

钛白废水处理研究

赵小红, 梁柏林

(贺州学院化学与生物工程系, 广西贺州 542899)

[摘要] 以造纸白泥和石灰为中和剂, 采用两段中和+曝气沉淀工艺处理钛白废水, 考察了中和过程中的时间、温度、中和剂投加量及曝气时间对水质的影响。较佳工艺条件为第一阶段投料比 $m(\text{废水}):m(\text{造纸白泥})=1\ 000:13.6$, 常温中和 15 min, 此时废水 pH 为 5.61, 第二阶段 $m(\text{废水}):m(\text{石灰})=1\ 000:1.4$, 常温中和 5 min, 曝气 30 min 后静置 5 min, 废水 pH 为 7.25, Fe^{2+} 质量分数 $< 0.1\%$, 出水达到《国家污水综合排放标准》GB 8978—2002 的二级排放要求。

[关键词] 水处理; 钛白废水; 造纸白泥

[中图分类号] X703.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2012)06-0063-03

Research on the treatment of titanium dioxide wastewater

Zhao Xiaohong, Liang Bolin

(Department of Biology and Chemical Engineering, Hezhou University, Hezhou 542899, China)

Abstract: Paper-making white clay and lime being used as neutralizer, the two-step neutralization + aeration sedimentation process has been used for treating titanium dioxide wastewater. The effects, such as the neutralization time, temperature, dosage of neutralizing agent, and aeration time on water quality are investigated. Better technical conditions are as follow: the dosage ratio in the first step, $m(\text{water}):m(\text{white clay})=1\ 000:13.6$, neutralizing 15 min at room temperature, at this time the wastewater pH is 5.61. In the second step, $m(\text{water}):m(\text{lime})=1\ 000:1.4$, neutralizing 5 min at room temperature, 30 min aeration and 5 min standing, at this time, the effluent pH is 7.25, and Fe^{2+} mass fraction $< 0.1\%$. The effluent can meet the second class requirements of the "National Integrated Wastewater Discharge Standard" (GB 8978—2002).

Key words: wastewater treatment; titanium dioxide wastewater; papermaking white clay

硫酸法生产钛白粉会产生大量的酸性废水, 据统计, 每生产 1 t 钛白粉可产生废水 40~60 t, 目前主要采用石灰中和处理该废水^[1]。造纸白泥是纸浆造纸厂在碱回收过程中产生的大量苛性废渣, 一直得不到妥善处理, 既造成了环境污染, 又要支付巨额的排污费用^[2]。为了资源的综合利用, 达到“以废治废”的效果, 笔者研究以造纸白泥和石灰为中和剂, 采用两段中和+曝气沉淀的工艺处理钛白废水, 以便为酸性废水的处理寻找一条更经济合理的方法, 同时也为造纸白泥的资源化利用寻找途径。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

试剂: 造纸白泥, 0.125 mm (120 目), 来源于贺

州市某造纸厂, 干燥后 CaCO_3 的质量分数为 91.30%; 生石灰粉, 0.125 mm (120 目), 来源于贺州市某钛白粉厂; 钛白废水取自贺州市某硫酸法钛白粉厂综合废水处理调节池。氢氧化钠、硫酸亚铁铵、重铬酸钾、盐酸羟胺、酒石酸钾钠、邻菲罗啉等均为化学纯试剂。

仪器: 721 分光光度计 (721-100), 上海棱广科学器材有限公司; 六联搅拌机 (ZR4-6), 武汉中润精细化学品有限公司; 磁性搅拌器 (JJ-1), 中外合资深圳天南海北有限公司; 粉碎机 (DGF30/14-II)、干燥器 (AHG101-2A)、电子天平 (JJ-500)、pH 计、G4 砂芯塔锅、曝气装置、抽滤装置、消解装置等。

1.2 实验方法

取一定量钛白废水, 投加一定量经过干燥的造

纸白泥,其主要成分碳酸钙和废水中的硫酸发生中和反应,经磁力搅拌器和六联搅拌机搅拌中和一定时间后,再投加干燥的生石灰粉,搅拌中和一定时间后曝气一定时间,沉降 5 min 后取上清液,测定 pH、Fe²⁺和 SS(悬浮物)的质量浓度以及 COD_{Cr}。

1.3 水质分析方法

pH 的测定采用玻璃电极法、Fe²⁺的测定采用邻菲罗啉分光光度法、SS 测定采用石棉坩埚法、COD_{Cr} 的测定采用重铬酸钾法。

2 结果与讨论

2.1 实验水样特点

笔者实验用水经测定:pH 为 1.03,酸度为 9.8 g/L,SS 为 188 mg/L,COD 为 56.47 mg/L,Fe²⁺质量浓度为 1 710 mg/L,可见钛白粉生产所产生的酸性废水中主要污染物为硫酸及 Fe²⁺。废水处理关键为酸碱中和及 Fe²⁺ 的去除。

2.2 第一阶段中和实验

2.2.1 反应时间对中和反应的影响

由于中和反应生成的 CaSO₄ 是一种不溶于水的物质,反应在固液界面进行,CaSO₄ 沉淀物在白泥颗粒的表面沉积而阻碍化学反应继续进行,另外反应生成的 CO₂ 气体微溶于水,经搅拌后,液体中的 CO₂ 会相应减少,所以在中和过程中必须搅拌,搅拌速度为 420 r/min^[3-4]。

为了选择合适的中和时间,试验中取钛白废水 200 mL,称得其质量为 250 g,根据废水的酸度计算出需要将质量分数为 91.30% 的造纸白泥 3.8 g,加入到废水中,常温下不断搅拌,搅拌速度为 420 r/min,考察中和时间对 pH 的影响。结果表明,所选的 5 个时间点 5、10、15、20、25 min,pH 分别为 4.51、5.19、5.58、5.58、5.58。中和时间为 15 min 后的 pH 基本保持稳定。因此,实验选用中和时间为 15 min。

2.2.2 温度对中和反应的影响

由于在中和反应过程中产生的 CO₂ 气体可以微溶于水中,在常温下不易分解出来,但当温度升高时,溶液中的碳酸会分解,pH 变大。实验取白泥 3.8 g 和钛白废水 200 mL 进行中和反应,以 420 r/min 搅拌 15 min,升高溶液温度,观测溶液中 pH 的变化,结果表明,在所选的 5 个温度为 30、40、50、60、70 °C 时,pH 分别为 5.58、5.62、5.63、5.66、5.66。可见,当温度升高时,pH 变化不明显。因此,为了节省能源,笔者实验选择在常温下反应。

2.2.3 白泥投加量的确定

取 7 份废水,每份 200 mL,称取 7 份经过烘干的造纸白泥,质量分别为 1、1.5、2、2.5、3、3.5、4 g,依次投加到前述废水中,以 420 r/min 搅拌 15 min 后,沉降 5 min,取上清液,测定相应 pH 分别为 1.58、2.28、4.05、5.31、5.58、5.61、5.61。可见,当投加造纸白泥质量 ≥ 3.5 g 时,钛白废水 pH 为 5.61,基本保持不变。为了得到更精确的数据,在造纸白泥投加质量分别为 3、3.1、3.2、3.3、3.4、3.5 g 时进行试验,测得相应 pH 分别为 5.31、5.38、5.49、5.56、5.61、5.61。可见,投加造纸白泥质量 ≥ 3.4 g 时,即 $m(\text{废水}):m(\text{造纸白泥})=1\ 000:13.6$ 时,废水的 pH 为 5.61。所以造纸白泥只能起初步调节 pH 的作用,超过一定投加量后,白泥不再起中和作用,且其絮凝沉降性能不好。而通过了解该钛白粉厂用 CaO 可以较好地调节 pH,絮凝沉降性能比较好。考虑到经济原因,可先在废水中加入一定量的造纸白泥初步调节 pH,然后加入石灰,进一步调节 pH,以提高絮凝效果。

2.3 第二阶段中和实验

向投加了 3.4 g 白泥处理后的废水中再加入石灰,调节 pH 和絮凝 Fe²⁺,采用常温中和 5 min 的方法,当石灰投加量分别为 0、0.15、0.25、0.35、0.45、0.5 g 时,pH 分别为 5.61、5.95、6.41、7.25、9.41、13.75,可见,当石灰投加质量为 0.35 g 时,即 $m(\text{废水}):m(\text{石灰})=1\ 000:1.4$,钛白废水 pH 为 7.25,达到排放要求。

2.4 第一、第二阶段中和实验结果综合分析

第一阶段中和实验后,有少量浅绿色絮凝物,滴铁氰化钾后呈蓝色;第二阶段中和实验后,有大量浅绿色絮凝物,滴铁氰化钾后呈绿色。结果发现,当先投加造纸白泥,后投加石灰时,Fe²⁺ 去除不明显,在废水中铁较多以 Fe²⁺ 的形式存在,当 pH 呈中性或微碱性且有氧存在时,可溶性的 Fe²⁺ 能迅速氧化成 Fe³⁺。对于 Fe²⁺ 的去除,通常采用曝气法^[5],使 Fe²⁺ 转化为 Fe³⁺,最终形式 Fe(OH)₃ 沉淀除去。

2.5 曝气条件

曝气条件包括曝气量和曝气时间。设定曝气量为 3.3 L/min^[6],考察曝气时间对处理效果的影响,结果见表 1。

表 1 曝气时间的确定

时间/min	20	30	40
Fe ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	320	2.5	2.1
现象	大量黄色絮凝物生成	黄色絮凝物增多	黄色絮凝物较多
滴铁氰化钾	绿	黄	黄

由表1可知,曝气量为3.3 L/min,曝气时间为30 min时,废水中的 Fe^{2+} 基本除尽。

2.6 全流程实验

根据上述实验所确定的各工艺参数进行了全流程的实验。先在200 mL废水中加入3.4 g造纸白泥,以320 r/min搅拌15 min后,再加入0.35 g石灰,常温中和5 min,曝气30 min,静置5 min,结果见表2。

表2 全流程实验结果

项目	pH	$\text{Fe}^{2+}/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	SS/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	COD/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
处理前	1.03	1710	188	56.47
处理后	7.25	2.3	52	35.93
排放标准	6~9	—	≤ 100	≤ 110

由表2可知, Fe^{2+} 基本被除尽,经检测出水 Fe^{2+} 质量分数 $< 0.01\%$,水质无色透明,pH达到7.25,出水指标达到《国家污水综合排放标准》GB 8978—2002的二级排放要求^[7]。该标准并未规定总铁排放标准,各个地方环保排放标准的规定似未统一,有的规定:现有企业的 Fe^{2+} 排放指标为10 mg/L,上述处理液 Fe^{2+} 质量浓度达到排放要求。另外将生成的沉淀蒸发、烘干,称其质量为5.11 g,测定其中的成分 CaSO_4 的质量分数为86.31%,大量生产时可考虑利用其制石膏或建材。

2.7 采用造纸白泥为中和剂的前景分析

在实际生产当中,采用造纸白泥还是石灰治理酸性废水,最主要考虑的是运行费用。石灰的售价大约为450元/t,而造纸白泥是纸浆厂产生的废渣,纸浆厂基本上可以免费提供,白泥在价格方面具有相当大的优越性^[8]。纸浆厂所排放的白泥含水量 $\leq 40\%$,实际生产当中采用造纸白泥的投加运输成本是采用石灰的1.9倍,因此在运输过程中造纸白泥的运输费用要高出石灰运输费用近1倍^[9]。石灰在使用过程中需要熟化,生成氢氧化钙,并配制成质量分数为10%的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液,因此会增加一定成本,造纸白泥本身成分即为 CaCO_3 ,而且具有颗粒细小的特点,因此不需要进行熟化处理。从运行成本上来讲先投加白泥有明显的优势。可见,采用造纸白泥

和石灰分段处理可以有效地降低污水处理成本,具有较好的应用前景。

3 结论

(1)针对钛白粉厂酸性废水和造纸白泥的特点,采用两段中和+曝气沉淀工艺处理钛白废水,即第一阶段中和时间为15 min,反应温度为常温, $m(\text{废水}):m(\text{造纸白泥})=1\ 000:13.6$,处理后废水pH为5.61。第二阶段的实验是在第一阶段基础上再投加石灰 $m(\text{废水}):m(\text{石灰})=1\ 000:1.4$,常温中和5 min,曝气30 min后静置5 min,出水pH为7.25, Fe^{2+} 质量分数 $< 0.1\%$,出水指标达到《国家污水综合排放标准》GB 8978—2002的二级排放要求。

(2)采用造纸白泥和石灰分段中和钛白废水可以有效地降低污水处理成本,同时去除废水中的 Fe^{2+} 、 SO_4^{2-} ,曝气可以加速 Fe^{2+} 的氧化。

[参考文献]

- [1] 王田会. 钛白粉市场动态及发展趋势[J]. 湖南化工, 1988(4): 6-8.
- [2] 陈德彬. 硫酸法钛白粉实用生产问答[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 58-65.
- [3] 胡术刚, 马术文, 王之静, 等. 钛白酸废水治理及副产石膏应用探讨[J]. 中国资源综合利用, 2003(9): 2-8.
- [4] 王浩源, 缪应祺. 高浓度硫酸盐废水治理技术的研究[J]. 环境导报, 2001(1): 22-25.
- [5] 崔玉川, 马志毅, 王效承, 等. 废水处理工艺设计计算[M]. 北京: 水利电力出版社, 1994: 4-17.
- [6] 许平, 林海, 邢喜峰, 等. 钛白粉厂酸性废水处理的试验研究[J]. 工业水处理, 2007, 27(7): 53-56.
- [7] 吴俊奇, 李燕城. 水处理实验技术[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1989: 132-133.
- [8] 张统, 方小军, 张志仁. SBR及其变法污水处理与回用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 94-163.
- [9] 秦霄鹏, 王贵鹏, 马清. 硫酸法钛白粉生产过程中废酸和废水的治理[J]. 山东环境, 2002(6): 45-46.

[作者简介] 赵小红(1979—), 2006年毕业于郑州轻工业学院, 硕士, 讲师。电话: 13978423609, E-mail: mshong_200@163.com。

[收稿日期] 2012-03-21(修改稿)

合理开发利用 重在节约保护