

doi:10.11835/j.issn.1674-4764.2013.03.017

响应面法优化聚合硫酸铁铝的制备及应用

蒋贞贞¹, 郑怀礼¹, 谭铭卓², 朱俊任¹, 关庆庆¹, 冯力¹, 陈伟¹

(1. 重庆大学 教育部三峡库区生态环境重点实验室, 重庆 400045;

2. 江门市慧信净水材料有限公司, 广东 江门 529000)

摘要:以七水硫酸亚铁和硫酸铝(工业级)为原料,用直接氧化法制备新的水处理剂——聚合硫酸铁铝(polymeric aluminum ferric sulfate, PAFS),在单因素的基础上,根据 Box-Behnken 试验设计原理,运用响应面分析和优化适应混凝处理生活污水的 PAFS 的制备工艺。探讨了反应温度、时间、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}$ 、 NO_3^-/Fe 、 Al/Fe 、 $\text{PO}_4^{3-}/\text{Fe}$ 、 OH/Fe 摩尔比对生活污水 TP 去除率的影响。结果表明:PAFS 的最佳制备工艺条件为反应温度、时间和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}$ 、 NO_3^-/Fe 、 Al/Fe 、 $\text{PO}_4^{3-}/\text{Fe}$ 、 OH/Fe 摩尔比分别为 84°C 、48 min、0.38、0.47、0.11、0.14、0.03。在此条件下制备的 PAFS 对生活污水 TP 去除率为 98.67%,与模型预测值拟合性良好,偏差为 0.38%。同时,生活污水的 COD 去除率达到 79.13%,浊度去除率达到 98.12%。

关键词:水处理剂;混凝处理;响应面分析;聚合硫酸铁铝;TP 去除率

中图分类号:TQ316; X703 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-4764(2013)03-0106-09

Optimization of Preparation and Application of Polymeric Aluminum Ferric Sulfate Coagulant by Response Surface Analysis

Jiang Zhenzhen¹, Zheng Huaili¹, Tan Mingzhuo², Zhu Junren¹, Guan Qingqing¹, Feng Li¹, Chen Wei¹

(1. Key Laboratory of The Three Gorges Reservoir Regions Eco-Environment, Ministry of Education,

Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China; 2. Jiangmen Wealth Water Purifying Agent Co., Ltd.

Jiangmen 529000, Guangdong, P. R. China)

Abstract: A new composite coagulant polymeric aluminum ferric sulfate (PAFS) was synthesized using $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (industrial) by the direct oxidation method. The optimization of preparation process of PAFS was investigated using single factor and response surface methodology based on Box-Behnken central design. Parameters affecting the coagulant performance, such as reaction temperature, time, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}$, NO_3^-/Fe , Al/Fe , $\text{PO}_4^{3-}/\text{Fe}$, and OH/Fe molar ratios were examined. The results show that when temperature, time, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}$, NO_3^-/Fe , Al/Fe , $\text{PO}_4^{3-}/\text{Fe}$, and OH/Fe molar ratios were 84°C , 48 min, 0.38, 0.47, 0.11, 0.14, 0.03, respectively, it is the optimum conditions for synthesis. In this condition TP removal was 98.67%, and the experimental results were in good agreement with the predicted values of the model equation with 0.38% deviation. Furthermore, COD (chemical oxygen demand) and turbidity removal efficiency were 79.13% and 98.12%, respectively.

收稿日期:2012-12-10

基金项目:国家自然科学基金(51078366);国家重大科技专项水体污染控制与治理(2009ZX07315-002);重庆市工业发展资金(产研专项)项目(10-cxy-09)

作者简介:蒋贞贞(1986-),女,博士生,主要从事水处理剂的合成及应用、水资源保护与利用研究,(E-mail)livelyzeng@126.com。

郑怀礼(通信作者),男,教授,博士生导师,(E-mail)zhhl@cqu.edu.cn。

Key words: water purification; coagulation-flocculation process; response surface methodology; polymeric aluminum ferric sulfate; TP removal

近年来,随着废水排放总量的增加以及洗涤剂、化肥等化学物质的广泛使用,使水体中氮、磷逐渐上升造成富营养化。控制水体富营养化,提高水体质量是水处理技术领域面临的重要问题。目前中国城镇生活污水除磷技术分为生物除磷和化学除磷,其中生物除磷稳定性差、效果不好,难以达到国家标准^[1-3]。絮凝法是化学除磷法中最重要的处理方法之一,而絮凝剂是絮凝法处理废水的核心^[4-5]。无机高分子复合絮凝剂是近年来絮凝剂研究与应用的热点与前沿领域之一^[6-10]。

响应面法是优化工艺条件的一种数学处理方法^[11-12],采用多元二次回归方程来拟合因素和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,解决多变量的问题。Box-Behnken 试验设计是最常用的一种响应面法。

聚合硫酸铁铝复合絮凝剂兼有铁盐沉降速度快、水处理成本低和铝盐的净水效果好的优点,能克服聚铁色度大,聚铝毒性高等缺点。用响应面法优化制备适合于生活污水除磷的聚合硫酸铁铝絮凝剂鲜有研究^[13]。因此,本文以七水硫酸亚铁和工业硫酸铝为主要原料,浓硫酸为酸化剂,浓硝酸为氧化剂,磷酸为稳定剂,氢氧化钠为碱化剂,在不同的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}$ 、 NO_3^-/Fe 、 Al/Fe 、 $\text{PO}_4^{3-}/\text{Fe}$ 、 OH/Fe 摩尔比下合成聚合硫酸铁铝,通过 Box-Behnken 试验设计及响应面分析法,研制出适用于生活污水除磷、去浊且高效低毒的聚合硫酸铁铝絮凝剂。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

TU1900 紫外-可见分光光度计,北京普析仪器通用有限责任公司;ZR4-6 混凝试验搅拌机,深圳;DR2800 COD 仪,美国;ZBX-4 型浊度计,西南师范大学电子产品开发部;HJ-4 型多位磁力搅拌机,深圳天南海北实业有限公司;DK-S22 型电热恒温水浴锅,上海精宏实验设备有限公司。

七水硫酸亚铁(工业级);硫酸铝(工业级,16%的 Al_2O_3);浓 H_2SO_4 ;浓 HNO_3 ; H_3PO_4 ; NaOH ,除特别标注外均为分析纯,水为蒸馏水。

1.2 PAFS 絮凝剂的制备

将七水硫酸亚铁置于烧杯中,边加入蒸馏水边搅拌成均匀的稀糊状硫酸亚铁溶液;然后加入一定量的浓硫酸进行酸化;在酸化后的混合液中加入一

定量工业硫酸铝,搅拌均匀加少量水稀释;将容器放入水浴锅中边搅拌边加入浓硝酸,在 $70\sim 90\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下加热 $30\sim 60\text{ min}$,同时慢速搅拌;在合成过程中加入磷酸促进聚合;边搅拌边缓慢滴加氢氧化钠溶液调节其碱化度,此后将所得产品静置熟化 24 h 得到棕色的液体。

1.3 絮凝实验

生活污水:取自重庆大学某取水口,水质外观呈浅绿黑色、臭味较浓,pH 值 $8.45\sim 8.79$;浊度 $50\sim 180\text{ NTU}$;磷含量 $3.15\sim 9.83\text{ mg/L}$;COD: $160\sim 257\text{ mg/L}$ 。

试验方法:用 ZR4-6 混凝试验搅拌机在 6 个 500 mL 烧杯中同时进行试验。加入 50 mg/L 混凝剂后,以 $300\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 搅拌 1 min, $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 搅拌 5 min, $60\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 搅拌 5 min,沉降 60 min,取上清液检测总磷、COD 和浊度去除率,实验皆在室温下进行。

总磷的测定采用钼酸铵分光光度法(GB 118932—89),COD 的测定采用重铬酸钾法(GB 119142—89),浊度采用 ZBX-4 型浊度计快速测定。

2 结果与讨论

2.1 单因素试验结果

2.1.1 反应温度对 PAFS 絮凝效果的影响 在反应时间为 45 min 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}$ 、 NO_3^-/Fe 、 Al/Fe 摩尔比分别为 0.38、0.45、0.11 的条件下,考察反应温度对 PAFS 絮凝效果的影响,结果如图 1。

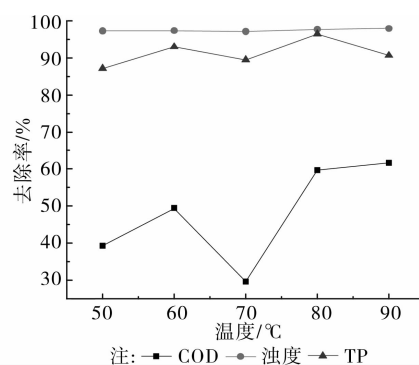


图 1 反应温度对 PAFS 絮凝效果的影响

由图 1 可见,随着反应温度的升高,生活污水浊度去除率均在 96% 以上,处理效果优良但差异不显著;TP、COD 的去除率是先增大后减小,然后再增大,这可能是因为当反应温度较低时,反应缓慢不充

分,高聚态的聚铁浓度较低。随着温度增高,反应速率加快,高聚态的聚铁浓度逐渐增加;但当温度增高到 70 ℃左右时,有可能铁盐水解作用加剧,铁盐强烈水解导致化学稳定性降低,高聚态的聚铁浓度降低;当温度在 80 ℃时,聚合速率大于水解速率且反应逐步趋于稳定,这时高聚态的聚铁浓度较大,COD 处理效果好。因此,合成 PAFS 的最佳反应温度为 80 ℃。

2.1.2 反应时间对 PAFS 絮凝效果的影响 固定反应温度为 80 ℃, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}$ 、 NO_3^-/Fe 、 Al/Fe 比分别为 0.38、0.45、0.11 的条件下,考察反应时间对 PAFS 絮凝效果的影响,结果如图 2。

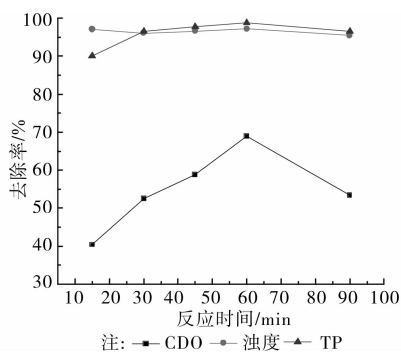


图 2 反应时间对 PAFS 絮凝效果的影响

由图 2 可看出,随着反应时间的升高,生活污水浊度去除率均在 95% 以上,处理效果优良但差异不显著;TP、COD 的去除率是先增大后减小,这可能是因为反应时间过短,单体生成量少,单体间聚合不够充分,不能形成大分子量聚合物,产品盐基度较低。由于 PAFS 的水解和经基缩聚 2 个过程同时进行,是一个非稳态过程。若反应时间过长,聚合与水解趋于平衡后,水解开始处于优势,絮凝效果反而不好。因此,合成 PAFS 的最佳反应时间为 60 min。

2.1.3 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}$ 摩尔比对 PAFS 絮凝效果的影响

固定反应温度为 80 ℃,反应时间 45 min 和 NO_3^-/Fe 、 Al/Fe 比分别为 0.45、0.11 的条件下,考察 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}$ 摩尔比对 PAFS 絮凝效果的影响,结果如图 3。

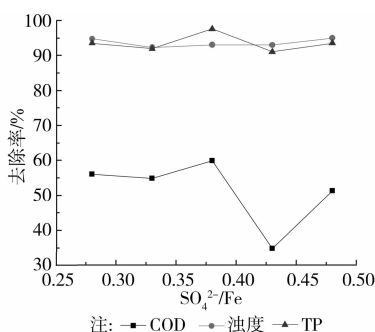


图 3 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}$ 摩尔比对 PAFS 絮凝效果的影响

由图 3 可见,随着 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}$ 摩尔比的增加,生活污水浊度去除率均在 95% 以上,处理效果优良但差异不显著;TP、COD 的去除率是先增大后减小,这可能是因为硫酸亚铁的氧化反应是在酸性条件下进行的。增加硫酸用量有利于反应,但过高会导致 PAFS 盐基度下降,从而影响其絮凝性能,因此,合成 PAFS 的最佳 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}$ 摩尔比为 0.38。

2.1.4 NO_3^-/Fe 摩尔比对 PAFS 絮凝效果的影响

固定反应温度为 80 ℃,反应时间 45 min 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}$ 、 Al/Fe 分别为 0.38、0.11 的条件下,考察 NO_3^-/Fe 摩尔比对 PAFS 絮凝效果的影响,结果如图 4。

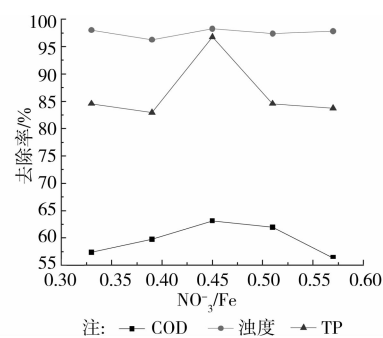


图 4 NO_3^-/Fe 摩尔比对 PAFS 絮凝效果的影响

由图 4 可见,随着 NO_3^-/Fe 摩尔比的增加,生活污水浊度去除率均在 95% 以上,处理效果优良但差异不显著;TP、COD 的去除率是先增大后减小,这可能是因为硝酸为强氧化剂,在反应体系可直接将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 。从而增加硝酸用量会加快反应速度,并提高产品的盐基度。但用量过大,副产物 NO 会与未被氧化的 Fe^{2+} 络合形成相对稳定的络离子,阻碍 Fe^{2+} 的进一步氧化。因此,合成 PAFS 的最佳 NO_3^-/Fe 摩尔比为 0.45。

2.1.5 Al/Fe 摩尔比对 PAFS 絮凝效果的影响

固定反应温度为 80 ℃,反应时间 45 min 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}$ 、 NO_3^-/Fe 摩尔比分别为 0.38、0.45 的条件下,考察 Al/Fe 摩尔比对 PAFS 絮凝效果的影响,结果如图 5。

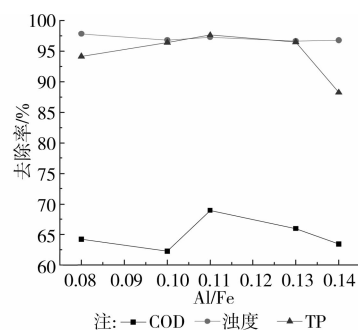


图 5 Al/Fe 摩尔比对 PAFS 絮凝效果的影响

由图5可见,随着Al/Fe摩尔比的增加,生活污水浊度去除率均在96%以上,处理效果优良但差异不显著;TP、COD的去除率是先增大后减小,这可能是因为PAFS是以铁盐为主、铝盐为辅的一种高效混凝剂,硫酸铝加入量过多会降低产品的 Fe^{3+} 浓度,影响混凝效果;过少又起不到复合作用,也会影响混凝效果。因此,合成PAFS的最佳Al/Fe摩尔比为0.11。

2.2 响应面分析

2.2.1 响应面分析方案与结果 根据响应面法设计原理^[14-16],采用Box-Behnken模型对聚合硫酸铁制备条件进行7因素3水平试验设计^[17-18],以反应温度(X_1)、时间(X_2)和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}$ (X_3)、 NO_3^-/Fe (X_4)、Al/Fe(X_5)、 $\text{PO}_4^{3-}/\text{Fe}$ (X_6)、OH/Fe(X_7)为主要考察因素(自变量),以+1、0、-1分别代表自变量的高中低7因素水平,按照下列方程对起自变量编码。

$$x_i = \frac{X_i - X_0}{\Delta X} \times 100 \quad (1)$$

其中 x_i 是自变量的编码值; X_i 是自变量的真实值; X_0 为试验中心点处自变量的真实值; ΔX 为自变量的变化步长。试验因素编码及水平见表1。

表1 Box-Behnken 试验设计因素编码及水平

因素	编码	水平		
		-1.00	0.00	+1.00
反应温度/°C	X_1	70.00	80.00	90.00
反应时间/min	X_2	30.00	45.00	60.00
$\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}$ 摩尔比	X_3	0.33	0.38	0.43
NO_3^-/Fe 摩尔比	X_4	0.39	0.45	0.51
Al/Fe 摩尔比	X_5	0.10	0.11	0.13
$\text{PO}_4^{3-}/\text{Fe}$ 摩尔比	X_6	0.00	0.10	0.20
OH/Fe 摩尔比	X_7	0.00	0.02	0.04

以反应温度、时间和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}$ 、 NO_3^-/Fe 、Al/Fe、 $\text{PO}_4^{3-}/\text{Fe}$ 、OH/Fe摩尔比为变量,生活污水TP去除率为响应值建立模型,设模型为:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^f \alpha_i X_i + \sum_{i=1}^f \alpha_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j}^f \sum_{j=1}^f \alpha_{ij} X_i X_j + e \quad (2)$$

式中: Y 为PAFS对生活污水TP去除率的预测值; β_0 为常数项; α_i 为线性系数; α_{ij} 为交互项系数; α_{ii} 为2次项系数。 X_i 和 X_j 为自变量; e 为随机误差; f 为变量数。分析方案与试验结果见表2。

表2 Box-Behnken 试验方案及结果

序号	编码							TP去除率(Y)/%	
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7	观测值	预测值
1	0	-1	0	0	-1	0	1	94.43	94.62
2	-1	0	0	0	0	-1	-1	91.36	92.53
3	1	0	0	0	0	1	-1	85.32	85.71
4	1	0	1	0	1	0	0	96.94	97.25
5	1	0	1	0	-1	0	0	89.25	90.11
6	0	-1	-1	0	0	-1	0	96.06	95.44
7	0	0	1	-1	0	0	-1	90.39	90.02
8	0	0	0	0	0	0	0	93.30	94.75
9	1	0	0	0	0	1	1	95.88	94.71
10	1	1	0	1	0	0	0	92.94	92.12
11	-1	0	-1	0	1	0	0	94.97	94.11
12	-1	1	0	1	0	0	0	94.35	93.97
13	-1	0	-1	0	-1	0	0	96.34	96.03
14	0	1	1	0	0	1	0	89.94	90.56
15	-1	0	0	0	0	-1	1	91.12	90.73
16	0	0	0	0	0	0	0	94.67	94.75
17	-1	0	0	0	0	1	-1	92.56	91.81
18	0	1	0	0	1	0	1	90.58	91.37

续表 2

序号	编码							TP 去除率(Y)/%	
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7	观测值	预测值
19	0	-1	1	0	0	1	0	89.47	88.94
20	0	1	-1	0	0	1	0	96.98	96.56
21	1	0	-1	0	-1	0	0	89.54	89.81
22	0	0	0	0	0	0	0	94.91	94.75
23	0	-1	0	0	1	0	1	90.28	88.19
24	0	0	1	1	0	0	1	95.70	96.48
25	0	0	0	0	0	0	0	94.99	94.75
26	0	0	0	0	0	0	0	95.28	94.75
27	1	0	0	0	0	-1	-1	96.77	95.87
28	1	1	0	-1	0	0	0	98.32	97.64
29	0	0	0	-1	-1	-1	0	95.31	95.31
30	0	-1	0	0	1	0	-1	92.03	92.87
31	0	0	1	1	0	0	-1	94.18	93.25
32	0	0	0	0	0	0	0	95.36	94.75
33	1	-1	0	-1	0	0	0	96.29	96.67
34	0	1	1	0	0	-1	0	90.35	89.96
35	0	0	-1	-1	0	0	-1	96.30	95.52
36	1	0	-1	0	1	0	0	92.67	92.96
37	-1	1	0	-1	0	0	0	95.71	95.39
38	0	1	-1	0	0	-1	0	90.42	90.95
39	0	1	0	0	1	0	-1	92.38	92.19
40	0	0	0	1	1	1	0	95.24	95.24
41	-1	-1	0	-1	0	0	0	93.36	94.18
42	0	0	0	1	-1	-1	0	95.68	94.82
43	0	-1	0	0	-1	0	-1	87.38	86.59
44	0	0	-1	-1	0	0	1	98.57	99.50
45	0	0	0	1	1	-1	0	97.39	97.86
46	1	0	0	0	0	-1	1	96.73	97.48
47	0	-1	1	0	0	-1	0	97.62	98.04
48	0	0	0	1	-1	1	0	87.33	87.50
49	0	0	0	-1	1	-1	0	92.96	92.79
50	-1	0	1	0	1	0	0	90.67	90.40
51	0	0	0	-1	-1	1	0	94.92	94.45
52	0	0	1	-1	0	0	1	90.32	90.11
53	0	0	-1	1	0	0	-1	87.06	87.27
54	0	1	0	0	-1	0	1	93.27	92.43
55	-1	0	0	0	0	1	1	96.51	97.41
56	0	1	0	0	-1	0	-1	78.46	80.55
57	0	0	0	-1	1	1	0	95.77	96.63
58	-1	-1	0	1	0	0	0	97.13	97.81

续表 2

序号	编码							TP 去除率(Y)/%	
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	观测值	预测值
59	0	0	-1	1	0	0	1	94.01	94.38
60	1	-1	0	1	0	0	0	95.88	96.20
61	-1	0	1	0	-1	0	0	88.62	88.33
62	0	-1	-1	0	0	1	0	90.96	91.35

用 Design Expert8.0 软件对表 2 数据进行多元回归拟合,得到 TP 去除率对反应温度(X₁)、时间(X₂)和 SO₄²⁻/Fe (X₃)、NO₃⁻/Fe (X₄)、Al/Fe (X₅)、PO₄³⁻/Fe(X₆)、OH/Fe(X₇)的二次多项回归模型:

$$Y = 94.75 + 0.16X_1 - 0.72X_2 - 0.85X_3 - 0.47X_4 + 1.31X_5 - 0.87X_6 + 1.80X_7 - 0.060X_1X_2 + 2.00X_1X_3 - 1.03X_1X_4 + 1.27X_1X_5 - 2.36X_1X_6 + 0.85X_1X_7 - 0.90X_2X_3 - 1.26X_2X_4 + 1.34X_2X_5 + 2.43X_2X_6 + 0.96X_2X_7 + 2.87X_3X_4 + 1.00X_3X_5 - 1.25X_3X_6 - 0.9X_3X_7 + 1.39X_4X_5 - 1.61X_4X_6 + 0.78X_4X_7 + 1.18X_5X_6 - 3.18X_5X_7 + 1.85X_6X_7 +$$

$$0.4X_1^2 - 1.11X_2^2 - 0.94X_3^2 + 1.42X_4^2 - 1.87X_5^2 + 0.020X_6^2 - 1.92X_7^2 \quad (3)$$

对该回归方程进行的方差分析结果见表 3。由表 3 的方差分析可以看出,回归模型极显著(P < 0.01),而失拟项不显著(P = 0.162 6),且 R² = 0.960 6,表明该模型拟合程度好,可以用此模型来对 TP 去除率进行预测和分析。从表 3 可以看出,除了 X₁、X₁X₂、X₄X₇、X₁²、X₆² 对结果的影响不显著外,其他都为显著性影响因素,其显著性影响依次为 Al/Fe > OH/Fe > PO₄³⁻/Fe > SO₄²⁻/Fe > 反应时间 > NO₃⁻/Fe > 反应温度。

表 3 回归方程的方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	782.589 7	35	22.36	18.12	< 0.000 1**
X ₁	0.611 204	1	0.611 204	0.495 215	0.487 9
X ₂	12.312 34	1	12.312 34	9.975 809	0.004 0**
X ₃	17.391 04	1	17.391 04	14.090 72	0.000 9**
X ₄	5.3487 04	1	5.3487 04	4.333 674	0.047 4*
X ₅	40.950 94	1	40.950 94	33.179 63	< 0.000 1**
X ₆	18.183	1	18.183	14.732 39	0.000 7**
X ₇	77.796	1	77.796	63.032 56	< 0.000 1**
X ₁ X ₂	0.028 8	1	0.028 8	0.023 335	0.879 8
X ₁ X ₃	32	1	32	25.927 32	< 0.000 1**
X ₁ X ₄	8.405	1	8.405	6.809 972	0.014 8*
X ₁ X ₅	12.852 45	1	12.852 45	10.413 42	0.003 4**
X ₁ X ₆	44.604 01	1	44.604 01	36.139 45	< 0.000 1**
X ₁ X ₇	5.797 013	1	5.797 013	4.696 906	0.039 6*
X ₂ X ₃	6.444 05	1	6.444 05	5.221 154	0.030 7*
X ₂ X ₄	12.751 25	1	12.751 25	10.331 43	0.003 5**
X ₂ X ₅	14.391 61	1	14.391 61	11.660 5	0.002 1**
X ₂ X ₆	47.045	1	47.045	38.117 21	< 0.000 1**
X ₂ X ₇	7.4305 13	1	7.430 513	6.020 415	0.021 2*
X ₃ X ₄	65.952 61	1	65.952 61	53.436 7	< 0.000 1**
X ₃ X ₅	7.960 05	1	7.960 05	6.449 461	0.017 4*

续表 3

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
$X_3 X_6$	12.550 05	1	12.550 05	10.168 41	0.003 7**
$X_3 X_7$	7.546 613	1	7.546 613	6.114 482	0.020 3*
$X_4 X_5$	15.456 8	1	15.456 8	12.523 54	0.001 5**
$X_4 X_6$	20.865 8	1	20.865 8	16.906 07	0.000 3**
$X_4 X_7$	4.914 113	1	4.914 113	3.981 555	0.056 6
$X_5 X_6$	11.045	1	11.045	8.948 976	0.006 0**
$X_5 X_7$	80.708 51	1	80.708 51	65.392 35	< 0.000 1**
$X_6 X_7$	27.343 01	1	27.343 01	22.154 09	< 0.000 1**
X_1^2	2.509 067	1	2.509 067	2.032 918	0.165 8
X_2^2	16.600 07	1	16.600 07	13.449 85	0.001 1**
X_3^2	11.868 75	1	11.868 75	9.616 402	0.004 6**
X_4^2	27.360 03	1	27.360 03	22.167 88	< 0.000 1**
X_5^2	47.215 16	1	47.215 16	38.255 08	< 0.000 1**
X_6^2	0.005 325	1	0.005 325	0.0043 15	0.948 1
X_7^2	49.838 43	1	49.838 43	40.380 52	< 0.000 1**
残差	32.09	26	1.23		
失拟项	29.24	21	1.39	2.45	0.162 6
纯误差	2.85	5	0.57		
总离差	814.679 4	61			

注: ** 差异极显著, $P < 0.01$; * 差异显著, $P < 0.05$ 。 $R^2 = 0.960 6$; $R_{adj}^2 = 0.907 6$

2.2.2 生活污水 TP 去除率的响应面分析 为了考察反应温度、 SO_4^{2-}/Fe 、 NO_3^-/Fe 、 Al/Fe 摩尔比及其交互作用对生活污水 TP 去除率的影响,利用 Design Expert 8.0 软件对其进行作图,固定其他因素条件不变,获得任意 2 个因素及其交互作用对 TP 去除率影响的响应面图,结果如图 6 所示。在响应面图中,如果响应面坡度相对平缓,说明该因素对 TP 去除率影响较小;反之,如果响应面坡度比较陡峭,说明该因素对 TP 去除率影响较大。

由图 6 可以看出反应温度、 SO_4^{2-}/Fe 、 NO_3^-/Fe 、 Al/Fe 摩尔比 4 个因素之间存在比较显著的交互作用,对 TP 去除率的影响显著性依次为: $Al/Fe > SO_4^{2-}/Fe > NO_3^-/Fe > 反应温度$ 。

2.2.3 模型的验证 为了进一步确定最佳点的值,对生活污水 TP 去除率的二次多项式回归方程的求一阶偏导等于零求得: $X_1 = 0.376 7$, $X_2 = 0.303 3$, $X_3 = -0.050 69$, $X_4 = 0.382 2$, $X_5 = 0.242 5$, $X_6 = 0.356 4$, $X_7 = 0.688 4$,即 PAFS 制备最佳工艺条件为:反应温度、时间和 SO_4^{2-}/Fe 、 NO_3^-/Fe 、 Al/Fe 、 PO_4^{3-}/Fe 、 OH/Fe 摩尔比分别为

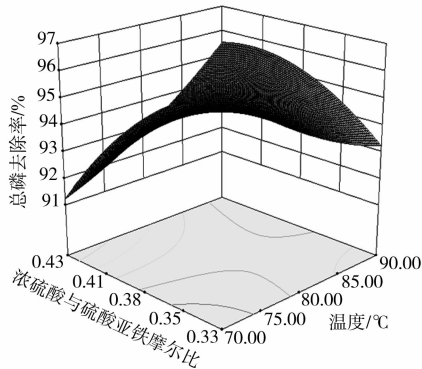
83.77℃、48.03 min、0.377 5、0.472 9、0.114 9、0.135 6、0.033 76。在最优条件制备的 PAFS 对生活污水 TP 去除率的理论预测值为 99.05%。根据时间情况,将 PAFS 制备最佳工艺条件修正为:反应温度、时间和 SO_4^{2-}/Fe 、 NO_3^-/Fe 、 Al/Fe 、 PO_4^{3-}/Fe 、 OH/Fe 摩尔比分别为 84℃、48 min、0.38、0.47、0.11、0.14、0.03。进行 3 组平行验证试验,对生活污水 TP 去除率的平均值为 98.67%,可见回归方程得到的生活污水 TP 去除率的理论预测值与其试验值非常接近,误差仅为 0.38%。说明该模型不仅能很好地反映出影响 PAFS 对生活废水 TP 去除率的参数条件,从而也证明了响应面曲线法优化 PAFS 制备工艺条件的可行性。且通过试验,该最优条件制备的 PAFS 对生活污水 COD 去除率达到 79.13%,浊度去除率达 98.12%。

3 结 论

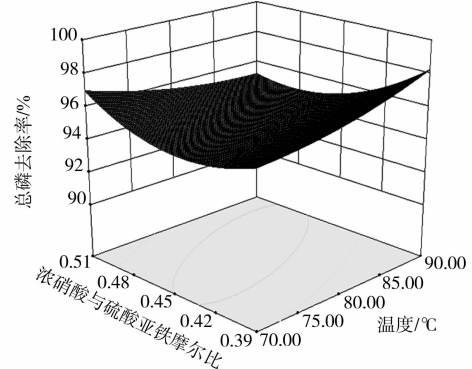
1) 论文在单因素基础上,应用 Box-Behnken 设计法和响应面分析法优化聚合硫酸铁铝制备工艺条件,结果显示反应温度、时间、 SO_4^{2-}/Fe 、 NO_3^-/Fe 、

Al/Fe、 $\text{PO}_4^{3-}/\text{Fe}$ 、OH/Fe 摩尔比此 7 因素对其处理生活污水 TP 去除率的影响俩俩间都有一定的交互作用,且其显著性影响依次为:Al/Fe > OH/Fe >

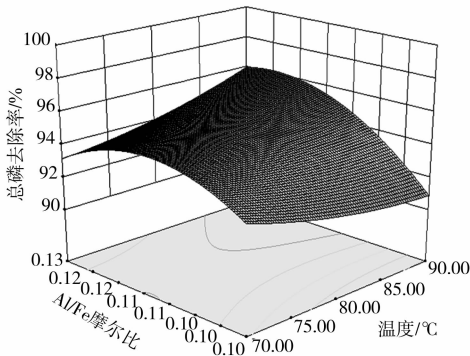
$\text{PO}_4^{3-}/\text{Fe}$ > $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}$ > 反应时间 > NO_3^-/Fe > 反应温度。



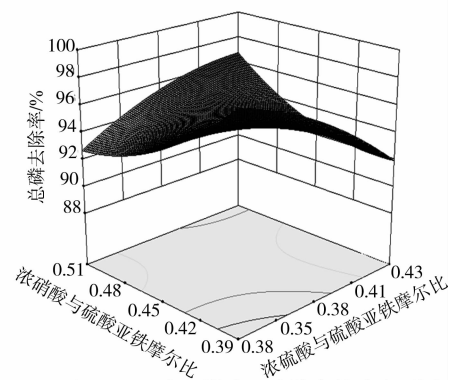
(a) $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}$ 和温度交互影响 TP 去除率的响应面图



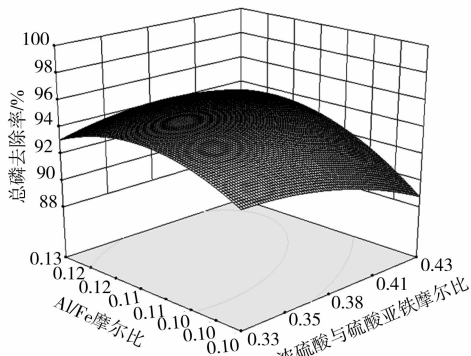
(b) NO_3^-/Fe 和温度交互影响 TP 去除率的响应面图



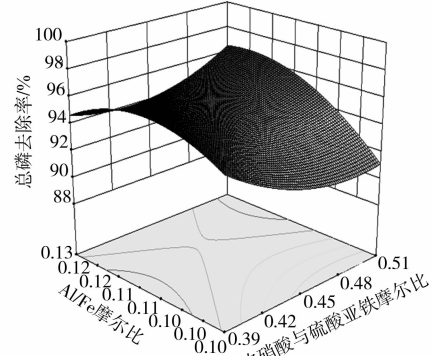
(c) Al/Fe 和温度交互影响 TP 去除率的响应面图



(d) NO_3^-/Fe 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}$ 交互影响 TP 去除率的响应面图



(e) Al/Fe 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}$ 交互影响 TP 去除率的响应面图



(f) Al/Fe 和 NO_3^-/Fe 交互影响 TP 去除率的响应面图

图 6 反应温度、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}$ 、 NO_3^-/Fe 、Al/Fe 摩尔比交互作用对 TP 去除率影响的响应面图

2) 响应面试验得出二次多项式回归方程。并根据实际情况得出 PAFS 最优制备工艺条件为:反应温度、时间和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}$ 、 NO_3^-/Fe 、Al/Fe、 $\text{PO}_4^{3-}/\text{Fe}$ 、OH/Fe 摩尔比分别为 84 °C、48 min、0.38、0.47、0.11、0.14、0.03。所得产品对生活污水 TP 的去除率可达 98.67%。经试验验证,实际值与模型预测值拟合性好,偏差为 0.38%。同时,该最优条件制备的 PAFS 对生活污水 COD 去除率达到 79.13%,浊度去除率达到 98.12%。

参考文献:

- [1] 徐立杰,王淑莹,甘冠雄,等. CAST 工艺改良对系统强化除磷性能的影响[J]. 化工学报, 2011, 62(5): 1403-1407.
Xu L J, Wang S Y, Gan G X, et al. Phosphorus removal performance of modified CAST process [J]. Ciesc Journa, 2011, 62(5): 1403-1407.
- [2] 曹雪梅,彭永臻,王淑莹. 缺氧区、好氧区容积比对 A2/O 工艺反硝化除磷的影响[J]. 中国给水排水, 2007, 23

- (3):27-30.
- Cao X M, Peng Y Z, Wang S Y. Influence of volume ratio of anoxic zone to aerobic zone on denitrifying phosphorus removal in A²/O process [J]. *China Water & Wastewater*, 2007, 23(3):27-30.
- [3] 温沁雪, 王官胜, 陈志强, 等. 聚合铝铁强化 A²/O 系统脱氮除磷研究[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2010, 42(6):946-948.
- Wen Q X, Wang G S, Chen Z Q, et al. Effect analysis of biological phosphorus removal in polymeric aluminum-iron strengthened A²/O system [J]. *Journal of HarBin Institute of Technology*, 2010, 42(6):946-948.
- [4] 郑怀礼, 房慧丽, 蒋绍阶, 等. 负载硅藻土的固体聚合硫酸铁的制备及结构表征[J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(7):1918-1921.
- Zheng H L, Fang H L, Jiang S J, et al. Preparation and structural analysis of diatomite-supported SPFS flocculant [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, 31(7):1918-1921.
- [5] 郑怀礼, 王白雪, 张占梅, 等. 无机高分子复合絮凝剂 PFSS 中硅的形态分析[J]. *化工学报*, 2007, 58(11):2938-2942.
- Zheng H L, Wang B X, Zhang Z M, et al. Si speciation analysis of inorganic high polymer flocculant PFSS [J]. *CIESC Journal*, 2007, 58(11):2938-2942.
- [6] Zhao Y, Zhang L, Ni F, et al. Evaluation of a novel composite inorganic coagulant prepared by red mud for phosphate removal [J]. *Desalination*, 2011, 273(2/3):414-420.
- [7] Tzoupanos N, Zouboulis A. Preparation, characterisation and application of novel composite coagulants for surface water treatment [J]. *Water Research*, 2011, 45(12):3614-3626.
- [8] Matilainen A, Vepsalainen M, Sillanpaa M. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: a review [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2010, 159(2):189-197.
- [9] Moussas P, Zouboulis A. A new inorganic-organic composite coagulant, consisting of Polyferric Sulphate (PFS) and Polyacrylamide (PAA) [J]. *Water Research*, 2009, 43(14):3511-3524.
- [10] Tzoupanos N, Zouboulis A, Zhao Y C. The application of novel coagulant reagent (polyaluminium silicate chloride) for the post-treatment of landfill leachates [J]. *Chemosphere*, 2008, 73(5):729-736.
- [11] Mayerhoff Z, Robert I, Franco T. Purification of xylose reductase from *Candida mogii* in aqueous two-phase systems [J]. *Biochemistry Engineering Journal*, 2004, 18(3):217-223.
- [12] Wen Z, Liao Z, Chen Z. Production of cellulase by *trichoderma reesei* from dairy manure [J]. *Bioresource Technology*, 2005, 96:491-499.
- [13] Zhu G C, Zheng H L, Zhang Z, et al. Characterization and coagulation/occlusion behavior of polymeric aluminum ferric sulfate (PAFS) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 178:50-59.
- [14] Kim Y S, Kim M H, Yoo C K. A new statistical framework for parameter subset selection and optimal parameter estimation in the activated sludge model [J]. *Hazard Mater*, 2010, 183(1/2/3):441-447.
- [15] Baskan M B, Pala A. A statistical experiment design approach for arsenic removal by coagulation process using aluminum sulfate [J]. *Desalination*, 2010, 254(1/2/3):42-48.
- [16] Kasiri M, Aleboyeh H, Aleboyeh A. Modeling and optimization of heterogeneous photo-fenton process with response surface methodology and artificial neural networks [J]. *Environment Science & Technology*, 2008, 42(21):7970-7975.
- [17] Murugesan K, Dhamija A, Nam I, et al. Decolourization of reactive black 5 by laccase: Optimization by response surface methodology [J]. *Dyes and Pigments*, 2007, 75(1):176-184.
- [18] Li X D, Jia R, Li P S, Ang S S. Response surface analysis for enzymatic decolorization of Congo red by manganese peroxidase [J]. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2009, 56(1):1-6.

(编辑 王秀玲)