



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106830272 A

(43)申请公布日 2017.06.13

(21)申请号 201710050366.3

(22)申请日 2017.01.23

(71)申请人 哈尔滨理工大学

地址 150080 黑龙江省哈尔滨市南岗区学府路52号

(72)发明人 庞素艳 杨悦 江进

(74)专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事务所 23109

代理人 侯静

(51) Int. Cl.

C02F 1/72(2006.01)

C02F 101/12(2006.01)

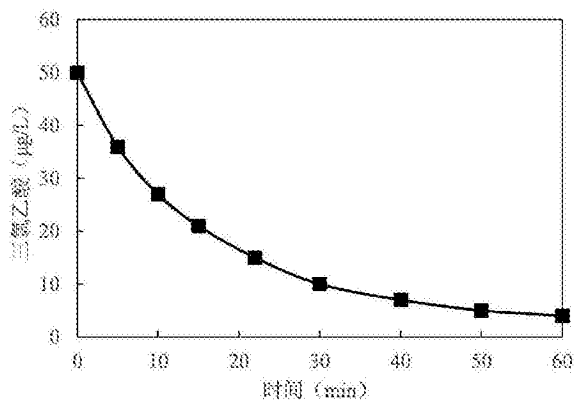
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种利用管壁腐蚀物催化过硫酸盐控制卤代消毒副产物的水处理方法

(57)摘要

一种利用管壁腐蚀物催化过硫酸盐控制卤代消毒副产物的水处理方法,它涉及水处理方法。本发明解决了液氯、氯胺消毒过程中产生大量卤代消毒副产物的问题。本发明的水处理方法:在待处理水中投加液氯或氯胺进行消毒处理时,同时投加过硫酸盐溶液,搅拌,利用管壁腐蚀物催化过硫酸盐产生的硫酸根自由基,对卤代消毒副产物进行氧化降解,实现卤代消毒副产物的高效转化脱毒,即完成。本发明具有以下优点:过硫酸盐不消耗液氯、氯胺,无需额外增加光源或投加催化剂,管壁腐蚀物催化其产生硫酸根自由基,实现卤代消毒副产物的高效转化脱毒,操作简单方便,处理成本低,同时过硫酸盐已被国家正式列入饮用水消毒剂产品目录,能够在净水厂和管网中进行应用。



1. 一种利用管壁腐蚀物催化过硫酸盐控制卤代消毒副产物的水处理方法,其特征在於一种利用管壁腐蚀物催化过硫酸盐控制卤代消毒副产物的水处理方法是通過以下步骤实现的:在待处理水中投加液氯或氯胺进行消毒处理时,同时投加过硫酸盐溶液,保持搅拌状态,即完成所述利用管壁腐蚀物催化过硫酸盐控制卤代消毒副产物的水处理方法,其中,过硫酸盐的浓度为1~100mg/L,所述待处理水为过滤处理后水或污水处理厂出水。

2. 根据权利要求1所述的一种利用管壁腐蚀物催化过硫酸盐控制卤代消毒副产物的水处理方法,其特征在於过硫酸盐为过一硫酸盐、过二硫酸盐中的一种或两种按任意比混合的混合物,其中过一硫酸盐为过一硫酸钾、过一硫酸钠中的一种或两种按任意比混合的混合物,过二硫酸盐为过二硫酸钾、过二硫酸钠中的一种或两种按任意比混合的混合物。

3. 根据权利要求1或2所述的一种利用管壁腐蚀物催化过硫酸盐控制卤代消毒副产物的水处理方法,其特征在於过硫酸盐浓度为1.5~90mg/L。

4. 根据权利要求1或2所述的一种利用管壁腐蚀物催化过硫酸盐控制卤代消毒副产物的水处理方法,其特征在於过硫酸盐浓度为2~80mg/L。

5. 根据权利要求1或2所述的一种利用管壁腐蚀物催化过硫酸盐控制卤代消毒副产物的水处理方法,其特征在於过硫酸盐浓度为5~50mg/L。

6. 根据权利要求1或2所述的一种利用管壁腐蚀物催化过硫酸盐控制卤代消毒副产物的水处理方法,其特征在於过硫酸盐浓度为10~40mg/L。

7. 根据权利要求1或2所述的一种利用管壁腐蚀物催化过硫酸盐控制卤代消毒副产物的水处理方法,其特征在於过硫酸盐浓度为20~30mg/L。

8. 一种利用管壁腐蚀物催化过硫酸盐控制卤代消毒副产物的水处理方法,其特征在於一种利用管壁腐蚀物催化过硫酸盐控制卤代消毒副产物的水处理方法是通過以下步骤实现的:在待处理水中投加液氯或氯胺进行消毒处理时,同时投加过硫酸盐和碱混合溶液,保持搅拌状态,即完成所述利用管壁腐蚀物催化过硫酸盐控制卤代消毒副产物的水处理方法,其中,过硫酸盐和碱的摩尔比为1:1~10,碱为氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化钙、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾中的一种或其中几种按任意比组成的混合物,所述待处理水为过滤处理后水或污水处理厂出水。

9. 根据权利要求8所述的一种利用管壁腐蚀物催化过硫酸盐控制卤代消毒副产物的水处理方法,特征在於过硫酸盐为过一硫酸盐、过二硫酸盐中的一种或两种按任意比混合的混合物,其中过一硫酸盐为过一硫酸钾、过一硫酸钠中的一种或两种按任意比组成的混合物,过二硫酸盐为过二硫酸钾、过二硫酸钠中的一种或两种按任意比组成的混合物。

10. 根据权利要求8所述的一种利用管壁腐蚀物催化过硫酸盐控制卤代消毒副产物的水处理方法,其特征在於过硫酸盐和碱的摩尔比为1:3~8。

一种利用管壁腐蚀物催化过硫酸盐控制卤代消毒副产物的水 处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种水处理方法,具体涉及一种控制卤代消毒副产物的水处理方法。

背景技术

[0002] 液氯、氯胺消毒易形成卤代消毒副产物,如:三卤甲烷、卤乙酸、卤代硝基甲烷、含氮消毒副产物等,对饮用水安全造成威胁。因此,如何控制水中的卤代消毒副产物,是水处理工艺的一个新挑战。

[0003] 控制水中已形成卤代消毒副产物的方法主要是利用不同方式产生的硫酸根自由基和羟基自由基对其进行氧化降解。专利CN102381740A公开了一种基于过硫酸盐/光联用去除水中含氮消毒副产物的方法,利用过硫酸盐/光联用产生的大量自由基进攻含氮消毒副产物,实现脱氮、脱卤。专利CN105668880A公开了一种控制水中氯代含氮消毒副产物的方法,利用紫外线辐照激活过硫酸盐产生高氧化性的硫酸根自由基去除氯代消毒副产物的前体物。专利CN103359851A公开了一种饮用水中卤代含氮消毒副产物的去除方法,将过硫酸盐和过氧化氢投加到反应体系中,在具有羟基化表面催化剂的作用下产生强活性的硫酸根自由基和羟基自由基,产生的硫酸根自由基和羟基自由基再与碳酸盐进一步反应生成碳酸根自由基,利用硫酸根自由基和碳酸根自由基选择氧化的特点,分别对卤代有机物和含氮有机物具有较好的选择性降解效能。专利CN105906097A公开了一种控制水中碘代消毒副产物的方法及系统,利用铁盐活化过硫酸盐产生的硫酸根自由基,将水中的碘离子氧化成无毒无害的碘酸盐,并同步去除前体物,控制了碘代消毒副产物的生成。专利CN106045007A公开了利用过硫酸盐催化臭氧氧化难降解碘化有机物控制碘代消毒副产物的水处理方法,通过过硫酸盐催化臭氧分解产生羟基自由基和硫酸根自由基氧化碘化有机物脱碘生成羟基化产物。

[0004] 综上所述,针对过硫酸盐这一绿色氧化剂,研究中主要是利用光、金属催化剂等催化过硫酸盐产生羟基自由基和硫酸根自由基氧化降解卤代消毒副产物,存在着需要外加光源或催化剂的问题。

[0005] 目前,铸铁管和镀锌钢管等铁制管材仍大量存在于我国供水管网中,由于发生了严重的腐蚀,在管道内壁形成了一层厚厚的管壁腐蚀物,含有大量铁、铜、锰、锌等金属氧化物。如果能将管壁腐蚀物作为过硫酸盐的催化剂进行利用,那么在水处理过程中将会取得很好的效果,即操作简单方便,又节省处理成本,还不会产生外加催化剂带来的污染。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种利用管壁腐蚀物催化过硫酸盐控制卤代消毒副产物的水处理方法,解决液氯、氯胺消毒过程中产生大量卤代消毒副产物的问题。

[0007] 本发明的一种利用管壁腐蚀物催化过硫酸盐控制卤代消毒副产物的水处理方法是通过以下步骤实现的:在待处理水中投加液氯或氯胺进行消毒处理时,同时投加过硫酸

盐溶液,保持搅拌状态,即完成所述利用管壁腐蚀物催化过硫酸盐控制卤代消毒副产物的水处理方法,其中,过硫酸盐的浓度为1~100mg/L,所述待处理水为过滤处理后水或污水处理厂出水。

[0008] 本发明的一种利用管壁腐蚀物催化过硫酸盐控制卤代消毒副产物的水处理方法中所述过硫酸盐为过一硫酸盐、过二硫酸盐中的一种或两种按任意比混合的混合物,其中过一硫酸盐为过一硫酸钾、过一硫酸钠中的一种或两种按任意比混合的混合物,过二硫酸盐为过二硫酸钾、过二硫酸钠中的一种或两种按任意比混合的混合物。

[0009] 本发明的一种利用管壁腐蚀物催化过硫酸盐控制卤代消毒副产物的水处理方法中所述过硫酸盐由过硫酸盐和碱的复合盐代替,其中过硫酸盐和碱的摩尔比为1:1~10,碱的加入能调节水处理体系的pH值在6~9,有利于过硫酸盐电离;其中,过硫酸盐为过一硫酸盐和/或过二硫酸盐,碱为氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化钙、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾中的一种或其中几种按任意比混合的混合物;过一硫酸盐为过一硫酸钾、过一硫酸钠中的一种或两种按任意比混合的混合物,过二硫酸盐为过二硫酸钾、过二硫酸钠中的一种或两种按任意比混合的混合物。

[0010] 本发明一种利用管壁腐蚀物催化过硫酸盐控制卤代消毒副产物的水处理方法的原理:过硫酸盐在管壁腐蚀物(铁、铜、锰、锌等金属氧化物)的催化作用下产生硫酸根自由基,硫酸根自由基利用其强氧化性,对液氯或氯胺消毒处理后形成的卤代消毒副产物进行氧化降解,实现卤代消毒副产物的高效转化脱毒。

[0011] 本发明的一种利用管壁腐蚀物催化过硫酸盐控制卤代消毒副产物的水处理方法具有以下优点:(1)过硫酸盐已被国家正式列入饮用水消毒剂产品目录,能够在净水厂和管网中应用;(2)过硫酸盐不消耗液氯、氯胺,能够与液氯、氯胺共存;(3)利用硫酸根自由基的强氧化性,可以实现卤代消毒副产物的高效转化脱毒;(4)利用管壁腐蚀物作为过硫酸盐的催化剂,无需额外增加光源或催化剂,操作简单方便,处理成本低。

附图说明

[0012] 图1是实验中利用管壁腐蚀物催化单过硫酸盐控制卤代消毒副产物三氯乙酸的去除效果图。

具体实施方式

[0013] 本发明技术方案不局限于以下所列举具体实施方式,还包括各具体实施方式间的任意组合。

[0014] 具体实施方式一:本实施方式为一种利用管壁腐蚀物催化过硫酸盐控制卤代消毒副产物的水处理方法,其是通过以下步骤实现的:在待处理水中投加液氯或氯胺进行消毒处理时,同时投加过硫酸盐溶液,保持搅拌状态,即完成所述利用管壁腐蚀物催化过硫酸盐控制卤代消毒副产物的水处理方法,其中,过硫酸盐的浓度为1~100mg/L,所述待处理水为过滤处理后水或污水处理厂出水。

[0015] 本实施方式一种利用管壁腐蚀物催化过硫酸盐控制卤代消毒副产物的水处理方法的原理:过硫酸盐在管壁腐蚀物(铁、铜、锰、锌等金属氧化物)的催化作用下产生硫酸根自由基,硫酸根自由基利用其强氧化性,对液氯或氯胺消毒处理后形成的卤代消毒副产物

进行氧化降解,实现卤代消毒副产物的高效转化脱毒。

[0016] 本实施方式的一种利用管壁腐蚀物催化过硫酸盐控制卤代消毒副产物的水处理方法具有以下优点:(1)过硫酸盐已被国家正式列入饮用水消毒剂产品目录,能够在净水厂和管网中应用;(2)过硫酸盐不消耗液氯、氯胺,能够与液氯、氯胺共存;(3)利用硫酸根自由基的强氧化性,可以实现卤代消毒副产物的高效转化脱毒;(4)利用管壁腐蚀物作为过硫酸盐的催化剂,无需额外增加光源或投加催化剂,操作简单方便,处理成本低。

[0017] 具体实施方式二:本实施方式与具体实施方式一不同的是:所述的待处理水中的过硫酸盐浓度为1.5~90mg/L。其它与具体实施方式一相同。

[0018] 具体实施方式三:本实施方式与具体实施方式一或二不同的是:所述的待处理水中的过硫酸盐浓度为2~80mg/L。其它与具体实施方式一或二相同。

[0019] 具体实施方式四:本实施方式与具体实施方式一至三之一不同的是:所述的待处理水中的过硫酸盐浓度为3~70mg/L。其它与具体实施方式一至三之一相同。

[0020] 具体实施方式五:本实施方式与具体实施方式一至四之一不同的是:所述的待处理水中的过硫酸盐浓度为4~60mg/L。其它与具体实施方式一至四之一相同。

[0021] 具体实施方式六:本实施方式与具体实施方式一至五之一不同的是:所述的待处理水中的过硫酸盐浓度为5~50mg/L。其它与具体实施方式一至五之一相同。

[0022] 具体实施方式七:本实施方式与具体实施方式一至六之一不同的是:所述的待处理水中的过硫酸盐浓度为10~40mg/L。其它与具体实施方式一至六之一相同。

[0023] 具体实施方式八:本实施方式与具体实施方式一至七之一不同的是:所述的待处理水中的过硫酸盐浓度为15~30mg/L。其它与具体实施方式一至七之一相同。

[0024] 具体实施方式九:本实施方式与具体实施方式一至八之一不同的是:所述的待处理水中的过硫酸盐浓度为20mg/L。其它与具体实施方式一至八之一相同。

[0025] 具体实施方式十:本实施方式与具体实施方式一至九之一不同的是:过硫酸盐为过一硫酸盐和/或过二硫酸盐。其它步骤及参数与具体实施方式一至九之一相同。

[0026] 本实施方式中过硫酸盐为过一硫酸盐和过二硫酸盐的混合物时,两者以任意比混合。其中过一硫酸盐为过一硫酸钾、过一硫酸钠中的一种或两种按任意比组成的混合物,过二硫酸盐为过二硫酸钾、过二硫酸钠中的一种或两种按任意比组成的混合物。

[0027] 具体实施方式十一:本实施方式与具体实施方式一至十之一不同的是过硫酸盐为过一硫酸盐,其中过一硫酸盐为过一硫酸钾、过一硫酸钠中的一种或两种按任意比组成的混合物。其它步骤及参数与具体实施方式一至十之一相同。

[0028] 本实施方式中过一硫酸盐为混合物时,以任意比混合。

[0029] 具体实施方式十二:本实施方式与具体实施方式一至十一之一不同的是:过硫酸盐为过二硫酸盐,其中过二硫酸盐为过二硫酸钾、过二硫酸钠中的一种或两种按任意比组成的混合物。其它步骤及参数与具体实施方式一至十一之一相同。

[0030] 具体实施方式十三:本实施方式与具体实施方式一至十二之一不同的是过硫酸盐为过一硫酸盐和过二硫酸盐,其中过一硫酸盐为过一硫酸钾、过一硫酸钠中的一种或两种按任意比组成的混合物,过二硫酸盐为过二硫酸钾、过二硫酸钠中的一种或两种按任意比组成的混合物。其它步骤及参数与具体实施方式一至十二之一相同。

[0031] 具体实施方式十四:本实施方式与具体实施方式一至十三不同的是过硫酸盐由过

硫酸盐和碱的复合盐代替,其中过硫酸盐和碱的摩尔比为1:1~10,其中,过硫酸盐为过一硫酸盐和/或过二硫酸盐,碱为氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化钙、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾中的一种或其中几种的混合物。其它步骤及参数与具体实施方式一至十三之一相同。

[0032] 本实施方式中过硫酸盐为过一硫酸盐和过二硫酸盐时,以任意比混合。碱为其中几种的混合物时,以任意比混合。

[0033] 本实施方式中碱的加入能调节水处理体系的pH值在6~9,有利于过硫酸盐电离,使得诱发卤代消毒副产物分解能力增强。

[0034] 本实施方式中过硫酸盐和碱的摩尔比优选为1:3~8,最佳的是1:5。

[0035] 具体实施方式十五:本实施方式与具体实施方式一至十四不同的是过硫酸盐由过一硫酸盐和碱的复合盐代替,其中过一硫酸盐和碱的摩尔比为1:1~10,其中过一硫酸盐为过一硫酸钾、过一硫酸钠和过一硫酸氨中的一种或几种的混合物。其它步骤及参数与具体实施方式一至十四之一相同。

[0036] 本实施方式中过一硫酸盐为其中几种的混合物时,以任意比混合。

[0037] 本实施方式中过一硫酸盐和碱的摩尔比优选为1:3~8,最佳的是1:5。

[0038] 具体实施方式十六:本实施方式与具体实施方式一至十五不同的是过硫酸盐由过二硫酸盐和碱的复合盐代替,其中过硫酸盐和碱的摩尔比为1:1~10,其中过二硫酸盐为过二硫酸钾、过二硫酸钠和过二硫酸氨中的一种或几种的混合物。其它步骤及参数与具体实施方式一至十五之一相同。

[0039] 本实施方式中过二硫酸盐为混合物时,以任意比混合。

[0040] 本实施方式中过二硫酸盐和碱的摩尔比优选为1:3~8,最佳的是1:5。

[0041] 具体实施方式十七:本实施方式与具体实施方式一至十六不同的是:过硫酸盐由过一硫酸盐、过二硫酸盐和碱的复合盐代替,其中过一硫酸盐和过二硫酸盐总摩尔量与碱的摩尔量比值为1:1~10,其中过一硫酸盐为过一硫酸钾、过一硫酸钠和过一硫酸氨中的一种或几种的混合物,过二硫酸盐为过二硫酸钾、过二硫酸钠和过二硫酸氨中的一种或几种的混合物。其它步骤及参数与具体实施方式一至十六之一相同。

[0042] 本实施方式中过一硫酸盐为其中几种的混合物时,以任意比混合。本实施方式中过二硫酸盐为混合物时,以任意比混合。

[0043] 本实施方式中过一硫酸盐和过二硫酸盐总摩尔量与碱的摩尔量比值优选为1:3~8,最佳的是1:5。

[0044] 通过以下实验可以验证本发明的有益效果:

[0045] 取1L蒸馏水,加入三氯乙酸,浓度为50 μ g/L,加入取自管网内壁的管道腐蚀物,浓度为10mg/L,保持搅拌,加入单过硫酸钾溶液,浓度为20mg/L,不同反应时间取出样品测定三氯乙酸浓度的变化。实验结果见图1。由图1可知,随着反应时间的进行,三氯乙酸浓度逐渐降低,在60min时,去除率达到90%以上。

[0046] 由此可见,利用管壁腐蚀物催化过硫酸盐控制卤代消毒副产物的水处理方法是有效可行的。

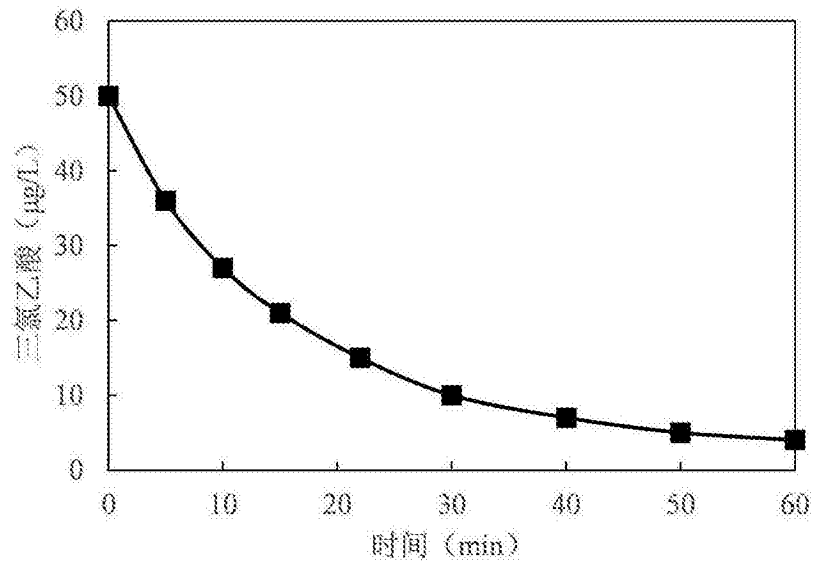


图1