

亚洲玉米螟性信息素合成废水的 处理方法*

黄锦霞

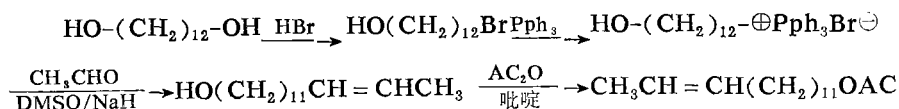
(湖北大学 化学系)

摘 要

本文研究了一种新型消灭农作物害虫的药物——亚洲玉米螟性信息素在合成过程中排放的废水的处理方法。经混凝沉降—氧化—活性炭吸附三级处理后,废水的COD值下降77.1%、有机磷去除率达90%以上、硫化物去除率达90%以上,恶臭基本消除。

由于农药引起的公害日趋严重,人们尽力寻找杀虫剂的代用品来防治农作物的病虫害。昆虫的一些本能行为逐渐引起了科学工作者的注意,例如,由昆虫体内分泌出的、用以控制其繁衍的性信息素^[1]。这种物质的活性极强,甚至 $10^{-12}\mu\text{g}$ 的人工合成品即能强烈吸引同族异性昆虫,产生50%的阳性行为反应;而且,由于其高度的专一性(只对同种昆虫才有引诱活性),同时本身不造成公害,所以从环境保护的角度看,昆虫性信息素无疑是一种较为理想的“软农药”^[2]。因此,各国科学家竞相研究,在短短十几年内取得了很大进展,其中不少品种已投入工业化生产,成为农业上综合防治害虫的一种重要手段。我们在研究亚洲玉米螟性信息素(*Ostrinia furnacalis* Guenee's Sex Pheromone)的合成工作中,发现,尽管合成的最终产品12-十四碳烯-1-醇乙酸酯无毒,但原料和中间体却有剧毒性,致使合成过程中排放的废水含有多种有机毒物且具恶臭。实验表明,每生产1 kg亚洲玉米螟性信息素,就产生310L废水,随着这一新型药物的开发生产,如对废水不加以处理直接排入水体,势必污染环境,造成公害。

亚洲玉米螟性信息素主要经四步合成^[3]:



其中,只有第三步制备12-十四碳烯-1-醇及第四步制备产品12-十四碳烯-1-醇乙酸酯(即性信息素)产生废水、经分析测定废水水质列于表1中。

废水由悬浮固体及可溶性有机物两部分组成。悬浮固体中含有多量不溶性有机物,由于粒径小(2-10 μm)不易沉降。经离心沉降法测定总固体含量约50mg/L左右,本实验采用混凝沉降法除去悬浮固体,再经氧化和活性炭吸附等三级处理,使废水水质达国家工业水排放标准。

* 1) 中国科学院自然科学基金资助项目; 2) 杨斌同志参加了本研究工作。

表 1 亚洲玉米螟性信息素合成废水水质

Table 1 Quality of *Ostrinia furnacalis* Guenee's sex pheromone compound wastewater

批 号	化学耗氧量 COD(mg/l)	pH	有 机 磷 (mg/l)	硫 化 物 (mg/l)	悬浮固体 (mg/l)	色 度	气 味
1	13312	4.5	52.53	5.02	48.2	微黄混浊	恶臭
2	17276	4.5	55.10	6.71	52.0	微黄混浊	恶臭
3	15650	4.5	53.25	5.50	50.5	微黄混浊	恶臭

实 验 部 分

1. 材料与仪器

废水系产品合成中排出的。絮凝剂聚丙烯酰胺为国产品（工业级），其它试剂为分析纯。pH值采用国产雷兹25型pH计测定，COD用高锰酸钾法测定，其他项目均用容量法测定。

2. 实验方法

2.1 混凝沉降处理 研究表明：废水pH为6-7时为聚丙烯酰胺最佳絮凝值。取合成废水500ml，搅动下慢慢滴入30%氢氧化钠水溶液，使废水pH值由4.5上升至6—7、约耗碱液3.8ml（4.26g）；然后加入0.2%聚丙烯酰胺水溶液5—10ml，快速搅拌2min后，静置沉降，倾出上层澄清液作下一级处理，下层固体经过滤、风干，得干固体20.5mg，经处理水测定水质。

2.2 化学氧化处理 取经上步处理后的废水500ml，加入2ml过氧化氢（含量为28%），搅拌20min，经处理的废水测定水质。

2.3 活性碳吸附处理 取内径2.2cm，长50cm的玻璃柱二根，每根装A型活性碳约150g（上海产粒状活性碳），总碳量约300g，二柱串联运行。将经上两步处理后的废水稀释至1000—6000mg/L，取三种不同浓度，分别自高位槽流下，逆流经过活性碳柱，滤速约2.5m/h，定时取样测定水质。当第一柱的活性碳吸附量达预定“饱和点”时，取出碳，另一柱继续进水处理，至分别达“饱和点”即停止进水处理。如此反复进行。

结 果 与 讨 论

1. 含有悬浮固体的废水中加入混凝剂，使微粒表面电位下降，从而减少了微粒间的排斥力，使之凝聚形成较大的绒体颗粒下沉^[4]，经简单过滤达到去除效果，使废水中固体的含量由50mg/L左右降至10mg/L以下，使出水近透明清亮。

实验对碱式氯化铝、明矾、淀粉、武净絮凝剂及聚丙烯酰胺（俗名夏白兰，分子量在数十万以上）等絮凝剂进行了比较。结果表明，高分子絮凝剂聚丙烯酰胺的效果最好，如果再加入 $\frac{1}{5}$ 量的FeCl₃水溶液（10%浓度），绒体颗粒更大，沉降效果更好。优

点是,其本身无毒,另由于本身的粘性及架桥作用,能迅速增大微粒粒径,形成的绒体下沉所需的时间比其它絮凝剂短得多,且所需量只有其他絮凝剂用量的十分之一。除去悬浮固体后废水的水质列于表2。

表2 絮凝沉降处理废水的效果

Table 2 Effect of treating wastewater by flocculation-sedimentation

批号	化学耗氧量 COD(mg/l)	去除率 (%)	pH	有机磷 (mg/l)	去除率 (%)	硫化物 (mg/l)	去除率 (%)	悬浮固体 (mg/l)	去除率 (%)	色度	气味
1	9 023	32.22	6	25.21	51.98	2.45	51.19	8.53	82.3	均近无	臭
2	12 127	29.80	6	29.02	47.34	2.97	55.74	9.14	82.4	色透	臭
3	10 414	33.46	6	25.75	51.46	2.60	52.73	8.90	82.3	明	臭

由表中数据可见,经絮凝沉降处理后,废水COD去除30%左右,有机磷和硫化物去除50%左右,悬浮固体去除效果最好,达80%以上。

2. 为了进一步降低废水中有机物含量,并消除硫化物引起的臭味,经絮凝一级处理后的废水,再采用 H_2O_2 化学氧化法进行二级处理,进一步提高废水水质,臭味也基本消除,二级处理后的水质列于表3中。

表3 过氧化氢处理废水的效果

Table 3 Effect of treating wastewater with H_2O_2

批号	化学耗氧量 COD(mg/l)	去除率 (%)	有机磷 (mg/l)	去除率 (%)	硫化物 (mg/l)	去除率 (%)	悬浮固体 (mg/l)	色度	气味
1	7191	20.3	15.79	28.6	1.95	20.4	8.35	近无色	微臭
2	8784	22.1	17.81	30.7	2.40	19.2	9.02	透明	微臭
3	8175	21.5	15.47	29.1	2.14	17.7	8.70	透明	微臭

由表中数据可见,废水的臭味明显改善,主要是引起恶臭的硫化物被氧化成无臭的硫酸盐(SO_4^{2-})了。

3. 经两级处理后的废水,最后再采用活性炭吸附进行深度处理,经这三级处理后的废水水质达到国家工业废水排放标准,臭味基本消除。

粒状活性炭具有多孔性和较大的比表面积(单位重量活性炭的表面积达 $1000m^2/g$),当它与废水中的有机物接触时,由于碳表面力场的作用,使之善于吸附某些大的有机物分子和非极性物质,从而达到净化废水的目的,这一处理方法广泛用于废水的深度处理。

等温吸附线是在给定温度下,吸附剂(活性炭)与被吸附物之间的平衡关系。为了了解活性炭对亚洲玉米螟性信息素合成废水的吸附效果,实验选用A型活性炭进行等温吸附线试验。

将经二级处理后的废水稀释10倍,取此废水(COD为 $1036mg/L$,有机磷 $3.1mg/L$,

硫化物0.32mg/L) 四份, 每份100ml, 分别放入250ml 具塞锥形瓶中, 然后分别加入粉末碳(研磨细, 过200目筛, 再于 $150 \pm 10^\circ\text{C}$ 下烘3 h) 100, 200, 300 及 4000mg, 充分振荡1h, 静置过滤, 取样测定, 数据列于表4中。

表4 等温吸附线数据

Table 4 Adsorption isotherm data

碳 量 (mg/100ml溶液)	C 残留COD (mg/l)	x 被吸附COD (mg)	x/m 每单位 重量碳吸附COD
0	1036	—	—
100	712.5	32.35	0.324
200	548.1	48.79	0.265
300	398.2	63.78	0.226
400	340.8	69.52	0.185

在对数绘图纸上, 以C为横坐标, 以 $\frac{x}{m}$ 为纵坐标确定各点的位置, 绘制最佳直线(图1)。

由图1可见, A型活性炭对该废水具有一定的吸附作用, 曲线斜度大, 对高浓度废水吸附效果更好, 适合于逆流式塔吸附, 本实验采用固定床逆流处理工艺, 定时采样分析。

为了既能达到一定的处理效果, 而且活性炭的饱和程度又不太深, 以利于活化再生, 确定每克碳吸附200mgCOD为“饱和点”。活性炭吸附处理后, 废水经测定, 水质列于表5中。

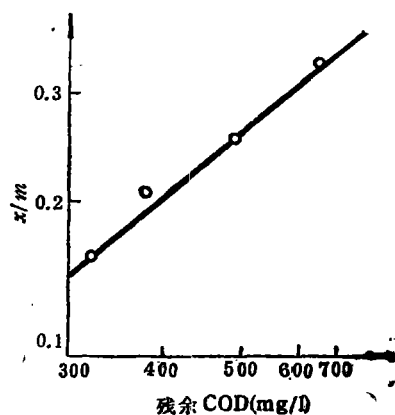


图1 等温吸附线图

Fig.1 Absorption isotherm

表5 活性炭吸附处理废水的效果

Table 5 Effect of treating wastewater with activated carbon

序号	化学耗氧量COD			有 机 磷			硫 化 物			悬浮固体		
	进水 (mg/l)	出水 (mg/l)	去除率 (%)	进水 (mg/l)	出水 (mg/l)	去除率 (%)	进水 (mg/l)	出水 (mg/l)	去除率 (%)	进水 (mg/l)	出水 (mg/l)	去除率 (%)
1	1250	544.1	56.47	3.21	0.08	97.5	0.32	微	>95	1.23	微	>95
2	3464	1382	60.11	9.74	0.75	92.3	1.01	微	>95	3.09	微	>95
3	6078	2535	58.30	16.85	1.62	90.4	1.58	0.13	91.8	5.40	0.50	90.74

由表中数据可见, A型活性炭对不同浓度的废水均具有相当稳定的处理效果。

4. 采用混凝沉降—化学氧化—活性炭吸附三级处理亚洲玉米螟性信息素的合成废

水,效果较好.化学耗氧量(COD)的总去除率达77.1%,有机磷总去除率达90%以上,硫化物总去除率达90%以上,悬浮固体去除率达95%以上,臭味基本消除.经处理之废水,用生活污水稀释10倍,其水质各项指标均达国家工业废水排放标准.

5. 每合成1kg 亚洲玉米螟性信息素产品,约产生 310L 废水,混凝沉降法去除固体有机物总量为12.71kg,拟集中进行焚烧处理.

6. 活性炭吸附处理中,当碳吸附的 COD 量达预定“饱和点”时,拟集中至一定量时,采用外热卧式转炉进行热再生,经再生活化的活性炭可以重复使用,这样就大大降低了废水的处理成本.

本研究为昆虫性信息素合成过程中产生的废水找到了一条可行的处理方法,并为进一步扩大试验提供了参考数据.

参 考 文 献

- [1] Evan D A, Green C L, 1973. *Chem. Soc. Rev.*, 2:75
- [2] 李正名, 1983. 昆虫激素, (2):22-23
- [3] 陈家威, 蒋济隆, 卢军, 1987. 全国昆虫性信息素学术讨论会论文集
- [4] Humenick M J Jr, 1877. *Water and Wastewater Treatment* New York and Basel

STUDY ON THE TREATMENT OF WASTEWATER OF OSTRINIA FURNACALIS GUENEE'S SEX PHEROMONE COMPOUND

Huang Jinxia

(Department of Chemistry, Hubei University)

ABSTRACT

Ostrinia furnacalis Guenee's Sex Pheromone is a new "insecticide". Treatment of its wastewater has been studied by flocculation-sedimentation, chemical oxidation and activated carbon adsorption process. Results showed that the removal of COD can be realized by 77.1%, that of organic phosphorus 90% and sulfide 90%. Its smell can be removed mostly.