

高铁酸盐复合药剂除污染效能研究^{*}

马军 刘伟 刘惠 余敏 李圭白

[提要] 本文以松花江水为本底,以微量苯酚和重金属离子铅与镉为研究对象,通过烧杯搅拌试验,初步考察了高铁酸盐的除污染效能。结果表明,在常规给水处理混凝工艺条件下,高铁酸盐显著提高了对水中微量酚的去除效果。此外,高铁酸盐还同时对水中微量铅和镉具有良好的去除效能。

[关键词] 微污染水处理 高铁酸盐 氧化能力 酚 重金属离子

一、引言

国内外针对受污染水的净化处理已开展了大量的研究工作,形成了一系列饮用水除污染技术。但由于水中微量污染物的去除难度大,这些技术很昂贵,一直难以在我国推广应用。研究经济、低耗的饮用水除污染技术对于改善我国饮用水水质具有重要意义。

近几年来,笔者围绕着高锰酸盐复合药剂除污染开展了一系列研究工作^[1~5],生产应用表明,此技术具有除污染效率高、投资小、使用灵活方便等特点。最近,又进一步研制出具有更强氧化能力的高铁酸盐复合药剂,初期的试验结果表明,此药剂能够明显地提高对低温低浊水的处理效果^[6]。高铁酸盐是将低价态的铁通过一定方式氧化成高价态铁 $[\text{Fe}(\text{VI})]$ 制备而成的,其标准氧化还原电位在酸性条件下高达 2.2V ^[7],远高于其它无机氧化剂。据报道,高铁酸盐对于废水中BOD、TOC等具有良好的去除作用,10mg/L的高铁酸盐可氧化86%的BOD,去除60%的氨氮和53%的磷^[8],在pH5.5、原水浊度为28NTU条件下,30mg/L高铁酸盐可将水中三氯乙烯去除85.6%,苯去除100%^[9]。此外,高铁酸盐还具有良好的混凝作用,其在水中与污染物作用的过程中,经过一

系列由六价至三价带有不同电荷的中间状态(如 $\text{Fe}(\text{V})$ 、 $\text{Fe}(\text{IV})$ 等),并逐步被还原成具有絮凝作用的 $\text{Fe}(\text{III})$ ^[10]。因而,高铁酸盐在水处理中可同时发挥氧化、絮凝、吸附、共沉、杀菌、消毒等协同作用,且不产生任何有毒、有害副产物^[11],具有很大的应用潜力。

但高铁酸盐的制备难度大、成本高、稳定性差,不易工业化生产,是阻碍其在水处理中应用的一个关键问题。哈尔滨建筑大学近几年来研制出一种廉价、稳定的高铁酸盐复合药剂,使之可以长期保存与运输。

迄今为止,有关高铁酸盐除污染效能的研究工作十分有限,特别是在微污染饮用水处理方面,研究甚少。微污染水中的污染物浓度低,氧化速率一般较低,因而处理难度很大。本研究的主要目的是初步探讨高铁酸盐在通常原水水质和给水处理条件下的除微污染效能。

二、试验条件与方法

受污染饮用水源中的污染物种类繁多,多者高达数百种,而每种污染物的浓度则相对较低。考虑到酚类化合物是我国水体中的一类主要有机污染物,本文以苯酚作为代表污染物进行试验研究。由于地表水中的共存物质可能会对高铁酸盐的除污染效能有一定影响,将50 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的苯酚加入到松花江水中,以模拟受污染原水,考察高铁酸盐对水中酚的去除效果;此

^{*} 本文得到国家教委《跨世纪优秀人才计划基金》和黑龙江省科委社会发展重大项目的资助

外,分别向松花江水中投加微量重金属离子 Pb ()和 Cd (),初步考察高铁酸盐对水中微量重金属的去除效果。试验时期松花江原水浊度:15~80 度,色度:30~40 度,pH:7.1~7.2,耗氧量:5~8mg/L, CaCO₃ 碱度:50~60mg/L。

为模拟常规给水处理的混凝过程,用 DBJ-六联定时搅拌器进行烧杯搅拌试验。将原水水样分别转移至 6 个 500mL 烧杯中,根据需要将试验分成两部分:一是只投加单纯的高铁酸盐,不投加常规混凝剂,连续不断地在烧杯搅拌器上以 300r/min 的速度搅拌一定时间,加少量还原剂后测定水中剩余酚浓度;二是投加高铁酸盐 1min 后再投加常规混凝剂 (Al₂SO₄·18H₂O),以 300r/min 的转速快搅 1min,然后以 60r/min 的转速慢搅 10min,静置 20min 后取上层清液,测定水中剩余酚浓度。

水中微量苯酚的测定采用饮用水标准比色分析方法进行,水样均经过蒸馏预处理。水中微量重金属的浓度用石墨炉原子吸收分光光度计(美国 Perkin Elmer 公司),通过标准曲线法进行测定。

三、试验结果与分析

1. 高铁酸盐对于水中微量酚的去除效果

图 1 为不投加任何混凝剂条件下,水中酚的剩余浓度与高铁酸盐投加量间的关系曲线。由图 1 可见,在同一氧化时间(10min)条件下,水中酚的剩余浓度随着高铁酸盐投量增加有显著的下降,当高铁酸盐的投加量达到 1.4mg/L (Fe) 时,水中酚的剩余浓度由 50μg/L 降低至十几 μg/L。

图 2 为高铁酸盐投加量在 1.26mg/L (Fe) 条件下,水中酚的剩余浓度随氧化时间变化的曲线。可见,高铁酸盐对水中苯酚有较高的氧化分解速率,反应在 10min 之内速度很快,苯

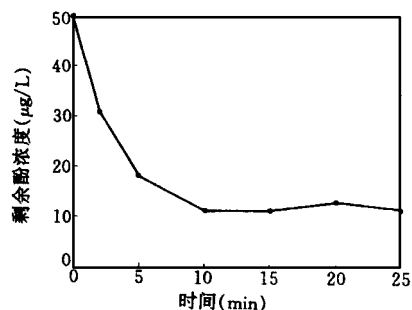


图 1 高铁酸盐投加量对水中酚的氧化去除效果

氧化时间:10min;温度:24~25 ;pH:7.1;

原水酚浓度:50μg/L;以松花江水为本底

酚浓度由 50μg/L 降至十几 μg/L,但随反应时间的继续延长,酚的剩余浓度变化很小。这可能是由于水中高铁酸盐在 10min 内几乎被完全消耗尽,其颜色在 10min 内已基本消失。高铁酸盐在水中被迅速还原的特性有利于其在生产中的投加控制与维护管理,是高铁酸盐的一

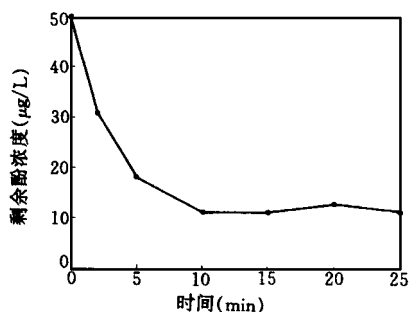


图 2 高铁酸盐对水中酚的氧化动力学曲线

高铁酸盐投量:1.26mg/L (Fe);温度:24~25 ;pH:7.1;
原水酚浓度:50μg/L;以松花江水为本底

个突出优点。

高铁酸盐的投加点一般是在混凝阶段,因而混凝剂的投加有可能对高铁酸盐的除污染效能产生一定影响。由图 3 可见,单纯的硫酸铝混凝可以去除水中很少量的酚,3.2mg/L 的铝盐混凝仅将水中苯酚浓度降低几 μg/L。投加高铁酸盐约 1min 后投加铝盐进行混凝,水中苯酚浓度有明显的下降,降低幅度随高铁酸盐投量的增加而有显著的提高。当高铁酸盐的投加量

增加至 1.4mg/L (Fe) 时,水中酚的剩余浓度降至十几 $\mu\text{g/L}$ 。这与不投加硫酸铝混凝剂时所得出的结果一致,说明在混凝过程中混凝剂对水

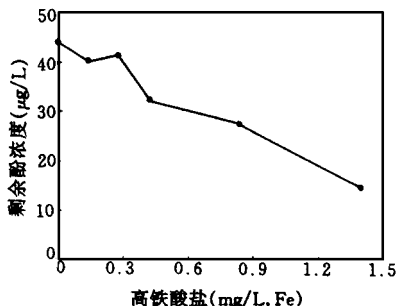


图3 高铁酸盐复合药剂混凝对于水中微量酚的去除效果
Al: 3.2mg/L ; 温度: $24 \sim 25^\circ\text{C}$; pH: 7.1;
原水酚浓度: $50\mu\text{g/L}$; 以松花江水为本底

中酚的去除效率没有显著影响。

2. 高铁酸盐对于水中微量重金属离子的去除效果

由于高铁酸盐水解产生的中间态高电荷水解产物及最终生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体具有良好的絮凝、吸附等作用^[10], 其对水中的重金属有良好的去除效能。前人的研究表明^[12], 在 pH = 7.6 条件下, $20 \sim 100\text{mg/L}$ 的高铁酸盐可使水中 $\text{Pb}(\text{II})$ 浓度由 4.8mg/L 降至小于 0.1mg/L ; 50mg/L 的高铁酸盐可使 $\text{Cd}(\text{II})$ 由 4.8mg/L 降至 0.04mg/L ; $\text{Hg}(\text{II})$ 由 2.4mg/L 降至小于 0.02mg/L ; 100mg/L 的高铁酸盐在 pH 7.3 条件下, 可使 6mg/L 的 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 分别降至 0.02mg/L 和 0.14mg/L 。

本研究试图初步地探讨高铁酸盐对于受污染饮用水源中微量重金属的去除效果。图4为高铁酸盐对水中微量铅的去除效果。混凝剂投量对于水中铅的去除有较大的影响, 铅的剩余浓度随着混凝剂投量的增加而降低。可以明显地看出, 高铁酸盐能够促进对水中微量铅的去除。当高铁酸盐投量仅为 0.14mg/L (Fe), 水中铅的剩余浓度即明显低于单纯硫酸铝混凝。在混凝剂投量大于 3mg/L (Al) 条件下, 投加

0.14mg/L 的高铁酸盐即可将水中的铅浓度由 $250\mu\text{g/L}$ 降至 $41\mu\text{g/L}$, 低于国家生活饮用水卫生标准所规定的允许浓度 ($50\mu\text{g/L}$)。但当高铁酸盐投量增加至 0.28mg/L 时, 水中剩余的铅浓度没有进一步降低。

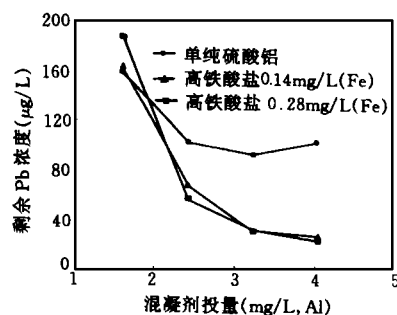


图4 高铁酸盐对水中微量铅的去除效果
原水水质: $\text{Pb}: 250\mu\text{g/L}$; 水温: $4 \pm 1^\circ\text{C}$; 浊度: 21NTU ;
pH: 7.0; 松花江水为本底

图5为高铁酸盐对水中微量镉的去除效果。单纯硫酸铝混凝对水中微量镉几乎没有去除作用, 即使混凝剂投量较高, 混凝沉淀后水中镉的剩余浓度仍然很高。投加高铁酸盐后水中剩余镉的浓度有所下降, 其去除效率随高铁酸盐投量增加而升高。但混凝过程对水中微量镉的去除效率明显低于铅, 即使投加高铁酸盐也难以将水中的镉从 $50\mu\text{g/L}$ 降低到饮用水卫生标准要求的浓度以下。

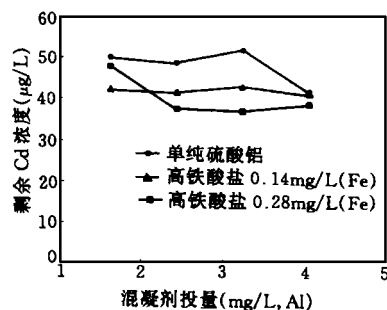


图5 高铁酸盐对水中微量镉的去除效果
原水水质: $\text{Cd}: 50\mu\text{g/L}$; 水温: $4 \pm 1^\circ\text{C}$; 浊度: 21NTU ;
pH: 7.0; 以松花江水为本底

四、结语

我国饮用水源污染较严重,且分布较广。研究经济低耗的饮用水除污染技术对于改善我国的饮用水水质具有重要的现实意义。

本研究以松花江水为本底,以微量苯酚和重金属离子铅与镉为研究对象,进行了烧杯搅拌试验,初步探讨了高铁酸盐复合药剂去除饮用水中微量有机污染物的效能。结果表明,在常规给水处理的混凝工艺条件下,少量的高铁酸盐显著地提高了对水中微量酚的去除效果。此外,高铁酸盐还同时具有良好的去除水中微量重金属离子的功能。

参考文献

- [1] 马军、李圭白、范萃苓、贾永新,“高锰酸钾的氧化助凝效能研究”,《中国给水排水》,8(4),1992,4~7。
- [2] 李圭白、马军,“用高锰酸钾去除与控制受污染水源水中的致突变物质”,《给水排水》,18(2),1992,15~18。
- [3] 马军、李圭白等,“高锰酸盐复合药剂预处理控制氯化消毒副产物及致突变活性”,《给水排水》,20(4),1994,5~7。
- [4] Ma J., Graham N.J. D., “Controlling the formation of chloroform by permanganate preoxidation- destruction of precursors”, Journal of Water SRT-Aqua, 45(6), 1996, 308~315.
- [5] Ma J., Graham N., Li G., “Effect of permanganate preoxidation in enhancing the coagulation of surface waters-laboratory case studies”, Journal of Water SRT-Aqua, 46 (1), 1997, 1~10.
- [6] 马军、刘伟、李圭白,“高铁酸盐复合药剂强化混凝处理低温低浊水的试验研究”,《给水排水》,23(11),1997,9~11。
- [7] Schink T., Waite T., “Inactivation of f2 virus with ferrate ()”, Water Research, 14(12), 1980, 1705~1717.
- [8] Waite T., “Feasibility of wastewater treatment with ferrate”, Journal of the Environmental Engineering, 105(12), 1979, 1023~1034.
- [9] DeLuca S.J., Chao A. C., Smallwood Jr C., “Removal of organic priority pollutants by oxidation-coagulation”, Journal of Environmental Engineering, 109(1), 1983, 36~46.
- [10] Potts M., Churchwell D. R., “Removal of radionuclides in wastewaters utilizing potassium ferrate ()”, Water Environmental Research, 66(2), 1994, 107~109.
- [11] DeLuca S.J., Chao A. C., Smallwood C., “Ames test of ferrate treated water”, Journal of Environmental Engineering, 109(5), 1983, 1159~1167.
- [12] Murmann R. K., Robinson P. R., “Experiments utilizing FeO_4^{2-} for purifying water”, Water Research, 8, 1974, 543~547.

作者通讯处:150008 哈尔滨建筑大学新区
市政环境工程学院
电话:(0451) 6282292
收稿日期:1997-9-11

自来水营业计费综合管理网络系统通过专家鉴定

郑州市自来水总公司应用计算机技术研制开发的“自来水营业计费综合管理网络系统”日前通过河南省科委组织的专家鉴定。

郑州市自来水总公司非常重视新技术和新管理手段的应用,1986年该公司就开始对营业收费采用微机管理。该公司总结了应用单机进行收费管理的经验,同时又借鉴了邮电、电业等收费管理的先进经验,自行研制开发了“自来水营业计费综合管理网络系统”。该系统包括八个应用功能模块:业务管理系

统、领导查询系统、水表管理系统、用户档案系统、水费催收系统、电话查询系统、收费网点系统、统计分析系统。八大管理模块相互独立,又形成统一的管理网络,为科学管理、领导决策、服务用户等提供准确、可靠、及时的信息。经过该公司一年多的实际运行使用表明,该系统具有功能齐全先进、可靠实用、操作简单、界面清晰、便于维护、易于增添功能等特点,有一定的通用性和可移植性,取得了显著的经济效益和社会效益。(荆春庆)

Some personal ideas , which are helpful to improve the water quality , are recommended.

Study on the Effect of Composed Ferric Coagulant to Remove Pollutants ...*Ma Jun et al* (21)

Abstract : The pollutant removal effect of ferric coagulant was researched by stirring jar test to remove trace phenol and heavy metal ions of Pb and Cd in Sungari River. The results show that the removal of trace phenol was improved evidently by ferric dosage at conventional coagulant process. Beside the best removal of Pb and Cd was observed.

Brief on Stickney Water Treatment Plant *Zhou Yiping* (25)

Study on the Best Dosage Point of the Powdered Activated Carbon for
Conventional Water Treatment Process*Zhang Xiaoman et al* (29)

Abstract : The general rule to select the dosage point of powdered activated carbon (PAC) has been studied as far as conventional water treatment process is concerned. The results show that the best PAC dosage point should be in the position where the size of coagulant flocs in flocculation basin nearly increases to the size of PAC particles and that PAC added in the point can not only avoid the competition of adsorption and coagulation , but also minimize the interference and wrapping caused by flocs. Consequently , the adsorption efficiency of PAC can be fully improved.

Research on Ozone Effect on Traditional Chemicals Using for Circulated
Cooling Water System *Wang Yeyao et al* (32)

Biological Treatment of High Concentrated Organic Wastewater *Wang Guosheng* (35)

Abstract : The importance to treat the high concentrated organic wastewater on natural water body conservation is explained and some biological treatment processes which have to be developed strenuously for high concentrated organic wastewater treatment are described in this paper.

Treatment and Reuse of Mine Wastewater in Tongchuan *Ma Yaoping* (39)

Countermeasures for Operation of Biological Treatment Facility to
Treat Acrylic Fibers Wastewater *Zhou Xiwen* (41)

Research on Integrated Reuse of Condensed Water*Zhang Yalei et al* (43)