

难降解有机物废水处理技术

——HEOCCT O₃/H₂O₂协同催化氧化技术

金科环境股份有限公司

2024年4月

目 录

- 01 | 技术背景
- 02 | 技术介绍
- 03 | 技术优势和核心竞争力
- 04 | 荣誉、奖项和技术价值
- 05 | 应用案例

Part 01

技术背景



- 2015年1月实施新版《环境保护法》以来，现代煤化工项目将执行能源、化工等领域现行最严指标或更高的环保标准。缺乏纳污水体区域的煤化工项目，必须实现废水“零排放”；
- 2017年《煤炭深加工产业示范十三五规划》指出：无纳污水体的新建示范项目需通过利用结晶分盐等技术将高含盐废水资源化利用，实现污水不外排；
- 2017年《火电厂污染防治技术政策》鼓励采用蒸发干燥或蒸发结晶等处理工艺，实现脱硫废水不外排；
- 2021年《“十四五”工业绿色发展规划》加大废水循环利用，推进绿色低碳减污技术如高盐废水催化氧化处理等技术的推广应用；
- 2021年《工业废水循环利用实施方案》，到2025年，力争规模以上工业用水重复利用率达到94%左右。



① 臭氧的氧化能力很强 (2.07eV) ， 是一种新颖的、高效的、清洁的处理技术

- ✓ 臭氧本身的氧化电位很高，具有较强的脱色和破坏难降解有机物的能力。
- ✓ 对有机物氧化反应的选择性较强，对有机物的矿化能力明显受剂量和时间的限制，在低剂量下和短时间内不能完全矿化污染物，且分解生成的中间产物会阻止臭氧的氧化进程。
- ✓ 臭氧氧化法要通过臭氧本身转化为羟基自由基，效率较低，而且反应具有选择性，单独用臭氧的氧化能力不如羟基自由基。

② 近年来发展了旨在提高臭氧氧化效率的相关组合技术

- ✓ 均相 (非均相) 臭氧催化、UV/O₃、H₂O₂/O₃、UV/H₂O₂/O₃等组合方式不仅可提高氧化速率和效率，而且能够氧化O₃单独使用时难以降解的有机物。



1.3 技术背景-不同臭氧组合技术简介

序号	高级氧化技术	技术简介
1	非均相催化	臭氧在催化剂表面的化学吸附导致生成活性物质，该活性物质可以与非化学吸附的有机物分子发生反应；有机物在催化剂表面的化学吸附及其与气相或液相臭氧的进一步反应；有机物和臭氧均化学吸附在催化剂表面上，然后进行化学吸附位间的相互反应。
2	均相催化	金属离子促进臭氧分解，然后生成 $\cdot\text{OH}$ ，利用高活性的 $\cdot\text{OH}$ 氧化有机物；金属离子和有机物络合，然后最终被臭氧氧化。
3	UV/ O_3	在紫外光(UV)的辐射下，催化剂发生能级跃迁产生电子(e^-)-空穴(h^+)对，诱发产生氧化活性基团，氧化剂分解产生 $\cdot\text{OH}$ ，紫外光和氧化剂的共同作用使得氧化能力和反应速率都远超仅使用紫外辐射或氧化剂所能达到的效果。
4	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$	H_2O_2 诱发生成 $\text{HO}_2\cdot$ ，对 O_3 分解起催化作用，是自由基 $\cdot\text{OH}$ 产生的诱发剂。
5	超声波- O_3	超声氧化法是利用16 kHz~1 MHz的超声波辐射溶液，使溶液产生超声空化作用，使进入空化泡的液体分子汽化，空化泡随周围液体分子的振动不断长大，最终破灭，破灭时产生局部高温高压使水蒸气被热分解为 $\cdot\text{OH}$ ，并可形成超临界水，同时产生激波。



□ 【HEOCCT O₃/H₂O₂协同催化氧化技术】

- ✓ 集成了金科自主研发的**臭氧催化技术、氧化剂智能投加控制系统、快速管道反应器和臭氧接触氧化塔**等核心技术单元。
- ✓ 利用催化技术使臭氧在小型接触氧化塔内或者管道反应器即可快速完成氧化反应。
- ✓ 尾气可以被充分利用，运行成本降低，药剂和臭氧的智能投加控制系统保证臭氧、药剂、水质的最佳匹配。
- ✓ 可以达到**节能、高效、绿色、降低投资和运行成本**的目的。

□ 【应用场景】

- ✓ 高效臭氧催化氧化技术主要应用在**污水深度处理和零排放的预处理领域**。
- ✓ 该技术可广泛应用于针对“水十条”中专项整治的**十大重点工业废水领域**，例如：石油化工、焦化、制药、印染、造纸等难降解废水深度处理；难降解废水生化处理前的预处理；化工厂或化工园区废水提标改造项目；反渗透浓水处理；再生水处理；市政污水处理；自来水消毒等。

Part 02

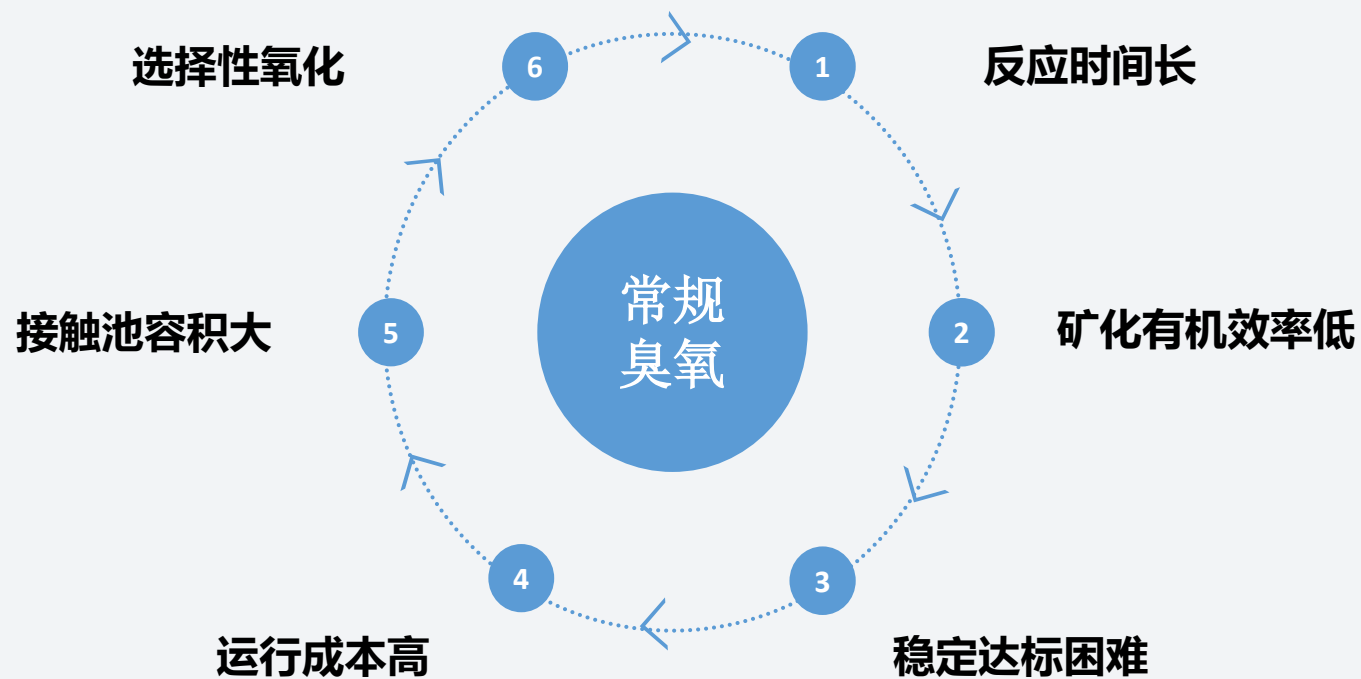
技术介绍



2.1 常规臭氧氧化问题

□ 难降解有机废水中有机物成分复杂、含量高等特点增加了污水处理难度。

□ **臭氧作为一种理想的绿色氧化剂**，是深度氧化处理工艺的首选。但常规臭氧氧化有多个问题需要优化改进。





➤ HEOCCT O₃/H₂O₂协同催化氧化技术（以下简称：高效臭氧催化氧化技术）是集臭氧催化氧化技术、协同氧化技术、智能投加控制系统的组合技术。



- ✓ 废水进入臭氧反应器，在反应器内污水与臭氧、氧化剂、催化剂充分接触，根据臭氧催化氧化反应速率的特性，反应器设置不同级别，装填不同活性的催化剂、协同氧化剂，控制曝气量、调节回流比和水力停留时间，形成各级氧化塔对难降解有机物不同的氧化梯度，实现COD精准去除。
- ✓ 氧化剂和药剂的智能投加系统实现精准投加，保证臭氧的高效利用。在整个处理过程中，COD的去除率最高可达80%，臭氧溶解和利用效率≥95%。

高效臭氧催化氧化技术达到**高效、节能、投资和运行成本低**的目的，可应对各种复杂类型的有机废水处理。



- 高效臭氧催化氧化技术集成了金科自主研发的**臭氧催化技术、协同氧化技术、智能投加控制系统、快速管道反应器**和**臭氧接触氧化塔**等核心技术单元，具有以下技术优势：

臭氧经催化后引发羟基自由基反应，可以解决臭氧选择性、利用率低、矿化能力低、污染物分解不彻底等问题。

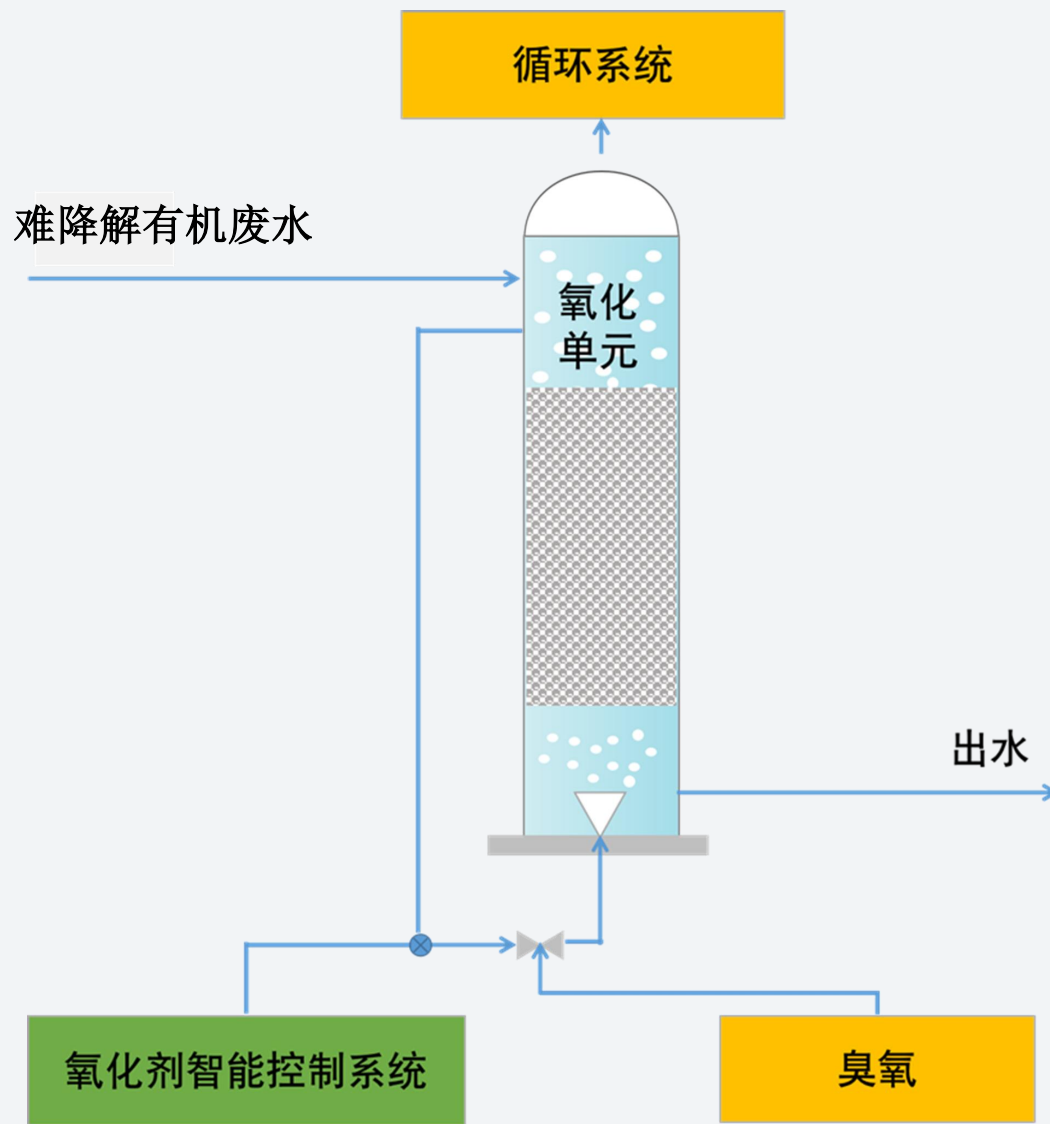
臭氧在管道或者小型接触氧化塔内即可**快速完成氧化反应**（2~30min），大大缩减反应器容积。

智能投加控制系统保证**臭氧、药剂、水质**的最佳匹配，处理效率高。

氧气利用率高，可大幅降低运行成本。



2.4 工艺流程图



Part 03

技术优势和核心竞争力



智能投加控制系统

⑩ 精确加药量控制

- ⑩ 通过与ORP、臭氧浓度等指标系统关联，解决由于氧化剂需求量的动态变化而难以工程控制的技术难题，避免催化氧化体系氧化剂投加量过多或者过少的导致联合氧化体系处理效率降低，或对出水水质及检测和后续处理工艺段的影响，**实现臭氧的最大利用率和最佳的有机物氧化效果。**

协同氧化技术

⑩ 高效氧化

- 臭氧与双氧水、紫外等协同催化氧化技术组合，可形成更为高效的羟基自由基氧化体系，在此控制条件下，臭氧在废水中的氧化反应处于快速动力学体系，减少臭氧接触时间，矿化能力强，污染物分解更为彻底。

再循环系统

⑩ 大幅度提高臭氧使用率

- ⑩ 再循环系统可以使臭氧尾气重复利用，**有效降低臭氧氧化处理的成本。**



3.2 技术优势

高效

高效率的臭氧投加和扩散系统，臭氧溶解和利用效率 $\geq 95\%$

快速臭氧催化反应，减少臭氧反应池停留时间，臭氧反应时间 $\leq 30\text{min}$

智慧系统，药剂投加连锁自控，处理效果为传统工艺的2~4倍



3.2 技术优势——投资、运行成本低

无污泥产生，无需污泥处置设备投入，不产生危废污泥

运行成本低，约为传统臭氧处理成本的50%

占地面积小，相比传统工艺可节省40%以上的占地面积



3.3 技术对比

序号	项目	常规臭氧氧化技术	高效臭氧催化氧化技术
1	COD去除效果	一般，矿化率较低	降解彻底，脱色效果好
2	臭氧有效利用率	较低	≥95%
3	接触反应时间	反应时间长，一般>30min	反应时间短，臭氧反应时间<30min，甚至可达到2~5min。
4	所需药剂	无	催化剂、协同氧化剂、UV
5	施工周期	一般	工程标准化产品，施工周期短
6	占地面积	大	节省占地40%以上
7	投资成本	高	与传统氧化技术相当
8	运行成本	一般	约为传统工艺的50%

Part 04

荣誉、奖项和技术价值



■ 自主知识产权专利

- 一种臭氧尾气回收循环利用系统及其使用方法和应用(ZL 2021 1 1354365.5)
- 废水深度处理系统(ZL 2020 2 1141149.9)

■ 技术产品化/标准化/系列化设计

——高效臭氧催化氧化系统集成工艺包设计

- 快速反应管道反应器、臭氧反应塔产品化设计
- 再循环系统产品化设计
- 协同氧化剂智能投加控制系统设计



突破污废水资源化的瓶颈技术

⑩ 浓盐水盐分极高、难降解有机物成分复杂、难以处理达标，是限制污废水资源化和工业水零排放的瓶颈技术。

提高臭氧利用率、降低处理成本

⑩ 催化技术与智能控制系统结合，提高臭氧利用率、和尾气的利用率，降低运行成本；

⑩ 大幅缩小臭氧氧化处理设施，节省占地面积，降低投资成本。

实现绿色处理

⑩ 不引入其它任何污染物质，绿色环保，是浓盐水零排放预处理的最佳选择。

Part 05

应用案例



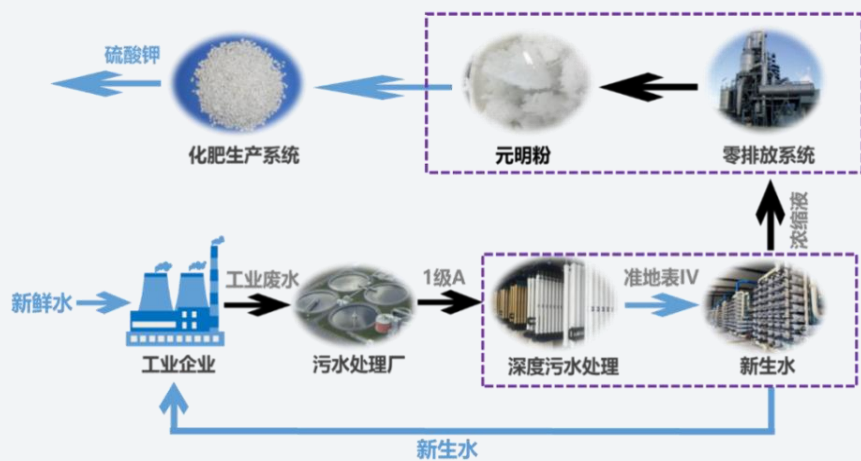
5.1 案例基本情况

- **项目名称：**唐山市南堡经济技术开发区污水处理厂提标工程
- **客户名称：**唐山市南堡经济技术开发区污水处理厂
- **工艺流程：**反渗透浓水（高含盐水）→结晶器→臭氧催化氧化→HBAF→活性炭混合池→UF→达标排放
- **进出水水量：**反渗透浓水（高含盐水）2万吨/天
- **进水水质：**再生水厂反渗透浓水，电导率32400 μ s/cm，硫酸盐19200 mg/L，氯化物1914mg/L，钠离子7800mg/L，钙离子1956mg/L；
- **出水水质：**本项目设计出水水质为地表准IV类水质标准





5.2 项目影响力



蓝色生态园模式示意图

- 唐山南堡污废水资源化项目，是结合南堡经济开发区企业的水质特点，采用**蓝色生态园模式**为其量身定做蓝色循环方案，并针对园区水质中的价值物研究经济可行的**技术路线和商业模式**

- 2019年GWI第十三届全球水峰会，“唐山南堡污废水资源化项目”入围 2019全球水奖 **“Global Water Awards-年度最佳工业水处理项目”**，是全球4个工业水入围项目中，中国唯一入围工业水项目



- 2021年获得“双百跨越”污水处理标杆联盟评审的双百跨越 **“再生水利用标杆污水厂”** 和 **“智慧管控标杆污水厂”** 称号





□ 国内规模最大的浓盐水地表水IV达标排放处理项目

南堡污水处理厂规模 **14 万吨/天**，经提标改造出水水质全部升至地表水IV类。其中再生水厂可为园区提供4.5万吨/天再生水资源，产生 2 万吨/天反渗透浓水。污水厂再生水二厂项目实施后，浓盐水规模将达到 4 万吨/天，处理规模将位于国内首位。

□ 资源化处理，社会效益好

南堡污水零排放及资源化项目的实施，实现了**南堡经济技术开发区污水零排放**，能够有效减少废水排放、降低对地下水的污染，保护周边环境和水资源，将工业发展对环境造成的污染降到最低，对于园区一直致力建设的环境友好型社会、节约型社会、和谐社会有重要的促进意义，**同时缓解园区水资源匮乏的问题、节约水资源**，保护现有水资源并解决淡水资源短缺问题，对园区的可持续发展也具有积极的推动作用，为建设更加绿色、环保的社会做出了重要贡献。

□ 低成本，经济效益好

高效臭氧催化氧化系统通过了南堡 2 万吨/天浓盐水中试及生产性系统测试。臭氧/双氧水协同催化技术单元展现出高效的氧化效率，**提升了15%以上的臭氧利用率**。臭氧尾气回收再循环系统不仅有效提高了氧气的利用率，还实现了资源回收的目的，**节省了80%以上的液氧原料**。最终出水可达地表四类水的排放标准。经核算，2万吨/天浓盐水系统全年节省运行费用约854万元，**实现了资源回用、绿色环保、降低成本的目的**。将为未来类似项目的推广和应用提供宝贵经验。



GREENTECH
金科环境

THANK YOU!