



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108423883 A

(43)申请公布日 2018.08.21

(21)申请号 201810477051.1

(22)申请日 2018.05.18

(71)申请人 厦门大学

地址 361005 福建省厦门市思明南路422号

(72)发明人 白敏冬 余忆玄 张芝涛 黄凌凤

(74)专利代理机构 厦门南强之路专利事务所

(普通合伙) 35200

代理人 马应森

(51)Int.Cl.

C02F 9/04(2006.01)

C02F 101/38(2006.01)

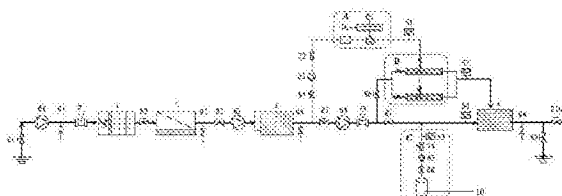
权利要求书3页 说明书8页 附图2页

(54)发明名称

羟基自由基降解矿化喹诺酮类抗生素的方法和装置

(57)摘要

羟基自由基降解矿化喹诺酮类抗生素的方法和装置,涉及喹诺酮类抗生素。装置设有羟基自由基产生设备、·OH氧化降解抗生素反应器、氯消毒单元、絮凝池、澄清池、恒压过滤池、清水池、TRO在线检测仪、机械泵、水流量计、电磁阀、单元出水阀和次氯酸钠存储罐;所述羟基自由基产生设备设有大气压强电离放电氧等离子体集成源、分区激励式高频高压电源、文丘里气液混溶器、增压泵、减压缓冲器、袋式过滤器和冷却水循环设备。设备处理量可达300~500m³/h,操作简单,运行成本低,占地面积小。能够高效、安全的矿化水体中抗生素等有机污染物,为高级氧化技术的工程化应用提供了实用性设备。



1. 羟基自由基降解矿化喹诺酮类抗生素的装置,其特征在於设有羟基自由基产生设备、 $\cdot\text{OH}$ 氧化降解抗生素反应器、氯消毒单元、絮凝池、澄清池、恒压过滤池、清水池、第1TRO在线检测仪、第2TRO在线检测仪、第3TRO在线检测仪、第4TRO在线检测仪、第1机械泵、第2机械泵、第3机械泵、第4机械泵、第5机械泵、第1水流量计、第2水流量计、第3水流量计、第4水流量计、第1电磁阀、第2电磁阀、第3电磁阀、第4电磁阀、第5电磁阀、第6电磁阀、第7电磁阀、第8电磁阀、第9电磁阀、第10电磁阀、第1单元出水阀、第2单元出水阀、第3单元出水阀、第4单元出水阀和次氯酸钠存储罐;

所述羟基自由基产生设备设有大气压强电离放电氧等离子体集成源、分区激励式高频高压电源、文丘里气液混溶器、增压泵、减压缓冲器、袋式过滤器和冷却水循环设备;

所述羟基自由基氧化降解抗生素反应单元设有5个负压射流器并联,羟基自由基氧化降解抗生素反应单元的主进水口连接输水主管路,羟基自由基氧化降解抗生素反应单元侧进水口连接高浓度羟基自由基产生设备出水口;

所述氯消毒单元设有次氯酸钠储存罐、第8电磁阀、第5机械泵、第4水流量计及第4TRO在线检测仪,氯消毒单元用于灭活水中的细菌、病毒、原生动植物,控制输配水过程中微生物的再生长以及抑制管壁生物膜生长;

待处理源水连接主管路第1机械泵的入水口,在待处理源水和第1机械泵间设有第1电磁阀,第1机械泵的出水口连接第1水流量计入水口,第1机械泵和第1流量计之间设有第1单元出水阀,第1水流量计出水口连接絮凝池入水口,絮凝池出水口连接澄清池入水口,絮凝池与澄清池间设有第2电磁阀,澄清池出水口连接第2机械泵入水口,澄清池出水口与第2机械泵入水口间设有第2单元出水阀和第3电磁阀,第2机械泵出水口连接恒压过滤池入水口,恒压过滤池出水口设有第3单元出水阀;

所述恒压过滤池出水口分为两路,一路连接支管路上第3机械泵的入水口,恒压过滤池出水口和第3机械泵入水口之间设有第4电磁阀,第3机械泵出水口连接第2水流量计入水口,第2水流量计出水口连接羟基自由基产生设备中文丘里气液混溶器的入水口,文丘里气液混溶器的出水口连接羟基自由基氧化降解抗生素反应单元的支入水口,文丘里气液混溶器出水口与羟基自由基氧化降解抗生素反应单元的支入水口间设有第1TRO在线检测仪;恒压过滤池出水口另一路连接主管路上第4机械泵的入水口,恒压过滤池出水口与第4机械泵入水口间设有第5电磁阀,第4机械泵出水口连接第3水流量计入水口;

所述第3水流量计出水口分为两路,一路连接羟基自由基氧化降解抗生素反应单元的主入水口,第3水流量计与羟基自由基氧化降解抗生素反应单元间设有第6电磁阀,羟基自由基氧化降解抗生素反应单元出水口连接清水池入水口,羟基自由基氧化降解抗生素反应单元出水口与清水池间设有第2TRO在线检测仪;第3水流量计出水口的另一路连接氯消毒单元入水口,第3水流量计出水口与氯消毒单元入水口间设有第7电磁阀,氯消毒单元出水口连接清水池入水口,氯消毒单元出水口和清水池入水口间设有第3TRO在线检测仪;

所述清水池出水口设有第4单元出水阀,清水池出水口分为两路,一路连接外排管道或供水管网;另一路连接后续深度处理工艺入水口。

2. 羟基自由基降解矿化喹诺酮类抗生素的方法,其特征在於采用如权利要求1所述羟基自由基降解矿化喹诺酮类抗生素的装置,所述方法包括以下步骤:

1) 打开第1电磁阀,开启第1机械泵,使用第1单元出水阀取样,对原水中的COD、浊度、pH

等水质参数及抗生素浓度进行检测,当原水中检测到喹诺酮类抗生素时,将开启羟基自由基产生设备和羟基自由基氧化降解抗生素反应单元;当原水中未检测到喹诺酮类抗生素时,关闭羟基自由基产生设备和羟基自由基氧化降解抗生素反应单元,开启氯消毒单元,通过第1水流量计控制水流量,将待处理的原水泵入絮凝池,通过混凝反应去除水体中的杂质;

2) 打开第2电磁阀,絮凝池出水通过重力沉降作用进入澄清池,絮凝池中生成的矾花在澄清池中进行沉降,澄清池中颗粒沉降速度和水平流速两者之比为(20~40):1,澄清池出水由第2单元出水阀采样检测,水体浑浊度控制在3.0NTU以内;

3) 打开第3电磁阀,开启第2机械泵,将通过絮凝池和澄清池后的待处理水泵入恒压过滤池进行过滤,恒压过滤池中的多孔介质能够将水中的固体颗粒进行筛分和截留,去除水中的悬浮物质和胶体,恒压过滤池出水由第3单元出水阀采样检测,水体浑浊度控制在0.3NTU以内;

4) 当步骤1)中检测结果显示水源水含有喹诺酮类抗生素时,启动羟基自由基产生设备和羟基自由基氧化降解抗生素反应单元;

5) 打开氧气瓶阀门,氧气通过干燥器和质量流量控制器,进入大气压强电离放电氧等离子体集成源;分区激励式高频高压电源,在极窄放电间隙中形成大气压强电离放电,将氧气电离解生成高浓度氧活性基团,生成的气态氧活性基团经在线氧活性基团检测器检测浓度后,进入文丘里气液混溶器的进气口;

6) 开启冷却水循环设备,打开冷却水循环设备的出水阀门,将冷却至4℃的循环水对氧活性基团气体产生设备表面进行降温冷却,将氧活性基团气体产生设备在运行中产生的废热转移,保证设备正常运行;

7) 打开第4电磁阀和第3机械泵,通过第2水流量计控制支管路的水流量,将部分通过恒压式过滤池的水经袋式过滤器进行二级过滤后,由增压泵泵入文丘里气液混溶器的进水口,与大气压强电离放电生成的气态氧活性基团在文丘里气液混溶器中进行充分的混合,经过气液混溶后生成的羟基自由基溶液进入减压缓冲器,通过减压缓冲器降低气液混溶设备出口端的压力,增强氧活性基团气体和水溶液的气液混溶的水力空化效应,延长微气泡爆裂与水接触碰撞的反应时间,提高羟基自由基溶液的产率,未溶解于水中的气体通过气液分离器中的气体消除器热分解成O₂排放,生成的高浓度羟基自由基溶液通过第1TRO在线检测仪检测后,进入羟基自由基氧化降解抗生素反应单元的侧进水口;

8) 开启第5电磁阀和第6电磁阀,打开第4机械泵,通过第3水流量计控制水流量,将滤后水泵入羟基自由基氧化降解抗生素反应单元的主入水口,根据处理量的需求,选择开启3~5个射流器,待处理水溶液在羟基自由基氧化降解抗生素反应单元中与侧进水口吸入的高浓度羟基自由基溶液进行充分的混合反应,羟基自由基将水体中的抗生素矿化为CO₂和H₂O;使用第2TRO在线检测仪检测管路中总氧化剂浓度,经由羟基自由基处理后的水排入清水池;

9) 当步骤1)中检测结果显示水源水不含喹诺酮类抗生素时,关闭羟基自由基产生单元和羟基自由基氧化降解抗生素反应单元,开启氯消毒单元;

10) 关闭第6电磁阀,开启第7电磁阀,打开氯消毒单元的第8电磁阀、第5机械泵,使用第4水流量计控制流量,通过第3TRO在线检测仪对次氯酸钠母液进行检测后,将次氯酸钠母液

泵入主管路与滤后水进行混合反应,使用第4TRO在线检测仪检测氯消毒后管路中总氧化剂浓度,经由氯消毒后的水排入清水池;

11) 打开第4单元出水阀对羟基自由基或氯消毒后水样进行检测,当处理后水体中喹诺酮类抗生素完全被降解且水质指标达到国家《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)后,打开第9电磁阀,将处理后水排放或输入配水管网供后续使用;当处理后水体中喹诺酮类抗生素未被完全降解时,打开第10电磁阀,进行后续深度处理。

3. 如权利要求2所述羟基自由基降解矿化喹诺酮类抗生素的方法,其特征在于在步骤1)中,所述絮凝池使用聚合氯化铝作为混凝剂,控制混凝剂投加量为10~15mg/L,搅拌速率为12~15r/min。

4. 如权利要求2所述羟基自由基降解矿化喹诺酮类抗生素的方法,其特征在于在步骤1)中,聚合氯化铝同水中的 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体,能够吸附水中的杂质,使水中的胶体和浊度物质发生共沉淀反应,导致生成大的颗粒而达到快速沉降的效果。

5. 如权利要求2所述羟基自由基降解矿化喹诺酮类抗生素的方法,其特征在于在步骤2)中,所述澄清池为斜板式澄清池,斜板长为1.5~2.0m,斜板间净距不小于30mm,与水平面呈 60° 角,斜板上层水深0.8m,底部缓冲层水深为1.5m,水力停留时间为2~4h。

6. 如权利要求2所述羟基自由基降解矿化喹诺酮类抗生素的方法,其特征在于在步骤3)中,所述恒压过滤池的填充物为硅藻土覆盖膜,去除最小粒度为10~0.3 μm 。

7. 如权利要求2所述羟基自由基降解矿化喹诺酮类抗生素的方法,其特征在于在步骤5)中,所述氧气通量为5~8 m^3/h ,通过大气压强电场放电生成氧活性基团浓度为100~150mg/L,氧活性基团的气体产生量为300~600g/h。

8. 如权利要求2所述羟基自由基降解矿化喹诺酮类抗生素的方法,其特征在于在步骤7)中,所述袋式过滤器的孔径为20~50 μm ,袋式过滤器用于过滤水体中小分子的有机悬浮物和颗粒物,减小水体浊度对羟基自由基的消耗;所述支管路中水流量为30~50 m^3/h ,通过文丘里气液混溶器,氧活性基团气体在水中通过自由基链反应生成高浓度羟基自由基溶液,总氧化剂浓度为5~15mg/L,羟基自由基生成时间为0.1~2s。

9. 如权利要求2所述羟基自由基降解矿化喹诺酮类抗生素的方法,其特征在于在步骤8)中,所述羟基自由基氧化降解抗生素反应单元根据待处理水的处理量,选择开启3~5个负压射流器,水流量为300~500 m^3/h ,液液混溶反应时间为10~25s,总氧化剂浓度为0.2~1.0mg/L。

10. 如权利要求2所述羟基自由基降解矿化喹诺酮类抗生素的方法,其特征在于在步骤10)中,所述氯消毒的过程采用5%NaClO溶液消毒,投加浓度为1.5~2.0mg/L,出厂水余氯浓度控制为0.3mg/L。

羟基自由基降解矿化喹诺酮类抗生素的方法和装置

技术领域

[0001] 本发明涉及喹诺酮类抗生素,尤其是涉及羟基自由基降解矿化喹诺酮类抗生素的方法和装置。

背景技术

[0002] 抗生素自20世纪被发现以来为人类传染病的防治和动物养殖中饲料转化率的提高作出了重要的贡献。然而,超过50%的抗生素在使用过程中都以完整结构排出体外,并通过施肥、排放和渗滤等方式重新进入水体环境中。不同水环境包括废水、表层水、地下水、甚至饮用水中均有检出浓度为ng/L至 $\mu\text{g/L}$ 抗生素的报道。水体中残留的抗生素可能导致大量具有耐药性的细菌出现,且在水环境中通过生物转换释放出的代谢产物可能具有更强的毒性,严重威胁了人类健康和生态环境。

[0003] 氟喹诺酮类抗生素是世界上使用频率第2高的抗生素,其能和细菌DNA上的旋转酶结合从而抑制细菌的繁殖,广泛使用于尿道感染及胆道感染的治疗。喹诺酮类抗生素每年在环境中的排放量高达4400万千克,导致水体中喹诺酮类抗生素普遍检出量为30~50ng/L (K.He,A.D.Soaes,H.Adejumo,M.McDiarmid,K.Squibb,L.Blaney,Detection of a wide variety of human and veterinary fluoroquinolone antibiotics in municipal wastewater and wastewater-impacted surface water,J.Pharm.Biomed.Anal.106 (2015) 136-143.)。水环境中大量喹诺酮类抗生素的检出意味着常规水处理方法如混凝-沉淀、紫外消毒、微滤等方法并不能有效将其从水体移除,因此,亟需建立一种能够有效处理水体中抗生素的新方法。

[0004] 目前已报道的对于流域中抗生素的处理方法主要有物理法、化学法和生物法。

[0005] 物理法主要是利用吸附膜和过滤的方式来去除水体中的抗生素。Vieno等研究了 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 对诺氟沙星的吸附效果 (Vieno,N.M.,Hrkkki,H.,Tuhkanen,T.,Kronberg,L.,2007.Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant.Environ.Sci.Technol.41,5077~5084.),研究结果表明,混凝剂对抗生素的移除率只有10%左右。陈樑公开了(公开号CN106277166A)一种利用改性生物炭去除养殖废水中抗生素的方法,该方法需要在恒温条件下振荡5~20h,反应时间长,处理量小。方战强公开了(公开号CN106622118A)一种盐酸改性沸石负载铈的材料用于诺氟沙星的降解,该方法需要在70℃的水浴2~5h,在实际应用中较难实现。

[0006] 化学法主要通过化学试剂的投加来降解水体中的抗生素。于洁等公开了(公开号CN106915885A)一种使用颗粒状的水钠锰矿氧化降解水体中喹诺酮类抗生素的方法,该方法中热水解反应需要在40~90℃的水环境中进行,限值了其在工程化上的应用。公开号为CN105502776A的专利使用UV/ H_2O_2 方法去除水中的抗生素,该方法需加入大量过硫酸盐进行预处理,再进行两次照射,且需对处理水样的pH进行调节,处理时间长。

[0007] 生物法主要通过藻类和菌类的代谢产物来降解水体中的抗生素。张军伟等公开了

(公开号CN103896363A)一种利用淡水藻产生的活性氧来降解水体中诺氟沙星的方法,该方法对水体pH和温度有严格的限值。魏东斌公开了(公开号CN102276101A)一种去除喹诺酮类抗生素废水的生化处理反应器,通过厌氧反应器的水解酸化菌将该类污染物分解为小分子化合物,再通过好氧反应器内的微生物将其降解,反应24h后的去除率只有70%~75%。

[0008] 综合分析以上的水中抗生素处理方法发现:物理法通常需要在高温水浴中进行,处理量小,对抗生素的去除率低。化学法虽然去除率较高,但往往需要投加高浓度的化学试剂,对反应水体的pH等条件有一定的要求,且易造成二次污染,难以大规模应用。生物法中生物菌剂的制备过程复杂,反应周期长,且对抗生素的去除率低。因此,如何快速矿化流域中抗生素,且不产生二次污染残留,对保护人类身体健康及生态环境安全具有重要的意义。

发明内容

[0009] 本发明的目的在于提供羟基自由基降解矿化喹诺酮类抗生素的装置。

[0010] 本发明的另一目的在于提供羟基自由基降解矿化喹诺酮类抗生素的方法。

[0011] 所述羟基自由基降解矿化喹诺酮类抗生素的装置设有羟基自由基产生设备、 $\cdot\text{OH}$ 氧化降解抗生素反应器、氯消毒单元、絮凝池、澄清池、恒压过滤池、清水池、第1TRO在线检测仪、第2TRO在线检测仪、第3TRO在线检测仪、第4TRO在线检测仪、第1机械泵、第2机械泵、第3机械泵、第4机械泵、第5机械泵、第1水流量计、第2水流量计、第3水流量计、第4水流量计、第1电磁阀、第2电磁阀、第3电磁阀、第4电磁阀、第5电磁阀、第6电磁阀、第7电磁阀、第8电磁阀、第9电磁阀、第10电磁阀、第1单元出水阀、第2单元出水阀、第3单元出水阀、第4单元出水阀和次氯酸钠存储罐;

[0012] 所述羟基自由基产生设备设有大气压强电离放电氧等离子体集成源、分区激励式高频高压电源、文丘里气液混溶器、增压泵、减压缓冲器、袋式过滤器和冷却水循环设备;

[0013] 所述羟基自由基氧化降解抗生素反应单元设有5个负压射流器并联,羟基自由基氧化降解抗生素反应单元的主进水口连接输水主管路,羟基自由基氧化降解抗生素反应单元侧进水口连接高浓度羟基自由基产生设备出水口,选择开启3~5个射流器可处理300~500m³/h的抗生素溶液,用于高浓度羟基自由基溶液与被处理水的高效液液混溶。

[0014] 所述氯消毒单元设有次氯酸钠储存罐、第8电磁阀、第5机械泵、第4水流量计及第4TRO在线检测仪,氯消毒单元用于灭活水中的细菌、病毒、原生动物,控制输配水过程中微生物的再生长以及抑制管壁生物膜生长;

[0015] 待处理源水连接主管路第1机械泵的入水口,在待处理源水和第1机械泵间设有第1电磁阀,第1机械泵的出水口连接第1水流量计入水口,第1机械泵和第1流量计间设有第1单元出水阀,第1水流量计出水口连接絮凝池入水口,絮凝池出水口连接澄清池入水口,絮凝池与澄清池间设有第2电磁阀,澄清池出水口连接第2机械泵入水口,澄清池出水口与第2机械泵入水口间设有第2单元出水阀和第3电磁阀。第2机械泵出水口连接恒压过滤池入水口,恒压过滤池出水口设有第3单元出水阀;

[0016] 所述恒压过滤池出水口分为两路,一路连接支管路上第3机械泵的入水口,恒压过滤池出水口和第3机械泵入水口间设有第4电磁阀,第3机械泵出水口连接第2水流量计入水口,第2水流量计出水口连接羟基自由基产生设备中文丘里气液混溶器的入水口,文丘里气液混溶器的出水口连接羟基自由基氧化降解抗生素反应单元的支入水口,文丘里气液混溶

器出水口与羟基自由基氧化降解抗生素反应单元的支入水口间设有第1TRO在线检测仪；恒压过滤池出水口另一路连接主管路上第4机械泵的入水口，恒压过滤池出水口与第4机械泵入水口间设有第5电磁阀，第4机械泵出水口连接第3水流量计入水口；

[0017] 所述第3水流量计出水口分为两路，一路连接羟基自由基氧化降解抗生素反应单元的主入水口，第3水流量计与羟基自由基氧化降解抗生素反应单元间设有第6电磁阀，羟基自由基氧化降解抗生素反应单元间出水口连接清水池入水口，羟基自由基氧化降解抗生素反应单元出水口与清水池间设有第2TRO在线检测仪；第3水流量计出水口的另一路连接氯消毒单元入水口，第3水流量计出水口与氯消毒单元入水口间设有第7电磁阀，氯消毒单元出水口连接清水池入水口，氯消毒单元出水口和清水池入水口间设有第3TRO在线检测仪；

[0018] 所述清水池出水口设有第4单元出水阀，清水池出水口分为两路，一路连接外排管道或供水管网；另一路连接后续深度处理工艺入水口。

[0019] 所述羟基自由基降解矿化喹诺酮类抗生素的方法，采用所述羟基自由基降解矿化喹诺酮类抗生素的装置，所述方法包括以下步骤：

[0020] 1) 打开第1电磁阀，开启第1机械泵，使用第1单元出水阀取样，对原水中的COD、浊度、pH等水质参数及抗生素浓度进行检测，当原水中检测到喹诺酮类抗生素时，将开启羟基自由基产生设备和羟基自由基氧化降解抗生素反应单元；当原水中未检测到喹诺酮类抗生素时，关闭羟基自由基产生设备和羟基自由基氧化降解抗生素反应单元，开启氯消毒单元，通过第1水流量计控制水流量，将待处理的原水泵入絮凝池，通过混凝反应去除水体中的杂质；

[0021] 2) 打开第2电磁阀，絮凝池出水通过重力沉降作用进入澄清池，絮凝池中生成的矾花在澄清池中进行沉降，澄清池中颗粒沉降速度和水平流速两者之比为(20~40):1，澄清池出水由第2单元出水阀采样检测，水体浑浊度控制在3.0NTU以内；

[0022] 3) 打开第3电磁阀，开启第2机械泵，将通过絮凝池和澄清池后的待处理水泵入恒压过滤池进行过滤，恒压过滤池中的多孔介质能够将水中的固体颗粒进行筛分和截留，去除水中的悬浮物质和胶体，恒压过滤池出水由第3单元出水阀采样检测，水体浑浊度控制在0.3NTU以内；

[0023] 4) 当步骤1)中检测结果显示水源水含有喹诺酮类抗生素时，启动羟基自由基产生设备和羟基自由基氧化降解抗生素反应单元；

[0024] 5) 打开氧气瓶阀门，氧气通过干燥器和质量流量控制器，进入大气压强电离放电氧等离子体集成源；分区激励式高频高压电源，在极窄放电间隙中形成大气压强电离放电，将氧电离分解生成高浓度氧活性基团，生成的气态氧活性基团经在线氧活性基团检测器检测浓度后，进入文丘里气液混溶器的进气口；

[0025] 6) 开启冷却水循环设备，打开冷却水循环设备的出水阀门，将冷却至4℃的循环水对氧活性基团气体产生设备表面进行降温冷却，将氧活性基团气体产生设备在运行中产生的废热转移，保证设备正常运行；

[0026] 7) 打开第4电磁阀和第3机械泵，通过第2水流量计控制支管路的水流量，将部分通过恒压式过滤池的水经袋式过滤器进行二级过滤后，由增压泵泵入文丘里气液混溶器的进水口，与大气压强电离放电生成的气态氧活性基团在文丘里气液混溶器中进行充分的混

合,经过气液混溶后生成的羟基自由基溶液进入减压缓冲器,通过减压缓冲器降低气液混溶设备出口端的压力,增强氧活性基团气体和水溶液的气液混溶的水力空化效应,延长微气泡爆裂与水接触碰撞的反应时间,提高羟基自由基溶液的产率,未溶解于水中的气体通过气液分离器中的气体消除器热分解成 O_2 排放,生成的高浓度羟基自由基溶液通过第1TRO在线检测仪检测后,进入羟基自由基氧化降解抗生素反应单元的侧进水口;

[0027] 8) 开启第5电磁阀和第6电磁阀,打开第4机械泵,通过第3水流量计控制水流量,将滤后水泵入羟基自由基氧化降解抗生素反应单元的主入水口,根据处理量的需求,可选择开启3~5个射流器,待处理水溶液在羟基自由基氧化降解抗生素反应单元中与侧进水口吸入的高浓度羟基自由基溶液进行充分的混合反应,羟基自由基将水体中的抗生素矿化为 CO_2 和 H_2O 。使用第2TRO在线检测仪检测管路中总氧化剂浓度,经由羟基自由基处理后的水排入清水池;

[0028] 9) 当步骤1)中检测结果显示水源水不含喹诺酮类抗生素时,关闭羟基自由基产生单元和羟基自由基氧化降解抗生素反应单元,开启氯消毒单元;

[0029] 10) 关闭第6电磁阀,开启第7电磁阀,打开氯消毒单元的第8电磁阀、第5机械泵,使用第4水流量计控制流量,通过第3TRO在线检测仪对次氯酸钠母液进行检测后,将次氯酸钠母液泵入主管路与滤后水进行混合反应,使用第4TRO在线检测仪检测氯消毒后管路中总氧化剂浓度,经由氯消毒后的水排入清水池;

[0030] 11) 打开第4单元出水阀对羟基自由基或氯消毒后水样进行检测,当处理后水体中喹诺酮类抗生素完全被降解且水质指标达到国家《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)后,打开第9电磁阀,将处理后水排放或输入配水管网供后续使用;当处理后水体中喹诺酮类抗生素未被完全降解时,打开第10电磁阀,进行后续深度处理。

[0031] 在步骤1)中,所述絮凝池使用聚合氯化铝作为混凝剂,控制混凝剂投加量为 $10\sim 15\text{mg/L}$,搅拌速率为 $12\sim 15\text{r/min}$ 。聚合氯化铝同水中的 $Ca(HCO_3)_2$ 、 $Ca(OH)_2$ 等反应生成 $Al(OH)_3$ 胶体,能够吸附水中的杂质,使水中的胶体和浊度物质发生共沉淀反应,导致生成大的颗粒而达到快速沉降的效果。

[0032] 在步骤2)中,所述澄清池为斜板式澄清池,斜板长为 $1.5\sim 2.0\text{m}$,斜板间净距不小于 30mm ,与水平面呈 60° 角,斜板上层水深 0.8m ,底部缓冲层水深为 1.5m ,水力停留时间可为 $2\sim 4\text{h}$ 。

[0033] 在步骤3)中,所述恒压过滤池的填充物可为硅藻土覆盖膜,去除最小粒度可为 $10\sim 0.3\mu\text{m}$ 。

[0034] 在步骤5)中,所述氧气通量可为 $5\sim 8\text{m}^3/\text{h}$,通过大气压强电场放电生成氧活性基团浓度可为 $100\sim 150\text{mg/L}$,氧活性基团的气体产生量可为 $300\sim 600\text{g/h}$ 。

[0035] 在步骤7)中,所述袋式过滤器的孔径可为 $20\sim 50\mu\text{m}$,袋式过滤器用于过滤水体中小分子的有机悬浮物和颗粒物,减小水体浊度对羟基自由基的消耗;所述支管路中水流量可为 $30\sim 50\text{m}^3/\text{h}$,通过文丘里气液混溶器,氧活性基团气体在水中通过自由基链反应生成高浓度羟基自由基溶液,总氧化剂浓度为 $5\sim 15\text{mg/L}$,羟基自由基生成时间为 $0.1\sim 2\text{s}$ 。

[0036] 在步骤8)中,所述羟基自由基氧化降解抗生素反应单元可根据待处理水的处理量,选择开启3~5个负压射流器,水流量为 $300\sim 500\text{m}^3/\text{h}$,液液混溶反应时间为 $10\sim 25\text{s}$,总氧化剂浓度为 $0.2\sim 1.0\text{mg/L}$;所述负压射流器的负压喷射作用产生剧烈冲击波、微射流和

水流搅动,促进羟基自由基溶液与待处理水的高效混,空化气泡破裂瞬间高温高压极端反应条件,大幅度提高羟基自由基氧化降解抗生素的反应速率,在矿化抗生素的同时改善水质。

[0037] 在步骤10)中,所述氯消毒的过程可采用5%NaClO溶液消毒,投加浓度为1.5~2.0mg/L,出厂水余氯浓度控制为0.3mg/L。

[0038] 本发明的技术效果和优点如下:

[0039] 1).在羟基自由基产生设备中,大气压强电离放电产生的氧活性基团气体浓度在100~150mg/L,通过文丘里气液混溶器形成的极端反应条件,高效制备羟基自由基溶液,以羟基自由基为主的总氧化剂浓度为5~15mg/L,生成羟基自由基的时间为0.1~2s,羟基自由基溶液的产量为30~50m³/h。

[0040] 2).羟基自由基氧化降解抗生素反应单元的负压喷射作用产生剧烈冲击波、微射流和水流搅动,促进羟基自由基溶液与待处理水的高效混溶,大幅度提高羟基自由基和抗生素等有机污染物接触碰撞几率和效率。羟基自由基氧化降解抗生素反应单元中以羟基自由基为主的氧自由基溶液浓度可达待处理抗生素浓度的3~6倍,在羟基自由基氧化降解抗生素反应单元中完成抗生素等有机污染物的矿化,最大水处理量为500m³/h。待处理水流经·OH氧化降解抗生素反应器的时间为10~25s,处理后抗生素浓度应为未检出。

[0041] 3).·OH主要通过进攻喹诺酮类抗生素的哌嗪环上的N原子和萘啶环上的双键,打开哌嗪环和萘啶环,取代氟原子,有效氧化降解诺氟沙星的药效团,降解产物无抗菌活性。·OH与被氧化的苯环正离子自由基进一步反应导致芳香环的开裂,将其完全矿化为CO₂、H₂O和无机离子。·OH在矿化抗生素的同时,可降低水体的浊度和COD等参数,改善水质,净化水体。

[0042] 4).采用本发明研制的设备处理量可达300~500m³/h,操作简单,运行成本低,占地面积小。能够高效、安全的矿化水体中抗生素等有机污染物,为高级氧化技术的工程化应用提供了实用性设备。

附图说明

[0043] 图1为本发明所述羟基自由基降解矿化喹诺酮类抗生素的装置实施例的结构组成示意图。

[0044] 图2为羟基自由基矿化诺氟沙星的高效液相色谱图。在图2中,曲线a为羟基处理前诺氟沙星,曲线b为羟基处理后未检出。

[0045] 图3为羟基自由基矿化诺氟沙星的氧化降解路径。

具体实施方式

[0046] 以下实施例将结合附图对本发明作进一步的说明。

[0047] 如图1所示,所述羟基自由基降解矿化喹诺酮类抗生素的装置实施例设有羟基自由基产生设备A、·OH氧化降解抗生素反应器B、氯消毒单元C、絮凝池1、澄清池2、恒压过滤池3、清水池4、第1TRO在线检测仪51、第2TRO在线检测仪52、第3TRO在线检测仪53、第4TRO在线检测仪54、第1机械泵61、第2机械泵62、第3机械泵63、第4机械泵64、第5机械泵65、第1水流量计71、第2水流量计72、第3水流量计73、第4水流量计74、第1电磁阀81、第2电磁阀82、第

3电磁阀83、第4电磁阀84、第5电磁阀85、第6电磁阀86、第7电磁阀87、第8电磁阀88、第9电磁阀89、第10电磁阀810、第1单元出水阀91、第2单元出水阀92、第3单元出水阀93、第4单元出水阀94和次氯酸钠存储罐10。

[0048] 所述羟基自由基产生设备A,包括大气压强电离放电氧等离子体集成源、分区激励式高频高压电源、文丘里气液混溶器、增压泵、减压缓冲器、袋式过滤器和冷却水循环设备。

[0049] 所述·OH氧化降解抗生素反应器B由五个负压射流器并联构成,主进水口连接输水主管路,侧进水口连接高浓度羟基自由基产生设备出水口。选择开启3~5个射流器可处理300~500m³/h抗生素溶液,用于高浓度羟基自由基溶液与被处理水的高效液液混溶。

[0050] 所述氯消毒单元C包含次氯酸钠储存罐10、第8电磁阀88、第5机械泵65、第4水流量计74及第4TRO在线检测仪54。氯消毒单元C用于灭活水水中的细菌、病毒、原生动物,控制输配水过程中微生物的再生长以及抑制管壁生物膜生长。

[0051] 所述待处理源水连接主管路第1机械泵61的入水口,在待处理源水和第1机械泵61间设有第1电磁阀81。第1机械泵61的出水口连接第1水流量计71入水口,第1机械泵61和第1水流量计71间设有第1单元出水阀91。第1水流量计71出水口连接絮凝池1入水口,絮凝池1出水口连接澄清池2入水口,絮凝池1与澄清池2间设有第2电磁阀82。澄清池2出水口连接第2机械泵62入水口,澄清池2出水口与第2机械泵62入水口间设有第2单元出水阀92和第3电磁阀83。第2机械泵62出水口连接恒压过滤池3入水口,恒压过滤池3出水口设有第3单元出水阀93。

[0052] 恒压过滤池3出水口分为两路,一路连接支管路上第3机械泵63的入水口,恒压过滤池3出水口和第3机械泵63入水口间设有第4电磁阀84。第3机械泵63出水口连接第2水流量计72入水口,第2水流量计72出水口连接羟基自由基产生设备A中文丘里气液混溶器的入水口,文丘里气液混溶器的出水口连接羟基自由基氧化降解抗生素反应单元B的支入水口,文丘里气液混溶器出水口与羟基自由基氧化降解抗生素反应单元B的支入水口间设有第1TRO在线检测仪51;恒压过滤池3出水口的另一路连接主管路上第4机械泵64的入水口,恒压过滤池3出水口与第4机械泵64入水口间设有第5电磁阀85。第4机械泵64出水口连接第3水流量计73入水口。

[0053] 第3水流量计73出水口分为两路,一路连接羟基自由基氧化降解抗生素反应单元B的主入水口,第3水流量计73与羟基自由基氧化降解抗生素反应单元B间设有第6电磁阀86。羟基自由基氧化降解抗生素反应单元B出水口连接清水池4入水口,羟基自由基氧化降解抗生素反应单元B的出水口与清水池4间设有第2TRO在线检测仪52;第3水流量计73出水口的另一路连接氯消毒单元C入水口,第3水流量计73出水口与氯消毒单元C入水口间设有第7电磁阀87。氯消毒单元C出水口连接清水池4入水口,氯消毒单元C出水口和清水池4入水口间设有第3TRO在线检测仪53。

[0054] 清水池4出水口设有第4单元出水阀94,清水池4出水口分为两路,一路连接外排管道或供水管网;另一路连接后续深度处理工艺入水口。

[0055] 以下给出羟基自由基降解矿化喹诺酮类抗生素的方法具体步骤:

[0056] 1) 打开第1电磁阀81,开启第1机械泵61,使用第1单元出水阀91取样,对原水中的COD、浊度、pH等水质参数及抗生素浓度进行检测。当原水中检测到喹诺酮类抗生素时,将开启羟基自由基产生设备A和羟基自由基氧化降解抗生素反应单元B(详见步骤4~8);当原水

中未检测到喹诺酮类抗生素时,将关闭羟基自由基产生设备A和羟基自由基氧化降解抗生素反应单元B,开启氯消毒单元C(详见步骤9~10)。通过第1水流量计71控制水流量,将待处理的原水泵入絮凝池1,通过混凝反应去除水体中的杂质。

[0057] 所述絮凝池1使用聚合氯化铝作为混凝剂,控制混凝剂投加量为10~15mg/L,搅拌速率为12~15r/min。聚合氯化铝同水中的 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等反应生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体,能够吸附水中的杂质,使水中的胶体和浊度物质发生共沉淀反应,导致生成大的颗粒而达到快速沉降的效果。

[0058] 2) 打开第2电磁阀82,絮凝池1出水通过重力沉降作用进入澄清池2。絮凝池1中生成的矾花在澄清池2中进行沉降,澄清池2中颗粒沉降速度和水平流速两者之比控制在20:1~40:1之间。澄清池2出水由第2单元出水阀82采样检测,水体浑浊度控制在3.0NTU以内。

[0059] 所述澄清池2为斜板式澄清池,斜板长为1.5~2.0m,斜板间净距不小于30mm,与水平面呈60°角,斜板上层水深0.8m,底部缓冲层水深为1.5m,水力停留时间为2~4h。

[0060] 3) 打开第3电磁阀83,开启第2机械泵62,将通过絮凝池1和澄清池2后的待处理水泵入恒压过滤池3进行过滤。恒压过滤池3中的多孔介质能够将水中的固体颗粒进行筛分和截留,去除水中的悬浮物质和胶体。恒压过滤池3出水由第3单元出水阀93采样检测,水体浑浊度控制在0.3NTU以内。

[0061] 所述恒压过滤池3的填充物为硅藻土覆盖膜,去除最小粒度为10~0.3 μm 。

[0062] 4) 当步骤1)中检测结果显示水源水含有喹诺酮类抗生素时,启动羟基自由基产生设备A和羟基自由基氧化降解抗生素反应单元B(步骤5~8)。

[0063] 5) 打开氧气瓶阀门,氧气通过干燥器和质量流量控制器,进入大气压强电离放电氧等离子体集成源。分区激励式高频高压电源,在极窄放电间隙中形成大气压强电离放电,将氧气电离分解生成高浓度氧活性基团,生成的气态氧活性基团经在线氧活性基团检测器检测浓度后,进入文丘里气液混溶器的进气口。

[0064] 所述氧气通量为5~8 m^3/h ,通过大气压强电场放电生成氧活性基团浓度为100~150mg/L,氧活性基团气体产生量在300~600g/h。

[0065] 6) 开启冷却水循环设备,打开冷却水循环设备的出水阀门,将冷却至4℃的循环水对氧活性基团气体产生设备表面进行降温冷却,将氧活性基团气体产生设备在运行中产生的废热转移,保证设备正常运行。

[0066] 7) 打开第4电磁阀84和第3机械泵63,通过第2水流量计72控制支管路的水流量,将部分通过恒压式过滤池3的水经袋式过滤器进行二级过滤后,由增压泵泵入文丘里气液混溶器的进水口,与大气压强电离放电生成的气态氧活性基团在文丘里气液混溶器中进行充分的混合。经过气液混溶后生成的羟基自由基溶液进入减压缓冲器,通过减压缓冲器降低气液混溶设备出口端的压力,增强氧活性基团气体和水溶液的气液混溶的水力空化效应,延长微气泡爆裂与水接触碰撞的反应时间,提高羟基自由基溶液的产率。未溶解于水中的气体通过气液分离器中的气体消除器热分解成 O_2 排放。生成的高浓度羟基自由基溶液通过第1TRO在线检测仪51检测后,进入羟基自由基氧化降解抗生素反应单元B的侧进水口。

[0067] 所述袋式过滤器的孔径为20~50 μm ,用于过滤水体中小分子的有机悬浮物和颗粒物,减小水体浊度对羟基自由基的消耗。所述支管路中水流量为30~50 m^3/h ,通过文丘里气液混溶器,氧活性基团气体在水中通过自由基链反应生成高浓度羟基自由基溶液,总氧化

剂浓度为5~15mg/L,羟基自由基生成时间为0.1~2s。

[0068] 8) 开启第5电磁阀85和第6电磁阀86,打开第4机械泵64,通过第3水流量计73控制水流量,将滤后水泵入羟基自由基氧化降解抗生素反应单元B的主入水口。根据处理量的需求,可选择开启3~5个射流器。待处理水溶液在羟基自由基氧化降解抗生素反应单元B中与侧进水口吸入的高浓度羟基自由基溶液进行充分的混合反应,羟基自由基将水体中的抗生素矿化为CO₂和H₂O。使用第2TRO在线检测仪52检测管路中总氧化剂浓度,经由羟基自由基处理后的水排入清水池4。

[0069] 所述羟基自由基氧化降解抗生素反应单元B可根据待处理水的处理量,选择开启3~5个负压射流器,水流量为300~500m³/h,液液混溶反应时间为10~25s,总氧化剂浓度为0.2~1.0mg/L。负压射流器的负压喷射作用产生剧烈冲击波、微射流和水流搅动,促进羟基自由基溶液与待处理水的高效混。空化气泡破裂瞬间高温高压极端反应条件,大幅度提高羟基自由基氧化降解抗生素的反应速率,在矿化抗生素的同时改善水质。

[0070] 9) 当步骤1)中检测结果显示水源水不含喹诺酮类抗生素时,关闭羟基自由基产生设备A和羟基自由基氧化降解抗生素反应单元B,开启氯消毒单元C(步骤10)。

[0071] 10) 关闭第6电磁阀86,开启第7电磁阀87,打开氯消毒单元C的第8电磁阀88,第5机械泵65,使用第4水流量计74控制流量,通过第3TRO在线检测仪53对次氯酸钠母液进行检测后,将次氯酸钠母液泵入主管路与滤后水进行混合反应。使用第4TRO在线检测仪54检测氯消毒后管路中总氧化剂浓度,经由氯消毒后的水排入清水池4。

[0072] 所述氯消毒过程,采用5%NaClO溶液消毒,投加浓度为1.5~2.0mg/L,出厂水余氯浓度控制为0.3mg/L。

[0073] 11) 打开第4单元出水阀94对羟基自由基或氯消毒后水样进行检测,当处理后水体中喹诺酮类抗生素完全被降解且水质指标达到国家《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)后,打开第9电磁阀89,将处理后水排放或输入配水管网供后续使用;当处理后水体中喹诺酮类抗生素未被完全降解时,打开第10电磁阀810,进行后续深度处理。

[0074] 以下给出具体实施例:

[0075] 某被抗生素污染的流域的水需应急处理后排放。待处理水水质条件如下:温度=26.5℃,浊度=11.8NTU,pH=7.29,耗氧量=6.0mg/L。检测出水中磺胺嘧啶的浓度为80ng/L,关闭氯消毒单元,启动羟基自由基矿化抗生素单元。根据水质情况及抗生素浓度,确定需要投加的总氧化剂浓度为0.5mg/L。

[0076] 含有磺胺嘧啶的水由以300m³/h的流速抽入主管路,在絮凝池中,水体中大颗粒物与絮凝剂生成的矾花在澄清池中进行沉降后,经由恒压过滤池滤去水中的悬浮物质和胶体。以50m³/h的水流速将滤后水泵入高效气液混溶设备与气态氧活性基团高效生成羟基自由基,总氧化剂浓度为4mg/L,与主管路中的滤后水在羟基自由基氧化降解抗生素反应单元中进行充分反应。根据处理量的需求,选择开启羟基自由基氧化降解抗生素反应单元中的5个负压射流器,水流速为300m³/h,待处理水单元羟基自由基氧化降解抗生素反应单元的水力停留时间为15s,混溶后总氧化剂浓度为0.5mg/L。

[0077] 经羟基自由基处理后的水中诺氟沙星的浓度降为未检出(参见图2),经检测合格后,可安全排放。羟基自由基矿化诺氟沙星的氧化降解路径参见图3。

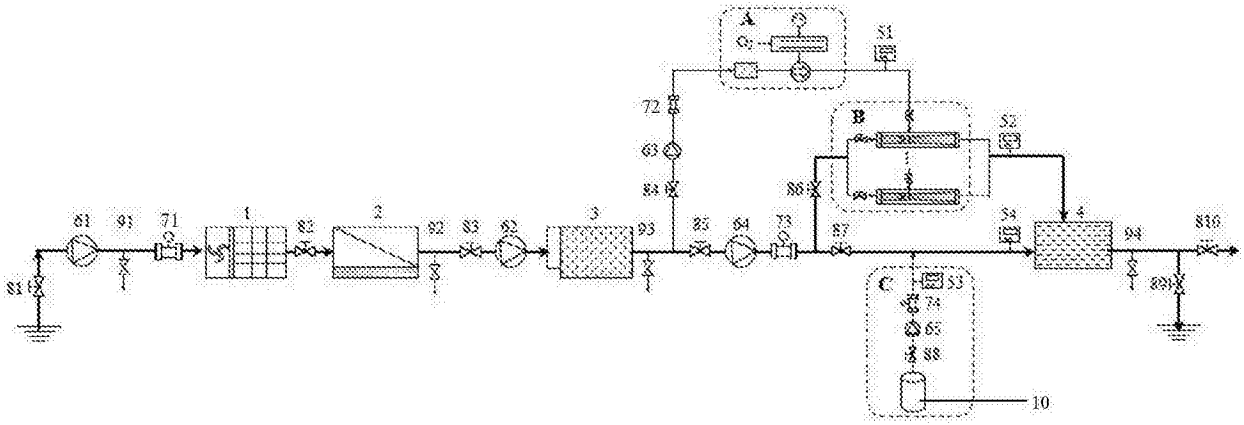


图1

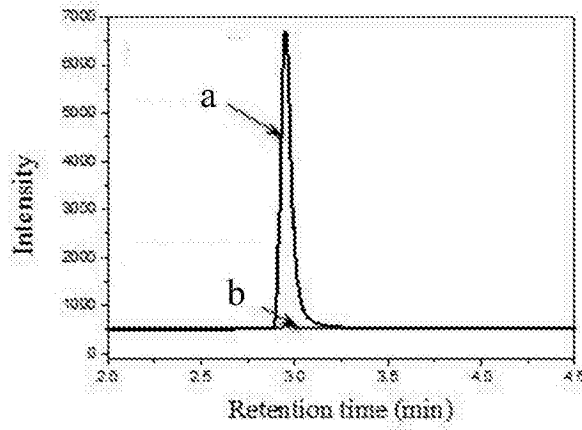


图2

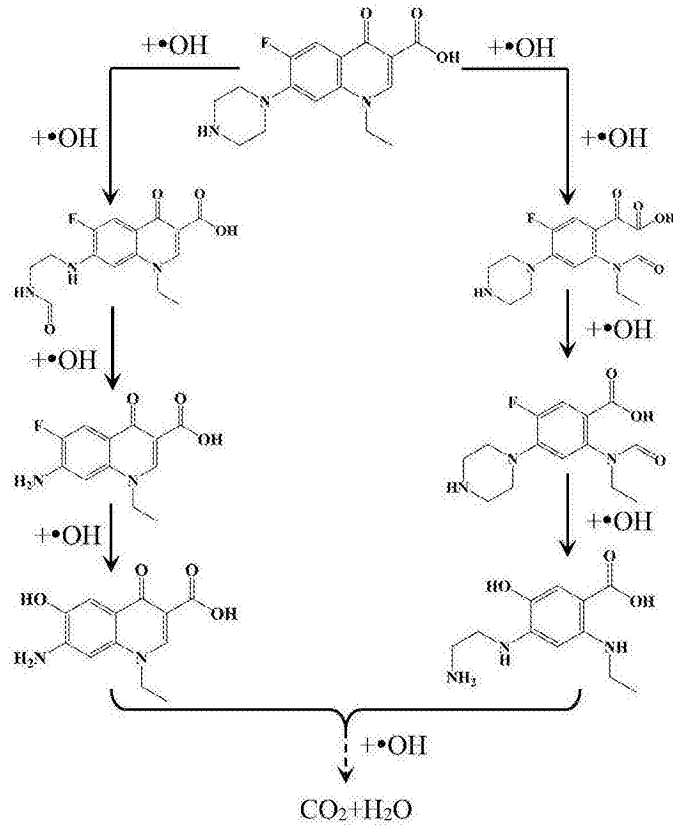


图3