

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.04.003

臭氧高级氧化技术在工程应用中的问题分析与总结

赵国华¹, 张力磊², 李京旭³

(1. 北京北排水务设计研究院有限公司, 北京 100068; 2. 中冶京诚工程技术有限公司, 北京 100176; 3. 北京亦庄环境科技集团有限公司, 北京 100176)

摘要: 随着国家对污水排放标准的不断提高,臭氧高级氧化技术得到了广泛应用,但是其在工程应用中还存在容易混淆、令人困扰的问题,亟待厘清与解决。从臭氧发生器的气源、设计常用参数、循环冷却水系统以及仪表设置四个方面进行重点分析,对气源类型的选择、关键参数的掌握及转换、循环冷却水系统的配置以及自动化监测仪表的设置提出了相应建议,可为臭氧高级氧化技术的设计和建设提供参考。

关键词: 臭氧高级氧化; 气源类型; 冷却水系统

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)04-0016-05

Analysis and Summary of Problems in the Engineering Application of Ozone Advanced Oxidation Technology

ZHAO Guo-hua¹, ZHANG Li-lei², LI Jing-xu³

(1. Beijing Drainage Group Water Design & Research Institute Co. Ltd., Beijing 100068, China;
2. Capital Engineering & Research Incorporation Limited, Beijing 100176, China; 3. Beijing Yizhuang Environmental Technology Group Co. Ltd., Beijing 100176, China)

Abstract: With the continuous improvement of national sewage discharge standards, ozone advanced oxidation technology has been widely applied. However, there are still confusing and challenging issues in its engineering application that urgently need to be clarified and resolved. This study focuses on analyzing the gas source, commonly used design parameters, circulating cooling water system, and instrument settings of the ozone generator. Corresponding suggestions are proposed for the selection of gas source types, the mastery and conversion of key parameters, the configuration of circulating cooling water system, and the setup of automated monitoring instruments. These recommendations can serve as a reference for the design and construction of ozone advanced oxidation technology.

Key words: ozone advanced oxidation; gas source type; cooling water system

随着国家对废水排放标准的不断提高,目前臭氧高级氧化技术已被广泛应用于市政污水处理厂提标改造、高浓度难降解工业废水的深度处理。该技术的本质是产生氧化性更强、选择性较低的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)^[1],其氧化还原电位(2.80 V)比臭氧高35%^[2],因此能降解各类废水中结构稳定、可生化性差的污染物。

目前,臭氧高级氧化技术在设计阶段存在几个重点问题:一是如何根据具体的应用环境和需求来选择合适的气源;二是如何灵活掌握臭氧发生器的耗电及成本参数、浓度参数及参数转换;三是如何妥善地配套适宜的循环冷却水系统;四是如何高效地设置自动化监测仪表。为此,针对这四个方面问题对臭氧高级氧化技术进行分析并总结相应经验,

以期为同类型工程的设计和建设提供参考。

1 臭氧发生器气源对比分析与选择

“气”为臭氧制备的三要素之一,臭氧发生器产生臭氧气体的气源主要有空气源、富氧源、液氧源三种。空气源采用现场空气净化系统对空气进行处理,获得洁净干燥的空气作为臭氧发生器的气源;富氧源即制氧机气源采用现场制氧系统制备氧气,作为臭氧发生器的气源;液氧源是将液态氧气化为气态氧气,作为臭氧发生器的气源。其中,富氧源与液氧源统称为氧气源。在臭氧发生器的使用中,选择合适的气源可以保证产品的高效率和质量稳定。臭氧发生器各种气源特点见表 1。

表 1 臭氧发生器气源特点

Tab.1 Characteristics of gas sources of ozone generator

项目	空气源	富氧源	液氧源
发生器电耗	高	低	低
气源电耗	较高	高	无
年用电费用	高	较高	低
液氧费用(含液氧罐)	无	无	高
年维护费用	较高	高	低
年总运行费用	高	较高	低
臭氧浓度	低	仅次于液氧源	高
输送管路、曝气系统及尾气破坏器	规模大	略大于液氧源	规模小
消防要求	较严格	严格	严格

表 1 中富氧源臭氧发生器的气源电耗是按现场变压吸附制氧设备 PSA(≤ 20 kg/h)制氧考虑,当采用真空变压吸附制氧设备 VPSA(> 20 kg/h)制氧时,臭氧产量越大气源耗电越低,且不涉及购买液氧相关费用,因此臭氧产量越大,其年总运行成本与液氧

源相比更具有优势。

参照《室外给水设计标准》(GB 50013—2018),同时结合工程实践,采用何种气源类型应综合表 1 中多方面的因素并通过技术经济比较后确定。一般情况下,空气源发生器适合于较小规模的臭氧发生量(≤ 10 kg/h)及对臭氧浓度要求不高的场合,实际工程中应用较少;液氧源发生器适合于中、小规模臭氧发生量(≤ 20 kg/h)及液态氧容易购买的区域;富氧源发生器适合于各种规模或液态氧购买不便、液氧站安装受限但臭氧浓度要求较高的场合,其中 PSA 制氧常用于中、小规模臭氧发生量(≤ 20 kg/h),VPSA 制氧常用于较大规模的臭氧发生量(> 20 kg/h)。

2 臭氧发生器常用设计参数

在臭氧高级氧化技术工程应用中,臭氧发生器常用参数主要涉及臭氧发生量、电耗及成本、臭氧浓度以及参数转换,灵活掌握各参数的经验数据与转换关系,可以更高效、出色地完成工程项目不同阶段的设计任务。

2.1 电耗及成本参数

“电”为臭氧制备的三要素之一,对于空气源、液氧源、富氧源,不同气源对应的臭氧发生器电耗情况不同。参照《水处理用臭氧发生器技术要求》(GB/T 37894—2019)、《环境保护产品技术要求臭氧发生器》(HJ/T 264—2006)、《水处理用臭氧发生器》(CJ/T 322—2010)相关标准,同时结合各发生器供货商资料,对三种气源发生器电耗及各项成本情况进行统计,结果见表 2。在项目前期,可参照表 2 数据进行耗电量及成本指标的估算。

表 2 臭氧发生器电耗及成本

Tab.2 Power consumption and cost of ozone generators

发生器型式	发生量/(kg·h ⁻¹)	电耗/(kW·h·kg ⁻¹ O ₃)			电费/(元·kg ⁻¹ O ₃)	液氧费用(含液氧罐)/(元·kg ⁻¹ O ₃)	维护费用/(元·kg ⁻¹ O ₃)	总成本/(元·kg ⁻¹ O ₃)	备注
		制氧系统	发生器本体	循环泵、尾气破坏器等					
液氧源	1~10		≈8	≈2	8.00	8.74	0.11	16.85	制氧系统按照外购商品液氧计
	10~20		≈8	≈2	8.00	8.74		16.85	
	20~50		≈8	≈2	8.00	8.74		16.85	
富氧源	1~10	≈12	≈8	≈2	17.60	0	0.34	17.94	制氧系统为 PSA
	10~20	≈11	≈8	≈2	16.80	0		17.14	制氧系统为 PSA
	20~50	≈8	≈8	≈2	14.40	0		14.74	制氧系统为 VPSA
空气源	1~30	≈8	≈16	≈3.5	22.00	0	0.23	22.23	一般建议 10 kg/h 以下使用

注: ①冷却水入口水温常按 25℃考虑,最高不应超过 32℃,水温升高,耗电量增加。②成本估算时,液氧价格为 840 元/t,电价为 0.8 元/(kW·h),运行时间按一天 24 h、一年 365 d 计算。

2.2 浓度参数

对于空气源、液氧源、富氧源,不同气源对应的臭氧发生器出口臭氧浓度不同,参照上述臭氧发生器相关标准,并结合各发生器供货商资料,对三种气源发生器出口臭氧浓度进行总结,结果见表3。在项目前期,可参照表3数据进行臭氧投加等指标的估算。

表3 臭氧发生器出口臭氧浓度

Tab.3 Ozone concentration at the outlet of ozone generators

项目	空气源 臭氧发生器	富氧源 臭氧发生器	液氧源 臭氧发生器
进口氧气体积分数/%	21	≥90	≥99.5
出口臭氧浓度/(mg·L ⁻¹)	26~39	102~133	133~148
出口臭氧质量分数/%	2~3	7~9	9~10
出口臭氧体积分数/%	1.22~1.83	4.79~6.20	6.20~6.91

2.3 参数转换

臭氧高级氧化技术单元存在液氧、氧气、臭氧之间的参数转换,以及不同计量单位的臭氧浓度转换,在工程应用中容易混淆不清,现根据设计经验总结归纳如下:

① 对于液氧源臭氧发生器,液氧与氧气密度不同,1 m³液态氧可换算为800 m³气态氧,1 t液态氧可换算为700 m³气态氧。

② 对于空气源臭氧发生器,一般35 m³/h的空气可以产生1 kg/h左右的臭氧,对应发生器出口混合气体也为35 m³/h左右;对于氧气源臭氧发生器,一般7 m³/h氧气可以产生1 kg/h左右的臭氧,对应发生器出口混合气体也为7 m³/h左右,不同供货商数据略有出入。

③ 对于臭氧发生器而言,因放电室内转化率受限,无论氧气源还是空气源,目前由氧气转化为臭氧的质量比一般均按10%考虑。

④ 对于氧气源臭氧发生器,出口臭氧质量分数为1%时,臭氧含量相当于14.3 g/m³,折合臭氧体积分数为0.670%;对于空气源臭氧发生器,出口臭氧质量分数为1%时,臭氧含量相当于12.93 g/m³,折合臭氧体积分数为0.605%。以此比例计算不同臭氧发生器的出口臭氧体积分数^[3]。

具体转换时将氧气源臭氧发生器出口混合气体密度近似按氧气考虑,空气源臭氧发生器出口混合气体密度近似按空气考虑。

3 内、外循环冷却水系统

臭氧发生器工作时会产生大量的热能,需要冷却,否则臭氧会因高温边产生边分解。按冷却方式划分,臭氧发生器有水冷型和风冷型两种。水冷型发生器冷却效果好,工作稳定,臭氧无衰减,并能长时间连续工作,但结构复杂,成本高,大型发生器或重要场所使用的发生器通常为水冷型。风冷型发生器冷却效果不够理想,臭氧衰减明显,一般只用于臭氧产量较小或对发生器性能要求不严格的场所。在水处理工程中常选用水冷型发生器,配套适宜的冷却水系统,既可以保障臭氧的产量和效率,也可以延长发生器的使用寿命和稳定性。

“水”为臭氧制备的三要素之一,水冷型臭氧发生器最常用的是闭式循环冷却水系统,即分为内、外循环系统,内循环主要是发生器厂家配套板式换热器、循环水泵、缓冲水罐和附件,用于发生器放电腔体的降温;外循环系统用于换热器降温。内、外循环冷却水系统特点见表4。

表4 内、外循环冷却水系统特点

Tab.4 Characteristics of internal and external circulation cooling water system

项目	内循环	外循环	备注
循环冷却水流量	空气源发生器:4 m ³ /h(以臭氧产量为1 kg/h计) 氧气源发生器:2 m ³ /h(以臭氧产量为1 kg/h计)	一般为内循环冷却水流量的1.2倍	
水质要求	①通常由发生器系统配套提供,采用纯净水或除盐水,闭式循环消耗水量少,约半年补充一次。②具体水质指标:浑浊度≤1 NTU,进水温度为4~32℃,进水水压为0.05~0.15 MPa,硬度≤20 mg/L,氯离子≤50 mg/L,其他参数满足生活饮用水水质标准	①通常由业主单位提供外循环流量,不具备条件的需要配备冷却塔或冷水机系统。②具体水质指标:SS≤15 mg/L,进水温度为4~32℃,进水水压为0.2~0.4 MPa,硬度≤450 mg/L,氯离子≤250 mg/L	需要事先与业主单位沟通外循环水流量、来源及水质问题

外循环冷却水水源的选用原则:①对于工业项目,优先选用厂内冷却塔提供的外循环冷却水,如钢铁废水、煤焦化废水项目一般均由业主提供;②对于厂内不能提供循环冷却水的市政或工业园区项目,先核实污水厂处理出水是否满足外循环水质要求,若符合可以优先采用,升温后仍返回污水厂排水系统,如山东某工业园区污水厂在末端水池设泵将出水提升至臭氧发生器间作为外循环冷却水;③当臭氧发生器发生量较小(如5 kg/h以下)且没有

其他符合要求的冷却水源时,可考虑采用厂内自来水等,升温后进入厂区排水管道,如四川某净水工程臭氧发生量为2 kg/h,即采用厂内自产水作外循环冷却水;④在没有其他符合要求的冷却水源时,还可以考虑自备冷却塔或冷水机等。通常根据项目实际情况,选择经济可行的外循环冷却水水源。

内、外循环冷却水系统具体配置见图1。

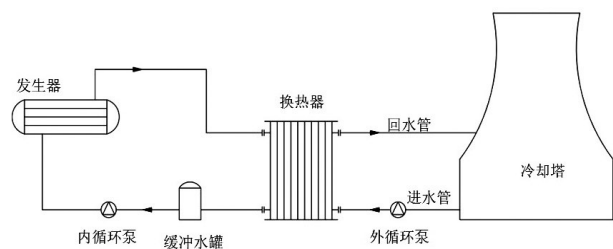


图1 内、外循环冷却水系统具体配置

Fig.1 Specific configuration of internal and external circulation cooling water system

4 臭氧高级氧化单元仪表设置

臭氧是一种无色、有鱼腥味、有毒的气体,如果出现泄漏可能会对周围环境和人体造成危害。氧气作为制备臭氧的气源之一,如果泄漏到空气中的浓度过高也会对人体造成危险,严重时导致中毒或死亡,还可能引起火灾或爆炸。因此,监测臭氧和氧气泄漏,及时发现并消除隐患,是保障安全生产的重要一环。此外,臭氧的浓度和水质的关系并不直观,也需要仪器的帮助来准确监测和调控。目前,臭氧催化氧化单元可能配备的仪表类型主要有露点仪、臭氧泄漏报警仪、氧气泄漏报警仪、臭氧浓度仪、水中臭氧浓度仪、尾气臭氧浓度仪、排气臭氧浓度仪,具体位置见图2。

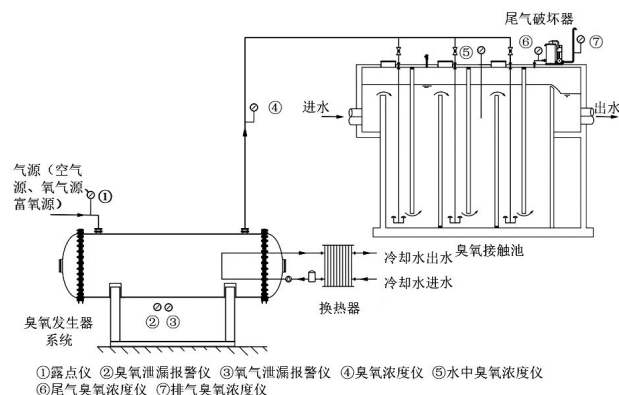


图2 臭氧高级氧化单元仪表设置

Fig.2 Instrument settings for ozone advanced oxidation unit

① 露点仪通常设置于空气源和富氧源臭氧发生器的进口,即制氧系统出口的氧气管路上,液氧源可以根据需要选择配置。露点温度是表征气源绝对湿度的参数,露点超标会导致气体中水蒸气的含量过多,从而降低臭氧的纯度。通过露点仪对露点温度的监测,可判断制氧系统的运行状态并参与联锁报警停机。

② 臭氧泄漏报警仪通常设置于臭氧发生器间,用以监测室内环境空气中可能泄漏的臭氧浓度,并对臭氧泄漏状况做出指示和报警。如果将尾气破坏间作为设备用房,也需要设置臭氧泄漏报警仪。

③ 氧气泄漏报警仪通常设置于氧气源臭氧发生器制备间,用以监测室内环境空气中可能泄漏的氧气浓度,并对泄漏状况做出指示和报警。

④ 臭氧浓度仪通常设置于臭氧发生器出口管道上,用于监测发生器制备的臭氧浓度,从而判断是否在预期的合理范围。

⑤ 水中臭氧浓度仪一般设置于给水消毒后的出水中,用于监测水中的剩余臭氧浓度,以确保在水处理过程中达到足够的消毒效果,同时又不超过安全浓度。如果用于污水处理系统,一般设置于臭氧接触池,以确保在接触池中维持适当的臭氧水平,最大程度地提高污水的净化效果。若用于工业废水,因水中干扰物质较杂,容易影响仪表测量的准确性。

⑥ 尾气臭氧浓度仪一般设置于进尾气破坏器前的管道或者封闭臭氧氧化池上部的超高空间,用于监测尾气未经破坏前的臭氧浓度,据此判断臭氧投加量的过量程度,从而调整臭氧的投加量。但因价格较高,在工程应用中一般根据需要进行设置。另外,尾气中除了臭氧,水汽含量也会比较高,在接入尾气臭氧浓度仪之前应先降低尾气中的水汽含量。

⑦ 排气臭氧浓度仪一般设置于尾气破坏器之后,用于监测经尾气破坏器处理后排放的臭氧浓度是否达标,也因价格较高在工程应用中一般根据需要进行设置。

上述监测仪表中露点仪、臭氧泄漏报警仪、氧气泄漏报警仪、臭氧浓度仪均需配置,水中臭氧浓度仪、尾气臭氧浓度仪、排气臭氧浓度仪可以根据具体项目需要及投资情况进行选择性配置。

5 结语

① 臭氧发生器气源类型的选择应综合多方面因素来确定,一般情况下,空气源发生器适合臭氧发生量 ≤ 10 kg/h且对臭氧浓度要求不高的场合;液氧源发生器适合臭氧发生量 ≤ 20 kg/h及液氧容易购买的区域;制氧机气源(富氧源气源)发生器适合各种规模或液氧购买不便、液氧站安装受限但臭氧浓度要求较高的场合。

② 对于空气源臭氧发生器,一般 $35\text{ m}^3/\text{h}$ 空气约可以产生 1 kg/h 的臭氧,总成本约为 $22\text{ 元}/\text{kgO}_3$,电耗占比最大;对于氧气源臭氧发生器,一般 $7\text{ m}^3/\text{h}$ 氧气大约可以产生 1 kg/h 臭氧。富氧源臭氧发生器总成本约为 $14\sim 18\text{ 元}/\text{kgO}_3$,电耗占比最大;液氧源臭氧发生器总成本约为 $15\sim 17\text{ 元}/\text{kgO}_3$,电耗及液氧费用占比相当;富氧源臭氧发生器与液氧源臭氧发生器总成本相当,当臭氧发生量 $>20\text{ kg/h}$ 时,富氧源臭氧发生器更有优势。

③ 对于内、外循环冷却水系统配置,空气源臭氧发生器内循环水用量约是氧气源臭氧发生器内循环水用量的2倍,内循环水水质要求高于外循环水水质要求,有条件时优先选用冷却塔供给外循环冷却水。

④ 对于臭氧高级氧化单元的仪表设置,露点仪、臭氧泄漏报警仪、氧气泄漏报警仪和臭氧浓度仪在工程项目中一般均需要配备,水中臭氧浓度仪、尾气臭氧浓度仪和排气臭氧浓度仪可根据项目需求和投资进行选择配置。

参考文献:

- [1] 尹前,王毅博,陈志豪,等. 臭氧高级氧化技术处理印染废水的性能对比[J]. 西安工程大学学报,2022,36(3):83-92.
YIN Qian, WANG Yibo, CHEN Zhihao, *et al.* Comparative study on the treatment of dye wastewater by ozone advanced oxidation technology[J]. Journal of Xi'an Polytechnic University, 2022, 36(3): 83-92 (in Chinese).
- [2] 邱家洲,王国华,徐品虎,等. 臭氧高级氧化组合技术处理垃圾渗滤液达标[J]. 中国给水排水,2011,27(23):104-108.
QIU Jiazhou, WANG Guohua, XU Pinhu, *et al.* Ozone advanced oxidation process for treatment of landfill leachate[J]. China Water & Wastewater, 2011, 27(23): 104-108 (in Chinese).
- [3] 上海市市政工程设计研究总院(集团)有限公司. 给水排水设计手册(第3册):城镇给水[M]. 3版. 北京:中国建筑工业出版社,2016:696-697.
Shanghai Municipal Engineering Design and Research Institute (Group) Co., Ltd. Water Supply and Drainage Design Manual (Volume 3): Urban Water Supply [M]. 3rd ed. Beijing: China Architecture & Building Press, 2016: 696-697 (in Chinese).

作者简介:赵国华(1982-),女,河北衡水人,硕士,高级工程师,注册环保工程师,咨询工程师,主要从事环境工程方面的设计及研究工作。

E-mail: 13581668411@163.com

收稿日期:2024-02-06

修回日期:2024-02-29

(编辑:丁彩娟)

珍惜地下水,珍视隐藏的资源