

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.21.012

高铁酸钾强化磁絮凝去除污水厂二级出水有机物

关鹤达^{1,2}, 杨博暄¹, 温沁雪¹, 邹东雷², 马 军¹, 陈志强¹

(1. 哈尔滨工业大学 环境学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2. 吉林大学 新能源与环境学院, 吉林 长春 130021)

摘 要: 磁絮凝工艺已广泛用于城镇污水的深度处理,为强化磁絮凝单元对出水有机物的去除能力,从投加量和预氧化时间两个方面探究高铁酸钾强化磁絮凝对二级出水中有机物的去除效果。结果表明,高铁酸钾可强化磁絮凝工艺对有机物的去除效果,在投加量为20 mg/L、预氧化时间为10 min时处理效果达到稳定,对二级出水TOC的去除率为16.21%,对UV₂₅₄的去除率为43%。三维荧光总体积减少的结果表明,高铁酸钾可以去除水中微生物的代谢产物、腐殖酸、富里酸类有机物。分子质量分布的结果表明,高铁酸钾氧化能力有限,主要是将大部分腐殖酸类大分子质量物质分解成大量小分子质量的腐殖酸类单体,且是一个两阶段的动态分解过程。

关键词: 高铁酸钾; 磁絮凝; 二级出水; 有机物

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)21-0073-05

Potassium Ferrate Enhanced Magnetic Flocculation for the Removal of Organic Matters in Effluent from Secondary Treatment Process

GUAN He-da^{1,2}, YANG Bo-xuan¹, WEN Qin-xue¹, ZOU Dong-lei², MA Jun¹,
CHEN Zhi-qiang¹

(1. School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. College of New Energy and Environment, University of Jilin, Changchun 130021, China)

Abstract: Magnetic flocculation process is widely used for the advanced treatment of urban sewage. The performance of potassium ferrate enhanced magnetic flocculation for the removal of organic matters was investigated from two aspects of potassium ferrate dosage and pre-oxidation time, so as to enhance the ability of magnetic coagulation unit for the removal of organic matters in the effluent from the secondary treatment process. Potassium ferrate enhanced the performance of magnetic flocculation process for the removal of organic matters, and the treatment performance was stable when the dosage was 20 mg/L and the pre-oxidation time was 10 min, which demonstrated the removal rates of 16.21% for TOC and 43% for UV₂₅₄. The decrease of total three-dimensional fluorescence volume showed that potassium ferrate could remove the organic matters such as microbial metabolites, humic acids, and fulvic acids from water. The molecular weight distribution showed that potassium ferrate had limited oxidation capacity, and mainly decomposed most large molecular weight humic acids into a large number of small molecular weight humic acid monomers, and the degradation was a two-stage dynamic decomposition process.

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFC3203101)

通信作者: 陈志强 E-mail: czqhit@163.com

Key words: potassium ferrate; magnetic flocculation; effluent from secondary treatment process; organic matter

随着城市化进程的加快,我国对于水资源的需求日益增加,因此对于污水再生回用的关注越来越多。城市污水厂二级出水是非常重要的非常规水源之一,将其作为再生水回用引起了国内外科研人员的高度重视。目前我国的城市二级出水中仍然存在较多的出水有机物(EfOM),主要有天然有机物、溶解性微生物产物、内分泌干扰物、药物和个人护理品等,对水环境安全和人类健康构成潜在威胁,因此对二级出水进行深度处理来降低出水中的有机物十分有意义。磁絮凝是一种已广泛应用的污水深度处理技术,磁性颗粒的引入有利于形成以磁种为核心的磁性絮团,在外加磁场的情况下,可以快速将磁性絮体从污水中分离出来,以达到更好去除水中悬浮颗粒的目的,但是对难降解有机物的去除效果不明显^[1-2]。化学预氧化是一种有效的手段,其可以强化处理二级出水,减少出水中的有机物,目前常用的预氧化剂包括臭氧、高锰酸钾等。高铁酸钾是一种新型氧化剂,同时具有氧化和混凝作用,生成的三价铁絮体可以促进胶体、悬浮颗粒和重金属的去除,且不会产生二次污染^[3]。

笔者以城市污水处理厂实际二级出水为例,采用高铁酸钾强化磁絮凝技术来深度处理二级出水,以降低出水中的有机物浓度。从投加量和预氧化时间两个方面探究了高铁酸钾强化磁絮凝去除二级出水中有机物的效果,并通过紫外分析、三维荧光分析和分子质量分布表征等方式对有机物的变化进行了探究,旨在明确高铁酸钾预氧化对磁絮凝单元出水有机物特性变化的影响,为城市污水处理厂进一步去除出水有机物提供参考。

1 材料和方法

1.1 实验材料

实验所用城市二级出水取自哈尔滨市信义沟污水处理厂,其TOC为7.85~8.98 mg/L、pH为7.1~7.4;高铁酸钾根据文献[4]自制(纯度为88%);使用的混凝剂为聚合氯化铝,絮凝剂为聚丙烯酰胺;实验试剂还包括无水亚硫酸钠;磁粉的粒径为45~150 μm 。

1.2 实验方法

在六联混凝搅拌器上进行改变高铁酸钾投加量的实验。取400 mL搅拌均匀的实验用二级出水,分别投加0、5、10、15、20、40、60 mg/L的高铁酸钾,固定预氧化时间为30 min。再投加500 mg的磁粉,以200 r/min快速搅拌1 min,随后投加40 mg/L的聚合氯化铝,以150 r/min快速搅拌2.5 min,之后投加1 mg/L的聚丙烯酰胺,以150 r/min快速搅拌1 min,再以60 r/min慢速搅拌2 min,沉淀以后取上清液进行分析。

在六联混凝搅拌器上进行特定剂量高铁酸钾的预氧化时间实验。向400 mL已均匀搅拌的二级出水中投加20 mg/L的高铁酸钾,分别在0.25、0.5、1、2、5、10、15、20 min时加入无水亚硫酸钠溶液,以确保氧化反应完全终止。随后进行上述磁絮凝过程,沉淀后取上清液进行分析。

1.3 分析项目及方法

TOC采用TOC-VCPH分析仪测定;UV₂₅₄采用紫外可见分光光度计测定;分子质量采用高效液相色谱仪测定;有机物组分采用三维荧光光谱仪进行分析。

2 结果与讨论

2.1 高铁酸钾投加量和预氧化时间的影响

单纯进行磁絮凝时对二级出水TOC的去除效果不佳,TOC浓度从8.98 mg/L降低至8.87 mg/L,去除率仅为1.22%。这可能是由于二级出水中疏水性中性有机物和半疏水性中性有机物含量高。这两种中性组分的分子质量和极性相对居中,不易在絮体形成阶段被吸附,在水中保持相对稳定状态,因此难以被单纯的磁絮凝去除。当高铁酸钾投加量为20 mg/L时,出水TOC浓度为7.58 mg/L,去除率为15.75%;当投加量为40 mg/L时,TOC浓度为7.45 mg/L,去除率为17.2%。此时去除效果的提升并不明显,基本保持稳定。说明高铁酸钾的投加确实可以增强磁絮凝对二级出水中TOC的去除,但是去除效果在投加量为20 mg/L时接近最大限度,当投加量增加至40 mg/L时对TOC去除率的提升作用不大。这可能是由于二级出水中的疏水性中性有

机物和半疏水性中性有机物浓度较高,且高铁酸钾的氧化能力有限,不能将有机物完全矿化,而是仅能部分矿化,并且大部分有机物转化成分子质量更低的有机物继续存在于出水中。

当高铁酸钾投加量为 20 mg/L 时,探究预氧化时间对 TOC 去除效果的影响。结果表明,高铁酸钾的氧化反应迅速,在 1 min 时对 TOC 的去除率达到 13.47%,随后缓慢增加,10 min 时达到稳定状态,对 TOC 的去除率为 16.21%,之后 TOC 去除率基本不再变化。这可能是由于高铁酸钾极不稳定,水中的六价铁一方面与有机物反应,另一方面快速的自分解且形成的三价态铁氧化物进一步催化六价态的高铁分解,大量的自分解过程导致高铁酸钾氧化有机物的能力有限^[5]。因此尽管高铁酸钾具有较强的氧化性,但是对 TOC 的去除效果并不理想。在 1~10 min 时 TOC 被缓慢去除,这可能是高铁酸钾还原生成的三价铁氧化物在搅拌过程中不断对有机物进行缓慢吸附的结果^[6]。

2.2 高铁酸钾预氧化对荧光特性的影响

三维荧光光谱按照有机物的特性分为 5 个区域,见表 1^[7]。

表 1 荧光光谱区域及其对应物质

Tab.1 Fluorescence spectrum region and its corresponding substance

区域	激发波长 λ_{Ex}/nm	发射波长 λ_{Em}/nm	物质类型
I	220~250	280~330	酪氨酸类蛋白质
II	220~250	330~380	色氨酸类蛋白质
III	220~250	380~520	富里酸类蛋白质
IV	250~450	280~380	溶解性微生物代谢产物
V	250~450	380~520	腐殖酸类物质

根据 Chen 等^[7]的研究,应用荧光分区积分法对荧光数据进行分区与计算。图 1 为高铁酸钾投加量对三维荧光光谱的影响。图 1(b)表明,单独的磁絮凝技术对水中有机物具有一定的去除效果。

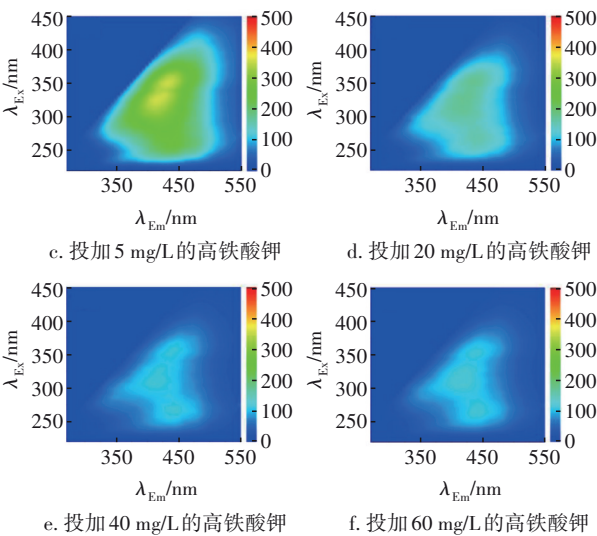
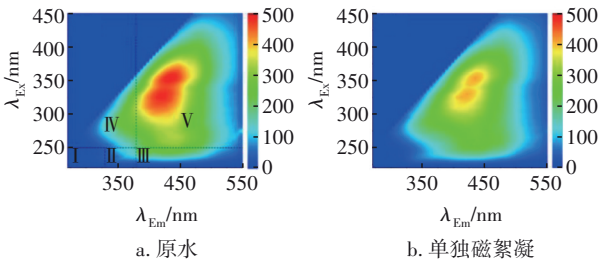
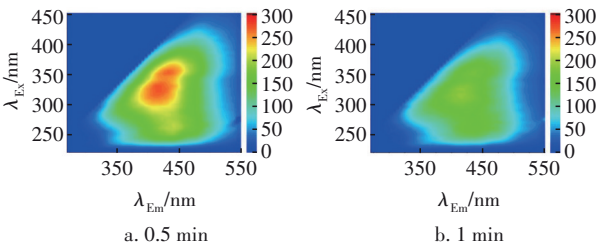


图 1 高铁酸钾投加量对三维荧光光谱的影响

Fig.1 Effect of potassium ferrate dosages on three-dimensional fluorescence spectra

图 1(c)~(f)显示,随着高铁酸钾投加量的增加,总荧光体积明显下降并趋于稳定。当投加量为 40 mg/L 时,总荧光体积下降 73%,达到最大。区域 III、IV、V 的荧光体积分别下降 75%、73%、85%,证明高铁酸钾对二级出水中的富里酸、溶解性微生物代谢产物、腐殖酸类物质均有去除效果。随着高铁酸钾的投加,各区域荧光体积占比发生了改变,单独磁絮凝下,区域 IV、V 的体积占比分别为 13% 和 79%,当高铁酸钾投加量为 60 mg/L 时变为 15% 和 75%,而区域 I、II、III 的占比较稳定,说明在高铁酸钾预氧化过程中,更易与腐殖酸类大分子物质反应。

图 2 为高铁酸钾预氧化时间对三维荧光光谱的影响。在高铁酸钾投加量为 20 mg/L 时,预氧化时间对各类物质的去除影响不大,并且表现出与去除 TOC 基本相似的效果。在预氧化 1 min 内总荧光体积快速减小,去除率为 60%;1~5 min 内去除率缓慢增长至 63%;5 min 后荧光光谱基本不再变化。同时从图 2 还发现,仅有区域 V 的荧光体积在 1 min 后有缓慢而明显的变化,这进一步说明了高铁酸钾易与腐殖酸类大分子物质反应,但去除效果有限。



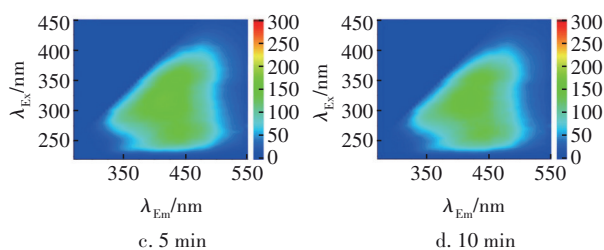


图2 高铁酸钾预氧化时间对三维荧光光谱的影响

Fig.2 Effect of potassium ferrate pre-oxidation time on three-dimensional fluorescence spectra

2.3 高铁酸钾对紫外特性的影响

图3为高铁酸钾投加量和预氧化时间对紫外特性的影响。由图3(a)可知,在波长为240~400 nm范围内存在强烈的吸收峰,说明水中含有较多具有不饱和键的共轭体系的大分子质量有机物。原水 UV_{254} 为 0.149 cm^{-1} ,单独进行磁絮凝可以使 UV_{254} 降低至 0.109 cm^{-1} ,去除率为26.85%。当采用高铁酸钾预氧化时,随着高铁酸钾投加量的增加, UV_{254} 不断下降,说明高铁酸钾可以强化磁絮凝处理二级出水。当高铁酸钾投加量为20、40、60 mg/L时, UV_{254} 去除率分别为43%、53%、60%,去除率增加速度变慢。说明增大高铁酸钾投加量对水中有机物的去除能力先增强后趋于稳定。可见,高铁酸钾能够将水中含有不饱和键的大分子质量有机物氧化,但是不能进一步去除氧化后的大部分物质。

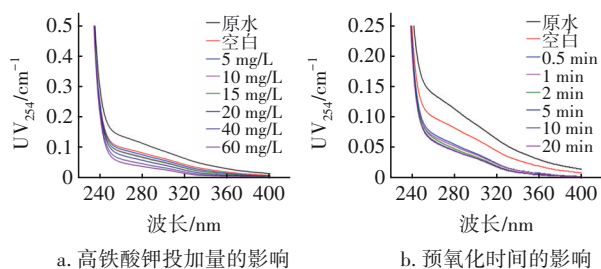


图3 高铁酸钾投加量和预氧化时间对紫外特性的影响

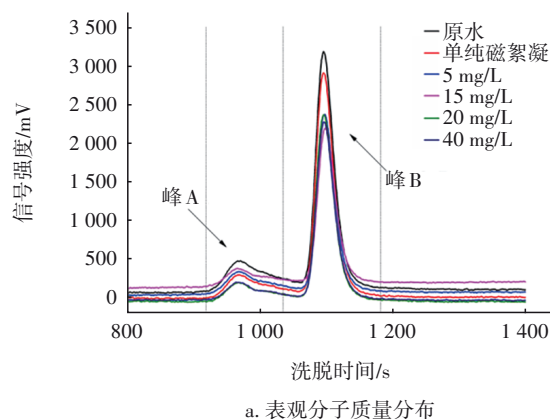
Fig.3 Effect of potassium ferrate dosages and pre-oxidation time on ultraviolet properties

由图3(b)可知,在高铁酸钾投加量为20 mg/L的条件下,随着预氧化时间的增加,5 min时对 UV_{254} 的去除达到稳定平衡,去除率为53%。在开始的0.5 min内, UV_{254} 的去除率由单独磁絮凝的27%快速增长至45%,表明此阶段高铁酸钾与水中大分子质量腐殖质和含有不饱和键的共轭体系有机物反应,不断生成三价铁。在0.5~5 min时, UV_{254} 去除率增长缓慢,可能是因为此阶段对污染物的去除主要

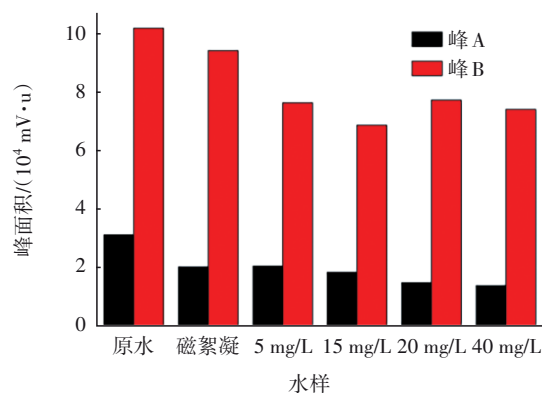
依靠三价铁絮体的吸附作用,而氧化作用在此阶段不是去除污染物的主要方式。对于氧化能力的降低可能是由于生成的三价铁促进了高铁酸钾的自分解,减少了高铁酸钾与有机物的反应,且易反应有机物的浓度降低,从而导致高铁酸钾的氧化效果下降,这也是 UV_{254} 在此阶段去除率降低的原因。

2.4 高铁酸钾投加量对分子质量分布的影响

高铁酸钾投加量对分子质量分布的影响如图4所示。



a. 表观分子质量分布



b. 表观分子质量高斯拟合面积

图4 高铁酸钾投加量对分子质量分布的影响

Fig.4 Effect of potassium ferrate dosages on molecular weight distribution

Umar等^[8]将不同分子质量的有机物分为以下几个区间:生物聚合物(>20 ku)、高分子腐殖酸(1~20 ku)、腐殖酸的单体物质(300~500 u)、小分子质量有机物(<350 u)。单纯磁絮凝对二级出水中的大分子质量腐殖酸和腐殖酸的单体物质均有去除效果,去除率分别为36%和8%。随着高铁酸钾投加量的增加,进一步去除了大分子质量腐殖酸类有机物。当高铁酸钾投加量为20 mg/L时,对此类有机物的去除能力最大,继续增加投加量后去除率基本

不变。而对于腐殖酸的单体物质,在高铁酸钾投加量为5 mg/L条件下,峰面积为 $7.6102 \times 10^4 \text{ mV} \cdot \text{u}$;在投加量为15 mg/L条件下,峰面积为 $6.8822 \times 10^4 \text{ mV} \cdot \text{u}$;在投加量为20 mg/L条件下,峰面积为 $7.7486 \times 10^4 \text{ mV} \cdot \text{u}$;在投加量为40 mg/L条件下,峰面积为 $7.4304 \times 10^4 \text{ mV} \cdot \text{u}$ 。峰面积呈现为先减小后增加再减小的变化趋势。而在高铁酸钾投加量变化阶段,TOC和大分子质量腐殖酸类有机物的分子质量均呈现先减小后保持稳定的状态。因此推测,高铁酸钾去除二级出水中的物质可能是阶段反应过程:第一阶段以氧化作用为主,高铁酸钾分解或矿化大分子质量腐殖酸和腐殖酸单体物质;在第二阶段由于易分解物质减少,分解速度大于矿化速度,因此腐殖酸的单体物质含量增加,而腐殖酸和TOC浓度减小,但是由于氧化能力有限,不能进一步分解大分子质量腐殖酸类物质;第三阶段的矿化速度大于生成速度,导致腐殖酸单体物质浓度减小,并最终达到平衡。可见,高铁酸钾可以强化磁絮凝去除二级出水中的腐殖酸类物质。

3 结论

① 高铁酸钾预氧化可以在一定程度上强化磁絮凝单元对二级出水中有机物的去除,但提升效果有限。增加高铁酸钾投加量和预氧化时间有利于提高对有机物的去除效果。当高铁酸钾投加量为20 mg/L、预氧化时间为10 min时,去除效果最好并基本保持稳定,此条件下对TOC的去除率为16.21%。

② 根据紫外特性、三维荧光光谱及分子质量的变化发现,高铁酸钾能够与水中有机物反应,且更易与大分子质量腐殖酸类物质反应,但是去除能力有限。这一方面是由于高铁酸钾的氧化性不足以进一步将腐殖酸和生成的小分子质量腐殖酸单体矿化;另一方面是因为高铁酸钾的利用率不高,这是由于高铁酸钾在水中能够快速与有机物反应,而不断生成的三价铁又会促进高铁酸钾的自分解,导致高铁酸钾不能充分与有机物反应。

参考文献:

[1] ALTMANN J, ZIETZSCHMANN F, GEILING E L,

et al. Impacts of coagulation on the adsorption of organic micropollutants onto powdered activated carbon in treated domestic wastewater [J]. *Chemosphere*, 2015, 125:198–204.

[2] MA J Y, XIA W, FU X, *et al.* Magnetic flocculation of algae-laden raw water and removal of extracellular organic matter by using composite flocculant of Fe_3O_4 /cationic polyacrylamide [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 248:119276.

[3] ZHANG H Q, ZHENG L, LI Z, *et al.* One-step ferrate (VI) treatment as a core process for alternative drinking water treatment [J]. *Chemosphere*, 2020, 242:125–134.

[4] LI C, LI X Z, GRAHAM N. A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate [J]. *Chemosphere*, 2005, 61(4):537–543.

[5] WU J Z, CAI Y M, ZHANG M Q, *et al.* Enhancing oxidative capability of ferrate (VI) for oxidative destruction of phenol in water through intercalation of ferrate (VI) into layered double hydroxide [J]. *Applied Clay Science*, 2019, 171:48–56.

[6] YANG T, WANG L, LIU Y L, *et al.* Removal of organoarsenic with ferrate and ferrate resultant nanoparticles: oxidation and adsorption [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(22):13325–13335.

[7] CHEN W, WESTERHOFF P, LEENHEER J A, *et al.* Fluorescence excitation–emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(24):5701–5710.

[8] UMAR M, RODDICK F, FAN L H. Impact of coagulation as a pre-treatment for UVC/ H_2O_2 -biological activated carbon treatment of a municipal wastewater reverse osmosis concentrate [J]. *Water Research*, 2016, 88:12–19.

作者简介:关鹤达(1995–),男,黑龙江牡丹江人,博士研究生,主要研究方向为污水深度处理及水质安全评价。

E-mail:543418303@qq.com

收稿日期:2023-04-06

修回日期:2023-06-12

(编辑:任莹莹)