

经验交流

氟乐灵和三环唑农药生产废水的处理

王方园, 盛贻林

(金华职业技术学院生物工程学院, 浙江 金华 321000)

[摘要] 针对氟乐灵和三环唑生产废水成分复杂、含盐量高等特点, 通过试验提出了采用高温氧化、蒸发浓缩等几套预处理工艺, 回收可利用物质, 处理后部分水回用于生产, 剩余污水采取厌氧消化、接触氧化联合工艺处理, 出水达到综合污水排放一级标准。

[关键词] 农药废水; 氧化; 厌氧消化; 接触氧化

[中图分类号] X786 [文献标识码] B [文章编号] 1005-829X(2004)12-0058-03

自有机磷农药因毒性大、残留时间长、不易分解而退出市场后, 氟乐灵、三环唑等一批技术含量高、可降解、使用范围广的农药产品前景看好。浙江东农化工厂就是一家生产该种产品的大型企业, 由于以氯甲苯为主要原料, 生产过程中产生一些有毒有害废水, 该废水成分复杂、含盐量高, 属难处理废水。为了减少废水对环境的污染, 我们设计了一套清污分流, 轻、重污分流, 部分废水预先处理回收有用物质, 剩余废水再经高温氧化、蒸发浓缩、厌氧消化、接触氧化等工艺处理后达标排放。

1 废水来源

氟乐灵生产主要以氯甲苯为原料, 通过光氯化、氟化、硝化、胺化四道工序合成产品; 三环唑生产主要以邻甲苯胺为原料, 经过加成、氯化、取代、

扩环四道工序合成产品。在这两种产品的生产过程中, 产生大量的含酸、碱、盐及有机物废液, 大部分废液预处理后加工成中间产品回用或出售, 如回收体积分数为 50% 的盐酸、质量分数为 90% 的硫酸、质量分数为 10% 的次氯酸钠、水合肼等。但因生产过程复杂, 生产车间、中试车间还排放设备洗涤水、应急事故排放水等中浓废水, 以及生活污水、冷却水、地面冲洗水等低浓废污水。整个污水处理工艺包括废酸高温氧化、蒸发浓缩、残渣焚烧、综合污水处理等系统。

2 工艺流程

在分析各生产工艺排放废水的不同组分、性质的基础上, 经充分试验、论证, 最终确定的工艺流程见图 1。

3 应用

(1) 正洗。在正洗时, 首先测出所用正洗水的电导率值, 根据此值在报警器上设定好报警临界值, 使其一达到此值就报警, 同时控制器发出指令通过全自动控制阀将水源关闭。这样就能准确地把握好正洗的限度。

(2) 运行。正常出水时, 可根据对水质的要求(实验用水其电导率一般不超出 $18 \mu\text{S}/\text{cm}$), 在报警器上设定好报警临界值, 一达到此值报警器在报警的同时, 控制器发出指令通过全自动控制阀将水源关闭, 从而就能准确地控制好出水的质量。

4 结论

(1) 该设计消除了再生时阴阳离子交换树脂的结

块现象, 再生完全、彻底。

(2) 出水质量大大提高, 出水电导率由原来的 $6.0 \mu\text{S}/\text{cm}$ 降低到 $0.8 \mu\text{S}/\text{cm}$ (最低值)。

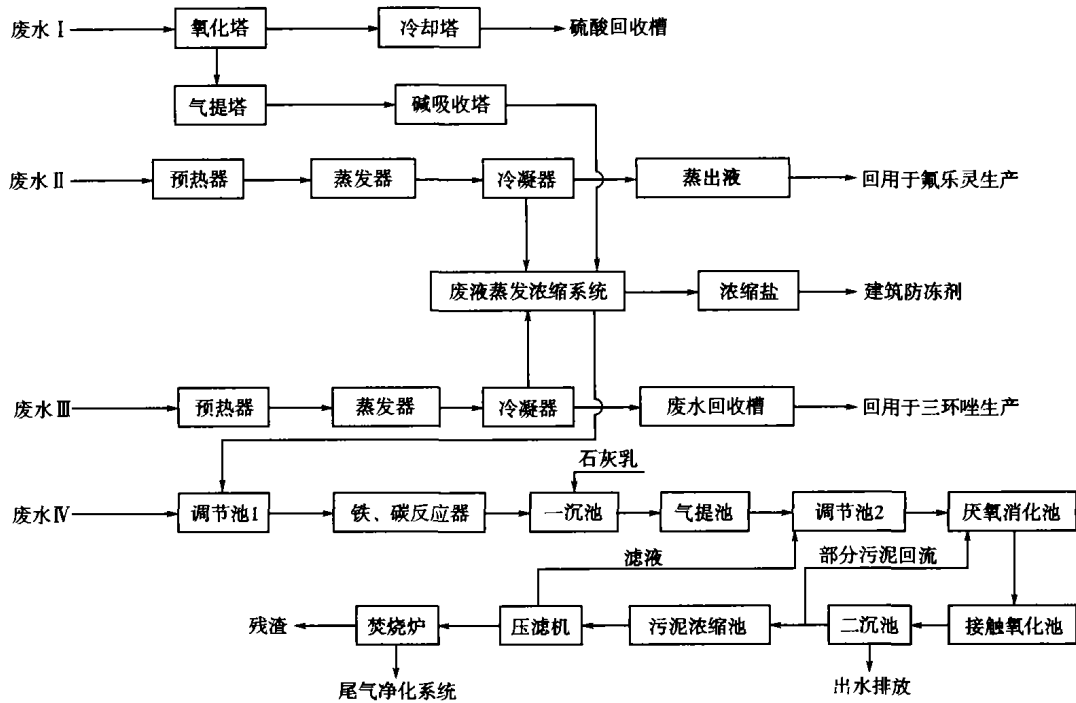
(3) 在保证出水质量的情况下, 总出水量大约增加了 60%。

(4) 自动化程度高, 避免了操作的盲目性, 操作简单方便。

(5) 该设计造价高些, 为降低造价, 可将此种设计改成半自动控制, 只保留报警系统, 将全自动控制阀换成普通控制阀, 手动操作。

[作者简介] 毕研迎(1964—), 1992年毕业于山东教育学院化学系, 现为山东大学在读研究生, 实验师。联系电话: 0531-6856552; E-mail: biyy6688@sohu.com。

[收稿日期] 2003-04-23



注:废水 I - 氟乐灵硝化废酸; 废水 II - 氟乐灵硝化废水、胺化酸性洗涤水、碱性废水、胺化母液; 废水 III - 三环唑取代反应吸收液、加成蒸发废液、氯化母液中和水; 废水 IV - 三环唑扩环洗涤水、三环唑取代反应水、中试车间废水、生活污水、部分冷却水、氟乐灵氯化洗涤水、胺化洗涤水、氟乐灵硝化尾气吸收水

图 1 工艺流程

3 工艺流程说明

整个污水处理分预处理系统与综合污水处理系统。依据排放废水成分不同,首先回收可利用物质,综合污水再采取生化、物化联合处理。考虑废水中氨氮浓度较高,在生化处理前预先气提除氨。

3.1 废水预处理

(1)高温氧化。在氟乐灵硝化生产排放的废液中含质量分数为 75%~80%的硫酸、质量分数为 3%~5%的硝酸、质量分数为 2%的有机物,在高温氧化炉加热到 200℃以上时,其中的硝酸与有机物可分解成氮气和二氧化碳。高温氧化后产生的气体用碱液吸收,吸收后碱液进入下一个工序废液蒸发浓缩系统,经高温浓缩后,硫酸质量分数提高到 90%,直接售给磷肥生产厂。日处理能力 15 m³/d。

(2)浓缩蒸发。氟乐灵生产中的硝化反应、胺化反应废水,三环唑生产中的加成反应废水、氯化反应废水、取代反应废水分别经预热、蒸发、冷凝回收可利用物质,其蒸出液回收用于氟乐灵生产,残留的母液经蒸发浓缩得浓缩盐作为建材冷冻剂。日处理能力为 30 m³/d。

(3)残渣及污泥焚烧。农药生产过程中,每日产生固体残渣 195 t,另外污水处理系统每日产生污泥 138 t,残渣及污泥均含有剧毒成分,不允许填埋,只

能焚烧,故设立残渣及污泥焚烧系统。因废渣中含有 F、Cl、S、N 等有害元素,为使尾气达标排放,焚烧炉设尾气净化装置。

3.2 综合污水处理

各车间的高浓度废水经预处理回收可利用成分后与中、低浓度废水混合,平均废水量为 350 m³/d。混合后综合废水的最高 COD 质量浓度为 3 000 mg/L,平均质量浓度 900 mg/L;最高氨氮质量浓度 500 mg/L,平均质量浓度 98.5 mg/L。工艺采用预沉、气提、厌氧、接触氧化的方法处理。综合污水先进入调节池 1 进行水量、水质调节,然后通过铁碳反应器,利用 Fe、C 在水溶液中形成原电池作用使含苯环化合物、长碳链有机化合物部分降解,降低 COD_C,提高 B/C 值,增加废水的可生化性。经 Fe、C 反应器后出水加入石灰乳去除氟离子,上清液入气提池除氨,池内用微孔连续曝气,使 NH₃ 挥发,NH₃ 的去除率可达 60%~70%。除氨后废水进入调节池 2,用废 H₂SO₄ 调节 pH 7~9,然后进入厌氧消化池,在厌氧微生物作用下,大部分高分子有机物降解为小分子有机物以利于好氧分解,同时在厌氧条件下,反硝化菌把硝酸盐、亚硝酸盐转化为氮气,再进一步生物脱氮。之后废水进入接触氧化池,在保持一定溶解氧条件下,由附着在弹性填料上的好氧微生物对有机物进一步降解,水中的硝

尼龙 66 盐生产过程中水的重复利用

李向阳

(河南神马尼龙化工有限责任公司, 河南 平顶山 467013)

[摘要] 介绍了河南神马尼龙化工公司的节水经验。该公司根据各种生产用水的水质要求, 采取一系列的技术改造和不同的处理措施, 将尼龙 66 盐生产过程中排放的诸如循环水系统排污水、换热冷却后排水、生化处理后废水等各种生产废水分别回收并重复利用, 节约了生产用水, 减少了废水排放, 取得了良好的经济效益; 同时针对其他尚未回用的废水, 就如何重复利用又提出了一些新的设想。

[关键词] 聚己酰己二胺(酰胺-66); 节水; 回收利用

[中图分类号] TQ085 [文献标识码] B [文章编号] 1005-829X(2004)12-0060-03

神马集团尼龙 66 盐工程是国家“八五”、“九五”重点工程, 总投资近 30 亿元, 设计年产尼龙 66 盐 6.5 万吨、尼龙树脂切片 1.7 万吨、公司的八套主要生产装置分别从日本和意大利引进, 公用工程为

国内配套, 1999 年 12 月正式投产。运行四年来, 经过一系列水重复利用的技术改造工作, 增产降耗, 万元产值用水量从 2000 年的 95.2 t 降低到 2003 年的 65.1 t。

化菌再将氨转化为亚硝酸盐、硝酸盐。最后废水进入二沉池, 沉降分离接触氧化池内脱落的生物膜, 二沉池污泥一部分回流厌氧消化池, 剩余污泥压滤后焚烧处理。

4 设计参数及主要构筑物

设计参数及主要构筑物见表 1。

表 1 设计参数和主要构筑物

构筑物	设计参数	有效容积/ m ³	规格尺寸/ m	数量
调节池 1	HRT=7d	400	D20.0 H2.0	1
一沉池 (竖流式)	$q=0.06$ m/h 过流面积 38 m ²	200	D7.5 H4.5	1
气提池	HRT=24h	60	2.76×4.5×4.0	1
调节池 2	HRT=30d	900	D20.0 H3.0	1
厌氧池	HRT=38h	240	2.76×4.5×4.0	1
接触 氧化池	HRT=28h	350	2.76×14.4×3.6	3
二沉池 (斜板)	$q=0.42$ m/h 过流面积 30 m ²	180	4.0×14.4×3.6	1
集液池	HRT=24h	30	3.0×5.0×2.0	1
清水池		630	19.4×14.4×2.25	1

5 综合污水运行监测结果

综合污水运行监测结果见表 2。

表 2 综合污水运行监测结果

项目	pH	COD _{Cr} / (mg·L ⁻¹)	BOD ₅ / (mg·L ⁻¹)	NH ₃ -N/ (mg·L ⁻¹)
进水	0.5~11.6 (8.5)	890~3000 (900)	150~305 (245)	30~500 (98.5)
出水	6.5~8.0	75~95(80)	12~19(15)	2.5~13.5(11.5)
标准	6.9	100	20	15

注: 括号内数据为平均值。

6 工程运行成本

该废水处理工程, 包括各预处理及回用系统总废水量 300 t/d, 工程总投资为 249.2 万元, 废水处理成本见表 3, 单位处理运行费用 2.85 元/t, 扣除水回用节约水费及回收原料出售等收入, 废水处理成本为 1.55 元/t。

表 3 废水处理运行成本

项目	数量	单价	费用/(元·d ⁻¹)
工资费	9 人	30 元/(d·人)	270
电费	230 kW·h/d	0.8 元/(kW·h)	184
维修费			250
药剂费		0.5 元/t	150
合计			854

7 结论

从该厂污水处理工程的运行情况看, 用该工艺处理农药生产废水, 方法可行, 不但运行成本低, 而且操作方便, 效果良好。虽然农药生产废水的成分复杂, 污染负荷较高, 但最终还是实现了达标排放。

[作者简介] 王方园(1966—), 金华职业技术学院高级工程师, 主要从事环境工程的教学及水处理技术研究、“三废”治理工程项目设计, 调试等工作。电话: 13064646880, 0579-2473021(H)。

[收稿日期] 2004-03-11