

(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
2016 年 12 月 8 日 (08.12.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/192144 A1

- (51) 国际专利分类号:
C02F 1/52 (2006.01) *B01D 21/01* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/082136
- (22) 国际申请日: 2015 年 6 月 23 日 (23.06.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510301771.9 2015 年 6 月 5 日 (05.06.2015) CN
- (71) 申请人: 南京大学 (NANJING UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。
- (72) 发明人: 张淑娟 (ZHANG, Shujuan); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。王 晓萌 (WANG, Xiaomeng); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。李明慧 (LI, Minghui); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。宋孝杰 (SONG, Xiaojie); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。吴兵党 (WU, Bingdang); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。
- (74) 代理人: 江苏圣典律师事务所 (JIANGSU SUNDAY LAW FIRM); 中国江苏省南京市建邺区南湖路 58 号 10 楼, Jiangsu 210017 (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, 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, KN, KP, KR, 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:

— 发明人资格(细则 4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: TiO₂-BASE COAGULANT AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种 TiO₂基混凝剂及其应用

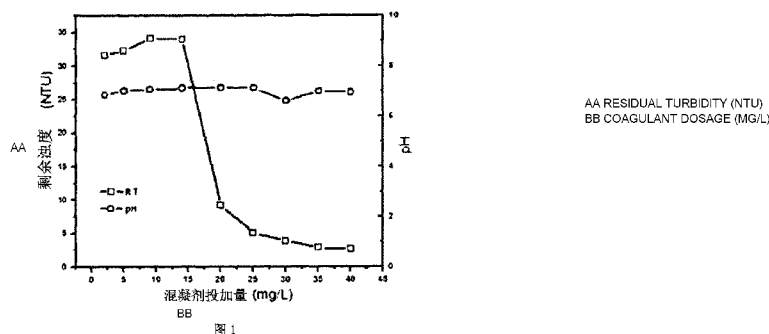


图 1

(57) Abstract: A TiO₂-base coagulant. The TiO₂-base coagulant is obtained by means of the following method: uniformly mixing acetylacetone and ethyl alcohol, and dropwise adding titanium tetrachloride to form liquid A; mixing deionized water and the ethyl alcohol to form liquid B; dropwise adding the liquid B into the liquid A, stirring the liquid to form sol, aging the sol till the weight is constant, so as to obtain a TiO₂-base coagulant. The TiO₂-base coagulant is good in coagulation effect and high in stability, and overcomes the defect of over-low pH value of coagulated effluent caused by strong acidity of current inorganic titanium salts. Also provided is application of the TiO₂-base coagulant in wastewater treatment and an algae bloom water body.

(57) 摘要: 一种 TiO₂基混凝剂, 通过如下方法获得: 将乙酰丙酮与乙醇混合均匀后, 滴入四氯化钛, 为 A 液; 将去离子水与乙醇混合成 B 液; 将 B 液滴入 A 液中, 搅拌至溶胶, 然后老化至恒重, 即获得 TiO₂基混凝剂。该 TiO₂基混凝剂混凝效果好、稳定性高, 克服了目前无机钛盐强酸性导致混凝出水 pH 值过低的缺点。还提供了一种 TiO₂基混凝剂在废水处理和藻类爆发水体中的应用。

WO 2016/192144 A1

一种 TiO_2 基混凝剂及其应用

技术领域

本发明涉及水处理技术领域，特别是一种 TiO_2 基混凝剂及其应用。

背景技术

混凝沉淀是饮用水和废水处理技术中常用的单元操作，其中铝盐和铁盐类无机混凝剂是目前使用最为广泛的混凝剂，但是以铝盐混凝剂处理后的水中存在铝含量超标的问题，长期饮用铝超标的水会引起老年痴呆；而铁盐混凝剂虽然不具有生物毒性，但如果过量投加会使处理后的水色度增加，而且水解产生的铁离子对水处理设备存在强腐蚀性；此外，在使用铝盐或铁盐混凝剂时，均产生大量化学污泥，不恰当的污泥处理即可能带来严重的二次污染，因此，新型、高效且能满足当代水和废水处理要求的无机混凝剂的开发成为近年来混凝的研究热点。

钛盐是近年来逐渐受到研究人员关注的一类新型水处理剂，与传统混凝剂铁盐、铝盐相比，钛盐具有更强的电中和能力，所形成的絮体大而密实、沉降速度快，更有利于固液分离，提高去污效果；此外，钛盐对水处理设备腐蚀性小，不会引起色度问题，且钛不具有毒性，水体中残留的钛对人体健康不构成威胁。同时已有研究报道 TiCl_4 在低温条件下，混凝效果明显优于传统铝盐和铁盐混凝剂，这对我国西北及东北地区冬季废水的处理具有十分重要的现实意义；此外，相关研究报道，硫酸钛和四氯化钛用作混凝剂时，对有机物去除率明显高于传统铝盐和铁盐，且混凝后所得污泥经高温煅烧后，可得具有广泛应用价值的二氧化钛光催化剂，有效解决了混凝过程中产生的大量污泥的后续处理问题，具有水质净化和污泥回用的双重功效。

但是，四氯化钛和硫酸钛等钛盐混凝剂在使用过程中，由于本身呈强酸性且

Ti^{4+} 在水解作用下会释放出大量的 H^+ ，导致混凝后出水 pH 值偏低，影响出水的进一步利用；另一方面，四氯化钛和硫酸钛等钛盐在水中水解速度非常迅速，不能形成最有效的钛羟基水解产物，影响混凝效能的发挥。通过人工控制的方法对混凝剂进行修饰，可以达到更好的混凝效果。基于钛盐的水解特性，目前主要采用通过制备聚合钛盐混凝剂或与有机高分子絮凝剂复配的方法，对钛盐无机混凝剂进行优化。专利 CN102701387A 公开了一种四氯化钛与聚二甲基二烯丙基氯化铵无机有机复合絮凝剂，该发明通过无机絮凝剂和有机高分子絮凝剂的复配使用克服单一絮凝剂的不足，提高适应范围，降低残留金属离子浓度，减少二次污染；专利 CN103964554A 公开了一种聚合硫酸钛-聚二甲基二烯丙基氯化铵复合混凝剂，其利用硫酸钛的水解特性，首先通过加碱预水解硫酸钛制备出聚合硫酸钛，再通过与有机高分子絮凝剂复配得到稳定性较高的混凝剂材料。预制聚合钛盐混凝剂和与有机高分子混凝剂复配的方法虽然提高了混凝效果，拓宽了混凝剂的应用范围，但这两种材料均需要在使用前对无机钛盐进行现场制备，过程繁琐，且配制好的液体不宜长时间存放，降低了钛盐混凝剂在水处理使用过程中的时效性。因此，寻求钛盐混凝剂更高效方便的前处理方法，具有重要的意义。

溶胶-凝胶法是制备二氧化钛材料的一种常用方法，其以无机钛盐或钛醇酯为原料，经水解直接形成溶胶，再进一步缩聚得到凝胶，凝胶经煅烧处理后得到二氧化钛颗粒。在溶胶-凝胶制备过程中，通常通过加入水解抑制剂来调节水解-缩聚的速率以控制凝胶的合成。最终所得材料的性能可通过调节溶胶阶段各组分的比例来实现。溶胶-凝胶法制备二氧化钛的工艺通常以 TiO_2 纳米颗粒为终产物，用于光催化降解等领域。对于合成过程中的中间体— TiO_2 干凝胶的关注甚少，目前仅有将 TiO_2 干凝胶用作吸附剂的少数报道。例如，专利 ZL

201210509803.3 公开了一种可用作吸附剂的 TiO_2 干凝胶材料及其制备方法与应用。该专利利用钛酸四丁酯为钛源，乙酰丙酮为水解抑制剂，通过调节原料的配比，利用溶胶-凝胶法合成了一种 TiO_2 干凝胶。该干凝胶对偶氮染料具有良好的吸附性能，吸附容量可与常规的活性炭材料相媲美。需要注意的是作为吸附剂使用的 TiO_2 干凝胶是不溶于水的。对于混凝剂而言，良好的水溶性是其发挥絮凝沉降性能的一个重要前提条件。目前尚未见有水溶性 TiO_2 干凝胶材料的公开报道。无机钛盐作为混凝剂使用时存在的最突出的问题是：水解速率过快以及由此所导致的出水 pH 偏低。为克服这一问题，通过溶胶-凝胶法对无机钛盐进行改性处理，所得水溶性 TiO_2 干凝胶的水解速率可控，具有作为混凝剂使用的潜力。目前尚未见有将 TiO_2 基材料用作混凝剂进行水处理的报道。

发明内容

针对上述问题，本发明提供一种 TiO_2 基混凝剂，可广泛应用于废水处理领域和藻类爆发的天然水体，混凝效果好，沉淀率高，本发明是这样实现的：

一种 TiO_2 基混凝剂，其特征在于，该混凝剂是通过如下方法获得的：

(a) 将乙酰丙酮与乙醇按体积比 1:7~166 混合均匀后，滴入四氯化钛，然后以 100~300 rpm 的速率搅拌 10min，获得 A 液；所滴入四氯化钛与乙酰丙酮的摩尔比为 32~2.7:1；

(b) 将体积比为 1:2~23 的去离子水与乙醇混合成 B 液；

(c) 将 B 液滴入 A 液中，然后以 100~300 rpm 的速率搅拌 30-60min，获得溶胶；所加入的去离子水与四氯化钛的摩尔比为 1~8:1；

(d) 将溶胶置于 15~55℃ 温度下老化至恒重，即获得所述 TiO_2 基混凝剂。

进一步，本发明中，步骤 c 所述将 B 液滴入 A 液中是指，将 B 液以 0.5-1.5 mL/min 的滴加速率逐滴滴入 A 液中。

本发明所述的 TiO_2 基混凝剂在废水处理中的应用。

进一步，本发明所述 TiO_2 基混凝剂在废水处理中的应用是指：将废水 pH 值调整为 4~11，将 TiO_2 基混凝剂以 20~100 mg/L 的投加量投入废水中，用以沉降污染物。

本发明所述的 TiO_2 基混凝剂在藻类爆发水体处理中的应用。

进一步，本发明所述的 TiO_2 基混凝剂在藻类爆发水体处理中的应用是指：将废水 pH 值调整为 6~10，将 TiO_2 基混凝剂以 20~100 mg/L 的投加量投入藻类爆发水体中，用以沉降污染物。

本发明中，废水包括工业废水和生活污水，藻类爆发水体为天然水体。

本发明采用溶胶-凝胶法，以四氯化钛为钛源前驱体，乙酰丙酮作为抑制剂，通过调节各原料的配比以及凝胶的形成条件制备 TiO_2 基混凝剂，相较于现有技术，具有以下有益效果：

(1) 本发明的 TiO_2 基混凝剂的制备方法步骤简单，制备过程环境友好，所获得的 TiO_2 基混凝剂混凝效果好、稳定性高，且室温下该混凝剂为淡黄色颗粒，方便长时间存储；

(2) 本发明制备的 TiO_2 基混凝剂，克服了无机钛盐本身强酸性导致混凝出水 pH 值过低的缺点，在提高混凝效果的基础上也提高了出水 pH 值，有利于后续出水处理；

(3) 本发明制备的 TiO_2 基混凝剂，通过抑制剂的添加控制钛盐的水解速度，有利于混凝过程中最有效的钛羟基水解产物的形成，从而拓宽了钛基混凝剂的应用范围。

附图说明

图 1 是实施例 1 中 TiO_2 基混凝剂在不同投加量时对腐殖酸-高岭土模拟废水的处

理效果示意图;

图 2 是实施例 1 中不同初始 pH 下 TiO_2 基混凝剂对莱茵衣藻的处理效果示意图;

图 3 是实施例 1 中 TiO_2 基混凝剂对铜绿微囊藻模拟废水的处理效果示意图;

图 4 是实施例 1 中 TiO_2 基混凝剂对 Cr(III) 模拟废水的处理效果示意图;

图 5 是实施例 1 中 TiO_2 基混凝剂对 AO7 模拟废水去除效果示意图;

图 6 是实施例 1 中 TiO_2 基混凝剂与聚合 FeCl_3 对铬鞣废水混凝效果对比示意图;

图 7 是实施例 1 中 TiO_2 基混凝剂与聚合 FeCl_3 对工业园区废水混凝效果对比示意图;

图 8 是实施例 1 中 TiO_2 基混凝剂与聚合 FeCl_3 对印染废水混凝效果对比示意图;

图 9 是实施例 1 中 TiO_2 基混凝剂对制革废水的混凝效果示意图。

具体实施方式

下面结合实施例和应用例对本发明做进一步说明,但本发明所保护的范围不限于此。

实施例 1 制备 TiO_2 基混凝剂及混凝水样测试

(1) 制备 TiO_2 基混凝剂

a. 按照体积比为 1:28, 将 0.72 mL 乙酰丙酮加入到 20 mL 乙醇中, 以 100 rpm 的速率搅拌溶液 10 min, 然后逐滴滴加 TiCl_4 , 所滴加 TiCl_4 与乙酰丙酮的摩尔比为 8:1 (约 3.11 mL), 滴加完毕后, 再以 100 rpm 的速率搅拌溶液 10 min, 所获得的透明溶液即为 A 液;

b. 按照体积比为 1:5, 将 2 mL 去离子水与 10 mL 乙醇混合均匀, 获得 B 液;

本实施例中去离子水与 TiCl_4 的摩尔比为 4:1;

c. 将 B 液以 1 mL/min 的速率滴入 A 液中, 然后以 100 rpm 的速率持续搅拌溶液

30 min, 得到稳定的溶胶。

d. 将获得的溶胶置于 50℃烘箱中老化至恒重（约 7d），即得 TiO₂ 基混凝剂。

(2) TiO₂ 基混凝剂处理腐殖酸-高岭土模拟水样

腐殖酸-高岭土模拟水样水质指标：初始浊度为 33.0 ± 0.5 NTU, pH 为 7.15 ± 0.1 , DOC 为 31.0 ± 1.0 mg/L。

将本实施例获得的 TiO₂ 基混凝剂投入腐殖酸-高岭土模拟水样中，投加量为 2-40 mg/L，在 200 rpm 转速下搅拌 1 min，40 rpm 转速下搅拌 15 min，静置 20 min 然后检测水样浊度（RT）和 pH 值，检测结果如图 1 所示。

从图 1 中可以看出，在投加量为 2-40 mg/L 范围内，剩余浊度先增加，这是由于过低的投加量不足以产生混凝效果，TiO₂ 基混凝剂的水解产物反而增大了水体的浊度；当投加量大于 15 mg/L 时，剩余浊度开始急剧降低，投加量大于 35 mg/L 时，剩余浊度降至 3 NTU 以下，说明该剂量的 TiO₂ 基混凝剂具有较好的混凝效果；此外，由图 1 可以看出，在整个投加范围内，混凝处理后溶液 pH 值几乎保持不变，不会使 pH 降至过低，说明 TiO₂ 基混凝剂成功克服了钛盐混凝剂处理后出水 pH 值过低的难题。

(3) TiO₂ 基混凝剂处理莱茵衣藻模拟水样

莱茵衣藻模拟水样水质指标：初始浊度为 16.0 ± 0.5 NTU，初始 pH 为 10.2 ± 0.1 。

TiO₂ 基混凝剂投加量为 40 mg/L，初始 pH 调节至 5.0~10.0。在 200 rpm 转速下搅拌 1 min，40 rpm 转速下搅拌 15 min，并且静置 20 min 后，测定各项水质指标，检测结果如图 2 所示。

从图 2 中可以看出，当 pH 为 7-9 时，剩余浊度明显降低，当 pH 为 8 和 9 时，剩余浊度降至 1 以下，处理后出水非常澄清。在 pH 5-10 范围内，经 TiO₂ 基混

凝剂处理后溶液的 pH 降低。初始 pH 在 7-9 范围内的藻液，处理后溶液 pH 降至 4.5-6。而在此 pH 范围内，如果直接投加 TiCl_4 ，则会使溶液 pH 急剧降低至 3 以下，难以生成絮体沉淀。

(4) TiO_2 基凝剂处理铜绿微囊藻模拟水样

铜绿微囊藻模拟水样水质指标：初始浊度为 53.0 ± 1.0 NTU，初始 pH 为 8.0 ± 0.1 。

TiO_2 基凝剂投加量为 20~100 mg/L，在 200 rpm 转速下搅拌 1 min，40 rpm 转速下搅拌 15 min，并且静置 20 min 后，测定各项水质指标，在用 TiO_2 基凝剂处理铜绿微囊藻模拟水样过程中，所产生的絮体体积大，沉降速度快，处理过后，剩余浊度降至 1 NTU 以下，藻密度由初始的 3×10^6 cells/mL 降至 2×10^4 cells/mL，图 3 为投加量为 50 mg/L 时处理后铜绿微囊藻模拟水样的效果示意图，可见 TiO_2 基凝剂对于铜绿微囊藻具有很好的去除效果。

(5) TiO_2 基凝剂应用于 Cr(III)模拟水样

Cr(III)模拟水样水质指标：初始 Cr(III)浓度为 20.0 ± 1.0 mg/L，pH 为 10.4 ± 0.1 ，初始浊度为 75.4 ± 1.0 NTU。

TiO_2 基凝剂投加量为 30 mg/L，在以 200 rpm 转速下快速搅拌 1 min，40 rpm 转速下慢速搅拌 15 min，并且静置 20 min 后，测定各项水质指标。在快速搅拌混合结束后，慢速搅拌过程中，有大而密实的絮体生成，如图 4 所示，静置 20 min 后，上清液变得澄清，浊度低于 2 NTU，上清液中 Cr(III)浓度低于 0.2 mg/L，对 Cr(III)的去除率在 99%以上；并且混凝结束后，溶液的 pH 为 8.82，并没有呈强酸性。

由 (2) - (5) 可以看出，在 pH 为 6~10，投加量 20~100mg/L 时， TiO_2 基凝剂对藻类爆发水体具有较好的混凝效果。

(6) TiO_2 基混凝剂处理酸性橙 7 (AO7) 染料模拟水样

AO7 染料模拟水样水质指标：初始浓度为 $60.0 \pm 1.0 \text{ mg/L}$ ，pH 为 4.4 ± 0.1 。

TiO_2 基混凝剂投加量为 50 mg/L ，在以 200 rpm 转速下快速搅拌 1 min ， 40 rpm 转速下慢速搅拌 15 min ，并且静置 20 min 后，测定各项水质指标，当混凝结束后，上清液颜色明显变淡，如图 5 所示，测定浓度变化，混凝后浓度为 40.8 mg/L ，混凝过程对 AO7 去除率达到 32.1% 。

(7) TiO_2 基混凝剂处理铬鞣废水（取自江苏省海门市某印染厂）

铬鞣废水水质指标：铬初始浓度为 $15.5 \pm 0.5 \text{ mg/L}$ ，pH 为 10.4 ± 0.1 ，初始浊度为 $45.7 \pm 1.0 \text{ NTU}$ 。

TiO_2 基混凝剂投加量为 40 mg/L ，以 200 rpm 转速下快速搅拌 1 min ， 40 rpm 转速下慢速搅拌 15 min ，并且静置 20 min 后，测定各项水质指标。

以聚合 FeCl_3 （Fe 含量 30%，工业级）作为对照，投加量为 40 mg/L ，在以 200 rpm 转速下快速搅拌 1 min ， 40 rpm 转速下慢速搅拌 15 min ，静置 20 min 后，测定各项水质指标。

图 6 为 TiO_2 基混凝剂与聚合 FeCl_3 对铬鞣废水混凝效果对比示意图，其中，图 6a 为聚合 FeCl_3 处理结果，图 6b 为 TiO_2 基混凝剂处理结果；由图 6 可见， TiO_2 基混凝剂混凝过程中所产生的絮体明显大于聚合 FeCl_3 ，混凝结束后，取上清液测定铬剩余浓度为 3.98 mg/L ，去除率达到 74.2% ，pH 为 9.48 ，浊度降至 1.44 NTU ，上清液澄清透明；聚合 FeCl_3 处理后铬剩余浓度为 6.20 mg/L ，浊度为 6.08 NTU ，处理效果明显差于 TiO_2 基混凝剂。

(8) TiO_2 基混凝剂应用于工业园废水（取自常州某工业园区）

工业园区废水水质指标：初始 pH 为 8.3 ± 0.1 ，初始浊度为 $17.3 \pm 1.0 \text{ NTU}$ 。

TiO_2 基混凝剂投加量为 40 mg/L ，在以 200 rpm 转速下快速搅拌 1 min ，

40 rpm 转速下慢速搅拌 15 min, 并且静置 20 min 后, 测定各项水质指标。

以聚合 FeCl_3 (Fe 含量 30%, 工业级) 作为对照, 投加量为 40 mg/L, 在以 200 rpm 转速下快速搅拌 1 min, 40 rpm 转速下慢速搅拌 15 min, 静置 20 min 后, 测定各项水质指标。

图 7 为 TiO_2 基混凝剂与聚合 FeCl_3 对工业园废水混凝效果对比示意图, 其中, 图 7a 为聚合 FeCl_3 处理结果, 图 7b 为 TiO_2 基混凝剂处理结果; 混凝结束后, 取上清液测定各项指标, 对于 TiO_2 基混凝剂处理后浊度降至 1.33 NTU, 上清液澄清透明; 而聚合 FeCl_3 处理后, 浊度为 2.20 NTU, 在相同的投加量下, 处理效果差于 TiO_2 基混凝剂; 此外, TiO_2 基混凝剂在混凝过程中所产生的絮体明显大于聚合 FeCl_3 所产生的絮体, 沉降速度更快。

(9) TiO_2 基混凝剂处理印染废水 (取自江苏省海门市某印染厂)

印染废水水质指标: 初始 pH 为 8.3 ± 0.1 , 初始浊度为 54.0 ± 1.0 NTU。

TiO_2 基混凝剂投加量为 40 mg/L, 在以 200 rpm 转速下快速搅拌 1 min, 40 rpm 转速下慢速搅拌 15 min, 并且静置 20 min 后, 测定各项水质指标。

以聚合 FeCl_3 (Fe 含量 30%, 工业级) 作为对照, 投加量为 40 mg/L, 在以 200 rpm 转速下快速搅拌 1 min, 40 rpm 转速下慢速搅拌 15 min, 静置 20 min 后, 测定各项水质指标。

图 8 为 TiO_2 基混凝剂与聚合 FeCl_3 混凝效果对比图, 其中, 图 8a 为聚合 FeCl_3 处理结果, 图 8b 为 TiO_2 基混凝剂处理结果; 由图 8 可以看出 TiO_2 基混凝剂混凝过程中所产生的絮体明显大于聚合 FeCl_3 , 混凝结束后, 取上清液测定各项指标, 对于 TiO_2 基混凝剂处理后浊度降至 15.0 NTU, pH 为 7.69, 没有明显的降低, 上清液澄清透明; 而聚合 FeCl_3 处理后浊度反而升高至 68.4 NTU。可见, 在相同的投加量下, TiO_2 基混凝剂对于该废水的去除明显优于聚合 FeCl_3 混凝

剂。

(10) TiO_2 基混凝剂处理制革废水（取自河北石家庄市某印染厂）

制革废水水质指标：初始 pH 为 7.8 ± 0.1 ，初始浊度为 503.0 ± 1.0 NTU。

由于该废水具有很深的色度，直接用于混凝实验无法观察到混凝效果，因此将该制革废水用自来水稀释五倍，稀释后 pH 为 7.3 ± 0.1 ，浊度为 40.6 ± 1.0 NTU。

TiO_2 基混凝剂投加量为 60 mg/L，在以 200 rpm 转速下快速搅拌 1 min，40 rpm 转速下慢速搅拌 15 min，并且静置 20 min 后，测定各项水质指标。

图 9 为 TiO_2 基混凝剂对稀释五倍原水的混凝效果图，可以看出， TiO_2 基混凝剂对印染废水有很好的混凝效果，所产生的絮体大，能够快速沉降，混凝结束后，稀释五倍的原水浊度由 40.6 NTU 降至 1.81 NTU，对于未稀释的原水，投加量为 100mg/L 时，浊度从 503 NTU 降至 26.2 NTU， TiO_2 基混凝剂对于该废水也有很好的处理效果。

由 (6) - (10) 可以看出，在 pH 为 4~11，投加量 20~100 mg/L 时， TiO_2 基混凝剂对废水具有较好的混凝效果。

实施例 2

(1) 按照体积比为 1:42，将 0.36 mL 乙酰丙酮加入到 15 mL 乙醇中，以 200 rpm 的速率搅拌 10 min，然后逐滴滴加 TiCl_4 ，所滴入 TiCl_4 与乙酰丙酮的摩尔比为 16:1（约 3.11mL），滴加完毕后，再以 200 rpm 的速率搅拌溶液 10 min，所获得的透明溶液即为 A 液；

(2) 按照体积比为 1:2，将 4mL 去离子水与 8 mL 乙醇混合均匀，获得 B 液；本实施例中，去离子水与 TiCl_4 摩尔比为 4:1；

(3) 将 B 液以 1.5 mL/min 的速率滴入 A 液中，然后以 200 rpm 的速率持续搅

拌溶液 40 min, 得到稳定的溶胶。

(4) 将获得的溶胶在 15℃ 的环境下老化至恒重 (约 15 天), 即得 TiO₂ 基凝胶剂。

实施例 3

(1) 按照体积比为 1:166, 将 0.18 mL 乙酰丙酮加入到 30 mL 乙醇中, 以 300 rpm 的速率搅拌 10 min, 然后逐滴滴加 TiCl₄ 溶液, 所滴加 TiCl₄ 与乙酰丙酮的摩尔比为 32:1, 约 3.11 mL, 滴加完毕后, 再以 300 rpm 的速率搅拌溶液 10 min, 所获得的透明溶液即为 A 液;

(2) 按照体积比为 1:23, 将 0.5 mL 去离子水与 11.5 mL 乙醇混合均匀, 获得 B 液; 去离子水与 TiCl₄ 摩尔比为 1:1

(3) 将 B 液以 0.8 mL/min 的速率滴入 A 液中, 然后以 150 rpm 的速率持续搅拌溶液 50 min, 得到稳定的溶胶。

(4) 将获得的溶胶置于 18℃ 温度下老化至恒重 (约 12 天), 即得 TiO₂ 基凝胶剂。

实施例 4

(1) 按照体积比 1:17, 将 1.44 mL 乙酰丙酮加入到 25 mL 乙醇中, 以 250 rpm 的速率搅拌 10 min, 然后逐滴滴加 TiCl₄ 溶液, 所滴加 TiCl₄ 与乙酰丙酮的摩尔比为 4:1 (3.11 mL); 滴加完毕后, 再以 250 rpm 的速率搅拌溶液 10 min, 所获得的透明溶液即为 A 液;

(2) 按照体积比为 1:11, 将 1 mL 去离子水与 11 mL 乙醇混合均匀, 获得 B 液;

本实施例中, 去离子水与 TiCl₄ 摩尔比为 2:1;

(3) 将 B 液以 0.5 mL/min 的速率滴入 A 液中, 然后以 250 rpm 的速率持续搅

拌溶液 60 min，得到稳定的溶胶。

d.将获得的溶胶置于 55℃烘箱中老化至恒重（约 5d），即得 TiO₂基混凝剂。

实施例 5

（1）按照体积比为 1:7，将 2.16 mL 乙酰丙酮加入到 15 mL 乙醇中，以 300 rpm 的速率搅拌 10 min，然后逐滴滴加 TiCl₄ 溶液，所滴加 TiCl₄ 与乙酰丙酮的摩尔比为 2.7:1（约 3.11 mL），滴加完毕后，再以 300 rpm 的速率搅拌溶液 10 min，获得 A 液；

（2）按照体积比 1:2，将 4 mL 去离子水与 8 mL 乙醇混合均匀，获得 B 液；本实施例中 去离子水与 TiCl₄ 摩尔比为 8:1；

（3）将 B 液以 1 mL/min 的速率滴入 A 液中，然后以 300 rpm 的速率持续搅拌溶液 30 min，得到稳定的溶胶。

d.将获得的溶胶置于 30℃烘箱中老化至恒重（约 10d），即得 TiO₂基混凝剂。

将实施例 1-5 制得的 TiO₂基混凝剂应用于处理腐殖酸-高岭土模拟水样，并分析处理结果。

腐殖酸-高岭土模拟水样水质指标：初始浊度为 21.0 ± 0.5 NTU，DOC 为 31.0 ± 1.0 mg/L。

混凝剂投加量为 20 mg/L，投加后，以 200 rpm 快速搅拌 1 min，再以 40 rpm 速率慢速搅拌 15 min，然后静置 20 min，测定各项水质指标，结果如表 1 所示，出水的混凝效果以剩余浊度和 DOC 的去除率（%）表示。

表 1. TiO₂基混凝剂对腐殖酸-高岭土模拟水样的处理效果

实施例 指标	1	2	3	4	5
剩余浊度 (NTU)	3.45	5.72	6.34	5.16	6.52
DOC 去除率 (%)	35.48	27.03	24.65	29.39	23.26

由表 1 结果可见, 根据本技术方案合成的 TiO_2 基混凝剂均具有较好的混凝效果, 对于所处理模拟水样, 剩余浊度均降至 7 NTU 以下, DOC 去除率达到 23% 以上。

本发明所述的实施方式不局限于上述过程, 任何人在本发明的启示下, 所作出的任何修改、替换和改进等均应包含在本发明权利要求的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1. 一种 TiO_2 基混凝剂，其特征在于，该混凝剂是通过如下方法获得的：

(a) 将乙酰丙酮与乙醇按体积比 1:7~166 混合均匀后，滴入四氯化钛，然后以 100~300 rpm 的速率搅拌 10min，获得 A 液；

所滴入四氯化钛与乙酰丙酮的摩尔比为 32~2.7:1；

(b) 将体积比为 1:2~23 的去离子水与乙醇混合成 B 液；

(c) 将 B 液滴入 A 液中，然后以 100~300 rpm 的速率搅拌 30-60min，获得溶胶；

所加入的去离子水与四氯化钛的摩尔比为 1~8:1；

(d) 将溶胶置于 15~55℃ 温度下老化至恒重，即获得所述 TiO_2 基混凝剂。

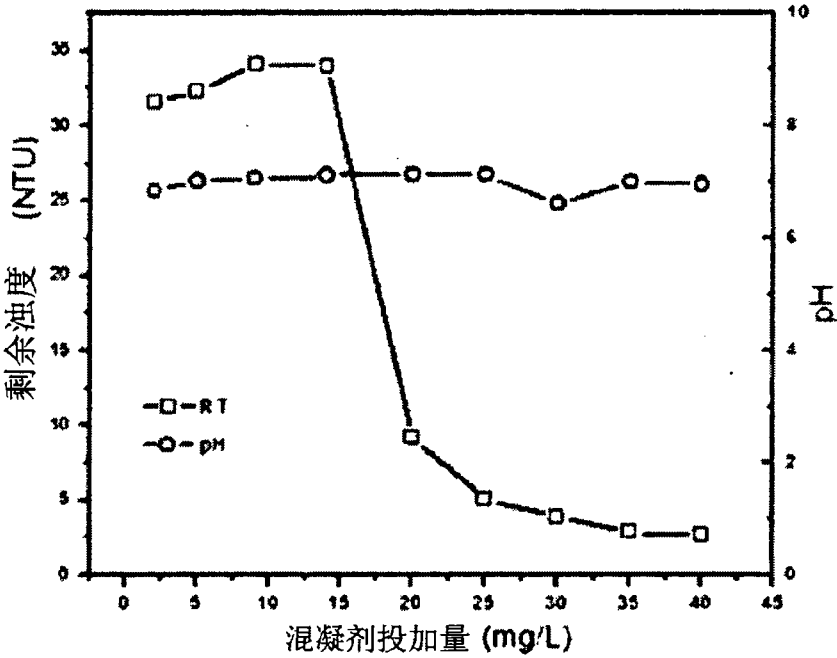
2. 根据权利要求 1 所述的 TiO_2 基混凝剂，其特征在于，步骤 c 所述将 B 液滴入 A 液中是指，将 B 液以 0.5-1.5 mL/min 的滴加速率逐滴滴入 A 液中。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的 TiO_2 基混凝剂在废水处理中的应用。

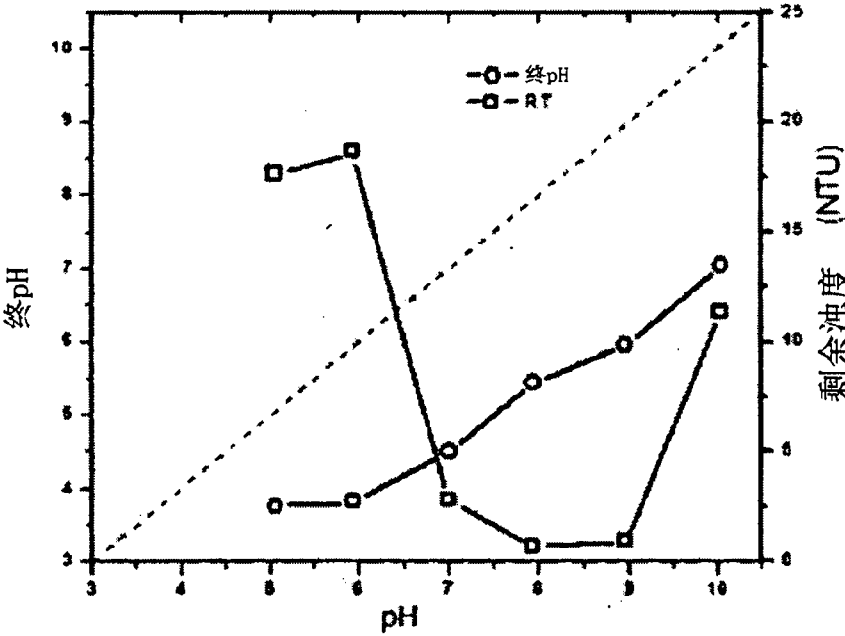
4. 如权利要求 3 所述应用，其特征在于，所述在废水处理中的应用是指：将废水 pH 值调整为 4~11，将 TiO_2 基混凝剂以 20~100 mg/L 的投加量投入废水中，用以沉降污染物。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的 TiO_2 基混凝剂在藻类爆发水体处理中的应用。

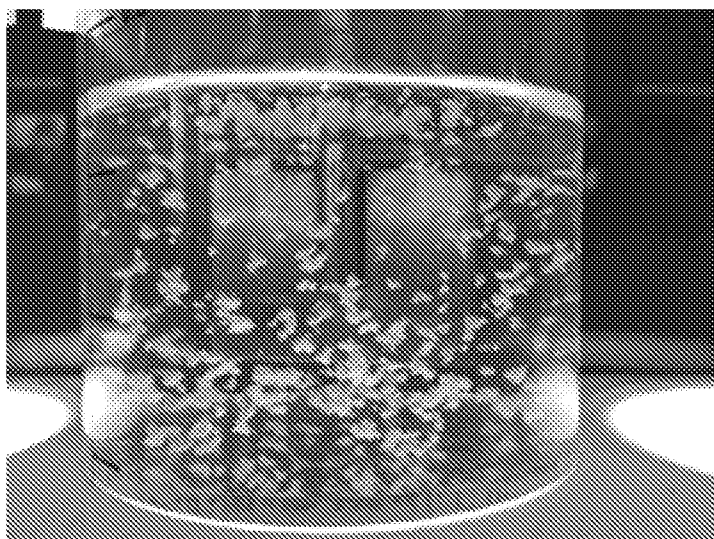
6. 如权利要求 5 所述应用，其特征在于，所述在藻类爆发水体处理中的应用是指：将废水 pH 值调整为 6~10，将 TiO_2 基混凝剂以 20~100 mg/L 的投加量投入藻类爆发水体中，用以沉降污染物。



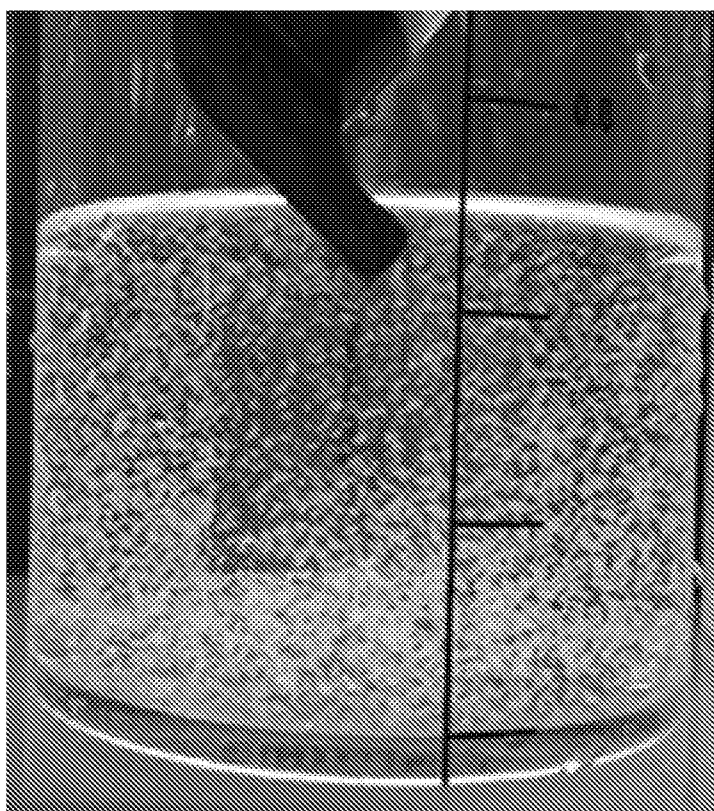
【图号】图 1



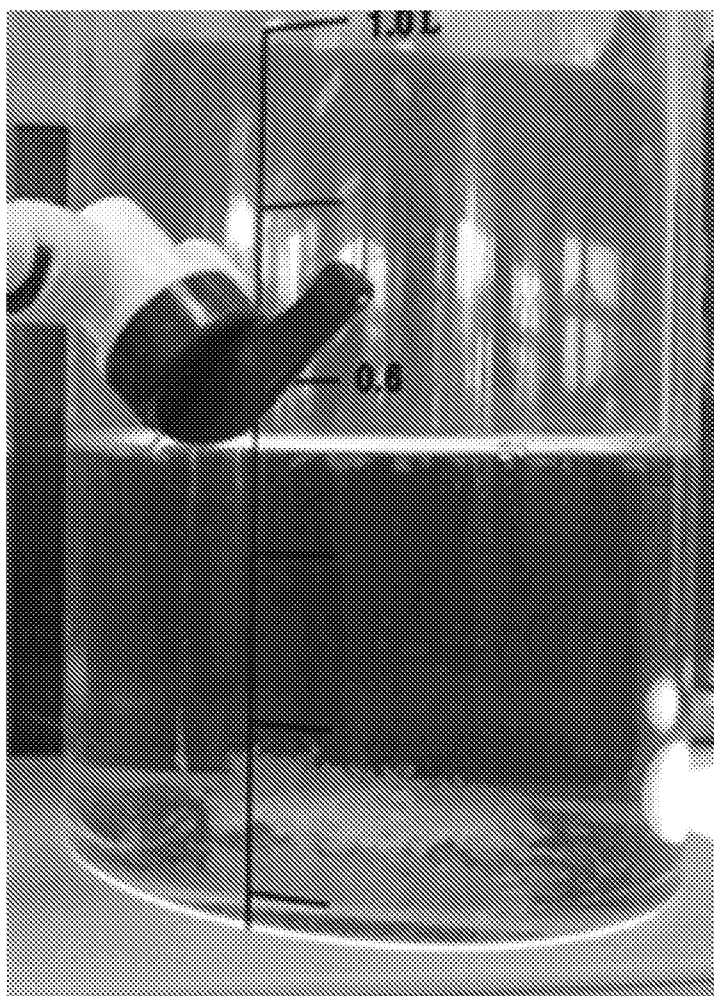
【图号】图 2



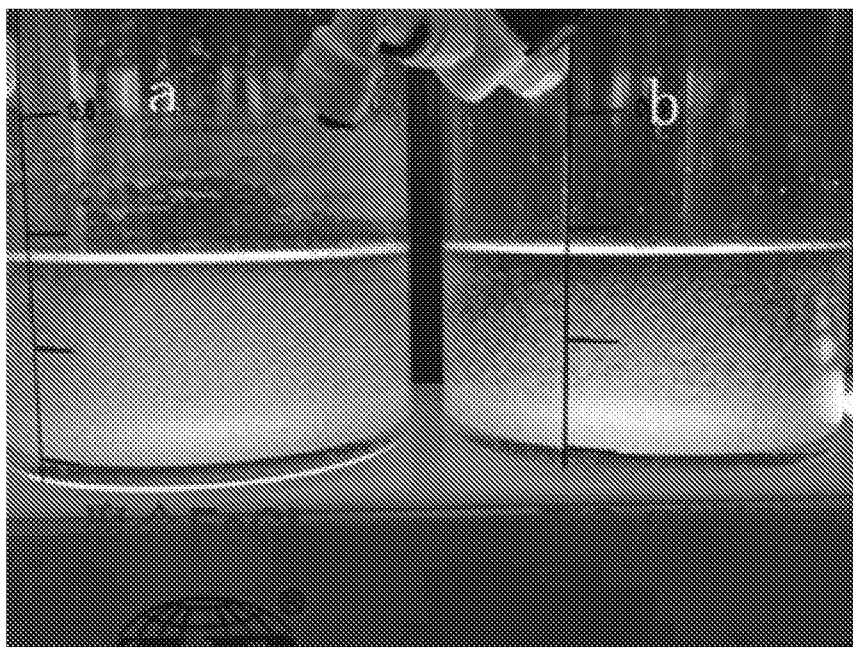
【图号】图 3



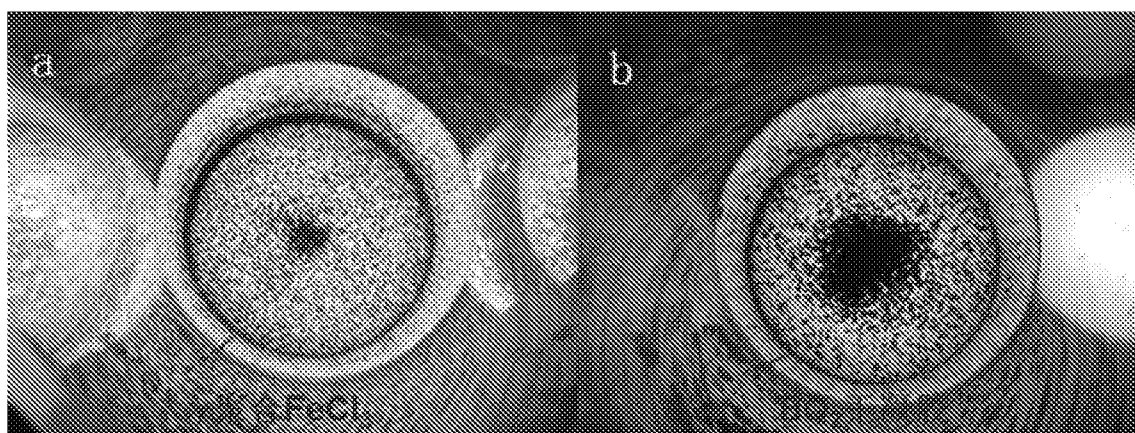
【图号】图 4



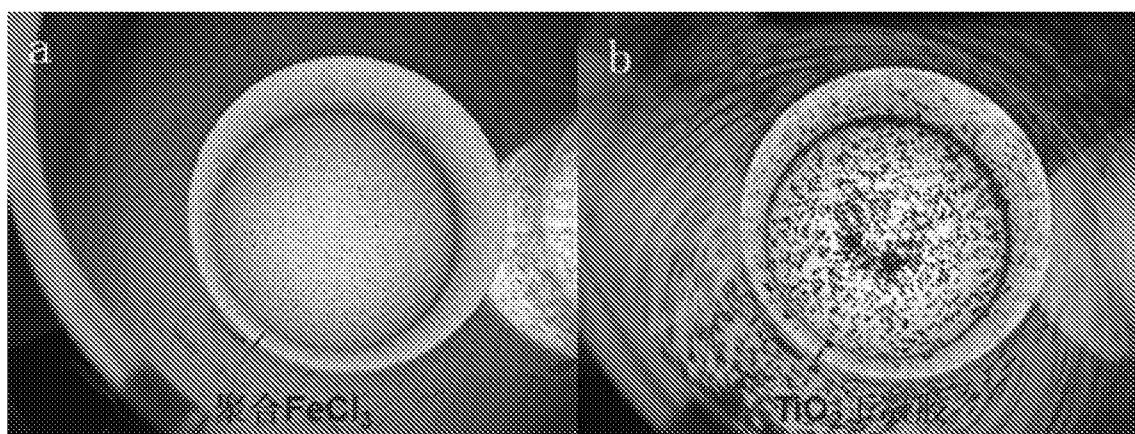
【图号】图 5



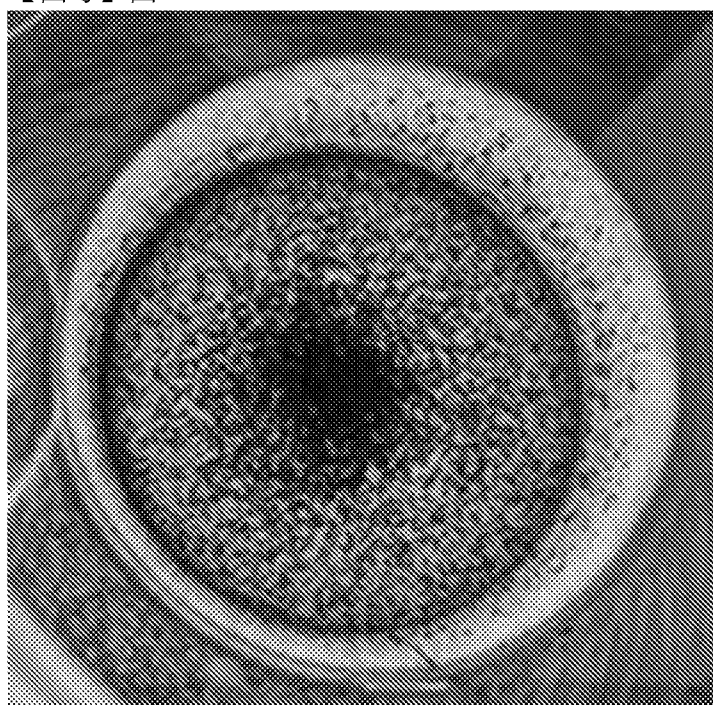
【图号】图 6



【图号】图 7



【图号】图 8



【图号】图 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2015/082136

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F 1/52 (2006.01) i; B01D 21/01 (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)

IPC: C02F 1; B01D 21

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)

CNPAT; CNKI; CNTXT; WPI; EPODOC; VEN; Elsevier: titanium, dioxide, titania, TiO₂, tetrachloride, acetylacetone, sol, gel, xerogel, agglomerat+, floccula+, precipiat+, coagula+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101337705 A (UNIVERSITY CHINA GEOSCIENCES WUHAN) 07 January 2009 (07.01.2009) the whole document	1-6
A	CN 102976402 A (UNIVERSITY NANJING) 20 March 2013 (20.03.2013) the whole document	1-6
A	JP H11188204 A (TAYCA CORP et al.) 13 July 1999 (13.07.1999) description, paragraphs [0006]-[0011]	1-6
A	JP 2000033384 A (NISSIN ELECTRICAL CO., LTD.) 02 February 2000 (02.02.2000) the whole document	1-6
A	JP 2002028404 A (IWANE N et al.) 29 January 2002 (29.01.2002) the whole document	1-6
A	JP 2012148267 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD) 09 August 2012 (09.08.2012) the whole document	1-6

☐ 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
20 February 2016

Date of mailing of the international search report
02 March 2016

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
SHI, Jingjun
Telephone No. (86-10) 62084999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2015/082136

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101337705 A	07 January 2009	CN 101337705 B	29 December 2010
CN 102976402 A	20 March 2013	CN 102976402 B	13 August 2014
JP H11188204 A	13 July 1999	None	
JP 2000033384 A	02 February 2000	None	
JP 2002028404 A	29 January 2002	None	
JP 2012148267 A	09 August 2012	None	

A. 主题的分类 C02F 1/52 (2006.01) i; B01D 21/01 (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) C02F1; B01D21 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)) CNPAT; CNKI; CNTXT; WPI; EPODOC; VEN; Elsevier: 二氧化钛, 四氯化钛, 乙酰丙酮, 溶胶, 凝胶, 混凝, 絮凝, titanium, dioxide, titania, TiO ₂ , tetrachloride, acetylacetone, sol, gel, xerogel, agglomerat+, floccula+, precipiat+, coagula+		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 101337705 A (中国地质大学武汉) 2009年 1月 7日 (2009 - 01 - 07) 全文	1-6
A	CN 102976402 A (南京大学) 2013年 3月 20日 (2013 - 03 - 20) 全文	1-6
A	JP H11188204 A (TAYCA CORP等) 1999年 7月 13日 (1999 - 07 - 13) 说明书第[0006]-[0011]段	1-6
A	JP 2000033384 A (NISSIN ELECTRICAL CO LTD) 2000年 2月 2日 (2000 - 02 - 02) 全文	1-6
A	JP 2002028404 A (IWANE N等) 2002年 1月 29日 (2002 - 01 - 29) 全文	1-6
A	JP 2012148267 A (ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD) 2012年 8月 9日 (2012 - 08 - 09) 全文	1-6
☐ 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 2016年 2月 20日		国际检索报告邮寄日期 2016年 3月 2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		授权官员 施晶俊 电话号码 (86-10) 62084999

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/082136

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	101337705	A	2009年 1月 7日	CN 101337705 B	2010年 12月 29日
CN	102976402	A	2013年 3月 20日	CN 102976402 B	2014年 8月 13日
JP	H11188204	A	1999年 7月 13日	无	
JP	2000033384	A	2000年 2月 2日	无	
JP	2002028404	A	2002年 1月 29日	无	
JP	2012148267	A	2012年 8月 9日	无	