

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2017 年 8 月 31 日 (31.08.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/143992 A1

- (51) 国际专利分类号:
C02F 9/08 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2017/074505
- (22) 国际申请日: 2017 年 2 月 23 日 (23.02.2017)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201610107612.X 2016 年 2 月 26 日 (26.02.2016) CN
- (71) 申请人: 同济大学 (TONGJI UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国上海市杨浦区四平路 1239 号, Shanghai 200092 (CN)。
- (72) 发明人: 楚文海 (CHU, Wenhai); 中国上海市杨浦区四平路 1239 号, Shanghai 200092 (CN)。 李冬梅 (LI, Dongmei); 中国上海市杨浦区四平路 1239 号, Shanghai 200092 (CN)。 高乃云 (GAO, Naiyun); 中国上海市杨浦区四平路 1239 号, Shanghai 200092 (CN)。 丁顺克 (DING, Shunke); 中国上海市杨浦区四平路 1239 号, Shanghai 200092 (CN)。
- (74) 代理人: 上海智信专利代理有限公司 (SHANGHAI ZHI XIN PATENT AGENT LTD.); 中国上海市徐汇区斜土路 1223 号之俊大厦 2602 室, Shanghai 200032 (CN)。

- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则 4.17 的声明:

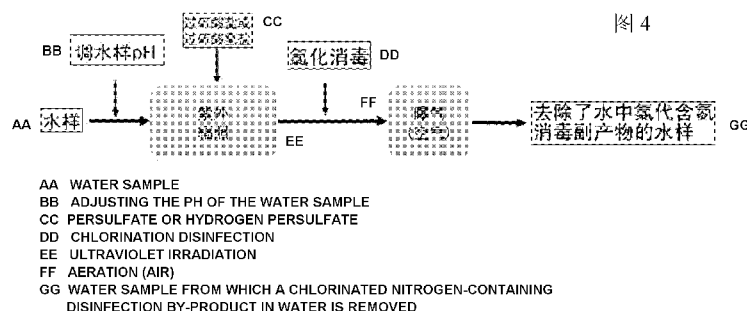
- 关于申请人有权申请并被授予专利(细则 4.17(ii))
- 关于申请人有权要求在先申请的优先权(细则 4.17(iii))

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: METHOD FOR CONTROLLING CHLORINATED NITROGEN-CONTAINING DISINFECTION BY-PRODUCT IN WATER

(54) 发明名称: 一种控制水中氯代含氮消毒副产物的方法



(57) Abstract: Disclosed is a method for controlling a chlorinated nitrogen-containing disinfection by-product in water, including the following steps: firstly, the pH value of a water sample is controlled, ultraviolet irradiation treatment is used and a persulfate or hydrogen persulfate is added at the same time, then chlorination disinfection is carried out, and finally, aeration treatment is carried out, so that a water sample from which the chlorinated nitrogen-containing disinfection by-product in water is removed is obtained. The method can effectively control the formation of chlorinated N-DBPs, and can effectively reduce the amount of trichloromethane in the subsequent chlorination disinfection process.

(57) 摘要: 一种控制水中氯代含氮消毒副产物的方法, 包括以下步骤: 首先, 控制水样的 pH 值, 采用紫外光照射处理, 并同时投加过硫酸盐或过硫酸氢盐, 然后进行氯化消毒, 最后进行曝气处理, 得到去除了水中氯代含氮消毒副产物的水样; 该方法能有效控制氯代 N-DBPs 的形成, 并能有效减少后续氯化消毒过程中三氯甲烷的量。

一种控制水中氯代含氮消毒副产物的方法

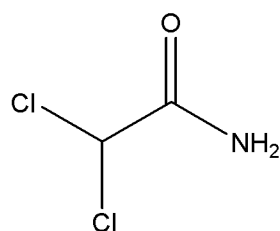
技术领域

本发明属于水处理技术领域，涉及一种控制水中氯代含氮消毒副产物的方法。

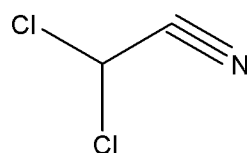
背景技术

饮水安全是关乎千家万户的重大民生问题，饮用水消毒是保障饮水安全不可或缺的处理措施，被广泛采用的氯消毒工艺可有效杀灭细菌病毒，但也会产生对人体有害的消毒副产物（DBPs）。40 年来，三氯甲烷等含碳消毒副产物（C-DBPs）已得到大量研究和报道。然而，由于世界人口的持续增长、工农业的快速发展以及对环境问题认识和管理缺乏，全球水体富营养化问题日益严重，我国亦不例外，污染物排放量超过受纳水体环境容量，部分水源地水质恶化，水源水中溶解性有机氮（DON）水平升高，且部分 DON 化合物（氨基酸等）亲水性强，无法通过混凝、沉淀和过滤等常规净水工艺去除，从而与后续消毒时所投加的消毒剂（氯等）反应生成含氮消毒副产物（N-DBPs）。研究表明，N-DBPs 的毒性远高于三氯甲烷（TCM）等 C-DBPs，且普遍存在于水厂氯消毒后的出水中，对人们的饮水健康非常不利，成为目前国际上市政、环境和公共卫生领域的一大研究热点。

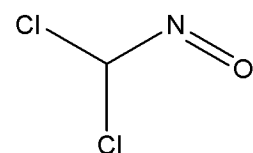
目前得到较多关注的氯代 N-DBPs 主要包括：卤代乙腈（HANs）、卤代乙酰胺（HAcAms）和卤代硝基甲烷（HNMs）三类。它们常以 $\mu\text{g/L}$ 的水平存在于氯化消毒（自由氯、氯胺消毒等）后的饮用水中，且研究发现它们的慢性细胞毒性和急性遗传毒性是 THMs 的数百至数千倍，严重危害人们的饮水健康。HANs、HNMs 和 HAcAms 三类卤代 N-DBPs 都包括氯代、溴代和碘代三类，其中氯代 N-DBPs 在氯化消毒后的饮用水中的浓度水平最高，因此，需要加以重视和控制。氯代类 HANs 包括二氯乙腈（DCAN）和三氯乙腈（TCAN），氯代类 HAcAms 包括二氯乙酰胺（DCAcAm）和三氯乙酰胺（TCAcAm），氯代类 HNMs 包括二氯硝基甲烷（DCNM）和三氯硝基甲烷（TCNM）。氯代 N-DBPs 的结构如下所示：



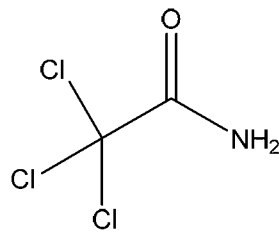
二氯乙酰胺



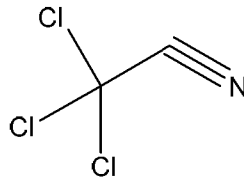
二氯乙腈



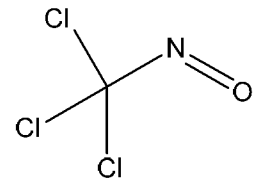
二氯硝基甲烷



三氯乙酰胺



三氯乙腈



三氯硝基甲烷

发明内容

针对现有技术的问题，本发明的目的是提供一种控制水中氯代含氮消毒副产物的方法，该方法从源头控制角度入手，利用强氧化性的硫酸根自由基来高效去除氯代 N-DBPs 的前体物，并针对硫酸根自由基氧化后可能造成后续氯化消毒三氯甲烷浓度增高的问题，增加快速曝气措施，可以同时达到去除氯代 N-DBPs 和三氯甲烷的目的；较同等效果的 N-DBPs 控制技术成本低、易于实现、便于管控、无二次污染，提高了饮用水的安全性，保障了人们的饮水健康。

为了实现上述目的，本发明采用的技术方案如下：

一种控制水中氯代含氮消毒副产物的方法，包括以下步骤：

首先，控制水样的 pH 值，采用紫外光照射处理，并同时投加过硫酸盐或过硫酸氢盐，然后进行氯化消毒，最后进行曝气处理，得到去除了水中氯代含氮消毒副产物的水样。

所述水样为饮用水。

所述 pH 值为 6-10，采用浓硫酸、氢氧化钠、磷酸盐缓冲溶液中的至少一种控制 pH 值。

所述紫外光的波长为 180~290nm，照射剂量为 15~600mJ/cm²，照射时间为 1~30min，所述紫外光采用低压汞灯、中压汞灯、高压汞灯、氙灯、卤灯中的至少一种来提供紫外光，紫外灯的布置方式采用悬空辐照式，紫外灯与水体的距离不大于 100cm。

所述过硫酸盐为过硫酸钠、过硫酸钾、过硫酸铵中的至少一种。

所述过硫酸氢盐为过硫酸氢钾、过硫酸氢钠、过硫酸氢铵中的至少一种。

所述过硫酸盐或过硫酸氢盐的投加量为 10~200mg/L。

所述氯化消毒是投加次氯酸盐溶液或液氯进行消毒，优选的，所述次氯酸盐为次氯酸钠。

所述氯化消毒中有效氯的浓度为 5~30mg/L。

所述氯化消毒在试验时投加脱氯试剂终止氯化反应，所述脱氯试剂优选为抗坏血酸、亚硫酸钠、硫代硫酸钠中的至少一种。

所述曝气处理的流量为 2~60L/h，曝气时间为 1~10min。

所述曝气处理采用的曝气装置为小型气泵鼓吹空气曝气，曝气气源采用空气。

由于采用了上述技术方案，本发明具有以下优点和有益效果：

本申请从源头控制的角度去解决饮用水中的消毒副产物问题。目前 N-DBPs 的控制方法可以概括为三个方面：（1）源头控制：消毒之前去除水中 N-DBPs 的前体物质，消毒时所投加的消毒剂（氯和氯胺等）便无法与前体物质反应生成 N-DBPs。（2）过程控制：主要是通过改变消毒工艺参数或消毒方式来降低 N-DBPs 在消毒过程中的形成。改变消毒工艺参数，即是在保证消毒杀菌效果的基础上，可以通过降低消毒剂的使用量等参数的方式，来降低 N-DBPs 的形成；改变消毒方式，即是替换现有消毒工艺或在现有消毒工艺的基础上增加新的消毒工艺。（3）末端控制：对已经形成的 N-DBPs 进行去除。

从末端控制角度对已生成的氯代 HANs 和 HAcAms 等 N-DBPs 开展控制，在一定程度上可以有效消减它们的浓度，但在前体物和余氯存在时无法抑制其再度生成。因此，末端控制可能是治标不治本的方法。

对于过程控制，有一些研究考察了不同消毒剂量、反应时间和溶液 pH 等因素对氯代 N-DBPs 的过程控制效果，在特定消毒条件和方式下，可以控制某类 N-DBPs 的形成，但同时也造成了另外一类 N-DBPs 的产生。

因此，在消毒之前，结合水厂实际情况，通过增加预处理措施来高效去除 N-DBPs 前体物，从而实现氯代 N-DBPs 的源头控制，是一种行之有效的 N-DBPs 控制方法。

本申请通过利用紫外辐照激活过硫酸盐（过硫酸钠）产生高氧化性的硫酸根自由基来去除氯代 N-DBPs 前体物。紫外辐照过硫酸盐所产生的硫酸根自由基具有很高的氧化电位，能高效地氧化去除氯代 N-DBPs 前体物，从而抑制了后续氯化消毒过程中氯代 N-DBPs 的形成。

本申请针对硫酸根自由基氧化后可能造成后续氯化消毒三氯甲烷浓度增高的问题，增加快速曝气，可以同时达到去除氯代 N-DBPs 和三氯甲烷的目的。硫酸根自由基的高氧化性可能会破坏水体中的溶解性有机物的结构，继而造成后续氯化消毒过程中三氯甲烷浓度的增高。由于三氯甲烷具有较强的挥发性，通过快速曝气，可以降低水体中三氯甲烷的浓度，从而达到同时去除氯代 N-DBPs 和三氯甲烷的目的。本申请的方法对紫外光的要求不高，不会产生高昂的能源费用；所采用的化学药剂价格便宜，对水质感官不会产生影响；曝气装置简单易行，采用空气气源，经济适用，所用反应器设计简单，使用方便，能有效控制氯代 N-DBPs 的形成，并能有效减少后续氯化消毒过程中三氯甲烷的量。因此，是一项安全、高效、经济的控制饮用水中氯代含氮消毒副产物的方法。

附图说明

图 1 是本发明实施例 1 实施控制水中氯代含氮消毒副产物的方法的结果示意图。

图 2 是本发明实施例 2 实施控制水中氯代含氮消毒副产物的方法的结果示意图。

图 3 是本发明实施例 3 实施控制水中氯代含氮消毒副产物的方法的结果示意图。

图 4 是本发明实施例 1 实施控制水中氯代含氮消毒副产物的方法的工艺流程图。

具体实施方式

下面结合附图所示实施例对本发明作进一步的说明。

实施例 1

一种控制饮用水中氯代含氮消毒副产物的方法（如图 4 所示，图 4 是本发明实施例 1 实施控制水中氯代含氮消毒副产物的方法的工艺流程图。），通过以下步骤实现：将初始溶解性有机氮浓度为 0.5mg/L 左右的实际水体 pH 控制为 6，采用浓硫酸溶液调节 pH，采用波长为 180nm 的低压汞灯紫外光进行照射处理，紫外光的照射剂量为 500mJ/cm²，照射时间为 1min，紫外灯的布置方式采用悬空辐照式，紫外灯与水体的距离不大于 100cm，功率为 15W；同时，向水体中投加过硫酸钠，过硫酸钠的投加量为 200mg/L，紫外光激发过硫酸钠产生高氧化性的硫酸根自由基，对氯代 N-DBPs 的前体物进行氧化去除，从而抑制后续氯化消毒过程中氯代 N-DBPs 的形成；然后进行氯化消毒，消毒时将水样移至 40mL 的棕色安培瓶中，投加 9.1mg/L 的有效氯，即 NaClO 溶液（使用时将其稀释到有效氯含量为 10g/L 左右作为母液，并置于棕色试剂瓶中在 4℃下避光保存）。待氯投加后，立即用带有聚四氟乙烯垫片的螺旋盖密封，充分混合后，存放于恒温箱中避光反应 24h 并保持温度为 24±1℃。24h 反应结束后，投加 1.6mg/L 的抗坏血酸终止氯化反应，氯化消毒步骤完成。然后进行曝气，去除可能增加的三氯甲烷等挥发性强的消毒副产物。曝气装置采用小型气泵鼓吹空气曝气，曝气气源采用空气，曝气的流量采用 60L/h，曝气时间为 5min。

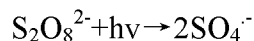
消毒副产物测定方法：首先是将曝气后的水样进行液液萃取操作，将水样过 0.45 μm 微孔滤膜，向水样中投加抗坏血酸，以消去水中余氯（抗坏血酸的投加量[以摩尔浓度计]是水中余氯的 2~3 倍），再向放有 20mL 水样的试管中投加 4g 无水硫酸钠，置于试管振荡器上振荡 1min，使得无水硫酸钠充分溶解，水样液面有所上升。之后投加 2mL 萃取剂乙酸乙酯，并置于试管振荡器上振荡 3min，静置 10min，用移液枪吸取上层萃取剂溶液 1mL 置于 1.5mL 进样瓶中，将进样瓶放于 AOC-20i 自动进样器中，等待气相色谱质谱（GC/MS）（日本 Shimadzu GC/MS-QP2010S）测定。仪器设置条件如下：RTX-5 MS 毛细管柱（柱长 30m，内径 0.25mm，膜后 0.25 μm），AOC-20i 自动进样器。检测条件：载气为高纯氦气；载气流量控制方式为压力控制；载气流速为 56.9mL/min；进样量为 1.0 μL；进样方式为无分流；进样口温度为 180℃；质谱检测器温度为 250℃；离子源为电子轰击离子源(EI)；电子能量为 70eV；扫描质量范围 m/z 为 20~200；检测模式为选择离子检测(SIM)。升温程序：初始温度为 40℃，保持 10min，再以 40℃/min 的速率升温至 150℃，保持 5min。

实验结果如图 1 所示, 图 1 是本发明实施例 1 实施控制水中氯代含氮消毒副产物的方法的结果示意图。经过紫外过硫酸盐处理之后再消毒可以很好的抑制水体中氯代含氮消毒副产物的生成; 二氯乙腈、三氯乙腈、二氯硝基甲烷、三氯硝基甲烷、二氯乙酰胺、三氯乙酰胺的生成量分别降低了 59%、46%、50%、58%、61%、52%; 经过微曝气处理对于生成的三氯甲烷 (TCM) 也有着很好的去除效果, 去除率达到了 90%。(图 1 中所描述的 PS 指过硫酸盐)

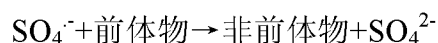
本发明的具体曝气方式、曝气量和曝气时间可以根据处理水量、挥发性消毒副产物浓度以及经济条件等综合因素来确定。本发明的具体紫外光照时间或光照剂量以及过硫酸盐投加剂量可以根据实际水体的特性 (溶解性有机氮浓度、浊度、色度)、光源特性 (照射光强度、光照深度) 等综合因素来确定。本发明的消毒剂量以及消毒时间可以根据实际水体的特性 (溶解性有机碳浓度、溶解性有机氮浓度以及卤素离子浓度) 等综合因素来确定。

本申请的方法对紫外光的要求不高, 不会产生高昂的能源费用; 所采用的化学药剂价格便宜, 对水质感官不会产生影响; 曝气装置简单易行, 采用空气气源, 经济适用; 所用反应器设计简单, 使用方便, 能有效控制氯代 N-DBPs 的形成, 并能有效减少后续氯化消毒过程中三氯甲烷的量。因此, 是一项安全、高效、经济的控制饮用水中氯代含氮消毒副产物的方法。

本发明中的紫外过硫酸盐氧化体系中, 去除氯代 N-DBPs 前体物的途径主要有三种: 一是利用前体物在紫外光谱范围内有吸收性进行光解; 二是利用过硫酸盐的氧化性直接氧化去除氯代 N-DBPs 的前体物; 三是利用紫外光激发过硫酸盐所产生的硫酸根自由基, 如下所示:



氧化去除水体中氯代 N-DBPs 的前体物, 从源头抑制氯代 N-DBPs 的形成, 如下所示:



本发明中水体中的本底物质, 如悬浮物、腐殖质、细菌总量、溶解性有机氮 (DON)、pH 等, 需根据这几个因素合理调控过硫酸盐的投加量、紫外辐照剂量以及曝气量。水体的浊度、色度对紫外光照射也有一定的影响, 可以通过测定实际水体在紫外光下的吸光度, 然后按照朗伯比尔定律计算, 合理设计反应器, 以达到设计的紫外光剂量要求 (即 $15 \sim 500 \text{mJ/cm}^2$)。

实施例 2

一种控制饮用水中氯代含氮消毒副产物的方法, 通过以下步骤实现: 将含有 0.615mg/L 氯霉素 (属于溶解性有机氮, 相当于溶解性有机氮浓度为 0.05mg/L) 的水体 pH 调节至 7, 采用磷酸盐缓冲溶液调节 pH, 水样的体积为 40mL , 然后采用波长为 270nm 的中压汞灯紫外光进行照射, 紫外光的照射剂量 585mJ/cm^2 , 照射时间为 15min , 紫外灯的布置方式采用紫外灯悬空平行照射反应器, 紫外灯与水体的距离不大于 100cm , 功率为 15W ; 同时投加过硫酸钠

使其浓度为 78mg/L，即完成对氯代含氮消毒副产物前体物的降解，从而抑制后续氯化消毒过程中氯代 N-DBPs 的形成。然后进行氯化消毒，消毒时将水样移至 40mL 的棕色安培瓶中，投加 5.1mg/L 的有效氯，即 NaClO 溶液（使用时将其稀释到有效氯含量为 10g/L 左右的母液，并置于棕色试剂瓶中在 4℃下避光保存），立即用带有聚四氟乙烯垫片的螺旋盖密封，充分混合后，存放于恒温箱中避光反应 24h 并保持温度为 $24 \pm 1^\circ\text{C}$ ，24h 反应结束后，投加 1.0mg/L 的抗坏血酸终止氯化反应。然后对溶液进行曝气，去除可能增加的三氯甲烷等挥发性强的消毒副产物。曝气装置采用小型气泵鼓吹空气曝气，曝气气源采用空气，曝气的流量采用 40L/h，曝气时间为 10min。

消毒副产物测定方法：首先是将曝气后的水样进行液液萃取操作，将水样过 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜，向水样中投加抗坏血酸，以消去水中余氯（抗坏血酸的投加量[以摩尔浓度计]是水中余氯的 2~3 倍），再向放有 20mL 水样的试管中投加 4g 无水硫酸钠，置于试管振荡器上振荡 1min，使得无水硫酸钠充分溶解，水样液面有所上升。之后投加 2mL 萃取剂乙酸乙酯，并置于试管振荡器上振荡 3min，静置 10min，用移液枪吸取上层萃取剂溶液 1mL 置于 1.5mL 进样瓶中，将进样瓶放于 AOC-20i 自动进样器中，等待气相色谱质谱（GC/MS）（日本 Shimadzu GC/MS-QP2010S）测定。仪器设置条件如下：RTX-5 MS 毛细管柱（柱长 30m，内径 0.25mm，膜后 $0.25 \mu\text{m}$ ），AOC-20i 自动进样器。检测条件：载气为高纯氦气；载气流量控制方式为压力控制；载气流速为 56.9mL/min；进样量为 $1.0 \mu\text{L}$ ；进样方式为无分流；进样口温度为 180°C ；质谱检测器温度为 250°C ；离子源为电子轰击离子源(EI)；电子能量为 70eV；扫描质量范围 m/z 为 20~200；检测模式为选择离子检测(SIM)。升温程序：初始温度为 40°C ，保持 10min，再以 $40^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 150°C ，保持 5min。

实验结果如图 2 所示，图 2 是本发明实施例 2 实施控制水中氯代含氮消毒副产物的方法的结果示意图。经过紫外过硫酸盐处理之后再消毒可以很好的抑制水体中氯代含氮消毒副产物的生成；二氯乙腈、三氯乙腈、二氯硝基甲烷、三氯硝基甲烷、二氯乙酰胺、三氯乙酰胺的生成量分别降低了 58%、46%、49%、58%、63%、42%；经过微曝气处理对于生成的三氯甲烷也有着很好的去除效果，去除率达到了 82%。

实施例 3

一种控制饮用水中氯代含氮消毒副产物的方法，通过以下步骤实现：将初始溶解性有机氮浓度为 0.5mg/L 左右的实际水体 pH 调节至 9，采用 NaOH 溶液调节 pH，饮用水水体的体积为 40mL，然后采用波长为 290nm 的高压汞灯紫外光进行照射，紫外光的照射剂量 $585\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，照射时间为 30min，紫外灯的布置方式采用紫外灯悬空平行照射反应器，紫外灯与水体的距离不大于 100cm，功率为 15W；同时投加过硫酸钠使其浓度为 119mg/L，即完成

对氯代含氮消毒副产物前体物的降解，从而抑制后续氯化消毒过程中氯代 N-DBPs 的形成；然后进行氯化消毒，消毒时将待测水样移入 40mL 安培瓶中。投加 7.1mg/L 的有效氯，即 NaClO 溶液（使用时将其稀释到有效氯含量为 10g/L 左右的母液，并置于棕色试剂瓶中在 4℃ 下避光保存）。有效氯投加之后，立即用带有聚四氟乙烯垫片的螺旋盖密封，充分混合后，存放于恒温箱中避光反应 24h 并保持温度为 $24 \pm 1^\circ\text{C}$ 。24h 反应结束后，投加 1.4mg/L 的抗坏血酸终止氯化反应。然后对水样进行微曝气，曝气装置采用小型气泵鼓吹空气曝气，曝气气源采用空气，曝气的流量采用 50L/h，曝气时间为 10min，用以去除生成易挥发性消毒副产物。

消毒副产物测定方法：首先是将曝气后的水样进行液液萃取操作：将水样过 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜，向水样中投加抗坏血酸，以消去水中余氯（抗坏血酸的投加量[以摩尔浓度计]是水中余氯的 2~3 倍），再向放有 20mL 水样的试管中投加 4g 无水硫酸钠，置于试管振荡器上振荡 1min，使得无水硫酸钠充分溶解，水样液面有所上升。之后投加 2mL 萃取剂乙酸乙酯，并置于试管振荡器上振荡 3min，静置 10min，用移液枪吸取上层萃取剂溶液 1mL 置于 1.5mL 进样瓶中，将进样瓶放于 AOC-20i 自动进样器中，等待气相色谱质谱（GC/MS）（日本 Shimadzu GC/MS-QP2010S）测定。仪器设置条件如下：RTX-5 MS 毛细管柱（柱长 30m，内径 0.25mm，膜后 $0.25 \mu\text{m}$ ），AOC-20i 自动进样器。检测条件：载气为高纯氦气；载气流量控制方式为压力控制；载气流速为 56.9mL/min；进样量为 $1.0 \mu\text{L}$ ；进样方式为无分流；进样口温度为 180°C ；质谱检测器温度为 250°C ；离子源为电子轰击离子源(EI)；电子能量为 70eV；扫描质量范围 m/z 为 20~200；检测模式为选择离子检测(SIM)。升温程序：初始温度为 40°C ，保持 10min，再以 $40^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 150°C ，保持 5min。

实验结果如图 3 所示，图 3 是本发明实施例 3 实施控制水中氯代含氮消毒副产物的方法的结果示意图。经过紫外过硫酸盐处理之后再消毒可以很好的抑制水体中氯代含氮消毒副产物的生成；二氯乙腈、三氯乙腈、二氯硝基甲烷、三氯硝基甲烷、二氯乙酰胺、三氯乙酰胺的生成量分别降低了 53%、42%、53%、60%、64%、55%；经过微曝气处理对于生成的三氯甲烷也有着很好的去除效果，去除率达到了 81%。

实施例 4

一种控制饮用水中氯代含氮消毒副产物的方法，通过以下步骤实现：将初始溶解性有机氮浓度为 0.5mg/L 左右的实际水体 pH 调节至 10，采用 NaOH 溶液调节 pH，饮用水水体的体积为 40mL，然后采用波长为 225nm 的氙灯紫外光进行照射，紫外光的照射剂量 $15\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，照射时间为 30min，紫外灯的布置方式采用紫外灯悬空平行照射反应器，紫外灯与水体的距离不大于 100cm，功率为 15W；同时投加过硫酸钾使其浓度为 10mg/L，即完成对氯代含氮消毒副产物前体物的降解，从而抑制后续氯化消毒过程中氯代 N-DBPs 的形成；然后进行氯化

消毒，消毒时将待测水样移入 40mL 安培瓶中。投加 30mg/L 的有效氯，即 NaClO 溶液（使用时将其稀释到有效氯含量为 10g/L 左右的母液，并置于棕色试剂瓶中在 4℃ 下避光保存）。有效氯投加之后，立即用带有聚四氟乙烯垫片的螺旋盖密封，充分混合后，存放于恒温箱中避光反应 24h 并保持温度为 $24 \pm 1^\circ\text{C}$ 。24h 反应结束后，投加 1.4mg/L 的亚硫酸钠终止氯化反应。然后对水样进行微曝气，曝气装置采用小型气泵鼓吹空气曝气，曝气气源采用空气，曝气的流量采用 2L/h，曝气时间为 10min，用以去除生成易挥发性消毒副产物。

消毒副产物测定方法：首先是将曝气后的水样进行液液萃取操作：将水样过 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜，向水样中投加抗坏血酸，以消去水中余氯（抗坏血酸的投加量[以摩尔浓度计]是水中余氯的 2~3 倍），再向放有 20mL 水样的试管中投加 4g 无水硫酸钠，置于试管振荡器上振荡 1min，使得无水硫酸钠充分溶解，水样液面有所上升。之后投加 2mL 萃取剂乙酸乙酯，并置于试管振荡器上振荡 3min，静置 10min，用移液枪吸取上层萃取剂溶液 1mL 置于 1.5mL 进样瓶中，将进样瓶放于 AOC-20i 自动进样器中，等待气相色谱质谱 (GC/MS) (日本 Shimadzu GC/MS-QP2010S) 测定。仪器设置条件如下：RTX-5 MS 毛细管柱(柱长 30m，内径 0.25mm，膜后 $0.25 \mu\text{m}$)，AOC-20i 自动进样器。检测条件：载气为高纯氦气；载气流量控制方式为压力控制；载气流速为 56.9mL/min；进样量为 $1.0 \mu\text{L}$ ；进样方式为无分流；进样口温度为 180°C ；质谱检测器温度为 250°C ；离子源为电子轰击离子源(EI)；电子能量为 70eV；扫描质量范围 m/z 为 20~200；检测模式为选择离子检测(SIM)。升温程序：初始温度为 40°C ，保持 10min，再以 $40^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 150°C ，保持 5min。

经过紫外过硫酸盐处理之后再消毒可以很好的抑制水体中氯代含氮消毒副产物的生成；二氯乙腈、三氯乙腈、二氯硝基甲烷、三氯硝基甲烷、二氯乙酰胺、三氯乙酰胺的生成量分别降低了 39%、28%、30%、33%、41%、30%；经过微曝气处理对于生成的三氯甲烷也有着很好的去除效果，去除率达到了 63%。

实施例 5

一种控制饮用水中氯代含氮消毒副产物的方法，通过以下步骤实现：将初始溶解性有机氮浓度为 0.5mg/L 左右的实际水体 pH 调节至 8，采用氢氧化钠调节 pH 值，水样的体积为 40mL，然后采用波长为 250nm 的卤灯紫外光进行照射，紫外光的照射剂量 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，照射时间为 30min，紫外灯的布置方式采用紫外灯悬空平行照射反应器，紫外灯与水体的距离不大于 100cm，功率为 15W；同时投加过硫酸氢钠使其浓度为 150mg/L，即完成对氯代含氮消毒副产物前体物的降解，从而抑制后续氯化消毒过程中氯代 N-DBPs 的形成。然后进行氯化消毒，消毒时将水样移至 40mL 的棕色安培瓶中，投加 17mg/L 的有效氯，即 NaClO 溶液（使用时将其稀释到有效氯含量为 10g/L 左右的母液，并置于棕色试剂瓶中在 4℃ 下避光保存），

立即用带有聚四氟乙烯垫片的螺旋盖密封，充分混合后，存放于恒温箱中避光反应 24h 并保持温度为 $24 \pm 1^\circ\text{C}$ ，24h 反应结束后，投加 1.0mg/L 的硫代硫酸钠终止氯化反应。然后对溶液进行曝气，去除可能增加的三氯甲烷等挥发性强的消毒副产物。曝气装置采用小型气泵鼓吹空气曝气，曝气气源采用空气，曝气的流量采用 30L/h，曝气时间为 5min。

消毒副产物测定方法：首先是将曝气后的水样进行液液萃取操作，将水样过 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜，向水样中投加抗坏血酸，以消去水中余氯（抗坏血酸的投加量[以摩尔浓度计]是水中余氯的 2~3 倍），再向放有 20mL 水样的试管中投加 4g 无水硫酸钠，置于试管振荡器上振荡 1min，使得无水硫酸钠充分溶解，水样液面有所上升。之后投加 2mL 萃取剂乙酸乙酯，并置于试管振荡器上振荡 3min，静置 10min，用移液枪吸取上层萃取剂溶液 1mL 置于 1.5mL 进样瓶中，将进样瓶放于 AOC-20i 自动进样器中，等待气相色谱质谱 (GC/MS) (日本 Shimadzu GC/MS-QP2010S) 测定。仪器设置条件如下：RTX-5 MS 毛细管柱(柱长 30m，内径 0.25mm，膜后 $0.25 \mu\text{m}$)，AOC-20i 自动进样器。检测条件：载气为高纯氦气；载气流量控制方式为压力控制；载气流速为 56.9mL/min；进样量为 $1.0 \mu\text{L}$ ；进样方式为无分流；进样口温度为 180°C ；质谱检测器温度为 250°C ；离子源为电子轰击离子源(EI)；电子能量为 70eV；扫描质量范围 m/z 为 20~200；检测模式为选择离子检测(SIM)。升温程序：初始温度为 40°C ，保持 10min，再以 $40^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 150°C ，保持 5min。

经过紫外过硫酸盐处理之后再消毒可以很好的抑制水体中氯代含氮消毒副产物的生成；二氯乙腈、三氯乙腈、二氯硝基甲烷、三氯硝基甲烷、二氯乙酰胺、三氯乙酰胺的生成量分别降低了 43%、37%、38%、41%、49%、34%；经过微曝气处理对于生成的三氯甲烷也有着很好的去除效果，去除率达到了 65%。

上述的对实施例的描述是为便于该技术领域的普通技术人员能理解和应用本发明。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对这些实施例做出各种修改，并把在此说明的一般原理应用到其他实施例中而不必经过创造性的劳动。因此，本发明不限于这里的实施例，本领域技术人员根据本发明的揭示，不脱离本发明范畴所做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。

权利要求书

1、一种控制水中氯代含氮消毒副产物的方法，其特征在于：包括以下步骤：

首先，控制水样的 pH 值，采用紫外光照射处理，并同时投加过硫酸盐或过硫酸氢盐，然后进行氯化消毒，最后进行曝气处理，得到去除了水中氯代含氮消毒副产物的水样。

2、根据权利要求 1 所述的控制水中氯代含氮消毒副产物的方法，其特征在于：所述水样为饮用水。

3、根据权利要求 1 所述的控制水中氯代含氮消毒副产物的方法，其特征在于：所述 pH 值为 6-10，采用浓硫酸、氢氧化钠、磷酸盐缓冲溶液中的至少一种控制 pH 值。

4、根据权利要求 1 所述的控制水中氯代含氮消毒副产物的方法，其特征在于：所述紫外光的波长为 180~290nm，照射剂量为 15~600mJ/cm²，照射时间为 1~30min，所述紫外光采用低压汞灯、中压汞灯、高压汞灯、氙灯、卤灯中的至少一种来提供紫外光，紫外灯的布置方式采用悬空辐照式，紫外灯与水体的距离不大于 100cm。

5、根据权利要求 1 所述的控制水中氯代含氮消毒副产物的方法，其特征在于：所述过硫酸盐为过硫酸钠、过硫酸钾、过硫酸铵中的至少一种；

优选的，所述过硫酸氢盐为过硫酸氢钾、过硫酸氢钠、过硫酸氢铵中的至少一种。

6、根据权利要求 5 所述的控制水中氯代含氮消毒副产物的方法，其特征在于：所述过硫酸盐或过硫酸氢盐的投加量为 10~200mg/L。

7、根据权利要求 1 所述的控制水中氯代含氮消毒副产物的方法，其特征在于：所述氯化消毒是投加次氯酸盐溶液或液氯进行消毒，优选的，所述次氯酸盐为次氯酸钠。

8、根据权利要求 7 所述的控制水中氯代含氮消毒副产物的方法，其特征在于：所述氯化消毒中有效氯的浓度为 5~30mg/L。

9、根据权利要求 1 所述的控制水中氯代含氮消毒副产物的方法，其特征在于：所述氯化消毒在试验时投加脱氯试剂终止氯化反应，所述脱氯试剂优选为抗坏血酸、亚硫酸钠、硫代硫酸钠中的至少一种。

10、根据权利要求 1 所述的控制水中氯代含氮消毒副产物的方法，其特征在于：所述曝气处理的流量为 2~60L/h，曝气时间为 1~10min；

优选的，所述曝气处理采用的曝气装置为小型气泵鼓吹空气曝气，曝气气源采用空气。

说明书附图

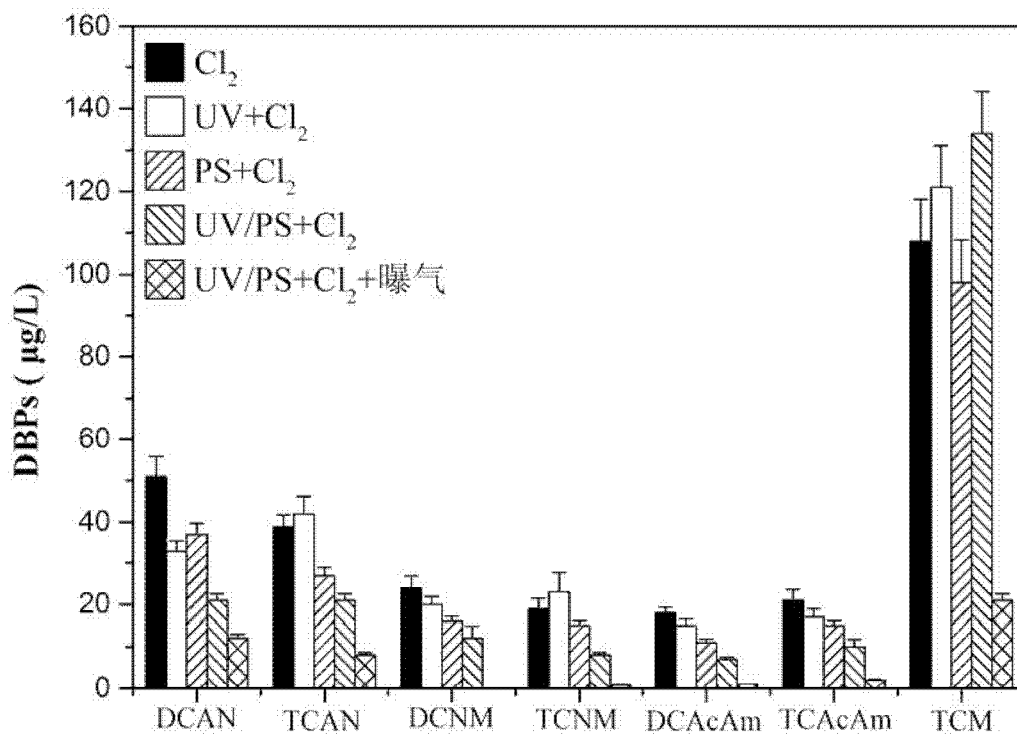


图 1

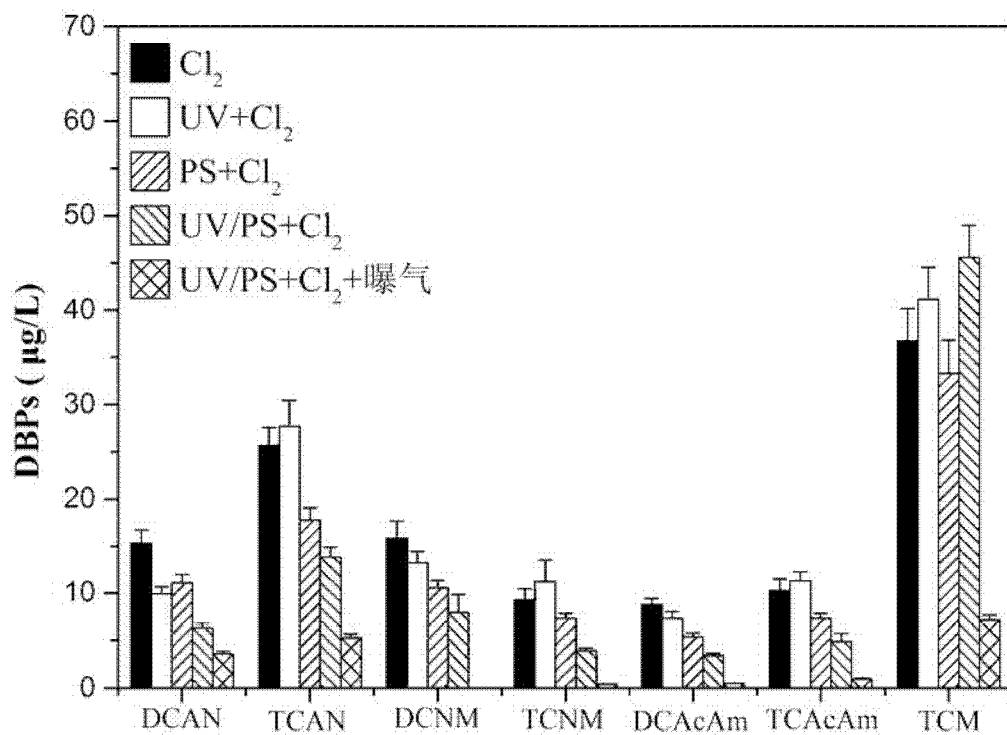


图 2

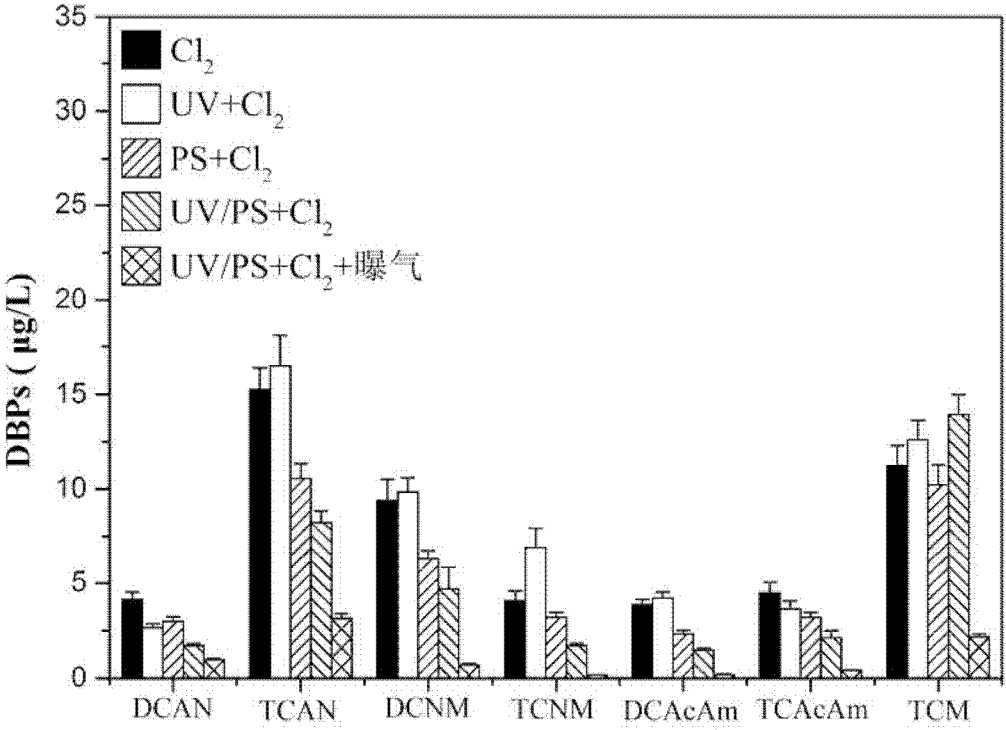


图 3

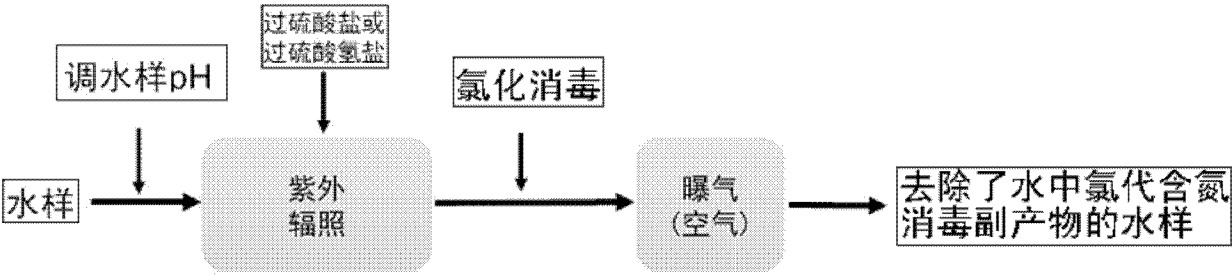


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/074505

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F 9/08 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNKI, CNPAT, CNABS, CNTXT, VEN, SIPOABS, EPODOC, WPI: peroxosulfuric acid, sulfuric acid, peroxydisulfate, persulfate, peroxodisulfate, peroxydisulfaric, sulphate, sulfate, free, radical+, aerat+, bubbl+, air, blow, disinfect+, steril+, ultraviolet, UV, nitrogen, precursor

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 105668880 A (TONGJI UNIVERSITY) 15 June 2016 (15.06.2016) claims 1-10	1-10
X	JP 0924379 A (TOSHIBA CORP.) 28 January 1997 (28.01.1997) the abstract, and description, paragraphs [0007]-[0023], and figure 1	1-10
A	CN 104150562 A (HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 19 November 2014 (19.11.2014) the whole document	1-10
A	CN 104829008 A (HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 12 August 2015 (12.08.2015) the whole document	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 19 May 2017	Date of mailing of the international search report 26 May 2017
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer WANG, Hua Telephone No. (86-10) 620084960

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/074505

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102674603 A (HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 19 September 2012 (19.09.2012) the whole document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/074505

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105668880 A	15 June 2016	None	
JP 0924379 A	28 January 1997	None	
CN 104150562 A	19 November 2014	None	
CN 104829008 A	12 August 2015	CN 104829008 B	17 August 2016
CN 102674603 A	19 September 2012	None	

A. 主题的分类 C02F 9/08 (2006.01) i 按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类																				
B. 检索领域 检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号) C02F 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用)) CNKI, CNPAT, CNABS, CNTXT, VEN, SIPOABS, EPODOC, WPI: 过硫酸, 硫酸, 自由基, 曝气, 消毒, 紫外, 氮, 前体, 前驱; peroxydisulfate, persulfate, peroxodisulfate, peroxydisulfaric, sulphate, sulfate, free, radical +, aerat+, bubbl+, air, blow, disinfect+, steril+, ultraviolet, UV, nitrogen, precursor																				
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 105668880 A (同济大学) 2016年 6月 15日 (2016 - 06 - 15) 权利要求1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 0924379 A (TOSHIBA CORP) 1997年 1月 28日 (1997 - 01 - 28) 摘要、说明书第[0007]-[0023]段、图1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104150562 A (哈尔滨工业大学) 2014年 11月 19日 (2014 - 11 - 19) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104829008 A (哈尔滨工业大学) 2015年 8月 12日 (2015 - 08 - 12) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102674603 A (哈尔滨工业大学) 2012年 9月 19日 (2012 - 09 - 19) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 105668880 A (同济大学) 2016年 6月 15日 (2016 - 06 - 15) 权利要求1-10	1-10	X	JP 0924379 A (TOSHIBA CORP) 1997年 1月 28日 (1997 - 01 - 28) 摘要、说明书第[0007]-[0023]段、图1	1-10	A	CN 104150562 A (哈尔滨工业大学) 2014年 11月 19日 (2014 - 11 - 19) 全文	1-10	A	CN 104829008 A (哈尔滨工业大学) 2015年 8月 12日 (2015 - 08 - 12) 全文	1-10	A	CN 102674603 A (哈尔滨工业大学) 2012年 9月 19日 (2012 - 09 - 19) 全文	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
PX	CN 105668880 A (同济大学) 2016年 6月 15日 (2016 - 06 - 15) 权利要求1-10	1-10																		
X	JP 0924379 A (TOSHIBA CORP) 1997年 1月 28日 (1997 - 01 - 28) 摘要、说明书第[0007]-[0023]段、图1	1-10																		
A	CN 104150562 A (哈尔滨工业大学) 2014年 11月 19日 (2014 - 11 - 19) 全文	1-10																		
A	CN 104829008 A (哈尔滨工业大学) 2015年 8月 12日 (2015 - 08 - 12) 全文	1-10																		
A	CN 102674603 A (哈尔滨工业大学) 2012年 9月 19日 (2012 - 09 - 19) 全文	1-10																		
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																				
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																				
国际检索实际完成的日期 2017年 5月 19日		国际检索报告邮寄日期 2017年 5月 26日																		
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10) 62019451		受权官员 王华 电话号码 (86-10) 62084960																		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/074505

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	105668880	A	2016年 6月 15日	无	
JP	0924379	A	1997年 1月 28日	无	
CN	104150562	A	2014年 11月 19日	无	
CN	104829008	A	2015年 8月 12日	CN 104829008	B 2016年 8月 17日
CN	102674603	A	2012年 9月 19日	无	