

CaAl 水滑石对农药废水中有机磷的吸附

张剑宇*¹, 余卫民¹, 郑南峰², 赵雪松¹, 吴春江¹

(1. 江苏隆昌化工有限公司, 江苏 南通 226532; 2 厦门大学, 福建 厦门 361005)

[关键词] CaAl 水滑石; 农药废水; 磷; 吸附性能; 搅拌时间; pH 值;

[摘 要] 采用共沉淀法制备了 CaAl 水滑石 (CaAl-LDH), 并运用扫描电子显微镜 (SEM) 和热重/差示扫描量热分析 (TG-DSC) 技术对 CaAl-LDH 的形貌及热稳定性进行了表征。采用 CaAl-LDH 对含磷农药废水进行除磷吸附试验, 探讨了搅拌时间、pH 值、CaAl-LDH 的加入量对吸附性能的影响。结果表明: 当 CaAl-LDH 的加入量为 80 g/L, 搅拌时间为 3 h, pH 值为 6~8 时, CaAl-LDH 对磷的吸附性最强, 废水中磷质量分数仅为 0.1×10^{-6} 。

[中图分类号] 0647.3 [文献标志码] A [文章编号] 1008-133X(2017)05-0033-03

Adsorption of organic phosphorus in pesticide wastewater by CaAl hydrotalcite

ZHANG Jianyu¹, SHE Weimin¹, ZHENG Nanfeng², ZHAO Xuesong¹, WU Chunjiang¹

(1. Jiangsu Longchang Chemical Industry Co., Ltd., Nantong 226532, China;

2. Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Key words: CaAl hydrotalcite; pesticide wastewater; phosphine; absorption property; stirring time; pH value

Abstract: CaAl hydrotalcite (CaAl-LDH) was prepared by coprecipitation method. The morphology and thermal stability of CaAl-LDH was characterized by scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetry/differential scanning calorimetry (TG-DSC). The test of phosphine adsorption removal by CaAl-LDH from phosphine pesticide wastewater was carried out. The results showed that when the addition amount of CaAl-LDH was 80 g/L, the stirring time was 3 h, and the pH value was from 6 to 8, CaAl-LDH had the strongest adsorption to phosphine, and the mass fraction of phosphine in wastewater was only 0.1×10^{-6} .

1 有机磷类农药的危害

有机磷类药品广泛用于农作物的杀虫、杀菌、除草, 为我国使用量最大的一类农药^[1-2]。其特点是化学性质不稳定, 自然界易分解, 生物体内易分解, 食用作物中残留时间短^[3] (如甲胺磷、乐果、敌敌畏、对硫磷)。

1.1 在食品中的残留

(1) 容易在植物性食品中残留, 尤其是在水果蔬菜中残留量高, 残留时间长。

(2) 农作物中有机磷农药主要来自直接污染,

也可从土壤中吸收, 蔬菜吸收能力依次为: 根类 > 野菜类 > 果菜类^[4]。

(3) 蔬菜和水果中有机磷农药生物半衰期为 7~10 天, 在高等动物体内分解快, 不易残留。

(4) 食品中残留量与农药种类、使用量、农作物种类和环境条件有关。

1.2 对人体的危害

有机磷属于神经毒物, 主要抑制血液和组织中乙酰胆碱酯酶的活性, 导致乙酰胆碱的大量蓄积, 从而阻断了神经传导, 引起中枢神经系统中毒。中毒

* [作者简介] 张剑宇 (1969—), 男, 江苏南通人, 主要研究水滑石在各个领域的应用。

[收稿日期] 2017-04-10

轻者头痛、头晕、恶心、呕吐、无力、胸闷、视力模糊；中等中毒使人神经衰弱、皮炎、肌肉震颤、运动障碍；重者肌肉抽搐、痉挛、呼吸麻痹而死亡^[5]。

长时间过度使用农药导致土壤与水体污染日益严重。另外，我国水资源已经处于紧缺状态。笔者利用自制 CaAl 水滑石 (CaAl-LDH) 吸附污染水体中的有机磷，并进一步将固渣改进，用作农业肥料^[6-8]。这样，既可以解决农药过度使用带来的土壤与水体污染问题，还可以将固渣用于土壤的增肥，实现了资源化利用。本文中通过改变 CaAl-LDH 的用量和搅拌时间，探究 CaAl-LDH 的最大吸附量，以及最佳搅拌时间，以便于计算工业化过程中最佳投入量和最佳反应时间。

2 CaAl-LDH 的制备

2.1 试剂与仪器

试剂：无水氯化钙、氯化铝、氢氧化钠 均为市售工业品；含磷废水，某农药厂。仪器：S-4800 场发射扫描电子显微镜，日本 Hitachi；DTG-60A/60AH 热重仪，日本岛津；85-2 恒温磁力搅拌器。

2.2 CaAl-LDH 的制备

将氯化钙和氯化铝按 $n(\text{Ca})/n(\text{Al})=2$ 配成混合盐溶液 A，用 NaOH 配制成 pH 值一定的碱溶液 B。将溶液 A 按一定速率滴入剧烈搅拌的溶液 B 中，并控制滴加速度，使浆液 pH 值在 8.5~9.5，将浆液于 80℃ 下回流晶化一段时间，再经抽滤，水洗至中性，于 80℃ 干燥 12 h 得 CaAl-LDH，所用蒸馏水均为二次蒸馏水。

2.3 CaAl-LDH 的性能表征

2.3.1 扫描电子显微镜 (SEM) 的形貌表征

采用 SEM 对 CaAl-LDH 进行形貌表征，结果如图 1 所示。

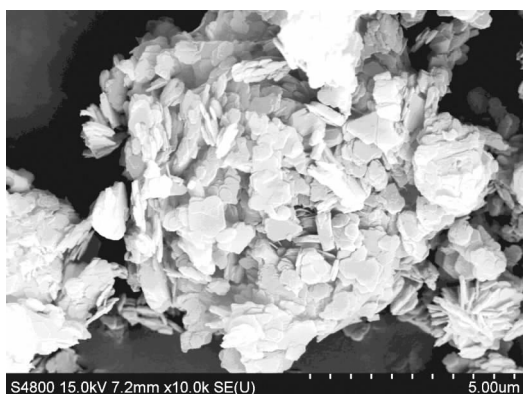


图 1 CaAl-LDH 的 SEM 图

Fig. 1 SEM image of CaAL-LDT

从图 1 可以看出：CaAl-LDH 的颗粒较小，仅为 5.00 μm。

2.3.2 热稳定性分析

采用热重/差示扫描量热分析 (TG-DSC) 技术对 CaAl-LDH 进行了热稳定性分析，结果如图 2 所示。

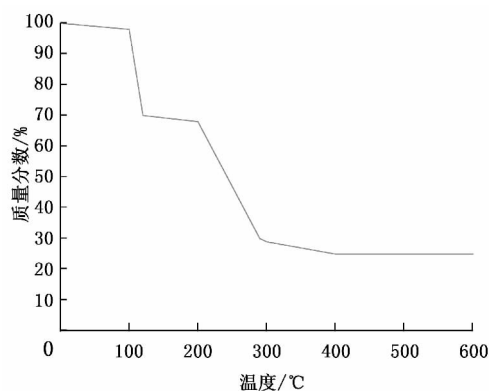


图 2 CaAl-LDT 的 TG-DSC 图

Fig. 2 TG-DSC curve of CaAL-LDT

由图 2 可得：在 120℃ 时，CaAl-LDH 失去 1 mol 水；在 290℃ 时，CaAl-LDH 失去层间水；400℃ 以上时，CaAl-LDH 失去羟基水。

3 CaAl-LDH 对磷的吸附试验

对某农药厂含磷农药废水进行除磷吸附试验，在一定量的农药废水中加入不同添加量的 CaAl-LDH，在不同搅拌时间及 pH 值的条件下，考察 CaAl-LDH 对含磷农药废水中磷的吸附性能。

3.1 CaAl-LDH 添加量以及搅拌时间对农药废水中磷吸收的影响

取 800 mL 农药废水，测 pH 值，分别加入 4 g (即 5 g/L)、8 g (即 10 g/L)、16 g (即 20 g/L)、32 g (即 40 g/L)、64 g (即 80 g/L) CaAl-LDH，分别搅拌 0.5、1、2、3、6、9、12 h 后，测 pH 值，分别抽滤，取滤液和滤渣留样。

不同加入量和搅拌时间对 CaAl-LDH 吸附磷效果的影响见图 3。由图 3 可知：农药废水中原始磷质量分数达到 50×10^{-6} ，经过 CaAl-LDH 处理后能达到 0.2×10^{-6} 。当 CaAl-LDH 的加入量为 80 g/L，搅拌时间为 3 h 时，CaAl-LDH 对于磷的吸收最快最好，而且能使处理后的废水达标排放，废水中磷质量分数只有 0.2×10^{-6} ，远远低于国家标准。固渣回收后，用于作为土壤的增肥剂，实现废弃物的资源化利用。

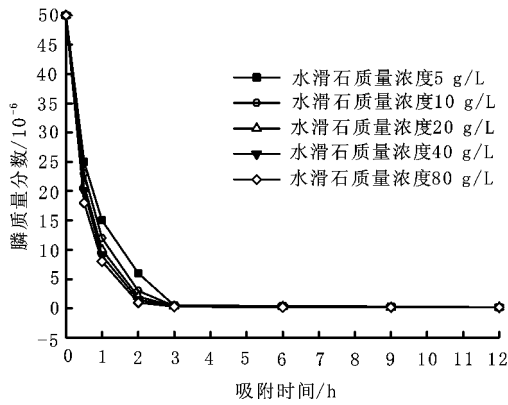


图 3 CaAl-LDH 加入量和搅拌时间对吸附性能的影响

Fig.3 Effect of CaAl-LDH addition amount and stirring time on adsorption

3.2 pH 值对吸附性的影响

取 800 mL 农药废水,分别调 pH 值为 2、4、6、8、10、12,分别加入 64 g (80 g/L) CaAl-LDH,分别搅拌 0.5、1、2、3、6、9、12 h 后,测 pH 值,抽滤,取滤液和滤渣留样。

pH 值对吸附性能的影响如图 4 所示。

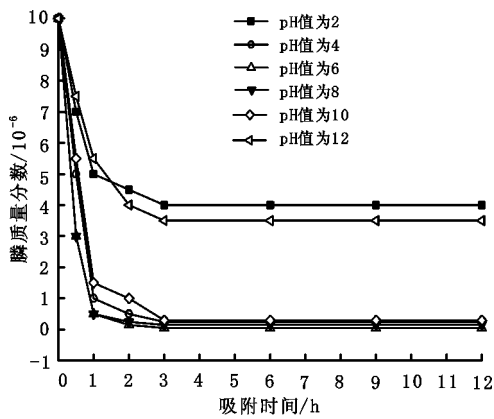


图 4 pH 值对吸附性能的影响

Fig.4 Effect of pH value on adsorption

由图 4 可知:农药废水中原始磷质量分数达到 10×10^{-6} ,经过 CaAl-LDH 处理后能达到 0.1×10^{-6}

10^{-6} 。当 CaAl-LDH 的加入量为 80 g/L,搅拌时间为 3 h,pH 值为 6~8 时,CaAl-LDH 对于磷的吸收最好,而且能使处理后的废水达标排放,废水中磷质量分数只有 0.1×10^{-6} ,远远低于国家标准。

4 结果与结论

农药废水中原始磷浓度很高,但是经过 CaAl-LDH 处理后磷浓度大大降低。当 CaAl-LDH 的加入量为 80 g/L,搅拌时间为 3 h,pH 值为 6~8 时,CaAl-LDH 对磷的吸附性最强,而且能使处理后的废水达标排放,废水中磷质量分数只有 0.1×10^{-6} ,远远低于国家标准。

参考文献

[1] 周黔兰,徐海丽.有机磷类农药残留分析方法研究进展[J].广州化工,2012,40(11):67-68,78.

[2] 闫万明,姜益群.对有机磷农药一些问题的研讨[J].内蒙古石油化工,2001,27(1):52-54.

[3] 苏寿承.有机磷农药的分子结构和化学性质[J].浙江林学院学报,1988,5(3):318-327.

[4] 有机磷农药对食品安全的影响及其防治措施[Z/OL].
http://www.docin.com/p-886927705.html.

[5] 有机磷农药对人体危害及预防[Z/OL].医学教育网,(2013-03-29).
http://www.med66.com/new/201303/dm201303298694.shtml.

[6] Rives V. Layered double hydroxides: Present and Future [M]. New York, Nova Science, Publishers, 2001.

[7] Miyata S, Kumura T. Synthesis of new Hydrotalcite-like compounds and their physicochemical properties [J]. Chemistry Letters, 1975(8): 843-848.

[8] 徐华伟,王海增.层状氢氧化镁铝的制备及其对染料水溶液脱色性能的研究[D].山东:中国海洋大学,2005.

[编辑:董红果]

(上接第 32 页)

3 结语

低含锰人造金红石母液纯化提取氯化亚铁制备氧化铁红具有技术可行性。得到的氧化铁红杂质金属元素含量少,颗粒均匀规整,色泽鲜明。对氧化铁红进行包膜处理可解决其颗粒局部团聚的问题,进

一步提升氧化铁红产品的品质和性能。

参考文献

[1] 邓科,唐勇,孙永贵,等.人造金红石的生产技术与发展前景[J].氯碱工业,2016,52(8):31-37.

[编辑:董红果]