

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2018.06.008

UV/H₂O₂工艺处理污水厂尾水 CDOM的三维荧光分析

杜尔登¹,王聿琳¹,樊鑫鑫¹,王晓艳^{1,2},李静¹,王利平¹

(1.常州大学 环境与安全工程学院,江苏 常州 213164;2.江苏大学 环境与安全工程学院,江苏 镇江 212013)

摘要:使用UV/H₂O₂工艺深度处理污水厂尾水,评估对水中有色可溶性有机物(CDOM)的去除效果。基于三维荧光光谱组合平行因子分析,提取出3个有效荧光组分,分别代表C₁(色氨酸类蛋白)、C₂(类腐殖酸)和C₃(酪氨酸类蛋白)。UV/H₂O₂工艺能有效去除CDOM荧光组分,使用响应面分析对反应条件进行优化,优化后最佳反应条件为:H₂O₂投加量1.2 mg/L、紫外光强7.1 mW/cm²、反应时间43 min,荧光组分C₁预测和实际去除率分别为94.2%和91.8%,说明响应面能够有效描述UV/H₂O₂工艺降解反应过程,优化降解反应条件,为UV/H₂O₂氧化工艺工程应用提供技术参考。

关键词:UV/H₂O₂工艺;CDOM;荧光光谱;平行因子分析

中图分类号:X 703.1

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2018)06-0053-06

Three Dimensional Fluorescence Analysis of CDOM for Tail Water Treatment by UV/H₂O₂ Process

DU Erdeng¹, WANG Yulin¹, FAN Xinxin¹, WANG Xiaoyan^{1,2}, LI Jing¹, WANG Liping¹

(1. School of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;
2. School of Environmental & Safety Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: UV/H₂O₂ process was used to treat tail water from wastewater treatment plant. The removal efficiency of colored dissolved organic matter (CDOM) was evaluated. Three dimensional fluorescence combination of parallel factors analysis were to successfully extract three effective fluorescent, including C₁ (Tryptophan class protein), C₂ (Humic acid) and C₃ (Tyrosine protein). The results show that UV/H₂O₂ process can effectively remove the fluorescence components. RSM was also used

收稿日期:2018-06-20。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51308078);江苏省自然科学基金资助项目(BK20130252);国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07301-001)。

作者简介:杜尔登(1978—),男,江苏丰县人,博士,副教授。E-mail:duerdeng@cczu.edu.cn

引用本文:杜尔登,王聿琳,樊鑫鑫,等. UV/H₂O₂工艺处理污水厂尾水CDOM的三维荧光分析[J].常州大学学报(自然科学版),2018,30(6):53-58.

to optimize reaction conditions. Under optimization conditions of H_2O_2 dosage of 1.2 mg/L, ultraviolet light intensity of 7.1 mW/cm^2 , reaction time of 43 min, the predict and real removal rate of C_1 were 94.2% and 91.8%, respectively. Response surface model can effectively reflect and predict the reaction results and optimize reaction conditions. The research provides reference for UV/ H_2O_2 oxidation process engineering application.

Key words: UV/ H_2O_2 process; CDOM; excitation-emission matrix (EEM); parallel factor analysis

有色可溶性有机物(Chromophoric Dissolved Organic Matter, CDOM)在水体的生物和化学过程中起着重要作用,引起越来越多国内外研究者的关注^[1-2]。CDOM 主要来源是植物腐烂释放的单宁酸和木质素(酚酸聚合物)等^[3],它能够吸收对生物有害的紫外辐射,同时作为重金属和有机污染物的载体,影响重金属和有机污染物的迁移^[4]。三维荧光光谱(Excitation-emission matrix, EEM)作为近年来水质检验重要方法之一,特点是快速准确、灵敏度高和选择性好等。姚璐璐、郝瑞霞^[5-6]等研究者基于三维荧光对污水厂中 CDOM 的去除进行了研究,考察了污水中 CDOM 的荧光特征。

传统的污水处理工艺不能有效的去除污水中的有机物,对地表水环境可能会造成潜在的危害。UV/ H_2O_2 作为一种绿色高级氧化工艺,具有反应速度快、效率高、反应条件温和等优点^[7]。本研究采用 UV/ H_2O_2 工艺深度处理污水厂尾水,基于三维荧光提取有效荧光组分,评估对水中 CDOM 去除效果,并对 CDOM 去除的影响因素进行分析与优化,为污水厂尾水深度处理工艺提供技术参考。

1 实验材料与方法

1.1 水样与设备

水样为某城市污水厂生化处理后出水。污水厂采用氧化沟工艺,出水水质达到国家一级 A 排放标准。水样取回后用 $0.45 \mu\text{m}$ 玻璃纤维膜过滤,于冰箱 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 保存待用。

紫外光反应器使用低压汞灯(UV-c,苏州优兰普光电科技有限公司生产),功率 30 W,单一紫外线波长为 254 nm。反应液置于玻璃皿内,内有磁力搅拌子保证反应液均匀混合。通过调整低压汞灯与反应液面之间的距离来改变紫外强度,使用紫外辐照仪(UV-b,北京师范大学)测定紫外光强。

1.2 实验步骤

取 300 mL 水样放入紫外光反应器中,加入一定量 0.01 mol/L H_2O_2 溶液,打开紫外灯开始反应过程。反应一段时间后,取出反应溶液,测量降解后的荧光光谱图。使用荧光分光光度计(Cary Eclipse,美国安捷伦)采集水样荧光光谱,激发/发射波长范围为 $220 \sim 400 \text{ nm}$, $280 \sim 550 \text{ nm}$ 。 H_2O_2 为分析纯,质量分数 30%;实验中水均为 Mill-Q 超纯水,电阻率 $18.3 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

1.3 实验设计方法与优化

采用中心组合设计方法(Central Composite Design, CCD),将实验设计成 3 因素 5 水平实验(见表 1),3 个反应条件分别为光照时间、紫外强度和 H_2O_2 投加量,响应值为 PARAFAC 荧光组分 C_1 去除率。使用 Design-Expert 软件进行分析和条件优化,构建经验模型。

表 1 实验因素的水平 and 编码

实验因素	水平和编码				
	-2	-1	0	1	2
光照时间/min	5	20	35	50	65
紫外强度/ $(\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2})$	2	4	6	8	10
H_2O_2 投加量/ mL	0.2	0.6	1.0	1.4	1.8

2 结果和讨论

2.1 UV/H₂O₂降解过程中 DOM 荧光谱图变化

在 H₂O₂ 投加量 0.2 mL、反应时间 35 min、紫外光强 6 000 μW/cm² 反应条件下,考察污水厂尾水的荧光谱图变化,见图 1。污水厂污水经过生化处理后仍残留部分有机物,在尾水中存在 4 个突出的荧光峰:峰 B(酪氨酸类蛋白)、峰 T(色氨酸类蛋白)、峰 A(类腐殖酸)和峰 C(类腐殖酸),降解后可以看出峰 B 和峰 T 荧光强度明显减少,而峰 A 和峰 C 基本消失。在整个荧光区域内,降解后荧光强度降低尤其是腐殖酸类物质荧光强度大幅度降低,说明 UV/H₂O₂ 工艺能够有效降低污水厂尾水中 DOM 浓度,提高出水水质。

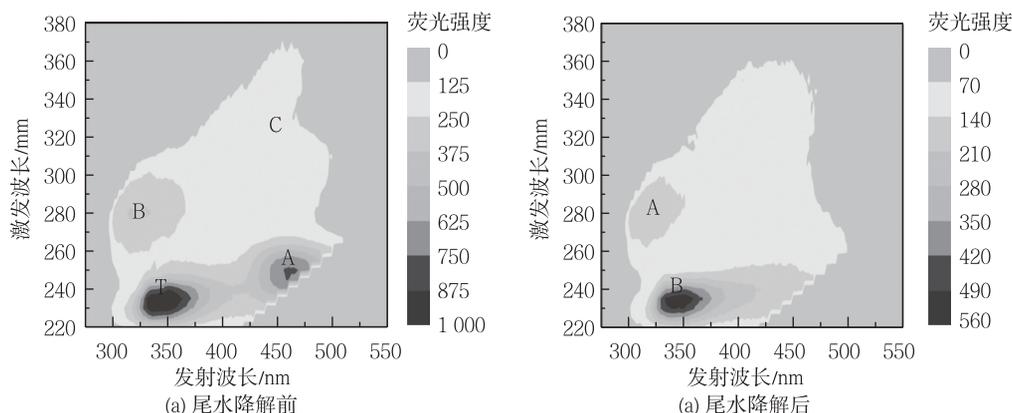


图 1 尾水降解前后荧光谱图

2.2 有效荧光组分提取

传统的寻峰法无法有效识别和分离相互重叠的荧光峰,基于平行因子分析(PARAFAC)对获得的数据进一步处理,解析出 3 个有效的 PARAFAC 荧光组分,分别记为 C₁, C₂, C₃,如图 2 所示。根据 coble 分类标准^[8]对 3 种荧光组分所代表的物质进行解析,其中荧光组分 C₁(230 nm/350 nm)通常被认为是色氨酸类蛋白,荧光组分 C₃为双峰,第一峰位置为 280 nm/325 nm,第二峰位置为 230 nm/325 nm,此荧光区域所代表的是酪氨酸类蛋白。类蛋白有机物和人类活动、微生物代谢密切相关,主要来源为日常生活人为污废水排放等^[9]。C₂峰(240~260 nm/400~475 nm)范围较广,此荧光区域通常代表腐殖酸类物质,主要是来自天然环境中植物的分解等。

2.3 基于平行因子荧光组分的响应面构建

通过 CCD 实验设计方法设计 20 组不同批次实验,见表 2。

对实验结果进行数据拟合,得到荧光组分 C₁去除率和影响因素的响应模型,具体为

$$y = 81.73 + 14.16x_1 + 8.39x_2 + 7.68x_3 - 3.51x_1x_2 + 2.00x_1x_3 + 0.36x_2x_3 - 6.46x_1^2 - 1.20x_2^2 - 3.86x_3^2 \quad (1)$$

式中: y 为荧光组分 C₁去除率,%; x_1 表示光照时间, min; x_2 表示紫外光强, mW/cm²; x_3 表示 H₂O₂ 投加量, mL。

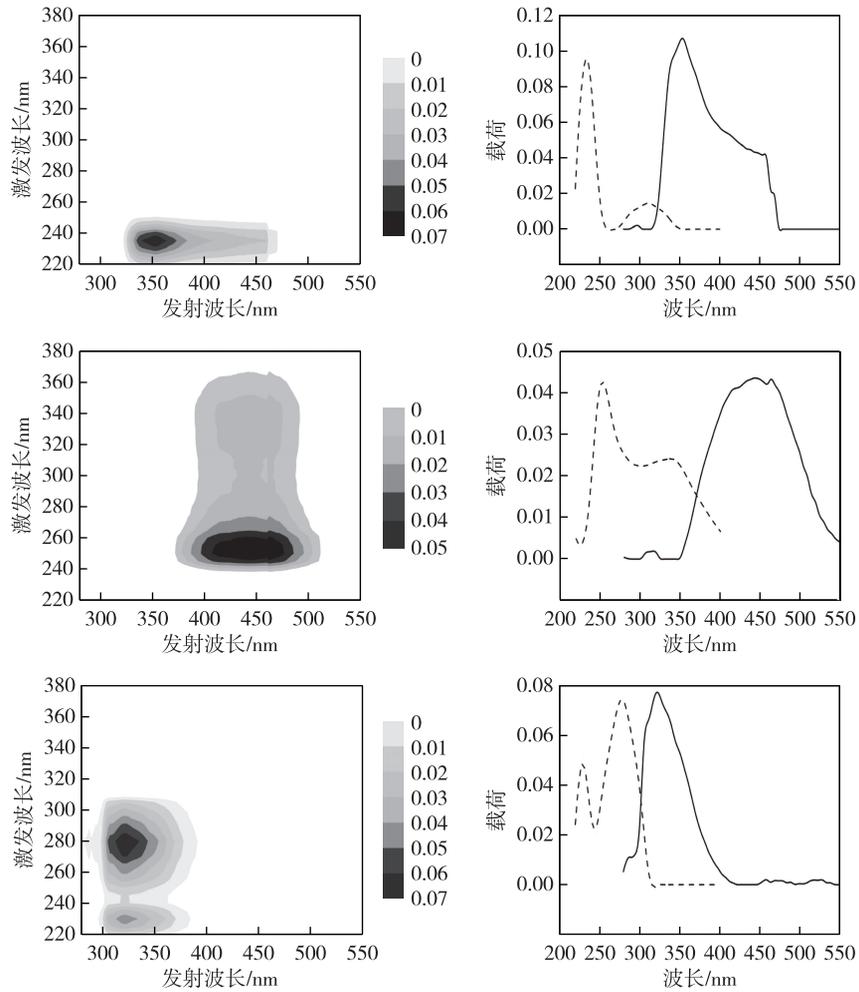


图 2 水体 CDOM 中的 PARAFAC 荧光组分及其激发发射波长载荷

表 2 实验参数和荧光组分 C₁ 去除率

序号	时间/ min	H ₂ O ₂ 投加 量/mL	紫外光强/ (mW · cm ⁻²)	荧光组分 C ₁ 去除率/%	序号	时间/ min	H ₂ O ₂ 投加 量/mL	紫外光强/ (mW · cm ⁻²)	荧光组分 C ₁ 去除率/%
1	35	1.0	6	82.1	11	35	1.0	6	81.4
2	20	0.6	4	49.3	12	50	0.6	4	64.7
3	5	1.0	6	17.7	13	50	0.6	8	85.4
4	35	0.2	6	44.7	14	35	1.0	2	61.4
5	20	0.6	8	67.5	15	35	1.0	6	77.5
6	50	1.4	8	93.2	16	20	1.4	4	47.6
7	35	1.8	6	83.5	17	35	1.0	6	82.5
8	50	1.4	4	87.6	18	20	1.4	8	83.8
9	35	1.0	6	81.2	19	35	1.0	6	81.4
10	65	1.0	6	89.7	20	35	1.0	10	88.1

根据方差分析(ANOVA)结果分析评估响应模型的充分性和显著性,其 F 值为 12.96,其值远远大于 1,说明此条件下的模型有良好的回归效果和较强的显著性。方差分析研究二次线性回归方程相关系数和各个因素相互作用对反应的影响,每个因素的显著程度由其 P 值表示,见表 3。反应时间(x_1)对去除率的影响最为显著($P < 0.0001$),紫外光强、H₂O₂ 投加量以及反应时间平方相互作用对去除率也

具有统计学意义($P < 0.05$)。然而,各个因素之间的相互作用对反应效果影响并不显著($P > 0.05$)^[10]。此外,由式(1)各个系数可以看出3个影响因素均对荧光组分C₁去除率有积极影响。模型有效性通常用相关系数 R^2 表示, R^2 值越接近1,表明模型能有效地反映实验结果^[11-12],本响应面相关系数 R^2 为0.9210,这表明响应面模型能较好地拟合实验结果,有效探索实验数据空间。

表3 各个影响因素F值和P值

变量	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	x_1^2	x_2^2	x_3^2
F值	56.39	19.81	16.61	1.74	0.56	0.018	18.47	0.64	6.60
P值	<0.0001	0.0012	0.0022	0.2170	0.4708	0.8956	0.0016	0.4440	0.0279

2.4 影响因素的RSM响应面分析

通过绘制三维曲面图,可以更准确直观地考察光照时间、紫外光强和H₂O₂投加量3个因素及其相互作用对荧光组分C₁的影响,如图3所示。

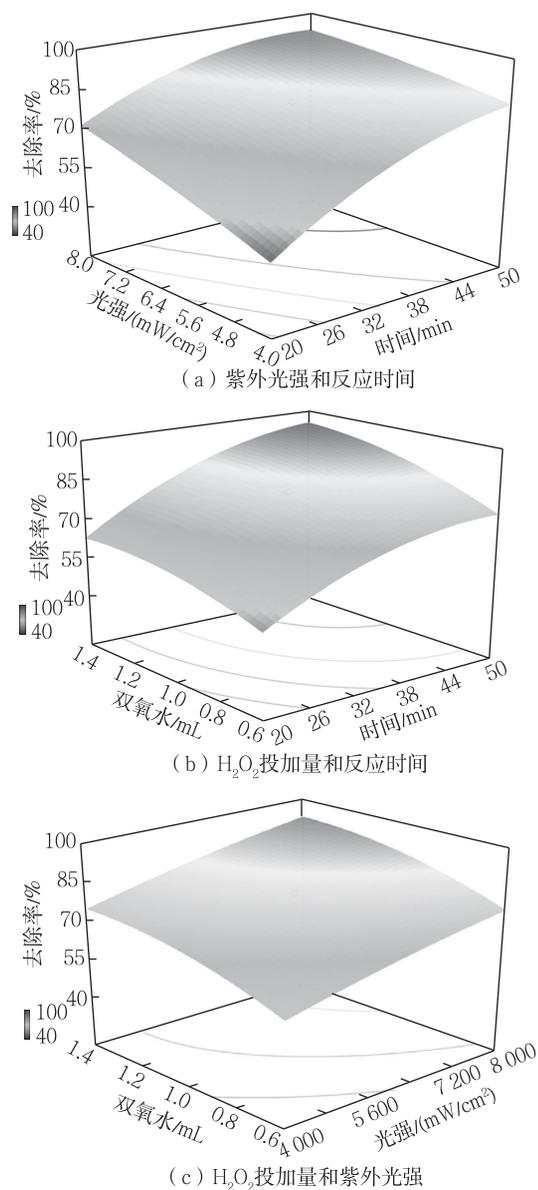
从图3(a),图3(c)紫外光强对荧光组分C₁去除率的影响可看出,荧光组分C₁去除率随着紫外光强和光照时间的增加而迅速增加,然后逐渐趋于平缓。在H₂O₂投加量1.4 mL、反应时间20 min时,紫外光强为4 mW/cm²,6 mW/cm²的去除率分别为47.6%,83.8%(表2),去除率明显增加。紫外光强较低时,紫外光照催化促使羟基自由基增加并进行反应。光照增加到一定程度,H₂O₂投加量成为自由基产生的制约因素,紫外光强增加无法提高·OH浓度,因此去除率趋于平缓。

H₂O₂投加量对荧光组分C₁去除率有一定影响(图3(b),图3(c))。H₂O₂是羟基自由基产生的主要来源,反应产生的·OH随着H₂O₂投加量的增加而增加。然而自由基浓度达到一定范围时,过量的H₂O₂会和·OH反应,H₂O₂成为·OH的捕获剂,反应体系会产生副反应^[13],见式(2)



过量的H₂O₂对整体反应过程起抑制作用,并且HO₂·氧化性低于·OH,抑制比促进作用更显著^[13],因此荧光组分C₁去除率趋于平缓。

反应时间对荧光组分C₁去除率有显著影响(图3(a),3(b))。在20~50 min时间内,随着反应时间延长,荧光组分C₁去除率迅速提高,变化趋势明显。从表2也可看出,在H₂O₂投加量1.0 mL、紫外光强6 mW/cm²条件下,反应5 min去除率为17.7%,而反应时间35 min时,荧光组分C₁去除率超过80%。

图3 3个反应条件对荧光组分C₁去除率的影响

2.5 RSM 反应条件优化

使用响应面分析对反应条件进行优化,得到最优反应条件:紫外光强 7.1 mW/cm^2 , H_2O_2 投加量 1.2 mL ,光照时间 43 min ,荧光组分 C_1 去除率预测值 94.2% 。在此优化条件下进行有机物的降解,荧光组分 C_1 去除率为 91.8% ,与预测值非常接近,这说明响应面模型能够有效预测有机物的去除情况,优化 UV/ H_2O_2 工艺降解条件,为 UV/ H_2O_2 工艺的工程应用提供技术参考。

3 结 论

通过 UV/ H_2O_2 工艺深度处理污水厂尾水,采用 PARAFAC 提取 DOM 有效荧光组分,并以 H_2O_2 投加量、反应时间和紫外光强为影响因素,使用响应面方法对 3 个影响因素进行探讨和分析:①基于三维荧光光谱和 PARAFAC 分析,从污水厂尾水中 CDOM 提取出 3 个有效荧光组分 C_1 (色氨酸类蛋白), C_2 (类腐殖酸), C_3 (酪氨酸类蛋白);②基于响应面分析获得描述荧光组分去除率的响应面模型,表明 H_2O_2 投加量、反应时间和紫外光强对实验结果均具有显著性影响,响应面模型能够有效模拟实验结果;③响应面模型优化反应条件为:光强 7.1 mW/cm^2 , H_2O_2 投加量 1.2 mL ,光照时间 43 min 。预测和实验结果接近,为 UV/ H_2O_2 工程应用和尾水深度处理工艺优化提供技术参考。

参考文献:

- [1]杨赛,周启星,华涛. 市政污水 A/DAT-IAT 系统中溶解性有机物表征与生态安全 [J]. 环境科学, 2014, 35(2): 633-642.
- [2]SHARPLESS C M, BLOUGH N V. The importance of charge-transfer interactions in determining chromophoric dissolved organic matter (CDOM) optical and photochemical properties [J]. Environmental Science Processes & Impacts, 2014, 16(4): 654-671.
- [3]SALVE P R, LOHKARE H, GOBRE T, et al. Characterization of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in rainwater using fluorescence spectrophotometry [J]. Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology, 2012, 88(2): 215-218.
- [4]闫丽红,陈学君,苏荣国,等. 2010 年秋季长江口口外海域 CDOM 的三维荧光光谱-平行因子分析 [J]. 环境科学, 2013, 34(1): 51-60.
- [5]姚璐璐,涂响,于会彬,等. 三维荧光区域积分评估城市污水中溶解性有机物去除 [J]. 环境工程学报, 2013, 7(2): 411-416.
- [6]郝瑞霞,曹可心,邓亦文. 三维荧光光谱法表征污水中溶解性有机污染物 [J]. 分析试验室, 2007, 26(10): 41-44.
- [7]刘晶冰,燕磊,白文荣,等. 高级氧化技术在水处理的研究进展 [J]. 水处理技术, 2011, 37(3): 11-17.
- [8]COBLE P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy [J]. Marine Chemistry, 1996, 51(4): 325-346.
- [9]甘淑钗,吴莹,鲍红艳,等. 长江溶解有机质三维荧光光谱的平行因子分析 [J]. 中国环境科学, 2013, 33(6): 1045-1052.
- [10]RODRGUEZ-CHUECA J, AMOR C, FERNANDES J R, et al. Treatment of crystallized-fruit wastewater by UV-A LED photo-Fenton and coagulation-flocculation [J]. Chemosphere, 2016, 145:351-359.
- [11]FU J, ZHAO Y, WU Q. Optimising photoelectrocatalytic oxidation of fulvic acid using response surface methodology [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 144(1/2): 499-505.
- [12]崔旭峰,杜尔登. 响应面方法优化光催化降解抗生素类污染物过程研究 [J]. 环境科学与管理, 2010, 35(7): 70-74.
- [13]ZHOU C, GAO N, DENG Y, et al. Factors affecting ultraviolet irradiation/hydrogen peroxide (UV/ H_2O_2) degradation of mixed N-nitrosamines in water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 231/232(18): 43-48.

(责任编辑:李艳)