

# 用于市政废水除磷的铝铁复合絮凝剂研究\*

张海彦 刘克万 龙腾锐 郑怀礼\*\*

重庆大学化学化工学院, 重庆, 400044

**摘要:** 以价廉的铝酸钙粉为原料, 研制了一种用于市政废水除磷的高效低耗的聚合氯化铝铁(PAFC)无机高分子复合絮凝剂。研究内容包括: PAFC的制备方法研究, PAFC用量对模拟废水和实际废水除磷、除浊效果的影响, 废水经PAFC处理后pH值的变化情况, 废水pH值对除磷效果的影响, PAFC与常见商品絮凝剂除磷性能的比较研究。试验结果表明: 自制的铝铁复合絮凝剂的除磷效果好于传统的铁盐和商品铝铁盐; 除浊效果也较好, 除浊率可达到95%以上; 废水处理后的pH值也较稳定。PAFC用于市政废水有较优异的除磷、除浊性能。

**关键词:** 无机复合絮凝剂, 聚合氯化铝铁, 除磷, 除浊, 市政废水

## 0 前言

近年来, 随着城市化和工业化程度不断提高, 市政废水量也不断增大, 市政废水已成为最重要的水环境污染源。目前, 我国市政废水处理通常采用生物法。生物法对COD、氨氮有良好的去除效果, 可以达到国家排放标准; 但对于除磷, 则稳定性差、效果不好, 难以达到国家标准<sup>[1,2]</sup>。氮、磷的超标将造成水体富营养化。目前在一些地区: 如三峡库区、各大湖泊区、沿海地区, 有效地限制、降低废水中磷的含量已成为水污染控制和防治水体富营养化的必然要求。

化学絮凝法除磷具有性能稳定、可靠等优点, 但在工程应用中存在药剂投加量大、污泥处理处置难度大等不足<sup>[3-6]</sup>。针对传统的金属盐絮凝剂(如硫酸铝、硫酸铁)在除磷处理过程中存在的不足, 我们以价廉的铝酸钙粉为原料, 研制了一种用于市政废水除磷的新型高效低耗的聚合氯化铝铁(PAFC)无机高分子复合絮凝剂。研制的PAFC兼具铝盐和铁盐两种絮凝剂的优点, 具有比单独的铝盐或铁盐絮凝剂更优良的水处理性能; 在除COD、除浊等方面也有较好的效果, 其应用前景广阔。目前关于利用PAFC去处市政废水磷尚未见报道。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

722型分光光度计(四川仪表厂)、PHS-3C型酸度计(上海电光器件厂)、JJ-4型六联电动搅拌器(金坛市中大仪器厂)、CS502-1超级恒温器(重庆试验设备厂);

铝酸钙粉( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量57%, 贵州某企业)、商品铝铁复合絮凝剂( $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 26\%$ ,  $\text{Fe} \geq 1\%$ , 重庆蓝洁公司)、氯化铁、硫酸铁、氢氧化钠、盐酸、浓硫酸、磷酸二氢钾、硅藻土、抗坏血酸、钼酸铵、酒石酸锶钾。

### 1.2 PAFC的制备方法

整个制备过程分为两步: ①进行低聚铝的合成, ②进行PAFC的合成。将一定配比的铝酸钙粉和20%的盐酸混合在250ml三口瓶中, 置于100℃的恒温器上, 搅拌反应3h。在反应过程中, 加入适量水, 以控制反应液的体积。当反应结束后, 将产品静置一段时间, 倾出上层液体。最后, 在上层液中加入计量氯化铁, 边搅拌边缓慢滴加碱调节其碱化度, 此后将所得产品熟化24h后即可得到产品PAFC, 其 $[\text{Al}+\text{Fe}]_{\text{T}}=0.50\text{mol/L}$ ,  $\text{Al}:\text{Fe}=7:3$ ,  $\text{B}=1.9$ 。

### 1.3 絮凝实验方法

模拟废水: 用磷酸二氢钾、硅藻土和自来水配制, 其磷含量为6mg/L, pH值为7.82, 浊度为200°(标准硅藻土);

实际废水: 取自重庆杨公桥生活污水。水质外观呈浅绿黑色、臭味较浓, pH值7.62;

浊度 240°，磷含量 5.4mg/L。

实验时，取 500mL 废水，调节六联电动搅拌器搅拌速度至 200r/min 后，投药计时。200r/min 搅拌 2min、60r/min 搅拌 8min，沉降 15min 后，取上清液测磷含量（钼酸铵分光光度法）和浊度（分光光度法）。实验皆在室温下进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 自制 PAFC 复合絮凝剂处理市政废水的研究

#### 2.1.1 絮凝剂用量对废水除磷效果的影响

絮凝剂的投加量是决定絮凝效果的重要因素。按试验方法研究自制 PAFC（简称产品）絮凝剂用量对除磷效果的影响，结果见图 1。从图 1 知，两种废水的除磷效果均随絮凝剂的投加量增加而增加。对于模拟废水，当用量为 1.2ml/L 时，磷含量即可降到 0.5mg/L 以下，达到我国污水磷的一级排放标准（磷酸盐（P 计） $\leq 0.5\text{mg/L}$ ）。对于实际废水，含磷组份比较复杂，除了含有模拟废水中一些单一的可溶性磷酸盐外，还有一部分以不溶性磷（有机磷、聚合磷等）胶体的形式存在，故导致 PAFC 产品在处理的曲线上有个折点。由图 1，处理实际废水，当投加量在 1.6ml/L 时，剩余磷含量达到最低，即除磷效果最好。减少或增加投加量，处理效果都下降。分析原因如下：若投加量不足，絮凝剂不能与废水中的磷充分接触反应，在絮体沉降后，仍有一部分未被絮凝，致使剩余磷含量较高；若投加量过量，则絮体间的架桥作用所必须的粒子表面吸附活性点被絮凝剂所包裹，使架桥所需的粒子表面活性点不足，而使得絮凝剂颗粒间的吸附架桥作用变得困难，以致处理效果降。而在投加量为 1.6ml/L 时，絮凝除磷效果最好。当投加量在 1.5ml/L 时，磷含量即可降到 0.5mg/L 以下，此也即 PFAC 处理实际废水的最佳投药量。

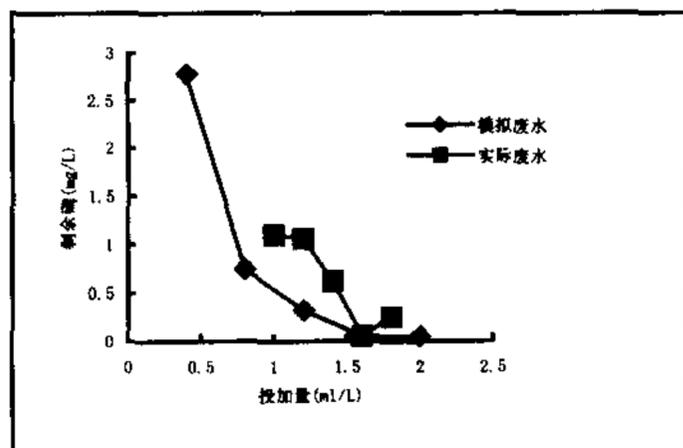


图 1 自制 PAFC 用量对废水除磷效果的影响

Fig.1 Influence of self-prepared PAFC dosage on phosphorus removal effect of wastewater

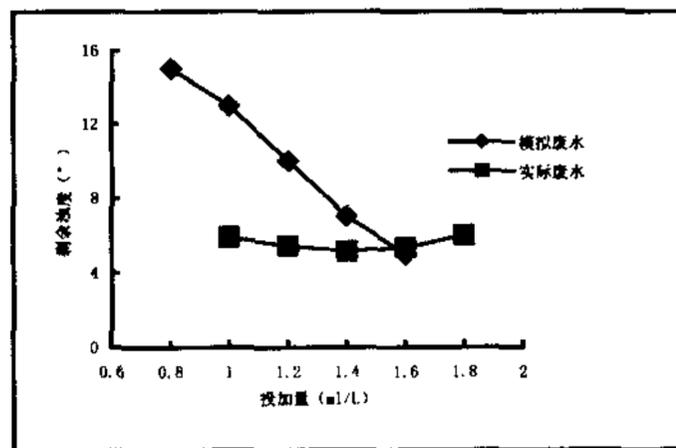


图 2 自制 PAFC 用量对废水除浊效果的影响

Fig.2 Influence of self-prepared PAFC dosage on turbidity removal effect of wastewater

#### 2.1.2 絮凝剂用量对废水除浊效果的影响

从图 2 可知，对于模拟废水，除浊效果随絮凝剂的投加量增加而增加，当投加量为 1.2ml/L 时，除浊率可达到 95% 以上，其具有较好的除浊效果。对于实际废水，当投加量在 1.4ml/L 时，絮凝除浊效果最好，除浊率达到 98% 以上。随后量多量少，处理效果都将不理想，其原因与絮凝除磷相似。从此图还可知，PAFC 产品处理实际废水具有更好的除浊效果。

#### 2.1.3 絮凝剂用量对废水 pH 值的影响

从图 3 知，废水经处理后的 pH 值随絮凝剂的投加量增加而降低，对于模拟废水，虽废水 pH 值的变化较大，达到 2 个单位，但当用量为 1.2ml/L 时，pH 值降到 6.8 左右，此也符合我国污水排放规定的 pH 值出水一级指标（pH 值一级标准：6~9）。

对于实际废水，处理后 pH 值变化幅度不大，当投加量在 1.6ml/L 时，pH 值降到 7.0 左右，此说明 PAFC 产品处理实际废水，pH 值变化较稳定。

### 2.1.4 调节废水 pH 值对除磷效果的影响

从图 4 知，当废水 pH 值在 7.0 以下时，除磷效果随 pH 值的增加迅速提高；pH 在 7.0~8.0，此时除磷效果随 pH 值变化已不明显；但当 pH 值继续升高时，除磷效果反而降低。故 PFAC 的最适宜废水的 pH 值范围在 6.5~8.0，这也能满足一般生活污水的 pH 值范围。

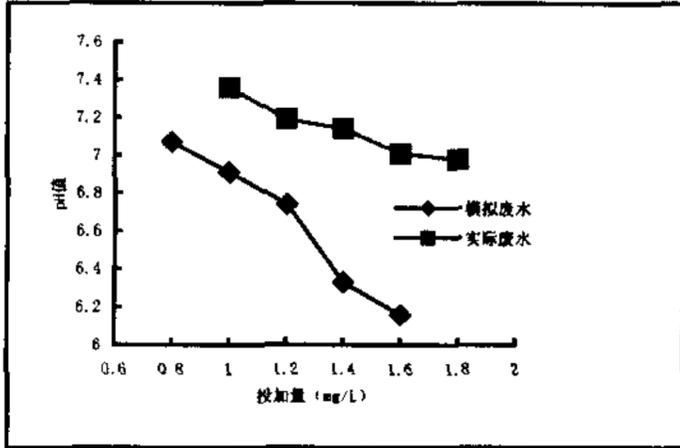


图 3 自制 PAFC 用量对废水处理废水 pH 值的影响  
Fig.3 Influence of self-prepared PAFC dosage on pH value of wastewater treatment

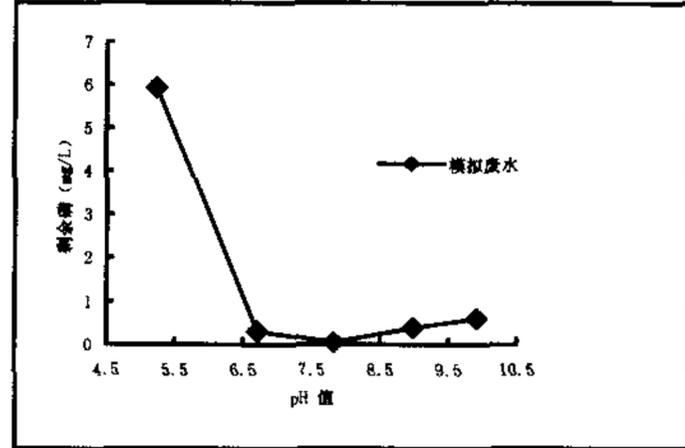


图 4 调节废水 pH 值对除磷效果的影响  
Fig.4 Influence of changing pH value on phosphorus removal efficiency of wastewater

### 2.2.1 三种商品絮凝剂除磷性能的比较

为了进一步考察产品复合絮凝剂除磷的性能，与三种商品絮凝剂（氯化铁、硫酸铁、商品铝铁复合絮凝剂（简称商品铝铁））进行了对比实验。实验废水磷含量为 6mg/L 的模拟废水，从图 5 知，在此条件下，氯化铁与硫酸铁除磷效果稍差，废水经处理后，磷含量仍在 1mg/L 以上，达不到污水一级排放标准；对于商品铝铁，除磷效果比较好，当投加量为 250mg/L 时，可使磷降到 0.5mg/L 以下。经比较可知，商品铝铁较传统的铁盐效果好，其原因是铝铁复合絮凝剂在溶液中的水解状态主要是高电荷的铝铁多核络离子或金属氢氧化物凝胶物对脱稳的微粒产生粘结架桥絮凝和卷扫沉淀作用而使含磷物质聚沉，这也是传统的低分子铁盐絮凝剂不能比拟的。

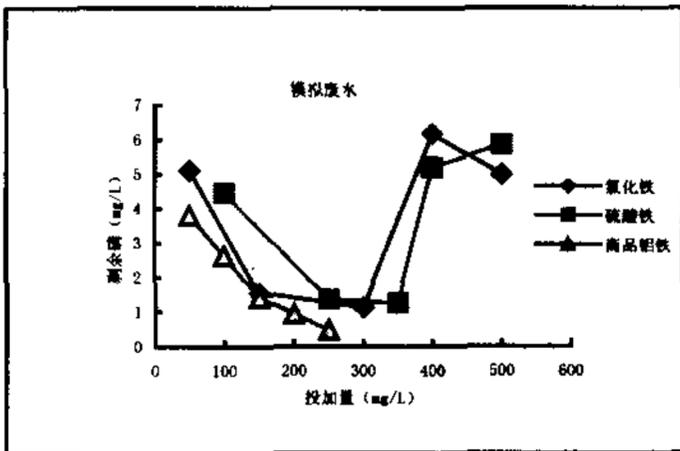


图 5 三种商品絮凝剂除磷性能的比较  
Fig.5 Comparison of phosphorus removal effect with three kind of composite flocculants

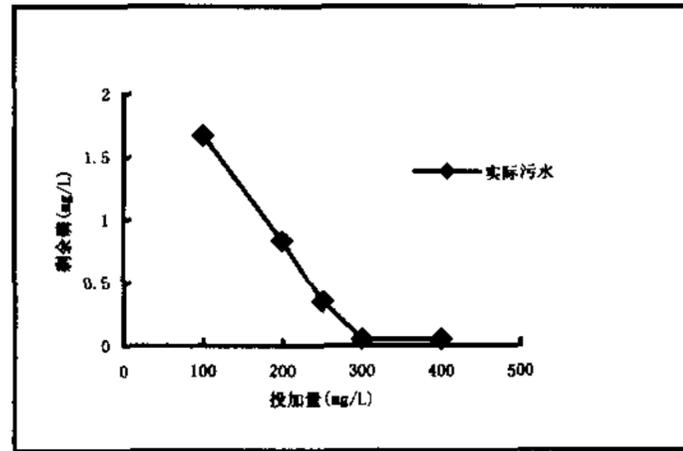


图 6 PAFC 商品用量对废水除磷效果的影响  
Fig.6 Influence of PAFC commodity dosage on phosphorus removal effect of wastewater

### 2.2.2 自制铝铁与商品铝铁除磷性能的比较

为了方便铝铁复合絮凝剂之间的比较，将其统一转化成 [Al+Fe] 的物质质量。对于模拟废水，自制铝铁复合絮凝剂需要 1.2 ml/L，而商品铝铁复合絮凝剂需要 250mg/L，故 [Al+Fe]

$[\text{Al}+\text{Fe}]_{\text{自制}}=1.2\text{ ml/L}\times 0.5\text{ mol/L}=0.6\text{ mmol/L}$ , 而 $[\text{Al}+\text{Fe}]_{\text{商品}}=250\text{ mg/L}\times 26\% \times 2/102+250\text{ mg/L}\times 1\%/56=1.32\text{ mmol/L}$ , 可知自制铝铁较商品铝铁所需用量少、絮凝除磷效果好。

对于实际废水, 从图 6 可知, 商品铝铁投加量为 250mg/L 时, 剩余磷含量可达到 0.5mg/L 以下, 而对于自制铝铁需要 1.5ml/L (由图 1 可知), 计算 $[\text{Al}+\text{Fe}]_{\text{自制}}=0.75\text{ mmol/L}<[\text{Al}+\text{Fe}]_{\text{商品}}=1.32\text{ mmol/L}$ , 故自制铝铁处理实际废水的效果也较商品铝铁好。

综合比较可知, 自制铝铁复合絮凝剂除磷效果优于此三种商品絮凝剂。

### 3 结论

(1) 对于磷含量为 6mg/L, pH 值为 7.82, 浊度为 200° (标准硅藻土) 的模拟废水, 自制铝铁复合絮凝剂的除磷效果好于传统的铁盐和商品铝铁盐, 除浊效果也较好、除浊率可达到 95% 以上, 最适宜废水的 pH 值范围在 6.5~8.0, 而且出水水质 pH 较稳定。

(2) 对于实际废水来说, 自制铝铁复合絮凝剂的除磷效果优于商品铝铁盐, 其除浊率可达到 98% 以上, 而且出水水质 pH 变化不大。

(3) 自制铝铁复合絮凝剂的絮凝除磷、除浊效果好。

#### 参考文献

- [1] 黄晟, 吴慧英, 陈建红, 城市污水除磷中的有关问题, 重庆环境科学, 2001, 23 (5): 39~42
- [2] 陈华, 化学沉淀法除磷与生物法除磷比较, 上海环境科学, 1997, 16 (6): 33~35
- [3] 郑怀礼, 龙腾锐等, 复合絮凝剂聚硅硫酸铁 PFSiS 的制备与性能, 华东理工大学学报, 2003, 29 (3): 230~233
- [4] 郑怀礼, 龙腾锐, 袁宗宣, 絮凝法处理中药制药废水的试验研究, 水处理技术, 2002, 28 (6): 339~342
- [5] 郑怀礼, 舒型武, 新型高效复合絮凝剂 PFCNS 的制备与性能研究, 现代化工, 2001, 21 (11): 28~30
- [6] 袁宗宣, 郑怀礼, 舒型武, 絮凝科学与技术的进展, 重庆大学学报, 2001, 24 (2): 143~147

## Study on Polyaluminum Ferric Chloride Self-prepared for Phosphorus Removal in Municipal Wastewater Treatment

Zhang HaiYan Liu KeWan Long TengRui Zheng HuaiLi

College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing, 400044  
**Abstract:** Polyaluminum ferric chloride is prepared with cheaper calcium aluminate powder, which is an inorganic polymer composite flocculant characterized by high performance and low dosage in municipal wastewater. Research contents are concluded as follows. First of all, influence of PAFC dosage on phosphorus and turbidity removal effect of wastewater is considered. Then, changes of pH value of wastewater treatment with PAFC and affect of pH value of wastewater on phosphorus removal effect are discussed. Finally, its phosphorus removal effect capability is compared with common commodity flocculants. Experimental result shows that phosphorus removal effect of PAFC is superior to conventional iron salt and commodity PAFC, and it has better turbidity removal up to above 95%. Furthermore, pH value in wastewater treatment is relatively stable. In a word, both phosphorus and turbidity removal effect in municipal wastewater is very agreeable.

**Key words:** inorganic polymer composite flocculant, polyaluminum ferric chloride phosphorus removal, turbidity removal, municipal wastewater

\*基金项目: 重庆市重点科技攻关项目 (合同编号: 7517-03), 重庆大学大型仪器开放基金。

\*\*通讯联系人: 郑怀礼, 教授, 博士, 博导, 男, 1957 年生, 重庆市人, 公开发表学术论文 70 多篇。

电话: 023-65120827, 65121769; E-mail: zhenghl@cta.cq.cn