

新生态水合氧化铁去除水中磷酸根的效能研究

马维超^{1,2}, 马 军^{1,2}, 韩帮军^{1,2}

(1 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150090 2 城市
水资源开发利用 <北方> 国家工程研究中心, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘 要: 以新生态水合氧化铁 (FHIO, 由高铁酸钾和氯化亚铁配制) 为混凝剂, 考察了对水中磷酸根的处理效能, 以及有机物浓度、pH、温度、浊度等参数对其去除磷酸根的影响。通过对原水 pH 和浊度变化的分析, 发现 FHIO 的水解过程不同于普通铁盐, 可形成细小、比表面积大、吸附能力强的铁氧体。在投加氯化铁进行混凝时, 随着投量 (6~8 mg/L) 的增加, 对磷酸根的去除率分别达到了 54%、59%、70%。而在相同的总铁投量下, FHIO 对磷酸根的去除率分别提高了 11%、13%、9%。水中有有机物浓度的增加, 对 FHIO 的除磷效果有一定的影响, 这是因为有机物在一定程度上抑制了 Fe(II) 的氧化, 间接地影响了 FHIO 的生成, 从而降低了除磷效果。在较低温度、pH 和浊度时, FHIO 对磷酸根的去除效果明显优于单独铁盐的, 这是由于 FHIO 的无定形态和细小的颗粒度决定其受这些因素的影响较小。

关键词: 新生态水合氧化铁; 磷酸根; 无定形; 吸附

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2010)03-0022-04

Study on Efficiency of Freshly Hydrated Iron Oxide for Phosphate Removal from Water

MA Wei-chao^{1,2}, MA Jun^{1,2}, HAN Bang-jun^{1,2}

(1 State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment Harbin Institute of Technology, Harbin 150090 China; 2 National Engineering Research Center of Urban Water Resource, Harbin 150090 China)

Abstract Using freshly hydrated iron oxide (FHIO) prepared by interaction between potassium ferrate and ferrous chloride as coagulant, the treatment efficiency of phosphate from water was studied and the influence of organic matter concentration, pH, temperature and turbidity on phosphate removal was investigated. Through analyzing changes in pH and turbidity of raw water, it is found that the hydrolysis process of FHIO is different from that of common iron salt, and fine particles of freshly amorphous hydrated iron oxide with large specific surface area and strong adsorption capacity are formed. When the dosage of ferric chloride is 6 mg/L, 7 mg/L and 8 mg/L, the removal rates of phosphate are 54%, 59% and 70% respectively, while using the same amount of total iron, the removal rates of phosphate by FHIO are increased by 11%, 13% and 9% respectively. The increase of organic matters affects the removal of phosphate by FHIO, which suggests that organic matters inhibit the oxidation of Fe(II), as well as the formation of FHIO, so the removal efficiency of phosphorus is reduced. Under the condition of low tem-

基金项目: 国家科技支撑计划项目; 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2009ZX07424-005)

perature, pH and turbidity, the removal efficiency of phosphate by FH D is significantly higher than that by iron salt alone. FH IO is little affected by these factors due to its amorphous state and small particle size.

Key words freshly hydrated iron oxide (FH D); phosphate; amorphous state; adsorption

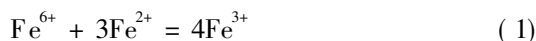
生活污水以及工业废水的过度排放是造成水体富营养化的重要因素, 因此除磷是目前水处理研究的一个重要目标。目前水中磷的去除方法主要有: 生物法、化学沉淀法、人工湿地法、离子交换法及吸附法等^[1]。化学沉淀法在国内的应用比较普遍, 一些混凝剂同时被广泛使用, 有研究者发现铁盐是比铝盐更为有效的除磷剂^[2]。Roger 等研究发现, 氢氧化铁凝胶及各种铁氧化物都能吸附大量的磷酸根, 其 IR 光谱表明有双核络合物存在, 推断 PO_4^{3-} 置换了两个相邻的 OH^- 官能团, 并在两个 Fe^{3+} 之间形成了桥。可见, 铁盐不仅仅是通过生成 FePO_4 沉淀除磷, 吸附也对除磷有一定贡献。因此, 在混凝过程中提高对磷酸根的吸附可以有效增加其去除率。新生态的水合氧化铁 (FH D) 具有较高的吸附能力, 但是对吸附磷酸根的研究较少, 为此通过现场制备新生态水合氧化铁, 考察了其对水中磷酸根的去除效能及影响因素。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验中使用的混凝剂为氯化铁 (分析纯) 和氯化亚铁 (分析纯), 高铁酸钾采用湿式氧化法制备 (浓度 $\geq 98\%$)。采用磷酸二氢钾和去离子水配制含磷原水, 并调节 $\text{pH} = 7.0$ 和背景离子强度为 0.1 mol/L 。浊度由高岭土调节, TOC 由腐殖酸来调节。混凝在 TA6-4 型程控混凝试验搅拌仪上进行。

FH IO 由同时投加氯化亚铁和高铁酸钾生成:



普通水合氧化铁 (HD) 的制备: 用去离子水配制 0.1 mol/L 的 FeCl_3 溶液, 在常温下用 160 g/L 的 NaOH 溶液滴定至 pH 值为 11 左右, 使之发生沉淀反应, 将混合液离心 (5000 r/min), 弃去上清液, 加入去离子水洗涤, 再次离心, 反复数次直到洗涤水的 pH 接近中性, 将沉淀物于 105°C 下烘干至质量恒定, 得到固体水合氧化铁吸附剂^[3]。

1.2 检测方法

$\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 采用钼酸铵分光光度法测定, TOC 使用 TOC-VCH 总有机碳分析仪测定, 浊度使用哈

希便携式浊度仪测定。

1.3 试验方法

烧杯搅拌试验按照常规混凝条件设定, 室温为 18°C , 高铁酸钾与氯化亚铁按比例投加后进行混凝试验, 先在 250 r/min 下快搅 1 min , 再于 50 r/min 下慢搅 15 min , 静沉 30 min 后取水样测定浊度、 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 和 pH , 经 $0.45 \mu\text{m}$ 醋酸纤维膜过滤去除颗粒物后测定 TOC。普通水合氧化铁与氯化铁重复上述试验。

2 结果与讨论

2.1 FH D 对磷酸根的去除效果

在原水浊度为 5 NTU 、 pH 值为 7.0 、TOC 为 4 mg/L 、磷浓度为 2 mg/L 的条件下, 考察了 HD、FH D、 FeCl_3 的除磷效果。结果表明, 普通水合氧化铁对水中磷酸根的去除非常有限, 即使投量增加, 其吸附量也仅达到 6 mg/g 。当投加氯化铁时, 随着投量 ($6 \sim 8 \text{ mg/L}$, 以总铁计, 下同) 的增加, 对磷酸根的去除率分别达到了 54% 、 59% 、 70% 。而在相同的总铁投量下, 新生态水合氧化铁对磷酸根的去除率分别为 65% 、 72% 、 79% , 这可能是由于普通的水合氧化铁在制备过程中已经老化成熟, 与 FH IO 相比则吸附性能较差。DeMarco^[4]等人也发现新生态无定形水合氧化铁的粒径非常小 (在 $10 \sim 100 \text{ nm}$ 之间), 有很好的吸附性能。FH D 由于粒径小、吸附性能好, 在溶液中吸附磷酸根后使其局部浓度扩大, 增加了接触机会。这也是其处理效果优于单独铁盐的原因。但是随着投量的增加, 铁盐与 FH IO 除磷效果的差异逐渐缩小, 这是因为水中 FH IO 数量的增加提高了其碰撞结合的几率, 从而对磷酸根的吸附也会相应减少。

2.2 有机物浓度对 FH D 去除磷酸根的影响

在总铁投量为 7 mg/L 的条件下, 有机物浓度对 FH D 去除磷酸根的影响如图 1 所示。

当采用铁盐除磷时, 随着 TOC 浓度的增加, 对磷酸根的去除率有所降低, 这是由于腐殖酸会与磷竞争 Fe(III) 的络合位。而在水中 $\text{TOC} < 6 \text{ mg/L}$ 时, FH D 的除磷效果明显优于单独铁盐, 可能是因

为 FH D 的水解能力不如 Fe(III), 抑制了腐殖酸络合反应的能力, 从而减少了竞争吸附与络合反应的机会。但是当 TOC > 6 mg/L 时, FH D 的除磷能力略逊于 Fe(III), 这是因为有机物浓度的增加抑制了 Fe(II) 的氧化, 间接地抑制了 FH D 的生成, 从而影响了除磷效果。

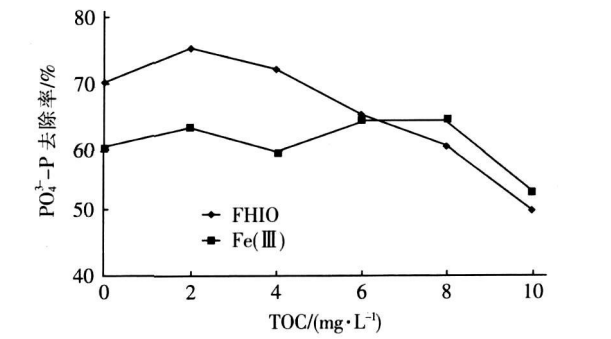


图 1 有机物浓度对去除磷酸根的影响
Fig 1 Effect of TOC on phosphate removal rate

2.3 pH 对 FH D 去除磷酸根的影响

初始 pH 对 FH D 去除磷酸根的影响见图 2。

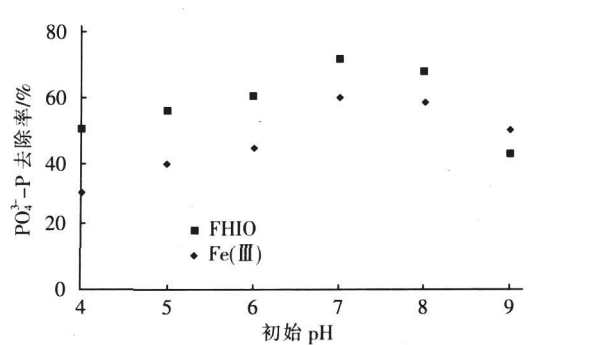


图 2 初始 pH 对去除磷酸根的影响
Fig 2 Effect of initial pH on phosphate removal rate

由图 2 可知, 氯化铁对磷酸根的去除率随着 pH 的增加而有所升高, 在较低的 pH 下, 水中的 H⁺ 抑制了铁盐的水解, 对磷酸根的去除主要是依靠生成 FePO₄ 沉淀, 在 pH 值为 7 左右时去除率达到了最高, 然而当 pH 进一步增加时水中的 OH⁻ 促进了铁盐水解而生成 Fe(OH)₃ 沉淀, 降低了除磷效果。在偏酸性条件下, FH D 对磷酸根的去除效率能提高 15% 左右, 这是由于在酸性条件下, 高铁酸钾的氧化还原电位为 2.20 V, 能够快速有效地生成 FH D, 而随着 pH 向碱性条件转化, 高铁酸钾的氧化还原电位降为 0.7 V^[5], 不能够有效地氧化水中的 Fe²⁺, 致使 FH D 的生成量减少, 从而影响到对磷酸根的去

除效能。在相同 pH 下, FH D 的除磷效能高于铁盐, 这是因为生成 FH D 的过程中水解程度很小, 初始 pH 对其影响也不大。从不同总铁投量下出水 pH 的变化规律可知, 经 FH D 处理后出水的 pH 变化远小于单独铁盐的, 这就说明 FH D 的水解程度明显区别于铁盐。

2.4 温度对 FH IO 去除磷酸根的影响

不同温度下, FH D 对磷酸根的去除效果如图 3 所示。

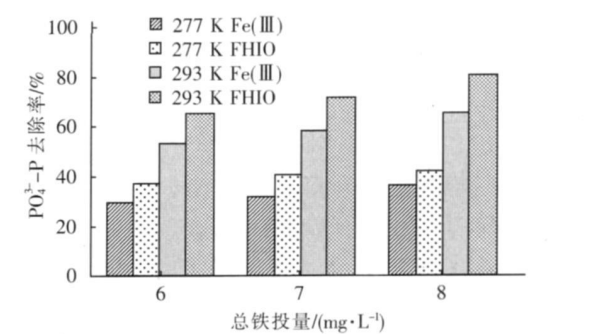


图 3 温度对去除磷酸根的影响
Fig 3 Effect of temperature on phosphate removal rate

由图 3 可以看出, 在相同的总铁投量下, 水温为 277 K 时铁盐的混凝效果很差, 对磷酸根的去除率仅有 30% 左右, 而 FH D 对磷酸根的去除率较之能提高 10% 左右。这是因为在低温情况下, 水体的粘滞系数高, 流动性差, 铁盐的水解速度减慢, 而 FH D 由于粒径非常小、本身动能较大, 与水中磷酸根的接触机会增加, 能够有效去除磷酸盐。随温度的升高, FeCl₃、FH D 的除磷效果均明显改善。

2.5 FH D 对出水浊度的影响

浊度在一定程度上能够影响混凝过程中絮体的形成, 从而间接影响对磷酸根的去除。测定显示, 随着原水浊度的升高, 单独铁盐混凝出水的浊度一直保持在 1 NTU 以下, 而在生成 FH D 的过程中, 出水浊度明显升高, 这是由于新生态水合氧化铁并不像铁盐一样完全水解生成 Fe(OH)₃ 絮体, 只是形成了一些粒径很小的铁氧体, 导致浊度上升。在原水浊度分别为 2.5 NTU 时, FH D 的除磷效果明显优于单独铁盐的, 分别提高了 9%、13%。分析原因为铁盐水解后的絮体与水中构成浊度的颗粒物发生碰撞接触吸附而形成较好的沉降体, 而 FH D 的水解程度低、粒径小, 不能够迅速沉降, 增加了与水中磷酸根接触的机会, 达到了很好的除磷效果。但是随着

(下转第 29 页)

时, N_2O 的产生量随 $NO_2^- - N$ 浓度的下降而减少, 但当 $NO_2^- - N$ 浓度过低时, 也会有较多的 N_2O 生成。

③ N_2O 的产量与其转化率成正比, 而与亚硝态氮的转化率成反比。

④ 维持初始 $NO_2^- - N$ 浓度为 30 mg/L 左右, 随着 pH 的升高, N_2O 的产量和转化率均逐渐下降。维持 $NO_2^- - N$ 氧化阶段的 pH > 7 既可以节约运行成本又可减少 N_2O 的产生量。

参考文献:

- [1] 刘秀红, 彭永臻, 马涛, 等. 硝化类型对污水脱氮过程中 N_2O 产生量的影响 [J]. 中国环境科学, 2007, 27 (5): 633–637.
- [2] Kinouchi Y, Inanori Y, Mizochi M, et al. Nitrogen removal and N_2O emission in a full-scale domestic wastewater treatment plant with intermittent aeration [J]. J Ferment Bioproc 1998, 86(2): 202–206.
- [3] Thom M, Sorensson E. Variation of nitrous oxide formation in the denitrification basin in a wastewater treatment plant with nitrogen removal [J]. Water Res 1996, 30 (6): 1543–1547.
- [4] 尚会来, 彭永臻, 张静蓉, 等. 污水生物处理过程中

N_2O 的产生和减量化控制 [J]. 中国给水排水, 2008, 24(14): 1–5

- [5] Gupta A B. *Thiosphaera pantotropha* a sulphur bacterium capable of simultaneous heterotrophic nitrification and aerobic denitrification [J]. Enzyme Microb Technol 1997, 21(8): 589–595
- [6] Wicht H. A model for predicting nitrous oxide production during denitrification in activated sludge [J]. Water Sci Technol 1996, 34(5–6): 99–106
- [7] 吕锡武, 李锋, 稻森悠平, 等. 氨氮废水处理过程中的好氧反硝化研究 [J]. 给水排水, 2000, 26(4): 17–20
- [8] Zeng R J, Lemaire R, Yuan Z G, et al. Simultaneous nitrification, denitrification and phosphorus removal in a lab-scale sequencing batch reactor [J]. Biotechnol Bioeng 2003, 84(2): 170–178

作者简介: 张静蓉 (1983–), 女, 四川雅安人, 硕士研究生, 研究方向为污水脱氮除磷技术。

电话: 13811994513

E-mail: jingrongzhang07@yahoo.com.cn

责任作者: 王淑莹

收稿日期: 2009–07–24

(上接第 24 页)

原水浊度的继续升高, 单独铁盐的除磷效果略优于 FHD, 因为浊度越大则形成的絮体越密实, 对磷酸根有很强的卷扫捕集能力, 促进了对磷酸根的去除。

3 结论

在高铁酸钾与氯化亚铁反应生成 FHD 的过程中, 由于水解程度低, 形成的新生态无定形氧化铁粒径小、吸附能力强, 对水中的磷酸根有很好的去除效果, 且 pH、浊度、温度对其除磷效果的影响均不大, 强于单独铁盐混凝的除磷效果。

参考文献:

- [1] Makris K C, Harris W G, O'Connor G A, et al. Phosphorus immobilization in micropores of drinking-water treatment residuals: Implications for long-term stability [J]. Environ Sci Technol 2004, 38(24): 6590–6596
- [2] Wang Y Q, Han T W, Xu Z, et al. Optimization of phosphorus removal from secondary effluent using simplex

method in Tianjin, China [J]. J Hazard Mater B 2005, 121(1–3): 183–186

- [3] 张昱, 杨敏, 高迎新, 等. 利用新型稀土铈铁复合吸附剂去除水体腐殖质的研究 [J]. 环境科学, 2004, 25 (1): 83–86
- [4] De Marco M J, SenGupta A K, Greenleaf J E. Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent [J]. Water Res 2003, 37(1): 164–176
- [5] Shama V K. Use of iron(VI) and iron(V) in water and wastewater treatment [J]. Water Sci Technol 2004, 49 (4): 69–74

作者简介: 马维超 (1981–), 男, 回族, 黑龙江哈尔滨人, 博士研究生, 研究方向为给水深度处理与污水回用技术。

电话: (0451) 86283010 13704509628

E-mail: majunhui@gmail.com

收稿日期: 2009–09–21