

朱晓岩. 响应面法优化 UV/O<sub>3</sub> 催化氧化 RO 浓水处理工艺参数[J]. 净水技术, 2025, 44(2): 139-147,165.

ZHU X Y. Optimized UV/O<sub>3</sub> catalytic oxidation process parameters by response surface methodology for RO concentrated water treatment[J]. Water Purification Technology, 2025, 44(2): 139-147,165.

## 响应面法优化 UV/O<sub>3</sub> 催化氧化 RO 浓水处理工艺参数

朱晓岩\*

(上海市水利工程设计研究院有限公司, 上海 200232)

**摘要** 【目的】 该研究将紫外(UV)与臭氧(O<sub>3</sub>)催化氧化工艺相耦合,以上海某化工厂生产废水处理工艺产生的二级反渗透(RO)浓水为研究对象进行研究,探究不同温度、初始 pH 和 O<sub>3</sub> 投加量对二级 RO 浓水 COD<sub>Cr</sub>、UV<sub>254</sub> 去除率的影响,并进一步优化工艺参数,得到最佳的处理效果。【方法】 在单因素试验的基础上,采用响应面优化法(RSM)分析温度、初始 pH 和 O<sub>3</sub> 投加量 3 种主要因素及其交互作用对二级 RO 浓水 COD<sub>Cr</sub>、UV<sub>254</sub> 去除率的影响,并对该工艺参数进行优化。【结果】 试验结果表明,温度、初始 pH 和 O<sub>3</sub> 投加量这 3 种因素对 UV/O<sub>3</sub> 催化氧化耦合工艺的影响程度为:温度>初始 pH>O<sub>3</sub> 投加量。对于 COD<sub>Cr</sub> 去除率,各因素两两之间交互作用的显著强弱顺序为:温度与 O<sub>3</sub> 投加量>初始 pH 与 O<sub>3</sub> 投加量>温度与初始 pH。对于 UV<sub>254</sub> 去除率,各因素两两之间交互作用的显著强弱顺序为:温度与 O<sub>3</sub> 投加量>温度与初始 pH>初始 pH 与 O<sub>3</sub> 投加量。在 O<sub>3</sub> 催化剂为 20 mg/L,UV 光照强度为 50 μW/cm<sup>2</sup>,反应时间为 60 min 的反应条件下,温度为 23.2 °C、初始 pH 值为 10.6、O<sub>3</sub> 投加量为 14 g/h 时 RO 浓水处理效果最佳,COD<sub>Cr</sub>、UV<sub>254</sub> 去除率分别能达到 63.27%、73.01%。【结论】 通过模型验证,证实了 box-behnken 设计(BBD)响应面模型可有效优化 UV/O<sub>3</sub> 催化氧化工艺参数。

**关键词** 反渗透(RO)浓水 响应面法 紫外(UV)/臭氧(O<sub>3</sub>) 催化氧化 box-behnken 设计(BBD)优化法

**中图分类号:** X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1009-0177(2025)02-0139-10

**DOI:** 10.15890/j.cnki.jsjs.2025.02.016

## Optimized UV/O<sub>3</sub> Catalytic Oxidation Process Parameters by Response Surface Methodology for RO Concentrated Water Treatment

ZHU Xiaoyan\*

(Shanghai Water Engineering Design & Research Institute Co., Ltd., Shanghai 200232, China)

**Abstract** [Objective] In this study, the coupling of ultraviolet (UV) and ozone (O<sub>3</sub>) catalytic oxidation process is studied on the secondary reverse osmosis (RO) concentrated water produced by the production wastewater treatment process of a chemical plant in Shandong province. The study investigates the effects of different temperatures, initial pH values, and O<sub>3</sub> dosages on removal rates of COD<sub>Cr</sub> and UV<sub>254</sub> in secondary RO concentrated water, and further optimizes process parameters to achieve the best treatment effect.

[Methods] On the basis of single factor experiments, response surface methodology (RSM) was used to analyze the effects of three main factors including temperature, initial pH value and O<sub>3</sub> dosage, and their interactions on removal rates of COD<sub>Cr</sub> and UV<sub>254</sub> in secondary RO concentrated water, and optimized the process parameters. [Results] The experimental results indicated that the degree of influence of temperature, initial pH value, and O<sub>3</sub> dosage on the UV/O<sub>3</sub> catalytic oxidation coupling process was as follows: temperature > initial pH value > O<sub>3</sub> dosage. For COD<sub>Cr</sub> removal rate, the significant order of interaction between each factor was: temperature and O<sub>3</sub> dosage > initial pH and O<sub>3</sub> dosage > temperature and initial pH. For removal rate of UV<sub>254</sub>, the significant order of interaction between each factor was: temperature and O<sub>3</sub> dosage > temperature and initial pH > initial pH and O<sub>3</sub> dosage. Under the reaction conditions of 20 mg/L O<sub>3</sub> catalyst, 50 μW/cm<sup>2</sup> ultraviolet light intensity, and 60 minutes of reaction time, the optimal RO concentrated water treatment effect was achieved at a temperature of 23.2 °C, an initial pH value of 10.6, and an ozone dosage of 14 g/h. The COD<sub>Cr</sub> and UV<sub>254</sub> removal rates can reach 63.27% and 73.01%, respectively. [Conclusion] Through model validation, it

[收稿日期] 2024-04-17

[通信作者] 朱晓岩(1998—),男,硕士,研究方向为市政给水工程规划研究设计,E-mail:954384748@qq.com.

has been confirmed that the box-behnken design (BBD) response surface model can effectively optimize the process parameters of UV/O<sub>3</sub> catalytic oxidation.

**Keywords** reverse osmosis (RO) concentrated water response surface methodology (RSM) ultraviolet (UV)/ozone (O<sub>3</sub>) catalytic oxidation box-behnken design (BBD) optimization method

反渗透(RO)浓水是一种典型的高盐废水。随着越来越多的企业开始致力于提高水源回用率,膜浓缩工艺的应用也越来越广泛。RO 技术<sup>[1]</sup>具有操作简单、自动化程度高、占地面积小等优点,目前已广泛应用于海水淡化、中水回用、污水处理等领域。但 RO 在处理废水的同时会产生一定量浓水,即为 RO 浓水,约占总产量的 1/3。RO 浓水的直接排放不仅会影响水生生物和动植物的正常生长,还会引起“赤潮”等现象,重金属及放射性物质随食物进入人体内会导致人体代谢紊乱,甚至危害生命<sup>[2]</sup>,所以在排放前需对 RO 浓水进行必要的深度处理。

芬顿氧化、臭氧(O<sub>3</sub>)氧化技术在 RO 浓水处理领域受到较多研究者的追捧,但芬顿氧化在处理过程中会产生较多污泥并引入新的盐类<sup>[3]</sup>,O<sub>3</sub>氧化仍存在 O<sub>3</sub> 利用效率低、污染物分解不彻底等问题<sup>[4]</sup>。所以本文采用 UV/O<sub>3</sub> 催化氧化对 RO 浓水进行处理,为 RO 浓水的深度处理提供一种更优的技术选择。

响应面优化法,是数学和统计学相结合的方法,其基本思想是根据前期试验结果,设计出一系列试验,对于试验所得的数据采用多元二次多项式系数迭代调整回归的方法,拟合出一个能够模拟真实极限状态的曲面<sup>[5]</sup>,通过这种方法来优化响应面和各因素函数之间的关系,并以三维图形直观显现出因素两两之间的关系,有利于试验中对数据进行分析,从而得出最佳的试验条件。BBD 响应面模型不含因子点,当因素个数相同时,BBD 试验设计次数要比中心组合设计(central composite design, CCD)试验设计次数更少,成本也会更低<sup>[6]</sup>。

故本文在单因素试验的基础上,采用响应面 BBD 模型对 UV/O<sub>3</sub> 催化氧化处理 RO 浓水的工艺参数进一步优化,探究各个参数之间的相互作用关系及最优工艺参数,以满足 RO 浓水排放标准,并为 UV/O<sub>3</sub> 催化氧化工艺在 RO 浓水处理的实际应用提供一定的理论基础和技术支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验水样

试验用水取自上海某化工厂生产废水原处理工艺的二级 RO 浓水,水样颜色呈淡黄色,无刺激性气味。具体水质指标如表 1 所示。

表 1 水样主要指标  
Tab. 1 Main Indices of Water Samples

指标	数值
pH 值	7.4~8.6
COD <sub>Cr</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	137.2~160.4
氨氮/(mg·L <sup>-1</sup> )	2.1~3.0
总磷/(mg·L <sup>-1</sup> )	0.7~1.3
浊度度/NTU	19~23
UV <sub>254</sub> /(cm <sup>-1</sup> )	1.408 0~1.416 0

### 1.2 试剂及仪器

KI、NaOH、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 及 NaCl 等试剂均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;O<sub>3</sub> 催化剂(主要由 Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 组成),购自亿创环保科技有限公司。

ZCA-20 型臭氧发生器,广东中辰臭氧设备有限公司;PHS-3C 型 pH 计,上海理达仪器有限公司;紫外线杀菌消毒灯[功率(P)=20 W],上海柏蕴实业有限公司;756 S 紫外可见分光光度仪;5B-3B 型多参数水质测定仪及 5B-1 智能多参数消解仪,兰州连华环保科技有限公司。

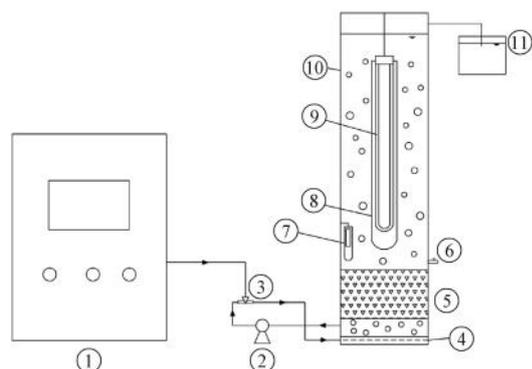
### 1.3 试验装置

UV/O<sub>3</sub> 催化氧化工艺处理高盐 RO 浓水的试验装置如图 1 所示。

### 1.4 试验方法

试验前期分别采用单独 O<sub>3</sub> 及 UV/O<sub>3</sub> 催化氧化对 RO 浓水进行处理对比,在相同反应条件下,相较于单独 O<sub>3</sub> 处理,UV/O<sub>3</sub> 催化氧化对其 COD<sub>Cr</sub>、UV<sub>254</sub> 去除率分别提高了 22.1%、25.4%,处理效果明显优于单独 O<sub>3</sub> 处理,所以本研究针对 UV/O<sub>3</sub> 催化氧化 RO 浓水进行进一步研究。

通过前期的单因素法试验发现,在 UV 光照温



注:1—臭氧发生器;2—提升泵;3—臭氧混合器;4—布气板;5—催化剂层;6—取样口;7—加热棒;8—石英套管;9—UV灯;10—反应器;11—KI溶液。

图1 UV/O<sub>3</sub>催化氧化反应装置

Fig. 1 UV/O<sub>3</sub> Catalytic Oxidation Reactor

度、O<sub>3</sub> 催化剂量、反应时间、温度、初始 pH 和 O<sub>3</sub> 投加量 6 个影响因素中,温度、初始 pH 和 O<sub>3</sub> 投加量对 COD<sub>Cr</sub>、UV<sub>254</sub> 去除率影响更大,所以本文选取这三个因素进行 3 因素 3 水平的 BBD 响应面优化试验,进一步优化工艺参数,并对结果进行试验验证。其中温度为由加热棒加热至规定数值的试验水样温度,初始 pH 是由向水样中加入酸或者碱溶液,通过 pH 计实时监测 pH,直至调到目标的 pH。通过前期单因素法试验得出当 O<sub>3</sub> 催化剂为 20 mg/L,UV 光照强度为 50 μW/cm<sup>2</sup>,反应时间为 60 min 时,COD<sub>Cr</sub> 去除率、UV<sub>254</sub> 去除率较高,所以本文在此条件基础上进行响应面优化试验。BBD 响应面优化试验采用 Design-Expert 13 软件进行试验数据处理与分析。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 BBD 响应面优化试验设计

根据 BBD 响应面设计原理,利用软件 Design-Expert 13 设计 3 因素 3 水平 17 个试验点(包含 5 组重复试验)的响应面设计试验方案,试验的因素及水平如表 2 所示。按表 3 中试验号进行相对应试验,测定 RO 浓水 COD<sub>Cr</sub> 去除率、UV<sub>254</sub> 去除率。各试验点结果如表 3 所示。

表 2 BBD 试验设计的因素与水平

Tab. 2 Factors and Levels of BBD Experiment Design

水平	温度/℃	初始 pH 值	O <sub>3</sub> 投加量/(g·h <sup>-1</sup> )
-1	16	8	10
0	22	10	15
1	28	12	20

表 3 BBD 试验设计及结果

Tab. 3 Design and Results of BBD Experiment

试验号	温度	初始 pH	O <sub>3</sub> 投加量	COD <sub>Cr</sub> 去除率	UV <sub>254</sub> 去除率
1	0	0	0	61.99%	73.18%
2	-1	1	0	45.48%	50.15%
3	1	1	0	55.33%	63.45%
4	0	1	1	55.50%	67.56%
5	-1	-1	0	40.10%	45.21%
6	1	0	1	50.98%	58.23%
7	-1	0	-1	46.75%	49.26%
8	0	0	0	61.46%	72.12%
9	1	-1	0	47.59%	54.52%
10	0	0	0	61.83%	71.25%
11	1	0	-1	54.52%	60.13%
12	0	1	-1	58.14%	64.98%
13	-1	0	1	49.39%	54.15%
14	0	0	0	61.30%	72.68%
15	0	-1	1	51.30%	58.32%
16	0	-1	-1	50.58%	55.66%
17	0	0	0	62.38%	73.21%

### 2.2 BBD 响应面模型的建立及方差分析

#### 2.2.1 COD<sub>Cr</sub> 去除率 BBD 模型的建立及方差分析

将表 3 中 17 组 COD<sub>Cr</sub> 去除率试验结果经软件 Design-Expert 13 多元回归拟合后得到二元回归方程及二次多项回归模型。二元回归方程如式(1),代表温度、初始 pH 和 O<sub>3</sub> 投加量对 COD<sub>Cr</sub> 去除率的综合影响。

$$Y_1 = 61.99 + 3.34X_1 + 3.11X_2 - 0.3525X_3 + 0.95X_1X_2 - 1.55X_1X_3 - 0.84X_2X_3 - 9.17X_1^2 - 5.70X_2^2 - 2.41X_3^2 \quad (1)$$

其中: X<sub>1</sub>——温度,℃;

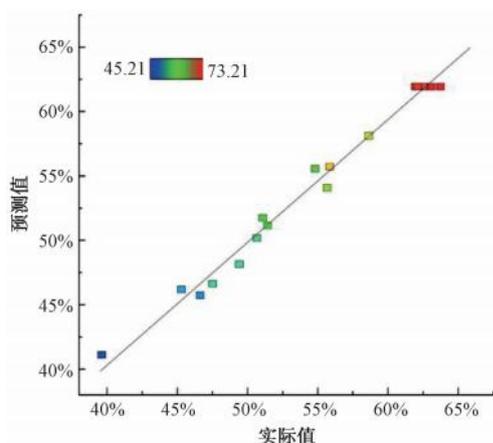
X<sub>2</sub>——初始 pH;

X<sub>3</sub>——O<sub>3</sub> 投加量,g/h;

Y<sub>1</sub>——COD<sub>Cr</sub> 去除率。

COD<sub>Cr</sub> 去除率 BBD 模型的方差分析表如表 4 所示。

对 BBD 模型进行分析时,模型及各项的显著程度由 P 值作为考量,P<0.001、0.001≤P<0.05 和 P≥0.05 分别代表着非常显著、显著和不显著;回归决定系数(R<sub>2</sub>)越接近于 1,代表模型的准确度

图 2 COD<sub>Cr</sub> 去除率实际值与预测值对应关系Fig. 2 Corresponding Relationship between Actual and Predicted Values of COD<sub>Cr</sub> Removal Rate

越高;失拟值要求不显著,即失拟值需大于 0.05<sup>[7]</sup>。除此之外,修正决定系数(Adjusted  $R_2^2$ )-预测系数(Predicted  $R_2^2$ )  $| \leq 0.2$ ,说明建立模型的拟合度较高<sup>[8]</sup>;精密度代表着信噪比,若大于 4,则说明该模型可信度较高,所受干扰较小<sup>[9]</sup>。

由表 4 可知,COD<sub>Cr</sub> 去除率 BBD 模型的  $F = 56.19$ ,  $P$  值  $< 0.0001 < 0.01$ ,表明该回归模型极显著,利用该模型预测 COD<sub>Cr</sub> 去除率是可靠的。相关系数  $R_2$  为 0.9863,大于 0.75,意味着该模型能够较好地解释 98.63%的试验结果,可信度比较高,误差较小。除此之外,Adjusted  $R_2^2$  为 0.9688, Predicted  $R_2^2$  为 0.8187,两者的差值为 0.1501,在 0.2 以内,表明 COD<sub>Cr</sub> 去除率实际值与预测值相差很小,符合程度较好,与图 2 呈现的结果较为一致,

表 4 BBD 模型试验结果的方差分析

Tab. 4 Variance Analysis of BBD Model Experiment Results

来源	平方和	自由度	均方	显著性差异水平( $F$ )值	检验水平( $P$ )值	显著性
模型	740.94	9	82.33	56.19	<0.0001	显著
温度	89.11	1	89.11	60.82	0.0001	显著
初始 pH	77.38	1	77.38	52.81	0.0002	显著
O <sub>3</sub> 投加量	0.9941	1	0.9941	0.6785	0.4373	不显著
温度、初始 pH	1.39	1	1.39	0.9504	0.3621	不显著
温度、O <sub>3</sub> 投加量	9.55	1	9.55	6.52	0.0379	显著
初始 pH、O <sub>3</sub> 投加量	2.82	1	2.82	1.93	0.2077	不显著
温度的平方	353.94	1	353.94	241.58	<0.0001	显著
初始 pH 的平方	136.73	1	136.73	93.32	<0.0001	显著
O <sub>3</sub> 投加量的平方	24.53	1	24.53	16.74	0.0046	显著
残差	10.26	7	1.47	-	-	-
失拟	8.32	3	2.77	5.73	0.0624	不显著
纯误差	1.93	4	0.4837	-	-	-
总误差	751.20	16	-	-	-	-
$R_2$	0.9863	-	-	-	-	-
Adjusted $R_2^2$	0.9688	-	-	-	-	-
Predicted $R_2^2$	0.8187	-	-	-	-	-
精密度	22.3238	-	-	-	-	-

大多数点靠近同一条直线,均能表明该模型拟合度较高。该模型的精密密度为 22.3238,大于 4,说明该模型能够较好地预测试验结果,所受干扰较小。综上所述,采用该 BBD 模型来优化预测 UV/O<sub>3</sub> 催化氧化处理 RO 浓水的最佳工艺参数是有效的。

除此之外,由表 4 可知,在模型多项式的各项因素中,一次项中温度最显著,O<sub>3</sub> 投加量最不显著,交互项中温度、O<sub>3</sub> 投加量较显著,温度、初始 pH 与初始 pH、O<sub>3</sub> 投加量不显著。由此可以看出各因素对 COD<sub>Cr</sub> 去除率的影响程度顺序为:温度>初始 pH>O<sub>3</sub>

投加量,并且温度与 O<sub>3</sub> 投加量的交互作用也比较明显。各因素影响程度大小也可以通过 3 个独立因素的扰动图来证实,如图 3 所示。

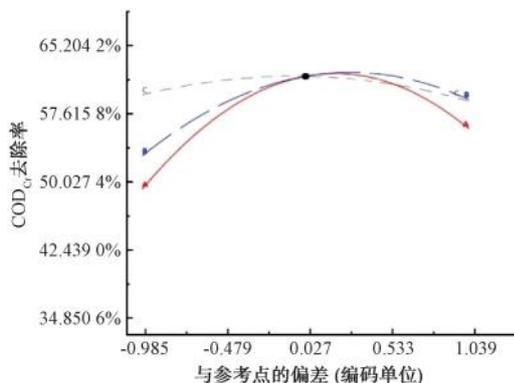


图 3 3 种独立参数扰动图

Fig. 3 Disturbance Diagram of Three Independent Parameters

### 2.2.2 UV<sub>254</sub> 去除率 BBD 模型的建立及方差分析

将表 3 中 17 组中 UV<sub>254</sub> 去除率试验结果经软件 Design-Expert 13 多元回归拟合后得到二元回归方程及二次多项回归模型。二元回归方程如式(2),代表温度、初始 pH 和 O<sub>3</sub> 投加量对 UV<sub>254</sub> 去除

率的综合影响。

$$Y_2 = 72.49 + 4.69X_1 + 4.05X_2 + 1.03X_3 + 0.9975X_1X_2 - 1.70X_1X_3 - 0.02X_2X_3 - 12.67X_1^2 - 6.48X_2^2 - 4.37X_3^2 \quad (2)$$

其中:Y<sub>2</sub>——UV<sub>254</sub> 去除率。

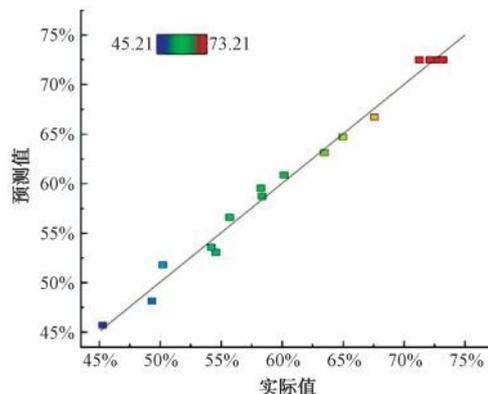


图 4 UV<sub>254</sub> 去除率实际值与预测值对应关系

Fig. 4 Corresponding Relationship between Actual and Predicted Values of UV<sub>254</sub> Removal Rate

UV<sub>254</sub> 去除率 BBD 模型的方差分析表如表 5 所示。

表 5 BBD 模型试验结果的方差分析

Tab. 5 Variance Analysis of BBD Model Experiment Results

来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	1 349. 01	9	149. 89	78. 17	<0. 000 1	显著
温度	176. 34	1	176. 34	91. 97	<0. 000 1	显著
初始 pH	131. 46	1	131. 46	68. 56	<0. 000 1	显著
O <sub>3</sub> 投加量	8. 47	1	8. 47	4. 42	0. 073 7	不显著
温度、初始 pH	3. 98	1	3. 98	2. 08	0. 192 8	不显著
温度、O <sub>3</sub> 投加量	11. 53	1	11. 53	6. 01	0. 044 0	显著
初始 pH、O <sub>3</sub> 投加量	0. 001 6	1	0. 001 6	0. 000 8	0. 977 8	不显著
温度的平方	676. 07	1	676. 07	352. 60	<0. 000 1	显著
初始 pH 的平方	177. 02	1	177. 02	92. 32	<0. 000 1	显著
O <sub>3</sub> 投加量的平方	80. 56	1	80. 56	42. 01	0. 000 3	显著
残差	13. 42	7	1. 92	-	-	-
失拟	10. 72	3	3. 57	5. 28	0. 070 8	不显著
纯误差	2. 71	4	0. 676 3	-	-	-
总误差	1 362. 44	16	-	-	-	-
R <sub>2</sub>	0. 990 1	-	-	-	-	-
Adjusted R <sub>2</sub> <sup>2</sup>	0. 977 5	-	-	-	-	-
Predicted R <sub>2</sub> <sup>2</sup>	0. 871 0	-	-	-	-	-
精密度	25. 335 4	-	-	-	-	-

由表 5 可知, UV<sub>254</sub> 去除率 BBD 模型的  $F = 78.17$ ,  $P$  值  $< 0.0001 < 0.01$ , 表明该回归模型极显著, 利用该模型预测 UV<sub>254</sub> 去除率是可靠的。  $R_2$  为 99.01%, 大于 75%, 表明可信度比较高, 误差较小。除此之外, Adjusted  $R_2^2$  为 0.9775, Predicted  $R_2^2$  为 0.8710, 两者的差值为 0.1065, 在 0.2 以内, 表明 UV<sub>254</sub> 去除率实际值与预测值之间偏差较小, 符合程度较好, 与图 4 呈现结果较为一致, 大多数点也靠近同一条直线, 均能表明该模型拟合度较高, 对 UV<sub>254</sub> 去除率的可信度较高。该模型的精密密度为 25.3354, 大于 4, 说明该模型能够较好地预测试验结果, 所受干扰较小。综上所述, 采用该 BBD 模型可以较好地应用于优化 UV/O<sub>3</sub> 催化氧化处理 RO 浓水的最佳工艺参数, 可信度较高。

除此之外, 还可以通过表 5 得出, 在模型多项式的各项因素中, 一次项中温度最显著, O<sub>3</sub> 投加量最不显著, 交互项中温度、O<sub>3</sub> 投加量较显著, 温度、初始 pH 与初始 pH、O<sub>3</sub> 投加量不显著。由此看出各因素对 UV<sub>254</sub> 去除率的影响程度顺序为: 温度 > 初始 pH > O<sub>3</sub> 投加量, 并且温度与 O<sub>3</sub> 投加量的交互作用也比较明显。各因素影响程度大小也可以通过 3 个独立因素的扰动图来证实, 如图 5 所示。

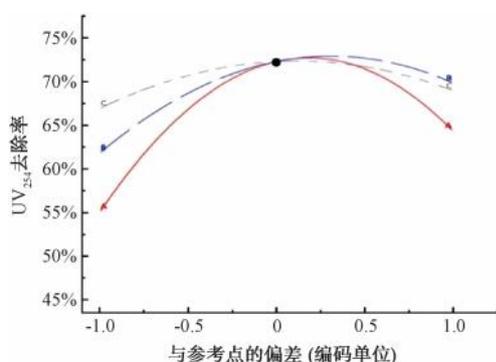


图 5 3 种独立参数扰动图

Fig. 5 Disturbance Diagram of Three Independent Parameters

### 3 响应面图分析

#### 3.1 COD<sub>Cr</sub> 去除率 BBD 模型响应面图分析

响应面 BBD 模型可以通过保持 1 个因素不变, 来分析其他 2 个因素对 COD<sub>Cr</sub> 去除率的影响以及这 2 个因素之间的交互作用<sup>[10]</sup>。还可以做出三维响应面图以及等高线图来直观地展示。在三维响应面图中, 响应面坡度越缓说明该因素对响应值的影响就越小, 反之则影响越大。同时也可通过颜色看出

响应值的大小变化, 颜色越深则响应值越大, COD<sub>Cr</sub> 去除率也就越大。而在等高线图中, 中心位置呈椭圆形则可以说明这 2 个影响因素之间交互作用较强, 呈圆形则说明交互作用较弱<sup>[11]</sup>。

由图 6 的三维响应面图可知, 温度和初始 pH 对 COD<sub>Cr</sub> 去除率曲线坡度的影响都要大于 O<sub>3</sub> 投加量对其影响, 随着 O<sub>3</sub> 投加量的增加, COD<sub>Cr</sub> 去除率的曲线变化趋于平缓, 这说明 O<sub>3</sub> 投加量为 10~20 g/h 段对 UV/O<sub>3</sub> 催化氧化处理 RO 浓水 COD<sub>Cr</sub> 不是主要影响因素; 温度和初始 pH 对 COD<sub>Cr</sub> 去除率曲线的影响呈先上升后下降的趋势, 这说明了温度为 19~25 °C、初始 pH 值为 9~11 时 COD<sub>Cr</sub> 去除率具有最优值。

从等高线可以看出, 延温度轴向峰值移动的等高线密度远大于延初始 pH、O<sub>3</sub> 投加量移动的等高线密度, 且延初始 pH 轴向峰值移动的等高线密度要高于延 O<sub>3</sub> 投加量移动的等高线密度, 这说明这 3 个因素对 COD<sub>Cr</sub> 去除率的影响顺序是: 温度 > 初始 pH > O<sub>3</sub> 投加量, 这与方差分析中得到的各因素对 COD<sub>Cr</sub> 去除率影响顺序相一致。图 6(a) 中等高线呈圆形, 说明温度与初始 pH 之间的交互作用较弱。而图 6(b)、图 6(c) 中等高线呈明显椭圆形, 可以看出温度与 O<sub>3</sub> 投加量、初始 pH 与 O<sub>3</sub> 投加量均具有较为显著的交互作用, 而温度与 O<sub>3</sub> 投加量的等高线图椭圆程度更高, 说明这 2 个因素之间的交互作用最为显著。这是因为当 RO 浓水温度达到一定程度时, 随着温度的升高, 水中的 O<sub>3</sub> 浓度会随之下降, 从而导致处理效果有所下降。唐志强等<sup>[12]</sup> 在研究 O<sub>3</sub> 微纳米气泡-高级氧化耦合工艺处理工业废水时指出, 较高的温度会影响 O<sub>3</sub> 溶解度, 不利于污染物的彻底降解。

#### 3.2 UV<sub>254</sub> 去除率 BBD 模型响应面图分析

UV<sub>254</sub> 去除率 BBD 模型生成的响应面图和等高线图如图 7 所示。

由图 7 的三维响应面图可知, 温度、初始 pH、O<sub>3</sub> 投加量和 UV<sub>254</sub> 去除率曲线的坡度整体要比 COD<sub>Cr</sub> 去除率曲线的坡度更陡, 这表明这 3 个因素对 UV<sub>254</sub> 的去除率要高于对 COD<sub>Cr</sub> 的去除率; 其中温度对 UV<sub>254</sub> 去除率曲线坡度的影响最为显著, 而初始 pH、O<sub>3</sub> 投加量和 UV<sub>254</sub> 去除率曲线的坡度相对较为平缓, 这也说明温度在 16~28 °C 段是 UV/O<sub>3</sub>

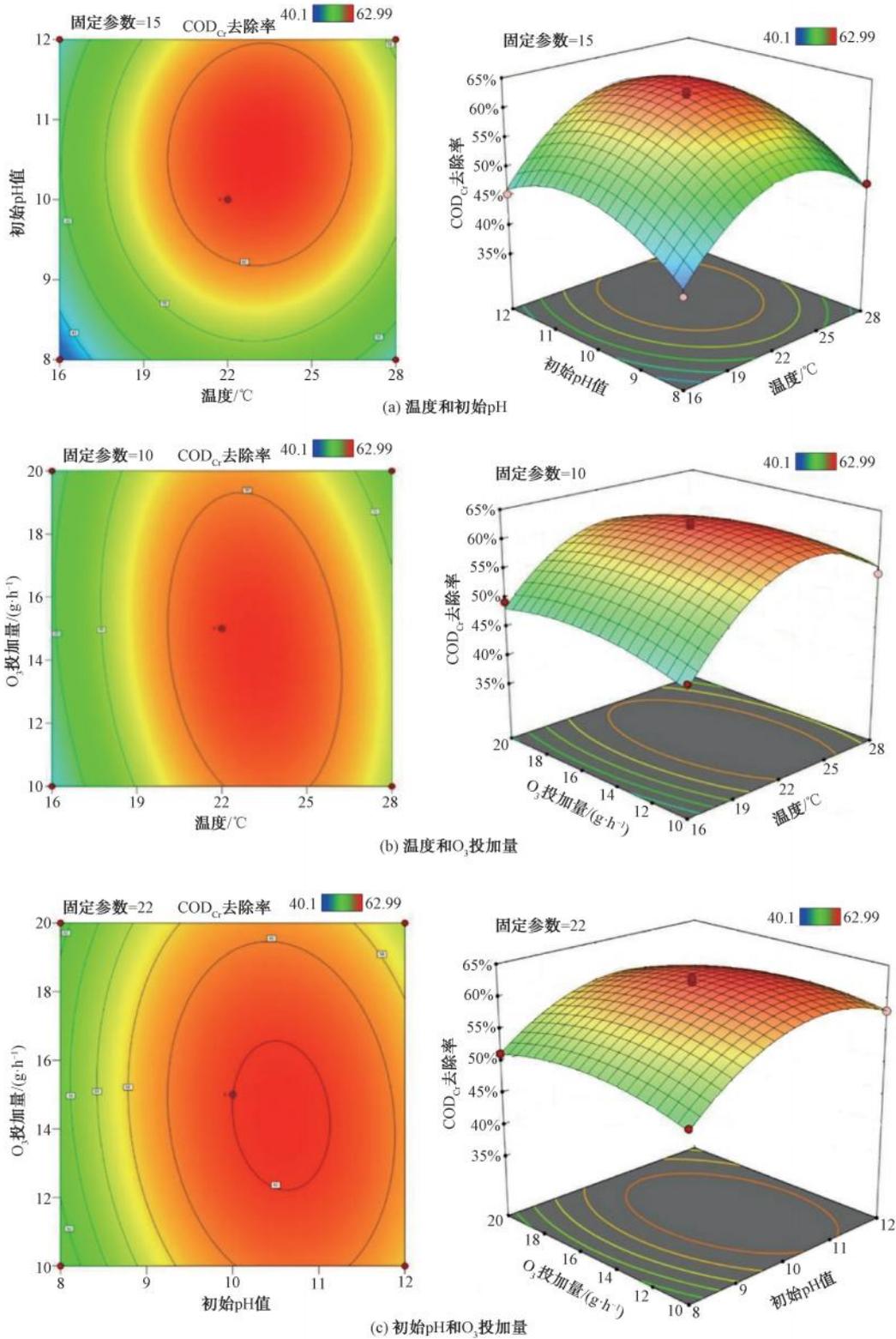


图6 COD<sub>Cr</sub>去除率BBD模型响应面图及等高线图

Fig. 6 Response Surface and Contour Map of BBD Model for COD<sub>Cr</sub> Removal Rate

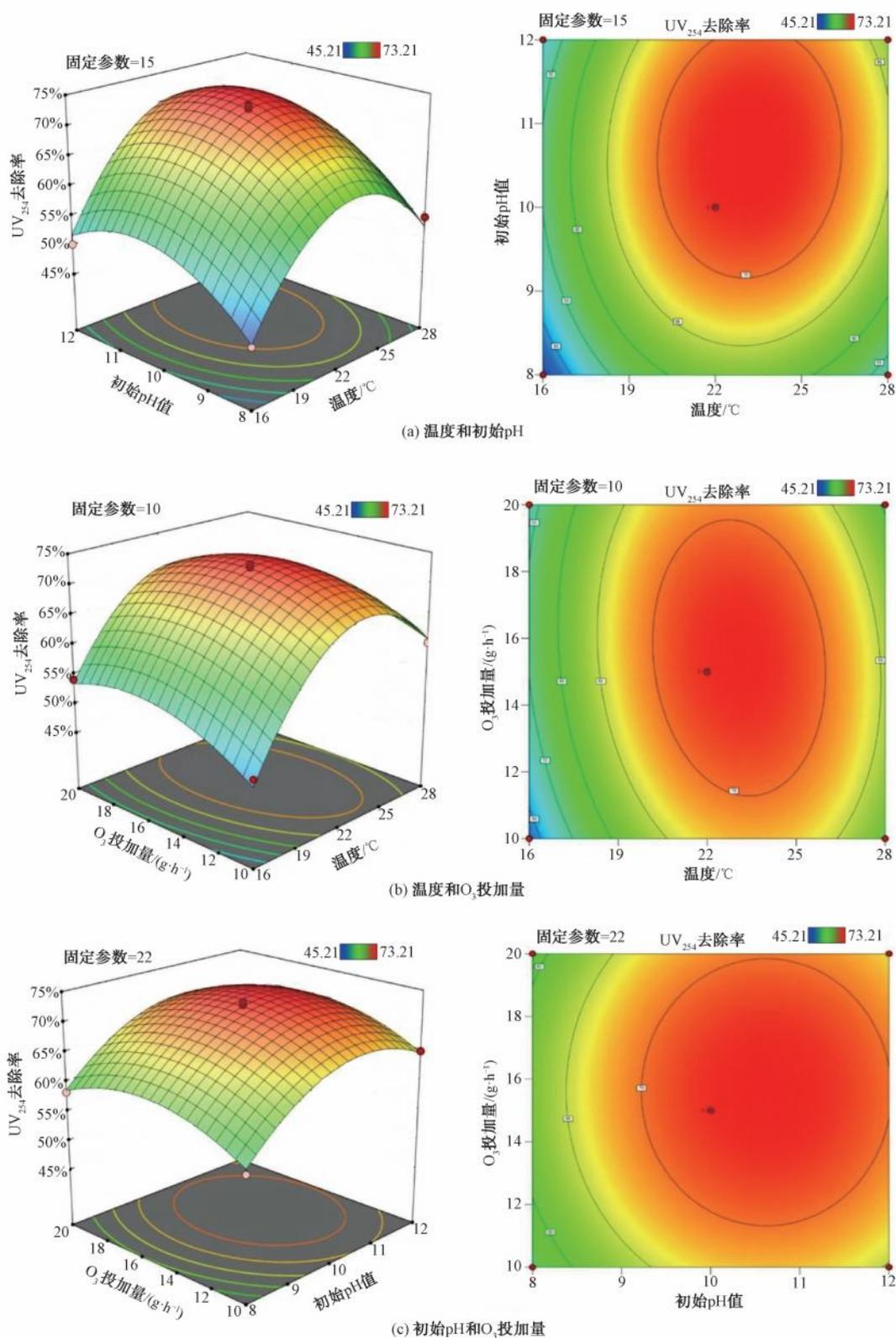


图 7 UV<sub>254</sub> 去除率 BBD 模型响应面图及等高线图

Fig. 7 Response Surface and Contour Map of BBD Model for UV<sub>254</sub> Removal Rate

催化氧化处理 RO 浓水中 UV<sub>254</sub> 的主要影响因素,这与 COD<sub>Cr</sub> 去除率的主要影响因素一致。

从等高线可以看出,延各因素轴向 UV<sub>254</sub> 峰值移动的等高线密度大小关系与向 COD<sub>Cr</sub> 峰值移动时的基本一致,这说明这 3 个因素对 COD<sub>Cr</sub> 和 UV<sub>254</sub> 去除率的影响顺序均为:温度>初始 pH>O<sub>3</sub> 投加量,这也与方差分析中得到的各因素对 2 个响应值去除率影响顺序相一致。图 (b) 中等高线呈椭圆形,说明温度与 O<sub>3</sub> 投加量之间的交互作用显著。而图 7 (a)、图 7 (c) 中等高线呈椭圆形的程度较小,说明温度与初始 pH、初始 pH 与 O<sub>3</sub> 投加量之间的交互作用较弱。

### 3.3 最佳工艺参数确定及验证

BBD 模型中的 Derringer 理想函数能够同时满足多个响应值最优的要求。在 Design-Expert 13 的“Optimization”栏中选择“Numerical”,分别将 3 个因素和 2 个响应值的“weights”和“importance”设置为 1 和 3,将温度、初始 pH、O<sub>3</sub> 投加量的目标设为“in range”,将 COD<sub>Cr</sub> 去除率和 UV<sub>254</sub> 去除率的目标设为“maximize”,这样即可通过函数运算获得 COD<sub>Cr</sub> 与 UV<sub>254</sub> 共同的最佳工艺参数:温度为 23.245 °C、pH 值为 10.584、O<sub>3</sub> 投加量为 14.047 g/h,此时 COD<sub>Cr</sub> 去除率为 62.84%,UV<sub>254</sub> 的去除率为 73.33%。

为了验证 BBD 模型预测的最佳工艺参数的可信度,通过试验对其预测结果进行验证。调整参数为:温度为 23.2 °C、初始 pH 值为 10.6、O<sub>3</sub> 投加量为 14 g/h。在 O<sub>3</sub> 催化剂质量浓度为 20 mg/L,UV 光照强度为 50 μW/cm<sup>2</sup>,反应时间为 60 min 的反应条件下,进行 5 次平行试验并取平均值,结果如表 6 所示。

表 6 最佳工艺参数平行试验

Tab. 6 Parallel Experiments of Optimal Process Parameters

项目	COD <sub>Cr</sub> 去除率	UV <sub>254</sub> 去除率
试验 1	62.83%	73.29%
试验 2	63.51%	72.83%
试验 3	62.99%	72.74%
试验 4	63.47%	73.31%
试验 5	63.55%	72.88%
平均值	63.27%	73.01%

由表 6 可知,COD<sub>Cr</sub> 去除率与预测值相差 0.43%,UV<sub>254</sub> 去除率与预测值相差 0.32%,再次证明了响应面 BBD 模型预测的准确性与最佳工艺参

数的可靠性。与单因素试验法得到的最佳工艺参数下的处理效果相比,响应面优化后 COD<sub>Cr</sub>、UV<sub>254</sub> 去除率分别提高了 2.15%、1.6%,再次证明了 BBD 响应面模型预测是精准可靠的。

## 4 结论

本研究通过 BBD 响应面法来优化 UV/O<sub>3</sub> 催化氧化处理 RO 浓水的工艺参数,在单因素试验法的基础上进一步考察温度、初始 pH 以及 O<sub>3</sub> 投加量对 RO 浓水处理效果的影响以及各因素之间的交互作用,并通过优化得到最佳工艺参数。研究结论如下。

(1)各因素对 COD<sub>Cr</sub> 去除率和 UV<sub>254</sub> 去除率的影响顺序均为:温度>初始 pH>O<sub>3</sub> 投加量。

(2)对于 COD<sub>Cr</sub> 去除率,各因素两两之间交互作用的显著强弱顺序为:温度与 O<sub>3</sub> 投加量>初始 pH 与 O<sub>3</sub> 投加量>温度与初始 pH。而对于 UV<sub>254</sub> 去除率,各因素两两之间交互作用的显著强弱顺序为:温度与 O<sub>3</sub> 投加量>温度与初始 pH>初始 pH 与 O<sub>3</sub> 投加量。

(3)根据 BBD 响应面模型模拟计算,得出在 O<sub>3</sub> 催化剂质量浓度为 20 mg/L,UV 光照强度为 50 μW/cm<sup>2</sup>,反应时间为 60 min 的反应条件下,可同时满足 COD<sub>Cr</sub> 去除率、UV<sub>254</sub> 去除率最大化的最佳工艺参数为:温度为 23.2 °C、初始 pH 值为 10.6、O<sub>3</sub> 投加量为 14 g/h,在此条件下 RO 浓水 COD<sub>Cr</sub> 去除率为 63.27%,UV<sub>254</sub> 去除率为 73.01%。对此进行 5 组验证性试验,结果与预测结果误差很小,说明采用 BBD 响应面模型优化 UV/O<sub>3</sub> 催化氧化处理 RO 浓水的工艺参数是可靠的,同时也得出 UV/O<sub>3</sub> 催化氧化对 RO 浓水具有较好的处理效果。本研究为 UV/O<sub>3</sub> 催化氧化法在今后 RO 浓水处理的实际应用提供了技术参考和理论支撑。

## 参考文献

[ 1 ] 刘军,陈勇强,刘主根,等.海水淡化反渗透膜生物污堵防控及早期监测防控研究进展[J/OL].工业水处理,1-17(2024-04-16)[2024-04-24].<https://doi.org/10.19965/j.cnki.iwt.2023-1252>.  
LIU J, CHEN Y Q, LIU Z G, et al. Research progress on biological fouling prevention and early monitoring of seawater desalination reverse osmosis membranes [J/OL]. Industrial Water Treatment, 1-17(2024-04-16)[2024-04-24].<https://doi.org/10.19965/j.cnki.iwt.2023-1252>.

(下转第 165 页)

- [15] 刘华超, 梁风超, 徐薇, 等. 基于 Infoworks ICM 的城市排水(雨水)系统排水能力及内涝风险评估[J]. 城市道桥与防洪, 2021, 20(12): 71-74.  
LIU H C, LIANG F C, XU W, et al. Evaluation on drainage capacity and waterlogging risk of urban drainage (rainwater) system based on Infoworks ICM [J]. Urban Roads Bridges & Flood Control, 2021, 20(12): 71-74.
- [16] BOTTURI A, OZBAYRAM E G, TONDERA K. Combined sewer overflows: A critical review on best practice and innovative solutions to mitigate impacts on environment and human health [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2021, 51(15): 1585-1618.
- 
- (上接第 147 页)
- [2] WANG K X, WEI T T, LI Y N, et al. Flocculation-to-adsorption transition of novel salt-responsive polyelectrolyte for recycling of highly polluted saline textile effluents[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 43: 127410. DOI: 10.1016/j.cej.2020.127410.
- [3] 刘琪, 雷培树, 余琴芳, 等. 工业废水难降解有机物深度处理技术与设计综述[J]. 净水技术, 2024, 43(4): 34-45.  
LIU Q, LEI P S, YU Q F, et al. Review on advanced treatment technology and design for refractory organic compounds in Industrial wastewater[J]. Water Purification Technology, 2024, 43(4): 34-45.
- [4] MALIK S N, GHOSH P C, VAIDYA A N, et al. Hybrid ozonation process for industrial wastewater treatment: Principles and applications; A review [J]. Journal of Water Process Engineering, 2020, 35: 101193. DOI: 10.1016/j.jwpe.2020.101193.
- [5] 张艺, 彭蕾, 李丽, 等. 响应面法优化油菜籽荚填料吸附柱对水溶液中铜离子的处理条件[J]. 净水技术, 2023, 42(9): 132-141.  
ZHANG Y, PENG L, LI L, et al. Optimization of treatment conditions for copper ions in aqueous solution by rapeseed pod filler adsorption column using response surface methodology[J]. Water Purification Technology, 2023, 42(9): 132-141.
- [6] 毕艳艳, 姜佳峰, 孙绍明, 等. Box-Behnken Design 响应面法优化银杏叶提取物醇提水沉工艺[J]. 中国药业, 2024, 33(7): 59-64.  
BI Y Y, JIANG J F, SUN S M, et al. Optimization of ginkgo biloba leaf extract alcohol extraction and water precipitation process using Box-Behnken Design response surface methodology [J]. China Pharmaceuticals, 2024, 33(7): 59-64.
- [7] 段越, 罗学刚. 制药废水的响应面法优化 O<sub>3</sub>/Fe-C 微电解预处理工艺[J]. 净水技术, 2023, 42(2): 109-116.  
DUAN Y, LUO X G. Optimization of O<sub>3</sub>/Fe-C microelectrolysis pretreatment process for pharmaceutical wastewater using response surface methodology [J]. Water Purification Technology, 2023, 42(2): 109-116.
- [8] 郑雪婷, 叶露. 响应面法优化微电解工艺处理 PNP 废水 [J]. 建筑与预算, 2020(6): 45-50.  
ZHENG X T, YE L. Optimization of microelectrolysis process for PNP wastewater treatment using response surface methodology [J]. Construction and Budget, 2020(6): 45-50.
- [9] 彭灿, 丁宁, 周静, 等. 响应面法优化 Fenton 工艺处理反渗透浓缩液 [J]. 应用化工, 2018, 47(5): 966-969, 973.  
PENG C, DING N, ZHOU J, et al. Optimization of Fenton process for concentrated landfill leachate of reverse osmosis by response surface methodology [J]. Applied Chemical Industry, 2018, 47(5): 966-969, 973.
- [10] 刘雪敏. 响应面法优化荷叶中生物碱提取的研究 [D]. 武汉: 武汉工程大学, 2019.  
LIU X M. Optimization of alkaloid extraction from lotus leaves using response surface methodology [D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2019.
- [11] 李莉, 张智, 张赛, 等. 基于响应面法优化 MAP 法处理垃圾渗滤液工艺的研究 [J]. 环境工程学报, 2010, 4(6): 1289-1295.  
LI L, ZHANG Z, ZHANG S, et al. Study on technological parameters of the treatment of landfill leachate by MAP method using response surface methodology [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2010, 4(6): 1289-1295.
- [12] 唐志强, 张全党, 郑瑛玮, 等. 臭氧微纳米气泡-高级氧化耦合工艺深度处理工业废水 [J]. 水处理技术, 2024, 50(5): 130-135.  
TANG Z Q, ZHANG Q D, ZHENG Y W, et al. Advanced treatment of industrial wastewater using ozone micro nano bubble advanced oxidation coupling process [J]. Technology of Water Treatment, 2024, 50(5): 130-135.