

高铁酸钾预氧化处理微污染原水的效能

王利平, 薛 勇, 罗 真, 徐金妹, 郭迎庆, 董良飞

(江苏工业学院环境与安全工程系, 江苏 常州 213164)

摘要 综述高铁酸钾预氧化处理微污染原水具有氧化去除有机物、强化混凝、控制致突变物、除藻、消毒、控制消毒副产物、除砷等多种效能。指出高铁酸钾预氧化处理微污染原水可以极大提高处理效果, 缓解目前水质性缺水的危机, 对今后的研究方向提出了建议。

关键词 高铁酸钾, 预氧化, 微污染原水

中图分类号 X132 **文献标识码** A **文章编号** 1004-693X(2007)S1-0103-04

常规给水处理工艺不能有效处理微污染原水, 当有机物含量高时, 出水中常含超标的消毒副产物, 尤其是三卤甲烷(THMs), 长期饮用这类水会引发肝癌、肾癌和神经系统疾病。即使喝罐装水来解渴, 消毒副产物也可能通过煮食食物等途径危害人体健康, 目前国外就有研究人员在进行这方面的毒理学研究。针对这种情况, 研究人员采取了预氧化的方法来去除消毒副产物前体物。常用的氧化剂有氯气、二氧化氯、UV 光氧化、过氧化氢、臭氧和高锰酸钾等, 以及利用这些药剂的组合进行预处理。当原水中有机物含量高时, 预氯化导致生成后续工艺不能有效去除的 THMs, 因此使用逐渐受到限制, UV 光氧化的反应器设计目前没有标准化, 计算流体力学模型有待改善, 臭氧成本高, 还会和水里的溴化物反应生成致癌的溴酸根离子, 高锰酸钾在低投量时效果不理想, 高投量时引起色度增加, 有可能引起出水中总锰浓度超标, 使用高锰酸钾的水厂产生的污泥中含有的二氧化锰对环境有一定的毒副作用, 需妥善处理。因此, 采用新型的非氯型水处理剂是很有意义的。

高铁酸钾在酸性条件下的氧化还原电势高于臭氧、高锰酸钾, 是所有用于水处理行业的氧化剂和消毒剂里最高的, 在整个 pH 值范围内都具有很强的氧化性, 可以有效去除难降解有机污染物及氰化物等无机污染物, 用于水处理不会产生有害的金属离子和有害的衍生物, 并且由于它的最终产物是铁锈, 而被誉为环境友好型水处理剂。随着制备技术的改善, 近年高铁酸钾产品逐渐在国内外市场上实现商

业化生产。目前对高铁酸钾在水处理中的研究应用很活跃, 笔者专门对高铁酸钾预氧化处理微污染原水的效能进行了分析研究。

1 氧化去除污染有机物和无机物的效能

高铁酸钾在水溶液里可与氧化苯胺、硫代乙酰胺、硫脲、氨基酸、水合乙醛酸、乙二醛、二甲胺、亚氨基二乙酸、氧硫杂环己烷、对氨基苯甲酸、甲胺、对硝基苯胺、氯醛、二乙胺、乙醛、蚁酸、草酸、脂肪醇、苯酚等有机化合物以及硫化物、胂、亚铁氰化物、硫代硫酸盐、亚硝酸盐、氨、氰化物等无机化合物进行反应, 而且与这些物质反应的半衰期通常是数秒到数分钟^[1]。对于 Fe(VI) 的反应机理, 基于被研究的反应物类型, 分为一电子和二电子转移机理^[2]。通过一电子转移机理可以产生中间产物 Fe(V) ; 另外, 当羟基自由基和化合物(例如: 醇类 RCHOH 、氨基酸 AA 和羧酸 RCHCOOH 等)存在时, 它们相互作用产生各种有机自由基, 这些有机自由基能迅速把 Fe(VI) 还原成 Fe(V) ^[1]。Sharma 等^[3-5]通过对 Fe(V) 氧化硫脲、氰化物和硫氰酸盐的反应动力学研究发现, Fe(V) 的反应能力比 Fe(VI) 高大约 3 个数量级, Fe(V) 具有部分自由基性质 ($\text{Fe}^{\text{V}} = \text{O} \longleftrightarrow \text{Fe}^{\text{VI}} - \text{O}^\cdot$), Fe(V) 是比 Fe(VI) 更强的氧化剂, 因此 Fe(V) 可以氧化 Fe(VI) 不能迅速氧化的化合物。

DeLuca 等^[6]用高铁酸钾对饮水中出现的 5 种优先污染物做了氧化混凝实验。这 5 种优先污染物是萘、三氯乙烯、硝基苯、一溴二氯甲烷和 1,2-二氯苯。研究结果表明: 萘、三氯乙烯被高铁酸钾完全氧化;

硝基苯被缓慢氧化,而一溴二氯甲烷和 1,2-二氯苯则不被氧化。当原水中含痕量天然或合成有机物时,高铁酸钾替代预氯化可以氧化去除这些消毒副产物前体物,使加氯点后移至混凝工序以后,因此可以减少消毒副产物的生成。Waite 等^[7]在所做的一个实验中发现:用高铁盐预氧化的原水的 THM 生成势比预氯化的要少 75%。Jiang 等^[8]的实验表明:在中性 pH 值(6~8)范围内处理饮用水,相同剂量的 Fe(VI) 可以比硫酸铁多去除 10%~20% 的 UV_{254} 消光值和溶解有机物 DOC。低剂量的 Fe(VI) 将 THM 前体物减少到小于 100 $\mu\text{g/L}$ 。天然内分泌干扰物质 EDCs(例如:雌酮和 17 β -雌二醇)在极低浓度(几十 ng/L)时有生物活性并对环境有不利影响;Jiang 等^[9]的实验表明:用 Fe(VI) 可以把水样里的这些浓度为几十到几百 ng/L 的 EDCs 进一步降低到 10~100 ng/L 。

土味素和 2-甲基异冰片(2-MIB)是常遇到的由蓝绿藻和放线菌产生的引起嗅和味的物质,分别产生土味和霉味,阈值分别低至 4.0 ng/L 和 8.5 ng/L ,人鼻比常规实验室技术更易觉察到,常规水处理工艺不能有效去除它们。Guisu 等^[10]用高铁酸钾氧化去除土味素和 2-甲基异冰片的实验表明:通常氧化效率不高,只在 pH 值为 7.0 和温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 时,投加 20 mg/L 的 Fe(VI) 可得到 25% 的去除效率,去除效率低的原因是由于 Fe(VI) 和引起嗅味的有机物的结构发生反应的选择性,进一步可以进行 Fe(VI) 和 H_2O_2 联用去除的研究。

2 混凝与助凝效能

水中有机成分许多是消毒副产物前体物,实测资料表明:水的浊度与有机物关系十分密切。将水的浊度降低至 0.5NTU 以下,有机物可能减少 80%。所以降低出水浊度,是处理微污染原水的一项重要技术措施。对 K_2FeO_4 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe(NO}_3)_3$ 所做的一项浊度去除对比实验的结果显示^[11]:经高铁酸钾处理过的水的余浊比后两者的要低,同时发现高铁酸钾可以在 1 min 内脱稳胶体粒子,而后两种混凝剂只能在经过 30 min 的混合搅拌后,才能使胶体粒子脱稳,这表明高铁酸钾可以作为直接过滤系统的高效混凝剂使用。

水中有机成分对胶体的稳定性有重要影响,有机物吸附在胶体颗粒表面,形成保护膜,使胶体表面电荷密度增加,阻碍了胶体颗粒间的结合,最终导致混凝剂投量大为幅度提高。高铁酸钾通过破坏有机物对胶体的保护作用,强化胶体脱稳,同时生成的新生态 Fe(OH)_3 是一种优良的无机絮凝剂,它的氧化和

吸附作用又具有重要的助凝效果。Li 等^[12]用烧杯搅拌试验进行了高铁酸钾强化混凝富含天然有机物的湖水的试验。研究结果发现,在低铝盐质量浓度(50 mg/L 、60 mg/L)情况下,与只使用铝盐混凝相比,低剂量的高铁酸钾预氧化能导致余浊大幅下降(小于 4NTU)。用 60 mg/L 的铝盐和 1 mg/L 的高铁酸钾联用可以得到只使用 70 mg/L 的铝盐混凝时相近的余浊。在达到可接受的余浊情况下,用高铁酸钾预氧化,可以节省投矾量。实验也发现,随着高铁酸钾投量的增加,铝盐混凝后,然后经 0.45 μm 膜过滤后的水的色度随之减少,说明有机物发色基团有所减少。经高铁酸钾预氧化后的溶解有机物、锰的含量也比单独用铝盐混凝有大幅减少。

3 控制致突变物的效能

Ames 致突变试验作为致癌物的初筛已在给水中得到广泛应用,如果试验结果是阳性的,就认为致突变化合物是存在的。DeLuca 等^[13]对用高铁酸盐处理含有优先污染物的水进行了 Ames 试验。试验结果是阴性的,表明高铁盐不仅可以有效去除这些物质,但同时在处理过程中也不产生致突变副产物。但是需要对经高铁盐处理的不同水样进行系统研究后才能确定这一结论的普适性。

4 除藻效能

水中腐殖酸是影响传统混凝除藻的重要因素,腐殖酸的存在使硫酸铝除藻效率降低^[14]。Lee^[15]通过 TOC、NMR 和 GC/MS 实验对 Fe(VI) 氧化腐殖质的效率和氧化副产物进行了分析。TOC 实验结果显示 Fe(VI) 有效地氧化了腐殖质,在 30 min 内使 48% 腐殖质矿化;NMR 结果显示氧化后的芳香性和碳水化合物有所减少;GC/MS 分析检测出小的羧酸分子和聚羧酸的余物。在 pH=9.0, $T=25^{\circ}\text{C}$ 时,并在 UV 光和 TiO_2 存在的条件下, Fe(VI) 氧化腐殖质的过程被强化了。马军等^[14]的实验研究表明:高铁酸钾预氧化处理可以大幅度地降低腐殖酸对硫酸铝除藻的副作用,这也是高铁酸钾预氧化具有良好除藻效能的主要原因之一。

Ma Jun 等^[16]研究表明:高铁酸钾预氧化明显地强化了铝盐混凝除藻效率,高铁盐预处理可以减少铝盐除藻的混凝剂投加量。高铁酸钾预氧化能够破坏藻细胞的表面结构,并可能使细胞的外壳开裂,致使胞内物质外流。细胞内外物质释放入水中,产生的桥接效应有助于混凝。高铁酸钾分解后产生的氢氧化铁胶体也可以被吸附在一些藻类细胞表面,在降低细胞表面电荷的同时也增加了这些细胞的沉

淀性。

5 消毒效能

高铁酸盐的强氧化性,能够破坏细菌的细胞壁、细胞膜以及细胞结构中的酶,抑制蛋白质及核酸的合成,阻碍菌体的生长和繁殖,起到杀死细菌的作用。Futaba^[17]的研究结果表明,在 pH 值为 6.7.8 的磷酸盐缓冲液里,高铁酸钾可以对 Q β 噬菌体有效灭活。灭活效率受到高铁酸钾浓度和接触时间、pH 值的影响,pH 值越低,灭活速率越快。并且高铁酸钾褪色后仍有灭活作用。这表明,高铁酸钾分解后生成的中间价态氧化成分也具有长时间的灭活作用。Gilbert 等^[18]的研究结果表明,高铁盐能有效灭活大肠杆菌。在 pH 值为 8.2、含铁质量浓度为 6 mg/L 和接触时间为 7 min 时,可以杀灭 99.9% 的大肠杆菌。而要取得同样的灭菌率,用含铁质量浓度为 2.4 mg/L 的高铁盐溶液则需要 18 min 的接触时间。研究结果也显示,在 pH 值低于 8.0 的情况下, FeO_4^{2-} 的消毒能力显著增加。

微囊藻毒素是常见的由蓝藻产生的毒素,当蓝藻水华发生时,一些蓝藻细胞破裂释放出自由毒素,水处理工序也可以导致细胞破裂,微囊藻毒素通过抑制蛋白磷酸酶来促进动物和人类的肿瘤,它的毒性和分子里的 Adda 基团有关,微囊藻毒素可在水中存在数天到数星期。 Fe(VI) 和 Fe(V) 可以在很宽的 pH 范围内有效地氧化降解微囊藻毒素。微囊藻毒素的氨基酸和 Fe(VI) 反应的速率常数约为 $10^4 \text{M}^{-1} \text{S}^{-1}$,而和 Fe(V) 反应的速率常数的数量级要比 Fe(VI) 的高 $10^{[19]}$ 。 Fe(VI) 通过氧化氨基酸来降解微囊藻毒素,氧化导致七肽单环的结构破坏和有毒的 Adda 基团的改变。在合适的单电子还原剂(如在光催化过程中形成的导带电子)存在时,生成的 Fe(V) 是比 Fe(VI) 更强的氧化剂,可以强化脱毒。

6 除砷效能

饮用水中的砷会带来健康风险。砷在水里以两种价态存在,即 As(III) 和 As(V) ,3 价砷比 5 价砷具有更强的毒性和移动性。在 pH = 8 时,3 价砷以非离子态的 H_3AsO_3 形式存在,不能很好地吸附到矿物质表面;而 5 价砷以 H_2AsO_4^- 和 HAsO_4^{2-} 的形式存在,容易吸附到固体表面。高铁酸钾具有的作为氧化剂和混凝剂的双重作用可以有效去除原水中的砷,高铁酸钾可以把 3 价砷立即氧化成 5 价砷。Lee 等^[20]用高铁酸钾对河水水样进行了除砷研究,结果表明:单独用 2.0 mg/L 的高铁酸钾可以把砷的质量浓度从最初的 517 $\mu\text{g/L}$ 降低到 50 $\mu\text{g/L}$ 以下。

7 结语与展望

高铁酸钾是一种具有氧化、吸附、混凝、除藻、控制消毒副产物、消毒和除臭等多种功能的绿色水处理剂,可以极大提高处理微污染原水的效果,缓解目前水质性缺水的危机。高铁酸钾的强氧化性和分解后产生的新生态 Fe(OH)_3 胶体颗粒的吸附作用是其具有多种水处理效能的主要原因。高铁酸钾的消毒和混凝的双重效能意味着只需要一个投加搅拌单元,与常规要分别使用消毒和混凝 2 个处理单元的给水系统相比较,投入的基建成本及运行管理费用更低。用高铁酸钾混凝或与其他混凝剂联用比常规的混凝剂投加量低,因此水厂在处理过程中产生的污泥量也更低,这可以减少污泥运输量以及因填埋污泥需占用的土地。

目前虽然对高铁酸钾预氧化法处理微污染原水的研究方面取得了一些成果,但是大部分仅限于一般实验室试验方面,而且不完善,一些结论的普适性需要对不同地区、不同水样进行实验后才能确定,例如在如下一些方面:

- 隐孢子虫和贾第鞭毛虫对常规的氯等消毒剂的抵抗力强,相对感染剂量低,高铁酸钾对这些致病性原虫的消毒效能的研究;
- 研究对不同污染物(如药物、农药和环境内分泌干扰物质等)的降解效能和反应机理;
- 研究高铁酸钾预氧化对微污染有机物分子量分布的影响;
- 研究高铁酸钾对致嗅味物质的去除效能,赤潮、蓝藻水华对给水生产带来危害,利用高铁酸钾减少它们的负面影响也是有待研究的问题之一;
- 研究利用高铁酸钾与其他药剂复配或工艺组合,以便利用协同效应,达到更好的处理效果和降低处理费用的目的,更多的中试实验也会提供其水处理效能与应用工艺条件等方面的有益经验;
- 高铁酸钾的推广应用还需要与其他已有处理方法进行包括处理成本在内的综合技术对比评估。

参考文献:

- [1] VIRENDER K S. Potassium ferrate(VI): an environmentally friendly oxidant[J]. Advances in Environmental Research, 2002, 6: 143-156.
- [2] 张瑛洁,王禄鹏,赵伟.高铁酸盐在水和废水处理中的应用进展[J].东北电力学院学报, 2005, 25(6): 18-24.
- [3] SHARMA V K, BURNETT C R, O'CONNOR D B, et al. Iron(VI) and iron(V) oxidation of thiocyanate[J]. Environ Sci Technol, 2002, 36: 4182-4186.

[4] SHARMA V K , O 'CONNOR D B. Ferrate(V) oxidation of thiourea :a premix pulse radiolysis[J]. Inorg Chim Acta 2000 , 31 40-44.

[5] SHARMA V K. Ferrate(VI) oxidation of pollutants :a premix pulse radiolysis[J]. Rad Phys Chem 2002 65 349-355.

[6] DELUCA S J ,CHAO A C ,SMALLWOOD C. Removal of organic priority pollutants by oxidation-coagulation[J]. J Environ Eng-ASCE ,1983 ,109 36-46.

[7] WAITE T D ,GRAY K A. Oxidation and coagulation of wastewater effluent utilizing ferrate(VI) ion[C].//International Conference on the Chem for Protection of the Environment , 1984 407.

[8] JIANG Jia-qian ,WANG S ,PANAGOULOPOULOS A. The exploration of potassium ferrate(VI) as a disinfectant/coagulant in water and wastewater treatment[J]. Chemosphere ,2006 ,63 (2) 212-219.

[9] JIANG J Q ,YIN Q ,ZHOU J L ,et al. Occurrence and treatment trials of endocrine disrupting chemicals (EDCs) in wastewaters [J]. Chemosphere 2005 ,61(4) 544-550.

[10] GUISU P ,MYONGJIN Y ,HYUNOOK K ,et al. Comparison between ozone and ferrate in oxidizing geosmin and 2-MIB in Water[EB/OL]. <http://www.riverinstitute.com/conferences/off-flavours/Documents/POSTER.2005> 30-34.

[11] GRAY K A ,WAITE T D. Coagulation and precipitation studies of the ferrate(VI) ion[J]. Abstr Pap Am Chem Soc ,1983 , 186 48.

[12] LI W ,LI Y M. Use of ferrate pre-oxidation in enhancing the treatment of NOM-rich lake waters[J]. Water Science and Technology 2004 4(4) 121-128.

[13] DELUCA S J ,CHAO A C ,SMALLWOOD Jr C. Ames test of ferrate treated water[J]. J Environ Eng-ASCE ,1983 ,109 : 1159-67.

[14] 马军 ,刘伟 ,盛力 ,等. 腐殖酸对高铁酸钾预氧化除藻效果的影响[J]. 中国给水排水 2000 ,16(9) 5-8.

[15] LEE C. Oxidation of humic substances by environmentally friendly oxidants iron(VI) and hydrogen peroxide[EB/OL]. 2005 <http://wwwlib.umi.com/dissertations/preview/3164139>.

[16] MA J ,LIU W. Effectiveness and mechanism of potassium ferrate(VI) preoxidation for algae removal by coagulation[J]. Water Research 2002 36 871-878.

[17] FUTABA K. Viral Inactivation By Potassium Ferrate[J]. Wat Sci Technol ,1995 31 :165-168.

[18] GILBERT M B ,WAITE T D ,HARE C. Analytical notes :an investigation of the applicability of ferrate ion for disinfection [J]. J Am Water Works Association ,1976 68 495-497.

[19] VIRENDER K S ,FUTABA K ,HU J ,et al. Ferrates(iron(VI) and iron(V)) :environmentally friendly oxidants and disinfectants[J]. Journal of water and health 2005 03 45-58.

[20] LEE Y ,UM I H ,YOON J. Arsenic(III) oxidation by iron (VI)(ferrate) and subsequent removal of arsenic(V) by iron(III) coagulation[J]. Environ Sci Technol 2003 37 5750 -5756.

(收稿日期 2006-11-02 编辑 高渭文)

(上接第 102 页)

3.5 污泥膨胀问题

ICEAS 反应池前段有一预反应区 ,即生物选择区 ,它的设立可较好地抑制污泥膨胀。污泥膨胀是由于丝状菌的过渡增长引起的 ,生物选择器是应用生物竞争的原理 ,在曝气池中造成某种有利于选择性发展菌胶团细菌生长的生态环境 ,使菌胶团细菌迅速增长 ,抑制丝状菌过渡繁殖 ,从而控制污泥膨胀。根据选择器内部运行条件不同 ,可分为好氧型、缺氧型和厌氧型 ,本工程采用缺氧型生物选择器。

3.6 消毒问题

氯消毒目前在水处理中仍得到较广泛的应用。氯(液氯)价廉 ,但有毒 ,腐蚀性很强 ,在运输、贮存和使用过程中 ,都须严格管理 ,存在一定环境风险。氯消毒虽能较快地杀灭水中病菌 ,但消毒过程中会产生有害副产物。考虑到以上因素 ,厂方决定改用紫外线消毒技术。紫外线消毒设备易于安装 ,运行和管理都非常方便 ,更重要的是紫外线处理作为一种物理处理方法 ,不向水中添加新的物质 ,消毒后的

水中不会产生消毒副产物。

4 结 语

采用 ICEAS 工艺进行中、小型城市污水处理厂的设计是可行的。该工艺无污泥膨胀问题 ,工艺简单 ,运行效果稳定 ,出水水质良好。工艺占地小 ,剩余污泥量少 ,处理成本低 ,适应性强 ,运行方式灵活。本工程 ICEAS 工艺中设置了活性污泥回流 ,有利于控制反应池污泥浓度和提高预反应区的吸附作用 ,方便生产控制。

参考文献 :

[1] 黄儒钦 ,杨敏. 活性污泥法的发展及其工程选择[J]. 四川环境 2001 20(1) 27.

[2] 王维斌 ,吴凡松. 小型污水处理厂的设计[J]. 中国给水排水 2002 ,18(3) 57.

[3] 沈耀良 ,王宝贞. 废水生物处理新技术——理论与应用 [M]. 北京 :中国环境科学出版社 ,1999 :111.

(收稿日期 2006-12-29 编辑 徐 娟)