河北省质量信息协会团体标准 《制药企业维生素 C 生产废水综合处理技术规范》 (征求意见稿) 编制说明

标准起草工作组 2025 年 09 月

一、任务来源

依据《河北省质量信息协会团体标准管理办法》,团体标准《制 药企业维生素 C 生产废水综合处理技术规范》由河北省质量信息协会 于 2025 年 9 月 16 日批准立项,立项编号: T2025398。

本标准由石家庄学院提出,由河北省质量信息协会归口。本标准 起草单位为:石家庄学院、河北华北制药华恒药业有限公司、河北泽 世康环保科技有限公司等。

二、目的和意义

维生素 C (抗坏血酸)作为一种重要的营养素,广泛应用于食品、 医药、化妆品等多个领域。随着人们对健康的日益关注,维生素 C 的 需求量不断增加,其生产规模也相应扩大。然而,维生素 C 生产过程 中会产生大量废水,这些废水成分复杂、污染负荷高,对环境造成了 严重的威胁。

维生素 C 的生产工艺主要包括发酵、提取、精制等环节。在发酵过程中,微生物代谢会产生大量的有机物,导致废水中的化学需氧量(COD)和生化需氧量(BOD)显著升高。此外,生产过程中使用的各种化学试剂和添加剂,如硫酸、氢氧化钠、活性炭等,也会进入废水中,进一步增加了废水的复杂性和处理难度。特别是废水中含有较高浓度的有机酸、醇类、醛类等有机物,以及氨氮、磷酸盐等营养物质,这些成分不仅对水体造成污染,还可能对土壤和生态系统产生长期的

负面影响。

随着环保要求的日益严格,企业面临着越来越大的环保压力。如果不能有效处理生产废水,企业将面临高额的罚款,甚至可能被迫停产。因此,开发一种高效、经济、环保的维生素 C 生产废水处理技术,不仅对保护环境具有重要意义,也是企业可持续发展的关键。

本技术旨在通过研究和示范催化氧化处理技术,解决维生素 C 生产废水的处理难题。催化氧化技术是一种先进的废水处理方法,通过使用高效的催化剂,将废水中的有机污染物氧化分解为二氧化碳和水,从而实现废水的净化。该技术具有处理效率高、反应速度快、无二次污染等优点,已被广泛应用于多种工业废水的处理。

本技术的实施可以减少环境污染,保护生态环境,促进社会的可持续发展。在项目中,我们重点开发高效稳定的催化剂,并优化废水处理工艺参数,以确保处理后的废水能够达到国家排放标准。通过技术创新和工艺集成,我们希望能够为维生素 C 生产企业提供一种可行的废水处理解决方案,降低废水处理成本,提高处理效率,为企业带来经济效益,促进地方经济的发展。此外,本项目的成功实施将为相关行业提供技术示范,推动整个行业的技术进步和可持续发展,具有重要的社会经济效益。

三、技术现状

目前,维生素 C 生产废水的处理已成为一个亟待解决的环境问题。 传统的废水处理方法,如生化处理、物理化学处理等,在处理复杂成 分的废水时存在诸多局限性。例如,生化处理对高浓度有机废水的降解效率较低,且处理时间较长;物理化学处理方法(如混凝沉淀、吸附等)虽然可以去除部分污染物,但处理成本较高,且难以达到严格的排放标准。此外,一些处理方法还可能产生二次污染,如污泥处理不当会对环境造成新的污染。

四、必要性

目前,国内外对工业废水的处理方法有物理法、化学法、生物法 以及一些优化组合工艺。主流技术包括过滤、吸附、膜分离、离子交 换、混凝、接触氧化(臭氧、Fenton、光催化、电化学氧化)、非生 物滤池的好氧、好氧活性污泥等。

应用单一的物理法、化学法、生物法无法把废水中的有机物有效 去除,而以温和条件的高级氧化法为前处理手段,把难降解大分子有 机物或有毒有害物质氧化分解成易生化有机物,降低废水毒性和提高 废水的可生化性,再利用相对成熟和经济的生物处理方法,实现深度 处理的目的,近年来受到研究者重视。

五、主要工作过程:

- 1) 2025年7月:成立标准起草工作组,明确相关单位和负责人员的职责和任务分工;
- 2) 2025年8月:标准起草工作组积极开展调查研究,检索国家及其 他省市相关标准及法律法规,调研工业废水的处理情况,并进行

分析总结,为标准草案的编制打下了基础;

3) 2025年9月:标准起草工作组通过研讨会、电话会议等多种方式,对标准的主要内容进行了讨论,并完成团体标准立项文件。

2025年9月16日,《制药企业维生素C生产废水综合处理技术规范》团体标准正式立项。

4) 2025年9月底:标准起草工作组通过讨论,确定本标准的主要内容,初步形成标准草案和编制说明。经相关标准专家审核后,进行修改完善,并形成征求意见稿,线上线下征求意见。

六、编制原则

本标准的编制遵循"前瞻性、实用性、统一性、规范性"的原则,注重标准的可操作性,严格按照GB/T 1.1《标准化工作导则 第1部分:标准化文件的结构和起草规则》最新版本的要求进行编写。

本标准与现行法律、法规、标准和强制性标准没有冲突。

七、主要内容及依据

该标准的制定主要以综合医药废水处理技术实际应用为依据。

该标准规定了制药企业维生素 C 生产废水综合处理技术的总体要求、工艺流程。

1. 范围

本标准适用于制药企业维生素C生产废水处理。

2. 规范性引用文件

本标准没有规范性引用文件

3. 术语和定义

本标准没有需要界定的术语和定义。

4. 总体要求

以以综合医药废水处理技术实际应用为依据制定。

5. 工艺流程

(1)技术原理

完成微电解技术、超声/臭氧固定床催化高级氧化技术、生化处理技术的研究开发工作和工艺验证工作,打通"微电解-超声/臭氧固定床催化高级氧化-生物降解"水处理集成技术路线,完成中试试验,使处理后的废水能够达到排放要求,开发出可推广的综合医药废水处理技术。

1)微电解技术:采用序批式的间歇操作方法进行研究,重点考察铁炭微电解的有机污染物降解机理;铁炭微电解池运行参数如水力停留时间、废水pH、曝气量等对铁炭微电解池运行效果的影响。采用

连续流的操作方式进行研究,重点是研究在实验室条件下,连续流状态下的铁炭微电解系统的最优运行参数,为工程设计提供可参考的设计参数。

- 2) 超声/臭氧固定床催化高级氧化技术:建立臭氧催化氧化技术 处理废水的动态体系,通过臭氧催化氧化技术处理废水的动态体系, 考察超声功率、波长对有机物氧化能力的影响,确定超声工艺参数, 为工业化设计提供模型和经济分析参数;探究臭氧催化氧化的机理; 将固载杂多酸催化剂应用于废水有机物降解工艺中,筛选催化剂最佳 成分及制备工艺,通过探究杂多酸催化剂多次催化降解有机物的效果 来考察催化剂的重复利用性能。通过分析臭氧催化氧化体系降解废水 中有机物的效率,为工业应用提供依据。
- 3)生物降解:通过厌氧生物分解实验,考察微生物种类、营养液加入量、温度、反应时间对废水中含氮物质及其它有机物分解能力的影响;通过好氧生物分解实验,考察不同搅拌速度、活性污泥加入量、温度、反应时间对废水中含氮物质及其它有机物分解的影响。

(2) 技术路线:

废水经调节池,送絮凝沉淀预处理;进行微电解处理;经超声/ 臭氧固定床催化氧化深度处理,进入厌氧反应器进行厌氧处理;经沉 淀后进入两级好氧处理,第一级好氧工段采用完全混合曝气活性污泥 工艺,第二级采用生物膜工艺;生化处理出水加入絮凝剂,进行终沉 处理;经检测合格后排放,如不合格,则回流至催化氧化工段入口。

(3)技术方案

1) 铁炭催化剂处理废水

实验方案

对污水处理管进行修改优化,由上口进水、下进气改为下口进水、下口进气,上口出水和气。加入过筛后的石英砂放入催化剂铁网中将流动床变为固定床。

① 曝气量对催化剂处理废水COD的影响

先取一定量稀释后的维C废水放入反应管中,放入2-3 g铁炭催化剂,用蠕动泵将污水抽入反应管中再分别通入0.4 m³/h03、0.3 m³/h03/0.1 m³/h空气、0.2 m³/h03/0.2 m³/h空气、0.1 m³/h03/0.3 m³/h空气、0.4 m³/h空气。每组循环5次,每循环一次取10 m1污水测定COD值,送样检测氨氮值,记录数据。

② 废水pH值对催化剂处理废水COD的影响

取一定量维C废水用蒸馏水稀释,用6 mo1/LNaOH溶液和6 mo1/LH2SO4溶液调节污水pH值为3、4、5、6、7、8和9。在反应管中加入2-3 g铁炭催化剂,下口通水和0.4 m³/hO3,上口出水和气体,经蠕动泵循环处理。每组循环5次,每循环一次取10 m1污水测定COD值,送样检测氨氮值,记录数据。

③ 废水水力停留时间对催化剂处理废水COD的影响

取一定量稀释后的维C废水放入反应管中,放入2-3 g铁炭催化剂,用蠕动泵将污水抽入反应管中通入0.4 m³/h03,分别调节抽水蠕动泵的流量为100、150、200、250、300 ml/min(对应的水力停留时间分

别为10.5、7、5.25、4.2、3.5 min),每组循环5次,每循环一次取 10 ml污水测定COD值,送样检测氨氮值记录数据。

2) 超声/臭氧固定床催化高级氧化技术(以超声/03/BiV04/A1203协同技术的研究为例)

实验方案

① BiV04/A1203催化剂的制备

将五水合硝酸铋溶解在10 ml 1.0 mo1/L 的HNO3溶液中,同时将NH4VO3溶解在 10 ml 1.0 mo1/L的NaOH溶液中,在剧烈搅拌下将两溶液混合形成黄色溶液,并使用2.0 mo1/L的 NaOH 调节此溶液pH到7,搅拌 0.5 h。将称量好的1g Al2O3放入此溶液中,恒温80 $\mathbb C$ 搅拌2 h。将制备好的溶液转移至水热反应釜,反应釜放入恒温干燥箱进行加热到180 $\mathbb C$,反应时间4 h。加热操作完成后,将产物取出自然降至室温,分别用蒸馏水、无水乙醇洗涤两次,搅拌均匀后放入蒸发皿于恒温干燥箱中恒温80 $\mathbb C$,干燥4 h 得到最终产物。

② BiV04/A1203催化剂的表征

采用X射线仪分析催化剂的晶体结构和物质组成,测试条件: 衍射电压为40 KV、电流为150 mA、波长为1.55 nm、衍射靶为Cu靶射线、扫描范围为10°-80°。采用扫描电子显微镜观察光催化剂的微观形貌结构组成,测试条件: 加速电压为15 kV。

③ BiV04/A1203催化剂的性能测试

分别测试负载量为10%、20%、30%、40%、50%的BiV04/A1203催化 剂性能以及单体BiV04和单体A1203性能。 按4 g/L的方式放料于烧杯中,取0.4 g催化剂于250 ml烧杯中,加入100 ml微电解处理后的维C废水。先在无光照条件下磁力搅拌30 min进行暗反应(目的是使污水和催化剂达到吸附-脱附平衡),暗反应结束后取10 ml反应后溶液与离心管中的溶液作为对照组。后每15 min取10 ml样品,反应2 h后停止,所有样品放入离心机中分离,取上清液加入10 ml 6 mol/L的H2SO4溶液,加入10 ml 0.002 mol/L的 KMn04溶液低温煮沸10 min(立即加热煮沸,若此时红色褪去,补加适量KMn04溶液,直至溶液呈稳定红色),立即加入10 ml 0.005 mol/L的Na2C204标准溶液,据匀(溶液由紫色变为无色),用0.002 mol/L KMn04标准溶液滴定至稳定淡红色,计算COD值,送样检测氦氮值。

④ 超声/03探究实验

将微电解处理后的维C废水分成9组,每组各50 ml溶液,在03为 0.4 m³/h(最大臭氧量)时,通入污水并分别将超声波频率调节20 kHz (0、5、10功率),28 kHz (0、5、10功率)和40 kHz (0、5、10功率)协同处理。处理时间5 min,每处理一分钟取一次水样(10 ml)并测定其COD值,送样检测氨氮值。探究频率、波长对最佳微电解后维C废水的影响并记录数据。

⑤ 最佳超声/03/BiV04/A1203对照实验

用锥形瓶取适量微电解处理过的维C废水,分成三组,分别用之前探究的最佳处理条件:单纯超声波40 kHz-10功率、单纯03 (0.4 m ³/h)、超声波和03协同(40 kHz-10功率、0.4 m³/h 03)处理120 min。

每处理15 min取10 ml废水测量其COD值,送样检测氨氮值,并记录数据。

按4 g/L的方式放料于烧杯中,取0.4 g 30%BiVO4/A1203催化剂于250 ml烧杯中,加入100 ml最佳微电解后维C废水。先在无光照条件下磁力搅拌30 min进行暗反应(目的是使污水和催化剂达到吸附-脱附平衡),预反应结束后取10 ml反应后溶液与离心管中作为对照组。将反应溶液放入超声/03固定床反应器后,调节超声波为28 kHz(10功率)、03为0.4 m³/h通入量。每15 min取10 ml样品,反应2 h,所有样品放入离心机中分离,取上层清液测COD,送样检测氨氮值。

⑥ BiV04/A1203催化剂单程寿命探究实验

按4 g/L的方式放料于烧杯中,取0.4 g 30%BiV04/A1203催化剂于250 ml烧杯中,加入100 ml最佳微电解处理后维C废水。先在无光照条件下磁力搅拌30 min进行暗反应(目的是使污水和催化剂达到吸附-脱附平衡),预反应结束后取10 ml反应后溶液与离心管中作为对照组。将反应溶液放入超声/03固定床反应器后,调节超声波为28 kHz(10功率),03为0.4 m³/h通入量。每15 min取10 ml样品,反应2 h。保持催化剂不变,进行简单清洁处理后更换新一批污水进行反应。预计进行4-5次循环试验,所有样品放入离心机中分离,取上层清液测COD,送样检测氨氮值。

- 3) 生化降解
- ① 厌氧生物滤池对废水处理效果考察

该实验所用菌种为实验室保存的厌氧回流污泥(经驯化)。所用污水为微电解-超声臭氧Bi2Mo06 /A1203高级氧化工艺处理污水,其中好氧滤池部分出水和产生污泥回流至厌氧生物滤池中。进水COD为188 mg/L、氨氮值为19.58 mg/L。厌氧生物池有效容积为1 L,控制厌氧生物滤池运行温度为20 ℃左右,废水停留时间为3 h,实验连续稳定运行30 d,考察温度、反应时间对废水处理后COD和氨氮值的影响效果。

② 温度对厌氧生物池处理效果的影响

厌氧生物池有效容积为1L,控制厌氧生物滤池运行废水停留时间为10 h,实验连续稳定运行30 d,分别控制运行温度为10、15、20、25、30 ℃,每隔一天取一次厌氧生物池进水和出水,采用酸性高锰酸钾法测算COD值,送样检测氨氮值。记录数据。

③ 好氧生物滤池对废水处理效果考察

该实验在实验室条件下进行,实验所用菌种为实验室保存的已驯化的活性污泥。所用污水为微电解-超声臭氧Bi2Mo06复合物高级氧化-厌氧生物池处理污水,其中好氧滤池部分出水和产生污泥回流至厌氧生物滤池中。进水COD为164.5 mg/L、氨氮值为13.98 mg/L。好氧生物池有效容积为2 L,控制好氧生物滤池运行温度为30 ℃左右,废水停留时间为12 h,实验连续稳定运行30 d,考察温度、水力停留时间(HRT)、搅拌速度对废水处理后COD和氨氮值的影响效果。好氧阶段主要考察完全混合曝气活性污泥工艺,曝气量为0.5 L/min,采用盘式涡轮搅拌器(DT装置)。

④ 反应时间对好氧生物池处理效果的影响

好氧生物池有效容积为2 L,控制好氧生物滤池运行温度为30 ℃ 左右,搅拌速度为800 r/min,实验连续稳定运行30 d,曝气量为0.5 L/min,分别考察水力停留时间为2、4、6、8、10、12、14、16h后污水的COD和氨氮值在稳定运行时间内的变化。每隔一天取一次厌氧生物池进水和出水,采用酸性高锰酸钾法测算COD值,送样检测氨氮值。

八、与现行法律、法规、标准的关系

本标准符合《中华人民共和国标准化法》等法律法规文件的规定, 并在制定过程中参考了相关领域的国家标准和行业标准,在对等内容 的规范方面,与现行标准保持兼容和一致,便于参考实施。

九、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

十、贯彻标准的要求和措施建议

建立规范的标准化工作机制,制定系统的团体标准管理和知识产权处置等制度,严格履行标准制定的有关程序和要求,加强团体标准全生命周期管理。建立完整、高效的内部标准化工作部门,配备专职的标准化工作人员。

建议加强团体标准的推广实施,充分利用会议、论坛、新媒体等 多种形式,开展标准宣传、解读、培训等工作,让更多的同行了解团

体标准,不断提高行业内对团体标准的认知,促进团体标准推广和实施。。

十一、其它应予说明的事项

无。

《制药企业维生素C生产废水综合处理技术规范》 标准起草工作组

2025年09月