ICS 13.060.30
CCS A01

团　　体　　标　　准

T/ACEF0**—20**

皮革废水深度处理臭氧催化氧化过程监控技术规范

Technical specification for monitoring and control of catalytic ozonation process in advanced treatment of tannery wastewater

（征求意见稿）

2026-□□-□□发布　　2026-□□-□□实施

中　华　环　保　联　合　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　总体要求.....2
5　监控指标与监测方法.....3
6　监控系统设计.....4
7　监测模型与控制模型.....6
8　安装.....9
9　运行与维护.....9
10　验收.....11
附录 A（资料性）　模型建立与校正方法.....12
附录 B（资料性）　控制模型计算流程与示例.....15
附录 C（资料性）　维护周期与常见异常处置.....18
参考文献.....20

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。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中华环保联合会水环境治理专业委员会提出。

本文件由中华环保联合会归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

皮革废水深度处理臭氧催化氧化过程监控技术规范

1 范围

本文件规定了皮革废水深度处理臭氧催化氧化过程监控的总体要求、监控指标与监测方法、监控系统设计、监测模型与控制模型、安装、运行与维护以及验收的要求。

本文件适用于制革及毛皮加工企业和皮革工业园区污水集中处理设施中深度处理臭氧催化氧化单元过程监控系统的设计、安装、运行、维护和验收。

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 30486 制革及毛皮加工工业水污染物排放标准

GB 50013 室外给水设计标准

GB 50093 自动化仪表工程施工及质量验收规范

GB/T 37894 水处理用臭氧发生器技术要求

HJ 70 水质 化学需氧量的测定 氯气校正法

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 377 化学需氧量（COD_{Cr}）水质在线自动监测仪技术要求及检测方法

HJ 828 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法

HJ 2003 制革及毛皮加工废水治理工程技术规范

3 术语和定义

HJ 2003 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

皮革废水 tannery wastewater

制革及毛皮加工企业生产过程中产生的废水，以及以此类废水为主要来源的工业园区综合废水。

3.2

特征波长 characteristic wavelength

吸光度随有机物浓度或臭氧氧化程度变化显著，并被选作模型输入变量的波长。

3.3

COD 预测模型 COD prediction model

以紫外-可见吸收光谱特征参数为输入、以化学需氧量（COD_{Cr}）估计值为输出的监测模型。

注：监测模型是由在线监测数据计算难以直接在线测定的水质指标的模型，又称软测量模型。

3.4

臭氧投加量预测模型 ozone dose prediction model

以进水 COD 预测值或进水光谱特征参数为输入，计算使出水 COD 达到出水 COD 控制目标值所需单位水量臭氧投加量的模型。

3.5

控制模型　control model

对臭氧投加量预测模型的输出进行反馈修正和约束限幅后转换为臭氧产量设定值，并按数据和模型状态切换运行模式的计算规则。

3.6

单位水量臭氧投加量　specific ozone dose

单位体积进水所投加的臭氧质量，按臭氧发生器实际产量与进水流量之比计算。

注：单位为毫克每升（mg/L），数值上等于克每立方米（g/m^3）。

3.7

出水 COD 控制目标值　effluent COD set point

控制模型中为保证出水 COD 稳定达标而设定的、低于排放限值的出水 COD 目标值。

3.8

影子运行　shadow operation

模型计算结果只显示和记录、不参与实际控制的试运行方式。

4　总体要求

4.1　臭氧催化氧化单元应设置在皮革废水二级生物处理和固液分离之后，废水治理工程设计应符合 HJ 2003 的规定。

4.2　臭氧催化氧化单元的进水水质可参考表 1。进水水质指标超出表 1 范围时，应核查上游处理单元的运行状况。

表 1　臭氧催化氧化单元适宜的进水参考水质

指标	参考值	说明
化学需氧量（COD_{Cr}）/（mg/L）	≤100～200	超出时应重新核算臭氧需求量和投加上限
悬浮物/（mg/L）	≤10～20	防止催化剂床层堵塞，减轻光谱散射干扰
浊度/NTU	≤2～5	超出时光谱基线抬升，需进行基线扣除或对水样预过滤
pH	6.5～9.0	影响催化氧化效率

注：表中数值为监控系统正常运行和模型适用的参考范围，具体取值应在设计文件中明确。

4.3　臭氧催化氧化单元出水应符合 GB 30486、地方水污染物排放标准或排污许可证的规定。

4.4　监控系统应以紫外-可见光谱在线监测为基础计算进水和出水 COD，按进水负荷自动调节臭氧投加量，在保证出水稳定达标的前提下减少臭氧过量投加。

4.5　监控系统应与臭氧催化氧化单元同步设计、同步建设、同步投入运行。已建单元改造时，接入监控系统不应削弱已有的安全联锁。

4.6　安全联锁的触发和动作不应依赖模型计算结果，在任何运行模式下均应保持有效。

4.7　监控系统应保证数据完整、可追溯，并采取网络安全防护措施。

4.8　本文件以范围给出的技术参数，应根据进水水质、处理规模、设备条件和运行经验在范围内选取，并在设计文件、建模档案或运行规程中明确。安全限值应按本文件规定的数值执行。

5　监控指标与监测方法

5.1　监测点位

5.1.1　监控系统应设置表 2 所列监测点位。

表 2　监测点位

编号	点位	监测目的	设置要求
M1	进水监测点	获取进水光谱、流量和水质，用于 COD 预测和前馈计算	应设置
M2	出水监测点	获取出水光谱或 COD，用于反馈修正和达标评价	应设置
M3	臭氧投加监测点	获取臭氧产量和各投加支路气量	应设置
M4	尾气监测点	获取尾气臭氧浓度，用于臭氧利用率计算和尾气超限联锁	出口应设置，进口宜设置

5.1.2　进水监测点至出水监测点的水力停留时间应实测或按设计流量计算，并在建模档案中记录。

5.1.3　多格接触反应池并联运行时，进水监测点可共用，出水监测点宜按每格分别设置或设置可切换的采样点。

5.2　监控指标

5.2.1　监控指标和频次应符合表 3 的规定。表 3 未列的常规检测项目按 HJ 2003 执行。

表 3　监控指标和频次

点位	监控指标	频次	要求
M1	紫外-可见吸收光谱	测量间隔 1 min～15 min	应测
	进水流量	连续	应测
	COD_{Cr}	不少于 1 次/d	应测
	氯离子	不少于 1 次/周	应测
M2	紫外-可见吸收光谱或 COD_{Cr} 在线测定值	光谱测量间隔 1 min～15 min，在线分析仪 0.5 h～2 h	应测
	COD_{Cr}	不少于 1 次/d	应测
M3	臭氧气体浓度、气体流量	连续	应测
M4	尾气破坏装置出口臭氧浓度	连续	应测
	尾气破坏装置进口臭氧浓度	连续	宜测

5.2.2　监控系统应按日统计实际单位水量臭氧投加量、实际单位 COD 臭氧投加比、臭氧利用率和数据有效率。

5.3　监测方法

5.3.1　水样采集与保存应符合 HJ 91.1 的规定。用于建模和比对的实验室样品，采样时间与对应光谱测量时间之差宜控制在 5 min～15 min 以内。

5.3.2　COD_{Cr} 实验室测定方法应按水样氯离子浓度选择。氯离子浓度不大于 1 000 mg/L 时采用 HJ 828，1 000 mg/L～20 000 mg/L 时采用 HJ 70，大于 20 000 mg/L 时稀释至该范围后采用 HJ 70。出水 COD 较低、稀释后低于 HJ 828 测定下限时，不应采用稀释方式消除氯离子干扰，应采用 HJ 70。氯离子浓度可按 HJ 828 附录 A 估算。

5.3.3　COD_{Cr} 在线分析仪应符合 HJ 377 的规定，并定期与实验室测定值比对。

5.3.4　紫外-可见吸收光谱采用原位或旁路在线测量。臭氧气体浓度采用紫外吸收法在线分析仪测定，并按 GB/T 37894 的有关规定定期比对。

6　监控系统设计

6.1 系统构成

6.1.1 监控系统应由下列层级构成，见图 1：

a) 现场层，包括 5.1 规定的各监测点位的仪表、臭氧发生器、投加阀门和尾气破坏装置。

b) 控制层，包括光谱数据处理单元、控制器和现场操作屏，完成数据采集、模型计算、投加控制和联锁保护。

c) 管理层，包括中控上位机、历史数据库和可选的云平台，完成数据存储、报表和远程查看。

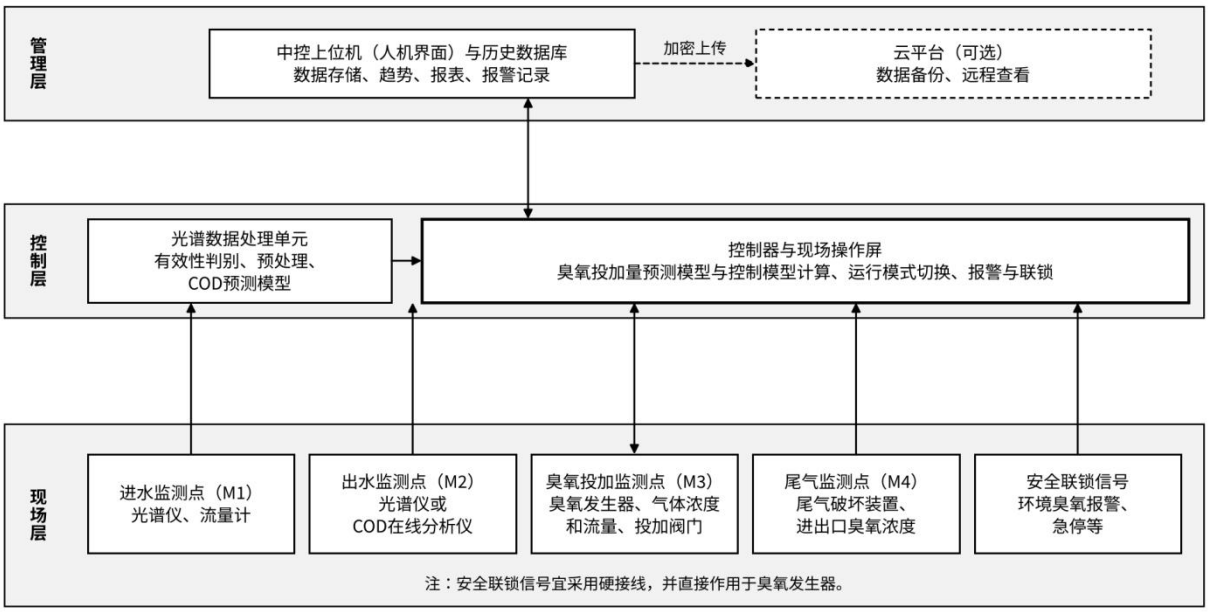


图 1 监控系统构成

6.1.2 监测点位的布置示意见图 2。

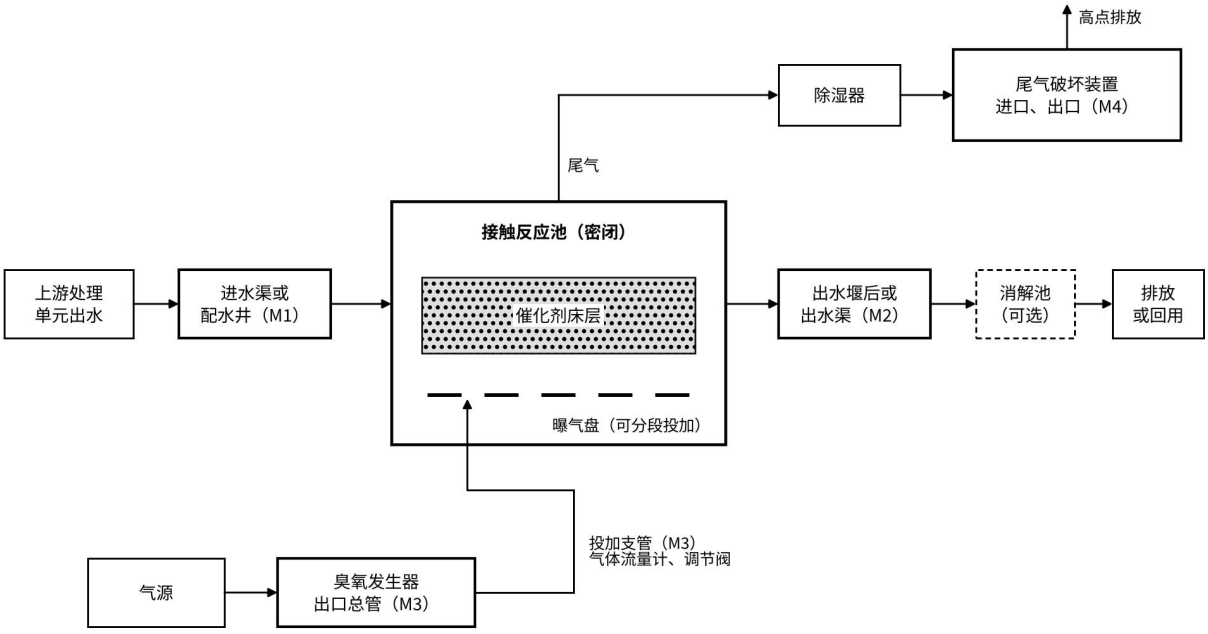


图 2 监测点位布置示意

6.1.3 控制计算应在控制层完成。管理层和云平台不应直接参与闭环控制，通信中断不应影响控制层的正常运行。

6.1.4　设计应符合 HJ 2003 中检测与过程控制的有关规定。设计文件应包括监测点位图、仪表清单、控制原理图、输入输出点表、报警联锁表和数据存储方案。

6.2　仪表

6.2.1　紫外-可见光谱仪应能输出全波长吸光度，波长范围应覆盖 200 nm～400 nm，波长分辨率不宜大于 2 nm，并具备自动清洗功能。

6.2.2　光程应使 230 nm～300 nm 波段的吸光度处于仪器线性测量范围内。进水宜选用 1 cm～3 cm 光程，出水宜选用 3 cm～10 cm 光程（见参考文献[4]）。投入运行后不应随意更换光程。

6.2.3　出水 COD 在线分析仪应符合 HJ 377 的规定。采用出水光谱的 COD 预测值作为反馈信号时，可不设置 COD 在线分析仪。

6.2.4　臭氧气体浓度分析仪宜采用紫外吸收原理，量程应与臭氧发生器出口浓度相匹配。尾气破坏装置出口臭氧检测仪的量程宜为 0 mg/m^3～2 mg/m^3。

6.3　臭氧投加与尾气处理

6.3.1　臭氧发生器应符合 GB/T 37894 的规定，产量应连续可调，能接收控制层的产量设定信号，并向控制层反馈实际产量、气体浓度、运行状态和故障信号。

6.3.2　采用分段投加时，各投加支管应设置可独立调节的气体流量计量和调节装置。两段投加时第一段投加量宜占总投加量的 50%～80%，三段投加时第一段宜占 40%～80%，具体比例应通过试验确定。

6.3.3　尾气破坏装置和臭氧发生间的设置应符合 GB 50013 的有关规定。尾气破坏装置的处理气量应按臭氧发生器最大供气量确定，进口臭氧浓度按臭氧发生器出口臭氧浓度确定。尾气破坏装置出口臭氧浓度不应大于 0.2 mg/m^3。

6.4　数据存储与传输

6.4.1　原始光谱数据应在光谱仪控制器或边缘计算单元本地保存 30 d～90 d。网络中断时应缓存数据，恢复后补传。

6.4.2　在线监测数据、模型输出、设定值、运行模式、报警联锁和操作日志应在中控系统保存。过程数据记录间隔宜为 10 s～1 min，保存 1 年～3 年。小时均值、日报表、报警、操作和模型版本记录保存期限不应少于 5 年。

6.4.3　数据应带有效性标识，至少区分有效、维护、校准、故障、超限和人工替代。各设备时钟应统一同步。

6.4.4　采用云平台时数据应加密传输，云平台不应直接下发臭氧投加控制指令。控制网络与办公网络、互联网之间应采取隔离措施。

7　监测模型与控制模型

7.1　一般规定

7.1.1　本文件的模型包括 COD 预测模型、臭氧投加量预测模型和控制模型，三者按下列顺序串联使用，计算流程示例见附录 B：

a)　COD 预测模型由进水和出水光谱计算进水和出水 COD 预测值。
b)　臭氧投加量预测模型由进水 COD 预测值或进水光谱特征计算前馈投加量。
c)　控制模型按出水 COD 对前馈投加量进行反馈修正和约束限幅，输出臭氧产量设定值，并按数据和模型状态切换运行模式。

7.1.2　皮革废水深度处理的控制目标是出水 COD 稳定达标。进水 COD 决定臭氧需求量，出水 COD 用于反馈修正和达标评价，因此监测模型以 COD 为输出。

7.1.3　COD 预测模型和臭氧投加量预测模型应采用本单元的数据建立或验证后使用，其他工程或文献中的模型不应直接用于控制。建模方法可参照附录 A。

7.1.4　各模型应分别建立建模档案，记录模型名称和版本、输入输出变量及适用范围、样本来源和数量、光谱预处理方法、模型结构和参数、验证结果、光谱仪型号和光程以及历次校正和重建情况。控制模型档案应记录控制参数的取值和变更。

7.1.5　COD 预测模型和臭氧投加量预测模型投入使用或更换版本前应经影子运行，更换版本后应保留前一版本。

7.1.6　模型输入特征超出建模样本范围上下限的 10%～20%，或模型输出超出合理性范围时，该数据应标识为超限，不用于前馈计算。

7.2　预测模型

7.2.1　COD 预测模型宜以 230 nm～300 nm 波段的特征波长吸光度为输入，采用偏最小二乘回归等方法建立。进水和出水可共用一个模型，也可分别建立。

7.2.2　COD 预测模型应符合下列要求：

a)　测试集或交叉验证的决定系数 R^2 宜不小于 0.80～0.85。

b)　测试集中预测值相对误差在±15%～±20%以内的样本比例宜不小于 80%。实验室测定值小于 30 mg/L 时，可改以绝对误差判定，绝对误差宜不大于 5 mg/L～8 mg/L。

c)　建模档案应记录输入波长个数、模型参数个数和样本数。预测精度相近时，应优先采用输入波长和参数较少的模型。

7.2.3　臭氧投加量预测宜采用 COD 差值法，前馈投加量按公式（1）计算：

$$D_{ff} = R \times (C_{in} - C_{sp}) \qquad (1)$$

式中：

D_{ff}　——前馈单位水量臭氧投加量，单位为毫克每升（mg/L），计算值小于 0 时取 0；

R　——单位 COD 臭氧投加比，以臭氧发生器实际产量计，单位为克每克（g/g）；

C_{in}　——控制周期内进水 COD 预测值的中位数，单位为毫克每升（mg/L）；

C_{sp}　——出水 COD 控制目标值，取出水 COD 排放限值的 0.80 倍～0.90 倍，单位为毫克每升（mg/L）。

7.2.4　R 应在投运前通过批次试验标定，投运后按实际臭氧产量与 COD 去除量的月统计值修正，取值宜在 1.0 g/g～3.0 g/g 范围内。标定值超出该范围时，应核查催化剂活性、布气和进水水质。标定方法可参照附录 A。

7.2.5　也可采用以光谱特征参数为输入的臭氧投加量预测模型，建立方法可参照附录 A。采用该类模型时应同时按公式（1）校核，两者偏差持续大于 20%～30%时应报警并核查模型。

7.2.6　光谱仪更换、光程改变或现场光谱与建模光谱存在系统偏差时，应在不改变模型结构和参数的前提下，对现场光谱进行波长平移、吸光度尺度和基线校正，方法可参照附录 A。校正参数应在投运初期确定，运行中每 1 个月～3 个月核查 1 次。

7.2.7　出现下列情形之一时，应重建或重新标定相应模型：

a)　进水主要吸收峰位置偏移大于 1 nm～2 nm、特征波长相对强度明显变化，或光谱校正后仍不符合 7.2.2 的要求时，重建 COD 预测模型。

b)　上游处理工艺发生较大变化时，重建 COD 预测模型并重新标定 R。

c) 更换催化剂或改造臭氧催化氧化单元时，重新标定 R。采用以光谱特征参数为输入的臭氧投加量预测模型时，同时重建该模型。

7.3 控制模型

7.3.1 控制模型应以公式（1）计算的前馈投加量为基础，按出水 COD 与 C_{sp} 的偏差逐周期进行反馈修正，修正周期不应短于 5.1.2 确定的水力停留时间。投加量处于上限或下限时，反馈修正量应停止累积。

7.3.2 单位水量臭氧投加量设定值应限定在 D_{min}～D_{max} 之间，相邻控制周期设定值的变化不应超过规定的单次调整幅度。臭氧产量设定值按单位水量臭氧投加量设定值与进水流量的乘积计算。反馈修正、约束限幅和产量设定的计算式及示例见附录 B。

7.3.3 控制参数应按表 4 确定。

表 4 控制参数

参数	符号	取值
单位 COD 臭氧投加比	R	1.0 g/g～3.0 g/g，按 7.2.4 标定
出水 COD 控制目标值与排放限值之比	η	0.80～0.90
单位水量臭氧投加量下限	D_{min}	设计投加量的 10%～30%，且不低于 3 mg/L～5 mg/L
单位水量臭氧投加量上限	D_{max}	不大于设计最大投加量，且对应的臭氧产量不大于在用臭氧发生器额定产量之和的 85%～95%
单次调整幅度	ΔD	相邻控制周期设定值之差不大于前一周期设定值的 10%～30%
反馈修正量限幅	D_{fb}	绝对值不大于前馈投加量的 20%～30%
反馈增益	α	0.2～0.5
控制周期	T_c	15 min～60 min
有效数据比例下限	—	60%～80%

7.3.4 运行模式及切换条件应符合表 5 的规定。模式切换时设定值应平滑过渡，单次变化不应大于表 4 规定的单次调整幅度。

表 5 运行模式及切换条件

运行模式	使用的模型	投加量计算	进入条件	退出条件
自动模式	COD 预测模型、臭氧投加量预测模型、控制模型	前馈计算、反馈修正和约束限幅	数据和模型有效，经运行人员选择	满足备用模式进入条件或人工切换
备用模式	控制模型的约束限幅	按进水流量比例投加，单位水量投加量取最近 3 d～7 d 自动模式设定值的平均值，无历史数据时取设计投加量	连续 2 个～3 个控制周期无有效数据、模型输出持续超限或通信中断超过 15 min～30 min	数据连续 2 个～3 个控制周期有效，经运行人员确认
手动模式	不使用模型	运行人员直接设定臭氧发生器产量	调试、维护或应急处置	运行人员切换

7.3.5 进水 COD 预测值在 0.5 h～1 h 内有 80%～90%以上低于 C_{sp} 时，可将投加量降至 D_{min} 运行。臭氧发生器的停机和重启宜由运行人员确认，启停判别方法可参见参考文献[2]和参考文献[3]。

7.4 控制系统

7.4.1 控制系统是搭载 COD 预测模型、臭氧投加量预测模型和控制模型，完成数据采集、模型计算、投加控制、运行模式切换和联锁保护的软硬件集合，由 6.1.1 规定的控制层设备及其程序组成。

7.4.2　光谱数据有效性判别、预处理和 COD 预测计算可在光谱仪控制器、边缘计算单元或控制器中完成。臭氧投加控制计算、运行模式切换和联锁逻辑应在控制器中完成。

7.4.3　安全联锁的触发条件应直接取自现场仪表和设备状态信号，联锁逻辑应与模型计算程序分开编写，模型失效、光谱数据无效或通信中断时联锁动作不应受影响。安全联锁应符合下列要求：

a) 尾气破坏装置故障或停止运行时，应停止臭氧发生器。
b) 尾气破坏装置出口臭氧浓度大于 0.2 mg/m^3 且持续 5 min～10 min 时，应将投加量降至 D_{min} 并切换备用装置，持续 15 min～30 min 时应停止臭氧发生器。
c) 进水流量低于设定下限时，应停止臭氧投加。
d) 臭氧泄漏报警和联锁停机的设置应符合 GB 50013 的有关规定。
e) 急停、臭氧泄漏报警和尾气破坏装置停止运行信号宜采用硬接线直接作用于臭氧发生器。
f) 检修或仪表校准确需临时解除单项联锁时，应经技术负责人批准并记录，工作完成后立即恢复。

7.4.4　臭氧发生器应保留就地手动控制功能，远程和就地切换状态应接入控制器显示和记录。

7.4.5　人机界面应显示实时数据和趋势、模型输出、投加设定值和实际值、运行模式、报警和联锁状态。控制参数修改应设置操作权限并记录日志，模型和控制参数变更应按版本管理。

8　安装

8.1　监控系统安装应按设计文件进行，仪表工程施工应符合 GB 50093 的规定。设备进场时应核查合格证、出厂检验报告和校准证书，光谱仪还应提供波长准确度、重复性和零点漂移的检验数据。

8.2　进水光谱仪宜安装在臭氧催化氧化单元进水渠或配水井中连续来水、混合均匀的位置。出水光谱仪宜安装在接触反应池出水堰后或出水渠中，避开曝气气泡和催化剂颗粒的影响区域。安装位置应避开死水区、回流区和阳光直射。

8.3　光谱仪可采用原位式或旁路式安装。原位式安装时，测量窗口应完全浸没，距池底不宜小于 0.3 m～0.5 m，测量窗口宜与水流方向呈 30°～60°。旁路式安装时，取样管路应短而直，流通池前宜设置消泡措施，取样至测量的时间延迟应记录并在数据处理中扣除。支架和紧固件应耐腐蚀，并便于提升和清洗。

8.4　光谱仪安装完成后应进行清水零点校准，记录基线光谱，并检查信号输出的稳定性。

8.5　臭氧气体浓度分析仪分析后的气体应引入尾气破坏装置。

8.6　控制柜应布置在臭氧泄漏风险较低的区域。仪表信号电缆应采用屏蔽电缆并与动力电缆分开敷设。设备外壳和金属管道应可靠接地，接地应符合 GB 50093 的规定。

9　运行与维护

9.1　调试与试运行

9.1.1　安装完成后应依次进行下列调试，并形成调试报告：

a) 单机调试：各在线仪表校准，光谱仪按 8.4 复核基线光谱，臭氧发生器在额定产量 30%、60% 和 90%负荷下进行产量标定，投加阀门和尾气破坏装置试运行。
b) 通信联调：逐点核对输入输出点表，验证数据传输、通信中断报警和断点续传。
c) 控制功能调试：验证 COD 预测和前馈、反馈计算、约束限幅、运行模式切换、报警和安全联锁，安全联锁采用模拟信号逐项触发。

9.1.2　调试完成后应进行影子运行，时间宜为 7 d～14 d。影子运行期间应每日比对 COD 预测值与实验室测定值，比对前馈投加量与实际投加量，并据此修正 R 和系统偏差。COD 预测结果应符合 7.2.2 b）的要求。

9.1.3　影子运行合格后应进行闭环试运行，时间宜为 30 d～60 d。试运行期间应每日测定进出水 COD，出水 COD 超过 C_{sp} 时运行人员应及时干预。

9.1.4　闭环试运行满足下列要求时为合格：

a)　出水 COD 日均值符合 4.3 的规定。

b)　影响投加控制的故障不超过 2 次。

c)　自动模式投运率和数据有效率均不低于 85%～95%。

d)　尾气破坏装置出口臭氧浓度无超限。

e)　与同等进水负荷下固定投加量运行 15 d～30 d 的基准期相比，实际单位 COD 臭氧投加比或实际单位水量臭氧投加量降低，宜降低 10%～20%。

9.2　运行

9.2.1　运行管理应符合 HJ 2003 的有关规定。自动模式为正常运行模式。

9.2.2　运行人员每班应检查运行模式、报警信息、投加设定值与实际值、出水 COD 趋势、尾气臭氧浓度和光谱数据有效性。实验室 COD 测定结果应录入监控系统。

9.2.3　调整 C_{sp}、R、D_{min}、D_{max} 等控制参数应经技术负责人批准，并记录调整原因、时间和操作人员。

9.2.4　进水水质明显波动或上游工艺调整期间，实验室 COD 测定宜加密至每 2 h～4 h 一次，光谱测量间隔宜缩短至 1 min～2 min。

9.2.5　进水中断时应按联锁停止投加。恢复进水且进出水数据有效后，方可恢复自动运行。

9.2.6　运行记录应包括运行日志、实验室检测、校准维护、报警与异常处理、参数修改和模型版本记录，保存期限不应少于 5 年。

9.2.7　正式运行后应每季度评估运行性能，评估指标包括出水 COD 达标率、实际单位水量臭氧投加量、实际单位 COD 臭氧投加比、臭氧利用率、数据有效率和自动模式投运率。实际单位水量臭氧投加量为评估期臭氧实际产量之和与进水量之和的比值，实际单位 COD 臭氧投加比为评估期臭氧实际产量之和与 COD 去除量之和的比值。臭氧利用率宜不低于 80%～90%，低于运行规程确定的值时应检查布气装置、接触时间和催化剂床层。评估结果应用于模型维护和参数调整。

9.3　维护

9.3.1　维护应按设备说明书进行，维护周期可参照附录 C 中表 C.1。维护和校准期间监控系统应切换至备用模式或手动模式，相应数据应标识为维护或校准，不参与模型计算。

9.3.2　光谱仪零点校准时，应将测量窗口置于清水中执行零点校准并更新仪器响应系数。校准后 230 nm～300 nm 波段吸光度的绝对值不宜大于 0.005～0.01，并与 8.4 记录的基线光谱比较。测量窗口污染或基线抬升时应缩短清洗周期。

9.3.3　应每月统计 COD 预测值与实验室测定值的误差。月度比对不符合 7.2.2 b）的要求，或连续 2 次～3 次比对的相对误差超过±25%～±30%时，应按 7.2.6 进行光谱校正，校正后仍不符合要求时按 7.2.7 重建 COD 预测模型。

9.3.4　前馈投加量与实际有效投加量持续偏差大于 20%～30%时，应修正 R，采用以光谱特征参数为输入的臭氧投加量预测模型时应重建该模型。

9.3.5　尾气破坏装置应每日检查出口臭氧浓度。催化剂活性每年至少评估 1 次。

9.4 异常处理

9.4.1 异常按影响分为安全类、控制类和工艺类，处置顺序为先保障安全，再保障出水达标，最后恢复节能运行。常见异常的判别和处置可参照附录 C 中表 C.2。

9.4.2 发生控制类异常时，控制层应保持上一周期有效设定值或按表 5 切换至备用模式，不应因数据异常造成投加量突变。

9.4.3 异常排除后，数据连续 2 个～3 个控制周期有效，必要时经实验室复核，并经运行人员确认后，方可恢复自动模式。

10 验收

10.1 一般规定

10.1.1 验收包括安装工程验收、监测系统比对验收和控制系统功能验收。

10.1.2 验收时应提供设计文件和竣工图、设备合格证和校准证书、输入输出点表、建模档案、调试报告以及影子运行和闭环试运行记录。

10.2 安装工程验收

10.2.1 仪表工程验收应符合 GB 50093 的规定，安装位置和方式应符合第 8 章的规定。

10.3 监测系统比对验收

10.3.1 进水和出水 COD 预测值应与实验室测定值比对，比对样品不少于 30 组且分布在 15 d～30 d 内，比对结果应符合 7.2.2 b）的要求。不符合要求时，应按 7.2.6 校正或按 7.2.7 重建后重新比对。出水采用 COD 在线分析仪时，应按相同要求与实验室测定值比对。

10.3.2 臭氧发生器在额定产量 30%、60%和 90%负荷下，实测产量与设定值的偏差不宜大于±5%～±10%。

10.4 控制系统功能验收

10.4.1 控制系统功能验收应逐项检查数据采集与传输、数据存储、COD 预测计算、前馈和反馈计算、约束限幅、运行模式切换、安全联锁、报警以及权限与日志，全部合格为验收合格。前馈和反馈计算应按 7.2.3 和 7.3 人工核算。

10.4.2 闭环试运行结果应符合 9.1.4 的规定。

10.5 安全和环境保护

10.5.1 臭氧发生间、尾气破坏装置和臭氧泄漏报警装置的设置应符合 GB 50013 的有关规定，并经检验合格。

10.5.2 尾气应经尾气破坏装置处理后排放，不应直接排放。出水进入后续生物处理或膜处理单元前，应去除残余臭氧。

附录 A

（资料性）

模型建立与校正方法

A.1 建模数据

A.1.1 COD 预测模型的样本数宜为 80 组～120 组，不应少于 60 组，采集时间宜覆盖不同季节和生产负荷，进水与出水样品数量之比宜为 1∶2。

A.1.2 臭氧投加量预测模型或 *R* 标定试验的样本数宜为 30 组～50 组，不应少于 20 组。

A.1.3 建模数据应剔除仪器故障、维护和校准期间的数据以及经核实的异常值。样本数不少于 50 组时，宜随机打乱后按 7∶3～8∶2 划分训练集和测试集。样本数少于 50 组时，宜采用留一法交叉验证。

A.2 光谱预处理与特征提取

A.2.1 每次测量宜重复扫描 3 次并取平均值，再进行平滑去噪、基线校正和标准化。预处理方法和参数在建模和运行阶段应保持一致。

A.2.2 建模波段宜为 230 nm～300 nm，该波段可避开硝酸盐在 227 nm 附近的特征吸收。水样浑浊导致光谱基线整体抬升时，可采用 350 nm～400 nm 弱吸收波段的平均吸光度进行基线扣除，或对水样预过滤。

A.2.3 特征波长宜采用局部极大值法识别，即比较相邻 5 个波长点的吸光度确定吸收峰位置。统计各吸收峰波长在进水样本中出现的频次，选取频次较高且在出水中吸光度明显降低或吸收峰消失的波长作为特征波长，并剔除易受悬浮颗粒散射或无机离子干扰的波长。皮革废水深度处理特征波长的筛选示例见参考文献[1]。

A.2.4 积分吸光度宜在 230 nm～300 nm 区间采用梯形积分法计算，积分区间和波长步长确定后不应变更。

A.3 COD 预测模型

A.3.1 以特征波长吸光度为自变量、实验室 COD 测定值为因变量，采用偏最小二乘回归建立 COD 预测模型，潜变量个数按交叉验证均方误差最小的原则确定。模型可表示为公式（A.1）：

$$C = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \ldots + b_mx_m \qquad \text{（A.1）}$$

式中：

C ——COD 预测值，单位为毫克每升（mg/L）；

x_1～x_m ——第 1 个～第 m 个特征波长处经预处理的吸光度；

b_0～b_m ——由偏最小二乘回归确定的系数；

m ——特征波长个数。

A.4 臭氧投加量预测模型

A.4.1 建模数据通过批次臭氧氧化试验获取，试验应符合下列要求：

a) 水样取自进水监测点，每次试验水样体积宜为 1 L，水样宜来自不少于 3 个不同时间采集的进水。

b) 以恒定速率通入臭氧，投加速率宜设置 5 个～6 个梯度，最高投加速率下 COD 应能降至 C_{sp} 以下。

c) 按固定时间间隔取样，取样后立即用氮气吹脱终止反应，同步测定 COD_{Cr} 和吸收光谱。光谱测定的光程宜与在线光谱仪一致。

d) 以反应开始至取样时刻的累计臭氧投加量为输出变量，累计臭氧投加量按臭氧投加速率与反应时间的乘积除以水样体积计算。宜同时测定尾气臭氧浓度，计算试验条件下的臭氧利用率。

e) 建模样本取 COD 趋于稳定之前的取样点，COD 不再下降后的取样点不参与建模。

A.4.2 采用 COD 差值法时，每组试验取 COD 降至 C_{sp} 时的累计臭氧投加量，除以该组进水 COD 与 C_{sp} 之差，得到该组的单位 COD 臭氧投加比，取各组中位数并按 A.4.4 的换算系数换算后作为 R。各组结果离散较大时，可按进水光谱特征或在线参数将样品分类，分别确定各类的 R，并采用线性判别分析等方法在线选择（见参考文献[3]）。

A.4.3 以光谱特征参数为输入的臭氧投加量预测模型可采用下列结构，也可同时建立后比较选用：

a) 特征波长多元线性回归模型，按公式（A.2）建立。

$$D = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \ldots + \beta_m x_m \quad (A.2)$$

b) 积分吸光度指数模型，按公式（A.3）建立。

$$D = a \times \exp(b \times A) + c \quad (A.3)$$

式中：

D ——累计臭氧投加量，单位为毫克每升（mg/L）；

x_1～x_m ——第 1 个～第 m 个特征波长处的吸光度；

β_0～β_m ——回归系数；

A ——230 nm～300 nm 积分吸光度；

a、b、c ——拟合参数，a 表示基准投加水平，b 表示积分吸光度对臭氧需求的敏感程度，c 为常数项。

A.4.4 公式（A.2）和公式（A.3）描述的是批次试验中光谱特征与累计臭氧投加量的关系。工程使用时，前馈投加量按公式（A.4）计算：

$$D_{ff} = K \times [f(X_{sp}) - f(X_{in})] \quad (A.4)$$

式中：

f ——公式（A.2）或公式（A.3）；

X_{in} ——控制周期内进水光谱特征的中位数；

X_{sp} ——批次试验中 COD 降至 C_{sp} 时的光谱特征，取多组试验的平均值；

K ——试验与工程之间的换算系数，投运前按批次试验臭氧利用率与工程设计臭氧利用率之比确定，未测定试验利用率时取 1，影子运行中按实际单位 COD 臭氧投加比修正。

A.5 模型评价

A.5.1 样本数少于 50 组时采用留一法交叉验证，以决定系数 R^2 和均方根误差评价。以光谱特征参数为输入的臭氧投加量预测模型，R^2 宜不小于 0.80～0.90，均方根误差宜不大于实测平均投加量的 10%～20%。

A.5.2 建模档案应记录特征波长个数、模型参数个数 k（公式（A.2）为 m＋1，公式（A.3）为 3）、样本数 n 和 n/k，n/k 宜不小于 5～10。预测精度相近时应优先采用参数少的模型。

A.5.3 多元线性回归的特征波长较多时回归系数易共线，增减样本后系数符号或量级明显变化时，应减少输入波长或改用偏最小二乘回归、积分吸光度指数模型。

A.6 光谱校正

A.6.1 现场光谱可按公式（A.5）校正：

$$A'(\lambda) = s \times A(\lambda + \Delta\lambda) + d \quad (A.5)$$

式中：

$A'(\lambda)$ ——校正后波长λ处的吸光度；

$A(\lambda + \Delta\lambda)$ ——现场测量光谱在波长$\lambda + \Delta\lambda$处的吸光度；

$\Delta\lambda$ ——波长偏移量，单位为纳米（nm），现场光谱吸收峰整体右移时取负值；

s ——吸光度尺度校正系数；

d ——基线修正项，无明显基线偏移时取 0。

A.6.2 校正参数应采用 5 个～10 个代表性转移样本确定。转移样本宜包括代表性原水、原水的不同倍数稀释样和超纯水空白，在建模测量系统和现场测量系统上以相同光程分别测量。$\Delta\lambda$取同一样品主要吸收峰位置之差的平均值，s取平移后 230 nm～300 nm 波段内两者吸光度比值的中位数，d由超纯水空白或 350 nm～400 nm 波段平均吸光度之差确定。校正后各特征波长吸光度与建模光谱的相对偏差宜不大于 3%～5%。

附录 B

（资料性）

控制模型计算流程与示例

B.1　控制模型的计算流程见图 B.1。

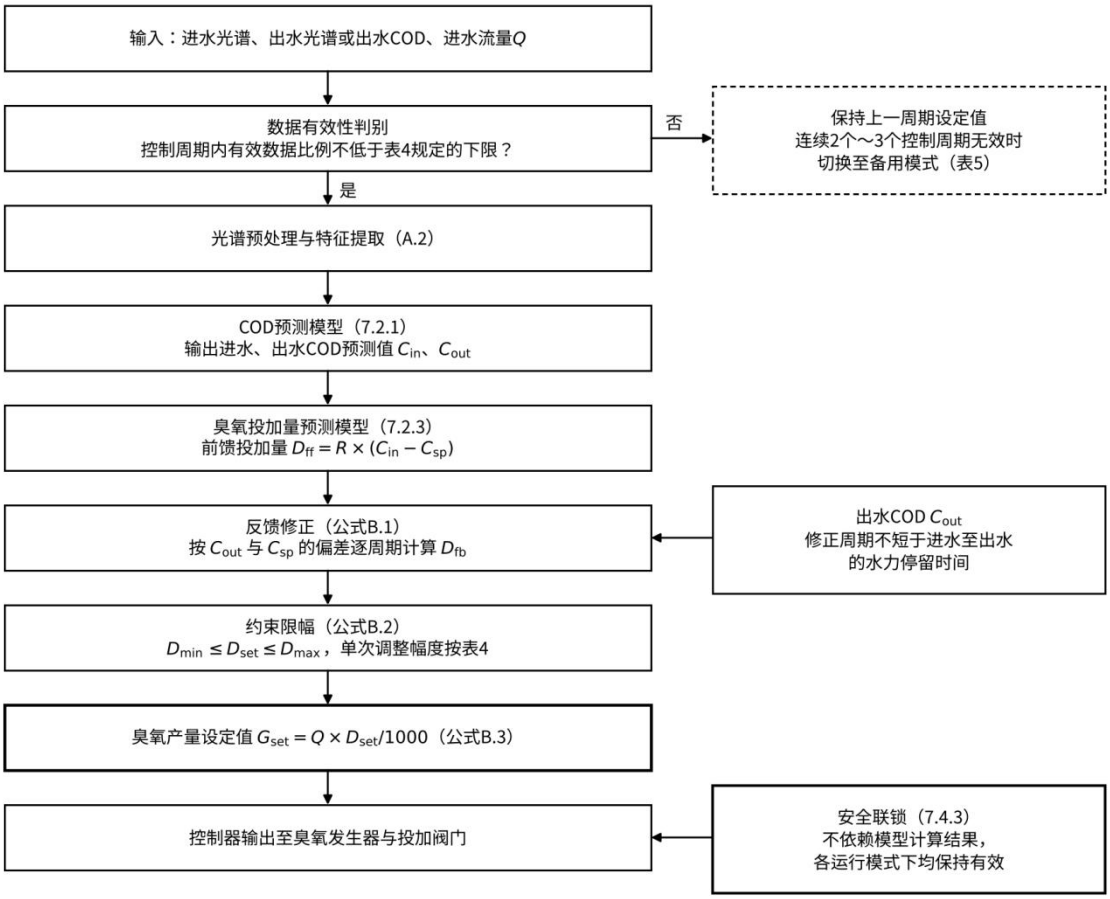


图 B.1　控制模型计算流程

B.2　计算式

反馈修正量、单位水量臭氧投加量设定值和臭氧产量设定值分别按公式（B.1）～公式（B.3）计算：

$$D_{fb,k} = D_{fb,k-1} + \alpha \times R \times (C_{out,k} - C_{sp}) \quad （B.1）$$

$$D_{set} = \min\{\max(D_{ff} + D_{fb}, D_{min}), D_{max}\} \quad （B.2）$$

$$G_{set} = Q \times D_{set} / 1\,000 \quad （B.3）$$

式中：

$D_{fb,k}$　——第 k 个修正周期的反馈修正量，单位为毫克每升（mg/L）；

$C_{out,k}$　——第 k 个修正周期出水 COD 测定值或预测值的中位数，单位为毫克每升（mg/L）；

D_{set}　——单位水量臭氧投加量设定值，单位为毫克每升（mg/L）；

G_{set}　——臭氧产量设定值，单位为千克每小时（kg/h）；

Q　——控制周期内进水流量平均值，单位为立方米每小时（m^3/h）。

B.3 计算示例

某臭氧催化氧化单元的控制参数见表 B.1，各工况的计算如下。

表 B.1 控制参数示例

参数	取值	说明
进水流量 Q	420 m^3/h	约 1.0×10^4 m^3/d
出水 COD 排放限值	30 mg/L	按排污许可证
出水 COD 控制目标值 C_{sp}	27 mg/L	取排放限值的 0.9 倍
单位 COD 臭氧投加比 R	2.5 g/g	批次试验标定
D_{min}、D_{max}	15 mg/L、85 mg/L	设计投加量 75 mg/L，在用发生器 2 台，单台额定产量 20 kg/h
反馈增益α	0.3	—
控制周期、反馈修正周期	30 min、60 min	反馈修正周期不短于水力停留时间
单次调整幅度上限	20%	—
有效数据比例下限	75%	—

注：表中数值为说明计算过程的示例，实际取值按表 4 确定。

B.3.1 正常工况：

a) 控制周期内应得数据 30 个，有效数据 27 个，有效比例 90%，高于 75%，进行前馈计算。

b) 进水 COD 预测值中位数为 58 mg/L，前馈投加量为 2.5×（58－27）＝77.5 mg/L。

c) 出水 COD 中位数为 29 mg/L，上一周期反馈修正量为 0，本周期反馈修正量为 0.3×2.5×（29－27）＝1.5 mg/L，未超过前馈投加量的 30%。

d) 前馈与反馈之和为 79.0 mg/L，位于 15 mg/L～85 mg/L 之间，较上一周期设定值 70.0 mg/L 增加 12.9%，未超过 20%，设定值取 79.0 mg/L。

e) 臭氧产量设定值为 420×79.0/1 000＝33.2 kg/h，发生器负荷率 83%。

B.3.2 进水冲击工况：

a) 进水 COD 预测值升至 75 mg/L 时，前馈投加量为 120 mg/L，超过上限，限幅为 85 mg/L。

b) 85 mg/L 未超过上一周期设定值的 1.2 倍（94.8 mg/L），设定值取 85 mg/L，臭氧产量设定值为 35.7 kg/h。

c) 设定值持续 4 h 等于上限时报警，并排查上游处理单元。

B.3.3 低负荷工况：

a) 进水 COD 预测值降至 30 mg/L 时，前馈投加量为 7.5 mg/L，经下限约束后目标值为 15 mg/L。

b) 受单次调整幅度限制，设定值由 79.0 mg/L 逐周期降至 63.2 mg/L、50.6 mg/L、40.4 mg/L，直至 15 mg/L。

B.3.4 备用模式：

a) 光谱数据连续 2 个控制周期无效时切换至备用模式。

b) 最近 7 d 自动模式设定值平均值为 72 mg/L，臭氧产量设定值为 420×72/1 000＝30.2 kg/h，并按进水流量变化同比调整。

附录 C

（资料性）

维护周期与常见异常处置

C.1 监控系统主要设备的维护周期见表 C.1，常见异常的判别和处置见表 C.2。

表 C.1　维护周期

对象	维护内容	周期
紫外-可见光谱仪	自动清洗	按设定，宜 15 min～60 min 一次
	人工检查和清洗测量窗口	1 次/3 d～1 次/周
	清水零点校准	1 次/2 周～1 次/月
	光谱校正参数核查	1 次/月～1 次/3 个月
COD 预测模型	预测值与实验室测定值误差统计	1 次/周～1 次/月
臭氧气体浓度分析仪	零点检查、比对	零点检查不少于 1 次/月，比对不少于 1 次/季度
尾气臭氧检测仪	功能测试、校准	功能测试不少于 1 次/月，校准不少于 1 次/年
催化剂床层	反冲洗、活性评估	反冲洗按设计，评估不少于 1 次/年
控制系统	安全联锁功能测试	不少于 1 次/季度
	数据备份	不少于 1 次/月

表 C.2　常见异常及处置

类别	异常	判别条件	系统自动响应	人工处置
安全类	尾气超限	尾气破坏装置出口臭氧浓度大于 0.2 mg/m^3	按 7.4.3 降低投加量或停机	检查破坏装置温度、催化剂和除湿器
	尾气破坏装置故障	运行信号消失或温度异常	停止臭氧发生器	检修后恢复
控制类	光谱数据无效	吸光度饱和、光强不足、基线整体抬升或数据缺失	数据标识无效，保持设定值或切换备用模式	清洗窗口，检查气泡和光源，必要时校准
	光谱短时跳变	特征波长吸光度相邻测量值变化大于 20%～30%，进水流量无同步变化	采用控制周期中位数滤除	流量同步变化时按水质变化处理，否则检查仪器
	COD 预测偏差	符合 9.3.3 规定的情形	报警	按 7.2.6 校正，必要时重建
	通信中断	仪表与控制器通信中断大于 3 min～5 min	保持最后有效设定值，超过 15 min～30 min 切换备用模式	检查网络和设备
	发生器产量偏差	实际产量与设定值偏差大于 5%～10%且持续 10 min～15 min	报警	检查发生器和浓度分析仪
工艺类	进水水质冲击	进水 COD 预测值超出表 1 范围	报警，投加量可升至上限	排查上游单元，必要时调蓄或回流
	出水超控制目标	出水 COD 大于 C_{sp} 且持续 2 个～3 个控制周期	反馈修正增加投加量	加密实验室检测
	出水超排放限值	出水 COD 不小于排放限值	报警，投加量升至上限	实验室复核，按排污许可要求和应急预案处置

表 C.2　常见异常及处置（续）

类别	异常	判别条件	系统自动响应	人工处置
	投加持续达上限	设定值等于上限且持续 2 h～4 h	报警	核查催化剂活性、布气和上游负荷

参 考 文 献

[1] ZHANG H, WANG X D, MA T, et al. UV–vis spectral based online monitoring and control of ozonation process for tertiary treatment of leather tannery effluent[J]. Journal of Water Process Engineering, 2026, 88: 110187. DOI: 10.1016/j.jwpe.2026.110187.

[2] RONG Y Z, WANG X D, ZHU M, et al. Real-time ozonation monitoring and control in wastewater tertiary treatment: an ultraviolet-visible monitoring approach[J]. Journal of Water Process Engineering, 2024, 64: 105664. DOI: 10.1016/j.jwpe.2024.105664.

[3] 董雨, 王晓东, 祝铭, 等. 基于虚拟传感器的污水处理厂臭氧投加控制[J]. 中国给水排水, 2026, 42(17): 90-97. DOI: 10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2026.17.014.

[4] LI F, WANG X D, YANG M Z, et al. Detection limits of antibiotics in wastewater by real-time UV–VIS spectrometry at different optical path length[J]. Processes, 2022, 10(12): 2614. DOI: 10.3390/pr10122614.