

草甘膦生产废水的预处理与综合利用

徐明礼, 崔世海, 王玉萍, 彭盘英

(南京师范大学 化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 基于草甘膦的结构和性质, 对其工业生产废水的治理与资源化进行研究. 用 CaCl_2 溶液作为沉淀剂使草甘膦生成钙盐沉淀, 沉淀经 PCW 软化剂处理得到浓度为 5% 的草甘膦水溶液. 探讨了废水溶液 pH、 CaCl_2 溶液使用量、盐酸及 PCW 软化剂加入量等因素对处理效果的影响. 结果表明: 在最佳工艺条件下, 每 100 mL 废水, 用 15 mL CaCl_2 溶液 (浓度为 634 g/L) 沉淀, 过滤后的滤饼用 6.2 mL 盐酸处理后再经 2.5 g PCW 软化剂处理, 得到的草甘膦溶液达到生产企业所要求的标准. 该工艺草甘膦回收率达到 95%, 废水 COD 去除率大于 93%, 实现了草甘膦废水的资源化.

[关键词] 草甘膦, 氯化钙, 回收, 废水

[中图分类号] TQ085+.412 X786 [文献标识码] B [文章编号] 1672-1292(2007)01-0051-03

Pretreatment and Recovery Utilization of Glyphosate Wastewater

Xu Mingli Cui Shihai Wang Yuping Peng Panying

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract Based on the structure and property of glyphosate, its wastewater was treated by CaCl_2 solution. Under certain conditions, it was transformed to deposit of calcium salt which would be processed to 5% glyphosate solution by PCW intensate reagent. Some factors affecting the results such as pH value of the solution, quantity of CaCl_2 solution, hydrochloric acid and PCW intensate reagent had been studied. The results showed that under optimized conditions, each 100 mL wastewater was treated with 15 mL CaCl_2 solution (634 g/L), 6.2 mL hydrochloric acid and 2.5 g PCW intensate reagent in turn, and recovered glyphosate solution could match the standard of producing corporations. In this technique, high recovery efficiency of glyphosate as much as 95% was obtained and removal rate of COD was above 93%.

Key words glyphosate, CaCl_2 , recovery, wastewater

0 引言

草甘膦 (*N*-亚甲基膦甘氨酸) 是一种高效、低毒、广谱、安全的除草剂, 它具有良好的内吸、传导性能, 是目前除草剂产量最大的品种. 我国大部分草甘膦生产企业是以甘氨酸、多聚甲醛、亚磷酸二甲酯为原料通过缩合、水解、结晶、过滤得到含量为 95% 的草甘膦产品, 过滤母液经碱中和回收催化剂, 剩余废水的性质如表 1 所示.

表 1 草甘膦生产废水水质
Table 1 Property of glyphosate wastewater

废水外观	pH	COD 值 / (mg/L)	草甘膦含量 / (g/L)	密度 / (kg/m ³)	NaCl 含量 / %
黄色	约 13	48 000~ 52 000	12~ 14	1.16×10^3	约 15

由于该废水 COD 浓度大、含盐量高, 并含有一定量的有效草甘膦成份, 目前国内有些生产企业对该废水的处理方法主要是通过浓缩后加入一定量的草甘膦干粉配制成 10% 的草甘膦水剂销售. 而绝大多数企业的处理能力有限, 导致了部分废水的直接排放, 不仅浪费了资源, 同时造成了严重的环境污染. 国内外科

收稿日期: 2006-06-15
作者简介: 徐明礼 (1982-), 硕士研究生, 主要从事工业三废的治理与资源化的学习与研究. E-mail: meangxu1982@163.com
通讯联系人: 彭盘英 (1952-), 教授, 主要从事工业三废的治理与资源化的教学与研究. E-mail: pengpanying@njnu.edu.cn

研人员为此做了大量的研究工作, 目前主要采用次氯酸钠氧化处理^[1]、Fe³⁺ 络合处理^[2]、厌氧处理^[3-4]、微电解预处理^[5]等. 本研究基于回收资源、治理污染的目的, 采用钙离子与草甘膦形成不溶解于水的草甘膦盐, 并从盐中回收出草甘膦, 从而达到资源化目的.

1 实验药品与仪器

实验药品: 草甘膦生产废水 (浙江某企业提供), CaCl₂ (化学纯), 盐酸 (化学纯), 软化剂 (自配).
仪器: UV250型紫外分光光度计 (日本岛津公司), HH- 型化学耗氧量测定仪 (江苏电分析仪器厂), 岛津 LC-6A 液相色谱仪 (日本岛津公司), pH S-3B 型酸度计 (上海雷磁仪器厂).

2 实验方法

在预调 pH 值的生产废水中加入一定量的 CaCl₂ 溶液 (浓度为 634 g/L), 使得草甘膦以钙盐的形式沉淀, 充分反应后过滤. 滤饼中加入适量的盐酸, 以使其中的部分 Ca(OH)₂ 沉淀转化为 CaCl₂ 得以循环使用. 同时, 用循环母液调节原废水的 pH 值, 并降低滤饼的含水量, 最后得到的滤饼用 PCW 软化剂处理后, 即可得到草甘膦浓缩液. 其处理工艺流程如图 1 所示.

废水的 COD 值由 HH- 型化学耗氧量测定仪测定, 草甘膦含量用 UV250 型紫外分光光度计及 LC-6A 液相色谱仪定量分析.

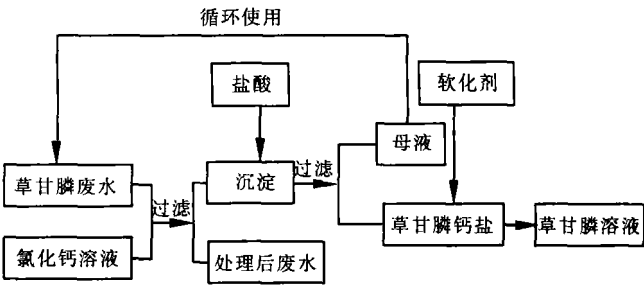


图 1 草甘膦生产废水处理流程图
Fig.1 Chart of treating glyphosate wastewater

3 结果与讨论

3.1 草甘膦废水 pH 值对处理效果的影响

取 100mL 原废水用盐酸分别调节至不同的 pH 值, 加入 22mL CaCl₂ 溶液, 搅拌反应 30m in 过滤后测定滤液中草甘膦含量及 COD 值, 结果如表 2 所示.

从表 2 可知, 随着原废水 pH 值的增大, 用 CaCl₂ 溶液处理后水相中的草甘膦含量逐渐降低, COD 去除率逐渐增大, 但当溶液初始 pH 值达到 10.5 后, 两者的变化已经不明显, 所以在实验过程中选择原废水 pH 值为 10.5 最为适宜.

3.2 CaCl₂ 溶液用量的确定

取 100mL 原水, 调节 pH 值为 10.5 加入不同剂量的 CaCl₂ 溶液, 搅拌反应 30m in 后, 过滤测定水相中草甘膦含量及 COD 值, 结果如表 3 所示. 从表 3 可知, 随着 CaCl₂ 溶液用量的增加, 滤液中草甘膦含量及 COD 值随之下降, 滤饼质量逐渐增大, 当每 100mL 原水中 CaCl₂ 溶液用量达到 22 mL 时, 处理效果达到最佳, 故确定此为 CaCl₂ 溶液的合理用量.

3.3 搅拌反应时间的确定

在原审处理的 pH 条件及 CaCl₂ 溶液用量确定后, 对 CaCl₂ 与废水中的草甘膦反应时间进行了优化. 实验中取 100mL 原水, 调节 pH 为 10.5 加入 22 mL CaCl₂ 溶液, 搅拌不同时间, 过滤后测定滤液中草甘膦含量及 COD 值, 结果如表 4 所示.

从表 4 可知, 该处理过程是一快速反应过程, 随着反应时间的延长, 滤液中的草甘膦含量及 COD 值下

表 2 草甘膦废水 pH 值对处理效果的影响

Table 2 Effect of pH value of glyphosate wastewater				
编号	废水 pH 值	滤液中草甘膦含量 / (g/L)	滤液 COD 值 / (mg/L)	滤饼质量 / g
1	5.5	2.50	8150	28.4
2	6.5	1.68	5270	36.8
3	7.5	1.20	4190	40.2
4	8.5	0.84	3654	43.2
5	9.5	0.58	3265	46.0
6	10.5	0.35	2160	48.0
7	11.5	0.34	2142	48.0

表 3 CaCl₂ 用量的确定

Table 3 Effect of quantity of CaCl ₂				
编号	CaCl ₂ 溶液用量 / mL	滤液中草甘膦含量 / (g/L)	滤液 COD 值 / (mg/L)	滤饼质量 / g
1	10	4.02	11160	29
2	14	2.15	6640	35
3	18	0.65	4220	45
4	22	0.34	2142	48
5	26	0.34	2143	48
6	30	0.34	2138	48

降, 当反应时间达到 30 min 后, 反应即基本达到平衡, 因此在实验中选择合适的反应时间为 30 min

3.4 盐酸使用量的确定

由于 CaCl_2 溶液加入到原废水中反应是在较强碱性条件下进行的, 故在滤饼中通常含有一定量的氢氧化钙沉淀, 同时碱性条件下过滤时滤饼中的含水量也较大, 加入一定量的盐酸不仅可以使氢氧化钙转化为可以循环使用的 CaCl_2 , 而且降低滤饼中的含水量, 便于滤饼的后处理. 通过实验发现, 在 100 mL 的原废水处理后的滤饼中加入 6.2 mL 浓盐酸, 搅拌反应过滤后, 得到 28 mL 滤液, 该滤液返回原 100 mL 废水中, 恰好使废水的 pH 值调节为 10.5 故确定每处理 100 mL 原废水的盐酸用量为 6.2 mL, 同时由于部分钙离子的循环使用, 每 100 mL 原水处理时所需要的氯化钙溶液的使用量降低为 15 mL

3.5 软化剂的使用量及草甘膦的回收

草甘膦除草剂必须以可溶解于水的形式存在且 pH 在 5.0~6.0 才能在农业生产中使用.

而经盐酸处理过的滤饼中草甘膦以钙盐的形式存在 (折合成草甘膦其质量分数为 4.43%), 所以在处理过程中应使用 PCW 软化剂, 使其转化为易溶解于水的形态. 软化剂的用量对回收草甘膦水溶液的浓度及酸碱度的影响结果如表 5 所示.

从表 5 可知, 当每 100 mL 废水软化剂使用量达到 2.5 g 时, 回收草甘膦水溶液的浓度为 5.9%, 且溶液的 pH 值为 6.0 达到企业生产的浓度为 5% 的草甘膦水溶液的标准.

4 结论

用 CaCl_2 溶液处理草甘膦生产废水的最佳工艺条件是: 每 100 mL 原水用 15 mL CaCl_2 溶液 (634 g/L) 沉淀, 过滤后的滤饼用 6.2 mL 盐酸处理后再用 2.5 g PCW 软化剂处理, 得到的草甘膦溶液可以达到生产企业所要求的标准. 该技术的应用不仅降低了原废水的 COD 值 (COD 去除率达到 95.7%), 而且回收了废水中的有用物质, 实现了资源化. 同时, 用 CaCl_2 溶液处理草甘膦生产废水过程中无二次污染产生.

[参考文献] (References)

[1] 董文庚, 杨景亮, 郎志敏. 次氯酸钠氧化预处理草甘膦生产废水 [J]. 化工环保, 1996, 16(5): 280-282
Dong Wengeng Yang Jingliang Lang Zhimin Oxidation pretreatment of wastewater from glyphosate production with sodium hypochlorite [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 1996, 16(5): 280-282 (in Chinese)

[2] 贾华清, 邵文亮, 施守愚, 等. 草甘膦农药生产废水农业应用研究 [J]. 环境污染与防治, 1992, 14(3): 9-10
Jia Huaqing Shao Wenliang Shi Shouyu et al Study on agricultural application of wastewater from pesticide glyphosate production [J]. Environmental Pollution and Control, 1992, 14(3): 9-10 (in Chinese)

[3] 沈耀良, 曹晓莹. 草甘膦生产废水及其厌氧处理技术 [J]. 工业用水及废水, 2005, 36(1): 29-31.
Shen Yaoliang Cao Xiaoyin Wastewater from glyphosate production and technology for its anaerobic treatment [J]. Industrial Water and Wastewater, 2005, 36(1): 29-31 (in Chinese)

[4] 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): 28-30
Cao Xiaoyin Shen Yaoliang Treatment of glyphosate-producing wastewater by anaerobic baffled reactor [J]. Industrial Water Treatment, 2004, 24(7): 28-30 (in Chinese)

[5] 程鸣, 何文英, 彭光明, 等. 农药草甘膦生产废水处理的研究 [J]. 工业用水及废水, 2003, 34(1): 30-32
Cheng Ming He Wenying Peng Guangming et al A test of treatment of wastewater from pesticide glyphosate production [J]. Industrial Water and Wastewater, 2003, 34(1): 30-32 (in Chinese)

[责任编辑: 严海琳]