

高爱舫,张莹,韩雪多,等. 响应曲面法优化 Fenton 氧化处理头孢类制药废水[J]. 江苏农业科学,2013,41(6):357-359.

# 响应曲面法优化 Fenton 氧化处理头孢类制药废水

高爱舫<sup>1,2</sup>, 张莹<sup>1</sup>, 韩雪多<sup>1</sup>, 王克<sup>1</sup>, 范晓飞<sup>1</sup>, 王焱<sup>1</sup>

(1. 石家庄经济学院水资源与环境学院,河北石家庄 050031; 2. 河北省水资源可持续利用与开发重点实验室,河北石家庄 050031)

**摘要:**以头孢类制药废水为研究对象,选择 pH 值、 $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{Fe}^{2+}$  摩尔比、 $\text{FeSO}_4$  投加量为自变量,以废水 COD 去除率为响应值,采用响应面分析法研究了各自变量及其交互作用对制药废水 COD 去除率的影响,通过对回归方程求解和响应面分析,得到多元二次回归方程的预测模型。结果表明:pH 值、 $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{Fe}^{2+}$  摩尔比、 $\text{FeSO}_4$  投加量与 COD 去除率存在显著相关性;优化后的 Fenton 氧化条件为 pH 值为 4.02、 $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{Fe}^{2+}$  摩尔比为 2、 $\text{FeSO}_4$  浓度为 8 mmol/L;在该优化条件下,废水 COD 去除率可达 61.45%。

**关键词:**响应曲面法;Fenton 氧化;头孢类制药废水

**中图分类号:** X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2013)06-0357-03

头孢类药物在医学上应用广泛,但其生产过程中产生大量废水,具有成分复杂、有机物含量高、毒性大、色度深、持久性、间歇性的特点,且产生周期不稳定<sup>[1-3]</sup>,为工业上较难处理的废水类型之一。传统生物法处理头孢类制药废水的效果不太理想,如何高效、经济地处理该类废水已成为一个重要课题。Fenton 试剂氧化技术具有设备简单、反应条件温和、操作方便、高效等优点,将该技术作为难降解有机废水的预处理或深度处理方法<sup>[4]</sup>,可以有效降低废水处理成本,提高处理效率。响应曲面法(response surface methodology, RSM)是优化工艺条件的一种数学统计方法<sup>[5-7]</sup>。该方法利用科学设计并通过试验得到相关数据,采用多元二次回归方程拟合因素与响应值之间的函数关系,寻找最佳工艺参数。该方法由于具有试验次数少、精密度高、预测性能好等优点而得到广泛应用<sup>[8-11]</sup>。Box-Behnken 设计是寻找多因素系统中优化条件最常用的一种响应面法,可建立曲面模型,对影响因子及其交互作用进行评价,确定最佳水平范围,并以三维立体图像揭示这种内在联系。本研究利用 Fenton 氧化技术处理制药废水,采用响应曲面法对其主要影响因素进行优化,通过建立响应面模型得到最佳反应条件,以期最大限度地使废水有机污染物浓度降低,减少对后续生化系统的冲击。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

1.1.1 试剂  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  (质量分数 30%)、浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、NaOH,均为分析纯。

1.1.2 废水水样 废水水样取自河北省某制药厂,为头孢类制药废水,由于原水样有刺激性气味,水样呈明黄色,存在微

量悬浮物并且 COD 浓度偏大,所以将原水样稀释 200 倍进行试验,稀释后水样 COD 浓度约为 460.5 mg/L, pH 值为 3.60。

1.1.3 仪器 PHS-3C 数字酸度计, JB-1A 磁力搅拌器, JA2003N 分析天平, 5B-C 型 COD 快速测定仪,常用玻璃器皿若干。

### 1.2 方法

取稀释后水样 100 mL 于烧杯中,向其中加入一定量  $\text{FeSO}_4$ ,调节 pH 值,再加入一定量  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,室温下置于磁力搅拌器上搅拌,将溶液 pH 值调至 10 左右。静置一段时间后过滤,取滤液进行分析,考察  $\text{FeSO}_4$  投加量、 $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{Fe}^{2+}$  摩尔比、pH 值对头孢类制药废水 COD 去除率的影响。采用化学需氧量速测仪测定 COD 值。

## 2 结果与分析

### 2.1 响应曲面分析

2.1.1 响应曲面分析方案与结果 根据前期单因素试验结果,选取 3 个最主要的影响因子:pH 值、 $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{Fe}^{2+}$  摩尔比、 $\text{FeSO}_4$  投加量。按照响应曲面法设计原理,采用 Box-Behnken 模型对 Fenton 氧化制药废水反应进行 3 因素 3 水平试验设计,共 17 个试验点,其中  $x_1$ 、 $x_2$ 、 $x_3$  分别为 pH 值、 $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{Fe}^{2+}$  摩尔比、 $\text{FeSO}_4$  投加量,并以 -1.0、+1 代表 3 种水平,按方程  $X_i = (x_i - x_0)/\Delta x$  对自变量进行编码。其中,  $X_i$  为变量编码值;  $x_i$  为变量真实值;  $x_0$  为试验中心点处变量的真实值;  $\Delta x$  为变量的变化步长。自变量因素编码及水平见表 1。

表 1 Box-Behnken 试验设计因素水平及编码

编码及水平		pH 值	$\text{H}_2\text{O}_2$ 与 $\text{Fe}^{2+}$ 摩尔比	$\text{FeSO}_4$ 投加量 (mmol/L)
编码	未编码	$x_1$	$x_2$	$x_3$
	编码	$X_1$	$X_2$	$X_3$
水平	-1	3	1	6
	0	4	2	8
	+1	5	3	10

以 pH 值、 $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{Fe}^{2+}$  摩尔比、 $\text{FeSO}_4$  投加量为自变量,以 COD 去除率为响应值,则 COD 去除率的预测模型为:

收稿日期:2012-10-24

基金项目:河北省自然科学基金(编号:B2011403019);河北省高等学校科学技术研究优秀青年基金(编号:Y2011110);石家庄经济学院第九届学生科技基金(编号:2012ABR04)。

作者简介:高爱舫(1978—),女,河北滦南人,博士,副教授,从事水污染控制与处理研究。Tel: (0311) 87208362; E-mail: llhx2006@126.com。

$$\eta = B_0 + B_1X_1 + B_2X_2 + B_3X_3 + B_{12}X_{12} + B_{13}X_{13} + B_{23}X_{23} + B_{11}X_1^2 + B_{22}X_2^2 + B_{33}X_3^2$$
 (1)

式中: $\eta$  为 COD 降解率; $B_0$  为常数项; $B_1$ 、 $B_2$ 、 $B_3$  为线性系数; $B_{12}$ 、 $B_{13}$ 、 $B_{23}$  分别为交互项系数; $B_{11}$ 、 $B_{22}$ 、 $B_{33}$  为二次项系数。分析方案与试验结果见表 2。

表 2 Box - Benhnken 试验方案及结果

序号	编码			实际值			COD 去除率 (%)
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$x_1$	$x_2$	$x_3$ (mmol/L)	
1	-1	-1	0	3	1	8	35.66
2	1	-1	0	5	1	8	38.25
3	-1	1	0	3	3	8	37.34
4	1	1	0	5	3	8	36.59
5	-1	0	-1	3	2	6	35.99
6	1	0	-1	5	2	6	36.59
7	-1	0	1	3	2	10	38.94
8	1	0	1	5	2	10	40.63
9	0	-1	1	4	1	6	36.82
10	0	1	-1	4	3	6	37.38
11	0	-1	-1	4	1	10	40.38
12	0	1	1	4	3	10	40.22
13	0	0	1	4	2	8	62.95
14	0	0	0	4	2	8	62.38
15	0	0	0	4	2	8	62.31
16	0	0	0	4	2	8	62.12
17	0	0	0	4	2	8	62.27

利用 Design Expert 8.0 软件对表 2 数据进行多元回归拟合,得到 pH 值、 $H_2O_2$  与  $Fe^{2+}$  摩尔比、 $FeSO_4$  投加量与 COD 去除率之间的二次多项式回归方程:

$$\eta = 62.41 + 0.56X_1 + 0.053X_2 + 1.63X_3 - 0.84X_1^2 + 0.18X_1^3 - 0.18X_2^3 - 13.01X_1^2 - 12.44X_2^2 - 15.90X_3^2$$
 (2)

对该回归方程进行方差分析,结果见表 3。

表 3 回归方程的方差分析

来源	自由度	平方和	均方	F 值	P 值
模型	9	2 147.63	238.63	3 257.40	<0.000 1
$X_1$	1	2.52	2.52	34.40	0.000 6
$X_2$	1	0.022	0.022	0.30	0.600 3
$X_3$	1	21.22	21.22	289.70	<0.000 1
$X_1^2$	1	712.59	712.59	9 727.36	0.000 5
$X_2^2$	1	651.25	651.25	8 890.06	0.219 5
$X_3^2$	1	534.72	534.72	7 299.29	0.225 2
$X_1X_2$	1	2.79	2.79	38.07	<0.000 1
$X_1X_3$	1	0.13	0.13	1.82	<0.000 1
$X_2X_3$	1	0.13	0.13	1.77	<0.000 1
残差	7	0.51	0.073		
失拟项	3	0.11	0.036	0.35	0.792 4
纯误差	4	0.41	0.10		
总离差	16	2 148.15			

注: $R^2=0.999\ 8$ , $R^2_{adj}=0.999\ 5$ ,变异系数为 0.60%。

由表 3 可知,该模型显著性高, $X_3$ 、 $X_1X_2$ 、 $X_1X_3$ 、 $X_2X_3$  的 P 值均小于 0.000 1,为显著性影响因素,其中  $FeSO_4$  投加量对制药废水 COD 降解率的影响最大,其次是 pH 值和  $H_2O_2$  与

$Fe^{2+}$  摩尔比。模型的失拟项不显著,且  $R^2=0.999\ 8$ ,说明该回归方程能够很好地模拟真实的曲面,因此可用该模型对 Fenton 法降解制药废水中的 COD 优化试验条件进行分析与预测。

2.1.2 COD 去除率响应曲面分析 为考察各因素及其交互作用对 COD 去除率的影响,固定其他因素条件不变,获得任意 2 个因素交互作用对 COD 去除率影响的响应曲面及其等高线,结果见图 1、图 2、图 3。由图 1 可见,pH 值小于 4 时,COD 去除率随 pH 值的增加而增加;当 pH 值大于 4 时,COD 去除率随 pH 值的增加而减小,不同催化剂需在合适 pH 值条件下才有最佳反应。pH 值对 COD 去除率的影响显著,pH 值和  $H_2O_2$  与  $Fe^{2+}$  摩尔比之间存在一定的交互作用,这与回归方程的方差分析结果一致。图 2 给出了  $FeSO_4$  加入量和 pH 值对 COD 去除率的交互作用,当  $FeSO_4$  浓度小于 8 mmol/L,随着  $FeSO_4$  浓度的增加 COD 去除率增大;当  $FeSO_4$  浓度高于 8 mmol/L 时,随着  $FeSO_4$  浓度增加 COD 去除率反而有减小趋势。图 3 显示了  $FeSO_4$  加入量和  $H_2O_2$  与  $Fe^{2+}$  摩尔比的交互作用,当  $H_2O_2$  与  $Fe^{2+}$  摩尔比小于 2 时,随着比值的增大 COD 去除率也同时增大;但当  $H_2O_2$  与  $Fe^{2+}$  摩尔比大于 2 时,随着比值的增大 COD 去除率减小。

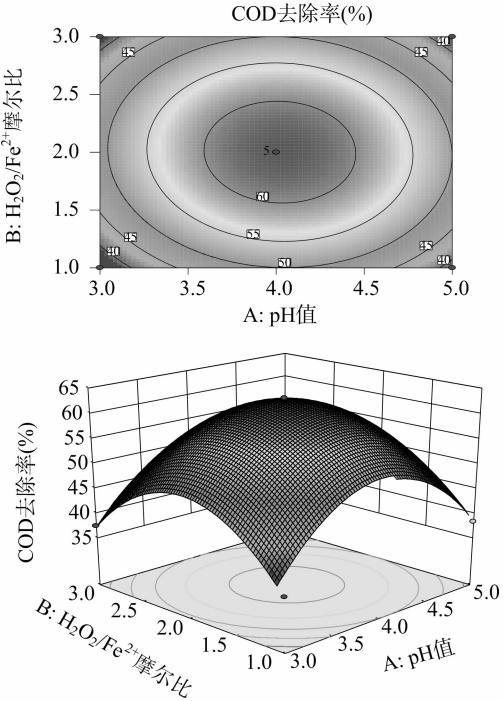


图1 pH值和 $H_2O_2$ 与 $Fe^{2+}$ 摩尔比交互影响COD去除率的响应面和等高线

2.2 模型的验证

为了获得 COD 去除率最大时的参数值,根据响应曲面模型求解带约束条件的最大值。在制药废水处理的各种影响因素中, $FeSO_4$  加入量对 COD 去除率影响最为显著,其次是 pH 值和  $H_2O_2$  与  $Fe^{2+}$  摩尔比。因此在此约束条件内求得 COD 最大值为 62.47%,其中  $x_1=4.02$ , $x_2=2$ , $x_3=8$  mmol/L。为了对预测结果进行验证,本研究在最优条件下进行 3 组试验,得到的制药废水 COD 去除率平均值为 61.45%,与回归方程预测值的偏差为 1.63%,说明试验值与预测值之间的拟

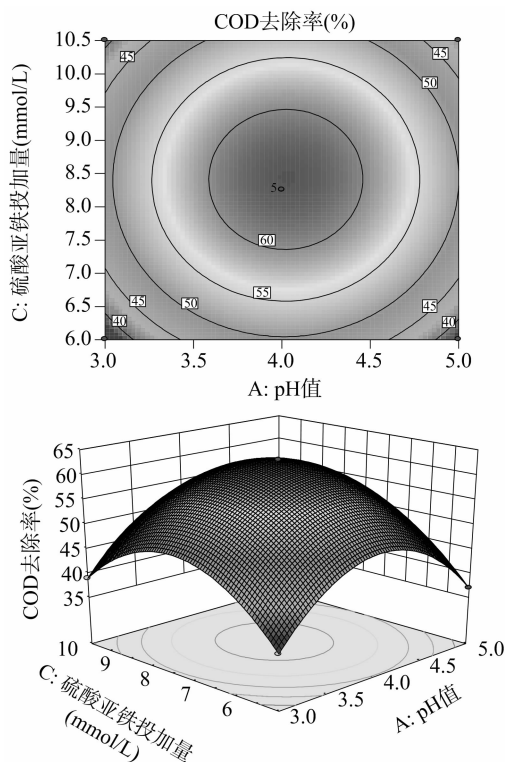


图2 pH值和FeSO<sub>4</sub>投加量交互影响COD去除率的响应面和等高线

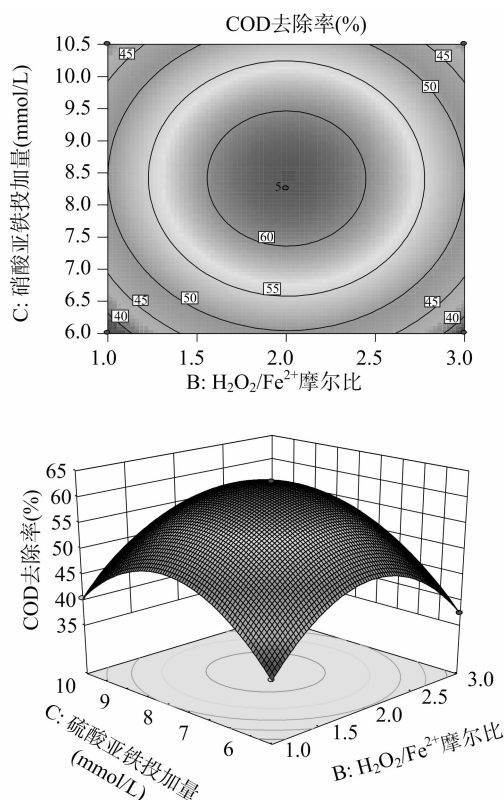


图3 FeSO<sub>4</sub>投加量和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>与Fe<sup>2+</sup>摩尔比交互影响COD去除率的响应面和等高线

### 3 结论与讨论

采用响应面法中的 Box - Behnken 模型研究 Fenton 法降解头孢类制药废水的优化条件,以 COD 去除率为响应值建立的二次多项式回归方程具有高度显著性 ( $P < 0.0001$ ),  $R^2 = 0.9998$ ,且失拟项不显著,回归方程与实际情况拟合性良好。

本研究表明,处理制药废水时 pH 值、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 与 Fe<sup>2+</sup> 摩尔比、FeSO<sub>4</sub> 加入量等 3 因素对 COD 去除率的影响不仅是简单线性问题,相互间也有一定的交互作用,其中 FeSO<sub>4</sub> 投加量对 COD 去除率的影响最为显著。

在 100 mL 初始 COD 为 460.5 mg/L、pH 值为 3.60 的制药废水中,处理时调节其 pH 值为 4.02、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 与 Fe<sup>2+</sup> 摩尔比为 2、FeSO<sub>4</sub> 浓度为 8 mmol/L 的情况下,COD 去除率可达 61.45%。模型验证表明,实际值与模型预测值拟合性良好,偏差为 1.63%。

### 参考文献:

- [1] Jones O A H, Voulvoulis N, Lester J N. Human pharmaceuticals in the aquatic environment; a review [J]. Environ Sci Technol, 2001, 22(12): 1383 - 1394.
- [2] Heberer T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment; a review of recent research data [J]. Toxicol Letters, 2002, 131(1/2): 5 - 17.
- [3] Joss A, Keller E, Alder A C, et al. Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment [J]. Water Res, 2005, 39(14): 3139 - 3152.
- [4] Soo M K, Sven U G, Alfons V. Landfill leachate treatment by a photo - assisted Fenton reaction [J]. Water Science and Technology, 1997, 35(4): 239 - 248.
- [5] Körbahti B K, Rauf M A. Response surface methodology (RSM) analysis of photoinduced decoloration of toluidine blue [J]. Chem Eng J, 2008, 136(1): 25 - 30.
- [6] Aleboye A, Daneshvar N, Kasim B. Optimization of C. I. Acid Red 14 azo dye removal by electrocoagulation batch process with response surface methodology [J]. Chem Eng Process, 2008, 47(5): 827 - 832.
- [7] Deniz B, Isail H B. Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology [J]. Journal of Food Engineering, 2007, 78(3): 836 - 845.
- [8] Murugesan K, Dhamija A, Nam I H, et al. Decolourization of reactive black 5 by laccase; optimization by response surface methodology [J]. Dyes and Pigments, 2007, 75(1): 176 - 184.
- [9] 傅剑锋, 武秋立. 响应面法分析 Fenton 氧化垃圾渗滤液的过程 [J]. 化工进展, 2006, 25(12): 1493 - 1503.
- [10] Guray G, Altunay P, Abdurrahman T. Electrochemical treatment of deproteinated whey wastewater and optimization of treatment conditions with response surface methodology technology for industrial wastewater treatment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 157(1): 69 - 78.
- [11] Wang J P, Chen Y Z, Ge C X, et al. Optimization of coagulation - flocculation process for a paper - recycling wastewater treatment using response surface methodology [J]. Colloids and Surfaces, 2007, 302(1/2/3): 204 - 210.

合性良好,证明该模型对 Fenton 氧化处理头孢类制药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。