

响应曲面法优化降解直接深棕染料废水的低频超声工艺

郑怀礼, 张会琴, 何强, 朱国成, 刘澜, 房慧丽

(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:以模拟直接深棕染料废水为对象,采用低频超声技术,探讨初始 pH、 H_2O_2 投加量及催化剂用量对直接深棕染料废水降解率的影响。应用 Box-Behnken 中心组合试验和响应面分析法,建立了类 Fenton 试剂对处理直接深棕染料废水的二次多项式数学模型,确定了超声降解直接深棕染料废水的优化条件:取初始浓度为 100 mg/L 直接深棕染料废水 250 mL,超声功率为 250 W,频率 28 kHz,降解 150 min,初始 pH、 H_2O_2 投加量及催化剂用量分别为 3.79、1.74 mM、1.65 g。经试验验证,实际值与模型预测值拟合性良好,偏差仅为 1.35%。

关键词: 响应曲面法; 超声; 降解

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1674-4764(2010)05-0071-05

Optimization of Ultrasonic De-colorization of Direct Dark Brown MM by Response Surface Methodology

ZHENG Huai-li, ZHANG Hui-qin, HE Qiang, ZHU Guo-cheng, LIU Lan, FANG Hui-li

(Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Regions Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing, 400045, P. R. China)

Abstract: The effects of initial pH of direct dark brown MM dye solution, H_2O_2 concentration and dosage of Fe-Ni-Mn/ Al_2O_3 on the degradation ratio of direct dark brown MM were studied by using low frequency ultrasound. By the Box-Behnken centre-united experiment design and response surface methodology, a predictive polynomial quadratic model was set up and the optimum extraction conditions were developed. The optimization is that pH of dye wastewater is 3.79, dosage of H_2O_2 is 1.74 mM, dosage of Fe-Ni-Mn/ Al_2O_3 is 1.65 g on the initial dye concentration 100 mg/L. 91.09 % of direct dark brown MM was degraded under the optimal conditions. The experimental results are in good agreement with the predicted values of the model equation with 1.35 % deviation.

Key words: response surface methodology; ultrasound; degradation

染料废水成分复杂、色度深、可生化性差,常含有生物毒性或“三致效应”(致癌、致畸、致突变)的多种有机物,对生态环境造成严重的破坏,给人体健康也带来潜在的威胁^[1]。直接深棕是联苯胺型偶氮染料,而联苯胺衍生物为众所周知的致癌物和怀疑

具有致癌性的物质,当这类偶氮染料废水被大量排入江河湖泊中,很快会被环境中的微生物还原分解成芳香族胺类物质。这些芳香族胺类物质是不易再被进一步分解的化合物。这类物质通过污染的水体和土壤,再经食物链进入人体,对人类健康与环境构

收稿日期: 2010-04-08

基金项目: 国家水专项三峡城市项目(2008ZX07315-003); 国家自然科学基金项目(20777095); 教育部科技创新工程重大项目培育资金项目(708071)

作者简介: 郑怀礼(1957-),男,教授,博士生导师,主要从事水污染控制理论与技术,(E-mail)zhl6512@126.com。

成极大的影响与危害,是一种很严重的污染源。如何提高该类染料废水的处理效果,是当前水污染控制领域的一个研究难点和热点。

超声波高级氧化处理技术是一种新颖、清洁且极具广阔的发展前景的水处理技术,集自由基氧化、高温热解、超临界水氧化于一体,无二次污染、适用范围广。然而,单独采用超声波或者单独采用催化剂降解水中难降解有机污染物都存在降解效率低、能量消耗相对较大等问题^[2-5]。超声与 Fenton 试剂结合时可大大提高难降解有机物的去除率及 COD 等的去除率^[6-8]。为强化超声降解效果及克服均相催化剂存在的难分离,易引起二次污染等不足,采用非均相催化剂强化超声降解效果是一个研究热点^[9]。

响应曲面法是优化工艺条件的一种数学处理方法,采用多元 2 次回归方程来拟合因素和响应值之间的函数关系,通过对回归方程的分析来寻求最优工艺参数,解决多变量问题^[10]。Box-Behnken 设计^[11-12]是寻找多因素系统中优化条件最常用的一种响应曲面法。

该研究以模拟直接深棕染料废水为对象,选用实验室自制非均相 Fe-Ni-Mn/Al₂O₃ 催化剂^[9],采用低频超声协同 H₂O₂ 降解直接深棕染料废水,在单因素试验的基础上,利用 Box-Behnken 设计方法,探讨影响降解的主要因素,并进行优化试验研究。

1 试验部分

1.1 试验仪器及药品

KQ-250VDB 型超声波发生器(昆山市超声仪器有限公司);TU-1810 紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司);pHs-3c 型精密酸度计(上海电光器件厂);DF-II 型集热式磁力搅拌器(江苏省金坛市正基仪器有限公司);微量进样器(宁波市镇海玻璃仪器厂);30% 的 H₂O₂ 溶液;Fe-Ni-Mn/Al₂O₃ 催化剂(实验室自制);NaOH 和 HCl 用于调节染料废水 pH 值。直接深棕结构式见图 1。

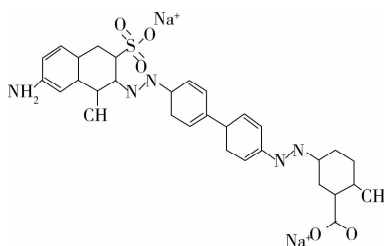


图 1 直接深棕的分子结构式

1.2 试验方法

取 100.00 mg/L 直接深棕染料废水 250 mL,加入适量 Fe-Ni-Mn/Al₂O₃ 催化剂、用 HCl 和 NaOH 调节 pH 值,最后加 30% H₂O₂ 溶液。将其置于输出功率和辐射频率分别为 250 W 和 28 kHz 的低频超声反应器中,超声降解 150 min 取样,在其最大吸收波长 474.00 nm 处测其吸光度,转化为浓度后计算其降解率。

$$\text{脱色率}\% = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\% \quad (1)$$

其中: A₀、A_t 分别为反应前和反应结束时直接深棕染料废水在 474.00 nm 处的吸光度值。

2 结果与讨论

2.1 单因素试验结果

2.1.1 初始 pH 值对类 Fenton 反应脱色降解直接深棕染料废水的影响 取初始浓度为 100.00 mg/L 直接深棕染料废水 250 mL,依次投加 2.00 g Fe-Ni-Mn/Al₂O₃ 催化剂和 1.70 mM(13 uL)的 H₂O₂,调节超声功率为 250 W,频率 28 kHz,对不同初始 pH 值的试验水样进行超声降解 150 min,考察初始 pH 值对直接深棕染料废水降解的影响,结果见图 2。

由图 2 可知,酸性条件有利于直接深棕染料废水的降解。这是由于,当 pH 小于其离解常数时,直接深棕分子结构中磺酸钠基-SO₃Na 获得了 H 质子

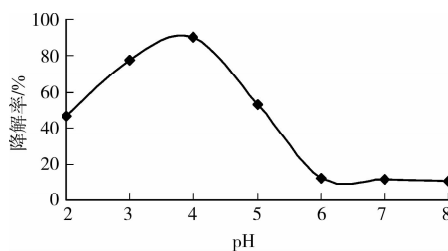


图 2 初始 pH 对直接深棕降解的影响

后,疏水性增大,直接深棕主要以分子形式存在,分子态的直接深棕更容易扩散到空化泡的气液界面甚至进入空化泡从而发生降解反应,因而降解效率较高。染料溶液的 pH 值会影响染料的存在形态^[13],造成染料在溶液本体及空化泡内部和界面处的分布系数发生变化,导致降解机理的改变,进而影响有机物的降解效率。但 pH 并非越低越好,pH 过低,H₂O₂ 会因其稳定性的过强而不利于反应的进行,此时·OH 产生速率很慢,并且低 pH 下 H⁺ 与·OH 反应也会消耗掉一部分自由基,不利于直接深棕的降解。而在 pH 值较高的碱性环境中,直接深棕主要以离子形式存在,也不利于降解,因为 pH 大于

5.0时,按 Fenton 反应机理,不利于·OH 生成,·OH的氧化电位随 pH 的升高而降低,导致直接深棕染料废水的降解率随 pH 的增大反而降低,因此,当 pH 为 3.0~5.0 时其降解效果较好。

2.1.2 Fe-Ni-Mn/Al₂O₃ 用量对类 Fenton 反应脱色降解直接深棕染料废水的影响 取初始浓度为 100.00 mg/L 试验水样 250 mL,依次投加不同比例的 Fe-Ni-Mn/Al₂O₃ 催化剂,调节 pH 值为 4.0,加入 30% 的 H₂O₂ 溶液 1.70 mM (13 μL),调节超声功率为 250 W,频率 28 kHz,对不同初始 Fe-Ni-Mn/Al₂O₃ 催化剂用量的染料废水进行超声降解 150 min,考察催化剂用量对直接深棕染料废水降解的影响,结果见图 3。

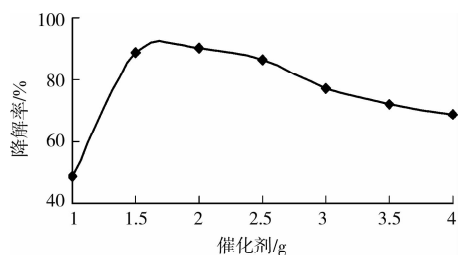


图 3 Fe-Ni-Mn/Al₂O₃ 用量对降解直接深棕的影响

由图 3 可知,超声效应使催化剂 Fe-Ni-Mn/Al₂O₃ 表面得到不断的摩擦、清洗和更新,不仅使催化剂有效表面积增加保持较多的催化活性位,又可加速染料分子在催化剂表面的物质传输,强化反应速度^[14]。最主要的是 Fe-Ni-Mn/Al₂O₃ 在催化分解 H₂O₂ 产生·OH 方面起着关键作用,随着 Fe-Ni-Mn/Al₂O₃ 用量的增加,加快了 H₂O₂ 的分解,增大了水中·OH 的浓度,直接深棕染料废水降解速度加快,去除率增大。但过多的 Fe-Ni-Mn/Al₂O₃ 可能会使 H₂O₂ 分解产生·OH 的速度过快,导致过量的·OH 之间发生淬灭反应,造成 H₂O₂ 的利用率下降,加上超声效应中产生的摩擦使过多的 Fe-Ni-Mn/Al₂O₃ 溶解在溶液中使处理后水的色度变大,反而降低处理效果,因此,Fe-Ni-Mn/Al₂O₃ 催化剂的适宜投加量为 1.50~2.50 g。

2.1.3 H₂O₂ 用量对类 Fenton 反应脱色降解直接深棕染料废水的影响 固定其它条件不变,取初始浓度为 100.00 mg/L 试验水样 250 mL,投加 Fe-Ni-Mn/Al₂O₃ 催化剂 2.0 g,调节 pH 值为 4.0,最后投加不同比例的 H₂O₂,其结果见图 4。

由图 4 可知,在超声波的作用下,H₂O₂ 和催化剂内表面的活性基团可产生·OH,而·OH 可引发自由基反应氧化降解有机物,从而促进染料脱色降

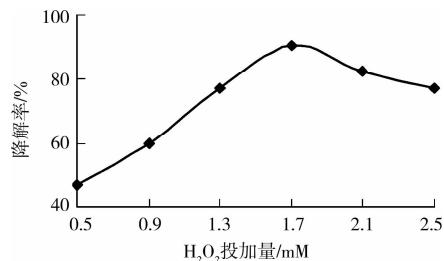


图 4 H₂O₂ 用量对降解直接深棕的影响

解。但过量 H₂O₂ 使·OH 发生淬灭反应,从而使部分 H₂O₂ 无效分解,从而影响直接深棕染料废水的超声降解效果。同时从经济效益出发,H₂O₂ 有一定的使用成本,在保证良好脱色率的前提下,H₂O₂ 用量越少就越节约成本。综合考虑,加入 1.3~2.1 mM 的 H₂O₂ 即可取得满意的降解效果。

2.2 响应面分析

2.2.1 响应面分析方案与结果 根据响应曲面法设计原理,采用 Box-Behnken 模型对超声降解 250 mL 试验水样进行 3 因素 3 水平试验设计,以初始 pH 值(X_1)、催化剂 Fe-Ni-Mn/Al₂O₃ 用量(X_2)、H₂O₂ 用量(X_3)为主要的考察因素(自变量),并以 +1、0、-1 分别代表自变量的高、中、低 3 因素水平,按照下列方程对其自变量编码。

$$x_i = \frac{X_i - X_0}{\Delta X} \times 100 \quad (2)$$

其中 x_i 是自变量的编码值; X_i 是自变量的真实值; X_0 为试验中心点处自变量的真实值; ΔX 为自变量的变化步长。试验因素编码及水平见表 1。

表 1 Box-Behnken 试验设计因素编码及水平

因素	编码	水平		
	x_i	-1	0	+1
pH	X_1	3.0	4.0	5.0
Fe-Ni-Mn/Al ₂ O ₃ /g	X_2	1.5	2.0	2.5
H ₂ O ₂ 用量/mM	X_3	1.3	1.7	2.1

以初始 pH 值、催化剂用量和 H₂O₂ 用量为自变量,以直接深棕染料废水的降解率为响应值建立模型,设其模型为:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 \quad (3)$$

式中: Y 为直接深棕染料废水降解率的预测值; β_0 为常数项; β_1 、 β_2 、 β_3 分别为线性系数; β_{12} 、 β_{13} 、 β_{23} 分别为交互项系数; β_{11} 、 β_{22} 、 β_{33} 分别为 2 次项系数。分析方案与试验结果见表 2。

表 2 Box-Behnken 试验方案及结果

实验序号	编码			实际值			降解率(Y)/%	
	x_1	x_2	x_3	X_1	X_2	X_3	观测值(Y)/%	预测值(Y)/%
1	-1	-1	0	3.0	1.5	1.7	73.02	74.52
2	1	-1	0	5.0	1.5	1.7	49.33	50.10
3	-1	1	0	3.0	2.5	1.7	72.59	71.82
4	1	1	0	5.0	2.5	1.7	47.54	46.04
5	-1	0	-1	3.0	2.0	1.3	62.76	62.53
6	1	0	-1	5.0	2.0	1.3	34.02	34.52
7	-1	0	1	3.0	2.0	2.1	64.47	63.98
8	1	0	1	5.0	2.0	2.1	41.55	41.79
9	0	-1	-1	4.0	1.5	1.3	78.15	76.89
10	0	1	-1	4.0	2.5	1.3	73.71	74.71
11	0	-1	1	4.0	1.5	2.1	83.45	82.45
12	0	1	1	4.0	2.5	2.1	76.61	77.87
13	0	0	0	4.0	2.0	1.7	90.30	90.30
14	0	0	0	4.0	2.0	1.7	90.30	90.30
15	0	0	0	4.0	2.0	1.7	90.30	90.30

利用统计软件 MINITAB 14 对表 2 试验数据进行多元回归拟合,得到直接深棕染料废水初始 pH 值、催化剂用量和 H₂O₂ 投加量与直接深棕染料废水降解率之间的 2 次多项式回归方程:

$$Y = 90.30 - 12.55x_1 - 1.69x_2 + 2.18x_3 - 0.34x_1x_2 + 1.46x_1x_3 - 0.60x_2x_3 - 28.48x_1^2 - 1.20x_2^2 - 11.12x_3^2$$

对该回归方程进行的方差分析结果见表 3。由表 3 的方差分析可知,该模型显著性高,线性项和 2 次项的 P 值均小于 0.000 1,为显著性影响因素,其显著性影响依次是初始 pH > H₂O₂ 投加量 > 催化剂投加量。由表 3 可知,模型的失拟项不显著,且 R² = 0.998 0,说明该回归方程能够很好地模拟真实的曲面,因此可用该模型对超声降解试验废水优化试验条件进行分析、预测。

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	4 632.11	514.68	224.53	< 0.000 1
线性项	3	1 320.82	440.27	192.07	< 0.000 1
二次项	3	3 300.92	1 100.31	480.00	< 0.000 1
交互项	3	10.37	3.46	1.51	0.320 ¹⁾
残差	5	11.46	2.29		
失拟项	3	11.46	3.82	*	*
纯误差	2	0.00	0.00		
总离差	14	4 643.57			

1) 不显著

注: R² = 0.998 0; R_{adj}² = 0.993 0

2.2.2 直接深棕染料废水降解率的响应面分析 为考察各因素及其交互作用对直接深棕染料废水降解率的影响,采用 SigmaPlot v11.0 软件对其进行画图,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直接深棕染料废水降解影响的响应曲面图及其等高线图,结果如图 5-7 所示。

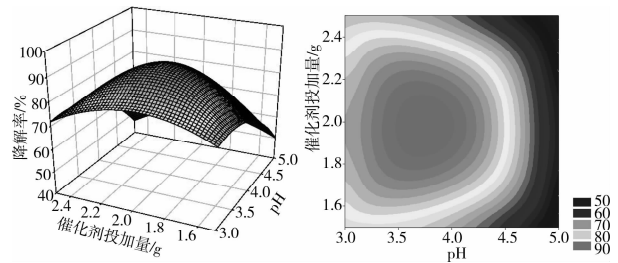


图 5 pH 值和催化剂投加量交互影响直接深棕降解率的响应面图及等高线图

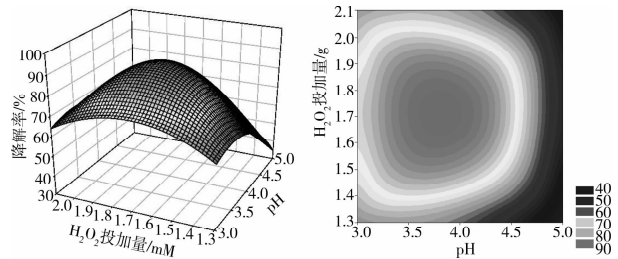


图 6 初始 pH 值和 H₂O₂ 投加量交互影响直接深棕降解率的响应面图及等高线图

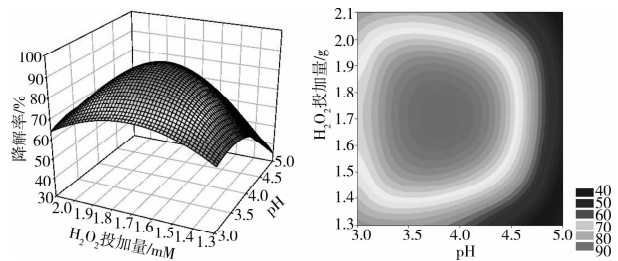


图 7 H₂O₂ 投加量和催化剂投加量交互影响直接深棕降解率的响应面图及等高线图

由图 5-7 可知,试验废水的初始 pH、催化剂用量和 H₂O₂ 投加量 3 因素彼此之间存在比较显著的交互作用,对试验废水降解率的影响显著性依次是:初始 pH > H₂O₂ 投加量 > 催化剂用量。

2.2.3 模型的验证 为了进一步确证最佳点的值,对试验废水降解率的 2 次多项式回归方程取一阶偏导等于零求解得知, X₁ = -0.213 5, X₂ = -0.699 6, X₃ = 0.102 9,即试验废水超声降解的最佳工艺条件:染料初始 pH 值为 3.786 5,催化剂投加量为 1.650 2 g, H₂O₂ 投加量为 1.741 2 mM。按此最优工艺条件得试验废水降解率的理论预测值为

92.34%。根据实际情况,将试验废水降解率最优工艺条件修正为:取100 mg/L 试验废水250 mL,调节其初始pH值为3.79,投加催化剂1.65 g, H_2O_2 为1.74 mM。进行3组平行验证试验,得到的试验废水降解率的平均值为91.09%,可见回归方程得到的试验废水降解率的理论预测值与其试验值非常接近,误差仅为1.35%,说明该模型可以较好地反映出低频超声促进类Fenton反应降解直接深棕染料废水的条件,从而也证明了响应曲面法优化降解试验废水条件参数的可行性。

3 结论

1) 响应曲面法是统计设计试验技术的合成,它具有科学指导性较强,实用性较广,预测性良好的特点。试验得到低频超声降解直接深棕染料废水的优化工艺具有很好的重现性。

2) 试验废水初始pH值,催化剂和 H_2O_2 的投加量3因素对其降解率的影响两两间都有一定的交互作用,且其显著性影响依次是:初始pH > H_2O_2 投加量 > 催化剂用量。

3) 响应曲面试验得出2次多项式回归方程。并根据实际情况得出最优的工艺条件为:调节pH值为3.79,并在反应体系中投加1.65 g 催化剂和1.74 mM的 H_2O_2 ,调节超声功率为250 W,频率28 kHz,超声降解150 min,直接深棕染料废水降解率可达91.09%。经试验验证,实际值与模型预测值拟合性良好,偏差仅为1.35%。

参考文献:

- [1] ZHENG H L, PAN Y X, XIANG X Y. Oxidation of acidic dye eosin Y by the solar photo-Fenton processes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 141(3): 457-464.
- [2] MAEZAWA A, NAKADOI H, SUZUKI K, et al. Treatment of dye wastewater by using photo-catalytic oxidation with sonication [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2007, 14(5): 615-620.
- [3] SONG Y L, LI J T. Degradation of C. I. Direct Black 168 from aqueous solution by fly ash/ H_2O_2 combining ultrasound[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2009, 16(4): 440-444.
- [4] LI M, LI J T, SUN H W. Sonochemical decolorization of acid black 210 in the presence of exfoliated graphite [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2008, 15(1): 37-42.
- [5] BEIARANO-PEREZ N, SUAREZ-HERRERA M. Sonophotocatalytic degradation of congo red and methyl orange in the presence of TiO_2 as a catalyst [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2007, 14(5): 589-595.
- [6] LIN J G, MA Y S. Oxidation of 2-chlorophenol in water by ultrasound/Fenton method [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2000, 126(2): 130-137.
- [7] ZHANG H, ZHANG Y, ZHANG D B. Decolorization and mineralization of CI Reactive Black 8 by Fenton and ultrasound/Fenton method[J]. *Coloration Technology*, 2007, 123(2): 101-105.
- [8] MANOUSAKI E, PSILLAKIS E, KALOGERAKIS N, et al. Degradation of sodium dodecylbenzene sulfonate in water by ultrasonic irradiation[J]. *Water Research*, 2004, 38(17): 3751-3759.
- [9] 郑怀礼, 张占梅. 低频超声协同Fe-Ni-Mn/ Al_2O_3 催化降解酸性绿B的研究[J]. *环境工程学报*, 2009, 3(2): 193-198.
ZHENG HUA-LI, ZHANG ZHAN-MEI. Degradation of acid green B by low-frequency ultrasound synergized with Fe-Ni-Mn/ Al_2O_3 [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2009, 3(2): 193-198.
- [10] ZHANG Z M, ZHENG H L. Optimization for decolorization of azo dye acid green 20 by ultrasound and H_2O_2 using response surface methodology [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172(2/3): 1388-1393.
- [11] MURUGESAN K, DHAMIJA A, NAM I, et al. Decolourization of reactive black 5 by laccase: Optimization by response surface methodology [J]. *Dyes Pigments*, 2007, 75(1) 176-184.
- [12] LI X D, JIA R, LI P S, et al. Response surface analysis for enzymatic decolorization of Congo red by manganese peroxidase [J]. *Journal of Molecular Catalysis B-enzymatic*, 2009, 56(1) 1-6.
- [13] GHODBANE H, HAMDAR O. Degradation of Acid Blue 25 in aqueous media using 1700 kHz ultrasonic irradiation: ultrasound/Fe(II) and ultrasound/ H_2O_2 combinations[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2009, 16(5): 593-598.
- [14] ZHOU L, WANG W Z, ZHANG L S. Ultrasonic-assisted synthesis of visible-light-induced Bi_2MO_6 (M=W, Mo) photocatalysts [J]. *Journal of Molecular Catalysis Achemical*, 2007, 268(1/2): 195-200.

(编辑 胡玲)