

金属对去除水中六六六的研究

唐桂春 赵丽辉 王大生

(中国科学院环境化学研究所)

六六六是我国有机氯农药中生产量最大、使用最普遍的杀虫剂。关于六六六生产污水的处理各国都进行了很多研究。我们采用金属对还原的方法处理六六六生产污水，取得了满意的结果。金属对制备方法与以前处理滴滴涕生产污水时相同^[1]。分析方法采用气相色谱法，使用铈铉源和镍源电子捕获鉴定器，高纯氮作载气^[2]。

实验及结果

一、铜-铁金属对对六六六几种异构体的去除试验

将六六六的几种异构体分别用丙酮溶解，然后加入水，充分搅拌，丙酮与水的比例约为 1:6，这样制成六六六各异构体的配水。将制得的铜-铁对与砂子按 1:4 的比例混匀，装入玻璃柱或塑料柱中。配水装入高位槽，进水采用上流式。在柱前后不同时间取样分析六六六含量。实验结果如表 1 所示。

结果表明，对六六六几种异构体的去除难易为 $\gamma > \alpha > \beta > \delta$ 体。 γ 体的平均去除率为 88.1%， α 体为 80.7%， β 体为 44.6%， δ 体为 40.7%。而砂子作为对比对几种异构体的去除差不多，说明是过滤作用。

二、铜-锌对对六六六几种异构体的去除试验

所用铜-锌对是用锌粉制备的。实验方法与铜-铁对一样，实验结果列于表 2。

从表 2 的结果可以看出，铜-锌对去除水中六六六各种异构体的能力都很强，去除率都在 95% 以上，显然比铜-铁对效果好。

表 1 铜-铁对对六六六各种异构体的去除效果

α -六六六的去除 (mg/l)					
流出水量 (ml)	Cu-Fe 对		流出水量 (ml)	砂 子	
	原水	出水		原水	出水
400	1.5	0.248	400	1.6	1.458
800	1.4	0.158	1000	1.4	1.375
1200	2.1	0.467			
1600	2.0	0.475			

β -六六六的去除 (mg/l)

流出水量 (ml)	Cu-Fe 对		流出水量 (ml)	砂 子	
	原水	出水		原水	出水
150	0.96	0.52	175	1.20	0.73
600	0.76	0.52	675	0.70	0.98
1700	1.08	0.50	1825	0.80	0.72
2800	0.98	0.57	2925	0.83	0.83
3300	0.92	0.50			

γ -六六六的去除 (mg/l)

流出水量 (ml)	Cu-Fe 对		流出水量 (ml)	砂 子	
	原水	出水		原水	出水
210	0.48	0.07	225	0.58	0.73
460	0.72	0.03	375	0.44	0.65
1160	0.80	0.10	675	0.72	0.50
1860	0.87	0.10	1035	0.54	0.48
2060	0.64	0.12	1455	0.72	0.45

δ -六六六的去除 (mg/l)

流出水量 (ml)	Cu-Fe 对		流出水量 (ml)	砂 子	
	原水	出水		原水	出水
420	0.15	0.08	350	0.17	0.16
1620	0.17	0.11	1550	0.14	0.16
1870	0.19	0.11	1850	0.16	0.19

表 2 铜-锌对对几种异构体的去除实验

铜-锌对对 α -, β -六六六的去除 (mg/l)							
α 体				β 体			
流出水量 (ml)	原水	出水	去除率 (%)	流出水量 (ml)	原水	出水	去除率 (%)
625	1.23	0.26	78.86	500	3.80	0.09	97.63
890	1.80	0.01	99.44	625	1.00	0.12	87.75
1040	1.00	0.04	96.50	795	1.60	0.03	98.43
1190	1.34	0.01	99.18	870	2.20	0.03	98.86
2490		0.006		1245	2.80	0.03	99.11

铜-锌对对 γ -, δ -六六六的去除 (mg/l)

γ 体				δ 体			
流出水量 (ml)	原水	出水	去除率 (%)	流出水量 (ml)	原水	出水	去除率 (%)
675	2.90	0.017	99.43	550	3.15	0.021	99.34
885	2.50	0.017	99.34	675	3.20	0.018	99.42
1335	3.10	0.030	99.03	1450	2.70	0.016	99.40
1735	3.10	0.018	99.43	1750	3.15	0.019	99.39
2510	1.40	0.019	98.64	2000	2.60	0.022	99.15

三、几种金属对对天津化工厂六六六生产污水中六六六的去除试验

天津化工厂六六六生产污水 (简称出水) 中有悬浮态和溶解态两种形态的六六六。对于悬浮态六六六可用过滤方法除去, 所以我们的注意点放在溶解状态的六六六上。六六六生产污水呈酸性, pH 值一般在 1 左右。考虑酸性水会造成金属对溶失, 我们进行了酸性条件和中性条件下的去除试验。结果如表 3 所示。

由表 3-1 和表 3-2 我们可以得到这样几点结论: ①在酸性条件下及在中性条件下, 金属对对水中的六六六都有去除效果, 在酸性条件下效果稍微好些。②在几种金属对中, 铜-锌对的处理效果最好, 然后是铜-铁 (还原铁粉) 对, 铜-铁 (铸铁屑) 对和铜-铝对的处理效果差些。从色谱图上看对六六六各种异构体的处理情况, 铜-铁对比铜-锌对

表 3-1 金属对对酸性出水中六六六的去除

金属对种类	流出水量 (ml)	原水 pH	出水 pH	原水六六六浓度 (mg/l)	出水六六六浓度 (mg/l)	六六六去除率 (%)
铜-铁 (还原铁粉)	300	1.21	5.84	11.78	2.60	77.9
	800	1.30	5.42	11.60	1.83	84.3
	1050	1.30	5.40	9.28	2.02	78.3
	1385	1.30	5.48	7.75	1.34	82.7
铜-锌 (锌粉)	300	1.23	5.38	11.70	0.23	98.1
	1400	1.22	5.70	11.18	0.25	97.8
	1650	1.40	5.64	9.48	0.30	96.8
	2050	1.47	5.75	7.98	0.33	95.9
	2970	1.48	5.64	7.45	0.28	96.3
铜-铁 (铸铁屑)	575	1.18	5.20	11.68	5.70	51.2
	675	1.20	5.49	9.43	3.75	60.2
	1325	1.28	4.84	7.95	6.25	21.4
	2045	1.29	5.32	7.05	4.81	31.8
铜-铝 (铝屑)	450	1.3	3.09	11.50	5.66	50.8
	1840	1.24	2.06	11.65	5.57	52.2
	2140	1.44	2.07	7.75	5.00	35.5
	2490	1.52	2.54	8.25	4.98	39.8
	3465	1.54	2.44	7.50	4.83	35.7

表 3-2 金属对对出水中性和水中六六六的去除

金属对种类	流出水量 (ml)	原水 pH	出水 pH	原水六六六浓度 (mg/l)	出水六六六浓度 (mg/l)	六六六去除率 (%)
铜-铁 (还原铁粉)	665	7.78	7.58	6.14	2.58	58.1
	1265	7.54	7.46	6.64	3.88	41.6
	1465	7.30	7.58	6.08	3.98	34.5
铜-锌 (锌粉)	345	6.94	7.58	7.95	0.63	92.1
	825	7.06	7.32	6.26	0.38	93.9
	1175	6.98	7.94	6.63	0.17	97.5
	1345	6.98	7.50	6.55	0.15	97.7
铜-铁 (铸铁屑)	550	6.76	6.94	5.05	2.75	45.5
	835	8.20	8.40	4.68	2.65	43.3
	910	8.92	9.80	4.25	1.93	54.7
	1510	6.80	6.98	6.57	5.66	13.7
铜-铝 (铝屑)	600	7.06	7.46	6.20	5.55	10.5
	815	6.98	7.80	5.71	4.13	27.8
	1385	6.96	7.55	6.23	5.37	13.8
	1535	6.95	7.55	5.73	4.71	17.8

主要差在对 δ 体的去除上, 只有铜-锌对对 δ -六六六有较明显的去除作用。 β -六六六在

表 4 金属对处理工艺流程对六六六生产废水的处理效果

过滤后原水		中和水		铸铁柱出水		铜锌对出水		流出水量 (l)
六六六含量 (mg/l)	去除率 (%)	六六六含量 (mg/l)	去除率 (%)	六六六含量 (mg/l)	去除率 (%)	六六六含量 (mg/l)	去除率 (%)	
30.39		16.28		5.81		0.043		0.75
27.88		15.76		8.96		0.093		6.20
21.28		12.42		8.54		0.058		10.23
52.49		7.91		5.02		0.092		12.02
31.04		19.20		5.93		0.111		17.82
31.04		11.88		9.54		0.153		23.74
31.04		14.06		5.09		0.056		29.30
31.04		14.06		7.51		0.092		47.60
31.04		11.51		5.50		0.116		61.35
31.04		11.51		4.09		0.140		66.90
31.04		10.44		4.10		0.173		69.00
平均 31.76		13.18	58.5	6.37	51.67	0.102	98.4	

出水中含量较少,其影响不明显。③酸性水经金属对柱后 pH 值会升高,铜-铁对和铜-锌对可使 pH 值上升至 5 以上。

四、金属对组合试验及寿命考查

在上面几个方面实验的基础上,进行了组合试验,并做了寿命考查。

一是使出水首先中和,然后通过铜-锌对柱;二是使出水先经铸铁屑柱,再通过铜-锌对柱;三是使出水先中和,然后经铸铁屑柱,再通过铜-锌对柱。

第一个流程由于中和至 pH 7 左右时,出水中六六六含量仍较高,使铜-锌对负荷太大,影响铜-锌对使用寿命,也难以保证处理后水中六六六含量低于 0.2mg/l。第二个流程,出水在经铸铁屑柱后, pH 值有所升高,同时去除了部分六六六,但由于水仍呈酸性,通过后面铜-锌对柱时使锌的溶出较大,高时可达 50 毫克/升。第三个流程中,中和时由于产生 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 等沉淀,吸附带下部分六六六;经铸铁屑柱时,水中六六六可再去除一些,去除的主要是易还原的 γ 体和 α 体;这样在通过铜-锌对时水已成为中性,而且水中六六六含量也较低。该流程后出水中六六六含量可降至 0.2 毫克/升以下,锌的溶出可低至 1 毫克/升以下,满足了工艺

要求。表 4 给出的结果是在工厂用实际排水做的寿命试验。过滤后原水用 NaOH 中和至 pH7。铸铁屑柱装填 30 克铸铁屑与 150 克砂的均匀混合物。铜-锌对柱装填 5 克铜-锌对与 50 克砂的均匀混合物,废水流速控制在 75 毫升/小时。

五、金属对降解六六六产物的初步研究

我们用色谱-质谱联用仪对金属对降解还原六六六的产物做了初步研究。并进一步通过对降解产物的分析做了金属对还原六六六反应机制的研究,关于这方面的工作,将另文发表。

结 论

1. 用金属对去除水中溶解的六六六的方法是可行的。铜锌对效果最好,铜铁对次之。在六六六的四个异构体中,去除的难易顺序为 $\gamma > \alpha > \beta > \delta$ 体。

2. 确定了处理六六六生产排水的工艺流程为过滤—中和—铸铁屑柱—铜锌对柱。处理后水中六六六含量可低于 0.2 毫克/升。六六六的绝对排出量减少 95% 以上。还原降解产物无毒。该处理方法工艺简单,效果显著。

致谢 胡克源同志指导了这项研究工作；天津化工厂中心实验室的同志对这项工作给予了很大支持，在此一并感谢。

参 考 文 献

[1] 唐桂春等,环境科学, 1(6), 1(1980).
[2] 王菊思、赵丽辉,环境科学, 1(1), 20(1980).

湘江水体中六六六的化学地理特征

张立成 董文江 郑建勋
(中国科学院地理研究所)

潘佑民 黄 璋
(湖南省环境保护科学研究所)

六六六是湘江水体中具有标志性的主要污染物之一,在湘江水体中,它和重金属都具有污染范围广、浓度偏高的特点。在部分江段,六六六污染相当严重,江水中的浓度超过了我国地面水质标准,对水生生物造成了明显的危害。因此,防治六六六污染也是湘江水源保护的重要课题。

湘江流域从 1956 年开始施用农药,累积施用量已近 100 万吨,最近几年仍以约 10—20% 的速率继续增加施用量。湘江水体中的六六六主要来自湘江流域广泛施用六六六的陆生生态环境。此外,湘江沿岸还有数座生产和配制六六六农药的工厂,这些工厂含六六六的废水大多直接排入湘江,也是造成湘江水体六六六污染的重要原因,特别是对局部江段污染严重。

本文根据近年来在湘江水体污染防治研究中,所获得的调查资料和测试数据,对湘江水体中六六六的含量分布、迁移转化及某些相关因素进行分析,以探讨在我国亚热带湿热气候条件下,对六六六的污染防治措施。

一、湘江水体中六六六的含量分布特征

图 1 所示为湘江三个主要水文期江水六六六的含量分布状况。可以看出湘江江水中六六六含量分布的某些特征,并可划分为农田迳流面源污染型模式和工业点源型复合模

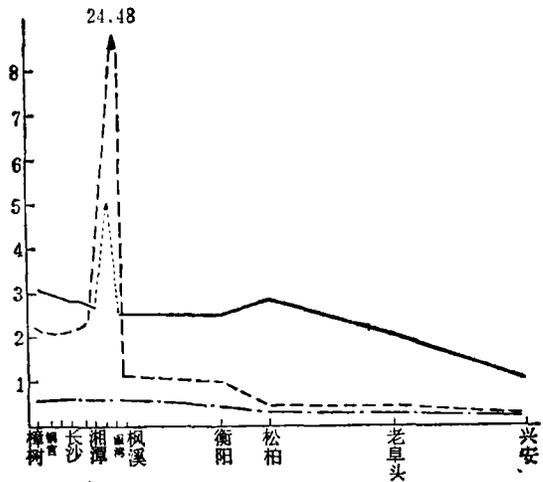


图 1 湘江中六六六的含量分布模式

——1979年平水期右岸浓度
.....据推测
-----1979年枯水期右岸浓度
- · - · - 1980年丰水期右岸浓度

式以及受环境水文因素影响而引起的浓度变化。

1. 农田迳流面源污染型含量分布模式

湘江各江段(从源头至洞庭湖口)都含有一定量的六六六。湘江河源水体中六六六的浓度低,季节变化不明显,江水中浓度为 0.01—0.1 微克/升,河床沉积物中的浓度为 0.04—0.07 毫克/公斤。中、下游江段水体中六六六的浓度明显升高,而且越向下游浓度越高。但除点源污染江段外,江水中的浓度一般不超过 3 微克/升,存在明显的季节变