

高铁酸盐预氧化对松花江水混凝效果的影响

李春娟, 马军*, 梁涛

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要:以高铁酸钾和硫酸铝为预氧化剂和混凝剂, 考察了 NH_4^+ -N、浊度、TOC、AOC 和相对分子质量分布 (M_r) 等参数的变化, 分析了高铁酸钾预氧化对松花江水源水质产生的影响. 结果表明, 单独硫酸铝混凝时, 在混凝剂投量为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, 松花江水的 UV_{254} 、浊度、TOC 的去除率分别为 36.7%、80.2%、31.1%. 当高铁酸钾为预氧化剂, 投量为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 混凝后松花江水的 UV_{254} 、浊度、TOC 的去除率分别为 63.3%、89.6%、37.0%. 高铁酸盐预氧化使混凝后的 NH_4^+ -N 值上升了 17%. 高铁酸盐预氧化使松花江水混凝后的 AOC 值从 $998 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 升到 $1241 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 同时, 使混凝后的 AOC/TOC 从 28.4% 上升到 38.7%, 很大程度上提高了原水中有机的可生物降解性. 这一过程中, AOC- P_{17} 所代表的醛酮类物质显著增加, 达到总 AOC 的 83%. 溶解态有机物分子量分布的考察表明, M_r 小于 500 的分子所占的百分比由单独混凝时的 38.9% 上升到预氧化后的 65.0%, 证明高铁酸钾预氧化将原水中的大分子有机物氧化成小分子有机物. 小分子有机物的增加引起了原水可生物降解性的提高.

关键词: 高铁酸盐; 预氧化; 生物降解性; AOC; 分子量

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)06-1550-05

Effect of Ferrate Preoxidation on Coagulation of Songhua River

LI Chun-juan, MA Jun, LIANG Tao

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The preoxidation of polluted surface water with ferrate was conducted with respect to its impact on the following coagulation. It can be seen that UV_{254} -absorbance, turbidity and TOC substantially decreased by 36.7%, 80.2%, 31.1%, respectively, after coagulation, without ferrate preoxidation, and by 63.3%, 89.6%, 37.0%, respectively, after coagulation, with ferrate preoxidation. It is noted that NH_4^+ -N concentration is increased by 17% after coagulation with ferrate. This phenomenon can be explained by the fact that organics containing nitrogen in raw water were partly oxidized to inorganic nitrogen by ferrate preoxidation. After coagulation, AOC and AOC/TOC are increased from $998 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ to $1241 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, from 28.4% to 38.7%, respectively, by ferrate preoxidation. AOC- P_{17} /AOC after coagulation is up to 83% with ferrate preoxidation. These suggest that preoxidation with ferrate promoted the biodegradation of organics with substantial increases of AOC, AOC/TOC. The results indicate that the concentration of organics with relative molecular mass (M_r) of 10 000-100 000 and less than 500 were substantially increased after the raw water was coagulated with ferrate preoxidation, which suggested that some high molecular weight organic substances were broken into smaller ones during ferrate preoxidation. After coagulation, organics of less than $M_r = 500$ in TOC are increased up to 65.0% with preoxidation from 38.9% without ferrate preoxidation. These oxidation products are biodegradable.

Key words: ferrate; preoxidation; biodegradability; AOC; molecular weight

高铁酸钾(K_2FeO_4)在整个 pH 值范围内都具有强氧化性, 其标准氧化还原电位在酸性条件下为 2.2 V, 在碱性条件下为 0.7 V^[1]. 高铁酸钾能氧化乙醇^[2]、羧酸化合物^[3]、氨基酸^[4]、酚^[5]、有机氮化合物^[6]、脂肪硫化物^[7]、亚硝胺化合物^[8]、抗菌药物^[9]、氰化物^[10]、氨^[11]、硫化氢^[12]等多种有机物和无机物, 同时自身分解的产物为无毒的三价铁. 由于高铁酸盐的特殊化学性质, 它在水处理过程中将发挥氧化、絮凝、吸附、共沉、除藻、消毒等多功能协同作用, 且在水处理过程中不产生任何有毒、有害副产物, 故而高铁酸盐在水处理领域吸引着越来越多的研究者的注意. 已有研究者对 $\text{Fe}(\text{VI})$ 预氧化除藻^[13]、减少混凝剂投量^[14]、强化低温低浊水的混凝^[15]、强化 BAC 的除氨氮^[16]进行了研究, 然而关于

$\text{Fe}(\text{VI})$ 预氧化的信息仍是有限的. 本研究采用一系列分析手段, 针对松花江水中污染物混凝前后的变化, 探讨和分析了高铁酸钾预氧化的作用.

1 材料与方法

1.1 实验材料

本实验中使用的预氧化剂高铁酸钾采用湿式氧化法制备^[17], 纯度不低于 98%. 混凝剂为硫酸铝(分析纯, 天津). 整个反应过程在 TA6-4 型程控混凝试验搅拌机(武汉恒岭科技有限公司)上进行. 实验中

收稿日期: 2007-06-16; 修订日期: 2007-08-15

基金项目: 教育部科技创新重大项目培育基金项目(705013)

作者简介: 李春娟(1979~), 女, 博士, 主要研究方向为水的深度处理, E-mail: juanzichengqun@126.com

* 通讯联系人, E-mail: majun@hit.edu.cn

使用的原水取自松花江的哈尔滨下游水段,水质情况见表 1. UV₂₅₄ 采用 UV-2550 型紫外可见分光光度计(日本岛津)进行测量. 浊度使用 TSZ- II 型台式智能散射光浊度仪(厦门飞华环保器材有限公司). 分子量分布使用美国 Amicon 公司的超滤杯(8400 型)检测,超滤膜截留的相对分子质量分别为 500、1 000、3 000、5 000、10 000、100 000.

表 1 原水水质

Table 1 Characteristics of source water

pH	浊度 /NTU	水温 /℃	UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	TOC /mg·L ⁻¹	NH ₄ ⁺ -N /mg·L ⁻¹	NO ₃ ⁻ -N /mg·L ⁻¹
7.32	18.20	18	0.079	5.079	1.514	0.845

1.2 测定方法

NH₄⁺ -N 和 NO₃⁻ -N 参照《水和废水监测分析方法》,分别采用纳氏试剂法和紫外分光光度法. TN 使用日本岛津的 TOC-VCPH 型总有机碳和总氮分析仪测定. AOC 使用先后接种法测定,培养温度为 20℃,水样接种体积为 40 mL,培养基为 LLA^[18]. 检测所用的菌种为荧光假单胞菌 P₁₇ 和螺旋菌 NOX, P₁₇ 为营养多样性细菌,但不能利用草酸类基质, NOX 可以利用草酸类基质. AOC(T) = AOC(P₁₇) + AOC(NOX).

1.3 实验方法

实验时的室温为 18℃,高铁酸钾的投量为 1 mg·L⁻¹,预氧化时间为 10 min,随后投加硫酸铝 50 mg·L⁻¹, 300 r/min 快搅 1 min, 60 r/min 慢搅 10 min,取水样测浊度、NH₄⁺ -N、NO₃⁻ -N、pH. 经 0.45 μm 醋酸纤维滤膜过滤以去除颗粒物质检测 UV₂₅₄、TOC、分子量分布.

2 结果与讨论

2.1 高铁酸钾预氧化对有机物综合污染指标的影响

如表 2 所示,混凝后原水的 pH 有所降低,由 7.32 降至 6.90,这是因为混凝过程中铝盐消耗了一定的 OH⁻. 投加高铁酸盐预氧化后的 pH 进一步降低,高铁酸钾自身分解或者氧化污染物时产生的 Fe³⁺ 会发生水解反应,产生混凝的效果. 预氧化过程高铁酸钾的投量直接影响着出水的 pH. 混凝后的浊度也被高铁酸盐预氧化进一步降低,显然,预氧化促进了颗粒物质的混凝去除.

同时可以看出,单独混凝去除了 36.7% 的 UV₂₅₄,高铁酸钾预氧化使得混凝后 UV₂₅₄ 的去除率提高至 63.3%. UV₂₅₄ 表征含有不饱和芳香环、碳碳共

轭双键结构及含氮的有机物,这些官能团均有着很高的电子云密度. 随着有机物相对分子质量的降低,有机物吸收紫外吸光强度也随之减弱^[19]. 而高铁酸钾是亲电试剂,而且本身对含氮有机物有较好的选择性氧化^[20],其对有机化合物的不完全氧化降低了大分子有机物的分子量,破坏了不饱和芳环结构,导致了有机物紫外吸收的减弱.

原水中的溶解性有机物含量为 5.08 mg·L⁻¹,混凝后去除了 31.1%,高铁酸钾预氧化/混凝去除了 37.0%. 高铁酸钾预氧化对有机物的矿化并没有特别明显的促进,这可能是因为预氧化阶段,高铁酸钾将水中的大分子有机物氧化成小分子有机物,较少产生进一步的矿化,而产生的小分子有机物亲水性提高,不利于混凝的去除. SUVA 值也印证了这一点,预氧化后的 SUVA 值有明显的降低,这说明了预氧化后产生的有机物芳香度有所降低,亲水性增强.

表 2 参数比较

Table 2 Comparison of parameters

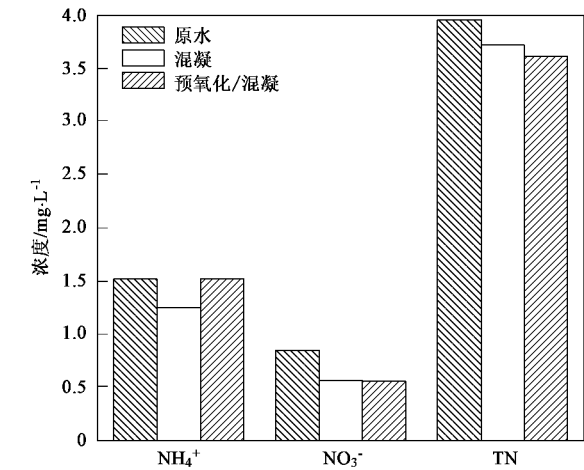
指标	原水	混凝	预氧化/混凝
pH	7.32	6.90	6.55
浊度/NTU	18.20	3.60	0.99
TOC/mg·L ⁻¹	5.08	3.50	3.20
UV ₂₅₄ /cm ⁻¹	0.079	0.05	0.029
SUVA/L·(mg·cm) ⁻¹	1.55	1.43	0.84

2.2 高铁酸钾预氧化对氨氮的影响

如图 1 所示,单独混凝对氨氮有一定的去除作用,然而高铁酸钾预氧化引起了混凝后氨氮值的升高. 一般高铁酸钾与含氮有机化合物的反应速率常数的数量级为 10² ~ 10³ L·(mol·s)⁻¹^[20],例如与苯胺的反应速率常数为 6.2 × 10³ L·(mol·s)⁻¹,与硫脲的反应速率常数为 3.4 × 10³ L·(mol·s)⁻¹,与氨基酸类物质的反应速率常数约为 10² L·(mol·s)⁻¹,而与无机化合物氨的反应速率常数仅为 1.7 × 10⁻¹ L·(mol·s)⁻¹^[20]. 所以,上述反常现象可以认为是预氧化阶段高铁酸钾与含氮有机物的反应导致了有机氮向无机氮的转化. 高铁酸钾预氧化并没有起到强化混凝过程中氨氮的去除,已有类似的研究被报道^[16].

预氧化对混凝后的硝酸盐氮几乎没有影响. 同时考察的总氮(TN)结果显示,预氧化和混凝对总氮都有较少的去除. 混凝过程中 TN 的去除来自于含氮物质与混凝剂的共沉降,预氧化过程中 TN 的去除可能来自于反应过程 N₂ 的产生,预氧化对混凝的强化除氮可能是由于含氮物质的氧化产物更容易被

混凝所去除。



原水: 松花江水, 高铁酸钾: $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,

硫酸铝: $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 初始 pH: 7.32, 温度: 18°C

图 1 高铁酸盐预氧化对含氮物质的影响

Fig.1 Effect of ferrate preoxidation on nitrogen-containing after coagulation

2.3 高铁酸钾预氧化对 AOC 的影响

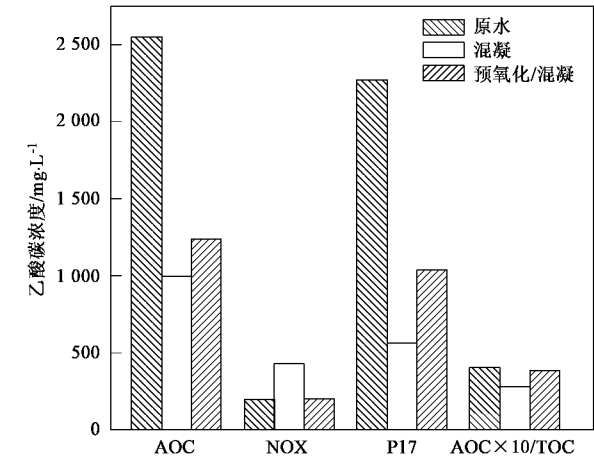
原水的 AOC 值为 $2\,548\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, AOC 浓度较高。如图 2 所示, 混凝后的 AOC 有很大降低, 去除率为 60.8%, 这可能是由于小分子的 AOC 吸附在大分子有机物上与混凝剂共沉淀所导致。预氧化剂的加入使得混凝后的 AOC 值有所升高, 去除率下降到 51.2%。这表明高铁酸钾氧化有机物的产物更容易形成 AOC。高铁酸钾与原水中不饱和有机物, 如苯酚类物质发生氧化反应, 产生了醛、酮和羧酸等产物, 从而为 P_{17} 和 NOX 菌提供了一定的营养物质, 大分子断裂后产生的小分子更容易被细菌所吸收, 造成 AOC 值的升高。国外的研究中已有报道臭氧作为氧化剂时导致 AOC 值升高^[21]。

实验中的原水 AOC 主要由 AOC- P_{17} 组成, 占总 AOC 的 83%。混凝之后, AOC 总体呈现下降趋势, 其中的 AOC-NOX 的略微增加可能是由于吸附在大分子有机物上的 AOC-NOX 部分在混凝过程中有一定的脱附现象发生。高铁酸钾预氧化使得混凝之后的 AOC- P_{17} 比单独混凝后的 AOC- P_{17} 有所增加, AOC-NOX 有所降低。这说明预氧化/混凝后, NOX 菌株能利用的多种羧酸和极少数氨基酸略有下降, 而 P_{17} 菌株可利用的醛、酮等有机物含量有所上升。此外, AOC 所含的组分比较复杂, 一般为亲水性溶脂性有机物。在预氧化过程中, 一部分有机物被高铁酸钾降解为 AOC, 另一方面, AOC 自身也会被氧化分解。

AOC 的分解和产生过程引起了一个动态平衡^[22]。

由图 2 可以看出, 投加高铁酸钾预氧化使得混凝后的 AOC、AOC/TOC 都有所增加, AOC 主要由相对分子质量小于 1 000 的有机物组成, 相对分子质量大于 1 000 的有机物可生化性较差。相对分子质量小于 1 000 的有机物主要是非腐殖酸类物质, 芳香度较低, 亲水性较强。高铁酸钾预氧化后 AOC 值的增加说明预氧化的产物趋近于相对分子质量小于 1 000 的有机物。AOC/TOC 可以作为水中有机物可生物同化性程度的体现, 高铁酸钾预氧化后混凝出水 AOC/TOC 的增加, 较好地说明了高铁酸钾预氧化强化了混凝出水的可生化性, 有利于后续工艺采用生物处理技术。

实验结果表明, 高铁酸钾预氧化可以提高原水的可生化性。在饮用水处理工艺中, 后续阶段可以采用生物处理使得可生化性的小分子有机物得到较为彻底的去除。否则, 过滤后直接消毒将会使 AOC 值进一步升高^[23]。消毒后的水 AOC 值超标将会导致管网内细菌的滋生, 进而形成附着在管网上的生物膜, 最终导致管网的二次污染。



原水: 松花江水, 高铁酸钾: $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,

硫酸铝: $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 初始 pH: 7.32, 温度: 18°C

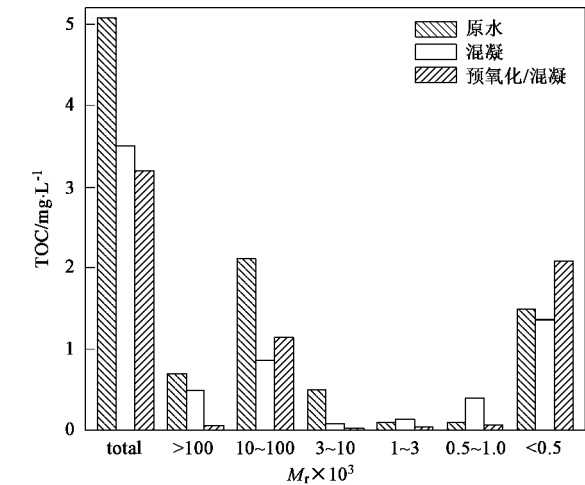
图 2 高铁酸盐预氧化对 AOC 的影响

Fig.2 Effect of ferrate preoxidation on AOC after coagulation

2.4 高铁酸钾预氧化对分子量分布的影响

如图 3 所示, 单独混凝整体上对有机物的去除有一定效果, TOC 去除率为 31.1%。其中, 500 ~ 3 000 区间的有机物有所增加。500 ~ 3 000 区间的有机物可能在混凝过程中从共沉的大分子有机物上脱附下来, 重新进入水体。已有文献报道, 富里酸和腐殖酸结构(由氢键连接分子筛矩阵中的酚酸和苯羧酸)含有许多孔穴, 它们能截留或固定有机分子。这些化合

物可能在化学氧化过程中释放出来,从而导致 TOC 的增加^[24,25].有研究表明,天然有机物的相对分子质量越大,越容易被混凝过程所去除^[26].从图 3 中可以看出,混凝主要去除相对分子质量大于3 000的有机物.



原水:松花江水,高铁酸钾:1 mg·L⁻¹,

硫酸铝:50 mg·L⁻¹,初始 pH: 7.32,室温: 18℃

图 3 高铁酸盐预氧化对分子量分布的影响

Fig.3 Effect of ferrate preoxidation on MW after coagulation

高铁酸钾预氧化/混凝后 TOC 的去除率为 37.0%,并没有较大的强化去除发生.高铁酸钾预氧化使得原水混凝后相对分子质量大于100 000和 500 ~ 10 000区间的 TOC 有所降低,而10 000 ~ 100 000和小于 500 区间的有机分子却有所增加.10 000 ~ 100 000和小于 500 区间的有机分子的 TOC 值分别从原来的 0.79 mg·L⁻¹和 1.32 mg·L⁻¹增加到 1.14 mg·L⁻¹和 2.08 mg·L⁻¹.小于 500 区间的有机分子的 TOC 值增加得更明显,由单独混凝时的 38.9%的比例增加到预氧化/混凝后的 65%.很显然,高铁酸钾预氧化将原水中相对分子质量较大的有机物氧化分解为相对分子质量较小的有机物.一般相对分子质量大于3 000的有机物是水中紫外吸收的主体,小于 500 的有机物紫外吸收很弱.所以,前述表 2 中混凝对 UV₂₅₄的强化去除要显著于对 TOC 的强化去除,通过分子量分布可以得到更好的阐释.

从前面的实验结果可以看出,高铁酸钾预氧化导致混凝后原水的 AOC 值和 AOC/TOC 值有所增加,相对分子质量的变化同时印证了前面 AOC 的实验结果.高铁酸钾预氧化产生了不易被混凝去除的相对分子量较小的可生物降解的有机物.

3 结论

(1) 高铁酸钾预氧化可以一定程度上强化混凝过程对有机物质的去除;

(2) 分子量分布实验表明,高铁酸钾在预氧化阶段将相对分子质量较大的有机物氧化降解为相对分子质量较小的有机物;

(3) AOC 实验表明,高铁酸钾在预氧化阶段能够强化水样的可生化性,可以在后续阶段与生物处理工艺相结合;

(4) AOC-NOX 的减少和 AOC-P₁₇ 的增加说明,高铁酸钾预氧化的产物主要是醛酮醇类物质,羧酸类物质较少.

参考文献:

[1] Sharma V K. Use of iron(Ⅵ) and iron(Ⅴ) in water and wastewater treatment[J]. Water Sci Technol, 2004, 49 (4):69-74.

[2] Rao K L V, Rao M P, Sethuram B, et al. Oxidation by Fe(Ⅵ) kinetics of Fe(Ⅵ) oxidation of alcohols[J]. Indian J Chem A, 1998, 27: 1035-1039.

[3] Bielski B H J, Sharma V K, Czapski G. Reactivity of ferrate(Ⅴ) with carboxylic acids: a pre-mix pulse radiolysis study[J]. Radiat Phys Chem, 1994, 44(5):479-484.

[4] Sharma V K, Bielski B H J. Reactivity of ferrate(Ⅵ) and ferrate(Ⅴ) with amino-acids[J]. Inorg Chem, 1991, 30:4306-4310.

[5] Rush J D, Cyr J E, Zhao Z W, et al. The oxidation of phenol by ferrate(Ⅵ) and ferrate(Ⅴ) by pulse-radiolysis and stopped-flow study [J]. Free Radical Res, 1995, 22:349-360.

[6] Carr J D, Kelter P B, Ericson A T. Ferrate(Ⅵ) oxidation of nitrilotriacetic acid[J]. Environ Sci Technol, 1981, 15:184-187.

[7] Bartzatt R, Carr J. The kinetics of oxidation of simple aliphatic sulphur compounds by potassium ferrate[J]. Transition Met Chem, 1986, 11:116-171.

[8] Bartzatt R, Nagel D. Removal of nitrosamines from wastewater by potassium ferrate oxidation[J]. Arch Environ Health, 1991, 46: 313-315.

[9] Sharma V K, Mishra S K, Ray A K. Kinetic assessment of the potassium ferrate(Ⅵ) oxidation of antibacterial drug sulfamethoxazole [J]. Chemosphere, 2006, 62:128-134.

[10] Sharma V K, Rivera W, Smith J O, et al. Ferrate(Ⅵ) oxidation of aqueous cyanide[J]. Environ Sci Technol, 1998, 32: 2608-2613.

[11] Sharma V K, Bloom J T, Joshi V N. Oxidation of ammonia by ferrate (Ⅵ) [J]. J Environ Sci Health A, 1998, 33: 635-650.

[12] Sharma V K, Smith J O, Millero F J. Ferrate(Ⅵ) oxidation of hydrogen sulfide[J]. Environ Sci Technol, 1997, 31:2486-2491.

[13] 刘伟,马军.高铁酸盐预氧化对藻类细胞的破坏作用及其混凝机理[J].环境科学学报,2002,22(1):24-28.

[14] 马军,王东田,杨万东,等.高铁酸盐氧化助凝效能研究[J].给水排水,1998,24(8):14-17.

[15] 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):9-11.

- [16] 马军, 鞠然, 刘桂芳. 化学预氧化/生物活性碳去除微污染原水中氨氮[J]. 水处理技术, 2005, **31**(10): 37-41.
- [17] Thompson G W, Ockerman G W, Schreyer J M. Preparation and purification of potassium ferrate(VI) [J]. J Am Chem Soc, 1951, **73**: 1279-1281.
- [18] Van der Kooij D, Hijnen W A M, Visser A. Determining the Concentration of Easily Assimilable Organic Carbon in Drinking Water [J]. J AWWA, 1982, **74**(10): 540-545.
- [19] 王占生, 刘文君. 微污染水源饮用水处理[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999. 28-48.
- [20] Sharma V K. Potassium ferrate (VI): an environmentally friendly oxidant[J]. Adv Environ Res, 2002, **6**: 143-156.
- [21] Hu J Y, Wang Z S, Ng J W, *et al.* The effect of water treatment processes on the biological stability of potable water[J]. Wat Res, 1999, **33**(11): 2587-2592.
- [22] 马军, 刘晓飞. 臭氧/高锰酸盐控制臭氧氧化副产物[J]. 中国给水排水, 2005, **22**(2): 185-193.
- [23] Schneider R P, Ferreira L M, Binder P. Dynamics of organic carbon and of bacterial populations in a conventional pretreatment train of a reverse osmosis unit experiencing severe biofouling[J]. Membrane Sci, 2005, **26**(6): 18-29.
- [24] 阎志刚. 饮用水处理中的臭氧氧化及其相关氧化工艺[J]. 科技情报开发与经济, 2004, **14**(1): 157.
- [25] 王琳, 王宝贞. 饮用水深度处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 10.
- [26] Amy G L, Bryant C W, Belyani M. Molecular weight distribution of soluble organic matter in various secondary and tertiary effluents[J]. Water Sci Technol, 1986, **19**: 529-538.