

硫酸亚铁去除老澧河水中磷的研究

魏楠欣¹ 李 强² 郑足红^{2*}

(1. 湖北工程学院 新技术学院, 湖北 孝感 432000; 2. 湖北工程学院 生命科学技术学院, 湖北 孝感 432000)

摘 要: 为了探究化学法除磷的效果, 用硫酸亚铁处理孝感市孝南区老澧河水体中的总磷, 在静态条件下探讨了铁磷摩尔比、pH、搅拌速率、搅拌时间和凝聚时间对磷的去除效果。结果表明: 在温度为 20 ℃、总磷浓度为 0.0953 mg/L、铁磷摩尔比为 1.0、pH 为 8.0、转速为 200 r/min、搅拌时间为 9 min、絮凝时间为 40 min 的条件下能够获得良好的去除效果, 去除率可达 80.30%。

关键词: 硫酸亚铁; 老澧河; 磷

中图分类号: X522 文献标志码: A 文章编号: 2095-4824(2020)06-0033-04

水体富营养化是一个严峻的环境问题^[1-2]。水体中的 TP 含量超过 0.02 mg/L 时^[3], 会增进水体富营养化。磷是水体富营养化的主要限制因子^[4], 控制水体富营养化就是对磷进行控制和去除^[5], 因此, 研究磷的去除对水体富营养化的控制有重要意义。

老澧河源于河南省, 流经湖北省孝感市, 是孝感市内大悟县、孝昌县、孝南区的母亲河, 在孝感城区西南部与府河汇合, 后流入长江, 其地理位置的独特与优越使得对其水质的要求更加严格, 因此对此水体的总磷含量的检测与控制尤为重要。近几年来, 随着孝感市人口的增长和经济的发展, 老澧河水质逐渐恶化, 因此对水体的治理刻不容缓。本研究水样采自老澧河长征南路跨河大桥两边的均匀混合水体。

目前, 有关磷的去除研究已有许多报道, 主要有化学沉淀、生物、人工湿地、结晶和吸附法除磷等^[7-8], 化学沉淀是指磷与金属盐如铁等形成化学沉淀去除。但这些方法反应条件复杂、成本高且处理的污染物种类单一。因此选择合适的去除材料显得尤为重要。铁在地球上含量丰富且价廉易得^[7], 用铁来修复和治理水环境具有重要的意

义。铁盐的不同形态和价态产生的作用也各不相同^[5], Fe^{2+} 是最易获得的活化剂^[9], 本文选择硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 来除磷, 可了解老澧河水体污染程度、对河流进行环境评价及化学法除磷提供一定的基础数据, 以为老澧河水体的管理及修复提供一定的借鉴和科学依据。

1 研究对象及方法

1.1 水样的采集

水样的采集主要参考国家《水质采样技术指导》^[10]。老澧河监测断面共布设 10 个, 各断面均取混合水样(600 mL) 3 个, 采样点位于断面水质均匀的中泓垂线上, 将水面下 0.5 m 处和河底以上 0.5 m 处的水样混合作为所取水样。采样点温度 25 ℃, 水温 19.4 ℃, 大气压力 1056.3 hPa。

1.2 实验方法

TP 的测定采用钼酸铵分光光度法(GB11893-89)。

TP 标准曲线的回归方程为 $y = 0.6256x - 0.0006$ ($R^2 = 0.9997$)。可得老澧河水体 TP 含量为 0.0953 mg/L。根据水体富营养化表^[10](水体富营养化时磷含量为 0.030 ~ 0.100 mg/L) 可

收稿日期: 2020-07-16

基金项目: 孝感市自然科学研究项目(XGKJ2020010059)

作者简介: 魏楠欣(1997 -), 女, 湖北咸宁人, 湖北工程学院新技术学院学生。

郑足红(1981 -), 女, 湖北孝感人, 湖北工程学院生命科学技术学院讲师, 硕士, 本文通信作者。

知,该水体已经达到富营养化程度。故实验后期直接取河水作为实验水样,来探讨分析化学沉淀剂的影响因素。

1.3 除磷效果的影响

选用铁磷摩尔比、pH、凝聚时间、转速、搅拌时间等5因素进行实验,考查最佳操作条件。根据反应前后溶液中的磷浓度,计算去除率。

$$\text{去除率 } E = (C_0 - C_i) / C_0 \times 100\%$$

式中: E 为去除率,%; C_0 为反应前的磷浓度, mg/L ; C_i 为反应后的磷浓度, mg/L 。

1.3.1 铁磷摩尔比对除磷效果的影响

取若干份 25 mL 原水样,在铁磷摩尔比分别为 0.2、0.25、0.3、0.35、0.4、0.45、0.5、0.55、0.6、0.65、0.7、0.75、0.8、0.85、0.9、0.95、1.0、1.05、1.1、1.15、1.2、1.3、1.4、1.5, pH 为 8.0、温度为 20℃、转速为 200 r/min 的恒温摇床中振荡 9 min,凝聚 40 min 后测定溶液中磷的浓度。

1.3.2 pH 对除磷效果的影响

取若干份 25 mL 原水样,铁磷摩尔比为 1:1,分别用 10% HNO_3 和 0.1 mol/L NaOH 调节 pH 为 4.0、4.5、5.0、5.5、6.0、6.5、7.0、7.5、8.0、8.5、9.0,在温度为 20℃、转速为 200 r/min 的恒温摇床中振荡 9 min,凝聚 40 min 后测定溶液中磷的浓度。

1.3.3 絮凝时间对除磷效果的影响

取若干份 25 mL 原水样,在铁磷摩尔比为 1:1、pH 为 8.0、温度为 20℃、转速为 200 r/min 的恒温摇床中振荡 9 min,分别凝聚 10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70 min 后测定溶液中磷的浓度。

1.3.4 转速对吸附效果的影响

取若干份 25 mL 原水样,铁磷摩尔比为 1:1, pH 为 8.0,温度为 20℃,在转速分别为 25、50、75、100、125、150、175、200、225、250 r/min 的恒温摇床中振荡 9 min,凝聚 40 min 后测定溶液中磷的浓度。

1.3.5 振荡时间对除磷效果的影响

取若干份 25 mL 原水样,在铁磷摩尔比为 1:1、pH 为 8.0、温度为 20℃、转速为 200 r/min 的恒温摇床中分别振荡 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13 min,凝聚 40 min 后测定溶液中磷的浓度。

1.4 数据统计与分析

采用 Excel 2010 进行数据整理、分析,采用 origin2017 制图。

2 结果与分析

2.1 铁磷摩尔比对除磷效果的影响

由图 1 可知,0.2 < 铁磷摩尔比 < 1.0 时,磷的去除率随着铁磷摩尔比的增加而增加到最大(80.30%);当铁磷摩尔比 > 1.0 时,磷的去除率随铁磷摩尔比的增加而降低。

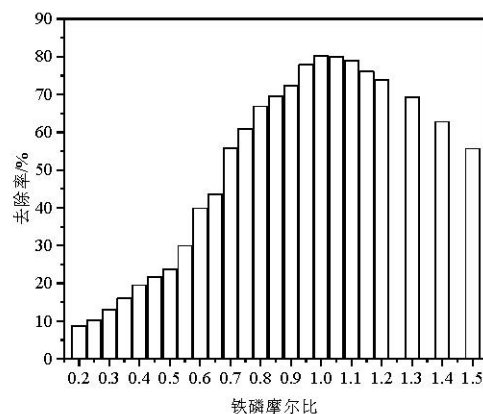


图1 铁磷摩尔比对磷去除率的影响

二价铁离子和磷酸根离子进行化学反应,故沉淀剂投加量与水样中磷的含量有关。但实际会伴随许多副反应,如二价铁氧化成三价铁离子,三价铁离子也能和磷酸根发生化学反应沉淀下来,另外二价铁也会发生水解反应消耗部分二价铁离子,故实际反应中铁磷摩尔比略大于 1 时效果更佳。实际生产中,综合考虑去除效果和使用成本,选择最佳铁磷摩尔比为 1.0。

2.2 pH 对除磷效果的影响

由图 2 可知,4.0 < pH < 8.0 时,磷的去除率随 pH 的增而增加到最大(80.25%); pH > 8.0 时,磷的去除率随 pH 的增加而慢慢降低。选择除磷的最佳 pH 为 8.0。

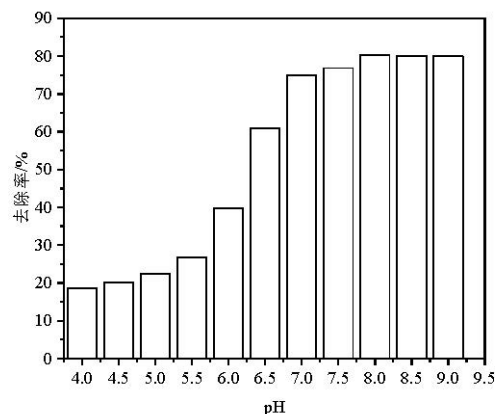


图2 pH 对磷去除率的影响

pH 在 8.0 附近时生成的沉淀溶解度最低,而

pH 超过 8.5 后磷的去除率明显下降, 原因为磷酸与铁会形成铁磷沉淀, 或少量铁的氢氧化物沉淀, 而 pH > 8.5 时, Fe^{3+} 会被含量较多羟基离子与磷酸根离子竞争吸附, 从而降低了磷的去除率^[5]。

2.3 絮凝时间对除磷效果的影响

由图 3 可知, 10 min < 凝聚时间 < 40 min 时, 磷的去除率随絮凝时间的增加而迅速增加到较大(40 min 时去除率为 80.21%); 当凝聚时间 > 40 min 时, 磷的去除率随铁磷摩尔比的增加而基本不变。溶液经沉淀处理后, 需要静置凝聚使磷得以沉淀去除, 因此除磷的最佳絮凝时间选为 40 min。

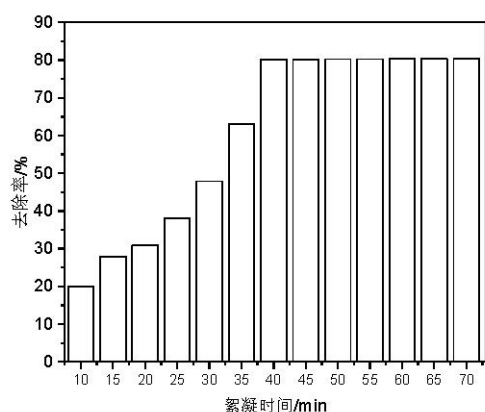


图 3 絮凝时间对磷去除率的影响

2.4 转速对除磷效果的影响

由图 4 可知, 25 < 转速 < 200 r/min 时, 磷的去除率随转速的增加而迅速增加到最大(80.30%); 当转速 > 200 r/min 时, 磷的去除率随转速的增加而基本稳定。选择除磷的最佳转速为 200 r/min。

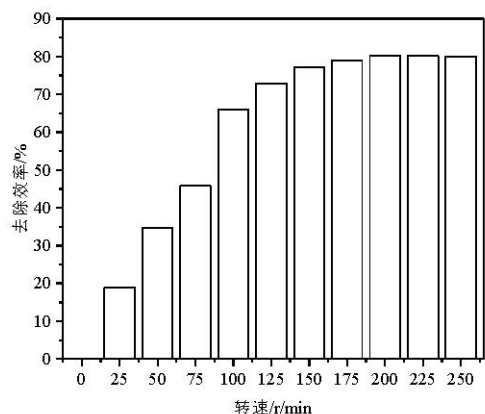


图 4 转速对磷去除率的影响

转速对于絮凝起着非常重要的作用, 它可以促进絮体凝聚, 在一定范围内, 絮体的形成随转速的增加而增加, 当达到某一临界值时, 沉降下来的

絮体量会降低^[11], 因为转速过度增大, 会打破之前已经形成的絮体。

2.5 振荡时间对除磷效果的影响

由图 5 可知, 1 min < 振荡时间 < 6 min 时, 磷的去除率在随振荡时间的增加而缓慢增加; 在 6 min < 振荡时间 < 8 min 时, 随振荡时间的增加而迅速增加(78.73%); 在 8 min < 振荡时间 < 9 min 时磷的去除率缓慢增加到最大(80.25%); 当振荡时间 > 9 min 时, 磷的去除率随振荡时间的增加而缓慢降低。因此除磷的最佳振荡时间为 9 min。

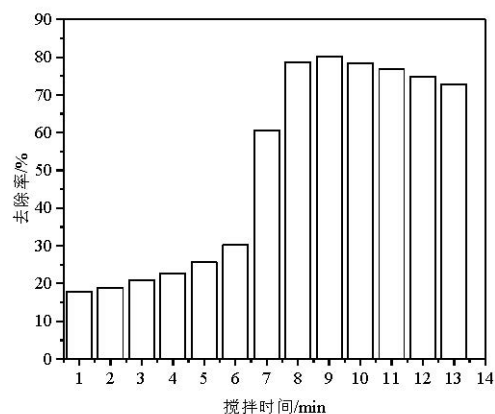


图 5 振荡时间对磷去除率的影响

絮凝机理的研究结果表明, 磷的化学沉淀剂经历了两个阶段: 首先是硫酸亚铁与含磷水样在快速搅拌混合下形成微小的颗粒, 其次是形成的微小的颗粒在慢速搅拌混合下絮凝成较大颗粒并沉淀下来^[5]。前者搅拌强度大而混合时间短, 后者强度小而混合时间长, 以利于细小絮体长大而防止较大絮体被碰撞打破。

3 结论

硫酸亚铁作为化学沉淀剂处理总磷含量为 0.0953 mg/L 的老濃河水体, 在温度为 20 ℃、铁磷摩尔比为 1.0、pH 为 8.0、转速为 200 r/min、震荡时间为 9 min、凝聚时间为 40 min 时, 可达最大去除率 80.30%。本文可为化学除磷提供一定的理论依据。

[参 考 文 献]

- [1] 郑足红, 陈刚. 春晖湖沉积物中磷形态的垂直分布特征[J]. 湖北工程学院学报, 2019, 39(6): 42 - 49.
- [2] 郑足红, 胡超, 王华伟, 等. 3 种水生植物对富营养化水质的净化性能比较[J]. 环境污染与防治, 2018, 40(10): 1147 - 1151.

- [3] 赵斌, 卢少勇, 罗杨阳, 等. 洱海缓冲带典型入湖溪流沉积物磷形态的分布特征[J]. 水土保持通报, 2016, 36(3): 94-97.
- [4] 杨明生, 黄孝湘, 汪殿蓓, 等. 孝感市野猪湖沉积物及水生植物残体中的氮、磷分布特征[J]. 湖北工程学院学报, 2019, 39(6): 37-41.
- [5] 刘可, 孙建红, 马军, 等. SiO_3^{2-} 浓度对 $\text{KMnO}_4/\text{Fe}-\text{SO}_4$ 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.
- [6] 危艺可, 宋梦蝶, 张杨. 有机酸对蒙脱石和针铁矿吸附磷的抑制作用[J]. 湖北工程学院学报, 2019, 39(3): 26-31.
- [7] 李瑞霞, 朱静平. 改性硅藻土—沉淀法对废水中磷的去除效能[J]. 非金属矿, 2018, 41(4): 17-19.
- [8] 张颖纯, 王伟. 纳米零价铁颗粒除磷反应机理[J]. 环境工程学报, 2015, 9(5): 2041-2047.
- [9] 丁丽, 曾琪静, 文方, 等. 药剂配比及投加方式对 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{FeSO}_4/\text{CA}$ 修复石油污染土壤的影响[J]. 应用化工, 2019, 48(7): 1540-1542.
- [10] 奚旦立, 孙裕生. 环境监测[M]. 4版. 北京: 高等教育出版社, 2010.
- [11] 郑足红, 胡超, 章爱群. 改性香蕉皮对六价铬的去除研究[J]. 湖北农业科学, 2017, 56(5): 854-858.

Study on Removal of Phosphorus from Huanhe River with FeSO_4

Wei Lanxin¹, Li Qiang², Zheng Zuhong^{2*}

(1. College of Technology, Hubei Engineering University, Xiaogan, Hubei 432000, China;

2. School of Life Science and Technology, Hubei Engineering University, Xiaogan, Hubei 432000, China)

Abstract: In order to explore the effect of chemical removal of phosphorus, ferrous sulfate was used to treat the total phosphorus in the water of Huanhe River in Xiaonan District of Xiaogan City. Under the static conditions, the effect of the molars of iron and phosphorus, pH, stirring rate, stirring time and condensation on the removal of phosphorus were discussed. The results showed that when the temperature was 20 °C, the total phosphorus concentration was 0.0953 mg/L, the iron-phosphorus molar ratio was 1.0, the pH was 8.0, the rotation speed was 200 r/min, the stirring time was 9 min, and the flocculation time was 40 min, the removal effect can be good and the removal proved to be 80.30%.

Key Words: FeSO_4 ; Huanhe River; phosphorus

(责任编辑: 邹礼平)