

响应曲面法优化 Fenton 法氧化降解 废闪烁液的条件

刘学军¹, 龙兴贵^{1,*}, 金武剑^{1,2}, 矫彩山², 谭昭怡¹, 王 露¹

1. 中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621000;

2. 哈尔滨工程大学 核科学与技术学院, 黑龙江 哈尔滨 150001

摘要:采用响应曲面法优化 Fenton 法氧化降解闪烁液的实验条件。以 FeSO_4 浓度、 H_2O_2 浓度、pH、时间和温度为考虑因素, 以闪烁废液样品的总体化学需氧量(COD)去除率为响应, 进行 5 因子中心组合实验设计。结果表明, 预测模型的回归性好, 拟合程度较高, 方程的决定系数 R^2 为 0.938 1, 校正的决定系数 R^2_{Adj} 为 0.880 1。预测最大的 COD 去除率为 87.19%, 对应的最优实验条件为: FeSO_4 浓度为 0.99 mmol/L, H_2O_2 浓度为 57.50 mmol/L, pH 值为 2.48, 时间 68.53 min 和温度 76.59 °C。该实验条件下 COD 去除率实验平均值为 85.81% ($n=3$), 实验结果与预测的 COD 去除率相对误差为 1.58%, 说明响应曲面法适应于优化 Fenton 法氧化降解闪烁液的试验条件。

关键词: Fenton 氧化; 响应曲面法; 废闪烁液; 方差分析

中图分类号: TL941.19 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2018)04-0226-08

doi: 10.7538/hhx.2018.YX.2017045

Optimization of Fenton Degradation Treatment of Liquid Scintillation Waste by Response Surface Methodology

LIU Xue-jun¹, LONG Xing-gui^{1,*}, JIN Wu-jian^{1,2}, JIAO Cai-shan², TAN Zhao-yi¹, WANG Lu¹

1. Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621000, China;

2. College of Nuclear Science and Technology, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China

Abstract: Response surface methodology (RSM) was employed to obtain the optimization experiment conditions of the Fenton degradation treatment of liquid scintillation waste. 5 factors central composite design with RSM was used, in which the factors are FeSO_4 concentration, H_2O_2 concentration, pH, time and temperature, while the waste sample's total COD removal rate was chosen as the response. Coefficient of determination R^2 is 0.938 1 and adjust coefficient of determination R^2_{Adj} is 0.880 1, which indicate that the model fits well and predicates the Fenton degradation process well. The optimal experiment conditions are that the initial Fe^{2+} concentration is 0.99 mmol/L, and the initial H_2O_2 concentration is

收稿日期: 2017-06-20; **修订日期:** 2018-02-24

作者简介: 刘学军(1975—), 男, 四川绵阳人, 副研究员, 从事核退役及放射性三废治理研究, E-mail: popi_liu@163.com

* **通信联系人:** 龙兴贵(1966—), 男, 四川绵阳人, 研究员, 从事氢同位素化学与工艺研究, E-mail: xingguil@caep.cn

网络出版时间: 2018-05-31; **网络出版地址:** <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20180531.1003.010.html>

57.50 mmol/L, and pH is 2.48, and the temperature is 76.59 °C, and the reaction time is 68.53 minutes. Under these optimal experiment conditions, the predicted maximum COD removal rate is 87.19%, and the actual COD removal rate of the waste sample is 85.81% ($n=3$). The relative error is 1.58%, which indicate that RSM is suitable for the design and optimization of the Fenton oxidation processes.

Key words: Fenton reagent; response surface methodology; liquid scintillation waste; analysis of variance

液闪技术在 ^3H 、 ^{14}C 、 ^{239}Pu 等放射性核素分析测量中有广泛应用,由此而产生大量放射性废闪烁液。废闪烁液具有高毒性、易燃等特点,长期存放具有较高的安全隐患和环境风险,应尽快将这些放射性有机废液进行安全地处理处置。目前,国内在废闪烁液的处理方面几乎没有相关报道,国外对废闪烁液的处理一般方式是将其进行焚烧^[1]、精馏^[2]或者萃取等。但是焚烧法对粘度高且含挥发性物质的废液难以实现完全焚烧,精馏法分离步骤繁琐。近年来,基于有机物彻底氧化的高级氧化法在有机物处理方面引起了许多研究者的注意。其中,Fenton 法氧化技术是亚铁离子与过氧化氢混合所呈现出的超强氧化技术,具有无选择的彻底氧化特性^[3-6],能够产生羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 来高速率氧化降解大部分有机污染物,最终产物为 CO_2 、 H_2O 及一些小分子有机酸,比如甲酸、乙酸、草酸等^[7-14]。

响应曲面法是数学方法和统计方法结合的产物,是用来对所感兴趣的响应受多个变量影响的问题进行建模和分析的,其最终目的是优化该响应值^[15]。响应曲面法作为一种试验设计方法,可通过建立连续变量-响应曲面模型,对影响响应的各变量之间的交互作用进行评价,确定各变量的最佳水平范围。而且响应曲面法所需要的试验组数相对较少,可节省人力物力。

针对 Fenton 法氧化降解闪烁液的试验条件,以 FeSO_4 浓度、 H_2O_2 浓度、pH、时间和温度为影响因素,以闪烁废液样品的总体化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)去除率为响应,进行 $1/2$ 实施的5因子中心组合实验设计,采用响应曲面法,将实验值与响应值整理并拟合,绘制出连续的响应曲面,直观地对各个因素进行分析,从而优化 Fenton 法氧化降解闪烁液的试验条件。

1 实验部分

1.1 主要材料与仪器

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 广东省化学试剂

工程技术研究开发中心; 30% H_2O_2 , 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; Ultima Gold uLLT 型闪烁液, 主要成分为二异丙基萘、乙氧基壬基酚、二乙二醇单丁醚、壬基酚聚氧乙烯醚, PerkinElmer 公司。

HI2216 酸度计, 意大利哈纳; JH10003 电子天平, 精度 0.001 g, 上海越平科学仪器有限公司; JH-12 COD 恒温加热器, 青岛崂山电子仪器总厂有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 Fenton 法氧化实验 采用 Ultima Gold uLLT 型闪烁液模拟闪烁废液, 取 1 g/L (COD 质量浓度约为 2 600 mg/L) 的模拟闪烁废液 20 mL 置于烧杯中, 再将该烧杯放置在恒温水浴锅内。调节样品溶液 pH 值, 启动机械搅拌装置, 搅拌速率为 200 r/min。向烧杯中加入 10 mL 一定浓度的 FeSO_4 溶液, 混合充分后向其中加入 10 mL 一定浓度的 H_2O_2 溶液。反应一定时间后, 向烧杯中加入 NaOH 溶液, 调节样品溶液 pH 值于 9~10 之间, 终止反应。以 COD 表征 Fenton 试剂在不同 FeSO_4 浓度、 H_2O_2 浓度、pH、时间和温度条件下的氧化效率, COD 采用 GB 11914—89《水质化学需氧量的测定 重铬酸盐法》^[16]测定。样品溶液的 COD 去除率 η 定义为:

$$\eta = 1 - \text{COD}_f / \text{COD}_i$$

式中: COD_i 、 COD_f 分别为反应前、后样品溶液 COD 值。

1.2.2 响应曲面优化实验 以 Fenton 法氧化降解实验结果为输入, 应用响应曲面法, 考察不同 FeSO_4 浓度、 H_2O_2 浓度、pH 值、时间和温度时对应的 COD。采用中心组合实验设计对 Fenton 法氧化闪烁废液反应进行 5 因子实验设计, 共 32 个实验点。其中 A、B、C、D、E 分别对应上述 5 个因素, $+\alpha$ 、 $+1$ 、 0 、 -1 、 $-\alpha$ 为各因素取值水平, α 值取为 2, 具体各因素编码情况列于表 1。各因素取值主要参考文献^[7]及 Ultima Gold uLLT 型闪烁液产品说明。

表 1 实验因素实际水平及编码
Table 1 Levels and codes of experimental factors

自变量	因素编码	编码水平				
		$-\alpha$	-1	0	$+1$	$+\alpha$
FeSO ₄ 浓度,mmol/L	<i>A</i>	0.10	0.55	1	1.45	1.90
H ₂ O ₂ 浓度,mmol/L	<i>B</i>	25	50	75	100	125
pH	<i>C</i>	1	2	3	4	5
时间,min	<i>D</i>	30	45	60	75	90
温度,℃	<i>E</i>	30	45	60	75	90

2 结果与讨论

2.1 响应曲面实验结果

响应曲面法的设计运行方案及其实际观测结果和模拟预测结果列于表 2。

2.2 预测模型方程及显著性检验

应用 Design Expert 对表 2 结果进行最小二乘法拟合,得到以 FeSO₄ 浓度、H₂O₂ 浓度、pH、

时间、温度为自变量,样品溶液的 COD 去除率为因变量的数学预测模型:

$$\eta = 0.72 + 0.047A + 0.021B - 9.187 \times 10^{-3}C + 0.044D + 0.15E - 6.312 \times 10^{-4}AB - 0.049AC - 2.381 \times 10^{-3}AD - 0.056AE + 0.011BD - 0.056CE - 0.016DE - 0.061A^2 - 0.033C^2 - 0.031E^2$$

对于该二次回归方程的方差分析及显著性检验的具体结果列于表 3。

表 2 响应曲面实验设计方案和结果
Table 2 RSM experiment design and results

运行序	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	η 实验值	η 预测值
1	+1	+1	+1	-1	-1	0.494 3	0.491 5
2	-1	-1	+1	-1	-1	0.352 8	0.359 7
3	$+\alpha$	0	0	0	0	0.603 7	0.568 9
4	0	0	$+\alpha$	0	0	0.473 3	0.564 6
5	0	0	0	$-\alpha$	0	0.574 5	0.628 0
6	0	0	0	$+\alpha$	0	0.743 2	0.804 4
7	-1	+1	-1	-1	-1	0.167 2	0.189 0
8	+1	+1	+1	+1	+1	0.747 3	0.678 0
9	+1	+1	-1	-1	+1	0.826 6	0.832 7
10	0	0	0	0	$+\alpha$	0.822 3	0.899 1
11	+1	-1	-1	-1	-1	0.467 0	0.477 6
12	+1	-1	+1	-1	+1	0.576 2	0.586 1
13	0	0	0	0	0	0.689 4	0.716 2
14	-1	-1	+1	+1	+1	0.778 2	0.737 3
15	+1	-1	-1	+1	+1	0.833 8	0.844 9
16	+1	+1	-1	+1	-1	0.563 5	0.632 2
17	0	0	$-\alpha$	0	0	0.663 4	0.601 4
18	-1	+1	-1	+1	+1	0.829 8	0.833 4
19	$-\alpha$	0	0	0	0	0.318 6	0.382 7
20	0	$+\alpha$	0	0	0	0.739 1	0.757 3
21	0	0	0	0	0	0.806 7	0.716 2
22	0	0	0	0	0	0.732 1	0.716 2
23	0	0	0	0	$-\alpha$	0.335 1	0.287 6
24	-1	-1	-1	-1	+1	0.765 3	0.729 5
25	0	$-\alpha$	0	0	0	0.691 4	0.675 1
26	-1	-1	-1	+1	-1	0.262 8	0.270 9
27	0	0	0	0	0	0.731 3	0.716 2
28	0	0	0	0	0	0.696 4	0.716 2
29	-1	+1	+1	-1	+1	0.786 0	0.718 0
30	0	0	0	0	0	0.729 3	0.716 2
31	-1	+1	+1	+1	-1	0.580 0	0.526 4
32	+1	-1	+1	+1	-1	0.560 9	0.566 4

表 3 回归方程的方差分析结果
Table 3 Results of analysis of variance of model

来源	总离差平方和	自由度	均方差	F 值	Prob>F	显著性
模型	0.967 152 1	15	0.064 476	16.166 55	< 0.000 1	显著
A	0.052 052 22	1	0.052 052	13.051 28	0.002 3	显著
B	0.010 131 15	1	0.010 131	2.540 227	0.130 5	
C	0.002 025 844	1	0.002 026	0.507 948	0.486 3	
D	0.046 666 62	1	0.046 667	11.700 92	0.003 5	显著
E	0.560 928 95	1	0.560 929	140.644 1	<0.000 1	显著
AB	6.375 62×10 ⁻⁶	1	6.38×10 ⁻⁶	0.001 599	0.968 6	
AC	0.038 425 801	1	0.038 426	9.634 665	0.006 8	显著
AD	9.072 56×10 ⁻⁵	1	9.07×10 ⁻⁵	0.022 748	0.882 0	
AE	0.050 433 931	1	0.050 434	12.645 51	0.002 6	显著
BD	0.001 851 151	1	0.001 851	0.464 147	0.505 4	
CE	0.050 097 631	1	0.050 098	12.561 19	0.002 7	显著
DE	0.003 934 426	1	0.003 934	0.986 495	0.335 4	
A ²	0.107 362 643	1	0.107 363	26.919 49	<0.000 1	显著
C ²	0.032 968 906	1	0.032 969	8.266 435	0.011 0	显著
E ²	0.028 045 78	1	0.028 046	7.032 038	0.017 4	显著
残差	0.063 812 5	16	0.003 988			
失拟项	0.055 15	11	0.005 014	2.893 958	0.125 3	不显著
纯误差	0.008 662	5	0.001 732			
总离差	1.030 965	31				

模型方程的 F 值约为 16.167, $\text{Prob}>F$ 值小于 0.000 1, 也即表明了该模型是显著的。模型失拟项的 $\text{Prob}>F$ 值为 0.125 3, 表明该模型的失拟项并不显著, 也即认为该预测模型拟合效果好, 其中无失拟因素的存在, 可以用该模型经过计算得到预测值来替代实际实验值而进行响应曲面的分析。此外, 通过拟合得到的模型方程的变异系数 CV 为 10.13%, 决定系数 R^2 和校正决定系数 R^2_{Adj} 分别为 0.938 1 和 0.880 1, 信噪比参数 (最适精度) Adeq Precision 为 15.90。由此可知, 模型方程的决定系数 R^2 和校正决定系数 R^2_{Adj} 的值不但较高, 而且也较为接近, 这表明了该方程的拟合程度较好, 拟合的响应值与实际实验得到的值更为一致。最适精度 Adeq Precision 为 15.90, 其表示信号与噪音的比例, 一般该值需要大于 4, 证明模型采用的信号合适, 可以在模型所确定的空间范围内应用。同时也可看出, 时间与 FeSO_4 浓度、 H_2O_2 浓度和温度之间的相互作用并不显著。

2.3 COD 去除率的响应曲面分析

图 1 至图 7 通过响应曲面图和对应的等值线图表明了各因素之间的相互作用情况。由图 1 可知, FeSO_4 浓度与 pH 值之间的交互作用明显, 固定 FeSO_4 浓度, 且当其处于较低水平时, 样品的 COD 去除率随 pH 值增大而先增加后减小; 而当 FeSO_4 浓度为较高水平时, 闪烁液的 COD 去除率随 pH 值的增加而降低。这是因为当 Fe^{2+} 的初始浓度比较低时, 会被 H_2O_2 迅速全部氧化成 Fe^{3+} , 此时 pH 值也较低, 溶液中的 H^+ 会抑制 Fe^{3+} 的还原反应, 因此由催化产生的 $\cdot\text{OH}$ 产量降低, 反应效率差。所以低 Fe^{2+} 浓度时适当的升高 pH 有利于提高反应的氧化效率。而当 $\text{pH}>3$ 时, Fe^{2+} 在样品溶液中形成络合离子, 降低了催化效果。在 Fe^{2+} 浓度处于较高水平时, 其对 pH 较为敏感, 溶液中 pH 稍有升高时, 由 Fe^{2+} 形成的带有 $\text{Fe}(\text{II})$ 的络合离子数量增加, 影响催化效果。

由图 2 可看出, 当反应温度固定为较低水平的任一值时, 样品溶液 COD 去除率随 FeSO_4 浓

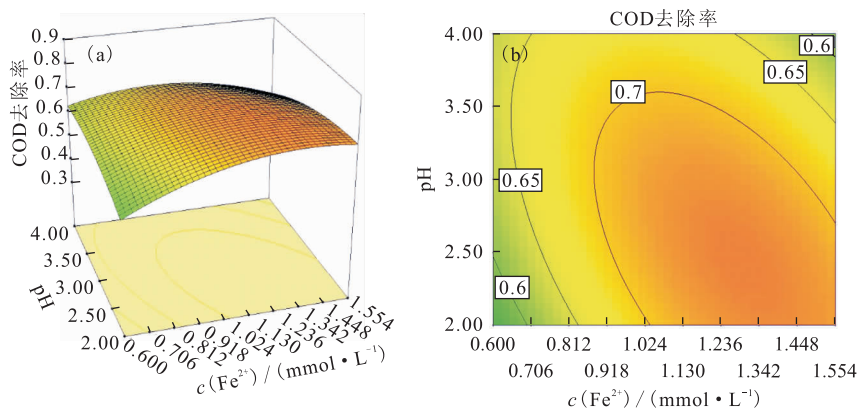


图 1 FeSO_4 浓度与 pH 之间交互作用对 COD 去除率影响的响应曲面(a)及等值线(b)图
Fig. 1 Response surface plot(a) and contour plot(b) of effect of interaction between FeSO_4 concentrations and pH on COD removal rate

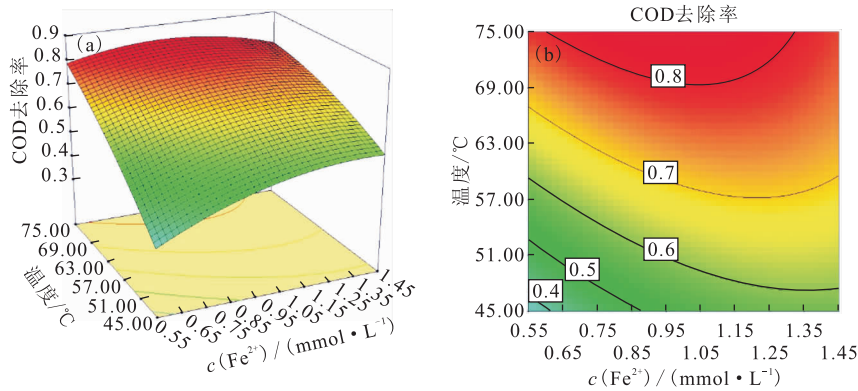


图 2 FeSO_4 浓度与温度之间交互作用对 COD 去除率影响的响应曲面(a)及等值线(b)图
Fig. 2 Response surface plot(a) and contour plot(b) of effect of interaction between FeSO_4 concentrations and temperature on COD removal rate

度的增加而增加。然而在温度处于较高水平的任一值时,样品的 COD 去除率随 FeSO_4 浓度的增加而先增大后减小。可能的原因是在温度较低时,反应体系的平均分子动能较小,而随着体系的催化剂 Fe^{2+} 浓度增加, H_2O_2 分解出的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 产量增大,所以样品的 COD 去除率会增大。在 FeSO_4 浓度不变时,随温度的升高样品溶液的 COD 去除率增加。说明增加温度时, Fenton 试剂和样品有机物的分子平均动能增加,反应物分子之间的碰撞概率增大,从而使羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 的产率增大,使其与有机物反应速率加快,因此氧化反应的效率提高。然而,在高温、高 FeSO_4 浓度的试验条件时,过量的 Fe^{2+} 会与有机废物共同争夺羟基自由基,从而使 COD 去除率降低。而且其与表 3 结果一致, FeSO_4 浓度与温度之间具有明显的交互作用。此外,由于

闪烁废液自身具有放射性等特殊性质,实际的操作温度不宜过高。

由图 3 可看出, pH 与温度之间交互作用明显,当 pH 固定为任意值时,随着温度的提高, Fenton 法氧化效率均有所升高。但是,在 pH 值处于较高水平状态下,由于升高温度导致的闪烁液 COD 去除率升高的速率比升高相同温度而 pH 水平较低时小,等值线在 $\text{pH}=2$ 处比在 $\text{pH}=4$ 处密集。当温度较高时,随着 pH 值的增大,样品溶液的 COD 去除率逐渐降低,但是,在温度较低时,随着 pH 值的增大,溶液的 COD 去除率增大。

当反应体系处于较高的温度时,活化分子增多, H_2O_2 分解产生羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 的能力增强,因此氧化效率增加。但是在 $60\sim75\text{ }^\circ\text{C}$ 区间内, $\text{pH}=4$ 左右时, H_2O_2 分解出氧气的能力增强。

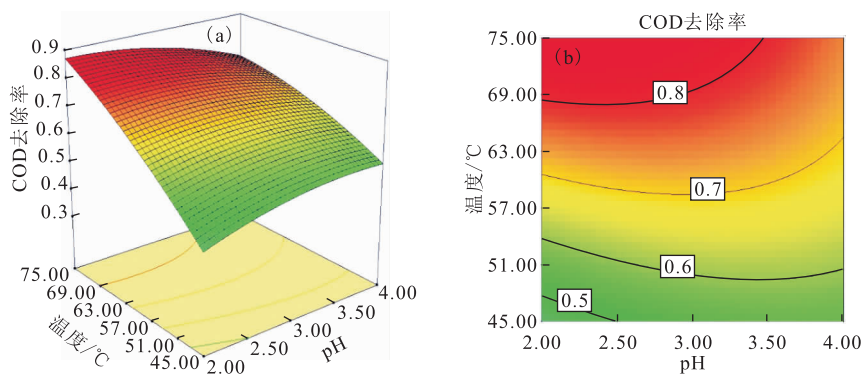


图 3 pH 与温度之间交互作用对 COD 去除率影响的响应曲面(a)及等值线(b)图
Fig. 3 Response surface plot(a) and contour plot(b) of effect of interaction between pH and temperature on COD removal rate

由于 H_2O_2 在水中逐步电离,呈弱酸性状态,所以溶液碱性增加时, H_2O_2 加速电离,而过氧根离子比 H_2O_2 更容易分解出氧气,而 Fenton 试剂中主要起氧化作用的是羟基自由基。相对比的是,在较高温度时,处于强酸性水环境中的 H_2O_2 彻底分解为氧气和水的能力相对较差。因此,在较高温度和 pH 值较大的环境中, H_2O_2 分解出羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 的量相对减少,该条件下的 Fenton 试剂氧化效率较低。

由图 4 可看出,当固定 FeSO_4 浓度时,样品溶液的 COD 去除率随 H_2O_2 浓度增大而增加。因为反应体系中羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 来源自 H_2O_2 的分解作用, H_2O_2 浓度的增加有利于提高羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 的产量。当固定 H_2O_2 浓度时,闪烁液的 COD 去除率随 FeSO_4 浓度的升高而先增加后减小,而且可认为转折点均在 FeSO_4 浓度为

1.15 mmol/L 附近处。因为较高浓度的 Fe^{2+} 会消耗尚未与有机物发生反应的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$,从而降低了氧化效率。由表 3 可认为, FeSO_4 浓度与 H_2O_2 浓度,在上述实验取值水平内,两者之间的相互作用并不显著。

由图 5—图 7 可以看出,随着反应时间的延长,不论其它条件如何变化,样品溶液的 COD 去除率会增加。但是也由此看出,时间与 FeSO_4 浓度、 H_2O_2 浓度和温度之间的相互作用并不显著。

2.4 最优实验条件的获取与验证

根据响应曲面的模型方程可以求解得到闪烁废液的 COD 去除率最大值时的实验条件。在 FeSO_4 浓度在 (0.1, 2) 区间内、 H_2O_2 浓度在 (25, 125) 区间内、pH 值在 (1, 5) 区间内、时间在 (30, 90) 区间内和温度在 (30, 90) 区间内,同时考虑到闪烁废液自身具有放射性等特殊性质,为防

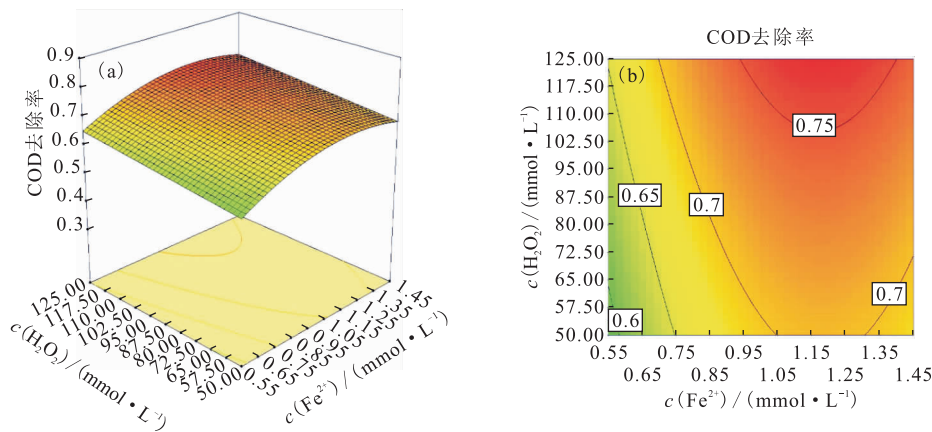


图 4 FeSO_4 浓度与 H_2O_2 浓度之间交互作用对 COD 去除率影响的响应曲面(a)及等值线(b)图
Fig. 4 Response surface plot(a) and contour plot(b) of effect of interaction between FeSO_4 concentration and H_2O_2 concentration on COD removal rate

止放射性核素挥发逃逸,认为寻找到的样品 COD 去除率的最大值的实验条件,即为最优实验条件。在实验区间内样品溶液的 COD 去除率计算预测最

大值为 87.19%,此时 FeSO_4 浓度为 0.99 mmol/L、 H_2O_2 浓度为 57.50 mmol/L、pH 值为 2.48、时间为 68.53 min、温度为 76.59 °C,为最优实验条件。

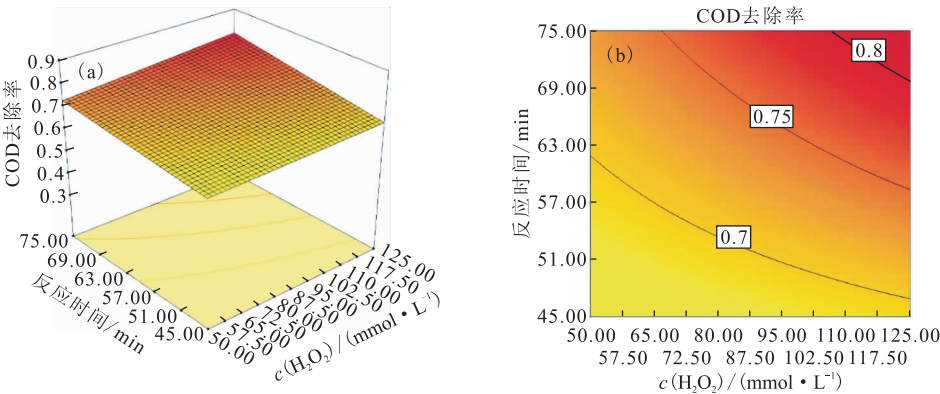


图 5 H_2O_2 浓度与时间之间交互作用对 COD 去除率影响的响应曲面(a)及等值线(b)图
Fig. 5 Response surface plot(a) and contour plot(b) of effect of interaction between H_2O_2 concentration and time on COD removal rate

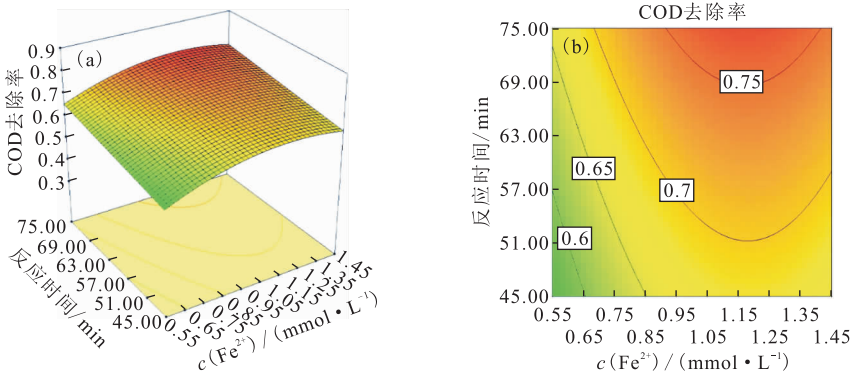


图 6 FeSO_4 浓度与时间交互作用对 COD 去除率影响的响应曲面(a)及等值线(b)图
Fig. 6 Response surface plot(a) and contour plot(b) of effect of interaction between FeSO_4 concentration and time on COD removal rate

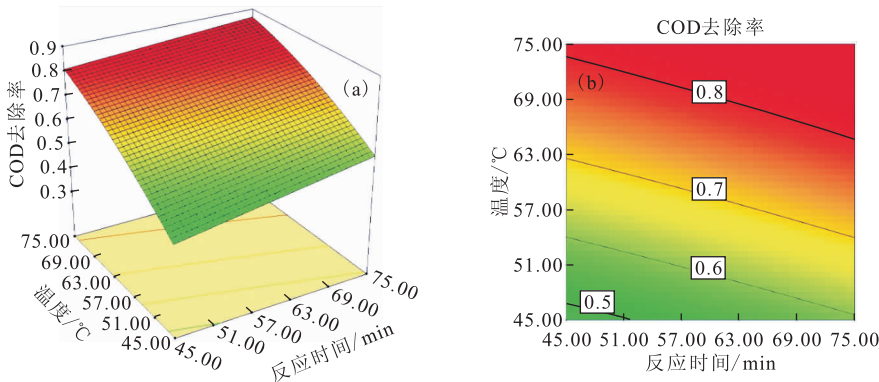


图 7 时间与温度之间交互作用对 COD 去除率影响的响应曲面(a)及等值线(b)图
Fig. 7 Response surface plot(a) and contour plot(b) of effect of interaction between time and temperature on COD removal rate

为验证最优实验条件的准确度,在所求得的最优实验条件下进行验证实验,分别进行三组平

行实验,并将实际的芬顿氧化闪烁液的 COD 去除率与预测结果相比较,具体结果列于表 4。

表 4 Fenton 法氧化降解闪烁液的最优实验条件验证结果

Table 4 Results of verification of optimization experiment condition on Fenton reagent degrading liquid scintillation								
$c(\text{FeSO}_4)/$ (mmol · L ⁻¹)	$c(\text{H}_2\text{O}_2)/$ (mmol · L ⁻¹)	pH	时间/min	温度/℃	COD 去除率/%			
					1	2	3	平均值
0.99	57.50	2.48	68.53	76.59	85.95	85.86	85.62	85.81

由表 4 可知,在上述通过计算得到的实验条件下,实际芬顿试剂氧化闪烁液的 COD 去除率平均值为 85.81%($n=3$),与计算预测值 87.19% 相对误差为 1.58%,证明该计算模型预测效果良好。

3 结 论

(1) Fenton 试剂可有效地氧化降解闪烁废液,样品溶液的总 COD 去除率可达到 85% 以上。

(2) 在响应曲面法优化得到的 Fenton 法氧化降解闪烁废液的最优实验条件下,预测的样品溶液 COD 去除率为 87.19%($n=3$),实际实验结果平均值为 85.81%,相对误差仅为 1.58%,表明响应曲面法可简单高效地优化 Fenton 法氧化实验条件。

参考文献:

[1] 别如山,杨励丹,李季,等. 国内外有机废液的焚烧处理技术[J]. 化工环保,1999,19:148-154.

[2] 周连泉. 放射性污染有机闪烁液的处理[J]. 辐射防护通讯,1994(1):33-38.

[3] Makhotkina O A, Preis S V, Parkhomchuk E V. Water de-lignification by advanced oxidation processes: homogeneous and heterogeneous UV/Fenton and H₂O₂ photo-assisted reactions[J]. Appl Catal, B, 2008, 84 (3/4): 821-826.

[4] Perez M, Torrades F, Domenech X, et al. Removal of organic contaminants in paper pulp effluents by AOPs: aneconomic study[J]. J Chem Technol Biotechnol, 2002, 77(5): 525-532.

[5] Iván M O, Joan R, Francesc T. Environmental assessment of different advanced oxidation processes

applied to a bleaching kraft mill effluent[J]. Chemosphere, 2009, 62(1): 9-16.

[6] Yang M, Hu J, Ito K. Characteristics of Fe²⁺/H₂O₂/UV oxidization process[J]. Environ Technol, 1998, 19(2): 183-191.

[7] 王勇,李伟光,宿程远,等. 响应曲面法优化均相 Fenton 深度处理皮革废水[J]. 环境科学学报, 2012,32(10):2408-2414.

[8] Chen R, Pignatello J J. Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photo assisted Fenton oxidations of aromatic compounds[J]. Environ Sci Technol, 1997, 31(8): 2399-2406.

[9] Kang N, Lee D S, Yoon J. Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols[J]. Chemosphere, 2002, 47(9): 915-924.

[10] Neyens E, Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique[J]. J Hazard Mater, 2003, 98: 33-50.

[11] 王利平,李祥梅,沈肖龙,等. 响应面方法优化 Fenton 试剂处理甲萘酚废水[J]. 环境工程学报, 2015 (4):1797-1802.

[12] Buxton G V, Greenstock C L. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons[J]. J Phys Chem Ref Data, 1988(2): 513-886.

[13] 陈国丰,陈文松. 响应面法优化印染废水的脱色研究[J]. 环境科技, 2013,26(1):8-12.

[14] Bielski B H, Cabelli D E, Arudi R L. Reactivity of H₂O₂/O₂-radicals in aqueous solution[J]. J Phys Chem Ref Data, 1985(4): 1041-1100.

[15] 王仁官. 试验设计与分析[M]. 北京:中国统计出版社,1998.

[16] 环境保护部. GB 11914—89 水质化学需氧量的测定 重铬酸盐法[S]. 北京:中国标准出版社,1989.