高科技研究发展计划(863) 基金(2009AA05Z313); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07101-003-02-05); 江苏省环保科研课题(2009002); 江苏高校优势学科建设工程项目; 江苏省科技厅项目(BE2010196) 资助。

<sup>\*\*</sup> 通讯联系人, Tel: 025-83587349; E-mail: zsbshen@126.com

pH 和反应温度. 根据响应面法设计原理,按照中心组合方法设计的五因素五水平共 26 个试验点的实验方案. 其中  $x_1$ 、 $x_2$ 、 $x_3$ 、 $x_4$  和  $x_5$  分别为过氧化氢的加入量、催化剂用量、反应时间、pH 和温度. 按以下方程对自变量进行编码:

$$X_i = \frac{x_i - x_0}{\Delta x}$$

式中,  $X_i$  为变量的编码值,  $x_i$  为变量的真实值,  $x_0$  为实验中心处变量的真实值,  $\Delta x$  为变量的变化步长. 实验因素水平和编码表见表 1. 响应值为 TOC 去除率( TOC ),实验结果如表 2 所示. 实验数据采用 Design-Expert ( Version 7. 16,Stat-Ease,INC. ) 和 Matlab 6.5 进行分析.

表 1 实验因素水平及编码  
Table 1 Level and code of experiment variables

| 因素                             | 参数    |       | 水平及编码    |    |    |    |          |
|--------------------------------|-------|-------|----------|----|----|----|----------|
|                                | 未编码   | 编码    | -1.82116 | -1 | 0  | 1  | 1.82116  |
| 过氧化氢添加量/( mL·L <sup>-1</sup> ) | $x_1$ | $X_1$ | 1.788397 | 10 | 20 | 30 | 38.2116  |
| 催化剂用量/( mL·L <sup>-1</sup> )   | $x_2$ | $X_2$ | 0.536519 | 3  | 6  | 9  | 11.46348 |
| 反应时间/h                         | $x_3$ | $X_3$ | 0.17884  | 1  | 2  | 3  | 3.82116  |
| pH                             | $x_4$ | $X_4$ | 0.357679 | 2  | 4  | 6  | 7.642321 |
| 温度/℃                           | $x_5$ | $X_5$ | 16.7884  | 25 | 35 | 45 | 53.2116  |

表 2 中心组合设计方案及实验结果  
Table 2 Central composite design and its experiment results

| 实验<br>序号 | 编码    |       |       |       |       | TOC<br>去除率/% |  | 实验<br>序号 | 编码    |       |       |       |       | TOC<br>去除率/% |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------|--|----------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------|
|          | $X_1$ | $X_2$ | $X_3$ | $X_4$ | $X_5$ |              |  |          | $X_1$ | $X_2$ | $X_3$ | $X_4$ | $X_5$ |              |
| 1        | 1     | 1     | -1    | 1     | -1    | 77.6         |  | 14       | 0     | -1.82 | 0     | 0     | 0     | 52.3         |
| 2        | 1     | -1    | 1     | 1     | -1    | 87.9         |  | 15       | 0     | 1.82  | 0     | 0     | 0     | 83.4         |
| 3        | -1    | 1     | 1     | -1    | 1     | 80.1         |  | 16       | 0     | 0     | -1.82 | 0     | 0     | 55.4         |
| 4        | 1     | 1     | 1     | -1    | -1    | 75.9         |  | 17       | 0     | 0     | 1.82  | 0     | 0     | 88.1         |
| 5        | 1     | 1     | -1    | -1    | 1     | 79.6         |  | 18       | 0     | 0     | 0     | -1.82 | 0     | 48.1         |
| 6        | 1     | -1    | -1    | 1     | 1     | 63.5         |  | 19       | 0     | 0     | 0     | 1.82  | 0     | 62.3         |
| 7        | -1    | -1    | 1     | 1     | 1     | 51.5         |  | 20       | 0     | 0     | 0     | 0     | -1.82 | 85.7         |
| 8        | -1    | 1     | -1    | 1     | 1     | 71.2         |  | 21       | 0     | 0     | 0     | 0     | 1.82  | 53.8         |
| 9        | 1     | -1    | 1     | -1    | 1     | 78.5         |  | 22       | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 88.4         |
| 10       | -1    | 1     | 1     | 1     | -1    | 76.8         |  | 23       | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 88.3         |
| 11       | -1    | -1    | -1    | -1    | -1    | 61.8         |  | 24       | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 88.0         |
| 12       | -1.82 | 0     | 0     | 0     | 0     | 33.2         |  | 25       | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 89.0         |
| 13       | 1.82  | 0     | 0     | 0     | 0     | 94.5         |  | 26       | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 88.1         |

以过氧化氢的加入量、催化剂用量、反应时间、pH 和温度为变量,以 TOC 去除率为响应值建立模型,设 TOC 去除率的预测模型为:

$$\text{TOC} = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_4 + a_5X_5 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{14}X_1X_4 + a_{15}X_1X_5 + a_{23}X_2X_3 + a_{24}X_2X_4 + a_{25}X_2X_5 + a_{34}X_3X_4 + a_{35}X_3X_5 + a_{45}X_4X_5 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 + a_{33}X_3^2 + a_{44}X_4^2 + a_{55}X_5^2 + a_{123}X_1X_2X_3$$

式中,TOC 为 TOC 去除率的预测值, $a_0$  为常数项, $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$ 、 $a_4$  和  $a_5$  为线性系数, $a_{12}$ 、 $a_{13}$ 、 $a_{14}$ 、 $a_{15}$ 、 $a_{23}$ 、 $a_{24}$ 、 $a_{25}$ 、 $a_{34}$ 、 $a_{35}$ 、 $a_{45}$  和  $a_{123}$  为交互系数, $a_{11}$ 、 $a_{22}$ 、 $a_{33}$ 、 $a_{44}$  和  $a_{55}$  为二次系数.

利用统计软件 Design-Expert 7. 16 对表 2 实验数据进行回归拟合,得到过氧化氢的加入量、催化剂加量、反应时间、pH 和温度与 TOC 去除率之间的多项式回归方程:

$$\begin{aligned} \text{TOC} = & 88.37 + 16.82993X_1 + 8.538513X_2 + 8.977793X_3 + 3.898613X_4 - 8.75815X_5 - 18.0933X_1X_2 - \\ & 16.2326X_1X_3 - 14.4784X_1X_4 - 3.67166X_1X_5 - 10.3162X_2X_3 - 7.03701X_2X_4 + 6.944757X_2X_5 - \\ & 9.82629X_3X_4 + 1.305477X_3X_5 + 54.46904X_4X_5 - 7.39306X_1^2 - 6.18701X_2^2 - 5.01112X_3^2 - \\ & 10.0011X_4^2 - 5.61414X_5^2 - 54.0594X_1X_2X_3 \end{aligned}$$

该回归方程的方差分析见表 3,回归系数的显著性检验结果见表 4.

表 3 回归方程的方差分析  
Table 3 Variance analysis of regression equation

| 来源          | 自由度 | 平方和      | 均方       | F        | Prob > F |
|-------------|-----|----------|----------|----------|----------|
| 模型          | 21  | 6636.764 | 316.0364 | 2045.543 | < 0.0001 |
| $X_1$       | 1   | 1878.845 | 1878.845 | 12160.81 | < 0.0001 |
| $X_2$       | 1   | 483.605  | 483.605  | 3130.129 | < 0.0001 |
| $X_3$       | 1   | 534.645  | 534.645  | 3460.485 | < 0.0001 |
| $X_4$       | 1   | 100.82   | 100.82   | 652.5566 | < 0.0001 |
| $X_5$       | 1   | 508.805  | 508.805  | 3293.236 | < 0.0001 |
| $X_1X_2$    | 1   | 789.9942 | 789.9942 | 5113.231 | < 0.0001 |
| $X_1X_3$    | 1   | 635.8631 | 635.8631 | 4115.618 | < 0.0001 |
| $X_1X_4$    | 1   | 505.8594 | 505.8594 | 3274.171 | < 0.0001 |
| $X_1X_5$    | 1   | 32.5321  | 32.5321  | 210.5637 | 0.0001   |
| $X_2X_3$    | 1   | 256.8181 | 256.8181 | 1662.253 | < 0.0001 |
| $X_2X_4$    | 1   | 119.4987 | 119.4987 | 773.4546 | < 0.0001 |
| $X_2X_5$    | 1   | 116.3861 | 116.3861 | 753.3083 | < 0.0001 |
| $X_3X_4$    | 1   | 233.0055 | 233.0055 | 1508.126 | < 0.0001 |
| $X_3X_5$    | 1   | 4.112685 | 4.112685 | 26.61932 | 0.0067   |
| $X_4X_5$    | 1   | 1093.914 | 1093.914 | 7080.349 | < 0.0001 |
| $X_1^2$     | 1   | 858.9006 | 858.9006 | 5559.227 | < 0.0001 |
| $X_2^2$     | 1   | 601.5291 | 601.5291 | 3893.393 | < 0.0001 |
| $X_3^2$     | 1   | 394.6063 | 394.6063 | 2554.086 | < 0.0001 |
| $X_4^2$     | 1   | 1571.784 | 1571.784 | 10173.36 | < 0.0001 |
| $X_5^2$     | 1   | 495.292  | 495.292  | 3205.773 | < 0.0001 |
| $X_1X_2X_3$ | 1   | 863.5578 | 863.5578 | 5589.371 | < 0.0001 |
| 纯误差         | 4   | 0.618    | 0.1545   |          |          |
| 修正总和        | 25  | 6637.382 |          |          |          |

注:  $R^2=0.9999$ ,  $R^2_{\text{adj}}=0.9994$ , 变异系数为 0.54% .

表 4 回归方程系数的显著性检验

Table 4 Test of significance for regression equation coefficient

| 系数项         | 回归系数     | 自由度 | 标准误差     | 95% 置信下限 | 95% 置信上限 |
|-------------|----------|-----|----------|----------|----------|
| 常数项         | 88.37    | 1   | 0.175784 | 87.88195 | 88.85805 |
| $X_1$       | 16.82993 | 1   | 0.152616 | 16.4062  | 17.25366 |
| $X_2$       | 8.538513 | 1   | 0.152616 | 8.114782 | 8.962243 |
| $X_3$       | 8.977793 | 1   | 0.152616 | 8.554062 | 9.401524 |
| $X_4$       | 3.898613 | 1   | 0.152616 | 3.474883 | 4.322344 |
| $X_5$       | -8.75815 | 1   | 0.152616 | -9.18188 | -8.33442 |
| $X_1X_2$    | -18.0933 | 1   | 0.253029 | -18.7958 | -17.3908 |
| $X_1X_3$    | -16.2326 | 1   | 0.253029 | -16.9351 | -15.5301 |
| $X_1X_4$    | -14.4784 | 1   | 0.253029 | -15.1809 | -13.7759 |
| $X_1X_5$    | -3.67166 | 1   | 0.253029 | -4.37418 | -2.96914 |
| $X_2X_3$    | -10.3162 | 1   | 0.253029 | -11.0187 | -9.61367 |
| $X_2X_4$    | -7.03701 | 1   | 0.253029 | -7.73953 | -6.33449 |
| $X_2X_5$    | 6.944757 | 1   | 0.253029 | 6.242236 | 7.647279 |
| $X_3X_4$    | -9.82629 | 1   | 0.253029 | -10.5288 | -9.12377 |
| $X_3X_5$    | 1.305477 | 1   | 0.253029 | 0.602955 | 2.007999 |
| $X_4X_5$    | 54.46904 | 1   | 0.647325 | 52.67178 | 56.2663  |
| $X_1^2$     | -7.39306 | 1   | 0.099156 | -7.66836 | -7.11776 |
| $X_2^2$     | -6.18701 | 1   | 0.099156 | -6.46231 | -5.91171 |
| $X_3^2$     | -5.01112 | 1   | 0.099156 | -5.28642 | -4.73582 |
| $X_4^2$     | -10.0011 | 1   | 0.099156 | -10.2764 | -9.72583 |
| $X_5^2$     | -5.61414 | 1   | 0.099156 | -5.88944 | -5.33884 |
| $X_1X_2X_3$ | -54.0594 | 1   | 0.723085 | -56.067  | -52.0518 |

由表 3 的方差分析和表 4 的回归方程系数的显著性检验可知该模型显著性高. 表 3 表明, Fenton 氧化的 5 个参数两两之间具有一定的交互作用, 其中过氧化氢加入量对丙烯酸废水 TOC 去除率的影响最为显著, 其余参数按照显著性由大到小的顺序依次为反应时间、温度、催化剂用量和 pH. 模型的 Prob > F 的值小于 0.0001, 远小于 0.05, 表明回归效果较好. 通过计算得到模型 Absolute Average Deviation (AAD) 值为 0.0199, 模型相应的复相关系数平方  $R^2 = 0.9999$ , 修正复相关系数平方  $R^2_{\text{adj}} = 0.9994$  及变异系数为 0.54%, 都说明了模型具有较好的回归性, 该回归方程能很好地模拟真实的曲面, 因此可用该模型对丙烯酸废水 TOC 去除率优化实验条件进行分析、预测.

## 2.2 TOC 去除率的响应面分析

为考察各因素及其交互作用对 TOC 去除率的影响, 固定其它因素条件不变, 获得任意 2 个因素及其交互作用对 TOC 去除率影响的响应曲面及其等高线, 结果如图 1—图 10. 图 1—图 10 表明了 Fenton 氧化法处理高浓度丙烯酸废水的重要操作参数的交互作用. 图 1 表示当过氧化氢加入量小于  $18 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$  时, TOC 去除率随过氧化氢加入量与催化剂加入量的增加而增加; 当过氧化氢加入量大于  $18 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 不同的过氧化氢加入量具有对应最适催化剂用量. 图 2 显示了过氧化氢加入量和时间对 TOC 去除率的交互作用, 当过氧化氢加入量小于  $20 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$  时, TOC 去除率与过氧化氢加入量与反应时间呈正相关; 当过氧化氢加入量大于  $20 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 不同的过氧化氢加入量具有对应最优反应时间, 而且随着过氧化氢加入量的增加, 反应时间逐渐缩短; 图 3 显示了过氧化氢加量和 pH 对 TOC 去除率的交互作用, 随着过氧化氢加入量的增加, TOC 去除率不断增加, 但是与过氧化氢加入量对应的最优 pH 值逐渐变小; 图 4 显示了过氧化氢加入量和温度对 TOC 去除率的交互作用, 随着过氧化氢加入量的增加, TOC 去除率不断增加, 存在对应的最佳反应温度却成下降的趋势; 图 5 显示了催化剂加用量和时间对 TOC 去除率的交互作用, 结果表明, 随着催化剂用量的增加 TOC 去除率逐渐增加, 当催化剂加入量小于  $6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时反应时间越长 TOC 去除率越大, 当大于  $6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时 TOC 去除率先增加后减小, 即存在相应的最佳反应时间; 图 6 显示了催化剂用量和 pH 对 TOC 去除率的交互作用, 当 pH 升高时 TOC 去除率先增加后减小, 不同的催化剂用量存在相应的最佳反应 pH. 随着催化剂加量的逐渐增加, TOC 去除率逐渐增加, 但相应的最佳反应 pH 逐渐降低; 图 7 显示了催化剂加量和温度对 TOC 去除率的交互作用, 催化剂加量小于  $6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时温度越高 TOC 去除率越低, 当催化剂加量大于  $6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时, TOC 去除率随着温度的增加先增加后减小; 图 8 显示了时间和 pH 对 TOC 去除率的交互作用, 随着反应时间的增加 TOC 去除率不断增加. 而 TOC 去除率随着反应 pH 的增加先增大后减小, pH 越低达到最佳 TOC 去除率的时间越长. 图 9 显示了时间和温度对 TOC 去除率的交互作用, TOC 去除率与反应时间呈正相关, 与反应温度呈负相关, 因此随着反应温度的降低, 最大 TOC 去除率逐步增加, 但反应时间延长; 图 10 显示了 pH 和温度对 TOC 去除率的交互作用, pH 值小于 4.3 时随着温度的增加 TOC 去除率逐渐变小, 当 pH 值大于 4.3 时随着温度的增加 TOC 的去除率逐渐升高.

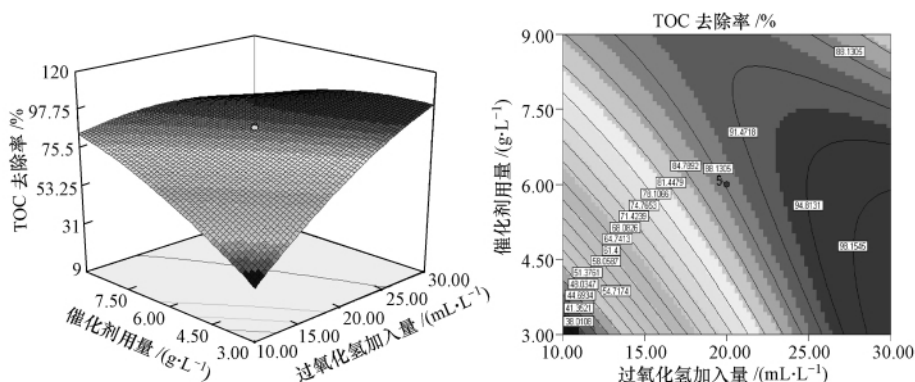


图 1 过氧化氢加入量和催化剂用量交互影响 TOC 去除率的响应面及等高线图

Fig.1 Response surface plot and contour plot of the effect of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and catalyst dosage on the TOC removal rate of acrylic acid wastewater

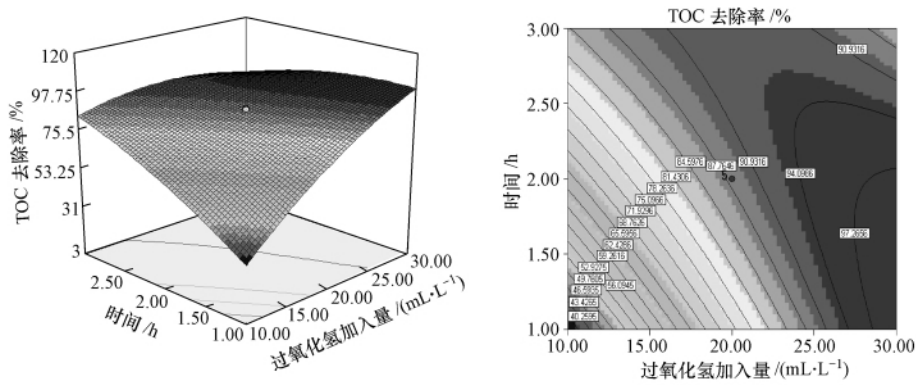


图 2 过氧化氢加入量和反应时间交互影响 TOC 去除率的响应面及等高线图

Fig. 2 Response surface plot and contour plot of the effect of  $\text{H}_2\text{O}_2$  dosage and reaction time on the TOC removal rate of acrylic acid wastewater

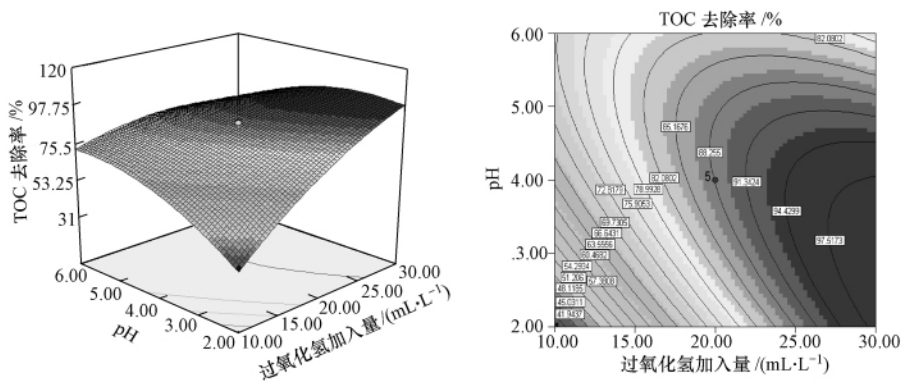


图 3 过氧化氢加入量和 pH 交互影响 TOC 去除率的响应面及等高线图

Fig. 3 Response surface plot and contour plot of the effect of  $\text{H}_2\text{O}_2$  dosage and initial pH on the TOC removal rate of acrylic acid wastewater

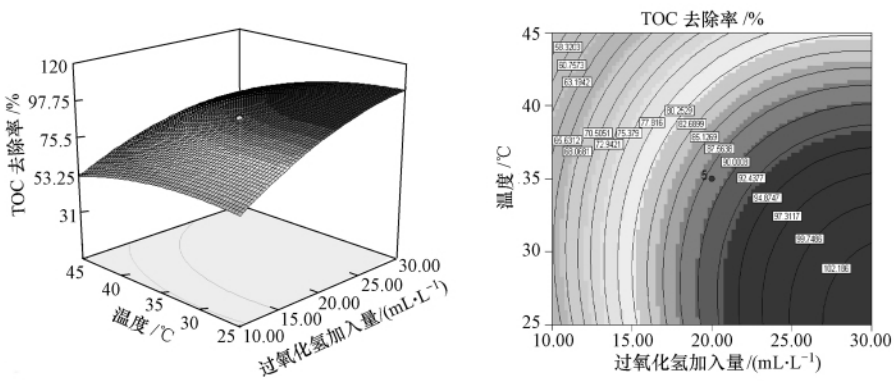


图 4 过氧化氢加入量和温度交互影响 TOC 去除率的响应面及等高线图

Fig. 4 Response surface plot and contour plot of the effect of  $\text{H}_2\text{O}_2$  dosage and reaction temperature on the TOC removal rate of acrylic acid wastewater

2.3 模型的验证

为了求解获得 TOC 最大时的参数值,根据响应面模型求解带约束条件的最大值 Maximize TOC. 在废水处理的各操作因素中,过氧化氢加入量与反应温度的控制对运行成本的影响最为显著,其次是反应时间和催化剂加量. 通过单因素实验并考虑运行成本,确定过氧化氢的加入量范围  $10 < X_1 < 30$ 、催化剂的用量范围  $1.0 < X_2 < 6.0$ 、反应时间范围  $0 < X_3 < 2.0$ ; 并且考虑到实际的废水 pH 值为 3—4、温度为 25 ℃—35 ℃,因此确定  $X_i$  的约束条件为: Minimize  $X_i$  ( $10 < X_1 < 30$ ),  $1.0 < X_2 < 6.0$ ,  $0 < X_3 < 2.0$ ,  $3.0 <$

$X_4 < 4.0, 25.0 < X_5 < 35.0$ . 在此约束条件内求得最大值 TOC 为 99.0% ,其中, $X_1 = 15.4, X_2 = 5.81, X_3 = 2.0, X_4 = 3.0, X_5 = 25.0$ . 为了对预测结果进行验证,采用上述最优条件进行试验,试验进行了 3 组,得到丙烯酸废水 TOC 去除率平均值为 95.8% ,与由回归方程得到的预测值相比偏差为 3.23% ,说明试验值与预测值之间的拟合性良好,证明该模型对 Fenton 氧化处理高浓度丙烯酸废水的条件进行分析和预测较为准确可靠,具有一定的实用价值.

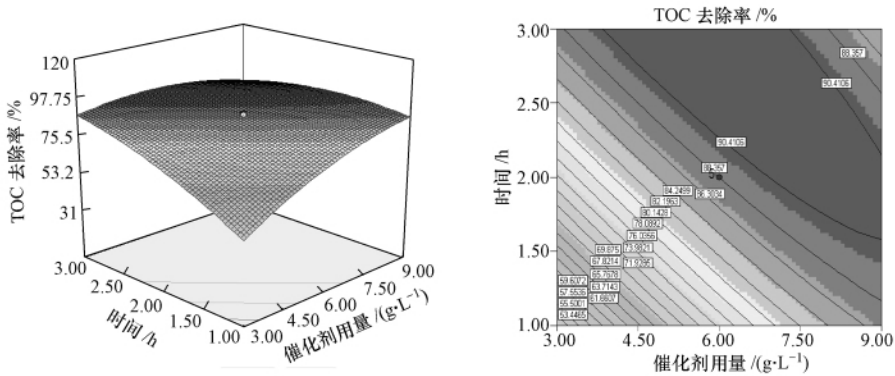


图 5 催化剂用量和反应时间交互影响 TOC 去除率的响应面及等高线图

Fig. 5 Response surface plot and contour plot of the effect of catalyst dosage and reaction time on the TOC removal rate of acrylic acid wastewater

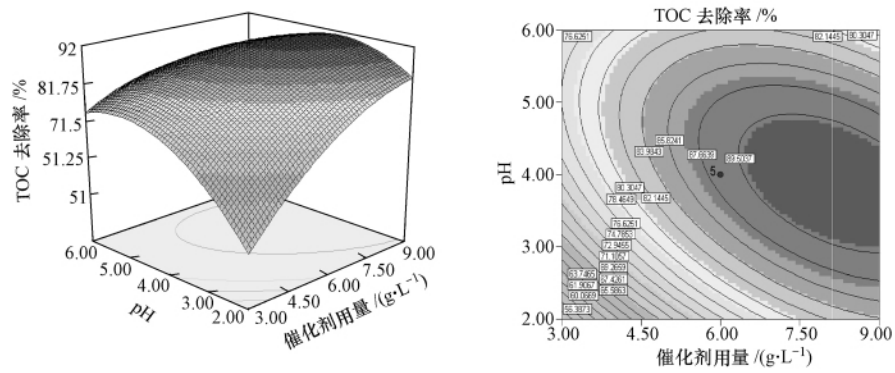


图 6 催化剂用量和 pH 交互影响 TOC 去除率的响应面及等高线图

Fig. 6 Response surface plot and contour plot of the effect of initial pH and catalyst dosage on the TOC removal rate of acrylic acid wastewater

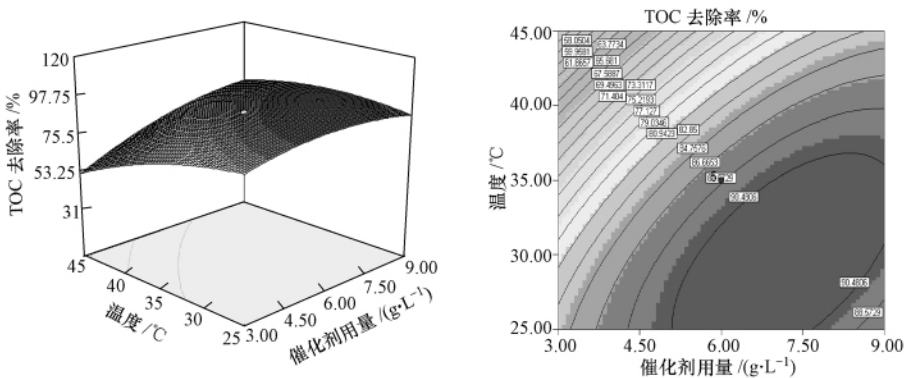


图 7 催化剂用量和温度交互影响 TOC 去除率的响应面及等高线图

Fig. 7 Response surface plot and contour plot of the effect of reaction temperature and catalyst dosage on the TOC removal rate of acrylic acid wastewater

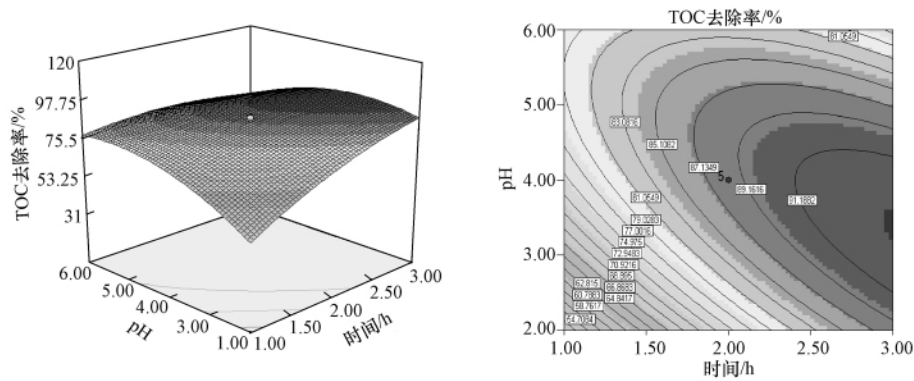


图 8 pH 和反应时间交互影响 TOC 去除率的响应面及等高线图

Fig. 8 Response surface plot and contour plot of the effect of reaction time and initial pH on the TOC removal rate of acrylic acid wastewater

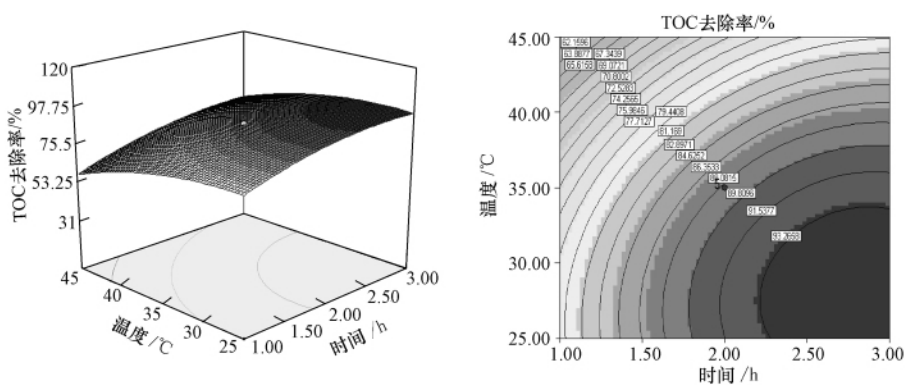


图 9 温度和反应时间交互影响 TOC 去除率的响应面及等高线图

Fig. 9 Response surface plot and contour plot of the effect of reaction temperature and reaction time on the TOC removal rate of acrylic acid wastewater

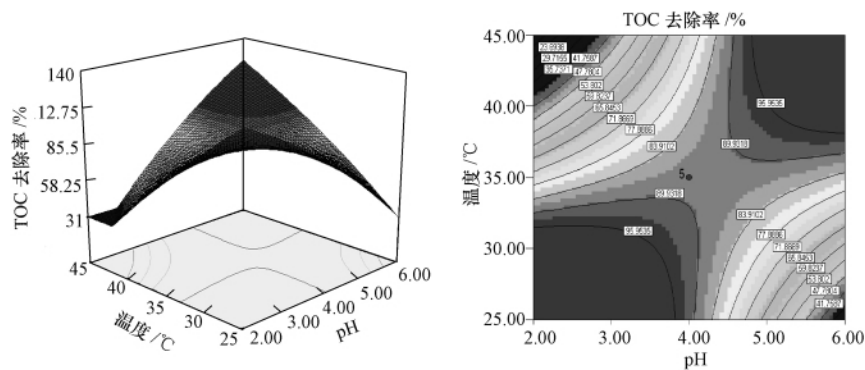


图 10 温度和 pH 交互影响 TOC 去除率的响应面及等高线图

Fig. 10 Response surface plot and contour plot of the effect of reaction temperature and initial pH on the TOC removal rate of acrylic acid wastewater

3 结论

(1) 采用响应面中的中心组合设计研究 Fenton 氧化处理高浓度丙烯酸废水的优化实验条件,以丙烯酸废水 TOC 去除率为响应值建立二次模型多项式,回归方程的 Prob>F 的值小于 0.0001,回归效果较好,模型相应  $R^2=0.9999$  及  $R^2_{adj}=0.9994$  都说明了模型具有较好的回归性,且失拟项不显著,回归方程与实际情况拟合性良好,可用该模型对丙烯酸废水 TOC 去除率优化实验条件进行分析、预测。

(2) Fenton 氧化处理丙烯酸废水的 5 个参数两两之间具有一定的交互作用,其中过氧化氢加入量对丙烯酸废水 TOC 去除率的影响最为显著,其余依次为反应时间、温度、催化剂用量和 pH。

(3) 按照获得的优化参数:过氧化氢(30%)加入量  $15.4 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ ,催化剂用量  $5.81 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,反应时间 2 h, pH 3.0, 温度  $25.0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , 该条件下 TOC 去除率的预测值为 99.0%。采用最优条件进行试验对预测值进行验证,得到丙烯酸废水 TOC 的去除率为 95.8%,实验值和模拟值拟合性良好,偏差为 3.23%。

### 参 考 文 献

- [1] Staples C A, Murphy S R. Determination of selected fate and aquatic toxicity characteristics of acrylic acid and a series of acrylic esters [J]. *Chemosphere*, 2000, 40: 29–38
- [2] John M Stewart, San Joy K. Anaerobic treatability of selected organic toxicants in petrochemical wastes [J]. *Wat Res*, 1995, 29(12): 2730–2738
- [3] Schonberg J Cressend, Bhattacharya Sanjoy K, Madura Richard L, et al. Evaluation of anaerobic treatment of selected petrochemical wastes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1997, 54: 47–63
- [4] 苏本生, 乔壮明, 李鱼. EGSB 反应器处理丙烯酸废水的试验研究 [J]. *环境工程学报*, 2007, 1(12): 83–87
- [5] 汤晓艳, 梅凯, 陆曦, 等. 内循环 UASB 处理高浓度丙烯酸废水 [J]. *南京工业大学学报*, 2008, 30(5): 94–99
- [6] 周平, 钱易. 内循环生物流化床处理丙烯酸废水的试验 [J]. *环境科学*, 1994, 16(1): 58–62
- [7] 黄益宏. 气浮—水解—序批式活性污泥法处理高浓度特种丙烯酸废水 [J]. *化工环保*, 2006, 26(2): 126–128
- [8] 龚为进, 李方, 奚旦立. 丙烯酸废水超临界水氧化动力学研究 [J]. *环境工程学报*, 2008, 2(5): 643–646
- [9] 李万海, 黄江丽, 王红, 等. 催化湿式氧化处理丙烯酸废水 [J]. *吉林化工学院院报*, 2007, 24(3): 3–6
- [10] 陈刚, 李丹阳, 张光明. 高浓度难降解有机废水处理技术 [J]. *工业水处理*, 2003, 23(3): 13–15
- [11] 佟玉衡. 实用废水处理技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998
- [12] 许景文. 过氧化氢-铁盐化学氧化法用于有机废水深度处理 [J]. *环境污染与防治*, 1985, 7(5): 1–6

## OPTIMIZATION OF HIGH-CONCENTRATION ACRYLIC ACID WASTEWATER TREATMENT BY FENTON OXIDATION USING RESPONSE SURFACE METHODOLOGY

WEI Jiye<sup>1</sup>    WANG Sunyin<sup>1</sup>    CHEN Yingwen<sup>1</sup>    ZHU Shemin<sup>2</sup>    SHEN Shubao<sup>1</sup>

(1. National Bio-chemical Engineering Technique Research Center, Nanjing University of Technology, Nanjing, 210009, China;

2. College of Material Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing, 210009, China)

### ABSTRACT

In order to optimize the treatment of high-concentration acrylic acid wastewater by Fenton oxidation, response surface methodology was employed to investigate the effects of the independent variables and their interactions on the removal rate of TOC of acrylic acid wastewater.  $\text{H}_2\text{O}_2$  dosage, catalyst dosage, reaction time, initial pH and reaction temperature were selected as independent variables, and the removal rate of total organic carbon (TOC) of acrylic acid wastewater as the response value. A predictive polynomial quadratic equation model was developed by solving the quadratic equation as well as analyzing the response surface plots and their corresponding contour plots. Response surface analysis results showed that the selected factors had significant correlation with the removal rate of TOC of acrylic acid wastewater. The optimum conditions of Fenton oxidation were determined to be  $15.4 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$  (30%),  $5.81 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  catalyst, 2.0 h reaction time, initial pH 3.0 and  $25^{\circ}\text{C}$  reaction temperature. The removal rate of TOC of acrylic acid wastewater was up to 99.0% under the optimal conditions. The adequacy of the model equation for predicting the optimum response values was verified effectively by the experiment, and the experimental values agreed with the predicted values of the model equation with 3.23% deviation.

**Keywords:** response surface methodology, acrylic acid wastewater, Fenton oxidation.