

农药草铵膦产污系数研究

连晓慧, 王娜, 苑文凯, 郭欣妍, 施玛丽, 单正军

引用本文:

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.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0891>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

华东地区典型畜禽养殖场重金属产污系数研究

钱晓雍, 王振旗, 沈根祥, 赵庆节, 徐昶, 付侃, 汤正泽

农业环境科学学报. 2020, 39(1): 201-206 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0882>

2000—2014年河南畜养产污核算及规律分析

付强, 吴根义, 潘鹏, 王万同

农业环境科学学报. 2017, 36(7): 1323-1329 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0646>

太湖流域江苏地区代表性水产养殖排污系数测算研究

高月香, 张毅敏, 王伟民, 张永春

农业环境科学学报. 2017, 36(7): 1330-1336 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0129>

氨胁迫对猪粪厌氧消化性能的影响

高文萱, 张克强, 梁军锋, 宋香育, 韩冰雅, 杜连柱

农业环境科学学报. 2015(10): 1997-2003 <https://doi.org/10.11654/jaes.2015.10.023>

草甘膦对大型的急性和慢性毒性效应研究

蔡小宇, 姜锦林, 单正军, 卜元卿, 续卫利, 周洁莲

农业环境科学学报. 2016, 35(10): 1903-1908 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-0375>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

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 Xiao-hui, WANG Na, YUAN Wen-kai, et al. Study on pollutants producing coefficient of pesticide glufosinate[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(2): 437-444.

农药草铵膦产污系数研究

连晓慧^{1,2}, 王 娜^{2,3*}, 苑文凯^{2,3}, 郭欣妍^{2,3}, 施玛丽^{2,3}, 单正军^{1,2,3*}

(1.南京信息工程大学, 南京 210044; 2.生态环境部南京环境科学研究所, 南京 210042; 3.国家环境保护农药环境评价与污染控制重点实验室, 南京 210042)

摘 要:产污系数的研究是第二次全国污染源普查的基础之一。本文选取了两家以格氏工艺生产草铵膦农药原药的企业进行采样和调查, 基于废水实测法和废气物料衡算法进行个体产污系数与品种产污系数核算, 分析了两家企业产污差异的影响因素。结果表明: 企业A的个体产污系数为化学需氧量 $1.09 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$ 、氨氮 $969 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$ 、总氮 $2.10 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$ 、总磷 $750 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$ 、挥发性有机物 $1.59 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$; 企业B的个体产污系数为化学需氧量 $2.34 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$ 、氨氮 $53 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$ 、总氮 $795 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$ 、总磷 $124 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$ 、挥发性有机物 $335 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$; 品种产污系数为化学需氧量 $1.73 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$ 、氨氮 $499 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$ 、总氮 $1.43 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$ 、总磷 $429 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$ 、挥发性有机物 $748 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$ 。通过对两家企业产污系数影响因素的深入分析, 发现原辅料的使用与投用量、有机溶剂和设备的使用不同是导致产污水平差异的主要因素。

关键词: 农药制造行业; 草铵膦; 产污系数; 影响因素

中图分类号: X592 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2020)02-0437-08 doi:10.11654/jaes.2019-0891

Study on pollutants producing coefficient of pesticide glufosinate

ZE Xiao-hui^{1,2}, WANG Na^{2,3*}, YUAN Wen-kai^{2,3}, GUO Xin-yan^{2,3}, SHI Ma-li^{2,3}, SHAN Zheng-jun^{1,2,3*}

(1. Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 2. Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment, Nanjing 210042, China; 3. Key Laboratory of Pesticide Environmental Assessment and Pollution Control, Ministry of Environmental Protection, Nanjing 210042, China)

Abstract: The research on pollutants producing coefficient is one of the bases of the Second National Pollution Source Survey. In this study, two factories that produce glufosinate pesticide using the Grignard technology were selected for sampling and investigation. Based on the experimental measurement method for waste water and the material balance algorithm for waste gas, the individual and whole pollutants producing coefficient were calculated, and we analyzed the difference in influencing factors of pollution production between the two factories. The results showed that the individual pollutants producing coefficient in Factory A were chemical oxygen demand $1.09 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$, ammonia nitrogen $969 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$, total nitrogen $2.10 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$, total phosphorus $750 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$, volatile organic matter $1.59 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$; the individual pollutants producing coefficient in Factory B were chemical oxygen demand $2.34 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$, ammonia nitrogen $53 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$, total nitrogen $795 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$, total phosphorus $124 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$, volatile organic compounds $335 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$. The whole pollutants producing coefficient of glufosinate were chemical oxygen demand $1.73 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$, ammonia nitrogen $499 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$, total nitrogen $1.43 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$, total phosphorus $429 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$, volatile organic

收稿日期: 2019-08-12 录用日期: 2019-12-10

作者简介: 连晓慧(1995—), 女, 江苏大丰人, 硕士研究生, 从事化学品污染控制技术研究。E-mail: 20172207062@nuist.edu.cn

*通信作者: 王 娜 E-mail: wangna@nies.org; 单正军 E-mail: sszjnies@163.com

基金项目: 水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07301003); 中央级公益性科研院所基本科研业务专项: 含磷农药废水综合整治技术研究; 第二次全国污染源普查工业污染源产排污核算—农药制造行业

Project supported: Major Science and Technology Projects for Water Pollution Control and Treatment (2017ZX07301003); Special Basic Research Fund for Central Public Research Institutes: Study on Comprehensive Treatment Technology of Phosphorus Pesticide Wastewater; Second National Pollution Source Census Accounting of Industrial Pollution Source Production and Sewage Discharge—Pesticide Manufacturing Industry

matter 748 kg·t⁻¹. Through the in-depth analysis of the influencing factors of the pollutants producing coefficient in the two factories, it was found that the differences between the use of raw and auxiliary materials, organic solvents, and equipment were the main factors on the pollutants producing level.

Keywords: pesticide manufacturing industry; glufosinate; pollutants producing coefficient; influencing factor

2016年10月26日,国务院印发《关于开展第二次全国污染源普查的通知》,决定于2017年开展第二次全国污染源普查^[1]。全国污染源普查不仅是一项重大的国情调查,也是环保工作新阶段的转折点^[2]。它既服务于当前环境管理的需求,也服务于今后环境保护重点工作的需求^[3],为进一步加强污染源监管、改善环境质量、防控环境风险和综合决策环境经济提供依据。

产排污系数作为环境领域重要的基础数据,是世界各国掌握环境污染状况、制定污染防治政策和设计环境工程设施的重要依据^[4-6]。中国虽然在工业污染源的诸多领域制定了各自的产排污系数^[7-9],但是在农药制造行业领域,产排污系数科学和系统的研究还鲜有报道。

由于农药生产工艺的改进、市场需求变化、缺少挥发性有机物产污系数等,第一次全国污染源普查产排污数据已不适用于现在的污染物核算,不能满足目前我国环境污染防治的需要,所以有必要根据现在农药制造行业的特点,探讨农药制造行业产排污系数计算方法。为此,在第二次全国污染源普查工业污染源农药制造行业产排污核算时,笔者核算了两家以格氏工艺生产草铵膦农药原药的企业(企业A与企业B)个体产污系数。其中企业A位于浙江省,草铵膦农药原药的设计产能为2400 t·a⁻¹;企业B位于四川省,草铵膦农药原药的设计产能为5600 t·a⁻¹。通过本文描述的核算方法,进而得到品种产污系数,为我国农药制造行业产排污系数数据库的建立提供基础数据,为农药制造行业环境工程设施的设计提供基础参数,为农药制造行业环境污染的防治提供科学依据^[4,10]。

1 材料与方法

1.1 污染物指标的确定

根据《排污许可证申请与核发技术规范 农药制造业》(HJ 862—2017)^[11]规定:需明确排污单位外排化学需氧量和氨氮的年许可排放量;对总磷和总氮总量控制区域内的排污单位在农药工业水污染物排放标准发布后,还应有总磷和总氮的年许可排放量;工艺废气和发酵废气需考核挥发性有机物(以非甲烷总烃计)年许可排放量指标。因此,废水污染物指标

确定为:化学需氧量、氨氮、总磷、总氮。废气污染物指标确定为:挥发性有机物(VOCs)。

1.2 个体产污系数与品种产污系数

产污系数是指在完全没有环保污染治理设施的情况下,某生产单位的生产产品在生产过程中排放的污染物的数量^[12]。该系数基于样本企业生产的实际情况,直观地反映了产污水平,可以大致估算出企业的产污情况。本文计算了草铵膦农药原药的个体产污系数和品种产污系数。品种产污系数(行业平均产污系数)由个体产污系数得来。笔者选取了两家设计产能不同的企业以供产污系数计算方法的参考。

个体产污系数是某个样本企业的产污水平,品种产污系数是在行业内该品种的产污水平。个体产污系数影响因素多,个体差异性大,所以进一步引入品种产污系数来均衡个体产污系数的差异,使得产污系数具有代表性,适用范围广,可以在环评污染源的核算中进行应用^[13]。

1.3 废水产污系数核算方法

由于实测法相对精确,在质量得到保证的前提下,计算数据最为可靠;直接选用废水污染物监测的浓度值进行核算,获取信息最为直接和全面^[14]。对样本企业某农药生产线中不同来源、不同批次的样本数据进行加权平均处理。根据行业经验,在农药企业生产过程中,单位产品废水量不仅体现设施差异,还体现企业管理水平的差异,所以笔者选取单位产品废水量为个体产污系数和品种产污系数的权重,以此得到样本企业某农药的个体产污系数和品种产污系数。

1.3.1 废水个体产污系数核算方法

农药制造行业的个体产污系数即生产单位产品所产生的污染物总量,类似的核算原理也在畜禽养殖业的产污系数核算中得到应用^[4]。

草铵膦的个体产污系数核算方法表达式如下:

$$R_a = \sum_{i=1}^n w_i \times \left(\frac{G_i}{M_i} \right) \quad (1)$$

式中: R_a 为某一污染物的个体产污系数,g·t⁻¹(以产品计); G_i 为某一批次样本污染物的产生量,g; M_i 为某一批次样本采集时间内产品总量(或原料总量),t; w_i 为不同批次样本量产污系数的权重(以单位产品废水量

来计),无量纲,各批次权重之和为1。

1.3.2 废水品种产污系数核算方法

农药废水污染物品种产污系数采用加权平均法,公式如下:

$$R_{\text{产}} = \sum_{j=1}^k w_j \times R_{\text{产}j} \quad (2)$$

式中: $R_{\text{产}}$ 为某一污染物的品种产污系数, $\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$ (以产品计); w_j 为不同样本企业个体产污系数的权重(以单位产品废水量来计),无量纲,权重之和为1; $R_{\text{产}j}$ 为不同样本企业的个体产污系数, $\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$ (以产品计)。

1.4 废气产污系数核算方法

由于农药制造行业的有组织废气大部分通过排气筒合并处理,无法单独采样,且大部分企业未留废气处理前的采样口;无组织废气无法准确直接测算产生量。本文采用物料衡算法对样本企业进行废气的产污核算。物料衡算法核算污染物的产生量与排放量是普查技术规定的污染物核算方法之一^[15-16]。

1.4.1 废气个体产污系数核算方法

农药制造行业 VOCs 核算步骤包括五个方面:(1)调查表调查反馈数据,并通过电话、现场等多种方式进行核实;(2)筛选生产过程中的挥发性有机物;(3)挥发性有机物的分类;(4)明确挥发性有机物的消耗去向;(5)通过物料衡算计算废气中 VOCs 的产生量。

农药制造行业 VOCs 全过程产生量物料衡算示意图如图1所示,废气中 VOCs 的产生量核算主要包括进入废气中的投加挥发性有机物料核算和进入废气中的挥发性中间产物核算,并根据样本企业某农药品种的年实际产能可得到 VOCs 的单耗,即废气 VOCs 个体产污系数。

1.4.2 废气品种产污系数核算方法

农药制造行业废气 VOCs 采用全流程 VOCs 物料

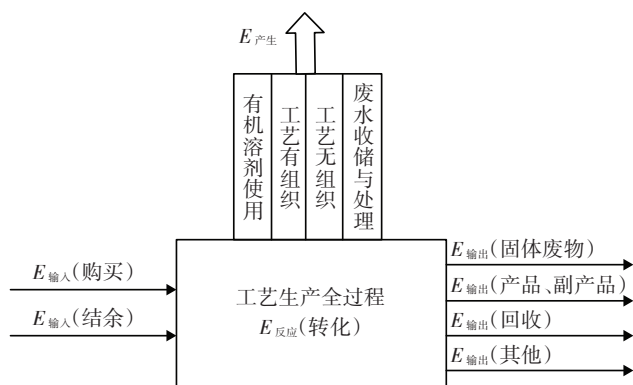


图1 VOCs全过程产生量物料衡算示意图

Figure 1 Schematic chart of material balance for VOCs whole process production

衡算,不论是理论还是实际,在生产过程中易挥发有机类物质使用的越多,VOCs产污量越大。所以废气 VOCs 品种产污系数以每吨产品易挥发有机类物质使用量为权重核算。计算公式如下:

$$K_{a\text{产}} = \sum_{j=1}^m (w_j \times K_{a\text{产}j}) \quad (3)$$

式中: $K_{a\text{产}}$ 为品种 a 源项产污系数, $\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$ (以产品计); w_j 为品种 a 源项不同样本产污系数权重,无量纲,权重之和为1; $K_{a\text{产}j}$ 为不同样本企业的 a 源项产污系数, $\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$ (以产品计)。

1.5 样本获得方法

废水污染物产污量数据获得采用实测法。根据废水产污特点,以原药车间的排放口为工艺废水污染物产生量采样点。采集三个批次生产废水的“头”(该股废水刚产生时)和“尾”(该股废水快结束时)混合后进行污染物浓度分析,如果企业有废水收集罐,直接采集一次收集罐中的废水即可。同时,收集企业废水量、2017年产品产量数据。废气污染物产污量数据获得采用物料衡算法。通过企业调研收集核算所需要的数据项,以此来核算某农药的个体产污系数和品种产污系数。

2 结果与讨论

2.1 产污系数

2.1.1 废水个体产污系数

企业A的草铵膦整个生产线上共有五股废水,每股废水都有一个废水收集罐,罐内废水存有多个批次且混合均匀,所以采样时只采集一个批次;企业B的草铵膦生产线只有一个出水口,所以采集三个批次废水的“头”和“尾”并混合均匀,每个样品约500 mL。采集的样品及时送到检测中心,对各项污染物指标浓度进行测试分析。检测方法如表1所示。

企业A和企业B的废水污染物监测结果见表2和表3。通过测定,得到各污染物指标的检测结果,结合废水量和产品产量数据,并按照产污系数计算公式(1)获得个体产污系数如表4所示。

2.1.2 废气个体产污系数

企业A生产过程中挥发性有机物包括:亚磷酸三乙酯、氯甲烷、四氢呋喃、三甲苯、乙醇、丙烯醛、甲醇和乙酸乙酯。其中亚磷酸三乙酯、氯甲烷和丙烯醛为参与反应的原料并大部分参与反应进入产品,少部分进入废气、废水和固废;四氢呋喃、三甲苯、甲醇、乙醇为不参与反应的辅料可进入废气、废水和固废;乙酸

表 1 废水的检测指标、检测方法和方法标准

Table 1 Analysis parameters, methods and standards for wastewater

项目 Items	测定方法 Methods of determination	方法标准号 Method standard number
化学需氧量	水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法	HJ 828—2017
氨氮	水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法	HJ 535—2009
总磷	水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法	GB 11893—1989
总氮	水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法	HJ 636—2012

表 2 企业 A 废水污染物监测结果

Table 2 Monitoring results of wastewater pollutants in Factory A

企业 A Factory A	四氢呋喃精馏废水 Tetrahydrofuran distillation wastewater	三甲苯水洗废水 Tritoluene wastewater	氯化镁废水 Magnesium chloride wastewater	酸解蒸馏废水 Acidolysis distillation wastewater	醇精馏废水 Alcohol distillation wastewater
废水量/t·t ⁻¹ (产品)	2.5	5	3	3	1
化学需氧量/mg·L ⁻¹	800	18 500	109 000	121 000	308 000
氨氮/mg·L ⁻¹	2.77	8.44	215	28.1	191
总磷/mg·L ⁻¹	66.1	32	132	0.847	26.4
总氮/mg·L ⁻¹	2.91	48	433	48.2	408

表 3 企业 B 废水污染物监测结果

Table 3 Monitoring results of wastewater pollutants in Factory B

企业 B Factory B	草铵膦生产废水 Wastewater from glufosinate production		
	第 1 批次 First batch	第 2 批次 Second batch	第 3 批次 Third batch
废水量/t·t ⁻¹ (产品)	15.3	15.3	15.3
化学需氧量/mg·L ⁻¹	231 000	112 000	116 000
氨氮/mg·L ⁻¹	0.573	7.86	1.96
总磷/mg·L ⁻¹	0.41	23.7	0.17
总氮/mg·L ⁻¹	74.3	34.1	47.4

表 4 废水个体产污系数表(g·t⁻¹)

Table 4 Individual pollutants producing coefficient table(g·t⁻¹)

污染物指标名称 Name of pollutant index	企业 A Factory A	企业 B Factory B
化学需氧量	1.09×10 ⁶	2.34×10 ⁶
氨氮	969	53
总氮	2.10×10 ³	795
总磷	750	124

乙酯为反应副产品可进入废气。

企业 B 生产过程中挥发性有机物包括:氯甲烷、丙烯醛、偏三甲苯、甲基四氢呋喃和亚磷酸三乙酯。其中亚磷酸三乙酯、氯甲烷、丙烯醛为参与反应的原料并大部分参与反应进入产品,少部分进入废气、废水和固废;偏三甲苯、甲基四氢呋喃为不参与反应的辅料可进入废气、废水和固废。

明确企业 A 和企业 B 生产过程中使用的挥发性有机物分类及其消耗去向,将进行废气中 VOCs 产生量核算,分为以下两步:

(1)进入废气中的投加挥发性有机物物料核算

一是参与反应的挥发性有机物原料进入废气中的核算。

根据产品销售报表可确定企业 A 草铵膦的实际产能为 2 758.815 t·a⁻¹。由主反应化学计量比计算得到参与反应的亚磷酸三乙酯、氯甲烷、丙烯醛量分别为 1 541.96、703.64、738.47 t·a⁻¹。由企业反馈的信息,可知这类物质参与副反应的量很少,进入废水、固废中的量也很少,可忽略不计。并根据这些原料的年实际消耗总量减去参与反应的原料总量,可以得到企业 A 参与反应的挥发性有机物原料进入废气中的量共为 282 t·a⁻¹。

企业 B 草铵膦的实际产能为 7000 t·a⁻¹。与企业 A 核算思路相同,可得到企业 B 参与反应的挥发性有机物原料进入废气中的量共为 1 649.25 t·a⁻¹。

二是不参与反应的挥发性有机物辅料进入废气中的核算。

企业 A 进入废水及固废的四氢呋喃、三甲苯、甲醇和乙醇的量共为 508.49 t·a⁻¹,并根据这些辅料的年实际消耗总量减去辅料进入废水及固废的总量,可得到企业 A 不参与反应的挥发性有机物辅料进入废气中的量为 2 442.18 t·a⁻¹。同理,企业 B 的甲基四氢呋喃和偏三甲苯进入废气中的量共为 698.94 t·a⁻¹。

(2)进入废气中的挥发性中间产物核算

企业A的挥发性中间产物为乙酸乙酯。乙酸乙酯的最终产出量为 $724.99\text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$,根据副反应化学计量比计算得到乙酸乙酯理论上副产量为 $2\,452.28\text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$,所以乙酸乙酯的损耗量为 $1\,727.29\text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$ 。虽然理论副产量相比实际副产量偏高,但考虑到乙醇不仅以乙酸乙酯的形式损耗还会有自身损耗,所以对结果的影响较小。进入废水和固废的乙酸乙酯量为 $74.25\text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$,所以进入废气中的乙酸乙酯量为 $1\,653.04\text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$ 。

企业B没有挥发性中间产物,故不核算。

根据上述核算结果,可得:企业A进入废气中总VOCs量为 $4\,377.22\text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$,单位产量排放VOCs的量为 $1\,586.63\text{ kg}\cdot\text{t}^{-1}$,即企业A的挥发性有机物个体产污系数为: $1.59\times 10^3\text{ kg}\cdot\text{t}^{-1}$;企业B进入废气中总VOCs量为 $2\,348.19\text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$,单位产量排放VOCs的量为 $335.45\text{ kg}\cdot\text{t}^{-1}$,即企业B的挥发性有机物个体产污系数为 $335\text{ kg}\cdot\text{t}^{-1}$ 。

2.1.3 品种产污系数

企业A的每吨产品废水量为 14.5 t ,企业B的每吨产品废水量为 15.3 t ,根据加权平均计算权重,得企业A的权重为 0.487 ,企业B的权重为 0.513 。

企业A的挥发性有机物个体产污系数为 $1.59\times 10^3\text{ kg}\cdot\text{t}^{-1}$,企业B的挥发性有机物个体产污系数为 $335\text{ kg}\cdot\text{t}^{-1}$,根据以每吨产品易挥发有机类物质投加量为权重进行加权平均计算,可得企业A的权重为 0.33 ,企业B的权重为 0.67 。最终得到草铵膦的品种产污系数表,如表5。

由表5可以看出,除化学需氧量指标外,企业A的个体产污系数相对于品种产污系数都偏大,而企业B的相对于品种产污系数都偏小。这是由于企业A与企业B代表不同产污水平,在计算品种产污系数时,需要运用权重因子减少个体产污系数对品种产污系数的影响。单位产品废水量反映企业设施和管理水平,易挥发有机类物质使用量反映VOCs产污量,

因此本研究选用这两个指标作为计算废水和废气产污系数的权重,利用权重均衡企业A与企业B的产污水平差异,以代表该品种的行业产污水平,缩小不同企业间的产污数据差距。

笔者以这两个企业为例,得到草铵膦的品种产污系数,后续要得到更客观、更准确的品种产污系数,可适当增加样本企业数量。

2.2 产污系数影响因素分析

工艺、原辅料、设备及管理水平的不同都会对产污系数造成影响,本文以企业A与企业B的草铵膦为例进行分析。图2和图3分别为两家企业的生产工艺流程图。

2.2.1 废水产污系数影响因素分析

企业A与企业B都采用格氏工艺生产草铵膦,通过对比企业A与企业B的工艺和原辅料用量,可以得到表6。

由表4个体产污系数可以看出:企业A的氨氮、总氮、总磷比企业B高。在格氏工序中,两家企业都使用亚磷酸三乙酯和三氯化磷两种原料,根据表6可以看出,企业A的原辅料年用量大于企业B,这使得之后的氯化镁废水中的总磷增多。

两家企业都会生成氯化镁副产品,但是企业A会

表6 企业A与企业B原辅料年用量

Table 6 Annual dosage of raw materials and accessories for Factory A and Factory B

工序名称 Process name	企业A Factory A		企业B Factory B	
	种类 Type	年用量 Annual usage/ $\text{t}\cdot\text{t}^{-1}$	种类 Type	年用量 Annual usage/ $\text{t}\cdot\text{t}^{-1}$
格氏工序	亚磷酸三乙酯	0.875	亚磷酸三乙酯	0.813
	三氯化磷	0.372	三氯化磷	0.321
生成氯化镁副产品	氯化铵	0.293	—	—
脒胺化工序(氰化反应)	氯化铵	0.375	液氨	0.085

表5 品种产污系数表

Table 5 Table of average industrial pollutants producing coefficient

污染物指标名称 Name of pollutant index	企业A个体产污系数 Individual pollutants producing coefficient of Factory A	企业B个体产污系数 Individual pollutants producing coefficient of Factory B	品种产污系数 The varieties pollutants producing coefficient
化学需氧量/ $\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$	1.09×10^6	2.34×10^6	1.73×10^6
氨氮/ $\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$	969	53	499
总氮/ $\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$	2.10×10^3	795	1.43×10^3
总磷/ $\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$	750	124	429
挥发性有机物/ $\text{kg}\cdot\text{t}^{-1}$	1.59×10^3	335	748

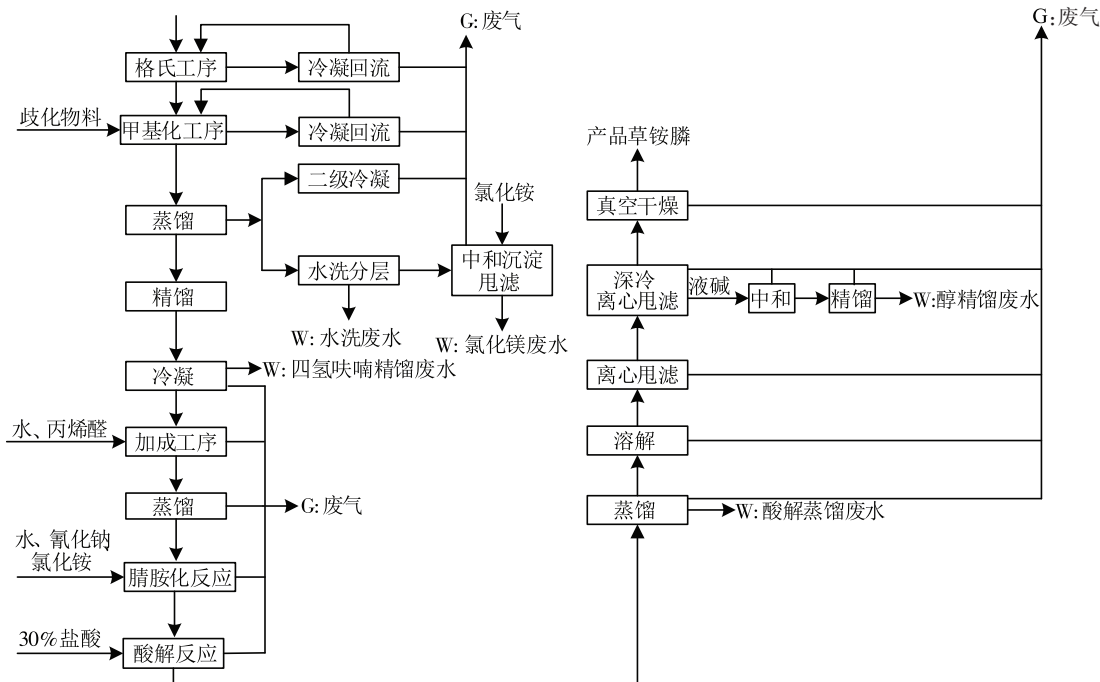


图2 企业A的工艺流程图

Figure 2 Process flow chart of Factory A

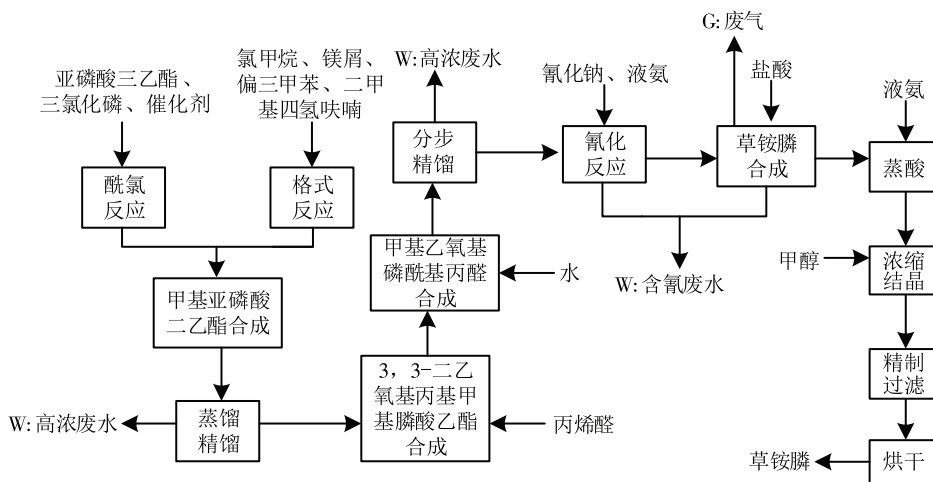


图3 企业B的工艺流程图

Figure 3 Process flow chart of Factory B

在这步中投入氯化铵,企业B却不投;在企业A的腈胺化工序即企业B的氰化工序中,企业A投入的是氯化铵,年用量为 $0.375 \text{ t} \cdot \text{t}^{-1}$,企业B投入的是液氨,年用量为 $0.085 \text{ t} \cdot \text{t}^{-1}$,根据各自的反应方程式,得到氯化铵的物质的量为 0.007 mol ,液氨的物质的量为 0.005 mol 。根据这两点可以得出,企业A的氨氮和总氮是高于企业B的。

2.2.2 废气产污系数影响因素分析

有机溶剂分离设备的使用,可导致易挥发性有机

液体损耗,如设备密封点泄露和投料输送过程,是无组织排放的重要节点^[17]。企业A和企业B的有机溶剂分离设备的使用情况见表7。

根据表7,可以看出企业A的有机溶剂分离设备都未在密闭操作间内操作,且有机溶剂分离设备有10台;而企业B的离心机在密闭操作间内操作,有机溶剂分离设备仅为2台。由此可见,企业A的易挥发性有机液体的损耗大于企业B,所以企业A的挥发性有机物产污系数高于企业B。

两个企业的易挥发性有机液体的使用情况见表8。根据表8,可以看出企业A的挥发性有机液体年用量比企业B高 $0.029\text{ t}\cdot\text{t}^{-1}$ 。在同样的温度下,饱和蒸汽压越大,挥发性越大,所以企业A的四氢呋喃和三甲苯的挥发性会比企业B的偏三甲苯和甲基四氢呋喃高;在草铵膦生产线中,企业B采用挥发性低、沸点高的偏三甲苯代替四氢呋喃,提高溶剂的回收率,减少挥发损失。所以企业A的挥发性有机物产污系数高于企业B。

2.3 产污系数影响因素分析结果

从企业A与企业B的个体产污系数对比中,可以发现原辅料和设备的使用等差异导致企业间污染物产污水平不同。科学合理的产污系数核算方法,能够反映出该农药品种在全国范围内较平均的产污强度。政府部门可根据品种产污系数制定行业发展的指导、激励政策,加大监管力度,引导良性竞争,禁止小作坊、无生产许可证企业从事相关生产活动^[18-19]。

通过个体产污系数影响因素分析,可指导企业优先选用先进的合成工艺、技术路线和生产装备,提

高生产的连续化和自动化水平;使用绿色溶剂替代,减少溶剂的使用;提高原辅料利用率等,从而减少污染物排放。

3 结论

(1)以企业每吨产品废水产生量、每吨产品易挥发有机类物质投加量为权重,由企业A、B核算的个体产污系数得到草铵膦的品种产污系数为:化学需氧量 $1.73\times 10^6\text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ 、氨氮 $499\text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ 、总氮 $1.43\times 10^3\text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ 、总磷 $429\text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ 、挥发性有机物 $748\text{ kg}\cdot\text{t}^{-1}$ 。利用权重均衡了产污水平差异较大的两家企业,具有一定的代表性。

(2)对两家产污系数进行分析对比,发现原辅料的使用量与投用量的差异、有机溶剂和设备使用的不同,会使得使用同种工艺路线的企业产污强度产生较大区别。这种对比可以让企业产生内在驱动力,采用优化工艺路线、清洁生产技术等重要手段减少污染物的产生。

(3)产污系数是统计行业污染物产生量行之有效的手段,是第二次全国污染源普查的基础,而采用产污-治污-排污思想科学制定产污系数手册,有助于提升企业从源头、过程加强污染源的监管意识,促进企业制定科学合理的减排路线。针对我国农药制造行业生产量大、品种多的具体国情,基于行业发展基本情况与产排污现状分析开展产污系数核算,是对行业污染物管控政策十分重要的支持。

参考文献:

- [1] 国务院办公厅. 关于开展第二次全国污染源普查的通知(国发〔2016〕59号文件)[R]. 北京:国务院办公厅, 2016.
General Office of the State Council. Notice on the second national pollution source census (〔2016〕59) [R]. Beijing: General Office of the State Council, 2016.
- [2] 周琳. 浅谈第二次全国污染源普查[J]. 科技经济导刊, 2018, 26(15): 129.
ZHOU Lin. Brief talk on the second national pollution source survey[J]. *Technology and Economic Guide*, 2018, 26(15): 129.
- [3] 张震, 赵银慧, 王军霞, 等. 对第二次全国污染源普查的若干思考和建议[J]. 环境保护, 2017, 45(7): 52-55.
ZHANG Zhen, ZHAO Yin-hui, WANG Jun-xia, et al. Opinions on the second pollution sources census of China[J]. *Environmental Protection*, 2017, 45(7): 52-55.
- [4] 董红敏, 朱志平, 黄宏坤, 等. 畜禽养殖业产污系数和排污系数计算方法[J]. 农业工程学报, 2011, 27(1): 303-308.
DONG Hong-min, ZHU Zhi-ping, HUANG Hong-kun, et al. Pollutant generation coefficient and discharge coefficient in animal production [J]. *Transactions of the CSAE*, 2011, 27(1): 303-308.

表7 有机溶剂分离设备使用情况

Table 7 The use of organic solvent separation equipment

企业名称 Name of factory	分离设备名称 Separation equipment name	所在工序 The working procedure	是否设有密闭的操作间 Is there a closed operating room
企业A	甲基化蒸馏釜	甲基化工序	否
	水洗分层罐	甲基化工序	否
	氯化镁蒸馏釜	氯化镁工序	否
	氯化镁切片机	氯化镁工序	否
	四氢呋喃精馏塔	精馏回收	否
	稀酯精馏塔	精馏回收	否
	加成蒸馏釜	加成工序	否
	乙酸乙酯精馏塔	精馏回收	否
	过滤器	氯化铵过滤	否
企业B	醇精馏塔	精馏回收	否
	离心机	精制过滤	是
	精馏塔	分布精馏	否

表8 挥发性有机液体的使用情况

Table 8 The use of volatile organic liquids

企业名称 Name of factory	挥发性有机液体 Volatile organic liquid	沸点 Boiling point/℃	20℃饱和蒸汽压 Saturated vapor pressure at 20℃/Pa	年用量 Annual usage/t·t ⁻¹
企业A	四氢呋喃	66	19 300	0.072
	三甲苯	164.7	230	0.057
企业B	偏三甲苯	169.4	193	0.067
	甲基四氢呋喃	78-80	13 600	0.033

- [5] 段宁, 郭庭政, 孙启宏, 等. 国内外产排污系数开发现状及其启示[J]. 环境科学研究, 2009, 22(5): 622-626.
- DUAN Ning, GUO Ting-zheng, SUN Qi-hong, et al. Development and enlightenment of pollutant generation and discharge coefficients at home and abroad[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2009, 22(5): 622-626.
- [6] WRI & WBCSD. The greenhouse gas protocol: A corporate reporting and accounting standard (Chinese) [EB/OL]. 2004[2008-09-08]. <http://www.wri.org/publication/greenhouse-gas-protocol-corporate-accounting-and-reporting-standard-revised-edition>.
- [7] 国家环境保护局科技标准司. 工业污染物产生和排放系数手册[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996: 2-260.
- Division of Scientific and Technological Standards, State Environmental Protection Administration. Manual of industrial pollutant generation and emission coefficient[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1996: 2-260.
- [8] 藏曙光, 庞坤, 马振珠, 等. 国内平板玻璃行业产排污系数核算及与国外产排污系数比较[J]. 建筑玻璃与工业玻璃, 2009(10): 10-13.
- CANG Shu-guang, PANG Kun, MA Zhen-zhu, et al. Comparing the pollution coefficient of domestic plate glass industry with that of foreign industry[J]. *Architectural & Functional Glass*, 2009(10): 10-13.
- [9] 林秀丽. 中国机动车污染物排放系数研究[J]. 环境科学与管理, 2009, 34(6): 27-33, 57.
- LIN Xiu-li. A study on emissions index of vehicles in China[J]. *Environment Science and Management*, 2009, 34(6): 27-33, 57.
- [10] 栾冬梅, 李士平, 马君, 等. 规模化奶牛场育成牛和泌乳牛产排污系数的测算[J]. 农业工程学报, 2012, 28(16): 185-189.
- LUAN Dong-mei, LI Shi-ping, MA Jun, et al. Calculation of pollutants producing and discharging coefficients of heifers and lactating dairy cows in large-scale dairy farms[J]. *Transactions of the CSAE*, 2012, 28(16): 185-189.
- [11] 环境保护部. 排污许可证申请与核发技术规范农药制造工业(HJ 862—2017)[S]. 北京: 中国环境出版社, 2017.
- Ministry of Environmental Protection. Application for discharge permit and issuance of technical specification for pesticide manufacturing industry (HJ 862—2017) [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2017.
- [12] 彭兴文, 杨曼. 黑色金属采选业产排污系数核算研究[J]. 金属矿山, 2012(1): 151-155.
- PENG Xing-wen, YANG Man. Research on the accounting for coefficients of pollutant generation and discharge in ferrous metal mining and separating industry[J]. *Metal Mine*, 2012(1): 151-155.
- [13] 余蕾蕾, 李翠莲. 环评污染源核算中的产排污系数法应用[J]. 资源节约与环保, 2019(3): 22.
- YU Lei-lei, LI Cui-lian. Application of production and emission coefficient method in environmental assessment pollution source accounting[J]. *Resources Economization & Environmental Protection*, 2019(3): 22.
- [14] 董广霞, 周同, 王军霞, 等. 工业污染源核算方法探讨[J]. 环境保护, 2013, 41(12): 57-59.
- DONG Guang-xia, ZHOU Jiong, WANG Jun-xia, et al. Discussion on the accounting method of industrial pollution sources[J]. *Environmental Protection*, 2013, 41(12): 57-59.
- [15] 李贵芳, 路学军, 陈程. 物料衡算法在工业源污染物排放量核算中的应用探讨[J]. 淮海工学院学报(自然科学版), 2012, 21(4): 66-69.
- LI Gui-fang, LU Xue-jun, CHEN Cheng. Application of material balance algorithm to the accounting of industrial sources pollution emissions[J]. *Journal of Huaihai Institute of Technology (Natural Science Edition)*, 2012, 21(4): 66-69.
- [16] 李文明, 路学军, 展卫红, 等. 物料衡算法在第一次全国污染源普查工业源污染物排放量核算中应用的探讨[J]. 污染防治技术, 2009, 22(5): 30-33.
- LI Wen-ming, LU Xue-jun, ZHAN Wei-hong, et al. Discussion on the application of material balance method to emissions accounting of industrial pollution sources in the first pollution source investigation in China[J]. *Pollution Control Technology*, 2009, 22(5): 30-33.
- [17] 张佩芳, 张洪波, 朱文杰, 等. 环保竣工验收过程中挥发性有机溶剂物料平衡方法的探讨[J]. 环境与发展, 2017, 29(1): 95-97.
- ZHANG Pei-fang, ZHANG Hong-bo, ZHU Wen-jie, et al. Investigation on the measures of material balance of the volatile organic solvents in the process of completion acceptance of environmental protection[J]. *Environmental and Development*, 2017, 29(1): 95-97.
- [18] 赵洁, 吴贤斌, 刘晓华, 等. 加强农药生产企业污染防治精细化管理的几点建议[J]. 江苏科技信息, 2018, 35(29): 30-32.
- ZHAO Jie, WU Xian-bin, LIU Xiao-hua, et al. Suggestions on strengthening the fine management of pollution prevention and control in pesticide production enterprises[J]. *Jiangsu Science & Technology Information*, 2018, 35(29): 30-32.
- [19] 蒋一明, 羊一舟. 农药企业清洁生产存在的问题与解决对策[J]. 化工管理, 2018(13): 115-116.
- JIANG Yi-ming, YANG Yi-zhou. Problems and solutions of cleaner production in pesticide enterprises[J]. *Chemical Enterprise Management*, 2018(13): 115-116.