文章编号:1008-1534(2026)05-0435-09

响应面法优化混凝处理印染废水中聚乙烯醇

王在意[1,2],李硕阳[1],程风磊[1,2],李曜宇[3],李 景[1],温学友[1]

(1.河北地质大学水资源与环境学院,河北石家庄 050031;2.河北省水资源可持续利用与发展重点实验室,河北石家庄 050031;3.河北地质大学地球科学学院,河北石家庄 050031)

摘 要:为了提高混凝处理工艺对印染废水中聚乙烯醇(polyvinyl alcohol,PVA)的去除率,建立了关于聚乙烯醇去除率的响应面优化模型。通过单因素实验确定影响混凝去除废水中聚乙烯醇的因素及其水平范围,并且采用响应面法优化各影响因素的反应条件。结果表明:影响混凝去除聚乙烯醇较为显著的因素为 pH 和沉淀时间;当 pH 为 7.24、沉淀时间为 32.81 min、聚合氯化铝(polyaluminum chloride,PAC)投加量(质量浓度)为 4.02 g/L、聚丙烯酰胺(polyacrylamide,PAM)投加量(质量浓度)为 3.2 mg/L 时,即为混凝去除聚乙烯醇的最佳反应条件,此时聚乙烯醇的去除率最高,为 45.28%;由响应面优化模型得出 PAC 分别与沉淀时间和 PAM 的交互作用均较为显著,同时因素 pH、沉淀时间、PAC 的水平效应较为显著。研究结果可为提高印染废水后续生化处理效能提供新思路。

关键词:水污染防治工程;印染废水;聚乙烯醇;混凝;响应面分析

中图分类号:X592 **文献标识码**:A **DOI**: 10.7535/hbgykj.2026yx05007

Response surface methodology optimization of coagulation treatment for polyvinyl alcohol removal from printing and dyeing wastewater

WANG Zaiyi[1,2], LI Shuoyang[1], CHENG Fenglei[1,2], LI Yaoyu[3], LI Jing[1], WEN Xueyou[1]

(1. School of Water Resources and Environment, Hebei GEO University, Shijiazhuang, Hebei 050031, China; 2. Key Laboratory of Sustainable Utilization and Development of Water Resources in Hebei Province, Shijiazhuang, Hebei 050031, China; 3. School of Earth Sciences, Hebei GEO University, Shijiazhuang, Hebei 050031, China)

Abstract: To improve the removal efficiency of polyvinyl alcohol (PVA) from printing and dyeing wastewater by coagulation treatment, a response surface optimization model for PVA removal rate was established. Single-factor experiments were conducted to identify the influencing factors and their respective level ranges for PVA removal from wastewater by coagulation. Subsequently, response surface optimization experiments were performed to optimize the reaction conditions of the key influencing factors. The results show that the factors that significantly influence the removal of PVA by coagulation are pH and sedimentation time. The optimal conditions are determined as: pH 7.24, sedimentation time 32.81 min, polyaluminum chloride (PAC) dosage 4.02 g/L, and polyacrylamide (PAM) dosage 3.2 mg/L, yielding a maximum PVA removal rate of 45.28%. The RSM model reveals significant interactions between PAC and sedimentation time, and between PAC and PAM dosage. The main effects of pH, sedimentation time, and PAC dosage are also significant. These findings provide a new

收稿日期:2026-03-25;修回日期:2026-06-29;责任编辑:王海云

基金项目:河北省自然科学基金(D2022403002)

第一作者简介:王在意(2001—)男,山东威海人,硕士研究生,主要从事工业废水治理方面的研究。

通信作者:温学友副教授。E-mail:wenxueyou@163.com

王在意,李硕阳,程风磊,等.响应面法优化混凝处理印染废水中聚乙烯醇[J].河北工业科技,2026,43(5):435-443.

Wang Zaiyi, Li Shuoyang, Cheng Fenglei, et al. Response surface methodology optimization of coagulation treatment for polyvinyl alcohol removal from printing and dyeing wastewater[J]. Hebei Journal of Industrial Science and Technology, 2026, 43(5): 435-443.

approach for enhancing the performance of subsequent biological treatment of printing and dyeing wastewater.

Keywords: water pollution control engineering; printing and dyeing wastewater; polyvinyl alcohol (PVA); coagulation; response surface methodology (RSM)

印染废水属于难处理的工业废水,其处理难度主要源于复杂的污染物组分[1]。其中,聚乙烯醇(polyvinyl alcohol,PVA)在传统处理工艺下很难被有效降解[2]。PVA 作为一种常用的印染助剂,具有水溶性好、化学稳定性高的特点。印染废水中的 PVA 不仅难以被生化降解,而且易吸附在活性污泥表面,降低活性污泥表面的传质速率,导致生化效能降低,残留的 PVA 还会对受纳水体生态系统造成长期危害[3]。针对此问题,混凝剂通过电中和与吸附架桥,有效破坏 PVA 在水中的胶体稳定性,促使其脱稳并形成可沉降絮体,实现印染废水中 PVA 的降解[4]。

目前已有研究证实了混凝处理印染废水的可行性。顾春雷等[5]自制了复合型混凝剂用于退浆废水的混凝实验,并与其他混凝剂的处理效果进行对比,结果表明复合型混凝剂处理效果较好,废水的 COD 去除率可达到 73%。陈曦等[6]采用电子束耦合混凝工艺深度处理中高浓度印染废水生化出水,发现这 2 种复合工艺可提高废水处理效果,COD 的去除率达到 65%,但其运行成本较高,不适用于小型印染厂。兰明[7]提出一种混凝沉淀+铁屑/Fenton 氧化+絮凝+序批式活性污泥反应器(SBR)的组合工艺,用于处理印染废水,COD 的去除率可达 33.2%,但 PVA 的去除率较低,仅为 5.7%。总体来看,虽然混凝对印染废水中 PVA 的处理是有效的,但现有研究缺乏对 PVA 去除过程的系统优化,而 PVA 作为影响印染废水后续生化处理效率的关键物质,提升它的去除效率成为印染废水处理领域的重要课题。因此,开展混凝去除印染废水中 PVA 的过程优化研究,具有明确的必要性和应用价值。

为此,本研究通过单因素实验来确定混凝去除废水中 PVA 的影响因素及其水平范围,并且采用响应面法优化各个影响因素的反应条件,以期为高效去除印染废水中 PVA 提供科学依据和技术支撑,进而提高印染废水后续的生化氧化效率,节约处理成本。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1)试 剂

混凝剂:聚合氯化铝(polyaluminum chloride,PAC),分析纯;聚合硫酸铁(polyferric sulfate,PFS),分析纯;硫酸亚铁($FeSO_4$),分析纯;硫酸铝[$Al_2(SO_4)_3$],分析纯。以上均由天津科密欧化学试剂有限公司提供。

助凝剂:聚丙烯酰胺(polyacrylamide,PAM),包括阴离子聚丙烯酰胺(anionic polyacrylamide,APAM)和阳离子聚丙烯酰胺(cationic polyacrylamide,CPAM),均为分析纯;聚乙烯亚胺(polyethyleneimine,PEI),分析纯。以上均由天津科密欧化学试剂有限公司提供。

PVA(优级纯)、硼酸(分析纯)、碘(分析纯)和碘化钾(分析纯),均由上海麦克林生化科技有限公司提供。

2)仪 器

紫外可见分光光度计(JH752 型),由上海菁华科技仪器有限公司提供;六联搅拌器(JJ-4A)、台式高速离心机(TG16),均由常州国华电器有限公司提供;恒温水浴锅(XMTD-7000 型),由长沙英泰仪器有限公司提供。

3)实验废水

实验所用废水为自行配制。由于实际生产中,每吨水中 PVA 的添加量为 150~250 g,因此配制的实验废水中 PVA 的质量浓度为 200 mg/L。

1.2 实验方法

1.2.1 混凝实验

取 500 mL 实验废水置于 1 000 mL 烧杯中,调整 pH 后,投加混凝剂,并快速搅拌(200 r/min)[7] 1 min,然后慢速搅拌(100 r/min)[7] 10 min,静置 30 min,取上清液,测定 PVA 的含量。

1.2.2 单因素实验

选择 4 种印染厂中常用的无机混凝剂(PAC、PFS、硫酸铝、硫酸亚铁)和 3 种有机助凝剂(CPAM、APAM、PEI)进行混凝实验,仅改变 1 个因素的水平,其他因素均采用固定水平,混凝处理实验废水,最终确定各影响因素的最佳水平。

1.2.3 响应面优化实验

在单因素实验确定各影响因素的最佳水平后,采用中心复合设计的响应面法,进行回归模型拟合计算,确定混凝处理 PVA 的最佳反应条件,并采用回归模型计算最佳反应条件下的 PVA 去除率。

1.2.4 平行验证实验

根据响应面优化实验得出的最佳反应条件,进行 3 次混凝平行实验,计算最佳反应条件下的 PVA 去除率,并与模型预测值进行比对分析。

1.2.5　检测方法

昆明理工大学的束嘉秀等[8]利用可见分光光度法测定实验废水中的 PVA 含量。该方法简便、准确且测试费用低，可用于废水处理过程中 PVA 含量的控制分析。其原理：在碘-硼酸混合体系中，PVA 可定量形成蓝绿色的络合物，该络合物于 690 nm 波长处呈现最大吸收峰，标准曲线见图 1。首先称量 40 g 硼酸，用蒸馏水加热溶解，冷却后用蒸馏水定容至 1 000 mL，置于容量瓶中保存，配置成硼酸溶液；称量 6.35 g 碘和 12.50 g 碘化钾，溶于蒸馏水中，用蒸馏水定容至 500 mL，置于棕色瓶中保存，配置成碘-碘化钾溶液[9]。再使用移液枪取 25 mL 废水样品置于比色管中，加入 15 mL 硼酸溶液和 3 mL 的碘-碘化钾溶液，摇匀进行显色，使用紫外可见分光光度计检测 690 nm 波长下的吸光度值，通过标准曲线确定溶液中 PVA 的浓度[10]。

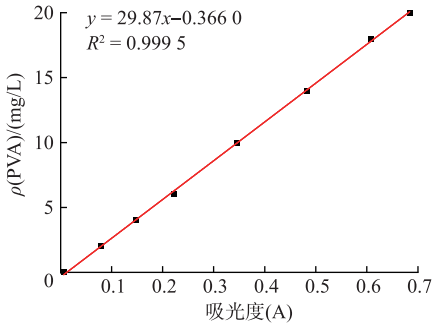


图 1　PVA 碘-硼酸可见分光光度法标准曲线

Fig. 1　PVA iodine-boric acid visible spectrophotometric standard curve

2　结果与讨论

2.1　单因素实验结果分析

本研究采用单因素实验探究混凝剂、助凝剂、pH 值、沉淀时间和温度对印染废水中 PVA 去除效果的影响。

2.1.1　不同混凝剂对 PVA 去除效果的影响

分别取混凝剂 PAC、PFS、硫酸铝和硫酸亚铁 1、2、3、4、5、6 g/L(质量浓度，下同)投加到实验废水中[11]，设定 pH 为 7、温度为 25 ℃、沉淀时间为 30 min，进行单因素实验。4 种混凝剂的投加量对去除 PVA 的影响结果如图 2 所示。由图可知，在混凝反应过程中，PAC 对 PVA 的去除率在 30%以上，其余 3 种混凝剂对 PVA 的去除率均低于 30%，因此在后续实验中选择 PAC 作为混凝剂。

在 PAC 投加量为 4 g/L(质量浓度，下同)时，PVA 的去除率达到最大值，为 44.6%。在此过程中，所形成的胶体颗粒克服排斥力开始相互吸引、絮凝并沉降，当 PAC 投加量逐渐增大并达到临界值，胶体的表面电荷趋近于 0，混凝效率达到最大值[12]；而 PAC 过量投加时，未反应的 PAC 颗粒被吸附于胶体表面形成空间位阻层，阻碍颗粒间的有效碰撞与絮凝，导致混凝效果下降[13]。而 PFS 的氢键结合能力与 PAC 相比较弱，对 PVA 的混凝效果远不如 PAC；硫酸铝和硫酸亚铁 2 种混凝剂投加到水中形成的絮体疏松、较轻，沉降速度相对较慢，其混凝效果远低于大分子混凝剂[14]。需要注意的是，在实际工程中投加 4 g/L 的 PAC 会产生大量的铝污泥，而增加后续污泥脱水和处置的负担，带来二次环境风险。

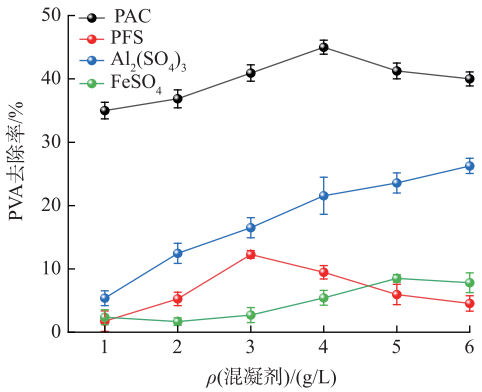


图 2　4 种混凝剂的投加量对去除 PVA 的影响结果

Fig. 2　Effect of four coagulants dosages on PVA removal

2.1.2　不同助凝剂对 PVA 去除效果的影响

本研究选择了 3 种有机助凝剂，分别为 APAM、CPAM 和 PEI。通过单因素实验考察不同助凝剂对去除印染废水中 PVA 的影响。

APAM、CPAM 和 PEI 的投加量分别为 1、2、3、4、5、6 mg/L(质量浓度，下同)，设定 pH 为 7，温度为 25 ℃，沉淀时间为 30 min，PAC 的投加量为 4 g/L，3 种助凝剂对去除 PVA 的影响结果如图 3 所示。

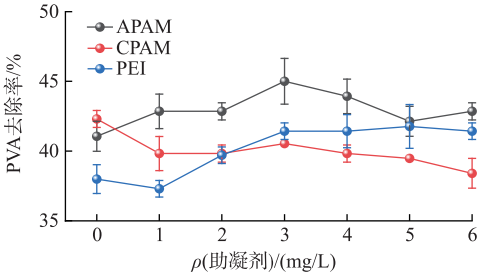


图 3　3 种助凝剂对去除 PVA 的影响结果

Fig. 3　Effects of three coagulant aids on PVA removal

由图 3 可知，在混凝反应过程中，APAM 辅助 PAC 去除 PVA 的效果最佳，当 APAM 的投加量为 3 mg/L 时，PVA 的去除率约为 45%，故选择 APAM 作为助凝剂，并且投加量为 2～4 mg/L 时

去除效果均较好。原因主要为 APAM 具有高分子量结构和丰富的活性官能团，能够通过氢键作用结合废水中的有机分子，进而实现对有机物的去除[15]。APAM 的助凝效果较好，CPAM、PEI 的助凝效果均不明显。

2.1.3 pH 对 PVA 去除效果的影响

设定 PAC 的投加量为 4 g/L、APAM 的投加量为 3 mg/L、沉淀时间为 30 min、温度为 25 ℃，分别将废水样品的 pH 调制为 3、5、7、9、11，进行单因素实验。pH 对去除 PVA 的影响结果如图 4 所示。

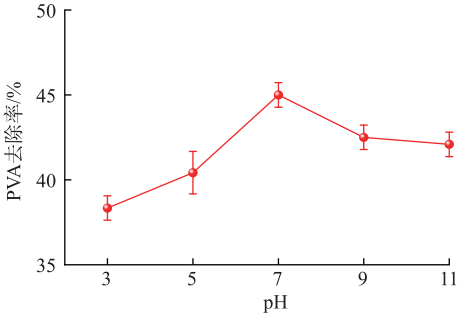


图 4 pH 对去除 PVA 的影响结果

Fig. 4 Results of the influence of pH on the removal of PVA

由图 4 可知，pH 为 6～9 时，PVA 的去除效果均较好，并且当 pH 为 7 时，PVA 的去除效果达到最佳。在酸性环境中，PAC 的水解受到抑制，主要依靠电中和作用，无法形成有效的 $Al(OH)_3$ 凝胶来进行网捕和架桥[16]；而在碱性环境中 OH^- 会与 PVA 竞争 PAC 水解产生的 Al^{3+}，使 PAC 电中和能力减弱，并与 PVA 分子产生排斥，导致去除率降低。因此，当废水样品为酸性或碱性时，PVA 的去除率均会降低。

2.1.4 沉淀时间对 PVA 去除效果的影响

设定 PAC 的投加量为 4 g/L、APAM 的投加量为 3 mg/L、pH 为 7、温度为 25 ℃，将沉淀时间分别设置为 10、20、30、40、50、60 min，进行单因素实验，沉淀时间对去除 PVA 的影响结果如图 5 所示。由图可以看出，沉淀时间为 30 min 时，PVA 的去除效果最佳，沉淀时间为 20～40 min 时的去除效果均较好。当沉淀时间过短时，PAC 难以与废水中的 PVA 充分结合，其混凝效能受到限制，导致 PVA 的去除效果欠佳；混凝形成的絮体是一个动态平衡体，由于布朗运动、颗粒间的排斥力以及水分子的作用，絮体会发生缓慢的老化或自行降解，当沉淀时间过长时，混凝效果会减弱[17-18]。

2.1.5 温度对 PVA 去除效果的影响

设定 PAC 的投加量为 4 g/L、APAM 的投加量为 3 mg/L、沉淀时间为 30 min、pH 为 7，将废水样品的温度分别调制为 25、30、35、40、45、50 ℃，进行单因素实验。温度对去除 PVA 的影响结果如图 6 所示。

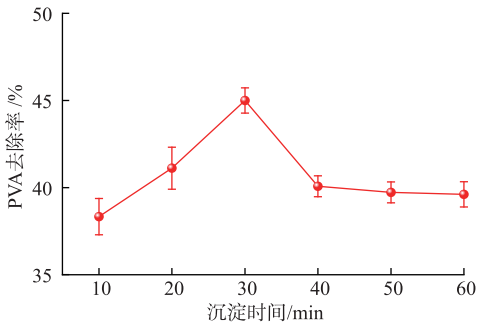


图 5 沉淀时间对去除 PVA 的影响结果

Fig. 5 Results of the influence of sedimentation time on the removal of PVA

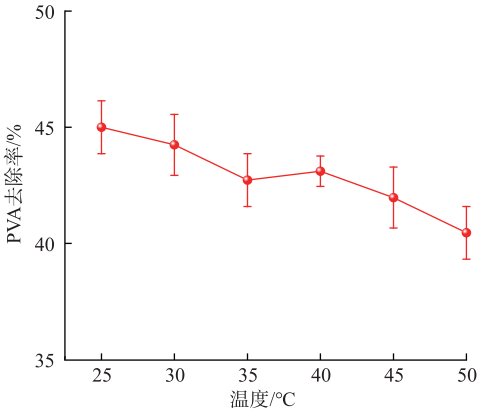


图 6 温度对去除 PVA 的影响结果

Fig. 6 Results of the influence of temperature on the removal of PVA

由图 6 可知，在混凝反应过程中，温度对 PVA 去除效果的影响较为显著。当温度为 25 ℃时，PVA 的去除效果最佳，并且随着温度的不断升高，去除率呈现持续下降的趋势。高温对 PAC 的水解行为产生了实质性影响。当温度超过 40 ℃时，PAC 的水解路径发生偏移，中间产物 $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ 的稳定性明显下降，该形态是 PAC 发挥电中和作用的核心组分，Al_{13} 通过晶体学测算簇表面活性位点的间距约为 0.3～0.5 nm，而 PVA 分子链上每 2 个相邻羟基的间距约为 0.25 nm，因此推测两者更具有几何匹配性。这导致允许 1 个 Al_{13} 簇同时与 2～3 条 PVA 链上的多个羟基形成螯合型配位键（Al—O—C 键），生成稳定的三维网络结构。该稳定性一旦削弱，将直接降低胶体颗粒的脱稳效率，后续絮凝过程也会随之劣化。PVA 的去除率并不会随着温度的升高而提高，相反升高温度会导致改变水解产物形态而抑制混凝效能。因此，本研究未将温度这一因

素作为优化变量纳入后续的响应面优化实验设计。

综上所述，通过单因素实验得到了能够获得较好去除效果的各影响因素取值范围：pH 为 6～9、沉淀时间为 20～40 min、PAC 的投加量为 3～5 g/L、APAM 的投加量为 2～4 mg/L。

2.2　响应面优化实验结果分析

2.2.1　响应面优化回归模型的建立

为了弄清楚各影响因素对混凝去除 PVA 的影响规律，利用软件 Design-Expert 13，采用中心组合设计（central composite design，CCD）[19] 设计四因素三水平的响应面优化实验。

根据之前单因素实验的结果，本次采用 CCD 设计的响应面优化实验选择 pH 为 5、7、9，沉淀时间为 20、30、40 min，PAC 的投加量为 3、4、5 g/L，APAM 的投加量为 2、3、4 mg/L，完成 27 组混凝实验。其实验条件及结果如表 1 所示。

根据表 1 中的实验结果，以 PVA 的去除率为因变量 Y，对 pH（A）、沉淀时间（B）、PAC 的投加量（C）和 APAM 的投加量（D）进行多元回归分析，拟合得到多元二次回归方程为 $Y = 45.09 + 0.878\,3A + 0.789\,2B + 0.39C + 0.247\,5D - 0.262\,5AB + 0.262\,5AC - 0.5BC - 0.015BD - 0.787\,5CD - 3.43A^2 - 1.33B^2 - 2.95C^2 - 0.565\,8D^2$。该回归模型的拟合优度 $R^2 = 0.940\,1$。

表 1　响应面优化实验条件与结果

Tab. 1　Experimental condition and results of response surface optimization

序号	因素 A（pH）	因素 B（沉淀时间/min）	因素 C（ρ(PAC)/(g/L)）	因素 D（ρ(APAM)/(mg/L)）	Y（PVA 去除率/%）
1	5	20	4	3	37.89
2	9	20	4	3	41.05
3	5	40	4	3	40.00
4	9	40	4	3	42.11
5	7	30	3	2	39.18
6	7	30	5	2	42.33
7	7	30	3	4	42.25
8	7	30	5	4	42.24
9	5	30	4	2	40.03
10	9	30	4	2	42.12
11	5	30	4	4	40.02
12	9	30	4	4	42.20
13	7	20	3	3	39.21
14	7	40	3	3	41.30
15	7	20	5	3	41.24
16	7	40	5	3	41.33
17	5	30	3	3	38.95
18	9	30	3	3	38.84
19	5	30	5	3	38.16
20	9	30	5	3	39.21
21	7	20	4	2	42.27
22	7	40	4	2	44.36
23	7	20	4	4	42.27
24	7	40	4	4	44.30
25	7	30	4	3	45.46
26	7	30	4	3	45.46
27	7	30	4	3	44.33

由计算可知，$F = 13.54$，$P < 0.000\,1$，说明该回归模型显著。各因素影响去除 PVA 效果的主效应排序：因素 A（pH）＞因素 B（沉淀时间）＞因素 C（PAC 的投加量）＞因素 D（APAM 的投加量），其 F 值分别为 15.38、12.61、3.23 和 1.25；显著（P 值较小）的两因素交互作用存在于：因素 C（PAC 的投加量）-因素 D（APAM 的投加量）、因素 B（沉淀时间）-因素 C（PAC 的投加量）。其中，虽然因素 C（PAC 的投加量）与因素 D（APAM 的投加量）两因素在统计学上效果并不显著，但交互作用较为显著，这说明 PAC 的投加量对 PVA 去除率的影响依赖于 PAM 投加量的选取，两者间存在明显的协同调节效应。此外，A^2、B^2、C^2 水平的效应显著（$P < 0.05$）（见表 2）。

回归模型的残差分析结果如图 7 所示。由图可以看出，残差分布基本接近直线，推测该模型的拟合结果与实际值比较吻合。

表 2 回归模型的方差分析与显著性检验

Tab. 2 Analysis of variance and significance test of the regression model

模型项	系数估计	标准差	均方	F	P
模型			8.060 0	13.540 0	<0.000 1
截距	45.080 0	0.445 4			
A	0.878 3	0.222 7	9.150 0	15.380 0	0.002 0
B	0.790 8	0.222 7	7.510 0	12.610 0	0.004 0
C	0.400 0	0.222 7	1.920 0	3.230 0	0.097 7
D	0.249 2	0.222 7	0.745 0	1.250 0	0.285 1
AB	−0.262 5	0.385 7	0.275 6	0.463 1	0.509 1
AC	0.290 0	0.385 7	0.336 4	0.565 3	0.466 6
AD	0.022 5	0.385 7	0.002 0	0.003 4	0.954 4
BC	−0.495 0	0.385 7	0.980 1	1.650 0	0.223 6
BD	−0.015 0	0.385 7	0.000 9	0.001 5	0.969 6
CD	−0.790 0	0.385 7	2.500 0	4.190 0	0.063 1
A^2	−3.420 0	0.334 0	62.470 0	104.970 0	<0.000 1
B^2	−1.330 0	0.334 0	9.380 0	15.760 0	0.001 9
C^2	−2.960 0	0.334 0	46.810 0	78.650 0	<0.000 1
D^2	−0.548 7	0.334 0	1.610 0	2.700 0	0.126 4

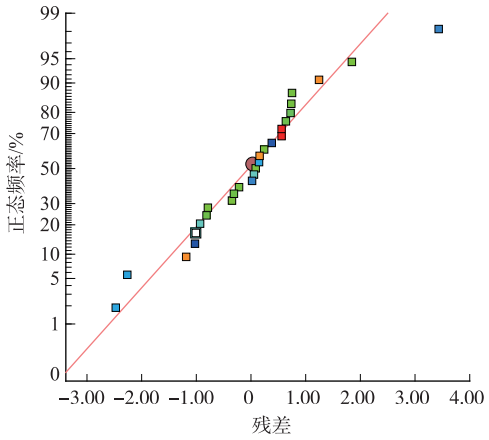


图 7 回归模型的残差分析结果

Fig. 7 Residual analysis results of the regression model

2.2.2 各影响因素最佳反应条件的确定

为了直观反映因素 A(pH)、因素 B(沉淀时间)、因素 C(PAC 的投加量)、因素 D(APAM 的投加量)之间的交互作用对 PVA 去除率的影响,利用软件 Design-Expert 13 进行分析。各影响因素与响应值之间的响应面图和等高线图如图 8—图 13 所示。

由图 8 可知,在 PAC 投加量与 APAM 投加量一定的条件下,随着 pH 增大,PVA 的去除率先增大后减小;随着沉淀时间的增加,PVA 的去除率也是先增大后减小。响应曲面呈拱形。

由图 9 可知,PAC 的投加量为 3～4 g/L 时,随着 pH(小于 7)的升高,PVA 的去除率增大;但当 pH 大于 7 时,去除率呈下降趋势。PAC 的投加量大于 4 g/L 时,PVA 的去除率与 pH 呈正相关。在固定 pH 的条件下,PVA 的去除率随 PAC 投加量的增加呈现先增后降的非线性变化。

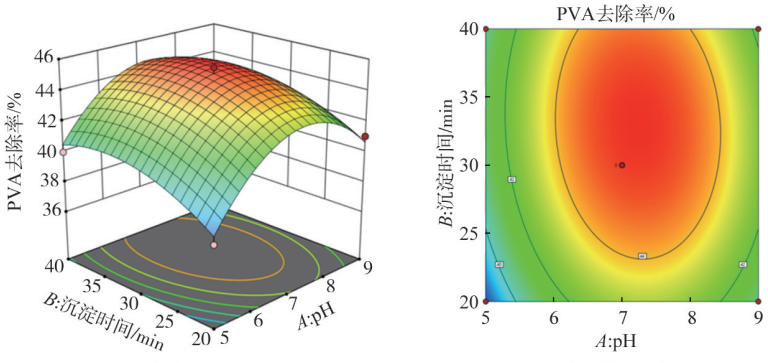
由图 10 可知,APAM 的投加量对 PVA 去除率的影响较小,而 pH 对 PVA 去除率的影响较大。

由图 11 可知,沉淀时间与 PAC 投加量对 PVA 去除率的影响较显著。在 PAC 投加量一定的条件下,PVA 去除率随沉淀时间的延长而增大;在沉淀时间一定的条件下,PAC 投加量在 3～4 g/L 范围内增加时可提高 PVA 的去除率,并于 4 g/L 时达到最佳,超过 4 g/L 后则呈下降趋势。

由图 12 可知,沉淀时间与 APAM 投加量对 PVA 去除率的影响较小,二者交互作用不显著。固定任一因素的水平时,另一因素在实验取值范围内变化对去除率的影响均有限。

由图 13 可知,在 APAM 投加量一定的条件下,PAC 投加量在 3～4 g/L 范围内增加时 PVA 的去除率上升,而在 4～5 g/L 范围内 PAC 投加量增加时,去除率则下降,且可以看出 APAM 投加量对 PVA 去除率的影响较小。

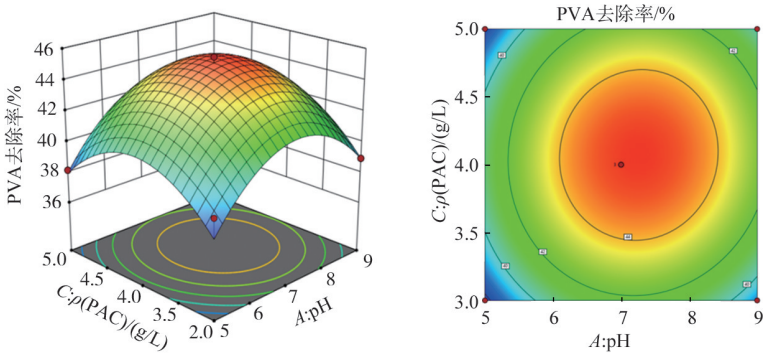
图 11 和图 13 相较于图 8—图 10、图 12,等高线分布更密集,且呈椭圆形,对应的响应曲面较为陡峭。曲面越陡峭、倾斜度越高说明 2 个因素间的交互作用对响应值的影响越大;等高线的疏密程度及呈现的形状可以反映因素之间交互作用的显著性[20]。这说明 PAC 的投加量分别与沉淀时间和 APAM 投加量的交互作用显著,且对响应值的影响较为显著,与表 2 中的数据有着较好的一致性。



a) 响应面图 b) 等高线图

图 8 pH 与沉淀时间的响应面图与等高线图

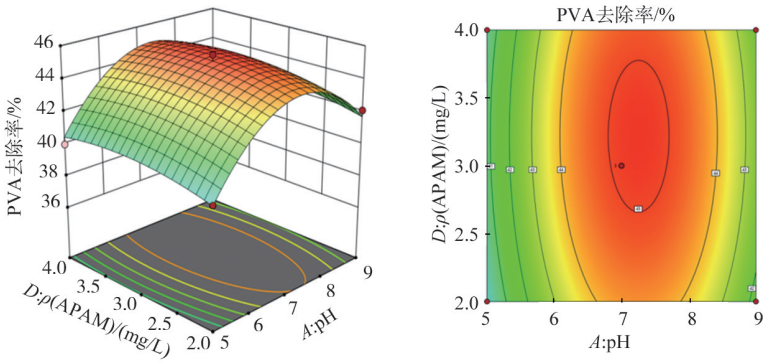
Fig. 8 Response surface plot and contour plot of pH and sedimentation time



a）响应面图　　b）等高线图

图 9　pH 与 PAC 投加量的响应面图与等高线图

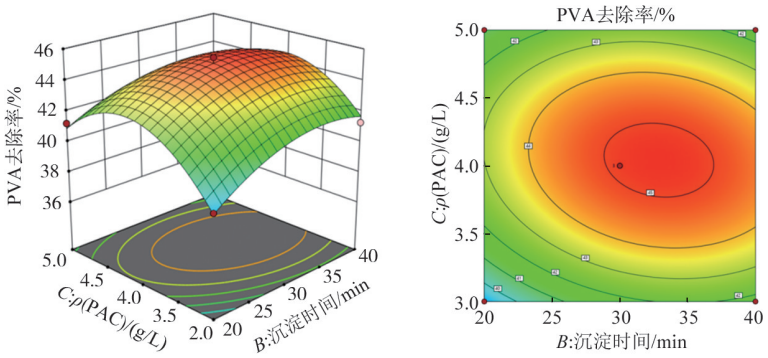
Fig. 9　Response surface plot and contour plot of pH and PAC dosage



a）响应面图　　b）等高线图

图 10　pH 与 APAM 投加量的响应面图与等高线图

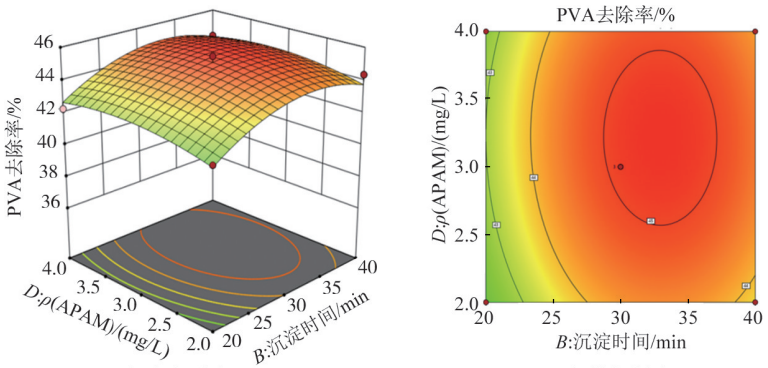
Fig. 10　Response surface plot and contour plot of pH and APAM dosage



a）响应面图　　b）等高线图

图 11　沉淀时间与 PAC 投加量的响应面图与等高线图

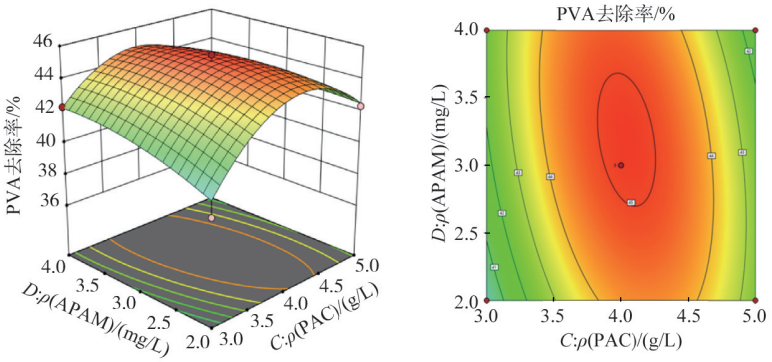
Fig. 11　Response surface plot and contour plot of sedimentation time and PAC dosage



a）响应面图　　b）等高线图

图 12　沉淀时间与 APAM 投加量的响应面图与等高线图

Fig. 12　Response surface plot and contour plot of sedimentation time and APAM dosage



a）响应面图 b）等高线图

图 13 PAC 投加量与 APAM 投加量的响应面图与等高线图

Fig. 13 Response surface plot and contour plot of PAC dosage and APAM dosage

综合响应面分析(response surface methodology, RSM)结果表明,混凝工艺对去除印染废水中 PVA 的最高去除率为 45.28%,pH 为 7.24、沉淀时间为 32.79 min、PAC 的投加量为 4.02 g/L、APAM 的投加量为 3.2 mg/L 是最优反应条件。但在实际工程中,pH 调节精度通常难以达到 0.01 级别,因此在实际工程中建议将废水的 pH 调节到 7 左右即可,沉淀时间也无需精确到分钟级别的小数位。

2.3 平行验证实验结果分析

本研究通过 3 组平行实验,来验证预测模型的可靠性。为了使实验结果与模型预测值更加吻合,在实验过程中均精确控制各因素条件,其中 pH 控制在 7.24±0.2,沉淀时间控制在(32.79±0.5)min,使用万分之一天平精确称量 PAC 的投加量与 APAM 的投加量,采用转速可以精确到个位的六联搅拌器准确控制搅拌速度,并且在设定和启动六联搅拌器的转速程序时,均由同一人员进行操作。3 组平行验证实验的结果如表 3 所示。

由表 3 可知,3 组平行验证实验的 PVA 去除率分别为 45.23%、45.18%、45.02%,平均去除率为 45.14%。由于受到客观实验条件的影响,3 次平行验证实验的结果均略小于预测值 45.28%。但该实测均值与模型预测值的标准差为 0.11,并且结果都在置信区间内,说明此响应面优化模型具有较高的预测精度[21]。

表 3 3 组平行验证实验的结果

Tab. 3 Results of three parallel verification experiments

组别	PVA 去除率/%	平均去除率/%	标准差	置信区间/%	绝对偏差	相对偏差/%
1	45.23				0.086 7	0.192
2	45.18	45.14	0.11	[44.87,45.42]	0.036 7	0.081
3	45.02				0.123 3	0.273

在常规水处理工程中,PAC 的投加量通常在几十到几百 mg/L 级别,对于投加量千级别 mg/L 的混凝剂可能过于巨大,但是从核心设备、投资估算、维护费用、关键耗材等方面考量,本研究所提混凝工艺处理印染废水中 PVA 的费用仅为高成本的高级氧化法工艺运行成本的 20%～50%,年维护费用比高级氧化法工艺低 50%～80%[22]。

3 结 语

本文通过单因素实验划定了影响因素的有效取值区间,并在此基础上构建了响应面优化模型,揭示了因素间的交互作用,给出了最优反应条件,并以此预测 PVA 的去除率,得到如下主要结论。

1)pH 与沉淀时间对 PVA 去除率的影响均较为显著,并且 PAC 投加量与 APAM 投加量在一定范围内存在明显的交互作用。

2)经优化后的最佳反应条件:pH 为 7.24、沉淀时间为 32.79 min、PAC 的投加量为 4.02 g/L、APAM 的投加量为 3.2 mg/L,对应的 PVA 去除率为 45.28%。

3)3 次平行验证实验得到的平均去除率为 45.14%,与响应面优化模型的预测值高度吻合,说明该响应面模型具有较好的预测精度。

研究结果表明,混凝法可提升印染废水预处理阶段的污染物去除潜力。但是,本研究只是对人工模拟出的实验废水进行了研究,未关注印染废水中的共存物质对混凝效能的影响,在后续的研究中将采用所提混凝工艺对印染企业废水作进一步深入分析。

参考文献/References:

[1] 邓国健,姬幸薇,谭沛冰,等. 臭氧催化氧化深度处理印染废水中试研究[J]. 广东化工,2025,52(15):100-103.
Deng Guojian, Ji Xingwei, Tan Peibing, et al. Pilot-Scale study

on advanced treatment of printing and dyeing wastewater by ozone catalytic oxidation[J]. Guangdong Chemical Industry, 2025,52(15):100-103.

[2] 黎京士，骆其金，方伟. 印染废水中难降解有机物处理技术研究进展[C]//2019 中国环境科学学会科学技术年会，2019：3627-3633.

[3] Li Yanhui, Duan Yuanwang, Wang Shuzhong, et al. Supercritical water oxidation for the treatment and utilization of organic wastes: Factor effects, reaction enhancement, and novel process[J]. Environmental Research, 2024, 251(Pt 1): 118571.

[4] 刘国恒，武燕妮，张鹏，等. 聚合氯化铝镁锌的合成及混凝性能研究[J]. 无机盐工业，2026，58(2)：53-59.
Liu Guoheng, Wu Yanni, Zhang Peng, et al. Study on synthesis of polyaluminum magnesium zinc chloride and its coagulation performance[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2026, 58(2): 53-59.

[5] 顾春雷，于奕峰，王广玉. 絮凝法处理退浆废水的实验研究[J]. 工业水处理，2007，27(9)：48-50.
Gu Chunlei, Yu Yifeng, Wang Guangyu. Study on the treatment of desizing wastewater by flocculation[J]. Industrial Water Treatment, 2007, 27(9): 48-50.

[6] 陈曦，吴林峰，张丽，等. 电子束耦合混凝技术深度处理实际印染废水[J]. 工业水处理，2025，45(5)：143-150.
Chen Xi, Wu Linfeng, Zhang Li, et al. Advanced treatment of practical dyeing wastewater by electron beam coupled with coagulation technology[J]. Industrial Water Treatment, 2025, 45(5): 143-150.

[7] 兰明. 含 PVA 的退浆废水处理工艺研究[D]. 广州：华南理工大学，2016.
Lan Ming. Research on treatment process of desizing wastewater containing PVA [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016.

[8] 束嘉秀，董亦斌，张惠芬. 分光光度法直接测定水中聚乙烯醇(PVA)含量的研究[J]. 昆明理工大学学报(理工版)，2003，28(5)：127-130.
Shu Jiaxiu, Dong Yibin, Zhang Huifen. Research on the direct determination of PVA in waste water by spectrophotometric analysis with coloration of boric acid and iodine[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2003, 28(5): 127-130.

[9] 马丽霞，李文明，朱爱臣，等. 紫外分光光度法测定可降解聚酯中聚乙烯醇残留量[J]. 化学分析计量，2024，33(2)：7-10.
Ma Lixia, Li Wenming, Zhu Aichen, et al. Determination of polyvinyl alcohol residue in degradable polyester by ultraviolet spectrophotometry[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2024, 33(2): 7-10.

[10] 陈荣平，张兴. 废水中聚乙烯醇的分光光度法测定[J]. 北方环境，2004，29(4)：68-70.
Chen Rongping, Zhang Xing. Determination of PVA concertration in waste water by spectrophtometry[J]. North Environment, 2004, 29(4): 68-70.

[11] 刘文卿. 混凝-微波强化 Fenton 法处理 PVA 废水的试验研究[D]. 沈阳建筑大学，2019.
Liu Wenqing. The treatment of PVA wastewater by combined process of coagulation-microwave enhanced fenton[D]. Shenyang: Shenyang Jianzhu University, 2019.

[12] 卜光辉. 混凝 Fenton 与膜技术深度处理渗滤液生化出水的实验研究[D]. 南宁：广西大学，2016.
Bu Guanghui. Experimental study on advanced treatment of biologically treated landfill leachate byFenton and membrane technology[D]. Nanning: Guangxi University, 2016.

[13] 张海波，陈岚岚，杨艳平，等. 聚丙烯酰胺的合成及应用研究进展[J]. 高分子材料科学与工程，2016，32(8)：177-181.
Zhang Haibo, Chen Lanlan, Yang Yanping, et al. Progress on synthesis and application of polyacrylamide[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(8): 177-181.

[14] 苏增琛. 混凝-类 Fenton 处理渗滤液膜浓缩液及沉淀基生物炭钝化土壤镉研究[D]. 郑州：河南工业大学，2025.
Su Zengchen. Study on coagulation-Fenton-like treatment of leachate membrane concentrate and stabilization of cadmium in soil using precipitate-based biochar [D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2025.

[15] 郑慈航，童启邦，陈茂莲，等. 搅拌条件对混凝去除清淤尾水污染物的影响研究[J]. 山东化工，2020，49(16)：245-246.
Zheng Cihang, Tong Qibang, Chen Maolian, et al. Study on the influence of stirring condition on the removal of dredging residual water pollutants by coagulation flocculation treatment[J]. Shandong Chemical Industry, 2020, 49(16): 245-246.

[16] 马广翔，鞠甜甜，夏延钊，等. 不同混凝剂在水处理工艺中对微囊藻毒素厌氧生物降解影响研究[J]. 山东科学，2025，38(5)：123-130.
Ma Guangxiang, Ju Tiantian, Xia Yanzhao, et al. Effects of different coagulants on the anaerobic biodegradation of microcystin-LR in water treatment[J]. Shandong Science, 2025, 38(5): 123-130.

[17] 曹百川，高宝玉，许春华，等. pH 对铁盐混凝剂处理黄河水效果及生成絮体的影响[J]. 科学通报，2010，55(9)：758-763.
Cao Baichuan, Gao Baoyu, Xu Chunhua, et al. Effects of pH on coagulation behavior and floc properties in Yellow River water treatment using ferric based coagulants[J]. Chinese Science Bulletin, 2010, 55(9): 758-763.

[18] 姚昊，许航，温昕，等. 预臭氧氧化对混凝沉淀过程中有机物去除的影响[J]. 中国给水排水，2022，38(7)：33-42.
Yao Hao, Xu Hang, Wen Xin, et al. Effect of Pre-ozonation on removal of organic matter during coagulation and sedimentation[J]. China Water & Wastewater, 2022, 38(7): 33-42.

[19] 林继辉，谢冰冰，周梦婷，等. 响应面优化电芬顿法降解印染废水工艺研究[J]. 石河子大学学报(自然科学版)，2023，41(2)：139-146.
Lin Jihui, Xie Bingbing, Zhou Mengting, et al. Optimization of eelectro-fenton process for degradation of printing anddyeing wastewater by response surface methodology[J]. Journal of Shihezi University(Natural Science), 2023, 41(2): 139-146.

[20] Ünsal M, Isik-Gülsac I, Üresin E, et al. Optimisation of biomass catalytic depolymerisation conditions by using response surface methodology [J]. Waste Management & Research, 2020, 38(3): 322-331.

[21] Sun Qianshu, Zhao Shuang, Yan Yubo, et al. Parameter optimization and mechanism research of enhanced coagulation treatment for Yuquan River water[J]. Water Supply, 2020, 20(3): 1072-1082.

[22] 赵朦，李梅，白毛毛，等. 高级氧化技术在印染废水处理中的研究进展[J]. 应用化工，2023，52(6)：1884-1890.
Zhao Meng, Li Mei, Bai Maomao, et al. Research progress of advanced oxidation technology in dyeing wastewater treatment [J]. Applied Chemical Industry, 2023, 52(6): 1884-1890.