



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107954504 B

(45)授权公告日 2019.04.26

(21)申请号 201711312058.X

CN 105797692 A, 2016.07.27,

(22)申请日 2017.12.12

审查员 张佳

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107954504 A

(43)申请公布日 2018.04.24

(73)专利权人 北京太和洁源科技发展有限公司

地址 100081 北京市西城区北三环西路66

号理工国际教育交流大厦910室

(72)发明人 章亦兵 杨长有

(51)Int.Cl.

C02F 1/48(2006.01)

C02F 9/12(2006.01)

C02F 101/34(2006.01)

(56)对比文件

CN 204874179 U, 2015.12.16,

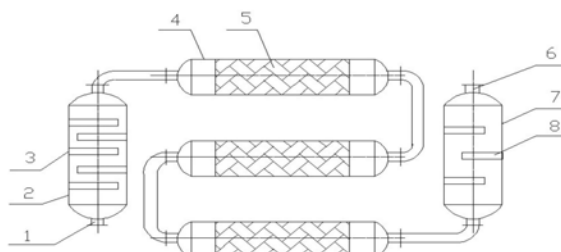
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

去除饮用水中双酚A的工艺

(57)摘要

本发明公开了一种去除饮用水中双酚A的工艺,包括:将饮用水依次经过梯度磁场模块、天然矿石吸附模块进行处理;所述的梯度磁场模块在不锈钢罐或者玻璃钢罐中进行,由3-10个磁条排列形成,相邻的两个磁条之间的距离为10-50cm,优选20-40cm,更优选30cm;所述的天然矿石吸附模块由高岭石、针铁矿、蒙脱石中的至少两种组成。



1. 一种去除饮用水中双酚A的工艺,将饮用水中双酚A含量由 $0.031\mu\text{g/L}$ 去除至 $0.00019\mu\text{g/L}$,包括:将饮用水依次经过梯度磁场模块、天然矿石吸附模块、二次梯度活化模块进行处理;所述的梯度磁场模块在玻璃钢罐中进行,由7个磁条排列形成,相邻的两个磁条之间的距离为40cm;所述的天然矿石吸附模块由针铁矿、蒙脱石中两种组成,二者的重量比为2:9;所述的二次梯度活化模块在玻璃钢罐中进行,由3个磁条排列形成,相邻的两个磁条之间的距离为30cm;所述磁条在垂直面上的重叠面积占磁条相应横截面的60%;所述天然矿石吸附模块的矿石颗粒尺寸为2-30mm。

去除饮用水中双酚A的工艺

技术领域：

[0001] 本发明涉及一种含双酚A的废水的处理方法。

背景技术：

[0002] 随着经济的发展,工业化程度的提高,我国水体污染日益严重,不仅在一些主要的海域、江河、湖泊检测到不同浓度的内分泌干扰物双酚A,在自来水中也有发现。自来水的水质污染源包括水源污染物质、自来水处理过程中及管网中产生的有害物质(如管道树脂、涂料渗出化学物质等)。通常为了防止铁质水管生锈,往往以环氧树脂作为保护膜,环氧树脂的材料就是双酚A。随着管材与自来水长期接触,双酚A便会从管材中逐步溶出。相关溶出实验结果表明,双酚A的单位面积最大溶出浓度为 $240\mu\text{g}/\text{m}^2$ (用于水泥水槽的环氧树脂涂层),最低浓度为 $0.4\mu\text{g}/\text{m}^2$ (焦油环氧树脂)。有研究对自来水处理过程中双酚A的分解产物进行了分析,结果发现,在氯气消毒过程中,双酚A可以产生多种副产物,其中还检测出了酚类聚合物。双酚A作为一种重要的有机化工原料,在急性毒理方面属于低毒物质,低浓度水平就能对动物和人体产生毒副作用,长期暴露在这样的环境中对人体产生慢性毒性。

[0003] 近年来,不断有地表水、地下水甚至饮用水检出双酚A的报道,双酚A污染水体在很多国家已经被认为是一个非常重要的问题。双酚A污染具有范围广、浓度低及长期存在的特点,因此除去水中的双酚A,还人民安全放心的饮用水已经是国家的当务之急!

[0004] 近十几年来,水中的双酚A对人类的健康的影响已引起了世界上的广泛关注。国内外对双酚A的处理方法进行了初步研究。总体而言,主要包括生物处理法、化学处理法、物理处理法。

[0005] 利用生物处理技术去除双酚A主要是传统活性污泥法的应用。传统的生物处理法可将双酚A降解至几十或几百 ng/L 。上个世纪八十年代以来,许多研究者对普通活性污泥去除双酚A的效果进行过研究,因实验条件及历时不同,双酚A的去除率在 $87\%\sim 99.8\%$ 之间。好氧条件和厌氧条件下对双酚A进行生物处理存在明显差异。相同浓度的双酚A好氧条件下去除率 $>90\%$,厌氧条件下去除率 $<10\%$ 。

[0006] 双酚A的化学去除方法以氧化法为主,包括化学氧化、光化学氧化以及电化学氧化等等。化学氧化是降解废水中污染物的有效方法。废水中呈溶解状态的无机物和有机物,通过化学反应被氧化为微毒或无毒的物质,或者转化为容易与水分离的形态,从而达到处理的目的。常见的化学氧化方法由于氧化剂的不同分为臭氧、过氧化氢、高锰酸钾氧化等。目前国内外运用化学氧化法降解双酚A主要集中在臭氧、过氧化氢氧化。光降解法,目前对双酚A的光降解研究主要有二氧化钛光催化、光-Fenton氧化法。光催化氧化中常用的催化剂为 TiO_2 , ZnO 等半导体材料。该技术在降解双酚A等环境内分泌干扰物上的研究颇多。在已经研究的催化剂中, TiO_2 (锐态型)被认为是最有效的催化剂。 TiO_2 的优点是能吸收太阳光谱中的弱紫外部分,氧化能力强,在较大pH范围内稳定性强。

[0007] 光-Fenton法氧化双酚A是指在 Fe^{2+} 、 H_2O_2 存在条件下,双酚A溶液经紫外光照射,被氧化,达到去除效果。有相关报道指出,光-Fenton法氧化双酚A,36h后转化为 CO_2 的双酚A

达到90%。

[0008] 近年来,电化学氧化法被应用到去除双酚A的研究中,且去除效果良好(90%)。电化学氧化法去除双酚A是以碳、铂等作阳极,利用伏安法技术,在外电流作用及中性溶液条件下,双酚A被氧化,在阳极形成薄膜,达到去除目的。

[0009] 物理法包括吸附法、膜分离法。吸附法中,目前,可作为双酚A吸附剂的材料有:活性炭、矿物、沸石、 β -环糊精和污泥等。研究发现,活性炭因其比表面积大,表面活性低,对双酚A的吸附去除作用良好;并指出活性碳的吸附动力学模型可用拟二级速度方程模型描述。活性碳的原料种类是影响其去除双酚A的最主要因素。

[0010] 膜分离法而言,随着膜技术的广泛应用,近年来有研究者开始关注利用膜技术去除双酚A,其中包括微滤、超滤、纳滤、反渗透以及膜-生物反应器,去除效果各异,以反渗透和膜-生物反应器效果最佳。有文献报道称,膜-生物反应器对双酚A的去除率可达92.7~99.99%,其高去除率的原因有两点:污泥停留时间长(>10天),生物降解占主要作用;其次,由于膜表面形成凝胶层对双酚A有一定的截留作用。

[0011] CN201010269250.7公开一种含双酚A废水的处理方法,将含双酚A的废水用酸调pH至3.5以下,按1~10g/L废水投加量加入铝粉,在搅拌或辅助曝气条件下,于20~40℃下反应4~12小时,得到处理后的废水。该工艺要使用相应的酸类物质,去除效果一般,并且产生酸类污染。

[0012] CN201210046494.8公开一种四溴双酚A生产废水的治理工艺,所述治理工艺为酸化沉淀-树脂吸附-高级氧化联合工艺,主要包括如下工艺过程:①通过将废水pH调节至1,促使废水中的三溴苯酚经过酸化沉淀回收;②去除大量三溴苯酚的废水通过利用经过常规预处理的大孔吸附树脂作为吸附剂,将之装填成吸附柱,然后将废水以一定流速通过床层,达到氯苯被树脂吸附,通过树脂吸附脱除回收废水中的大部分氯苯、双酚A等难降解有机物,有效可降低废水的COD,减轻了废水的处理负荷;③对经过酸化沉淀-树脂吸附后的废水进行高级氧化,最终实现废水中有害难降解物质的去除,实现废无害化达标排放的目的。该工艺过程同样涉及酸类物质的使用,并且吸附后树脂的回收利用也是随之产生的问题。

[0013] CN201410232280.9公开一种去除饮用水中双酚A的净化装置,包括:壳体;设置于壳体内部的聚砜超滤膜和活性炭粉;所述聚砜超滤膜设置于活性炭粉的上部;所述聚砜超滤膜截留分子量6000~20000道尔顿;所述活性炭粉为60~200目;还包括设置于聚砜超滤膜上部的聚偏氟乙烯超滤膜。该装置成本高,超滤膜的使用性能会逐渐下降。

[0014] 可见,现有的各种双酚A处理方法均存在较大的缺点。生物法处理双酚A受环境因素的影响较大,难以控制器最佳条件,优势菌种也难以培养,具有诸多不稳定的因素。化学氧化法处理双酚A虽然效果良好,但是容易产生副产物,造成二次污染。膜分离技术,由于浓差极化和膜污染等问题的存在,导致运行中渗透通量随运行时间的延长而下降,同时膜的价格昂贵,更换频率较快,这些都使处理成本较高,从而阻碍了膜分离技术的更大规模的应用。

发明内容:

[0015] 本发明针对现有技术中的不足,提供去除饮用水中双酚A的新型工艺。该工艺能够利用物理法除去饮用水中的双酚A,提供安全优质的饮用水;消除管网系统的污染,降低能

量消耗,节约成本。

[0016] 为了实现上述目的,本发明的技术方案如下:

[0017] 一种去除饮用水中双酚A的工艺,包括:将饮用水依次经过梯度磁场模块、天然矿石吸附模块进行处理;所述的梯度磁场模块在不锈钢罐或者玻璃钢罐中进行,由3-10个磁条排列形成,相邻的两个磁条之间的距离为10-50cm,优选20-40cm,更优选30cm;所述的天然矿石吸附模块由高岭石、针铁矿、蒙脱石中的至少两种组成。

[0018] 进一步地,所述工艺包括二次梯度活化模块,所述的二次梯度活化模块在不锈钢罐或者玻璃钢罐中进行,由3-6个磁条排列形成,相邻的两个磁条之间的距离为30-70cm,优选 50-60cm,更优选55cm。

[0019] 进一步地,所述磁条为长方体、正方体的规则形状。

[0020] 进一步地,所述磁条为不规则形状。

[0021] 进一步地,所述磁条在垂直面上的重叠面积占磁条相应横截面的50-80%。

[0022] 进一步地,所述天然矿石吸附模块的矿石颗粒尺寸为2-30mm。

[0023] 进一步地,所述天然矿石吸附模块有高岭石和针铁矿组成,高岭石和针铁矿的重量比为 1-5:2-30。

[0024] 本发明的去除饮用水中双酚A的工艺,仅由梯度磁场模块、天然矿石吸附模块、二次梯度活化模块构成,不含另外的操作模块,整个工艺过程简单,成本低,并且不使用具有污染性的化学物质,避免二次污染产生。

[0025] 本发明的去除饮用水中双酚A的工艺,本发明人基于自身的知识具有以下的认识内容:

[0026] (1) 在梯度磁场活化模块中,运用梯度复合磁场将原水分子簇团解开,使簇团水形成单个或双个水分子状态,并呈规则排列;并且使水分子与双酚A等有机物进行分离,使其以游离形式存在,减小水分子与有机、无机络合物之间的分子作用,便于下一步吸附处理。

[0027] (2) 在天然矿石吸附模块,不同矿石对双酚A的吸附作用不同。将不同的矿石进行组合,使其有效地吸附水体中的有机物(双酚A)、无机物、重金属离子以及微生物胶质体等,降低水体中双酚A含量。除此之外,矿石中能生成溶于水的大量负电位氧离子,增加水体中的溶解氧含量。高含量的负氧、溶解氧对管网还起到清洁和保护作用,保证了整个制供水系统内的水质稳定、安全与优质。

[0028] (3) 研究表明,经过磁场活化后,被饱和磁化了的水在外加磁场被取消时,其磁化效应不会立即消失,而会弛豫一段时间。在装置的末端添加二次梯度活化模块,使水的活化性质保持持久,增强出水的水质保证,减少管网的压力损失,减小能耗。

[0029] 本发明的去除饮用水中双酚A的工艺,具有以下有益效果:

[0030] 1、采用纯物理活化技术,在使用过程中不使用任何化学药剂,实现水中的双酚A有效去除。

[0031] 2、本发明出水水质达到了《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)的安全指标。

[0032] 3、本工艺保证出水优质、对原有管网系统进行清洗及对管壁形成负氧保护层,延长管道的使用寿命。

[0033] 4、使水分子保持水体高活性亚稳状态,降低水体粘度,降低压损,节约能源。

附图说明：

[0034] 图1本发明的去除饮用水中双酚A工艺的设备装置图

[0035] 其中：1-进水管；2-梯度磁场模块设备的外壳，外壳采用不锈钢材质；3-磁化用磁条；4-矿料吸附设备；5-矿石，不同组成的石料；6-出水管；7-二次活化设备；8-二次活化磁条。

具体实施方式：

[0036] 本发明的去除饮用水中双酚A的工艺使用如附图1所示的装置，打开设备进水阀门，水流经梯度磁场活化模块，在高强度磁场的作用下，原水分子簇团解开，使团簇水形成单个水分子状态，并呈规则排列；并且使水分子与双酚A等有机物进行分离，使其以游离形式存在，减小水分子与有机、无机络合物之间的分子作用，便于下一步吸附处理。梯度磁场模块的出水进入滤料层5，不同组成的石料对双酚A有强吸附作用，水得到净化。净化后的水在二次梯度活化模块7的作用下，水的活化记忆得到保持，水的出水水质提高，减少管网的压力损失，减小能耗。

[0037] 实施例1

[0038] 一种去除饮用水中双酚A的工艺，包括：将饮用水依次经过梯度磁场模块、天然矿石吸附模块、二次梯度活化模块进行处理；所述的梯度磁场模块在不锈钢罐中进行，由8个磁条排列形成，相邻的两个磁条之间的距离为30cm；所述的天然矿石吸附模块由高岭石、针铁矿两种组成，二者的重量比为3:13；所述的二次梯度活化模块在不锈钢罐中进行，由5个磁条排列形成，相邻的两个磁条之间的距离为40cm。所述磁条在垂直面上的重叠面积占磁条相应横截面的60%。

[0039] 所述天然矿石吸附模块的矿石颗粒尺寸为2-30mm。

[0040] 实施例2

[0041] 一种去除饮用水中双酚A的工艺，包括：将饮用水依次经过梯度磁场模块、天然矿石吸附模块、二次梯度活化模块进行处理；所述的梯度磁场模块在玻璃钢罐中进行，由5个磁条排列形成，相邻的两个磁条之间的距离为50cm；所述的天然矿石吸附模块由高岭石、针铁矿、蒙脱石组成，三者的重量比为1:10:10；所述的二次梯度活化模块在玻璃钢罐中进行，由3个磁条排列形成，相邻的两个磁条之间的距离为30。所述磁条在垂直面上的重叠面积占磁条相应横截面的80%。

[0042] 所述天然矿石吸附模块的矿石颗粒尺寸为2-30mm。

[0043] 实施例3

[0044] 一种去除饮用水中双酚A的工艺，包括：将饮用水依次经过梯度磁场模块、天然矿石吸附模块、二次梯度活化模块进行处理；所述的梯度磁场模块在玻璃钢罐中进行，由7个磁条排列形成，相邻的两个磁条之间的距离为40cm；所述的天然矿石吸附模块由针铁矿、蒙脱石中两种组成，二者的重量比为2:9；所述的二次梯度活化模块在玻璃钢罐中进行，由3个磁条排列形成，相邻的两个磁条之间的距离为30cm。所述磁条在垂直面上的重叠面积占磁条相应横截面的60%。

[0045] 所述天然矿石吸附模块的矿石颗粒尺寸为2-30mm。

[0046] 实施例4

[0047] 一种去除饮用水中双酚A的工艺,包括:将饮用水依次经过梯度磁场模块、天然矿石吸附模块、二次梯度活化模块进行处理;所述的梯度磁场模块在玻璃钢罐中进行,由10个磁条排列形成,相邻的两个磁条之间的距离为20cm;所述的天然矿石吸附模块由高岭石、蒙脱石两种组成,二者的重量比是4:27;所述的二次梯度活化模块在不锈钢罐中进行,由5个磁条排列形成,相邻的两个磁条之间的距离为55cm。所述磁条在垂直面上的重叠面积占磁条相应横截面的60%。

[0048] 对比例1

[0049] 一种去除饮用水中双酚A的工艺,包括:将饮用水依次经过天然矿石吸附模块、二次梯度活化模块进行处理;所述的天然矿石吸附模块由高岭石、针铁矿两种组成,二者的重量比为3:13;所述的二次梯度活化模块在不锈钢罐中进行,由5个磁条排列形成,相邻的两个磁条之间的距离为40cm。所述磁条在垂直面上的重叠面积占磁条相应横截面的60%。

[0050] 所述天然矿石吸附模块的矿石颗粒尺寸为2-30mm。

[0051] 该对比例1与实施例1相比,区别仅在于不包括梯度磁场模块。

[0052] 对比例2

[0053] 一种去除饮用水中双酚A的工艺,包括:将饮用水依次经过天然矿石吸附模块、二次梯度活化模块进行处理;所述的天然矿石吸附模块由高岭石、蒙脱石两种组成,二者的重量比是4:27;所述的二次梯度活化模块在不锈钢罐中进行,由5个磁条排列形成,相邻的两个磁条之间的距离为55cm。所述磁条在垂直面上的重叠面积占磁条相应横截面的60%。

[0054] 该对比例2与实施例4相比,区别仅在于不包括梯度磁场模块。

[0055] 取实施例1~4以及比较例1~2所得净化工艺,用于处理饮用水,经检测,本发明的去除饮用水中双酚A工艺对饮用水中的双酚A的去除效果好。如表1所示,为采用实施1~4以及比较例1~2提供的工艺对饮用水处理前后的双酚A的含量。

[0056] 表1处理前后水中的双酚A含量,单位:μg/L

[0057]		去除前	去除后
	实施例 1	0.031	0.00023
[0058]	实施例 2	0.031	0.00021
	实施例 3	0.031	0.00019
	实施例 4	0.031	0.00020
	对比例 1	0.031	0.0023
	对比例 2	0.031	0.0025

[0059] 从表1可以看出,利用本发明的工艺去除水中的双酚A取得了很好的效果,去除率在99.3%以上,去除效果非常好。

[0060] 以上对本发明所提供的用于去除饮用水中双酚A的工艺进行了详细介绍。以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

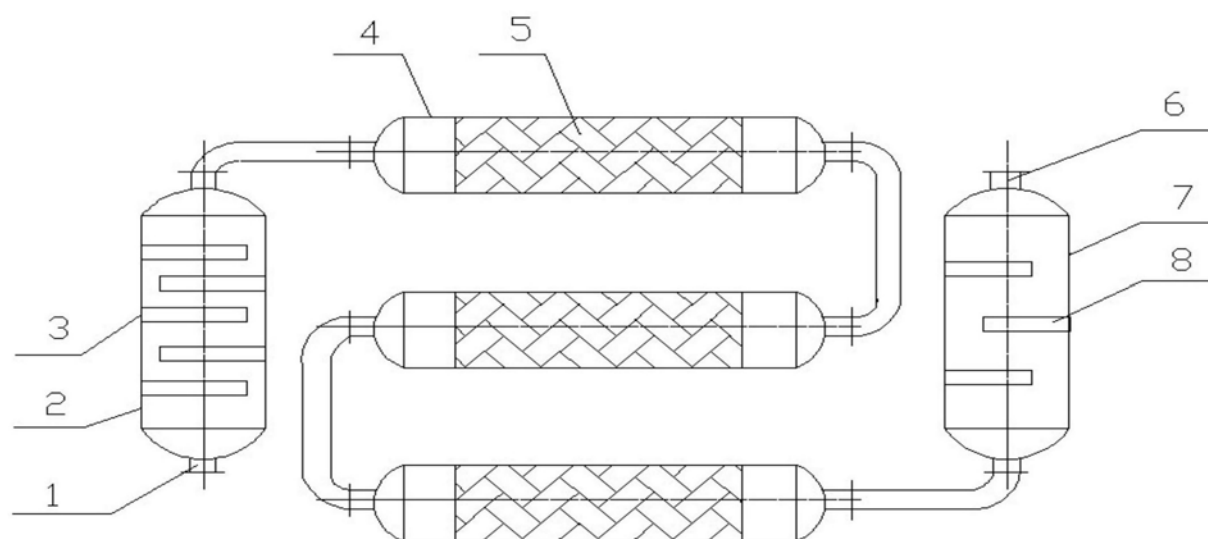


图1