

混凝/MVR/微电解/芬顿/SBR处理精喹禾灵农药废水

周恩普, 崔康平, 李凯波

(合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘要: 采用混凝沉淀/机械蒸汽再压缩(MVR)/微电解/芬顿/SBR组合工艺处理精喹禾灵农药废水,处理规模为120 m³/d。运行结果表明,该工艺运行稳定,抗冲击负荷能力强。当平均进水COD、TDS、TN和TP浓度分别为45 049、56 562、137.0和23.1 mg/L时,出水浓度分别降至288、1 581、14.0和1.5 mg/L,各项出水指标均达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)三级标准,并满足当地城镇污水处理厂的进水水质要求。

关键词: 精喹禾灵农药废水; 机械蒸汽再压缩; 铁碳微电解; 芬顿氧化; SBR

中图分类号: TU993 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2019)16-0107-06

A Combined Process of Coagulation and Sedimentation, MVR, Microelectrolysis, Fenton Oxidation and SBR for Treating Quizalofop-*p*-ethyl Pesticide Wastewater

ZHOU En-pu, CUI Kang-ping, LI Kai-bo

(School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: A combined process of coagulation and sedimentation, MVR, microelectrolysis, Fenton oxidation and SBR, with the treating capacity of 120 m³/d, was used to treat the quizalofop-*p*-ethyl pesticide wastewater. The running results showed that the process operated stably and had strong resilience to shock loads. When the average influent concentrations of COD, TDS, TN and TP were 45 049, 56 562, 137.0 and 23.1 mg/L, the treated effluent concentrations decreased to 288, 1 581, 14.0 and 1.5 mg/L respectively. All the effluent indexes could reach the third level criteria specified in *Integrated Wastewater Discharge Standard* (GB 8978 - 1996) and met the influent quality requirements of local urban sewage treatment plants.

Key words: quizalofop-*p*-ethyl pesticide wastewater; MVR; iron-carbon microelectrolysis; Fenton oxidation; SBR

精喹禾灵(Quizalofop-*p*-ethyl)是一种芳氧苯氧基丙酸酯类有机化合物除草剂,具有高效、低毒、使用安全等优点,广泛应用于阔叶作物防除一年生、多年生禾本科杂草,是我国近年来效果较好、应用较广的除草剂之一^[1]。

1 设计进、出水水质

安徽省某企业主要生产精喹禾灵等农药产品,由于产品、原料种类多,合成工艺流程长,副反应较多,因此废水水质、水量变化均较大。该废水中含芳香烃、杂环类溶剂较多,污染物浓度高,盐分高,色度

深,碱度大,属于难降解有毒有害废水,采用单一的物化或生化手段难以取得理想的处理效果,需采用物化生化相结合的处理方法^[2-3]。

经过综合技术经济分析并参考以往工程经验,采用混凝沉淀/机械蒸汽再压缩(MVR)/微电解/芬顿/SBR 组合工艺对精喹禾灵农药废水进行处理^[4-8],其最终出水 COD ≤ 500 mg/L、TDS ≤ 5 000 mg/L、NH₄⁺ - N ≤ 25 mg/L、TN ≤ 60 mg/L、TP ≤ 6 mg/L、pH 值为 6 ~ 9,达到《污水综合排放标准》(GB

8978—1996) 三级标准,并满足企业所在城镇污水处理厂的进水水质要求。

该废水主要包括厂区生产废水(约 90 ~ 120 m³/d)与生活污水(40 m³/d)。其中生产废水主要来自氯化、醚化、磺化、缩合等工序产生的合成生产废水(70 ~ 90 m³/d)、制剂生产废水(20 ~ 30 m³/d)。生产废水设计水量为 120 m³/d,生活污水则直接进入生化调节池。

设计进、出水水质见表 1。

表 1 设计进、出水水质

Tab. 1 Design influent and effluent quality

项目	COD/(mg · L ⁻¹)	TDS/(mg · L ⁻¹)	NH ₄ ⁺ - N/(mg · L ⁻¹)	TN/(mg · L ⁻¹)	TP/(mg · L ⁻¹)	pH 值
合成废水	30 000 ~ 60 000	50 000 ~ 80 000	10 ~ 30	100 ~ 200	1 ~ 20	10 ~ 12
制剂废水	17 000 ~ 27 000	500 ~ 1 200	20 ~ 50	100 ~ 200	10 ~ 100	5 ~ 6
生活污水	50 ~ 200	300 ~ 800	2 ~ 20	10 ~ 100	0.5 ~ 5.0	7.0 ~ 8.0
生产废水	30 000 ~ 50 000	40 000 ~ 70 000	10 ~ 40	100 ~ 200	20 ~ 50	10 ~ 12
设计出水	≤ 500	≤ 5 000	≤ 25	≤ 60	≤ 6	6 ~ 9

2 废水处理工艺流程

结合小试,确定废水处理工艺流程(见图 1)。

生产废水由厂区管网汇入一级 pH 调节池,向池内投加 33% 盐酸,将碱性综合废水调节至 pH 值为 8 左右,进入一级混凝沉淀池。向池内加入适量

PAC、PAM 进行混凝预处理,以减小后续负荷与 MVR 系统的结垢量,并初步降低废水 COD 与色度。沉淀池出水通过穿孔花墙自流至中间水池进行均质均量。接下来用泵将中间水池出水提升至 MVR 进行蒸发结晶,高效去除盐分、COD,降低色度。

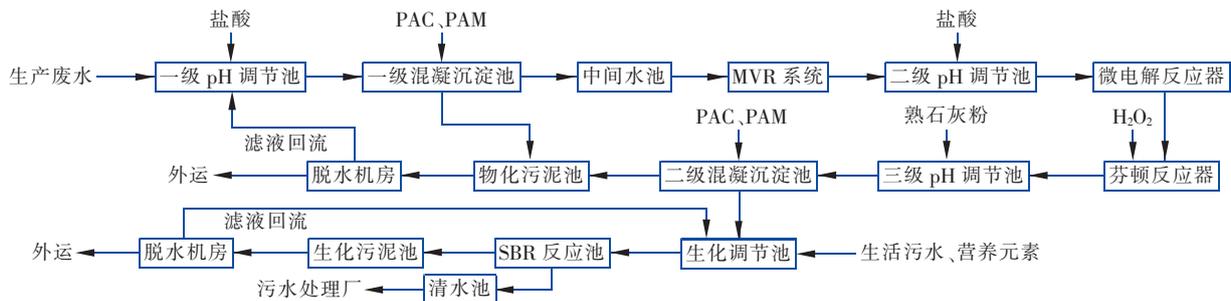


图 1 废水处理工艺流程

Fig. 1 Flow chart of wastewater treatment process

MVR 出水用泵送入二级 pH 调节池,投加 33% 盐酸调节 pH 值至 4 左右,进入微电解反应器。废水通过与反应池中的烧结铁碳填料进行电化学反应,使苯环类有机物断链开环,大大提高废水可生化性。微电解出水自流至芬顿反应器,向池内加入 27.5% H₂O₂ 进行强氧化反应,进一步去除 COD 与色度等。随后将芬顿氧化出水提升至三级 pH 调节池,用熟石灰粉将酸性废水 pH 值调至 8,进入二级混凝沉淀池,加入适量 PAC、PAM 与废水充分反应,再与集水井中的生活污水一并进入生化调节池进行均质均量。向生化调节池投加适量尿素与磷酸三

钠,使废水元素质量比 C : N : P = 100 : 5 : 1,保证 SBR 池营养充足。

通过提升泵将生化调节池废水提升至 SBR 池,进一步去除有机物、脱氮除磷。由浮筒滗水器将出水排放至清水池,再排至附近污水处理厂处理。

一级沉淀池、二级沉淀池和 SBR 反应池污泥由泵分别汇集至物化污泥池与生化污泥池进行浓缩,之后经带式压滤机脱水,泥饼外运到具有相关资质的处理单位进行最终处置。物化污泥池压滤水回流至一级 pH 调节池,生化污泥池压滤水回流至生化调节池。

3 主要构筑物、设备及设计参数

3.1 集水井

1座,地下式钢混结构,尺寸为5 m×3 m×6 m,有效池容为75 m³。主要收集厂区的生活污水,配套提升泵2台(1用1备, $N=7.5$ kW)。

3.2 一、二、三级pH调节池

各1座,半地上式钢混结构,通过加药泵向一、二级pH调节池投加33%盐酸分别调节pH值为8和3.5,向三级pH调节池投加熟石灰粉调节pH值为8。HRT分别为4.5、8和4.5 h。一级pH调节池有效池容为22.5 m³。二级pH调节池有效池容为40 m³,三级pH调节池有效池容为22.5 m³。每座pH调节池各设1套双曲面搅拌机($n=32$ r/min, $d=1\ 000$ mm, $N=1.2$ kW)、pH在线检测仪,其中一级pH调节池设智能电磁流量计1台,二、三级pH调节池各设提升泵2台(1用1备, $N=4$ kW)。

3.3 一、二级混凝反应池

各1座,每座分两格,一格为混凝段,一格为过渡段,半地上式钢混结构。向池内先后投加PAC与PAM进行混凝反应,PAC投加量分别为5 g/L和1.5 g/L,PAM投加量分别为15 mg/L和5 mg/L,HRT分别为30 min和35 min。一级混凝反应池有效池容为2.5 m³,二级混凝反应池有效池容为3 m³。每座反应池各设1台双曲面搅拌机($n=40$ r/min, $d=500$ mm, $N=0.75$ kW),反应池与斜板沉淀池中间设过渡段,采用整流措施,用穿孔花墙连接。

3.4 一、二级斜板沉淀池

各1座,半地上式钢混结构,HRT分别为4.5 h和6.3 h。一级斜板沉淀池有效池容为22.5 m³,二级斜板沉淀池有效池容为31.5 m³。两级沉淀池均采用变流道异向流斜板沉淀池,斜板为乙丙共聚材质,板间距为35 mm,板长1 m,60°放置,底部设穿孔管重力排泥。每座沉淀池各设2台污泥提升泵(1用1备, $N=3$ kW)。

3.5 中间水池

1座,半地上式钢混结构,HRT为4.5 h,有效池容为22.5 m³。根据泡沫产生情况,人工投加消泡剂。设2台提升泵(1用1备, $N=3$ kW)。

3.6 MVR蒸发系统

3.6.1 工艺概述

该系统主要由预热器、换热器、蒸发室、增稠器、

压缩机、离心机、进料泵、循环泵和冷凝水泵等组成。调试MVR装置,当蒸发室工作温度保持100℃,压力维持在-0.05 MPa,开机运行。

MVR处理技术工艺流程见图2。

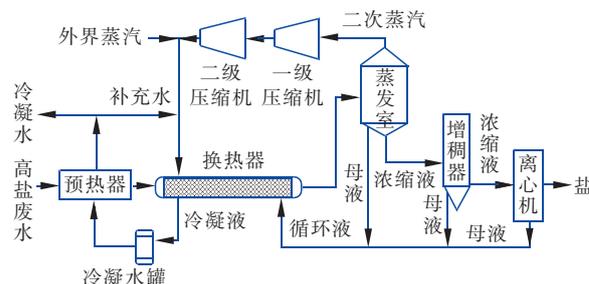


图2 MVR系统处理工艺流程

Fig.2 Flow chart of MVR system treatment process

废水由进料泵提升经预热器与换热器加热后进入蒸发室,当蒸发室工作温度达到100℃,压力维持在-0.05 MPa时,废水开始沸腾。蒸发室上部分离出的二次蒸汽经两级压缩机压缩后变为过热蒸汽。通过引入一定量的补充水使其成为饱和过热蒸汽后进入换热器,作为预热废水与循环母液的热源。冷凝液排入冷凝水罐,经冷凝水泵提升至预热器加热原废水。如此循环往复。

同时,蒸发室循环的母液与经过增稠器和离心机分离出的母液,按进水流量的一定比例由强制循环泵抽出,经换热器换热后回流至蒸发室,直至流动性变差,排出一定量的浓缩液。晶浆经增稠器、离心机分离,析出结晶物。

废水经MVR蒸发处理后,大量盐分存在于少量浓缩液中,蒸汽冷凝后以冷凝水回收,从而实现含盐废水减量化^[9-10]。

3.6.2 主要设备与技术参数

预热器1台,板式换热器,换热面积为15 m²,压力为0.4 MPa。换热器1台,管壳式换热器,换热面积为350 m²,压力为常压。蒸发室1座,尺寸为 $\varnothing 200$ mm×4 000 mm,温度为100℃,压力为-0.05 MPa。一级压缩机1台,流量为5 700 kg/h,吸气压力为-0.047 MPa,出气压力常压,进气温度为85℃,出气温度为100℃。二级压缩机1台,流量为5 700 kg/h,吸气压力常压,出气压力为0.069 MPa,进气温度为100℃,出气温度为115℃。该蒸发系统进水流量为5 m³/h。

3.6.3 处理效果

2018年4月随机抽取5天,测得该蒸发系统平

均水回收率为 83.1%,出水水质、水量较为稳定。系统平均进、出水水质见表 2。

表 2 MVR 系统平均进、出水水质

Tab.2 Average influent and effluent quality in MVR system

项目	COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	TDS/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	电导率/ ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Cl^- / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	色度/ 倍
进水水质	37 660	45 210	63 624	9 640	12 000
出水水质	3 860	1 424	2 173	336	300

结合其水回收率,可得系统脱盐率约为 97.4%,COD 去除率可达 91.5%,系统浓缩倍数约为 5.75 倍,处于 4~6 倍的适宜范围。经过 MVR 系统处理,出水水质大大改善,排污量大大减少,为后续物化与生化处理提供了保障。

3.7 微电解反应器

2 座,串联,内含一体化烧结铁碳填料,铁碳体积比为 1.2:1,每座反应器 HRT 均为 2 h。池体尺寸均为 $\varnothing 2 \text{ m} \times 4 \text{ m}$,有效池容均为 10 m^3 。填料放置在承托层上,穿孔板作为支撑,定期对填料进行反冲洗。设 1 套空气搅拌装置、1 台 pH 在线检测仪。

3.8 芬顿反应器

1 座,向池内投加 27.5% H_2O_2 进行芬顿反应,投加量为 3 mL/L ,HRT 为 5 h。池体尺寸为 $\varnothing 3 \text{ m} \times 4 \text{ m}$,有效池容为 25 m^3 。设 1 台桨式搅拌机($N = 0.6 \text{ kW}$)。

3.9 生化调节池

1 座,半地上式钢混结构,引入集水井的生活污水 $40 \text{ m}^3/\text{d}$,按 $\text{C}:\text{N}:\text{P} = 100:5:1$ 向池内投加磷酸三钠与尿素补充营养元素,HRT 为 22 h。池体尺寸为 $9 \text{ m} \times 5 \text{ m} \times 4 \text{ m}$,有效池容为 160 m^3 。设 1 套穿孔管预曝气装置,2 台提升泵(1 用 1 备, $N = 3 \text{ kW}$),智能电磁流量计 1 台。

3.10 SBR 反应池

① 设计参数及运行方式

2 座,半地上式钢混结构,HRT 为 3 d,每天换水 1/3。每座尺寸均为 $15 \text{ m} \times 5 \text{ m} \times 4 \text{ m}$,有效池容为 260 m^3 ,污泥负荷为 $0.15 \text{ kgCOD}/(\text{kgMLSS} \cdot \text{d})$,污泥浓度为 $2.5 \sim 3.5 \text{ g/L}$, SV_{30} 为 30% 左右。SBR 池按周期运行,每周运行 24 h。通过继电器切换进水、搅拌、曝气、沉淀、排水等几个工序,也可人工操作。其中进水 2 h,搅拌 4 h,曝气 14 h,沉淀 3 h,排水 1 h。进水阶段 $\text{DO} < 0.1 \text{ mg/L}$,曝气阶段 DO

控制在 $2 \sim 5 \text{ mg/L}$,其他阶段 DO 控制在 0.5 mg/L 左右。SBR 池共设 2 台污泥泵($N = 2.2 \text{ kW}$),2 台浮筒滗水器($Q = 100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}$),8 台潜水推流器(每座 4 台,6 用 2 备, $n = 85 \text{ r/min}$, $d = 1\ 000 \text{ mm}$, $N = 4 \text{ kW}$),鼓风机(2 用 1 备, $Q = 400 \text{ m}^3/\text{h}$, $P = 60 \text{ kPa}$, $N = 17 \text{ kW}$),2 台在线溶解氧仪。

② SBR 反应池的启动

SBR 池接种污泥取自污水处理厂活性污泥,接种量为 10 t (含水率为 85%, $\text{VSS}/\text{TSS} = 0.71$)。生化系统调试前通过补充清水控制池内 COD 为 300 mg/L 左右,投加小苏打维持池内 pH 值的稳定,并按 $\text{C}:\text{N}:\text{P} = 100:5:1$ 向池内添加营养元素。准备工作完毕后投加接种污泥进行闷曝,直至出现少量污泥絮体停止曝气。待 SBR 池内混合液静置澄清后,利用滗水器将池内上清液排放到预定水位,再加入等量废水。第一天进水量为设计水量的 20%,以后每天增加 5% 直至达到设计进水量。经驯化 40 d 后,MLSS 增至 $3\ 000 \text{ mg/L}$,污泥变为黄褐色,沉降性能良好,镜检菌胶团发现大量固着型纤毛虫、轮虫等,出水水质良好稳定,说明污泥驯化基本成熟^[11]。

3.11 清水池

1 座,半地上式钢混结构,尺寸为 $30 \text{ m} \times 18 \text{ m} \times 4 \text{ m}$,有效池容为 $1\ 800 \text{ m}^3$,设 2 台提升泵(1 用 1 备, $N = 7.5 \text{ kW}$)。

3.12 物化污泥池与生化污泥池

各 1 座,半地上式钢混结构。物化污泥池有效池容为 15 m^3 ,生化污泥池有效池容为 9 m^3 。污泥浓缩后排入脱水机房,经带式压滤机脱水,泥饼外运到具有相关资质的处理单位进行最终处置,压滤水分别回流至一级 pH 调节池与生化调节池。

4 工艺特点

① 采用 MVR 蒸发工艺高效除盐,解决了高盐含量对传统物化与生化工艺的影响。该系统在蒸发过程不需外加蒸汽,可省掉传统蒸发工艺中锅炉、管网、冷却塔等配套设备,布局紧凑,物料流程短,换热温差小,使料液在管路中不易堵塞。

② 采用微电解芬顿联合氧化法处理 MVR 蒸发冷凝水,微电解反应使大分子有机物开环断链的同时,产生大量的 Fe^{2+} ,使得芬顿反应需要的药剂量大降低,达到以废治废的目的。

③ 生活污水进入生化调节池,充分利用了生活污水对高浓度废水的稀释作用,在一定程度上降

低废水有机物浓度并改善废水可生化性,同时又补充了氮、磷等营养元素。

5 运行效果

经过半年的调试运行,该处理系统出水水质基本稳定。2018年5月平均进、出水水质见表3。

表3 实际进、出水水质月平均值

Tab.3 Average influent and effluent quality monthly

项目	COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	TDS/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{NH}_4^+ - \text{N}/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	TN/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	TP/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH 值
进水	45 049	56 562	15.6	137.0	23.1	12.6
出水	288	1 581	4.3	14.0	1.5	7.2

每隔1日对系统进、出水的COD与TDS进行分析测定,当月结果见图3。

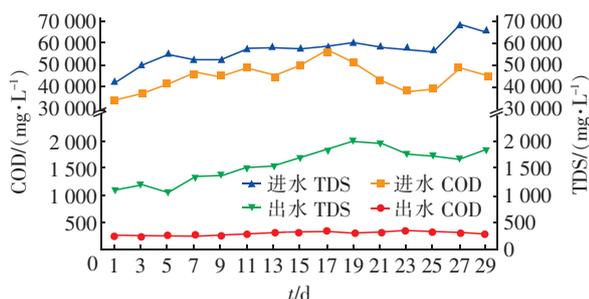


图3 连续运行一个月的进、出水水质

Fig.3 Influent and effluent quality in continuous operation for a month

由表3和图3可知,该组合工艺运行稳定,能够适应变化较大的进水水质、水量,抗冲击负荷能力强。出水各项污染物指标均达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)三级标准,并满足企业所在城镇污水处理厂进水水质要求。

6 结论

① 采用混凝沉淀/MVR/微电解/芬顿/SBR法组合工艺处理精喹禾灵农药废水,处理规模为 $120 \text{ m}^3/\text{d}$ 。工程运行结果表明,该组合工艺自动化程度高,处理后的水质良好稳定,抗冲击负荷能力强,最终出水COD、TDS、TN和TP浓度分别为288、1 581、14.0和1.5 mg/L ,去除率分别为99.4%、97.2%、89.8%和93.5%,出水水质达到了《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)三级标准,并满足企业所在城镇污水处理厂的进水水质要求。

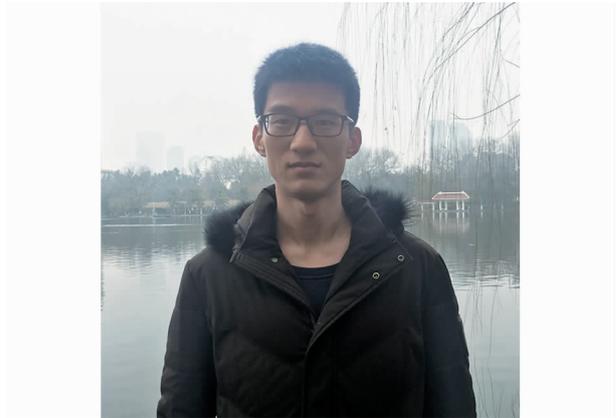
② 采用MVR工艺处理高盐高COD精喹禾灵农药废水,水回收率可达83.1%,系统脱盐率和COD去除率分别达到97.1%和91.5%,使浓缩液

中的盐分浓缩5.75倍,实现含盐量与污染物浓度的最大减量化。

参考文献:

- [1] 范思思. 氧化铁/石墨烯复合材料催化氧化处理精喹禾灵废水研究[J]. 农药,2017,56(11):801-804.
Fan Sisi. Study on $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{graphene}$ composites for the catalytic oxidation of quizalofop-*p*-ethyl wastewater[J]. Agrochemicals,2017,56(11):801-804(in Chinese).
- [2] 崔康平,周元祥,彭书传. 精喹禾灵生产废水处理工艺研究[J]. 环境工程,2001,19(6):20-21.
Cui Kangping, Zhou Yuanxiang, Peng Shuchuan. Technological study of wastewater treatment of quizalofop-*p*-ethyl [J]. Environmental Engineering, 2001,19(6):20-21(in Chinese).
- [3] 丁怀,梅荣武. 预处理-水解-A/O-絮凝沉淀处理高盐农药废水[J]. 中国给水排水,2014,30(20):106-109.
Ding Huai, Mei Rongwu. Pretreatment - hydrolysis acidification - A/O - flocculation sedimentation for treatment of high salt pesticide wastewater [J]. China Water & Wastewater, 2014, 30 (20): 106 - 109 (in Chinese).
- [4] 郑垒,颜智勇,张赛军,等. UASB/微电解/Fenton/混凝/SBR处理垃圾渗滤液[J]. 中国给水排水,2011,27(10):82-84.
Zheng Lei, Yan Zhiyong, Zhang Saijun, et al. UASB/microelectrolysis/Fenton oxidation/chemical coagulation/SBR process for treatment of landfill leachate[J]. China Water & Wastewater, 2011, 27 (10): 82 - 84 (in Chinese).
- [5] 李迪田,邱少文. 微电解+Fenton氧化预处理园区医药废水的研究[J]. 中国给水排水,2013,29(21):90-92.
Li Ditian, Qiu Shaowen. Microelectrolysis combined with Fenton oxidation for pretreatment of pharmaceutical wastewater from an industrial park [J]. China Water & Wastewater, 2013, 29(21):90-92(in Chinese).
- [6] 宋现财,刘东方,张国威,等. Fenton/SBR深度处理头孢类制药废水二级生化出水[J]. 工业水处理,2013,33(4):28-30.
Song Xiancai, Liu Dongfang, Zhang Guowei, et al. Advanced treatment of second-grade biochemical effluent of cephalosporins wastewater by the combined process of Fenton/SBR [J]. Industrial Water Treatment, 2013, 33 (4):28-30(in Chinese).

- [7] 周少奇,钟红春,胡永春. 聚铁混凝-Fenton法-SBR工艺对成熟垃圾场渗滤液深度处理的研究[J]. 环境科学,2008,29(8):2201-2205.
Zhou Shaoqi, Zhong Hongchun, Hu Yongchun. Fenton oxidation cooperated with PFS coagulation and SBR for deepen treating a mature landfill leachate [J]. Environmental Science, 2008, 29(8): 2201-2205 (in Chinese).
- [8] 张金鸿,侯震,李海芳,等. 机械蒸汽再压缩技术处理反渗透浓水的中试研究[J]. 中国给水排水,2011,27(11):1-4.
Zhang Jinhong, Hou Ying, Li Haifang, et al. Pilot study on mechanical vapor recompression technology for treatment of concentrated water from reverse osmosis process[J]. China Water & Wastewater, 2011, 27(11): 1-4 (in Chinese).
- [9] 瞿瑞,张占梅,付婷. MVR法处理含盐废水中试研究[J]. 环境工程学报,2016,10(7):3671-3676.
Qu Rui, Zhang Zhanmei, Fu Ting. Pilot study on mechanical vapor recompression technology for treatment of saline wastewater [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(7): 3671-3676 (in Chinese).
- [10] 王海,张峰榛,王成端,等. MVR技术处理高盐废水工艺的模拟与分析[J]. 环境工程,2015,33(10):35-37,54.
Wang Hai, Zhang Fengzhen, Wang Chengduan, et al. Simulation and analysis of MVR technology in the treatment of hypersaline wastewater [J]. Environmental Engineering, 2015, 33(10): 35-37, 54 (in Chinese).
- [11] 蒋浩,黄力群,袁秋平,等. SBR法处理保险粉废水[J]. 环境工程学报,2015,9(5):2337-2340.
Jiang Hao, Huang Liqun, Yuan Qiuping, et al. Treatment of sodium hydrosulfite wastewater by sequencing batch reactor process [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(5): 2337-2340 (in Chinese).



作者简介:周恩普(1994-),男,河南南阳人,硕士研究生,主要研究方向为水处理技术。

E-mail:904633426@qq.com

收稿日期:2018-12-07

节约每一滴水,

回收每一滴水,

让每一滴水多循环一次