

污泥蛋白液性能改善过程的多目标优化

相玉琳¹, 相玉秀², 王立鹏¹, 张卫江³, 胡金榜³

(1. 榆林学院化学与化工学院, 陕西 榆林 719000; 2. 齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006; 3. 天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要: 为了改善污泥蛋白液的性能, 对污泥蛋白液进行了 ⁶⁰Co γ 射线协同 H₂O₂ 的实验研究, 在正交试验的基础上, 利用 Matlab 软件对试验数据进行了多目标优化, 建立以发泡性、稳泡性、脱色率和气味测评为优化目标的数学模型。结果表明, pH 8.69, H₂O₂ 0.4%, 辐照剂量 2.0 kGy, 污泥蛋白液的性能最佳, 此时蛋白液的发泡性是 22.14 cm, 稳泡性 20.50 cm, 脱色率 64.15%, 气味评价分数 3.21。并进行验证实验, 真实值与预测值高度吻合, 证明了优化结果具有较强的可靠性。

关键词: 污泥蛋白液; 性能; 多目标优化

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)11-0148-03

Multi-objective optimization of performance improvement process for sludge protein solution

XIANG Yu-lin¹, XIANG Yu-xiu², WANG Li-peng¹, ZHANG Wei-jiang³, HU Jin-bang³

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yulin University, Yulin 719000, China;

2. Qiqihar University Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar 161006, China;

3. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: In order to improve the performances of sludge protein solution, the sludge protein solution is studied by the experiment of ⁶⁰Co ray in combination with H₂O₂. Based on orthogonal test, multi-objective optimization of test data is carried out by using the Matlab software. The mathematical model is established by using the foamability, foam stability, sensory score and decolorization rate as optimization objectives. The results show that the performance of sludge protein solution is best under the following conditions: 8.69 of pH, 0.4% of H₂O₂ and 2.0 kGy of irradiation dose. The foamability, foam stability, decolorization rate and odour score can reach 22.14 cm, 20.50 cm, 64.15% and 3.21, respectively, which is in good agreement with the predicted value. The verification experiment shows the reliability of the optimization result.

Key words: sludge protein solution; performance; multi-objective optimization

剩余活性污泥中含有大量微生物蛋白质^[1-3], 这些微生物蛋白可以通过物理、化学或生物方法提取获得^[4-6]。利用该蛋白制备发泡剂可生产泡沫灭火剂、泡沫混凝土等产品^[7-9]。然而直接从活性污泥中提取的蛋白液如不经进一步处理, 通常存在色深、味臭、泡沫性能差等缺陷^[10]。因此污泥蛋白液性能改善是决定其下游产品质量优劣的关键。就生产厂家而言, 实现经济效益最大化首先必须考虑改善污泥蛋白液上述不足。而这个问题反映到现实中, 正是寻找多目标最优解的问题。

本研究在文献[11-12]的基础上, 以 ⁶⁰Co γ 射线协同 H₂O₂ 法为手段, 以污泥蛋白液脱色、除臭和改善其发泡性、稳泡性为目标, 在大量实验的基础上, 应用 Matlab 软件对所得实验数据进行非线性回归, 建立多目标优化模型, 以改善污泥蛋白液的性能, 获取可靠的经济效益。

1 实验部分

1.1 装置与材料

钴源来自天津金鹏源; 污泥蛋白液现制^[12]; 过氧化氢为分析纯。

1.2 实验过程

1.2.1 辐照实验

取现制蛋白原液 60 mL, 加去离子水至 300 mL, 加适量 H₂O₂, 一定计量下辐照处理^[11]。

1.2.2 分析方法

采用 Ross-Miles 法测蛋白液的泡沫性能^[11]; 污泥蛋白液的脱色率采用分光光度法^[13]; 采用气味评价法进行气味分析^[14]。

数据处理采用 Matlab 软件。

1.2.3 试验设计

在前面试验基础上, 设计正交试验的因素和水平见表 1。

收稿日期: 2014-06-08

基金项目: 陕西省教育厅自然科学专项(2013JK0880); 榆林学院高层次人才科研基金资助项目(12GK04); 榆林市科技局重大科技专项(2011kjsx08); 陕西省科技厅基础研究计划重点项目(2012JZ2003); 榆林市科技计划项目(2012JC26)

作者简介: 相玉琳(1982-), 女, 博士, 讲师, 主要从事污泥蛋白质的研究, yulinx@126.com。

表 1 因素水平表

水平	A(pH)	B(H ₂ O ₂)/%	C(辐照剂量)/kGy	D(蛋白液质量分数)/%
1	6.0	0.1	2.0	15
2	7.0	0.2	4.0	20
3	8.0	0.3	6.0	25
4	9.0	0.4	8.0	30

2 结果与讨论

2.1 正交试验结果与分析

表 2 为正交试验结果,方差分析见表 3。表 3 显示,各因素对污泥蛋白液性能影响显著性顺序为:脱色率 pH > H₂O₂ > 辐照剂量 > 蛋白液浓度,发泡性 H₂O₂ > pH > 蛋白液浓度 > 辐照剂量,稳泡性 pH > H₂O₂ > 辐照剂量 > 蛋白液浓度,气味 pH > 辐照剂量 > H₂O₂ > 蛋白液浓度。

表 2 正交试验结果

试验号	空列	A	B	C	D	脱色率/ %	发泡性/ cm	稳泡性/ cm	气味 评价
1	1	1	1	1	1	30.0	16.8	16.4	3.2
2	2	1	2	2	2	37.2	19.3	19.1	3.3
3	3	1	3	3	3	45.9	21.6	20.6	3.5
4	4	1	4	4	4	52.3	19.6	19.8	3.7
5	2	2	3	1	4	45.2	22.8	20.3	3.5
6	1	2	4	2	3	61.1	22.4	19.7	2.8
7	4	2	1	3	2	38.1	19.2	20.3	3.5
8	3	2	2	4	1	40.8	20.5	21.0	3.7
9	3	3	4	1	2	72.5	23.1	20.4	2.6
10	4	3	3	2	1	68.7	23.9	21.1	3.2
11	1	3	2	3	4	59.7	21.9	20.9	3.1
12	2	3	1	4	3	45.8	20.3	20.8	3.0
13	4	4	2	1	3	67.5	22.7	20.6	3.1
14	3	4	1	2	4	55.9	18.5	19.4	2.7
15	2	4	4	3	1	69.8	22.3	19.6	2.8
16	1	4	3	4	2	67.7	22.1	20.8	3.3

表 3 正交试验方差分析结果

项目	来源	平方和	自由度	均方	F 值	显著性
脱色率/%	A	1606.6	3	534.92	14.77	*
	B	991	3	329.34	9.09	*
	C	34	3	11.66	0.32	
	D	17	3	5.67	0.16	
	残差	109.8	3	36.22		
	总和	2755.3	15			
发泡性/cm	A	18.65	3	6.22	28.04	**
	B	34.39	3	11.46	51.73	**
	C	1.02	3	0.34	1.53	
	D	2.64	3	0.88	3.97	
	残差	0.67	3	0.22		
	总和	57.35	15			
稳泡性/cm	A	7.14	3	2.38	2.66	*
	B	4.69	3	1.56	1.75	
	C	3.04	3	1.01	1.13	
	D	1.96	3	0.65	0.73	
	残差	2.69	3	0.90		
	总和	19.51	15			

气味评价	A	0.79	3	0.26	4.83	*
	B	0.34	3	0.11	2.02	
	C	0.33	3	0.11	1.97	
	D	0.022	3	0.0074	0.14	
	残差	0.17	3	0.055		
	总和	1.64	15			

从表 3 结果得知,4 因素对各目标值的影响显著性并不一致,有的甚至矛盾。就目标值来看,在实际运行中都希望最大,因此有必要对试验数据深入分析,以便工艺条件的最优化。

2.2 工艺条件优化

2.2.1 数学模型的建立

依据多元非线性回归理论,对目标值影响不显著的因素可舍弃^[15]。由表 2、表 3 可知,因素 D 对各目标值的影响都不显著,建立数学模型时可不予考虑。分别建立 Y_{目标值}(脱色率、发泡性、稳泡性与气味测评)与 c(过氧化氢浓度)、D_γ(辐照剂量)和 pH 之间的函数方程,设方程基本形式为:

$$Y = b_0 + b_1pH + b_2c + b_3D_\gamma + b_4pH^2 + b_5c^2 + b_6D_\gamma^2 + b_7pH \times c + b_8c \times D_\gamma + b_9pH \times D_\gamma \quad (1)$$

应用 Matlab 软件,建立数学模型。回归模型及方差分析如下。

对于脱色率:

$$Y_{\text{脱色率}} = -104.2140 + 25.1558pH + 52.2354D_r - 0.8584pH^2 - 12.1719c^2 - 0.2411D_r^2 - 1.7039pH \times c + 1.3319c \times D_r - 0.5313pH \times D_r \quad (2)$$

表 4 方差分析

差异源	自由度	平方和	均方和	F	F _{0.01} (9,6)	P	显著性
回归	9	2563.02	285.01	8.91	7.97	0.0074	**
残差	6	192.02	32.03				
总和	15	2754.01					

注:R²=0.9299。

对于发泡性:

$$Y_{\text{发泡性}} = -15.5883 + 6.7999pH + 28.2641c + 0.7742D_r - 0.3953pH^2 - 19.7969c^2 - 0.0180D_r^2 - 0.0601pH \times c - 0.7072c \times D_r - 0.0434pH \times D_r \quad (3)$$

表 5 方差分析

差异源	自由度	平方和	均方和	F	F _{0.01} (9,6)	P	显著性
回归	9	54.03	6.01	9.96	7.97	0.0054	**
残差	6	3.60	0.59				
总和	15	57.29					

注:R²=0.94。

对于稳泡性:

$$Y_{\text{稳泡性}} = -2.4882 + 3.1544pH + 21.0117c + 1.7567D_r - 0.1276pH^2 - 12.3031c^2 - 0.0073D_r^2 - 0.4546pH \times c - 0.9264c \times D_r - 0.1381pH \times D_r \quad (4)$$

表 6 方差分析

差异源	自由度	平方和	均方和	F	$F_{0.01}(9,6)$	P	显著性
回归	9	18.76	2.10	17.52	7.99	0.0011	**
残差	6	0.72	0.12				
总和	15	19.45					

注： $R^2 = 0.9629$ 。

对于气味测评：

$$Y_{\text{测评}} = -1.4099 + 1.353 \text{pH} + 0.9862c - 0.0145D_r - 0.0946\text{pH}^2 - 3.4688c^2 + 0.0175D_r^2 + 0.1338\text{pH} \times c + 0.2646c \times D_r - 0.0316\text{pH} \times D_r \quad (5)$$

表 7 方差分析

差异源	自由度	平方和	均方和	F	$F_{0.01}(9,6)$	P	显著性
回归	9	1.41	0.16	4.14	4.11	0.049	*
残差	6	0.23	0.038				
总和	15	1.64					

注： $R^2 = 0.8701$ 。

由表 4~表 7 可知,对于脱色率、发泡性和稳泡性,回归模型在 $\alpha = 0.01$ 置信水平上十分显著,回归模型拟合较好;对于气味测评,回归模型在 $\alpha = 0.05$ 置信水平上显著,回归模型拟合较好。

2.2.2 多目标优化

采用多目标非线性规划。

目标函数：

$$F(X) = [-Y_{\text{脱色率}}, -Y_{\text{发泡性}}, -Y_{\text{稳泡性}}, -Y_{\text{测评}} \rightarrow \min] \quad (6)$$

约束：

$$\begin{cases} 6 \leq \text{pH} \leq 9 \\ 0.1\% \leq c \leq 0.4\% \\ 2 \text{ kGy} \leq D_r \leq 8 \text{ kGy} \end{cases}$$

由 Matlab 计算得 $^{60}\text{Co}\gamma$ 射线协同 H_2O_2 改善污泥蛋白液性能的最佳条件,变量取值为：

$$\begin{cases} \text{pH} = 8.69 \\ c = 0.4\% \\ D_r = 2.0 \text{ kGy} \end{cases}$$

目标函数值为：

$$\begin{cases} Y_{\text{脱色率}} = 64.15\% \\ Y_{\text{发泡性}} = 22.14 \text{ cm} \\ Y_{\text{稳泡性}} = 20.50 \text{ cm} \\ Y_{\text{测评}} = 3.21 \end{cases}$$

分析结果表明, $^{60}\text{Co}\gamma$ 射线协同 H_2O_2 改善污泥蛋白液性能的最佳工艺条件为 pH 8.71, H_2O_2 体积分数 0.4%, 辐照剂量 2.0 kGy, 此时污泥蛋白液的脱色率约为 64.15%, 发泡性为 22.14 cm, 稳泡性为 20.50 cm, 气味测评分数 3.21。

2.3 验证实验

通过上面的分析,在最佳工艺条件下重复实验 3 次,测定污泥蛋白液的脱色率为 65.01%, 发泡性

21.98 cm, 稳泡性 20.79 cm, 气味测评分数 3.12。与预测值偏差较小。证实了多目标优化结果的可靠性。

3 结语

在正交试验的基础上,通过非线性多元回归方法,以污泥蛋白液的脱色率、发泡性、稳泡性和气味评价分数为目标值,建立了目标值与变量 (pH、 H_2O_2 、辐照剂量) 之间的函数关系。运用 Matlab 软件,采用多目标规划技术得最佳工艺条件: pH = 8.69、 $c = 0.4\%$ 、 $D_r = 2.0 \text{ kGy}$, 在最佳条件下,污泥蛋白液的脱色率预测值为 64.15%, 发泡性预测值 22.14 cm, 稳泡性预测值 20.50 cm, 气味测评分数预测值 3.21, 并进行实验验证。所得结果证明了优化结果的有效性,对 $^{60}\text{Co}\gamma$ 射线协同 H_2O_2 改善污泥蛋白液性能的操作优化具有一定的指导意义。

参考文献

- [1] Mottet A, Francois E, Latrille E, et al. Estimating anaerobic biodegradability indicators for waste activated sludge[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 160(2): 488-496.
- [2] Jimenez J, Vedrenne F, Denis C, et al. A statistical comparison of protein and carbohydrate characterisation methodology applied on sewage sludge samples[J]. Water Res, 2013, 47(5): 1751-1762.
- [3] Shier W T, Purwono S K. Extraction of single-cell protein from activated sewage sludge: Thermal solubilization of protein[J]. Biore-sour Technol, 1994, 49: 157-162.
- [4] 李萍, 李登新, 苏瑞景, 等. 2 种处理方法水解剩余污泥蛋白质的研究[J]. 环境工程学报, 2011, 5(12): 2859-2863.
- [5] 祁小丹, 周丽丽, 周达骏. 污泥提取蛋白的微波改性工艺条件研究[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(8): 4790-4791, 4815.
- [6] Wang F, Lu S, Ji M. Components of released liquid from ultrasonic waste activated sludge disintegration [J]. Ultrason Sonochem, 2006, 13: 334-338.
- [7] Wierenga P A, Gruppen H. New views on foams from protein solutions[J]. Current Opinion in Colloid and Interface Science, 2010, 15(5): 365-373.
- [8] 李亚东, 李海波. 利用剩余活性污泥水解蛋白质制备蛋白质泡沫灭火剂的研究[J]. 湖北大学学报, 2005, 27(1): 91-93.
- [9] 倪红, 陈婷, 李亚东. 高稳定性污泥蛋白发泡剂的发泡特性及应用研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(12): 2254-2260.
- [10] 相玉琳, 张卫江. 污泥蛋白液的除臭研究[J]. 化学工程, 2012, 40(2): 7-11.
- [11] Xiang Yulin, Zhang Weijiang, Zheng Hao. Synergetic decolorization and deodorization of sludge protein foaming solution by $^{60}\text{Co}\gamma$ -ray irradiation/ H_2O_2 oxidation[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2010, 88: 285-291.
- [12] 相玉琳, 张卫江, 徐姣, 等. 超声波辐射强化污泥蛋白质的提取[J]. 化学工程, 2011, 39(3): 63-66.
- [13] 李娜. 褐蘑菇蛋白水解液脱色工艺的研究[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(2): 446-447, 476.
- [14] 相玉琳. $^{60}\text{Co}\gamma$ -ray/ H_2O_2 法与化学法对污泥蛋白发泡液性能的改善研究[D]. 天津: 天津大学, 2011.
- [15] 李云雁, 胡传荣. 试验设计与数据处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 60-62. ■