Vol. 38 No. 5 May 2010

**文章编号:** 0253-374X(2010)05-0704-05

DOI:10.3969/j.issn.0253-374x.2010.05.013

# 应用正交设计与 BP 网络优化制备改性活性炭

### 刘振中1,2,邓慧萍1

(1. 同济大学教育部长江水环境重点实验室,上海 200092; 2. 南昌大学 建筑工程学院,江西 南昌 330031)

摘要:采用FeCl<sub>2</sub>•4H<sub>2</sub>O和KMnO<sub>4</sub>对活性炭进行改性.为获 取高效的三价砷去除率,运用正交实验设计结合 BP 神经网 络优化活性炭的改性方案.以FeCl<sub>2</sub> • 4H<sub>2</sub>O和KMnO<sub>4</sub>的摩 尔总浓度、FeCle•4H2O和KMnO4物质的量比、水浴温度、 干燥温度为正交实验设计因子,每个因子各取5个水平,以 三价砷的去除率为目标因子,编制4因素5水平正交设计 表.结合 BP 网络强大的函数拟合功能,以正交设计表中 4 因素为网络输入层,以三价砷去除率为网络输出层,建立 BP神经网络模型,并通过该模型进行预测和优选,得到最 佳的活性炭改性方案.即 FeCl<sub>2</sub> • 4H<sub>2</sub>O和 KMnO<sub>4</sub> 的摩尔总 浓度为 $0.12 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ,物质的量比为3:1, 水浴温度45 ℃,干燥温度190 ℃.此时三价砷的去除率为0.765,与 网络预测值0.788相差 3.00%. 运用 X 射线衍射及 SEM 电 镜扫描技术对最佳条件下的改性活性炭进行表面性能研 究,并测定活性炭表面的铁锰的负载量,为进一步深入研究 打下基础.

**关键词**:改性活性炭;三价砷;正交设计;BP 神经网络 中图分类号:X 703.1 **文献标识码**:A

# Optimizing Preparation of Modified Granular Activated Carbon Based on Orthogonal Design and BP Neural Network

#### LIU Zhenzhong 1,2, DENG Huiping<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Yangtze River Aquatic Environment of the Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. School of Architecture Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: Granular activated carbon(GAC) was modified with FeCl<sub>2</sub> •  $4H_2$  O and KMnO<sub>4</sub>. The scheme was optimized by orthogonal design in a combination with BP neural network to get effective removal efficiency of arsenite. The four factors five levels orthogonal design table was established with overall

mole concentration, the mole ratio of  $FeCl_2 \cdot 4H_2 O$  and KMnO<sub>4</sub>, water bath temperature and drying temperature as factors and arsenite removal rate as the goal factor. The optimal modified scheme was found via predicting and selecting the BP network model with four factors as inputs and arsenite removal rate as output on the basis of the effective fitting function. The overall mole concentration and the mole ratio of FeCl<sub>2</sub> •  $4H_2$  O and KMnO<sub>4</sub> were 0.12 mol • L<sup>-1</sup> and 3:1, water bath temperature and drying temperature were 45 $^\circ C$  and 190  $^\circ C$  , respectively. The arsenite removal rate was 0.765, so there was 3.00% error discrepancy compared with the model value 0.788. X-Ray diffraction(XRD) and scanning electron microscope(SEM) were applied to gaining the optimal modified GAC surface property. At the same time, the iron and manganese amount was measured, which provides fundamental information for a further research.

**Key words**: modified granular activated carbon; arsenite; orthogonal design; BP neural network

砷是一种原生质毒物,具有广泛的生物效应,已 被美国疾病控制中心和国际癌症研究机构确定为第 一类致癌物质.我国已将砷的生活饮用水卫生标准 由 50 μg・L<sup>-1</sup>降低至 10 μg・L<sup>-1[1]</sup>.在自然水体中, 砷多为无机砷,一般在富氧状态下以 As(V)为主,缺 氧环境以 As(Ⅲ)居多,且 As(Ⅲ) 较 As(V)难去除, 这主要与砷在水中存在的形态有关<sup>[2-3]</sup>.

活性炭作为一种优良的吸附剂在水处理领域中 得到广泛的应用.然而,单独采用活性炭去除水中砷 的效果并不明显<sup>[4-5]</sup>.张巧丽等<sup>[6]</sup>制成两种氧化铁/ 活性炭复合吸附材料(FeO/ACH和AC/Fe<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)) 去除水中As(V),取得较好的效果.胡琳等<sup>[7]</sup>采用盐 酸和氢氧化钠对活性炭进行活化,吸附氟硅酸溶液

收稿日期:2009-04-14

基金项目:建设部水体污染控制与治理科技重大专项资助项目(2008ZX07425-007)

作者简介:刘振中(1979—),女,博士生,主要研究方向为水处理理论与技术. E-mail:liuzz79@126.com

邓慧萍(1964—),女,教授,工学博士,主要研究方向为水处理理论与技术. E-mail:denghuiping@sina.com

中的砷酸根离子,发现经改性后的活性炭能提高As 平,编制因子水平表,见表1. (V)的去除效率.

目前对去除水中 As(V)的研究较多<sup>[8-9]</sup>,但对 As(Ⅲ)的研究较少.由于铁氧化物对 As(V)有较好 的选择吸附性<sup>[6,10-11]</sup>,同时锰氧化物对As(Ⅲ)有一 定的氧化能力<sup>[12]</sup>.因此,本文针对水中As(Ⅲ)的去 除,将铁锰复合金属氧化物负载到活性炭表面,以 FeCl<sub>2</sub> • 4H<sub>2</sub>O和 KMnO<sub>4</sub> 为改性剂,对活性炭进行改 性研究.改性后的活性炭一方面利用表面的锰氧化 物将As(Ⅲ)氧化为As(V),另一方面利用表面的铁 氧化物对 As(V)较强的吸附能力,将 As(Ⅲ)从水中 去除.为获取最优的改性方案,通过正交设计结合 BP网络优化改性条件以得出最有利于 As(Ⅲ)去除 的负载方案.

### 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

采用煤质颗粒活性炭,规格为12~40目.所用 药剂均为分析纯, FeCl<sub>2</sub> • 4H<sub>2</sub>O, KMnO<sub>4</sub>和 NaOH. As(Ⅲ)储备液由 NaAsO2 配置,实验用水为去离 子水.

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 砷的测定

采用氢化物发生-原子荧光光谱仪(北京科创海 光有限公司 AFS-230E)测定水中 As(Ⅲ)的浓度. 1.2.2 活性炭的改性<sup>[13]</sup>

将颗粒活性炭(GAC)采用稀硝酸浸泡预处理, 之后用去离子水清洗直至 pH 值近中性,放入烘箱中 120 ℃烘干备用. 分别称取定量的 FeCl<sub>2</sub> • 4H<sub>2</sub>O 和 KMnO<sub>4</sub>溶液,按照浓度值计算,将2g活性炭浸入 100 mL的 KMnO<sub>4</sub>溶液中. 加入称量好的 FeCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O,经NaOH调节 pH 值大约为4~5之间,以磁力 搅拌器搅拌,放入水浴锅中陈化,然后采用去离子水 冲洗,直至溶液为中性.放入烘箱中烘干,制备即为 改性活性炭 FMGAC.

1.2.3 正交设计

根据改性活性炭的制备过程,采用正交设计法 对实验进行优化组合.选取  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  和  $KMnO_4$ 的摩尔总浓度  $A \pmod{\cdot}$ ,  $FeCl_2 \cdot 4H_2 O$  和 KMnO<sub>4</sub>物质的量比 *B*,水浴温度 *C*( $\mathbb{C}$ ),干燥温度 *D* (℃)4个因素为正交设计因子,每个因子选取5个水

表1 因子水平 Tab.1 Factor and level table

水平		因子	一水平	
	Α	В	C	D
1	0.01	1	40	80
2	0.05	2	50	120
3	0.10	3	70	160
4	0.15	4	90	200
5	0.20	5	100	220

#### 1.2.4 静态吸附实验

在 250 mL 规格的三角瓶中加入去离子水配制 的1 mg • L<sup>-1</sup>的 As(Ⅲ)溶液 100 mL,分别加入制备 的改性活性炭 50 mg. 将三角瓶放入恒温摇床中 (180 r • min<sup>-1</sup>)振荡,一定时间后取其上清液,经过 0.45 μm 的微孔滤膜过滤,测定 As(Ⅲ)的残存量,计 算得出三价砷的去除率

$$R = (c_0 - c)/c_0$$
 (1)

其中: R 为三价砷的去除率;  $c_0$  为 As(III)的初始浓 度,即  $c_0 = 1 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ ; c 为吸附 24 h 后 As(III)的残 存量.

1.2.5 BP 网络模型

BP 神经网络最强大的功能之一是进行函数拟 合,即从样本出发,对未知函数的非线性拟合<sup>[14]</sup>.BP 网络具有逼近能力强,训练算法简单明确、计算量 小、并行性强等优点,该方法为现在最常用的网络计 算法之一[15].

(1) 输入层节点的确定 要制备去除三价砷效率 高的改性活性炭,应该考虑其制备工艺参数.因此, 根据影响改性后活性炭性能的主要因素如 FeCl<sub>2</sub> ·  $4H_2O$  和 KMnO<sub>4</sub> 的摩尔总浓度, FeCl<sub>2</sub> • 4H<sub>2</sub>O 和 KMnO<sub>4</sub>物质的量比、水浴温度以及干燥温度等多种 因素,来建立优选的神经网络模型.这4个因素作为 模型的输入节点.

(2) 输出层节点的确定 输出层节点的设置根据 需要预测的性能参数来确定,在此网络中以静态吸 附三价砷的去除率 R 为评价指标.

(3) 隐层节点数的确定[15] 隐层节点数的确定由 于没有明确的方法,其理论计算较为复杂,一般有如 下经验公式来确定隐层神经元个数的范围,即

 $J = \sqrt{n+m} + a \qquad a = 1 \sim 10$ (2)其中:J为隐层节点数;n为输入层节点数;m为输 出层节点数.可估算出隐层节点数为3~12,扩展为

第5期

706

2~20来寻找最佳节点数.

(4) 传递函数及算法<sup>[15-16]</sup> 隐层传递函数为 Sigmoid 和 Tansig 函数,输出层传递函数为线性函 数 Purelin.误差算法选用 Levenberg-Marquardt 算 法,该算法结合牛顿算法和梯度下降算法的优点,引 人加权因子 λ,改变训练函数性能,当 λ 很小时变为 牛顿算法,当 λ 较大时变为梯度下降算法.具体的网 络结构如图 1 所示.



### Fig.1 Diagram of BP network

1.2.6 改性活性炭的性能研究

(1)活性炭表面负载成分的确定 活性炭表面 负载成分的确定由 X 射线衍射(XRD)法来完成. XRD法得到的是与固体表面粒子或结晶中原子的排 列和结构有关的信息.用此方法可以测定吸附层的 表面结构和成分.用 Rigaku D/max 2550型 X 射线 衍射仪测定吸附材料的表面结构,测试条件为:辐射 源为 Cu/Kα;衍射角 2θ 为15°~75°;步长为 0.020; 温度为 25℃;电压为 40 kV.

(2)活性炭表面形貌分析 采用日立 S-570 扫 描电子显微镜观察改性活性炭的表面形貌.测试条 件为电压 25kV,加速电压真空度为 10<sup>-5</sup> Pa.

(3)载铁锰量的确定 取 0.1 g FMGAC 与 HCL
溶液(HCL 与水的体积比为1:1),放入摇床中震荡
2 h(150 r • min<sup>-1</sup>,25 ℃),之后在 90 ℃水浴锅中加
热 20 min,收集上清液,过滤分析铁、锰含量.

# 2 结果与分析

### 2.1 正交分析

选取正交设计表 L<sub>25</sub>(5<sup>6</sup>)<sup>[17]</sup>. 正交设计方案与 实验结果见表 2. 根据表 2 进行极差分析,分析结果 见表 3.

Tab.2  $L_{25}(5^6)$  orthogonal design

		As(III)			
实验号	Α	В	C	D	去除率 R
1	1	1	1	1	0.178
2	1	2	2	2	0.158
3	1	3	3	3	0.139
4	1	4	4	4	0.319
5	1	5	5	5	0.275
6	2	1	2	3	0.396
7	2	2	3	4	0.346
8	2	3	4	5	0.270
9	2	4	5	1	0.359
10	2	5	1	2	0.176
11	3	1	3	5	0.503
12	3	2	4	1	0.234
13	3	3	5	2	0.362
14	3	4	1	3	0.320
15	3	5	2	4	0.394
16	4	1	4	2	0.272
17	4	2	5	3	0.362
18	4	3	1	4	0.732
19	4	4	2	5	0.121
20	4	5	3	1	0.373
21	5	1	5	4	0.314
22	5	2	1	5	0.408
23	5	3	2	1	0.487
24	5	4	3	2	0.277
25	5	5	4	3	0.268

表 3 极差分析

Tab.3Poalar difference analysis

田乙	As(Ⅲ)去除率之和				As(Ⅲ)去除率平均值				招关 D		
四丁	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	<b></b> 仮左 $n_j$
А	1.069	1.520	1.813	1.860	1.754	0.213 8	0.3040	0.362 6	0.3720	0.3508	0.1582
В	1.636	1.508	1.990	1.396	1.486	0.3272	0.3016	0.3980	0.2792	0.2972	0.1188
С	1.814	1.529	1.638	1.363	1.672	0.362 8	0.305 8	0.3276	0.2726	0.3344	0.0902
D	1.631	1.245	1.458	2.105	1.577	0.3262	0.2490	0.2916	0.4210	0.3154	0.1720

根据极差 *R*<sub>i</sub>分析,主次因素依次为干燥温度>物质的总浓度>物质的量的比值>水浴温度.通过对正交实验结果分析可以得出,当 FeCl<sub>2</sub>•4H<sub>2</sub>O和

KMnO<sub>4</sub>的摩尔总浓度为 0.15 mol • L<sup>-1</sup>, FeCl<sub>2</sub> • 4H<sub>2</sub>O和 KMnO<sub>4</sub>物质的量比为 3, 水浴温度 40 ℃, 干燥温度 200 ℃时, 得到的改性活性炭去除三价砷的

效率最高.但由于正交设计仅考虑这几个实验点之间的实验结果,并没有从整个实验条件区间进行考虑,所以尝试利用反向传播神经网络来找出它们之间的变化关系.

### 2.2 BP 网络优化模型

### 2.2.1 BP 网络模型的训练

以正交设计实验结果构造 BP 网络. 以 FeCl<sub>2</sub> • 4H<sub>2</sub>O 和 KMnO<sub>4</sub> 的总浓度, FeCl<sub>2</sub> • 4H<sub>2</sub>O 与 KMnO<sub>4</sub> 物质的量比,水浴温度和干燥温度作为输入层的四 个神经元,以三价砷的去除率作为输出层的神经元. 优化模型的结构确定,只要选择训练样本,就可以根 据模型的结构和模型算法进行训练.

为了检验拟合数据与计算的精度,首先在 25 组 数据中任选 23 组(不包括第 6 组和第 16 组)作为神 经网络的教师信号,对网络进行训练.经过 8 000 次 学习后,训练误差在允许范围内,再通过经训练后的 神经网络对第 6 组和第 16 组数据进行预测检查网络 的外推性能,结果见表 4.其中:*A*,*B*,*C*,*D* 是指正交 设计因子的 4 个因素;下标 1,2,3,4 分别指 4 个水平.

表 4 实验与模型计算结果 Tab.4 Experiment and model caculation result

<b>丁廿全粉</b>		三价砷去除率	
上乙参奴	实验测得值	网络预测值	相对误差/%
$A_2B_1C_2D_3$	0.396	0.374	3.2
$A_4B_1C_4D_2$	0.272	0.280	2.9

经统计分析,实验测量值和网络预测值的误差 较小,最大相对误差不超过4%,符合使用要求.利用 经过上述学习的神经网络来模拟活性炭的改性工艺 参数和三价砷去除率之间的关系.

### 2.2.2 模型的预测与优选

为了优选改性活性炭的制备工艺参数,需要根据所选因子的取值范围对模型各因素利用逐项密集扫描技术采值作为模型的预测样本.只有保证了预测样本的全面性,才能选出最优配方的工艺参数<sup>[17]</sup>.由于输入因素多,预测样本的数量自然也很多,利用计算机对4个因素依次取值,并自动剔除不合要求的数据.将选取的预测样本直接输入模型进行预测,即可得到预测样本三价砷的去除率.模型的优选通过从样本预测值中选取去除率最高的参数条件,它对应的改性活性炭的制备工艺参数见表5.对该工艺参数进行实验与计算,得到三价砷的去除率分别为0.765,0.788,与模型预测值的相对误差为3.00%.

### 表 5 改性活性炭的最优制备参数及三价砷 去除率实验与计算结果

Tab.5Optimal preparation parameter of modified GAC<br/>and the experiment and model calculation

result of arsenite removal rate

Α	В	C	D	R实测值	R预测值	误差值%
0.12	3	45	190	0.765	0.788	3.00

### 2.3 最优条件下制备的改性活性炭的性质

### 2.3.1 XRD分析

制备的负载铁锰氧化物的活性炭的 XRD 测试 结果如图 2 所示,复合吸附材料中金属氧化物主要 有 FeO(OH),MnO<sub>2</sub>和(FeO<sub>x</sub>)(MnO)<sub>1-x</sub>.



Fig. 2 XRD digram of FMGAC

2.3.2 SEM 分析

负载铁锰氧化物的活性炭表面形貌见图 3. 从图 3 中可以观察到,活性炭的表面不规则,存在突起、





b 3 000倍 图 3 FMGAC 的 SEM 图 Fig.3 SEM diagram of FMGAC

708

微孔及粘附的小的活性炭碎片;大颗粒铁锰氧化物 的表面聚集着许多纳米级的细小粒子;复合吸附材 料的表面形貌表明,铁锰氧化物的细小颗粒聚集在 活性炭的表面,形成结合牢固的复合吸附材料,这些 颗粒由更小的粒子聚集而成.

2.3.3 负载铁锰的量

由于负载量对负载后的活性炭吸附目标物有一 定的影响,因此对负载量进行定量分析.负载量的测 定结果铁为8.32%,锰为3.11%(质量分数).

### 3 结论

(1) 通过正交实验设计结合 BP 神经网络,得出 改性活性炭的最佳工艺条件,即 FeCl<sub>2</sub> • 4H<sub>2</sub>O 和 KMnO<sub>4</sub>的总浓度为 0.12 mol • L<sup>-1</sup>,物质的量比为 3:1,水浴温度 45 ° ,干燥温度 190 ° .此时对水中三 价砷的去除率为 76.5%.模型预测值与实测值误差 为 3%.

(2) 通过对最佳工艺条件下的 FMGAC 进行 XRD 分析,得到负载产物主要为 FeO(OH), MnO<sub>2</sub>, (FeO<sub>x</sub>)(MnO)<sub>1-x</sub>.通过 SEM 扫描分析,活性炭表面 负载大量的铁锰氧化物的颗粒,其中含有大量的纳 米级细小颗粒.

(3)对活性炭表面负载金属量的测定分析,发现负载的铁和锰的量分别为8.32%和3.11%(质量分数).

#### 参考文献:

- [1] 中华人民共和国卫生部.GB 5749—85 生活饮用水卫生标准
   [S].北京:中华人民共和国卫生部,1985.
   Ministry of Health of P R China. GB 5749—85 Standards for drinking water quality[S]. Beijing: Ministry of Health of P R China, 1985.
- [2] LIU Zhenzhong, DENG Huiping, ZHAN Jian. Arsenic in drinking water and its removal [J]. China Journal of Population and Environment, 2007, 5(3):23.
- [3] Lien H L, Richard T W. High-level arsenite removal from groundwater by zero-valent iron [J]. Chemosphere, 2005, 59 (3):377.
- [4] 刘振中,邓慧萍,韩瑛,等.离子交换纤维除 As(V)性能研究
  [J].工业水处理,2009,29(8):62.
  LIU Zhenzhong, DENG Huiping, HAN Ying, et al. Research on As(V) removal performance of ion exchange fiber [J]. Industrial Water Treatment, 2009, 29(8):62.
- [5] Daus B, Wennrich R, Weiss H. Sorption materials for arsenic removal from water: a comparative study[J]. Water Research, 2004,38(2):2948.

[6] 张巧丽,高乃云,乐林生,等.氧化铁/活性炭复合吸附材料去 除水中砷的研究[J].同济大学学报:自然科学版,2006,34 (12):1647.

ZHANG Qiaoli, GAO Naiyun, LE Linsheng, et al. Studies on removal of arsenic from aqueous solutions with iron oxide/ activated carbon composite materials [J]. Journal of Tongji University: Natural Science: 2006, 34(12):1647.

- [7] 胡琳,刘松林,杨三可,等.改性活性炭吸附去除氟硅酸中砷的 研究[J].贵州工业大学学报:自然科学版,2008,37(1):32.
  HU Lin,LIU Songlin,YANG Sanke, et al. A study for removal of arsenic from fluosilicic acid by modified activated carbon[J].
  Journal of Guizhou University of Technology: Natural Science Edition,2008,37(1):32.
- [8] 邓书平.改性粉煤灰吸附处理含砷废水研究[J].矿冶,2008, 17(3):107. DENG Shuping. Study on adsorption treatment of wastewater

containing arsenic with modified fly ash [J]. Mining and Metallurgy,2008,17(3):107.

- [9] 陈云嫩,柴立元.骨炭去除水中砷(V)试验的研究[J].中南大 学学报:自然科学版,2008,39(2):279.
   CHEN Yunnen, CHAI Liyuan. Arsenic (V) removal from drinking water by bone char[J]. J Cent South University: Science and Technology,2008,39(2):279.
- [10] Gu Z M, Fang J, Deng B L. Preparation and evaluation of GACbased iron-containing adsorbents for arsenic removal [J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(2): 3833.
- [11] Goldberg S. Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals [J]. Soil Sci Soc Am J, 2002, 66 (3):413.
- [12] 赵安针,徐仁扣.二氧化锰对 As(Ⅲ)的氧化及其对针铁矿去除 水体中 As(Ⅲ)的影响[J].环境污染与防治,2006,28(4);252.
   ZHAO Anzhen,XU Renkou. Oxidation of As(Ⅲ) by MnO<sub>2</sub> and its effect on the removal of arsenic from water by goethite[J]. Environment Pollution and Prevention. 2006,28(4);252.
- [13] 刘振中,邓慧萍,詹健,等.改性活性炭除亚砷酸盐的性能研究
  [J].环境科学,2009,30(3):780.
  LIU Zhenzhong, DENG Huiping, ZHAN Jian, et al. Arsenite removal performance by modified GAC [J]. Environmental Science,2009,30(3):780.
- [14] 邢文训,谢金星.现代优化计算方法[M].北京:清华大学出版 社,1999.

XING Wenxun, XIE Jinxing. Modern optimal calculation method [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1999.

- [15] 耿昌松,林泳.YAG 激光焊接参数的人工神经网络模型[J].焊接学报,2001,15(6):37.
   GENG Changsong, LIN Yong. Modeling research of artificial
- GENG Changsong, LIN Yong. Modeling research of artificial neural networs of YAG laser welding parameters [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2001, 15(6):37.
  [16] 刘振中,邓慧萍,白丹,等.平流式沉淀池优化设计模型研究
- [J]. 同济大学学报:自然科学版,2008,36(5):631.
   LIU Zhenzhong, DENG Huiping, BAI Dan, et al. Optimal design model of horizontal sedimentation tank[J]. Journal of Tongji University: Natural Science, 2008,36(5):631.
- [17] 高允彦.正交回归设计方法[M].北京:冶金工业出版社,1988.
   GAO Yunyan. Regression orthogonal design method [M].
   Beijing:Metallurgy Industry Press,1988.