

◆ 研究与开发 ◆

加热回流氧化法处理亚磷酸三乙酯农药废水

张 宇

(沈阳化工研究院设计工程有限公司 沈阳 110021)

摘要:采用加热回流氧化法处理亚磷酸三乙酯农药废水,并将其与高压升温法、电化学氧化法、臭氧氧化法进行比较。亚磷酸三乙酯在加热、氧化条件下,先转化为无机磷,再经絮凝沉降。实验结果表明:有机磷转化率为100%。经过絮凝沉降后,出水中总磷质量浓度为0.4 mg/L, COD质量浓度为40.6 mg/L。

关键词:加热回流氧化法;农药废水;亚磷酸三乙酯;去除率

中图分类号:TQ 450.9 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2017.06.007

Study on the Treatment of Triethyl Phosphate Pesticide Wastewater by Oxidation

ZHANG Yu

(SYRICI Design & Engineering Co., Ltd., Shenyang 110021, China)

Abstract: The wastewater of triethyl phosphate was treated by oxidation method with heating, and this method was compared with the methods of high pressure heat, electrochemical oxidation and ozone oxidation. Under the conditions of heat and oxidation, phosphate ethyl ester translated into inorganic phosphorus, following flocculation. The results showed that the conversion rate of organophosphorus could reach 100%. After flocculation, the concentrations of total P and COD were 0.4 mg/L and 40.6 mg/L.

Key words: oxidation method with heating; pesticide wastewater; triethyl phosphate; removal rate

磷酸盐化合物主要分为正磷酸盐、亚磷酸盐、偏磷酸盐化合物,目前广泛处理的多为含正磷酸盐类有机化合物及偏磷酸盐类有机化合物。亚磷酸二乙酯、亚磷酸三乙酯均为农药中间体,其中,对亚磷酸三乙酯废水处理的研究仍处在空白阶段,尚未见相关报道。对于亚磷酸二乙酯废水处理的研究国内外也很少。亚磷酸三乙酯废水与亚磷酸二乙酯废水处理方法也有不同,亚磷酸二乙酯与水在加热情况下发生分解。但亚磷酸三乙酯不易在常规处理方法条件下发生反应,因此不能通过常规方法将亚磷酸氧化为正磷酸或偏磷酸。

亚磷酸三乙酯是甲基毒虫畏、丁硫环磷等有机磷类杀虫剂的中间体,其通常采用三氯化磷与乙醇反应制备。亚磷酸三乙酯生产废水中主要成分为亚磷酸盐,有机磷质量浓度在1 000~3 000 mg/L之间,废水排放量大。该类废水不仅有有毒有害物质浓度

高、毒性大、组分复杂,且难以生物降解^[1]。目前常采用生化法、化学法、物理法等方法来处理亚磷酸三乙酯废水。

生化处理方法包括吸附、水解、混凝沉淀、微生物法等^[2-3]。水解法是在酸性或碱性条件下分解有机污染物,因此对设备的要求较高,设备应耐腐蚀。

微生物法由于微生物种类多,适应性强,且易操作,代谢快,被广泛应用于有机磷类农药的废水处理,但微生物对环境较为敏感^[4-5]。

近些年也有通过化学法将有机磷转化为无机磷的报道。按照氧化剂及氧化形式的不同,化学氧化法分为湿式氧化法、电化学氧化法、臭氧氧化法、光催化氧化法等。湿式氧化法通过加入催化剂来降低反应温度和压力,提高氧化分解能力^[6]。电化学氧化法可以有效去除有机磷类农药生产废水中的有机磷,但电极材料不易选择,且能耗较大,应用受到

收稿日期:2017-10-09;修回日期:2017-10-27

作者简介:张宇(1982—),女,主要从事环保废水处理工作。E-mail: zhangyu1@sinochem.com

一定限制^[7]。臭氧氧化可以通过加入催化剂进一步提高氧化能力,并且不受设备条件限制,应用范围较广。臭氧氧化联合混凝沉淀法在制药、染料和化工等多个行业废水处理中起到了良好的效果^[8-11]。光催化氧化法是二氧化钛在紫外光照射下将有机物氧化降解为无机物,降解速度较快,且无二次污染,但目前该技术还只停留在实验室研究阶段^[12-15]。

因此,本文采用加热回流氧化法对废水中有机磷进行处理,并与电化学氧化法、高压升温法等进行比较。加热回流氧化法首先使亚磷酸三乙酯键断裂,再通过氧化使亚磷酸根转化为无机磷化合物,然后絮凝除去无机磷。本文指出亚磷酸三乙酯废水处理研究新方向,为该类废水处理提供技术支撑。

1 实验部分

1.1 废水水质

实验用水来自于农药企业三氯化磷和无水乙醇合成亚磷酸三乙酯工序,废水中主要成分为亚磷酸三乙酯, pH为13.0。其它成分见表1。

表1 废水各成分质量浓度 mg/L

COD	氨氮	总磷	无机磷	总氮	氯离子
1 395.0	10.0	240.0	8.5	215.0	119 962.8

1.2 试剂及仪器

试剂:浓硫酸、氯化钙、过硫酸钾、三氯化铁、液碱等。

仪器:PHS-2型数显pH计,上海虹益仪器仪表有限公司,CL-4型恒温加热磁力搅拌器,河南爱博特科技公司,哈希总磷总氮测定仪。

1.3 实验方法

加热回流氧化法实验以过硫酸钾为氧化剂,采用加热回流方式,通过考察氧化后出水中的无机磷含量来判断水中亚磷酸是否全部转化为正磷酸。完全转化后,无机磷废水再通过混凝沉淀方式除磷。

2 结果与讨论

本研究通过实验对加热回流氧化法与高压升温法、电氧化法、臭氧氧化法等进行比较,并从实验结果、成本和实际应用方面提出加热回流氧化法的合理性和可行性。实验还确定了氧化阶段氧化剂为过硫酸钾,最佳投加量为0.5%,最佳反应温度为100℃,最佳反应时间为30 min。氧化后出水再经过混凝处理,混凝过程选用的絮凝剂为氯化钙及氯化铁,氯化钙与总磷最佳物质的量之比为1:3,氯化

铁与总磷最佳物质的量之比为1:3。

2.1 加热回流氧化法与高压升温法比较

采用高压升温方式处理亚磷酸类农药废水,未添加催化剂,通过控制反应温度在140℃、150℃、160℃,考察氧化效果,见表2。结果表明,3个反应温度条件下,亚磷酸三乙酯均发生了水解反应。升温高压可以将有机磷部分氧化,亚磷酸三乙酯在140℃、1.5 MPa时发生反应,有机磷浓度降低,但亚磷酸水解不完全,未完全转化为正磷酸。高压升温法有机磷的转化率最高仅为54%。如果需要完全转化则需要通入氧气或加入氧化剂。

表2 高压升温法处理结果

处理条件	COD/(mg·L ⁻¹)	总磷/(mg·L ⁻¹)	转化率/%
原水	1 395	240.0	
140℃/1.50 MPa	1 195	130.5	45.0
150℃/1.52 MPa	1 050	119.0	50.4
160℃/2.00 MPa	985	110.0	54.0

2.2 加热回流氧化法与电化学氧化法比较

随着电化学技术的提高,其处理废水能力也在加强,电化学氧化处理方法越来越受到重视。电化学氧化法通过阳极反应直接降解有机物或通过阳极反应产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和 O_3 等氧化剂降解有机物,该废水处理法还停留在实验室阶段。由于化工、制药等多个行业废水产生量大,而电化学氧化设备的处理能力有限,对于大型企业而言,该方法处理能力相对较低,并且处理成本相对较高。目前国内主要采用钛板镀二氧化铅作电极,国外主要采用掺硼金刚石(BDD)作电极。钛板镀二氧化铅电极最佳电流密度为200 mA/cm²,BDD电极最佳电流密度为1 000 mA/cm²。钛板镀二氧化铅电极与BDD电极在处理能力上也存在着很大的差异,其对有机磷的转化效果见图1。

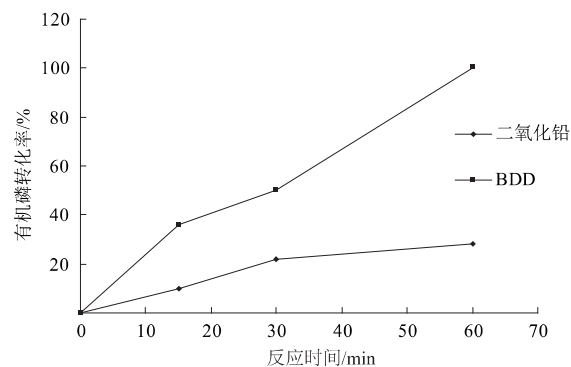


图1 二氧化铅电极与BDD电极有机磷转化率

BDD电极有机磷的转化率达100%,反应时间对

有机磷的转化率也有影响,反应60 min时的转化率明显高于30 min时有机磷的转化率。BDD电极在电场作用下产生的电流强度大于二氧化铅电极产生的电流强度,强电流能够加快电子迁移,促进离子键断裂,使得三乙酯键断裂形成乙醇,亚磷酸被氧化为正磷酸。

加热回流氧化法通过强氧化剂将亚磷酸根氧化成正磷酸根,控制反应温度在100℃左右,调节氧化剂的投加量即可达到100%的氧化效果。与电化学氧化技术相比,加热回流氧化法成本低。目前该方法在化工、医药行业废水处理中案例很多,但是多数是应用在深化处理阶段,在废水预处理中未见应用。

2.3 加热回流氧化法与臭氧氧化法比较

臭氧具有极强的氧化能力,能够将有机物充分氧化。臭氧在常用氧化剂中氧化能力最强,同时,臭氧反应后的生成物是氧气,无二次污染。在亚磷酸三乙酯废水中,臭氧分子将三乙酯基团转化为乙醇,亚磷酸根在酸性条件下氧化生成无机磷化合物,有机磷转化率可以达到80%。但臭氧在常温下无法将亚磷酸盐完全氧化转化为正磷酸,由此可见,单纯的氧化剂并不能完全将亚磷酸三乙酯氧化,需要在加热回流条件下氧化。

2.4 加热回流氧化法实验结果

亚磷酸三乙酯农药废水加热回流氧化前后红外谱图见图2、图3。由红外谱图可以看出,加热回流氧化法将亚磷酸根全部氧化为正磷酸根。

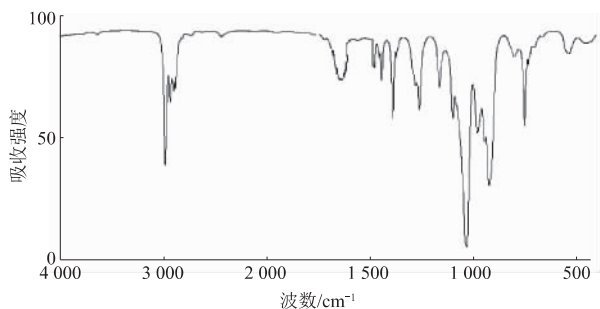


图2 废水处理前红外谱图

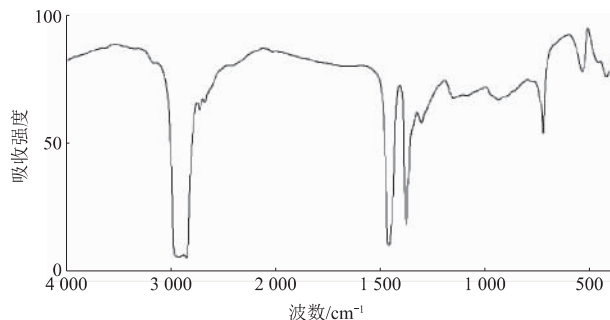


图3 废水处理后的红外谱图

亚磷酸三乙酯在1100 cm⁻¹处出现亚磷酸基团吸收峰,而处理后的废水中无此特征峰。实验还考察了氧化剂过硫酸钾用量对有机磷转化率的影响,结果见图4。

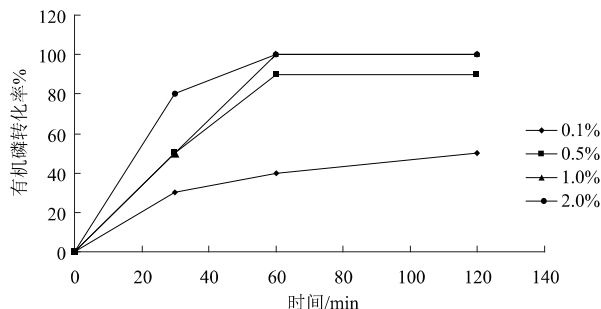


图4 过硫酸钾用量对有机磷转化率影响

由实验结果可以看出,不同过硫酸钾投加量会影响到有机磷转化率。在80℃水溶液中,过硫酸钾分解产生H⁺和SO₄²⁻,同时反应放出大量分子态氧,可以将亚磷酸根氧化为正磷酸根,在碱性条件下会加速反应的进行。

混凝过程中,以氯化钙作为絮凝剂对有机磷的去除率较好。选择氯化钙与总磷物质的量之比1:1、1:2、1:3为投加比例,结果显示,不同比例均能够去除废水中的总磷,而且后两者的总磷去除率相差不大(见图5)。

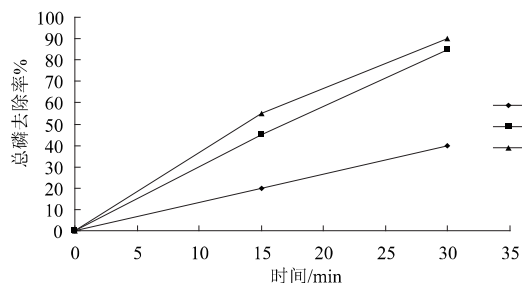


图5 氯化钙投加量对总磷去除率的影响

从成本考虑,选择1:3投加比最为经济可行。处理后的总磷质量浓度为10 mg/L,超过总磷排放标准限值。用氯化铁进一步絮凝,加入助凝剂聚丙烯酰胺后调节pH呈中性,出现大量絮状沉淀,处理后出水总磷质量浓度为0.4 mg/L,出水COD为40.6 mg/L。

3 结论

亚磷酸三乙酯农药废水可以采用不同方法进行处理。与其他方法相比,加热回流氧化法不仅处理过程简单而且总磷去除率高。电化学氧化法虽然能够将有机磷全部氧化成无机磷,但是BDD电极成

本较高,目前尚未见中试实施案例。其他方法由于反应条件限制,去除率偏低。

采用加热回流氧化法处理含亚磷酸三乙酯农药废水,处理后总磷及COD质量浓度均满足《化学合成类制药工业水污染物排放标准》(GB21904—2008)规定总磷1 mg/L和COD 100 mg/L要求。本文未对氯离子进行处理。

参考文献

- [1] 姚建文. 亚磷酸三乙酯合成工艺研究 [J]. 烟台大学学报: 自然科学与工程版, 2003, 16 (4): 269-271.
- [2] 李荣喜, 杨春平. 有机磷农药废水处理技术进展 [J]. 环境科学与管理, 2008, 33 (9): 84-87.
- [3] 徐波, 许翔. 碱解氧化-厌氧滤池-SBR工艺处理有机磷农药废水 [J]. 给水排水, 2004, 30 (2): 40-42.
- [4] 王红武. 有机磷农药废水处理方法与进展 [J]. 安徽农业科学, 2015, 43 (1): 93-94; 97.
- [5] 王闪闪, 刘宏菊. 有机磷农药废水生物处理方法的研究与进展 [J]. 农业环境科学学报, 2007, 26 (增刊): 252-255.
- [6] 袁美和, 舒和英, 王学文, 等. 湿式催化氧化预处理杀螟丹农药废水的研究 [J]. 化工技术与开发, 2015, 44 (4): 47-50.
- [7] 邹家庆. 工业废水处理技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 302-326.
- [8] Barredo-Damas S, Iborra-Cla M I, Bes-Pia A, et al. Study of Preozonation Influence on the Physical-chemical Treatment of Textile Wastewater [J]. Desalination, 2005, 182 (1/2/3): 267-274.
- [9] 易封萍. 臭氧-混凝法处理造纸废水 [J]. 工业水处理, 2001, 21 (1): 34-36.
- [10] Lin S H, Wang C H. Industrial Wastewater Treatment in a New Gas-Induced Ozone Reactor [J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, 98 (1/2/3): 295-309.
- [11] 赵锡斌, 阎金宏. 絮凝沉淀-臭氧氧化法处理有机废水 [J]. 天津化工, 2000 (5): 39-40.
- [12] Zhao M Y, Chen S F, Tao Y W. Photocatalytic Degradation of Organophosphorus Pesticides Using Thin Films of TiO_2 [J]. Chemical Technology and Biotechnology, 1995, 64 (4): 339-344.
- [13] Rodriguez S M, Richter C, Galvez J B, et al. Photocatalytic Degradation of Industrial Residual Waters [J]. Solar Energy, 1996, 56 (5): 401-410.
- [14] Serrano B, Lasa H. Photocatalytic Degradation of Water Organic Pollutants. Kinetic Modeling and Energy Efficiency [J]. Ind Eng Chem Res, 1997, 36 (11): 4705-4711.
- [15] Chen S, Sun D Z, Chung J S. Treatment of Pesticide Wastewater by Moving-bed Biofilm Reactor Combined with Fenton-coagulation Pretreatment [J]. J Hazard Mater, 2007, 144 (1/2): 577-584.

(责任编辑: 顾林玲)

(上接第 23 页)

- [2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 4472—2011 化工产品密度、相对密度的测定 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.

- [3] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 32776—2016 农药密度测定方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.

(责任编辑: 柏亚罗)

欢迎订阅 2018 年《世界农药》

《世界农药》杂志创刊于1979年,是由上海市农药研究所主办的,集权威性、学术性、实用性为一体的面向国内外公开发行的农药专业刊物,在国内外一直享有很高的声誉。它从农药品种、合成工艺、研究方法、规格标准、分析检验、生测及使用技术、防治及作用机理、残留代谢、环境影响及劳动保护、政府相关法令及市场动态等各方面,全面系统地介绍了国内外农药的发展动态。

《世界农药》杂志为国内外公开发行的刊物,双月刊,大16开,64页,国内邮发代号 4-240,可通过邮局订阅,亦可通过编辑部订阅。国内全年6期,定价108元/年(含邮费)。

地址:上海市斜土路2354号

邮编:200032

信箱:sjnywp@163.com

电话:编辑部021-64389995

徐萃娟021-64387891转218

传真:021-64389995

帐户:上海市农药研究所有限公司

账号:1001271509008944067

开户行:工商银行上海市华山路支行

银行汇款请注明编辑部刊款