



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202002113

中图分类号 X703

文献标识码 A

丁舒航, 周建民, 张梦瑶, 等. 基于煤矸石制备的聚合氯化铝铁钛及其在二沉池出水处理中的应用[J]. 环境工程学报, 2021, 15(1): 43-56.

DING Shuhang, ZHOU Jianmin, ZHANG Mengyao, et al. Preparation of polyaluminum iron titanium chloride from coal gangue and its application in the treatment of effluent from secondary sedimentation tank[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(1): 43-56.

# 基于煤矸石制备的聚合氯化铝铁钛及其在二沉池出水处理中的应用

丁舒航, 周建民\*, 张梦瑶, 刘义青, 付永胜

西南交通大学地球科学与环境工程学院, 成都 611756

第一作者: 丁舒航 (1996—), 女, 硕士研究生。研究方向: 水污染控制。E-mail: 447452334@qq.com

\*通信作者: 周建民 (1980—), 男, 博士, 高级工程师。研究方向: 水污染控制。E-mail: 245960737@qq.com

**摘要** 以煤矸石酸浸液为原料, 经过钛掺杂、聚合、熟化和浓缩干燥等过程, 制备了高效无机高分子混凝剂聚合氯化铝铁钛 (PTAFC)。分别考察了钛投加量、pH、聚合温度、聚合时间对 PTAFC 混凝性能的影响, 同时研究了 PTAFC 对城镇污水处理厂二沉池出水浊度、COD、总磷和氨氮的去除效果, 并与聚合氯化铝铁 (PAFC) 进行了对比。结果表明: 在钛铁摩尔比 0.3、pH=1.5、聚合温度 60 °C、聚合时间 3 h、常温熟化 24 h 时, 所制得的 PTAFC 性能最佳; 在投加量 70 mg·L<sup>-1</sup>、pH=7、反应温度 20 °C、慢速搅拌速度 40 r·min<sup>-1</sup> 的混凝条件下, 对自配水的浊度、COD 和 UV<sub>254</sub> 的去除效果最好, 去除率分别为 99.13%、37.25% 和 39.9%。PTAFC 对城镇污水处理厂二沉池出水的浊度和总磷有极好的去除效果, 同时对 COD 和氨氮有一定去除能力, 污染物去除能力明显优于 PAFC。上述研究成果对有效减少煤矸石的堆存量、拓宽煤矸石利用渠道, 实现混凝剂的低成本、高效率工业化生产和应用具有重要的意义。

**关键词** 煤矸石; 酸浸; 聚合氯化铝铁钛; 浊度去除率

混凝/絮凝是去除水中悬浮物常用的水处理方法。19 世纪末, 人类就开始使用含铝混凝剂进行水质净化, 但对于铝可能对人类健康和环境造成的不利影响却一直存在争议<sup>[1]</sup>。为避免残余铝潜在的生物毒性, 铁混凝剂越来越多地被开发和应用, 铁混凝剂对溶解有机碳 (DOC) 的去除率高于铝混凝剂, 对人类健康的不利影响较小<sup>[2]</sup>。但使用铝、铁混凝剂在混凝-絮凝过程中会产生大量的污泥, 增加后续污泥处理成本<sup>[3]</sup>。近年来, 钛盐因其具有绿色、低毒、高效的特点, 在水处理上的应用及研究发展迅速<sup>[4]</sup>, 利用钛盐制备混凝剂也成为水处理药剂的研究热点之一。据报道<sup>[5-6]</sup>, 钛盐混凝剂水解迅速, 在处理低温低浊度水方面表现出比铁盐、铝盐混凝剂更好的混凝效果和对污染物的去除能力。但对于在混凝过程中的传统钛盐混凝剂, 钛水解导致大量的 H<sup>+</sup> 释放, 导致处理水样 pH 过低, 从而需要增加碱的投加量。有研究<sup>[7-8]</sup>表明, 传统钛混凝剂引起水样 pH 降低的问题可

收稿日期: 2020-02-21; 录用日期: 2020-04-07

基金项目: 四川省科技厅重点研发项目 (2017SZ0175); 国家重大科技专项 (2018SZDZX0026); 中央高校基本科研业务费科技创新项目 (2682018CX32)

以通过聚钛混凝来解决。聚钛混凝剂通过预水解的方式,使钛离子在制备过程中将 $H^+$ 释放,进而使其在混凝过程中对水样pH的影响降到最低。此外,聚钛混凝剂在有机物去除和对pH的依赖性方面也比传统钛混凝剂更佳。

煤矸石是采煤和洗煤过程中排放的固体废物。在我国,煤矸石已成为一种排出量和储存量最大的工业废弃物<sup>[9]</sup>,且煤矸石在放置过程中易被风化,能够产生大量有毒物质及有害气体,对人体、生态都造成极大的危害<sup>[10]</sup>。煤矸石既是固体废物,也是难得的矿物资源,其富含 $Al_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、CaO和MgO等金属氧化物,以煤矸石为原料来制备含铝、铁等产品是煤矸石资源化利用的一个重要途径<sup>[11-12]</sup>。

国内外关于无机高分子混凝剂的研究较多,但如何降低混凝剂的成本、提高混凝效率并解决原料不足的问题依然是目前研究的热点。煤矸石作为一种含有益矿物的资源型矿物,以其为原料制备的混凝剂已有大量研究和应用,但以煤矸石为原料制备钛掺杂聚合氯化铝铁还鲜有报道。本研究在煤矸石制备聚合氯化铝铁的基础上进行钛掺杂的尝试,研究了制备条件对混凝性能的影响规律,确定了聚合氯化铝铁钛(PTAFC)的最佳制备条件,并将其应用到城镇污水处理厂中二沉池出水的深度处理研究,以期有效减少煤矸石的堆存量、拓宽煤矸石利用渠道并实现聚钛混凝剂的低成本、高效率工业化生产及应用提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料、试剂及仪器

本实验煤矸石取自宜宾市鲁班山北矿矸石山,主要化学成分为 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、CaO和 $TiO_2$ ,相对含量分别为43.97%、18.43%、14.75%、12.11%和4.45%,主要矿相为石英、高岭土、方解石和高蒙混层(图1)。

在进行煤矸石酸浸液的制备时,将160目的煤矸石粉末在马弗炉中于 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧2h,自然冷却后,设置盐酸浓度为 $8\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,按固液比为1:7于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温水浴锅搅拌反应3h后取出,离心取上清液得到煤矸石酸浸液,其

主要化学成分为 $Al_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、CaO和 $TiO_2$ ,相对含量分别为1.27%、1.54%、0.046%和0.008%。主要实验试剂有盐酸、硫酸、氧化钙、高岭土、四氯化钛等,除高岭土外,试剂均为分析纯。

实验所用主要仪器设备有SHJ-A4恒温磁力搅拌水浴锅、101-3AB型电热鼓风干燥箱、FA224电子天平、UpHW-IV-90T优普系列超纯水器、XA-2固体样品粉碎机、TD-420台式低速离心机、JC-101W微波消解仪、WFZ UV-4802H型紫外可见分光光度计、SGZ-1A数显浊度仪、JJ-4六联数显电动搅拌器、smartlab 9kw X射线衍射仪、PANalytical Epsilon 3XLE能量色散X射线荧光光谱仪、Zetasizer3000HSa型Zeta电位分析仪和Mastersizer2000型激光粒度仪等。

### 1.2 PTAFC的制备条件影响分析及制备方法

影响无机高分子混凝剂混凝性能的制备条件很多,如聚合温度、聚合时间、搅拌方式、搅拌速度、pH、原料配比、混凝剂种类、熟化温度、熟化时间、碱化度等<sup>[13]</sup>。碱化度是影响以预水解方式制备出来的混凝剂混凝效果的一个重要因素,碱化度的大小影响混凝剂的聚合度。有研究<sup>[14]</sup>表明,混凝剂的碱化度有其最佳的范围,其他制备条件对碱化度的影响将直接影响到混凝剂的聚合度。其中,pH、原料配比、聚合时间、聚合温度对碱化度的影响较大,因此,本研究选pH、钛

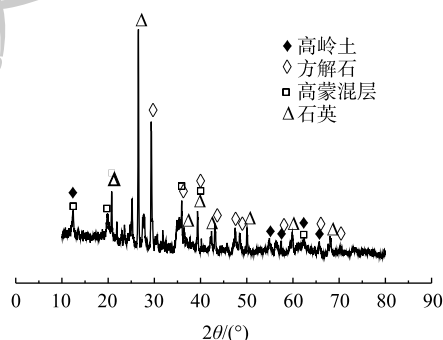


图1 煤矸石的XRD图谱

Fig. 1 XRD pattern of coal gangue

铁摩尔比、聚合时间、聚合温度为制备的影响因子，考察其对 PTAFc 混凝效果的影响规律。由于所用的煤矸石中钛含量不高，且钛的溶出条件较为苛刻，因此，需要补充钛源以考察钛铁摩尔比对混凝性能的影响。

以煤矸石为原料制备聚合氯化铝铁钛的过程主要包括酸浸、钛掺杂、调节 pH、聚合、熟化、浓缩干燥等。具体工艺流程如图 2 所示。

首先根据预先设定的钛铁摩尔比 (0.1、0.3、0.5、0.7、0.9、1.1、1.3、1.5)，用移液管吸取 20 mL 最佳条件制得的酸浸液，移入烧杯，置于低温磁力搅拌水浴锅冰水浴中，加入四氯化钛，加盖表面皿，搅拌至四氯化钛完全溶解；接着根据预先设定的初始 pH (0.5、1、1.5、2、2.5、3、3.5、4)，用氧化钙对钛掺杂后的酸浸液进行 pH 调节；将其置于适宜的聚合温度 (30、40、50、60、70、80、90、100 °C) 下，持续搅拌一定时间 (1、2、3、4、5、6、7、8 h) 后取出，常温熟化 24 h，即制备出聚合氯化铝铁钛 PTAFc。

### 1.3 混凝操作条件影响分析及实验方法

影响混凝剂混凝效果的因素除混凝剂本身的性质外，还有操作条件和环境因子，如投加量、pH、混凝时间、反应温度和搅拌速度等。为了考察环境因子和操作条件对混凝剂混凝效果的影响，本实验采用最佳制备工况下制备的 PTAFc 及市购 PAFC，选择对混凝过程影响较大的投加量、pH、沉淀时间、反应温度和搅拌速度等因素，分别研究其对混凝效果的影响。

在进行自配水混凝实验时，采用去离子水、高岭土、邻苯二甲酸氢钾配制成 COD 为 500 mg·L<sup>-1</sup>、UV<sub>254</sub> 为 2.738、浊度为 100 NTU 的原水。在 150 mL 原水加入 10、30、50、70、90、110、130、150 mg·L<sup>-1</sup> 的混凝剂，使用 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 氢氧化钠溶液和盐酸溶液调节 pH 至 5、6、7、8、9、10，使用六联数显电动搅拌器在温度为 10、20、30 °C 的条件下，快搅 (300 r·min<sup>-1</sup>) 1 min，中搅 (150 r·min<sup>-1</sup>) 3 min，慢搅 (0、40、50、70、90、110、130、150 r·min<sup>-1</sup>) 8 min，取出搅拌浆。静置沉降 0.25、0.5、1、3、5、10、15、30 min 后，使用虹吸法吸取上清液 (液面下 1~2 cm 处)，分析其浊度、COD 和 UV<sub>254</sub>。

取实际污水对 PTAFc 的性能进行验证，并与市购传统聚合氯化铝铁 (PAFC) 进行对比。所取水样为四川省德阳广汉某镇污水处理厂二沉池出水，水样显轻微黄色，无味，浊度为 7.8 NTU、氨氮为 12.51 mg·L<sup>-1</sup>、COD 为 98.75 mg·L<sup>-1</sup>、总磷为 0.96 mg·L<sup>-1</sup>，分别在 PAFC、PTAFc 的最佳混凝条件下进行效果对比，具体混凝操作同自配水混凝实验。

### 1.4 检测分析方法

本研究中主要的检测指标为浊度、UV<sub>254</sub>、COD、氨氮和总磷，检测方法参考文献中的方法<sup>[15]</sup>。浊度测定采用 SGZ-1A 数显浊度仪；采用 WFZ UV-4802H 型紫外可见分光光度计测定 UV<sub>254</sub>，将混凝出水经过 0.45 μm 的滤膜过滤后，测定其在 254 nm 处的吸光度；采用重铬酸钾法测定 COD；采用纳氏试剂分光光度法测定氨氮；采用过硫酸钾消解-钼锑抗分光光度法测定总磷；采用 smartlab 9 kW X 射线衍射仪分析煤矸石物相；采用 PANalytical Epsilon 3XLE 能量色散射线荧光光谱仪分析煤矸石化学成分；采用 Zetasizer3000HSa 型 Zeta 电位分析仪测定原水及出水水样中的絮体 Zeta 电位；采用 Mastersizer2000 型激光粒度仪监测混凝动态过程。

酸浸液中各金属离子的检测方法参考《高岭土及其试验方法》(GB/T 14563~14565-1993)。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CaO 的测定采用络合滴定法，采用分光光度法测定 TiO<sub>2</sub>；采用氟盐遮蔽中和法<sup>[16]</sup>测定碱化度。

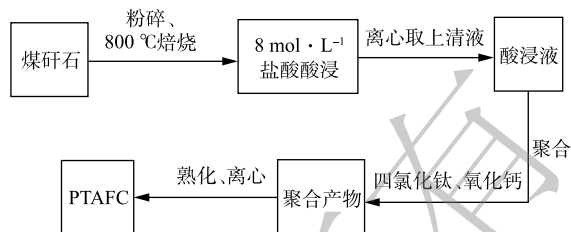


图 2 PTAFc 制备工艺流程

Fig. 2 PTAFc preparation process flow

## 2 结果与讨论

### 2.1 钛铁摩尔比对PTAFC混凝性能的影响

钛铁摩尔比对PTAFC的碱化度和污染物去除性能的影响如图3所示。可以看出,PTAFC对浊度、 $UV_{254}$ 、COD的去除率在开始时随着钛铁摩尔比的升高而升高,在钛铁摩尔比为0.3时,浊度去除率最高达98.67%,碱化度为71.36%, $UV_{254}$ 去除率为23.05%,COD去除率为25.15%。之后随着Ti:Fe(摩尔比)的升高,浊度去除率逐渐下降。因为随着PTAFC中Ti(IV)浓度的升高,反应体系中形成更多中高聚合度的钛配合物,从而使PTAFC具有一定的链网状结构,提高了混凝过程中架桥与网捕作用。当继续增加钛铁摩尔比时,混凝效果降低,一方面,如果钛离子含量过高,其较强的水解性导致水体pH降低,不利于混凝<sup>[17]</sup>;另一方面,随着钛铁摩尔比的增加,在反应体系中Ti(IV)含量逐渐增加,Al(III)、Fe(III)含量相对减少,Ti(IV)水解同Al(III)、Fe(III)水解存在对OH<sup>-</sup>的竞争作用。由于钛元素价态高于铝、铁的价态,Ti(IV)对OH<sup>-</sup>竞争作用强于Al(III)、Fe(III),Ti(IV)水解形态倾向于中高聚合度的钛配合物,而Al(III)、Fe(III)水解形态倾向于自由离子、单体和初聚物<sup>[18]</sup>,抑制了水解聚合物之间的协同作用,故钛含量过高反而造成混凝效果降低。因此,确定最佳钛铁摩尔比为0.3。

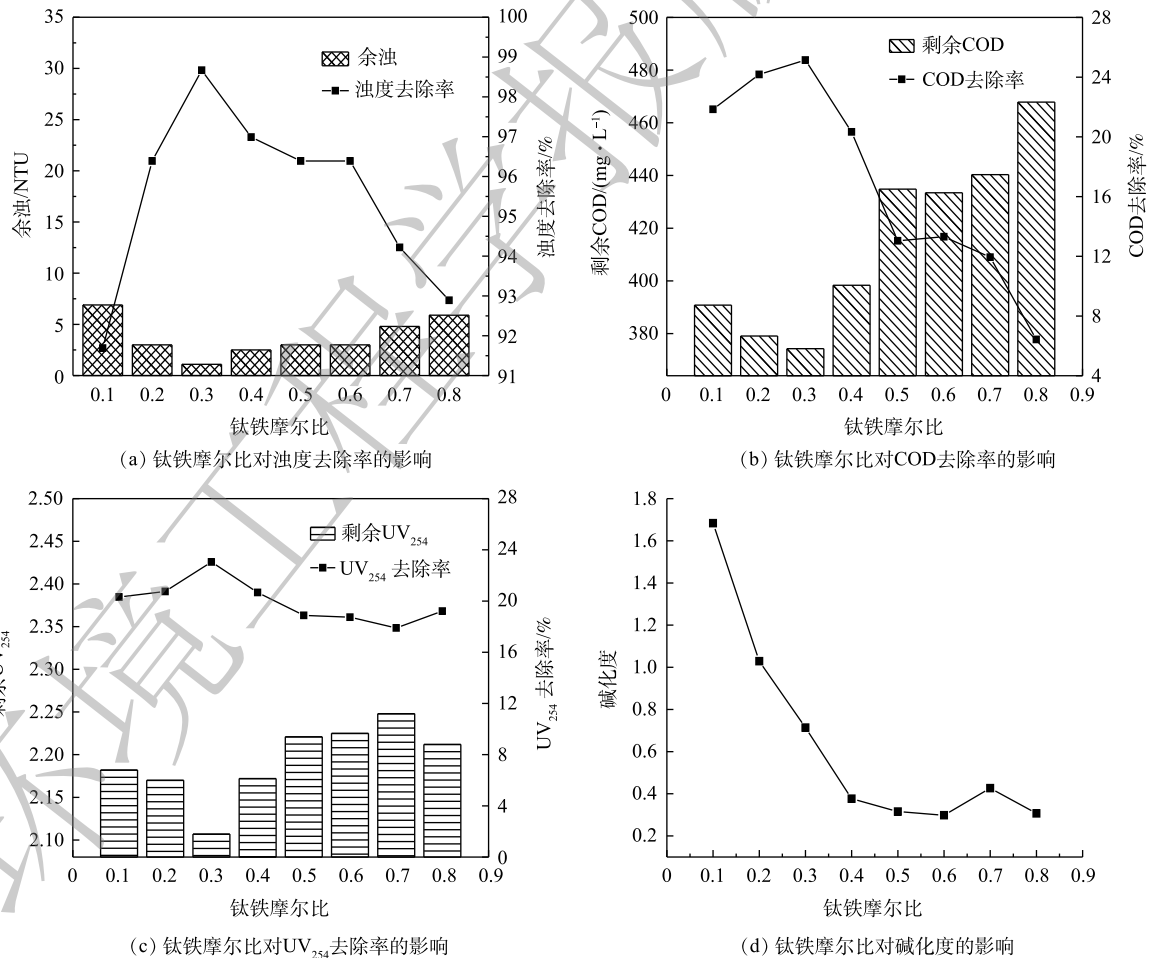


图3 钛铁摩尔比对浊度、 $UV_{254}$ 、COD去除率和PTAFC碱化度的影响

Fig. 3 Effect of molar ratio of Ti to Fe on turbidity,  $UV_{254}$ , COD removal rates and the basicity of PTAFC

## 2.2 聚合 pH 对 PTAFC 混凝性能的影响

聚合 pH 对 PTAFC 的碱化度和污染物去除性能的影响如图 4 所示。由图 4(a)~图 4(c) 可知, pH 对浊度、 $UV_{254}$ 、COD 的去除率皆先上升后下降。随着 pH 的升高, 样品的碱化度也逐渐升高(图 4(d))。在 pH=1.5 时, 去除效果最佳, 浊度、 $UV_{254}$  和 COD 的去除率分别为 99.51%、31.90% 和 36.02%。铝、铁化合物在体系中水解聚合主要有 3 种形态:  $Al-Fe_a$ (快速络合的自由离子、单体和初聚物)、 $Al-Fe_b$ (慢速络合的低聚和中等聚合物)、 $Al-Fe_c$ (高聚物和溶胶态)。随着碱化度的增加,  $Al-Fe_a$  含量逐渐减少而  $Al-Fe_c$  含量逐渐增加,  $Al-Fe_a$  单位正电荷高, 电中和能力强, 但架桥能力弱;  $Al-Fe_b$  具有良好的吸附、电中和与架桥能力;  $Al-Fe_c$  正电性较弱、粒度大、易于沉淀, 且具有良好的吸附架桥和沉淀能力<sup>[18]</sup>。有研究<sup>[19]</sup>表明,  $Al_b$ 、 $Al_c$  对浊度的去除效果优于  $Al_a$ 。随着碱化度的提高, Ti(IV) 由单体状态逐渐向聚合态转化, 但部分高聚合度钛羟基聚合物不稳定, 容易分解<sup>[20]</sup>。所以在碱化度较低时, Ti(IV) 化合物水解产物聚合度低, 吸附架桥能力弱; 随着碱化度的增加, Ti(IV) 化合物水解可形成大量多核钛羟基聚合物, 具有极强电中和、吸附架桥和网捕卷扫能力, 对水体中污染物进行电中和、吸附架桥与网捕卷扫作用, 从而使污染物脱稳形成沉淀, 达到去除水体中污染物的目的<sup>[21]</sup>。 $Fe(OH)_3$  开始沉淀和完全沉淀的 pH 分别为 1.14 和 3.0,  $Al(OH)_3$  开始沉淀和完全沉淀的 pH 分别为 3.0 和 4.7<sup>[22]</sup>。当碱化度过大时, Ti(IV) 水解化合物形成的高聚合度钛羟基聚合物稳定性降低而容易分解, 铁和铝随着碱化度升高而形成的不能聚合的氢氧化物

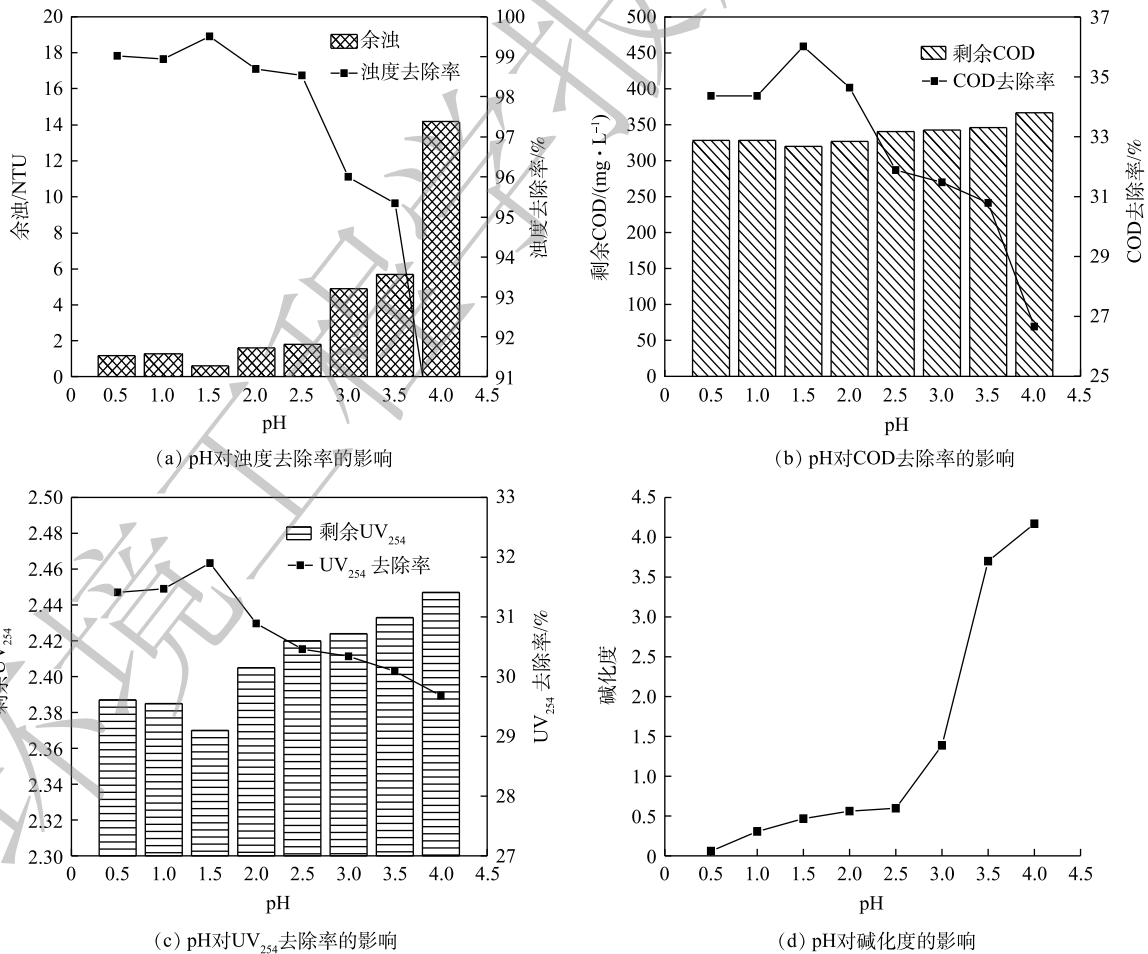


图 4 pH 对浊度、 $UV_{254}$ 、COD 去除率和 PTAFC 碱化度的影响

Fig. 4 Effect of pH on the turbidity,  $UV_{254}$ , COD removal rates and the basicity of PTAFC

( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) 沉淀, 使PTAFC混凝性能降低。因此, 确定PTAFC制备的最佳pH为1.5。

### 2.3 聚合反应温度对PTAFC混凝性能的影响

聚合反应温度对PTAFC的碱化度和混凝性能的影响如图5所示。聚合反应为吸热反应, 由化学平衡原理<sup>[15]</sup>可知, 提高温度有利于聚合反应的进行。由图5(a)~图5(c)可知, 随着反应温度的升高, PTAFC对浊度、 $\text{UV}_{254}$ 和COD去除率逐渐增加, 当聚合温度为60℃时, 碱化度为76.20%, 浊度、 $\text{UV}_{254}$ 和COD的去除率达到最高, 分别为98.71%、29.28%、33.68%。继续升高反应温度, 浊度去除率开始逐渐降低。这是由于金属离子的水解反应为吸热反应, 适当地升高反应温度, 一方面可以加速水解过程, 另一方面可促进反应体系朝着深层水解方向进行, 从而使金属离子配合物中羟基增多, 形成高聚合度羟基配合物, 样品的碱化度增加(图5(d)), 进而有利于污染物的去除。当温度高于60℃时, 由于反应温度过高,  $\text{Al}(\text{III})$ 、 $\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\text{Ti}(\text{IV})$ 形成的高聚合度羟基配合物的相对稳定性有所降低, 分解速率加快, 羟基配合物羟基数量减少, 聚合度降低<sup>[21-24]</sup>, 从而使PTAFC的吸附架桥、网捕卷扫效果降低, 不利于颗粒间凝聚。由此确定最佳聚合温度为60℃。

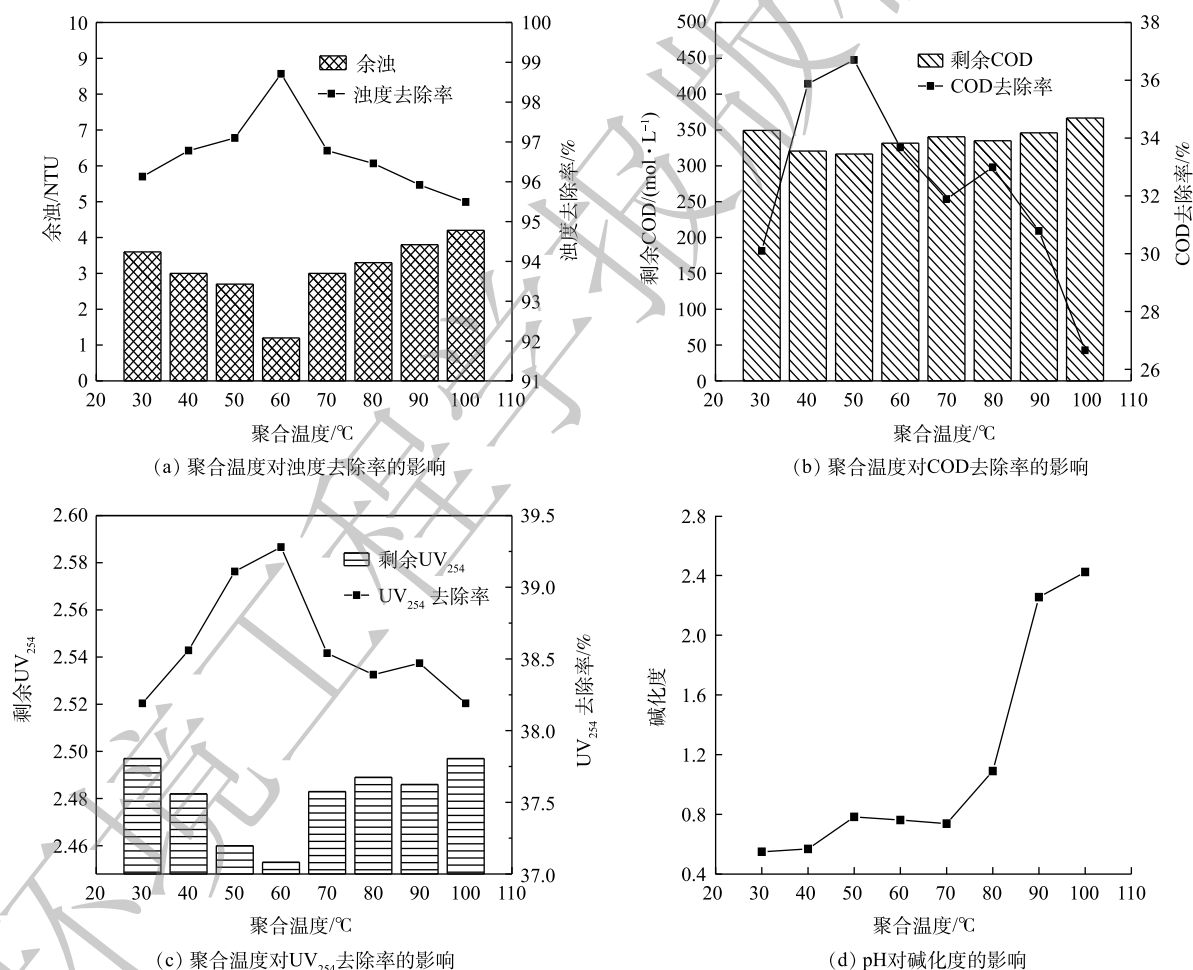


图5 聚合温度对浊度、 $\text{UV}_{254}$ 、COD去除率和PTAFC碱化度的影响

Fig. 5 Effect of polymerization temperature on turbidity,  $\text{UV}_{254}$ , COD removal rates and the basicity of PTAFC

### 2.4 聚合反应时间对PTAFC混凝性能的影响

聚合时间对PTAFC的碱化度和污染物去除性能的影响如图6所示。在1~3 h内, 随着反应时间的增长, PTAFC对浊度、COD和 $\text{UV}_{254}$ 的去除率均缓慢增大。当聚合时间为3 h时, 浊度、COD

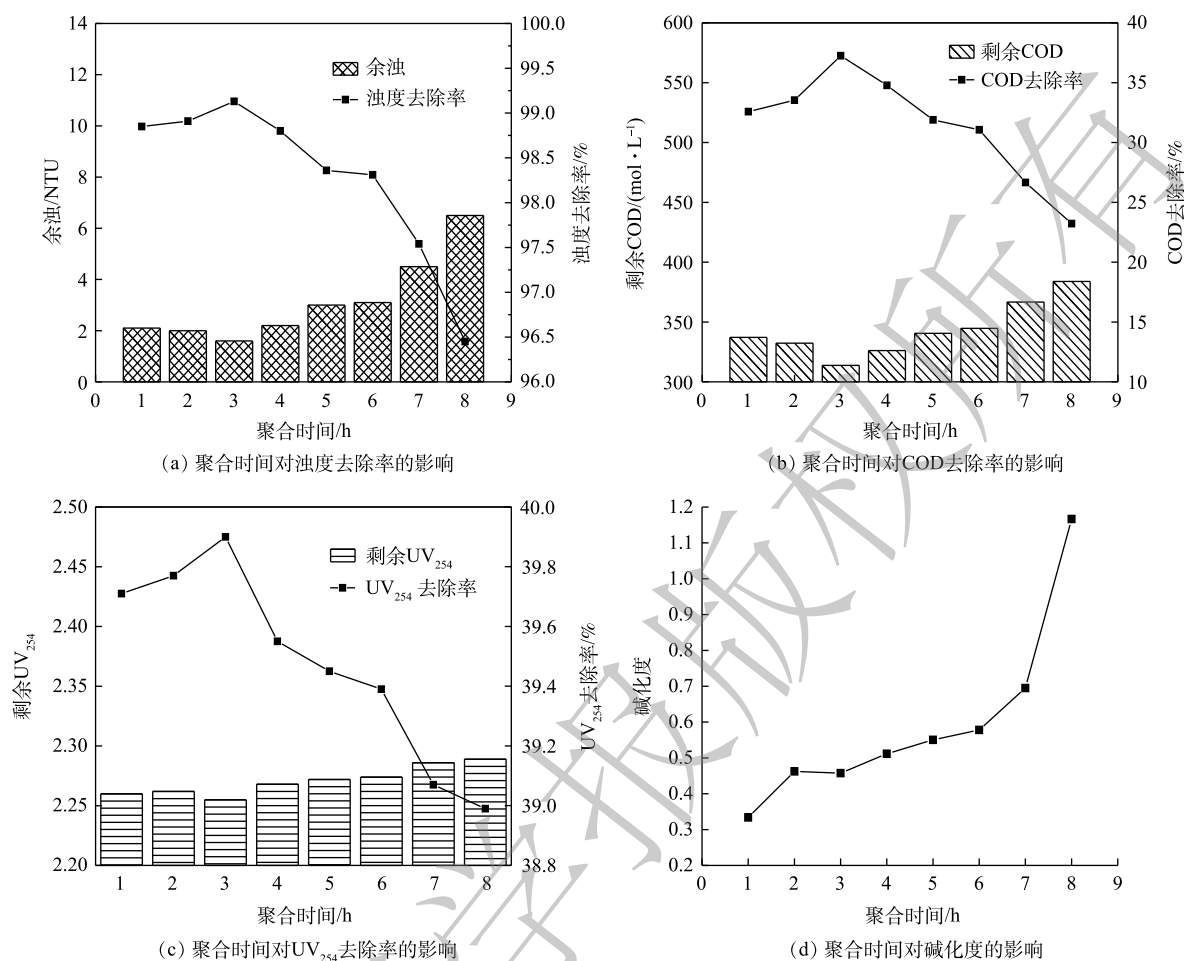


图 6 聚合时间对浊度、UV<sub>254</sub>、COD 去除率和 PTAFC 碱化度的影响

Fig. 6 Effect of Polymerization time on turbidity, UV<sub>254</sub>, COD removal rates and the basicity of PTAFC

和 UV<sub>254</sub> 的去除率最大，分别达到 99.13%、37.25% 和 39.9%(图 6(a)~图 6(c))。随聚合时间进一步增加，浊度的去除率开始逐渐降低。这是因为聚合反应是吸热反应，在反应刚开始时，Al(III)、Fe(III) 和 Ti(IV) 不能从外界吸收足够的热量水解，此时样品的聚合度不高，反应体系中以单体和低聚体为主，聚合链较短，架桥能力较弱；随着反应时间的增长，外界提供的热量促进聚合反应向聚合的方向进行<sup>[25]</sup>，样品的碱化度增加，低聚物逐渐向中聚和高聚物转变，聚合链增长，吸附架桥能力强，浊度去除率上升。当时间继续增长时，高聚合度羟基配合物会因为搅拌时间过长而断链，从而影响混凝效果<sup>[26]</sup>。因此，确定最佳聚合反应时间为 3 h。

综上所述，煤矸石制备 PTAFC 最佳工况为 Ti:Fe(摩尔比)=0.3、pH=1.5、聚合温度 60 °C、聚合时间 3 h，在此条件下制备的 PTAFC 对浊度、COD 和 UV<sub>254</sub> 的去除率分别达到 99.13%，37.25% 和 39.9%。

## 2.5 投加量对混凝效果的影响

PTAFC 和 PAFC 的投加量对浊度去除率及 Zeta 电位的影响如图 7 所示。随着投加量的增加，浊度去除率先提高后减少(图 7(a))。PTAFC 投加量为 70 mg·L<sup>-1</sup> 时，除浊效果最好，达到 99.7%，余浊仅为 0.3 NTU，PAFC 投加量为 110 mg·L<sup>-1</sup> 时达到最佳去浊效果，余浊为 1.4 NTU；随着投加量的继续增加，浊度去除率开始缓慢下降。对 PTAFC 而言，由于在水体中加入 PTAFC，Al(III)、Fe(III) 和 Ti(IV) 迅速水解生成了带正电的水解产物，在电性中和及吸附架桥作用下使得高岭土脱稳

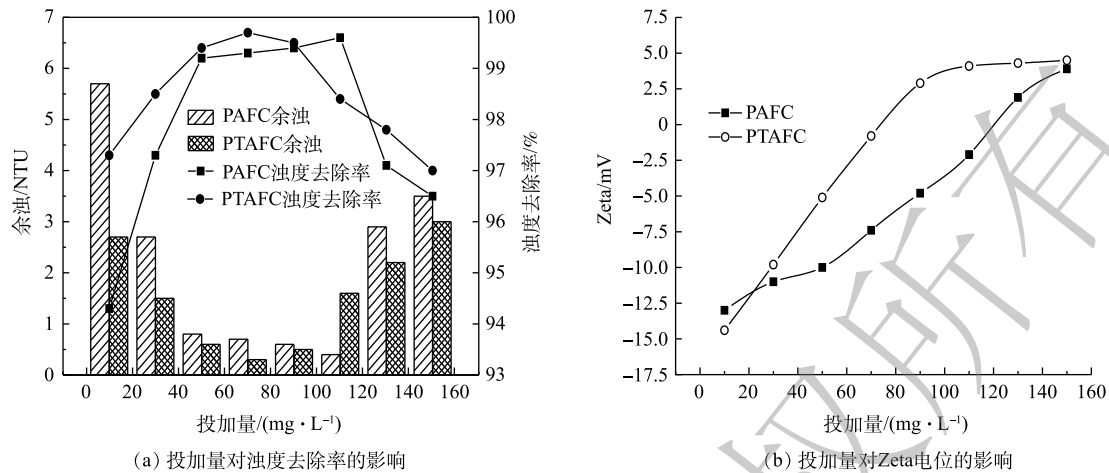


图7 PTAFC、PAFC投加量对混凝效果和Zeta电位的影响

Fig. 7 Effect of PTAFC、PAFC dosage on coagulation performance and Zeta potential

而凝聚。若混凝剂投加量过少, PTAFC中 $\text{Al}(\text{III})$ 、 $\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\text{Ti}(\text{IV})$ 水解产生的正电荷离子降低高岭土颗粒动电势有限, 此外, 金属离子水解生成的高分子聚合物不足, 吸附架桥作用得不到很好的发挥, 混凝效果不佳; 当混凝剂投加过量时, 一方面, 原水中带负电的高岭土颗粒表面电性反转而带正电<sup>[27]</sup>, 另一方面,  $\text{Al}(\text{III})$ 、 $\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\text{Ti}(\text{IV})$ 生成的高分子聚合物过多, 将水中胶体微粒包裹, 使胶体微粒之间无法凝聚, 而使混凝效果变差<sup>[28]</sup>; PAFC的投加量的影响机理与PTAFC相近。因此, 确定PTAFC和PAFC的最佳投加量分别为 $70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $110 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

絮体Zeta电位与混凝剂投加量的关系见图7(b)。可以看出, PTAFC、PAFC的投加量分别在 $72$ 、 $116 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时达到零电位点, 零电位点处的混凝剂投加量一定程度上表征了混凝剂的混凝脱稳能力<sup>[29]</sup>。由本研究结果可知, PTAFC的混凝脱稳能力强于PAFC。另外, 絮体Zeta电位的变化能够有效表征混凝剂的混凝作用机理<sup>[30]</sup>, 在最佳混凝剂投加量条件下, PTAFC和PAFC所生成絮体的Zeta电位分别为 $-0.8 \text{ mV}$ 和 $-2.1 \text{ mV}$ 。这表明除了电中和作用外, 吸附架桥和卷扫网捕在混凝过程中也发挥了重要作用。

## 2.6 水样初始pH对混凝效果的影响

水样初始pH对浊度去除率及Zeta电位的影响如图8所示。由图8(a)可知, 剩余浊度随着

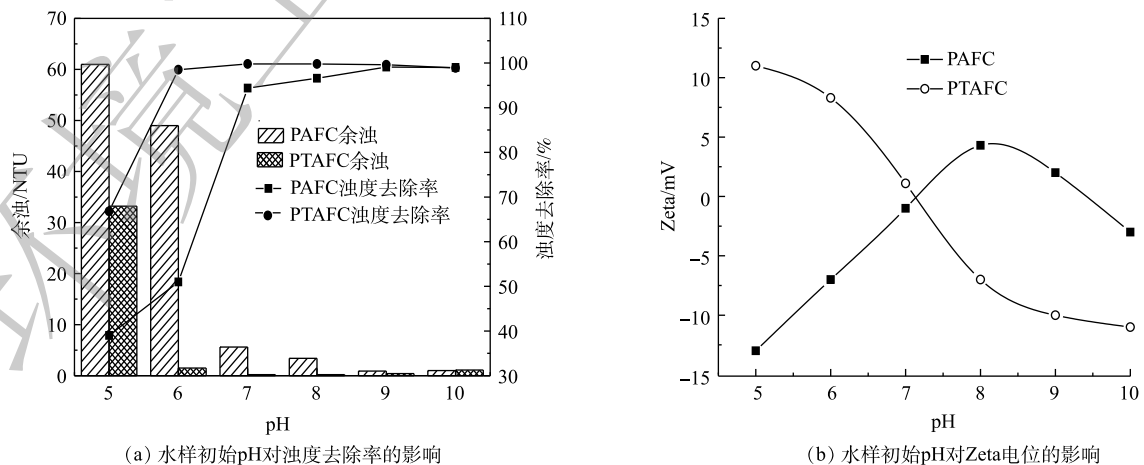


图8 初始pH对PTAFC、PAFC混凝效果和Zeta电位的影响

Fig. 8 Effect of initial pH on coagulation performance and Zeta potential of PTAFC and PAFC



pH 的升高而逐渐降低，投加 PAFC 的实验水样在 pH>7 时逐渐稳定，而投加 PTAFC 的实验水样在 pH>6 时趋于稳定，且在 pH 为 7~8 时除浊效果最好，浊度去除率可达到 99.8%。在逐渐升高 pH 的过程中，PTAFC 对浊度的去除率并未出现显著降低的趋势。在 pH<7 时，PTAFC 混凝后的剩余浊度明显低于 PAFC，且拥有比 PAFC 更广的 pH 适用范围。在混凝剂加入水中后，Al(III)、Fe(III) 和 Ti(IV) 会迅速水解，水解产物带有大量正电荷，水中带有负电荷的胶体粒子会在吸附电中和及压缩双电层的作用下脱稳<sup>[31]</sup>。当 pH 较低时，较低的 OH<sup>-</sup> 浓度可能会导致 Al(III)、Fe(III) 和 Ti(IV) 的水解不完全，反应体系中金属离子主要以 Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup>、Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup> 等水合离子和其他电荷高而聚合度低的多核配离子形态存在，因而混凝效果较差；随着初始 pH 的升高，水解产物逐渐转化为电荷低而聚合度高的无机高分子物质，并进一步转化为电中性的聚合度极高的氢氧化物沉淀，聚合物基本形态结构单元增大，混凝效果变好。PTAFC 在初始 pH 为 6~10 时对浊度都有优良的去除效果，pH 为 7 时最佳。PAFC 在初始 pH 为 9 时浊度的去除率最高。因此，确定 PTAFC 和 PAFC 的最佳 pH 分别为 7 和 9。

絮体 Zeta 电位随着水样 pH 的变化趋势如图 8(b) 所示。对于投加 PTAFC 的实验组，随着水样 pH 的增大，絮体 Zeta 电位逐渐由正值降低至负值；而对于投加 PAFC 的实验组，絮体 Zeta 电位由负值增大至正值，再逐渐降低至负值。絮体的 Zeta 电位随着初始水样 pH 的变化而变化，这与不同初始 pH 条件下混凝剂水解产物的不同有关。对于 PAFC，在 pH=5 时，Al(III)、Fe(III) 的水解受到抑制，其主要水解产物为带正电荷的单体 Al-Fe<sub>a</sub><sup>[32]</sup>。这些水解产物能够中和污染颗粒上的负电荷，使颗粒物脱稳，但是在此条件下的正电荷不足以中和所有的负电荷，所以 pH=5 时，絮体的 Zeta 电位为负值，这也是在 pH 为 5 的条件下浊度去除率较低的原因。当水样 pH 由 5 增大至 7 时，形成了载有较多正电荷且具有较大比表面积的水解产物 (Al-Fe<sub>b</sub>、Al-Fe<sub>c</sub>)。这些水解产物通过吸附、电中和及共沉作用可有效地去除水体中的有机物，从而达到较高的浊度去除率，所得絮体的 Zeta 电位升高到正值。相似地，对于投加 PTAFC 的组，当水样 pH<7 时，混凝剂载有正电荷的水解产物与载有负电荷的污染物通过电中和作用发生反应，絮体 Zeta 电位为正值，这是由多余的载有正电荷的混凝剂水解产物吸附在颗粒物表面导致的；在较高水样 pH 条件下，混凝剂迅速水解，主要水解产物载有较少的正电荷，甚至出现 Ti(OH)<sub>4</sub>、Fe(OH)<sub>3</sub> 和 Al(OH)<sub>3</sub> 沉淀。因此，污染物负电荷不能够被完全电中和，并且较高的 pH 可引入浓度极高的带负电的氢氧根离子，使得絮体 Zeta 电位为负值，这也是 PTAFC 呈现出在较高 pH 条件下，浊度去除率略有下降的原因。在 2 种混凝剂对应的最佳 pH 条件下，絮体 Zeta 电位值分别为 1.1 mV 和 2 mV，这表明电中和作用是 PTAFC 和 PAFC 的主要作用机理，此外，吸附和卷扫网捕在混凝过程中也发挥了重要的作用。

## 2.7 沉降时间对混凝效果的影响

水体剩余浊度与沉降时间的关系如图 9 所示。随着沉降时间的增加，剩余浊度急剧下降，在 5 min 后逐渐达到平稳。PTAFC 所生成的絮体具有较高的沉降速度，这说明 PTAFC 混凝性能明显优于 PAFC。在 0~5 min，PTAFC 的浊度去除率随着沉降时间的增长而显著升高，这是因为在较慢的搅拌速度下，絮体开始生长，Al(III)、Fe(III) 和 Ti(IV) 的形态从 Al-Fe-Ti<sub>a</sub> (快速络合的自由离子、单体和初聚物) 向 Al-Fe-Ti<sub>b</sub> (慢速络合的低聚和、中等聚合物) 和 Al-

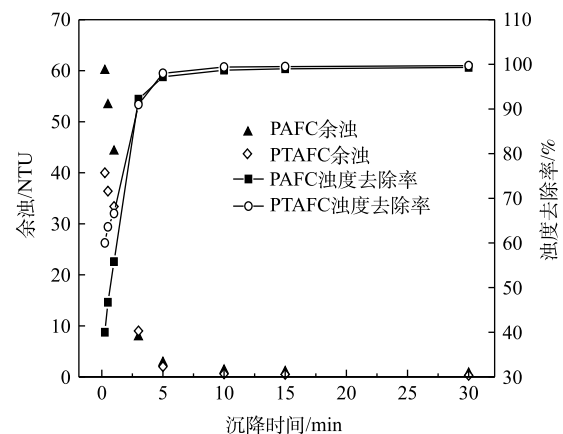


图 9 沉降时间对 PTAFC 和 PAFC 混凝效果的影响  
Fig. 9 Effect of settling time on the coagulation performance of PTAFC and PAFC

Fe—Ti<sub>6</sub>(高聚物和 Al(III)、Fe(III) 和 Ti(IV) 的溶胶态) 转变, 形成的一些大的矾花快速沉淀, 故开始时浊度降低较快; 静置 5 min 后, 浊度去除率趋于稳定, 此时水体中 Al(III)、Fe(III) 和 Ti(IV) 的形态主要为 Al—Fe—Ti<sub>6</sub>、Al—Fe—Ti<sub>6</sub> 而沉降下去, 但也有些不易沉降的小矾花悬浮在水中, 因此, 在沉淀 5 min 后, 大的矾花已沉降完全, 而小的矾花不易沉降, 从而使得上清液浊度降低较慢。沉淀 10 min 后, 浊度去除率达到 99% 以上, 且增加不明显, 因此, 确定 10 min 为最佳沉淀时间。

## 2.8 搅拌速度对混凝效果的影响

搅拌速度对浊度去除率的影响如图 10 所示。整个混凝过程分为混合和反应 2 个阶段: 混合阶段通过较短时间的剧烈搅拌, 使药剂在水体中均匀分散, 形成较小的絮体; 反应阶段通过缓慢地搅拌, 从而使在混合阶段生成的细小絮体碰撞、凝聚而逐渐长大<sup>[33]</sup>。由图 10 可知, 搅拌速度为 0 时混凝效果不佳, 在 40 r·min<sup>-1</sup> 时混凝效果最好, 浊度去除率可达到 99% 以上, 之后继续增加搅拌速度, 浊度去除率开始下降。这是因为搅拌速度增大, 对絮体施加的剪切力增加, 不利于絮体的稳定生长, 继续增加剪切力会导致新生成的絮体破碎, 从而影响混凝效果。因此, 确定 40 r·min<sup>-1</sup> 为最佳搅拌速度。

为了进一步研究搅拌速度对絮体特性的影响, 从絮体的抗破碎和破碎后再生能力入手, 分析搅拌速度对絮体再生的影响。根据图 10, 选取 40 r·min<sup>-1</sup> 对絮体施加慢搅速度, 慢搅结束后, 对所产生的絮体施加 200 r·min<sup>-1</sup> 的剪切力, 5 min 之后, 恢复到不同的慢搅速度 (40、70、110、150 r·min<sup>-1</sup>), 实现絮体的破碎后再生过程 (图 11)。由图 11 可知, 与 PAFC 相比, PTAFC 所产生的絮体具有较大的絮体粒径和较高的生长速度。在混凝慢搅阶段, PTAFC 在 2 min 内即达到最大粒径, 随着慢搅时间的增加, 絮体粒径呈现逐渐下降的趋势; 而对 PAFC 来说, 需要 5~8 min 达到稳定粒径

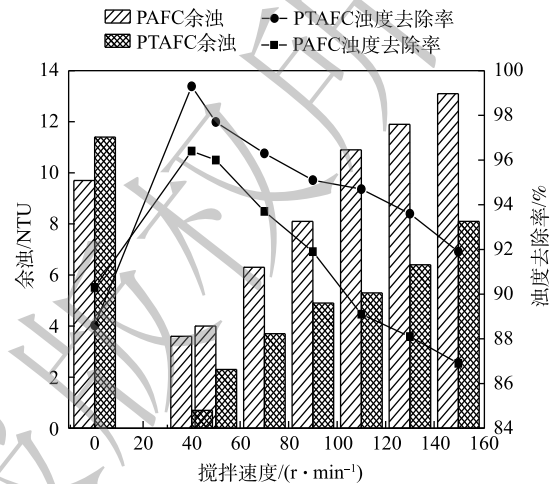
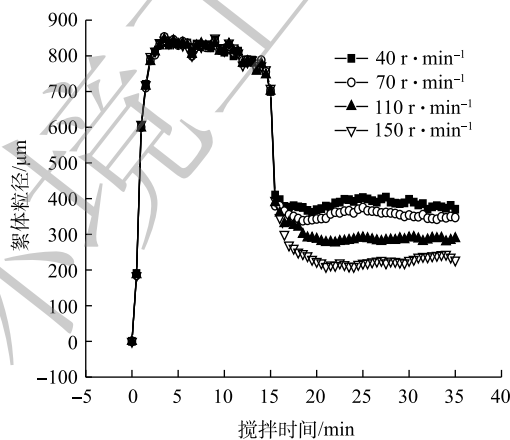
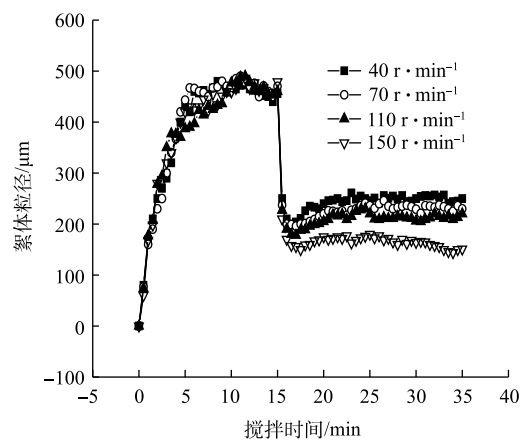


图 10 搅拌速度对 PAFC、PTAFC 混凝效果的影响

Fig. 10 Effect of stirring speed on the coagulation performance of PAFC and PTAFC



(a) 搅拌速度对 PTAFC 絮体再生的影响



(b) 搅拌速度对 PAFC 絮体再生的影响

图 11 不同慢搅速度对絮体再生的影响

Fig. 11 Effect of different slow stirring speeds on floc regeneration

径,且在生长阶段,絮体粒径较为稳定。絮体生长阶段的稳定粒径  $PTAFC > PAFC$ ,絮体生长速度的大小  $PTAFC > PAFC$ 。慢搅阶段结束后,2种混凝剂所产生的絮体被施加  $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  的破碎剪切力,在剪切力作用下絮体粒径迅速下降,当恢复不同的慢搅速度时,絮体呈现一定程度的再生,对于不同的慢搅速度,2种混凝剂表现有一定的一致性,搅拌速度对絮体的再生粒径的影响结果为  $40 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1} > 70 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1} > 110 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1} > 150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,这说明在慢速搅拌的状态下有利于絮体的再生,这与图 10 的结果一致。由图 11 可知,在  $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  的剪切力下,PTAFC 所产生的絮体具有较高的强度因子,这说明 PTAFC 所产生的絮体具有较强的抗破碎能力。但是,PTAFC 所产生絮体的恢复因子远小于 PAFC,这表明 PTAFC 所产生的絮体在破碎后具有较弱的再生能力。

## 2.9 反应温度对混凝效果的影响

在考察反应温度对混凝效果的影响时,使用恒温水浴锅控制温度,分别在 10、20、30 °C 进行混凝实验,反应温度对浊度去除率的影响如图 12 所示。PTAFC 和 PAFC 的浊度去除率随着温度的升高而升高,这可能是因为低温下颗粒间运动碰撞概率减少,不利于混凝过程的进行。温度影响了水体黏度,进而影响了混凝搅拌效率和混凝剂的水解速度和絮体性质,较低的水温对混凝动力学具有明显的反作用。也有研究<sup>[33-34]</sup>发现,水样温度对絮体强度造成了影响,铝盐在低温条件下所形成的絮体比在 20 °C 条件下形成的絮体强度差,更易在外界剪切力下破碎,在低温条件下,絮体的粒径通常较小。由图 12 可知,PAFC 在低温下处理效果不佳,浊度去除率仅为 76.9%,随着温度的增加,PAFC 浊度去除率趋于稳定,达到 98%。PTAFC 在 10 °C 时余浊为 3.3 NTU,在温度为 20 °C 和 30 °C 时,余浊分别为 0.4 NTU 和 0.8 NTU,浊度去除率均达到 99% 以上,PTAFC 在低温下也可以达到较好的去除效果。PTAFC 在低温下之所以有比较好的混凝效果可能是由于 Ti(IV) 化合物水解形成大量多核钛羟基聚合物,具有极强压缩双电层、电中和、吸附架桥与网捕卷扫能力而引起的。

综上所述,PTAF 在混凝过程中最佳的反应条件为:投加量  $70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH}=7$ 、反应温度 20 °C、快速 ( $300 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ) 1 min、中速 ( $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ) 3 min、慢速 ( $40 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ) 8 min,最佳工况下,当进水浊度为 100 NTU 时,出水浊度低至 0.4 NTU。

2.10 PAFC 和 PTAFC 对二沉池出水的处理效果的对比

在考察 PAFC 和 PTAFC 对二沉池出水的处理效果对比时,实验水样为城镇污水处理厂二沉池出水,分别在 PAFC、PTAFC 最佳混凝条件下进行效果对比,结果如表 1 所示。PTAFC 对浊度、COD、氨氮和总磷的去除效果均优于 PAFC。COD 反映了水中还原性物质的含量,包括有机物与其他还原性无机物质<sup>[35]</sup>,这里的有机物也包含了带负电的有机物和中性以及带正电的有机物等,

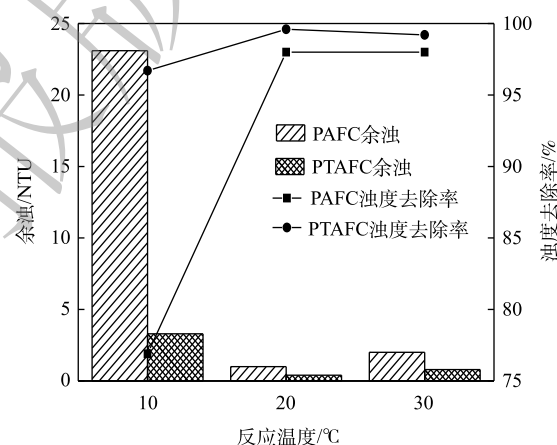


图 12 反应温度对 PTAFC 混凝效果的影响

Fig. 12 Effect of reaction temperature on the coagulation performance of PTAFC

表 1 PAFC 和 PTAFC 对二沉池出水的处理效果的对比

Table 1 Comparison of the treatment effect of effluent from secondary sedimentation tank between PAFC and PTAFC

样品	余浊/NTU	剩余COD/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	COD去除率/%	剩余氨氮/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	氨氮去除率/%	剩余总磷/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	总磷去除率/%
PAFC	0.8	62.21	37.00	11.13	11.03	0.42	56.3
PTAFC	0.2	48.81	50.57	9.38	25.02	0.13	86.5

混凝剂去除有机物的过程以吸附电性中和为主导。PTAFC对COD去除率更高的原因在于钛具有生物亲和性<sup>[36]</sup>,同时钛的电荷高,能使混凝剂电性中和和压缩双电层能力加强<sup>[37]</sup>。PAFC和PTAFC对水样中氨氮的去除效果不佳,这与其他混凝剂一样,对氨氮的去除率普遍较低<sup>[38]</sup>。氨氮在水处理中一般采用生物法和活性炭吸附法<sup>[39]</sup>等方法,主要原因是:混凝剂对大分子物质有较好的吸附作用,而氨氮是小分子物质且性质稳定,难以被氧化还原和沉淀,混凝剂的电性中和、吸附架桥作用均表现的比较弱<sup>[40-41]</sup>。PTAFC对二沉池出水总磷表现出较强的去除能力,出水优于《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)Ⅲ类水标准 $0.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

### 3 结论

1) 煤矸石酸浸液制备钛掺杂聚合氯化铝铁钛(PTAFC)的最佳条件为钛铁摩尔比0.3、 $\text{pH}=1.5$ 、聚合温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、聚合时间3 h、常温熟化24 h。

2) PTAFC对浊度有很好的去除效果,对自配水浊度去除率最高可达99.8%,同时对COD和 $\text{UV}_{254}$ 也有一定的去除率。PTAFC最佳混凝条件为投加量 $70\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、慢速搅拌速度 $40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $\text{pH}=7$ 、反应温度 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。PTAFC对初始 $\text{pH}$ 的适用范围广,在 $\text{pH}=6\sim 10$ 时均具有很好的去浊效果。PTAFC混凝形成的矾花大而密实,容易沉淀,沉淀5 min即可得到较好的去浊效果,10 min后趋于稳定;PTAFC在处理低温水时具有比PAFC更高的浊度去除率。

3) PAFC和PTAFC对城镇污水处理厂二沉池出水的污染物有一定去除的能力,PTAFC在去除浊度、氨氮、COD、总磷方面都比PAFC强,特别对浊度和总磷表现出极其优异的去浊效果。PTAFC的成功制备为污水处理站提标改造或在现有基础上提质增效提供了新的材料和方法。

4) 以煤矸石制备混凝剂对推动煤矸石和综合利用和混凝剂产业发展均具有较积极的意义,能有效降低煤矸石的污染,提高煤炭企业效益,降低水处理的成本,提高水处理效果,具有很大的推广价值。

### 参考文献

- [1] CHENG W P, CHI F H. A study of coagulation mechanisms of polyferric sulfate reacting with humic acid using a fluorescence-quenching method[J]. *Water Research*, 2002, 36(18): 4583-4591.
- [2] BELL-AJY K, ABBASZADEGAN M, IBRAHIM E, et al. Conventional and optimized coagulation for NOM removal[J]. *American Water Works Association*, 2000, 92(10): 44-58.
- [3] EDZWALD J K, TOBIASON J E. Enhanced coagulation: US requirements and a broader view[J]. *Water Science & Technology*, 1999, 40(9): 63-70.
- [4] 黄鑫. 聚合钛盐混凝剂的研究[D]. 济南: 山东大学, 2017.
- [5] OKOUR Y, SHON H K, EL S I. Characterisation of titanium tetrachloride and titanium sulfate flocculation in wastewater treatment[J]. *Water Science & Technology*, 2009, 59(12): 2463.
- [6] ZHAO Y, GAO B Y, SHON H, et al. Floc characteristics of titanium tetrachloride( $\text{TiCl}_4$ ) compared with aluminum and iron salts in humic acid-kaolin synthetic water treatment[J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, 81: 332-338.
- [7] GAO B Y, LIX X, WANG M, et al. The impact of pH on floc structure characteristic of polyferric chloride in a low DOC and high alkalinity surface water treatment[J]. *Water Research*, 2011, 45(18): 6181-6188.
- [8] CHENG W P. Comparison of hydrolysis/coagulation behavior of polymeric and monomeric iron coagulants in humic acid solution[J]. *Chemosphere*, 2002, 47(9): 963-969.

- [9] 王世林, 牛文静, 张攀, 等. 煤矸石的研究现状与应用[J]. *江西化工*, 2019(5): 69-71.
- [10] 王鹏涛. 煤矸石综合利用的现状及其存在的问题研究[J]. *科学技术创新*, 2019(16): 182-183.
- [11] 杨喜, 崔慧霞, 郭彦霞, 等. 煤矸石中的铝、铁在高浓度盐酸中的浸出行为[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(8): 3403-3408.
- [12] CHENG F, CUI L, MILLER J, et al. Aluminum leaching from calcined coal waste using hydrochloric acid solution[J]. *Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review*, 2012, 33(6): 391-403.
- [13] 张琼. 黄磷炉渣制取无机高分子聚硅酸铝铁絮凝剂的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2014.
- [14] 喻苗. 不同碱化度聚合氯化铝(PAC)混凝剂对富藻水体混凝去除效果的研究[C]//中国环境科学学会. 2017中国环境科学学会科学与技术年会论文集(第二卷). 2017: 796-806.
- [15] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [16] 章兴华, 黄大志. 氟盐遮蔽中合法测定聚合氯化铝铁碱化度[J]. *贵州化工*, 1999, 2(6): 31-33.
- [17] 刘海龙, 赵霞, 焦茹媛, 等. 聚合铝的水解形态对混凝过程中磷分布转化的影响[J]. *环境科学*, 2011, 32(1): 102-107.
- [18] 柯水洲, 涂家勇, 朱佳, 等. 聚合铝水解形态对混凝效果及絮体特性的影响[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(2): 733-738.
- [19] CHEKLI L, ERIPRET C, PARK S H, et al. Coagulation performance and floc characteristics of polytitanium tetrachloride (PTC) compared with titanium tetrachloride ( $TiCl_4$ ) and ferric chloride ( $FeCl_3$ ) in algal turbid water[J]. *Separation & Purification Technology*, 2017, 175: 99-106.
- [20] ZHAO Y X, GAO B Y, CAO B C, et al. Comparison of coagulation behavior and floc characteristics of titanium tetrachloride ( $TiCl_4$ ) and polyaluminum chloride (PACl) with surface water treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 166(2): 544-550.
- [21] 高廷耀, 顾国维, 周琪. 水污染控制工程[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [22] 徐红波, 孙挺, 姜效军. 碳酸钙和氢氧化铁共沉淀脱除碱性蚀刻液中铅砷[J]. *冶金分析*, 2007(12): 46-49.
- [23] 康黛男. 聚合氯化铝铁絮凝剂的研制及其在废水处理中的应用[D]. 西安: 长安大学, 2008.
- [24] 马秋利, 杨浩. 化学反应速率及平衡原理应用[J]. *中学化学教学参考*, 2019(20): 67-68.
- [25] 柴彬. 聚合氯化铝制备条件优化与应用研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2017.
- [26] 劳德平. 粉煤灰与氧化铁皮制备复合型混凝剂及混凝性能研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2019.
- [27] 于兴海. 聚硅酸钛助凝剂温控优化制备及在低温水处理中的应用[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2017.
- [28] 司玉成. 利用煤泥制备聚合氯化铝铁絮凝剂的试验研究[J]. *化学工程师*, 2017, 31(4): 67-70.
- [29] 冯欣蕊. PAC-PDMDAAC杂化絮凝剂的制备、表征及絮凝性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2014.
- [30] 李柏林, 梁亚楠, 张程琛, 等. 粉煤灰-铝土矿改性制备铝铁复合混凝剂的除磷性能及混凝机理研究[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(7): 2503-2511.
- [31] GAO B Y, CHU Q Y, YUE B J, et al. Characterization and coagulation of a polyaluminum chloride (PACl) coagulant with high  $Al_{13}$  content[J]. *Journal of Environmental Planning and Management*, 2005, 76(2): 143-147.
- [32] 高宝玉, 岳钦艳, 李振东, 等. 聚硅氯化铝混凝剂的形态及带电特性研究[J]. *环境科学*, 1998, 19(3): 48-51.
- [33] 赵艳侠. 钛盐混凝剂的混凝行为、作用机制、絮体特性和污泥回用研究[D]. 济南: 山东大学, 2014.
- [34] 俞文正, 杨艳玲, 卢伟, 等. 低温条件下絮体破碎再絮凝去除水中颗粒的研究[J]. *环境科学学报*, 2009, 29(4): 791-796.
- [35] HUANG X, SUN S L, GAO B Y, et al. Coagulation behavior and floc properties of compound bioflocculant-polyaluminum

- chloride dual-coagulants and polymeric aluminum in low temperature surface water treatment[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, 30(4): 215-222.
- [36] ISTV'AN L. On the type of bond developing between the aluminum and iron(III) hydroxide and organic substances[J]. *Water Science and Technology*, 1993, 27(11): 242-252.
- [37] 罗国兵. 水体化学需氧量的检测方法[J]. *岩矿测试*, 2013, 32(6): 860-874.
- [38] 王珊, 张克峰, 任杰, 等. 钛盐在水处理中的应用及其污泥回用研究进展[J]. *水处理技术*, 2019, 45(3): 8-13.
- [39] 刘娟, 何明礼, 刘庆斌. 聚硅硫酸钛铁的特性及对乳化油的混凝性能研究[J]. *湖北理工学院学报*, 2013, 29(5): 29-33.
- [40] 童祯恭. 给水处理工程中的强化混凝技术[J]. *华东交通大学学报*, 2004, 21(1): 12-16.
- [41] AUVRAY F, VAN HULLEBUSCH E D, DELUCHAT V, et al. Laboratory investigation of the phosphorus removal (SRP and TP) from eutrophic lake water treated with aluminium[J]. *Water Research*, 2006, 40(14): 2713-2719.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

## Preparation of polyaluminum iron titanium chloride from coal gangue and its application in the treatment of effluent from secondary sedimentation tank

DING Shuhang, ZHOU Jianmin\*, ZHANG Mengyao, LIU Yiqing, FU Yongsheng

Faculty of Geosciences & Environmental Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 611756, China

\*Corresponding author, E-mail: 245960737@qq.com

**Abstract** In this study, acid leaching solution of coal gangue was taken as a raw material to prepare polyaluminum iron titanium chloride (PTAFC), a highly efficient coagulant, through titanium doping, polymerization, curing, concentration and drying process. The effects of preparation conditions of PTAFC (titanium dosage, pH, polymerization temperature, and polymerization time) on turbidity removal were investigated. Besides, the turbidity, COD, TP and  $\text{NH}_3\text{-N}$  removal effects from the effluent of secondary sedimentation tank of urban wastewater treatment plant by PTAFC were studied and compared with those by traditional polyaluminum iron chloride (PAFC). The results showed that the prepared PTAFC possessed the best performance under the preparation conditions of Ti-Fe molar ratio of 0.3, pH 1.5, polymerization temperature of 60 °C, 3 h polymerization and 24 h curing at room temperature. When the coagulation conditions were set as follows: PTAFC dosage of 70 mg·L<sup>-1</sup>, pH 7, reaction temperature of 20 °C and slow stirring speed of 40 r·min<sup>-1</sup>, the best removal effects of turbidity, COD and  $\text{UV}_{254}$  of laboratory-made wastewater occurred with the removal rates of 99.13%, 37.25% and 39.9%, respectively. For the effluent of secondary sedimentation tank of urban wastewater treatment plant, PTAFC had an excellent removal effect on turbidity and total phosphorus, while a certain removal effect on COD and  $\text{NH}_3\text{-N}$ , which were significantly better than PAFC. This study is of great significance for effectively reducing the stockpiling of coal gangue and expanding its utilization channel, as well as realizing the low-cost and high-efficiency industrial production and application of coagulant.

**Keywords** coal gangue; acid leaching; polyaluminum iron titanium chloride; turbidity removal rate