

# 响应面法优化超临界水氧化 处理农药废水

张洁 王树众\* 郭洋 唐兴颖 周璐  
(西安交通大学能源与动力工程学院,西安 710049)

**摘要** 在间歇式超临界水氧化系统中对草甘膦农药废水进行降解实验。选取温度、反应时间、过氧量3个量为因素量,总有机碳(TOC)去除率为响应量进行中心组合设计(CCD)。在实验的基础上,利用响应面分析法(RSM)对实验结果进行分析及参数优化;建立了TOC去除率与各个因素关系的二次多项式数学模型;分析了各个因素单独的及相互作用对TOC去除率的影响;优化结果表明,在温度483℃、反应时间29.2 min、过氧量148.4%的条件下,达到了最佳效果,此时TOC的去除率为100%。

**关键词** 超临界水氧化 草甘膦农药废水 响应面分析 参数优化

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2012)04-1129-06

## Treatment of pesticide wastewater by supercritical water oxidation optimized using response surface methodology

Zhang Jie Wang Shuzhong Guo Yang Tang Xingying Zhou Lu  
(School of Energy and Power Engineering of Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract** In this study, glyphosate pesticide wastewater was degraded by supercritical water oxidation (SCWO) in a batch reactor. Temperature, reaction time and excess oxygen were selected as factors while the total organic carbon(TOC) as the response. The SCWO experimental results were analyzed and optimized using response surface methodology(RSM). A quadratic polynomial which expressed the relationship between response TOC removal and the three factors was established. And then individual and interactive effects of three factors on TOC removal were investigated. Finally optimized reaction conditions for SCWO process were found out as a temperature of 483℃, a reaction time of 29.2 min and an oxidation coefficient of 148.4%. Under these conditions, 100% of TOC removal could be obtained.

**Key words** supercritical water oxidation; glyphosate pesticide wastewater; response surface methodology; process optimization

超临界水氧化技术(supercritical water oxidation,简称SCWO)是一种新兴的高效废物处理技术,是利用水在超临界状态下所具有的特殊性质,使有机物和氧化剂在超临界水中迅速发生氧化反应来彻底分解有机物的技术<sup>[1,2]</sup>。当水处于临界点( $T_c = 374.15\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_c = 22.1\text{ MPa}$ )之上时,水的物理化学性质会发生显著的变化:此时的水相当于非极性溶剂,对无机盐的溶解性极小<sup>[3]</sup>,而对 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 和有机物等非极性分子具有极强的溶解能力,即能与 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 等互溶形成均相,消除了相界面对传热传质的相间阻力,可以作为良好的反应介质<sup>[4,5]</sup>。另外,高温高压条件大大提高了有机物的氧化速率,因而能在数秒内将碳氢化合物彻底氧化成 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ ,将杂原

子化合物转化为无机化合物。至此,超临界水氧化技术(SCWO)已成功应用于很多模型化合物<sup>[1,6]</sup>和工业废水的处理研究中<sup>[7]</sup>。

响应面分析法(response surface methodology,简称RSM)是一种多因素系统中寻找最佳条件的数学统计方法,可以有效减少实验的次数从而节约实验的条件及费用。RSM方法已经应用于很多化学处

基金项目:国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA06Z313)

收稿日期:2010-12-08;修订日期:2011-02-17

作者简介:张洁(1988~),女,博士研究生,主要从事超临界流体技术研究。E-mail:freedekite@163.com

\* 通讯联系人,E-mail:szwang@mail.xjtu.edu.cn

理的过程优化中,是一种可靠的研究废水处理过程的统计工具<sup>[8,9]</sup>。SCWO 过程受过程控制参数的影响很大,如反应温度、压力、反应时间、过氧量<sup>[1,4,6,10]</sup>。有大量的文献研究了这些过程参数对处理效果及反应动力学的影响,并对参数进行了优化<sup>[11]</sup>。但是,至今很少有研究将响应面分析法应用于超临界水氧化过程的研究中。

本实验采用 SCWO 处理草甘膦农药废水,研究温度、反应时间、过氧量对 TOC 去除率的影响。采用 RSM 方法对各个过程参数单独的及其相互作用对响应 TOC 去除率的影响进行分析,并进行参数优

化以寻求达到最优处理效果的参数组合。

## 1 实验部分

### 1.1 实验设备与材料

实验采用间歇式超临界水氧化装置,其系统图如图 1 所示。反应器由 316 L 不锈钢材料制成,其设计最高温度和压力分别为 500 °C 和 35 MPa,反应器的内部容积为 572 cm<sup>3</sup>。反应器内的温度由 Pt100 温度传感器测量,PID 控制器将温度控制在  $\pm 1$  K 的范围内。反应器内设有冷却盘管,用于实验结束后通冷水,使反应器温度迅速冷却至室温。

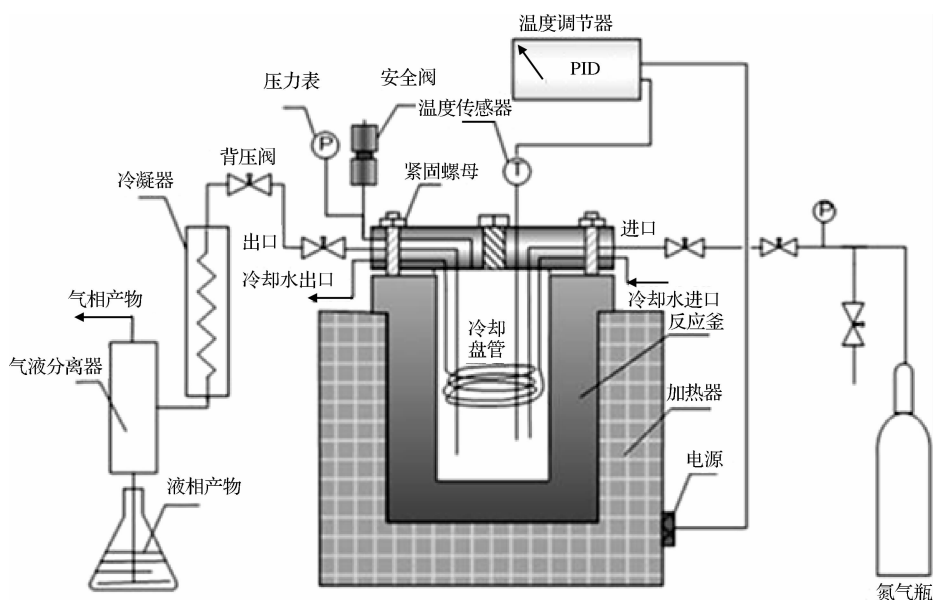


图 1 超临界水氧化实验设备图

Fig. 1 Schematic diagram of the SCWO experiment setup

实验采用草甘膦农药废水由江苏七洲绿色化工股份有限公司提供,将废水在 60 °C 烘箱内干燥加热至恒重后进行能谱分析得到其元素组成如表 1 所示。废水的初始 COD 为 30 400 mg/L,初始 TOC 为 5 233.4 mg/L。氧化剂采用质量浓度 30% 元素的双氧水。

### 1.2 实验流程

实验前,首先根据本次实验所要求的实验温度、压力及过氧量计算出所需废水和双氧水的体积量,然后根据计算结果将一定量的废水和氧化剂加至反应器中。加热前首先采用氮气对反应器内进行吹扫,以尽量减少反应器内及废水中的空气对实验结果的影响,10 min 后关闭反应器阀门,并且关闭氮气阀门。吹扫完毕,对反应器进行加热,当反应条件达

到设定要求后,使废水在此条件下进行反应,反应时间达到后,开启冷却水,使反应系统迅速降至室温条件。最后将反应物取出进行分析。

表 1 草甘膦农药废水元素分析

元素	能量 (keV)	质量分数 (%)	误差 (%)	原子分数 (%)
C	0.277	22.86	0.09	32.09
O	0.525	43.42	0.12	45.76
Na	1.041	21.14	0.1	15.51
Si	1.739	0.4	0.11	0.24
P	2.013	8.53	0.11	4.64
S	2.307	0.42	0.11	0.22
Cl	2.621	3.23	0.13	1.53
合计	10.523	100	-	100

### 1.3 分析方法

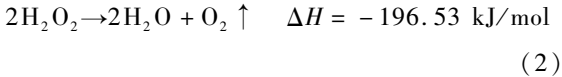
COD 采用 HH-5 型化学耗氧量测定仪进行测量,其原理应用重铬酸钾法(GB11914-89)测量 COD;TOC 采用 ET1020A 型总有机碳分析仪进行测量,应用高温燃烧氧化的原理,利用非分散性红外线测试技术,并且为了减小测量误差,对每个实验结果进行 3 次测量然后取平均;能谱分析采用 JSM-6390A 型扫描电子显微镜。

### 1.4 计算方法

#### 1.4.1 过氧量的计算

$$\text{过氧量} = \frac{[\text{O}_2]_0 - [\text{COD}]_0}{[\text{COD}]_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:[COD]<sub>0</sub> 为理论需氧量即草甘膦废水的初始 COD 浓度(30 400 mg/L), [O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> 为 O<sub>2</sub> 的初始浓度(mg/L), 其计算基于式(2)和式(3)。



$$[\text{O}_2]_0 = \frac{32}{68} \times \frac{V_{\text{H}_2\text{O}_2}}{V_w + V_{\text{H}_2\text{O}_2}} \times 1.11 \times 10^6 \quad (3)$$

式中:1.11 是 30% 双氧水溶液的密度(g/mL), V<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>、V<sub>w</sub> 分别为双氧水体积和废水体积。

#### 1.4.2 TOC 去除率的计算

$$\text{去除率} = \frac{[\text{TOC}]_i - [\text{TOC}]_f}{[\text{TOC}]_i} \times 100\% \quad (4)$$

式中:[TOC]<sub>i</sub> 为草甘膦废水的初始 TOC 浓度(mg/L), [TOC]<sub>f</sub> 为处理后反应液的剩余 TOC 浓度(mg/L)。

### 1.5 实验设计

中心组合设计(central composition design, 简称 CCD)是 RSM 程序中应用最广泛的方法之一。本次研究根据 CCD 设计原理设计了一个 3 因素、5 水平的实验,表 2 显示了实验参数范围及参数的代码值与真实值的对应关系。

表 2 实验参数水平表

Table 2 Levels of experimental variables

编码	(A) 温度 (°C)	(B) 反应时间 (min)	(C) 过氧量 (%)
-1.68179	380	15	50
-1	400	20	100
0	430	30	175
1	460	40	250
1.68179	485	45	300

## 2 结果与讨论

### 2.1 草甘膦超临界水氧化实验数据拟合

实验在 25 MPa 的条件下进行,实验结果如表 3 所示。对实验结果进行拟合,建立了响应量(TOC 去除率 Y)与各个参数(温度 A、反应时间 B、过氧量 C)关系的二次多项式关系式,其编码形式如下所示:

$$Y = 96.83 + 2.66A + 2.28B + 1.39C - 3.34C^2 \quad (5)$$

其中:A、B、C 分别为响应参数的编码值,各项之前的因子代表了参数对响应的方向及影响程度的大小<sup>[8]</sup>。根据式(5),A、B、C 之前的因子分别为 2.66、2.28、1.39,表明三者对响应量 Y 的一次影响都是正向,并且影响程度大小顺序为:A > B > C,温度对去除效率的影响最大。

表 3 草甘膦废水超临界水氧化实验结果

Table 3 Experimental results for SCWO of pesticide wastewater

序号	(A) 温度 (°C)	(B) 反应时间 (min)	(C) 过氧量 (%)	Y <sub>(Exp)</sub> TOC 去除率 (%)
1	380	30	175	91.791
2	400	20	100	87.101
3	400	40	100	93.457
4	400	20	250	89.179
5	400	40	250	95.268
6	430	15	175	91.918
7	430	45	175	98.640
8	430	30	50	81.200
9	430	30	300	90.553
10	430	30	175	97.031
11	460	20	100	95.101
12	460	40	100	98.974
13	460	20	250	94.036
14	460	40	250	99.643
15	485	30	175	99.775

多项式方程模型的方差分析(analysis of variance, 简称 ANOVA)见表 4 所示。

由表 4 中的方差分析可以看出,模型 P 值小于 0.0001 表明模型对于 TOC 去除率是显著的。同时模型中的参数 A、B、C、C<sup>2</sup> 也是显著的(P < 0.05)。模型的相关系数 R<sup>2</sup> 为 0.8916, R<sup>2</sup> 值在 0~1 之间,其值越接近 1 说明模型拟合越好。14.186 的精度值说明模型是精确的,在设计区间内有效。

表4 模型的 ANOVA 分析  
Table 4 ANOVA analysis for model

	平方和	自由度	均方差	F 值	P 值
模型	336.9993	4	84.24983	21.1351	<0.0001
A-温度	94.59713	1	94.59713	23.73085	0.0007
B-反应时间	81.96522	1	81.96522	20.56198	0.0012
C-过氧量	26.86004	1	26.86004	6.738169	0.0277
C <sup>2</sup>	130.8783	1	130.8783	32.83243	0.0002
残差	39.86251	10	3.986251	-	-
$R^2 = 0.8916$			精度 = 14.186		

## 2.2 温度和反应时间对 TOC 去除率的影响

温度和反应时间对 TOC 去除率的影响如图 2 所示,其中(a)、(b)分别为等高线图和响应面图,过氧量保持在 175%。从图中可以得到,在实验条件的范围内,TOC 去除率随着反应时间和温度的提高明显增加。首先温度对 TOC 去除率的影响可以解释为随着反应温度的升高导致反应过程中活化分子的增加,从而提高了氧化反应速率,导致去除率的增

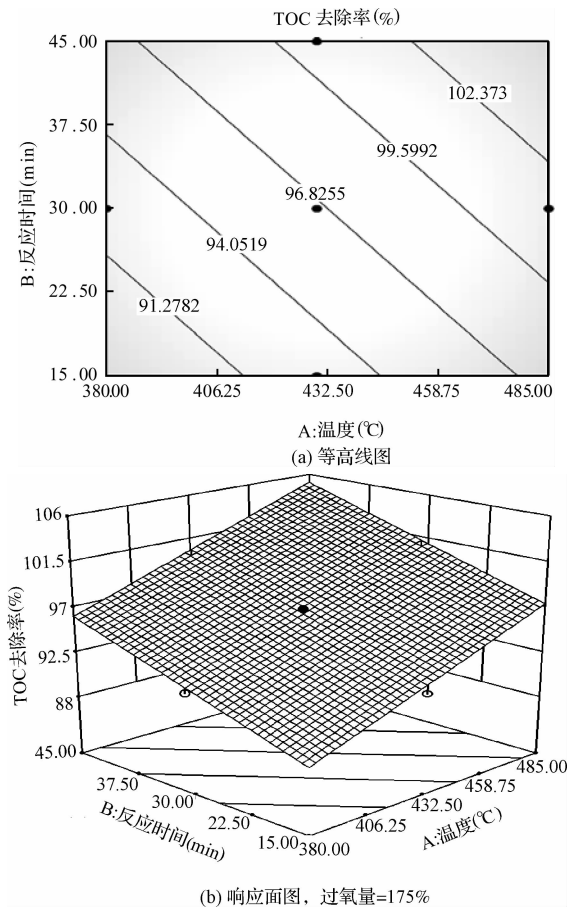


图2 温度和反应时间对 TOC 去除率的影响

Fig 2 Effect of temperature and reaction time on TOC removal rate

加。但是,在另外一方面,温度的升高会引起超临界流体的密度降低,反应物的浓度也会随之降低,反而引起去除率有一定的下降。从实验结果来看,前者的积极作用明显高于后者的负面影响。随着反应时间的增加,反应更加充分,所以得到的 TOC 去除率不断增加,由于在超临界水氧化反应过程中,不存在相间传质的影响,可以在较短的时间内达到较高的处理效率,因此在本实验中,即使在最短的反应时间(15 min)条件下,TOC 的去除率(91.9%)仍然能够达到较高的水平。

## 2.3 反应温度和过氧量对 TOC 去除率的影响

过氧量和温度对 TOC 去除率的影响如图 3 所示,其中反应时间保持 30 min,从图中可以看出在实验的温度范围内过氧量对 TOC 去除率的影响都表现为峰值曲线。在温度为 450 °C,过氧量在 50% ~ 186% 的范围内,TOC 去除率呈上升趋势,从 86.5% 增加至 98.45%,进一步增大过氧量至 300%,TOC 去除率下降至 91.2%。在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度上升至某一

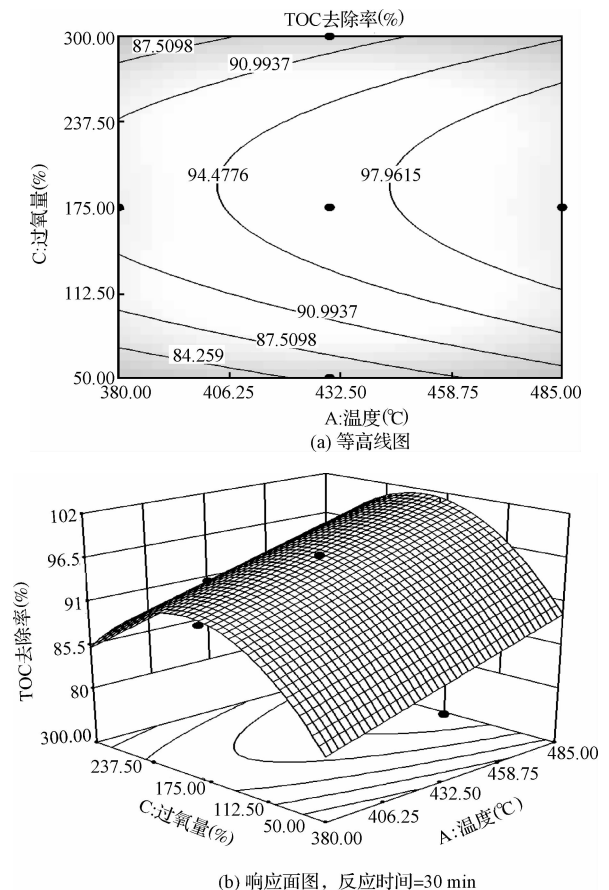
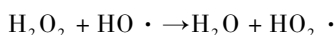


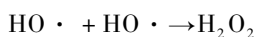
图3 过氧量和温度对 TOC 去除率的影响

Fig 3 Effect of excess oxygen and temperature on TOC removal rate

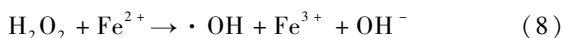
范围内,TOC去除率随着氧化剂的增加而下降的趋势,可能由于过量 $H_2O_2$ 对 $HO\cdot$ 自由基的清除作用及 $HO\cdot$ 自由基的重新组合,如式(6)、(7)所示。在其他文献中也有报道过量 $H_2O_2$ 的负面作用<sup>[8,12]</sup>。另外,在反应时间30 min、温度485℃、过氧量50%条件下,TOC的去除率可达到89.5%,但此时的氧化剂量远远不足,TOC去除率可达到那么高的原因可以解释为:一方面485℃的高温,反应系统中发生了热解反应,所以在氧化剂量50%的条件下,去除率还可达到89.5%;另外,反应釜的材料为316 L,由于高温高压的条件使材料发生了腐蚀从而有亚铁离子和铁离子析出, $Fe^{2+}$ 和 $H_2O_2$ 的结合形成了Fenton试剂,两者反应生成具有高反应活性的羟基自由基( $\cdot OH$ ),如式(8)所示。 $\cdot OH$ 可与大多数有机物作用使其降解,其实质是 $Fe^{2+}$ 对 $H_2O_2$ 分解生成 $\cdot OH$ 具有催化作用,从而促进了氧化反应的进行<sup>[8,12]</sup>。



$$\text{其中 } k_{HO\cdot, H_2O_2} = 2.7 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (6)$$



$$\text{其中 } k_{HO\cdot, HO\cdot} = 6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (7)$$



## 2.4 实验参数的过程优化

采用RSM对过程参数进行优化,各个参数优化的约束条件如表5所示,温度、反应时间和过氧量基于实际情况,限制在一定的范围内。其中,温度受反应器材料的耐高温性能的限制,最高温度为485℃;过氧量也不能太高,保证SCWO过程的经济性,限制在100%~150%的范围内。优化过程要求TOC去除率达到最大值100%,这也是SCWO处理农药废水的最终目的。基于以上约束条件,运行RSM优化,得到了4个最优解,如表6所示,从表中可以看出,前两个点达到了100%的可取性,得到了TOC去除率100%的理想效果。根据优化结果,对今后相关的实验研究和工程应用具有一定的指导意义。

表5 草甘膦农药废水超临界水氧化RSM过程优化的参数目标

Table 5 Parameters goals of RSM process optimization for SCWO reaction of pesticide wastewater

参数	目标	下限值	上限值
温度(℃)	限值范围内	400	485
反应时间(min)	限值范围内	20	30
过氧量(%)	限值范围内	100	150
TOC去除率(%)	最大值	95	100

表6 草甘膦农药废水超临界水氧化RSM过程优化结果  
Table 6 Results of RSM process optimization for SCWO reaction of pesticide wastewater

优化解 序号	温度 (℃)	反应时间 (min)	过氧量 (%)	TOC去 除率(%)	可取性
1	483	29.2	148.4	100.0	1
2	481	29.7	149.8	100.0	1
3	485	24.5	150.0	99.1	0.8124
4	485	22.4	150.0	98.5	0.7029

## 3 结论

采用超临界水氧化技术(SCWO)对草甘膦农药废水进行降解处理,通过中心组合设计方法(CCD)进行实验设计,在温度380~485℃,压力25 MPa的条件下进行间歇式实验。实验结果表明,SCWO是一种处理草甘膦农药废水的有效方法,TOC去除率可达到99.775%。采用响应面法(RSM)对实验结果进行模拟分析,获得了以TOC去除率为响应值,温度、反应时间、过氧量为自变量的二次多项式数学模型。根据多项式各参数系数可知,在所选取的各因素范围内,对TOC去除率一次影响程度的大小排序为:温度>反应时间>过氧量。通过对实验结果进行响应面分析可得出,在实验条件范围内,TOC去除率随着温度和反应时间的增加而提高,另外,过氧量对TOC去除率的影响呈现峰值曲线的关系。为了保证处理的经济性和可靠性,进行了过程优化,确定了最佳参数组成为:温度483℃,反应时间29.2 min,过氧量148.4%,在此条件下,TOC去除率可达到100%。研究表明,RSM在SCWO处理草甘膦农药废水的实验结果分析和实验优化中具有明显的有效性和可行性。

## 参考文献

- [1] Kenneth M., Benjamin, Phillip E. Savage. Supercritical water oxidation of methylamine. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, 44(14): 5318-5324
- [2] Anne Loppinet-Serani, Cyril Aymonier, Francois Canse-ll. Current and foreseeable applications of supercritical water for energy and the environment. *Chem. Sus. Chem.*, 2008, 1(6): 486-503
- [3] Martin Schubert, Johann W. Regler, Frédéric Vogel. Continuous salt precipitation and separation from supercritical water. Part 1: Type1 salts. *Journal of Supercritical Fluids*, 2010, 52(1): 99-112
- [4] Peter Kritzer, Eckhard Dinjus. An assessment of supercriti-

- cal water oxidation ( SCWO )—Existing problems, possible solutions and new reactor concepts. *Chemical Engineering Journal*, **2001**, 83(3) :207-214
- [5] Cocero M. J. , Alonso E. , Torío R. , et al. Supercritical water oxidation in a pilot plant of nitrogenous compounds; 2-Propanol mixtures in the temperature range 500 ~750 °C. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2000**, 39(10) :3707-3716
- [6] Jude A. Onwudili, Paul T. Williams. Reaction mechanisms for the decomposition of phenanthrene and naphthalene under hydrothermal conditions. *Journal of Supercritical Fluids*, **2007**, 39(3) :399-408
- [7] Jezabel Sánchez-Oneto, Juan R. Portela, Enrique Nebot, et al. Hydrothermal oxidation; Application to the treatment of different cutting fluid wastes. *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, 144(3) :639-644
- [8] Idil Arslan-Alaton, Asli Akin, Tugba OlmezHanci. An optimization and modeling approach for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C oxidation of a commercial nonionic textile surfactant using central composite design. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **2010**, 85(4) :493-501
- [9] Idil Arslan-Alaton, Gokce Tureli, Tugba OlmezHanci. Treatment of azo dye production waste waters using photo-Fenton-like advanced oxidation processes; Optimization by response surface methodology. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2009**, 202(2-3) :142-153
- [10] Bermejo M. D. , Cantero F. , Cocero M. J. Supercritical water oxidation of feeds with high ammonia concentrations Pilot plant experimental results and modeling. *Chemical Engineering Journal*, **2008**, 137(3) :542-549
- [11] Sánchez-Oneto J. , Mancini F. , Portela J. R. , et al. Kinetic model for oxygen concentration dependence in the supercritical water oxidation of an industrial wastewater. *Chemical Engineering Journal*, **2008**, 144(3) :361-367
- [12] Marco S. Lucas, José A. Peres. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments*, **2006**, 71(3) :236-244