

源于钛白粉废料的含钛混凝剂效果及污泥特性

付英¹, 黄鑫¹, 苏漫漫¹, 狄勇²

(1. 济南大学 土木建筑学院, 山东 济南 250022; 2. 山东省淮河流域水利管理局规划设计院, 山东 济南 250199)

摘要: 以钛白粉生产中的废酸压滤饼(WAFC)为主要原料, 制得聚合钛铁(M-PTF)混凝剂。利用SEM、XRD和FTIR考察了其微观特征, 并采用荧光显微镜(FM)、烧杯实验对比了M-PTF与聚合铝(PAC)处理生活污水的效果及污泥特性。结果表明, M-PTF表面是由不规则样与晶状样组成的多形态结构的立体网状聚合物组成, 表面积较大, 且呈现粗糙状。当投药量均为2 mmol/L时, M-PTF对有机物(耗氧量, COD_{Cr})去除率比PAC高29%, 污泥初期沉降速率(44 mL/min)远大于PAC(2 mL/min)。M-PTF污泥呈蓬松且紧密连接的棉花团状态, 边界清晰, 含水量较小, 而PAC形成了边界不清晰且近乎透明的松散絮团。M-PTF污泥体积远小于PAC, 其含水率比PAC低1.11%~2.41%, 对应的污泥体积下降了71.28%~84.38%, 降低了浓缩和脱水的成本及难度。

关键词: Ti; Fe; 混凝剂; 微观特征; 混凝性能; 污泥特性; 水处理技术与环境保护

中图分类号: X75; TU991.22 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2019)03-0513-07

Coagulation Performance and Sludge Properties of A Coagulant Containing Titanium Derived from Titanium Dioxide Waste

FU Ying¹, HUANG Xin¹, SU Man-man¹, DI Yong²

(1. School of Civil Engineering and Architecture, University of Jinan, Jinan 250022, Shandong, China; 2. Huaihe River Basin Water Resources Management Bureau of Shandong Province, Jinan 250199, Shandong, China)

Abstract: A new coagulant, poly-Ti-Fe (M-PTF), was prepared using a kind of waste acid filter cake (WAFC) which was derived from production process of titanium dioxide as raw material. The microscopic characteristics of M-PTF were characterized by SEM, XRD and FTI. And coagulation performance and sludge properties of M-PTF in treating a domestic wastewater were studied using Jar test and fluorescence microscope (FM), compared with those of poly aluminum chloride (PAC). The results showed that the surface of M-PTF was composed of irregular and crystalline-like structures, and appeared to be rough and polymorphous networks having larger surface area. At a dosage of 2 mmol/L, M-PTF gave 29% higher organic matter (chemical oxygen demand, COD_{Cr}) removal than PAC, and had far greater sludge settling rate at starting point (44 mL/min) than PAC (2 mL/min). M-PTF sludge was a sort of fluffy and closely-connected catkins-like/cotton-like images with well-defined boundary and lower water content, while PAC sludge almost was a sort of transparent loose flocs without well-defined boundary. In addition, the sludge volume of M-PTF was much smaller than that of PAC, the water content of M-PTF sludge was lower 1.11%~2.41% than that of PAC sludge, corresponding to its sludge reduction of 71.28%~84.38% based on the sludge volume of PAC, which was largely beneficial to subsequent concentrating and dewatering.

Key words: Ti; Fe; coagulant; microscopic characteristics; coagulation performance; sludge properties; water treatment technology and environmental protection

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (51808257); Shandong Province Higher Educational Science and Technology Program (L15LG04)

混凝是众多水处理技术中应用最普遍的单元操作之一,其中混凝剂是主体物质^[1],如何降低混凝剂成本并提高混凝效率,在水处理行业起着至关重要的作用。由于经济快速发展,中国成为固废污染严重的国家之一,故利用固废制备无机或有机混凝剂符合“以废治废”和“循环经济”的持续发展思路,是很有前景的研究方向^[2-4]。钛在地壳中的储量仅次于铁、铝、镁,中国钛蕴藏量居世界第一^[5]。钛的一个重要应用是制备钛白粉,而钛白粉被认为是世界上性能最好的白色颜料^[6]。中国不仅是世界最大的钛白粉生产国,也是世界最大的钛白粉消费国^[7]。中国钛白粉生产主要为硫酸法,该过程产生大量废物及副产物^[8],废酸压滤饼(WAFC)是其中的污染物之一^[8-9],主要成分包括钛、铁、硅等元素。众所周知,铁、硅、钛均是制备无机混凝剂的重要元素^[1,3,10],且均无毒。因此采用含钛、铁为主要元素的WAFC制备聚合钛铁(M-PTF)絮凝剂具有坚实的理论和实践基础。

近些年,随着中国城镇化进程的迅速加快,污水和污泥产量急剧增加^[11]。到目前为止,中国大部分污泥仍是埋地处置,是土壤的潜在污染源之一。中国多数污水厂每天排放的污泥含水率均在99%以上,深度脱水难度较大,出现许多大中城市“污泥淹城”现象,给生态环境带来严重隐患。因此,污泥处理已成为水处理行业的瓶颈问题,较高的污泥处理费用使许多先进技术止步不前。因此数量巨大的含水量较大的污泥成为中国未来水处理方面亟需解决的技术难题,降低污泥量成为人们追寻的目标^[12]。

目前,国内外对于污泥减量化进行了大量研究^[12-16],主要涉及对生物污泥减量的研究与探索^[15-16],而对于化学污泥减量的报道较少。基于中国的经济现状,在传统的混凝基础上进行化学污泥的减量化研究仍具有重要意义,而源头减量化主要涉及优质混凝剂的研发。聚合铝(PAC)是目前中国水处理领域采用较多的净水剂,具有优异的处理效果^[1,17],但去除有机物方面一直不甚理想^[18-19],且形成的絮体沉降速度慢,污泥含水率高,脱水较为困难,给

后续的污泥浓缩脱水带来很大技术负担^[20],也提高了处理成本。

为利用钛白粉制备过程中产生的废料,并且克服上述PAC的弱点。本文以WAFC为主要原料,采取酸浸碱聚法制备M-PTF混凝剂,同时研究其微观特征,并对处理生活污水的效果以及污泥的实际形貌、沉降行为及含水率等特性进行了分析。目的是提高混凝效果的同时,达到污泥减量化并降低后续污泥浓缩脱水难度。本工作为采用固体废弃物制备混凝剂并进行化学污泥的减量化研究提供了一定的理论基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

WAFC(TiO_2 质量分数为70%~73%, Fe_2O_3 质量分数为7%~9%),工业废料,济南裕兴化工有限责任公司;NaOH,AR,国药集团化学试剂有限公司;固体PAC [$w(\text{Al}_2\text{O}_3)=29\%$]购自河南巩义。

VD8 ADVANCE型X射线衍射仪,德国BRUKER-AXS有限公司;Nicolet 380红外光谱仪,美国Nicolet公司;日立S-2500扫描电子显微镜,日本Hitachi公司;ECLIPSE 80i荧光显微镜,日本Nikon公司;ZR4-6型六联混凝试验仪,深圳中润水工业技术发展有限公司;2100AN台式浊度仪,美国HACH公司。

1.2 方法

1.2.1 M-PTF的制备^[3,9]

首先,将WAFC(图1a)与少量水混合成浆液,在100℃搅拌下,将质量分数为80%的浓硫酸加到上述浆液中浸取1h,得到浸取液。将浸取液稀释2倍,过滤,得到滤液,其中滤渣干燥后称重得到滤渣的质量分数为10%~13%。然后,将浓度为17 mol/L的NaOH缓慢加到上述滤液中,将其pH调节为0.5,于40℃加热15 min后,降至室

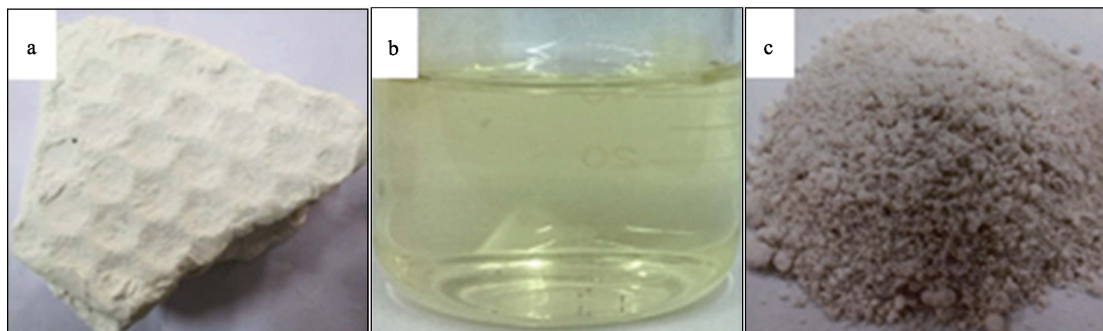


图1 WAFC (a)、液体M-PTF (b)与固体M-PTF (c)实物图

Fig. 1 Pictures of WAFC (a), liquid M-PTF (b) and solid M-PTF (c)

温静聚 24 h, 制得液体 M-PTF (图 1b), 并采用二安替吡啉甲烷法、邻菲罗啉比色法和密度计直接测量法分别测出其 TiO_2 的质量分数为 12.98%、 Fe_2O_3 的质量分数为 0.45%、密度为 $1.35 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 。将液体 M-PTF 置于 70°C 烘箱中干燥 24 h, 研磨成粉末状固体 (图 1c)。

1.2.2 M-PTF 微观特性

与其他金属混凝剂类似, M-PTF 投加到水中, 立刻水解成系列带正电的水解产物^[21-22], 然后与带负电的污染物进行电中和/脱稳等系列反应, 沉淀后形成含有大量水分的污泥, 污泥含水量的大小对其浓缩、脱水等后续处理影响很大。而污泥含水性能除了与污染物性质相关外, 还与 M-PTF 自身特征有密切关系。采用 SEM 对比 WAFC 和固体 M-PTF 的表面形貌, 电压为 10 kV。分别采用 XRD 和 FTIR 对固体 M-PTF 的物相和键结构特征进行分析。XRD 分析: 角度重现性 0.0001° , 角度分辨率 0.02° , 扫描速度 $5^\circ/\text{min}$ 。IR: 分辨率 0.5 cm^{-1} 。

1.2.3 M-PTF 混凝效果

采用烧杯实验、FM 对 M-PTF 效果及污泥表面形貌、沉降行为和含水率进行考察, 以综合分析其污泥特性。

实验水样取自济南大学校园生活污水, 水质如下: 浊度=74.6~182 NTU, 色度=1.12~1.14 CU, pH=8.16~8.45, 温度= 15°C , COD_{Cr} 质量浓度为 620.16~654.2 mg/L。

烧杯实验: 以 M-PTF 与 PAC 为混凝剂, 由于二者没有共同的主要金属元素, 为较合理地对比, 投药量 M-PTF 以水样中的钛浓度计, PAC 以水样中的铝浓度计, 投药量取 2.0~4.5 mmol/L。混凝程序: 混合速度和时间为 200 r/min 和 1 min; 絮凝速度和时间为 60 r/min、10 min, 40 r/min、5 min; 沉淀 15 min; 从距液面 2~3 cm 处取得水样, 采用浊度仪及重铬酸钾法测浊度、色度及 COD_{Cr} 去除率, 测定 3 次, 取平均值作为终值。

1.2.4 M-PTF 污泥特性

污泥实际形貌: 采用 FM 对比 M-PTF 与 PAC 形成的污泥形态。将烧杯实验中投药量为 3 mmol/L 且沉降 15 min 后的污泥取出, 导入到盖玻片上, 利用 FM 拍照, 由于放大 100 倍出现模糊现象, 因此, 实验中采用 40 倍放大倍数。

污泥沉降行为: 污泥体积是指絮体沉降不同时间或沉降结束后具有明显泥水分界面的絮体总体积。将烧杯实验中投药量为 2.0~4.5 mmol/L 且搅拌结束后的水样分别移到 6 个 250 mL 量筒内, 沉降

15 min 后测其污泥体积; 同时测量投药量为 3 mmol/L 时 M-PTF 与 PAC 在不同沉降时间 (5~20 min) 的污泥体积, 根据式 (1) 计算得到污泥沉降速率 (mL/min)。

$$\text{污泥沉降速率} = \frac{V_i - V_j}{T_j - T_i} \quad (1)$$

式中: T_j 、 T_i 指实验选取的相邻的两个沉降时间, min; V_j 、 V_i 分别指沉降时间为 T_j 、 T_i 时具有明显分界面的污泥体积, mL。

污泥减量率与含水率: 以 PAC 为基准, 根据污泥沉降行为中投药量为 2.0~4.5 mmol/L 且沉降 15 min 后的污泥体积计算不同投药量下 M-PTF 的污泥减量率, 同时将其放入干燥箱, 70°C 下干燥 26 h, 得到不同投药量的固态污泥质量。根据污泥体积及固态污泥质量计算不同投药量 M-PTF 与 PAC 的污泥含水率。污泥减量率按式 (2) 计算。

$$\text{污泥减量率}/\% = \frac{V(\text{PAC}) - V(\text{M-PTF})}{V(\text{PAC})} \times 100 \quad (2)$$

式中: $V(\text{M-PTF})$ 与 $V(\text{PAC})$ 分别表示沉降结束后具有明显泥水分界面的 M-PTF 与 PAC 的污泥体积, mL。

由于污泥在浓缩脱水前的含水率一般很高, 故其相对密度可假设为 1 kg/m^3 , 所以可根据污泥体积和固态污泥质量, 按式 (3) 计算污泥含水率。

$$\text{含水率}/\% = \frac{V(\text{混凝剂})_{\text{液态}} \times 1 - m(\text{混凝剂})_{\text{固态}}}{V(\text{混凝剂})_{\text{液态}} \times 1} \times 100 \quad (3)$$

式中: $V(\text{混凝剂})$ 表示 M-PTF 与 PAC 的污泥体积, mL, $m(\text{混凝剂})$ 表示两者的固态污泥质量, g。

2 结果与讨论

2.1 M-PTF 的微观特征

2.1.1 M-PTF 的表面形貌

M-PTF (图 2b)^[3] 与 WAFC (图 2a) 的 SEM 图见图 2。可以看出, 二者形貌差别很大。M-PTF^[3] 表面呈现一种由不规则样与晶状样多形态搭建的粗糙网类形貌, 表面积较大。不规则状类含量较高, 且形态之间的空隙尺寸较小、形状多样, 而含量较低的晶状类结构间的空隙尺寸明显较大, 呈现沟渠类形貌。WAFC 是由单一的棉花团类形貌组成的不规则结构, 结构间的连接较为紧密, 空隙较少。M-PTF 与制备原料间形貌的差别说明铁、钛等元素参加了聚合反应, 改变了原料的结构和组成。从图 2 还可看出, PAC^[4] 是由一种不规则的凹凸结构组成的类山体形貌, 其中一些形态呈现出大面积的光滑平面。总之, M-PTF 的表面积远大于 PAC。

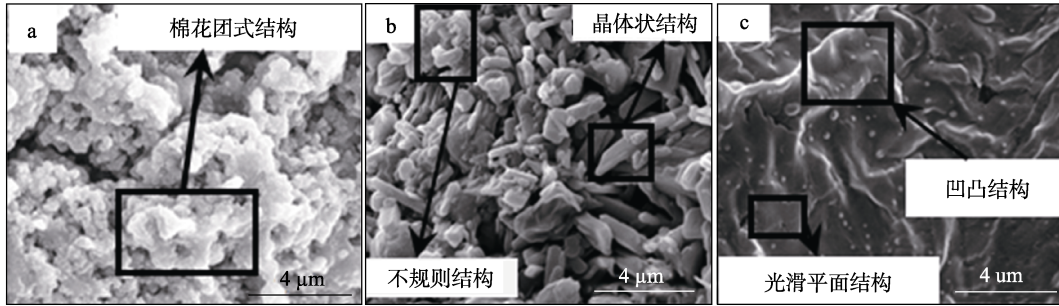


图 2 WAFC (a)、M-PTF (b) 与 PAC (c) 的外观形貌
Fig. 2 Surface morphology of WAFC (a), M-PTF (b) and PAC (c)

2.1.2 M-PTF 的物相和键结构特征

M-PTF 的 XRD 和 FTIR、PAC 的 XRD^[4]见图 3。图 3a 显示出, M-PTF 与 PAC^[4]在 XRD 谱图上均呈现晶相特征, 但 M-PTF 不规则程度大于 PAC^[4], 且 M-PTF 在不同衍射角处出现更多晶包, 出现多晶相共存的多个小衍射峰, 说明与 PAC^[4]相比, M-PTF 中所含晶形类物质相对较多, 且形成了相对较多的晶形金属共聚物。经分析, M-PTF 的 XRD 图中检测出 Na₃H(SO₄)₂ 的特征衍射峰, 但并未检测出与铁、钛等相关的氧化物或盐类的晶相物质, 比如未出现 Fe₂(SO₄)₃、Fe₂O₃、Fe(OH)₃、Fe(OH)₂、Fe₃O₄、TiO₂、TiOSO₄ 和 Ti(OH)₄ 等物质的特征衍射峰, 基本可以推测铁、钛等参与了聚合反应, 而不是金属单独自聚之后的简单混合。

图 3b 中, 3433 cm⁻¹ 的强吸收峰可归因于—OH 伸缩振动峰, 说明结构内存有大量—OH, 即可能有 Fe—OH、Ti—OH 等结构^[11,23-24]。1636 cm⁻¹ 处为样品内的吸附水、配位水及结晶水的变角振动吸收峰^[24]。1170~1230 cm⁻¹ 处的较强吸收峰源于 S=O 和 O=S=O 的伸缩振动^[25-27]。995 cm⁻¹ 处的强吸收峰^[27-28]为 O—Ti—O 的弯曲振动峰和 Ti—O 的吸收峰。725~879 cm⁻¹ 处为 Fe—OH 特征峰。588~646 cm⁻¹ 处的系列峰可归因于 Fe—O 的伸缩振动。426 cm⁻¹ 处的系列峰为 SO₄²⁻ 的伸缩振动峰。由上述分析可推断出, M-PTF 可能为以羟基为主进行各元素〔主要是金属元素(图 3a)〕桥联的一种立体网状聚合物, 也进一步验证了铁、钛等可能均参与了该网状聚合物的聚合反应。

2.2 M-PTF 的混凝性能

M-PTF 和 PAC 处理生活污水的混凝效果对比(投药量为 2.0~4.5 mmol/L)见图 4。本实验主要研究 M-PTF 效果, 故以 M-PTF 为基准, 因此实验中 PAC 投药量偏高。由图 4 看出, 在投药量范围内, M-PTF 除浊、脱色性能均低于 PAC, 但去除 COD_{Cr} 效果却远比 PAC 优异。投药量为 2.0 mmol/L 时, M-PTF 的 COD_{Cr} 去除率比 PAC 高约 29%, 而 PAC 在其最佳投药量(4 mmol/L)时, 对 COD_{Cr} 去除率仅为 53%。本实验水样温度较低(13~15 °C), 有机物占比较大, 浊度物质含量下降, 这是 PAC 去除浊度效果占优势而去除有机物低于 M-PTF 的主要原因, 这也是 PAC 除污染特征的主要表现, 即铝系混凝剂除浊效果优异而除有机物效果较差^[19]。

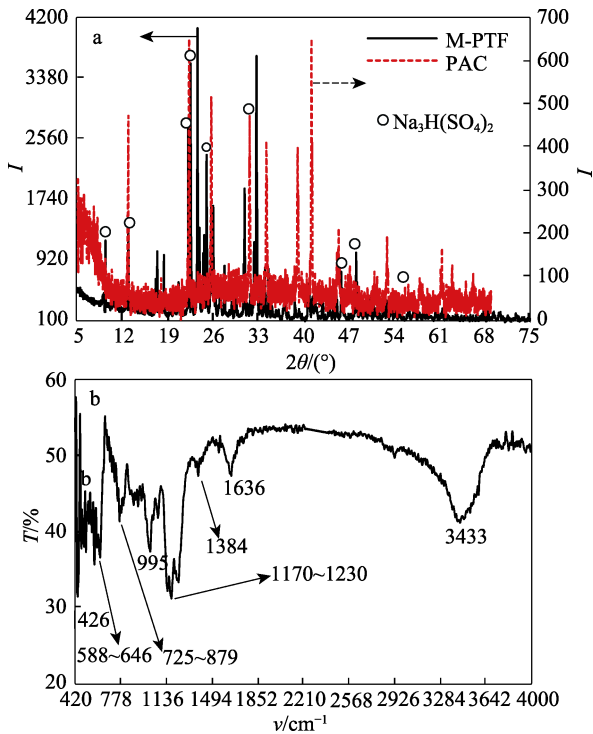
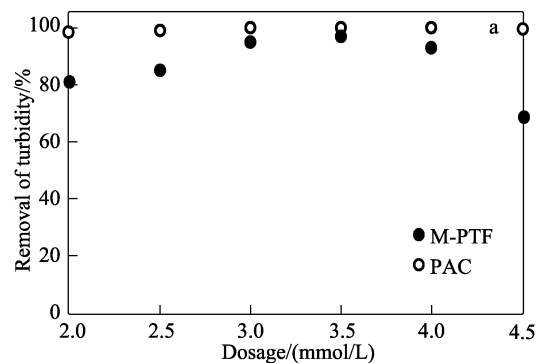


图 3 M-PTF 和 PAC 的 XRD (a) 与 M-PTF 的 FTIR 谱图 (b)
Fig. 3 XRD patterns of M-PTF and PAC (a) and FTIR spectrum of M-PTF (b)



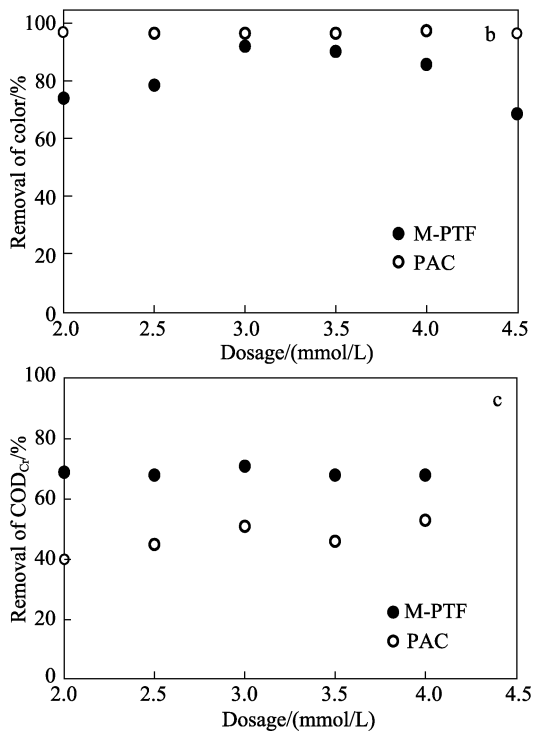


图 4 M-PTF 与 PAC 的 (a) 浊度、(b) 色度与 (c) COD_{Cr} 去除效果随投药量的变化

Fig. 4 Influence of dosage of M-PTF and PAC on the removal of (a) turbidity, (b) color and (c) COD_{Cr}

2.3 M-PTF 的污泥特性

2.3.1 污泥实际形貌

为直观研究 M-PTF 处理生活污水后的污泥特性, 采用 FM 对沉淀后污泥的形貌进行拍照 (放大 40 倍), 并与 PAC 对比, 操作时采取完全相同条件, 以尽量规避人为因素的影响, 结果见图 5。

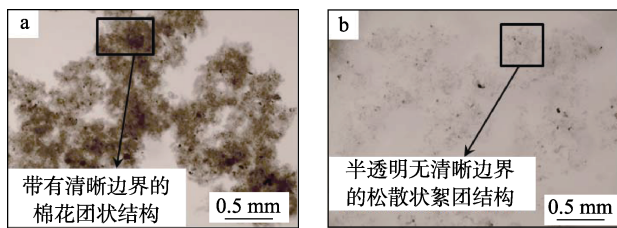


图 5 M-PTF (a) 与 PAC (b) 形成的污泥絮团的实际形貌 (投药量 3 mmol/L)

Fig. 5 Actual images of sludge formed by M-PTF (a) and PAC (b) (dosage=3 mmol/L)

M-PTF 污泥 (图 5a) 是松软、蓬松且紧密连接的棉花团状态, 絮粒层层覆叠, 絮粒之间连接密切, 基本没有散置絮粒或絮团。而 PAC 污泥以无规则松散状为主, 且絮粒之间的距离较远, 紧密程度也小于 M-PTF, 呈轻飘状。M-PTF 絮团与絮团之间、絮团里面的絮粒之间连接的紧密程度、絮团厚重程度及形态尺寸均明显大于 PAC, 说明 M-PTF 污泥粘附性大于 PAC。另外, M-PTF 污泥边界清晰, 絮团及

组成絮团的絮粒形状均有一定清晰度, 而 PAC 絮团边界及絮粒絮团形状等均不清晰, 说明 M-PTF 污泥含水量明显小于 PAC, 而 PAC 含水量很大, 致使其光学显像图像近乎透明。

2.3.2 污泥沉降行为

图 6 是投药量为 2.0~4.5 mmol/L 时 M-PTF 与 PAC 的污泥体积 (图 6a) 对比、以及投药量为 3 mmol/L 且沉降时间为 5~20 min 时的污泥沉降速率 (图 6b) 对比。

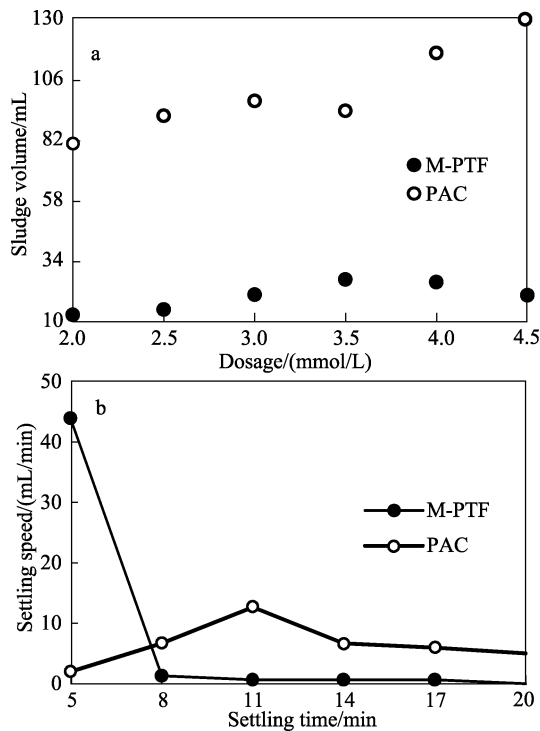


图 6 M-PTF 与 PAC 污泥体积 (a) 和污泥沉降速率 (b) 对比

由图 6a 看出, 在投药范围内, M-PTF 污泥体积远小于 PAC。投药量较低 (2.0 mmol/L) 时, 沉淀结束后, M-PTF 与 PAC 污泥体积分别为 13 与 81 mL, 后者约为前者的 6 倍, 较佳投药量 (3.0 mmol/L) 时, 二者污泥体积分别为 21 与 98 mL。由图 6b 看出, M-PTF 最初污泥沉降速率远大于 PAC。沉淀最初 5 min 内, M-PTF 污泥迅速沉降, 速率很大, 达到 44 mL/min, 而 PAC 沉降很慢, 速率为 2 mL/min。8 min 时, M-PTF 沉降速率降到 1 mL/min 左右, 然后基本趋于稳定, 说明 M-PTF 污泥在 8 min 内基本沉降完全 (污泥体积降到 26 mL), 20 min 时, 其速率降到 0, 故若考虑水量变化、水质波动或投资等方面, M-PTF 实际应用的沉降时间建议选择 20~25 min。PAC 污泥的沉降速率先升高再下降, 但其速率均在 13 mL/min 以下, PAC 完全沉降的时间大于 20 min, 但依据实际实验结果 20 min 时其污泥

体积仍高达 130 mL。

2.3.3 污泥减量率及含水特性

表 1 为不同投药量(2.0~4.5 mmol/L)下 M-PTF 和 PAC 处理生活污水时产生的干污泥质量。由表 1 看出, M-PTF 干污泥的质量与 PAC 基本相近。

表 1 不同投药量下 M-PTF 和 PAC 的干污泥质量
Table 1 Dry sludge weight of M-PTF and PAC at different dosages

		投药量/(mmol/L)					
		2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
干污泥	M-PTF	0.24	0.26	0.31	0.42	0.48	0.57
质量/g	PAC	0.24	0.30	0.35	0.33	0.56	0.57

图 7 为以 PAC 为基准, M-PTF 污泥减量率, 及 M-PTF 与 PAC 污泥含水率随投药量的变化趋势。

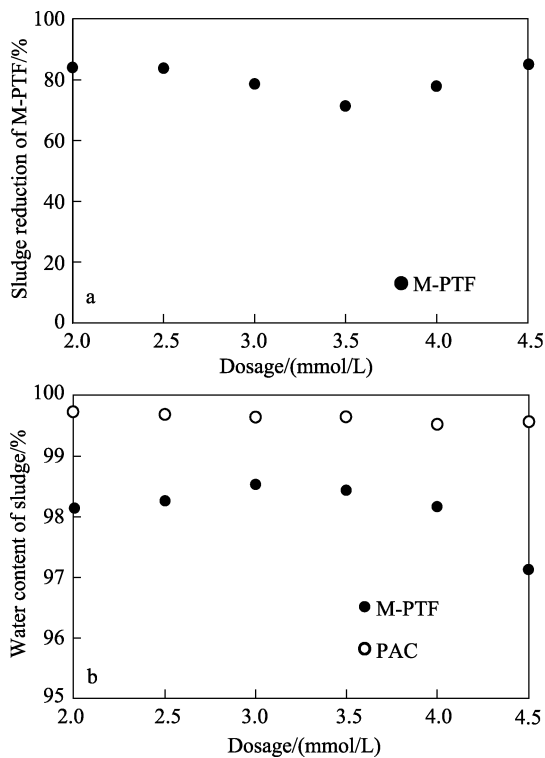


图 7 M-PTF 的污泥减量率 (a) 以及 M-PTF 和 PAC 的污泥含水率 (b)

Fig. 7 Sludge reduction of M-PTF (a) and water content of sludge formed by M-PTF and PAC (b)

由图 7a 看出, M-PTF 污泥减量率很高, 均达到 71.28% 以上, 最高达 84.38%。由于 M-PTF 污泥体积与 PAC 相差较大, 导致投药量对 M-PTF 污泥减量率的影响不大。由图 7b 看出, 在实验投药量下, M-PTF 污泥的含水率均低于 PAC, 这与污泥的实际形貌 (图 5) 基本一致, 即 M-PTF 形成了边界清晰的污泥絮团以及较清晰的絮团、组成絮团的絮粒形状, 而 PAC 由于含水量很大致使其形成了近乎透明的很不清的污泥絮团边界及絮粒絮团形状。

投药量对 M-PTF 污泥含水率的影响大于 PAC。在实验投药量下, M-PTF 含水率为 97.15%~98.53% (最大差值为 1.38%), 而 PAC 均大于 99.5%, 说明 M-PTF 除污染物不同程度时, 与污染物结合的紧密程度可能不同, 或 M-PTF 在不同浓度时水解产物的密实度或结合的紧密程度有区别。而 PAC 污泥的超多水量使药剂增加量所做的贡献微乎其微。M-PTF 污泥含水率比 PAC 下降了 1.11%~2.41%, 虽然降幅很小却使污泥体积下降了 71.28%~84.38% (图 7a), 极大降低了后续污泥浓缩和脱水成本及难度, 对于污泥围城现象的地区具有重要意义。

作为无机混凝剂, M-PTF 加入水中后发生复杂水解反应, 形成系列荷电且具有一定聚合度的产物 (根据图 2、图 3 可侧面推测出该特征), 其水解情况、荷电情况和聚集度大小对混凝效果有很大影响, 但由于本文研究目标是提高混凝效果的同时, 达到污泥减量化并降低后续污泥浓缩脱水难度, 因此对混凝机理不做重点阐述, 下面仅针对 M-PTF 所具有的污泥特性原因进行分析。

浊度物质一般是密度较大或密实度较大的物质, 故从 PAC 比 M-PTF 具有优异除浊效果 (图 4) 推测出 PAC 污泥应具有较大沉降速率或较少含水率, 但却得出相反结果 (图 7b)。这可能源于两个原因: (1) PAC 水解产物可能具有较小密度且分布松散, 且 PAC 较光滑的表面形态^[4]及单一元素 (Al) 的组成均可能使其具有比 M-PTF 更大的亲水性, 使其与污染物结合的絮体密度依然较小, 更接近于水密度, 且其亲水特性使其能结合更多水分, 从而被更厚的水壳包裹 (图 5b), 致使其具有较慢沉降速率的絮体以及含水率较大的污泥; (2) 由图 2、图 3 得出, M-PTF 是多种金属和非金属元素组成的多元共聚物, 交联度较大, 疏水性较强。另外, M-PTF 具有的由晶形样和不规则样组成的复杂多样、粗糙、参差不齐的大面积表面结构以及多样化空隙结构尺寸和形态 (图 2b), 易吸附污染物, 且粗糙的表面结构会增强吸附作用, 使其与污染物的结合较紧密和牢固。同时, 根据图 4~图 6a 可推断出, M-PTF 水解产物可能具有更大密度及良好疏水特性, 使其结合浊度物质及有机物后的絮团密度远大于 PAC, 且其疏水性使其污泥含水率低于 PAC, 故与 PAC 相比, M-PTF 污泥具有良好的沉降性及较大的减量率。

3 结论

(1) M-PTF 是由不规则形状与晶状样搭建的以羟基为主的各元素桥联的多形态立体网状表面形

貌,其中铁、钛等可能参与了该网状聚合物的聚合反应。在投药范围内, M-PTF 的除浊和除色率均低于 PAC,但在投药量为 2 mmol/L 时, M-PTF 的 COD_{Cr} 去除率比 PAC 高 29%。

(2) M-PTF 污泥呈现蓬松的棉花团状态,边界和形状清晰,絮团厚重程度及形态尺寸、絮粒之间的紧密程度均大于 PAC。与 PAC 相比, M-PTF 具有优异的沉降性能及沉降结束后较小的污泥体积:沉淀最初 5 min 内, M-PTF 污泥沉降速率达到 44 mL/min,而 PAC 仅为 2 mL/min。8 min 时, M-PTF 沉降速率降到 10 mL/min 左右, 20 min 降到 0,而 PAC 均在 13 mL/min 以下。投药量对 M-PTF 污泥含水率的影响较大,对 PAC 影响很小。在实验投药范围(2.0~4.5 mmol/L)内, M-PTF 污泥含水率比 PAC 下降了 1.11%~2.41%,对应的污泥体积则下降了 71.28%~84.38%,较大的体积下降率将降低后续污泥浓缩和脱水的成本和难度。M-PTF 具有较佳除污性能、较大污泥沉降率和较低含水率均是由其微观本质特征所决定。

(3) 本文仅针对生活污水进行研究,针对染料废水进行了部分研究,得出相似结论,可以预测, M-PTF 在其他污水(某些工业污水)应用上应具有类似结果和前景,后续需要继续研究。

参考文献:

- [1] Guo Rui (郭睿), Guo Yu (郭煜), Song Bo (宋博), *et al.* Synthesis and flocculation properties of succinyl-chitosan[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(3): 474-481.
- [2] Wang Xuechuan (王学川), Dai Chunji (代春吉), Wei Fei (魏菲), *et al.* Optimization of preparation conditions of hydrophobically modified cationic collagen flocculant[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(5): 838-845.
- [3] Fu Y, Su M M. Utilization of "titanium white" waste as raw material in preparation of poly-Ti-Fe (M-PTF) coagulant changes in characteristics during aging process[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2017, 8(8): 2701-2709.
- [4] Fu Y, Zhang J C, Wang Y Z, *et al.* Resource preparation of poly-Al-Zn-Fe (PAZF) coagulant from galvanized aluminum slag: Characteristics, simultaneous removal efficiency and mechanism of nitrogen and organic matters[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 203: 301-308.
- [5] Suzette M K, Sally J. Mineral commodity summaries 2015[R]. ISBN: 978-1-4113-3877-7, US. Geological Survey, Reston, Washington D. C., Virginia, 2015, 170-173.
- [6] Middlemas S, Zak F Z, Fan P J. Life cycle assessment comparison of emerging and traditional titanium dioxide manufacturing processes[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 89: 137-147.
- [7] Wang Jianwei (王建伟). The comprehensive utilization of the waste acid of TiO_2 production[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology (哈尔滨: 哈尔滨工业大学), 2009.
- [8] Li Jukang (李具康), Dai Jiao (代佼). Research on treatment and utilization of "three wastes" of titanium dioxide production by sulfuric acid process[J]. *Environmental Science Survey (环境科学导刊)*, 2014, 33(4): 63-66.
- [9] Su Manman (苏漫漫). Preparation of water purification agents of titanium ferric and application in wastewater[D]. Jinan: University of Jinan (济南: 济南大学), 2015.
- [10] Hussain S, Leeuwen J V, Christopher W K C, *et al.* Comparison of the coagulation performance of tetravalent titanium and zirconium salts with alum[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 254, 635-646.
- [11] Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China (中华人民共和国住房和城乡建设部). Notification of the construction and operation of the fourth quarter of 2017 national urban sewage treatment facilities by Ministry of Housing and Urban-Rural Development [R]. Beijing, 2018: 1-16.
- [12] Wang Q L, Ye L, Jiang G J, *et al.* A free nitrous acid (FNA)-based technology for reducing sludge production[J]. *Water Research*, 2013, 47: 3663-3672.
- [13] Fall C, Silva-Hernández B C, Hooijmans C M, *et al.* Sludge reduction by ozone: Insights and modeling of the dose-response effects[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 206: 103-112.
- [14] Farda M A, Aminzadeh B, Taheri M, *et al.* MBR excess sludge reduction by combination of electrocoagulation and fenton oxidation processes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 120: 378-385.
- [15] Nguyen M T, Mohd Y N H, Miyazaki T, *et al.* Enhancement of sludge reduction and methane production by removing extracellular polymeric substances from waste activated sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 177: 194-203.
- [16] Huang P, Li L, Kotay S M, *et al.* Carbon mass balance and microbial ecology in a laboratory scale reactor achieving simultaneous sludge reduction and nutrient removal[J]. *Water Research*, 2014, 53: 153-167.
- [17] Shirasaki N, Matsushita T, Matsui Y, *et al.* Effect of aluminum hydrolyte species on human enterovirus removal from water during the coagulation process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 284, 786-793.
- [18] Stumpner E B, Kraus T E C, Liang Y L, *et al.* Sediment accretion and carbon storage in constructed wetlands receiving water treated with metal-based coagulants[J]. *Ecological Engineering*, 2018, 111: 176-185.
- [19] Volk C, Bell K, Ibrahim E, *et al.* Impact of enhanced and optimized coagulation on removal of organic matter and its biodegradable fraction in drinking water[J]. *Water Research*, 2000, 34: 3247-3257.
- [20] Chang G R, Liu J C, Lee D J. Co-conditioning and dewatering of chemical sludge and waste activated sludge[J]. *Water Research*, 2001, 35: 786-794.
- [21] Bao Y P, Niu J F, Xu Z S, *et al.* Removal of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) from water by coagulation: Mechanisms and influencing factors[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 434: 59-64.
- [22] Kataoka S, Lee E, Tejedor-Tejedor M I, *et al.* Photocatalytic degradation of hydrogen-sulfide and in situ FT-IR analysis of reaction products on surface of TiO_2 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 61: 159-163.
- [23] Huang X, Gao B Y, Yue Q Y, *et al.* Effect of Si/Ti molar ratio on enhanced coagulation performance, floc properties and sludge reuse of a novel hybrid coagulant: polysilicate titanium sulfate[J]. *Desalination*, 2014, 352: 150-157.
- [24] Lu Yongquan (卢涌泉), Deng Zhenhua (邓振华). Analysis of practical IR spectrum[M]. Beijing: Electric Industry Press (北京: 电子工业出版社), 1989.
- [25] Shen Zhong (沈忠), Zhong Jinyi (钟近艺), Wang Lingyun (王冷云), *et al.* In-situ FTIR and SSNMR study of photocatalytic degradation of 2-CEES and DMMP on zirconium-doped TiO_2 [J]. *Journal of Molecular Catalysis (分子催化)*, 2016, 30(3): 260-268.
- [26] Kataoka S, Lee E, Tejedor-Tejedor I, *et al.* Photocatalytic degradation of hydrogen-sulfide and in situ FT-IR analysis of reaction products on surface of TiO_2 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 61(1): 159-163.
- [27] Vorontsov A V, Lion C, Savinov E N, *et al.* Pathways of photocatalytic gas phasedestruction of HD stimulant 2-chloroethyl ethyl sulfide[J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 220 (2): 414-423.
- [28] Liu Zhanmeng (刘占孟), Ye Xin (叶鑫), Nie Fahui (聂发辉). Flocculation performance and microstructural morphology of PFM-PDMAAC for treatment of raw water with low temperature and low turbidity in winter[J]. *China Water & Wastewater (中国给水排水)*, 2016, 32(3): 61-65.