

# 响应面优化 EM 菌对皂素废水的处理工艺

抗新新, 李祥\*, 朱盼, 石兵艳

(陕西科技大学化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**通过对黄姜皂素废水的水质分析,设计并检验了铁碳微电解-Fenton 氧化-EM 菌处理工艺,主要研究了 EM 菌对废水的处理效果。利用红外光谱(FT-IR)、紫外光谱(UV)、TOC 对其进行检测,考察了 pH、曝气时间、EM 菌质量分数、反应温度对皂素废水 COD 去除率的影响。在单因素实验的基础上,采用响应面分析法对工艺进行优化,建立了各影响因子关于 COD 去除率的回归方程,得到该工艺的最佳条件:pH 为 8.0,曝气时间为 46 h,EM 菌投加量为 1.2%,反应温度为 30℃。在最佳工艺条件下,COD 去除率为 88.04%。

**关键词:**皂素废水;EM 菌;COD 去除率;响应面优化

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)09-0146-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.09.033

## Response surface optimizing process for treating saponin wastewater by EM bacteria

KANG Xin-xin, LI Xiang\*, ZHU Pan, SHI Bing-yan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** Through the analysis on zingiberin saponin wastewater, the iron-carbon micro-electrolysis/Fenton oxidation/EM bacteria treatment process is designed and evaluated to study the treatment effect of EM bacteria on the wastewater. The effects of pH, aeration time, dosage of EM bacteria and reaction temperature on the COD removal rate of saponin wastewater are investigated by means of FTIR, UV and TOC. On the base of single factor experiment, the treatment process is optimized by response surface analysis method and regression equations for all factors on COD removal rate are established. The optimum conditions for the treatment process are obtained as follows: pH=8.0, aeration time is 46 h, EM bacteria dosage is 1.2% and the reaction temperature remains at 30℃. Under the optimum conditions, COD removal rate can reach 88.04%.

**Key words:** saponin wastewater; effective microbial population (EM) bacteria; COD removal rate; response surface optimization

皂素废水成分复杂,糖分、盐分、有机物浓度、氨氮含量及 COD 值高,酸度大,可生化性差,属于难处理、危害大的有机工业废水<sup>[1]</sup>。皂素废水常采用生物法进行处理,但传统生物处理方法达不到理想的效果。EM 菌是由 10 个属 80 多种有益微生物复合培养而成的一种新型微生物活性菌剂<sup>[2]</sup>,该菌剂微生物菌群多、结构稳定、功能广泛、操作方便、副作用较小。严平等<sup>[3]</sup>研究了 EM 中微生物组成、作用及 EM 菌处理废水机理,但该研究并未深入探索 EM 菌所需的处理环境。乔俊婧<sup>[4]</sup>探讨了 EM 菌的处理机理,研究了 EM 菌对废水中有机物、氮、磷的处理,但该研究未涉及 EM 菌的生长条件。

基于以上问题,笔者采用铁碳微电解-Fenton 氧化-EM 菌联合处理皂素废水<sup>[5]</sup>,探讨了 EM 菌的最佳生长条件<sup>[6]</sup>,结果发现,加 EM 菌后废水的 COD 去除率可达 88.043 1%,EM 菌可有效提高废

水的处理效果,提高可生化性,达到排放标准。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

黄姜皂素废水,旬阳县某皂素生产厂生产;EM 菌,河南君安生物科技有限公司生产。

VECTOR-22 型傅里叶红外光谱仪; Cary-100 UV-Vis 型紫外-可见分光光谱仪; LiquiTOC II 型分析仪器。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 铁碳微电解

取适量废水,调 pH 为 3.0,过滤后向电解反应器中加入质量比为 2:1 的滤液和铁碳填料,曝气电解 40 min。

#### 1.2.2 Fenton 氧化

准确量取 100 mL 微电解废水,在 pH 为 3.0、Fe<sup>2+</sup>质量浓度为 2 500 mg/L、温度为 35℃、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投

收稿日期:2018-01-17;修回日期:2018-07-04

基金项目:榆林市科技计划项目(2016-15-4);广西自然科学基金项目(2015GXNSFBA139036);广西重点研发计划项目(AB16380118)

作者简介:抗新新(1991-),女,硕士研究生,研究方向为工业水处理,2468230510@qq.com;李祥(1963-),男,博士,教授级高工,研究方向为天然产物,通讯联系人,453538831@qq.com。

加量为 80 mL/L 的条件下,反应 120 min。

### 1.2.3 EM 菌活化

准确称取葡萄糖 1 g、硫酸铵 0.235 g、磷酸氢二钾 0.075 g,加水配成  $m(C):m(N):m(P)=100:5:1$  营养液。将 0.5 g EM 菌加入营养液中混合均匀,于 30℃ 水浴锅内进行曝气恒温活化。

### 1.2.4 COD 去除率的测定

取 20 mL 稀释后的样品,依次加 10 mL  $K_2CrO_4$  标准溶液、0.4 g  $HgSO_4$ 、4 颗玻璃珠,从冷凝管上口加入 30 mL  $H_2SO_4-Ag_2SO_4$  溶液,加热至沸 2 h,冷却后加 90 mL 水,完全冷却后加 3 滴试亚铁灵指示液,用硫酸亚铁铵标准溶液滴定,记录体积为  $V_1$ ,同法进行空白实验,记录体积为  $V_0$ ,COD 去除率计算方法如下:

$$COD_{Cr}(O_2, mg/L) = [(V_0 - V_1) \times C \times 8 \times 1000] / V$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外分析

在 400~4 000  $cm^{-1}$  范围内,皂素废水原液的红外谱图如图 1 所示。

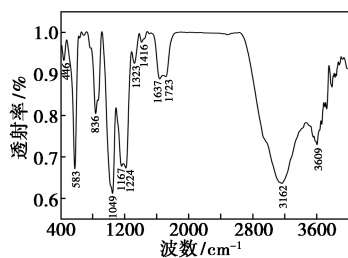


图 1 皂素废水原液的红外谱图

由图 1 可以看出,在 3 609、3 162、1 723、1 637、1 415、1 323、1 224、1 167、1 049、836、583、446  $cm^{-1}$  处有红外吸收峰。3 609  $cm^{-1}$  处为醇和酚的 O—H 的伸缩振动吸收峰,3 162  $cm^{-1}$  处为酰胺、胺及铵盐的 N—H 伸缩振动吸收峰,1 723  $cm^{-1}$  处为醛和酮的 C=O 伸缩振动吸收峰,1 637  $cm^{-1}$  处为 2 个 C—O 在 2 个环上的醌的 C=O 伸缩振动吸收峰,1 415  $cm^{-1}$  处为顺式二取代乙烯基的 C—H 弯曲振动吸收峰,1 323  $cm^{-1}$  处为胺及铵盐的 C—N 伸缩振动吸收峰,1 224  $cm^{-1}$  处为硫化物中硫代二苯甲酮的 C—S 伸缩振动吸收峰,1 167  $cm^{-1}$  处为醇的 C—O 伸缩振动吸收峰,1 049  $cm^{-1}$  处为醇、环氧化物或过氧化物中乙烯基醚或芳基烷基醚的 C—O 伸缩振动吸收峰,836  $cm^{-1}$  处为芳烃对二取代的 C—H 面外弯曲振动吸收峰,583  $cm^{-1}$  处为有机卤化物的 C—X 伸缩振动吸收峰,446  $cm^{-1}$  处为硫化物中 S—S 伸缩振动吸

收峰<sup>[7]</sup>。

在 400~4 000  $cm^{-1}$  范围内,铁碳微电解-Fenton 氧化条件下处理废水的红外谱图如图 2 所示。

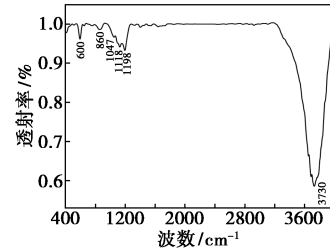


图 2 最佳微电解-Fenton 氧化条件下处理的废水的红外图谱

由图 2 可以看出,在 3 730、1 198、1 118、1 047、860、600  $cm^{-1}$  处有红外吸收峰。3 730  $cm^{-1}$  处为羧酸、醇、酰胺、胺、酮或醚类物质的 O—H 或 N—H 吸收峰,1 198  $cm^{-1}$  处为氨基酸盐酸盐的 O—C—O 伸缩振动吸收峰,1 118  $cm^{-1}$  处为  $\alpha$ -不饱和或环状醇的 C—O 伸缩振动吸收峰,1 047  $cm^{-1}$  处为芳香酸酯的 C—O 伸缩振动吸收峰,860  $cm^{-1}$  处为 N—O 化合物的伸缩振动吸收峰,600  $cm^{-1}$  处为硫化物中 C—S 伸缩振动吸收峰。

在 400~4 000  $cm^{-1}$  范围内,EM 菌处理废水后的红外谱图如图 3 所示。

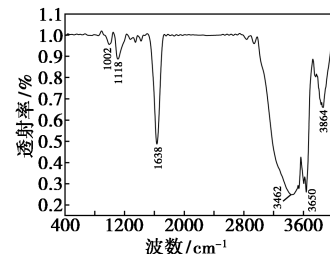


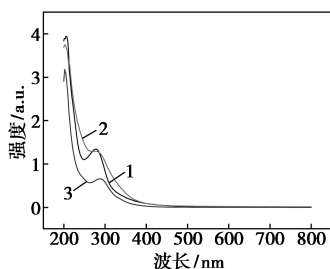
图 3 EM 菌处理条件下废水的红外图谱

由图 3 可以看出,在 3 864、3 650、3 462、1 638、1 118、1 002  $cm^{-1}$  处有红外吸收峰。在 3 864、3 650、3 462  $cm^{-1}$  处为醇、酚、酰胺、羧酸、醚、酮或胺类物质的吸收峰,1 638  $cm^{-1}$  处为醛或酮的 C=O 伸缩振动吸收峰,1 118  $cm^{-1}$  处为醇、酚、醚、环氧化物或过氧化物的 C—O 伸缩振动吸收峰<sup>[8]</sup>,1 002  $cm^{-1}$  处为磷化物中 P—O 伸缩振动吸收峰。

### 2.2 紫外分析

废水的紫外扫描谱图如图 4 所示。

由图 4 可以看出,废水原液、微电解-Fenton 氧化及加 EM 菌条件下处理的废水均在 200~210 nm 和 260~280 nm 处有 2 个吸收峰。在 200 nm 附近的吸收峰属于  $E_2$  带,由苯环的  $\pi-\pi^*$  跃迁形成,是



1—废水原液;2—微电解-Fenton 反应后;3—EM 菌处理后

图 4 废水紫外扫描谱图

甲苯、间甲苯酚、苯等物质。在 280 nm 附近的吸收峰属于 R 带,由  $n-\pi^*$  跃迁产生,是苯胺、甲苯酚、乙酰丙酮、苯酚及糠醛等<sup>[9]</sup>。经过处理后这 2 个吸收峰值都降低了,证实微电解-Fenton 氧化处理和 EM 菌处理均降解了部分有机物。

### 2.3 TOC 分析

TOC 的测试结果如表 1 所示。

表 1 TOC 的测试结果

	C 质量浓度		N 质量浓度	
	均值	mg/L	均值	mg/L
废水原液	81457	81261	7112	7124
	81334		7045	
	80993		7216	
微电解-Fenton 氧化	55479	55937	5412	5422
	56012		5456	
	56319		5397	
EM 菌处理	18113	18160	2787	2810
	18109		2752	
	18257		2879	

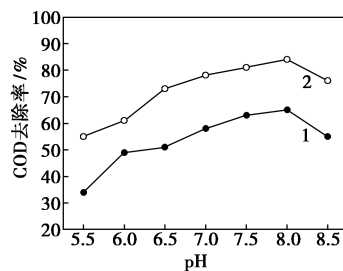
由表 1 可以看出,废水原液经微电解-Fenton 氧化处理或加 EM 菌处理都可降低废水中有机碳及氮的质量浓度,废水经微电解-Fenton 氧化处理后水样中有机碳去除率为 31.16%,氮去除率为 23.89%;经 EM 菌处理后水样中有机碳去除率为 67.53%,氮去除率为 48.17%;加入 EM 菌对去除废水中有机碳及氮贡献较微电解-Fenton 氧化处理过程要大<sup>[10]</sup>。

### 2.4 各因素对废水 COD 去除率的影响

#### 2.4.1 pH 对废水 COD 去除率的影响

在曝气时间为 46 h,EM 菌质量分数为 1.2%,温度为 30℃时,pH 对废水 COD 去除率的影响如图 5 所示。

由图 5 可以看出,无论是否加入 EM 菌,随着 pH 的增大,COD 去除率均呈先增大后减小的趋势,pH 为 8.0 时,未加 EM 菌的废水 COD 去除率最大值为 65%,加 EM 菌的废水 COD 去除率最大值为 83%。加 EM 菌后,COD 去除率明显增大。这是由



1—未加 EM 菌;2—加 EM 菌

图 5 pH 对废水 COD 去除率的影响

于 EM 菌是一种新型微生物活性菌剂,由 80 多种有益微生物复合培养而成,其中一部分微生物能够在碱性条件下具有相对较高的活性<sup>[11]</sup>,这部分微生物有效地降解了有机物,提高了废水的 COD 去除率。

#### 2.4.2 曝气时间对废水 COD 去除率的影响

pH 为 8.0,EM 菌质量分数为 1.2%,温度为 30℃时,曝气时间对废水 COD 去除率的影响如图 6 所示。

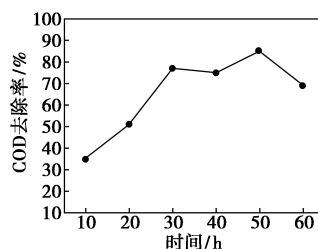


图 6 曝气时间对废水 COD 去除率的影响

由图 6 可以看出,在曝气时间为 50 h 左右,COD 去除率达到最大值 85%。在 10~40 h 时,EM 菌处于前期,EM 菌需要一段时间去适应新环境,故去除率不高;而在 50 h 左右时,EM 菌适应了新环境后就进入 EM 菌的对数期,也就是 EM 菌迅速繁殖的阶段,此时的细菌由于代谢旺盛、生长迅速,需要消耗大量的有机物和无机盐作为能量和物质组成,故 COD 去除率明显上升;在 50 h 以后,EM 菌处于衰亡期<sup>[12]</sup>,细菌生长的环境会变的恶劣,养分短缺,细菌的生理活动基本停止甚至开始死亡,故 COD 去除率会明显降低。

#### 2.4.3 EM 菌质量分数对废水 COD 去除率的影响

pH 为 8.0,曝气时间为 46 h,温度为 30℃时,EM 菌质量分数对废水 COD 去除率的影响如图 7 所示。

由图 7 可以看出,随着 EM 菌质量分数的增加,COD 去除率随之增大;在增加 EM 菌时,由于废水中的有机物足够充分,微生物生长繁殖的空间足够良好,因此 EM 菌的生理活性很高。但当 EM 菌质量分数增至 0.8%时,微生物因食物而产生内部种

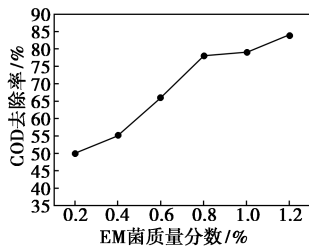
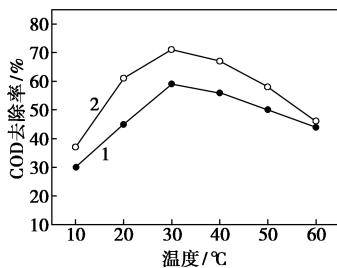


图 7 EM 菌质量分数对废水 COD 去除率的影响

间竞争,微生物很快达到衰亡期,从而使 COD 的降解速度减慢。从处理效果考虑,选择质量分数 1.2%较为合适。

2.4.4 温度对废水 COD 去除率的影响

pH 为 8.0,曝气时间 46 h,EM 菌质量分数为 1.2%时,温度对废水 COD 去除率的影响如图 8 所示。



1—未加 EM 菌;2—加 EM 菌

图 8 温度对废水 COD 去除率的影响

由图 8 可以看出,随着温度的升高,加 EM 菌和未加 EM 菌水样的 COD 去除率均呈先增大后减小的趋势,温度为 30°C 时,COD 去除率达到最大值 71%。EM 菌是由多种真细菌组成的混合菌群,而大多数真细菌的最适生长代谢温度在 30°C 左右<sup>[13]</sup>,因此加和未加 EM 菌,均在 30°C 时 COD 去除率最高。

2.5 响应面优化设计

在单因素实验结果的基础上,选择 pH(A)、曝气时间(B)、EM 菌质量分数(C)为自变量,选用响应面分析法中的 Box-Behnken Design 建立数学模型,以-1、0、1 编码代表自变量的低、中、高水平,以 COD 去除率为指标进行设计,优化实验的工艺参数,结果如表 2 所示。

表 2 响应面分析实验设计

水平	A	B/h	C/%
-1	7.5	36	1.00
0	8.0	46	1.20
1	8.5	56	1.40

2.6 响应面设计及结果分析

2.6.1 回归模型的建立及数据分析

在反应温度为 30°C 时进行优化实验,结果如表

3 所示。

表 3 Box-Behnken 实验设计及结果

Run	A	B/h	C/%	COD 去除率/%
1	5.50	35.00	0.20	70.00
2	8.50	35.00	0.20	56.00
3	5.50	10.00	0.70	70.00
4	7.00	10.00	0.20	55.00
5	7.00	60.00	0.20	70.00
6	7.00	35.00	0.70	78.00
7	7.00	35.00	0.70	78.00
8	7.00	60.00	1.20	75.00
9	8.50	35.00	1.20	80.00
10	7.00	10.00	1.20	79.00
11	8.50	60.00	0.70	77.00
12	7.00	35.00	0.70	78.00
13	7.00	35.00	0.70	78.00
14	5.50	60.00	0.70	40.00
15	8.50	10.00	0.70	38.00
16	5.50	35.00	1.20	70.00
17	7.00	35.00	0.70	73.00

采用 Design expert 软件与 SAS8e 统计软件包进行回归分析,建立 COD 去除率的二次回归方程:

$$Y = 77.00 + 0.13A + 2.50B + 6.63C + 17.25AB + 6.00AC - 4.75BC - 10.75A^2 - 10.00B^2 + 2.75C^2$$

二次回归拟合后的回归方程方差分析如表 4 所示。

表 4 COD 去除率回归方程方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	2794.49	9	310.50	64.40	<0.0001	显著
A	211.60	1	211.60	43.89	0.0003	显著
B	237.32	1	237.23	49.20	0.0002	显著
C	63.48	1	63.48	13.17	0.0084	显著
AB	1190.25	1	1190.25	246.87	<0.0001	显著
AC	144.00	1	144.00	29.87	0.0009	显著
BC	90.25	1	90.25	18.72	0.0035	显著
A <sup>2</sup>	486.58	1	486.58	100.92	<0.0001	显著
B <sup>2</sup>	421.05	1	421.05	87.33	<0.0001	显著
C <sup>2</sup>	31.84	1	31.84	6.60	0.0370	显著
残差	33.75	7	4.82			
误差	13.75	3	4.58	0.92	0.5088	不显著
纯误差	20.00	4	5.00			
总计	2828.24	16				
R 平方				0.9881		
校正				0.9727		

由表 4 中 F 值的大小可以看出,各因素对 COD 去除率的影响程度为: B>A>C。回归模型的 F=64.40, P<0.0001, 方程模型显著;失拟项的 F=0.92, P>0.05, 失拟不显著。结果表明,回归模型与

实测值能较好的拟合。COD 去除率模型的复相关系数为 0.988 1,校正后为 0.972 7,验证了回归方程拟合程度好<sup>[14]</sup>,证明实验的精确度较高,可靠性强。

### 2.6.2 交互影响显著性分析

各因素关于 COD 去除率的响应面三维图如图 9~图 11 所示。

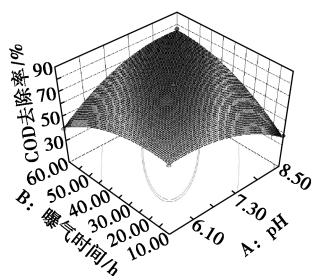


图 9 pH 与曝气时间对 COD 去除率的影响

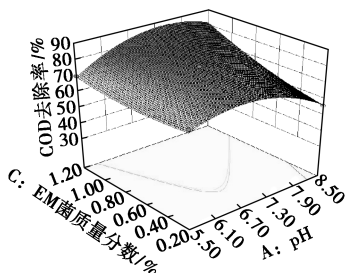


图 10 pH 与 EM 菌投加量对 COD 去除率的影响

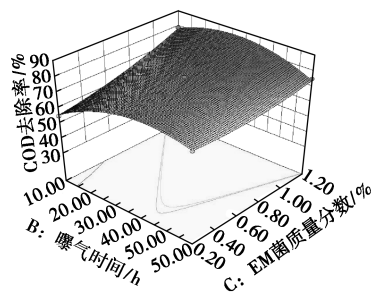


图 11 EM 菌投加量与曝气时间对 COD 去除率的影响

从图 9~图 11 可以看出,响应面开口朝下,COD 去除率随各因素值先增大后减小,说明此模型存在最大值的稳定点。对稳定点进行分析,结果如表 5 所示。

表 5 稳定点的规范分析

影响因素	水平值	COD 去除率预测值/%
pH(A)	7.95	87.8236
曝气时间(B)/h	45.80	
EM 菌质量分数(C)/%	1.2	

### 2.6.3 回归模型的验证

对各影响因素的优化值进行验证。令 pH 为 8.0,

曝气时间为 46 h,EM 菌质量分数为 1.2%,于 30℃进行验证。其结果为:COD 去除率为 88.043 1%。实测值与理论值接近,相对误差为 0.219 5。说明该方程拟合度好,可以预测实际 COD 的去除率。

## 3 结论

(1)采用铁碳微电解-Fenton 氧化-EM 菌对废水进行处理,并用 FT-IR、UV、TOC 进行表征。

(2)通过单因素与响应面分析来优化处理条件。探讨了 pH、曝气时间、EM 菌质量分数、反应温度对 COD 去除率的影响。结果表明:BBD 数学模型能很好地优化处理条件,实验值与预测值的相对误差仅为 0.219 5。因此,单因素与响应面法优化处理条件是可行的。

(3)通过对稳定点的规范分析得到最佳的处理条件:pH 为 8.0,曝气时间为 46 h,EM 菌质量分数为 1.2%,温度为 30℃,在该条件下 COD 去除率为 88.043 1%,COD 去除率较高,与预期结果一致。

## 参考文献

- [1] 朱亮,汪翔,朱雪诞,等.EM 菌富集培养及降解污水试验研究[J].河海大学学报,2002,30(2):6-8.
- [2] 唐受印,戴友芝.食品工业废水处理[M].北京:化学工业出版社,2009:230-246.
- [3] 严平,廖银章,李旭东.EM 有效微生物技术在废水处理中的应用与发展[J].工业用水与废水,2004,35(4):1-4.
- [4] 乔俊婧.EM 技术在污水处理中的应用[J].资源开发与市场,2008,24(11):968-970.
- [5] 李维炯,倪永珍.EM 技术研究与应用[M].北京:农业出版社,1998:10-22.
- [6] 国家环保局编委会.水和废水监测分析方法[M].3 版.北京:中国环境科学出版社,1994:254,283,354.
- [7] 刘骏.微波消解测定水质指标的方法研究[D].武汉:华中科技大学,2005:34-39.
- [8] 程银芳,陈芳.Fenton 试剂处理制药厂废水研究[J].精细石油化工进展,2012,13(1):31-34.
- [9] Rima J, Aoun E, Hanna K, et al. Degradation of phenol, into mineral compounds, in aqueous solutions using Zero-Valent Iron Powder (ZVIP) [J]. Journal De Physique IV, 2005, 124:81-89.
- [10] Vlyssides A G, Papaioannou D, Loizidou M, et al. Testing an electrochemical method for treatment of textile dye wastewater [J]. Waste Management, 2000, 20(7):569-574.
- [11] 孟庆尧,邓德才,刘美艳.Fenton 氧化处理含酚类废水研究[J].皮革与化工,2009,26(3):34-36.
- [12] 苏荣军,陆占国,陈平,等.Fenton 试剂深度处理胃必治制药废水[J].工业用水与废水,2008,39(3):68-71.
- [13] 施跃锦.Fenton 反应的应用及其影响因素的研究[J].贵州化工,2009,34(2):30-34.
- [14] 陈忠林,朱洪平,邹洪波,等.Fenton 试剂处理水中有机物的特性及其应用[J].黑龙江大学自然科学学报,2005,22(2):204-207. ■