

有机磷农药生产废水处理技术研究

罗启芳 张小荷 赵金辉 王 勇 王志强

(同济医科大学环境医学研究所, 武汉 430030)

摘要 对含环链结构的甲基异柳磷等有机磷农药生产废水的处理技术进行了试验研究。结果表明, 采用湿式氧化法, 若工作压力为 0.5—0.6 MPa (150—160°C), pH 值为 2, 停留时间 1h, COD_{Cr} 和有机磷去除率分别为 59.8% 和 91.3%, BOD_5/COD_{Cr} 由 0.12 提高到 0.46。采用活性污泥法与生物活性炭法, 若混合废水稀释后直接处理, 在选定的条件下, COD_{Cr} 去除率分别为 76.0% 和 82.1%; 经湿式氧化后稀释再进行生物处理, COD_{Cr} 去除率可增加约 10%。

关键词 有机磷农药生产废水, 湿式氧化法, 生物处理。

有机磷农药已占农药总产量 80%, 其生产废水经治理的不足 7%^[1]。特别是一些含环链结构的有机磷农药, 如甲基异柳磷、水胺硫磷和增效磷等, 生产过程排放的废水中含无机磷、有机磷、无机氯、有机氯、硫化物、铵盐、钠盐、酚盐等多种无机物和有机物。取样分析结果表明, 该类废水具有 COD 与盐量高、毒性大、可生化性差等特点, 属难处理工业废水。为了提供经济实用的治理方案, 本室曾采用多种物理化学和生物方法进行试验研究, 现给出湿式氧化、活性污泥法和生物活性炭法的有关研究结果。

1 试验

湿式氧化试验在 JF-2-15 型不锈钢聚合釜中进行, 有效容积 2L, 工作压力可达 1.5 MPa, 电动锚式搅拌, 电油浴加热, 自动控温。

生物处理在自制试验装置中进行, 接种污泥取自本实验室。

磷的分析采用偏钒酸铵—钼酸铵分光光度法, 其余参数均按标准方法^[2]测定。

废水水样取自湖北省仙桃市农药厂。

2 结果与讨论

2.1 原水水质特点

为了考察生产过程中各种废水的水质情况和特点, 分别对酯化、回收甲醇后的一氯二氯废

水和三种农药合成废水进行了分析。表 1 为其中一次采样的分析结果。

表 1 废水水质分析结果

指标	水胺硫磷合成废水	增效磷合成废水	甲基异柳磷合成废水	酯化废水	一氯、二氯废水
比重	1.09	1.15	1.19	1.09	1.15
pH	8.8	9.7	8.2	3.4	14.0
总盐量 (mg/L)	235000	269000	385000	—	261000
COD_{Cr} (mg/L)	49082	85748	85759	33950	37248
BOD_5 (mg/L)	6531	8408	8800	14403	1123
BOD_5/COD_{Cr}	0.13	0.10	0.10	0.42	0.03
总磷 (mg/L)	13606	3649	10712	4.1	11630
氨氮 (mg/L)	33266	47	8789	96	60

由 BOD_5/COD_{Cr} 可知, 酯化废水的可生化性较好, 这在对酯化废水单独的生物处理试验中已得到证实。其它各种废水总盐量高, 可生化性差。

2.2 湿式氧化

湿式氧化法处理有机磷农药废水,虽对 COD 的去除并不理想,但能将大部分有机磷转化为无机磷,提高 BOD₅ 和 COD 的比值^[3],故可考虑作为预处理方法之一。

将按比例混合的三种合成废水作为试验水样,分别研究工作压力(温度)、pH 值对 COD_{cr} 去除率的影响,并在选定条件下考察处理效果。

2.2.1 反应器内工作压力(温度)对 COD_{cr} 去除率的影响

根据正交试验的初步结果,将处理时间定为 1h,对原水水样的 pH 值(8.8)不予调节,改变反应器内的工作压力(温度),测定 COD_{cr} 去除率,结果如图 1 所示。

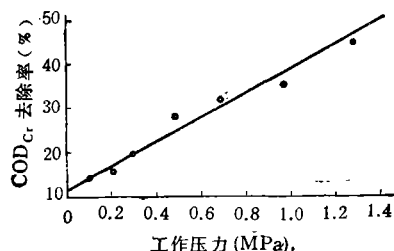


图 1 反应器内工作压力(温度)对 COD_{cr} 去除率的影响

统计分析结果表明,在试验压力范围内, COD_{cr} 去除率与工作压力(温度)呈高度正相关,其关系式为:

$$y = 12.5317 + 28.0551x$$

$$r = 0.9706$$

式中, y 为 COD_{cr} 去除率(%);

x 为反应器内工作压力 (MPa);

r 为相关系数。

2.2.2 pH 值对 COD_{cr} 去除率的影响

由于设备条件的限制,并希望便于实际工程采用,将工作压力定为 0.5—0.6MPa (150—160℃),处理时间 1h,调节水样的 pH 值,测定 COD_{cr} 去除率,结果如图 2 所示。其中曲线 1 为处理后未放空立即采样的分析结果,曲线 2 为处理后水样在室温条件下敞静置一周后的分析数据,两者的差异系某些有机物自然挥发的结果。

该图还清楚地表明,随着 pH 值的增加或

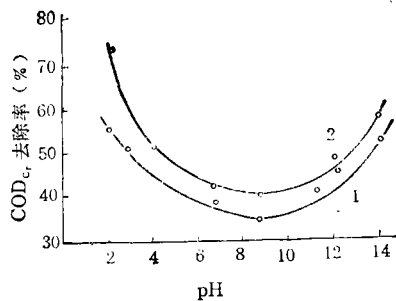


图 2 pH 值对 COD_{cr} 去除率的影响

减小, COD_{cr} 去除率均显著增加,且在酸性条件下增加得更快。

2.2.3 选定条件下的稳定处理结果

根据上述试验,选定 pH 值为 2,工作压力为 0.5—0.6MPa,停留时间 1h,稳定处理结果的平均值如表 2 所示。

表 2 湿式氧化法稳定处理结果

指标	进水 (mg/L)	出水 (mg/L)	去除率(%)
COD _{cr}	101478	40828	59.8
BOD ₅	12465	18870	
BOD ₅ /COD _{cr}	0.12	0.46	
有机磷	568.9	49.3	91.3

2.3 混合废水稀释后直接生物处理

2.3.1 活性污泥法处理结果

将表 1 所列 5 种废水按比例混合并稀释至试验要求的浓度。首先按单因素试验方法,分别研究曝气池中停留时间 (HRT)、进入曝气池废水的 COD_{cr} 含量、溶解氧 (DO) 与混合液悬浮固体浓度 (MLSS) 对 COD_{cr} 去除率的影响,以确定较好的操作参数。结果表明,上述影响因素与其它体系研究得出的规律是一致的,但具体数值不同^[4,5],即 HRT 取 24h 为宜,小于 24h, COD_{cr} 去除率变化显著;大于 24h, COD_{cr} 去除率已无明显增加。进水 COD_{cr} 在 1900mg/L 左右, COD_{cr} 去除率最高,进水 COD_{cr} 偏低或偏高,其去除率都将下降。DO 过低, COD_{cr} 去除率下降, DO 过高,运行费用增加,经综合比较以 4—5mg/L 为宜。MLSS

需高达 7g/L。表 3 系按上述通过试验确定的参数在室温下稳定运行的平均结果。

表 3 活性污泥法处理结果

指标	进水 (mg/L)	出水 (mg/L)	去除率(%)
COD _{cr}	2012.0	482.9	76.0
BOD ₅	248.8	100.6	59.6
总磷	343.8	85.2	75.8
有机磷	131.4	61.5	53.2

2.3.2 生物活性炭法处理结果

在曝气池中按 30g/L 投加 $\phi 0.25-0.60$ mm 的粒状活性炭,并使之与经驯化成熟的活性污泥混合,待吸附饱和后在室温下进行试验。同样先按单因素试验方法确定运行参数,证明 HRT 较普通活性污泥法可缩短为 12 h,进水 COD_{cr} 取 2100 mg/L 左右较佳,DO 可降至 3.5mg/L,MLSS 取 6g/L 为宜。表 4 为按上述参数连续试验结果的平均值。

表 4 生物活性炭法处理结果

指标	进水 (mg/L)	出水 (mg/L)	去除率(%)
COD _{cr}	2132.7	382.3	82.1
BOD ₅	217.9	36.3	77.9
总磷	359.6	76.2	78.8
有机磷	135.7	51.0	62.4

2.4 经湿式氧化后再生物处理

将表 2 所示经湿式氧化处理过的废水稀释 20 倍,按 (2.3) 同样方法和选定的条件进行处

表 5 湿式氧化后再生物处理的结果

方法	指标	进水 (mg/L)	出水 (mg/L)	去除率 (%)
普通活性 污泥法	COD _{cr}	2041.4	296.0	85.5
	BOD ₅	943.5	120.8	87.2
生 物 活性炭法	COD _{cr}	2041.4	167.4	91.8
	BOD ₅	943.5	62.3	93.4

理,试验结果如表 5 所示,与表 3、表 4 比较,其 COD_{cr} 去除率约提高 10%。

3 小结

以上试验结果表明,对含环链结构的甲基异柳磷、水胺硫磷和增效磷等有机磷农药生产废水,用湿式氧化法处理,若工作压力取 0.5—0.6MPa (150—160℃),pH 值为 2,处理 1h, COD_{cr} 去除率可达 59.8%,有机磷去除率可达 91.3%,BOD₅/COD_{cr} 可由原废水 0.12 增加到 0.46。混合废水稀释后直接进行生物处理,采用活性污泥法,较好的操作参数为:进水 COD_{cr} 1900mg/L, HRT 24h, DO 4—5mg/L, MLSS 7g/L。在此条件下处理, COD_{cr} 去除率可达 76.0%;采用生物活性炭法,较好的操作参数为:进水 COD_{cr} 2100mg/L, HRT 12h, DO 3.5mg/L, MLSS 6g/L。在此条件下处理, COD_{cr} 去除率可达 82.1%。经湿式氧化后再进行生物处理,在同等条件下,其 COD_{cr} 去除率比直接生物处理提高约 10%。

需要指出的是,该类废水含水杨酸钠、水杨酸铵、氯化钠、硫酸钠和磷酸盐等多种有机盐与无机盐,总量可达 300g/L。据文献[6]报道,各种无机盐的生物处理极限允许浓度是不同的,活性污泥浓度越高,数值越大,且不同研究者的试验结果也不一致。本文直接生物处理的水样约稀释 30 倍,经湿式氧化后再进行生物处理的水样稀释 20 倍,其总盐量仍偏高。但试验证明,适当提高 MLSS,可望获得较为满意的 COD_{cr} 去除率。

参 考 文 献

- 侯纪蓉. 化工环保. 1990,10(4): 206
- 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1989: 354—366
- 胡克源等. 环境化学. 1990,9(3): 13
- 罗启芳等. 重庆环境科学. 1990,12(6): 17
- 罗启芳等. 同济医科大学学报. 1991,20(5): 321
- 赵庆祥等. 上海环境科学. 1990,9(5): 15

ween the properties of the two kinds of immobilized microbial beads. It was observed that the beads made from PVA have higher stability and strength than those made from sodium alginate, and are more suitable for wastewater treatment. However, their mass diffusivity should be improved.

Key words: entrapping agent, immobilized microbe beads sodium alginate, PVA.

Studies on Treatment Techniques of Wastewater from Organo-phosphorus Pesticide Production. Luo Qifang, Zhang Xiaohu et al. (Institute of Environmental Medicine, Tongji Medical University, Wuhan 430030): *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(2), 1993, pp. 32—34

Treatment techniques of wastewater from production of organo-phosphorus pesticides with cyclic structure such as Methyl-ISP etc. were studied. Results show that removal rates of COD_{cr} and organo-phosphorus were 59.6% and 91.3%, respectively, and the ratio of $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{cr}}$ could be increased from 0.12 to 0.46 by wet oxidation method when operating pressure was 0.5—0.6 MPa (150—160°C), PH value was 2, and HRT is 1h. Removal rate of respective COD_{cr} was 76.0% and 82.1% for activated sludge aeration and biological activated carbon process when the diluted mixing wastewater is disposed directly under selected conditions. If the diluted mixing wastewater is disposed by biological processes after wet oxidation, removal rate of COD_{cr} could be increased by about 10% under the same conditions.

Key words: wastewater, organo-phosphorus pesticides, wet oxidation, biological treatment.

Drawing Water to Control Ground Water Pollution from Cr^{6+} . Fu Jinsheng et al. (Anyang Environment Protection Monitoring Station, Anyang 455000): *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(2), 1993, pp. 35—38

Taking the environmental hydrological and geological conditions of an Cr^{6+} polluted urban industrial area into account, A countermeasure, i.e. drawing water from underground in the center of

the area to cut off underground streams, was taken to reduce the level of pollution of ground water from Cr^{6+} . After 6 years practice, the polluted area was reduced from 0.321km^2 to 0.032km^2 and the drinking water supply was back to normal.

Key words: ground water pollution, chromium pollution.

Design Methods for Constructed Wetlands—A New Wastewater Treatment Process. Zhu Huichang et al. (Shanghai Light Industry Design Institute, Shanghai 200031) *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(2), 1993, pp. 39—43

The constructed wetland is a new wastewater treatment process. Based on the flow status, the constructed wetlands can be divided into surface flow system and subsurface flow system. Basically, the wetlands are plug flow reactor using common reeds or other plant for oxygen transfer. The BOD and SS removal rates can be as high as 85%—95% and about 90%, respectively. The $\text{NH}_3\text{-N}$ and P removal rates can reach about 40%—50%. However, the costs for the construction and operation of the constructed wetlands are 0.1—0.5 of the conventional secondary wastewater treatment processes. The design methods for constructed wetlands are introduced in this paper.

Key words: constructed wetland, surface, flow, subsurface flow.

A Unified Hypothesis for Filamentous Bulking in Activated Sludge Processes. Wang Kaijun (Beijing municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing 100037): *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(2), 1993, pp. 44—48

Based on the analysis and synthesis of various existing theory and hypothesis for activated sludge bulking, a unified theory for the phenomena was proposed. The theory can satisfactorily explain most of the common bulking phenomena, and hence can be utilized in the control and prevention of sludge bulking. Experiment results show that under the guidance of the theory the SVI of slud-