

DOI:10.16356/j.1005-2615.2019.01.017

SiO₃²⁻浓度对 KMnO₄/FeSO₄工艺除磷过程的影响

刘可¹ 孙建红¹ 马军² 孙智¹

(1. 南京航空航天大学飞行器环境控制与生命保障工业和信息化部重点实验室, 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: 考察了天然水体中常见的 SiO₃²⁻对 KMnO₄/FeSO₄工艺混凝除磷的影响。SiO₃²⁻存在时 KMnO₄/FeSO₄工艺混凝除磷的效能随着溶液 pH 的升高呈现先增加后降低的趋势。SiO₃²⁻浓度为 1.0 mmol/L, 溶液 pH 值为 4~6 时, SiO₃²⁻可促进 KMnO₄/FeSO₄工艺除磷的效能, KMnO₄/FeSO₄工艺对磷的去除效果分别增加了 6.0%, 9.9% 和 6.3%; 溶液 pH 值为 7~9 时, SiO₃²⁻可显著抑制 KMnO₄/FeSO₄工艺除磷的效能, KMnO₄/FeSO₄工艺对磷的去除效果分别降低了 14.76%, 32.6% 和 17.3%。KMnO₄/FeSO₄工艺形成的絮体颗粒物表面 ζ 电位显著降低, 溶液中残余铁的量明显提高。另外, 水中 SiO₃²⁻对 KMnO₄/FeSO₄工艺形成的絮体颗粒物的组成和表面特征均有一定影响。该研究为 KMnO₄/FeSO₄工艺混凝除磷技术的推广提供了必要的理论基础。

关键词: 新生态铁锰氧化物; 混凝; 硅酸根离子; 除磷

中图分类号: TU991.2

文献标志码: A

文章编号: 1005-2615(2019)01-0112-05

Effect of SiO₃²⁻ on Phosphate Removal in KMnO₄/FeSO₄ Process

LIU Ke¹, SUN Jianhong¹, MA Jun², SUN Zhi¹

(1. Key Laboratory of Aircraft Environment Control and Life Support, Ministry of Industry and Information Technology, 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: Effects of SiO₃²⁻ in natural source water on phosphate removal by FeSO₄/KMnO₄ process are investigated. The removal efficiency of phosphate increases firstly and decreases subsequently with the increase of pH values in the presence of SiO₃²⁻. The present of SiO₃²⁻ (1.0 mmol/L) promotes the efficiency of phosphate removal in pH values of 4—6 and removal of phosphate enhances by 6.0%, 9.9% and 6.3%. In contrast, with the increase of pH values (7—9), removal of phosphate significantly decreases by 14.76%, 32.6% and 17.3%. SiO₃²⁻ reduces the surface ζ potential of floc particles formed in situ and increases the amount of residual iron in the solution. In addition, SiO₃²⁻ has a certain influence on composed elements and surface features for floc particles formed the KMnO₄/FeSO₄ process. The results provide a necessary theoretical foundation for the practical application of KMnO₄/FeSO₄ process for phosphate removal.

Key words: freshly formed Fe/Mn oxide; coagulation; silicate ion; phosphate removal

近年来,大量含氮和磷的废水排入地表水体,给水源带来了严重的富营养化问题^[1]。其中磷对藻类生长的影响远大于氮。为控制水体富营养化,限制水体中磷的输入量尤为重要。由于广泛的输

入来源,采取控制废水中磷的输入效果甚微,其替代方法就是水体除磷,因此废水除磷技术就成为当前的研究热点^[2-4]。

目前,污水除磷技术常采用生物除磷方法,但

基金项目: 国家自然科学基金(21407077)资助项目。

收稿日期: 2017-12-26; **修订日期:** 2018-05-11

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

引用格式: 刘可,孙建红,马军,等. SiO₃²⁻浓度对 KMnO₄/FeSO₄工艺除磷过程的影响[J]. 南京航空航天大学学报, 2019, 51(1): 112-116. LIU Ke, SUN Jianhong, MA Jun, et al. Effect of SiO₃²⁻ on Phosphate Removal in KMnO₄/FeSO₄ Process[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2019, 51(1): 112-116.

由于生物法对进水水质水量要求较高、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而造成磷的二次污染。因此,仅对污水采用生物除磷处理时,出水水质很难达到排放标准,辅以化学除磷手段是十分必要的^[5-6]。本实验利用KMnO₄的氧化性,将水中Fe²⁺氧化为Fe³⁺形成原位新生态铁锰复合物,采用混凝沉淀的方法去除水中的磷。

水中含有多种无机离子和有机物,由于混凝过程是发生在固液表面的复杂反应,因此水中大量阴、阳共存离子对KMnO₄/FeSO₄工艺除磷效果的影响十分重要。水中常见的阴阳离子如NO₃⁻, HCO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻和Ca²⁺对KMnO₄/FeSO₄工艺除磷效果的影响在文献[7]中已论述,本文不再赘述。硅酸盐在天然水体以及污水二级出水中广泛存在,其主要以二氧化硅水合物的形态存在。地表水中其质量浓度通常在1~20 mg/L之间,而污水二级出水中则在1~40 mg/L之间。研究发现,硅酸盐对金属氧化物表面有很强的亲和力,能有效地占据固相金属氧化物表面的活性位,对水体中污染物的去除有较大影响^[8-9]。

为了系统地考察分析SiO₃²⁻对KMnO₄/FeSO₄工艺除磷过程的影响,本实验在蒸馏水反应体系中加入SiO₃²⁻进行模拟实验,考察其对KMnO₄/FeSO₄工艺除磷效果的影响并加以探讨。由于目前水厂常用的铁系混凝剂是Fe³⁺,本研究利用KMnO₄/FeSO₄工艺原位生成新生态铁锰氧化物对水中磷的去除效果要优于Fe³⁺^[10],为了对比SiO₃²⁻对传统混凝剂与新生态铁锰氧化物除磷效果的影响,本文对比考察SiO₃²⁻对Fe₂(SO₄)₃工艺除磷效果的影响。值得指出的是,实际水体中具有一定的离子强度和碱度,碳酸氢根、硝酸根在水中广泛存在,且实验表明碳酸氢根及硝酸根的存在对该工艺除磷效果无明显影响^[7],因此模拟实验中均投加0.001 mol/L NaHCO₃和0.01 mol/L NaNO₃,以提供必要的缓冲体系及背景电解质。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所用试剂如硝酸钠、氢氧化钠、碳酸氢钠和硅酸钠等均为分析纯;硫酸铁和硫酸亚铁溶液为每次实验前配置,滴加少量盐酸以防止Fe²⁺水解;磷酸二氢钾储备液和高锰酸钾储备液为每10天配置一次。

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机,蒸馏水为背景水体。实验过程如下:向1 L

的蒸馏水中加入NaNO₃和NaHCO₃以确保水中具有一定的离子强度和碱度,再加入一定量的KH₂PO₄,同时投加SiO₃²⁻,然后加入KMnO₄,待混合均匀后,加入一定量FeSO₄溶液(或直接投加Fe₂(SO₄)₃),并用NaOH和HCl沿程调节溶液的pH值,以120转/min搅拌1 min,以40 r/min搅拌30 min,沉淀30 min,最后用0.45 μm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(18±1)℃。

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,用普新T6-Spectrophotometer分光光度计在700 nm的吸收波长下进行测定;总铁浓度采用ICP-AES Optima 5300 DV全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪进行测定;Zeta电位由Zetasizer2000型Zeta电位分析仪进行测定;XRF采用Axios PW4400型X射线荧光光谱仪检测;SEM采用日本日立S-4800型扫描电子显微镜进行测定。

2 结果与讨论

2.1 SiO₃²⁻浓度对KMnO₄/FeSO₄工艺除磷效果的影响

在0.01 mol/L NaNO₃和0.001 mol/L NaHCO₃离子强度和碱度的背景水体中,当磷质量浓度为1.0 mg/L,Fe投量为2.5 mg/L,Mn/Fe摩尔比为0.33时,pH值范围从4到9,SiO₃²⁻浓度分别为0.5 mmol/L和1.0 mmol/L时,KMnO₄/FeSO₄工艺和Fe₂(SO₄)₃对磷的去除效果如图1所示。结果显示,当SiO₃²⁻浓度为0.5 mmol/L时,溶液pH值范围从4.0变化到9.0,KMnO₄/FeSO₄工艺和Fe₂(SO₄)₃对磷的去除率分别从92.4%和77.4%下降到3.4%和2.5%。当SiO₃²⁻浓度为1.0 mmol/L时,KMnO₄/FeSO₄工艺和Fe₂(SO₄)₃对磷的去除率分别从94.1%和77.4%下降到2.5%和1.2%。在酸性条件下,SiO₃²⁻促进了KMnO₄/FeSO₄工艺和Fe₂(SO₄)₃去除磷的效果,当0.5 mmol/L或1.0 mmol/L SiO₃²⁻存在时,pH值分别为4.0,5.0和6.0时,KMnO₄/FeSO₄工艺对磷的去除效果分别增加了4.3%和6.5%,4.6%和6.0%,9.9%和6.3%。而在中性和碱性条件下,SiO₃²⁻显著地抑制了KMnO₄/FeSO₄工艺和Fe₂(SO₄)₃去除磷的效果。当0.5 mmol/L或1 mmol/L SiO₃²⁻存在时,pH值分别为7.0,8.0和9.0时,KMnO₄/FeSO₄工艺对磷的去除效果分别降低了1.7%和32.6%,16.4%和14.8%,32.6%和17.3%。相同条件下,SiO₃²⁻对

Fe₂(SO₄)₃ 混凝除磷效果的影响与 KMnO₄/FeSO₄ 工艺除磷规律相似。

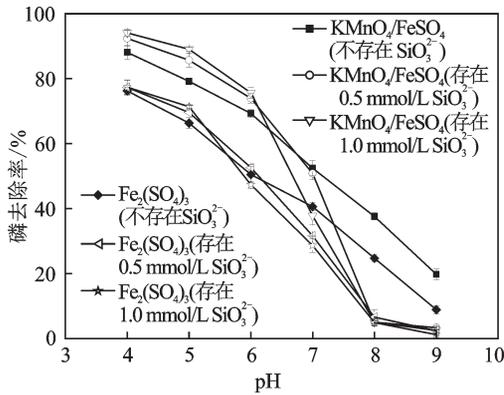


图 1 SiO₃²⁻ 对 KMnO₄/FeSO₄ 和 Fe₂(SO₄)₃ 去除磷酸盐的影响

Fig. 1 Effect of SiO₃²⁻ on phosphate removal in KMnO₄/FeSO₄ and Fe₂(SO₄)₃ process

结果表明, SiO₃²⁻ 对 KMnO₄/FeSO₄ 工艺除磷效果的影响受溶液 pH 值影响较大。这与 SiO₃²⁻ 在水中的存在形态有关。由于 KMnO₄/FeSO₄ 工艺对磷的去除作用机制是络合沉淀和吸附作用的共同结果, 原位形成的新生态铁/铁锰复合物对水中的磷酸盐有一定的吸附去除作用, 但去除效果有限。当溶液 pH 值小于 7.0 时, 硅酸盐以非离子态的硅酸存在, 其很难吸附在铁锰氧化物的表面上, 游离出的硅酸会产生聚合作用, 起到助凝的作用, 因此可以促进 KMnO₄/FeSO₄ 工艺除磷的效果。而当 pH 值大于 7.0 时, 硅酸盐在水中主要以 HSiO₃⁻ 的形态存在, pH 值越高, 其所占比例也越大。HSiO₃⁻ 一方面吸附在 KMnO₄/FeSO₄ 工艺形成的新生态铁锰氧化物的表面并占据其活性吸附位, 另一方面会增大 Fe(OH)₃ 表面的电负性^[8,11], 提高磷与其表面间的作用势能, 从而抑制磷在 Fe(OH)₃ 表面的吸附与共沉降。

2.2 SiO₃²⁻ 对铁锰氧化物表面 ζ 电位的影响

在 0.01 mol/L NaNO₃ 和 0.001 mol/L NaHCO₃ 离子强度和碱度的背景水体中, 当 SiO₃²⁻ 浓度为 1.0 mmol/L, 磷质量浓度为 1.0 mg/L, Fe 投量为 2.5 mg/L, Mn/Fe 摩尔比为 0.33 时, SiO₃²⁻ 对铁锰氧化物表面 ζ 电位的影响如图 2 所示。结果表明, 在溶液 pH 值较高的条件下, SiO₃²⁻ 的存在显著降低了铁锰氧化物表面的 ζ 电位。在 KMnO₄/FeSO₄ 工艺中, 在溶液 pH 值为 7.0 时, 1.0 mmol/L SiO₃²⁻ 的存在使得铁锰氧化物的表面 ζ 电位由 -10.4 mV 降低至 -22.7 mV。类似地, Fe₂(SO₄)₃ 工艺中, 在溶液 pH 值为 7.0 时, SiO₃²⁻ 的存在使得铁氧化物的表面 ζ 电位由 -2.86 mV 降低

至 -26.3 mV。工艺 pH 值越高, SiO₃²⁻ 降低氧化物表面 ζ 电位的能力越强。研究表明, 一方面, SiO₃²⁻ 可能与铁氧化物的表面羟基基团生成内区表面络合物, 降低了铁氧化物的界面势能及 ζ 电位。另一方面, 溶液 pH 值越高, 硅酸盐电离程度越高, 电负性越强^[8], 降低铁/铁锰氧化物表面 ζ 电位的能力也越强。

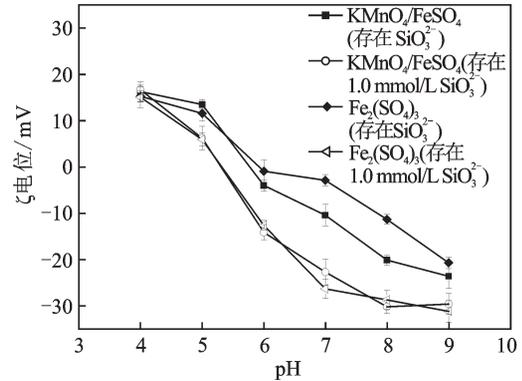


图 2 SiO₃²⁻ 对 KMnO₄/FeSO₄ 和 Fe₂(SO₄)₃ 形成的絮体颗粒的 ζ 电位的影响

Fig. 2 Effect of SiO₃²⁻ on ζ potential of flocs formed in KMnO₄/FeSO₄ and Fe₂(SO₄)₃ process

2.3 SiO₃²⁻ 对 KMnO₄/FeSO₄ 和 Fe₂(SO₄)₃ 残余铁量的影响

由于硅酸盐的存在可以降低铁锰氧化物表面的 ζ 电位, 增大铁锰氧化物絮体之间的静电引力; 另外, 硅酸盐可能与 Fe³⁺ 络合生成 Fe(OH)₃ 细小絮体或可溶性的配合体^[9,12]。这些因素可能会引起滤后水残留铁含量升高。图 3 为 SiO₃²⁻ 对 KMnO₄/FeSO₄ 和 Fe₂(SO₄)₃ 混凝除磷后溶液中残余铁量的影响。结果表明, 当溶液 pH 值较高时, SiO₃²⁻ 的存在将导致过滤出水残留铁浓度明显升高。这表明, 铁从水溶液向固体颗粒沉淀物转化率降低, 不利于磷酸盐的去除。

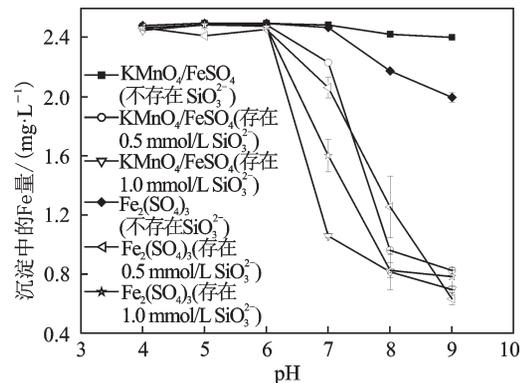


图 3 SiO₃²⁻ 对 KMnO₄/FeSO₄ 和 Fe₂(SO₄)₃ 残余铁量的影响

Fig. 3 Effect of SiO₃²⁻ on the amount of Fe retained in KMnO₄/FeSO₄ and Fe₂(SO₄)₃ process

以上研究表明,在较高的溶液pH值条件下,硅酸盐一方面吸附在 $\text{KMnO}_4/\text{FeSO}_4$ 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 形成的絮体颗粒物的表面上,减少了磷吸附的表面活性位;另一方面硅酸盐增大了磷与固相铁锰氧化物之间的斥力,提高了磷与表面的势能;另外,硅酸盐与铁离子络合生成可溶性配合体,减少了用于吸附磷的固相铁锰氧化物的有效量。通过以上几方面影响了 $\text{KMnO}_4/\text{FeSO}_4$ 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 工艺去除磷的效果。

2.4 SiO_3^{2-} 对絮体颗粒物SEM图谱的影响

在溶液pH值为6.0时,硅酸盐的存在对 $\text{KMnO}_4/\text{FeSO}_4$ 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 形成的絮体颗粒沉淀物影响的SEM图像如图4所示。

从图中可以看出,无硅酸盐时, $\text{KMnO}_4/\text{FeSO}_4$ 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 形成絮体颗粒沉淀物的表面比较平整和均一,且颗粒较大;当硅酸盐存在的条件下, $\text{KMnO}_4/\text{FeSO}_4$ 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 形成絮体颗粒沉淀物的表面变化不大,但形成的絮体颗粒物粒径较小。因此, SiO_3^{2-} 的存在对 $\text{KMnO}_4/\text{FeSO}_4$ 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 絮体颗粒沉淀物 $\text{KMnO}_4/\text{FeSO}_4$ 的形貌有一定的影响。

2.5 SiO_3^{2-} 的存在对工艺絮体颗粒物组成的影响

在溶液pH值为6.0时, SiO_3^{2-} 的存在对

$\text{KMnO}_4/\text{FeSO}_4$ 工艺混凝形成的絮体颗粒沉淀物的组成成分的影响经X射线荧光光谱分析后,元素组成如表1所示。从分析结果中可以看出,溶液pH值为6.0时,絮体颗粒沉淀物的主要成分均为O元素、Fe元素、Mn元素、P元素和Si元素,分别占总含量的33.308%,28.726%,7.851%,9.686%和2.976%。可以看出,硅元素在絮体颗粒沉淀物中含有一定的量。间接说明在较低的溶液pH值时, SiO_3^{2-} 起到了助凝作用,参与了铁盐与磷酸根的沉淀反应,从而利于 $\text{KMnO}_4/\text{FeSO}_4$ 工艺对磷的去除。

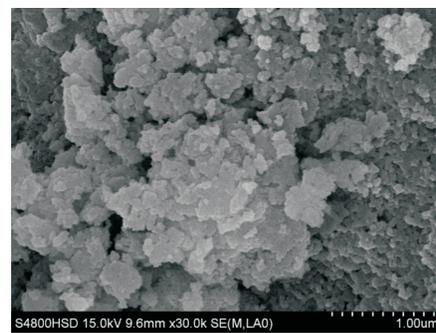
表1 $\text{KMnO}_4/\text{FeSO}_4$ 工艺形成的絮体颗粒沉淀物的XRF分析

Tab. 1 XRF analysis of precipitates collected in $\text{KMnO}_4/\text{FeSO}_4$ process

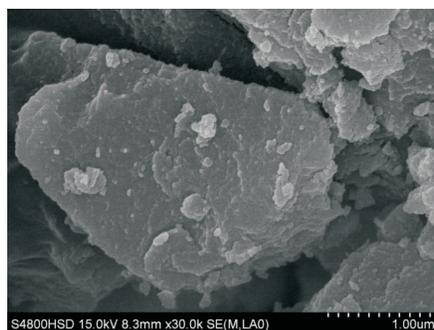
分析元素	质量(体积)分数/%	分析元素	质量(体积)分数/%
O	33.308	K	0.091
Na	2.274	Ca	0.024
Al	0.239	Mn	7.851
Si	2.976	Fe	28.726
P	9.686	Ni	0.471
S	0.042	Zr	0.502
Cl	0.410	Ba	0.048



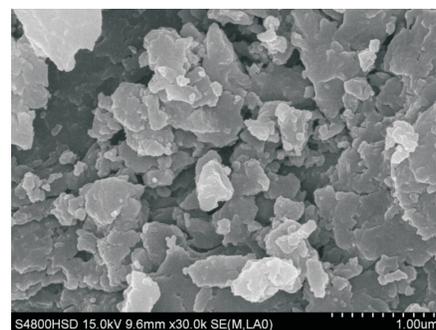
(a) $\text{KMnO}_4/\text{FeSO}_4$



(b) $\text{KMnO}_4/\text{FeSO}_4+\text{SiO}_3^{2-}$



(c) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$



(d) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3+\text{SiO}_3^{2-}$

图4 $\text{KMnO}_4/\text{FeSO}_4$ 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 工艺絮体颗粒沉淀物的SEM图谱

Fig.4 SEM analysis of the precipitates collected in $\text{KMnO}_4/\text{FeSO}_4$ and $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ process

3 结 论

本文考察分析了水中 SiO₃²⁻浓度对 KMnO₄/FeSO₄工艺除磷过程的影响。主要结论如下:在溶液 pH 值较低时, SiO₃²⁻的存在可促进 KMnO₄/FeSO₄工艺混凝除磷的效能;在溶液 pH 值较高时,可显著抑制工艺除磷的效能,同时 KMnO₄/FeSO₄工艺形成的絮体颗粒物表面 ζ 电位显著降低,溶液中残余铁的量明显提高。这主要是由于在溶液 pH 值较高的条件下,一方面,硅酸盐吸附在 KMnO₄/FeSO₄形成的絮体颗粒物的表面上,减少了磷吸附的表面活性位;同时硅酸盐的存在增大了磷与固相铁锰氧化物之间的斥力,提高了磷与其表面的势能;另一方面,硅酸盐与铁离子络合生成可溶性配合物,减少了用于吸附磷的固相铁锰氧化物的有效量,降低了 KMnO₄/FeSO₄除磷的效果。另外,水中 SiO₃²⁻的存在对 KMnO₄/FeSO₄工艺形成的絮体颗粒物的组成和表面特征均有一定的影响。

参考文献:

- [1] BOEYKENS S P, PIOL M N, LEGAL L S, et al. Eutrophication decrease: Phosphate adsorption processes in presence of nitrates[J]. Journal of Environmental Management, 2017, 203:888-895.
- [2] 茹改霞. 富营养化水体除磷技术的研究进展[J]. 广东化工, 2017, 44(23):100-114.
- RU Gaixia. Research progresses of phosphorus removal technologies of eutrophic water[J]. Guangdong Chemical Industry, 2017, 44(23):100-114.
- [3] 左军,黄志金,王莉,等. 混凝-吸附联用工艺去除水中磷的中试研究[J]. 水资源与水工程学报, 2014, 25(1):169-172.
- ZUO Jun, HUANG Zhijin, WANG Li, et al. Pilot study on removal of phosphorus from water by combined process of coagulation and adsorption [J]. Journal of Water Resources & Water Engineering, 2014, 25(1):169-172.
- [4] NGUYEN T A H, NGO H H, GUO W S, et al. Modification of agricultural waste / by-products for enhanced phosphate removal and recovery: Potential and obstacles[J]. Bioresource Technology, 2014, 169(5):750-762.
- [5] BENYOUCEF S, AMRANI M. Adsorption of phosphate ions onto low cost Aleppo pine adsorbent [J]. Desalination, 2011, 275(1/2/3):231-236.
- [6] 赵辉,邱小云,龚小芝,等. 化学法去除循环水排污水中的磷[J]. 化工环保, 2016, 36(5):523-526.
- ZHAO Hui, QIU Xiaoyun, GONG Xiaozhi, et al. Phosphorus removal of circulating waste water by chemical method[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2016, 36(5):523-526.
- [7] LIU Ke, SUN Jianhong, ZHOU Tao. Effects of inorganic ions on phosphorus removal with Fe / Mn oxide formed in situ by KMnO₄-Fe²⁺ process [C]// 2014 International Conference on Energy, Environment and Green Building Materials. The Netherlands: CRC Press/Balkema, 2014:277-280.
- [8] DAVIS C C. Aqueous silica in the environment: Effects on iron hydroxide surface chemistry and implications for natural and engineered systems [D]. Virginia, USA: Virginia Polytechnic Institute and State University, 2000: 64-65.
- [9] NDIAYE P I, MOULIN P, DOMINGUEZ L, et al. Treatment of silica effluents: Ultrafiltration or coagulation-decantation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, 116(1/2):75-81.
- [10] 刘可,余敏,马军,等. FeSO₄/KMnO₄工艺混凝处理微污染源水的研究[J]. 中国给水排水, 2010, 26(17):92-94.
- LIU Ke, YU Min, MA Jun, et al. FeSO₄/KMnO₄ coagulation process for purification of micro-polluted source water[J]. Chinawater & Wastewater, 2010, 26(17):92-94.
- [11] BLANEY L M, CUNAR S, SENGUPTA A K. Hybrid anion exchange for trace phosphate removal from water and wastewater [J]. Water Research, 2007, 41(7):1603-1613.
- [12] ROBINSON R B, REED G D, FRAZIER B. Iron and manganese sequestration facilities using sodium silicate[J]. Journal-American Water Works Association, 1992, 84(2):77-82.

(编辑:胥橙庭)