Sunrise

深瑞环境

以湿式（催化）氧化为核心技术 处理“三高”废液及资源化

目录

Contents

1

“三高废水”现状

2

湿式（催化）氧化技术

3

行业应用及案例介绍

4

高浓高盐有机废液及废盐资源化

5

公司介绍

01

Part One

“三高废水” 现状

湿式(催化)氧化处理的目标——“三高”废水

湿式(催化)氧化
处理的目标——
“三高”废水

1、高浓度有机物

COD:1万~20万mg/L

BOD/COD很低

有机物毒性大、含有大量溶剂
有机磷、有机氯难处理

2、高盐

盐浓度5%~20%

蒸发产杂盐属于危废，**难以填埋、难以处理，处理费用很高。**

3、高有机氮、氨氮

总氮：超过1000mg/L

硝基化合物、胺、酰胺、重氮化合物、偶氮化合物、含氮杂
环、生物碱等

上述水质处理现状

3亿方吨废水/年高
浓度废水

废盐刚性填埋，处置费用高！
6000~8000元/吨

蒸发产生杂盐

蒸发产生杂盐**千万吨**

危废处置费用高！
3000~5000元/吨

“三高”副产废盐处理政策

国家发展改革委于2019年8月27日第2次会议审议通过了《产业结构调整指导目录（2019年本）》

“工业副产废盐资源化处理项目”被列为鼓励类行业

本目录也首次单独指明“废盐综合利用的离子膜烧碱装置”为非限制类项目，为工业副产氯化钠废盐资源化的出路指明了方向

- 我国化工副产盐产生量不断增加，预计年产量超过500万吨，
- 其中农药占30%，精细化工占15%，医药占10%，其它占45%。

我国两碱行业用盐量最大，每年NaCl用量可达4000余万吨，是未来大宗废盐资源化产品的主要出路。

“三高”副产废盐部分指标

- 1 工业磷酸三钠 HG/T 2517--2009
- 2 工业磷酸氢二钠 HG/T 2965-2009
- 3 草甘膦副产工业盐：磷酸氢二钠HG/T5531.3-2019
- 4 草甘膦副产氯化钠 HG T5531 1-2019
- 5 再生工业盐 氯化钠 T/ZGZS 0302-2023——TOC≤8mg/L
- 6 再生工业盐 硫酸钠 T/ZGZS 0303-2023——TOC≤8mg/L
- 7 工业用氯化铵GB/T 2946-2018
- 8 肥料级硫酸铵GB/T 535-2020
- 9 资源综合利用产品 环氧树脂副产工业氯化钠溶液T/EERT038-2023——TOC≤10mg/L

02

Part TWO ▼

湿式（催化）氧化技术

湿式氧化 (ECO) 技术

E C O

湿式氧化 (ECO) 技术是一种高效的处
理有毒、有害、高浓度有机废液的方法。

以下工艺的预处理

反渗透/纳滤膜

电渗析膜

双极膜

蒸发结晶

冷冻结晶

生化

技术来源

超临界水氧化技术

优点：扩散系数高
粘度低
无相间传质
反应效率高

高温腐蚀——难以找到合适材质
超临界盐沉淀——设备连续运行困难

亚临界水氧化技术

低于超临界水条件，兼具超临界的反应能力强的优势及设备工程化可行性，市场上也称作：**湿式氧化技术 (WAO)** 催化湿式氧化技术 (CWAO)

我司经过工程化改良，更具有经济性，产品名称称为**湿式氧化 (ECO)**

湿式氧化机理——羟基自由基 (-OH)

氧化剂	F ₂	-OH	O ₃	H ₂ O ₂	Cl ₂	O ₂
氧化电位eV	2.866	2.85	2.076	1.776	1.358	1.23

- 应用范围广
- 处理效率高
氧化速度快
- 二次污染较少
- 能耗少
- 可以回收能量和有用物料

湿式氧化反应因素

温度:

根据试验, 氧化速率随反应温度单调递增, 并且反应速率与温度符合Arrhenius公式;

氧气在水中的溶解度和传质速率受到温度的影响, 当温度低于 100°C时, 氧的溶解度随温度的升高而降低, 当温度高于 150°C时, 溶解氧浓度随温度的升高而增大。

温度过高——不经济; 温度过低——中间产物仍然难以转化, 合适的温度

压力:

氧分压——氧气向水相溶解的推动力

饱和蒸汽压——保证液相反应

反应时间:

有机物去除率和操作条件等决定——试验确定

催化剂: ——有机物的氧化效果的一个重要因素, 试验确定

有机物组分及性质

$$k = A e^{-E_a / RT}$$

k为速率常数,
R为摩尔气体常量,
T为热力学温度,
Ea为表观活化能,
A为指前因子

湿式氧化技术处理前后——蒸发对比

原母液浓缩

ECO氧化后浓缩

03

Part Three ▼

行业应用及案例分析

行业应用分类

已 实 施 项 目

✓ 农 药 行 业

✓ 制 药 行 业

✓ 微 电 子 行 业

✓ 染 料 行 业

正 在 实 施 项 目

➤ 环 氧 行 业

➤ 焦 炉 煤 气 行 业

➤ 颜 料 行 业

农药行业应用

- COD: 60000mg/L
- 总磷: 26000mg/L
- 氯化钠: 140000mg/L
- 总氮: 3000~4000mg/L

湖北某化工有限公司 甘氨酸法草甘膦母液处理系统

应用领域：农药母液

- 日处理量：一期800m³/d，二期1200m³/d
- 国内首个自主设计并稳定运行、实现资源化的亚临界水氧化项目
- 稳定运行13年

有机磷矿化率 99%

农药行业应用

四川某农药公司 IDA法草甘膦母液资源化处理工程

应用领域：农药母液

- ECO日处理量：4000 m³/d
- 稳定运行7年

❁ 双甘膦母液

- COD：40000mg/L
- 总磷：9000mg/L
- NaCl：24%
- 甲醛：10000mg/L

❁ 草甘膦母液

- COD：70000mg/L
- 总磷：16000mg/L
- NaCl：0.3%
- 甲醛：20000mg/L

❁ 草甘膦工艺洗水

- ❁ 双甘膦洗水
- ❁ 其他高盐水

有机磷矿化率 99% ， 甲醛去除超过 98%

农药行业应用

湖北某农药公司 含氯废水和含硫废水资源化处理项目

应用领域：农药中间体废水

- 日处理量：240m³/d
- 农药废水两级亚临界水氧化项目
- 稳定运行4年

❁ 含氯废水

- COD：55000mg/L
- 氯化铵：12%

❁ 含硫废水

- COD：55000mg/L
- 硫化钾/硫酸钾：12%

有机硫矿化率 99%

进生化前氨氮 < 150 mg/L

农药行业应用

宁夏某科技有限公司 高浓度废水生化预处理项目

应用领域：灭多威/异酯

- 日处理量：100m³/d
- 稳定运行1年

❖ 灭多威废水

- COD: 25500mg/L
- 总氮: 7500mg/L
- 氯化钠: 50000mg/L

❖ 异酯废水

- COD: 54000mg/L
- 总氮: 7500mg/L
- 氯化钠: 140000mg/L

有 机 物 去 除 率 > 9 0 %

农药行业应用

山东某化工有限公司 吡啶废水项目及百草枯项目

应用领域：百草枯母液

- 日处理量：480m³/d
- 试运行

➤ COD: 50000mg/L

➤ 氯化铵：24%

百草枯去除率 > 90% , 氰化物去除率 > 99%
吡啶去除率 > 98% (特种催化剂)

农药行业应用案例——资源化回收

磷酸盐

氯化钠盐

氯化铵盐

医药行业应用

安徽某制药有限公司 含磷制药废水（危废）资源化处理项目

应用领域：医药废液

- 日处理量：360 m³/d
- 国内以亚临界水氧化技术为核心的工艺系统在高浓度、高盐度、高难降解制药废水处理案例中有机物降解率最高、资源化效率最高、运行稳定性最高的成功项目。
- 稳定运行7年

❁ VB6废水

➤ COD: 30000~5000000mg/L

➤ 氯化钠: 14%

➤ 磷: 3-5%

❁ VB9废水

➤ COD: 50000mg/L

➤ 氯化钠: 12%

有机物总去除率 > 90%

氨氮去除率 > 85%

医药行业应用

❁ 抗生素废水

➤ COD: 25000mg/L

➤ 总氮: 2000mg/L

浙江某医药股份有限公司 抗生素废水资源化处理项目

应用领域: 医药废液

➤ 日处理量: 240m³/d

➤ 国内以湿式氧化技术为核心的工艺系统在高浓度、抗生素制药废水。

➤ 执行阶段

抗 生 素 去 除 > 9 5 % , 氨 氮 去 除 率 > 8 5 %

医药行业应用案例

医药行业应用案例——资源化回收

磷酸盐

氯化钠盐

制药行业应用研究

磷霉素钠, 磷酸盐含量 **>98%**
产水总磷 **< 10 mg / L**

微电子行业应用

TMAH是一种有机碱，具有强碱性

使用过程中不会留下金属离子

加热后可以分解成三甲胺气体和甲醇气体

取代无机碱（KOH、NaOH）

四甲基氢氧化铵又称氢氧化四甲基铵（Tetramethylammonium hydroxide），英文缩写为TMAH，分子式为 $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ ，具有强烈的生物毒性，难以生化、化学氧化降解。

TMAH在化工、电子、工业清洗、橡胶、塑料等领域应用广泛。显示面板LCD/OLED行业使用TMAH量为最大，占55%以上

电子行业应用

安徽某科技股份有限公司 电子废水资源化处理项目

应用领域：微小电子废水

- 日处理量：3560m³/d
- 湿式氧化：40m³/d
- 稳定运行2年

❁ TMAH废液

➤ TMAH: 2.38%

❁ TMAH洗水

➤ TMAH: ~100mg/L

中水回用率 98% , TMAH去除率 99%

电子行业应用

亚临界水氧化运行数据

名称	COD	去除率	TOC	去除率
单位	mg/L	%	mg/L	%
原水	7248		4832	
氧化液	1021	85.91	385	92.03

TMAH难以用化学法氧化去除，
用国标法检测COD时消解不彻底。
需要以TOC作为去除依据。

中水回用运行数据

名称	COD	TDS	SS	氯化物	氟化物	余氯	总硬度	浊度	PH
单位	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	NTU	
回用水检测数据	8	136	ND	3.5	ND	0.07	11.8	ND	8.0
标准	< 30	< 1000	< 1	< 250	< 1	< 0.1	< 450	< 1	6.5-8.5

中水回用率超过98%

电子行业应用

生化运行数据

名称	COD	氨氮	TDS	SS	氯化物	氟化物	余氯	总硬度	浊度	PH
单位	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	NTU	
生化出水	8	15	136	ND	3.5	ND	0.07	11.8	ND	8.0
排放标准	< 30	< 25	< 1000	< 1	< 250	< 1	< 0.1	< 450	< 1	6.5-8.5

《电子工业水污染物排放标准》GB 39731-2020

电子行业应用案例

染料行业应用

染料的分类和简介			
分类	化学结构	用途	性能
分散染料	主要包括偶氮、蒽醌和杂环三类。	主要用于合成纤维（涤纶、锦纶、醋酯纤维等）的染色。	疏水性较好、分散性能好、耐升华
活性染料	主要包括偶氮、蒽醌和酞菁型等。	主要用于棉纤维及其纺织品的染色。	色谱广、色泽鲜艳、适用性强
硫化染料	主要是硫化型	主要用于棉纤维染色。	成本低，但色泽不够鲜艳
还原染料	主要包括蒽醌、靛族和杂环三类	主要用于棉、涤棉混纺织物染色。	色谱较全，色泽鲜艳，皂洗、日晒牢度较高，但成本较高。
酸性染料	主要包括偶氮型、蒽醌型三芳甲烷型	主要用于羊毛、蚕丝、聚酰胺纤维的染色和印花。	
直接染料	主要是双偶氮及多偶氮型	主要用于针织、丝绸、棉纺、皮革、毛麻的染色。	色谱齐全、价格低廉、操作方便。但水洗、日晒牢度不够理想
阳离子染料		专用于腈纶纤维染色。	强度高、色泽鲜艳、耐光牢度好

- 我国可生产的染料品种超过1,200个，每年生产的品种有700多个，品种超过100个的有分散染料、活性染料和酸性染料。
- 2021年，我国染料总产量为85.6万吨

- 分散染料主要有偶氮类、蒽醌类和杂环类等。其中，偶氮类占比约75%、蒽醌类占比约20%、杂环类约5%
- 1t产品——10~30t废水
- 无机盐浓度在15%-25%

染料行业应用

河北某染料有限公司 染料废水资源化处理项目

应用领域：染料废水

- 日处理量：200m³/d
- 试运行阶段

❁ 染料废水

- COD：27000-30000mg/L
- Na₂SO₄：6-6.5%
- 有机物：硝基、磺酸基、醛基、羧酸的苯环及聚合物

C O D 去 除 超 过 9 0 % ， 资 源 化 回 收 硫 酸 钠

染料行业应用——研究案例1，分散染料废水

染料行业应用

99.68%硫酸钠

93%乙酸钠

染料行业应用——研究案例2，酸性染料废水

催化氧化COD去除率

环氧行业应用

环氧氯丙烷 (ECH)

有机化工原料和石油化工的重要中间体

环氧行业应用

序号	项目	指标	序号	项目	指标
1	氯化钠 (%)	22-25	2	pH	7-10
3	TOC	≤10ppm	4	总氨	≤4ppm
5	不含其它金属离子				

环氧行业应用

ICS 71.060.50
CCS G12

团 体 标 准

T/ EERT 038—2023

资源综合利用产品 环氧树脂副产 工业氯化钠溶液

Resource comprehensive utilization products
Epoxy resin by-product sodium chloride solution

2023 - 08 - 10 发布

2023 - 08 -17 实施

浙江省生态与环境修复技术协会 发布

T/ EERT 038—2023

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件中的某些内容可能涉及专利，文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本文件由浙江省生态与环境修复技术协会提出。

本文件由浙江省生态与环境修复技术协会标准化技术委员会归口。

本文件起草单位：浙江工业大学、杭州深瑞环境有限公司、浙江豪邦化工有限公司、浙江巨化股份有限公司、浙江工业大学绍兴研究院、福建豪邦化工有限公司、河北晋邦新材料有限公司。

本文件主要起草人：潘志彦、叶智恒、胡鸿、胡钟霆、李小年、王军良、赵佳、李连朋、谢为邦、伍立波、林锦堂、杨仲苗、吴锦杰、卢子云、李忠建、王斌、吴京春、王庆联。

本文件为首次发布。

焦炉煤气行业行业应用

煤气净化——焦炉煤气脱硫——碳酸钾H₂S和HCN等酸性气体——废水

废水具有污染物种类多，成分复杂，废水毒性大，色度高等特点。

废液中硫氰化物、氰浓度高——对微生物有极强的毒性——生化处理系统不稳定运行。

脱硫废液污染物——K₂CO₃、KHCO₃、KHS、K₂S、KCN、KSCN、K₂S₂O₃、酚类等

S²⁻、**SCN⁻**、**CN⁻**以及S₂O₃²⁻都是水质COD的重要来源。

处理难度非常大。

焦炉煤气行业行业应用研究

项目	SCN ⁻	挥发氰	总氰	COD
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
原液	3497	2262	3130	16879
氧化液平均值	2.17	0.47	0.92	2817.33
去除率平均值	99.938%	99.979%	99.971%	83.309%

颜料行业应用

关于颜料废水：

1、颜料废水由母液和冲洗液组成，其特点是高色度、高重铬酸盐指数、含苯胺类等物质、难生物降解、水质变化大，是废水是工业废水处理的一大难题。

3、颜料的结构较复杂，种类繁多，其生产的工艺复杂，中间体的品种繁多，尤其是生产过程中污染物排放量大，副反应比较多，一些颜料废水中含有漏滤产品、杂质、副反应以及未反应的物质等，通常有机物的含量都比较大。

2、难降解有机物的去除和色度问题是颜料废水最为突出的问题。

颜料行业应用

氧化后重金属变为离子态

- 一级氧化：250~260℃——COD去除率83%
- 二级氧化：在270℃——COD去除率63%
- 系统总的去除率**93.5%**——出水COD<1000mg/L

ECO工艺总结

COD适用范围		1~20万mg / L
COD降解率		60~99%
pH		2~12
盐浓度		<22%
产水B/C		>0.3
运行费用		0.6~1.5元/kgCOD (去除3万COD, 约28元/t废水)
前处理		无需蒸发浓缩
二次污染		无有害气体产生
供热		无需外部供热

04

Part FOUR ▼

高浓高盐有机废液及废 盐资源化

创新的资源化回收工艺

资源化 —— 以 E C O 为核心的多种工艺耦合

典型工艺流程

环保科技成果鉴定证书

中环学证字〔2020〕90号

成果名称：高盐高浓度有机废液超/亚临界水氧化处理技术及其工程应用

完成单位：浙江工业大学
杭州深瑞水务有限公司
中国科学院深海科学与工程研究所

评审形式：会议鉴定

组织评审单位：中国环境科学学会

评审日期：2020年9月30日

评审批准日期：2020年10月9日

科技成果鉴定

- 《高盐高浓度有机废液超/亚临界水氧化处理技术及工程应用》
- 中国环境科学学会鉴定

应用领域

应用 领域

- 农药、医药、焦化、染料、印染、石化、皮革等工业中含高COD废水处理；
- 含生化法不能降解的化合物（如氨氮、多环芳烃、致癌物质BAP等）的各种有机废水。

05

Part FIVE

深 瑞 概 况

公司简介

公 司 简 介

➤ 2002年成立于浙江杭州

➤ 授权发明专利7项，实用新型专利13项，软件著作权2项，已公布发明专利9项及多项实用新型专利

➤ 主要市场领域：化工、农药、冶金、电力、印染、制药、造纸、市政等行业

➤ 浙江省高新技术企业，浙江省级技术中心，获得多项奖项；“高盐高浓度有机废液超/亚临界水氧化处理技术及其工程应用”获得中国环境科学学会环保科技成果鉴定；“污水与典型行业高浓度污水深度处理及回用技术装备研发-高浓分散染料废水亚临界水催化氧化及资源化利用技术装备研发及工程示范”被列为2021年度浙江省重点研发项目

荣誉资质

荣誉资质

标准——T/ EERT 038—2023

ICS 71.060.50
CCS G12

团 体 标 准

T/ EERT 038—2023

浙江省生态与环境修复技术协会 发布

累计资源化量

A

累计处理危险废物**1100万吨**

B

资源回收**副产品165万吨**

高浓废水资源化部分工程业绩

项目名称	处理规模	进度情况
湖北某化工公司草甘膦母液处理系统	2000m ³ /d	连续稳定运行13年
重庆某农药公司高难母液降解项目	200m ³ /d	连续稳定运行9年
安徽某制药公司含磷制药废水（危废）资源化处理项目	360m ³ /d	连续稳定运行7年
四川某农药公司双甘膦母液资源化处理工程	4000m ³ /d	连续稳定运行7年
湖北某农药公司含氯废水和含硫废水生化预处理项目	240m ³ /d	连续稳定运行5年
安徽某科技股份有限公司电子废水资源化处理及利用项目	40m ³ /d	连续稳定运行2年
河北某化工责任有限公司染料废水资源化处理及利用项目	200m ³ /d	连续稳定运行1年
宁夏某化工有限公司农药中间体废水资源化项目	200m ³ /d	连续稳定运行1年

高浓废水资源化部分工程业绩

项目名称	处理规模	进度情况
四川某化工责任有限公司双甘磷及草甘磷废水资源化项目	450m ³ /d	项目试运行
陕西某电子公司微电子TMAH废水处理项目	250m ³ /d	项目实施
浙江某有限公司环氧高盐水资源化处理项目	480m ³ /d	项目实施
山东某化工有限公司农药中间体废水处理项目	480m ³ /d	项目试运行
山东某化工有限公司农药废水资源化处理和利用项目	180m ³ /d	项目执行
湖北某公司废水资源化处理和利用项目	400m ³ /d	项目执行
浙江某染料公司废水资源化处理和利用项目	100m ³ /d	项目执行

提供以湿式氧化为核心的“三高”废水资源化方案

深瑞公司将专注于以“三高废水”为核心的环保处理及资源回收利用，为中国高浓度特种工业废水（重点为农药母液、医化母液、市政、煤化工、电力）提供优质解决方案。

围绕ECO的主要产品

商业模式

- 01 总包模式
- 03 工艺包+投资模式
- 05 应急装置租赁服务模式

- 02 工艺包+核心设备销售模式
- 04 定制设备销售模式
- 06 其他模式

展位——11号