



文章栏目：“工业废水处理及资源化”暨环境水质学国家重点实验室30周年纪念专辑（二）

DOI 10.12030/j.cjee.202007069 中图分类号 X703 文献标识码 A

郭聪慧, 李一兵, 张娟娟, 等. 氯化亚铁活化过一硫酸盐同步去除氮磷及磷的回收[J]. 环境工程学报, 2020, 14(9): 2416-2427.

GUO Conghui, LI Yibing, ZHANG Juanjuan, et al. Simultaneous removal of nitrogen and phosphorus by ferrous chloride activated peroxymonosulfate and recovery of phosphorus[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(9): 2416-2427.

氯化亚铁活化过一硫酸盐同步去除氮磷及磷的回收

郭聪慧^{1,2}, 李一兵¹, 张娟娟², 郝经纬², 孙拓^{1,2}, 石永³, 林松⁴, 赵旭^{2,*}

1. 河北工业大学土木与交通学院, 天津 300401

2. 中国科学院生态环境研究中心, 环境水质学国家重点实验室, 北京 100085

3. 贵州水务股份有限公司, 贵阳 550000

4. 贵州水务运营有限公司, 贵阳 550000

第一作者: 郭聪慧(1995—), 女, 硕士研究生。研究方向: 高级氧化技术。E-mail: 1939512099@qq.com

*通信作者: 赵旭(1976—), 男, 博士, 研究员。研究方向: 环境电化学等。E-mail: zhaoxu@rcees.ac.cn

摘要 采用氯化亚铁(FeCl_2)活化过一硫酸盐(PMS)产生硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)和氯自由基(Cl^{\cdot}), 实现了水中 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 的同步无害化去除及磷的回收。研究了 $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}/\text{Cl}^-$ 体系中的反应机制, 考察了PMS浓度、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Cl}^-$ 、溶液pH、温度、溶液共存 CO_3^{2-} 浓度及腐殖酸(HA)浓度等条件对反应体系的影响。结果表明: 当溶液pH为4.0、PMS投加量为 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Cl}^-$ 摩尔分数为1/12时, 反应30 min后, 溶液中的 NH_4^+ 去除率高达100%且以氮气(N_2)形式实现 NH_4^+ 无害化去除; PO_4^{3-} 的去除率也高达100%且以磷酸铁(FePO_4)沉淀形式被回收; 随着PMS浓度、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Cl}^-$ 以及温度的升高, $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}/\text{Cl}^-$ 体系中, NH_4^+ 去除率逐渐增大, 但对 PO_4^{3-} 的回收无明显影响; 溶液中 CO_3^{2-} 和HA的存在对 NH_4^+ 去除有抑制作用。通过自由基淬灭实验和ESR分析证明, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 Cl^{\cdot} 在 $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}/\text{Cl}^-$ 体系中起主要作用。本研究结果可为氮磷废水的处理及磷回收提供参考。

关键词 过一硫酸盐; 氨氮去除; 磷回收; 氯自由基; 硫酸根自由基

工业废水中的氮、磷如果处理不当或直接排放, 会导致水体富营养化, 威胁生态系统的安全^[1-3]。工业废水中的氨氮($\text{NH}_4^+\text{-N}$)转换成硝态氮($\text{NO}_3^-\text{-N}$)或亚硝态氮($\text{NO}_2^-\text{-N}$)后, 毒性会更大, 对水生生物的生存造成威胁, 并可能危害人类健康^[4]。磷广泛应用于工农业, 但在自然界中, 单向循环导致磷的不可再生性, 未来将面临着严重的磷短缺^[5]。因此, 废水中氮的无害化去除, 同时实现磷资源的回收是当前工业废水处理中的热点。

工业废水领域常用的对氮、磷的处理方法有结晶法^[6-7]、吸附法^[8]、生物法^[9-10]以及化学沉淀法^[11]等。依靠单一的沉淀法或者氧化法, 很难实现废水同时脱氮除磷。近年来, 以过一硫酸盐

收稿日期: 2020-07-10; 录用日期: 2020-07-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21777176); 贵州省科技支撑计划项目(黔科合支撑[2019]2848号); 观山湖区科技计划项目(观科合同[2018]16号)

(peroxymonosulfate, PMS) 为基础的高级氧化工艺 (advanced oxidation process, AOPs) 处理废水中难降解污染物的研究受到关注^[12]。利用超声波、紫外线辐射、加热、金属离子或金属氧化剂和非金属催化剂等方法, 可有效活化 PMS, 并产生多种活性自由基^[13-15]。亚铁离子 (Fe^{2+}) 可以有效活化 PMS 产生活性物种, 实现罗丹明 B 的高效降解^[16]。另外, 研究者还发现活化 PMS 产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 可以进一步将水中 Cl^- 氧化成为氯自由基 ($\text{Cl}\cdot$)^[17]。而污水中的 NH_4^+ 在 $\text{Cl}\cdot$ 作用下可转化成氮气 (N_2), 实现无害化去除^[18]。

本研究以 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 为目标污染物, 通过向溶液中投加 FeCl_2 和 PMS, 将废水中的 NH_4^+ 选择性氧化成 N_2 , 以实现 NH_4^+ 的无害化去除, 同时生成的 Fe^{3+} 在一定条件下与 PO_4^{3-} 可生成磷酸铁 (FePO_4) 沉淀实现磷的回收; 为详细探讨 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 同步去除及磷回收的过程机制, 进一步考察 PMS 初始浓度、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Cl}^-$ 比、pH、共存 CO_3^{2-} 和 HA 等多种因素对反应效果的影响, 以期为工业废水中氮、磷的处理与资源化利用提供参考。

1 实验部分

1.1 实验试剂

硫酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)、磷酸二氢钾 (KH_2PO_4)、氯化亚铁 (FeCl_2)、氯化钠 (NaCl)、甲醇 (CH_3OH)、叔丁醇 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$)、硝基苯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$)、硫酸 (H_2SO_4)、氢氧化钠 (NaOH)、碳酸钠 (Na_2CO_3) 和腐殖酸 (HA) 购自国药集团化学有限公司。过一硫酸盐 ($2\text{KHSO}_5\cdot\text{KHSO}_4\cdot\text{K}_2\text{SO}_4$, PMS) 购自 Sigma-Aldrich 西格玛奥德里奥奇 (上海) 贸易有限公司。5,5-二甲基-1-氧化吡咯啉 (DMPO) 购自东仁化学科技 (上海) 有限公司。药品均为分析纯, 实验用水为超纯水。

1.2 实验步骤

反应体积 250 mL。溶液中 NH_4^+ (以 N 计) 和 PO_4^{3-} (以 P 计) 初始浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。反应开始前, 加入定量的 PMS 和 NaCl , 溶液 pH 用 H_2SO_4 或 NaOH 调节并保持恒定; 在磁力搅拌器上持续搅拌 ($300\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$), 加入 FeCl_2 启动反应; 分别在 0、5、10、15 和 30 min 进行取样; 样品经过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 的滤膜后, 采用紫外可见分光光度计进行分析 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 的残余浓度。实验过程中, pH 用稀 H_2SO_4 或稀 NaOH 保持恒定。反应时需用水浴锅保持溶液恒温, 除考察温度影响外, 其他体系温度均在室温 (25 ± 3) $^\circ\text{C}$ 下进行。

在以上反应体系中, 分别考察了 PMS 浓度 (0 、 5 、 10 、 15 、 $20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Cl}^-$ (0 、 $1/82$ 、 $1/42$ 、 $1/22$ 、 $1/15$ 、 $1/12$)、pH (2 、 4 、 6 、 8 、 10 、 12)、温度 (20 、 30 、 40 、 50 、 $60\text{ }^\circ\text{C}$)、 Na_2CO_3 浓度 (0 、 1 、 3 、 $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 HA 浓度 (0 、 5 、 10 、 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 对 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 去除的影响。

在进行自由基淬灭时, 分别加入 0.1 或 $4\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲醇作为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 淬灭剂; 0.1 或 $4\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 叔丁醇作为 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{Cl}\cdot$ 淬灭剂; 0.1 或 $4\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝基苯作为 $\cdot\text{OH}$ 淬灭剂。在相同的实验条件下, 测定 NH_4^+ 浓度的变化来确定其去除情况。

1.3 分析测定方法

溶液中剩余 NH_4^+ 浓度采用国标纳氏试剂分光光度法测定; 剩余 PO_4^{3-} 浓度采用国标钼酸铵分光光度法测定。溶液的 pH 用 pH 计 (PHS-3C, 上海雷磁仪器厂) 进行检测。自由基的测定采用电子自旋共振仪 (ESR, Bruker A300-10/12, 德国) 完成。沉淀物形貌采用场发射扫描电子显微镜 (SEM, SU-8020, 日本日立有限公司) 进行表征。晶体结构通过 X 射线衍射 (XRD, X/Pert Pro MPD, 帕纳科分析仪器有限公司, 荷兰) 进行表征。傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 采用 Nicolet 5700 型光谱仪进行测试。

2 结果与讨论

2.1 不同体系中 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 的去除效果

图1显示了不同反应体系中 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 的去除效果。反应30 min时,单独投加PMS和单独投加 H_2O_2 , NH_4^+ 的去除率约为7.5%, PO_4^{3-} 没有得到去除。单独投加 FeCl_2 可将 PO_4^{3-} 全部去除,但 NH_4^+ 基本没有去除;在 $\text{FeCl}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系和 FeCl_2/PMS 体系中, PO_4^{3-} 的去除率均可达到100%,但 NH_4^+ 的去除率仅有19.9%和23%。为保证体系中 Cl^- 量充足,在 FeCl_2/PMS 体系中额外投加 NaCl ,形成 $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}/\text{Cl}^-$ 体系后, NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 的去除率可达到100%。另外,在 PO_4^{3-} 去除效果明显的体系中,如单独投加 FeCl_2 、 $\text{FeCl}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系、 FeCl_2/PMS 体系以及 $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}/\text{Cl}^-$ 体系。溶液中均产生了沉淀物。分析原因,可能是由于这些体系中存在的二价铁或三价铁能与 PO_4^{3-} 发生反应,生成沉淀。

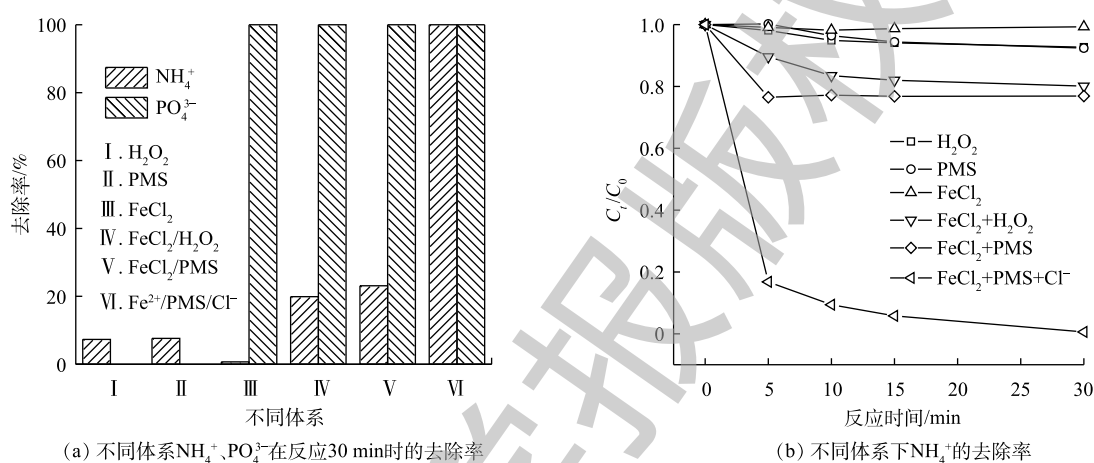


图1 不同体系对 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 去除的影响

Fig. 1 Effect of different systems on removal of NH_4^+ and PO_4^{3-}

为研究 $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}/\text{Cl}^-$ 体系中 NH_4^+ 的去除情况,对反应过程中的氮平衡进行了分析(图2)。随着反应的进行,溶液中的 NO_2^- 和 NO_3^- 均未检测到。而其中的 NH_4^+ 和总氮(TN)均随时间不断减少,且二者量基本保持一致。已有文献报道, Fe^{2+} 活化PMS产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [16], $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 可进一步将 Cl^- 氧化成为 Cl^{\cdot} [17];而在酸性条件下, NH_4^+ 受 Cl^{\cdot} 作用可转化成 N_2 ,实现无害化去除[18-19]。

溶液pH是影响三价铁和正磷生成不同类型沉淀的主要影响因素[20]。由环境水化学平衡软件Visual MINTEQ模拟分析(图3)可知,当溶液pH不同时,三价铁和正磷在溶液中的存在形态也不同。当溶液pH为2~7时,正磷在溶液中主要以 H_2PO_4^- 存在;当溶液pH为2.4~4.3时,三价铁在溶液中主要以 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 存在。当 H_2PO_4^- 与 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 发生沉淀反应,结合形成 $(\text{Fe}(\text{OH})^{2+})(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$,该物质脱水后可生成 FePO_4 沉淀物。而当溶液pH大于4.3时,溶液中的三价铁形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 进而析出,影响 FePO_4 沉淀物的形成。

为进一步探究 $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}/\text{Cl}^-$ 体系中沉淀产物的组成,采用XRD、SEM以及FT-IR等手段对沉淀

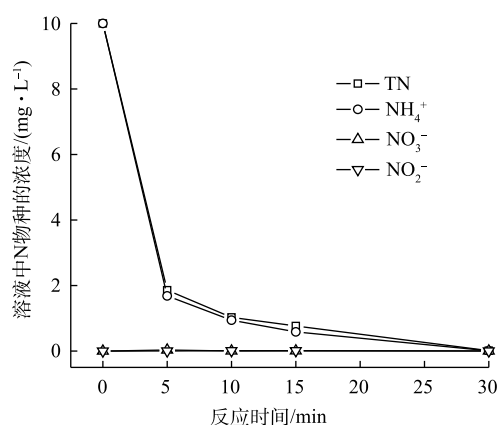


图2 反应过程中N物种浓度变化

Fig. 2 N species concentration changes during the reaction

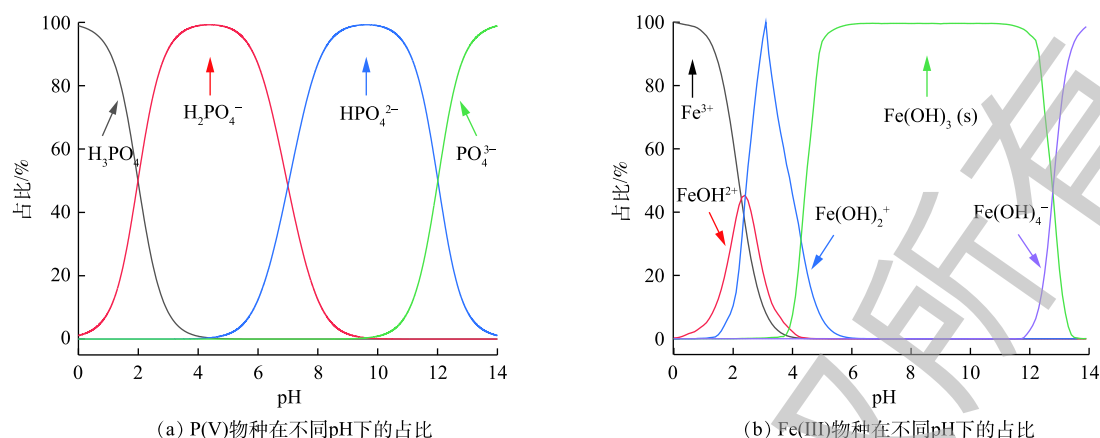


图 3 不同 P(V) 和 Fe(III) 物种在不同 pH 下的占比

Fig. 3 Proportion of various P(V) and Fe(III) species at different pH

产物进行了表征(溶液 pH 为 4、反应 30 min 后生成的沉淀物), 结果如图 4 所示。XRD 结果表明, 测试结果中的衍射峰符合 FePO_4 的结构, 符合 JCPDS(No. 30-0659) 标准卡片^[21]; 同时, SEM 显示出沉淀物高度团聚, 呈近似椭圆形或球形, 与 FePO_4 的特征形貌一致^[22]。FTIR 结果显示, $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 为 PO_4^{3-} 基团不对称的弯曲振动峰^[23], 而在 $1\ 642\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 371\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰分别对应水分子中 H—O—H 和 O—H 基团的弯曲振动^[24]。这说明在 $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}/\text{Cl}^-$ 体系中, 当溶液 pH 为 4 时, 反应 30 min 后生成的沉淀物为 FePO_4 , 故 PO_4^{3-} 最终以 FePO_4 形式被回收。

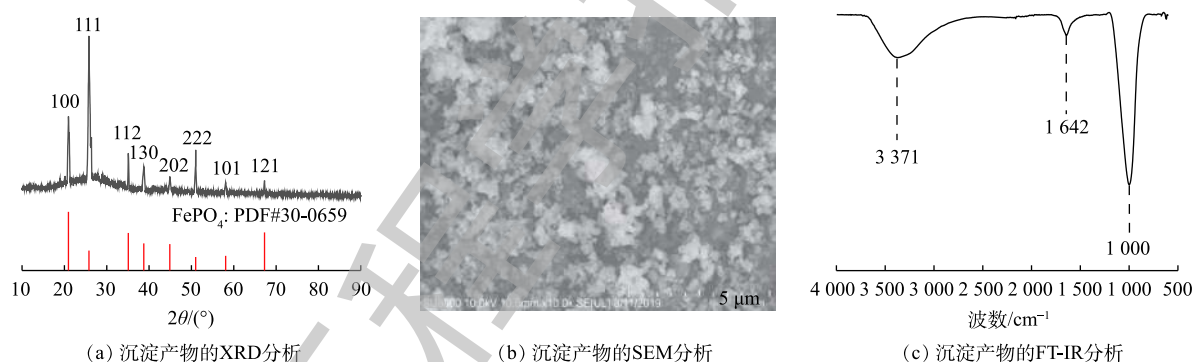


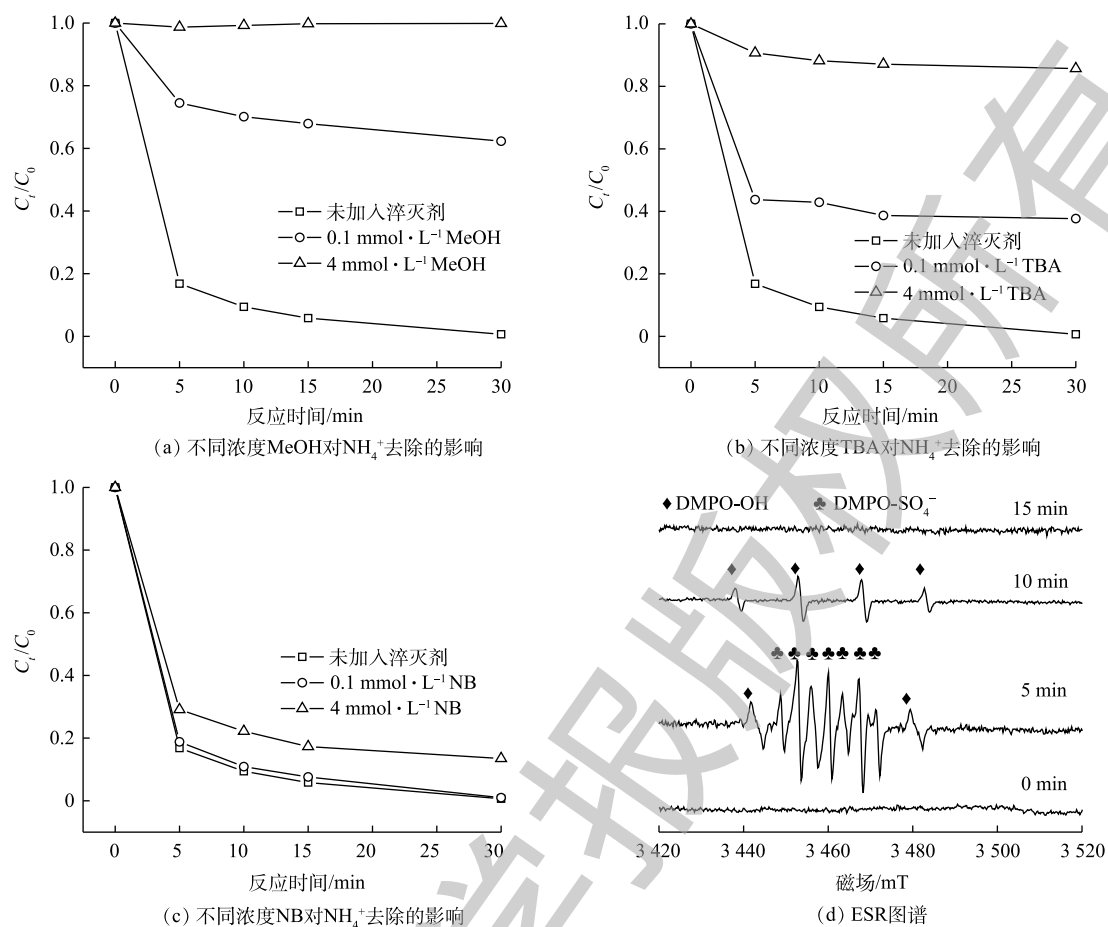
图 4 沉淀物的表征图

Fig. 4 Characterization of precipitates

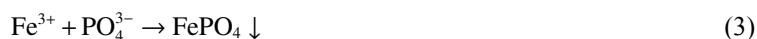
以上结果表明, 在 $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}/\text{Cl}^-$ 体系中, 当溶液 pH 为 4, 反应 30 min 后, 溶液中的 NH_4^+ 几乎全部转化成 N_2 , 实现无害化去除。溶液中的 PO_4^{3-} 则最终可以生成 FePO_4 沉淀被全部回收。

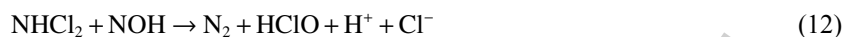
2.2 机理分析

为进一步确定该体系的反应机理, 向溶液中分别加入甲醇 (MeOH)、叔丁醇 (TBA) 和硝基苯 (NB) 3 种自由基淬灭剂, 通过观察对 NH_4^+ 去除效果的影响来判定体系中主要存在的有效自由基。MeOH 可淬灭 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ($k_{\text{SO}_4^{\cdot-}}=1.6 \times 10^9\ \text{mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$) 和 $\cdot\text{OH}$ ($k_{\text{OH}}=1.9 \times 10^9\ \text{mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$); TBA 可淬灭 $\cdot\text{OH}$ ($k_{\text{OH}}=6 \times 10^8\ \text{mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$) 和 $\text{Cl} \cdot$ ($k_{\text{Cl}}=3 \times 10^8\ \text{mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$); NB 可淬灭 $\cdot\text{OH}$ ($k_{\text{OH}}=3.9 \times 10^9\ \text{mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$)^[25]。如图 5(a)~图 5(c) 所示, 当在体系中加入 $4\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ MeOH 时, 溶液中的 NH_4^+ 基本没有被去除; 加入 $4\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ TBA 时, NH_4^+ 的去除率下降到 14.3%; 而加入 $4\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NB 时, NH_4^+ 的去除受到较小的抑制作用。这是由于当体系中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 被淬灭后, Cl^- 无法被氧化为 $\text{Cl} \cdot$, NH_4^+ 也并不能得到有效去除; 当体系中的 $\text{Cl} \cdot$ 被淬灭后, NH_4^+ 的去除受到影响; 而 $\cdot\text{OH}$ 被淬灭时, NH_4^+ 的去除影响较小。同时, 在反应过

图5 不同淬灭剂对NH₄⁺去除的影响以及ESR图谱Fig. 5 Effect of different radical scavengers on removal of NH₄⁺ and ESR spectra

程中生成的Fe³⁺与PO₄³⁻发生反应，生成FePO₄沉淀实现磷回收。由此可知，SO₄⁻和Cl⁻在Fe²⁺/PMS/Cl⁻体系中实现NH₄⁺、PO₄³⁻的同步无害化去除及磷回收中起到重要作用。反应机理^[18, 26-28]如式(1)~式(12)。





采用 ESR 进一步测定体系中的自由基, 实验过程中以 DMPO 为捕获剂, 对体系中产生的自由基进行捕获。由图 5(d) 可知, 体系中出现了 DMPO-SO₄⁻ 和 DMPO-·OH 加合物的典型特征峰^[29]。该结果证实, 在 Fe²⁺/PMS/Cl⁻ 体系中产生了 SO₄⁻ 和 ·OH。

2.3 PMS 浓度对去除效果的影响

体系中的 PMS 浓度会影响 SO₄⁻ 的产生量, 进而影响 NH₄⁺ 的去除速率和 PO₄³⁻ 的回收率。图 6 显示了不同 PMS 投加量对 NH₄⁺ 去除以及 PO₄³⁻ 回收情况的影响。当 PMS 浓度为 5 mmol·L⁻¹ 时, 反应 30 min 时即可将 PO₄³⁻ 全部去除, 但此时 NH₄⁺ 的去除率仅有 31.7%。分析其原因, 是因为此时体系中产生的 SO₄⁻ 较少, 导致 SO₄⁻ 氧化 Cl⁻ 产生的 Cl[·] 量较少, 无法充分氧化 NH₄⁺。随着 PMS 浓度的增加, SO₄⁻ 的产量逐渐增大, NH₄⁺ 的去除率逐渐提高。当 PMS 的浓度为 20 mmol·L⁻¹ 时, 可实现溶液中 NH₄⁺、PO₄³⁻ 的全部同步无害化去除及磷的回收。

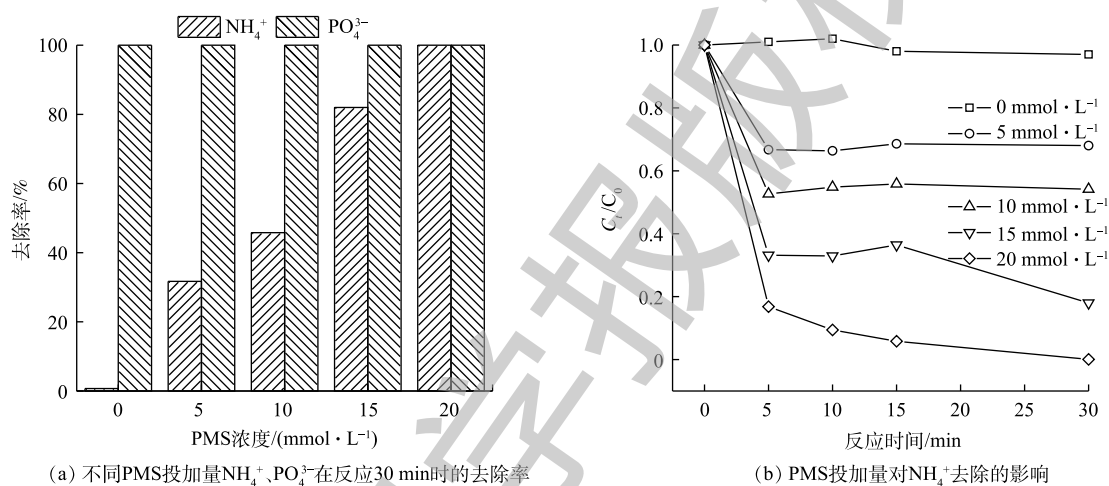


图 6 PMS 投加量NH₄⁺、PO₄³⁻去除的影响

Fig. 6 Effect of PMS dosage on removal of NH₄⁺ and PO₄³⁻

2.4 温度对去除效果的影响

考察了温度为 20~60 °C, NH₄⁺、PO₄³⁻ 的去除情况, 结果如图 7 所示。随着温度的升高, 去除显

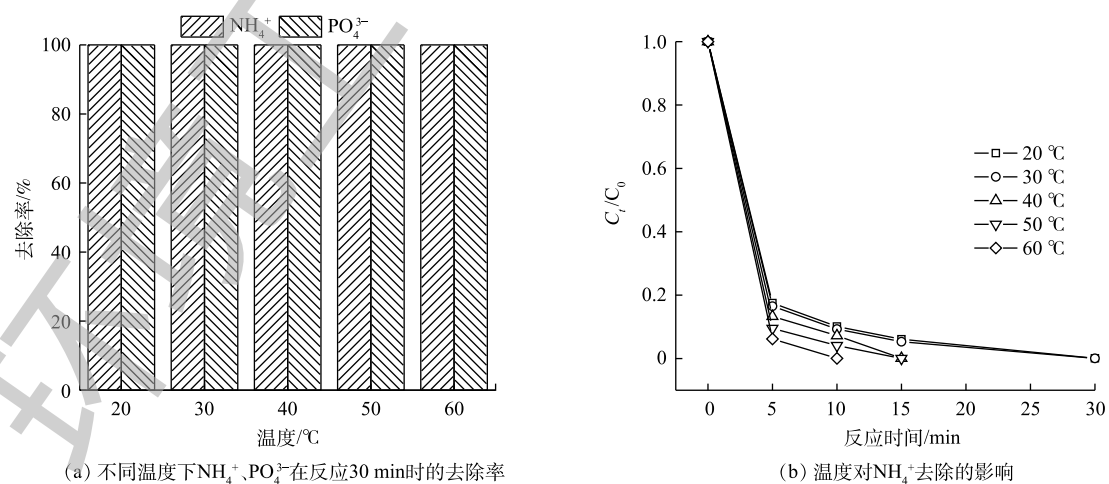


图 7 温度对NH₄⁺、PO₄³⁻去除的影响

Fig. 7 Effect of temperature on removal of NH₄⁺ and PO₄³⁻

著加快。当温度升至 60 °C 时, NH_4^+ 可在 10 min 内去除。分析原因可能有: 一方面, 温度的升高增加了 PMS 的活化效率, 增加了体系中活性自由基的产生量^[26]; 另一方面, 反应速率也随着温度的升高而变大^[30]。

2.5 $\text{Fe}^{2+}/\text{Cl}^-$ 对去除效果的影响

不同 $\text{Fe}^{2+}/\text{Cl}^-$ 对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的产生起着非常重要的作用。为研究不同 $\text{Fe}^{2+}/\text{Cl}^-$ 对反应过程的影响, 选取 $\text{Fe}^{2+}/\text{Cl}^-$ 分别为 0、1/82、1/42、1/22、1/15、1/12, 结果如图 8 所示。随着 $\text{Fe}^{2+}/\text{Cl}^-$ 的增大, NH_4^+ 的去除率和 PO_4^{3-} 的回收率逐渐提高。当 $\text{Fe}^{2+}/\text{Cl}^-$ 为 1/22, PO_4^{3-} 基本完全回收, 但此时 NH_4^+ 的去除率只有 47.8%。这主要是由于此时溶液中 Fe^{2+} 浓度较低, 产生的自由基较少^[31], 不足以将 NH_4^+ 氧化。当 $\text{Fe}^{2+}/\text{Cl}^-$ 增加到 1/12 时, NH_4^+ 的去除率可达到 100%。这可能是由于, 当增加体系中的 FeCl_2 时, 体系中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 Cl^\cdot 的产量也随之增加, 促使 NH_4^+ 的去除率逐渐提高。

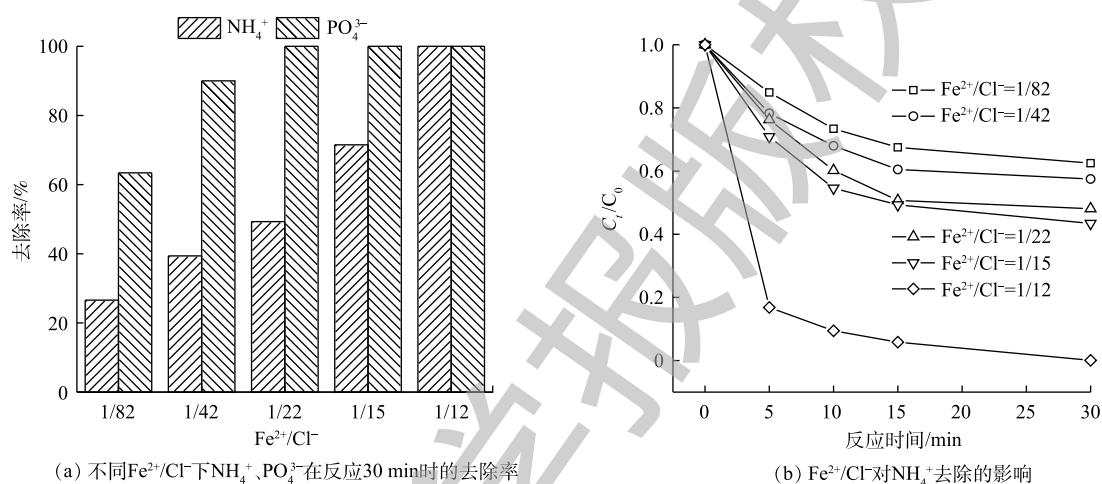


图 8 $\text{Fe}^{2+}/\text{Cl}^-$ 对 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 去除的影响

Fig. 8 Effect of $\text{Fe}^{2+}/\text{Cl}^-$ on removal of NH_4^+ and PO_4^{3-}

2.6 pH 对去除效果的影响

不同 pH 对 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 去除效果的影响如图 9 所示。当 pH 为 4 时, 溶液中的 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 基本上可以完全去除和回收。当 pH 过高或过低时, NH_4^+ 的去除和 PO_4^{3-} 的回收都会受到影响。这是由于溶

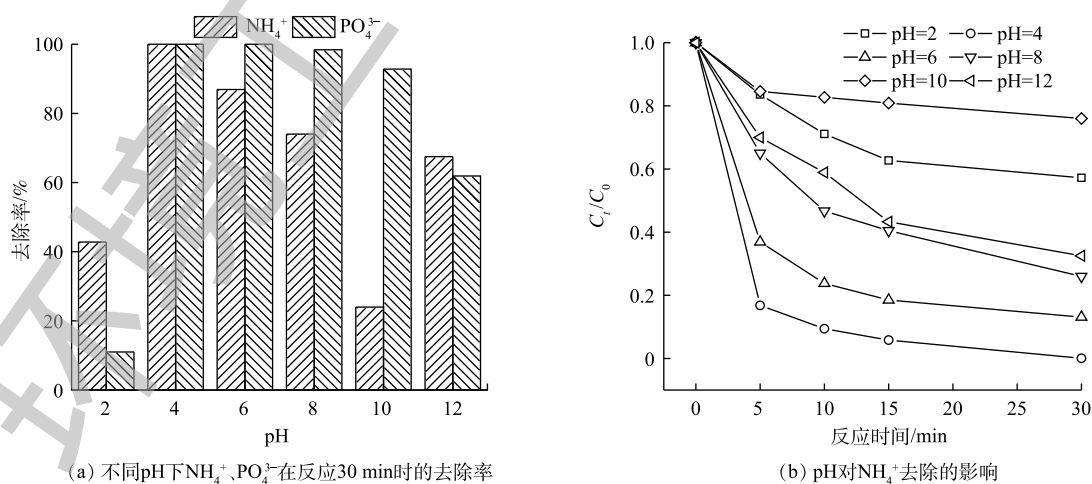


图 9 pH 对 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 去除的影响

Fig. 9 Effect of pH on removal of NH_4^+ and PO_4^{3-}

液中 PMS 在强酸条件下主要以 H_2SO_5 的形式存在, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 不能有效生成^[32]。在 pH 为 8 和 10 的偏碱性环境时, NH_4^+ 的去除率降低。这可能是由于 Fe^{2+} 转化成 Fe^{3+} , 生成沉淀导致催化剂减少^[33]; HSO_5^- 发生了非自由基途径的自分解^[33]。而当 pH 升高到 12 时, NH_4^+ 的去除率反而较 pH 为 8 和 10 的情况有所提高。这是由于在此时的强碱环境下, NH_4^+ 的主要存在形式为氨气; 氨气从溶液中溢出, 导致 NH_4^+ 的去除率有所提高。当 pH 为 2 时, PO_4^{3-} 的回收率较低的原因可能有: 1) 生成的磷酸铁沉淀有一部分溶解到溶液中, 使其不能生成沉淀去除; 2) 溶液中的 H^+ 可以与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 反应, 消耗体系中的自由基, 反应^[34] 见式 (13)~式 (14); 3) 可能生成了 $(\text{Fe}(\text{II})(\text{H}_2\text{O}))^{2+}$, 导致游离的 Fe^{2+} 减少^[35]。当 pH 过高时, 由于水中存在大量的 OH^- , 而且氢氧化铁的溶度积 (4×10^{-36}) 远小于磷酸铁 (9.91×10^{-16}) 的溶度积, 所以会优先生成氢氧化铁沉淀, 导致 PO_4^{3-} 仍存在于溶液中。



2.7 阴离子对去除效果的影响

由于水体中存在着各种无机阴离子, 而本研究的反应过程中存在 PO_4^{3-} 与 Cl^- , 所以考察了水中共存的 CO_3^{2-} 对反应的影响, 即 $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}/\text{Cl}^-$ 体系在水中含 CO_3^{2-} 的情况下, 以及 CO_3^{2-} 浓度发生变化时对 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 去除的影响。由图 10 可知, CO_3^{2-} 的加入及浓度变化对 PO_4^{3-} 的去除基本没有影响, 而对 NH_4^+ 的去除有明显影响; 当溶液中不存在 CO_3^{2-} 时, 溶液中 NH_4^+ 可完全去除; 当 CO_3^{2-} 的投加量为 1、3、5 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, NH_4^+ 的去除率分别为 76.8%、73.6%、63.9%。分析原因可能有: 1) CO_3^{2-} 在溶液中可部分水解成 HCO_3^- , 这 2 种离子会与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 发生副反应, 如式 (15)~式 (17) 所示, 减少了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的有效浓度^[36]; 2) CO_3^{2-} 可以与 $\cdot\text{OH}$ 发生反应^[25] (式 (18)), 进而影响了 NH_4^+ 的去除。

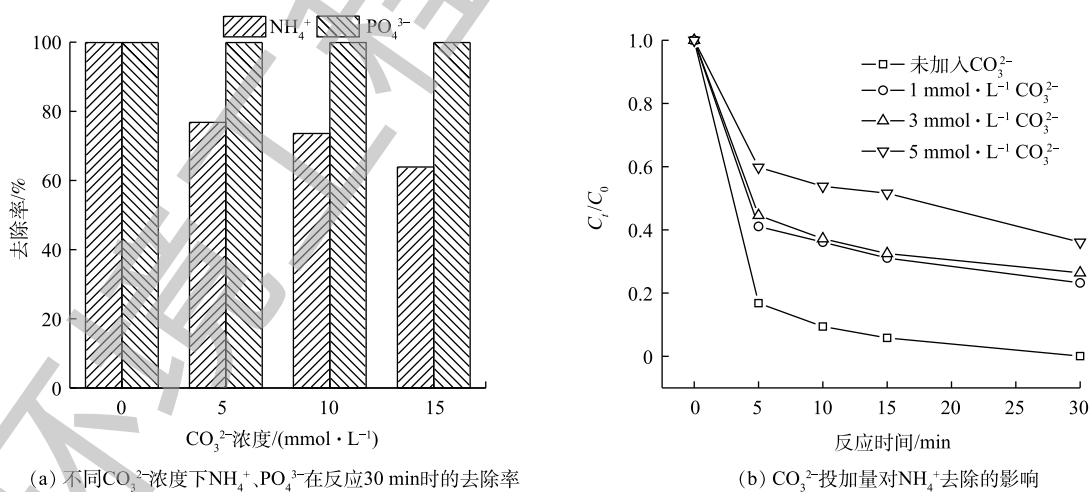


图 10 CO_3^{2-} 对 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 去除的影响

Fig. 10 Effect of CO_3^{2-} dosage on removal of NH_4^+ and PO_4^{3-}

2.8 腐殖酸 (HA) 对去除效果的影响

腐殖酸 (humic acid, HA) 是一种广泛存在于地表水和土壤中的天然有机质 (natural organic matter,

NOM), 对水处理过程影响较大^[37]。因此, 考察了初始 HA 浓度为 0、5、10、20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 对体系的 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 处理效果影响, 结果如图 11 所示。随着 HA 浓度的增加, NH_4^+ 的去除受到一定影响, PO_4^{3-} 的去除并没有受到影响。这可能是由于, HA 作为一种大分子有机物质, 可以和 NH_4^+ 竞争溶液中的自由基^[38-39], 导致体系中 NH_4^+ 的去除受到抑制, 且这种影响随 HA 含量的增加而增加。

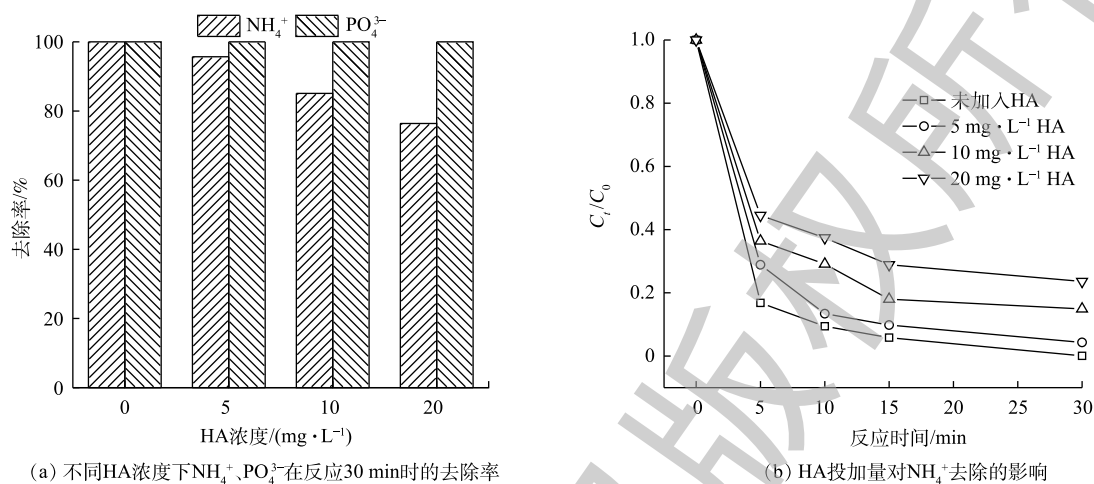


图 11 HA 对 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 去除的影响

Fig. 11 Effect of HA dosage on removal of NH_4^+ and PO_4^{3-}

3 结论

1) 采用 $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}/\text{Cl}^-$ 体系实现了 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 的同步无害化去除并回收磷, 结果证明 NH_4^+ 以 N_2 的形式无害化去除, PO_4^{3-} 以 FePO_4 沉淀的形式得到资源化回收。自由基淬灭实验和 ESR 证明, 该体系中产生了 $\cdot\text{OH}$ 、 SO_4^- 和 $\text{Cl}\cdot$, 而 SO_4^- 和 $\text{Cl}\cdot$ 在反应中起主要作用。

2) NH_4^+ 的去除率随 PMS 浓度、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Cl}^-$ 、温度的提高而得到增加, PO_4^{3-} 的回收几乎不受影响。溶液 pH 对实验的影响比较显著, 强酸强碱不利于 NH_4^+ 的去除和 PO_4^{3-} 的回收。

3) 水中共存 CO_3^{2-} 和 HA 对 NH_4^+ 的去除有不利影响, 而对 PO_4^{3-} 回收无明显影响。

参考文献

- [1] ANDERSON D M, GLIBERT P M, BURKHOLDER J M. Harmful algal blooms and eutrophication: Nutrient sources, composition, and consequences[J]. *Estuaries*, 2002, 25(4): 704-726.
- [2] CONLEY D J, PAERL H W, HOWARTH R W, et al. Controlling eutrophication: Nitrogen and phosphorus[J]. *Science*, 2009, 323(5917): 1014-1015.
- [3] 金相灿. 湖泊富营养化控制和管理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [4] WARD M H, RUSIECKI J A, CANTOR L K P. Nitrate in public water supplied and the risk of renal cell carcinoma[J]. *Cancer Causes & Control*, 2007, 18(10): 1141-1151.
- [5] ZHANG Z Q, SHE L, ZHANG J, et al. Electrochemical acidolysis of magnesite to induce struvite crystallization for recovering phosphorus from aqueous solution[J]. *Chemosphere*, 2019, 226: 307-315.
- [6] ANTAKYALI D, SCHMITZ S, KRAMPE J, et al. Nitrogen removal from municipal sewage sludge liquor through struvite precipitation for application in a mobile plant[J]. *Journal of Residuals Science Technology*, 2005, 2: 221-226.

- [7] KOCHANY J, LIPCZYNSKA-KOCHANY E. Utilization of landfill leachate parameters for pretreatment by Fenton reaction and struvite precipitation: A comparative study[J]. *Journal of Hazardous Material*, 2009, 166(1): 248-254.
- [8] SCHNEIDER M, DRENKOVA-TUHTAN A, SZCZERBA W, et al. Nanostructured ZnFeZr oxyhydroxide precipitate as efficient phosphate adsorber in waste water: Understanding the role of different material-building-blocks[J]. *Environmental Science-Nano*, 2016, 4(1): 180-190.
- [9] ZHANG Z G, PAN S L, HUANG F, et al. Nitrogen and phosphorus removal by activated sludge process: A review[J]. *Mini-Reviews in Organic Chemistry*, 2017, 14(2): 99-106.
- [10] RASHED E M, EL-SHAPEI M M, HEIKAL M A, et al. Application of contact stabilization activated sludge for enhancing biological phosphorus removal (EBPR) in domestic wastewater[J]. *HBRC Journal*, 2014, 10(1): 92-99.
- [11] FENG C P, SUGIURA N, SHIMADA S, et al. Development of a high performance electrochemical wastewater treatment system[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 103(1/2): 65-78.
- [12] HORI H, NAGAOKA Y, MURAYAMA M, et al. Efficient decomposition of perfluorocarboxylic acids and alternative fluorochemical surfactants in hot water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(19): 7438-7443.
- [13] DEVI P, DAS U, DALAI A K. In-situ chemical oxidation: Principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 571(15): 643-657.
- [14] MATZEK L W, CARTER K E. Activated persulfate for organic chemical degradation: A review[J]. *Chemosphere*, 2016, 151(5): 178-188.
- [15] ANIPSITAKIS G P, DIONYSIOU D D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(13): 3705-3712.
- [16] KURUKUTLA A B, KUMAR P S S, ANANDAN S, et al. Sonochemical degradation of rhodamine B using oxidants, hydrogen peroxide/peroxydisulfate/peroxymonosulfate, with Fe^{2+} ion: Proposed pathway and kinetics[J]. *Environmental Engineering Science*, 2015, 32(2): 129-140.
- [17] 李永涛, 赖连珏, 岳东. 无机阴离子对热活化过硫酸盐体系中降解MDEA模拟废水的影响[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(3): 788-795.
- [18] JI Y Z, BAI J, LI J H, et al. Highly selective transformation of ammonia nitrogen to N_2 based on a novel solar-driven photoelectrocatalytic-chlorine radical reactions system[J]. *Water Research*, 2017, 125: 512-519.
- [19] VANLANGENDONCK Y, CORBISIER D, LIERDE A V, et al. Influence of operating conditions on the ammonia electro-oxidation rate in wastewaters from power plants (ELONITA technique)[J]. *Water Research*, 2005, 39(19): 3028-3034.
- [20] ZHANG J J, ZHAO X, WANG Y, et al. Recovery of phosphorus from hypophosphite-laden wastewater: A single-compartment photoelectrocatalytic cell system integrating oxidation and precipitation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(2): 1204-1213.
- [21] SONG X, PAN Y, WU Q, et al. Phosphate removal from aqueous solutions by adsorption using ferric sludge[J]. *Desalination*, 2011, 280(1/2/3): 384-390.
- [22] WANG M, YANG Y, ZHANG Y. Synthesis of micro-nano hierarchical structured LiFePO_4/C composite with both superior high-rate performance and high tap density[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(10): 4434-4439.

- [23] DONG B, LI G, YANG X, et al. Controllable synthesis of $(\text{NH}_4)\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ using two-step route: Ultrasonic-intensified impinging stream pre-treatment followed by hydrothermal treatment[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 42: 452-463.
- [24] NAGARAJU P, SRILAKSHMI C, PASHA N, et al. Effect of P/Fe ratio on the structure and ammoxidation functionality of Fe-P-O catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, 334(1/2): 10-19.
- [25] NETA P, HUIE R E, ROSS A B. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution[J]. *Journal of Physical & Chemical Reference Data*, 1988, 17(3): 1027-1284.
- [26] WANG J, WANG S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 1502-1517.
- [27] BUXTON G V, GREENSTOCK C L, HELMAN W P, et al. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$) in aqueous solution[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, 17(2): 513-886.
- [28] OLIVER B G, CAREY J H. Photochemical production of chlorinated organics in aqueous solutions containing chlorine[J]. *Environmental Science & Technology*, 1977, 11(9): 893-895.
- [29] MA J, MA W, SONG W, et al. Fenton degradation of organic pollutants in the presence of low-molecular-weight organic acids: Cooperative effect of quinone and visible light[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(2): 618-624.
- [30] 廖云燕, 刘国强, 赵力, 等. 利用热活化过硫酸盐技术去除阿特拉津[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(4): 931-937.
- [31] NIE M, YANG Y, ZHANG Z, et al. Degradation of chloramphenicol by thermally activated persulfate in aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 246: 373-382.
- [32] 张明明, 李静, 龚焱, 等. 铁酸锰纳米球修饰石墨相氮化碳光催化活化过一硫酸盐去除双酚A[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(1): 9-19.
- [33] RASTOGI A, AL-ABED S R, DIONYSIOU D D, et al. Sulfate radical-based ferrous peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 85(3/4): 171-179.
- [34] HUANG Y H, HUANG Y F, HUANG C I, et al. Efficient decolorization of azo dye reactive black B involving aromatic fragment degradation in buffered Co^{2+} /PMS oxidative processes with a ppb level dosage of Co^{2+} -catalyst[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170(2/3): 1110-1118.
- [35] GHANBARI F, MORADI M. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 310: 41-62.
- [36] JI Y F, DONG C X, KONG D Y, et al. New insights into atrazine degradation by cobalt catalyzed peroxymonosulfate oxidation: Kinetics, reaction products and transformation mechanisms[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 285: 491-500.
- [37] DENG L, SHI Z, ZOU Z, et al. Magnetic EDTA functionalized CoFe_2O_4 nanoparticles (EDTA- CoFe_2O_4) as a novel catalyst for peroxymonosulfate activation and degradation of orange G[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2017, 24(12): 1-13.
- [38] MA J, GRAHAM N J D. Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation: Influence of humic substances[J]. *Water Research*, 1999, 33(3): 785-793.

- [39] WESTERHOFF P, MEZYK S P, COOPER W J, et al. Electron pulseradiolysis determination of hydroxyl radical rate constants with Suwannee river fulvic acid and other dissolved organic matter isolates[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(13): 4640-4646.

(本文编辑: 靳炜, 郑晓梅)

Simultaneous removal of nitrogen and phosphorus by ferrous chloride activated peroxymonosulfate and recovery of phosphorus

GUO Conghui^{1,2}, LI Yibing¹, ZHANG Juanjuan², HAO Jingwei², SUN Tuo^{1,2}, SHI Yong³, LIN Song⁴, ZHAO Xu^{2,*}

1. School of Civil Engineering and Transportation, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China

2. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

3. Guizhou Water Affairs Co. Ltd., Guiyang 550000, China

4. Guizhou Water Operation Co. Ltd., Guiyang 550000, China

*Corresponding author, E-mail: zhaoxu@rcees.ac.cn

Abstract This study achieved the simultaneous and harmless removal of NH_4^+ and PO_4^{3-} and the recovery of phosphorus from wastewater by using an approach that exploited ferrous chloride (FeCl_2) to activate peroxymonosulfate (PMS) and thereby producing sulfate radicals ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) and chlorine radicals ($\text{Cl}\cdot$) to solving the very problem. The mechanism in $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}/\text{Cl}^-$ system was investigated. The effects of different reaction conditions including PMS dosages, $\text{Fe}^{2+}/\text{Cl}^-$, pH, temperature, coexistence of CO_3^{2-} and humic acid (HA) concentration on the degradation of PO_4^{3-} and NH_4^+ were evaluated. The results indicated that the removal efficiency of NH_4^+ reached 100% and NH_4^+ was harmlessly removed in the form of nitrogen (N_2). And the removal efficiency of PO_4^{3-} was as high as 100% and was recovered in the form of iron phosphate (FePO_4) precipitates at 30 min when the pH of the solution was 4.0, the PMS dosage was $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ and $\text{Fe}^{2+}/\text{Cl}^-$ mole fraction was 1/12. In $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}/\text{Cl}^-$ system, high PMS concentration, high $\text{Fe}^{2+}/\text{Cl}^-$ and high temperature, were proved to be favorable in the degradation of NH_4^+ . However, these conditions had almost null effect on the recovery of PO_4^{3-} . The removal of NH_4^+ was slightly inhibited in the presence of CO_3^{2-} and HA. The radical quenching experiment and ESR results indicated that $\text{SO}_4^{\cdot-}$ and $\text{Cl}\cdot$ played a major role in $\text{Fe}^{2+}/\text{PMS}/\text{Cl}^-$ system. This study can provide reference for the treatment of nitrogen and phosphorus wastewater and phosphorus recovery.

Keywords peroxymonosulfate(PMS); ammonia nitrogen removal; phosphorus recovery; chlorine radical; sulfate radical