

附件三：

酚醛树脂工业水污染物排放标准

编 制 说 明

（征求意见稿）

《酚醛树脂工业水污染物排放标准》编制组

2008 年 3 月

目 录

1 编制《酚醛工业水污染物排放标准》的必要性	1
1.1 课题来源	1
1.2 我国酚醛树脂生产状况	1
1.3 编制《酚醛工业水污染物排放标准》的必要性	3
2 《酚醛树脂工业污染物排放标准》的编制原则和总体思路	3
2.1 编制原则	3
2.2 总体思路	4
3 酚醛树脂生产方法及水污染物控制情况	4
3.1 酚醛树脂生产方法	4
3.2 酚醛树脂生产废水中的污染物种类	6
3.3 酚醛树脂生产中水污染物排放情况	6
4 国、内外酚醛树脂生产和水污染物控制情况	8
4.1 国外酚醛树脂生产和水污染物控制情况	8
4.2 国内酚醛树脂生产和水污染物控制情况	9
5 《酚醛树脂工业污染物排放标准》主要技术内容和指标的确定	12
5.1 适用范围	12
5.2 术语和定义	13
5.3 标准组成	13
5.4 水污染物排放标准限值的确定	13
5.5 水污染物排放浓度限值的先进性分析	15
5.6 监测方法	15
6 《酚醛树脂工业污染物排放标准》达标分析和环境效益分析	15
6.1 达标分析	16
6.2 环境效益分析	16

《酚醛工业水污染物排放标准》编制说明

1 编制《酚醛工业水污染物排放标准》的必要性

1.1 课题来源

《酚醛工业水污染物排放标准》是国家环保总局对污染物排放标准体系进行战略调整的内容之一。2003 年国家环保总局在全国范围内公开征集环境标准项目（第一批）编制单位，中国石化化工勘察设计院协会申报后，通过评审。国家环保总局下发《关于公布 2003 年度环境标准编制单位名单的通知》（环办函[2003]508 号）。《酚醛工业水污染物排放标准》由中国石化化工勘察设计院协会牵头，中国天辰化学工程公司、中蓝连海设计研究院等单位参与制订。

1.2 我国酚醛树脂生产状况

由酚类化合物与醛类化合物缩合而成的树脂称为酚醛树脂，其中以苯酚与甲醛缩合而制得的酚醛树脂最为重要。

当前，世界酚醛树脂工业以美国和日本的酚醛树脂工业发展最为迅速，无论是现代化建设，还是开拓新的应用领域，始终走在酚醛树脂工业的最前列，主导着世界酚醛树脂及其塑料工业的潮流。

我国于 1946 年由上海塑料厂开始小批量生产酚醛树脂，上世纪 50 年代后期酚醛树脂生产在国内得到了普遍的发展，至上世纪 80 年代开始我国酚醛树脂生产进入了发展快速阶段，生产企业遍布全国各地，时至今日，我国酚醛树脂生产的历史已有 60 多年的历史。我国酚醛树脂生产企业以中、小型企业为主，其特点是：生产规模小、产品质量较低、生产成本高、物耗能耗大、环境污染比较严重，一般只能生产通用级的酚醛树脂，高端和尖端的酚醛树脂产品还有待大力发展。因此，调整产品结构、扩大企业规模，是我国酚醛树脂工业今后的发展方向。据不完全统计，目前我国酚醛树脂生产厂家数以百计，分布在除西藏、宁夏、贵州以外的全国各地区，形成规模生产的酚醛树脂企业集中分布在华东地区，其中产量较大的企业则集中分布在江苏、浙江、福建、上海四省市，详见表 1。

表 1 我国主要的大型酚醛树脂生产企业一览表

企 业 名 称	生产规模（万 t/a）	产 品 种 类
江苏溧阳南渡热固性塑料厂	1.0	通用级酚醛树脂

常熟东南塑料有限公司	2.0	通用级酚醛树脂
上海双树塑料厂	1.0	通用级酚醛树脂
上海欧亚合成材料厂	1.5	通用级酚醛树脂
江苏力强集团公司	2.0	通用级酚醛树脂
溧阳市酚醛塑料厂	2.0	通用级酚醛树脂
福建省建瓯市华立化工有限公司	1.0	通用级酚醛树脂
浙江嘉民塑料有限公司	2.0	通用级酚醛树脂
福建省沙县宏光化工有限公司	2.0	通用级酚醛树脂
浙江嘉兴嘉化（集团）有限责任公司	1.0	通用级酚醛树脂

需要特别提及的是：日本住友电木苏州分厂于 2002 年建成投产，日本松下电工电子材料上海分公司于 2003 年建成投产，这两家企业均可生产高性能、高附加值的酚醛树脂工程材料。

据统计，近年来我国酚醛树脂年均消费增长率为 3~5%，最大的消费领域为酚醛模塑料（所占比例为 58%），其次为酚醛涂料（所占比例为 27%）。

酚醛树脂是最早被发现并最先实现工业化生产的合成树脂品种，由于它原料易得，合成方便，加之固化后的性能可以满足多方面的使用要求，因此，酚醛树脂在工业上得到了广泛的应用。20 世纪 40 年代之后，酚醛树脂的合成方法进一步成熟并多元化，出现了许多改性的酚醛树脂，其综合性能不断提高，被广泛用于胶合板、绝缘材料、层压制品、铸造品、纤维、模塑制品、摩擦材料、涂料、胶粘剂等众多领域。

酚醛树脂具有价格低廉、耐热、耐烧蚀、阻燃、燃烧发烟少等特点，是制造烧蚀材料和木材胶粘剂的主要原料，在此领域目前尚无其它树脂可以与之竞争；此外，酚醛树脂也是制造阻燃材料和阻燃涂料的主要原料，在此领域酚醛树脂有着独特的优势。

酚醛树脂虽然是最古老的人工合成树脂，但在全球范围内，迄今为止其生产量仍在逐年增加，应用范围还在不断扩大。酚醛树脂今后的发展方向是：改变酚醛树脂的结构，与其它高聚物共混，形成半互穿网络结构，实现高性能化（如可挠性、耐热性、阻燃性等）和高附加值，不断提高其功能化和精细化的程度。

通常，若使用酸性催化剂，使反应介质的 $\text{pH} < 3$ ，且酚与醛的摩尔比大于 1，则可制得热塑性酚醛树脂产品；若使用碱性催化剂，使反应介质的 $\text{pH} > 7$ ，且酚与醛的摩尔比小于 1，则可制得热固性酚醛树脂产品。

1.3 编制《酚醛工业水污染物排放标准》的必要性

1.3.1 促进我国酚醛树脂工业发展的需要

目前我国酚醛树脂行业废水排放标准执行现行的《综合污水排放标准》，针对性很差，不能真实反映我国酚醛树脂工业水污染物的特殊性，尤其是不能反映酚醛树脂工业水污染物的排放总量问题，因此，制定一部符合我国国情的《酚醛树脂工业水污染物排放标准》，有利于提高我国酚醛树脂工业的整体环境保护水平，对实现我国酚醛树脂工业的可持续发展具有重要意义。

制定《酚醛树脂工业水污染物排放标准》还将促进我国环酚醛脂工业的技术水平、污染控制水平和清洁生产水平提高到一个新的高度，同时，也为各级环境保护管理部门和酚醛树脂企业自身的环境管理提供重要的管理手段。

《酚醛树脂工业水污染物排放标准》是依据我国酚醛树脂企业的生产工艺和水污染物排放特点，以及目前已经达到的（或经过努力可以达到的）水污染治理水平而制订的，因此，该标准对我国酚醛树脂工业生产技术和污染控制技术的进步将起到积极的推动作用和促进作用。

1.3.2 控制酚醛树脂工业废水污染的必然要求

目前，我国酚醛树脂工业普遍存在废水处理不达标的问题，据估算，我国酚醛树脂工业每年排放的生产废水约有数百万吨，废水中酚、醛、醇等有机污染物浓度很高。

几十年来，经过国内有关科研院所和酚醛树脂企业的不懈努力，我国绝大多数酚醛树脂企业已经建成了废水生化处理装置，但是，由于技术和管理两方面的原因，许多装置尚不能实现长期、稳定运转。

因此，根据我国环境保护相关法律和法规的要求，参照国内、外酚醛树脂企业控制废水污染的先进技术，编制符合我国国情和酚醛树脂行业特点、反映酚醛树脂行业生产实际和技术进步的现实情况以及水污染防治水平，并具有一定超前性和先进性，在技术经济上合理的水污染物排放标准是十分必要的。

2 《酚醛树脂工业污染物排放标准》的编制原则和总体思路

2.1 编制原则

执行《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国水污染防治法》、《中华人民共和国大气污染防治法》、《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》、《中华人民共和国噪声污染防治法》和《中华人民共和国清洁生产促进法》等我国现行的环境保护法律和法规。

体现酚醛树脂产品高性能化和高附加值的发展方向。

以我国酚醛树脂工业目前的实际生产状况为依据,以适应我国酚醛树脂工业真实水平的清洁生产技术和先进的水污染防治技术为前提,制定对酚醛树脂企业水污染物排放既有限制作用、又对酚醛树脂企业技术进步和水污染防治具有指导作用的水污染物排放标准。

制订《酚醛树脂工业水污染物排放标准》,要体现水污染物排放控制由“浓度控制”过渡到“浓度控制”与“总量控制”相结合的控制方法。

2.2 总体思路

通过对国内酚醛树脂企业生产方法、工艺设备先进水平、水污染物排放和水污染防治技术实际情况的调查研究、分析论证,编制符合我国国情的《酚醛树脂工业水污染物排放标准》,促进我国酚醛树脂工业水污染物排放控制由“浓度控制”过渡到“浓度控制”与“总量控制”相结合的控制方式,达到削减水污染物排放量、提高原料利用率的目的。

通过制定《酚醛树脂工业水污染物排放标准》,对我国酚醛树脂企业分类型从严要求,促进酚醛树脂企业通过技术进步、推行清洁生产及采用先进成熟的水污染防治技术,提高企业的环境管理水平,使我国酚醛树脂企业真正实现水污染物达标排放。

《酚醛树脂工业水污染物排放标准》的制订和执行将有助于对我国酚醛树脂企业做到:

- (1) 强化对新建酚醛树脂企业水污染物的排放控制,减少新建企业的水污染物排放量。
- (2) 削减现有酚醛树脂企业水污染物排放量,实现现有酚醛树脂企业水污染物排放的总量削减。
- (3) 促进酚醛树脂企业对废水中未反应的酚、醛等原料进行再利用。

3 酚醛树脂生产方法及水污染物控制情况

3.1 酚醛树脂生产方法

3.1.1 生产工艺概述

酚醛树脂可以是液体状(溶剂型和水性酚醛),也可以是固体状(粉末或片状固体),主要取决于以下因素:

- (1) 苯酚与甲醛之物质量的比例;
- (2) 催化剂的种类;
- (3) 缩合反应的时间和温度;
- (4) 水含量和残留酚及溶解性;
- (5) 其它酚或醛的改性;

(6) 环境、生态、毒性等方面的考虑。

固体酚醛树脂生产工艺主要由树脂的合成与脱水干燥两个生产步骤组成，合成与脱水干燥可以在同一个反应釜中进行，此谓单设备法；也可以在两个或多个不同的反应釜中进行，此谓双（或多）设备法。

用单设备法可以使缩聚和脱水干燥两个过程连续进行，既可以用以生产热塑性酚醛树脂，也可以用以生产热固性酚醛树脂，单设备法具有设备简单、操作简便的优点，但设备利用率较低。

用双（或多）设备法生产酚醛树脂是先在一个或两个设备内进行酚与醛的缩聚，然后再将反应后的混合物放入一分离器中进行冷却分层，分出上层的水溶液，树脂的脱水干燥在另一设备中进行，该方法的优点是每一阶段的操作都能在最适合的设备中进行，该方法大多用于热塑性树脂的生产。

经缩聚生成的酚醛树脂，脱水后不经干燥直接置入溶剂中，即为液体状酚醛树脂。

3.1.2 热塑性酚醛树脂生产工艺

制备热塑性酚醛树脂（以用于模塑粉制造的树脂为例）的一般配方（质量比）是：苯酚或酚类（含量以 100%计）100 份，甲醛（含量以 100%计）26.5~27.5 份，盐酸（含量以 100%计）0.056 份。

固体热塑性酚醛树脂生产过程包括：原料准备、缩聚反应、脱水干燥和放料、树脂粉碎等。

通常，热塑性酚醛树脂大多采用双（或多）设备法进行生产。

3.1.3 热固性酚醛树脂生产工艺

热固性酚醛树脂的性能与酚、醛的配比以及催化剂种类、制造方法有关，特别是催化剂的种类，对热固性酚醛树脂产品的结构和相对分子质量的分布有很大的影响，常用的催化剂有氢氧化钠、碳酸钠、碱土金属氧化物以及氢氧化物、氨、六亚甲基四胺、叔胺等。

现以氨水为催化剂的热固性酚醛树脂的合成过程为例，说明热固性酚醛树脂的生产情况。采用单设备法生产工艺（反应釜容积为 4m^3 ），酚、醛配比为 1.3/1.0，则苯酚 1152kg/t 产品、甲醛（37%）1294kg/t 产品、氨水（25%）61.8kg/t 产品。

流程说明：

(1) 投料

向反应釜加入经过计量的苯酚和甲醛。

(2) 聚合

反应釜加热，使苯酚溶于甲醛溶液之中，苯酚和甲醛聚合生成酚醛树脂；分离掉上层的水分，

收集后待处理。

（3）脱水干燥

对聚合后的物料进行蒸发，继续脱去树脂中的水分，通过负压蒸发——冷凝得到含有未反应物料的废水，收集后待处理。

冷凝器尾部排出的不凝气，采用酸、碱液洗涤处理。

（4）造粒、粉碎

对脱水后的树脂先进行造粒，再进行粉碎，得到粒度适宜的酚醛树脂粉料及粒料产品，粉碎过程中会有粉尘排出，采取旋风和布袋相组合的除尘方法进行回收处理。

3.2 酚醛树脂生产废水中的污染物种类

酚醛树脂生产废水中的主要污染物是苯酚、甲醛、甲醇，据此，苯酚、甲醛、甲醇应作为酚醛树脂生产废水的主要污染物指标。

氨类物质和醋酸锌是酚醛树脂生产中使用的催化剂，据此，氨氮和总锌也应作为酚醛树脂生产废水的污染物指标。

挥发酚可以表征水中苯酚和苯酚的衍生物，故挥发酚也应作为酚醛树脂生产废水的污染物指标。

化学耗氧量（COD）、五日生化耗氧量（BOD₅）、色度和 pH 作为酚醛树脂生产废水的综合性污染物指标。

3.3 酚醛树脂生产中水污染物排放情况

酚醛树脂生产过程中，将产生一定数量的生产废水，废水不是反应生成水，而是由原料（甲醛溶液、碱液等）带入的水分。

通用级酚醛树脂生产过程中排出废水的环节详见下图。

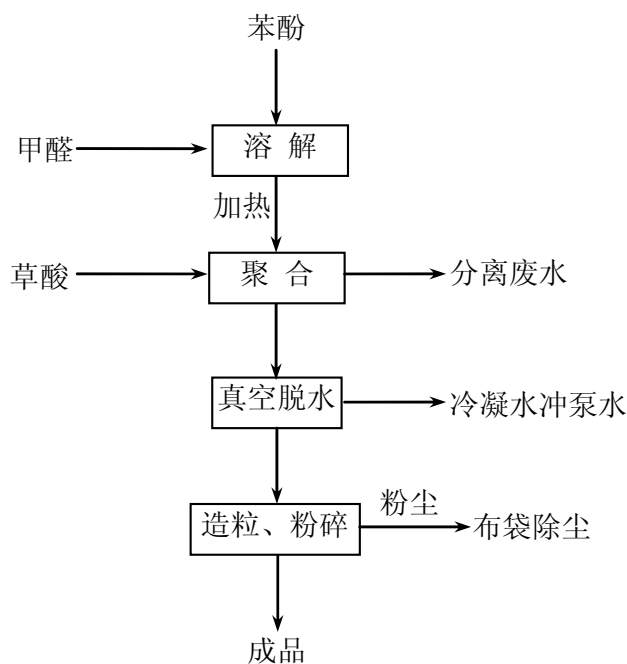


图 1 通用级酚醛树脂工艺流程及废水排放环节图

由上图可以看出，酚醛树脂生产过程中排出废水的环节主要有：

- （1）树脂聚合后，树脂与水澄清分离时排出的澄清液；
- （2）真空脱水干燥时产生的冷凝水及冲泵水。

据统计，生产 1t 热塑性酚醛树脂需排出废水（含工艺废水和冲泵水）900~1500kg，生产 1t 热固性酚醛树脂需排出废水 1200~1800kg，生产工艺和操作条件不同，产生的废水组成及浓度也不一样。

酚醛树脂废水中的主要污染物是酚、醛和醇等物质，在未回收树脂之前，废水中酚类物质为 16~440g/l，醛类物质为 20~60g/l，醇类物质为 25~272g/l。

酚醛树脂生产废水中酚类和醛类物质主要来自于未反应的原料，此外，酚、醛反应中常常存在醇类物质，其浓度约为 1%，譬如，甲醇的来源有：

- （1）甲醛原料中的甲醇残留；
- （2）甲醛储存过程中产生的甲醇；
- （3）作为稳定剂加入的甲醇。

国内通用级酚醛树脂水污染物调研情况详见表 2。

表 2 国内通用级酚醛树脂水污染物调研情况一览表

废水名称	水量 (m ³ /t 产品)	COD (mg/l)	苯酚 (mg/l)	甲醛 (mg/l)	pH
工艺废水	0.65~0.95	300000~380000	250000~320000	25000~55000	1.5~1.8
冲泵废水	0.60~0.90	3800~3400	120~200	15~35	5.5~5.9

4 国、内外酚醛树脂生产和水污染物控制情况

4.1 国外酚醛树脂生产和水污染物控制情况

4.1.1 国外酚醛树脂生产情况

近年来，由于新型合成材料不断涌现，通用级酚醛树脂的消费增长正逐步缓慢，但是，就世界范围看，酚醛树脂作为成本/特性比十分优良的人工合成材料，其总需求量仍将继续保持稳步增长的势头。

为了与上述情况相适应，国外酚醛树脂生产技术正在向高性能、高附加值的方向发展，同时，高度重视生产过程中的环境保护和安全问题；特殊结构的酚醛树脂和助剂产品正在向精细化、功能化的方向发展，因此，酚醛树脂中的特种树脂以及固化剂的品种将会有更大的发展，并形成多品种、小批量的生产格局。

4.1.2 国外酚醛树脂生产废水处理技术

(1) 酚醛缩聚-回收法

酚类物质是酚醛树脂生产废水的主要污染组分，因此酚醛树脂生产废水属于高浓度含酚废水，国外企业在处理此类废水时首先考虑酚的回收利用，采用的方法有化学沉淀法、萃取法、汽提法、离子交换吸附法等，其中化学沉淀法是最常用的回收方法。

化学沉淀法又称酚醛缩聚法，即在酸性催化剂条件下，通过加入适量的甲醛，使废水中的酚与醛缩合，生成低分子热塑性酚醛树脂(有时也可不加甲醛，利用废水中的游离醛与酚进行缩合)，这样，大量的酚因生成酚醛树脂而得以回收，一般回收率在 90%以上。

酚醛缩聚法可以稳定地降低高浓度含酚废水的浓度，该方法需耗用较多的蒸汽，通常处理 1t 高浓度含酚废水需耗用 0.5t 蒸汽左右，每处理 1t 废水可回收低分子酚醛树脂 25kg。

(2) 酚醛缩聚-焚烧法

该方法的前端部分与酚醛缩聚——回收法一样，即在酸性催化剂条件下，使废水中的酚与醛缩合，生成低分子热塑性酚醛树脂；后端部分改用氯化铁或硫酸铝作沉淀剂，使生成的低分子热

塑性酚醛树脂形成絮凝沉淀物，分离、收集沉淀物，再焚烧处理。

（3）低浓度含酚废水处理

经上述方法处理后的废水转变为含酚较低的废水，继续进行深度处理，通常采用的处理方法是生物氧化法、化学氧化法、活性碳吸附法等，或者是生物氧化、化学氧化、活性碳吸附等数种方法结合起来的组合处理方法。

4.1.3 国外与酚醛树脂废水有关的排放标准

经查阅国外有关资料，未发现专门的酚醛树脂废水排放标准，酚醛树脂废水主要采用综合性的废水排放标准。

（1）美国

美国 1977 年制定的 BPCTCA（当今可行的最佳实用管理技术）规定，废水中的酚类浓度为 0.1mg/l。

（2）英国

英国排入非养鱼河道的废水标准规定，废水中的酚类浓度为 1.0mg/l、甲醛浓度为 1.0mg/l、氨氮为 10.0mg/l。

（3）日本

日本 1970 年制定的《防止水质污染法》的排水标准规定，废水中的酚类浓度为 5.0mg/l、COD 浓度为 160mg/l、COD 日均浓度为 120mg/l。

（4）德国

德国排入城市下水道的废水标准规定，废水中的游离酚最大浓度为 0.5mg/l；工业废水排放标准规定，废水中的 BOD₅ 浓度为 25~30mg/l。

4.2 国内酚醛树脂生产和水污染物控制情况

4.2.1 国内酚醛树脂生产情况

在过去 40 多年中，我国对传统的酚醛树脂复合材料进行了大量的研究和开发，目前，除可批量生产各种牌号的酚醛树脂（包括部分改性的酚醛树脂）外，在酚醛树脂纤维化、填料生产、催化剂生产和压制工艺等方面的技术均达到了一定的水平，基本可以满足国内传统酚醛树脂市场（如电子、电器、船舶等市场）的需求。

我国酚醛树脂工业 40 多年的生产和研究已经积累了宝贵的经验，为当前开发和研究新型的酚醛树脂复合材料打下了坚实的基础。目前，我国酚醛树脂工业在阻燃、固化以及胶粘等方面已经取得了扎实的进展，一批系列化的具有优良性能（耐热、耐电弧、耐漏电、抗冲击、难燃、抗

菌、低氯)的功能型、注塑型酚醛树脂及复合材料新品种已经开发成功。我国高端和尖端酚醛树脂产品与发达国家的差距,目前正处于努力追赶和不断缩小的形势之中。

4.2.2 国内酚醛树脂生产废水处理技术

延时缩合——生化法是目前国内酚醛树脂企业广为采用的一种废水处理方法,该方法由两次缩合、中和、厌氧、好氧等单项技术组合而成,其中缩合技术即是国外的酚醛缩聚技术,延时缩合为两次酚醛缩聚。

现对各单项技术的可靠性分析如下:

(1) 两次缩合

在催化剂的作用下,废水中的游离酚和游离醛缩聚成低分子树脂,经沉淀回收再利用(或回收后再焚烧处理),该方法对废水中酚、醛的去除率较高,可以稳定地降低废水中的酚类污染物的浓度。

一般情况下,第一次缩合的 COD 去除率为 80%,第二次缩合的 COD 去除率为 75%。

通常,第一次缩合采用普通的酸性催化剂即可制得低分子的酚醛树脂,从而大幅度降低废水中的酚类类浓度,处理效果十分明显。

第二次缩合由于废水中酚、醛的浓度已经大幅度削减,必须采用新的催化剂或补充相应的酚类物质或醛类物质,方可制得新的低分子酚醛树脂,以期获得较好的处理效果。

(2) 中和

经缩合处理后的废水再加碱进行中和处理,一般在第二次缩聚时,即同时向废水中加入碱进行中和处理;经中和处理,废水中的 COD 去除率约为 20%。

(3) 化学氧化

采用化学氧化的方法对中和后的废水进行处理,进一步除去酚、醛和 COD。

(4) 厌氧生化处理

经上述物化处理后,废水的主要成分为甲醇、甲酸等可生化性较好的有机物,此外还有苯酚,一般说来,废水中的苯酚具有一定的可生化性,因此,从整体上看,此时的酚醛树脂废水是适合生化处理的。

为此,采用厌氧工艺对中和后的废水进行生化处理,经验证明,只要酚醛树脂生产废水两次缩合处理比较彻底,后续处理工艺采用厌氧处理技术是可行的。

(5) 好氧生化处理

厌氧处理后再采用好氧处理工艺继续进行生化处理,好氧处理工艺宜采用活性污泥泥龄较长

的处理工艺（如接触氧化法），以便对废水中尚存的少量的较难生物降解的污染物进行彻底的好氧生化处理。

（6）其它污染物处理情况

经考察，在去除苯酚的同时，酚醛树脂生产废水的其它污染物（如 COD、BOD₅、挥发酚、甲醛、甲醇、氨氮等）也都能够相应去除；若个别污染物去除不理想，达不到规定的排放标准，可以在好氧生化处理工序后，再增设化学氧化或活性炭吸附装置，以确保废水达标排放。

（7）结论

目前，国内酚醛树脂企业还采用其它的处理含酚废水的方法，如：直接化学氧化法、汽提法、溶剂萃取法、物理化学吸附法等，新开发的技术还有大孔径吸附树脂法和液态膜法等，但是，相比较而言，延时缩合——生化法处理工艺在运行成本和处理效率上最具优势，因此，采用延时缩合——生化法处理工艺作为制定酚醛树脂生产废水排放标准的主要支持技术是合适的。

4.2.3 国内酚醛树脂废水的实际处理情况

目前，国内绝大多数酚醛树脂生产企业均建立了废水处理设施，其中：80%以上的大、中型酚醛树脂企业采用了延时缩合工艺，对废水中的酚、醛进行缩聚，回收低分子量的酚醛树脂；50%以上的大、中型酚醛树脂企业采用了延时缩合——生化处理工艺，对废水进行综合处理。小型酚醛树脂企业由于废水水量较小，常常采用委托处理的方式，将高浓度含酚废水送污水处理厂或危险废物处理中心处理，也有部分小型酚醛树脂企业采用延时缩合或延时缩合——生化处理工艺对高浓度含酚废水进行处理。

从延时缩合——生化处理工艺的实际运行效果看，只要延时缩合处理到位（即酚、醛缩聚到位），后段的生化处理设施是可以正常运行的，处理效果是好的。

调查发现，延时缩合——生化法处理工艺在运行中也存在一些问题，主要是：

（1）延时缩合工艺中的酚醛缩聚反应必须精心操作，方可获得显著的效果；若操作不到位，则延时缩合工艺高效去除废水中酚、醛污染物的优势不能显现。

（2）厌氧生化 and 好氧生化也需要精心操作，若运行操作不到位，处理效率也将明显下降。

4.2.4 国内现有与酚醛树脂废水有关的排放标准

目前，我国酚醛树脂生产废水执行综合性的工业废水排放标准。

《污水综合排放标准》（GB8978-1996）中的有关规定见表 3。

表 3 《污水综合排放标准》的有关规定

污染物 (mg/l)	一级标准	二级标准	三级标准
挥发酚	0.5	0.5	2.0
甲 醛	1.0	2.0	5.0
苯 酚	0.3	0.4	1.0
COD	100	150	500
BOD ₅	20	30	300
氨氮	15	25	—

《北京市水污染物排放标准》(试行)中的有关规定见表 4。

表 4 《北京市水污染物排放标准》(试行)中的有关规定

污染物 (mg/l)	一级标准	二级标准		三级标准	
		原有企业	新建企业	原有企业	新建企业
挥发性酚	0.01	0.5	0.2	1	0.5
甲 醛	0.5	1	0.5	2	1

《天津市水污染物排放标准》中的有关规定见表 5。

表 5 《天津市水污染物排放标准》中的有关规定

污染物 (mg/l)	最高容许排放浓度	监测取样地点
挥发性酚	1	车间或车间处理装置排出口

江苏省《化学工业主要水污染物排放标准》(DB32/939-2006)中的有关规定见表 6。

表 6 江苏省《化学工业主要水污染物排放标准》中的有关规定

污染物	一级标准 (mg/l)	二级标准 (mg/l)
COD	80	100
BOD ₅	20	30
挥发酚	0.5	0.5
氨氮	15	25

上述标准的针对面十分广泛,很难全面、准确地反映我国酚醛树脂工业的水污染物排放特征,也不能反映酚醛树脂水污染物的排放总量,给酚醛树脂企业治理水污染以及环保部门行政执法带来很大困难,已经影响到我国酚醛树脂工业的进一步发展和可持续发展。5 《酚醛树脂工业污染物排放标准》主要技术内容和指标的确定

5.1 适用范围

《酚醛树脂工业污染物排放标准》(以下简称标准)适用于酚醛树脂生产企业的水污染物排

放管理，也适用于酚醛树脂建设项目环境影响评价、设计、竣工环境保护验收以及建成后的水污染物排放管理。

5.2 术语和定义

根据酚醛树脂工业的生产特点和污染物排放特点，本标准定义了 6 个术语和定义。

5.3 标准组成

根据酚醛树脂水污染物的特点，本标准将经过处理后排入天然水域的废水，以及排入未设置二级污水处理厂的城镇污水收集系统的废水的污染物浓度限值，规定为废水排放标准。

本标准由现有企业水污染物排放浓度限值、新建企业水污染物排放浓度限值和污染物特别排放限值组成。

5.4 水污染物排放标准限值的确定

5.4.1 pH

酚醛树脂废水呈碱性或酸性，必须对其进行 pH 调整方可排放，本标准规定酚醛树脂废水的 pH 排放限值为 6~9。

5.4.2 COD（化学需氧量）

在严格管理和精心操作的前提下，经延时缩合——生化法工艺处理，酚醛树脂生产废水的 COD 浓度可以稳定地达到 100mg/l 以下，据此，现有企业废水的 COD 排放标准确定为 100mg/l，该标准值严于日本的废水 COD 日均浓度值，与《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）的一级标准值相等。

通过采取进一步的处理措施（如化学氧化、活性炭吸附等处理技术），新建企业废水的 COD 排放标准可进一步从严，确定为 80mg/l。

5.4.3 五日生化需氧量（BOD₅）

在严格管理和精心操作的前提下，经延时缩合——生化法工艺处理，可将酚醛树脂生产废水的 BOD₅ 浓度控制在 20mg/l 左右，据此，现有企业废水的 COD 排放标准确定为 20mg/l，该标准值严于德国的废水 BOD₅ 浓度值，与《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）的一级标准值相等。

通过采取进一步的处理措施（如化学氧化、活性炭吸附等处理技术），新建企业废水的 BOD₅ 排放标准可进一步从严，确定为 15mg/l。

5.4.4 其它水污染物

5.4.4.1 挥发酚

在严格管理和精心操作的前提下，经延时缩合——生化法工艺处理，酚醛树脂生产废水的挥

发酚浓度可以稳定地达到 0.4mg/l 以下，据此现有企业废水的挥发酚排放标准确定为 0.4mg/l，该标准值严于《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）的挥发酚一级排放标准。

通过采取进一步的处理措施（如化学氧化、活性炭吸附等处理技术），新建企业废水的挥发酚排放标准可进一步从严，确定为 0.3mg/l。

5.4.4.2 苯酚

在严格管理和精心操作的前提下，经延时缩合——生化法工艺处理，酚醛树脂生产废水的苯酚浓度可以稳定地达到 0.2mg/l 以下，据此现有企业废水的挥发酚排放标准确定为 0.2mg/l，该标准值严于日本、德国、英国等国家的废水苯酚浓度值，接近美国的废水苯酚浓度值，严于《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）的苯酚一级排放标准。

通过采取进一步的处理措施（如化学氧化、活性炭吸附等处理技术），新建企业废水的苯酚排放标准可进一步从严，确定为 0.1mg/l。

5.4.4.3 甲醛

在严格管理和精心操作的前提下，经延时缩合——生化法工艺的处理，酚醛树脂生产废水的甲醛浓度可以稳定地达到 0.8mg/l 以下，据此现有企业废水的挥发酚排放标准确定为 0.8mg/l，该标准值严于英国的废水甲醛浓度值，严于《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）的甲醛一级排放标准。

通过采取进一步的处理措施（如化学氧化、活性炭吸附等处理技术），新建企业废水的甲醛排放标准可进一步从严，确定为 0.6mg/l。

5.4.4.4 氨氮

在严格管理和精心操作的前提下，经延时缩合——生化法工艺的处理，酚醛树脂生产废水的氨氮浓度可以稳定地达到 10.0mg/l 以下，据此现有企业废水的挥发酚排放标准确定为 10.0mg/l，该标准值严于英国的废水氨氮浓度值，严于《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）的氨氮一级排放标准。

通过采取进一步的处理措施，新建企业废水的氨氮排放标准可进一步从严，确定为 8.0mg/l。

5.4.4.5 总锌

在严格管理和精心操作的前提下，经延时缩合——生化法工艺的处理，酚醛树脂生产废水的总锌浓度可以稳定地达到 0.1mg/l 以下，据此现有企业废水的总锌排放标准确定为 0.1mg/l，该标准值严于《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）的总锌一级排放标准。

通过采取进一步的处理措施，新建企业废水的总锌的排放标准可进一步从严，确定为

0.05mg/l。

5.4.4.6 色度（稀释倍数）

在严格管理和精心操作的前提下，经延时缩合——生化法工艺的处理，酚醛树脂生产废水的色度可以稳定地达到 40 倍以下，据此现有企业废水的色度排放标准确定为 40 倍，该标准值严于《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）的色度一级排放标准。

通过采取进一步的措施，新建企业废水的色度排放标准可进一步从严，确定为 30 倍。

5.4.4.7 单位产品基准排水量

单位产品基准排水量（包括工艺废水和冲泵废水）根据酚醛树脂实际排放水平确定，确定为 1.5m³/t 产品（对热塑性树脂）和 1.8m³/t 产品（对热固性树脂）；通过加强管理，新建企业废水排放量可进一步从严，确定为 1.2m³/t 产品（对热塑性树脂）和 1.5m³/t 产品（对热固性树脂）。

5.4.4.8 水污染物特别排放限值

在国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱，或环境容量较小、生态环境脆弱，容易发生严重环境污染问题而需要采取特别保护措施的地区，执行更为严格的水污染物特别排放限值。

其技术支持是：延时缩合—生化法处理工艺的基础上，再增设化学氧化或活性炭吸附装置，以达到水污染物特别排放限值。

5.5 水污染物排放浓度限值的先进性分析

本标准制定的酚醛树脂水污染物排放标准具有较好的先进性，其中：

（1）现有企业的水污染物排放标准为目前国内现有酚醛树脂企业通过努力能够达到的先进水平。

（2）新建企业水污染物排放标准为国内现有酚醛树脂企业通过技术改造和加强生产管理能够达到的更先进的水平，接近国际先进水平，个别指标达到了国际先进水平。

（3）水污染物特别排放限值达到了国际先进水平，部分指标超过了国际先进水平。

5.6 监测方法

根据我国现行的水污染物样品采集和分析化验的有关技术规定和规范，结合酚醛树脂生产过程中水污染物产生和排放的特点，制定酚醛树脂生产废水样品采集和分析（测定）的技术标准。

6 标准达标分析和环境效益分析

6.1 达标分析

6.1.1 现有酚醛树脂生产企业达标分析

本标准中，废水的 COD 和苯酚两项指标具有一定的达标难度，其它指标的达标难度均不大，根据国内现有酚醛树脂企业的废水处理技术的实际情况，大、中型现有酚醛树脂企业通过努力，其废水经处理后均能够达到这一标准；约 50% 的小型企业通过技术改造，也可以达到这一标准。

6.1.2 新建酚醛树脂生产企业达标分析

本标准中，新建酚醛树脂企业的水污染物排放标准更为严格，通过加强管理，完善处理工艺，其废水经处理后能够达到这一标准。

6.1.3 先进控制技术水污染物排放标准达标分析

本标准中，先进控制技术的水污染物排放标准是最严格的水污染物排放标准，酚醛树脂生产企业必须投入更大的处理成本方可达到这一标准，预计处理成本将是达到新建企业水污染物排放标准的一倍以上。

6.1.4 注意事项

采用延时缩合一生化法工艺处理酚醛树脂生产废水时，应注意做好以下工作

（1）酚醛树脂生产废水的两次缩合处理是生产过程的延续，操作必须到位，方可取得最好的处理效果，为后续的生化处理创造条件。

（2）好氧生化处理工序之后，应再设置化学氧化或活性炭吸附装置，作为废水处理装置运行故障或废水水质、水量发生变化时的应对措施。

（3）废水生化处理装置必须作规范化的设计并留有一定的余地，以便充分发挥生化处理装置的处理能力和应变能力。

6.2 环境效益分析

通过严格执行本标准，将促进我国酚醛树脂企业推行清洁生产，加快技术改造，提高水污染防治的水平，提高原料、能源和水资源的利用率，减少物料流失，削减水污染物排放量，从根本上改变酚醛树脂企业的环境形象。

通过严格执行本标准，将促进我国酚醛树脂行业废水处理水平上一个新台阶，并将取得显著的“减排”效果，经测算：

目前我国酚醛树脂年生产量已达 30 万吨，产生的废水约为 52 万 m^3 ，废水的平均苯酚浓度约为 300g/L、平均甲醛浓度约为 50g/L，则经延时缩合处理后，可回收低分子酚醛树脂 12500 吨，减排苯酚 15 万吨、减排甲醛 2.5 万吨，减排 COD 约 35 万吨。