

附件 3

国家环境保护标准制修订项目

项目统一编号：2013-5

《农药工业大气污染物排放标准(征求意见稿)》

编制说明

标准编制组

二〇一八年十一月

目 录

1. 项目背景.....	27
1.1. 任务来源.....	27
1.2. 工作过程.....	27
2. 标准制订必要性分析.....	27
2.1. 国家及环保主管部门的相关要求.....	27
2.2. 相关产业政策及行业发展规划中的环保要求.....	27
2.3. 行业发展带来的主要环境问题.....	28
2.4. 行业清洁生产工艺和污染防治技术的最新进展.....	28
2.5. 现行环保标准存在的主要问题.....	29
3. 行业概况、排污和污染物控制技术分析.....	29
3.1. 我国农药工业概况.....	29
3.2. 行业主要生产工艺及产污分析.....	32
3.3. 行业排污现状调研.....	38
3.4. 污染防治技术分析.....	41
4. 国内外相关标准现状调研.....	49
4.1. 国内相关标准.....	49
4.2. 国外相关标准.....	52
5. 标准制定的基本原则和技术路线.....	54
5.1. 标准制定的基本原则.....	55
5.2. 标准制定的技术路线.....	55
6. 标准主要技术内容.....	55
6.1. 标准适用范围.....	56
6.2. 标准结构框架.....	56
6.3. 污染控制形式.....	56
6.4. 污染物控制项目的选择与限值确定.....	57
6.5. 污染物监测要求.....	75
6.6. 达标判定.....	75
7. 与国内外相关标准的对比分析.....	75
7.1. 本标准与国外标准对比.....	75
7.2. 本标准与国内标准对比.....	76
8. 实施本标准的环境效益及经济技术分析.....	80
8.1. 实施本标准的环境效益.....	80
8.2. 实施本标准的经济技术分析.....	80
9. 标准实施建议.....	82

1. 项目背景

1.1. 任务来源

国家生态环境部在《关于开展 2013 年度国家环保标准项目实施工作的通知》（环办函[2013]154 号）中下达了《农药工业大气污染物排放标准》的制定任务，项目统一编号为 2013-5，由北京全华环保技术标准研究中心牵头组织编制工作。项目其他主要编制单位有中国农药工业协会、沈阳化工研究院有限公司、天津市环境科学研究院。

1.2. 工作过程

《农药工业大气污染物排放标准》编制任务正式下达后，项目承担单位于 2013 年 3 月成立了标准编制组，开展标准编制工作。

2014 年 2 月 26 日，《农药工业大气污染物排放标准》通过原环境保护部科技标准司组织召开开题论证会。

2013 年 9 月至 2016 年 12 月，编制组对国内典型农药生产企业开展了调研，重点收集典型农药品种的生产工艺、污染物排放种类与危害性、污染治理技术等有关情况，在分析调研数据和参阅国内外现有标准基础上，筛选并确定污染物控制项目、控制指标和排放限值，进一步起草完成《农药工业大气污染物排放标准（征求意见稿）》及其编制说明。

生态环境部大气环境司分别于 2016 年 6 月和 10 月组织召开了标准研讨会，同年 12 月召开了标准征求意见稿的第一次技术审查会，2018 年 6 月又召开了标准征求意见稿的第二次技术审查会。编制组根据技术审查会的意见进行了修改，形成了最终的征求意见稿。

2. 标准制订必要性分析

2.1. 国家及环保主管部门的相关要求

2013 年 9 月，国务院发布的《大气污染防治行动计划》要求挥发性有机物排放的重点行业实施挥发性有机物综合整治，鼓励生产、销售和使用低毒、低挥发性有机溶剂。2016 年 1 月 1 日实施的《大气污染防治法》要求产生含挥发性有机物废气的生产和服务活动，应当在密闭空间或者设备中进行，并按照规定安装、使用污染防治设施；无法密闭的，应当采取措施减少废气排放。《重点区域大气污染防治“十二五”规划》要求积极推进有机化工等行业挥发性有机物控制，开展重点行业治理，制定相关行业挥发性有机物排放标准。

农药工业作为精细化工行业的一个分支，排放的大气污染物多为有毒有害物质，除颗粒物，氯气、氯化氢等无机物外，还有种类繁多的挥发性有机物（VOCs）。在国家严格控制大气污染的要求下，制定相对严格的行业大气污染物排放标准，削减大气污染物排放符合《大气污染防治法》《关于推进大气污染联防联控工作改善区域空气质量的指导意见》《大气污染防治行动计划》等相关法律和政策的要求。

2.2. 相关产业政策及行业发展规划中的环保要求

2.2.1. 行业产业政策

《农药产业政策》要求严格控制农药生产总规模，发展由量向质的提高的新模式；加快农药企业向专业园区或化工聚集区集中，降低生产分散度，减少点源污染；加快高安全、低风险产品和应用技术的研发，逐步限制、淘汰高毒、高污染、高环境风险的农药产品和工艺技术；严格控制有毒有害溶剂和助剂的使用。

2.2.2. 行业发展规划

2016年5月发布的《农药工业“十三五”发展规划》提出到2020年的发展目标：

(1) 产业组织结构。销售额在50亿元以上的农药生产企业达到5家以上，销售额在10亿元以上的农药生产企业达到20家。前20家农药生产企业的原药产量占总产量的50%以上。进入化工集中区的农药原药企业达到全国农药原药企业总数的50%以上，培育2~3个销售额超过100亿元、具有国际竞争力的大型企业集团。

(2) 产品结构。高效、安全、经济和环境友好的农药品种占总产量的50%以上，高毒、高残留品种的产量由5%降至3%以下。生物农药比例进一步提高。

(3) 科技创新。农药行业整体技术装备水平有较大提高，大型企业主导产品的生产实现连续化、自动化。

(4) 环境资源。特殊污染物处理技术进一步提高和完善，“三废”排放量进一步减少，主要污染物排放总量减少10%以上。农药产品收率提高2%~5%，副产物资源化利用率提高30%。

2.3. 行业发展带来的主要环境问题

化学农药原药生产需要几步到十几步反应，通常为过量反应，产品收率较低，平均不到50%，其他原料、中间体及副产物都以“三废”形式排出。农药生产需要多种原辅料和溶剂，很多都有挥发性。农药行业废气主要排放形式是反应釜、蒸馏釜等的不凝气、烘干尾气、其他各工序无组织逸散气，以及管道阀门等跑冒滴漏挥发气、污水处理设施恶臭气体等。农药生产大气污染物的危害有：

(1) 部分污染物具有致癌性，对人体有较大危害。

(2) 部分污染物吸入毒性和经皮毒性较高，长期接触影响人体健康。

(3) 部分污染物嗅阈值低，即使经过吸收吸附处理，空气中浓度很低，也能闻到异味，影响企业周围人们的生活。

(4) 大部分VOCs具有光化学活性，是形成PM_{2.5}和臭氧的重要前体物质，不少VOCs还能增强温室效应，有些还具有累积性和持久性等特点，影响大气环境质量。

因此，农药行业有毒、异味和光化学活性物质对环境的污染是受公众主要关注的环境问题。

2.4. 行业清洁生产工艺和污染防治技术的最新进展

农药企业清洁生产技术包括原材料及反应介质替代、改革生产工艺及装备、

生产系统内部循环利用、农药产品更新换代等。

原材料及反应介质替代是用无毒、低毒的原料或生产过程中产生的废物来替代剧毒或会产生严重污染的原料，可减少有毒有害污染物的排放，并减轻末端治理负荷。

改革装备主要包括：液体物料储存采用防止液体挥发的储罐及储罐顶废气回收系统；输送设备采用密闭性较好的真空设备；增加设备尾气冷凝回收装置；提升介质传输工艺，采用气相平衡管技术、氮气保护措施等；优化进出料方式；尽量采用密闭生产装备、密闭干燥设备等。

改进工艺指改革化工工艺，如缩短反应步骤，降低操作温度等，提高原料利用率和产品收率，从而降低污染物排放量。

生产系统内部循环利用主要是将生产过程中产生的废物、废热进行回收利用，从而减少原材料和能源的使用。

农药产品更新换代包括改革产品体系，过期产品的回用、再生，产品替代等方面。农药的更新换代体现了清洁生产的不断发展。近年生物农药发展迅速，未来将可替代 20%左右化学农药。

在防止大气污染物无组织逸散方面，采取的措施有采用密闭生产、设置局部集气罩或车间负压排风系统，加强管道阀门泄漏检测、修复与更新、对污水处理设施密封收集排气进行处理，密封污泥、废液和废渣堆放场等。

目前一些大型农药企业在以上几个方面做了改革，在设计新生产线时采用清洁生产工艺和控制无组织逸散效果较好的控制措施，部分企业对现有生产线的废气收集与输送、防止逸散和末端治理技术方面进行了优化。

2.5. 现行环保标准存在的主要问题

目前国内农药工业废气管理执行的是《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996) (以下简称大气综排)、《恶臭污染物排放标准》(GB 14554-93) (以下简称恶臭标准)。

大气综排和恶臭标准面向所有排污单位，没有与农药生产工艺特点和污染治理情况相结合，行业针对性不强，涉及农药行业的有毒有害特征污染物控制指标较少，且两个标准制定年代较早，随着目前治理技术进步，污染物排放限值应适当加严。

由于农药行业易挥发、有腐蚀性的污染物多，大量废气通过开放式操作、管道易腐蚀泄漏，无组织排放量大，因此除了对末端治理设施排气口有组织废气进行控制外，还应对废气源头、收集与输送等提出控制要求，实现废气的全过程控制。两个现行标准主要采用末端控制的技术思路，不适合目前对农药行业 VOCs 管控的要求。

因此在制定农药行业标准时，应关注行业排放的有毒有害特征污染物的控制，并规定农药生产全过程的污染控制要求，以有效削减农药生产的大气污染物排放。

3. 行业概况、排污和污染物控制技术分析

3.1. 我国农药工业概况

3.1.1. 行业产业链地位

农药工业指《国民经济行业分类》(GB/T 4754-2017)中提到的农药制造(263),包括化学农药制造(2631)和生物化学农药及微生物农药制造(2632)(以下简称生物农药)。

农药工业属精细化工业,产业链的上游是无机原料、液氯等无机原料和甲醇、三苯等基本有机原料,主要消费领域是农林牧业生产和卫生及其他领域,其中卫生用农药所占比重较小。示意图见图3-1。

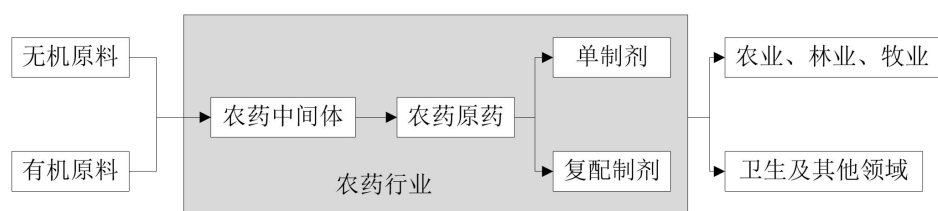


图 3-1 农药产业链

3.1.2. 行业规模

目前我国农药产量处于世界前列。根据国家统计局统计,2015年全国农药行业829家规模以上企业主营业务收入3107.22亿元,行业平均销售利润率7.5%。2013年~2015年三年农药产量分别为319.0万吨、374.4万吨和374.1万吨。其中2015年生物农药产量占比0.5%,利润占比1.1%,生物农药在农药产量中比例较小,但近年产量和利润增长速度均大于化学农药。我国生产的农药50%~60%用于出口,40%~50%在国内使用,出口量较大的是酰胺类、有机磷类,以及百草枯、吡虫啉等农药。

3.1.3. 农药种类

农药按能否直接施用分为原药和制剂。我国可生产农药原药500多种,常年生产300多种。农药制剂正式登记数量两万多个,包括杀虫剂、杀菌剂、除草剂、植物生长调节剂、杀鼠剂等。

农药品种繁多,组成和结构复杂,除少部分为无机化合物外,绝大部分为有机化合物。表3-1列出了我国主要农药原药品种及产量。

从表3-1可知,产量占前列的40余种原药产量占年原药总产量的83%,除草甘膦、莠去津产量在5万吨以上外,产量在1万吨以上农药有19个。可见虽然农药原药品种多达几百种,但大多数品种产量较小。

表 3-1 主要农药原药品种及 2015 年产量

序号	农药类别	主要产品及年产量(单位:万t)
1	酰胺类	乙草胺(4.42)、异丙甲草胺(2.36)、丁草胺(1.15)
2	杂环类(吡啶)	百草枯(5.52)、吡虫啉(2.03)、啶虫脒(0.54)
	杂环类(三唑)	戊唑醇(0.95)、丙环唑(0.41)、三环唑(0.32)
2	杂环类(三嗪)	莠去津(10.35)、莠灭净(1.11)、嗪草酮(0.77)、吡蚜酮(0.22)、

		西玛津 (0.20)
	杂环类 (咪唑)	甲基硫菌灵 (1.58)、多菌灵 (1.11)、咪鲜胺 (0.90)
3	苯氧羧酸类	2,4-D (3.11)
4	磺酰脲类	苯磺隆、苄嘧磺隆和烟嘧磺隆 (合计 0.61)
5	有机硫类	代森锰锌 (3.46)、杀虫单 (2.48)
6	菊酯类	氯氰菊酯、高效氟氯氰菊酯、高效氯氰菊酯、联苯菊酯、溴氰菊酯 (合计 2.13)
7	有机磷类	草甘膦 (41.13)、毒死蜱 (4.02)、乙酰甲胺磷 (2.28)、敌百虫 (1.13)、三乙膦酸铝 (1.08)、丙溴磷 (0.65)、马拉硫磷 (0.49)、三唑磷 (0.42)、辛硫磷 (0.38)、二嗪磷 (0.20)
8	有机氯类	百菌清 (2.34)、麦草畏 (0.72)
9	氨基甲酸酯类	克百威 (0.83)
10	苯胺类	二甲戊灵 (1.22)、氟乐灵 (1.01)
11	取代脲类	敌草隆 (0.86)
12	生物农药	阿维菌素 (0.43)
主要农药原药品种产量合计		111.03
全国农药原药总产量		化学农药 (131.25), 生物农药 (2.42), 合计 (133.67)
注: 来源于中国农药协会统计数据		

3.1.4. 农药企业分布状况

全国有农药生产资质的企业 1709 家, 其中原药生产企业 495 家。企业数量多、小规模企业众多, 小型企业数量占 84.07%, 中型企业占 14.76%, 大型企业占 1.17%, 规模化生产水平低; 地域分布相对集中, 江苏、山东、河南、河北、浙江和四川六省的企业均超过 100 家。江苏、浙江和山东三省的原药生产企业最多, 山东、江苏、河南、浙江、湖北五省的产量分别占全国产量的 27.3%、26.45%、8.83%、7.77%和 7.60%, 五省合计为 77.95%。

3.1.5. 国际农药工业概况

国外农药工业起步早, 知识产权保护制度完善, 农药工业已从高速成长期进入成熟期。20 世纪 60~90 年代, 世界农药工业处于高速成长阶段, 1996 年世界作物保护农药市场销售额达 292.2 亿美元, 比 1960 年增长了近 33.4 倍, 期间复合增长率达 10.1%。1996 年以后, 由于环境生态和健康安全的压力越来越大, 农药研究开发的费用激增, 农药新品种问世的步子放慢, 再加上转基因作物的迅猛发展冲击了常规农药市场, 世界农药销售额增长缓慢, 市场销售额每年保持在 300 亿美元左右, 至 2016 年全球作物保护用农药的销售额为 575.32 亿美元。

从区域分布来看, 亚洲为全球第一大销售市场, 2016 年作物保护用农药的销售额为 138.44 亿美元, 占全球的 24.06%, 其他依次为拉丁美洲、欧洲、北美和其他地区, 但欧洲、美国、日本等发达国家和地区的农药市场需求趋于稳定。2016 年世界前十大农药消费国依次为巴西、美国、日本、法国、中国、德国、

加拿大、澳大利亚、阿根廷和意大利等国，上述国家农药销售额合计占世界总市场规模的 67.41%，其中巴西约占 15.91%，美国约占 15.22%。经过几十年的激烈竞争与兼并重组，世界农药行业已呈现明显的寡头垄断的格局。世界大型农药企业已由 1994 年的 13 家减少为 2002 年的 6 家，这 6 家企业构成世界农药产业的第一集团，2016 年该 6 家企业合计农药销售额所占全球市场份额为 61.83%。

随着全球经济一体化，各大农药跨国公司出于成本考虑，向发展中国家的一些工艺、技术、环保、成本具有优势的农药企业进行原药采购，农药生产向新兴国家转移趋势明显。

3.1.6. 我国农药行业发展趋势

近年来国家发布《部分工业行业淘汰落后生产工艺装备和产品指导目录》，陆续淘汰或限制高毒农药品种和落后生产工艺，争取到 2020 年底，除必须保留的高毒农药品种外，淘汰禁用其他高毒农药。2015 年 3 月，农业部发布《到 2020 年农药使用量零增长行动方案》，提出“农药减量控害”。

农药行业目前主要发展趋势是：

(1) 发展高效低毒低残留环境友好型农药品种，开发高毒农药替代品种。发展高效环保型水基化、固体化制剂，降低粉剂、乳油、可湿性粉剂所占比例。发展生物农药。提高制剂生产和出口比例。

(2) 提高企业工艺技术和装备水平，促使企业实现生产连续化、自动化和大型化，提高产品收率和质量稳定性，从源头减少污染物产生。

(3) 鼓励企业集团化、连锁化发展，形成多个农药生产基地，使原药生产与制剂加工形成共生体，减少“漂移”企业。

(4) 控制有毒溶剂使用，促进使用低毒低挥发性溶剂。提高副产物资源化利用率，促使企业有效处理生产过程产生的污染物，减少“三废”排放。淘汰工艺落后、产品质量差、安全隐患大、环境污染严重的落后企业。

3.2. 行业主要生产工艺及产污分析

3.2.1. 生产使用的原辅材料

(1) 主要原辅材料

农药种类多，农药生产工艺路线较长、化学反应种类多。所需原料、中间体和催化剂约 1000 多种，几乎涉及到所有精细化工原料，分散度较大，其中品种最多的是脂肪族化合物和芳香族化合物。主要原辅材料有以下两类：

无机类：三酸、两碱、其它无机酸和无机碱、氢化物、元素单体（氢、氧、氟、氯、溴、硫、钾、钠、铜等）、金属氧化物、无机盐等。

有机类：芳烃（主要是苯、甲苯、二甲苯）、卤代芳烃、芳胺、吡啶及其衍生物、脂肪族（主要是六个碳以下）的烷、烯、炔烃及其卤化物、脂肪胺、各类醚、醛、醇、酮、有机酸和碱以及金属有机化合物。

(2) 溶剂

大多数农药品种在原药生产、制剂加工过程中会使用一种到几种有机溶剂，同一农药也会因工艺路线不同使用不同的溶剂，甚至同一工艺路线也会在不同的反应阶段使用相同或不同的溶剂。使用溶剂的生产工艺涵盖很多，主要在加

成、缩合、酯化、环化、卤代、胺化、硝化、酰化、羧化、水解、氧化还原、醚化、硫化、结晶精制、提纯蒸馏、萃取等过程使用。其中合成、酯化、环化、卤化和胺化过程使用溶剂的频率和用量均较大。大部分溶剂都有挥发性。

调研的 40 余种农药品种的溶剂使用频率排名见表 3-2。

表 3-2 调研农药溶剂使用频率

排名	溶剂使用频率	排名	溶剂使用频率	排名	溶剂使用频率
1	甲苯 (20)	6	苯 (5)	11	丙酮 (2)
2	甲醇 (14)	7	乙腈 (3)	12	氯仿 (2)
3	二甲苯 (9)	8	N,N-二甲基甲酰胺 (3)	13	环己烷 (2)
4	乙醇 (6)	9	二氯甲烷 (2)	14	三氯乙烯 (1)
5	二氯乙烷 (5)	10	四氯化碳 (2)	15	四氢呋喃 (1)

使用频率排在前五位的有：甲苯、甲醇、二甲苯、乙醇、二氯乙烷，其中甲醇、甲苯使用频率最大，在 10 种以上农药生产中使用；其次是苯、乙腈、N,N-二甲基甲酰胺，在 3~5 种农药生产中使用；二氯甲烷、四氯化碳、丙酮、氯仿、环己烷使用频率较小，只在 2~3 种农药生产中使用。此外，少量使用的溶剂有乙苯、三氯乙烯、二甲基亚砷、四氢呋喃、二氯苯、乙醚、硝基苯、氯苯、环己酮等。

3.2.2. 生产工艺及产污节点

(1) 化学农药原药生产工艺及产污节点

化学农药原药生产通常先用化工原料合成中间体，通过中间体缩合成粗产品，粗产品经重结晶、蒸馏提纯等步骤得到精制产品。典型生产工艺流程及废气产生节点见图 3-2：

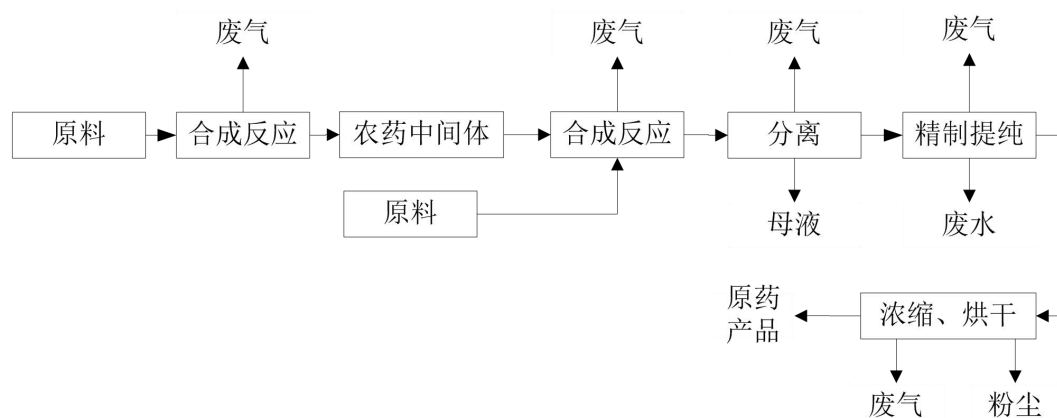


图 3-2 化学农药典型生产工艺流程及废气产生节点

合成工序产品为中间体或原药，可能是一步或几步化学反应，涉及的化工

工艺中，氧化、烷基化、氯化、酰氯化、胺化、磺化、重氮化、加氢、氟化、硝化等是《首批重点监管危险化工工艺目录》确定的危险化工工艺，其他化工工艺有水解、缩合、脱氢、取代、脱烷基、酰化、醚化、脱水、环化、碱解、中和、酯化、甲基化、加成、醇解、皂化、酸化、硫化、胺解等。分离精制包括离心、压滤、吸滤、洗涤、蒸馏等，提纯净化包括萃取、结晶、超滤、沉淀等，最后产品经浓缩、干燥等。化学农药原药产品多为结晶粉状，部分为液态或固体块状。

根据废气来源及排放形式的不同，对原药生产全过程的废气进行分析，结果见表 3-3。

表 3-3 废气来源分析

序号	废气来源	排放形式	排放工况	涉及工艺过程或设备
1	设备动静密封点	无组织	正常	阀、泵、压缩机、泄压设备、法兰、连接件、一端开放式阀或者管线、取样连接系统
2	有机液体储存	无组织/ 有组织	正常	储罐（常压罐、压力罐）、储槽
3	工艺无组织废气	无组织	正常	反应釜、输送泵、真空泵等设备的放空口
4	采样过程	无组织	正常	各设备的采样阀、采样口
5	工艺有组织废气	有组织	正常	反应釜充装
				反应加热
				真空抽气
				净化或气体吹扫空反应釜
				反应釜泄压/降压
				反应生成气释放
				蒸发（泼洒或敞口容器的蒸发）
				蒸馏
				溶剂回收系统挥发
				过滤（浆态进料、过滤、滤液回收）
离心分离（进料、过滤液排出、洗涤、洗涤液排出、出料）				
真空干燥（工艺物料装入干燥器、降低系统压力至设计水平、加热蒸发、收集回收馏出物）				
6	有机液体装卸	无组织/ 有组织	正常	槽车到储罐、储罐到中间罐、中间罐到高位槽
7	废水收集及处理系统	无组织/ 有组织	正常	废水收集池、调节池、厌氧池、好氧池
8	危险废物存放设	无组织	正常	釜残、滤渣、污泥、废吸附剂、废

	施			包装等危险废物存放间
9	燃烧烟气	有组织	正常	废气作为一种燃料进加热炉、锅炉燃烧；废气
10	供热系统	有组织	正常	锅炉、导热油炉、加热炉
11	非正常生产工况 (含开停车及检修)	无组织	非正常	开车过程：非正常产气 停车过程：容器泄压、吹扫产气 事故工况

化学农药原药制造过程大气污染物包括氯气、氯化氢、氟化氢、氰化氢、溴化氢、溴、氨、二氧化硫、氮氧化物、硫酸雾、硫化氢等无机气体及低碳醇、酮、醛、酸、胺和轻芳烃等挥发性有机气体；污水处理设施产生的废气主要是恶臭气体氨、硫化氢等。

(2) 生物农药生产工艺及产污节点

生物农药按活性成分可分为活体生物农药（病毒、细菌、真菌、动植物等）、生物代谢产物类生物农药（农用抗生素、植物激素等）、生物提取农药（动植物、激素等）三类。主要生产环节包括活性成分提取和制剂加工两部分，主要生产工艺包括发酵、分离、干燥、提纯、制剂加工等。目前，产量较大的是农用抗生素，主要品种有井冈霉素和阿维菌素，生产工艺流程和产污节点分别见图 3-3 和图 3-4。

井冈霉素生产中，菌体和培养液均可做成制剂。经板框过滤后得到培养液可直接配制乳油，滤渣和浓缩得到固体可做粉剂。粉碎、混合和干燥环节产生粉尘，板框压滤清洗时产生洗涤废水。

阿维菌素生产中，从发酵后的滤渣中提取有效成分，滤渣干燥后，用甲醇或乙醇等溶剂萃取，从过滤液中浓缩结晶得到粉剂，用浓缩液配制乳油。发酵过程及发酵罐清洗、灭菌产生发酵尾气、浸提产生溶剂废气、粉碎、混合和干燥环节产生粉尘。发酵尾气成分主要是二氧化碳、同时有臭味，含有少量培养基物质和菌丝的气味。

发酵尾气，含溶剂废气、含尘废气是生物制药生产过程的主要废气。

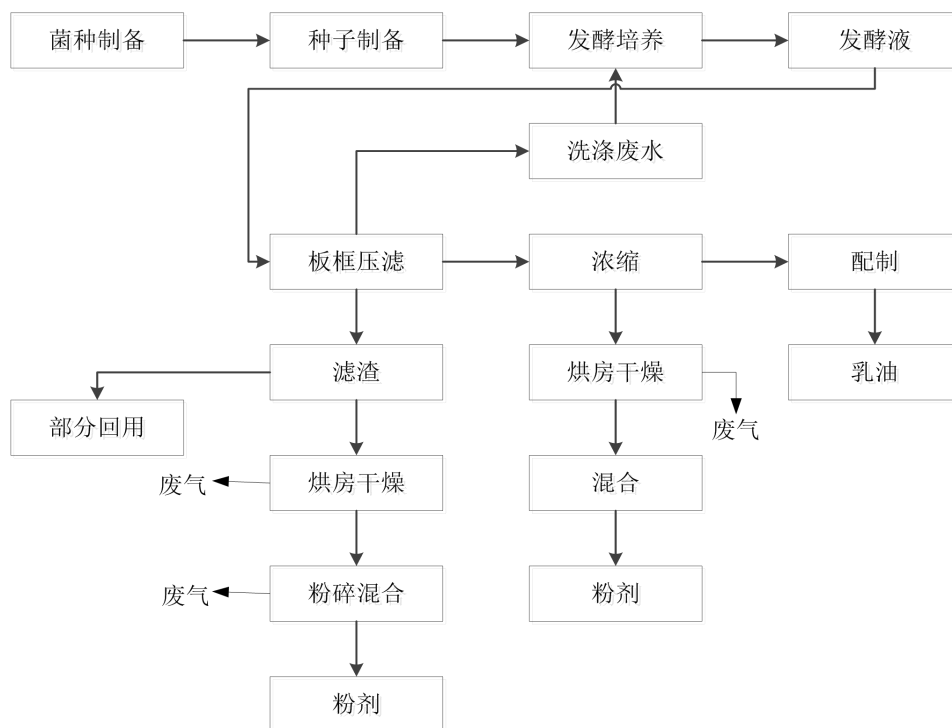


图 3-3 井冈霉素生产工艺流程和产污节点

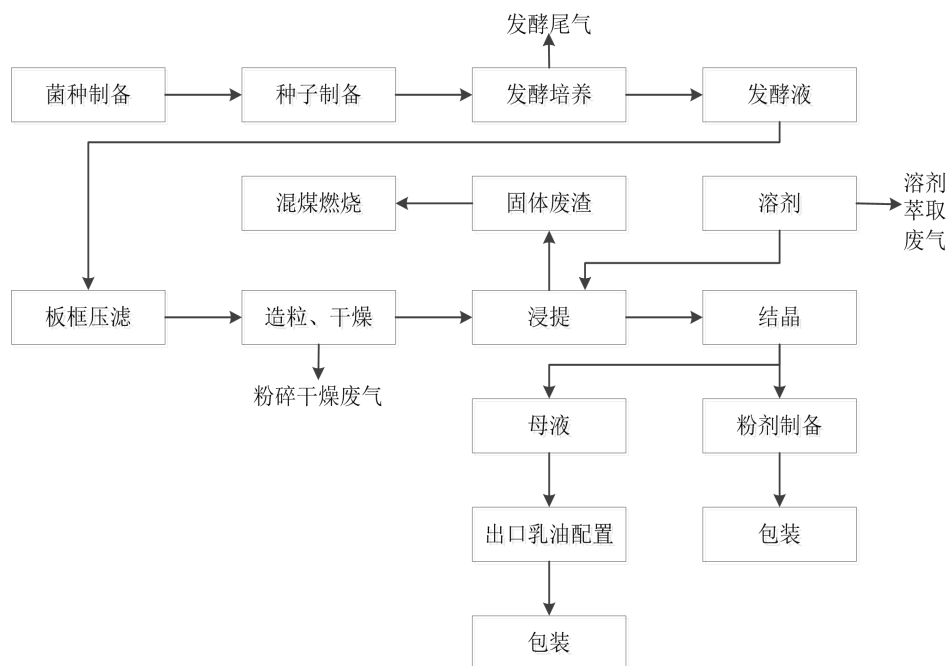


图 3-4 阿维菌素生产工艺流程和产污节点

(3) 制剂生产工艺及产污节点

制剂产品是原药、溶剂和各种助剂的混合物，分为固态、半固态和液态三大类剂型。固态制剂指产品形态为固态的制剂，包括可湿性粉剂、水分散粒剂、可溶性粉剂、颗粒剂、粉剂、水溶性粒剂、饵剂、烟剂等。半固态制剂指有效成分以固态分散于溶剂中的制剂，包括悬浮剂、可分散油悬剂、悬浮种衣剂、

悬乳剂等。液态制剂指有效成分溶解在溶剂中的制剂，包括乳油、水剂、水乳剂、微乳剂、可溶性液剂等。制剂加工包括破碎、混合、产品包装等环节，主要废气是含溶剂废气和含尘废气。

①产生挥发性有机气体的环节

半固态和液态制剂生产都不同程度使用各种有机溶剂。乳油产量占制剂的约 50%，是使用有机溶剂最大的产品群。除乳油外，水乳剂、微乳剂、气雾剂、油悬浮剂、油剂、超低容量喷雾剂等剂型也会用到有机溶剂。

乳油是由农药原药、有机溶剂和乳化剂混合，在反应釜中搅拌混匀制成均相透明油状液体，加水之后形成相对稳定的乳状液。典型生产工艺见图 3-5。

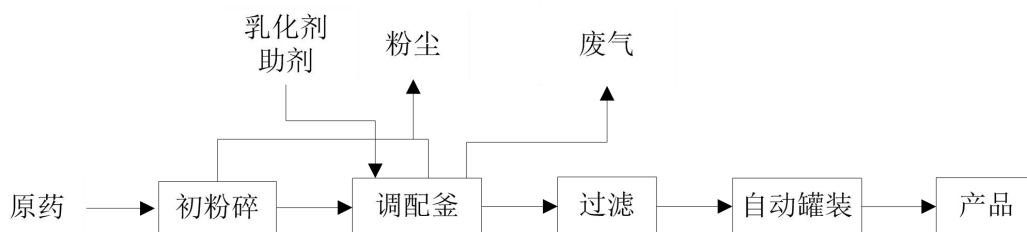


图 3-5 乳油生产典型工艺及产污节点

水乳剂是将原药、溶剂和乳化剂混合成均匀油相。将水、抗冻剂、防霉剂等混合在一起，成均一水相。在高速搅拌下，将水相加入油相或将油相加入水相，形成分散良好的水乳剂。与乳油相比仅使用很少量的有机溶剂，如环氧丙烷。典型生产工艺见图 3-6。

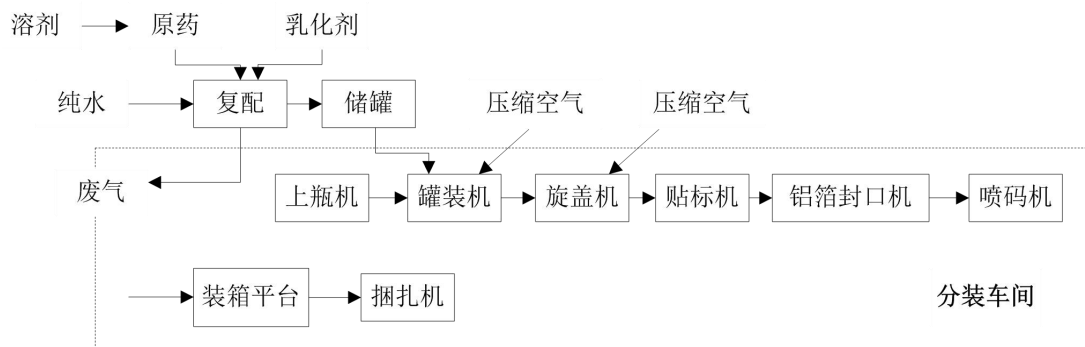


图 3-6 水乳剂生产典型工艺和产污节点

微乳剂是环保新剂型，不用或只用少量溶剂。典型生产工艺见图 3-7。

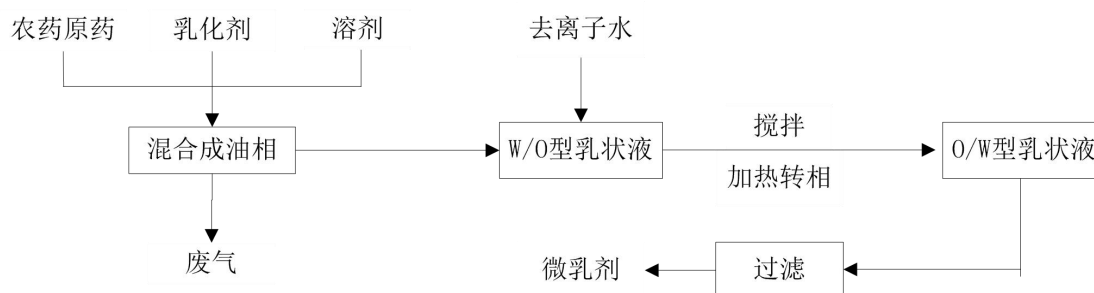


图 3-7 微乳剂生产典型工艺

气雾剂的主体成分是有有效成分、溶剂和推进剂，常添加环己酮等助溶解。推进剂要求有较快挥发速率，以便形成细微雾滴，同时要毒性低。常用推进剂有异丁烷、脱臭煤油、氟利昂溶剂油等。

油悬浮剂使用植物油或矿物油为溶剂，植物油如大豆油、玉米油、松节油、菜籽油等，矿物油如石蜡油系列/甲基萘、高级脂肪烃油等及其混合溶剂。

②产生粉尘的环节

粉尘产生于原药破碎和固态物质混合等工艺环节，固态和半固态制剂的研磨、捏合、造粒、干燥、包装等环节也有粉尘产生。典型粉尘产生节点见图 3-8、图 3-9 所示。

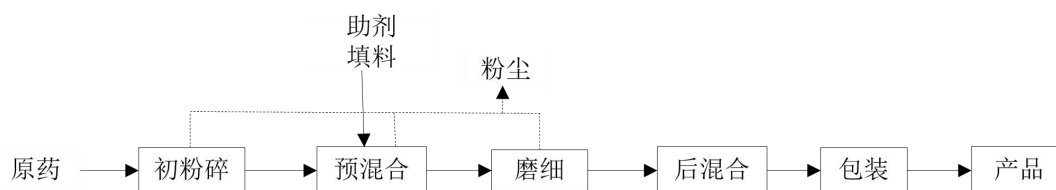


图 3-8 可湿性粉剂典型工艺流程

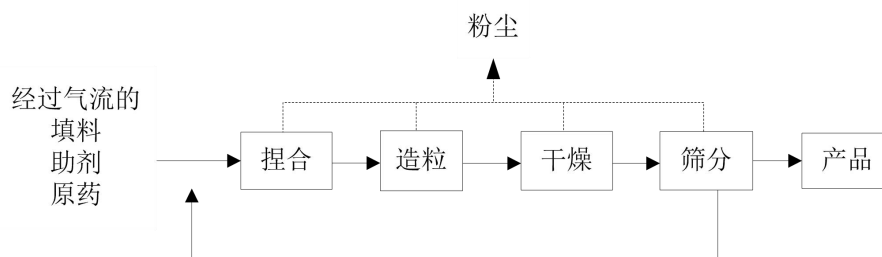


图 3-9 水分散粒剂典型工艺流程

3.3. 行业排污现状调研

3.3.1. 排污数据收集与整理

编制组选择了 40 余种农药进行调研，覆盖了所有农药大类和农药生产涉及的化工工艺，向企业发放调研问卷，对山东、江苏、浙江等地的农药企业进行现场调研，对部分企业进行现场监测。重点关注企业产品产量，生产工艺和近年废气整治方法、原辅料种类及消耗量、废气种类及排放量数据、污染物处理技术与效果等，共获取 32 家企业的污染排放资料。

3.3.2. 排污水平分析

根据调研到的企业污染排放情况，对企业工艺有组织废气排放情况进行汇总，见表 3-4。

获取数据的企业大部分属于行业内环保治理设备装备与运行较好的企业。从监测数据可看出，目前企业监测项目主要集中在已有相关排放标准控制的项目，对特征污染物监测不多。

表 3-4 调研的农药企业工艺有组织废气排放情况汇总

污染物	样本数	排放浓度(mg/m ³)				排放速率(kg/h)				厂界无组织浓度(mg/m ³)			
		最小值	最大值	算数平均值	中位数	最小值	最大值	平均值	中位数	最小值	最大值	算数平均值	中位数
颗粒物	30	0.107	91.25	5.7	2.8	0.00143	1.3	0.064	0.01	0.02	3.8	0.42	0.249
氯化氢	21	0.65	9.6	2.71	1.51	0.001	0.0506	0.011	0.031	0.005	0.1	0.022	0.012
氯气	16	0.015	0.6	0.173	0.06	0.0000126	0.028	0.043	0.0005	0.06	0.395	0.187	0.138
硫酸雾	7	0.04	0.93	0.47	0.42	0.0000251	0.00347	0.00082	0.000309	—	—	—	—
苯	9	0.26	5.9	3.01	3.1	0.0004	0.00938	0.0047	0.00471	—	—	—	—
甲苯	38	0.068	163	6.35	0.77	0.00001	0.02	0.0036	0.001	ND	2.72	0.3516	0.196
二甲苯	14	0.203	25.4	5.67	1.93	0.0000974	0.04	0.016	0.00118	ND	0.678	0.32	0.289
非甲烷总烃	34	0.66	520	40.44	5.75	0.0003	0.23	0.038	0.016	0.083	7.2	1.46	1.11
甲醇	31	0.7	936	83.02	13.6	0.000217	2.38	0.26	0.06	ND	19	0.68	ND
氮氧化物	43	1.5	63	17.75	24	0.012	0.704	0.162	0.053	0.009	0.028	0.021	0.023
二氧化硫	29	0.02	143	37.36	5.96	0.002	4	0.39	0.06	0.011	0.091	0.045	0.035
臭气浓度	24	—	—	—	—	—	—	—	—	11	19	15.3	15
氟化氢	26	0.06	13.8	2.6	1.03	0.001	0.432	0.056	0.00369	—	—	—	—
氨	28	0.34	711	43.61	5.22	0.0000255	0.301	0.019	0.00169	0.01	1.45	0.29	0.1
硫化氢	5	0.003	23	4.62	0.044	0.0000699	0.033	0.011	0.0000934	—	—	—	—

二硫化碳	2	0.44	0.7	0.57	0.57	0.0000378	0.00077	0.000369	0.000369	—	—	—	—
甲醛	5	0.26	12.9	3.94	2.45	0.0004	0.0387	0.024	0.0336	—	—	—	—
氯苯	1	ND	ND	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
酚类	3	ND	ND	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,2,4-三氯苯	2	ND	ND	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
丙酮	1	—	—	35.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
硝基苯类	1	ND	ND	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
乙腈	1	ND	ND	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
溴化氢	2	ND	ND	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
丙烯酸乙酯	1	ND	ND	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
二噁英	1	0.03	0.16	0.095	0.095	—	—	—	—	—	—	—	—
注：—：无数据；ND：未检出。													

3.4. 污染防治技术分析

总体上来说，农药行业大气污染物治理思路是，通过改进工艺、设备密封或等效密封从源头减少 VOCs 废气产生，对逸散的废气采用各种收集措施，通过废气收集管路后送往废气回收或净化装置处理。因此污染防治技术应包括源头、过程和末端污染物控制技术。

3.4.1. 源头和过程控制

国内农药生产工艺大部分仍是间歇性生产，敞开式固体物料加入，挥发性溶剂用量较多。控制措施主要包括：

(1) 原料替代：用无毒、低毒的原料或生产过程中产生的废物来替代剧毒或会产生严重污染的原料，如用非卤化和非芳香性的溶剂（乙酸乙酯，乙醇和丙酮等）来代替有毒溶剂（苯，氯仿和三氯乙烯等），推广水基化制剂。

(2) 优化化工工艺，如采用高效复合催化剂、缩短反应步骤，降低操作温度、减少副反应、连续化生产、减少或不用溶剂等，提高原料利用率、有用物质回收率和产品收率，降低污染物排放量。

(3) 采用高性能的设备，主要包括：①对设备动静密封点采用密封性好的设备，并开展 LDAR 检测和修复计划；②过滤器、真空泵、离心机和干燥机等采用密闭式设备等。

3.4.2. 污染末端治理技术

(1) 无机气体

农药企业废气中常见无机污染物有氯化氢、氟化氢、硫化氢、二氧化硫、氮氧化物、氯气和氨气等。这一类废气的主要处理方法有吸收法、吸附法，其中最常用的是吸收法。如通过碱液吸收酸性废气，酸液吸收碱性废气，或直接用水吸收。吸收方式有喷淋、降膜等。表 3-5 列举了部分调研企业对无机废气的主要处理情况。

表 3-5 部分调研企业无机废气的主要处理方式及处理效率

污染物名称	主要处理方式	处理效率/%
氨气	水吸收+碱吸收	90
	水膜吸收	90
	水喷淋+酸吸收	95
	酸吸收	95
氟化氢	三级冷凝回收	93
氯化氢	水吸收+碱中和	95
	一级碱吸收后通入 RTO 焚烧炉	99
	一级碱吸收	95
	一级稀硫酸吸收+一级水吸收	95

	一级碱洗塔喷淋吸收+一级水洗塔喷淋吸收+一级活性炭吸附	90
	二级降膜+二级碱液吸收+一级活性炭吸附	90
	二级降膜水吸收+一级碱吸收	95
	二级降膜+二级碱液吸收	95
	二级降膜吸收	95
	三级降膜水吸收和二级碱吸收	95
氯气	一级碱吸收	95
	三级降膜水吸收和二级碱吸收	95
	水吸收+碱吸收	95
	二级降膜水吸收+一级碱吸收	98.5
	一级碱吸收后通入 RTO 焚烧炉	99
	一级碱洗塔喷淋吸收+一级水洗塔喷淋吸收+一级活性炭吸附	90
硫化氢	二级降膜+二级碱液吸收	98.5
	水吸收+碱吸收	98.5
	二级降膜吸收+碱液喷淋	98.5

(2) 颗粒物

农药生产中颗粒物主要来自原药烘干、粉碎、研磨、混合、产品包装、废气燃烧处理等。常见治理方法为旋风除尘器（干法）、脉冲袋式除尘器（过滤）、水膜除尘器（湿法）和水喷淋除尘（湿法）等。其中，旋风除尘一般可捕集 $5\ \mu\text{m}\sim 15\ \mu\text{m}$ 以上的颗粒物，除尘效率可达 80% 以上；但对于微粒小于 $5\ \mu\text{m}$ 的去除效率不高，一般用于初级的粗除尘过程，作为后续的布袋除尘或水膜吸收的前处理手段。袋式除尘可去除粒径 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上的粒尘，除尘率高，除尘效率达 99%。湿式除尘可有效地去除粒径为 $0.1\ \mu\text{m}\sim 20\ \mu\text{m}$ 的液态或固态颗粒，同时也能脱除部分气态污染物，但需注意设备、管道腐蚀及处理后污水、污泥问题。

(3) VOCs

VOCs 处理的方法主要有两类：回收法和破坏法。回收法是通过物理手段，改变温度、压力或采用选择性吸附剂和选择性渗透膜等方式来富集分离有机污染物。该方法主要包括吸附技术、吸收技术、冷凝技术及膜分离技术等。回收的 VOCs 可直接或经过简单纯化后返回工艺过程再利用，以减少原料的消耗，或者用于有机溶剂质量要求较低的生产工艺，或集中进行分离提纯。销毁技术是通过化学或生化反应，用热、光、催化剂或微生物等将有机化合物转变为二氧化碳和水等无毒无害无机小分子化合物的方法，主要包括热力焚烧、催化燃烧、生物氧化、低温等离子技术等。表 3-6 列举了常见的有机废气治理技术适用条件。

表 3-6 常见的有机废气治理技术适用条件

处理方法	浓度 (mg/Nm^3)	排气量 (Nm^3/h)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)
------	--------------------------------	--------------------------------	---------------------------

吸附回收技术	100~1.5×10 ⁴	<6×10 ⁴	<45
预热式蓄热式催化燃烧技术	3000~1/4 LEL	<4×10 ⁴	<500
蓄热式蓄热式催化燃烧技术	1000~1/4 LEL	<4×10 ⁴	<500
预热式热力焚烧技术	3000~1/4 LEL	<4×10 ⁴	>700
蓄热式热力焚烧技术	1000~1/4 LEL	<4×10 ⁴	>700
吸附浓缩技术	<1500	10 ⁴ ~1.2×10 ⁵	<45
生物处理技术	<1000	<1.2×10 ⁵	<45
冷凝回收技术	10 ⁴ ~10 ⁵	<10 ⁴	<150
等离子体技术	<500	<3×10 ⁴	<80
注：LEL 为 Lower Explosion Limited，爆炸下限。			

对于处理有机废气，各种技术有着各自的优势与不足。表 3-7 总结了常用有机废气治理技术的优缺点。

表 3-7 常用有机废气治理技术优缺点

治理技术		主要优点	主要缺点
热力焚烧技术	TO	1.净化效率高 2.可净化各种有机废气，不需要预处理，不稳定因素少，可靠性高 3.在废气浓度高、设计合理的条件下，可回用热能	1.处理温度高，能耗大 2.存在二次污染 3.燃烧装置、燃烧室、热回收装置造价高，维修较难 4.处理大流量、低浓度废气能耗过大，运行费用高
	RTO	1.具有 TO 的各项优点，但对复杂的有机废气需要预处理 2.能耗远低于 TO，可处理大流量低浓度废气	1.处理温度比 TO 低，但仍较高，因而仍有少量二次污染 2.造价较高 3.占地面积大
催化燃烧技术	CO	1.净化效率高，无二次污染 2.能耗较低，在相同条件下约比 TO 低 50%，因而运行费用低	1.用电能预热时，不能处理低浓度废气 2.催化剂成本高，且有使用寿命限制 3.复杂废气需预处理
	RCO	1.净化效率高，无二次污染 2.在各种燃烧法中能耗最低，废气浓度在 1~1.5 g/m ³ 时即能无耗运行 3.能处理各种有机废气	1.整体式占地面积小，但维修困难 2.分体式占地面积大 3.整体式不宜用于高浓度（4 g/m ³ ），否则催化床会超温 4.复杂废气需预处理
吸附技术		1.可净化大流量低浓度废气 2.对单一品种废气可回收溶剂 3.运行费用较低	1.吸附剂需补充和再生 2.对温度较高废气需先行冷却 3.复杂废气需预处理 4.管理不便 5.存在二次污染 6.安全性差

吸收技术	1.对亲水性溶剂蒸汽用水作吸附剂时，设备费用低，运行费低，安全 2.可用油、酯等吸收苯类废气，净化率高 3.适用于大流量低浓度废气	1.用水作吸附剂时，需要对产生的废水进行处理 2.吸收、脱吸控制管理复杂
------	---	---

① 吸附技术

吸附技术应用广泛，具有能耗低、工艺成熟、去除率高、净化彻底、易于推广的优点，有很好的环境和经济效益。缺点是设备庞大，流程复杂，当废气中有胶粒物质或其他杂质时，吸附剂易中毒。吸附技术主要用于低浓度、大气量 VOCs 的处理。决定吸附技术处理 VOCs 的关键是吸附剂，吸附剂应具有密集细孔结构、比表面积大、吸附性能好、化学性质稳定、不易破碎、气体阻力小等性能，常用的有活性炭、氧化铝、硅胶、人工沸石等。各种吸附剂都具有较强的选择性，例如活性炭对醇类、苯、醋酸及有机烃类尤其是含卤有机气体具有较强的吸附性；对丙酮、醚类等次之；对胺类、醛类则很差。活性炭吸附主要用于废气中组分比较简单、有机物回收利用价值较高的情况。活性炭吸附的处理设备的尺寸和费用正比于气体中 VOCs 的量，却相对独立于废气流量，因此适用于低浓度（VOCs 浓度小于 5000 ppm）大气量废气，温度不高，湿度不大的情况。

② 吸收技术

吸收技术是采用低挥发或不挥发液体为吸收剂，利用废气中各组分在吸收剂中溶解度或化学反应特性的差异，使废气中有害组分被吸收剂吸收，从而达到净化的目的。在有机废气处理中，利用有机废气能与大部分油类物质互溶的特点，常用高沸点、低蒸气压的油类有机溶剂作为吸收剂。

吸收过程按其机理分为物理吸收和化学吸收。有机废气的吸收通常为物理吸收，根据有机物相似相溶的原理，采用沸点较高、蒸气压较低的柴油、煤油作为溶剂，使有机废气从气相转移到液相中，然后对吸收液进行解吸处理，回收其中有机化合物，同时使溶剂得以再生。对于一些水溶性较高的化合物，也可用水作为吸收剂，吸收液进行精馏以回收有机溶剂。很多废气可用吸收技术治理，如含 SO₂、H₂S、HF、卤代烃等废气及含恶臭废气，该技术适用于处理小风量废气。但吸收液不能直接排放，需要进行处理，否则会造成水质污染。也可使用有机溶剂进行萃取吸收，再经蒸馏分离回收有机原料，但成本较高。表 3-8 列出了几种吸收剂的适用情况。

表 3-8 几种适用于有机废气的吸收剂

序号	有机物	适用的吸收剂
1	胺类	乙醛水溶液或水
2	丙烯醛	氢氧化钠或次氯酸钠混合液
3	氯磺酸	碳酸钠溶液
4	甲醛	亚硫酸钠溶液
5	甲硫醇、甲醇	氢氧化钠或次氯酸钠混合液、甲醇、甲醚

③冷凝技术

冷凝技术主要利用物质在不同温度下具有不同饱和蒸气压这一物理特性,采用降低系统温度或提高系统压力的方法,使处于蒸气状态的污染物冷凝并从废气中分离出来。该技术适用于高浓度有机溶剂蒸气的净化(VOCs浓度大于10000 mg/m³),经过冷凝后尾气仍然有一定浓度的有机物,一般仍需与吸附、燃烧等其他净化手段联合使用才能达标排放。对低浓度的有机废气,当需要进行回收时,可首先采用吸附浓缩的方法,吸附浓缩后高浓度废气再采用冷凝技术处理。另外,冷凝技术对VOCs的物质也有一定的要求,其不适用于处理低沸点的有机物,如烷烃、烯烃等,较多应用在卤代烃、醚、酸的处理。此外,在一些特殊的情况下需要深度冷凝(如回收二氯甲烷),采用液氮制冷剂,高效回收二氯甲烷。

④膜分离技术

膜分离技术的基本原理是基于气体中各组分透过膜的速度不同,每种组分透过膜的速度与该气体的性质、膜的特性与膜两边的气体分压有关。膜分离法净化有机废气是根据有机蒸气和空气透过膜的能力不同,而将二者分开的。成熟应用的膜技术主要有微滤、超滤、反渗透和电渗析。微滤是一种筛分过程,可滤除0.02 μm~10.00 μm的微粒;超滤属于分子级的分离,过滤粒径介于微滤和反渗透之间,可截留溶液中的大分子而透过小分子;反渗透的分离传质现象用溶解—扩散机理解释,透过组分选择性溶解在料液侧,在压差推动下扩散透过膜层;电渗析是在电场作用下利用荷电离子膜的反离子迁移原理从溶液中分离带电离子。膜分离技术适用于中高浓度、有回收价值的废气。

膜分离技术用于气体净化上的优点是投资费用低、分离因子大、分离效果好(即净化效果好),而且膜法净化操作简单、控制方便、操作弹性大。

⑤焚烧技术

焚烧技术适用范围广,最基本的条件有以下三个:

a) 反应所需温度,即焚烧温度。由于废气性质不同,采用的焚烧温度也不同。如果温度偏低,处理效果差;温度过高,不但浪费燃料,而且会造成尾气中氮氧化物增多,造成二次污染。根据实践经验,大多数有机物焚烧温度范围在800℃~1100℃。对于废气脱臭处理,采用650℃~800℃即可满足要求。

b) 废气在焚烧炉内与空气接触的时间,即停留时间。停留时间的长短,直接影响焚烧彻底程度。焚烧所需停留时间受废气组成、焚烧温度、与空气的混合程度等诸多因素影响。对于废气及脱臭处理,只要焚烧温度合适,与空气混合程度好,停留时间一般只需2s。

c) 废气与空气的混合量,即空气需要量。提供的空气量合适与否,也会影响焚烧的处理效果和成本。焚烧所需空气量由燃烧所需理论空气量和为保证供氧充分的过剩空气量两部分组成。理论空气量是根据废气组成计算所得,过剩空气量通常根据经验选取,一般在处理废气时取理论空气量的1.2倍~1.3倍。

目前常见的焚烧技术有催化燃烧、热力燃烧、蓄热式焚烧等。

a) 催化燃烧

催化燃烧适用于处理高浓度、小风量的可燃性气体。催化燃烧几乎可以处理所有的烃类有机废气及恶臭气体。对于有机农药行业排放的低浓度、多成分、无

回收价值的 VOCs，采用吸附-催化燃烧法的处理效果更好。常用的燃烧催化剂是以金属网或蜂窝陶瓷作载体，用贵金属钯作为活性材料制成的，也有用 Cu、Cr、Fe、Co、Ni 等金属的氧化物作活性材料。催化剂的活性因可燃组分的种类而异，对于碳氢化合物，碳原子数越多，越容易被氧化分解。催化燃烧的优点：净化效率高，恶臭物质被彻底氧化分解，处理效率高。用催化燃烧法处理有机废气的净化率一般在 95% 以上，最终产物为 CO₂ 和 H₂O（如为杂原子有机化合物时还有其他燃烧产物），且因燃烧温度低（大部分烃类和 CO 在 300 °C~450 °C 之间即可完成反应），辅助燃料费用低，对可燃组分浓度和热值限制较少，NO_x 的生成量少。缺点：设备易腐蚀，消耗燃料，处理成本高，形成二次污染。含卤素和硫的 VOCs 容易被氧化成酸性物质。另外用过的催化剂需要特殊处理。进料中的硫、氯和硅等元素容易使催化剂中毒而失活。催化剂一般具有较强的选择性，如果待处理物质中含多种 VOCs，那么对催化剂的选择是很困难的。

b) 热力燃烧

热力燃烧一般用于处理废气中含可燃组分浓度较低的情况。与直接燃烧的区别在于直接燃烧的废气由于本身含有较高浓度的可燃组分，可以直接在空气中燃烧。热力燃烧则不同，废气中可燃组分的浓度很低，燃烧过程中所放出的热量不足以满足燃烧过程所需的热量。因此，废气本身不能作为燃料，只能作为辅助燃料燃烧过程中的助燃气体，在辅助燃料燃烧的过程中，将废气中的可燃组分销毁。与直接燃烧相比，热力燃烧所需要的温度一般较低，通常为 540 °C~820 °C。

根据废气中空气含量，采用不同的燃烧器，温度、停留时间和湍流混合程度是影响热力燃烧的关键因素。对大部分物质来说，温度为 740 °C~820 °C，停留时间为 0.3 s~0.5 s 即可反应完全。该技术的优点为结构简单，投资费用少，操作方便，而且几乎可以处理一切有机废气。其缺点有设备易腐蚀，消耗燃料，处理成本高，易形成二次污染。表 3-9 统计了有机废气燃烧净化所需的反应温度和燃烧停留时间。

表 3-9 有机废气燃烧净化所需的反应温度和燃烧停留时间

废气净化范围	燃烧停留时间 (s)	反应温度 (°C)
碳氢化合物 (HC+CO 销毁 90%以上)	0.3~0.5	680~820
碳氢化合物+CO (HC+CO 销毁 90%以上)	0.3~0.5	680~820
臭味 (销毁 50%-90%以上)	0.3~0.5	540~650
(销毁 90%-99%以上)	0.3~0.5	590~700
(销毁 99%以上)	0.3~0.5	650~820
烟和缕烟 白烟 (雾滴缕烟消除)	0.3~0.5	430~540
HC+CO 销毁 90%以上	0.3~0.5	680~820
黑烟 (炭粒和可燃物)	0.7~1.0	760~1100

c) RTO (蓄热式热力焚烧炉)

蓄热式燃烧技术采用了热量回收系统，回收燃烧后高温气体的热量用于预热进入系统的废气。RTO 主体结构由燃烧室、陶瓷填料床和切换阀等组成。根据实际需求，选择不同的热能回收方式和切换阀方式。

与传统的催化燃烧、直燃式热氧化炉（TO）相比，具有热效率高、运行成本低、能处理大风量低浓度废气等特点，浓度稍高时，还可进行二次余热回收，大大降低生产运营成本。RTO 适用于绝大部分的有机废气，能够处理大风量、低浓度废气，同时对废气流量弹性很大，能够适应废气中污染物的组成和浓度的变化、波动。

RTO 主要有多床式和旋转式两大类，多床式 RTO 又分为两床式和三床式两种，由于两床式 RTO 工作过程中，部分残留在系统和管路中的废气未净化完全便进行排放，从而影响了总体净化效率，两床式净化效率通常为 95%，三床式通常可达 98%，旋转式 RTO 设备占地面积较小，运行成本较两床式或三床式低，净化效率与三床式相似。含氯有机废气在焚烧（300 °C~500 °C）处理过程中容易产生二噁英的二次污染问题，不完全燃烧过程中也会产生一些有毒有害物质。

⑥生物技术

生物法的实质是利用有孔的、潮湿的介质上聚集的活性微生物的生命活动，将废气中的有害物质转变为简单的无机物(如 CO₂ 和 H₂O)或转化成自身繁殖所需物质。生物处理方法适宜处理多种 VOCs 和无机废气。这些物质中含有氮、氯或可产生少量酸的硫化物。

生物法处理 VOCs 废气的工艺主要有生物洗涤、生物过滤和生物滴滤三种。与物理化学处理方法相比，生物法用于处理废气中污染物的主要优点是：投资少、运行费用低、污染物不会被转移到其他地方、不产生二次污染。缺点：占地面积大，填料需定期更换，运行过程控制要求相对较高，对疏水性和难生物降解物质的处理还存在较大难度。

⑦等离子体技术

等离子体是由大量电子、离子、中性原子，激发态原子、光子和自由基组成。其通过外加电场作用下，产生大量携能电子轰击有机废气中的污染物，使其电离、解离和激发，然后通过一系列物理、化学反应，使得有毒有害污染物转变为简单小分子物质。相比其他处理技术，低温等离子具有以下优势：适用范围广，能够适用于其它方法难以处理的多组分恶臭气体；处理装置阻力小，系统的动力消耗非常低；装置简单，反应器为模块式结构，容易进行异地搬迁和安装；不需要预热时间，可即时开启与关闭；所占空间较小；抗颗粒物干扰能力强，对油雾等无需进行过滤预处理。其缺点：一次性投入大；选择性低，对污染物浓度具有较高要求，需要将进气浓度控制在合理范围，否则容易对处理效果造成较大影响，甚至可能产生爆炸隐患。

目前，用于处理气态污染物的低温等离子体反应器的种类有很多种。常温常压下以电晕放电反应器和介质阻挡放电反应器、流光放电的应用为主。等离子体技术适用于较低浓度的有机废气处理，浓度低于 500 mg/m³。

⑧组合工艺

VOCs 气体特性对处理技术选择有重要影响。除了浓度外，气体的流量、VOCs 成分、气体温湿度、颗粒物及其他污染物含量等均会对工艺选择和设计有

重要影响。技术选择时还应综合考虑各种技术本身的性能指标、建设和运行成本、执行的排放标准等因素。在 VOCs 处理技术选择方面虽然有一些共性的规律和标准可以遵循,但是由于实际工业生产中不同行业企业所排放 VOCs 气体的组成和特性往往存在较大差异,因此很难用一个标准覆盖所有的情形。在实际工程中,往往单一处理工艺难以满足排放要求,常常需要在主体工艺前加入预处理单元或进行不同工艺的组合,常用的组合工艺如下:

a) 吸附—脱附再生—冷凝溶剂回收工艺

吸附—再生—溶剂回收工艺是目前最为广泛使用的回收技术,其原理是利用活性炭或沸石等吸附剂的多孔结构,将废气中的污染物捕获;当废气通过吸附床时,其中的污染物被吸附剂吸附在床层中,废气得到净化;由于吸附剂的价格较高,需要对其进行脱附再生,循环使用。当吸附剂吸附达到饱和后,通入再生气体加热吸附床,对吸附剂进行脱附再生,有机物被吹脱放出,并与再生气体形成蒸汽混合物一起离开吸附床,经冷凝回收利用。

优点:操作简单、效率高,适用于中、低浓度、大风量的废气。

缺点:投资较大、再生气体消耗大、溶剂回收有时成本高。

b) 吸附浓缩与直接燃烧组合净化工艺

该工艺是将常规吸附方法与燃烧方法的组合,当吸附剂吸附达到饱和后,用热气流将有机物从吸附剂上脱附下来,使其再生,解吸释放的高浓度的可燃性 VOCs 废气送往燃烧器直接燃烧,燃烧过程中产生的热量,一部分用于预热解吸后的高浓度 VOCs 废气,另一部分用于热解吸。

优点:该工艺净化度高、操作简单。适用于中、低浓度、大风量的 VOCs 废气。

缺点:该工艺仅适用于可燃性 VOCs 气体,含杂原子的 VOCs 气体或无机气体燃烧后会产生二次污染分子。

c) 吸附浓缩与非直接燃烧净化工艺

该工艺是常规吸附方法与非直接燃烧方法的组合,当吸附剂吸附达到饱和后,用热气流将有机物从吸附剂上脱附下来,使其再生,解吸释放的高浓度的热值不够、不可燃或热值不够的 VOCs 废气送往燃烧器,燃烧器由燃料(油、天然气)燃烧至高温,燃烧过程中产生的热量,一部分用于预热解吸后的高浓度 VOCs 废气,另一部分用于热解吸。和直接燃烧区别在于燃烧器需要添加燃料(油、天然气)。

优点:该工艺净化度高、适用范围广,适用于中、低浓度、大风量的 VOCs 废气。

缺点:能耗高,需要耗费额外燃料,产生 NO_x 等二次污染。

d) 吸附浓缩与催化燃烧净化工艺

该工艺原理是当吸附剂吸附达到饱和后,用热气流将有机物从吸附剂上脱附下来,使其再生,解吸释放的高浓度 VOCs 废气送往催化器催化燃烧,燃烧过程中产生的热量,一部分用于预热解吸后的高浓度 VOCs 废气,另一部分用于热解吸。其中浓缩轮吸附—催化燃烧工艺是目前研究应用的一个典型案例,浓缩轮是一个由装满吸附剂(活性炭、活性炭纤维或沸石)的旋转轮组成,废气从旋转轮上

游侧进入浓缩轮的吸附区，其中的有机物被吸附，净化的废气从旋转轮的下游侧排出；同时另一股流量小得多但温度较高的脱附气沿废气相反的方向进入浓缩轮的脱附区，脱附已经吸附的有机物。浓缩轮以一定的速度缓慢旋转，这样仅用一台设备即可完成吸附、脱附操作，并使吸附和脱附同时进行，将大气量、低浓度的废气处理，变成小气量、高浓度的废气，进到催化反应器燃烧，使设备费用大大降低。

优点：净化度高、适用范围广，适用于中、低浓度、大风量的 VOCs 废气。

缺点：投资大、催化剂容易中毒、不易维修。

表 3-10 部分有机废气治理技术调研情况

污染物名称	主要处理方式	处理效率/%
苯	一级碱吸收后通入 RTO 焚烧炉	99
	二级降膜吸收+碱液喷淋	90
丙烯腈	碱吸收	95
二甲苯	二级降膜+二级碱液吸收+一级活性炭吸附	90
	一级水冷后进二甲苯放空总管	—
	两级 5℃ 水冷后进活性炭吸附脱附装置	90
	一级碱洗塔喷淋吸收+一级水洗塔喷淋吸收+一级活性炭吸附	90
	两级降膜水吸收+两级热水催化破光吸收+一级降膜水吸收+一级填料塔碱吸收	85
光气	碱洗后通入 RTO 焚烧炉	99
	水吸收+碱吸收	95
甲苯	活性炭吸附	98
	冷凝吸收	80
	二级降膜+二级碱液吸收	80
	一级碱洗塔喷淋吸收+一级水洗塔喷淋吸收+一级活性炭吸附	90
	二级降膜吸收+活性炭吸附	95
	二级降膜+二级碱液吸收+一级活性炭吸附	98
甲醛	一级碱吸收后通入 RTO 焚烧炉	98
	水吸收	90
	二级降膜吸收+活性炭吸附	95

4. 国内外相关标准现状调研

4.1. 国内相关标准

目前国内没有专门针对农药大气污染物的地方行业标准，在部分地方工业企

业标准中包含了农药行业的控制要求。主要标准有《河北省工业企业挥发性有机物排放控制标准》(DB 13/2322-2016)(以下简称河北工业标准)、《天津市工业企业挥发性有机物排放控制标准》(DB 12/524-2014)(以下简称天津工业标准)、《江苏省化学工业挥发性有机物排放标准》(DB 32/3151-2016)(以下简称江苏化工标准)、《北京市有机化学品制造业大气污染物排放标准》(DB 11/1385-2017)(以下简称北京有机标准)、《上海地方大气污染物综合排放标准》(DB 31/933-2015)(以下简称上海地标)、《厦门地方大气污染物综合排放标准》(DB 35/323-2011)(以下简称厦门地标)、《四川省固定污染源大气挥发性有机物排放标准》(DB 51/2377-2017)(以下简称四川 VOCs 标准)。相关标准的控制污染物项目和排放限值详见表 4-1。

表 4-1 国内有关标准限值比较

单位: mg/m³

序号	四川 VOCs 标准 现有/新建	江苏 化工 标准	北京有机标准 I 时段/II 时段	上海 地标	河北 工业 标准	天津 工业 标准	厦门 地标
颗粒物	—	—	10/5	15	—	—	100
非甲烷总烃	80/60	80	20/20	70	80	—	100
VOCs	—	—	—	—	—	80	—
甲醛	7/5	10	5/2	5	—	—	—
1,3-丁二烯	7/5	—	—	5	—	—	—
1,2-二氯乙烷	7/5	7	—	5	—	—	—
四氯化碳	30/20	—	—	20	—	—	—
萘	30/20	—	—	—	—	—	—
苯乙烯	30/20	20	10/5	—	—	—	—
氯甲烷	30/20	—	—	20	—	—	—
三氯乙烯	30/20	—	—	20	—	—	—
三氯甲烷	30/20	20	—	20	—	—	—
二氯甲烷	30/20	50	—	20	—	—	—
乙苯	60/40	—	—	—	—	—	—
三甲苯	60/40	—	—	—	—	—	—
丙酮	60/40	40	—	—	—	—	150
环己酮	60/40	—	—	—	—	—	50
正丁醇	60/40	40	—	—	—	—	—
正己烷	60/40	—	—	—	—	—	—
2-丁酮	60/40	—	—	—	—	—	—
异丙醇	60/40	—	—	—	—	—	—
乙酸丁酯	60/40	—	—	—	—	—	—
乙酸乙酯	60/40	—	—	—	—	—	100

环己烷	60/40	—	—	—	—	—	—
环氧乙烷	—	5	—	5	—	—	—
1,2-环氧丙烷	—	5	—	5	—	—	—
氯乙烯	—	10	—	5	—	—	—
苯	—	6	1/0.5	1	1	1	12
甲苯	—	25	10/5	10	—	—	40
二甲苯	—	40	10/5	20	—	—	40
氯苯类	—	20	—	20	—	—	—
酚类	—	20	—	20	—	—	—
硝基苯类	—	12	—	10	—	—	—
苯胺类	—	20	—	20	—	—	—
甲醇	—	60	—	50	—	—	—
乙醛	—	20	—	20	—	—	—
丙烯腈	—	5	—	5	—	—	—
丙烯醛	—	10	—	16	—	—	—
丙烯酸	—	20	—	20	—	—	—
丙烯酸酯类	—	20	—	50	—	—	—
吡啶	—	4	—	—	—	—	—
N,N-二甲基甲酰胺	—	30	—	—	—	—	—
苯系物	—	—	—	40	—	—	—
乙酸酯类	—	50	20/10	50	—	—	—
醛、酮类	—	—	20/10	—	—	—	—
挥发性卤代烃	—	—	10/5	—	—	—	—
氯化氢	—	—	—	10	—	—	80
二噁英类	—	—	—	0.1	—	—	—
多氯联苯	—	—	—	0.1	—	—	—
苯并(a)比	—	—	—	—	—	—	—
光气	—	—	—	1	—	—	—
氯化氰	—	—	—	1	—	—	—
氰化氢	—	—	—	1.9	—	—	—
氟化物	—	—	—	5	—	—	7
氯气	—	—	—	3	—	—	50
溴化氢	—	—	—	5	—	—	—
硫酸雾	—	—	—	5	—	—	40
磷酸雾	—	—	—	5	—	—	—

硝酸雾	—	—	—	10	—	—	—
丙烯酰胺	—	5	—	5	—	—	—
溴甲烷	—	—	—	20	—	—	—
溴乙烷	—	—	—	1	—	—	—
环氧氯丙烷	—	—	—	5	—	—	—
乙腈	—	30	—	20	—	—	—
甲苯二异氰酸酯	—	—	—	1	—	—	—
二苯基甲烷二异氰酸酯	—	—	—	1	—	—	—
异佛尔酮二异氰酸酯	—	—	—	1	—	—	—
乙酸乙烯酯	—	20	—	20	—	—	—
甲基丙烯酸甲酯	—	—	—	20	—	—	—
A 类物质	—	—	—	5	—	—	—
B 类物质	—	—	—	20	—	—	—
C 类物质	—	—	—	80	—	—	—
甲苯和二甲苯合计	—	—	—	—	30	40	—
乙酸	—	—	—	—	—	—	50
乙酸甲酯	—	—	—	—	—	—	80

说明：**A 类物质**：2-硝基丙烷、硫酸二甲酯、硫酸二乙酯、肼、二硝基苯、氧化苯乙烯、邻甲苯胺、甲基谷硫磷、苯-1,2,4-三羧酸-1, 2-酐、二硫化碳、氰胺、狄氏剂、二甲基二硫醚、二硝基丁酚、硫丹、异狄氏剂、2-乙基乙醇、乙酸（2-乙氧乙）酯、六氯苯、顺丁烯二酸酐、4,4-亚甲基双（2-氯苯胺）、4,4-亚甲基二苯基二异氰酸酯、甲基异氰酸酯、甲拌磷、偏苯三酸酐、烯丙醇、1,1,2,2-四氯乙烷、二氯代乙炔、甲基肼、氯乙酰氯、偏二甲基肼；

B 类物质：乙胺、甲胺、乙酸酐、2,4-二氯甲苯、苄基氯、己内酰胺、乙二醛、甲酸、糠醛、吡啶、氯乙酸、二乙胺、二甲胺、三乙胺、苯甲醛、异丁醛、二氟甲烷、二甲基甲酰胺、1,2-二氧六环、3-乙基甲苯、2-乙基甲苯、4-乙基甲苯、六氯环己烷、丙烯酸-2-羟乙酯、3-甲基-1-丁烯、4,4-亚甲基二苯胺、五氯苯酚、正戊醛、甲基氯仿、三氯甲苯、乙酰胺、乙酰苯胺、氯醋酸甲酯、甲氧基乙酸、三氯乙酸、氯丙烯、苯磺酰氯、苯甲酰氯、过氧化苯甲酰、2-丁烯醛（巴豆醛）、1,4-二恶烷、乙醇胺、1,1-二氯乙烯、氯乙烷、乙烯、乙烯酮、三溴甲烷、硫酸二甲酯、氯化萘、氯丁二烯、丙醛、正丁醛、异戊醛、异丁醛；

C 类物质：乙酸、丙酮、己二酸、正丁醇、2-丁醇、2-丁酮、乙酸异丁酯、m-氯甲苯、o-氯甲苯、p-氯甲苯、环己烷、环己酮、环己醇、癸烷、1,2-二氯乙烯、甲基异丁基酮、己醛、庚醛、庚烷、异佛尔酮、己二胺、二乙醇胺、乙酸甲酯、甲基丙烯酸、甲酸甲酯、甲基苯乙烯、丙酸、N,N-二甲基乙酰胺、四氢呋喃、异丙醇、二甲基亚砷、异丙苯、二氯丙烯、N-甲基吡咯烷酮。

4.2. 国外相关标准

4.2.1. 美国

美国 1999 年发布了《农药活性组分生产有害大气污染物排放标准》（以下简称美国农药标准）并于 2002 年进行了修订，该标准对农药生产企业的工艺排气口、储罐、装置泄漏、产品干燥、污水处理设施的大气污染物提出了排放控制要求，详见表 4-2 和表 4-3。

工艺排气口所测 TOC，是基于《美国清洁空气法》提出的 189 种优先控制有害大气污染物（HAPs）进行叠加计算。美国农药标准中列举了污水处理设施排放的有害大气污染物（HAPs）清单，共 76 种物质，在计算污水 HAP 总浓度时叠加计算，除乙二醇二甲醚、乙二醇单丁醚乙酸酯、乙二醇单甲醚乙酸酯 3 种物质外，其余 73 种物质均在 189 种 HAPs 清单内。

表 4-2 美国农药标准对工艺排气口的排放控制要求

排放源类型	排放点	削减量适用范围	排放控制类型	控制措施
现源	单个工艺过程的排放口总和	无组织有机 HAP 排放总量 ≥ 150 kg/年	有机 HAP	单个工艺过程有机 HAP 削减 90%，或出口有机 HAP 浓度 ≤ 20 ppm TOC
		无组织 HCl/Cl ₂ 排放总量 ≥ 680 kg/年	HCl/Cl ₂	单个工艺过程 HCl/Cl ₂ 削减 94%，或出口 HCl/Cl ₂ 浓度 ≤ 20 ppm
	单个工艺过程的排放口（单一排口或多排口）	满足流量和质量排放标准要求的 1997 年 11 月 10 日后气态有机 HAP 排放控制到小于 90% 的个别工艺排气口	有机 HAP	单个排气口气态有机 HAP 削减 98%，或出口有机 HAP 浓度 ≤ 20 ppm TOC
新源	单个工艺过程的排放口总和	无组织有机 HAP 排放总量 ≥ 150 kg/年	有机 HAP	单个工艺过程有机 HAP 削减 98%，或出口有机 HAP 浓度 ≤ 20 ppm TOC
		680 kg/年 \leq 无组织 HCl/Cl ₂ 排放总量 < 19100 kg/年	HCl/Cl ₂	单个工艺过程 HCl/Cl ₂ 削减 94%，或出口 HCl/Cl ₂ 浓度 ≤ 20 ppm
		无组织 HCl/Cl ₂ 排放总量 ≥ 19100 kg/年	HCl/Cl ₂	单个工艺过程 HCl/Cl ₂ 削减 99%，或出口 HCl/Cl ₂ 浓度 ≤ 20 ppm

表 4-3 美国农药标准对除工艺通风口外其他排放点位的排放控制要求

排放源	适用范围	控制要求
贮存容器	现源：容积 ≥ 75 m ³ ，和蒸气压 ≥ 3.45 kPa	安装浮顶，每个储罐 HAP 削减 95%，或出口有机 HAP 浓度 ≤ 20 ppm TOC
	新源：容积 ≥ 38 m ³ ，和蒸气压 ≥ 16.5 kPa	安装浮顶，每个储罐 HAP 削减 95%，或出口有机 HAP 浓度 ≤ 20 ppm TOC

	新源：容积≥75 m ³ ，和蒸气压≥3.45 kPa	安装浮顶，每个储罐HAP削减95%，或出口有机HAP浓度≤20 ppm TOC
污水处理	现源：任何流速下工艺污水排放污水HAP化合物≥10000 ppmw，或流速超过10 L/min下排放污水HAP化合物≥1000 ppmw，和排放废水的HAP负荷≥530 kg的排放事件	污水HAP化合物总浓度削减至<50 ppmw(或其他选择)
	新源：与现源要求相同	表9中化合物总浓度削减至<50 ppmw(或其他选择)
	农药生产中污水处理排放的总HAP负荷≥210000 kg/年	污水处理排放的污水HAP化合物总共削减99%
设备泄漏	生产工艺单元中与HAP接触的所有管道和设备	泄漏监测和修复程序（LDAR）
产品干燥与分装	待干燥农药有效成分本身也是HAP，分装的原料是固体，也是HAP	PM≤10 mg/m ³

4.2.2. 世界银行

世界银行发布的《污染预防和削减手册》明确颗粒物和 VOCs 是农药原药制造、农药制剂制造的主要污染物，并对治理可行技术做了说明。

农药原药制造过程中，烟气洗涤和活性炭吸附、袋式过滤器分别是去除有毒有机物、颗粒物的可行技术。也可用燃烧法处理有毒有机物。农药制剂制造中，袋式除尘器、活性炭吸附分别是去除颗粒物、VOCs的可行技术。

世界银行发布的《农药制造、配剂和包装业EHS指南》（以下简称世行农药指南）指出可考虑使用非卤化和非芳香性的溶剂（例如乙酸乙酯，乙醇和丙酮）来代替有毒溶剂（例如苯，氯仿和三氯乙烯），并规定了农药原药生产和制剂加工过程的排放控制水平，见表4-4。

表 4-4 农药行业的气体排放控制水平

单位：mg/Nm³

污染物	数值
颗粒状	20; 5 ^a
总有机碳	50
VOCs	20
氯化物	5
溴化物（如HBr），氰化物（如HCN），氟化物（如HF），硫化氢	3
氯	3
氨，氯化氢	30

a.使用世界卫生组织剧毒物质清单（WHO 1996）中的剧毒化合物时。

5. 标准制定的基本原则和技术路线

5.1. 标准制定的基本原则

本标准制订的基本原则是：

(1) 制订标准科学合理，具有可操作性。优先考虑有利于保护环境和人体健康，促进经济和社会的可持续发展；

(2) 以国家环境保护相关法律、法规、政策和规划为依据，与现行环境法律、政策和标准相协调衔接；

(3) 以国内外先进污染治理技术水平为依据，标准控制水平与企业承受能力相适应，促进行业产业结构优化调整，促进生产工艺和污染防治技术进步，促进行业清洁生产，促进环境质量改善；

(4) 结合当前我国农药工业实际情况，综合比较、借鉴国内外标准，制定适合目前环境保护需要的标准；

(5) 对新旧污染源区别对待，对现有企业设置合理过渡期；

(6) 为了保护环境敏感地区，对环境敏感区内的农药企业的废气排放制定更为严格的标准，以确保环境敏感地区的环境质量、生态质量。

5.2. 标准制定的技术路线

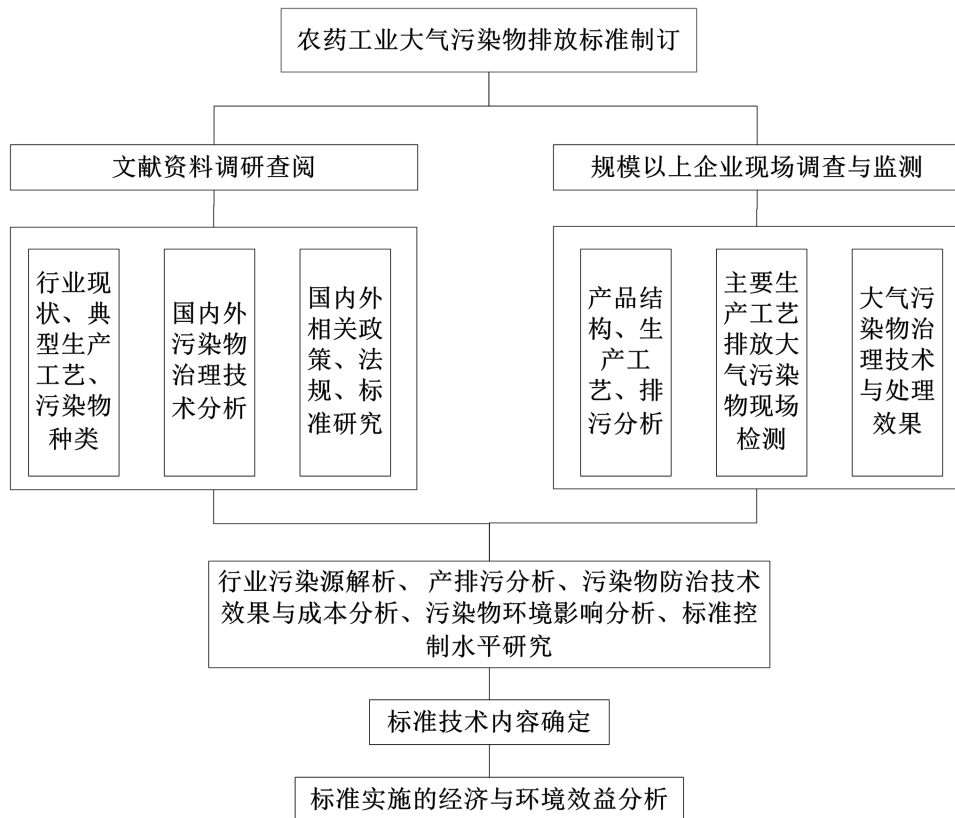


图 5-1 标准制定的技术路线

6. 标准主要技术内容

6.1. 标准适用范围

6.1.1. 标准适用范围及依据

本标准涵盖了《国民经济行业分类》所列的农药制造中的化学农药制造和生物农药制造，包括原药和制剂制造。

本标准适用于现有农药工业企业或生产设施的大气污染物排放管理，以及农药工业建设项目的环境影响评价、环境保护设施设计、竣工环境保护验收、排污许可证核发及其投产后的大气污染物排放管理。

本标准也适用于供农药生产的农药中间体企业及其生产设施的大气污染物排放管理。

6.1.2. 与现行国家环境保护标准的关系

本标准发布后，农药企业大气污染物排放控制按照本标准的规定执行，不再执行《大气污染物综合排放标准》中的相关规定。

农药工业企业或生产设施排放的水污染物、恶臭物质、环境噪声以及锅炉烟气适用相应的国家污染物排放标准，产生固体废物的鉴别、处理和处置适用相应的国家固体废物污染控制标准。

6.2. 标准结构框架

6.2.1. 主要章节内容

本标准的主要章节有前言、适用范围、规范性引用文件、术语和定义、大气污染物排放控制要求、大气污染物监测要求、达标判定、实施与监督及附录部分。大气污染物排放控制要求对农药企业的有组织排放和无组织排放都做了相关规定。本标准对现有企业给予一定的缓冲期，期间仍执行现行排放标准，缓冲期后现有企业执行本标准的排放限值。另外本标准规定了有组织排放大气污染物特别排放限值及无组织排放特别控制要求，按国家规定在重点地区执行。

6.2.2. 执行标准的时间

新建企业自2019年1月1日起，执行本标准。给予现有企业整改时间，建议现有企业2020年7月1日前，仍执行现行标准，自2020年7月1日起执行本标准表1规定的大气污染物排放限值及其他污染控制要求。

6.3. 污染控制形式

6.3.1. 有组织排放

针对农药企业有组织排放废气，选择排气筒最高允许浓度限值作为有组织排放控制方式。这是因为排放浓度限值这种形式具有数据获得容易，并能直接用于控制和管理的优点，因而已被我国广大的环保工作者和管理者所接受并应用。在我国已颁布的污染物排放标准中，无一例外地将排放浓度作为主要的标准值形式。

6.3.2. 无组织排放

农药生产通常是过量反应、间歇操作，收率在 50%左右，由表 3-3 可知，农药企业在几乎生产的全过程中都可能产生废气，很多废气以无组织形式存在，需要对无组织排放进行全方位的控制。本标准对无组织排放做出控制要求规定，目的是从源头减少废气产生，在过程中控制废气直接逸散，将无组织废气收集起来，将其中的有效成分尽可能回收后，送往废气净化系统，变为有组织排放。

为了进一步监控企业对生产过程中挥发性污染物排放环节的收集效果，本标准设置了厂内监控浓度点浓度限值。

6.4. 污染物控制项目的选择与限值确定

6.4.1. 有组织排放污染物控制项目的选择

本标准在调研农药行业产排污现状的基础上，参考国内外现有标准以及其他指导性文件，主要依据如下原则来筛选污染物控制项目：

(1) 优先控制对国家污染减排、大气污染联防联控等行动中所涉及的关键污染因子；

(2) 对于致癌性高、毒性大、嗅阈值低、光化学活性强、农药生产常用和排放量大的 VOCs 优先进行控制；

(3) 对于毒性大的物质进行严格控制；考虑现阶段我国的环境管理实际能力，对毒性较小，在综合指标（非甲烷总烃、TVOC）中能予以控制的污染物，尽可能考虑由综合指标控制，尽量减少特征污染物控制指标，便于标准执行和管理。

(4) 综合考虑特征污染物的监测方法及国内对特征污染物的监测能力。

依据以上原则，采用一般大气污染物加特征大气污染物的形式对农药企业的工艺废气进行控制：

(1) 一般大气污染物

包括：颗粒物、综合指标非甲烷总烃和 TVOC。

设置 VOCs 综合指标，其中 TVOC 是根据企业使用的原料、生产工艺过程、生产的产品、副产品，结合标准文本附录 A、附录 B 和有关环境管理要求等，筛选确定计入 TVOC 的物质。

(2) 特征污染物

包括：光气、丙烯腈、氰化氢、氯气、氟化氢、甲醛、氯化氢、氨、酚类、苯系物、二氧化硫、氮氧化物。采用非燃烧法处理工艺废气，则排放二氧化硫的工艺增加二氧化硫为特征污染物，排放氮氧化物的工艺增加氮氧化物为特征污染物。

不同企业、不同农药品种生产时排放特征污染物种类差异性较大，所列特征污染物很可能不会在一个企业全部出现，因此对一个企业来说，应根据使用原料、生产工艺过程、生产的产品、副产品，从特征污染物中筛选并上报每个排气筒需要控制的大气污染物的种类及排放浓度限值。

(3) 生产过程污染较重的化学原药及农药中间体制造工艺废气执行所有的

17 个污染物项目，其他农药制造工艺废气只执行颗粒物和 NMHC、TVOC 两项综合指标共 3 个污染物项目。

(3) 污水处理站废气主要成分是 VOCs、氨等恶臭气体，控制项目设置为 NMHC、硫化氢和氨，其他污染物执行 GB 14554。

(4) VOCs 燃烧（焚烧、氧化）装置除满足以上大气污染物排放要求外，还需对烟气中的监测二氧化物、氮氧化物和二噁英类进行控制，达到相应的控制限值。将有机废气送至锅炉、工业炉窑、固废焚烧炉焚烧处理的，还应满足相应排放标准的控制要求。

污染物控制项目筛选依据见表 6-1:

表 6-1 农药行业大气污染物筛选依据

污染物控制项目	来源	筛选依据
颗粒物	产品	干燥、混合等工序产生；含原料、原药成分；部分具有一定毒性
二氧化硫	原料、副产物	重点污染物；有强烈刺激性气味
氮氧化物	副产物	重点污染物；有毒，光照条件下与碳氢化合物反应生成光化学烟雾；
氯化氢	原料	有刺激性气味；使用量和产生量均较大
氯气	原料	剧毒、有强烈刺激性气味，嗅阈值低；使用量和产生量均较大
氰化氢	副产物	剧毒
氟化氢	原料	剧毒、嗅阈值低
氨	原料	有强烈的刺激气味、产生量较大
光气	原料、产物	剧毒，吸入毒性 1 类；189 种 HAPs 之一
甲醛	原料、副产物	致癌性 1 级；嗅阈值低；MIR 值高；吸入毒性 1 类
丙烯腈	原料	有刺激性气味；MIR 值高
苯系物（苯、甲苯、二甲苯等）	原料、溶剂、产物	苯：致癌性 1 级；毒性较高；189 种 HAPs 之一；甲苯：MIR 值高；作为溶剂使用量较大；二甲苯：MIR 值高；作为溶剂使用量较大。

6.4.2. 有组织排放污染物排放限值的确定依据

(1) 污染物排放限值原则上依据现有农药企业各排污环节的实测数据，以及农药企业生产装备水平和污染控制技术所能达到的效果来确定。

(2) 参考美国农药标准、世行农药指南等国外标准，参考大气综排和《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 1572-2015)（以下简称合成树脂标准）、《石油化学工业大气污染物排放标准》(GB 31571-2015)（以下简称石化标准）等行业标准，河北工业标准、天津工业标准、江苏化工标准、北京有机标准、上海地标、厦门地标、四川 VOCs 标准等地方标准。

(3) 无监测数据和相关排放限值参考时，引入德国、荷兰等国按物质毒性（致癌性）分类分级控制的思路，对毒性物质分级设置限值。

6.4.3. 有组织排放污染物排放限值的确定及与相关标准比较

(1) 颗粒物

农药生产产生的颗粒物主要是原料和农药产品粉尘，调研的 40 余种农药中，有 75% 的农药原药为粉末或晶体，需要干燥处理。农药粉尘具有一定的毒性，对环境和操作人员危害较大。颗粒物控制方式包括旋风除尘、脉冲袋式除尘、水膜除尘和水喷淋除尘。

调研企业监测数据中颗粒物排放浓度范围： $0.107 \text{ mg/m}^3 \sim 91.25 \text{ mg/m}^3$ ，算数平均值 5.7 mg/m^3 ，中位数 2.8 mg/m^3 。本标准将颗粒物新源的排放限值定为 20 mg/m^3 ，特别排放限值定为 10 mg/m^3 。

表 6-2 国内外颗粒物相关标准控制要求

标准名称	排放限值 (mg/m^3)
世行农药指南	20
德国 TA-Luft	20
大气综排	120 (新源)
合成树脂标准	30 (新建) / 20 (特别)
北京有机标准	5 (II 时段)
上海地标	农药尘: 15 (新源)
厦门地标	100 (新建)

(2) VOCs 综合控制指标

由于 VOCs 种类繁多，有必要采用综合控制指标，对所有可测量的 VOCs 物质进行控制。国内外目前所采用的 VOCs 综合控制指标情况见表 6-3 和 6-4。

为便于标准实施，本标准设置了 2 种综合控制指标，非甲烷总烃 (NMHC) 和总气态有机化合物 (TVOC)。NMHC 可控制大部分烃类污染物，但对含杂原子硫、氮、磷等的污染物响应度降低，采用 TVOC 弥补 NMHC 的局限性。TVOC 是对排放口质量浓度 90% 以上 VOCs 进行定量测量并加和。

调研农药企业 NMHC 排放浓度范围： $0.66 \text{ mg/m}^3 \sim 520 \text{ mg/m}^3$ ，算数平均值 40.4 mg/m^3 ，中位数 5.75 mg/m^3 ；本标准 NMHC 的排放限值定为 80 mg/m^3 ，特别排放限值定为 50 mg/m^3 。本标准将 TVOC 的排放限值定为 150 mg/m^3 ，特别排放限值定为 100 mg/m^3 。污水处理站废气主要是恶臭气体，可用 NMHC 表示其挥发性有机物控制情况，本标准将污水处理站的 NMHC 排放限值定为 80 mg/m^3 ，特别排放限值定为 50 mg/m^3 。

表 6-3 国内非甲烷总烃相关标准控制要求

标准名称	排放限值 (mg/m^3)
大气综排	120 (新源)
合成树脂标准	100 (新建) / 60 (特别)

石化标准	120（新建）/120（特别）
北京有机标准	20（II时段）
厦门地标	100（新建）
上海地标	70（新源）
四川 VOCs 标准	农药制造：80（现有）/60（新建）
江苏化工标准	80（新建）
河北工业标准	有机化工业：80（新建）

表 6-4 国内外 VOCs 相关标准控制要求

标准名称	排放限值 (mg/m ³)
世行农药指南	VOCs: 20; TOC: 50
德国 TA-Luft	VOCs: 20/80; TOC: 50
美国农药标准	新源（年排放 VOCs 大于 0.15 t）：TOC: 20 ppm 或削减率不低于 98%。
天津工业标准	其他行业：80（新建）

（3）二氧化硫

二氧化硫是部分农药生产的原料和副产物，生产中会产生二氧化硫工艺废气，另外含硫废气燃烧处理时也会产生二氧化硫。二氧化硫具有强烈刺激性气味，嗅阈值 1.1 ppm。调研企业工艺废气监测数据中二氧化硫排放浓度范围：0.02 mg/m³~143 mg/m³，算数平均值 37.36 mg/m³，中位数 5.96 mg/m³；本标准将二氧化硫的工艺废气新源的排放限值定为 100 mg/m³；特别排放限值定为 50 mg/m³，参考《锅炉大气污染物排放标准》燃油锅炉的大气污染物排放限值，将二氧化硫排放限值和特别排放限值定为 200 mg/m³。

表 6-5 国内外二氧化硫相关标准控制要求

标准名称	排放限值 (mg/m ³)
大气综排	550（新源）
合成树脂标准	100（新建）/50（特别）
德国 TA-Luft	硫氧化物（SO ₂ +SO ₃ ，以 SO ₂ 计）：350
北京有机标准	100（新源）
上海地标	200（新源）
厦门地标	440（新建）

（4）氮氧化物

部分农药使用硝酸、氨水为原料，生产过程中有氮氧化物工艺废气产生，本次调研农药企业氮氧化物排放限值范围：1.5 mg/m³~63 mg/m³，算数平均值 17.75

mg/m³，中位数 24 mg/m³，本标准将氮氧化物工艺废气新源的排放限值定为 200 mg/m³，特别排放限值定为 150 mg/m³，考虑到废气燃烧处理时会产生氮氧化物，针对此类废气，参考《锅炉大气污染物排放标准》燃气锅炉的大气污染物排放限值，将氮氧化物排放限值和特别排放限值定为 200 mg/m³。

表 6-6 国内外氮氧化物相关标准控制要求

标准名称	排放限值 (mg/m ³)
大气综排	240 (新源)
北京有机标准	100 (新源)
德国 TA-Luft	氮氧化物 (NO ₂ +NO, 以 NO ₂ 计): 350
厦门地标	200 (新建)
上海地标	200 (新源)

(5) 二噁英

二噁英是多氯代三环氧杂芳烃类有毒化学品的俗称，由多氯代二苯并二噁英等 200 多种异构体、同系物等组成。二噁英具有很高的毒性，比氰化钾要毒 100 倍，比砒霜要毒 900 倍，且难以在自然界中分解，并可通过母乳和动植物吸收，直接侵害人体，有致癌、致畸、致突变作用。由于焚烧处理对有异味废气有很好的净化效果，目前在农药企业中的应用越来越广，农药企业的含氯废气种类和量较大，因此焚烧设备产生的二噁英污染也不容忽视。因此，本标准参考国内外相关标准，将农药制造时焚烧尾气二噁英的一般排放和特别排放限值控制限值均设定为 0.1 ng TEQ/m³。另外，也期望通过二噁英排放浓度的制定，推进企业对含卤类有机溶剂的深度回收或进行分质分类处理，避免使含氯化合物进入焚烧系统。

表 6-7 国内外二噁英相关标准控制要求

国家或地区	排放限值
国内	危险废物焚烧污染控制标准: 0.5 ng TEQ/m ³
	生活垃圾焚烧污染物控制标准: 1.0 ng TEQ/m ³
	炼钢工业大气污染物排放标准: 电炉: 现有 1.0 ng TEQ/m ³ , 新建 0.5 ng TEQ/m ³
	钢铁烧结、球团工业大气污染物排放标准: 烧结机: 现有 1.0 ng TEQ/m ³ , 新建 0.5 ng TEQ/m ³
	水泥工业大气污染物排放标准: 0.1 ng TEQ/m ³
北京	生活垃圾焚烧大气污染物排放标准: 0.1 ng TEQ/m ³
德国、荷兰、瑞典、法国、加拿大、日本	生活垃圾焚烧炉: 0.1 ng TEQ/m ³
美国	危险废物焚烧 (含共烧): 焚烧炉现有源: 0.2 ng TEQ/m ³ ; 新源: 0.11 ng TEQ/m ³

(6) 氰化氢

氰化氢属于剧毒类具有苦杏仁味的气体，急性毒性 1 类。氰化物是部分农药品种的原料，反应副产物通常是氢氰酸，氢氰酸挥发产生氰化氢。本标准将氰化氢排放限值定为 1.9 mg/m^3 ，特别排放限值定为 1.9 mg/m^3 。

表 6-8 国内外氰化氢相关标准控制要求

标准名称	排放限值 (mg/m^3)
大气综排	1.9 (新源)
世行农药指南	3
德国 TA-Luft	3
石化标准	1.9 (新建) / 1.9 (特别)
北京有机标准	0.5 (新源)
上海地标	1.9 (新源)

(7) 氯气

氯气是具有强烈刺激性气味的剧毒气体，主要通过呼吸道侵入人体，造成呼吸困难、引起剧烈咳嗽。人体对氯的嗅阈为 0.31 ppm 。急性毒性 LC50: 293 ppm (大鼠吸入, 1 h)。氯气用于氯化等工艺环节，其使用量和排放量较大。

本次调研农药企业氯气排放浓度范围： $0.015 \text{ mg/m}^3 \sim 0.6 \text{ mg/m}^3$ ，算数平均值 0.173 mg/m^3 ，中位数 0.06 mg/m^3 ；本标准将氯气新源的排放限值定为 5 mg/m^3 ，特别排放限值定为 5 mg/m^3 。

表 6-9 国内外氯气相关标准控制要求

标准名称	排放限值 (mg/m^3)
大气综排	65 (新源)
石化标准	含卤废气: 5 (新建) / 5 (特别)
美国农药标准	HCl/Cl ₂ : 20 ppm
世行农药指南	3
德国 TA-Luft	3
北京有机标准	3 (新源)
厦门地标	50 (新建)

参考大气综排和石化标准，将农药企业边界氯气限值定为 0.4 mg/m^3 。

(8) 氯化氢

部分农药生产时使用盐酸作为原料，使用量较大，过量加入会产生氯化氢气体，氯化氢也是部分反应的副产物。氯化氢是农药行业排放的主要无机气体。

本次调研农药企业氯化氢排放浓度范围： $0.65 \text{ mg/m}^3 \sim 9.6 \text{ mg/m}^3$ ，算数平均

值 2.71 mg/m³，中位数 1.51 mg/m³；本标准将氯化氢新源的排放限值定为 20 mg/m³，特别排放限值定为 10 mg/m³。

表 6-10 国内外氯化氢相关标准控制要求

标准名称	排放限值 (mg/m ³)
大气综排	100 (新源)
合成树脂标准	30 (新建) /20 (特别)
石化标准	含卤废气: 30 (新建) /30 (特别)
美国农药标准	HCl/Cl ₂ : 20
世行农药指南	无机氯化物: 30
德国 TA-Luft	30 (氯化物, 以氯化氢计)
北京有机标准	10 (新源)
厦门地标	80 (新建)
上海地标	10 (新源)

(9) 氟化氢

氟化氢嗅阈值 0.042 ppm；在空气中，只要超过 3 ppm 就会产生刺激的味道。氟化氢具有强腐蚀性、强氧化性，有剧毒。急性毒性 LC50: 1278 ppm (大鼠吸入, 1 h)。氟化环节使用氢氟酸，产生氟化氢气体。

本次调研农药企业氟化氢排放浓度范围: 0.06 mg/m³~13.8 mg/m³，算数平均值 2.6 mg/m³，中位数 1.03 mg/m³；本标准将氟化氢新源的排放限值定为 5 mg/m³，特别排放限值定为 5 mg/m³。

表 6-11 国内外氟化氢相关标准控制要求

标准名称	排放限值 (mg/m ³)
大气综排	100 (新源)
世行农药指南	3
德国 TA-Luft	3
合成树脂标准	5 (新建) /5 (特别)
石化标准	5 (新建) /5 (特别)
北京有机标准	氟化物 (以 F 计): 3.0 (新源)

(10) 光气

光气有剧毒，毒性比氯气约大 10 倍，是剧烈窒息性毒气，有腐草味，化学性质不稳定，遇水迅速水解，生成氯化氢。急性毒性为 1 类；LC50: 1400 mg/m³ (大鼠吸入, 0.5 h)，0.049 mg/L (大鼠吸入蒸气, 50 min)。光气是部分农药生产的原料。本标准将光气新源的排放限值定为 0.5 mg/m³，特别排放限值定为 0.5

mg/m³。

表 6-12 国内光气相关标准控制要求

标准名称	排放限值 (mg/m ³)
大气综排	3 (新源)
合成树脂标准	0.5 (新建) /0.5 (特别)
石化标准	0.5 (新建) /0.5 (特别)
北京有机标准	0.5 (新源)
上海地标	1.0 (新源)

(11) 苯系物

农药生产涉及的苯系物主要有苯、甲苯和二甲苯等，主要用作合成原料和溶剂。苯具有芳香味，致癌性 1 类。有较高的毒性，高浓度苯对中枢神经系统有麻醉作用，引起急性中毒。长期接触高浓度苯对造血系统会造成损害，引起慢性中毒。LD₅₀: 4700 ppm (小鼠经口); LC₅₀: 10000 ppm (大鼠吸入, 7 h)。甲苯有类似苯的芳香气味, MIR 值 3.97 mol O₃/mol C。高浓度甲苯气体对皮肤、黏膜有刺激作用, 对中枢神经系统有麻醉作用。LD₅₀: 12124 ppm (兔经皮); LC₅₀: 400 ppm (大鼠吸入, 24 h)。二甲苯包括对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯, 它们性质相似, 混合二甲苯有类似甲苯的气味。二甲苯对眼睛及上呼吸道有刺激作用, 高浓度二甲苯对中枢神经有麻痹作用。二甲苯类物质的 MIR 值均较高: 邻、间、对二甲苯 MIR 值依次为 7.49 mol O₃/mol C、10.61 mol O₃/mol C、4.45 mol O₃/mol C。由于苯系物潜在的环境和人体危害性, 本标准设置苯和苯系物两个污染物项目, 对苯系物排放进行控制。表 6-13 列出了国内外标准对苯系物的控制要求。

本次调研农药企业苯排放浓度范围: 0.26 mg/m³~5.9 mg/m³, 算数平均值 3.01 mg/m³, 中位数 3.1 mg/m³。苯是一类致癌物, 具有较高毒性, 应制定较为严格的排放限值促进减少苯的使用。本标准将苯的排放限值定为: 4 mg/m³, 特别排放限值定为: 4 mg/m³。将农药企业边界苯限值定为 0.4 mg/m³。

苯系物监测和计算时包括苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯和苯乙烯, 具体成分应根据农药生产原辅料和产物确定, 并计算总量。本标准将苯系物的排放限值定为 40 mg/m³; 特别排放限值定为 25 mg/m³。

表 6-13 国内外苯系物相关标准控制要求

标准名称	排放限值 (mg/m ³)
大气综排	苯: 12 (新源) 甲苯: 40 (新源) 二甲苯: 70 (新源)
合成树脂标准	苯: 4 (新建) /2 (特别) 甲苯: 15 (新建) /8 (特别)

石化标准	苯：4（新建）/4（特别） 甲苯：15（新建）/15（特别） 二甲苯：20（新建）/20（特别）
北京有机标准	苯：0.5（II时段） 甲苯：5（II时段） 二甲苯：5（II时段）
厦门地标	苯：12（新建） 甲苯：40（新建） 二甲苯：40（新建）
上海地标	苯：1（新源） 甲苯：10（新源） 二甲苯：20（新源）
江苏化工标准	苯：6（新建） 甲苯：25（新建） 二甲苯：40（新建）
河北工业标准	有机化工业：4（新建） 甲苯和二甲苯合计：30（新建）
天津工业标准	其他行业：1（新建） 甲苯和二甲苯合计：40（新建）
德国 TA-Luft	苯：1

（12）甲醛

甲醛有刺激性气味，嗅阈值 0.83 ppm，致癌性 1 类，MIR 值 9.46 mol O₃/mol C。甲醛对皮肤粘膜有刺激作用。人吸入一定浓度甲醛会发生支气管炎、肺部严重损害，甚至严重灼伤鼻、咽黏膜，导致流泪、咳嗽。甲醛浓度过高会引起急性中毒，急性毒性为 1 类；LD50：800 ppm（大鼠经口），2700 ppm（兔经皮）；LC50：590 mg/m³（大鼠吸入气体），0.48 mg/L（大鼠吸入蒸气，4 h）。部分农药生产使用多聚甲醛为原料，有甲醛产生。

本次调研农药企业甲醛排放浓度范围：0.26 mg/m³~12.9 mg/m³，算数平均值 3.94 mg/m³，中位数 2.45 mg/m³；本标准将甲醛新源和特排的排放限值定为 5 mg/m³。

表 6-14 国内外甲醛相关标准控制要求

标准名称	排放限值（mg/m ³ ）
国家大气标综排	25（新源）
合成树脂标准	5（新建）/5（特别）

德国 TA-Luft	20
世行农药指南	20
北京有机标准	2 (II时段)
上海地标	5 (新源)
江苏化工标准	10 (新建)
四川 VOCs 标准	7 (现有) / 5 (新建)

参考大气综排将农药企业边界甲醛限值定为 0.2 mg/m^3 。

(13) 丙烯腈

丙烯腈是农药生产原料，MIR 值 $2.24 \text{ mol O}_3/\text{mol C}$ 。丙烯腈有刺激性气味，LD50: 78 ppm (大鼠经口)，148 ppm (大鼠经皮)；LC50: 425 ppm (大鼠吸入，4 h)。本标准将丙烯腈新源的排放限值定为 0.5 mg/m^3 ，特别排放限值定为 0.5 mg/m^3 。

表 6-15 国内外丙烯腈相关标准控制要求

标准名称	排放限值 (浓度: mg/m^3)
国家大气标综排	22 (新源)
合成树脂标准	0.5 (新建) / 0.5 (特别)
石化标准	0.5 (新建) / 0.5 (特别)
德国 TA-Luft	0.5
北京有机标准	0.5 (新源)
上海地标	5 (新源)
江苏化工标准	5 (新建)

(14) 酚类

酚类化合物指在苯环结构中具有烃基取代基的化合物总称，本标准中以苯酚计。农药生产有苯酚、邻苯二酚、间甲苯酚等排放。调研农药企业酚类监测数据低于检出限。按毒性分类分级考虑，本标准将酚类新源和特排的排放限值定为 20 mg/m^3 。

表 6-16 国内外酚类相关标准控制要求

标准名称	排放限值 (浓度: mg/m^3)
国家大气标综排	100 (新源)
合成树脂标准	20 (新建) / 15 (特别)
石化标准	20
德国 TA-Luft	20

(15) 氨

浓氨水、液氨、铵盐为农药生产常用原料，用于胺化成盐、碱洗工艺等，会有氨产生，另外污水处理设施有组织排放废气中也有氨排放。氨是一种无色、具有刺激性气味的气体，会对人眼、鼻、喉等产生刺激作用。本次调研农药企业氨排放浓度范围：0.34 mg/m³~711 mg/m³，算数平均值 43.61 mg/m³，中位数 5.22 mg/m³；本标准将氨的排放限值定为 20 mg/m³，特别排放限值定为 10 mg/m³，将污水处理站尾气中的氨排放限值定为 20 mg/m³，特别排放限值定为 10 mg/m³。

表 6-17 国内外氨相关标准控制要求

标准名称	排放限值 (mg/m ³)
合成树脂标准	30 (新建) /20 (特别)
世行农药指南	30
德国 TA-Luft	30
北京有机标准	10 (新源)

(16) 硫化氢

硫化氢是一种酸性的剧毒气体，有臭鸡蛋气味，嗅阈值 0.0081 ppm，对呼吸道和粘膜有强烈刺激作用。本标准制定过程中，对部分企业已加盖密封的污水处理站有组织排放处理尾气进行了监测和分析，将污水处理站废气硫化氢的排放限值定为 5 mg/m³，特别排放限值定为 5 mg/m³。

6.4.4. 有组织其他排放要求

(1) 污染物浓度换算要求

对进入 VOCs 燃烧（焚烧、氧化）装置的废气需要补充空气进行燃烧、氧化反应的，排气筒中实测大气污染物排放浓度，应换算为基准含氧量为 3% 的大气污染物基准排放浓度。利用锅炉、工业炉窑、固废焚烧炉焚烧处理有机废气的，烟气基准含氧量按其排放标准规定执行。

进入 VOCs 燃烧（焚烧、氧化）装置中废气含氧量可满足自身燃烧、氧化反应，不需另外补充空气（燃料助燃需要补充空气的情况除外）的，以实测浓度作为达标判定依据，但装置出口烟气含氧量不得高于装置进口废气含氧量。

吸附、吸收、冷凝、生物、膜分离等其他 VOCs 处理设施，以实测浓度作为达标判定依据。

(2) VOCs 废气不得稀释排放。当车间或生产设施废气中 NMHC 初始排放量 ≥2 kg/h 时，应配置处理设施，NMHC 的净化效率不得低于 80%，已执行单位产品排放量等总量控制指标的除外。

(3) 废气收集处理系统应与生产工艺设备同步运行。废气收集处理系统发生故障或检修时，对应的生产工艺设备应停止运行，待检修完毕后同步投入使用；生产工艺设备不能停止运行或不能及时停止运行的，应设置废气应急处理设施或采取其他替代措施。

(4) 排放氯气、氰化氢、光气三种污染物中任何一种或一种以上的，其排

气筒不得低于 25 m，其他排气筒高度不低于 15 m（因安全考虑或有特殊工艺要求的除外），具体高度以及与周围建筑物的距离应根据环境影响评价文件确定。

（5）当执行不同排放控制要求的废气合并排气筒排放时，应在废气混合前进行监测，并执行相应的排放控制要求；若可选择的监控位置只能对混合后的废气进行监测，则应按各排放控制要求中最严格的规定执行。

6.4.5. 无组织排放控制要求

本标准对 VOCs 物料储存、工艺过程 VOCs 无组织排放、敞开液面 VOCs 逸散、厂区内污染监控、企业厂界周边污染监控等五方面提出了具体的控制要求，另外对储罐和工艺过程设置了重点地区无组织排放特别控制要求，对企业厂区内污染监控点浓度限值设置了特别排放限值。

（1）执行范围与时间

新建企业自 2019 年 1 月 1 日起，现有企业自 2020 年 7 月 1 日起，执行本标准规定的无组织排放控制要求，重点地区企业执行无组织排放特别控制要求的地域范围、时间，由国务院生态环境主管部门或省级人民政府规定。

（2）VOCs 物料储存控制要求

①VOCs 物料储存

a) VOCs 物料应储存于密闭的容器、包装袋、储罐、储库、料仓中。

b) 盛装 VOCs 物料的容器或包装袋应存放于室内，或存放于设置有雨棚、遮阳和防渗设施的专用场地。盛装 VOCs 物料的容器或包装袋在非取用状态时应加盖、封口，保持密闭。

c) VOCs 物料储罐应密封良好，其中挥发性有机液体储罐应符合 6.4.5（1）②条规定。

d) VOCs 物料储库、料仓应满足标准对密闭空间的要求。

②挥发性有机液体储罐

a) 储罐控制要求

1) 储存真实蒸气压 ≥ 76.6 kPa 且储罐容积 ≥ 75 m³的挥发性有机液体储罐，应采用低压罐、压力罐或其他等效措施。排放的废气应收集处理并满足标准文本中表 1、表 3 的要求，或者处理效率不低于 90%。

2) 储存真实蒸气压 ≥ 0.7 kPa 但 < 10.3 kPa 且储罐容积 ≥ 100 m³的挥发性有机液体储罐，以及储存真实蒸气压 ≥ 10.3 kPa 但 < 76.6 kPa 且储罐容积 ≥ 75 m³的挥发性有机液体储罐，应符合下列规定之一：

—采用浮顶罐。对于内浮顶罐，浮顶与罐壁之间应采用浸液式密封、机械式鞋形密封等高效密封方式；对于外浮顶罐，浮顶与罐壁之间应采用双重密封，且一次密封应采用浸液式密封、机械式鞋形密封等高效密封方式；

—采用固定顶罐，排放的废气应收集处理并满足标准相关排放要求，或者处理效率不低于 90%；

—采用气相平衡系统；

—采取其他等效措施。

b) 储罐特别控制要求

1) 储存真实蒸气压 ≥ 76.6 kPa 且储罐容积 ≥ 75 m³ 的挥发性有机液体储罐，应采用低压罐、压力罐或其他等效措施。排放的废气应收集处理并满足标准本文中表 2、表 3 的要求，或者处理效率不低于 95%。

2) 储存真实蒸气压 ≥ 0.3 kPa 但 < 10.3 kPa 且储罐容积 ≥ 100 m³ 的挥发性有机液体储罐，以及储存真实蒸气压 ≥ 10.3 kPa 但 < 76.6 kPa 且储罐容积 ≥ 75 m³ 的挥发性有机液体储罐，应符合下列规定之一：

—采用浮顶罐。对于内浮顶罐，浮顶与罐壁之间应采用浸液式密封、机械式鞋形密封等高效密封方式；对于外浮顶罐，浮顶与罐壁之间应采用双重密封，且一次密封应采用浸液式密封、机械式鞋形密封等高效密封方式；

—采用固定顶罐，排放的废气应收集处理并满足标准相关排放要求，或者处理效率不低于 95%；

—采用气相平衡系统；

—采取其他等效措施。

c) 储罐运行维护要求

1) 浮顶罐

—浮顶罐罐体应保持完好，不应有孔洞、缝隙。浮顶边缘密封不应有破损；
—储罐附件开口（孔），除采样、计量、例行检查、维护和其它正常活动外，应密闭；

—支柱、导向装置等储罐附件穿过浮顶时，应采取密封措施；

—除储罐排空作业外，浮顶应始终漂浮于储存物料的表面；

—自动通气阀在浮顶处于漂浮状态时应关闭且密封良好，仅在浮顶处于支撑状态时开启；

—边缘呼吸阀在浮顶处于漂浮状态时应密封良好，并定期检查定压是否符合设定要求；

—除自动通气阀、边缘呼吸阀外，浮顶的外边缘板及所有通过浮顶的开孔接管均应浸入液面下。

2) 固定顶罐

—固定顶罐罐体应保持完好，不应有孔洞、缝隙；

—储罐附件开口（孔），除采样、计量、例行检查、维护和其它正常活动外，应密闭；

—定期检查呼吸阀的定压是否符合设定要求。

3) 维护与记录

挥发性有机液体储罐若不符合浮顶罐和固定顶罐规定，应记录并在 90 日内修复或排空储罐停止使用。如延迟修复或排空储罐，应将相关方案报生态环境主管部门确定。

(3) 工艺过程 VOCs 无组织排放

① 工艺过程控制要求

a) VOCs 投加和卸放

1) VOCs 液体物料应采用密闭管道输送自动投加或高位槽（罐）计量泵等

给料方式密闭投加。无法密闭投加的，应在密闭空间内操作，或采取局部气体收集，废气应排至 VOCs 废气收集处理系统。投加方式应采用底部给料或顶部浸没管给料、导管贴壁给料（清洗除外）。

2) VOCs 的粉状、粒状物料应采用气力输送方式或采用密闭固体投料器等给料方式密闭投加。无法密闭投加的，应在密闭空间内操作，或采取局部气体收集，废气应排至除尘设施、VOCs 废气收集处理系统。

3) VOCs 物料卸（出、放）料过程应密闭，卸料废气应排至 VOCs 废气收集处理系统；无法密闭的，应采取局部气体收集处理措施。

b) VOCs 物料的反应单元

1) 反应设备进料置换废气、挥发排气、反应尾气等应排至 VOCs 废气收集处理系统。

2) 在反应期间，反应设备的进料口、出料口、检修口、搅拌口、观察孔等开口（孔）在不操作时应保持密闭。

c) 分离精制单元

1) 离心、过滤单元操作应采用密闭式离心机、压滤机等设备，设备排气孔排放的废气应排至 VOCs 废气收集处理系统。未采用密闭设备的，应在密闭空间内操作，或采取局部气体收集，废气应排至 VOCs 废气收集处理系统。

2) 干燥单元操作应采用密闭干燥设备，设备排气孔排放的废气应排至 VOCs 废气收集处理系统。未采用密闭设备的，应在密闭空间内操作，或采取局部气体收集，废气应排至 VOCs 废气收集处理系统。

3) 吸收、洗涤、蒸馏/精馏、萃取、结晶等单元操作排放的废气，冷凝单元操作排放的不凝尾气，吸附单元操作的脱附尾气等应排至 VOCs 废气收集处理系统。

4) 分离精制后的 VOCs 母液应密闭收集，母液储槽废气应排至 VOCs 废气收集处理系统。

d) 真空系统

真空系统应采用干式真空泵，真空排气应排至 VOCs 废气收集处理系统。若使用液环（水环）真空泵、水（水蒸汽）喷射真空泵等，工作介质的循环槽（罐）应密闭，真空排气、循环槽（罐）的排气应排至 VOCs 废气收集处理系统。

e) 配料加工和含 VOCs 产品包装

VOCs 物料混合、搅拌过程，以及 VOCs 产品的包装（灌装或分装）过程应密闭，废气应排至 VOCs 废气收集处理系统；无法密闭的，应采取局部气体收集处理措施。

② 工艺过程特别控制要求

工艺过程 VOCs 无组织排放控制在符合 5.3.1 条规定的基础上，还应满足下列要求：

a) VOCs 液体物料应采用密闭管道输送方式或采用高位槽（罐）、桶泵等给料方式密闭投加。

b) 高位槽（罐）进料时，所置换的废气应排至 VOCs 废气收集处理系统或

气相平衡系统。

c) 离心、过滤单元操作应采用密闭式离心机、压滤机等设备，干燥单元操作应采用密闭干燥设备，设备排气孔排放的废气排至 VOCs 废气收集处理系统，或在密闭空间内进行相关操作。

d) 实验室若涉及使用含 VOCs 的化学品进行实验，应使用通风橱（柜）或进行局部气体收集，废气应排至 VOCs 废气收集处理系统。

(4) 敞开液面 VOCs 逸散控制

① 废水集输

农药正常生产排放的废水应采用密闭管道输送；如采用沟渠输送的，应加盖密闭。废水集输系统的接入口和排出口应采取与环境空气隔离的措施。

② 废水储存、处理设施

农药正常生产排放废水的储存、处理设施，在曝气池或气浮池及其之前的敞开液面，应符合下列规定之一：

- a) 采用浮动顶盖（曝气池和气浮池除外）；
- b) 采用固定顶盖，应安装 VOCs 废气收集处理系统；
- c) 采用其它等效措施。

③ 循环冷却水系统

对开式循环冷却水系统，每半年对流经换热器进口和出口的循环冷却水中的总有机碳（TOC）浓度进行检测，若出口浓度大于进口浓度 10%，则认定发生了泄漏，应按照《挥发性有机物无组织排放控制标准》的规定进行泄漏源修复与记录。

(5) 企业厂区内污染监控要求

企业厂区内 VOCs 无组织排放监控点浓度限值应符合表 6-19 规定。

表 6-19 厂区内 VOCs 无组织排放限值

单位：mg/m³

污染物项目	限值	特别排放限值	限值含义	无组织排放监控位置
非甲烷总烃 (NMHC)	10	6	监控点处 1 小时平均浓度值	在厂房外设置监控点
	50	30	监控点处任意一次浓度值	

(6) 企业厂界周边污染监控要求

企业边界任何 1 小时大气污染物平均浓度执行表 6-20 规定的限值。

表 6-20 企业边界大气污染物限值

单位：mg/m³

序号	污染物项目	限值
1	甲醛	0.2
2	氯气	0.4

3	苯	0.4
---	---	-----

(7) 其他控制要求

VOCs 物料转移和输送控制要求、设备与管线组件 VOCs 泄漏控制要求、VOCs 废气收集处理系统要求，按照《挥发性有机物无组织排放控制标准》的规定执行，具体规定如下：

① VOCs 物料转移和输送控制要求

a) VOCs 物料转移和输送

1) VOCs 液体物料应采用密闭管道输送。采用非管道输送方式转移 VOCs 液体物料时，应采用密闭容器、罐车。

2) VOCs 粉状、粒状物料应采用气力输送设备、管状带式输送机、螺旋输送机等密闭输送方式，或者采用密闭的包装袋、容器或罐车进行物料转移。

b) 挥发性有机液体装载

1) 装载方式

挥发性有机液体应采用底部装载方式，若采用顶部浸没式装载，出料管口距离槽（罐）底部高度应小于 200 mm。

2) 装载控制要求

装载物料真实蒸气压 ≥ 27.6 kPa 且单一装载设施的年装载总容积 ≥ 500 m³ 的，装载设施应符合下列规定之一：

—排放的废气应收集处理并满足农药排放标准的要求，或者处理效率不低于 90%；

—连接至气相平衡系统。

c) 装载特别控制要求

装载物料真实蒸气压 ≥ 27.6 kPa 且单一装载设施的年装载总容积 ≥ 500 m³，以及装载物料真实蒸气压 ≥ 5.2 kPa 且单一装载设施的年装载总容积 ≥ 2500 m³ 的，装载设施应符合下列规定之一：

—排放的废气应收集处理并满足农药排放标准的要求或者处理效率不低于 95%；

—连接至气相平衡系统。

② 设备与管线组件 VOCs 泄漏控制要求

a) 受控设备与管线组件

涉及 VOCs 气体、液体物料的下列设备与管线组件，应对动静密封点进行泄漏检测与控制：

—泵；

—压缩机；

—搅拌器（机）；

—阀门；

—开口阀或开口管线；

—法兰及其他连接件；

- 泄压设备；
- 取样连接系统；
- 其他密封设备。

b) 泄漏的认定

出现下列情况之一，则认定发生了泄漏：

- 密封点存在渗液、滴液等可见的泄漏现象；
- 设备与管线组件密封点的 VOCs 泄漏检测值超过表 6-21 规定的限值。

表 6-21 设备与管线组件密封点的 VOCs 泄漏检测限值

单位：μmol/mol

适用对象		泄漏检测限值	泄漏检测特别限值
VOCs 气体物料		5000	2000
VOCs 液体物料	挥发性有机液体		
	其他	2000	500

c) 泄漏检测

1) 企业应按下列频次对设备与管线组件的密封点进行 VOCs 泄漏检测：

—对设备与管线组件的密封点每周进行目视观察，检查其密封处是否出现可见泄漏现象。

—泵、压缩机、搅拌器（机）、阀门、开口阀或开口管线、泄压设备、取样连接系统至少每 6 个月检测一次。

—法兰及其他连接件、其他密封设备至少每 12 个月检测一次。

—对于直接排放的泄压设备，在非泄压状态下进行泄漏检测。直接排放的泄压设备泄压后，应在泄压之日起 5 个工作日之内，对泄压设备进行泄漏检测。

—设备与管线组件初次启用或检维修后，应在 90 日内进行泄漏检测。

2) 设备与管线组件符合下列条件之一，可免于泄漏检测：

—正常工作状态，系统处于负压状态；

—采用屏蔽泵、磁力泵、隔膜泵、波纹管泵、密封隔离液所受压力高于工艺压力的双端面机械密封泵或具有同等效能的泵；

—采用屏蔽压缩机、磁力压缩机、隔膜压缩机、密封隔离液所受压力高于工艺压力的双端面机械密封压缩机或具有同等效能的压缩机；

—采用屏蔽搅拌机、磁力搅拌机、密封隔离液所受压力高于工艺压力的双端面机械密封搅拌机或具有同等效能的搅拌机；

—采用屏蔽阀、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；

—配备密封失效检测和报警系统的设备与管线组件；

—浸入式（半浸入式）泵等因浸入或埋于地下以及管道保温等原因无法测量的设备与管线组件；

- 安装了 VOCs 废气收集处理系统,可捕集、输送泄漏的 VOCs 至处理设施;
- 采取了其他等效措施。

d) 泄漏源修复

1) 当检测到泄漏时,对泄漏源应予以标识并及时修复。发现泄漏之日起 5 日内应进行首次修复,除 d(1) 条规定外,应在发现泄漏之日起 15 日内完成修复。首次修复包括(但不限于)以下措施:拧紧填料螺栓或螺母、加注润滑油、在设计压力和温度下密封冲洗。

2) 符合下列条件之一的设备与管线组件可延迟修复。企业应将延迟修复方案报生态环境主管部门备案,并于下次停车(工)检修期间完成修复。

- 装置停车(工)条件下才能修复;
- 立即修复存在安全风险;
- 其他特殊情况。

e) 记录要求

泄漏检测应建立台账,记录检测时间、检测仪器读数、修复时间、采取的修复措施、修复后检测仪器读数等。台账保存期限不少于三年。

f) 其他控制要求

1) 在工艺和安全许可的条件下,泄压设备泄放的气体应接入 VOCs 废气收集处理系统。

2) 开口阀或开口管线应满足下列要求:

- 配备合适尺寸的盖子、盲法兰、塞子或二次阀;
- 采用二次阀,应在关闭二次阀之前关闭管线上游的阀门。

3) VOCs 气体物料和挥发性有机液体取样连接系统应符合下列规定之一:

- 采用在线取样分析系统;
- 采用密闭回路式取样连接系统;
- 取样连接系统接入 VOCs 废气收集处理系统;
- 采用密闭容器盛装,并记录样品回收量。

③ VOCs 废气收集处理系统要求

a) 同步运行要求

VOCs 废气收集处理系统应与生产工艺设备同步运行。VOCs 废气收集处理系统发生故障或检修时,对应的生产工艺设备应停止运行,待检修完毕后同步投入使用;生产工艺设备不能停止运行或不能及时停止运行的,应设置废气应急处理设施或采取其他替代措施。

b) 废气收集系统要求

1) 企业应考虑生产工艺、操作方式、废气性质、处理方法等因素,对 VOCs 废气进行分类收集。

2) 废气收集系统排风罩(集气罩)的设置应符合 GB/T 16758 的规定。采用外部排风罩的,应按 GB/T 16758、AQ/T 4274-2016 规定的方法测量控制风速,测量点应选取在距排风罩开口面最远处的 VOCs 无组织排放位置,控制风速不应低于 0.3 m/s(行业相关规范有具体规定的,按相关规定执行)。

3) 废气收集系统的输送管道应密闭。废气收集系统应在负压下运行,若处于正压状态,应对输送管道组件的密封点进行泄漏检测,泄漏检测值不应超过 500 $\mu\text{mol/mol}$,亦不应有感官可察觉排放。泄漏检测频次、修复与记录的要求按照(7)②规定执行。

6.5. 污染物监测要求

虽然农药行业正逐步提倡自动化、连续化生产,但目前间歇运行仍是行业生产普遍存在的状况,存在废气浓度波动变化情况,因此规定对发酵尾气、储罐呼吸排气等排放强度周期性波动的污染源,污染物监测时段应涵盖其排放峰值时段。

大气污染物监测应在规定的监控位置进行,有废气处理设施的,应在处理设施后监测。由于不同企业排放污染物种类差异大,在具体对某一个企业进行污染物监测时,应根据企业使用的原料、生产工艺过程、生产的产品、副产品等,确定需要监测的污染物项目。

6.6. 达标判定

(1) 对于有组织排放,采用手工监测时,按照监测规范要求测得的任意 1 小时平均浓度值超过本标准规定的限值,判定为不达标;采用在线监测时,每一整点时刻后的连续 1 小时平均浓度值超过本标准规定的限值,判定为不达标。

(2) 对于无组织排放,采用手工监测时,按照监测规范要求测得的任意 1 小时平均浓度值超过本标准规定的限值,或者厂区内 NMHC 任一次浓度值超过本标准规定的限值,判定为不达标;采用在线监测时,每一整点时刻后的连续 1 小时平均浓度值超过本标准规定的限值,或者厂区内 NMHC 任一次浓度值超过本标准规定的限值,判定为不达标。

(3) 对于企业边界及周边地区,采用手工监测时,按照监测规范要求测得的任意 1 小时平均浓度值超过本标准规定的限值,判定为不达标;采用在线监测时,每一整点时刻后的连续 1 小时平均浓度值超过本标准规定的限值,判定为不达标。

(4) 企业未遵守本标准规定的措施性控制要求,则判定为不达标。

7. 与国内外相关标准的对比分析

7.1. 本标准与国外标准对比

本标准与国外标准比较见表 7-1。

(1) 颗粒物的一般排放限值与德国 TA-Luft、世行农药指南相同,特别排放限值与北京有机标准相同。

(2) 二氧化硫、氮氧化物排放限值比德国 TA-Luft 严。

(3) 无机特征污染物中,氰化氢排放限值比德国 TA-Luft 和世行农药指南严;氯气、氟化氢排放限值比德国 TA-Luft 和世行农药指南宽;氯化氢、氨排放限值比德国 TA-Luft 和世行农药指南严;硫化氢排放限值与德国 TA-Luft 同,比

世行农药指南宽。

(4) VOCs

特征 VOCs 中，甲醛排放限值比德国 TA-Luft 和世行农药指南严；丙烯腈、酚类排放限值与德国 TA-Luft 同，苯排放限值比德国 TA-Luft 宽。

VOCs 综合指标中，德国 TA-Luft 和世行农药指南中都是 TOC 指标，检测方法 with NMHC 类似，本标准 NMHC 排放限值比德国 TA-Luft 和世行农药指南宽。

7.2. 本标准与国内标准对比

本标准排放限值与国内各标准对比见表 7-2:

(1) 本标准颗粒物的一般排放限值比北京有机标准、上海地标宽，特别排放限值比大气综排、厦门地标严。

(2) 本标准氮氧化物、二氧化硫排放限值比大气综排、上海地标和厦门地标严。

(3) 本标准氯气排放限值比大气综排、厦门地标严；氯化氢比大气综排、厦门地标严，一般排放限值比上海地标宽，特别排放限值与上海地标相同；氰化氢排放限值与大气综排、上海地标相同。

(4) 本标准光气排放限值比大气综排、上海地标严；苯排放限值比北京有机标准和上海地标宽，比大气综排、江苏化工标准、厦门地标严；苯系物排放限值和上海地标同；甲醛比四川 VOCs 标准宽，一般排放限值与北京有机标准和上海地标相同；丙烯腈排放限值比江苏化工标准、上海地标严；酚类排放限值与江苏化工标准、上海地标相同。

(5) NMHC 比北京有机标准宽，一般排放限值与四川 VOCs 标准、江苏化工标准相同，比上海地标宽，比厦门地标严，特别排放限值比四川 VOCs 标准、江苏化工标准、上海地标和厦门地标严。

表 7-1 本标准与国外标准对比

单位：mg/m³

序号	污染物	本标准放限值(特别排放限值)	德国 TA-Luft		世行农药指南		美国农药标准	
			排放限值	比较	排放限值	比较	排放限值	比较
1	颗粒物	20 (10)	20	同	20	同	—	—
2	NMHC	80 (50)	—	—	—	—	—	—
3	TVOC	150 (100)	50	宽	20	宽	20ppm	—
4	氰化氢	1.9 (1.9)	3	严	3	严	—	—
5	氯气	5 (5)	3	宽	3	宽	20ppm	—
6	氟化氢	5 (5)	3	宽	3	宽	—	—
7	氯化氢	20 (10)	30	—	30	—	20ppm	—
8	氨	20 (10)	30	严	30	严	—	—
9	硫化氢	5 (5)	5	同	3	宽	—	—
10	二氧化硫	100 (50)	350	—	—	—	—	—
11	氮氧化物	200 (150)	350	严	—	—	—	—
12	光气	0.5 (0.5)	—	—	—	—	—	—
13	丙烯腈	0.5 (0.5)	0.5	同	—	—	—	—
14	苯	4 (4)	1	松	—	—	—	—
15	苯系物	40 (25)	—	—	—	—	—	—
16	甲醛	5 (5)	20	严	20	严	—	—
17	酚类	20 (20)	20	同	—	—	—	—

表 7-2 本标准与国内标准对比

单位：mg/m³

序号	污染物	本标准放限值(特别排放限值)	大气综排		四川 VOCs 标准		江苏化工标准		北京有机标准		上海地标		厦门地标	
			新源	比较	现有/新建	比较	新建	比较	I 时段/ II 时段	比较	新源	比较	新建	比较
1	颗粒物	20 (10)	120	严	—	—	—	—	10/5	宽/宽	15	宽/严	100	严
2	NMHC	80 (50)	120	严	80/60	同/严	80	同/严	20/20	宽/宽	70	宽/严	100	严
3	TVOC	150 (100)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	氰化氢	1.9 (1.9)	1.9	同	—	—	—	—	—	—	1.9	同	—	—
5	氯气	5 (5)	65	严	—	—	—	—	—	—	—	—	50	严
6	氟化氢	5 (5)	100	严	—	—	—	—	—	—	—	—	7(氟化物)	—
7	氯化氢	20 (10)	100	严	—	—	—	—	—	—	10	宽/同	80	严
8	氨	20 (10)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9	硫化氢	5 (5)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	二氧化硫	100 (50)	550	严	—	—	—	—	—	—	200	严	440	严
11	氮氧化物	200 (150)	—	—	—	—	—	—	—	—	200	同/严	200	同/严
12	光气	0.5 (0.5)	3	严	—	—	—	—	—	—	1	严	—	—
13	丙烯腈	0.5 (0.5)	22	严	—	—	5	严	0.5	同	5	严	—	—
14	苯	4 (4)	12	严	—	—	6	严	0.5	宽	1	宽	12	严
15	苯系物	40 (25)	—	—	—	—	—	—	—	—	40	同	—	—

16	甲醛	5 (5)	25	严	7/5	宽/同	10	严	5/2	同/宽	5	同	—	—
17	酚类	20 (20)	115/100	严	—	—	20	同	—	—	20	同	—	—

8. 实施本标准的环境效益及经济技术分析

8.1. 实施本标准的环境效益

通过采用清洁生产工艺、技术和装备，可减少资源损耗，提高回收率，从源头减少污染物产生和排放。这些清洁生产技术包括原材料及溶剂替代、改进生产工艺和装备、废物和废热在生产系统内部循环使用以减少原材料和能源使用、用环境友好农药品种替代高毒、高挥发性溶剂用量品种等。

通过对反应釜、输送泵、真空泵等设备放空口、充装和清扫过程、过滤、离心和真空干燥、污水收集池加盖、固废和污泥堆存场地、开停车和事故泄露、设备泄露点等环节排放的气体进行收集，并送往废气净化系统，可减少生产全过程中的无组织废气排放。

对收集的废气，通过冷凝、吸附、吸收等预处理技术，尽可能回收有用物料，可减少有组织废气排放。

以上控制污染措施的实施，可有效减少企业原辅材料损耗，减少大气污染物排放。

使用吸附、吸收、燃烧、光解等末端废气净化处理技术，可进一步减少排放到大气环境中的污染物，同时降低厂区周边的恶臭污染。

据调研分析，农药企业无组织排放污染物占有机污染物总排量的约 50%，本标准实施后，无组织废气的收集效率可提高 70%以上。在采取以上控制污染措施后，行业大气污染物可实现 85%以上的减排。

通过对农药行业污染物的减排，可有效减少排放到环境中的毒性、光化学性，有致癌性的物质，对环境空气质量有积极改善作用。

8.2. 实施本标准的经济技术分析

(1) 颗粒物处理

旋风式除尘、脉冲袋式除尘和水膜除尘的除尘效率分别可达到 80%、99% 和 95%~99%，企业如采用脉冲袋式除尘，一般能做到达标排放，如几种技术联用，可取得更好的处理效果。调研农药企业的颗粒物浓度在 0.107 mg/m³~91.25 mg/m³ 之间，平均浓度 5.7 mg/m³，浓度中值 2.8 mg/m³，90%以上数据低于本标准限值。本标准实施后，大部分企业不需要做技术改造，个别企业需要对现有除尘设备进行升级改造。

(2) 酸碱废气处理

调研农药企业的氯化氢浓度在 0.65 mg/m³~9.6 mg/m³ 之间，平均浓度 2.71 mg/m³，浓度中值 1.51 mg/m³，所有数据均低于本标准限值；氨气浓度在 0.34 mg/m³~711 mg/m³ 之间，平均浓度 43.61 mg/m³，浓度中值 5.22 mg/m³，氨气平均浓度超过标准限值，主要是由于个别企业排放浓度较高，但从浓度中值可以看出，大部分企业的排放浓度低于本标准限值。大部分无机气体为酸性

或碱性气体，一般采用酸碱溶液吸收的方法处理。例如某农药企业在一氯频啉酮生产过程中主要的废气为氯气和氯化氢，该企业使用二级降膜水吸收+碱喷淋的方法对废气进行处理，处理后氯化氢浓度小于 3 mg/m^3 ，氯气浓度小于 0.6 mg/m^3 。因此，本标准的无机废气的排放限值在技术上是可达到的，大部分企业不需要做技术改造。

(3) VOCs 处理

对于有价值的 VOCs，回收后再利用或作为副产物出售。常用的回收方法有冷凝技术、活性炭吸附—脱附技术、水或有机溶剂吸收技术等。回收后如不能达标排放，则需要进一步对尾气净化处理。

吸附装置投资在 60 万~100 万左右，活性炭吸附一般不单独使用，常配套冷凝、喷淋、焚烧进一步处理尾气或再生气。江苏某农药企业主要生产甲哌鎗，生产工艺中会产生甲苯和氯甲烷等废气，该企业采用气液分离+二级活性炭吸附的方法对废气进行处理，处理后甲苯浓度低于检出限。

吸收法常用水、低沸点溶剂做吸收剂，吸收废气中的有用物质，常配套冷凝、喷淋、焚烧进一步处理尾气。

冷凝法适宜于处理高沸点有机物，通常要配套冷凝尾气净化设施才能达标排放，一套冷凝设备投资约 60 万元。

废气没有回收价值时，可以采用销毁技术进行处理，即热力焚烧、催化燃烧、生物氧化、低温等离子等技术。

RTO 炉一般与水洗碱洗等预处理工序配合使用，能够达到废气净化要求。江苏某农药企业主要生产氟磺胺草醚、烯草酮、氟虫腈等农药，生产工艺中产生以甲苯为主的混合废气，该企业采用蓄热式热力焚烧+碱吸收的方法对废气进行处理，处理后甲苯浓度小于 0.4 mg/m^3 。RTO 投资一般较高，为一百万至数百万不等，例如某处理风量 $6000 \text{ m}^3/\text{h}$ 的 RTO 设备和管道施工共 125 万。

RCO 炉由于使用了催化剂，反应温度低 ($200 \text{ }^\circ\text{C}$ ~ $650 \text{ }^\circ\text{C}$)，辅助燃料需求量少，氮氧化物生成量少，适用于处理高浓度小风量废气，但催化剂易中毒，应用没有 RTO 炉广，调研农药企业的焚烧炉大多数是 RTO 炉。

生物净化技术适用于低浓度、大气量且易生物降解的气体，该技术处理成本低、无二次污染，较多应用于污水处理站的废气处理。生物处理技术对 VOCs 物质具有一定的选择性，一般难以应用于难降解的卤代烃和烷烃处理。其投资通常在 $10 \text{ 万元}/(\text{万 m}^3\cdot\text{h})$ ~ $20 \text{ 万元}/(\text{万 m}^3\cdot\text{h})$ 左右。

对 VOCs，采用一种治理技术往往难以净化要求。在实际工程中，需要根据 VOCs 排放特征，在主体工艺前加入预处理单元或进行不同工艺的组合，使用组合工艺来净化废气。

(4) 无组织废气收集处理

主要涉及储罐区气体收集、车间废气收集、污水处理设施和固废堆放场地废气收集等。

污水处理设施一般用加盖的方式减少臭气，将废气集中收集并处理，可

用吸收、吸附，或将废气引入处理工艺废气的 RTO 中。例如某企业对高浓度废水收集池、调节池、UASB 池、水解酸化池、曝气池、二沉池、三效蒸发、厌氧池、高浓度污水芬顿氧化池等进行加盖，尾气经一级填料塔碱洗后接入后级 RTO 炉中。加盖投资一般在 40 万左右，废气收集和处理系统投资也在 40 万左右。

农药企业生产品种差异很大，企业规模差异也较大。按平均一个企业需要 300 万费用，运行费用 50 万/年~100 万/年计算，行业改造整体需要 60 亿，占农药行业销售额的 2%左右。

9. 标准实施建议

(1) 制定政策鼓励农药工业企业采用清洁生产技术，从源头减少污染物产生，以减轻后端污染物控制与治理压力，节约社会成本。

(2) 本标准规定了许多污染控制技术管理要求，单靠环保部门难以全面检测，可引入第三方环境服务机构为企业提供检测服务，环保部门抽查为辅，加强对第三方服务机构的监督管理。

(3) 为农药工业企业实施标准提供技术支撑，应配套农药工业大气污染物防治可行技术指南、技术规范等技术指导文件，指导企业设备密封、泄漏检测修复程序、无组织废气收集和污染物处理工作。

(4) 制定相应的技术经济政策，鼓励企业和科研单位开发更高效、经济的污染物处理技术和装备。