

高铁酸钾及其联用技术在水处理中的应用

马 艳, 高乃云, 楚文海, 李 聪

(同济大学环境科学与工程学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘 要 介绍了近年来强氧化剂高铁酸钾在水处理中的应用成果及现状。高铁酸钾可有效地去除水中微生物、无机以及有机污染物, 污染物去除效果与高铁酸钾投加量、反应 pH、反应时间等因素有关。由于高铁酸钾具有氧化选择性及不稳定等缺点, 有必要发展高铁酸钾联用技术, 结合国内外的研究进展, 分析了高铁酸钾联用技术的协同作用, 其中高铁酸钾与光催化协同作用明显, 可大幅提高光催化效率, 加速污染物的去除, 在环境治理领域有着广阔的应用前景。

关键词 高铁酸钾 强氧化剂 联用技术 协同作用 水处理

中图分类号 TQ031.7 X703.1

文献标识码 A

文章编号 1000-3770(2010)01-0010-05

近年来, 高铁酸钾以其具有强氧化性而在水处理领域得到广泛的关注。在水溶液中, 高铁酸钾以高铁酸根 $\text{FeO}_4^{2-}(\text{Fe(VI)})$ 形式存在, 具有极强的氧化性, 在酸性和碱性条件下的氧化还原电位分别为 $+2.20 \text{ V}$ 和 $+0.72 \text{ V}$ ^[1]。高铁酸钾在酸性条件下的氧化能力很高, 与水处理领域现有消毒剂相比氧化能力最强^[2], 它能快速杀灭水中的细菌和病毒, 且不会生成三氯甲烷、氯酚等有害人体健康的消毒副产物, 自身的还原产物 Fe^{3+} 或 Fe(OH)_3 为传统的无机絮凝剂。因此高铁酸钾是一种集氧化、吸附、絮凝、助凝、杀菌、除臭为一体的新型高效多功能水处理剂, 消毒后的水无嗅、无味、口感好, 有望成为新一代绿色的饮用水处理剂^[3-5]。鉴于高铁酸钾在水处理中的优越性, 关于它与其它技术联用的研究也得到了显著的进展, 研究表明^[6-8], 高铁酸钾与铝盐、臭氧、光催化等的联用技术均能得到良好的处理效果。特别是高铁酸钾—光催化具有明显的协同作用, 可以有效提高光催化效率及污染物去除率。

1 高铁酸钾在水处理中的应用

1.1 微生物的去除

1.1.1 杀 菌

高铁酸钾对各种细菌病毒 (如大肠杆菌、f2 病

毒等) 均有良好的灭活作用。高铁酸钾具有强氧化性, 加入水体后可破坏细菌的某些结构 (如细胞壁、细胞膜) 及细胞结构中的一些物质 (如酶等), 抑制和阻碍蛋白质及核酸的合成, 使菌体的生长和繁殖受阻, 起到杀死菌体的作用。少量的高铁酸钾即可达到良好的杀菌效果, 研究表明, 质量浓度为 $10 \sim 40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的高铁酸钾在反应 5 min 后对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌等细菌的杀灭率即可达 100%, 对真菌的杀灭率也高于 99.5%^[9]。

T Schink 与 T D Waite 等^[10]发现高铁酸钾在低浓度下就能快速杀死 f2 病毒, 并且溶液 pH 对高铁杀菌效果有很大影响, pH 为 6.9 条件下, $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的高铁酸钾 5.7 min 可杀灭 99% 的 f2 病毒, 而 pH 为 5.9 条件下仅需要 0.77 min, f2 病毒去除率即可达到 99%。当 pH 为 7.8 条件下, 高铁酸钾投量达 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应 30 min 后才可杀灭 99.9% 的病毒。

高铁酸钾与其它消毒剂相比, 用量少杀且菌效率高。有研究^[11]对比了高铁酸钾与硫酸铁 (FS) 联用 Cl_2 这 2 种消毒方法对大肠杆菌的杀灭效果。反应 30 min 后, 投量为 $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (以 Fe 的质量计量) 的 FS 与投量 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cl_2 或者投量为 $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (以 Fe 的质量计量) 的 FS 与 $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cl_2 可将大肠杆菌彻底杀灭, 而高铁酸钾投量仅需 $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (以

收稿日期 2009-04-23

基金项目 国家科技重大专项资助项目 (2008ZX07421-002) 国家“十一五”科技支撑计划 (2006BAJ08B06)

国家自然科学基金资助项目 (50878163)

作者简介 马 艳 (1986—), 女, 硕士研究生, 研究方向为水处理理论与技术 联系电话: 13774221589 E-mail: my041203@126.com

Fe的质量计量)就可以使杀菌率达100%。

1.1.2 除藻

水体富营养化问题的日趋严重,导致藻类疯长,藻类可以使水产生臭味、堵塞滤池、甚至穿透滤层恶化水质,并且藻类也是一种消毒副产物的前体物,因此藻类的控制与去除具有重要的意义。高铁酸钾可以有效去除藻类,以沂河水为例^[12],源水 pH=7.6,当投加 $1.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 高铁酸钾后,藻类总数由 3×10^7 个 $\cdot \text{L}^{-1}$ 下降到 4.1×10^5 个 $\cdot \text{L}^{-1}$ 。高铁酸钾除藻机理^[6]主要是通过其氧化絮凝作用去除水中藻类物质,高铁酸钾的强氧化性直接导致了藻类细胞的断裂,破坏了藻类细胞外部鞘套,造成细胞内物质向周围介质的释放,影响了藻类的正常繁殖方式,从而达到杀灭藻类的作用。并且高铁酸钾在水中分解生成氢氧化铁,吸附于藻类细胞表面,可以降低细胞表面电荷,增加藻类细胞沉淀性。氢氧化铁吸附与外流胞内物质絮凝的双重作用下,使得部分藻类细胞在混凝之前就能发生凝聚,得到进一步去除。高铁酸钾除藻一般与絮凝剂联用,可以大幅提高除藻效率。马军^[13]等人研制出以高铁酸钾为核心的复合药剂,投加 $0.14 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 该药剂预氧化后,投加 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸铝混凝剂可使沉降后藻类去除率达到60%,并且随着高铁酸钾的投量增加,去除率进一步提高。

1.2 无机物的去除

高铁酸钾利用其强氧化性可以将水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 NO_3^- 、 H_2S 、 CN^- 等无机非金属化合物氧化生成 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 CO_2 等无害物质,同时达到脱味除臭的效果。高铁酸钾的氧化和絮凝作用可对浑浊水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 有效地去除,当高铁酸钾与 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的量比大于0.25时,高铁酸钾对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率达到40%以上。在不同的高铁酸钾与 $\text{NH}_3\text{-N}$ 量比条件下,延长反应时间,均不同程度地增加了 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率。这是由于延长反应时间,高铁氧化作用时间增加, $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率随着高铁的继续氧化分解而逐步提高。同时延长反应时间有利于高铁氧化絮凝作用的充分发挥,使絮体能够完全形成,并进一步去除部分氨氮^[14]。 H_2S 一般可以用 O_2 、 H_2O_2 、 ClO^- 、 Cl_2 和 KMnO_4 氧化去除,但是与上述氧化剂相比,高铁酸钾可以更有效更快地氧化去除 H_2S 。使用 O_2 氧化 H_2S 反应慢且只适用于有压条件, ClO^- 、 Cl_2 和 KMnO_4 能在5 min内完成 H_2S 的氧化,而高铁酸钾在1 s内即可完全氧化 H_2S ^[3]。R Yngard等^[15]利用高铁酸钾去除氰化锌复合物($\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$),结果证明高铁酸钾可以将 CN^- 完全转化为毒性较低

的 OCN^- 。除此之外,高铁酸钾还可以处理高砷饮用水^[16],只要高铁酸钾与原水砷的质量比达到15:1以上,处理后的水样中砷残留量都可以达到国家饮用水卫生标准($<0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的要求,且该方法简便、产生污泥量少,并由于高铁酸钾还原产物可用于后续絮凝除砷而无二次污染。

高铁酸钾对水体中的金属离子如 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 也有很强的去除能力^[17],仅少量的高铁酸钾($10 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)就可以将这些金属离子降低至较低浓度水平。主要原因是高铁酸钾水解产生的中间态高电荷水解产物及最终还原产物 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体具有良好的絮凝吸附作用。

1.3 有机物的去除

已有研究证明高铁酸钾对某些有机物具有良好的去除能力^[18],如酚类、醇类、苯酚、有机酸、有机氮、氨基酸、脂类含硫化合物、苯及其相关化合物及某些难分解化合物等,还包括新兴污染物如内分泌干扰物(EDCs)^[19]、藻毒素(MC)^[20]、个人护理品(PPCPs)^[21]等。

李聪等^[19]对BPA等5种EDCs与高铁酸钾反应速率常数进行了测定,实验在pH=8~12的范围内,不同量比(1:1~1:5)的条件下进行。实验结果说明,高铁酸钾对这5种内分泌干扰物的去除效果很好。并且高铁酸钾与有机物的摩尔比例对去除效果有很大影响,高铁酸钾投加量越大,去除效果越好,当高铁盐与BPA的量比为5:1时,BPA在5 min内即可完全降解。因此,适量增加高铁酸钾投加量可以提高污染物去除率。

高铁酸钾去除有机物效能也受到反应pH条件的影响,原因是高铁酸钾溶液的稳定性及氧化性均取决于溶液的pH。研究表明^[3,22]当pH为9~11时,高铁酸钾非常稳定,并且在pH=9.2、9.4时,其降解速率常数达到最小值;当pH为8~9时,其稳定性略有下降;而当pH<7.5时,稳定性明显下降,其溶液在微酸性(pH为4~5)条件下很快分解,放出氧气,并析出具有高度吸附活性的絮状物 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。这是由于在酸性溶液中,Fe(VI)具有较高的氧化电位(+2.20V),能迅速发生氧化还原反应,在水中Fe(VI)还原成Fe(III)。V K Sharma等^[23-24]对高铁酸钾Fe(VI)氧化含氮和含硫污染物的反应进行了反应速率、反应计量关系和反应产物的实验研究。研究结果表明,随着pH的降低,反应速率增加,pH对反应的影响主要与Fe(VI)质子化有关,因为质子化的Fe(VI)是更强的氧化剂,所以pH较低条件下反应速率快。Fe(VI)质子化形式

共有3种, H_3FeO_4^+ 、 H_2FeO_4 和 HFeO_4^- , 它们在水溶液中的含量与 pH 密切相关^[25], 如图1所示。

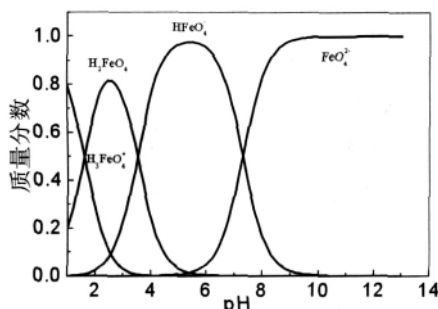


图1 Fe(VI)在不同 pH 下的存在形式

Fig.1 Variation of Fe(VI) species with different pH

同时溶液 pH 也影响化合物的离解程度。有研究表明, 化合物的离解程度越大, 越易被氧化降解^[26]。有研究测定高铁酸钾氧化苯酚和氯苯酚的反应活性^[27], 在 pH 对高铁酸钾氧化去除苯酚、4-氯苯酚、2,4-二氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚的影响上做了细致的研究, 在 pH=5.8~11.0 范围内, 以上几种有机物的降解率取决于反应 pH, 且存在不同的最优 pH, 而化合物降解的最优 pH 与该种化合物的 pKa 相近, 数据见表1。

表1 化合物降解的最优 pH (高铁酸钾与化合物量比=5:1)

Tab.1 Optimal pH of compound degradation (molar ratio of ferrate to compound is 5:1)

化合物	pKa	最优 pH	降解率 /%
苯酚	9.9	9.2	83
4-氯苯酚 (CP)	9.2	9.2	95
2,4-二氯苯酚 (DCP)	7.8	~8	87
2,4,6-三氯苯酚 (TCP)	6.1	~7	87

2 高铁酸钾联用技术在水处理中的应用

虽然高铁酸钾在去除水中有毒有害、难降解污染物方面有着比较明显的优势, 但是高铁酸钾用作消毒剂还存在一些缺点。Fe(VI)具有很强的选择性, 对不同化合物的氧化速率和效率不同。对于某些难降解有机物, 单独高铁酸钾氧化去除率不高^[8]。在 pH 较低情况下, 高铁酸钾自身降解速率快, 氧化作用时间短, 对有机物去除不完全^[27]。因此, 为了弥补这些不足, 有必要发展高铁酸钾联用技术, 达到相互协同, 促进并提高有机物的去除效果。

2.1 高铁酸钾—铝盐联用

高铁酸钾—铝盐联用主要起到强化混凝的作用。马军等^[28]利用高铁酸钾对多种地表水进行预氧化后加入混凝剂硫酸铝混凝沉淀, 发现高铁酸钾预氧化可以强化混凝效果, 该过程形成的絮体大小比

单独铝盐混凝形成的絮体大, 进而提高絮体沉淀性能。对于高有机污染地表水, 强化混凝效果更佳。同时, 对于低温低浊水, 高铁预氧化也可以有效地降低其浊度。用高铁酸钾进行预氧化, 也可有效提高藻类的去除率^[29]。单独投加聚合氯化铝 (PACl) 时, 去除藻类效果不理想。当投加少量高铁酸钾进行预氧化后, 再经 PACl 混凝, 对藻类去除率可达 97.85%, 比单独 PACl 混凝除藻去除率提高 10%~20%, 水中藻类总量下降 2 个数量级。该过程中高铁酸钾发挥其氧化杀藻能力, 在一定程度上抑制藻类的萌发生长的同时, 也由于生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等絮凝剂增加了藻类的去除。近年来, 马军等^[13,30]研究发明高铁酸钾复合药剂, 该高铁酸钾复合药剂是将少量高铁酸钾等药剂与铝盐通过一定方式复合而成的, 可显著提高对低温低浊水的处理效果, 具有良好的降低沉后与滤后水浊度与色度、杀菌、除藻等作用, 同时一定程度上提高了高铁酸钾的稳定性。一直以来, 高铁酸钾由于其难制备与不稳定的缺陷, 未能在水处理中得到广泛的应用。高铁酸钾复合药剂提高了高铁酸钾稳定性, 并能够批量生产, 可在不改变现有工艺流程、不增加大的附属设施的条件下改善处理效果, 具有广阔的研究开发前景。

2.2 高铁酸钾—臭氧联用

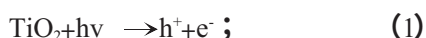
臭氧氧化在水处理中应用已十分广泛, 单独使用臭氧氧化往往对一些有机污染物不能很好的降解, 需要采用其它技术提高臭氧氧化效率, 如 UV-O_3 、 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-O}_3$ 以及金属催化剂促使臭氧加速分解, 产生以羟基自由基, 提高氧化效率^[31]。近年来, 研究^[32-33]发现铁离子 (Fe^{2+} 、 Fe^{3+})、水合铁氧化物、羟基氧化铁等铁系物质具有催化臭氧分解的作用, 从而提高臭氧氧化效率。高铁酸钾为最高价态的铁系物, 在水溶液中的还原产物为水合铁离子、水合铁氧化物及羟基氧化铁等物质均对臭氧具有催化作用, 生成具有强氧化活性的羟基自由基^[33], 这为高铁酸钾—臭氧联用的协同作用提供了理论依据, 并使得高铁酸钾—臭氧联用技术在水处理中的应用具有可行性, 但现今关于高铁酸钾—臭氧联用技术的研究还比较少, 相关机理还有待进一步研究。除了两者具有协同作用外, 高铁酸钾与臭氧均为强氧化剂并对氧化水中有有机物都具有选择性, 两者共同作用, 可以起到联合氧化作用, 提高污染物的去除效果。试验证明^[34], 投加 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的臭氧可以杀死水中 99% 的肠形菌素, 但如果用 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 高铁酸钾进行预处理, 1

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 臭氧便可以杀死肠菌总数的 99.9%。高铁酸钾—臭氧联用可提高氧化效率,改善处理效果,臭氧工艺在水处理中应用已较为广泛,发展该技术可不改变现有的臭氧工艺,不会增加过多的基建的运行投资,具有良好的应用前景。

2.3 高铁酸钾—光催化联用

目前,有关高铁酸钾联用技术的研究主要集中在高铁酸钾— TiO_2 光催化联用方面。高铁酸钾中的铁元素为 Fe(VI) ,氧化污染物后最终生成 Fe(III) 。很多研究^[20,22]表明 Fe(VI) 并不是一步反应生成 Fe(III) ,而是通过单电子转移步骤顺次生成 Fe(V) 、 Fe(IV) 和 Fe(III) 。研究表明^[34] Fe(V) 是比 Fe(VI) 氧化性更强的氧化剂,其反应能力是 Fe(VI) 的 $10^3\sim 10^5$ 倍。 Fe(V) 能够氧化不易被 Fe(VI) 氧化的污染物和毒素^[8]。所以, Fe(VI) 和 Fe(V) 联合氧化技术,成为高铁酸钾去除污染物技术的研究热点。而光催化则为生成 Fe(V) 等中间产物提供了条件,这也是高铁酸钾和光催化协同作用的基础。

高铁酸钾和光催化的协同氧化是利用光催化剂 TiO_2 光催化 (UV-vis/TiO_2) 产生的导带电子 (e^-) 还原 Fe(VI) ,得到 Fe(V) ^[35]。反应机理如下:光催化剂 TiO_2 化学稳定性高,耐光腐蚀,具有较大的禁带宽度 ($E_g=3.2\text{ eV}$),当用波长小于 387 nm 的光照射 TiO_2 时,由于光子的能量大于禁带宽度,其价带上的电子被激发,跃过禁带进入导带,形成导带电子 (e^-) 同时在价带上形成相应的空穴 (h^+):



生成的导带电子还原高铁酸钾,生成氧化活性更高的 Fe(V) :



由于高铁酸钾接收了导带电子,避免了电子和空穴的复合而使空穴的氧化效率达到较大的提高^[20,36]。价带上形成相应的强氧化性的空穴 (h^+) 则协同 Fe(V) 、 Fe(VI) 一起氧化水中的有机污染物,达到更好的去除效果。

李聪等^[36]利用高铁酸钾协同 TiO_2 光催化去除水中内分泌干扰物 BPA。在实验中,将单独高铁酸钾、 UV-TiO_2 、 Fe(VI)-UV-TiO_2 体系降解 BPA 的效果进行对比,10 min 后 BPA 降解率分别为 33%、18%、65%,发现在 Fe(VI) 、 UV 和 TiO_2 联合降解下,BPA 的去除效果最好,反应速率最快,是 UV-TiO_2 体系的 2.5 倍,可见高铁酸钾—光催化联用大大改善了光催化氧化效率。苑宝玲等^[37]研究了高铁酸钾—光

催化氧化体系去除水中藻毒素的效能。结果表明,通过投加 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的高铁酸钾到光催化体系中,由于高铁酸钾的强氧化性及其还原产物 (Fe(V) 、 Fe(IV) 和 Fe(III)) 可作为电子捕获剂的特点,可将光催化效率从 63% 提高到 100%,实现快速完全去除藻毒素的目的。由此可见,高铁酸钾—光催化联用协同作用明显,具有强化处理污染物的潜力。

3 结 论

高铁酸钾具有强氧化性,可以有效地去除微生物、无机以及有机污染物,在氧化污染物的同时还还原生成优良的无机絮凝剂,集氧化与絮凝作用于一体,更好地去除污染物。高铁酸钾氧化污染物效果与高铁酸钾投加量、反应 pH 等影响因素有关。

高铁酸钾对氧化污染物具有很强选择性,对不同化合物的氧化速率和效率不同。对于某些难降解有机物,单独高铁酸钾氧化去除率不高,并且高铁酸钾自身在 pH 较低条件下容易分解,影响氧化效率。因此有必要发展高铁酸钾联用技术,取得更好的处理效果。现有的高铁酸钾联用技术主要有高铁酸钾—铝盐、高铁酸钾—臭氧以及高铁酸钾—光催化联用等,高铁酸钾联用技术也是近年来有关高铁酸钾研究的热点与应用方向。

高铁酸钾—光催化联用技术协同作用明显,其中高铁酸钾不仅可以部分降解包括 BPA、藻毒素等有机污染物,同时在水溶液中自身还原降解生成氧自由基 $\text{O}\cdot$ 、过氧自由基 $\text{O}_2\cdot$ 和 Fe(V) 、 Fe(IV) 、 Fe(III) 等电子受体,防止了电子与空穴的复合,有效地提高光催化效率,加速并提高了污染物的去除率。因此,高铁酸钾—光催化联合氧化技术在环境治理领域有着广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] Wood R H. The heat, free energy and entropy of the ferrate(VI) ion[J]. J Am Chem Soc., 1958, 80: 2038-2040.
- [2] Jiang J Q, Lloyd B. Progress in the development and use of ferrate (VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment[J]. Water Research, 2002, 36: 1397-1408.
- [3] Sharma V K. Potassium ferrate (VI): an environmentally friendly oxidant [J]. Advances in Environmental Research, 2002, 6 (2): 143-156.
- [4] Deluca S J, Cantelli M, Deluca M A. Ferrate vs traditional coagulants in the treatment of combined industrial-wastes[J]. Wat Sci Technol., 1992, 26: 2077-2080.
- [5] 柳建, 黄靖博. 高铁酸盐在水处理中的作用与应用效果浅析[J].

- 江西能源,2007,4:34-35.
- [6] Ma J, Liu W. Effectiveness and mechanism of potassium ferrate (VI) preoxidation for algae removal by coagulation [J]. Water Research, 2002,36(4):871-878.
- [7] Shaukat F, Assoc M. Tertiary treatment with ferrate and ozone [J]. Journal of Environmental Engineering, 1986,112(2):301-310.
- [8] Yuan B L, Li X Z, Graham N. Aqueous oxidation of dimethyl phthalate in a Fe (VI)-TiO₂-UV reaction system[J]. Water Research, 2008,42(6-7):1413-1420.
- [9] 王凯娟, 代丽萍, 郝园林, 等. 高铁酸钾消毒作用实验观察[J]. 中国公共卫生, 2003,19(9):1084-1085.
- [10] Schink T, White T D. Inactivation of f2 virus with ferrate(VI) [J]. Water Research, 1980,14:1705-1717.
- [11] Jiang J Q, Wang S, Panagouloupoulos A. The role of potassium ferrate (VI) in the inactivation of Escherichia coli and in the reduction of COD for water remediation [J]. Desalination, 2007, 210:266-273.
- [12] 郭士成, 林秋华. 高铁酸钾与饮用水处理[J]. 化学教育, 2005,1: 2-3,27.
- [13] 马军, 石颖, 刘伟, 等. 高铁酸盐复合药剂预氧化除藻效能研究 [J]. 中国给水排水, 1998,14(5):9-11.
- [14] 李坤林, 苑宝玲, 叶谋仁. 高铁酸盐溶液的制备与去除氨氮的实验研究[J]. 安全与环境工程, 2006,13(3):55-58.
- [15] Yngard R, Damrongsiri S, Osathaphan K, et al. Ferrate (VI) oxidation of zinc-cyanide complex [J]. Chemosphere, 2007,69(5): 729-735.
- [16] 苑宝玲, 李坤林, 邓临莉, 等. 多功能高铁酸盐去除饮用水中砷的研究[J]. 环境科学, 2006,27(2):281-285.
- [17] Bartzatt R, Cano M, Johnson L, et al. Removal of toxic metals and nonmetals from contaminated water [J]. Toxicol Environ Health, 1992,35(4):205-210.
- [18] Jiang J Q. Research progress in the use of ferrate (VI) for the environmental remediation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007,146(3):617-623.
- [19] Li C, Li X Z, Graham N, et al. The aqueous degradation of bisphenol A and steroid estrogens by ferrate [J]. Water Research, 2008,42(1-2):109-120.
- [20] Yuan B L, Li Y B, Huang X D, et al. Fe (VI)-assisted photocatalytic degradating of microcystin-LR using titanium dioxide [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2006,178 (1): 106-111.
- [21] Sharma V K, Mishra S K, Ray A K. Kinetic assessment of the potassium ferrate (VI) oxidation of antibacterial drug sulfamethoxazole[J]. Chemosphere, 2006,62(1):128-134.
- [22] Li C, Li X Z, Graham N. A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate[J]. Chemosphere, 2005,61(4):537-543.
- [23] Sharma V K, Smith J O, Millero F J. Ferrate(VI) oxidation of hydrogen sulfide[J]. Environ Sci Technol., 1997,31(9):2486-2491.
- [24] Sharma V K, Rendon R A, Millero F J, et al. Oxidation of thioacetamide by ferrate(VI) [J]. Mar Chem., 2000,70(1-3):235-242.
- [25] Delaude L, Laszlo P. Anovel oxidizing reagent based on potassium ferrate(VI) [J]. J Org Chem., 1996,61(18):6360-6370.
- [26] Hoigné J, Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water - II: dissociating organic compounds[J]. Water Research, 1983,17:185-194.
- [27] Graham N, Jiang C C. The influence of pH on the degradation of phenol an chlorophenols by potassium ferrate [J]. Chemosphere, 2004,56(10):949-956.
- [28] Ma J, Liu W. Effectiveness of ferrate (VI) preoxidation in enhancing the coagulation of surface waters [J]. Water Research, 2002,36(20):4959-4962.
- [29] 苑宝玲, 曲久辉, 张金松, 等. 高铁酸盐对 2 种水源水中藻类的去除效果[J]. 环境科学, 2001,22(2):78-81.
- [30] 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 [J]. 给水排水, 1997,23(11)L:9-11.
- [31] 芮旻, 高乃云, 徐斌, 等. UV、H₂O₂、O₃ 及其联用工艺对水中 DMP 的去除效果和降解机理分析 [J]. 环境科学学报, 2005,25 (11):1458-1463.
- [32] Wang H C, Chang S H. Catalytic oxidation of gaseous PCDD/Fs with ozone over iron oxide catalysis [J]. Chemosphere, 2008,71(2): 388-397.
- [33] Zhang T, Lu J F. Comparative study of ozonation and synthetic goethite-catalyzed ozonation of individual NOM fractions isolated and fractionated from a filtered river water [J]. Water Research, 2008,42(6-7):1563-1570.
- [34] Sharma V K, Bielski B H J. Reactivity of ferrate(VI) and ferrate (V) with amino acids[J]. Inorg Chem., 1991,30(23):4306-4310.
- [35] Sharma V K, Winkelmaun K, Krasnova Y, et al. Heterogeneous photocatalytic reduction of ferrate (VI) in UV-irradiated titania suspensions Role in enhancing destruction of nitrogen-containing pollutants [J]. International Journal of Photoenergy, 2003,5 (3): 183-190.
- [36] Li C, Li X Z. Degradation of endocrine disrupting chemicals in aqueous solution by interaction of photocatalytic oxidation and ferrate (VI) oxidation [J]. Water Science & Technology, 2007,55 (1-2):217-223.
- [37] 苑宝玲, 陈一萍, 郑雪琴, 等. 高铁 - 光催化氧化协同去除藻毒素的研究[J]. 环境科学, 2004,25(5):106-108.

(下转第 24 页)

水是生命的源泉,工业的血液,城市的命脉

- removal from wastewater by electrocoagulation with aluminum plate electrodes [J]. Sep Purif Technol., 2006, 52: 394-401.
- [36] Ikematsu M, Kaneda K, Iseki M, et al. Electrolytic treatment of human urine to remove nitrogen and phosphorus [J]. Chemistry Letters, 2006, 35(6): 576-577.
- [37] Feng C P, Sugiura N, Shimada S, et al. Development of a high performance electrochemical wastewater treatment system [J]. J Hazard Mater., 2003, B103: 65-78.
- [38] Mohamed S E. Electrochemical reduction of nitrate to ammonia at modified gold electrodes [J]. Electrochim Acta, 2004, 49: 1639-1645.
- [39] Beschkov V, Velizarov S, Agathos S N, et al. Bacterial denitrification of waste water stimulated by constant electric field [J]. Biochem Eng., 2004, 17: 141-145.
- [40] Ghafari S, Hasan M, Aroua M K. Bio-electrochemical removal of nitrate from water and wastewater-A review [J]. Bioresour Technol., 2008, 99(10): 3965-3974.
- [41] Islam S, Suidan M T. Electrolytic denitrification: long term performance and effect of current intensity [J]. War Res., 1998, 32(2): 528-536.
- [42] Hayes A M, Flora J R V, Khan J. Electrolytic stimulation of denitrification in sand columns [J]. War Res., 1998, 32(9): 2830-2834.
- [43] Sakakibara Y, Nakayama T. A novel multi-electrode system for electrolytic and biological water treatments: electric charge transfer and application to denitrification [J]. War Res., 2001, 35(3): 768-778.
- [44] Van Hege K, Verhaege M, Verstraete W. Electro-oxidative abatement of low-salinity reverse osmosis membrane concentrates [J]. War Res., 2004, 38: 1550-1558.

PROGRESS ON THE REMOVAL OF NITROGEN AND PHOSPHORUS FROM WASTEWATER BY ELECTROCHEMICAL METHODS

Zheng Xiangyong¹, Yan Li¹, Ye Hairen¹, Chen Tianxing¹, Li Jun¹, Wang Chong², Kong Hainan²

(1. School of Life and Environmental Science, Wenzhou University, Wenzhou 325027, China;

2. School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract For the removal of nitrogen and phosphorus from wastewater, electrochemical technologies have been attracted intensively for their characteristics such as efficiency, convenience, etc. The removal of ammonia by electrochemical oxidation, the removal of nitrate or nitrite by electrochemical reduction and the removal of phosphorus by electrocoagulation, were reviewed in this paper. The future development direction of the removal of nitrogen or phosphorus from wastewater was anticipated.

Keywords: electrochemical; wastewater; the removal of nitrogen and phosphorus

(上接第 14 页)

APPLICATION OF POTASSIUM FERRATE AND HYPHENATED TECHNIQUES IN WATER TREATMENT

Ma Yan, Gao Naiyun, Chu Wenhai, Li Cong

(College of Environmental Science and Engineering, State Key Laboratory of Pollution Control & Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The research achievements and status of applying potassium ferrate to improve water quality are reviewed. Potassium ferrate can remove microbes, inorganic and organic pollutants effectively from water, and the removal efficiency is affected by ferrate dosage, solution pH, reaction time and other factors. Due to the selective oxidation and instability of potassium ferrate, it is necessary to develop the hyphenated techniques by combination of potassium ferrate and other water treatment techniques. The synergetic effects of above-mentioned hyphenated techniques are discussed based on domestic and overseas research progress. Obvious synergistic effect between potassium ferrate and photocatalysis (e.g. UV-TiO₂) can be observed and has been widely applied in removing various pollutants.

Keywords: potassium ferrate; strong oxidant; hyphenated technique; synergetic effect; water treatment

节约用水是每个公民应尽的责任和义务