



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104193061 B

(45) 授权公告日 2016.05.11

(21) 申请号 201410441815.3

JP 2004034008 A, 2004.02.05, 全文.

(22) 申请日 2014.09.02

张红艳等. 湿式氧化法处理高盐度难降解农药废水. 《化工进展》. 2007, 第 26 卷 (第 3 期), 第 417-421, 425 页.

(73) 专利权人 浙江奇彩环境科技股份有限公司
地址 312000 浙江省绍兴市舜江路 683 号 9 楼 903 室

审查员 蔡文婷

(72) 发明人 张仲平 张毅

(74) 专利代理机构 绍兴市越兴专利事务所 (普通合伙) 33220

代理人 蒋卫东

(51) Int. Cl.

C02F 9/10(2006.01)

C01C 1/16(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1576242 A, 2005.02.09, 全文.

CN 101628767 A, 2010.01.20, 全文.

CN 103601331 A, 2014.02.26, 全文.

CN 102826673 A, 2012.12.19, 说明书第

0005-0053 段, 附图 1.

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种百草枯农药废水的处理方法

(57) 摘要

本发明公布了一种百草枯农药废水的处理方法, 属于三废处理技术领域。包括臭氧氧化→浓缩结晶→洗盐, 加入吸附剂后通臭氧 1-2 小时可较彻底的氧化氰化物, 加入双氧水促进臭氧氧化速度, 氧化结束后加入少量双氧水后颜色保持稳定, 过滤除去废渣, 得到的废水直接浓缩, 得到的盐再经少量水洗漂洗就可达到工业用盐标准。将本发明应用于百草枯农药废水处理, 处理成本较低, 对设备要求低, 简单易操作, 运行成本低, 回收盐价值较大, 适合中小型企业废水处理。

1. 一种百草枯农药废水的处理方法,其特征包括如下步骤:(1)臭氧氧化:向收集的废水中添加废水质量0.1-5%的吸附剂,体系pH值通过盐酸或氨水调控至6-8,通入臭氧氧化处理1-4小时,臭氧流量为30-90g/h;加入废水质量0.5-3%的双氧水,双氧水浓度为50-70%,继续氧化1-10小时;(2)过滤:向步骤(1)氧化处理后的废水中再次加入废水质量0.05-0.5%、质量浓度30%的双氧水,搅拌0.1-1小时后过滤;(3)浓缩结晶:将步骤(2)过滤后的滤液进行浓缩结晶后,分离得到结晶盐;(4)洗盐:采用饱和盐溶液对步骤(3)的结晶盐洗涤1-5次,循环次数为1-5次,饱和盐溶液用量为所处理废水总质量的10-50%,过滤得到成品,洗涤废水则再回用至浓缩结晶进行成品盐的回收和纯化。

2. 如权利要求1所述的一种百草枯农药废水的处理方法,其特征包括:所述的吸附剂为氧化铝、活性炭、分子筛、硅藻土、粉煤灰中的一种或其混合物。

3. 如权利要求1所述的一种百草枯农药废水的处理方法,其特征包括:步骤(3)中,浓缩结晶是指MVR蒸发浓缩、单效浓缩或者多效浓缩中的一种或多种的组合,饱和盐溶液为饱和氯化铵溶液。

一种百草枯农药废水的处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种百草枯农药废水的处理方法,属于三废治理技术领域。

背景技术

[0002] 随着农业的飞速发展,农药的种类和用量也迅速增长,现阶段,我国所用的大部分农药都属于有机农药,许多具有毒性大、难分解等特点,农药废水成为水处理领域的一大难题。目前常用的方法有:生化处理、焚烧法、超级氧化等:生化处理一般需要长期驯化微生物,且效果不稳定,许多农药不能彻底分解,部分微生物还会将其转为分解更难、毒性更强的产物;焚烧法所需条件苛刻、成本过高,还易泄露有毒有害气体;超级氧化对设备要求高,所以成本高,且运行危险性较大,难以普及。

[0003] 部分企业采用活性污泥法结合焚烧法处理百草枯废水(张咏梅,等),估算成本约2000元/吨废水;还有企业采用催化氧化法(CN 1576242A),废水中加入催化剂,在100-200℃、0.9-1.5MPa的条件下反应12-24小时,COD去除率高于90%,氰根几乎完全去除,色度的去除率也超过了90%,出水可以直接进生化池,但此工艺所需压力较大、反应时间较长,成本过高,不适合中小型企业及较大企业的连续式工业废水处理系统;专利CN 101628767A发表了一种依次回收百草枯、氰根、铵盐的工艺,以萃取法回收百草枯,以碱性乳化液吸收氰根,再对除氰后的废水二效蒸发得到铵盐,该工艺回收了大部分有害物质,但回收过程操作复杂,所需药剂种类多且价格较高,较难自动化管理且成本较高;伏广龙等人于2012年发表文章,用TiO₂/粉煤灰协同Fenton试剂处理百草枯废水,TiO₂/粉煤试剂制备方法复杂、成本过高,难以推广。

发明内容

[0004] 百草枯生产过程中产生大量高色度、高COD、高氨氮且高毒性的有毒废水,现在并没有通用的、经济可行的处理方法,本发明采取臭氧氧化→浓缩结晶→洗涤为主的工艺处理百草枯废水,并以臭氧氧化为主的方法处理该废水,流程简短,操作简单,可以用较低的成本回收得到较纯的氯化铵盐及其他可回用产物,得到产品合格且产生固废量小,相比已有工艺,本工艺易操作、成本低,更适合中小企业和转型期的企业。

[0005] 为实现上述目的,本发明采取的技术方案如下:

[0006] 一种百草枯农药废水的处理方法,以“臭氧氧化→浓缩结晶→洗涤”为主线,具体步骤如下:

[0007] (1)臭氧氧化:向收集的废水加入吸附剂和双氧水,并通臭氧氧化脱色;臭氧氧化过程中以盐酸或氨水控制反应的pH保持在5-7。

[0008] (2)过滤:向步骤1)处理后的溶液中加入少量双氧水,稍作搅拌后直接过滤。

[0009] (3)浓缩:步骤2)中得到的滤液浓缩结晶;

[0010] (4)洗盐:分离步骤3)的浓缩液得到略带颜色的盐,加入饱和盐溶液洗涤1-5次,过滤得到较干净的盐。

[0011] 进一步完善上述工艺,得到以下:

[0012] 步骤(1)中,双氧水质量浓度为50%,投加量为废水质量的0.01-10%,起到催化氧化的作用,用于强化臭氧的氧化作用;吸附剂的投加量为废水质量的0.1-5%。更为优选的,通入的臭氧流量为30-90g/h;吸附剂为氧化铝、活性炭、分子筛、硅藻土、粉煤灰中的一种;双氧水的添加量为废水质量的0.5-3%,体系pH值通过盐酸或氨水调控,pH控制在6-8。

[0013] 步骤(2)中,臭氧氧化后的溶液需继续加入质量浓度为30%的双氧水,双氧水的添加量为废水质量的0.01-2%,用于稳定臭氧氧化效果,防止溶液颜色变深。更为优选的,双氧水的添加量为废水质量的0.05-0.5%。

[0014] 步骤(3)中,浓缩采用MVR蒸发浓缩、单效浓缩或者多效浓缩中的一种或其组合;浓缩所得冷凝热水作为洗涤水、循环水、产品补给水或者直排和中水回用,蒸发所得整齐可作为循环蒸汽加热使用。

[0015] 步骤(4)中,洗盐采用饱和氯化铵溶液洗涤,洗涤用量为废水质量的10-50%,洗涤次数为1-5次,循环次数为1-5次,循环使用后的洗涤废水则回至步骤(3)蒸发浓缩系统进行制盐。

[0016] 百草枯农药废水不仅具有高COD、高NH₃-N等特点,而且还含有大量剧毒氰化物,采用本发明上述技术方案,其处理过程包括“臭氧氧化→浓缩→洗盐”,可以获得符合干净的回收盐氯化铵,将分离获得的氯化铵干燥后回用到工业生产中,蒸馏出水及冷却水回用到生产中,收集的热能也可作为生产能源使用,洗涤废水可以继续制盐。在上述废水处理过程中可得到多种可循环使用的能源,大幅节省处理成本,经济环保,其工作原理及有益效果如下:

[0017] 1.回收制盐过程中,以双氧水作为催化剂,具有绿色、环保、易回收等优点,且反应过程中不会引入金属离子等难去除离子,整个反应过程中不使用贵金属催化剂,成本较低;

[0018] 2.回收处理过程是在常压过程中处理的,因此,反应过程中不需高温高压等复杂条件,工艺控制较为方便,操作更便捷。

[0019] 3.本发明上述处理过程中,所采用的催化剂双氧水具有一定的氧化还原性,在中性或碱性废水体系中,不仅有利于强化臭氧的氧化作用,促进反应进行,提高出水水质;而且,由于废水多是暴露在室外环境中,臭氧氧化处理后的,过量的双氧水有利于氧化效果的保持和稳定,确保了处理效果的维持,废水处理效果更好,无机盐品质得到改善。

[0020] 4.在本发明所提供的工艺中,反应过程中不会引入新的金属离子等难去除离子,所添加的催化剂双氧水在反应完毕后,会以滤液或蒸馏液等形式排出,因此,整个反应过程中,几乎不产生固废量,避免了废水处理所因此的废渣等二次污染源的产生,处理成本低。

附图说明

[0021] 图1为本发明的工艺流程图。

具体实施方式

[0022] 实施例1

[0023] 百草枯农药废水(COD=65200 mg/L, NH₃-N含量为89930 mg/L, CN⁻含量=1100 mg/L, pH=10-12),加质量浓度为36-38%的盐酸调节pH为10,加入废水质量5%活性炭,通

臭氧氧化反应2小时后,加入废水质量10 % 的双氧水(质量浓度为50 %),继续氧化6小时。反应过程中在线调节pH,使系统pH稳定在9左右。氧化结束后的废水中立刻加入2% 的双氧水(质量浓度为30 %)并搅拌混合0.5小时。过滤得到的滤液为清亮的浅橘红色,测得滤液COD去除率约75 %。将滤液浓缩结晶,得到略带黄色的盐,用20 % 的饱和洗液洗涤一遍,即得到合格的工业盐。浓缩得到的冷凝液清澈透明,经测定COD=80 mg/L,氨氮大于1000 mg/L。

[0024] 实施例2

[0025] 本实施例中,百草枯废水(COD=65200 mg/L, NH₃-N含量为89930 mg/L, CN⁻含量=1100mg/L, pH=10-12)加盐酸(36-38%wt)调节pH约为5,加入废水质量5%的硅藻土,其余处理方式与实施例1相同。氧化处理后的废水经过滤得到清亮的红棕色滤液,滤液COD去除率为57 %;将滤液浓缩结晶,得到暗红色的盐,用30% 的饱和溶液洗涤2遍,可得到合格的工业盐;浓缩得到的冷凝液清澈略红,测得COD=340 mg/L,氨氮小于35 mg/L。

[0026] 实施例3

[0027] 本实施例中,百草枯废水(COD=65200 mg/L, NH₃-N含量为89930 mg/L, CN⁻含量=1100mg/L, pH=10-12)加盐酸(36-38%wt)调节pH约为7,加入废水质量0.1%的活性炭,其余处理方式与实施例1相同。氧化结束后的废水经过滤得到清亮的黑红色滤液,滤液COD去除率为66 %。滤液浓缩结晶,得到灰红色的盐,用40% 的饱和溶液洗涤2遍,可得到合格的工业盐。浓缩得到的冷凝液清澈略黄,测得COD=80 mg/L,氨氮约100 mg/L。

[0028] 实施例4

[0029] 本实施例中,百草枯废水(COD=65200 mg/L, NH₃-N含量为89930 mg/L, CN⁻含量=1100mg/L, pH=10-12)加盐酸(36-38%wt)调节pH约为7,加入废水质量5%的活性炭,通臭氧氧化反应2小时后,加入废水质量2%的双氧水(质量浓度50%),继续氧化6小时,其余处理方式与实施例1相同。氧化处理过后的废水经过滤得到红色滤液,滤液COD去除率为60 %;滤液浓缩结晶,得到浅红色的盐,用25 % 的饱和溶液洗涤2遍,可得到合格的工业盐;浓缩得到的冷凝液清澈略黄,测得COD=282 mg/L,氨氮约100 mg/L。

[0030] 实施例5

[0031] 本实施例中的设置与实施例1相同,区别在于:百草枯废水(COD=65200 mg/L, NH₃-N含量为89930 mg/L, CN⁻含量=1100mg/L, pH=10-12)加盐酸(36-38%wt)调节pH约为7,加入废水质量5%的活性炭,通臭氧氧化反应2小时后,加入废水质量2 % 的双氧水(质量浓度为50 %),继续氧化6小时。氧化处理过后的废水直接过滤,得到清亮的浅红色滤液,滤液COD去除率为69%;将滤液在空气中暴露24小时后,滤液颜色变为黑红色,COD略有升高,将滤液浓缩结晶,得到灰红色的盐,用35 % 的饱和溶液洗涤2遍,可得到合格的工业盐;浓缩得到的冷凝液清澈略黄,测得COD=62 mg/L,氨氮约100 mg/L。

[0032] 实施例6

[0033] 百草枯农药废水(COD=65200mg/L, NH₃-N含量为89930 mg/L, CN⁻含量=1100 mg/L, pH=11)加质量浓度为36-38 % 的盐酸调节pH为7,加入百草枯农药废水总质量0.5 % 活性炭,通臭氧氧化反应1小时后,加入百草枯农药废水总质量2.5 % 的双氧水(质量浓度为50 %),继续氧化3小时,反应过程中在线调节pH,使系统pH稳定在7左右;氧化结束后的废水中立刻加入0.5 % 的双氧水(质量浓度为 30 %)并搅拌混合0.2小时;过滤得到的滤液为清亮

的红色,测得滤液COD去除率约65%;将滤液浓缩结晶,得到略带黄色的盐,用20%的饱和盐溶液洗涤2遍,即得到合格的工业盐;浓缩得到的冷凝液清澈透明,经测定COD=75mg/L,氨氮83 mg/L。

[0034] 实施例7

[0035] 百草枯农药废水(COD=17200 mg/L, NH₃-N含量为18700 mg/L, CN⁻含量=540 mg/L, pH=10)加质量浓度为36-38%的盐酸调节pH为7,加入百草枯农药废水总质量0.2%活性炭,通臭氧氧化反应1小时后,加入百草枯农药废水总质量1%的双氧水(质量浓度为50%),继续氧化2小时,反应过程中在线调节pH,使系统pH稳定在7左右;氧化结束后的废水中立刻加入0.1%的双氧水(质量浓度为30%)并搅拌混合0.1小时;过滤得到的滤液为清亮的红色,测得滤液COD去除率约85%;将滤液浓缩结晶,得到略带黄色的盐,用10%的饱和盐溶液洗涤1遍,即得到合格的工业盐;浓缩得到的冷凝液清澈透明,经测定COD=25mg/L,氨氮46 mg/L。

[0036] 对比实施例8

[0037] 百草枯废水(COD=65200 mg/L, NH₃-N含量为89930 mg/L, CN⁻含量=1100 mg/L, pH=10-12)加入废水质量2%的硫酸亚铁及废水质量3%的双氧水(质量浓度为50%)后,加入盐酸(质量浓度36-38%)调节pH至5,加热至50℃左右保温搅拌反应1小时后,在此溶液中加入0.5%的活性炭,继续搅拌反应1小时,过滤。测得COD去除率约45%,色度去除约50%,CN⁻去除率约85%。滤液浓缩结晶,分离得到氯化铵盐,颜色较深,用母液废水20%的洗水溶解洗涤后,再加入母液废水20%的水溶解盐重结晶,分离得到较干净的氯化铵盐。浓缩得到的冷凝液为浅黄色,经测定COD=850 mg/L必须进一步处理。

[0038] 表1中给出实施例中回收氯化铵的品质与工业氯化铵质量标准的对比情况,标准参考GB/T 2946-2008。

[0039] 表1 不同的实施方案所获得的处理效果对照表

[0040]

	标准指标			实际测定值	
	优等品	一等品	合格品	实施例6	对比实施例8
氯化铵, w%, ≥	99.5	99.3	99.0	99.5	99.3
水分 w%, ≤	0.5	0.7	1.0	0.2	0.2
灼烧残渣 w%, ≤	0.4	0.4	0.4	0.1	0.3
铁, w%, ≤	0.0007	0.0010	0.0030	-	0.0001
硫酸盐 w%, ≤	0.02	0.05	-	0.01	0.05
重金属, w%, ≤	0.005	0.0005	0.0010	-	-
pH	4.0-5.8			4.5	5

[0041] 备注:表中“-”表示未检出。

[0042] 在上述七个实施例中,实施例1-6为本发明技术方案的具体实施方式,对比实施例7为传统处理方式。

[0043] 从实施例1-6可以看出,pH、催化剂用量、吸附剂用量、反应后双氧水的用量都对废水处理效果有明显的影响:碱性条件氧化效率高,酸性条件铵盐损失小;增加吸附剂用量可以减少无机盐洗涤用水量;增加催化剂用量,可以提高废水COD去除率,降低冷凝水COD;氧化后添加双氧水,可以减少无机盐洗涤水用量。具体来讲,

[0044] 通过实施例1和2、3可以看出:双氧水在弱碱性条件下对臭氧氧化的催化作用最强,碱性条件下氨大量挥发,产盐量下降,冷凝水中氨氮超标;而酸性条件下,双氧水催化效率明显下降,但铵盐损失小,冷凝中氨氮含量低。

[0045] 通过实施例2和3可以看出:当不加或少加吸附剂时,废水的色度去除率明显下降,导致冷凝水带颜色,无机盐洗涤水用量增大。

[0046] 通过实施例2和4可以看出:当不加或少加催化剂双氧水时,臭氧氧化效率明显降低。

[0047] 通过实施例2和5可以看出:氧化后不加或少量30%的双氧水,废水色度会逐渐变大,导致无机盐洗涤水用量增加。

[0048] 综合实施例1-6,可以看出,实施例6中pH、催化剂用量、吸附剂用量、反应后双氧水的用量达到最优化配比,在此条件不仅保持废水处理效率高,冷凝液无色、氨氮低,无机盐洗涤用水量少,还减少各种药剂用量,减少药剂浪费,降低工艺成本。

[0049] 对比实施例6和实施例7,可以看出,臭氧氧化对低浓度废水效果更明显。

[0050] 相比实施例8所述的传统处理方式,本发明所提供技术方案在以下几方面具有优势:

[0051] 首先,本发明所提供的方案工序简练,而传统方式处理工序多,消耗的药物试剂较多。传统方式中,除去氧化等工序外,还需要进行保温反应、重结晶反应才能完成百草枯农药废水的处理,且其处理冷凝后的废水还需要进行深度处理才能达到排出标准,而本申请所提供的方案中,通过臭氧氧化、过滤、浓缩、洗盐,工序简练,处理过程中无需消耗大量的热量进行保温反应,也不用采用重结晶和深度处理等工序,即可达到直排标准,处理效率非常高,处理过程中消耗的电能、热能、资源等均较少、对于节能减排来讲也是非常有利。

[0052] 其次,从处理效果上来讲,本发明处理后的废水色度降低明显,COD降低率远远高于对比例的效果。本发明处理后的废水,其色度较小,COD降低率可达到65%以上,而对比例中,处理后的废水色泽仍然较深,COD去除率仅能达到50%左右,且处理后的废水还需进行重结晶、深度处理等工序,处理后的废水无法进行直排。

[0053] 最后,从回收产品品质方面,本发明所提供方案回收的产品中不会引入新的杂质,且重金属含量低。由于实施例6中各参数达到最优化配比,基于此,表1仅对实施例6与对比实施例7获得的回收产品进行对比,从表1中可以看出:实施例6所得氯化铵的质量达到工业标准优等品级别,而对比实施例7所得氯化铵的质量仅能达到工业标准一级品级别;本发明所提供的工艺条件中未使用含其他金属离子的药品,因此回收产品氯化铵盐中未检测出铁,而传统工艺中采用含铁药剂,其产出氯化铵中会含有一定量无法回收或去除的铁;常规的要处理的百草枯农药废水中几乎不含硫酸盐,本发明工艺中也未使用硫酸盐,因此产出的氯化铵中不含硫酸盐,而传统方法所使用的Fenton试剂中含硫酸盐,处理后的产品中,不仅无法去除金属铁离子,还额外带入了新增杂质硫酸盐;实施例6所采用的工艺中,没有添加或产生任何的高沸点难溶性杂质,所以其灼烧残渣量小,后续处理后的产品固废较少,而实施例7中引入了较多的此类杂质,其灼烧残渣量相对较高,相应的也增加了后处理难度。

[0054] 综合分析上述各实施例,在保证产出无机盐产品质量较好的前提下,传统预处理方法不仅会引入大量的杂质,还需要加热保温反应,而且对废水色度及COD的去除效果明显低于本发明工艺,导致浓缩后的盐无法通过简单洗涤达标,仍需要重结晶;同时,浓缩结晶产生的冷凝水不仅COD高,而且色度较高,无法直接利用,需要深度处理。与本发明工艺相比,不仅效果差,而且处理条件较复杂,且成本高,尤其是重结晶,其成本严重限制传统方法在中小型工厂中的应用。而本发明所采取的技术方案中,通过臭氧氧化、过滤、浓缩、洗盐即可实现废水的高效处理,且所使用的臭氧的制备成本有所降低,将臭氧氧化处理与其他方式结合,应用于百草枯废水处理时,不仅可以达到高效处理效果,使废水COD明显降低,废水色泽降至可排放标准,且成本更低,工艺更简洁,效果更好。

