

农药废水资源化处理技术现状及发展趋势

罗莉涛^{1,2,3}, 陈珊¹, 张德猛¹, 张鸿涛^{2,3,4}, 黄守斌³, 牛振华³

1. 华北理工大学建筑工程学院, 唐山 063210
2. 清华大学环境学院, 北京 100084
3. 北京国环清华环境工程设计研究院有限公司, 北京 100084
4. 清控环境(北京)有限公司, 北京 100084

摘要 梳理了中国农药废水来源、产量及水质特点, 论述了环保新形势下农药废水资源化的处理紧迫需求。通过对农药废水资源化处理技术调研分析, 发现目前农药废水的资源化处理技术面临着缺乏标准支撑和政策引导、缺乏有效的针对性处理技术、资源化利用率不高、处理成本高、技术工艺设备不成熟、缺乏适用范围广的资源化集成技术等难点问题。分析了各类集成处理技术对农药废水处理效果, 表明集成处理技术不仅可以提高农药废水资源化处理效率, 并且可以弥补单一方法所具有的缺陷, 增强了可行性并降低了成本。

关键词 农药废水; 废水处理技术; 资源化

农药行业属于精细化工行业中重要的分支^[1-2]。农药在生产过程中排出的废水主要为含苯废水、含有机磷废水、高浓度含盐废水、高浓度含酚废水、含汞废水等^[3-4]。中国是农药生产大国, 农药的生产和使用也带来了卫生、环境及安全问题。2018年, 湖北省宜都市1家年产2500 t甲磺胺的农药生产公司, 农药废水处理费用300~500元/t, 为了

节省处理费用, 非法将超过4万多t超标178倍的废水直排长江, 对环境破坏极大, 性质恶劣, 被宜昌市环保局处以2800万元的行政处罚^[5-6]。《农药行业“十三五”发展规划》明确指出“到2020年, 特殊污染物处理技术进一步提高和完善, 三废排放量减少50%。农药产品收率提高5%, 副产物资源化利用率提高50%, 农药废弃物处置率达到50%”^[7-8]。在

收稿日期: 2021-01-31; 修回日期: 2021-07-01

基金项目: “十三五”水体污染控制与治理科技重大专项(2018ZX07110006)

作者简介: 罗莉涛, 副教授, 研究方向为水体污染控制与治理, 电子信箱: mhlppht6184@126.com

引用格式: 罗莉涛, 陈珊, 张德猛, 等. 农药废水资源化处理技术现状及发展趋势[J]. 科技导报, 2021, 39(17): 63-68; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2021.17.008

国家创建生态文明建设、资源节约型及环境友好型社会的形势下,中国农药废水的资源化环保治理成为社会关注的重点。

农药废水资源化处理面临诸多难点问题,亟需梳理农药废水资源化处理技术现状及发展趋势,引导农药废水资源化处理技术的研发,有效解决化学农药废水污染问题。

1 农药废水特征

中国是农药生产大国,中国的农药废水量较大。据调查,2020年中国的农药原药产量为214.8万t。农药废水主要来源为农药生产过程中产生的废水及清洗生产设备产生的废水。农药生产过程中,农药废水产生量大,例如生产1t氟虫腈产生的农药废水可达80t,生产1t吡虫啉产生的农药废水可达48t^[9-10]。据不完全统计,每年中国废水排放总量已达699亿t,工业污染源治理投资高达681亿元,其中农药废水排放约超3亿t^[11-12]。

农药废水中有机物污染物浓度高,其化学需氧量(COD)可达数万mg/L,例如,乐果生产过程会产生高浓度的有机磷废水,其COD在10000mg/L以上,含有机磷约1000mg/L,而《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)农药废水的一级标准COD排放标准仅为100mg/L^[13-14]。农药废水毒性很大,除含有农药和中间体外,还含有酚、砷、汞等有毒物质以及许多生物难以降解的物质。农药废水中污染物种类多且成分复杂,在农药生产过程中,涉及高盐、高浓有机废水约有40个品种,总产量占农药原药总产量的80%以上^[15-16],废水含有氯化钠、磷酸根、亚磷酸根、氨根、有机物(苯类、酚类、杂环类)等多种物质^[17]。农药废水中含盐量高,其高盐成分多为Cl⁻、SO₄²⁻、Na⁺、Ca²⁺等盐类物质,因含盐量易造成设备腐蚀损坏^[18]。例如,在生产除草剂草甘膦的过程中,会产生浓度很高的磷酸盐和氯化钠废水,其盐类浓度可达150g/L^[19],据估计每生产1t三唑酮产品可产生1.1~1.4t废盐^[20-22]。

农药废水危害性大,农药生产废水的危害成为广大人民群众重点关注的问题。随着农业农村部

“到2020年实现化肥、农药使用量零增长”政策的实施,农药总产量稳步下降^[12]。由图1看出,2016—2020年,农药总产量逐年下降,农药的供给端开始收缩,但每年的农药总产量基数仍然不小,都高达200万t以上。据不完全统计,每年中国农药废水排放约超3亿t^[23-24]。2018年,中国受农药污染的农业土地面积约1600万hm²,全国11万km河流中有70.6%已被污染^[25]。农药废水毒性大且极易产生恶臭,处理不达标的农药废水若通过空气流动传播,影响人的嗅觉感官及健康^[11];若进入水体会毒害水中的生物,破坏生态系统;若渗入地下,会污染地下水和土壤,通过食物链危害人体健康^[26-27]。

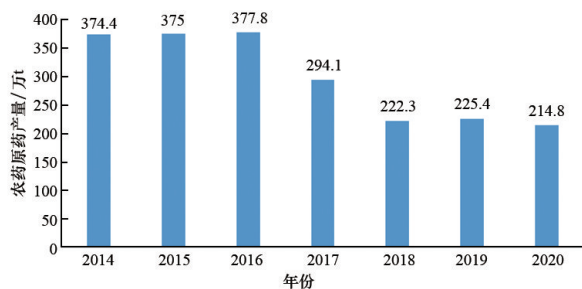


图1 2014—2020年中国农药原药产量

2 农药废水资源化优势及紧迫性

农药废水具有资源化的优势^[28]。农药废水中高浓度的有机物具有资源化再利用的价值。绒倩文^[16]对2,4-D农药废水处理的研究中,提取了废水中的苯氧乙酸及苯酚,并进行回收用于再生产;齐慧芹等^[17]在对戊唑醇农药废水处理研究中,实现了昂贵的N-甲基吡咯烷酮的回收;芮忠南^[18]对含磷农药废水处理研究中,将废水中三氯吡啶醇钠转化为三氯吡啶醇酚,并进行回收用于再生产。农药废水中高浓度废盐具有资源化再利用的价值。据统计,中国废盐年产生量超过500万t,而农药废水中废盐量约占据30%,农药废水中废盐年产量大。废盐通过资源化处理后可作为工业原料用盐使用,具有高资源化再利用价值^[20]。姜珊等^[21]通过热解及钙盐沉淀法对农药废水中含钾废盐进行处理,得到纯度98.2%氯化钾,符合国家I级优等品标。王娜^[22]通过电解氧化预处理+机械蒸汽再压缩(MVR)

蒸发改进技术处理农药化工厂烟嘧磺隆高色度且高盐有机农药废水,获得高纯度氯化钠,满足工业盐标准。韩萌^[23]对制碱过程中的含高浓度硫酸钠和氯化钠的含盐废水处理,使钠盐生成碳酸钠盐,进而煅烧成纯碱,获得纯度均较高的产品纯碱及副产品混合铵盐。

2017年《水污染防治行动计划》《“十三五”生态环境保护规划》等多个对企业废水污染物排放要求限制的专项条例,专项整治包括农药在内的十大重点行业。农药生产废水的危害成为广大人民群众重点关注的问题。农药生产企业面临着环保压力大、处理成本高、资源化利用程度低的困境。亟需建立经济可行且有效的农药废水资源化处理技术,解决农药废水污染问题。

3 农药废水资源化处理技术

3.1 技术现状

在农药废水处理技术中,吸附处理、萃取处理、MVR技术、电渗析浓缩分离及深度氧化等技术应用较为广泛。

吸附法是利用多孔性的固体物质,把废水中的一种或者多种的物质吸附在其表面上或者微孔中,再用适宜溶剂、加热或吹气等方法将预测组分解吸,达到分离目的^[26]。常见吸附剂有树脂、沸石、活性炭等,其中,树脂吸附技术能够高效吸附水中可溶性和疏水性有毒有机污染物,有效削减农药废水中COD,其技术关键在于针对性筛选具有高效、经济及回收率高优势的树脂材料和反应器^[27-29],工艺流程见图2。

萃取法是一种通过萃取剂,对废水中有机物萃取,进而分离回收有机物的物理手段^[28-30]。对于农药废水中的复杂高浓度难降解有机物,采用萃取预处理技术,能去除难降解有机物,有效削减COD^[29-31]。萃取法关键是萃取剂的选择,需根据农药废水污染物的分子结构及其特征,对比不同萃取剂的处理效果,筛选出适用于农药废水中萃取剂,对萃取后的萃余液进行反萃处理,回收萃取剂。

MVR原理是利用蒸发系统产生二次蒸汽及能

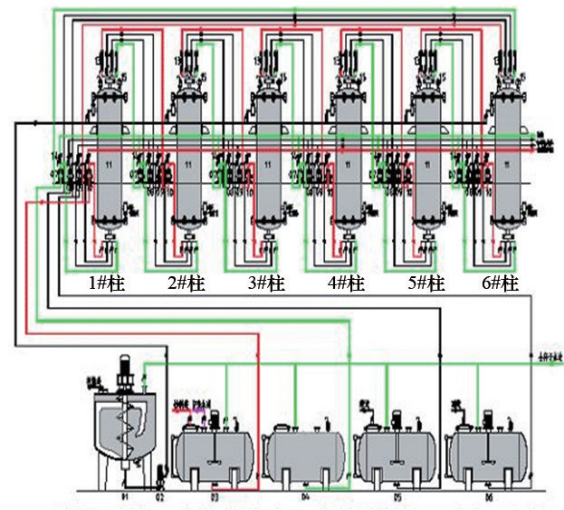


图2 树脂吸附工艺流程示意

量,通过压缩机的机械做功将低品位的蒸汽提升为高品位的蒸汽热源。针对农药废水中无机盐,MVR技术能够实现分离盐、水及浓缩结晶^[30]。MVR技术可利用系统产生的二次蒸汽的潜热进行加热,蒸发回收水资源;其内部集成设计一体化设备,能有效减少占地面积和投资成本^[30];其资源化利用水平高,原理见图3。

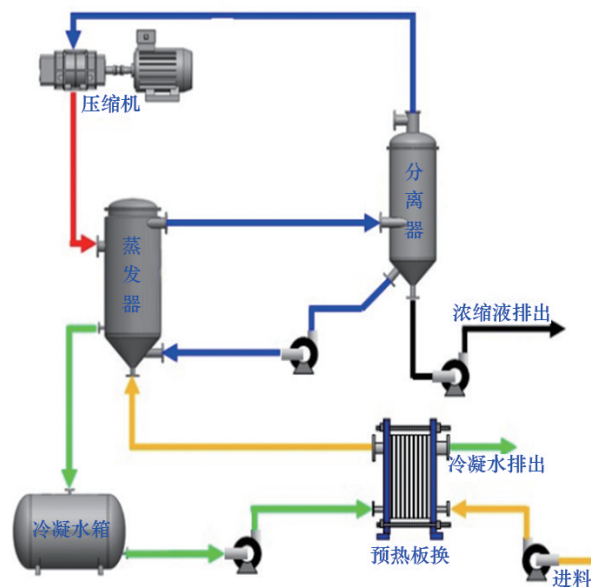


图3 机械蒸汽再压缩系统原理图

电渗析浓缩技术是一种以电位差为推动力,利用离子交换膜的选择透过性,从溶液中脱除或富集电解质的膜分离操作。电渗析过程是电化学和渗

析扩散的结合,在外加直流电场的驱动下,利用离子交换膜的选择透过性,阴、阳离子分别向阳极和阴极移动,离子迁移过程中,电荷相同的离子相互排斥,从而实现溶液淡化、浓缩、精制或纯化。电渗析技术对农药废水预处理要求较低,但其对农药废水的处理与利用率效果较低^[32-34]。

高级氧化技术是在高温高压、电、声、光辐照、催化剂等反应条件下,产生具有强氧化能力的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),使大分子难降解有机物氧化成低毒

或无毒的小分子物质。含高盐及高浓度有机物的农药废水在经蒸发结晶除盐处理后,蒸发冷凝水中还含有部分低沸点有机物^[33-34],可进一步催化臭氧氧化等处理,进一步降低冷凝水COD,提高可生化性。

3.2 技术难点

将农药废水的资源化处理技术进行比较,不同技术有各自的优缺点(表1)。由表1分析可得,农药废水的资源化处理技术面临以下主要难点问题。

表1 农药废水主要处理技术优缺点对比

技术名称	优点	缺点
吸附预处理	吸附效率高、抗污染,基本不造成二次污染,可重复使用的价值且工艺简单,投资小 ^[35]	需根据特征污染物选择吸附材料。如树脂吸附容量有限,吸附选择性差 ^[36]
萃取法处理	利用率较高,操作方便,成本较低 ^[36-37]	只涉及到相分离层次,经过萃取后仍存在一些有毒物质无法彻底分离,还需后续处理分离
MVR技术	具有能耗低、排放少的优势且资源利用率高 ^[38] ,其蒸发器所需的占地面积远远小于传统蒸发设备	设备价值高,前期投资较大 ^[39]
电渗析浓缩技术	在实际应用较多且方法成熟,系统操作方便,设计灵活,对盐浓度的适应性大	不离解的物质难以去除,除盐不彻底
高级氧化技术	氧化能力强,与污染物直接反应,无二次污染	费用较高、规模小

农药废水中高浓度有机物及废盐资源化处理过程中,缺乏标准支撑和政策引导,如产品评价标准缺乏导致资源化的产品缺乏销售渠道。对农药废水缺乏有效的针对性处理技术,如传统有机磷农药废水处理工艺存在处理难度大、效率低等问题,亟待加强新技术的开发研究。

农药废水资源化利用率不高,如农药废水中废盐回收率不到50%,废盐资源利用率水平较低,资源浪费严重。农药废水中高浓度有机物及废盐资源化处理过程中,处理成本高。如农药废水处理成本费用高达300~500元/t。农药废水具备资源化处理优势条件,但农药废水中高浓度有机物及废盐资源化处理过程中,技术工艺设备不成熟,如高浓度废盐处理过程易产生设备腐蚀。农药废水处理缺乏适用范围广的资源化集成组合技术,对农药废水处理的资源化水平有待提高。

3.3 技术发展趋势

农药废水成分日益复杂,对处理水质要求日益

提高,使用单一方法已逐渐无法满足要求,随着各种污水处理工艺的发展,将多种技术集成运用不仅可以提高农药废水资源化处理效率,且可以弥补单一方法的缺陷,增强了可行性并降低了成本。

分析不同集成技术在农药废水处理过程中效果见表2。由表2可得,集成技术能够有效地提高农药废水资源化处理效果,成为农药废水资源化处理的研究趋势。

对于高盐、高浓农药有机废水,集成资源化处理技术一般先通过预处理技术,高效削减废水COD,然后通过浓缩分离技术,实现废水中盐、水的低成本分离,进而提高蒸发冷凝水及结晶盐的品质,实现盐回收及冷凝水的生产回用,达到废水资源化处理的的目的。

以江阴农药厂对氨基酚生产废水资源化经典案例为例:该厂大约年产10000 t对氨基酚,生产的废水中COD为18000~20000 mg/L,对氨基苯酚浓度3000 mg/L,氯化钠含量20%左右,对这样的高浓

表2 不同集成技术资源化利用效果

农药废水类型	处理技术	资源化利用情况及处理效果
2,4-D 农药废水	络合萃取法预处理+钙盐沉淀法盐水分离+ Fenton 氧化法和吸附-氧化法深度处理	苯氧乙酸及苯酚返回生产工艺作为原料,节约了生产成本,COD 总去除率达到 98%
戊唑醇农药废水	铁碳微电解预处理+臭氧催化氧化法	N-甲基吡咯烷酮的回收率为 82%,废水的 COD 去除率达到 95%
含磷农药废水	先添加盐酸对三氯吡啶醇酚进行回收+催化湿式氧化法	处理回收后三氯吡啶醇钠可用于再生产;COD 去除 80% 以上,总磷去除 95% 以上

高盐废水,该厂通过开发采用复合功能树脂进行吸附,把 99% 的对氨基酚全部分离和回收变成产品,而吸附出水含有微量的有毒有机物,再用双氧水进行氧化,后通过隔膜电解生产烧碱和氯气。经此工艺处理后,可回收 98% 的对氨基苯酚 450 t/a、资源再利用 20% 的盐水 15 万 t/a,同时减少向长江排放盐水几万 t/a,产生资源化价值约 2000 万/a。这项资源化技术产生了可观的经济效益,实现了资源化利用目标。

4 结论

1) 中国是农药生产大国,中国的农药废水量较大。农药废水具有成分复杂、含有机物浓度高、含盐浓度高、毒性大及危害大的水质特征。农药废水具有资源化的优势,其高浓度的有机物及高浓度盐分具有资源化再利用的价值。

2) 目前农药废水的资源化处理技术各自存在一定的优缺点。农药废水的资源化处理技术面临着缺乏标准支撑和政策引导、缺乏有效的针对性处理技术、资源化利用率不高、处理成本高、技术工艺设备不成熟、缺乏适用范围广的资源化集成技术等难点问题。

3) 将多种技术集成运用不仅可以提高农药废水资源化处理效率,并且可以弥补单一方法所具有的缺陷,增强了可行性并降低了成本,集成技术能够有效地提高农药废水资源化处理效果,集成技术成为农药废水资源化处理的研究趋势。

参考文献(References)

[1] 吕锋. 我国农药行业节能减排综合分析和建议[J]. 清洗

- 世界, 2020, 36(7): 82-83.
- [2] 嵇啸琥. 树脂吸附技术处理多菌灵农药废水[J]. 现代盐化工, 2018, 45(6): 7-10.
- [3] 刘盼, 扶咏梅, 顾效纲, 等. 农药及制药废水的处理技术及研究进展[J]. 化学试剂, 2019, 41(7): 682-687.
- [4] 董殿波. 农药废水处理研究进展[J]. 污染防治技术, 2015, 28(4): 6-10.
- [5] 张铁军, 臧晓峰, 罗志臣. 农药生产废水处理技术研究进展[J]. 辽宁化工, 2018, 47(7): 687-689.
- [6] 姜城焰, 刘睿, 刘立恒. 农药废水处理研究进展[J]. 轻工科技, 2021, 37(1): 88-91.
- [7] 郁红. 农药污染需系统整治[N]. 中国化工报, 2014-11-06(006).
- [8] 张策. UV 强化 Fe/Ce 双负载 Fenton 体系处理农药废水试验研究[D]. 沈阳: 沈阳建筑大学, 2020.
- [9] 李柄缘, 刘光全, 王莹, 等. 高盐废水的形成及其处理技术进展[J]. 化工进展, 2014, 33(2): 493-497, 515.
- [10] 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.
- [11] 朱滢. 浅谈化学农药对水生态的影响[J]. 科技风, 2019(28): 145.
- [12] 朱春雨, 杨峻, 张楠. 全球主要国家近年农药使用量变化趋势分析[J]. 农药科学与管理, 2017, 38(4): 13-19.
- [13] 卞微. 农药生产废水处理工程工艺技术研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2019.
- [14] 矫彩山, 彭美媛, 王中伟, 等. 我国农药废水的处理现状及发展趋势[J]. 农药, 2007(2): 77-80.
- [15] 陈元邦. 农药废水处理的新方向在于资源化[J]. 中国农资, 2016(29): 21.
- [16] 戎倩云. 2,4-D 农药生产过程中缩合工段废水的处理与资源化[D]. 南京: 南京师范大学, 2019.
- [17] 齐慧芹, 李会芹, 陈卫民. 戊唑醇农药废水资源化处理技术研究[J]. 世界农药, 2009, 31(2): 34-36.
- [18] 芮忠南. 农药含磷废水低排放及资源化综合利用技术开发[R]. 合肥: 安徽国星生物化学有限公司, 2016.
- [19] 黄欣, 陈业钢, 苏楠楠, 等. 高盐废水分质结晶及资源化利用研究进展[J]. 化学工业与工程, 2019, 36(1): 10-

- 23.
- [20] 陈磊. 农药废盐处理与资源化研究进展[C]//中国环境科学学会 2019 年科学技术年会——环境工程技术创新与应用分论坛论文集(三). 北京: 中国环境科学学会环境工程分会, 2019: 4.
- [21] 姜珊, 贾金等, 张敏, 等. 利用农药含钾废渣制备氯化钾[J]. 化工环保, 2012, 32(1): 65-69.
- [22] 王娜. 高盐农药有机废水清洁处理技术[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2016.
- [23] 韩萌. 采用联合制碱法资源化利用高盐废水工艺研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- [24] 关于推进污水资源化利用的指导意见[J]. 广西节能, 2021(1): 5-7.
- [25] 张伟, 王珏. 有机磷农药废水处理技术研究现状[J]. 湖南城市学院学报(自然科学版), 2016, 25(4): 77-80.
- [26] 焦盼盼. 溶剂萃取法处理高浓度含酚有机工业废水[D]. 长沙: 湖南大学, 2016.
- [27] 朱兆坚, 张炜铭, 翟廷婷. 树脂吸附处理没食子酸生产废水研究[J]. 环境科技, 2017, 30(4): 22-27, 32.
- [28] 张伟, 王珏. 有机磷农药废水处理技术研究现状[J]. 湖南城市学院学报(自然科学版), 2016, 25(4): 77-80.
- [29] 高丽丽, 张琳, 杜明照. MVR 蒸发与多效蒸发技术的能效对比分析研究[J]. 现代化工, 2012, 32(10): 84-86.
- [30] 席浩君, 邱永宁. 机械式蒸汽再压缩技术应用于盐废水回收实验研究[J]. 甘肃科技, 2019, 35(8): 48-50.
- [31] 毛彦霞. 机械蒸汽再压缩技术处理含盐废水试验研究[D]. 重庆: 重庆交通大学, 2014.
- [32] 王郁. 电渗析—生化组合法处理高盐废水[D]. 天津: 天津大学, 2013.
- [33] 蒲陆梅. 高级氧化技术在农药降解中的应用[J]. 甘肃农业大学学报, 2007(1): 130-134.
- [34] 唐明元. 浅谈高含盐废水的蒸发零排放技术[J]. 中国资源综合利用, 2019, 37(9): 96-98.
- [35] 杜伟伟, 黄梦雪, 王毅博, 等. 农药废水处理工艺的研究进展[J]. 广州化工, 2019, 47(15): 31-33, 95.
- [36] 马蕴杰, 陈程, 张伟. 吸附树脂改性的研究进展[J]. 辽宁化工, 2019, 48(8): 796-799.
- [37] 王纯, 蒋全科. 农药化工废水处理技术研究[J]. 化工管理, 2016(9): 155.
- [38] 赵宏旭, 刘磊. 机械压缩蒸发盐硝联产新工艺研究探析[J]. 化工管理, 2020(24): 179-180.
- [39] 王鹏. 浅谈机械热压缩式热泵(MVR)工艺制盐的清洁生产水平[J]. 中国石油石化, 2017(7): 137-138.

Present situation and development trend of pesticide wastewater resource treatment technology

LUO Litao^{1,2,3}, CHEN Shan¹, ZHANG Demeng¹, ZHANG Hongtao^{2,3,4}, HUANG Shoubin³, NIU Zhenhua³

1. College of Civil and Architectural Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China

2. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China

3. Beijing Guohuan Tsinghua Environmental Engineering Design & Research Institute Co., Ltd., Beijing 100084, China

4. TSING Holding Environment Co., Ltd., Beijing 100084, China

Abstract Sources, output and water quality characteristics of pesticide wastewater in China are summarized. Through the investigation and analysis of the recycling treatment technology of pesticide wastewater, it is clear that the current recycling treatment technology of pesticide wastewater is facing some difficult problems, such as lack of standard support and policy guidance, lack of effective targeted treatment technology, low utilization rate of resources, high cost of treatment, immature technology and equipment, and shortage of resource integration technology with a wide range of application. By further analyzing the effect of various integrated treatment technologies on pesticide wastewater treatment, it is determined that integrated treatment technology can not only improve the efficiency of pesticide wastewater resource treatment but also make up for the defects of single method, thus enhancing the feasibility and reducing the cost. Integrated technology has become the research trend of pesticide wastewater resource treatment.

Keywords pesticide wastewater; treatment technology of wastewater; resource utilization; policy guidance ●



(责任编辑 刘志远)