

吡虫啉废水厌氧与加压好氧组合处理技术研究

张 勇¹, 王志良², 张林生³, 李国新³, 乐 昕¹, 李国平²

(1 南京师范大学 环境工程系, 江苏 南京 210042; 2 江苏省环境科学研究院, 江苏 南京 210029;
3 东南大学 环境工程系, 江苏 南京 210096)

[摘要] 试验了厌氧与加压好氧组合工艺处理吡虫啉农药废水的性能. 研究表明, 农药废水与生活污水按 8:2 的体积比混合, 通过共代谢途径可提高水解效果; 加压生化段最佳运行工况为 $P = 0.3 \text{ MPa}$, $\text{DO} = 5 \sim 6 \text{ mg/L}$, $\text{HRT} = 4.6 \text{ h}$. 高含盐量对该组合工艺处理农药废水的效果未形成明显冲击. 当要求出水 COD 较低时, 加压生化段容积负荷宜控制在较低水平; 当要求反应器具有较高的处理效率时容积负荷可控制在较高的水平.

[关键词] 吡虫啉, 厌氧水解, 加压生化, 组合工艺

[中图分类号] X 703.1 [文献标识码] A [文章编号] 1672-1292(2009)04-0049-04

Study on Imidacloprid Wastewater Treatment by Anaerobic Hydrolysis-Pressurized Biological Oxidation Process

Zhang Yong¹, Wang Zhiliang², Zhang Linsheng³, Li Guoxin³, Yue Xin¹, Li Guoping²

(1 Department of Environmental Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing 210042, China
2 Jiangsu Research Institute of Environmental Science, Nanjing 210029, China
3 Department of Environmental Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract The capability of imidacloprid wastewater treatment by combined Anaerobic Hydrolysis-pressurized biological oxidation process was studied in this paper. The studies showed that the hydrolysis effect was improved due to cometabolism by mixing pesticide wastewater and Sewage in term of a volume ratio as 8:2. The feasible running parameter of pressurized biological oxidation process was that the pressure amounted to 0.3 MPa, DO was in scope of 5 and 6 mg/L, and the HRT was 4.6 h. The effect of pesticide wastewater treatment would not be impacted obviously by the high salt content. The volume load of pressurized biological oxidation process should be controlled in a low level when the effluent COD value was required to be low, as should be controlled in a high level when dealing efficiency of the reactor was required to be high.

Key words imidacloprid, anaerobic hydrolysis, pressurized biological oxidation, combined process

我国是农药生产和使用大国, 农药工业每年排放的废水约为 1.5 亿 t, 处理率约 7%, 处理达标的仅占已处理的 1%^[1]. 农药废水普遍具有有机物浓度高、难生物降解物质多、毒性大等特点, 同时废水水质、水量不稳定, 为废水处理带来了相当的难度. 农药废水的处理方法包括化学法、物理化学法、生化法等. 其中生化法目前仍然是农药废水处理的主体工艺, 可分为厌氧法及好氧法. 农药废水的好氧处理工艺研究较多的有 SBR 法、氧化沟、生物流化床、生物接触氧化法等. 近年来厌氧-好氧综合生物技术处理农药废水的研究逐渐增多^[2-3].

加压生化技术自开创以来以其较高的溶氧效率及有机物去除效率倍受关注^[4]. 本研究将加压生化技术应用于农药废水的处理, 选用目前国内较具代表性的吡虫啉 (Imidacloprid) 农药, 分子式为 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ClN}_5\text{O}_2$, 是一种内吸性极强的神经性杀虫剂, 在水稻、棉花、小麦、蔬菜、果树等作物上被广泛应用^[5]. 吡虫啉废水是高浓度、高盐度、难降解有机废水, B/C 比仅为 0.2 左右, 为提高废水的可生化性, 以厌氧水解为预处理

收稿日期: 2009-04-20

基金项目: 江苏省环境科学研究院江苏省环境工程重点实验室开放基金 (KF2008005) 资助项目.

通讯联系人: 张 勇, 博士, 讲师, 研究方向: 水处理新技术. E-mail: cslzhangyong@sina.com

工艺, 研究该组合工艺处理吡虫啉农药废水的可行性, 为加压生化技术在农药废水领域的推广应用提供相关运行参数.

1 材料与方法

1.1 试验工艺流程

针对废水特征, 设计厌氧水解-加压生化组合工艺, 流程如图 1 所示. 厌氧水解池中投加 YDT 立体弹性填料以固定厌氧菌, 水解池出水进入加压生化反应器, 以自吸式射流器作为供氧装置, 反应器内填充 $\Phi 100\text{ mm}$ 多孔旋转球型悬浮填料, 填充率 35%.

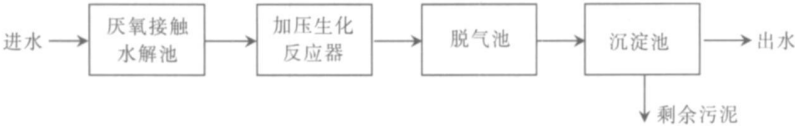


图 1 农药废水处理工艺流程
Fig.1 The treating process of the pesticide wastewater

1.2 试验废水

吡虫啉农药废水取自南京某农药厂, 原水水质如表 1 所示. 为保证生物处理工艺的处理效果, 将原水稀释至 COD 介于 $3\,000\sim 5\,000\text{ mg/L}$ 后作为试验用水.

1.3 分析方法

试验中, COD 分析采用重铬酸钾法 (GB11914—89); BOD₅ 分析采用稀释接种法 (GB7488—87); DO 分析采用碘量法 (GB7489—87).

表 1 吡虫啉农药废水原水水质表 / (mg/L)
Table 1 Water quality of the imidacloprid pesticide wastewater / (mg/L)

COD	TN	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	含盐量 /%
30 250	1 320	430	90	70 195	16

2 实验结果与讨论

2.1 微生物的培养驯化

厌氧水解池及加压生化反应器接种污泥采用南京市某污水处理厂污泥浓缩池污泥, 以南京市某科研所生活污水进行间歇培养, 约 2 周后填料表面形成生物膜, 此后改为连续运行, 经过 4 周的培养, 填料表面生物膜长势良好, 即转入组合工艺厌氧和好氧生物膜的驯化阶段.

厌氧水解池生物膜驯化^[6]采用逐渐提高农药废水比例的方法, 依次控制农药废水体积比为 20%、40%、60%、80% 和 100%, 各运行 1 周时间. 随着农药废水体积比的增加, COD 去除率呈下降趋势. 当农药废水体积比达 80% 时, COD 去除率可维持在 35% 左右. 当进一步提高农药废水体积比达 100% 时, 废水 COD 去除率骤降至 17.3%, 反应器中生物膜开始脱落, 池底污泥开始出现细颗粒化现象. 这是因为农药废水有毒有机物含量高, 出现由于毒性物质引起的细菌解体或活性降低的现象. 当控制农药废水的体积比为 80%, 即向废水中同时加入 20% 的生活污水, 通过共代谢途径, 将有助于降解菌的生长, 刺激有毒难降解有机物的生物降解与转化, 增强其去除效果.

加压生化反应器以厌氧水解池出水为进水对原有生物膜进行驯化, 其驯化过程及规律与厌氧水解池相似. 驯化过程表明, 对于吡虫啉废水的处理, 保持部分营养物质是必要的, 故在后续运行过程中将稀释后的农药废水与生活污水按 8: 2 体积比混合作为组合工艺进水.

2.2 加压生化反应器处理吡虫啉农药废水的影响因素研究

以厌氧水解池出水 (厌氧水解 HRT 控制 30 h) 为加压生化反应器进水, 经厌氧水解后吡虫啉农药废水 B/C 比由 0.2 提高至约 0.35 可生化性显著提高, 进一步考察加压生化反应器中溶解氧、水力停留时间、容积负荷等因素对处理效果的影响.

2.2.1 DO 对加压生化反应器 COD 去除率的影响

分别在 $P = 0.3\text{ MPa}$ 、 0.2 MPa 条件下, 加压生化反应器进水浓度为 $3\,500\text{ mg/L}$ 左右, $\text{HRT} = 4.6\text{ h}$ 通过调节不同的射流曝气量使反应器处于不同的溶解氧浓度环境下^[7], 测定各工况下溶解氧浓度及进、出水 COD, 试验结果如图 2 及 3 所示. 由图 2 可知, 在 $P = 0.3\text{ MPa}$ 时, 随着溶解氧浓度的增加, COD 去除率

增加. 当溶解氧浓度达到 5.0 mg/L 时, COD 去除率可达 69.5% 左右. 此后随着溶解氧浓度的进一步增加, COD 去除率增速趋缓, 即加压生化反应器处理农药废水适宜的溶解氧浓度为 $5 \sim 6 \text{ mg/L}$. $P = 0.2 \text{ MPa}$ 时与 $P = 0.3 \text{ MPa}$ 具有相似的规律. 对比图 2 和图 3 还可发现, 在相同的溶解氧环境下不同压力下的有机物去除率相近, 如当废水中溶解氧 $\text{DO} = 3.0 \text{ mg/L}$ 时, 在 $P = 0.2 \text{ MPa}$ 和 $P = 0.3 \text{ MPa}$ 时 COD 去除率分别为 59.0% 和 61.0% , 即当压力在适当范围内变化时, 压力的增加只是改变了废水中的溶氧条件, 当溶解氧浓度相同时压力的变化对 COD 的去除效果影响不大.

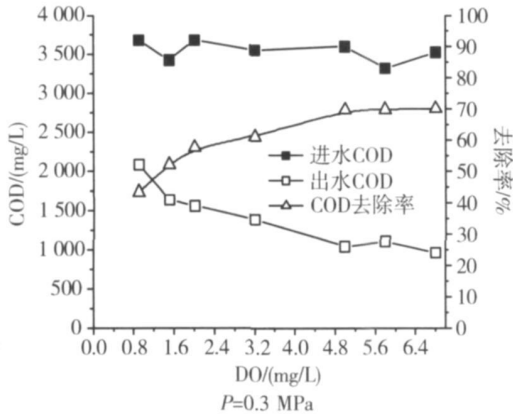


图 2 加压生化反应器 DO 对 COD 去除率的影响

Fig.2 The effect of DO on COD removal ratio in the pressurized biological oxidation reactor

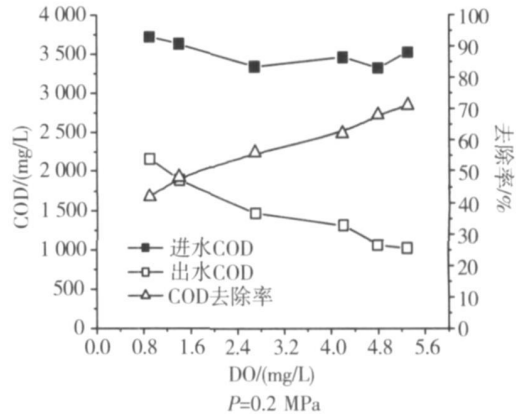


图 3 加压生化反应器 DO 对 COD 去除率的影响

Fig.3 The effect of DO on COD removal ratio in the pressurized biological oxidation reactor

2.2.2 HRT 对加压生化反应器 COD 去除率的影响

控制压力为 0.3 MPa 适当调节曝气量, 使塔内溶解氧控制在 $5.0 \sim 6.0 \text{ mg/L}$ 之间, 进水 COD 为 3500 mg/L 左右. 研究不同 HRT 条件下各工况进、出水 COD 值, 结果如图 4 所示. 由图 4 可知, 随着水力停留时间的增加, COD 去除率呈增加的趋势, 当水力停留时间增至 4.6 h 时, 废水 COD 去除率可达 68.4% , 此后随着水力停留时间的进一步增加, 废水 COD 去除率增加已不明显. 这可能是废水中存在一部分不能被微生物所降解的有机物, 再延长水力停留时间意义不大, 因此本试验确定的加压生化反应器最佳 HRT 为 4.6 h .

2.2.3 容积负荷及含盐量对加压生化反应器 COD 去除率的影响

保持 $P = 0.3 \text{ MPa}$ $\text{HRT} = 4.6 \text{ h}$ 将厌氧水解池出水稀释成不同的 COD 浓度, 以此来改变进入加压

生化反应器的容积负荷 N_V 及进水含盐量. 运行过程中塔内溶解氧控制在 $5.0 \sim 6.0 \text{ mg/L}$ 之间, 试验结果如表 2 所示. 由表 2 可知, 随着进水浓度的增加, 容积负荷 N_V 增大, 废水含盐量增加, COD 去除率呈下降的趋势. 这可能是在高浓度进水条件下, 一方面高浓度的 COD 对好氧微生物产生一定的抑制作用, 另一方面, 由于废水中有毒有害物及含盐量等的增加, 对微生物活性也有一定的影响, 使 COD 去除率下降. 由表 2 还可看出, 在试验的容积负荷范围内, 随着 N_V 增加, 在 COD 去除率下降的情况下, 反应器单位容积有机物去除负荷增加, 即处理效率随容积负荷的增加而提高. 当要求出水 COD 较低时, 容积负荷应控制在较低水平, 如本试验容积负荷为 $6.9 \text{ kg COD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时可实现一级达标排放; 当要求反应器具有较高的处理效率时容积负荷可控制得很高 (可达 $18 \text{ kg COD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$), 但出水 COD 亦较高, 需对出水作进一步处理.

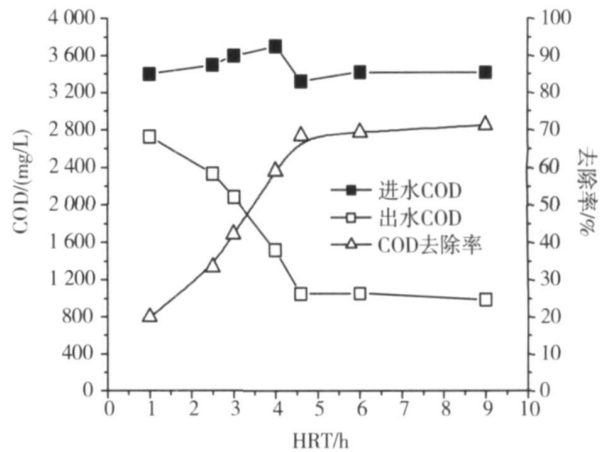


图 4 加压生化反应器 HRT 对 COD 去除率的影响

Fig.4 The effect of HRT on COD removal ratio in the pressurized biological oxidation reactor

表 2 容积负荷及含盐量对处理效果的影响

Table 2 The influence of volume load and salt content on treating effect

试验号	1	2	3	4	5	6
含盐量 /%	1.3	1.7	2.0	2.2	2.4	2.8
$N_v/(kgCOD/(m^3 \cdot d))$	6.9	10.8	12.3	13.6	15.4	18.1
进水 COD/(mg/L)	1323	2083	2354	2646	2963	3470
出水 COD/(mg/L)	87	312	539	695	808	1015
COD 去除率 /%	93.4	85.0	77.1	73.7	72.7	70.7
单位容积去除负荷 / $(kgCOD_{去除}/(m^3 \cdot d))$	6.4	9.2	9.5	10.2	11.2	12.8

3 结论

- (1) 厌氧水解-加压生化组合工艺处理农药废水, 为强化废水中难降解及有毒有机物的去除, 应向废水中投加一定的营养盐, 通过共代谢途径提高处理效果, 本试验确定的农药废水与生活污水投加比例为 8: 2
- (2) 高含盐量对该组合工艺处理农药废水的效果未形成明显冲击, 即微生物经驯化后可适应高盐量水质;
- (3) 加压生化反应器最佳运行工况为: $P = 0.3 MPa$, $DO = 5 \sim 6 mg/L$, $HRT = 4.6 h$ 根据处理要求的不同可采用相应的容积负荷. 当要求出水 COD 较低时, 容积负荷应控制在较低水平; 当要求反应器具有较高的处理效率时, 容积负荷可控制在较高的水平.

[参考文献] (References)

[1] 林玉锁. 农药与生态环境保护 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000
Lin Yusuo. Pesticide and Ecological Environment Protection [M]. Beijing: Chemical Industrial Press, 2000 (in Chinese)

[2] 徐波, 许翔. 碱解氧化-厌氧滤池-SBR 工艺处理有机磷农药废水 [J]. 给水排水, 2004, 3(2): 40-42
Xu Bo, Xu Xiang. Basic oxidation-anaerobic filter-SBR process treating organic phosphorus pesticide wastewater [J]. Water and Wastewater Engineering, 2004, 3(2): 40-42 (in Chinese)

[3] 孟连军, 张建新, 陆少鸣. 微碱解-厌氧水解-SBR 好氧生化法处理有机磷农药废水 [J]. 化工环保, 2001, 21(2): 88-91
Meng Lianjun, Zhang Jianxin, Lu Shaoming. Treatment of organic phosphorus pesticide wastewater by weak alkaline hydrolysis-anaerobic hydrolysis-SBR aerobic biological technology [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2001, 21(2): 88-91. (in Chinese)

[4] 张勇, 张林生, 夏明芳. 加压溶氧废水生物处理技术研究进展 [J]. 工业水处理, 2005, 25(11): 9-11
Zhang Yong, Zhang Lisheng, Xia Mingfang. Development of biological treatment technology of wastewater by pressurized oxygen dissolution [J]. Industrial Water Treatment, 2005, 25(11): 9-11. (in Chinese)

[5] 杜春秀. 吡虫啉研究概况 [J]. 海南大学学报: 自然科学版, 2004, 22(1): 84-88
Du Chunxiu. Outline of study on imidacloprid [J]. Journal of Hainan University: Natural Science Edition, 2004, 22(1): 84-88 (in Chinese)

[6] 徐亚同, 黄民生. 废水生物处理的运行管理与异常对策 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003
Xu Yatong, Huang Minsheng. Operation Management and Exceptional Countermeasure of Wastewater Biological Treatment [M]. Beijing: Chemical Industrial Press, 2003 (in Chinese)

[7] 曹敬华, 明欲晓. 压力对加压生物反应器氧转移的影响 [J]. 中国给水排水, 2002, 18(9): 34-36
Cao Jinghua, Ming Yuxiao. Effect of pressure on oxygen transfer in the pressurized bio-reactor [J]. China Water and Wastewater, 2002, 18(9): 34-36 (in Chinese)

[责任编辑: 严海琳]