

## 典型氧化剂与硫酸亚铁联用去除水中磷的效能分析

刘可<sup>1</sup> 孙建红<sup>1</sup> 马军<sup>2</sup> 周涛<sup>1</sup>

(1. 南京航空航天大学航空宇航学院, 南京, 210016;  
2. 哈尔滨工业大学城市水资源开发利用(北方)国家工程研究中心, 哈尔滨, 150090)

**摘要:**采用不同氧化剂( $H_2O_2$ ,  $NaClO$ ,  $KMnO_4$ ,  $O_3$  和  $O_2$ ), 建立相应氧化剂与  $FeSO_4$  联用工艺, 对比了不同氧化剂与  $FeSO_4$  联用工艺去除水中磷的效能。结果表明,  $H_2O_2-FeSO_4$ ,  $NaClO-FeSO_4$ ,  $KMnO_4-FeSO_4$ ,  $O_3-FeSO_4$  和  $O_2-FeSO_4$  对磷均有一定的去除作用, 但去除效果不同。氧化剂- $FeSO_4$  工艺对磷的去除效果均随溶液 pH 值的升高而降低, 随铁盐投量的增加而增加。各工艺对磷的吸附去除率明显低于混凝沉淀对磷的去除率, 其对磷的去除为络合沉淀和吸附作用的结果。研究证明: 氧化剂- $FeSO_4$  工艺除磷具有可行性, 且  $KMnO_4-FeSO_4$  工艺具有广阔的应用前景。

**关键词:**硫酸亚铁; 磷; 混凝; 典型氧化剂

**中图分类号:** TU991.2      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1005-2615(2014)04-0646-06

## Phosphate Removal by Combined Use of Typical Oxidant and Ferrous Sulfate

Liu Ke<sup>1</sup>, Sun Jianhong<sup>1</sup>, Ma Jun<sup>2</sup>, Zhou Tao<sup>1</sup>

(1. College of Aerospace Engineering, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 210016, China;  
2. State Key Laboratory of Urban Water Resources and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin, 150090, China)

**Abstract:** Oxidant- $FeSO_4$  processes are established by different oxidants (including  $H_2O_2$ ,  $NaClO$ ,  $KMnO_4$ ,  $O_3$  and  $O_2$ ) and  $FeSO_4$ , and the phosphate removals by different oxidant- $FeSO_4$  processes are compared. The results indicate that the removal of phosphate has different efficiency by different oxidant- $FeSO_4$  processes (including  $H_2O_2-FeSO_4$ ,  $NaClO-FeSO_4$ ,  $KMnO_4-FeSO_4$ ,  $O_3-FeSO_4$ , and  $O_2-FeSO_4$ ), while they all decrease with the increase of the pH and increase with the increase of the amount of iron salt. In addition, the removal of phosphate by adsorption is significantly lower than that by coagulation and sedimentation, because the removal of phosphate by oxidant- $FeSO_4$  process is due to the complex role of the co-precipitation and adsorption. This study proves that oxidant- $FeSO_4$  is feasible, and  $KMnO_4-FeSO_4$  process will be a promising technology with broad application.

**Key words:** Ferrous sulfate; phosphate; coagulation; typical oxidant

近年来,随着人类活动的不断增加,大量含磷生活污水、工业废水排入江河湖泊,增加了水体营养物质的负荷,从而引起水中藻类与水生植物异常繁殖,即水体富营养化<sup>[1-3]</sup>。水体富营养化严重破坏了水体生态环境,威胁水生生物的生存和人类健

康。研究表明,磷是水体富营养化的主要限制因素<sup>[4]</sup>。为控制水体富营养化,限制排入水体中的磷含量尤为重要。

目前,污水除磷技术主要分为生物除磷和化学除磷两种方法<sup>[5-8]</sup>。与化学除磷法相比,尽管生物

**基金项目:**国家自然科学基金(21407077)资助项目;中央高校基本科研业务费(308201NS2012079)资助项目;江苏省博士后科研计划(1002013C)资助项目;江苏高校优势学科建设工程资助项目。

**收稿日期:** 2014-05-18; **修订日期:** 2014-06-16

**通信作者:** 刘可,女,博士,讲师, E-mail: liuke@nuaa.edu.cn。

除磷具有不需要投加药剂、产生污泥量少、运行成本低等优点,但由于生物法对进水质水量要求较高,且受季节温度变化影响较大,污泥在处理过程中会重新释放磷造成磷的二次污染,且实际操作复杂,因此适应性、灵活性和稳定性较差<sup>[9]</sup>。对污水仅采用生物除磷处理时,出水水质很难达到排放标准,因此在采用生物除磷的同时,辅以化学除磷手段是十分必要的。

化学除磷法是通过投加化学药剂形成不溶性磷酸盐沉淀物,通过固液分离从污水中去除。常用的化学除磷金属盐为铝盐和铁盐。研究表明,铁盐较铝盐对磷的去除效果好;原位形成的铁盐较传统的铁盐除磷效果好;同时  $\text{Fe}^{2+}$  由于只能形成简单的络合物,混凝效果较差<sup>[10-12]</sup>。但  $\text{Fe}^{2+}$  具有生产方便,价格低廉的优势,因此针对  $\text{Fe}^{2+}$  的混凝效果较差这一特点,选择几种常用于水处理工艺中的氧化剂如次氯酸盐、高锰酸钾、臭氧和过氧化氢等,将  $\text{Fe}^{2+}$  氧化为  $\text{Fe}^{3+}$  形成原位新生态铁,是提高除磷效果的途径之一。本文采用静态混凝试验的方法,通过探讨几种典型氧化剂与  $\text{Fe}^{2+}$  反应生成新生态铁对水中磷的去除规律,寻求一种降低水中磷浓度经济而有效的途径。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

实验所用试剂如硝酸钠、碳酸氢钠和氢氧化钠等均为分析纯;硫酸亚铁溶液为每次实验前配置,滴加少量盐酸以防止  $\text{Fe}^{2+}$  水解;磷酸二氢钾储备液为每 10 天配置一次; $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaClO}$  和  $\text{KMnO}_4$  每隔 3 天标定一次;臭氧由臭氧发生器(清华通力臭氧研究中心)制得。

### 1.2 实验方法

混凝实验采用两联 TA2-I 型程控混凝试验搅

拌仪,蒸馏水为背景水体。实验过程如下:向 1 L 的蒸馏水中加入一定量的  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,同时加入  $\text{NaNO}_3$  和  $\text{NaHCO}_3$  以确保水中具有一定的离子强度和碱度,然后加入适量的氧化剂,混合均匀后,加入一定量的  $\text{FeSO}_4$  溶液,并用  $\text{NaOH}$  和  $\text{HCl}$  沿程调节溶液的 pH 值,以 120 r/min 搅拌 1 min, 40 r/min 搅拌 30 min, 沉淀 30 min, 最后采用 0.45  $\mu\text{m}$  的醋酸纤维滤膜过滤,取滤液进行水质测定。反应过程中温度均控制在  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。

吸附实验采用蒸馏水配水,向 1 L 水中加入  $\text{NaNO}_3$  和  $\text{NaHCO}_3$  以确保水中具有一定的离子强度和碱度,向溶液中加入氧化剂和  $\text{FeSO}_4$  溶液,待絮体形成后再加入一定量的  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  进行吸附反应,其他过程同上。

### 1.3 分析仪器

总磷浓度选用钼锡抗分光光度计法测定,采用光程 10 mm 的比色皿,用分光光度计(普新 T6-Spectrophotometer 型,北京谱析通用仪器有限责任公司)在 700 nm 的吸收波长下进行测定。Zeta 电位由 Zetasizer 2000 型 Zeta 电位分析仪(Malvern Co., UK)测得。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧化剂与 $\text{FeSO}_4$ 摩尔比对磷去除效能的影响

在  $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{FeSO}_4$  摩尔比分别为 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 和 5.0,  $\text{NaClO}$ - $\text{FeSO}_4$  摩尔比分别为 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 和 3.0,  $\text{KMnO}_4$ - $\text{FeSO}_4$  摩尔比分别为 0.1, 0.2, 0.3, 0.33, 0.4 和 0.5 时,考察氧化剂与  $\text{FeSO}_4$  联用工艺去除水中磷的效能,结果如图 1 所示。

从图 1 可以看出,氧化剂( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaClO}$  和  $\text{KMnO}_4$ )与  $\text{FeSO}_4$  摩尔比不同对磷的去除有一定

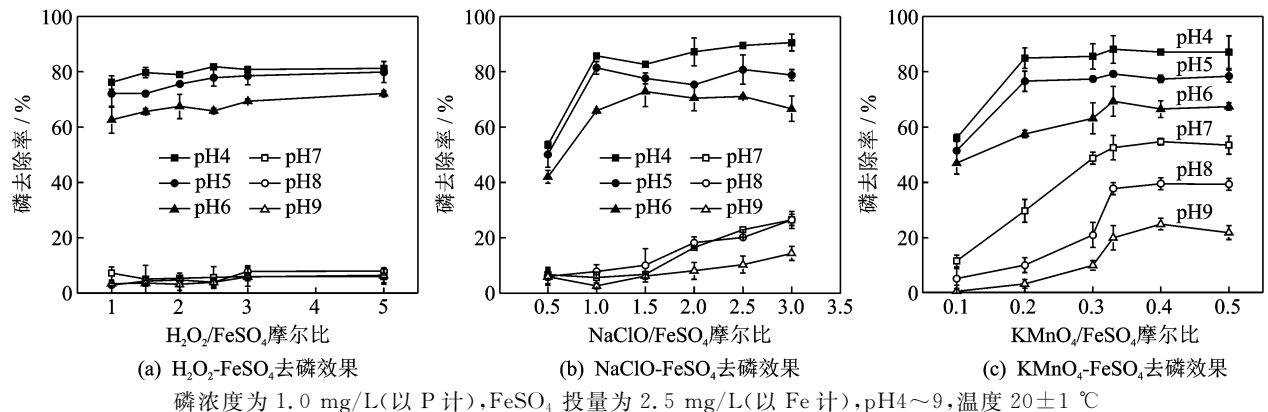


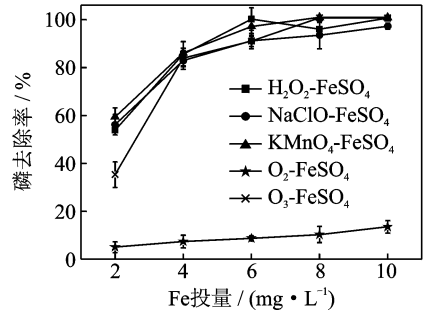
图 1 氧化剂与  $\text{FeSO}_4$  摩尔比对磷去除效能的影响

Fig. 1 Effect of the molar ratio of oxidant- $\text{FeSO}_4$  on phosphate removal

影响,但去除规律不同。图1(a)的结果表明,在溶液 pH 值相同时,磷的去除率随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{FeSO}_4$  摩尔比的增加变化并不大。在溶液 pH 值为 6.0 时,随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{FeSO}_4$  摩尔比从 1.0 增加到 5.0,  $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{FeSO}_4$  工艺对磷的去除率从 62.7% 增加到 72.1%; 而在溶液 pH 值为 8.0 时,随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{FeSO}_4$  摩尔比从 1.0 增加到 5.0,  $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{FeSO}_4$  工艺对磷的去除率从 3.4% 增加到 6.4%。图1(b)的结果表明,在溶液 pH 值相同时,水中磷的去除效率随着  $\text{NaClO}$  与  $\text{FeSO}_4$  摩尔比的增加而逐渐增加,但增加幅度并不大。在溶液 pH 值为 4.0 时,随着  $\text{NaClO}$  与  $\text{FeSO}_4$  摩尔比从 0.5 增加到 1.0,磷的去除率从 53.6% 增加到 85.7%,继续提高  $\text{NaClO}$  与  $\text{FeSO}_4$  摩尔比为 3.0 时,磷的去除率为 90.6%; 在溶液 pH 值为 8.0 时,  $\text{NaClO}$  与  $\text{FeSO}_4$  摩尔比从 0.5 增加到 1.0 时,  $\text{NaClO}$ - $\text{FeSO}_4$  工艺对磷的去除率从 6.1% 增加到 7.7%; 继续增加  $\text{NaClO}$  与  $\text{FeSO}_4$  摩尔比至 3.0,磷的去除率为 26.5%。图1(c)的结果显示,在溶液 pH 值为 4.0~5.0 时,随着  $\text{KMnO}_4$  与  $\text{FeSO}_4$  摩尔比从 0.1 增加到 0.2,水中磷的去除率也增加,继续提高  $\text{KMnO}_4$  与  $\text{FeSO}_4$  摩尔比从 0.2 到 0.5,水中磷的去除效率并没有显著改变; 而在溶液 pH 值为 6.0~9.0 时,水中磷的去除效率随着  $\text{KMnO}_4$  与  $\text{FeSO}_4$  摩尔比从 0.1 增加到 0.33 而逐渐增加,进一步提高  $\text{KMnO}_4$  与  $\text{FeSO}_4$  摩尔比,磷的去除率没有显著地提高。具体而言,在溶液 pH 值为 5.0 时,  $\text{KMnO}_4$  与  $\text{FeSO}_4$  摩尔比从 0.1 增加到 0.2,  $\text{KMnO}_4$ - $\text{FeSO}_4$  工艺对磷的去除率从 51.4% 增加到 76.6%; 继续增加  $\text{KMnO}_4$  与  $\text{FeSO}_4$  摩尔比至 0.5,磷的去除率也仅为 78.4%; 溶液 pH 值为 8.0 时,  $\text{KMnO}_4$ - $\text{FeSO}_4$  工艺对磷的去除率从 5.0% 增加到 37.6%,继续增加  $\text{KMnO}_4$  与  $\text{FeSO}_4$  摩尔比,磷的去除率变化较小。

## 2.2 Fe 投量对氧化剂与 $\text{FeSO}_4$ 联用工艺除磷效能的影响

实验考察 Fe 投量对各种氧化剂与  $\text{FeSO}_4$  联用工艺对水中磷的去除情况,结果如图 2 所示。图 2 的结果显示,在 pH 值为 6.0 时,  $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{NaClO}$ - $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ - $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{O}_3$ - $\text{FeSO}_4$  和  $\text{O}_2$ - $\text{FeSO}_4$  工艺对磷的去除率均随着 Fe 投量的增加而增加,且  $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{NaClO}$ - $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ - $\text{FeSO}_4$  和  $\text{O}_3$ - $\text{FeSO}_4$  工艺对磷的去除率差别并不大。当 Fe 投量至 10 mg/L 时,由于铁浓度远远大于磷的浓度,且氧化剂均可以将  $\text{Fe}^{2+}$  氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ , 因此,  $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{NaClO}$ - $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ - $\text{FeSO}_4$  及  $\text{O}_3$ - $\text{FeSO}_4$  工艺对磷的去除率



磷浓度为 1.0 mg/L (以 P 计),  $\text{H}_2\text{O}_2$ / $\text{FeSO}_4$  摩尔比为 2.0,  $\text{NaClO}$ / $\text{FeSO}_4$  摩尔比为 3.0,  $\text{KMnO}_4$ / $\text{FeSO}_4$  摩尔比为 0.33,  $\text{O}_3$ 、 $\text{O}_2$  均过量, pH 为 6.0, 温度  $20 \pm 1$  °C

图 2  $\text{FeSO}_4$  投量对氧化剂与  $\text{FeSO}_4$  联用工艺去除磷酸盐的影响

Fig. 2 Effect of the dosage of  $\text{FeSO}_4$  on phosphate removal in oxidant- $\text{FeSO}_4$  process

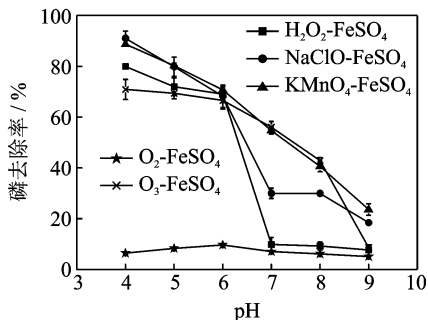
基本上接近 100%。而  $\text{O}_2$ - $\text{FeSO}_4$  工艺对磷的去除效果并不理想,当 Fe 投量从 2 mg/L 增加至 10 mg/L 时,  $\text{O}_2$ - $\text{FeSO}_4$  工艺对磷的去除率从 5% 增加至 13.4%。在实验过程中亦可观察到,  $\text{O}_2$ - $\text{FeSO}_4$  工艺在除磷的过程中形成的絮体较为松散,呈絮状,这可能是由于  $\text{O}_2$ - $\text{FeSO}_4$  工艺中 Fe 的络合能力较差,不利于絮体的形成与长大。

理论上,磷去除达到 100%, Fe/P 摩尔比例应为 1:1。本实验结果显示,磷的去除率超过 90% 所需要的 Fe/P 摩尔比例超过 1:1。也就是说,实际所需要的 Fe/P 摩尔比超过理论值 1:1,即铁在水解的同时,与磷发生络合共沉作用。磷酸根对  $\text{Fe}^{3+}$  水解行为的影响较大<sup>[10,13]</sup>,可以取代与  $\text{Fe}^{3+}$  结合的部分羟基,形成碱式磷酸铁复合络合物,改变  $\text{Fe}^{3+}$  的水解路径。Roger<sup>[14]</sup> 等研究表明,氢氧化铁凝胶及各种铁氧化物均能吸附大量的磷酸根,同时推断  $\text{PO}_4^{3-}$  可置换两个相邻的  $\text{OH}^-$  官能团并在两个  $\text{Fe}^{3+}$  之间形成了桥。铁盐不仅通过生成  $\text{FePO}_4$  沉淀除磷,由于  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{OH}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  之间存在的强亲和力,使得溶液种可能会存在  $\text{Fe}_{2.5}\text{PO}_4(\text{OH})_{4.5}$  和  $\text{Fe}_{1.6}\text{H}_2\text{PO}_4(\text{OH})_{3.8}$  等难溶络合物生成<sup>[15,16]</sup>。因此,磷酸根可以与铁发生络合反应,而且磷酸根对铁的水解反应有抑制作用<sup>[17]</sup>。

## 2.3 pH 值对氧化剂与 $\text{FeSO}_4$ 联用工艺除磷效能的影响

pH 值对胶体颗粒表面的电荷、混凝剂的性质和作用以及混凝作用本身都有很大的影响。实验考察各种氧化剂与  $\text{FeSO}_4$  联用工艺在不同 pH 值条件下对水中磷的去除情况,结果如图 3 所示。

从图 3 中可以看出,随着溶液 pH 值从 4.0 变化到 9.0,  $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{NaClO}$ - $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ -



磷浓度为 1.0 mg/L(以 P 计),FeSO<sub>4</sub> 投量为 2.5 mg/L(以 Fe 计)时,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/FeSO<sub>4</sub> 摩尔比为 2.0,NaClO/FeSO<sub>4</sub> 摩尔比为 3.0,KMnO<sub>4</sub>/FeSO<sub>4</sub> 摩尔比为 0.33,O<sub>3</sub>,O<sub>2</sub> 均过量,温度 20±1 °C

图3 pH值对氧化剂与FeSO<sub>4</sub>联用工艺去除磷酸盐的影响

Fig.3 Effect of pH on phosphate removal in oxidant-FeSO<sub>4</sub> process

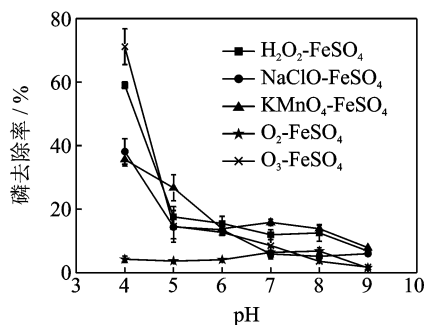
FeSO<sub>4</sub>,O<sub>3</sub>-FeSO<sub>4</sub> 和 O<sub>2</sub>-FeSO<sub>4</sub> 工艺对磷的去除率均逐渐降低。在溶液 pH 值为 4.0 时,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-FeSO<sub>4</sub>,NaClO-FeSO<sub>4</sub>,KMnO<sub>4</sub>-FeSO<sub>4</sub>,O<sub>3</sub>-FeSO<sub>4</sub> 和 O<sub>2</sub>-FeSO<sub>4</sub> 工艺对磷的去除率分别为 78.9%,90.6%,88.2%,69.5%和 1.9%。当溶液 pH 值增加至 7.0 时,各工艺对磷的去除率分别为 5.4%,26.5%,52.5%,53.9%和 2.4%。继续提高溶液 pH 值为 9.0 时,各工艺对磷的去除率分别为 3.1%,14.4%,19.8%,4.1%和 0.4%。可以看出,在酸性条件下,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-FeSO<sub>4</sub>,NaClO-FeSO<sub>4</sub>,KMnO<sub>4</sub>-FeSO<sub>4</sub> 和 O<sub>3</sub>-FeSO<sub>4</sub> 工艺对磷的去除率均较高,在碱性条件下,KMnO<sub>4</sub>-FeSO<sub>4</sub> 工艺对磷的去除具有一定的优势。类似地,O<sub>2</sub>-FeSO<sub>4</sub> 工艺在不同溶液 pH 值条件下,对磷的去除效率较低,且随溶液 pH 值的变化,对磷的去除率变化较小。三价铁盐混凝的最佳 pH 值的研究表明不同水质条件下最佳 pH 值不同。Clark 和 Stephenson<sup>[18]</sup> 得出三价铁去除二级处理出水中磷的最佳 pH 值是 7.4,Wang 等人<sup>[10]</sup> 研究最优化二级污水中磷的去除时硫酸铁的最佳 pH 值是 7.0。

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-FeSO<sub>4</sub>,NaClO-FeSO<sub>4</sub>,KMnO<sub>4</sub>-FeSO<sub>4</sub> 和 O<sub>3</sub>-FeSO<sub>4</sub> 工艺在溶液 pH 值较低时,对磷的去除效果均较好。在溶液 pH 值较高时,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-FeSO<sub>4</sub> 和 NaClO-FeSO<sub>4</sub> 工艺对磷的去除率显著降低,说明此二种工艺受溶液 pH 值影响很大。而 KMnO<sub>4</sub>-FeSO<sub>4</sub> 和 O<sub>3</sub>-FeSO<sub>4</sub> 工艺在较高溶液 pH 值的除磷率相对较高,但考虑到臭氧价格昂贵且操作复杂,同时污水二级处理出水成分较为复杂,臭氧不适宜用在二级出水中,而 O<sub>2</sub>-FeSO<sub>4</sub> 工艺中由

于氧气与 FeSO<sub>4</sub> 的反应过程较为缓慢,在整个考察的范围内对磷的去除率均较低。因此,综合考虑以上因素,并结合实际水体溶液 pH 值一般为 6.5~8.5 之间,KMnO<sub>4</sub>-FeSO<sub>4</sub> 工艺是较为经济、实用的工艺。

## 2.4 氧化剂与 FeSO<sub>4</sub> 联用工艺吸附除磷效果分析

在氧化剂-FeSO<sub>4</sub> 工艺去除水中磷的过程中,由于铁盐存在着强烈的水解作用,因此水中氢氧根与磷酸根产生竞争,氧化剂-FeSO<sub>4</sub> 工艺形成的新生态铁与水中磷酸盐存在着络合沉淀和吸附等作用。为了探讨氧化剂-FeSO<sub>4</sub> 工艺除磷的作用机制,实验考察了氧化剂与 FeSO<sub>4</sub> 联用工艺的吸附除磷的效能,结果如图 4 所示。



磷浓度为 1.0 mg/L(以 P 计),FeSO<sub>4</sub> 投量为 2.5 mg/L(以 Fe 计)时,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/FeSO<sub>4</sub> 摩尔比为 2.0,NaClO/FeSO<sub>4</sub> 摩尔比为 3.0,KMnO<sub>4</sub>/FeSO<sub>4</sub> 摩尔比为 0.33,O<sub>3</sub>,O<sub>2</sub> 均过量,pH 为 6.0,温度 20±1 °C

图4 氧化剂与FeSO<sub>4</sub>联用工艺吸附去除磷酸盐的效能  
Fig.4 Effect of adsorption on phosphate removal in oxidant-FeSO<sub>4</sub> process

从图 4 中可以看出,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-FeSO<sub>4</sub>,NaClO-FeSO<sub>4</sub>,KMnO<sub>4</sub>-FeSO<sub>4</sub>,O<sub>3</sub>-FeSO<sub>4</sub> 和 O<sub>2</sub>-FeSO<sub>4</sub> 工艺对磷的吸附去除率随着溶液 pH 值的升高而降低。在溶液 pH 值为 4.0 时,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-FeSO<sub>4</sub>,NaClO-FeSO<sub>4</sub>,KMnO<sub>4</sub>-FeSO<sub>4</sub>,O<sub>3</sub>-FeSO<sub>4</sub> 和 O<sub>2</sub>-FeSO<sub>4</sub> 工艺对磷吸附的去除率较高,分别为 59.0%,38.2%,35.6%,71.1%和 4.3%。当溶液 pH 值为 5.0~9.0 时,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-FeSO<sub>4</sub>,NaClO-FeSO<sub>4</sub>,KMnO<sub>4</sub>-FeSO<sub>4</sub>,O<sub>3</sub>-FeSO<sub>4</sub> 和 O<sub>2</sub>-FeSO<sub>4</sub> 工艺对磷吸附的去除率显著下降。从图 4 中还可以看出,氧化剂-FeSO<sub>4</sub> 工艺形成的絮体颗粒沉淀物对磷的吸附去除率低于各工艺混凝除磷的效率。这说明在氧化剂-FeSO<sub>4</sub> 工艺除磷过程中,磷酸根和金属盐的络合作用和吸附作用是同时存在的,其对磷的去除为络合沉淀和吸附作用等多种机制综合作用的共同结果。

## 2.5 氧化剂与 $\text{FeSO}_4$ 联用工艺形成絮体颗粒物表面形貌特征分析

在溶液 pH 值为 6.0 的条件下,  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-FeSO}_4$ ,  $\text{NaClO-FeSO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4\text{-FeSO}_4$  和  $\text{O}_3\text{-FeSO}_4$  工艺形成的絮体颗粒沉淀物的 SEM 图像如图 5 所示。从图 5 可以看出, 在磷酸盐不存在的条件下, 氧化剂与  $\text{FeSO}_4$  反应形成的絮体颗粒沉淀物表面比较粗糙, 颗粒形貌不规则, 颗粒大小分布不均匀。当

磷酸盐的存在, 其对  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-FeSO}_4$ ,  $\text{NaClO-FeSO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4\text{-FeSO}_4$  和  $\text{O}_3\text{-FeSO}_4$  工艺形成的絮体颗粒沉淀物的表面形貌及颗粒大小有一定的影响, 各个工艺形成的絮体颗粒形貌相对规则, 较小的颗粒物不利于其沉降。同时,  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-FeSO}_4$ ,  $\text{NaClO-FeSO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4\text{-FeSO}_4$  和  $\text{O}_3\text{-FeSO}_4$  工艺形成的絮体颗粒沉淀物表面形貌各不相同, 这也可能是造成各工艺对磷去除率不同的原因之一。

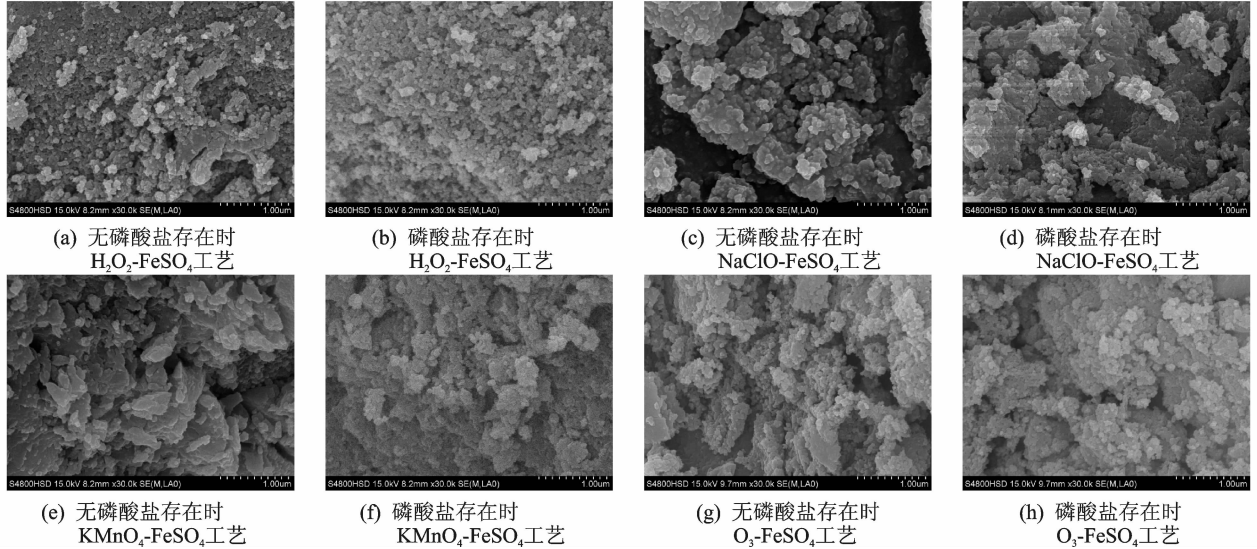
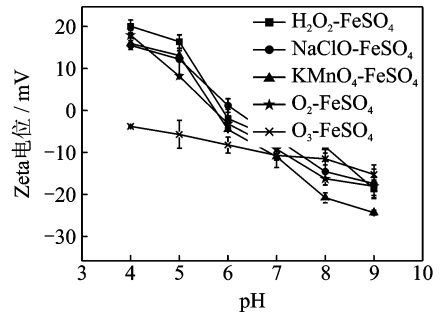


图 5 氧化剂与  $\text{FeSO}_4$  联用工艺生成絮体颗粒沉淀物的 SEM 图谱

Fig. 5 SEM analysis of the precipitates collected in oxidant- $\text{FeSO}_4$  process

## 2.6 氧化剂与 $\text{FeSO}_4$ 联用工艺形成絮体颗粒物表面 Zeta 电位分析

由于胶体颗粒表面的 Zeta 电位会直接影响到絮凝作用, 实验考察了各种氧化剂与  $\text{FeSO}_4$  工艺生成的絮体颗粒沉淀物表面的 Zeta 电位情况, 结果如图 6 所示。结果表明, 各氧化剂- $\text{FeSO}_4$  工艺形成的絮体颗粒沉淀物表面的 Zeta 电位各不相同。  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-FeSO}_4$ ,  $\text{NaClO-FeSO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4\text{-FeSO}_4$  和  $\text{O}_3\text{-FeSO}_4$  工艺中絮体颗粒沉淀物的 Zeta 电位变化规律较为相近。在溶液 pH 值较低时,  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-FeSO}_4$ ,  $\text{NaClO-FeSO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4\text{-FeSO}_4$  和  $\text{O}_3\text{-FeSO}_4$  工艺中絮体颗粒沉淀物的 Zeta 电位为正值, 而在溶液 pH 值较高时, 各工艺中絮体颗粒物的 Zeta 电位值逐渐降低, 且为负值。在 pH 值 4.0~9.0 范围内,  $\text{O}_2\text{-FeSO}_4$  工艺形成的絮体颗粒沉淀物表面的 Zeta 电位变化较为平缓, 且始终带负电。由于磷酸盐在所考察的 pH 值范围内表面均带负电, 当 Zeta 电位是负值时, 产生同性相斥, 因此, pH 的升高降低了磷的去除率。这种絮体颗粒沉淀物表面 Zeta 电位的不同也是造成各工艺对



$\text{FeSO}_4$  投量为 2.5 mg/L (以 Fe 计) 时,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4$  摩尔比为 2.0,  $\text{NaClO}/\text{FeSO}_4$  摩尔比为 3.0,  $\text{KMnO}_4/\text{FeSO}_4$  摩尔比为 0.33,  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_2$  均过量

图 6 氧化剂与  $\text{FeSO}_4$  联用工艺形成絮体颗粒的表面 Zeta 电位

Fig. 6 Zeta potential of flocs formed in oxidant- $\text{FeSO}_4$  process

磷酸盐去除率不同的原因之一。

## 3 结 论

本文选择了几种水处理过程中常用的氧化剂

如  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaClO}$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{O}_3$  和  $\text{O}_2$ , 对比了不同氧化剂与  $\text{FeSO}_4$  联用工艺去除磷的效能。主要结论如下:

(1)  $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{NaClO}$ - $\text{FeSO}_4$  和  $\text{KMnO}_4$ - $\text{FeSO}_4$  工艺中, 不同氧化剂与  $\text{FeSO}_4$  摩尔比对磷的去除有一定影响, 但去除规律不同。

(2)  $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{NaClO}$ - $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ - $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{O}_3$ - $\text{FeSO}_4$  和  $\text{O}_2$ - $\text{FeSO}_4$  工艺混凝对磷的去除效果均随溶液 pH 值的升高而降低, 随铁盐投量的增加而增加。

(3) 氧化剂与  $\text{FeSO}_4$  联用工艺对磷的吸附去除明显低于混凝沉淀对磷的去除率, 各工艺对磷的去除为络合沉淀和吸附作用的共同结果。

(4)  $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{NaClO}$ - $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ - $\text{FeSO}_4$  和  $\text{O}_3$ - $\text{FeSO}_4$  工艺形成的絮体颗粒沉淀物的表面特征不相同, 但磷的加入导致絮体颗粒较小, 不利于絮体颗粒物的沉降。综合比较,  $\text{KMnO}_4$ - $\text{FeSO}_4$  工艺较为经济实用, 具有广阔应用前景。

#### 参考文献:

[1] 武春芳, 徐明德, 李璐, 等. 太原市迎泽湖富营养化控制的模型研究[J]. 中国环境科学, 2014, 34(2): 485-491.  
Wu Chunfang, Xu Mingde, Li Lu, et al. Model study on eutrophication control in Yingze Lake of Taiyuan city [J]. China Environmental Science, 2014, 34(2): 485-491.

[2] 刘云根, 田昆, 刘惠芳. 新型除磷剂应用于滇池富营养化水体的实验研究[J]. 环境工程, 2010, 28(1): 36-39.  
Liu Yungen, Tian Kun, Liu Huifang. Research on application of innovative phosphorus removal agent in treatment of eutrophic water in the Dianchi lake[J]. Environmental Engineering, 2010, 28(1): 36-39.

[3] 王亚宜. 浅议水体富营养化及污水生物脱氮除磷技术原理[J]. 世界科学, 2012(5): 46-48.  
Wang Yayi. Discussion on the eutrophication of water and sewage biological nitrogen and phosphorus removal technology principle[J]. World Science, 2012(5): 46-48.

[4] 王桂芹, 张东鸣, 陈勇, 等. 水体富营养化的原因、危害及防止对策[J]. 吉林农业大学学报, 2000, 22: 116-118, 112.  
Wang Guiqin, Zhang Dongming, Chen Yong, et al. The reason, harm and prevention of water eutrophication[J]. Journal of Jilin Agricultural University, 2000, 22: 116-118, 112.

[5] Bashana L E, Bashan Y. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997—2003) [J]. Water Res, 2004, 38: 4222-4246.

[6] Grzmil B, Wronkowski J. Removal of phosphates and fluorides from industrial wastewater[J]. Desalination, 2006, 189: 261-268.

[7] Morse G K, Brett S W, Guy J A, et al. Review: phosphorus removal and recovery technologies [J]. Sci Total Environ, 1998, 212: 69-81.

[8] 田锋, 尹连庆. 含磷废水处理的研究现状[J]. 工业安全与环保, 2005, 31(7): 6-8.  
Tian Feng, Yin Lianqing. Current situation of research on treatment of phosphorus waste water[J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2005, 31(7): 6-8.

[9] 俞蕴芳, 顾俊. 城市污水化学除磷药剂的选择实验研究[J]. 污染防治技术, 2010, 23(4): 74-76, 100.  
Yu Yunfang, Gu Jun. Experimental study on the selection of chemical agents in phosphorous removal of sewage[J]. Pollution Control Technology, 2010, 23(4): 74-76, 100.

[10] 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, 2005, 121B: 183-186.

[11] Stumm W, Leckie J. Water quality improvement by physical and chemical processes [M]. Austin: University of Texas, 1970.

[12] Li C J, Ma J, Shen J M, et al. Removal of phosphate from secondary effluent with  $\text{Fe}^{2+}$  enhanced by  $\text{H}_2\text{O}_2$  at nature pH/neutral pH[J]. J Hazard Mater, 2009, 166: 891-896.

[13] 王立立, 张娜, 胡勇. 生活污水化学强化混凝除磷实验研究[J]. 工业水处理, 2006, 26(3): 26-30.  
Wang Lili, Zhang Na, Hu Yongyou. Study on chemical enhanced coagulation for phosphorus removal from domestic sewage [J]. Industrial Water Treatment, 2006, 26(3): 26-30.

[14] Roger L P, Roger J A. The mechanism of phosphate fixation by iron oxides[J]. Soil Sci Soc Amer Proc, 1975, 39: 847-841.

[15] Hsu P H. Comparison of iron(III) and aluminum in precipitation of phosphate from solution[J]. Water Res, 1976, 10: 903-907.

[16] Fytianos K, Voudrias E, Raikos N. Modelling of phosphorus removal from aqueous and wastewater samples using ferric iron [J]. Environ Pollution, 1998, 101(1): 123-130.

[17] ElSamrani A G, Lartiges B S, Pelletier E, et al. Clarification of municipal sewage with ferric chloride: the nature of coagulant species[J]. Water Res, 2004, 38(3): 756-768.

[18] Clark T, Stephenson T. Development of a jar testing protocol for chemical phosphorus removal in activated sludge using statistical experimental design[J]. Water Res, 1999, 33(7): 1730-1734.