

(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
2018 年 11 月 22 日 (22.11.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/209874 A1

- (51) 国际专利分类号:
C02F 1/52 (2006.01) **C02F 11/00** (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2017/104482
- (22) 国际申请日: 2017 年 9 月 29 日 (29.09.2017)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201710352078.3 2017 年 5 月 18 日 (18.05.2017) CN
- (71) 申请人: 山东大学 (SHANDONG UNIVERSITY)
[CN/CN]; 中国山东省济南市历下区经十路
17923 号, Shandong 250061 (CN)。
- (72) 发明人: 裴海燕 (PEI, Haiyan); 中国山东省济南市
历下区经十路 17923 号, Shandong 250061 (CN)。
金岩 (JIN, Yan); 中国山东省济南市历下区经
十路 17923 号, Shandong 250061 (CN)。 张莎莎
(ZHANG, Shasha); 中国山东省济南市历下区经
十路 17923 号, Shandong 250061 (CN)。
- (74) 代理人: 济南圣达知识产权代理有限公司 (JINAN
SHENGDA INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY

CO., LTD.); 中国山东省济南市历下区经十路
17703 号华特广场 B308, Shandong 250061 (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS,
JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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)。

(54) Title: METHOD FOR ENHANCING ALGAE COAGULATION USING NITROGEN-DOPED TITANIUM DIOXIDE AND
DEGRADING ALGAE-CONTAINING SEDIMENT IN VISIBLE LIGHT SIMULTANEOUSLY

(54) 发明名称: 利用氮掺杂二氧化钛强化藻类混凝同时在可见光下降解含藻底泥的方法

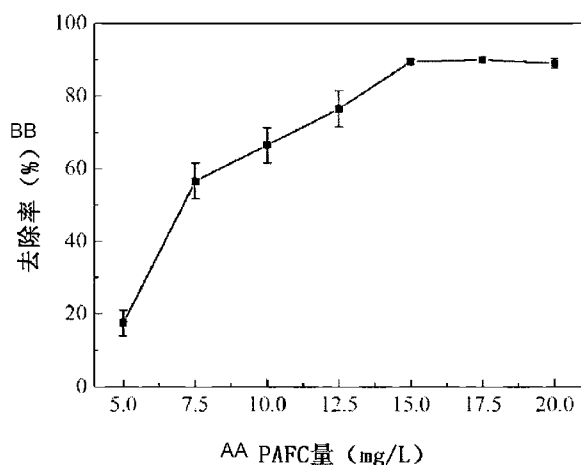


图 1

AA PAFC AMOUNT
BB REMOVAL RATE

(57) Abstract: A method for enhancing algae coagulation using nitrogen-doped titanium dioxide and degrading algae-containing sediment in visible light simultaneously, comprising: (1) adding an algae-removing coagulant to the algae-containing water for stirring to complete coagulation, the algae-removing coagulant consisting of 50-400 parts by weight of N-TiO₂ powder and 7.5 parts by weight of polyaluminum ferric chloride; (2) removing the algae in the supernatant after static sedimentation is conducted and algae-containing floc subsides to bottom; and (3) discarding the supernatant, keeping the algae-containing sediment at the bottom, and placing the algae-containing sediment in the visible light for irradiating and stirring, and after a certain time, degrading the algae and algal toxins. The method can reduce the usage amount of coagulant to enhance the coagulation effect and can degrade the algae and microcystic toxins in the sediment, and is applicable to treat water source of high algae density and sediment of high algal density.

本国际公布：

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要：一种利用氮掺杂二氧化钛强化藻类混凝同时在可见光下降解含藻底泥的方法，包括：(1)：向含藻水中加入除藻混凝剂进行搅拌完成混凝，除藻混凝剂由50~400重量份的N-TiO₂粉末和7.5重量份聚合氯化铝铁组成；(2)：静置沉淀后，含藻絮体沉降到底部，上清液中藻类被去除；(3)：弃掉上清液，保留底部含藻底泥，放置在可见光下照射并搅拌，一定时间后，藻类以及藻毒素被降解。能减少混凝剂使用量，增强混凝效果，并且能降解底泥中的藻类以及微囊藻毒素，适用处理高藻密度水源及高藻密度底泥。

利用氮掺杂二氧化钛强化藻类混凝同时在可见光下降解含藻底泥的方法

技术领域

本发明涉及饮用水处理领域，特别涉及一种利用氮掺杂二氧化钛（N-TiO₂）强化藻类混凝同时在可见光下降解含藻底泥的方法。

背景技术

近年来，我国淡水湖泊水库富营养化现象日益严重，藻类大量繁殖，形成水华，严重影响原水水质。藻类的大量繁殖改变了水体的理化环境，透明度降低，水体散发腥臭味，溶解氧减少，不仅影响了养殖水域生态系统、供水、旅游业及生态景观，还严重干扰了人类的正常生活。

在饮用水工艺中，藻类的去除主要依靠混凝过程。然而，由于藻类具有一定的漂浮性，其产生的絮体不易沉降，从而降低了藻类的去除效率，也增加了后续处理工艺的负担。此外，沉降到底泥中的藻细胞中，存在一些害藻类，如铜绿微囊藻（*Microcystis aeruginosa*），能够释放微囊藻毒素，影响人类健康。当排放含有藻毒素的排泥水时，会造成水体的二次污染。因此，如何强化藻类混凝，增强除藻效率并且有效降解含藻底泥，使排泥水无害化排放是当前亟需解决的问题。

发明内容

本发明要解决的技术问题是提供一种提高混凝除藻效率，同时能在可见光下降解含藻底泥并使排泥水无害化排放的除藻方法。

为解决上述技术问题，本发明提供技术方案如下：

本发明提供一种同时处理水体和底泥中藻类的方法，包括以下步骤：

步骤（1）：向含藻水中加入除藻混凝剂进行搅拌完成混凝；

其中，所述除藻混凝剂，是由如下重量份组分组成：50~400 重量份的 N-TiO₂ 粉末、7.5 重量份聚合氯化铝铁；

步骤（2）：静置沉淀后，含藻絮体沉降到底部，上清液中藻类被去除；

步骤（3）：弃掉上清液，保留底部含藻底泥，放置在可见光下照射并搅拌，一定时间后，藻类以及藻毒素被降解。

其中，所述 N-TiO₂ 粉末是通过以下方法制备得到的：12~18 重量份的钛酸丁酯、18~22 重量份的无水乙醇、0.05~0.5 重量份的尿素与 28~35 重量份的稀硝酸溶液在 80~100℃ 下加热 3~5 小时，之后在 400℃~500℃ 下煅烧 3~5 小时，得到的白色粉末即为 N-TiO₂。

其中，所述除藻混凝剂的制备方法，按照设定重量份称取 N-TiO₂ 粉末和聚合氯化铝铁，

混合均匀后即得除藻混凝剂。

与现有技术相比，本发明具有如下有益效果：

本发明中，所述除藻混凝剂采用 N-TiO₂ 粉末和聚合氯化铝铁进行复配，将单独采用聚合氯化铝铁混凝剂的使用量减少了 50%，显著降低了混凝剂使用量并增强了除藻效率。此外，N-TiO₂ 粉末对环境影响小，不会对水体造成二次污染，混凝剂用量的减少也降低了水体中重金属的含量，避免了重金属污染，进一步提高了水质。混凝完成后，N-TiO₂ 粉末随含藻絮体沉降到底泥中，对含藻底泥进行可见光照射同时搅拌，可在 12h 内降解破裂所有藻类，并在 48h 内对藻类释放的藻毒素降解率达到 85%以上。减少了底泥量，同时提高了排泥水水质，使其能够安全排放或进一步回收利用。

附图说明

构成本发明的一部分的说明书附图用来提供对本发明的进一步理解，本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明，并不构成对本发明的不当限定。

图 1 为不同剂量的 PAFC 对藻类的去除效果。

图 2 为 PAFC 及 PAFC 和不同浓度 N-TiO₂ 粉末复配的混凝剂在混凝过程中的藻类去除率。

图 3 为 PAFC 及 PAFC 和不同浓度 N-TiO₂ 粉末复配的混凝剂在絮体沉降过程中的藻类去除率。

图 4 为不同浓度 N-TiO₂ 粉末在可见光下降解含藻底泥过程中叶绿素的变化情况。

图 5 为不同浓度 N-TiO₂ 粉末在可见光下降解含藻底泥过程中微囊藻毒素（MCs）的变化情况。

具体实施方式

应该指出，以下详细说明都是示例性的，旨在对本发明提供进一步的说明。除非另有指明，本文使用的所有技术和科学术语具有与本发明所属技术领域的普通技术人员通常理解的含义。

需要注意的是，这里所使用的术语仅是为了描述具体实施方式，而非意图限制根据本发明的示例性实施方式。如在这里所使用的，除非上下文另外明确指出，否则单数形式也意图包括复数形式，此外，还应当理解的是，当在本说明书中使用术语“包含”和/或“包括”时，其指明存在特征、步骤、操作和/或它们的组合。

本发明中所用的材料、试剂等，如无特殊说明，均可从商业途径得到。

本发明中，藻类去除率、藻细胞降解率以及微囊藻毒素（MCs）降解率的计算公式如下：

藻类去除率 (%) = (实验用水源 OD₆₈₀ - 上清液 OD₆₈₀) × 100% / 实验用水源 OD₆₈₀;

藻细胞降解率 (%) = (0h 含藻底泥叶绿素含量 - 所测时间点含藻底泥叶绿素含量) × 100% / 0h 含藻底泥叶绿素含量;

微囊藻毒素降解率 (%) = (含藻底泥中藻细胞完全破裂时微囊藻毒素含量 - 所测时间点含藻底泥中微囊藻毒素含量) × 100% / 含藻底泥中藻细胞完全破裂时微囊藻毒素含量。

正如背景技术所介绍的, 饮用水工艺中藻类的去除方法存在一定的不足, 同时一些藻类释放的有害物质并不能得到有效降解, 为了解决如上技术问题, 本发明提供一种同时处理水体和底泥中藻类的方法, 包括以下步骤:

步骤 (1): 向含藻水中加入除藻混凝剂进行搅拌完成混凝;

其中, 所述除藻混凝剂, 包括如下重量份组分: 50~400 重量份的 N-TiO₂ 粉末、7.5 重量份聚合氯化铝铁;

步骤 (2): 静置沉淀后, 含藻絮体沉降到底部, 上清液中藻类被去除;

步骤 (3): 弃掉上清液, 保留底部含藻底泥, 放置在可见光下照射并搅拌, 一定时间 (12~48h) 后, 藻类以及藻毒素被降解。

所述步骤 (1) 中, 在本发明的优选的技术方案中, 上述除藻混凝剂, 是由如下重量份组分组成: 200~250 重量份的 N-TiO₂ 粉末、7.5 重量份聚合氯化铝铁。

在本发明的最优选的技术方案中, 上述除藻混凝剂, 是由如下重量份组分组成: 200 重量份的 N-TiO₂ 粉末、7.5 重量份聚合氯化铝铁。

其中, 所述 N-TiO₂ 粉末是通过以下方法制备得到的: 12~18 重量份的钛酸丁酯、18~22 重量份的无水乙醇、0.05~0.5 重量份的尿素与 28~35 重量份的稀硝酸溶液在 80~100℃ 下加热 3~5 小时, 之后在 400℃~500℃ 下煅烧 3~5 小时, 得到的白色粉末即为 N-TiO₂。

从提高藻类去除率和降解含藻底泥的效果来讲, 在本发明优选的技术方案中, 所述 N-TiO₂ 粉末是通过以下方法制备得到的:

15 重量份的钛酸丁酯加入到 20 重量份的无水乙醇中, 搅拌后得到溶液 A;

0.05~0.5 重量份的尿素加入到 30 重量份的稀硝酸溶液中, 混合形成溶液 B;

在搅拌条件下, 溶液 A 缓慢加入到溶液 B 中, 用氢氧化钠溶液调节 pH 至 7, 在 80℃ 下加热 3 小时;

之后将体系离心弃上清, 沉淀水洗 3 遍, 在 400℃~500℃ 下煅烧 3 小时, 得到的白色粉末即为 N-TiO₂。

所述 N-TiO₂ 粉末的粒径为 50~150 目; 更优选的, 所述 N-TiO₂ 粉末的粒径为 100 目。

在本发明优选的技术方案中,所述除藻混凝剂的制备方法,按照设定重量份称取 N-TiO₂ 粉末和聚合氯化铝铁,混合均匀后即得除藻混凝剂。

其中,所述步骤(1)中,所述含藻水的密度为 $10^5 \sim 10^7$ cells/mL,搅拌的条件为 150~250rpm 搅拌 1~2min, 30~60rpm 搅拌 10~20min。

混凝剂 PAFC 剂量为半优剂量 7.5 mg/L (不加 N-TiO₂ 的最优剂量为 15 mg/L), N-TiO₂ 剂量为 50~400mg/L。将 PAFC 和 N-TiO₂ 投入含藻水中快速搅拌使其迅速分散形成微细矾花,此时水体变得更加浑浊,使水流能产生激烈的湍流,在絮凝阶段是矾花成长变粗的过程,要求适当的湍流程度和足够的停留时间(10~20min),至后期可观察到大量矾花聚集依靠重力缓缓下沉。混凝过程中测定上清液(液面下 2 cm 处)余浊的 OD₆₈₀ 值,考察混凝过程中絮体的沉降情况。

所述步骤(2)中,静置时间为 10~60min。沉降阶段中大量的粗大矾花而沉积,上层水为澄清水,剩下的粒径小、密度小的矾花一边缓缓下降,一边继续相互碰撞结大,至后期余浊基本不变。测定沉降过程中上清液余浊的 OD₆₈₀ 值,考察絮体完全沉降所需时间。

通常水体中藻类细胞具有数量多、比重小,表面带较高的负电荷等特点而难以去除。此外,藻类细胞形成的絮体具有一定的漂浮性,使其难以沉降,降低了除藻效率。聚合氯化铝铁是一种高效的无机高分子混凝剂,当在混凝过程中加入适量的 N-TiO₂ 粉末时,N-TiO₂ 可作为混凝剂破稳产生的微型絮团的核心,配合聚合氯化铝铁利用沉淀物网捕机理、电中和及桥联作用使混凝后的藻细胞形成矾花迅速且沉降速度快,去除藻类效果好。

所述步骤(3)中,弃掉的上清液体积占总体积的 93%~97%,光照强度为 3000~15000 Lux,搅拌速度为 200~800 rpm。

TiO₂ 半导体由于具有无毒、价廉、性能稳定和耐腐蚀性等优点成为应用最广泛的光催化剂。然而,从其光催化效率来看,二氧化钛光催化剂还存在一些局限性:由于其禁带宽度为 3.2 eV,光吸收波段窄(主要在紫外区),太阳光利用效率低;半导体载流子的复合率高,量子效率低等。而非金属元素 N 的引入,可以扩大 TiO₂ 光响应范围,从而提高其在可见光区的光催化活性。因此, N-TiO₂ 能在可见光下高效降解藻类、藻毒素以及胞内胞外有机物。

当初始藻浓度为 $10^5 \sim 10^7$ cells/mL 时, N-TiO₂ 粉末的投放量为 50~400 mg/L, 聚合氯化铝铁的混合投放量为半优剂量 7.5mg/L (不加 N-TiO₂ 的最优剂量为 15 mg/L), 藻类去除率可达 96%以上,去藻率好。在降解含藻底泥过程中,12 h 内,藻类全部被降解破裂,48 h 内,藻类释放的藻毒素的降解率达到 85%以上。

为了使得本领域技术人员能够更加清楚地了解本发明的技术方案,以下将结合具体的实施例与对比例详细说明本发明的技术方案。

实施例 1

除藻混凝剂由以下重量份的组分组成：50 重量份的 N-TiO₂ 粉末（粒径 100 目）以及 7.5 重量份聚合氯化铝铁。

实验所使用的铜绿微囊藻（*Microcystisaeruginosa*）采用 BG11 培养基培养，温度 25℃，光照 12 小时，黑暗 12 小时，光照强度 2000 lux，培养至对数生长阶段，用于配制实验用含藻水源。

用去离子水将藻液浓度稀释至 1×10^6 cells/mL，配制成实验用水源，处理水样体积为 1L，称取 N-TiO₂ 粉末 50mg、聚合氯化铝铁 7.5mg 混合加入到每升实验水源中，250rpm 快搅拌 1min，30rpm 慢搅拌 30min 完成混凝过程。分别在混凝过程以及混凝完成后 2h 内，取液面下两厘米处的上清液，检测其在 680nm 波长处的吸光度（OD₆₈₀），藻类去除率在混凝完成后 1h 达到最大值，为 96%。见图 2 和 3。

含藻絮体沉降后，弃掉上清液，余下的部分即为含藻底泥，约占原体积的 7%。将含藻底泥放置在 8000 lux 的可见光下照射同时以 500rpm 转速搅拌，48h 后，41.6%的藻细胞被降解，部分微囊藻毒素还存在于藻细胞内。见图 4 和 5。

实施例 2

除藻混凝剂由以下重量份的组分组成：100 重量份的 N-TiO₂ 粉末（粒径 100 目）以及 7.5 重量份聚合氯化铝铁。

实验所使用的铜绿微囊藻（*Microcystisaeruginosa*）采用 BG11 培养基培养，温度 25℃，光照 12 小时，黑暗 12 小时，光照强度 2000 lux，培养至对数生长阶段，用于配制实验用含藻水源。

用去离子水将藻液浓度稀释至 1×10^6 cells/mL，配制成实验用水源，处理水样体积为 1L，称取 N-TiO₂ 粉末 100mg、聚合氯化铝铁 7.5mg 混合加入到每升实验水源中，250rpm 快搅拌 1min，30rpm 慢搅拌 30min 完成混凝过程。分别在混凝过程以及混凝完成后 2h 内，取液面下两厘米处的上清液，检测其在 680nm 波长处的吸光度（OD₆₈₀），藻类去除率在混凝完成后 1h 达到最大值，为 97%。见图 2 和 3。

含藻絮体沉降后，弃掉上清液，余下的部分即为含藻底泥，约占原体积的 7%。将含藻底泥放置在 8000 lux 的可见光下照射同时以 500rpm 转速搅拌，48h 后，59.9%的藻细胞被降解，部分微囊藻毒素还存在于藻细胞内。见图 4 和 5。

实施例 3

除藻混凝剂由以下重量份的组分组成：200 重量份的 N-TiO₂ 粉末（粒径 100 目）以及 7.5 重量份聚合氯化铝铁。

实验所使用的铜绿微囊藻 (*Microcystisaeruginosa*) 采用 BG11 培养基培养, 温度 25℃, 光照 12 小时, 黑暗 12 小时, 光照强度 2000 lux, 培养至对数生长阶段, 用于配制实验用含藻水源。

用去离子水将藻液浓度稀释至 1×10^6 cells/mL, 配制成实验用水源, 处理水样体积为 1L, 称取 N-TiO₂ 粉末 200mg、聚合氯化铝铁 7.5mg 混合加入到每升实验水源中, 250rpm 快搅拌 1min, 30rpm 慢搅拌 30min 完成混凝过程。分别在混凝过程以及混凝完成后 2h 内, 取液面下两厘米处的上清液, 检测其在 680nm 波长处的吸光度 (OD₆₈₀), 藻类去除率在混凝完成后 10min 达到最大值, 为 98%。见图 2 和 3。

含藻絮体沉降后, 弃掉上清液, 余下的部分即为含藻底泥, 约占原体积的 7%。将含藻底泥放置在 8000 lux 的可见光下照射同时以 500rpm 转速搅拌, 12h 后, 全部藻细胞被降解, 48h 后微囊藻毒素的降解率为 84.2%。见图 4 和 5。

实施例 4

除藻混凝剂由以下重量份的组分组成: 400 重量份的 N-TiO₂ 粉末 (粒径 100 目) 以及 7.5 重量份聚合氯化铝铁。

实验所使用的铜绿微囊藻 (*Microcystisaeruginosa*) 采用 BG11 培养基培养, 温度 25℃, 光照 12 小时, 黑暗 12 小时, 光照强度 2000 lux, 培养至对数生长阶段, 用于配制实验用含藻水源。

用去离子水将藻液浓度稀释至 1×10^6 cells/mL, 配制成实验用水源, 处理水样体积为 1L, 称取 N-TiO₂ 粉末 400mg、聚合氯化铝铁 7.5mg 混合加入到每升实验水源中, 250rpm 快搅拌 1min, 30rpm 慢搅拌 30min 完成混凝过程。分别在混凝过程以及混凝完成后 2h 内, 取液面下两厘米处的上清液, 检测其在 680nm 波长处的吸光度 (OD₆₈₀), 藻类去除率在混凝完成后 10min 达到最大值, 为 98%。见图 2 和 3。

含藻絮体沉降后, 弃掉上清液, 余下的部分即为含藻底泥, 约占原体积的 7%。将含藻底泥放置在 8000 lux 的可见光下照射同时以 500rpm 转速搅拌, 12h 后, 全部藻细胞被降解, 48h 后微囊藻毒素的降解率为 87.6%。见图 4 和 5。

实施例 1 至实施例 4 中, 优选实施例 3 中的除藻混凝剂。实施例 1 与实施例 2 中, 底泥中藻类在 48h 内没有完全降解, 未达到处理效果。实施例 4 中, N-TiO₂ 粉末加入量过大, 混凝完成后部分残留于上清液中, 影响水质且增加了处理成本。

在面对“如何强化藻类混凝、增强除藻效率、降低常规混凝剂的用量, 并且同时有效降解含藻底泥”的技术问题, 本发明采用“光催化剂与常规混凝剂相互配合强化藻类混凝并在可见光下降解含藻底泥”的基本思路, 并在该思路下对原料以及原料配比含量进行筛选和优

化。对于光催化剂的种类，本发明人经过筛选优化，首选氮掺杂二氧化钛类光催化剂，因为研究发现，相比于其他金属或非金属掺杂的 TiO_2 ， TiO_2 经过氮掺杂之后，二氧化钛材料的电荷平衡受到一定破坏，正是根据此特点，其可作为混凝剂破稳产生的微型絮团的核心，配合聚合氯化铝利于混凝剂的分散和絮团的形成，增强絮凝效果，可以解决短时间矾花上浮的现象；另外，氮掺杂的 TiO_2 在可见光下降解藻类、藻毒素及胞内胞外有机物。而对于混凝剂的筛选，针对藻类的特点，本申请优先选择聚合氯化铝铁，它集铝盐和铁盐各自优点，对铝离子和铁离子的形态都有明显改善，聚合程度大为提高；与氮掺杂的 TiO_2 相互配合，发挥处理含藻水体的最大功效；而对于用量的选择，优选 7.5 重量份聚合氯化铝铁，当 N- TiO_2 用量一定（处理效果最好、用量最低时），当大于 7.5 重量份聚合氯化铝铁时，藻类去除率反而会有所下降；当小于 7.5 重量份聚合氯化铝铁时，无论 N- TiO_2 的用量为何值，其处理效果无法达到最优，综合考虑，选择 7.5 重量份聚合氯化铝铁与 50~400 重量份的 N- TiO_2 粉末。

在研究各种原料以及原料配比量处理含藻水体的效果时，结果发现，不同原料组合对于处理含藻水体的效果具有显著的差异，仅以对比比例 1~5 为例，但所做研究不仅仅限于以下对比比例。

对比比例 1

除藻混凝剂由以下重量份的组分组成：7.5 重量份聚合氯化铝铁。

实验所使用的铜绿微囊藻 (*Microcystis aeruginosa*) 采用 BG11 培养基培养，温度 25℃，光照 12 小时，黑暗 12 小时，光照强度 2000 lux，培养至对数生长阶段，用于配制实验用含藻水源。

用去离子水将藻液浓度稀释至 1×10^6 cells/mL，配制成实验用水源，处理水样体积为 1L，称取聚合氯化铝铁 7.5mg 混合加入到每升实验水源中，250rpm 快搅拌 1min，30rpm 慢搅拌 30min 完成混凝过程。分别在混凝过程以及混凝完成后 2h 内，取液面下两厘米处的上清液，检测其在 680nm 波长处的吸光度 (OD_{680})，藻类去除率见图 2、图 3，由图 2 可得，絮凝速度慢、混凝过程中藻类去除率低，仅为 5~6%，由图 3 可得，絮体沉降过程中在 30min 时，藻类去除率仅为 60% 左右，在 120min 藻类去除率才达到最大值，仅为 80%。

含藻絮体沉降后，弃掉上清液，余下的部分即为含藻底泥，约占原体积的 7%。将含藻底泥放置在 8000 lux 的可见光下照射同时以 500rpm 转速搅拌，藻细胞降解率见图 4，微囊藻毒素变化见图 5，叶绿素和微囊藻毒素的含量的变化不大。

单独使用 PAFC 时，对藻类的去除效果如图 1 所示，从图 1 中可得，当 PAFC 的剂量为 7.5mg/L 时，藻类去除率仅为 60% 左右，当 PAFC 的剂量为 15mg/L，藻类去除率达到最大，

为 90%。

对比例 2

除藻混凝剂由以下重量份的组分组成：200 重量份的 N-TiO₂ 粉末（粒径 100 目）以及 7.5 重量份聚合硅酸铝铁。

实验所使用的铜绿微囊藻（*Microcystisaeruginosa*）采用 BG11 培养基培养，温度 25℃，光照 12 小时，黑暗 12 小时，光照强度 2000 lux，培养至对数生长阶段，用于配制实验用含藻水源。

用去离子水将藻液浓度稀释至 1×10^6 cells/mL，配制成实验用水源，处理水样体积为 1L，称取 N-TiO₂ 粉末 200mg、聚合氯化铝铁 7.5mg 混合加入到每升实验水源中，250rpm 快搅拌 1min，30rpm 慢搅拌 30min 完成混凝过程。分别在混凝过程以及混凝完成后 2h 内，取液面下两厘米处的上清液，检测其在 680nm 波长处的吸光度（OD₆₈₀）。絮体沉降过程中，在 30min 时藻类去除率才能达到 80%。

对比例 3

除藻混凝剂由以下重量份的组分组成：200 重量份的 TiO₂ 粉末（粒径 100 目）以及 7.5 重量份聚合氯化铝铁。

实验所使用的铜绿微囊藻（*Microcystisaeruginosa*）采用 BG11 培养基培养，温度 25℃，光照 12 小时，黑暗 12 小时，光照强度 2000 lux，培养至对数生长阶段，用于配制实验用含藻水源。

用去离子水将藻液浓度稀释至 1×10^6 cells/mL，配制成实验用水源，处理水样体积为 1L，称取 N-TiO₂ 粉末 200mg、聚合氯化铝铁 7.5mg 混合加入到每升实验水源中，250rpm 快搅拌 1min，30rpm 慢搅拌 30min 完成混凝过程。分别在混凝过程以及混凝完成后 2h 内，取液面下两厘米处的上清液，检测其在 680nm 波长处的吸光度（OD₆₈₀）。絮体沉降过程中，在 30min 时藻类去除率才能达到 85%。

含藻絮体沉降后，弃掉上清液，余下的部分即为含藻底泥，约占原体积的 7%。将含藻底泥放置在 8000 lux 的可见光下照射同时以 500rpm 转速搅拌。48h 后仅有 49% 的藻细胞被降解，48h 后微囊藻毒素的降解率仅为 48.4%。

对比例 4

除藻混凝剂由以下重量份的组分组成：200 重量份的稀土掺杂 TiO₂ 粉末（粒径 100 目）以及 7.5 重量份聚合硅酸铝铁。

其中，稀土掺杂 TiO₂ 粉末是通过以下方法制备得到的：

取无水乙醇 20ml，然后加入钛酸丁酯，搅拌 2h 后，加入稀土镧硝酸盐溶液水解后，继续

强力搅拌至生成凝胶，取出干燥，在400℃马弗炉中焙烧5h，得到稀土掺杂TiO₂粉末。

实验所使用的铜绿微囊藻 (*Microcystisaeruginosa*) 采用 BG11 培养基培养，温度 25℃，光照 12 小时，黑暗 12 小时，光照强度 2000 lux，培养至对数生长阶段，用于配制实验用含藻水源。

用去离子水将藻液浓度稀释至 1×10^6 cells/mL，配制成实验用水源，处理水样体积为 1L，称取 N-TiO₂ 粉末 200mg、聚合氯化铝铁 7.5mg 混合加入到每升实验水源中，250rpm 快搅拌 1min，30rpm 慢搅拌 30min 完成混凝过程。分别在混凝过程以及混凝完成后 2h 内，取液面下两厘米处的上清液，检测其在 680nm 波长处的吸光度 (OD₆₈₀)。絮体沉降过程中，在 30min 时藻类去除率才能达到 83%。

含藻絮体沉降后，弃掉上清液，余下的部分即为含藻底泥，约占原体积的 7%。将含藻底泥放置在 8000 lux 的可见光下照射同时以 500rpm 转速搅拌。48h 后仅有 43% 的藻细胞被降解，48h 后微囊藻毒素的降解率仅为 45.6%。

对比例 5

除藻混凝剂由以下重量份的组分组成：200 重量份的 N-TiO₂ 粉末（粒径 100 目）以及 10 重量份聚合氯化铝铁。

实验所使用的铜绿微囊藻 (*Microcystisaeruginosa*) 采用 BG11 培养基培养，温度 25℃，光照 12 小时，黑暗 12 小时，光照强度 2000 lux，培养至对数生长阶段，用于配制实验用含藻水源。

用去离子水将藻液浓度稀释至 1×10^6 cells/mL，配制成实验用水源，处理水样体积为 1L，称取 N-TiO₂ 粉末 200mg、聚合氯化铝铁 7.5mg 混合加入到每升实验水源中，250rpm 快搅拌 1min，30rpm 慢搅拌 30min 完成混凝过程。分别在混凝过程以及混凝完成后 2h 内，取液面下两厘米处的上清液，检测其在 680nm 波长处的吸光度 (OD₆₈₀)。絮体沉降过程中，在 30min 时藻类去除率才能达到 90%。

综上，本发明提供的除藻混凝剂采用 PAFC 与 N-TiO₂ 粉末复配，与单独混凝剂或其他混凝剂相比，混凝剂的用量减少了 50%，显著降低了水处理成本，并且除藻效率大于 96%，效果显著高于对比例 1~5，其中 N-TiO₂ 粉末对环境的影响小，不会对水体造成二次污染。混凝完成后，N-TiO₂ 粉末随含藻絮体沉降到底泥中，对含藻底泥进行可见光照射同时搅拌，在适当的 N-TiO₂ 剂量下，可在 12h 内降解破裂所有藻类，并在 48h 内对藻类释放的藻毒素降解率达到 85% 以上，效果显著高于对比例 1~5。减少了底泥量，同时提高了排泥水水质，使其能够安全排放或进一步回收利用。另外，本发明的除藻混凝剂中各组分的用量也是非常关键的，发明人在试验过程中，对原料用量进行了调整，结果发现，调整用量后的除藻

混凝剂的藻类去除率和降解含藻底泥的效果显著下降。

上述实施例为本发明较佳的实施方式，但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制，其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化，均应为等效的置换方式，都包含在本发明的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1. 一种同时处理水体和底泥中藻类的方法，其特征是，包括以下步骤：

步骤（1）：向含藻水中加入除藻混凝剂进行搅拌完成混凝；

其中，所述除藻混凝剂，是由如下重量份组分组成：50~400 重量份的 N-TiO₂ 粉末、7.5 重量份聚合氯化铝铁；

步骤（2）：静置沉淀后，含藻絮体沉降到底部，上清液中藻类被去除；

步骤（3）：弃掉上清液，保留底部含藻底泥，放置在可见光下照射并搅拌，一定时间后，藻类以及藻毒素被降解。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征是，步骤（1）中，所述除藻混凝剂是由如下重量份组分组成：200~250 重量份的 N-TiO₂ 粉末、7.5 重量份聚合氯化铝铁。

3. 如权利要求 2 所述的方法，其特征是，所述除藻混凝剂是由如下重量份组分组成：200 重量份的 N-TiO₂ 粉末、7.5 重量份聚合氯化铝铁。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征是，步骤（1）中，所述 N-TiO₂ 粉末是通过以下方法制备得到的：12~18 重量份的钛酸丁酯、18~22 重量份的无水乙醇、0.05~0.5 重量份的尿素与 28~35 重量份的稀硝酸溶液在 80~100℃下加热 3~5 小时，之后在 400℃~500℃下煅烧 3~5 小时，得到的白色粉末即为 N-TiO₂。

5. 如权利要求 4 所述的方法，其特征是，所述 N-TiO₂ 粉末的粒径为 50~150 目；优选的，所述 N-TiO₂ 粉末的粒径为 100 目。

6. 如权利要求 1 所述的方法，其特征是，步骤（1）中，所述除藻混凝剂的制备方法包括以下步骤：按照设定重量份称取 N-TiO₂ 粉末和聚合氯化铝铁，混合均匀后即得除藻混凝剂。

7. 如权利要求 1 所述的方法，其特征是，步骤（1）中，所述含藻水的密度为 10⁵~10⁷ cells/mL，搅拌的条件为 150~250rpm 搅拌 1~2min，30~60rpm 搅拌 10~20min。

8. 如权利要求 7 所述的方法，其特征是，步骤（1）中，含藻水中含有的聚合氯化铝铁的浓度为 7.5 mg/L；含藻水中含有的 N-TiO₂ 的浓度为 50~400mg/L。

9. 如权利要求 1 所述的方法，其特征是，步骤（2）中，静置时间为 10~60min。

10. 如权利要求 1 所述的方法，其特征是，步骤（3）中，弃掉的上清液体积占总体积的 93%~97%，光照强度为 3000~15000 Lux，搅拌速度为 200~800 rpm。

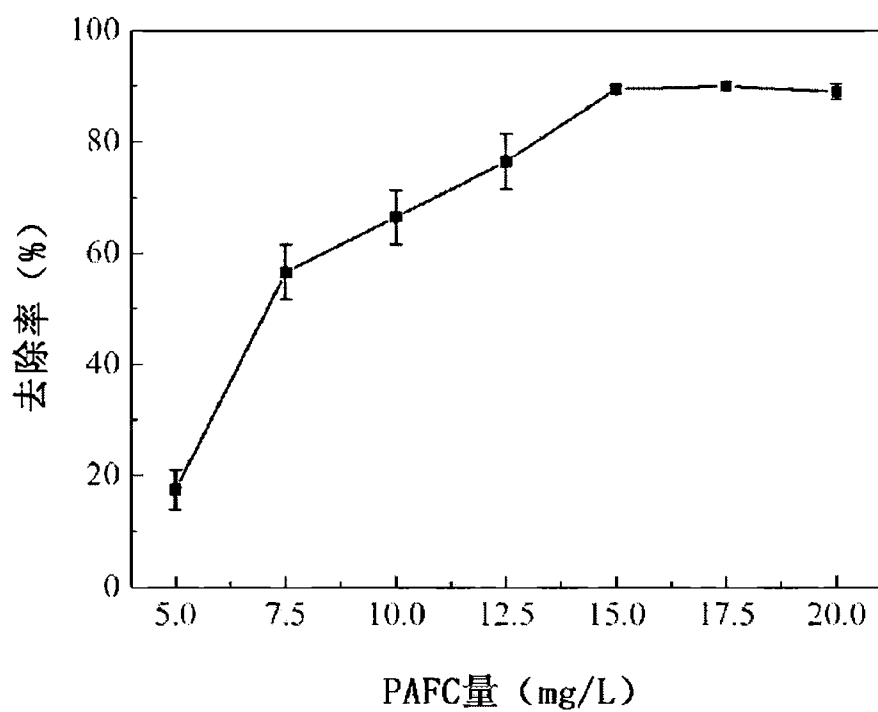


图 1

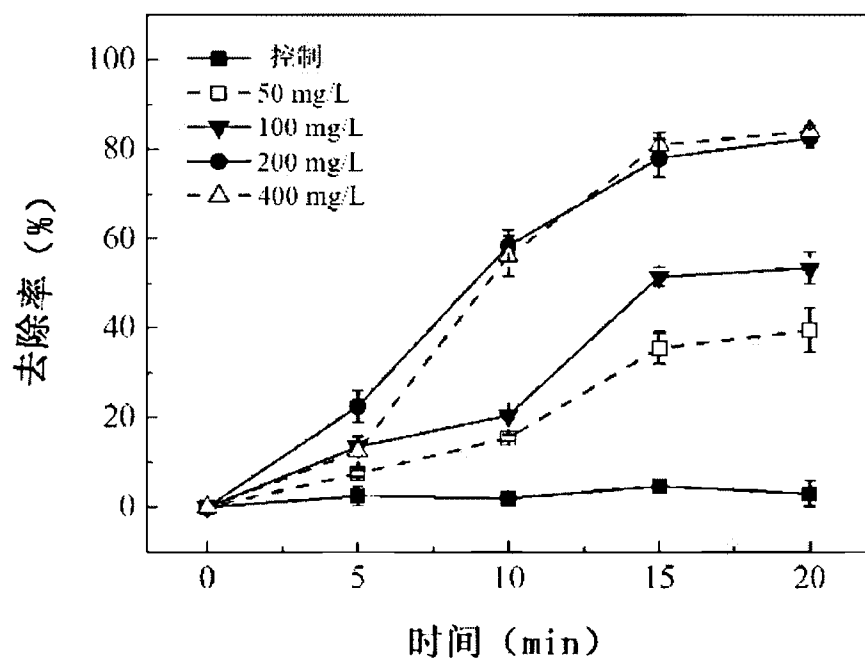


图 2

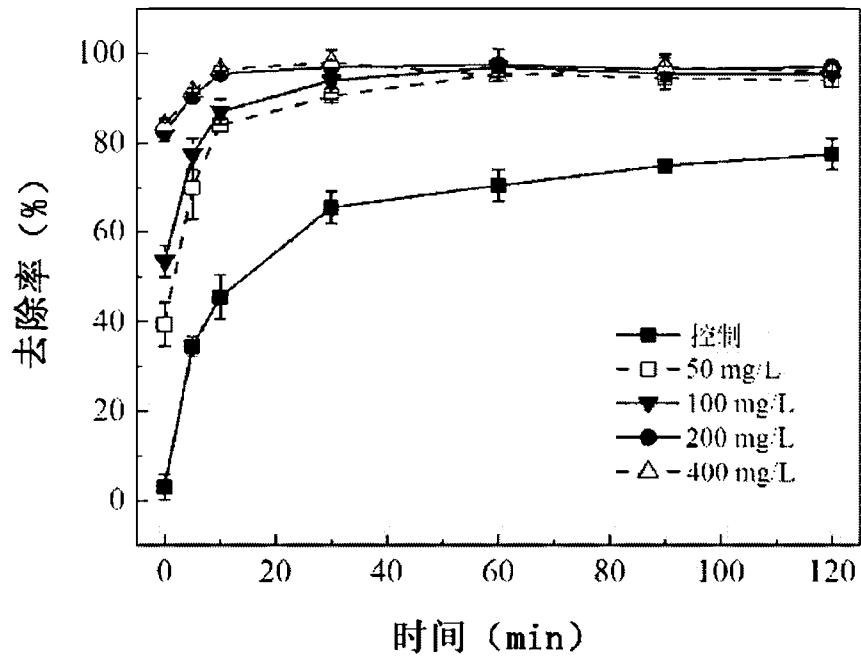


图 3

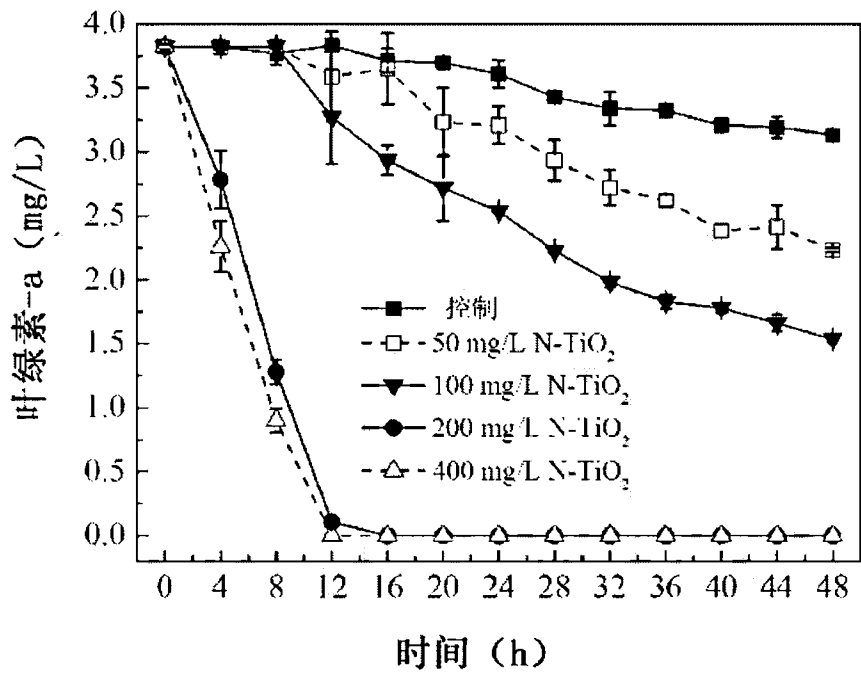


图 4

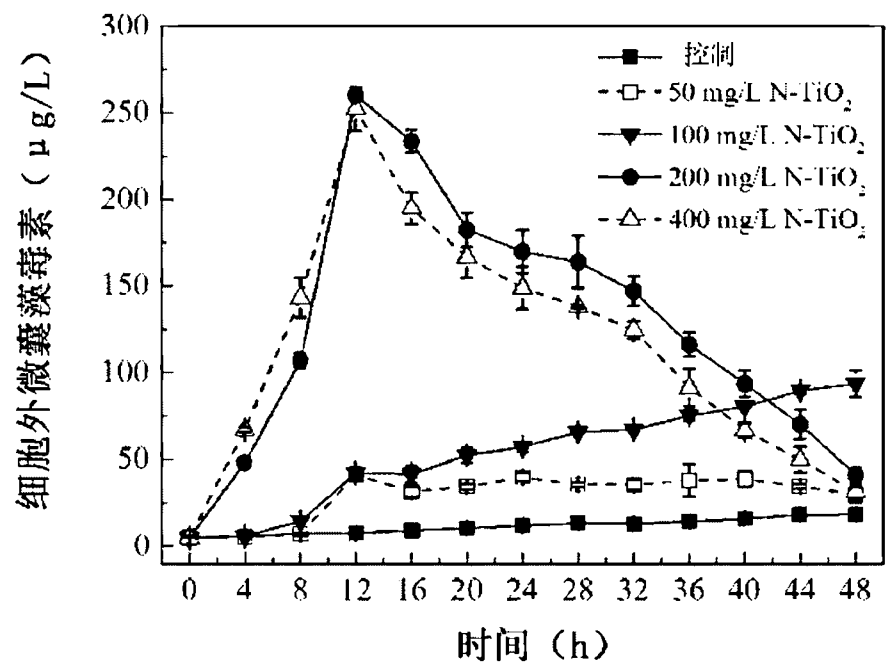


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/104482

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F 1/52 (2006.01) i; C02F 11/00 (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)

C02F

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, WPI, EPODOC: 藻, 水华, 二氧化钛, 氯化铝铁, 光, alga+, seaweed, bloom, titanium +oxide, polyaluminum ferric chloride, light, optical, photo+, UV

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 107140719 A (SHANDONG UNIVERSITY), 08 September 2017 (08.09.2017), claims 1-10	1-10
PX	CN 107098453 A (SHANDONG UNIVERSITY), 29 August 2017 (29.08.2017), description, paragraphs [0025]-[0047]	1-10
Y	CN 105481031 A (WUXI JIJIN ENVIRONMENT PROTECTION TECHNOLOGY CO., LTD.), 13 April 2016 (13.04.2016), description, paragraph [0012], and claims 1-4	1-10
A	CN 106186231 A (SHANDONG UNIVERSITY), 07 December 2016 (07.12.2016), entire document	1-10
A	KR 100836527 B1 (ZONE INFINITY CO., LTD.), 10 June 2008 (10.06.2008), entire document	1-10
A	CN 105776688 A (LIU, Mu), 20 July 2016 (20.07.2016), entire document	1-10
A	JP 2004249148 A (TOUZAI KAGAKU SANGYO K.K. et al.), 09 September 2004 (09.09.2004), entire document	1-10

☒ 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	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"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	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 February 2018

Date of mailing of the international search report
22 February 2018

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
HU, Junchao
Telephone No. (86-10) 62084990

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/104482

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	王婧. “节球藻毒素(Nodularin, NOD)的紫外及可见光降解研究”, SCIENCE-ENGINEERING (A), CHINA MASTER’S THESES FULL-TEXT DATABASE (ELECTRONIC JOURNALS), number 02, 15 February 2017 (15.02.2017), ISSN: 1674-0246, pages 36, 52 and 54, (WANG, Jing, “Research on the Photocatalytic Degradation of Nodularin by Using UV and Visible Light”)	1-10

International application No.
PCT/CN2017/104482

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/104482

A. 主题的分类 C02F 1/52(2006.01)i; C02F 11/00(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) C02F 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, WPI, EPODOC: 藻, 水华, 二氧化钛, 氯化铝铁, 光, alga+, seaweed, bloom, titanium +oxide, polyaluminum ferric chloride, light, optical, photo+, UV																										
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 107140719 A (山东大学) 2017年 9月 8日 (2017 - 09 - 08) 权利要求1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 107098453 A (山东大学) 2017年 8月 29日 (2017 - 08 - 29) 说明书第[0025]-[0047]段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 105481031 A (无锡吉进环保科技有限公司) 2016年 4月 13日 (2016 - 04 - 13) 说明书第[0012]段, 权利要求1-4</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106186231 A (山东大学) 2016年 12月 7日 (2016 - 12 - 07) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 100836527 B1 (ZONE INFINITY CO., LTD.) 2008年 6月 10日 (2008 - 06 - 10) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105776688 A (刘牧) 2016年 7月 20日 (2016 - 07 - 20) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2004249148 A (TOUZAI KAGAKU SANGYO KK等) 2004年 9月 9日 (2004 - 09 - 09) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 107140719 A (山东大学) 2017年 9月 8日 (2017 - 09 - 08) 权利要求1-10	1-10	PX	CN 107098453 A (山东大学) 2017年 8月 29日 (2017 - 08 - 29) 说明书第[0025]-[0047]段	1-10	Y	CN 105481031 A (无锡吉进环保科技有限公司) 2016年 4月 13日 (2016 - 04 - 13) 说明书第[0012]段, 权利要求1-4	1-10	A	CN 106186231 A (山东大学) 2016年 12月 7日 (2016 - 12 - 07) 全文	1-10	A	KR 100836527 B1 (ZONE INFINITY CO., LTD.) 2008年 6月 10日 (2008 - 06 - 10) 全文	1-10	A	CN 105776688 A (刘牧) 2016年 7月 20日 (2016 - 07 - 20) 全文	1-10	A	JP 2004249148 A (TOUZAI KAGAKU SANGYO KK等) 2004年 9月 9日 (2004 - 09 - 09) 全文	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
PX	CN 107140719 A (山东大学) 2017年 9月 8日 (2017 - 09 - 08) 权利要求1-10	1-10																								
PX	CN 107098453 A (山东大学) 2017年 8月 29日 (2017 - 08 - 29) 说明书第[0025]-[0047]段	1-10																								
Y	CN 105481031 A (无锡吉进环保科技有限公司) 2016年 4月 13日 (2016 - 04 - 13) 说明书第[0012]段, 权利要求1-4	1-10																								
A	CN 106186231 A (山东大学) 2016年 12月 7日 (2016 - 12 - 07) 全文	1-10																								
A	KR 100836527 B1 (ZONE INFINITY CO., LTD.) 2008年 6月 10日 (2008 - 06 - 10) 全文	1-10																								
A	CN 105776688 A (刘牧) 2016年 7月 20日 (2016 - 07 - 20) 全文	1-10																								
A	JP 2004249148 A (TOUZAI KAGAKU SANGYO KK等) 2004年 9月 9日 (2004 - 09 - 09) 全文	1-10																								
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																										
<table border="0"> <tr> <td> * 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 </td> <td> “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 </td> </tr> </table>			* 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																						
* 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		国际检索报告邮寄日期																								
2018年 2月 6日		2018年 2月 22日																								
ISA/CN的名称和邮寄地址		受权官员																								
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		胡俊超 电话号码 (86-10)62084990																								

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
Y	王婧. “节球藻毒素 (Nodularin, NOD) 的紫外及可见光降解研究” 中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技 I 辑, 第02期, 2017年 2月 15日 (2017 - 02 - 15), ISSN: 1674-0246, 第36、52和54页	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/104482

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	107140719	A	2017年 9月 8日	无	
CN	107098453	A	2017年 8月 29日	无	
CN	105481031	A	2016年 4月 13日	无	
CN	106186231	A	2016年 12月 7日	无	
KR	100836527	B1	2008年 6月 10日	无	
CN	105776688	A	2016年 7月 20日	无	
JP	2004249148	A	2004年 9月 9日	无	