

有机磷农药生产废水氧化塘处理的 静态和动态模拟试验

张甬元 庄德辉 孙美娟 谭渝云 张金正 李建秋

(中国科学院水生生物研究所)

提 要

马拉硫磷、对硫磷、乐果、二甲基二硫代磷酸酯和二乙基硫代磷酸酯在藻菌共生系统中是可以被分解的,它们的半分解期分别为2、5、2、42和62天。氧化塘模拟试验结果指出,废水中TOC、COD、和有机磷的去除率分别为65.1%、68.7%和67.8%。

根据试验,提出了采用多级串联氧化塘处理葛店化工厂农药废水的参数以及控制鸭儿湖地区污染的方案。

氧化塘法处理废水的原理是利用水体中细菌来分解废水中的有机质并形成稳定的无机氮磷化合物(NH_4^+ 、 PO_4^{3-})和二氧化碳,细菌生活所需要的氧则由藻类光合作用供给,同时藻类又利用细菌分解产物(NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 、 CO_2)等作为自身生长繁殖的营养物质。氧化塘就是依靠这种“藻菌共生系统”达到净化废水的目的。同活性污泥法一样,氧化塘应用较早。由于氧化塘构筑物简单,常年运转费用低,不需要经专门训练的人员操作,至今仍在国外普遍应用^[4]。特别是当今能源短缺的情况下,氧化塘作为一种省能省资源型的处理法而进一步得到人们的重视。1960年、1970年先后二次在美国堪萨斯城召开了国际氧化塘会议^[3,6],1974年又在犹太州召开氧化塘专业会议^[7],讨论了氧化塘的性能和设计以及研究等方面问题。此后,氧化塘法有了进一步的发展,处理的对象也从生活污水扩展到食品、造纸、焦化和石油化工等。Rohlich (1976)^[9]认为氧化塘正在兴起和发展成为一种废水处理的代替方案。以美国为例,1945年有氧化塘45个,1957年为631个,1972年增加到4500个,甚至在气候较冷的地区,如瑞典、加拿大也采用氧化塘技术。氧化塘的面积因地制宜,有几亩乃至几千亩,美国密西西比州氧化塘的总面积有7342公顷,其中最大的面积为880公顷^[11]。运转方式也由单级到多级串、并联以及厌气、兼性好气等各种类型的氧化塘联用系统。但是关于多品种农药废水用氧化塘法处理尚未见报道。从鸭儿湖污染调查表明^[1],水体有明显的净化农药的能力,为采用氧化塘法处理农药废水和鸭儿湖的治理提供依据。我们进一步做了单一毒物的静态可处理性试验、厌气处理试验以及葛店化工厂农药废水的氧化塘处理动态模拟试验。

方 法

单一毒物的静态可处理性试验,在20升玻璃缸中进行。缸中分别加入5%生活污水和接种少量的鸭儿湖湖水,置室外。待藻类开始繁殖,即当试验水出现肉眼可见的绿色后,在各个试验缸中分别加入对硫磷、马拉硫磷、乐果、六六六、对硝基酚、邻硝基氯苯、间硝基氯苯、对硝基氯苯、二乙基硫代磷酸酯和二甲基硫代磷酸酯。难溶于水的农药均用丙酮配制成贮液,3种有机磷农药为工业纯品(95%),六六六为工业原粉,对硝基酚及硝基氯苯的3种异构体均为化学纯,2种烷基硫代磷酸酯系工业品,经初步纯化。对硫磷、乐果和马拉硫磷在同一缸中进行,其他均系单独进行。加入药物后,间隔一定时间取样测定。为防止被试物质可能随水蒸发,试验缸均加玻璃盖。

生产废水的静态厌气处理试验,也是在上述玻璃缸中进行。缸周围蔽光并置于阴处,使试验缸处于黑暗中,以避免由于藻类生长而造成好气条件。

生产废水的动态模拟试验在3只容水量为200升的水泥缸中进行,面积为120×45厘米,水深为38厘米,组成串联系统置于室外。在各模拟缸中,加入10%鸭儿湖湖水(取自废水入湖2公里处),并加5%生活污水。废水取自葛店化工厂厂前总排口,并适当补充3个有机磷农药车间废水,每天加入废水10升,相当于在每个模拟池停留20天,3只共停留60天。运转50天后试验开始。各级水质每周测定一次。运转正式开始后各个模拟塘中分别放入鲫鱼鱼种(体长约5厘米)5尾、青鳉10尾,以观察各级水质对鱼类的毒性。

对硫磷、马拉硫磷、乐果用氯仿(或二氯甲烷)萃取,用美国制Perkin Elmer-900气相色谱仪-火焰光度鉴定器测定。六六六和硝基氯苯用石油醚萃取,用2305型气相色谱-电子捕获鉴定器测定。TOC用日本制“柳本 TOC-1”总有机碳自动分析仪测定。COD用重铬酸钾法。总磷用硫酸消化,钼蓝比色法测定。

结 果 和 讨 论

1. 单一毒物的可处理性试验

在调查中发现水体对一些农药及主要中间产物有较高的净化能力,在自然条件下的自净现象可能因生物和化学原因引起的降解,也可能因物理因素稀释引起浓度递降。为查明一些主要毒物在藻菌系统中分解的可能性,分别用单一纯品进行本项试验。为了便于比较和表示各种物质的分解速度,根据试验过程中各种物质的分解速度,用下式来计算半分解期,即每种药物分解一半所需的天数。

$$K = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_t} \right) 1/t$$

$$T = \frac{0.5}{K}$$

K——常数

C_0 ——实验开始浓度毫克/升

C_t ——实验 t 天时浓度毫克/升

t ——时间(天)

T ——半分解期

0.5——50% 分解

各被试物质的半分解期见表 1。

表 1 在藻菌系统中农药及若干中间产品的半分解期 (浓度毫克/升)

农药名称	开始浓度	半分解期 (天)	中间产品名称	开始浓度	半分解期 (天)
乐 果	1.79	2	对硝基酚	2.5	2
马拉硫磷	1.43	2	二甲基二硫代磷酸酯	9.1	42
对 硫 磷	1.58	5	二乙基硫代磷酸酯	6.79	62
六 六 六	3.84	9	对硝基氯苯	4.17	12
			邻硝基氯苯	4.22	13
			间硝基氯苯	4.96	9

从表 1 可以看出, 这些物质在藻菌系统中都是可以被分解的。在 4 种农药中以马拉硫磷和乐果分解最快, 中间产物中以对硝基酚最快, 二乙基硫代磷酸酯最慢。表列的半分解期是在该项的特定试验条件下的结果。半分解期随生态条件不同会有差别。考虑到葛店化工厂中烷基硫代磷酸酯类化合物比较多, 而其分解速度也比其他一些农药慢。因此, 在设计氧化塘时, 必须考虑要使能起分解作用的生物在塘内有足够的停留时间。此外, 值得注意的是六六六在上述试验条件下也能很快降解。根据文献介绍^[8], 在好气条件下, 六六六不易被生物降解。在试验中六六六浓度下降可能与藻类的吸附有关, 此外, 由于藻类的光合作用消耗了水中游离的 CO_2 , 致使水中 pH 升高。而六六六在碱性环境中很不稳定。在试验过程中下午 pH 一般都在 9.5 以上。因此, 六六六的降解与碱性条件也有一定关系。在我们以后的研究中证实了这种现象。

2. 葛化废水厌氧处理静态试验

根据运转过程中水中氧含量, 氧化塘一般分为好气塘、兼性塘和厌气塘 3 种。好气塘较浅, 整个水层有足够的氧含量; 兼性塘较深, 上层是好气条件, 下层则为厌气状态; 而厌气塘更深, 除表面可能有少量氧外, 绝大部份水层均处厌氧状态。当处理废水量大, 而且要求有较长的“停留时间”时, 用好气塘必然要占用相当大的面积。因此, 这种情况下用兼性塘较为合适。但兼性塘下层是厌气条件。为测定氧化塘的适宜深度, 用葛化农药废水进行了厌气条件下的可处理性试验。其结果见表 2、图 1。

从表 2、图 1 可见, 经 42 天处理有机磷 85% 降解并转变成无机磷, 同时 COD 和 TOC 也分别降低 79% 和 72%, 表明在厌气条件下具有降解能力, 采用兼性氧化塘系统池水较深同样具有净化能力。

3. 氧化塘处理葛化农药废水动态模拟试验

除了上述静态条件下的试验证明, 主要有毒物质用氧化塘法处理的可能性外, 进一步

表2 厌氧条件下废水处理效果(毫克/升)

处理时间(天)	COD	TOC	有机磷	无机磷
开始	410.2	73.2	29.75	0.75
7	321.4	64.8	27.30	3.20
14	302.1	44.9	23.33	6.17
21	207.0	40.9	20.90	9.60
28	121.4	39.7	19.70	10.80
35	154.4	25.6	7.9	22.60
42	85.3	20.8	4.5	26.00

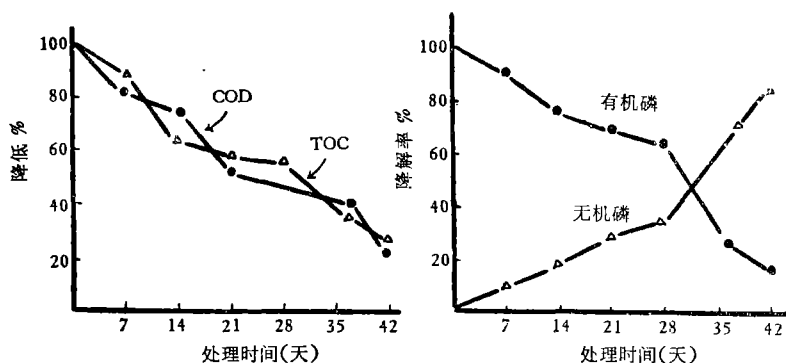


图1 厌氧条件下 COD、TOC、有机磷、无机磷的变化

用生产废水,进行了动态的模拟试验。模拟塘运转形式采用多级串联型,其主要根据是:

1) 从理论上的反应效率来看,在总面积相同,多级串联型比单个大塘效果好^[5],如果把在氧化塘中有机物的去除率作为一级反应,

即
$$\frac{L_e}{L_i} = e^{-Kt}$$

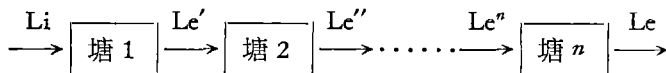
式中: L_e ——出水可溶性有机物含量

L_i ——进水可溶性有机物含量

K ——去除常数

t ——停留时间

当有几个小塘串联(如下图),并假定各小塘中停留时间 t^* 相等,去除率 K 相等。



每个小塘中有机物的平衡为:

$$\text{塘 1: } \frac{L_e'}{L_i} = \frac{1}{(1 + Kt^*)}$$

$$\text{塘 2: } \frac{L_e''}{L_e'} = \frac{1}{(1 + Kt^*)}$$

.....

$$\text{塘 } n \quad \frac{L_c}{L_i^n} = \frac{1}{(1 + Kt^*)}$$

将上述各式两边分别相乘得:

$$\frac{L_c}{L_i} = \frac{1}{(1 + Kt^*)^n} \quad (1)$$

假定 T 为 n 个串联塘的总停留时间, 则

$$T = nt^* \quad n = T/t^*$$

当 $t^* \rightarrow 0$; $n \rightarrow \infty$ 时

$$\frac{L_c}{L_i} = \lim_{t^* \rightarrow 0} \frac{1}{(1 + Kt^*)^{T/t^*}}$$

根据 $\lim_{x \rightarrow 0} (1 + x)^{\frac{1}{x}} = e$

$$\text{所以} \quad \frac{L_c}{L_i} = e^{-KT} \quad (2)$$

从式 (1)、(2) 可以得出, 当 $n \rightarrow \infty$, $t^* \rightarrow 0$ 时, 即在实际应用中, 总面积相等, 单个氧化塘面积小、串联的小塘数量愈多, 其处理效果也愈接近于理想状态。

2) 从生态学角度来看, 由于串联型各级氧化塘中理化条件、污染物含量有较大的差异。因此, 各级将出现适应于不同环境条件的生物相, 系统的前级由于微生物的适应, 使之对废水中毒物耐受能力比后面各级要大些。因此, 从整个串联系统来看, 更耐超荷排放的“冲击”。此外, 每一级中由于生物相的不同, 可能形成的中间产物也不相同, 在第一级中未完全分解的产物, 可能作为下一级微生物的基质, 因此串联系统在处理成份较复杂的废水时有可能得到较好的效果。在实际应用中, Shindala 等 (1970)^[10] 曾报告用串联塘比单级塘为好。

3) 从葛店化工厂废水进入鸭儿湖后与湖水混合状况来看, 采用多级串联氧化塘系统, 可以增进混合程度。葛店化工厂废水中含盐量较高, 因此, 曾以电导率为指示, 观察了废水在湖中混合的情况。结果证明, 废水呈一污流带移动, 经约 4 公里后才逐步混合。例举一次测试情况于图 2、表 3。

表 3 污流带与断面对硫磷含量比较

公 里	1		2		3		4	
	断 面	污 带	断 面	污 带	断 面	污 带	断 面	污 带
对硫磷(毫克/升)	0.761	0.887	0.026	0.206	0.002	0.198	0.001	/

如果能够增进废水与湖水的混合必将进一步提高净化能力。因此, 在鸭儿湖应采取多级氧化塘作为治理措施, 不宜用大面积单个氧化塘。

基于上述原因, 在模拟试验中采用了三级串联系统。串联型模拟塘 1976 年 5 月至 9 月五个月运转结果见表 4。从表 4 可以看到模拟塘 COD、TOC 和有机磷的去除率分别为 68.7%、68.9% 和 67.8%, 三者去除率基本平行。

模拟塘中溶解氧状况, 除第 1 号塘凌晨氧较低外, 其他含氧量均较丰富。这可能同

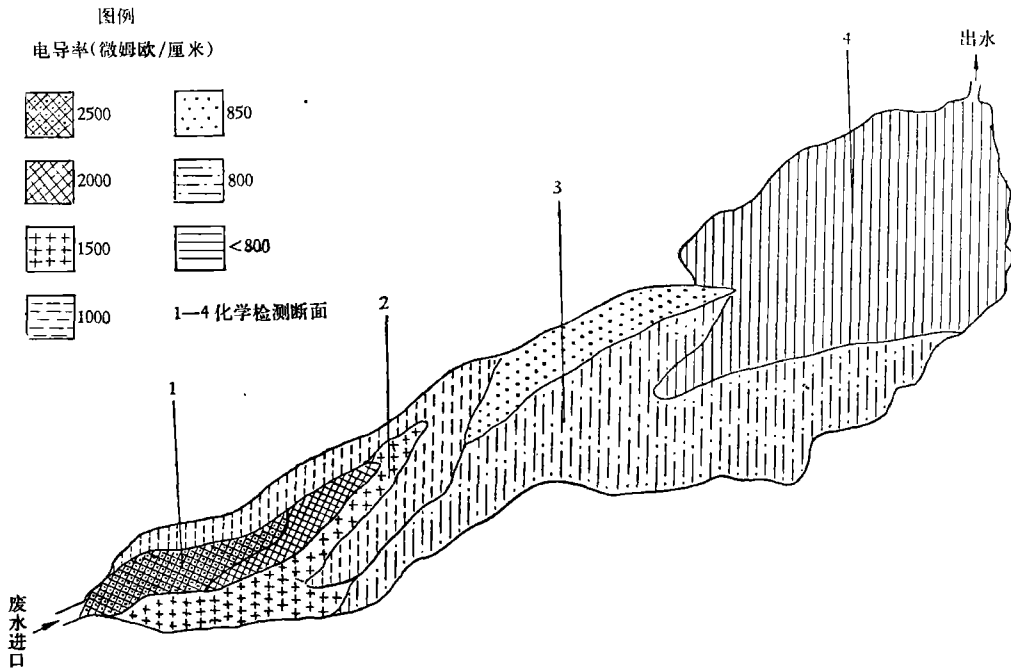


图2 严家湖的电导率

水层浅,光照条件好有关。藻类的浓度以第2号模拟塘为最高(表5)。各塘中的藻类优势种差别不大。

从表6可以看到废水的毒性逐级降低。在第3号塘中鱼类均能存活,其中青鳉尚能正常产卵孵化。

动态模拟试验证明,多级串联氧化塘系统对农药废水有很好的处理效果。从严家湖农药自净和一系列实验室试验结果表明,利用氧化塘系统作为葛店化工厂废水的三级处理和鸭儿湖水系的保护措施是可行的。

4. 关于鸭儿湖氧化塘主要参数的确定

1976年根据工厂提供的数据和环境管理部门的规定和要求,葛店化工厂等三家工厂经厂内治理后共排出COD 2.8吨/天,考虑到工厂生产发展和尽可能减轻工厂处理的负担,氧化塘设计负荷以提供的数字的3倍即COD 8.4吨/天、水量7万吨/天计(表7)。

根据灰气降解试验和动态模拟试验,以及日处理水量大的特点,采用较深的水位(3米),以便尽可能减少面积。

以水处理为主要目的的氧化塘面积,从模拟试验的结果进行近似的推算。根据前式(1),去除率与停留时间关系:

$$K = \left(\frac{L_i - L_e}{L_e} \right) \cdot 1/t \quad (4.1)$$

或

$$K = \left(\frac{E}{100 - E} \right) \cdot 1/t \quad (4.2)$$

表 4 氧化塘处理动态模拟试验运转结果* (毫克/升)

测定项目	测定点塘号	5 月	6 月	7 月	8 月	9 月	平均去除率 (%)**
COD	进水	545.5	697.1	652.5	677.3	662.7	
	1	422.6	424.1	295.0	375.8	353.5	42.2
	2	275.0	325.0	245.0	263.6	278.5	57.1
	3	164.2	236.0	192.7	207.6	210.8	68.7
TOC	进水	125.4	189.7	151.3	181.3	195.2	
	1	67.8	80.1	67.2	116.0	113.6	47.3
	2	48.6	67.2	51.5	72.8	78.2	62.2
	3	41.2	55.2	45.4	56.6	63.4	68.9
对 硫 磷	进水	1.935	1.043	2.560	2.117	0.636	
	1	0.058	0.004	0.017	0.004	0	99.0
	2	0.004	0.001	0	0.002	0	99.9
	3	0	0	0	0	0	100
马拉硫磷	进水	0.561	0.198	0.059	0.058	0.190	
	1	0	0	0	0	0	100
	2	0	0	0	0	0	100
	3	0	0	0	0	0	100
乐 果	进水	0.063	0.561	0.101	0.200	0.054	
	1	0	0	0	0	0	100
	2	0	0	0	0	0	100
	3	0	0	0	0	0	100
对硝基酚	进水	8.275	5.884	8.030	10.150	9.030	
	1	0.648	0.198	0.190	0.840	0.714	93.7
	2	0.177	0.045	0.040	0.210	0.118	98.6
	3	0.021	0.017	0	0.064	0.012	99.7
六 六 六	进水	1.593	1.051	0.559	0.554	0.314	
	1	0.195	0.040	0.144	0.035	0.077	88.0
	2	0.062	0.017	0.038	0.010	0.010	96.7
	3	0.011	0.010	0.009	0.003	0.002	99.0
有 机 磷	进水	41.53	44.91	40.77	48.21	33.35	
	1	35.36	27.01	20.97	23.05	18.07	40.4
	2	23.12	24.32	17.24	18.43	14.79	53.1
	3	10.17	15.87	13.97	15.66	11.61	67.8
无 机 磷	进水	0.31	0.75	0.82	4.01	7.62	
	1	2.04	3.65	3.51	9.70	14.29	
	2	0.58	1.18	0.56	2.18	5.11	
	3	0.14	0.37	0.14	0.42	0.99	

* 试验是在规格一致串联型的三个水泥池中进行的。每个池的面积为 120×45 厘米,水深为 38 厘米每天加入废水量 10 升,流速为 7 毫升/分,停留时间为 20 天。连续运转 50 天以后每隔一周测定一次各级水质。

** 各级塘五个月平均去除率。

表5 各模拟塘中藻类浓度及溶解氧状况

月 份	藻类浓度 OD ₆₅₀			溶解氧 (毫克/升)			水温 (°C)
	1号塘	2号塘	3号塘	1号塘	2号塘	3号塘	
5	0.097	0.091	0.022	10.2	10.2	11.6	28.4
6	0.053	0.063	0.060	7.8	10.0	10.2	30.2
7	0.035	0.067	0.052	7.9	9.4	8.9	34.7
8	0.294	0.359	0.244	6.5	9.0	9.2	34.0
9	0.238	0.522	0.636	7.5	9.5	9.5	26.0
优势藻类	衣藻 小球藻 裸藻	衣藻 小球藻 裸藻	衣藻 小球藻 颤藻 裸藻				

表6 各模拟塘中鱼类存活与致病情况

种 类	各号塘试验鱼数	1号塘	2号塘	3号塘
鲫 鱼	5	2尾畸形 3尾正常	正 常	正 常
青 鳉	10	全部死亡	4尾畸形 6尾正常, 并产卵 幼鱼畸形	正常并产卵 幼鱼正常

K = 去除速度常数 E = 去除百分率

模拟塘 COD 的平均去除率为 68.7%, 则

$$K = \left(\frac{68.7}{100 - 68.7} \right) \cdot \frac{1}{60}$$

$$K = 0.037$$

考虑到冬季去除率降低, 用 0.45 作 K 值的校正因子(即去除率为 50% 左右)。因为:

$$t = \frac{AD}{Q} \quad (4.3)$$

此外 t = 停留时间(天) A = 面积米² Q = 废水流量(米³/天)

将式(4.3)代入(4.1)得

$$A = Q \left(\frac{Li - Le}{Le} \right) \cdot \frac{1}{K} \cdot \frac{1}{D} \quad (4.4)$$

根据式(4.4), 当进水 COD 浓度 (Li) 为 120 毫克/升, 出水 (Le) 以 50 毫克/升计, 氧化塘面积为:

$$A = 70000 \left(\frac{120 - 50}{50} \right) \cdot \frac{1}{0.037 \times 0.45} \cdot \frac{1}{3} \\ = 1961961 \text{ 米}^2 (2945 \text{ 亩})$$

整个鸭儿湖当时水面为 9 万亩, 并以薛家沟与长江相通。其中首先接受废水的子湖——严家湖, 除港汉外, 面积为 7 千亩。因此利用严家湖的自然条件改建成氧化塘系统, 既作废水处理又作为鸭儿湖水系及长江水源的保护措施是十分合适的。严家湖修建成氧

化塘系统,可以根据地形分隔成 5 个单位并沿湖修建截流港(图 3)。

表 7 各厂提供的水质水量表

	各 厂 水 质 水 量				氧化塘设计 水质水量
	葛店化工厂	武汉化工二厂	建汉化工厂	合 计	
水量(吨/天)	16467*	8000	2000	26467	70000
COD(吨/天)	1.8*	0.8	0.2	2.8	8.4

* 根据《葛化三废治理任务书》(1976)。

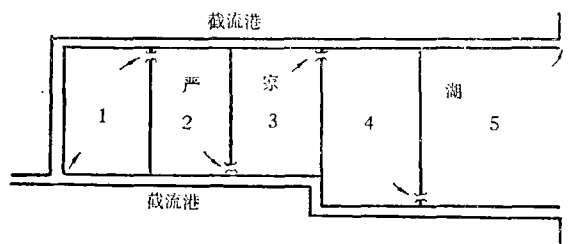


图 3 鸭儿湖治理示意图

图 3 中的 1—4 号氧化塘主要用以处理废水。各塘以串联方式运转。总面积可定为 3000 亩左右,第 5 号塘除了进一步稳定废水外,主要是利用处理后的废水培育鱼种,以鱼种的形式回收废水中一部份磷和氮元素,使之达到综合利用化害为利的目的。

由于鱼种培养一般都在 4—11 月进行,因此,鱼种起捕后,在冬季必要时可利用 5 号塘,作为废水调蓄之用,以便在冬季特别低温时间,积蓄废水暂不排出,以保护鸭儿湖其它部份不受污染。沿湖两边的截流沟主要用于排泄雨水和作为农业灌溉水水源。

小 结

1. 单一毒物的可处理性试验证明对硫磷、马拉硫磷、乐果、六六六、硝基氯苯、二甲基二硫代磷酸酯和二乙基硫代磷酸酯等均能在藻菌系统中降解,其中以马拉硫磷、乐果降解得快,二乙基硫代磷酸酯最慢。表明农药及主要中间产物可以用氧化塘法进行处理。

2. 在厌氧条件下,废水中 COD、TOC 和有机磷均有明显的去除率。无机磷随着有机磷含量的降低而增加,表明有机磷最后形成稳定的磷酸盐。在厌氧条件下具有分解能力,表明可以采用深度较大的兼性氧化塘。

3. 葛店化工厂的氧化塘动态模拟试验,串联型系统 COD 和 TOC 的去除率分别为 68.7 和 68.9%,经过处理的废水对鱼类的毒性明显降低,进一步证明废水可以用氧化塘法处理,并能有效地保护水源和渔业。

4. 根据以上研究结果确定和计算了鸭儿湖氧化塘设计的若干参数,并提出了鸭儿湖综合治理方案。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院水生生物研究所第六室, 1978。鸭儿湖污染调查报告(一)。环境保护生物监测与治理资料汇编。第23—34页。科学出版社。
- [2] 张自杰译(高桥俊三著), 1978。活性污泥生物学。中国建筑工业出版社。
- [3] Anonymous, 1961. Proceedings of a Symposium on Waste Stabilization Lagoon. U. S. Dept. of Health, Education and Welfare, Public Health Service Publication No. 874, U. S. A.
- [4] Editor, 1972. Lagoons are becoming popular, *Water and Wastes Eng.*, (4): 41—42.
- [5] Mara, D. D., 1977. Wastewater treatment in hot climates. Univ. of Dundee, Dept. of Civil Engineering, Dundee.
- [6] McKinny, R. E., 1970. Second International Symposium for Waste Treatment Lagoon. Sponsored by Missouri Basin Engineering Health Council and the Federal Water Quality Administration. U.S.A.
- [7] Middlebrooks, E. J. et al. 1974. Upgrading wastewater stabilization pond to meet new discharge standards. Sym. Proc. PRWGI 159-1, Utah Water Res. Lab., Utah State Univ. Logan U. S. A.
- [8] Nash, R. G. and E. A. Woolson, 1967. Persistence of chlorinated hydrocarbon insecticides in soils. *Science*, 157: 924—926.
- [9] Rohlich, G. A. 1976. Ponds as viable treatment alternatives. Water Resources Symposium No. 9, Ponds as an Wastewater Treatment Alternative. Center for Research in Water Resources, Univ. of Texas, Xi-Xii.
- [10] Shindala, A. and Jr. R. Freeman, 1970. Three cell oxidation ponds work better than one laboratory studies show, *Water and Wastes Eng.*, 7(11): F-26.
- [11] Sweazy, R. M. and C. A. Whetstone, 1976. Historical successes and problems with ponds in the southwest. Water Resources Symposium No. 9, Ponds as a Wastewater Treatment Alternative. Center for Research in Water Resources, Univ. of Texas, 3—12.

STATIC AND DYNAMIC SIMULATION TESTS OF OXIDATION POND FOR TREATMENT OF WASTEWATER FROM ORGANOPHOSPHATE PESTICIDES MANUFACTURING PROCESS

Zhang Yongyuan, Zhuang Dehui, Sun Meijuan, Tan Yuyun,

Zhang Quanzheng and Li Jianqiu

(Institute of Hydrobiology, Academia Sinica)

Abstract

The possibility of treating waste water from organophosphate pesticides factory with oxidation pond was investigated. The result showed that malathion, parathion, dimethoate, dimethyldithiophosphate and diethylthiophosphate can be degraded in algae-bacteria association system. The "half degradation time" of these compounds was 2, 5, 2, 42, and 62 days, respectively. Results of simulation experiments of oxidation ponds in series showed that the removal efficiency of TOC, COD, and organic phosphate in waste water was 65.9%, 68.7%, and 67.8% respectively. The effluent toxicity on fish decreased successively down the series of ponds; fish could grow and reproduce normally in the third pond.

According to the experimental results, parameters for the oxidation pond to treat waste water from GD Chemical Factory and for the project of YL region pollution control have been proposed.