

# $K_2FeO_4$ -PAC 联用混凝处理 低浓度含氟有机废水的研究

王旭,张峰\*,崔建国

(太原理工大学环境科学与工程学院,山西晋中 030600)

**摘要:**以太阳能光伏企业生产废水一级钙盐沉淀后出水为研究对象,配制模拟水样, $F^-$ 质量浓度为 30 mg/L,异丙醇质量浓度为 94.36 mg/L(TOC 值 56.56 mg/L),采用高铁酸钾( $K_2FeO_4$ )-聚合氯化铝(PAC)联用混凝沉淀法对水样进行处理。分别考察了单独使用  $K_2FeO_4$  及与 PAC 联合使用时药剂投加量等因素对  $F^-$  和有机物去除效果的影响。结果表明, $K_2FeO_4$  和 PAC 具有协同絮凝作用,且  $K_2FeO_4$  能改善絮体结构,二者联用时可有效提高污染物去除率,其中 pH 是较为关键的影响因素。最优实验条件下, $F^-$  和 TOC 去除率分别为 71.13% 和 5.25%。同时发现, $K_2FeO_4$  对异丙醇的矿化程度不高,使得 TOC 下降幅度不大。

**关键词:**含氟废水;异丙醇;高铁酸钾;聚合氯化铝;混凝沉淀

中图分类号:X703.5

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)S-0170-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.S.037

## Research on treatment of low concentration fluoride-containing organic wastewater by potassium ferrate-PAC coagulation

WANG Xu, ZHANG Feng\*, CUI Jian-guo

(College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China)

**Abstract:** To study the primary effluent after calcium salts precipitation during treating wastewater generated in solar photovoltaic companies, a simulated water sample is prepared with a fluoride concentration of 30  $mg \cdot L^{-1}$  and an isopropyl alcohol concentration of 94.36  $mg \cdot L^{-1}$  (corresponding TOC value is 56.56  $mg \cdot L^{-1}$ ). The sample is treated by coagulating sedimentation with combination of potassium ferrate ( $K_2FeO_4$ ) and poly aluminum chloride (PAC). The impact of potassium ferrate dosage and other factors on the removal of fluoride and organic matters is investigated when using potassium ferrate alone. Then the effect of PAC dosage and other factors on the results when using potassium ferrate together with PAC is investigated. Results show that there exists synergistic flocculation effect between  $K_2FeO_4$  and PAC, potassium ferrate can improve the floc structure. The combination of  $K_2FeO_4$  and PAC can improve effectively the removal rate to pollutants. Under the optimal experimental conditions, the removal rates of fluoride and TOC can reach 71.13% and 5.25% respectively, and pH is the key factor comparatively. It is also found that the mineralization degree of potassium ferrate to isopropyl alcohol is not high, which makes TOC concentration decrease little.

**Key words:** fluorine-containing wastewater; isopropyl alcohol; potassium ferrate ( $K_2FeO_4$ ); polyaluminum chloride (PAC); coagulating sedimentation

太阳能光伏产业作为环境友好的新能源产业之一,近年得到了迅猛发展。然而,太阳能电池板生产所需的制绒、酸洗、刻蚀、印刷等处理工序使用了氢氟酸、硝酸、异丙醇等化学药品,会产生大量含氟有机废水,如果不能及时有效处理,将会对水体环境造成严重污染,危害人体健康<sup>[1]</sup>。

目前含氟废水的处理方法主要有化学沉淀法、混凝沉淀法、吸附法、电渗析法、反渗透法等,其中化学沉淀法因操作简便、经济实用成为光伏废水处理

中应用最广泛的方法<sup>[2]</sup>。投加钙盐的化学沉淀法利用  $Ca^{2+}$  与  $F^-$  反应生成  $CaF_2$  沉淀完成除氟,但由于钙盐和  $CaF_2$  溶解度的限制,该方法一般仅能将出水氟化物含量由较高浓度降低到 15~30 mg/L,无法直接达标排放<sup>[3-4]</sup>。混凝沉淀法多用于低浓度含氟废水的处理,通过铝盐或铁盐水解的中间产物和最后形成的带正电氢氧化物胶体对  $F^-$  进行吸附,或者与络合物发生共沉淀将  $F^-$  从水中去除<sup>[5]</sup>。但当水中有异丙醇等醇类有机物共存时,由于醇羟基氢原

收稿日期:2020-03-23;修回日期:2020-05-30

基金项目:山西省自然科学基金资助项目(201701D121126);山西省社会发展科技攻关项目(201803D31046)

作者简介:王旭(1994-),男,硕士生,研究方向为环境污染控制与修复,15034001765,ad86168@163.com;张峰(1981-),男,博士,副教授,研究方向为水和废水处理技术及环境水化学与环境修复,通讯联系人,zhangfeng@tyut.edu.cn。

子显正电的特性,可对 F<sup>-</sup> 产生一定吸附作用<sup>[6]</sup>,使得投加常规混凝剂无法进一步提高除氟效果。

高铁酸钾(K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>)是一种新型多功能绿色水处理药剂,集氧化、絮凝、脱色、除臭、消毒为一体,适用 pH 范围广<sup>[7]</sup>。多项研究表明,投加 K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> 可有效强化聚合硫酸铁、聚合氯化铝(PAC)等的混凝效果,增加絮体密实程度与沉降性,提高对水中污染物如藻类、氨氮等的去除率<sup>[8-9]</sup>。

本研究拟针对太阳能光伏企业废水经一级钙盐沉淀处理后出水的低浓度含氟有机废水特性,采用 K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>-PAC 联用对模拟低浓度含氟有机废水进行处理,探究经济高效的工业含氟废水处理方案。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> (质量分数 ≥ 90%)、PAC (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量 28%)、异丙醇 [含量 ≥ 99.5%, 密度 (20℃) 0.785 g/mL]、氟化钠、柠檬酸钠、硝酸钠,所有试剂均为分析纯。

PXS-F 型氟离子浓度计,浙江杭州齐威仪器有限公司;TOC-V CPH 型总有机碳分析仪,日本 SHIMADZU 岛津公司;FiveEasy Plus FE28 型台式 pH 计,梅特勒-托利多;HJ-2A 型数显恒温磁力加热搅拌器,江苏省金坛市城东新瑞仪器厂。

### 1.2 测试指标与分析方法

水中 F<sup>-</sup> 浓度采用氟离子浓度计进行测定,参考国家标准 GB 7484—87《水质 氟化物的测定 离子选择电极法》,使用总离子强度调节剂(TISAB)缓冲溶液 pH 及消除干扰离子的影响。有机物含量(浓度)使用总有机碳(TOC)指标来表示,其测定参考国家标准 HJ 501—2009《水质 总有机碳的测定 燃烧氧化-非分散红外吸收法》。溶液 pH 采用 pH 计测定。

### 1.3 实验方法及实验设计

参考相关资料模拟太阳能光伏企业废水一级钙盐沉淀反应后的出水<sup>[4,10]</sup>,实验配制原水水质如表 1。

表 1 原水水质

F <sup>-</sup> 质量浓度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	异丙醇质量浓度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	COD/ (mg·L <sup>-1</sup> )	TOC/ (mg·L <sup>-1</sup> )	pH
30.00	94.36	200	56.56	6.55

实验设计分为 K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> 处理模拟水样和 K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>-

PAC 联用处理模拟水样两部分。

K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> 处理实验每次均经历氧化、絮凝、静置、过滤 4 个阶段。室温下(20℃),取 200 mL 原水水样于 250 mL 烧杯中,调节适当 pH,加入一定量的 K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> 溶液(自配,质量浓度 0.2%),以 300 r/min 快速混合 1 min,再以 100 r/min 中速搅拌 10 min,然后加入饱和亚硫酸钠溶液淬灭反应,完成氧化过程;再以 50 r/min 慢速搅拌絮凝反应一定时间;静置沉降 30 min 后用定性滤纸过滤,测定滤液中剩余 F<sup>-</sup> 浓度和 TOC 值。分别通过设定不同 K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> 投加量、原水 pH 和 K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> 絮凝时间,探究该操作条件对 F<sup>-</sup> 和 TOC 去除率的影响。

K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>-PAC 联用实验中,在 K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> 对原水氧化、絮凝之后,二次调节 pH,再投加一定量的 PAC 溶液(自配,质量浓度 2%),以 50 r/min 慢速搅拌絮凝反应一定时间;静置沉降 30 min 后用定性滤纸过滤,测定滤液中剩余 F<sup>-</sup> 浓度和 TOC 值,考察 PAC 投加量、PAC 絮凝 pH 和 PAC 絮凝时间对污染物处理效果的影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> 对处理效果的影响

#### 2.1.1 K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> 质量浓度对处理效果的影响

原水 pH=6.55,考察了 K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> 质量浓度在 0~50 mg/L 范围内对污染物去除效果的影响,结果如图 1 所示。

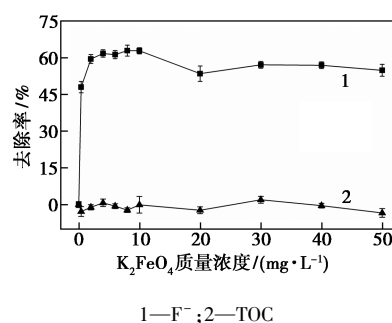


图 1 K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> 质量浓度对处理效果的影响

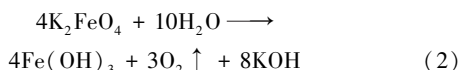
针对异丙醇与氟共存水样,投加 K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> 可有效去除水中氟化物,而 TOC 去除效果不明显。通过数据拟合可得 F<sup>-</sup> 去除率  $y$  基本符合分式函数曲线,即式(1):

$$y = 59.480 \frac{3x}{(x + 0.0799)}, R^2 = 0.9627 \quad (1)$$

拟合式表明,初期 K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> 投加量的增加有助于 F<sup>-</sup> 去除率的提高,K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> 质量浓度为 10 mg/L 时 F<sup>-</sup> 去除率已达到最高(62.87%);继续增大投加量,

溶液中剩余  $F^-$  浓度出现一定程度回升,去除率略有下降,而后逐渐达到稳定,不再发生明显变化。

$K_2FeO_4$  溶于水后可水解生成  $Fe(OH)_3$  并释放氧气,见式 2。水解过程中也产生多种具有较大网状结构的正电荷多核络合离子,如  $[Fe_3(H_2O)_5(OH)_4]^{5+}$ 、 $[Fe_2(H_2O)_8(OH)_2]^{4+}$ 、 $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$  等,可对水中  $F^-$  产生强烈的静电吸附作用,同时自身正电荷被部分中和,脱稳产生  $Fe-F$  络合物絮体,以去除  $F^-$ ;而絮体在沉降过程中又对  $F^-$  产生吸附作用,进一步达到除氟效果<sup>[11]</sup>。随着  $K_2FeO_4$  投加量的增加,水解作用逐渐增强,而后正价多核离子和絮体对  $F^-$  的吸附作用达到最优。



由于氧的电负性(3.44)强于氢(2.20),所以醇羟基中氧原子和氢原子之间的共用电子对更多偏向氧,导致羟基上的氢显正电性,对水中  $F^-$  产生一定吸附作用<sup>[12]</sup>。继续增大投加量,部分异丙醇被氧化为丙酮等中间产物,对氟的静电吸引大大下降,之前被吸附的氟又能以自由离子形式重新进入水中,使得  $F^-$  去除率略有降低。而  $K_2FeO_4$  投加量较大时,水解显碱性使得溶液 pH 升高,正价多核离子转变为  $Fe(OH)_3$  沉淀,对  $F^-$  静电吸引作用减弱;同时,增多的  $OH^-$  也会与  $F^-$  有竞争吸附作用<sup>[13]</sup>,故  $F^-$  去除率略有降低。

异丙醇是工业生产中常见的有机原料和溶剂,在被矿化的过程中会依次转化为丙酮、乙酸、甲酸、草酸等低分子量中间产物,直至生成  $CO_2$  和  $H_2O$ 。而丙酮和这些低分子酸类由于性质较为稳定,通常不易被进一步氧化,需要更剧烈的氧化条件才能完成矿化<sup>[14-15]</sup>。研究表明, $K_2FeO_4$  更容易降解疏水性天然有机物组分,而对性质较稳定的亲水性组分和溶解性有机碳去除效果不理想<sup>[16]</sup>。黄军磊等<sup>[17]</sup>在  $K_2FeO_4$  降解吡啶美辛(IDM)的实验研究中也发现, $Fe(VI)$  可有效去除水中的 IDM,但 TOC 结果表明, $Fe(VI)$  对 IDM 的矿化程度较低,仅将其氧化成其他大分子有机物,反应不彻底。从图 1 中 TOC 变化趋势来看,在本实验条件下,仅通过改变  $K_2FeO_4$  投加量未能对水中有机碳形成有效的完全矿化去除。根据齐敦哲等<sup>[18]</sup>的研究,适当延长  $K_2FeO_4$  氧化时间,可对水中溶解性有机物矿化产生正向效应,但也同时带来整个絮凝沉淀工艺段时间过长的不利影响。

## 2.1.2 原水 pH 对 $K_2FeO_4$ 处理效果的影响

投药前调节水样为不同 pH, $K_2FeO_4$  质量浓度为 4.0 mg/L,考察了原水 pH 对污染物去除效果的影响,结果如图 2 所示。

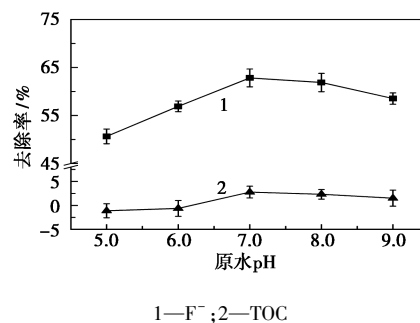


图 2 原水 pH 对  $K_2FeO_4$  处理效果的影响

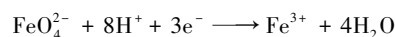
将图中数据拟合后发现,原水 pH 为 5.0~9.0 范围内, $F^-$  和 TOC 去除率  $y$  基本符合多项式函数曲线,即式(3)、式(4):

$$y = -1.8650x^2 + 28.1870x - 44.0420 \quad R^2 = 0.9770 \quad (3)$$

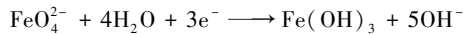
$$y = -0.4621x^2 + 7.2910x - 26.4857 \quad R^2 = 0.7899 \quad (4)$$

拟合结果及曲线表明,原水 pH 较低时, $K_2FeO_4$  对  $F^-$  去除率较低;pH 为 7.0~8.0 即中性到弱碱性环境时, $F^-$  去除率达到最高;而随着 pH 继续升高, $F^-$  去除率又有所降低。TOC 的变化规律与  $F^-$  相似,在 pH 7.0~8.0 时,TOC 去除率有明显提升,达到 2.5% 左右。

酸性条件下  $K_2FeO_4$  水解所表现出的氧化还原电位[2.20 V,式(5)]明显高于碱性条件[0.72 V,式(6)],但由于水解迅速, $Fe(VI)$ 、 $Fe(V)$ 、 $Fe(IV)$  等高价及中间价态离子存在时间过短,且酸性条件下大量  $H^+$  不利于  $Fe(OH)_3$  胶体的生成,从而不利于  $F^-$  和有机物的去除。中性及弱碱性条件时,虽然  $K_2FeO_4$  的氧化性略有降低,但稳定性得到较大提升<sup>[19]</sup>,水解时间延长,使其有较充足的时间对有机物发挥压缩双电层和氧化絮凝作用,也有利于水解产生的中间价态正电荷络合离子和  $Fe(OH)_3$  胶体通过静电吸附、网捕卷扫等作用去除  $F^-$ 。而当溶液 pH 为 9.0 以上的强碱性时, $K_2FeO_4$  水解速度大幅减慢,单位时间内正价络合离子生成量减少,且水解生成  $Fe(OH)_3$  沉淀,使得对  $F^-$  的吸附中和作用减弱,同时  $OH^-$  浓度增大也会与  $F^-$  发生竞争吸附,导致  $F^-$  去除率下降。



$$E^0(\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+}) = 2.20 \text{ V} \quad (5)$$



$$E^0[\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}(\text{OH})_3] = 0.72 \text{ V} \quad (6)$$

而对于氟, pH < 3.0 时主要以 HF 和 HF<sub>2</sub><sup>-</sup> 形式存在; pH 为 3.0~5.0 时以 F<sup>-</sup>、HF 和 HF<sub>2</sub><sup>-</sup> 3 种形式共存; pH > 5.0 时主要以 F<sup>-</sup> 形式存在<sup>[20]</sup>。当 pH 逐渐增大时, 水中的 HF 和 HF<sub>2</sub><sup>-</sup> 被不断中和, 释放出自由 F<sup>-</sup>, 与 Fe(V)、Fe(IV) 及絮体的碰撞吸附效应增强, 去除率得以提高。

### 2.1.3 K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> 絮凝时间对处理效果的影响

调节原水 pH 为 7.0~8.0, K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> 投加质量浓度为 4.0 mg/L, 完成快速混合及氧化反应后, 控制不同 K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> 絮凝时间, 考察其对处理效果的影响, 结果如图 3 所示。

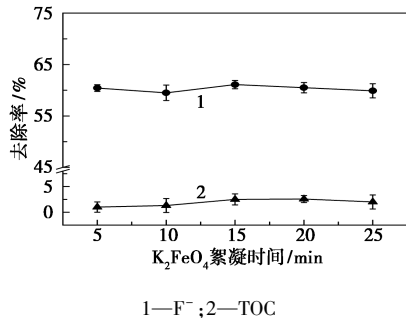


图 3 K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> 絮凝时间对处理效果的影响

由图 3 可得, 增加 K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> 絮凝时间对 F<sup>-</sup> 去除率的影响不明显, 但对 TOC 的去除有所促进。TOC 去除率  $y$  基本符合多项式函数曲线, 即式(7):

$$y = -0.0081x^2 + 0.3072x - 0.5100 \quad (7)$$

$$R^2 = 0.8368$$

拟合式及曲线表明, 絮凝 15 min 时 TOC 去除率达到最高, 继续延长絮凝时间, 去除率略有降低。分析认为, 铁盐络合离子及絮体对 F<sup>-</sup> 的静电吸引较强, 絮凝反应进行速度较快, 使得溶液 F<sup>-</sup> 浓度在较短时间内即可达到稳定, 延长絮凝时间去除率变化不明显。而 5~15 min 内 TOC 去除率随絮凝时间增加有所提高是因为接触时间增加, Fe(OH)<sub>3</sub> 絮体吸附及卷扫的有机物量增加。

## 2.2 K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>-PAC 联用对处理效果的影响

### 2.2.1 PAC 投加量对联用处理效果的影响

调节原水 pH 为 7.0~8.0, K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> 投加浓度 4.0 mg/L, 快速混合 1 min, 氧化 10 min, 加饱和亚硫酸钠溶液淬灭后絮凝反应 15 min; 调节 pH 为 7.0, 投加不同浓度的 PAC 溶液, 考察 PAC 投加量对联用处理效果的影响, 结果见图 4。

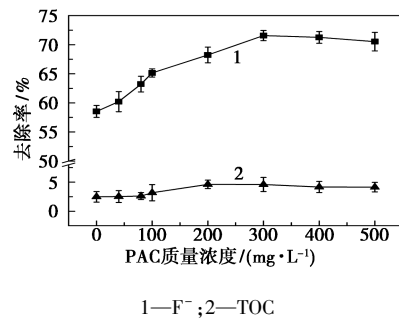


图 4 PAC 质量浓度对联用处理效果的影响

将图中数据拟合发现, F<sup>-</sup> 和 TOC 去除率  $y$  基本符合多项式函数曲线, 即式(8)、式(9):

$$y = -9.2682 \times 10^{-5}x^2 + 0.0706x + 58.2562 \quad (8)$$

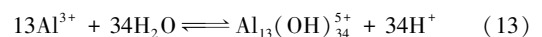
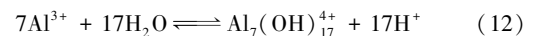
$$R^2 = 0.9903$$

$$y = -2.0332 \times 10^{-5}x^2 + 0.0140x + 2.1297 \quad (9)$$

$$R^2 = 0.8717$$

K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>-PAC 联用进行混凝沉淀反应可较明显提高对污染物的去除效果, F<sup>-</sup> 去除率最高可达 71.57%, TOC 去除率最高可达 4.63%, 相比于使用 K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> 分别提高了 13.04%、2.14%。拟合方程式同样表明, 适当增加 PAC 投加量对提高污染物去除率是有效的。

现有研究表明, PAC 在水溶液体系中可逐步发生水解, 部分水解方程见式(10)~式(13)。酸性条件下, PAC 以单体 Al<sup>3+</sup>、Al(OH)<sup>2+</sup>、Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> 等形式存在, 絮凝效果较差; 中性范围时产生大量多核水解产物 Al<sub>7</sub>(OH)<sub>17</sub><sup>4+</sup>、Al<sub>13</sub>(OH)<sub>34</sub><sup>5+</sup> 等, 且以 Al<sub>13</sub>(OH)<sub>34</sub><sup>5+</sup> 形式为主, 而该形态在混凝作用中效果最佳; 碱性条件下 Al(OH)<sub>3</sub> 絮体发生部分溶解[式(14)], 絮凝效果下降<sup>[21]</sup>。



由水解方程式可知, 增大 PAC 投加量可促进水解产物 Al<sub>13</sub>(OH)<sub>34</sub><sup>5+</sup> 及 Al(OH)<sub>3</sub> 絮体的生成, 增强静电吸附、网捕卷扫等作用, 从而提高对污染物的去除效果。由于 PAC 水解会使溶液 pH 降低, PAC 过量后反而会在一定程度上抑制 PAC 水解产物的生成, 同时对 F<sup>-</sup> 和有机物的吸附络合作用也达到平衡, 故投加量增加的后期 F<sup>-</sup> 和 TOC 去除率基本保持稳定。

K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>-PAC 联用工艺能够有效提高水中污染

物去除率的主要原因在于,投加  $K_2FeO_4$  对水中异丙醇产生一定氧化作用,使其部分转化为丙酮等中间产物,有利于后续 PAC 的絮凝反应; $[Fe_3(H_2O)_5(OH)_4]^{5+}$  等铁盐中间态络合离子和  $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$  等铝盐中间态络合离子共同对  $F^-$  产生静电吸附、络合沉降等作用;具有较大比表面积的  $Fe(OH)_3$  和  $Al(OH)_3$  絮体共同对污染物产生吸附架桥、网捕卷扫等作用。 $K_2FeO_4$  与 PAC 的协同絮凝大大改善了对污染物的处理效果。苗宗成等<sup>[8]</sup>在对制革综合废水的研究中也发现,投加  $K_2FeO_4$  可氧化废水中易于被氧化的部分,有利于后续聚合硫酸铁的混凝作用,从而有效去除废水中的污染物。

另外,本研究也进行了单独使用 200 mg/L PAC 处理原水水样的对比实验。结果表明, $F^-$  去除率为 54.6%,低于 4.0 mg/L  $K_2FeO_4$ +200 mg/L PAC 处理时 68.23% 的去除率。而且实验中观察到, $K_2FeO_4$ -PAC 联用工艺所产生的矾花较仅使用 PAC 时松散度明显降低。一般来说絮凝剂对污染物的网捕卷扫作用优于电中和作用,而  $K_2FeO_4$  可使水体颗粒物质的 Zeta 电位趋于 0,使其更易脱稳沉降<sup>[22]</sup>。而絮体的二阶分形维数越高,絮体越密实,形成速度越快,投加  $K_2FeO_4$  可增大絮体的二阶分形维数,改善絮体结构,使其更易成形和加速沉降<sup>[23]</sup>,从而强化 PAC 的絮凝效果,有利于污染物的去除。

### 2.2.2 PAC 絮凝 pH 对联用处理效果的影响

$K_2FeO_4$  反应结束后调节水样为不同 pH, PAC 投加量 300 mg/L,考察 PAC 絮凝 pH 对联用处理效果的影响,结果如图 5 所示。

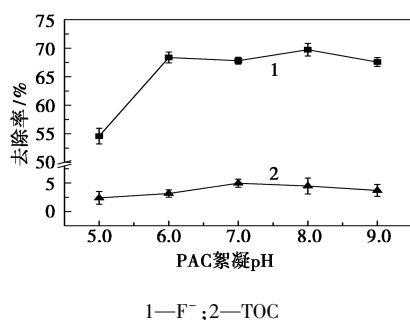


图 5 PAC 絮凝 pH 对联用处理效果的影响

根据实验结果进行数据拟合, $F^-$  和 TOC 去除率  $y$  基本符合多项式函数曲线,即式(15)、式(16):

$$y = -2.0971x^2 + 32.0900x - 52.0617 \quad R^2 = 0.8812 \quad (15)$$

$$y = -0.3836x^2 + 5.7610x - 17.0249 \quad R^2 = 0.8586 \quad (16)$$

由拟合式及曲线可知,在 PAC 絮凝 pH 为 5.0~9.0 范围内,随着 pH 的增加, $F^-$  与 TOC 的去除率均逐渐升高,pH 为 7.0 时 TOC 去除率达到最大,为 4.97%,而  $F^-$  去除率在 pH=8.0 时达到最大值,为 69.73%。继续增大 pH 污染物去除率略有下降。酸性条件下 PAC 水解受到一定程度抑制, $F^-$  去除率下降。而 pH>8.0 的碱性条件下, $Al(OH)_3$  表面所带电荷与  $F^-$  相同<sup>[24]</sup>,且  $Al(OH)_3$  与  $OH^-$  可生成溶解性物质,不利于  $F^-$  及有机物的去除。

### 2.2.3 PAC 絮凝时间对联用处理效果的影响

$K_2FeO_4$  反应结束后,调节水样 pH 为 7.0~8.0, PAC 投加量 300 mg/L,控制不同 PAC 絮凝时间,考察其对联用处理效果的影响,结果如图 6 所示。

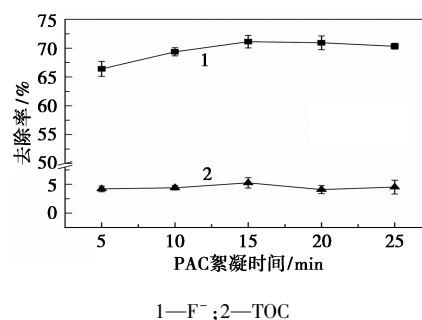


图 6 PAC 絮凝时间对联用处理效果的影响

将数据拟合后可得, $F^-$  去除率  $y$  基本符合对数函数曲线,即式(17):

$$y = 0.7939 \ln(x - 4.9315) + 68.5263 \quad R^2 = 0.9205 \quad (17)$$

TOC 去除率  $y$  基本符合正态分布函数曲线,即式(18):

$$y = 4.2667 + 4.0016e^{-(x-13.0444)^2/2.7248} \quad R^2 = 0.8832 \quad (18)$$

拟合式及曲线表明,适当增加 PAC 絮凝时间,可有效提高  $F^-$  及 TOC 去除率,絮凝时间为 15 min 时两种物质去除率均达到最大值,分别为 71.13% 和 5.25%。继续延长絮凝时间,去除率反而略有下降。 $K_2FeO_4$  将部分异丙醇氧化为低分子量中间产物后,适当增加 PAC 絮凝时间有利于提高胶粒之间的碰撞次数,有助于发挥铝盐络合阳离子对  $F^-$  的吸附中和以及  $Al(OH)_3$  絮体对  $F^-$  和有机物的网捕卷扫、络合沉降等作用;絮凝吸附达到平衡后,过长时间的搅拌则不再提高去除率,甚至对已形成的絮体可能有一定破坏作用,导致处理效果有所下降。

## 3 结论

(1) 采用  $K_2FeO_4$ -PAC 联用工艺, $K_2FeO_4$  的氧

化作用、对 PAC 的强化混凝作用及二者的协同絮凝作用可有效促进水中  $F^-$  和 TOC 的同步去除。

(2) 本实验所确定的处理模拟水样的最佳工艺条件为: 调节原水 pH 为 7.0~8.0,  $K_2FeO_4$  投加量 4.0 mg/L, 快速混合 1 min, 氧化 10 min, 加饱和亚硫酸钠溶液淬灭后絮凝反应 15 min; 调节 PAC 絮凝 pH 为 7.0~8.0, PAC 投加量 300 mg/L, 絮凝反应 15 min, 静置 30 min。该条件下  $F^-$  去除率可达 71.13%。

(3) 根据实验结果, 最优条件下 TOC 去除率仅为 5.25%,  $K_2FeO_4$ -PAC 对异丙醇有一定去除作用, 但未实现高效矿化去除。

### 参考文献

- [1] 付宏祥, 汪诚文, 赵雪峰. 太阳能电池板生产废水污染与处理技术[J]. 节能, 2015, 34(10): 56-60.
- [2] Dubey S, Agrawal M, Gupta A B. Advances in coagulation technique for treatment of fluoride-contaminated water: A critical review[J]. Rev Chem Eng, 2019, 35(1): 109-137.
- [3] 马明, 胡文涛. 含氟废水处理方法综述[J]. 江西化工, 2011, (1): 34-36.
- [4] 夏晨娇, 唐胜强, 曹国家, 等. 太阳能电池企业含氟废水处理工程实例[J]. 中国给水排水, 2018, 34(10): 91-95.
- [5] 周武超, 付权锋, 张运武, 等. 含氟废水处理技术的研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2013, 11(1): 45-50.
- [6] 瞿露, 付宏祥, 汪诚文, 等. 钙盐法处理太阳能电池生产含氟废水的污泥产量及成分研究[J]. 环境工程, 2014, 32(1): 147-152.
- [7] Yates B J, Zboril R, Sharma V K. Engineering aspects of ferrate in water and wastewater treatment—A review[J]. J Environ Sci Health Part A—Toxic/Hazard Subst Environ Eng, 2014, 49(14): 1603-1614.
- [8] 苗宗成, 王蕾, 霍小平, 等. 高铁酸钾/聚合硫酸铁在制革废水处理中的应用[J]. 工业水处理, 2013, 33(2): 45-47.
- [9] 张新妍, 崔建国, 李红艳, 等.  $K_2FeO_4$ -PAC-PAM 同时去除污水中氨氮、总磷和  $COD_{Cr}$  的研究[J]. 应用化工, 2019, 48(10): 2358-2362.
- [10] 毛哲林. 太阳能行业含氟废水处理工程实例[J]. 中国给水排水, 2012, 28(2): 69-71.
- [11] 彭明江, 吴菊珍. 高铁酸钾处理多晶硅废水影响因素研究[J]. 工业水处理, 2016, 36(8): 48-51.
- [12] 宋同安, 苏燕彬, 张天然, 等. 多晶硅太阳能电池生产废水的除氟工艺: CN102234159A[P]. 2011-11-09.
- [13] 陈绪钰. 聚合硫酸铁去除水中氟的试验研究[J]. 中国农村水利水电, 2009, (11): 95-97.
- [14] Choi J, Kim J O, Chung J. Removal of isopropyl alcohol and methanol in ultrapure water production system using a 185 nm ultraviolet and ion exchange system[J]. Chemosphere, 2016, 156: 341-346.
- [15] 孟志国, 王金生, 付磊, 等. 湿式过氧化物氧化法处理苯酚丙酮废水研究[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版), 2009, 41(4): 571-574.
- [16] Song Y L, Deng Y, Jung C I. Mitigation and degradation of natural organic matters (NOMs) during ferrate (VI) application for drinking water treatment[J]. Chemosphere, 2016, 146: 145-153.
- [17] 黄军磊, 刘国光, 王枫亮, 等. 模拟饮用水消毒过程中高铁酸钾降解叫唛美辛的动力学分析[J]. 环境化学, 2016, 35(10): 1985-1993.
- [18] 齐致哲, 余磊, 肖寒, 等. 高锰酸钾及高铁酸钾预氧化及  $Al_{13}$  对低温低浊水的混凝效果[J]. 净水技术, 2014, 33(2): 65-70.
- [19] Anquandah G A K, Sharma V K, Knight D A, et al. Oxidation of trimethoprim by ferrate(VI): Kinetics, products and antibacterial activity[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(24): 10575-10581.
- [20] 程浩铭, 张翠玲, 任昊晔, 等. 化学沉淀法处理高氟废水的工艺条件优化[J]. 兰州交通大学学报, 2018, 37(5): 80-84.
- [21] 樊鹏跃, 崔建国, 李玲. pH 对高铁酸钾辅助聚合氯化铝去除废水中  $Cu^{2+}$  的影响研究[J]. 环境污染与防治, 2014, 36(3): 78-81.
- [22] 苑宝玲, 曲久辉. 高铁酸盐氧化絮凝去除藻类的机制[J]. 中国环境科学, 2002, 22(5): 14-16.
- [23] 王国华, 李晨光, 孙晓, 等. 高铁酸钾强化 PAC 去除景观水体中藻类的研究[J]. 中国给水排水, 2010, 26(9): 83-85.
- [24] 刘立明, 李丽萍, 黄应平. 高铁酸钾/PAC 氧化-混凝去除水体中铜绿微囊藻[J]. 生态科学, 2013, 32(6): 686-691. ■
- [11] Jing L, Chen B, Wen D Y, et al. The removal of COD and  $NH_3-N$  from atrazine production wastewater treatment using  $UV/O_3$ : Experimental investigation and kinetic modeling[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2017, 9(3): 556-562.
- [12] 吴孝举, 孔勇, 谢邦伟, 等.  $(UV-O_3)/$ 生化/ $(UV-O_3)/$ 活性炭工艺深度降解农药化工废水中试研究[J]. 广东化工, 2019, 46(11): 175-178, 163.
- [13] 邵青, 王颖, 李晶, 等. 紫外/臭氧工艺在水处理中的技术原理及研究进展[J]. 中国给水排水, 2019, 35(14): 16-23.
- [14] Chi W Q, Zhang X D, Zhang W M, et al. Impact of tidally induced residual circulations on chemical oxygen demand (COD) distribution in Laizhou Bay, China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2020, 51(27): 1087-1095.
- [15] 李贞燕, 陈冰.  $\cdot OH$  对光催化臭氧降解油田采出水中多环芳烃影响的研究[J]. 水处理技术, 2015, 41(1): 77-80.
- [16] 刘新秀, 王英华, 孙贤波, 等.  $UV/O_3$  处理酒石酸-铜络合体系废水的研究[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2014, 40(6): 718-722, 745.
- [17] 赵光宇, 吕锡武, 周易.  $UV/O_3$  工艺去除甲基叔丁基醚过程中  $BrO_3^-$  的产生与控制[J]. 化工学报, 2013, 64(8): 3031-3038. ■

(上接第 169 页)