

性能更优于 PAFC。

PAFC-PDMDAAC 不但除磷效果好，并克服了传统絮凝剂除磷污泥量产生大、处理前后污水 pH 值发生波动等不足，具有很好的实际应用意义。

**关键词：**除磷，絮凝剂，聚合氯化铝铁，聚二甲基二烯丙基氯化铵

## ABSTRACT

Eutrophication in water body is one of the most serious environmental problems to be solved in China. As a hot spot in research, treatment and reusing of eutrophic water has been paid close attention to in recent years. In GB8978-1996, maximum amount of phosphorus in discharge water is 0.50mg/L and 1.0mg/L respectively.

Phosphorus removal technology can be divided into chemical system and biologic system. Biologic system is applicable in low phosphorus concentration wastewater with about 70% phosphorus removal. But phosphorus removed in biologic system can be liberated again and secondary pollution will be produced. Through chemical system, phosphorus can be removed steadily with simple operating steps. Up to now, chemical system is the accepted effective technology, which can remove phosphorus from wastewater with ideal and steady efficiency at the same time.

There are still some shortages in the application of chemical phosphorus removal system such as expensive chemicals, high operating cost and the production of a large quantity of sludge. In this research, flocculants based on calcium aluminate have been synthesized, within which, introduction of ferrum can reduce the amount of sludge and introduction of organic high polymers can improve its phosphorus removal ability.

Raw materials in this research are calcium aluminate, which is a kind of industrial waste, ferric chloride and poly dimethyldiallylammonium chloride (PDMDAAC). Through acid liquefaction, copolymerization and recombination, an inorganic/organic flocculant of PAC-PDMDAAC has been produced. Optimization preparation method of this kind of flocculant has been determined and its phosphorus removal ability has been studied. Experiments in this research including: preparation of PAFC, preparation of inorganic/organic flocculant, study of the flocculating capabilities of PAFC-PDMDAAC and study of the application of PAFC-PDMDAAC.

The results of the experiments are listed below:

Optimization preparation conditions of PAFC are: 1.0g calcium aluminate, 6.0 ml 20% HCl and measured distilled water, reaction temperature is 100°C, reaction time is 3h and low polymer of calcium aluminate can be produced. Dosage of  $[Al_T]$ ,  $[Fe_T]$  is 0.5mol/L,  $[Al_T]/[Fe_T]$  is 7:3, 0.025mol alkali is added slowly and ageing time

of the reaction system is 24h. PAFC can be produced, which is a kind of brown liquid with ideal stability.

PDMDAAC has no apparent phosphorus removal ability; recombination of PAFC and PDMDAAC can improve its phosphorus removal ability; through the recombination of PAFC and PDMDAAC, turbidity removing ability is better than PAFC itself. After the treatment by PAFC-PDMDAAC, pH value of wastewater is steady, which is about 7.0. Applicable pH value range of PAFC-PDMDAAC is 6.5-10.0; temperature flexibility of PAFC-PDMDAAC is ideal, with no obvious difference at 5°C, 25°C and 35°C. Stirring condition of PAFC-PDMDAAC is 200r/min for 3min and 60r/min for 10min. Sedimentation velocity of PAFC-PDMDAAC is fast and completely sedimentation of these two flocculants will take 15min.

In the treatment of real municipal wastewater, phosphorus removal can meet the discharging standard I in China (GB8978-1996)—not more than 0.50mg/L. At the same time, sludge produced in this process can be reduced and pH value of wastewater has no obvious fluctuation. PAFC-PDMDAAC has better phosphorus removing ability than PAFC.

PAFC and PAFC-PDMDAAC has ideal phosphorus removing ability and overcome some shortages of traditional flocculants such as high production of sludge and pH value fluctuation. These two kinds of flocculants have practicability in wastewater treatment.

**Keywords:** phosphorus removal, flocculants, poly-aluminum-Ferric-chloride, poly dimethyldiallylammonium chloride

## 1 引言

### 1.1 富营养及其危害

#### 1.1.1 磷与富营养化

富营养化是指在人类活动的影响下,生物所需的氮、磷等营养物质大量进入湖泊、河口、海湾等缓流水体,引起藻类及其它浮游生物迅速繁殖,水体溶解氧下降,水质恶化,鱼类及其它生物大量死亡的现象。水体出现富营养化现象时,浮游生物大量繁殖,水面往往呈现蓝色、红色、棕色、乳白色等,这种现象在江河湖泊中称为“水华”,在海中则被称为“赤潮”。对于内陆水体,磷是水体富营养化的主要限制因素,一般认为磷也是温带海湾以及大多数热带海域富营养化的限制因素<sup>[1,2]</sup>。

氮磷营养盐是造成水体富营养化的元凶,而磷则是其罪魁祸首。最适合水中藻类繁殖的 N/P 为 6~15<sup>[3]</sup>。当磷的含量明显低于这个比值时,氮浓度的高低对藻类生长的影响并不明显,这是因为尽管氮磷同为生物的重要营养物质,但藻类等水生生物对磷更为敏感。当水体中磷处于低浓度时,即使氮浓度能满足藻类等水生生物的需要,其生产能力也会大受遏制;水体中的氮不足,往往可由许多固氮的微生物来补充,而磷则不能。可见控制水体中的磷含量,比控制氮含量更有实际意义,磷是影响长江口富营养化乃至赤潮发生的决定性因素。目前判断水体富营养化一般采用的指标是:氮含量超过 0.2~0.3mg/L,磷含量大于 0.01~0.02 mg/L, BOD 大于 10 mg/L, pH 值 7~9 的淡水中细菌总数超过 10 万个/毫升,叶绿素 a 含量大于 10  $\mu$ g/L<sup>[4]</sup>。

磷作为一种营养物质,它是生物圈的重要元素之一,在水中以多种形式存在,它的化学形态有正磷酸盐、聚磷酸盐和有机磷,其中以正磷酸盐和聚磷酸盐为主要形态。正磷酸盐易与许多金属离子生成沉淀物,聚磷酸盐也可能被正磷酸盐沉淀物形成的絮体所吸附去除。

磷酸盐很容易被植物利用,并由光合作用转化为蛋白质,所以天然地表水中不会发现高浓度的磷。就目前情况而言,水体中高含量的磷主要是由于未处理的含磷废水直接排放到自然界中引起的。由于废水来源不同,总磷及各种形式的磷含量差别较大。典型的生活污水中总磷含量在 3~15 mg/L (以磷计);在新鲜的原生活污水中,磷酸盐的分配大致如下:正磷酸盐 5 mg/L (以磷计),三聚磷酸盐 3 mg/L (以磷计),焦磷酸盐 1 mg/L (以磷计)以及有机磷 <1 mg/L (以磷计)<sup>[5]</sup>。

#### 1.1.2 水体富营养化的危害

富营养化可分为天然富营养化和人为富营养化两种。天然富营养化是指在自然

条件下, 湖泊自身从贫营养状态过度到富营养状态, 沉积物不断增多。但这种自然过程非常缓慢, 需要几千年甚至上万年。人为富营养化是指人为排放含营养物质的工业废水和生活污水所引起的水体富营养化现象则可短期内造成水体的富营养化。

富营养化的危害很大<sup>[6,7]</sup>, 表现为藻类的大量繁殖, 进而引起水质恶化以及湖泊退化等。具体主要表现在下列几个方面:

- 1、恶化水源水质, 增加污水处理难度和成本;
- 2、水体感官性恶化, 降低了水体的美学价值;
- 3、破坏了水体生态平衡, 降低了水体的经济价值。

富营养现象不仅在我国发生, 世界各地也不断发生, 并且日趋严重。据 2001 年《中国海洋环境质量公告》报道, 2001 年, 全国海域海水中磷酸盐中度污染海域面积约 13, 110 平方公里, 严重污染海域面积约 9, 232 平方公里。其中浙江、上海近岸海域磷酸盐污染较重, 东海、黄海海域频频发生“赤潮”。仅此, 2001 年就造成我国的渔业损失 123 亿元人民币。另外<sup>[8]</sup>, 我国 90% 以上的城市湖泊和内陆湖泊在不同程度上被磷污染。据统计(1991—1992 年)<sup>[9]</sup>中国主要湖泊处于氮磷污染而导致富营养化的占统计湖泊的 56%, 我国武汉东湖、杭州西湖、昆明滇池、南京玄武湖、江苏太湖等水体富营养化污染严重。

水体富营养给工业、生活用水、水产业和农业以及旅游业都带来了极大的危害。鉴于磷的危害, 防止富营养化现象的发生已成为环保事业中的一项重要工作, 控制污染源, 降低污水中的各种营养成分是这项工作的最主要任务之一。

国内外对氮、磷排放的限制标准越来越严格, 我国已把磷列为 II 类污染控制排放物。我国新近颁布实施的国家《污水综合排放标准》(GB8978-1996) 与 1988 年的相比, 对磷酸盐的排放标准非常严格(见表 1.1), 而且扩大到所有排放单位。

表 1.1 磷排放标准 (GB8978-1996)

Table 1.1 Phosphorus discharging standard(GB8978-1996)

污染物	排放标准适用范围	一级标准		二级标准	
		1988 年	1996 年	1988 年	1996 年
磷酸盐 (以 P 计) mg/L	一切排放单位	1.0	0.5	2.0	1.0

研究开发经济、高效除磷污水处理技术已成为当今水污染控制工程领域的研究重点和热点, 今后大多数污水处理厂都要考虑生物或化学除磷, 以控制出水中 TP 的浓度。

### 1.1.3 富营养化水体磷污染源分析

富营养化水体中磷的来源主要包括外部进入水体的磷,以及水体内部自身底泥等沉积物释放进入水中的磷。磷的具体来源见表 1.2:

表 1.2 磷污染来源

Table 1.2 Source of the phosphorus pollution

外源污染		内源污染
点源污染	面源污染	底泥污染
生活污水	街道冲刷	
工业废水	林地冲刷	
	农田冲刷	
	养鱼投饵	
	降水	

外源污染是磷的主要排放来源,磷主要是通过点源进入水体。有研究表明<sup>[10]</sup>,湖泊、水库中磷有 80%的磷来自于污水排放。可见点源中的生活污水是造成富营养化的主要原因。对于生活污水来说,污水中磷的主要来源是家庭洗涤剂(主要是洗衣粉),其磷的污染强度约占总的污染负荷的 50%左右。因此,可得出水体中的磷污染主要来自含磷洗涤剂的使用。目前,国内生产的洗涤剂的主要成分为可溶性三聚磷酸盐( $P_3O_{10}^{5-}$ )。

## 1.2 磷污染源控制

通过对磷污染源的分析,可知道防治富营养化要同时从两方面进行。一方面是防:控制磷的排放;另一方面是治:处理含磷污水。

水体中的磷污染主要来自含磷洗涤剂,无磷洗涤剂的使用能有效控制住磷污

表 1.3 瑞士禁磷前后污水磷含量 [克/(人·年)]

Table 1.3 Prohibits the phosphorus resultant of Switzerland

原污水	1980 年(禁磷前)[克/(人·年)]	1994 (禁磷后) [克/(人·年)]
尿液	450	450
粪便	200	200
居家废料	100	100
洗衣粉	750	50
其他洗涤剂与清洗剂	170	110
雨水冲刷地面	50	50
合计	1720	960

染源。我国江苏太湖地区决定推广使用无磷洗衣粉,这样每年减少 1500t 磷排放,

可减少 600t 磷排入太湖, 使太湖富营养化水体有所改善<sup>[11]</sup>。瑞士是水环境控磷走在欧洲乃至世界前列的国家。通过国家立法, 瑞士成为世界上第一个洗衣粉禁磷的国家。表 1.3 列出了 1980 年和 1994 年瑞士禁磷前后污水含磷量的详细数据<sup>[12]</sup>。

由表 1.3 可知, 洗衣粉禁磷后, 有效地控制了瑞士磷的排放。瑞士洗衣粉禁磷与国内太湖地区决定推广使用无磷洗衣粉的事实表明: 防治水体富营养化的关键是洗涤剂禁磷。我国尽早实现洗涤剂禁磷, 不但可以解决一方面水体富营养化程度严重, 另一方面水污染治理资金投入严重不足的矛盾, 而且还可以提高现有二级生物处理厂除磷效率。

洗涤剂禁磷是“防前”, 污水处理除磷是“治后”。事实证明: “防前”是关键, “治后”是补充。我国洗涤剂要达到全面禁磷, 必须从以下几方面着手<sup>[13,14]</sup>:

- 1、通过地方或国家立法, 严禁生产、销售、使用含磷洗涤剂;
- 2、对经销含磷洗涤剂的商家进行经济处罚;
- 3、加强环境保护宣传, 使人们认清含磷洗涤剂对水环境的危害, 从而自觉抵制含磷洗涤剂的使用;
- 4、国家采取优惠政策, 鼓励厂家生产无磷洗涤剂以取代含磷洗涤剂;

### 1.3 污水除磷技术

由于富营养化的危害, 我国(污水综合排放标准)(GB8978—1996)中调整了 TN、TP 的规定, 其中一级标准  $TN \leq 15\text{mg/l}$ ,  $TP \leq 0.5\text{mg/l}$ 。这意味着在今后的污水处理中要考虑除氮除磷工艺, 以使 TN、TP 达标排放。

我们知道磷主要通过点源进入水体, 即含磷生活污水和工业废水的排放, 因此选用合适的方法集中对城市的生活外排水及与磷相关的工业外排水进行处理, 既能保护我国良好的水域生态、自然环境; 也能维护我国渔业生产资源, 稳定发展国民经济<sup>[8]</sup>。

水体中的磷大都以磷酸盐形式存在, 废、污水中磷酸盐的最普通形式是正磷酸盐、有机磷化合物和聚合磷酸盐, 其中聚合磷酸盐在水中逐渐水解为正磷酸盐, 而有机磷化合物被细菌分解则释放正磷酸盐。现代污水除磷技术是利用磷的循环转化过程, 使废水中的磷转化为不溶性的磷酸盐沉淀, 或利用细胞合成, 将磷吸收到污泥细胞中的过程<sup>[15]</sup>, 一般通过化学或者生物学的方法把它作为一种固体收集。据此, 污水除磷技术可分为物化法、化学法和生物法<sup>[16]</sup>。由于污水中大多数磷化合物是络合于水的, 简单的沉淀法效果不好, 而膜法代价又过高, 所以纯粹的物化法使用很少, 最常用的两种除磷方法是化学絮凝法和生物法。

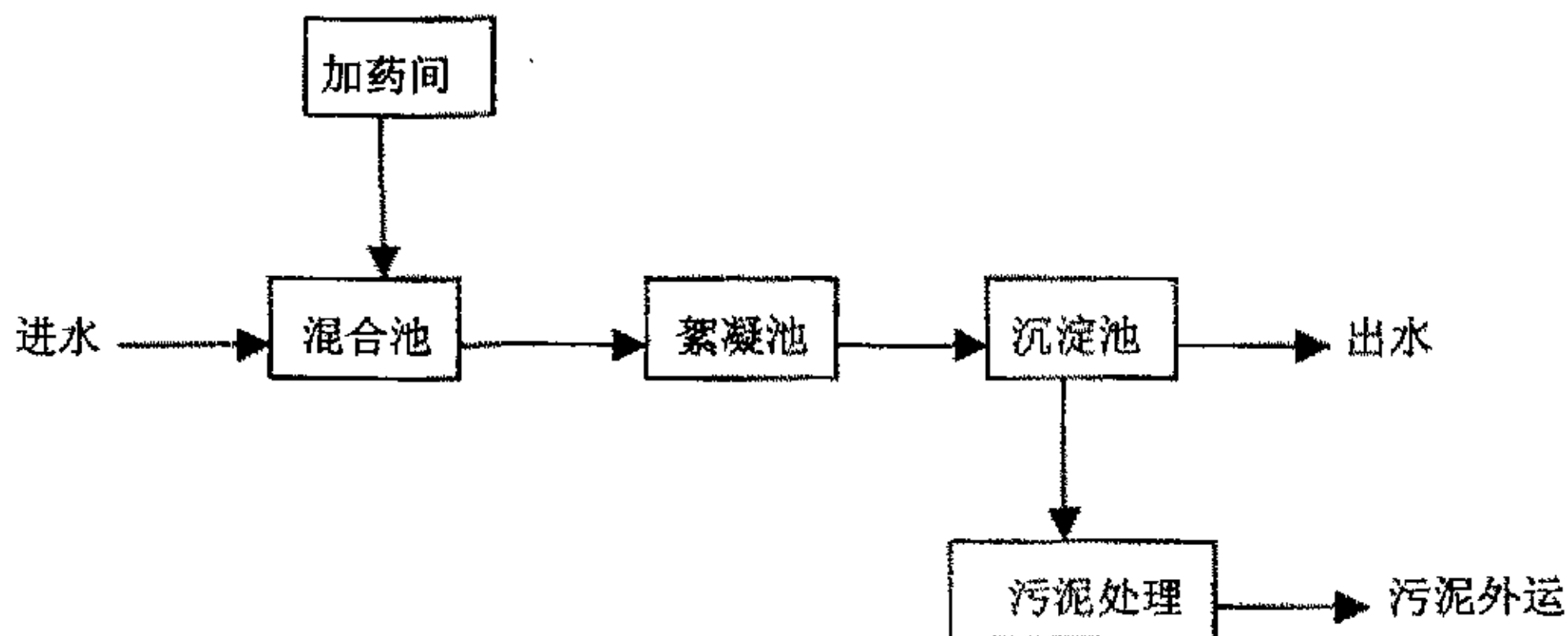
#### 1.3.1 化学絮凝沉淀法

化学沉淀法是采用最早、使用最广泛的一种除磷方法。1762 年发现化学沉淀,

1870年就已在英国成为一种确凿的污水处理方法<sup>[17]</sup>。19世纪后期,英美等国广泛采用化学沉淀方法处理污水,但不久即被生物处理所代替。到了20世纪80年代,为了进一步提高污水中的有机物和磷的去除程度,又开始重新重视化学沉淀。例如上海市竹园第一污水处理厂就是采用化学生物絮凝强化一级处理工艺,以去除磷和悬浮及胶体状污染物,总磷去除率75%<sup>[18]</sup>;挪威最大的污水处理厂(Oslo West)<sup>[11]</sup>采用化学预沉淀技术,其BOD<sub>5</sub>的去除可达到与常规生物处理相同或更好的处理效果,且磷的去除率高达90%以上,它还解决了常规生物处理厂的超负荷问题。

化学除磷<sup>[19]</sup>的工艺是通过投加化学药剂,使污水中的磷转化为不溶性的磷酸盐沉淀物,然后固液分离转移到污泥中,以此除磷。磷的化学沉淀分为四个步骤<sup>[20]</sup>:沉淀反应、凝聚作用、絮凝作用、固液分离。沉淀反应和凝聚过程在一个混合单元内进行,目的是使沉淀剂在污水中快速有效地混合。凝聚过程中,沉淀所形成的胶体和污水中原已存在的胶体凝聚为直径在10~15 $\mu\text{m}$ 范围内的主粒子。絮凝过程中主粒子相互结合在一起形成更大的粒子——絮体,该亚过程的意义在于增加沉淀物颗粒的大小,使得这些颗粒能够通过典型的沉淀或气浮加以分离。固液分离可单独进行,也可与初沉污泥和二沉污泥的排放相结合。按工艺流程中药剂投加点的不同,磷酸盐沉淀工艺有前置沉淀、协同沉淀和后置沉淀三种类型。在化学沉淀过程中要注意调整pH值、控制金属离子与磷浓度比以形成最稳定的难溶性金属磷盐。

化学絮凝除磷工艺过程如下,它包括下列几个主要处理构筑物:



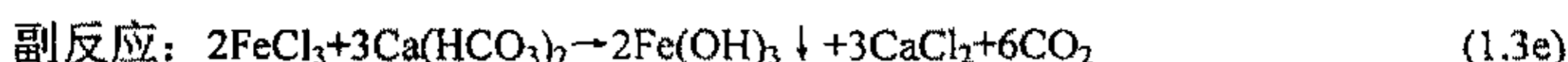
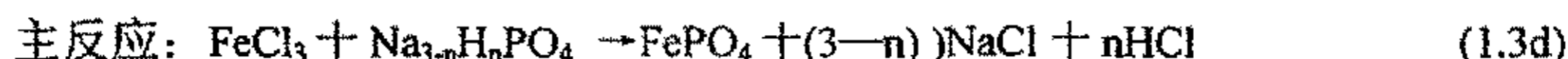
除磷的化学药剂中常用的金属盐有三种:钙盐<sup>[21]</sup>、铁盐<sup>[22]</sup>和铝盐。最常用的是石灰、硫酸铝、铝酸钠、三氯化铁、硫酸铁、硫酸亚铁和氯化亚铁以及聚铁盐、聚铝盐。以石灰、硫酸铝和三氯化铁为例,金属盐与水中的磷酸盐、碱度的反应分别如下:<sup>[1,23,24]</sup>

石灰、氯化钙:

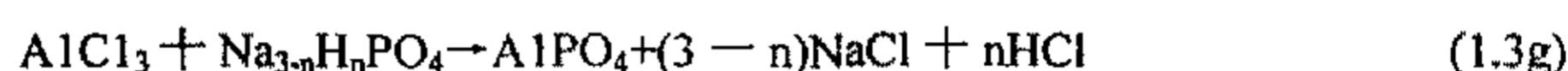
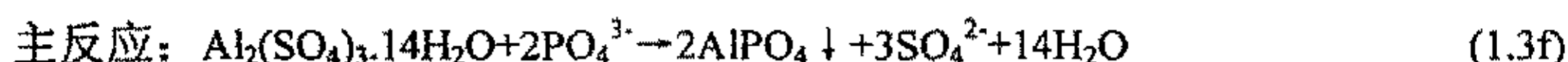




三氯化铁:



硫酸铝、氯化铝<sup>[25]</sup>:



磷酸盐沉淀常有伴生反应,产物具有絮凝作用。以铁盐为例,当加入  $\text{Fe}^{2+}$  去除水中的磷酸盐时会伴随如下过程<sup>[26]</sup>: 1、铁的磷酸盐 $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_x(\text{OH})_{3-x}]$ 沉淀; 2、在部分胶体状的氧化铁或氢氧化物表面上磷酸盐被吸附; 3、多核氢氧化铁(III)悬浮体的作用,生成不溶于水的金属聚合物。上述过程的聚合作用,能促使水中磷酸盐浓度的降低。磷酸盐沉淀中化学剂的水解产物可与磷酸盐发生化学吸附并进行络合反应形成络合物共同沉淀,在一定条件下,磷酸盐沉淀可能是化学络合起主要作用,而不是以电性中和为主。

#### ①铁盐、铝盐混凝法

常用作除磷的有氯化铁、硫酸铁、硫酸铝。一般铝盐除磷最佳的pH值为6,铁盐为4.5<sup>[27,28]</sup>。

铝酸钠( $\text{NaAlO}_2$ )虽不象硫酸铝那么常用,但它非常适用于低碱度含磷污水的处理,可提高污水的碱度和pH值。另外,含铁的钢铁厂酸洗废液(含铁,属于腐蚀性液体)也可作为沉淀磷酸盐的铁盐来源,为了取得最好除磷效果,其中的亚铁必须氧化成高铁,因此在投加前,常常加入氧化剂<sup>[29]</sup>。日本有研究将水置于含小铁块的容器中,将P作为磷酸铁去除<sup>[30]</sup>。

现在常用聚铁和聚铝代替普通铁盐和铝盐作为除磷絮凝剂。聚合类盐除磷性能优于低分子盐类。例如,聚合氯化铝(PAC)代替普通铝盐,其除磷效果大大提高,且药剂用量降低,普通铝盐除磷的摩尔比为Al:P=2.5:1,而PAC仅为Al:P=1.6:1<sup>[31]</sup>。

#### ②钙盐混凝法

钙盐中最常用的是石灰,投加石灰实质上是为了提高污水的pH值而去除磷,

随着水中 pH 值的适当升高, 磷的去除率提高, 该方法实际上是水的软化过程, 所需的石灰投加量仅与污水的碱度有关, 而与污水的含磷量无关<sup>[30]</sup>。石灰法主要用于要求出水浓度在 0.1 mg/L 左右的情形, 但其产泥量大, 除磷的投药设施投资和运行费用高, 缺乏经济性。20 世纪六七十年代在美国等发达国家较常采用, 八十年代后因费用太高, 很少使用<sup>[32]</sup>。

### ③污水化学除磷的特点

#### 1) 除磷效果

化学法的除磷效率高于生物法除磷, 可达 75~85%以上, 且稳定可靠。一般情况下, 出水 TP 含量可满足 1mg/L 的排放要求。

#### 2) pH 值

经过石灰法前置沉淀除磷的原污水 pH 往往偏高, 虽然生物处理过程中产生的二氧化碳以及硝化作用对碱度的消耗都能使 pH 有所降低, 但经过石灰法除磷的初沉污水在进入生物处理系统之前仍需采取 pH 调节措施; 经过石灰法后置沉淀除磷的污水必须调节 pH 才能满足排放要求。

#### 3) 投加金属盐药剂量

出水 TP 浓度为 0.5~1.0mg/L 时, 典型的金属盐投加量变化范围是 1.0~2.0mol 金属盐/mol 磷去除; 要求出水 TP 浓度低于 0.5mg/L, 所需投加量明显增大。根据化学计量关系计算, 去除 1mg 磷所需金属盐投加量为 9.6mg 硫酸铝和 5.2mg 三氯化铁。磷酸盐前置沉淀可降低后续生物处理的负荷, 但为提高有机物和磷的去除率而加大投药量, 往往会导致后续工艺中碳磷比失调, 生化性受到破坏, 故要特别注意投药量的选择, 以确保后续生物处理单元的营养比例<sup>[33]</sup>。

#### 4) 污泥特点

铁盐和铝盐投加所产生的化学沉淀物, 必然导致处理系统的污泥体积和污泥总量的增加<sup>[34]</sup>, Schmidtke 估测出投加铁盐或铝盐到污水二级生物处理厂, 使出水磷浓度达到 1mg/L, 相应的污泥总量和体积分别增加 26%和 35%。如果要求获得更低的出水磷浓度, 沉淀过程将处在平衡区, 并出现氢氧化铁或氢氧化铝的沉淀, 污泥产生量将出现更明显的增加<sup>[32]</sup>。

化学除磷是一种古老的方法, 其处理效果稳定可靠, 受季节温度变化影响不大, 污泥在处理处置过程中不会重新释放磷而造成二次污染, 耐冲击负荷的能力也较强, 与其他方法相比, 化学沉淀法具有操作弹性大、除磷效率高、操作简单、运行费用低等<sup>[35]</sup>特点。不足之处是生成的沉淀几乎没有利用价值, 只能作为废渣堆放和填埋, 因而会造成对环境的二次污染。王亚珍<sup>[8]</sup>等提出了一个全新的含磷废水治理新方法, 即以氯化镁和碳酸氢铵作为复合沉淀剂, 在除磷的同时生产复合肥技术, 该方法的除磷率高达 99.5%, 同时也解决了生成的化学沉淀。

在我国化学除磷主要问题是药剂价格昂贵、运行费用较高、产生大量化学污泥,污泥处理的难度加大。因此,除严格控制污染源外,须加强化学除磷工艺的科学研究工作,积极解决以上影响化学除磷技术应用的主要障碍因素,力求降低药剂费用和减少污泥量,为该项技术在生产上应用创造有利条件。此外还需经过对比试验和工程实例剖析,对前置、协同、后置化学除磷作出全面的技术经济比较后才能得出可靠结果。

### 1.3.2 离子交换法

离子交换法是利用多孔性的阴离子交换树脂,选择性的吸收除去污水中的磷,反应的一般形式为:



用离子交换法去除磷存在着树脂药物易中毒、交换容量低和选择性差等一系列问题,因而这种方法难以得到实际应用。

### 1.3.3 吸附法

吸附法除磷是依靠某些多孔或大比表面的吸附剂与污水中的磷酸根离子之间进行的一种吸附亲和力以达到去除磷的目的,并且利用吸附—解吸方法,可达到消除磷污染和回收磷资源的双重目的。这种方法与化学沉淀法相比,几乎不产生污泥,而且处理设备简单,处理效果比较稳定。

吸附法的关键在于寻找一种恰当适用的吸附剂,来实现对废水的除磷过程。除磷吸附剂的选择要求满足以下条件:(1)高吸附容量;(2)高选择性;(3)吸附速度快;(4)抗其他离子干扰能力强;(5)无有害物溶出;(6)吸附剂再生容易、性能稳定;(7)原料易得并造价低<sup>[36,37,38,39]</sup>。围绕这些标准,国内外对吸附除磷的研究目前主要集中在提高吸附剂的效能上。

现有的吸附剂主要有活性炭、粉煤灰和各类新型的吸附剂<sup>[40,41,42]</sup>。温石棉、橄榄石等一些天然矿物质对磷也有一定的吸附能力。孙家寿等<sup>[43]</sup>利用天然沸石复合吸附剂处理含磷废水,效果较好。

用金属多孔物质处理含磷废水技术在国内报道尚少<sup>[44]</sup>。以镁为主要原料合成的吸附剂M-511<sup>[45]</sup>,对磷表现出极大的吸附能力,且可再生反复利用。但处理后水的pH值偏高,在应用上存在一些问题。宁平<sup>[46]</sup>等对活性氧化铝处理磷酸盐进行研究后发现,活性氧化铝对磷的吸附容量可以达到10mg/g,是活性炭的3~9倍。王萍<sup>[47]</sup>研究了海绵铁、锰砂金属多孔物质对含磷废水的处理,结果表明:在最佳实验条件下,海绵铁与锰砂的混合物对磷的吸附容量大于9mg/g,磷的去除率在89%以上。

### 1.3.4 结晶法

结晶法除磷是利用污水中磷酸根离子与钙离子以及氢氧根离子反应生成碱式磷酸钙（羟基钙磷灰石（Calcium-Hydroxyapatite） $[\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3]$ ）的晶吸现象。其反应式如下：



在作为晶核的除磷剂上析出羟基钙磷灰石，从而达到除磷的目的<sup>[27]</sup>。作为晶核的除磷剂绝大多数都是含钙的矿物质材料，如磷矿石、骨炭、高炉铁渣等，其中以磷矿石和骨炭的效果为最好。采用结晶法除磷，磷在晶核表面析出，仅仅是晶核变大，因此处理过程中产生的污泥量比化学沉淀法少得多。硫化床结晶法是结晶法的一种，它是为解决化学沉淀法中的污泥问题而开发的化学除磷法。

结晶法除磷一般采用过滤式通水法，其占地面积小、管理费用低、易于控制，但当污水中存在大量有机物时，易造成除磷剂的失效，大量的固体悬浮物成分也会引起通水反应塔的堵塞。因此该方法作为一种高级处理方法是可行的，对于防止富营养化、污水的深度除磷是极为有效的。

结晶法可以和其他方法联用除磷。其中混凝沉淀与结晶综合处理技术可以处理高浓度含磷废水且达到较高的除磷率，是一种可靠的高浓度含磷废水处理技术。张林生<sup>[48]</sup>等采用石灰沉淀与脱磷固定床结晶法技术处理高浓度含磷废水的试验结果与工程实践表明，该方法处理含磷废水除磷效率高，出水水质稳定，且可回用。

### 1.3.5 电渗析除磷

电渗析除磷是一种膜分离技术。电渗析室的进水通过多对阴阳离子渗透膜，在阴阳膜之间施加直流电压，含磷和含氮离子以及其他溶解离子在施加电压的影响下，体积小的离子通过膜而进到另一侧的溶液中去。在利用电渗析去除磷时，预处理和离子选择性显得特别重要。在处理时必须对浓度大的废水进行预处理，而高度选择性的防污膜仍在发展中<sup>[49]</sup>。

电渗析除磷只是浓缩磷的一种方法，它自身无法从根本上除去磷。

### 1.3.6 生物法

#### ①概述

我国水体富营养化日趋严重，其原因一是城市污水处理率低<sup>[50,51]</sup>。我国的城市污水处理厂，大多数以二级生物处理为主，一级污水处理厂有少量。二级生物污水处理厂去除对象主要是  $\text{BOD}_5$  和  $\text{SS}$ ，仅有极少数厂（如广州大坦沙污水厂）有脱氮除磷功能。因此，大量兴建城市二级生物污水处理厂，不但投资大，运行费用高，而且除磷的效率也并不高<sup>[52]</sup>。

生物除磷工艺，简单地说，是利用微生物的新陈代谢过程，将磷从污水转化到

污泥中,从而排出系统<sup>[53]</sup>。在微生物的增殖过程中,好氧微生物一旦处于厌氧条件下,它会释放出在好氧条件下吸收的磷。此后置于好氧环境中时,微生物能吸收比它在厌氧下放出的磷多好几倍的磷,这一变化称之为 Luxury uptake 现象,即污水处理系统在厌氧条件下,聚磷菌 PAO 受到抑制,只能释放体内的磷酸盐获取能量,以吸收污水中的有机碳源(低分子挥发性脂肪酸)来维持生存,并在细胞内将有机物转化为 PHB 贮存起来,在这个过程中完成了磷的厌氧释放;在好氧环境中,聚磷菌将体内的 PHB 进行好氧分解,释放的能量用于细胞合成、增殖和吸收污水中的磷合成聚磷酸盐,从而实现了磷的大量吸收。这样,污水中的磷被吸收到细菌细胞中随剩余污泥排出系统,再将污泥与污水分离,从而实现污水的除磷。生物法现在多用于城市污水处理厂磷含量低的情况。

生物法从不同角度由 Barrard(1974)和 Galdieri(1979)确立,并经过不断的充实和演变,从仅仅以除磷为目的的 A/O(Anaerobic/Oxic)法发展成同时实现除磷脱氮过程的 A<sup>2</sup>/O(Anaerobic, Anoxic/Oxic)法。目前常用于工程实践的其他生物法还有 Bardenpho 法、Phostrip 法、UCT 法、Phoredox 法、SBR 工艺以及氧化沟工艺等<sup>[54,55]</sup>。

赵耘攀等<sup>[56]</sup>研究了影响 SBR 除磷的碳源、聚磷菌与非聚磷菌竞争、pH 值、好氧曝气、污泥龄、水力停留时间等因素,并对 SBR 工艺中脱氮与除磷之间的相互影响进行了探讨,得出了一种可以同时脱氮除磷的 SBR 运行方式。

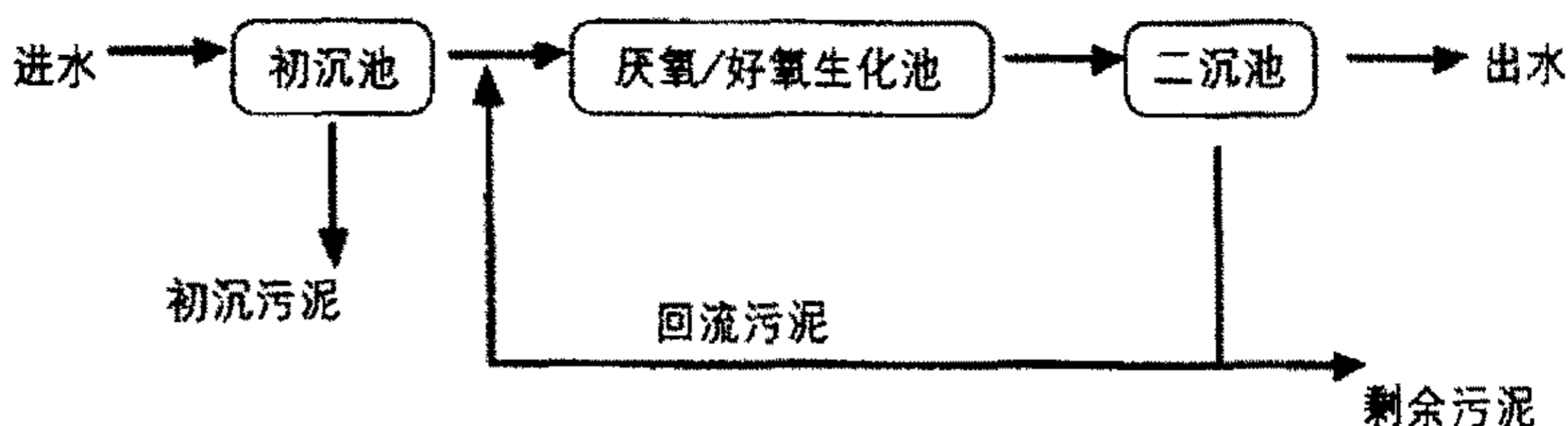
王培风等<sup>[57]</sup>采用 SBR 工艺处理有机物含量低、氨氮含量高的城市污水,试验结果表明,采用试验水样平均进水水质为 COD<sub>Cr</sub>=197 mg/L; BOD<sub>5</sub>=95 mg/L; SS=203 mg/L; NH<sub>3</sub>-N=63 mg/L; PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>=1.3 mg/L, 各项污染物的平均去除率为: COD<sub>Cr</sub>: 80%, BOD<sub>5</sub>: 83%, NH<sub>3</sub>-N: 75%, TP: 61%。

葛丽英等<sup>[58]</sup>采用两级 SBR 工艺对小城镇生活污水进行了试验研究。结果表明,先通过 SBR1 反应器对污水起到平衡、均化作用,再通过 SBR2 反应器实现污水的脱氮除磷,使出水 COD<sub>Cr</sub> 浓度为 21~43 mg/L, 去除率达到 85%~93%; 出水 NH<sub>3</sub>-N 浓度为 3.3~9.5 mg/L, 去除率达到 65%~81%; 出水 TP 浓度为 0.32~0.63 mg/L, 去除率达到 87%~95%。

但生物法除磷存在磷的再次释放。毕学军<sup>[59]</sup>等对 A<sup>2</sup>/O 处理工艺的污泥浓缩中的释磷情况、污泥厌氧中温消化的释磷情况、污泥脱水过程中的释磷情况进行了分析。

## ②除磷工艺设计思路<sup>[60]</sup>

生物除磷是一种较为经济的除磷技术,但是生物处理效果不易稳定,进水的 BOD / TP 比值、环境温度、pH 值、溶解氧等因素都会造成影响,而且单独的生物工艺往往难以达到 TP≤0.5 mg/l 的排放要求。在设计中,基本的处理工艺如下:



### ③生物法除磷需要注意问题<sup>[24]</sup>

通过对生物法污水处理出水水质的分析，在废水除磷工艺运转中，需要注意下列问题：

a、进水的  $BOD_5 / TP$  比值大小，将影响除磷效果，当进水浓度较低，污水处理设施低负荷运转时，生化出水 TP 偏高。

b、生物处理部分厌氧阶段应绝对无氧，这有助于除磷效果。

c、厌氧泥龄较短，因而生物处理部分应及时排泥，否则厌氧菌会分解污泥中的聚磷，导致磷的二次释放。

d、由于污泥池的上清液重新回到系统，若剩余污泥不能及时排出系统，则磷的二次释放会影响进水。

## 1.4 发展趋势

污水除磷技术，随着实践运行过程中种种问题的出现，以及相应的技术改进和创新，如今已得到相当快的发展。

物化法由于其除磷效果好，运行操作稳定等特点，大多适用于处理流量不是很大的含磷废水。活性铝由于其良好吸附性能，特别适用于低浓度含磷污水处理；通过投加方解石 ( $CaCO_3$ ) 直接与污水中的磷酸根形成磷酸钙沉淀也能达到很好的除磷效果，它适用于高浓度含磷废水的处理；由于粉煤灰含有较多的活性氧化铝和氧化硅等，利用它的强吸附能力，也可以用于高浓度含磷废水的处理，去除率可达 99% 以上<sup>[30]</sup>。

化学絮凝除磷主要问题是药剂价格昂贵、运行费用较高、产生大量化学污泥。因此，化学絮凝除磷的研究工作的方向是积极解决以上影响化学除磷技术应用的主要障碍因素，力求降低药剂费用和减少污泥量，为该项技术在生产上应用创造有利条件。

另外，物化除磷与生物除磷技术相结合也是当今污水处理过程中的发展趋势。在污水生物除磷工艺往往不能满足 TP 排放标准要求时，或为改善生物除磷工艺运

行中的不稳定性,可通过附加化学沉淀,采用化学除磷工艺<sup>[61,15]</sup>。金雪标等<sup>[62]</sup>对生物法和化学生物法除磷进行比较,研究表明在 SBR 工艺中添加  $\text{Ca}^{2+}$  的方法除磷效果优于采用 SBR 工艺,且尤其适用于处理  $\text{PO}_4^{3-}$  较高的废水。可见,对一些已建成的二级生物污水处理厂,在生物处理的基础上增加物化法,可大大提高出水水质。

### 1.5 本研究的的目的和意义

水体富营养是我国目前较为严重的水环境问题。水体富营养会引起藻类及其它浮游生物迅速繁殖,水体溶解氧下降,水质恶化,鱼类及其它生物大量死亡的现象,富营养是目前急需解决的一个问题。

在我国造成富营养化的主要原因是含磷洗衣粉和洗涤剂的大量使用,因此处理生活污水中的磷会极大的改善我国水体富营养现象。实验研究了市政废水的除磷,具有很强针对性。

除磷的方法有很多,最常用的是化学絮凝法和生物法。化学絮凝法除磷效果好,处理效果稳定可靠,受季节温度变化影响不大,污泥在处理处置过程中不会重新释放磷而造成二次污染,耐冲击负荷的能力也较强。因此,实验采用化学絮凝法处理市政废水的含磷问题。

在我国化学除磷应用存在的主要问题是药剂价格昂贵、运行费用较高、由于消耗一定量药品及产生大量化学污泥,污泥处理的难度加大。针对目前除磷絮凝剂存在的问题,实验在总结其它絮凝剂除磷性能的基础上选择廉价的铝酸钙作为合成原料,引入铁降低化学污泥的产生量,引入有机高分子 PDMDAAC 提高 PAFC 的综合除磷性能,合成了一种具有除磷效果好、污泥量少、对废水 pH 值影响不大等特性的新型高效除磷絮凝剂。

实验证明:PAFC 和 PAFC-PDMDAAC 对生活污水的除磷效果明显,污水处理前后 pH 值变化不大,化学污泥的产生量少,因此具有很好的实际应用意义。

PAFC-PDMDAAC 不但解决了传统除磷絮凝剂存在的问题,并且聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDMDAAC)用于市政废水除磷的研究在国内尚未见报道,本实验具有一定的创新性。

## 2 絮凝理论基础

絮凝沉淀剂除了降低污水中 $\text{PO}_4^{3-}$ 浓度外, 还有其它作用<sup>[63]</sup>:

- 吸附作用(对色度、溶解的有机物等吸附);
- 乳化物的分裂(对油、碳氢化合物和脂肪具有分裂作用);
- 降低污泥含水率;
- 提高污泥的沉降指数, 有利于防止污泥膨胀;

### 2.1 絮凝剂发展现状

絮凝剂在目前尚没有一个具体的概念, 但相对较准确的观点是将絮凝剂定义为: 凡是用来使水溶液中的溶质、胶体或悬浮颗粒产生絮状沉淀的物质都叫絮凝剂。也就是说无论投加的是无机物还是有机物, 只要能发生絮状沉淀过程, 都可称之为絮凝剂。

絮凝技术在给水与废水处理以及工业生产过程的固液分离中占重要地位, 是目前国内外普遍采用的经济、简便的水处理方法。随着科学技术的发展, 絮凝剂从单一化向多样化转变, 根据化学成分的不同, 主要包括无机絮凝剂、有机絮凝剂和生物絮凝剂三大类。

#### 2.1.1 无机絮凝剂

无机絮凝剂分为无机低分子絮凝剂和无机高分子絮凝剂两种。

##### ① 无机低分子絮凝剂

无机低分子絮凝剂主要有氯化铝、硫酸铁、硫酸铝、氯化铁等。无机低分子絮凝剂是较早使用的一类絮凝剂, 存在聚集速度慢, 形成的絮状物小, 腐蚀性强, 净水效果不理想等弱点。

##### ② 无机高分子絮凝剂 (IPF)

无机高分子絮凝剂是 20 世纪 60 年代后在传统铝盐、铁盐的基础上发展起来的一种高分子絮凝剂。无机高分子絮凝剂具有比传统絮凝剂如硫酸铝、氯化铁等具有更优异的净水效果, 而比有机高分子絮凝剂 (OPF) 价格更低廉, 目前它的生产应用在全世界都取得迅速发展。

无机高分子絮凝剂中存在多羟基络离子, 以  $\text{OH}^-$  作为桥架形成多核络离子, 从而生成了巨大的无机高分子化合物。因此, 无机高分子絮凝剂能强烈吸附胶体微粒, 通过粘附、桥架和交联作用促使胶体凝聚, 同时还发生物理化学变化, 中和胶体微粒及悬浮物表面的电荷, 降低了 Zeta 电位, 从而使胶体离子发生吸引作用, 破坏了胶团的稳定性, 促使胶体微粒碰撞, 形成絮状沉淀。可见无机高分子絮凝



剂既有吸附脱稳作用,又可发挥桥联和卷扫絮凝作用<sup>[64]</sup>。

无机高分子絮凝剂主要有聚合硫酸铝、聚合氯化铝、聚合硫酸铁、聚合氯化铁等。

聚合氯化铝又称碱式氯化铝,简称 PAC,是介于  $AlCl_3$  和  $Al(OH)_3$  之间的水解产物,其化学通式为  $[Al_2(OH)_n Cl_{6-n}]_m$  其中  $m \leq 10$ ,  $n=1 \sim 5$ 。聚合氯化铝(PAC)首先在日本开发研制并投入工业化生产和实际应用,在 70 年代被广泛应用于水处理领域中。我国对 PAC 的研究开始于 80 年代,目前全国的生产厂家多达数十家。与传统的硫酸铝絮凝剂相比,PAC 投药量小,对原水的温度适应性强,pH 值适用范围广,脱色效果好,已经取代了传统的硫酸铝絮凝剂,目前国内大约 60%的水厂应用 PAC 进行混凝处理,可见无机高分子絮凝剂在我国应用广泛。PAC 的优点反映在它比传统的铝盐絮凝剂效能更优,PAC 与传统无机絮凝剂的根本区别在于传统无机混凝剂为低分子结晶盐,而聚合氯化铝的结构由形态多变的多元羟基络合物及聚合物组成,为无定形的无机高分子,因而聚合氯化铝表现出许多不同于传统絮凝剂的特异混凝功能,同时又比有机高分子絮凝剂的价格低廉。尽管如此,PAC 仍有自身的缺点,比如存在着较有机高分子絮凝剂投药量高、产生的污泥量大等缺点<sup>[65]</sup>,处理低温低浊度水的性能较差,所以冬季不适合在我国北方使用。此外,PAC 在使用后水中残留铝浓度较高,会对环境产生潜在的毒性效应,引起一系列的影响。另外,水处理后的污泥中含有铝,在处理污泥的过程中铝会向天然水体中释放,这一问题已经引起了人们的注意。

聚铁絮凝剂的突出优点表现在以下几个方面:具有优良的絮凝性能,形成的矾花大而密实,沉降速度快,适用于低温水样,pH 值适用范围广,具有较强的除臭和脱水功效。与 PAC 相比,去除水中 COD、BOD 以及重金属离子的能力较强,而且残留铁离子少,对环境无毒副作用。但是铁盐在使用过程中容易对设备造成腐蚀,由于亚铁离子的影响,投加量大时易产生反混现象。另外,由于原水受到铁的微污染,处理过的水带有铁锈味会造成感觉上的不适。

聚硅酸作为助凝剂自 30 年代就开始应用,它以成本低、聚合方法简单、来源广等优点受到人们的青睐。其最大的缺点是性能不够稳定,易生成凝胶而失去活性,储存和运输性能差,必须现用现配,使用不便。但是聚硅酸具有较高的分子量和较长的分子链,在结构上类似有机高分子絮凝剂,具有较强的吸附、架桥和卷扫作用。因此把聚硅酸与无机铁铝盐絮凝剂复配,可以制备一系列性能稳定的新型无机高分子聚硅酸盐絮凝剂,既能发挥聚硅酸的优势,又能弥补铁铝絮凝剂自身的不足。

### 2.1.2 有机高分子絮凝剂

有机高分子絮凝剂分为天然和人工合成两类。

### ①天然高分子絮凝剂

天然高分子絮凝剂<sup>[66]</sup>因其电荷密度小,分子量较低,且易发生生物降解而失去活性,使得其应用范围远远小于合成的有机高分子絮凝剂。但与其它带有特殊官能团的化合物接枝共聚后,再用于处理废水则具有选择性大、低毒、价廉等优点。在众多改性天然有机高分子絮凝剂中又以淀粉、甲壳素、壳聚糖类的改性产品最多<sup>[67]</sup>。

### ②人工合成的絮凝剂

人工合成的絮凝剂有阳离子型、阴离子型和非离子型。人工合成有机高分子絮凝剂多为聚丙烯、聚乙烯物质,如聚丙烯酰胺、聚乙烯亚胺等。这些絮凝剂都是水溶性的线性高分子物质,每个大分子由许多包含带电基团的重复单元组成,因而也称为聚电解质。包含带正电的为阳离子聚电解质,包含带负电基团的为阴离子聚电解质。我国当前使用较多的是聚丙烯酰胺(俗称三号絮凝剂),为非离子型高聚物,常与铁、铝盐合用。利用铁、铝盐对胶体颗粒的电性中和作用和高分子絮凝剂优异的絮凝功能,从而得到满意的处理效果。聚丙烯酰胺在使用中具有用量少,凝聚速度快,絮凝体大而强韧的特点。我国目前生产的人工合成有机高分子絮凝剂中80%是这种产品。

虽然在合成的有机高分子絮凝剂中聚丙烯酰胺(PAM)应用最多,但因其存在一定量残余的未聚合的单体,不可避免的带了毒性,使其应用带来一定的限制。目前有一种比较新型的有机高分子絮凝剂聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDMDAAC)<sup>[68,69]</sup>,该产品是70年代在美国研制成功,经美国卫生部及环保局批准,已经用于饮用水处理。在我国原上海华东化工学院高分子功能材料研究室对其进行了成功的试制开发,并由太仓化工建材总厂于90年代进行批量生产,产品简称HCA。苏州医学院和第二军医大对该产品进行了包括急性、亚急性及致畸变性在内的毒理学检测和鉴定,中国城镇供水协会和兰州市科技技术委员会共同对其进行了生产应用的科技成果鉴定,对有关毒性方面的意见是:“根据急性毒性低,三项致突变实验阴性、产品残留单体量低、水处理加药量少,结合国外使用情况,可以认为该净水剂的使用是比较安全的。”目前聚二甲基二烯丙基氯化铵越来越多的应用在水处理中。

有机高分子絮凝剂(OPF)同无机高分子絮凝剂相比,具有用量少、絮凝速度快、受共存盐类、pH值、温度影响小,生成污泥量少,而且易处理等优点。但大多有机高分子絮凝剂本身或其水解、降解产物有毒性的问题,而且价格比较昂贵,这在一定程度上限制了它的应用。

### 2.1.3 微生物絮凝剂

微生物絮凝剂是一类由微生物产生的具有絮凝能力的高分子有机物,主要有蛋

白质、粘多糖、纤维素和核酸等。与无机或有机高分子絮凝相比，微生物絮凝具有许多独特的性质，如微生物絮凝剂具有产生菌易得、高效、无毒、无二次污染和絮凝范围广泛等优点。但是微生物絮凝的效果容易受到有毒物质的干扰，且菌体生长受影响因素较多。

目前微生物絮凝剂的研究大多处于菌种的筛选阶段，且成本较高<sup>[70]</sup>，要从实验室研究阶段转化到大规模工业化生产，并在实际工程上应用还须对微生物絮凝剂进行深入研究<sup>[71]</sup>。今后的研究方向和发展趋势为：筛选高产菌株、降低培养基成本、优化培养条件；微生物絮凝剂结构和理化性质的测定，将现代测试方法引入微生物絮凝剂检测中；絮凝机理的深入研究；利用基因和生物工程技术提高微生物絮凝剂的性能；复合絮凝剂的研究，将微生物絮凝剂与传统的其他絮凝剂复合，研究复合后的絮凝作用机理和絮凝效果等，如沈荣辉等<sup>[72]</sup>将微生物絮凝剂和少量聚丙烯酸钠混合使用，混合后的效果比单独用微生物絮凝剂好；同时还要进行微生物絮凝剂的应用研究，对工业化生产条件进行优化。

## 2.2 絮凝机理

### 2.2.1 压缩双电层与电中和作用

传统的胶体理论认为，为了使已分散的固体微粒迅速凝聚，可以加入一些电解质，使固体微粒表面所形成的双电层厚度减小，从而缩小颗粒物之间的距离，使范德华力占优势，颗粒之间彼此吸引而凝聚。也可以加入带异种电荷的固体颗粒，使粒子由于静电吸引而彼此吸引，最后凝聚。电解质能压缩胶团的双电层，达到凝聚的目的。加入絮凝剂后，其带异种电荷的粒子或高分子絮凝剂的链段中带异种电荷的部位与胶体颗粒物表面发生强烈的吸附作用，部分中和颗粒物表面的电荷，压缩分散粒子的胶团扩散层厚度，降低 Stern 层电位，也就降低了粒子紧密接触时的斥力势垒，增加颗粒物之间的碰撞几率，从而促进了固体微粒间发生凝聚作用。

### 2.2.2 吸附架桥作用

对于高分子絮凝剂，其分子量比较大，而且大部分呈无规则的线状分布，有机高分子絮凝剂的分子链还要长，由于分子中多处部位带有异种电荷，可以把这类聚电解质的絮凝作用看成卷曲的线状分子在分子链上的多个带有负电荷的部位吸附固体微粒。被吸附的粒子就通过分子链被连接起来，絮凝剂的分子链相当于连接着多个被吸附颗粒物的一座桥梁，这种使固体颗粒物相对聚集的过程，称为高分子絮凝剂与固体微粒之间的吸附架桥作用(也称黏结架桥作用)。有机高分子的主链中 C—C 单键一般能自由旋转，在水溶液中，这类絮凝剂分子充分伸展，分布比较自由，有利于充分发挥黏结架桥作用。聚硅酸作为一种阴离子助凝剂，具

有很强的黏结聚集能力，与无机高分子絮凝剂复合后可以明显改善产品的黏结架桥能力。

### 2.2.3 絮体的沉降卷扫作用

铝盐或铁盐在水溶液中能形成高聚合度的多羟基化合物，这些化合物和脱稳后的颗粒物共同充当絮体的凝结核。由于凝聚和絮凝作用，絮体逐渐长大，这些絮体在沉降过程中会黏附溶液中较小的颗粒物和其他絮体，促成或者加速它们沉降。这好象是在水溶液中撒下的一张网带着颗粒物慢慢下降，我们把这种类似清扫的现象称为絮体的沉淀卷扫作用(也称作网捕作用)。沉降卷扫作用发挥程度如何，与絮体的体积、分散度和紧密度都有关系。

絮凝剂在水中基本上是通过以上功能发挥作用的，一般絮凝剂同时具有上述三种作用，不同絮凝剂的三种作用所发挥功效的比例不一样，性能良好的絮凝剂应该是以黏结架桥作用为主，电中和作用和沉降卷扫作用为辅。

## 2.3 高分子絮凝剂发展趋势——复合絮凝剂

随着科学技术的发展和人们生活水平的提高，人们对水质提出了越来越高的要求，这自然就推动了水处理技术和科学的飞速发展。用于水处理的传统絮凝剂都是低分子的无机盐类，由于其存在投量大、处理效果差等问题，已逐渐被高分子絮凝剂所代替。

无机高分子絮凝剂<sup>[73]</sup>由于其良好的絮凝效果、脱色能力和操作简便等优点，在水处理中起着十分重要的作用。但是在形态、聚合度及相应的絮聚-絮凝效果方面，无机高分子絮凝剂仍处于传统金属盐和有机絮凝剂之间。它的分子量和粒度大小以及絮凝剂架桥能力仍比有机絮凝剂差很多，而且还存在进一步水解反应的不稳定性问题。这些主要弱点促使研究和开发各种复合无机高分子絮凝剂。无机新型复合高分子絮凝剂的研制是在 80 年代末 90 年代初发展起来的，制备复合型高分子絮凝剂的主要发展趋势总体可归纳为两个方面<sup>[74]</sup>：

- 1、高效复合型品种的开发及其实际生产工艺过程的优化；
- 2、实行针对性开发，如特性废水、低温低浊水等。

实践证明复合絮凝剂表现出优于单一絮凝剂除磷的效果<sup>[75]</sup>。从化学组成上来看，复合絮凝剂大致上可分为无机复合絮凝剂，有机复合絮凝剂以及无机有机复合絮凝剂三大类，表2.1是目前常用到的各种复合絮凝剂<sup>[76]</sup>：

表 2.1 复合絮凝剂

Table 2.1 Complex flocculant

名称	简称	程序	配比
聚合氯化铝铁	PAFC	Al+Fe+OH	
聚合硅酸硫酸铝	PSiAS	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> +Psi	
聚合硅酸铝	PASiC	PAC+Ps	[Al]/[Si] ≥ 5
		Al+PSi+OH	
聚合硅酸铁	PFSiC	PFC+PSi	[Fe]/[Si] > 1.0
		Fe+PSi+OH	
聚合铁硅酸	PSiFC	Fe+PSi+OH	[Fe]/[Si] < 1.0
聚合硅酸铁铝	PAFSi	Al+Fe+PSi+OH	
聚合铝-聚丙烯酰胺	PACM	PAC+PAM	
聚合铁-聚丙烯酰胺	PFCM	PFC+PAM	
聚合铝-甲壳素	PAPCh	PAC+PCh	
聚合铝-有机阳离子	PCAT	PAC+PCat	

无机有机复合絮凝剂的复配机理主要与其协同作用有关。一方面污水杂质为无机絮凝剂所吸附，发生电中和作用而凝聚；另一方面又通过有机高分子的桥连作用，吸附在有机高分子的活性基团上，从而网捕其它的杂质颗粒一同下沉，起到优于单一絮凝剂的絮凝效果。目前关于无机/无机复合絮凝剂的研究报道较多，而无机/有机复合絮凝剂的报道较少。桥本等<sup>[77]</sup>研究表明PAC与有机絮凝剂的组合并用，如能选择适当的PH值，比单独使用PAC除磷效果好。

污水除磷可以有效防止水体富营养化，提高出水水质。实际应用中，选择合理有效的处理方法显得尤其重要。一方面，我们要大力开发适合于我国国情的高效处理技术；另一方面，要具有针对性地开展更深入的基础研究，优化现有的一些处理工艺。

### 3 不同类絮凝剂除磷比较

不同的絮凝剂具有不同的除磷效果和性能, 实验对铁盐、聚铁、聚铝三类常用除磷絮凝剂进行比较, 得出了不同类除磷絮凝剂的优缺点。

#### 3.1 主要仪器及试剂

分析天平(湘仪天平仪器厂); 722 型光栅分光光度计(四川仪表九厂); 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); 钻石牌秒表(上海秒表厂)

600ml 大烧杯、500ml 量筒、100ml 量筒、50ml 具塞比色管、移液管

氯化铁( $\text{FeCl}_3$ )、硫酸铁( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ )、氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )、磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )、钼酸铵[ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ]、酒石酸锑氧钾[ $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ]、抗坏血酸、硅藻土、盐酸、浓硫酸、蒸馏水(以上药品除特别标注外, 均为分析纯)

聚铁(固体, 河北巩义)、聚铝(固体, 河北巩义)、3 号固碱( $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 28%, B: 88.06%, 重庆)、二号碱液(氧化铝 $\geq 10\%$ , HCA: 1.5%, 重庆)、氢氧化铝液体( $d=1.33$  A=13.8% B:37.6%, 重庆)、铝酸钙溶液( $d=1.26$  A=7.8% B:12.5, 重庆)、普铁(重庆)、4 号聚铁( $\text{Fe}\geq 11\%$ , HCA: 0.5%, 重庆)、3 号聚铁( $\text{Fe}\geq 11\%$ , HCA: 1.5%, 重庆)(以上均为市售商品)

模拟废水: 磷含量为 6mg/L, pH 值为 7.82, 浊度为 50° (标准硅藻土)

#### 3.2 实验方法

混凝条件: 在烧杯中各装入磷含量为 6mg/L, 浊度为 50° 的模拟废水 500mL, 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, 同时观察矾花情况; 沉降 15min 后分别从每只烧杯的同一深度(液面下 2cm 处)同时取出等量的上清液测定含磷量。实验皆在室温下进行。

磷含量测定: 采用钼锑抗分光光度法测定<sup>[78]</sup>

pH 值的测量: 采用 PHS-3C 型酸度计(上海电光器件厂)

浊度的测量: 采用目视比色法。由于本文测量浊度时全部都是以硅藻土为标准, 因此后面遇到以 ppM 硅藻土标准 作为单位时, 全部省略为 度(°), 比如 50ppM 硅藻土标准可简写为 50°。

### 3.3 不同絮凝剂除磷效果比较

实验采用投加絮凝剂的方法进行除磷实验，研究了不同絮凝剂的除磷效果。

已知常用除磷絮凝剂有铁盐、铝盐和石灰。首先对这些常用的除磷絮凝剂进行絮凝除磷实验，以比较各絮凝剂的除磷能力。

石灰用作除磷絮凝剂时，要求废水的 pH 值较高，考虑到本实验针对的是 pH 值为 7 左右的生活污水，因此只考察了铁盐和铝盐的除磷效果。所用絮凝剂皆为市售商品。

#### 3.3.1 金属铁盐的除磷效果

实验分别对  $\text{FeCl}_3$  和  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  进行了絮凝除磷实验，结果见图 3.1 和图 3.2:

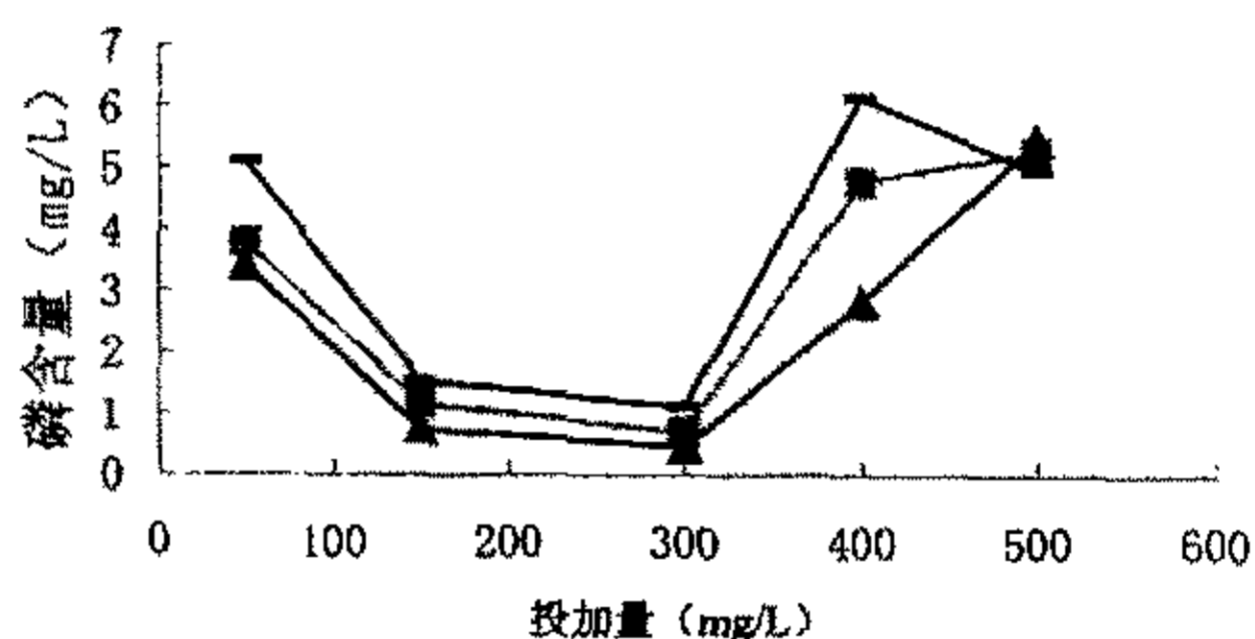


图3.1 氯化铁除磷效果

Fig3.1 Phosphorus removal efficiency of Ferric chloride

—○— 30min      —■— 1.5h      —▲— 2.5h

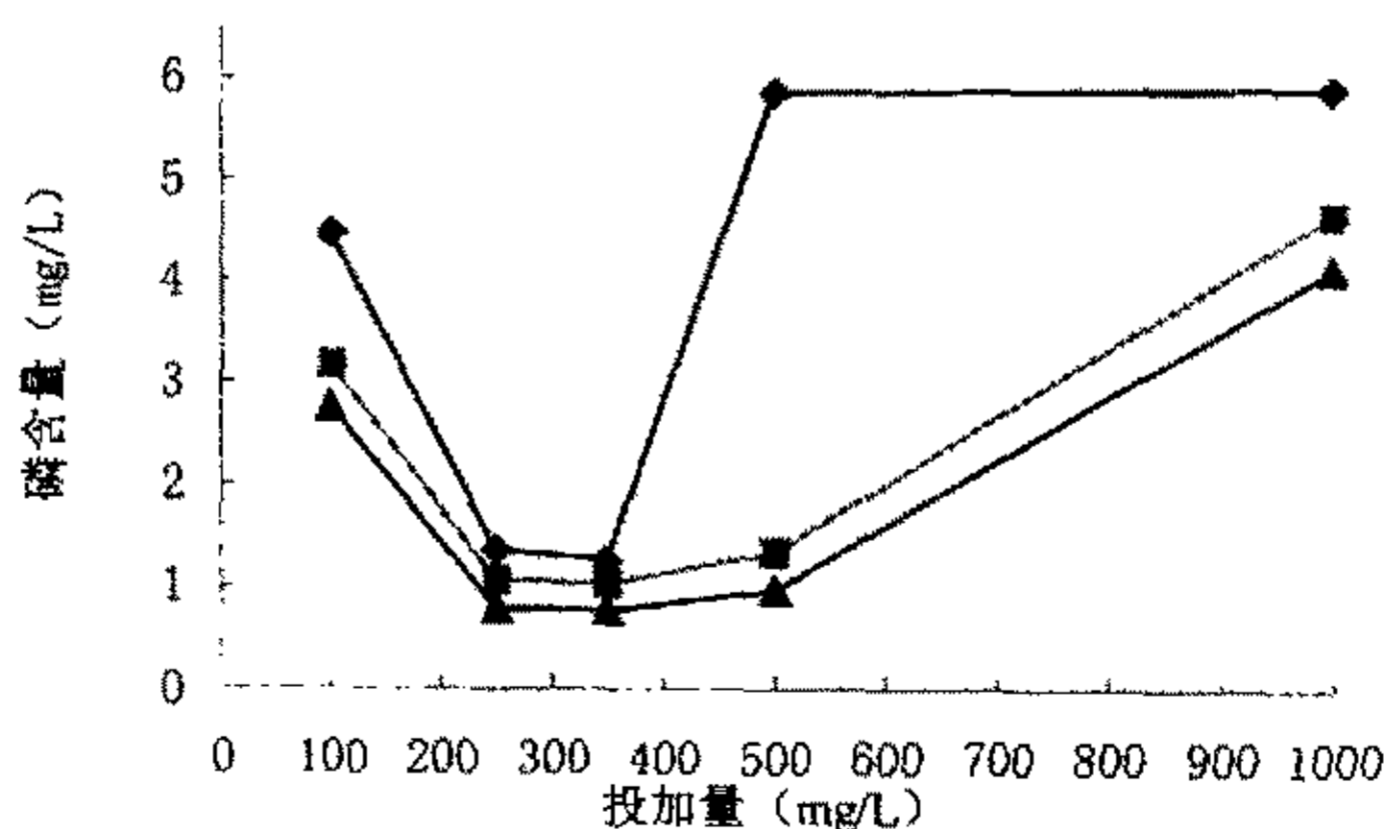


图3.2 硫酸铁除磷效果

Fig3.2 Phosphorus removal efficiency of Ferric sulfate

—◆— 30min      —■— 1.5h      —▲— 3.5h

由图 3.1 和图 3.2 对铁盐除磷效果的比较可知:氯化铁的除磷效果优于硫酸铁;两者在沉降 15 分钟后废水磷含量仍在 1 mg/L 以上。氯化铁投加量大致在 150~200mg/L 之间, 2.5 小时后达一级标准。

### 3.3.2 聚铁除磷效果

实验分别对聚铁(固)、普铁(液)、3号聚铁和4号聚铁四种聚铁类絮凝剂进行了絮凝除磷实验, 结果见图 3.3~图 3.6:

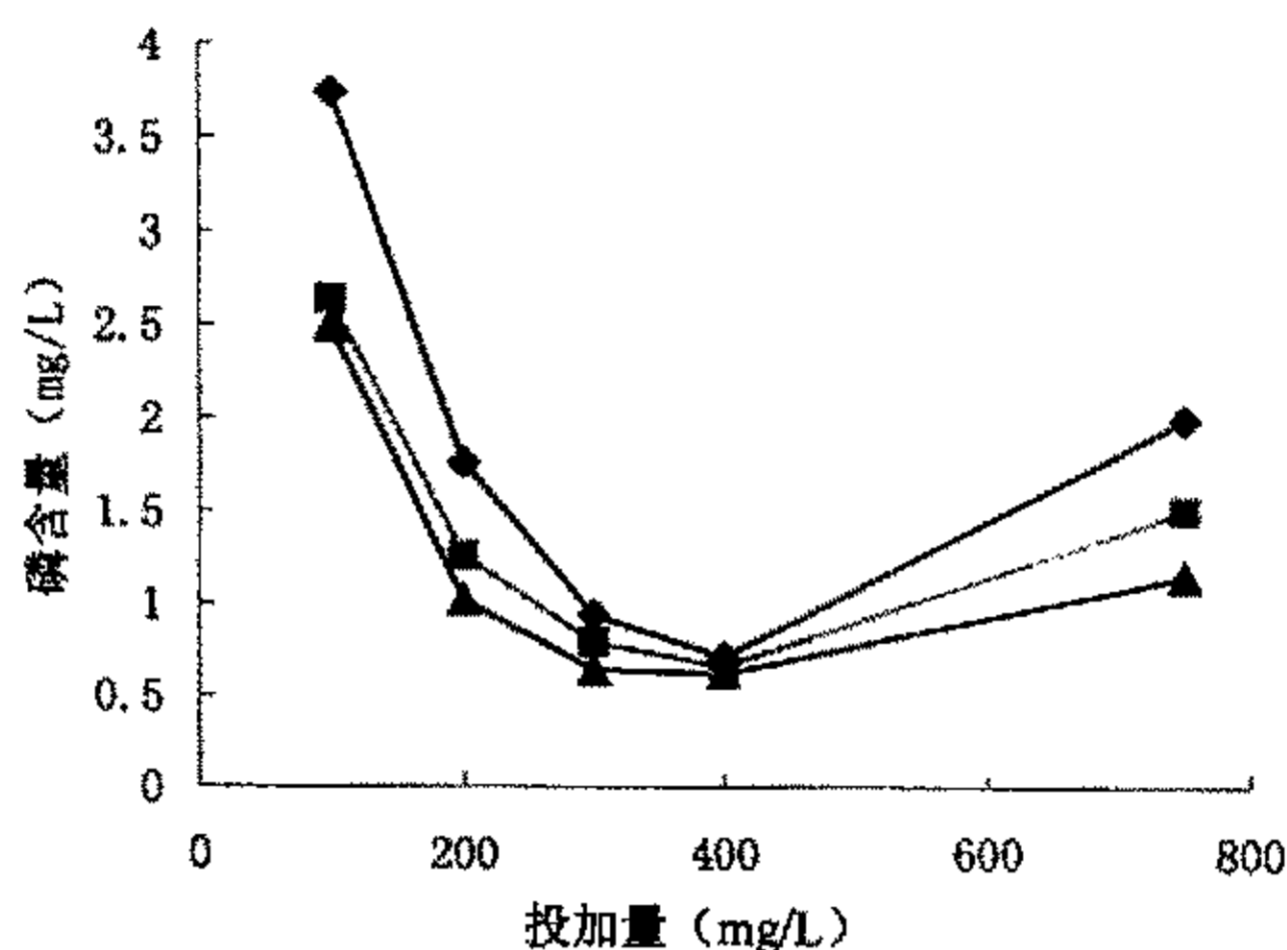


图3.3聚铁除磷效果  
Fig3.3 Phosphorus removal efficiency of PF  
◆—30min   ■—1.5h   ▲—2.5h

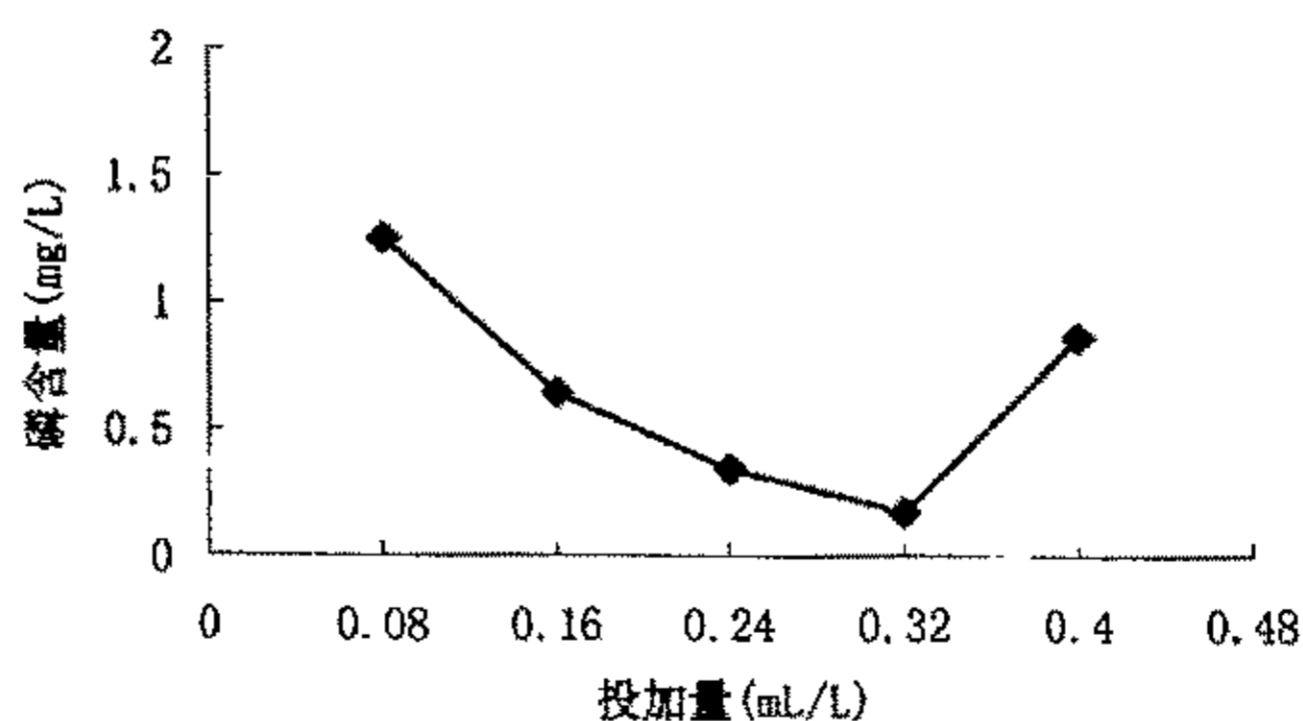


图3.4普铁除磷效果  
Fig3.4 Phosphorus removal efficiency of PFS

图注: 沉降 15 分钟测定磷含量, 在投加量为 0.4 mL/L, 实验现象观察到烧杯上层液较浑浊, 投加量为 0.32 mL/L 时上层液有点浑浊



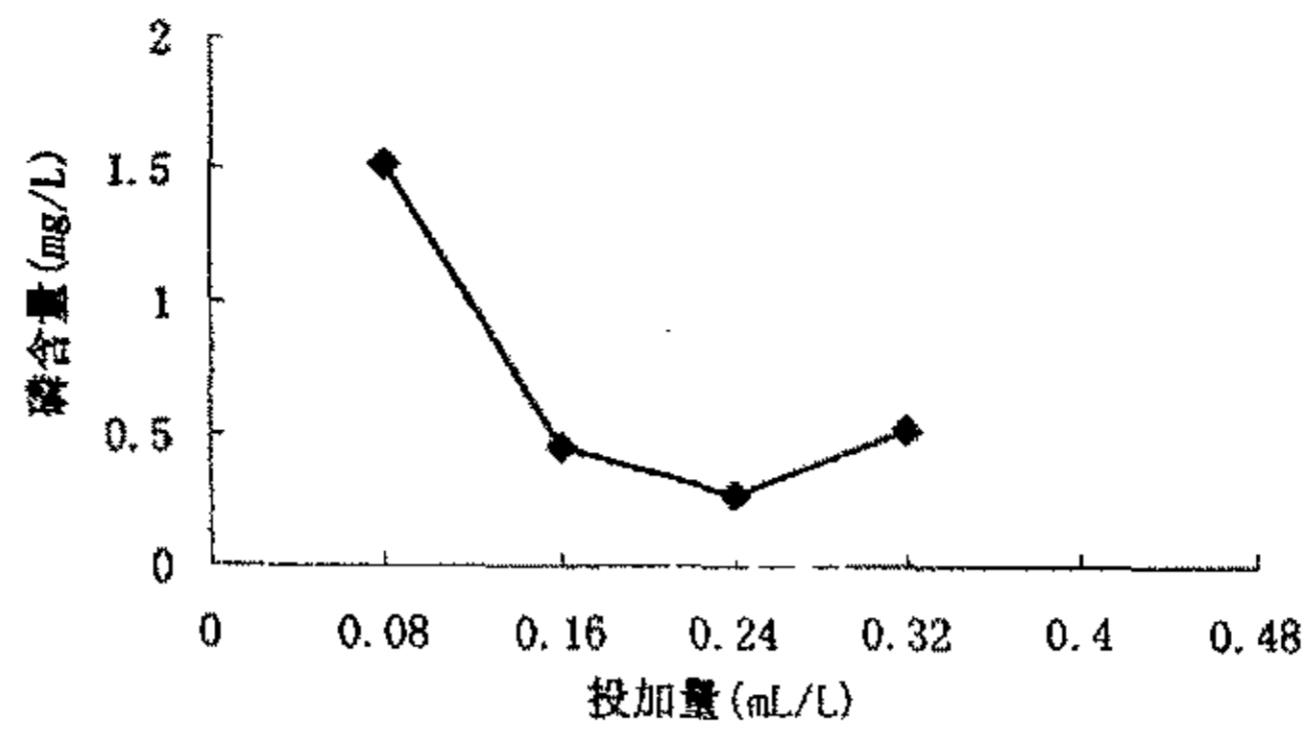


图3.5 4号聚铁除磷效果

Fig3.5 Phosphorus removal efficiency of 4# PF

图注：沉降 15 分钟测定磷含量，投加量在大于 0.32 mL/L 后，虽然磷含量低于 0.5 mg/L，但在实验现象中观察到烧杯上层液浑浊(微黄)。

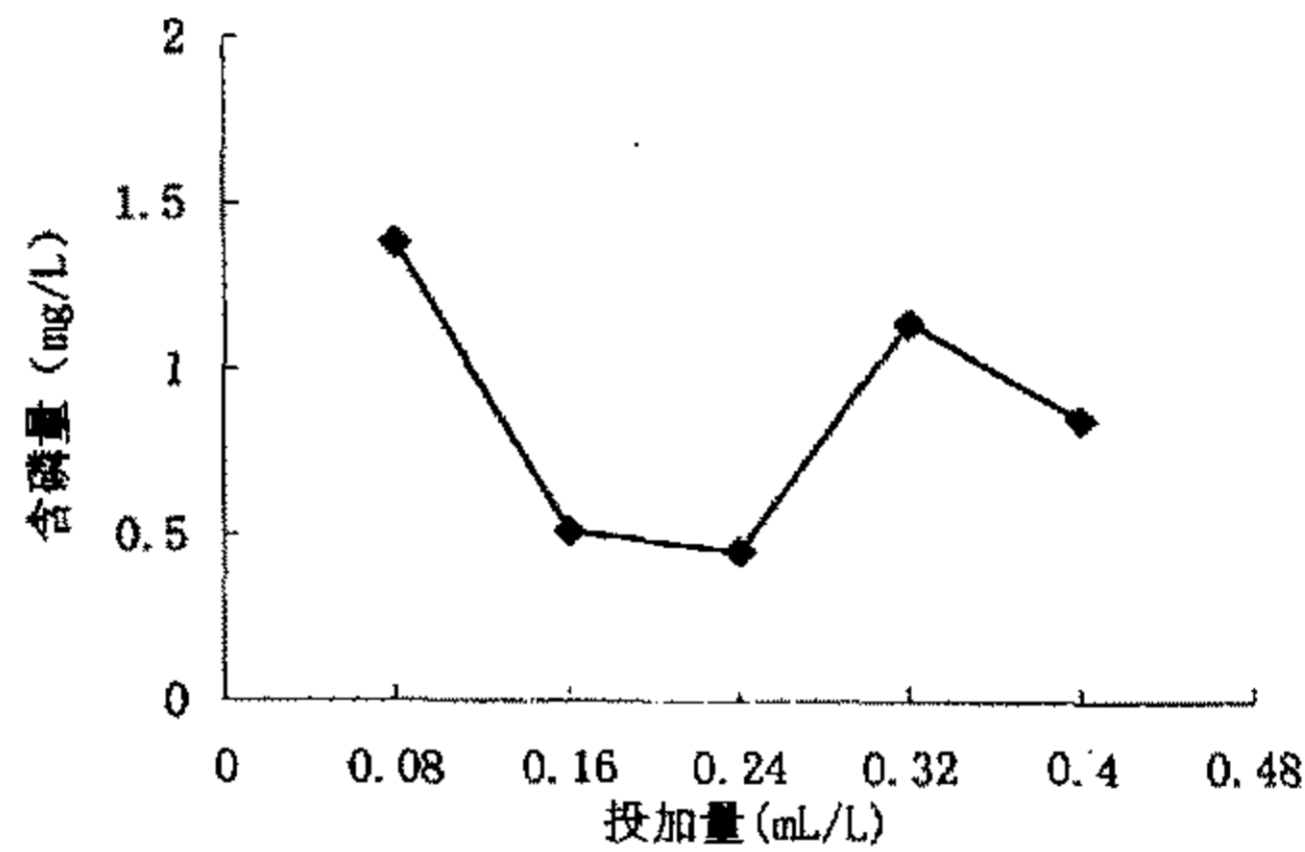


图3.6 3号聚铁除磷效果

Fig3.6 Phosphorus removal efficiency of 3# PF

图注：沉降 15 分钟测定磷含量，投加量在 0.32 mL/L、0.4 mL/L 时，实验现象观察到烧杯里上层液浑浊

由以上四图可知聚铁类絮凝剂除磷的效果不错：在沉降 15 分钟后，普铁(液)、3 号聚铁和 4 号聚铁的磷含量可达到低于 0.5mg/L，除磷性能明显比普通的铁盐效果好。但当聚铁类絮凝剂投加量较大时，废水浑浊且微黄。

### 3.3.3 聚铝除磷效果

实验分别对 3 号固碱(固)、二号碱液、氢氧化铝(液)、和铝酸钙溶液四种聚铝类絮凝剂进行了絮凝除磷实验，图 3.7~3.10 为这四种聚铝类絮凝剂絮凝沉降 15 分钟后的除磷效果：

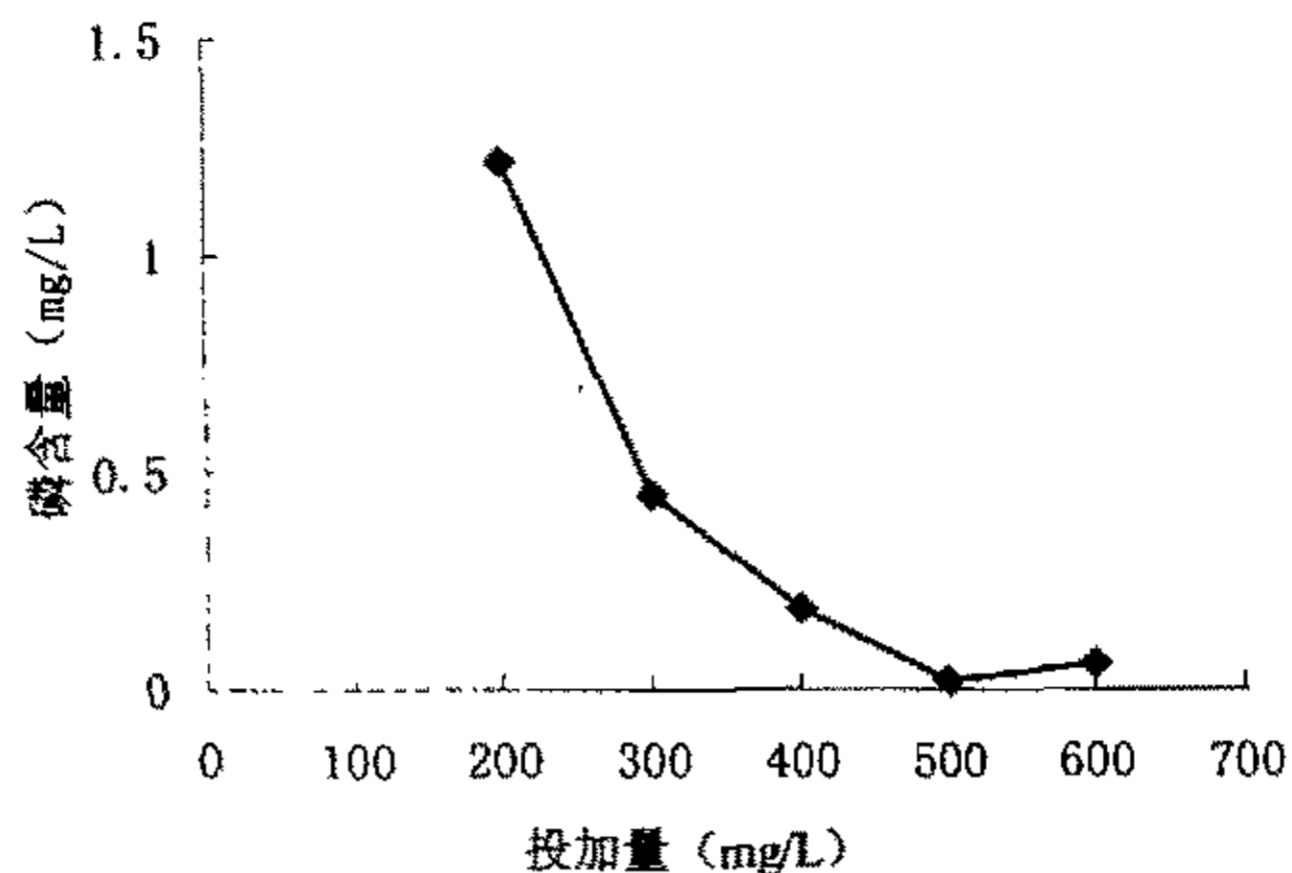


图3.7 3号固碱除磷效果

Fig3.7 Phosphorus removal efficiency of 3# PA

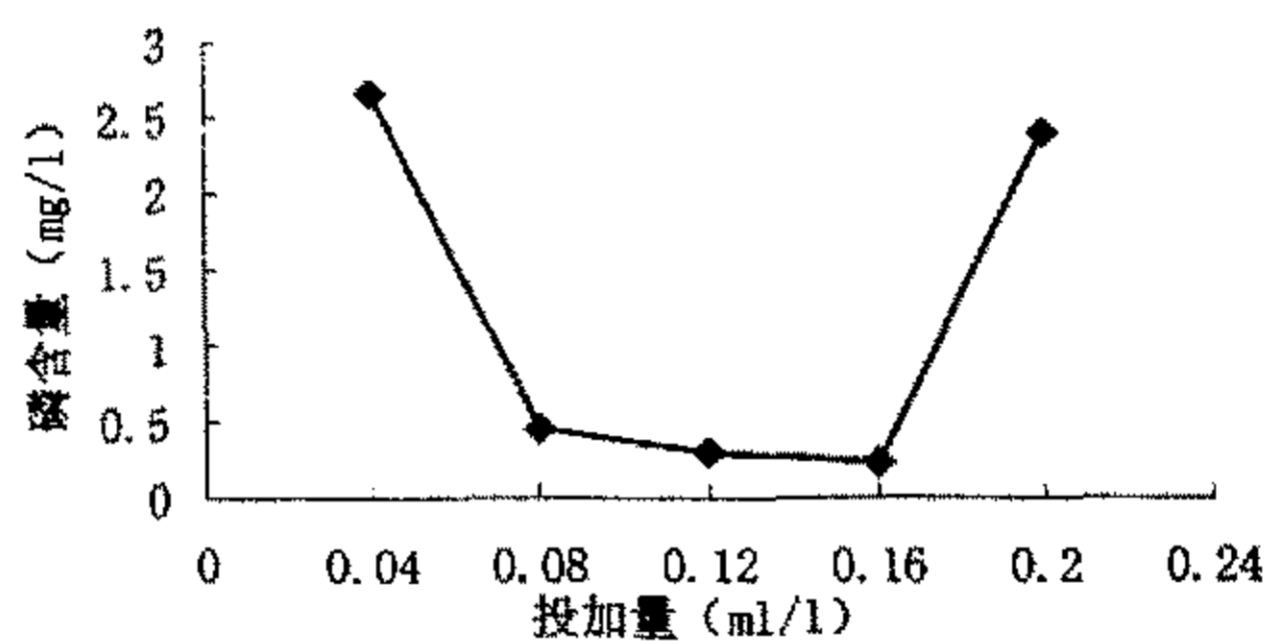


图3.8 二号碱液除磷效果

Fig3.8 Phosphorus removal efficiency of 2# hydroxide

图注：二号碱液（液体）：氧化铝 $\geq$ 10%，HCA： 1.5%

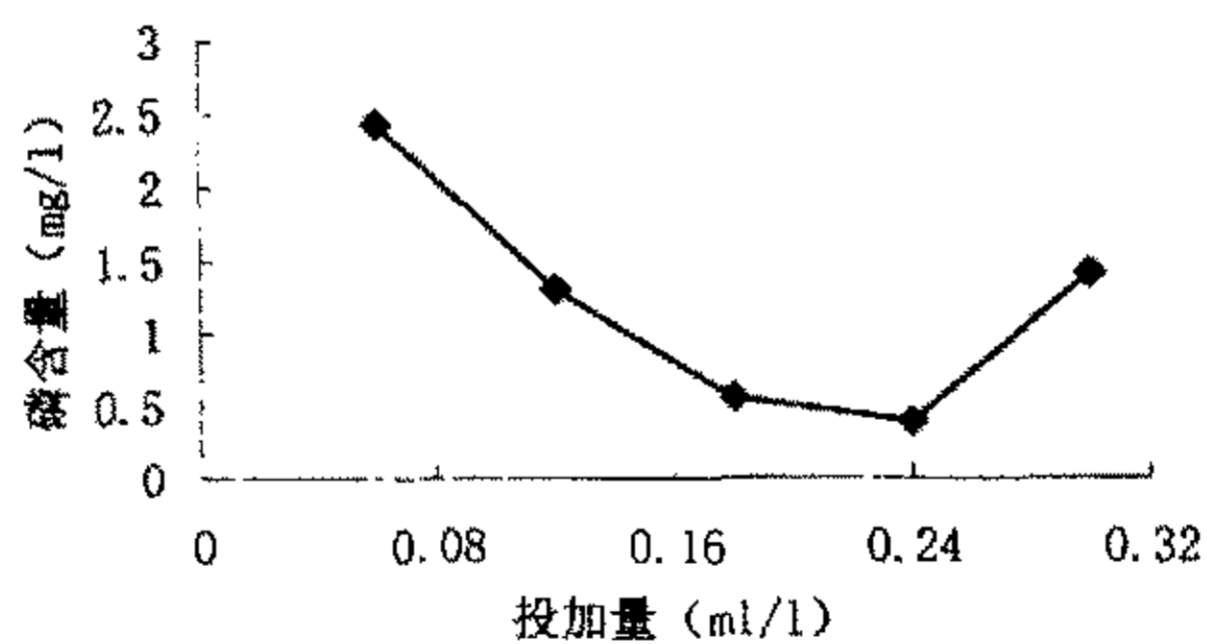


图3.9 氢氧化铝除磷效果

Fig3.9 Phosphorus removal efficiency of Aluminum hydroxide

图注：氢氧化铝液体（液体）：d=1.33 A=13.8% B:37.6

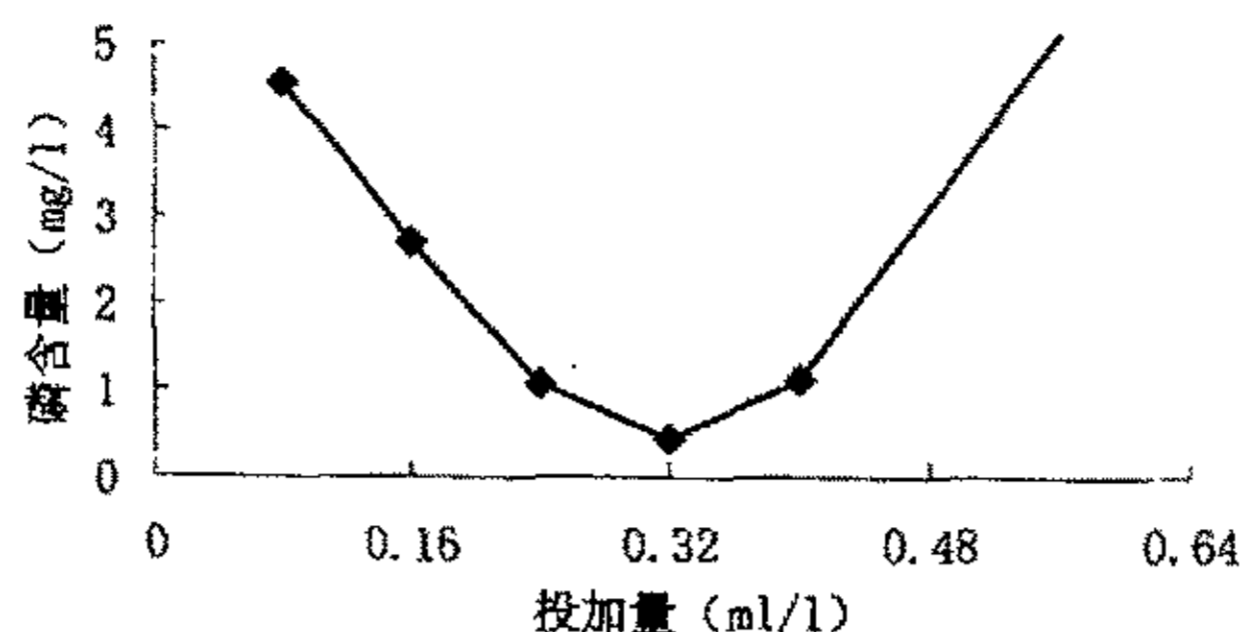


图3.10 铝酸钙溶液除磷效果

Fig3.10 Phosphorus removal efficiency of Calcium aluminate

图注：铝酸钙溶液（液体）：d=1.26 A=7.8% B:12.5

由以上四图可知聚铝类絮凝剂除磷的效果不错：在沉降 15 分钟后，3 号固碱（固）和二号碱液磷含量可明显达到低于 0.5mg/L，特别是 3 号固碱。但聚铝在絮凝实验中产生的矾花较多。

### 3.3.4 聚铁和聚铝性能比较

由以上实验知道聚铁类和聚铝类絮凝剂的除磷性能较好，为了进一步了解聚铁和聚铝的除磷性能，测定处理后废水的 pH 值。结果见图 3.11：

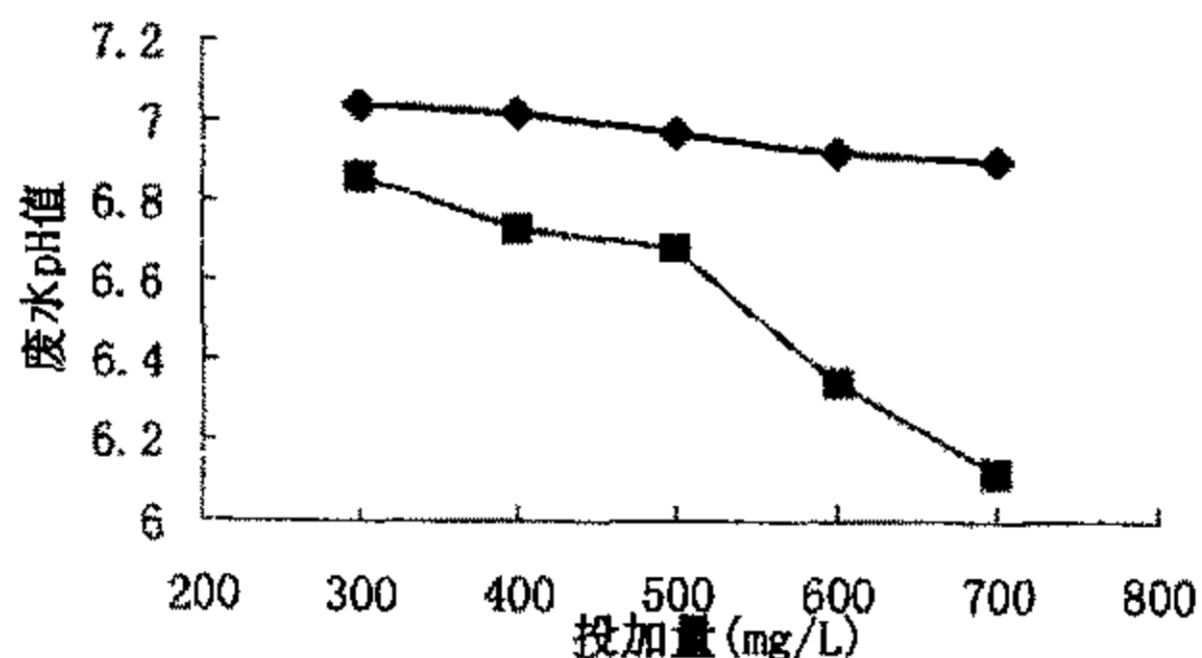


图3.11 絮凝剂对废水pH值的影响

Fig. 3.11 Effect of flocculants on pH value

—◆— 3号固碱      —■— 普铁

由图 3.11 得：聚铝对含磷废水 pH 值的影响不明显，废水 pH 值变化平缓；聚铁对含磷废水 pH 值的影响明显，废水处理前后 pH 值变化大。

图 3.1~3.11 分别考察了铁系絮凝剂和铝系絮凝剂除磷效果比较，根据上图可总结如下：

- 1、无机高分子絮凝剂的效果优于普通的铁盐。
- 2、对于无机高分子絮凝剂，聚铝和聚铁除磷在沉降 15 分钟后除磷效果都能

达到 0.5mg/L。

3、铝盐对含磷废水 pH 值的影响相对于铁盐要小。

4、絮凝实验中聚铝产生的矾花较多，加大了后继处理的工作量，这是其不足之处。

5、铁盐相对矾花较少，但投加量稍微增大，处理后废水带黄色。

可见铝盐、铁盐除磷各自有其优缺点，本实验的目的就是合成一种既具有聚铝又具有聚铁优点的铝铁复合除磷絮凝剂，该产品不但除磷效果好、产生的化学沉淀少，而且对废水 pH 值影响不大。

### 3.4 助凝剂对除磷效果的影响

目前絮凝剂不再是单一的使用，往往是两种联用，以增强絮凝效果。联用方式有无机/无机、有机/无机、有机/有机三种。通常无机絮凝剂的价格较低，有机絮凝剂的价格较高，有机/无机联用能降低成本。

选择商品普铁、3号、4号聚铁进行絮凝除磷实验，考察了有机絮凝剂的加入对除磷效果的影响。3号、4号聚铁是在普铁中加入不同量 HAC 所得的絮凝剂。

#### 3.4.1 普铁、3号、4号聚铁除磷比较

① 普铁、3号、4号聚铁在絮凝沉降 15 分钟时除磷效果比较

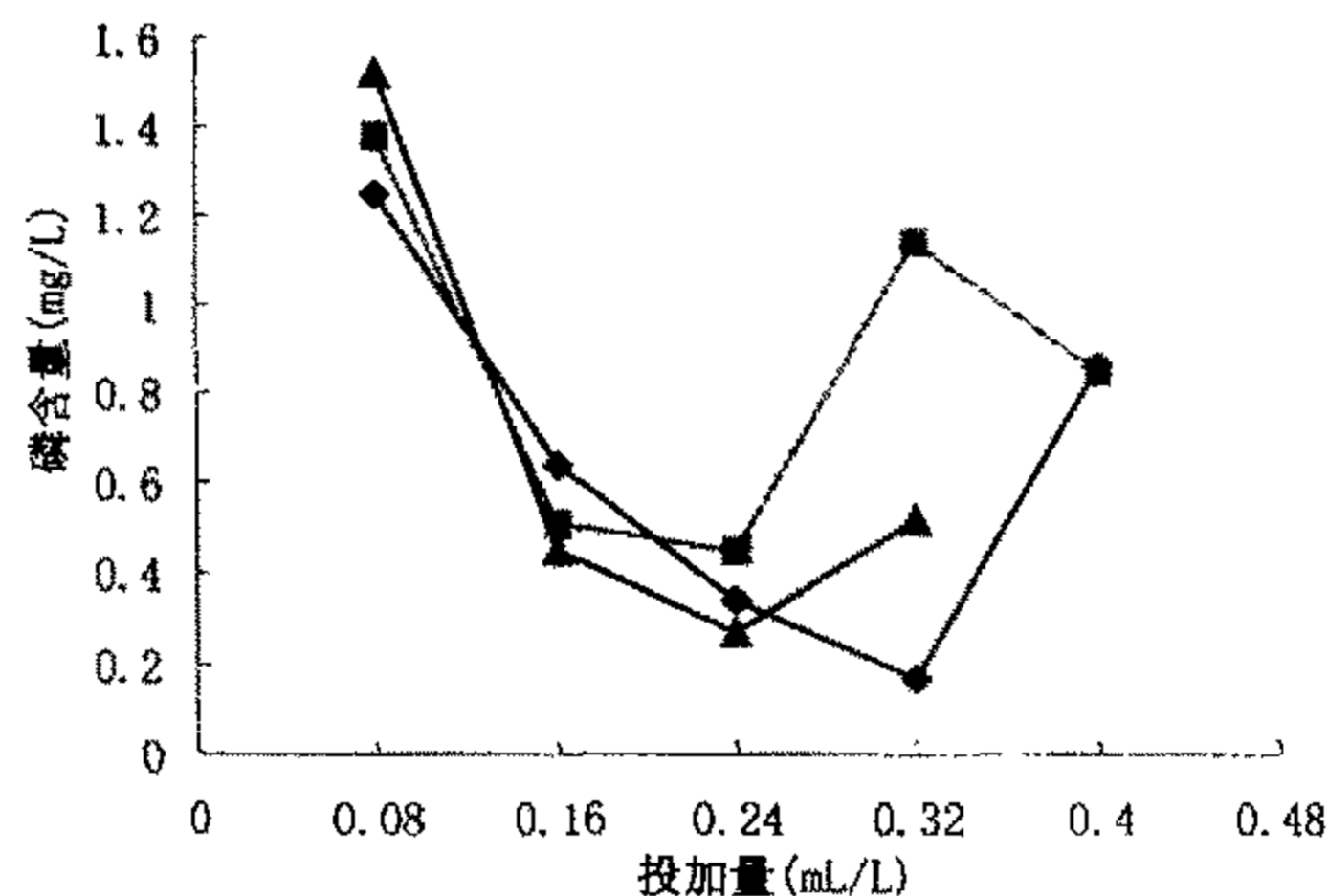


图3.12 除磷效果比较 (15min)

Fig. 3.12 Comparison of phosphorus removal efficiency (15min)

◆ 普铁    ◆ 3号铁    ▲ 4号铁

由图可知：在絮凝沉降 15 分钟后，三种絮凝剂除磷曲线集中。3 号铁和 4 号

铁曲线相对普铁稍微前移, 但普铁除磷曲线最低值低于 3 号铁和 4 号铁。

② 普铁、3 号、4 号聚铁在絮凝沉降 1 小时除磷效果比较

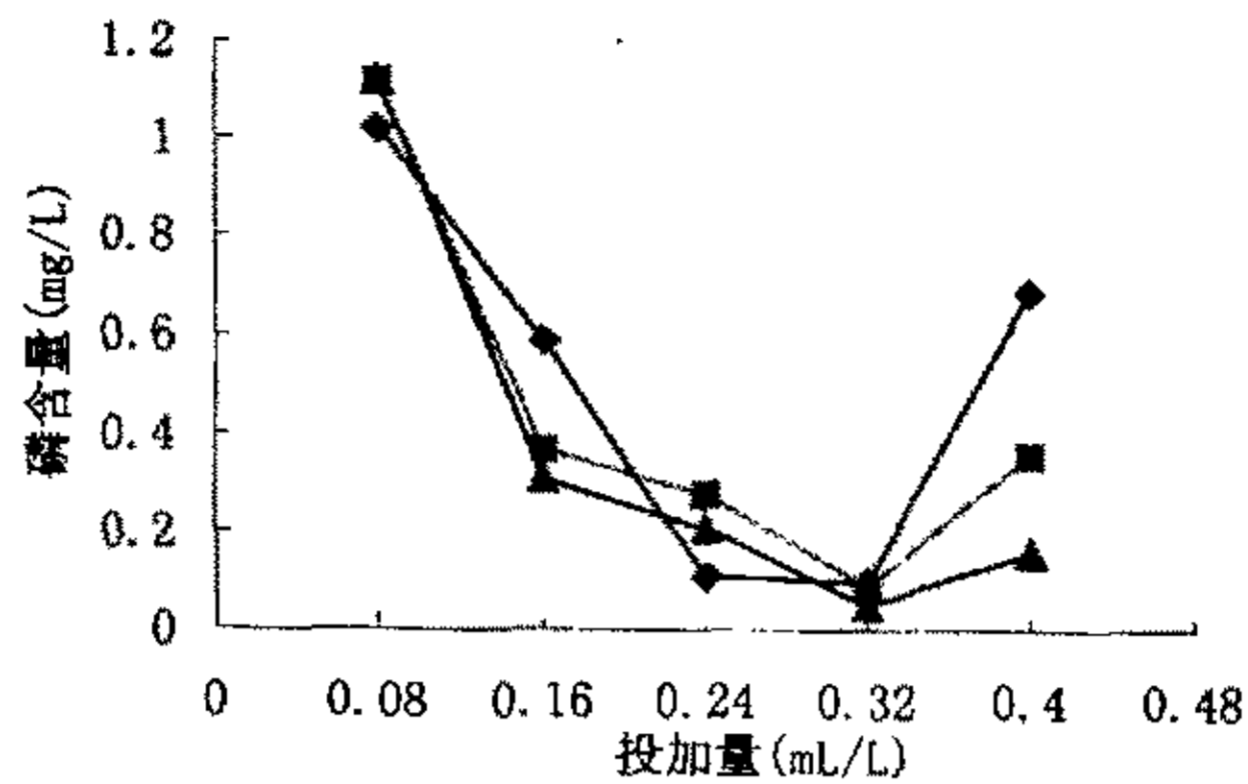


图3.13 除磷效果比较 (1h)

Fig.3.13 Comparison of phosphorus removal efficiency (1h)

◆ 普铁    ■ 3号铁    ▲ 4号铁

③ 普铁、3 号、4 号聚铁在絮凝沉降 2.5 小时时除磷效果比较

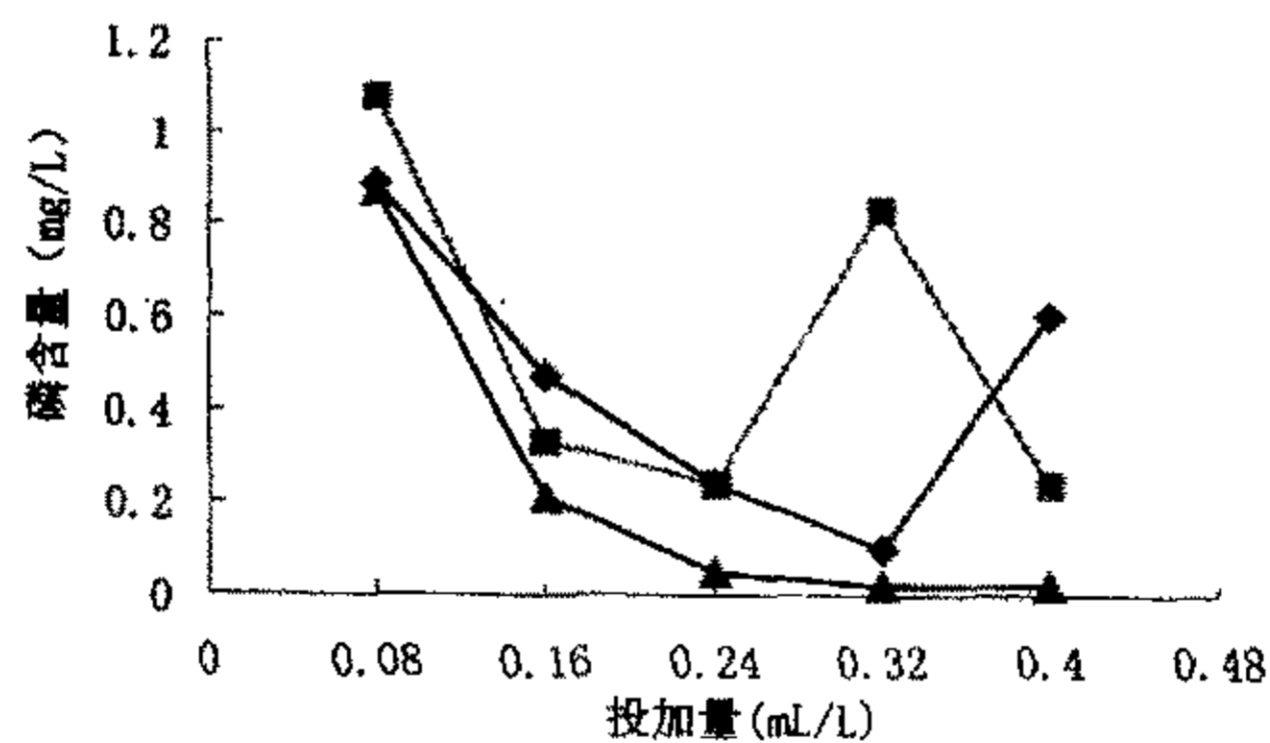


图3.14 除磷效果比较 (2.5h)

Fig.3.14 Comparison of phosphorus removal efficiency (2.5h)

◆ 普铁    ■ 3号铁    ▲ 4号铁

④ 普铁、3 号、4 号聚铁在絮凝沉降 3.5 小时时除磷效果比较

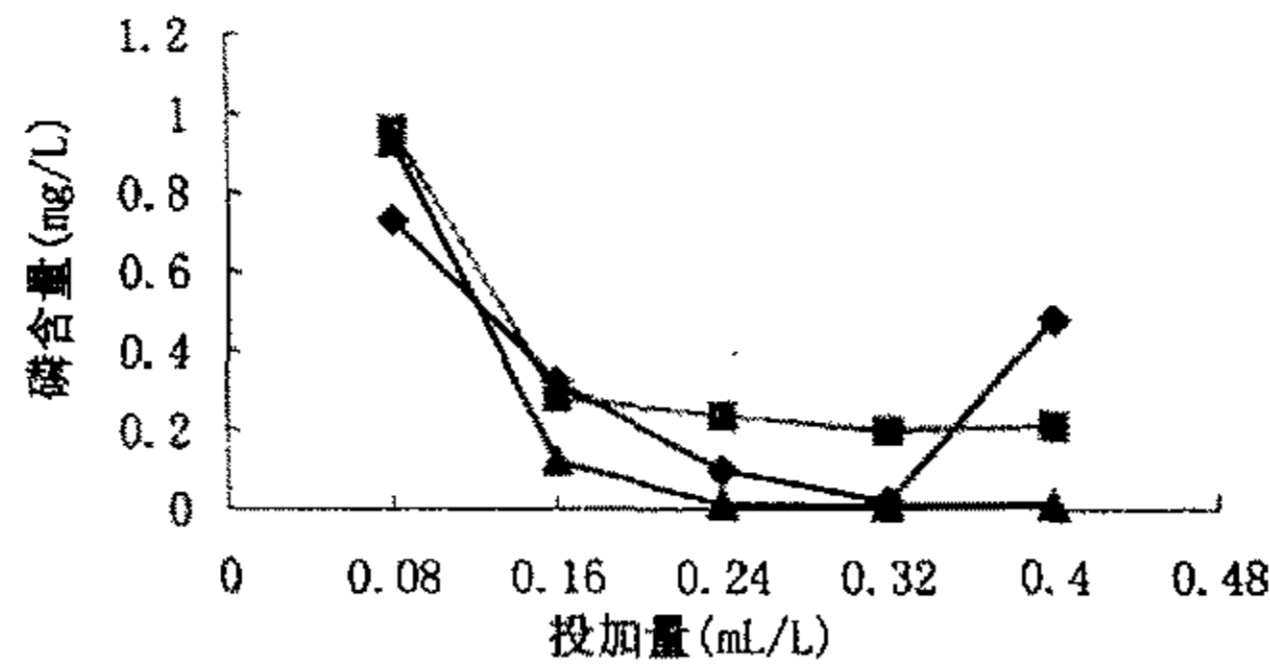


图3.15 除磷效果比较 (3.5h)

Fig.3.15 Comparison of phosphorus removal efficiency (3.5h)

◆ 普铁      ■ 3号铁      ▲ 4号铁

由图可知：在絮凝沉降3.5小时后，三种絮凝剂除磷曲线不再集中，显出了明显差异。3号铁除磷效果最差，普铁次之，4号铁除磷效果最好。可见随着沉降时间的增长，加入HCA的絮凝剂除磷效果逐渐明显，且HCA的含量不是越多越好（4号聚铁含HCA0.5%，3号聚铁含HCA1.5%）。

图3.12~3.15是普铁、3号、4号聚铁除磷性能比较。由图知3号、4号聚铁相对减少了投加量；PDMDAAC的加入可增强除磷效果，且PDMDAAC含量直接影响除磷效果。

### 3.4.2 普铁、3号、4号聚铁除油比较

实验分别测定了普铁、3号、4号聚铁絮凝沉降15分钟后除油效果，实验数据见下图：

1

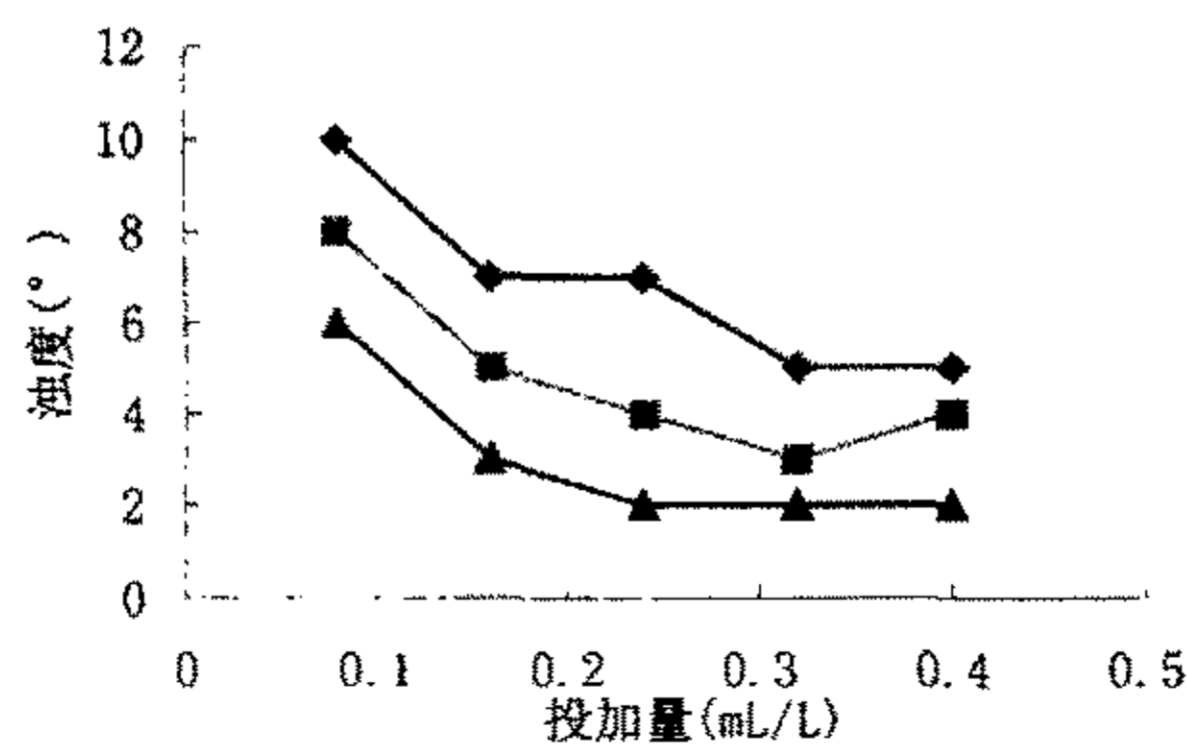


图3.16 除油比较

Fig.3.16 Comparison of turbidity removal efficiency

◆ 普铁      ■ 3号聚铁      ▲ 4号聚铁

以上图是普铁、3号、4号聚铁除磷和除油比较：三种商品中4号聚铁沉降速

度最快，除浊效果最好。

通过对各种商品絮凝剂的除磷比较，可得出：

- 1、聚合类絮凝剂效果优于普通的铁盐，而聚合类絮凝剂又以铝盐效果为佳。
- 2、聚铝盐在除磷中存在矾花多的问题，聚铁盐此问题不明显。
- 3、PDMDAAC 的加入不但能提高除磷效果而且能提高浊度的去除率。
- 4、PDMDAAC 的配比有一定范围，不是配比越多越好。

### 3.5 絮凝剂 PAFC 合成思路

污水是一种复杂、稳定的分散体系。根据以上实验结果，本实验先利用铝酸钙、氯化铁合成铝铁复盐，再将合成的无机复合高分子絮凝剂与有机高分子絮凝剂复合，从而得到一新型有机/无机复合铝铁高分子除磷絮凝剂，并研究其最佳絮凝工艺，包括起最佳投药量、投药方法和各种影响因素等。

铝铁共聚复合絮凝剂是以铝盐为主，铁盐为辅的无机絮凝剂，考虑到铝和铁在聚合反应中反应速度的差异，铁具有极强的亲 OH 能力，可以以很快的速度聚合形成多核聚合物；而铝的亲 OH-能力较弱，聚合反应进行缓慢，常需加碱或高温促进聚合。因此铝铁复盐的制备分为两步：将含铝原料（铝酸钙）与一定浓度的盐酸在一定条件下反应合成低聚铝；然后在低聚铝中混合铁盐，加碱聚合，得到一定碱化度的聚合铝铁产品。

在实验中还引入了有机高分子，以提高除磷、除浊效果。国内多采用聚丙烯酰胺（俗称 3 号剂）与无机高分子絮凝剂复合，其效果较好，但在实际的应用中存在以下问题：聚丙烯酰胺难溶，需要另设一套溶解、投加系统，配置复杂，投资较高，改造难度大；聚丙烯酰胺还存在二次污染。前面的试验证实 PDMDAAC 的加入有利于除磷，因此，实验采用的有机高分子为聚二甲基二稀丙基氯化铵（PDMDAAC）。

## 4 铝铁复合絮凝剂 PAFC 的制备

聚合氯化铝铁(简称 PAFC)作为无机高分子絮凝剂的一种,兼具了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净水性能。目前,国内也有学者在开展关于 PAFC 的研究,主要是以煤矸石<sup>[79]</sup>和矾浆<sup>[80]</sup>等工业废料为原料采取酸溶法制得产品,但该原料受区域性的限制较大,故而制约了 PAFC 的大规模生产和应用。基于此,实验采用了一种价廉新原料——铝酸钙粉来制备 PAFC,并对其除磷性能进行了研究,考察了其对生活污水的处理效果。

### 4.1 主要仪器及试剂

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)

250ml 三口瓶、600ml 大烧杯、500ml 量筒、100ml 量筒、50ml 具塞比色管、移液管

铝酸钙粉( $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量 57%)、氯化铁( $\text{FeCl}_3$ )、氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )、盐酸、浓硫酸(以上药品除特别标注外,均为分析纯)

模拟废水:磷含量为 6mg/L, pH 值为 7.82, 浊度为 200° (标准硅藻土)

### 4.2 实验方法

PAFC 的制备: 整个制备过程分为两步, 第一步是进行低聚铝的合成, 第二步是 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, 然后置于 100℃ 的恒温器上搅拌反应 3 h。反应过程中, 适量加入少许蒸馏水, 以控制反应液的体积。反应完成后, 将产品静置一段时间, 然后倾出上层液体, 弃掉下层的不溶物。在所得的上层液中加入计量氯化铁, 边搅拌边缓慢滴加碱, 将所得产品熟化 24 h 后得产品 PAFC。

混凝条件: 在烧杯中各加入磷含量为 6mg/L, 浊度为 200° 的模拟废水 500mL, 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, 同时观察矾花情况; 沉降 15min 后分别从每只烧杯的同一深度(液面下 2cm 处)同时取出等量的上清液测定含磷量。实验皆在室温下进行。



## 4.3 低聚铝的合成

### 4.3.1 铝酸钙中铝的溶出

铝酸钙粉与无机强酸反应活性很高，在常温下即可启动发生；且放热量大，升温快，氧化铝的溶出率可达 90% 以上，以它作原料生产液体或固体聚合氯化铝能简化工艺，降低成本，提高产品质量，是目前国内外大多数聚合氯化铝生产厂家所采用的原材料。铝酸钙粉主要用于生产聚合氯化铝、硫酸铝、铝酸钠等铝盐产品，也可用于碱化度的调整，还可用于耐火材料。

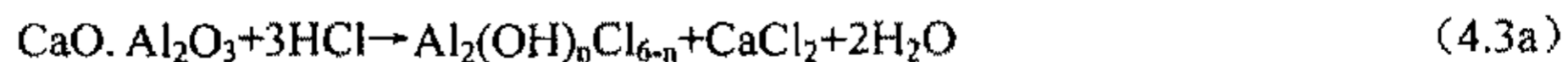
铝酸钙粉是以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{CaO}$  为主，包含  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  及少量的  $\text{TiO}_2$  和  $\text{MgO}$  等成分的多元素固态灰白色粉末。根据原料来源的不同或生产工艺的不同，各组分的具体含量及其化学形态也有所不同，从而导致铝酸钙的性能差别很大，但其主要还是二铝酸钙 ( $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 和一铝酸钙 ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) 的混合物，微溶于水，水溶液呈碱性，pH 值约为 11。

铝酸钙主要由两种途径产生：一是烧结法生产  $\text{Al}_2\text{O}_3$  过程中产生的铝酸钙固渣，在矿物学上大多属于化合和若干  $\text{SiO}_2$  的水化石榴石 [ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot (6-2n)\text{H}_2\text{O}$ ]；二是铝土矿复合烧结料，即用富含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的铝土矿加石灰石等经破碎、煅烧、磨细而成，主要成分为铝酸一钙<sup>[81]</sup>。现在研究者致力于从铝酸钙中回收氧化铝或生产各种净水剂，为了充分利用铝酸钙就要通过化学浸渍方法最大限度地从铝酸钙固体中溶出  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。常用的工业溶出方法有酸法和碱法两种。

碱法溶出<sup>[82]</sup>是用强碱  $\text{NaOH}$  或  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  等处理铝酸钙，使其中的氧化铝以铝酸钠的形式溶解出来，而铝酸钙中的杂质  $\text{Ca}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Mg}$  及大部分  $\text{Si}$  依然存留于固体残渣中，固液分离后的铝酸钠溶液可以分解析出氢氧化钠加以利用。碱法溶出的关键是要控制好溶出条件，主要包括溶出温度和体系中碱的浓度。一般情况下，温度越高，速度越快，铝酸钙溶出越彻底；碱的浓度则需要通过理论和实验共同确定。

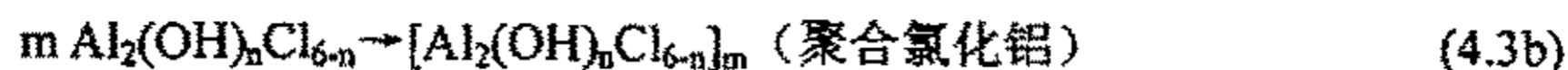
酸法溶出<sup>[82]</sup>是用硫酸、盐酸、硝酸等强酸处理铝酸钙，获取相应铝盐如  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{AlCl}_3$  等水溶液的过程。在此过程中，铝酸钙中含的其他杂质如  $\text{Ca}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Si}$  等也会部分溶出。

用盐酸浸渍铝酸钙粉，在控制盐酸用量的前提下，反应过程中可直接获取碱式氯化铝。其主要反应可简单表示为：



当溶出反应进行到一定程度且值较为适当的时候，碱式氯化铝相邻两个羟基

就会发生桥架作用而聚合或自聚，并最终转化为聚合氯化铝。



铝酸钙酸法溶出工艺比较简单，且原料中所含杂质也会部分溶出，这有助于生产各种复合型混凝剂，而碱法可得到较纯净的  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。文献<sup>[83]</sup>都直接或间接地利用了铝酸钙的上述酸溶工艺，制得了铝系净水剂。本实验采用酸法溶出铝酸钙粉。

本实验所用铝酸钙粉为重庆蓝洁公司提供，具体主要结构组成见下表 4.1:

表 4.1 铝酸钙粉组成

Table 4.1 Composition of calcium aluminate

项目	铝酸钙粉	
外观	灰白色细粉末	
粒度	120~180 目	
主要化学成份	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\geq 57\%$
	CaO	$\leq 29\%$
	MgO	$\leq 2\%$
	$\text{SiO}_2$	$\leq 5\%$

影响铝酸钙溶出的因素主要有反应温度、反应时间、加水量、加酸量。根据文献可查得铝酸钙溶出的温度为  $100^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ ，实验选择反应温度为  $100^\circ\text{C}$ 。取定量的铝酸钙，对反应时间、加水量、加酸量列  $L_9(3^3)$  正交表，进行正交实验，结果见下表 4.2。

由正交表可知对铝酸钙粉溶出率影响最大的是加酸量，其次是反应时间和加水量。正交表显示的结果得出最佳溶出条件是：酸：6 ml(20%)、反应时间：3 小时、加水量：12 ml，分别为各水平的最大值。

由于加酸量对铝酸钙粉溶出率影响最大，改变加酸量测定溶出率实验结果见表 4.3。表中实验号②是正交表中最佳反应条件实验结果，在此条件下铝酸钙的溶出率为 94.24%。增加加酸量 (7 ml)，铝酸钙粉的溶出率为 94.31%，与加酸量为 6 ml 时相差不大；减少加酸量 (5 ml)，铝酸钙粉的溶出率为 91.02%，因此实验选择加酸量为 6 ml。

表 4.2 正交实验结果表

Table4.2 Orthogonal experiment results

实验号	盐酸 (ml)	水(ml)	时间(h)	溶出率	PH 值
1	2	8	3	30.90%	4.32
2	2	4	1	5.10%	4.35
3	2	12	2	38.95%	3.83
4	4	8	1	49.69%	3.20
5	4	4	2	66.05%	2.92
6	4	12	3	86.17%	2.76
7	6	8	2	83.77%	2.54
8	6	4	3	91.74%	2.63
9	6	12	1	93.73%	2.67
K1	24.95	54.19	69.60		
K2	67.30	54.26	49.47		
K3	89.75	72.95	62.92		
R	64.8	18.76	20.13		

表注:实验所用盐酸为 20% 盐酸, 因在此浓度下其沸点最大, 铝酸钙用量为 1 克。

表 4.3 盐酸对溶出率的影响

Table4.3 Effect of hydrochloric acid on solubility

实验号	盐酸 (ml)	水(ml)	时间(h)	温度(°C)	溶出率
①	5	12	3	100	91.02%
②	6	12	3	100	94.24%
③	7	12	3	100	94.31%

通过以上对不同反应因素的分析, 可得出铝酸钙溶出的最佳反应条件: 1g 铝酸钙需 20% 酸 6 mL、反应温度 100°C、反应时间 3 小时、加水量 12 mL。

### 4.3.2 低聚铝除磷效果

表 4.4 低聚铝除磷效果(mg/L)

Table4.4 Phosphorus removal efficiency of low-PA(mg/L)

低聚铝加入量 (ml)	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	pH 值
产品							
①	4.12	3.20	0.97	0.38	0.05	0.05	
②	4.83	3.64	3.15	1.32	0.57	—	4.35
③	4.67	3.10	2.73	0.97	0.36	0.36	3.83
④	3.22	1.03	0.31	0.05	1.81	—	3.20
⑤	3.22	0.87	0.42	1.05	5.82	—	2.92
⑥	4.40	2.73	1.03	0.43	0.05	0.05	3.67
⑦	1.43	1.31	0.39	1.87	5.93	—	2.87
⑧	1.47	0.42	0.05	5.70	5.98	—	2.63
⑨	0.84	0.59	0.43	1.07	5.75	5.93	2.96

将以上正交实验所得低聚铝进行除磷絮凝实验，除磷后废水的磷含量见表 4.5。

根据上表可知，当加入的酸少时，低聚铝溶出率低，有效含量小；但产品的 pH 值较高，其聚合度相对其它产品高，因此 1、2、3 号产品在加量较多的情况下除磷效果较好。对于 7、8、9 号产品情况刚好相反，虽然产品聚合度差，但溶出率高，因此 7、8、9 号产品在加量少时可出现一个很窄的除磷效果好的范围。出现这一现象的原因是聚合度低导致的。

可见除磷不仅与溶出率有关还和聚合度有关，因此在合成 PAFC 时要严格控制碱的滴加。

#### 4.4 铝铁复合絮凝剂的合成

根据文献资料，固定 $[Al_T, Fe_T]$ 为 0.5mol/L，将合成的低聚铝和氯化铁按不同比例配制成一系列溶液，缓慢滴加适量浓度的碱溶液以达到一定碱化度。在滴碱过程中进行强烈搅拌，使其混合均匀，反应不产生局部沉淀。反应结束后储备于玻璃瓶中，常温熟化 24 小时，置于冰箱中待用。

##### 4.4.1 不同 $[Al_T]/[Fe_T]$ 的 PAFC 产品

以下是不同 $[Al_T]/[Fe_T]$ 合成的一系列 PAFC 产品。

###### ① $[Al_T]/[Fe_T]=9:1$

表 4.5  $[Al_T]/[Fe_T]=9:1$  时产品 PAFC 的性状  
Table4.5 Characteristics of PAFC ( $[Al_T]/[Fe_T]=9:1$ )

序号	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
碱加入量 (mol)	0	0.005	0.01	0.015	0.02	0.025	0.03
产品 pH	1.95	2.90	3.07	3.20	3.32	3.46	3.57
产品外观	24 小时 后产生 黄色沉 淀	红棕色 液体	红棕色 液体	红棕色 液体	红棕色 液体	红棕色 液体	24 小时 后出现 胶状沉 淀

表 4.6  $[Al_T]/[Fe_T]=9:1$  时产品 PAFC 的除磷效果 (mg/L)  
Table4.6 Phosphorus removal efficiency of PAFC( $[Al_T]/[Fe_T]=9:1$ )

投加量 (mL)	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
序号					
②	3.02	0.98	0.80	0.90	1.67
③	3.63	1.24	0.91	0.66	0.514
④	2.94	1.30	0.82	0.35	0.83
⑤	3.03	1.37	0.52	0.45	0.16
⑥	3.28	1.68	0.63	0.21	0.17

在此铝铁比下, 产品产生的矾花蓬松, 沉降慢; 除磷效果好, 且以⑤号产品最佳。

② $[Al_T]/[Fe_T]=8:2$

表 4.7  $[Al_T]/[Fe_T]=8:2$  时产品 PAFC 的性状  
Table4.7 Characteristics of PAFC ( $[Al_T]/[Fe_T]=8:2$ )

序号	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
碱加入量 (mol)	0	0.005	0.01	0.015	0.02	0.025	0.03
产品 pH	1.50	2.54	3.04	3.29	3.21	3.31	3.40
产品外观 ( )	24 小时 后黄色 沉淀	红棕色 液体	红棕色 液体	红棕色 液体	红棕色 液体	红棕色 液体	24 小时 出现胶 状沉淀

表 4.8  $[Al_T]/[Fe_T]=8:2$  时产品 PAFC 的除磷效果 (mg/L)

Table4.8 Phosphorus removal efficiency of PAFC ( $[Al_T]/[Fe_T]=8:2$ )

投加量 (mL)	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
②	3.62	1.13	0.54	2.29	2.67
③	3.66	1.79	0.32	0.76	1.35
④	4.08	1.79	0.79	0.20	0.58
⑤	3.87	2.11	0.67	0.12	0.47
⑥	3.43	2.49	1.20	0.21	0.33

在此铝铁比下, 产品随着碱的增加, 生成矾花的速度增加, 但产生的矾花细小; 除磷效果好, 其中以⑥号产品除磷效果最好。

③ $[Al_T]/[Fe_T]=7:3$

表 4.9  $[Al_T]/[Fe_T]=7:3$  时产品 PAFC 的性状  
Table4.9 Characteristics of PAFC ( $[Al_T]/[Fe_T]=7:3$ )

序号	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
碱加入量 (mol)	0	0.005	0.01	0.015	0.02	0.025	0.03	0.035
产品 pH	1.56	1.66	2.77	3.21	3.43	3.52	3.71	3.92
产品外观	24 小时 有黄色 沉淀	24 小时 有黄色 沉淀	红棕 色液 体	红棕 色液 体	红棕 色液 体	红棕 色液 体	红棕 色液 体	24 小时 后出现 胶状沉 淀

表 4.10  $[Al_T]/[Fe_T]=7:3$  时产品 PAFC 的除磷效果 (mg/L)Table 4.10 Phosphorus removal efficiency of PAFC ( $[Al_T]/[Fe_T]=7:3$ )

投加量 (mL)	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
序号					
③	3.04	1.18	0.50	0.69	4.18
④	2.96	1.59	0.11	0.12	1.39
⑤	3.92	1.98	0.83	0.05	0.05
⑥	2.78	0.75	0.32	0.05	0.05
⑦	3.80	2.17	1.27	0.50	0.05

在此铝铁比下, 产品产生的矾花大、蓬松; 除磷效果好, 且以⑥产品除磷效果为最佳

④ $[Al_T]/[Fe_T]=6:4$ 表 4.11  $[Al_T]/[Fe_T]=6:4$  时产品 PAFC 的性状Table 4.11 Characteristics of PAFC ( $[Al_T]/[Fe_T]=6:4$ )

序号	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
碱加入量 (mol)	0	0.005	0.01	0.015	0.02	0.025	0.03
产品 pH	1.60	1.57	1.70	1.85	2.72	3.01	3.21
产品外观	24 小时 有黄色 胶状沉 淀	24 小时 有黄色 胶状沉 淀	24 小时 有黄色 胶状沉 淀	24 小时 有胶状 沉淀	24 小时 有胶状 沉淀	24 小时 有胶状 沉淀	24 小时 有胶状 沉淀

表注: 随着碱的投加量增大, 产生的胶状沉淀逐渐增多。

⑤ $[Al_T]/[Fe_T]=5:5$ 表 4.12  $[Al_T]/[Fe_T]=5:5$  时产品 PAFC 的性状Table 4.12 Characteristics of PAFC ( $[Al_T]/[Fe_T]=5:5$ )

序号	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
碱加入量 (mol)	0	0.005	0.01	0.015	0.02	0.025	0.03
产品 pH	1.34	1.53	1.53	2.03	2.76	3.50	—
产品外观	24 小时 有黄色 胶状沉 淀	红棕色 液体	红棕色 液体	红棕色 液体	红棕色 液体	24 小时 有胶状 沉淀	立即出 现胶状 物

表 4.13  $[Al_T]/[Fe_T]=5:5$  时产品 PAFC 的除磷效果 (mg/L)Table 4.13 Phosphorus removal efficiency of PAFC ( $[Al_T]/[Fe_T]=5:5$ )

投加量 (mL) \ 序号	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
②	3.26	1.63	0.96	1.13	0.73
③	4.09	1.22	0.82	0.96	0.85
④	2.81	0.79	0.54	0.63	0.79
⑤	3.8	1.33	0.79	0.69	0.94

在此铝铁比下, 矾花产生快, 且矾花大, 沉降快; 除磷效果以一般。

⑥ $[Al_T]/[Fe_T]=4:6$ 表 4.14  $[Al_T]/[Fe_T]=4:6$  时产品 PAFC 的性状Table 4.14 Characteristics of PAFC ( $[Al_T]/[Fe_T]=4:6$ )

序号	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
碱加入量 (mol)	0	0.005	0.01	0.015	0.02	0.025	0.03
产品 pH	1.43	1.47	1.54	1.65	1.80	3.03	3.52
产品外观	红棕色液体	红棕色液体	红棕色液体	红棕色液体	红棕色液体	出现胶状沉淀	出现胶状沉淀

表 4.15  $[Al_T]/[Fe_T]=4:6$  时产品 PAFC 的除磷效果 (mg/L)Table 4.15 Phosphorus removal efficiency of PAFC ( $[Al_T]/[Fe_T]=4:6$ )

投加量 (mL) \ 序号	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
①	3.23	1.47	1.01	3.69	6.0
②	3.89	1.73	1.34	2.42	6.0
③	4.48	1.78	0.89	0.92	6.0
④	4.28	2.22	1.33	0.49	3.77
⑤	5.29	2.97	1.69	0.45	2.06

在此铝铁比下, 产品产生的矾花大, 但除磷效果差。

⑦ $[Al_T]/[Fe_T]=3:7$ 表 4.16  $[Al_T]/[Fe_T]=3:7$  时产品 PAFC 的性状Table 4.16 Characteristics of PAFC ( $[Al_T]/[Fe_T]=3:7$ )

序号	①	②	③	④	⑤
碱加入量 (mol)	0	0.005	0.01	0.015	0.02
产品 pH	1.14	1.29	1.43	—	—
产品外观	红棕色液体, 5天后有胶状沉淀	红棕色液体, 5天后有胶状沉淀	红棕色粘稠液	加完碱后有胶状物	加完碱后有胶状物

⑧ $[Al_T]/[Fe_T]=2:8$ 表 4.17  $[Al_T]/[Fe_T]=2:8$  时产品 PAFC 的性状Table 4.17 Characteristics of PAFC ( $[Al_T]/[Fe_T]=2:8$ )

序号	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
碱加入量 (mol)	0	0.005	0.01	0.015	0.02	0.025	0.03
产品 pH	1.31	1.46	1.49	1.51	1.56	1.63	1.95
产品外观	3 天后产 品中有 黄色沉 淀	红棕色 液体	红棕色 液体	红棕色 液体	红棕色 液体	黑棕色 液体	24 小时 有胶状 沉淀

表 4.18  $[Al_T]/[Fe_T]=2:8$  时产品 PAFC 的除磷效果 (mg/L)Table 4.18 Phosphorus removal efficiency of PAFC ( $[Al_T]/[Fe_T]=2:8$ )

投加量 (mL)	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
②	2.95	1.54	1.15	0.22	4.25
③	3.48	1.58	1.05	0.13	1.78
④	3.93	2.08	1.17	0.22	0.71
⑤	2.85	1.92	1.31	0.19	0.33
⑥	4.11	2.48	1.43	0.42	0.36

在此铝铁比下，产品产生的矾花多，但很细小；除磷效果一般

⑨ $[Al_T]/[Fe_T]=1:9$ 表 4.19  $[Al_T]/[Fe_T]=1:9$  时产品 PAFC 的性状Table 4.19 Characteristics of PAFC ( $[Al_T]/[Fe_T]=1:9$ )

序号	①	②	③	④	⑤	⑥
NaOH 加入量 (mol)	0	0.005	0.01	0.015	0.02	0.025
产品 pH	1.23	1.35	1.39	1.41	1.47	1.49
产品外观	红棕色液 体	三天后 产生胶 状物	三天后 产生胶 状物	三天后 产生胶 状物	三天后 产生胶 状物	三天后 产生胶 状物

表 4.20  $[Al_T]/[Fe_T]=1:9$  时产品 PAFC 的除磷效果 (mg/L)Table 4.20 Phosphorus removal efficiency of PAFC ( $[Al_T]/[Fe_T]=1:9$ )

投加量 (mL)	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8
①	4.93	4.15	1.33	0.87	2.08



在此铝铁比下，产生的矾花快、大、且沉降快；除磷效果差。

#### 4.4.2 产品 PAFC $[Al_T]/[Fe_T]$ 的值确定

根据以上不同 $[Al_T]/[Fe_T]$ 值所合成的不同碱化度的 PAFC 产品除磷效果、矾花性状和产品稳定性，综合得到表 4.22:

表 4.21: 不同 $[Al_T]/[Fe_T]$  PAFC 产品性状和除磷比较

Table 4.21 Comparison of phosphorus removal efficiency of PAFC with different  $[Al_T]/[Fe_T]$

铝铁比	矾花现象	除磷效果
9: 1	松大, 蓬松	好, 尤其是⑤号产品
8: 2	细小	好, 尤其是⑥号产品
7: 3	矾花大、蓬松	好, 尤其是⑥号产品
6: 4	产品不稳定, 放置后有沉淀	—
5: 5	大, 沉降快	一般
4: 6	大	差
3: 7	产品不稳定, 放置后有沉淀	—
2: 8	多、细小	一般, 除磷范围窄
1: 9	大、沉降快	差

由表可知铝铁比为 9: 1、8: 2 和 7: 3 时除磷效果好，选出这三种铝铁比中效果好的产品作除磷曲线图。

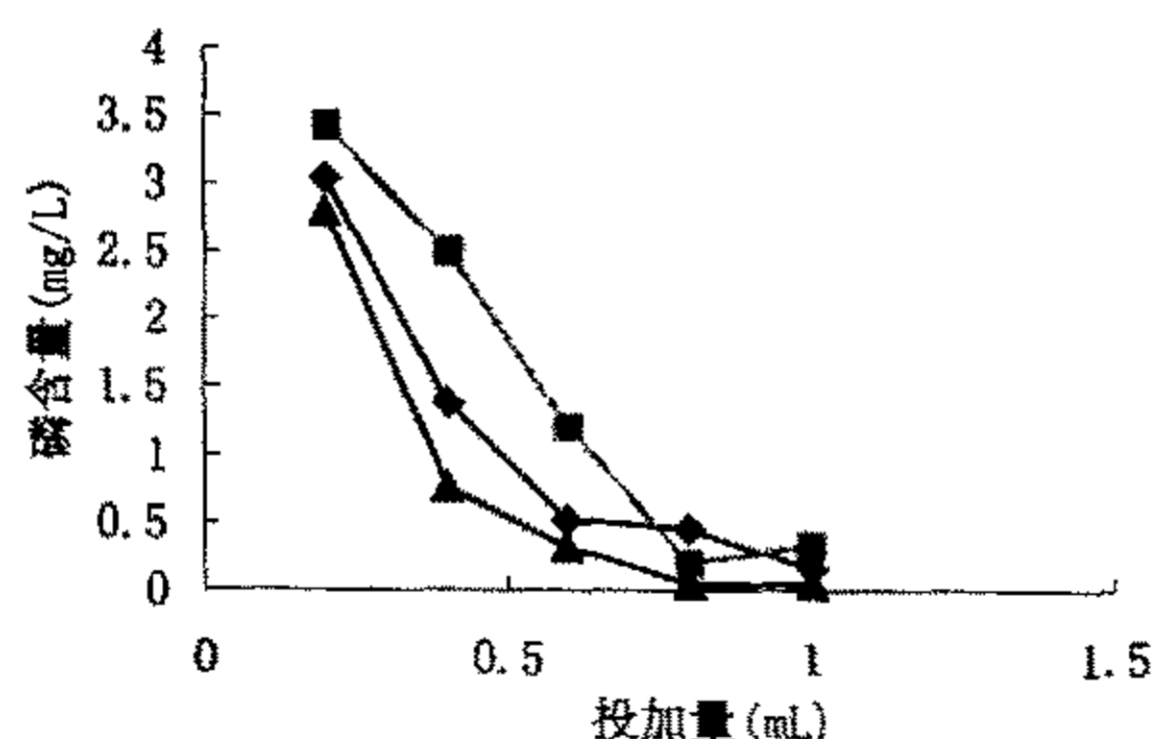


图4.1 除磷效果比较

Fig. 4.1 Comparison of phosphorus removal efficiency

—◆— 9:1⑤号产品      —●— 8:2⑥号产品      —▲— 7:3⑥号产品

根据上图本实验合成的 PAFC 选择铝铁比 7: 3，碱投加量为 0.025mol。

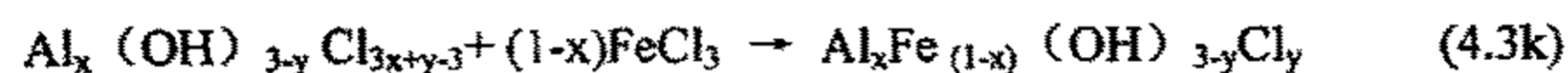
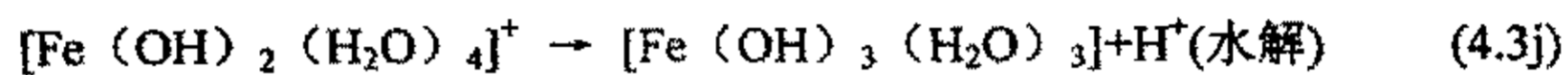
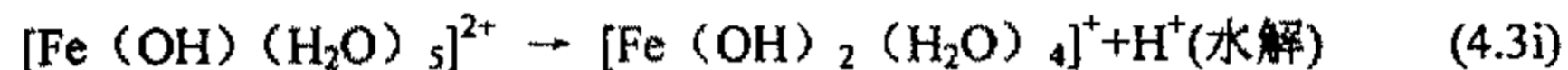
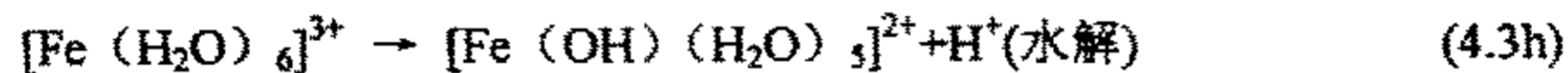
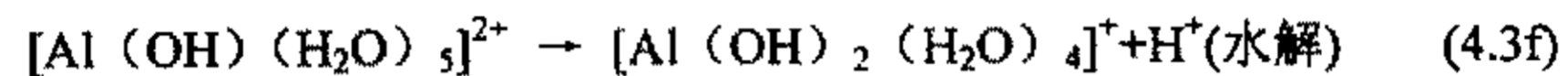
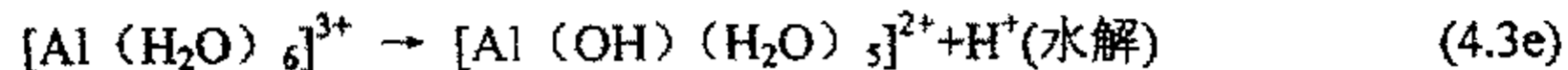
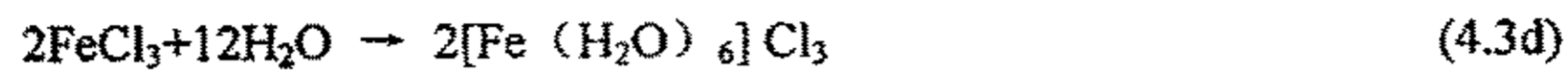
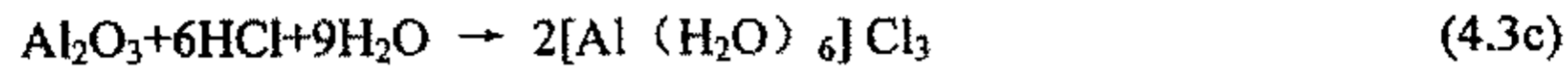
综合以上实验可得除磷絮凝剂PAFC的合成参数为：在1克铝酸钙中加入6mL 盐酸、12mL蒸馏水置于100℃的水浴锅上搅拌反应3 h；将得到的产品按铝铁比7:

3加入氯化铁并混合均匀, 然后滴加0.025mol碱聚合, 将所得产品熟化24 h后就得到除磷无机铝铁复合絮凝剂PAFC。

## 4.5 铝铁共聚作用的化学特征

### 4.5.1 反应机理

合成聚合铝铁的反应机理如下:



由上可知, 聚合铝铁在水溶液中能提供大量的高凝聚力的聚合铁离子和聚合铝离子, 其有显著的吸附架桥和沉淀网捕作用。当投入污水中, 聚合铝铁的阳离子水解产物聚集在胶体周围, 中和胶体颗粒上电荷, 使胶体迅速脱稳开始凝聚形成细小的矾花, 接着受水流湍动的影响细小矾花不断碰撞, 这时是以吸附架桥和沉淀网捕作用为主, 此时较慢的搅拌速度有利于矾花不断形成和长大。

目前大多文献认为, 聚合铝铁对水中胶体颗粒或胶体污染物的混凝是Al(III)盐和Fe(III)盐的水解—聚合产物对其进行电性中和、脱稳和吸附架桥作用生成大颗粒絮凝体而去除的。

为深入揭示混凝机理, 不但要考虑能量因素, 还必须对其水解—聚合产物和水中胶体颗粒污染物结构特征进行深入的研究<sup>[84]</sup>。目前测定聚合铝铁形态分布的方法主要有: 电位滴定, 分光光度, 光散射, 红外光谱, 小角x射线衍射, 核磁共振、电导率等。

### 4.5.2 Al(III)与Fe(III)的聚合特性

Al(III)与Fe(III)在溶液中经历水解-聚合-沉淀反应, 实验研究了 $[\text{Al}_T]/[\text{Fe}_T]$ 为7:3生成共聚物时的聚合特性。

配制 $[\text{Al}_T]/[\text{Fe}_T]=7:3$ 的混合溶液, 制备碱化度 $B^*$ 值分别为0.4、0.8、1.1、1.5、1.9的共聚物溶液, 测定在不同碱化度时pH值的变化情况。实验结果见图4.2。

由图知道曲线中的 pH 值有两个突跃。第一次突跃不十分明显，表明体系中游离 OH 逐渐和 Al (III)、Fe (III) 络合形成高聚合度。在  $B^*$  为 2.5 左右发生明显的第二次突跃。体系发生 pH 值突跃，表明体系中游离 OH 急剧增多，加入的碱只有少许或基本没有被络合。

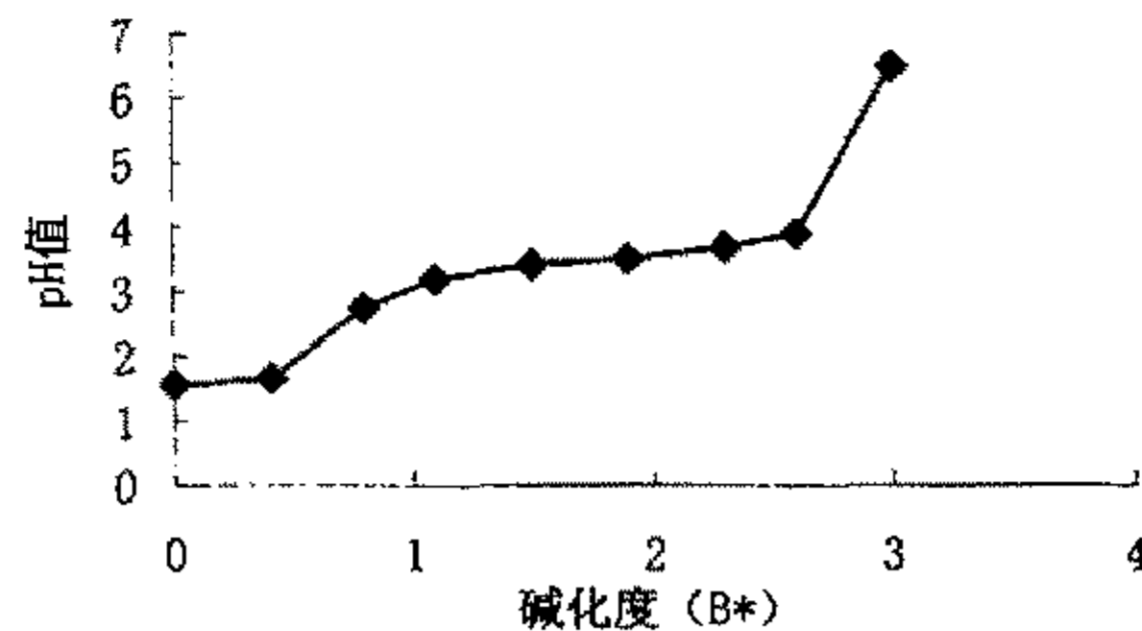


图4.2 pH值滴定曲线

Fig. 4.2 curve of pH titration

—◆—  $[Al_T]/[Fe_T]=7:3$

根据铝铁混合液 pH 滴定曲线的反应趋势，可大致分为三个阶段：

#### 1、聚合初始阶段 ( $B^* \leq 0.4$ )

在此阶段聚合反应尚未开始，所滴加的 OH 主要用于中和混合液中的游离酸，少量与 Al (III)、Fe (III) 结合生成单核羟基络离子；

#### 2、Al (III)、Fe (III) 络合聚合阶段 ( $B^*=0.4 \sim 2.6$ )

滴加的 OH 逐渐与 Al (III)、Fe (III) 的单核羟基络离子进一步络合生成多核的聚合羟基络离子，导致 pH 反应曲线趋于平缓。

#### 3、凝胶-沉淀阶段 ( $B^* > 2.6$ )

Al (III)、Fe (III) 的聚合作用趋于饱和，此时继续滴加的 OH 将逐渐向生成凝胶沉淀方向转变，导致溶液 pH 值再次迅速明显上升；

实验采用 Tang Hongxiao, Sturm W. 等人提出的称为碱化度  $B^*$  的特征参数指标及其计算方法<sup>[85]</sup>。碱化度  $B^*$  的定义式为： $B^* = [OH^-] / [Al_T, Fe_T]$ ，计算式为： $B^* = [10^{-pH} + C_A - C_B] / [Al_T, Fe_T]$ 。实验中碱化度  $B^*$  值均按上式计算而得。

#### 4.5.3 碱化度对 pH 值弛豫的影响

配制  $[Al_T]/[Fe_T]=7:3$  的混合溶液 5 份，制备碱化度  $B^*$  值分别为 0.4、0.8、1.1、1.5、1.9 的共聚物溶液，测定其熟化过程中的 pH 值弛豫，结果见图 4.2。从图中可看出， $B^*$  为 0.4 时，溶液弛豫现象不明显，说明溶液中的 Al (III) 和 Fe (III) 均以自由离子或单核羟基络合物的形态存在； $B^*$  为 0.8 和 1.1 时，溶液在前 2 小时无明显弛豫现象，随后 pH 值有下降，然后又趋于平稳，说明溶液中初始阶段

聚合物分子量较低,不足以发生弛豫现象。随着时间推移,聚合度增加到一定程度而发生弛豫现象,但由于碱化度较低,大分子聚合物不可能形成很多,故又趋于平稳;  $B^*$  为 1.5 和 1.9 时,溶液一开始就表现出较为明显的 pH 值下降,并在 3 小时后才开始平稳,说明高分子量聚合物占优势,表现出明显弛豫现象。

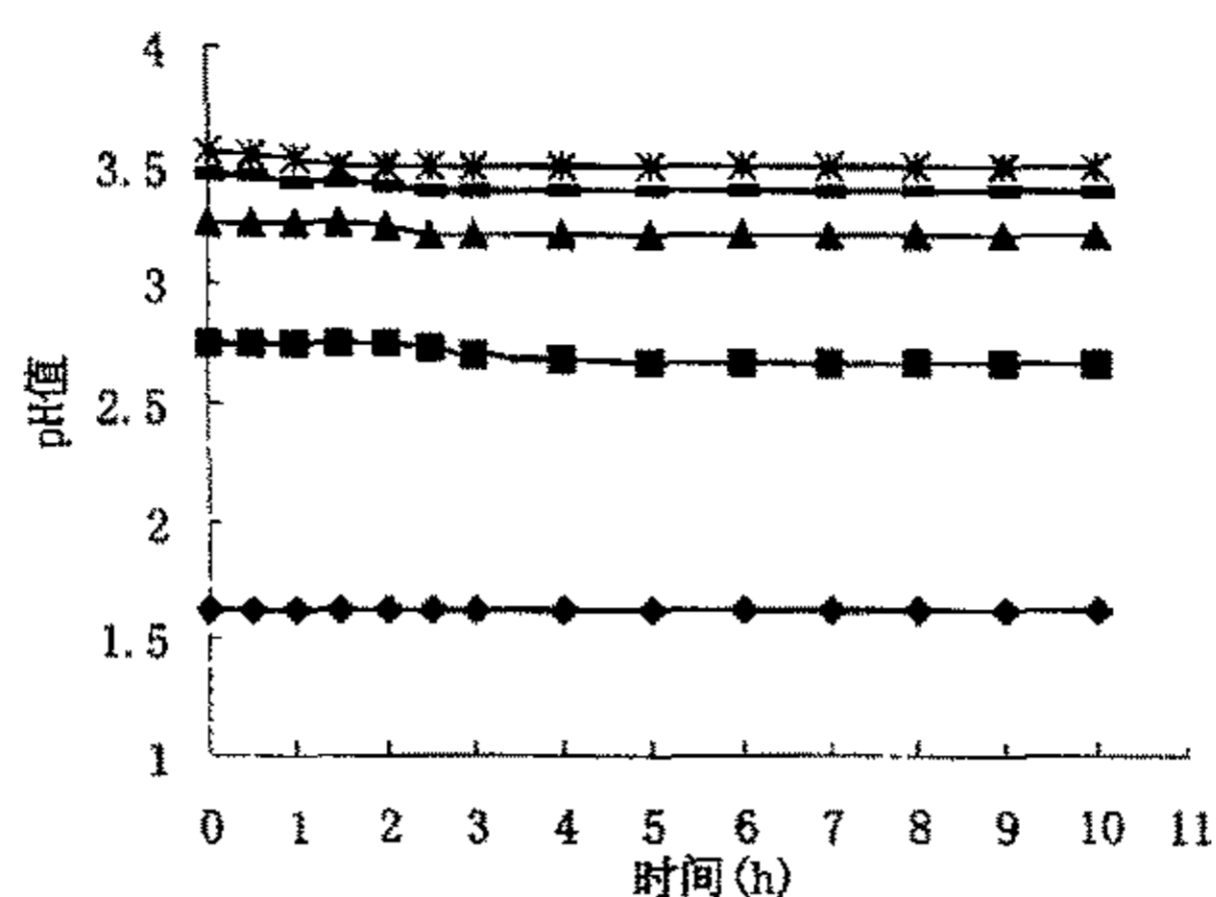


图4.3 碱化度对pH弛豫的影响

Fig. 4.3 Effects of basicity on pH relaxation

◆— $B^*=0.4$     ■— $B^*=0.8$     ▲— $B^*=1.1$     ●— $B^*=1.5$     \*— $B^*=1.9$

#### 4.6 产品的物性及稳定性

铝铁共聚复合絮凝剂是以铝盐为主,铁盐为辅的无机高分子絮凝剂。该产品由铝酸钙为原料高温酸溶、调碱化度聚合而得。反应产物不做纯化处理,溶液中含有多种金属杂质构成高离子强度,使铝铁共聚形成了高分子量的共聚复合物。在这样复杂的溶液体系中,共聚物复合物的结构形态也很难搞清楚<sup>[86]</sup>。

经过上述最佳条件合成出的复合絮凝剂 PAFC,为碱化度为 1.9,有一定粘度的红棕色液体。真空干燥 (60℃) 后,可得棕褐色粉末状固体。

表 4.22 絮凝剂 PAFC 的稳定性分析

Table 4.22 Stability analysis of PAFC

放置时间 (天)	性状	PH 值	PAFC 投加量 (mL)	剩余磷含量 (mg/L)
5	红棕色液体	3.52	1.4	0.17
15	红棕色液体	3.51	1.4	0.15
25	红棕色液体	3.52	1.4	0.16
35	红棕色液体	3.52	1.4	0.17
45	红棕色液体	3.54	1.4	0.25
75	红棕色液体	3.56	1.4	0.31
105	红棕色液体	3.54	1.4	0.36

实验对放置不同时间的产品 PAFC 的稳定性进行了分析（具体结果见表）。分析表明，絮凝剂 PAFC 有较好的稳定性，静置 35 天产品除磷效果基本不变，35 天后略有下降。但在 105 天时其除磷的效果仍能达到出水低于 0.5 mg/L。同时在这 105 天内，产品 PAFC 一直为红棕色液体，并无沉淀产生。

#### 4.7 本章小结

1、铝铁复合絮凝剂 PAFC 合成的条件为：1g 铝酸钙与 6 ml 20% 盐酸及适量蒸馏水，控制反应温度 100℃，反应 3 小时，合成低聚铝，并控制 $[Al_T, Fe_T]$ 为 0.5 mol/L， $[Al_T]/[Fe_T]$ 为 7: 3，缓慢滴加 0.025mol 碱聚合熟化而得。

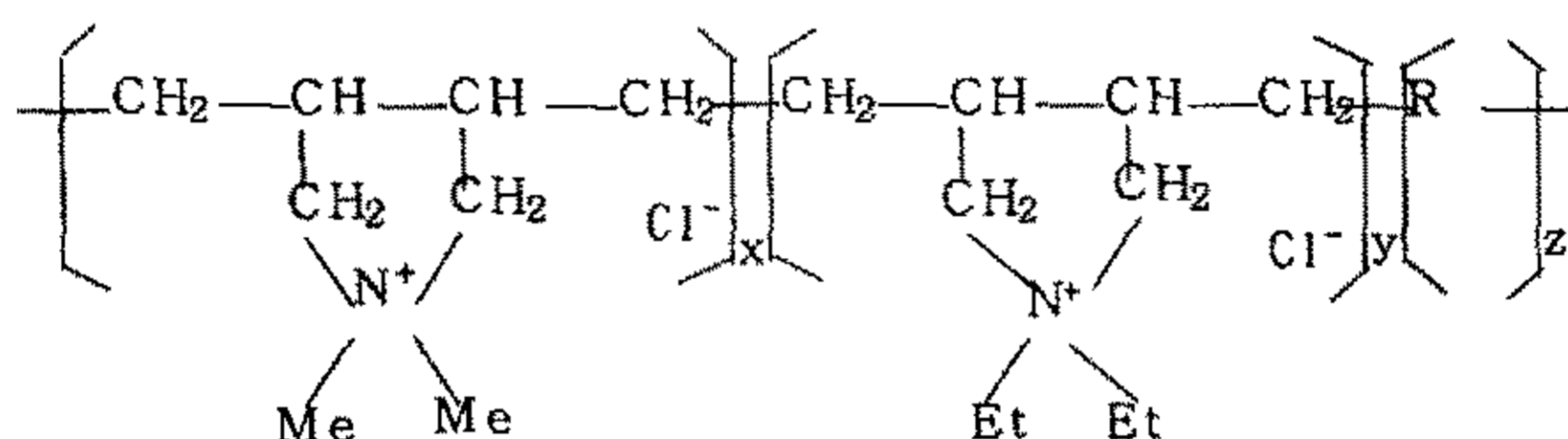
2、复合铝铁絮凝剂的合成分为聚合初始阶段、Al (III)、Fe (III) 络合共聚阶段和凝胶-沉淀阶段三个阶段。

3、所得产品为红棕色液体，并有较好的稳定性。

## 5 絮凝剂 PAFC-PDMDAAC 的制备及其絮凝性能

聚二甲基二烯丙基氯化铵为阳离子型线状有机高分子聚合物，分子量在 8 万以上。市售商品形式一般为无色至淡黄色的粘稠胶体，固体含量 40% 左右，具有良好的水溶性，水溶液呈中性，电离后能产生带正电荷的季铵盐类线型作用基团。因此，除具有一般高分子絮凝剂的架桥、卷扫功能外，它还具有相当强的电中和能力，能使水中粘土、蛋白等带负电荷的胶粒脱稳、絮凝。聚二甲基二烯丙基氯化铵用于黄河水的处理已取得较好效果<sup>[87]</sup>。

阳离子型有机高分子絮凝剂 PDMDAAC，它的分子式为：



其中 R 为丙烯酰胺、丙烯酸、二氧化硫、纤维素等， $x$ 、 $y$ 、 $z$  为聚合度。

PDMDAAC 絮凝剂它作为一种阳离子型有机高分子絮凝剂，用于废水处理时可同时发挥“电中和”和“吸附架桥”，由于用量少，效率高，且无毒无副作用，是一种理想的水处理絮凝剂。较无机高分子絮凝剂具有分子量高、产品稳定性好、对胶体物质的吸附架桥能力强、絮凝效果好、适用范围广、产生的污泥量少等优点，其不足是价格昂贵、最佳投药范围窄、水处理成本高等。无机与有机高分子絮凝剂各自存在的不足促使它们向复合絮凝剂方向发展，以便弥补不足，强化絮凝效能，提高净水效果，降低水处理成本<sup>[88]</sup>。

阳离子型有机高分子絮凝剂 PDMDAAC 具有很好的絮凝效能，其最佳投药量一般约为聚丙烯酰胺的  $1/10$ <sup>[89]</sup>，这是由于它同时具有“架桥作用”和“电中和作用”。要使架桥作用发生，水中的微粒应有空白表面，如投药量过大，高分子将微粒包裹，微粒因而失去空白表面，使架桥无法发生，水质将恶化；作为电中和作用，由于阳离子型高分子絮凝剂的正电荷密度高，如投药量过大，则由于吸附过量而使微粒带相反电荷，将引起胶体重新稳定。因而要获得良好的絮凝效果，必须找出最佳投药量范围。

聚二甲基二烯丙基氯化铵除了可作为水处理剂外，还有很多其它的用途。例如：纺织工业用作抗静电剂、印染行业作为固色剂、化妆品行业和制皂工业用作添加剂<sup>[90]</sup>；此外还可在石油开采中制作钻井液和完井液，在煤田地质勘探中用来防止卡钻<sup>[89]</sup>。

实验对聚二甲基二烯丙基氯化铵与自制 PAFC 复合后的除磷性能进行了研究。

## 5.1 主要仪器及试剂

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）；

600ml 大烧杯、100ml 量筒、50ml 具塞比色管、移液管

商品聚二甲基二烯丙基氯化铵（粘稠液体）、复合絮凝剂 PAFC（自制）

HAC 溶液：称取 5 克 PDMDAAC 与 200 mL 蒸馏水中配得 2.5% 的 PDMDAAC 溶液

0.25% PAFC-PDMDAAC：取 2mL 2.5% 的 PDMDAAC 溶液加入到 20 mL PAFC 中得 HAC 配比为 0.25% 的复合高分子絮凝剂 PAFC-PDMDAAC。

模拟废水：磷含量为 6mg/L，pH 值为 7.82，浊度为 200°（标准硅藻土）

## 5.2 实验方法

高分子絮凝剂 PAFC-PDMDAAC 制备方法：在搅拌下缓慢加入计量 PDMDAAC 于 PAFC 中，并搅拌混合均匀，常温静置熟化 24 小时，得不同 PDMDAAC 配比的高分子絮凝剂 PAFC-PDMDAAC。

混凝条件：在烧杯中各加入磷含量为 6mg/L，浊度为 200° 的模拟废水 500mL，调节搅拌速度至 200r/min 后投药计时。200r/min 搅拌 2min、60r/min 搅拌 8min，同时观察矾花情况；沉降 15min 后分别从每只烧杯的同一深度（液面下 2cm 处）同时取出等量（5 mL）的上清液测定含磷量。实验皆在室温下进行。

## 5.3 实验结果与讨论

### 5.3.1 PDMDAAC 除磷效果

取 PDMDAAC 进行絮凝除磷实验，实验结果见图 5.1：

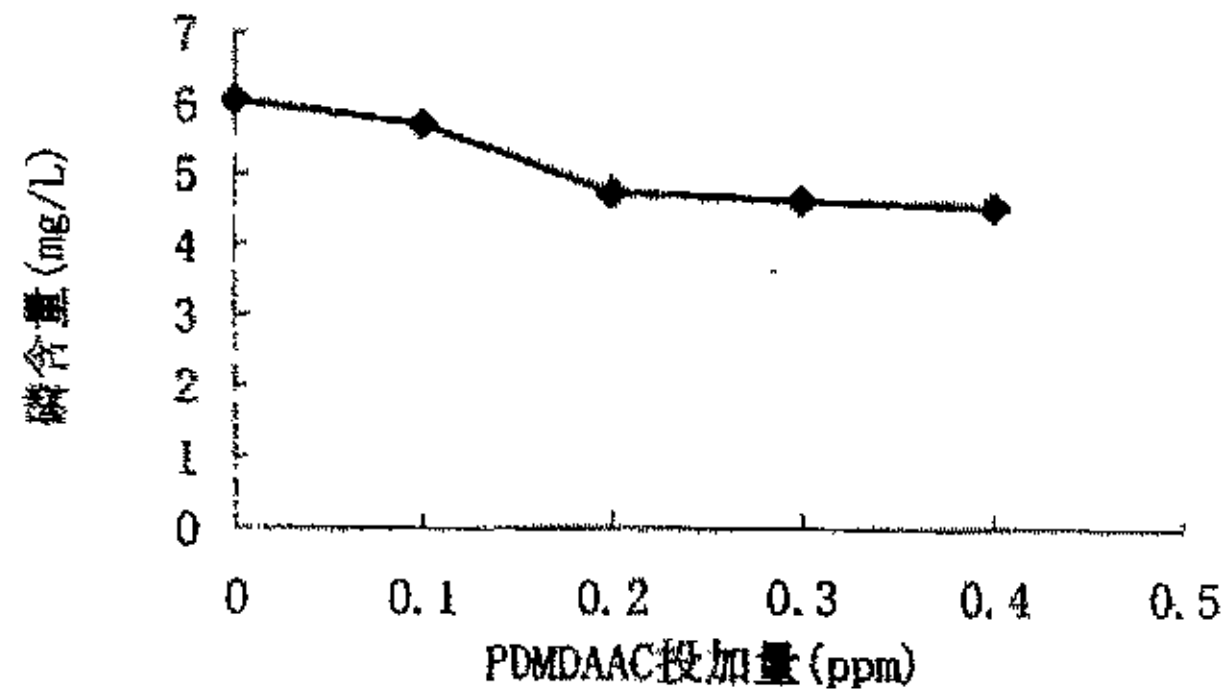


图5.1 PDMDAAC除磷效果  
Fig.5.1 Phosphorus removal efficiency of PDMDAAC

由图知单独使用 PDMDAAC 除磷效果不明显。

### 5.3 .2 PDMDAAC 投加方式对絮凝效果的影响

#### ①三种不同投加方式

##### 1) 先加 PAFC 后加 PDMDAAC

在模拟废水中加入 PAFC 以 200r/min 的速度快搅 1 分钟后，再加入 PDMDAAC，仍以 200r/min 的速度继续快搅 1 分钟，然后以 60r/min 的速度慢搅 8 分钟。

表 5.1 絮凝剂投加量

Table5.1 Dosage of flocculants

絮凝剂投加量 (mL)	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6
PAFC (mL)	0.727	0.91	1.091	1.273	1.455
PDMDAAC 溶液 (mL)	0.073	0.09	0.109	0.127	0.145
PDMDAAC 配比 (%)	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23

##### 2) 先加 PDMDAAC 后加 PAFC

表 5.2 絮凝剂投加量

Table5.2 Dosage of flocculants

絮凝剂投加量 (mL)	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6
PDMDAAC 溶液 (mL)	0.073	0.09	0.109	0.127	0.145
PAFC (mL)	0.727	0.91	1.091	1.273	1.455
PDMDAAC 配比 (%)	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23



在模拟废水中加入 PDMDAAC 以 200r/min 的速度快搅 1 分钟后，再加入 PAFC，仍以 200r/min 的速度快搅 1 分钟后，以 60r/min 的速度慢搅 8 分钟。

3) PAFC 和 PDMDAAC 混合均匀后一起加入

将 PAFC 与 PDMDAAC 混合均匀后加入模拟废水中，以 200r/min 的速度快搅 2 分钟后，以 60r/min 的速度慢搅 8 分钟。

表 5.3 絮凝剂投加量

Table 5.3 Dosage of flocculants

絮凝剂投加量 (mL)	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6
PAFC (mL)	0.727	0.91	1.091	1.273	1.455
PDMDAAC 溶液 (mL)	0.073	0.09	0.109	0.127	0.145
PDMDAAC 配比 (%)	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23

②三种不同投加方法效果比较

对以上三种不同投药方式所产生的不同出除磷效果进行比较，得出了最佳投药方式。

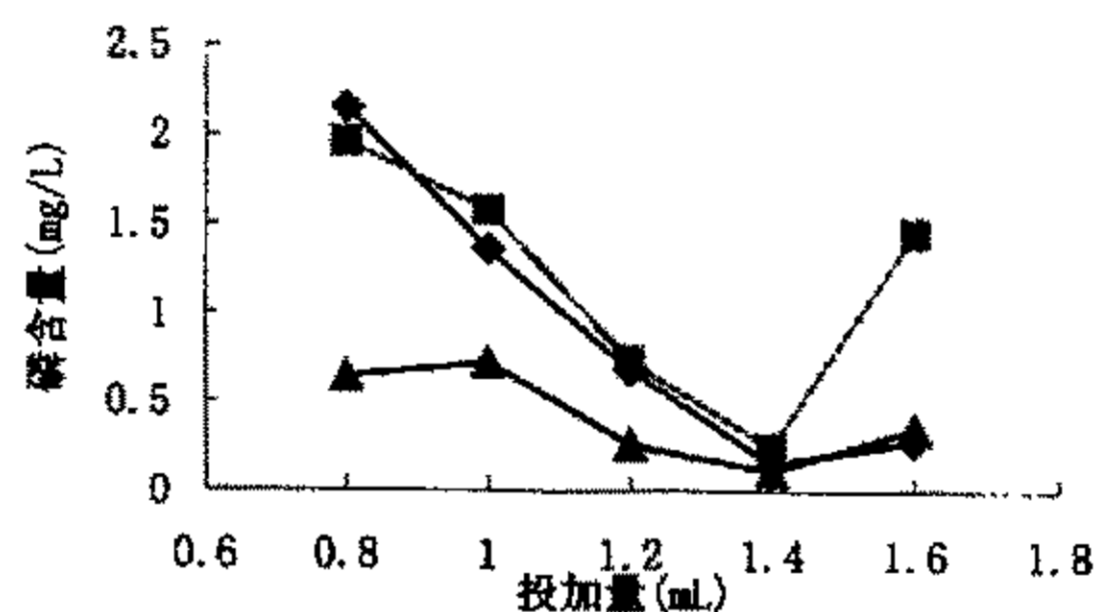


图5.2 不同投加方式对除磷的影响

Fig. 5.2 Effect of different additions way on phosphorus removal efficiency

◆—先加PAFC    ■—先加PDMDAAC    ▲—混合后加入

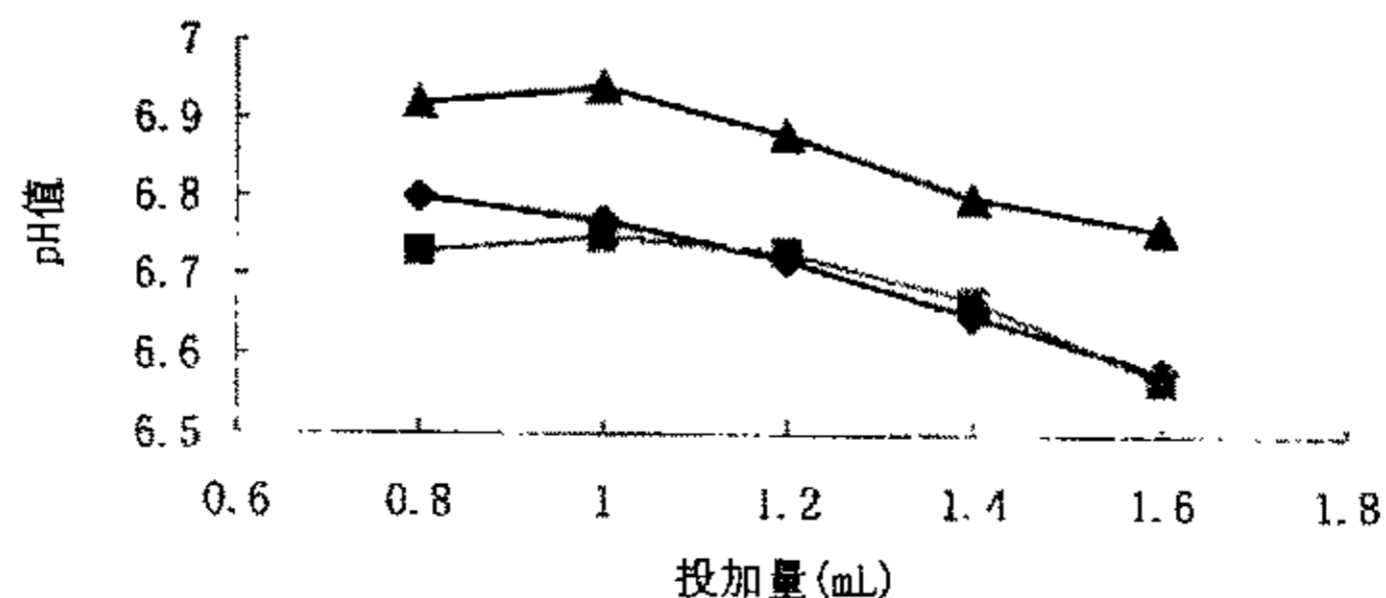


图5.3 不同投加方式对废水pH值的影响

Fig. 5.3 Effect of different additions ways on pH value

◆—先加PAFC    ■—先加PDMDAAC    ▲—混合后加入

由上图可看出, 两种絮凝剂混合均匀投加的效果为最佳, 即 PAFC 和 PDMDAAC 复合后除磷效果优于单独使用 PAFC; 且两种絮凝剂混合均匀投加, 废水的 pH 值变化缓慢。

### 5.3.3 PDMDAAC 含量对絮凝效果的影响

固定 PAFC 的投加量为 1.4 mL, 改变 PDMDAAC 的含量, 进行絮凝实验, 找出 PDMDAAC 在 PAFC 中的最佳配比。实验结果见表 5.4 和图 5.4

表 5.4 不同 PDMDAAC 配比对除磷的影响

Table 5.4 Effect of PDMDAAC composing ratio on phosphorus removal

PAFC (mL)	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
PDMDAAC 溶液 (mL)	0	0.04	0.12	0.2	0.3	0.5
PDMDAAC 的含量	0%	0.07%	0.20%	0.31%	0.44%	0.65%
磷含量 (mg/L)	0.27	0.20	0.24	0.31	0.32	0.34
pH	6.33	6.75	6.80	6.84	6.94	7.06

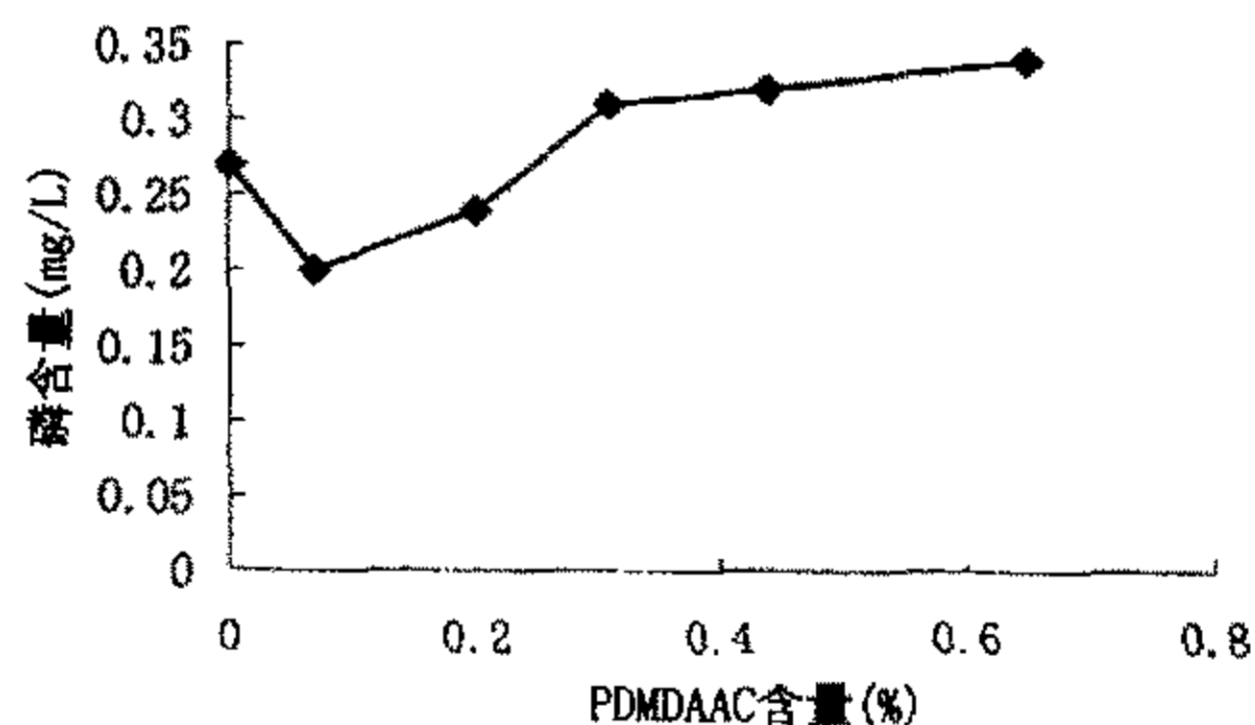


图 5.4 PDMDAAC 含量对除磷效果的影响

Fig. 5.4 Effect of PDMDAAC composing ratio on phosphorus removal efficiency

由图知 PDMDAAC 的含量在 0.05%~0.3% 之间对 PAFC 除磷效果的影响不大, 甚至有少量的降低, 但当 PDMDAAC 含量大于 0.3% 时, PAFC 除磷效果反而降低, 因此选择 PDMDAAC 含量为 0.05%~0.3% 之间。出现这种现象的原因可能是由于 PDMDAAC 本身除磷效果不明显, 当在 PAFC 中加入很少量的 PDMDAAC 后, 少量的 PDMDAAC 不但不影响 PAFC 的除磷效果, 并能和 PAFC 发生协同作用, 当 PDMDAAC 的加量大时, 相当于稀释了 PAFC, 使除磷效果变差。

### 5.3.4 高分子絮凝剂 PAFC-PDMDAAC 与 PAFC 的絮凝效果比较

为了进一步考察 PDMDAAC 对 PAFC 絮凝性能的影响, 分别对 PAFC 与 0.25%PAFC-PDMDAAC 的除磷、除浊效果及废水处理 pH 值变化进行了比较实验, 实验结果如下:

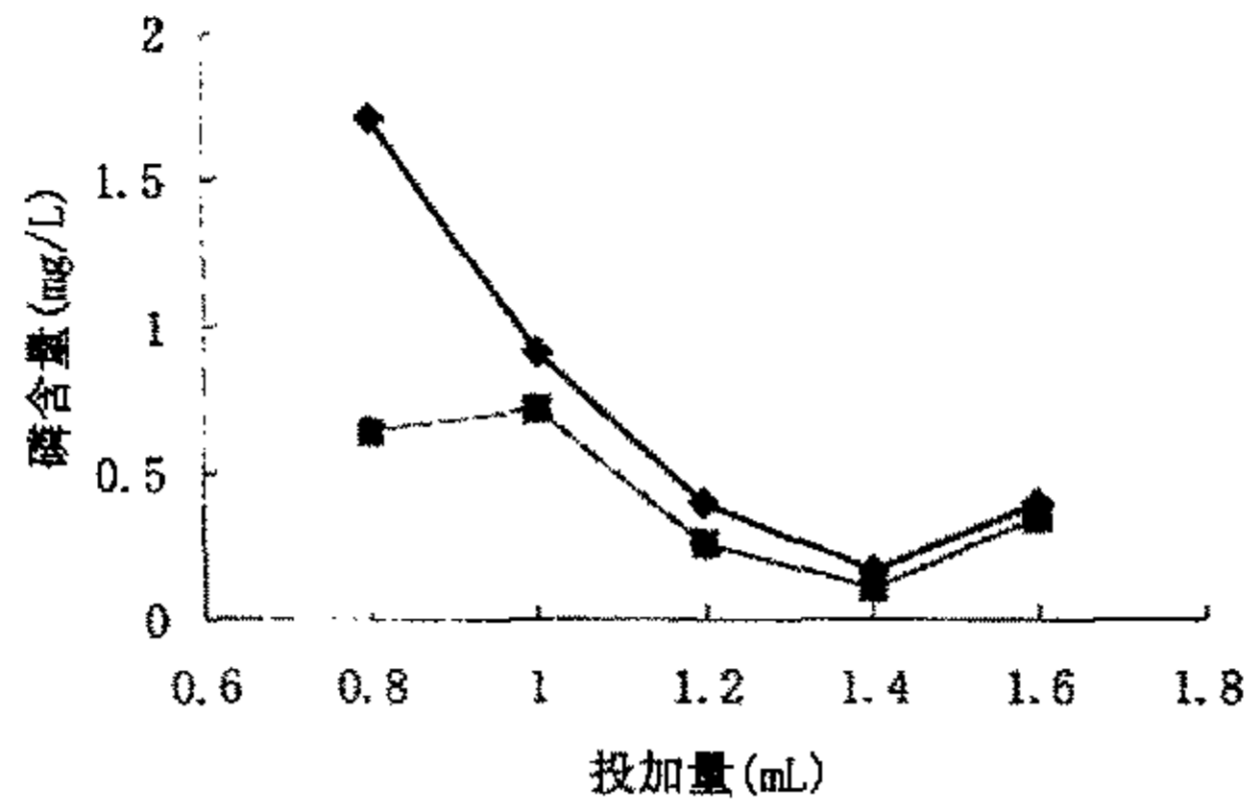


图5.5 PAFC与FAFC-PDMDAAC除磷效果比较  
Table5.5 Comprison of phosphorus removal efficiency of PAFC and PAFC-PDMDAAC

◆— PAFC      ■— PAFC-PDMDAAC

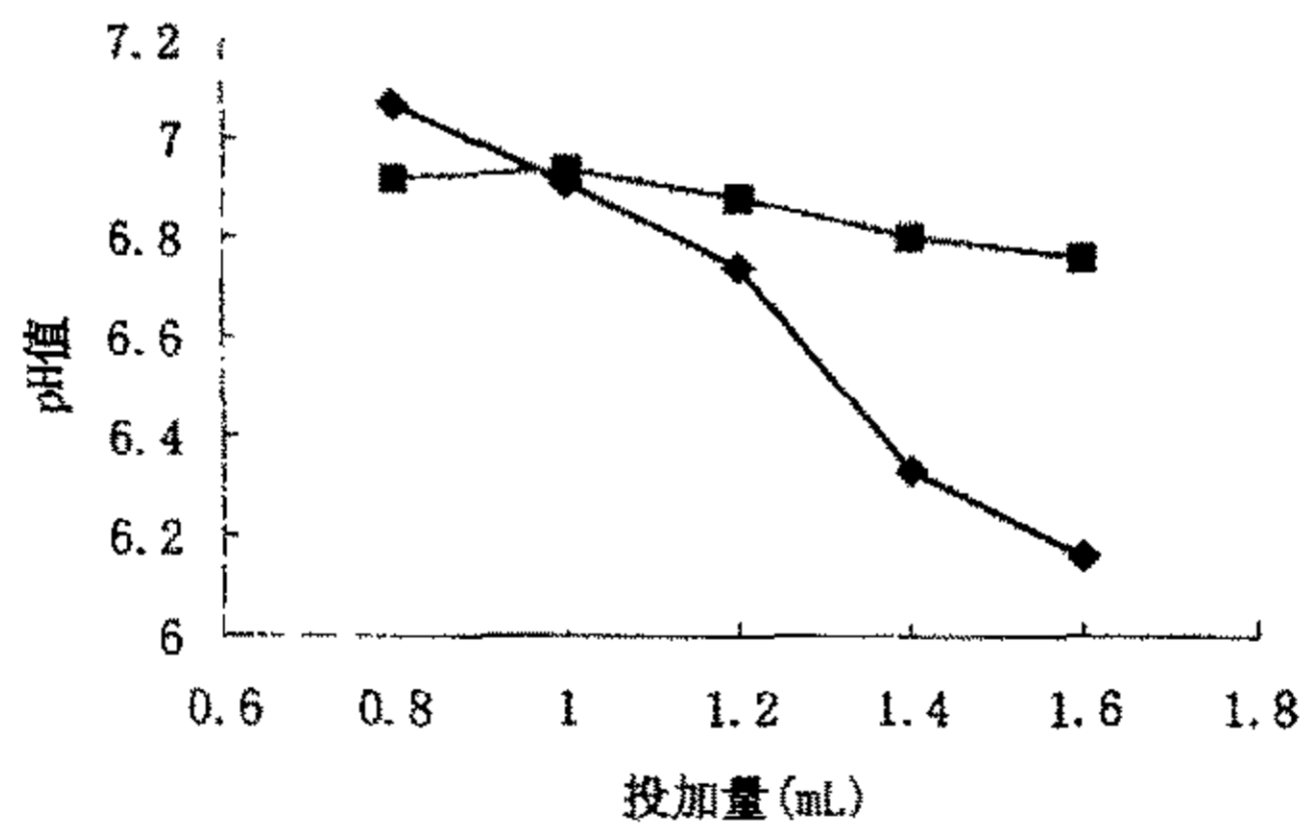


图5.6 PAFC与PFAC-PDMDAAC对废水pH值影响  
Table5.6 Effect of PAFC and PAFC-PDMDAAC on pH value

◆— PAFC      ■— PAFC-PDMDAAC

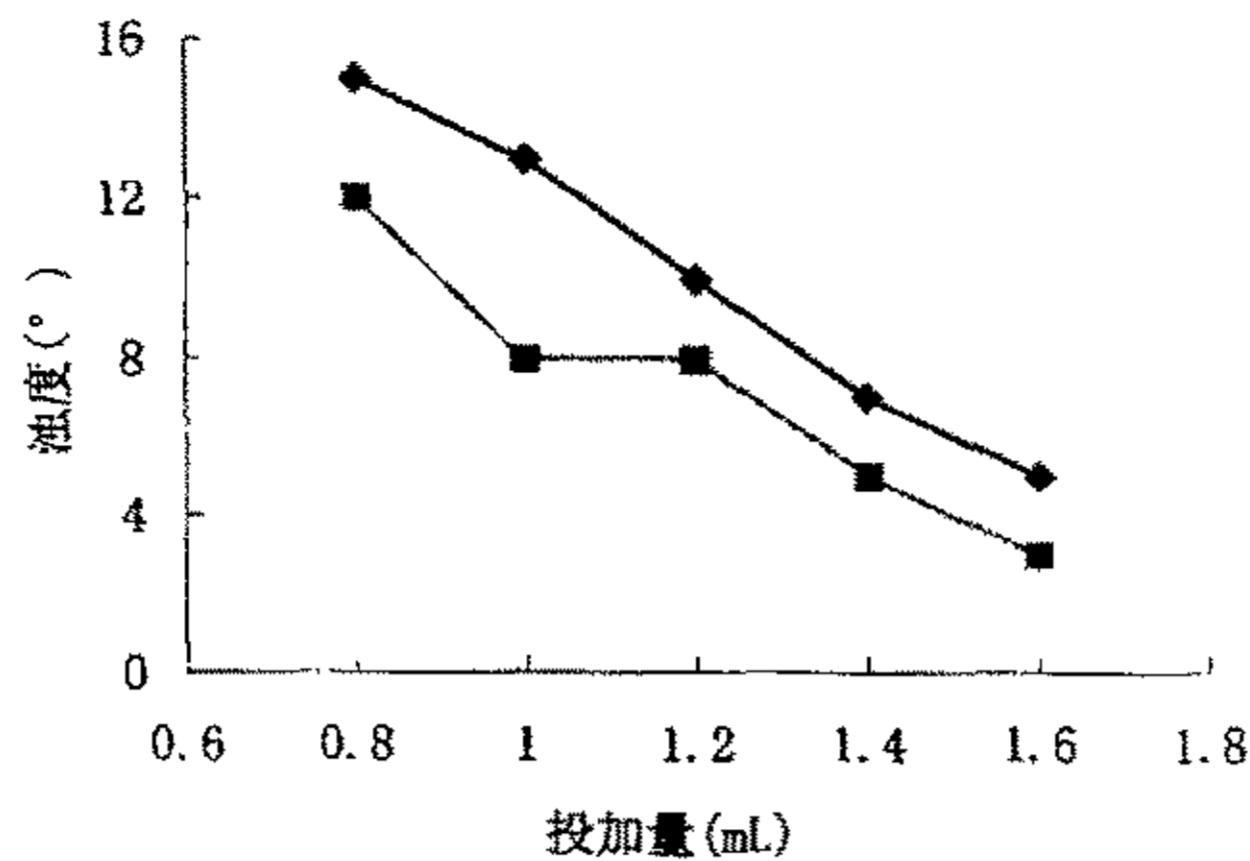


图5.7 PAFC与PFAC-PDMDAAC除浊比较

Table 5.7 Comparison of turbidity removal efficiency of PAFC and PAFC-PDMDAAC

◆ PFAC                      ■ PFAC-PDMDAAC

图注：图 5.5、图 5.6、图 5.7 中 PDMDAAC 在絮凝剂中的配比都为 0.25%。

图5.5、5.6、5.7分别为PAFC与FAFC-PDMDAAC 的除磷效果比较、除浊效果比较及废水处理pH值变化比较。由图5.5知，PAFC和PAFC-PDMDAAC的投加量大于1mL时，除磷曲线接近。图5.6、图5.7表明PAFC-PDMDAAC除浊效果优于单独使用无机复合絮凝剂PAFC，且FAFC-PDMDAAC处理前后废水的pH值变化平缓。

### 5.3.5 小结

以上分别从投药方式、PDMDAAC 配比和 PAFC 与 FAFC-PDMDAAC 效果比较这三个方面对絮凝剂 FAFC-PDMDAAC 的性能进行了实验，由以上图表可得出以下结论：

- 1、PDMDAAC 本身的除磷效果不明显。
- 2、投药方式以 PAFC 和 PDMDAAC 复合后投加为最佳。
- 3、PDMDAAC 的含量在 0.05%~0.3%之间效果好。
- 4、PAFC-PDMDAAC 除浊效果优于 PAFC，且 PAFC-PDMDAAC 处理前后废水的 pH 值变化平稳。

## 5.4 复合絮凝剂 PAFC-PDMDAAC 的絮凝性能

絮凝过程的影响因素极为复杂，具体的絮凝效果只有通过絮凝烧杯实验获取。絮凝烧杯实验模拟在真实操作条件下的絮凝效果，考虑各种可能对絮凝有影响的因素。实验结果可客观反映出絮凝过程中众多因素的关系。

该方法可以为污水的絮凝沉降过程的运行工艺提供数据，也是絮凝剂的筛选、

性能评价的一个有效方法。

该实验通过改变影响絮凝效果的因素：pH 值、温度、动力条件、沉降速度，评价自制产品 PAFC-PDMDAAC 的絮凝除磷性能。

#### 5.4.1 pH 值对絮凝效果的影响

配制一系列磷含量为 6mg/L，浊度为 200° 而 pH 值不同的模拟废水，用自制絮凝剂进行絮凝除磷实验，实验结果如下：

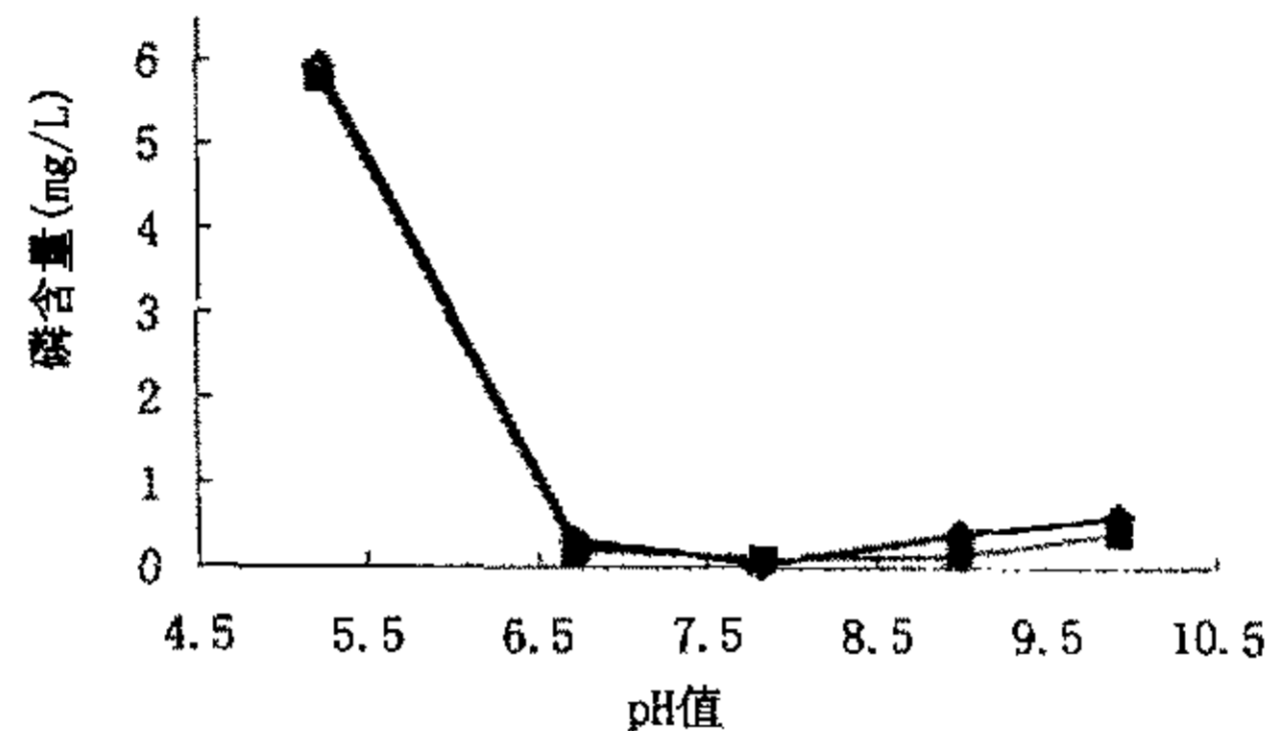


图5.8 pH值对除磷效果的影响

Fig.5.8 Effect of pH value on phosphorus removal efficiency

◆—PAFC      ■—PAFC-PDMDAAC

图注：PAFC 投加量为 1.4 mL；PAFC-PDMDAAC 投加量为 1.4 mL（PDMDAAC 的配比为：0.25%）

由上图知，正像许多文献所说，絮凝剂除磷效果是与 pH 有关的。PAFC 与 PAFC-PDMDAAC 的有效 pH 值范围都为 6.5~10 之间，即在 PAFC 中加入 PDMDAAC 后其有效 pH 范围几乎没有发生变化。pH 值范围在 6.5~10 之间，符合市政废水的 pH 值范围。

#### 5.4.2 温度对絮凝效果的影响

考虑到季节温度的变化，进行了温度对絮凝效果影响的絮凝实验。所用絮凝剂分别为：PAFC-PDMDAAC 和三号固碱；所选温度变化分别为：5℃、22℃、35℃；

将 SC502-1 超级恒温器调到所需的温度，进行絮凝实验，实验结果如下：

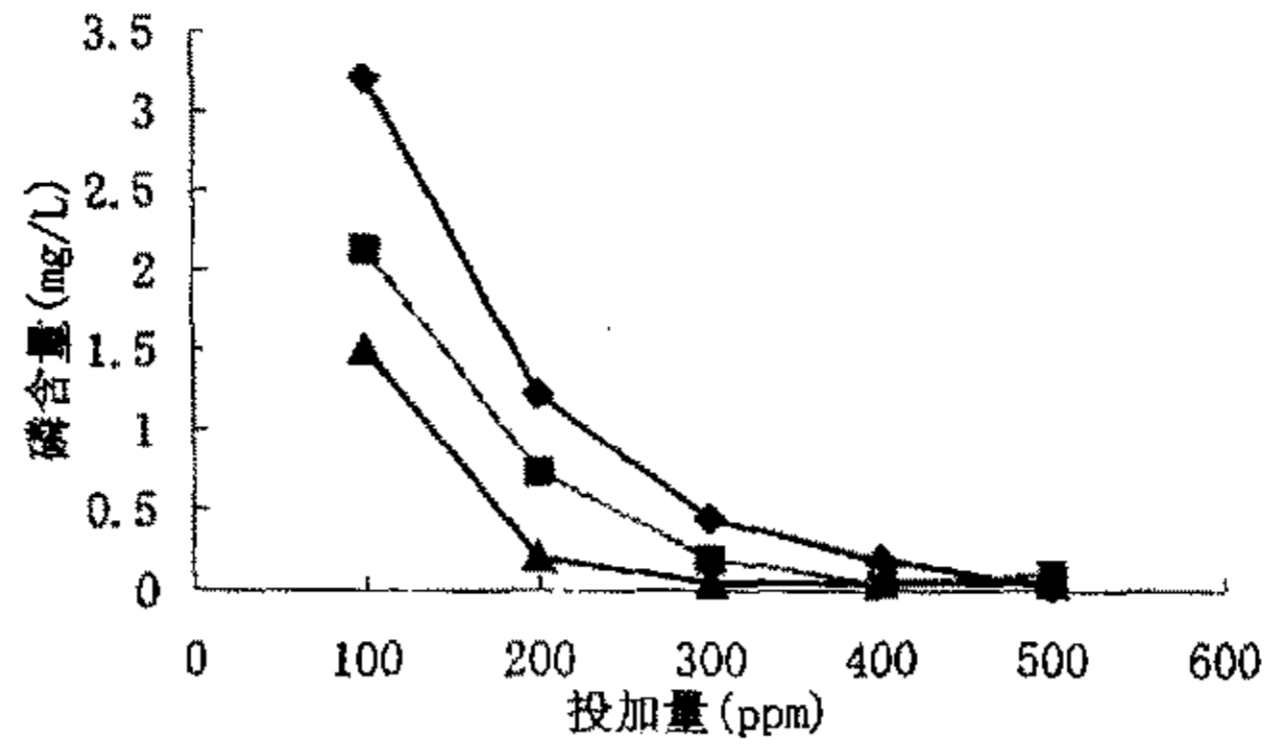


图5.9 不同温度下3号固碱对除磷效果的影响  
Fig.5.9 Effect of temperature on phosphorus removal efficiency

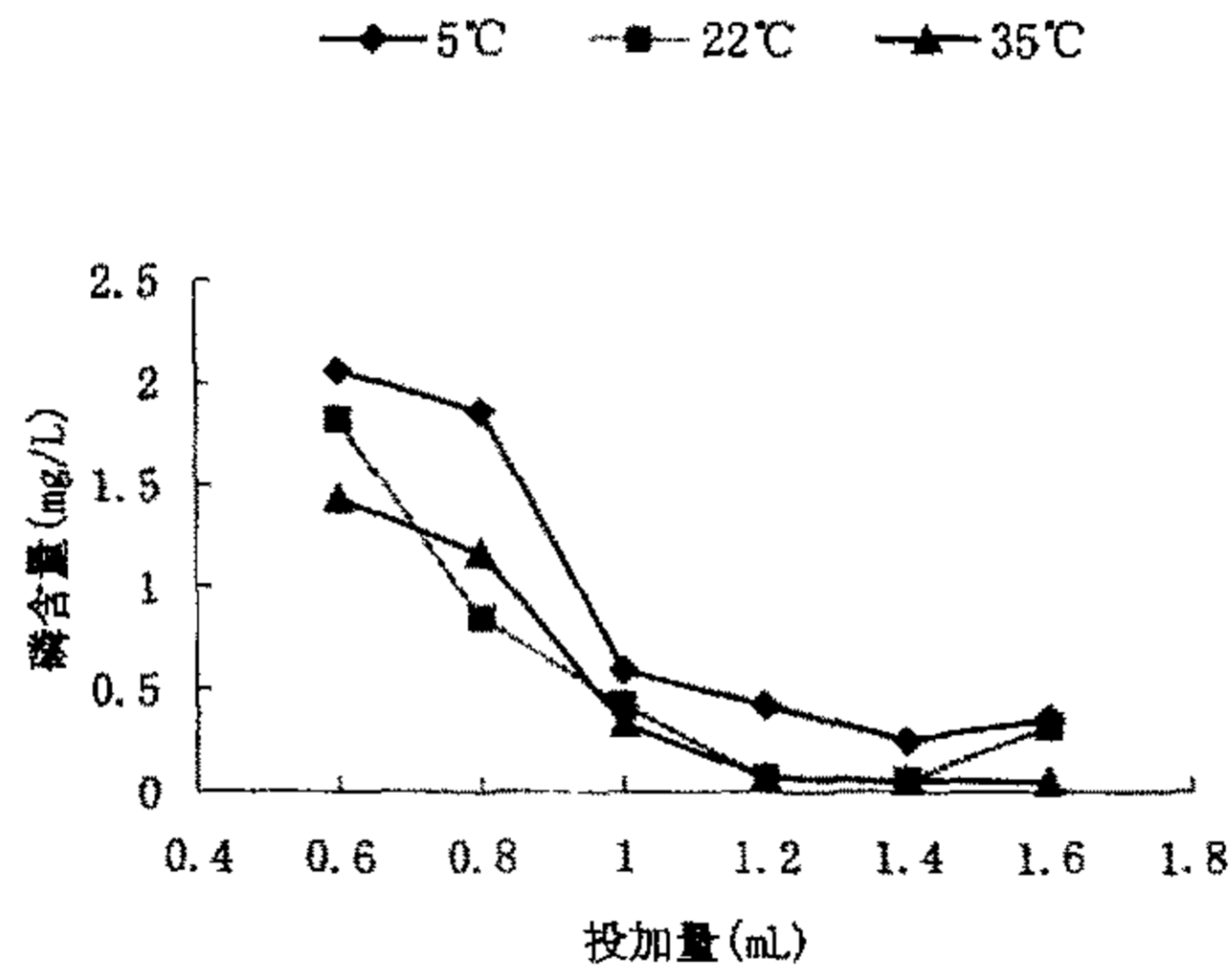


图5.10 不同温度下PAFC-PDMDAAC对除磷效果的影响  
Fig.5.10 Effect of temperature on phosphorus removal efficiency

以上两图分别是三号固碱（重庆）、PAFC-PDMDAAC（自制）在不同温度下的除磷效果。由图知随着温度的升高，三号固碱和 PAFC-PDMDAAC 的除磷效果增强；PAFC-PDMDAAC 在 5°C、25°C 和 35°C 时除磷效果曲线较三号固碱除磷效果曲线更集中，可见 PAFC-PDMDAAC 对温度的适应性强于商品三号固碱。

### 5.4.3 搅拌动力初步研究

絮凝实验所用絮凝剂为 PAFC-PDMDAAC。分别选择不同快搅速度、快搅时间、慢搅速度和慢搅时间进行絮凝除磷实验，实验结果见下正交实验表：

表 5.5 正交实验结果

Table 5.5 Orthogonal experiment results

编号	快搅速度 (r/min)	快搅时间(min)	慢搅速度 (r/min)	慢搅时间(min)	磷含量 (mg/L)
1	100	1	40	0.5	1.97
2	100	5	60	2	1.10
3	100	3	80	10	0.52
4	200	1	60	10	0.40
5	200	5	80	0.5	0.66
6	200	3	40	2	0.35
7	300	1	80	2	0.97
8	300	5	40	10	0.31
9	300	3	60	0.5	0.26
K1	1.20	1.11	0.88	0.96	
K2	0.47	0.69	0.59	0.81	
K3	0.51	0.38	0.72	0.41	
R	0.73	0.73	0.29	0.55	

定性得出 PAFC-PDMDAAC 在絮凝实验中的搅拌条件为：先以 200 r/min 速度搅拌 3 分钟，然后以 60 r/min 的速度慢搅 10 分钟。这与无机絮凝剂的搅拌方式一致。

#### 5.4.4 高分子絮凝剂的沉降速度与沉降时间

实验分别考察了 PAFC 和 0.25%PAFC-PDMDAAC 的絮凝的沉降速度与时间。在五个烧杯中分别投加不同量的 PAFC 或 PAFC-PDMDAAC 进行絮凝实验，在沉降的不同时间点，取废水上清液测定磷含量，实验结果如下。

由表 5.6 和表 5.7 可看出 PAFC 和 PAFC-PDMDAAC 的沉降速度快，在 15 分钟时几乎沉降完全。在 15 分钟后所测数据有所变大，可能是在用移液管取上清液时矾花上浮所造成磷含量增大。

表 5.6 PAFC 沉降速度

Table 5.6 Subsiding velocity of PAFC

PAFC	0.8mL	1.0 mL	1.2 mL	1.4 mL	1.6 mL
15min	1.71	0.91	0.40	0.17	0.40
30 min	1.02	0.74	0.32	0.29	0.26
45 min	0.86	0.65	0.27	0.26	0.23
60 min	0.93	0.43	0.35	0.34	0.35
90 min	0.87	0.40	0.31	0.28	0.38

表 5.7 PAFC-PDMDAAC 沉降速度  
Table 5.7 Subsiding velocity of PAFC-PDMDAAC

PAFC-PDMDAAC	0.8mL	1.0 mL	1.2 mL	1.4 ml	1.6 mL
15 min	0.64	0.72	0.26	0.11	0.35
30 min	0.67	0.63	0.27	0.23	0.12
45 min	0.81	0.46	0.17	0.19	0.26
60 min	0.85	0.48	0.25	0.23	0.23
90 min	0.98	0.39	0.27	0.21	0.27

#### 5.4.5 小结

实验分别考察了温度、pH 值、搅拌时间和速度对絮凝效果的影响，并观察了 PAFC-PDMDAAC 的沉降速度与时间，得到以下结论：

- 1、PAFC 与 PAFC-PDMDAAC 的有效 pH 值范围为 6.5~10 之间。
- 2、PAFC-PDMDAAC 在 5℃、25℃和 35℃时除磷效果都能达到低于 0.5mg/L，并且 PAFC 对温度的适应性强于商品三号固碱。
- 3、PAFC-PDMDAAC 在絮凝实验中的搅拌条件为：先以 200 r/min 速度搅拌 3 分钟，然后以 60 r/min 的速度慢搅 10 分钟。
- 4、PAFC 和 PAFC-PDMDAAC 的沉降速度快，在 15 分钟时沉降完全。



## 6 絮凝剂 PAFC-PDMDAAC 的应用研究

模拟废水组成单一，而实际污水组成复杂。絮凝剂对模拟废水的絮凝效果不能完全等同于实际废水絮凝效果，只能作为大致絮凝效果的参考。絮凝剂的最终目的是用于实际污水的处理，因此考察絮凝剂对实际污水的絮凝除磷效果十分必要。

### 6.1 实际污水

实验污水取自杨公桥一生活排污口，为生活污水。

生活污水的含磷量随着季节的变化而变化，图 6.1 表明了杨公桥生活污水随季节的变化。由图可知，夏季含磷量高于冬季含磷量，且含磷量大致在 5 mg/L 到 8 mg/L 之间波动。

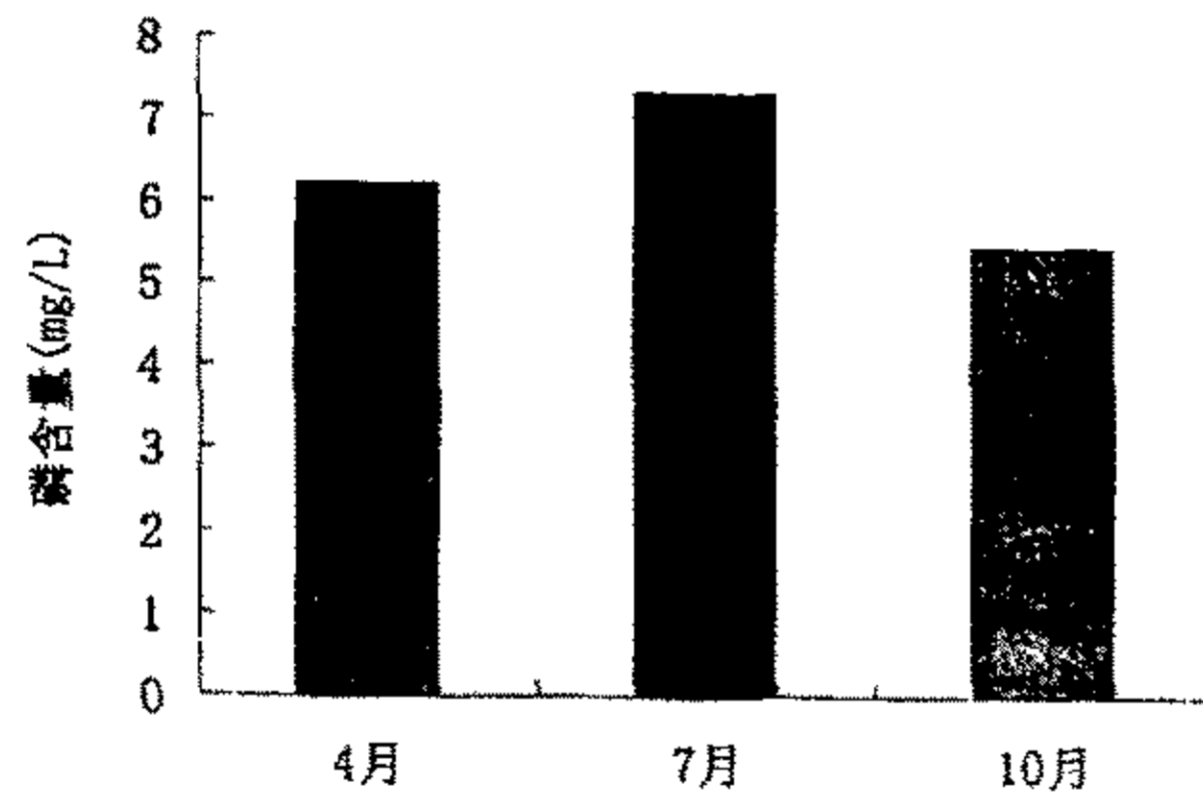


图6.1 季节对磷含量的影响

Fig.6.1 Effect of season on phosphorus concentration

实验取水时间为 10 月，其磷含量为 5.4 mg/L，污水呈浅绿黑色，并有一定臭味。所取污水水质见下表 6.1:

表 6.1 污水水质

Table6.1 Characteristics of wastewater

取水时间	温度	PH	浊度	含磷量
10月16号	18℃	7.62	240°	5.4mg/L

## 6.2 实验方法

絮凝实验：在烧杯中加入实际生活污水 500mL，调节搅拌速度至 200r/min 后投药计时。200r/min 搅拌 2min、60r/min 搅拌 8min，同时观察矾花情况；沉降 15min 后分别从每只烧杯的同一深度（液面下 2cm 处）同时取出等量的上清液测定含磷量。实验皆在室温下进行。

污泥量：实验所得的矾花，各倒入 100ml 有刻度的量筒中进行污泥沉降实验，静置 2h 后观察其读数，便可定性得出大概的污泥量。

## 6.3 冬季生活污水除磷（磷含量为 5.4 mg/L）

### 6.3.1 有机物配比

实验考察了实际废水磷去除量与有机物含量的关系，实验结果如下：

表 6.2 不同配比的絮凝剂 PAFC-PDMDAAC 除磷效果

Table 6.2 Effect of composing ratio on phosphorus removal efficiency

PAFC-PDMDAAC 投加量 (mL)	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
PDMDAAC 含量	0%	0.07%	0.20%	0.31%	0.44%	0.65%
磷含量 mg/L	0.62	0.33	0.23	0.36	0.38	0.43

由表可知，PDMDAAC 含量在 0.07%~0.65% 之间，除磷效果都好，可选择配比为 0.2%。这与模拟废水得出的结果不同，对于模拟废水 PDMDAAC 含量范围窄：0%~0.3%。这是由实际污水的水质比模拟废水复杂，PDMDAAC 和 PAFC 的协同作用发挥的更好。

### 6.3.2 自制产品除磷性能

用自制产品 PAFC 和 PAFC-PDMDAAC 进行絮凝实验，实验结果见下：

#### ① 絮凝剂用量对絮凝效果的影响

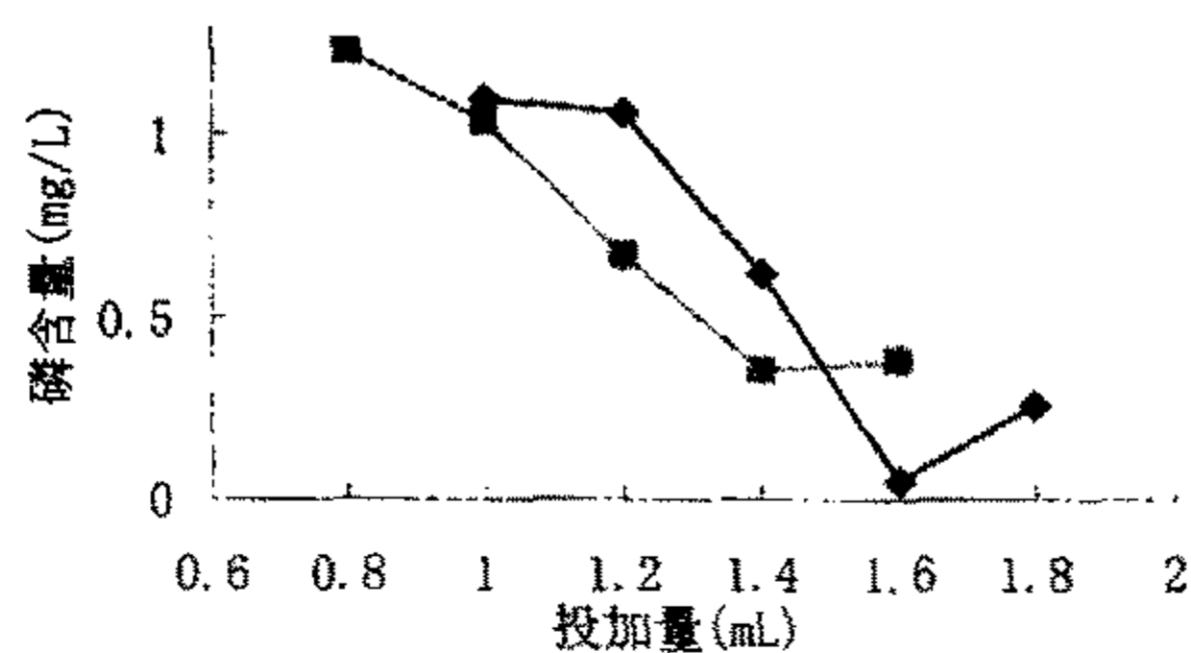


图 6.2 絮凝剂用量对除磷效果影响

Fig. 6.2 Effect of PAFC dosage on phosphorus removal efficiency

—◆— PAFC      -■- PAFC-PDMDAAC

② 污水 pH 值变化

生活污水的 pH 值一般为中性，好的絮凝剂应对 pH 值影响不大。

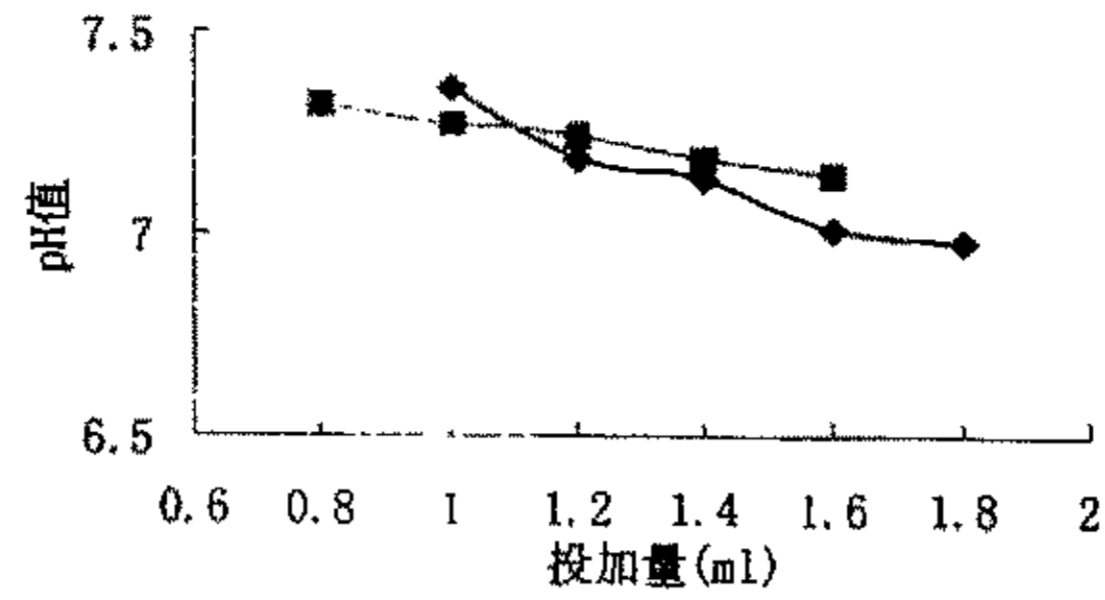


图6.3 污水 pH 值变化  
Fig. 6.3 Change of the pH value  
—◆— PAFC —■— PAFC-PDMDAAC

③ 生活污水处理后的剩余浊度

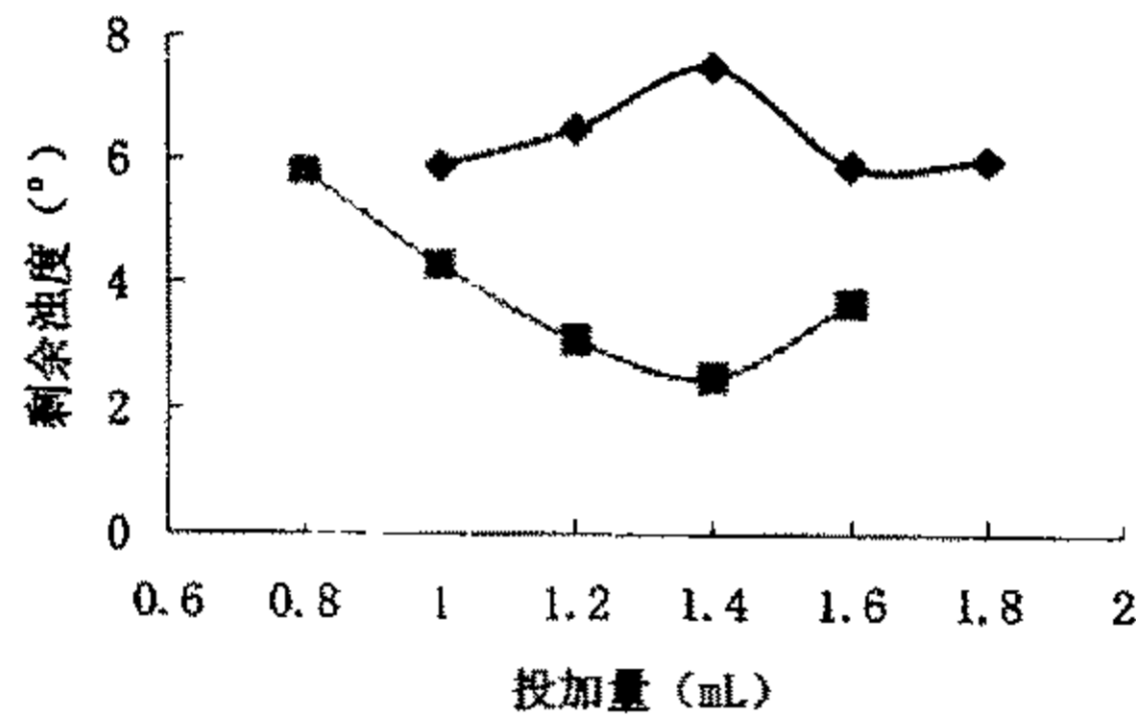


图6.4 除浊效果比较  
Fig. 6.4 Comparison of efficiency on turbidity removal  
—◆— PAFC —■— PAFC-PDMDAAC

④ 污泥量比较

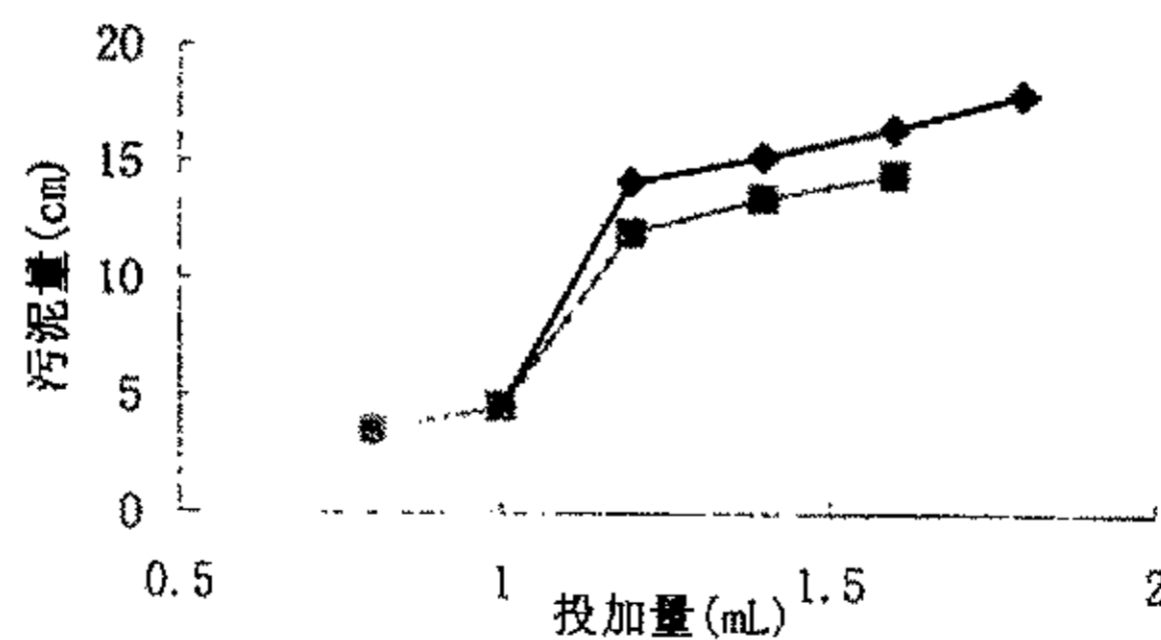


图6.5 污泥量比较  
Fig. 6.5 Comparison of Sewage production  
—◆— PAFC —■— PAFC-PDMDAAC

图 6.2~图 6.5 分别考察了 PAFC 和 PAFC-PDMDAAC 对实际废水的除磷、处浊、污泥量和污水 pH 值的影响。根据图 6.2~图 6.5 所示曲线可知：对实际污水处理 PAFC-PDMDAAC 的投加量小于 PAFC，且余浊、剩余污泥量和污水 pH 值变化均表现出优于 PAFC 的性能，具体总结如下：

1、在自制产品 PAFC 中加入有机物后，产品用量减少。由图 6.2 知在污水磷含量 0.5mg/L 时，PAFC 的投加量为 1.47mL，PAFC-PDMDAAC 的投加量为 1.35 mL。可见加入少量有机物 PDMDAAC 能降低 PAFC 的投加量。

2、PAFC、PAFC-PDMDAAC 对实际污水进行絮凝实验，实验前后污水 pH 值变化不大，污水的 pH 值都在 7 以上，且变化稳定；尤以投加 PAFC-PDMDAAC 的污水 pH 值变化更为稳定。

3、在自制产品 PAFC 中加入 PDMDAAC 后，处理后废水的浊度更低，可达 2.5 标准硅藻土。

4、有机物 PDMDAAC 的加入降低了污泥量，表明 PAFC-PDMDAAC 产生的矾花更密实。

### 6.3.3 商品絮凝剂除磷性能

对市售絮凝剂商品：3 号固碱和聚合硫酸铁（PFS）进行了处理生活污水的絮凝除磷实验。比较结果见下：

表 6.3 3 号固碱絮凝除磷性能

Table 6.3 Phosphorus removal efficiency of 3 # PA

3 号固碱 (ppm)	300	400	500	600	700
磷含量 mg/L	0.61	0.18	0.05	0.05	0.02
pH	7.34	7.26	7.22	7.12	7.01
浊度	7.0	6.0	6.0	6.0	6.0
污泥量 (2h)	19.5 cm	26 cm	32 cm	34 cm	46 cm

表 6.4 聚合硫酸铁（PFS）絮凝除磷性能

Table 6.4 Phosphorus removal efficiency of PFS

PFS (ppm)	300	400	500	600	700
磷含量 mg/L	0.96	0.31	0.39	0.63	0.81
pH	6.57	6.28	6.12	5.90	5.84
浊度	5.0	4.0	4.5	4.5	5.0
污泥量 (2h)	7cm	10 cm	11 cm	13.5 cm	15 cm

由上两表可得：

1、3 号固碱的除磷效果好，废水处理 pH 值变化不大（7.34~7.01），浊度

在 6 标准硅藻土左右,但其污泥量较大,在投加量为 400 ppm 时(此时磷含量降至 0.5 mg/L 以下),污泥量就已达 26 cm。铝盐产生的矾花细碎、蓬松。

2、商品 PFS 的除磷效果略差于 3 号固碱,且废水处理 pH 值变化大(6.57~5.84);浊度在 4 标准硅藻土左右,但其污泥量较少,在投加量为 400 ppm 时(此时磷含量降至 0.5 mg/L 以下),污泥量只有 10 cm,远远小于 3 号固碱产生的污泥量(26 cm)。铁盐产生的矾花密实、大。

#### 6.3.4 絮凝除磷性能比较

由实验知,商品絮凝剂与自制絮凝剂的除磷效果都能达到 0.5mg/L,为了进一步研究自制絮凝剂的絮凝性能,比较了商品絮凝剂和自制絮凝剂的其他絮凝指标。比较结果见下表:

表 6.5 絮凝性能比较

Table 6.5 Comparison of flocculation efficiency

絮凝剂	PAFC	PAFC-PDMDAAC	3 号固碱	聚合硫酸铁
PH 值	7.36~6.98	7.32~7.15	7.34~7.01	6.57~5.84
剩余污泥量 (cm)	15.5 cm	13.5 cm	26 cm	10 cm
余浊 (°)	最低 6.0	最低 2.5	最低 6.0	最低 4.5

表注: 剩余污泥量指磷含量在 0.5mg/L 时的读数

根据各产品的絮凝性能比较,可总结如下: 3 号固碱、聚合硫酸铁、PAFC 和 PAFC-PDMDAAC 对磷含量在 5mg/L 左右的废水除磷效果都能达到 0.5mg/L; 商品 3 号固碱具有 pH 值变化不大而剩余污泥量大的特点,商品聚合硫酸铁具有剩余污泥量少而 pH 值变化大的特点;自制的 PAFC 和 PAFC-PDMDAAC 同时克服了这两种产品的缺点,PAFC-PDMDAAC 处理时 pH 值保持在 7 左右,剩余污泥量 13.5 cm。

#### 6.4 夏季生活污水除磷(磷含量为 7.36 mg/L)

由于生活污水磷含量随季节不同而变化,为此在从杨公桥取回的磷含量为 5.4mg/L 的污水中加入定量磷酸二氢钾,使其磷含量达到 7.36mg/L,以此来定性考察自制产品对磷含量为 8mg/L 左右污水的除磷效果。

##### 6.4.1 有机物配比

对于磷含量为 7.36mg/L 的实际污水,首先考察了 PDMDAAC 在 PAFC 中的配比,表 6.6 为实际废水磷去除量与有机物含量的关系。

表 6.6 不同配比的絮凝剂 PAFC-PDMDAAC 除磷效果

Table 6.6 Effect of composing ratio on phosphorus removal efficiency

PAFC-PDMDAAC 投加量 (mL)	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
PDMDAAC 含量	0%	0.07%	0.20%	0.31%	0.44%	0.65%
磷含量 (mg/L)	0.82	0.69	0.64	0.53	0.68	0.73

由表可知, PDMDAAC 含量在 0.20%~0.40%之间较好。

与磷含量为 5.4mg/L 的生活污水比较, 磷含量增大对 HAC 配比的影响不大, 只是除磷效果比磷含量为 5.4mg/L 差一些。

### 6.4.2 自制产品除磷性能

用自制产品 PAFC 和 PAFC-PDMDAAC 进行絮凝实验, 实验结果见下:

#### ①除磷效果

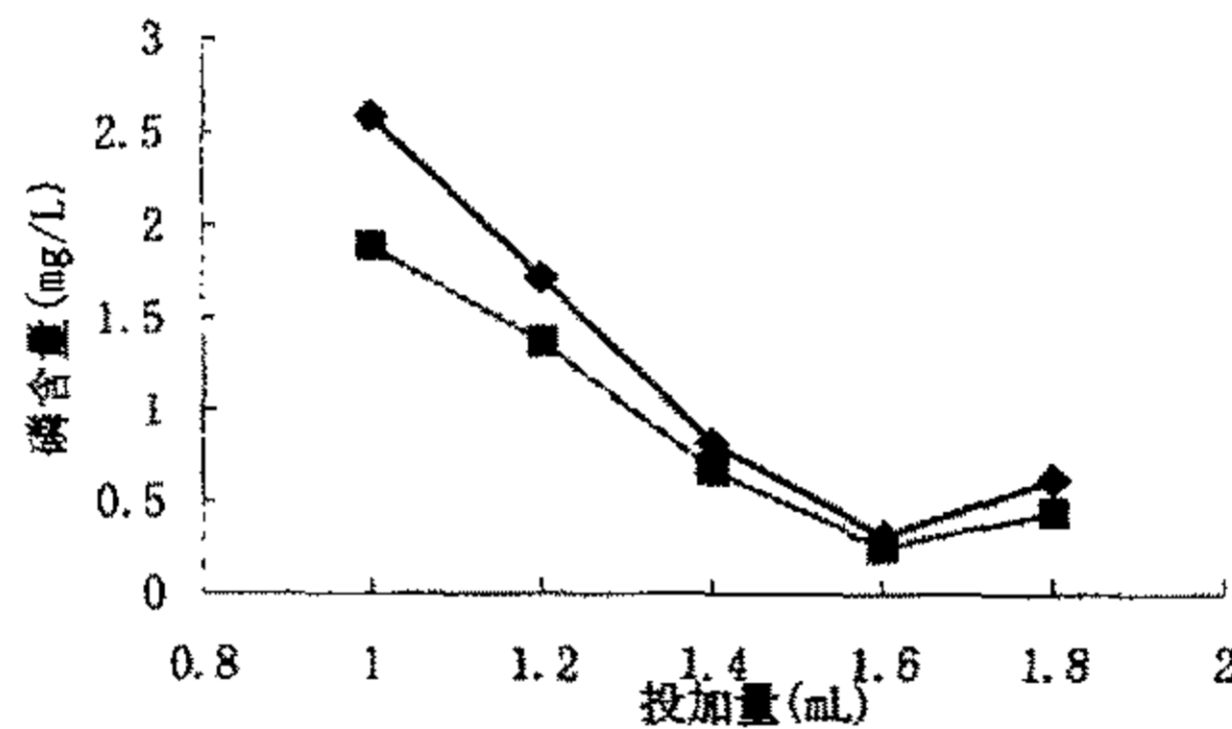


图6.6除磷效果

Fig. 6.6 Efficiency of phosphorus removal

◆—PAFC      ■—PAFC-PDMDAAC

由上图可知, 对于磷含量为 7.36mg/L 的生活污水, PAFC 和 PAFC-PDMDAAC 都能去除磷到 0.5mg/L, 但有效范围变窄, 投加量也增大, 且 PAFC 和 PAFC-PDMDAAC 的除磷曲线变的接近。

#### ②絮凝性能

表 6.7 PAFC 絮凝性能

Table 6.7 Flocculation efficiency of PAFC

PAFC (mL)	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8
pH 值	7.02	6.99	6.97	6.95	6.92
余浊	10	8.5	8	7	8
污泥量 (2h)	15	17	19	21	22

表 6.8 PAFC-PDMDAAC 絮凝性能

Table 6.8 Flocculation efficiency of PAFC-PDMDAAC

PAFC-PDMDAAC (mL)	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8
pH	7.10	7.03	7.00	6.96	6.95
浊度	4	4	4	3	3
污泥量 (2h)	13.5	16	16.5	18.5	20

表 6.7 和表 6.8 是 PAFC 和 PAFC-PDMDAAC 处理污水的浊度、污泥量和污水 pH 值变化结果。由表可知：PAFC-PDMDAAC 的除浊性能、污泥产生量和污水 pH 值变化优于单独使用 PAFC，但除磷效果、污泥量和污水 pH 值变化性能明显差于用于处理磷含量为 5.4 mg/L 的实际污水。

## 6.5 本章小结

通过对实际生活污水的絮凝除磷实验，得到以下结论：

对于磷含量为 5.4 mg/L 的生活污水：

1、PAFC-PDMDAAC 的除磷投加量少于 PAFC。

2、PAFC-PDMDAAC 除磷效果好，能达到国家《污水综合排放标准》中磷排放的一级标准 (0.5mg/L)；同时也解决了聚铝类絮凝污泥量大，聚铁类对污水 pH 值影响大的问题。

对于磷含量为 7.36 mg/L 的生活污水

1、PAFC-PDMDAAC 除磷优势相对与 PAFC 不明显。

2、PAFC-PDMDAAC 絮凝性能 (除浊、污泥量、污水 pH 值影响) 优于 PAFC。

PAFC 和 PAFC-PDMDAAC 对磷含量为 5.4 mg/L 的污水处理效果优于磷含量为 7.36 mg/L 的污水。其原因是由于产品合成实验中所用模拟废水磷含量为 6mg/L，可见针对性的合成能提高产品的针对性。

## 7 结论与展望

### 7.1 结论

针对目前除磷絮凝剂存在的问题, 实验在总结其它絮凝剂除磷性能的基础上合成了一种具有除磷效果好、污泥量少、对废水pH值影响不大等优点的新型高效除磷絮凝剂, 并用于实际生活污水的处理。以下是本实验所得出的结论:

① 首先论文对各种商品絮凝剂的除磷效果进行比较, 得出了不同类除磷絮凝剂的优缺点: 无机高分子絮凝剂的效果优于普通的铁盐; 聚铝盐在除磷中矾花多, 聚铁盐相对矾花较少, 但聚铁盐投加量稍微增大, 处理后废水带色; 聚铝盐对含磷废水 pH 值的影响不大, 而聚铁盐对处理前后含磷废水 pH 值的影响较大; PDMDAAC 的加入有效提高了普铁的絮凝除磷综合效果。

② 论文采用铝酸钙为原料制备聚合氯化铝铁 (PAFC), 通过对制备过程中各因素的影响研究, 确定了最佳合成条件: 1g 铝酸钙与 6 ml 20% 盐酸及适量蒸馏水, 控制反应温度 100℃, 反应 3 小时, 合成低聚铝。并控制  $[Al_T]$ ,  $[Fe_T]$  为 0.5 mol/L,  $[Al_T]/[Fe_T]$  为 7: 3, 缓慢滴加 0.025 mol 碱聚合, 熟化 24 h 后得除磷铝铁复合絮凝剂 PAFC。PAFC 为红棕色液体, 并有较好的稳定性。静置 35 天产品除磷效果基本不变, 35 天后略有下降, 并在 105 天内无沉淀产生。通过絮凝搅拌实验发现  $[Al_T]/[Fe_T]$ 、碱化度和水样 pH 值对 PAFC 的除磷性能有影响, 当  $[Al_T]/[Fe_T]$  为 7: 3, 碱化度为 1.9, 水样 pH 值为 6.5~10, 除磷性能达到国家《污水综合排放标准》的一级标准。实验证明以铝酸钙粉为原料制备除磷剂 PAFC, 操作简便, 方法切实可行。

③ 论文通过将 PAFC 与 PDMDAAC 二者进行复配制得除磷絮凝剂, 并通过絮凝搅拌实验研究了 PAFC-PDMDAAC 的絮凝性能。PDMDAAC 本身的除磷效果不明显, 复配后除磷效果优于 PAFC, 且 PAFC-PDMDAAC 处理后废水的 pH 值变化平稳, 保持在 7 左右。对 PAFC-PDMDAAC 的絮凝除磷性能结果表明: PAFC-PDMDAAC 的有效 pH 值范围为 6.5~10, 符合需处理含磷生活污水的 pH 值; PAFC-PDMDAAC 对温度的适应性强, 在 5℃、25℃ 和 35℃ 时除磷效果曲线集中; PAFC-PDMDAAC 的搅拌条件为: 先以 200 r/min 速度搅拌 3 分钟, 然后以 60 r/min 的速度慢搅 10 分钟; PAFC 和 PAFC-PDMDAAC 的沉降速度快, 在 15 分钟时几乎沉降完全。

④ 对于磷含量为 5.4 mg/L 的实际生活污水, PAFC 和 PAFC-PDMDAAC 除磷效果都能达到国家《污水综合排放标准》中磷排放的一级标准 (0.5 mg/L); 同时具有污泥量少, 污水 pH 值变化稳定的优势。在实验中 PAFC-PDMDAAC 的絮凝除



磷性能更优于 PAFC, 实验证明: 利用 PAFC 与 PDMDAAC 进行复配制备絮凝剂除磷是完全可行的, 所制得的絮凝剂提高了 PAFC 综合絮凝性能。

## 7.2 展望

本论文对除磷絮凝剂 PAFC、PAFC-PDMDAAC 的制备、性能以及实际应用进行了较为系统的研究, 但实验主要针对磷含量为 6mg/L 的废水进行一系列絮凝实验, 因此合成的产品 PAFC 和 PAFC-PDMDAAC 对于磷含量为 6mg/L 左右的废水效果较好, 但对于磷含量在 8mg/L 左右的废水效果较差, 这是需要继续研究克服的问题。

此外, 由于实验注重实际应用效果, 因此在理论方面的研究不足。加上实验条件的限制, 对水解产物的形态转化和作用机理掌握不够确切, 有待进行更深入的分析研究。

在今后的研究中要进一步加强以下三点:

- 1、进一步加强基础理论研究。纯粹科学的发展是应用科学的基础, 只有搞清楚这类絮凝剂的絮凝机理, 了解絮凝剂粒子的具体形态和它们相互作用的具体情况, 才能进一步改良它的性能, 以得到更优异的产品。

- 2、开发新工艺, 寻找新原料<sup>[91, 92]</sup>。要求原料更能适合大量生产的工艺和更廉价、来源更广。

- 3、针对性应用研究。要进一步开展絮凝剂的应用研究, 以针对具体废水的性质确定最佳工艺条件和应用范围。

## 致 谢

三年的研究生学习马上就要结束了，一路走来有喜有泪，在这首先我要感谢我的导师郑怀礼老师，在这三年对我学习的关心和帮助！论文的选题、研究及论文的修改过程都是在郑老师的精心指导和悉心教诲下完成的，在我的学业和论文的研究工作中无不倾注着导师辛勤的汗水和心血。郑老师对科学研究的执著追求、认真对待做学问、严于律己、无私的奉献精神使我深受启迪。从尊敬的导师身上，我不仅学到了扎实、宽广的专业知识，也学到了做人的道理，这对我以后的学习、工作有极大的帮助。再次向我的导师郑老师致以最衷心的感谢和深深的敬意！

在实验的过程中，还得到了许多领导和老师的热情关心和帮助。实验所需的仪器得到了欧阳海老师的大力支持，此外在实验中我还得到了贾晓燕和罗平老师的帮助；同时我还要感谢我的师兄弟和朋友们：相欣奕、张峻华、钱力、谢礼国、刘克万、张占梅、陈春艳；特别是相欣奕，在日常学习和生活中，给予了我很大帮助。

在此，向所有关心和帮助过我的领导、老师、同学和朋友表示由衷的谢意！衷心地感谢在百忙之中评阅论文和参加答辩的各位专家、教授！

张海彦  
2004年5月 于重庆

## 参 考 文 献

- [1] 邱慎初. 化学强化一级处理 (CEPT) 技术[J]. 中国给水排水, 2000, 16 (1): 26-29;
- [2] 彭近新等. 水质富营养化与防治[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1988
- [3] Hodgkiss, et al. Are changes in N:P ratios in coastal waters the key to increased red tide blooms. *Hydrobiologia*, 1997, 352(1): 141-2147
- [4] 陈水勇, 吴振明, 俞伟波等. 水体富营养化的形成、危害和防治[J]. 环境科学与技术, 1999, 85 (2): 11-15
- [5] V. L. Snoeyink, 蒋展鹏译. 水化学[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1990
- [6] C. H. House, S. W. Broome, M. T. Hoover. Treatment of Nitrogen and Phosphorus by a Constructed Upland-wetland Wastewater Treatment System. *Wat.Sci.Tech.*, 1994, 29(4): 177-184.
- [7] D. Marani, A. C. Di Pinto, R. Ramadori, C. Tomei. Phosphate removal from municipal wastewater with low lime dosage. *Environ. Technol*, 18: 225-230.
- [8] 王亚珍, 张浩勤, 刘金盾, 范国栋. 含磷废水的一级处理——化学沉淀法[J]. 郑州大学学报(工学版), 2003, 24 (1): 54-57
- [9] 唐云梯编译. 实用环境保护数据大全[M]. 武汉: 湖北人民出版社, 1993, 50-55
- [10] 杨桢奎编译. 水域的富营养化及其防治对策[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989, 71-73
- [11] 朱亮. 水体氮磷营养源控制对策研究[J]. 给水排水, 1998, 34(1): 23-25
- [12] Siegrist H, Boller M. Effects of the phosphate ban on sewage treatment. *EAWAG News*, 1997, 42E: 9-11
- [13] 邵林广, 游映玖. 洗涤剂禁磷是防治富营养化的关键[J]. 化学清洗, 1999, 15 (1): 35-37
- [14] 邵林广, 游映玖, 陶惠芳等. 控磷除磷在水体富营养化控制中的作用[J]. 环境与开发, 1999, 14 (2): 19-20
- [15] 邱维, 张智. 城市污水化学除磷的探讨[J]. 重庆环境科学, 2002, 24 (2): 81-84
- [16] Brett S., Guy J., Morse G.K., Lester J.N. . Phosphorus removal and recovery technologies. ISBN 0948411100, Selper Publications, London 1997.
- [17] C.C.Tanner, J.P.S.Sukias, M.P.U psdell. Substratum Phosphorus Accumulation During Maturation of Gravel-Bed Constructed Wetlands. *Wat.Sci.Tech.*, 1999, 40(3): 147-154
- [18] 励建全. 上海市竹园第一污水处理厂[J]. 中国市政工程, 2003, 101: 45-47
- [19] Jia-Qian Jiang, Nigel J D Graham. Pre-polymerised inorganic coagulants and phosphorus removal by coagulation - A review. *Environmental and Water Resource Engineering*, 1998.

- 24(3): 237-245
- [20] Mogens Henze, Poul Harremoes 等. 污水生物处理与化学处理技术[M]. 国家城市给水排水工程技术研究中心译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999
- [21] Berg, U., Donnert, D., Weidler, P.G., Neumann, T., Ehbrecht, A., Reinhardt, M., Schweike, U. (2002): *Calcium carbonate as active barrier component for the retention of phosphorus in sediments*. Geo- und Wassertechnologie 3/02, Adificatio-Verlag, Freiburg i.Br., ISSN 1610-3645
- [22] Mechanisms of chemical phosphorus removal 1-iron (II) salts, Thistleton J., Clark T., Pearce P., Parsons S.A., Process Safety and Environmental Protection: Transactions of the Institution of Chemical Engineers, Part B 2001, 11, 339-344
- [23] 高廷耀, 顾国维. 水污染控制工程[M]. 北京: 高等教育出版社, 1999
- [24] 严辅飞, 张强. 生活污水除磷的设计与运营[J]. 机电信息, 2002, 22: 22-23
- [25] GALARNEAU E and GEHR R . Phosphorus removal from wastewaters: Experimental and theoretical support for alternative mechanisms. Water Res., 1997, 31 :328-338.
- [26] 杨智宽, 韦进宝. 污染控制化学[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 1998
- [27] 宗宫功[日]编著. 污水除磷脱氮技术[M]. 北京: 中国环境出版社, 1987, 10
- [28] Diamadopoulos E , Vlachos C . Aluminium hydrolysis effects on phosphorus removal from wastewaters. J. Water Pollut. Control Fed., 1984, 56 : 1165-1172.
- [29] 顾小红, 黄种买, 虞启义. 污水除磷技术的现状及发展趋势[J]. 中国资源综合利用 2002, 5: 26-28
- [30] Nagasaka, Michio (JaPan) 日本公开特许公报 2001, 2(13): 7
- [31] 邓聪, 邓春玲, 杨育喜等. 污水除磷技术[J]. 云南环境科学, 2003, 22 (1) : 52-55
- [32] 郑兴灿, 李亚新. 污水除磷脱氮技术[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1998
- [33] 赵恩海, 朱文亭. 我国污水处理的发展趋势[J]. 城市环境与城市生态, 2000, 13(4): 39~41
- [34] Jae Kwang Park, Jenchie Wang, Gerald Novotny. Wastewater Characterization for Evaluation of Biological Phosphorus. Wisconsin Department of Natural Resources .Removal. Research Report 174 August 1997
- [35] 张继华. 化学沉淀法处理磷化废水[J]. 工业水处理, 2000, 20(5): 43-44
- [36] K. Urano, et al. Process development for removal and recovery of phosphorus from wastewater by a new adsorbent. 1. preparation method and adsorption capacity of a new adsorbent. Ind. Eng. Chem. Res., 1991, 30: 1893-1896
- [37] K. Urano et al. .Process development for removal and recovery of phosphorus from wastewater by a new adsorbent. 2. adsorption rates and breakthrough curves. Ind. Eng. Chem. Res., 1991, 30: 1897-1899

- [38] K. Urano, et al. Process development for removal and recovery of phosphorus from wastewater by a new adsorbent.3. desorption of phosphate and regeneration of adsorbent. *Ind. Eng.Chem.Res.*,1992, 31: 1510-1513
- [39] K. Urano, et al. Process development for removal and recovery of phosphorus from wastewater by a new adsorbent.4.recovery of phosphate and aluminum from desorbing solution.*Ind. Eng. Chem.Res.*,1992, 31: 1513-1515
- [40] 北川浩, 铃木谦郎. 吸附的基础与设计[M]. 北京: 化学工业出版社, 1993, 33
- [41] Freeman, J.S., Rowell, D.L.. The adsorption and precipitation of phosphate onto calcite[ J]. *Soil Sci.* ,1981,32:75-84.
- [42] Griffin, R.A.,Jurinak, J.J.. The interaction of phosphate with calcite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* ,1973, 37: 847-850
- [43] 孙家寿. 天然沸石复合吸附剂处理含磷废水[J]. *离子交换与吸附*, 1992, 8 (1) :20
- [44] 丁文明, 黄霞, 张力平. 水合氧化镧吸附除磷的试验研究[J]. *环境科学*, 2003, 24 (5) :110-113
- [45] Zoltek, J Jr., *Jour.WPCF*, 16(10), 2498(1974)
- [46] 宁平, 邓春玲, 普红平等. 活性氧化铝处理水中磷酸盐的研究[J]. *有色金属*, 2002, 54(1): 37-39
- [47] 王萍. 海绵铁除磷技术研究[J]. *环境科学学报*, 2000, 20 (6) :798-800
- [48] 张林生, 鞠宇平, 周瑜等.待石灰沉淀-结晶法处理高浓度含磷废水[J]. *给水排水*, 2002, 28 (5) :42-44
- [49] 常望霓, 杨华南. 城市污水脱氮除磷方法探讨, *工程与技术*[J], 2000, 11:19-20
- [50] 钱易, 米祥友. 现代废水处理新技术[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1993, 294-309
- [51] 邵林广, 董永生, 谢振辉等. 东湖一期截污工程效益评价[J]. *中国给水排水*, 1998, 14(5): 35-37
- [52] 邵林广, 董永生, 吴瑜红等. 东湖外源污染控制技术的研究[J]. *武汉冶金科技大学学报*, 1998, 21(3): 288-293
- [53] KIRK PWW, PERRY R, HUNTER M, LESTER JN and MATTHEWS PJ . Phosphorus removal by pre-precipitation of sewage: Metal removal, sludge characteristics and treatment efficiency. *Environ. Technol. Letters*, 1988, 9 :171-180
- [54] 季俊杰, 葛丽英, 何成达. 城市污水生物脱氮除磷技术研究进展[J]. *西南给排水*, 2003, 1 (25) (1): 19-22
- [55] 常望霓, 杨华南. 城市污水脱氮除磷方法探讨[J]. *工程与技术*, 2000, 11:19-20
- [56] 赵耘攀, 刘振鸿. SBR 工艺脱氮除磷研究进展[J]. *中国给水排水*, 2003, 19 (3): 33-36
- [57] 王培凤, 张冬梅, 赵平健. SBR 工艺用于生活污水除磷脱氮的试验研究[J]. *西安科技学*

- 院学报, 2003, 3, 23 (1) : 30-32
- [58] 葛丽英, 李功振, 于林堂等. 两级 SBR 工艺处理小城镇生活污水的试验研究[J]. 甘肃环境研究与监测, 2003, 3, 16 (1) : 9-11
- [59] 毕学军, 王振江, 于澎学等. 各污泥处理单元废液的磷含量控制问题[J]. 中国给水排水, 2003, 19 (3) : 98-99
- [60] 吴凡松, 彭永臻. 城市污水处理厂的生物除磷系统设计[J]. 中国给水排水, 2002, 18 (8) : 56-58
- [61] 郑兴灿, 张悦等. 化学-生物联合絮凝的污水强化一级处理工艺[J]. 中国给水排水, 2000, 16 (7) : 29-32
- [62] 金雪标, 俞勇梅, 张翼飞. 生物法与化学生物法除磷比较[J]. 上海师范大学学报, 2002, 31 (1) : 78-82
- [63] 徐乐中. 生活污水化学除磷投药量的计算[J]. 苏州城建环保学院学报, 1994, 7(2): 60-68
- [64] Tang H X, Luan Z K. The differences of behaviour and coagulating mechanism between inorganic polymer flocculants and traditional coagulants. In:Hahn H H,Hoffman E,Odegaard H ed. Chemical water and Wastewater Treatment:IV.Springer-Verlag, 1996, 83-93
- [65] Tang H X, Luan Z K, Wang D S et al. Composite inorganic polymer flocculants. In:Hahn H H,Hoffman E,Odegaard Hed. Chemical water and Wastewater Treatment: V.Springer-Verlag, 1998, 25-34
- [66] Jennie Evan.Safe Drinking Water for the Developing World,Our Planet,1997, 1:25
- [67] Levine N M. Natural polymer sources . In polyelectrolyte for water wastewater treatment[M]. W.L.K.Ed.CRC:Boca Roton,FL, 1981, 47
- [68] Jerry E Boothe. Some homo-and copolymerization studies of dimethyldiallylammonium chloride.J.Macromol.Sci.Chem., 1970,A4(6):1419-1430
- [69] Youji Negi. Cyclopolymerization of diallylamine derivatives in dimethyl sulfoxide[J]. Polyme.Science, 1967(5): 1951-1965
- [70] 程金平, 郑敏, 张兰英等. 微生物絮凝剂发展趋势与研究[J]. 世界地质,2000, 19(1): 98 - 100
- [71] Junji Nakamura.Modes of Flocculation of yeast cells with flocculants Produced by Aspergillums Sojae Ajtoo[J]. Agri Biol Chem, 1976,40(8):1565-1571
- [72] 沈荣辉, 应惠芳, 黄民生. 微生物絮凝剂研制条件优化和废水净化研究水处理技术[J]. 化工装配技术, 2000, 21(6): 31 - 35
- [73] Tang H X, Luan Z K, Wang D S et al. Composite inorganic polymer flocculants. In:Hahn H H,Hoffman E,Odegaard Hed. Chemical water and Wastewater Treatment:

- V. Springer-Verlag, 1998, 25-34
- [74] 刘盛兵. 水处理机高分子絮凝剂的研制动向[J]. 石油与天然气化工, 2001, 29 (2): 102-104
- [75] Xie W, Kondo M and Naito Y. Study of phosphorus removal using a new coagulation system. Water Sci. Technol., 30:257-262
- [76] 汤鸿霄. 无机高分子复合絮凝剂的研制进展[J]. 中国给水排水, 1999, 15 (2): 1-4
- [77] 桥本, 显彦. 纪永亮译. 用水と废水[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 32-37
- [78] 水和废水监测分析. 国家环保局. 北京: 中国环境科学出版社, 1989
- [79] 高宝玉, 于慧, 岳钦艳, 等. 用煤矸石制备聚合氯化铝絮凝剂的研究[J]. 环境科学, 1996, 17(4): 62-64
- [80] 胡勇有, 顾国维. 聚合氯化铝铁的混凝特征及作用机理[J]. 同济大学学报, 1993, 21(3): 343
- [81] 金洪珠, 邵延安, 汪馥馨. 用铝酸钙粉生产聚合氯化铝[J]. 无机盐工业, 1993, (5): 35-38
- [82] 范娟, 阮复昌. 铝酸钙的溶出工艺研究[J]. 应用化工, 2002, 31 (1): 1-3
- [83] 黄冬根. 纯聚合氯化铝生产新工艺[J]. 给水排水, 1998, 24 (6): 55-57
- [84] 唐婉莹, 瞿宇峰, 王连军等. 聚合氯化铝絮凝机理探讨[J]. 南京理工大学学报, 1997, 21 (4): 325~328
- [85] Tang Hongxiao, Sturm W.. The Coagulation Behaviors of Fe(III) Polymeric Species, Water Research, 1987, 21(1): 115
- [86] 田宝珍, 张云. 铝铁共聚复合絮凝剂的研制及应用[J]. 工业水处理, 1998, 18 (1): 17-19
- [87] 胡发弟, 向波. 聚二甲基二烯丙基氯化铵在三峡工程水厂的应用[J]. 城镇供水, 2001, No1: 12-14
- [88] 王桂荣, 张杰. HCA 阳离子絮凝剂在给水处理中的试验研究[J]. 城市环境, 2001, 15(4): 26-27
- [89] 常青, 陈野, 韩相思, 田秉晖. 聚二甲基二烯丙基氯化铵的合成及水处理絮凝效能研究[J]. 环境科学学报, 2000, 20 (2): 168-1172
- [90] 张强. 聚二甲基二烯丙基氯化铵及其衍生物品种的开发和应用[J]. 贵州师范大学学报, 2000, 18(1): 82-87
- [91] 莫炳禄, 公国庆, 阮复昌, 卢燕玲. 盐酸酸洗废液制备复合聚合氯化硫酸铁[J]. 环境保护科学, 2002, 28 (113): 6-8
- [92] 仇振琢, 王立卓. 氧化铝厂废渣生产改性铝酸钙净水剂[J]. 矿产保护与利用, 2001, 2, 52-54

## 附 录

## 攻读硕士学位期间发表的论文目录

- [1] 郑怀礼,钱力,张海彦,张峻华,相欣奕. 生物絮凝剂与絮凝技术[M]. 北京:化学工业出版社
- [2] 郑怀礼,张海彦,钱力. 微生物絮凝剂的研究进展[J].现代化工,2003,23(10):22-24
- [3] 郑怀礼,张海彦,钱力等. 新型含硅常温固化胶粘剂的试验[J]. 重庆大学学报,2003,26(11):98-100
- [4] 郑怀礼,龚迎昆,相欣奕,张海彦. 新催化动力学光度法测定超痕量铜[J]. 广西师范大学学报,2003,21(1):261
- [5] 郑怀礼,龚迎昆,张海彦,相欣奕. 靛蓝胭脂红催化光度法测定微量铝[J]. 广西师范大学学报,2003,21(1):247
- [6] 张海彦,郑怀礼. PAC-PDMDAAC 无机/有机复合絮凝剂除磷研究[J]. 水处理技术, 已录用, 待发表



# 独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得重庆大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：张渊彦 签字日期：2004年6月2日

# 学位论文授权使用授权书

本学位论文作者完全了解重庆大学有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权重庆大学可以将学位论文的全部或部分内内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

保密（），在    年解密后适用本授权书。

本学位论文属于

不保密（）。

（请只在上述一个括号内打“√”）

学位论文作者签名：张渊彦

导师签名：郑怀礼

签字日期：2004年6月2日

签字日期：2004年6月3日