

文章编号: 0529-6579 (1999) 03-0094-04

混凝沉淀法预处理乐果农药废水的研究^{*}

杜 敏¹, 李世华², 李 娟³

(1. 中山市环境科学研究所, 广东 中山 528400; 2. 中山大学环境科学研究所, 广东 广州 510275; 3. 深圳市环境科学研究所, 广东 深圳 518000)

摘 要: 乐果属有机磷类农药, 其生产废水的 COD_G 、总磷、无机磷等污染物含量均较高. 采用石灰乳 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)—碱式氯化铝 (PAC)—聚丙烯酰胺 (PAM) 混凝沉淀工艺, 对乐果生产废水进行预处理, 获得良好的效果; 通过实验确定了最佳混凝剂、最适搅拌强度与反应时间和 pH 范围.

关键词: 生产废水; 乐果; 混凝沉淀; COD_G ; 总磷; 无机磷

中图分类号: X 703 **文献标识码:** A

乐果是一种有机磷杀虫、杀螨剂, 属中等毒性杀虫剂. 乐果的生产废水挥发出硫醇等有害气体, 直接危害人和动植物, 更严重的是废水排入水体后所带来的磷污染以及由此而发生的水体富营养化. 根据 Liebig 最低营养限制定律, 从藻类对氮、磷需要的关系来看, 磷是较氮更重要的限制因子. 一般当水体中磷的质量浓度超过 $0.01 \sim 0.02 \text{ mg/L}$ 时, 就足以引起藻类的急剧繁殖. 藻类的过度繁殖程度, 与磷酸盐含量之间存在着相关关系. 有机磷农药废水 COD 排放应小于 200 mg/L , 磷排放应低于 1.0 mg/L ^[1]. 因此在排放之前, 必须对乐果废水进行治理.

乐果农药生产过程中原料利用率很低, 仅为 $20\% \sim 30\%$ ^[2], 其余均作为污染物随水排出. 乐果废水毒性较大, 对生物有抑制作用, 可生化性差. 国外从 50 年代开始对有机磷农药废水采用水解、生化和焚烧等方法进行治理^[2]. 对高浓度含磷废水的治理有多种方法, 可采用物化法与生物处理相结合的处理方法, 即先用物化法对废水进行预处理, 以除去一部分悬浮物、COD、氮、磷, 然后再用生物法进行二级处理. 如果磷还不能达标排放, 则再用物化法进行三级处理. 物化法包括化学沉淀法、流化床结晶法、离子交换法及电化学法等. 生物处理除磷效果较好的工艺有 A/O、A²/O、Bardenpho、藻类处理、UCT 及 phostrip 等除磷工艺. 文献 [3] 采用碱解预处理—SBR 生化处理—絮凝沉降后处理工艺流程治理乐果生产废水, 取得良好效果. 本文采用化学混凝沉淀—缺氧生化—好氧生化的工艺流程对乐果农药废水的预处理进行了研究.

^{*} 收稿日期: 1998-11-04 作者简介: 杜敏, 男, 1969 年生, 助理工程师.

1 材料与方‎法

1.1 材料与仪器

某农药厂乐果生产废水，有较强农药味，外观呈乳白色至淡红色，pH 为 2.5~12.5，COD_{Cr}为 16 000~25 000 mg/L，总磷的质量浓度为 800~2 000 mg/L，其中有机磷占 40%~60%。

所用仪器为 XJ-1 型 COD 消解仪，PHS-2 型酸度计，DBJ-621 定时变速搅拌机，721 型分光光度计。

1.2 实验方法

取一定量乐果生产废水，加入定量的石灰乳（Ca（OH）₂）、碱式氯化铝（PAC），调节 pH 值，搅拌一定的时间，加入阴离子型聚丙烯酰胺 PAM，相对分子质量为 500 万，并搅拌一定时间，沉淀 0.5 h，取其上清液测 COD_{Cr}、总磷和无机磷。测定方法采用环境样品监测方法^[4]。

2 结果与讨论

2.1 混凝剂定性比较与选择试验

取 7 种常用的混凝剂进行对比试验。试验采用同样搅拌强度和反应时间，每 L 废水均加入 PAM 10 μg，其中有一个试验设计为 Ca(OH)₂ 与 PAC 配合使用。结果见表 1。

表 1 混凝沉淀剂的选择试验
Tab 1 The effects of coagulating and precipitating agents on the production waste water

混凝剂	pH	投加量 ¹⁾ /μg	混凝沉淀情况
硫酸亚铁	7~8	1 000~2 000	有细小沉淀，加 PAM 絮凝沉降性能差
硫酸铝	8~12	1 000~2 000	无沉淀，溶液增稠浑浊
PAC	10	250~500	有较大沉淀，但絮凝沉降性能差
聚合氯化铁	10	1 000~2 000	有细小沉淀，加 PAM 难絮凝沉降
氯化铁	10~12	1 000~2 000	有极细小沉淀，溶液增稠
石灰乳+PAC	11.5~12.5	5 000+250	絮体大，沉淀性能好，沉降快，脱色好

1) 为每 L 废水的投加量

由表 1 可见，一般的混凝剂只能使溶液产生细小沉淀或无沉淀，混凝沉淀效果不佳。而石灰乳—PAC 絮体大，易沉淀，所以选择此种混凝剂。

2.2 搅拌速度

采用石灰乳和 PAC，加入 PAM 时则固定其搅拌速度为 60 r/min。选择搅拌时间为 20 min，每 L 废水中加入 Ca（OH）₂，PAC 和 PAM 分别为 5 000，250，10 μg。在不同搅拌速度下进行测定，得各污染物的去除率（表 2）。

由表 2 可见，搅拌速度对 COD_{Cr} 去除率影响不大，在搅拌速度为 300 r/min 时，总磷和无机磷去除率最高，故确定搅拌速度为 300 r/min。

表 2 不同搅拌速度下水样污染物的去除率
Tab 2 Removal rates of pollutants at different stirring speeds

搅拌速度 (r·min ⁻¹)	去除率/%		
	COD _{Cr}	总磷	无机磷
50	23.3	47.7	64.6
100	23.5	46.3	69.0
200	24.0	48.1	66.8
300	23.7	52.1	81.3
400	23.7	46.7	63.6

2.3 搅拌时间

选择搅拌速度为 300 r/min，其他条件如选择搅拌速度时的条件。在不同时间下进行测定，得各污染物的去除率（表 3）。由表 3 可见，当处理时间超过 40 min 时，总磷和无机磷去除率增加缓慢，故确定搅拌时间为 40 min。

表 3 不同搅拌时间下水样污染物的去除率
Tab 3 Removal rates of pollutants at different treating time

项目	去除率/%						
	5 min	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min
总磷	51.3	55.7	57.1	57.3	61.5	62.4	63.6
无机磷	76.6	79.8	81.3	86.1	88.2	87.8	88.6

2.4 pH 值

选择搅拌时间为 40 min，其他条件如表 3。在不同 pH 值下进行测定，结果见表 4。

表 4 在不同 pH 值下水样污染物的去除率
Tab 4 Removal rates of pollutants at different pH

pH	去除率/%			pH	去除率/%		
	COD _{Cr}	总磷	无机磷		COD _{Cr}	总磷	无机磷
6	16.4	46.9	62.5	11	20.5	55.9	95.9
8	19.2	50.4	91.4	12	21.5	58.6	94.3
10	21.1	55.8	93.1	13	24.4	54.7	89.2

为单独考察 pH 的影响并与后面的正交实验保持一致，选用 CaCl₂ 代替 Ca(OH)₂ 作为混凝剂。由表 4 可见，pH 值在 10~13 时对 COD_{Cr}、总磷及无机磷的去除效果较好。

实验证明，在选取的几种常用的混凝剂中，Ca(OH)₂ 和 PAC 配合使用的混凝沉淀效果最好。实验还确定了最佳搅拌速度为 300 r/min，最佳搅拌时间为 40 min，最佳 pH 范围为 10~13。

参考文献

- [1] GB8928-96. 污水综合排放标准 [S] .
- [2] 张本兰. SBR 活性污泥法处理乐果生产废水 [J] . 化工环保. 1994 14 (5): 284~280.
- [3] 张本兰. 有机磷农药 (乐果) 生产废水的生化处理新技术 [J] . 环境科学进展. 1994 16 (6).
- [4] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法. 第三版 [M] . 北京: 中国环境科学出版社, 1989.

Coagulation & Deposition Process of the Production Wastewater of Dimethoate

DU Min^{}, LI Shi-hua, LI Juan*

Abstract: A lime milk-polyaluminum chloride (PAC) -polycrylamide (PAM) coagulation and deposition process is taken to pretest production wastewater of dimethoate. The suitable stirring speed and treatment time are determined by a series of experiments. The relationships between pH, the dosage of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, PAC and the removal rates of COD_{Cr} , total phosphorus, inorganic phosphorus are also defined. The results show that the dosage of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and pH are primary factors to the removal rates of COD_{Cr} and phosphorus.

Keywords: production waster water; dimethoate; coagulation deposition; COD_{Cr} ; total phosphorus; inorganic phosphorus