doi:10.11918/j.issn.0367-6234.2015.06.008

响应面法优化电 Fenton 深度处理煤化工废水

韩洪军, 侯保林, 贾胜勇, 王德欣

(哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 150090 哈尔滨)

摘 要: 为得到电 Fenton 技术深度处理煤化工废水的最优条件参数,采用电 Fenton 技术深度处理生物稳定的煤化工废水,利用正交试验、响应面法和中心复合试验设计对影响电 Fenton 处理效果的主要因素进行优化,建立二次模型,并进行试验结果预测.结果表明:各因素对处理效果影响程度的顺序为 pH>电流密度>Fe^{2+}浓度.根据方差分析,二次模型具有很高的显著性,能够很好地预测试验结果.影响处理效果的 3 个主要因素的最优值分别为 pH 4.13、Fe^{2+}浓度 1.56 mmol/L、电流密度 14.74 mA/cm^2,此时 TOC 去除率达 61.58%. 电 Fenton 可以作为煤化工废水深度处理的一种有效技术.

关键词: 电 Fenton;响应面法;正交试验;中心复合设计;煤化工废水

中图分类号: X703 **文献标志码**: A **文章编号**: 0367-6234(2015)06-0045-05

Optimization of electro-Fenton in the advanced treatment of coal chemical industry wastewater by response surface methodology

HAN Hongjun, HOU Baolin, JIA Shengyong, WANG Dexin

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China)

Abstract: To obtain the optimal process parameters, the orthogonal test and response surface methodology coupled with central composite design were applied in the optimization of electro-Fenton process as advanced treatment of coal chemical industry wastewater, and a quadratic model was developed to predict the treatment performance. The results showed that the factors affecting TOC removal in descending order was pH, current density and Fe^{2+} concentration according to the orthogonal test. The developed quadratic model could predict the response accurately, and the optimal parameters were determined as pH 4.13, 1.56 mmol/L of Fe^{2+} and 14.74 mA/cm^2 of current density, with the predicted optimal TOC removal efficiency of 61.58%. The electro-Fenton could serve as a effective technology for the advanced treatment of coal chemical industry wastewater.

Keywords: electro-Fenton; response surface methodology; orthogonal test; central composite design; coal chemical industry wastewater

煤化工废水主要产生于煤制气和气体的洗涤工艺中,成分复杂,含有大量的有毒有害物质,是一种典型的难降解工业废水[1-2].废水中主要污染物为酚类化合物、多环化合物、杂环化合物、长链烷烃和氨等多种有毒的难降解化合物,可生化性差[3].传统处理煤化工废水的方法主要是 A^2/O 工艺,传统生物处理后,废水中还含有大量的有毒物质,需要进行深度处理以进一步去除废水中残留的有毒有害物质[4].近年来,高级氧化技术(AOPs)在工业废水的深度处理方面受到更多的关注,用以去除废水中残留的难生物降解污染物.电 Fenton 因其无需投加 H_2O_2、产泥量少、Fe^{2+}用量小等优点成为研究的热点,广泛应用于垃圾渗滤液、制药废水、印染废水等工业废水的处理中,并取得了良好效果[5-7].在电 Fenton 反应中,O_2 在阴极被还原生成 H_2O_2(式(1)),与投加的 Fe^{2+}形成 Fenton 反应体系,生成强氧化能力的羟基自由基(·OH)(式(2))[5,8],即

$$O_{2(g)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2, \quad (1)$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + \cdot OH + H_2O. \quad (2)$$

收稿日期: 2014-05-25.

基金项目: 城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学)自主课题(2013DX10).

作者简介: 韩洪军(1955—),男,教授,博士生导师.

通信作者: 韩洪军,han13946003379@163.com.

许多研究采用正交试验[9-10]、反应动力学模型[11-12]、响应面法(RSM)[13-14]、人工神经网络(ANNs)[15]等方法优化反应条件参数,RSM是一种基于统计学的数据分析方法,根据中心复合试验设计(CCD),可以采用少量的试验评价多变量的独立作用和交互作用对响应值的影响程度和显著性水平,优化变量数值以及预测响应值.正交试验设计采用正交试验表安排试验因素的组合,评价各因素对结果的影响显著性水平[16-17].结合正交试验设计大范围的筛选变量取值范围和RSM小范围的优化功能,达到确定最优反应条件参数的目的[18].本文采用电Fenton深度处理煤化工废水,考察各影响因素及因素之间的交互作用对处理效果的影响,并采用正交试验设计和RSM对影响处理效果的主要因素进行优化,为电Fenton的实际推广应用提供理论指导.

1 实 验

1.1 污水水质

废水水样取自哈尔滨某煤化工厂污水处理站二沉池出水,该污水处理站采用改良A/O工艺.废水水质指标如下:COD 203.6±11.4 mg/L;BOD_5 18.1±3.5 mg/L;TOC 56±3.3 mg/L;NH_4^+-N 6.2±2.1 mg/L;NO_3^--N 67.4±6.2 mg/L;TN 90.3±2.4 mg/L;pH 6.5~7.0.生化出水的可生化性极低(BOD_5与COD比小于0.09),难以采用生化法进行深度处理.

1.2 正交试验和RSM原理

正交试验设计是研究多因素多水平的一种基于数理统计的设计方法,根据正交性从全面试验中挑选出部分有代表性的点进行试验.这些有代表性的点具有"均匀分散、齐整可比"的特点,从而可以根据正交试验设计的抽样样本可靠地反映全面试验的整体特征,是一种高效、快速、经济的实验设计方法.正交试验可以根据正交表进行试验设计.

在一些工程技术领域,经常会出现一个响应变量(y)与多个因素变量($x_1,x_2\cdots x_k$)之间存在一定的关系,这种关系可能不完全清楚,通常以经验公式$y=f(x_1,x_2\cdots x_k)+\varepsilon$表示他们之间的关系.$f$代表他们之间的数学关系,$\varepsilon$表示公式的误差.这一经验公式称为响应面模型,对经验公式的估计称为响应面法[18].对f的估计可以分为一次模型和二次模型,即

$$y=\beta_0+\sum_{j=1}^{k}\beta_j x_j+\varepsilon,$$

$$y=\beta_0+\sum_{j=1}^{k}\beta_j x_j+\sum_{j=1}^{k}\beta_{jj}x_j^2+\sum_{j=1}^{k}\sum_{i=1}^{i<j}\beta_{ij}x_i x_j+\varepsilon.$$

其中,β_0、β_j、β_{jj}、β_{ij},$i,j=1,2,\cdots k$为回归系数.一次模型为平面,二次模型为曲面,二次模型中包含一次模型的所有项以及二次项和交叉项.

1.3 实验及分析方法

电Fenton反应在单室电解槽中进行,阳极采用Pt电极,阴极采用活性炭纤维,电极尺寸为5 cm×6 cm,极板间距固定为4 cm.电流由直流稳压稳流电源供给(WWL-PS),空气由电解槽底部进入以提供反应所需O_2.加入0.05 mol/L的Na_2SO_4作为支持电解质,通过H_2SO_4和NaOH溶液调节溶液的pH.首先将溶液pH调节至试验设定值,加入指定量的$FeSO_4\cdot 7H_2O$,溶解混合搅拌10 min.然后打开电源开关,调节电流大小并开始电解.充分反应2 h后,关闭电源停止电解,调节pH至9.终止Fenton反应并使铁离子沉淀,离心后取上清液置于50 ℃水浴中30 min以去除残余的H_2O_2,水样储存在4 ℃冰箱中以备进一步分析.电Fenton处理效果用总有机碳(TOC)去除率表示,TOC采用TOC-CPN型TOC分析仪进行测定,pH采用PH-3C型酸度计进行测定.

选取影响电Fenton处理效果的3个主要因素(pH、电流密度和Fe^{2+}浓度)作为变量进行优化,TOC去除率作为考察指标和响应值.正交试验和RSM模型的显著性采用方差分析(ANOVA)和F检验进行分析,正交试验设计采用$L_9(3^4)$正交表,RSM试验设计和数据处理采用Minitab软件进行分析.

2 结果与讨论

2.1 正交试验

采用4因素3水平的正交试验表$L_9(3^4)$进行试验设计,正交试验的表头设计见表1.

表1 正交试验表头设计

水平	A pH	B 空列	C 电流密度/(mA·cm^{-2})	D [Fe^{2+}]/(mmol·L^{-1})
I	4.0		15	10
II	5.5		25	6
III	7.0		5	2

正交试验设计结果见表2,方差分析见表3.正交试验设计中空列用来估计试验误差,试验采用随机顺序进行以使系统误差最小化.

表 2　正交试验设计和极差分析

编号	A(pH)	B(空列)	C(电流密度)	D([Fe^{2+}])	TOC 去除率/%
1	1(4.0)	1	1(15)	1(10)	54.32
2	1	2	2(25)	2(6)	56.63
3	1	3	3(5)	3(2)	54.91
4	2(5.5)	1	2	3	48.73
5	2	2	3	1	39.36
6	2	3	1	2	48.78
7	3(7.0)	1	3	2	38.18
8	3	2	1	3	47.31
9	3	3	2	1	40.89
k_1	55.286 67	47.076 67	50.136 67	44.856 67	
k_2	45.623 33	47.766 67	48.75	47.863 33	
k_3	42.126 67	48.193 33	44.15	50.316 67	
R	13.16	1.116 667	5.986 667	5.46	
优水平	I		I	III	

表 3　正交试验方差分析

变异来源	平方和	自由度	均方	F 值	显著水平
A	278.792 3	2	139.396 1	146.340 8	* *
C	58.923 02	2	29.461 51	30.929 28	*
D	44.870 49	2	22.435 24	23.552 96	*
误差 e	1.905 089	2	0.952 544		
总和	384.490 9	8			

注：$F_{0.05}(2,2) = 18.51$，$F_{0.01}(2,2) = 99.00$.

通过正交试验分析可以看出，试验误差较小，试验分析可靠. 电流密度和 Fe^{2+} 浓度对 TOC 去除率的影响显著性水平均大于 95%，pH 对结果的影响显著性水平大于 99%. 影响电 Fenton 处理效果的顺序为 pH>电流密度>Fe^{2+} 浓度，各因素的优水平分别为：pH I 水平(4.0)，电流密度 I 水平(15 mA/cm^2)，Fe^{2+} 浓度 III 水平(2 mmol/L).

2.2　RSM 模型的检验

RSM 模型的建立采用全因子中心复合试验设计(CCD)，包括 8 个立方点，6 个轴点和 6 个中心点，共 20 次试验(见表 4). 6 次中心点重复试验用来估计模型的误差，所有试验随机进行以减小系统误差.

表 4　CCD 设计和试验结果

编号	编码			真实值			TOC 去除率/%
	x_1	x_2	x_3	X_1	X_2	X_3	
1	−1	−1	−1	3.5	1	10	50.88
2	1	−1	−1	4.5	1	10	55.22
3	−1	1	−1	3.5	2	10	50.24
4	1	1	−1	4.5	2	10	52.33
5	−1	−1	1	3.5	1	20	45.59
6	1	−1	1	4.5	1	20	49.86
7	−1	1	1	3.5	2	20	53.75
8	1	1	1	4.5	2	20	55.64
9	−1.68	0	0	3.16	1.5	15	50.10
10	1.68	0	0	4.84	1.5	15	54.97
11	0	−1.68	0	4	0.66	15	48.34
12	0	1.68	0	4	2.34	15	51.18
13	0	0	−1.68	4	1.5	6.59	53.22
14	0	0	1.68	4	1.5	23.41	50.89
15	0	0	0	4	1.5	15	61.39
16	0	0	0	4	1.5	15	61.16
17	0	0	0	4	1.5	15	61.02
18	0	0	0	4	1.5	15	61.62
19	0	0	0	4	1.5	15	62.00
20	0	0	0	4	1.5	15	60.85

注：X_1 为 pH；X_2 为 Fe^{2+} 浓度(mmol/L)；X_3 为电流密度(mA/cm^2).

根据表4的试验结果,通过响应面法可以得到一个置信度为95%的二次模型,即

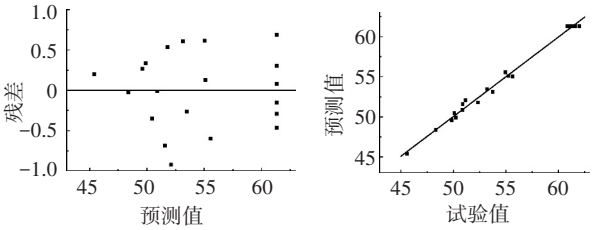
$$Y = -197.84 + 100.47x_1 + 45.39x_2 + 2.3x_3 - 11.74x_1^2 - 15.67x_2^2 - 0.12x_3^2 - 2.32x_1x_2 + 0.87x_2x_3.$$

采用方差分析对回归模型的显著性进行验证,对回归模型进行基于 F 检验的方差分析(ANOVA),结果见表5.回归模型的 F 值为169.97,远大于理论值4.74(99%),说明回归模型显著.失拟的 F 值为2.95,小于理论值4.95(95%),说明失拟不显著. F 检验计算的小 p 值(<0.001)同样验证了回归模型高的显著性.模型拟合的相关系数平方(R^2 = 0.986 1)同样验证了模型和试验结果的准确性和可靠性.图1为模型的残差分布以及模型预测值和试验值的对比,残差随机的分布说明模型和试验的随机误差可以忽略,预测值和试验值较好的一致性,说明回归模型可以很好地描述和预测电 Fenton 深度处理煤化工废水对 TOC 的去除.

表5　模型的方差分析

方差来源	方差	自由度	均方差	F 值	P
回归	500.035	8	62.504	169.97	<0.000 1
残差	4.045	11	0.368		
失拟	3.154	6	0.526	2.95	0.128
纯误差	0.891	5	0.178		
总和	504.080	19			

$F_{0.05}(8,11) = 2.95$;$F_{0.01}(8,11) = 4.74$;$F_{0.05}(6,5) = 4.95$;$F_{0.01}(6,5) = 10.7$.



(a)模型的残差分布　(b)预测值和试验值的对比

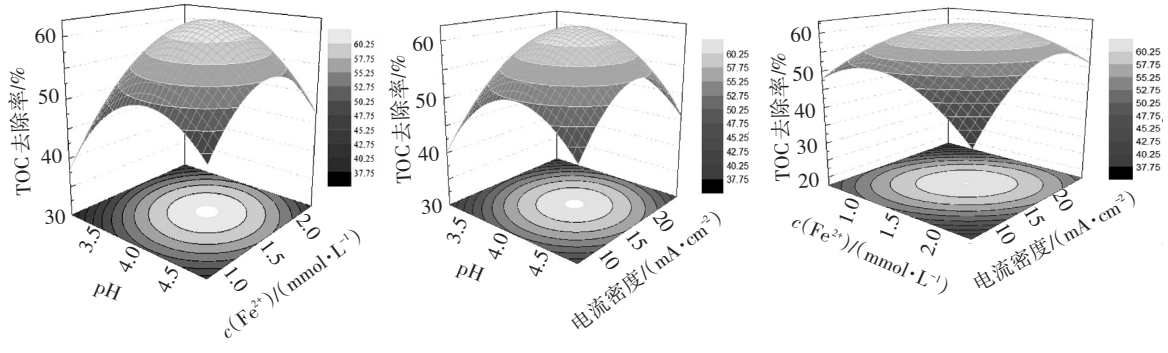
图1　模型残差分布和试验值与预测值的对比

2.3　参数的优化

各因素对响应值的影响以及因素交互作用对TOC去除率的影响如图2所示.除了pH和电流密度的交互作用外,其他所有一次项、二次项和交互作用项对TOC去除率的影响均显著.过低和过高的pH均会降低TOC的去除率,主要是因为pH影响污染物和 Fe^{2+} 在水溶液中的存在形式.另外,过低的pH会使生成的 H_2O_2 与 H^+ 结合形成 $H_3O_2^+$,降低 H_2O_2 以及生成·OH的氧化能力.电流是产生 H_2O_2 的主要动力来源,电流密度的提高会提升去除效果.但过高的电流密度会对去除效果产生负面影响,因为电解产生的大量 H_2O_2 会消耗一部分·OH生成氧化能力降低的 HO_2·(式(3)).当加入适量的 Fe^{2+} 时,TOC去除率较高,因为 Fe^{2+} 是 Fenton 反应的催化剂,投加过量的 Fe^{2+} 时,TOC去除率下降,因为 Fe^{2+} 自身作为还原剂也会消耗·OH(式(4)),即

$$H_2O_2 + \cdot OH \rightarrow HO_2 \cdot + H_2O\ , \quad (3)$$

$$H_2O_2 + H^+ \rightarrow H_3O_2^+. \quad (4)$$



(a)pH 和[Fe^{2+}]　(b)pH 和电流密度　(c)[Fe^{2+}]和电流密度

图2　因素对 TOC 去除率影响的 3D 表面图和 2D 等高线图

电流密度和 Fe^{2+} 浓度的交互作用对TOC去除率有显著影响,因为电解产生的 H_2O_2 和 Fe^{2+} 是 Fenton 反应的主要试剂,同时提高电流密度和 Fe^{2+} 浓度会加速 Fenton 反应的进行,从而提高TOC去除率.pH和电流密度的交互作用不显著,是因为两者在 Fenton 反应中几乎没有相互作用.pH和 Fe^{2+} 的交互作用主要基于pH对 Fe^{2+} 在水中存在形式的影响.

根据回归模型和响应曲面,可以得到因素的最优值和最优TOC去除率预测值(表6),并通过试验进行了验证.

表6　最优参数和预测值

pH	$c(Fe^{2+})$/(mmol·L^{-1})	电流密度/(mA·cm^{-2})	预测值/%	试验值/%
4.13	1.56	14.74	61.58	61.73

3　结　论

1)采用电 Fenton 氧化深度处理生物稳定的煤化工废水,选取 pH、Fe^{2+}浓度和电流密度 3 个主要因素,通过正交试验确定各因素对处理效果的影响顺序为 pH>电流密度>Fe^{2+}浓度.

2)利用 CCD 设计和 RSM 建立了高显著性的二次模型,通过模型优化过程参数并对结果进行了预测,RSM 模型可以很好地表征因素对 TOC 去除率的影响.影响处理效果的 3 个主要因素的最优值分别为 pH 4.13、Fe^{2+}浓度 1.56 mmol/L、电流密度 14.74 mA/cm^2,此时 TOC 去除率达 61.58%,通过 RSM 模型可以反映因素的交互作用,而采用传统的试验设计可能会忽略因素之间的交互作用.

3)优化的参数及处理效果表明,电 Fenton 技术作为煤化工废水的深度处理是可行的,并具有广泛的应用性.需要注意的是,RSM 模型不能得到反应机理等相关信息.

参考文献

[1] MARANON E, VAZQUEZ I, RODRIGUEZ J, et al. Treatment of coke wastewater in a sequential batch reactor (SBR) at pilot plant scale[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(10):4192-4198.

[2] LI H Q, HAN H J, DU M A, et al. Removal of phenols, thiocyanate and ammonium from coal gasification wastewater using moving bed biofilm reactor [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(7):4667-4673.

[3] WANG W, HAN H J, YUAN M, et al. Treatment of coal gasification wastewater by a two-continuous UASB system with step-feed for COD and phenols removal[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(9):5454-5460.

[4] ZHUANG H F, HAN H J, JIA S Y, et al. Advanced treatment of biologically pretreated coal gasification wastewater using a novel anoxic moving bed biofilm reactor (ANMBBR)-biological aerated filter (BAF) system[J]. Bioresource Technology, 2014, 157:223-230.

[5] BRILLAS E, SIRES I, OTURAN M A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry[J]. Chemical Reviews, 2009, 109(12):6570-6631.

[6] 石岩, 王启山, 岳琳, 等. 三维电极-电 Fenton 法处理垃圾渗滤液[J]. 天津大学学报, 2009, 42(03):248-252.

[7] 谢清松, 张艳, 李瑞萍, 等. 电-Fenton 法处理制药中间体废水的研究[J]. 环境工程学报, 2010, 04(01):57-62.

[8] OZCAN A, OTURAN N, SAHIN Y, et al. Electro-Fenton treatment of aqueous Clopyralid solutions[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2010, 90(3/4/5/6):478-486.

[9] 纪宏达, 游少鸿, 解庆林, 等. 类 Fenton 试剂对糖蜜酒精废水的正交试验研究[J]. 环境保护科学, 2010, 36(3):25-27.

[10] 章刚, 桂和荣, 吴斌, 等. 正交试验优选改性粉煤灰处理矿井废水的研究[J]. 安徽理工大学学报:自然科学版, 2008, 28(4):12-15.

[11] KRALIK P, KUSIC H, KOPRIVANAC N, et al. Degradation of chlorinated hydrocarbons by UV/H_2O_2: the application of experimental design and kinetic modeling approach[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 158(2):154-166.

[12] KASIRI M B, ALEBOYEH H, ALEBOYEH A. Modeling and optimization of heterogeneous photo-Fenton process with response surface methodology and artificial neural networks[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(21):7970-7975.

[13] KHATAEE A R, ZAREI M, MORADKHANNEJHAD L. Application of response surface methodology for optimization of azo dye removal by oxalate catalyzed photoelectro-Fenton process using carbon nanotube-PTFE cathode[J]. Desalination, 2010, 258(1/2/3):112-119.

[14] ZAREI M, NIAEI A, SALARI D, et al. Application of response surface methodology for optimization of peroxi-coagulation of textile dye solution using carbon nanotube-PTFE cathode [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 173(1/2/3):544-551.

[15] ELMOLLA E S, CHAUDHURI M, ELTOUKHY M M. The use of artificial neural network (ANN) for modeling of COD removal from antibiotic aqueous solution by the Fenton process [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179(1/2/3):127-134.

[16] 刘瑞江, 张业旺, 闻崇炜, 等. 正交试验设计和分析方法研究[J]. 实验技术与管理, 2010, 27(9):52-55.

[17] 郭穗勋, 黄榕波. 正交试验层次分析法[J]. 大学数学, 2004, 20(1):114-117.

[18] ZHU X B, TIAN J P, LIU R, et al. Optimization of Fenton and electro-Fenton oxidation of biologically treated coking wastewater using response surface methodology [J]. Separation and Purification Technology, 2011, 81(3):444-450.

(编辑　刘　彤)