

附件三

# 《有机硫类农药工业水污染物排放标准》

## 编制说明

(征求意见稿)

《有机硫类农药工业水污染物排放标准》编制组

二〇〇八年四月

---

# 目 录

1 总论.....	1
1.1 编制背景.....	1
1.2 任务来源及工作过程.....	1
1.3 标准适用范围.....	2
1.4 标准制订的主要原则.....	3
1.5 有机硫类农药水污染物排放标准制定的目的及意义.....	3
2 标准的主要内容及编制依据.....	4
2.1 主要技术内容.....	4
2.2 水污染物排放标准值的确定依据.....	5
3 代森类系列有机硫农药生产工艺及排污情况.....	5
3.1 代森类系列有机硫农药概况综述及发展趋势.....	5
3.2 国内生产情况.....	6
3.3 代森系列有机硫农药基本情况.....	7
3.4 代森系列有机硫农药生产工艺路线.....	8
3.5 工艺流程示意图及污染物排放节点.....	10
3.6 水污染物产生情况与治理现状.....	12
3.7 代森锰锌生产水污染物治理技术研究.....	18
3.8 代森锰锌废水处理试验.....	19
4 沙蚕毒素系列有机硫农药生产工艺及排污情况.....	23
4.1 概况综述.....	23
4.2 生产情况概述.....	26
4.3 水污染物产生情况及治理现状.....	33
4.4 水污染物治理技术相关实验.....	38
5 国内外农药行业相关水污染物排放标准.....	40
5.1 国内农药行业相关水污染物排放标准.....	40
5.2 美国环保署制定的水污染物相关排放标准.....	40
6 主要原材料相关毒性数据.....	42
6.1 原药理化性质、毒性及环境行为.....	42

---

6.2 主要原料中间体及降解产物理化性质及毒性 .....	44
7 污染物排放控制指标的确定 .....	49
7.1 控制指标的确定原则 .....	49
7.2 控制指标的确定 .....	49
7.3 水污染物排放限值的确定 .....	50
7.4 与相关同类标准的比较 .....	55
8 执行本标准的经济、环境效益 .....	56
8.1 环境效益 .....	56
8.2 经济效益 .....	57
9 分析方法的建立与说明 .....	58

---

# 有机硫类农药工业水污染物排放标准 编制说明

## 1 总论

### 1.1 编制背景

农药工业是精细化学品工业中重要的组成部分之一，在我国国民经济中发挥着重要的作用。我国是农药生产大国，近几年我国农药的品种及产量实现了大幅度增长，2004 年达到 87 万吨，成为继美国之后的世界第二大农药生产国。

随着农药工业的快速发展，环保问题日益突出。农药制造过程中产生的“三废”，特别是污水，具有水量大、浓度高、毒性大等特点，使农药工业成为我国化工行业污染大户之一。

当前我国没有针对农药行业的排放标准，农药厂的污染物排放执行《污水综合排放标准》GB8978—96。由于《污水综合排放标准》是综合排放标准，就不可能针对各个行业的特点来制订，这就带来以下问题：首先，综合排放标准中的很多控制项目都是针对一切排污单位，没有考虑到农药行业生产工艺特点及污染治理的实际状况，难以为企业的达标排放提供有效的预防和治理技术的指导。其次，综合排放标准未针对农药生产产生的农药中间体及最终产品的排放作出规定，而这些污染因子的毒性与危害性往往很大，如不加以控制，则将对生态环境、食品安全和人体健康造成严重威胁。再次，由于污水综合排放标准只规定了排放浓度要求，未明确规定大部分农药行业的排水量，很多情况下企业为了达标而稀释排放，不仅没有对污染物有效治理，还浪费了大量水资源。因此，有针对性地制订农药行业的污染物排放标准是十分必要的。

农药行业污染物排放标准的制订，将在限制淘汰高污染及落后的生产工艺、促进低污染及先进的生产工艺及促使企业采用先进的污染治理措施方面发挥重要作用，从而使我国农药行业走上高效、低毒、低污染的发展轨道，这对于保护生态环境、保障人民的身体健康都具有十分重要的意义。

### 1.2 任务来源及工作过程

#### 1.2.1 任务来源

国家环保总局十分重视农药的环境污染问题，为了加强对农药生产企业的环境管理，启动了农药行业污染物排放标准的制订工作。2003 年 7 月 4~5 日，国家环境保护总局科技司在江苏省昆山市组织召开了“农药行业污染物排放标准体系研讨会”。2003 年 10 月 10 日，国家环保总局办公厅发出了“环办函[2003]516 号”文，即“关于下达农药行业污染物排放系列国家标准制订工作任务的通知”，全面启动了农药行业污染物排放标准的制订工作。其中有机硫类农药工业污染物排放标准由沈阳化工研究院负责制订。

---

## 1.2.2 工作过程

国家环保总局于 2003 年 11 月 4~5 日在上海举办了农药行业和钢铁行业污染物排放标准制修订培训班。介绍国家污染物排放标准制订工作的总体原则和要求，讲解国家污染物排放标准制修订工作规范。

上海会议后，标准编制组即投入了前期的调研工作，多次召开了专家讨论会。专家组认真听取了承担单位的汇报，详细审阅了承担单位提交的开题报告材料，经过充分讨论，提出了专家组意见。标准编制组根据专家意见对方案进行了修改和补充。

之后，承担单位展开了广泛的企业实际情况调研。除函调外，还对企业进行了实地调查，掌握了企业生产工艺、环保治理措施等实际情况，并提取了典型企业的污染物样本。在工艺分析的基础上，结合不同品种农药不同生产工艺可能产生的污染物情况及其危害程度，确定了标准中应当控制的指标。控制指标确定后，展开了各指标的分析实验工作，包括特征污染因子分析方法的建立及企业实际水样的检测。在综合考虑了污染物的生态毒性、企业的实际处理水平及处理技术的发展状况并广泛参阅国内外现有标准和有关资料后，确定了各项控制指标的标准值，并形成了征求意见稿初稿。

2005 年以来，多次召开会议对征求意见稿进行了详细讨论。根据各次会议的讨论意见，标准编制组对标准进行了修改，并根据国家环境保护总局环境标准研究所提出的意见对标准进行了修改，形成最后的征求意见稿。

## 1.3 标准适用范围

### 1.3.1 有机硫类农药水污染物排放标准制定类别划分

有机硫类农药范围很广，其中又包含不同类别的农药，虽然都归为有机硫类，但由于应用范畴不同，结构不同，所用的原料及中间体也不相同因此制定能够涵盖全部有机硫类农药的水污染物排放标准是很困难的。目前有机硫类农药一般包括代森类有机硫杀菌剂、沙蚕毒素类杀虫剂和福美系列杀菌剂。其中福美系列的年产量较小，每年约 4000-6000 吨（折百原药）。代森类有机硫杀菌剂和沙蚕毒素类杀虫剂年产量较大，分别在 4 万吨和 8 万吨左右。因此，本标准在广泛调研的基础上针对在我国生产量较大、适用范围较广的代森类有机硫杀菌剂（即二硫代氨基甲酸酯类化合物代森锰锌、代森锌、代森铵、代森钠等）及沙蚕毒素类杀虫剂（杀虫双、杀虫单、杀螟丹等）两类有机硫农药制定标准。除代森系列和沙蚕毒素系列外其它的有机硫类农药仍执行污水综合排放标准（GB8978-96）。

### 1.3.2 标准不适用制剂加工及分装企业

本标准不适用于制剂加工及分装企业。主要基于以下几方面：（1）原药生产与制剂生产排放的污染物种类及数量差别很大，制剂加工及分装企业排放的污染物的量远远小于原药生产，如果采用和原药企业一样的标准，那么可能不需要采取任何污染治理措施就能达标，标准对这

---

些企业来说显得过于宽松，这样就达不到环境管理和污染控制的目的；（2）制剂加工及分装过程中有可能会产生原药生产过程中没有的污染物，如某些有机溶剂及粉尘。农药的不同剂型（如乳油、可湿性粉剂、可溶性粉剂、悬浮剂等等）生产排出的污染物种类和数量亦不相同，需要针对不同剂型加工的特点展开详尽的企业调查并对污染物排放进行实际检测，制订出符合实际情况的排放标准；（3）世界上农药管理的先进国家，如美国等，对农药行业进行污染控制时，也是将制剂加工及分装企业单独列出的，这些企业的排放标准要远远严于原药生产企业，如规定废水排放为零排放。从总体上看，制剂加工及分装企业的排放标准应该严于原药生产企业的标准。

#### 1.4 标准制订的主要原则

##### （1）特征污染物控制与常规污染物控制相结合的原则

本标准在对常规污染物的排放进行控制的同时，也对毒性大、对环境影响比较严重的化合物即特征污染物的排放进行了控制。

##### （2）考虑在污染物生产设施或车间排放口对有关污染物进行排放控制的必要。

##### （3）技术、经济可行性原则

标准控制限值的确定即要考虑治理技术的可行性，同时要兼顾治理技术的经济性，既要保护环境，又要促进产业的发展及技术进步。

##### （4）污染物浓度控制与污染物总量控制相结合的原则

本标准既制定了污染物浓度控制标准，同时对单位产品的基准排水量进行了控制，以达到总量控制的目的，避免稀释排放现象的发生。

##### （5）分类指导原则

在标准制定过程中，分别制定了新源及现源的排放标准值，新源严于现源，随着污染治理技术的提高、生产工艺的改进，一定时间后现源应达到新源的要求。

##### （6）清洁生产

坚持清洁生产，全过程控制的原则。

#### 1.5 有机硫类农药水污染物排放标准制定的目的及意义

由于我国长期以来没有针对农药行业的水污染物排放制定标准，该类水污染物的排放一直执行《污水综合排放标准》（GB8978-96），该标准中污染物控制项目主要针对常规污染物 pH、色度、COD、BOD、氨氮等不能体现农药行业污染物排放的特点。一些高毒性、对人类健康及生态环境造成严重影响的化合物排放，在《污水综合排放标准》（GB8978-96）中对其排放限值未作规定，如代森锰锌废水中中间体代森锰的降解产物乙撑硫脲属高毒化合物，其 ADI 值（每公斤体重每日允许摄入量）为 0.004mg/d/kg，并对实验动物致癌、致畸。由于在《污水综合排放标准》（GB8978-96）中对乙撑硫脲的排放限值未作规定造成每年有约 240 吨乙撑硫脲随着代森锰锌废水排放至水域中，对环境造成极为严重的危害。

---

另外,《综合污水排放标准》(GB8978-96)中只规定了部分行业的最高排水量要求,不包括有机硫类农药行业的排水量要求。由于农药行业绝大多数品种生产工艺流程较长,所用的原料、中间体及产品、副产物毒性比较大,产生的污水生化可行性较差,因此农药行业污水处理装置排放污水经过一般性处理要达到排放标准值很困难。因此,大多数生产企业为了达标只能利用大量稀释水降低处理装置进水浓度的方法,造成了处理装置规模加大,投资费用增长,浪费水资源。本标准中针对企业污染物处理装置总排放口的排水量进行了控制,促进了企业采用有效处理技术控制污染。

代森类有机硫农药中的主要品种国内年产量约3万吨,工艺废水产生量约30万吨,污水中有机物含量(以COD计)每年约2100吨;乙撑硫脲240吨(按平均值800mg/L计);沙蚕毒素类杀虫剂主要品种杀虫双、杀虫单、杀螟丹年产量约7.5万吨,年污水产生量约23万吨,污水中有机物含量(以COD计)每年约6855吨。通过调研可知,国内上述污水治理率约30%(乙撑硫脲治理率0%),则每年排入环境中的污染物(以COD计)分别约为1470吨、4800吨,乙撑硫脲240吨。由此可见,有机硫类农药生产污染物的排放对环境的影响是非常严重的。

综上所述,为了更好的、有针对性的控制有机硫类农药生产企业水污染物的排放,保护环境,结合有机硫类农药品种的生产及污染物排放的特点,制定相关污染物排放标准是很有必要的。

## 2 标准的主要内容及编制依据

### 2.1 主要技术内容

#### (1) 标准的框架结构

本标准对现有企业和新建企业分别提出控制要求。对于新建企业,制定较严格的标准,要求新企业立即执行该标准;对于现有企业,根据目前的污染物处理水平,设立一个相对合理标准,同时给予现有企业一定时间的改造期限,届时,所有企业都要执行新建企业的标准要求。

另外,根据环境保护工作的要求,在国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱,或环境容量较小、生态环境脆弱,容易发生严重环境污染问题而需要采取特别保护措施的地区,应严格控制企业的污染物排放行为,在上述地区的企业执行准规定的水污染物特别排放限值。

#### (2) 水污染物排放限值

本标准设置了特征污染物车间排放口排放限值,是在产品生产过程中产生的污水特别是内含高毒污染物对环境影响较大的污水单独进行处理后排放时所必须遵守的标准,该标准取样口设在污染物车间排放口。该标准限值制定的目的在于将生产装置排出的单股或多股污水与其它污水混合前采用有针对性的处理技术进行处理,提高特征污染物及其相关污染物的去除率,并减少处理装置的规模及投资费用。

同时,标准中还规定了常规污染物总排口的最高允许排放浓度及单位产品基准排水量,这是企业将污水直接排入地表水时所必须遵守的标准。

### (3) 污染物监测要求

本标准对污染物的监测要求作了规定。对于目前有国家标准分析方法的污染物项目采用国家标准分析方法；对于目前没有国家标准分析方法的乙撑硫脲，编制组根据实验建立了分析方法，并以附录的形式列入标准文本中。

## 2.2 水污染物排放标准值的确定依据

### (1) 生产工艺路线

以目前我国该类原药生产企业先进的清洁生产工艺技术路线为依据，确定水污染物排放限值，以加速淘汰消耗高、污染严重的落后生产工艺。

### (2) 当前污染治理技术水平

目前国内代森系列和沙蚕毒素系列有机硫类农药主要生产企业污水治理现状及技术水平是制定排放标准的重要依据。所制定的标准值应当是在企业采用先进的生产工艺与污染治理技术后能够达到的水平。

### (3) 重点生产企业及文献报导的相关污染治理技术

在标准制定过程中主要依据目前国内污染治理的先进技术，同时参考国内外报导的相关污染物处理技术及处理效果也作为重要依据。

### (4) 污水中主要污染物的毒性数据及对环境的影响

本标准制定过程中对污水中所含高毒、高污染化合物（包括原料、中间体产品等）作为特征污染物加以控制，标准值的确定主要依据对人类及哺乳动物的毒性、致畸、致癌、致突变作用及对水生生物、鱼类的毒性数据和环境行为。

### (5) 编制组所进行的污染物处理试验数据

编制组所做的试验分为两部分：一部分是应用编制组长期从事农药行业污水治理过程中所研究开发的污水预处理及二级处理技术对污水处理实验数据；另一部分是对在资料查阅过程中文献报导的处理技术进行有选择的验证试验数据。

### (6) 参考国内外相关标准。

## 3 代森类系列有机硫农药生产工艺及排污情况

### 3.1 代森类系列有机硫农药概况综述及发展趋势

代森类系列有机硫农药品种主要有代森锰锌、代森锌、代森锰、代森铵，其中代森铵生产过程中除少量氨气无组织排放外，四个品种生产工艺与污染物产生情况基本相同。

在代森类杀菌剂中，代森锰锌产量最高。代森锰锌农药是1961年由美国罗姆-哈斯公司(Rhom and Hass)与杜邦公司(Du Pount)开发，随后在许多国家注册登记，目前世界销售额超4亿美元。我国自1980年代初开始研制，现已大量生产。代森锰锌是一种高效、低毒、广谱、保护性有机硫杀菌剂，对藻菌纲的疫霉属、半知菌类的尾孢属、壳二孢属等引起的多种植物病害及各种作物的叶斑病、花腐病等均有良好的防治效果。

据对农药产品登记动态统计，1998年至2000年有7个国家的10家企业在我国正式登记和临时登记的代森锰锌产品19个。国内企业自1998年至2003年全国24个省、区、市209家企业登记产品387个厂次(原药8个厂次、单剂72个厂次、复配制剂307个厂次)。从上述国外企业在中国的登记数及国内企业5年的登记数可以看出，代森锰锌及其复配制剂成为国内外企业在中国市场竞争的热点品种。

### 3.2 国内生产情况

代森系列有机硫农药中代森锰锌是国内生产量最大的杀菌剂品种之一。原药注册生产企业18家，2006年生产能力约4万吨，占全国杀菌剂总产量38%。

目前国内代森锰锌主要生产厂情况见表1。

表1 国内主要生产厂生产情况调查表

序号	生产企业	原药产量(吨)	备注
1	江苏利民有限责任公司	16000	氨法
2	南通宝叶化工有限公司	1440	
3	河北双吉有限公司	6500	
4	浙江东阳市东农药化工有限公司	130	
5	天津人民农药厂	2600	
6	四川福达化工有限公司	2000	
7	西安近代农药科技有限公司	1524	钠法
8	德斯益农有限责任公司	4000	
9	合计	34194	

按现有企业产品登记厂次排名前三位的企业有：江苏省利民化工有限责任公司登记16个厂次(原药1个厂次、单剂4个厂次、复配制剂11个厂次)；陕西省西安近代农药有限责任公司登记11个厂次(原药1个厂次、单剂4个厂次、复配制剂6个厂次)；河北双吉化工有限公司登记10个厂次(原药1个厂次、单剂4个厂次、复配制剂5个厂次)。

现对代森锰锌复配制剂登记15个厂次及以上的品种作些简介。1994年河北省植保所科绿丰农药开发中心首次登记72%锰锌·霜脲可湿性粉剂(商品名克抗灵)防治黄瓜霜霉病，至今全国已登记62个厂次，占复配制剂登记数的20.2%，有效成分含量5%、36%、72%分别登记2个厂次、7个厂次和53个厂次。1994年国内有2家企业登记40%多·锰锌可湿性粉剂(商品名果病安、博舒)，用于防治梨树黑星病，至今已登记56个厂次，占复配制剂登记数的18.2%，有效成份含量25%、35%、40%、50%、55%、60%、62%、70%、8种不同规格中，40%、50%、55%、60%、62%、70%、8种不同规格中，40%、50%分别登记29个厂次和16个厂次。50%、61%、64%、70%、75%及42%增效锰锌·乙铝可湿性粉剂登记44个厂次，占复配制剂登记数的14.3%。58%、70%、72%、甲霜·锰

锌可湿性粉剂登记 29 个厂次。50%、70%、硫·锰锌可湿性粉剂登记 17 个厂次。32.5%、33%、45%、47%、50%、70%锰锌·烯唑可湿性粉剂登记 15 个厂次。25%、46.5%、47%、50%、52.5%、60%、62.25%、62.5%锰锌·腈菌可湿性粉剂登记 15 个厂次。

代森锰锌与现有杀菌剂品种复配，在市场竞争中仍将持续扩展与增加，同时新入市的杀菌剂品种也与代森锰锌复配加快开拓市场，从而有利于推动代森锰锌的稳定发展。

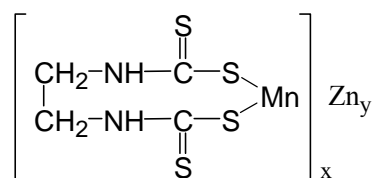
### 3.3 代森系列有机硫农药基本情况

#### 3.3.1 代森锰锌

化学名称：乙撑双二硫代氨基甲酸锰与锌盐的多元配位化合物

分子式： $[C_4H_6N_2S_4Mn]_xZn_y$

分子结构：

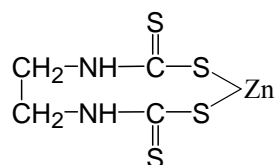


#### 3.3.2 代森锌

化学名称：亚乙基双-（二硫代氨基甲酸锌）

分子式： $C_4H_6N_2S_4Zn$

分子结构：



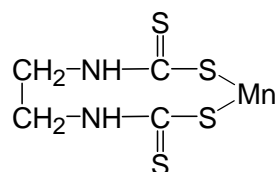
相对分子量：275.7

#### 3.3.3 代森锰

化学名称：亚乙基双-（二硫代氨基甲酸锰）

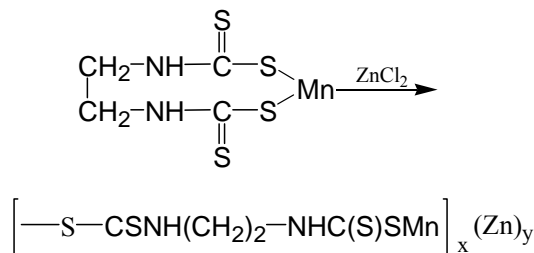
分子式： $C_4H_6N_2S_4Mn$

分子结构：



相对分子量：265.3

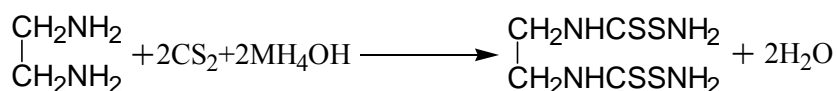




### 3.4.2 氨法

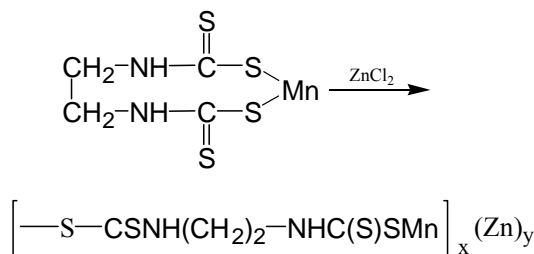
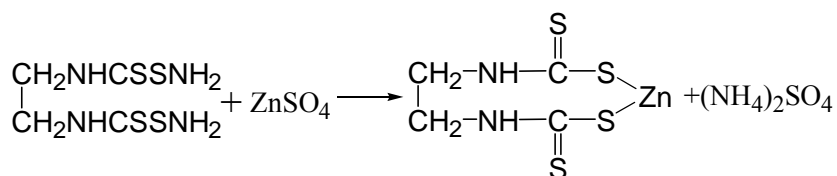
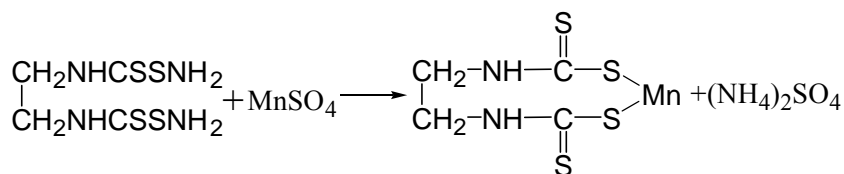
#### (1) 代森铵的合成

将配制好的氨水、二硫化碳及乙二胺投入反应釜中合成代森铵，反应结束后将未反应的二硫化碳分离，回收套用。反应方程式如下：



#### (2) 代森锰、代森锌及代森锰锌的合成

向代森铵溶液中分别投加定量的硫酸锰，经反应后生成代森锰。在该反应釜中投加定量的氯化锌、焦亚硫酸钠，合成代森锰锌，反应结束后离心分离，并用清水洗涤，甩干出料，干燥后即得代森锰锌。反应方程式如下：



由上述生产工艺路线可知，代森类杀菌剂生产工艺有钠法和氨法两种，其区别在于，钠法是由代森钠与硫酸锌（硫酸锰）合成生成代森锌（代森锰），而氨法则是由代森铵与硫酸锌（硫酸锰）合成代森锌（代森锰），所用原料前者为 30%液碱，后者为 20-25%氨水。代森锰锌的后续

生产工艺均为代森锰与氯化锌（硫酸锌）络合生成代森锰锌，两条工艺路线所用的主要原料基本相同，消耗定额略有区别。

### 3.5 工艺流程示意图及污染物排放节点

#### 3.5.1 钠法

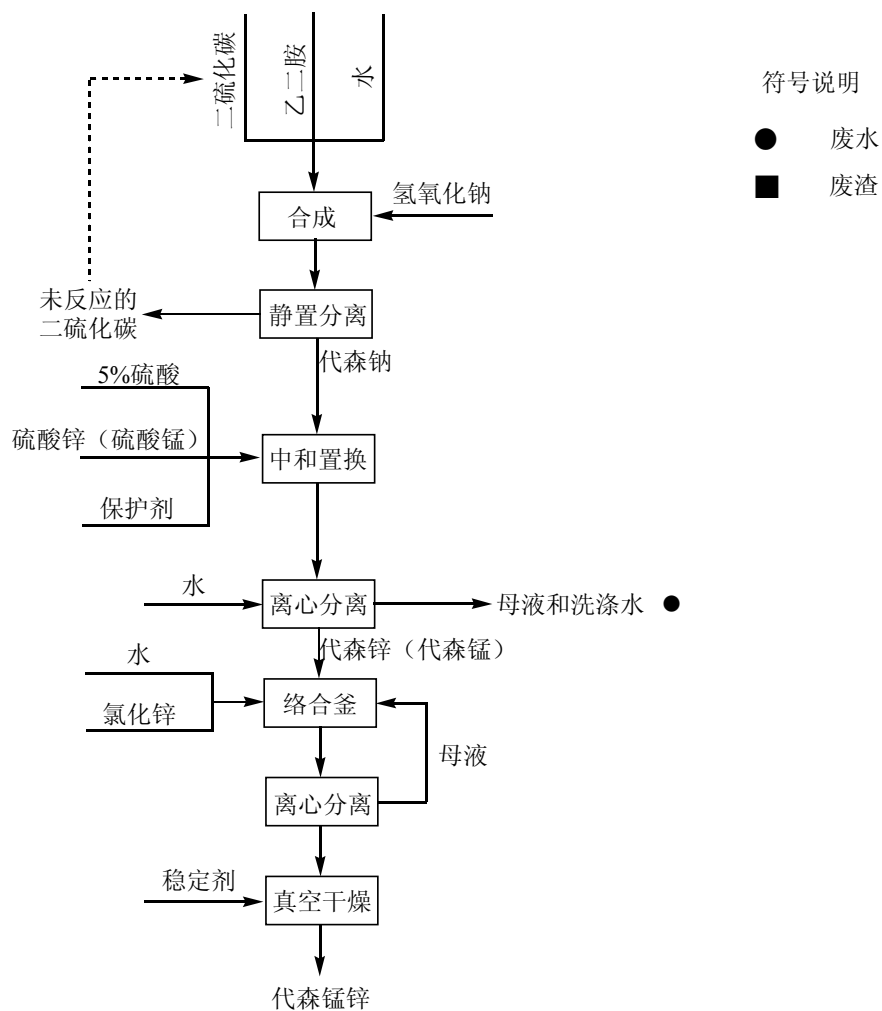


图1 代森锰锌生产工艺流程图-钠法

### 3.5.2. 氨法

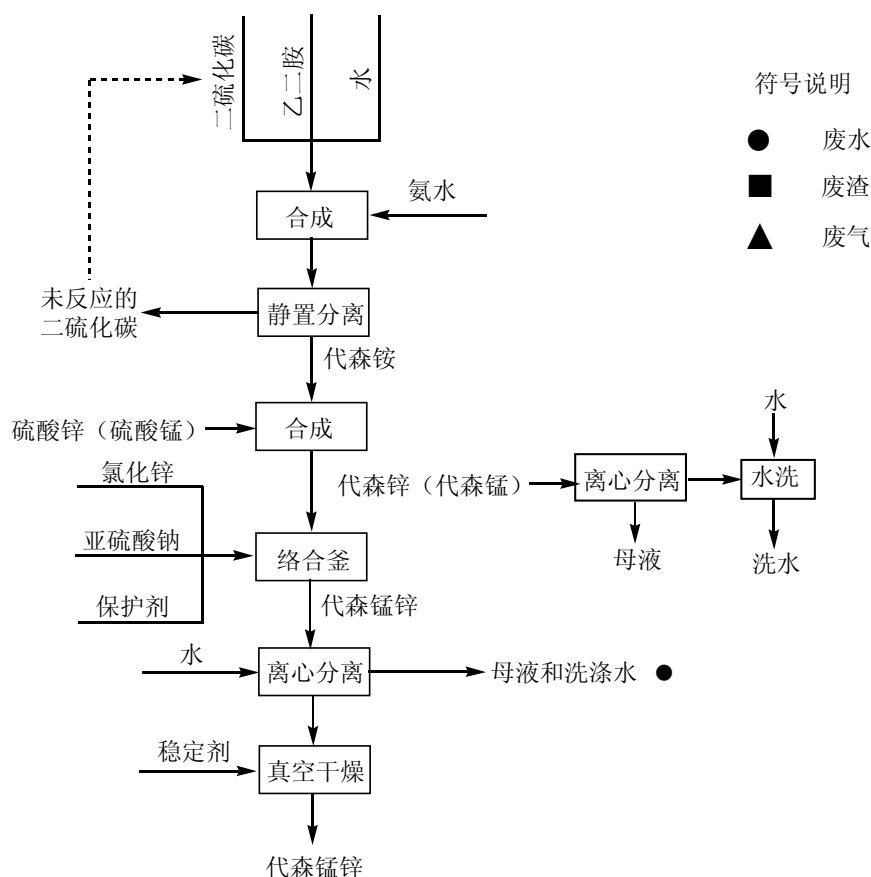


图 2 代森锰锌生产工艺流程图-氨法

### 3.5.3 钠法、氨法合成代森系列有机硫农药工艺路线分析

由钠法和氨法两种生产工艺流程及排污节点可以看出，钠法合成代森锰及代森锰锌废水排放点是在代森锰合成后的抽滤母液及洗水，而氨法合成代森铵、代森锌、代森锰废水排放点是在代森锰与氯化锌络合后的抽滤母液及洗水，由代森锰锌生产企业污水产生及水质调查情况可知：两条生产工艺路线废水排放量有较大区别，钠法污水产生量小于氨法，钠法产生的废水不含氨氮，而氨法因所用原料为氨水，产生的废水中含有大量硫酸铵。由上述分析可知，钠法产生的废水量比较少，且不含氨氮，有利于环境保护。

钠法生产工艺过程复杂，较难控制，在代森钠的合成中需分两步进行，滴加二硫化碳后还需分批向反应釜中加入氢氧化钠溶液，以控制 pH 值在要求的范围内，否则反应副产物将增加。另外反应生成的代森锰需离心脱水后，再进入络合釜与锌盐进行代森锰锌的合成。该法产品含量较低，流程较长且操作比较复杂。而氨法生产代森锰锌生产工艺简单，便于控制，生成的代森锰不必过滤，与锌盐在同一釜直接进行络合反应。相对钠法，该法收率较高，产品含量较钠法高。因此国内 80 年代末期逐渐将钠法改为氨法生产，目前国内大部份生产厂采用氨法生产。

### 3.5.4 水污染物分析

根据对氨法生产工艺路线分析及对废水产生情况调查，产生的废水主要是产品抽滤母液及洗水，主要污染物有硫酸铵、硫酸锰、乙二胺、代森锰、乙撑硫脲。

在产品滤饼喷雾干燥时产生喷淋水，真空干燥时产生真空泵循环水，上述两股低浓度废水中主要污染物代森锰（代森锰）、乙撑硫脲、代森锰锌。

因为钠法与氨法两条工艺路线所用的主要原料基本相同，消耗定额略有区别。因此，钠法与氨法产生的废水的主要污染物一致。这里不单独叙述。

### 3.6 水污染物产生情况与治理现状

#### 3.6.1 调研主要企业及内容

##### (1) 调研的主要企业

调研方式：采用实地调研与函调相结合的方式

调研企业：江苏利民化工有限责任公司

西安近代农药科技股份有限公司

四川福达农用化工有限公司

江苏南通宝叶化工有限公司

江苏南通德思益农化工有限公司

河北双吉化工股份有限公司

##### (2) 调查内容：

三废产生情况：三废产生点、产生量、主要污染物成份。

三废治理现状：治理工艺、原理、效果、主要设备、处理费用、污水排放去向等。

调查中在重点企业采集了各排放节点的污水水样。

#### 3.6.2 水质监测

钠法合成代森类生产污水中所含主要污染物有乙二胺、 $Mn^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、乙撑硫脲、代森锰、代森锰锌。氨法合成代森类生产污水中所含主要污染物有乙二胺、 $Mn^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、代森锰、硫酸铵、乙撑硫脲、 $NH_3-N$ 、代森锰锌。主要企业污水水质监测数据见表 2。

表 2 代森锰锌生产厂污水产生及水质调查情况

生产厂	废 水 名 称	水 质 (mg/L)							污水产生量 (t/t 原药)	备注
		COD	PH	NH <sub>3</sub> -N	总 Mn	Zn <sup>2+</sup>	代森锰	乙撑硫脲		
1	母液	3500-7000	7	17000-35000	2800-4800	-	2625	1729	3.9	氨法
	洗水	1000-2000	7	4000-7000	590-710	-	937.8	318.6	5.4	
	合计								9.3	
	真空泵循环水（北区）	106					72.5	6.0		
	喷淋水（南区）	171					21.8	3.1	30	
2	母液	7453	7	10669	4340	0.25	1797.7	2567.0	4.6	
	洗水	488	7	2134	615		300.3	107.4	5.6	
	合计								10.2	
3	母液	11928	7	9500	1800	-	4258.1	631	13	
	洗水	336					63.1	35.7		
	合计									
4	母液、洗水混合	2395	7	-	755	-	246.9	166.1	4.5	钠法
	喷淋水								16	
	蒸汽冷凝水								1.5	
5	母液、洗水混合	3056	7				79.4	680.3	4.5	

### 3.6.3 污水治理现状

在调研过程中，发现目前国内代森锰锌生产厂对生产过程中产生的废水大部分建立了废水处理装置，其目的在于去除废水中的重金属离子及悬浮物，而对废水中的有机污染物，特别是对水生生物、鱼类具有高毒作用的特征污染物如乙撑硫脲、代森类，绝大多数生产厂均未进行有针对性的治理。目前已建立生产装置的生产企业由于多种原因，很难做到废水达标排放。部分代森锰锌生产厂污水处理现状见表 3。

表 3 代森锰锌生产厂污水处理情况

生产厂	处理流程示意图
1	废水 → 沉降 → 除 $Mn^{2+}$ → 脱氨 → 生化
2	废水 → 沉降 → 蒸馏 → 蒸出液排入南通港闸开发区污水处理厂 → 釜残回收硫酸铵
3	废水 → 贮池 → 氧化 → 吸浮 → 浓缩 → 蒸出液排放 ↓ 釜残回收硫酸钠
4	污水 → 沉降 → 吸附 → 反渗透 → 排放
5	废水 → 除 Mn → 通氯氧化

### 3.6.4 代森锰锌生产企业污水处理实例

#### 3.6.4.1 氨法

##### (1) 废水处理工艺流程图及流程叙述

某生产企业代森锰锌生产过程中产生的废水即母液及洗水分别经预处理脱锰及氨氮后与厂内其它废水混合进行 A/O 结构生物接触氧化法进行生化处理。废水处理工艺流程图及流程叙述如下：

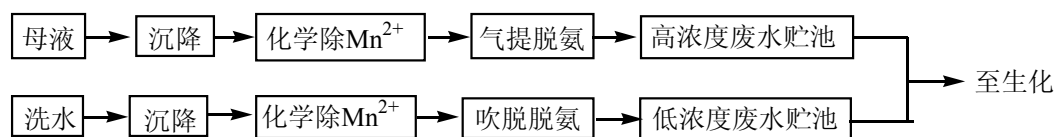


图 3 代森锰锌处理工艺流程图

将代森锰锌废水母液和洗水分别收集，母液采用自然沉降-化学沉降除锰-汽提脱氨工艺进行预处理；洗水采用自然沉降-化学沉降除锰-吹脱脱氨工艺进行预处理。预处理具体处理效果如下列表：

表 4 代森锰锌废水化学沉降除锰处理效果

废水名称	总锰 mg/L		去除率%
	进 水	出 水	
母 液	6800	95	98.6
洗 水	1300	26	98

表 5 代森锰锌母液汽提脱氨处理效果

废水名称	氨氮 mg/L		去除率%
	进 水	出 水	
母 液	24480	240	99.0

表 6 代森锰锌洗水吹脱脱氨处理效果

废水名称	废水量 t/d	氨氮 mg/L		去除率%
		进 水	出 水	
洗 水	190	2500	625	75.0

废水处理装置主要设备、投资费用见表 7。

表 7 主要设备、建筑物及投资费用一览表

序号	构筑物、设备名称	数量	材质	价格(万元)		备注
				单价	总价	
一、代森锰锌母液、洗水预处理						
(一) 自然沉降						
1	代森锰锌母液贮池	1	砼	40	40	
2	代森锰锌母液中间池	1		5	5	
3	代森锰锌洗水贮池	1		40	40	
4	代森锰锌洗水中间池	1		6	6	
5	水平带式真空过滤机	1	304	10	10	
6	其它				8.7	
	小 计				109.7	
(二) 化学沉降脱锰						
7	配制池	1	砼		6	
8	除锰反应釜	2	Q235-A	5	10	

9	沉淀池	2	砼		32	
10	真空过滤机	2	304	10	20	
11	其它		2G		5.5	
	小计	2	2G		73.5	
(三) 汽提脱氨						
12	氢氧化钠贮池 V=100m <sup>3</sup>	1	砼	5	5	
13	汽提装置 V=Φ800X15000	1	Q235-A	15	15	
	小计				20	
(四) 吹脱脱氨						
14	氢氧化钠贮罐 V=Φ3000X6000	1	Q235-A	3	3	
15	吹脱装置 V=Φ1800X2100	1	Q235-A	15	15	
16	废水泵	2	2G	0.5	1	
17	三叶罗茨鼓风机	2	Q235-A	3	6	
	小计				25	
	合计				228.2	
二、生物接触氧化						
18	高浓度废水贮池 V=500m <sup>3</sup>	1	砼	20	20	
19	低浓度废水贮池 V=1000m <sup>3</sup>	1	砼	40	40	
20	调节池 V=200m <sup>3</sup>	1	砼	15	15	
21	A/O 生物接解氧化池 V=2500 m <sup>3</sup>	1	砼	100	100	
22	沉淀池 V=200m <sup>3</sup>	2	砼	8	16	
23	三叶罗茨鼓风机	4	Q235-A	3.5	14	
24	水泵	8	Q235-A	0.6	4.8	
25	刮泥机	2	Q235-A	8	16	

26	池内填料			28	28	
	小计				253.8	
	总计				482	

该工艺处理代森锰锌废水处理费用包括水、电、气、原材料消耗及人工费用总计 15184 元/日，53.3 元/吨废水。每天回收氨水、硫酸锰及代森锰锌渣等综合利用项目每天回收费用 13060 元/日，45.8 元/吨废水，折吨废水处理费用 7.5 元。日运行费用 2137.5 元。

对于氨法生产代森锰锌的废水治理，目前国内已开发出新技术，经该技术处理后，代森锰锌工艺废水可达到零排放。因此，氨法生产代森锰锌的废水主要以低浓度废水为主。

该技术工艺流程如下：

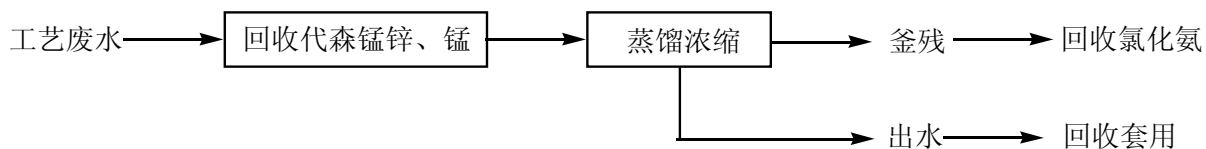


图 4 代森锰锌处理工艺流程图

### 3.6.4.2 钠法

#### (1) 工艺流程示意图及流程叙述

某钠法生产代森锰锌企业废水处理装置日处理能力 400 吨。生产过程中产生的母液及洗水进入溢流池沉降后进行代森锰及锰的去除，出水进入砂滤池，与低浓度混配后进入分别间歇式及连续式生化处理装置，出水混合后经二沉池排放至开发区污水处理厂。

工艺流程示意图如下：

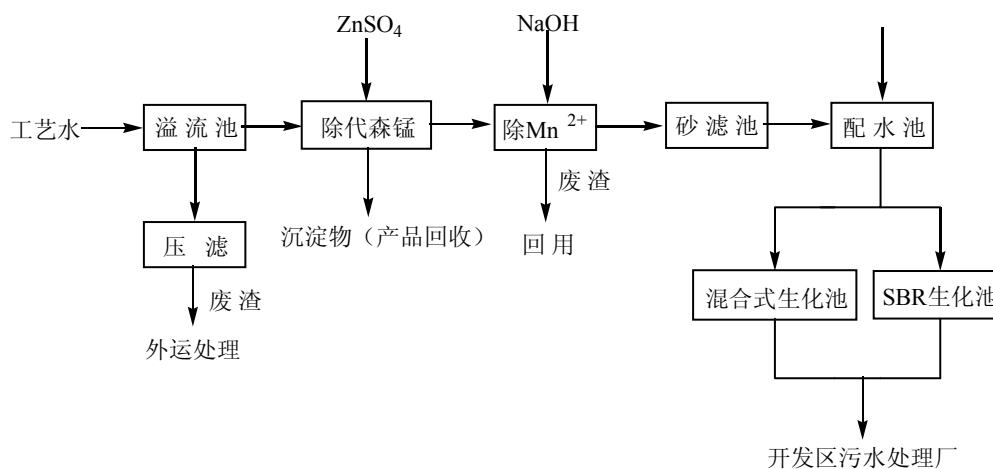


图 5 废水处理装置生化工艺流程示意图

处理效果见表 8。

表 8 代森锰和总锰的去除效果

浓度 污染物	mg/L		去除率 (%)
	进水	出水	
代森锰	166.1	86.8	47.7
总锰	538	1.2	99.8

经预处理后的废水与低浓度废水混合后进行生化处理。生化处理采用间歇式 (SBR) 及连续式两种工艺,前者处理效果好于后者。由于在生化配水池中加入蔗糖,增强污泥活性,COD 去除率较高,分别可达 90%及 60%。但是,代森锰及乙撑硫脲生化处理后没有去除。

### 3.7 代森锰锌生产水污染物治理技术研究

代森锰锌问世以来,许多国家对其生产废水的治理方法进行了研究。1977 年美国 EPA 下属某研究机构 (IERRTP OF EPA) 对代森锰锌生产废水进行了可行性处理实验室研究和中试研究,该研究以报告形式于 1980 年发表,介绍生物处理和活性炭吸附处理的研究情况,现综述如下。

#### (1) 生物处理的可行性

实验室研究表明,未经稀释的代森锰锌生产废水进行生物处理是困难的,对微生物活性产生明显的抑制性,为此,该废水先用生活污水稀释到 10% (V/V),再进行活性污泥处理,在活性污泥处理前先将废水沉降,运转两周,试验数据表明对于相当低浓度的代森锰锌废水生化处理后代森锰锌含量有些降低,但乙撑硫脲浓度却明显增加,需要用活性炭进一步处理以去除乙撑硫脲。

总之用活性泥法处理代森锰锌废水,可使 COD 值有些降低,系统可以在其浓度 10%的稀释废水中勉强运转,但由于排出水中含有较高浓度的乙撑硫脲,并对氮硝化有抑制作用,因此必须慎重考虑直接采用生物处理法。

#### (2) 活性炭吸附法处理

该研究机构的研究报告介绍了活性炭吸附法处理代森锰锌废水的研究情况。

废水中的乙撑硫脲含量为 300-600mg/L 时,用 2 克活性炭处理 100ml 过滤后的废水,乙撑硫脲可去除 90-95%。

用粒状活性炭做处理,可将 COD 由 1600mg/L 降至 100mg/L,去除率 94%,代森锰浓度降至 0.1mg/L 以下,如将废水中乙撑硫脲含量降至 1.0mg/L,每吨废水需用活性炭 12.86 公斤。

由上述数据可知,用粒状活性炭处理代森锰锌废水,虽然取得很好的处理效果,但处理费用很高。

#### (3) 化学氧化法处理

对不能直接采用生化处理的废水,一般可先进行化学氧化预处理,使其转化为易生物降解的物质。报告中介绍了工厂采取的治理手段。废水首先用氢氧化钠去除其中的锰,再经过化学

氧化预处理，调 pH 后进生化处理，BOD<sub>5</sub> 平均去除率大于 99%，COD 去除率 70%。

在进行化学氧化时，要注意使用足够量的氧化剂，以防止生成乙撑硫脲，加拿大学者于 1978 年和 1979 年连续在《农业食品化学》杂志上介绍用化学氧化法降解乙撑二硫代甲酸盐类杀菌剂研究情况。代森锰锌在碱性介质用次氯酸盐氧化，大约消耗 16 当量的次氯酸盐，得到 4 当量的硫酸盐和 1 当量的二氧化碳，以及低于理论量的乙撑脲，其在 pH 大于 10 的介质中可快速氧化，消耗 8 当量的次氯酸盐。作者推荐在强碱性条件下，用次氯酸盐氧化的预处理技术。可以去除残存的杀菌剂，并避免进一步分解为乙撑硫脲。

乙撑硫脲也可被次氯酸盐氧化，生成乙撑脲和硫酸盐，乙撑脲为无毒的氧化产物。

#### (4) 酸性水解法处理

1980 年发表的罗马尼亚专利，介绍了二硫代氨基甲酸盐类杀菌剂生产废水中含 C-S 基团化合物和脂肪胺的去除技术，该技术通过三步反应完成：(a) 酸性水解用浓盐酸酸化 (pH2-3)，缓慢搅拌 6-8 小时，沉降出水溶于水的二硫化碳。(b) 在 50℃ 下采用氮气汽提回收残存的二硫化碳 (约 0.2% 溶液)；(c) 浓盐酸再酸化 (pH2-3)。缓慢搅拌，用亚硝酸钠将脂肪胺转化成可生物降解的醇类，该专利认为此项技术可以高水平地净化活性污泥法不能处理的污水，并可以完全回收二硫化碳。

### 3.8 代森锰锌废水处理试验

#### 3.8.1 上海某高校对某企业代森锰锌废水进行的小试处理试验

##### 3.8.1.1 废水水质

表 9 某企业代森锰锌废水水质 (氨法)

检测项目 mg/L	COD	pH	Mn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	NH <sub>3</sub> -N
母液	3680~7367	7~8	2800-5880	0.25	17000~107929
洗水	9500~10019	7~7.5	592-712	-	4000~7000
混合水	1800~2900	7~7.5	1200-3000	0.1	7000~30000

##### 3.8.1.2 处理试验

###### (1) Mn<sup>2+</sup> 的去除

对废水中的 Mn<sup>2+</sup> 可用碳酸钠或氢氧化钠与锰离子反应，生成不溶于水的氢氧化锰方法得以去除。考虑到处理成本，本试验选用碳酸钠作为除锰剂。为防止除锰过程中 pH 过高引起氨挥发，影响氨回收率，将 pH 控制在 9-10，锰的去除率可达 97.6-98.6%。(处理后达到 24-60mg/L)

###### (2) 脱氨

###### 1) 汽提脱氨

###### a. 空气汽提脱氨

在空气汽提脱氨中，空气不断吹入废水中，使气相和液相充分接触，由于液面上溶质气体

的分压降低，为保持气液平衡，水中易挥发气体或溶解性气体不断的从液面流出进入气相。所以当废水中的氨氮在一定 pH 条件下，转变成游离氨后用气提法可以分离去除。它的去除率与废水 pH 值、气提时间、风速、温度等有关。

试验结果表明：对废水进行汽提处理氨氮的去除率可达到 98.4-98.9%。（处理后可达到 140-600mg/L）

#### b. 蒸汽汽提

当向废水中通入蒸汽时，在两相表面上进行热交换，当水溶液的蒸汽压超过外界压力时水开始沸腾，氨加速由液相转入气相。此外，当水蒸汽以气泡形式穿过界面水层时，气泡表面之间形成自由界面。氨不断向气泡内蒸发扩散。当气泡上升到液面而破裂时，放出其中的氨。大量的气泡扩大比蒸发面，强化了传质过程。

试验结果表明：用蒸汽汽提法脱氨在处理 1 小时后，氨氮去除率可达 98%左右，对不同浓度废水其去除率为 96.5%。

#### 2) 沉淀法脱氨

由于洗涤水的  $\text{NH}_3\text{-N}$  含量不是太高，用气提法去除不太经济，因此采用化学沉法，沉淀剂用  $\text{MgO}$  和  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ，根据文献报导， $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  在 pH 值为 9 时溶解度最小，因此沉淀的最佳 pH 值为 9。

试验结果表明在最佳操作条件下，氨氮去除率可达 95%左右。

### 3.8.2 编制组所进行的相关试验

代森锰锌废水经除锰、脱氨预处理后废水中的氨氮、 $\text{Mn}^{2+}$  可达到预期的处理效果。但废水中的特征污染物乙撑硫脲、代森锰未能去除，因此编制组对代森锰锌废水中的乙撑硫脲、代森锰进行了有针对性的试验。

试验分别采用了化学法、物理法及化学法与物理法相结合的方法进行了处理试验。

#### 3.8.2.1 化学法

##### (1) 缩合反应

代森锰锌废水中的乙撑硫脲与某化学试剂进行缩合后，生成不溶于水的化合物，经沉降后可去除废水中部分乙撑硫脲，试验结果见表 10。

表 10 处理效果

试剂加入量% (V/V)	乙撑硫脲		去除率%	备注
	进水	出水		
1	530	24	99.5	COD 比原废水高出一倍
0.4	530	210	60.4	
0.5	106.7	11.7	89	

由上述试验结果可以看出乙撑硫脲的去除率随着试剂加入量的增加而上升，但由于试剂过量使得废水 COD 值上升。当加入的试剂量反应完全时，乙撑硫脲去除率为 60.4%。

## (2) 氧化法

利用氧化剂对废水中的乙撑硫脲及代森锰锌进行氧化处理，试验结果见表 11。

表 11 乙撑硫脲、代森锰氧化处理效果

废水名称	试剂加入量 % (V/V)	进水 (mg/L)		出水 (mg/L)		去除率%	
		乙撑硫脲	代森锰	乙撑硫脲	代森锰	乙撑硫脲	代森锰
母液 3 脱氨后	0.3	175.6	150.5	125.8	-	28.4	-
母液 2	4.0	390	1460	26.1	39.5	93.3	97.3
母液 1	10.0	2567	1797.7	1287.7	185.5	49.8	78.0

由上述试验数据可知，用氧化法处理废水中的乙撑硫脲及代森锰时，处理效果随着氧化剂用量的增加而明显提高，考虑到处理费用问题本试验氧化剂最高加入量 10%。虽然氧化效果比较好，但经预处理后的废水乙撑硫脲、代森锰仍较高。

## (3) 碱解与酸解

根据代森锰（代森锰锌）在酸性及碱性介质中不稳定、易分解的特性，本试验对代森锰锌废水进行了碱解、酸解及热解试验。试验结果见表 12、表 13、表 14。

表 12 碱解试验数据

废水名称	进水 (mg/L)		出水 (mg/L)		去除率%	
	乙撑硫脲	代森锰	乙撑硫脲	代森锰	乙撑硫脲	代森锰
母液 3 脱氨后	175.6	150.5	1.8	130.2	99	13.5
	175.6	150.5	5.2	143.2	97	4.9

由上表数据可知：尽管碱解后乙撑硫脲去除率很高，达 97%以上，但因代森锰锌基本没有去除，且 COD 比原废水增加 33%，因此特征污染物乙撑硫脲、代森锰不宜用碱解法处理。

表 13 酸解试验数据

废水名称	进水 (mg/L)		出水 (mg/L)		去除率%	
	乙撑硫脲	代森锰	乙撑硫脲	代森锰	乙撑硫脲	代森锰
母液 4	631.2	4285.1	1264.5	1630.4	-	62.0
母液 1	2567.5	1797.4	1509.6	395.8	41.2	78.0

由上述试验数据可知：代森锰锌经酸解处理后代森锰去除率在 70%左右，出水代森锰仍很高。乙撑硫脲比原废水有所增加，其原因可能是代森锰在酸性介质中分解后生成乙撑硫脲，因此特征污染物代森锰、乙撑硫脲不宜用酸解法处理。

表 14 热解试验数据

废水名称	进水 (mg/L)	出水 (mg/L)	去除率%
------	-----------	-----------	------

	乙撑硫脲	代森锰	乙撑硫脲	代森锰	乙撑硫脲	代森锰
母液 1	2567.5	1797.4	1589.9	1780.0	38.1	未去除

由上述实验数据可知，热解法对代森锰、乙撑硫脲处理效果均很差。

### 3.8.2.2 吸附法

采用粉炭吸附法处理代森锰锌废水，试验结果见表 15。

表 15 代森锰锌处理效果

废水名称	进水 (mg/L)		出水 (mg/L)		去除率%		备注
	乙撑硫脲	代森锰	乙撑硫脲	代森锰	乙撑硫脲	代森锰	
母液 1	2567	-	885	-	66.5	-	粉炭加入 量 1% (W/V)
母液 2	390.2	1460	27.5	301	93.0	79.4	
母液 5	410	1340	220	-	46.3	-	
洗水	114.3	300	7.4	41.6	93.5	86.0	

由上述试验数据可知，用吸附法处理代森锰锌废水，对乙撑硫脲及代森锰的去除均有较好的效果。考虑到处理费用问题本试验粉炭最高加入量 1%。

### 3.8.2.3 化学法与物理法相结合

废水经氧化法处理后再进行吸附法处理，处理效果见表 16。

表 16 处理效果

废水名称	试剂加入量 % (W/V)	乙撑硫脲 (mg/L)		去除率%	备注
		进水	出水		
母液 1	1	1287.7	641.0	50.2	乙撑硫脲总去除率 75.0%

由上述实验数据可知，代森锰锌废水经氧化及吸附二级预处理后代森锰锌含量仍很高。

### 3.8.2.4 生化处理

经预处理后的废水与低浓度废水混合，采用生物接触氧化法进行处理，处理效果见表 17。

表 17 处理效果

废水名称	COD (mg/L)		去除率%	备注
	进水	出水		
母液	364	167	54.1	20 天运转平均值
洗水	300	152	49.3	18 天运转平均值

对于氨法生产代森锰锌，国内已开发出使该工艺废水达到零排放的治理技术，并已实现工

业化。这对于代森锰锌废水排放提供了良好的技术支持，有效的保护了环境。

#### 4 沙蚕毒素系列有机硫农药生产工艺及排污情况

##### 4.1 概况综述

###### 4.1.1 基本特性

###### 4.1.1.1 杀虫双

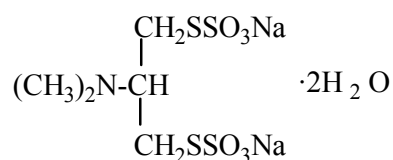
中文通用名称：杀虫双

英文通用名称：bisultap, dimthypo

化学名称：1,3-双硫代磺酸钠基-2-二甲氨基丙烷（二水合物）

分子式：C<sub>5</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>8</sub>S<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>

结构式：



分子量：391.42

理化性质：

外观：杀虫双纯品在常温下为结晶（含两个结晶水）；

气味：无味；

分解温度：m. p. 169–171°C（开始分解），

稳定性：有吸湿性，在常温下稳定，长时间见光不稳定，遇强酸、强碱分解。

溶解度：易溶于水，20°C在水中溶解度为 1.33g/ml，

剂型：25%杀虫双水剂、29%杀虫双水剂；18%杀虫双撒滴剂；3%、3.6%、5%杀虫双颗粒剂、45%杀虫双可溶性粉剂（满堂红）、50%杀虫双可溶性粉剂等。

###### 4.1.1.2 杀虫单

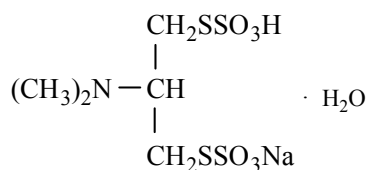
中文通用名称：杀虫单

英文通用名称：monosultap

化学名称：1-硫代磺酸钠基-2-二甲氨基-3-硫代磺酸基丙烷

分子式：C<sub>5</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>7</sub>S<sub>4</sub>Na

结构式：



分子量：351.42

理化性质:

外观: 纯品为白色针状结晶;

分解温度: m. p. 142-143°C (分解);

稳定性: 有吸湿性, 在常温下稳定, 长时间见光不稳定, 遇强酸强碱分解。

溶解度: 易溶于水。

剂型: 主要有 98%、95%、90%原粉 (可溶于水); 80%、60%、50%可溶性粉剂、5%颗粒剂及复配制剂。

#### 4.1.1.3 杀螟丹

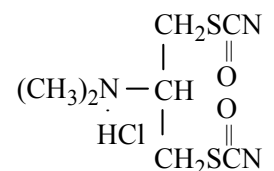
中文通用名称: 杀螟丹

英文通用名称: cartap

化学名称: S, S' (2-二甲基氨基三亚甲基) 双 (硫代氨基甲酸酯)

分子式:  $C_7H_{16}ClN_3O_2S_2$

结构式:



分子量: 273.81

理化性质:

外观: 工业品为白色至微黄色粉末;

分解温度: m. p. 179-181°C (分解);

稳定性: 在酸性介质中稳定, 在中性和碱性溶液中水解。

溶解度: 在水中溶解度为 200g/L。

剂型: 主要有 25%、50%可溶性粉剂、2%、4%、10%粉剂。

#### 4.1.2 作用机理与用途

杀虫双、杀虫单及杀螟丹同属沙蚕毒素类仿生型农药杀虫剂, 因此其作用机理与用途基本相同。

杀虫双、杀虫单及杀螟丹毒理机制是阻止昆虫神经细胞触点在中枢神经中的传递, 使昆虫麻痹而达到杀虫目的。它们对害虫具有较强的触杀和胃毒作用, 并兼有一定的熏蒸作用。它是一种神经毒剂, 能使昆虫的神经对于外来的刺激不产生反应。因而昆虫中毒后不发生兴奋现象, 只表现瘫痪麻痹状态。据观察, 昆虫接触和取食药剂后, 最初并无任何反应, 但表现出迟钝、行动缓慢、失去侵害作物的能力, 停止发育、虫体软化、瘫痪, 直至死亡。它对昆虫类天敌影响小, 无抗性, 无残毒。

杀虫双、杀虫单及杀螟丹杀虫谱广, 可用于防治水稻、蔬菜、甘蔗、果树、茶树等多种作物上的多种食叶类、钻蛀类害虫, 有些品种对蚜虫、螨类、叶蝉、飞虱、蓟马等害虫也有效。

#### 4.1.3 市场概况及国内生产情况

杀虫双是参照环形动物沙蚕含有的“沙蚕毒素”的化学结构而人工合成的沙蚕毒素的杀虫剂。它是20世纪60年代开发兴起的一种新型有机合成的仿生杀虫剂。1934年新田清三郎(Nitta)发现蚊蝇、蝗、蚂蚁等在沙蚕(即异足索沙蚕, *Lumbricomereis hateropoda*)死尸上爬行或取食后会中毒死亡或麻痹瘫痪。1941年,他首次分离了其中的有效成分,并取名为沙蚕毒素(mereistoxin,简称NTX)。1965年,Hagiwara等人工合成了NTX,日本武田药品工业株式会社成功开发了第一个NTX类杀虫剂——巴丹(杀螟丹),这也是人类历史上第一次成功利用动物毒素进行仿生合成的动物源杀虫剂。1974年,我国贵州省化工研究所首次发现了杀虫双对水稻螟虫的防治效果,并成功将其开发为商品。1987年,Baillie等根据NTX的结构与活性,合成了一系列与NTX作用机制相同的有杀虫活性的化合物。随后,杀虫单、杀虫双、多噻烷、杀虫环及苯硫丹等NTX类杀虫剂纷纷出现,这些杀虫剂至今仍在农业害虫的防治上发挥着重要的作用。同时,杀虫双(杀虫单)是一类动物源的仿生杀虫剂,其低残留、无污染的优点是其它有机合成的杀虫剂所不能比拟的,因此,具有很大发展潜力。

由于杀虫双对蚕毒性较大,近年来杀虫双在稻桑混栽区的使用上受到限制,同时受到以杀虫单为主体的复配制剂年用量扩大的冲击,杀虫双用量走向回落,排行由第二退居到第三位。产量从1999年下半年开始走向滑坡并保持下滑趋势。

杀虫双是应用了多年的防治水稻作物害虫的有机硫类农药,主要应用在华南地区、西南地区和华中地区。注册登记生产企业47家,原药生产企业15家,主要生产厂有安徽华星有限公司、江苏溧阳市化工厂、郴州市栖江化工有限责任公司(邦尔泰工贸有限公司)、湖南金源农药化工厂、湖北钟祥市第二化工农药厂、南昌农药厂、湖南岳阳隆兴实业有限公司、浙江海盐农药厂。

其中安徽华星有限公司及江苏溧化化学有限公司以杀虫双(单)等沙蚕毒系列产品为核心,是我国最大的两个杀虫双(单)生产基地和出口基地,主要出口到越南和东南亚地区。

2004年以来国内对杀虫双的需求量达到万吨以上,对杀虫单的需求量达到八千吨左右。

目前国内杀虫双、杀虫单及杀螟丹主要生产厂及生产情况见表18。

表18 国内2006年生产情况调查表

序号	生产企业	杀虫双(18%) 产量(吨)	杀虫单(95%) 产量(吨)	杀螟丹(98%) 产量(吨)
1	江苏溧化化学有限公司	40000	4500	1300
2	安徽华星化工有限公司	60000	6000	700
3	湖南岳阳隆兴实业有限公司	13600		
4	湖南金源农药化工厂	40000	5000	
5	湖北钟祥市第二化工厂	60000		
6	重庆农化集团川南有限公司	20000	4000	
7	湖南海利常德农药化工有限公司	7500		

8	南昌农药厂	5000		
9	四川华丰药业有限公司	13000	600	
10	广东罗定永安化工有限公司	1200	20	
11	郴州市邦泰工贸有限公司	30000	2600	
	合计	290300	22720	2000

备注：国内杀螟丹生厂还有合肥精细化工公司、南昌农药厂、湖南岳阳安达化工有限公司等多家生产厂，年生产量（以原药计）约 3000 吨。

## 4.2 生产情况概述

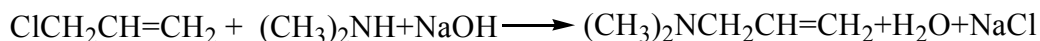
### 4.2.1 工艺路线

#### 4.2.1.1 杀虫双

国内杀虫双生产厂生产工艺路线基本一致。均由胺化、酸氯化、磺化三个生产步骤组成。流程叙述及反应方程式如下：

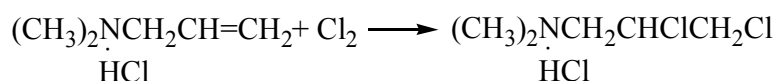
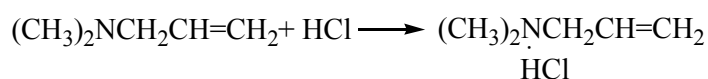
(1) 胺化反应（N,N-二甲基烯丙胺的合成）：

在蒸胺釜中加入二甲胺、液碱，在夹套中通入蒸汽，将蒸出的二甲胺冷凝后通入胺化釜中，同时滴加氯丙烯进行胺化反应，生成烯丙胺。反应方程式如下：



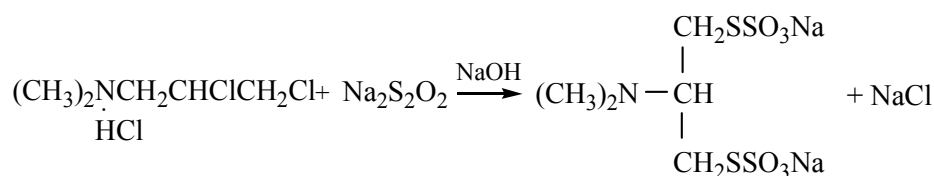
(2) 酸氯化反应（氯化物盐酸盐的合成）

将胺化反应中生成的烯丙胺送入酸化釜中，滴加盐酸，进行酸化反应，生成氯丙烯盐酸盐。经减压脱水后加入溶剂二氯乙烷，将物料送至氯化釜通入氯气进行氯化反应生成氯化物盐酸盐，反应方程式如下：



(3) 磺化反应（杀虫双的制备）：

将大苏打在水中溶解加入液碱并补加溶剂甲醇后滴加氯化物盐酸盐进行磺化反应，反应结束后过滤除盐渣，滤液即为杀虫双原药。反应方程式如下：



#### 4.2.1.2 杀虫单

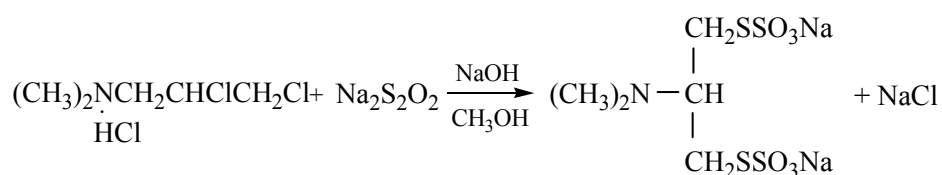
杀虫单的生产工艺路线是以杀虫双的中间体氯化物为起始原料，经溶剂法磺化、酸化反应而成。流程叙述及反应方程式如下。

#### (1) 氯化物盐酸盐的合成

与生产杀虫双中间体氯化物盐酸盐的合成相同。

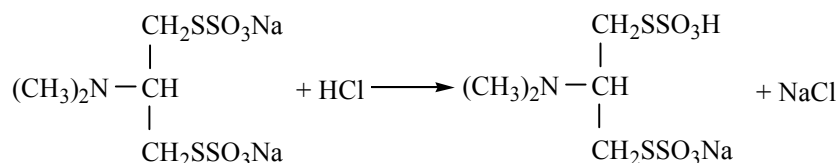
#### (2) 磺化物的合成

将大苏打加入磺化釜中与釜内氯化物盐酸盐进行磺化反应，反应结束后脱溶（甲醇），过滤除盐，滤液即为磺化物，磺化物中有效体含量 40-45%，氯化钠含量 5%左右，大苏打含量 1.5% 以下。反应方程式如下：



#### (3) 杀虫单的合成

将磺化物加入反应釜中，用盐酸调节料液 pH4.0-4.5 即为终点，再将物料送入结晶釜中，冷却结晶，过滤后湿粉干燥，得杀虫单原药，出粉率为 60%。滤液配制为 18% 杀虫双出售，反应方程式如下：



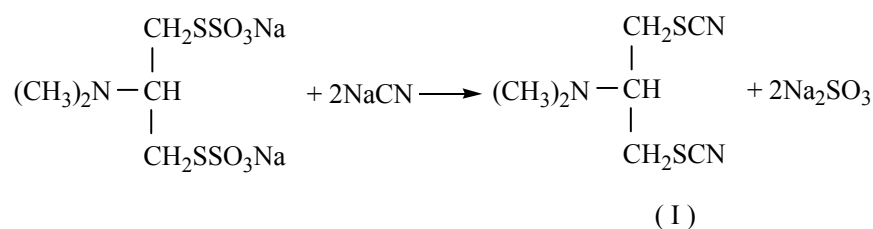
由上述杀虫双、杀虫单合成工艺路线可知，杀虫单是由杀虫双（25-35%的磺化物）盐酸酸化而得，两产品排污节点、污染物组成完全相同，由调研可知，凡是杀虫单生产厂均生产杀虫双，大部分杀虫双生产厂同时生产杀虫单，因此在以后章节中仅对杀虫双相关情况进行重点详细论述。

### 4.2.1.3 杀螟丹

国内杀螟丹生产路线基本一致，只是采用的原料可为杀虫双或杀虫单。反应方程式及流程叙述如下。

#### (1) 硫氰化物的合成

在氰化釜中加入杀虫单（杀虫双），在夹套内通入冷冻盐水降温，滴加 20% 氰化钠水溶液，反应结束后过滤，滤饼即为硫氰化物，反应方程式如下：

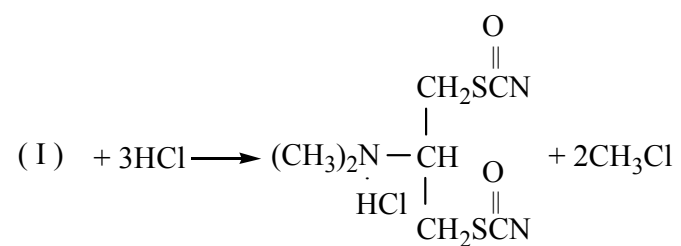


#### (2) 杀螟丹的合成

在合成釜内加入甲醇，在低温下通入干燥的氯化氢气体，反应结束后过滤，溶

---

剂回收利用，滤饼干燥后即为产品。反应方程式如下：



#### 4.2.2 原材料消耗定额

##### 4.2.2.1 杀虫双

国内杀虫双主要生产厂生产所用原材料完全相同，主要有氯丙烯、二甲胺、硫代硫酸钠、液氯等。国内主要杀虫双生产厂原材料消耗定额见表 19。

表 19 18%杀虫双原材料消耗定额

生产厂	主要原材料消耗定额 (kg/t)						
	氯丙烯 (>92%)	二甲胺 (40%)	硫代硫酸钠 (>98%)	液氯 (99%)	液碱 (30%)	盐酸 (31%)	二氯乙烷 (99%)
1	52.5	76	296	47	95	85	4.6z
2	53	73	305	46	125	90	3.7
3	51	75	295	47	115	85	3.5
4	53	75	300	45	120	75	7
5	53	76	310	47	140	7812	8
6	53	76	300	49	138	90	4.5
7	53	76	320	50	135	90	10
平均	53	76	305	47	129	85	6.1

#### 4.2.2.2 杀虫单

杀虫单由杀虫双酸化而得，剂型主要有 90%、95%、98%，消耗定额以 100%杀虫单计。由 5.5 吨 18%的杀虫双可生产一吨 100%杀虫单，因此杀虫单的消耗定额为杀虫双的 5.5 倍。杀虫单主要原材料消耗定额见表 20。

表 20 杀虫单（以 100%计）消耗定额

生产厂	主要原材料消耗定额 (t/t)		
	磺化物 (40%)	盐酸 (31%)	甲醇 (98%)
1	2.76	0.1	0.33
2	2.52	0.09	0.34

#### 4.2.2.3 杀螟丹

以杀虫单（95%）为原料生产杀螟丹，消耗定额见表 21

表 21 杀螟丹（以 98%计）消耗定额

原料名称	规格 (%)	消耗定额 (Kg/t)	备注
杀虫单	95	1600	
氰化钠	98	670	
甲醇	98	1100	
甲苯	工业级	360	

#### 4.2.3 污染物排放节点

##### 4.2.3.1 杀虫双（单）

杀虫双（单）生产过程中产生的主要污染物为废水，废水产生点为蒸二甲胺时产生的废水、酸化反应结束后的蒸出水。

工艺流程示意图及污染物排放节点见图 6。

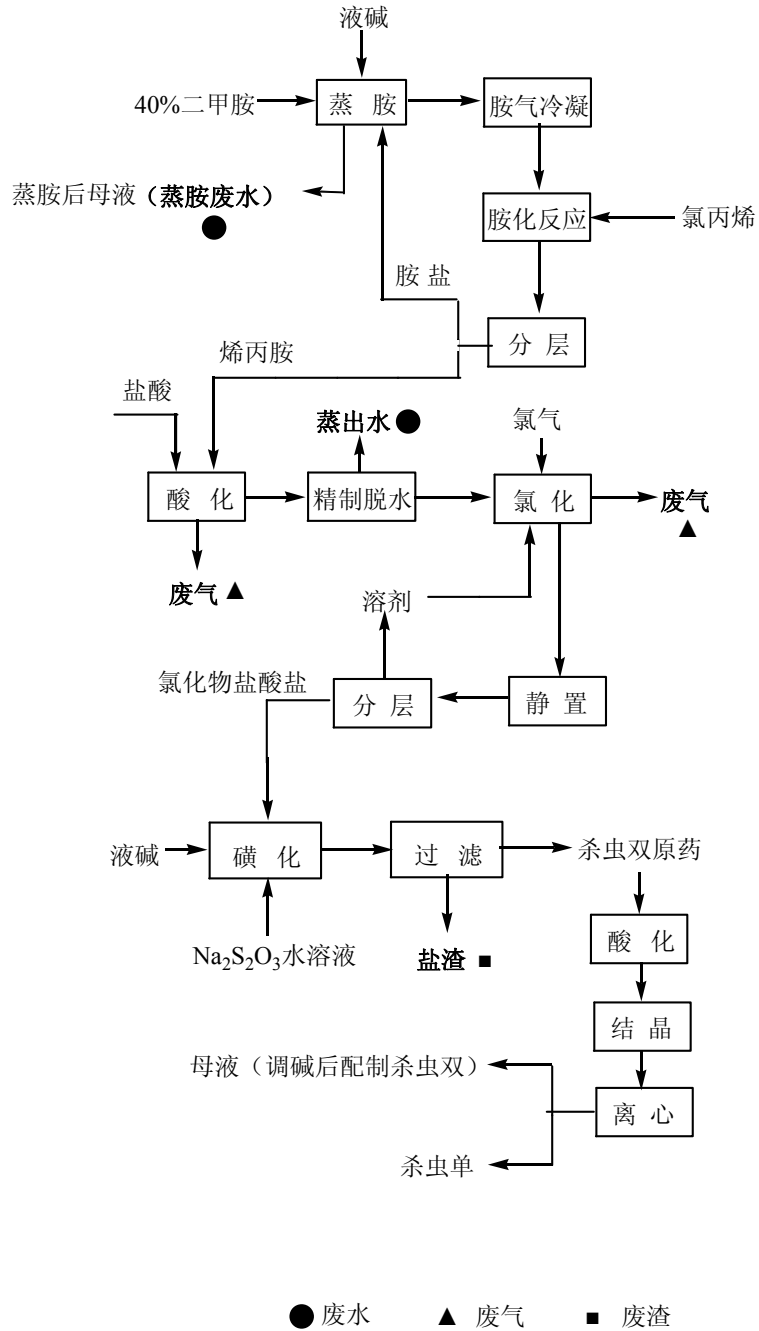


图6 杀虫双（单）工艺流程示意图及污染物排放节点

#### 4.2.3.2 杀螟丹

杀螟丹生产过程中主要污染物为废水，废水产生点为硫化物合成后的过滤母液。工艺流程示意图及污染物排放节点见图7。

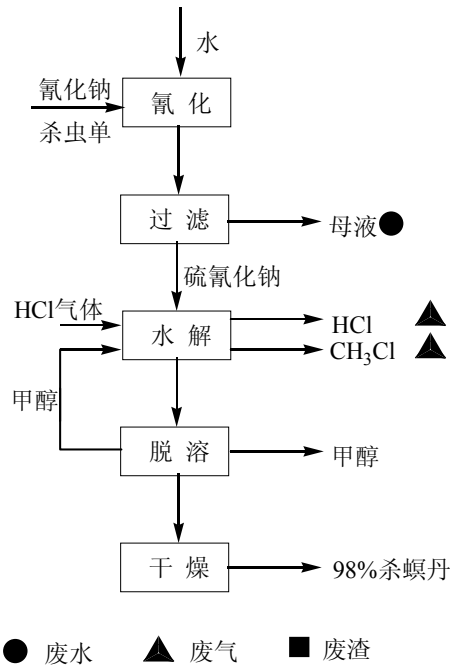


图 7 杀螟丹工艺流程示意图及污染物排放节点

#### 4.2.4 水平衡计算

##### 4.2.4.1 杀虫双（单）

杀虫双（单）生产过程废水排污节点为蒸胺时产生的蒸胺废水及酸化脱水时产生的酸性废水，通过对目前国内杀虫双（单）生产工艺进行的物料衡算（略）水平衡计算，求出其污水产生量。

水平衡计算见图 8。

计算基准：kg/t100%杀虫双（单）。

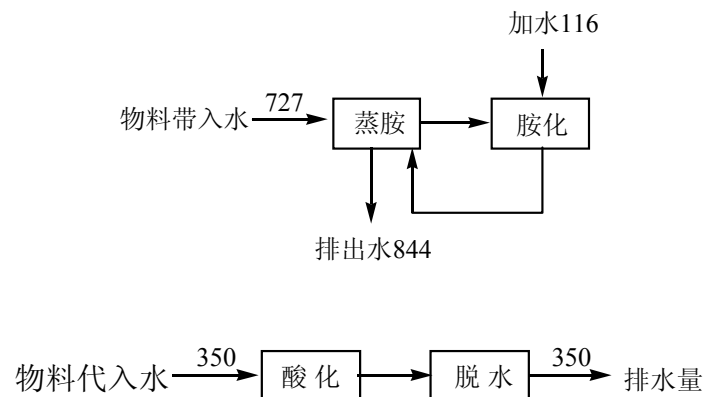


图 8 杀虫双（单）水平衡计算图（上图：为蒸胺废水；下图：为酸化废水）

由上图可知，污水产生水量：每吨 100%杀虫双（单）污水产生量 1194kg；

##### 4.2.4.2 杀螟丹

杀螟丹生产过程废水排污节点为硫氰化物过滤时产生的含氰废水，通过对该步反应的水平衡计算，得出其污水产生量。

水平衡计算见图 9。

计算基准：kg/t100%杀螟丹

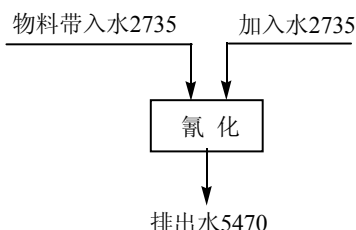


图 9 杀螟丹水平衡计算图

### 4.3 水污染物产生情况及治理现状

#### 4.3.1 调研主要企业及内容

##### 4.3.1.1 调研的主要企业

调研方式：采用实地调研与函调相结合的方式

调研主要企业：安徽华星化工有限公司

浙江海盐农药厂

湖南岳阳实业有限公司

重庆农化集团川南（泸州）有限公司

郴州邦尔泰工贸有限公司

四川华丰药业有限公司

湖南金源农药化工厂

江苏漂化化学有限公司

##### 4.3.1.2 调查内容

废水产生情况：废水产生点、产生量、主要污染物成份。

废水治理现状：治理工艺、原理、效果、主要设备、处理费用、污水排放去向等。

调查中在重点企业采集了各排放节点的污水水样。

#### 4.3.2 水污染物产生情况

在杀虫双（单）合成中主要原材料消耗定额（见表 3）除各别生产厂外，其余企业完全相同，以氯丙烯计，杀虫双总收率 79-80%，由于杀虫双（单）生产过程中废水产生点主要为蒸胺后的废水，蒸胺效果决定了二甲胺的消耗定额及蒸胺废水水质。由于杀虫双（单）主要生产厂二甲胺消耗定额相同（安徽华星略低），因此蒸胺废水水质基本相同，内含主要污染物为二甲胺、氯丙烯、烯丙胺、氯化钠，其中的有机化合物可以用 COD 作为污染指标。

在杀螟丹原药生产过程中如外购杀虫双为原料则只在合成硫氰化物时产生过滤母液，其主要水污染物为氰化物；如企业自产杀虫双则杀螟丹生产过程中产生的污水包括杀虫双生产过程中产生的

---

污水。

主要生产企业污水的水质监测数据及废水产生量见表 22。

表 22 污水产生及水质情况调查表

生产厂	产品名称	污 染 物 名 称	水 质 (mg/L)				pH	污水产生量 (kg/t 产 品)	污水产生量 (kg/t100%原药)
			COD	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>3</sub> -N	CN <sup>-</sup>			
1	18%杀虫双	蒸氨废水	32000-34000	160000	-		强碱	280	1556
		酸性废水	50000-90000					30	167
		真空泵循环水(脱水)	201	371			6.8		
		真空泵循环水(脱二氯乙烷)	15700				酸性		
	98%杀螟丹	含氰废水	27820			2000-3000	强碱	5000	5102
2	18%杀虫双	蒸氨废水	24000-30000	165000	420		碱性	260	1444
		酸性废水	42000-95000	160000				60	334
		真空泵循环水	145						
		98%杀螟丹	含氰废水	27816			9	5000	5102
		甲苯水洗车	5823				8.5	10000	10204
3	18%杀虫双	蒸氨废水						200	1111
		酸性废水						60	334
4	18%杀虫双	蒸氨废水	37000	15800	630			650	3611
		酸性废水	9000	3000	500			70	389
5	18%杀虫双	蒸氨废水	100005	128500			碱性	200	1111
		酸性废水	53000	120000				80	444
		真空泵循环水	1100	无			5		
6	18%杀虫双	蒸氨废水						300	1667
		酸性废水						300	1667
7	18%杀虫双	蒸氨废水						150	833
		酸性废水						150	833

---

#### 4.3.3 水污染物治理现状

在下厂调研过程中，发现目前国内大部分杀虫双生产厂对生产过程中产生的废水进行了治理，但由于没有适宜的处理技术，处理效果较差。

对于杀螟丹，目前国内有的企业对含氰废水采用高温破氰的技术破坏废水中的氰化物，经处理后 CN 浓度可达 3-4mg/L，经生化处理后 CN 浓度可达 0.5mg/L 左右，去除率接近 100%。破氰后的废水 COD 在 15000mg/L 左右，蒸发浓缩后，蒸出液多为低沸点的易生物降解的有机物，COD 一般在 2000mg/L 左右，与厂内其它废水混合后进行生化处理，生化出水可以在 150mg/L 左右。釜残亚硫酸钠盐渣出售或焚烧处理。

部分生产厂污水处理现状见表 23。

表 23 部分生产厂污染物处理情况

生产厂	处理流程示意图
1	<p>含氧废水 → 高温破氧 → 浓缩 →</p> <pre>           graph TD             A[含氧废水] --&gt; B[高温破氧]             B --&gt; C[浓缩]             C --&gt; D[盐渣]             C --&gt; E[蒸出液]             D --&gt; F[出售]             E --&gt; G[PAC氧化沟]             H[污水] --&gt; I[中和]             I --&gt; J[混凝]             J --&gt; K[臭氧氧化]             K --&gt; L[板框压滤]             L --&gt; M[厌氧水解]             M --&gt; G             G --&gt; N[二沉池]             N --&gt; O[砂滤]             O --&gt; P[排放]           </pre>
2	<p>污水 → 预处理 → 生化 → 排放</p>
3	<p>污水 → 浓缩 → 焚烧</p> <p>↓</p> <p>蒸出水 → 产品配制</p>
4	<p>污水未经理理</p>
5	<p>污水 → 稀释 → 中和 → 排放</p>
6	<p>污水 → 稀释 → 中和 → 排放</p>
7	<p>污水 → 氯氧化 → 蒸馏 →</p> <pre>           graph LR             A[污水] --&gt; B[氯氧化]             B --&gt; C[蒸馏]             C --&gt; D[蒸出水 工艺套用]             C --&gt; E[釜残 焚烧]           </pre>

#### 4.4 水污染物治理技术相关实验

杀虫双（单）水污染物主要是在蒸二甲胺过程中产生的蒸胺废水，因该废水含盐量高达 20%左右，直接进行生化处理，有机物去除率（COD）极低。目前国内尚无有效适宜的处理技术，为了使杀虫双（单）废水能够得到有效治理，某研究院对该废水进行了治理方法的探索实验，并取得了比较好的处理效果。该废水经预处理后 COD 去除率可达 55%左右，同时生化可行性有了很大提高。

##### 4.4.1 工艺流程叙述及示意图

来自杀虫双车间蒸胺工段的蒸胺废水经预处理后进入浓废水贮池与其它低浓度废水混合进入 A/O 结构生物接触氧化法生化处理装置进行生化处理，达标排放。

工艺流程示意图如下：

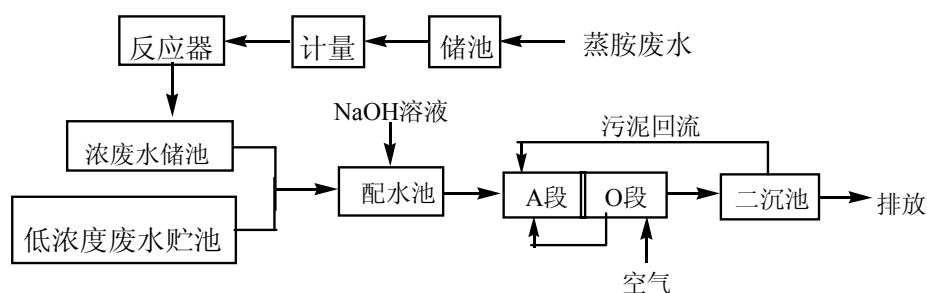


图 10 杀虫双工艺废水处理工艺流程图

##### 4.4.2 处理效果

###### (1) 预处理

杀虫双（单）生产车间蒸胺废水预处理，小试处理效果见表 24。

表 24 预处理效果

废水名称	COD (mg/L)		去除率%	备注
	进水	出水		
蒸胺废水	21500	7009	67.4	表中数据为 7 次小试平均值
	20060	5817	68.0	
平均	20780	6419	67.8	

###### (2) 生化处理

废水经预处理-生化处理后 COD 总去除率见表 25。

表 25 废水处理总去除率

处理工序	COD (mg/L)		去除率%	总去除率%
	进水	出水		
预处理	20780	6691	67.8	84.3
生化处理	7971	3259	51.3	

杀虫双（单）废水经预处理-生化处理后 COD 总去除率可达 84.3%。

经预处理后的废水与低浓度废水混合后，进行生化处理实验，小试处理效果见表 26。

表 26 生化处理效果

废水名称	COD <sub>cr</sub> (mg/L)		去除率%	备注
	进水	出水		
蒸胺废水 酸性废水	493	240	51.3	表中数据为小试 月平均值

说明：表中 COD 是用重铬酸钾法测定，在排除 Cl<sup>-</sup> 干扰后（方法见 HJ/T 70-2001 或 HJ/T 132-2003），出水 COD 值可以在 150mg/L。

#### 4.4.3 处理装置主要设备、投资费用及处理费用

##### 4.4.3.1 主要设备及投资费用

###### (1) 预处理装置

以日处理 30 吨杀虫双废水的预处理装置为例，主要设备及投资费用见表 27。

表 27 主要设备、建筑物及投资费用

设备名称	处理能力	材 质	数 量	价格（万元）
计量泵	2m <sup>3</sup> /h	碳钢	2	2.2
反应器	1.5m <sup>3</sup> /h	Q235-A	4	8.6
辅助设备	1.5m <sup>3</sup> /h	Q235-A	2	4.4
合计				15.2

###### (2) 生化处理装置

以生化处理能力为 3000m<sup>3</sup>/d 的处理装置为例，主要设备、购建筑物及投资估算见表 28。

表 28 主要设备、购建筑物及投资费用

设备名称	数量	材质	价格（万元）	
			单价	总价
高浓度废水贮池 V=500m <sup>3</sup>	1			20.0
低浓度废水贮池 V=500m <sup>3</sup>	1			20.0
高浓度废水泵	2	Q235-A	0.3	0.6
低浓度废水泵	2	Q235-A	0.5	1.0
配水池 V=50m <sup>3</sup>	1			
A/O 生物接触氧化池 V=3000m <sup>3</sup>	1			
二沉池 V=300m <sup>3</sup>	2			12.0
刮泥机	2			17.0
污泥回流泵	2			0.6

罗茨鼓风机	4			14.0
填料				25
合计				278.6

#### 4.4.3.2 废水处理费用

杀虫双（单）废水处理费用见表 29

表 29 处理费用

处 理 工 序	元/吨污水	元/吨杀虫双(18%)	元/吨杀虫单(100%)
预处理工段	24	7.2	38.9
生化工段	0.73	3.5	18.9
合计	24.73	10.7	57.8

## 5 国内外农药行业相关水污染物排放标准

### 5.1 国内农药行业相关水污染物排放标准

#### (1) 污水综合排放标准（GB8978-1996）

污水综合排放标准中表 4 最高允许排放浓度中规定了氨氮、总锰等排放浓度，排放限值见表 30。

表 30 氨氮、总锰排放限值 单位：mg/L

污染物	适用范围	一级标准	二级标准	三级标准
pH	一切排污单位	6~9	6~9	6~9
色度（稀释倍数）	其他排污单位	50	80	---
悬浮物（SS）	其他排污单位	70	150	400
五日生化需氧量（BOD <sub>5</sub> ）	其他排污单位	20	30	300
化学需氧量（COD）	其他排污单位	100	150	500
总氰化物	一切排污单位	0.5	0.5	1.0
总锌	一切排污单位	2.0	5.0	5.0
可吸附有机卤化物（AOX）（以 Cl 计）	一切排污单位	1.0	5.0	8.0
氨 氮	其他排污单位	15	25	---
总 锰	其他排污单位	2	2	5

### 5.2 美国环保署制定的水污染物相关排放标准

美国联邦法典（40CFR）455 部分针对农药生产包装与重新包装操作中排放的污染物制定了相应的排放标准。标准分为两部分，一部分为预处理标准，要求污染源在排入公共废水处理系统前必须

执行。该标准规定了现源及新源有机农药活性组分通过经济适用的最佳可得技术（BAT）处理后的排放限值。另一部分是执行标准，该标准是农药企业污染物直接排入水域所必须执行的标准。该标准规定了通过目前可以应用的最佳实用技术（BPT）及通过最佳常规污染物控制技术（BCT）所能达到的新源、现源执行标准，该标准规定了污染物综合项目 COD、BOD、TSS、pH 的排放限值，同时还规定了有机农药化合物的排放限值。制定了对 28 种优先污染物通过生物、BAT 处理后及 26 种优先污染物只经过 BAT 处理后的新源执行标准，对 24 种优先污染物的现源、新源的预处理标准。

相关标准限值见以下各表。

(1) 现源通过目前最佳实用技术（BPT）应达到的水污染物限值

表 32 BPT 现源水污染物限值

污染物	水污染物限值 kg/（t 总有机活性组分）	
	每天最大值	每月平均最大值
COD	13.000	9.000
BOD	7.400	1.6000
TSS	6.1	1.8000
有机农药化合物	0.010	0.0018
pH	6-9	6-9

(2) 现源通过应用最佳常规污染物控制技术（BCT）应达到的水污染物限值

表 33 BCT 现源水污染物限值

污染物	水污染物限值 kg/（t 总有机活性组分）	
	每天最大值	每月平均最大值
BOD	7.400	1.6000
TSS	6.1	1.8000
pH	6-9	6-9

(3) 新源执行标准（NSPS）

表 34 新源执行标准<sup>(15)</sup>

污染物	水污染物限值 kg/（t 总有机活性组分）	
	每天最大值	每月平均最大值
COD	9.360	6.480
BOD	5.328	1.1520
TSS	4.392	1.2960
pH	6-9	6-9

(4) 对利用末端生物处理的直接排放点源的优先污染物的 BAT 及 NSPS 标准

表 35 利用末端生物处理的直接排放点源的二十八种优先污染物的 BAT 及 NSPS 的排放限值

污染物	每天最大值（mg/L）	每月平均最大值（mg/L）
-----	-------------	---------------

二氯乙烷	211	68
------	-----	----

## 6 主要原材料相关毒性数据

### 6.1 原药理化性质、毒性及环境行为

#### 6.1.1 代森锰锌

##### 6.1.1.1 理化性质

- 外观：灰黄色粉末  
 相对密度：0.62  
 气味：有霉味  
 分解温度：m. p. 192℃  
 溶解性：不溶于水和一般有机溶剂  
 稳定性：遇酸性气体或在高温或高湿条件下及放在空气中易分解。

##### 6.1.1.2 毒性

毒性：属低毒杀菌剂，在试验剂量下未发现致突变、致畸作用。

表 36 代森锰锌的急性毒性和生态毒性

急性毒性				生态毒性			
生物	急性指标	毒性值	毒性分级	生物	急性指标	毒性值	毒性分级
大鼠	急性经口 LD <sub>50</sub> (mg/Kg)	10000	低毒	鲤鱼	LC <sub>50</sub> (mg/L) 48h	4.0	中毒
小鼠	急性经口 LD <sub>50</sub> (mg/Kg)	>7000	低毒	水藻	LC <sub>50</sub> (mg/L)	10-40	低毒

##### 6.1.1.3 环境行为

###### (1) 土壤

###### 1) 土壤残留活性

代森锰锌通常在土壤中没有活性，在土壤中迅速降解为乙撑硫脲(能被植物吸收)等化合物，最终降解为 CO<sub>2</sub>。

###### 2) 降解产物的迁移性及潜在的环境影响

代森锰锌的降解产物之一为乙撑硫脲，其具有较好的稳定性和迁移性，该化合物对甲状腺有毒。

###### (2) 水

###### 1) 溶解性

代森锰锌几乎不溶于水。

###### 2) 过滤到地下水的潜在性

由于代森锰锌为几乎不溶于水的物质，因此在土壤中的过滤少于 10cm，但是，其可溶解的降解产物的潜在过滤性应被考虑。

###### 3) 地表水

代森锰锌在水中迅速降解，在无菌水中半衰期不到一天，在水中半衰期在约 1-2 天。

###### (3) 空气

## 1) 挥发性

代森锰锌不易挥发。

## 2) 燃烧副产物的潜在影响

代森锰锌燃烧可产生毒性烟雾，包括二硫化碳、硫化氢、氮及硫的氧化物。

## 6.1.2 杀虫双

## 6.1.2.1 毒性

杀虫双的毒性为中等，无致畸、致癌、致突变作用。染毒后的动物能迅速吸收和排泄，72 小时后能排出体外而不蓄积，对水生物安全，无生物浓缩现象。对鱼类急性毒性中等。杀虫双毒性数据见下表。

表 37 杀虫双毒性数据

急性毒性				生物毒性			
动物	毒性指标	毒性值	毒性分级	生物	毒性指标	毒性值	毒性分级
大鼠	LD <sub>50</sub> (mg/kg)	451	中等	白鲢鱼	LC <sub>50</sub> 48h (mg/L)	8.7	中等
家兔	LD <sub>50</sub> (mg/kg)	361	中等	鲤鱼	LC <sub>50</sub> 48h (mg/L)	4.2	中等
大鼠	蓄积系数 (K)	>3.7	轻度蓄积				

## 6.1.2.2 环境行为

杀虫双在土壤中吸附性能小（吸附率仅为 1.3-2.4%），移动性能大，在水中较稳定，降解较慢，施药一天后植株监测不到杀虫双原体。

## 6.1.3 杀虫单

## 6.1.3.1 毒性

杀虫单对水生生物安全，无生物浓缩现象。杀虫单的毒性为中等，无致畸、致癌、致突变作用。杀虫单毒性数据见下表。

表 38 杀虫单毒性数据

急性毒性				生物毒性			
动物	毒性指标	毒性值	毒性分级	生物	毒性指标	毒性值	毒性分级
大鼠	LD <sub>50</sub> (mg/kg)	142	中等	白鲢鱼	LC <sub>50</sub> 48h (mg/L)	5.0	中等
大鼠	蓄积系数 (K)	>5.3	轻度蓄积				

## 6.1.3.2 环境行为

杀虫单原粉在常温下稳定，常时间见光不稳定，遇强酸强碱分解，在土壤中吸附性能小，移动性能大，10mg/L 浓度对土壤微生物无明显抑制作用。

## 6.1.4 杀螟丹

## 6.1.4.1 毒性

杀螟丹属中等到毒性，小白鼠急性经皮 LD<sub>50</sub>>1000mg/Kg，未见致突变、致畸和致癌现象，对

蜜蜂和家蚕有毒，对鸟低毒，对蜘蛛等天敌无不良影响。

杀螟丹毒性数据见表 39。

表 39 杀螟丹毒性数据

急 性 毒 性				生 物 毒 性			
动物	毒性指标	毒性值	毒性分级	生物	毒性指标	毒性值	毒性分级
大鼠	LD <sub>50</sub> (mg/kg)	325	中 等	鲤鱼	TLM (48h) (mg/L)	1.5	中 等

#### 6.1.4.1 环境行为

在酸性介质中稳定，在中性介质中缓慢水解，在碱性介质中水解较快。对湿气较敏感，但无腐蚀性。

### 6.2 主要原料中间体及降解产物理化性质及毒性

#### 6.2.1 乙二胺

中文通用名称：乙二胺

其它中文名称：1, 2-二氨基乙烷

英文通用名称：1, 2-ethanediamine

分子式：C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>

相对分子质量：60.12

结构式：H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>

##### (1) 理化性质

外 观： 无色或微黄色粘稠液体

相对密度： 0.9

气 味： 有类似氨的气味

沸 点： 117.2℃

溶 解 性： 溶于水，25%溶液的 pH 值为 11.9 (25℃)。

稳 定 性： 稳定

##### (2) 毒性

乙二胺属低毒类化合物。

##### (3) 环境行为

乙二胺在水中浓度为 100mg/L 时，亚硝化毛杆菌对 NH<sub>3</sub> 氧化能力受到抑制 (73%)。

#### 6.2.2 二硫化碳

中文通用名称：二硫化碳

英文通用名称：carbon disulfide

分子式：CS<sub>2</sub>

分子量：76.14

##### (1) 理化性质

外 观： 淡黄色或无色透明液体

相对密度： 1.2632

气 味： 有刺激性气味  
 沸 点： 46.2℃  
 溶 解 性： 不溶于水，溶于苛性碱和硫化碱。

(2) 毒性

二硫化碳属中等毒性。

6.2.3 硫酸锰

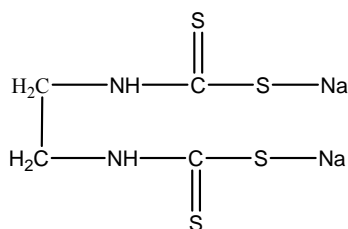
中文通用名称：硫酸锰  
 其它中文名称：硫酸亚锰  
 英文通用名称：manganous sulfate  
 分 子 式：MnSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O  
 外 观： 淡玫瑰红色细小晶体，单斜晶系，含锰量为 31%  
 相对密度： 2.95  
 气 味： 有刺激性气味  
 沸 点： 46.2℃  
 溶 解 性： 易溶于水，不溶于乙醇。  
 稳 定 性： 在空气中风化

6.2.4 氯化锌

中文通用名称：氯化锌  
 其它中文名称：锌氯粉  
 英文通用名称：zinc chloride  
 分 子 式：ZnCl<sub>2</sub>  
 分 子 量：136.28  
 外 观： 白色六方晶系粒状结晶或粉末  
 相对密度： 2.91  
 熔 点： 283℃  
 稳定性：能自空气中吸收水分而潮解

6.2.5 代森钠

中文通用名称：代森钠  
 其它中文名称：乙撑双二硫代氨基甲酸二钠  
 英文通用名称：carbamic acid  
 分子式：C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>  
 分子量：256.34  
 结构式：



(1) 理化性质

外观：本品为含六结晶水的固体结晶

相对密度：2.91

熔点：230℃

溶解性：水中溶解度 20% (按无结晶水的代森钠计)

稳定性：在室温下生成黄色水溶液，对热、光和湿气不稳定。

(2) 毒性

表 40 代森钠的急性毒性和生态毒性

急性毒性				生态毒性			
生物	急性指标	毒性值	毒性分级	生物	急性指标	毒性值	毒性分级
大鼠	急性经口 LD <sub>50</sub> (mg/Kg)	395	中毒	鱼	LC <sub>50</sub>	30mg/L	中

6.2.6 代森锰

中文通用名称：代森锰

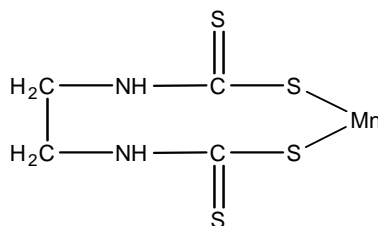
其它中文名称：乙撑双二硫代氨基甲酸锰

英文通用名称：manganese

分子式：C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>Mn

分子量：266.31

结构式：



(1) 理化性质

外观：黄色结晶固体

溶解性：在水中溶解 216-230ppm, pH8.9

(2) 毒性

ADI (每日每公斤体重允许摄入量): 0.03mg/d/kg.

代森锰毒性数据见表 41。

表 41 代森锰的急性毒性和生态毒性

急性毒性				生态毒性			
生物	急性指标	毒性值	毒性分级	生物	急性指标	毒性值	毒性分级
大鼠	急性经口 LD <sub>50</sub> (mg/Kg)	6750	低毒	水生生物	TLm(96h)	0.1ppm	中毒
小鼠	急性经口 LD <sub>50</sub> (mg/Kg)	4000	低毒	鲤鱼	LC <sub>50</sub> (48h)	1.8ppm	中毒
				虹鳟鱼	LC <sub>50</sub> (48h)	1.9ppm	中毒

## (3) 环境行为

## a) 水解

代森锰在水中降解较快, 水解产生的主要降解产物为 EU (乙烯脲)。在 pH5、7、9 时, 乙撑硫脲也是其分解产物。

## b) 光解

代森锰在土壤中可以光解, 光解产物有 EU、乙撑硫脲、EBIS, 碳化物等化合物。

## c) 土壤

代森锰在土壤中生物降解产物为 EU、乙撑硫脲、EBIS 等化合物, 当代森锰的浓度为 100ppm 时, 可在土壤中存在一个星期。代森锰可以被许多种土壤吸附, 并很少移动。

代森锰主要在植物的根部迁移, 同时产生主要代谢产物乙撑硫脲, 目前尚无证据表明代森锰能够进入地下水。

## d) 空气

由于代森锰的蒸气压很低, 因此在空气中的移动可以忽略。

**6.2.7 乙撑硫脲**

## (1) 理化性质

溶解性: 具有水溶性, 30 °C 100ml 水中可溶解 2g。

## (2) 毒性

ADI (每日每公斤体重允许摄入量): 0.004mg/d/kg。

乙撑硫脲对试验动物有引起甲状腺癌的危险, 大鼠每天口服量 10mg/kg 时发生畸形, 对小白鼠引起肝癌。

## (3) 环境行为

## a) 水解

乙撑硫脲对水解反应很稳定, 浓度为 1ppm 乙撑硫脲溶液可保持 48 小时不变, 有报导称 pH5-9、室温或 90°C 的条件下, 乙撑硫脲持续水解 90 天, 还证明了浓度为 1% 乙撑硫脲的溶液在研究期间没有发生变化。

## b) 土壤代谢

在土壤中乙撑硫脲很容易代谢。在田地条件下乙撑硫脲能被化学和生物分解为 EU, 半衰期为 1-7 天。由代森锰产生的乙撑硫脲在土壤中 15 天最大渗透到 7.5 厘米。

**6.2.8 二甲胺**

## (1) 理化性质

外观: 无色气体

气味: 浓时有氨味, 稀时有烂鱼味。

溶解性: 易溶于水

比重: 0.6804 (0/4° C)

沸点: 7.4° C

## (2) 毒性及环境行为

表 42 二甲胺的急性毒性和水生生物毒性

急性毒性				水生生物毒性		
动物	急性指标	毒性值	毒性分级	急性指标	毒性值	毒性分级

大鼠	急性经口 LD <sub>50</sub> (mg/Kg)	698	低毒	TLm96	100-10ppm	低毒
				鱒鱼 LC5096	17mg/L	低毒

### 6.2.9 氯丙烯

#### (1) 理化性质

外观： 无色液体  
 气味： 有辛辣味，易挥发。  
 溶解性： 微溶于水，水中： 20° C 时 0.36g/100ml 。  
 比重： 0.9382 (0/4° C)  
 沸点： 44.6° C

#### (2) 毒性及环境行为

表 43 氯丙烯的急性毒性和水生生物毒性

急性毒性				水生生物毒性		
动物	急性指标	毒性值	毒性分级	急性指标	毒性值	毒性分级
大鼠	急性经口 LD <sub>50</sub> (mg/Kg)	700	低毒	TLm96	100-10ppm	低毒
				鱼类 10<LC/EC/IC50<=100mg/L		微毒
				藻类 10<LC/EC/IC50<=100mg/L		微毒

杀虫单未发现诱癌变性，具有生物降解性，在水中和土壤中迅速水解，在空气中通过光化学反应迅速降解。未发现显著的生物积累。

### 6.2.10 二氯乙烷

#### (1) 理化性质

外观： 无色油状液体  
 气味： 具类似氯仿气味  
 溶解性： 难溶于水 (0.87%)  
 比重： 1.2351  
 沸点： 83° C

#### (2) 毒性

a) 诱变性：在细菌实验中二氯乙烷有致突变作用，经实验证明二氯乙烷在没有激活时是“中度致突变剂”，但与肝酶在一起时表现为“强致突变剂”。

b) 致癌性：美国癌症研究所曾以大鼠和小鼠作动物致癌实验，在雌雄大鼠、小鼠中均发现肿瘤发病明显增加；实验组在六个月后相继发生肿瘤，故二氯乙烷可认为是人的潜在致癌物。美国职业安全与卫生研究所（NIOSH）将其列为致癌物。

c) 致畸性：日本学者曾作过大鼠致畸实验，经吸入二氯乙烷后仅造成胚胎死亡率增高，但未见畸胎发生。近年文献报道二氯乙烷可能胎盘进入胎儿体内，可导致早产、流产发生率增高。

### 6.2.11 氰化钠

#### (1) 理化性质

外观：白色结晶颗粒或粉末  
 气味：有微弱的苦杏仁气味  
 溶解性：能溶于水、氨、乙醇和甲醇中  
 比重：1.596  
 沸点：1496℃

#### (2) 毒性

毒性：剧毒

表 44 氰化钠的急性毒性和生态毒性

急性毒性				生态毒性			
生物	急性指标	毒性值	毒性分级	生物	急性指标	毒性值	毒性分级
人	急性经口 LD <sub>50</sub> (μg/Kg)	2857	剧毒	淡水 鱼类	急性水平 (mg/kg)	0.02	剧毒
大鼠	急性经口 LD <sub>50</sub> (μg/Kg)	6440	低毒	蛙	LDLo(mg/L)	2.2	剧毒
狗	皮下 LD <sub>50</sub> (mg/Kg)	6					
狗	静脉 LD <sub>50</sub> (μg/Kg)	1300					

## 7 污染物排放控制指标的确定

### 7.1 控制指标的确定原则

根据农药工业的特点，本排放标准除控制常规因子外，还要针对农药生产的特点，对特征污染因子加以控制。这些特征污染因子可能是农药生产的中间体，也可能是最终产品。这些特征污染因子的毒性与危害性往往很大，如不加以控制，则将对生态环境、食品安全和人体健康造成严重威胁。特征污染因子的筛选将综合考虑以下几方面因素：(1)产生量大；(2)对人体、环境生物毒性强或对生态环境危害大；(3)具备有效的检测与监测方法。(4)考虑到监测成本和监督管理的方便，选择代表性强的污染控制指标，能够基本反映和覆盖生产全过程的产污情况。

### 7.2 控制指标的确定

#### 7.2.1 代森系列农药原药控制指标的确定

代森钠、代森锰、代森锰锌原药的毒性均为中毒，且其降解产物均为乙撑硫脲。代森钠 LC<sub>50</sub> 值为 30mg/L，而乙撑硫脲的控制限值为 0.05 mg/L，是其 600 倍，因此，通过对乙撑硫脲的控制可以达到对代森钠的控制；而代森锰和代森锰锌可以通过对乙撑硫脲和对总锰、总锌的控制达到对其控制的目的。

通过对目前我国代森系列农药生产的工艺流程及污染物排放情况进行了分析。在此基础上，根据前述控制指标的确定原则，确定了代森系列农药生产污染物排放的控制指标表 45。

表 45 代森系列农药水污染物排放标准控制指标

常规污染物	特征污染物
pH、COD <sub>cr</sub> 、BOD <sub>5</sub> 、NH <sub>3</sub> -N、SS、色度、总锌	乙撑硫脲、总锰(反映特征污染物)

### 7.2.2 沙蚕毒素系列农药原药控制指标的确定

沙蚕毒素系列农药原药毒性均为中毒，无致畸、致癌、致突变作用。染毒后的动物能迅速吸收和排泄，能较快排出体外而不蓄积，对水生物安全，无生物富集现象。同时根据对杀虫单和杀虫双的排污节点及废水水质分析，该系列农药在生产过程中，合成农药原药工段没有废水产生，因此生产该产品产生的工艺废水中，不含有原药成分。废水中二甲胺、烯丙胺等污染物以 COD 计，二氯乙烷和氯丙烯以可吸附有机卤化物（AOX）计。在杀螟单生产过程中使用到氰化钠，氰化钠为剧毒物质，因此，通过对目前我国沙蚕毒素系列农药生产的工艺流程及三废排放情况进行了分析的基础上，根据前述控制指标的确定原则，确定了沙蚕毒素系列农药生产污染物排放的控制指标为：pH、COD<sub>cr</sub>、BOD<sub>5</sub>、NH<sub>3</sub>-N、SS、色度、总氰化物、可吸附有机卤化物（AOX）。

### 7.3 水污染物排放限值的确定

#### 7.3.1 农药企业污水处理现状调查

在向生产有机硫农药企业发放调查表及到企业实地调研的基础上，基本了解了目前我国有机硫农药生产企业污水处理的现状。调查结果显示，目前各农药厂基本都建有污水处理设施，但运行的效果有很大差别。有些农药企业，特别是国外投资企业，在污水处理上投入了较大的人力物力，采用了较为先进的处理技术，污水处理也取得了比较好的效果。而国内的大多数农药企业，由于资金、人员投入不够，采用的处理技术比较落后，污水处理效果较差，有些企业甚至根本没有经过任何处理就直接将污水排入水体。

目前农药生产企业的污水处理及排放有两种方式，一种是经过一系列预处理，最后进入企业的生化处理设施，经处理后排入水体。还有一种是企业经过预处理后排入二级处理设施，包括城市污水处理厂和工业污水集中处理厂。但不管是哪一种方式，目前企业和环保部门都仅仅是检测常规污染因子，有时仅仅检测 COD 一项指标，对农药生产过程中排出的特征污染因子大都没有进行检测，亦不清楚原水及处理后的排水中这些有毒有害的特征污染因子的浓度究竟有多大。

#### 7.3.2 水污染物排放标准限值的确定

本标准对于污水排放，设置了两种控制指标，即最高允许排放浓度和单位产品基准排水量。最高允许排放浓度规定了污水中各污染项目允许排放的最高浓度限值，该指标可控制污水瞬时排放的浓度，但仅有这个指标，无法对污染物排放的总量进行控制。为控制污染物排放总量，本标准中同

时规定了单位产品基准排水量，以避免企业简单地采用稀释的方式来达到浓度限值。有机硫农药生产企业的污水排放都必须同时符合这两种限值要求。

### **(1) pH 值**

代森类有机硫农药生产排放的污水一般为中性，沙蚕毒素系列农药在蒸氨工段有蒸氨废水和酸性废水，蒸氨废水 pH 在 9-10，酸性污水 pH 在 2-4，杀螟丹生产采用氰化物工艺产生的原废水中都含有氰根离子，因此原废水都呈强碱性，一般在 pH10~13 之间。本标准规定无论是处理后直接排入水域，还是预处理后进入城市污水处理厂，都要将 pH 值调节至 6~9。对企业实际处理情况的调查验证显示，只要是采用了一定的处理技术，该指标限值都能达到。

### **(2) 化学需氧量 (COD)**

COD 限值问题是农药工业比较关注的问题，从农药生产企业以前执行《污水综合排放标准》(GB 8978-1996) 的情况看，农药生产企业排水 COD 要达到 100 很困难。即使是采用了比较先进的处理技术的农药企业，仍然需要进行一定的稀释才能达到标准要求。根据农药工业的生产和污染物排放特点及对农药生产企业不同处理技术水平的调查及实际检测验证结果，对沙蚕毒素系列农药杀虫双（单）采用预处理加生化的处理方法，对杀螟丹采用破坏氰根后浓缩的方法；对代森系列农药采用回收锰和代森锰锌渣然后浓缩的方法，代森系列工艺废水可以达到零排放，代森系列农药生产企业排放的废水主要以地面冲洗水等低浓度废水为主。因此，将有机硫类农药 COD 排放标准值定为：现有企业 150mg/L。对于新建企业，可以通过提高产率，采用清洁生产工艺，减少原材料用量，加强企业生产环境管理，新建企业污水总排口 COD 可以达到 100mg/L。对现有企业规定两年的过渡期，到期后也要达到新建企业标准。同时对那些环境容量较小、生态环境脆弱，容易发生严重环境污染问题的地区内污染物的排放限值也做了明确规定，规定其必须严于一般地区新建企业标准，为 50mg/L。

### **(3) 五日生化需氧量 (BOD<sub>5</sub>)**

由于代森类有机硫农药工艺废水回收处理，因此污水具有很好的生化可行性，沙蚕毒素系列农药污水经预处理后，具有一定的生化性，经生化处理后，代森类有机硫农药废水及沙蚕毒素系列农药废水 BOD<sub>5</sub> 可达到 20mg/L；同时通过对企业实际处理情况的调查验证显示，只要是采用了一定的处理技术，该指标限值都能达到。因此现有企业限值为 30mg/L，新建企业限值为 20mg/L，特别排放限值为 10mg/L。

### **(4) 悬浮物 (SS)**

根据对企业实际处理水平的调查验证及以前企业执行《污水综合排放标准》(GB 8978-1996) 的情况，将 SS 排放标准值定为：现有企业 70mg/L，新建企业 50mg/L。对现有企业也规定了一定的达标期限，到期后也要达到新建企业标准。对于那些环境容量较小、生态环境脆弱，容易发生严重环境污染问题的地区 SS 排放标准值为 30mg/L。该值严于《污水综合排放标准》。

## (5) 色度

根据对企业实际处理水平的调查验证及以前企业执行《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)的情况,将色度排放标准值定为:新建企业 30 倍,现有企业 50 倍。以加强对新建企业的控制,对现有企业也规定了一定的达标期限,到期后也要达到新建企业标准。将那些环境容量较小、生态环境脆弱,容易发生严重环境污染问题的地区色度排放标准值定为 20 倍,该值严于《污水综合排放标准》。在《污水综合排放标准》中,新建企业一级标准是 50 倍,二级标准是 80 倍。

## (6) 氨氮

目前各企业一般采用汽提回收氨水,再将氨水回用于工艺之中。这项技术是国内普遍采用的成熟方法,汽提可使废水中氨回收率达 97~98%,汽提后的废水中氨浓度在 200mg/L 左右。经进一步处理后,废水中的氨浓度可降至 50mg/L 左右,经生化处理后还有一定的去除效果。因此将氨氮排放标准限值定为:新建企业 10mg/L,现有企业 15mg/L,对于那些环境容量较小、生态环境脆弱,容易发生严重环境污染问题的地区为 5mg/L。

## (7) 二氯乙烷、总锰、总锌

在代森系列农药生产过程中会产生含总锰、总锌的废水,而在沙蚕毒素系列农药的生产过程中会产生含有二氯乙烷(通过 AOX 指标进行控制)的废水。根据前面所叙述的实验结果和目前国内先进技术,结合总锰、总锌和 AOX 的理化性质及相关毒性资料的分析,确定了总锰、总锌和 AOX 的排放限值。

由于代森系列农药工艺高浓度废水可以达到零排放,废水经回收锰盐及代森锰锌,再浓缩回用后,总锰、总锌主要以回收物和釜残的形式存在,在污水中含量很少,因此本标准中根据总锰、总锌的目前现有企业的处理能力,定为 2.0mg/L。新建企业通过目前已进行研究的化学法,将其限值定为 1.0mg/L。

根据沙蚕毒素系列农药的生产工艺,二氯乙烷是其原料之一,在生产过程中要进行回用。生产企业大多数所使用的处理技术可以使二氯乙烷在废水中的含量满足环境对其毒理毒性的要求。因此,确定废水中 AOX 的排放限值为 1.0mg/L。

为保护环境,即对开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱,或环境容量较小、生态环境脆弱,容易发生严重环境污染问题的地区,本标准同时规定了更为严格的先进控制技术限值。具体标准限值见表 50~表 52。

由于生产废水中产生含锰、含锌的废水量较大,与总排放口水量接近,因此尽管在生化处理过程中此两项指标去除很少,但仍采用在总排放口进行控制,这与污水综合排放标准采用的方式一致。

## (8) 总氰化物

在杀螟丹生产过程中产生的含氰污水中含有较高浓度的无机盐,因此目前国内主要采用加压破坏氰化物的处理工艺脱氰,取得较理想的处理效果。而氰化物是危害性较大的污染物,国内先进的

治理技术，如焚烧和氧化处理工艺都可以使废水中的  $\text{CN}^- \leq 0.5\text{mg/L}$ 。依据企业能够达到的实际处理水平，同时考虑氰化物的高毒性，本标准规定新建企业排放标准值为  $0.4\text{mg/L}$ ，现有企业排放标准值为  $0.5\text{mg/L}$ ，开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱，或环境容量较小、生态环境脆弱，容易发生严重环境污染问题而需要采取特别保护措施的地区  $0.3\text{mg/L}$ 。

由于氰化物具有一定的生物降解性，同时污水排放综合标准也是在总排放口进行控制，因此本标准中也是对其在总排口进行控制。

### （9）乙撑硫脲

目前国内生产厂只有一家企业对代森锰污水（钠法）进行了车间处理。因此编制组查阅了国内外乙撑硫脲处理技术的相关资料，并对报导的处理方法进行了试验验证，试验的主要内容有化学法处理（缩合法、氧化法、酸解法、碱解法、热解法）、物理法处理（吸附法）及化学法与物理法相结合的方法。试验结果表明，经处理后污水中乙撑硫脲有较大的去除，但效果不甚理想。考虑到乙撑硫脲相关毒性数据及对人类健康、环境的影响，本标准制定过程中对乙撑硫脲的排放进行了比较严格的控制，尤其是对新源标准值提出了更高的要求，以促进在标准执行过程中不断寻求更加先进的处理技术。

因此对乙撑硫脲标准值的确定主要依据其毒性相关资料，以保护环境及人类健康需要确定其排放标准值，以排放标准值为基础数据，依据污水中的乙撑硫脲浓度、资料报道相关处理技术、处理效果制定预处理标准排放限值。

根据本标准的制定原则，特征污染物乙撑硫脲（ETU）的排放限值的确定主要依据其对生态环境的影响、环境行为及其对周边植物的影响而确定。同时采用多介质环境目标值（MEG）估算方法，并结合现有技术的处理水平进行验证。

多介质环境目标值（Multimedia Environmental Goals, MEG）是美国 EPA 工业环境实验室推算出的化学物质或其降解产物在环境介质中的含量及排放量的限定值，化学物质的量不超过 MEG 时，不会对周围人群及生态系统产生有害影响。MEG 包括周围环境环境目标值（Ambient MEG, AMEG）和排放环境目标值（Discharge MEG, DMEG）。AMEG 表示化学物质在环境介质中可以容许的最大浓度（估计生物体与这种浓度的化学物质终生接触都不会受其有害影响）。DMEG 是指生物体与排放流短期接触时，排放流中的化学物质最高可容许浓度。预期不高于此浓度的污染物不会对人体或生态系统产生不可逆转的有害影响。DMEG 的估算模式如下：

（I）基于人体健康的饮用水标准估算模式：

$$\text{DMEGWH}(\mu\text{g/L}) = 5 \times \text{饮用水标准}$$

（II）基于生态环境的估算模式：

$$\text{DMEGWE}(\mu\text{g/L}) = 0.675 \times \text{LD50}(\text{mg/kg})$$

\*上述式中角标含意：W-水；H-健康；E-生态。

ETU 的 DMEG 所需数据如表所示，采用这些数据估算的乙撑硫脲 DMEG 如下：

表 46 ETU 的 DMEG 所需数据

数据描述	数据值
ADI	0.004mg/d/kg
最低的生态毒性数据值（水生无脊椎动物 EC50）	21.6mg/L

(I) 基于健康的饮用水标准估算模式：

$$\text{DMEGWH}(\text{mg/L}) = 5 \times \text{ADI} \times 10 = 0.2\text{mg/L}$$

(II) 基于生态环境的 EC50 估算模式：14.58mg/L

$$\text{DMEGWE}(\text{mg/L}) = 0.675 \times \text{LD50} = 14.58\text{mg/L}$$

上述 2 个数据既有基于健康和毒理学影响的饮用水标准模式和 LD50 模式的估算值，又有基于生态环境模式的估算值。2 个数据中最大值为 14.58mg/L，最小值为 0.2mg/L。由于乙撑硫脲的毒性较大，为保证排放的安全性，车间标准取 0.2mg/L 为现源排放限值，对于新源则采取更为安全和严格的排放标准。

代森系列产生过程中含有乙撑硫脲的废水包括母液、洗水、喷淋水等，母液进行回用实现零排放外，其他类型的废水总量也已接近于总排放口的水量，因此对乙撑硫脲指标也仅在总排放口进行控制。

### 7.3.3 单位产品基准排水量的确定

(1) 代森类有机硫农药单位产品基准排水量的确定

单位产品基准排水量指用于核定水污染物排放浓度而规定的生产单位农药产品的废水排放量上限值。设定该指标的目的是为了企业为了达到浓度标准而无限稀释排放。

根据代森类有机硫农药氨法及钠法生产的工艺路线，并结合对重点企业的调研数据确定工艺污水、低浓度污水的产生量；各污水水质及一级、生化处理效果、排放的总水量确定污染物基准排水量。

表 47 代森类农药各股废水产生水量情况表

废水名称	污水产生量 (t/t 原药)
母液	4-5
洗水	6-10
真空泵循环水	3-7
设备及地面冲洗水	4-6
车间用水	10
喷淋水	30
生活污水、锅炉用水等	10
合计	67-78

由于氨法工艺产生废水量大于钠法，因此，根据上表，对代森类有机硫农药基准排水量取钠法工艺 70m<sup>3</sup>/t 原药为污水总排口基准排水量、氨法工艺 80m<sup>3</sup>/t 原药为污水总排口基准排水量作为现源标准；对于氨法生产代森类有机硫农药，由于新的技术可以使产生的工艺废水达到循环利用零排放，因此对于新源，则确定为工艺废水零排放 55m<sup>3</sup>/t 原药为污水总排口基准排水量。

#### （2）沙蚕毒素系列农药单位产品基准排水量的确定

根据沙蚕毒素系列有机硫农药生产的工艺路线，并结合对重点企业的调研数据确定工艺污水、低浓度污水的产生量；各污水水质及一级、生化处理效果、排放的总水量确定污染物基准排水量。

表 48 沙蚕毒素系列有机硫农药各股废水产生水量情况表

产品名称	污 染 物 名 称	污水产生量 (t/t 原药)
杀虫双（单）	工艺废水	1.5-2
	真空泵循环水（脱水）	3-7
	真空泵循环水（脱二氯乙烷）	10
	设备及地面冲洗水	4-6
	车间用水	10
	喷淋水	20-30
	生活污水、锅炉用水等	10
	合计	60-75
杀螟丹	含氰废水	5
	水洗水	7-11
	真空泵循环水	3-7
	设备及地面冲洗水	4-6
	车间用水	10
	喷淋水	20-30
	生活污水、锅炉用水等	10
	合计	60-80

根据上表，对沙蚕毒素系列农药基准排水量现源标准为杀虫双（单）75m<sup>3</sup>/t 原药为污水总排口基准排水量，杀螟丹 80m<sup>3</sup>/t 原药为污水总排口基准排水量；对于新源，为了促进其清洁生产，同时对杀螟丹工艺废水采用浓缩焚烧法，因此取杀虫双（单）60m<sup>3</sup>/t 原药为污水总排口基准排水量、杀螟丹 60m<sup>3</sup>/t 原药污水总排口基准排水量做为新源标准。

## 7.4 与相关同类标准的比较

### 7.4.1 与国内《污水综合排放标准》的比较

我国的农药企业目前执行的是《污水综合排放标准》（GB8978-1996），现将本标准与污水综合排放标准比较如下：

表 52 本标准现源排放限值与《污水综合排放标准》相应标准排放限值的比较

控制指标	本标准（现源）	污水综合排放标准（表 4）
------	---------	---------------

	代森系列	沙蚕毒素系列	一级标准	二级标准
pH 值	6~9	6~9	6~9	6~9
化学需氧量	150	150	100	150
五日生化需氧量	30	30	20	30
悬浮物	70	70	70	150
氨氮	15	15	15	25
色度(稀释倍数)	50	50	50	80
总锰	2.0	-	2.0	2.0
总锌	2.0	-	2.0	5.0
总氰化物	-	0.5	0.5	0.5
可吸附有机卤化物(AOX)(以Cl计)	-	1.0	1.0	5.0
乙撑硫脲	0.2	-	--	-

由表中数据可知，与《污水综合排放标准》相比，除化学需氧量和 BOD<sub>5</sub> 外，本标准现源的各项标准值已达到《污水综合排放标准》中的新源，而本标准的新源严于现源，因此本标准相对于《污水综合排放标准》，其中各项标准限值的制定则更为严格。

#### 7.4.2 与美国同类排放标准的比较

根据对国外文献资料的查阅与比较，美国 EPA 对农药的管理在世界上处于领先地位。为了控制农药行业污染物对环境的危害，制定了一系列农药水污染物现源、新源的预处理标准及排放标准。由于美国普遍采用吨产品排放量指标，将本标准中的浓度指标和基准排水量进行折算后，与美国 EPA 制定的相关标准比较见表 53。

表 53 本标准排放限值与美国环保局制定的相应标准排放限值的比较

控制指标	本标准（新源）(Kg/t 原药)		美国同类排放标准 (Kg/t 原药)	
	代森系列	沙蚕毒素系列	BPT*现源执行标准	BPT*新源执行标准
pH 值	6~9	6~9	6~9	6~9
化学需氧量	5.5	6.5	13.0	9.36
BOD <sub>5</sub>	1.1	1.3		5.328
悬浮物	2.75	3.25		4.392

由表中数据可知，本标准的新源排放标准与美国 EPA 所制定的标准值相比，排放限值已达到美国 EPA 所制定的标准限值水平。

## 8 执行本标准的经济、环境效益

### 8.1 环境效益

#### 8.1.1 代森系列

国内代森锰锌年产量按 3 万吨计，生产企业每年排放代森锰锌废水 600 万吨左右。大部分国内农药生产企业均执行污水综合一级标准，以每吨废水 COD 为 100mg/L, NH<sub>3</sub>-N 为 15mg/L, 总锰 2.0mg/L, 总锌 2.0mg/L, 乙撑硫脲 800mg/L 计。本标准实施后，与本标准中的现有企业执行标准相比（排水量以平均 75 m<sup>3</sup>/t 产品计算），污染物削减效益分析如下：

表 54 污染物削减效益分析

污染物	COD <sub>Cr</sub>	NH <sub>3</sub> -N	总锰	总锌	乙撑硫脲

年产生量（吨）	600	90	12	12	240
实施新标准后年排放量（吨）	337.5	56.25	4.5	4.5	0.45
年削减量（吨）	262.5	33.75	7.5	7.5	239.55

上表说明，本标准颁布实施后，每年可减少 COD 排放量 262.5 吨，占目前排放总量的 43.8%；NH<sub>3</sub>-N 排放量减少 56.25 吨，占目前排放总量的 62.5%；总锰排放量减少 7.5 吨，占目前排放总量的 62.5%；总锌排放量减少 7.5 吨，占目前排放总量的 62.5%；乙撑硫脲排放量减少 239.58 吨，占目前排放总量的 99.8%。

### 8.1.2 沙蚕毒素系列

国内 100% 杀虫双年生产量按 5 万吨，100% 杀虫单年生产量按 1.8 万吨，杀螟丹年生产量按 1 万吨计，生产企业每年排放杀虫双废水 1050 万吨左右，杀虫单废水约 450 万吨，杀螟丹废水约 500 万吨。大部分国内农药生产企业均执行污水综合一级标准，以每吨废水 COD 为 100mg/L，NH<sub>3</sub>-N 为 15mg/L，总氰化物 0.5mg/L，AOX 1.0mg/L 计，本标准实施后，与本标准中的现源相比，污染物削减效益分析如下：

表 55 污染物削减效益分析

污染物	COD <sub>cr</sub>	总氰化物	NH <sub>3</sub> -N	AOX
年产生量（吨）	2000	10	300	20
年排放量（吨）	885	2.95	88.5	5.9
实施新标准后年排放量（吨）	1115	7.05	211.5	14.1

上表说明，本标准颁布实施后，每年可减少 COD 排放量 1115 吨，占目前排放总量的 55.75%；总氰化物排放量减少 7.05 吨，占产生总量的 70.5%；NH<sub>3</sub>-N 排放量减少 211.5 吨，占目前排放总量的 70.5%；AOX 排放量减少 14.1 吨，占目前排放总量的 70.5%。

由此可见，该标准的编制与执行具有明显的环境效益和社会效益。

## 8.2 经济效益

### 8.2.1 代森系列

对于通过回收代森锰锌及锰后进行蒸发浓缩处理方法来处理代森锰锌废水的处理费用包括水、电、气、原材料消耗及人工费用，总计 55 元/吨废水，其中回收硫酸锰及代森锰锌渣等，回收费用 27.5 元/吨废水。蒸发浓缩设备投资约 50 万元。

### 8.2.2 沙蚕毒素系列

#### 8.2.2.1 杀虫双（单）

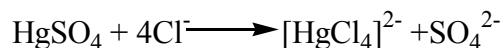
对于通过预处理后进行生化的处理方法来处理杀虫双（单）废水的处理费用包括水、电、气、原材料消耗及人工费用。预处理工段的处理费用为 38.9 元/吨原药，生化处理工段为 18.9 元/吨原药，总计 57.8 元/吨原药。预处理及生化处理工段设备投资约为 300 万元。

#### 8.2.2.2 杀螟丹

对于破坏氰根后进行浓缩处理杀螟丹废水的处理费用包括水、电、气、原材料消耗及人工费用总计 60 元/吨废水，相当于 300 元/吨原药。高温破氰和蒸发浓缩设备投资约 70 万元。

## 9 分析方法的建立与说明

对目前有国家标准分析方法的污染物项目采用国家标准分析方法。杀虫双、杀虫单生产过程中产生的污水含盐量高，待测水样中氯离子浓度高于 1000mg/L，属高氯污水，在 COD<sub>Cr</sub> 标准测定方法中氯离子也可以完全被重铬酸钾氧化，使测定结果偏高。为了消除氯离子的干扰，可加入硫酸汞使其与氯离子通过络合反应，生成稳定的可溶于水的络合物，反应方程式如下：



当氯离子与硫酸汞生成稳定的四氯化汞配合物后，便不再参与进一步的氧化反应，实验证明，在不加掩蔽剂的情况下，氯离子的含量与测得的 COD<sub>Cr</sub> 值有着良好的线性关系，因此本标准对高氯污水 COD 的测定采用提高硫酸汞加入量的方法，消除氯离子的干扰。

另外在对高氯污水 COD<sub>Cr</sub> 日常测定中发现在待测水样氯离子浓度相同的情况下 COD<sub>Cr</sub> 值越低，氯离子对 COD<sub>Cr</sub> 的测定值干扰越大。通过实验求取了杀虫双、杀虫单高氯污水 COD<sub>Cr</sub> 测定中硫酸汞的适宜加入量及待测水样最佳 COD<sub>Cr</sub> 浓度检测限。在试验的基础上对 COD<sub>Cr</sub> 的标准测定方法作如下补充与说明：

a) 不经稀释直接测试的水样（COD<sub>Cr</sub> 值小于本方法检测上限 700mg/L），在重铬酸钾加入量为 5.0ml、10.0ml 时，取样量分别为 10.0ml、20.0ml。

b) 需经稀释的水样应控制稀释倍数，使稀释后的水样 COD<sub>Cr</sub> 值在 500–700mg/L 范围内。

c) 取样量为 10.0ml、20.0ml 时硫酸汞加入量分别为 1.5 克、3 克。

对目前没有国家标准分析方法的项目如污水中乙撑硫脲的测定，则根据实验建立了分析方法，并以附录的形式将分析方法列于标准文本中。