

除草剂废母液的预处理技术实验研究

熊鑫, 朱海杰, 杨棕林, 彭帅帅, 洪骏

安徽浩悦环境科技有限责任公司, 安徽 合肥

收稿日期: 2022年8月15日; 录用日期: 2022年9月15日; 发布日期: 2022年9月27日

摘要

本研究主要针对烟嘧磺隆和恶草酮等除草剂生产过程中产生的废母液, 其具有成分复杂、可生化性差等特点。本文通过添加酸液, 破坏废液中的有机高分子内部结构, 生成部分不溶于水的沉淀, 固液分离后液相采用多级反应(芬顿催化氧化、酸碱中和、絮凝沉淀)的工艺对废母液进行预处理。预处理后的废液再经过蒸发脱盐和生化处理后, 达标排放。

关键词

除草剂, 预处理, 酸化, 芬顿

Experimental Study on Pretreatment of Herbicide Waste Mother Liquor

Xin Xiong, Haijie Zhu, Zonglin Yang, Shuaishuai Peng, Jun Hong

Anhui Haoyue Environmental Technology Co., Ltd., Hefei Anhui

Received: Aug. 15th, 2022; accepted: Sep. 15th, 2022; published: Sep. 27th, 2022

Abstract

This study focused on the waste mother liquor produced in the production process of herbicides such as nicosulfuron and oxadiazon, which has the characteristics of complex composition and poor biodegradability. In this paper, by adding acid solution, the internal structure of organic polymer in the waste liquid was destroyed, and part of the precipitation insoluble in water was generated. After solid-liquid separation, the liquid phase was pretreated by multistage reaction (Fenton catalytic oxidation, acid-base neutralization, flocculation and precipitation). After pretreatment, the waste liquid will be discharged to the standard after evaporation desalting and biochemical treatment.

Keywords

Herbicide, Pretreatment, Acidification, Fenton



1. 引言

我国自 20 世纪 80 年代起开始生产和使用除草剂, 是除草剂生产和使用大国, 在 20 世纪 80 年代以后则进入了一个高速发展期[1] [2], 效益农业与精耕农业的快速发展都离不开这一时期除草剂的大面积推广使用[3], 但除草剂行业的蓬勃发展在带来高经济增长的同时也带来了污染效应——农药生产废母液, 并扩展到整个生态系统[4] [5]。除草剂在生产过程中具有反应步骤多、历程长等特点[6] [7], 由于除草剂品种较多, 各个除草剂生产企业所用的原材料与合成工艺不同, 这就导致在生产过程中产生的废母液水质有较大区别。同时, 废母液又有一个共同特点: 除原料外还含有大量有毒难降解的中间产物及副产物, 成分复杂、可生化性差, 导致处理难度大[8] [9]。

对于此类废母液传统的处置方法一般有物化法、氧化法和生化法。常用的物化方法有萃取法、吸附法和混凝法等; 氧化法有芬顿氧化法、臭氧氧化法和电化学氧化法等; 生化法有好氧生物处理法和厌氧生物处理法[10]。

物化法主要是通过物理化学方法, 回收废母液中的有用成分, 或者将废液中的难生物降解物去除, 降低生化处理负荷, 提高废液的可生化性, 进而提升废液的处理效率[11] [12], 但适用范围窄、处置成本高, 使其在实际应用中很难得到广泛推广[13]。氧化法主要是通过破坏生产废液中难降解有机物质的环状分子或长链条分子的分子结构, 从而使大分子物质变成小分子物质, 提高了废液的可生化性[14] [15], 但氧化剂耗量大、处置成本高, 推广受限[16]。生化法主要是利用微生物的代谢作用, 去除废液中呈胶体和溶解状态的有机污染物[17], 但操作管理复杂、进水条件要求较高等缺点, 使其难以得到广泛适用[18]。

本文基于除草剂废母液的特点, 考虑到单纯用传统处理手段难以使废液处理后达标排放, 因此在自行设计的小型多级预处理装置中, 考察在多级反应条件下对废液进行预处理, 探究适用于除草剂废母液预处理的组合工艺。

2. 实验部分

2.1. 除草剂废母液水质指标

某农药厂产生的除草剂废母液水质指标如下表 1 所示。

Table 1. Water quality index of herbicide distilling waste liquor

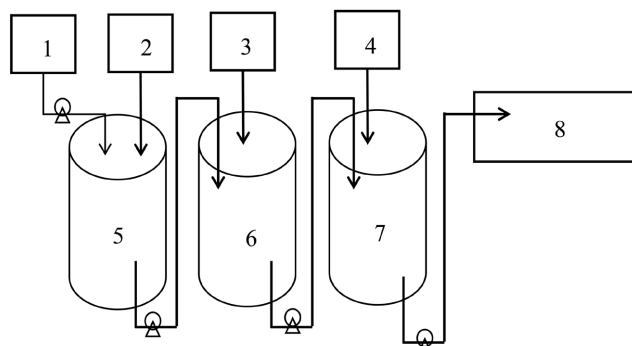
表 1. 除草剂废母液水质指标

| 项目 | pH | CODCr/mg/L | TDS/mg/L | 氨氮/mg/L | 总磷/mg/L | 锌/mg/L |
|--------|-----|------------|----------|---------|---------|--------|
| 除草剂废母液 | 7.0 | 123,200 | 326,000 | 14 | 44 | 15 |

2.2. 实验装置与工艺流程

本实验采用自行设计的一套小型多级预处理实验装置, 如图 1 所示, 实验装置包括四部分, 分别为酸化装置、氧化反应装置、絮凝沉淀装置以及固液分离装置, 除草剂废母液由酸化装置进入反应系统内部进行预处理, 预处理后的废液进入污水处理系统, 沉淀经收集后交由具有资质企业处理。此装置中反应主要在酸化装置和氧化反应装置中进行, 由酸化装置加药器添加酸液时需控制添加量, 保证充分反应;

在氧化反应装置中的反应需注意加药顺序，并搅拌均匀，保证充分反应。



1、除草剂废母液储液罐；2、酸化装置加药器；3、氧化装置加药器；4、絮凝装置加药器；5、酸化装置；6、氧化装置；7、絮凝装置；8、固液分离装置。

Figure 1. Miniature multistage preconditioning experimental setup

图 1. 小型多级预处理实验装置

2.3. 实验仪器

实验过程中用到的主要设备和仪器如表 2 所示。

Table 2. The main instrument of the experiment

表 2. 实验的主要实验仪器

| 设备仪器名称 | 型号 | 生产厂家 |
|-----------|-----------|----------------|
| 电子天平 | FA2104A | 北京普析通用仪器有限责任公司 |
| pH 计 | PHS-3C | 上海精密科学仪器有限公司 |
| 数显电动调速搅拌器 | S312-120W | 杭州振和科学仪器有限公司 |
| 磁力恒温搅拌器 | 90-4 | 上海精密科学仪器有限公司 |

2.4. 主要实验试剂

实验过程中用到的主要实验试剂如表 3 所示。

Table 3. The main reagent of the experiment

表 3. 实验的主要实验试剂

| 原材料及试剂 | 分子式 | 规格 | 来源 |
|---------|---|-----------|------|
| 氢氧化钠 | NaOH | AR, 500 g | 国药集团 |
| 氢氧化钙 | Ca(OH) ₂ | AR, 500 g | 国药集团 |
| 硫酸 | H ₂ SO ₄ | 500 mL | 国药集团 |
| 双氧水 | H ₂ O ₂ | 500 mL | 国药集团 |
| 高锰酸钾 | KMnO ₄ | AR, 500 g | 国药集团 |
| 七水合硫酸亚铁 | FeSO ₄ ·7H ₂ O | AR, 500 g | 国药集团 |
| 聚合硫酸铁 | [Fe ₂ (OH) _n (SO ₄) _{3-n/2}] _m | AR, 500 g | 国药集团 |

2.5. 实验步骤

将除草剂废母液泵入酸化装置中, 添加硫酸溶液调节体系 pH 至酸性, 混合完全后将上层浮渣通过刮板清除, 下层废液泵入氧化装置内; 控制废液流量, 同步添加高锰酸钾溶液并搅拌, 待充分反应后继续添加硫酸亚铁及双氧水形成芬顿体系, 此步骤中需严格保证加药顺序, 确保此时废液中的有机物被完全降解; 反应一段时间后将废液打入絮凝沉淀装置中, 添加氢氧化钙和氢氧化钠调节溶液体系 pH 至碱性, 再添加聚合硫酸铁絮凝沉淀, 反应体系静置后进行固液分离, 滤液经蒸发脱盐后进行生化处理, 滤渣交由有危险废物资质企业处理。具体工艺流程见图 2。

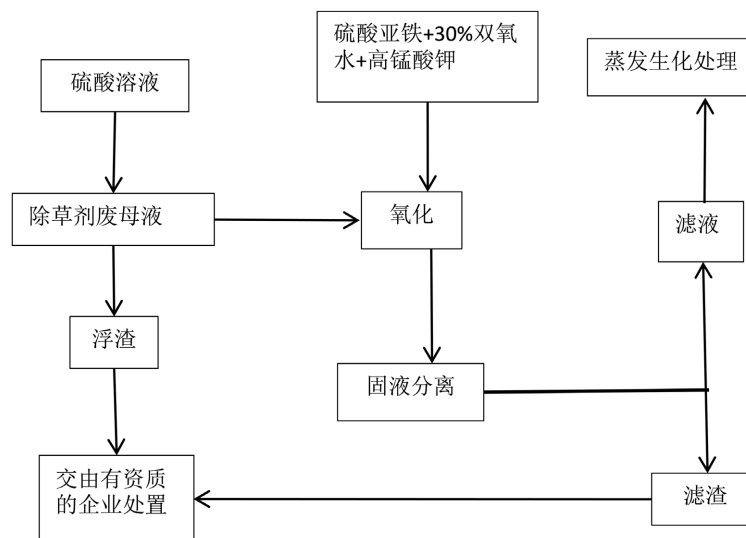


Figure 2. Flow chart of herbicide waste mother liquor treatment process
图 2. 除草剂废母液处理工艺流程图

3. 结果与讨论

3.1. 体系 pH 值的选择

控制反应温度为 40℃, 打开电动调速搅拌器, 将 1000 mL 除草剂生产废液加入酸化装置中, 再缓慢向其中滴加硫酸溶液, 调节体系 pH 值分别为 5.0, 4.0, 3.0, 2.0, 1.0, 随着反应的进行, 观察到在不同 pH 值条件下废液中生成的浮渣量不同, 将浮渣取出后烘干称重, 结果如表 4 所示。

Table 4. Selection of pH
表 4. pH 值的选择

| pH | 1.0 | 2.0 | 3.0 | 4.0 | 5.0 |
|--------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 浮渣量(g) | 11 | 10 | 7 | 5 | 3 |

从表中可以看出: 随着体系 pH 值的不断降低, 废液中产生的浮渣逐渐增多, 当体系 pH 值 ≤ 2.0 时, 浮渣量的变换趋于平缓, 故选择体系酸化的 pH 值在 2.0 左右。

3.2. 氧化剂的选择

分别取 200 mL 上述 pH 值在 2.0 左右酸化后的滤液, 置于编号 1、2、3 的三个 500 mL 的烧杯中, 1 号烧杯中加入高锰酸钾, 2 号烧杯中加入七水合硫酸亚铁 + 30% 双氧水, 3 号烧杯中先加入高锰酸钾,

反应一段时间后加入七水合硫酸亚铁 + 30%双氧水。将三个烧杯同时放在磁力恒温搅拌器上，搅拌反应 120 min 后，滤液调节 pH 至 8.0~9.0，静置后过滤，检测滤液中 COD 含量，结果如表 5 所示。

Table 5. Selection of oxidant

表 5. 氧化剂的选择

| | | | |
|------------------|---------|------------|-------------------|
| 处理前 COD 含量(mg/L) | 123,200 | | |
| 酸化后 COD 含量(mg/L) | 86,260 | | |
| 氧化剂 | 高锰酸钾 | 硫酸亚铁 + 双氧水 | 硫酸亚铁 + 双氧水 + 高锰酸钾 |
| 处理后 COD 含量(mg/L) | 34320 | 17800 | 9700 |
| COD 降解率 | 73% | 86% | 92% |

从表中可以看出：采用高锰酸钾 + 芬顿氧化的混合效果处理效果最佳，最终预处理后的 COD 可降至 9700 mg/L，COD 降解率高达 92%，因此氧化剂选择高锰酸钾加芬顿氧化的两级氧化方案。

3.3. 反应时间对 COD 去除率的影响

分别取 200 mL 上述 pH 值在 2.0 左右酸化后的滤液，置于编号 1、2、3、4、5 的五个 500 mL 的烧杯中，烧杯中先加入高锰酸钾反应一段时间后再加入七水合硫酸亚铁 + 30%双氧水，并将五个烧杯同时放在数显电动调速搅拌器上，设定搅拌时间分别为 30 min、60 min、90 min、120 min 和 150 min，反应结束后调节 pH 至 8.0~9.0，静置后过滤，检测滤液中 COD 含量，结果如表 6 所示。

Table 6. Influence of reaction time on COD removal rate

表 6. 反应时间对 COD 去除率的影响

| | | | | | |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 反应时间(min) | 30 | 60 | 90 | 120 | 150 |
| COD 去除率(%) | 74.57 | 87.62 | 91.77 | 92.12 | 92.34 |

根据表 6 中的数据做图，可以直观地看出反应时间对 COD 去除率的影响，如图 3 所示。

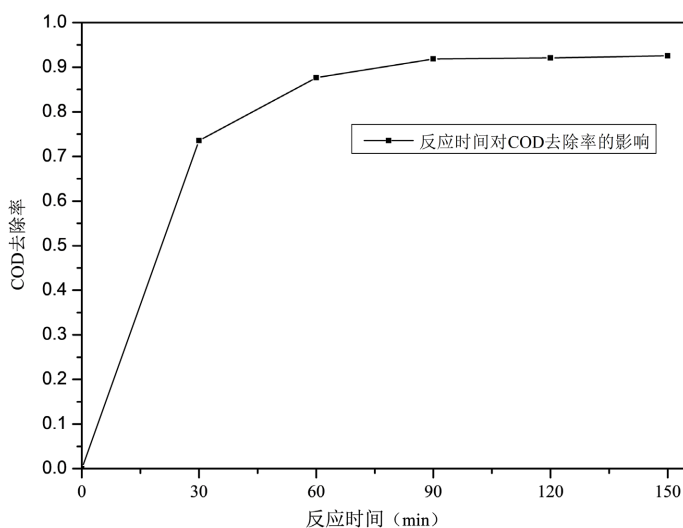


Figure 3. Influence of reaction time on COD removal rate

图 3. 反应时间对 COD 去除率的影响

从图中可以看出：随着反应时间增加，氧化装置中的氧化剂对 COD 的去除率逐渐升高，当体系反应时间 ≥ 90 min 以后，COD 去除率基本趋于稳定，因此氧化装置中反应时间控制在 90 min 最为合适。

3.4. 优化条件下的除草剂生产废液预处理效果

根据上述实验数据分析，拟定在酸化装置中用硫酸调节 pH 值至 2.0，酸化后的废液在氧化装置中进行先高锰酸钾氧化再硫酸亚铁 + 双氧水氧化的两级催化氧化，絮凝装置中使用氢氧化钙调节溶液 pH 值至 8.0 左右，再添加聚合硫酸铁絮凝沉淀，最后的混合液通过固液分离装置对固液分离，测试出水水质，结果如表 7 所示。

Table 7. Comparison of water quality before and after pretreatment

表 7. 预处理前后水质对比

| 测试项目 | pH | CODCr/mg/L | TDS/mg/L | 氨氮/mg/L | 总磷/mg/L | 锌/mg/L |
|------|-----|------------|----------|---------|---------|--------|
| 预处理前 | 7.0 | 123200 | 326000 | 14 | 44 | 15 |
| 预处理后 | 7.0 | 4800 | 305000 | 13 | 0.77 | 0.5 |

从表中可以看出：在此条件下对除草剂生产废液进行预处理后，COD 综合降解率高达 96%，压滤出水再通过蒸发脱盐处理便可直接进入生化系统，进而可实现除草剂生产废液的无害化处置。

4. 结论

1) 本实验在小型多级预处理装置中，考察了不同条件对除草剂生产废液预处理的影响，经实验发现：酸化装置中调节系统 pH 值为 2.0，氧化装置中选择高锰酸钾 + 芬顿反应的两级催化氧化，搅拌反应 90 min 后经絮凝压滤，出水水质中 COD 综合去除效率达到 96%，为后续生化处理提供了便利条件，最终实现了该废液的高效处理。

2) 本实验提供了一种多级氧化方法，首先由高锰酸钾氧化反应生成二氧化锰，再通过二氧化锰对芬顿反应的催化作用，使多级氧化反应更加充分同时反应更加迅速，最终实现了高效快速地处置结果。

3) 除草剂行业产生的生产废液均具有可生化性差、成分复杂等特点，因此本研究中运用到预处理方法以及预处理装置具有很好的实用意义和应用前景。

参考文献

- [1] Pimental, D., McLaughlin, L., Zepp, A., Lakitan, B., Kraus, T., Kleinman, P., *et al.* (1991) Environmental and Economic Effects of Reducing Pesticide Use. *Bioscience*, **41**, 402-409. <https://doi.org/10.2307/1311747>
- [2] 瞿建宏, 吴伟. 除草剂生产废水经微生物降解前后的毒理效应[J]. 中国环境科学, 2002, 22(4): 297-300.
- [3] 侯纪蓉, 张雨风. 我国农药工业三废治理方法[J]. 化工环保, 1998, 18(1): 15-19.
- [4] Duan, Q. and Li, Z. (2010) The Development and Application Situation of Sulfonylurea Herbicides. *Agrochemicals Research & Application*, **15**, 13-15.
- [5] Andrade, D.C. (2008) Process of Advanced Oxidation for Ionizing Radiation in the Degradation of the Ametrina Herbicida in Discarded Packings of Pead. Ph.D. Thesis, Institute of Energy and Nuclear Research, University of Sao Paulo Sao Paulo.
- [6] 封金华, 卢新俊, 王兰英. 除草剂药害的原因分析与对策[J]. 农村科技开发, 2001(9): 32.
- [7] Colognato, R., Bonelli, A., Ponti, J., Farina, M., Bergamaschi, E., Sabbioni, E., *et al.* (2008) Comparative Genotoxicity of cobalt Nanoparticles and Ions on Human Peripheral Leukocytes *in Vitro*. *Mutagenesis*, **23**, 377-382. <https://doi.org/10.1093/mutage/gen024>
- [8] 矫彩山, 彭美媛, 王中伟, 等. 我国农药废水的处理现状及发展趋势[J]. 农药, 2007, 46(2): 77-80.
- [9] Zhang, Z.-J. (2001) *Sewerage*. China Architecture & Building Press, Beijing, 8.

-
- [10] 赵强. 除草剂废水处理技术研究[D]: [硕士学位论文]. 石家庄: 河北科技大学, 2010: 1-3.
- [11] 张全兴, 刘大华. 我国应用树脂吸附法处理有机废水的进展[J]. 化工环保, 1994, 14(6): 344-347.
- [12] Grillo, R., Pereira, A.E.S., deMelo, N.F.S., Porto, R.M., Feitosa, L.O, Tonello, P.S., *et al.* (2011) Controlled Release System for Ametryn Using Polymer Microspheres: Preparation, Characterization and Release Kinetics in Water. *Journal of Hazardous Materials*, **186**, 1645-165. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.044>
- [13] 王发珍, 李天增. 农药废水预处理方法的研究[J]. 江苏环境科技, 2008, 21(z1): 101-104.
- [14] 谢冰, 徐亚同, 等. 农药废水处理工艺研究[J]. 上海环境科学, 1996, 15(10): 28-30.
- [15] Jin, Y.Z., Zhang, Y.E. and Li, W. (2010) 2003 Micro-Electrolysis Technology for Industrial Waste Water Treatment. *Journal of Environmental Sciences*, **15**, 334-338.
- [16] 宋怀俊, 韩绿霞, 李玉, 任保增, 雒廷亮. 二氧化氯处理农药厂含硫化物废水的研究[J]. 浙江化工, 2005, 36(2): 30-40.
- [17] 朱乐辉, 邱俊, 龚良启. 厌氧好氧工艺处理高盐农药废水低温启动研究[J]. 水处理技术, 2009, 35(9): 105-106.
- [18] 曹晓莹, 沈耀良. ABR 反应器处理草甘膦废水的研究[J]. 工业水处理, 2004, 24(7): 28-29+50.