

多功能高铁酸盐去除饮用水中砷的研究

苑宝玲¹, 李坤林¹, 邓临莉¹, 张之东²

(1. 福州大学环境与资源学院, 福州 350002; 2. 河北化工医药职业技术学院, 石家庄 050031)

摘要:利用高铁酸盐的氧化絮凝双重水处理功能, 取代氧化铁盐法, 对其氧化除砷效果进行了评价. 考察了高铁酸盐除砷的适宜 pH 值范围、氧化时间和絮凝时间, 定性和定量分析了盐度、硬度等因素对高铁酸盐除砷效果的影响. 结果表明, 高铁酸盐与砷浓度比为 15:1, 最佳 pH 为 5.5~7.5, 适宜的氧化时间为 10min, 絮凝时间为 30min, 处理后的水样中砷残留量可达到国家饮用水标准; 盐度和硬度不干扰除砷过程. 与传统的铁盐法和氧化铁盐法对比, 此方法简便, 高效, 无二次污染, 更有利于饮用水的清洁化除砷.

关键词:高铁酸盐; 氧化; 絮凝; 除砷; 饮用水

中图分类号: X52; TU991.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2006)02-0281-04

Removal of Arsenic (Ⅲ) by Ferrate Oxidation-Coagulation from Drinking Water

YUAN Bao-ling¹, LI Kun-lin¹, DENG Lin-li¹, ZHANG Zhi-dong²

(1. College of Environment & Resources, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China; 2. Hebei College of Chemical & Pharmaceutical Vocational Technology, Shijiazhuang 050031, China)

Abstract: Ferrate is multi-function agent in water treatment and shows great oxidizing ability and excellent purifying effect. This experiment evaluated the performance of ferrate for arsenic removal. Experimental results show that the best rate of ferrate and arsenic(Ⅲ) is 15:1, the efficiency of As removal can be achieved 98%, and the residual concentration of As³⁺ is <0.05mg/L. The optimum pH is 5.5~7.5. The oxidative and coagulation time is 10 min and 30 min respectively. The salinity and hardness did not interfere with removal arsenic. This method is easy, very effective comparing with ferric method and KMnO₄-Ferric method.

Key words: ferrate; oxidation; coagulation; As removal; drinking water

水环境中高砷异常及砷污染已经成为一个引人注目的环境问题. 高砷的水体, 尤其是提供饮用水的高砷水, 居民长期饮用, 就会使微量砷在体内蓄积, 从而造成对机体的长期慢性损害.

关于去除饮用水中砷的方法有很多^[1~5], 对于含砷浓度较低的饮用水源水, 去除一般采用氧化絮凝沉淀法^[6,7], 即采用氧化剂(如氯、高锰酸钾)进行预氧化, 然后加入铁盐混凝沉淀, 而在这一处理过程中氧化剂作用很关键, 它必须快速有效地将低价的砷氧化成高价砷, 然后通过后续的絮凝作用, 最终将其去除. 这需要选择强的氧化剂, 同时控制好氧化剂和絮凝剂的投加量、投加比例、投加时间等, 这无疑加大了处理的工作量及难度.

本研究采用高铁酸盐去除饮用水中的砷, 高铁酸盐作为一种试剂具有 2 种功能: 高氧化性和多相凝聚^[8], 从而取代了氯-铁盐 2 种试剂的投加, 简化了处理方法, 而且高铁酸盐的氧化能力比氯、高锰酸钾等更强, 更能有效地氧化低价砷, 在氧化过程中不会产生二次污染, 也不会对人类及环境造成任何损害, 此方法的应用更有利于饮用水的清洁化除砷.

1 材料与方法

1.1 实验仪器

JJ-4 六联电动搅拌器(常州国华电器有限公司); Beckman DU600 分光光度计; 砷化氢发生装置; pH 酸度计

1.2 主要药剂

高铁酸钾制备方法: 在浓氢氧化钠溶液中通氯气, 得到饱和的次氯酸钠溶液, 加入硝酸铁反应生成高铁酸钠 Na₂FeO₄. 在浓的氢氧化钠溶液中, Na₂FeO₄ 的溶解度很大, 主要杂质 NaCl、KCl 的溶解度较小而成为结晶析出, 然后在溶液中加入浓氢氧化钾溶液, 使 Na₂FeO₄ 转化成 K₂FeO₄ 晶体, 在低温下使 K₂FeO₄ 沉淀下来, 抽滤得到高铁酸钾晶体, 使用异丙醇洗去残存在产物中的氢氧化钾, 真空干

收稿日期: 2004-11-28; 修订日期: 2005-02-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(50308006); 福建省自然科学基金项目(D0310007); 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室开放基金项目

作者简介: 苑宝玲(1973~), 女, 博士, 副教授. 主要从事水体微污染和水质净化等方面的研究.

燥除去残留的水分和异丙醇,最后分析纯度. 本研究中,采用的高铁酸钾为粉末状的固体,纯度为 90% 以上. 将高铁酸钾固体配制成 1g/L 的浓溶液,由于高铁酸钾中残留有微量碱固体,配制好的溶液 pH 在 9~ 10 之间,现用现配.

三氧化二砷;氯化铁;高锰酸钾;氢氧化钠和盐酸等均为分析纯.

1.3 实验方法

烧杯搅拌试验在 JJ-4 六联电动搅拌器上进行. 将含砷水样转移至一系列 500mL 的玻璃烧杯中,加入一定量的高铁酸钾,以 300r/min 的转速快速搅拌 5min,再以 120 r/min 的转速搅拌 5min,之后用 0.1mol/L 的氢氧化钠和 10% 的盐酸调节 pH 值. 以 60 r/min 的转速慢搅 30min,静置沉淀 30min. 取上清液 50mL,分别盛于砷化氢发生瓶中,用国家标准方法二乙氨基二硫代甲酸银光度法测定水样的含砷量.

2 结果与讨论

2.1 高铁酸盐氧化絮凝去除砷的效能

在 As(III) 浓度分别为 1.0mg/L 和 2.0mg/L 的原水中,投加不同量的高铁进行氧化絮凝,利用其氧化性将 As(III) 快速氧化成 As(V),继而被高铁产生的还原产物中间价态铁的絮凝吸附除去. 实验结果表明(如图 1),含砷浓度 1.0mg/L 的原水,当投

标准(< 0.05mg/L) 的要求. 而且随着高铁与砷浓度比的增加,高铁氧化絮凝对砷的去除率提高.

2.2 不同 pH 条件下高铁除砷的效能

由于 pH 值对高铁酸盐的稳定性及氧化絮凝效果有很大的影响,因此 pH 值的控制就显得十分重要. 研究表明,利用高铁酸盐在低 pH 条件下的强氧化性,采用先将水调至酸性(pH= 4 左右),投加高铁酸盐后再反调至中性(pH= 7 左右),可以改善 FeO_4^{2-} 氧化-絮凝的协同作用效果,大大提高其去除污染物的效率. 由于本试验配制的含砷水样其初始 pH= 4.3,有利于高铁酸盐氧化作用的发挥,而后通过滴加 0.1mol/L 氢氧化钠至产生絮体,进行絮凝吸附,此时溶液的 pH 值为 7 左右,从而达到高效除砷的目的.

2.3 不同氧化、絮凝时间对除砷效果的影响

高铁酸盐集氧化、絮凝、助凝功能于一身,因此选择最佳氧化时间和絮凝时间,充分发挥其功效十分重要.

含砷量 1.0mg/L 的原溶液,加入 20mg/L 的高铁,分别搅拌 5min、10min、30min、60min、120min 后加入亚硫酸钠淬灭反应,结束氧化,调节 pH,继续搅拌絮凝 30 min,结果如表 1 所示. 试验结果表明,加入高铁后氧化 5min 以上,水样中的砷残留量可以达到国家饮用水卫生标准(< 0.05mg/L) 的要求,延长高铁氧化时间至 10min,砷去除可达国际饮用水卫生标准,再延长氧化时间,砷去除率不再提高,这说明高铁氧化性强,在短时间内就能与砷反应完全,具有快速、高效的特点. 本试验氧化时间采用 10min.

表 1 不同氧化时间对除砷效果的影响

Table 1 Effect of oxidation time on removal of As ³⁺		
氧化时间/min	砷残留量/mg·L ⁻¹	除砷率/%
5	0.039	96.1
10	0.021	97.9
30	0.019	98.1
60	0.015	98.5
120	0.016	98.4

同时研究不同絮凝时间对高铁除砷的影响. 含砷量 1.0mg/L 的原溶液,加入 20mg/L 的高铁,氧化 10min 后,调节 pH 至产生絮体,分别絮凝 10min、20min、30min、60min、120min 后结束搅拌,结果如表 2 所示. 试验结果表明,絮凝 10min,砷的去除率仅有 83.6%,随着搅拌时间的延长,絮凝 30min 以上除砷效果好,这说明高铁的还原产物 $Fe(OH)_3$ 吸附砷的过程是缓慢的,且达到吸附平衡后,除砷率不再增

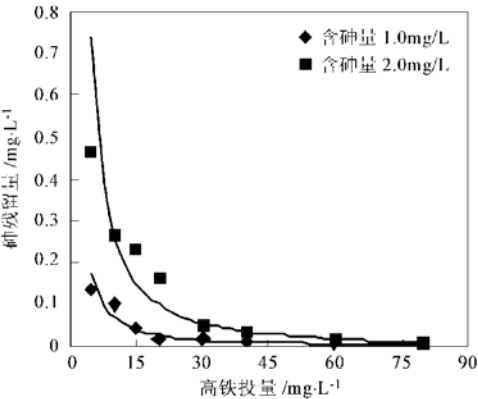


图 1 不同高铁投加量对砷的去除效能

Fig. 1 Effect of ferrate oxidation/coagulation on As removal

加高铁的量达到 15mg/L 时,砷残留 0.042mg/L,除砷率为 96%;对含砷浓度 2.0mg/L 的原水,当投加高铁的量达到 30mg/L 时,砷残留 0.046mg/L,除砷率为 98%. 由此可见,只要投入的高铁与原水中砷的浓度比达到 15: 1,除砷率就可以达到 95% 以上,处理后的水样中砷残留量全部达到国家饮用水卫生

加.本试验絮凝时间采用 30min.

表 2 不同絮凝时间对除砷效果的影响

Table 2 Effect of coagulation time on removal of As ³⁺		
絮凝时间/min	砷残留量/mg·L ⁻¹	除砷率/%
10	0.164	83.6
20	0.052	94.8
30	0.021	97.9
60	0.018	98.2
120	0.013	98.7

2.4 盐度和硬度对高铁除砷效能的影响

在我国饮用高砷水的地区,水中的盐度和硬度也往往较高.本试验分别用添加氯化钠和碳酸钙的方法考察了盐度和硬度对高铁酸盐除砷效率的影响.原溶液含砷量为 1.0mg/L,投加 20mg/L 的高铁,考察添加不同浓度的 Na⁺、Ca²⁺ 对去除效果的影响,结果如图 2、3 所示.由图可知,盐度和硬度对高铁酸盐的除砷效果基本没有影响.因此,在高盐度、高硬度的含砷水中,高铁酸盐仍能保持其高氧化絮凝作用去除砷.

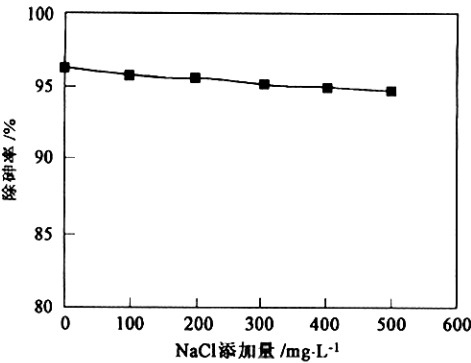


图 2 盐度对除砷效果的影响
Fig.2 Effects of salinity on As removal

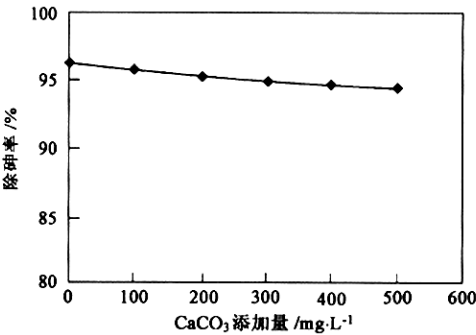


图 3 硬度对除砷效果的影响
Fig.3 Effects of hardness on As removal

2.5 高铁酸盐与铁盐法除砷效能的比较

以 Fe 含量计,考察相同铁含量条件下,高铁氧化絮凝与单纯铁盐絮凝对砷去除效能的对比.试验结果如图 4 所示.由图 4 可知,当铁含量为 9mg/L 时,采用高铁氧化絮凝除砷率 98%,残留砷仅 0.021mg/L,而采用单纯铁盐絮凝的除砷率仅有 80%,砷的残留量为 0.218mg/L,远远超出国家饮用水标准,增大三氯化铁投量,除砷率增加,但要达到处理后水中的砷达到国家饮用水标准,要求三氯化铁(Fe³⁺)与砷浓度的比要在 45:1 以上,是高铁(FeO₄²⁻)与砷浓度比 15:1 的 3 倍,证实了氧化在高效除砷方面的重要作用,同时高铁投量(以铁量计)为 9mg/L 就可达到投加 54mg/L 三氯化铁(以铁量计)的除砷效果,由此可知高铁除砷产生的污泥量比铁盐法的少,除砷效果又大大高于铁盐法.

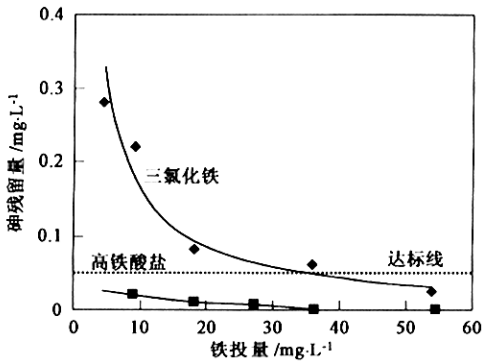


图 4 高铁酸盐与铁盐法除砷效能的比较
Fig.4 Effects of ferrate and ferric on As removal

2.6 高铁酸盐与氧化铁盐法除砷效能的比较

由上讨论可知,单纯的铁盐絮凝除砷,投药量大,且效果不理想.利用预氧化与絮凝结合可显著提高后续絮凝的作用,在这一处理过程中氧化剂作用很关键,它必须快速有效地将低价的砷氧化成高价砷,然后通过后续的絮凝作用,最终将其去除.本试验将高铁与高锰酸钾作为氧化剂,以三氯化铁作为絮凝剂,在原水含砷量为 1.0mg/L 和 2.0mg/L 的情况下,对高铁预氧化和高锰酸钾预氧化,结合铁絮凝的除砷效果进行了比较,如图 5 所示.

结果表明,当原水含砷量为 1.0mg/L,FeCl₃ 投加量为 18mg/L,2 种氧化剂的投量达到 1mg/L,除砷率就可达到 98%,砷残留量在 0.02mg/L 左右,两者的除砷效能相当.但是当原水含砷量为 2.0 mg/L,FeCl₃ 投加量为 18 mg/L,高铁酸盐投加量 5 mg/L 时,剩余砷为 0.079mg/L,当高铁酸盐的投加量增加到 10mg/L,砷残留仅为 0.039mg/L;与高锰

酸钾对照,高锰酸钾投加量为 5mg/L,剩余砷 0.185 mg/L,砷仅去除了 91%,再加大投加量,砷去除率也不会增高,砷残留量严重超标,而且高锰酸钾颜色深,反应速度慢,极难褪色,存在向水体中引入 Mn 污染的危险,不适宜投加高剂量.由此可见,高铁酸盐对砷的去除效果明显优于高锰酸钾,又由于高铁酸盐的还原产物又可用于后续絮凝除砷,因此不会对水体造成二次污染,更有利于饮用水的清洁化除砷.

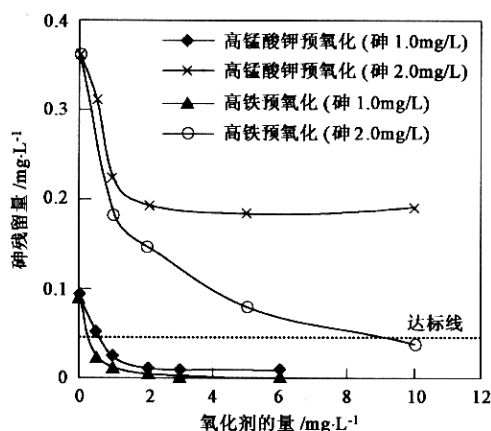


图 5 2 种氧化剂的除砷效果对比

Fig. 5 Effects of two oxidants on As removal

3 结论

(1) 高铁酸盐除砷具有方法简便,效果好,产生污泥量少,无二次污染等优点,这一方法的应用更有利于饮用水的清洁化除砷.并且,对于高砷饮用水,只要高铁投量与原水砷浓度达到 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 ($<0.05\text{mg/L}$) 的要求.

(2) 高铁酸盐除砷对 pH 值的要求较高,适宜的 pH 值范围为 5.5~7.5 之间,且 pH 值的调节要在试验中进行.

(3) 由于高铁酸盐集氧化、助凝、絮凝等功能于一身,因此选择适宜的氧化时间和絮凝时间十分重要.氧化时间以 10min 以上为佳,絮凝时间以 30min 以上为佳.

(4) 盐度和硬度对高铁酸盐的除砷效果基本没有影响.因此,在高盐度、高硬度条件下,高铁酸盐仍然保持对砷的较高选择性.

(5) 与传统的铁盐法和氧化铁盐法相比,高铁酸盐的除砷效果更佳.可与水厂常规处理工艺相结合,利用它的氧化和絮凝功能,取代絮凝工艺;但考虑到高铁酸盐的成本,也可采用预氧化+絮凝工艺,来实现氧化絮凝除砷的效果.

参考文献:

- [1] Pierce M L, Moore C B. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide[J]. Water Research, 1982, 16: 1247~1253.
- [2] Gupta S K, Chen K Y. Arsenic removal by adsorption[J]. Journal of Water Pollution Control Federation, 1978, 50: 493~506.
- [3] 张昱, 杨敏, 王桂燕, 等. 利用稀土基合成材料去除饮用水中砷的研究[J]. 环境化学, 2001, 20(1): 70~75.
- [4] 邓凡政, 何家红. 煤渣除砷性能研究[J]. 环境科学与技术, 1995, (3): 22~25.
- [5] 许晓路, 申秀英. 半连续活性污泥法对水中五价砷的去除[J]. 环境科学与技术, 1995, (3): 31~34.
- [6] 邢大荣, 艾有年, 松荣云, 等. 用聚合硫酸铁除去水中砷的试验[J]. 环境与健康杂志, 2002, 19(3): 218~219.
- [7] 赵宗焯. 氧化铁砷体系除砷机理探讨[J]. 中国环境科学, 1995, 15(1): 18~20.
- [8] 曲久辉. 高铁酸盐的多功能水处理效果及其应用展望[J]. 中国给水排水, 1997, 13(3): 21~24.