(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104891739 B
(45)授权公告日 2018.04.10

(21)申请号 201510280006.3
(22)申请日 2015.05.28
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104891739 A
(43)申请公布日 2015.09.09
(73)专利权人 湖北仙隆化工股份有限公司
地址 433000 湖北省仙桃市沿江大道东36号
(72)发明人 蒋远华 杨晓勤 张战利 肖忠敏
(74)专利代理机构 宜昌市三峡专利事务所 42103
代理人 蒋悦
(51)Int.Cl.
C02F 9/14(2006.01)
C02F 103/36(2006.01)

审查员 佟婧怡

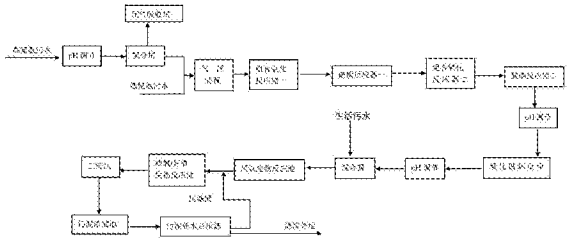
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

一种农药污水的处理方法

(57)摘要

本发明提供一种农药污水的处理方法，具体步骤为，将农药污水pH值调节至11-12后进入氨分塔；氨分塔的气体经空气鼓出、硫酸吸收、次氯酸钠溶液氧化后排放；氨分塔的液体经除渣后依次经组合氧化反应器一、破磷反应器1、组合氧化反应器二，破磷反应器2氧化后污水经固液分离后回收固体，液体调pH值3～4后，经氧化破坏反应器破坏包括吡啶环或苯环的环键，得到混合污水溶液；(混合污水溶液调pH值为6-9后，加入低盐低COD生活污水对混合污水溶液进行混合，混合后污水进入生物反应系统进行处理。该工艺大大节省的开支，可在农药污水及其他污水一并处理，简化了步骤。



CN 104891739 B

1.一种农药污水的处理方法，其特征在于，包括如下步骤，

污水水量水质情况如下表：

混合废水中，满产总量320t/d，含盐量14%，COD 22000ppm，总磷2000mg/L，pH 13，氨氮20000mg/L，悬浮物1500mg/L，色度10000倍；

1）调节农药污水的pH值至12后泵入氨分塔，通入蒸汽后控制氨分塔中污水温度大于85℃，鼓入空气将污水中的氨氮从废水中吹出来，经氨分塔后的气体，95%以上为氨气，其余5%为小分子易挥发性气体，甲醇、乙醇，经硫酸吸收氨气后再经次氯酸钠溶液，利用其氧化性对剩余气体中的有机物氧化后排放，去除氨氮后，从氨分塔出来的液体流COD为18000ppm～24000ppm，氨氮18000mg/l～22000 mg/l，与其他工序产生的低浓度氨氮污水低浓度氨氮污水中的COD为35000ppm及以上，总磷为3300 mg/L及以上混合后进入气浮装置除去污水中的悬浮物和油滴不溶物；

2）经步骤1）中气浮装置的出水进入组合氧化反应器一中，经过电氧化，以污水作为介质，在电极中通入直流电，使溶液中产生·OH基团，利用·OH的氧化作用，氧化污水中的各种有机物质，同时，污水中的Cl^-在阳极放出电子，形成Cl_2，进一步在溶液中形成ClO^-，溶液中的Cl_2/ClO^-的氧化作用能有效去除废水中的COD及NH_3-N，和铁碳芬顿氧化后，大部分有机物被氧化，氧化后的污水经破磷反应器1氧化，氧化剂包括双氧水、次氯酸钠、次氯酸钙，污水中剩余的有机磷至氧化成无机磷，剩余液体污水依次进入组合氧化反应器二、破磷反应器2，重复上述过程，经连续两次多级氧化后的污水经固液分离后回收固体；

所述的破磷反应器1内设置有化学氧化剂，所述的化学氧化剂为双氧水、次氯酸钠或次氯酸钙，其通入量为0.5-20%；所述的破磷反应器2内设置有化学氧化剂，所述的化学氧化剂为双氧水、次氯酸钠或次氯酸钙，其通入量为0.1-10%；

3）步骤2）中分离的液体加酸调节pH值至3-4后泵入到氧化破环反应器中，利用电流和电压差破坏吡啶或苯环的环键，之后调节pH值至6-9，加入生活污水与其混合后进入生物反应系统；所述的氧化破环反应器内设置有双氧水、次氯酸钠或次氯酸钙，其通入量为0.1-10%；

4）混合后的污水进入生物反应系统后，混合污水先进入厌氧生物反应器，难降解大分子有机物被转化为小分子物质，污水生化性被进一步大幅度提高，残余的有机氮化物大部分被转化为还原型无机氮，在缺氧/好氧生物反应器中，总氮及残余的氨氮被有效去除，COD被高效去除，经二沉池沉淀后出水达标排放，剩余污泥经污泥浓缩压滤制饼后外运处置。

2.根据权利要求1所述的农药污水的处理方法，其特征在于，步骤1）中，所述的硫酸的质量浓度为5%-50%；次氯酸钠的质量浓度为5%-10%。

一种农药污水的处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有毒有机污染物污水的处理方法，具体涉及多种农药混合污水的处理方法。

背景技术

[0002] 生产农药的化工企业一般将多种农药的污水混合，污水中含高浓度有机物和盐分等。目前污水处理采用的是完全混合式表面曝气法。完全混合式表面曝气法是生化处理的一种方法。它是以废水中有机污染物作为培养基，在有氧的条件下，对各种微生物进行培养，形成活性污泥。利用活性污泥在废水中凝聚吸附氧化，分解和沉淀分离等作用除去废水中的有机质，使废水得以净化。但，该方法工艺复杂，耗费较高，一旦公司搬迁，污水将更难处理。

发明内容

[0003] 本发明的目的之一是提供一种农药污水的处理方法，处理过程安全、可靠，处理后的排放值完全符合城镇下水道水质标准，且污水的吨处理成本低，约100元/吨。

[0004] 为了实现以上目的，本发明采用如下工艺技术方案：一种农药污水的处理方法，包括以下步骤：

[0005] 一种农药污水的处理方法，包括如下步骤：

[0006] (1)pH值调节

[0007] 将生产农药过程中产生的高浓度污水加质量浓度为30％的液碱后，调pH值至11-12后进入氨分塔；

[0008] 所述的高浓度污水包括生产毒死蜱、敌敌畏、辛硫磷、水胺硫磷农药原药过程中产生的一种、两种或者多种混合污水，该污水的COD为18000ppm～24000ppm，氨氮18000mg/L～22000mg/L，总磷1500mg/L～2000mg/L，悬浮物1000mg/L～2000mg/L，色度约10000倍的酸性污水。

[0009] (2)脱氨

[0010] 将调节好pH值的高浓度污水泵入氨分塔，通入蒸汽保持氨分塔中污水温度＞85℃，鼓入空气，将高浓度污水中的气体自氨分塔吹出，该气体依次经硫酸吸收、次氯酸钠溶液氧化后排放；

[0011] 所述的硫酸的质量浓度为5％-50％；次氯酸钠的质量浓度为5％-10％。

[0012] 所述的高浓度污水中的气体包括体积分数为95％及以上的氨气，体积分数为5％及以下的甲醇、乙醇，所述经酸吸收和次氯酸钠氧化后排放的气体为氮气、二氧化碳。

[0013] 从氨分塔出来的液体流的COD为18000ppm～24000ppm，氨氮18000mg/L～22000mg/L，低浓度氨氮污水中的COD为35000ppm及以上，总磷为3300mg/L及以上。

[0014] (3)气浮

[0015] 从步骤(2)中的氨分塔出来的液体流与低浓度氨氮污水混合后进入气浮装置出去

污水中的悬浮物及油滴，得到气浮污水；

[0016] 脱氨后的污水氨氮去除率达到90％以上，除去水中的悬浮物和油滴等杂质后进入下一步的组合氧化中。

[0017] 其中所述悬浮物的去除率达到60％以上；

[0018] 其中，悬浮物和油滴是指不溶物。

[0019] (4)组合氧化和破磷

[0020] 将步骤(3)中得到的气浮出水依次进入组合氧化反应器一进行氧化，破磷反应器1氧化中，经氧化后的氧化液再依次进入组合氧化反应器二进行氧化，破磷反应器2氧化，经连续的两次多级氧化后的污水经固液分离后回收固体；

[0021] 所述的气浮污水进入组合氧化反应器一进行氧化是指电氧化和物理氧化，电氧化是通入直流电，利用电压差进行氧化，物理氧化是采用芬顿氧化，经组合氧化反应器一进行氧化后大部分有机物被氧化，其中有机磷被氧化为无机磷。

[0022] 所述的破磷反应器1内设置有化学氧化剂，所述的化学氧化剂为双氧水、次氯酸钠或次氯酸钙，其通入量为0.5-20％；所述的破磷反应器2内设置有化学氧化剂，所述的化学氧化剂为双氧水、次氯酸钠或次氯酸钙，其通入量为0.1-10％。

[0023] 其中，经两级组合氧化和破磷处理后的污水各项指标都得到大幅度降低，特别是总磷去除率达到90％以上。色度去除率达到80％。COD去除率也接近60％。

[0024] (5)破环

[0025] 将步骤(4)中固液分离后的液体加酸控制pH值3～4后，泵入到氧化破坏反应器中，同时在电氧化的作用下破坏包括吡啶环或苯环的环键，得到混合污水溶液；

[0026] 所述的氧化破坏反应器内设置有双氧水、次氯酸钠或次氯酸钙，其通入量为0.1-10％。

[0027] (6)稀释混合

[0028] 将步骤(5)中的混合污水溶液调pH值为6-9后，加入低盐低COD生活污水对混合污水溶液进行混合，混合后污水进入生物反应系统进行处理；

[0029] 所述的低盐低COD生活污水中含盐量低于5000ppm，COD低于500mg/L。

[0030] (7)厌氧反应

[0031] 在生物反应处理系统中，混合后污水首先进入厌氧生物反应器中，难降解大分子有机物被转化为小分子有机物质，有机氮转化为无机氮，再将污水送入缺氧/好氧生物反应器，经反应后的污水进入沉淀池沉淀后，出水达标排放，剩余污泥经污泥浓缩后压滤制饼。

[0032] 所述经反应后的污水COD＜500mg/L，氨氮＜40mg/L，总磷＜5mg/L，悬浮物＜70mg/L，色度60倍以下，pH值6-9，完全达到排放标准。

[0033] 整个系统产生的废气经收集加压后，与生化好氧池水充分混合后送入好氧池，通过生化降解，去除异味。

附图说明

[0034] 图1为农药污水的处理的工艺流程图。

具体实施方式

[0035] 下面通过具体实施例对本发明的工艺技术方案进行详细说明。

[0036] 实施例1

[0037] 湖北仙隆化工生产的主要产品毒死蜱杀虫剂、敌敌畏、辛硫磷、水胺硫磷所产生的污水为实施方案，污水总量约320t/d。

[0038] 污水水质水量情况如下

[0039] 污水水量水质情况如下表。实际总水量320t/d，设计总水量350t/d。

[0040] 指标超标项：COD、氨氮、总盐、色度和PH值。主要指标全部严重超标。

[0041]

	满产总量（t/d）	含盐量	COD (ppm)	总磷 (mg/L)	pH值	氨氮 (mg/L)	悬浮物 (mg/L)	色度（倍）
混合废水	320	14%	22000	2000	13	20000	1500	10000

[0042] 处理要求

[0043] 出水低于《污水排入城镇下水道水质标准》要求，主要指标如下：

[0044]

序号	项目指标	排放限值	要求指标	
1	pH值	6-9	6-9	
2	COD	500	500	mg/L
3	色度	60	60	
4	SS	400	70	mg/L
5	氨氮	40	15	mg/L
6	总磷	8	5	mg/L

[0045] 污水处理工艺流程

[0046] 对农药污水进行了水质成分分析，根据不同种类污水水质特点进行了相应可处理性实验，包括脱盐实验、酸析实验、脱氨实验、脱磷实验、生物处理实验、高级氧化实验等，根据实验结果和甲方要求确定出处理工艺，工艺流程如图1所示。具体工艺步骤为：

[0047] 1)调节农药污水的pH值至12后泵入氨分塔，通入蒸汽后控制氨分塔中污水温度大于85℃，鼓入空气将污水中的氨氮从废水中吹出来，经氨分塔后的气体(95％以上为氨气，其余5％为小分子易挥发性气体，如甲醇、乙醇等)，经硫酸吸收氨气后再经次氯酸钠溶液，利用其氧化性对剩余气体中的有机物氧化后排放，去除氨氮后，从氨分塔出来的液体流(COD为18000ppm～24000ppm，氨氮约18000mg/l～22000mg/l，)与其他工序产生的低浓度氨氮污水(低浓度氨氮污水中的COD为35000ppm及以上，总磷为3300mg/L及以上)混合后进入气浮装置除去污水中的悬浮物和油滴等不溶物；

[0048] 2)经步骤1)中气浮装置的出水进入组合氧化反应器一中，经过电氧化(以污水作为介质，在电极中通入直流电，使溶液中产生·OH基团，利用·OH的氧化作用，氧化污水中的各种有机物质。同时，污水中的Cl^-在阳极放出电子，形成Cl_2，进一步在溶液中形成ClO^-，溶液中的Cl_2/ClO^-的氧化作用能有效去除废水中的COD及NH3-N。)和铁碳芬顿氧化后，大部分有机物被氧化，氧化后的污水经破磷反应器1氧化(氧化剂包括双氧水、次氯酸钠、次氯酸

钙等)污水中剩余的有机磷至氧化成无机磷，剩余液体污水依次进入组合氧化反应器二、破磷反应器2，重复上述过程，经连续两次多级氧化后的污水经固液分离后回收固体；

[0049] 所述的破磷反应器1内设置有化学氧化剂，所述的化学氧化剂为双氧水、次氯酸钠或次氯酸钙，其通入量为0.5-20％；所述的破磷反应器2内设置有化学氧化剂，所述的化学氧化剂为双氧水、次氯酸钠或次氯酸钙，其通入量为0.1-10％。

[0050] 其中，经两级组合氧化和破磷处理后的污水各项指标都得到大幅度降低，特别是总磷去除率达到90％以上。色度去除率达到80％。COD去除率也接近60％。

[0051] 3)步骤2)中分离的液体加酸调节pH值至3-4后泵入到氧化破环反应器中，利用电流和电压差破坏吡啶或苯环的环键，之后调节pH值至6-9，加入生活污水与其混合后进入生物反应系统；所述的氧化破坏反应器内设置有双氧水、次氯酸钠或次氯酸钙，其通入量为0.1-10％。

[0052] 4)混合后的污水进入生物反应系统后，混合污水先进入厌氧生物反应器，难降解大分子有机物被转化为小分子物质，污水生化性被进一步大幅度提高，残余的有机氮化物大部分被转化为还原型无机氮。在缺氧/好氧生物反应器中，总氮及残余的氨氮被有效去除，COD被高效去除，经二沉池沉淀后出水达标排放，剩余污泥经污泥浓缩压滤制饼后外运处置。

[0053] 整个系统产生的废气经收集加压后，与生化好氧池水充分混合后送入好氧池，通过生化降解，去除异味。

[0054] 整个系统通过PLC自动控制运行。

[0055] 工艺单元处理效果如下：

[0056]

主要工艺段	内容	COD	氨氮	总磷	悬浮物	色度	PH 值
		(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	倍	—
氨分塔	进水	22000	20000	2000	1500	10000	12
	去除率	2%	90%	1%	——	——	——
	出水	19600	2000	1980	1500	10000	11
气浮装置	进水	19600	2000	1980	1500	10000	11
	去除率	5%	5%	1%	60%	——	——
	出水	18620	1900	1960	600	10000	11
组合氧化反应器（一）/破磷反应器 1	进水	18620	1900	1960	600	10000	11
	去除率	40%	60%	75%	15%	60%	——
	出水	11172	760	490	510	4000	11
组合氧化反应器（二）/破磷	进水	11172	760	490	510	4000	11
	去除率	30%	50%	70%	10%	50%	——

[0057]

反应器 2	出水	7820	380	147	459	2000	11
氧化破环反应器	进水	7820	380	147	459	2000	11
	去除率	10%	20%	——	10%	80%	——
	出水	7038	304	147	413	400	10
稀释混合器（水量增加数倍）	进水	7038	304	147	413	400	6-9
	去除率	——	——	——	——	——	——
	出水	1500	50	12	200	50	6-9
厌氧反应器	进水	1500	50	12	200	50	6-9
	去除率	15%	——	——	——	——	——
	出水	1275	70	12	300	50	6-9
缺氧-好氧反应器/二沉池	进水	1275	70	12	300	50	6-9
	去除率	70%	60%	66%	90%	20%	——
	出水	383	28	4	30	40	6-9
排放标准	出水	500	40	5	70	60	6-9

[0058] 主要设备及构筑物

[0059]

序号	名 称	单位	数量	单价/万元	总价/万元
1	氨分离装置	套	1	40	40
2	电气浮装置	套	1	350	350
3	组合氧化反应装置	套	2	550	1100
4	破磷装置	套	2	30	60
5	氧化破环反应装置	套	1	850	850
6	稀释混合器	组	2	5	10
7	厌氧反应装置	套	1	120	120

[0060]

8	一体式缺氧好氧反应系统装置	套	1	140	140
9	PH 反应及控制装置	套	3	20	60
10	配药及加药装置	套	8	15	120
11	污泥泵	台	5	2	10
12	耐蚀污水泵	台	12	5	60
13	磁悬浮离心风机	台	2	25	80
14	离心机	台	4	40	160
15	压滤机	台	1	10	10
16	PLC 控制系统	套	1	80	80
17	配电及管线、阀门	米	若干	50	50
	合计				**3300**

[0061] 工程占地、设备报价与运行成本

[0062] 工程总占地3000平米，其中生物反应装置占地2000平米，其它装置等占地1000平

米。

[0063] 设备价3300万元，取费后3956.04万元，土建等其他投资1279.5万元，项目投资合计5235.54万元。

[0064] 运行成本估算(按照水量350吨/天折算，不包括人工费)：(1)蒸汽消耗8.6元/吨水；(2)药剂消耗63.2元/吨水；(3)电耗24元/吨水；(4)材料消耗2.4元/吨水。运行成本合计98.2元/吨水。

[0065] 本发明的上述技术方案还可以对毒死蜱杀虫剂、敌敌畏、辛硫磷、水胺硫磷单独的农药污水采用上述技术方案进行处理。

[0066] 进一步的本发明的技术方案还可以对医药混合型污水进行处理，例如实验室或科研院所在进行医学上的研究过程中产生的有毒有机污染物污水。

[0067] 进一步的本发明的技术方案还可以对生产橡胶类的混合型污水进行处理，例如对防毒面具等企业生产的有毒有机污染物进行处理。

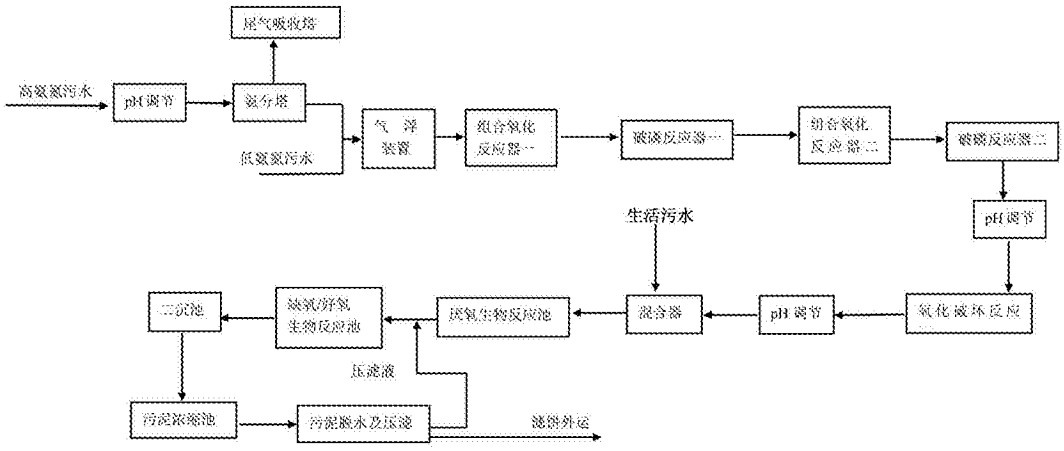

尾气吸收塔
高氨氮污水
pH调节
氨分塔
低氨氮污水
气 浮
装置
组合氧化
反应器一
催化反应器一
组合氧化
反应器二
催化反应器二
pH调节
生活污水
氧化破环反应
pH调节
混合器
厌氧生物反应池
缺氧/好氧
生物反应池
二沉池
回流液
污泥浓缩池
污泥脱水及压滤
泥饼外运

图1