

石化联合会团体标准

《丙烯酸副产乙酸钠》

编制说明

（征求意见稿）

《丙烯酸副产乙酸钠》起草小组

2023年2月2日

# 目 录

1 任务来源.....	1
2 产品概况.....	2
2.1 产品性质.....	2
2.2 主要用途.....	2
2.3 国内碳源使用情况.....	2
3 工作过程.....	2
3.1 协作单位.....	2
3.2 工作过程.....	3
4 标准制定原则和内容.....	3
4.1 制定原则.....	3
4.2 编写格式.....	3
4.3 制标基础.....	3
4.4 指标项目的设定.....	5
4.5 试验方法及指标的设定.....	5
4.6 采样.....	7
4.7 检验分类.....	7
4.8 标志、标签、包装、运输、贮存.....	8
4.9 标准属性.....	8
4.10 标准质量要求.....	8
5 方法验证.....	9
5.1 分析方法的确定.....	9
5.2 分析方法验证.....	16
5.3 中小试验验证.....	16
6 与现行法律、法规、政策及相关标准的协调性.....	22
7 贯彻标准的要求和措施建议.....	23
8 废止现行行业标准的建议.....	23
9 重要内容的解释和其他应予以说明的事项.....	23

# 《丙烯酸副产乙酸钠》

## 标准编制说明

### 1 任务来源

碳源即可为污（废）水生化处理系统的微生物生长代谢提供营养物的含碳元素化合物。污（废）水处理中往往需要补充有机碳元素，以达到高水平的脱氮，或者提高废水的可生化性。以脱氮为例，市政综合污水平均需要添加 COD 当量 100~200ppm/L 的碳源，总氮指标才能保证达标。随着环保政策的调整和环保要求的提高，碳源需求也日益增大。

截止 2021 年底，我国丙烯酸产量约为 290 万吨/年，相应产生废水约 300 万吨/年。而且新的丙烯酸装置在国内不断的新建和投产，丙烯酸产量在不断提高。随之而来丙烯酸废水处理问题日益严峻。环保政策的不断修订与污水处理要求的日益提高使得丙烯酸废水处理问题更加棘手。丙烯酸废水的主要成分为：乙酸 3%~10%，甲醛 0.5%~2%，COD 约 30~80g/L。此外还有少量草酸、丁二酸、丙烯酸、丙烯醛等小分子非芳香族有机物，鉴于丙烯酸废水水质特点，国内针对于丙烯酸废水主要的处理方案有两个，一是以焚烧法为主要处理工艺的处理方案，焚烧法工艺成熟，对废水水质波动抗冲击性强，但是由于废水热值低，需要外加燃料补燃，成本高昂。二是生化法为主要处理工艺的处理方案，主要的处理流程为丙烯酸废水-气提（部分工艺不含）-铁碳微电解(部分项目不含)-厌氧厌氧处理-好氧处理-达标排放。本方法处理成本相对较低，但是受甲醛的生物毒性影响，生化系统需要很大的回流量，总的水力学停留时间长，处理设施占地大，处理效果也不稳定。近年，杭州胜澜科技有限公司基于丙烯酸废水水质特征，利用自有专利技术，形成丙烯酸废水转化为水处理用碳源的技术方案，并完成了中小试验证，为解决丙烯酸废水制水处理用碳源生产和使用过程中的标准缺失问题，促进行业利用和推广，中国石油和化学工业联合会经认真研究，决定启动丙烯酸废水制水处理用碳源的标准制定工作，通过标准规范产品质量，严格控制有关有毒有害物质指标，为实现丙烯酸废水资源化利用，打好技术标准基础。

根据中国石油和化学工业联合会《关于印发 2022 年第二批中国石油和化学工业联合会团体标准项目计划的通知》（中石化联质发（2023）07 号）要求，由杭州胜澜科技有限公司负责起草的《丙烯酸废水制水处理用碳源》团体标准，技术归口单位为中国石油和

化学工业联合会。标准申报号：45 号。

## 2 产品概况

### 2.1 产品性质

产品名称：水处理用碳源。

产品性质：水处理用碳源，棕红色液体，pH 值为 8.0-10.0，密度为 1.1-1.2g/mL，主要成分乙酸钠、和糖类等物质，

### 2.2 主要用途

污水处理碳源，主要用于低碳氮比的污水处理中碳源补充和提高污水的可生化性。

### 2.3 国内碳源使用情况

#### 2.3.1 国内生产情况

2021 年国内丙烯酸生产企业共有 17 家，生产能 334.7 万 / a，产量 290 万 t，开工率 86.6%。预计 2025 年国内丙烯酸产能将达到 400.7 万 t/a，其主要用于生产丙烯酸酯，其次用于生产吸水性树脂，其余作为聚羧酸盐减水剂，洗涤剂助洗剂，水处理剂等。现产生废水约 300 万吨/a，若该废水全部资源化处置则可产生约 60 万吨碳源（25 万 COD）。

由于碳源的多样性，而类似于本碳源这种小分子有机酸及其钠盐是非常高效的污（废）水处理用有机碳源，尤其在反硝化流程中的处理效果明显优于醇类和糖类。有机酸钠盐同时还能补充水处理体系的碱度，更有利于水处理系统的稳定运行，因此市场潜力巨大。

#### 2.3.3 国家相关政策要求

《产业结构调整指导目录（2019 年本）》，危险废物资源化利用与无害化处置行业属于环境保护与资源节约综合利用类行业，是我国国民经济发展的鼓励类。《中共中央关于制定国民经济和社会发展第十四个五年规划和二〇三五年远景目标的建议》同时明确提出将危险废物处理再度提升到国家长期战略高度。

## 3 工作过程

### 3.1 协作单位

目前国内对丙烯酸废水制备水处理用碳源的主要技术提供单位是有杭州胜澜科技有限公司、主要合作单位有卫星石化有限公司，万华化学有限公司，中国水务有限公司等。

经深入调研和广泛沟通交流，在标准归口管理单位中国石油和化学工业联合会的组织协调下，负责起草单位杭州胜澜科技有限公司、卫星石化有限公司、万华化学有限公司、中国水务有限公司等 3 家公司参加起草工作，共同成立标准编制工作组。

## 3.2 工作过程

2022年9月22日，在召开了标准启动会，会议上确定了参与编制单位及人员、技术路线、任务分工、时间进度等问题。

2022年10月，对国内主要的丙烯酸生产企业进行了函调和现场调研。

2022年11月初前，编制完成标准和编制说明初稿。

2022年11月中旬，编制组对标准初稿进行讨论，研究确定标准主要参数设置和检测方案。

2022年11月底前，企业自行检测，收集行业的数据，补充完善标准初稿。

2022年12月底前，为验证检测方法和参数含量，联系第三方检测机构进行检测，出具检测报告。

2023年2月底前，根据检测数据补充完善征求意见稿初稿，并对该初稿召开专家讨论会形成征求意见稿。

## 4 标准制定原则和内容

### 4.1 制定原则

依据《中华人民共和国标准化法》第九条、第十条、第十一条“制定标准应当有利于合理利用国家资源，推广科学技术成果，提高经济效益，并符合使用要求；有利于产品的通用互换，做到技术上先进，经济上合理；制定标准应做到有关标准的协调配套；制定标准应当有利于促进对外经济技术合作和对外贸易”的精神制定本标准。

在标准制定过程中，相关指标的设定遵循两个原则：一是保障环境安全，核心就是通过严格控制丙烯酸废水制水处理用碳源中有关有毒有害物质的含量，防止产品使用后对污水处理厂（站）造成影响；二是指标设定突出行业特点，重点关注产品中可能残留的有毒有害物质的指标，实现安全环保与技术可行性、经济性相统一。

### 4.2 编写格式

本标准在编写格式上按照 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》给出的规则起草。

### 4.3 制标基础

#### 4.3.1 范围

本文件规定了丙烯酸废水制水处理碳源的要求、试验方法、检验规则和标志、包装、

运输和贮存。

本文件适用于丙烯氧化法生产丙烯酸中产生的丙烯酸废水经预处理、浓缩、(脱色)等过程制备的碳源产品。产品主要用作污水处理脱氮碳源，可生化性提高碳源等污水处理用途。不得直接食品、饲料等领域。

### 4.3.2 技术要求

中国是丙烯酸废水的生产大国，丙烯酸产量约占全世界的 50%，拥有丙烯酸生产企业生产企业 17 家，年产量居世界第一位，年生产丙烯酸能力达到 290 万吨左右，其中采用几乎全部丙烯氧化法生产丙烯酸。在丙烯酸生产过程中。在生产过程中，氧化气的水吸收液经甲苯共沸蒸馏，塔釜可以获取粗丙烯酸，馏出液经油水分离，甲苯回到共沸工段，剩下的废水即所述丙烯酸废水。主要有醋酸、甲醛、少量丙烯酸等其中乙酸 3%~10%，甲醛 0.5%~2%，COD 约 30~80g/L。每生产 1 吨丙烯酸的废水处理后能够生产的碳源在 200kg 左右，年产碳源能够达到 58 万吨左右。

根据丙烯酸生产废水特点，杭州胜澜科技有限公司基于丙烯酸废水的水质特点，开发如下处理工艺，主要工艺流程如下图 2

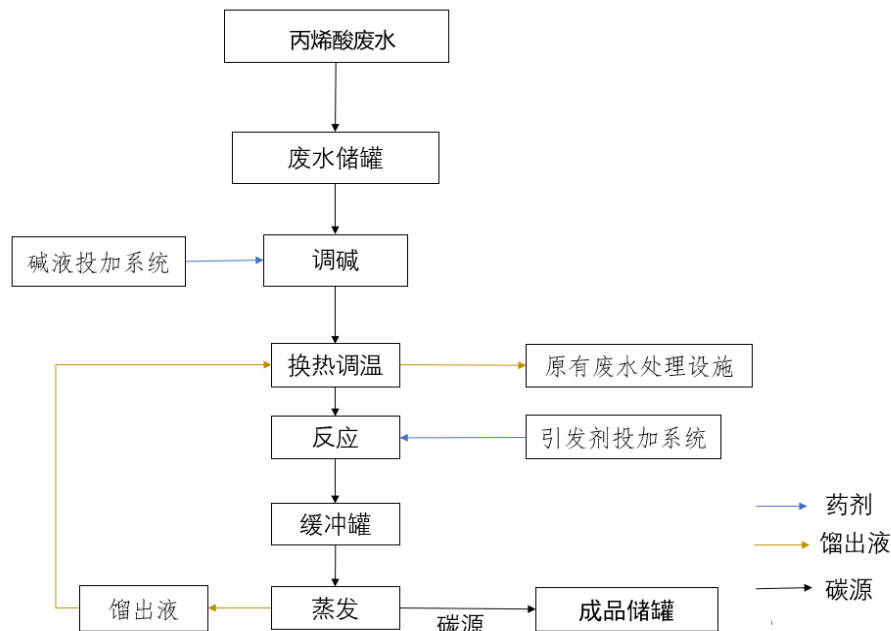


图 2：工艺流程图

- 1) 丙烯酸废水从产线上下来，进入丙烯酸废水储罐；

2) 废水储罐中的丙烯酸废水由废水提升泵将废水提升至静态混合器，由碱液加药系统每小时投加氢氧化钠溶液至静态混合器，利用静态混合器使得氢氧化钠溶液和废水混合度 $<10\ \mu\text{m}$ ；混合的碱性废水；

3) 经静态混合器后的丙烯酸废水进行在板式换热器上进行换热，蒸发馏出液排入原有生化系统，预热后的丙烯酸废水进入反应釜进行加热反应。

4) 预热后的丙烯酸废水注入反应釜 1，反应釜 1 和反应釜 2 交替运行。

5) 进水完成后开始反应、反应结束、排水、反应后废水排至缓冲罐。

6) 浓缩液由泵送至浓液储罐外销；

7) 馏出液经换热器进行一次换热后进入污水站调节池，生化处理后达标排放。

通过上述步骤得到碳源产品，并极大的减少原来污水的污染物浓度。

#### 4.4 指标项目的设定

为什么定这些指标，4.5.2 后的依据加强

根据碳源原料来源和丙烯酸废水中有毒有害物质的组分，参考国内外的相关标准、国家有关要求和行业相关标准和使用要求，确定本标准的主要参数为外观、乙酸钠含量、密度、水不溶物的质量分数、化学需氧量、pH 值、总磷、总氮、氯化物、甲醛、汞含量、砷含量、铬含量、镉含量、铅含量等 14 个指标。

#### 4.5 试验方法及指标的设定

本文件所用的试验方法均采用现行的国家标准和化工行业标准规定方法。

##### 4.5.1 外观

外观采用目测评定方法，外观是一个直观的、在一定程度上定性反应产品的控制项目。本标准规定外观为红棕色液体，无肉眼可见杂质；

##### 4.5.2 乙酸钠含量

本碳源主要成分为乙酸钠，因此乙酸钠的含量为本碳源的一个重要指标，参照 HG/T5959-2021《生化法处理废（污）水用碳源乙酸钠》乙酸钠的检测方法进行检测。其浓度值根据中的乙酸含量检测方法及指标，结合现有丙烯酸废水特点，和碳源使用方式和暂定两种规格。

#### 4.5.3 密度测量

密度对于水处理药剂而言是一个不可或缺的指标，它直接影响着生产，贮存，运输，投加方式。而在 HG/T5959-2021《生化法处理废（污）水用碳源乙酸钠》、HG/T5960-2021《废（污）水处理用复合碳源》等标准中对密度的值测量，结合 HG/T5960-2021 本产品密度标准设为  $1.00-1.26\text{g/cm}^3$ ，本污水处理指标参照 GB/T22594《水处理剂 密度测定方法通则》进行测定。

#### 4.5.4 水不溶物

水不溶物是控制产品机械杂质的一项指标。参照 HG/T5959-2021《生化法处理废（污）水用碳源乙酸钠》中乙酸钠水不溶物的质量分数为 0.05%，HG/T590-2021《废（污）水处理用复合碳源》中水不溶物的质量分数为 0.2%，因此本标准拟定水不溶物的质量分数为 0.05%

#### 4.5.5 化学需氧量

是碳源及其重要的一个指标，它标志活性污泥所能利用碳源的含量，是碳源投加量的一个非常重要的计算依据，也是水处理行业中一个极其重要的指标，同时也是作为碳源进行销售的一种质量要求。20%乙酸钠型号的碳源 COD 要大于  $1.56 \times 10^5$ 。25%乙酸钠型号碳的源 COD 要大于  $1.95 \times 10^5$ 。检测方法稀释后按照 HJ 828-2017《水质 化学需氧量的测定》进行测定。

#### 4.5.6 pH

pH 是污水处理中极为重要的一个指标，直接影响到水处理构筑物中微生物的活性因此参照 GB/T22592-2008《水处理剂 pH 值测定方法通则》对本碳源进行测量，参照 HG/T5959-2021《生化法处理废（污）水用碳源乙酸钠》，以及丙烯酸废水制水处理碳源过程，碳源 pH 指标为 8-10。

#### 4.5.7 总磷

丙烯酸废水制水处理用碳源，直接影响到水处理构筑物中微生物的，而总磷往往是污水处理厂的主要控制指标之一，因此。参照 HG/T5959-2021《生化法处理废（污）水用碳源乙酸钠》碳源总氮指标为质量分数为 0.0005%

#### 4.5.8 总氮

丙烯酸废水制水处理用碳源，其碳源主要用于生物脱氮提高可生化性，而总氮往往是



污水处理厂的主要控制指标之一，因此总氮成为水处理药剂中非常重要的一个指标。参照HG/T5959-2021《生化法处理废（污）水用碳源乙酸钠》、丙烯酸废水生产过程、碳源回收过程等，碳源总氮指标为质量分数为0.015%。

#### 4.5.9 氯化物

丙烯酸废水制水处理用碳源，氯化物浓度直接影响到水处理构筑物中微生物的生存，同时，盐含量（氯化物是盐的一种）也为很多地区污水处理厂的管控指标。参照HG/T5959-2021《生化法处理废（污）水用碳源乙酸钠》碳源，氯化物质量分数为0.1%。

#### 4.5.9 甲醛含量

丙烯酸在生产过程中会伴随生产0.5%-2%的甲醛，而甲醛又有一定的生物毒性，因此甲醛的含量对与碳源而言，一个重要的指标，参照以甲醛生物毒性，投放方式，及污水排放指标，碳源中甲醛含量 $<200\text{mg/L}$

#### 4.5.10 重金属

水处理行业中重金属不仅作为极为重要的污染物控制指标，而且具有一定的生物毒性，因此必须在水处理药剂上加以控制，根据水处理行业污水排放标准和生物毒性要求，将汞、砷、铬、镉、铅作为控制指标，其质量分数分别为0.00002%、0.0005%、0.0005%、0.0002%、0.0005%。

#### 4.6 采样

按GB/T 6678-2003《化工产品采样总则》和GB/T6680-2003《液体化工产品采样通则》的规定进行。

对桶装液体产品，采样时应将采样器深入桶内，从上、中、下部位采样，每个部位采样量不少于300 mL，将所采样品混匀，从中取出约800 mL，分装于两只清洁、干燥的玻璃瓶中，密封。对于贮罐装液体产品，用采样器从罐的上、中、下部位采样，每个部位采样量不少于500 mL，将所采样品混匀，从中取出约800 mL，分装于两只清洁、干燥的玻璃瓶中，密封。在密封的样品瓶上粘上标签，注明：生产厂名、产品名称、批号、采样日期和采样者姓名。一瓶供检验用，另一瓶保存三个月备查用。

#### 4.7 检验分类

根据生产和使用实际，本标准确定外观及气味、乙酸钠含量、化学需氧量、pH值为出厂检验项目。密度、水不溶物、总氮、总磷、氯化物、汞、砷、铬、镉、铅等重金属为

型式检验项目，在正常连续生产情况下，每6个月进行一次型式检验。

有下列情况之一时亦应进行型式检验：

- 1.产品定型时；
- 2.停产半年以上，又恢复生产时；
- 3.工艺、原料或生产人员发生较大差异时；
- 4.质量技术监督部门提出型式检验要求时。

#### 4.8 标志、标签、包装、运输、贮存

##### 4.7.1 标志、标签

丙烯酸废水制水处理用碳源的包装上应涂有牢固、清晰的标志。注明：生产单位名称、产品名称、商标、产品标准号、批号、生产日期、毛重和净重。

产品应有标签，标签上应注明产品生产日期、合格证明、执行标准编号、批号。

##### 4.7.2 包装

液体产品采用聚乙烯塑料桶包装，每桶净质量25 kg、50 kg、250 kg、吨桶或依顾客要求而定。

包装容器应整洁、卫生、无破损，应符合GB/T 15346的规定。

##### 4.7.3 运输

运输设备应清洁卫生，产品在运输过程中严防暴晒、雨淋和受潮，不得与有毒、有害、有腐蚀性、强氧化性的物品混装、混运。

运输时应防止倒置，小心轻放，避免碰撞，切勿损坏包装。

##### 4.7.4 贮存

产品的存放地点应保持清洁、通风干燥、阴凉、严防日晒雨淋。不得与有害、有毒、有腐蚀性和含有异味的物品堆放在一起。

产品保质期为6个月。

#### 4.9 标准属性

本文件建议为推荐性团体标准。

#### 4.10 标准质量要求

表 4-1 丙烯酸废水制水处理用碳源质量要求

项目	指标	
	I 型	II 型

乙酸钠, %	≧	20	30
密度, Kg/m <sup>3</sup>	≧	1.12×10 <sup>3</sup>	1.14×10 <sup>3</sup>
水不溶物的质量分数	≤	0.05	0.05
化学需氧量 (COD) ,mg/L	≧	1.9×10 <sup>5</sup>	2.6×10 <sup>5</sup>
pH 值	≤	8.0-10.0	8.0-10.0
总磷/%	≤	0.0005	0.0005
总氮/%	≤	0.015	0.015
甲醛, mg/L	≤	200	200
氯化物/%	≤	0.1	0.1
汞 (Hg) mg/kg	≤	0.2	0.2
砷 (As) mg/kg	≤	5	5
铬 (Cr) mg/kg	≤	5	5
镉 (Cd) mg/kg	≤	2	2
铅 (Pb) mg/kg	≤	5	5

## 5 方法验证

### 5.1 分析方法的确定

#### 5.1.1 乙酸钠含量的测定

参照 GB/T1628-2020 标准（工业冰乙酸）的方法测定计算乙酸钠含量，

##### 5.1.1.1 方法提要

试样经过量硫酸酸化后，加热去除乙酸，以酚酞溶液为指示剂，用氢氧化钠标准滴定溶液返滴定，测定试样中乙酸钠含量。

##### 5.1.1.2 试剂和材料

- a) 无二氧化碳水；
- b) 氯化钡溶液：100mg/L；
- c) 硫酸标准溶液： $c(\frac{1}{2}H_2SO_4) \approx 0.1mol/L$ ；
- d) 氢氧化钠标准滴定液： $c(NaOH) \approx 0.1mol/L$ ；
- e) 酚酞指示剂：10g/L。

##### 5.1.1.3 分析步骤

###### 5.1.1.3.1

取适量试样，置于表面皿中，逐滴滴加氯化钡溶液。若出现浑浊，按 5.1.1.3.2 进行测

定。若不浑浊则按 5.1.1.3.3 进行测定。

#### 5.1.1.3.2

称取约 0.3g 试样，精确至 0.2mg，置于 250mL 锥形瓶中，加入 25mL 无二氧化碳的水。加入两滴酚酞指示剂，若呈现粉红色，用硫酸标准溶液滴加之无色，再准确加入 30.00mL 硫酸标准溶液，在电炉上煮沸近干（若出现白色烟雾，则应重新测定）。冷却至室温后，加入 20 无二氧化碳水，摇匀。滴加 2 滴~3 滴酚酞指示剂，用氢氧化钠标准滴定溶液滴至微红色。同时做空白实验

#### 5.1.1.3.3

称取约 0.3g 试样，精确至 0.2mg，置于 250mL 锥形瓶中，加入 25mL 无二氧化碳的水。再准确加入 30.00mL 硫酸标准溶液，在电炉上煮沸近干（若出现白色烟雾，则应重新测定）。冷却至室温后，加入 20 无二氧化碳水，摇匀。滴加 2 滴~3 滴酚酞指示剂，用氢氧化钠标准滴定溶液滴至微红色。同时做空白实验

#### 5.1.1.4 结果计算

乙酸钠含量以质量分数  $w_1$  计，数值以%表示，按公式计算

$$w_1 = \frac{(V_0 - V) cM \times 10^3}{m} \times 100 \quad (1)$$

式中：

$V_0$ —空白试验消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积的数量，单位为毫升(mL)；

$V$ —试样消耗的氢氧化钠标准滴定液的体积的数值，单位为毫升(mL)；

$c$ —氢氧化钠标准滴定液的实际浓度的准确值，单位为摩尔每升 (mol/L)；

$M$ —乙酸钠的摩尔质量的数值，单位为克 (g) ( $M=82.03$ )；

$m$ —试料的质量的数量，单位为克 (g)

#### 5.1.1.5 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的绝对差值不大于 0.2%。

#### 5.1.3 密度的测定

按 GB/T22594-2018《水处理剂 密度测定方法通则》规定的方法进行测定。

### 5.1.3 水不溶物的测定

#### 5.1.3.1 方法提要

试样用水溶解后，经过滤、洗涤，烘干至恒量，求出水不溶物的含量。

#### 5.1.3.2 仪器设备

5.1.3.2.1 坩埚式过滤器：滤板孔径为 5 μm~15 μm。

5.1.3.2.2 电热干燥箱：温度可保持在 105℃±2℃。

#### 5.1.3.3 试验步骤

称取约 30 g 试样，精确至 0.01g，置于 400mL 烧杯中，加 200mL 水使之溶解。用已于 105℃±2℃ 恒量的坩埚式过滤器过滤，用水洗涤 10 次，每次用水 20mL。将过滤器连同滤渣在 105℃±2℃ 下干燥至恒量。

#### 5.1.3.4 结果计算

水不溶物含量以质量分数  $w_1$  计，按式（2）计算：

$$w_1 = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (2)$$

式中

$m_2$ —干燥后坩埚式过滤器和滤渣的质量的数值，单位为克（g）；

$m_1$ —坩埚式过滤器的质量的数值，单位为克（g）；

$m$ —试料的质量的数值，单位为克（g）。

计算结果表示到小数点后两位。

#### 5.1.3.5 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.02%。

### 5.1.4 化学需氧量（COD<sub>Cr</sub>）的测定

按 HJ828-2017《水质 化学需氧量 重铬酸盐法》标准标准中化需氧量的测定。

#### 5.1.4.1 方法提要

在试样中加入已知量的重铬酸钾溶液，并在强酸介质下以银盐作催化剂，经沸腾回流后，以试亚铁灵为指示剂，用硫酸亚铁铵滴定水样中未被还原的重铬酸钾，由消耗的重铬

酸钾的量计算出消耗氧的质量浓度。

#### 5.1.4.2 试样溶液的制备

称取 10 g 试样，精确至 0.01 g，加水转移至 1 L 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，此为试液 A。移取适量试液 A 至 100 mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀得到稀释后待测溶液。采用逐级稀释法，应使待测溶液中 CODCr 范围在 100 mg/L~700 mg/L。若稀释液有固体杂质，可用中性滤纸过滤。

#### 5.1.4.3 测定

取稀释后待测液按 HJ 828-2017 中 9.2 规定的方法测定。

#### 5.1.4.4 结果计算

试样中化学需氧量（CODCr）以质量浓度 $\rho_1$ 计，单位以毫克每升（mg/L）表示，按式（3）计算：

$$\rho_1 = \rho \cdot \frac{V_A}{m/\rho_0} \cdot f \dots\dots\dots (3)$$

式中：

$\rho$ —按照 HJ 828-2017 中第 10 章的公式（1）（取  $f=1$ ）计算得到的化学需氧量的质量浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；

$V_A$ —试液 A 的总体积的数值，单位为毫升（ml）（ $V_A=1000$ ）；

$m$ —试样的质量的数值，单位为克（g）；

$\rho_0$ —20℃下试样的密度的数值，单位为克每立方厘米（g/cm<sup>3</sup>）；

$f$ —试液 A 的稀释倍数。

计算结果以科学计数法表示，保留到小数点后两位。

#### 5.1.5 pH 的测定

按标准 GB/T 22592-2008 《水处理剂.pH 值测定方法通则》标准 pH 中的测定。

##### 5.1.5.1 方法提要

将配有测量电极和参比电极的酸度计浸入同一被测溶液中，测量试验溶液的 pH 值。

### 5.1.5.2 仪器设备

酸度计：精度为 0.02pH 单位，配有玻璃测量电极和饱和甘汞参比电极或复合电极。

### 5.1.5.3 试验步骤

将适量试样倒入烧杯中，将电极浸入溶液，在已定位的酸度计上读出 pH 值。

### 5.1.6 总磷的测定

按 HJ 636-2011《水质 总氮的测定》（碱性过硫酸钾-消解紫外分光光度法）的规定进行。

#### 5.1.6.1 原理

在中性条件下用过硫酸钾使试样消解，将所含磷全部氧化为正磷酸盐。在酸性介质中，正磷酸盐与钼酸铵反应，在钨盐存在下生成磷钼杂多酸后，立即被抗坏血酸还原，生成蓝色的络合物。

#### 5.1.6.2 试样溶液的制备

称取 10 g 试样，精确至 0.01 g，加水转移至 100 mL 容量瓶中，用水定容至刻度，摇匀，此为试液 C。移取适量试液 A 于 100 mL 容量瓶中，采用逐级稀释法，用水稀释至刻度，摇匀，使待测溶液中总磷含量范围在 0.01 mg/L~0.6 mg/L。

#### 5.1.6.3 测定

移取稀释后的待测溶液 25 mL 按 GB/T 11893-1989 中的 6.2.1.1 进行消解，按 6.2.2~6.2.4 规定的方法测定，同时进行空白试验。若消解后的溶液呈黄色，则应减少待测溶液的取样量重新进行消解。

#### 5.1.6.4 结果计算

试样中总磷的含量以质量分数  $w_2$  计，按式（4）计算：

$$w_2 = \frac{m_0 / V_0 \cdot f \cdot V_C \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (4)$$

式中：

$m_0$ —由 GB/T 11893-1989 的校准曲线查得的待测溶液磷含量的数值，单位为微克（g）；

$V_0$ —测定用待测溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

$f$ —试样 C 的稀释倍数；

$V_C$ —试液 C 的总体积的数值，单位为毫升（mL）（ $V_C=100$ ）；

$m$ —试样的质量的数值，单位为克（g）。

计算结果保留两位有效数字。

### 5.1.7 总氮的测定

按 GB/T 24164-2009 和 GB/T24167-2009 的规定进行。

#### 5.1.7.1 原理

在 120 °C ~ 124 °C 下，碱性过硫酸钾溶液使样品中含氮化合物的氮转化为硝酸盐，采用紫外分光光度法于波长 220 nm 和 275 nm 处，分别测定吸光度  $A_{220}$  和  $A_{275}$ ，两者差值为校正吸光度  $A$ ，总氮（以 N 计）含量与校正吸光度  $A$  成正比。

#### 5.1.7.2 试样溶液的制备

称取 10 g 试样，精确至 0.01 g，加水转移至 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此为试液 D。移取 10 mL 试液 D 至 100 mL 容量瓶中，加上稀释至刻度，摇匀。必要时，采用逐级稀释法，用水稀释至刻度，摇匀，使待测溶液中总氮含量范围在 0.20 mg/L ~ 7.00 mg/L。

#### 5.1.7.3 测定

移取 10 mL 试样溶液于 25 mL 具塞磨口玻璃比色管中，加入 10.00 mL 碱性过硫酸钾溶液（HJ 636-2012 中的 6.11），按 HJ 636-2012 中的 9.1 规定的方法测定。在绘制校准曲线时，碱性过硫酸钾溶液的加入量为 10.00 mL。

#### 5.1.7.4 结果计算

试样中总氮含量以质量分数  $w_3$  计，按式（5）计算：

$$w_3 = \frac{\rho f V_D \times 10^{-3}}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (5)$$

式中：

$\rho$ —由 HJ 636-2012 中 10.1 的公式（5）计算得到的总氮（以 N 计）的质量浓度的数值，单位毫克每升（mg/L）；

$f$ —试液 D 的稀释倍数（ $f=10$ ）；

$V_D$ —试液 D 的总体积的数值，单位为毫升（mL）（ $V_D=100$ ）；

$m$ —试样的质量的数值，单位为克（g）。

计算结果保留两位有效数字。



### 5.1.8 氯化物的测定

按 HG/T5960-2021《废（污）水处理用复合碳源》中氯化物的检测方法进行检测。

#### 5.1.8.1 方法提要

在酸性条件下，溶液中的氯化物与硝酸银溶液反应生成氯化银沉淀，使溶液浑浊。与标准比浊溶液进行目视比浊。

#### 5.1.8.2 试剂和材料

##### 5.1.8.2.1

硝酸溶液：1+3。

##### 5.1.8.2.2

硝酸银溶液：17 g/L。

##### 5.1.8.2.3

氯化物标准贮备溶液(Cl)：0.1 mg/mL。

##### 5.1.8.2.4

氯化物标准溶液：10 ug/mL。移取 10.00 mL 氯化物标准贮备溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液现用现配。

#### 5.1.8.3 试验步骤

##### 5.1.8.3.1

样品溶液的制备：准确称取 10 g 样品，精确至 0.01 g，加水溶解后转移至 50 mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。

##### 5.1.8.3.2

标准比浊溶液的制备：用移液管量取氯化物（Cl）标准溶液 5.0 mL 于 25 mL 比色管中，加 2 mL 硝酸溶液，再加入 2 mL 硝酸银溶液，用水稀释至刻度，摇匀，于暗处放置 10 min。

5.1.8.3.3 用移液管量取 2 mL 样品溶液于 25 mL 比色管中，与标准比浊溶液同时同样处理。其浊度不得大于标准比浊溶液。

### 5.1.9 甲醛的测定

按 HJ601-2011《水质 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法》进行测定。

## 5.1.10 重金属的测定

### 5.1.10.1 汞 (Hg) 和 砷 (As) 含量的测定

按 GB/T 33086 规定的方法测定。

### 5.1.10.2 镉 (Cd)、铬 (Cr) 和铅 (Pb) 含量的测定

按 GB/T 37883 规定的方法测定。

## 5.2 分析方法验证

## 5.3 中小试验验证

### 5.3.1 中小实验背景

丙烯酸废水制水处理碳源的相关中小试试验，是与山东某丙烯酸生产公司合作开展，该公司年产 10 万吨/年丙烯，采用丙烯氧化法生产丙烯酸，在生产过程中，氧化气的水吸收液经甲苯共沸蒸馏，塔釜可以获取粗丙烯酸，馏出液经油水分离，甲苯回到共沸工段，剩下的废水即该项目产生的废水。主要有醋酸、甲醛、少量丙烯酸等。该股废水中主要包含的甲醛和乙酸，其中甲醛约 0.6~1.2%，乙酸约 3~5%，PH≈2，COD≈6×10<sup>4</sup>mg/L，该废水每天产生约 300 吨/天。

### 5.3.1 中试进度

2021 年 11 月 11 日-11 月 25 日，设备进场，安装调试；

2021 年 11 月 25 日-12 月 10 日，甲醛去除工艺确定；

2021 年 12 月 10 日-12 月 22 日，碳源浓缩，生化残留等相实验；

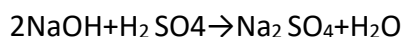
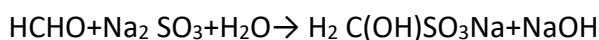
2021 年 12 月 22 日-2022 年 1 月 20 日，碳源成分检测，相关补充实验。

### 5.3.2 甲醛预处理中试数据与结果讨论

#### 5.3.2.1.检测方法 & 检测结果评估

##### 5.3.2.1.1 甲醛测定

本实验甲醛测定主要反应原理是甲醛能与过量的中性亚硫酸钠溶液起加成反应,生成甲醛合亚硫酸钠和氢氧化钠,以百里香酚酞作指示剂,用硫酸标准滴定溶液滴定释出的氢氧化钠,从而求得甲醛的含量。反应式如下:



根据上述反应，测定氢氧化钠的含量来确定甲醛的含量。

质控样检测结果：配置浓度为 10000-9250mg/L，考虑到高浓度甲醛溶液的挥发性等原因实际浓度可能低于标定值，检测结果为 9305mg/L。且反应产生的甲酸及甲酸钠，糖类的物质不影响本方法检测。因此基本满足定性分析要求。

### 5.3.2.1.2 COD 测定

本实验 COD 测定主要重铬酸盐法和分光光度法检测，其分析准确性和精度基本满足本次中试实验要求。

### 5.3.2.2. 甲醛预处理反应小试及中试实验数据及结论

#### 5.3.2.2.1 有无引发剂甲醛去除效率的影响

表 5-1 模拟废水加入引发剂效果

模拟废水	引发剂	开始反应 pH	反应终止 pH	反应时间	甲醛浓度 (g/l)
6%乙酸钠+0.84%					8.3
甲醛+0.4%氢氧化钠	0.1%	11.8	11.6	20mim	未检出
		11.8	10.9	120mim	0.35

实验反应水样如下图 5-1 所示



图 5-1，左为加入糖引发剂，右为未加入糖引发剂

实验结论：

1. 加入引发剂甲醛的去除效率为 100%，未加入去除效率为 95%，即加引发剂反应彻底；
2. 加入引发剂可极大提高反应时间，反应时间缩短为原来的六分之一；
3. 加入引发剂可极大的降低碱的消耗量，也即为后期减少碱的成本提供了可能性。

#### 5.3.2.2.3 不同 pH 条件下甲醛的去除效果：

不同 pH 条件下的甲醛的去除效果如表 5-4

5-4 不同 pH 条件下甲醛的情况

	pH	催化剂	甲醛含量 (g/L)	去除效率%	备注
水	2.3		8.99		
	8-9		4.67	48	
	13		未检出	100	
	12		0.67	92	出水 pH 为 10
	14		0.22	97	出水 pH 为 13

实验结论:

若进水 pH 为 8-9 则该反应甲醛残留较多;

提高碱的用量可以减低甲醛的残留;

高 PH 催化条件下, 可将给废水的甲醛含量降低到 200mg/L 以下, 以保证甲水平。

#### 5.3.2.2.4 引发剂协同多次实验

在高 pH, 加入引发剂条件下取丙烯酸废水进行甲醛去除实验。实验结果如表 5-2:

表 5-2 高 pH, 引发剂实验

序号	酸量	甲醛含量 (g/L)	去除效率%	备注
1		8.99		原水
2	2.8%	0.17	98	
3	2.7%	0.056	99.3	
4	2.6%	0.135	98.5	
5	2.6%	0.135	98.5	
6	3.0%	0.2247	97.5	
7	3.1%	0.112	98.8	
8	3.2%	0.112	98.8	
9	3.2%	0.156	98.3	

经过多次重复实验证明该废水在, 上次引发剂+高 pH 自催化体系反应比较稳定; 经过多次实验发现, 单纯高 pH 加催化剂引发反应体系同样可以达到相同的反应结果; 并将多次小试扩大到中试 (图 5-2,5-3 为中小试实验图), 效果也可重现。



图 5-2 小试实验图



图 5-3 中试实验图

5.3.2.2.5 综上实验结果，形成如下结论；

加入引发剂可以提高反应速率和反应效率

提高碱度能有效提高反应效率。碱度不够则会有大量的甲醛残留

考虑到成本及实验结果可将本反应初设反应条件定为将水调至中性后再加入 4-5%的氢氧化钠。

### 5.3.2.3 甲醛去除实验结论

1..高 pH 加引发剂反应体系可将甲醛去除到可控范围，且不产生任何固体废弃物，反应稳定；

2.缩醛法去甲醛不能将甲醛去除很干净，从技术和经济考虑都不可行，因此不采用。

综上采用高 pH 加引发剂法作为去除甲醛预处理工艺。

## 5.3.3 碳源回收及生化评估数据及讨论

### 5.3.3.1 碳源回收实验

通过探索和优化筛选出甲醛去除工艺，将废水做预处理，处理后水样，在 50L 的旋转蒸发器做浓缩，浓缩 3.5 倍实验结果如表 5-3：

表 5-3 回收碳源部分指标

水样名称	COD (mg/L)	BOD5(mg/L)	甲醛(mg/L)	pH
原水	56000			
浓缩液即碳源	1920000		33.5	7.7
馏出液	4540	1650	26.8	4.1
备注	主要成分数据见附件一、附件二			

丙烯酸废水制水处理碳源中小试实验碳源的主要指标及废水成分如下表 5-4 所示。

表 5-4 碳源检测指标

序号	测试项目	测试结果	单位	测试方法/仪器
1	乙酸钠	174.6	g/L	HPLC
2	密度			
3	水不溶物的质量分数			
4	化学需氧量 COD <sub>c</sub>	1.92*10 <sup>5</sup>	mg/L	重铬酸盐法
5	pH 值	7.76		
6	总磷	4.11	mg/L	ICPMS
7	总氮	0.01	%	凯氏定氮法
8	氯化物	141	mg/L	离子色谱法
9	汞	未检出 (<0.01)	mg/L	ICPMS
10	砷	未检出 (<0.05)	mg/L	ICPMS
11	铬	0.21	mg/L	ICPMS
12	镉	未检出 (<0.003)	mg/L	ICPMS
13	铅	未检出 (<0.040)	mg/L	ICPMS

上述所有指标均满足碳源使用要求和 HG/T5959-2021《生化法处理废（污）水用碳源乙酸钠》乙酸钠要求。

### 5.3.3.2 可生化性实验验证

考虑到聚糖反应产物中存在生化性较差的左旋糖，且废水本身还带有烯丙醇、丙烯酸、丙烯醛、苯甲醛等可能的杂质，因此需要对预处理反应之后的产水进行可生化评估。评估使用好氧曝气方法，取适量的碳源，加入小试好氧生物反应器，反应 24 小时后，检测 COD 变化，数据结果如图 5-4，生化残留图 5-5：

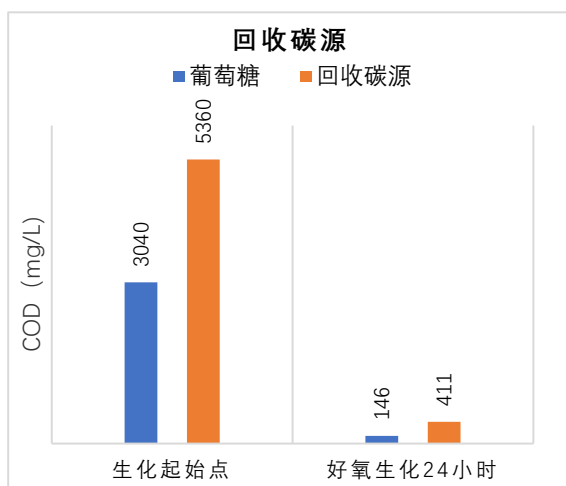


图 5-4 生化数据图

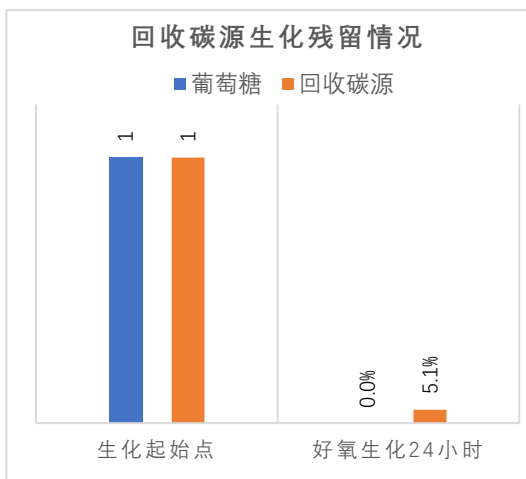


图 5-5 生化残留图

通过上述数据发现;提取的碳源生化残留仅剩 5%,生物残留低。符合污水处理厂碳源使用条件。

反应所得水样作为反硝化碳源，以化学纯醋酸钠为对照组，同时加入硝态氮 250ppm 测试了兼氧状态下反硝化的效果。最终的总氮指标都达到了 25ppm 以下，没有什么差距，反映了本产品作为反硝化碳源的性能和纯醋酸钠基本没有区别具体结果见图 5-6。

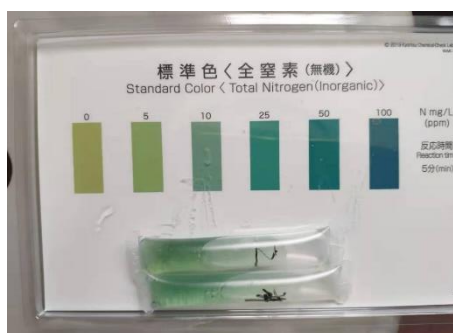


图 5-6.图中两个样品，“乙”指醋酸钠，“样”指反应的水样

实验结论：回收物质通过初步小试实验证明基本具备作为碳源的条件，碳源资源化回收路线可行。

### 5.3.4 同类型行业数据分析

为了验证丙烯酸废水制水处理碳源具有代表性，在中小试过程中还寻找不同的丙烯酸生产厂，取丙烯酸废水开展相关小试实验数据如下表 5-5

表 5-5 不同客户甲醛预处理前后数据表

序号	甲醛	乙酸钠(以乙酸根计) (mg/L)	甲酸 (mg/L)	COD (mg/L)	甲醛 (mg/L)

客户 1	预处理前	59311.37	4408.9	36700	20144
	预处理后	59269.88	5444.3	38900	39.5
客户 2	预处理前	49867.98			17000
	预处理后	49867.98	16500	140000	0.365
客户 3	预处理前	30000	8800	56000	8200
	预处理后	30000	8800	57000	21

由于预处理非常有效，效果和山东某丙烯酸生产企业效果类似，仅需验证预处理是否有效即可，后续浓缩等工艺较为简单无需验证，试验和数据表明，本标准同样适用于其他的丙烯酸废水制污废水处理碳源上。

### 5.3.5 碳源产品检测数据与标准对照情况

表 5-6 碳源产品与本标准对照情况

项目	本标准指标		样品检测结果
	I 型	II 型	
乙酸钠, % $\geq$	20	30	17.4
密度, Kg/m <sup>3</sup> $\geq$	$1.10 \times 10^3$	$1.14 \times 10^3$	
水不溶物的质量分数, w/w% $\leq$	0.05	0.05	
化学需氧量 (COD), mg/L $\geq$	$1.9 \times 10^5$	$2.6 \times 10^5$	$1.93 \times 10^5$
pH 值	8.0-10.0	8.0-10.0	7.76
总磷, % $\leq$	0.0005	0.0005	0.00041
总氮, % $\leq$	0.015	0.015	0.01
氯化物, % $\leq$	0.1	0.1	0.0014
硫酸盐 (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) 的质量分数			0.00048
甲醛, mg/L $\leq$	200	200	33.5
汞 (Hg), mg/kg $\leq$	0.2	0.2	未检出 (< 0.01mg/L)
砷 (As), mg/kg $\leq$	5	5	未检出 (< 0.04mg/L)
铬 (Cr), mg/kg $\leq$	5	5	未检出 (< 0.01mg/L)
镉 (Cd), mg/kg $\leq$	2	2	未检出 (< 0.003mg/L)
铅 (Pb), mg/kg $\leq$	5	5	未检出 (< 0.21mg/L)

## 6 与现行法律、法规、政策及相关标准的协调性

本标准是在我国法律、法规、政策及相关国家标准的要求下，结合丙烯酸生产企业和



碳源使用企业的行业特点，规定了丙烯酸废水制水处理用碳源的要求、试验方法、检验规则和标志、包装、运输和贮存，与现行法律、法规、政策具有很好的协调性。

#### **7 贯彻标准的要求和措施建议**

标准发布后开始实施。

#### **8 废止现行行业标准的建议**

无

#### **9 重要内容的解释和其他应予以说明的事项**

无