

Optimization of Preparation Conditions for Liquid Polymeric Ferric Sulfate by Response Surface Analysis

Jiajie Liang¹, Wei Wang², Hui Liu^{2*}, Engan Wang², Yuming Zhong², Yiyong Li², Kailian Luo^{3,4}

¹Guangdong Association of Environmental Protection Industry, Guangzhou Guangdong

²College of Environmental Science and Engineering, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou Guangdong

³Guangdong Agricultural Non-Point Source Pollution Control Project Management Office, Guangzhou Guangdong

⁴Beijing Hailishen Information Consulting Co. Ltd., Beijing
Email: 1977243854@qq.com, *565676752@qq.com

Received: Jan. 30th, 2020; accepted: Feb. 14th, 2020; published: Feb. 21st, 2020

Abstract

In this paper, $n(\text{H}_2\text{SO}_4):n(\text{FeSO}_4)$, $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{FeSO}_4)$ and curing temperature (T) were prepared by single factor test combined with response surface analysis in the preparation of polymeric ferric sulfate by H_2O_2 direct oxidation optimized by response surface methodology to obtain the optimal preparation conditions for the preparation of PFS by direct oxidation. The results show that in the single factor experiment, the optimal $n(\text{H}_2\text{SO}_4):n(\text{FeSO}_4)$ ratio interval is [0.2, 0.3]; the optimal $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{FeSO}_4)$ ratio interval is [0.5, 0.7]; the ripening temperature (T) interval is [55, 65]°C. The optimum preparation conditions were as follows: $n(\text{H}_2\text{SO}_4):n(\text{FeSO}_4)$ ratio was 0.25:1; $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{FeSO}_4)$ ratio was 0.60:1; T was 59.88°C. And the product has been verified to meet the first-class standard of "Water Treatment Agent polymeric ferric Sulfate" (GB/T 14591-2016).

Keywords

Polymeric Ferric Sulfate, Direct Oxidation, Basicity, Response Surface Methodology

响应面法优化液态聚铁产品制备条件

梁家皆¹, 王伟², 刘晖^{2*}, 王恩感², 钟玉鸣², 李义勇², 罗开练^{3,4}

¹广东省环境保护产业协会, 广东 广州

²仲恺农业工程学院环境学院, 广东 广州

³广东省农业面源污染治理项目管理办公室, 广东 广州

⁴北京海立信信息咨询有限公司, 北京

*通讯作者。

摘要

为了促进废铁屑的再利用, 实现废物资源化。本文主要通过单因素试验结合响应面分析法对 H_2O_2 直接氧化法制备聚合硫酸铁的制备条件中的 $n(\text{H}_2\text{SO}_4): n(\text{FeSO}_4)$ 、 $n(\text{H}_2\text{O}_2): n(\text{FeSO}_4)$ 以及熟化温度(T), 通过响应面分析法进行优化, 从而得到关于直接氧化法制备PFS的最佳制备条件。结果表明: 单因素试验中, 最佳 $n(\text{H}_2\text{SO}_4): n(\text{FeSO}_4)$ 比值区间为[0.2, 0.3]; 最佳 $n(\text{H}_2\text{O}_2): n(\text{FeSO}_4)$ 比值区间为[0.5, 0.7]; 最佳熟化温度(T)区间为[55, 65] $^\circ\text{C}$ 。经过优化后得到的最佳制备条件为: $n(\text{H}_2\text{SO}_4): n(\text{FeSO}_4)$ 的比值为0.25:1; $n(\text{H}_2\text{O}_2): n(\text{FeSO}_4)$ 的比值为0.60:1; T为59.88 $^\circ\text{C}$ 。且经验证, 产品符合《水处理剂 聚合硫酸铁》(GB/T 14591-2016)一等品标准。

关键词

聚合硫酸铁, 直接氧化法, 盐基度, 响应面分析法

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

聚合硫酸铁(Polymeric Ferric Sulfate, PFS)是一种新型、优质、高效的铁盐类无机高分子絮凝剂, 具备混凝性能优良, 矾花密实, 沉降速度很快等特点。PFS 比表面积大、吸附性强, 能有效地去除水体中的悬浮物、有机质和部分重金属离子、放射性物质及致癌物等, 具备良好的脱色、除臭等功能。同时由于生产成本低、相较铝盐系无机絮凝剂净化过程投加量少、适用 pH 范围广、杂质少、COD 去除率高、残留物浓度低、矾花大且沉降速度快、脱色效果好等特点, 所以近年来发展很快, 正在逐步取代碱式硫酸铝等无机絮凝剂[1]。因此 PFS 被广泛应用于生活饮用水、工业用水、各种工业废水、城市生活污水、污泥脱水等的净化处理[2]。相比传统的铝系絮凝剂而言, PFS 在反应过程中无离子水相转移和残留积累, 即使是液体产品, 也有着使用更方便、价格更便宜、用量更省的特点[3]。与此同时, PFS 在制备过程中能与多种金属离子以及非金属离子结合, 具有良好的改性前景。

我国国内对优化直接氧化法制备 PFS 的制备条件的探究使用的分析方法一般为单因素试验分析法和正交实验法。目前国内学者普遍对 PFS 的改性进行了大量的研究。主要分为无机改性与有机或生物改性和复合式改性[4]。韩晓燕等[5]在制备 PFS 时引入 PO_4^{3-} , 并采用碱化法制备出新型无机高分子絮凝剂聚合磷酸铁(PPFS)。并通过正交实验法探究其优化制备条件和水处理效果。Wei Chen [6]提出物理化学法改性, 其中以钛离子为例, 讨论了物理化学法改性的优缺点。

聚合硫酸铁除了运用于地表污水常规指标处理之外, 近年来专家学者也开始将其运用于水中重金属的处理探究, 崔金利等[7]通过使用 PFS 处理含砷地下水, 探究了聚合硫酸铁处理重金属的机理等。

近年来, 响应面分析法被广泛运用于多变量生物、化学试验的试验条件优化上。因其良好的应用前景在各界受到大力关注。 H_2O_2 直接氧化法是目前制备 PFS 的主流方法之一, 具有工艺简单、生产设备简

易、生产周期短、单次投入低、产品质量良好等特点,相较于其他制备方法有着明显的优势。因此具备良好的工业前景。目前尚未有关运用响应面分析法探究优化 PFS 制备条件的相关报道。

因此本文通过响应面分析软件对直接氧化法制备 PFS 的三大因素的单因素探究试验的试验结果设计试验;对设计试验数据作进一步统计分析并建立模型,以期得到直接氧化法制备 PFS 的优化条件。本文可以为未来的相关研究提供参考。

2. 材料与方法

2.1. 试验材料

2.1.1. 试验原料

七水合硫酸亚铁晶体。

2.1.2. 试验试剂材料与仪器

工业级过氧化氢溶液、硫酸、盐酸、磷酸、氯化汞、氯化亚锡、二苯胺磺酸钠、酚酞、高锰酸钾、氢氧化钠、硫酸亚铁铵、钼酸铵、硫酸银、邻菲罗啉、硫酸汞、氟化钾、重铬酸钾;分析纯;洗涤剂。

多头磁力搅拌器(HJ-6 型金坛市中大仪器厂),数显不锈钢干燥箱(DGX-9053B-2 上海浦东荣丰科学仪器有限公司),分析天平(ME104E 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司)

2.2. PFS 盐基度对模拟废水 COD 及浊度去除率的影响

配制 COD 为 500 mg/L、0.1 g/L 的高岭土悬浊液模拟废水。分别取 1 L 模拟废水置于六联搅拌器的 6 个大烧杯中,根据《水处理剂 聚合硫酸铁》(GB/T 14591-2016),选取盐基度范围为[8%, 16%],然后按不同梯度加入 500 mg 盐基度的聚合硫酸铁,开动搅拌器以 250 r/min 的转速搅拌 1 min,再以 30 r/min 的转速搅拌 10 min,静置 30 min,然后取液面下 6 cm 处的水样测定其 COD 和 SS。

2.3. 单因素试验方法及测定原理

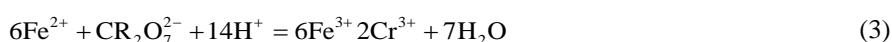
2.3.1. 试验方法

通过改变 $n(\text{H}_2\text{SO}_4):n(\text{FeSO}_4)$ 、 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{FeSO}_4)$ 和熟化温度 T,以盐基度[采用《水处理剂 聚合硫酸铁》(GB/T 14591-2016)中盐基度的测定方法]作为主要表征参数,全铁含量以及还原性物质含量为质量保证参数,探究出双氧水氧化硫酸亚铁的优化工艺条件。

2.3.2. 全铁含量的测定原理

根据《水处理剂 聚合硫酸铁》(GB/T 14591-2016) [8],选用重铬酸钾法进行全铁含量的测定,原理:在酸性溶液中,用氯化亚锡将三价铁还原为二价铁,过量的氯化亚锡用氯化汞去除,最后用重铬酸钾标准滴定液进行滴定。

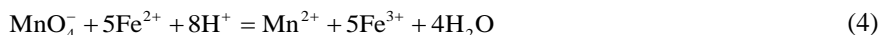
反应方程式为:



2.3.3 还原性物质(以 Fe^{2+} 计)含量的测定原理

在酸性溶液中用高锰酸钾标准滴定溶液滴定。

反应方程式为:



2.3.4. 盐基度的测定原理

在试样中加入定量盐酸溶液, 再加氟化钾掩蔽铁, 以酚酞为指示剂或以 pH 计指示终点, 用氢氧化钠标准滴定溶液滴定、至溶液变为淡红色或 pH 为 8.3 即为终点。

2.4. 响应面分析法设计并输出最佳试验条件

将以上试验所得的三因素最佳试验区间的低值和高值分别输入 Box-Behnken Design 响应面分析法模型中, 输出设计优化试验数值。根据响应面分析法设计试验并进行试验。随后将所得试验数据输入相应模型, 软件输出最佳制备条件, 随后验证[8]。

2.5. 硫酸絮凝剂混凝效果比较

将本文最终条件制得的 PFS 与市面上在售商品一同对模拟废水进行处理, 并对比处理效果。

3. 结果与讨论

3.1. 聚铁盐基度对模拟废水 COD 及 SS 去除率的影响结果

由表 1 和图 1 试验数据可知, 盐基度在《水处理剂 聚合硫酸铁》(GB/T 14591-2016)一等品要求区间内, 对废水中的 COD 及 SS 的去除率影响为: 随着盐基度上升, 去除率呈先增大后减小的趋势。当盐基度为 12% 时, 去除率最高, 处理效果最好, 因此以下试验将在其他主要因素达标的情况下使产品盐基度趋向于 12%。

Table 1. Effect of salt base degree on COD and SS removal rate of simulated wastewater

表 1. 盐基度对模拟废水 COD 及 SS 去除率的影响

盐基度/%	原水样 COD (mg/L)	总 SS (mg/L)	处理后 COD (mg/L)	去除率/%	处理后 ss (mg/L)	去除率/%
8	500	100	162.4	67.52	9.79	90.21
9	500	100	156.3	68.74	8.16	91.84
10	500	100	153.45	69.31	7.68	92.32
11	500	100	146.7	70.66	5.73	94.27
12	500	100	138.15	72.37	5.21	94.79
13	500	100	147.6	70.48	5.77	94.23
14	500	100	152.05	69.59	6.15	93.85
15	500	100	155.75	68.85	7.36	92.64
16	500	100	159.5	68.1	10.22	89.78

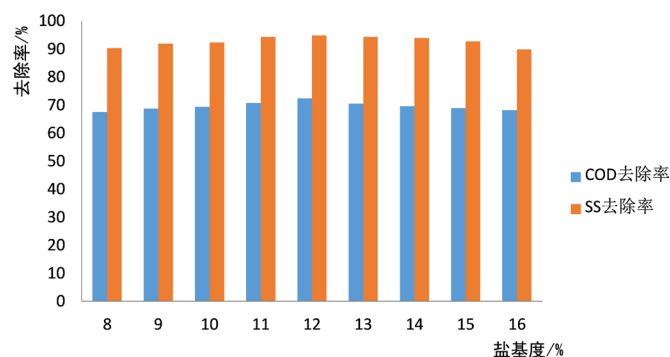


Figure 1. Effect of salt base degree on COD and SS removal rate of simulated wastewater

图 1. 盐基度对模拟废水 COD 以及 SS 去除率的影响

3.2. 单因素试验结果

从表 2 和图 2 中可看出随着硫酸投加量的增大, 全铁含量逐渐降低, 同时还原性物质含量快速下降, 在 $n(\text{硫酸亚铁}):n(\text{硫酸})$ 达到 1:0.25 时, 还原性物质的质量分数为 0.0002%。降低至国家一等品标准, 盐基度呈现下降的趋势。为确保在样品合格的同时, 硫酸用量达到最优化条件, 暂时界定 $n(\text{FeSO}_4):n(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 、区间应取为[1:0.2, 1:0.3], 同时取硫酸与硫酸亚铁投加比为 1:0.25 进行双氧水与硫酸亚铁投入比区间试验。

Table 2. Sulfuric acid and ferrous sulfate injection ratio interval test results

表 2. 硫酸与硫酸亚铁投加比区间试验结果

比例	1:0.1	1:0.15	1:0.2	1:0.25	1:0.3
全铁(%)	13.4572	13.4339	13.4173	12.8144	12.6535
还原性物质(%)	4.6454	1.2141	0.934	0.0002	0.0007
盐基度(%)	14.2502	14.4083	14.2467	14.0249	10.0915

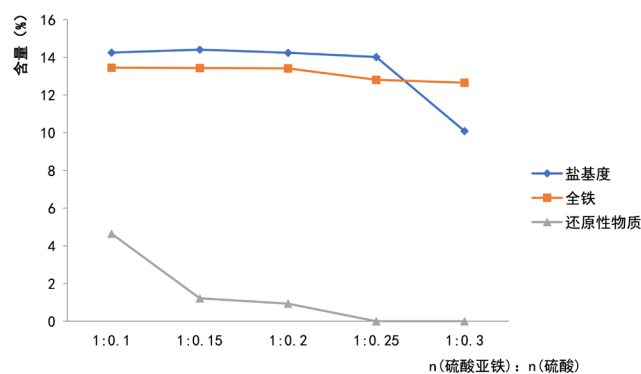


Figure 2. Sulfuric acid and ferrous sulfate cast ratio interval test

图 2. 硫酸与硫酸亚铁投加比区间试验

Table 3. Test results of the ratio of ferrous sulfate to hydrogen peroxide input ratio

表 3. 硫酸亚铁与双氧水投入比区间试验结果

比例	1:0.5	1:0.6	1:0.7	1:0.8	1:0.9
全铁	15.5496	16.6753	15.7459	15.4575	14.229
还原性物质	3.4398	0.0047	0.0034	0.0060	0.0040
盐基度	8.5597	12.2182	13.0287	13.9164	14.6444

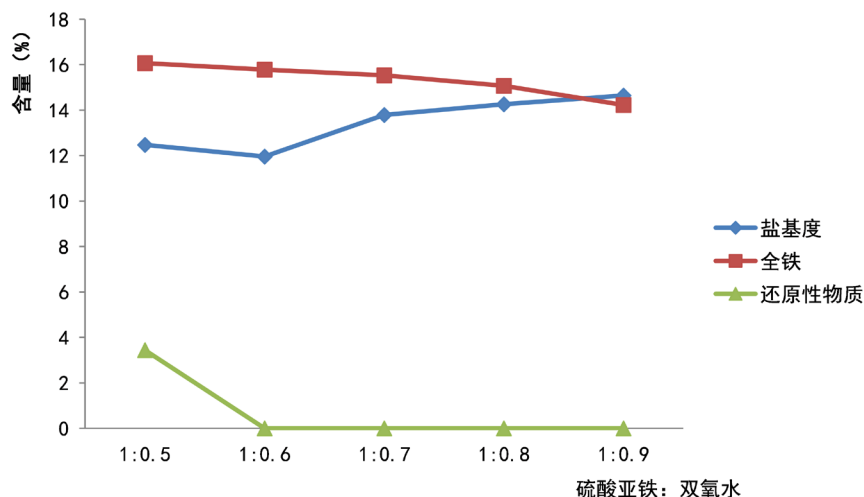


Figure 3. Experiment of the input ratio between hydrogen peroxide and ferrous sulfate
图 3. 双氧水与硫酸亚铁投入比区间试验

图 3 和表 3 中所有样品的全铁含量及盐基度都能达到《水处理剂 聚合硫酸铁》(GB/T 14591-2016) 一等品要求。样品 1 还原性物质含量不合格, 其他样品符合国家标准一等品标准。双氧水投加量增大时, 样品全铁含量逐渐下降; 排除样品 1 中还原性物质含量的干扰之后, 盐基度随双氧水投加量的增大而增大; 当硫酸亚铁与双氧水投加比为 1:0.6 时, 还原性物质含量已趋近于零。为确保在样品合格的同时, 双氧水用量达到最优化条件, 暂时界定 $n(\text{FeSO}_4) : n(\text{H}_2\text{O}_2)$ 区间应取为 [1:0.5, 1:0.7], 则取七水合硫酸亚铁与双氧水投加比为 1:0.6 进行熟化温度区间试验。

Table 4. Curing temperature range test results

表 4. 熟化温度区间试验结果

温度(°C)	50	55	60	65	70
全铁(%)	13.3591	13.5857	13.9800	14.6828	14.9848
还原性物质(%)	0.0021	0.0025	0.0026	0.0034	0.0034
盐基度(%)	11.8938	12.0268	12.2302	16.0918	11.6984

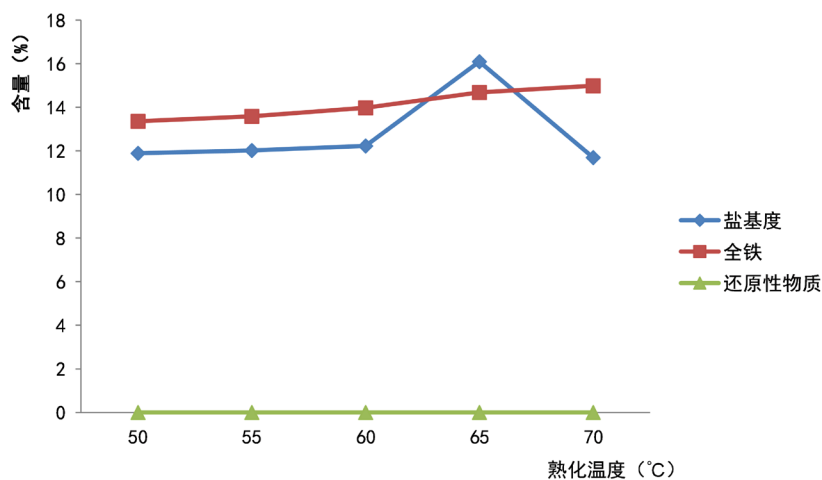


Figure 4. Curing temperature range test
图 4. 熟化温度区间试验

根据图 4 和表 4, 可以直观看出, 熟化温度区间中试验所有样品全铁含量和还原性物质含量达到国家标准一等品标准。样品 4 的盐基度含量高于国家一等品标准, 其余样品盐基度满足国家标准一等品标准。随着温度的升高, 全铁含量逐渐变大, 还原性物质含量也随之增大, 盐基度则呈先升高后降低的趋势。造成以上变化的原因是随着温度逐渐升高, 反应过程结束后溶液体积会有些许变化, 全铁含量以及还原性物质含量随体积而改变。盐基度的变化则是由于直接氧化法制备 PFS 最后的聚合反应是吸热反应, 适当保持温度将有利于其聚合反应的正向进行从而使得盐基度达标。但当温度高于 65℃ 之后盐基度呈下降趋势。其原因在于过高的温度会破坏已经完成聚合反应的阳聚离子与羟基架桥形成的多核络离子之间的结构, 造成产物分解, 使样品聚合度下降, 盐基度降低。由此, 样品熟化温度(T)的区间为[55, 65]℃。

综合以上三个单因素试验, 样品中全铁含量的大小取决于硫酸亚铁的投入量的多少以及样品溶液体积的大小, 硫酸亚铁投加量越大, 样品中的全铁含量越高; 样品溶液体积越大, 样品全铁含量越低。试样中的还原性物质含量受双氧水加入量以及溶液体积的影响。随着双氧水加入量增大, 还原性物质含量逐渐降低并趋近于零; 双氧水加入量一致时, 溶液体积越小还原性物质含量越高。盐基度则由多个复杂因素相互影响而确定。

3.3. 响应面分析法优化工艺条件结果

利用单因素试验提供的信息, 根据模型的中心组合试验设计原理, 选取 PFS 样品的盐基度为响应指标, 以 Y 表示, 选取 $n(\text{H}_2\text{SO}_4):n(\text{FeSO}_4)$ 、 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{FeSO}_4)$ 以及样品熟化温度(T)等 3 个因素, 并分别以 A、B、C 表示, 分别取设计区间为[0.2:1, 0.3:1]、[0.5:1, 0.7:1]、[55, 65]℃ 进行响应面分析法中试验设计, 并进行试验。设计参数及结果如表 5。

Table 5. Box-behnken design
表 5. 响应面试验设计及结果

编号	$n(\text{H}_2\text{SO}_4):n(\text{FeSO}_4)$	$n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{FeSO}_4)$	熟化温度/(℃)	全铁含量/(%)	还原性物质含量/(%)	盐基度/(%)
1	0.25	0.7	55	14.5491	0.0031	15.9060
2	0.3	0.6	55	14.7238	0.0034	8.9254
3	0.25	0.7	65	15.7459	0.0034	12.1666
4	0.25	0.6	60	15.6393	0.0151	12.1745
5	0.2	0.6	55	14.4239	1.0352	16.0484
6	0.3	0.5	60	15.5496	0.4433	8.7904
7	0.3	0.6	65	16.0828	0.0008	11.5235
8	0.25	0.5	65	16.8991	2.2478	12.8497
9	0.25	0.6	60	15.6948	0.0154	12.0427
10	0.2	0.6	65	15.7866	0.7944	16.2936
11	0.25	0.6	60	15.7308	0.015	11.9519
12	0.25	0.6	60	15.7784	0.0047	11.8819
13	0.3	0.7	60	15.776	0.0021	8.0278
14	0.2	0.7	60	15.5878	0.0027	16.4481
15	0.25	0.5	55	11.7676	1.1700	20.9023
16	0.2	0.5	60	15.7085	1.8039	17.2300
17	0.25	0.6	60	15.7018	0.0124	12.0731

使用 Design Expert8.06 中的 Box-Behnken 模型对试验响应值 Y (盐基度)进行二次回归分析, 三因子对响应值的影响可用以下回归方程表示:

式中:

$$Y = 12.02 - 2.97A - 1.42B + 2.95C + 4.825E - 0.3AB + 0.59AC + 1.08BC - 0.83A^2 + 1.43B^2 + 0.2C^2 + 1.03A^2B + 3.66A^2C - 1.24AB^2$$

Y——盐基度(响应值);

A——硫酸: 硫酸亚铁;

B——双氧水: 硫酸亚铁;

C——熟化温度。

根据上述回归模型进行方差分析, 优化 PFS 制备条件响应面分析结果如表 6 所示。

Table 6. Response surface analysis results of PFS preparation conditions

表 6. PFS 制备条件响应面分析结果

项目	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	186.46	12	15.54	1223.51	<0.0001	极显著
A	35.36	1	35.36	2784.46	<0.0001	极显著
B	8.06	1	8.06	634.97	<0.0001	极显著
C	34.76	1	34.76	2737.33	<0.0001	极显著
AB	9.31E-05	1	9.31E-05	7.33E-03	0.9359	不显著
AC	1.38	1	1.38	108.98	0.0005	显著
BC	4.65	1	4.65	366.23	<0.0001	极显著
A ²	2.9	1	2.9	228.18	0.0001	显著
B ²	8.6	1	8.6	676.89	<0.0001	极显著
C ²	16.88	1	16.88	1329.5	<0.0001	极显著
ABC	0	0				
A ² B	2.14	1	2.14	168.29	0.0002	显著
A ² C	26.77	1	26.77	2108.26	<0.0001	极显著
AB ²	3.08	1	3.08	242.81	<0.0001	极显著
AC ²	0	0				
B ² C	0	0				
BC ²	0	0				
A ³	0	0				
B ³	0	0				
C ³	0	0				
净误差	0.051	4	0.013			
总离差	186.51	16				
R ²				0.9997		

对于 P 值, 当 $P \leq 0.05$, 则所在项目对 X 影响显著; 若 $P \leq 0.01$, 则所在项目对 X 影响极显著; 反之, 当 $P \geq 0.05$, 所在项对 X 影响不显著。若模型项的 $P \leq 0.05$, 说明响应值 X 与 $A, B, C, A^2 \dots$ 各项的回归方程的关系是显著的, 同样 $P \leq 0.01$ 说明响应值 X 与 $A, B, C, A^2 \dots$ 各项的回归方程的关系是极显著的。

模型项的 F 值为 1223.51, P 值 ≤ 0.0001 , 表明 X 与 A, B, C, A^2 的回归方程的关系极显著。其中除却 AB 的 P 值为 $0.9359 \geq 0.05$, 影响不显著之外, 其余项均小于 0.01, 影响极显著。模型的校正决定系数 R^2 为 0.9997, 表明该模型拟合效果较好有较高的可信度, 能够解释 99.97% 的变化。由此可见, 该模型设计具备合理性和可取性。

为了更好地表征该模型的拟合效果, 应通过分析常态概率与标准化残差的关系, 得出该模型的残差正态分布图[9], 如图 5、图 6 可知, 模型的残差正态分布基本上都在直线上, 标准化残差的数据主要分布在 $[-1, 1]$ 区间内, 全部数据均在 $[-1.5, 1.5]$ 区间内, 这表示标准化残差服从 $N(0, 1)$ 正态分布。此外, 如下图所示, 预测值与实际值各点基本分布在直线上, 大部分数据在 $[8, 16]$ 区间内。

综合以上分析, 该模型实际拟合度高, 可以应用于本文的研究。

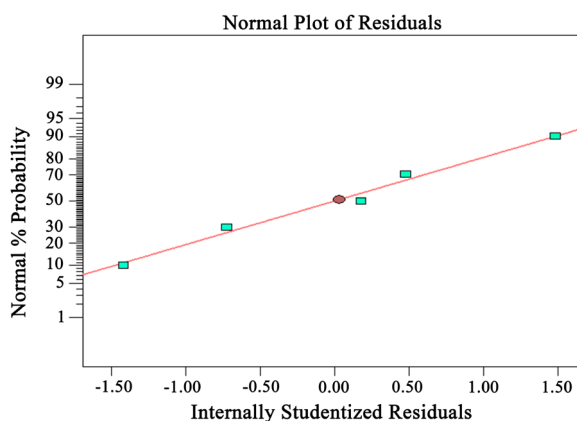


Figure 5. Normal residual distribution

图 5. 残差正态分布

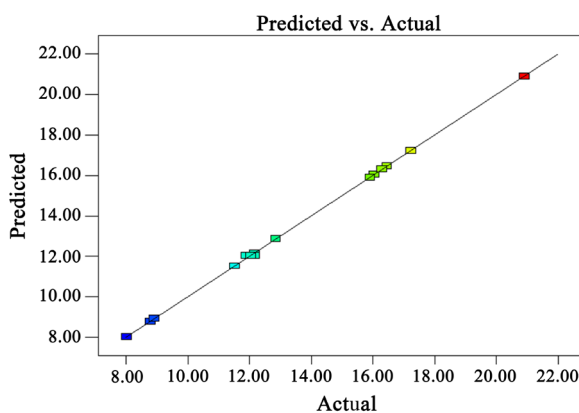


Figure 6. Predicted and actual values

图 6. 预测值与实际值

在响应面分析法双因子交互影响等高线图中, 等高线排布越密集, 越陡, 即说明在设定范围两个因子对响应值的影响越显著, 反之, 两因子对响应值得影响越不显著[10]。

$n(\text{H}_2\text{SO}_4):n(\text{FeSO}_4)$ 和 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{FeSO}_4)$ 的比值对盐基度的交互影响响应面图及其等高线图如图 7 所示。通过图 7(A)可知,在设定区间内,当 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{FeSO}_4)$ 一定时,盐基度随着 $n(\text{H}_2\text{SO}_4):n(\text{FeSO}_4)$ 的增大而降低。图 7(B)中的等高线单向突出且呈左侧较陡,右侧平缓的趋势。可见当 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{FeSO}_4)$ 一定时, $n(\text{H}_2\text{SO}_4):n(\text{FeSO}_4)$ 的增大对盐基度影响逐渐减缓。当 $n(\text{H}_2\text{SO}_4):n(\text{FeSO}_4) < 0.243$ 时,盐基度将大于且无法达到 12%。当 $n(\text{H}_2\text{SO}_4):n(\text{FeSO}_4) \geq 0.243$ 时,可通过调节双氧水与硫酸亚铁之比,使产品盐基度为 12%,最低 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{FeSO}_4)$ 为 0.5:1。

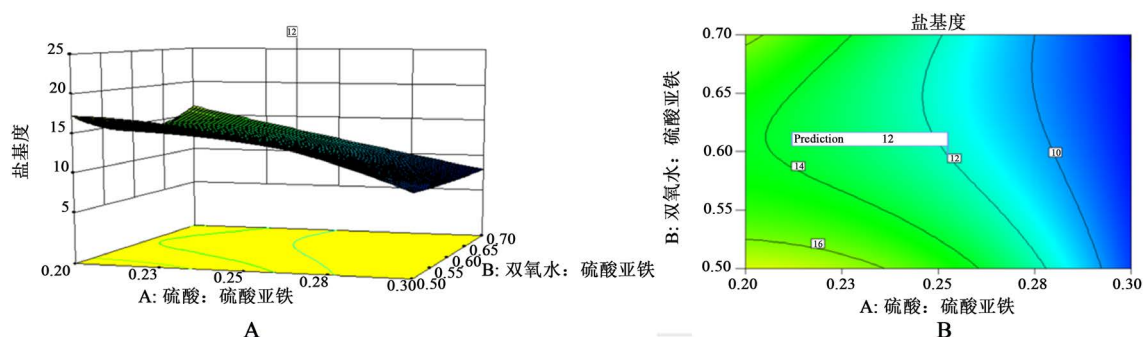


Figure 7. $n(\text{H}_2\text{SO}_4):n(\text{FeSO}_4)$ and $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{FeSO}_4)$:response surface diagram (A) and contour diagram (B) of the influence of $n(\text{FeSO}_4)$ on the salinity

图 7. $n(\text{H}_2\text{SO}_4):n(\text{FeSO}_4)$ 和 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{FeSO}_4)$ 对盐基度的影响响应面图(A)及等高线图(B)

$n(\text{H}_2\text{SO}_4):n(\text{FeSO}_4)$ 和熟化温度对盐基度的交互影响响应面图及其等高线图如图 8 所示。如图 8(B),在设定区间内,温度较低时,等高线变化趋势明显较陡,此时温度和 $n(\text{H}_2\text{SO}_4):n(\text{FeSO}_4)$ 对盐基度的影响较显著。温度较高或者 $n(\text{H}_2\text{SO}_4):n(\text{FeSO}_4) > 0.23$ 时,变化逐渐减缓。当 $T < 59.2^\circ\text{C}$ 或者 $n(\text{H}_2\text{SO}_4):n(\text{FeSO}_4) < 0.23$ 时,盐基度将大于且无法达到 12%。 $T \geq 59.2^\circ\text{C}$ 且硫酸亚铁的比值 ≥ 0.53 时,可沿等高线取得一系列让盐基度达到 12%的点。所以最低应取 $n(\text{H}_2\text{SO}_4):n(\text{FeSO}_4) > 0.23$, $T \geq 59.2^\circ\text{C}$ 。

$n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{FeSO}_4)$ 和 T 对盐基度的交互影响响应面图及其等高线图如图 9 所示。

根据图 9(A),在选定区域之内,随着 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{FeSO}_4)$ 与熟化温度(T)的增大,盐基度逐渐降低。当 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{FeSO}_4) > 0.6$ 时,这一趋势逐渐减缓;当 $T > 60^\circ\text{C}$ 时,盐基度减小的趋势也开始减缓并达到最低值,最后缓缓上升。根据图 9(B),在选定区域之内,温度较低时, $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{FeSO}_4)$ 与 T 对盐基度的影响较明显,随着两个因子增大,其本身对产品盐基度的影响降低。同时盐基度随着 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{FeSO}_4)$ 与熟化温度(T)的增大而降低。

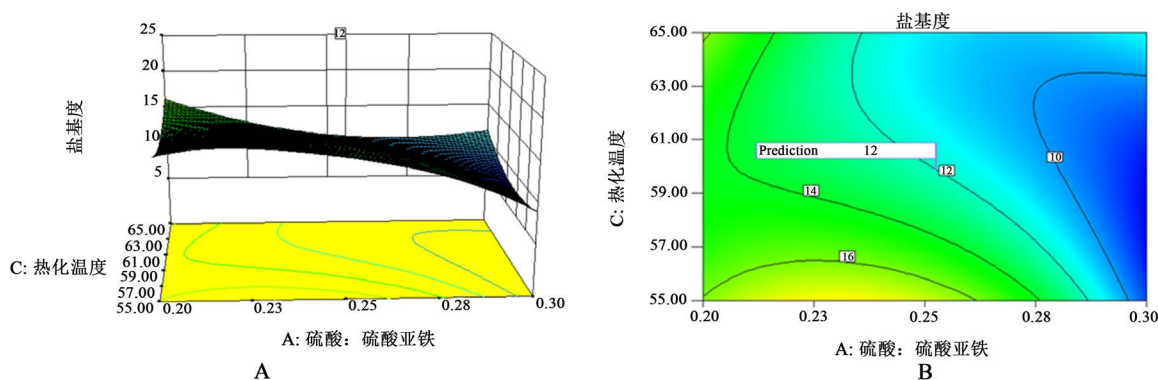


Figure 8. $n(\text{H}_2\text{SO}_4):n(\text{FeSO}_4)$ and curing temperature's influence on the salinity

图 8. $n(\text{H}_2\text{SO}_4):n(\text{FeSO}_4)$ 之比与熟化温度对盐基度的影响响应面图(A)及等高线图(B)

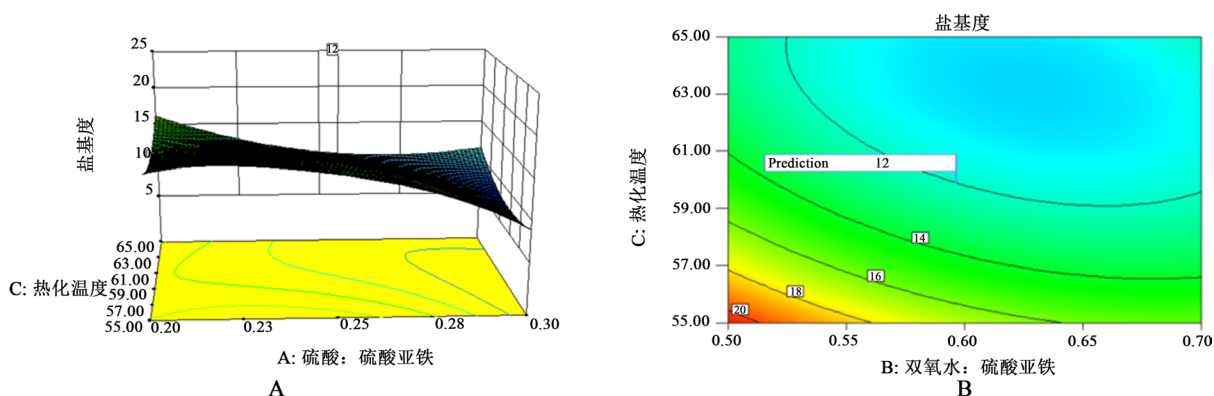


Figure 9. $n(\text{H}_2\text{O}_2)$: response surface diagram (A) and contour diagram (B) of the influence of $n(\text{FeSO}_4)$ and curing temperature on the salinity

图 9. $n(\text{H}_2\text{O}_2)$: $n(\text{FeSO}_4)$ 与熟化温度对盐基度的影响响应面图(A)及等高线图(B)

3.3. PFS 优化工艺条件及试验验证

3.3.1. 优化工艺条件结果

通过 Design Expert8.06 对该模型进行优化, 得到最优化数字结果: $n(\text{H}_2\text{SO}_4) : n(\text{FeSO}_4)$ 为 0.25:1; $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{FeSO}_4)$ 为 0.60:1; 熟化温度为 59.88℃。预测盐基度为 12.00%。

为了验证模型的可行性和优化结果的可靠性和准确性, 通过实验对该结果进行了模型的验证。采用优化设计条件制备 PFS, 进行 3 组平行试验, 结果如表 7 所示。

优化工艺后制得的 PFS 全铁含量、还原性物质含量、盐基度、pH 均达到《水处理剂 聚合硫酸铁》(GB/T 14591-2016)一等品标准, 同时三个平行测得的盐基度平均值 12.01%与理论预测值 12.00%相近, 但差距极小。

3.3.2. 混凝试验

将本文所得最佳条件制备的 PFS 与市售商品 PFS 同时用于模拟废水处理中, 并对比两者处理效果。

Table 7. Optimization process results

表 7. 优化工艺结果

样品编号	pH	全铁含量/%	还原性物质含量/%	盐基度/%	性状
1	2.31	15.6894	0.0034	12.04	红褐色, 粘稠, 易溶于水
2	2.35	15.7213	0.0124	11.98	红褐色, 粘稠, 易溶于水
3	2.27	15.7024	0.0047	12.02	红褐色, 粘稠, 易溶于水

Table 8. Coagulation test results of simulated wastewater

表 8. 模拟废水混凝试验结果

投加量(mg/L)	商品 COD 去除率/%	商品 SS 去除率/%	产品 COD 去除率/%	产品 SS 去除率/%
100	40.31	53.55	33.51	48.25
200	42.74	74.96	38.34	64.83
300	54.76	80.36	53.35	79.7
400	65.47	84.64	65.22	85.74
500	72.29	91.98	71.78	93.68
600	69.63	91.21	68.65	90.44
700	67.53	87.47	67.69	89.34

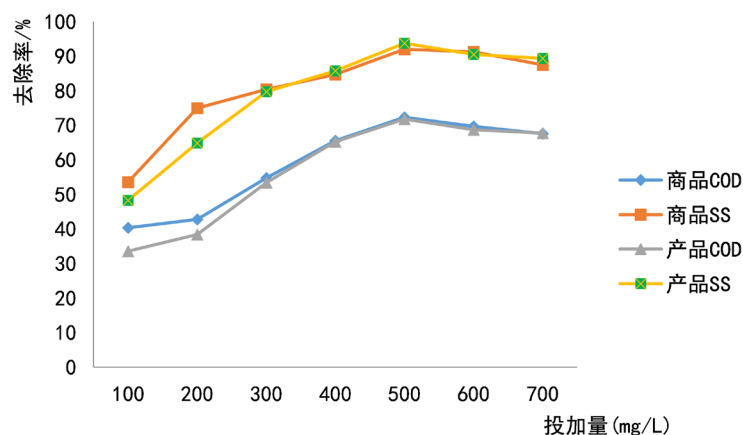


Figure 10. Coagulation test results of simulated wastewater
图 10. 模拟废水混凝试验结果

从表 8 和图 10 可以看出,在一定范围内,随着絮凝剂投加量的增加,废水的 COD、SS 的去除率都在增加,当投加量为 $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,各指标的去除率达到最大值,同时随着投药量的增大两种药品的处理效果逐渐趋近,可见本试验制备的 PFS 的处理效果与市售商品的处理效果相当。

3.4. 成本测算及比较

根据响应面分析法输出的直接氧化法制备 PFS 最佳条件进行计算得到制备 1 吨 PFS 的成本计算公式为:
成本 = $0.5429 \times$ 七水合硫酸亚铁单价 + $0.0493 \times$ 硫酸单价 + $0.1351 \times$ 双氧水单价 + $0.2714 \times$ 水单价 + $20 \times$ 电单价

根据目前工业药品价格行情,工业级药品单价在逐步调整,尤其是工业级硫酸下降趋势迅猛,无法实时监测其变化。本文成本测算按照拟写完成时工业级药品的单价进行成本测算。工业化生产一吨 PFS 的原料单价如表 9。

Table 9. PFS raw material specifications and price list
表 9. 制备 PFS 原料规格及价格一览表

原料	规格/纯度	参考单价(元)	信息来源
七水合硫酸亚铁	99%/AR	150	Molbase
工业硫酸	98%/AR	225	PPI
工业双氧水(约 30%)	30%/AR	1000	中国供应商
水	-/AR	300	Molbase
电	-	0.94	中国电网

计算得出按照本文条件,目前工业生产 PFS 的成本价格约为 309.05 元/t。目前液态 PFS 商品市场价格约为 400 元/t。按照本文所得到的 H_2O_2 氧化法制备 PFS 的最优条件,目前工业生产 PFS 能够产生的利润比使用 NaNO_2 催化氧化法制备 PFS 成本更高,但质量更好,更加环保。

4. 结论

本文主要通过单因素试验结合响应面分析法对 H_2O_2 直接氧化法制备 PFS 的制备条件中的 $n(\text{H}_2\text{SO}_4):n(\text{FeSO}_4)$ 、 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{FeSO}_4)$ 以及熟化温度(T)进行了优化,验证之后从而得到的关于 PFS 的最佳制备条件。结果表明:盐基度单因素试验中,最佳 $n(\text{H}_2\text{SO}_4):n(\text{FeSO}_4)$ 比值区间为 [0.2, 0.3]; 最佳

$n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{FeSO}_4)$ 比值区间为[0.5, 0.7]; 最佳熟化温度 T 区间为[55, 65] $^\circ\text{C}$ 。经过响应面分析法优化后的最佳制备条件为: $n(\text{H}_2\text{SO}_4):n(\text{FeSO}_4)$ 的比值为 0.25; $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{FeSO}_4)$ 的比值为 0.60; 熟化温度 T 为 60.25 $^\circ\text{C}$ 。且经验证, 产品符合《水处理剂 聚合硫酸铁》(GB/T 14591-2016)一等品标准。

李芙蓉[11]运用单因素试验逐步探究直接氧化法制备 PFS 的制备条件最终结果为: 每氧化 10 g 七水合硫酸亚铁, 需要消耗 0.8 mL H_2SO_4 与 3.0 mL H_2O_2 。通过换算, 相比本文每氧化 10 g 七水合硫酸亚铁, 消耗 0.49 mL H_2SO_4 与 2.2 mL H_2O_2 。 H_2SO_4 消耗量同比下降 38.91%, H_2O_2 消耗量同比下降 26.67%。赵志雄[12]实验得出的最佳条件是: FeSO_4 , H_2SO_4 和 H_2O_2 摩尔比为 1:0.26:0.6, 温度控制在常温, 反应 2.5 h。本文响应面分析法输出的最优条件为: FeSO_4 , H_2SO_4 和 H_2O_2 摩尔比为 1:0.25:0.6, 反应温度为常温, 熟化温度为 59.88 $^\circ\text{C}$ 。本文 H_2SO_4 消耗量同比下降 3.85%。

5. 建议

本文最终产品对废水处理效果与市售 PFS 商品, 效果相仿, 废水处理的最佳投药量约为 500 mg/L。根据成本测算, 工业化 H_2O_2 氧化生产 PFS 利润空间较催化氧化法要小, 然而本实验只在众多影响因素中取三个为表征系数, H_2O_2 氧化生产 PFS 的最佳条件还有待进一步的研究。

基金项目

1) 2019 年广东省省级农业产业技术体系 - 水产疫病监测与综合防控共性关键技术研发创新团队, 已经立项同, 经费 30 万元。(子项目第 1 主持人)

2) 2019 年广州市对外合作项目 - 大数据优化的高效菌藻废水资源化系统及低抗饲料制品示范(201907010056)。

3) 基于大数据网络分析菌藻联动除磷机制(2019 年“攀登计划”广东大学科技创新培育专项资金 pdjh2019a0241)。

4) 2018 年广东省自然科学基金 - 基于交互网络分析的养殖废水处理中微藻 - 益生菌联动机理研究(2018A03031342)。

参考文献

- [1] 赵海鹏, 洪建功, 苏瑞敏, 等. 制备新型环保聚合硫酸铁(PFS)的技术探讨[J]. 漯河职业技术学院学报, 2018, 17(5): 20-22.
- [2] 张瑛洁, 杨榕, 曹天静, 等. PFS 的制备及改性研究进展[J]. 工业水处理, 2011, 31(9): 11-14.
- [3] 刘爽. 聚合硫酸铁的制备与应用[J]. 环境与发展, 2017, 29(3): 195+197.
- [4] 田文瑞, 李琛. 复合絮凝剂制备研究进展[J]. 化工技术与开发, 2012, 41(4): 27-31.
- [5] 韩晓燕, 王萍, 付君善. 新型絮凝剂聚合磷酸铁的制备及应用[J]. 石化技术与应用, 2009, 27(4): 323-324.
- [6] Chen, W. Preparation and characterization of a composite coagulant: Polyferric titanium sulfate[C]//中国化学会应用化学学科委员会水处理化学理事会. 第十三届全国水处理化学大会暨海峡两岸水处理化学研讨会摘要集-S1 物理化学法. 北京: 中国化学会应用化学学科委员会水处理化学理事会, 2016: 1.
- [7] Cui, J.L., Jing, C.Y., Che, D.S., et al. (2015) Groundwater Arsenic Removal by Coagulation Using Ferric(III)sulfate and Polyferric Sulfate: A Comparative and Mechanistic Study. *Journal of Environmental Sciences*, **32**, 42-53.
- [8] 《水处理剂聚合硫酸铁》(GB/T 14591-2016).
- [9] 陈维灯. 响应面分析法在淤泥固化配合比设计中的应用[J]. 福建建设科技, 2018(5): 35-37+69.
- [10] 栾庆祥, 赵杨, 周欣, 等. 单因素试验结合响应面分析法优化杜仲最佳提取工艺[J]. 药物分析杂志, 2013, 33(5): 859-86
- [11] 李芙蓉. PFS 絮凝剂的合成工艺研究[J]. 化学工程与装备, 2018(11): 36-37.
- [12] 赵志雄. 直接氧化法合成 PFS 的工艺研究[J]. 辽宁化工, 2011, 40(3): 238-240.