

# 辽宁省首批水污染防治技术指导目录

辽宁省科学技术厅

辽宁省环境保护厅

2016年12月

# 辽宁省科学技术厅 辽宁省环境保护厅

## 公 告

2016 年 第 1 号

为贯彻落实《中华人民共和国水污染防治法》和国务院《水污染防治行动计划》，根据国家《水污染防治行动计划实施情况考核规定（试行）》和《辽宁省水污染防治工作方案》相关要求，我们组织编制了《辽宁省首批水污染防治技术指导目录》，现予公布。

本目录涉及化工、医药、电力、冶金等我省重点行业，共 6 项水污染防治技术。

附件：《辽宁省首批水污染防治技术指导目录》

2016 年 12 月 30 日

附件

# 辽宁省首批水污染防治技术指导目录

2016年12月

# 目 录

辽宁省首批水污染防治技术指导目录 .....	1
辽宁省首批水污染防治技术指导目录技术研究报告 .....	4
北方人工湿地污水处理技术研究报告 .....	4
畜禽养殖污水处理技术研究报告 .....	7
精细化工废水资源化处理技术研究报告 .....	10
综合制药废水处理技术研究报告 .....	15
循环冷却水电化学处理技术研究报告 .....	17
冶金酸性废水膜法处理技术研究报告 .....	20

# 辽宁省首批水污染防治技术指导目录

序号	技术名称	所属行业	适用范围	主要技术内容	典型项目				目前推广比例	预计未来5年		
					技术条件	投资额 (万元)	单位污染物削减量 或单位回收(再生) 产品量	项目污染物削减量 或回收(再生) 产品量		推广比例	总投入 (万元)	污染物削减量 或回收(再生)产 品量
1	北方人工湿地污水处理技术	生活污水处理及其再生利用	城镇生活污水处理流域、河道水雨水处理与净化	针对北方寒冷地区的特点,研究了北方人工湿地污水处理系统的运行机理、运行工艺及配水方式、越冬等关键性技术问题,藉此开展了工程示范。北方人工湿地属水平潜流式人工湿地,其水力负荷大,能有效解决北方寒冷地区的冬季防冻问题。	工程采用浮动生化与人工湿地组合工艺净化污水,出水COD低于60 mg/L, BOD低于20 mg/L	1314	削减COD 0.2 kg/m <sup>3</sup>	削减COD 1440 t/a	65%	80%	8000	削减 COD 7200 t/a
2	畜禽养殖污水处理技术	畜禽养殖污水处理	集约化畜禽养殖污水处理以及水质相似的污水净化处理	针对集约式畜禽养殖废水水质的特点,筛选重点工艺并进行参数优化设计,研发了针对集约式畜禽养殖废水处理的成套工艺,尤其针对多级A/O+MBBR工艺模式进行了深入研究。该技术具有工艺简洁,设备维护管理简单,处理水质稳定,不产生二次污染等优点。	工程采用集约化畜禽养殖废水处理成套技术净化污水,出水COD低于50 mg/L, BOD低于10 mg/L	800	削减COD 7.95 kg/m <sup>3</sup>	削减COD 290 t/a	65%	75%	12000	削减 COD 4350 t/a

序号	技术名称	所属行业	适用范围	主要技术内容	典型项目				目前推广比例	预计未来5年		
					技术条件	投资额(万元)	单位污染物削减量或单位回收(再生)产品量	项目污染物削减量或回收(再生)产品量		推广比例	总投入(万元)	污染物削减量或回收(再生)产品量
3	精细化工废水资源化技术	精细化工废水处理	精细化工企业废水	本技术是精细化工各操作餐位工艺废水及有毒污染物处理工艺的集成;其核心在于各种分离回收工艺,以实现从废水中去除特征污染物以资源回收,同时降低了生产成本。	采用液膜萃取-AAO生物氧化技术	2000	削减COD 2.0 t/d	削减COD 600t/a	60%	80%	10000	削减COD 6000t/a
4	综合制药废水处理技术	化工(制药)废水处理	制药废水、有机废水	应用复合水解酸化-交替流生物反应器-双流向曝气生物滤池工艺技术;采用复合式微氧水解利用微氧与循环搅拌方式,使反应器可稳定有效地水解酸化有机物,提高废水可生化性;采用复合式交替流反应器,即完全混合与推流式相结合、悬浮与固定微生物相结合的微生物体系,并多点布水,具有处理效果好、运行灵活而稳定,操作简便的特点。	处理对象:水量大,有机污染物浓度高,成分复杂,含有残留溶剂,废水可生化性差,COD、BOD、SS浓度高。	10000	削减COD 2.5 kg/t废水	削减COD 27000t/a	60%	75%	100000	削减COD 27万t/a

序号	技术名称	所属行业	适用范围	主要技术内容	典型项目				目前推广比例	预计未来5年		
					技术条件	投资额(万元)	单位污染物削减量或单位回收(再生)产品量	项目污染物削减量或回收(再生)产品量		推广比例	总投入(万元)	污染物削减量或回收(再生)产品量
5	循环冷却水电化学处理技术	电力冶金建材等废水处理	工业循环冷却水处理	在电化学和催化剂的作用下，在阴极形成强碱性环境，将循环水中结垢物质析出，在阳极区形成OH自由基，O <sub>3</sub> 、H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 和次氯酸起到杀菌灭藻作用。本技术主要优点是不需要添加化学阻垢剂、缓释、杀菌药剂；减轻了传统循环水系统排污水造成的二次污染。	工业循环水进水要求：温度小于80℃，碱度大于50mg/L，无丝状物。	3000	1kg COD经过电化学系统可减少0.85kg COD；减少排放量95%	削减COD 53714 kg/a，减少排水量270万 t/a	60%	70%	7000	削减COD 10742t；减少排水量54000万 t
6	冶金酸性废水膜法处理技术	冶金石油等废水处理	冶金轧钢、电镀、重金属、化工、石油酸性废水处理	采用专用无机美尔乐中和剂、盐析-酸化-絮凝一体化破乳技术，实现了反渗透工艺对酸性废水进行中和处理，实现循环使用；沉渣资源全部回收利用，真正实现“零排放”。该技术是国外技术的引进消化吸收再创新。	针对冶金轧钢、电镀、重金属、化工、石油酸性废水，其中pH=1~2。	1550/套	削减COD 0.8 kg/t	削减COD 480 t/a	60%	70%	20000	削减COD 8640 t/a

# 辽宁省首批水污染防治技术指导目录

## 技术研究报告

### 北方人工湿地污水处理技术研究报告

#### 一、所属行业

城镇生活污水、河道、雨水等水质净化

#### 二、技术名称

北方人工湿地污水处理技术

#### 三、技术拥有及咨询单位信息

单位：沈阳环境科学研究院

地址：沈阳市沈河区南塔街139号

联系人及联系方式：

陈晓东：024-24520978，13998832966，zgxsyhky@163.com

张帆：024-24520931，13066565688，syrgsd@126.com

#### 四、适用范围

城镇生活污水处理，流域、河道水质净化，雨水处理与净化，工业有机污水净化处理，污染水体（河流、湖泊、水库等）的生物修复与生态修复等。

#### 五、与行业相关生产环节的排污现状

城镇排放的污水中生活污水占绝大部分，水中基本不含重金属和有毒有害物质，但污水中悬浮物浓度、氮和磷的含量较高。特别是一些小城镇排水系统不完善、大多采取明渠排水、雨水和地下水入渗现象严重，降低了污水中的有机物浓度。

目前部分流域、河道、湖泊等也受到不同程度的污染。河流以有机污染为主，主要污染物是氨氮、生化需氧量、高锰酸盐指数和挥发酚等；湖泊以富营养化为特征，主要污染指标为总磷、总氮、化学需氧量和高锰酸盐指数等；这些因素构成了水环境问题影响范围广，危害严重，治理难度大等特征。



## 六、技术内容

### 1、技术原理

在传统人工湿地技术的基础上，针对北方寒冷地区的特点，研究了北方人工湿地污水处理系统的运行机理、运行工艺、级配水方式，尤其是对系统越冬等关键性技术问题进行了深入研究。

人工湿地是由基质、植物和微生物 3 部分构成，通过物理、化学、生物化学过程协同作用去除水体中的污染物。人工湿地床基具有巨大表面积，特定的化学组成、无数的植物根系及其代谢产物（氧、生物活性物质）为污染物的过滤截留、物理和化学吸附，化学分解和沉淀，生物摄取和氧化分解，矿化等提供了很好的条件。

北方人工湿地属水平潜流式人工湿地，它由单个或多个填料床组成，床体填充基质，床底设有防渗层，防止地下水污染。与表面流人工湿地相比，水平潜流人工湿地的水力负荷大，对 BOD<sub>5</sub>、COD、SS、重金属等污染指标的去除效果好，而且很少有恶臭和孳生蚊蝇现象，能有效解决北方寒冷地区的冬季防冻问题。

### 2、关键技术及减排细节

针对北方人工湿地需要解决的关键技术问题，开发了浮动生物床与人工湿地组合工艺，表面流、垂直流和潜流混合多段组合，实现了人工湿地的优化组合，解决了北方湿地污水冬季越冬技术关键；在结构设计、预处理工艺、湿地植物组合工艺、景观营建和越冬管理等方面提出了一系列经济可行、科学有效的关键技术与科学工艺，具有一定的创新性与实用性。

## 七、主要技术指标

本项目建立了处理生活污水的人工湿地污水生态处理应用示范基地。应用示范的出水指标达到了《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918-2002）中一级标准的水质要求：COD ≤ 60 mg/l, BOD<sub>5</sub> ≤ 20 mg/l, SS ≤ 20 mg/l, NH<sub>3</sub>-N ≤ 15 mg/l, TP ≤ 1.5 mg/l。

## 八、项目资助、鉴定、专利、获奖等

- 1、项目资助：沈阳市科技局专项资金；
- 2、科学技术成果鉴定：北方人工湿地污水处理技术应用研究与示范；
- 3、实用新型专利：人工湿地污水生态处理装置；
- 4、发明专利：一种污水生态处理组合工艺；
- 5、获奖：辽宁省科技进步二等奖。

## 九、典型应用案例

### 1、辉山明渠河口湿地水质改善与景观建设工程

本工程位于辉山明渠入浑河口处，包括辉山明渠河口湿地水质改善及景观建设和湿地缓冲区工程，本着保护接纳水体浑河的要求，同时兼顾工程厂址在辉山明渠的末端即入浑河口处的地理位置及地形的现状，结合浑河景观建设及生态恢复的总体目标，在下游入浑河口处采用人工湿地处理系统，即可以达到改善水质与景观建设相结合，同时实现工艺流程短、去除效果好、运行费用省的目的。

处理规模为30000 m<sup>3</sup>/d，总占地4.8公顷，其中前处理占地0.3公顷，人工湿地约1.5公顷，河口滩地约3公顷。湿地净化后主要污染指标COD为50 mg/L。

### 2、沈阳市满堂河污水处理中心

满堂河污水处理厂位于沈阳市东陵区满堂河马官桥段下游，于2003年5月施工建设，同年9月底通水运行。污水处理厂的处理对象，一方面是污染严重的满堂河马官桥下游水体，另一方面是农大排污口排放的生活污水。

设计规模为20000 t/d，厂区占地面积6.3公顷，由污水预处理区、潜流湿地主处理区和表流湿地景观区3部分组成，其中湿地面积5.0公顷，污水预处理、辅助设施、道路等占地1.3公顷，出水指标达到国家污水排放标准（GB18918-2002）二级标准。

### 3、沈阳世园会环保园建设工程

本工程位于沈阳市棋盘山世博园内，采用人工湿地污水处理系统将园区内生活污水全部得到生态处理。在污水高质量深度处理的同时，通过人工湿地系统形成的多种水生植物与周围景观协调一致，满足园博会的景观要求。

园区内有2条DN500排水管线，收集全区污水并汇至一处。建设规模为日处理污水1000 t，污水经处理后出水指标达到国家污水排放标准（GB 18918-2002）一级A标准，同时满足园区景观功能和水质要求。

## 十、推广前景

本技术适用于城镇生活污水处理，还可应用流域、河道水质净化，雨水处理与净化，工业有机污水净化处理，污染水体（河流、湖泊、水库等）的生物修复与生态修复，生物多样性建设与恢复，生态景观建设等，对于北方寒冷地区城镇生活污水处理、流域治理以及新农村建设具有广阔的应用前景。

目前该技术在辽宁省村屯污水生态处理中的推广比例为65%。预计在未来5年内，推广比例将达到80%，投入8000万元，削减COD 7200 t/a。

# 畜禽养殖污水处理技术研究报告

## 一、所属行业

工业有机污水水质净化

## 二、技术名称

畜禽养殖污水处理技术

## 三、技术拥有及咨询单位信息

单位：辽宁北方环境保护有限公司

地址：沈阳市东陵区双园路30甲-2号

联系人及联系方式：

王卓：024-62780135，13940015230，13940015230@163.com

何亚婷：024-62780132，15998160309，414744876@qq.com

## 四、适用范围

集约化畜禽养殖废水处理

## 五、与行业相关生产环节的排污现状

近年来，随着我国生活质量的逐步提高，人民对肉类、蛋类、奶制品等需求量越来越大，进而促进了畜禽养殖业的快速发展，但我国80%以上的集约化养殖场都不具备污染治理设施。

集约化畜禽养殖废水中的污染物因畜种、饲养管理水平、气候、季节等不同会存在很大差异。但其产生的废水均是典型的高浓度有机废水，COD、NH<sub>3</sub>-N、TP、SS含量很高，氮磷化合物有机物含量也很高，碳氮比很低，并且富含大量病原体。集约化畜禽养殖废水直接排放进入水体或因存放地点不合适，受雨水冲洗进入水体，都可能造成地表水或地下水水质的严重恶化。对地表水的影响则主要表现为，大量有机物进入水体后，有机物的分解将大量消耗水中的溶解氧，使水体发臭；当水体中的溶解氧大幅度下降后，大量有机物质可在厌氧条件下继续分解，分解中将会产生甲烷、硫化氢等有毒气体，导致水生生物大量死亡；废水中的大量悬浮物可使水体浑浊，降低水中藻类的光合作用，限制水生生物的正常活动，使对有机物污染敏感的水生生物逐渐死亡，从而进一步加剧水体底部缺氧，使水体同化能力降低；氮、磷可使水体富

营养化，富营养化的结果会使水体中硝酸盐和亚硝酸盐浓度过高，人畜若长期饮用会引起中毒，而一些有毒藻类的生长与大量繁殖会排放大量毒素于水体中，导致水生动物的大量死亡，从而严重地破坏了水体生态平衡；粪尿中的一些病菌、病毒等随水流动可能导致某些流行病的传播等。而由于畜禽粪尿的淋溶性很强，粪尿中的氮、磷及水溶性有机物等淋溶量很大，如不妥善处理，也会通过地表径流和渗滤进入地下水层从而污染地下水。

## 六、技术内容

### 1、技术原理

在传统高浓度有机废水处理技术的基础上，针对集约式畜禽养殖废水水质的特点，筛选重点工艺并进行参数优化设计，研发了针对集约式畜禽养殖废水处理的成套工艺，尤其针对多级A/O+MBBR工艺模式进行了深入研究。

#### (1) 多级A/O模式

阶段流入式多级AO工艺是一种采用多级短时好氧与缺氧重复操作来替代单级连续长时间好氧和缺氧操作，并在此基础上把进水负荷若干等分，分别进入各级缺氧段，营造有利于脱氮微生物生长的环境，最终使污水得到净化的工艺技术。

#### (2) MBBR工艺

MBBR工艺原理是通过向反应器中投加一定数量的悬浮载体，提高反应器中的生物量及生物种类，从而提高反应器的处理效率。由于填料密度接近于水，所以在曝气的时候，与水呈完全混合状态，微生物生长的环境为气、液、固三相。载体在水中的碰撞和剪切作用，使空气气泡更加细小，增加了氧气的利用率。另外，每个载体内外均具有不同的生物种类，内部生长一些厌氧菌或兼氧菌，外部为好养菌，这样每个载体都为一个小微型反应器，使硝化反应和反硝化反应同时存在，从而提高了处理效果。

### 2、关键技术

针对集约式畜禽养殖废水处理需要解决的关键技术问题，开发了集约式畜禽养殖废水处理成套工艺，包括固液分离、厌氧反应器、好氧反应池、过滤、消毒等处理单元。研发了多级A/O+MBBR工艺模式，解决了集约式畜禽养殖废水碳氮比较小的关键技术问题；在结构设计、预处理工艺、厌氧工艺、好氧工艺和越冬管理等方面提出了一系列经济可行、科学有效的关键技术与科学工艺，具有一定的创新性与实用性。本组合技术实际应用结果表明，处理效率、工程投资、运行费用均优于国内外同类技术，环境效益、经济效益显著。本项目促进了集约式畜禽养殖废水达标排放，并为集约式畜禽养殖产业废水治理提供了一条可以借鉴的技术模式。

## 七、主要技术指标

建立了处理畜禽粪便废水的集约化畜禽养殖废水处理应用示范基地。应用示范的工程出水指标达到了《辽宁省污水综合排放标准》（DB21/1627-2008）中的直排限值： $\text{COD} \leq 50 \text{ mg/l}$ ， $\text{BOD}_5 \leq 10 \text{ mg/l}$ ， $\text{SS} \leq 20 \text{ mg/l}$ ， $\text{NH}_3\text{-N} \leq 8$ （10） $\text{ mg/l}$ ， $\text{TP} \leq 0.5 \text{ mg/l}$ 。

## 八、项目资助、鉴定、专利、获奖等

1、项目资助：国家水体污染控制与治理科技重大专项河流主题辽河流域分散式污水治理技术产业化项目；

2、科学技术成果鉴定：辽河流域分散式污水治理技术产业化课题；

3、发明专利：一种多梯次缺氧—好氧生物反应器及其控制方法。

## 九、典型应用案例

辽宁辉山乳业集团松岗现代化奶牛养殖场

本工程位于抚顺市抚顺县拉古镇，处理规模为100t/d，包括榨乳厅废水以及粪便固液分离污水。工程设计出水指标达到了《辽宁省污水综合排放标准》（DB21/1627-2008）中的直排限值： $\text{COD} \leq 50 \text{ mg/l}$ ， $\text{BOD}_5 \leq 10 \text{ mg/l}$ ， $\text{SS} \leq 20 \text{ mg/l}$ ， $\text{NH}_3\text{-N} \leq 8$ （10） $\text{ mg/l}$ ， $\text{TP} \leq 0.5 \text{ mg/l}$ 。工艺采用本课题研发的集约化畜禽养殖废水处理成套技术，包括固液分离、厌氧反应器、好氧反应池、过滤、消毒等处理单元。本工程的建设对改善养殖场内部及周边环境起到了显著改善的作用，并且具有工艺简洁，设备维护管理简单，处理水质稳定，不产生二次污染等优点。

## 十、推广前景

本技术适用于集约化畜禽养殖废水处理，以及水质相似的某些工业有机污水净化处理。对于集约化畜禽养殖废水处理具有广阔的应用前景。

目前该技术在辽宁省集约化畜禽养殖污水处理的推广比例为65%。预计在未来5年内，推广比例将达到75%，投入12000万元，削减COD 4350 t/a。

# 精细化工废水资源化处理技术研究报告

## 一、所属行业

精细化工废水整治处理

## 二、技术名称

精细化工废水资源化处理技术

## 三、技术拥有及咨询单位信息

单位：沈阳化工研究院设计工程有限公司

地址：辽宁省沈阳市铁西区沈辽东路8号

联系人及联系方式：

于姗姗：024-85869238，13804974076，yushanshan@sinochem.com

马文静：024-85869123，13840377305，mawenjing@sinochem.com

## 四、适用范围

精细化工企业废水处理

## 五、与行业相关生产环节的排污现状

我国是精细化学品生产和使用大国，生产能力、产量、出口量已处于世界第一位，而且每年以 20% 的速度增长。精细化工行业特点是，行业众多、生产企业众多、产品种类繁多、工艺复杂，技术密集高、产品质量要求高、单位附加值高等。由于产品的生产步骤长、收率较低，平均收率为 30~40%，大部分原料、中间体及副产物都以“三废”形式排出，对环境污染最大的是工业废水。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抑制物。由于废水的特殊性，长期以来受到国家、社会和企业的高度关注。

精细化工生产企业主要分布在江苏、浙江、辽宁、山东、安徽等人口密度大、环境容量小、国家重点保护的太湖、辽河、巢湖、淮河等环境敏感水域。据不完全统计，农药、有机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%。水量相对小，但是浓度高、毒性大。目前有毒有机污染物的污染已成为越来越严重的、具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物污染的数量和

浓度都呈显著增加的趋势。对我国饮用水源水进行监测显示，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、亚硝胺及其它 34 种，由此可见水中有毒有害化学品污染是普遍存在的。

## 六、技术内容

### 1、技术原理

本技术是各车间工艺废水有毒污染物处理与末端处理的组合集成技术。特征污染物系指废水中含有的原药活性成分、“三致”类化合物、难生物降解类化合物等。为此，本技术研发了各种分离回收工艺，从废水中去除特征污染物使之无毒，该过程去除 75% 以上的 COD，降低了废水处理成本，使精细化工废水处理简单化。

#### (1) 源头有毒污染物资源化处理技术

针对精细化工生产各工艺废水中有毒污染物的理化性质，研究各种分离提取技术，使之从废水高效分离。例：选用不同的络合剂萃取生成固体沉淀、选择各种适宜的溶剂萃取、膜萃取、吸附、精馏提纯等技术研究，使废水具有可生化性。

#### (2) 末端 A/A/O 生化处理技术

本技术研发了适于精细化工废水处理的 A/A/O 生化工艺作为企业综合废水的最终处理手段，使废水达到相关的污染物排放标准。

### 2、关键技术

(1) 研发了精细化工废水处理新技术。针对精细化工废水中特征污染物，引入络合萃取、溶剂萃取、膜分离、高温碱性水解等单元技术，开发了车间的特征污染物处理——强化的综合废水 A/A/O 生物方法处理的精细化工废水组合集成技术，并实现工业化。

(2) 开发了以资源回收方式去除特征污染物技术，使其成为有用资源、废水无毒，并实现工业化。该过程去除 75% 以上 COD，使精细化工废水处理简单化。同时降低了产品生产成本。

(3) 本项目研发涉及到的产品均为国内目前生产的大吨位、热点精细化工产品，占近年精细化工总产量 70~80% 以上，涵盖了《农药行业水污染物排放标准》的代表品种。各产品车间单元处理技术经查新，未见相关文献报道。

(4) 本组合技术实际应用结果表明，处理效率、工程投资、运行费用均优于国内外同类技术，环境效益、经济效益显著。

(5) 提出了精细化工生产车间处理装置、车间排放口及车间标准的概念，并

为《农药行业水污染物排放标准》制定及实施提供了技术支持。

(6) 本技术得到广泛的成功应用。目前已在国内各省市几十个农药生产企业工业化实施，得到了行业的认可，取得了良好的环境效益、经济效益和社会效益。本项目促进了精细化工企业废水达标排放，并为精细化工类其他行业废水治理提供了一条可以借鉴的技术模式。

## 七、主要技术指标

本技术从源头抓起并将循环经济理念应用于实际中，开发了以资源回收方式去除特征污染物技术，使其成为有用资源、废水无毒，并实现工业化。该过程去除 75% 以上 COD，使精细化工废水处理简单化，同时降低了产品的生产成本。具体指标如下：

(1) 高浓废水中特征污染物去除率 90~95%；平均 COD 去除 65~70%，车间废水处理后可具有生化可行性；

(2) 回收后的资源回用于生产工艺或合理应用；

(3) A/A/O 工艺处理综合废水后，各项有关指标可以达到所在地区排放标准。

## 八、项目资助、鉴定、专利、获奖等

### 1、专利

表 1 精细化工废水资源化处理技术专利汇总表

序号	专利号	专利类型	专利名称
1	ZL201110020318.2	发明专利	一种莠去津生产废水预处理方法
2	ZL201110020332.2	发明专利	一种乙氧氟草醚生产废水预处理方法
3	ZL201110020159.6	发明专利	一种嗪草酮农药生产废水预处理方法
4	ZL201110020169.X	发明专利	一种烟嘧磺隆生产废水预处理方法
5	ZL201110020659.X	发明专利	一种从化工生产废水中回收吡啶的方法
6	ZL201110020167	发明专利	一种双甘膦生产废水预处理方法
7	ZL201110009946	发明专利	一种 2, 4-D 农药生产废水预处理方法
8	201110020686.7	发明专利	一种 2 甲 4 氯农药生产废水预处理方法
9	201110020078.6	发明专利	一种精恶唑禾草灵农药生产废水预处理方法
10	ZL201110020686.7	发明专利	一种杀虫双生产废水预处理方法
11	ZL201210101696.8	发明专利	一种 2-萘酚生产废水组合处理方法
12	ZL201210480581.4	发明专利	一种多菌灵生产废水预处理方法

### 2、鉴定

本技术于 2010 年通过辽宁省科学技术厅组织鉴定，专家组认为本技术达到同类技术的国际领先水平。

### 3、获奖

“农药生产废水治理新技术及工程应用”于 2010 年荣获中国石油与化学工业联合



会科技进步一等奖；

“典型农药、染料生产废水中有毒污染物治理新技术及工程应用”于2014年获得环保部科学技术二等奖。

## 九、典型应用案例

本技术无论在技术上及经济可行性上均超过了国内外生产同类产品的废水治理水平。目前以“循环经济、资源回收为主的车间源头治理到末端治理的组合集成技术”已在国内几十家精细化工生产企业应用，得到了行业的普遍认可，取得了良好的效益，其中许多装置都成为当地的样板工程。推动了行业整体的环保技术进步，促进了行业的可持续发展。近年来的应用情况少量举例见下表 2：

表 2 精细化工废水资源化处理技术典型应用案例表

应用单位名称	应用技术	经济、社会效益
南通江山农药化工有限公司	草甘膦、乙草胺、吡啶类	回收双甘磷和草甘膦，污染物减排
安徽华星化工股份有限公司	杀虫双、草甘膦、禾草灵	回收双甘磷、草甘膦、酚、有机胺，污染物减排
山东潍坊润丰化工有限公司	莠去津、草甘膦、2, 4-D	回收双甘磷和草甘膦、酚、有机胺、莠去津，污染物减排
江苏宝灵化工股份有限公司	毒死蜱、甲霜灵、乙基氯化物、辛硫磷、丙溴磷	回收三氯吡啶醇、甲醇、三甲胺、乙基三甲基溴化胺，污染物减排
山东侨昌化学有限公司	莠去津、二苯醚类除草剂、草甘膦、2 甲 4 氯等	回收双甘磷和草甘膦、羟基化合物、有机胺、莠去津、酚，污染物减排
江苏克胜集团股份有限公司	吡虫啉、定虫咪	回收 DMF，污染物减排
浙江升华拜克生物股份公司	麦草畏、生物农药	污染物减排
江苏苏化集团新沂农化有限公司	多菌灵、甲基硫菌灵、甲胺磷	回收氨氮、多菌灵、污染物减排
上虞银邦化工有限公司	草铵膦、毒死蜱	回收三氯吡啶醇，污染物减排
江苏扬农化工股份有限公司	菊酯类农药	污染物减排
江苏七洲绿色化工股份有限公司	三唑类、戊唑醇、噻草酮等杂环类农药	回收杂环化合物、甲醇、噻草酮、三嗪酮，污染物减排
济南绿霸化学品有限公司	百草枯、禾草灵	污染物减排
江苏中旗化工有限公司	草甘膦等	回收双甘磷和草甘膦，污染物减排
淄博新农基农药化工有限公司	烟嘧磺隆	回收磺酸类化合物和酚，污染物减排
江苏泰仓农化有限公司	草甘膦、多菌灵、甲基硫菌灵	回收双甘磷和草甘膦、氨氮、多菌灵，污染物减排

以南通江山农药化工有限公司项目为例，该项目总投资 2000 万元。COD 污染物削减量 2t/d，累计每年 COD 污染物削减量 600t/a。

## 十、推广前景

通过以下几方面原因使本技术预期具有广阔的应用前景。

(1)适应农药标准:2009年1月起各类农药行业水污染物排放标准陆续实施,特征污染物及排放总量的达标需要技术支持;

(2)改扩建及企业搬迁:近几年精细化工产量以20%的速度增长,导致现有企业大量改扩建,且精细化工企业向郊区及经济落后地区搬迁也是大势所趋;

(3)现有环保装置的改造:目前许多企业环保装置不能有效处理废水,原因即是缺乏污染源头的资源回收技术;

(4)本技术具有创新性,无论在技术上和经济可行性上均超过了国内外生产同类产品的废水治理水平,促进了精细化工行业的科技进步和可持续发展。

目前该技术在辽宁省农药废水处理中的推广比例达到了60%。预计在未来5年内,推广比例将达到80%,共计推广10套,每套投资1000万元左右,则总投入1亿元,削减COD6000t/a。

# 综合制药废水处理技术研究报告

## 一、所属行业

制药、有机化工、精细化工等

## 二、技术名称

综合制药废水处理技术

## 三、技术拥有及咨询单位信息

单位：东北制药集团股份有限公司

地址：沈阳经济技术开发区昆明湖街8号

## 四、适用范围

制药废水、有机废水处理

## 五、与行业相关生产环节的排污现状

化学合成废水的特点是水量大，有机污染物浓度高，成分复杂，含有残留溶剂，废水可生化性差，COD、BOD、SS浓度高，随着企业技术进步和节水率的提高，单位产品用水量较大幅度的减少，导致企业废水综合污染物浓度提高，部分企业废水经处理后COD浓度值较难稳定达标。

## 六、技术内容

### 1.技术原理

应用“复合水解酸化-交替流生物反应器-双流向曝气生物滤池”工艺技术；采用“复合式微氧水解利用微氧与循环搅拌的最佳方式，使反应器可以稳定有效地水解酸化有机物，提高废水的可生化性；采用“复合式交替流反应器”，克服了常规交替流工艺存在的不足，采用完全混合与推流式相结合的流态，悬浮与固定微生物相结合的微生物体系，多点布水的形式，具有处理效果好、运行灵活而稳定，操作简便的特点，对高浓度制药及有机工业废水表现出良好的处理效果。

### 2.关键技术

工艺参数的合理调配

## 七、主要技术指标

经处理后，主要污染物 COD 去除效率为 90%以上。

## 八、技术应用情况

处理制药综合废水

## 九、技术鉴定情况

2006年沈阳市科技局成果鉴定

## 十、典型应用案例

东药污水处理中心采用该技术已累计处理COD 10万多t，使东药总厂具有年减排COD 27000t的能力，具有良好的社会、经济效益。

## 十一、推广前景

目前该技术在辽宁省综合制药废水处理中的推广比例为 60%。预计在未来 5 年内，推广比例将达到 75%。

# 循环冷却水电化学处理技术研究报告

## 一、所属行业

电力、化工、冶金、建材等

## 二、技术名称

循环冷却水电化学处理技术

## 三、技术拥有及咨询单位信息

单位：辽宁鑫隆科技有限公司

地址：葫芦岛市龙港区珠江路2-1号楼

联系人及联系方式：

李绍宽：13998972088, xlkj1966@163.com

杨作红：18234066553,18234066553@139.com

## 四、适用范围

电力、化工、冶金、建材等行业工业循环冷却水处理

## 五、与行业相关生产环节的排污现状

工业循环冷却水占比较大，传统方法使用化学药剂加反渗透处理，达到一定浓缩倍数后必须排放，含有化学药剂的大浓度高盐废水排放，COD高、含盐量高不但造成二次污染，增加了废水的处理难度，浪费大量水资源造成经济损失。采用电化学循环冷却水处理技术，通过特有的电化学处理工艺，不需要添加任何化学药剂，直接将循环水中结垢物质结晶去除，同时对循环水进行杀菌灭藻，智能控制保证水质稳定，实现零排放，消灭二次污染，绿色环保节约水资源。

## 六、技术内容

### 1、技术原理

电化学水处理技术机理为：利用水及水中矿物质的电化学特性，通过电解来调节水中矿物质的平衡。在电化学和催化剂的作用下，在阴极形成强碱性环境，将循环水中结垢物质析出，晶体长成后设备自动剥除排出，在阳极区形成 OH 自由基， $O_3$ 、 $H_2O_2$  和次氯酸将水中机污染物直接氧化为  $CO_2$ 、 $H_2O$  起到杀菌灭藻作用。

在此过程中通常不需要加入任何化学药剂，全过程智能控制，该技术具有应用

范围广、效率高、占地面积小、能耗低、无二次污染等优点，具有广阔的应用前景。

## 2、电化学循环水处理与化学处理比较

表 3 电化学循环水处理与化学处理比较表

	电化学处理	化学药剂处理
工作原理	通过电化学水处理，利用水及水中矿物质的电化学特性，通过点解来调节水中矿物质的平衡。	阻垢剂、缓蚀剂、生物分散剂/消毒剂、洗涤剂、酸性剥离剂，加氯&除氯剂，多种药剂配合使用，稳定水中矿物质平衡。
结垢控制	<ol style="list-style-type: none"> <li>1、水垢在阴极预先沉淀去除，减少系统硬度总量，维系冷却水中的碳酸钙处于溶解状态而不是析出。</li> <li>2、存在二氧化硅结垢和热交换器表面温度较高的场合，通过电解系统用释放痕量的金属离子，防止二氧化硅沉淀和碳酸钙高温析出。</li> <li>3、悬浮物在电场作用下失稳，絮凝沉淀到反应室底部，冲洗刮垢时随水垢一起排出循环系统。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1、阻垢剂增加结垢物质溶解度阻止其析出，或者破坏碳酸钙晶体的生长改变沉积物的自然状态而不会粘附在系统内表面。</li> <li>2、分散剂和表面活性剂吸附悬浮固体颗粒，使它们互相排斥，使固体颗粒保持在较小的颗粒状态。</li> <li>3、酸、磷酸盐和水溶性聚合物是典型的无机垢抑制剂，钙硬度较高时结垢控制尤其关键。</li> </ol>
腐蚀控制	<ol style="list-style-type: none"> <li>1、提高冷却水PH值，最大限度降低水的腐蚀性。</li> <li>2、浓缩镁硬度在冷却水中以氢氧化镁的形式沉积在管道内壁，起到缓蚀和抑制生物膜的作用。</li> <li>3、溶解的金属离子（<math>Fe^{2+}</math>、<math>Cu^{2+}</math>等）沉积到阴极和水垢一起排出。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1、提高冷却水PH值</li> <li>2、缓蚀剂减少金属表面的可解除面积，阻断化学腐蚀来保护金属表面。</li> <li>3、磷酸盐、锌盐、钼酸盐和聚合硅酸盐是低碳钢的缓蚀剂，而有机氨基复合物则是铜质材料的缓蚀剂。</li> </ol>
微生物控制	<ol style="list-style-type: none"> <li>1、氯离子被氧化生成游离酸或者次氯酸。</li> <li>2、生成氢氧根自由基、氧自由基、臭氧以及双氧水、强化反应室内的杀菌灭藻。</li> <li>3、微生物在反应室中通过强电流及交替的强碱和强酸环境而被杀死。</li> </ol>	微生物抑制化合物包括溴化合物，或者臭氧，也包括几种有毒的有机物。表面活性剂也帮助杀菌剂减少生物膜。氢氧根自由基、双氧水、臭氧和次氯酸盐及氯水都是氧化剂，它们能够杀死微生物

## 七、主要技术指标

循环水经电化学处理控制指标：浊度 $\leq 20\text{mg/L}$ ，pH 值 8.0~8.5,电导率 $\leq 500\mu\text{s/cm}$ ， $Cl\leq 1000\text{mg/L}$ ，钙硬度（以  $\text{CaCO}_3$  计） $\leq 850\text{mg/L}$ ，总碱度（以  $\text{CaCO}_3$  计） $\leq 300\text{mg/L}$ ，总铁 $\leq 1.00\text{mg/L}$ ，铜离子 $\leq 100\mu\text{g/L}$ ；COD 一次处理 $\geq 85\%$ ，无排放废水产生的二次污染。

## 八、项目资助、鉴定、专利、获奖等

目前共申请及授权专利6项。

表 4 循环冷却水电化学处理技术专利总表

序号	专利号	专利类型	专利名称
1	ZL201310437553.9	发明专利	复合阴极以及采用这种阴极的电化学水处理设备
2	ZL201320590188.0	实用新型专利	平行多级电化学水处理设备
3	ZL201320589907.7	实用新型专利	渐进四级电化学水处理设备
4	ZL201320589833.7	实用新型专利	渐进二级电化学水处理设备
5	ZL201320589828.6	实用新型专利	适用于电化学水处理设备的除垢装置
6	ZL201320589844.5	实用新型专利	渐进三级电化学水处理设备

### 九、典型应用案例

中国蓝星芮城分公司2012年8月安装一套（4台）电化学水处理设备，使用后解决了每年一次停车检修清理换热器中结垢物质、2年更换1次换热器和管道造成的停产和设备危害，至今没有发现换热器结垢现象，换热器一直没有更换处理效果优于化学处理效果。

中国蓝星哈尔滨石化有限公司2014年7月安装使用电化学水处理系统处理循环水，目前每出现结垢腐蚀现象。

漳泽电力河津发电分公司等多家火电、焦化、水泥、钢铁行业应用取得良好的经济和社会效果。。

### 十、推广前景

该项技术可在辽宁省石化及全国各行业进行推广，前景广阔。目前该技术在辽宁省循环冷却水电化学处理中的推广比例为60%。预计在未来5年内，推广比例将达到70%，COD削减量10742t、减少排水量54000万t。

# 冶金酸性废水膜法处理技术研究报告

## 一、所属行业

冶金冷轧、电镀、重金属、化工、石油

## 二、技术名称

冶金酸性废水膜法处理技术

## 三、技术拥有及咨询单位信息

单位：鞍山宏源环能科技有限公司

地址：鞍山市高新区鞍千路452号

联系人及联系方式：

何平：0412-7280003，13904209029，hyxb570@163.com

## 四、适用范围

冶金轧钢、电镀、重金属、化工、炸药生产、石油酸性废水的处理

## 五、与行业相关生产环节的排污现状

目前，我国钢铁企业的冷轧酸性废水处理仍普遍采用石灰乳二次中和法，俗称石灰乳工艺，存在以下弊端：浪费新水、能耗大、设备系统寿命周期短、前置水不合格，难以引入后续深度处理技术、沉渣丢弃，资源流失，形成新的二次污染、污染下游水源和加大转移污水处理成本、不能直接达到国家规定排放标准，更不能实现“中水回用、零排放”，活性石灰属危险物料，安全稳定性难以保障。

## 六、技术内容

### 1、技术原理

本专利是我公司自主创新研发的处理冶金工业冷轧酸性废水的核心技术。其机理主要就是用矿山“三废”轻烧氧化镁粉筛上料及除尘灰等作新型中和剂基础料通过配方取代石灰乳工艺中的活性石灰，实行干粉投药或不通过制乳配乳直接湿法配药并增加第三代新型净水灵配方，辅之以空气曝气及后续深度膜组合处理技术。除此外不投加任何其它物质，充分利用新专利的特点和酸性废水中离子间化学反应关系，使其形成彻底泥水分离过程，最终以最少的投入将错位的化学物质提纯为资源，转化为清水、炼铁熔剂、球团矿或磁性材料、铁红等更高附加值产品，实现中水回



用，沉渣资源化再利用，实现盈利，形成一条完整的绿色资源循环链。

## 2.关键技术及减排技术细节

本技术成功转化彻底淘汰了使用多年的石灰乳落后工艺。其技术先进性如下：

(1) 选用新型自主研发的专利产品美尔乐高效中和剂，它能在前面对酸性废水预处理过程中，通过一系列的化学反应及物理变化使酸性废水能顺畅进入后面三级深度处理，并成功引入膜组合技术；

(2) 选用自主研发的波纹流道洗砂过滤器和全自动自清洗微孔陶瓷过滤器专利技术使这一改造工程实现短流程直接入膜。即节省投资又减少场地空间。还能实现连续清洗，减少操作强度，过滤效果稳定，能保证入 RO 膜水质；

(3) 在砂滤器出水处增加一旁路控制管路直接入反渗透净水箱，可随时调控反渗透净水箱水质，根据回用要求调整水质指标，作到恰到好处回用，有产出高品级水能力，降低反渗透设备的运行成本；

(4) 选用自主研发的专利高密度污泥回流技术，大大改善了中和池中和絮凝效果，节省中和剂，同时能使处理水中有用化学成分富集，有利于提取利用；

(5) 选用自主研发专利产品中和剂后，产生的沉渣经污泥浓缩处理后，经加工处理，可全部作为各种资源回收利用，避免了石灰乳沉渣废物堆放，占地罚款；

(6) 本工艺技术用 RO 反渗透双并法配置保安过滤器国际国内首次延长滤水布袋清洗时间，使砂滤器直接进反渗透，实现短流程操作；

(7) 首次用新型中和剂湿投法，间歇往复水回流技术，即解决湿投药剂管道堵塞，又解决加药泵连续工作耗能问题。

## 七、主要技术指标

表 5 冶金酸性废水膜法处理技术水处理剂技术指标

指标名称	指标
pH 值(1%水溶液) / %	9~13
溶解时间/min	20~40
不溶物的质量百分数/%	≤10
筛余物(300μm 筛网)ω/%	≤4
二氧化硅(SiO <sub>2</sub> )含量/%	≤2

表 6 冶金酸性废水膜法处理技术处理前后水质指标化验数据

名称	单位	处理前	处理后
pH	无量纲	1~2	6~9
总硬度	mg/L	800	30
电导率	μS/cm	3500	77

悬浮物 SS	mg/L	600	4
氯离子	mg/L	850	27
<b>COD</b>	mg/L	1500	15

## 八、项目资助、鉴定、专利、获奖等

本项目产品为公司通过自主创新，形成了理论创新，建立了工艺原形，获得了 2 项发明专利：

1、冶金工业冷轧酸性废水处理中和剂及其工艺方法，专利号 ZL2004 1 0005161.6；

2、冶金工业冷轧中和站酸性废水的处理方法，专利号 ZL2006 1 0046212.9。

## 九、典型应用案例

本公司于 2013 年针对包钢薄板厂投资 1550 万元，建立了冷轧酸性废水膜法处理中和站。目前，与鞍钢冷轧硅钢厂酸性废水处理 4 条线已经签约。其中 2 条已开始实施前期准备工作。改造资金 3200 万元，现正在作可行性研究报告，2 条线酸性废水处理量为 280 t/h，每年处理水量为 220 万 t/a，按 95%回用产生新水 209 万 t，新水价格 4 元/t，每年可产生节水效益 836 万元。沉渣可产生 3300 t，按 400 元/t 产生 130 万元效益，预计 4 年左右收回全部投资。

本项目为环保治理项目，项目实施后可实现中水回用，污水“零排放”，固废全部实现资源化再利用，不对下游污水处理系统造成更大的污染转移。并且经济效益显著，节约能源。真正做到节能减排和可持续发展。为更好地贯彻国家“十二·五”战略新兴产业规划发展纲要，实现国家“十二·五”节能减排目标做出企业应有的贡献。

## 十、推广前景

本技术产品推广应用市场前景十分广阔，我国是世界上倒数 13 个贫水国之一，水资源十分缺乏，污染十分严重，近年呈现日趋严重缺水势头。据资料记载酸性废水比其它废水污染更为严重，是 150 倍污染关系，酸性废水占我国废水总量排放 10% 以上，它的污染将拉退我国 GDP 总量大于 1%，后果极其严重。本项目成果转化后，在酸性废水处理回用和沉渣资源化回收利用上打开了技术空间，推动全社会生产总值将达 3000 亿元以上，仅在钢铁行业通过改造和新建的经济拉动可大于 300 亿元人民币。

目前该技术在辽宁省轧钢酸性废水膜法处理中的推广比例为 60%。预计在未来 5 年内，推广比例将达到 70%。酸性废水处理量达 150 亿 t，COD 年削减量为 8640 t/a。资源回收利用，回收酸性废水 150 亿 t。回收固废资源 1035 万 t。如果考虑

在石化、造纸应用推广，其节能减排效果更为可观。