

钛白粉厂酸性废水处理的试验研究

许平, 林海, 邢喜峰, 贾秀明

北京科技大学环境工程系, 北京 100083)

摘要 试验采用分段曝气中和—混凝沉降新工艺处理钛白粉酸性废水, 研究结果表明, 先投加石灰石后投加石灰并辅以分段曝气可以有效去除 Fe^{2+} 、 SO_4^{2-} 和色度, 混凝剂采用聚合硫酸铁和聚丙烯酰胺可有效去除悬浮物, 出水各项指标均符合《国家污水综合排放标准》(GB 8978—2002) 的一级排放要求。

关键词 钛白粉废水; 分段曝气中和; 废水处理

中图分类号 X703.1 **文献标识码** B **文章编号** 1005-829X(2007)07-0053-04

Experimental study on the treatment of acidic wastewater from TiO_2 factory

Xu Ping, Lin Hai, Xing Xifeng, Jia Xiuning

(Civil & Environmental Engineering School, University of Science and Technology of Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract The treatment process of step-aerated neutralization-coagulation degradation is adopted to treat the acidic wastewater from TiO_2 factory. The results indicate that Fe^{2+} , SO_4^{2-} and chroma can be efficiently decreased by the method which uses CaCO_3 firstly then CaO in the condition of step-aeration. Suspended substances can be removed by PFS and PAM. After treated by this process, the best result shows that all the indexes of the discharged water conform to the requirement of the first grade Comprehensive Discharge Standard of Wastewater (GB 8978—2002).

Key words wastewater from TiO_2 factory; step-aerated neutralization; wastewater treatment

采用硫酸法生产钛白粉会产生大量的酸性废水, 废水中含有大量的 Fe^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 H^+ , 少量的 Ti^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cr^{2+} , pH 一般为 1~3, 色度 800~1 000 倍, 对环境的污染极大。

目前钛白粉厂酸性废水通常采用 CaCO_3 和 CaO 或 NaOH 中和及混凝沉淀法处理。该方法缺点是出水悬浮物含量超标, 回用水量低, 石灰用量大。另外, 由于用碱调节废水的 pH, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀带来了废渣的二次污染, 增加了处理成本^{〔1-4〕}。

笔者针对山东某钛白粉厂采用直接投加石灰石处理酸性废水的现状和存在问题进行了试验研究, 以期使出水达标排放。

1 试验部分

1.1 水样、药剂与仪器

试验水样 山东某钛白粉厂的酸性废水。

主要药剂 氢氧化钠、石灰石、氧化钙、去离子水、铁氰化钾、聚合氯化铝 (PAC)、聚合硫酸铁 (PFS)、聚丙烯酰胺 (PAM)。

主要仪器 pH 计、722A 型紫外可见分光光度计、ARI-PUMP 曝气机。

1.2 试验方法

取废水 500 mL, 向废水中投加不同的碱性物质或混凝剂+助凝剂, 沉降一定时间取上清液测吸光度, 用质量分数 1% 的铁氰化钾鉴定铁离子含量并观察其絮凝体形成效果。

2 结果与讨论

2.1 中和剂的确定

在最大曝气量下, 分别加入不同量的石灰、氢氧化钠和石灰石, 曝气 40 min 后沉淀 8 min, 测上清液 pH、吸光度并观察絮凝效果。

结果发现 石灰石只能起初步调节 pH 的作用,

超过一定投加量后,石灰石不再起中和作用,其絮凝沉降性能不好;当投加 NaOH 时,絮凝效果不是很好,上清液中虽然有黄色絮状物生成,但絮状物颗粒较细,与水分分离效果差。CaO 可以较好地调节 pH,絮凝沉降性能也比较好。考虑到经济原因,可先在废水中加入一定量的石灰石初步调节 pH,然后分批加入石灰,进一步调节 pH,以提高混凝效果。

2.2 中和剂投加工艺

根据上述中和剂的选择结果,进行了中和剂投

加流程设计试验,从而初步确定加药量和加药方式。流程设计和试验结果分别见图 1 和表 1。

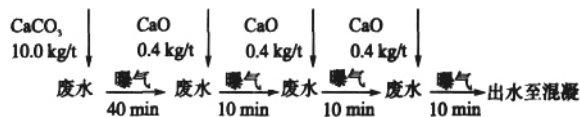


图 1 投加中和剂工艺流程

试验结果表明,只加入石灰石效果不明显,色度去除率低,但再加入石灰后,立即有絮凝物生成,而

表 1 投加中和剂流程试验结果

投加固体次序	投加量 / (kg·t ⁻¹)	曝气时间 / min	pH	现象	滴铁氰化钾	色度去除率 / %
CaCO ₃	10.0	40	5.5	少量浅黄色絮凝物	蓝	74.4
CaO	0.4	10	5.6	大量黄色絮凝物生成	蓝	77.5
CaO	0.4	10	5.8	大量黄色絮凝物生成	绿	87.7
CaO	0.4	10	6.3	黄色絮凝物增多	黄	88.8
CaO	0.4	10	7.5	黄色絮凝物较多	黄	85.9

且随着石灰加入量的增加,絮凝物越来越多,颜色变黄,颗粒变大,固液分离效果好。当 CaO 投加量为 1.2 kg/t 此时废水 pH 为 6.3,接近中性),曝气时间达到 70 min 时,色度去除率达到 88.8%。滴入铁氰化钾溶液,曝气 70 min 时,溶液显黄色,说明铁离子已基本去除。

2.3 中和加药方式的确定

此试验包括两个部分,先确定是集中加药还是分批加药的方式,再在此基础上确定是连续加药还是只在上清液加药的方式。试验结果见表 2。

表 2 中和加药方式的选择

投加方式	pH	滴铁氰化钾	色度去除率 / %
分批加	6.3	黄	88.8
集中加	6.6	黄	89.6
连续加	6.6	黄	89.8
上清液加	6.0	黄	87.0

试验结果显示,连续加药效果略优于其他 3 种方式,此时出水 pH 达到 6.6,色度去除率达到 89.8%,因此本研究采用连续加药方式。

2.4 中和剂投加量的确定

先确定第二阶段石灰的投加量,然后改变第一阶段石灰石的投加量,试验结果如图 2。

结果显示,在第二阶段确定石灰的投加量时,当 CaO 投加量为 1.2 kg/t 时,色度去除率最大为 89.8%,此时 pH 6.4,滴入铁氰化钾溶液废水显黄

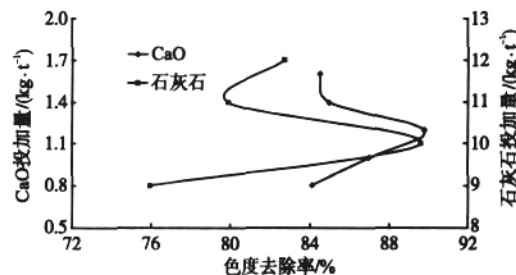


图 2 中和剂药量的选择

色,说明铁离子基本除去。确定石灰投加量后,第一阶段的石灰石投加量达到 10 kg/t 时,色度去除率最高为 89.6%,此时 pH 为 6.4,并且铁离子基本除尽。因此本试验 CaO 最佳投加量为 1.2 kg/t,石灰石最佳投加量为 10 kg/t。

2.5 沉降时间的确定

废水经过中和反应后,在不同的沉降时间 (5、8、12、15、20 min) 下,取其上清液,测吸光度,计算其色度去除率,从而确定中和沉降的时间。结果见图 3。

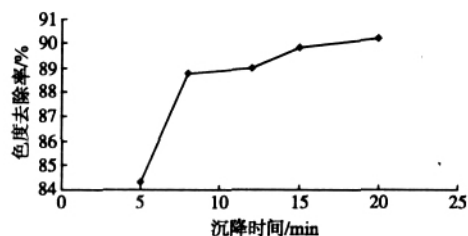


图 3 沉降时间与色度去除率的关系

从图3可以看出,随着沉降时间的增加,色度去除率越来越高,但当沉降时间 $>8\text{ min}$ 后,色度去除率变化很小,因此最佳沉降时间为 8 min 。

2.6 曝气条件的确定

分步曝气条件包括曝气量和曝气时间。首先暂定曝气时间为第一阶段曝气 40 min ,第二阶段曝气 30 min ,改变曝气量的大小。然后在确定了曝气量的基础上,分别确定两个阶段曝气的时间。其中,曝气量的三个水平分别为 4.8 、 3.3 、 1.8 L/min 。第一阶段曝气时间分别定为 20 、 30 、 40 、 50 min ,第二阶段曝气时间分别定为 5 、 10 、 20 、 30 、 40 min 。试验结果如表3和图4所示。

表3 不同曝气量反应效果比较

第一阶段/ $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$	第二阶段/ $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$	pH	色度去除率/%
4.8	3.3	6.5	89.4
3.3	4.8	6.3	91.1
1.8	4.8	6.4	87.5
4.8	3.3	6.2	83.1
4.8	1.8	6.0	83.3
3.3	1.8	5.9	83.5
3.3	3.3	6.1	83.9
1.8	3.3	5.9	83.3
1.8	1.8	5.9	83.1

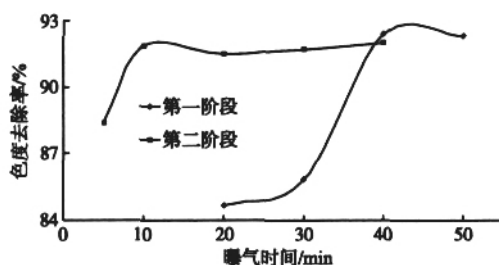


图4 分段曝气中和时间的确定

试验结果显示,当第一阶段的曝气量为 3.3 L/min ,第二阶段的曝气量为 4.8 L/min 时,色度去除率最高为 91.1% 。所以,本试验最佳曝气量:第一阶段 3.3 L/min ,第二阶段为 4.8 L/min 。

第一阶段的曝气时间在 20 min 和 30 min 时,吸光度较大,且铁离子去除率低;当曝气时间 $>40\text{ min}$ 后,吸光度明显减小,色度去除率达到 92.4% ,且铁离子已基本除尽,此时废水的pH为 6.5 左右。考虑到曝气时间应尽可能小,所以选择曝气时间 40 min 。

第二阶段的曝气时间 $>10\text{ min}$ 后,色度去除率变化不大,但是当曝气时间 $<30\text{ min}$ 时,由于曝气时

间不充分,铁离子没有除尽,又考虑到曝气时间应该尽量短,因此第二阶段曝气时间选择 30 min 。

2.7 混凝药剂种类的确定

通过中和作用,废水的吸光度大大降低,色度去除率达到 92.4% ,废水的pH从 1.8 增至 6.5 ,基本达到中性。废水中的铁离子、硫酸根离子基本除尽。但是中和后废水沉降效果不是很好,上清液仍含有少量悬浮物,为此采用混凝方法去除^[6]。试验使用了PAC、PFS和PAM。混凝条件为:先加入絮凝剂,快搅(400 r/min) 3 min ,再加入助凝剂,慢搅(60 r/min) 1.5 min 。试验结果如表4所示。

表4 混凝剂效果比较

药剂种类	药剂质量浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	pH	色度去除率/%
PAC+PAM	160+8	6.7	98.5
PAM	8	6.8	98.3
PFS+PAM	160+8	7.0	99.1

从表4可以看出,加入混凝剂效果明显,吸光度大大降低,色度去除率最高达到 99.1% 。三种药剂相比较PFS与PAM混用效果最佳。

2.8 混凝剂加药量的确定

保持助凝剂PAM(8 mg/L)用量不变的情况下,改变PFS的用量,在不同的PFS用量下(80 、 160 、 120 、 80 、 40 mg/L)测得反应后出水的吸光度并计算其色度去除率,得到结果:当PFS投加质量浓度 160 mg/L 时,色度去除率为 99.2% ,且继续增加PFS投加量处理效果变化不大。所以PFS投加量选择 160 mg/L 。

保持絮凝剂PFS最佳用量不变的条件下,改变助凝剂PAM用量(1 、 2 、 4 、 6 、 8 mg/L 和不加)。结果表明,随着PAM投加量的增加,吸光度明显减小,色度去除率变大。但当PAM投加质量浓度 $>2\text{ mg/L}$,色度去除率变化不大,pH在 6.7 左右。又考虑到成本问题,因此PAM投加质量浓度选择为 2 mg/L 。

2.9 全流程实验

根据前面试验所确定的各工艺参数进行了全流程的试验。结果表明,混凝能够大大促进固液分离,减少废水中的悬浮物,降低色度,且生成的沉淀量多,颗粒大,脱水性能好。通过混凝作用,废水的吸光度减小为 0.005 左右,且铁离子和硫酸根离子进一步被除尽,经检测出水 Fe^{2+} 质量分数 $<0.01\%$,水质无色透明,pH达到 6.7 ,出水指标达到《国家污水综合排放标准》GB 8978—2002的一级排放要求。

3 结论

(1) 针对山东某钛白粉厂酸性废水的特点,采用

分段曝气中和+混凝沉淀工艺处理,出水达到 GB 8978—2002 的一级排放要求。

①中和药剂采用石灰石和石灰混用,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。

②混凝剂 PFS 和助凝剂 PAM 可以有效地絮凝中和过程产生的微细颗粒,并且具有脱色作用。

参考文献

- [1] 赵仕林.钛白粉厂含铁废水的治理方法研究[J].四川师范大学学报:自然科学版,1995,18(5):1-4.
[2] 法浩然.硫酸法钛白粉生产的废酸治理[J].江苏化工,1999,27

(5):35-36.

- [3] Zitomer D H, Shroud J D. High-Sulfate, High-Chemical Oxygen Demand Wastewater Treatment Using Aerated Methanogenic Fluidized Beds[J].Water Environment Research,2000,72:90-97.
[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] 何为庆.工业废水处理[M].北京:冶金工业出版社,1999:90-93.
[6] 胡术刚,马术文,王之静,等.钛白废酸废水治理及副产石膏应用探讨[J].中国资源综合利用,2003(6):1-7.

作者简介] 许平(1982—),2007年毕业于北京科技大学,硕士。电话:13241794860。
收稿日期] 2007-01-20 修改稿]

止接第35页)

工作条件为: $H=5\text{ m}$, $D=25\text{ mm}$, $Q_{\text{气}}/Q_{\text{水}}=1.4$ 。在较佳工作条件下,该射流器的理论动力效率可达 $3.23\text{ kg}/(\text{kW}\cdot\text{h})$,试验结果得到了进一步验证。

③供气式气液双喷嘴射流器独特的双喷嘴结构,灵活的供气条件,较大的气水比和供气压力,保证了该射流器具有较高的理论动力效率。

参考文献

- [1] 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.

- [2] 翟永彬,俞庭康,沈燕云.射流曝气器充氧性能研究[J].同济大学学报,1993,21(1):130-132.
[3] Richard W W, Wayne L P. Jet aeration in activated sludge system[J]. JWPCF,1969,41(10):1726-1736.
[4] Juberman O, Krause G. Ejector aeration in the biological clearing of sewage[J]. Chemie-Ingenieur-Technik,1968,40(6):288-300.
[5] CJ/T 3015.2—1993,中华人民共和国城镇建设行业标准曝气器清水充氧性能测定[S].
[6] 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.

作者简介] 陈文召(1980—),同济大学在读博士研究生。电话:021-65982141,E-mail: wzhchen2000@yahoo.com.cn。
收稿日期] 2007-01-15 修改稿]

·简讯·

上海推出含油废水处理新工艺

上海易清环保工程技术有限公司首创的国内新型含油废水治理设备——YF系列无动力油水分离器,在码头含油压舱废水、油品库废水处理技术方面取得重大进展,经环保部门现场检测证明,经其处理后污水中油的去除率均达到98%以上,COD、SS等负荷亦比进水时大为降低。

据了解,YF系列无动力油水分离器主要利用流体力学原理实现油水分离,在有液位差的情况下,不消耗任何能源,无需动力。此项技术有3个特点:一是比用传统工艺节约投资40%左右,比传统的隔油池占地面积小60%以上;二是一般隔油池需要大面积的人工或机械刮油,维护清理复杂。而无动力油水分离装置通过合理的设计,污水中的油集中在集油槽中,不堵塞,维护清理简单,操作方便;三是这种设备抗冲击能力强,水质水量的变化不会影响处理效果,且对进水质水质无特殊要求。

YF系列无动力油水分离器曾成功应用于大连北良石化有限公司等码头压舱水的处理,设计水量为每小时200 t,进水 $\text{COD}_{\text{Cr}}1500\text{ ng/L}$,油质量浓度 3000 ng/L ;出水 $\text{COD}_{\text{Cr}}100$

ng/L ,油质量浓度 3.0 ng/L 。这项技术不仅可以有效地处理码头含油压舱废水,还从一定程度上革新了我国处理含乳化油工业废水的油水分离技术。

压舱废水中含有原油、燃料油、乳化油等成分,传统工艺只能对压舱废水中的油进行处理,如要去除废水中的COD还需增加设备,占地面积更大,而YF系列无动力油水分离器则在进行油水分离的同时降解COD,效果显著,可谓“事半功倍”。

摘自中国环境报 2007-03-27

河南省叶县污水处理厂11月建成

日处理能力2万t的河南省平顶山市叶县污水处理厂,总投资5173万元,预计到2007年11月建成投运。

工程占地约3万 m^2 ,采用成熟的奥贝尔氧化沟工艺,收水管网主干管长度15.26 km,支管长度15.21 km。工程建成投运后将解决叶县城关屠宰废水对平顶山市出境河流北汝河断面的污染。工程由许昌瑞贝卡发制品有限公司投资经营,经营权30 a。污水处理厂的建设,标志着平顶山市实现了县县都有污水处理厂的目标。

摘自中国环境报 2007-04-24