(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119504002 A
(43)申请公布日 2025.02.25

(21)申请号 202411585699.2

(22)申请日 2024.11.08

(71)申请人 上海城市水资源开发利用国家工程中心有限公司
地址 200082 上海市杨浦区许昌路230号1幢

(72)发明人 宋姗姗 郭恰 李磊 卞润沁 冯修平 祝嘉禄 马艳 吴俊

(74)专利代理机构 上海海钧知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 31330
专利代理师 姜波

(51)Int.Cl.
C02F 1/78(2023.01)
C02F 1/72(2023.01)
C02F 101/36(2006.01)

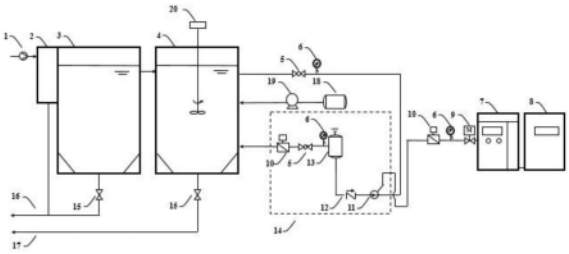
权利要求书2页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

一种消毒副产物的去除装置、方法及应用

(57)摘要

本申请提供了一种消毒副产物的去除装置、方法及应用,利用微气泡发生系统将反应池内的上清液与臭氧加压混合并产生微气泡臭氧,并将混有微气泡臭氧的气液混合物回流至反应池,持续为所述反应池提供微气泡臭氧,提高臭氧利用率,相应地减少臭氧投加量。同时本申请通过调节投加臭氧的质量浓度、向反应池内投加过氧化氢、以及在反应池内设置搅拌器,将微纳米臭氧气泡、过氧化氢与污水充分混合,对污水进行微生物和消毒副产物的去除,从源头上减少消毒剂的使用,从末端加强对消毒副产物的去除力度,提高典型消毒副产物的去除效果。此外,投加过氧化氢还可以提高微纳米臭氧气泡消除消毒副产物的速率。



CN 119504002 A

1.一种消毒副产物的去除装置,包括:

调节池,用于沉降污水中的颗粒物,其入口处连接有格栅,所述格栅前端连接有潜水泵,所述潜水泵用于获得待处理的污水;

反应池,配设有搅拌器,通过所述调节池沉降后的污水进入反应池中与微纳米臭氧气泡、过氧化氢(H_2O_2)进行反应;

臭氧发生器,与所述微气泡发生系统连通,用于给微气泡发生系统提供臭氧;

微气泡发生系统,一端与臭氧发生器连通,另一端与反应池连通,所述微气泡发生系统包括溶气泵,所述溶气泵将来自所述反应池的上清液和来自臭氧发生器的臭氧进行加压混合,得到含有微纳米臭氧气泡的气液混合物;

过氧化氢供给系统,与反应池连通,包括加药泵、H_2O_2储存罐。

2.根据权利要求1所述的装置,其特征在于,所述微气泡发生系统还包括气液释放器,一端连接所述溶气泵,另一端与所述反应池连接。

3.根据权利要求1所述的装置,其特征在于,所述溶气泵与所述气液释放器之间配设有逆止阀;和/或

所述气液释放器与反应池之间还设置有球阀、流量计与真空压力表;和/或

所述反应池与微气泡发生系统的连接管道邻近所述反应池处设置有球阀。

4.根据权利要求1所述的装置,其特征在于,所述调节池的入口连接的格栅为间隙1-15mm的细格栅,优选为间隙3-12mm的细格栅,更优选为间隙5-10mm的细格栅。

5.一种去除消毒副产物的方法,基于权利要求1-4任一项所述装置,步骤包括:

通过潜水泵将待处理的污水抽出,利用细格栅去除污水中的杂质后,进入调节池沉降,得到沉降后的污水;

启动制氧系统、臭氧发生器、以及微纳米臭氧气泡发生系统,通过溶气泵将臭氧和反应池的上清液混合、得到含有微纳米臭氧气泡的气液混合物,所述气液混合物通过气液释放器释压后进入反应池;

启动反应池中的搅拌器,同时启动加药泵、向反应池中投加过氧化氢溶液,沉降后的污水与微纳米臭氧气泡和过氧化氢在反应池中反应、去除消毒副产物,得到最终处理出水。

6.根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述含有微纳米臭氧气泡的气液混合物通过反应池的底部进入反应池。

7.根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述溶气泵产生微纳米臭氧气泡的工作步骤包括:

所述反应池内的污水上清液,通过溶气泵与臭氧分子混合,产生微纳米臭氧气泡,将含有微纳米臭氧气泡的气液混合物经由气液释放器释压后回流管回流至反应池。

8.根据权利要求5所述的方法,其特征在于,调节所述臭氧发生器投加臭氧的质量浓度,将混有微纳米臭氧气泡和臭氧分子的上清液经由消毒管排放至待处理的污水水体。

9.根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述反应池中臭氧投加的质量浓度为0.1-3mg/L,优选为0.2-2mg/L,更优选为0.3-1mg/L;和/或

所述臭氧与过氧化氢的质量比为1:(0.3-1.5),优选为1:(0.5-1.2),更优选为1:(0.7-1)。

10.一种消毒副产物的去除装置的应用,基于权利要求1-4任一项所述装置,其特征在

于,所述装置可用于养殖业水体消毒。

一种消毒副产物的去除装置、方法及应用

技术领域

[0001] 本发明属于水处理技术领域,尤其涉及一种消毒副产物的去除装置、方法及应用。

背景技术

[0002] 在畜禽养殖场和水产养殖场中,为了有效控制疫病病原体的数量并切断其传播途径,消毒剂的使用至关重要。消毒剂通过杀灭或抑制病原微生物的生长,为养殖环境提供了必要的卫生保障。然而,当前畜禽养殖场和水产养殖场消毒剂使用过程中,消毒副产物的产生对环境的影响不容小觑。

[0003] 消毒副产物,作为消毒剂与目标污染物反应后的产物,其在水体中的浓度特征不容忽视。特别是当采用聚维酮碘作为消毒剂时,畜禽粪污中的碘甲烷浓度最高可达几十微克每升(μg/L),而在鱼塘中则可检出纳克每升(ng/L)级别的碘乙酸。这些消毒副产物不仅对环境造成了污染,更重要的是,它们具有的细胞毒性和遗传毒性对人类健康构成了潜在的巨大威胁。

[0004] 针对这一问题,现有的去除消毒副产物的方法包括吹脱法、吸附法、膜分离法、生物降解法和还原法等。然而,在养殖业消毒副产物的处理中,这些方法的应用并不广泛,且各自存在一定的局限性。例如,吹脱法虽然操作简便,但对难挥发性污染物去除效率有限;吸附法则需要定期更换吸附材料,成本较高;膜分离法则面临膜污染和膜寿命等问题。

[0005] 臭氧作为一种强氧化剂,可以溶于水后进入细菌的细胞内,氧化胞内有机物,从而实现杀菌消毒的目的。但是目前采用的臭氧氧化技术在养殖业消毒副产物的处理中还存在一些问题。主要的臭氧投加方式包括普通曝气盘、微孔曝气盘和射流等,但这些方式都存在臭氧逸失率高、投加量大、成本高等缺点。这不仅增加了养殖场的运营成本,还可能对环境造成二次污染。

发明内容

[0006] 为了解决现有技术的不足,本申请提供了一种消毒副产物的去除装置、方法及应用,达到减少消毒副产物对环境的污染,促进养殖业的可持续发展。

[0007] 本申请的一个方面是提供了一种消毒副产物的去除装置,包括:

[0008] 调节池,用于沉降污水中的颗粒物,其入口处连接有格栅,所述格栅前端连接有潜水泵,所述潜水泵用于获得待处理的污水;

[0009] 反应池,配设有搅拌器,通过所述调节池沉降后的污水进入反应池中与微纳米臭氧气泡、过氧化氢(H_2O_2)进行反应;

[0010] 臭氧发生器,与所述微气泡发生系统连通,用于给微气泡发生系统提供臭氧;

[0011] 微气泡发生系统,一端与臭氧发生器连通,另一端与反应池连通,所述微气泡发生系统包括溶气泵,所述溶气泵将来自所述反应池的上清液和来自臭氧发生器的臭氧进行加压混合,得到含有微纳米臭氧气泡的气液混合物;

[0012] 过氧化氢供给系统,与反应池连通,包括加药泵、H_2O_2储存罐。

[0013] 优选地,所述微纳米臭氧气泡的平均粒径为151.1±7.4nm,其中粒径众数为107.8±3.9nm,标准差为62.8±4.2nm。

[0014] 优选地,所述微气泡发生系统还包括气液释放器,用于对含有微纳米臭氧气泡的气液混合物释压、使微纳米臭氧气泡在反应池内分布均匀,所述气液释放器一端连接所述溶气泵,另一端与所述反应池连接。

[0015] 优选地,所述溶气泵与所述气液释放器之间配设有逆止阀,所述逆止阀用于防止气液混合物倒流。

[0016] 优选地,所述气液释放器与反应池之间还设置有球阀、流量计与真空压力表,用于调节臭氧微纳米气泡释放压力及流量。

[0017] 优选地,所述调节池的入口连接的格栅为间隙1-15mm的细格栅,优选为间隙3-12mm的细格栅,更优选为间隙5-10mm的细格栅,用于去除所述潜水泵抽出的水体中的树枝、螺类、石子等较大的杂质。

[0018] 优选地,所述反应池与微气泡发生系统的连接管道邻近所述反应池处也设置有球阀。

[0019] 更优选地,所述反应池与微气泡发生系统的连接管道邻近所述臭氧发生系统处设置有真空压力表。

[0020] 优选地,所述臭氧发生器与微气泡发生系统之间设置有电磁阀、真空压力表与流量计,用于调节投加的臭氧量。

[0021] 优选地,所述臭氧发生器连接制氧系统以获得氧气源。

[0022] 优选地,所述臭氧发生器采用电晕放电法,利用高频放电产生臭氧,通过调节功率百分比实现功能切换,从而改变投加臭氧的质量浓度。

[0023] 优选地,所述制氧系统采用变压吸附方法制氧,利用加压吸附、降压解析的原理从空气中吸附和释放氧气,从而得到浓度在90-95%左右的氧气。

[0024] 优选地,所述微纳米臭氧气泡发生系统与所述反应池之间设置有三通阀,当需要微纳米臭氧气泡直接对污水的水体消毒时,可调节所述三通阀使微纳米臭氧气泡经由消毒管直接排入水体。

[0025] 本发明第二方面提供了一种去除消毒副产物的方法,步骤包括:

[0026] 提供一种本申请前述的装置;

[0027] 通过潜水泵将待处理的污水抽出,利用细格栅去除污水中的杂质后,进入调节池沉降,得到沉降后的污水;

[0028] 启动制氧系统、臭氧发生器、以及微纳米臭氧气泡发生系统,通过溶气泵将臭氧和反应池的上清液混合、得到含有微纳米臭氧气泡的气液混合物,所述气液混合物通过气液释放器释压后进入反应池;

[0029] 启动反应池中的搅拌器,同时启动加药泵、向反应池中投加过氧化氢溶液,沉降后的污水与微纳米臭氧气泡和过氧化氢在反应池中反应、去除消毒副产物,得到最终处理出水。

[0030] 优选地,所述含有微纳米臭氧气泡的气液混合物通过反应池的底部进入反应池,延长微纳米臭氧气泡的上升时间。

[0031] 优选地,最终处理出水由反应池底部的出水管排出。

[0032] 优选地,所述溶气泵产生微纳米臭氧气泡的工作步骤包括:

[0033] 所述反应池内的污水的上清液,通过溶气泵与臭氧分子混合,得到含有微纳米臭氧气泡的气液混合物,将含有微纳米臭氧气泡的气液混合物经由气液释放器释压后回流管回流至反应池,持续为所述反应池提供微纳米臭氧气泡。

[0034] 优选地,通过调节所述臭氧发生器投加臭氧的质量浓度,将混有微纳米臭氧气泡的气液混合物经由消毒管排放至待处理的污水水体,达到直接水体消毒目的,从而减少消毒剂(聚维酮碘)的使用,实现消毒剂的源头控制。

[0035] 优选地,所述反应池中臭氧投加的质量浓度为0.1-3mg/L,优选为0.2-2mg/L,更优选为0.3-1mg/L。优选地,所述臭氧(微纳米臭氧气泡)与过氧化氢的质量比为1:(0.3-1.5),优选为1:(0.5-1.2),更优选为1:(0.7-1)。

[0036] 优选地,所述反应池中搅拌器转速维持在100-800rpm,优选为200-600rpm,更优选为300-500rpm。

[0037] 优选地,所述典型消毒副产物包括:卤代甲烷、卤代乙酸、卤代乙腈中的一种或几种组合。例如,所述典型消毒副产物可以是选自三碘甲烷、二碘乙酸、二氯甲烷、三氯甲烷(氯仿)、四氯化碳、二溴乙酸、二氯乙酸、三氯乙腈、三溴乙腈、溴氯乙腈、一溴二氯乙腈中的一种或几种组合。

[0038] 优选地,所述沉降后的污水在反应池中的反应时间为5-50分钟,优选为8-40分钟,更优选为10-30分钟。

[0039] 本发明的第三方面在于提供了一种消毒副产物的去除装置的应用。

[0040] 优选地,所述装置可用于养殖业水体消毒。

[0041] 优选地,所述装置可用于饮用水水体消毒。

[0042] 优选地,所述装置可用于工业废水水体消毒。

[0043] 优选地,所述装置可用于生活污水水体消毒。

[0044] 在本申请说明书中,微纳米臭氧气泡是臭氧分子以纳米气泡为载体,以期提高臭氧的传质系数和利用率,提高臭氧的氧化消毒效果。

[0045] 在本申请说明书中,微纳米气泡生成需要将空气通过溶气泵利用压力溶解在水中,气液混合物在进到反应器前再通过气液释放器释压,使微气泡在反应器中均匀分布;简单地说即溶气泵用于加压、气液释放器用于释压。

[0046] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0047] 本申请提供了一种消毒副产物的去除装置、方法及应用,利用微气泡发生系统将反应池内的上清液与臭氧加压混合并产生微气泡臭氧,并将混有微气泡臭氧的气液混合物回流至反应池,持续为所述反应池提供微气泡臭氧,提高臭氧利用率,相应地减少臭氧投加量。同时本申请通过调节投加臭氧的质量浓度、向反应池内投加过氧化氢、以及在反应池内设置搅拌器,将微纳米臭氧气泡、过氧化氢与污水充分混合,对污水进行微生物和消毒副产物的去除,从源头上减少消毒剂的使用,从末端加强对消毒副产物的去除力度,提高典型消毒副产物的去除效果。此外,投加过氧化氢还可以提高微纳米臭氧气泡消除消毒副产物的速率。

附图说明

[0048] 图1为本发明实施例1的系统结构图。

[0049] 图2为本发明实施例1的装置工作的步骤流程图。

[0050] 图3为本发明实施例2、对比例1-2中装置的去除效果示意图。

[0051] 图4为本发明实施例2的微生物消毒效果示意图。

[0052] 附图标记说明如下：

[0053] 1、潜水泵；2、入口连接格栅；3、调节池；4、反应池；5、球阀；6、真空压力表；7、臭氧发生器；8、制氧系统；9、电磁阀；10、流量计；11、溶气泵；12、逆止阀；13、气液释放器；14、微气泡发生系统；15、闸阀；16、污泥管；17、排空管；18、过氧化氢储存罐；19、加药泵；20、搅拌器。

具体实施方式

[0054] 下面将结合本发明实施例中的附图，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

[0055] 在本发明的描述中，需要说明的是，术语“侧”、“上”、“下”、“顶”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系，仅是为了便于描述本发明和简化描述，而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作，因此不能理解为对本发明的限制。

[0056] 在本发明的描述中，还需要说明的是，除非另有明确的规定和限定，术语“设置”、“安装”、“相连”、“连接”应做广义理解，例如，可以是固定连接，也可以是可拆卸连接，或一体地连接；可以是机械连接，也可以是电连接；可以是直接相连，也可以通过中间媒介间接相连，可以是两个元件内部的连通。对于本领域的普通技术人员而言，可以根据具体情况理解上述术语在本发明中的具体含义。

[0057] 实施例1：

[0058] 如图1所示，本实施例提供了一种消毒副产物的去除装置，所述装置用于去除养殖业周边水体或水产养殖塘水体(pH为7-10)中的消毒副产物(包括三碘甲烷、二碘乙酸)，所述装置包括：

[0059] 潜水泵1，将待处理的污水抽入调节池3。

[0060] 调节池3，其入口设置格栅2，去除所述潜水泵1抽出水体中的树枝、螺类、石子等较大的杂质，避免杂质阻塞管道。调节池3将待处理的污水进行沉降，得到沉降后的污水。

[0061] 反应池4，一端与调节池3连通，沉降后的污水进入所述反应池4。反应池4内设有搅拌器20。

[0062] 微气泡发生系统14，一端与所述反应池4通过管道连通，包括溶气泵11和气液混合器13，所述溶气泵11一端连接所述臭氧发生器7，另一端与所述反应池4连接，以将来自所述反应池4的上清液和来自臭氧发生器7的臭氧充分混合、得到含有微纳米臭氧气泡的气液混合物。

[0063] 具体来说，微纳米臭氧气泡的强氧化性可以去除污水中的消毒副产物---三碘甲

烷和二碘乙酸,其中三碘甲烷属于易挥发性气体,可利用微纳米臭氧气泡和搅拌器20的吹脱进行去除。反应池4内的上清液通过管道流入所述微气泡发生系统14,使O_3与来自所述反应池4的上清液充分混合产生微气泡臭氧后回流至所述反应池4,充分反应后所述反应池4中的处理尾水经过排空管17排入养殖业周边水体或水产养殖塘,所述调节池3中的固体沉淀经过污泥管16与所述格栅2中的杂质共同外运处理。

[0064] 溶气泵得到的含有微纳米臭氧气泡的气液混合物、经气液释放器13进行释压,并且气液混合物由反应池4底部流入,顶部流出,有利于反应池4中反应体系的均质化。

[0065] 所述溶气泵11与气液释放器13之间设施有逆止阀12,所述逆止阀12用于防止气液混合物倒流。

[0066] 所述气液释放器13与反应池4之间设置有球阀5、流量计10与真空压力表6,用于调节臭氧微纳米气泡释放压力及流量。

[0067] 过氧化氢供给系统,包括加药泵19、H_2O_2储存罐18,向反应池4内投加H_2O_2,以利用过氧化氢(H_2O_2)与臭氧接触促进羟基自由基生成,这是因为H_2O_2与O_3之间存在协同机制,适量的H_2O_2可以促进氧化过程中羟基自由基(·OH)的生成。·OH相较于O_3具有更高的氧化还原电位,且对污染物的氧化无选择性,所以微气泡O_3/H_2O_2体系具有更强的氧化能力,对废水中微生物、消毒副产物的去除效果更好(如图2、图3所示)。

[0068] 臭氧发生器7,连接制氧系统8以获得氧气源,所述臭氧发生器7采用电晕放电法,可通过调节功率百分比改变投加臭氧的质量浓度,所述制氧系统8采用变压吸附方法制氧,利用加压吸附、降压解析的原理从空气中吸附和释放氧气,得到的氧气浓度在90-95%左右。

[0069] 实施例2:

[0070] 本实施例提供了一种基于实施例1所述装置的去除消毒副产物的方法,步骤包括:

[0071] 将潜水泵潜入养殖鱼塘中(水体中消毒副产物浓度水平在100μg/L),水深约1.5m。养殖塘水通过潜水泵、格栅接入调节池3,去除其中的树枝、螺类、石子等较大的杂质,在调节池3中沉淀30min后,得到沉降后的污水,将沉降后的污水接入反应池4。

[0072] 启动制氧系统8及臭氧发生器7,设置制氧系统8的制氧机相关参数:将制氧机的功率调整百分比至10%,出口压力调整为0.08MPa,出口流量调节至20L/Min。

[0073] 设置溶气泵11的相关参数,调节臭氧发生器投加臭氧的质量浓度至1mg/L,通过调节球阀5将溶气泵11流量调节至约600L/h,进气量10-30L/h,管道压力0.3-0.4Mpa。

[0074] 同时启动加药泵19,向反应池4内投加过氧化氢溶液,投加的过氧化氢与臭氧的质量比为0.7:1。启动搅拌器20,沉降后的污水由反应池4进入微纳米气泡发生系统14,通过溶气泵11与臭氧加压混合,得到含有微纳米臭氧气泡的气液混合物,所述气液混合物回流至反应池4,此时,污水与微纳米臭氧气泡、过氧化氢进行反应,去除微生物、消毒副产物,反应时间控制在30min,得到最终处理出水,所述最终处理出水由反应池底部的出水管排出。

[0075] 对最终处理出水的去除效果进行表征:由图3可知,5min内污水中三碘甲烷的去除率>80%,二碘乙酸的去除率>60%。由图4可知,本实施例中污水的总大肠菌群、粪大肠菌群、群落总数去除率高达99%。

[0076] 对比例1:

[0077] 本对比例提供了一种基于实施例1所述装置的去除消毒副产物的方法,步骤不包

括向反应池内投加过氧化氢,其余的方法步骤与实施例2一致。

[0078] 如图3所示,在不投加过氧化氢的情况下,对消毒副产物的去除效率明显下降,去除效果也明显降低,30min对三碘甲烷的去除率不超过70%,对二碘乙酸的去除率不超过60%。根据图3的斜率来看,不投加过氧化氢的去除效率也明显下降,投加过氧化氢可提高微纳米臭氧气泡的消毒速率。

[0079] 对比例2:

[0080] 本对比例提供了一种基于实施例1所述装置的去除消毒副产物的方法,步骤不包括向反应池内投加过氧化氢,并且与对比例1比较,其臭氧投加量仅为对比例1的十分之一(臭氧发生器投加臭氧的质量浓度至0.1mg/L),其余的方法步骤与实施例2一致。

[0081] 如图3所示,在不投加过氧化氢、臭氧量减少的情况下,对消毒副产物的去除效率(去除率/时间)比对比例1还低,去除效果明显下降,30min对三碘甲烷的去除率不超过30%,对二碘乙酸的去除率不超过20%。

[0082] 以上对本申请的具体实施例进行了详细描述,但其只是作为范例,本申请并不限制于以上描述的具体实施例。对于本领域技术人员而言,任何对本申请进行的等同修改和替代也都在本申请的范畴之中。因此,在不脱离本申请的精神和范围下所作的均等变换和修改,都应涵盖在本申请的范围内。

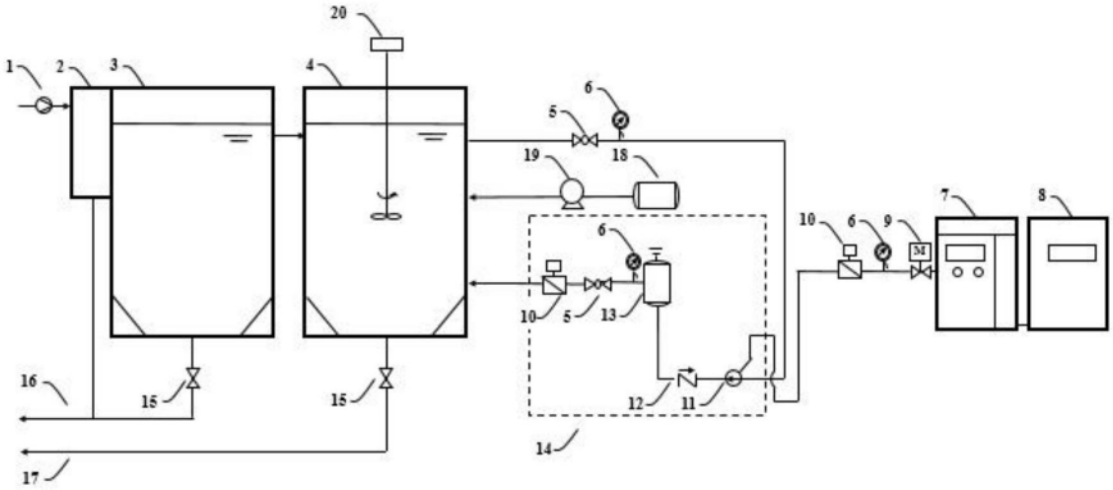

20
1
2
3
4
6
5
18
19
7
8
10
6
9
M
6
10
5
13
16
15
15
12
11
14
17

图1

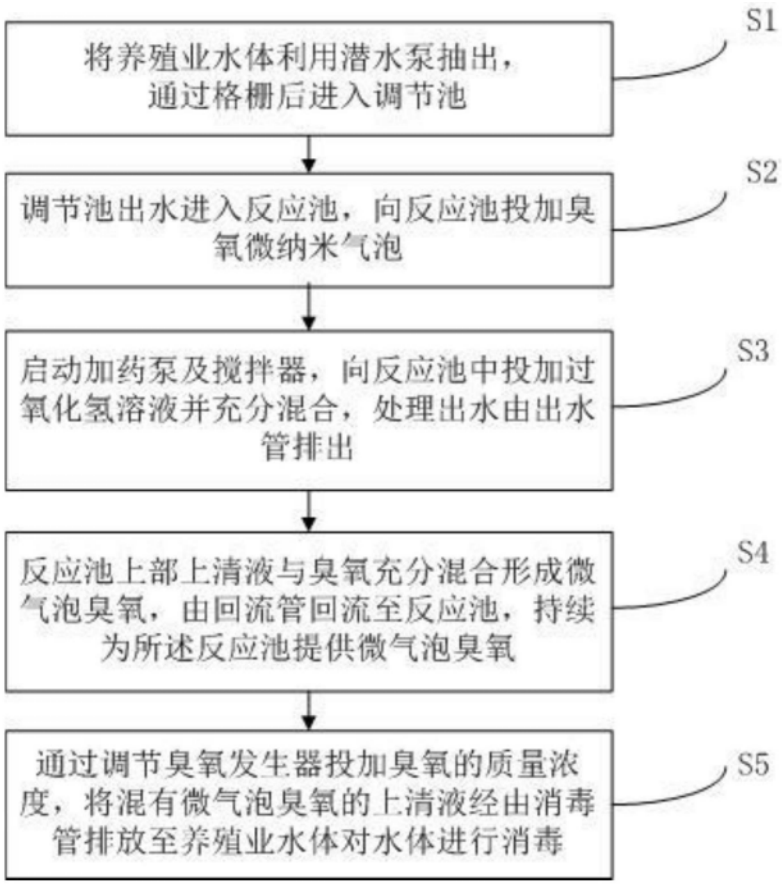

S1
将养殖业水体利用潜水泵抽出，通过格栅后进入调节池
S2
调节池出水进入反应池，向反应池投加臭氧微纳米气泡
S3
启动加药泵及搅拌器，向反应池中投加过氧化氢溶液并充分混合，处理出水由出水管排出
S4
反应池上部上清液与臭氧充分混合形成微气泡臭氧，由回流管回流至反应池，持续为所述反应池提供微气泡臭氧
S5
通过调节臭氧发生器投加臭氧的质量浓度，将混有微气泡臭氧的上清液经由消毒管排放至养殖业水体对水体进行消毒

图2

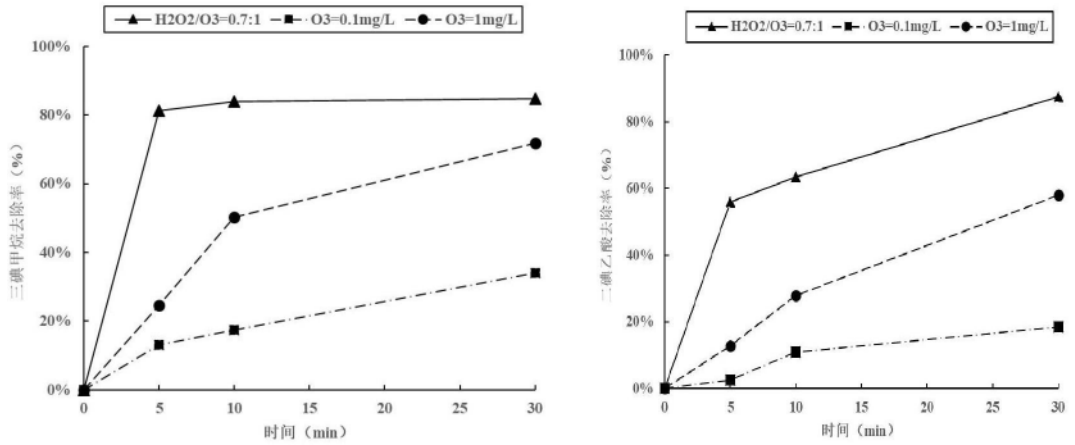

H2O2/O3=0.7:1
O3=0.1mg/L
O3=1mg/L
三碘甲烷去除率（%）
二碘乙酸去除率（%）
时间（min）
100%
80%
60%
40%
20%
0%
0
5
10
15
20
25
30

图3

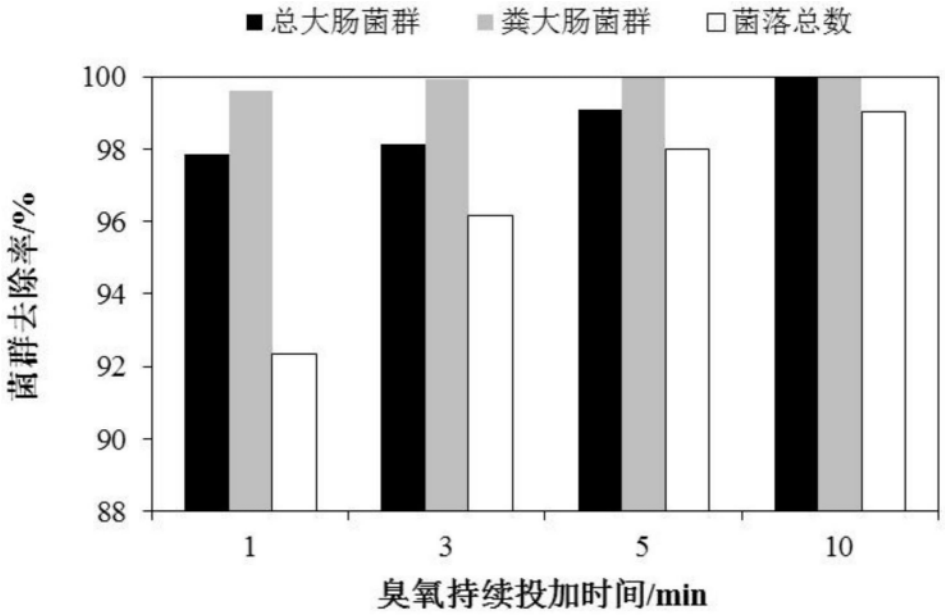

总大肠菌群
粪大肠菌群
菌落总数
菌群去除率/%
100
98
96
94
92
90
88
1
3
5
10
臭氧持续投加时间/min

图4