



中华人民共和国国家标准

GB/T 39308—2020

难降解有机废水深度处理技术规范

Technical specification for refractory organic wastewater advanced treatment

2020-11-19 发布

2021-10-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国废弃化学品处置标准化技术委员会(SAC/TC 294)归口。

本标准起草单位:天津理工大学、中广核达胜加速器技术有限公司、深圳市深投环保科技有限公司、河北丰源环保科技股份有限公司、中化环境控股有限公司、南京新奥环保技术有限公司、上海市固体废物处置有限公司、广东益诺欧环保股份有限公司、山东水发环境科技有限公司、广州市环境保护技术设备公司、深圳市高斯宝环境技术有限公司、北京赛科康仑环保科技有限公司、嘉兴市环科环保新材料科技有限公司、嘉兴市净源循环环保科技有限公司、浙江水知音环保科技有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司。

本标准主要起草人:李梅彤、张幼学、彭娟、苏德水、谭蓓、王青、卢青、韩全、赵小娟、梁展星、王颂、盛宇星、金月祥、刘百山、胡磊、费学宁、郑帅飞、赵美敬。

难降解有机废水深度处理技术规范

1 范围

本标准规定了难降解有机废水深度处理技术的处理处置方法、组合工艺路线及环境保护要求。
本标准适用于难降解有机废水深度处理过程。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期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。

- GB 5085.7 危险废物鉴别标准 通则
- GB 8978 污水综合排放标准
- GB 16297 大气污染物综合排放标准
- GB 18599 一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准
- GB/T 25306 辐射加工用电子加速器工程通用规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

难降解有机废水 refractory organic wastewater

以有机污染物为主，五日生化需氧量(BOD₅)与化学需氧量(COD_{cr})比值低于 0.3 的废水。

3.2

深度处理 advanced treatment

经前端预处理，难降解有机废水未达到排放标准的，进行进一步处理的过程。

4 处理处置方法

4.1 高级氧化法

4.1.1 芬顿(Fenton)试剂氧化法

4.1.1.1 方法提要

芬顿(Fenton)试剂把有机物大分子氧化成小分子，再把小分子氧化成二氧化碳和水，同时二价铁离子被氧化为三价铁离子，三价铁离子具有一定的絮凝作用，三价铁离子水解成氢氧化铁具有一定的网捕作用，从而净化水质。

4.1.1.2 工艺流程

废水在中间水池调节 pH 至 2~4 后，经芬顿(Fenton)进料泵输送到芬顿(Fenton)氧化塔(池)，将废水中难以降解的污染物氧化降解；芬顿(Fenton)氧化塔(池)出水自流至中和池，将废水 pH 调节至中

性；中和池出水自流至脱气池，通过鼓风搅拌，将废水中的少量气泡脱除；脱气池出水自流至混凝反应池中，投加絮凝剂并进行充分反应，使废水中铁泥絮凝；混凝反应后的废水自流至混凝沉淀池，将铁泥沉淀，上清液作为出水排放或进入下一步处理工序，混凝沉淀池的铁泥经浓缩后由污泥泵输送至污泥处理系统。

4.1.1.3 工艺流程框图

芬顿(Fenton)试剂氧化法工艺流程见图 1。

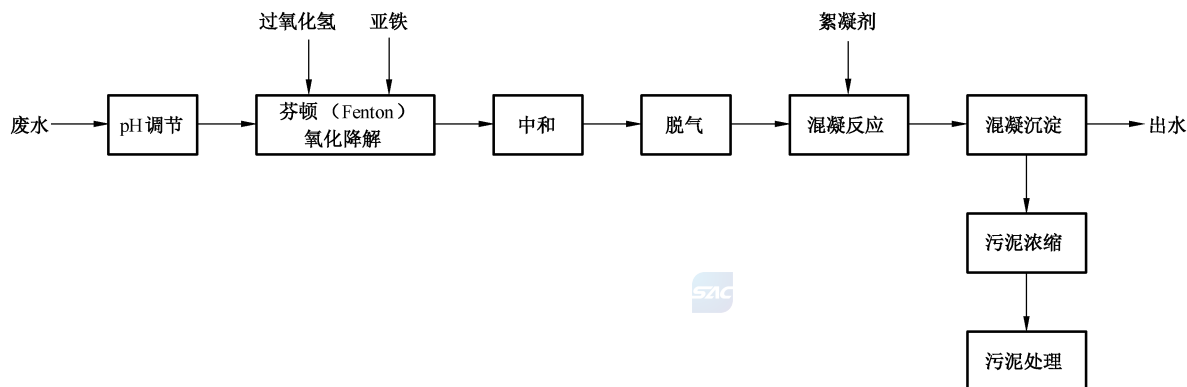


图 1 芬顿(Fenton)试剂氧化法工艺流程

4.1.1.4 工艺控制条件

4.1.1.4.1 温度：常温。

4.1.1.4.2 进入芬顿(Fenton)氧化降解前废水 pH:2~4。

4.1.1.4.3 过氧化氢(H_2O_2)与 COD_{Cr} 的摩尔比:(1~4):1。

4.1.1.4.4 过氧化氢(H_2O_2)与亚铁(Fe^{2+})摩尔比:(3~10):1。

4.1.1.4.5 反应时间:2 h~4 h。

4.1.1.5 主要设备

中间水池、芬顿(Fenton)氧化塔(池)、中和池、脱气池、混凝反应池、混凝沉淀池、污泥浓缩池、污泥脱水设备、加药泵、进水泵等。

4.1.2 臭氧催化氧化法

4.1.2.1 方法提要

臭氧在催化剂的作用下分解产生新生态氧原子，在水中形成具有强氧化作用的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)，可以破坏有机物结构，从而氧化分解水中的污染物。

4.1.2.2 工艺流程

废水由催化进水池输送到臭氧催化氧化塔(池)，同时将臭氧发生器产生的臭氧通入催化氧化塔(池)，废水中难降解有机物在均相和非均相催化剂作用下被氧化分解。臭氧催化氧化塔(池)顶部连接有尾气破坏器，系统产生的尾气经尾气破坏器加热、催化分解后排放。

4.1.2.3 工艺流程框图

臭氧催化氧化法工艺流程见图 2。

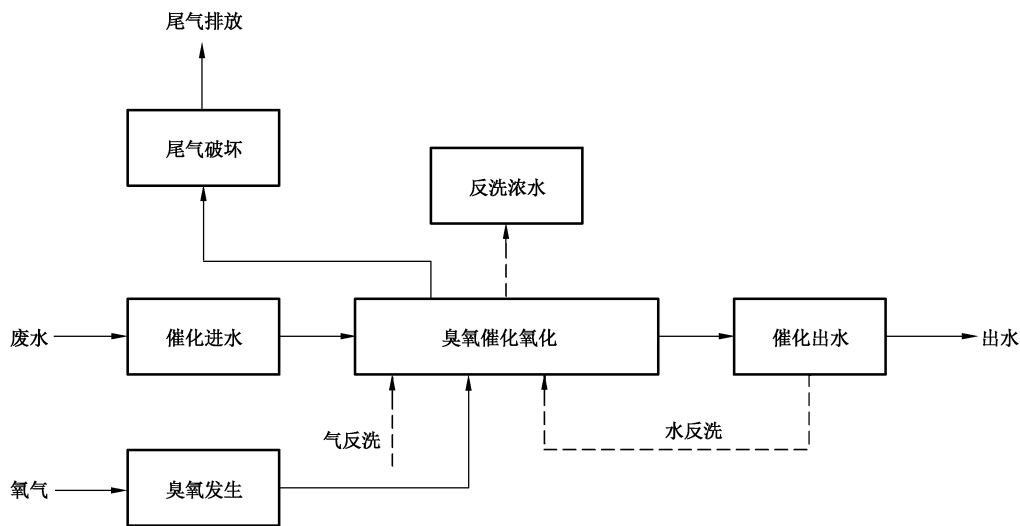


图 2 臭氧催化氧化法工艺流程

4.1.2.4 工艺控制条件

- 4.1.2.4.1 进入臭氧催化氧化前废水 pH: 不小于 4。
- 4.1.2.4.2 每毫克 COD_{Cr} 臭氧投加量: 1 mg~10 mg。
- 4.1.2.4.3 温度: 常温。
- 4.1.2.4.4 接触时间: 15 min~60 min。
- 4.1.2.4.5 催化剂: 根据不同废水采用适合的催化剂。

4.1.2.5 主要设备

催化进水池、臭氧催化氧化塔(池)、催化出水池、臭氧发生器、尾气破坏器、水泵、风机等。

4.1.3 臭氧双氧水氧化法

4.1.3.1 方法提要

由臭氧和双氧水反应产生的羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 可以破坏有机物结构, 从而氧化分解水中的污染物。

4.1.3.2 工艺流程

废水经由进水池输送到臭氧双氧水氧化池, 通过臭氧发生系统制备的臭氧与双氧水系统投加的双氧水按照一定的比例混合后, 在臭氧双氧水氧化池中, 通过臭氧气水混合装置及扩散器投加到废水中, 并停留一定的时间进行反应, 臭氧尾气经臭氧加热破坏器处理后排放。

4.1.3.3 工艺流程框图

臭氧双氧水氧化法工艺流程见图 3。

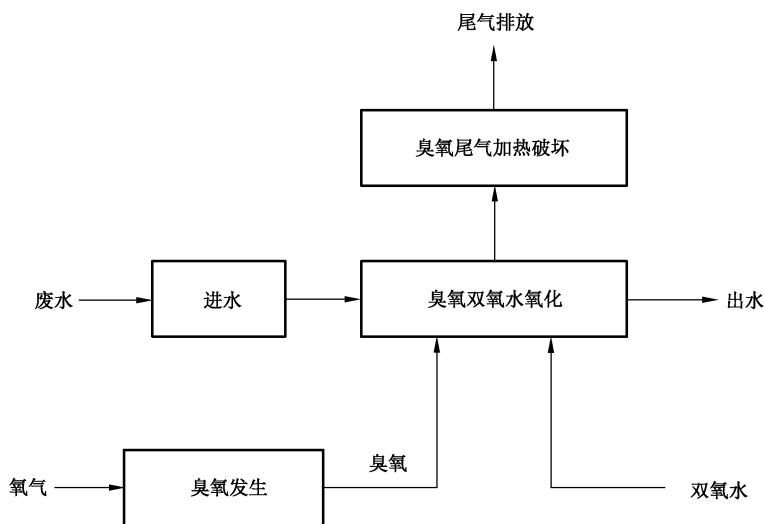


图3 臭氧双氧水氧化法工艺流程

4.1.3.4 工艺控制条件

- 4.1.3.4.1 进入臭氧双氧水氧化池前废水 pH:7~9。
- 4.1.3.4.2 温度:室温。
- 4.1.3.4.3 每克 COD_{cr}臭氧投加量:0.5 g~3 g。
- 4.1.3.4.4 双氧水(H₂O₂)/臭氧(O₃)的比例:0.3:1(g/g)~0.5:1(g/g)。
- 4.1.3.4.5 接触时间:5 min~60 min。
- 4.1.3.4.6 臭氧压力:大于 0.12 MPa。
- 4.1.3.4.7 双氧水浓度:大于 35%。

4.1.3.5 主要设备

臭氧发生系统、双氧水储存和投加系统、臭氧双氧水氧化池、气水混合装置、扩散器、臭氧尾气加热破坏器等。

4.1.4 电化学催化氧化法

4.1.4.1 方法提要

利用废水的导电性,在外加电场的作用下,通过电极表面的电催化作用,使具有特殊催化层的阳极在与紧邻溶液界面中直接或间接发生氧化反应,其具有催化化学反应和使电子迁移的双重功能。

4.1.4.2 工艺流程

废水由进水泵输入电解槽电解(或经过精密过滤器进行过滤去除水中的颗粒物),处理好的电极出水可直接排放。当电解时间不够时,可采用增加循环水箱,以增加污染物电解停留时间,提高去除率。根据处理需要调整电解时的电流、电压参数及废水在系统内的停留时间、循环次数和循环量,以实现不同的排放要求。为防止电极污染,应按污染情况进行清洗,清洗出水回到原水池。

4.1.4.3 工艺流程框图

电化学催化氧化法工艺流程见图4。

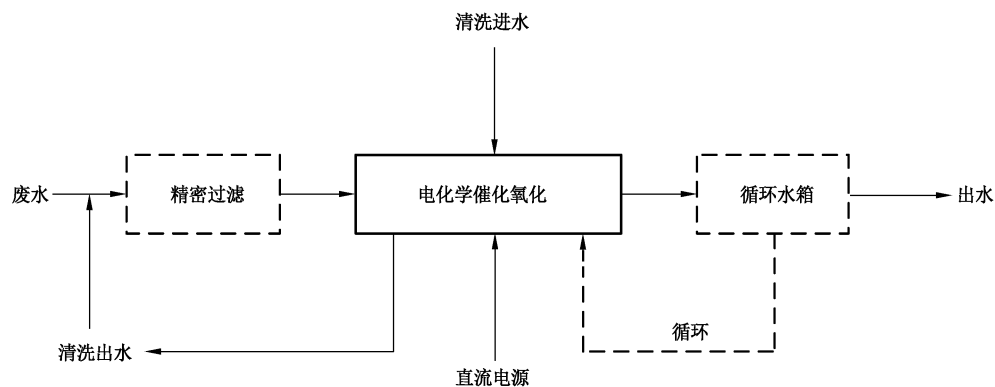


图 4 电化学催化氧化法工艺流程

4.1.4.4 工艺控制条件

- 4.1.4.4.1 环境温度:常温。
- 4.1.4.4.2 进水电导率:大于 3 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。
- 4.1.4.4.3 进水总硬度:小于 10 mmol/L。

4.1.4.5 主要设备

电化学催化氧化反应器、直流电源、精密过滤器等。

4.1.5 多维电解吸附法

4.1.5.1 方法提要

利用电解产生的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),对有机物进行降解。同时利用电解槽内的活性吸附材料的吸附作用,进一步去除水体中的有机物,从而净化水质。

4.1.5.2 工艺流程

废水经 pH 调节系统调节 pH 至 7.5~8.5 后,由电解槽外部侧壁下端的进水口进入电解槽内部进行电解。电解槽在通电的状态下,可产生大量的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),将各种大分子有机物降解为小分子有机物或无机物。同时其内部的活性吸附材料,可以将部分小分子污染物吸附到其微孔中,从而进一步提高了污染物的去除率,电解完成后,通过电解槽出水口将水排出。

4.1.5.3 工艺流程框图

多维电解吸附法工艺流程见图 5。

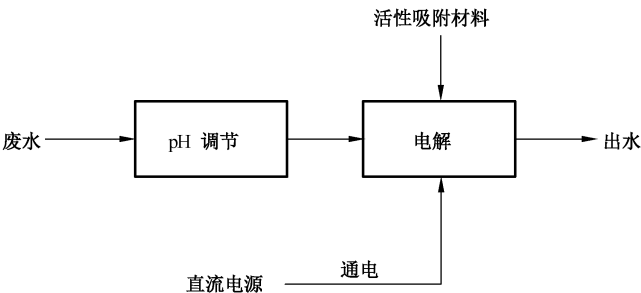


图 5 多维电解吸附法工艺流程

4.1.5.4 工艺控制条件

- 4.1.5.4.1 温度:常温。
- 4.1.5.4.2 进入电解前废水 pH:7.5~8.5。
- 4.1.5.4.3 电流:3 A~4.5 A。
- 4.1.5.4.4 电压:12 V~18 V。
- 4.1.5.4.5 电极间距:180 mm~200 mm。
- 4.1.5.4.6 活性吸附材料颗粒大小:0.85 mm~0.425 mm。
- 4.1.5.4.7 活性吸附材料投加量:2 g/L~5 g/L。

4.1.5.5 主要设备

pH 调节系统、电解槽、电极板、直流电源等。

4.1.6 电子束氧化法

4.1.6.1 方法提要

利用高能电子束辐解水分子产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和还原性的水合电子、氢原子等活性粒子,这些活性粒子作用于污染物质,从而净化水质。

4.1.6.2 工艺流程

废水传输系统采用射流式电子束辐照反应器,废水由进水管进入喷射器,喷射形成厚度与流速分布均匀的水膜,由电子加速器产生的高能电子束垂直照射水膜,辐解产生的活性粒子与污染物质相互作用,实现废水的净化,辐照后的废水在集水池中收集,最终由出水管排出。

4.1.6.3 工艺流程框图

电子束氧化法工艺流程见图 6。

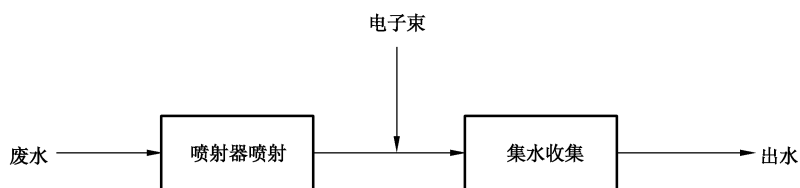


图 6 电子束氧化法工艺流程

4.1.6.4 工艺控制条件

4.1.6.4.1 吸收剂量:0.5 kGy~10.0 kGy。

注:吸收剂量,电离辐射授予质量为 dm 的物质的平均能量 $d\bar{\epsilon}$ 除以 dm 所得之商,即: $D = d\bar{\epsilon}/dm$, D 是吸收剂量,单位为戈瑞(Gy, $1\text{ Gy} = 1\text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$)。

4.1.6.4.2 电子加速器及辐射防护安全应符合 GB/T 25306 的要求。

4.1.6.5 主要设备

电子加速器、喷射器、集水池等。

4.1.7 超临界水氧化法

4.1.7.1 方法提要

在水的超临界状态下,氧与废水中的有机物质分子水平接触,产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$),可以破坏有机物结构,从而氧化分解水中的污染物。

4.1.7.2 工艺流程

废水在预处理罐经 pH 调节或氯离子脱除等预处理后,进入超临界水氧化反应器,与氧气、富氧空气或空气等气态氧化剂混合,在超临界水氧化反应器内发生氧化反应,有机物质被分解为小分子产物,反应产物经降温、降压后,经分离装置先后实现气液分离和固液分离。超临界水氧化反应所需热量通过废水中有机物质氧化或燃料氧化或电加热装置提供。

4.1.7.3 工艺流程框图

超临界水氧化法工艺流程见图 7。

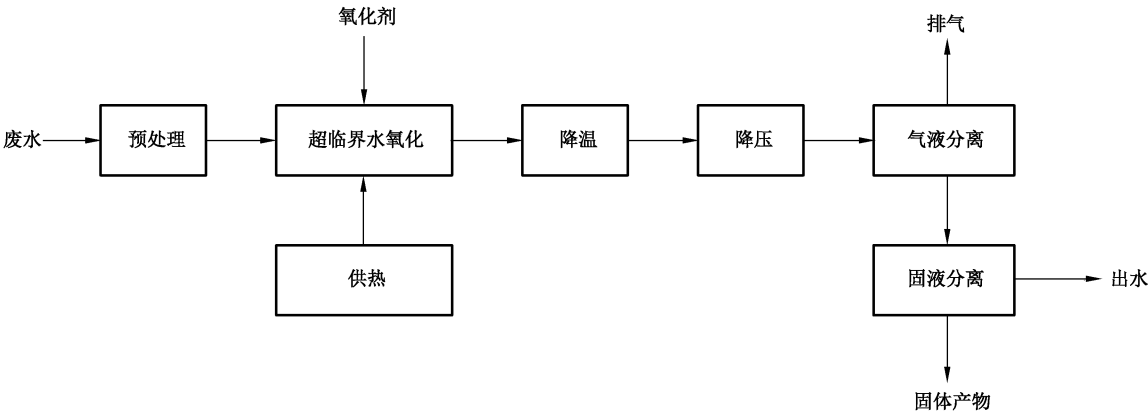


图 7 超临界水氧化法工艺流程

4.1.7.4 工艺控制条件

- 4.1.7.4.1 进入超临界水氧化前废水 pH: 不小于 7。
- 4.1.7.4.2 氯离子含量: 小于 10 000 mg/L。
- 4.1.7.4.3 反应压力: 不小于 22.1 MPa。
- 4.1.7.4.4 反应温度: 不小于 500 °C (反应温度根据废水中有机物处理难度进行调整)。

4.1.7.5 主要设备

预处理罐、超临界水氧化反应器、降温装置、降压装置、气液分离装置、固液分离装置、供热装置等。

4.2 电化学絮凝法

4.2.1 方法提要

电絮凝常采用铝、铁、不锈钢等作为阳极,在电流作用下,可溶性金属阳极逐渐溶解,产生的金属阳离子经过一系列的水解、聚合等过程,形成各种单核羟基络合物、多核羟基络合物以及氢氧化物,这些水解产物对废水中的胶体、固体悬浮物(SS)等具有很强的絮凝沉降作用,同时电絮凝过程中还伴随着气浮作用和电化学氧化作用,增加了电絮凝的处理能力。

4.2.2 工艺流程

废水经收集池收集后通过进水 pH 调节池调节 pH,进入反应槽,在槽内通过电絮凝反应极板放电使废水中的无机阴阳离子发生化学反应,出水经出水 pH 调节池调节 pH,进入混凝池和沉淀池,将电絮凝反应产生的污泥与水分离,污泥通过污泥收集池统一处理。

4.2.3 工艺流程框图

电化学絮凝法工艺流程见图 8。

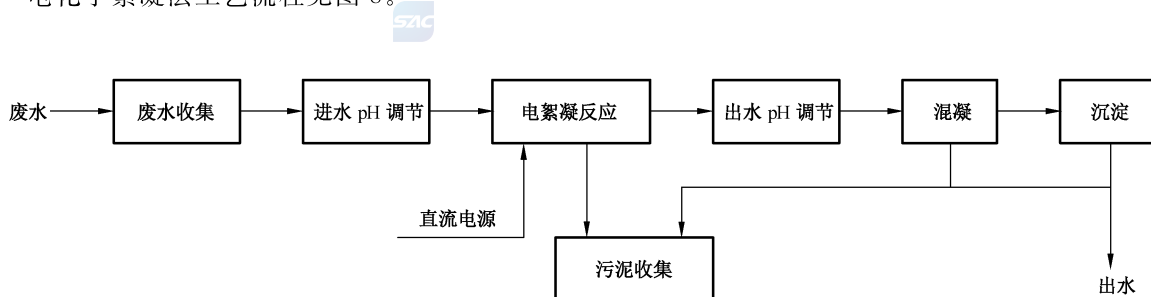


图 8 电化学絮凝法工艺流程

4.2.4 工艺控制条件

4.2.4.1 进水 pH:5~10。

4.2.4.2 出水 pH:6~9。

4.2.4.3 温度:常温。

4.2.4.4 电流密度:10 A/m²~400 A/m²。

4.2.5 主要设备

废水收集池、进水 pH 调节池、反应槽、直流电源、出水 pH 调节池、混凝池、沉淀池、污泥收集处理系统等。

4.3 射频复合法

4.3.1 方法提要

利用高能电场的强电磁作用激活极性分子,利用分子摩擦,降低反应活化能,提高反应效率,减少药剂用量,加快反应速度。可与芬顿(Fenton)氧化系统、絮凝沉淀系统、其他高级氧化系统等组合形成复合工艺。

4.3.2 工艺流程

待处理的废水加入适合的药剂(氧化剂、絮凝剂等),经由进水泵输送至射频活化装置,停留一定时间后进入下一工序。

4.3.3 工艺流程框图

射频复合法工艺流程见图 9。

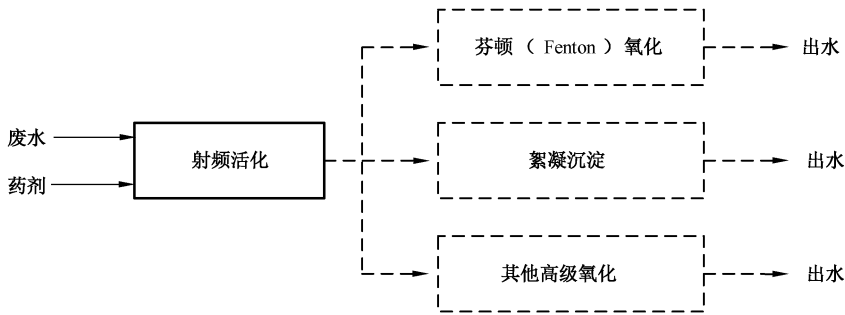


图 9 射频复合法工艺流程

4.3.4 工艺控制条件

- 4.3.4.1 单元模块功率:800 W。
- 4.3.4.2 频率:(915±25)MHz。
- 4.3.4.3 射频活化装置电场强度:≥60 V/m。

4.3.5 主要设备

进水泵、射频活化装置、加药装置等。

4.4 树脂吸附法

4.4.1 方法提要

大孔吸附树脂作为吸附剂,利用其对不同成分的选择性吸附和筛选作用,通过选用适宜的吸附和解吸条件以分离、提纯某一或某一类有机化合物。

4.4.2 工艺流程

废水经过 pH 调节池调节 pH,经过过滤器降低废水中的 COD_{cr},通过树脂吸附柱,废水中有机化合物被吸附,吸附流出液深度处理后排出。吸附饱和后应对树脂进行解析处理,树脂在解析液中释放被吸附的有机化合物,树脂脱附后可继续回用。解析后产生的脱附液经分离后,低浓度脱附液可回用,高浓度脱附液进入后处理系统。

4.4.3 工艺流程框图

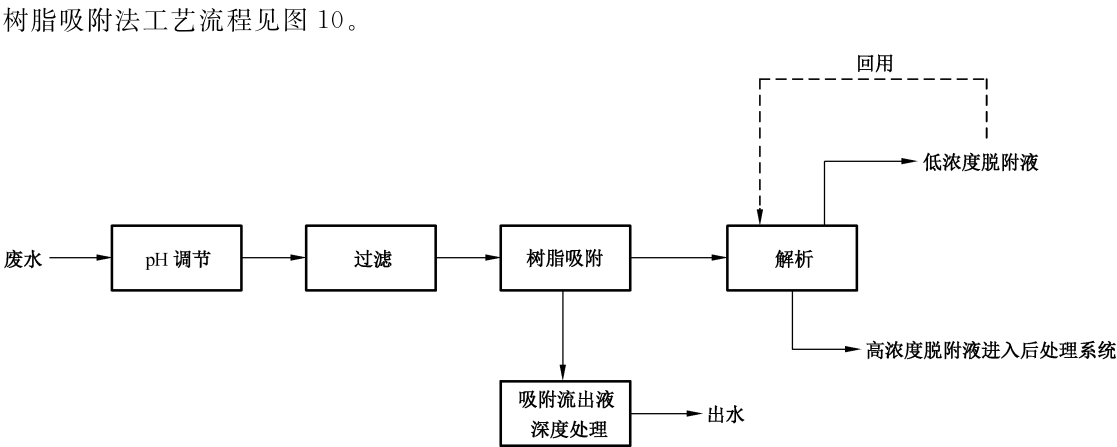


图 10 树脂吸附法工艺流程

4.4.4 工艺控制条件

- 4.4.4.1 吸附苯系物 pH:偏酸性。
- 4.4.4.2 吸附苯系物吸附流速:2 BV/h~5 BV/h。
- 4.4.4.3 解析剂:一般要求 1 倍~3 倍体积的酸碱解析剂或其他解析剂。
- 4.4.4.4 解析流速:1 BV/h~3 BV/h。

4.4.5 主要设备

pH 调节池、过滤器、树脂吸附柱、解析系统等。

4.5 曝气生物滤池法

4.5.1 适用范围

处理 COD_{cr} 小于 100 mg/L,经上述任一方法处理后的尾水,宜作为组合工艺使用。

4.5.2 方法提要

在滤池中填装一定量的粒径较小的粒状滤料,滤料表面生长着高活性的生物膜,在滤池内曝气。废水流经时,利用滤料的高比表面积带来的高浓度生物膜的氧化降解能力对废水进行快速净化,实现生物氧化降解。同时废水流经时,滤料呈压实状态,利用滤料粒径较小的特点及生物絮凝作用,截留废水中的悬浮物(SS),且保证脱落的生物膜不会随水漂出,实现截留作用。

4.5.3 工艺流程

废水在进水池经过水质、水量的调节后从滤池顶部进入,在池底进行曝气,气水处于逆流,有机物被微生物氧化分解。当截留的悬浮物(SS)堵塞滤层的上表面并阻止气泡的释放,水头损失达到极限时,采用出水池的产水和一定压力的空气进行气水反冲洗再生,使滤池恢复处理能力,再生产生的反洗浓水进入反洗浓水池。

4.5.4 工艺流程框图

曝气生物滤池法工艺流程见图 11。

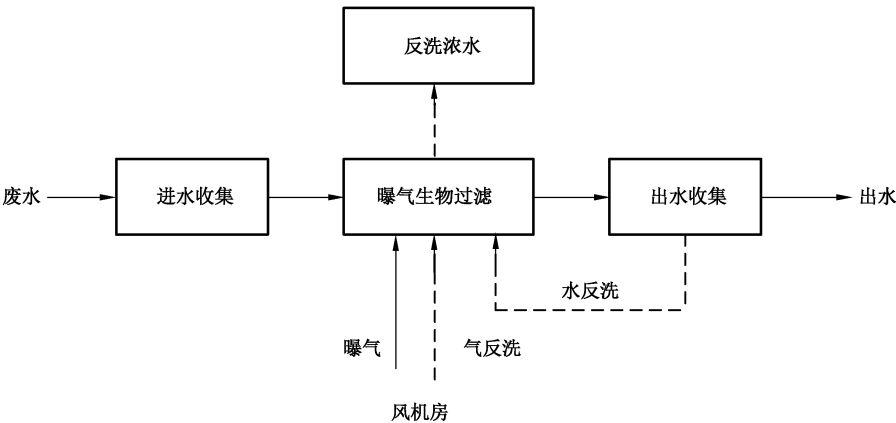


图 11 曝气生物滤池法工艺流程

4.5.5 工艺控制条件

4.5.5.1 水力负荷： $1.0 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h}) \sim 12.0 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

4.5.5.2 BOD_5 负荷： $1.0 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d}) \sim 6.0 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。

4.5.5.3 空床停留时间： $20 \text{ min} \sim 100 \text{ min}$ 。

4.5.5.4 出水溶解氧： $3 \text{ mg/L} \sim 4 \text{ mg/L}$ 。

4.5.5.5 空气冲洗强度： $10 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}) \sim 25 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。

4.5.5.6 水冲洗强度： $4 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}) \sim 16 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。

4.5.5.7 气洗时间： $3 \text{ min} \sim 10 \text{ min}$ 。

4.5.5.8 气水联合冲洗时间： $3 \text{ min} \sim 10 \text{ min}$ 。

4.5.5.9 单独水漂洗时间： $3 \text{ min} \sim 10 \text{ min}$ 。

4.5.6 主要设备

进水池、曝气生物滤池、出水池、进水泵、反洗浓水池、风机房等。

5 组合工艺路线

当采用单一的处理处置方法深度处理难降解有机废水无法达标排放时，宜采用多种方法自由组合的形式，最终实现达标排放。

6 环境保护要求

6.1 废水

在处理处置过程中产生的废水，应经综合处理后，达到循环使用要求的送至生产工艺中，不能达到循环使用要求的，进行无害化处理处置，排放应符合 GB 8978 及相关排放要求。

6.2 废气

在处理处置过程中产生的废气，进行无害化处理，排放应符合 GB 16297 的要求。

6.3 废渣

在处理处置过程中产生的废渣，应按 GB 5085.7 的规定进行鉴别，并符合下列规定：

- a) 经鉴别属于危险废物，应根据自身条件进行深度无害化处理，或交由有资质的专业危险废物处理机构进行处理；
- b) 经鉴别属于一般固体废物，应按 GB 18599 的要求进行处理。