

制定《水性油墨废水的处理处置方法》化工行业标准编制说明 (征求意见稿)

一、工作简况

1、任务来源

根据工业和信息化部办公厅工信厅科函[2019]126号文《工业和信息化部办公厅关于印发2019年第一批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》的要求,于2019年~2020年完成制定《水性油墨废水的处理处置方法》化工行业标准,计划编号:2019-0313T-HG。本标准由全国废弃化学品处置标准化技术委员会(SAC/TC 294)(以下简称化处标委)技术归口。

2、协作单位

主要起草单位有:深圳市深投环保科技有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司等。

3、主要工作过程

3.1 前期调查和准备工作

标准起草单位接到上级部门下达的标准制定计划后,首先查阅了国内外标准及有关技术资料,并广泛征求对制定标准工作的意见,组成了标准起草小组。标准起草小组对调查情况进行汇总,完成了制定本标准的文献小结。

3.2 召开工作方案会

化处标委于2019年11月在天津市组织召开了制定标准工作方案会。会上起草单位和相关代表针对文献小结进行了认真仔细的讨论,并提出标准框架。

3.3 提出征求意见稿

会后负责起草单位根据标准框架提出标准草案征求意见稿、编制说明,广泛征求意见。向化处标委的委员及生产企业征求意见,发送征求意见稿的单位数 $\times\times$ 个,收到征求意见稿后回函单位数 $\times\times$ 个,收到征求意见稿后回函并有建议或意见的单位数 $\times\times$ 个,没有回函的单位数 $\times\times$ 个。在广泛征求意见的基础上,将征求意见情况进行汇总。

3.4 召开预审会

化处标委于2020年8月在 $\times\times$ 市组织召开了标准的预审会,会上对标准征求意见稿进行了预审,会后按预审会纪要对征求意见稿进行了修改,提出了标准送审稿及编制说明。

3.5 召开审查会提出标准报批稿

化处标委于2020年10月 $\times\times$ 日至10月 $\times\times$ 日在 $\times\times$ 省 $\times\times$ 市召开了2020年标准审查会。化处标委共有委员42人,参加会议委员 $\times\times$ 人,审查上述标准投票结果获得全体委员四分之三以上赞成票,标准通过审查。化处标委在全国专业标准化技术委员会工作平台对送审稿进行了委员电子投票,投票创建时间为2020年 $\times\times$ 月 $\times\times$ 日,投票结束时间为2020年 $\times\times$ 月 $\times\times$ 日,化处标委共有委员42人, $\times\times$ 人同意上报,通过率为 $\times\times\%$ 。根据委员意见对送审稿进行修改,提出标准草案报批稿、编制说明及其附件。

4、标准主要起草人及其所做的工作

主要起草人: $\times\times$ 。起草人全程参与标准的制定工作。

5、制标的目的和意义

随着经济与科技的进步,人们的日常生活中越来越离不开油墨。我国是一个印刷大国,据2015卷《中国印刷年鉴》统计,截止2014年底,我国共有印刷企业70000余家,排放的废水量巨大,这是一个不容忽视的环境问题。由于传统溶剂型油墨生产过程中,添加了大量的有机溶剂及重金属元素,对人类的身体

健康及生态环境都产生了极大的威胁。而环保型水性油墨具有浓度低、毒性小等特性，应用前景很广阔。但是，在水性油墨生产及设备清洗过程中会产生大量废水，这些废水存在色度高、处理难度大等弊端。为了改善这一状况，环保部颁布了《油墨工业水污染物排放标准》（GB 25463—2010）。

该类废水主要特点有：化学需氧量极高“一般在几万到几十万 mg/L”，色度高达几千甚至万倍以上，含有一定的重金属，可生化性极差并难以降解，水性油墨的色料种类不同会导致废水中的污染物也有一些差别。由于水性油墨废水的产生量比较大并具有以上污染特性，如果未经处理直接进入自然水体，将对水体环境造成不可估量的污染，导致水体富营养化，水环境严重恶化。而一些有毒的偶氮型化合物通过水体进入人类的食物链，将严重威胁到人类身体健康，甚至威胁人类生命。我国目前针对水性油墨的研究方向大多集中在水性油墨的生产技术方面，而对生产过程中清洗设备产生的废水处理技术方面研究有所欠缺。国外研究则大多笼统研究印染废水处理工艺，针对水性油墨废水特性的处理技术研究的不多。目前还没有专门针对水性油墨废水处理处置方法的国内外标准。因此制定《水性油墨废水处理处置方法》标准具有很大的意义，相关行业可以参照标准对水性油墨废水进行科学、合理地处理处置，减少对环境的污染和对生态的破坏，促进我国经济的健康发展，实现废弃污染物无害化处理的最终目的。

6、水性油墨的组成

水性油墨的组成包括色料（颜料或染料）、连接料（丙烯酸树脂、聚酯类树脂、环氧树脂等）、溶解载体（水、乙醇和异丙醇等）、助剂（润滑剂、表面活性剂、消泡剂等）、碱（胺或氨）等。通常情况下色料占 12%~40%，连接料占 20%~28%，溶解载体占 33%~50%，助剂占 3%~4%，碱占 4%~6%。其中色料和连接料占的比例较大，是废水处理的重点难点。色料不仅颗粒细小、吸附能力强，而且含有铅、铬、镉、汞等重金属元素，均具有一定的毒性。同时水性油墨的连接料和有机助剂等物质进入废水中，这些物质结构复杂，具有很强的稳定性。此外由于水性油墨产品的种类复杂，其废水的组成成分相应的比较复杂。

7、水性油墨废水的定义

水性油墨废水是指在水性油墨产品的生产和使用过程中产生的废水和设备清洗废水总称。

8、水性油墨废水的处理工艺

目前国内外关于水性油墨废水的处理处置方法主要有：①物化法：吸附、气浮、膜处理（超滤、反渗透）、水解酸化、酸析混凝、臭氧氧化法、电解法（包括微电解法）等；②生物法：污泥硝化法、好氧法、厌氧-好氧组合法等；③高级氧化法：Fenton 氧化法、超声波辐照氧化法、光催化氧化法等。结合各种处理方法的优点和该类废水的特性，大多采用组合的方法对废水进行达标处理，比如混凝—吸附工艺、化学氧化—混凝工艺、混凝气浮—微电解—SBR 工艺、混凝—厌氧—好氧工艺、气浮—缩聚—SBR 工艺、水解酸—曝气生物滤池工艺等等。

9、水性油墨废水的处理原则

由于不同废水的性质差异，目前还没有一种通用的方法能处理所有废水。因此，必须针对不同的废水选择不同的技术及工艺。然而不管是选择物化法、生物法、高级氧化法，都应该基于以下各方面的综合考虑：能否提供改进生产技术和改变生产原料，以便减少废水量以及有机物含量；能否与优化的水利用计划、良好的工厂管理及可能的副产品回收相结合；所选择的工艺流程能否经济、高效地去除废液中的有机物。

二、标准编制原则

1、制定标准的原则

积极采用国际标准和国外先进标准的原则；有利于促进技术进步，提高产品质量的原则；有利于合理

利用资源，提高经济效益的原则；符合用户要求，保护消费者利益，促进对外贸易的原则；遵循科学性、先进性、统一性的原则。对水性油墨废水的处理处置遵循了以下原则：处理效果显著；对废水的处理要建立合理的处理系统；处理过程中可回收部分要尽量回收；处理原料容易得到；以废治废防止二次污染降低除废成本。

2、制定标准的依据

- 2.1 《环保水性油墨及其废水处理》 蔡炎兴，上海化工；
- 2.2 《电氧化法处理水性油墨废水的研究》 赵忠强，工业水处理；
- 2.3 《水性油墨废水混凝工艺的优化研究》 夏明辉，广州化工；
- 2.4 《混凝-热固化-微电解法处理高浓度水性油墨废水》 王顺，水处理技术；
- 2.5 《水性油墨废水处理现状及发展趋势》 潘晓燕，中国印刷；
- 2.6 GB 25463—2010《油墨工业水污染物排放标准》；
- 2.7 GB 8978 污水综合排放标准；
- 2.8 GB 16297 大气污染物综合排放标准；
- 2.9 GB 5085.7 危险废物鉴别标准 通则；
- 2.10 GB 18599 一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准；
- 2.11 企业实际情况。

三、标准的主要内容

3.1 范围

本文件规定了水性油墨废水的术语和定义、处理处置方法及环境保护要求。

本文件适用于水性油墨废水的处理处置。

3.2 术语和定义

水性油墨废水 wastewater from waterborne ink在水性油墨产品的生产和使用过程中产生的废水和设备清洗废水总称。

3.3 处理处置方法

3.3.1 芬顿（Fenton）氧化-生化法

3.3.1.1 适用范围

适用于COD小于20000 mg/L的水性油墨废水。

3.3.1.2 方法提要

酸化是加酸使体系由碱性变成酸性的过程，废水中加酸可以使废水中丙烯酸树脂，环氧树脂等不溶于该酸性条件的大量有机物以沉淀的形式析出。酸化的目的还可以防止下一步反应中亚铁离子及铁离子生成沉淀，影响羟基自由基的生成。Fenton氧化法是通过向废水中加入过氧化氢和亚铁离子，在反应体系产生了大量的具有超强氧化性的羟基自由基，从而对于一些难以氧化的芳香类及一些杂环类有机化合物，全部无选择性的氧化成二氧化碳和水。Fenton反应后再加入碱液进行中和反应除去多余的过氧化氢及沉淀进一步除去废水中有机物，并使上清液的pH满足生化法进水条件，上清液经过生化法进行处理后，达标排放，滤渣交由有资质单位处理。

3.3.1.3 工艺流程

向废水中加酸进行酸化，搅拌反应一定时间，用水泵将废水送入压滤机压滤，滤渣定期进行焚烧处理，滤液进入Fenton氧化工段处理，氧化后废水加碱中和，压滤，滤液进行生化处理，滤渣进入收集池定期处理。工艺流程框图见图1。

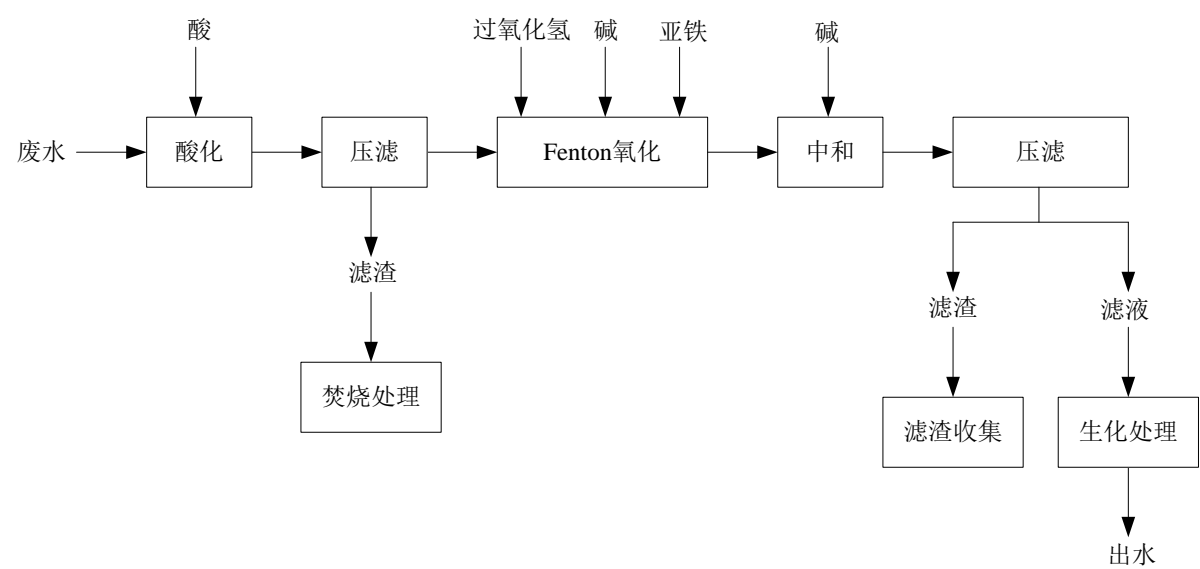


图1 Fenton氧化-生化法工艺流程框图

3.3.1.4工艺控制条件

酸化pH：1.0~2.0。酸化时间：18 min~60 min。Fenton氧化时间：30 min~60 min。Fenton氧化pH：2.0~3.0。Fenton氧化过氧化氢投加量与有机物的质量比：2~3:1。中和pH：7~9。

3.3.1.5主要设备

废水贮槽、酸化池、搅拌器、压滤机、压滤液贮槽、Fenton氧化器、中和反应池、生化处理系统、滤渣收集池等。

3.3.2 Fenton氧化-紫外湿式催化氧化法

3.3.2.1适用范围

适用于COD小于20000 mg/L的水性油墨废水。其设备的占地面积小，抗冲击大，对前处理过的水的要求不高，适用范围更广。

3.3.2.2方法提要

酸化是加酸使体系由碱性变成酸性的过程，废水中加酸可以使废水中丙烯酸树脂，环氧树脂等不溶于该酸性条件的大量有机物以沉淀的形式析出。酸化的目的还可以防止下一步反应中亚铁离子及铁离子生成沉淀，影响羟基自由基的生成。Fenton氧化法是通过向废水中加入过氧化氢和亚铁离子，在反应体系产生了大量的具有超强氧化性的羟基自由基，从而对于一些难以氧化的芳香类及一些杂环类有机化合物，全部无选择性的氧化成二氧化碳和水。Fenton反应使有机物去除率在30 %~40 %，Fenton反应后压滤使固液分离，分离后的滤液仍存在大量亚铁，再将滤液进行紫外湿式催化氧化处理。在反应体系中引入紫外光、氧化剂和催化剂，紫外光可以直接将部分大分子光解成更容易被氧化分解的小分子甚至直接变成二氧化碳和水，同时不能被直接光解的其他分子也能通过吸收光子能量发生电子跃迁变成更活泼的激发态分子，除此之外紫外光也可以使得过氧化氢，氧气等产生更多的活泼羟基自由基，从而加速反应的发生，因此通过紫

外光，催化剂，氧化剂它们极强的协同催化氧化作用降解滤液中有机污染物变成二氧化碳和水。最后进行酸碱调节，使出水达标排放。

3.3.2.3 工艺流程

向废水中加酸进行酸化，搅拌反应一定时间，用水泵将废水送入压滤机压滤，滤渣定期进行焚烧处理，滤液进入Fenton氧化工段处理，氧化后压滤，滤液进入紫外湿式催化氧化工段处理，氧化后废水加碱中和，压滤，滤液达标排放，滤渣进入收集池定期处理。工艺流程框图见图2。

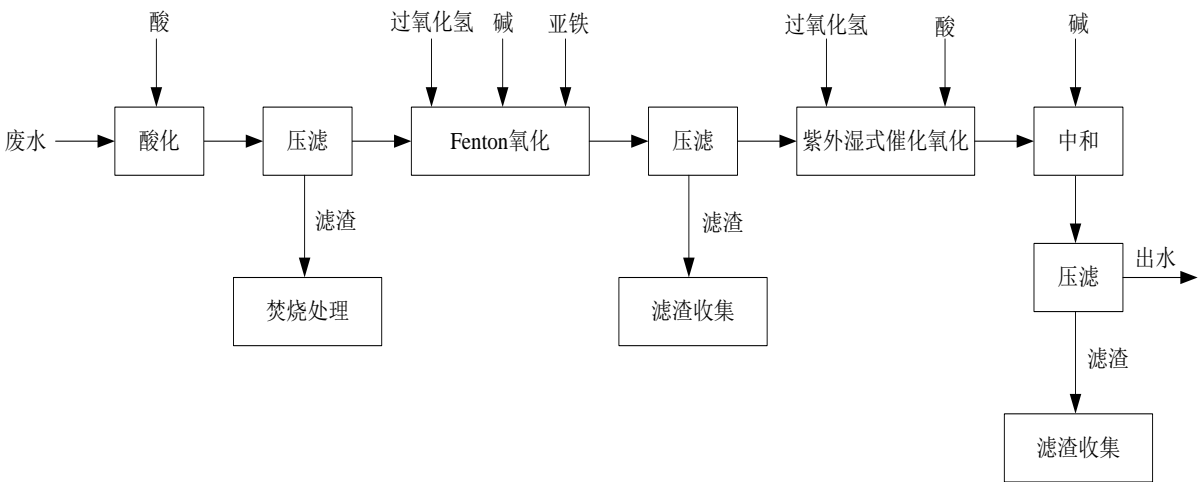


图 2 Fenton 氧化-紫外湿式催化氧化法工艺流程框图

3.3.2.4 工艺控制条件

酸化pH：1.0~2.0。酸化时间：18 min~60 min。Fenton氧化时间：30 min~60 min。Fenton氧化pH：2.0~3.0。Fenton氧化过氧化氢投加量与有机物的质量比：0.5~1:1。紫外湿式催化氧化pH：2.0~3.0。紫外湿式催化氧化温度：20 ℃~40 ℃。紫外湿式催化氧化反应时间：60 min~120 min。紫外湿式催化氧化过氧化氢投加量与有机物的质量比：2~3:1。中和pH：7~9。

3.3.2.5 主要设备

废水贮槽、酸化池、搅拌器、压滤机、压滤液贮槽、Fenton氧化器、中和反应池、紫外湿式催化氧化处理系统、滤渣收集池等。

3.3.3 蒸发浓缩-生化-焚烧法

3.3.3.1 适用范围

适应于COD大于20000mg/L的水性油墨废水。

3.3.3.2 方法提要

酸化是加酸使体系由碱性变成酸性的过程，废水中加酸可以使废水中丙烯酸树脂，环氧树脂等不溶于该酸性条件的大量有机物以沉淀的形式析出。酸化的目的还可以避免表面活性剂等物质产生泡沫影响后续蒸发浓缩处理效果。利用机械蒸发技术将废水中易挥发低沸点的液体包括水和有机物蒸发出来，而剩下来的浓缩废液由于具备高热值的特性，进入焚烧系统焚烧氧化成易处理的尾气和残渣，蒸发冷凝液再进行生化处理，利用生化反应氧化掉冷凝液溶解的有机物，从而降低COD值，达标排放。

3.3.3.3 工艺流程

向废水中加酸进行酸化，搅拌反应一定时间，用水泵将废水送入压滤机压滤，滤渣定期进行焚烧处理，滤液进入蒸发浓缩系统，蒸发冷凝液进行生化处理达标排放，蒸发浓缩液加碱中和后进行焚烧处理。工艺流程框图见图3。

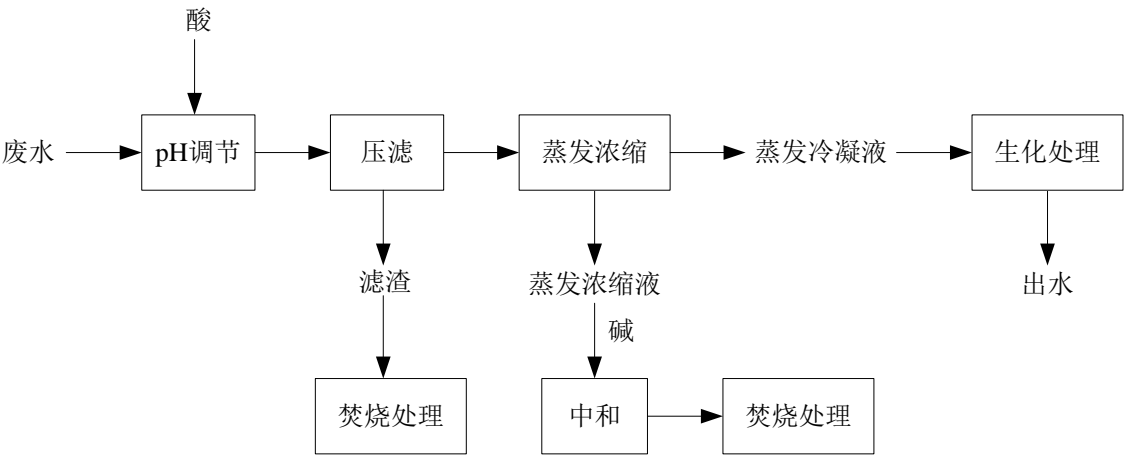


图3 蒸发浓缩-生化-焚烧法工艺流程框图

3.3.3.4工艺控制条件

pH 调节pH：5~6。蒸发浓缩pH：5~6。蒸发浓缩温度：不小于80 ℃。蒸发浓缩倍数：8~10。中和pH：7~9。蒸发浓缩液焚烧温度：850 ℃~1050 ℃。蒸发浓缩液焚烧停留时间：40 min~60 min。二燃室出口氧含量： 6 %~10 %。

3.3.3.5主要设备

废水贮槽、pH调节池、搅拌器、压滤机、压滤液贮槽、蒸发浓缩设备、中和反应池、生化处理系统、焚烧设备等。

4 环境保护要求

4.1 废水

在处理处置过程中产生的废水，应经综合处理后，达到循环使用要求的送至生产工艺中，不能达到循环使用要求的，进行无害化处理处置，排放应符合 GB 25463 及相关排放要求。

4.2 废气

在处理处置过程中产生的废气，进行无害化处理，排放应符合 GB 16297 的要求。

4.3 废渣

在处理处置过程中产生的废渣，应按 GB 5085.7 的规定进行鉴别，并符合下列规定：

- a) 经鉴别属于危险废物，应根据自身条件进行深度无害化处理，或交由有资质的专业危险废物处理机构进行处理；
- b) 经鉴别属于一般固体废物，应按GB 18599的要求进行处理。

四、主要试验验证数据

1、 排放标准

GB 25463—2010《油墨工业水污染物排放标准》

表 2 GB 8978《污水综合排放标准》允许排放浓度值

单位: mg/L

序号	污染物	适用范围	一级标准	二级标准	三级标准
1	pH	一级排污单位	6~9	6~9	6~9
2	色度 (稀释倍数)	染料工业	50	180	——
		其他排污单位	50	80	——
3	悬浮物 (SS)	城镇二级污水处理厂	20	30	——
		其他排污单位	70	200	400
4	五日生化需氧量 (BOD ₅)	城镇二级污水处理厂	20	30	——
		其他排污单位	30	60	300
5	化学需氧量 (COD)	城镇二级污水处理厂	60	120	——
		其他排污单位	100	150	500
6	氨氮	医药原料药、染料、石油化工工业	15	50	——
		其他排污单位	15	25	——

表 3 GB 16297《大气污染物排放标准》相关指标要求

序号	污染物	最高允许排放浓度 mg/m ³	最高允许排放速率, kg/h			
			排气筒高度, m	一级	二级	三级
1	二氧化硫	1200 (硫、二氧化硫、硫酸和其他含硫化合物生产)	15	1.6	3.0	4.1
			20	2.6	5.1	7.7
			30	8.8	17	26
			40	15	30	45
		700 (硫、二氧化硫、硫酸和其他含硫化合物使用)	50	23	45	69
			60	33	64	98
			70	47	91	140
			80	63	120	190
			90	82	160	240
			100	100	200	310
2	氮氧化物	1700 (硝酸、氮肥和火炸药生产)	15	0.47	0.91	1.4
			20	0.77	1.5	2.3
			30	2.6	5.1	7.7
			40	4.6	8.9	14
		420 (硝酸使用和其他)	50	7.0	14	21
			60	9.9	19	29
			70	14	27	41
			80	19	37	56
			90	24	47	72
			100	31	61	92

3	颗粒物	22 (碳黑尘、染料尘)	15	禁排	0.60	0.87
			20		1.0	1.5
			30		4.0	5.9
			40		6.8	10
		80 (玻璃棉尘、石英粉尘、矿渣棉尘)	15	禁排	2.2	3.1
			20		3.7	5.3
			30		14	21
			40		25	37
		150 (其他)	15	2.1	4.1	5.9
			20	3.5	6.9	10
			30	14	27	40
			40	24	46	69
			50	36	70	110
			60	51	100	150

2、企业实测数据

五、采用国际标准和国外先进标准的程度

目前没有查阅到相关的国内外标准，关于水性油墨废水方面的标准，国内外主要是集中在处理后的排放及回用方面，在处理工艺方面仍然处于空缺状态，本次制标是在查阅相关文献资料的基础上，结合目前国内实际处理方法进行标准编写。

本次制标在参考相关文献资料的基础上，结合目前国内大型生产企业实际采取的处理回收方法进行制定。对水性油墨废水的处理处置遵循了以下原则：处理效果显著；对废水的处理要建立合理的处理系统；处理过程中可回收部分要尽量回收；处理原料容易得到；以废治废防止二次污染降低除废成本。综上所述，本标准达到国内先进水平

六、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。

七、重大分歧意见的处理经过和依据

无重大分歧意见。

八、标准作为强制性标准或推荐性标准的建议

建议本标准为推荐性行业标准。

九、贯彻标准的要求和措施建议

由于本标准反映了目前国内生产企业实际采取的处理处置方法，其处理效果显著，因此可积极向国内产生水性油墨废水的企业推荐使用本标准。

十、废止现行有关标准的建议

本标准为初次制定，无现行相关标准。

十一、其他应予说明的事项

无。

2020.5.19