

迭庆杞,黄泽春,杨玉飞,等.我国农药工业危险废物产生和污染特性研究[J].环境工程技术学报,2021,11(6):1266-1272.

DIE Q Q, HUANG Z C, YANG Y F, et al. Research on the generation and pollution characteristics of pesticide industrial hazardous wastes in China [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2021, 11(6): 1266-1272.

我国农药工业危险废物产生和污染特性研究

迭庆杞, 黄泽春, 杨玉飞, 黄启飞, 郝雅琼*

国家环境保护危险废物鉴别与风险控制重点实验室, 中国环境科学研究院

摘要 我国是农药的生产和使用大国,农药工业的危险废物因产量大、毒性强、处理处置困难等问题引起了公众和管理者的广泛关注。梳理和阐明农药工业危险废物的产生来源、污染特性及环境风险关键节点对于我国农药工业危险废物的管理具有重要的支撑作用。母液、废酸、废盐和污泥是农药工业中产生量最大的几类危险废物。农药工业危险废物中所含的污染物种类繁多,主要为残留的反应原料、副反应产物和农药有效成分。目前,农药工业副产物的利用环节是农药工业危险废物处理处置过程中环境风险的关键节点。针对农药工业危险废物利用处置过程中存在的问题,建议生态环境管理部门制定完善的污染控制标准,并采取针对性政策鼓励和引导企业研发先进工艺,开展源头减量,提高资源化利用水平,全面提升农药工业固体废物的环境风险防治水平。

关键词 农药工业;危险废物;污染特性;处理处置

中图分类号:X705 文章编号:1674-991X(2021)06-1266-07 doi:10.12153/j.issn.1674-991X.20210394

Research on the generation and pollution characteristics of pesticide industrial hazardous wastes in China

DIE Qingqi, HUANG Zechun, YANG Yufei, HUANG Qifei, HAO Yaqiong*

State Environmental Protection Key Laboratory of Hazardous Waste Identification and Risk Control,
Chinese Research Academy of Environmental Sciences

Abstract Pesticides are widely produced and used in China. The hazardous wastes of pesticide industry has attracted extensive attention of the public and managers due to its large output, high toxicity and difficulty in disposal. The combing and clarification of the generation sources, pollution characteristics, and environmental risk key nodes of hazardous wastes in pesticide industry plays an important supporting role in the management of hazardous wastes in pesticide industry in China. Mother liquor, waste acid, waste salt and sludge are several types of hazardous wastes with the largest production in pesticide industry. There are many kinds of pollutants contained in hazardous wastes of pesticide industry, mainly including reaction raw material residues, side reaction products and effective components of pesticide. At present, the key environmental risk in the treatment and disposal of pesticide hazardous wastes lies in the utilization of by-products of pesticide industry. In view of the problems existing in the process of utilization and disposal, it was suggested that the ecological environment management department formulate perfect pollution control standards, adopt targeted policies, encourage and guide enterprises to develop advanced processes, carry out source reduction, improve the level of resource utilization, and comprehensively improve the level of environmental risk prevention and control of solid wastes in pesticide industry.

Key words pesticide industry; hazardous waste; pollution characteristics; treatment and disposal

收稿日期:2021-08-11

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1900102,2018YFC1902802-4)

作者简介:迭庆杞(1988—),男,博士,主要从事固体废物环境风险评估研究,die.qingqi@craes.org.cn

* 责任作者:郝雅琼(1978—),女,副研究员,博士,主要研究方向为危险废物污染控制技术与危险特性鉴别,yqhao2010@aliyun.com

我国的农药工业体系包括科研开发、原药生产和制剂加工、原材料及中间体配套生产等,现有农药生产企业有 1 800 多家,其中原药生产企业 500 多家^[1]。目前,我国可生产的农药品种达 500 多种,其中常年生产的农药品种 250 多种,类型主要包括杀虫剂、杀菌剂、除草剂、植物生产调节剂等^[2]。据国家统计局数据,2019 年全国化学农药原药总产量为 212 万 t。农药工业生产过程的特点是原料种类多、工艺过程较长、化学反应种类多、化工生产操作单元齐全、副反应种类多。因此,农药生产环节所产生的废物成分复杂、毒性强,污染物含磷、苯、酚等难处理化合物^[3-5],一旦排入环境中,会给空气、土壤、水体等带来污染,加剧生态环境恶化^[6-8]。

我国农药工业的危险废物主要来自农药原药生产过程,其种类繁多,差异性大。由于每个农药品种的生产工艺过程复杂多样^[9],相应地其产生的危险废物特性也存在较大的差别,极其复杂。在《国家危险废物名录》(以下简称《名录》)中,农药制造行业危险废物种类列举了 13 种,主要是按照废物产生来源进行描述,涉及农药生产过程中过滤产生的残余物、蒸馏残渣、废母液、反应罐及容器清洗废液、废水处理污泥、废滤料及废吸附剂、过期原料和废弃产

品等。由于污染物种类复杂,标准制订难度大,国内针对农药工业的行业废水污染物排放标准正在制订过程中,仍未正式发布。而农药工业废水排放现行标准主要有 GB 8978—1996《污水综合排放标准》和 GB 21523—2008《杂环类农药工业水污染物排放标准》以及各种地方标准。GB 39727—2020《农药制造工业大气污染物排放标准》于 2020 年发布,2021 年开始实施,对于农药工业的大气污染具有一定的约束作用。了解农药工业危险废物的产生特征和污染特性是识别其资源化风险和构建污染防控机制的前提和基础。笔者主要通过文献调研、专家咨询和企业调查数据结合的方式,按照农药的生产工艺过程分类讨论农药工业主要危险废物的来源和污染特征,以期为我国农药工业危险废物的管理和污染控制提供基础支撑。

1 农药工业主要危险废物产生情况

根据多种农药品种的生产工艺流程调研结果,绘制了农药生产和废物处置流程简图,如图 1 所示。农药生产和废物处置过程主要包括反应器、分离提纯工序(结晶、精蒸馏、过滤、清洗)、产品、废水、废气处理单元、废水处理单元、废液处理单元、废气处理单元、废水处理和废物焚烧单元。

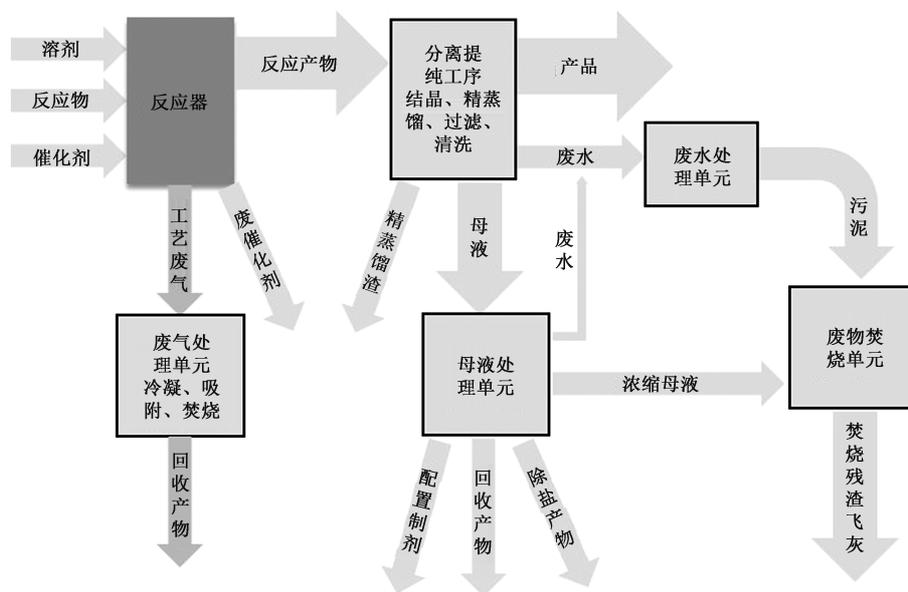


图 1 农药工业生产工艺流程

Fig.1 Production process flow chart of pesticide industry

在农药工业生产过程不同工段产生的主要危险废物类别包括母液、精蒸馏残渣、废酸/废碱、废盐类、废有机溶剂和废催化剂、废水处理污泥等^[10]。以草甘膦为例,其生产过程中产生的危险废物类型见表 1。

1.1 母液

母液主要是指农药生产过程中产生的以水相为主的废液,根据工艺来源一般包括以下几类。滤液:水相反应产物通过结晶、沉淀后采用离心、过滤方式等获得目标产物的过程中产生的滤液。分液釜

表 1 草甘膦生产过程中产生的危险废物

Table 1 Hazardous waste generated during glyphosate production

废物类型	产生工段	废物描述
母液	反应器	IDA 法生产草甘膦过程中双甘膦合成母液 IDA 法生产草甘膦过程中 IDA 合成母液 IDA 法生产草甘膦过程中草甘膦母液 甘氨酸法生产草甘膦过程中草甘膦母液
	分离提纯	甘氨酸法合成草甘膦过程中甲醇回收产生的精馏残液
废盐	母液处理	甘氨酸法生产草甘膦过程中草甘膦母液高温定向转化产生的焦磷酸钠盐
		IDA 法生产草甘膦过程中双甘膦母液采用常温催化氧化沉淀除磷过程产生的磷酸钙盐
		IDA 法生产草甘膦过程中双甘膦母液湿法催化氧化处理结晶除磷产生的磷酸钠盐
		草甘膦母液湿法催化氧化处理结晶除磷产生的磷酸钠盐
		甘氨酸法生产草甘膦过程中草甘膦母液多效蒸发产生的氯化钠
废有机溶剂	废气处理	IDA 法生产草甘膦过程中双甘膦氧化工段甲醛废气回收产生的甲醛
		甘氨酸法生产草甘膦合成工序工艺尾气回收产生的甲醇
		甘氨酸法生产草甘膦合成工序工艺尾气回收产生的甲缩醛
废碱	废气处理	甘氨酸法生产草甘膦过程中草甘膦母液多效蒸发除盐处理产生的氯化钠
		IDA 法生产草甘膦过程中亚氨基二乙酸 (IDA) 合成母液蒸发法除盐产生的氯化钠
废酸	废气处理	IDA 法生产草甘膦过程中双甘膦化工段氯甲烷回收产生的氯甲烷
		甘氨酸法生产草甘膦过程中氯甲烷回收脱水工段产生的废硫酸
	分离提纯	甘氨酸法生产草甘膦酯化工序物料尾气回收产生的盐酸 IDA 法生产草甘膦过程中双甘膦浓缩结晶尾气脱酸过程中产生的盐酸
废活性炭	分离提纯	IDA 法生产草甘膦过程中 IDA 合成过程中产生的脱色活性炭滤渣
残渣	母液处理	焦磷酸钠精制过程产生的碳渣

残液:反应产物为油/水两相,通过分液釜分离获得油相过程中产生的釜液。萃取母液:水相反应产物通过溶剂萃取获得目标产物产生的萃取母液。水洗液:目标产物水洗净化产生的水洗液。冷凝液:主要是废气处理冷凝液。浓缩母液:废液处理产生的浓缩母液。《名录》中农药生产过程中产生的母液,废物类别为 HW04,废物代码为 263-009-04。以农药工业中产量最高的草甘膦为例,IDA 法生产每 t 草甘膦约产生 5.4 t 的母液废水,甘氨酸法生产每 t 草甘膦约产生 5.2 t 母液废水,草甘膦年产量约 60 万 t,据此估算草甘膦母液产量约 300 万 t/a^[11],但部分企业可能将低盐母液做废水处理,因此实际产量低于此数值。

1.2 精蒸馏残渣(液)

精蒸馏残液主要为精馏或蒸馏过程产生的高沸点釜残,主要来自农药与中间体等反应产物的精制过程和溶剂或过量反应原料回收过程。精蒸馏残渣

多为各种反应中副产物浓缩的产物,还包括各种聚合物,成分极其复杂。《名录》中将乙拌磷以及其他农药生产过程中产生的蒸馏及反应残余物归类为 HW04 农药废物。2,4,5-三氯苯氧乙酸和 2,4-二氯苯氧乙酸等生产过程中溶剂回收或蒸馏残余物,虽然可能不含农药有效成分,也归类为 HW04。而其他农药生产中间体精制过程产生的精蒸馏残渣中不含农药有效成分的,其在名录中的归类应为 HW11。精蒸馏残渣(液)是农药生产过程中产生类别最多的危险废物类别,以农药原药生产量估算,精蒸馏残渣(液)产生量较大的农药品种为乙草胺、烟嘧磺隆等。

1.3 废酸和废碱

农药生产过程中产生的废酸包括盐酸、硫酸、氢溴酸和其他杂酸,其中产生量最大的为废盐酸和废硫酸。农药生产过程中废盐酸大多为各类反应釜盐酸废气水吸收产生的,如甘氨酸法生产草甘膦酯化

工序物料尾气回收产生盐酸。除此之外,有时用氯化氢或盐酸作为碱的中和剂使用,有时氯化氢或盐酸直接作为参与反应的原料使用^[12]。依据农药产量估算,废盐酸产生量较大的农药品种为草甘膦、百菌清等。硫酸主要来源于尾气干燥过程、硝化反应和酯化反应过程等,如噻草酮硫酸盐合成过程中产生的废硫酸。目前,《名录》中在 HW34 中基础原料生产过程产生的仅有一类“261-058-34 卤素和卤素化学品生产过程产生的废酸”。该类“卤素和卤素化学品”的定义过于宽泛和模糊,农药生产过程中部分废盐酸可以归为这一类,例如“以黄磷为原料生产三氯化磷过程尾气吸收产生的盐酸”,但是大部分废酸归为该类均比较勉强。

废碱主要包括氨水和氢氧化铝,产量较少。氨水主要来自 IDA 法生产草甘膦过程中 IDA 合成过程亚氨基二乙腈或二乙醇胺碱解尾气氨气回收氨水^[13]。氢氧化铝主要来自三乙磷酸铝合成过程中利用碳酸铵除母液中铝形成的氢氧化铝。实际中,氨水或液氨往往可以通过改用盐酸或硫酸作为吸收剂转化成铵盐。氢氧化铝也通常转化成为硫酸铝。

1.4 废盐

废盐主要来自母液处理或尾气吸收液处理过程,农药废盐的产生量大,种类繁多。据估计,平均生产 1 t 农药产品会产生 1 t 左右的废盐^[14],由农药产量推算农药行业废盐的产生量约 200 万 t/a。废盐按成分可分为铵盐、钾盐、钠盐、磷酸盐和杂盐^[15]。

农药生产过程中钠盐的产生量和种类都是最多的,包括氯化钠、硫酸钠、亚硫酸钠和杂盐。钠盐主要为氯化钠,约 60 万 t/a,基本上为合成母液或废水蒸发浓缩结晶产生的。其中草甘膦合成(含甘氨酸法和 IDA 法)过程母液处理产生的氯化钠废盐最多;莠去津、毒死蜱和烟嘧磺隆生产过程产生的氯化钠废盐产量均在万 t/a 以上。

铵盐主要为氯化铵和硫酸铵。其中氯化铵产生量最大的农药品种是百草枯,其次为乙草胺生产过程。

钾盐主要为来自麦草畏生产过程中产生的氯化钾和硫酸钾。其中二氯水杨酸合成羧化产物酸化母液回收产生氯化钾废盐,以硫酸二甲酯为原料生产麦草畏合成滤液蒸馏回收产生硫酸钾废盐。

磷酸盐主要来自草甘膦生产过程,以及中间体 2-氯-5-氯甲基吡啶(CCMP)和亚磷酸二甲酯生产过程,主要工艺来源为母液处理过程。

工业废盐具有成分复杂、来源广泛、毒性大等特点,虽在《名录》中并未单独列出,但《名录》明确将

化学合成原料药生产过程中产生的蒸馏及反应残余物、化学合成原料药生产过程中产生的废母液及反应基废物划定为危险废物。目前,此类废物管理比较混乱,有些企业直接将其作为副产盐进行使用和銷售,导致其实际处理去向存在一定的环境风险。

1.5 其他

废有机溶剂:生产过程中废有机溶剂大都通过重蒸馏方式回收利用,在生产过程基本上不产生废有机溶剂,仅有小部分企业未建设重蒸馏设施才产生废有机溶剂,如甲醇、乙醇、氯甲烷、氯乙烷、和甲缩醛等。《名录》中 HW06 废有机溶剂与含有机溶剂废物包含此类废物。

废催化剂:废催化剂涉及农药品种较少,大部分来自中间体合成过程,如毒死蜱的中间体氰基丁酰氯合成过程中使用铜粉和氯化亚铜为催化剂^[16],百菌清中间体间苯二甲腈合成过程中使用的含铬、钒催化剂^[17]。《名录》中 HW50 废催化剂类废物中,将此类废物归为“263-013-50 化学合成农药生产过程中产生的废催化剂”。

2 农药工业危险废物污染特性

农药工业危险废物的类别众多,且每类废物中的污染物种类和含量会根据其原料、生产工艺和预处理方式等产生明显的变化。

2.1 母液

母液中污染物种类复杂,其主要成分包括反应原料残留、副反应产物和农药残留等。农药工业中母液类废物一般具有强烈刺激性气味、呈酸性或碱性、高 COD(10 000 mg/L 以上)等特点。如亚磷酸烷基酯合成草甘膦产生的母液(加液碱回收三乙胺后)主要成分有草甘膦(含量 0.8%~1.5%)、甘氨酸(含量 2%)、增甘膦(含量 2%)、亚磷酸盐(含量 1%)、氯化钠(含量 15%~18%)、甲醛(含量 3%)。此外,还有少量草甘膦衍生物(N-甲基草甘膦、N-羟甲基甘氨酸等),pH≈10.5。

同时,由于许多农药生产工艺中使用酸碱作为催化剂或反应原料,大多数母液中含有各种类型的盐类物质。含盐母液中盐含量从低盐(<10%)~高盐(>50%)不等,一般在企业中低盐母液作为废水进行管理,高盐母液作为母液管理。除了盐之外,母液中还含有其他各项反应副产物等污染物,几种常见的典型含盐母液中污染物如表 2 所示。同时,对于同一种农药品种,根据其生产工艺和原料不同,母液中的污染物也存在明显的差异。

表 2 典型农药母液中的污染物

Table 2 Pollutants in typical pesticide mother liquors

农药品种	固体废物或副产物名称	含盐种类	污染物种类
2,4-D	2,4-滴合成过程中产生的甲苯萃取母液	NaCl	2,4-二氯苯酚、2,4-滴钠、氯乙酸、甲苯等
	苯氧乙酸合成过程苯氧乙酸钠离心母液	NaCl	苯酚、氯乙酸、苯氧乙酸、苯氧乙酸钠等
百草枯	氰醇法合成百草枯产生的滤液	NH ₄ Cl	氯甲基吡啶、吡啶、百草枯等
丁草胺	丁草胺合成水洗母液	NaCl	甲叉、丁草胺等
毒死蜱	毒死蜱合成过程中产生的高盐废水	NaCl	三氯吡啶醇钠、乙基氯化物、毒死蜱等
	三氯吡啶醇钠合成过程中产生的高盐母液	NaCl	吡啶酮、三氯吡啶醇钠等
多菌灵	多菌灵合成过程中的缩合工段离心浓母液	NH ₄ Cl、CaCl ₂	多菌灵、氯甲酸甲酯、邻苯二胺、苯胺类等
杀虫单	胺化工段产生的蒸胺母液	NaCl	二甲胺等
西玛津	西玛津合成过程中的高盐母液	NaCl	西玛津、甲苯等
烟嘧磺隆	烟嘧磺胺合成氯化工段产生的高盐废水	NaCl	2-氯烟酰胺、二氯甲烷等
	烟嘧磺胺合成胺化工段产生的含氯化铵废水	NH ₄ Cl	2-氯烟酰胺、二氯甲烷、烟嘧磺酰氯、烟嘧磺胺等
莠去津	莠去津合成过程中的高盐母液	NaCl	莠去津、甲苯等

2.2 废酸

不同的企业由于尾气吸收工艺的差别,废酸的品质和浓度存在很大的差别,大部分废酸都含有部分有机污染物。如草甘膦水解尾气的组成中氯甲烷占 60%~70%、甲醇占 1%~5%、甲缩醛占 2%~8%、氯化氢占 4%、空气占 25%~30%、水占 0.1%~1%。氯甲烷干燥过程中水溶性的成分大部分残留在硫酸中,据此估算废硫酸中应该含有大量的甲醇、甲缩醛和氯化氢^[18]。2,4-D 生产过程硫酰氯合成尾气和三乙磷酸铝生产过程中回收氯乙烷过程也产生废硫酸。反应尾气干燥用废硫酸中含有一定的有机物,以甘氨酸法草甘膦废硫酸为例,废硫酸甲醛含量约 0.41%,甲醇含量约 0.18%。采用硫酸进行酯化反应产生的废硫酸,主要来源于苄嘧磺隆、嗪草酮生产过程。这部分废硫酸浓度一般为 40%~50%,有机物含量高。混酸硝化反应过程产生的含硫酸混酸,主要来源于氟乐灵生产过程。这类硫酸浓度较高,硫酸含量为 85%~90%;除了硫酸外,还含有硝酸(含量 2.8%~5.4%);有机物含量高,其中 4-氯-3-硝基三氟甲苯约为 6%~7%、4-氯-3,5-二硝基甲苯约为 0.3%~0.5%,其他为 0.5%~2%。

2.3 废盐

农药废盐的成分以无机盐为主,并含有部分有机物^[19]。废盐中的有机物成分复杂,主要来自工艺过程中所使用的原料和反应副产物等,毒性大(如卤代烃类、苯系物类等),难降解。根据工业废盐的成分,可将工业废盐分为单一盐与混合盐。单一盐为单一组分的盐,混合盐是指 2 种及 2 种以上组分

的盐,农药行业废盐中,单一盐所占比例较高,存在一定的利用价值。废盐中的有机物含量与农药品种有关,生产甲霜灵的废盐渣中可能含有的有机物为甲氧基乙酰氯、丙氨酸甲酯、甲霜灵和甲醇等。生产毒死蜱副产的废盐渣中可能含有的有机物为乙基氯化物、吡啶醇钠、毒死蜱等^[20]。草甘膦副产盐渣的主要成分是氯化钠,另还含有少量磷酸钠、草甘膦、双甘膦和水等,在某 2 家企业的副产盐渣中检测出草甘膦和双甘膦的平均含量分别为 85.84 和 66.68 mg/kg 及 92.80 和 68.13 mg/kg^[21]。

2.4 其他

精蒸馏残液中污染物种类繁多,主要是高沸点的有机物和难挥发性物质,且因农药所采用工艺和原料来源的不同而存在极大差异。废催化剂中除了含有本身所具备的各种基质组成和重金属外,也可能含有反应过程中所生成的各种农药、反应原料和反应副产物类污染物等。

3 农药工业危险废物环境风险节点和管理对策

3.1 利用处置过程环境风险分析

3.1.1 废水

农药工业母液类废物主要通过蒸发除盐等前处理后直接或间接进入废水系统处理。目前,国内针对农药工业的行业废水污染物排放标准仍未发布,农药工业废水排放现行标准主要有 GB 8978—1996 和 GB 21523—2008 以及各种地方标准。《生物类农药工业水污染物排放标准》《农药工业水污染物

排放标准》以及其他标准均在征求意见阶段,由于污染物种类复杂,标准制订难度大,因此尚未正式发布。农药工业危险废物处理过程排放废水的环境风险控制依赖《农药工业水污染物排放标准》等系列标准的实施。

3.1.2 废气

农药工业废物处理处置过程的废气排放主要为蒸发结晶不凝气和污水处理过程的废气,包括无机废气(HCl、SO₂、NH₃、Cl₂等)、VOCs类、恶臭气体和粉尘等。化学农药原药制造过程大气污染物包括氯气、氯化氢、氟化氢、氰化氢、溴化氢、溴、氨、二氧化硫、氮氧化物、硫酸雾、硫化氢等无机气体及低碳醇、酮、醛、酸、胺和轻芳烃等挥发性有机气体;污水处理设施产生的废气主要是恶臭气体氨、硫化氢等。发酵尾气,含溶剂废气、含尘废气是生物制药生产过程的主要废气。发酵尾气成分主要是二氧化碳,同时有臭味,含有少量培养基物质和菌丝的气味。

农药企业的废气污染物成分复杂,且产污环节众多,无组织排放废气尚未得到有效控制,有组织排放的废气往往也难以用单一技术进行有效的治理。现实中很多企业往往采取车间密闭、整体负压或换风等方式收集,导致产生大量大风量、低浓度废气,最终以稀释排放方式排放到环境中。目前,GB 39727—2020《农药制造工业大气污染物排放标准》刚刚发布,对于农药工业大气污染物排放控制规定了基本的要求,由于农药工业废气中污染物成分复杂,仅靠这一个标准无法做到严格的环境风险控制,还需针对具体的农药生产过程制定更加严格的地方污染物排放标准。

3.1.3 固体废物

农药工业的精蒸馏残渣(液)、废活性炭、废催化剂和废水处理污泥基本上作为危险废物委托危险废物经营单位处理,其环境风险可以认为在可控的范围内。无机盐类废盐的处置包括按危险废物处理和作为工业盐综合利用2个主要去向。目前农药工业产生的废盐的去向包括作为助磨剂、融雪剂、氯碱用盐、软水剂、皮革行业用盐。作为工业用盐,废盐的主要环境风险在于废盐中有机污染物通过废水排放或固体废物利用过程排放。农药工业中产生的废酸主要用途包括综合利用生产净水剂、肥料和其他工业原料,以及再生工业酸等。目前,废酸处理企业基本上没有关注农药废酸中的特征污染物,对于废酸处置过程废气的处理,部分企业仅关注酸雾的处理而不关注VOCs,而对于再生产生的酸最多只是关

注废酸的COD。因此,废酸处置的环境风险较大。

3.2 环境风险管理对策分析

(1) 源头控制

危险废物通过源头控制主要是生产环节需要采取措施,实现危险废物的减量化,包括减少危险废物的产生量和减低危险废物的危险特性。废物产生量的减少主要依赖生产工艺升级改造,应首先改进工艺,尽量减少废渣的产生量,采用新技术、新设备,最大限度地提高原料利用率和转化率,提高副产物产量,降低废物的产生量。除此之外,在生产过程中,对于各工艺流程中产生的污染物进行分质处理,可以大大降低危险废物的毒性特征。

(2) 提高危险废物的综合利用水平

提高危险废物的综合利用水平是实现危险废物风险控制的重要举措。目前,草甘膦农药已经建立了较为完善的处理技术体系,通过系列措施分别回收磷酸盐和高含量盐,表明了提高综合利用水平对实现危险废物源头控制的可行性^[22]。此外,农药工业危险废物作为同一园区内或者辖区内的替代原料或降级梯度再利用,这种企业间点对点综合利用的方式可有效减少危险废物产生量,降低转移处置环境风险^[23]。

(3) 完善危险废物污染控制标准和规范

制订完善的农药工业水污染控制标准和大气污染控制标准体系。农药行业母液等危险废物的处置过程环境风险控制与废水和废气排放密切相关。通过制订系列的废水和废气污染控制标准,以农药种类或生产工艺为依据,分类提出不同的废水和废气污染控制标准,避免母液和废酸等以废水形式排放带来环境风险。

制订农药工业副产物的污染控制标准。农药行业副产物的产生量大、种类繁多、污染物复杂,但大多缺少污染控制标准。根据GB 34330—2017《固体废物鉴别标准通则》的基本原则,农药工业生产过程中产生的大部分副产物,尤其是废酸和废盐类副产物,由于在回收过程缺乏质量控制和污染物控制措施,均无法满足该标准,应按照危险废物进行管理。这就导致企业在实际生产中缺乏动力对副产物进行精制加工,导致含有大量污染物的副产物流入到市场中,今后应尽快完善副产物的污染控制标准,为农药副产物找到出路。

分类制定农药工业危险废物利用处置的污染控制技术规范。农药工业中废盐和废酸类危险废物具有资源化利用的价值,建议通过不同种类废物利用

环节的环境风险分析,通过风险评估结果,推算相应的风险控制指标参数,控制废盐和废酸类废物利用过程的环境风险。由于废盐和废酸中污染物成分过于复杂,建议按照废物的利用过程,分类制订相应的污染控制技术规范。如草甘膦行业已制定氯化钠副产盐、焦磷酸钠副产盐的产品质量标准。由于同类无机盐的利用过程存在相似性,环境风险类似,因此,可据此开展污染控制技术规范等标准研究工作,促进农药废盐的资源化利用。

参考文献

- [1] 褚福友.清洁生产视角下农药企业污染防治精细化管理分析[J].中国资源综合利用,2019,37(8):164-166.
CHU F Y. Analysis on fine management of pollution prevention and control of pesticide enterprises from the perspective of clean production [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2019, 37(8): 164-166.
- [2] 陈晓明,王程龙,薄瑞.中国农药使用现状及对策建议[J].农药科学与管理,2016,37(2):4-8.
CHEN X M, WANG C L, BO R. Current situation of Chinese pesticide application and policy suggestions[J].Pesticide Science and Administration,2016,37(2):4-8.
- [3] SHA L, YU X Y, LIU X X, et al. Electro-dewatering pretreatment of sludge to improve the bio-drying process [J]. RSC Advances, 2019, 9(47): 27190-27198.
- [4] LIN C Q, CHI Y, JIN Y Q, et al. Molten salt oxidation of organic hazardous waste with high salt content [J]. Waste Management & Research, 2018, 36(2): 140-148.
- [5] GUPTA V K, GUPTA B, RASTOGI A, et al. Pesticides removal from waste water by activated carbon prepared from waste rubber tire [J]. Water Research, 2011, 45(13): 4047-4055.
- [6] 王韧.我国农药行业清洁生产现状、存在的问题和建议[J].世界农药,2016,38(4):35-40.
WANG R. Current situation, problems and suggestion of cleaning product in Chinese pesticide industry [J]. World Pesticides, 2016, 38(4): 35-40.
- [7] GERECKE A C, SCHÄRER M, SINGER H P, et al. Sources of pesticides in surface waters in Switzerland: pesticide load through waste water treatment plants: current situation and reduction potential [J]. Chemosphere, 2002, 48(3): 307-315.
- [8] LE T D H, SCHARMÜLLER A, KATTWINKEL M, et al. Contribution of waste water treatment plants to pesticide toxicity in agriculture catchments [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2017, 145: 135-141.
- [9] 连晓慧,王娜,苑文凯,等.农药草铵膦产污系数研究[J].农业环境科学学报,2020,39(2):437-444.
ZE X H, WANG N, YUAN W K, et al. Study on pollutants producing coefficient of pesticide glufosinate [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2020, 39(2): 437-444.
- [10] XU X B, ZHANG Z Y, KUANG Y J, et al. Waste pesticide bottles disposal in rural China: policy constraints and smallholder farmers' behavior [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 316: 128385.
- [11] 张海滨,张小宏,范新华,等.采用膜技术资源化回收草甘膦母液废水研究[J].农药科学与管理,2011,32(2):31-34.
ZHANG H B, ZHANG X H, FAN X H, et al. Resource utilization research of the glyphosate mother liquid by membrane technology [J]. Pesticide Science and Administration, 2011, 32(2): 31-34.
- [12] 杨成林,王纯,李博,等.农药副产稀盐酸的综合利用[J].中国石油和化工标准与质量,2020,40(13):171-172.
- [13] 刘劭农,陆宗盛.草甘膦生产碱循环利用新工艺[J].江西化工,2019(6):78-80.
LIU S N, LU Z S. A new process for alkali recycling from glyphosate production [J]. Jiangxi Chemical Industry, 2019(6): 78-80.
- [14] 李唯实,徐亚,雷国元,等.典型农药废盐热处理特性及适用性[J].环境科学研究,2018,31(10):1779-1786.
LI W S, XU Y, LEI G Y, et al. Thermal treatment characteristics and adaptability of typical pesticide waste salts [J]. Research of Environmental Sciences, 2018, 31(10): 1779-1786.
- [15] 郝雅琼,刘宏博,迭庆杞,等.农药行业废盐产生和利用处置现状及对策建议[J].环境工程,2021,1-8.
- [16] 陈志忠,何小强.3,5,6-三氯吡啶-2-醇钠的合成[J].农药,2017,56(10):718-720.
CHEN Z Z, HE X Q. Synthesis of sodium 3,5,6-trichloropyridin-2-ol [J]. Agrochemicals, 2017, 56(10): 718-720.
- [17] 周玉花.间苯二甲腈生产技术改进初探[J].山东化工,2020,49(6):107,111.
- [18] 郝祥忠,徐晓莉.草甘膦生产废酸的循环利用[J].安徽化工,2009,35(5):57-58.
HAO X Z, XU X L. Cycling utilization of the wasted acid from the producing of glyphosate [J]. Anhui Chemical Industry, 2009, 35(5): 57-58.
- [19] LI W S, HUANG Z C, LIU Y Q, et al. Evaluation of low-medium temperature pretreatment on the removal efficiency of organic toxic pollutants from pesticide waste salts: characteristics, regularity, and key factors [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 316: 128118.
- [20] 胡卫平,贺周初,朱文新,等.农药副产废盐渣的无害化处理及利用[J].精细化工中间体,2013,43(3):48-50.
HU W P, HE Z C, ZHU W X, et al. Innocuous treatment and recycling of waste salts formed in pesticides production [J]. Fine Chemical Intermediates, 2013, 43(3): 48-50.
- [21] 林建,薛晓康,丁卯.高效液相色谱法测定草甘膦副产盐渣中草甘膦和双甘膦[J].浙江农业科学,2016,57(1):116-118.
- [22] 张玉皖,王建龙.固体草甘膦钾盐的醇析分离工艺研究[J].现代农药,2019,18(2):24-26.
ZHANG Y W, WANG J L. Study on the separation process for solid glyphosate potassium salt by alcohol precipitation [J]. Modern Agrochemicals, 2019, 18(2): 24-26.
- [23] 张宁,吴贤斌,宋文玲.江苏省农药生产企业危险废物污染防治存在问题及对策建议[J].污染防治技术,2018,31(5):6-9. ⊗