郑雯佳, 孙继成, 王巧英, 等. 基于膜分离的铁盐除磷效果影响因素[J]. 净水技术, 2023, 42(4):86-94,136.

ZHENG W J, SUN J C, WANG Q Y, et al. Influencing factors of ferric salt for phosphorus removal effect based on membrane separation [J]. Water Purification Technology, 2023, 42(4):86-94,136.

基于膜分离的铁盐除磷效果影响因素

郑雯佳,孙继成,王巧英,张 杰*,吴志超

(同济大学环境科学与工程学院,污染控制与资源化研究国家重点实验室,上海 200092)

摘 要 文章以硫酸铁为化学除磷药剂,研究了其用于膜分离法化学除磷效果的影响因素,揭示了 pH、Fe/P 以及有机物浓度等因素对除磷效果影响机制,并得出当 pH 值在 6.32~8.20、Fe/P 为 1.5 时的除磷效果最优。进一步采用平板微滤膜元件作为过滤材料,探究了微滤膜对于铁盐溶液的截留作用以及对其除磷效果的影响机理。结果表明,微滤膜能够对颗粒态和胶体态的铁盐进行有效截留,而对于溶解态铁盐基本无截留作用。连续流过滤试验结果表明,生活污水中存在的细微颗粒或者絮体有利于铁盐水解形成絮体结构,并与水中的磷酸盐结合形成更大尺度的絮体结构或沉淀,在微滤膜的截留作用下被拦截在反应器内部,从而提高 TP 的去除率。

关键词 膜分离 铁盐 除磷 微滤膜 污水处理

中图分类号: TU991 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2023)04-0086-10

DOI: 10. 15890/j. cnki. jsjs. 2023. 04. 011

Influencing Factors of Ferric Salt for Phosphorus Removal Effect Based on Membrane Separation

ZHENG Wenjia, SUN Jicheng, WANG Qiaoying, ZHANG Jie*, WU Zhichao

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract In this study, ferric sulfate was used as the chemical dephosphorization agent and the impact factor of chemical phosphorus removal effect for membrane separation. The effects mechanism of pH, Fe/P and organic matter concentration were investigatedi. It is concluded that the highest phosphorus removal efficiency was obtained when pH was in the range of 6.32~8.20 and ratio of Fe/P was 1.5. Furthermore, the interception function of microfiltration (MF) membrane on the retention of ferric salt solution and its phosphorus removal efficiency was also studied by using flat-sheet MF membrane as filter material. The results showed that the MF membrane can effectively intercept granular and colloidal ferric salt, while there was no interception on the dissolved ferric salt. The results of continuous flow filtration experiment showed that the fine particles or flocs in domestic wastewater were conducive to the hydrolysis of ferric salt to form floc structure, and combined with phosphate in water to form larger floc structure or precipitation, which is intercepted in the reactor under the interception of MF membrane, and thus improve the removal rate of TP.

Keywords membrane separation ferric salt dephosphorization microfiltration (MF) membrane wastewater treatment

污水处理过程中,磷元素的去除是不可避免的难题之一。污水处理系统中生物除磷主要通过聚磷菌(PAOs)的特性实现。但是生物除磷法具有稳定

[收稿日期] 2021-11-09

[基金项目] 国家重点研发计划项目(2019YFD1100205)

[作者简介] 郑雯佳(1999—),女,硕士,研究方向为膜法在油水

分离中的应用, E-mail: 727646605@ qq. com。

[通信作者] 张杰,副研究员,E-mail: 24431767@ qq. com。

性较差以及除磷效果难以保证的劣势,随着污水排放标准中对磷的要求越来越严格,单独的生物除磷方法难以满足严格的水质排放要求。而在膜生物反应器(membrane bioreactor, MBR)工艺中,由于充足的曝气和较长的污泥龄,其生物除磷效果相比于活性污泥法并未有所改善。因此,在MBR工艺利用化学药剂来辅助生物除磷进而增强整个工艺对于磷的去除效果是常见的工程手段[1-3]。工程中常采用铝

April 25th, 2023

盐、铁盐等化学除磷药剂,利用化学药剂与磷酸盐之间发生的物理以及化学反应并通过形成絮体或者沉淀,通过固液分离手段将磷酸盐从系统中去除。铁盐作为目前污水处理领域中运用广泛的除磷药剂,在 MBR 工艺中由于膜的存在,能够将溶解性磷形成的细小絮体有效截留,提高了系统对 TP 的去除效果,同时降低了药剂投加量[4-6],具有较大的优势。但是,目前的理论研究多聚焦于铁盐的除磷效果,而对于微滤膜本身对铁盐的截留效果及其对除磷效果的影响研究涉及甚少。

铁虽然是人体中重要的微量元素之一,参与构 成许多蛋白质和酶,但是如果环境中存在大量的铁 元素也会导致健康问题。目前来说,常规的饮用水 处理工艺中对于原水中的铁元素并无明显去除效 果,一旦进入饮用水使得人体过量摄入铁元素会导 致铁中毒,可能会引起多种疾病,如肝脏疾病、老年 痴呆以及一些肿瘤疾病等[7-8]。而如果铁元素大量 进入到自然水体中,也会造成一系列不同的后果:如 Fe²⁺进入到自然水体后会迅速发生氧化还原反应从 而生成 Fe3+,这个过程中会消耗大量的氧化性物质 如水中的溶解氧,从而导致水体黑臭;高价铁会与水 中的部分有机物结合生成难溶盐,并逐步沉积在水 体底部,导致底泥沉积物中铁含量不断上升,而底泥 是河道水质恶化的重要内源污染源,在自然条件或 者人为条件下都有较大概率被扰动,从而导致底泥 中的污染物如铁等就重新进入到水环境中,影响河 道水质甚至形成黑臭。因此,对于水环境中的铁元 素的控制也很重要。大多数情况下为了确保水中 TP 能够稳定达到出水排放标准,过量投加化学药剂 是实际工程中较为常见的操作,因此,必然存在一定 量的化学药剂残留,这部分化学药剂可能会随着出 水进入到自然水体中。而 MBR 工艺中的微滤膜的 截留作用能否对出水中铁元素的形态及组成成分产 生影响,这一问题目前未见报道。因此,探究 MBR 工艺中铁盐的分布途径以及膜出水中的铁元素残留 形态对水生态安全具有重要意义。

本文选取 Fe₂(SO₄)₃ 作为铁盐投加到工艺中, 针对 Fe³⁺投加过程中的影响因素如 Fe/P、pH、有机 物(葡萄糖、淀粉、腐植酸)等参数进行了探究。同 时利用连续错流试验,以平板微滤膜为过滤材料,着 重探究了不同运行条件下,微滤膜对于铁盐的除磷 效果以及不同形态铁盐的截留效果变化。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验采用 Fe₂(SO₄)₃ 作为投加铁盐。膜材料采用上海子征环保科技有限公司聚偏氟乙烯(PVDF) 微滤膜,单片膜元件几何尺寸为 0. 94 m×0. 45 m,有效过水面积为 0. 846 m²。葡萄糖、淀粉和腐植酸作为水中典型有机物。试验所需硫酸、氢氧化钠、NaHCO₃、抗坏血酸、盐酸羟胺、NH₄Ac-Hac、邻菲罗啉、葡萄糖、淀粉和腐植酸等化学药剂购于阿拉丁集团。所有药剂均为分析纯级。连续流试验中生活污水取自上海曲阳污水处理厂沉砂池出水。

1.2 烧杯试验

试验过程中采用蒸馏水进行人工配水,采用磷酸氢二钾与磷酸二氢钾配制 TP 质量浓度为 5 mg/L 的磷酸盐缓冲溶液。除考察 Fe/P(摩尔比)外,其他试验中 Fe/P 均控制在 1.5;除考察 pH 外,其他试验条件下 pH 保持不变,考察 pH 对铁盐除磷效果影响时,pH 值设定为 2.5、4.0、6.0、8.0 及 9.0,利用 NaHCO₃ 调节溶液 pH;除考察有机物影响外,其他试验条件下均不投加有机物。具体的操作方法为:利用磁力搅拌器,将 350 r/min 定为初始转速,反应时间 t_1 为 1 min,然后调整转速减小至 200 r/min,反应时间 t_2 为 59 min,总时长为 60 min。在这过程中按照设置的时间段进行取样,取得的样品通过滤膜进行过滤,测定样品中的 TP 和 Fe³+浓度。

1.3 通量衰减试验

通量衰减试验时均采用未使用的 PVDF 膜,使用前 PVDF 膜采用去离子水稳定预压,预压时间为 2 h,从而使得 PVDF 膜通量稳定,以便后续研究的开展。利用超滤杯,在氮气瓶施加 30 kPa 的条件下进行微滤膜的通量衰减测试。测试之前,每片微滤膜需要在 30 kPa 条件下过滤蒸馏水 20 min,以保证微滤膜已经压实。之后利用电子天平和计算机软件记录不同时间下的过水体积并记录,期间维持压力为 30 kPa,通过式(1)计算不同时刻的通量 J_i 。

$$J_i = \frac{Q}{\Delta t \times A} \tag{1}$$

其中: J_i ——不同时刻 i 膜的通量, $L/(m^2 \cdot h)$;

Q——清水过滤体积,L;

 Δt ——样品的过滤时间,h;

A——过滤时膜的有效接触面积, m^2 。

1.4 抽滤试验

为了探究微滤膜对铁盐的截留作用,配制 Fe³⁺ 质量浓度约为 30 mg/L 的 Fe₂(SO₄)₃ 溶液,不调节 pH,配制后的溶液 pH 值为 2.9。裁取一定大小的 微滤膜并利用真空抽滤装置进行抽滤,将抽滤后的 溶液放置于烧杯中并以 200 r/min 的转速进行搅拌,在 0、1、3 h 的 3 个时间点进行取样,并利用不同 孔径的滤头进行过滤。

1.5 分析方法

1.5.1 水质分析方法

采用钼酸铵分光光度法测定 TP 及磷酸盐浓度,采用邻菲罗啉比色法测定铁盐浓度。

- (1)测量总铁时,吸取 1 mL 待测溶液于 25 mL 比色管中,依次加入 1 mL 还原剂(10%的盐酸羟胺溶液)、1 mL 的 pH 缓冲剂(NH₄Ac-HAc 溶液)和 1 mL 的显色剂(0.1%邻菲罗啉溶液),然后使用去离子水定容,摇匀。5 min 后测定吸光度。分光光度计的检测波长设定为 510 nm。
- (2) 若只测定 Fe²⁺,除不加入盐酸羟胺溶液外, 其余步骤均与(1)相同。
- (3)若所测样品底部有较多的絮状或者沉淀, 此时向 250 mL 规格的锥形瓶中加入体积为 50 mL 摇匀后的待测水样,再用胶头滴管向其中加入若干 滴盐酸(浓盐酸:水=1:1),控制溶液 pH 值<2。然 后进行加热并煮沸,时间为 10 min,完成后待冷却后 取出,将溶液加入到 50 mL 规格的容量瓶中,利用去 离子水进行定容。将锥形瓶中的液体摇匀后,从中 取出 1 mL 溶液至 25 mL 比色管中,按照(1)中步骤 进行操作。
 - (4)Fe3+含量等于总铁减去Fe2+含量。

1.5.2 不同形态铁盐的划分

溶液中的物质形态根据物理尺度的大小大致可以分为 3 大类: 颗粒态物质、胶体态物质以及溶解态物质。本试验中参照 Wang 等^[9]的方法,利用不同孔径大小的滤头,将溶液中的 Fe³⁺分为 3 类。

- (1) 总铁:取待测样品按照 1.5.1 小节中的方法直接测定总铁含量 M_1 。
- (2) 颗粒态铁盐:将样品过 $0.8 \mu m$ 滤头,测定滤后溶液的铁盐含量 $M_2, M_1 与 M_2$ 的差值即为颗粒态铁盐的含量 M_3 。
 - (3)溶解态铁盐:将样品过 0.22 μm 滤头,测定

滤后溶液的铁盐含量 M_4 , M_4 即为溶解态铁盐的含量。

(4)胶体态铁盐: M_2 与 M_4 的差值即为胶体态铁盐的含量 M_5 。

1.5.3 样品形貌表征

利用透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)观测所形成沉淀物的形貌。样品在观测前需要进行前处理,在铁盐与磷酸盐的反应结束后,弃置上层较为澄清的溶液,然后将底层混有大多数沉淀物的水样取出,放置在旋转蒸发仪中,蒸发去除剩余水样中的大多数水分,为了避免样品受热氧化,将剩余的样品置于冷冻干燥机中进行干燥,进一步去除沉淀中的水分,并最终得到表征所需的样品粉末。样品粉末在进行 TEM 测试时,以无水乙醇作为分散体系,向其中加入少量样品粉末然后超声以便分散均匀,利用微型吸管向已镀碳的铜网表面中滴入少量样品,放置在室温下自然晾干,利用TEM 进行观测。

2 结果与讨论

2.1 影响铁盐除磷的因素探究

2.1.1 pH 的影响

pH 是污水处理过程中关键的水质指标之一,其对于 $Fe_2(SO_4)_3$ 去除水中磷酸盐同样重要。pH 主要是通过影响 Fe^{3+} 在水中的化学形态从而影响其除磷效果。为了探究不同的 pH 对于铁盐去除磷酸盐的影响,利用磷酸盐缓冲溶液设置了不同浓度梯度的 pH,加入相同量的铁盐,对反应结束的 TP 浓度进行测定。

不同 pH 条件下, $Fe_2(SO_4)_3$ 对于磷酸盐的去除效果如图 1 所示, 随着 pH 的升高, $Fe_2(SO_4)_3$ 对于磷的去除效果呈现先增加后降低的趋势。测得溶液 pH 值分别为 2.56、4.00、6.32、8.20、9.10 时, 出水 TP 质量浓度分别为 0.31、0.19、0.15、0.12、1.86 mg/L。由此可见, 当 pH 值在 2.56~6.32 时, $Fe_2(SO_4)_3$ 对于磷的去除率随 pH 的增大而增大; 当 pH 值在 6.32~8.20 时, 去除效果达到最佳; 当 pH 值大于 8.20 以后, 去除率迅速下降。因此, $Fe_2(SO_4)_3$ 除磷的最适 pH 值在 6.32~8.20。

化学除磷涉及到化学沉淀和絮凝作用两个过程。一方面,铁盐溶于水后,与溶液中的磷酸根生成难溶性盐,如 FePO₄ 沉淀;另一方面,强烈的水解反

净

水 技 术

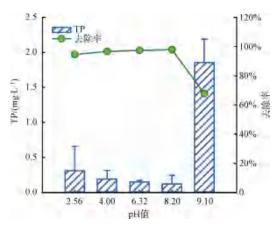


图 1 不同 pH 值下 Fe₂(SO₄)₃ 对 TP 的去除效果 Fig. 1 Effect of Fe₂(SO₄)₃ on TP Removal under Different pH Values

应会在溶液中产生,同时还会伴随着其他的聚合反应,在此基础上会生成 Fe₂(OH)⁴⁺ 等多核羟基络合物,这类化合物大多呈现线性结构且较长。红外光谱(IR)表明,铁盐与磷酸盐的反应体系中存在双核络合物,推测其中可能存在 Fe_{2.5}PO₄(OH)_{4.5} 以及Fe_{1.6}PO₄(OH)_{3.8} 等难溶性络合物^[10],生成的这些络合物由于比表面积较大以及表面活性较活泼,在自身沉淀的过程中还能够进一步结合溶液中游离的磷酸根。当 pH 值为 2~3 或溶液中酸过量时,铁盐的水解产物以高聚物为主。当溶液 pH 值为 6.32~8.20 时,Fe₂(SO₄)₃ 的水解产物能够与溶液中的磷酸根进行有效的结合,生成羟基磷酸铁络合物,而这类物质具有更为稳定的结构,同时还兼具较强的吸附性能,其化学反应过程可以用式(2)表示。

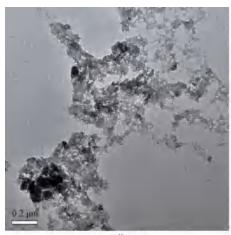
$$\text{Fe}_{r}\text{PO}_{4}(\text{ OH})_{3r-3}\downarrow \Longrightarrow r\text{Fe}^{3+}+\text{PO}_{4}^{3-}+(3r-3)\text{ OH}^{-}$$
(2

其中:当r=1时,生成的沉淀物为 $FePO_4$,其溶度积常数 $K_{sp}=10^{-23}$;当 r=2.5时,生成的沉淀物为 $Fe_{2.5}PO_4(OH)_{4.5}$,其溶度积常数 $K_{sp}=10^{-97[10]}$ 。

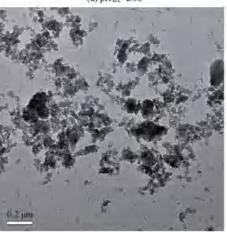
而在高 pH 条件下,溶液中的 OH⁻摩尔浓度逐渐增加至 10⁻⁵ mol/L 左右,此时 Fe³⁺生成的沉淀物开始逐渐以 Fe(OH)₃ 为主,且 OH⁻与磷酸盐离子发生竞争作用,阻碍了磷酸盐离子与 Fe(OH)₃ 沉淀反应。由于 Fe(OH)₃ 沉淀对于磷酸盐的吸附能力很小,使得溶液中的 TP 浓度逐渐增加,从而使得 TP 的去除率降低,如式(3)。

$$Fe^{3+} + 3OH^{-} \longrightarrow Fe(OH)_{3} \downarrow$$
 (3)

将铁盐与磷酸盐在不同 pH 条件下反应后的溶液静置沉淀后,于室温下干燥,图 2 中展示了不同 pH 下的沉淀物微观形貌。从结果中可以看出,不同 pH 条件下所形成的沉淀物的形貌略有差异。当 pH



(a) pH值=2.56



(b) pH值=6.32



(c) pH值=9.10

图 2 不同 pH 值下沉淀物 TEM 图
Fig. 2 TEM Images of Precipitates under Different
pH Value Conditions

值=2.56时,所形成的矿物结晶较弱,晶粒小,呈现 不规则无定型状; 当 pH 值 = 6.32 时, 最终形成的矿 物结构相较 pH 值 = 2.56 时更大, 也更为致密; 当 pH值=9.10时,最终形成的矿物结构为菱形粒状 晶体,单个颗粒结晶较为密实,结晶尺寸约为 200 nm。这主要是由于在较高 pH 条件下, Fe3+与 OH-反应开始逐步成为体系中的主要反应,并生成了 Fe(OH), 沉淀, 而在酸性条件下, 体系中的反应主 要以铁盐的水解以及生成 FePO4 为主。当 pH 降低 时,一方面铁盐的水解受到抑制,另一方面生成的难 溶盐会溶解,导致最终形成的沉淀物晶体较小,且除 磷效果也受到一定影响。当 pH 值 = 6.32 时,此时 体系中的 Fe3+水解作用明显,形成了大量的具有较 长线性结构的多核羟基络合物,能够对溶液中的磷 酸根进行有效的吸附。Gilbert等[11]的研究也表明, 较低 pH 下,铁的胶体颗粒会变小,而当 pH 值下降 至7.5以下后,铁的氧化物胶体的团簇稳定化尺寸 会急剧减小。

2.1.2 Fe/P 的影响

铁盐与磷酸盐的反应本质是化学反应过程,其用量多少可以按照理论计算得出。理论上,去除1 mol 的磷酸根,需要投加1 mol 的 Fe³⁺,但是溶液作为较为复杂的体系,其中还存在较多其他的成分如 OH⁻等与磷酸根竞争 Fe³⁺,发生其他副反应。因此,实际操作中,铁盐投加多以过量的方式来进行投加,以确保出水 TP 达标。本试验中设置了 Fe/P 为0.5、1.5、2.5 这 3 组试验,探究了不同 Fe/P 下铁盐对于 TP 的去除效果,希望获得既满足出水水质标准,又经济有效的铁盐投加量。

图 3 给出了不同 Fe/P 投加量下,Fe₂(SO₄)₃ 对于 TP 的去除效果。从中可以看出,随着 Fe/P 的增加,系统的 TP 去除效果越好,Fe/P 为 0.5、1.5、2.5 时,反应结束时的 TP 质量浓度分别为 1.670、0.100、0.095 mg/L。这主要是由于铁盐的增加一方面增加了铁盐与磷酸盐的反应和结合几率,使得式(2)向左移动,生成化学沉淀;另一方面铁盐水解产生的络合物浓度增大,提高了对于磷酸盐的吸附效果。但是过高的铁盐投加对于系统的除磷效果增益不大,当 Fe/P 为 1.5 时,系统的除磷效果能够满足要求。

2.1.3 有机物的影响

实际生活污水的水质较为复杂,其中除了磷酸

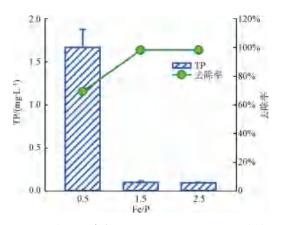


图 3 不同 Fe/P 条件下 Fe₂(SO₄)₃ 对 TP 的去除效果 Fig. 3 Effect of Fe₂(SO₄)₃ on TP Removal under Different Fe/P Conditions

盐等无机盐外,还存在很多成分复杂的有机物,如腐植酸、蛋白质、糖类等。本试验选择葡萄糖作为水中溶解性有机物的代表,淀粉作为非溶解性有机物的代表,来考察有机物对 $Fe_2(SO_4)_3$ 除磷的影响。腐植酸作为污水中的典型复杂有机物,占污水中有机物的 $10\% \sim 20\%^{[12]}$,其分子结构中具有较多的基团,能够与水溶液中的大多数金属阳离子形成结构复杂的络合物,从而影响体系中金属阳离子的存在形态。因此,本试验选取葡萄糖、淀粉和腐植酸作为水中典型有机物的代表来考察不同有机物对 $Fe_2(SO_4)_3$ 除磷的效果的影响,结果如图 4 所示。

(1)葡萄糖的影响

本试验中考察的葡萄糖质量浓度设置为 0.10、100.300 mg/L,不同初始浓度下的 $Fe_2(SO_4)_3$ 对于磷的去除效果如图 4(a) 所示。从图中可以看出,随着葡萄糖浓度的增加, Fe^{3+} 对于水中 TP 的去除效果越差,当葡萄糖质量浓度为 10 mg/L 时,TP 质量浓度为 0.48 mg/L;而当葡萄糖质量浓度达到 300 mg/L 时,出水的 TP 质量浓度出现增加,达到 1.18 mg/L,由此可见,水中存在的葡萄糖会抑制 $Fe_2(SO_4)_3$ 的除磷效果。

(2)淀粉的影响

本试验中考察的淀粉质量浓度为 0~300 mg/L,不同淀粉浓度下的 Fe₂(SO₄)₃ 对于 TP 的去除效果如图 4(b)所示。从图中可以看出,淀粉的投加浓度与磷的去除率成反比,随着体系中淀粉浓度的增加,出水中的 TP 浓度呈上升趋势。当淀粉的初始质量浓度分别为 0、10、100、300 mg/L 时,反应 60 min 后出水中的 TP 质量浓度分别为 0.15、0.37、1.12、

1.70 mg/ L_{\circ}

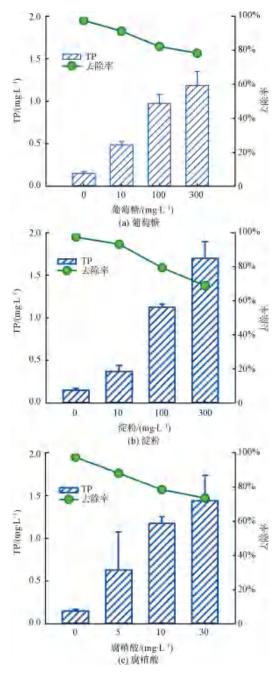
(3)腐植酸的影响

为了探究腐植酸对于 Fe₂(SO₄),去除水中 TP 的影响,0~30 mg/L 的腐植酸被投加至反应体系 中,其试验结果如图 4(c) 所示。从图中可以看出腐 植酸对于 Fe₂(SO₄), 去除水中的 TP 有着较强的抑 制作用。当体系中的腐植酸质量浓度为5 mg/L 时, 出水中的 TP 质量浓度达到 0.65 mg/L;而当腐植酸 质量浓度为 30 mg/L 时, 出水中的 TP 质量浓度增 加至1.44 mg/L。由此可见,水中少量的腐植酸仍 会对体系中 Fe₂(SO₄),去除磷酸根产生副作用。这 主要是由于水中的腐植酸与 Fe₂(SO₄), 反应生成了 较多的金属盐络合物[12],与铁盐水解形成了络合物 不同,这部分络合物对磷酸盐的吸附效果较差,且与 磷酸盐形成竞争反应,降低了系统内可利用的铁离 子的数量,从而导致铁盐对溶液中TP的去除效果 变差。

2.2 膜分离对铁盐的截留作用

2.2.1 微滤膜对铁盐的截留

未使用的平板微滤膜平面的 SEM 图如图 5(a) 所示,可以看出平板微滤膜表面分布着较多的微孔, 没有出现较为明显的大孔或者裂隙。后续利用 Image J. 软件对微滤膜表面 SEM 图片进行孔径计 算,软件结果表明,微滤膜的平均孔径为(0.19± 0.08) μm。如图 5(b) 所示, 微滤膜截留了大量的 铁盐颗粒。从图 5(c)中可以看出,过滤前的原液中 存在大量的颗粒态 Fe3+,这主要是由于溶液配制过 程中未调节 pH 值至 2.0 以下, 使得溶液中的 Fe3+ 发生了大量的水解。而微滤膜过滤后的溶液中 Fe3+ 质量浓度约为 9.63 mg/L,其中主要是以溶解态的 Fe3+存在,且抽滤前后浓度变化不大,表明微滤膜对 于溶解态的 Fe3+截留作用较小,而对胶体态和颗粒 态铁盐的截留率很高。考虑到平板微滤膜的平均孔 径为 0.20 μm 左右,小于区分胶体态和溶解态的滤 头孔径,后续膜出水中的 Fe3+均默认为溶解态的 Fe^{3+} 。在抽滤后 $0 \cdot 1 \cdot 3$ h 后溶液中的胶体态 Fe^{3+} 质 量浓度分别为 0.72、1.01、1.12 mg/L, 颗粒态 Fe3+ 质量浓度也从 0.17 mg/L 增加到 0.75 mg/L, 主要 是随着放置时间的延长,存在部分溶解态 Fe3+的水 解,导致此时溶液中溶解态 Fe3+转换成胶体态和颗 粒态的 Fe³⁺。此时溶液的 pH 值为 3.0,略有上升。



不同有机物浓度下 Fe₂(SO₄),对 TP 的去除效果 Effect of Fe₂(SO₄)₃ on TP Removal under Different

Organic Matters Concentrations

微滤膜的通量衰减试验

为探究恒压下微滤膜对于铁盐溶液的过滤效 果,试验中利用超滤杯在恒定压力下测试了不同时 间下的膜通量变化,溶液介质分别为铁盐溶液、铁盐 溶液(酸化)、铁盐+磷酸盐溶液。铁盐溶液中的 Fe3+质量浓度为75 mg/L。试验开始前,首先利用去 离子水测试了 30 kPa 下, 微滤膜的清水通量 J_0 为

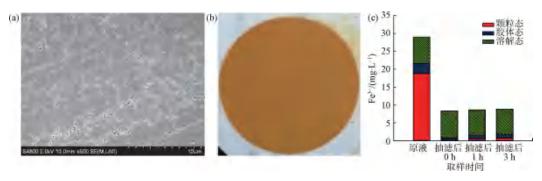


图 5 (a) 新膜表面 SEM 图、(b) 真空抽滤后微滤膜表面照片、(c) 抽滤前后体系中 Fe³⁺形态分布 Fig. 5 (a) SEM Image of Fresh Membrane Surface, (b) Photo of the MF Membrane Surface after Vacuum Filtration, (c) Distribution of Fe³⁺ in the System before and after Filtration

27.5 $L/(m^2 \cdot h)$ 。比通量利用式(1)计算,不同过滤介质下的比通量变化如图 6 所示。

从图 6(a) 中可以看出,恒压条件下,微滤膜在过滤磷酸盐溶液时,膜通量衰减较少,当过滤时间为120 min 时,比通量为 0.94,此时膜的通量为 25.85

L/(m²·h);微滤膜在过滤铁盐溶液时会出现一定程度的通量衰减,过滤酸化后的铁盐溶液时,过滤时间为120 min 时的比通量为0.80,膜通量衰减到22.0 L/(m²·h);而当直接过滤铁盐溶液时,铁盐溶液放置过程中 Fe³+会出现一定程度的水解,生成

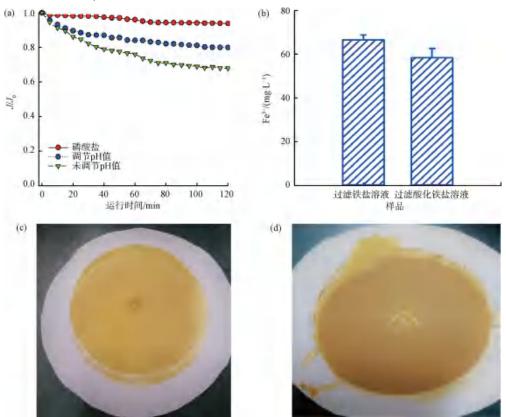


图 6 (a)恒压下不同过滤介质通量衰减、(b)过滤后溶液中 $Fe_2(SO_4)_3$ 浓度、(c)调节铁盐溶液 pH 后恒压过滤后微滤膜表面、(d)未调节铁盐溶液 pH 恒压过滤后微滤膜表面 Fig. 6 (a) Flux Aattenuation of Different Filter Media under Constant Pressure, (b) Concentration of $Fe_2(SO_4)_3$ in the Solution after Filtration, MF Membrane Surface after Constant

Pressure Filtration (c) with and (d) without pH Regulation

过量的 Fe³⁺也会透过膜元件进入到出水中。

Fe(OH)₃ 胶体等物质,导致通量衰减较酸化后的铁盐溶液更为严重,120 min 后,比通量为 0.68,膜通量下降到 18.7 L/(m²·h),较清水通量下降了约 32%。从过滤后的微滤膜照片对比[图 6(c)、图 6(d)]来看,当铁盐溶液调节 pH 值至 2.0 以下时,其过滤后的微滤膜表面所截留的铁盐颗粒层较薄,而未调节 pH 的铁盐溶液在直接过滤时,微滤膜表面会截留大量的铁盐颗粒,主要是由于 Fe³+在溶液中水解生成的胶体或者沉淀。试验过程还对微滤膜过滤后的混合出水中的 Fe³+进行了检测,试验结果表明,过滤酸化后的铁盐溶液时,膜出水 Fe³+质量浓度为 66.53 mg/L,微滤膜对 Fe³+的截留率为 11.3%左右。而当直接过滤铁盐溶液时,膜出水中的 Fe³+质量浓度为 58.34 mg/L,微滤膜的截留率为 22.3%。

2.2.3 连续流中微滤膜对铁盐的截留作用

为了探究在连续流运行条件下微滤膜对于铁盐的截留作用,通过配制一定浓度的铁盐溶液,在连续流反应装置中,以一定浓度的磷酸盐配水及生活污水作为溶液,以 16.92 L/h 的流量运行,过滤 4 h。

从图 7(a) 可以看出, 当配水的 TP 质量浓度为 50 mg/L 时,投加 65 mg/L 的 Fe₂(SO₄), 固体,在连 续流条件下,其出水 TP 变化呈现先下降后上升的 趋势,在30 min 左右达到最低值。此后,随着时间 的增加,出水 TP 浓度持续增加,4 h 后出水 TP 质量 浓度高达 35.39 mg/L, 去除率仅约为 29.22%。当 配水的 TP 质量浓度为 5 mg/L 时,投加 65 mg/L 的 Fe₂(SO₄), 固体,在连续流条件下,其出水 TP 呈现 下降趋势,4 h 后出水 TP 质量浓度仅为 0.34 mg/L, TP 去除率约为93.2%。对于出水中的 Fe3+浓度,由 图 7(b) 可知, 当 TP 质量浓度为 50 mg/L 时, 出水中 的 Fe3+浓度较低,并呈现先上升后下降的趋势,20 min 时出水中的 Fe3+浓度达到最大值,此后出水中 的 Fe3+质量浓度均在 0.50 mg/L 以下;而当 TP 质量 浓度为 5 mg/L 时,出水中的 Fe3+浓度则处于较高水 平,在60 min 左右达到峰值,随着反应时间的增加, 出水中的 Fe3+浓度呈现下降趋势,但4h后出水中 Fe3+质量浓度仍有1.38 mg/L。原因主要是在TP质 量浓度为50 mg/L 时,溶液中TP 过量,而 Fe3+不足, 导致大多数的 Fe3+与溶液中的磷酸盐反应,只有少 量的 Fe3+随出水流出,溶液的除磷效果降低;而当 TP 质量浓度为 5 mg/L 时, Fe3+浓度处于饱和状态,

此外,还探究了不同初始 TP 浓度下反应后铁 盐形态分布,结果如图 7(c)所示。当 TP 质量浓度 为 50 mg/L 时,4 h 后反应器中的 Fe³⁺以颗粒态为 主,溶解态的 Fe³⁺浓度极低,这也从侧面证明了溶液

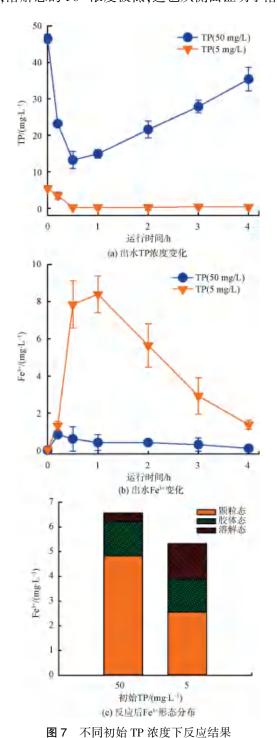


Fig. 7 Reaction Results under Different Initial
TP Concentrations

中磷酸盐的过量状态,以及溶液中的 Fe3+大部分处 于反应状态。而当 TP 质量浓度为 5 mg/L 时,4 h 后反应器中的 Fe3+除颗粒态占比最大以外,还含有 较高浓度的胶体态和溶解态 Fe3+,因为此时溶液中 的 Fe3+处于过量状态,一部分与磷酸盐反应,一部分 水解生成胶体态络合物,另一部分则仍处于溶解状 态,这部分也是出水中的 Fe³⁺的主要来源。

当以生活污水作为溶液,向其中加入一定量的 Fe₂(SO₄), 进行批次和连续流的试验,结果如图 8(a) 所示。在批次试验中,4 h 的反应结束后,反应器内部 的 Fe³⁺以颗粒态为主,占比达到 89.8%。而在连续流 试验中,4 h 后的反应器内部,由于 Fe,(SO₄),的不断 流出,Fe3+总含量低于批次试验,但仍以颗粒态 Fe3+

占比最大,达到85.0%。图8(b)则给出了不同条件 下的 TP 分类:生活污水中的 TP 质量浓度为 6.38 mg/L,以溶解态为主;分别投加 5.31 mg/L 颗粒态 Fe³⁺、0.62 mg/L 胶体态 Fe³⁺和 0.31 mg/L 溶解态 Fe3+后再经过微滤膜的过滤,出水中的TP质量浓度 下降至0.2 mg/L,TP 去除率约为96.8%,且均为溶解 态,此时反应器内部的 TP 质量浓度高达 11.26 mg/L,其中颗粒态 TP 的质量浓度为 6.24 mg/L,胶体 态 TP 质量浓度为 4.28 mg/L,而溶解态 TP 质量浓度 低至 0.24 mg/L,与出水 TP 浓度基本一致。由此可 见,投加的 Fe₂(SO₄), 会与污水中的溶解态 TP 反应 生成胶体态或者颗粒态的絮体或者沉淀,这部分可被 微滤膜截留,出水中主要为溶解态 TP。

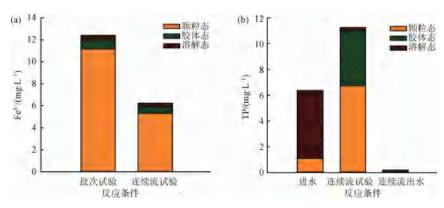


图 8 (a) 批次和连续流条件下反应器内部 Fe3+形态、(b) 不同反应条件下 TP 形态变化

Fig. 8 (a) Internal Fe³⁺ Morphology of the Reactor under Batch and Continuous Flow Conditions, (b) TP Morphology Changes under Different Reaction Conditions

相比于配水试验中,采用生活污水作为试验对 象,Fe,(SO₄),的除磷效果略有提升,可能的原因是 生活污水中存在较多的细微颗粒或者絮体,有利于 Fe₂(SO₄),水解形成絮体结构并与水中的磷酸盐结 合形成更大尺度的絮体结构或沉淀,并利用微滤膜 的截留作用将其拦截在反应器内部,从而提高 TP 的去除率。

3 结论

本文针对 $Fe_2(SO_4)$, 化学除磷过程的相关影响 因素,利用烧杯试验以及连续流试验装置,探究了不 同因素对于 Fe₂(SO₄), 化学除磷效果的影响和微滤 膜对 $Fe_2(SO_4)$, 的截留作用,主要结论如下。

(1) 考察了 pH、Fe/P 以及有机物对于 Fe₂(SO₄),除磷效果的影响。结果表明,pH 值在 6.32~8.20 时的除磷效果最好,此时 Fe₂(SO₄),的 水解产物能够有效结合水中的磷酸根离子,生成稳 定的、具有良好吸附效果的羟基磷酸铁络合物;当 Fe/P 为 1.5 时,铁盐的除磷效果较好,而过高的 Fe/P 难以进一步提高除磷效果:溶液中的有机物如 葡萄糖、淀粉以及腐植酸等均会对铁盐的除磷效果 产生一定的抑制作用,且抑制效果与有机物浓度成 正比。

(2)利用平板微滤膜,探究了不同运行条件下 微滤膜对于铁盐溶液的截留情况。结果表明,微滤 膜能够对颗粒态和胶体态的 Fe3+进行有效截留,而 对于溶解态 Fe3+基本无截留作用。在恒压过滤试验 中,微滤膜对于酸化后的 Fe₂(SO₄)。溶液以及未酸 化的 $Fe_2(SO_4)$,溶液的截留率分别约为 11.3%和 22.3%;在连续流试验中,相比于配水试验,在生活 污水中加入 5.31 mg/L 颗粒态 Fe3+、0.62 mg/L 胶 体态 Fe3+和 0.31 mg/L 溶解态 Fe3+的除磷效果更

(下转第136页)

- in advanced treatment of metallurgical wastewater [J]. Modern Chemical Research, 2018, 34(5): 116-117.
- [5] 史金宏,郭建新,黄蓓,等. 瓦楞形复层结构多孔铝过滤材料的制备、界面结构与性能[J]. 功能材料,2022,53(6):6137-6144.
 - SHI J H, GUO J X, HUANG B, et al. Fabrication, interface structure and properties of porous aluminum filter material with dual-corrugated structure [J]. Journal of Functional Materials, 2022, 53(6): 6137-6144.
- [6] 温永杰,路江尚,王乐译,等. 冶金高盐含氰废水的零排放 处理[J]. 膜科学与技术,2019,39(2):94-97. WEN Y J, LU J S, WANG L Y, et al. Zero discharge treatment of metallurgical high salt and cyanide containing wastewater[J]. Membrane Science and Technology, 2019,39(2):94-97.
- [7] 倪明, 马克, 朱新民, 等. 浸没式超滤膜清洗工程案例分析 [J]. 膜科学与技术, 2010, 30(5): 64-66.

- NI M, MA K, ZHU X M, et al. A case analysis on chemical cleaning of submerged ultra filtration membrane [J]. Membrane Science and Technology, 2010, 30(5): 64-66.
- [8] 邓良. 超滤处理高藻水中膜污染特性及预处理和反冲洗优化调控研究[D]. 广州: 广州大学, 2022.

 DENG L. Study on membrane fouling characteristics of ultrafiltration treatment of algal-laden water and optimization and
- Guangzhou University, 2022.
 [9] 陆俊宇, 李伟英, 赵勇, 等. 不同预处理工艺对超滤膜运行影响的中试试验研究[J]. 水处理技术, 2010, 36(6): 119-
 - LU J Y, LI W Y, ZHAO Y, et al. Pilot study on the effect of different pretreatment measures on surface water ultrafiltration [J]. Technology of Water Treatment, 2010, 36(6): 119-122.

regulation of pretreatment and backwashing [D]. Guangzhou:

(上接第94页)

好,4 h 后对 TP 的去除率达到 96.8%,且出水中的 TP 以溶解性 TP 为主。

(3)由上述试验结果可见,铁盐的投加能够有效除磷,铁盐化学除磷在基于微滤膜的膜分离过程中具有良好的应用前景,在适当的 pH 和 Fe/P 条件下除磷效果较好。而对于其在 MBR 反应器中的具体应用,则有待今后进一步研究。

参考文献

- [1] NEOH C H, NOOR Z Z, MUTAMIM N S A, et al. Green technology in wastewater treatment technologies: Integration of membrane bioreactor with various wastewater treatment systems [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 283: 582 – 594. DOI: 10.1016/j.cej.2015.07.060.
- [2] JEGATHEESAN V, PRAMANIK B K, CHEN J, et al. Treatment of textile wastewater with membrane bioreactor: A critical review[J]. Bioresource Technology, 2016, 204: 202-212. DOI: 10.1016/j. biortech. 2016. 01. 006.
- [3] GIACOBBO A, FERON G L, RODRIGUES M A S, et al.

 Integration of membrane bioreactor and advanced oxidation processes for water recovery in leather industry [J]. Desalination and Water Treatment, 2015, 56(7): 1712-1721.
- [4] LI R H, WANG X M, LI X Y. A membrane bioreactor with iron dosing and acidogenic co-fermentation for enhanced phosphorus removal and recovery in wastewater treatment [J]. Water Research, 2018, 129: 402 412. DOI: 10.1016/j. watres. 2017.11.035.
- [5] WANG Y, TNG K H, WU H, et al. Removal of phosphorus

- from wastewaters using ferrous salts A pilot scale membrane bioreactor study [J]. Water Research, 2014, 57: 140 150. DOI: 10.1016/j. watres. 2014. 03. 029.
- [6] YANG X L, SONG H L, CHEN M, et al. Characterizing membrane foulants in MBR with addition of polyferric chloride to enhance phosphorus removal [J]. Bioresource Technology, 2011, 102 (20): 9490 - 9496. DOI: 10.1016/j. biortech. 2011.07.105.
- [7] JAY U. Iron deficiency: A concise review[J]. American Journal of Hematology, 2005, 78(3): 225-231.
- [8] FELT B T, LOZOFF B. Brain iron and behavior of rats are not normalized by treatment of iron deficiency anemia during early development[J]. Journal of Nutrition, 1996, 126(3): 693-701. DOI: 10.1093/jn/126.3.693.
- [9] WANG Y, LESLIE G L, WAITE T D. Impact of iron dosing of membrane bioreactors on membrane fouling [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 252; 239-248. DOI: 10.1016/j. cej. 2014. 04. 106.
- [10] PARFITT R L, ATKINSON R J, SMART R S C. The mechanism of phosphate fixation by iron oxides1 [J]. Soil Science Society of America Journal, 1975, 39(5): 837-841.
- [11] GILBERT B, LU G, KIM C S. Stable cluster formation in aqueous suspensions of iron oxyhydroxide nanoparticles [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 313(1): 152-159. DOI: 10.1016/j.jcis.2007.04.038.
- [12] 林进南. 利用硫酸亚铁去除污水中的磷酸盐[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2013.
 - LIN J N. Phosphate removal by ferrous sulfate from wastewater [D]. Harbin; Harbin Institute of Technology, 2013.