《皮革废水深度处理臭氧催化氧化过程监控技术规范》

（征求意见稿）

编制说明

《皮革废水深度处理臭氧催化氧化过程监控技术规范》编制组

二〇二六年十一月

目　次

一、工作概况 2
（一）任务来源 2
（二）制定背景和必要性 2
（三）主要工作过程 3
（四）主要起草人及其所做的工作 4
二、标准编制原则和确定标准主要内容的论据 5
（一）编制原则 5
（二）标准名称和适用范围 6
（三）主要技术内容的确定依据 6
三、专利情况 10
四、主要试验（或验证）的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果 11
（一）试验验证 11
（二）技术经济论证和预期效果 12
五、采用国际标准和国外先进标准的情况，与国际、国外同类标准水平的对比情况，国内外关键指标对比分析 12
六、与现行相关法律、法规、规章及相关标准的协调性 13
七、重大分歧意见的处理经过和依据 14
八、贯彻标准的要求和措施建议 14
九、其他应予说明的事项 14

一、工作概况

（一）任务来源

《皮革废水深度处理臭氧催化氧化过程监控技术规范》由中华环保联合会水环境治理专业委员会提出，中华环保联合会归口，青岛理工大学、山东省环科院环境工程有限公司、潍坊科技学院、青岛市市政工程设计研究院有限责任公司、中华环保联合会水环境治理专业委员会参加起草。

2026 年 5 月，编制组以《皮革废水臭氧催化氧化过程监测与控制技术规范》为名向中华环保联合会提交立项申请。2026 年 6 月 29 日，中华环保联合会组织召开团体标准立项评审会，专家组认为该标准补充了皮革废水臭氧催化氧化监控技术，创新性强，技术路线科学合理，建议将名称修改为《皮革废水臭氧催化氧化过程监控技术规范》。2026 年 10 月 14 日，中华环保联合会发布《关于〈皮革废水臭氧催化氧化过程监控技术规范〉〈污泥源蛋白水解液产品技术要求〉两项团体标准立项的公告》（中环联字〔2026〕389 号），批准本标准立项，类别为制定，项目周期 12 个月。2026 年 11 月 6 日草案稿技术审查会上，专家组建议名称中增加“深度处理”以明确本标准适用范围，标准名称确定为《皮革废水深度处理臭氧催化氧化过程监控技术规范》。

标准编制工作得到山东省绿色产业与环境安全创新创业共同体项目“基于水质模型计算的污水处理智能监控加药及控制”（2024-LSGTT-CX-002）、国家自然科学基金项目（52570042）和山东省自然科学基金项目（ZR2023ME183）的支持。

（二）制定背景和必要性

制革工业是我国轻工业的重要组成部分，生产规模长期居世界前列。制革生产包括浸水、脱毛、浸灰、鞣制、染色等多道湿加工工序，每年产生废水约 1.6 亿吨。皮革废水有机物浓度高、含盐量高、组分复杂，经生物处理后仍残留较多难降解有机物。GB 30486—2013 和地方特别排放限值实施后，多数制革企业和皮革工业园区污水集中处理设施设置了深度处理单元，臭氧催化氧化是其中常用的工艺。

臭氧催化氧化单元的运行费用主要来自臭氧制备的电耗和气源消耗。对河北皮革工业园区的调研表明，臭氧系统电耗一般为 0.08 kWh/m^3～0.15 kWh/m^3。目前臭氧多按进水流量或经验系数投加，缺少与水质联动的调节手段。进水水质波动时，运行单位通常提高投加量以保证出水达标，臭氧利用率偏低，电耗和气源消耗随之

增加。实验室测定 COD 需要数小时，试剂法在线分析仪测量周期较长，均难以满足臭氧投加实时调节的需要。

紫外-可见光谱法无需化学试剂，可在数分钟内完成一次测量。皮革废水中芳香族和共轭结构有机物在 230 nm～300 nm 波段有明显吸收，吸光度随臭氧氧化程度规律性下降，可用于预测 COD 和臭氧需求量。起草单位在实验室试验、城镇污水处理厂试验和皮革工业园区工程示范中验证了这一技术路线（见本说明第四部分）。

现行标准中，GB 30486 规定了排放限值，HJ 1304 规定了制革工业污染防治可行技术，HJ 2003 规定了制革及毛皮加工废水治理工程技术要求，HJ 353～HJ 356 规定了排放口水污染源在线监测系统的要求，均未对臭氧催化氧化过程的监测建模和投加控制作出规定。各单位自建的监控系统在点位设置、模型建立、控制方式和验收方法上差别较大，缺少统一的技术依据。制定本标准，可为臭氧催化氧化单元监控系统的设计、安装、运行维护和验收提供依据，有助于稳定出水水质、减少臭氧过量投加、降低运行能耗。

（三）主要工作过程

1．**前期研究**。2022 年起，青岛理工大学开展紫外-可见光谱监测污水中难降解有机物和臭氧智能投加控制研究，2023 年 9 月获授权发明专利“污水中难降解有机物实时监测及臭氧智能投加控制方法”（ZL 2022 1 0260267.9）。此后在青岛市城镇污水处理厂开展臭氧投加实时控制试验。2024 年 4 月起，青岛理工大学与山东省环科院环境工程有限公司承担共同体项目，在河北辛集皮革工业园区开展调研、小试、中试和工程示范，建立了皮革废水 COD 预测模型和臭氧投加量预测模型。2025 年 9 月提交发明专利申请“一种基于紫外-可见光谱的皮革废水臭氧投加量及 COD 预测方法”（202511421566.6），截止到 2026 年 11 月 18 日该申请已公布，正在实质审查。2026 年 1 月获授权发明专利“基于紫外光谱实时监测的臭氧投加控制方法”（ZL 2024 1 0687209.3）。上述研究成果已在期刊发表（见标准参考文献[1]～[4]）。

2．**立项**。2026 年 5 月成立标准编制组，在研究成果和工程示范经验的基础上形成标准初稿，5 月 28 日提交立项申请，6 月形成补充修改稿，6 月 29 日参加立项评审会。7 月 1 日根据专家意见修改了立项申请表。10 月 14 日，中华环保联合会发布立项公告。

3．形成草案稿。2026 年 7 月至 10 月，编制组逐条落实立项评审意见，按 GB/T 1.1—2020 重构章节，补充模型、控制方法、运行维护和验收等内容，将与工况有关的技术参数由定值改为范围，开展专利检索并按 GB/T 20003.1 填写专利信息披露材料，形成 13 章和 3 个附录的草案稿。

4．草案稿技术审查。2026 年 11 月 6 日，中华环保联合会水环境治理专业委员会组织召开草案稿技术审查会（线上），审查专家组由 5 位专家组成。专家组基本认同草案稿的技术内容，认为篇幅过长，提出删减一般性和通用性内容、已有标准的内容直接引用、修改标准名称、重写引言和范围、精简术语和规范性引用文件、合并调整章节等意见。会上专家组对草案稿进行了逐条审阅修订，会后还提供了书面修改意见。

5．形成征求意见稿。2026 年 11 月，编制组按审查意见修改形成征求意见稿。正文由 13 章合并为 10 章，术语由 23 条减为 8 条，规范性引用文件由 26 项减为 9 项，删除上下游工艺、配套设备和与过程监控无直接关系的内容，正文字数约为草案稿的 45%。模型建立方法、控制计算示例、维护周期和常见异常处置移入资料性附录，专利详细信息移入本说明。

6．后续工作。征求意见稿发布后，编制组将向制革企业、皮革工业园区污水处理设施运营单位、设计单位、仪器和控制设备生产单位、科研单位征求意见，汇总处理后形成送审稿，提请中华环保联合会组织技术审查，再根据审查意见修改形成报批稿。

（四）主要起草人及其所做的工作

主要起草人及分工见表 1。

表 1　主要起草人及分工

序号	姓名	工作单位	主要工作
1	王晓东	青岛理工大学	项目负责人，确定标准框架和技术路线，组织编制和统稿
2	张慧	青岛理工大学	皮革废水臭氧催化氧化试验、光谱建模和模型验证，起草第 7 章和附录 A
3	马涛	山东省环科院环境工程有限公司	工程示范组织实施，起草第 8 章
4	刘强	山东省环科院环境工程有限公司	参与工程示范现场试验和数据采集

序号	姓名	工作单位	主要工作
5	马坤	山东省环科院环境工程有限公司	工程示范运行和数据整理，起草第 9 章
6	苟晓东	山东省环科院环境工程有限公司	臭氧系统控制方案和现场联调，起草 7.4 控制系统
7	赵伟华	青岛理工大学	参与试验研究和文本校核
8	杨传玺	潍坊科技学院	参与试验方案讨论和数据分析
9	王小宁	潍坊科技学院	参与试验研究和文本校核
10	魏金杰	青岛市市政工程设计研究院有限责任公司	参与监控系统设计有关条款的编制
11	李琰琰	山东省环科院环境工程有限公司	参与标准文本编制和资料整理

二、标准编制原则和确定标准主要内容的论据

（一）编制原则

1．**规范性**。按 GB/T 1.1—2020 的规定起草，专利信息按 GB/T 20003.1 的规定披露。

2．**精简性**。按技术审查意见，本标准只规定臭氧催化氧化单元过程监控的核心要求，即监测点位和指标、模型、控制、安装、运行维护和验收。上下游工艺、配套设备、仪表通用要求和安全管理等已有标准规定的内容采用引用方式或不作规定。

3．**协调性**。出水执行 GB 30486 和排污许可要求，废水治理工程设计执行 HJ 2003，臭氧发生器和臭氧设施分别执行 GB/T 37894 和 GB 50013，COD 测定执行 HJ 828、HJ 70 和 HJ 377，仪表安装和验收执行 GB 50093。

4．**适用性**。皮革废水水质随原料皮种类、生产工艺和生产安排变化较大，不同设施的进水水质、规模和设备条件差别明显。本标准对与工况有关的技术参数给出取值范围，由使用单位在范围内选取，并在设计文件、建模档案或运行规程中明确（4.8）。安全限值和法定保存期限仍采用定值。

5．**可操作性**。技术内容以起草单位已发表的研究成果和工程示范经验为依据。自动控制只规定进水前馈加出水反馈修正一种方式，附录给出模型建立方法、控制计算示例、维护周期和异常处置，便于设计和运行单位使用。

（二）标准名称和适用范围

立项时标准名称为《皮革废水臭氧催化氧化过程监测与控制技术规范》，立项评审时改为《皮革废水臭氧催化氧化过程监控技术规范》，草案稿技术审查时增加“深度处理”，确定为《皮革废水深度处理臭氧催化氧化过程监控技术规范》，英文名称为 Technical specification for monitoring and control of catalytic ozonation process in advanced treatment of tannery wastewater。“监控”包含在线监测和自动控制两部分内容。

适用范围限定为深度处理臭氧催化氧化单元，主要考虑三点。一是深度处理单元进水悬浮物和色度较低，光谱测量受散射干扰较小，模型稳定性较好。二是该单元出水直接关系达标排放，按出水 COD 目标控制臭氧投加的需求明确。三是起草单位的试验和工程示范均在深度处理单元完成。设置在生物处理单元之前或之间的臭氧预氧化单元以提高可生化性为目的，控制目标不同，不属于本标准的适用对象。按审查意见，范围不再列出不适用情形。其他高盐、难降解工业废水深度处理的臭氧催化氧化单元可参考本标准的方法。

（三）主要技术内容的确定依据

本说明引用的参考文献编号与标准中参考文献的编号一致，条款号为征求意见稿条款号。

1．**术语和定义（第 3 章）**。按审查意见删除 HJ 2003 已定义的术语和尾气、臭氧利用率、前馈控制等通用概念，保留本标准特有的 8 条术语。单位水量臭氧投加量明确按臭氧发生器实际产量计，使单位 COD 臭氧投加比 *R*、前馈投加量、臭氧产量设定值和运行评估采用同一口径。COD 预测模型的注说明了监测模型的含义，三类模型的关系在 7.1.1 中规定。

2．**总体要求（第 4 章）**。按审查意见只保留原则性条款。表 1 为参考水质，不作为限制性要求。表 1 中 COD 不大于 100 mg/L～200 mg/L、悬浮物不大于 10 mg/L～20 mg/L，依据是辛集示范工程臭氧催化氧化池设计进水 COD 为 130 mg/L、悬浮物为 10 mg/L，实测进水 COD 为（65±15）mg/L（参考文献[1]），上限考虑了其他设施进水浓度较高的情况。4.8 规定范围参数的选取原则。

3．**监控指标与监测方法（第 5 章）**。监测点位按流程顺序设置进水、出水、臭氧投加和尾气 4 类。监控指标只保留模型计算、投加控制和达标评价需要的项目，pH、浊度、水温、硝酸盐氮和溶解臭氧等常规指标不再列出，其他常规检测项目按

HJ 2003 执行（5.2.1）。硝酸盐和浊度对光谱的干扰通过选用 230 nm～300 nm 建模波段和350 nm～400 nm基线扣除处理（附录A.2.2）。光谱测量间隔1 min～15 min，依据是示范工程光谱仪最短扫描间隔 30 s，且测量间隔需短于 15 min～60 min 的控制周期。河北皮革园区进水溶解性总固体常达 10 000 mg/L～20 000 mg/L，深度处理出水氯离子浓度较高而COD较低，稀释后易低于HJ 828的测定下限，因此氯离子大于 1 000 mg/L 时采用 HJ 70。HJ 70—2025 于 2026 年 7 月 1 日实施，代替 HJ/T 70—2001，适用于氯离子 1 000 mg/L～20 000 mg/L 的水样。

4．监控系统设计（第 6 章）。按立项评审“控制架构不宜过多”的意见，监控系统统一为现场层、控制层和管理层，控制计算在控制层完成，云平台不参与闭环。经检索未查到紫外-可见全光谱在线分析仪的国家标准或行业标准，6.2.1 保留了波长范围、分辨率和自动清洗三项基本要求。示范工程所用原位光谱仪光程 1 cm～10 cm 可调，光谱分辨率 0.5 nm。光程选择（6.2.2）依据参考文献[4]，10 cm 光程的检出限可比 0.5 mm 光程低约 300 倍，但浑浊水样的透射光强随光程增加明显衰减，因此进水宜用短光程。分段投加比例（6.3.2）依据起草单位张慧硕士学位论文的两段式和三段式投加试验。尾气量基本等于臭氧气体流量，臭氧利用率只影响尾气破坏装置进口浓度，启动、低液位和布气故障时利用率可能接近零，因此 6.3.3 规定进口浓度按发生器出口浓度确定。尾气破坏装置出口臭氧浓度 0.2 mg/m^3 与 GB 3095 中臭氧 1 h 平均浓度二级限值（200 μg/m^3）一致。小时均值、日报表、报警和操作记录保存期限不少于 5 年（6.4.2），与《排污许可管理条例》第十九条、第二十一条一致。

5．监测模型与控制模型（第 7 章）。按审查意见，7.1.2 说明了以 COD 为监测对象的原因，即进水 COD 决定臭氧需求量，出水 COD 用于反馈修正和达标评价。7.1.1 规定三类模型串联使用的顺序，7.4.1 规定控制系统是搭载三类模型的软硬件集合。COD 预测模型推荐偏最小二乘回归，参考文献[1]建立的模型训练集和测试集 R^2 分别为 0.9095 和 0.8679，均方根误差分别为 2.87 mg/L 和 3.60 mg/L。示范工程实验室阶段和现场阶段使用了两台波长范围不同的光谱仪，现场光谱与建模光谱存在波长偏移和强度差异，因此 7.2.6 和附录 A.6 规定以波长偏移、尺度系数和基线修正项校正现场光谱，不改变模型本身。臭氧投加量预测以 COD 差值法为主，光谱型模型的建立方法见附录 A.4，依据是张慧硕士学位论文的批次试验：1 L 水样以 15 mg/min～40 mg/min 共 6 个速率通入臭氧，反应 30 min，取样后氮气吹脱终止反应，

取反应前 16 min 的数据建模，230 nm～300 nm 积分吸光度随投加量增加由 65.46 降至 31.85。该类模型描述的是批次试验中光谱与累计投加量的关系，因此 A.4.4 规定以目标光谱与进水光谱对应投加量之差计算前馈投加量，并以换算系数 K 修正试验与工程的传质差异。7.4.3 保留尾气破坏装置故障、尾气超限和进水中断三项与投加控制直接相关的联锁，臭氧泄漏报警引用 GB 50013。示范工程臭氧发生器设有远程和就地切换，据此规定保留就地手动控制（7.4.4）。启停判别（7.3.5）依据参考文献[2]，以光谱数据建立的线性判别模型判断是否需要投加臭氧，准确率为 94.29%。主要参数的取值依据见表 2。

表 2　主要技术参数及取值依据

参数	取值	条款	依据
单位 COD 臭氧投加比 R	1.0 g/g～3.0 g/g	7.2.4、表 4	城镇污水二级出水单独臭氧氧化至目标值时，92%水样的 O/C 在 2.50～3.33（参考文献[3]）。示例工程控制程序取 2.5。催化氧化可降低臭氧需求（参考文献[1]），下限取 1.0。R 按臭氧发生器实际产量计，与 3.6、公式（1）和 9.2.7 口径一致
出水 COD 控制目标值与排放限值之比 η	0.80～0.90	7.2.3、表 4	参考文献[3]按排放限值 30 mg/L 的 90%取控制阈值 27 mg/L，以覆盖模型误差和测定误差
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	表 4	防止模型低估时投加不足，并使臭氧发生器保持稳定放电所需的最低负荷
投加量上限 $D_{\max}$	对应产量不大于在用发生器额定产量之和的 85%～95%	表 4	保留调节余量，防止设备超负荷和尾气超限
单次调整幅度 ΔD	10%～30%	表 4	避免发生器负荷和尾气浓度突变
反馈修正量限幅	前馈投加量的 20%～30%	表 4	以前馈为主，防止出水测量噪声主导投加量
反馈增益 α	0.2～0.5	表 4、附录 B	逐周期小步修正，抑制振荡
控制周期 T_c	15 min～60 min	表 4	与光谱测量间隔和接触反应时间匹配
COD 预测模型 R^2	测试集或交叉验证不小于 0.80～0.85	7.2.2	参考文献[1]的偏最小二乘回归模型测试集 R^2 为 0.8679

参数	取值	条款	依据
建模样本数	COD 预测模型 80 组～120 组，不少于 60 组	A.1.1	覆盖季节和生产负荷变化，按 7∶3 划分后测试集不少于 18 组
样本数与参数个数之比 n/k	不小于 5～10	7.2.2、A.5.2	张慧硕士学位论文中，10 个波长的多元线性回归模型有 11 个参数，n/k 约 2.7，积分吸光度指数模型 3 个参数，n/k 为 10，后者留一法 R^2 更高（0.983 对 0.963）
影子运行、闭环试运行	7 d～14 d、30 d～60 d	9.1.2、9.1.3	影子运行覆盖 1 周～2 周的生产变化，试运行覆盖生产负荷波动，并与 15 d～30 d 基准期比较
臭氧消耗降低幅度	10%～20%	9.1.4	示范工程能耗降低 20%，参考文献[3]的控制方法能耗降低 19%～24%，下限取 10%

6．**安装（第 8 章）**。按审查意见章名改为“安装”，点位以文字描述，不使用编号。仪表安装和验收引用 GB 50093。光谱仪安装位置参考示范工程做法，即在臭氧催化氧化池进水单元靠近进水口处原位悬挂安装，该处来水连续、混合充分，测得的光谱具有代表性。

7．**运行与维护（第 9 章）**。按审查意见将运行、维护和异常处理合并。9.1 规定调试、影子运行和闭环试运行，并将原验收章节中的试运行合格条件移入 9.1.4。影子运行期间模型只计算不控制，用于比对预测值与实验室测定值并修正 R，可在不影响出水的情况下发现模型问题。9.2.7 规定每季度评估运行性能。维护周期和常见异常处置移入附录 C，示范工程联调中出现的数据延迟、信号丢失和通信中断等问题已纳入表 C.2。

8．**验收（第 10 章）**。验收分为安装工程验收、监测系统比对验收和控制系统功能验收。COD 预测值比对样品不少于 30 组且分布在 15 d～30 d 内，使比对覆盖不同生产负荷。按审查意见，安全和环境保护作为 10.5，只保留臭氧设施检验、尾气处理和残余臭氧去除的要求。

9．**附录**。附录 A 规定模型建立与校正方法，模型结构以字母表示系数，不给出具体模型。附录 B 以示例数据给出控制模型的计算流程和各工况计算过程，数据仅用于说明计算方法。附录 C 给出维护周期和常见异常处置。草案稿的数据点表示例和运行维护记录表按审查意见删除。

三、专利情况

本标准涉及 2 项已授权发明专利和 1 项已公布的发明专利申请，见表 3。按技术审查意见，标准引言只保留一句专利提示，专利号、专利持有人和联系方式在本说明和专利信息披露材料中列出。

表 3　本标准涉及的专利和专利申请

序号	专利号或申请号	名称	专利权人或申请人	法律状态	涉及条款
1	ZL 2024 1 0687209.3	基于紫外光谱实时监测的臭氧投加控制方法	青岛理工大学、山东省环科院股份有限公司	已授权 2026-01-30	7.2.5、7.3.5、A.2.3、A.4.3
2	ZL 2022 1 0260267.9	污水中难降解有机物实时监测及臭氧智能投加控制方法	青岛理工大学	已授权 2023-09-05	6.2.1、6.2.2、7.2.1、7.2.3、A.2、A.3
3	202511421566.6（申请号）	一种基于紫外-可见光谱的皮革废水臭氧投加量及 COD 预测方法	山东省环科院环境工程有限公司、青岛理工大学	已公布实质审查中	7.2.1、7.2.5、A.2.3、A.3、A.4.3

专利 ZL 2024 1 0687209.3 涉及根据紫外光谱吸收峰判定是否投加臭氧，以及根据光谱特征定量确定臭氧投加量的方法，与标准中特征波长识别（A.2.3）、光谱型臭氧投加量预测模型（7.2.5、A.4.3）和投加启停（7.3.5）有关。专利 ZL 2022 1 0260267.9 涉及采用光程可调并带清洗装置的紫外-可见光谱装置实时测定难降解有机物，建立特征吸收峰吸光度与 COD 的模型并据此计算臭氧投加量，与标准中光谱仪要求和光程选择（6.2.1、6.2.2）、COD 预测模型（7.2.1、A.2、A.3）和 COD 差值法（7.2.3）有关。专利申请 202511421566.6 涉及以关键波长吸光度和 230 nm～300 nm 积分面积建立臭氧投加量预测模型，以及用五点极值法识别特征波长、以偏最小二乘回归建立 COD 预测模型的方法，与标准中 COD 预测模型（7.2.1、A.3）、特征波长识别（A.2.3）和光谱型臭氧投加量预测模型（7.2.5、A.4.3）有关。该申请的权利要求在审查中可能修改，编制组将在送审和报批阶段核对其法律状态和权利要求范围。

专利权人和专利申请人已按 GB/T 20003.1 填写必要专利信息披露表、专利实施许可声明表、通用声明表和已披露专利清单，实施许可声明方式为 b），即同意在公平、合理、无歧视基础上，收费许可任何组织或者个人在实施本标准时实施上述

专利。专利持有人联系地址为山东省青岛市黄岛区嘉陵江东路 777 号（青岛理工大学）。除上述专利和专利申请外，编制组未发现本标准涉及其他专利。

四、主要试验（或验证）的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果

（一）试验验证

标准的技术内容经过实验室试验、城镇污水处理厂试验和皮革工业园区工程示范验证，主要结果见表 4。

表 4　主要试验验证结果

试验或示范	主要结果	来源	支撑条款
实验室试验（辛集皮革园区污水处理厂二级出水）	单独臭氧氧化使 COD 由 72 mg/L 降至 30 mg/L 需臭氧 640 g/m^3，臭氧/过氧化氢和臭氧/紫外分别为 400 g/m^3 和 320 g/m^3。偏最小二乘回归 COD 模型测试集 R^2 为 0.8679，多元线性回归和指数臭氧投加量模型 R^2 分别为 0.963 和 0.983	参考文献[1]	7.2、附录 A
城镇污水处理厂臭氧投加控制试验（青岛市即墨区）	臭氧接触池 COD 去除率在 16%～71%波动，以光谱数据建立的线性判别模型判断是否需要投加臭氧，准确率 94.29%	参考文献[2]	7.3.5
城镇污水处理厂虚拟传感器控制试验	按排放限值的 90%设定控制阈值，92%水样 O/C 在 2.50～3.33，判别模型验证集准确率 80.0%，控制方法能耗降低 19%～24%	参考文献[3]	7.2.3、7.2.4、表 4、A.4.2
光程试验	检出限随光程增加而降低，10 cm 光程检出限可比 0.5 mm 光程低约 300 倍，应按水质选择光程	参考文献[4]	6.2.2
辛集皮革工业园区工程示范	示范规模 1 万 m^3/d，原位光谱仪安装于臭氧池进水单元，自动和手动模式切换稳定，COD 去除率提高 10%，能耗降低 20%	共同体项目技术报告	第 6 章、第 8 章、第 9 章

实验室试验水样取自河北辛集某皮革工业园区污水处理厂，该厂处理规模为 2.5 万 m^3/d，主要接纳制革废水，臭氧池进水 COD 为（65±15）mg/L，出水为（45±5）mg/L（参考文献[1]）。试验表明，皮革废水二级出水在 230 nm～300 nm 波段的吸光度随臭氧投加量增加而持续下降，该波段积分吸光度与累计臭氧投加量呈指数关系，

可用于建立臭氧投加量预测模型。工程示范采用两台由青岛理工大学与中国科学院深圳先进技术研究院联合研发的原位光谱仪，实验室阶段采用比色皿离线扫描建模，现场阶段原位安装连续采集，验证了光谱校正、PLC 自动控制和运行模式切换的可行性。

（二）技术经济论证和预期效果

实施本标准需在已有臭氧催化氧化单元上增加紫外-可见光谱仪、数据处理单元和控制程序，土建工程量小。主要效益来自减少臭氧过量投加带来的电耗和气源节约。

按河北皮革园区调研的臭氧系统电耗 0.08 kWh/m^3～0.15 kWh/m^3 和本标准 9.1.4 规定的臭氧消耗降低 10%～20%估算，单位水量可节电 0.008 kWh/m^3～0.03 kWh/m^3。以处理规模 2.5 万 m^3/d 计，年节电约 7.3 万 kWh～27 万 kWh。按华北电网排放因子 0.804 kgCO_2/kWh 计，年减少二氧化碳排放约 59 t～220 t。液氧或制氧电耗随臭氧产量同步减少。以上为估算值，实际效果与进水水质波动幅度和原投加方式有关。

此外，本标准有助于减少实验室 COD 测定频次和试剂法分析产生的含铬、含汞废液，减轻运行人员凭经验调节投加量的工作负担，并为监管部门核查臭氧催化氧化单元的运行状况提供可追溯的数据。

五、采用国际标准和国外先进标准的情况，与国际、国外同类标准水平的对比情况，国内外关键指标对比分析

本标准未采用国际标准和国外先进标准。

经检索 ISO、IEC 和主要国家的标准数据库，未查到针对皮革废水臭氧催化氧化过程监控的国际标准或国外标准。美国环境保护局制革行业排放导则（40 CFR Part 425）和欧盟制革行业最佳可行技术结论规定的是排放限值和可行技术，不涉及臭氧投加过程控制。ISO 15839 规定了水质在线传感器和分析设备的性能试验方法，不涉及建模和控制。

国内相关标准主要规定排放限值、可行技术、工程设计和通用在线监测要求，本标准与其关系见表 5。国内尚无同类团体标准。本标准将光谱在线监测、模型建立与校正和臭氧投加控制纳入同一规范，填补了皮革废水深度处理过程控制方面的标准空白。

表 5　本标准与国内相关标准的关系

标准	规定内容	与本标准的关系
GB 30486	制革及毛皮加工工业水污染物排放限值	规范性引用。出水执行其限值，据此确定出水 COD 控制目标值（4.3、7.2.3）
HJ 2003	制革及毛皮加工废水治理工程技术要求	规范性引用。术语、工程设计、检测与过程控制和运行管理执行其规定（第 3 章、4.1、5.2.1、6.1.4、9.2.1）
HJ 1304	制革工业污染防治可行技术	未引用。其 6.1.4.3 将臭氧氧化列为用于脱色和杀菌消毒的深度处理技术，表 3 将芬顿氧化、曝气生物滤池和臭氧氧化列为深度处理可选技术。本标准针对其中臭氧催化氧化去除难降解 COD 的过程监控，是对其深度处理技术的细化，工艺选择仍按其执行
HJ 828、HJ 70、HJ 377	COD 测定和在线监测方法	规范性引用，按氯离子浓度选用（5.3）
GB/T 37894、GB 50013	臭氧发生器技术要求、臭氧设施设计	规范性引用（5.3.4、6.3、7.4.3、10.5.1）
GB 50093	自动化仪表工程施工及质量验收	规范性引用（8.1、8.6、10.2.1）
HJ 353～HJ 356、HJ 212	排放口水污染源在线监测系统及数据传输	未引用。本标准规定过程监控，不涉及排放口自动监测，排放口在线监测系统按其执行
GB 3095、GBZ 2.1	环境空气臭氧浓度限值、工作场所臭氧最高容许浓度	未引用。作为尾气破坏装置出口限值和臭氧泄漏报警设定的依据

六、与现行相关法律、法规、规章及相关标准的协调性

本标准符合《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水污染防治法》和《排污许可管理条例》的有关要求。出水水质执行 GB 30486、地方排放标准或排污许可证的规定。尾气破坏装置出口臭氧浓度限值与 GB 3095 中臭氧 1 h 平均浓度二级限值一致。运行记录、报表和报警记录保存期限不少于 5 年，与《排污许可管理条例》对原始监测记录和环境管理台账保存期限的规定一致。本标准与现行强制性标准无矛盾，与相关推荐性国家标准和行业标准协调一致。

七、重大分歧意见的处理经过和依据

编制组按照立项评审和草案稿技术审查的专家意见对标准进行了修改。标准编制过程中无重大分歧意见。

八、贯彻标准的要求和措施建议

建议本标准发布后，由中华环保联合会水环境治理专业委员会组织宣贯培训，培训对象包括制革企业和皮革工业园区污水处理设施的运行管理人员、设计单位和设备供应单位。

新建臭氧催化氧化单元宜在设计阶段按本标准配置监控系统。已建单元改造时，应先完成仪表安装、建模和影子运行，再逐步投入闭环控制，改造不应削弱已有安全联锁。

编制组将收集标准实施中的运行数据和问题，在标准复审时修订范围参数和异常处置内容。

九、其他应予说明的事项

本标准参考文献只列起草单位已公开发表的期刊论文，学位论文和未公开的技术报告未列入。附录 A 的批次试验方法和模型结构主要依据张慧硕士学位论文（青岛理工大学，2026），光谱差值的用法参考了戎云泽硕士学位论文（青岛理工大学，2024）。

标准中的范围参数是在现有试验和示范工程数据基础上确定的，征求意见阶段将重点征集不同地区、不同规模设施的运行数据，必要时调整。