

新型重金属絮凝剂二硫代羧基化羟甲基聚丙烯酰胺 制备条件的优化

何宝菊 王 刚* 徐 敏 常 青

(兰州交通大学环境与市政工程学院,兰州 730070)

摘 要 以聚丙烯酰胺、甲醛(HCHO)、二硫化碳(CS_2)、氢氧化钠(NaOH)为原料制备新型重金属絮凝剂二硫代羧基化羟甲基聚丙烯酰胺(DTMPAM)。采用含 Cu(II)水样为考察对象,利用 Plackett-Burman 实验筛选出 DTMPAM 制备条件中的主要影响因素,再依据最陡爬坡实验确定出各主要影响因素的水平值,并以响应面法中的中心复合设计(CCD)模型对 DTMPAM 的制备条件进行优化。结果表明,CCD 法建立的二次多项式模型回归性显著,且失拟项不显著,复相关系数 R^2 为 0.9275,模型拟合性良好。DTMPAM 最优制备条件为:羟甲基聚丙烯酰胺(MPAM)质量分数 0.5%。反应物 MPAM、 CS_2 、NaOH 物质的量比 1:1.43:1.43,预反应温度 25℃、预反应时间 60min、主反应温度 45℃、主反应时间 70min。在此条件下制备的 DTMPAM 对 Cu(II)的实际去除率为 98.63%,与模型理论预测值 98.86%接近,模型合理可靠。

关键词 絮凝剂,重金属,Plackett-Burman 实验,最陡爬坡实验,响应面法

Optimization of preparation condition of novel heavy metal flocculant dithiocarboxyl hydroxymethyl-polyacrylamide

He Baoju Wang Gang Xu Min Chang Qing

(School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University,
Lanzhou 730070)

Abstract A novel heavy metal flocculant dithiocarboxyl hydroxymethyl-polyacrylamide (DTMPAM) was synthesized with polyacrylamide, formaldehyde, carbon disulfide and sodium hydroxide. Taking removal rate of Cu(II) in water samples as the main indicator, the main influencing factors in the preparation of DTMPAM was confirmed by Plackett-Burman experiment, and then the steepest ascent experiment was employed to approaching the level values of main influencing factors. Finally, the preparation conditions of DTMPAM were optimized through central composite design (CCD) of response surface methodology (RSM). The results showed that the regression of quadratic polynomial model established with CCD was significant while the lack of fit was not significant. The multiple correlation coefficient (R^2) was 0.9275, which demonstrated the model had good fitness. The optimum conditions for the preparation of DTMPAM were as follows: the mass fraction of MPAM was 0.5%, the molar ratio of MPAM, CS_2 and NaOH was 1:1.43:1.43, pre-reaction temperature was 25℃, pre-reaction time was 60min, main-reaction temperature was 45℃, and main-reaction time was 70min. Under the optimum conditions, the removal rate of Cu(II) could reach 98.63%, which was close to the predicted value 98.86% of model. The result proved that the model established by RSM was reasonable and feasible.

Key words flocculant, heavy metal, Plackett-Burman experiment, steepest ascent experiment, response surface methodology

重金属作为难生物降解、毒性较高的污染物,若不经处理直接排放到环境中,将会极大地危害生态

系统和人类健康。我国每年排放的含重金属废水日益增多,导致水体重金属污染问题十分严峻,甚至威

基金项目:国家自然科学基金项目(51368030)

作者简介:何宝菊(1990-),女,在读硕士研究生,研究方向为污染控制化学。

联系人:王刚(1981-),男,副教授,主要从事污染控制化学研究。

胁到人类的生命安全,同时也造成较大的经济损失。因此对重金属废水的处理已成为研究热点。重金属废水处理主要有化学沉淀法、离子交换法以及吸附法等^[1-3]。化学沉淀法是处理效果较好、成本较低的方法,也是当前被广泛采用且行之有效的处理技术之一^[4-5];但该处理方法也存在对于低浓度或含有螯合剂的重金属废水处理效果欠佳、生成的污泥处理成本高且可能产生二次污染等缺陷,因此开发高效、环保的新型重金属废水处理剂意义重大。近年来出现的螯合沉淀法可以克服传统化学沉淀法的上述缺点^[6-7]。

聚丙烯酰胺(PAM)是重要的水溶性高分子聚合物,其具有较好的絮凝性能被广泛应用于水处理方面,以除去浊度、色度及部分有机污染物等^[8]。PAM在重金属废水处理中仅作为絮凝剂对重金属沉淀物起到助沉作用,其本身不能有效去除废水中溶解态重金属离子。因此需通过对PAM进行改性来提高去除重金属离子的能力^[9]。本研究首先将PAM经羟甲基化反应制备出中间产物羟甲基聚丙烯酰胺(MPAM),以增强其絮凝性能^[10],然后通过化学反应将与重金属离子具有强配位功能的基团(二硫代羧基)引入到MPAM高分子链上,制备出一种新型重金属絮凝剂——二硫代羧基化羟甲基聚丙烯酰胺(DTMPAM)。通过该絮凝剂分子链上引入的二硫代羧基可与水体中溶解态的重金属离子结合形成不溶态螯合沉淀物,再利用MPAM自身的强絮凝性能加速沉淀物的聚集、沉淀,从而有效去除废水中的重金属离子。

本研究首先通过 Plackett-Burman 实验找出 DTMPAM 制备条件中的主要影响因素,然后利用最陡爬坡实验确定出各主要影响因素水平的中心值,最后采用响应面法中的中心复合设计(CCD)对制备条件进行优化。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲醛(HCHO)、PAM(重均分子量 300×10^4)、二硫化碳(CS_2)、氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl)、氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),以上试剂均为分析纯。

原子吸收分光光度计(220FS 型),美国瓦里安公司;恒温磁力搅拌器(JB-2 型),上海雷磁新泾仪器有限公司;pH 测试仪(ORION828 型),美国奥立

龙中国公司;电子天平,上海精密科学仪器有限公司(FA2004 型);程控混凝试验搅拌机(TS6-1 型),武汉恒岭科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 MPAM 制备

称取一定量 PAM 于三口瓶中,加入 100mL 蒸馏水,在室温下置于恒温磁力搅拌器上搅拌至完全溶解后,加入一定量 HCHO 溶液,使 PAM(结构单元)与 HCHO 的物质的量比为 1:1,然后用 NaOH 溶液调节体系 pH 为 10,将反应温度调节为 50°C ,搅拌反应 2h,制得中间产物 MPAM。

1.2.2 DTMPAM 制备

在三口瓶中加入一定量 MPAM 和 NaOH 溶液,利用磁力搅拌器常温下搅拌反应 10min 后,加入一定量 CS_2 ,调到所需温度,并搅拌反应一定时间,制得最终产物 DTMPAM。因为 CS_2 本身具有较强的挥发性(沸点为 46.3°C),故将反应分为预反应和主反应,对应的温度、时间分别计为预反应温度、预反应时间、主反应温度、主反应时间。

1.2.3 絮凝实验

取 400mL 质量浓度为 25mg/L 含 $\text{Cu}(\text{II})$ 水样,用 1.0mol/L 确良 HCl 溶液调节其 pH 为 6.0,采用程控混凝试验搅拌机投加一定量 DTMPAM,在搅拌速度为 120,40r/min 下分别搅拌 2min 和 10min,然后静置 15min,在距液面以下 2cm 处移取上清液,采用原子吸收分光光度计测定剩余 $\text{Cu}(\text{II})$ 的浓度。

2 结果与讨论

2.1 主要影响因素的确定

在 DTMPAM 的制备条件中寻求主要影响因素至关重要。Plackett-Burman 法是基于非完全平衡块原理,可以用较少的实验次数估计出因素的主效应,从众多考察因素中快速有效地筛选出最显著影响因素^[11]。实验选取 DTMPAM 制备条件中的 6 个影响因素,即反应物 MPAM 浓度、反应物比例(MPAM、 CS_2 、NaOH 物质的量比)、预反应温度、预反应时间、主反应温度和主反应时间,分别计为 A—F;并设 5 个虚拟变量作为误差分析项,分别计为 G—K;其中每个因素分别取两个水平,即低水平(−1)与高水平(+1)。Plackett-Burman 实验因素及水平如表 1 所示。

表 1 Plackett-Burman 实验设计因素及水平

变量	因素	水平	
		−1	+1
A	MPAM 浓度/%	0.5	1
B	反应物比例	1:1:1	1:2:1
C	预反应温度/℃	20	25
D	预反应时间/min	45	60
E	主反应温度/℃	40	60
F	主反应时间/min	60	90
G	虚拟项 1		
H	虚拟项 2		
I	虚拟项 3		
J	虚拟项 4		
K	虚拟项 5		

利用 Design Expert 8.0.6 软件,设计实验次数为 12、因子个数为 11 的 Plackett—Burman 实验。采用该方案制备的 DTMPAM 对含 Cu(Ⅱ)水样进行絮凝实验(投药量为 210mg/L),以水样中 Cu(Ⅱ)的去除率为响应值,筛选出 DTMPAM 制备条件中的主要影响因素。实验设计方案及结果如表 2 所示。

表 2 Plackett-Burman 实验设计与结果

实验	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	去除率/%
1	1	1	1	−1	−1	−1	1	−1	1	1	−1	73.98
2	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	92.34
3	−1	−1	1	−1	1	1	−1	1	1	1	−1	73.44
4	1	1	−1	1	1	1	−1	−1	−1	1	−1	56.68
5	1	1	−1	−1	−1	1	−1	1	1	−1	1	73.23
6	1	−1	−1	−1	1	−1	1	1	−1	1	1	76.51
7	1	−1	1	1	1	−1	−1	−1	1	−1	1	93.38
8	−1	1	−1	1	1	−1	1	1	1	−1	−1	66.98
9	−1	1	1	1	−1	−1	−1	1	−1	1	1	75.22
10	−1	−1	−1	1	−1	1	1	−1	1	1	1	90.44
11	1	−1	1	1	−1	1	1	1	−1	−1	−1	91.91
12	−1	1	1	−1	1	1	1	−1	−1	−1	1	69.03

采用 Design Expert 8.0.6 软件对表 2 中的数据进行回归分析,结果见表 3。

由表 3 可知,DTMPAM 制备条件中影响较大的因素依次为反应物比例 B($P=0.0064$, P 值是统计学方差分析中,可对模型和模型的系统进行显著性检验)、主反应温度 E($P=0.0442$)、主反应时间

F($P=0.3479$),在后续优化实验中选取 B、E、F 作为 DTMPAM 制备条件中的主要影响因素。表 3 中回归系数为正值表示正效应,负值表示负效应,即 DTMPAM 制备影响因素中 PAM 的浓度(A)、反应物比例(B)、主反应温度(E)、主反应时间(F)为负效应,随着各因素值的减小,所制备的 DTMPAM 对 Cu(Ⅱ)的去除率呈下降趋势;预反应温度(C)、预反应时间(D)为正效应,随着各因素值的增加,所制备的 DTMPAM 对 Cu(Ⅱ)的去除率呈上升趋势。因此在后续实验中增加正效应因素的值、降低负效应因素的值,以提高 DTMPAM 除铜性能。

表 3 影响因素回归分析

因素	回归系数	平方和	F	P
模型	77.77	1297.96	4.96	0.0497
A	−0.15	0.26	0.50	0.9415
B	−8.57	882.35	20.25	0.0064
C	1.73	35.96	0.83	0.4053
D	1.34	21.46	0.49	0.5141
E	−5.09	311.20	7.14	0.0442
F	−1.97	46.73	1.07	0.3479
残差		217.90		
总和		1515.86		

通过回归分析获得多元一次回归方程(以编码值表示),见式(1)。

$$Y = 77.77 - 0.15A - 8.57B + 1.73C + 1.34D - 5.09E - 1.97F$$

(1)

式中,Y 为 Cu(Ⅱ)的去除率,%。

回归模型的 P 值(0.0497) <0.05 ,表明该模型显著,在被研究的整个回归区域拟合良好;复相关系数 $R^2=0.8563$,说明相关性相对较好;变异系数 CV 值(8.49%) $<10\%$,说明精确度和可信度良好^[12];精密度(6.108) >4.0 ,视为合理。

2.2 水平中心点的确定

响应面优化法需在各因素逼近最佳区域后才能有效地建立回归方程,故确定每个主要影响因素的水平值尤为重要。最陡爬坡实验是一种局部优化的方法,可通过逐渐增加剂量的方式确定出实验的最佳区域。由 Plackett-Burman 实验的回归分析结果设计最陡爬坡实验方案;对于 DTMPAM 制备条件中的主要影响因素,根据其正、负效应确定变化方向和步长范围^[13];对于非主要影响因素的取值,根据正、负效应分别取高、低水平值,即:MPAM 浓度、预

反应温度、预反应时间分别取 0.5%、25℃、60min。根据实验方案制备 DTMPAM 并对含 Cu(Ⅱ)水样进行絮凝实验(投药量为 210mg/L),以水样中 Cu(Ⅱ)去除率为考察指标,确定出 DTMPAM 制备条件各主要影响因素的水平中心点。最陡爬坡实验设计方案及结果见表 4。

表 4 最陡爬坡实验设计方案及结果

序号	反应物比例	主反应温度/℃	主反应时间/min	去除率/%
1	1:2:1	60	90	82.02
2	1:2:1.5	55	80	84.04
3	1:1.5:1	50	70	94.02
4	1:1.5:1.5	45	60	95.09
5	1:1:1	40	50	94.67

由表 4 可知,随着 DTMPAM 制备条件中主要影响因素的变化,其在水样中 Cu(Ⅱ)去除率呈现先上升后下降的趋势。方案 4 去除 Cu(Ⅱ)的效果最好,即主要影响因素反应物 MPAM、CS₂、NaOH 物质的量比为 1:1.5:1.5、主反应温度为 45℃、主反应时间为 60min。该条件下制备的 DTMPAM 对 Cu(Ⅱ)的去除率达到最大值 95.09%。因此选取方案 4 相应值作为水平中心点设计后续响应面实验。

2.3 制备条件优化

2.3.1 响应面方案设计与结果

响应面法是一种综合实验设计和数学建模的优化方法,通过对具有代表性的局部各点进行实验回归拟合,可获得全局范围内因素与结果间的函数关系,并且能获得各因素最优水平值^[14]。根据 Plackett-Burman 和最陡爬坡实验结果,利用 RSM 响应面法中的中心复合设计(CCD)对 DTMPAM 制备条件进行优化。CCD 实验设计因素编码及水平如表 5 所示,表中分别以 + α 、+1、0、-1、- α (α 取 1.682)代表各因素的水平值。

表 5 CCD 实验因素编码及水平

因素	编码水平				
	- α	-1	0	+1	+ α
反应物比例	1:0.66:0.66	1:1:1	1:1.5:1.5	1:2:2	1:2.34:2.34
主反应温度/℃	36	40	45	50	53
主反应时间/min	43	50	60	70	87

采用 Design Expert 8.0.6 软件 CCD 模块进行 DTMPAM 制备实验方案设计,并以含 Cu(Ⅱ)水样为响应值进行絮凝实验(投药量为 210mg/L)。实

验设计方案及结果如表 6 所示。

表 6 CCD 实验设计及结果

序号	影响因素编码值			去除率/%
	反应物比例	主反应温度/℃	主反应时间/min	
1	0	0	0	98.41
2	0	0	- α	97.37
3	0	0	+ α	96.04
4	0	- α	0	89.65
5	0	0	0	98.39
6	0	0	0	98.59
7	-1	1	1	90.87
8	0	0	0	98.30
9	- α	0	0	80.92
10	1	1	-1	81.58
11	0	+ α	0	93.97
12	-1	1	-1	93.96
13	0	0	0	98.59
14	+ α	0	0	65.54
15	-1	-1	1	94.69
16	0	0	0	92.96
17	1	1	1	90.95
18	-1	-1	-1	89.76
19	1	-1	-1	83.17
20	1	-1	1	87.87

应用 Design Expert 8.0.6 软件对 CCD 实验结果进行二次多项回归拟合,获得以 Cu(Ⅱ)去除率(Y)为响应值,反应物比例(B)、主反应温度(E)、主反应时间(F)为自变量的三元二次回归方程(以编码值表示),如式(2)所示。

$$Y = +97.46 - 3.78B + 0.67E + 1.00F + 0.14BE + 1.53BF - 0.42EF - 8.07B^2 - 1.50E^2 + 0.23F^2 \quad (2)$$

对拟合模型进行方差分析,结果如表 7 所示。由表 7 可知,回归模型的 P 值(0.0001)<0.05,说明拟合模型显著,表明该模型选择合理,能够较好地拟合实验结果;而模型失拟项的 P 值(0.1489)>0.05,失拟项不显著,说明可以用该模型代替实验真实点对实验结果进行分析。模型的复相关系数 $R^2=0.9275$,说明该模型中各独立项之间的相关性良好;变异系数 CV 值(3.36%)<10%,说明模型的精确度和可信度好;精密度(14.562)>4.0,表明模

型合理^[15]。

表 7 响应面模型的方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F	P
模型	1198.08	9	133.12	14.22	0.0001
B	194.66	1	194.66	20.79	0.0010
E	6.12	1	6.12	0.65	0.4377
F	13.70	1	13.70	1.46	0.2542
BE	0.16	1	0.16	0.017	0.8991
BF	18.64	1	18.64	1.99	0.1886
EF	1.40	1	1.40	0.15	0.7066
B ²	938.74	1	938.74	100.26	<0.0001
E ²	32.45	1	32.45	3.47	0.0923
F ²	0.75	1	0.75	0.081	0.7824
残差	93.63	10	9.36		
失拟项	68.40	5	13.68	2.71	0.1489
纯误差	25.23	5	5.05		
总误差	1291.72	19			

2.3.2 响应面分析

为了研究各因素以及因素之间交互作用对所制备的 DTMPAM 去除 Cu(Ⅱ)效率的影响,采用 Design Expert 8.0.6 软件对回归模型进行响应面分析,得到各响应面的 3D 图和对应的等高线图,见图 1—图 3。

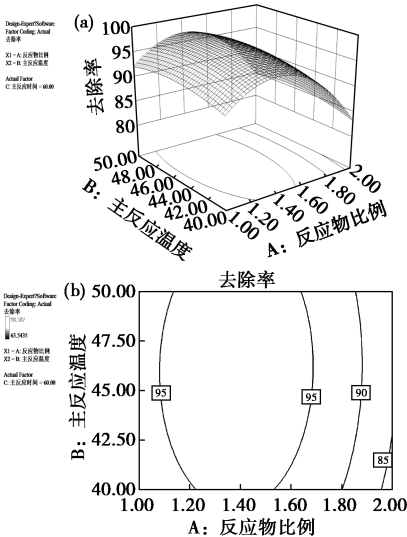


图 1 反应物比例和主反应温度对 DTMPAM 去除 Cu(Ⅱ)效率的影响
[(a)响应面;(b)等高线]

等高线图可以直接反映两因素间交互作用的强弱,等高线越接近圆形时,表明两因素交互作用不显著;越接近椭圆时,表明两因素交互作用显著,椭圆

排列越紧密,则因素变化对结果影响越大^[16-17]。

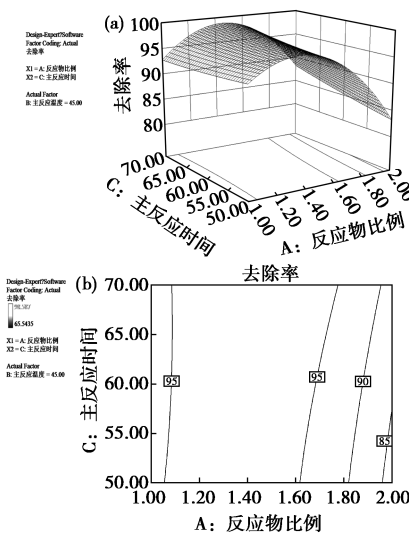


图 2 反应物比例和主反应时间对 DTMPAM 去除 Cu(Ⅱ)效率的影响
[(a)响应面;(b)等高线]

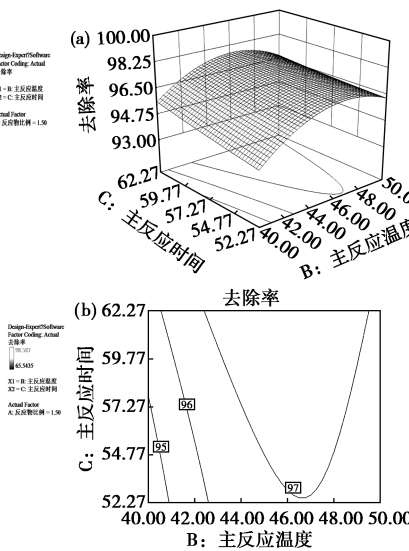


图 3 主反应温度和主反应时间对 DTMPAM 去除 Cu(Ⅱ)效率的影响
[(a)响应面;(b)等高线]

图 1 为主反应时间在中心值 60min 时,反应物比例和主反应温度对 DTMPAM 去除 Cu(Ⅱ)效率的影响。图中等高线呈椭圆形,表明反应物比例和主反应温度交互作用显著。随着反应物比例和主反应温度的增加,所制备的 DTMPAM 对 Cu(Ⅱ)去除率均先增加后减小;当反应物比例(MPAM:CS₂:NaOH)为 1:1.3:1.3~1:1.5:1.5,主反应温度为 40~50℃时,DTMAM 对 Cu(Ⅱ)的去除可达到较好效果。

图 2 为主反应温度在中心值 45℃时,反应物比

例和主反应时间对 DTMPAM 去除 $\text{Cu}(\text{II})$ 效率的影响。图中的等高线接近圆形,表明反应物比例和主反应时间交互作用不显著。随着反应物比例的增加,所制备的 DTMPAM 对 $\text{Cu}(\text{II})$ 的去除率先增加后减小;而主反应时间对 DTMPAM 去除 $\text{Cu}(\text{II})$ 的影响不明显,随着主反应时间的延长, $\text{Cu}(\text{II})$ 的去除率略有上升。当反应物比例为 $1:1.3:1.3 \sim 1:1.5:1.5$,主反应时间为 $60 \sim 70 \text{ min}$ 时,DTMPAM 对 $\text{Cu}(\text{II})$ 的去除率较高。

图 3 表示反应物比例为 $1:1.5:1.5$ 时,主反应温度和主反应时间对 DTMPAM 去除 $\text{Cu}(\text{II})$ 效率的影响。图中的等高线呈椭圆形,表明两者的交互作用显著。随着主反应温度的增加,所制备的 DTMPAM 对 $\text{Cu}(\text{II})$ 的去除率先增加后略有减小;主反应时间对 DTMPAM 去除 $\text{Cu}(\text{II})$ 的影响不明显,随着主反应时间的延长, $\text{Cu}(\text{II})$ 的去除率略有上升。当主反应时间为 $60 \sim 70 \text{ min}$,主反应温度为 $40 \sim 50^\circ\text{C}$ 时,DTMPAM 对 $\text{Cu}(\text{II})$ 的去除率较高。

2.3.3 制备条件优化与验证

以 $\text{Cu}(\text{II})$ 去除率最大为目标值,利用 Design-Expert 8.0.6 软件可确定出 DTMPAM 的最优制备条件,即:MPAM 质量分数为 0.5% 、反应物比例 ($\text{MPAM}:\text{CS}_2:\text{NaOH}$) 为 $1:1.43:1.43$ 、预反应温度为 25°C 、预反应时间为 60 min 、主反应温度为 45°C 、主反应时间为 70 min 。在此条件下制备的 DTMPAM 对含 $\text{Cu}(\text{II})$ 水样进行絮凝实验, $\text{Cu}(\text{II})$ 的最高去除率为 98.63% ,与模型理论预测值 98.86% 的相对偏差仅为 -0.23% 。由此说明该模型具有一定的实用价值,得到的 DTMPAM 最优制备条件可信度较高。

3 结论

采用化学合成方法制备的新型重金属絮凝剂 DTMPAM 对水样中的 $\text{Cu}(\text{II})$ 具有良好的去除效果。在 DTMPAM 制备过程中,通过 Plackett-Burman 实验设计,可以筛选出 DTMPAM 制备条件中的主要影响因素;利用最陡爬坡实验可以确定出各主要影响因素的水平值,使其接近响应曲面的最佳区域;采用响应面法中的 CCD 实验可以拟合出 DTMPAM 制备条件中主要影响因素与水样中 $\text{Cu}(\text{II})$ 去除率的函数关系,并且能获得 DTMPAM 的最优制备条件。最优条件下制备的 DTMPAM 对 $\text{Cu}(\text{II})$ 去除率的实验值和预测值非常接近,表明联合使用 Plackett-Burman 实验、最陡爬坡实验和

CCD 实验来优化 DTMPAM 的制备条件合理、可靠、可行。

参考文献

- [1] 郭燕妮,方增坤,胡杰华,等.化学沉淀法处理含重金属废水的研究进展[J].工业水处理,2011,31(12):9-13.
- [2] Srivastava S, Thakur I S. Biosorption potency of aspergillus niger for removal of chromium(VI)[J]. Current Microbiology, 2006, 53(3): 232-237.
- [3] Cavaco S A, Fernandes S, Quina M M, et al. Removal of chromium from electroplating industry effluents by ion exchange-resins[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 144(3): 634-638.
- [4] 王文丰,黄翠萍.螯合沉淀法处理含重金属离子废水[J].中国给水排水,2002,18(10):49-50.
- [5] Baltpurvins K A, Burns R C, Lawrance G A. Heavy metals in wastewater modeling the hydroxide precipitation of copper(II) from wastewater using lime as the precipitant[J]. Waste Management, 1996, 16(8): 717-725.
- [6] 常青,安瑜,于明泉.高分子重金属絮凝剂的制备及含铜废水处理[J].环境化学,2006,25(2):176-179.
- [7] 王刚,常青.高分子重金属絮凝剂 PEX 捕集 Ni^{2+} 及除浊性能研究[J].环境科学学报,2007,27(5):763-769.
- [8] 刘忠,赵丽丽.二次响应面法用于 L-缬氨酸发酵培养基的优化[J].南开大学学报:自然科学版,2009,42(1):24-28.
- [9] 邓金梅,罗序燕,祝婷,等.聚丙烯酰胺类复合絮凝剂对金属离子吸附的研究进展[J].化工新型材料,2017,45(2):19-21.
- [10] 蔡文胜,张熙,黄荣华.聚丙烯酰胺的羟基化反应与产物结构表征[J].四川联合大学学报:工程科学版,1998,2(4):108-114.
- [11] Naveena B J, Altaf M, Bhadrach K, et al. Selection of medium components by plackett-burman design for production of L(+) lactic acid by lactobacillus amylophilus GV6 in SSF using wheat bran[J]. Bioresource Technology, 2005, 96(4): 485-490.
- [12] 杜凤龄,王刚,徐敏,等.新型高分子螯合-絮凝剂制备条件的响应面法优化[J].中国环境科学,2015,35(4):11-16.
- [13] Kiran B, Kaushik A, Kaushik C P. Response surface methodological approach for optimizing removal of Cr(VI) from aqueous solution using immobilized cyanobacterium[J]. Chemical Engineering Journal, 2007, 126(2): 147-153.
- [14] Ahmad A L, Ismail S, Bhatia S. Optimization of coagulation-flocculation process for palm oil mill effluent using response surface methodology[J]. Environmental Science Technology, 2005, 39(8): 2828-2834.
- [15] 张智,尹晓静.响应面法优化曝气微电解预处理榨菜废水工艺[J].环境科学与技术,2011,34(9):136-138.
- [16] 黄静,陈珏俐,吴庆定.杨木粉无胶成形工艺参数优化[J].东北林业大学学报,2012,40(2):81-102.
- [17] Muralidhar R V, Chirumamila R R, Marchant R, et al. A response surface approach for the comparison of lipase production by Candida cylindracea using two different carbon sources[J]. Biochemical Engineering Journal, 2001, 9(1): 17-23.

收稿日期:2017-04-24

修稿日期:2018-04-17