



中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1293—2023

农药制造工业污染防治可行技术指南

Guideline on available techniques of pollution prevention and control for
pesticide industry

本电子版为正式标准文本，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

2023-03-09 发布

2023-06-01 实施

生态环境部 发布

目 次

前 言.....ii

1 适用范围.....1

2 规范性引用文件.....1

3 术语和定义.....2

4 行业生产与污染物的产生.....4

5 污染预防技术.....5

6 污染治理技术.....7

7 环境管理措施.....15

8 污染防治可行技术.....20

附录 A（资料性附录） 常见农药中间体品种.....25

附录 B（资料性附录） 农药分类及其代表品种.....26

附录 C（资料性附录） 农药制造工业主要废水污染特征.....27

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水污染防治法》《中华人民共和国海洋环境保护法》《中华人民共和国大气污染防治法》《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》《中华人民共和国噪声污染防治法》《中华人民共和国土壤污染防治法》等法律，防治环境污染，改善生态环境质量，推动农药制造工业污染防治技术进步，制定本标准。

本标准提出了农药制造工业的废水、废气、固体废物和噪声污染防治可行技术。

本标准的附录 A～附录 C 为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部科技与财务司、大气环境司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：沈阳化工研究院有限公司、中国农药工业协会、生态环境部南京环境科学研究所、中化国际（控股）股份有限公司。

本标准生态环境部 2023 年 3 月 9 日批准。

本标准自 2023 年 6 月 1 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

农药制造工业污染防治可行技术指南

1 适用范围

本标准提出了农药制造工业的废水、废气、固体废物和噪声污染防治可行技术。

本标准可作为农药制造工业企业或生产设施建设项目及农药制造工业污水集中处理设施的环境影响评价、国家污染物排放标准制修订、排污许可管理和污染防治技术选择的参考。

农药生产的中间体生产企业的污染防治可参照本标准执行。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

GB/T 4754—2017	国民经济行业分类
GB 8978	污水综合排放标准
GB 12348	工业企业厂界环境噪声排放标准
GB 14554	恶臭污染物排放标准
GB 18484	危险废物焚烧污染控制标准
GB 18597	危险废物贮存污染控制标准
GB 18598	危险废物填埋污染控制标准
GB 18599	一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准
GB 21523	杂环类农药工业水污染物排放标准
GB 37822	挥发性有机物无组织排放控制标准
GB 39727	农药制造工业大气污染物排放标准
GB/T 50483	化工建设项目环境保护工程设计标准
HJ 577	序批式活性污泥法污水处理工程技术规范
HJ 1033	排污许可证申请与核发技术规范 工业固体废物和危险废物治理
HJ 1093	蓄热燃烧法工业有机废气治理工程技术规范
HJ 1095	芬顿氧化法废水处理工程技术规范
HJ 1209	工业企业土壤和地下水自行监测技术指南（试行）
HJ 1250	排污单位自行监测技术指南 工业固体废物和危险废物治理
HJ 2006	污水混凝与絮凝处理工程技术规范
HJ 2007	污水气浮处理工程技术规范
HJ 2009	生物接触氧化法污水处理工程技术规范
HJ 2010	膜生物法污水处理工程技术规范
HJ 2013	升流式厌氧污泥床反应器污水处理工程技术规范
HJ 2014	生物滤池法污水处理工程技术规范
HJ 2023	厌氧颗粒污泥膨胀床反应器废水处理工程技术规范

HJ 2025	危险废物收集、贮存、运输技术规范
HJ 2026	吸附法工业有机废气治理工程技术规范
HJ 2027	催化燃烧法工业有机废气治理工程技术规范
HJ 2034	环境噪声与振动控制工程技术导则
HJ 2047	水解酸化反应器污水处理工程技术规范
《危险废物转移管理办法》（生态环境部、公安部、交通运输部令 第 23 号）	
《国家危险废物名录（2021 年版）》（生态环境部、国家发展和改革委员会、公安部、交通运输部、国家卫生健康委员会令 第 15 号）	
《企业环境信息依法披露管理办法》（生态环境部令 第 24 号）	
《企业环境信息依法披露格式准则》（环办综合〔2021〕32 号）	
《农药建设项目重大变动清单（试行）》	
《新化学物质环境管理登记办法》（生态环境部令 第 12 号）	
《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》	

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

农药 pesticide

用于预防、消灭或者控制危害农业、林业的病、虫、草和其他有害生物以及有目的地调节植物、昆虫生长的化学合成或者来源于生物、其他天然物质的一种物质或者几种物质的混合物及其制剂。

3.2

农药制造业 pesticide industry

GB/T 4754—2017 中规定的农药制造业（C263），包括化学农药制造（C2631）和生物化学农药及微生物农药制造（C2632）。农药制造过程包括农药中间体制造、原药制造、制剂加工与复配。

3.3

农药制造业污水集中处理设施 concentrated wastewater treatment facilities for pesticide industry

专门为两家及两家以上农药制造业排污单位提供污水处理服务的污水集中处理设施。

3.4

污染防治可行技术 available techniques of pollution prevention and control

根据我国一定时期内环境需求和经济水平，在污染防治过程中综合采用污染预防技术、污染治理技术和环境管理措施，使污染物排放稳定达到国家污染物排放标准、规模应用的技术。

3.5

有机磷类农药 organophosphorus pesticides

含有磷酸有机衍生物（主要为磷酸酯类或硫代磷酸酯类）化学结构的农药，包括草甘膦、辛硫磷、毒死蜱、丙溴磷、乐果、马拉硫磷、二嗪磷、草铵膦、乙酰甲胺磷、三唑磷、异稻瘟净、稻丰散、敌敌畏、敌百虫、氧乐果等。

3.6

拟除虫菊酯类农药 pyrethroid pesticides

仿效天然除虫菊化学结构的合成农药，包括氯氰菊酯、溴氰菊酯、甲氰菊酯、氰戊菊酯、氯氟氰菊酯、氟氯氰菊酯、联苯菊酯、烯丙菊酯、胺菊酯、丙炔菊酯、氯菊酯、苯醚菊酯等。

3.7

磺酰脲类农药 sulfonylurea pesticides

含有芳香基、磺酰脲桥和杂环三部分化学结构的农药，包括苄嘧磺隆、苯磺隆、甲磺隆、氯嘧磺隆、烟嘧磺隆、吡嘧磺隆、醚苯磺隆、噻吩磺隆、甲嘧磺隆、醚磺隆、单嘧磺隆和乙氧磺隆等。

3.8

酰胺类农药 amide pesticides

含有氯乙酰胺化学结构的农药，包括甲草胺、乙草胺、丁草胺、丙草胺、异丙草胺及异丙甲草胺等。

3.9

有机氯类农药 organochlorine pesticides

含有有机氯元素的农药，包括百菌清等。

3.10

氨基甲酸酯类农药 carbamate pesticides

含有氨基甲酸酯衍生物化学结构的农药，包括如下系列：羰基氨基甲酸酯类，如甲萘威；苯基氨基甲酸酯类，如异丙威；氨基甲酸酯类，如涕灭威；杂环甲基氨基甲酸酯类，如克百威等。

3.11

有机硫类农药 organic sulfur pesticides

含有有机硫化学结构的农药，包括代森系列、沙蚕毒素系列、福美类等。

3.12

苯氧羧酸类农药 phenoxy acid pesticides

含有苯氧羧酸化学结构的农药，主要包括两个系列：一是以 2,4-二氯酚为本体的，如 2,4-二氯苯氧乙酸（2,4-滴）、2,4-二氯苯氧丙酸（2,4-滴 P）、2,4-二氯苯氧丁酸（2,4-滴 B）；二是以邻甲酚为本体的，如 2 甲 4 氯酸（MCPA）、2 甲 4 氯丙酸（MCP P）、2 甲 4 氯丁酸（MCPB）。

3.13

生物类农药 biological pesticides

作为农药用途的生物活体及其生理活性物质，包括生物化学农药（信息素、激素、天然植物生长调节剂和天然昆虫生长调节剂、酶）、微生物农药（细菌、真菌、病毒和原生动物等）、农用抗生素、植物源农药（有效成分来源于植物体的农药）、天敌生物（商业化的具有防治有害生物的生物活体，微生物农药除外）等。

3.14

杂环类农药 heterocyclic pesticides

分子结构中含有杂环，且不属于 3.4-3.12 中所列类别的农药，包括吡虫啉、三唑酮、多菌灵、百草枯、莠去津、氟虫腈等。

3.15

挥发性有机物 volatile organic compounds (VOCs)

参与大气光化学反应的有机化合物，或者根据有关规定确定的有机化合物。

3.16

VOCs 物料 VOCs-containing materials

VOCs 质量占比大于等于 10% 的原辅材料、产品和废料（渣、液），以及有机聚合物原辅材料和废料（渣、液）。

3.17

农药中间体 pesticide intermediates

专门用于农药原药合成，或者以农药原药合成为主要用途的化合物，参见附录 A。

4 行业生产与污染物的产生

4.1 行业生产工艺

4.1.1 按照生产工艺，农药主要分为化学农药、生物类农药两类。农药分类及其代表品种参见附录 B。

4.1.2 化学农药制造可分为化学合成、分离和制剂加工三个阶段，各阶段涉及以下过程：

- a) 化学合成阶段涉及酯化、氯化、氧化、还原、烷基化、缩合等单元反应；
- b) 分离阶段涉及分相、洗涤、萃取、蒸馏、重结晶、过滤、精馏、干燥等单元操作；
- c) 制剂加工阶段涉及复配、混合定型、产品包装等过程，其中混合定型涉及粉碎、浓缩、干燥、过滤和成型（颗粒剂、水溶性粒剂造粒）等。

4.1.3 生物类农药制造可分为发酵液制备、产品提取、化学合成反应（可选择）、制剂加工四个阶段。

4.1.4 农药制造工业使用的主要原辅材料包括：无机化合物，如氯气、盐酸、碳酸钠、三氯化磷、氢氧化钾、浓硫酸、浓硝酸、氢氧化钠、氨水、碘化钾、氯化铁等；有机化合物，如乙醇胺（MEA）、甲醛、三乙胺、氯乙酰氯、甲醇、乙醇、N,N-二甲基苯胺、甲氧基丙酮、乙酸、丙烯腈、氯化亚砷、正丙基乙醇、二氯甲烷、异丙胺、乙胺、二甲基甲酰胺（DMF）、硫酸二甲酯、三氯乙烯、甲硫醇钠、甲苯、二甲苯、邻甲酚、2,4-二氯酚、氯甲烷、农药中间体等。

4.2 污染物的产生

4.2.1 水污染物

4.2.1.1 按照生产环节，水污染物主要来源于生产工序（反应釜、发酵釜、精制装置、干燥装置、分离设备等）、辅助工序（真空设备、循环冷却水系统、废气处理设施、夏季高温下储罐喷淋降温措施、实验室等）、日常维护工序（设备清洗水、地面冲洗水等）、受污染雨水等。

4.2.1.2 工艺废水主要来源于生产工序，污染物主要为 COD_{Cr} 、SS、氨氮、总氮、总磷。废水中有机污染物为：苯酚类、苯胺类、氯苯类、硝基苯、有机磷化合物、有机硫化合物、有机氯化物、三唑类、吡啶类、嘧啶类、原药活性成分（氨基甲酸酯类、苯氧羧酸类、拟除虫菊酯类、磺酰胺类、有机磷类、有机硫类、杂环类、有机氯类、酰胺类、生物类）等。工艺废水水质随产品种类范围变化较大。农药制造工业主要废水污染特征参见附录 C。

4.2.2 大气污染物

4.2.2.1 农药制造工业大气污染物排放可分为有组织废气排放和无组织废气排放。

4.2.2.2 农药制造工业生产过程中产生的有组织排放废气主要包括：

- a) 工艺废气：主要来源于反应工序、混合工序、分离工序、精制工序、干燥工序等，包含无机酸碱：氯化氢、硫化氢、氨等；VOCs：溶剂、光气、苯酚、苯胺、小分子的有机胺等；其主要污染物有颗粒物、VOCs、氨、氯化氢、恶臭物质等，随产品及生产工艺变化而不同。各污染物产生浓度：VOCs 为 $1000 \text{ mg/m}^3 \sim 50000 \text{ mg/m}^3$ ，氨为 $20 \text{ mg/m}^3 \sim 20000 \text{ mg/m}^3$ ，氯化氢为 $100 \text{ mg/m}^3 \sim 50000 \text{ mg/m}^3$ ；
- b) 含尘废气：主要来源于制剂加工工序和产品包装工序。颗粒物产生浓度为 $1000 \text{ mg/m}^3 \sim 10000 \text{ mg/m}^3$ ；
- c) 发酵尾气：主要来源于生物类农药的发酵工序，主要污染物有颗粒物、VOCs 和恶臭物质；
- d) 环保设施焚烧炉烟气：主要污染物有二氧化硫、氮氧化物、颗粒物、二噁英等；
- e) 废水处理站、危险废物暂存区废气：主要来源于脱盐蒸发设备废气、污泥脱水过程废气、废水

集输及生化处理过程设施排气等。主要污染物有 VOCs、恶臭物质、硫化氢等。

4.2.2.3 农药制造工业生产过程中产生的无组织排放废气主要包括：VOCs 物料储存、VOCs 物料转移和输送、工艺过程、设备与管线组件、敞开液面 VOCs 无组织排放等。主要污染物指标有 VOCs、臭气浓度和颗粒物等。

4.2.3 固体废物

农药制造工业生产过程产生的固体废物主要包括：

- a) 生产过程：缩合反应、发酵、精馏、蒸发浓缩、压滤、离心、溶剂回收等工艺过程中产生的废母液、废催化剂、废农药或废渣，精制分离、制剂加工、产品包装等过程产生的废液、废布袋或废渣，反应罐及容器清洗废液，主要以间歇排放为主；
- b) 污染防治过程：废水处理、废气处理、危险废物处理等设备设施产生的污泥、废吸附材料、废布袋、废盐或废渣，主要以间歇排放为主；
- c) 辅助工程：纯水制备系统产生的废树脂、冷冻压缩设备设施产生的废冷冻机油、使用燃料油的设备设施产生的废燃料油及燃料油储存过程中产生的油泥、研究开发及分析检测实验室产生的废液或废渣等。

4.2.4 噪声

农药制造工业噪声主要来自各类机泵、真空泵、制冷机组、空压机、风机、空调机组等设备的运转以及发酵罐灭菌放空过程，源强水平为 55 dB(A)~110 dB(A)。

5 污染预防技术

5.1 资源回收

5.1.1 溶剂回收

5.1.1.1 涉及到使用溶剂的农药制造工业企业可采用萃取、蒸馏等化工单元操作技术回收溶剂，提高溶剂回收率。在使用异辛烷、异己烷等异构烷烃类溶剂时，要保证较高的回收率或回用率，避免这类溶剂进入水体。

5.1.1.2 在拟除虫菊酯类农药合成过程中，采用蒸馏或精馏制得精制甲醇；采用蒸馏或精馏技术回收四氢呋喃（THF）等；采用蒸馏或精馏回收三乙胺，氢氧根（OH⁻）浓度达到三乙胺使用要求，水分低于 0.2%，回收率可达 70%左右。

5.1.2 副产物回收

甘氨酸法草甘膦生产过程中，对副产物氯甲烷回收和利用，回收得到的氯甲烷纯度大于 99.5%，水分小于 0.01%，回收率可达 95%。

5.1.3 盐的资源化

5.1.3.1 高盐高浓度有机废液流化床和移动床清洁燃烧处理技术，适用于高浓度废水、蒸馏釜残、蒸发母液等高含盐有机废水，采用该技术处理后，可以实现固废源头无害化，达到相关标准要求的可进行资源化利用。包括氯化钠、硫酸钠、氯化钾、磷酸盐等；

5.1.3.2 对于混合盐，无害化之后的高品质氯化钠结晶分盐技术，实现氯化钠的资源化。需关注资源化去向，不得直接或间接用于食品、饲料、水产品等领域。

5.2 清洁生产工艺

5.2.1 一般原则

5.2.1.1 采用无毒、低毒、低反应活性的原料替代剧毒或高反应活性的原料：

- a) 农药研发和生产中采用环境友好型溶剂，化学原药生产中采用乙酸乙酯，乙醇和丙酮等非卤代烃类或非芳香烃类溶剂替代二氯甲烷、苯、甲苯、三氯甲烷（氯仿）和三氯乙烯等，乳油制剂研发和生产中采用植物源溶剂替代苯、甲苯、二甲苯、乙苯、甲醇、N,N-二甲基甲酰胺等；
- b) 采用水基型制剂替代产生较重污染的剂型。制剂产品研发和生产中采用水分散粒剂、可溶性粉剂等水基型制剂替代乳油和可湿性粉剂；
- c) 宜开发使用离子液的反应，并注意提高离子液的循环利用率。

5.2.1.2 尽量避免在生产流程中使用辅助物质（如溶剂、分离剂等）、消耗性的材料，尽量选择可再生材料。

5.2.1.3 设备清洗时应选用不腐蚀设备且本身易被清除的清洁剂等。

5.2.1.4 减少发酵过程含氮、硫酸盐、磷酸盐等物质的使用，宜在生物农药生产过程中采用新技术、新工艺，以减少含氮物质、含硫酸盐辅料、含磷物质、重金属等影响后续污染治理过程及造成二次污染的物质的使用。

5.2.1.5 宜开发反应选择性好、工艺流程短、连续化和自动化水平高的产品生产技术和过程资源化程度高的工艺。

5.2.1.6 宜开发先进的化学工程技术和装备，提高化学反应、化工分离的效率和技术水平，有效减少化工危险废物的产生量。

5.2.1.7 因生产需要进行设备（主要是反应釜及管道）清洁，选择的溶剂可通过搅拌或加热的方式进行清洗。清洗完毕后，通过真空或微升温加热，排出设备内的残留溶剂。

5.2.1.8 宜采取措施保证持续有效的防止有毒有害物质渗漏、流失、扬散，减少生产过程中的跑冒滴漏。

5.2.2 水相法工艺

毒死蜱优先采用水相法合成工艺，将三氯吡啶醇钠一次性加入水介质中，在三元复合催化剂作用下形成高度分散体系进行反应，水溶液在体系内可循环8次以上。此法可有效减少废水中有机磷的排放，有机磷可减排90%以上。同时应当符合《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》有关要求。

5.2.3 甲叉法生产工艺

甲草胺、乙草胺、丁草胺农药生产企业优先使用甲叉法工艺，废水排放量可减排50%以上， COD_{Cr} 、总磷污染物排放量可减排75%以上，同时避免氯甲基醚的生产和使用。

5.2.4 络合法生产工艺

在常温常压条件下采用氯甲烷、三氯化磷、三氯化铝反应得到三元络合物，在二元催化剂的作用下由铝屑及氯化钠还原解析得到甲基二氯化磷，再与乙醇反应制备甲基亚磷酸二乙酯，再经缩合、加成、水解等制备草胺磷。

5.2.5 其它清洁生产工艺

通过3-氯-2-甲基联苯聚甲醛的格氏羟基化技术、酰氯与苕醇的无缚酸剂直接酯化技术、多溴苯的转位技术、溶剂及废弃物的回收利用技术等，实现高浓度工艺废水减排44%，同时避免吡啶的使用。

5.2.6 清洁原料替代工艺

采用无毒、低毒、低反应活性的原料替代剧毒或高反应活性的原料。二苯醚酸的合成中，优先选用空气催化氧化工艺，控制氧化剂氧化工艺；邻苯二胺的合成中，优先选用加氢还原工艺，控制铁粉还原工艺。

5.3 设备改进类技术

5.3.1 工艺装备

宜提升工艺装备水平，采用连续化、自动化、密闭性高的生产工艺和设备，减少物料转运次数。

5.3.2 设备及管线组件

5.3.2.1 优先采用低泄露或无泄露的泵、压缩机、搅拌机等设备和管线组件。

5.3.2.2 宜减少阀门数量，并采用低泄露或无泄露的阀门，如屏蔽阀、隔膜阀、波纹管阀或具有同等效能的阀，以及上游配有爆破片的泄压阀。

5.3.2.3 宜减少管线法兰的数量。对于不需要活动连接的，宜采用焊接管替代法兰；对于无法焊接的，采用密封性能好的密封垫，如聚四氟乙烯、石墨密封垫等。

5.3.2.4 开口阀或开口管线配备合适尺寸的盖子、盲法兰、塞子或二次阀，采用二次阀时，应在关闭二次阀之前关闭管线上游的阀门。

5.3.2.5 气态 VOCs 物料和挥发性有机液体采用在线取样分析系统，或采用密闭回路式取样连接系统，或将采样废气排入收集处理系统。

5.3.3 工艺设备

5.3.3.1 宜采用垂直布置流程，选用“离心/压滤—洗涤”二合一或“离心/压滤—洗涤—干燥”三合一的设备，通过合理布置实现全封闭生产。

5.3.3.2 优先采用密闭的过滤机、离心机和干燥机等工艺设备，如全自动隔膜式压滤机、全密闭压滤罐或下出料离心机等封闭性好的固液分离设备，“三合一”设备、双（单）锥真空干燥机、闪蒸干燥机或喷雾干燥机等封闭性好的干燥设备等。

6 污染治理技术

6.1 废水污染治理技术

6.1.1 一般原则

选择废水处理工艺时要遵循以下原则：

- 废水分质收集，尽量做到“清污分流、雨污分流、污污分流”；
- 着眼于综合利用，尽可能从废水中回收有用资源；
- 对生化处理有抑制的废水要根据具体水质情况选择相应的物化预处理技术，处理后的水与其它生产废水、辅助工序废水、日常维护工序废水和生活废水混合为综合废水，综合废水处理一般采用物化预处理、生化处理、深度处理等组合技术路线，同时可降低出水的综合毒性；
- 应结合废水中的污染物成分选择适合的治理工艺，确保治理设施的安全性；
- 采用适于农药废水生化处理的生化工艺，考虑水质的变化规律及波动性。

6.1.2 物化预处理技术

6.1.2.1 除杂技术

6.1.2.1.1 混凝/沉淀/气浮/隔油法处理技术

适用于处理悬浮物浓度较高的废水或后续处理对悬浮物要求较严格的废水。气浮法选择溶气气浮方式，停留时间 15 min~60 min。隔油法停留时间：15 min~30 min。悬浮物的去除率可达 90%以上。混凝工艺的设计与管理应符合 HJ 2006 要求，气浮工艺的设计与管理应符合 HJ 2007 要求。

6.1.2.1.2 吸附过滤法处理技术

适用于处理杂环类、磺酰胺类、酰胺类农药废水。常用无烟煤和石英砂双层滤料，滤层厚度 1.1 m~1.2 m，滤速 8 m/s~10 m/s。为提高反洗效果，常辅以表面冲洗或压缩空气冲洗。悬浮物的去除率可达 90%以上。活性炭对磺酰胺类农药具有很好的吸附性。反冲洗废水可回流至废水处理站前端处理。

6.1.2.1.3 萃取处理技术

适用于处理苯酚类化合物、苯胺类化合物、杂环类农药、苯氧羧酸类农药、拟除虫菊酯类农药、酰胺类农药废水。萃取剂选择煤油、柴油、甲基异丁基酮等溶剂作为萃取剂，液膜萃取采用油包水型表面活性剂，氢氧化钠等碱性溶液为内水相。萃取反应有效时间大于 0.5 h，若采取间歇操作，静置分层时间不小于 3 h。萃取及反萃取温度范围为 15℃~45℃。根据处理目标污染物的不同可选择氢氧化钠水溶液、氨水、盐酸或硫酸作为反萃液。反萃液应尽可能进行综合利用，不能够利用时按危险废物鉴别标准和技术规范进行鉴别，根据鉴别结果进行相应处理处置。目标污染物去除率可达 90%以上，COD_{Cr}去除率可达 50%以上。

6.1.2.1.4 树脂吸附处理技术

适用于处理苯胺类化合物、苯酚类化合物、杂环类农药、苯氧羧酸类农药、酰胺类农药废水。树脂吸附一般采用超高交联树脂、复合功能树脂等孔径密集的吸附材料作为吸附剂，树脂比表面积应大于 500 m²/g。不同的废水树脂吸附工艺参数应依据实际废水水质和试验结果确定。进水 SS 低于 20 mg/L，温度 5℃~65℃。通过树脂吸附法处理后，COD_{Cr}去除率可达 80%以上。

6.1.2.1.5 多效蒸发处理技术

适用于处理盐含量大于 5 g/L 的农药工艺废水或综合废水。根据蒸发的效数不同，蒸汽用量不同，盐的去除效果不同，盐的去除率可达 85%以上。蒸出液为低沸点有机物，易于生化处理，可作为低浓度废水进入生化系统。釜残液在进一步浓缩处理时需确保浓缩工艺的安全性。蒸发结晶产物、残渣及残液按危险废物鉴别标准和技术规范进行鉴别，根据鉴别结果进行相应处理处置。

6.1.2.1.6 MVR 处理技术

适用于处理高含盐废水及中水回用产生的膜浓水。当进水 COD_{Cr} 低于 500 mg/L，整个过程中料液温度 60℃左右，加热蒸汽与料液之间的温度差一般保持在 5℃~8℃。釜残液在进一步浓缩处理时需确保浓缩工艺的安全性。蒸发结晶产物、残渣及残液按危险废物鉴别标准和技术规范进行鉴别，根据鉴别结果进行相应处理处置。

6.1.2.1.7 汽提法/吹脱法处理技术

适用于处理含有低沸点、易脱除化合物的废水，既适用于处理氨氮浓度大于 1000 mg/L 的工艺废水，也适用于处理两相厌氧工艺中产酸相中的含硫化氢出水。处理含氨氮废水时，反应过程中保证釜底溶液 pH 值不低于 9，汽提法常压条件下釜底温度保持在 100 ℃~120 ℃，吹脱法常压条件下釜底温度保持在 60 ℃~100 ℃，冷却水温度小于 35 ℃，氨氮去除率可达 95% 左右，可制得 8% 左右浓度的氨水；加压情况下，根据水质情况可适当调整操作参数，可制得 10%~20% 浓度的氨水。排空尾气有恶臭气味，可采用水吸收或酸吸收（处理硫化氢时采用碱吸收）的方法处理或回收后排放。

6.1.2.2 高级氧化处理技术

6.1.2.2.1 湿式氧化处理技术

适用于处理含有难降解化合物的废水，可以达到去除 COD_{Cr} 、脱色、除臭、改善废水可生化性的目的。反应温度 150 ℃~300 ℃，反应压力 0.5 MPa~12 MPa，停留时间 0.5 h~2.0 h，可投加催化剂，催化剂投加量 0.01%~0.05% (W/V)，气源为空气、富氧空气或纯氧。 COD_{Cr} 去除率可达 40%~90%，处理后可生化性 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 大于 0.3。

6.1.2.2.2 微电解 (Fe-C) 法处理技术

适用于处理含有难降解化合物的废水，提高废水的可生化性。为防止颗粒板结，应设曝气系统。 COD_{Cr} 去除率可达 20%~30%，处理后可生化性 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 大于 0.3。

6.1.2.2.3 臭氧氧化处理技术

适用于处理农药综合废水。反应体系 pH 保持中性或偏碱性，有效停留时间 10 min~60 min，气源可采用空气、富氧空气或纯氧。 COD_{Cr} 去除率可达 20% 以上。可以有效去除废水中的 COD_{Cr} 、酚、氰等污染物，提高废水的可生化性，同时也具有脱色、除臭、消毒的作用。

6.1.2.2.4 芬顿 (Fenton) 氧化处理技术

适用于处理含有难降解化合物的农药废水，也适用于综合废水生化处理前的预处理，提高废水的可生化性。 COD_{Cr} 去除率可达 80% 以上。芬顿氧化工艺的设计与管理应符合 HJ 1095 的要求。

6.1.3 生化处理技术

6.1.3.1 厌氧处理技术

6.1.3.1.1 水解酸化处理技术

适用于处理含有难降解化合物的农药综合废水。水解酸化工艺能够将不溶性有机物水解为溶解性有机物，将难生物降解的大分子物质转化为易生物降解的小分子物质，从而改善废水的可生化性。水解酸化可使废水的可生化性显著提高，抗冲击负荷能力强，停留时间短，投资及运行费用低。水力停留时间 (HRT)：8 h~24 h；可适量曝气，但应保证溶解氧 (DO) 小于 0.5 mg/L。 COD_{Cr} 去除率可达 10% 以上。水解酸化反应器的设计与管理应符合 HJ 2047 要求。

6.1.3.1.2 升流式厌氧污泥床 (UASB) 处理技术

适用于处理高有机负荷的农药综合废水。在厌氧条件下，UASB 反应器通过沉淀性能好、生物活性高的颗粒或絮状污泥与废水的充分混合，利用微生物的代谢，达到去除有机物质效果，投资较低，但抗冲击能力较差。UASB 通常要求进水中 SS 含量小于 1000 mg/L， COD_{Cr} 去除率可达 40%~70%。UASB

的设计与管理应符合 HJ 2013 的要求。

6.1.3.1.3 厌氧颗粒污泥膨胀床（EGSB）处理技术

适用于处理容积负荷高，需较强抗冲击负荷能力的废水。EGSB 反应器中维持高的上升流速，颗粒污泥处于膨胀悬浮状态，从而保证废水中的有机物与厌氧污泥充分接触，大分子有机物通过微生物代谢转化为小分子物质，如二氧化碳和甲烷。EGSB 反应器对于硫酸根、氨氮等物质的承受能力较强。处理农药废水时有机容积负荷一般高于 UASB，占地面积小，抗冲击负荷能力强。常温条件下（20℃~30℃）反应器的容积负荷：3 kgCOD_{Cr}/（m³·d）~8 kgCOD_{Cr}/（m³·d）。中温条件下（35℃~40℃）反应器的容积负荷：5 kgCOD_{Cr}/（m³·d）~12 kgCOD_{Cr}/（m³·d）。严格控制重金属、氰化物、酚类等物质进入反应器。COD_{Cr}去除率可达 50%~80%。EGSB 的设计与管理应符合 HJ 2023 的要求。

6.1.3.1.4 厌氧内循环反应器（IC）处理技术

适用于处理以碳氢化合物为主的高浓度综合废水，也适合需较强抗冲击负荷能力的情况。IC 反应器由第一厌氧反应室和第二厌氧反应室叠加而成，每个厌氧反应室的顶部各设一个三相分离器，高径比一般可达 4~8，反应器的高度可达 20 m 左右。中温条件下，COD_{Cr}容积负荷一般在 10 kg/（m³·d）以上，COD_{Cr}去除率可达 40%~70%。

6.1.3.2 好氧处理技术

6.1.3.2.1 活性污泥处理技术

适用于处理净化程度和稳定性要求较高的低浓度农药综合废水。活性污泥法是在曝气条件下，利用活性污泥的生物凝聚、吸附和氧化作用，分解去除污水中有机污染物的处理技术。活性污泥法具有工艺稳定，有机物去除率高等优点，但容积负荷较低，占地面积、基建投资和动力消耗大，抗冲击负荷能力较差。

6.1.3.2.2 接触氧化处理技术

适用于处理 COD_{Cr} 浓度小于 2000 mg/L 的农药综合废水。接触氧化法是在曝气池中装入填料，利用填料表面生长的生物膜和悬浮活性污泥中微生物的联合作用净化污水的处理技术。该法固定微生物种类多、食物链长，COD_{Cr}去除率一般较高，氨氮硝化作用较强，对于难降解有机物也有一定处理效果，COD_{Cr}去除率可达 60%~90%。接触氧化法的设计与管理应符合 HJ 2009 的要求。

6.1.3.2.3 膜生物反应处理技术（MBR）

适用于处理出水水质要求较高的农药综合废水。膜生物反应处理技术（MBR）组合工艺是将高效微滤或超滤膜分离技术与传统生物处理法结合在一起的處理技术，以膜组件取代传统二沉池，以达到更好的固液分离效果。该法占地面积小，耐冲击负荷强，污泥产量少。COD_{Cr}去除率可达 90%左右。膜生物法的设计与管理应符合 HJ 2010 的要求。

6.1.3.3 厌氧处理+好氧处理组合技术

6.1.3.3.1 A2/O 处理技术

A2/O 法又称 AAO 法（厌氧-缺氧-好氧法），是一种常用的污水处理工艺，可用于二级污水处理或三级污水处理，以及中水回用，具有良好的脱氮除磷效果。该工艺处理效率一般能达到：BOD₅ 和 SS 为 90%~95%，总氮为 70%以上，总磷为 90%左右。在厌氧-缺氧-好氧交替运行下，丝状菌不会大量繁

殖，污泥指数（SVI）小于 100，不会发生污泥膨胀。污泥中磷含量高，一般为 2.5%以上。

6.1.3.3.2 A/O 处理技术

A/O 法即缺氧-好氧生物脱氮工艺，在好氧池实现硝化，在缺氧池中实现反硝化脱氮。为使微生物在好氧池保持较高活性，溶解氧应维持在 2 mg/L 以上，pH 值应控制在 7~8。该工艺的优点在于系统简单，运行费用低。

6.1.3.3.3 序批式活性污泥（SBR）处理技术

适用于处理 COD_{Cr} 浓度小于 2000 mg/L 的废水。无污泥回流系统， COD_{Cr} 容积负荷 $1 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d}) \sim 2 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ，溶解氧控制在 2 mg/L 左右。 COD_{Cr} 去除率可达 50%~80%。序批式活性污泥法的设计与管理应符合 HJ 577 的要求。

6.1.4 深度处理技术

6.1.4.1 吸附处理技术

可用于处理含有苯胺类化合物、苯酚类化合物、杂环类农药、苯氧羧酸类农药、酰胺类农药生化处理后的废水。深度处理工段活性炭吸附多采用椰壳炭或者果壳炭。树脂吸附多采用超高交联树脂、复合功能树脂等孔径密集的吸附材料作为吸附剂，树脂比表面积应大于 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 。吸附反应器多为固定床，进水 SS 低于 20 mg/L，温度 $5^\circ\text{C} \sim 65^\circ\text{C}$ ，脱附液占废水比例低于 1/10。通过树脂吸附法处理后， COD_{Cr} 去除率可达 80%以上，出水可达标排放。

6.1.4.2 曝气生物滤池（BAF）处理技术

适用于处理生化处理之后悬浮物浓度较低的废水，进水悬浮物要求一般小于 60 mg/L。BAF 集生物氧化和截留悬浮固体于一体。曝气生物滤池有机负荷高，占地面积小。对进水悬浮物要求较严，停留时间 4 h 以上，反冲洗周期一般 15 d~30 d。 COD_{Cr} 去除率可达 30%~50%，氨氮去除率可达 50%以上。曝气生物滤池的设计与管理应符合 HJ 2014 的要求。

6.1.4.3 臭氧氧化处理技术

适用于处理农药综合废水，可以有效去除废水中的 COD_{Cr} ，同时也具有脱色、除臭、消毒的作用。臭氧氧化法是用臭氧作为氧化剂对废水进行净化或消毒处理的方法。该工艺的优点是反应迅速，流程简单。缺点是电耗高，臭氧利用率低。

反应体系 pH 保持中性或偏碱性，有效停留时间 30 min~120 min，气源可采用空气、富氧空气或纯氧。 COD_{Cr} 去除率可达 50%以上。

6.1.4.4 Fenton 氧化处理技术

适用于处理含有苯酚类化合物、苯胺类化合物、有机磷类化合物、拟除虫菊酯类农药的综合废水。Fenton 试剂由亚铁盐和过氧化氢组成，利用 Fe^{2+} 催化过氧化氢（ H_2O_2 ）产生高氧化还原电位的羟基自由基（ $\cdot\text{OH}$ ），将废水中的有机物氧化为二氧化碳和水。该工艺氧化能力强、反应时间短、效果相对稳定、适用范围较大。 COD_{Cr} 去除率可达 80%以上。芬顿氧化的设计与管理应符合 HJ 1095 的要求。

6.1.4.5 絮凝沉淀处理技术

适用于处理含有悬浮物、胶体、磷酸盐、有机磷等物质的综合废水。在水中投加混凝剂后，其中悬浮物的胶体及分散颗粒在分子力的相互作用下生成絮状体，且在沉降过程中互相碰撞凝聚，其尺寸和质

量不断变大，沉降速度不断增加。絮凝剂一般有无机絮凝剂、有机絮凝剂以及微生物絮凝剂三大类。絮凝沉淀的设计与管理应符合 HJ 2006 的要求。

6.1.5 废液焚烧处理技术

适用于处理有机物含量 10% 以上的高浓度工艺废水、蒸馏釜残、蒸发母液等。焚烧法是将含高浓度有机物的废水或废液在高温下进行氧化分解，使有机物转化为水、二氧化碳等无害物质。热值较低的废水不足以维持焚烧温度，需依靠辅助燃料进行焚烧。常用的废液或废水焚烧炉炉型有固定立式焚烧炉、回转窑焚烧炉、流化床焚烧炉和炉排焚烧炉。

6.2 废气污染治理技术

6.2.1 一般原则

农药企业应针对生产过程中废气污染源和废气组分性质的差异，进行分类、分质的收集并处理以实现达标排放。选择废气处理工艺时要遵循以下原则：

- a) 按照 GB 37822 中的相关要求，提高无组织废气收集效率；
- b) 针对生产过程中废气污染源和废气组分性质的差异，应进行分类、分质收集处理；
- c) 在技术经济可行的条件下，应尽可能进行溶剂回收，以实现资源的循环利用；
- d) 治理工艺的选择应确保治理设施的安全性；
- e) 当废气中含有卤素、氮、硫等成分时，不宜采用燃烧法进行处理；如果确需采用燃烧法进行处理时，应对燃烧产物进行二次处理，以满足达标排放要求。

6.2.2 含尘废气污染治理技术

6.2.2.1 旋风除尘处理技术

适用于处理粉剂加工设备尾气、喷雾干燥塔尾气、包装车间尾气及焚烧系统烟气，以回收大颗粒物料，一般作为组合除尘技术的一个单元。通过驱使含尘气流旋转产生离心力将密度较大的颗粒污染物从气体中分离出来的技术，一般可捕集 $5\ \mu\text{m}$ ~ $15\ \mu\text{m}$ 及以上的颗粒物，除尘效率可达 80% 以上。对于小于 $5\ \mu\text{m}$ 的难处理的微粒，需与其他处理技术组合处理后达标排放。

6.2.2.2 袋式除尘处理技术

适用于处理农药制剂加工车间、农药成品包装车间的含尘废气。利用纤维织物的过滤作用对含尘气体进行净化，除尘效率可达 99%。收集的粉尘可作为原料回收或固体废物处置。采用旋风除尘和袋式除尘组合处理技术，总除尘效率大于 99%。

6.2.2.3 湿式电除尘处理技术

湿式电除尘技术是用水膜清除吸附在电极上的颗粒物，主要用于处理锅炉烟气和焚烧尾气的粉尘，如用在生产车间或辅助工序的除尘处理时，需充分考虑 VOCs 带来的安全风险。该技术常用于烟气脱硫后，通过合理设计烟气流速、比集尘面积等参数，除尘效率可达 60%~90%，湿式电除尘器出口颗粒物浓度可达 $10\ \text{mg}/\text{m}^3$ 以下。

6.2.3 含酸碱废气治理技术

6.2.3.1 通用要求

适用于处理化学农药生产过程中产生的含酸碱废气，主要为含氯化氢、氯气、氟化氢、溴化氢、硫化氢、硫酸雾等酸性废气和含氨废气等碱性废气。酸碱吸收法是使用酸性或碱性溶液吸收废气中的碱性或酸性成分，与废气直接接触，气液传质、中和吸收的分离方法。处理酸性尾气时，为显著减少浓盐水的产生，宜首先采用中性溶剂（如水）预先吸收酸性物质，制得一定浓度的溶液回收利用，最后采用酸性或碱性溶液吸收捕集废气中的残存的碱性或酸性物质。酸碱吸收技术主要有填料塔吸收和降膜塔吸收。采用多级吸收以保证尾气达标排放。

6.2.3.2 板式/填料塔吸收处理技术

适用范围广，对废气浓度限制较小，一般采用多级吸收塔。采用氢氧化钠等碱性吸收液处理酸性废气吸收溶液；采用硫酸等酸性吸收液处理碱性废气。该技术净化效率大于 99%，产生的含盐废吸收液需进一步处理。

6.2.3.3 降膜塔吸收处理技术

适用范围广，对废气浓度限制较小。降膜吸收是在降膜管壁形成膜状吸收液与工艺废气逆向或同向流动，实现气体中酸性或碱性物质的中和吸收。通常采用逆流操作，吸收液从塔底排出，净化后的气体从塔顶排出。降膜吸收塔吸收剂可选择水和低浓度的稀酸或稀碱液。

6.2.4 含挥发性有机物废气治理技术

6.2.4.1 燃烧处理技术

适用于处理有机物含量 1000 mg/m³ 以上的废气，包含直接燃烧法、催化氧化燃烧法以及蓄热式热力燃烧技术：

- a) 直接燃烧法简称 TO 技术。利用燃气或燃油等辅助燃料燃烧，将混合气体加热，使有害物质在高温作用下分解为无害物质，燃烧设施应连续运行且保持稳定高温环境。农药行业直接燃烧技术采用焚烧炉、锅炉或工艺加热炉处理有机废气时，需确保废气引入火焰区，尽量将卤代烃类化合物与非卤代烃类化合物分开处理；
- b) 催化氧化燃烧简称 CO/RCO 技术。适用于不引起催化剂中毒、无回收价值的有机废气的治理。催化燃烧技术（CO）是在催化剂作用下将废气中 VOCs 进行直接燃烧净化处理，催化剂的工作温度应低于 700 ℃，并能承受 900 ℃ 短时间高温冲击。蓄热催化燃烧法（RCO）是在催化剂的作用下，使废气中有机成分在温度较低的条件氧化成二氧化碳和水的方法。催化剂可选择负载钯（Pd）或稀土元素的化合物和负载 0.2% 铂（Pt）的氧化铝等，燃烧温度在 300 ℃～500 ℃，气速 0.5 m/s 以下，停留时间 5 s 以内；主要用于处理不含卤素、硫元素等易使催化剂中毒的废气及恶臭气体。该技术可以降低有机废气的氧化处理操作温度，但不能回收废气中有机成分。催化燃烧法的设计与管理应符合 HJ 2027 的要求；
- c) 蓄热式热力燃烧技术简称 RTO 技术。蓄热系统是使用具有高热容量的陶瓷蓄热体，采用直接热交换的方式将燃烧尾气中的热量蓄积在蓄热体中，高温蓄热体直接加热待处理废气，换热效率可达 90% 以上，远高于传统间接换热器的换热效率。燃烧温度在 700 ℃～800 ℃，气速 2.0 m/s 以下，停留时间 5 s 以内。避免酸性气体（盐酸、硫化氢、二氧化硫等）、氨气、卤代烃类化合物进入 RTO。RTO 的设计与管理应符合 HJ 1093 的要求。

6.2.4.2 吸收处理技术

适用于处理化学合成类农药合成废气、精制废气、生物发酵类发酵尾气以及制剂加工车间尾气。吸收法是使用酸性、碱性溶液或溶剂吸收废气中的有机化合物，与废气直接接触，通过气液传质、中和吸

收实现将废气中 VOCs 分离的方法。如含有一甲胺、二乙胺、三乙胺的有机废气可采用水和 2%~3% 硫酸溶液为吸收液进行吸收处理,含有甲醇、乙醇等易挥发性有机物的有机废气可采用水为吸收剂进行吸收处理。采用不同的吸收剂净化效率有区别,单级处理效果可达 85%~95%,根据不同的吸收剂及处理需求需考虑单级或多级组合吸收以达到净化的目的,组合吸收净化效率可达 95% 以上。对废吸收剂进行处理避免产生二次污染,吸收设备可选择填料塔、板式塔、鼓泡塔、文丘里喷射吸收器等。

6.2.4.3 吸附处理技术

适用于处理化学合成类农药合成废气、精制废气、生物发酵类发酵尾气以及制剂加工车间尾气。吸附法是指使用活性炭、活性炭纤维、分子筛等吸附材料对废气中 VOCs 进行物理吸附,使其从废气混合物中分离的方法。吸附设备主要有固定床、移动床、流化床等,单级处理效果可达 85%~95%,根据不同的吸附材料需考虑单级或多级组合吸附以达到净化的目的,对废吸附材料进行处理避免产生二次污染。适用于 VOCs 浓度小于 4000 mg/m³ 时 VOCs 回收,但需充分考虑空塔气速及停留时间等因素,处理成本高。也适用于湿度小于 80%、VOCs 浓度小于 2000 mg/m³ 的有机废气治理;吸附法的设计与管理应符合 HJ 2026 的要求。

6.2.4.4 生物处理技术

适用于处理有机物含量不高于 1000 mg/m³ 的废水处理站废气。主要是采用生物滤床技术。废气在生物填料层停留时间 0.5 min~2 min,可通过延长停留时间增加污染物的去除率。填料采用抗生物降解、耐酸碱的高效生物填料。生物填料层进口增湿不小于 95%,在生物滤池中填料与生物固体的水分含量一般高于 40%。经生物处理后的废气采用杀菌措施处理后排放,处理效率可达 95%。

6.3 固体废物综合利用及处理与处置技术

6.3.1 废包装物利用及处置技术

企业生产过程中使用的未与农药直接接触废弃包装物、废塑料可由专门单位回收并进行再生利用,或者采取无害化处置措施。

6.3.2 资源化利用技术

通过热化学处理技术和无害化技术及装备,去除草甘膦农药工业副产盐和高浓盐水中特征有机污染物,再通过深度净化技术及装备,产生的盐满足相关标准要求后,实现草甘膦废盐的资源化利用。

6.3.3 危险废物处置措施

根据《国家危险废物名录》或者危险废物鉴别标准和技术规范鉴别属于危险废物的,应严格按照危险废物管理,其贮存和利用处置应符合 GB 18484、GB 18597、GB 18598、HJ 2025 和《危险废物转移管理办法》等文件的要求。

6.3.4 污泥处理处置技术

废水处理过程中产生的污泥脱水技术包括:浓缩、压滤脱水、真空脱水、干化等。一般采用浓缩+压滤+干化、浓缩+高压压滤集成脱水技术。采用浓缩+压滤+干化技术,污泥经浓缩池含水率由初始的 99%~99.5% 降至 97%~98%,压滤后的污泥含水率为 80% 左右,干化后污泥含水率 20%~30%。采用浓缩+高压压滤技术,污泥浓缩后直接高压压滤深度脱水至含水率 50%~60%。

污泥浓缩、脱水、干化产生的恶臭气体应收集,经处理后达标排放。经脱水后的污泥属于危险废物,其贮存和处置方法应符合 GB 18484、GB 18597、GB 18598、HJ 2025 和《危险废物转移管理办法》等