

# 吸收光谱法在垃圾渗滤液膜处理技术中的应用研究

张宏忠<sup>1</sup>, 方少明<sup>1</sup>, 松全元<sup>2</sup>, 王淀佐<sup>3</sup>

1 郑州轻工业学院材料与化工学院, 河南 郑州 450002

2 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083

3 中国工程院, 北京 100038

**摘要** 用可见-紫外光谱法测定了北神树垃圾填埋场渗滤液及各种膜出水中有机物的分子量分布, 其中芳香化合物以分子量小于2 500的为主, 而总体有机物随分子量的分布比较分散。测定了膜对不同分子量有机物的去除率。提出了一种可以直接用于垃圾渗滤液红外光谱法测定的制样新方法。根据各种膜出水的三处红外特征吸收峰发生的变化, 说明了各种膜都能去除不同分子量和类型的腐殖质, 并且估算了垃圾渗滤液中的腐殖质、石油类和动植物油经各种膜过滤后的去除率。

**主题词** 吸收光谱; 可见-紫外光谱; 傅里叶变换红外光谱; 垃圾渗滤液; 有机物; 膜处理

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)08-1449-05

## 引言

垃圾渗滤液是由垃圾分解后产生的内源水与外来水分(包括大气降水、地表水、地下水入侵)所形成的液体, 外观浑浊, 呈褐黄色, 且有恶臭, 属于高浓度的有机废水, 危害性极大, 必须进行有效的监控和处理。膜分离技术具有低能耗、可实行闭路循环、膜组件可组合放大、设备占地少、无二次污染等特点, 是目前较为理想的垃圾渗滤液净化处理新技术, 在欧洲和北美已得到广泛应用。不同的膜及膜过程对垃圾渗滤液中有机污染物的去除率是反映和评价膜处理效果的重要参数, 这通常需要测定水样的COD(化学耗氧量)、BOD(生化耗氧量)、TOC(总有机碳)等指标。然而, 这些指标都是对水样中有机物质的总体反映, 不能说明膜对不同类型有机物的截留情况, 而且测定过程十分繁琐、费时。尽管垃圾渗滤液的有机成份十分复杂, 但无论是简单的烷烃和烯烃, 还是复杂的芳烃和杂环化合物, 由于存在多种价电子的能级跃迁形式和特征官能团, 所以理论上可以用可见、紫外和红外吸收光谱法来测定。但是, 红外光谱法不能直接测定水样, 因为水分的存在不仅会侵蚀吸收池的盐窗, 而且水分本身在红外区域有很强的吸收, 会掩盖试样的红外吸收, 这需要利用一些特殊的制样技术。本文尝试一种文献尚未报道的、能直接用于水样测试的红外光谱制样新方法, 测定出了垃圾渗滤液中的腐殖质、石油类和动植物油经各种膜过滤后

的去除率。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器

TU-1800 双光束紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司); 5DXB 快速傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司); PM II 型膜性能评价仪(杭州水处理技术开发中心)。

### 1.2 实验水样

水样取自北京市北神树垃圾填埋场渗滤液收集池, 暗处冷冻保存水样。

### 1.3 实验用膜

微滤(MF)膜: JX(聚偏二氟乙烯, 孔径0.3 μm)、EW(聚砜, 孔径0.04 μm)。

超滤(UF)膜: MW(改性聚丙烯腈, 聚乙二醇切割分子量 MWCO 20000)、PW(聚醚砜, MWCO 10000)、GH(聚酰胺双层复合, MWCO 2500)、GE(聚酰胺双层复合, MWCO 1000)。

纳滤(NF)膜: DL(聚酰胺三层复合, MgSO<sub>4</sub> 脱除率96%)、DK(聚酰胺三层复合, MgSO<sub>4</sub> 脱除率98%)。

反渗透(RO)膜: SG(聚酰胺三层复合, NaCl 脱除率98.5%)。

以上膜片均由美国 OSMONICS 公司提供。

收稿日期: 2005-04-28, 修订日期: 2005-08-08

基金项目: 河南省高校青年骨干教师基金(2002年)资助项目

作者简介: 张宏忠, 1968年生, 郑州轻工业学院材料与化工学院副教授, 博士

### 1.4 可见-紫外光谱扫描

分别收集砂滤后的垃圾渗滤液、两种微滤膜出水、四种超滤膜出水、两种纳滤膜出水和一种反渗透膜出水,以纯水为参比,进行可见紫外光谱扫描。

光谱条件:光度模式 Abs,扫描速度中速,扫描范围 200~800 nm,光谱带宽 2 nm,采样间隔 0.20 nm,样品池 1 cm 石英。

### 1.5 傅里叶变换红外光谱扫描

水样制备:准确称量 5 g 优级纯 KBr 10 份,分别置于直径为 5 cm 的表面皿上,圆形均匀摊开;准确移取砂滤后的垃圾渗滤液、一种微滤膜出水、四种超滤膜出水、两种纳滤膜出水和一种反渗透膜出水各 10 mL,分别均匀地滴加在 KBr 的表面上(一份 KBr 作为空白用)。待水样和 KBr 混合均匀后,置于红外灯下低温烘至干(试样表面温度不得超过 35 °C),转移至玛瑙研钵中,在红外灯下充分磨细(2 μm 左右)、烘干,取 200 mg 试样装入模具中压片,同时制备空白盐片。要求压好的盐片均匀、平整、透明。

样品测定:以空白盐片为背景,直接进行试样盐片的红外光谱扫描。

测定条件:扫描次数 32;分辨率 4 000;背景增益 1.0;样品增益 1.0;检测器 DTGS KBr;动镜速度 0.791 2;孔径 100.00。

## 2 结果与讨论

### 2.1 可见-紫外光谱扫描测定结果

按照 1.4 节的方法对水样和各种膜出水进行光谱扫描,结果如图 1 所示。由于垃圾渗滤液中的有机成份十分复杂,包括简单的烷烃、烯烃和复杂的单环、多环芳烃和杂环化合物<sup>[1]</sup>,所以,水样的吸收光谱是由多种价电子的能级跃迁类型产生的,包括 R 吸收带、K 吸收带、B 吸收带和 E 吸收带,

特别是不饱和化合物及芳香化合物的共轭体系  $\pi-\pi^*$  跃迁所产生的 K 吸收带,吸收强度大、范围广。从图 1 可以看出,各种膜出水的吸收光谱差别很大,但各种吸收峰主要集中在紫外光区,可以用 UV<sub>254 nm</sub> 作为天然有机物(例如腐殖质)芳香性和疏水性的指示指标<sup>2,3)</sup>。UV<sub>254 nm</sub> 值大,对应的化合物的分子量也大,而 UV<sub>254 nm</sub> 越小,化合物的疏水性越大。总体有机物的指标可以用光谱总积分面积来表示。图 1 表明,超滤膜去除垃圾渗滤液色度的效果明显,从 PW 膜到 GE 膜的最大吸收波长  $\lambda_{max}$  逐渐紫移,GE 膜的出水已基本无色。为了定量评价膜对不同分子量有机物的去除效果,以及考察 UV<sub>254 nm</sub> 和总积分面积随有机物分子量的分布特性,测定了各种膜出水在 254 nm 处的吸光度值和光谱总积分面积,结果如表 1 所示,并绘出“吸光度-分子量-膜类型”(见图 2)和“总积分面积-分子量-膜类型”(见图 3)的三维分布图。

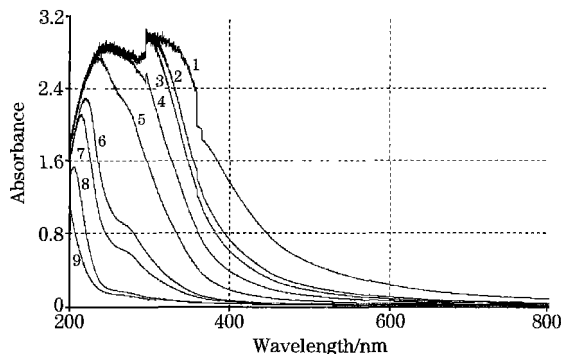


Fig 1 UV-Vis spectra of landfill leachate sample and permeation from membranes

- 1: Landfill leachate sample; 2: JX(MF);  
3: EW(MF) or MW(UF);  
4: PW(UF); 5: GH(UF); 6: GE(UF);  
7: DL(NF); 8: DK(NF); 9: SG(RO)

Table 1 Absorbance at 254 nm and spectral total integral area(TIA) of permeation from membranes

	Influent water	Effluent water								
		JX	EW	MW	PW	GH	GE	DL	DK	SG
$\lambda_{max}$	310.60	296.60	298.80	297.60	253.60	235.80	222.40	214.80	206.60	-
Abs	3.018	3.051	3.001	3.025	2.868	2.755	2.292	2.116	1.536	-
UV <sub>254 nm</sub> Abs.	2.858	2.840	2.832	2.841	2.808	2.467	1.027	0.694	0.190	0.146
Removal rate/%	-	0.63	0.91	0.59	1.75	13.68	64.07	75.72	93.35	94.89
TIA	3 232.60	2 581.93	2 478.09	2 441.45	2 081.51	1 571.44	833.54	660.02	3 08.44	218.30
Removal rate/%	-	20.13	23.34	24.47	35.61	51.39	74.21	79.58	90.46	93.25

由 UV<sub>254 nm</sub> 吸光度测定结果可以看出,垃圾渗滤液中分子量大于 10 000 的芳香化合物很少,只有 1.7%; 分子量为 10 000~2 500 的芳香化合物有 11.9%; 分子量为 2 500~1 000 的芳香化合物达 50.4%; 分子量小于 1000 的芳香化合物有 36.0%。这说明垃圾渗滤液中的芳香化合物以分子量小于 2 500 的为主。而由光谱总积分面积的数据可以看出,垃圾渗滤液中分子量大于 10 000 的有机化合物占 35.6%; 分子量为 10 000~2 500 的有机化合物有 15.8%; 分子量为

2 500~1 000 的有机化合物有 22.8%; 分子量小于 1 000 的有机化合物有 25.8%。可见,垃圾渗滤液中总体有机物随分子量的分布比较分散。研究表明<sup>[4]</sup>,如果水源水中有机物的分子量分布较为均匀,需要将各种净水单元工艺组合起来,才能有效地去除各种分子量的有机物。膜处理工艺充分利用不同的膜过程及不同截留分子量膜,可以去除垃圾渗滤液中的各种大分子量、中等分子量和大部分小分子量的有机物,因此是一种较好的净化处理工艺。

为进一步评价膜对不同分子量有机物的去除效果, 绘出“膜类型—有机物去除率”关系曲线(图 4 所示)。无论是总体有机物还是芳香化合物, 纳滤和反渗透膜的去除效果十分明显, 而 JX, EW 微滤膜和 MW 超滤膜的去除率相差不大, 这说明采用组合膜处理工艺时, 选择 JX, EW 和 MW 膜中的一种即可。图 4 表明, 以光谱总面积和 COD 作为有机物评价指标得出的“膜类型—有机物去除率”关系曲线较一致, 而以 UV<sub>254nm</sub> 吸光度得出的结果和上述两种曲线差别很大, 因此以光谱总面积作为有机物去除的评价指标较为合理。

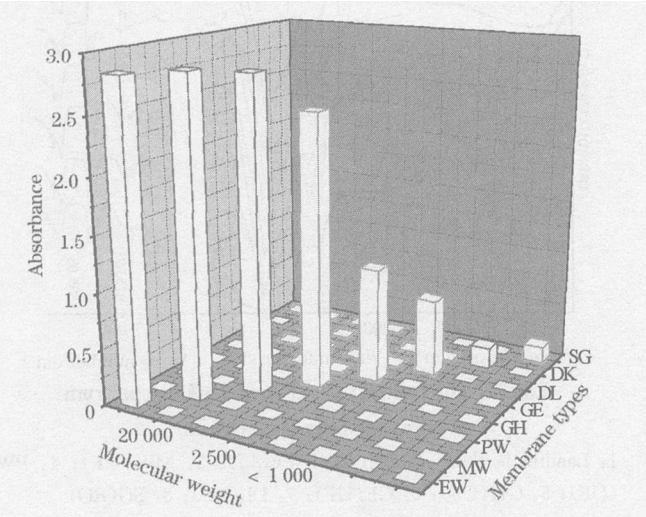


Fig 2 Three dimensional distribution diagram of absorbance molecular weight membrane types

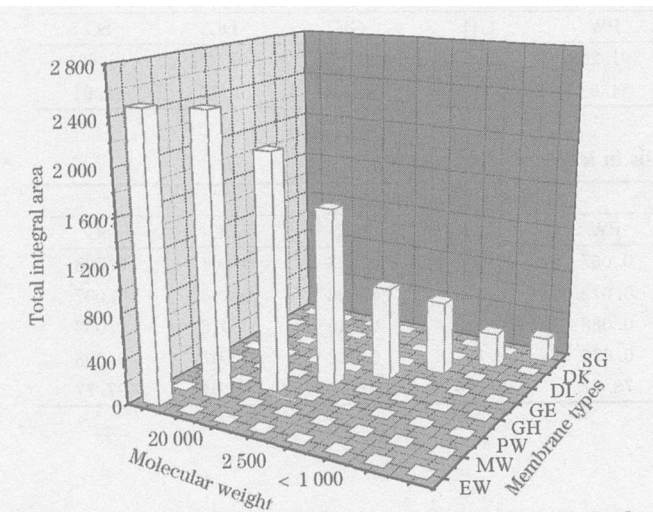


Fig 3 Three dimensional distribution diagram of total integral area- molecular weight membrane types

2.2 傅里叶变换红外光谱扫描测定结果

按 1.5 节的步骤测得的垃圾渗滤液和各种膜出水的红外光谱如图 5 和图 6 所示。

由于垃圾渗滤液有机成份的复杂性, 所得到的红外光谱图实际上是水样中有机化合物各种官能团对红外吸收的总体反映。由于本制样方法是严格定量的, 因此可以根据基团频

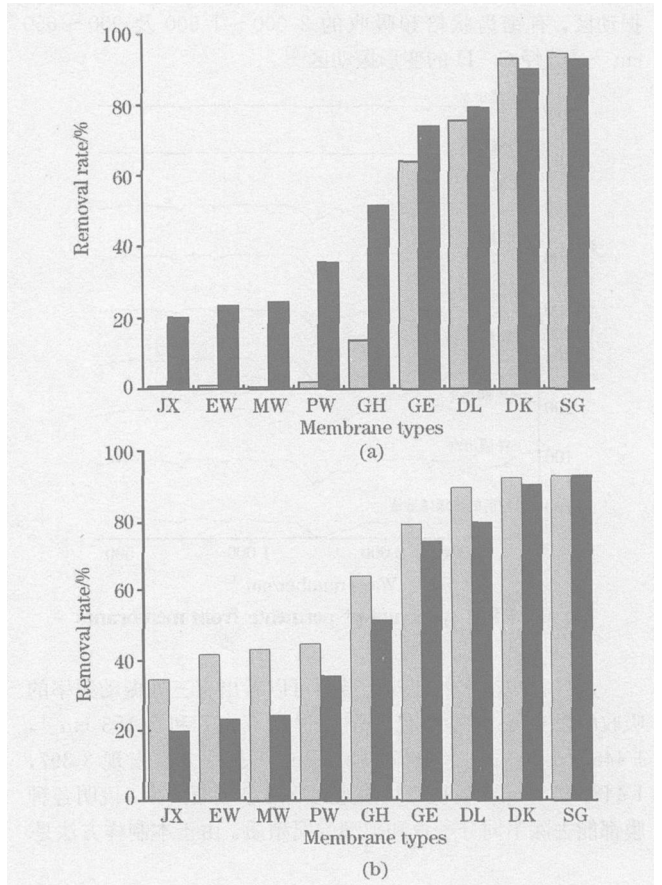


Fig 4 Relation of membrane types and organics removal rate

(a): 1—以 UV<sub>254nm</sub> 为评价指标; 2—以总面积为评价指标;  
(b): 1—以 COD<sub>cr</sub> 为评价指标; 2—以总面积为评价指标

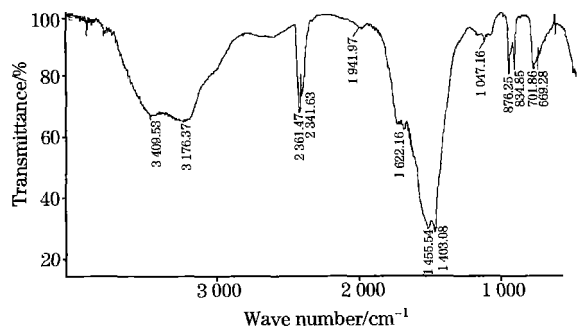


Fig 5 FTIR spectrum of landfill leachate sample

率位置估测出某些类型的有机化合物在不同膜出水中的变化情况。腐殖质是垃圾渗滤液中有机物的主要组成部分, 约占溶解性有机碳的 40%~60%<sup>[5]</sup>, 是具有—OH 和—COOH 等官能团的大分子多环芳香化合物, 主要包括腐殖酸及富里酸两部分, 这可以从红外光谱图的多个特征振动频率区间明显地反映出来。例如, 3 670~3 300 cm<sup>-1</sup> 是羟基或羧基 O—H 的伸缩振动区, 3 077~3 030 cm<sup>-1</sup> 是芳烃 C—H 的伸缩振动区, 1 690~1 680 cm<sup>-1</sup> 是发生共轭效应的羧酸 C=O 的伸缩振动区, 1 470~1 420 cm<sup>-1</sup> 是芳烃和噻啉 C=C 的伸缩

振动区, 有锯齿状倍频吸收的  $2\ 000\sim 1\ 600$  及  $900\sim 650$   $\text{cm}^{-1}$  是芳烃 C—H 的变形振动区<sup>[6]</sup>。

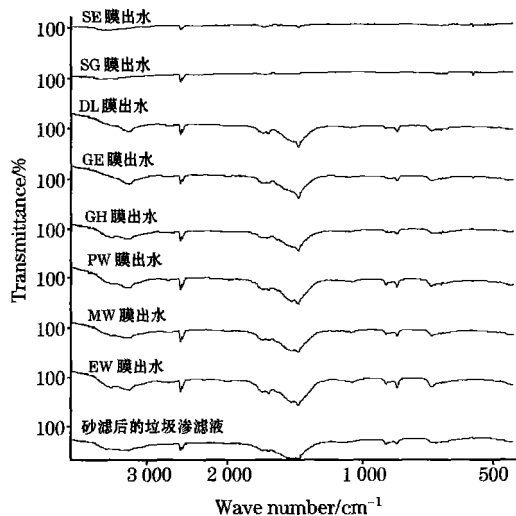


Fig 6 FTIR spectrum of permeate from membranes

从各种膜出水的红外光谱图可以看出有三处振动频率的吸收峰发生了明显变化。分别对比  $3\ 397$  和  $3\ 153\ \text{cm}^{-1}$ ,  $1\ 448$  和  $1\ 403\ \text{cm}^{-1}$ ,  $875$  和  $835\ \text{cm}^{-1}$  (见图 7), 发现  $3\ 397$ ,  $1\ 448$ ,  $875\ \text{cm}^{-1}$  吸收峰从微滤到反渗透逐渐减少, 说明各种膜都能去除不同分子量和类型的腐殖质。由于本制样方法是

严格定量的, 所以还可以根据红外光谱的总积分面积来估算出垃圾渗滤液中的有机物(主要是腐殖质)经各种膜过滤后的去除率(见表 2)。根据  $\text{CH}_2$  基团中 C—H 键的伸缩振动波数  $2\ 930\ \text{cm}^{-1}$ ,  $\text{CH}_3$  基团中 C—H 键的伸缩振动波数  $2\ 960\ \text{cm}^{-1}$  和芳香环中 C—H 键的伸缩振动波数  $3\ 030\ \text{cm}^{-1}$ , 还可以估算出垃圾渗滤液中的石油类和动植物油经各种膜过滤后的去除率(见表 3)。

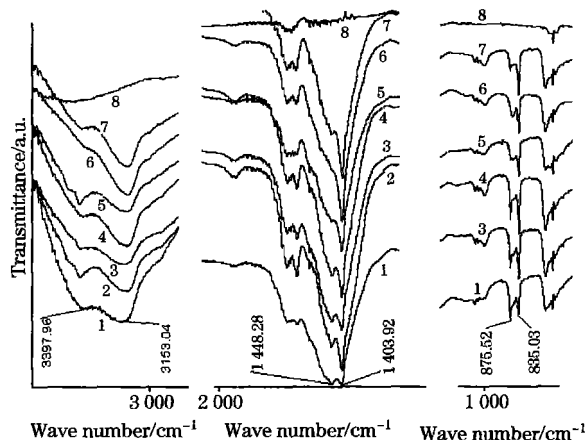


Fig 7 The contrast of segmental FTIR spectrum of permeate from membranes

1: Landfill leachate sample; 2: EW (MF); 3: MW (UF); 4: PW (UF); 5: GH (UF); 6: GE (UF); 7: DL (NF); 8: SG (RO)

Table 2 Removal rate of organics in leachate by membranes

	In fl uent water	Efflu en water						
		EW	MW	PW	GH	GE	DL	SG
IR TIA	462 894	362 102	292 014	301 203	280 622	210 657	214 082	46 684
Removal rate/ %	-	21. 77	36. 92	34. 93	39. 38	54. 49	53. 75	89. 91

Table 3 Removal rate of oils in leachate by membranes

	In fl uent water	Efflu en water						
		EW	MW	PW	GH	GE	DL	SG
Abs ( $2\ 930\ \text{cm}^{-1}$ )	0. 348	0. 119	0. 104	0. 067	0. 105	0. 023	0. 001	0. 008
Abs ( $2\ 960\ \text{cm}^{-1}$ )	0. 354	0. 123	0. 107	0. 072	0. 110	0. 028	0. 004	0. 007
Abs ( $3\ 030\ \text{cm}^{-1}$ )	0. 372	0. 137	0. 116	0. 088	0. 125	0. 045	0. 016	0. 008
Mean value	0. 358	0. 126	0. 109	0. 076	0. 113	0. 032	0. 007	0. 008
Removal rate/ %	-	64. 80	69. 55	78. 77	68. 44	91. 06	98. 04	97. 77

## 参 考 文 献

- [1] ZHANG Lanying, et al(张兰英, 等). China Environmental Science(中国环境科学), 1998, 18(2): 184.
- [2] Chin Y, et al. Environmental Science and Technology, 1994, 28: 1853.
- [3] Westerhoff P, et al. Water Research, 1999, 33(10): 2265.
- [4] LU O Xiaohong, et al(罗晓鸿, 等). China Environmental Science(中国环境科学), 1998, 18(4): 341.
- [5] Suffet I H. Advances in Chemistry, American Chemical Society, 1989, 219: 385.
- [6] Lin C, et al. Water Research, 2000, 34(4): 1097.

## Study on the Application of Absorption Spectrum to the Treatment of Landfill Leachate by Membrane Technology

ZHANG Hong zhong<sup>1</sup>, FANG Shaoming<sup>1</sup>, SONG Quanyuan<sup>2</sup>, WANG Dianzuo<sup>3</sup>

1. School of Materials and Chemical Engineering, Zhengzhou Institute of Light Industry, Zhengzhou 450002, China

2. School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology of Beijing, Beijing 100083, China

3. The Chinese Academy of Engineering, Beijing 100038, China

**Abstract** Molecular weight(MW) distributions of organics in the Bei Shenshu landfill leachate and their permeation from membranes were determined and studied by absorption spectrum, and the removal rates of organics with various molecular weight were measured. A new FTIR preparation method of wastewater sample used in the determination of landfill leachate was proposed in the present paper. The results showed that the aromatics in landfill leachate were mainly related to the organics with MW < 2 500, whereas the distribution of total organics was dispersal comparatively. The removal rates of various humic compounds and oils in landfill leachate were estimated in accordance with the change in FTIR absorbance of permeation from membranes at three characteristic wave numbers 2 930, 2 960 and 3 030  $\text{cm}^{-1}$ , indicating that the defined membrane treatment process can removed organics with relevant MW fractions effectively.

**Keywords** Absorption spectrum; UV-Vis spectrum; FTIR spectrum; Landfill leachate; Organics; Membrane technology

(Received Apr. 28, 2005; accepted Aug. 8, 2005)