



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106830281 A

(43)申请公布日 2017.06.13

(21)申请号 201710051124.6

(22)申请日 2017.01.23

(71)申请人 哈尔滨工业大学

地址 150001 黑龙江省哈尔滨市南岗区西
大直街92号

(72)发明人 江进 高源 周扬 庞素艳

(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 1/76(2006.01)

C02F 1/72(2006.01)

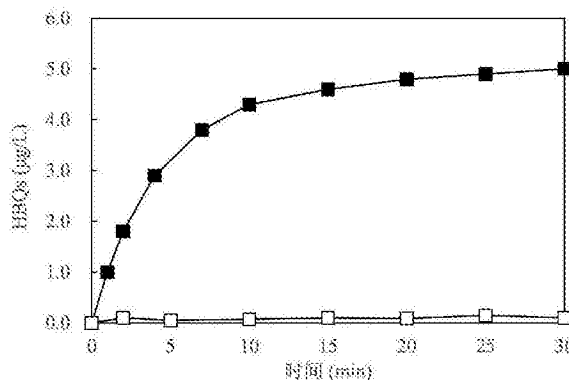
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种利用过硫酸盐原位控制液氯/氯胺消毒过程中非稳定性卤代消毒副产物的水处理方法

(57)摘要

一种利用过硫酸盐原位控制液氯/氯胺消毒过程中非稳定性卤代消毒副产物的水处理方法,涉及水处理方法。本发明解决了需要对卤代消毒副产物及其前体物进行氧化处理和亲核试剂易造成饮用水二次污染或液氯/氯胺大量消耗的问题。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,利用过硫酸盐的亲核水解作用对形成的非稳定性卤代消毒副产物进行分解脱毒,即完成。本发明具有以下优点:过硫酸盐具有极强的亲核能力,能够快速分解非稳定性卤代消毒副产物,且不消耗液氯、氯胺,可以实现卤代消毒副产物的原位高效转化脱毒;且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. 一种利用过硫酸盐原位控制液氯/氯胺消毒过程中非稳定性卤代消毒副产物的水处理方法,其特征在於一种利用过硫酸盐原位控制液氯/氯胺消毒过程中非稳定性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,即完成所述利用过硫酸盐原位控制液氯/氯胺消毒过程中非稳定性卤代消毒副产物的水处理方法,其中,过硫酸盐的浓度为 $0.1\sim 100\text{mg/L}$,所述待处理水为过滤处理后水、污水处理厂出水或地下水。

2. 根据权利要求1所述的一种利用过硫酸盐原位控制液氯/氯胺消毒过程中非稳定性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所述的一种利用过硫酸盐原位控制液氯/氯胺消毒过程中非稳定性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 $0.5\sim 90\text{mg/L}$ 。

4. 根据权利要求1或2所述的一种利用过硫酸盐原位控制液氯/氯胺消毒过程中非稳定性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 $1\sim 80\text{mg/L}$ 。

5. 根据权利要求1或2所述的一种利用过硫酸盐原位控制液氯/氯胺消毒过程中非稳定性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 $5\sim 50\text{mg/L}$ 。

6. 根据权利要求1或2所述的一种利用过硫酸盐原位控制液氯/氯胺消毒过程中非稳定性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 $10\sim 40\text{mg/L}$ 。

7. 根据权利要求1或2所述的一种利用过硫酸盐原位控制液氯/氯胺消毒过程中非稳定性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 $20\sim 30\text{mg/L}$ 。

8. 一种利用过硫酸盐原位控制液氯/氯胺消毒过程中非稳定性卤代消毒副产物的水处理方法,其特征在於一种利用过硫酸盐原位控制液氯/氯胺消毒过程中非稳定性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,同时投加过硫酸盐和碱的混合溶液,保持搅拌状态,即完成所述利用过硫酸盐原位控制液氯/氯胺消毒过程中非稳定性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 $1:1\sim 10$,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混合的混合物,所述待处理水为过滤处理后水、污水处理厂出水或地下水。

9. 根据权利要求8所述的一种利用过硫酸盐原位控制液氯/氯胺消毒过程中非稳定性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。

10. 根据权利要求8所述的一种利用过硫酸盐原位控制液氯/氯胺消毒过程中非稳定性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 $1:3\sim 8$ 。

一种利用过硫酸盐原位控制液氯/氯胺消毒过程中非稳定性 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,具体涉及一种控制消毒过程中非稳定性卤代消毒副产物的水处理方法。

背景技术

[0002] 液氯、氯胺消毒易形成消毒副产物,尤其一些非稳定性卤代消毒副产物,如:卤代醌(HBQs)、卤乙腈(HANs)、卤代乙酰胺(HAcAms)等,这些新发现且还未被纳入国家相应管理规定的消毒副产物对人体所产生的危害远大于三卤甲烷(THMs)和卤乙酸(HAAs)等已被纳入规定的消毒副产物,常以 $\mu\text{g}/\text{L}$ 水平存在于消毒后的饮用水中,虽然其平均浓度约为三卤甲烷的几分之一到几十分之一,但它们的慢性细胞毒性和急性遗传毒性是三卤甲烷的数百至数千倍,严重危害人们的饮水健康。因此,如何控制饮用水中非稳定性卤代消毒副产物(卤代醌、卤乙腈、卤代乙酰胺)是水处理研究领域的一大热点与难点。

[0003] 控制卤代消毒副产物的方法主要有两类:一类是在消毒之前进行预处理,去除水中消毒副产物的前体物,但这类方法存在不能将水中前体物完全去除的缺点;二类是对产生的消毒副产物进行去除,即使利用一些氧化技术能将卤代消毒副产物进行矿化,但由于液氯和前体物的存在,还会有卤代消毒副产物生成。

[0004] 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CN105712549A公开了一种抑制水中溴代含氮消毒副产物形成的方法,采用紫外光照射并投加氧化剂(双氧水或过碳酸钠),去除水中溴代含氮副产物的前体物。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。

[0005] 非稳定性卤代消毒副产物(如:卤代醌、卤乙腈、卤代乙酰胺)具有分子中与卤素相连的碳原子易受到亲核试剂进攻的特点,易发生亲核水解进行脱毒。利用亲核水解特性对液氯/氯胺消毒过程中产生的卤代消毒副产物进行控制,目前还没有这方面的研究报道。常见的亲核试剂有甲醇、过氧化氢等,但由于这些亲核试剂易造成饮用水的二次污染或液氯的大量消耗,因而难以在净水厂进行应用。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种利用过硫酸盐原位控制液氯/氯胺消毒过程中非稳定性卤代消毒副产物的水处理方法,解决需要对卤代消毒副产物及其前体物进行氧化处理和亲核试剂易造成饮用水二次污染或液氯/氯胺大量消耗的问题。

[0007] 本发明的一种利用过硫酸盐原位控制液氯/氯胺消毒过程中非稳定性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,即完成所述利用过硫酸盐原位控制液氯/氯胺消毒过程中非稳定性卤代消毒副产物的水处理方法,其中,过硫酸盐的浓度为0.1~100mg/L,所述待处理水为过滤处理后水、污水处理厂出水或地下水。

[0008] 本发明的一种利用过硫酸盐原位控制液氯/氯胺消毒过程中非稳定性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] 本发明的一种利用过硫酸盐原位控制液氯/氯胺消毒过程中非稳定性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] 本发明一种利用过硫酸盐原位控制液氯/氯胺消毒过程中非稳定性卤代消毒副产物的水处理方法的原理:液氯或氯胺进行消毒处理会形成非稳定性卤代消毒副产物(如:卤代醌、卤乙腈、卤代乙酰胺),其分子中与卤素相连的碳原子易受到亲核试剂过硫酸盐的进攻,能够快速发生亲核水解、脱毒,实现非稳定性卤代消毒副产物的原位控制。也就是说,非稳定性卤代消毒副产物一经形成就会快速与过硫酸盐发生亲核水解作用被分解脱毒。

[0011] 本发明的一种利用过硫酸盐原位控制液氯/氯胺消毒过程中非稳定性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进行应用;(2)过硫酸盐具有极强的亲核能力,能够快速分解非稳定性卤代消毒副产物;(3)过硫酸盐不消耗液氯、氯胺,能够与液氯、氯胺共存;(4)可以实现非稳定性卤代消毒副产物的原位高效转化脱毒;(5)操作简单方便、不需要额外增加设备、处理成本低。

附图说明

[0012] 图1是实施例一中利用过硫酸盐原位控制液氯消毒过程中卤代消毒副产物卤代醌的去除效果图;其中,■表示液氯消毒过程中形成的卤代醌,□表示过一硫酸钾去除液氯消毒过程中形成的卤代醌。

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过硫酸盐原位控制液氯/氯胺消毒过程中非稳定性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,即完成所述利用过硫酸盐原位控制液氯/氯胺消毒过程中非稳定性卤代消毒副产物的水处理方法,其中,过硫酸盐的浓度为0.1~100mg/L,所述待处理水为过滤处理后水、污水处理厂出水或地下水。

[0015] 本实施方式一种利用过硫酸盐原位控制液氯/氯胺消毒过程中非稳定性卤代消毒副产物的水处理方法的原理:液氯或氯胺进行消毒处理会形成非稳定性卤代消毒副产物(如:卤代醌、卤乙腈、卤代乙酰胺),其分子中与卤素相连的碳原子易受到亲核试剂过硫酸盐的进攻,能够快速发生亲核水解、脱毒,实现非稳定性卤代消毒副产物的原位控制。也就是说,非稳定性卤代消毒副产物一经形成就会快速与过硫酸盐发生亲核水解作用被分解脱毒。

[0016] 本实施方式的一种利用过硫酸盐原位控制液氯/氯胺消毒过程中非稳定性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进行应用;(2)过硫酸盐具有极强的亲核能力,能够快速分解非稳定性卤代消毒副产物;(3)过硫酸盐不消耗液氯、氯胺,能够与液氯、氯胺共存;(4)可以实现非稳定性卤代消毒副产物的原位高效转化脱毒;(5)操作简单方便、不需要额外增加设备、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0.2~90mg/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0.5~80mg/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1~70mg/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2~60mg/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。

[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] 本实施方式中过二硫酸盐为混合物时，以任意比混合。

[0031] 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。

[0032] 本实施方式中过一硫酸盐和过二硫酸盐间以任意比混合，过一硫酸盐为混合物时，以任意比混合，过二硫酸盐为混合物时，以任意比混合。

[0033] 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。

[0034] 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。

[0035] 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。

[0036] 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。

[0037] 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。

[0038] 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。

[0039] 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。

[0040] 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。

[0041] 本实施方式中过二硫酸盐为混合物时，以任意比混合。

[0042] 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。

[0043] 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。

[0044] 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。

[0045] 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。

[0046] 通过以下实施例验证本发明的有益效果:

[0047] 本实施例的一种利用过硫酸盐原位控制液氯/氯胺消毒过程中非稳定性卤代消毒副产物的水处理方法,其是通过以下步骤实现的:在过滤处理后水中投加液氯进行消毒处理,同时投加过一硫酸钾和氢氧化钠溶液,保持搅拌,即完成所述利用过硫酸盐原位控制液氯/氯胺消毒过程中卤代消毒副产物的水处理方法,其中,过一硫酸钾的浓度为5mg/L,过一硫酸钾和氢氧化钠的摩尔比为1:2。

[0048] 本实施例的利用过硫酸盐原位控制液氯消毒过程中卤代消毒副产物卤代醌(HBQs)的效果见图1。由图1可知,在液氯消毒过程中,随着反应时间的进行卤代醌逐渐生成,反应30min时,卤代醌的累积浓度达到5 μ g/L;利用本实施例的方式在液氯消毒的过程中同时投加过一硫酸钾和氢氧化钠溶液,几乎检测不到卤代醌生成。

[0049] 由此可见,本实施例的利用过硫酸盐原位控制液氯/氯胺消毒过程中非稳定性卤代消毒副产物的水处理方法具有比较突出的优势。

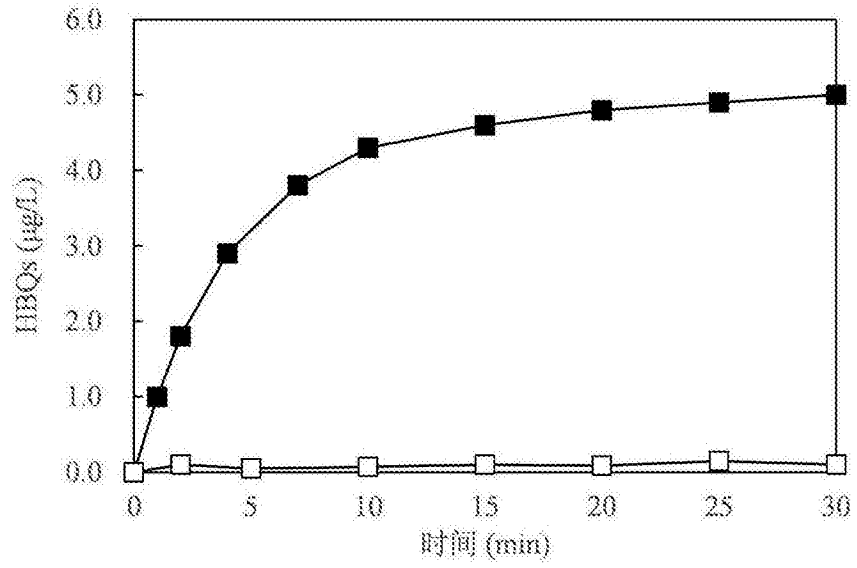


图1