

T/SDEPI

团 体 标 准

T/SDEPI XXX—2022

工业废水臭氧催化氧化深度处理技术规程

Industrial Wastewater Catalytic Ozonization Advanced Treatment Technical Rules

(征求意见稿)

2022 - XX - XX 发布

2022 - XX - XX 实施

山东省环境保护产业协会 发布

目 次

前 言.....	II
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 污染物和污染负荷.....	3
5 总体要求.....	3
6 工艺设计.....	4
7 检测和控制.....	6
8 施工与安装.....	6
9 运行管理.....	7

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。

本文件由山东省环境保护产业协会提出并归口。

本文件起草单位：山东华特环保科技有限公司、山东省环境保护产业协会。

本文件主要起草人：赵士燕、王炳富、刘清安、王志法

工业废水臭氧催化氧化深度处理技术规程

1 范围

本标准规定了工业废水深度处理工程中所采用的臭氧催化氧化工艺的总体要求、工艺设计、设备选型、检测与控制、施工验收、运行管理的技术要求。

本标准适用于工业企业、工业园区新建、扩建、改建污水处理站臭氧催化高级氧化单元工艺的设计、施工验收、运行管理，可作为可行性研究、环境影响评价、工艺设计、工程验收、运行管理的技术依据。

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，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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。

GB 50014	室外排水设计规范
GB 50013	室外给水设计规范
GB 50335	污水再利用工程设计规范
GB 50015	建筑给水排水设计规范
GB 50069	给水排水工程构筑物结构设计规范
GB 50009	建筑结构荷载规范
GB 50191	构筑物抗震设计规范
GB 50141	给水排水构筑物工程实施及验收规范
GB 50204	混凝土结构工程施工质量验收规范
GB 50205	钢结构工程施工质量验收规范
HJ/T 355	水污染源在线监测系统运行与参考技术规范
CJJ 60	城市污水处理厂运行、维护及安全安全技术规程
CJ/T 51	城市污水水质检验方法标准
HGT 3927	工业活性氧化铝
CJ/T 43	水处理用滤料
GBJ 87	工业企业噪声控制设计规范
GB Z1	工业企业设计卫生标准
GB 12348	工业企业厂界噪声标准
GB 50352	民用建筑设计通则
GB 3096	声环境质量标准
GB 50016	建筑设计防火规范
GB 50222	建筑内部装修设计防火规范
CJJ 31	城镇污水处理厂附属建筑和附属设备设计标准
GB 50011	建筑抗震设计规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 工业废水 industrial wastewater

指工业生产过程中产生的废水、污水和废液，其中含有随水流失的工业生产用料、中间产物和产品以及生产过程中产生的污染物。

3.2 工业企业 industry enterprise

指从事工业生产经营活动或提供工业性劳务的经济组织，包括重工业企业和轻工业企业。

3.3 工业园区 industry zone

指专供工业设施设置、使用的地区。

3.4 臭氧催化氧化 ozone catalytic oxidation

臭氧在催化剂的作用下形成自由基（羟基自由基、超氧自由基、单线态氧），通过产生的自由基对污水中污染物进行氧化降解的过程。

3.5 非均相催化 heterogeneous catalysis

催化剂和反应物处于不同相内的催化反应。

3.6 非均相催化剂 heterogeneous catalyst

指与反应物属不同相的催化剂。

3.7 O/C比 O/C ratio

臭氧（O₃）投加量和化学需氧量（COD_{Cr}）去除量的比值。

3.8 气水顺流 air water co-current

水和气的流动方向相同。

3.9 气水逆流 air water counter-current

水和气的流动方向相反。

3.10 稳定性 stability

催化剂的稳定性通常以寿命来表示，它是指催化剂在使用条件下，维持一定活性水准的时间（单程寿命），或经再生后的累计时间（总寿命）。

3.11 活性组分 active material

对催化剂的活性起主要作用的组分。

3.12 载体 carrier

活性组分的基底或粘结剂。

3.13 活性 activity

催化剂的活性是表示催化剂加快化学反应速率程度的一种度量。

3.14 空速 no load flow rate

在流动体系中，物料的流速（体积/时间）除以催化剂的体积就是体积空速。单位是 s⁻¹ 或 h⁻¹。

3.15 接触时间 reaction duration

反应物料与催化剂接触的平均时间，为空速的倒数，也称空时，用 τ 表示。

3.16 滤板 filter plate

具有配水作用，并承载催化剂和承托层，具有一定承载强度和水平精度要求的托板。

3.17 承托层 support layer

为防止催化剂从配水系统中流失，在配水系统和非均相催化剂层之间设置的粒状材料层。

3.18 非均相催化剂层 heterogeneous catalyst layer

在臭氧催化氧化处理废水过程中，对臭氧具有催化作用的材料层。

3.19 反冲洗时间 rewash duration

催化剂层反冲洗所经历的时间，单位 min。

3.20 反冲洗强度 rewash intensity

反冲洗水或反冲洗空气在单位时间内通过单位面积催化剂层的流量，一般以 $L/(m^2 \cdot s)$ 为单位。

3.21 气水联合反冲洗 air water co-rewash

为提高水反冲洗的效果，同时采用空气辅助冲洗的反冲洗方式。

3.22 反洗周期 rewash period

指完成反冲洗后开始运行到再次进行反冲洗的整个间隔时间。

4 污染物和污染负荷

4.1 臭氧催化氧化系统用于炼焦化学工业企业 COD 的去除及可生化性的提高。

4.2 臭氧催化氧化系统的工艺参数的选用宜根据小试、中试试验或参考类似工程案例确定。

4.3 臭氧催化氧化系统进水悬浮物浓度 (SS) 应小于 10mg/L。

4.4 臭氧催化氧化系统进水 pH 应控制在 7~9 之间。

4.5 臭氧催化氧化系统进水总碱度与总硬度之和宜小于 2000mg/L。

4.6 当污水中臭氧催化氧化抑制剂较高时，宜采用相关措施保证臭氧催化氧化污水处理系统的处理效果。

4.7 臭氧催化氧化系统应设置臭氧尾气消除装置或其他保证尾气达标的措施。

4.8 如臭氧催化氧化系统后接生化处理或膜处理，需在臭氧催化氧化池后设稳定池，以消除废水中残余臭氧对后续处理系统的影响。

5 总体要求

5.1 臭氧催化氧化系统可用于市政或工业污水的深度处理或预处理工程，本规范规定了臭氧催化氧化系统在炼焦化学工业企业污水处理工程中的应用。

5.2 臭氧催化氧化系统用于深度处理工程，可单独使用，也可与其他污水处理工艺组合使用。工艺流程的选择应根据进水水质及处理要求，通过技术、经济 and 环境影响等因素综合分析后确定。

5.3 臭氧催化氧化池除池深外，有一定的水头损失，高程设置应考虑后续设备的配合。

5.4 臭氧催化氧化池反冲洗出水应回流到调节池进行二次处理。

5.5 臭氧发生装置单元的气源宜采用氧气源。

5.6 臭氧发生装置单元的氧气源，应根据气源成本、臭氧的发生量、场地条件以及臭氧发生的综合单位成本等因素选择液氧、空气 PSA 或 VPSA 制氧或能满足气源要求的其他富氧源。

5.7 检测控制单元应由检测仪表和控制单元构成。

- 5.8 臭氧催化氧化系统的构筑物应根据当地气温和环境等条件，采取防冻、防腐蚀等措施，处理构筑物应符合 GB50069、GB50009 和 GB50191 的有关规定。
- 5.9 工程设计应符合 GB50013、GB50014、GB50335 等国家现行的有关标准和技术规范的要求。
- 5.10 应根据工艺运行要求设置检测与控制系统，实现运行管理自动化。
- 5.11 在污水处理厂（站）建设、运行过程中产生的废水、污水、废渣、噪声及其他污染物的治理与排放，应执行国家环境保护法规和标准的有关规定，防止二次污染。
- 5.12 污水处理厂（站）的设计、建设应采取有效的隔声、消声、绿化等降低噪声的措施，噪声和振动控制的设计应符合 GBJ87 的要求，机房内、外的噪声应分别符合 GBZ1 和 GB3096 的规定，厂界噪声应符合 GB12348 的规定。
- 5.13 建（构）筑物应设置必要的防护栏杆，采取适当的防滑措施，并符合 GB50352 的规定。
- 5.14 水处理厂（站）区建筑物的防火设计应符合 GB50016 和 GB50222 等规范的规定。
- 5.15 水处理厂（站）的防洪标准不应低于城镇防洪标准，且有良好的排水条件。
- 5.16 水处理厂（站）选址和总体布置应符合 GB50014 的相关规定。总图设计应符合 GB50187 的相关规定。
- 5.17 水处理厂附属建筑和附属设备设计应符合 CJJ31 的规定，抗震设计应符合 GB50011 的规定。

6 工艺设计

6.1 一般规定

- 6.1.1 臭氧催化氧化系统进水 SS 应小于 10mg/L。
- 6.1.2 臭氧催化氧化系统应根据处理水质特点和处理要求，采用单级或多级串联处理，采用多级处理时，不超过三级。
- 6.1.3 臭氧催化氧化系统应根据处理水量大小，采用钢夯水池或钢制设备形式。钢夯水质一般为方形，钢制设备为圆形。
- 6.1.4 臭氧宜采用液氧源或富氧源臭氧发生器制备，臭氧浓度大于 135mg/L。
- 6.1.5 臭氧投加方式：采用微孔扩散、气液强制或抽吸等。
- 6.1.6 OC 比宜 1.2~1.8，具体数值可根据实验确定或参考类似工程。
- 6.1.7 臭氧催化氧化系统的接触时间不小于 0.25h。
- 6.1.8 臭氧催化氧化系统的空速不大于 4h^{-1} 。
- 6.1.9 进水应采用竖向流形式，流速不大于 12m/h。
- 6.1.10 为防止催化剂结垢或失活，应设置反洗系统。
- 6.1.11 臭氧催化氧化池从下至上应由布气系统、布水系统、滤板、承托层和非均相催化剂层组成。
- 6.1.12 臭氧催化氧化池的有效水深宜大于 7.5m。

6.2 微孔扩散方式投加臭氧

- 6.2.1 采用微孔扩散方式投加臭氧时，采用气水顺流、逆流或多级串联交迭逆顺流连续运行方式。
- 6.2.2 采用微孔扩散方式投加臭氧时，宜采用大阻力布气方式。该系统由一根主管及若干支管组成，反冲洗水、气由干管均匀分配进入各支管，支管上开有间距相等的布水孔。
- 6.2.3 布水系统一般采用管式大阻力配水系统。该系统由一根主管及若干支管组成，反冲洗水、气由干管均匀分配进入各支管，支管上开有间距相等的布水孔。

6.3 气液强制或抽吸投加臭氧

- 6.3.1 气液强制或抽吸投加臭氧宜采用射流投加装置或气液混合泵。

- 6.3.2 射流投加装置由增压泵、射流器组成。
- 6.3.3 增压泵宜采用变频控制。
- 6.3.4 增压泵的扬程宜大于 40m，水气比宜大于 2。
- 6.3.5 增压泵、气液混合泵、射流器宜采用耐臭氧腐蚀的 SS316 材质或其他材质。
- 6.3.6 气液混合泵的溶气量一般为 8-10%（体积分数）。

6.4 非均相催化剂

- 6.4.1 非均相催化剂宜采用负载型催化剂，载体可以为 γ - Al_2O_3 、Fe、硅铝等，活性成分为对臭氧具有催化性的过渡金属离子及其氧化物，如 Cu、Mn、Co、Ti 等。
- 6.4.2 非均相催化剂的制备宜采用共混法，以保证催化剂的性能稳定，提高重复利用率，降低催化剂制备成本。
- 6.4.3 非均相催化剂应比表面积大、孔隙率高、密度合适，质轻且有足够的机械强度，其物理性能应满足下表 1 要求。

表1 非均相催化剂性能参数

序号	名称	单位	参数	备注
1	粒径	mm	4-6	
2	堆密度	g/cm^3	0.6-0.8	
3	比表面积	m^2/g	≥ 200	
4	孔容	m^3/g	≥ 0.3	
5	抗压强度	N/颗	≥ 130	
6	磨损率	%	< 0.5	
7	吸水率	%	≥ 40	
8	粒度合格率	%	> 90	
9	活性组分含量	%	≥ 6	
10	使用寿命	年	≥ 10	

6.5 承托层

为防止催化剂流失、保持反冲洗稳定进行，需设置承托层。承托层应具有足够的强度和抗腐蚀性能，可采用卵石。与布水、布气系统接触的部分应选粒径较大的卵石，粒径至少比孔径大4倍以上。承托层粒径由下而上逐渐缩小，接触催化剂部分的粒径比催化剂大一倍。承托层高度一般为400~600mm。

6.6 滤板

支撑催化剂和承托层的滤板应具有合适的承载强度、水平精度和抗腐蚀性，并能起到均匀配水的作用。

6.7 反洗系统

6.7.1 臭氧催化氧化池的反洗系统包括反冲配水与布气系统。反冲洗一般采用管式大阻力配水系统。该系统由一根主管及若干支管组成，反冲洗水、气由干管均匀分配进入各支管，支管上开有间距相等的布水孔。

6.7.2 臭氧催化氧化池的反洗系统采用单独气洗、水洗、气水联合反冲洗的方式，冲洗强度和冲洗时间见下表 2。

表2 反冲洗强度和时间

序号	项目	单独气洗	气水联合冲洗	单独水洗	备注
1	强度 (L/(m ² ·S))	12-25	气: 10-15; 水 4-6	8-16	
2	时间 (min)	3-10	3-5	3-10	

注: 反洗周期为: 每天一次。

6.8 含臭氧污水管道

- 6.8.1 含臭氧污水输送管道材质宜选用 SS316、PE 或双相不锈钢等耐臭氧腐蚀的材质。
- 6.8.2 含臭氧污水输送管道配套阀门材质的选择应符合下列规定:
- (1) 密封材质宜选用三元乙丙、聚四氟乙烯等耐臭氧腐蚀的产品;
 - (2) 过流部件材质宜选用 SS316L、三元乙丙、聚四氟乙烯等耐臭氧腐蚀的材质。
- 6.8.3 含臭氧污水输送管道配套伸缩器、补偿器、柔性接头材质的选择应符合下列规定:
- (1) 伸缩器, 补偿器材质宜选用 SS316L;
 - (2) 柔性接头材质宜选用三元乙丙等耐臭氧腐蚀的材质。

6.9 池体形式及防腐

6.9.1 涂料防腐

臭氧催化氧化接触池内壁不应涂覆易被臭氧氧化的涂料。

6.9.2 混凝土自防腐

- (1) 臭氧催化氧化池内壁混凝土保护层厚度不宜小于 50mm;
- (2) 臭氧催化氧化池池体内外裂缝不宜大于 0.15mm;
- (3) 臭氧催化氧化池池体结构混凝土材料的耐久性基本要求 (水胶比、最大氯离子含量、最大碱含量) 均按强腐蚀环境等级选取, 宜添加抗裂防水剂;
- (4) 检修人孔的材质应耐腐蚀, 并具有良好的密封性。

6.9.3 钢制设备防腐

当氯离子浓度 $\leq 1000\text{mg/L}$ 时, 宜采用 SS316L; 当氯离子浓度 $> 1000\text{mg/L}$ 时, 宜采用搪瓷罐体、钢衬 PO、钢衬四氟、钢衬塑等耐腐蚀材质。

7 检测和控制

- 7.1 各类机电设备的运行状况宜就地在操作屏上显示, 并应操作便捷、清晰明了, 参数齐全、可读性强。
- 7.2 建(构)筑物以及各类检测仪表、电气控制设备应共用接地, 无电气、控制系统的建(构)筑物的接地电阻不应大于 4Ω , 有电气控制系统的建(构)筑物的接地电阻不应大于 1Ω 。
- 7.3 臭氧催化氧化单元宜设置独立的配电间和控制室, 安装臭氧配套的电气控制系统。

8 施工与安装

- 8.1 臭氧催化氧化系统的施工与安装除应符合本规程外, 尚应按现行国家标准《给水排水构筑物工程施工及验收规范》GB50141、《机械设备安装工程施工及验收通用规范》GB50231、《电气装置安装工程低压电器施工及验收规范》GB50254 的规定执行。
- 8.2 臭氧催化氧化系统的施工与安装内容包括各设备的就位、固定, 设备之间的管线及线缆连接。
- 8.3 设备就位时应按照平面布置图位置摆放、找平找正, 横向纵向水平度应不大于 $2.5\text{mm/m} \sim 5\text{mm/m}$ 。
- 8.4 安装设备的地面应坚固、平整, 并应同时考虑安装后地面需要铺设瓷砖等的应对调整方案。

8.5 设备包装在就位安装时应暂时保留。除底座、设备接口处包装外，其余部分包装应到安装结束、开始调试前拆除。

8.6 安装结束后，应对所完成的安装内容及质量按设计要求进行检查：

- (1) 将设备安装检查内容和结果记录；
- (2) 确认所有设备、仪器仪表、阀门、管道、线缆等的就位和连接状况；
- (3) 确认各设备内部及连接管道的清洁状况；
- (4) 供电开关、配电设备的安装与电试验应符合设计文件及当地供电部门的要求。

9 运行管理

9.1 运营方应制定管理制度、岗位操作规程、安全操作规程、设施和设备维护保养手册及应急预案，并应符合现行行业标准《城镇污水处理厂运行、维护及安全技术规程》CJJ60的有关规定。

9.2 操作人员应掌握处理工艺和设备的运行、维护要求及技术指标。

9.3 臭氧催化氧化系统维护应符合下列规定：

- (1) 维护、维修记录应包括电气、仪表、机械设备累计运行记录和维护、维修与保养记录；
 - (2) 操作人员应每日进行巡视检查；
 - (3) 应保持设备表面清洁；
 - (4) 应按设备的维修保养手册保养维护；
 - (5) 设备出现故障后应及时排除，更换易损部件，并应做维护和交接班记录；
 - (6) 应检查库存备品备件情况，并及时订货、补充；
 - (7) 应对各类仪器、仪表进行检查和校验。
-