



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104944512 A

(43) 申请公布日 2015. 09. 30

(21) 申请号 201510338111. 8

(22) 申请日 2015. 06. 17

(71) 申请人 张易祥

地址 313000 浙江省湖州市吴兴区龙泉街道
学士路 1 号

(72) 发明人 胡晓斌 张易祥 吴湘 张荣飞

(74) 专利代理机构 北京众合诚成知识产权代理
有限公司 11246

代理人 袁彩君

(51) Int. Cl.

C02F 1/32(2006. 01)

C02F 1/28(2006. 01)

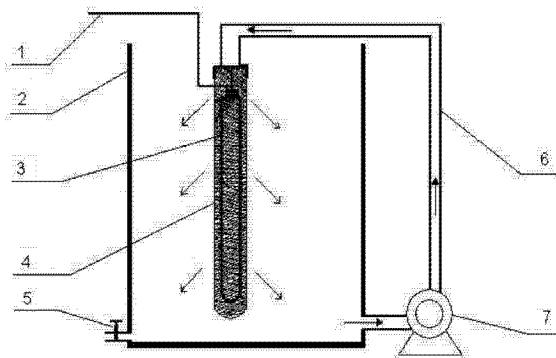
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种有效降解水中藻毒素的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种有效降解水中藻毒素的方法。包括如下处理步骤,(1) 在醇-水混合溶剂中加入微囊藻毒素 MC-LR, 振荡使其完全溶解; 加入六氟钛酸铵、硼酸、六氟硅酸铵, 在恒温 35°C 的条件下反应 15 至 25 小时; 将石英纤维滤带浸入其中, 之后取出晾干, 400°C 温度煅烧 2 至 2.5 小时, 升温速率为 10°C /min, 冷却后取出, 获得负载有分子印迹功能的二氧化钛多孔微球的石英纤维滤带; (2) 将制得的负载有分子印迹功能的二氧化钛多孔微球的石英纤维滤带根据紫外灯管的外形缝制成可套在紫外灯管外面的滤套; (3) 将可浸没于水中的紫外灯管插入滤套内, 然后置于一装有微囊藻毒素污染水的光反应容器中。本发明降解水中藻毒素的效率较高。



1. 一种有效降解水中藻毒素的方法,其特征在于:包括如下处理步骤,

(1) 在醇-水混合溶剂中加入微囊藻毒素 MC-LR,微波振荡使其完全溶解,醇为甲醇或乙醇,醇与水的体积比为 0.5:10 至 1.5:10;然后加入六氟钛酸铵、硼酸、六氟硅酸铵,充分搅拌,在恒温 35°C 的条件下反应 15 至 25 小时;将石英纤维滤带浸入其中,待吸附粉末颗粒物后,取出晾干,再将吸附有粉末颗粒物的石英纤维滤带在 400°C 温度煅烧 2 至 2.5 小时,升温速率为 10°C /min,冷却后取出,获得负载有分子印迹功能的二氧化钛多孔微球的石英纤维滤带;

(2) 将制得的负载有分子印迹功能的二氧化钛多孔微球的石英纤维滤带根据紫外灯管的外形缝制成可套在紫外灯管外面的滤套;

(3) 将可浸没于水中的紫外灯管插入滤套内,然后置于一装有微囊藻毒素污染水的光反应容器中。

2. 如权利要求 1 所述的一种有效降解水中藻毒素的方法,其特征在于:所述滤套的直径比紫外灯管的直径大 1-3cm。

3. 如权利要求 1 所述的一种有效降解水中藻毒素的方法,其特征在于:所述光反应容器中设置有循环水系统,使被处理的水从滤套上端口流入,从滤套的四周及底部滤出。

一种有效降解水中藻毒素的方法

技术领域：

[0001] 本发明涉及水体微污染物光降解技术领域，特别涉及一种有效降解水中藻毒素的方法。

背景技术：

[0002] 微囊藻毒素是有毒蓝藻产生的代谢物。微囊藻毒素可改变多种酶活性，引起细胞内一系列生理生化反应紊乱，导致肝细胞损伤，促进肿瘤的发生，可引起原发性肝癌和大肠癌。微囊藻毒素同时还具有多器官毒性、遗传毒性、神经毒性、免疫毒性，并能引起受试生物发育异常，其毒性效应范围十分广泛。世界卫生组织 (WHO) 推荐的饮用水中藻毒素以 MC-LR 代表的上限值为 $1.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。藻毒素在可见光照射下较稳定，但在紫外光照射下不稳定。

[0003] 针对微污染水源水的特点，国内外普遍采用生物降解、化学氧化、膜分离技术、吸附剂吸附等处理方法。这些技术存在着处理时间长、处理成本高、效率低等问题。目前，高级氧化技术在水处理中越来越受到重视。高级氧化技术处理污染水的方法通常包括：直接光解，光催化降解、Fenton 和类 Fenton 降解，臭氧氧化等方法。这类方法的优势在于设备简单，可以彻底氧化污染物。但由铁或铁氧化物和双氧水构成的类 Fenton 氧化体系会产生大量铁泥，使催化剂的催化效率很快降低，同时也给后续处理带来困难。对于在紫外光照射下不稳定的污染物，直接光解是一种简便有效的方法。

[0004] 目前，利用紫外光对污染物进行直接光解或光催化降解的方式有：直接把灯放入水中，称为浸没式，或者把紫外线灯放入套管里使用，称为过流式。

[0005] 公开号为 CN103121733A 专利申请书中介绍了一种浸入式紫外光接触降解水中微污染有机物的装置，即把一只功率为 40-60W、主波长 185nm 的汞灯插入一个圆柱形容器中以降解污染物。公开号为 CN101805040A 专利申请书中介绍了一种处理难降解有机物的光催化反应器，主要特点就是把一短波紫外灯装在石英套管中插入反应容器中，反应容器配有空气泵和循环水泵。目前，这类反应器存在的一个主要问题就是光效率不高。事实上，水对紫外光的吸收非常强烈，特别是对波长为 200nm 左右的紫外光。实际测量表明，200nm 的紫外光穿过盛有不同水样的 1cm 宽石英比色皿后，透过率分别为纯水 62%，湖水 27%，自来水 5% 和河水 1.5% 左右。185nm 的紫外光穿过盛有不同水样的 1cm 宽石英比色皿后，透过率分别为纯水 100%，自来水 89%，湖水 74% 和河水 51%。254nm 的紫外光穿过盛有不同水样的 1cm 宽石英比色皿后，透过率分别为纯水 91%，自来水 84%，湖水 67% 和河水 45%，见附图 1。通过朗伯-比尔定律进行计算可知，在湖水中距紫外灯 3cm、5cm 和 10cm 处，185nm 的紫外光强度分别只有原有辐射强度的 41%，23%，5.3% 左右；254nm 的紫外光强度分别只有原有辐射强度的 31%，14%，1.9% 左右。在河水中距紫外灯 3cm、5cm 和 10cm 处，185nm 的紫外光强度分别只有原有辐射强度的 13%，3.4%，0.1% 左右；254nm 的紫外光强度分别只有原有辐射强度的 9.3%，1.9%，0.037% 左右。

[0006] 由此可见，利用目前的浸入式和过流式紫外光反应器处理水中污染物时，紫外光的绝大部分辐射能都被水吸收，而污染物分子吸收的紫外光只占很小一部分，特别是随着

紫外灯距离的增加,紫外辐射强度的衰减非常大。无论是主波长在 185nm 还是 254nm 的紫外灯,在距离其 5cm 处,有效的紫外辐射已很微弱,在距灯 10cm 处,紫外辐射已衰减至百分之五,甚至万分之四以下。因此,目前的紫外反应器反应效率不高且存在着极大的能量浪费。

[0007] 如何将水中可光解的微污染物分子富集在紫外辐射灯管的近距离内,充分利用紫外辐射有效降解污染物是现有光降解装置面临的难题。

[0008] 分子印迹材料因其具有与模版分子空间尺寸对应的孔结构,能选择性地吸附模板分子而使其具有独特的高选择性吸附功能。石英纤维具有良好的机械性能、耐高温性能和紫外光透过性能。

发明内容:

[0009] 本发明的目的是克服现有技术的不足,提供一种有效降解水中藻毒素的方法,其将负载有分子印迹功能的二氧化钛多孔微球的石英纤维滤套与紫外光源配合使用,对微污染水中微囊藻毒素 MC-LR 进行选择性和光降解的方法,有效提高水中藻毒素的降解效率。

[0010] 本发明解决所述技术问题的方案为:一种有效降解水中藻毒素的方法,包括如下处理步骤,

[0011] (1) 在 200mL 醇-水混合溶剂中加入微囊藻毒素 MC-LR 1.08g,微波振荡使其完全溶解,醇为甲醇或乙醇,醇与水的体积比为 0.5:10 至 1.5:10;然后加入六氟钛酸铵 3.96g、硼酸 1.55g、六氟硅酸铵 0.71g,充分搅拌,在恒温 35℃ 的条件下反应 15 至 25 小时;将石英纤维滤带浸入其中,待吸附粉末颗粒物后,取出晾干,再将吸附有粉末颗粒物的石英纤维滤带在 400℃ 温度煅烧 2 至 2.5 小时,升温速率为 10℃ /min,冷却后取出,获得负载有分子印迹功能的二氧化钛多孔微球的石英纤维滤带;

[0012] (2) 将制得的负载有分子印迹功能的二氧化钛多孔微球的石英纤维滤带根据紫外灯管的外形缝制成可套在紫外灯管外面的滤套;

[0013] (3) 将可浸没于水中的紫外灯管插入滤套内,然后置于一装有微囊藻毒素污染水的光反应容器中。

[0014] 作为改进,所述滤套的直径比紫外灯管的直径大 1-3cm。

[0015] 作为改进,所述光反应容器中设置有循环水系统,使被处理的水从滤套上端口流入,从滤套的四周及底部滤出。

[0016] 本发明的有益效果主要体现在:负载有分子印迹功能的二氧化钛多孔微球的石英纤维滤套既是一种纯无机材料组成的对微囊藻毒素 MC-LR 的高选择性吸附剂,又是一种光催化剂,复合材料有良好的机械性能和紫外光透过性,集对目标物的富集、直接光解和光催化降解于一体。本发明与专利公开号为 CN103121733A 的相关专利“浸入式紫外光接触降解水中有机污染物的方法”及专利公开号为 CN101805040A 的相关专利“一种处理难降解有机物的光催化反应器”的主要不同在于:本发明通过制备和使用负载有分子印迹功能的二氧化钛多孔微球的石英纤维滤套套在紫外灯外面,通过循环水系统使污染水从滤套口流进,使待降解分子富集在距离紫外辐射源不大于 2cm 的范围内,从而达到高效利用紫外辐射的目的,极大程度上降低了水体对紫外光的无效吸收。

[0017] 本发明与专利公开号为 CN102491484A 的相关专利“玻璃纤维布上负载 TiO₂的

光催化剂在处理微囊藻毒素中的应用”的显著不同点在于：1. 本发明的创新之处在于根据常见水体中紫外辐射强度随其在水中传播距离的增加而迅速衰减的事实，通过选择性吸附作用将藻毒素富集在与紫外光源很接近的范围内，以实现紫外光的高效利用，重点在于如何实现近距离内充分利用紫外辐射能量对污染物进行高效光解。而专利公开号为 CN102491484A 的相关专利的重点在于制备负载有 TiO_2 涂层的玻璃纤维布的方法。2. 本发明所使用材料之一为石英纤维，关键在于石英纤维具有极高的紫外光透过性，而专利公开号为 CN102491484A 的相关专利中使用的玻璃纤维不具备这个特点。3. 本发明的关键点在于提供了一种通过选择性吸附滤套把污染物富集在紫外光源有效辐射范围的方法，而专利公开号为 CN102491484A 的相关专利中无此项内容。

[0018] 另外，本发明中具有印迹功能的 TiO_2 - SiO_2 粒子与石英纤维经煅烧后结合牢固，性能稳定，纯粹无机材料的印迹化合物材料能耐紫外辐射，可重复利用。本方法在处理含藻毒素的微污染水时无需加其它试剂，同时不会给已处理过的水带来新的污染。

附图说明

[0019] 图 1 为纯水、自来水、湖水、河水等四种不同来源的水对紫外辐射的吸收曲线。

[0020] 图 2 为本发明方法制备的具有分子印迹功能的二氧化钛多孔微球的 X 射线晶体衍射 (XRD) 图。

[0021] 图 3 为本发明所使用的市售石英纤维图。

[0022] 图 4 为本发明提供的光反应装置结构示意图。其中，1 为连接在紫外灯 3 上的电源线，紫外灯置于滤套 4 中，安装在水管 6 的出水口端，向带有水阀 5 和水泵 7 的反应器 2 中注入微污染废水，启动紫外灯和水泵即可实现藻毒素的高效降解，图中箭头所示为水流方向。

[0023] 图 5 为利用本发明方法的不同半径滤套 - 紫外灯降解与普通紫外降解装置对模拟水样中藻毒素的降解曲线比较图。

[0024] 图 6 为本发明重复使用效果图。

具体实施方式

[0025] 以下通过具体实例进一步说明本发明。

[0026] 实施例 1

[0027] 在 100mL 醇 - 水混合溶剂中加入微囊藻毒素 MC-LR 2mg ($2 \mu\text{M}$)，溶解，醇为甲醇或乙醇，醇与水的体积比为 0.5:10 至 1.0:10。然后加入六氟钛酸铵 1.98g (0.05M)、硼酸 0.78g (0.12M) 和六氟硅酸铵 0.36g (0.01M)，充分搅拌，在恒温 35°C 的条件下反应 15 小时。将反应生成的粉末颗粒均匀涂布于长 30cm，宽 25cm 的石英纤维滤带上，晾干，然后将其置于 400°C 温度煅烧 2 至 2.5 小时，升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，冷却后取出，获得负载有分子印迹功能的二氧化钛多孔微球的石英纤维滤带。

[0028] 将制得的负载有分子印迹功能的二氧化钛多孔微球的石英纤维滤带缝制成长 30cm，直径 8cm 的滤套，对称地套在一支长 25cm，直径 6cm，功率 100W，主波长 180nm 的可浸没于水中的紫外灯外面，置于光反应容器中，然后将其垂直安装在循环水的出水口，见附图 4。反应容器中装入 15L 微囊藻毒素 MC-LR 浓度为 4.5ppm 的模拟污染水样，打开循环水系统和紫外灯，水中微囊藻毒素在 2min 内被完全去除。

[0029] 同本实施例中的反应条件,将反应生成的粉末颗粒均匀涂布于边长分别为 30cm 和 32cm 的石英纤维滤带上,按上面步骤制得负载有分子印迹功能的二氧化钛多孔微球的石英纤维滤带。将制得的负载有分子印迹功能的二氧化钛多孔微球的石英纤维滤带缝制成长 30cm,直径 10cm 的滤套,对称地套在同样的紫外灯外面,置于光反应容器中,然后将其垂直安装在循环水的出水口,见附图 2。反应容器中装入 15L 微囊藻毒素 MC-LR 浓度为 4.5ppm 的模拟污染水样,打开循环水系统和紫外灯,水中微囊藻毒素在 12min 内被完全去除。

[0030] 同本实施例中的反应条件,将反应生成的粉末颗粒均匀涂布于边长分别为 30cm 和 44cm 的石英纤维滤带上,按上面步骤制得负载有分子印迹功能的二氧化钛多孔微球的石英纤维滤带。将制得的负载有分子印迹功能的二氧化钛多孔微球的石英纤维滤带分别缝制成长 30cm,直径 14cm 的滤套,对称地套在同样的紫外灯外面,置于光反应容器中,然后将其垂直安装在循环水的出水口,见附图 4。反应容器中装入 15L 微囊藻毒素 MC-LR 浓度为 4.5ppm 的模拟污染水样,打开循环水系统和紫外灯,水中微囊藻毒素在 30min 内被完全去除。

[0031] 实验结果表明,本发明能高效利用紫外辐射,大幅度提高藻毒素的降解效率,见附图 5。

[0032] 实施例 2

[0033] 在 200mL 醇-水混合溶剂中加入天然水华蓝藻微囊藻毒素的提取物 200mg, (0.2mM),溶解,醇为甲醇或乙醇,醇与水的体积比为 0.5:10 至 1.0:10。然后加入六氟钛酸铵 1.98g (0.05M)、硼酸 0.78g (0.12M) 和六氟硅酸铵 0.36g (0.01M),充分搅拌,在恒温 35℃ 的条件下反应 15 小时。将反应生成的粉末颗粒均匀涂布于长 30cm,宽 25cm 的石英纤维滤带上,晾干,然后将其置于 400℃ 温度煅烧 2 至 2.5 小时,升温速率为 10℃ /min,冷却后取出,获得负载有分子印迹功能的二氧化钛多孔微球的石英纤维滤带。

[0034] 将制得的负载有分子印迹功能的二氧化钛多孔微球的石英纤维滤带分别缝制成长 30cm,直径 8cm 的滤套,对称地套在一支长 25cm,直径 6cm,功率 100W,主波长 180nm 的可浸没于水中的紫外灯外面,置于光反应容器中,然后将其垂直安装在循环水的出水口,见附图 2。反应容器中装入 15L 微囊藻毒素 MC-LR 浓度为 10ppm 的模拟污染水样,打开循环水系统和紫外灯,水中微囊藻毒素在 3min 内被完全去除。

[0035] 实验结果表明,本发明能高效利用紫外辐射,大幅度提高藻毒素的降解效率,重复使用多次后效果无明显下降,见附图 6。

[0036] 本发明并不限于以上具体实施例。

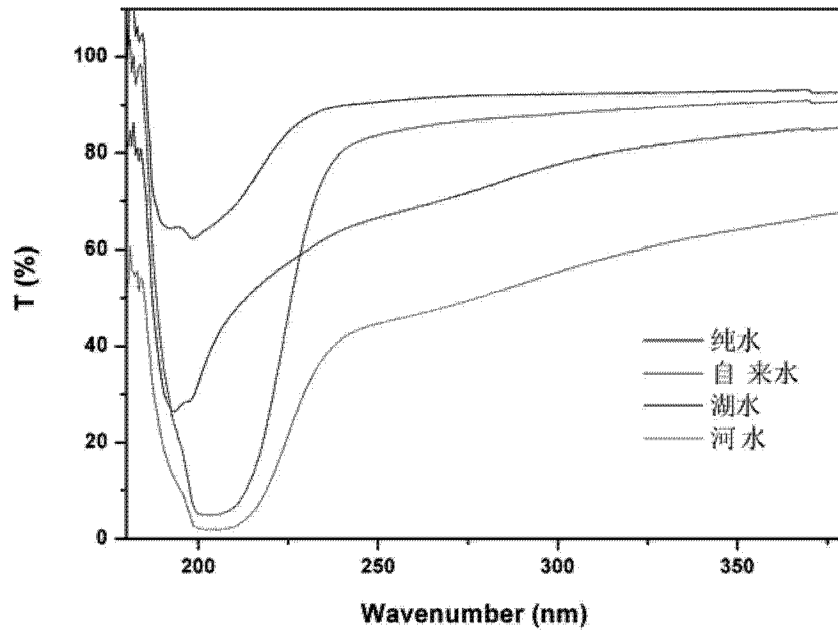


图 1

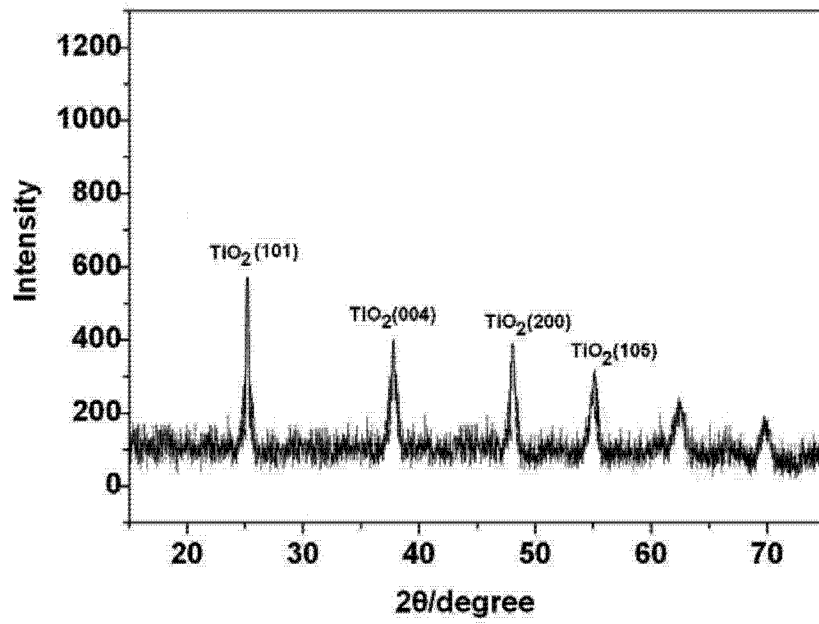


图 2

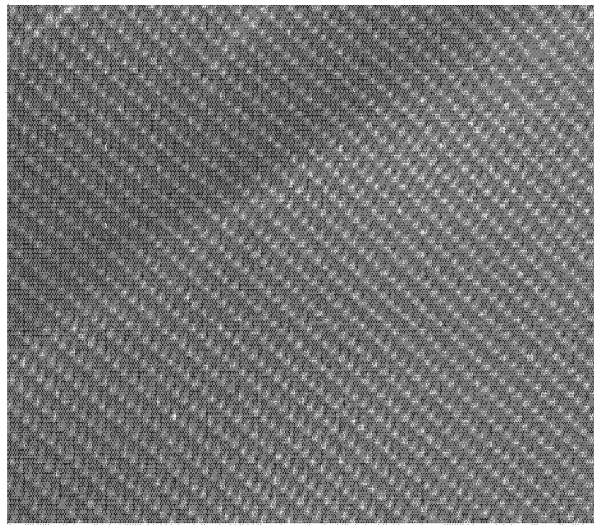


图 3

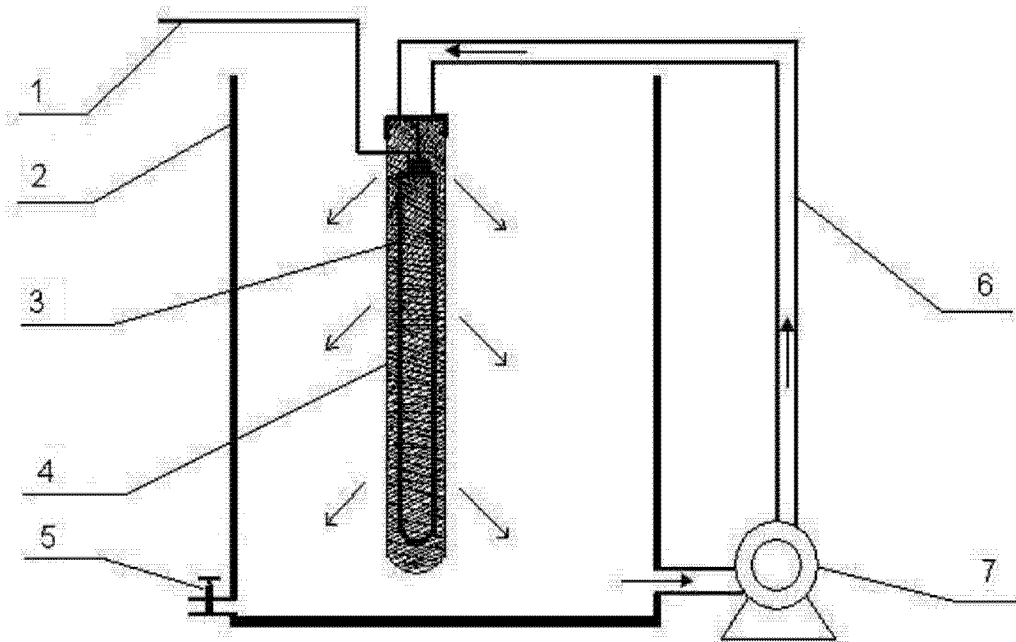


图 4

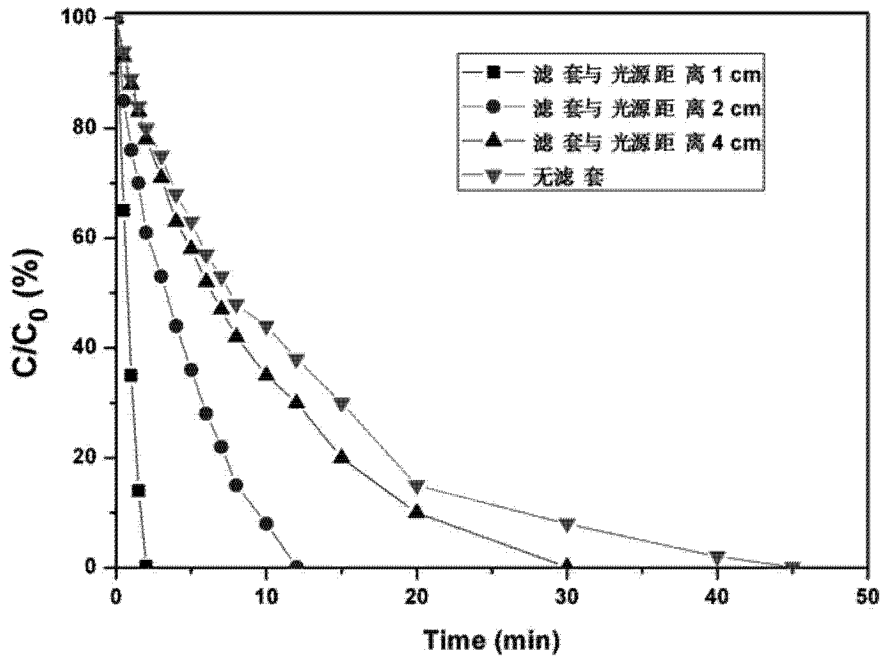


图 5

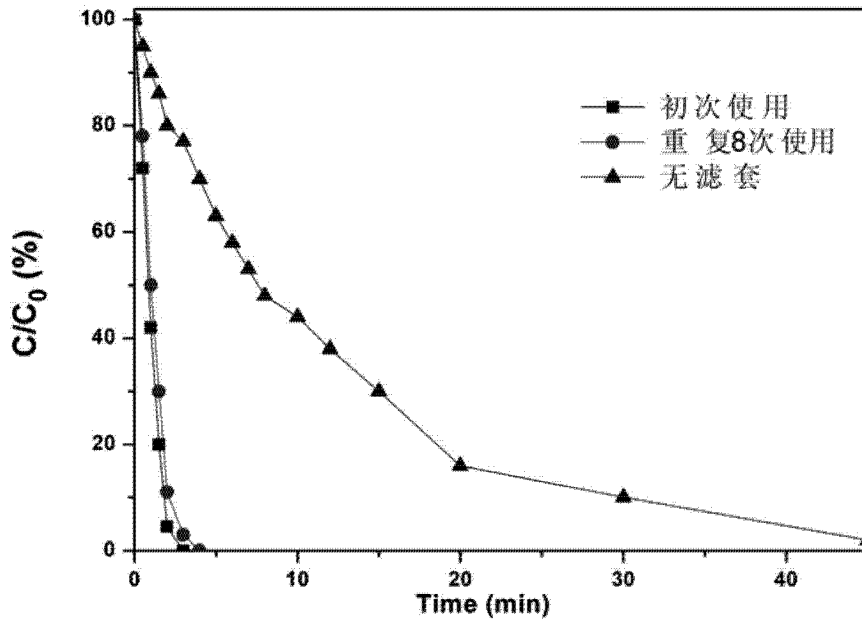


图 6