ICS 13.020
CCS Z 10

DB××

湖　南　省　地　方　标　准

DB XX/T XXXX—XXXX

工业废水高氯酸盐污染防治可行技术指南

（征求意见稿）

Guideline on available techniques for prevention and control of perchlorate pollution in industrial wastewater

2026 -XX - XX 发布　　2026 -XX - XX 实施

湖南省生态环境厅
湖南省市场监督管理局　　发 布

目　次

前　言 III
1　适用范围 1
2　规范性引用文件 1
3　术语和定义 1
4　行业生产与污染物产生 2
5　污染预防技术 6
6　污染治理技术 7
7　环境与安全管理措施 9
8　污染防治可行技术 10

前　言

为贯彻《中华人民共和国生态环境法典》《中华人民共和国长江保护法》和《湖南省湘江保护条例》等法律法规，保护环境，防治污染，促进涉高氯酸盐工业企业生产工艺和污染防治技术进步，保护和改善水环境质量，结合湖南省实际情况和生态环境管理要求，制定本文件。

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》和 HJ 2300—2018《污染防治可行技术指南编制导则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件为首次发布。

本文件由湖南省生态环境厅提出并归口。

本文件起草单位：湖南省环境保护科学研究院、中国环境科学研究院、国家烟花爆竹产品质量检验检测中心、湖南大学、湖南农业大学

本文件起草人：周霜、陈颖、赵媛媛、奚燕妮、付广义、钟宇、田石强、张万达、王宏洋、赵天慧、符志友、黄茶香、朱玉平、杨麒、吴周洲、秦普丰、杨远、吴志斌

本文件自 XXX 年 XX 月 XX 日起实施。

工业废水高氯酸盐污染防治可行技术指南

1 适用范围

本文件提出了工业废水高氯酸盐污染预防技术、污染治理技术、环境与安全管理措施及污染防治可行技术组合。

本文件适用于高氯酸盐生产企业，烟花爆竹、引火线制造等高氯酸盐使用企业。其他使用高氯酸盐并可能产生含高氯酸盐废水的工业企业可参照执行。

本文件可作为涉高氯酸盐工业企业及涉高氯酸盐工业污水集中处理设施的环境影响评价、污染物排放标准制修订、排污许可管理和水污染防治技术选择的参考。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，凡是注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

排污许可管理条例

GB 5085.7 危险废物鉴别标准 通则

GB 18597 危险废物贮存污染控制标准

GB 18599 一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准

GB 50014 室外排水设计标准

GB 10631 烟花爆竹安全与质量

AQ 4104 烟花爆竹用烟火药安全指标

HJ 819 排污单位自行监测技术指南 总则

HJ 1138 排污单位自行监测技术指南 无机化学工业

HJ 2300 污染防治可行技术指南编制导则

HJ 298 危险废物鉴别技术规范

HJ 2025 危险废物收集 贮存 运输技术规范

DB43/3001-2024 工业废水高氯酸盐污染物排放标准

DB43/T2957-2024 水质高氯酸盐的测定离子色谱法

国家危险废物名录（2025）

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

涉高氯酸盐工业 perchlorate-related industry

生产和使用过程中涉及高氯酸盐污染物排放的工业企业。

[来源：DB43/ 3001—2024]

3.2

污染预防技术 pollution prevention techniques

为减少污染物排放，在生产过程中采用的避免或减少污染物产生的技术。

[来源：HJ2300—2018]

3.3

污染治理技术 pollution control techniques

在污染物产生后，为消除或者降低对环境的影响而采用的处理技术。

[来源：HJ2300—2018]

3.4

环境管理措施 environmental management measures

企事业单位内，为实现污染物有效预防和控制而采取的管理方法和措施。

[来源：HJ2300—2018，有修改]

3.5

污染防治可行技术 available techniques of pollution prevention and control

根据我国一定时期内环境需求和经济水平，在污染防治过程中采用污染预防技术、污染治理技术和环境管理措施，使污染物排放稳定达到污染物排放标准、具备规模化应用条件的技术。

[来源：HJ2300—2018，有修改]

4 行业生产与污染物产生

4.1 高氯酸盐生产企业

4.1.1 生产工艺

产品类型包括高氯酸钾、高氯酸铵、高氯酸钠等，主要采用二步电解法生产：一次电解氯化钠水溶液制成氯酸钠，二次电解氯酸钠水溶液制成高氯酸钠溶液，蒸发结晶、分离可得到高氯酸钠固体产品；由高氯酸钠溶液分别与氯化钾、氯化铵进行复分解反应，再通过冷却结晶、分离、干燥分别得到高氯酸钾、高氯酸铵等固体产品。

4.1.2 水污染物

高氯酸盐生产企业废水主要包括生产废水（真空冷凝水、废气洗涤废水、电解槽及电极清洗废水、酸洗废水、化验室废水及地面清洗废水）、消防事故废水、初期雨水及生活污水等。废水中主要污染物为高氯酸盐，产生于电解、结晶分离、产品干燥等工序及废气洗涤、设备清洗、化验分析、场地冲洗等环节。废水整体呈高盐度、高浓度、成分相对单一的特征。

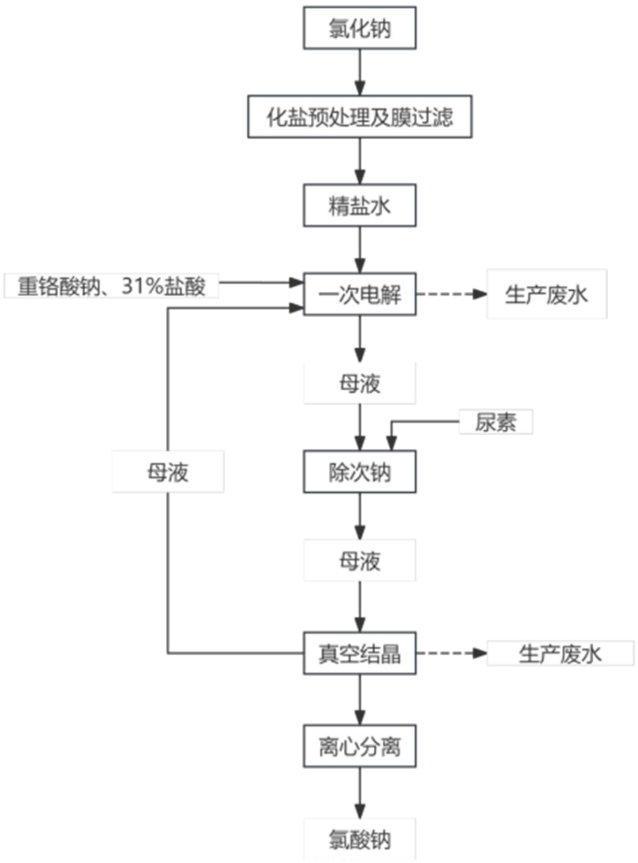


图 1　一次电解法氯酸钠生产工艺流程及废水产生环节

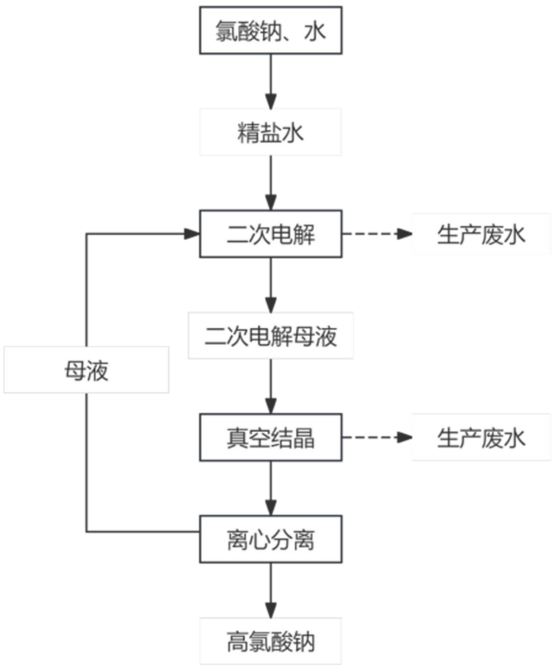


图 2　二次电解法高氯酸钠工艺流程及废水产生环节

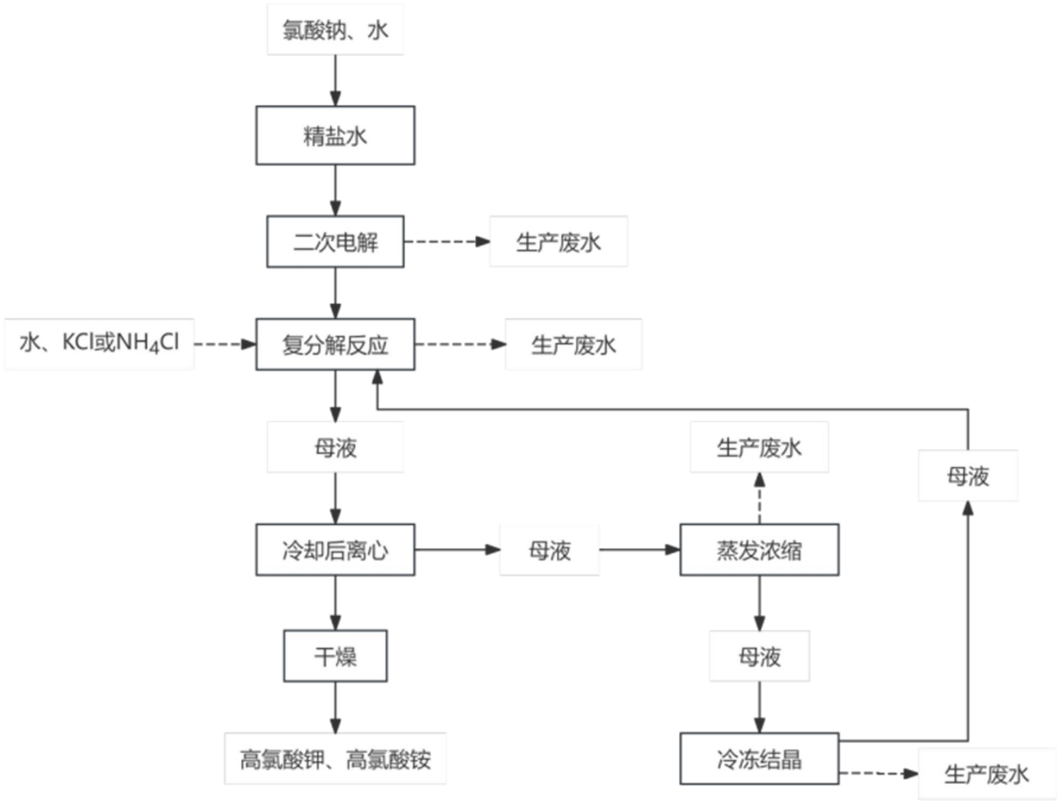


图 3　二次电解法高氯酸钾、高氯酸铵生产工艺流程及废水产生环节

4.2　烟花爆竹及引火线制造企业

4.2.1　生产工艺

产品类型包括组合烟花、爆竹、喷花、旋转、升空、吐珠、玩具、礼花类和安全（皮纸）引火线等。典型生产工艺主要包括无药部件制作（造纸/制筒）、药剂制备（粉碎、筛选、称料、混合）、产品制作（装药、筑药、压药、钻孔）、引火线制作（制浆、绕线）、组装（结鞭、封口）、包装等。

4.2.2　水污染物

烟花爆竹及引火线制造企业产生的高氯酸盐废水主要来源于生产废水（湿法除尘废水、生产设施及车间地面冲洗废水、药物加工和引火线生产废水、不合格产品清洗或销毁废水等）、消防事故废水、初期雨水和生活污水。废水中主要污染物为高氯酸盐，产生于装药、制引、上漆（浆）等工序及除尘、不合格产品销毁、生产设施及车间地面冲洗等环节。废水整体呈高盐度、高浊度、水质水量波动大的特征。

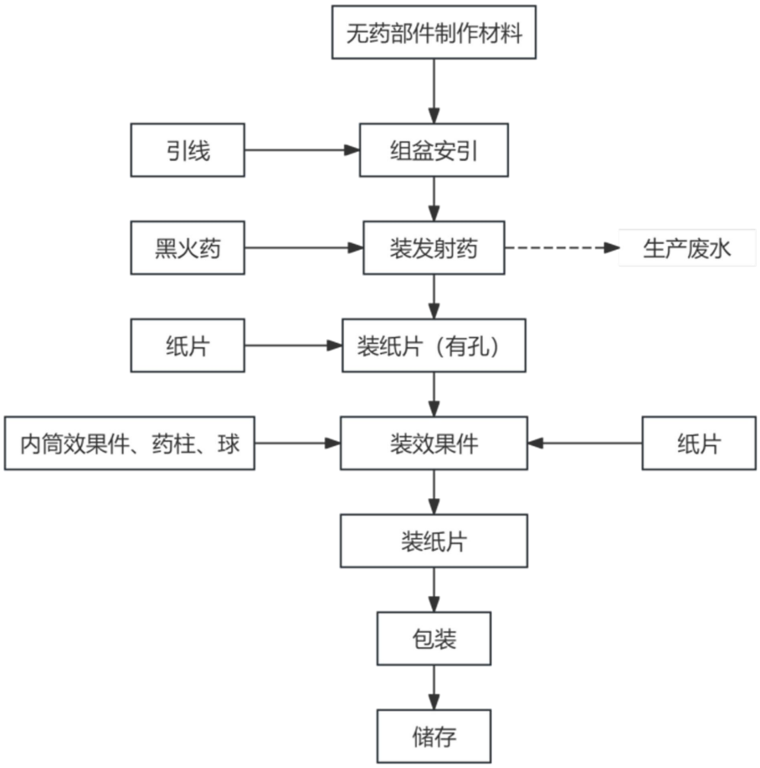


图 4　组合烟花（内筒型）生产工艺流程及废水产生环节

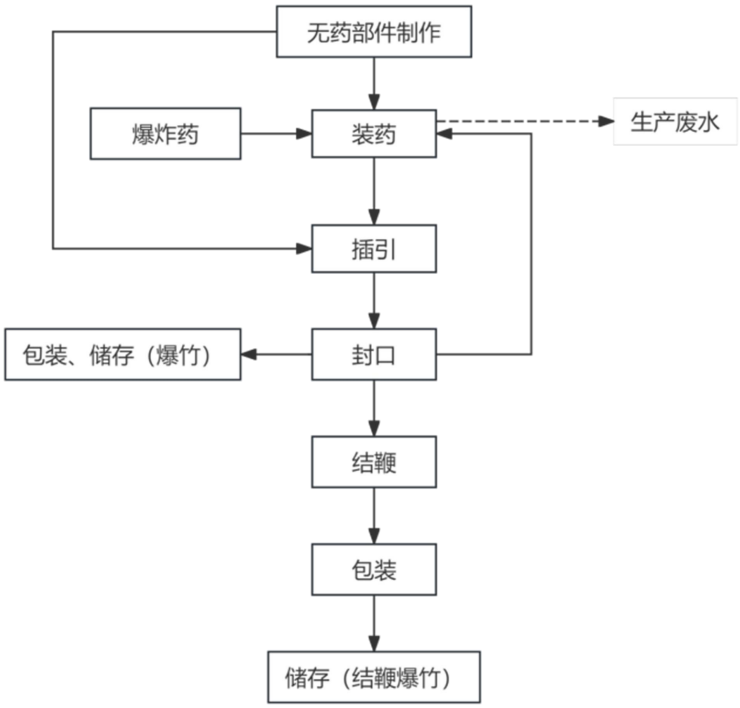


图 5　结鞭类爆竹生产工艺流程及废水产生环节

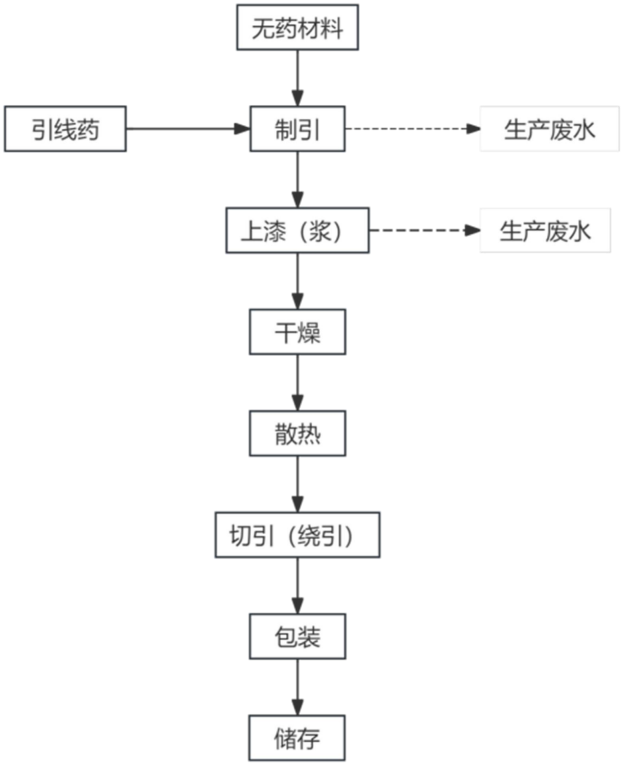


图 6　安全（皮纸）引线生产工艺流程及废水产生环节

5　污染预防技术

5.1　高氯酸盐生产企业

5.1.1　原料控制与物料减损

宜选用低杂质氯化钠、氯化钾等原料，减少盐水除杂排水和母液排污。原料储存、转移、计量和投加可采取密闭输送、定量投加及泄漏收集措施。采用含铬电解体系时，宜按工艺要求控制重铬酸盐投加量和含铬母液排污量。洒落物和不合格物料宜分类回收，不宜用水直接冲入排水系统。

5.1.2　母液循环利用与盐资源回收

结晶母液宜按产品路线分质收集，回用前先检测关键杂质指标，确定回用比例和排污条件。高氯酸钾复分解母液宜采用MVR或低温真空蒸发回收氯化钠，结晶盐经检测满足原料要求后可回用于化盐，剩余母液宜返回同一产品路线或进入专用处理单元。蒸发设备宜密闭运行，避免混入不相容物质；基于工艺安全考虑，母液不宜蒸干。

5.2　烟花爆竹及引火线制造企业

5.2.1　原辅料替代技术

采用无高氯酸盐氧化剂替代技术，通过优化混合工艺确保与其他成分充分混合均匀，提高燃烧的稳定性。该技术可从源头消除高氯酸盐产生，从而避免高氯酸盐废水的排放。替代方案宜符合 GB 10631、AQ 4104 等要求。

5.2.2 粉尘控制与清洁用水管理

宜采用密闭或半密闭投料、精确称量、防洒落转运及符合爆炸危险场所要求的除尘收尘设施。干法工序宜采用残料回收和干式清洁方式，确需用水时宜控制用水量并按批次分开收集。湿式除尘水、引火线制浆或涂覆清洁水、含药废品处置水、初期雨水和生活污水宜分流，避免以大水冲洗代替源头清理。

6 污染治理技术

6.1 高氯酸盐生产企业

6.1.1 物理化学技术

6.1.1.1 多效蒸发技术（MEE）

该技术利用多级串联蒸发器逐级浓缩含高氯酸盐废水，末效在负压条件下实现低温蒸发，浓缩液经结晶产出固体盐，二次蒸汽经冷凝后可回收利用。该技术适用于高盐、高浓度含高氯酸盐废水的减量化处理。运行中宜监测浓缩液密度、换热面结垢情况及冷凝水水质，及时清洗除垢、控制浓缩终点。结晶杂盐应按国家有关规定鉴别后分类处置，冷凝水宜监测达标后排放。

6.1.1.2 机械蒸汽再压缩蒸发技术（MVR）

该技术利用蒸汽压缩机将二次蒸汽增压升温后循环作为热源，主要消耗电能，综合能效高，浓缩液经结晶产出固体盐。该技术适用于高盐、高浓度含高氯酸盐废水的减量化处理。运行中宜监测浓缩液密度、压缩机运行状态、换热面结垢情况及冷凝水水质，及时清洗除垢、控制浓缩终点。该技术自动化程度高，且压缩机及换热设备对材质要求高；结晶杂盐应按国家有关规定鉴别后分类处置，冷凝水宜监测达标后排放。

6.2 烟花爆竹及引火线制造企业

6.2.1 物理化学技术

6.2.1.1 吸附法

利用吸附材料的表面活性位点和孔隙结构，通过静电吸引、表面络合等作用，将废水中的高氯酸根离子富集至材料表面或孔隙中，从而实现分离去除。常用的吸附剂有表面改性活性炭、金属氧化物/氢氧化物、壳聚糖衍生物等。该技术适用于低浓度废水的深度处理或末端保障。吸附剂类型及性质、投加量、接触时间、温度、pH 值及再生条件等经试验确定。运行中宜进行穿透监测，及时再生或更换吸附剂。该技术吸附容量有限、吸附剂需频繁再生更换，再生废液宜收集处理，废弃吸附剂应按国家有关规定鉴别后分类处置。

6.2.1.2 离子交换法

利用离子交换树脂功能基团上的可交换离子与高氯酸根离子发生交换反应，实现污染物的深度去除。常用树脂类型包括通用的强碱性季铵型阴离子交换树脂及高选择性的树脂（如丙烯酸系或双官能团树脂）。该技术适用于低浓度废水的深度处理。树脂的选择宜关注交换容量、选择性系数、化学稳定性及再生性能，进水宜进行预处理，运行中宜合理控制空床接触时间、流速、pH 及再生剂用量与再生周期，并关注硫酸根、硝酸根等竞争阴离子的影响。该技术去除效率高、树脂可再生使用，但再生废液需处理后排放，废弃树脂应按国家有关规定鉴别后分类处置。

6.2.1.3 膜分离

利用选择性膜的半透性，以压差或电场为驱动力，实现废水中高氯酸根离子的分离去除，常用技术包括超滤、纳滤、反渗透、电渗析等。该技术适用于低浓度废水的深度处理。废水进入膜系统前宜经预处理去除悬浮物、胶体，防止膜污染，并根据水质选择膜材料。运行中宜监控跨膜压差、膜通量、产水电导率及回收率等参数，压差升高或通量明显下降时及时清洗。该技术分离效率高、出水稳定、自动化程度高，但能耗较高，膜易污染衰减，浓缩液进一步处理后排放，废弃膜组件应按国家有关规定鉴别后分类处置。

6.2.2 化学还原技术

6.2.2.1 直接化学还原

通过投加零价铁、亚铁盐等还原性物质，使高氯酸根经氧化还原反应逐级脱氧还原为氯离子。该技术适用于预处理或与其他技术组合使用。还原剂种类和投加量、反应时间、温度、pH 值及氧化还原电位等参数经试验确定。该技术操作简便，但处理效率相对较低。还原剂消耗量大、药剂成本高，且存在还原剂过量残留、水体色度增加和副产物生成等二次污染风险，必要时可配套后端深度处理单元，产生的污泥应按国家有关规定鉴别后分类处置。

6.2.2.2 化学催化还原

在负载型贵金属催化剂作用下，利用外源性电子供体提供的电子，将废水中的高氯酸盐逐步还原为氯离子。该技术适用于中浓度废水的深度处理或高浓度废水预处理。催化剂类型与装填量、电子供体种类及投加量、pH 值、温度、停留时间及压力等宜根据水质和设备条件经试验确定。运行中宜监测氯酸盐、亚氯酸盐等中间还原产物及金属溶出情况，涉及可燃气体时，宜配套防爆、隔离、泄漏监测和通风设施。该技术处理效率较高，但催化剂成本较高，同时存在催化剂活性组分溶出、电子供体残留或副产物生成等二次污染风险，产生的污泥应按国家有关规定鉴别后分类处置。

6.2.2.3 电化学还原

通过外加电场驱动，使高氯酸根离子在阴极表面（如金属基催化剂、碳基复合材料等）发生电化学还原反应，逐步还原为氯离子。该技术适用于中高浓度废水处理。电极材料和有效面积、电流密度、电解时间、pH、电解质浓度、极间距及隔膜设置等宜根据试验确定，并监测析氢及电流效率、阳极析氧析氯副反应、金属溶出及出水氯酸盐、亚氯酸盐等中间产物。该技术基本不受盐度限制，但电耗较高，阴极催化剂存在活性衰减、电极存在钝化、腐蚀溶出风险，废电极宜回收利用或按规定处置，阴极析氢产生的氢气宜保持通风并采取防爆措施。

6.2.3 生物处理技术

6.2.3.1 生物还原法

通过微生物的代谢活动，在缺氧或厌氧条件下利用外源电子供体（乙酸、葡萄糖、甲醇等有机物以及硫等无机物）将高氯酸根逐步还原为氯离子。该技术宜用于低浓度、盐度较低的废水处理。电子供体种类和投加量、溶解氧、氧化还原电位、pH、温度、水力停留时间、污泥浓度及菌群驯化周期等宜根据水质和处理目标确定，并监测亚氯酸盐、氯酸盐和有机物残留。该技术可彻底降解且无浓缩液产生，但反应速率慢且低温条件下微生物活性下降需维持适宜的反应温度，碳源过量时出水 COD 偏高，剩余污泥应按国家有关规定鉴别后分类处置，硫化氢、甲烷等臭气宜收集处理。

7 环境与安全管理措施

7.1 环境与安全管理要求

涉高氯酸盐工业企业需按以下要求建立相应环境与安全管理要求：

a）根据 HJ 819 和 HJ 1138 的要求，严格执行环境管理台账制度和自行监测制度；制定自行监测方案，对废水排放口、雨水排口等开展定期监测，如实记录监测数据。

b）含有高氯酸盐的固体废物，需严格区别于其他一般固废和生活垃圾，进行分类收集。未列入《国家危险废物名录（2025）》的，需按照 GB 5085.7 和 HJ 298 规定进行鉴别，明确其固体废物属性，经鉴别属于危险废物的，根据 GB 18597 和 HJ 2025 设置专用的贮存场所，采取防渗、防雨、防爆、通风等措施，建立出入库台账，落实危险废物规范化管理要求；不属于危险废物的，按照 GB18599 相关标准规范进行贮存管理。

c）制定涉高氯酸盐的环境风险管理制度及应急处置措施，重点关注氧化性物质的防爆、防静电管理。定期开展环境应急预案演练、环境风险隐患排查及相关知识培训，防范火灾、爆炸及次生环境污染事件。

d）涉高氯酸盐工业企业应按照《排污许可管理条例》及相关法律法规要求，落实自行监测、台账记录、执行报告、信息公开等环境管理要求；属于环境监管重点单位或排污许可证要求安装自动监测设备的，宜按有关规定安装、联网并保证设备正常运行。自行监测方案编制、点位布设、指标频次及质量控制可参照 HJ 819（自行监测技术指南 总则）及相应行业技术指南执行。

e）含高氯酸盐废水及其处理过程中产生的中间水体，原则上不宜回用。确需回用的，宜经专项安全评估论证，符合安全生产相关管理要求，明确回用去向、水质控制要求及监测制度。

7.2 污染治理设施管理措施

涉高氯酸盐工业企业宜从源头管控、过程控制到末端治理全流程采取以下管理措施：

a）对高氯酸盐等原辅材料的存放、转运、使用各个环节实行精细化管控，尤其是粉碎、装药（上料）等易产生粉尘的工序，宜采取密闭输送、集尘除尘等有效措施，减少粉尘扬散、洒落。

b）存在收集污水的明沟宜设置沟沿、废水收集池宜设置雨棚，防止雨水流入设施，做到雨污分流，受污染的初期雨水宜收集处理，严禁未经处理直接外排。

c）所有废水输送管道均需耐腐蚀，废水处理设施的建设与设计应符合 GB 50014 的规定；各污水处理池（池壁、池底）宜做好严格的防腐防渗处理，防止地下水污染。

d）所有治理设施宜制定操作规程，明确各项运行参数，实际运行参数宜与操作规程中的规定一致。并建立运行台账，如实记录各处理设施的运行工况和药剂投加情况。

e）对废水处理设施中离子交换再生液、膜浓缩液、蒸发母液等极高浓度废液，按“资源化优先、无害化兜底”原则分类处置，实施减量化和资源化利用，无法利用的需按危废管理要求规范处置，防止二次污染。

f）高氯酸盐废水处理过程产生的污泥、废膜组件、废弃吸附剂（含废离子交换树脂等）及固体废物含有盐分及残留高氯酸盐，处置不当可能造成高氯酸盐二次污染，宜按“减量化、资源化、无害化”原则实施控制，通过优化药剂投加、浓水循环、冷凝水回用等措施从源头减少污泥及废液产生量。污泥宜经脱水减容，其固体废物属性应按 GB 5085.7 和 HJ 298 的规定通过鉴别确定；采样点位应覆盖各产泥环节，份样数与采样频次按照 HJ 298 确定；处理工艺、原辅料或废水水质发生重大变化时，应重新采样鉴别。

属危险废物的，委托持有相应危险废物经营资质的单位处理，严格执行转移联单制度；属一般工业固体废物的，按 GB 18599 及相关污染控制标准要求收集、贮存、处理，做好防渗漏及地下水污染防范。

含高氯酸盐的结晶盐宜优先资源化利用，利用时应满足产品质量和环境安全要求；不能利用的经鉴别后按属性处理。

8 污染防治可行技术

8.1 一般原则

涉高氯酸盐工业企业和污水集中处理设施可根据废水浓度及水质特征、排放要求、经济成本与运行稳定性等因素，选择相应可行技术，处理后出水满足 DB43/3001-2024 排放限值要求。

8.2 高氯酸盐生产企业污染防治可行技术

高氯酸盐生产企业废水具有高盐、高浓度、特征污染物明确等特点。处理思路侧重于“浓缩富集”与“减量化、无害化处置”，宜采用的可行技术见表 1，出水满足 DB43/3001-2024 排放限值要求。

8.3 烟花爆竹及引火线制造企业污染防治可行技术

烟花爆竹及引火线制造企业废水中普遍含有高氯酸盐，具有盐度高、水质水量波动大的特点。处理宜遵循“安全预处理”与“深度净化”相结合的原则，通过预处理实现固液分离和水质水量调节、缓解冲击负荷，保障后续高氯酸盐净化系统稳定运行，宜采用的可行技术见表 2，出水高氯酸盐满足 DB43/3001-2024 排放限值要求。

表 1 高氯酸盐生产企业废水高氯酸盐污染防治可行技术

序号	污染治理可行技术	工艺技术路线	高氯酸盐排放水平（mg/L）	技术适用条件	二次污染管理
1	全膜浓缩+MVR/MEE 蒸发结晶	调节池→砂滤→超滤→纳滤→二级反渗透→MVR/MEE 蒸发→结晶/干燥	< 1.0	适用于高盐、高浓度废水的减量化处理，或有盐分资源化需求的企业；蒸发单元可采用机械蒸汽再压缩蒸发（MVR）或多效蒸发（MEE），具备稳定供电、对占地和自动化程度要求较高时宜选用 MVR，具备蒸汽（热源）条件、已有蒸发装置或处理规模较大时宜选用 MEE	冷凝水宜监测达标后排放；宜监测浓缩液密度、结垢情况及冷凝水水质（采用 MVR 时还宜关注压缩机运行状态），及时清洗除垢、控制浓缩终点；膜清洗废水需处理达标后外排；废膜组件、结晶杂盐按规定鉴别处置

表 2 烟花爆竹及引火线制造企业废水高氯酸盐污染防治可行技术

序号	污染治理可行技术	工艺技术路线	高氯酸盐排放水平（mg/L）	技术适用条件	二次污染管理
1	离子交换法	三级沉淀池出水→预处理（调节、絮凝沉淀、过滤）→离子交换法→达标排放	< 0.35	适用于低浓度（ < 100 mg/L）废水或深度处理；需控制共存离子竞争	废弃树脂按规定鉴别处置；再生废液需处理达标后外排
2	膜分离法	三级沉淀池出水→预处理（调节、絮凝沉淀、过滤）→膜分离→达标排放（浓水经蒸发结晶或化学催化还原处理）	< 0.35	适用于低浓度（ < 100 mg/L）废水处理，需控制膜污染与浓水负荷	废膜、结晶杂盐按规定鉴别处置；膜清洗废水处理达标后外排
3	生物还原	三级沉淀池出水→预处理（调节、絮凝沉淀、过滤）→厌氧生物还原→达标排放	< 0.7	适用于低浓度（ < 100 mg/L）废水处理，需维持适宜的水温、pH 和营养条件	出水宜监测氯酸盐、亚氯酸盐等还原中间产物及氯离子；硫化氢、甲烷等臭气宜收集处理；控碳源防 COD 超标；剩余污泥按规定鉴别处置
4	化学催化还原	三级沉淀池出水→预处理（调节、絮凝沉淀）→化学催化还原→达标排放	< 0.7	适用于中浓度（100~500 mg/L）废水处理，需控制共存离子干扰	出水金属离子、电子供体残留量及氯酸盐、亚氯酸盐等中间产物宜定期监测；污泥、废催化剂按规定鉴别处置

5	生物还原+膜分离/离子交换	三级沉淀池出水→预处理（调节）→厌氧生物还原→膜分离/离子交换→达标排放	< 0.7	适用于中浓度（100~500mg/L）且盐度较低的废水，需维持适宜的水温、pH 和营养条件	硫化氢、甲烷等臭气宜收集处理；控碳源防 COD 超标；废弃树脂、剩余污泥鉴别处置；膜清洗废水和再生废液处理达标后外排
6	化学催化还原+膜分离/离子交换	三级沉淀池出水→预处理（调节、絮凝沉淀）→化学催化还原→膜分离/离子交换→达标排放	< 0.7	适用于高浓度（ > 500mg/L）废水处理，需控制共存离子干扰	出水金属离子、电子供体残留量及氯酸盐、亚氯酸盐等中间产物宜定期监测；污泥、废催化剂按规定鉴别处置；膜清洗废水和再生废液处理达标后外排

注：涉及废树脂、废催化剂、废膜、污泥、杂盐等固体废物，均应按国家危险废物鉴别标准鉴别后分类处置。