

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.03.2015100801

赵颖, 王亚旻, 卫皇翌, 等. 响应面法优化污泥炭催化湿式过氧化氢氧化降解间甲酚模拟废水[J]. 环境化学, 2016, 35(3): 516-525

ZHAO Ying, WANG Yamin, WEI Huangzhao, et al. Optimization of *m*-cresol degradation by sludge-derived carbon in catalytic wet peroxide oxidation using response surface methodology[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(3): 516-525

响应面法优化污泥炭催化湿式过氧化氢 氧化降解间甲酚模拟废水

赵颖^{1,2} 王亚旻^{1,2} 卫皇翌¹ 于杨^{1,2} 孙承林^{1*}

(1. 中国科学院大连化学物理研究所, 大连, 116023; 2. 中国科学院大学, 北京, 100049)

摘 要 以污水处理厂剩余污泥为原料制备硝酸改性活性炭, 用于催化湿式过氧化氢氧化 (CWPO) 处理间甲酚模拟废水, 以实现剩余污泥的资源化利用. 使用物理吸附、程序升温脱附 (TPD)、X 射线荧光光谱 (XRF) 等表征方法对污泥炭的物理化学性质进行测定. 而后采用响应面法 (RSM) 优化污泥炭 CWPO 降解间甲酚的反应条件, 选取反应温度、反应时间、初始 pH 值、过氧化氢 (H₂O₂) 投加量及催化剂投加量为影响因子, 总有机碳 (TOC) 去除率为响应值, 应用中心组合设计 (CCD) 建立响应值与各影响因子之间关系的二次多项式数学模型, 采用后退回归法进行模型精简, 并通过方差分析对模型进行可信程度检验. 优化结果表明, 在反应温度为 60 °C, 反应时间为 120 min, 初始 pH=3.00, H₂O₂ 投加量为 2.03 g·L⁻¹, 催化剂投加量为 0.78 g·L⁻¹ 的条件下, 可达到最佳效果, 此时预测模型的 TOC 去除率为 44.6%, 间甲酚转化率为 100%. 通过模型验证实验得到的 TOC 去除率为 46.6%, 仅与理论值相差 2.0%, 在 95% 的置信区间内, 说明该模型具有可靠性. 最后采用 GC-MS 对污泥炭 CWPO 降解间甲酚中间产物进行分析.

关键词 催化湿式过氧化氢氧化, 间甲酚, 响应面法, 污泥炭.

Optimization of *m*-cresol degradation by sludge-derived carbon in catalytic wet peroxide oxidation using response surface methodology

ZHAO Ying^{1,2} WANG Yamin^{1,2} WEI Huangzhao¹ YU Yang^{1,2} SUN Chenglin^{1*}

(1. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian, 116023, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: In this study, nitric acid modified activated carbon prepared from excess sludge produced in sewage treatment plant was employed to degrade *m*-cresol simulated wastewater by catalytic wet peroxide oxidation (CWPO), which helps to recycle and re-utilize the waste sludge. Physical adsorption, temperature programmed desorption (TPD) and X ray fluorescence spectrometry (XRF) were used to determine the physical and chemical characteristics of the sludge-derived activated carbon, and the response surface methodology (RSM) was applied to optimize the reaction conditions. Reaction temperature, reaction time, initial pH value, hydrogen peroxide (H₂O₂) dosage, catalyst dosage were selected as factors while total organic carbon (TOC) removal rate was the response. An quadratic polynomial mathematical model between the response and 5 impact factors was derived using the central composite design (CCD), refined using the backward regression method, and examined through the analysis of variance (ANOVA). The optimized reaction conditions in CWPO process were found out to the reaction temperature of 60 °C, the reaction time of

2015 年 10 月 8 日收稿 (Received: October 8, 2015).

* 通讯联系人, Tel: 0411-84379133, E-mail: clsun@dicp.ac.cn

Corresponding author, Tel: 0411-84379133, E-mail: clsun@dicp.ac.cn

120 min, initial pH=3.00, H_2O_2 dosage of $2.03\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, catalyst dosage of $0.78\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. TOC removal rate and *m*-cresol conversion reached their optimal values at 44.6% and 100%, respectively. Under these conditions, The TOC removal rate in the validation experiment was 46.6%. This experimental optimal TOC removal rate is only 2.0% more than its theoretical optimum and is within the 95% confidence interval. The intermediate products from the *m*-cresol degradation process by sludge derived activated carbon were also analyzed using GC-MS.

Keywords: catalytic wet peroxide oxidation, *m*-cresol, response surface methodology, sludge derived activated carbon.

间甲酚广泛存在于煤化工、石油化工、制药废水等工业废水中,具有腐蚀性和强烈刺激性,在流域中存在会污染环境并危害生物,已被美国环保局列为 11 种难降解酚类化合物之一,同时也是我国水污染优先控制污染物黑名单中的一类,用传统处理方法很难达到理想的处理效果^[1],因此寻找一种高效、经济的方法处理间甲酚废水尤为重要。

催化湿式过氧化氢氧化技术^[2](Catalytic wet peroxide oxidation, CWPO)是在低温常压下以过氧化氢(H_2O_2)为氧化剂,在催化剂作用下产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$),将有机物氧化分解为小分子酸等有机物或 CO_2 、 H_2O 等无机物的物化过程.该技术具有水力停留时间短,反应条件温和的特点^[3],是一种高效处理难降解废水的高级氧化技术.催化剂常用的活性组分有 Fe、Cu、Mn、Zn、Ni 等,常用的载体有沸石分子筛^[4]、黏土^[4]、活性炭^[2,5]、氧化铝^[6-8]等.其中,活性炭由于具有比表面积大、孔隙结构发达、耐酸碱能力强、易再生的优点而被广泛用作催化剂的载体.同时,表面孔隙结构和表面化学基团以及灰分的存在使活性炭对多种化学反应都具有催化活性.城市污水处理厂产生的剩余污泥具有产量大,难处理等特点,将其制成活性炭,不仅避免了传统的填埋、焚化、海洋倾倒等方法产生的二次污染,还可达到“以废治废”的效果,实现剩余污泥的资源化利用.剩余污泥的炭质结构及其丰富的菌胶团上吸附的有机质和微生物有机体使其可以作为活性炭的原料^[9].同时,污泥中通常含有一定量的过渡金属元素,可直接作为污泥炭中的催化活性组分,为其在 CWPO 技术中的应用提供了可能性.目前已有研究者将污泥炭应用于废气、废水的处理中,且多用于污染物吸附^[9-10],至今很少有研究将污泥炭用于 CWPO 技术的研究中。

响应面分析法(Response surface methodology, RSM)^[11]是一种将数学与统计学相结合,用于拟合、改善、优化多因素与响应值之间函数关系的技术.其利用合理的实验设计方法并通过实验得到一定数据,采用多元二次回归方程来拟合因素与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.近年来,RSM 已经应用于废水处理过程优化的研究中^[11-12].

本文中采用大连市马栏河污水处理厂离心脱水后的污泥制备污泥炭,使用物理吸附、程序升温脱附(TPD)、X 射线荧光光谱(XRF)等表征方法对污泥炭的物理化学性质进行测定.将污泥炭用于 CWPO 技术中降解间甲酚模拟废水,研究反应温度、反应时间、初始 pH 值、 H_2O_2 投加量及催化剂投加量对废水中 TOC 去除率的影响.采用中心组合设计法(Central composite design, CCD)设计实验方案,经 RSM 对反应条件进行分析并优化,寻找最优参数组合,保证反应的高效性和经济性.采用 GC-MS 方法对污泥炭在 CWPO 降解间甲酚过程中产生的中间产物进行分析。

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 材料及仪器

污泥来自大连市马栏河污水处理厂;硝酸(65.0%wt—68.0%wt)购自天津市科密欧化学试剂有限公司;间甲酚(99.8%wt)购自百灵威化学技术有限公司; H_2O_2 (30%wt)购自天津市富宇精细化工有限公司;无水碳酸钠购自天津市博迪化工有限公司;无水硫酸钠购自天津市科密欧化学试剂有限公司;甲醇购自天津市科密欧化学试剂有限公司;二氯甲烷购自天津市科密欧化学试剂有限公司;恒温振荡器购自常州国华电器有限公司,型号为 SHZ-82A;pH 计购自上海精密科学仪器有限公司,型号为 PHSJ-3F.

1.2 污泥炭的制备

将污泥在 60 °C 下干燥 96 h,研磨过 200 目筛.然后将田菁粉以 5%的比例与其充分混合.加入 1%

HNO₃溶液混合揉捏至面团状,挤条成型,室温下晾干后,于110℃干燥3 h.成型后,在N₂氛围下,于立式管式炉中以3℃·min⁻¹升至600℃,焙烧4 h.制得的污泥炭在6 mol·L⁻¹的HNO₃溶液中0℃处理24 h,用去离子水洗至中性,再于烘箱中110℃干燥3 h,降至室温后研磨成粉末状,得到硝酸改性污泥炭(记为HNO₃-污泥炭).

1.3 污泥炭催化湿式过氧化氢氧化实验方法

实验模拟废水采用100 mL浓度为100 mg·L⁻¹间甲酚模拟废水,于恒温水浴振荡器中以150 r·min⁻¹振荡.实验具体操作步骤为:水浴温度恒定时先加入一定量污泥炭,再加入相应量H₂O₂并开始计时,反应结束后立即加入Na₂SO₃抑制反应进行,样品经0.45 μm滤膜过滤后进行分析检测.

1.4 表征方法

样品的比表面积及孔隙结构使用Quanta chrome公司生产的QUADRASORB SI型物理吸附仪测定.将样品预先在真空条件下于90℃和300℃分别处理0.5 h和5 h,以N₂为吸附质于77 K恒温吸附.通过多点BET方程计算比表面积,采用t-plot法计算微孔比表面积.

活性炭表面的含氧基团采用TPD-MS法测定^[13].将50 mg样品置于石英样品管中,通入流速为50 mL·min⁻¹的氦气,以10 K·min⁻¹的升温速率从室温加热到1173 K.污泥在不同温度下分解产生的CO和CO₂使用Pfeiffer Vacuum thermoStar GSD 301 O2型质谱仪进行检测.

采用WRT-1D型热重分析(TG)仪测定样品中碳含量,以3℃·min⁻¹加热至800℃;而后采用荷兰Philips公司Magix X型X荧光分析仪测定固体样品的无机元素组成.

1.5 分析方法

间甲酚浓度的测定采用高效液相色谱法,仪器型号:大连依利特分析仪器有限公司HPLC-P1201型高效液相色谱分析仪.紫外检测器:UV-1201;色谱柱:C18反相色谱柱(SinoChrom ODS-BP 5 μm, 4.6 mm×250 mm);流动相:V_{甲醇}:V_水=80:20;检测波长:272 nm.

TOC采用日本岛津公司生产的TOC-V_{CPH}/C_{PN}分析仪进行测定.

中间产物分析使用GC-MS法,色谱柱:FFAP 30 m×0.25 mm.反应后水样进行甲酯化处理:向样品中加入5%(体积百分数)体积比为5:1的甲醇及浓硫酸混合溶液,混匀后于加热釜中70℃恒温加热12 h,使用饱和Na₂CO₃溶液调节初始pH至中性,用二氯甲烷萃取,并用无水硫酸钠脱水后进行GC-MS分析.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 响应面实验设计

为评估可控变量对TOC去除率的影响,选择了5个独立的影响因子:反应温度、反应时间、初始pH值、H₂O₂投加量及催化剂投加量.为保证CWPO过程的经济性,限制反应温度、反应时间、初始pH值、H₂O₂投加量及催化剂投加量在一定范围内.如H₂O₂加入量不能太高,以保证其较高的利用率以及经济性.由于各独立因子具有不同的单位和实验范围,进行回归分析之前需使参数统一化^[14],确定实验因子水平.各独立因子的实验范围及水平编码表见表1.

在实验设计中,实际变量与编码值的转换关系式为方程式(1).

$$X_i = \frac{\alpha[2x_i - (x_{\max} + x_{\min})]}{x_{\max} - x_{\min}} \quad (1)$$

其中, X_i 为反应温度、反应时间、初始pH值、H₂O₂投加量及催化剂投加量的编码值, $i=1,2,3,4,5$; x_i 为对应对因子的实际值; x_{\max} 和 x_{\min} 分别为轴向实际变量的上限和下限; α 为星号臂,本文等于2.378.

采用CCD法设计实验方案,共50组实验:所有因子的零水平构成中心点;每个因子的最高(+2.378)或最低(-2.378)水平与其他因子的零水平(0)构成轴向点,共10个轴向点;其余为因子点.其中,H₂O₂零水平点为间甲酚完全被矿化时的理论加入量.

表 1 实验因素水平编码表

Table 1 Levels and codes of experimental factors

实验因素 Factor	单位 Unit	符号 Symbol	水平与编码 Level and code				
			-2.378	-1	0	1	2.378
反应温度 Reaction temperature	℃	T	26	40	50	60	74
反应时间 Reaction time	min	t	19	60	90	120	161
初始 pH 值 Initial pH		p	0.9	3.0	4.5	6.0	8.1
H ₂ O ₂ 用量 H ₂ O ₂ dose	g·L ⁻¹	H	0.4	1.2	1.8	2.4	3.2
催化剂用量 Catalyst dose	g·L ⁻¹	C	0.1	0.4	0.6	0.8	1.1

根据统计数据建立二次回归方程数学模型^[15],通过方差分析评价模型的精度,对非显著项采用后退回归法^[13]逐一排除,实现模型精简,得到各影响因子与响应值的二次方程,见公式(2).

$$y = f(X_1, X_2, X_3, X_4, X_5) = a_0 + \sum_{i=1}^5 (a_i X_i) + \sum_{i=1}^5 (a_{ii} X_i^2) + \sum_{i=1}^4 \sum_{i < j}^5 (a_{ij} X_i X_j) \quad (2)$$

其中, y 为响应值,即 TOC 的去除率; X_1, X_2, X_3, X_4, X_5 分别为反应温度、反应时间、反应初始 pH 值、H₂O₂投加量及催化剂投加量的编码值; a_0, a_i, a_{ii}, a_{ij} 分别代表截距系数、线性系数、平方系数、交互系数^[16],代表了各项对响应值的影响程度和响应方向的大小^[17].

根据模型生成交互作用因子对 TOC 去除率影响的三维图及等高线图.最后选取最佳实验条件并验证模型的可靠性.

2.2 表征结果

2.2.1 物理吸附

污泥炭表面结构性质列于表 2 中.由表 2 可知,HNO₃-污泥炭的比表面积为 102.2 m²·g⁻¹,而未改性污泥炭的比表面积为 47.0 m²·g⁻¹,说明硝酸改性有利于增加污泥炭的比表面积.此外,污泥炭主要为中孔结构,经硝酸改性后微孔比例和总孔容均有所上升,推测主要原因为硝酸在改性过程中去除了部分孔隙灰分,使得微孔比例增多,平均孔径下降,同时增大了比表面积和孔容,这更有利于催化反应的进行^[18].

表 2 物理吸附测试

Table 2 Physical adsorption test

催化剂 Catalyst	比表面积 $S_{\text{BET}}/$ (m ² ·g ⁻¹)	微孔比表面积 Micropore surface area/(m ² ·g ⁻¹)	总孔容 Total pore volume/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径 Average pore diameter/nm
未改性污泥炭 Untreated sludge derived activated carbon	47.0	17.8	0.07	5.7
HNO ₃ -污泥炭 HNO ₃ modified sludge derived activated carbon	102.2	48.5	0.11	4.3

2.2.2 程序升温还原(TPD)

HNO₃-污泥炭表面的含氧基团测定结果如图 1 所示.从图 1 中可以看出,CO 信号曲线上有明显的羰基(1061 K)^[18-19]、醚基或酚羟基(998 K)^[18-19]信号峰,CO₂信号曲线上有羧基(505 K)^[18-19]、酸酐(707 K)^[18,20]以及相邻羟基羧基脱水形成的内酯基(923 K)^[18-20]信号峰.这些表面官能团使污泥炭表面具有弱极性,可影响反应物与催化剂的相互作用关系,其中大量的羰基和羟基可加快自由基的生成,有利于提高催化活性^[21].据文献可知^[20],在高温条件下,活性炭经硝酸活化会引入含氧官能团,而本文中硝酸氧化时温度较低(0℃)且羧酸含量较少,推测原因是硝酸在活化过程中的主要作用为溶解活性炭中部分金属氧化物,从而提高催化活性,这种推论与物理吸附表征结果得出的硝酸改性溶解部分孔隙灰分推论一致.

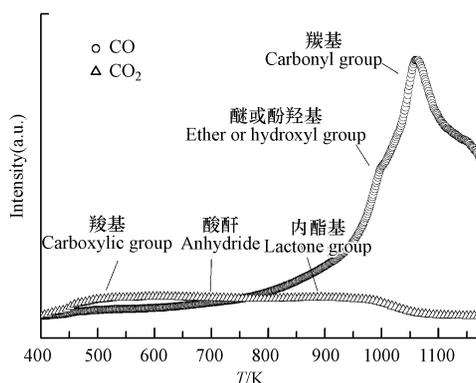


图1 污泥炭 TPD 谱图

Fig.1 TPD spectra for sludge derived activated carbon

2.2.3 污泥炭元素分析

HNO_3 -污泥炭中重要化学元素组成及含量见表3.由TG分析测得污泥炭含碳量为19.15%.经XRF分析,污泥炭中含有大量Si、Al等无机成分.此外,污泥炭Fe、Zn等过渡金属元素以及稀土元素Ce的含量分别为3.66%wt、0.05%wt、0.05%wt.过渡金属常被用作催化剂的活性组分,其中Fe是CWPO催化剂中最常见的活性组分^[2,7],可以加快化学反应的进行,稀土元素Ce具有助催化作用^[22],可以提高催化活性,证实了污泥炭作为CWPO催化剂的可行性.将该污泥炭作为非均相催化剂应用于CWPO反应中,其炭结构表面含氧官能团与无机成分中的各种过渡金属的存在均有利于其催化降解水中有机物.

表3 污泥炭重要化学元素组成及含量(%wt)

Table 3 The element composition of sludge derived activated carbon(%wt)

	C	O	Si	Al	Fe	K	Mg	Ca	Ti	Na	Ba	Zn	Ce
HNO_3 -污泥炭													
HNO_3 modified sludge derived activated carbon	19.15	38.96	24.04	7.87	3.66	2.63	0.97	0.68	0.61	0.40	0.12	0.05	0.05

2.3 污泥炭催化湿式过氧化氢氧化实验数据模型拟合与评估

为减小不可控因素的影响,使实验数据更具有代表性,实验以随机顺序进行.污泥炭催化剂CWPO降解间甲酚的TOC去除率结果如表4所示.对响应值的模型系数采用多元线性回归分析,其方差分析结果如表5所示.模型F值为7.22,表明模型在95%置信区间内是显著的($P < 0.05$),证明了模型的适用性及准确性.因此该模型正确且合适.方程的决定性系数 R^2 表示方程中变量X对y的解释程度,代表模型拟合的质量.该实验 R^2 为0.8328,说明各回归项解释了83.28%的响应值变化^[11].但 R_{Adj}^2 与 R_{Pred}^2 仍相差较大,这表明模型可能存在漏洞,需考虑模型简化.

P值用于检验各项系数的显著性,P值越小,显著性越强,各因子对相关模型的贡献越大.从表5可知, X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_1^2 为极显著项, X_5 、 X_1X_2 、 X_2^2 、 X_3^2 为显著项($P < 0.1$),其他项均为不显著项.为保留显著项,需要对模型进行精简.

Adeq Precision代表信噪比,其值大于4是可取的.此模型的信噪比为10.565,表明有充足的信号,模型具有较高的精密度.

表4 污泥炭催化湿式过氧化氢氧化间甲酚模拟废水实验结果

Table 4 Experimental results for catalytic wet peroxide oxidation degradation of *m*-cresol simulated wastewater

序号 No.	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	y/%	序号 No.	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	y/%
1	-1.000	-1.000	-1.000	-1.000	-1.000	17.8	26	1.000	-1.000	-1.000	1.000	1.000	41.7
2	1.000	-1.000	-1.000	-1.000	-1.000	31.4	27	-1.000	1.000	-1.000	1.000	1.000	29.7
3	-1.000	1.000	-1.000	-1.000	-1.000	24.4	28	1.000	1.000	-1.000	1.000	1.000	48.9
4	1.000	1.000	-1.000	-1.000	-1.000	40.7	29	-1.000	-1.000	1.000	1.000	1.000	6.7

续表4

序号 No.	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	$y/\%$	序号 No.	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	$y/\%$
5	-1.000	-1.000	1.000	-1.000	-1.000	5.4	30	1.000	-1.000	1.000	1.000	1.000	18.5
6	1.000	-1.000	1.000	-1.000	-1.000	6.1	31	-1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	7.5
7	-1.000	1.000	1.000	-1.000	-1.000	4.4	32	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	40.5
8	1.000	1.000	1.000	-1.000	-1.000	25.4	33	-2.378	0.000	0.000	0.000	0.000	4.1
9	-1.000	-1.000	-1.000	1.000	-1.000	14.8	34	2.378	0.000	0.000	0.000	0.000	48.9
10	1.000	-1.000	-1.000	1.000	-1.000	27.9	35	0.000	-2.378	0.000	0.000	0.000	4.5
11	-1.000	1.000	-1.000	1.000	-1.000	22.6	36	0.000	2.378	0.000	0.000	0.000	28.2
12	1.000	1.000	-1.000	1.000	-1.000	39.2	37	0.000	0.000	-2.378	0.000	0.000	13.1
13	-1.000	-1.000	1.000	1.000	-1.000	4.9	38	0.000	0.000	2.378	0.000	0.000	9.9
14	1.000	-1.000	1.000	1.000	-1.000	13.3	39	0.000	0.000	0.000	-2.378	0.000	9.8
15	-1.000	1.000	1.000	1.000	-1.000	4.4	40	0.000	0.000	0.000	2.378	0.000	9.3
16	1.000	1.000	1.000	1.000	-1.000	34.6	41	0.000	0.000	0.000	0.000	-2.378	4.0
17	-1.000	-1.000	-1.000	-1.000	1.000	28.5	42	0.000	0.000	0.000	0.000	2.378	16.4
18	1.000	-1.000	-1.000	-1.000	1.000	39.7	43	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	7.3
19	-1.000	1.000	-1.000	-1.000	1.000	37.0	44	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	7.7
20	1.000	1.000	-1.000	-1.000	1.000	48.2	45	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	8.2
21	-1.000	-1.000	1.000	-1.000	1.000	4.4	46	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	6.5
22	1.000	-1.000	1.000	-1.000	1.000	11.6	47	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	7.7
23	-1.000	1.000	1.000	-1.000	1.000	10.5	48	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	7.8
24	1.000	1.000	1.000	-1.000	1.000	20.6	49	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	6.3
25	-1.000	-1.000	-1.000	1.000	1.000	25.4	50	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	7.0

表5 模型方差分析

Table 5 ANOVA analysis for model

变异来源 Source	系数 Coefficient	平方和 Sum of squares	自由度 Df	均方差 Mean square	F 值 F-Value	P 值 P-Value Prob > F
模型 Model	8.5	8211.17	20	410.56	7.22	< 0.0001
X_1	8.0	2773.96	1	2773.96	48.81	< 0.0001
X_2	4.6	896.93	1	896.93	15.78	0.0004
X_3	-7.1	2173.24	1	2173.24	38.24	< 0.0001
X_4	0.5	12.88	1	12.88	0.23	0.6376
X_5	3.0	400.33	1	400.33	7.04	0.0128
X_1X_2	2.4	178.05	1	178.05	3.13	0.0872
X_1X_3	0.2	0.79	1	0.79	1.4×10^{-2}	0.9068
X_1X_4	1.8	102.56	1	102.56	1.80	0.1896
X_1X_5	-2.7×10^{-3}	2.3×10^{-4}	1	2.3×10^{-4}	4.1×10^{-6}	0.9984
X_2X_3	0.4	5.67	1	5.67	0.10	0.7543
X_2X_4	0.2	1.79	1	1.79	3.2×10^{-2}	0.8603
X_2X_5	-0.2	1.92	1	1.92	3.4×10^{-2}	0.8556
X_3X_4	1.9	110.33	1	110.33	1.94	0.1741
X_3X_5	-1.8	107.25	1	107.25	1.89	0.1800
X_4X_5	0.4	4.66	1	4.66	8.2×10^{-2}	0.7767
X_1^2	4.5	1105.53	1	1105.53	19.45	0.0001
X_2^2	2.7	393.96	1	393.96	6.93	0.0134
X_3^2	1.8	181.32	1	181.32	3.19	0.0845
X_4^2	1.5	118.50	1	118.50	2.09	0.1594
X_5^2	1.6	138.26	1	138.26	2.43	0.1297
残差 Residual		1648.06	29	56.83		
$R^2 = 0.8328$; $R_{Adj}^2 = 0.7176$; $R_{Pred}^2 = 0.2573$; Adeq Precision = 10.565						

2.4 模型精简

采用后退回归法对模型进行精简^[17],将显著的因子($P < 0.1$)纳入模型中,逐项剔除不显著项,然后将支撑层次项(X_4)重新加入模型中以满足模型层次.表6给出精简后模型的方差分析结果.从表6可以看出,由于实验设计是正交的,除截距项外,其余项系数没有改变. R^2 等于0.7636,各回归项解释了76.36%的响应值变化, R_{Adj}^2 接近 R_{Pred}^2 . X_1 、 X_2 、 X_4 、 X_5 、 X_2^2 显著性均有所提高, X_3 、 X_1^2 仍为极显著项.此外,Adeq Precision增大至18.210,模型具有较高的精密度.

表6 响应面二次曲线模型方差分析

Table 6 ANOVA for response surface reduced quadratic model

变异来源 Source	系数 Coefficient	F 值 F-Value	P 值 P-Value
模型 Model	13.6	16.55	< 0.0001
X_1	8.0	48.79	< 0.0001
X_2	4.6	15.78	0.0003
X_3	-7.1	38.22	< 0.0001
X_4	0.5	0.2265	0.6367
X_5	3.0	7.04	0.0113
X_1X_2	2.4	3.13	0.0842
X_1^2	4.0	15.95	0.0003
X_2^2	2.2	4.75	0.0352
$R^2 = 0.7636$; $R_{\text{Adj}}^2 = 0.7174$; $R_{\text{Pred}}^2 = 0.5355$; Adeq Precision = 18.210			

2.5 二次回归方程建立

回归分析采用后退回归法进行模型精简,经过逐次剔除不显著的因素,最后得到优化后只包含显著因素的回归方程,其编码形式如公式(3)所示:

$$y = 13.6 + 8.0X_1 + 4.6X_2 - 7.1X_3 + 0.5X_4 + 3.0X_5 + 2.4X_1X_2 + 4.0X_1^2 + 2.2X_2^2 \quad (3)$$

根据公式(1)将上式转换为各因素对 TOC 去除率影响的实际方程,见公式(4):

$$y = 124.1 - 3.9x_1 - 0.7x_2 - 4.7x_3 + 0.9x_4 + 15.2x_5 + 7.9 \times 10^{-3}x_1x_2 + 4.0 \times 10^{-2}x_1^2 + 2.4 \times 10^{-3}x_2^2 \quad (4)$$

由上式可以看出,反应温度和反应时间对 TOC 去除率的影响有交互作用;除反应时间和反应温度外,各因素影响程度的大小为 $x_5 > x_3 > x_4$. H_2O_2 和催化剂投加量的增多有利于提高 TOC 去除率.反应初始 pH 值较低时,对反应有利,推测原因为酸性条件下 H_2O_2 更易与污泥炭及表面活性组分(如 Fe)发生反应产生 $\cdot\text{OH}$ (式 5、6)^[23-24],其氧化还原电位在酸性环境中较高,随着 pH 的升高, $\cdot\text{OH}$ 氧化能力随之减弱^[24].而在碱性条件下, H_2O_2 易发生分解(式 7),产生的 HOO^- 与 $\cdot\text{OH}$ 发生反应生成 O_2^- (式 8)^[23],部分 $\cdot\text{OH}$ 被消耗,降低了体系中的氧化能力.模型得出结论与污泥炭催化反应结果相符.



2.6 反应温度和反应时间交互作用对 TOC 去除率的影响

反应温度及反应时间交互作用对响应值的影响见图2,图2为响应面曲面图和等高线图.其余因子处于零水平参数:初始 pH=4.5, H_2O_2 加入量=1.8 mL·L⁻¹,催化剂加入量=0.60 g·L⁻¹.由图2可以看出,三维曲面具有较大的弯曲度,等高线为椭圆形,说明反应温度与反应时间交互作用明显,与由公式(4)得出的反应时间和反应温度对响应值的影响方程式(9)一致,二者对 TOC 去除率具有协同作用^[15].

$$y = 113.6 - 3.9x_1 - 0.7x_2 + 7.9 \times 10^{-3}x_1x_2 + 4.0 \times 10^{-2}x_1^2 + 2.4 \times 10^{-3}x_2^2 \quad (9)$$

当反应时间在实验区域内,TOC 去除率随着反应温度($T > 46.9$ °C)的升高而升高,由于反应温度升高时,活化分子数增加,有利于 H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$,从而提高 TOC 去除率.由于低温实验量过少,当 $T < 46.9$ °C 时,不能准确反映实验规律.当反应温度在实验区域($T > 46.9$ °C)内时,随着反应时间的延长, $\cdot\text{OH}$ 持续攻击反应底物及中间产物,反应进行得更彻底,TOC 去除率随之升高.因此为有效提高 TOC 去

除率,在以经济因素为前提的条件下,可以适当延长反应时间并提高反应温度。

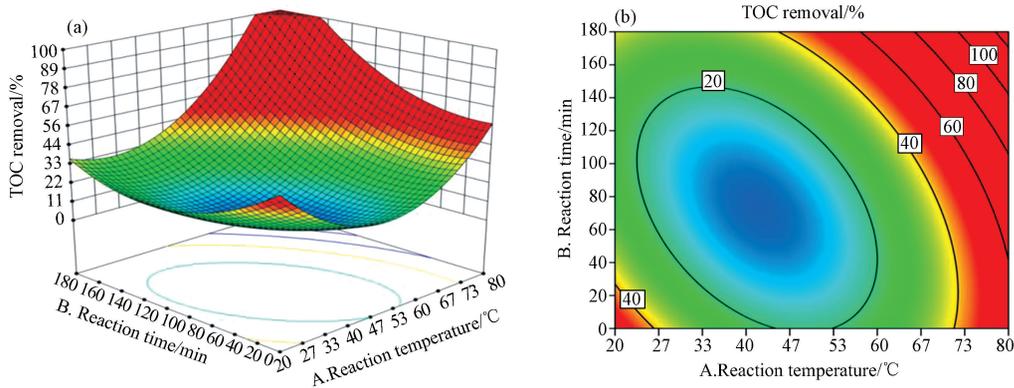


图2 反应温度和反应时间对 TOC 去除率的影响 (a) 响应面曲面图 (b) 等高线图

Fig.2 Effect of reaction temperature and reaction time on TOC removal rate (a) response surface plot (b) contour plot

2.7 回归方程验证

采用 RSM 将 TOC 去除率设定为过程优化参数,软件自动生成多组满足 TOC 最高去除率的实验条件,考虑经济因素,选取反应温度为 60 °C、反应时间为 120 min、初始 pH = 3.00、H₂O₂ 投加量为 2.03 g·L⁻¹、催化剂投加量为 0.78 g·L⁻¹ 的实验条件进行模型验证。由公式(4)和(9)可知,各实验参数的选择均在对 TOC 去除率产生正影响的实验空间内,因此,此实验条件是最佳实验条件之一。模型验证实验数据见表 7,可以看出,实验结果在预测值 95% 的置信区间内,拟合模型计算值和实验值差别落在置信区间之内,证明该模型具有较高的可靠性,对模拟污泥炭 CWPO 降解间甲酚废水过程中响应值与各影响因子之间的关系适用。

表 7 模型验证实验

Table 7 Model validation the experiment

验证指标 Validation of indicators	反应温度 Reaction temperature/ °C	反应时间 Reaction time/min	初始 pH 值 Initial pH	H ₂ O ₂ dose/ (g·L ⁻¹)	催化剂 Catalyst dose/ (g·L ⁻¹)	TOC 去除率		间甲酚 转化率 <i>m</i> -cresol conversion
						理论 Theory	实际 Actual	
TOC	60	120	3.00	2.03	0.78	44.6%	46.6%	100%

2.8 CWPO 中间产物分析

在反应温度为 60 °C、反应时间为 120 min、初始 pH = 3.00、H₂O₂ 投加量为 2.03 g·L⁻¹ 及催化剂投加量为 0.78 g·L⁻¹ 的最佳实验条件下,间甲酚降解产物的总离子色谱图见图 3。

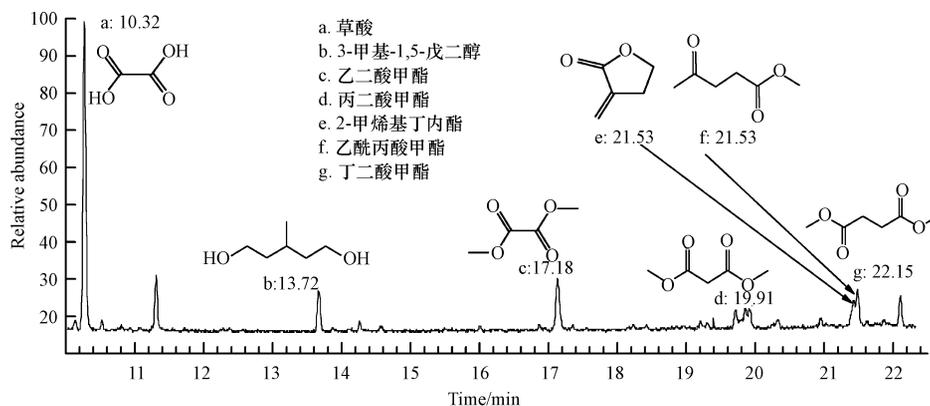


图 3 中间产物总离子色谱图

Fig.3 The total ion chromatogram of the degradation intermediates

由图 3 看出,甲酯化后的样品经 GC-MS 检测得到的产物有:草酸、3-甲基-1,5-戊二醇、乙二酸甲酯、丙二酸甲酯、2-甲烯基丁内酯、乙酰丙酸甲酯、丁二酸甲酯.经分析,经 CWPO 技术处理后的产物包括:草酸、3-甲基-1,5-戊二醇、丙二酸、丁二酸、4-羟基-2-亚甲基丁酸、乙酰丙酸.

在 CWPO 过程中, H_2O_2 在污泥炭的作用下产生强氧化性的 $\cdot OH$,首先将间甲酚转化为苯二酚和苯二醌类物质^[25],进而氧化生成 3-甲基-1,5-戊二醇、4-羟基-2-亚甲基丁酸等开链脂肪族化合物和草酸、丙二酸、丁二酸、乙酰丙酸等小分子酸,最终部分矿化成 CO_2 和 H_2O .由于小分子开环酸类物质氧化还原电位较高,比间甲酚更难转化,因此虽然间甲酚转化率可达 100%,但 TOC 去除率只有 50%左右.GC-MS 检测产物中无芳香类物质,而大多为小分子酸类,说明污泥炭具有较高催化活性.

3 结论 (Conclusion)

(1) 本文以污水处理厂剩余污泥为原料,经干燥、破碎、挤条、成型、焙烧、硝酸活化等步骤制备污泥炭,用于 CWPO 法处理间甲酚废水研究中.通过表征可知,污泥炭表面存在大量羟基和羰基,可以改变表面极性,提高污泥炭催化活性;硝酸改性增大了污泥炭的孔容和比表面积,有利于催化反应进行.同时,污泥炭中含有多种过渡金属元素,其中含有 3.66%wt 的 Fe 元素及 0.05%wt 的 Ce 元素,可作为污泥炭的活性组分在 CWPO 反应中发挥催化作用.

(2) 以反应温度、反应时间、初始 pH 值、 H_2O_2 投加量以及催化剂投加量为影响因子,TOC 去除率为响应值,应用 RSM 中的 CCD 法建立响应值与各影响因子的二次多项式数学模型.其中,反应时间与反应温度对 TOC 去除率具有协同作用,且在实验空间内均对 TOC 去除率有促进作用,尤其反应温度影响更显著.其他 3 个因子对 TOC 去除率的影响程度大小为催化剂投加量>初始 pH 值> H_2O_2 投加量.

(3) 选取模型优化后的最佳反应条件,即在反应温度为 60 °C,反应时间为 120 min,初始 pH=3.00, H_2O_2 投加量为 $2.03 g \cdot L^{-1}$,催化剂投加量为 $0.78 g \cdot L^{-1}$ 的条件下,模型预测 TOC 去除率为 44.6%,间甲酚转化率为 100%.通过进行模型验证,实验得到 TOC 去除率为 46.6%,仅与理论值相差 2.0%,在 95%的置信区间内,说明模型具有可靠性.

(4) 通过 GC-MS 分析,推测污泥炭在 CWPO 降解间甲酚反应中的降解途径为间甲酚首先转化为苯二酚和苯二醌类物质,再开环生成 3-甲基-1,5-戊二醇、4-羟基-2-亚甲基丁酸和小分子酸如草酸、丙二酸、丁二酸、乙酰丙酸等小分子酸,最终部分矿化为 CO_2 和 H_2O ,说明了污泥炭具有较高的催化活性.

参考文献 (References)

- [1] JIANG Y, CAI X, WU D, et al. Biodegradation of phenol and *m*-cresol by mutated *Candida tropicalis*[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(4): 621-626.
- [2] ZAZO J A, BEDIA J, FIERRO C M, et al. Highly stable Fe on activated carbon catalysts for CWPO upon $FeCl_3$ activation of lignin from black liquors[J]. *Catalysis Today*, 2012, 187(1): 115-121.
- [3] 刘琰,孙德智,李磊.常温常压下催化湿式过氧化氢氧化工艺的研究[J]. *化工环保*, 2006, 26(2): 83-86.
LIU Y, SUN DZ, LI L, et al. Study on catalytic wet hydrogen peroxide oxidation process under room temperature and atmospheric pressure [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2006, 26(2): 83-86 (in Chinese).
- [4] NAVALON S, ALVARO M, GARCIA H. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 99(1/2): 1-26.
- [5] DHAOUADI A, ADHOUM N. Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation of paraquat in the presence of modified activated carbon[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 97(1/2): 227-235.
- [6] MUNOZ M, DE PEDRO Z M, CASAS J A, et al. Improved wet peroxide oxidation strategies for the treatment of chlorophenols[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 228: 646-654.
- [7] MUNOZ M, DE PEDRO Z M, MENENDEZ N, et al. A ferromagnetic gamma-alumina-supported iron catalyst for CWPO. Application to chlorophenols[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2013, 136: 218-224.
- [8] DI LUCA C, IVORRA F, MASSA P, et al. Alumina supported fenton-like systems for the catalytic wet peroxide oxidation of phenol solutions[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51(26): 8979-8984.
- [9] WANG X, ZHU N, YIN B. Preparation of sludge-based activated carbon and its application in dye wastewater treatment[J]. *Journal of hazardous materials*, 2008, 153(1/2): 22-27.

- [10] LI W H, YUE Q Y, GAO B Y, et al. Preparation and utilization of sludge-based activated carbon for the adsorption of dyes from aqueous solutions[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 171(1): 320-327.
- [11] 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(1/3): 112-119.
- [12] DAVARNEJAD R, MOHAMMADI M, ISMALI A F. Petrochemical wastewater treatment by electro-Fenton process using aluminum and iron electrodes: Statistical comparison[J]. Journal of Water Process Engineering, 2014, 3: 18-25.
- [13] TRAWCZYNSKI J, SUPPAN S, SAYAG C, et al. Surface acidity of the activated CBC[J]. Fuel Processing Technology, 2002, 77-78: 317-324.
- [14] BAS D, BOYACI H. Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 78(3): 836-845.
- [15] WU D F, LI Y D, SHI Y H, et al. Effects of the calcination conditions on the mechanical properties of a PCoMo-Al₂O₃ hydrotreating catalyst [J]. Chemical Engineering Science, 2002, 57(17): 3495-3504.
- [16] BEG Q K, SAHAI V, GUPTA R. Statistical media optimization and alkaline protease production from *Bacillus mojavensis* in a bioreactor[J]. Process Biochemistry, 2003, 39(2): 203-209.
- [17] ARALAN-ALATON I, AKIN A, OLMEZ-HANCI T. An optimization and modeling approach for H₂O₂/UV-C oxidation of a commercial non-ionic textile surfactant using central composite design[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2010, 85: 493-501.
- [18] ANA R, FARALDOS M, ANA B. Role of the activated carbon surface on catalytic wet peroxide oxidation[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2008, 47: 8166-8174.
- [19] GORGULHO F, MESQUITA J, GONCALVES F, et al. Characterization of the surface chemistry of carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption[J]. Carbon, 2008, 46(12): 1544-1555.
- [20] MORENO-CASTILLA C, CARRASCO-MARIN F, MALDONADO-HODARY F J, et al. Effects of non oxidant and oxidant acid treatments on the surface properties of an activated carbon with very low ash content[J]. Carbon, 1998, 36: 145-151.
- [21] DOMINGUEZ C M, OCON P, QUINTANILLA A, et al. Highly efficient application of activated carbon as catalyst for wet peroxide oxidation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 140-141: 663-670.
- [22] 董俊明, 曾光明, 杨朝晖. 催化湿式过氧化氢氧化法的研究[J]. 环境科学动态, 2004, (3): 29-31.
DONG J M, ZENG G M, YANG Z H. Research of catalytic wet hydrogen peroxide oxidation method[J]. Environmental Science Trends, 2004, (3): 29-31 (in Chinese).
- [23] MARTINEZ F, PARIENTE I, BREBON C, et al. Chemical surface modified-activated carbon cloth for catalytic wet peroxide oxidation of phenol[J]. Chem Technol Biotechnol, 2014, 89(8): 1182-1188.
- [24] BOSSMANN S H, OLIVEROS E, GOB S, et al. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced fenton reactions[J]. Journal of Physical Chemistry A, 1998, 102(28): 5542-5550.
- [25] LIU P J, HE S B, WEI H Z, et al. Characterization of α -Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ catalysts for catalytic wet peroxide oxidation of *m*-cresol[J]. Ind Eng Chem Res, 2015, 54(1): 130-136.