

◆ 环境与残留 ◆

# D301树脂吸附废水中草甘膦的研究

宋昭仪, 胥维昌, 马文静, 胡金玲

(沈阳化工研究院, 沈阳 110000)

**摘要:**通过静态实验探究了吸附剂用量、氯离子浓度、磷酸盐浓度对D301树脂吸附废水中草甘膦的效果影响,同时研究了该吸附过程的动力学、等温线。结果表明,废水中草甘膦氯离子和磷酸盐浓度越高,D301树脂吸附效果越差,草甘膦去除率越低。该吸附过程符合Langmuir方程,为单层吸附,最大吸附量约为181.8 mg/g,符合二级动力学模型。动态实验结果表明,当D301树脂吸附草甘膦达到穿透体积时,草甘膦去除率为79.3%。

**关键词:**D301阴离子交换树脂;草甘膦;理论吸附模型;静态实验

**中图分类号:**X 703.1 D 647.33 **文献标志码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1671-5284.2019.05.011

## Study on Adsorption of Glyphosate Wastewater by D301 Resin

Song Zhao-yi, Xu Wei-chang, Ma Wen-jing, Hu Jin-ling

(Shenyang Research Institute of Chemical Industry, Shenyang 110000, China)

**Abstract:** Through static experiments, the effects of adsorbent dosage, chloride ion concentration and phosphate concentration on glyphosate wastewater treatment effect were investigated, and the kinetics and isotherms of the adsorption process were studied. The results showed that the higher the concentration of chloride and phosphate, the lower the removal rate of glyphosate, and the worse the adsorption effect. The adsorption process conformed to Langmuir equation, which was single-layer adsorption, the maximum adsorption amount was about 181.8 mg/g, and conformed to the second-order kinetic model. The dynamic experiments results showed that the removal rate of glyphosate was 79.3% when the penetration volume of glyphosate was reached by D301 resin.

**Key words:** D301 anion exchange resin; glyphosate; theoretical adsorption model; static experiment

草甘膦是非选择性的灭生性除草剂,低毒、高效,对多年生杂草具有良好活性<sup>[1-2]</sup>。它由美国孟山都公司研发,不仅应用于农业,还广泛应用于铁路、公路等非农业领域<sup>[3]</sup>。近年来,草甘膦市场出现了供大于求的现象<sup>[4]</sup>,然而环保问题成为草甘膦行业发展的瓶颈<sup>[5]</sup>。草甘膦废水排放量大、处理难度大、化学需氧量(COD)高、磷含量高、草甘膦含量高。目前,其废水问题是草甘膦行业面临的最主要环保问题。离子交换树脂是一类带有活性功能基并能通过所带的可交换离子与介质中其他离子进行交换的粒状物质,由于其吸附量大、选择性好、可重复利用等特点备受关注,近年来发展迅速<sup>[6-7]</sup>。本实验研究了D301阴离子交换树脂对草甘膦废水的处理效果,

探究了当氯离子、磷酸根存在时对处理效果的影响,并对其吸附动力学和热力学进行了深层次的研究,通过动态实验实现了废水浓缩。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

草甘膦原药(97.3%),江苏优士化学有限公司;四水合钼酸铵(分析纯)、氯化钠(分析纯)、氢氧化钠(分析纯)、磷酸二氢钾(分析纯)、酒石酸锶钾半水合物(化学纯)、D301阴离子交换树脂,沧州宝恩吸附材料科技有限公司。

DR6000紫外分光光度计;DSX-280B型手提式压力蒸汽灭菌器,上海申安医疗器械厂;AL204-IC

收稿日期:2019-02-21

基金项目:水处理专项课题——重点行业最佳可行技术评估验证与集成(2017ZX07301004)

作者简介:宋昭仪(1994—),女,辽宁省东港市人,硕士,主要从事污水处理研究工作。E-mail: songzhaoyi\_123@163.com

型电子天平,瑞士梅特勒-托利多公司;HJ-6磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限公司。

## 1.2 树脂预处理

用去离子水冲洗D301树脂至出水澄清,4%氢氧化钠溶液浸泡,搅拌2 h,去离子水洗至溶液呈中性,重复上述操作2次,去离子水浸泡备用。

## 1.3 静态实验

### 1.3.1 吸附剂用量对吸附的影响

取200 mL 1 200 mg/L草甘膦模拟废水(磷质量浓度220 mg/L)于250 mL三角瓶中,分别加入1、2、3、4、5、6 g D301树脂,室温,以120 r/min搅拌2 h,测定溶液中总磷含量,计算草甘膦去除率。分析方法:磷含量的测定采用《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》<sup>[8]</sup>。

### 1.3.2 氯化钠质量浓度对吸附效果的影响

取200 mL 1 200 mg/L草甘膦模拟废水(磷质量浓度220 mg/L)于250 mL三角瓶中,加入氯化钠,使溶液中氯化钠质量浓度为100、300、600、900、1 200、1 500 mg/L,再加入5 g D301树脂,按“1.3.1”中所述方法操作,考察氯化钠浓度对吸附的影响。

### 1.3.3 磷酸根质量浓度对吸附效果的影响

取200 mL 1 200 mg/L草甘膦模拟废水(磷质量浓度为220 mg/L)于250 mL三角瓶中,加入磷酸二氢钾,使溶液中无机磷质量浓度为50、110、220、440、660、880 mg/L,加入5 g D301树脂,按“1.3.1”中所述方法操作,考察磷酸盐对吸附的影响。

### 1.3.4 吸附等温线实验

取200 mL不同质量浓度(1 000、2 000、3 000、4 000、5 000、6 000 mg/L)草甘膦模拟废水于250 mL三角瓶中,加入5 g D301树脂,室温,以120 r/min搅拌90 min,测定溶液中总磷含量,计算得到草甘膦含量。按式(1)计算草甘膦吸附量。

$$Q_1 = \frac{(C_0 - C_1)V}{m} \quad (1)$$

式中:  $Q_1$ 为吸附量,mg/g;  $C_0$ 为吸附前草甘膦质量浓度,mg/L;  $C_1$ 为瞬时草甘膦质量浓度,mg/L;  $V$ 为溶液体积,L;  $m$ 为树脂质量,g。

### 1.3.5 动力学实验

分别取200 mL 1 000、2 000、3 000、4 000、5 000、6 000 mg/L草甘膦模拟废水于250 mL三角瓶中,加入5 g预处理D301树脂,室温,以120 r/min搅拌,每隔一段时间,测定溶液中总磷含量,计算草甘膦吸附量。

## 1.4 动态实验

取40 mL D301树脂置于树脂柱中,将1 200 mg/L

草甘膦废水以3 BV/h流速通过树脂柱,每收集120 mL出水测定1次总磷含量,直至出水中磷含量与进水时相等,停止进水,此时达到树脂的穿透体积。取4%氢氧化钠以1 BV/h流速通过饱和的树脂柱,每收集40 mL解析液测定1次总磷含量,直至出水中磷含量等于吸附的磷含量,即解析结束。用浓盐酸调节解析液使其pH值小于2,静置72 h后,将所得晶体烘干称量,计算草甘膦回收率。

## 2 结果与分析

### 2.1 静态实验

#### 2.1.1 吸附剂用量对草甘膦去除率的影响

在草甘膦质量浓度为1 200 mg/L时,研究D301树脂去除草甘膦的最优投加比例。实验结果如图1所示。

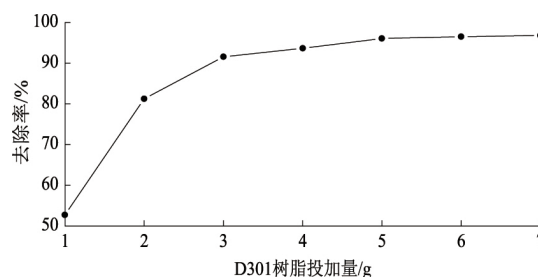


图1 D301树脂投加量对草甘膦去除率的影响

如图1所示,随着D301树脂投加量的增加,草甘膦去除率逐渐增大,当D301树脂投加量为5 g时,草甘膦去除率为96.1%。此后,D301树脂投加量逐渐增大,草甘膦去除率变化不明显。因此,后续实验每200 mL 1 200 mg/L草甘膦模拟废水投加5 g D301树脂。

#### 2.1.2 氯化钠质量浓度对草甘膦去除率的影响

甘氨酸工艺制备的草甘膦产生的废水中含有大量氯化钠<sup>[9-10]</sup>,现讨论其对草甘膦去除率的影响。不同氯化钠质量浓度下,草甘膦去除率结果如图2所示。

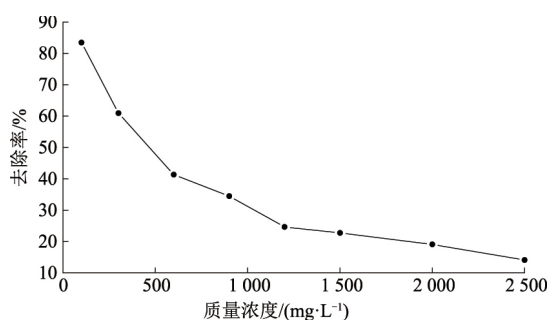


图2 氯化钠质量浓度对草甘膦去除率的影响

由图2可见,当氯化钠质量浓度增加至1 200 mg/L时,草甘膦去除率呈线性递减趋势,去除率迅

速降低。当氯化钠质量浓度大于1 200 mg/L时,草甘膦去除率降低速度变慢。这可能是由于D301树脂为阴离子交换树脂,氯离子占据了部分吸附位点<sup>[11]</sup>,导致草甘膦去除率降低。同时,在酸性溶液中,碱性氯化钠的存在会使草甘膦的溶解度变大<sup>[12]</sup>,也会导致草甘膦去除率的降低。

### 2.1.3 磷酸根质量浓度对草甘膦去除率的影响

磷酸根与草甘膦吸附原理相同,二者的竞争关系与吸附剂种类有关<sup>[13-14]</sup>。现探究二者共存时D301树脂对草甘膦去除率的影响,结果如图3所示。

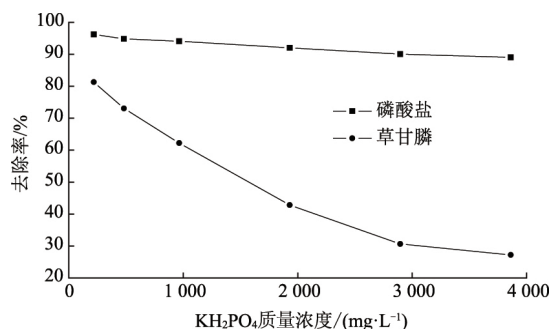


图3 磷酸盐质量浓度对草甘膦去除率的影响

由图3可知,D301树脂可以同时吸附草甘膦和磷酸盐。随着磷酸盐浓度的增加,二者去除率逐渐降低,这是由于D301树脂用量保持不变,吸附位点不变,即可吸附的最大磷含量固定,因此磷酸盐含量越大,草甘膦去除率越低。当磷酸盐与草甘膦中磷质量浓度相等时,即磷酸二氢钾质量浓度为965 mg/L时,草甘膦去除率为62.2%,磷酸盐去除率为94.1%,且草甘膦的去除率始终低于磷酸盐的去除率,即在此吸附过程中,磷酸盐更易被D301树脂吸附,竞争能力更强。

### 2.1.4 吸附等温线

在一定温度下,分离物质在固液两相中的浓度关系可用吸附方程式来表示。Langmuir方程是从动力学的角度建立单分子层吸附模型。方程式按式(2)计算。

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

式(2)经线性变换为式(3)。

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (3)$$

Freundlich方程是反映多分子层吸附特点的经验公式。方程式按式(4)计算。

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

式(4)经对数变换后呈线性关系,见式(5)。

$$\ln Q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (5)$$

式中: $C_e$ 为吸附平衡时液相中吸附的质量浓度,mg/L; $Q_e$ 为吸附平衡时固相中吸附的质量比,mg/g; $Q_m$ 为单层饱和吸附量,mg/g; $K_L$ 为Langmuir方程常数,表示吸附性强弱; $K_F$ 表示吸附剂的吸附能力; $n$ 值表示吸附反应强度<sup>[15]</sup>。

室温下,D301树脂对不同初始质量浓度草甘膦吸附量实验结果如图4所示。

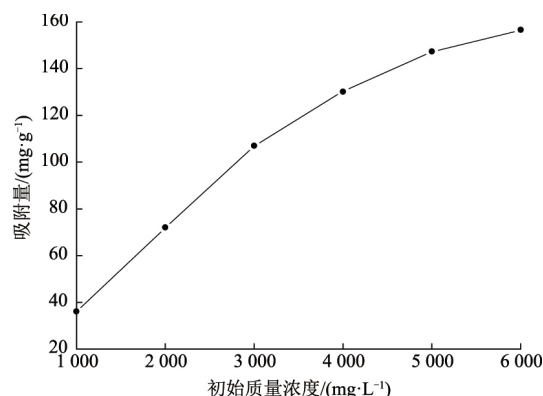


图4 不同初始质量浓度下草甘膦吸附量

由图4可知,D301树脂对草甘膦吸附量与草甘膦初始质量浓度有关,草甘膦初始质量浓度为1 000 mg/L时,吸附量为35.9 mg/g,而草甘膦初始质量浓度为6 000 mg/L时,饱和吸附量可达到156.5 mg/g,这是由于增大液相中草甘膦初始质量浓度,为保证固液两相平衡,固相中草甘膦含量增加,因此,饱和吸附量随之增加。等温线拟合结果见表1。

表1 等温线模型拟合数据

| 模型 | Langmuir方程              |         |         | Freundlich方程 |         |         |
|----|-------------------------|---------|---------|--------------|---------|---------|
| 参数 | $Q_m/(mg \cdot g^{-1})$ | $K_L$   | $R^2$   | $n$          | $K_F$   | $R^2$   |
| 数值 | 181.818 2               | 0.003 2 | 0.992 3 | 2.208 5      | 5.862 8 | 0.830 4 |

由表1可知,Langmuir方程相关系数 $R^2$ 更接近1,此吸附过程Langmuir方程优于Freundlich方程,结果表明D301阴离子交换树脂吸附草甘膦为单层吸附。Langmuir方程拟合结果见图5。

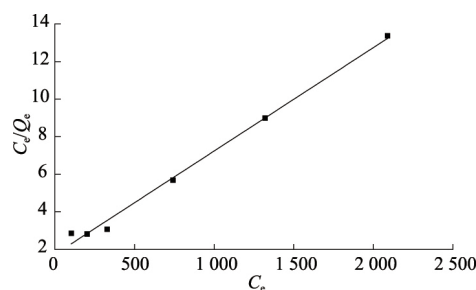


图5 Langmuir方程拟合结果

### 2.1.5 吸附动力学

准一级动力学方程模型为：

$\ln(Q_e - Q) = \ln Q_e - k_1 t$  (6)  
准二级动力学方程模型为:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{t}{Q_e} + \frac{1}{k_2 Q_e^2} \quad (7)$$

Elovich方程为:

$$Q_t = a + b \ln t \quad (8)$$

颗粒扩散模型为:

$$Q_t = k_p t^{0.5} + C \quad (9)$$

式中  $Q_e$  为平衡吸附量, mg/g;  $Q_t$  为瞬时吸附量, mg/g;  $k_1$ 、 $k_2$  为吸附速率常数,  $a$ 、 $b$  为常数, g/mg;  $k_p$  为颗粒内扩散速率常数;  $t$  为时间, min。

不同时间不同质量浓度的草甘膦在D301树脂上的吸附量见图6。

由图6可知, 0~90 min, 随着时间推移, 草甘膦

瞬时吸附量逐渐增大。90 min后, 固液相达到平衡状态, 吸附量不再变化, 此时的吸附量约为该浓度下草甘膦的饱和吸附量。用准一级、准二级、Elovich、颗粒扩散模型对动力学数据进行拟合, 结果见表2。

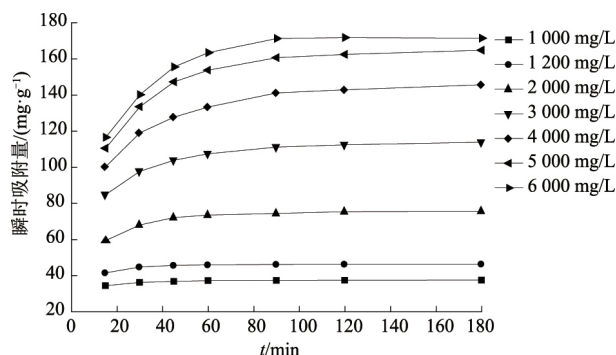


图6 不同时间下草甘膦的吸附量

表2 不同浓度的草甘膦动力学模型拟合数据

| 模型参数  | 准一级方程  |         | 准二级方程                |         | Elovich方程 |          |         | 颗粒扩散模型 |         |         |
|-------|--------|---------|----------------------|---------|-----------|----------|---------|--------|---------|---------|
|       | $k_1$  | $R^2$   | $k_2 \times 10^{-3}$ | $R^2$   | $a$       | $b$      | $R^2$   | $k_p$  | $C$     | $R^2$   |
| 1 000 | -0.027 | 0.916 8 | 0.444                | 0.999 9 | 32.090    | 1.139 1  | 0.787 7 | 0.284  | 34.549  | 0.597 9 |
| 1 200 | -0.010 | 0.810 3 | 0.355                | 0.999 9 | 38.020    | 1.784 7  | 0.721 4 | 0.408  | 41.921  | 0.523 1 |
| 2 000 | -0.012 | 0.848 8 | 0.215                | 0.999 9 | 45.507    | 6.328 5  | 0.821 6 | 1.480  | 59.073  | 0.638 5 |
| 3 000 | -0.012 | 0.864 7 | 0.142                | 0.999 9 | 57.023    | 11.665 2 | 0.915 4 | 2.802  | 81.417  | 0.765 8 |
| 4 000 | -0.013 | 0.882 2 | 0.109                | 0.999 9 | 54.866    | 18.476 5 | 0.941 9 | 4.484  | 93.128  | 0.809 3 |
| 5 000 | -0.012 | 0.823 7 | 0.096                | 0.999 8 | 57.789    | 22.069 7 | 0.904 4 | 5.283  | 104.095 | 0.749 6 |
| 6 000 | -0.012 | 0.886 7 | 0.093                | 0.999 1 | 61.935    | 23.053 8 | 0.869 0 | 5.460  | 110.785 | 0.699 9 |

由表2可以看出, 准二级动力学模型相关系数 $R^2$ 恒大于0.999 0, 优于准一级动力学方程、Elovich方程、颗粒扩散模型, 准二级动力学拟合结果如图7所示。故D301阴离子型交换树脂吸附草甘膦的过程用准二级动力学描述。

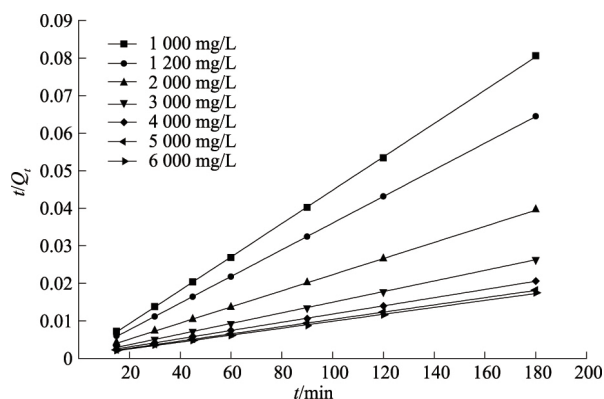


图7 准二级动力学拟合结果

## 2.2 动态实验

### 2.2.1 动态吸附

以穿透体积<sup>[6]</sup>为终点, 绘制301树脂对草甘膦的动态吸附曲线, 如图8所示计算草甘膦去除率。

在出水体积为D301树脂体积的64倍前, 出水中草甘膦含量为0, 草甘膦去除率为100%。此后, 出水中草甘膦含量逐渐升高, 去除率下降, 直至出水体积达到144倍时, 出水与进水中草甘膦含量相同, 去除率为0, 即达到穿透体积, 总出水中草甘膦质量浓度为45.5 mg/L, 草甘膦最终去除率为79.3%。

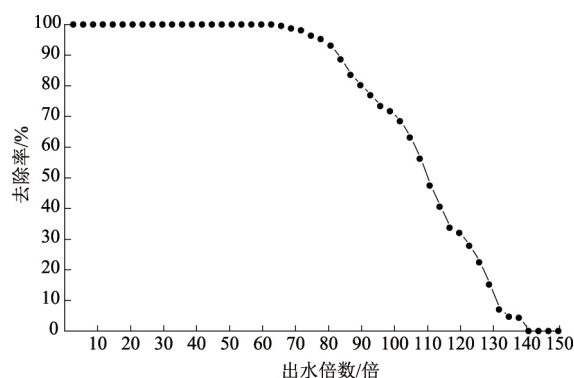


图8 动态吸附曲线

### 2.2.2 动态解析

将上述达到饱和状态的D301树脂用4%氢氧化钠以1 BV/h的速度解析, 当解析液体积达到树脂体



积的3倍时,解析液中草甘膦质量比为47 378 mg/L,此时解析率为99.6%,草甘膦废水浓缩了48倍。经过2次回用后,D301树脂对草甘膦的去除率仍可达到78.9%。

此前研究表明,过饱和草甘膦溶液在pH值小于2的条件下,结晶析出<sup>[7]</sup>。故将上述解析液,用浓盐酸调节pH值至小于2,静置72 h,烘干得草甘膦晶体4.067 1 g,在此吸附解析过程中,草甘膦回收率为58.9%。

### 3 结论

采用静态实验研究D301树脂对草甘膦废水的吸附作用,结果表明,40 mL D301树脂可处理1 200 mg/L草甘膦模拟废水,达到穿透体积时,草甘膦去除率为79.3%。以氢氧化钠为解析液时,草甘膦解析率为99.6%,此时草甘膦废水浓缩48倍,经2次回用,去除率达78.9%。氯化钠和磷酸盐对D301树脂吸附草甘膦均有负面的影响。D301树脂吸附草甘膦的过程符合Langmuir方程,为单层吸附,该吸附过程符合准二级动力学模型。D301树脂对草甘膦废水具有较好的吸附作用,符合绿色化工发展方向。

#### 参考文献

- [1] 王军华,王易芬,陈蕾蕾,等.除草剂草甘膦微生物降解技术研究进展[J].江苏农业科学,2016,44(4):8-12.
- [2] 张一宾.世界农药大市场呈现十大特点[J].农资与市场,2016(7):39-46.
- [3] 施娟娟,马亚芳,倪龙博,等.3个草甘膦复配组合对非耕地杂草的防除效果[J].杂草科学,2015(1):48-52.
- [4] 宋宝安,吴剑.我国农药产业创新发展的路径思考[J].农药市场信息,2015(20):8-12;22.
- [5] 汪建沃.环保助推农药行业转型升级[J].今日农药,2015(8):14-15.
- [6] 张全兴,张政朴,李爱民,等.我国离子交换与吸附树脂的发展历程回顾与展望[J].高分子学报,2018(7):814-828.
- [7] Dabrowski A. Adsorption-from Theory to Practice [J]. Advances in Colloid & Interface Science, 2001, 93(1): 135-224.
- [8] 编委会国家环境保护总局水和废水监测分析方法.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2002.
- [9] 吴哲峰,邱晖,程棋波,等.膜分离-氧化法去除草甘膦生产线上副产盐中的有机物[J].农药,2015(10):715-719.
- [10] 吴哲峰.草甘膦生产线上副产固体盐精制研究[D].杭州:浙江理工大学,2016.
- [11] 陈玉强,张胜寒.高分子除氯剂对水中氯离子的吸附机理[J].化工环保,2018,38(2):185-190.
- [12] 沈丽静,乐清华,杨毓智,等.活性炭处理草甘膦废水的静态吸附研究[J].化学工程师,2006,20(10):46-49.
- [13] Gimsing A L, Borggaard O K. Phosphate and Glyphosate Adsorption by Hematite and Ferrihydrite and Comparison with Other Variable-Charge Minerals [J]. Clays & Clay Minerals, 2007, 55(1): 108-114.
- [14] Gimsing A L, Borggaard O K, Bang M. Influence of Soil Composition on Adsorption of Glyphosate and Phosphate by Contrasting Danish Surface Soils [J]. European Journal of Soil Science, 2004, 55(1): 183-191.
- [15] Khenifi A, Deriche Z, Mousty C, et al. Adsorption of Glyphosate and Glufosinate by  $\text{Ni}_2\text{Al}(\text{OH})_6$  Layered Double Hydroxide [J]. Applied Clay Science, 2010, 47(3): 362-371.
- [16] 赵平,张月萍,任鹏. AB-8大孔树脂对葡萄籽原花青素的吸附过程[J].化工学报,2013,64(3):980-985.
- [17] 袁志文,宋艳艳.锰盐沉淀法处理草甘膦废水的草甘膦回收试验[J].净水技术,2012,31(1):55-58.

(责任编辑:徐娟)

## 巴斯夫新型杀菌剂 Belanty(氯氟醚菌唑)在哥伦比亚上市

巴斯夫新型杀菌剂Belanty(400 g/L氯氟醚菌唑SC)于近日在哥伦比亚首发上市,主要用于防治水稻病害。

氯氟醚菌唑(mefenflufenuron)开发代号为BAS 750F,商品名为Revsol,化学名称为(2*RS*)-2-[4-(4-氯苯氧基)- $\alpha,\alpha$ -三氟-邻甲苯基]-1-(1*H*-1,2,4-三唑-1-基)丙-2-醇,CAS登录号为[1417782-03-6],属于新型异丙醇三唑类杀菌剂,也为甾醇生物合成中C14-脱甲基化抑制剂(DMI)。其广谱、高效,具有选择性和内吸传导性,兼具保护、治疗、铲除作用,水溶性、挥发性均较低,对哺乳动物、蜜蜂等毒性较低,安全性高。能够有效防治小麦叶斑病、锈病,大麦上由柱隔孢菌引起的病害,水稻纹枯病、穗腐病等,还可与琥珀酸脱氢酶抑制剂(SDH)类杀菌剂复配,用于防治壳针孢菌引起的病害和黄锈病等小麦病害。适用于谷物、玉米、大豆、水稻、马铃薯、果树、蔬菜等多种作物。

该产品已在澳大利亚、加拿大、美国、韩国和欧盟等国家和地区登记,未来还将在亚太地区的其他国家登记,登记作物共40余种。据巴斯夫预计,该产品的年峰值销售额将突破10亿欧元。

(石凌波译自《AGROW》)