

应用钙法除磷-碱解-微电解 组合工艺预处理吡虫啉农药废水

陆雪梅 陈 雷 刘志英 徐炎华

(南京工业大学环境学院, 南京 210009)

摘 要 根据吡虫啉农药废水成分复杂, 含有大量有毒有害物质的特点, 在小试实验研究的基础上, 确定了预处理的组合工艺流程: 钙法除磷-碱解-催化微电解。实验结果表明, 预处理的适宜参数为: 钙法除磷的 pH 值 11, 搅拌速度为 100 r/min, 钙的投加量为理论计算值的 1.4 倍; 碱解反应的温度 70 ℃, pH 值 11, 反应时间 2 h; 催化微电解反应的 pH 值 3~4, 曝气时间 3 h, 催化剂与铸铁屑的质量比 1:5。组合工艺对 COD、色度、磷的总去除率分别达到 81%、90% 和 99.99%, 废水的可生化性能得到很大改善。组合工艺不仅适用于预处理高浓度吡虫啉农药废水, 也能为其他高浓度、难生物降解农药废水的治理提供有益的参考。

关键词 吡虫啉农药废水 预处理工艺 钙法除磷 碱解 催化微电解

中图分类号 X703.1 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2008)12-1609-04

Pretreatment of imidacloprid pesticide wastewater by a combined process of dephosphorization with calcium and alkaline hydrolysis & micro-electrolysis

Lu Xuemei Chen Lei Liu Zhiying Xu Yanhua

(College of Environment, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009)

Abstract An efficient combined pretreatment process, dephosphorization with calcium followed by alkaline hydrolysis and micro-electrolysis, was developed through lab-scale to treat the imidacloprid pesticide wastewater corresponding to its toxic and refractory nature. The experimental results show that the removal rates of COD and phosphorus are above 80% and 99.99%, respectively. The results of experiments show that the optimal conditions are: lime dosage 1.4 times of the theoretical value, pH 11, mixing rate 100 r/min; micro-electrolysis aeration time 3 h, pH 3~4; alkaline hydrolysis temperature 70 ℃, pH 11 and reaction time 2 h. The biodegradability of the wastewater was improved evidently. This new process is not only applicable to treating high-concentration imidacloprid pesticide wastewater, but also provides instructive example for efficient treatment of other refractory organic wastewaters.

Key words imidacloprid pesticide wastewater; pretreatment process; dephosphorization with calcium; alkaline hydrolysis; micro-electrolysis

高效杀虫剂吡虫啉被称为“新烟碱”类化合物。在其生产过程中产生的废水具有毒性大、成分复杂、难降解有机物浓度高、治理难等特点。对高浓度的吡虫啉农药废水采用一般的处理方法很难实现污染的有效治理^[1]。

目前, 农药废水的处理方法主要有物化法、化学法和生化法 3 类方法, 其中生化法应用较为普遍^[2]。然而由于农药废水毒性高, 且含有很多难以生物降解的有机物, 必须加强农药废水的预处理, 将毒性高、难生物降解的污染物在预处理阶段彻底降解或转化为易降解的物质, 然后再经过生化处理才能达

到理想的处理效果^[3]。

钙法除磷是一种传统的化学沉淀法。该法的基本原理是在有羟基离子存在的条件下, 磷酸根离子与钙离子形成难溶的羟基钙磷灰石 $[\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6]$ 。其优点是处理效率高、运行费用低、操作管理简单易行, 是一种稳定可靠的高浓度

基金项目: 国家科技支撑计划 (2006BAC02A15); 江苏省省级环保科技项目 (2007021)

收稿日期: 2008-04-15; **修订日期:** 2008-06-26

作者简介: 陆雪梅 (1971~), 女, 讲师, 主要从事废水治理与资源化研究工作。E-mail: luxm71@163.com

含磷废水的处理方法^[4]。

在农药废水处理中,常采用碱性水解法(简称碱解法)^[5]作为生化处理前的预处理方法,以提高废水的可生化性。

微电解法是利用金属腐蚀原理,形成原电池对废水进行处理的良好工艺。该技术以其处理效果显著、投资少、运行费低、实用性强而被广泛地应用^[6,7]。

研究采用钙法除磷-碱解-微电解组合工艺对吡虫啉农药生产过程产生的高浓度工艺废水进行物化预处理研究,考察投加量、pH值和反应时间等不同影响因素条件下的处理效果,使预处理出水水质达到预定目标(COD < 3 500 mg/L,总磷 < 10 mg/L)后可与企业其他低浓度废水混合进入后续生化处理系统,并使最终处理出水水质达到《污水综合排放标准》(GB8978-1996)中的一级标准后排入收纳水体。

1 实验部分

1.1 试剂、仪器与水样分析方法

Ca(OH)₂、NaOH、H₂SO₄均为化学纯;铸铁屑、活性炭、催化剂均为工业品。

主要仪器及试验装置包括微电解装置(自制,采用Φ30 mm×300 mm的玻璃柱,底部有曝气孔,下部填置自制丝状填料,内部装填铸铁屑和粒状活性炭,铁屑的粒度为20~40目,铸铁屑和活性炭装填高度240 mm,加入废水至填料上水深10 mm),JJ-4型六联电动搅拌器,PHS-2型酸度计,HGX-180型增氧机。

废水化学需氧量(COD)的测定采用重铬酸钾法(GB11914-89);总磷的测定采用钼酸铵分光光度法(GB11893-89);色度的测定采用稀释倍数法(GB11903-89);BOD₅的测定采用稀释与接种法(GB7488-87)。

1.2 实验过程

1.2.1 废水水质

实验用废水为江苏某农药厂吡虫啉农药生产过程产生的高浓度工艺废水。该废水有机物浓度高,色度深,组分复杂,可生化性差。主要水质指标为:pH 5~6,COD 15 600 mg/L,磷酸根 3 117 mg/L,色度 1 000 倍,BOD₅/COD < 0.1,较粘稠。废水中的有机物来源于农药生产过程中采用的原辅材料及反应生成的主、副产品等,主要包括 DMF、醛类、腈类、甲

苯和杂环类等多种污染物。

1.2.2 实验方法

钙法除磷实验方法:取 200 mL 农药废水,加入计量的 10% Ca(OH)₂ 乳液并调节废水 pH 值,搅拌 10 min 后静置沉淀 30 min,测定上清液的剩余磷含量及 COD 值。

碱解实验方法:取 200 mL 钙法除磷后的农药废水加入锥形瓶,调节 pH 值。将锥形瓶置于恒温水浴锅中,在一定温度下反应一段时间后,测定其 COD 值。

微电解实验方法:实验前首先用 3%~5% 的 NaOH 溶液浸泡铸铁屑 1 h 左右,去除其表面油污,用清水冲洗至中性,再用稀盐酸浸泡 10 min,去除其表面氧化物。按铁炭体积比 1:1 并加入适量催化剂装填微电解柱(采用经实验废水吸附饱和后的活性炭)。取 150 mL 上述碱解处理后出水,用稀硫酸调节其 pH 值,装入装填好的微电解柱内,进行静态曝气(曝气量控制在使装置内的废水发生搅动即可)微电解实验,微电解出水用 Ca(OH)₂ 乳液调节 pH 值至 7~8,过滤,测定滤液的 COD 值及磷含量。

2 结果与讨论

2.1 钙法除磷实验

以 Ca(OH)₂ 投加量、pH 值和搅拌速度为考察因素,采用总磷去除率为考察指标,按 L₉(3³) 正交表进行正交试验,结果用极差进行主次分析。所选因素及水平见表 1。

表 1 钙法除磷的试验因素水平

Table 1 Levels of experimental factors in dephosphorization with calcium

水 平	A 理论加入量的倍数(倍)	B pH 值	C 搅拌速度(r/min)
1	1	9	100
2	1.4	10	200
3	1.8	11	300

实验结果表明,对处理效果影响最大的因素为 Ca(OH)₂ 投加量,其次是 pH 值,最后为搅拌速度。最佳操作条件为 A₂B₃C₁,即 Ca(OH)₂ 投加量为理论投加量的 1.4 倍(理论投加量为根据化学方程式 5Ca²⁺ + 4OH⁻ + 3HPO₄²⁻ → Ca₅(OH)(PO₄)₃↓ + 3H₂O 进行计量计算的理论值),pH 值 11,搅拌速度为 100 r/min。此时,出水的磷含量由 3 117 mg/L 降

至 16.1 mg/L 左右,去除率高达 99.4% 以上;出水 COD 值由 15 600 mg/L 降为 9 400 mg/L,COD 去除率为 39.7%。

2.2 碱解实验

以碱性水解的 pH 值、温度和时间为考察因素,采用 COD 去除率为考察指标,按 $L_9(3^3)$ 正交表进行正交试验,结果用极差进行主次分析。所选因素水平见表 2。

表 2 碱性水解的试验因素水平

Table 2 Levels of experimental factors in alkaline hydrolysis

水平	A pH 值	B 温度(℃)	C 时间(h)
1	9	40	1
2	10	70	2
3	11	90	3

实验结果表明,影响碱性水解效果的因素的主次关系为:时间 > pH 值 > 温度。最佳操作条件为 $A_3B_2C_2$,即碱性水解时废水 pH 值 11,碱解温度 70℃,碱解时间 2 h。在此优化条件下进行碱解试验,出水 COD 值由 9 400 mg/L 降至 6 615 mg/L,COD 去除率为 29.6%。

2.3 微电解实验

微电解不但可以去除废水中部分难降解物质,大幅度降低色度,还可以改变部分有机物的形态和结构,提高废水的可生化性。

实验采用单因素法,分别考察了废水 pH 值、静态曝气时间及催化剂对去除率的影响。结果如图 1~图 3 所示。

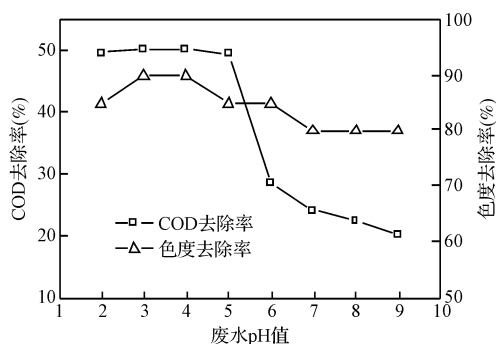


图 1 pH 值对处理效果的影响
(曝气时间 3 h)

Fig. 1 Effect of pH on removal efficiency

从图 1 可明显地看出,随着水样初始 pH 值升高,COD 及色度的去除效率明显降低。在 pH 值 3~4 的酸性条件下微电解的效率最佳。这主要是因

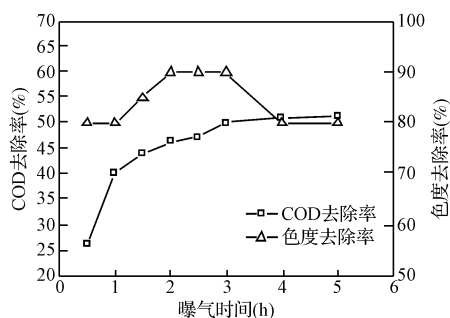


图 2 曝气时间对处理效果的影响
(pH 3~4)

Fig. 2 Effect of aeration time on removal efficiency

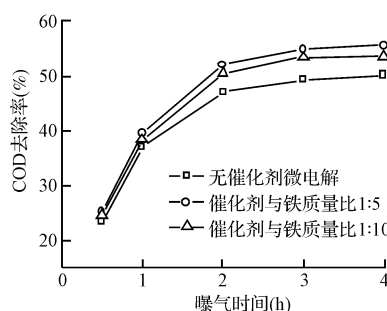


图 3 催化剂对处理效果的影响
(pH 3~4)

Fig. 3 Effect of catalyst on removal efficiency

为铁在酸性条件下处于腐蚀区,酸性越强,原电池反应也越剧烈,有利于微电解各种物理化学作用的实现。但随着 pH 值的降低,溶液中 H^+ 离子浓度的增加加速了铁的腐蚀,造成出水中 Fe^{3+} 离子增多从而造成出水色度增加。综合考虑去除效率及运行成本,选取废水初始 pH 3~4 作为后续实验的 pH 值。

由图 2 可见,在反应开始的 3 h 内,废水 COD 及色度的去除率上升速率较快;反应时间超过 3 h 后,随着反应时间的延长,COD 去除率上升变缓,且由于出水中 Fe^{3+} 增多,反而导致了出水色度的升高。因此,选择曝气时间为 3 h。在此条件下进行曝气微电解实验,COD 去除率为 50.1%,出水 COD 值降至 3 300 mg/L。

由图 3 可见,采用催化剂的微电解对 COD 的脱除效果稍优于铁炭微电解。推测其原因,在微电解的电化学腐蚀中,铁为阳极,催化剂的加入增大了两极电位差,加速了铁的腐蚀速度,提高了析氢速率,电化学反应效率进一步提高,使更多的难降解有机物在电极上反应得以去除,且催化剂加入量的提高有利于增加 COD 的脱除率。

综合考虑去除效率及运行成本,确定催化微电

解的最佳条件为:催化剂与铸铁屑的质量比 1:5, pH 值 3~4, 曝气时间 3 h。在此条件下, COD 去除率可达 55% 以上, BOD_5/COD 值提高到 0.3 以上, 可生化性大大提高, 色度的去除率达到了 90% 左右。同时, 由于微电解产生的 Fe^{3+} 在废水 pH 值 7~8 时对磷酸根的化学沉淀作用, 催化微电解出水的磷含量降至 2.9 mg/L。

2.4 物化预处理组合工艺流程的确定

由以上试验结果可以看出:采用钙法除磷-碱性水解和催化微电解处理该农药废水均取得了较好的实验效果。为了确定合理的工艺组合, 进行了催化微电解-钙法除磷-碱性水解工艺组合 1 与钙法除磷-碱性水解-催化微电解工艺组合 2 处理效果的对照试验。试验结果见图 4 和表 3。

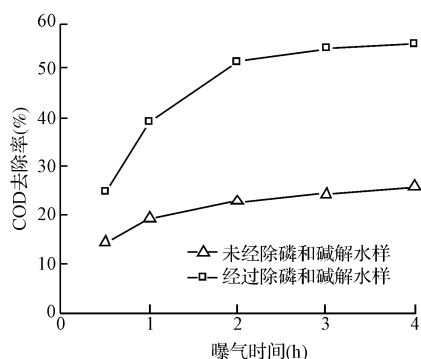


图4 碱解对微电解效果的影响
(pH 3~4)

Fig.4 Effect of alkaline hydrolysis on micro-electrolysis

表3 组合工艺处理效果对比

Table 3 Effect comparison of combined processes

(%)

项 目	COD 总 去除率	色度总 去除率	TP 总 去除率
组合工艺 1	81.0	90.0	99.9
组合工艺 2	69.1	85.0	99.9

由图 4 可见, 除磷和碱解可以大大提高后续的催化微电解效果。未经除磷和碱解的废水采用催化微电解反应 3 h 后 COD 去除率仅达到 24.8%, 远低于除磷及碱解预处理后微电解反应的 COD 去除率。表 3 中的数据表明钙法除磷-碱性水解-催化微电解工艺组合的处理效果远远高于催化微电解-钙法除磷-碱性水解工艺组合的处理效果。

钙法除磷-碱性水解-催化微电解工艺组合的预处理效果见表 4。

表4 组合工艺处理效果

Table 4 Effect of combined process

水质指标	进 水	出 水	总去除率(%)
pH	5~6	7~8	-
COD (mg/L)	15 600	2 970	81
BOD_5/COD	<0.1	0.31	-
色度 (倍)	1 000	100	90
TP (mg/L)	3117	2.9	99.9

由表 4 可见, 采用钙法除磷-碱性水解-催化微电解组合工艺处理吡虫啉农药生产废水是合理、可行的。该工艺组合对 COD、色度和磷的总去除率分别达到 81%、90% 和 99.99%。 BOD_5/COD 值明显提高, 这表明废水的可生化性能得到很大改善。

3 结 论

(1) 应用钙法除磷-碱解-微电解预处理吡虫啉农药生产废水, 不仅能有效地去除废水中 COD、总磷及色度, 而且提高了预处理出水的可生化性、降低了废水的毒性, 有利于后续的生化处理。

(2) 预处理的适宜参数为: 钙法除磷的 pH 值 11, 搅拌速度为 100 r/min, 钙的投加量为理论计算值的 1.4 倍; 碱解反应的温度 70℃, pH 值 11, 反应时间 2 h; 催化微电解反应的 pH 值 3~4, 曝气时间 3 h, 催化剂与铸铁屑的质量比 1:5。

(3) 应用钙法除磷-碱解-微电解的组合工艺处理吡虫啉农药生产废水, 预处理出水的 COD 值由 15 600 mg/L 降至 2 970 mg/L, COD 的总去除率可达 81%, BOD_5/COD 值提高到 0.3 以上; 出水中总磷含量及色度分别减少到 2.9 mg/L 和 100 倍, 去除率分别为 99.9% 和 90%。

参 考 文 献

- [1] 矫彩山, 彭美媛, 王中伟, 等. 我国农药废水的处理现状及发展趋势. 农药, 2007, 46(2): 76~80
- [2] 胥维昌. 农药废水处理. 北京: 化学工业出版社, 2000. 22~24
- [3] 章永鹏, 周军英, 单正军, 等. 几种高级氧化技术在农药废水处理中的应用研究进展. 农药学报, 2007, 9(2): 103~109
- [4] 熊鸿斌, 刘文清. 钙法化学混凝处理高浓度含磷废水技术研究. 水处理技术, 2004, 30(5): 307~309
- [5] 徐波, 许翔. 碱解氧化-厌氧滤池-SBR 工艺处理有机磷农药废水. 给水排水, 2004, 30(2): 40~42
- [6] 王永广, 杨剑锋. 微电解技术在工业废水处理中的研究与应用. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(4): 69~73
- [7] 周培国, 傅大放. 微电解工艺研究进展. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2(4): 18~24