

Shuichuli

农药废水处理

沈阳化工研究院环保室 组织编写

实用水处理技术丛书

SHIYONG SHUICHULI JISHU CONGSHU



化学工业出版社
环境科学与工程出版中心

实用水处理技术丛书

农药废水处理

沈阳化工研究院环保室 组织编写

化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

农药废水处理/沈阳化工研究院环保室 组织编写.
北京: 化学工业出版社, 2000. 9
(实用水处理技术丛书)
ISBN 7-5025-2824-5

I. 农… I. 沈… II. 农药-化学工业-废水处理
N. X786. 03

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 64444 号

实用水处理技术丛书

农药废水处理

沈阳化工研究院环保室 组织编写

责任编辑: 郎红旗

责任校对: 顾淑云

封面设计: 于 兵

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
环境科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

北京市燕山印刷厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 10 $\frac{3}{4}$ 字数 293 千字

2000 年 9 月第 1 版 2000 年 9 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—4000

ISBN 7-5025-2824-5/X · 43

定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

本书编写人员

主 编 胥维昌

副主编 郭 璋

其他编者 侯纪蓉 金恩庆 龙 飞 张敏恒

许淑娟 秋绍南 程 迪 周春雨



前 言

化工行业是我国国民经济发展的重要行业之一，也是环境污染的大户，而其中农药生产的污染则是重中之重。我国现有农药厂近 2000 家，年产量已达 40 多万吨，居世界第二位。我国农药企业的特点是生产规模小，分布范围广，生产过程中排出的废水成分复杂、浓度高、治理难，迫切需要技术先进、经济合理的治理方法。

本书对农药的分类、国内外农药市场的概况、农药工业污染产生的原因和国内外农药污染治理现状及废水治理的基本方法进行了介绍，并着重从生产工艺出发介绍了含磷、卤素、氮等各类农药生产及综合废水的治理。同时，兼顾环境工程的特点和环境工作的完整性及可操作性，还介绍了废气与废渣的处理、分析与监测、工程经济分析等，并附有与农药生产、环保相关的国家标准和法规。

本书适用于水处理工程的规划、设计、建设人员，农药及其他精细化工行业科研单位和企业从事水污染治理的技术、管理和科研人员，以及其他环保工作者，也可供大专院校相关专业师生参考。

本书由沈阳化工研究院环保室集体编写。由于农药工业的环保工作涉及范围很广，限于作者的水平和能力，书中定有很多不当之处，诚恳欢迎读者批评指正。

编者

2000. 4

内 容 提 要

本书为《实用水处理技术丛书》之一。书中对我国农药工业的发展概况和农药工业污染产生的原因及治理现状进行了介绍；系统地阐述了农药废水治理的基本方法，包括生化处理法、焚烧法、湿式空气氧化法、氧化还原法、萃取法、液膜萃取法、吸附法、中和法、离子交换法、磁分离法、热处理法、汽提吹脱法、重力分离法、反渗透和超滤法、电渗析法、絮凝沉淀法等的基本原理和应用；从农药的生产工艺出发，全面介绍了有机磷、有机氮、有机硫、有机氯等各类农药生产及综合废水的处理方法；同时，兼顾环境工程的特点和环境工作的完整性，还介绍了农药生产废气与废渣的治理、分析与监测，并专门对环保项目的技术经济分析进行了探讨。

本书吸收了国内外农药废水处理的最新成果，理论与应用相结合，并列举了许多工程实例，内容全面，实用性强。适用于从事农药及其他精细化工行业水污染治理的科研、设计、规划、管理等技术人员，也可供从事环境工程的其他人员和大专院校相关专业师生参考。

目 录

第一章 农药工业污染及其治理	1
第一节 农药工业现状与特点	1
一、农药在国民经济中的地位	1
二、农药工业的特点	2
三、我国农药工业现状	4
四、我国农药工业与世界发达国家的差距	5
第二节 农药的分类	6
一、按用途分类	6
二、按来源分类	7
三、按加工剂型分类	7
四、按化学结构分类	8
第三节 农药工业的污染及治理现状	22
一、农药工业污染现状	22
二、国外工业水污染治理现状	24
三、国内农药工业废水治理现状和进展	28
四、国内农药行业污染治理工作中存在的问题	35
五、农药行业必须实行清洁生产	38
参考文献	39
第二章 农药废水处理技术	40
第一节 生物化学处理法	41
一、概述	41
二、好氧生物处理法	45
三、厌氧生物处理法	50
第二节 焚烧法	54
一、工业废物	54
二、废物的焚烧及焚烧工艺	55
三、焚烧炉	58

四、焚烧工艺的选用与设计中注意的问题	61
五、焚烧法的应用	62
第三节 湿式空气氧化法	63
一、湿式氧化反应机理	63
二、影响湿式空气氧化的因素	65
三、湿式空气氧化的试验方法与分类	68
四、湿式空气氧化工艺流程	69
五、湿式空气氧化的主要设备装置	73
六、湿式空气催化氧化法	74
七、湿式空气催化氧化工艺	78
八、湿式氧化工艺设备的改进	80
九、湿式空气氧化法的应用	80
第四节 氧化还原法	80
一、氧化还原反应	80
二、电极电势与物质的氧化还原能力	81
三、有机物的氧化性	83
四、常用的氧化剂和还原剂	83
五、氧化还原法的应用	83
第五节 萃取法	84
一、萃取原理	84
二、萃取剂的选择因素	87
三、萃取工艺	87
四、萃取法的应用	89
第六节 液膜萃取法	89
一、液膜分离技术原理	89
二、液膜萃取工艺流程	91
三、液膜萃取法的应用	91
第七节 吸附法	92
一、吸附原理	92
二、吸附剂的选择及再生	96
三、吸附法的应用	97
第八节 中和法	97
一、酸碱性	98

二、中和处理及化学原理	102
第九节 离子交换法	103
一、离子交换剂	103
二、离子交换剂的交换容量及性质	106
三、离子交换平衡	108
四、离子交换剂的再生	110
五、离子交换速度方程式	111
六、离子交换法的应用	112
第十节 磁分离法	113
一、基本原理	113
二、磁分离设备	116
三、磁分离技术特点	117
四、磁分离法的应用	118
第十一节 热处理法	119
一、蒸发浓缩	119
二、蒸发结晶	126
三、浸没燃烧蒸发	129
四、湿壁蒸发、喷雾蒸发	132
五、热处理法的应用	132
第十二节 汽提、吹脱法	133
一、吹脱法的基本原理	133
二、汽提法的基本原理	138
三、汽提、吹脱法的应用	140
第十三节 重力分离法	141
一、气相不均匀体系的重力分离法	142
二、液相不均匀体系的重力分离法	145
第十四节 反渗透法和超滤法	148
一、反渗透法	148
二、超滤法	150
第十五节 电渗析法	152
一、基本原理	152
二、离子交换膜	154
三、电渗析器	154

四、电渗析法的应用	156
第十六节 絮凝沉淀法	156
一、沉淀	156
二、絮凝	158
参考文献	159
第三章 农药废水处理方法选择	160
第一节 有机磷农药生产废水处理方法	160
一、磷酸酯类农药	162
二、一硫代(逐)磷酸酯类农药	163
三、二硫代磷酸酯类农药	168
四、有机磷农药废水的处理方法选择	170
第二节 有机氯类农药生产废水处理方法	182
一、氨基甲酸酯类农药	182
二、取代脲类除草剂	184
三、酰胺类除草剂	185
四、苯胺类除草剂	187
五、三氮苯类除草剂	187
六、磺酰脲类除草剂	189
七、含氮杂环类农药	191
第三节 有机硫类农药生产废水处理方法	194
第四节 有机氟类农药生产废水处理方法	197
第五节 苯氧羧酸类农药生产废水处理方法	199
第六节 苯系和二苯醚类农药生产废水处理方法	200
第七节 拟除虫菊酯类农药生产废水处理方法	202
第八节 无机及有机金属类农药生产废水处理方法	203
一、无机农药	203
二、有机金属类农药	204
第九节 农药废水处理中的一些问题及解决方法	205
一、选用生化处理时的几个问题	206
二、废酸处理	207
三、农药废水处理中存在的问题及解决方法	208
第十节 农药废水的综合治理	210
一、A/O 工艺治理农药生产综合废水工程实例	210

二、液膜分离技术在工业化装置上的应用	214
三、活性污泥法处理有机磷农药废水	219
四、兼氧串联好氧工艺处理农药废水	222
参考文献	227
第四章 农药生产的废气与废渣治理	229
第一节 农药生产的废气治理	229
一、气体污染物的来源	229
二、气体污染物的危害	229
三、废气治理的基本原则	229
四、废气的治理方法	232
第二节 农药生产的废渣治理	246
一、废渣的分类及危害	246
二、废渣治理的基本原则和方法	246
三、农药废渣的治理	247
参考文献	252
第五章 分析与监测	253
第一节 水质质量标准	253
一、水及废水的分类	253
二、一般的水质标准	254
三、废水排放标准	256
第二节 废水水质指标及其分析	256
一、废水水质指标	256
二、废水水样的采集和保存	257
三、废水水质常规指标分析	258
第三节 废水中有机物分析	270
一、现代分析仪器	271
二、废水中有机物分析	274
参考文献	280
第六章 工程技术经济分析	281
第一节 经济分析概述	281
一、界定问题	281
二、成本估计	282
三、岁入估计	282

四、盈利性分析	282
第二节 环境效益分析	284
一、内部费用	285
二、外部费用	285
三、效益分析	286
第三节 评价因素权重和综合评价	291
参考文献	300
附录一 中华人民共和国国家标准 GB 8978—1996 污水综合排放	
标准（节录）	301
附录二 中华人民共和国国家标准 GB 14554—93 恶臭污染物排	
放标准	313
附录三 中华人民共和国水污染防治法实施细则	318

第一章 农药工业污染及其治理

第一节 农药工业现状与特点

一、农药在国民经济中的地位

农药 (pesticide), 是指用来防治危害农作物 (包括树木和农林水产物) 的病原菌、病毒、线虫、螨、昆虫、鼠及其他动植物的杀菌剂、杀病毒剂、杀线虫剂、杀螨剂、杀虫剂、杀鼠剂、除草剂、杀软体动物剂和其他药剂, 以及用来促进或抑制植物等的生理功能的植物生长调节剂和干扰昆虫生理作用的昆虫生长调节剂。

近年来, 由于人们对环境和生态平衡的日益重视, 相继提出软农药 (soft pesticide) 和抑菌剂 (fungistatic) 等概念, 即不再强调“杀死”(-cide), 而强调生物本身的调节作用, 即所谓生物调节剂 (bioregulator)。因此, 在保障人类健康和合理生态平衡的前提下, 能有效保护有益生物和较好地抑制有害生物 (影响、控制和调整各种有害生物的生长、发育、繁殖过程等特殊生物活性) 的无机、有机化合物可统称为农药。

据调查, 全世界的有害昆虫约 10000 种, 有害线虫约 3000 种, 杂草约 30000 种, 植物病原微生物有 80000~100000 种。它们使全世界农作物产量每年平均损失约 35%, 其中因虫害损失 14%、病害损失 10%、草害损失 11%, 收获进库后到消费前还要损失 10%~20%。在农业有害生物的综合防治体系中, 农药是普遍使用、必不可少的有效防治措施, 是保证农作物高产丰收的重要农业生产资料, 历来受到国家的高度重视, 一直是化学工业发展的重点。在当前面临人口不断增长, 耕地日益减少, 粮食需求加剧, 环境要求越来越严的情况下, 需要人们开发出更多高效、安全的新农药。21 世纪, 人类面临五大课题: ① 人口与粮食; ② 环境与环境质量; ③ 资源与能源; ④ 医疗福利;

⑤ 发展信息产业。其中第一大课题就与农业有关。地球上人口增长速度是每年增长 7000 万人，而耕地面积不可能增加，反而是在减少。中国每年人口增长 1000 万人，耕地占土地面积的 10% 左右，而且耕地的减少速度比一般国家要快得多。到 2030 年，谁来养活中国人？粮食问题是摆在政府、科学家面前的严峻问题。我们只能在种子、农药方面开源节流。所谓“开源”，指开发种子新品种；“节流”，指借助于农药挽回粮食损失。

中国是一个拥有 12 亿人口的大国，年需粮食 4000 多亿公斤。现有耕地 0.95 亿公顷，播种面积 1.47 亿公顷。目前，中国病虫害发生面积约 2 亿公顷次/年，化学防治面积已达 2.67 多亿公顷次，年需农药 20 多万吨。据农业部门统计，1995 年通过化学防治，挽回粮食 5400 万吨，棉花 160 万吨，油料 150 万吨，蔬菜 1600 万吨，果品 500 万吨，减少直接经济损失 600 亿元，农药的投入、产出比为 1 : (8~16)。中国以占世界 7% 的耕地，养活占世界 22% 的人口，农药工业在国民经济中的作用是巨大的。2000 年中国播种面积 1.53 亿公顷，病虫草鼠害防治面积 2.87 亿公顷次，需农药 25~30 万吨，品种 200 个，制剂 700 种，同现有产量差不多。但我国农药行业存在的主要问题是农药产品质量、品种结构、加工剂型等问题。

农药还广泛用于卫生防疫和其他领域，如杀蚊蝇、蟑螂（蜚蠊）、鼠，用于工业产品和图书、服装、木材的防虫、防霉、防腐，建筑物的防蚁，公路、铁路、草坪和工业场地的除草，城市绿化树木、花卉和公园的防虫、灭病和除草等。

以目前的科技水平，到下个世纪化学农药仍是不可替代的。农药在国民经济中已占有重要地位，并成为重要的化工行业之一。

二、农药工业的特点

农药工业是一种高投入高产出的高新技术产业，主要表现在：由于对农药的要求越来越高，导致开发新农药的研究与开发费用急剧上升，高额开发费用迫使小企业退出农药市场，国际农药界垄断化趋势日益严重。尽管如此，在高回报率的驱使下，世界各大公司每年仍投入相当的人力、物力进行新农药的开发，高效、低毒、低残留的农药

品种正逐步占领市场。从世界范围来看,农药的开发、生产和农药市场表现出以下几个特点。

(1) 对农药的要求越来越高,新农药研究与开发费用急剧上升 随着人们对自身和环境安全的日益重视,对农药的要求越来越高,导致目前新农药的开发越来越困难,耗资也越来越大;另外,由于农药的大量使用,带来了一系列环境问题,引起越来越广泛的批评。因此各国政府纷纷制订日益严格的管理和审批制度,研制新农药的难度也越来越大,开发程序更加冗长复杂,致使新农药开发成功率降低,研究与开发费用急剧上升。就其成功率而言,在 50 年代为 $1/1800$,80 年代为 $1/20000$,1990 年为 $1/30000$,1996 年为 $1/80000$,现在的成功率仅为 50 年代的 $1/40$,且开发一个新农药需耗时 8 年,投资 9 千万美元以上。

(2) 垄断化趋势日益严重 如此高额的开发费用,小企业已不堪重负,被迫退出农药市场,国际农药界垄断化趋势日益严重。目前世界农药公司正处在全球性兼并之中,欧洲的跨国公司正在争购美国的农药企业,农药公司的重新组合、合并十分引人注目。如诺华等 10 家公司现在已占有世界农药总销售额的 70%。随着竞争的加剧,世界农药市场的垄断化趋势将越来越严重。

(3) 世界各大公司每年仍投入相当的人力、物力进行新农药的开发 农药行业属于传统的精细化工领域,是精细化工的一个重要分支,具有技术密集、附加价值高的特点,一旦开发成功,即可在全球市场中攫取极为丰厚的高额利润。因此,世界各大公司每年都要投入相当的人力、物力进行新农药的开发。在 1998 年,各大公司平均投入的研究费用约为其销售额的 10%。据估计,每年各大公司用于开发新农药的费用达 30 亿美元之巨。

(4) 高效、低毒、低残留的农药品种正逐步占领市场 由于对环境问题的重视,各国对农药的法规更加严格,促使农药品种加速更新换代。从世界农药行业的发展趋势来看,整体上呈现“两高两低”的发展趋势:“两高”即高效、高选择性,“两低”即低毒、低残留。高效反映了人们对农药防治害虫毒力、效力方面的要求,高选择性反映

了不伤害天敌和有益生物方面的要求，低毒、低残留反映了对人畜安全及环境方面的要求。化学农药的长期使用，导致环境污染问题日益尖锐突出，人类深受其害；另一方面，农作物害虫对农药也普遍产生了抗性，严重威胁着农业生产。这些问题引起了世界各国人们的高度重视，使用“两高两低”新一代无公害农药成为人们的普遍共识。一些老的农药品种逐渐衰落或被淘汰，高效或超高效、低毒、低残留的农药新品种，如拟除虫菊酯类杀虫剂、苯并咪唑及三唑类杀菌剂和磺酰脲及咪唑啉酮类除草剂等销售额逐年扩大，正逐步占领市场。目前有些超高效农药，例如磺酰脲类除草剂，其用量（有效成分）可达15克/公顷，仅为常规除草剂用量的1%左右，而售价可高达每吨（折100%有效成分）数百万元。

三、我国农药工业现状

中国农用化学品工业经过新中国40多年的建设，特别是通过“八五”、“九五”期间的发展，取得了一系列新的成就。40年代末，我国仅有少量的硫酸铜等无机农药生产。经过40多年的努力，目前已形成了从原药生产到配套原料、中间体和制剂加工的农药工业体系，成为化学工业中的一个重要行业。改革开放20多年来，农药工业更加蓬勃发展，目前我国有农药生产厂近2000家，其中原药生产企业300多家。据1999年化工部门统计，全国生产化学农药42.35万吨（按100%统计，下同），其中杀虫剂28.5万吨，占67.3%；杀菌剂5.1万吨，占12%；除草剂6.9万吨，占16.3%；其他各类农药1.85万吨，占4.4%。年生产能力在万吨以上的品种有15个，其中杀虫剂11个，即敌百虫、敌敌畏、乐果、氧乐果、甲基对硫磷、对硫磷、甲胺磷、辛硫磷、水胺硫磷、克百威、杀虫双；杀菌剂1个，即多菌灵；除草剂3个，即丁草胺、乙草胺、草甘膦等。各种加工制剂年生产能力约130万吨。从1990年开始，中国农药总产量仅次于美国，已占世界第二位，可基本满足我国农业病虫草害防治的需要，并有部分出口。农药工业对保证农作物丰产丰收、促进农业生产发展起到了重要作用。同时，我国农药工业已经初步建立起比较完善的科研体系，进一步强化科研开发为龙头，以调整产品结构、加速发展新品种为中心，基本建成了南北两

个农药创制开发中心，大力发展高效、低毒、低残留的新品种，加快重点农药原料及中间体的发展，提高了农药工业的整体水平，为 21 世纪我国农药工业的发展奠定了坚实的基础。

四、我国农药工业与世界发达国家的差距

我国农药工业与世界发达国家还有很大差距，主要表现在以下方面：我国生产的农药品种几乎全是仿制的，独立创制新农药的研究还没有走上轨道；产品结构不合理，农药品种陈旧，需要更新换代；原药及中间体质量差；工艺技术及生产设备落后；农药加工工业基础薄弱，加工制剂质量差；环境污染较严重；厂点过多，重复建设严重，规模小，缺乏竞争力。

我国农药工业突出的问题是品种结构不合理。老品种多，新品种少，高附加值的品种少，超高效品种少。农药界人士常用三个 70% 来形象地说明这种现象，即杀虫剂占农药总产量的 70%；在杀虫剂产量中，有机磷杀虫剂占 70%；在有机磷杀虫剂中，高毒品种占 70%（见表 1-1，表 1-2）。世界年产农药 200 多万吨，年销售额约 280 亿美元。

表 1-1 我国各类农药产量及其比例

年份	总产量/万吨	各类农药所占比例/%			
		杀虫剂	杀菌剂	除草剂	植物生长调节剂
1991	25.33	77.40	13.80	7.82	0.98
1992	26.19	76.95	12.87	8.90	1.08
1993	23.07	76.13	10.23	12.43	1.21
1994	26.37	76.40	9.60	12.90	1.10
1995	34.9	71.75	10.74	15.26	2.25
1996	38.12	71.27	9.76	15.82	3.15

表 1-2 1994~1996 年我国各类杀虫剂的产量及其比例

类别	产量/万吨		所占比例/%	
	1994 年	1996 年	1994 年	1996 年
有机磷	13.883	20.99	68.91	77.25
氨基甲酸酯	0.581	1.13	2.88	4.16
拟除虫菊酯	0.084	0.38	0.42	1.40