

◆ 研究与开发 ◆

微电解、Fenton 氧化和生化组合工艺 处理杀菌剂生产工艺废水

刘睿谦¹, 李天伊², 刘思琪¹, 王连军^{1*}, 孙秀云¹, 李健生¹, 沈锦优¹

(1. 南京理工大学 环境与生物工程学院 南京 210094 2. 辽宁省葫芦岛市第一高级中学 辽宁葫芦岛 125000)

摘要:三唑类杀菌剂苯醚甲环唑生产废水具有高毒、高COD和氨氮含量、高盐分等特点,且其中含有苯醚甲环唑及中间体等对微生物有抑制作用的有机物,无法进行常规生化处理。根据废水特点,采用蒸发—铁碳微电解—Fenton氧化—厌氧—一级好氧—二级好氧—硝化/反硝化—絮凝沉淀组合工艺进行处理。结果表明:蒸发工艺可有效去除废水中的盐分和部分COD;铁碳微电解和Fenton氧化等预处理工艺可以将废水中苯醚甲环唑及其中间体等有机物降解或转化为小分子有机酸,提高了废水的可生化性;生化处理系统可以有效降低COD和氨氮含量。处理后,出水指标达到标准要求。

关键词:苯醚甲环唑;废水;高COD;高盐;高氨氮;组合处理工艺

中图分类号:X 786 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2018.03.005

Treatment of Wastewater from Fungicide Production by a Combined Process of Micro-electrolysis, Fenton Oxidation and Biochemical System

LIU Rui-qian¹, LI Tian-yi², LIU Si-qi¹, WANG Lian-jun^{1*}, SUN Xiu-yun¹, LI Jian-sheng¹, SHEN Jin-you¹

(1. School of Environmental and Biological Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Huludao First Senior High School, Liaoning Huludao 125000, China)

Abstract: The wastewater of a fungicide factory exhibited the characteristics of high toxicity, high COD, high ammonia-nitrogen and high salinity. Especially, this wastewater contained difenoconazole and its intermediates which had inhibitory effects on microorganism. Therefore, it was unlikely to remove them by conventional biological treatment. According to these facts, a combined process of evaporation, ferric-carbon micro-electrolysis, Fenton oxidation, anaerobic, aerobic, nitrification, denitrification and flocculating deposition was employed to treat this wastewater. The results showed that the evaporation process could effectively remove the salt and the partial COD from wastewater. Further, the pretreatment of ferric-carbon micro-electrolysis and Fenton oxidation could converse the triazole fungicide into short-chain carboxylic acids. The biochemical system could effectively reduced the amounts of COD and ammonia-nitrogen. The effluent quality could comply with Integrated Wastewater Discharge Standard after the treatment.

Key words: difenoconazole; wastewater; high COD; high salinity; high ammonia-nitrogen; combined technology

苯醚甲环唑作为一种三唑类杀菌剂,对蔬菜、水果、水稻、大豆等作物上多种真菌性病害具有很好的预防和治疗作用。但由于其水溶性差,对微生物生长有抑制作用,再加之特殊而稳定的环状结

构,因此其难以生物利用。不仅自身难以降解,而且严重抑制微生物对其它易降解有机物的降解,影响常规生物处理系统的处理效果。江苏南通某杀菌剂原药生产企业主要产品为苯醚甲环唑,该厂排放的

收稿日期:2018-02-26

基金项目:国家科技支撑计划项目(2014BAC08B03) 江苏省环保科研项目(2013022)

作者简介:刘睿谦(1995—),男,硕士在读。研究方向:水污染控制。E-mail:hwqjjust@aliyun.com

通讯作者:王连军(1961—),男,教授,主要从事水污染控制和环境功能材料研究。E-mail:wanglj@njust.edu.cn

工艺废水量为40吨/d, COD质量浓度高达150 000 mg/L, 苯醚甲环唑质量浓度高达300 mg/L。废水产生环节主要包括工艺中的分层、离心和洗涤, 废水中含有溴化洗涤环节副反应KBr, 盐分高。所排放废水成分复杂, COD浓度高, 且盐分高, 并且含有杂环化合物和多环芳烃等高毒、生物难降解化合物, 属于高浓度难处理的有机废水。

李春林^[1]研究表明, 薄膜蒸发法热传递效率高, 停留时间短, 适用于低水量化工废水的脱盐处理。Kaichouh等^[2]研究表明, 对废水单独进行微电解处理效果并不理想, 但若对微电解出水再进行Fenton氧化强化处理则可大幅度提高有机物的去除效果。郭建等^[3]采用微电解—Fenton组合工艺处理拉米夫定工业废水, 取得了良好的效果。陈胜兵等^[4]研究表明, Fenton氧化法可破坏难生物降解的杂环化合物结构, 使之开环并转化为易于生化降解的小分子有机酸, 并进一步转化为CO₂和H₂O, 从而大大提高废水的可生化性。

根据对该废水水质特性的分析, 设计工艺方案。高浓度废水采用蒸发脱盐, 降低废水的含盐量, 蒸发脱盐后的废水进入铁碳微电解+Fenton氧化预处理系统, 对废水中高浓度、高毒性的三唑类杀菌剂及其中间体等有机物进行还原及氧化开环, 使其毒性降低, 可生化性提高, 同时预处理系统也可去除废水部分COD, 经预处理后的工艺废水、冲洗废水、生活污水一起混合后进入生化系统, 生化系统采用厌氧+好氧+硝化/反硝化处理工艺, 降低COD和氨氮含量。出水水质达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)三级标准。

1 设计水量及水质

根据江苏南通某杀菌剂生产企业提供的废水水质、水量情况, 及全厂水平衡和物料平衡分析, 计算出废水水质参数, 结果见表1。

表1 废水水质参数一览表

废水来源	产生量/ (m ³ ·d ⁻¹)	COD质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	盐质量浓度/ (mg·L ⁻¹)
车间工艺废水	39.82	152 607	262 853
车间冲洗废水	100.38	13 435	4 027
生活污水及雨水	50.00	500	

为保证生化处理系统稳定运行, 首先对车间工艺废水单独进行蒸发脱盐和预处理以去除盐分和降低毒性, 再与车间清洗水和生活污水进行混合稀释后进入生化系统。进入生化系统水量约为190吨/d,

设计时按200吨/d计算。出水水质要求达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)三级标准。

预处理后的车间工艺废水COD质量浓度为67 000 mg/L, 苯醚甲环唑质量浓度为150 mg/L, 工艺预处理废水经车间冲洗废水和生活污水稀释后进入生化系统, 生化系统进、出水水质具体参数见表2。

表2 生化系统进水、出水水质

项目	质量浓度/(mg·L ⁻¹)				pH值
	COD	氨氮	盐分	TP	
进水	21 000	250	2 000	90	6~9
出水	200	30	1 800	8	6~9

2 工艺流程及说明

生产废水处理工艺流程见图1。

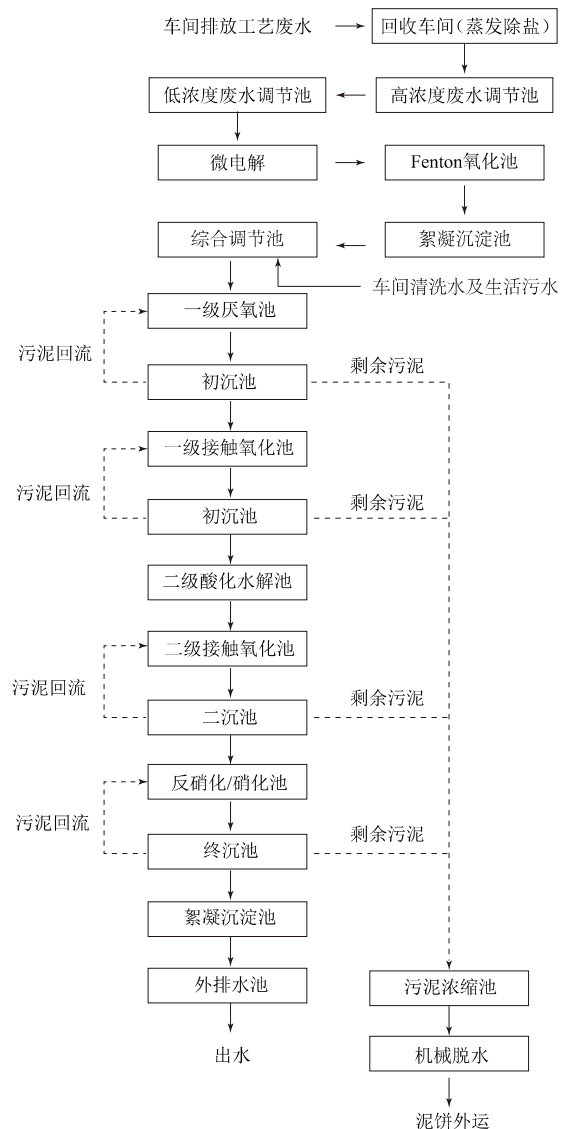


图1 废水处理工艺流程示意图

2.1 预处理

车间排出的高浓度工艺废水先采用蒸发技术进行蒸发除盐。蒸发后的废水不仅可以去除盐分,也可去除部分COD,从而减少后续处理的压力。蒸发后的盐分残留在塔釜内,作为固体废物处理。经过蒸发除盐后的高浓度废水进入铁碳微电解+Fenton氧化预处理系统。预处理系统将工艺废水中残留的原料、产品及其中间体等高毒性的特征污染物进行还原和氧化。铁碳颗粒之间存在的无数个细微原电池可对环状芳烃化合物进行还原,使其开环^[5]。同时,铁受到腐蚀氧化为 Fe^{2+} ,与还原后的废水一同进

入Fenton系统。 Fe^{2+} 和 H_2O_2 在酸性条件下反应产生羟基自由基,具有强氧化性的羟基自由基对开环后的特征因子进一步攻击,将其转化为小分子酸等,实现对难降解物质的深度降解,提高其可生化性^[6-10]。将经过Fenton氧化后出水的pH值调节至9左右,由于亚铁离子与氢氧根离子作用形成具有絮凝结合作用的氢氧化亚铁,其与污染物中带微弱负电荷的微粒异性相吸,形成比较稳定的絮凝物而被去除。同时,絮凝过程中,由于 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Ca^{2+} 的存在,对TP和SS去除也有较大贡献。

特征因子苯醚甲环唑预处理降解机理见图2。

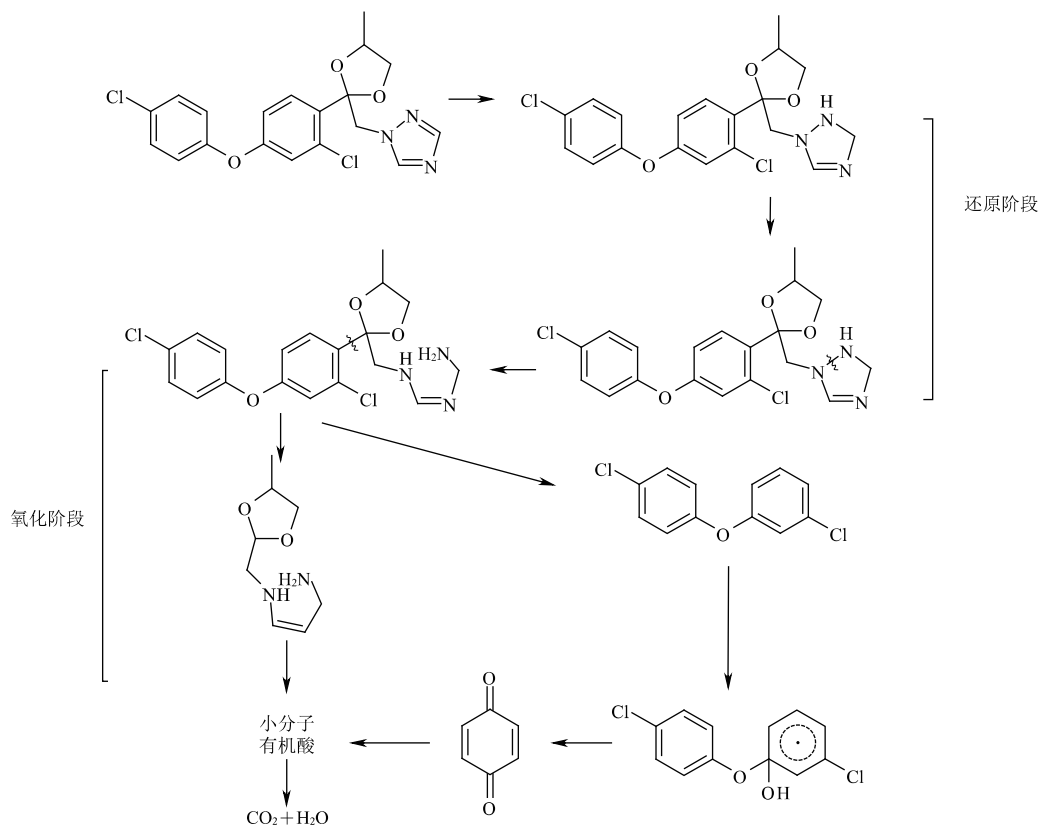


图 2 苯醚甲环唑在预处理系统中的降解机理

2.2 生化处理

经过絮凝沉淀的高浓度废水上清液进入综合调节池,与车间清洗水和生活污水混合稀释后进入生化系统。经调节的废水进入一级厌氧池,在无氧条件下,厌氧菌和兼性菌等微生物通过水解、酸化两阶段将有机物大分子转化为小分子,然后通过产乙酸和产甲烷作用进一步转化为 CH_4 气体,而达到去除废水中COD的目的^[11-13]。一级厌氧池出水进入初沉池进行泥水分离,并回流部分污泥以维持厌氧池中的污泥龄和泥水比,剩余污泥进入污泥浓缩池浓缩,再经机械脱水、压滤机压滤形成泥饼。一级厌

氧池出水进入一级接触氧化池进一步脱除COD。废水在一级接触氧化池里与异养型微生物充分接触,并在充分曝气的条件下,利用吸附、氧化作用进一步降低COD含量^[14-17]。

经过一级好氧处理后,废水进入二级酸化水解池,此时,废水中的三唑类杀菌剂浓度较低。在兼氧细菌作用下,杂环和多环芳烃支链一般首先脱去,生成杂环或多环芳烃酸,特别是环烃上的支链优先脱除,同时也发现,环的开环裂解是它们在生物降解过程中的限速步骤。经过兼氧酸化后,三唑类杀菌剂化合物对微生物的抑制作用减小,废水的可生

化性进一步提高,出水进入二级好氧(二级接解氧化)池进一步脱除剩余COD。二级好氧出水进入二沉池进行泥水分离后,废水进入反硝化/硝化池。反硝化池在本次设计中前置硝化池,目的在于充分利用进水,减少外加碳源,另外反硝化产生的碱性可以提高硝化池pH值。在硝化池中,废水中的氨氮在自养微生物的作用下,经氨氧化和亚硝酸氧化2个阶段转化为硝酸盐^[18-19]。反硝化池中,硝酸盐(NO_3^-)和亚硝酸盐(NO_2^-)被当作电子受体,在无氧条件下由反硝化菌还原为氮气^[20-21]。废水经反硝化/硝化脱氮处理后进入终沉池进行泥水分离,上清液排入絮凝沉淀池,加入PAC及PAM以去除废水中剩余的磷和悬浮物,经过絮凝沉淀后排入外排水池。上述的二沉池及终沉池中的剩余污泥通过污泥浓缩池浓缩后,经机械脱水,压滤机压滤成滤饼。该厂的废水经过完整系统处理后,达到排放标准,由管道排入园区污水集中处理厂。

3 设计特点

1)针对该厂废水盐分过高的特点,采用蒸发工艺作为物化处理单元,将废水中的盐分脱除,减轻

盐分对生化系统的影响。

2)预处理工艺采用了铁碳微电解+Fendon氧化技术。经预处理,废水中的三唑类杀菌剂开环,转化为小分子酸,并进一步转化为 CO_2 和 H_2O ,从而提高了废水的可生化性,为生化降解处理提供了基础。

3)生化系统采用了一级厌氧+一级接触氧化+二级酸化水解+二级接触氧化+反硝化/硝化生化处理技术。在厌氧微生物的作用下,部分未能在预处理工艺中去除的三唑类杀菌剂及长链分子在不同程度上得到了降解,再经好氧生化处理工艺将降解后的小分子有机物进一步去除,因此,COD的去除率大大提高,废水中的部分有机氮可在兼氧微生物的作用下(硝化阶段)转化为氨氮,因此具有一定的脱氮作用。

4)好氧池和硝化池中使用组合式纤维填料,该填料孔隙率大,散热性能好,有较强的耐磨性和抗化学侵蚀性能,布水、布气性能好,易长膜,又有切割气泡的作用。

4 主要设备及参数

主要设备及设计参数见表3。

表3 主要设备及设计参数

设备名称	设计参数
微电解设备	设计流量:60 m ³ /d;停留时间:4 h;有效容积:15 m ³ ×4;工艺尺寸:1.2 m×4.0 m
Fenton氧化池	设计流量:60 m ³ /d;停留时间:6 h
絮凝沉淀池	设计流量:200 m ³ /d;停留时间:4 h
厌氧池	处理水量:200 m ³ /d;设计进水COD质量浓度:21 000 mg/L;设计出水COD质量浓度:14 000 mg/L;容积负荷:1.0 kg/(m ³ ·d);停留时间:2 d
一级好氧池	处理水量:200 m ³ /d;设计进水COD质量浓度:14 000 mg/L;设计出水COD质量浓度:4 500 mg/L;容积负荷:0.6 kg/(m ³ ·d);停留时间:6 d
酸化水解池	处理水量:200 m ³ /d;设计进水COD质量浓度:4 500 mg/L;设计出水COD质量浓度:3 000 mg/L;容积负荷:1.0 kg/(m ³ ·d);停留时间:2 d
二级好氧池	处理水量:200 m ³ /d;设计进水COD质量浓度:3 000 mg/L;设计出水COD质量浓度:700 mg/L;容积负荷:0.6 kg/(m ³ ·d);停留时间:6 d
硝化/反硝化池	处理水量:200 m ³ /d;进水氨氮质量浓度:250 mg/L;出水氨氮质量浓度:25 mg/L;硝化池容积负荷(以氨氮计):0.2 kg/(m ³ ·d);停留时间:1.5 d
絮凝沉淀池	处理水量:200 m ³ /d;停留时间:4 h;工艺尺寸:3.0 m×5 m×3.5 m

5 运行效果

于2017年7月末工程调试成功后对出水进行了为期1个月的数据检测,各设备出水不同调查时间COD质量浓度见表4。

由表4可知,废水经过预处理系统并与车间冲洗水和生活污水混合后,COD质量浓度为21 000 mg/L左右。厌氧处理后,COD质量浓度被降至14 000

mg/L以下。再经过好氧+酸化水解处理后,COD质量浓度约为700 mg/L,部分氨氮被去除。废水经硝化/反硝化处理后,氨氮质量浓度<25 mg/L。最后,经过絮凝沉淀后,废水中的TP质量浓度<8 mg/L。由上述数据可以得出,经过整套废水处理设施处理后,该厂废水水质均达标,已满足《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)三级标准。同时,时长1个月的数据监控结果显示,废水处理系统运行效果稳定。

表 4 各设备出水 COD 质量浓度

mg/L

出水阶段	8月1日	8月5日	8月9日	8月13日	8月17日	8月21日	8月25日	8月29日	9月2日	9月6日
综合调节	20 249	20 664	19 268	21 256	19 918	17 285	19 669	20 249	21 703	20 332
厌氧处理	12 200	9 852	11 282	13 378	11 436	10 670	10 414	12 612	10 976	11 590
一级接触	4 193	3 422	3 438	4 434	4 145	3 165	4 354	4 466	4 241	3 357
酸化水解	2 880	3 025	2 534	3 039	3 261	2 666	2 887	2 859	3 440	3 073
二级接触	671	723	608	778	774	679	707	599	721	683
外排	192	227	209	170	176	194	226	179	216	190

6 投资运行成本

本工程总投资206.08万元,总处理成本约为13.36元/m³,生化处理直接运行成本约3.5元/m³。

7 结论

采用蒸发—微电解+Fenton氧化—一级厌氧+一级好氧+二级酸化水解+二级好氧—硝化/反硝化—絮凝沉淀组合工艺处理高毒性、高COD、高盐分和高氨氮的苯醚甲环唑原药生产工艺废水,COD去除率为99.7%,氨氮去除率为90%,TP去除率为92%。出水水质能达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)三级标准。

废水先经过蒸发工艺处理后,盐分可有效去除。铁碳微电解+Fenton氧化可将杂环化合物降解,并转化为毒性更低、可生化性更高的小分子有机酸,为生化系统减轻了单元负荷。厌氧+好氧+酸化水解+好氧的组合处理提高了生化系统对难降解有机物的冲击负荷,保证系统的稳定运行,废水经该系统后,COD基本得到去除,氨氮也可部分去除。再经硝化/反硝化系统后,废水中的氨氮显著降低。最后经过絮凝沉淀池处理,TP也明显降低。处理后的废水能达到排放标准,该废水处理项目具有很好的社会效益、经济效益和环境效益。

参考文献

- [1] 李春林. 多晶硅生产中蒸发器在盐类废水处理中的运用介绍[J]. 化工管理, 2014 (17): 280; 103.
- [2] Kaichouh G, Oturan N, Oturan M A, et al. Degradation of the Herbicide Imazapyr by Fenton Reactions [J]. Environmental Chemistry Letters, 2004, 2 (1): 31-33.
- [3] 郭建, 孙力平, 吕建波, 等. 微电解—Fenton法处理拉米夫定废水试验研究[J]. 环境科技, 2010, 23 (4): 1-4.
- [4] 陈胜兵, 何少华, 娄金生, 等. Fenton试剂的氧化作用机理及其应用[J]. 环境科学与技术, 2004, 27 (3): 105-107.
- [5] Lutterbeck C A, Wilde M L, Baginska E, et al. Degradation of 5-FU

by Means of Advanced (Photo)oxidation Processes: UV/H₂O₂, UV/Fe²⁺/H₂O₂ and UV/TiO₂—Comparison of Transformation Products, Ready Biodegradability and Toxicity [J]. Sci Total Environ, 2015, 527/528: 232-245.

- [6] 李章良, 黄建辉. Fenton试剂氧化机理及难降解有机工业废水处理研究进展[J]. 韶关学院学报, 2010, 31 (3): 66-72.
- [7] 曾丹林, 刘胜兰, 张崎, 等. Fenton及其联合法处理有机废水的研究进展[J]. 工业水处理, 2015, 35 (4): 14-17.
- [8] 张永昊, 韩逸, 钱秋杰, 等. 微电解、Fenton氧化和生化组合工艺处理医药中间体废水[J]. 环境科技, 2017, 30 (1): 16-20.
- [9] 易斌, 杨春平, 郭俊元, 等. 活性炭吸附—Fenton氧化处理高盐有机废水[J]. 环境工程学报, 2013, 7 (3): 903-907.
- [10] 张延光, 周海云. 芬顿强氧化技术在硝基氯苯废水处理工程中的应用[J]. 环境科技, 2016, 29 (3): 41-44.
- [11] 张羽, 陶博. 兼氧接触水解酸化预处理化工废水的试验研究[J]. 工业用水与废水, 2008, 39 (4): 40-42.
- [12] 龚维辉, 王榕, 曾常华. 兼氧—生物接触氧化法处理医疗废物处置废水[J]. 水处理技术, 2009, 35 (7): 116-118.
- [13] 吴玉, 田刚, 司亚安, 等. 兼氧调节—曝气—混凝沉淀工艺处理印染废水[J]. 给水排水, 2009, 35 (10): 67-69.
- [14] 张斌, 朱雷, 张蕾, 等. 溶气气浮—水解酸化—接触氧化工艺处理涂料废水[J]. 给水排水, 2015, 41 (12): 59-61.
- [15] 刘晓霞, 王家彩, 宋明川. 催化氧化—EGSB—接触氧化处理PVB废水工程实例[J]. 环境科技, 2015, 28 (1): 28-30.
- [16] 江滨. 水解酸化—接触氧化—混凝气浮组合处理印染废水[J]. 工业水处理, 2012, 32 (1): 84-86.
- [17] 潘录亭, 余波, 王文蕾. 内电解—水解酸化—接触氧化—氧化絮凝处理印染废水研究[J]. 环境污染与防治, 2011, 33 (4): 1-6.
- [18] 王白杨. 废水生物处理脱氮原理与新工艺 [J]. 江西师范大学学报:自然科学版, 2006, 30 (4): 399-403.
- [19] 沈耀良, 王宝贞. 废水生物处理新技术: 理论与应用 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1999.
- [20] 袁林江, 彭党聪. 短程硝化—反硝化生物脱氮[J]. 中国给水排水, 2000, 16 (2): 29-31.
- [21] 操家顺, 章震, 李超, 等. 电子供体配比条件对反硝化微生物燃料电池脱氮性能的影响研究[J]. 环境科技, 2015, 28 (6): 1-6.

(责任编辑: 柏亚罗)