

# 农药废水中滴滴涕去除的研究

唐桂春 王菊思 赵丽辉 王大生 佟玉芹\*

(中国科学院环境化学研究所)

滴滴涕是一种毒性大,高残留的有机氯农药,它能够通过食物链在人及生物体内积聚起来.因此很多国家已禁用或限用,同时也开展了治理技术的研究.近几年,我国把有机氯农药的废水治理列为重点课题.我们结合天津化工厂滴滴涕生产车间废水,进行了金属对还原去除 DDT 的研究.

本研究内容包括:金属对催化剂的制备、催化剂活性考查、金属对催化还原 DDT 表现动力学的探讨.

## 一、金属对制备

以铜铁金属对为例.在三口瓶内放入丙酮,置于50℃的恒温水浴中,将铁粉悬浮在丙酮中,在搅拌下滴加2%硫酸铜水溶液,使铜沉积在它的表面,这样就制成了金属对<sup>[1,2]</sup>.

一般情况下,铁粉与丙酮的重量比为1:4,铁与铜之比为1克:1毫克当量.

其他反应条件的选定试验包括:

### 1. 反应温度的选定

在常温20℃左右进行金属对制备,反应进行很慢,从表观看,铜在铁上镀的不好.若操作温度太高,丙酮回流得厉害(丙酮沸点56.5℃),有可能使丙酮损失过多,增加操作的危险性.因此反应温度选在50℃左右.

### 2. 介质选择

我们分别用水、乙醇和丙酮为介质进行金属对制备.用水作介质,效果很差,铜镀不到铁上;用乙醇作介质,在表观上铜镀得比用水好一些;用丙酮作介质制备出的金属对呈

棕色,有金属铜的光泽.所以选用丙酮作介质.

几种介质的差别,是它们的极性不同所引起的.

丙酮可回收,回收率的实验值在90%左右.

### 3. 铁粉选择

以还原铁粉、铸铁屑和铁粉厂的铁粉(北京星火公社铁粉厂)作为原料进行金属对制备,将制成的金属对进行活性比较.实验是在装有搅拌的三口瓶内进行.三口瓶内加入500毫升配制的含 DDT 水,再加100—200毫克金属对,在不同的时间内取样分析,其结果见表1.

表1 几种铁粉制备的金属对比较

实验号	反应温度(℃)	铁粉种类	DDT 残留浓度(毫克/升)			
			0分	20分	40分	60分
19	75	还原铁粉	3.90	1.38	1.16	0.42
16	75	铁粉厂铁粉	4.82	2.16	2.90	1.68
29	75	铸铁屑	0.54	0.38	0.29	0.12

从表1来看,使用还原铁粉制成的金属对与含 DDT 水反应一小时后,水中 DDT 去除率为89%,使用铁粉厂的铁粉制成的金属对与含 DDT 水反应一小时后,水中 DDT 去

\* 本实验工作是在胡克源同志指导下进行的.初建军、温德勤、赵庆骥、孙建华、朱天和、叶蓉华等同志也参加了部分实验工作.中试是在天津化工厂进行的,并得到该厂中心实验室的大力支持,参加了试验工作.

除率为 65%；以铸铁屑为原料制成的金属对与含 DDT 水反应一小时后，水中 DDT 去除率为 78%。根据来源方便，价格便宜的原则，选用铸铁屑为制备金属对的原料。

## 二、金属对处理废水中 DDT 的效果

金属对处理废水中 DDT 的效果，我们采用了两种试验方法，一是在实验室三口瓶中，一是在工厂将金属对装在柱子中。试验用水是天津化工厂 DDT 生产车间排水，其中除含 DDT 外，尚含有氯苯、氯仿、三氯乙烯等化合物，废水的 pH 值在 3—4。

### 1. 实验室中活性考查

将三口瓶放在 50℃ 的恒温水浴中，加入 150 毫升 DDT 废水，然后再加入 200 毫克金属对，每隔 30 分钟取样分析。结果列于表 2。

可以看到，Zn-Cu 对比 Fe-Cu 对的活性高。从电极电位比较， $Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e$  的标准电势为 -0.763 伏， $Fe \rightarrow Fe^{+++} + 3e$  的标准电势为 -0.036 伏， $Cu \rightarrow Cu^{++} + 2e$  的标准电势为 +0.34 伏。因此 Zn-Cu 对的电位差为 1.103 伏，Fe-Cu 对的电位差为 0.376 伏，Zn-Cu 对比 Fe-Cu 对活性高是显然的。

表 2 几种金属对去除废水中 DDT 结果比较

金属对		Fe-Cu (还原铁粉)	Fe-Cu (铸铁屑)	Zn-Cu
滴滴涕浓度 (毫克/升)	原水	2.002	18.28	2.333
	反应 30 分钟	1.028	11.06	1.019
	去除率	48%	40%	56%
	反应 60 分钟	1.185	10.60	0.857
	去除率	40%	42%	63%
	反应 90 分钟	1.035	8.06	0.683
	去除率	48%	55%	70%

关于 pH 值与 DDT 去除和铁的溶失量关系，实验的结果列于表 3。实验是将 Cu-Zn

对与砂子(0—40 目)以 1:4—5 (重量)混合，装入一玻璃管中。进水为上流式。

从表 3 可以看到，pH 值对去除 DDT 影响不大，但对铁的溶失影响显著。因此天津化工厂 DDT 车间废水进行处理时，需先中和。中和试验的结果见表 4。中和后的水中 DDT 含量大大降低，它是被氢氧化物的沉淀所吸附，而不是被碱解。中和剂可用氢氧化钠溶液或电石灰水，中和后产生的沉淀体积为 2%，沉淀物干重为万分之三。

表 3 pH 值的影响

pH 值	流出水量 (毫升)	DDT 出水浓度 (毫克/升)	出水中 $Fe^{+++}$ 浓度(毫克/升)
3.7	0	0.76	52.4
	550	0.049	682
	800	0.066	730
	1070	0.029	682
	1320	0.035	660
5	0	0.35	56
	530	0.016	83
	980	0.023	150
	1310	0.049	154
6.6	0	0.47	30
	660	0.016	34
	850	0.011	40
	1090	0.009	27
	1300	0.011	22

表 4 中和试验

实验 序号	pH = 4 的 DDT 原水 中 DDT 浓度 (毫克/升)	中和后上 清液 pH = 7, DDT 残余浓度 (毫克/升)	中和后再用酸 将 pH 值调回 到 pH = 1, 使 沉淀溶解, 溶 液中 DDT 浓 度(毫克/升)	中和后过 滤, 将沉淀 溶解, 再稀 释到原水量 pH = 7, DDT 浓度 (毫克/升)
N1~2	21.55	0.31		
N1~3	21.55	0.49		
N5~6	14.08	0.05		
N5~8	14.08	0.03		
N474851	14.9	0.31	15.28	
N475253	14.9	0.47	15.26	
N384244	1.2	0.15		0.85

流速对 DDT 去除的影响也进行了考查。一般希望流速大些，可增加处理量。根据我们的试验，只要保证流水与金属对床接

触时间在 15 分钟左右即可。

### 2. 工厂中的活性考查

由铸铁屑做成的 Fe-Cu 对与砂子混合后放入玻璃管或塑料管中。共做了两次，一次是小试，将 10 克金属对与 40 克砂子混合

后放入内径 8 毫米的玻璃管中，实验结果见表 5。一次是中试，将 1 公斤金属对与 7.5 公斤砂子混合后装入内径 78 毫米的塑料管内，实验结果见表 6，在金属对柱前都装有砂柱，做过滤用，实验中流水线速度均为 5 米/小时。

表 5 催化剂活性考查(小试)

流出水量(升)		68.5	85	95	116	120
DDT 残余浓度(毫克/升)	处理前	0.16	0.20	0.14	0.09	0.29
	处理后	0.08	0.03	0.06	0.04	0.06
Fe <sup>+++</sup> 残留浓度(毫克/升)	处理前	26	44	45	35	64
	处理后	38	56	54	40	96

表 6 催化剂活性考查(中试)

流出水量(吨)		1.20	3.6	8.40	12.0	18.0	25.2	32.4	35.4
DDT 残余浓度(毫克/升)	处理前	1.008	1.324	0.502	0.755	0.966	2.41	0.538	0.636
	处理后	0.17	0.17	0.030	0.014	0.025	0.023	0.044	0.058

按表 6 的实验结果计算，处理费用为 0.35 元/吨，其中中和剂 NaOH 费用为 0.20 元/吨，电费 0.08 元/吨。可见若将中和剂改成用废碱或电石灰水，处理费用则可大大降低。

### 三、金属对还原 DDT 表观动力学的探讨

为加深对金属对催化还原 DDT 反应的了解，做了一些动力学方面的实验。在三口瓶中放入 200 毫升含 DDT 废水，在一定的温度下恒温，加入 100 毫克金属对，搅拌，每隔半小时取样一次，进行分析。我们以 PP'-DDT 为基准，观察其在反应过程中的变化情况，来研究该还原反应。实验结果如表 7 所示。

将实验结果用  $\log C$  对时间  $t$  作图，见图 1。

我们认为：(1)  $\log C$  对  $t$  作图，基本上是一条直线，说明该催化还原反应是一级反应，而一级反应的动力学方程式为

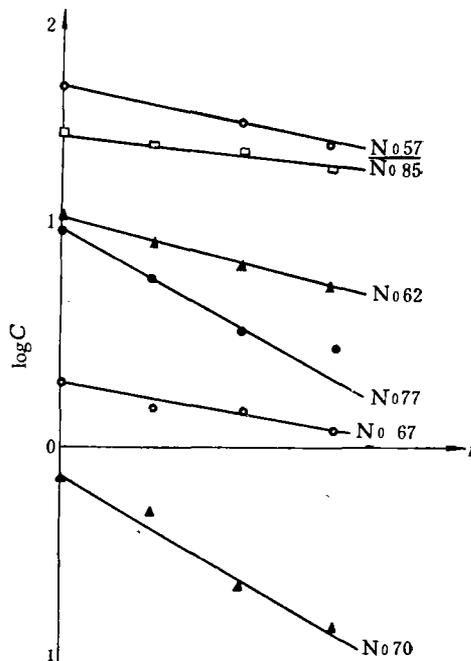


图 1  $\log C-t$  图

$$-\frac{dc}{dt} = kt + a,$$

积分式为  $-\ln C = kt + a$ ，式中  $C$  为反应

表 7 PP'-DDT 消失实验 (PP'-DDT 浓度单位: 毫克/升)

实验编号	水样及金属对种类	反应温度 (°C)	PP'-DDT 残留浓度及对数值				
			取样时间 (分)	0	30	60	90
No. 57	将 DDT 溶于丙酮中, 用醋酸调 pH 为 3-4, Cu-Zn 对	50	PP'-DDT	43		29.76	22.8
			log	1.63		1.47	1.36
No. 62	水样制备同上, Cu-Fe 对	50	PP'-DDT	11.2	8.2	6.6	5.2
			log	1.05	0.91	0.82	0.72
No. 67	水样来自天津化工厂 DDT 工段出货水 pH = 3-4, Cu-Fe 对	50	PP'-DDT	2.0	1.5	1.45	1.2
			log	0.30	0.18	0.16	0.08
No. 70	同上	75	PP'-DDT	0.70	0.50	0.23	0.15
			log	1.85	1.30	1.36	1.18
No. 77	同上	75	PP'-DDT	9.5	6.04	3.40	2.80
			log	0.96	0.78	0.53	0.45
No. 85	同上	35	PP'-DDT	26.66	23.66	21.16	18.3
			log	1.43	1.37	1.33	1.26

时的浓度,  $k$  为反应速度常数,  $a$  为积分常数. 既然是一级反应, 那么说 PP'-DDT 在该试验条件下的消失反应只与 PP'-DDT 浓度的一次方成正比. (2) 从 No.67, No.70, No.85. 三个实验可以看出温度对于该反应的影响, No.70 直线斜率最大, No.67 次之, No.85 最小. 说明温度越高, PP'-DDT 消失的越快. 由图 1 可以算得反应速度常数分别为:  $k_{75^{\circ}\text{C}} = 1.25 \times 10^{-4}$ /秒;  $k_{50^{\circ}\text{C}} = 0.42 \times 10^{-4}$ /秒;  $k_{35^{\circ}\text{C}} = 0.3 \times 10^{-4}$ /秒. 从  $k$  的数值看, 金属对还原 DDT 的反应进行得不是很快的. (3)

依据  $k_{75^{\circ}\text{C}}$  和  $k_{50^{\circ}\text{C}}$  粗算一下该反应的表观活化能:

$$\ln \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = \frac{E}{R} \left( \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right)$$

式中,  $k_{T_1}, k_{T_2}$ , 分别为  $T_1, T_2$  时反应速度常数

E—活化能

R—气体常数 为 1.987 卡/克分子·度

将上面计算的  $k_{75^{\circ}\text{C}}$  和  $k_{50^{\circ}\text{C}}$  的值代入, 得出  $E = 10.169$  千卡/克分子. 这个反应的活化能不太高; 说明这个反应是属于催化范畴

表 8 探索机理条件试验

实验编号	实验条件	反应温度 (°C)	在 $t$ 时 DDT 浓度 (毫克/升)				
			0 分	30 分	60 分	90 分	
No. 79	无催化剂和有催化剂的比较	75	0.8	0.5		0.3	有催化剂
			0.8		0.8		无催化剂
No. 88	无水溶剂加催化剂	50	11.4	12.0	12.0	11.8	12.4
No. 80	电解还原(铜为负极, 铁为正极, 加 6 伏外加电压)	18	1.34	0.415	0.48		
No. 98	电池还原(把铜、铁两极连接成一个回路, 无外电源)	14	0	2 小时	5 小时	24 小时	28 小时
			16.17	15.85	11.10	2.6	1.65

的。

相关的几种反应机理的条件试验结果列于表 8。

由表 8 可以看出：(1) 金属对催化剂是起作用的。(2) 起还原作用的是氢，因此用干燥后的丙酮作溶剂就没有还原反应发生。(3) 金属对催化还原反应中有电极还原反应。

金属对还原废水中 DDT 的反应可能是催化还原反应和电极还原反应同时存在。锌或铁等金属本身具有还原性，而其表面的铜起了催化作用<sup>[1]</sup>。另一方面，金属对在水中，是一个原电池，电极电位高的金属给出的电子在电极电位低的金属表面释放出来，然后与水中的  $H^+$  共同起作用，将 DDT 还原<sup>[4]</sup>。

## 五、结 论

根据试验，我们认为：

1. 采用中和沉淀-过滤-金属对还原的工

艺流程，可以将农药废水中的 DDT 去除。就天津化工厂 DDT 生产车间而言，可使排水中 DDT 浓度降至地面水标准以下，DDT 排出的绝对量由每年 200 多公斤降至 2 公斤以下。

2. 金属对催化还原法去除水中微量 DDT 是一种有效的方法。

3. 金属对还原水中 DDT 的反应是一级反应，它是先将 DDT 还原成 DDD，然后再降解下去，分子上含氯越少，毒性也越小。

4. 还原产物的鉴定工作及还原机制尚待研究。

### 主要参考文献

- [1] 韩广甸等《有机制备化学手册》(中卷)，石油化学工业出版社，1977 年。
- [2] U.S. Patent, 3, 737, 384.
- [3] Chemical Engineering, 83(9), 44 (1976).
- [4] 涅克拉索夫, B. B. 普通化学教程(上册), 199 页, 高等教育出版社, 1956 年。

# 作物中 1605 农药残留量及其代谢物对氧磷的薄层色谱-酶抑制扫描定量分析法

周振惠 潘光明

(中国科学院上海昆虫研究所)

薄层色谱-酶抑制方法对有机磷及氨基甲酸酯类农药的残留量、代谢产物或酶抑制物的分析，其检出量可达毫微克级( $10^{-9}$  克)，甚至可达微微克级( $10^{-12}$  克)。

本法的原理及应用已有详细报导<sup>(1-8)</sup>。但是至今国内外在薄层板上直接对酶抑制的农药斑点进行曲折形扫描的定量方法，尚未见报导。

我们采用双波长薄层色谱扫描仪对糙米、碧糠中 1605 农药残留量及其代谢物对氧磷的酶抑制扫描定量法。检出限为  $10^{-10}$  克，

定量准确度  $< 5\%$ ，斑点重复扫描的定量精确度  $< 0.3\%$ 。并对酶抑制斑点的双波长选择及按 Kubelke-Munk 方程式进行线性参数设置等问题也进行了探讨。

## 实 验 方 法

一、试剂及设备：

1. 薄层色谱板：取硅胶 G (E. Merck) 50 克加 100 毫升蒸馏水，用 Stahl 式涂布器制备厚度 0.5 毫米， $20 \times 20$  厘米的薄层板。在室温干燥 5 分钟后，于  $110^\circ\text{C}$  中加热活化