

工业污水消毒脱色的紫外-可见吸收光谱分析

黄鑫¹, 王隆勇¹, 高乃云^{2*}, 李伟国³

1. 上海大学环境与化学工程学院, 上海 200444

2. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092

3. 上海桃浦污水处理厂, 上海 200070

摘要 研究紫外-可见吸收光谱用于工业污水色度表征的替代方法, 并用以比较消毒剂对污水的脱色效果。结果表明, 对于色度组成变化较大的工业污水, 应使用可见吸收光谱(350~600 nm)而非紫外吸收光谱表征色度。可见吸收光谱的特征值与污水的真色值相关性良好。三种消毒剂中臭氧和二氧化氯的脱色性能好于氯, 但二氧化氯自身色度对脱色有负面影响。可见吸收光谱特征值能有效反映消毒处理后污水色度的变化。

关键词 紫外-可见吸收光谱; 色度; 消毒; 污水处理

中图分类号: TU991 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)10-2739-04

引言

工业废水中往往含有一定量的显色物质, 这种现象在染料废水中尤为常见。有色废水给人带来感官上的不快, 降低透光率, 阻碍水生生物光合作用^[1]。某些显色物质, 如偶氮染料, 往往还有毒性和“三致”特性。随着我国对污水排放标准的日益严格, 水质色度也逐渐受到重视。

化学氧化法是常见的污水脱色工艺, 包括臭氧^[2]、二氧化氯^[3]、过硫酸钾^[4]、高锰酸钾^[5]等, 其中有些可作为消毒剂。消毒往往处于污水处理工艺的最后一环, 是污水深度处理的研究热点。因此, 优选消毒药剂, 提升脱色性能, 不失为一举两得。这是本文研究的主要出发点之一。

色度是现有标准中污水水质颜色表征的唯一指标(《城镇污水处理厂污染物排放标准 GB18918-2002》)。测定污水色度的主要目的, 是为了对污染程度和污染化合物进行快速筛查和大致定性, 目前主要有 Pt-Co 比色法和稀释倍数法(GB/T11903)。Pt-Co 比色法适用于色调为黄色的水体色度的定量分析^[6]。而对于色调多变的工业污水, 主要采用目视比色的稀释倍数法。其不足在于人为误差大, 低色度时不精确。此外, 水中色度检测还包括美国 EPA Method 110.3 和 ISO 7887 等其他方法。这些方法虽信息量丰富, 包括色调、饱和

度、亮度等, 但需特殊光学配件, 且操作要求高。

本工作探讨使用紫外可见光谱表征工业污水的色度, 比稀释倍数法更为准确, 节省人力, 适宜现场快速监测。同时比较不同消毒剂作用下污水的色度和可见光谱的变化规律, 开展二者的相关性分析。

1 实验部分

1.1 试剂与材料

高纯度次氯酸钠溶液(Alfa Aesar Co. Ltd., USA), 有效氯质量分数为 12%~15%。二氧化氯现用现配, 纯度 > 90%^[7]。使用氧气源臭氧发生器(九誉生物 CF-10F)通入去离子水中制备高浓度臭氧存储液。其他试验药剂均为分析纯。

N,N'-二乙基-对-苯二胺(DPD)分光光度法测定氯和二氧化氯中的有效氯。臭氧测定使用靛蓝法。使用稀释倍数法(GB/T11903)测定色度, 表色为将污水搅拌、混匀后按照稀释倍数法进行测定, 使用 0.22 μm 微滤膜过滤绝大部分悬浮物后测定污水的真色值。紫外-可见光谱扫描使用 METASH UV-5300PC(上海棱光), 1 cm 比色皿。

1.2 水样与实验方法

水样采集自上海市某工业区污水厂的进水和出水。该工

收稿日期: 2012-05-20, 修订日期: 2012-08-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(50908138; 51178321), 污染控制与资源化研究国家重点实验室开放课题项目(PCRRF11007)和上海市重点学科三期项目(S30109)资助

作者简介: 黄鑫, 1980年生, 上海大学环境与化学工程学院副教授 e-mail: huangxin_china@163.com

* 通讯联系人 e-mail: gaonaiyun@sina.com

业区污水厂承担园区内四十几家各类工业企业污水的处理任务。高色度是园区废水的主要特征。该厂采用生物处理+紫外消毒的工艺流程,出水中没有化学消毒剂残留。

污水的消毒剂脱色实验:250 mL 棕色容量瓶中装入污水,投加一定量的消毒剂存储液,混合,室温避光静置 0.5 h。取部分水样 0.22 μm 微滤膜过滤后立即测定真色值和紫外-可见吸收光谱。实验符合污水厂消毒池的实际情况,即接触时间一般在几分钟至半小时^[8]。实验投加量范围内(5~30 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$),反应 0.5 h 后,消毒剂氯和二氧化氯有一定残留,未加入还原剂消氯而选择立即测定,保留消毒剂对色度影响的考察,也避免还原剂对紫外-可见光谱的影响。

2 结果与讨论

2.1 工业污水色度的可见光谱分析

采集该工业区污水厂的进水和出水,每天 24 h 内选取若干时段的水样按等比例混合,得到每日的平均水样。

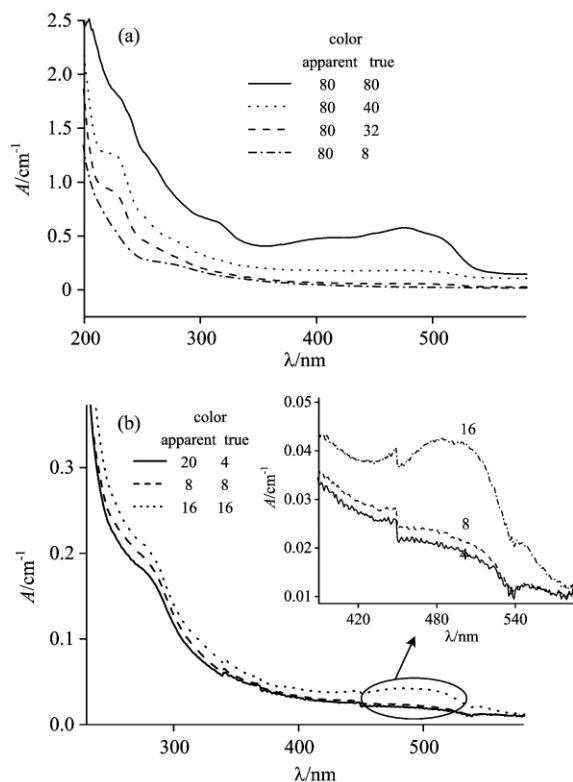


Fig 1 UV-Visible absorption spectra of raw water (a) and effluent(b) of one WWTP

图 1(a)中 4 个进水水样的表色(过滤前)都为 80 倍。而过滤后测定的真色则呈梯度变化。这是因为污水厂进水的水样浑浊度变化大,颗粒物对色度有一定贡献。出水水样颗粒物较少,表色值和真色值相差不大,甚至相同[图 1(b)]。

图 1 中各个水样的紫外-可见光谱也与真色的梯度趋势一致,真色越高,吸收越高。说明微滤膜过滤法可将污水中颗粒物对色度的影响基本消除,使用紫外-可见光谱法可以对水中的色度进行定量分析。

值得一提的是,图 1 显示不仅在可见光区,在紫外吸收区也是真色越高吸光度越大。尽管某些研究表明污、废水的紫外区域吸收特征值与色度也存在关联。但污水的颜色产生应属于人眼分辨的可见光区^[9]。而在紫外吸收区域,水中硝酸根离子、氯离子等无机阴离子及各类含不饱和键的有机物均有吸收。因此,只有在研究对象成分单一或组成变化相对较小时,类似规律才可能成立。而对于光谱形态变化较大的工业废水,该方法可行性不大。

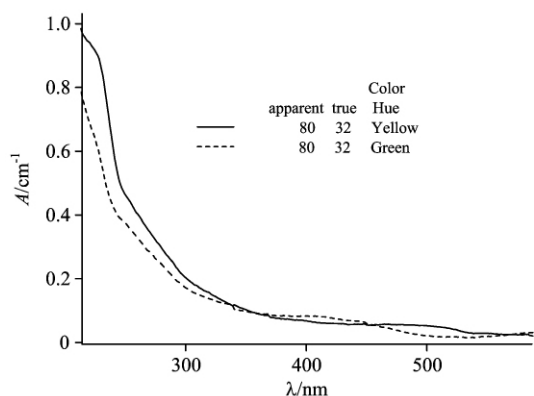


Fig 2 UV-Visible absorption spectra of two typical raw water

图 2 为某 2 日污水厂进水水样的对比,色度相同,均为表色 80(稀释倍数)、真色 32(稀释倍数)。但一个样为暗黄色,而另一个则是浅绿色。比较二者紫外-可见吸收光谱,紫外区吸收有明显的高低差别,这与实测的色度值相同的结果有出入;而可见光区域的谱线互相交错,经计算 2 条光谱图的吸收峰峰高、可见光区峰面积都比较接近,与实测的色度值相同的结果相符合。因此,对于显色成分变化较大的工业污水,应选择可见光区而非紫外区域的吸收光谱特征值作为色度的替代指标。

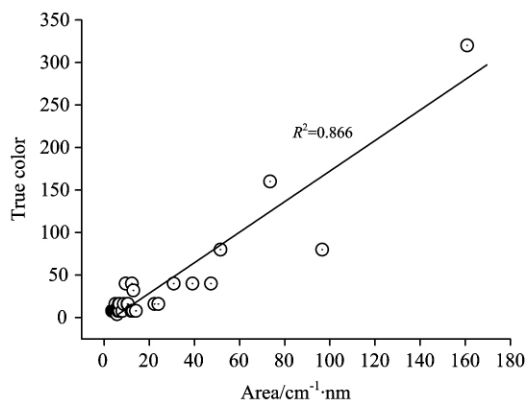


Fig 3 Correlation between the true color and integration area of visible absorption spectra(N=42)

连续测定 21 天该工业区污水厂进、出水水样的色度(真色、表色)和紫外-可见光谱。选择 350~600 nm 的可见光区,得到谱图面积和最大吸收峰的峰高 2 个特征值。水样的真色值和可见光谱特征值的 Person 线性相关分析见图 3($R^2 = 0.866$),而采用紫外区域(190~350 nm)的谱图面积,相关

性只有 0.294(数据未作图)。证明紫外区域特征值不能作为色度替代值。

进一步研究发现,可见光区域的峰值亦与真色值有一定的线性关系($R^2=0.79$),相关系数略低(数据未绘图)。因此推荐使用 350~600 nm 可见光谱的面积这一特征值作为色度的替代指标。这是因为使用最大吸收峰值的缺陷在于无法反映污水中同时可能存在的若干种显色物质(多个峰值),同时低色度时(小于 40 倍),峰高(吸光度 A)一般在 0.2 以下,数值过低不利于读取数据。使用可见光区域积分值则能够体现光谱中微弱的差别。另外,稀释倍数法不够精确,人为误差大,这可能也降低了图 3 的相关系数。

光谱特征值和色度 2 个指标同为表征颜色程度的 1 个数值,但与稀释倍数法相比可见光谱法节省人力,误差更小。

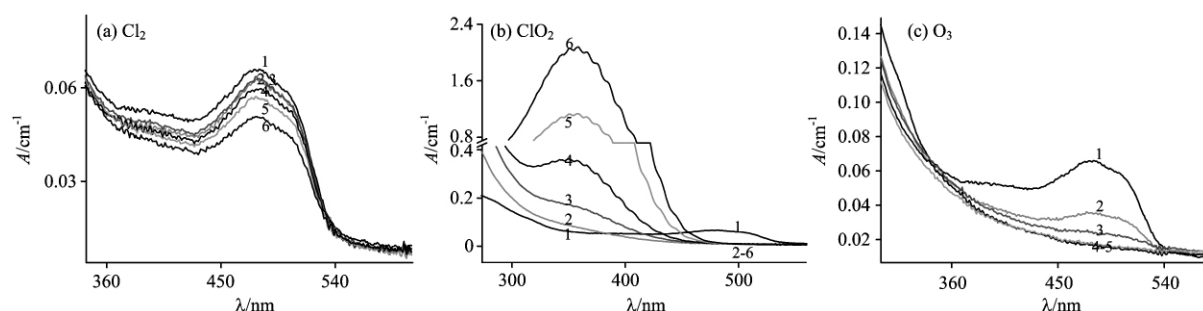


Fig 4 Variation in visible absorption spectra of wastewater after disinfection by (a) Cl_2 , (b) ClO_2 and (c) O_3

(a): Cl_2 1: raw water; 2—6: 5, 10, 15, 20, 30 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;
(b): ClO_2 1: raw water; 2—6: 5, 10, 15, 20, 30 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
(c): O_3 1: raw water; 2—5: 2, 4, 6, 8, 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

从原水 480 nm 附近吸收峰的下降程度判断,氯的效果最差,二氧化氯和臭氧的脱色效果较好。实验范围内,该吸收峰的下降程度均随三种消毒剂投加量的增加而增加。反映了原污水中显黄色的物质有所减少。特别是臭氧,肉眼观察到色度迅速降低,透明度显著增加。其吸收光谱也反映了这种情况,即整体的显著降低。加入 5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 二氧化氯后污水脱色明显(图 4),污水变澄清,说明二氧化氯也有较好的脱色效果。这与文献中臭氧和二氧化氯的高效脱色结论相

而且更进一步的可通过特征吸收波长等结合其他色度分析方法得到色调、明亮度等信息。这方面如何与水污染监测有效结合,仍有待后续的研究。

2.2 不同消毒剂脱色效果的可见光谱表征

相比于进水,出水中胶体杂质更少,透明度增加,有利于使用可见吸收光谱进行色度的分析。因为消毒池一般设在工艺流程的最后,而且在生化工艺前端投加消毒剂既浪费用量,又影响生化反应池的处理效率。所以采用出水而不是进水进行脱色实验。

图 4 使用同一种原水(3 个小图中编号均为 1),通过试验比较了三种常见的污水消毒剂处理某典型出水(真色值 32 倍)后的可见光谱分析。

符^[10, 11]。

但二氧化氯在 350 nm 附近有强吸收,使得其自身带有一定的黄绿色。本实验中反应 0.5 h 后二氧化氯仍有一定残留。所以投加 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之后继续增加二氧化氯投加量,水体色度显著增强。反映在可见光图谱中 350 nm 左右的吸收峰增加。尽管二氧化氯能够在后续的反应中慢慢消耗直至消失,但该现象在使用二氧化氯作为消毒剂时应予以足够重视。

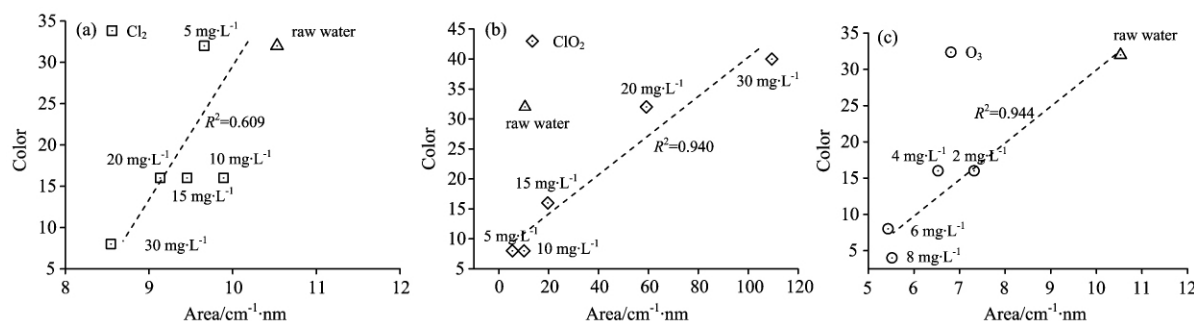


Fig 5 Correlation between true color and integration area of visible spectrum after disinfection by (a) Cl_2 , (b) ClO_2 and (c) O_3

进一步分析三种消毒剂作用下,可见光谱特征值与真色值的 Person 线性相关特性。图 5(a)表明对氯而言相关系数较低,二氧化氯和臭氧的相关系数均达到了 0.94 左右。光谱特征值能够反映细微的差别[图 4(a)],而采用稀释倍数法误

差较大。例如氯的投加量为 10~20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,污水可见光谱区间积分面积值在 9~10 区间,而色度值均为 16 倍。所以氯的相关系数较低反而表明了光谱特征值相对稀释倍数法测量色度的优势。

随投加量增加,二氧化氯反应后的污水色度是先降后升,肉眼观察得到的色度与光谱特征值趋势上一致。但是必须剔除原水的数据才能够得到较好的线性。这是因为原水色调与二氧化氯色调不同,二者互相覆盖。直至某一种占据主要时,方能得到较好线性。与之相对比的是臭氧实验中原水数据无需剔除,这是因为臭氧反应迅速,0.5 h 后基本没有残留,污水中只有原有的一种色调。所以对存在多种色调物质的污水,光谱特征值的应用还有待继续研究。

3 结 论

研究了紫外-可见光谱对工业污水色度的表征方法,结

果表明,对显色成分变化大的污水,可见光区吸收光谱的特征值可以作为污水真色值的替代指标,并使用某工业区污水厂的实际水样开展验证,相关性良好。

比较了氯、二氧化氯和臭氧三种消毒剂对色度的脱除效果,其中氯的效果最差,臭氧和二氧化氯更好。但二氧化氯自身的色度对污水有负面影响,所以出水中不能有较高浓度的残留。消毒剂反应后,污水的可见光谱特征值与色度有较好的相关性。

References

- [1] Turhan K, Durukan L, Ozturkcan S A, et al. *Dyes and Pigments*, 2012, 92(3): 897.
- [2] Gokulakrishnan S, Parakh P, Prakash H. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(1): 133.
- [3] Wang H L, Dong J, Jiang W F, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 183(1-3): 347.
- [4] Wang P, Yang S Y, Shan L, et al. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23(11): 1799.
- [5] Ma M, Liu R P, Liu H J, et al. *Water Research*, 2012, 46(1): 73.
- [6] Hongve D, Akesson G. *Water Research*, 1996, 30(11): 2771.
- [7] HUANG Xin, GAO Nai-yun, DING Guo-ji, et al(黄 鑫,高乃云,丁国际,等). *Journal of Civil, Architectural & Environmental Engineering(土木建筑与环境工程)*, 2010, 32(6): 132.
- [8] Mounaouer B, Noureddine H B, Helmi H, et al. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(8): 1218.
- [9] YU Pan, SHEN Wei-min, HUANG Jie, et al(余 潘,沈为民,黄 杰,等). *Optical Technique(光学技术)*, 2011, 37(5): 551.
- [10] Gunes Y, Atav R, Namirti O. *Textile Research Journal*, 2012, 82(10): 994.
- [11] Nadupalli S, Koorbanally N, Jonnalagadda S B. *The Journal of Physical Chemistry. A*, 2011, 115(42): 11682.

Analysis of UV-Visible Absorption Spectrum on the Decolorization of Industrial Wastewater by Disinfection

HUANG Xin¹, WANG Long-yong¹, GAO Nai-yun^{2*}, LI Wei-guo³

1. School of Environment and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China

2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China

3. Shanghai TaoPu Wastewater Treatment Plant, Shanghai 200070, China

Abstract The UV-Visible absorption spectrum of industrial wastewater was explored to introduce a substituting method determining the color of water, and to compare the decolorization efficacy of different disinfectants. The results show that the visible absorption spectrum(350~600 nm), instead of ultraviolet absorption spectrum, should be applied to characterize the color of wastewater. There is a good correlation between the features of visible absorption spectrum and the true color of wastewater. Both ozone and chlorine dioxide has a better decolorization performance than chlorine. However, the color of chlorine dioxide itself has a negative effect on decolorization. The changes in the features of visible absorption spectrum effectively reflect the variations in the color of wastewater after disinfection.

Keywords UV-Visible absorption spectrum; Color; Disinfection; Wastewater treatment

(Received May 20, 2012; accepted Aug. 10, 2012)

* Corresponding author