

酞菁蓝生产废水处理试验研究

黄天寅^{1,2}, 何刚³, 费忠民², 吕锡武¹

(1.东南大学 能源与环境学院, 南京 210096; 2.苏州科技学院 环境科学与工程系, 江苏 苏州 215011;
3.北京市水利科学研究所, 北京 100044)

摘要: 采用了酸化预沉、铁炭还原、吹脱和两段 A/O 组合工艺处理酞菁蓝生产废水, 进行了优化处理工艺的小试研究, 得到了各单元的优化参数。在混合进水 COD、TN、Cu²⁺ 的质量浓度分别为 8 893、1 657、348 mg/L 时, 经酸化预沉使得废水中的 COD、TN、Cu²⁺ 分别下降 38.7%、31.4%、73.0%。铁炭还原进一步改善了废水的生化性, 将 m(BOD): m(COD) 从 0.05 提高到 0.31。吹脱效果最好的 pH 值是 11, 最佳停留时间 60 min。两段 A/O 生物处理系统的最佳水力停留时间 60 h, 混合液回流比为 2.5。研究表明, 在优化的运行条件下, 采用该组合工艺可以有效处理酞菁蓝生产废水, 出水达到污水综合排放标准二级。

关键词: 废水处理; 酞菁蓝废水; 酸化沉淀; 铁炭还原; 吹脱; 两段 A/O 工艺

中图分类号: X788.031 文献标识码: A 文章编号: 1009-2455(2007)05-0046-05

Test of treatment of wastewater from pathalocyanine production

HUANG Tian-yin^{1,2}, HE Gang³, FEI Zhong-min², LV Xi-wu¹

(1. Power and Environment Institute, Southeast University, Nanjing 210096, China; 2. Department of Environmental Science and Engineering, University of Science and Technology of Suzhou, Suzhou 215011, China; 3. Beijing Hydraulic Research Institute, Beijing 100044, China)

Abstract: A combined process which included acidification precipitation, iron-carbon reduction, air stripping and two phase A/O process was used in treatment of wastewater from pathalocyanine production, through the research, the optimized parameters of every units were determined. When the mass concentration of COD, TN, Cu²⁺ in the mixed influent water were 8 893, 1 657, 348 mg/L respectively, after the acidification precipitation, the corresponding values decreased 38.7%、31.4%、73.0% respectively. The iron-carbon reduction could further improve the biodegradability of the wastewater and increased m(BOD): m(COD) from 0.05 to 0.31. The optimal pH value and retention time for the air stripping were 11, 60 min respectively. For the two phase A/O process, the optimal hydraulic retention time and mixed liquid reflucence ratio were 60 h and 2.5 respectively. The research indicated that, under the optimized operation condition, wastewater from pathalocyanine production could be effectively treated by the said combined process and the quality of the effluent water could meet the standard of class 2 in Intergrated Wastewater Discharge Standard.

Keywords: wastewater treatment; wastewater from pathalocyanine production; acidification precipitation; iron-carbon reduction; air stripping; two phase A/O process

酞菁蓝又名铜酞菁, 是一种常用的蓝色颜料, 以苯酐、尿素、铵盐、氯化亚铜、氯苯等为主要原料生产, 生产工序包括原料预混、反应合成、粗品纯化、压滤干燥等。其生产废水具有以下特点: COD 浓度高, 而且可生化性差; 色度高, 由于酞

菁蓝颜料溶解在水中, 水呈蓝色; 含氮量高, 其中有一部分以偶氮类及有机氮形式存在; 含铜高, 而且碱液中的铜是以铜氨络合物形式存在; 盐分高。

基金项目: 江苏省教育厅自然科学基金资助(05KJD610190)
收稿日期: 2006-10-10; 修回日期: 2007-05-21

酞菁蓝生产废水处理难度大, 以往处理类似废水均是采用化学预处理与生物处理结合的工艺^[1-4]。本试验在此基础上提出酸化预沉、铁炭还原、吹脱和两段 A/O 组合工艺处理酞菁蓝生产废水。通过

系统的小试研究, 得到了各单元的优化参数。

1 废水水质

试验用废水取自某集团酞菁蓝工厂, 其水质、水量见表 1。

表 1 酞菁蓝生产废水水质水量
Tab. 1 Quality and quantity of wastewater from pathalocyanine production

水样名称	水量 / (m ³ ·d ⁻¹)	(NH ₃ -N) / (mg·L ⁻¹)	(TN) / (mg·L ⁻¹)	(COD) / (mg·L ⁻¹)	(Cu ²⁺) / (mg·L ⁻¹)	(Cl ⁻) / (mg·L ⁻¹)	色度 / 倍	pH 值
氨吸收液	54	134 705	137 656	1 337	0	2 309		9.35
碱滤液	160	3 719	9 628	13 712	389	1 432	1 240	13.07
酸洗液	210	673	1 314	5 561	325	17 186	980	0.96
混合池液	480	1 657	3 160	8 893	348	10 653	1 040	9.31

2 试验流程与装置

2.1 试验流程

酞菁蓝生产废水的工艺流程见图 1。

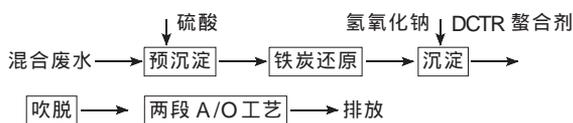


图 1 酞菁蓝生产废水处理试验工艺流程
Fig. 1 Process flow of treatment of wastewater from pathalocyanine production

预沉淀是通过在混合废水中加入硫酸, 过量的原料及产品的二聚物、三聚物均生成沉淀而从废水中分离出来。大量研究表明, 铁炭还原能降低废水中的铜含量, 同时将废水中一些难降解的大分子有机物化学键打断, 变成易生物降解的小分子有机物, 从而提高废水的可生化性^[5]。铁在酸性曝气条件下氧化所形成的新生态二价铁离子具有纯度高、活性强, 絮凝性能好的特点, 通过调节废水的 pH 值后, 起到混凝沉淀效果, 强化了废水中大部分悬浮态和胶体态的有机污染物的去除^[6]。废水中含有高浓度的氨氮, 通过吹脱可以快速高效得以去除。为使得最终出水达到排放标准, 对预处理后出水再进行两段 A/O 工艺的生化处理, 以进一步去除有机物和氮元素。

2.2 试验装置

铁炭还原反应器采用有机玻璃板制作, 有效容积 2 L, 内置刨花铁及焦炭颗粒。

鼓泡式吹脱池为一个 120 mm × 120 mm × 300 mm 玻璃容器, 在池底放 4 只曝气砂芯, 通入空气, 池中 pH 值通过自动控制加碱来调节, 外置恒温水浴, 控制吹脱温度。

生物处理 A/O 反应器采用玻璃板制作, 有效容积 5 L, 好氧段内置弹性填料。

3 试验结果与分析

3.1 酸化预沉淀

在混合废水中加入浓硫酸调节 pH 值, 快速搅拌, 混合液中悬浮物消失, 生成新的浅蓝色沉淀。不同 pH 值混合废水酸化预沉出水水质见表 2。

表 2 不同 pH 值混合废水酸化预沉出水水质
Tab. 2 Quality of effluent water in treatment of mixed wastewater from acidification precipitation under different pH

pH 值	出水质量浓度 / (mg·L ⁻¹)			去除率 / %		
	COD	TN	Cu ²⁺	COD	TN	Cu ²⁺
8.64	8 893	4 639	348	0	0	0
6.25	8 848		318	0.51		8.62
4.06	7 556	3 853	149	15.03	16.94	57.18
3.38	5 775		121	35.06		65.23
3.02	5 455	3 183	93.8	38.66	31.38	73.05
2.91	5 678		103	36.15		70.40

从表 2 可见, 混合废水的 pH 值为 3.02 时, 混合液中各污染物的去除率最高。pH 值小于或大于 3.02 时, 去除率都有降低的趋势。

3.2 铁炭还原 - 中和沉淀预处理

铁炭还原 - 中和沉淀预处理的方法与试验条件为: 铁与炭体积比为 10: 1, 将一定量的经酸化沉淀后的废水用硫酸调节 pH 值, 倒入反应器内曝气 1 h。在出水中加入 10% 氢氧化钠、螯合剂 DTCR、聚合硫酸铝及助凝剂 PAM 进行混凝沉淀, 测定出水的 COD 值, 并计算其去除率。

3.2.1 最佳 pH 值

从铁炭还原电极反应式可知, 在酸性条件下, 阴阳两电极的电位差最大, 反应进行得最快, 因此

在研究中只比较在较低 pH 值条件下的处理效果。

进行铁炭还原 - 中和沉淀预处理试验, 结果见表 3。

在试验条件下, 改变酸化沉淀后废水的 pH 值

表 3 表明, 即使降低了进入铁炭还原反应器中

表 3 不同 pH 值条件下铁炭还原-中和沉淀效果比较

Tab. 3 Comparison of effects of iron-carbon reduction and neutralization precipitation under different pH

pH 值		(COD)/(mg·L ⁻¹)		COD 去除率/ %	(Cu ²⁺)/(mg·L ⁻¹)		过滤后湿渣量/ (g·m ⁻³)
进水	还原后	进水	沉淀出水		进水	沉淀出水	
1.00	5.50	5 408	4 013	25.8	94	0.1	1.27
2.00	5.50	5 408	4 025	25.6	94	0.2	0.76
3.02	5.50	5 408	4 116	23.9	94	0.1	0.41

的废水 pH 值, 铁炭还原对有机物的去除率并无显著提高, 酸性增强使铁溶解量增大, 于是中和用的碱量与中和后产生的氢氧化铁量也相应增加, 这在实际工程中会大大增加废水处理的成本。所以在酸化沉淀后出水的 pH 值足以保证铁炭还原反应效果的情况下, 不必再进一步降低废水的 pH 值。从表 3 还可以看出不管进水 pH 值是多少, 经过铁炭还原后, 其出水 pH 值总稳定在 5.5, 这是由于反应进行到一定阶段, 废水中亚铁离子达到饱和, 反应达到平衡后, 废水的 pH 值就趋于稳定。在铁炭还原中, 铁与铜离子可发生置换反应, 大部分铜离子被还原成单质铜从水中析出, 残余的铜离子也在后面的中和过程中与氢氧根形成氢氧化铜沉淀, 故经处理后废水中的铜离子浓度相当的低。

3.2.2 铁炭还原最佳停留时间

在铁炭还原处理中, 停留时间是一个非常重要的参数, 它决定了铁炭还原反应器的大小。在试验条件下, 改变废水在铁炭还原反应池内的停留时间, 进行试验结果见图 2。

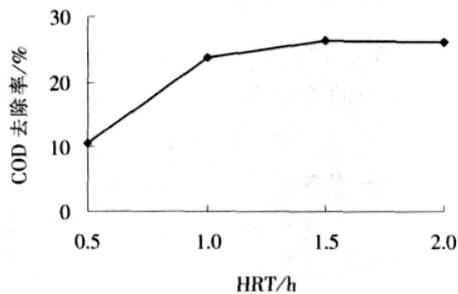


图 2 不同 HRT 下铁炭还原 - 中和沉淀处理效果比较

Fig. 2 Comparison of effects of iron-carbon reduction and neutralization precipitation under different hydraulic retention time

从图 2 可以看出, 废水的水力停留时间越长, 去除 COD 的效果越好。特别是从 0.5 h 提高到 1 h, 其 COD 总去除率有大幅度的提高, 但是从 1 h 延长到 2 h, COD 总去除率提高有限。考虑到经济的

因素, HRT 采用 1 ~1.5 h。

3.2.3 最佳铁炭体积比的确定

在试验条件下, 改变 V(Fe) V(C) 分别为无穷大(即不放焦炭)、20 1、15 1 和 10 1, 进行试验, 结果见表 4。

表 4 铁炭体积比对 COD 去除的影响

Tab. 4 Effect of Fe/C volume ratio on COD removal

V(Fe)	V(C)	(COD)/(mg·L ⁻¹)		去除率/%
		进水	中和沉淀出水	
无穷大		5 228	4 622	11.6
20	1	5 327	4 219	20.8
15	1	5 513	4 262	22.7
10	1	5 420	4 123	23.9

从表 4 可看出, 当铁炭还原反应器中加入颗粒焦炭之后铁炭还原反应器对有机物的去除率有很大提高。不过铁炭体积比对 COD 的去除率影响不大, 考虑到在实际工程设施中焦炭的损失连续性和投加的不连续性, 铁炭体积比宜控制在 10 1 左右。

3.2.4 铁炭还原 - 中和沉淀出水的可生化性

对于铁炭还原 - 中和沉淀出水的可生化性进行了研究, 反应前后 m(BOD) /m(COD) 的变化见表 5。

表 5 反应前后的可生化性变化

Tab. 5 Changes of biodegradability through the reaction

工况	(BOD) / (mg·L ⁻¹)	(COD) / (mg·L ⁻¹)	m(BOD)	m(BOD)
还原前	263	5 420	0.05	
还原后	1 278	4 123	0.31	

从表 5 可知通过铁炭还原废水的可生化性得到了大幅度的提高。其原因在于: 废水中对生化有害的铜离子得到了去除; 同时废水中酞菁蓝及二聚、三聚体的含氮的复杂有机物中的键打断, 变成易生物降解的低分子胺基化合物。

3.3 吹脱除氨氮

3.3.1 pH 值和吹脱时间的影响

经铁炭还原 - 中和沉淀之后, 废水的 (氨氮) 为 900 mg/L。加入 3 L 经铁炭还原 - 中和沉淀后的出水, 吹脱温度 35 , 气水体积比为 3 000 1, 在不同的 pH 值下进行吹脱试验。从图 3 可看出, 提高 pH 值和增加吹脱时间可以提高氨氮的去除率。pH 值为 12, 吹脱 80 min 就可以得到最佳的效果, 但从工程应用和 pH 值为 11 时, 水中的氨氮几乎全部以 NH_3 形式存在角度考虑, 选取 pH 值为 11, 吹脱时间为 60 min 比较合理。

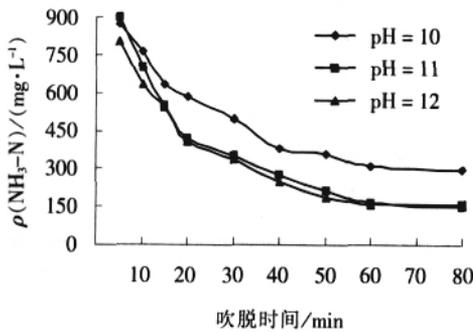


图 3 不同 pH 值和不同吹脱时间下废水中氨氮浓度

Fig. 3 Concentration of ammonia nitrogen in wastewater under different pH and different air stripping time

3.3.2 气水比的影响

在鼓泡式吹脱池中采用上述最佳条件即进水氨氮的进水质量浓度 900 mg/L, pH = 11, 吹脱时间 60 min, 温度 35 , 改变气泵风量进行试验。从图 4 可以看出, 随着空气量的增加, 可以提高氨的吹脱效率, 根据试验结果确定气水体积比为 (3 000 ~4 000) 1。

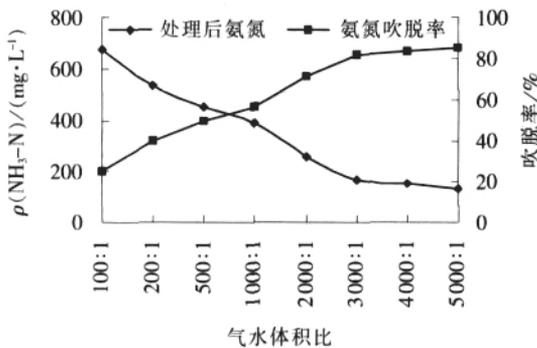


图 4 气水体积比与氨氮吹脱率的关系

Fig. 4 Relationship between gas/water volume ratio and $\text{NH}_3\text{-N}$ air stripping rate

3.4 两段 A/O 工艺生化处理

除生产废水外, 厂内还需要排放一定量的生活

污水和循环冷却水, 这有利于降低生化处理系统进水有机负荷。所以在试验中, 两段 A/O 生物处理系统进水为吹脱后原水加一定量自来水稀释, 并加适量的磷酸二氢钾, 进水水质: COD、 BOD_5 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN、 Cl^- 、 Cu^{2+} 的质量浓度分别为 1 531、471、53、67、2 032、0.03 mg/L, pH 值为 7.9。

曝气量对于工艺的运行费用影响很大, 在两段 A/O 生物处理系统启动阶段, 发现厌氧段 DO 质量浓度控制在 0.1 ~0.2 mg/L, 曝气段 DO 的质量浓度控制 2.5 ~6.5 mg/L 就可以保证硝化反硝化的正常进行。此外, 水力停留时间与混合液回流比对工艺的基建投资和运行费用影响最大, 故设计了不同的工况进行研究。

3.4.1 最佳水力停留时间

根据水力停留时间的不同, 将生化系统运行分为 a、b、c、d 4 个不同的工况, 1#、2# 和 4#、5# 分别表示第一厌氧段、好氧段和第二厌氧段、好氧段, a 工况 HRT 为 6 h(1#) + 12 h(2#) + 6 h(4#) + 12 h(5#), b 工况 HRT 为 8 h(1#) + 16 h(2#) + 8 h(4#) + 16 h(5#), c 工况 HRT 为 10 h(1#) + 20 h(2#) + 10 h(4#) + 20 h(5#), d 工况 HRT 为 12 h(1#) + 24 h(2#) + 12 h(4#) + 24 h(5#)。由于各个工况水力停留时间均较长, 故在比较其处理效果时用的是多日平均值, 每个工况均连续运行 7 d, 混合液回流比均保持在 1.5 不变。取后 3 d 的出水平均值作比较, 结果见图 5、图 6。

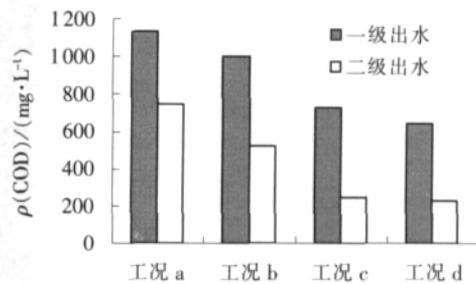
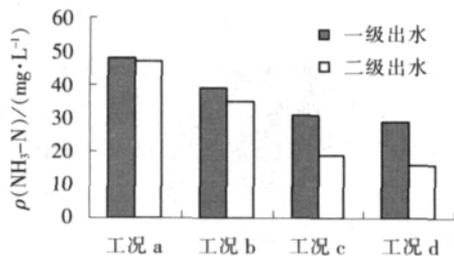


图 5 各工况出水 COD 比较

Fig. 5 Comparison of COD in effluent water in different operation modes

从图 5 和图 6 可以看出, 随着水力停留时间的增加, 一级和二级出水的水质明显改善, 特别是从 b 工况到 c 工况, 出水水质有非常明显的提高。而从工况 c 到工况 d, 虽然总停留时间增加了 12 h, 但出水水质提高有限, 从经济上考虑, 采用工况 c 比较合理。

图 6 各工况出水 NH₃-N 比较Fig. 6 Comparison of NH₃-N in effluent water in different operation modes

3.4.2 最佳混合液回流比的确定

为了维持生物反应器内必要的污泥浓度, 必须将沉淀池内的污泥回流。回流还能够迅速降低进入生化处理系统污染物质的浓度, 减轻进水中有毒物质对微生物的冲击。同时在好氧段被硝化菌氧化

成的硝酸盐必须回流至厌氧段通过反硝化菌还原成氮气, 从而实现系统内氮的去除^[7]。采用工况 c 的水力停留时间, 调整混合液回流比, 为研究方便起见, 一、二级采用相同的混合液回流比, 试验结果见表 6。从表 6 可以看出, 起初随着混合液回流比的增大, 处理效果逐步提高, 当回流比增大到 2.5 ~ 3 时, 处理出水水质最好, 此后随着回流比的增大, 处理效果又下降。回流比过小时会使系统出水的硝态氮浓度过高, 并且使进入好氧段的污染物负荷提高, 影响系统的处理效果; 但当回流比很大时, 对厌氧段进水的稀释程度很大, 使得厌氧段的碳源减少, 反硝化效果降低。从出水硝酸盐氮的浓度可以判断生化系统反硝化效果的好坏, 从试验结果看最佳混合液回流比为 2.5。

表 6 不同回流比条件下生化处理系统处理效果比较

Tab. 6 Comparison of effects of biochemical treatment system under different recycle ratios

回流比	(COD)/(mg·L ⁻¹)		COD 去除率/ %	(NH ₃ -N)/(mg·L ⁻¹)		NH ₃ -N 去除率/ %	(NO ₃ -N)/(mg·L ⁻¹)	
	进水	出水		进水	出水		进水	出水
1.0	1532	295	80.7	55	34	38	0.4	22
1.5	1361	237	82.6	46	19	59	0.5	19
2.5	1459	194	86.7	54	13	76	0.5	7
3.0	1408	191	86.4	46	11	76	0.5	9
5.0	1417	254	82.1	49	27	45	0.5	21

4 结论

酸碱滤液的混合液, 加入硫酸 (pH = 3), 可以产生大量沉淀, 使废水中的有机物下降 38.7%、总氮下降 31.4%、Cu²⁺ 减少 73.0%, 酸化预沉的关键是把握加酸量, 控制好 pH 值。

铁炭还原预处理在处理工艺中起关键作用, 较好地改善了废水的可生化性, 其 m(BOD)/m(COD) 由原来的 0.05 上升到 0.31, 为后续生化处理创造了良好的条件。利用还原反应产生的铁离子, 在中和剂和助凝剂的作用下发生絮凝反应, 进一步降低色度, 改善水质。

吹脱能有效去除氨氮, 试验结果表明, 吹脱效果最好的 pH 值是 11, 最佳停留时间 60 min。

两段 A/O 生物处理系统能够应用于经过预处理后的酞菁蓝生产废水的后续处理, 该系统的最佳 HRT 为 60 h, 最佳混合液回流比为 2.5。

在优化的运行条件下, 采用酸化预沉、铁炭还原、吹脱和两段 A/O 工艺组合, 可以有效处理酞菁蓝生产废水, 出水达到污水综合排放标准

二级。

参考文献:

- [1] 顾秀煜, 杨杰. 酞菁蓝生产废水处理浅议[J]. 工业水处理, 2000, 20(8): 36-37.
- [2] 周军, 宋亮. 两级活性污泥法处理铜酞菁废水实验研究[J]. 环境工程, 2000, 18(8): 10-12.
- [3] 黄天寅, 费忠民. 物化-生化组合工艺处理酞菁蓝生产废水[J]. 给水排水, 2001, 29(10): 50-52.
- [4] 李磊, 邢志强, 郑正. 微电解处理酞菁绿废水中铜的研究[J]. 工业用水与废水, 2004, 35(1): 35-38.
- [5] 姚培正, 岳贝贝, 张天胜, 等. 铁屑-活性炭内电解处理废水研究[J]. 环境科学研究, 1999, 7(3): 54-57.
- [6] 周培国, 傅大放. 微电解工艺研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2(4): 18-26.
- [7] Fdez-Polanco F J R, Garcia P A. Behavior of an anaerobic/aerobic pilot scale fluidized bed for the simultaneous removal of carbon and nitrogen[J]. Wat Sci Technol, 1994, 29(10-11): 339-346.

作者简介: 黄天寅(1975-), 男, 江苏常熟人, 讲师, (电话) 0512-62079555(电子信箱) huangtianyin111@schu.com