

Study on Improving the Solid Content of Filter Cake in Titanium Dioxide Production

Ruilian Gao, Xiao Liang, Mingdong Ran, Yuxiang Liang

School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu Sichuan
Email: lyxgs623a@163.com

Received: Aug. 24th, 2017; accepted: Sep. 5th, 2017; published: Sep. 12th, 2017

Abstract

The low solid content of the filter cake produced by the treatment of acidic wastewater is a common engineering problem in the industry of titanium dioxide. To improve the solid content of the filter cake, morphology of precipitated particles, Fe^{2+} concentration in acid waste water and the operation of returning slurry on the solid content of filter cake were analyzed. The experimental data turned out that these increases in solid content were limited. In addition, the effects of APAM, flocculent X (laboratory homemade) and three kinds of surfactants (SDBS, DTAB, FMES) on solid content and filtration rate were also studied. The influences of SDBS, with the use of APAM (10 ppm) and NPAM (10 ppm) respectively, on the solid content and the filtration rate were studied. At last, taking the neutralized acidic wastewater from wastewater treatment plant as a sample, adding 0.75% SDBS with the use of 10 ppm APAM increased the solid content from 31.97% to 37.18%, and decreased the time required to expose cake surface from 196 s to 83 s. The COD of filtrate accorded with the second grade of national wastewater discharge standards.

Keywords

Titanium Dioxide, Acidic Wastewater, Solid Content of the Filtercake, Surfactants, Flocculants

提高钛白粉生产中污泥滤饼固含量的研究

高瑞莲, 梁 潇, 冉明东, 梁玉祥

四川大学化工学院, 四川 成都
Email: lyxgs623a@163.com

收稿日期: 2017年8月24日; 录用日期: 2017年9月5日; 发布日期: 2017年9月12日

摘 要

钛白粉生产中酸性废水处理产生的滤饼固含量低是行业普遍面临的工程问题。本文从中和沉淀颗粒形

貌入手分析,研究了酸性废水中 Fe^{2+} 浓度以及返浆操作对滤饼固含量的影响,实验数据表明对固含量的提高有限。此外,还研究了APAM以及实验室自制的絮凝剂X,以及三种表面活性剂(SDBS, DTAB, FMES)对固含量以及过滤速度的影响。选取SDBS分别与10 ppm的APAM和NPAM复配,研究其复配联用对固含量以及过滤速度的影响。最后,选择10 ppm的APAM与0.75%的SDBS进行复配对污水处理车间酸性废水中和后进行调理,可将滤饼固含量由31.97%上升至37.18%;滤饼表面露出所需的时间由196 s下降至83 s,滤液COD符合国家污水综合排放二级标准。

关键词

钛白粉,酸性废水,滤饼固含量,表面活性剂,絮凝剂

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

钛白粉(Titanium Dioxide),主要成分为二氧化钛(TiO_2)的多晶化合物[1],广泛应用于涂料、造纸、塑料、印刷油墨、化妆品等行业[2]。我国钛白粉总产能常年居于世界第一[3]。

目前我国以硫酸法生产为主,其产能占总产能的98%。硫酸法一个明显的缺点在于其废酸、酸性废水处理量较大[4]。其中废水是指同洗涤除杂水一起排出,pH为1~4的酸性废水,其水质与水量波动较大。其大致组成成分如表1所示。

对于废水处理工艺还比较有限,国内外普遍采用的方法还是中和后排放的方法。某钛业集团采用的钛白废水中,硫酸质量分数的波动范围为1%~2%,亚铁离子质量分数为0.6%~1%,处理工艺为石灰乳中和和沉淀法。其大致工艺流程如图1所示。

此方法面临滤饼含水量较大导致运输堆放等后续处理成本增加的普遍问题。提高中和沉淀酸性废水后产生的滤饼固含量,降低运输堆放等后续处理成本具有实际工程意义。

Table 1. The composition of acidic wastewater [5]

表1. 酸性废水大致组成情况[5]

$\text{W}(\text{H}_2\text{SO}_4)/\%$	$\text{W}(\text{Fe}^{2+})/\%$	$\text{W}(\text{Mg}^{2+})/\%$	$\text{W}(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$	$\text{W}(\text{TiO}_2)/\%$	密度/ $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$
1~5	0.5~1.2	0.05~0.09	0.03~0.09	0.01~0.05	1.01~1.05

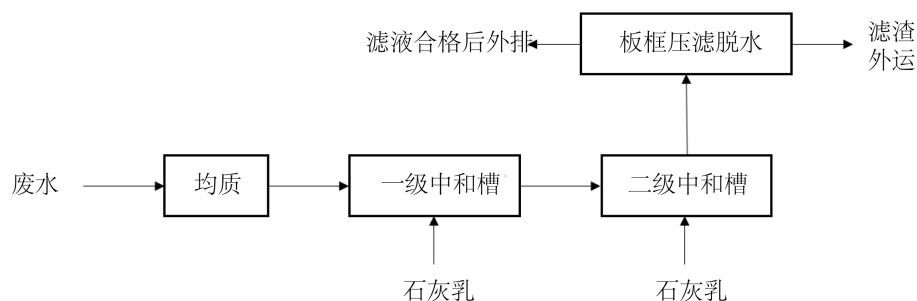


Figure 1. The basic process of treatment of waste water by lime milk neutralization and precipitation

图1. 石灰乳中和沉淀法处理废水的基本流程

2. 实验装置与实验步骤

本实验流程主要分为恒温搅拌中和环节与恒压过滤环节。其中恒温搅拌中和环节的实验装置图如图 2 所示。

模拟实验中和温度与中和终点 pH 值参照该集团废水理工段的实际工艺情况确定：实验操作选用电子恒温水浴锅维持中和温度 51℃；采用 pH 计确定中和终点，其终点 pH 为 9。另外，搅拌速度维持在 150 ± 10 r/min 范围内；中和试剂采用 20%wt 的 CaO 料浆。

恒压过滤环节的过滤操作恒压抽滤与模拟恒压压滤相结合。先进行恒压抽滤，当滤饼上方液面下降，滤饼表面完全暴露于空气中，滤饼上方放上铁片，再套上橡胶套，模拟恒压过滤 10 min。

在探究絮凝剂以及表面活性剂的实验环节，比较过滤速度的快慢。本实验以恒压抽滤的时间，即滤饼表面完全暴露于空气中所需的时间描述过滤速度的快慢。

3. 结果与讨论

3.1. 滤饼组成与颗粒形貌的初步研究

根据该集团钛业科研部实验室提供的前期数据，此滤饼体系中组成成分为质量百分比大约为 60% 至 70% 的二水硫酸钙，以及质量百分比大约为 30% 至 40% 的铁系氢氧化物。

将不同中和时期的沉淀颗粒在显微镜下观察，得到其形貌变化如图 3 所示。

其中和过程沉淀颜色变化为由白色变为淡黄色，再变为墨绿色。当达到中和终点 pH = 9 时，可以明显观察到两种不同形态的沉淀颗粒，一种是针簇状铁系氢氧化物的吸附聚集体，另一种是片块状的白色晶体。

结合沉淀颗粒的形貌分析，固体颗粒中含有针簇状形貌的沉淀晶体，如图 4 所示。

以上两种实验现象与宋芳[6]对绿锈形成的过程现象研究一致，结合本文研究分析，初步判断铁系氢氧化物为以硫酸盐绿锈为主的层状氢氧化物[7] [8] [9]，其分子式为 $[\text{Fe}_4\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}]^{2+} \cdot [\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ 。发生的化学反应如下：

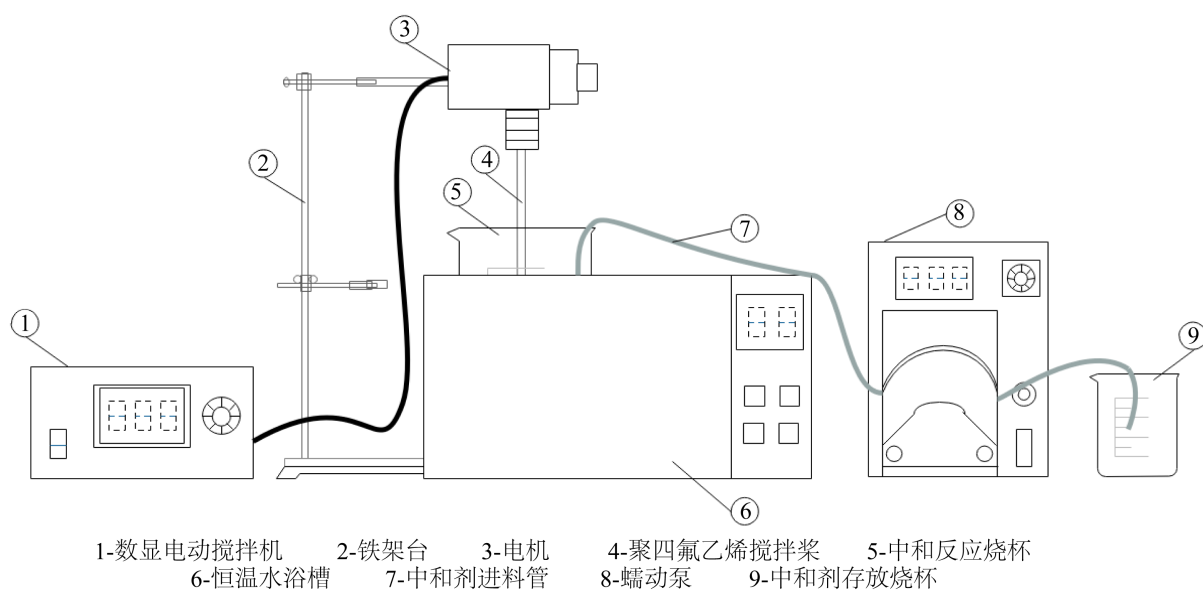


Figure 2. Experimental setup of the experimental device for constant temperature stirring and neutralization

图 2. 恒温搅拌中和环节的实验装置图

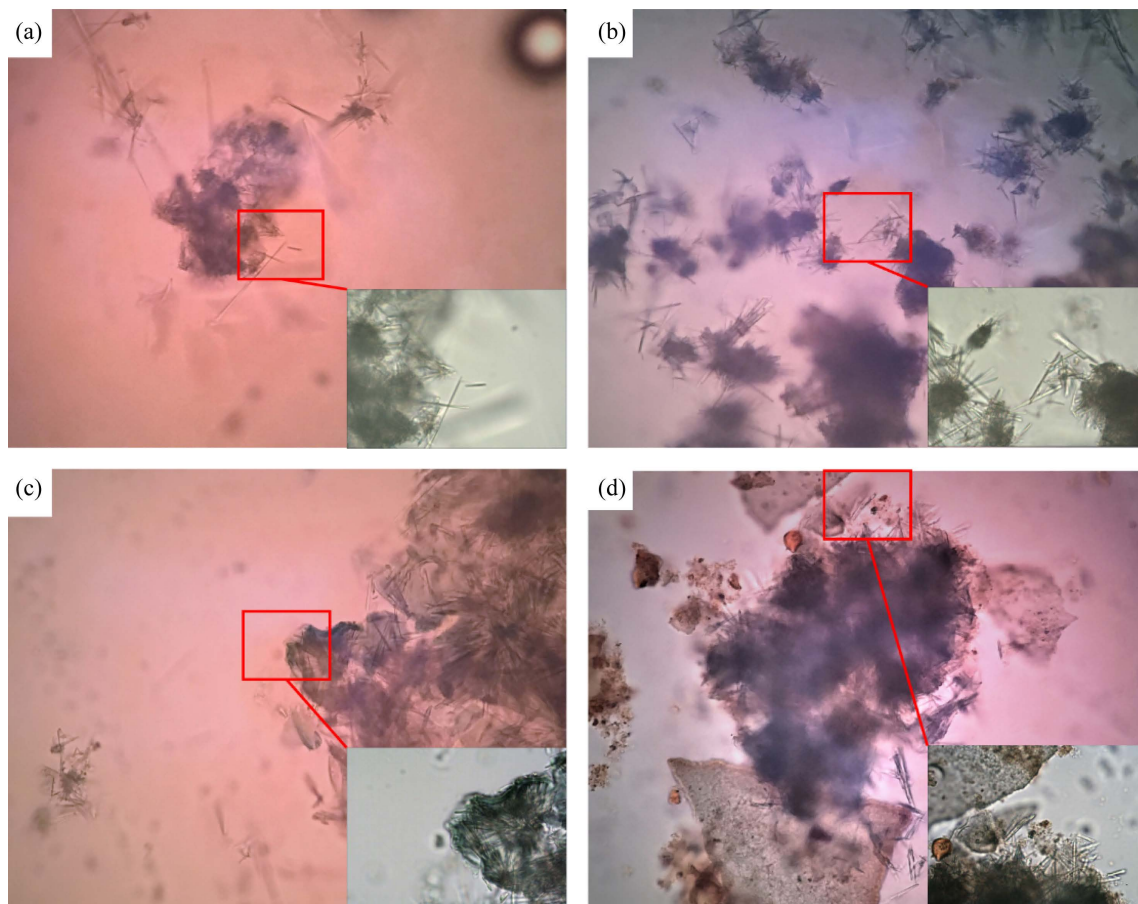


Figure 3. The morphologies of precipitation particles in different neutralization periods with the magnification is 40×10 . The pH is 3 in (a); the pH is 5 in (b); the pH is 7 in (c); (d) is the end of neutralization, with a pH value of 9

图 3. 不同中和时期的沉淀颗粒形貌，放大倍数为 40×10 。(a) 中和 pH 值为 3；(b) 中和 pH 值为 5；(c) 中和 pH 值为 7；(d) 为中和终点，pH 值为 9

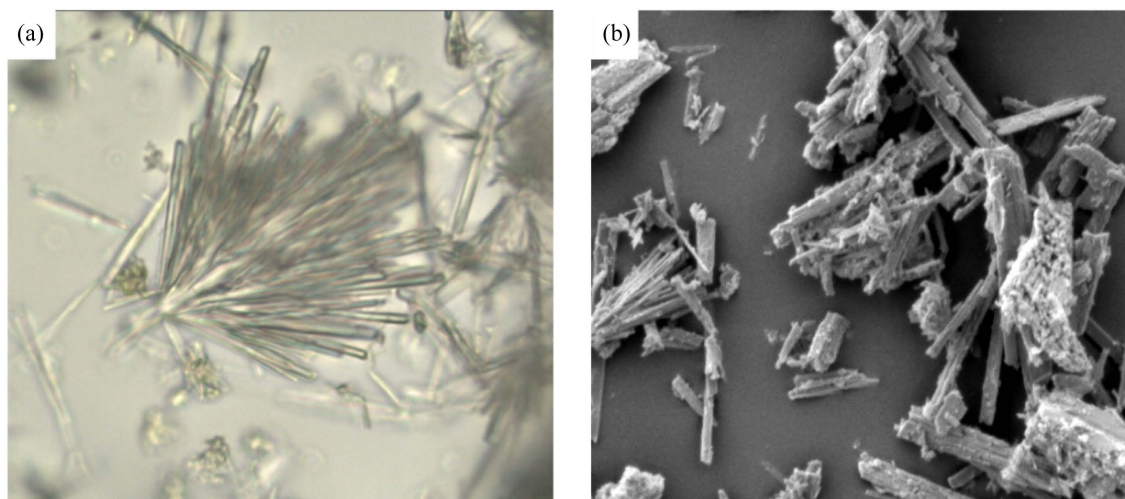
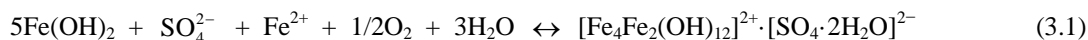


Figure 4. The morphologies of needle cluster precipitation particles. (a) shows the morphology of needle cluster particles observed under an optical microscope. (b) shows the morphology of needle cluster particles observed by SEM

图 4. 针簇状沉淀颗粒形貌。(a) 为光学显微镜下观察到的针簇状沉淀颗粒形貌；(b) 为电子扫描显微镜下观察到的针簇状沉淀颗粒形貌



针簇状晶体具有比表面积大，附着水含量高，不易用机械过滤的方法去除，并且其簇状结构对水的包容性较强，毛细水含量高。因此初步猜测针簇状晶体的存在是导致滤饼固含量低的主要原因之一。

3.2. Fe^{2+} 浓度对于滤饼固含量的影响

针簇状晶体为铁系氢氧化物，其存在可能是导致滤饼固含量低的主要原因之一。首先需判断针簇状晶体在滤饼中的含量对滤饼固含量的影响程度大小，本节实验探究了滤饼固含量随 Fe^{2+} 质量浓度的变化，其规律如图 5 所示。

根据两者变化规律可以看出，滤饼固含量随着 Fe^{2+} 质量浓度的升高有下降趋势。这与前述提及的 Fe^{2+} 中和沉淀形成的针簇状晶体导致滤饼固含量低的推断一致。可以看出，虽然滤饼固含量随着 Fe^{2+} 质量浓度的升高有下降趋势，但即使体系中不存在 Fe^{2+} 时，其固含量也只提高了 3.92%。考虑到实际工程需求，通过除去 Fe^{2+} 再中和后过滤的方法不具有实用性。

3.3. 返浆对于滤饼固含量的影响

上述已探究降低 Fe^{2+} 浓度，减少滤饼中针簇状晶体的含量，对于提高滤饼固含量的作用并不明显。本节实验尝试采用返浆操作来提高沉淀颗粒的粒径尺寸[10][11]从而提高滤饼固含量。

该部分实验采用间歇返浆操作模拟工业上的连续返浆操作。在相同的中和条件下制备 pH 为 3 左右的返浆料浆，在废水样液的中和操作前加入。得到滤饼固含量随返浆体积百分比的变化情况如图 6 所示。

实验数据显示：返浆操作对滤饼固含量有提高作用显著。滤饼固含量在返浆体积百分比为 5%时提高程度最大。随后滤饼固含量随着返浆体积比的增加开始下降。根据结晶动力学理论猜测，造成固含量下降的原因可能是当返浆体积比达到 10%时，返回料浆携带的晶种量过高，降低了单个晶体的线性生长速率，抑制晶体的快速长大，造成晶体颗粒的平均粒度减小，从而减少的固含量。

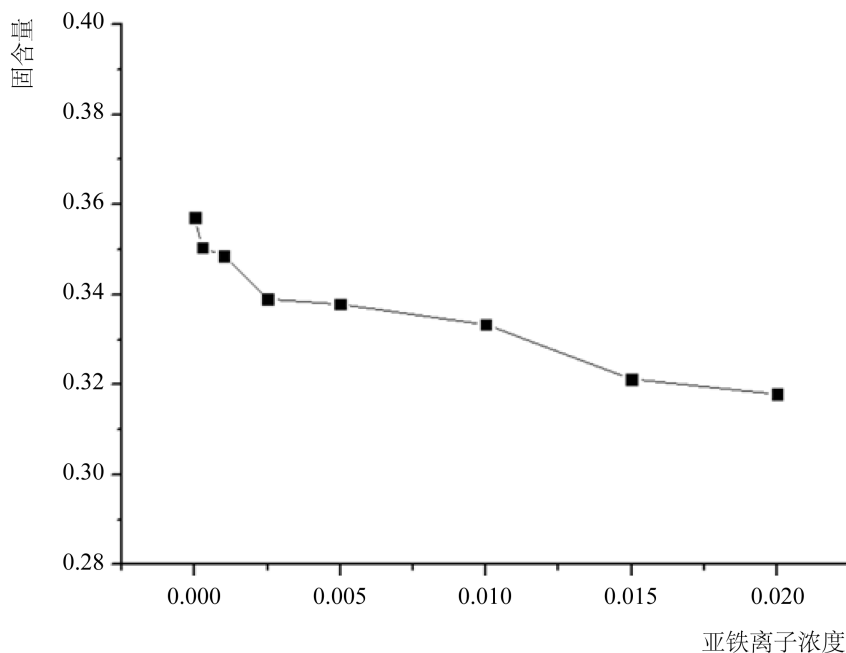


Figure 5. Curve of the solid content of filter cake with Fe^{2+} mass concentration

图 5. 滤饼固含量随 Fe^{2+} 质量浓度的变化曲线

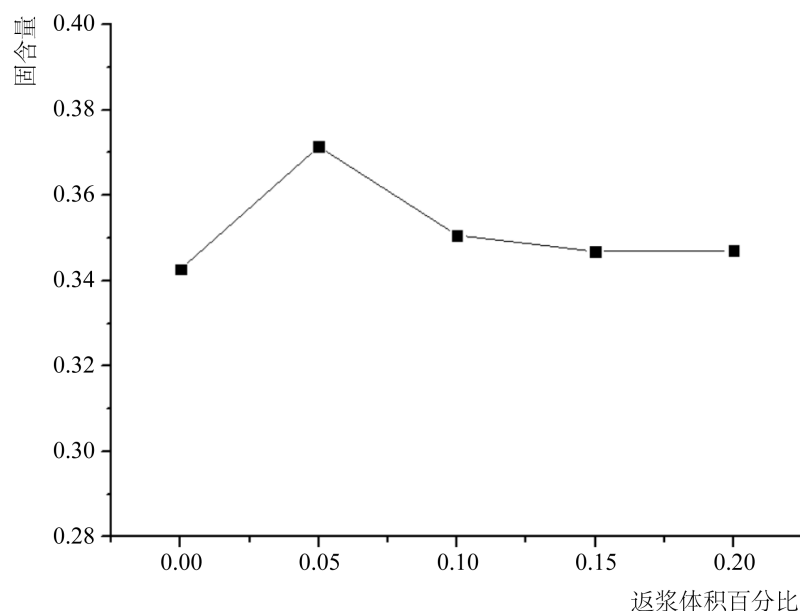


Figure 6. Curve of the solid content of the filter cake with the volume percentage of the returning slurry

图 6. 滤饼固含量随返浆体积百分比的变化曲线

通过上述实验可以看出, 采用返浆操作来提高滤饼固含量的工艺措施具有一定局限性。

3.4. 化学试剂对滤饼过滤性能的影响

3.4.1. 表面活性剂对过滤性能的影响

在第一阶段实验的基础上, 探究了十二烷基三甲基溴化铵(DTAB), 十二烷基苯磺酸钠(SDBS)以及脂肪酸甲酯乙基化物磺酸盐(FMES)对于滤饼固含量以及过滤速度的影响规律。

实验结果如图 7 所示。

由图 7 可知, 在本实验添加量变化范围内, DTAB 对固含量的提高程度一直最小, 其原因可能在于 DTAB 为季铵盐型阳离子表面活性剂, 阳离子有机分子在绿锈上的吸附较弱[8], 因此在相同加入量下, 对固含量提高程度最小。当添加量为 0.75% 时, FMES 的过滤体系已经出现难以过滤的情况。

综上分析, 结合三种表面活性剂对固含量的提高程度和过滤速率的影响情况, SDBS 可以较大程度上提高固含量, 且对过滤速度的不利影响不大, 因此可以作为提高该滤饼体系固含量的表面活性剂。

3.4.2. 絮凝剂对过滤性能的影响

考虑到表面活性剂对过滤速度的不利影响, 拟采用合适的絮凝剂进行复配调理, 保证过滤速度。

首先比较阴离子聚丙烯酰胺(APAM)以及实验室自制的絮凝剂 X 对于该体系滤饼过滤性能的影响, 实验数据如图 8 所示。

由图 8 可知, 絮凝剂的加入可导致絮团包裹水含量的增加, 因此固含量下降。当添加量达到 15 ppm 以后随 APAM 加入量增加絮团继续长大, 但是增加了絮团的可压缩性因此滤饼固含量又有所升高。

从滤饼表面露出所需的时间的对比可以看出, APAM 对过滤速度的提高比絮凝剂 X 更为明显, 其原因在于 APAM 作为阴离子絮凝剂在碱性环境中具有良好的絮凝效果, 且绿锈对于阴离子有机物的吸附性较强[8], 有利于架桥絮团作用, 因此对过滤速度提高明显。

同时本实验在 10 × 10 倍光学显微镜下观察了滤饼颗粒的絮凝行为, 如图 9 所示。

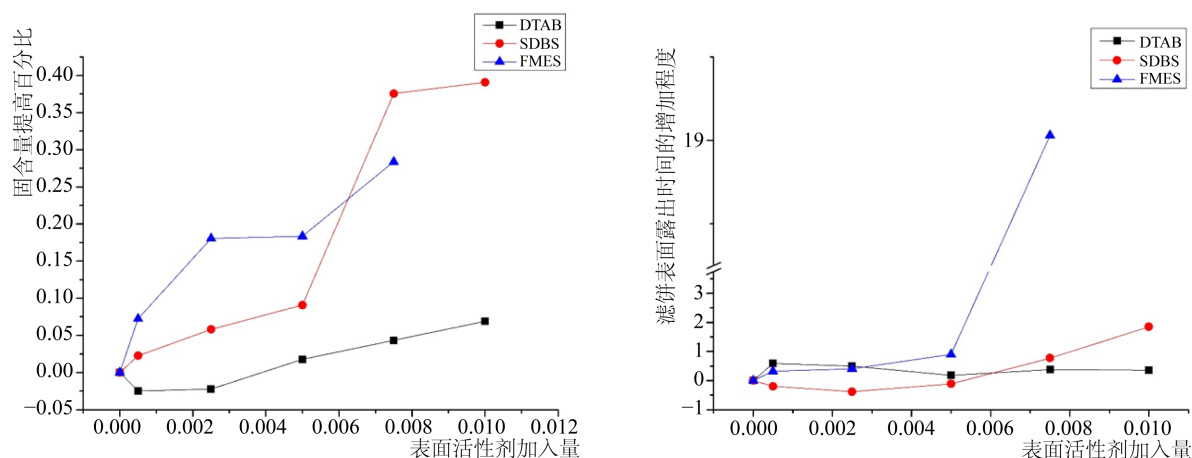


Figure 7. The comparisons of the effects of three kinds of surfactants on the solid content of the filter cake and the required time of exposure of the cake surface

图 7. 三种表面活性剂对滤饼固含量以及滤饼表面露出所需的时间影响的比较

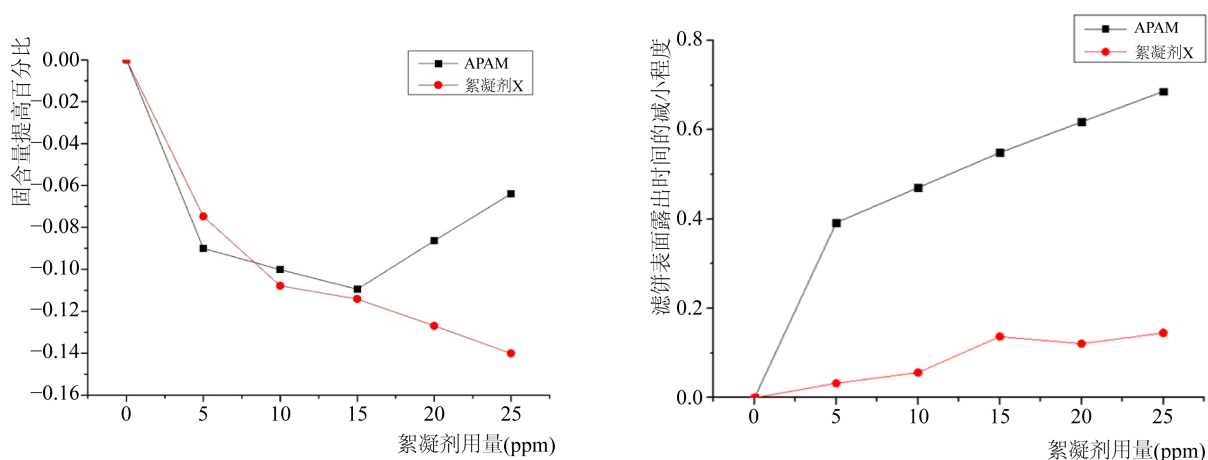


Figure 8. The comparisons of the effects of APAM and flocculant X on the solid content of the filter cake and the required time of exposure of the cake surface

图 8. APAM 与絮凝剂 X 对滤饼固含量以及滤饼表面露出所需的时间影响的比较

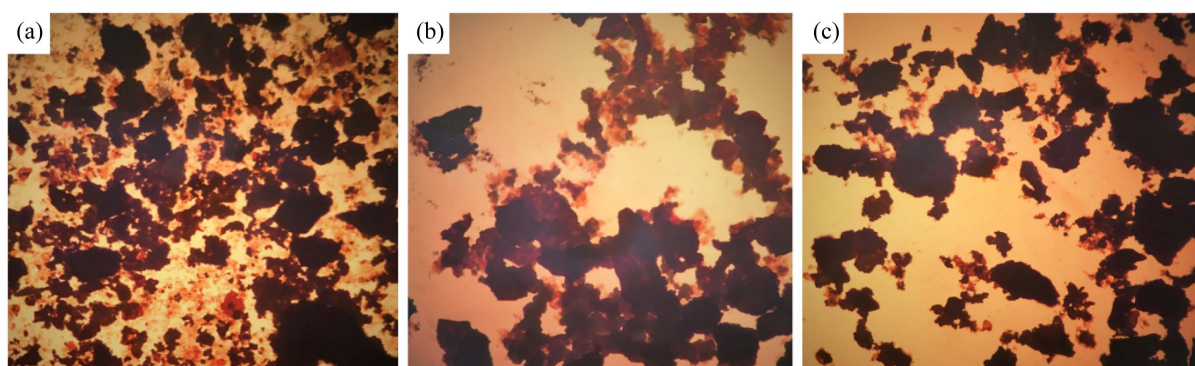


Figure 9. Flocculation behaviors of filter cake particles observed at 10×10 optical microscope. (a) is the flocculation behavior of the blank control group without adding flocculant; (b) is the flocculation behavior with 10 ppm of APAM added; (c) is the flocculation behavior with 10 ppm flocculant X added

图 9. 在 10×10 倍光学显微镜下观察到的滤饼颗粒絮凝行为。(a) 为不添加絮凝剂的空白对照组絮凝行为；(b) 为添加 10 ppm APAM 的絮凝行为；(c) 为添加 10 ppm 絮凝剂 X 的絮凝行为

通过图 9 可以看出, 相同加入量的 APAM 相比于絮凝剂 X, 其滤饼颗粒的絮凝聚团行为更加明显, 也从一定角度说明了两种絮凝剂对过滤速度的提高程度不同的原因。

3.4.3. SDBS 与 PAM 复配对过滤性能的影响

在上面的研究基础上, 将 SDBS 分别与 APAM 与 NPAM 进行复配来改善过滤速度, 探究其对该体系过滤性能的影响。

实验结果如图 10 所示。

由图 10 可以看出, 三种情况对固含量的提高程度为: SDBS + NPAM > SDBS > SDBS + APAM。对于固含量的影响, APAM 的加入一定程度上降低了 SDBS 对固含量提高的程度, 而 NPAM 反之。

其原因可能在于先加入的 SDBS 会吸附在固体颗粒表面, 抢占吸附位点, 尤其是在绿锈表面吸附力会更强, 因此加入的 1600 万分子量的 APAM 长链分子难以完全吸附架桥, 存在更多未吸附而包裹水分子的絮团, 从而降低了 SDBS 对固含量的提高程度。而 500 万分子量的 NPAM 更加难以吸附在固体颗粒表面, 但与 APAM 不同的是, 由于未吸附的而进入滤液的 NPAM 更多, 滤纸表面将会被高分子链堵塞, 形成一层高分子层, 堵截了 SDBS 分子随滤液滤出, 从而表现上提高了固含量。

对于滤饼表面露出所需的时间, 加入 APAM 明显减小了 SDBS 对过滤速度的不利影响, 使滤饼表面露出所需的时间一直低于空白对照组。而加入 NPAM, 导致 SDBS 加入量的增加对过滤速度的不利影响反而更加明显。其原因也是因为过量的 NPAM 进入滤液, 滤纸表面将会被高分子链堵塞, 因而降低过滤速度。

采用 SDBS + APAM 添加方案对工厂废水样品进行实验, 保证过滤速度。不同添加量的 SDBS 与 10 ppm 的 APAM 复配对工厂废水中和得到的滤饼固含量以及滤饼表面露出所需的时间影响规律如图 11 所示。

由图 11 可知, 采用工厂废水样品进行实验, SDBS 与 10 ppm 的 APAM 复配添加固含量的提高效果依然明显, 其规律符合预期。

考虑到对滤液 COD 的控制, 选择 0.75% 的 SDBS 添加量以及 10 ppm 的 APAM 作为过滤前的调理配方, 可将滤饼固含量由空白对照组的 31.97% 上升至 37.18%; 滤饼表面露出所需的时间也由把空白对照组的 196 s 下降至 83 s。并对滤液 COD 进行了测量, 其结果为 115.71 mg/L, 其值符合国家二级排放标准(COD ≤ 120 mg/L)。

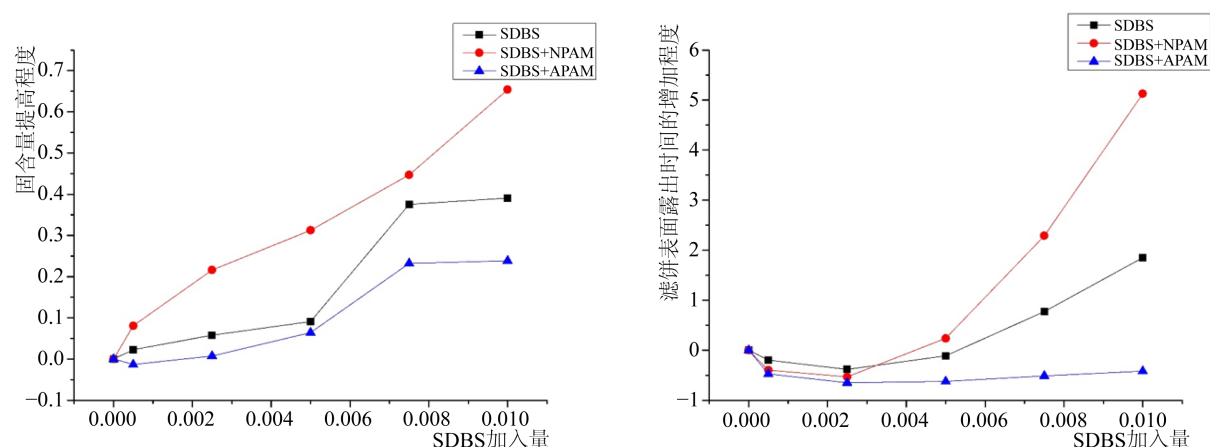


Figure 10. The comparisons of the effects of adding SDBS, SDBS + NPAM, SDBS + APAM respectively on the solid content of the filter cake and the required time of exposure of the cake surface

图 10. 添加 SDBS, SDBS + NPAM, SDBS + APAM 三种情况对滤饼固含量以及滤饼表面露出所需的时间影响的比较

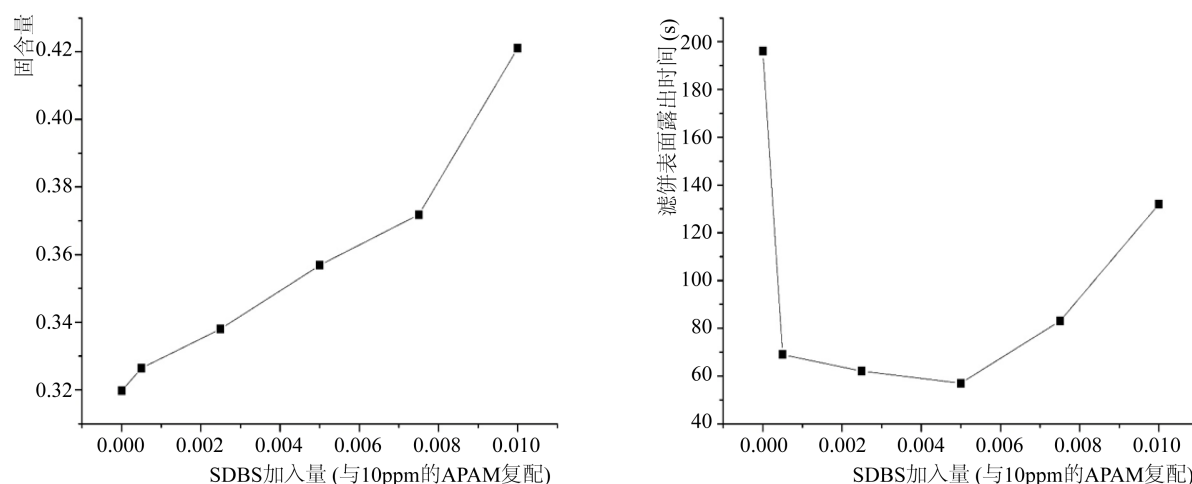


Figure 11. Effects of different amounts of SDBS with 10 ppm of APAM on the solid content of the filter cake and the required time of exposure of the cake surface

图 11. 不同添加量的 SDBS 与 10 ppm 的 APAM 复配对滤饼固含量以及滤饼表面露出所需的时间影响规律

4. 结论与建议

4.1. 结论

本文就该集团钛业集团处理酸性废水后，产生的滤饼含水量大的工厂现实问题进行研究。其主要结论如下：

(1) 从滤饼颗粒形貌分析入手，探究了酸性废水中 Fe^{2+} 浓度以及返浆操作对滤饼固含量的影响，实验数据表明对固含量的提高程度有限。

(2) 三种表面活性剂中，十二烷基苯磺酸钠(SDBS)对固含量提高程度明显，但减小了过滤速度；阴离子聚丙烯酰胺(APAM)相比于絮凝剂 X 对过滤速度提高程度明显而对固含量影响不大。

(3) SDBS 分别与 10 ppm 的 APAM 和非离子聚丙烯酰胺(NPAM)复配，其固含量的提高程度大小为： $\text{SDBS} + \text{NPAM} > \text{SDBS} > \text{SDBS} + \text{APAM}$ ；但 NPAM 与 SDBS 复配将会导致过滤速度随 SDBS 添加量的升高下降更快，而 APAM 与 SDBS 复配可以将过滤速度维持在较高水平。

(4) 为保证过滤速度，最终选择 10 ppm 的 APAM 与 0.75% 的 SDBS 进行复配对车间酸性废水进行调理，可将滤饼固含量由 31.97% 上升至 37.18%；滤饼表面露出所需的时间由 196 s 下降至 83 s，滤液 COD 符合国家污水综合排放二级标准。

本实验从钛白粉生产中酸性废水处理产生的滤饼沉淀颗粒形貌分析入手，主要采用絮凝剂与表面活性剂复配的思路进行滤饼固含量的提高。最后采用的方案对固含量有一定提升，且对过滤速度的提高效果较为明显，但其方案的经济效应有待提升。

4.2. 建议

由于本实验采取的返浆操作为间歇操作，局限性较大，探究的范围浅而窄。因此进一步的研究建议可考虑在连续返浆操作的情况下，探究返浆液 pH，返浆体积比等因素的影响。

另外，也可尝试对废水中 Fe^{2+} 和 SO_4^{2-} 进行分步沉淀，例如尝试利用草酸对废水中 Fe^{2+} 先行沉淀，制得草酸亚铁，随后固液分离后的低 Fe^{2+} 浓度废水再进行中和和沉淀，调理后压滤，也可一定程度提高固含量和经济效应。

参考文献 (References)

- [1] 段海婷. 塑料专用金红石型钛白粉的改性及机理研究[D]: [博士学位论文]. 湘潭: 湘潭大学, 2014.
- [2] 袁莽龙, 罗宁. 国内钛白粉生产、研究及应用进展[J]. 化工进展, 1997(5): 5-7.
- [3] 毕胜. 中国钛白粉行业的现状、发展趋势及格局演变[J]. 上海涂料, 2016, 54(2): 47-52.
- [4] 范兵. 硫酸法钛白自生晶种水解工艺条件优化的研究[D]: [硕士学位论文]. 郑州: 郑州大学, 2014.
- [5] 张华军, 李化全. 分段阶梯法处理硫酸法钛白酸性废水的实验研究[J]. 无机盐工业, 2017, 49(4): 58-60.
- [6] 宋芳. 绿锈制备的实验与模拟[D]: [硕士学位论文]. 上海: 同济大学, 2008.
- [7] 宋芳, 黄民. 绿锈的研究进展[J]. 上海化工, 2007, 32(12): 36-39.
- [8] 陈英, 吴德礼, 张亚雷, 陈杰. 绿锈的结构特征与反应活性[J]. 化工学报, 2014, 65(6): 1952-1960.
- [9] Genin, J.M.R., Olowe, A.A., Refait, P., *et al.* (1996) On the Stoichiometry and Pourbaix Diagram of Fe(II)-Fe(III) Hydroxy-Sulphate or Sulphate-Containing Green Rust 2: An Electrochemical and Mossbauer Spectroscopy Study. *Corrosion Science*, **38**, 1751-1762. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(96\)00072-8](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(96)00072-8)
- [10] 马兆宁. 双槽半水物湿法磷酸生产技术[J]. 云南化工, 1999(2): 9-13.
- [11] 罗洪波, 蒋绍志, 刘期崇, 张允湘. 腰形反应结晶器在萃取磷酸中的应用[J]. 磷肥与复肥, 2010, 25(6): 33-35.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-8844, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: hjctet@hanspub.org