

硫化法处理含砷废水的响应曲面优化研究

王 雷, 张俊峰, 解维平, 张桢楠

(山东恒邦冶炼股份有限公司, 山东 烟台 264109)

[摘 要] 山东某冶炼企业产生的含砷废水 As 含量为 20 251.6 mg/L, 本文采用硫化沉砷工艺进行条件试验探索较佳工艺参数, 并采用响应曲面法进行优化。试验对硫化剂用量、反应时间和搅拌速度对沉砷的影响进行了研究, 得出较佳的工艺参数为硫化剂用量 $n(\text{S}^{2-})/n(\text{As}) = 1.2$ 、反应时间 30 min、搅拌速度 80 r/min, 此条件下沉砷后液含砷 0.24 mg/L; 采用曲面响应法对硫化剂用量、反应时间和搅拌速度进行显著性和交互作用分析, 得到的二次回归模型显著, 且拟合度较好; 各因素对废水沉砷的影响次序为反应时间影响 > 硫化剂用量 > 搅拌时间; 响应曲面预测最佳工艺参数为硫化剂用量 $n(\text{S}^{2-})/n(\text{As}) = 1.22$ 、反应时间 38 min、搅拌速度 64 r/min, 此条件下, 沉砷后液含砷浓度平均值为 0.15 mg/L。实践结果表明, 采用优化后的硫化沉砷工艺参数进行处理, 沉砷后液含砷浓度小于 0.2 mg/L, 加石灰调节后, 符合山东省地方标准 DB 37/3416.5—2018(《流域水污染物综合排放标准》第 5 部分: 半岛流域) 要求的外排标准。

[关键词] 硫化剂; 含砷废水; 硫化沉砷; 响应曲面法; 参数优化

[中图分类号] X758

[文献标志码] A

[文章编号] 1672-6103(2022)04-0115-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.04.018

砷(原子序数 33)在自然界中普遍存在, 在地壳中占 0.000 05%, 元素含量排名第 20 位, 在海水中占第 14 位, 在人体中占第 12 位, 其在大多数岩石中的含量为 0.5 ~ 2.5 mg/kg, 但在较细粒的泥质沉积物和磷质岩中含量较高^[1-2]。单质砷是银灰色的块状固体, 原子量 74.9, 相对密度 5.73, 熔点 817 ℃, 沸点 613 ℃^[3]。砷污染主要来源于人类的活动, 如采矿、化石燃料燃烧、使用含砷农药、除草剂和作物干燥剂等^[4]。水体重金属污染是一个世界性的环境问题, 因为重金属的毒性作用会通过食物链的积累影响人类健康。砷、锌、镉、汞、铅、铬、铜等重金属离子会引起人的头痛、头晕、失眠、关节疼痛、结石、癌症(如肝癌、胃癌、肠癌)、畸形儿等^[5]。随着工业的快速发展, 水体中的重金属离子(特别是 As)浓度越来越高, 如何有效去除水体中砷离子已成为研究

热点之一。

含砷废水常见的处理方法有吸附法、离子交换法、化学沉淀法、微生物法等^[6-7]。潘尹银等^[8]采用一种自主研发的新型吸附剂 KL-As01 及其专用活化剂 KL-AsH1 深度去除某钨冶炼企业废水中的砷, 处理后废水含砷浓度 < 0.1 mg/L。彭福全等^[9]以 201 × 7 和 D301 树脂对试验材料进行含砷废水试验研究, 含 As 废水经过 2 种树脂处理后, 后液含砷降至 0.01 mg/L 以下, 达到 GB5749—2006 标准(生活饮用水卫生标准)。吸附法和离子交换法是安全、简单、具有成本效益的方法, 被广泛应用于污水处理工艺, 但只适合处理低浓度重金属废水, 高浓度废水不适合此方法。苏廷芝等^[10]总结活性污泥法除砷的研究进展, 并探讨了活性污泥除砷的机理和影响因素。微生物法处理含砷废水具有经济、高效且无害化等优点, 但微生物法处理周期长, 微生物的活性受废水重金属离子浓度波动影响较大。胡斌等^[11]提出硫化法沉砷和水热成矿稳定砷的新工艺, 废水中 99.65% 的砷以无定形 As_2S_3 的形式沉淀, 除砷效果较好。化学沉淀法适合处理高浓度含砷废水, 处理效率高, 且砷易于回收。

[收稿日期] 2021-12-30 [修订日期] 2022-01-31

[录用日期] 2022-02-01 [出版日期] 2022-08-28

[作者简介] 王雷(1989—), 男, 山东临沂人, 硕士, 工程师, 研究方向为化工、冶金工艺。

[基金项目] 国家重点研发计划项目“铜冶炼重金属危废源头减量及全过程控制集成示范”(2018YFC1900306)。

[引用格式] 王雷, 张俊峰, 解维平, 等. 硫化法处理含砷废水的响应曲面优化研究[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(4): 115-122.

响应曲面法作为一种工艺优化工具,已被许多研究者用于工艺过程的研究与分析^[12-14]。本文以山东某冶炼企业产生的含砷废水为原料,对硫化沉砷影响因素进行研究,采用响应曲面法对工艺进行优化,为硫化法处理含砷废水提供较佳的工艺参数。

1 试验部分

1.1 试验原料

试验用含砷废水来源于山东某冶炼企业水处理车间,pH 值为 1.02,主要化学成分见表 1。废水主要含 As 和 Zn,其他杂质元素为 Fe、Pb、Cu、Bi。

表 1 含砷废水主要化学成分

Tab.1 The main chemical components of arsenic-containing wastewater mg/L

成分	As	Zn	Fe	Pb	Cu	Bi
含量	20 251.6	654.30	20.35	1.54	0.85	1.02

1.2 试验原理

硫化沉砷时发生的主要化学反应见式(1)。
$$4\text{H}^+ + 3\text{S}^{2-} + 2\text{AsO}^- = \text{As}_2\text{S}_3 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O} \quad (1)$$

利用硫离子与砷反应生成硫化砷沉淀,由响应曲面法优化工艺条件得到较佳硫化工艺参数。

1.3 试验方法

取含砷废水 500 mL,加入一定量的硫化剂,搅拌一定时间后过滤、洗涤、烘干,取样化验分析,以沉砷后液含砷浓度为考察目标。

1.4 响应曲面法

采用响应曲面常用的设计方法—中心复合设计研究硫化剂用量(X_1)、反应时间(X_2)和搅拌速度(X_3)3 个工艺参数对沉砷后液含砷浓度(响应值)影响的显著性及相互交互作用,优化含砷废水硫化沉砷工艺参数和条件。

1.5 检测方法

采用 XRF(X 射线荧光光谱分析,EDX-6000)、ICP(电感耦合等离子体原子发射光谱,ICAP6300)分析含砷废水、沉砷渣及沉砷后液主要化学成分。

2 单因素试验结果与分析

2.1 单因素试验结果与分析

2.1.1 硫化剂用量的影响

取含砷废水 500 mL,控制搅拌速度 80 r/min、反

应时间 30 min,通过改变硫化剂的加入量,考察硫化剂用量对沉砷后液含砷浓度的影响。反应完成后过滤,滤液取样化验分析,分析结果见图 1。

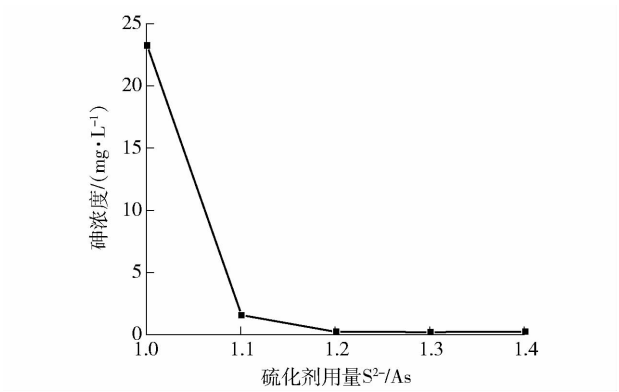


图 1 硫化剂用量对沉砷后液含砷浓度的影响

Fig.1 Influence of sulfidizing agent dosage on the arsenic concentration of the arsenic precipitated solution

如图 1 所示,随硫化剂用量的增加,沉砷后液含砷浓度呈先降低后趋于稳定的趋势。硫化剂用量 $n(\text{S}^{2-})/n(\text{As})$ 为 1 时,沉砷后液含砷 23.25 mg/L;硫化剂用量 $n(\text{S}^{2-})/n(\text{As})$ 为 1.2 时,沉砷后液含砷 0.24 mg/L。硫化剂用量 $n(\text{S}^{2-})/n(\text{As})$ 提高 0.2 倍情况下,沉砷后液砷含量降低了 23.01 mg/L,表明硫化剂对含砷废水脱砷具有重要作用。综合考虑,为节约能耗,选择硫化剂用量 $n(\text{S}^{2-})/n(\text{As}) =$ 为 1.2 较合适。

2.1.2 反应时间的影响

取含砷废水 500 mL,控制硫化剂用量 $n(\text{S}^{2-})/n(\text{As}) = 1.2$,搅拌速度 80 r/min,通过改变反应时间,考察反应时间对沉砷后液含砷浓度的影响。反应完成后过滤,滤液取样化验分析,分析结果见图 2。

由图 2 可知,随反应时间的延长,沉砷后液含砷浓度呈先降低后趋于稳定的趋势。反应时间 20 min,沉砷后液含砷 5.24 mg/L;反应时间 30 min,沉砷后液含砷 0.24 mg/L。反应时间延长 10 min 情况下,沉砷后液砷含量降低了 5.00 mg/L,表明反应时间对沉砷后液含砷浓度影响较大。当反应时间达到 30 min 后,继续延长反应时间,后液中砷浓度无显著性变化,因此选择反应时间 30 min。

2.1.3 搅拌速度的影响

取含砷废水 500 mL,控制硫化剂加入量 $n(\text{S}^{2-})/n(\text{As}) = 1.2$ 、反应时间 30 min,通过改变搅

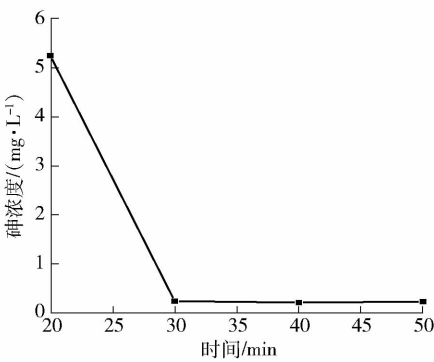


图 2 反应时间对沉砷后液砷浓度的影响

Fig. 2 Influence of reaction time on the arsenic concentration of the arsenic precipitated solution

拌速度的快慢,考察搅拌速度对沉砷后液含砷浓度的影响。反应完成后过滤,滤液取样化验分析,分析结果见图 3。

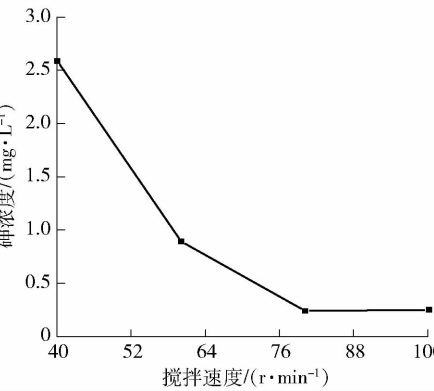


图 3 搅拌速度对沉砷后液砷浓度的影响

Fig. 3 Influence of stirring speed on the arsenic concentration of the arsenic precipitated solution

如图 3 所示,搅拌速度从 40 r/min 提升至 80 r/min 时,沉砷后液中砷浓度呈逐渐降低的趋势,表明适当增加搅拌速度有利于硫化剂沉砷;搅拌速度从 80 r/min 提升至 100 r/min 时,沉砷后液含砷浓度无显著性变化,表明此时硫化剂与废水中的砷已完全反应。综合考虑,选择搅拌速度为 80 r/min 较合适。

2.2 响应曲面优化

2.2.1 模型建立及方差分析

采用响应曲面常用的设计方法—中心组合设计研究硫化剂用量(X_1)、反应时间(X_2)和搅拌速度(X_3)3 个工艺参数对沉砷后液中砷浓度(响应值)影响的显著性及相互交互作用。结合单因素试验最佳工艺参数,综合考虑各工艺条件对沉砷废水砷浓度的

影响,选择硫化剂用量 $n(\text{S}^{2-})/n(\text{As})$ 为 1.2,反应时间 30 min,搅拌速度为 80 r/min,作为试验设计的中心。中心组合设计的不同因素值和水平编码见表 2。

结合单因素试验结果和 Box – Behnken design (BBD)模型的试验设计,进行了不同硫化剂用量、反应时间和搅拌速度条件下的试验,试验设计及结果见表 3。

表 2 中心组合设计的不同因素值和水平编码

Table 2 Different factor values and level coding for central portfolio designs

因素	编码	水平		
		-1	0	1
硫化剂用量 $n(\text{S}^{2-})/n(\text{As})$	X_1	1.1	1.2	1.3
时间/min	X_2	20	30	40
搅拌速度/min	X_3	60	80	100

表 3 试验设计及结果

Table 3 Experimental design and results

编号	硫化剂用量 $n(\text{S}^{2-})/n(\text{As})$ (X_1)	反应时间 (X_2)/min	搅拌速度(X_3)/ (r·min ⁻¹)	砷浓度/ (mg·L ⁻¹)
1	1.2	40	100	0.23
2	1.1	40	80	1.57
3	1.3	40	80	0.24
4	1.2	40	60	0.92
5	1.1	30	100	1.52
6	1.3	30	100	0.25
7	1.2	30	80	0.24
8	1.2	30	80	0.25
9	1.2	30	80	0.21
10	1.2	30	80	0.29
11	1.2	30	80	0.22
12	1.1	30	60	2.79
13	1.3	30	60	0.85
14	1.2	20	100	5.28
15	1.1	20	80	7.85
16	1.3	20	80	5.21
17	1.2	20	60	6.25

通过软件 Design-Expert 进行二次响应面回归分析,得到多元二次响应面回归模型,见式(2)。

$$\omega = 189.25675 - 224.46 \times X_1 - 2.27927 \times X_2 - 0.24566 \times X_3 + 0.3275 \times X_1X_2 + 0.08375 \times X_1X_3 +$$

0.000 35 × X_2X_3 + 82.90 × X_1^2 + 0.026 465 × X_2^2 +
0.000 703 75 × X_3^2 (2)

同因素的水平编码。

通过对回归方程的方差分析检验模型的显著性,砷浓度二阶模型的方差分析结果见表4。

式中: ω 为沉砷后液砷浓度 (mg/L); X_1 、 X_2 、 X_3 为不

表4 砷浓度二阶模型的方差分析结果

Table 4 Analysis of variance results of the second-order model for arsenic concentration

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	p-value Prob > F	显著性
模型	101.45	9	11.27	447.79	<0.000 1	显著
X_1 (硫化剂用量)	6.44	1	6.44	256.00	<0.000 1	—
X_2 (反应时间)	58.48	1	58.48	2 323.29	<0.000 1	—
X_3 (搅拌速度)	1.56	1	1.56	61.88	0.000 1	—
X_1X_2	0.43	1	0.43	17.04	0.004 4	—
X_1X_3	0.11	1	0.11	4.46	0.072 6	—
X_2X_3	0.020	1	0.020	0.78	0.406 8	—
X_1^2	2.89	1	2.89	114.95	<0.000 1	—
X_2^2	29.49	1	29.49	1 171.55	<0.000 1	—
X_3^2	0.33	1	0.33	13.25	0.008 3	—
残差	0.18	7	0.025	—	—	—
失拟项 F 值	0.17	3	0.057	59.22	0.000 9	显著
绝对误差	0.003 88	4	0.000 97	—	—	—
总计	101.62	16	—	—	—	—

模型显著性检验 $p < 0.05$,表明该模型显著;
 $p < 0.01$,表明该模型高度显著^[15-16]。沉砷率模型
 $p < 0.000 1$,表明模型高度显著,也表明该模型能够
代表真实函数。从表4可以看出,自变量一次项
 X_1 、 X_2 、 X_3 和二次项 X_1X_2 、 X_1X_3 、 X_1^2 、 X_2^2 、 X_3^2 的 p 值均
小于0.05,表明是显著的。失拟项用来表示所用模型
与试验拟合的程度,即二者差异的程度。该模型
失拟项 F 值为 $0.000 9 < 0.05$,对模型是有利的,无
失拟因素存在,因此可用该模型预测试验值代替真
实的试验数据进行分析。该模型决定相关系数 $R^2 =$
 $0.998 3$,校正决定系数 $R^2_{\text{adj}} = 0.996 0$,变异系数
(CV)为0.16%,进一步表明模型拟合度较好,可用
于对沉砷后液砷浓度进行初步分析和预测。

从表4中 F 值可看到 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_1^2 、 X_2^2 对沉砷
后液含砷浓度均有明显的影响;均方值越大,影响越
大,5个因素对砷回收率的影响为 $X_2 > X_2^2 > X_1 >$
 $X_1^2 > X_3$,时间影响最大,硫化剂用量次之。

2.2.2 响应曲面分析

为了更直观地考察各因素及交互作用对沉砷后
液砷浓度的影响,建立回归模型的三维响应曲面和

二维等高线图,见图4~6。

从图4可以看出,随反应时间与硫化剂用量的
延长和增加,沉砷后液砷浓度呈现先降低后略微
增大的趋势。从等高线图可得出反应时间一定
时,随硫化剂用量的增加,沉砷后液砷浓度呈现
先降低后趋于稳定的趋势;硫化剂用量一定时,
随反应时间的延长,沉砷后液砷浓度呈现先降
低后趋于略微增大的趋势,且反应时间相较于
硫化剂用量曲线上升/下降变化更大,这表明反
应时间较硫化剂用量对沉砷后液砷浓度的影响
更大,与单因素分析结果相一致。

如图5所示,硫化剂用量 $n(\text{S}^{2-})/n(\text{As})$ 为1.1~
1.25,搅拌速度为60~80 r/min,随硫化剂用量
与搅拌速度的增大和增加,沉砷后液含砷浓度
逐渐降低,且整个三维响应曲面呈类似凸面体,
响应曲面整体呈斜坡向上趋势,表明硫化剂用
量与搅拌速度的交互作用对沉砷后液含砷浓
度有显著的影响;硫化剂用量与搅拌速度继续
增大,沉砷后液砷浓度略微降低,三维响应曲
面不再呈斜坡向上趋势,表明过量的硫化剂和
较大的搅拌速度对沉砷后液砷浓度影响较

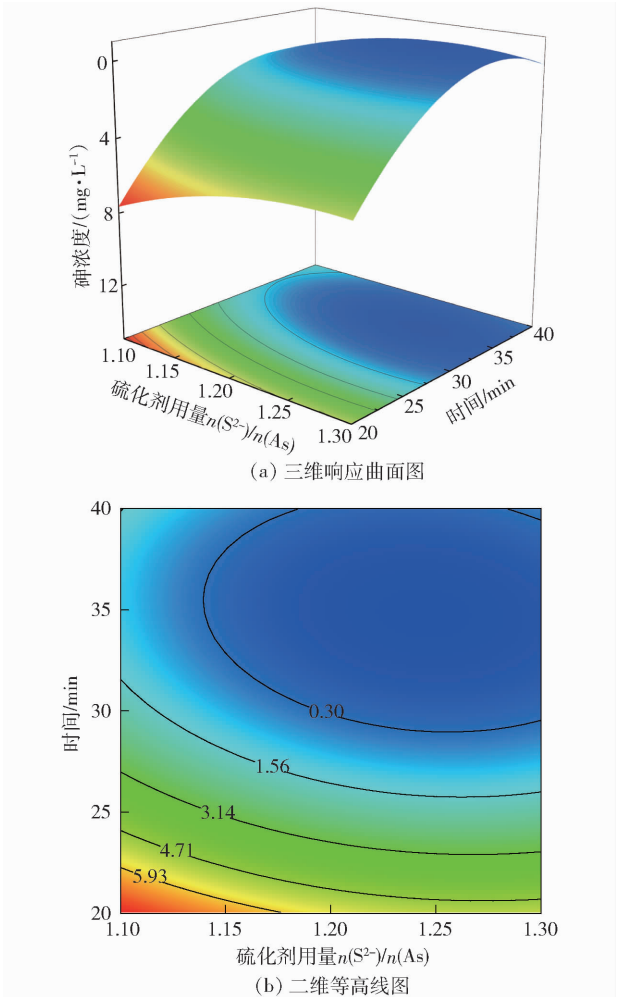


图 4 硫化剂用量-反应时间对沉砷后液含砷浓度的影响

Fig.4 The influence of sulfidizing agent dosage-reaction time on the arsenic concentration of the arsenic precipitated solution

小。等高线图中等高线呈现类似脊状分布,也表明硫化剂用量与搅拌速度存在交互作用,对沉砷后液砷浓度具有显著的影响。

如图 6 所示,反应时间为 20 ~ 35 min,搅拌速度为 60 ~ 80 r/min,随反应时间与搅拌速度的延长和增大,沉砷后液砷浓度逐渐降低,且整个三维响应曲面呈类似凸面体,响应曲面整体呈斜坡向上趋势,表明反应时间与搅拌速度的交互作用对沉砷后液砷浓度有显著的影响。随反应时间与搅拌速度继续延长和增大,沉砷后液砷浓度略微降低,且反应时间相较于搅拌速度上升/下降变化更大,这表明反应时间较搅拌速度对沉砷后液砷浓度的影响更大,与模型误

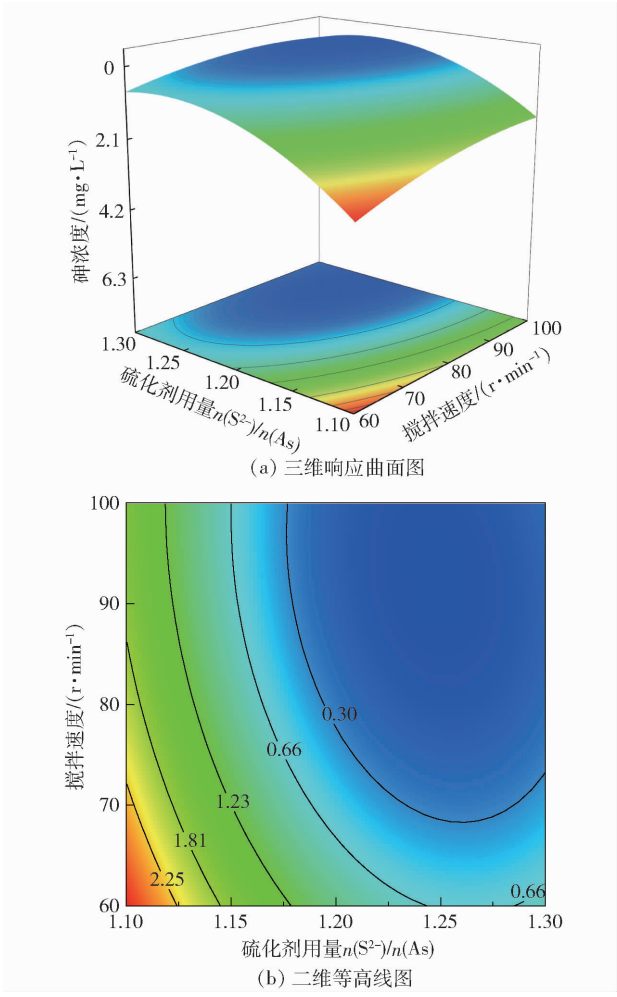


图 5 硫化剂用量-搅拌速度对沉砷后液含砷浓度的影响

Fig.5 The influence of sulfidizing agent dosage-stirring speed on the arsenic concentration of the arsenic precipitated solution

差分析相一致。

2.2.3 结果优化与验证

由曲面分析得出,适当增加硫化剂用量,延长反应时间,增大搅拌速度,能降低沉砷后液砷浓度,尤其是反应时间对沉砷后液砷浓度影响最大。模型优化给出最佳硫化沉砷的工艺条件:硫化剂用量 $n(\text{S}^{2-})/n(\text{As})$ 为 1.22,反应时间 38 min,搅拌速度为 64 r/min。此条件下,预测沉砷后液砷浓度为 0.14 mg/L。

在最优条件下进行 5 次测定,如图 7 所示,沉砷后液砷浓度平均为 0.15 mg/L,实际均值与模型预测值仅相差 0.01 mg/L。结果表明沉砷后液含砷

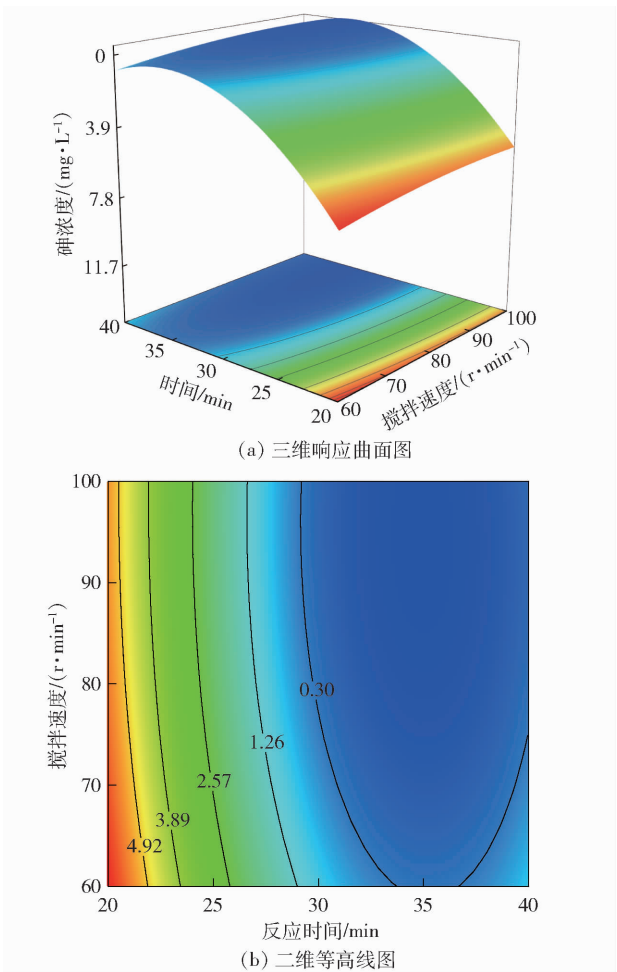


图6 反应时间-搅拌速度对沉砷后液含砷浓度的影响

Fig.6 The influence of reaction time-stirring speed on the arsenic concentration of the arsenic precipitated solution

浓度二阶模型预测结果可靠有效,应用响应曲面法优化得到硫化剂沉砷处理含砷废水工艺条件合理可行。

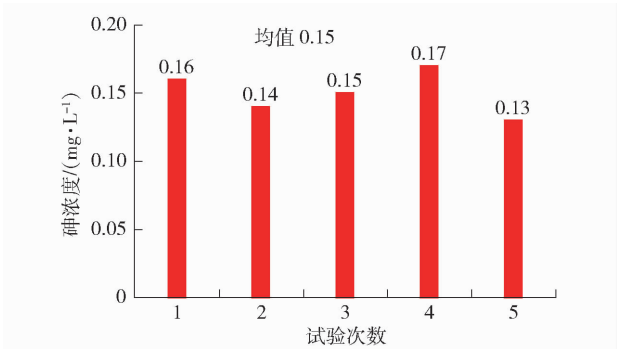


图7 稳定性测试试验

Fig.7 Stability test experiment

3 生产实践

山东某冶炼企业水处理车间按照响应曲面法得出的最佳工艺条件进行运行,硫化剂用量 $n(\text{S}^{2-})/n(\text{As})$ 为1.22,反应时间38 min,搅拌速度为64 r/min。反应结束后压滤,滤液加入石灰调节 $\text{pH}=7.00$,再次压滤,检测滤液含砷小于0.2 mg/L,符合山东省地方标准DB37/3416.5—2018(《流域水污染物综合排放标准》第5部分:半岛流域)。随机选取五组水处理车间采用硫化法处理的含砷废水后液检测报告,分析数据见表5。

4 结论

本文以山东某冶炼企业产生的含砷废水为原料,对硫化沉砷影响因素进行研究,并采用响应曲面

表5 含砷废水后液检测报告

Table 5 The test report of the wastewater after arsenic precipitated

名称	pH	As	Cd	Cu	Fe	Pb	Zn	Sb	Bi
后液1	7.02	0.14	<0.001	0.021	0.14	0.020	0.018	0.30	0.012
后液2	6.85	0.081	0.008	0.018	0.25	0.018	0.024	0.19	0.018
后液3	7.35	0.12	<0.001	0.008	0.32	0.012	0.032	0.24	0.009
后液4	7.14	0.035	<0.001	0.030	0.25	0.014	0.021	0.31	0.014
排放标准	6.00~9.00	<0.3	<0.05	<0.5	—	<0.5	<5.0	—	—

法对工艺进行优化,得到以下结论。

1)采用硫化剂沉淀法沉砷工艺的单因素实验结果较佳工艺参数为:硫化剂用量 $n(\text{S}^{2-})/n(\text{As})=1.2$,反应时间30 min,搅拌速度80 r/min,此条件下沉砷

后液含砷0.24 mg/L。

2)采用曲面响应法对硫化剂用量、反应时间和搅拌速度进行显著性和交互作用分析,得到的二次回归模型显著,且拟合度较好;各因素对废水沉砷的

影响次序为反应时间影响 > 硫化剂用量 > 搅拌速度。

3) 响应曲面预测最佳工艺参数为硫化剂用量 $n(\text{S}^{2-})/n(\text{As}) = 1.22$ 、反应时间 38 min、搅拌速度 64 r/min; 在最优条件下进行 5 次测定, 实际均值与模型预测值相差 0.01 mg/L, 沉砷后液含砷浓度平均为 0.15 mg/L, 结果表明优化条件具有准确性与可靠性。

4) 生产实践结果表明, 采用优化后的硫化沉砷工艺参数进行处理, 沉砷后液含砷浓度小于 0.2 mg/L, 加石灰调节后, 符合山东省地方标准 DB37/3416.5—2018(《流域水污染物综合排放标准》第 5 部分: 半岛流域) 要求的外排标准。

[参考文献]

- [1] KIM E J, BAEK K. Selective recovery of ferrous oxalate and removal of arsenic and other metals from soil-washing wastewater using a reduction reaction [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 221: 635–643.
- [2] KAMDE K, DAHAKE R, PANDEY R A, et al. Integrated bio-oxidation and adsorptive filtration reactor for removal of arsenic from wastewater[J]. *Environmental technology*, 2019, 40(10): 1337–1348.
- [3] HANSEN H K, PEÑA S F, GUTIÉRREZ C, et al. Selenium removal from petroleum refinery wastewater using an electrocoagulation technique[J]. *Journal of hazardous materials*, 2019(364): 78–81.
- [4] SHAKOOR M B, NIAZI N K, BIBI I, et al. Exploring the arsenic removal potential of various biosorbents from water[J]. *Environment international*, 2019(123): 567–579.
- [5] QU J, WANG H, WANG K, et al. Municipal wastewater treatment in China: Development history and future perspectives[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2019, 13(6): 1–7.
- [6] 张伟. 含砷废水处理新进展[J]. *环境科学导刊*, 2012, 31(1): 45–48.
ZHANG Wei. New Progress in the treatment of wastewater containing arsenic[J]. *Environmental Science Survey*, 2012, 31(1): 45–48.
- [7] 张文岐, 朱晓刚, 李晓恒, 等. 铜冶炼废酸硫化法除砷工艺的改进实践[J]. *有色冶金节能*, 2019, 35(3): 16–18, 37.
ZHANG Wenqi, ZHU Xiaogang, LI Xiaoheng, et al. Improvement practice of arsenic removal process from waste acid in copper smelting by sulfide method[J]. *Energy Saving of Nonferrous Metallurgy*, 2019, 35(3): 16–18, 37.
- [8] 潘尹银, 徐双, 刘晨明, 等. 吸附法去除钨冶炼废水中的砷[J]. *化工环保*, 2018, 38(2): 71–76.
PAN Yinyin, XU Shuang, LIU Chenming, et al. Removal of arsenic from tungsten smelting wastewater by adsorption process[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2018, 38(2): 71–76.
- [9] 彭福全, 熊正为, 王志勇. 离子交换法除砷实验研究[J]. *湖南科技学院学报*, 2010, 31(4): 94–96.
PENG Fuquan, XIONG Zhengwei, WANG Zhiyong. Experimental study on arsenic removal by ion exchange[J]. *Journal of Hunan University of Science and Engineering*, 2010, 31(4): 94–96.
- [10] 苏廷芝, 顾国维. 活性污泥法处理含砷废水初探[J]. *四川环境*, 2006, 25(4): 68–71.
SU Tingzhi, GU Guowei. Preliminary studies on arsenic removal in wastewater by activated sludge method[J]. *Sichuan Environment*, 2006, 25(4): 68–71.
- [11] 胡斌, 杨天足, 刘伟锋, 等. 采用硫化沉淀法从酸性废水中除砷及其水热成矿稳定化[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(11): 2411–2421.
HU Bin, YANG Tianzu, LIU Weifeng, et al. Removal of arsenic from acid wastewater via sulfide precipitation and its hydrothermal mineralization stabilization[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(11): 2411–2421.
- [12] ALIPOUR M, VOSOUGHI M, MOKHTARI S A, et al. Optimising the basic violet 16 adsorption from aqueous solutions by magnetic graphene oxide using the response surface model based on the Box-Behnken design[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2021, 101(6): 758–777.
- [13] PATNAIK L, MAITY S R, KUMAR S. Modeling of wear parameters and multi-criteria optimization by Box-Behnken design of AlCrN thin film against gamma-irradiated Ti6Al4V Counterbody[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(14): 20494–20511.
- [14] MADJENE F, ASSASSI M, CHOKRI I, et al. Optimization of photocatalytic degradation of rhodamine B using Box-Behnken experimental design: Mineralization and mechanism[J]. *Water Environment Research*, 2021, 93(1): 112–122.
- [15] JAAFARI J, YAGHMAEIAN K. Optimization of heavy metal biosorption onto freshwater algae (*Chlorella coloniales*) using response surface methodology (RSM) [J]. *Chemosphere*, 2019(217): 447–455.
- [16] MANMAI N, UNPAPROM Y, RAMARAJ R. Bioethanol production from sunflower stalk: application of chemical and biological pretreatments by response surface methodology (RSM) [J]. *Bio-mass Conversion and Biorefinery*, 2021, 11(5): 1759–1773.

Research on response surface optimization of arsenic-containing wastewater treatment by sulfidization

WANG Lei, ZHANG Jun-feng, XIE Wei-ping, ZHANG Hui-nan

(Shandong Humon Smelting Co., Ltd., Yantai 264109, China)

Abstract: The As content of arsenic-containing wastewater produced by a smelting enterprise in Shandong is 20 251.6 mg/L. In this paper, the sulfidization arsenic precipitation process was used to explore better process parameters, and response surface methodology was used for optimization. Test study was made on the effects of sulfidizing agent dosage, reaction time and stirring speed on arsenic precipitation. The optimum technological parameters were obtained as follows: sulfidizing agent dosage $n(S^{2-})/n(As) = 1.2$, reaction time 30 min, stirring speed 80 r/min. Under such conditions, the As content in the post As-precipitation solution was 0.24 mg/L. The response surface methodology is used to analyze the significance and interaction of sulfidizing agent dosage, reaction time and stirring speed, and the quadratic regression model obtained is significant, with good fitting degree. The influence sequence of each factor on As precipitation in wastewater is reaction time > sulfidizing agent dosage > stirring speed. The optimum process parameters for response surface prediction were as follows: sulfidizing agent dosage $n(S^{2-})/n(As) = 1.22$, reaction time 38 min, stirring speed 64 r/min. Under such conditions, the average As concentration in the precipitated solution was 0.15 mg/L. The results show that the As concentration in the precipitated arsenic solution is less than 0.2 mg/L by using the optimized sulfidizing arsenic precipitation process parameters, which meets the local discharge standard DB37/3416.5—2018 *Integrated Wastewater Discharge Standard for Basin Part 5: Shandong Peninsula Basin* required by Shandong Province.

Key words: sulfidizing agent; arsenic-containing wastewater; sulfidization arsenic precipitation; response surface methodology; parameter optimization

有研集团一项专利获中国专利银奖

近日,国家知识产权局发布了《国家知识产权局关于第二十三届中国专利奖授奖的决定》,有研科技集团有限公司有研工研院主持完成的发明专利“一种适合于结构件制造的铝合金制品及制备方法”获得第二十三届中国专利银奖。

该项发明于2012年9月获国家知识产权局授予发明专利权(专利号为201010104082.6),并在美国、日本和欧洲等11个航空铝材主要生产制造国和地区获得授权。该专利可实现大厚度高性能铝合金板材和锻件等产品的生产制造,产品综合性能全面达到国际和国内相关标准要求,且部分关键指标优于国外同类产品实物,填补了国内空白,解决了“卡脖子”问题,实现了航空领域核心关键材料自主可控。

中国专利奖由国家知识产权局和世界知识产权组织共同主办,是中国唯一对获得授权的发明创造给予奖励的政府部门奖,也是中国专利领域的最高荣誉,获得联合国世界知识产权组织(WIPO)认可。本届中国专利奖共评选出中国专利金奖项目30项,中国专利银奖项目60项,中国专利优秀奖项目792项。

(资料来源:中国有色金属报)