

文章编号: 1005 - 8893 (2006) 03 - 0024 - 03

物化 - 生化法组合工艺降解酞菁蓝生产废水^{*}

张建琴^{1,2}, 范跃华²

(1. 华中科技大学 环境科学与工程学院, 湖北 武汉 430074; 2. 江苏省常州建设高等职业技术学校, 江苏 常州 213016)

摘要: 酞菁蓝生产废水中含有 COD 657 mg/L, BOD 1 048 mg/L, $\text{NH}_3 - \text{N}$ 895 mg/L, Cu^{2+} 25.6 mg/L, 采用物化、生化组合处理工艺, 出水各项污染物指标均达到《污水综合排放标准》的一级指标。COD 去除率 90.7%; BOD 去除率 88.5%; $\text{NH}_3 - \text{N}$ 去除率 99.1%; Cu^{2+} 去除率 99.2%。本方法操作简单, 工艺流程合理, 处理效果好, 可操作性强, 环境友好。

关键词: 酞菁蓝; 生产废水; 物化预处理; 生化处理

中图分类号: X 7

文献标识码: A

Treatment of Wastewater from Phthalocyanine Blue Production with Physical and Biological Process

ZHANG Jian - qing^{1,2}, FAN Yao - hua²

(1. School of Environment Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. Changzhou Higher Vocational School of Construction, Jiangsu, Changzhou 213016, China)

Abstract: The wastewater discharged from the production of phthalocyanine blue pigment contains COD (1 657 mg/L), BOD (1 048 mg/L), $\text{NH}_3 - \text{N}$ (895 mg/L) and Cu^{2+} (25.6 mg/L). When a combined process of physical - chemical and biochemical treatment was used, the outlet of the treatment is measured up the first - class of the let standard complex. This method has some merits, including convenient operation, optimizing process - flow, ideal treatment effect, strong operation and friendly environment.

Key words: phthalocyanine blue pigment; wastewater; physical - chemical pretreatment; biochemical treatment

酞菁蓝颜料生产装置以苯酐、尿素、氯化亚铜等为原料, 经过预混、反应合成、粗品纯化、压滤干燥等工序生产精制酞菁蓝。生产过程产生的工业废水中含有大量的重金属离子、氨氮和难降解的有机物, 呈强酸性, 且其成分复杂, 给生化处理增加了难度。目前国内外对酞菁蓝废水的处理方法主要有: 物化法、生化法、物化 - 生化组合法^[1]。《污水综合排放标准》的一级标准要求排入自然水体的

废水, Cu^{2+} 在生化系统中最高允许质量浓度为 1 mg/L, $\text{NH}_3 - \text{N}$ 不得超过 15 mg/L。通常的生化处理法对氨氮的降解率只有 70% ~ 80%, 高浓度污水采用生化法处理难以达到理想效果。本工艺先以气提、吹脱和气浮工序使废水中的氨氮含量降低, 去除废水中的 Cu^{2+} , 再采用生化法处理, 除去剩余的氨氮、BOD₅ 和 COD, 降解后的废水主要污染物指标达到排放要求。

* 收稿日期: 2006 - 07 - 04

作者简介: 张建琴 (1973 -), 女, 江苏常州人, 硕士研究生。

1 实验

1.1 原废水水质

本工艺处理的废水主要是酞菁蓝精制过程中过滤产生的母液和滤饼冲洗水，见表 1。

表 1 原废水水质

Table 1 Original waste water quality			
COD	BOD	NH ₃ - N	Cu ²⁺
1 657	1 048	895	25.6

从表 1 可以看出，pH 为 2 时原水 BOD/ COD 为 0.63，可生化性差，废水中还含有高浓度的

Cu²⁺，它作为一种重金属元素会使细菌的生物酶失去活性，Cu²⁺在生化系统中的允许质量浓度为 1 mg/L。《污水综合排放标准》的一级标准要求排入自然水体的废水中，NH₃ - N 不得超过 15 mg/L，而一般生物处理对 NH₃ - N 的去除率在 70 % ~ 80 %，因此对于废水中高浓度的 Cu²⁺ 和 NH₃ - N 必须采取有效的物理化学方法进行预处理，再采用生化处理，除剩余的 NH₃ - N，COD 和 BOD，使几项主要污染物指标达到排放要求^[2]。

1.2 工艺流程示意图

废水处理的流程示意图见图 1。

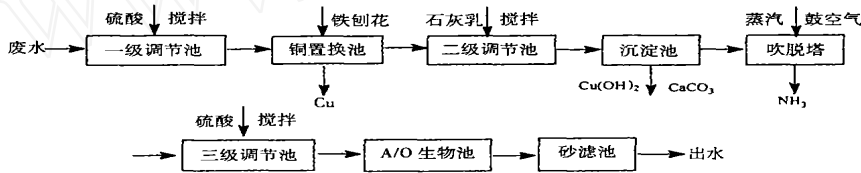


图 1 废水处理流程示意图

Fig. 1 Flow chart of the treatment of wastewater

1.3 操作方法

将原废水（34 m³/h）混合后进入一级调节池，加硫酸搅拌调节 pH 至 3.0，然后进入满铁刨花填料的置换池，停留 5 ~ 6 h，用铁离子将铜离子置换掉，使铜离子质量浓度降至 0.5 mg/L 以下。废水进入二级调节池，用石灰乳调节 pH 至 11.0 左右，废水中的氨氮转化为游离氨（NH₃）逸出，此时用液下泵将澄清液送入吹脱塔并向塔内鼓入空气，同时通入蒸汽，将 NH₃ 吹脱，经排气筒送至高位吸氨器吸收。通过上述物理化学方法去除部分氨氮，使氨氮质量浓度降至 160.0 mg/L 左右，进入三级调节池，调节废水 pH 为 8.0 ~ 9.0，污水经过 A/O 级生物池生化处理后，最后排放^[3]。

1.4 检测方法

分析项目及方法见表 2。

表 2 分析项目及方法

Table 2 Analysis item and method			
分析项目	测定方法或仪器	分析项目	测定方法或仪器
pH	pH 计	DO	溶解氧仪
COD _{Cr}	重铬酸钾法	BOD ₅	稀释接种法
NH ₃ - N	纳氏试剂比色法	总铜	原子吸收法

2.1 废水处理后的水质变化

预处理后废水水质见表 3。

表 3 预处理后废水水质

Table 3 Waste water quality of pretreatment			
COD	BOD	NH ₃ - N	Cu ²⁺
1 250	1 043	160	0.17

表 3 显示 pH 为 7.5 时预处理后虽然出水铜浓度 Cu²⁺ 已经达到了《污水综合排放标准》（GB8978 - 96）规定的一级标准的要求，但废水中还含有大量的有机污染物，生化处理需要承担去除大量的有机物和 NH₃ - N 的任务，污水经过 A/O 级生物池生化处理后，最后排放，排放口出水水质见表 4（pH = 7）。

表 4 排放口出水水质

Table 4 Opening waste water quality			
COD	BOD	NH ₃ - N	Cu ²⁺
84	16	6	0.2

2.2 pH 对一级沉淀法回收铜的影响

加铜回收的方法主要有渗铁法回收铜和沉淀法回收氢氧化铜^[4]。实验中各取 1 000 mL 压滤母液，分别加入 Ca（OH）₂ 溶液，精确控制溶液 pH 为 8.0，8.5，9.0，9.5，10.0，10.5，11.0，12.0，13.0，进行混凝沉淀试验，经过沉淀，过滤，分别

2 结果与讨论

取其上清液测定 Cu^{2+} 浓度, 试验结果如图 2 所示。

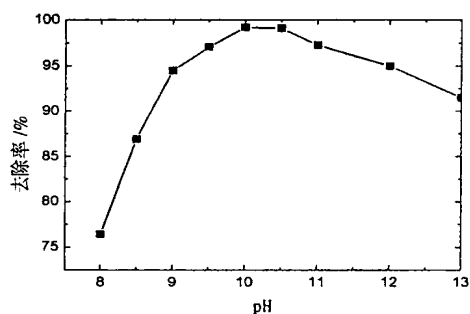


图 2 不同 pH 对 Cu^{2+} 去除率的影响

Fig. 2 Influence of pH on the removal of Cu^{2+}

加入少量的 Na_2S 以保证 Cu^{2+} 去除完全。而 S^{2-} 本身具有毒性, 对生化有很大的影响, 故必须严格控制其投加量。为此在调试阶段进行了 Na_2S 投加量的试验, 结果见图 3。可以看出 Na_2S 投加量大于 6.5 mg/L, 气浮出水中 Cu^{2+} 浓度就可以降至 0.5 mg/L 以下。在实践中 Na_2S 投加量为 12 mg/L, 气浮出水中 Cu^{2+} 浓度为 0.2 mg/L, 对生化已无影响。

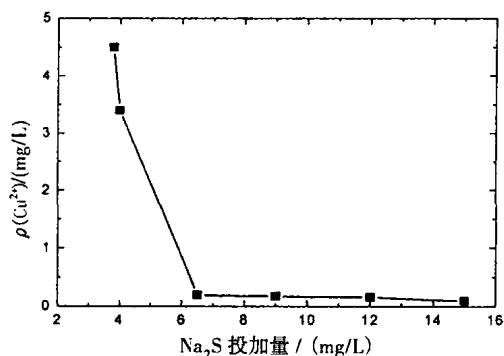


图 3 Na_2S 投加量与气浮出水 Cu^{2+} 浓度关系

Fig. 3 Relation of amount of Na_2S and Cu^{2+}

2.3 氨吹脱

除少量含氨量极高的母液预先经由气提处理外, 混合废水中浓度高达 625 mg/L 的氨通过吹脱塔来去除的。由于在酸性条件下氨是以 NH_4^+ 形式存在的, 因此必须要调节 pH 以使氨以 NH_3 形式存在, 便于吹脱, 图 4 可知, pH 调至 10 以上, 吹脱塔中氨的去除率即可达到 90% 以上, 在操作中将脱氨塔进水 pH 控制在 10~11 比较适宜。

2.4 A/O 生化处理

A/O 生化处理对废水中的有机物和氨氮有很高的去除率^[5], 结果见表 5。

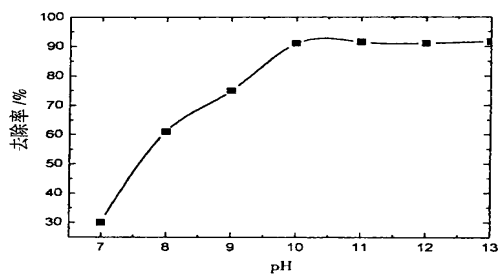


图 4 pH 与吹脱塔氨氮去除率关系

Fig. 4 Variation of ammonia nitrogen removing ratio

表 5 生化处理结果

Table 5 Results of biochemical treatment

COD	BOD ₅	SS	TCu ²⁺	NH ₃ - N	SO ₄ ²⁻
71	16	31	-	8.4	118

生化处理系统运行中, 控制废水温度在中温条件, 一般为 25~40, pH 为 7.5~8.0, 为硝化菌和反硝化菌提供适宜的环境。控制厌氧池溶解氧浓度低于 0.5 mg/L, 停留时间 5 h; 好氧池溶解氧浓度 2.5~3.0 mg/L, 停留时间 16 h, 反应池污泥浓度 5.0~6.0 g/L; 总回流比为 10.0。

3 结 论

(1) 采用气提、吹脱和气浮等物化手段去除原水中大部分 NH_3 - N 和 Cu^{2+} , 大幅度提高其可生化性, 这是处理酞菁蓝生产废水的关键。

(2) 监测结果表明, 采用物化 - 生化工艺联合处理酞菁蓝生产废水的处理效果良好, 水质稳定, 各项指标均可达到《污水综合排放标准》的一级标准, COD 去除率 90.7%; BOD 去除率 88.5%; NH_3 - N 去除率 99.1%; Cu^{2+} 去除率 99.2%。

参考文献:

- [1] 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, 27 (10): 50 - 52.
- [2] 叶晓文, 张敏, 黄天寅. 铁碳还原工艺处理酞菁蓝废水 [J]. 韶关学院学报 (自然科学版), 2003, 24 (3): 72 - 76.
- [3] 杨杰. 酞菁蓝生产废水的处理 [J]. 工业用水与废水, 2000, 31 (3): 21 - 22.
- [4] 王士联, 葛涛. 粗铜酞菁颜料生产中的三废治理 [J]. 化工环保, 1999, 19 (6): 27 - 29.
- [5] Wing R E, Rayford W E. Heavy Metal Removal Processes for Some Rinse Water from Electroless Plating of Copper [J]. Plating Surface Fin, 1977, (10): 39 - 43.