

微电解法预处理单嘧磺酯生产中的废水

郑占英 童军 寇俊杰 陈建宇 刘桂龙

(南开大学 农药国家工程研究中心 天津 300071)

摘要 [目的]单嘧磺酯是我国具有自主知识产权的超高效除草剂,在其生产过程中有一定的酸性含盐废水产生,废水COD为1477~1525 mg/L。[方法]采用铁炭微电解法对该废水进行预处理,详细研究了铁炭质量比、pH值和反应时间对废水COD去除效果的影响。[结果]反应最佳条件为铁炭质量比为1:1、pH值为3.0、反应时间2 h时,废水COD去除率达75%以上。[结论]铁炭微电解法用于单嘧磺酯废水预处理是切实可行的。

关键词 铁炭微电解;单嘧磺酯;废水;COD

中图分类号:TQ450.9 文献标志码:A 文章编号:1006-0413(2012)08-0578-03

Pretreatment of the Wastewater during Production of Monosulfuron-ester by Fe-C Micro-electrolysis

ZHENG Zhan-ying, TONG Jun, KOU Jun-jie, CHEN Jian-yu, LIU Gui-long

(National Pesticide Engineering Research Center (Tianjin), Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: [Aims] Monosulfuron-ester was an ultra highly active herbicide with independent intellectual property rights. During its production process, a certain amount of acidic waste water containing salt were produced with the COD of 1477-1525 mg/L. [Methods] Fe-C micro-electrolysis process was used to pretreat acidic wastewater from monosulfuron-ester production. The influences of iron/carbon mass ratio, pH value and reaction time on COD removal were investigated respectively. [Results] The optimum condition occurred under the condition of 1:1 of iron/carbon mass ratio in pH of 3.0 for 2 hours of reaction with the COD removal rate of 75%. [Conclusions] The Fe-C micro-electrolysis reaction was a proper technology for the monosulfuron-ester wastewater pretreatment.

Key words: Fe-C micro-electrolysis; monosulfuron-ester; wastewater; COD

单嘧磺酯(monosulfuron-ester)是南开大学创制的具有自主知识产权的超高效绿色除草剂^[1],其毒性极低,对人畜和环境安全^[2-3]。单嘧磺酯的除草活性好,对小麦等作物安全^[4-5],目前已进入产业化开发阶段,原药和制剂正在按新规定进行新农药正式登记工作。单嘧磺酯合成路线见图1,生产过程中邻甲氧羰基苯磺酰胺基甲酸乙酯合成工段有一定量酸性含盐废水产生。在我国“节能减排”政策要求下对单嘧磺酯生产中产生的酸性废水处理进行了初步研究。铁炭微电解又称为内电解、铁还原、零价铁法、铁炭法等,以铁屑和活性炭在电解质中构成原电池,集氧化还原、絮凝吸附、络合及电沉积等作用于一体,是颇为有效的废水处理方法,广泛应用于石油化工、印染、制药和农药废水等的前处理^[6-10]。鉴于单嘧磺酯废水酸性含盐的良好电解质特性,采用铁炭微电解法对其进行预处理,取得了比较理想的效果。

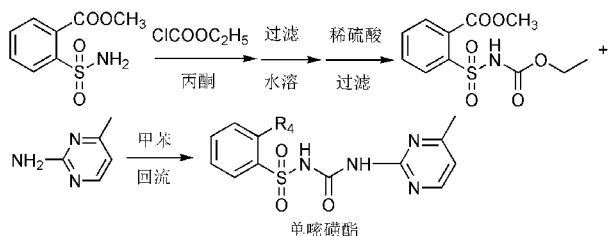


图1 单嘧磺酯合成路线

1 实验部分

1.1 实验材料

废水取自农药国家工程研究中心(天津)中试与产业化基地,单嘧磺酯中试邻甲氧羰基苯磺酰胺基甲酸乙酯工段的酸性废水,含少量邻甲氧羰基苯磺酰胺、邻甲氧羰基苯磺酰胺基甲酸乙酯和丙酮,COD为1477~1525 mg/L,pH值为4~5,含盐量约4%~5%(Na₂SO₄),无色透明。邻甲氧羰基苯磺酰胺、邻甲氧羰基苯磺酰胺基甲酸乙酯标样的物化参数如下:

邻甲氧羰基苯磺酰胺 m.p. 120~121 MS (ESI) *m/z*: 215.8 [M+H]⁺; ¹H NMR (CDCl₃) δ 3.99 (3H s, OCH₃), 5.78 (2H br, SO₂NH₂), 7.63 (2H m, benzene-4,5-H), 7.88 (1H m, benzene-6-H), 8.14 (1H m, benzene-3-H); Anal. Calcd for C₉H₉O₄N₂S, 44.65; Found C 44.76, H 4.50, N 6.53.

邻甲氧羰基苯磺酰胺基甲酸乙酯 m.p. 73~74 MS (ESI) *m/z*: 287.9 [M+H]⁺; ¹H NMR (CDCl₃) δ 1.22 (t, 3H, -CH₂CH₃), 3.99 (s, 3H, OCH₃), 4.14 (q, 2H, -CH₂CH₃), 7.69~7.71 (m, 2H, benzene-4,5-H), 7.84 (m, 1H, benzene-6-H), 8.28~8.30 (m, 2H, benzene-3-H, SO₂NH₂); Anal. Calcd for C₁₂H₁₃O₅N₂S, 45.99; Found C 45.74, H 4.59, N 4.72.

收稿日期 2012-04-26 修返日期 2012-06-21

作者简介 郑占英(1974—)男,河北省唐山人。E-mail: zhengzhanying@nankai.edu.cn

通讯作者 刘桂龙,教授级高级工程师。E-mail: along@nankai.edu.cn

1.2 实验方法

废铁屑活化处理 参照文献[11]的方法改进:取某机械加工厂的废铁屑,经筛分后取粒径为0.5~1.0 mm的颗粒,用10% Na_2CO_3 浸泡30 min,去除表面油污,再用5%稀硫酸浸泡30 min除去表面氧化物,然后用清水冲净备用。

铁炭微电解实验 取200 mL水样于500 mL烧杯中,投加6 g铁屑和一定量的粒径为1.0~2.0 mm的颗粒活性炭,反应一段时间后,过滤将铁、炭与水分离,调节滤液的pH值为8~9,取上清液测其COD。研究铁炭质量比、pH值和反应时间对废水COD去除效果的影响。

1.3 分析方法

COD的测定:重铬酸钾回流法。

pH值:pHS-3C型酸度计测定。

2 基本原理

铁炭微电解法对废水的处理是基于电化学反应的氧化还原、电池反应产物的絮凝以及新生絮体的吸附等协同作用。在酸性条件下,铁、炭颗粒在废水中可形成无数个微原电池,其中碳的电位高,成为微阴极,铁的电位低,成为微阳极,在酸性溶液中构成无数的微型电解回路,因此被称作微电解。电极反应的机理^[12-13]可描述如下:

阳极: $\text{Fe} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

阴极: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2[\text{H}] \quad \text{H}_2$

当有 O_2 时:

$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{HO}^-$

阴极产生的新生态的 $[\text{H}]$ 和 HO^- 具有较高的活性,可使废水中环状有机物断环,部分大分子有机物转化为小分子,降低废水的COD值。阳极产生的 Fe^{2+} 是良好的絮凝剂,同时 Fe^{2+} 会进一步氧化为 Fe^{3+} ,当溶液pH值为中性或碱性条件下生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 可水解为 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 等络合离子,具有很强的絮凝功能,吸附水中不溶性有机物,使废水得到净化^[14]。

3 结果与讨论

3.1 铁炭比对COD去除率的影响

调节废水pH值为3.0,反应时间为3 h,通过投加不同量的活性炭来改变铁炭质量比,实验结果见图2。

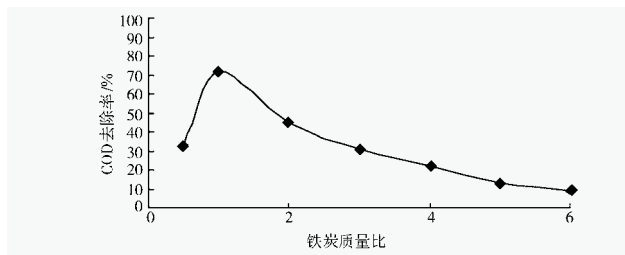


图2 铁炭质量比对COD去除率的影响

由图2可见:铁炭质量比对于废水的COD去除率有较大的影响,炭的投加量过高或过低都不利于COD的去除。当活性炭投加量较少时,形成的铁炭原电池就少,从而COD去除率不高,随着活性炭投加量的逐渐增加,原电池逐渐增多,COD去除率逐渐升高,但当铁屑表面被充分利用而形成原电池后,再继续投加活性炭就会抑制原电池的形成,造成COD去除率降低^[15]。当铁炭质量比为1:1时,COD去除率最高。

3.2 pH值对COD去除率的影响

铁炭质量比为1:1,反应时间为3 h,改变原水pH值,试验结果见图3。

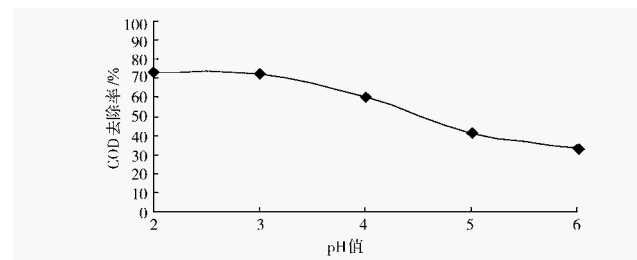


图3 pH值对COD去除率的影响

由图3可以看出:pH值对处理效果有很大影响,废水pH值越低,COD去除率越高,随着pH值的增大,COD去除率逐渐下降。这是因为在强酸性条件下,铁粉更容易形成离子态,原电池反应很快建立起来。从处理效果和成本等因素综合考虑,最好的pH值条件应该为3.0左右。

3.3 反应时间对COD去除率的影响

pH值为3.0、铁炭质量比为1:1,改变反应时间,实验结果见图4。

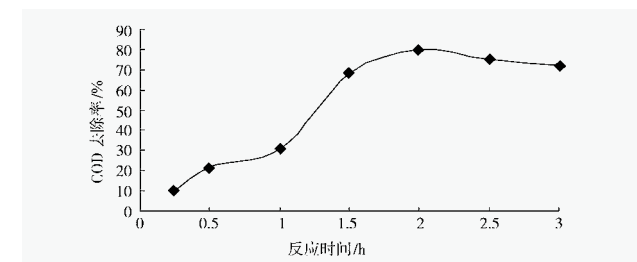


图4 反应时间对COD去除率的影响

由图4可见:对于铁炭微电解反应,并不是反应时间越长,反应效果越好,因为随着反应时间的延长,阴极的 H^+ 离子不断反应生成 H_2 和 H_2O ,使溶液中的 H^+ 离子数量减少、pH值升高,偏离了其最佳pH值范围,使处理效果会有所下降^[16]。本实验最佳反应时间为2 h。

3.4 处理效果

取600 mL单噁磺酯中试第3批水样于1000 mL烧杯中,将pH值调至3.0,在铁炭质量比为1:1、反应时间为2 h的条件下进行实验,实验结果见表2。

表2 微电解实验结果

批次	原水COD/(mg·L ⁻¹)	出水COD/(mg·L ⁻¹)	COD去除率/%
1	1477	342	76.8
2	1477	369	75.0
3	1477	344	76.7
4	1477	303	79.5
5	1477	338	77.1
6	1477	352	76.2

试验结果表明 铁炭微电解对废水的COD去除率达到75%以上,而且处理效果比较稳定。

4 结论

铁炭微电解法利用机械加工过程中的废铁屑处理单噁磺酯酸性废水,不仅处理效果较好,而且成本低廉,操作简便,本方法用于单噁磺酯废水处理切实可行。废水处理效果主要取决于铁炭微电解反应条件,通过试验确定了反应最佳条件:铁炭质量比为1:1,pH值为3.0,反应时间2 h。在此条件下废水的COD去除率达到75%以上,而且处理效果比较稳定。

参考文献:

- [1] 李正名, 贾国峰, 王玲秀, 等. 新型磺酰脲类化合物除草剂: CN, 1106393[P]. 1995-08-09.
- [2] 裴红艳, 薛维纳, 杜志香, 等. 新型农药单噁磺隆、单噁磺酯对鱼腥藻光合作用的影响[J]. 上海师范大学学报(自然科学版), 2006, 35(1): 105-110.

- [3] 严东文, 田庆玲, 郑占英, 等. 单噁磺酯对原生动物的毒性[J]. 农药, 2008, 41(1): 61-63.
- [4] 翁华, 郭青云, 魏有海, 等. 10%单噁磺酯WP防除春小麦田杂草及对小麦安全性研究[J]. 现代农药, 2008, 7(5): 49-51.
- [5] 鞠国栋, 寇俊杰, 王满意, 等. 30%单噁·氯氟水分散剂防除冬小麦田杂草田间试验[J]. 农药, 2009, 48(10): 765-770.
- [6] 雷春生, 王桂玉, 王侃. Fe/C微电解法去除制药废水中磷试验研究[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(10): 169-171.
- [7] 耿树平, 刘宏菊, 罗威, 等. 铁炭微电解工艺处理采油废水的研究[J]. 环境工程学报, 2012, 6(1): 242-245.
- [8] 叶国祥, 周烁灵, 唐佳琦, 等. Fe-C微电解法预处理高浓度印染废水的研究[J]. 高校化学工程学报, 2011, 25(3): 489-494.
- [9] 杨文玲, 杨会龙, 徐智策, 等. 阿奇霉素废水铁炭微电解研究[J]. 河北科技大学学报, 2012, 33(1): 89-92.
- [10] 王子波, 王君, 林业星, 等. 微电解-微波辐照联用技术处理敌百虫农药废水[J]. 水处理技术, 2010, 36(12): 109-112.
- [11] 张树艳, 程丽华, 曹为祥. 铁炭微电解处理农药废水的研究[J]. 化学工程师, 2004, 108(9): 35-38.
- [12] 张波, 何义亮. 铁炭微电解-混凝沉淀预处理化工有机废水[J]. 兰州铁道学院学报(自然科学版), 2001, 20(3): 95-98.
- [13] 周培国, 博大放. 微电解工艺进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2(4): 18-24.
- [14] 王永广, 杨剑锋. 微电解技术在工业废水处理中的应用[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(4): 69-73.
- [15] 钟先锦, 陆学圣. 铁炭微电解-H₂O₂法降解二甲基甲酰胺废水[J]. 环境污染与防治, 2012, 34(1): 31-36.
- [16] 朱乐辉, 黄雅婧, 涂翔. 铁炭微电解预处理蓝色墨汁废水的试验研究[J]. 水处理技术, 2012, 38(3): 27-33.

责任编辑 李新

(上接第557页)

- [15] IRWIN C. Phenology of Crucifer and Striped Flea Beetles, and Potential of the Anthranilic Diamide Insecticide, Cyantraniliprole, as a Canola Seed Treatment for Control of Flea Beetles(PhD Dissertation)[D]. Canada: Univ of Guelph, 2011.
- [16] SIAL A A, BRUNNER J F, DOERR M D. Susceptibility of *Choristoneura rosaceana*(Lepidoptera: Tortricidae) to Two New Reduced-risk Insecticides[J]. J Econ Entomol, 2010, 103(1): 140-146.
- [17] WANG Xing-liang, LI Xiang-yong, SHEN Ai-dong, et al. Baseline Susceptibility of the Diamondback Moth (Lepidoptera: Plutellidae) to Chlorantraniliprole in China[J]. J Econ Entomol, 2010, 103(3): 843-848.
- [18] ZHENG Xue-song, REN Xiu-bei, SU Jian-ya. Insecticide Susceptibility of Rice Leafhopper, *Cnaphalocrocis medinalis* (Lepidoptera: Pyralidae) in China[J]. J Econ Entomol, 2011, 4(2): 653-658.
- [19] LI Xian-chun, DEGAIN B A, HARPOLD V S, et al. Baseline Susceptibilities of B-and Q-biotype Bemisia Tabaci to Anthranilic Diamides in Arizona[J]. Pest Manag Sci, 2012, 68(1): 83-91.
- [20] SIAL A A, BRUNNER J F, GARCZYNSKI S F. Biochemical Characterization of Chlorantraniliprole and Spinetoram Resistance in Laboratory-selected Obliquebanded Leafroller, *Choristoneura rosaceana* (Harris)(Lepidoptera: Tortricidae)[J]. Pestic Biochem Physiol, 2011, 99(3): 274-279.
- [21] SIAL A A, BRUNNER J F. Selection for Resistance, Reversion towards Susceptibility and Synergism of Chlorantraniliprole and

- Spinetoram in Obliquebanded Leafroller, *Choristoneura rosaceana* (Lepidoptera: Tortricidae)[J]. Pest Manag Sci, 2011, 68(3): 462-468.
- [22] LAI Tian-cai, SU Jian-ya. Assessment of Resistance Risk in *Spodoptera exigua*(Hubner)(Lepidoptera: Noctuidae) to Chlorantraniliprole[J]. Pest Manag Sci, 2011, 67(11): 1468-1472.
- [23] 牛芳, 崔新倩, 王开运. 小菜蛾对氯虫苯甲酰胺抗性发展趋势及其种群生物适合度代价初步研究[J]. 农药学报, 2011, 13(5): 543-546.
- [24] 邢静, 梁沛, 高希武. 亚致死浓度氯虫苯甲酰胺对小菜蛾药剂敏感度和解毒酶活性的影响[J]. 农药学报, 2011, 13(5): 464-470.
- [25] LAI Tian-cai, LI Jia, SU Jian-ya. Monitoring of Beet Armyworm *Spodoptera exigua*(Lepidoptera: Noctuidae) Resistance to Chlorantraniliprole in China[J]. Pestic Biochem Physiol, 2011, 101(3): 198-205.
- [26] CAO Guang-chun, LU Qiong, ZHANG Li-li, et al. Toxicity of Chlorantraniliprole to Cry1Ac-Susceptible and Resistant Strains of *Helicoverpa armigera*[J]. Pestic Biochem Physiol, 2010, 98(1): 99-103.
- [27] LAI Tian-cai, SU Jian-ya. Effects of Chlorantraniliprole on Development and Reproduction of Beet Armyworm, *Spodoptera exigua*(Hubner)[J]. J Pest Sci, 2011, 84(3): 381-386.
- [28] 陈琼, 黄水金, 秦文婧. 氯虫苯甲酰胺对甜菜夜蛾的亚致死效应研究[J]. 江西农业大学学报, 2011, 33(4): 690-695.
- [29] 许小龙, 徐德进, 徐光春, 等. 氯虫苯甲酰胺对斜纹夜蛾的亚致死效应[J]. 江苏农业科学, 2010(1): 139-140.

责任编辑 赵平