

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.06.020

# 微电解/芬顿/蒸发/AO 工艺处理丙硫菌唑农药废水

殷洪晶, 崔康平

(合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009)

**摘 要:** 采用微电解/芬顿/混凝沉淀/三效蒸发/EGSB/AO 组合工艺处理丙硫菌唑农药废水,处理规模为  $150 \text{ m}^3/\text{d}$ 。该组合工艺对去除生物毒性、盐分,提高 B/C 比,降低有机物浓度效果明显。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 43 378、45 376、1 830 和 23.3 mg/L 时,出水浓度分别降至 367、2 523、37.0 和 0.6 mg/L,各项出水指标均达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的三级标准,并满足工业园区污水处理厂的进水水质要求。

**关键词:** 丙硫菌唑农药废水; 铁碳微电解; 芬顿; EGSB; AO

**中图分类号:** TU993 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2021)06-0112-05

## A Combined Process of Microelectrolysis, Fenton, Evaporation, and AO for Treating Prothioconazole Pesticide Wastewater

YIN Hong-jing, CUI Kang-ping

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

**Abstract:** A combined process of microelectrolysis, Fenton, coagulation and sedimentation, triple-effect evaporation, EGSB, and AO, was used to treat the prothioconazole pesticide wastewater with the treating capacity of  $150 \text{ m}^3/\text{d}$ . It had obvious effects on removing biological toxicity and salinity, increasing B/C ratio and reducing organic concentration. 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 43 378, 45 376, 1 830 and 23.3 mg/L, the effluent concentration decreased to 367, 2 523, 37.0 and 0.6 mg/L respectively. All the effluent indicators could reach the third level criteria specified in *Integrated Wastewater Discharge Standard* (GB 8978 - 1996) and met the influent quality requirements of the sewage treatment plants in the industrial park.

**Key words:** prothioconazole pesticide wastewater; iron-carbon microelectrolysis; Fenton; EGSB; AO

丙硫菌唑 (Prothioconazole) 是德国拜耳公司研发的一种广谱、高效的三唑硫酮类杀菌剂,主要用于防治谷类、麦类及豆类作物的众多病害,与传统三唑类杀菌剂相比,由于在分子结构中引入硫酮结构<sup>[1]</sup>,使其具有广谱的杀菌活性。大量的田间药效试验表明,丙硫菌唑对作物不仅具有良好的安全性,

防病治病效果好,而且增产明显,是我国近年来应用较广的杀菌剂之一<sup>[2]</sup>。

安徽省合肥市循环经济示范园某企业主要生产丙硫菌唑等农药产品,由于产品种类多,原料成分复杂,合成工艺流程长,副反应较多,因此废水水质、水量变化较大。该废水含芳香烃、杂环类溶剂较多,污

染物浓度高,盐分高,色度深,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,需采用物化生化结合的处理方法<sup>[3-4]</sup>。

根据该企业农药生产加工废水的水质特点和水样检测试验结果,结合已有的工程经验,本着有效、经济、方便操作和管理的原则,采用微电解/芬顿/混凝沉淀/三效蒸发/EGSB/AO 法组合工艺对丙硫菌唑农药废水进行处理<sup>[5-9]</sup>,其最终出水 COD≤500 mg/L、TDS≤5 000 mg/L、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-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)的三级标准,并满足工业园区污水处理厂的进水水质要求。

1 设计水质及工艺流程

该企业废水主要包括厂区生产废水(90~120 m<sup>3</sup>/d)与生活污水(40 m<sup>3</sup>/d)。其中生产废水主要来自农药生产过程中氯化、酸解、碱解、硫化等工序产生的合成废水(70~90 m<sup>3</sup>/d)、制剂生产废水(20~30 m<sup>3</sup>/d)。生活污水主要来自地坪和设备冲洗废水、职工生活污水,该部分废水直接进入综合调节池。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	pH 值	COD/(mg·L <sup>-1</sup> )	TDS/(mg·L <sup>-1</sup> )	TN/(mg·L <sup>-1</sup> )	TP/(mg·L <sup>-1</sup> )
生活污水	7.0~8.0	40~300	200~1000	10~80	1~5
生产废水	1.2~4.2	30 000~60 000	30 000~60 000	1 500~2 700	10~80
排放标准	6~9	500	5 000	60	6

经现场勘查,并结合小试与工程经验,确定工艺

流程如图 1 所示。

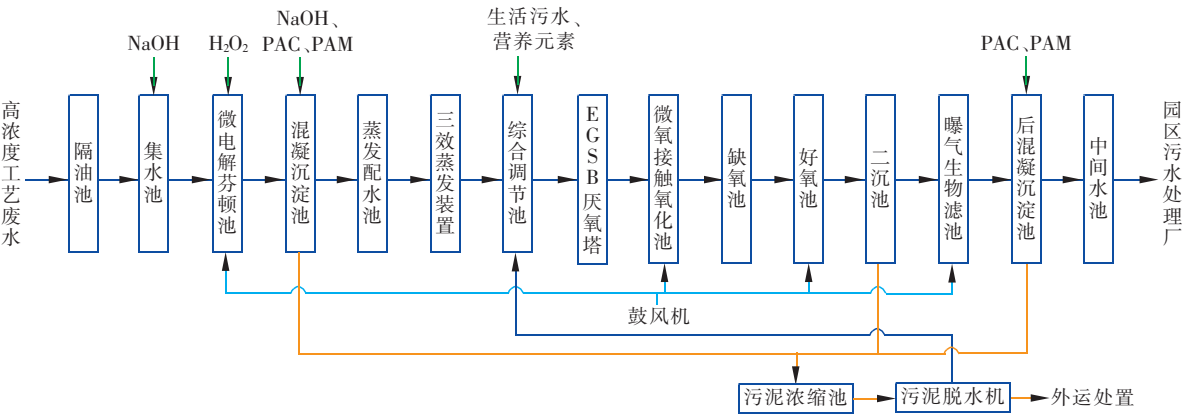


图 1 废水处理工艺流程

Fig. 1 Flow chart of wastewater treatment process

生产废水由厂区管网汇入隔油池,隔油池内置刮油机,废水浮油去除后进入集水池。通过向池内加入适量 20% 氢氧化钠,将废水 pH 值调至 3~4,泵送至微电解反应池。废水通过与反应池中的烧结铁碳填料进行电化学反应,可使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池,向池内加入 27.3% 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对废水进行强氧化反应,去除 COD 与色度等。芬顿出水进入混凝沉淀池,加入适量 5% PAC、0.1% PAM。废水进入蒸发配水池后用泵提升至三效蒸发装置进行蒸发结晶,高效去除盐分、COD,降低色度。

蒸发后出水进入综合调节池,用泵提升至 EGSB 厌氧反应器,调节进水温度、进水水质水量来

控制反应器内 pH 值为 6.8~7.2,温度为(35±2)℃,VFA 为 400 mg/L 以下,营造厌氧菌最佳生长代谢环境,进一步去除废水的 COD,提高可生化性。厌氧出水进入微氧-缺氧-好氧生化单元,根据生化单元水质向池内投加适量磷酸三钠,使废水 n(C):n(N):n(P)=100:5:1,保证生化池营养充足。废水在微氧-缺氧-好氧池进行生化处理,进一步去除有机物、脱氮除磷。出水自流至二沉池,实现泥水分离。上清液进入曝气生物滤池,进一步脱氮,污泥回流至微氧池。

废水通过曝气生物滤池进一步脱氮后进入后混凝沉淀池,加入适量 5% PAC、0.1% PAM。上清液进入中间水池,水质达标后由管网排入园区污水处理

厂进行处理。

混凝沉淀池、二沉池、后混凝沉淀池污泥由污泥泵汇集至污泥浓缩池,之后进入脱水机房,经板框压滤机脱水,压滤水回流至综合调节池,泥饼外运到具有相关处理资质的单位进行最终处置。

## 2 主要构筑物、设备及设计参数

### ① 隔油池

1座,半地下钢混结构,有效池容 $48\text{ m}^3$ 。主要收集厂区的生产废水,配套刮油机1台( $N=60\text{ W}$ )。

### ② 集水池

1座,半地下式钢混结构,有效池容 $96\text{ m}^3$ 。通过加药泵向池内投加20%的氢氧化钠调节pH值为3~4。集水池内置曝气系统1套,提升泵2台(1用1备, $N=0.55\text{ kW}$ )。

### ③ 微电解、芬顿反应池

微电解反应池,1座,半地下钢混结构,有效池容 $27\text{ m}^3$ 。微电解反应池内含一体化烧结铁碳填料,铁碳体积比1.2:1,HRT为9 h。铁碳填料放置在承托层上,穿孔板作为支撑,设空气搅拌装置1套。

芬顿反应池,1座,半地下钢混结构,有效池容 $41\text{ m}^3$ 。向池内投加27.3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  进行芬顿反应,HRT为13 h。设空气搅拌装置1套。

### ④ 混凝沉淀池

1座,半地下钢混结构,竖流式,有效池容为 $44\text{ m}^3$ 。微电解芬顿出水进入混凝反应池,向反应池投加20% NaOH,回调pH值为6~9,之后投加6.5 g/L的PAC、20 mg/L PAM进行混凝沉淀。设搅拌机2台( $N=1.5\text{ kW}$ )。

### ⑤ 蒸发配水池

1座,半地下钢混结构,有效池容 $150\text{ m}^3$ 。主要暂存混凝沉淀池出水,均匀输送至三效蒸发装置。

### ⑥ 三效蒸发装置

三效蒸发器系统主要由相互串联的三组蒸发器、冷凝器、盐分离器和辅助设备等组成。三效蒸发处理技术工艺流程见图2。需要蒸发的物料经进料泵进入一效加热器加热,然后进入蒸发室蒸发,溶液从分离器底部流入循环泵吸入口,利用循环泵送入加热器、分离器进行循环流动与蒸发,蒸发出来的蒸汽进冷凝器冷凝。

废水蒸发后的蒸汽进入二效蒸发器作为动力蒸发器进行加热,未蒸发废水和盐分暂存在结晶蒸发

室。一效、二效、三效蒸发器之间通过平衡管相通,在负压作用下,高含盐废水或物料由一效向二效、三效依次流动,废水不断被蒸发,废水中盐的浓度越来越高,当废水中的盐分超过饱和状态时,就会不断地析出,进入蒸发结晶室下部的集盐室,整个过程周而复始,实现盐分离。

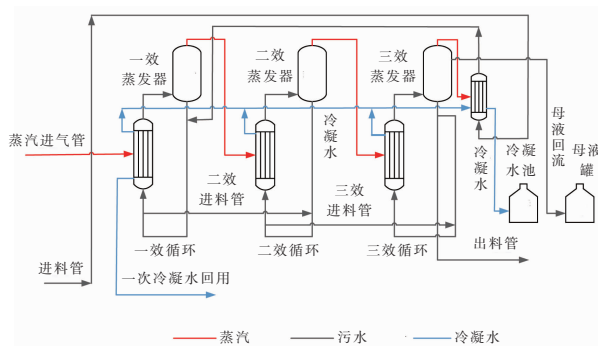


图2 三效蒸发系统处理工艺流程

Fig. 2 Flow chart of triple-effect evaporation system treatment process

2019年9月随机抽取5 d,测得该蒸发系统平均水回收率为78.3%,出水水质、水量较为稳定。系统平均进、出水水质见表2。

表2 三效蒸发系统平均进、出水水质

Tab. 2 Average influent and effluent quality in triple-effect evaporation system

项目	COD/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	TDS/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\text{Cl}^-$ / ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	色度/倍
进水水质	30 154	38 695	10 435	8 600
出水水质	4 428	2 024	321	200
注: COD、TDS、 $\text{Cl}^-$ 、色度去除率分别为85.3%、94.8%、97.2%、97.7%。				

经三效蒸发系统处理,出水各污染物浓度大大降低,有利于后续生化处理。

### ⑦ 综合调节池

1座,已建。收集车间地面冲洗水等低浓度废水,与预处理后的高浓度工艺废水混合。主要暂存三效蒸发出水,均匀输送至EGSB厌氧反应器。综合调节池内置蒸汽加热管道1套,提升泵4台(2用2备, $N=1.1\text{ kW}$ )。

### ⑧ EGSB厌氧反应器

2座,地上式碳钢结构,有效池容 $650\text{ m}^3$ 。设循环泵4台(2用2备, $N=7.5\text{ kW}$ )。调节进水温度、水质、水量来控制反应器内pH值为6.8~7.2,温度为 $(35 \pm 2)^\circ\text{C}$ ,VFA在400 mg/L以内,营造厌氧菌

的最佳生长代谢环境,进一步去除废水的 COD,提高可生化性。

#### ⑨ 微氧-缺氧-好氧生化反应池

微氧池 2 座,半地下式钢混结构,有效池容为 820 m<sup>3</sup>。设微孔曝气器(256 个)和弹性填料(600 m<sup>3</sup>)。微氧池 DO 控制在约 1 mg/L,EGSB 反应器出水后在微氧池同步氨化、硝化和反硝化。

缺氧池 2 座,半地下钢混结构,有效池容 820 m<sup>3</sup>。设潜水搅拌机 4 台(2 用 2 备,2.2 kW)。缺氧池 DO ≤ 0.5 mg/L,主要进行反硝化脱氮。

好氧池 4 座,半地下式钢混结构,有效池容为 1 640 m<sup>3</sup>。设微孔曝气器(512 个)、弹性填料(1 200 m<sup>3</sup>)和污泥回流泵 4 台(2 用 2 备, N = 2.2 kW)。好氧池 DO 控制在 2 ~ 5 mg/L,主要去除有机物,完成硝化反应。

#### ⑩ 二沉池

2 座,半地下钢混结构,表面负荷为 0.4 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup> · h)。设污泥泵 4 台(2 用 2 备, N = 0.75 kW)。

#### ⑪ 曝气生物滤池

1 座,半地下式钢混结构,有效池容为 180 m<sup>3</sup>。设球形滤料(100 m<sup>3</sup>)、布水器 1 套、曝气器 1 套。进一步去除剩余的少量有机污染物、氨氮和悬浮物。

#### ⑫ 后混凝沉淀池

1 座,半地下钢混结构,有效池容 60 m<sup>3</sup>,竖流式沉淀池。曝气生物滤池出水进入混凝反应池,向反应池投加适量 1 g/L PAC、5 mg/L PAM 进行混凝沉淀。设搅拌机 2 台( N = 1.5 kW)。

#### ⑬ 中间水池

1 座,半地下钢混结构,有效池容 160 m<sup>3</sup>。缓存后混凝沉淀池出水,之后均匀送至园区污水处理厂。

### 3 工艺特点

① 采用微电解/芬顿/混凝沉淀预处理组合工艺处理高浓度农药废水,微电解反应破坏有机物分子结构,同时产生大量的亚铁离子,使得芬顿反应需要的药剂量大幅降低,达到以废治废的作用。

② 采用三效蒸发工艺高效除盐,解决了高盐废水对后端生化工艺的影响。该系统占地面积小,除盐效率高。

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。

### 4 运行效果

经过近 1 年的调试运行,该处理系统出水水质基本稳定。

2019 年 9 月平均进、出水水质见表 3。

表 3 实际进、出水水质及去除率

Tab. 3 Actual influent and effluent quality and removal rate

项目	pH 值	COD/(mg · L <sup>-1</sup> )	TDS/(mg · L <sup>-1</sup> )	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> - N/(mg · L <sup>-1</sup> )	TN/(mg · L <sup>-1</sup> )	TP/(mg · L <sup>-1</sup> )
进水	3.7	43 378	45 376	1 114	1 830	23.3
出水	7.1	367	2 523	6.9	37.0	0.6

注: 对 COD、TDS、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - N、TN、TP 的去除率分别为 99.2%、94.4%、99.4%、98.0%、97.4%。

每隔 1 日对系统进、出水的 COD 与氨氮进行分

析测定,当月结果见图 3。

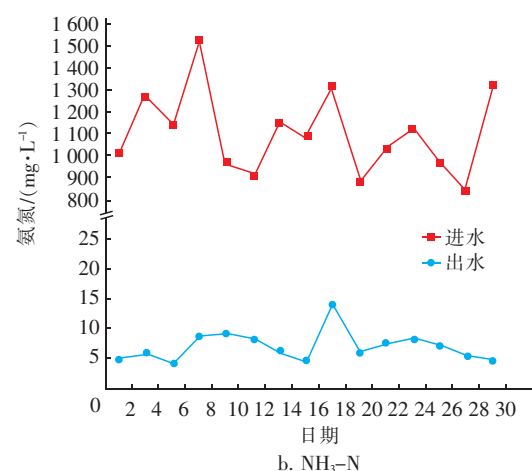
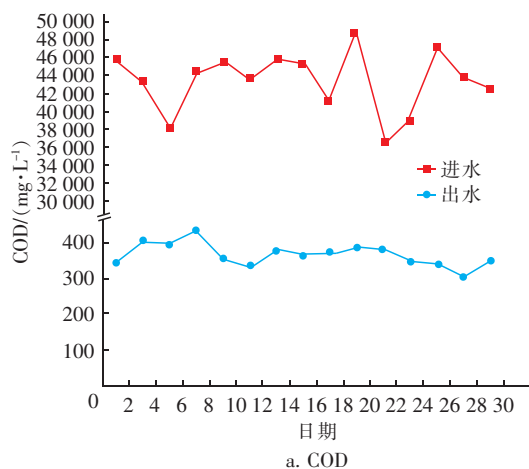


图 3 连续运行时进、出水 COD 和 NH<sub>3</sub> - N

Fig. 3 Influent and effluent COD and ammonia nitrogen in continuous operation

由表3、图3可知,该组合工艺对丙硫菌唑农药废水处理效果明显,抗冲击负荷能力强,出水各项污染物指标均稳定达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)三级标准,并满足所在工业园区污水处理厂进水水质要求。

## 5 结论

① 采用微电解/芬顿/混凝沉淀/三效蒸发/EGSB/AO法组合工艺处理丙硫菌唑农药废水,处理规模为150 m<sup>3</sup>/d,出水COD、TDS、TN和TP分别降至367、2 523、37.0和0.6 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,并满足工业园区污水处理厂的进水水质要求。

② 采用三效工艺处理高盐、高COD丙硫菌唑农药废水,可实现高效脱盐,系统COD去除率和脱盐率分别达到85.3%和94.8%,大大降低了废水含盐量与污染物浓度,为后段生化处理提供了保障。

## 参考文献:

- [1] 丁亚伟,杨丙连,陆成梁. 丙硫菌唑合成新工艺[J]. 农药,2019,58(9):635-637.  
DING Yawei, YANG Binglian, LU Chengliang. Sulfur bacteria azole synthetic new process [J]. Journal of Pesticides, 2019, 58(9): 635-637 (in Chinese).
- [2] 朱祥民,王士奎. 10%寡聚酸碘丙硫菌唑悬浮剂防治水稻恶苗病试验[J]. 农药,2019,58(3):218-220.  
ZHU Xiangmin, WANG Shikui. Experimental study on the prevention and treatment of rice malignant seedling disease with 10% iodoprothiazole oligonucleotide suspension [J]. Pesticide, 2019, 58(3): 218-220 (in Chinese).
- [3] 施帆君,崔康平,杨阳,等. Fenton试剂与TiO<sub>2</sub>光催化氧化农药废水研究[J]. 人民黄河,2010,32(11):62-64.  
SHI Fanjun, CUI Kangping, YANG Yang, et al. Study on Fenton reagent and TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation of pesticide wastewater [J]. Yellow River, 2010, 32(11): 62-64 (in Chinese).
- [4] 曾旭,刘俊,赵建夫. 湿式氧化法预处理高浓度合成制药废水的研究[J]. 工业水处理,2017,37(8):78-80.  
ZENG Xu, LIU Jun, ZHAO Jianfu. Research on the wet oxidation method for the pretreatment of highly concentrated synthesized pharmaceutical wastewater [J]. Industrial Water Treatment, 2017, 37(8): 78-80 (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] 仲昭宇,宦恒庆,缪莉,等. 电化学氧化处理有机废水综述[J]. 当代化工研究,2019(13):42-44.  
ZHONG Zhaoyu, HUAN Hengqing, MIAO Li, et al. Review of electrochemical oxidation treatment of organic wastewater [J]. Modern Chemical Research, 2019(13): 42-44 (in Chinese).
- [7] 管锡珺,仇模凯,夏丽佳,等. Fenton—混凝沉淀法预处理锂电池加工高浓度废水[J]. 工业水处理,2018,38(12):76-80.  
GUAN Xijun, QIU Mokai, XIA Lijia, et al. Pretreatment of high-concentration lithium battery processing wastewater by Fenton-coagulation precipitation method [J]. Industrial Water Treatment, 2018, 38(12): 76-80 (in Chinese).
- [8] 张兵. 生物技术处理印染废水研究进展[J]. 印染助剂,2019,36(4):10-12.  
ZHANG Bing. Research progress of biotechnology for printing and dyeing wastewater treatment [J]. Textile Auxiliaries, 2019, 36(4): 10-12 (in Chinese).
- [9] 万金保,付煜,刘峰,等. 微电解-芬顿-EGSB-A/O-接触氧化处理制药废水[J]. 中国给水排水,2017,33(20):104-108.  
WAN Jinbao, FU Yu, LIU Feng, et al. Micro-electrolysis-Fenton-EGSB-A/O-biological contact oxidation process for treatment of pharmaceutical wastewater [J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(20): 104-108 (in Chinese).

作者简介:殷洪晶(1994—),男,安徽肥东人,硕士研究生,主要从事水处理技术和工程设计方面的研究工作。

E-mail:1964883435@qq.com

收稿日期:2020-03-22

修回日期:2020-05-07

(编辑:衣春敏)