

响应面分析法优化高分子重金属捕捉剂 处理高浓度含汞溶液

吴桂萍¹, 郑波², 赵玉凤¹, 崔龙哲¹

(1 中南民族大学 资源与环境学院, 武汉 430074; 2 大冶有色金属集团控股有限公司, 黄石 435005)

摘要 采用 L-1 型高分子重金属捕捉剂处理高浓度的含汞溶液, 考察了溶液 pH、L-1 投加量、反应时间和盐浓度对去除率的影响。采用响应面法通过 Box-Behnken Design (BBD) 实验设计对影响去除率的实验条件进行了优化分析。结果表明: 二次多项式模型对实验数据的拟合度高, 模型的预测值与实测值之间的相关性达 96.41%, 能够解释 92.82% 的响应值变化。采用响应面分析法优化得出处理 100 mg/L 的含汞溶液的反应条件为: pH 值为 5.0, L-1 摩尔比为 1.5, 反应时间 10 min, 盐浓度为 5 mmol/L, 该条件下汞的去除率为 99.96%, 剩余汞浓度为 0.04 mg/L, 与模型预测值高度吻合。

关键词 响应面分析法; 高分子重金属捕捉剂; 汞

中图分类号 TQ09 文献标识码 A 文章编号 1672-4321(2017)03-0018-04

Optimization of the Removal of Mercury from Its High Concentration Solution by Macromolecule Heavy Metal Flocculant based on Response Surface Methodology

Wu Guiping¹, Zheng Bo², Zhao Yufeng¹, Cui Longzhe¹

(1 College of Resources and Environmental Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China;

2 Daye Nonferrous Metals Group Holding Co., LTD, Huangshi 435005, China)

Abstract High concentration mercury solution were treated by L-1 macromolecule heavy metal flocculant, and the effects of pH, L-1 dosages, reaction time, and salt concentration on the removal efficiency were investigated. By using response surface methodology, Box-Behnken Design (BBD) was applied to model and optimize the influence of the experiment variables on the response of removal rate. The results showed that the quadratic polynomial model fit the experimental data well. The correlation coefficient reached 96.41% between the predicted and the real values, which could explain 92.82% of the response variation. Based on response surface methodology, the reaction conditions for treating 100 mg/L mercury solution were optimized as: pH value of 5.0, L-1 molar ratio of 1.5, reaction time of 10 min, salt concentration of 5 mmol/L. Under these conditions, the removal efficiency of mercury was 99.96% and the residual mercury concentration was 0.04 mg/L, both were highly consistent with the predicted values.

Keywords response surface method; macromolecule heavy metal flocculant; mercury

自然水体和工业废水中的汞及其化合物具有毒性高、易挥发及长期累积等特点, 对环境和生物体有严重影响^[1-3]。世界卫生组织建议饮用水中总汞的最高浓度为 1 $\mu\text{g/L}$, 而我国《生活饮用水卫生标准》中规定总汞的最高浓度为 0.01 mg/L , 《工业污水综合排放标准》规定出水中总汞浓度低于 0.05 mg/L 。

因此, 高效去除水体中的汞是水处理的一大挑战。

传统的化学除汞采用硫化钠法, 但形成的硫化汞沉淀颗粒小, 难以沉降分离, 加入过量的硫化钠会形成多硫化物返溶于溶液中, 导致硫化钠的使用量难以准确控制, 使废水中汞的去除率难以保持稳定^[4]。而高分子重金属捕捉剂具有生成的金属络合

收稿日期 2016-03-03

作者简介 吴桂萍(1975-), 女, 副教授, 博士, 研究方向: 环境污染治理, E-mail: wuguiping75@hotmail.com

基金项目 湖北省自然科学基金资助项目(2015CFB550)

物不溶解于水,凝结块大,沉淀速度快;药剂及被处理物对酸碱的反应相对稳定;具有耐热性及在低温水溶液中亦处于稳定状态;添加量少,处理成本少等优点被广泛使用。

响应面法(RSM)是数学和统计学方法的集合,是设计分析实验的有效方法,通过建立数学模型分析各因素之间的相互关系寻求最优化设计^[5]。因此,本文主要通过响应面法分析实验条件,即pH、L-1投加量(摩尔比)、反应时间和溶液盐浓度对L-1去除水溶液中高浓度汞的影响,并对其进行优化分析,选取最佳实验组合。

1 实验部分

1.1 材料和仪器

L-1型高分子重金属捕捉剂(-NH-CS₂Na, -SNa, 武汉吉隆有限公司); HgCl₂、NaCl、NaOH为分析纯,盐酸和硝酸为优级纯,均购自国药集团化学试剂有限公司。智能冷原子荧光测汞仪(ZYG-II型,杭州大光光电仪器有限公司),台式多管自动平衡离心机(TDZ5-WS,长沙平凡仪器仪表有限公司),六联磁力搅拌器(HJ-6,常州普天仪器制造有限公司)。

1.2 实验方法

取100 mg/L的含汞溶液25 mL置于50 mL烧杯中,调节pH,并投加一定量的NaCl模拟溶液盐浓度对去除率的影响。随后加入一定量的L-1,采用六联磁力搅拌器快速搅拌2 min,加入絮凝剂FeSO₄缓慢搅拌约5 min。静置一段时间后取上清液离心,测定溶液中剩余汞浓度。

1.3 统计方法

响应面法可优化多个因素,实验次数少,且可以根据实验数据拟合得到多项式方程对响应面进行描述。当实验过程中有多个影响因素且各因素之间具有较强交互作用时,响应面法提供了有效的实验方案。本文采用统计分析软件Design-Expert(8.0, Stat-Ease, Inc.)对实验数据进行分析与优化^[6]。

2 结果与讨论

2.1 L-1处理高浓度含汞溶液实验设计

采用响应面法中的Box-Behnken(BBD, design-expert 8.0, USA)模型对影响L-1去除溶液中汞的

主要因素及其相互作用进行试验设计与数据分析。以pH(X_1)、L-1投加量(X_2)、反应时间(X_3)和溶液盐浓度(X_4)4个因子为自变量,采用4因素3水平对自变量进行编码,+1、0、-1分别代表自变量 X_i 的高、中、低水平,在单因素实验基础上确定各因素的影响范围, $X_1=3\sim7$, $X_2=0.5\sim2.5$, $X_3=10\sim40$ min, $X_4=5\sim20$ mmol/L;去除率作为响应值 Y ,共29次试验,其中24个析因子试验,5个中心点试验用以估计实验误差,试验方案及结果见表1。

2.2 建立试验模型

采用线性模型、双因素交互线性模型、二次多项式模型和三次多项式模型对试验数据进行了分析,结果列于表2。由表2可知,二次多项式模型最适合分析反应条件对L-1去除溶液中汞的影响,通过相关系数(R^2)验证该方程的拟合程度,结果显示该模型的预测值与实测值之间的相关性达96.41%,且校正 R^2 为0.9282,表明实验方案优化设计中,二次多项式模型能说明92.82%的响应值的变化。通过RSM分析得二次回归方程为^[7,8]:去除率(%) = $99.74 + 0.099X_1 + 1.32X_2 + 0.16X_3 - 0.31X_4 - 0.37X_1X_2 + 0.037X_1X_3 + 0.072X_1X_4 - 0.11X_2X_3 + 0.67X_2X_4 + 0.28X_3X_4 + 0.11X_1^2 - 1.21X_2^2 + 0.047X_3^2 - 0.13X_4^2$ 。

2.3 模型响应面交互作用分析

选取与L-1有交互作用的影响因素(X_1X_2 、 X_2X_3 和 X_2X_4),利用Design-Expert软件分析了其对响应值 Y 的影响,通过响应面图不仅可见每个变量对响应值的作用程度,还能简要分析两两因素之间的相互作用水平。

2.3.1 L-1投加量和pH交互作用分析

图1为反应时间和溶液盐浓度在零水平,即反应25 min,盐浓度为12.5 mmol/L时,L-1投加量与pH对响应值 Y 的三维响应曲面。由图1可知,L-1的投加量是影响去除率的主要因素,且随着L-1投加量的增加,去除率显著增大,当pH=3时,0.5倍的L-1投加量可以达到96.85%的去除率;而pH值的影响不明显,说明L-1对溶液的pH变化适应性较强。但二者的交互作用较强,pH不变时,增加L-1的投加量,去除率快速增大,在1.8~2.2倍之间达到最大值,但投加过多的L-1会浪费药剂并导致去除率降低,因为过多的絮凝剂与汞形成多硫化汞反溶于溶液中。

表1 BBD 试验设计与结果

Tab.1 BBD design and response values

实验 序号	自变量								因变量	
	编码值				真实值				去除率/%	
	X_1	X_2	X_3	X_4	pH	x (L-1)	t /min	盐浓度($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	实验值(Y_{exp})	预测值(Y_{pred})
1	-1	-1	0	0	3	0.5	25	12.5	96.85	96.84
2	1	-1	0	0	7	0.5	25	12.5	98.06	97.79
3	-1	1	0	0	3	2.5	25	12.5	99.97	100.24
4	1	1	0	0	7	2.5	25	12.5	99.69	99.69
5	0	0	-1	-1	5	1.5	10	5.0	99.93	100.09
6	0	0	1	-1	5	1.5	40	5.0	99.97	99.85
7	0	0	-1	1	5	1.5	10	20.0	98.79	98.91
8	0	0	1	1	5	1.5	40	20.0	99.95	99.78
9	-1	0	0	-1	3	1.5	25	5.0	99.85	100.00
10	1	0	0	-1	7	1.5	25	5.0	99.81	100.06
11	-1	0	0	1	3	1.5	25	20.0	99.43	99.23
12	1	0	0	1	7	1.5	25	20.0	99.68	99.58
13	0	-1	-1	0	5	0.5	10	12.5	96.91	96.99
14	0	1	-1	0	5	2.5	10	12.5	99.89	99.85
15	0	-1	1	0	5	0.5	40	12.5	97.43	97.52
16	0	1	1	0	5	2.5	40	12.5	99.98	99.95
17	-1	0	-1	0	3	1.5	10	12.5	99.92	99.67
18	1	0	-1	0	7	1.5	10	12.5	99.87	99.8
19	-1	0	1	0	3	1.5	40	12.5	99.89	99.92
20	1	0	1	0	7	1.5	40	12.5	99.99	100.19
21	0	-1	0	-1	5	0.5	25	5.0	98.21	98.07
22	0	1	0	-1	5	2.5	25	5.0	99.66	99.36
23	0	-1	0	1	5	0.5	25	20.0	95.84	96.09
24	0	1	0	1	5	2.5	25	20.0	99.99	100.09
25	0	0	0	0	5	1.5	25	12.5	99.95	99.74
26	0	0	0	0	5	1.5	25	12.5	99.97	99.74
27	0	0	0	0	5	1.5	25	12.5	99.01	99.74
28	0	0	0	0	5	1.5	25	12.5	99.87	99.74
29	0	0	0	0	5	1.5	25	12.5	99.90	99.74

表2 各种模型的 R^2 综合分析Tab.2 R^2 analysis of different models

类型	标准偏差	R^2	R^2 校正值	R^2 预测值	预测残差平方和	评价
线性模型	0.7820	0.6064	0.5407	0.4080	22.0715	
2FI	0.8135	0.6805	0.5030	0.0521	35.3373	
二次多项式	0.3091	0.9641	0.9282	0.8690	4.8842	建议采用
三次多项式	0.3371	0.9817	0.9146	0.9347	2.4342	较差

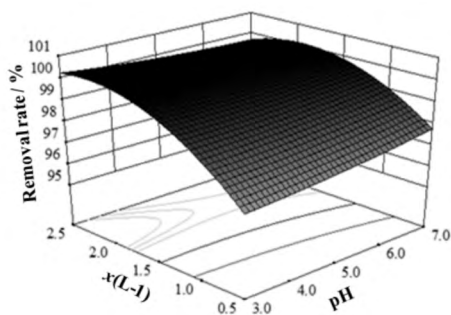


图1 L-1 投加量和 pH 对去除率影响的响应面分析图

Fig.1 Response surface analysis diagram about effects of dosage of L-1 and pH on removal rate

2.3.2 反应时间和 L-1 投加量交互作用分析

图2为 pH 值和溶液盐浓度在零水平,即 $\text{pH} = 5$ 盐浓度为 12.5 mmol/L 时,反应时间与 L-1 投加量对去除率的三维响应曲面.由图2可知,反应时间对去除率的影响不显著,由于重金属捕捉剂本身具有优良的絮凝性质,L-1 通过吸附电中和、吸附架桥和卷扫网捕等作用与溶液中的汞快速结合,反应时间短,絮体大,沉降速度快.

2.3.3 溶液盐浓度和 L-1 投加量交互作用分析

图3为 pH 值和反应时间在零水平,即 $\text{pH} = 5$,反应 25 min 时,溶液盐浓度和 L-1 投加量的三维响

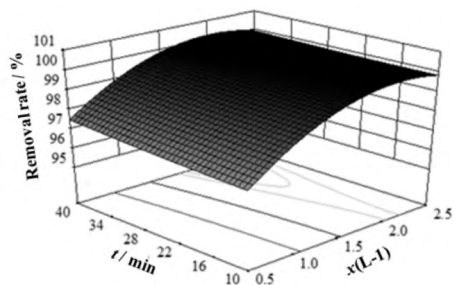


图2 反应时间和L-1投加量对去除率影响的响应面分析图

Fig.2 Response surface analysis diagram about effects of reaction time and dosage of L-1 on removal rate

应曲面. 由图3可知, 溶液盐浓度和L-1投加量对汞的去除率的交互作用较强, 当L-1投加量一定时, 随着溶液中盐浓度的增加, 去除率逐渐降低. 溶液中的 Cl^- 与 Hg^{2+} 形成一系列稳定性较差的络合物, 降低了重金属捕捉剂与汞的接触机会. 但当L-1投加量增大时, 盐浓度对去除率的影响较小, 因此, L-1型高分子捕捉剂对汞的去除效果显著.

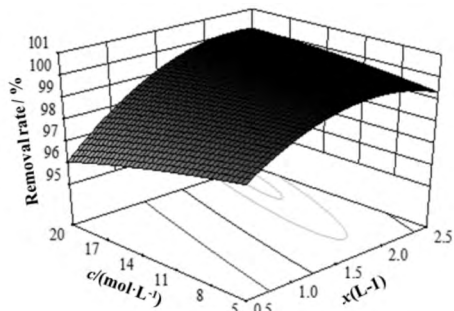


图3 溶液盐浓度与L-1投加量对去除率影响的响应面分析图

Fig.3 Response surface analysis diagram about effects of salt concentration and dosage of L-1 on removal rate

3 结语

二次多项式模型与实验数据拟合度高, 响应模型的预测值与实测值之间的相关性达96.41%, 且能够解释92.82%的响应值变化. 利用Design Expert 8.0软件分析得出高分子重金属捕捉剂L-1对水溶液中汞的去除率与各试验因素之间的回归方程为:

$$R\% = 99.74 + 0.099X_1 + 1.32X_2 + 0.16X_3 - 0.31X_4 - 0.37X_1X_2 + 0.037X_1X_3 + 0.072X_1X_4 - 0.11X_2X_3 + 0.67X_2X_4 + 0.28X_3X_4 + 0.11X_1^2 - 1.21X_2^2 + 0.047X_3^2 - 0.13X_4^2.$$

通过优化分析得出处理100 mg/L的含汞溶液经济合理的反应条件为: pH=5.0, L-1投加量1.5, 反应时间10 min, 盐浓度为5 mmol/L, 该条件下实验实测汞的去除率为99.96%, 剩余汞离子浓度为0.04 mg/L, 与模型预测值高度吻合, 故在实际操作中采用响应面法对影响L-1去除水溶液中汞的实验因素进行优化分析是可行的.

参 考 文 献

- [1] Holmes P, James K A, Levy L S. Is low-level environmental mercury exposure of concern to human health [J]. *Sci Total Environ* 2009, 408(2): 171-182.
- [2] 耿红, 刘剑锋, 王诺. 重金属汞和镉对普通小球藻生长的影响[J]. *中南民族大学学报(自然科学版)* 2014, 33(3): 41-43.
- [3] 李襄宏, 苏显龙, 李巧云. 新型环金属钊配合物的合成和 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 重金属离子对其吸收光谱的影响[J]. *中南民族大学学报(自然科学版)* 2015, 34(1): 23-26.
- [4] 王庆伟. 铅锌冶炼烟气洗涤含汞污酸生物制剂法处理新工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
- [5] Kunamneni A, Singh S. Response surface optimization of enzymatic hydrolysis of maize starch for higher glucose production [J]. *Biocheml Eng J* 2005, 27(2): 179-190.
- [6] Bezerra M A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry [J]. *Talanta*, 2008, 76(5): 965-977.
- [7] 任娇艳, 赵谋明, 崔春等. 基于响应面分析法的草鱼蛋白酶解工艺[J]. *华南理工大学学报(自科版)* 2006, 34(3): 95-100.
- [8] Bayraktar E. Response surface optimization of the separation of dl-tryptophan using an emulsion liquid membrane [J]. *Process Biochem* 2001, 37(2): 169-175.