



程 迪 胥维昌 主编

化工生产中 有毒物质 污染与防治技术



HUAGONG SHENGCHAN ZHONG
YOU DU WU ZHI
WU RAN YU FANG ZHI JI SHU



化学工业出版社

程 迪 胥维昌 主编

化工生产中 有毒物质 污染与防治技术



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书在简述有毒化合物相关知识以及典型化工行业生产过程中有毒化合物产生情况的基础上,系统介绍了当前化工生产中的清洁生产技术,化工行业废水中有毒污染防治技术,有毒化合物实用处理技术与生物可降解性研究等内容。另外,还以具体案例分析的形式详细介绍了化工生产中各类有毒物质的污染与实用防治技术。

本书可供从事化工、环保等行业的科研、管理人员参考,也可作为高等院校化工、环境保护等相关专业师生的教学辅导书。

图书在版编目(CIP)数据

化工生产中有毒物质污染与防治技术/程迪,胥维昌主编. —北京:化学工业出版社,2015.12
ISBN 978-7-122-25269-2

I. ①化… II. ①程…②胥… III. ①化工生产-有毒物质-污染防治 IV. ①X78

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第229459号

责任编辑:刘 军

文字编辑:向 东

责任校对:蒋 宇

装帧设计:关 飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张22 字数440千字 2016年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:88.00 元

版权所有 违者必究

序 言

化学工业在国民经济发展中起到了重要的支柱作用，相应地推动了社会、经济的发展。与此同时，化学工业也是所有工业体系中的“排污”大户，对环境的影响大，尤其是生产中所排放的有毒有害有机物，更是经常引发一些突发性事件，如死鱼事件、废水污染事件、废酸随意倾倒事件等，给环境安全和人民生活带来了很大的危害。

从我国化学工业整体情况看，目前呈现“三多一少”的局面，即产品类别多，生产企业多，污染排放多，企业盈利少。这样的行业特点使生产企业在面对污染治理时显得有点无奈和束手无策，尤其对精细化工行业，上述特点更加凸显。另外，还存在污染物成分复杂，治理难度大等问题。目前大多数化工企业均建立了相应的“三废”处理装置，但由于对“三废”中各类污染物了解程度低，治理技术的针对性、适用性较差，因此很多企业难以达标排放。

2015年，号称史上最严的环保法实施，这对化学工业企业提出更大的挑战。企业亟需专业从事环保工作的人员能够提供更好的经济可行的技术，有针对性地处理当前所面临的环保问题。

本书是作者多年实际治理研究成果和工业应用实践的凝练和汇聚。作者长期从事化工行业的“三废”治理研究，具有丰富的专业背景和扎实的理论功底，不仅对行业环保状况熟悉，同时也较深入了解化工行业生产和污染物排放情况。本书的出版，不仅可为化工行业企业的污染物治理提供有效的技术支持，同时对环保从业人员也具有很好的参考价值。

期望本书的出版能对我国化工行业环保工作乃至我国环境保护和生态文明建设起到一定的推动作用。

中国中化集团公司副总裁
李彬

2015年10月

前言

化工行业在我国国民经济中发挥着重要作用，同时也是集中产生有毒有机污染物的行业。我国是化工生产和使用大国，各类化学品的生产能力、产量、出口量已处于世界前列，而且行业整体以两位数的速度增长。化工行业特点是：领域广、生产企业多、产品种类繁多、工艺复杂，技术密集度高、产品质量要求高、单位附加值高……。化工行业废水的特点是：有毒有机物含量高、废水成分复杂、含盐量高、色度高，废水中有许多属“三致”类化合物、不可生物降解物或对生物具有抑制作用的物质。由于废水的特殊性，使其长期以来受到国家、社会和企业的高度关注。

在区位优势的带领下，目前我国化工生产企业主要分布在江苏、浙江、辽宁、山东、安徽等地区人口密度大、环境容量小。受国家重点保护的太湖、巢湖、辽河、淮河等环境敏感水域亦在其中。如江苏、浙江的农药企业占全国的35%以上，染（颜）料产量占全国的80%以上，而农药、染（颜）料行业每年排放的废水约占全国工业废水排放总量的2%~3%。虽然水量相对较小，但其浓度高、毒性大，给环境带来巨大影响。目前有毒有机化合物的污染已成为越来越严重的、具有潜在健康危害的区域性水环境问题。各流域水体受有毒有机化合物污染的状况呈显著加剧的趋势。据对我国饮用水源水进行监测显示，已累计检测出有机污染物504种，能确切定量213种，其中卤代烃42种、胺类8种、苯系物27种、醚类3种、单环芳烃30种、呋喃3种、脂类21种、酮类4种、多环芳烃类22种、酚类17种、亚硝胺及其他36种。由此可见，水中有毒有害化合物污染是普遍存在的。

本书详细概述了当前化工生产中有毒化合物的相关知识以及典型化工行业生产过程中有毒化合物产生情况，系统介绍了当前化工生产中的清洁生产技术，化工行业废水中有毒污染物防治技术，有毒化合物实用处理技术与生物可降解性研究等内容。此外，为提高本书的实用性与可操作性，书中还以具体案例分析的形式重点介绍了化工生产中各类有毒物质的污染与实用防治技术。

在本书编写过程中，得到了中国中化集团公司、沈阳化工研究院有限公司，以及沈阳化工研究院设计工程有限公司的高度重视和大力支持，在此表示衷心的感谢！

由于作者水平和经验有限，书中难免存在疏漏之处，敬请同仁和读者予以批评和指正。

编者

2015年8月于沈阳

目 录

第一章 有毒化合物概论 / 1

第一节 概论	1
一、 简介	1
二、 有毒化合物的确定	1
三、 有毒化学品的分布及临界量	2
四、 有毒化学品的环境风险和健康危险性	8
第二节 有毒化学品的毒性与毒理	9
一、 常见有毒物质的毒性	10
二、 常见剧毒药品的性状及其危害	12
三、 常见有毒化学品毒理	13
四、 免疫毒性检测方案	14
第三节 有毒化学品评价及风险对策	15
一、 有毒化学品的接触评价	15
二、 有毒化学品的危险事故	17
三、 有毒化学品的风险对策	19
第四节 国内外环境管理体系及标准	21
一、 概述	21
二、 优先控制污染物	22
三、 美国环境政策介绍及部分标准	28
四、 我国杂环类农药水污染物排放标准	32

第二章 典型化工行业生产过程中有毒化合物产生情况 / 36

第一节 农药行业生产过程有毒化合物产生情况	36
一、 农药工业概况	36
二、 农药合成中重要的单元反应及有毒化合物排放节点	38
三、 典型农药生产过程有毒化合物排放情况	71
第二节 染料行业生产过程有毒化合物产生情况	75
一、 染料行业概述	75
二、 染料分类	76

三、染料合成中重要的单元反应及所应用的中间体	77
四、染料行业废水中有毒化合物排放情况	79
第三节 煤化工行业生产过程有毒污染物排放情况	84
一、煤化工行业概述	84
二、煤化工工艺及排污节点	85
三、典型煤化工产品生产及排污节点	91
第四节 发酵类制药行业生产过程	94
一、发酵类制药行业概述	94
二、抗生素的生产工艺	98
三、废水来源及排污节点	106
第五节 氮肥行业生产过程污染物产生情况	109
一、产品概述	109
二、生产工艺及排污节点	110
三、废水水质水量	111
第六节 磷肥行业生产过程有毒化合物产生情况	112
一、概述	112
二、磷肥发展	112
三、磷肥生产方法	113
四、磷肥主要品种	113
五、环境问题	113
六、常用废水治理工艺	115

第三章 清洁生产 / 117

第一节 染料行业清洁生产技术	117
一、概述	117
二、合成工艺的改进	118
三、环保型产品替代	121
四、资源回用	126
第二节 农药行业清洁生产	127
一、酰胺类除草剂清洁工艺	127
二、毒死蜱清洁生产	133

第四章 化工行业废水中有毒污染物防治技术 / 137

第一节 农药行业废水中有毒污染物防治技术	137
一、概述	137
二、农药废水处理技术	137

第二节 染料行业废水中有毒污染防治技术	141
一、概述	141
二、染料废水处理技术	142
三、典型染料产品废水处理技术的工业应用	149
第三节 煤化工行业废水污染防治	154
一、概述	154
二、煤化工废水治理技术	155
三、工业化技术应用经济性分析	169
第四节 发酵类制药行业废水污染防治	170
一、概述	170
二、抗生素废水的处理技术	171
三、发酵制药废水处理工程应用	188
第五节 氮肥行业废水的污染防治技术	190
一、概述	190
二、氮肥行业废水处理技术	191
三、工业化应用案例分析	192
第六节 氟化工行业废水的处理技术	197
一、概述	197
二、含氟废水的处理技术	201
三、含氟废水处理技术的工程应用	213

第五章 有毒化合物处理实用技术 / 217

第一节 液膜分离技术	217
一、原理	217
二、液膜的传质机理	217
三、液膜分离技术工艺过程	220
四、液膜分离技术在化工废水处理中的应用	221
第二节 MVR 技术	228
一、MVR 技术情况介绍	228
二、基本原理	229
三、MVR 蒸发器主要设备构成	229
四、MVR 蒸发器种类	230
五、MVR 蒸发器与传统蒸发器的对比	230
六、MVR 应用领域	231
第三节 焚烧炉	231
一、废水焚烧炉技术特点	231
二、焚烧炉炉型介绍	232

三、焚烧炉关键操作参数	236
四、焚烧炉的应用	237
第四节 膜生物反应器技术	241
一、概述	241
二、国内外发展趋势	243
第五节 湿式氧化技术	248
一、湿式氧化技术特点及发展	248
二、湿式氧化机理及动力学	251
三、影响湿式氧化处理效果的主要因素	253
四、湿式氧化工艺和设备	256
五、湿式氧化的应用	261
第六节 光气尾气的治理技术	266
一、简介	266
二、处理技术	267
第七节 络合萃取技术	268
一、络合萃取法	268
二、络合萃取过程的影响因素	268
三、络合萃取技术的应用	270

第六章 有毒化合物的生物可降解性研究 / 274

第一节 微生物的转化和降解	274
一、概述	274
二、微生物对卤代类（特别是氯代）有机污染物的降解	276
三、微生物对有机磷化合物的降解	277
四、微生物对多环芳烃的降解	278
五、微生物对酚类的降解	280
六、微生物对氯酚的降解	281
七、微生物对硝基苯的降解	282
八、微生物对对硝基苯酚的降解	282
第二节 高盐废水生物降解性	282
一、高盐废水产生途径	283
二、高盐废水处理工艺	283
三、高盐废水生物处理的研究现状	287
四、嗜盐菌的特性	288
五、高盐废水生物处理的研究方向	289
六、高盐模拟废水生物降解实验研究	290

第三节 微生物降解的应用	292
--------------------	-----

第七章 案例分析 / 296

第一节 活性染料生产废水处理工程实例	296
第二节 青霉素生产废水处理工程实例	306
第三节 煤化工生产废水处理工程实例	309
第四节 草甘膦生产废水处理工程实例	314
第五节 利福霉素钠盐生产废水处理工程实例	320
第六节 混二硝基苯生产废水处理工程实例	323
第七节 含吡啶废水处理工程实例	325
第八节 荧光增白剂生产废水处理工程实例	330
第九节 糖精生产废水处理工程实例	335

参考文献 /340

第一章

有毒化合物概论

第一节 概 论

一、简介

有毒化合物是根据化学品的生产量（使用量）、化学品的理化性质和毒理学性质、对人体健康和环境危害与风险以及对公众和社会的重要性等因素，从现有的化学品中筛选出来的一些已知或怀疑对人类有致癌、致畸、致突变的物质或对环境有严重危害的物质。

随着经济的发展和科学技术的进步，化学品的种类及数量与日俱增。但由于使用不当和管理不善，使大量有毒有害化学品进入环境，又给人类带来了难以预料的危害。据统计，全世界合成化学品已超过 700 万种，化学品现正以每年新增 1000 种的速度发展着。这其中约有 5 万余种是有毒化学品。有毒化学品具有很强的毒性，它对生态环境和人类健康的危害是严重的。它能使生物和人体健康遭受急性中毒或产生长期的潜在性危害，从而导致“三致”的发生。有毒化学品从生产、储存、运输、使用，直至最终进入环境的每个环节都可能对生态环境和人群健康构成威胁。但是，有毒化学品的生产、运输、使用等，又是国民经济发展和人民生活所必需的。近年来，由于有毒化学品泄漏、处置不当或在运输、储存过程中发生泄漏、燃烧、爆炸等突发性污染事故，对生态环境和人群健康造成了危害。根据我国有毒化学品的生产使用状况和经济、社会、环境的实际情况和特点来看，只有加强环境管理，才能防治其危害。

二、有毒化合物的确定

1. 定性标准

- (1) 有危及人类生命的可能。
- (2) 短期内诱发产生疾病或身体伤害。

- (3) 对人体健康产生有害影响。
- (4) 使人类或实验动物产生癌变或其他肿瘤。
- (5) 使人类或实验动物具有遗传毒性。
- (6) 使人类或实验动物的胚胎在发展中发生变异，导致身体缺陷的产生。

2. 定量标准

有毒化学品进入机体后，累积达一定的量，能与体液和组织发生生物化学作用或生物物理学变化，扰乱或破坏肌体的正常生理功能，引起暂时性或持久性的病理改变，甚至会危及生命。常规指标为经口： $LD_{50} \leq 500\text{mg/kg}$ （固体）， $LD_{50} \leq 2000\text{mg/kg}$ （液体）；经皮： $LC_{50} \leq 1000\text{mg/L}$ （24h 接触）；吸入： $LC_{50} \leq 10\text{mg/L}$ （粉尘、烟雾、蒸气）。

在 HJ/T 1692004《建设项目环境风险评价技术导则》中，对有毒物质的毒性分级标准见表 1-1。

表 1-1 物质危险性标准

项目		LD ₅₀ (大鼠经口)/(mg/kg)	LD ₅₀ (大鼠经皮)/(mg/kg)	LC ₅₀ (小鼠吸入,4h)/(mg/L)
有毒物质	1	<5	<1	<0.01
	2	5<LD ₅₀ <25	10<LD ₅₀ <50	0.1<LC ₅₀ <0.5
	3	25<LD ₅₀ <200	50<LD ₅₀ <400	0.5<LC ₅₀ <2

在 GBZ 230—2010《职业性接触毒物危害程度分级》标准中，对毒物的分级标准见表 1-2。

3. 优先控制的有毒化学品的确定原则

优先控制的有毒化学品都是一些毒性大，甚至具有“三致性”的化合物。

- (1) 数量入选 达到一定产量或使用量的有毒化学品，才可能对环境 and 人体健康造成危害。因此，首先要初步确定筛选量值。
- (2) 利用国外优先控制污染物清单 包括：①美国《联邦清洁水法》中限制和管理 126 种优先污染物名单；②日本优先化学品清单（600 种）；③联邦德国国内政部颁布的水中 207 种有害物质清单；④荷兰优选化学品清单（47 种）；⑤国际优选化学品一览表（198 种）。
- (3) 国外禁用或限用的有毒化学品。
- (4) 根据卫生学和毒理学特点，具有致癌、致畸、致突变的化学品。
- (5) 中国环境优先污染物黑名单中列出的有毒化学品。
- (6) 发生过污染事故及环境检出率高的有毒化学品。

三、有毒化学品的分布及临界量

有毒化学品在不同行业的分布和有毒化合物及其临界量可分别见表 1-3 和表 1-4。

表 1-2 职业性接触毒物危害程度等级和评分依据

分项指标		极度危害	高度危害	中度危害	轻度危害	轻微危害	权重系数
积分值		4	3	2	1	0	
急性吸入 LC ₅₀	气体/(cm ³ /m ³)	<100	≥100~<500	≥500~<2500	≥2500~<20000	≥20000	5
	蒸气/(mg/m ³)	<500	≥500~<2000	≥2000~<10000	≥10000~<20000	≥20000	
	粉尘和烟雾/(mg/m ³)	<50	≥50~<500	≥500~<1000	≥1000~<5000	≥5000	
	急性经口 LD ₅₀ /(mg/kg)	<5	≥5~<50	≥50~<300	≥300~<2000	≥2000	
急性经皮 LD ₅₀ /(mg/kg)		<50	≥50~<200	≥200~<1000	≥1000~<2000	≥2000	1
刺激与腐蚀性		pH ≤ 2 或 pH ≥ 11.5; 具有腐蚀作用或不可逆损伤作用	强刺激作用	中等刺激作用	轻刺激作用	无刺激作用	2
致敏性		有证据表明该物质能引起人类特定的呼吸系统致敏或重要脏器的变态反应性损伤	有证据表明该物质能导致人类皮肤过敏	动物实验证据充分, 但无人类有关证据	现有动物实验证据不能对该物质的致敏性做出结论	无致敏性	2
生殖毒性		明确的人类生殖毒性; 已确定对人类生殖能力、生育或发育造成有害效应的毒物, 人类母体接触后可引起子代先天性缺陷	推定的人类生殖毒性; 动物实验生殖毒性明确, 但与人类生殖毒性作用尚未确定因果关系, 推定对人的生殖能力或发育产生有害影响	可疑的人类生殖毒性; 动物试验生殖毒性明确, 但无人类生殖毒性资料	人类生殖毒性未定论; 现有证据或资料不足以对毒物的生殖毒性做出结论	无人类生殖毒性; 动物试验呈阴性, 人群调查结果未发现生殖毒性	3
致癌性		I 组, 人类致癌物	II A 组, 近似人类致癌物	II B 组, 可能人类致癌物	III 组, 未归入人类致癌物	IV 组, 非人类致癌物	4

分项指标	极度危害	高度危害	中度危害	轻度危害	轻微危害	权重系数
实际危害后果与预后	职业中毒病死率 ≥10%	职业中毒病死率< 10%；或致残(不可逆 损害)	器质性损害(可逆性 重要脏器损害),脱离 接触后可治愈	仅有接触反应	无危害后果	5
扩散性(常温或工业使用时 状态)	气态	液态,挥发性高(沸 点<50℃);固态,扩散 性极高(使用时形成烟 或烟尘)	液态,挥发性中(沸 点≥50~<150℃);固 态,扩散性高(细微而 轻的粉末,使用时可见 尘雾形成,并在空气中 停留数分钟以上)	液态,挥发性低(沸 点≥150℃);固态,晶 体、粒状固体、扩散性 中,使用时能见到粉尘 但很快落下,使用后粉 尘留在表面	固态,扩散性低[不 会破碎的固体小球 (块),使用时几乎不产 生粉尘]	3
蓄积性(或生物半减期)	蓄积系数(动物实 验,下同)<1;生物半 减期≥4000h	蓄积系数≥1~<3; 生物半减期≥400~ <4000h	蓄积系数≥3~<5; 生物半减期≥40~ <400h	蓄积系数>5;生物 半减期≥4~<40h	生物半减期<4h	1

注:1.急性毒性分级指标以急性吸入毒性和急性经皮毒性为分级依据。无急性吸入毒性数据的物质,参照急性经皮毒性数据、且不经皮吸收的物质,按轻微危害分级;无急性经皮毒性数据、但可经皮肤吸收的物质,参照急性吸入毒性分级。

2.强、中、轻和无刺激作用的分级依据是GB/T 21604和GB/T 21609。

3.缺乏蓄积性、致敏性、致癌性、生殖毒性分级有关数据的物质的分项指标暂按极度危害赋值。

4.工业使用五年内的新化学品,无实际危害后果资料的,该分项指标暂按极度危害赋值;工业使用5年以上的物质,无实际危害后果资料的,该分项指标按轻微危害赋值。

表 1-3 有毒化学品在不同行业的分布

序号	化学品名	行业分布
1	丙烯腈	医药
2	苯	化工、轻工等
3	二氯甲烷	化工、军工等
4	甲苯	化工、轻工、医药、冶金
5	四氯化碳	医药、机械等
6	苯酚	化工、轻工、医药等
7	萘	轻工等
8	硫酸二甲酯	医药
9	二甲苯	化工、轻工、机械等
10	三氯乙烯	电子
11	聚氯乙烯	轻工等
12	二苯胺	化工
13	乙醇	化工、医药、轻工、机械
14	甲醛	化工、轻工、医药等
15	汽油	各行业
16	N,N-二甲基甲酰胺	医药
17	甲胺	医药
18	三乙醇胺	化工、轻工
19	邻苯二甲基二丁酯	化工、轻工等
20	联苯	化工
21	硝基甲苯	化工
22	三氯甲烷	医药、食品、加工
23	丙酮	医药、轻工、化工等
24	液氯	化工等
25	镍及其化合物	机械、轻工、化工等
26	铅及其化合物	化工、轻工、机械等
27	铬及其化合物	化工、轻工、机械等
28	锌及其化合物	化工、轻工、机械、医药
29	钼及其化合物	轻工、机械等
30	砷及其化合物	化工、轻工
31	铋及其化合物	轻工等
32	氟化物	轻工、冶金、机械等
33	氰化物	医药、轻工、机械等
34	镉及其化合物	化工等
35	石棉	建材

表 1-4 有毒化合物及其临界量

序号	物质名称	生产场所临界量/t	储存场所临界量/t
1	氨	40	100
2	氯	10	25
3	碳酰氯	0.30	0.75
4	一氧化碳	2	5
5	三氧化硫	30	75
6	硫化氢	2	5
7	氟化氢	2	5
8	羰基硫	2	5
9	氯化氢	20	50
10	砷化氢	0.4	1
11	锑化氢	0.4	1
12	磷化氢	0.4	1
13	硒化氢	0.4	1
14	六氟化硒	0.4	1
15	六氟化碲	0.4	1
16	氰化氢	8	20
17	氯化氰	8	20
18	二甲亚胺	8	20
19	二硫化碳	40	100
20	氮氧化物	20	50
21	氟	8	20
22	二氟化氧	0.4	1
23	三氟化氯	8	20
24	三氟化硼	8	20
25	三氯化磷	8	20
26	氧氯化磷	8	20
27	二氯化硫	0.4	1
28	溴	40	100
29	硫酸(二)甲酯	20	50
30	氯甲酸甲酯	8	20
31	八氟异丁烯	0.30	0.75
32	氯乙烯	20	50
33	2-氯-1,3-丁二烯	20	50

续表

序号	物质名称	生产场所临界量/t	储存场所临界量/t
34	三氯乙烯	20	50
35	六氟丙烯	20	50
36	3-氯丙烯	20	50
37	甲苯-2,4-二异氰酸酯	40	100
38	异氰酸甲酯	0.30	0.75
39	丙烯腈	40	100
40	乙腈	40	100
41	丙酮氰醇	40	100
42	2-丙烯-1-醇	40	100
43	丙烯醛	40	100
44	3-氨基丙烯	40	100
45	苯	20	50
46	甲苯	40	100
47	二甲苯	40	100
48	甲醛	20	50
49	烷基铅类	20	50
50	羰基镍	0.4	1
51	乙硼烷	0.4	1
52	戊硼烷	0.4	1
53	3-氯-1,2-环氧丙烷	20	50
54	四氯化碳	20	50
55	氯甲烷	20	50
56	溴甲烷	20	50
57	氯甲基甲醚	20	50
58	一甲胺	20	50
59	二甲胺	20	50
61	N,N-二甲基甲酰胺	20	50
62	氯酸钾	2	20
63	过氧化钾	2	20
64	过乙酸(浓度大于60%)	1	10
65	过氧化顺式丁烯二酸叔丁酯	1	10
66	过氧化(二)异丁酰(浓度大于50%)	1	10