

(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
2021 年 2 月 4 日 (04.02.2021)



(10) 国际公布号
WO 2021/017455 A1

(51) 国际专利分类号:
B01J 20/20 (2006.01) *C02F 1/72* (2006.01)
B01J 23/745 (2006.01) *C02F 103/16* (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01) *C02F 101/20* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/075929

(22) 国际申请日: 2020 年 2 月 20 日 (20.02.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910694622.1 2019 年 7 月 30 日 (30.07.2019) CN

(71) 申请人: 江南大学(JIANGNAN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道 1800 号, Jiangsu 214122 (CN)。

(72) 发明人: 严群(YAN, Qun); 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道 1800 号张勇, Jiangsu 214122 (CN)。

王赫(WANG, He); 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道 1800 号张勇, Jiangsu 214122 (CN)。王寒(WANG, Han); 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道 1800 号张勇, Jiangsu 214122 (CN)。赵辉(ZHAO, Hui); 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道 1800 号张勇, Jiangsu 214122 (CN)。张勇(ZHANG, Yong); 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道 1800 号, Jiangsu 214122 (CN)。

(74) 代理人: 哈尔滨市阳光惠远知识产权代理有限公司(HARBIN SHINEIP INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国黑龙江省哈尔滨市松北区科技一街 99 号 18 栋 E 区 501 张勇, Heilongjiang 150028 (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,

(54) **Title:** MODIFIED CYANOBACTERIA BIACHAR COMPOSITE MATERIAL AND USE THEREOF IN TREATMENT OF ELECTROPLATING EFFLUENT

(54) 发明名称: 一种改性蓝藻生物炭复合材料及在处理电镀废水中的应用

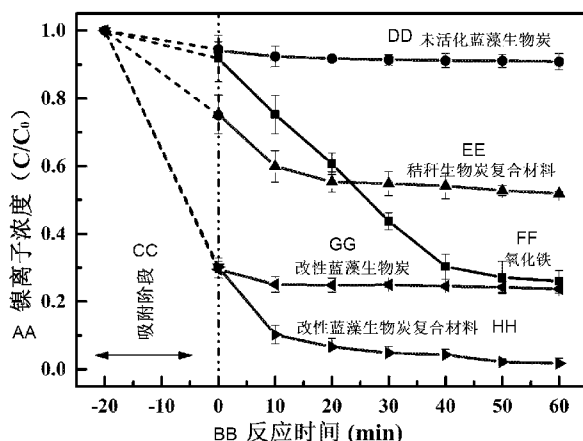


图 5

(57) **Abstract:** A preparation method for a modified cyanobacteria biachar composite material, comprising the following steps: (1) drying and grinding cyanobacteria, then screening same with an 80-100-mesh sieve, collecting the screened cyanobacteria, and mixing the screened cyanobacteria with an activator to obtain a mixed sample; (2) in an inert atmosphere, performing pyrolysis on the mixed sample; (3) grinding the pyrolysed sample, then screening the ground sample with an 80-100-mesh sieve, washing the screened sample with an acid and water separately until the effluent produced by the washing is neutral in pH, and drying the sample; (4) soaking the dried sample in a ferruginous solution, and then performing alkaline precipitation, drying and roasting; and (5) washing the roasted sample in water, filtering the washed sample, and collecting and drying solid obtained through the filtering to obtain the modified cyanobacteria biachar composite material. Further disclosed are a modified cyanobacteria biachar composite material and a method for using same for treating electroplating effluent.



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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 一种改性蓝藻生物炭复合材料的制备方法, 包括以下步骤: (1)将蓝藻烘干、研磨, 并利用80~100目筛子进行筛选, 收集通过筛孔的蓝藻并与活化剂混合, 得到混合后的样品; (2)在惰性气氛下, 对混合后的样品进行热裂解处理; (3)将热裂解处理后的样品进行研磨, 并用80~100目的筛子筛选, 然后, 分别用酸、水洗涤通过了筛孔的样品, 直至洗涤产生的废水的pH呈中性, 烘干样品; (4)将烘干后的样品在含铁溶液中浸泡、调碱沉积之后烘干、焙烧; (5)焙烧后的样品用水洗, 并过滤, 收集过滤得到的固体并干燥该固体得到改性蓝藻生物炭复合材料。还公开了改性蓝藻生物炭复合材料及其处理电镀废水的方法。

一种改性蓝藻生物炭复合材料及在处理电镀废水中的应用

技术领域

本发明涉及一种改性蓝藻生物炭复合材料及其制备方法以及在处理电镀废水中的应用，属于生物炭复合材料制备技术领域。

背景技术

近年来，航空航天、汽车以及珠宝首饰等产业迅速发展，因此，人们对耐用型金属材料及相关工艺的需求也不断增长。电镀是耐用型金属材料生产过程中不可或缺的一个环节，通过电镀处理，能够大幅度提高材料的美观度及性能。2015年，国内外电镀产业占金属表面处理行业总市场份额的37%左右。与此相应地，每年会产生近十亿立方米的电镀废水。电镀废水中含有铜、铬、镍、锌等重金属以及各类有机污染物。锌镍合金能够赋予金属材料优异的机械强度及防腐能力，因此，锌镍合金是电镀行业中最主要的镀种之一。同时，锌镍合金电镀过程中会使用络合剂、抗静电剂、助溶剂和光亮剂等有机试剂以提高电镀的品质，这就使得锌镍合金电镀废水中的金属离子为络合态。普通的化学沉淀无法将络合态的金属离子去除，这就极大地提高了锌镍合金电镀废水的处理难度。如果，锌镍合金电镀废水不经深度处理，就直接排放，那么，锌镍合金电镀废水中的重金属离子将通过食物链网进行富集，从而危害生态系统安全以及人类健康。

目前，用来处理电镀废水的方法有吸附、沉淀、絮凝、浮选、离子交换和膜处理等，其中，吸附和沉淀由于较低的成本投入和较高的处理效率，往往成为首选方案。但是，某些含有络合剂的电镀废水不能通过单纯的吸附或者沉淀来处理。如果，将过渡金属负载到吸附材料上，在双氧水存在的条件下，过渡金属会催化双氧水产生羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)，从而发生高级氧化 (AOP)；通过高级氧化，络合剂等有机污染物将会被降解，释放出络合态金属，使络合态金属变为离子态金属，从而有利于重金属的去除。

生物炭是生物质在厌氧或缺氧的条件下热裂解形成的一种含碳量高的材料。生物炭一般具有高的比表面积和丰富的含氧官能团，因此，生物炭的吸附能力较强，从而被广泛应用于修复土壤。由于生物炭具体吸附能力较强的特性，因此，可以作为基质来负载其他材料以便得到生物炭复合材料，生物炭复合材料可用于处理废水。

专利 (CN108455603A) 公开了一种富含介孔生物炭及其制备方法，将木屑、竹粉、核桃壳或者秸秆在惰性气体氛围下炭化，得到富含介孔的生物炭。但是，该方法得到的生物炭比表面积为 $569\text{ m}^2/\text{g}$ ，孔容积为 $0.194\text{ cm}^3/\text{g}$ 。

专利(201810177711.4)公开了一种生物炭基负复合材料的制备方法,将橘子皮粉末和尿素溶液混合搅拌、冻干,然后与累托石粉末粉末混合煅烧,制得的生物炭复合材料稳定性好,吸附容量大。但是,该复合材料仅具有吸附能力,而不具备催化能力。

蓝藻作为一种淡水藻类,在世界各地均广泛分布。近代工业污水的点源污染以及农业肥料的面源污染,使得水体的氮磷浓度偏高,从而导致淡水藻类的疯长,形成水华。蓝藻的大面积爆发将会破坏当地水体的生态环境,威胁流域内居民的饮用水安全。例如,在中国,2018年仅太湖流域全年打捞蓝藻的量就达到186万吨。不难看出,蓝藻资源化利用迫在眉睫。目前,人们处理蓝藻的方式以打捞为主。对于打捞上来的蓝藻,缺少资源化利用的方式,大多是厌氧发酵。专利(CN102618585A)公开了一种利用水华蓝藻厌氧发酵产氢的方法,这种方法是将打捞和收集的蓝藻装于密闭容器中进行诱导产氢,从而得到清洁能源。但是,厌氧反应会产生臭气以及厌氧污泥等问题。所以,一种更加清洁地将蓝藻资源化利用的方法有待开发。

发明内容

本发明提供了一种改性蓝藻生物炭复合材料的制备方法,所得生物炭复合材料的比表面积大、吸附能力强、稳定性好,所得生物炭复合材料在具有吸附能力的同时还具有催化能力,能在双氧水存在的条件下,产生吸附和类芬顿氧化的协同作用。

所述改性蓝藻生物炭复合材料的制备方法,包括以下步骤:

- (1) 将蓝藻烘干、研磨,并利用80~100目筛子进行筛选,收集通过筛孔的蓝藻并与活化剂混合,得到混合后的样品;
- (2) 在惰性气氛下,对步骤(1)中得到的混合后的样品进行热裂解处理;
- (3) 将步骤(2)中热裂解处理后的样品进行研磨,并用80~100目的筛子筛选,然后,分别用酸、水洗涤通过了筛孔的样品,直至洗涤产生的废水的pH呈中性,烘干样品;
- (4) 将步骤(3)中烘干后的样品在含铁溶液中浸泡、调碱沉积之后烘干、焙烧;
- (5) 将步骤(4)中焙烧后的样品用水洗,并过滤,收集过滤得到的固体并干燥该固体得到改性蓝藻生物炭复合材料。

在本发明的一种实施方式中,步骤(1)中所述的蓝藻均取自中国的太湖。

在本发明的一种实施方式中,步骤(1)中烘干温度为80~120℃,烘干时间为12~24h。

在本发明的一种实施方式中,步骤(1)中所述活化剂为氢氧化钾、氯化锌、磷酸氢钾其中的一种,蓝藻与活化剂混合的质量比为(0.5-1):1。

在本发明的一种实施方式中,步骤(2)中所述惰性气体为氮气,惰性气体流速为60~100 sccm。

在本发明的一种实施方式中，步骤（2）中所述热裂解分为两个阶段，其中，第一阶段热裂解温度为 200~400℃，热裂解时间为 60~90 min；第二阶段热裂解温度为 600~800℃，热裂解时间为 60~120 min。

在本发明的一种实施方式中，步骤（3）中所述酸为稀盐酸，稀盐酸的浓度为 0.1~1 mol/L；烘干温度为 80~120℃，烘干时间为 12~24h。

在本发明的一种实施方式中，步骤（4）中所述的含铁溶液为氯化铁溶液或硝酸铁溶液，溶液中的铁的质量与步骤（3）中烘干后的样品（炭）的质量比为（0.05-0.2）：1；调碱所用试剂为氨水溶液，氨水溶液的浓度为 10~20 wt%；焙烧装置为马弗炉，焙烧温度为 200~400℃，焙烧时间为 2-4h。

在本发明的一种实施方式中，步骤（5）中所述干燥为真空干燥，干燥温度为 60~85℃，干燥时间为 12~24h。

本发明还提供了应用所制备的改性蓝藻生物炭复合材料用来处理电镀废水的方法，向电镀废水中加入改性蓝藻生物炭复合材料，待吸附平衡后，加入双氧水进行类芬顿氧化反应，反应结束后，加碱沉淀，上清液即出水，改性蓝藻生物炭复合材料经脱附和清洗后进行回用。

在本发明的一种实施方式中，向电镀废水中加入改性蓝藻生物炭复合材料之前，先将电镀废水的 pH 值调整为 2~8。

在本发明的一种实施方式中，改性蓝藻生物炭复合材料的投加量为 0.5~5 g/L 废水。

在本发明的一种实施方式中，吸附平衡时间为 20 min。

在本发明的一种实施方式中，双氧水添加量为 5~30 mmol，芬顿反应时间为 60 min。

在本发明的一种实施方式中，改性蓝藻生物炭复合材料至少可以回收反复利用 4 次。

本发明以废弃的生物质蓝藻为原料，在添加活化剂的条件下进行分阶段热裂解，使热解后的生物炭具有巨大的比表面积。这种做法提高了蓝藻生物炭的吸附能力。

蓝藻富含有机物、含碳量高，蓝藻经过热裂解处理后生物炭灰分较少。并且，蓝藻具有相对较小的分子量，热裂解后的生物炭粒度远小于秸秆等生物炭。

蓝藻生物炭负载氧化铁后，可以得到改性蓝藻生物炭复合材料，该复合材料在具有优异的吸附能力的同时，还具有催化能力。在双氧水存在时，还能催化发生类芬顿反应，氧化铁会催化双氧水产生羟基自由基，从而实现有机污染物的降解。因此，改性蓝藻生物炭复合材料能够通过吸附和类芬顿反应高效去除含有络合剂电镀废水中的重金属，并且可以重复利用。

附图说明

图 1 为实施例 1 得到的改性蓝藻生物炭的扫描电镜（SEM）图。

图 2 为实施例 2 得到的改性蓝藻生物炭复合材料的扫描电镜 (SEM) 图。

图 3 为实施例 3 中改性蓝藻生物炭与改性蓝藻生物炭复合材料的 X 射线光电子能谱 (XPS) 和 X 射线衍射 (XRD) 图。

图 4 为循环利用改性蓝藻生物炭复合材料时, 被处理的废水中的镍离子浓度随时间变化的情况。

图 5 为采用不同生物炭复合材料处理电镀废水时, 电镀废水中的镍离子含量随时间变化的情况; ●: 未活化蓝藻生物炭, 即在实施例 1 的基础上省略了步骤 (1) 中与氢氧化钾混合的步骤后所得到的蓝藻生物炭; ▲: 秸秆生物炭复合材料, 即对比例 1 中制备的秸秆生物炭复合材料; ◀: 改性蓝藻生物炭, 即实施例 1 制备的改性蓝藻生物炭; ▶: 改性蓝藻生物炭复合材料, 即实施例 2 制备得到的改性蓝藻生物炭复合材料; ■: 氧化铁粉末, 即与实施例 2 中铁用量相同。

具体实施方式

废水中镍含量的检测方法: 废水中金属离子浓度检测采用火焰原子吸收光度法, 将水样通过 $0.45\ \mu\text{m}$ 水系滤膜过滤后进行测试, 所用仪器为火焰原子吸收光谱仪 (AAF-7000F), 仪器根据已设置好的标准曲线精确得出水样中金属离子浓度。

实施例 1 没有负载铁的改性蓝藻生物炭的制备

一种改性蓝藻生物炭的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 将太湖蓝藻置于 105°C 烘箱中烘干 24h, 烘干后研磨并过 80 目筛, 然后取过筛后的样品与氢氧化钾混合, 样品与氢氧化钾的质量比为 1:1;

(2) 在气体流速为 80 sscm 的氮气保护下, 将混合后的样品进行热裂解, 热裂解过程分为两段式, 首先以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 400°C , 在 400°C 下热裂解 90 min, 然后, 再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 800°C , 在 800°C 下保温 2h;

(3) 将热裂解后的样品置于研钵中研磨后过 100 目筛, 然后在 1mol/L 的盐酸中酸洗、水洗至中性, 并置于烘箱中, 于 105°C 烘干样品, 得到改性蓝藻生物炭。

图 1 为实施例 1 得到的改性蓝藻生物炭的扫描电镜 (SEM) 图。本实施例 1 所制备的改性蓝藻生物炭材料的比表面积及孔容积如表 1 所示。改性蓝藻生物炭具有丰富的孔道结构, 比表面积大, 因此提高了吸附能力, 也有利于与其他材料进行复合。

实施例 2 负载铁的改性蓝藻生物炭复合材料的制备

一种改性蓝藻生物炭复合材料的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 将太湖蓝藻置于 105°C 烘箱中烘干 24h, 烘干后研磨并过 80 目筛。然后取过筛后

的样品与氢氧化钾混合，样品与氢氧化钾的质量比为 1:1；

(2) 在气体流速为 80 sscm 的氮气保护下，将混合后的样品热裂解，热裂解过程分为两段式，首先以 5℃/min 升温至 400℃，在 400℃下热裂解 90 min，然后，再以 10℃/min 的速率升温至 800℃，在 800℃下保温 2h；

(3) 将热裂解后的样品置于研钵中研磨后过 100 目筛，然后在 1mol/L 的盐酸中酸洗、水洗至 pH=7，并置于烘箱中，于 105℃烘干样品；

(4) 将烘干后的样品在硝酸铁溶液中浸泡 8h，硝酸铁溶液中铁与样品中生物炭的质量比为 0.2:1，浸泡结束后，在连续搅拌的条件下向溶液中逐滴滴加质量浓度为 10%的氨水溶液直至溶液的 pH=9，继续搅拌 2h，将混合溶液先烘干，再置于 200℃马弗炉中焙烧 2h；

(5) 将焙烧后的样品水洗、过滤，并将固形物部分置于 60℃真空干燥箱中干燥 24h，得到改性蓝藻生物炭复合材料。

本实施例 2 制备的生物炭复合材料的比表面积及孔容积如表 1 所示。图 2 为实施例 2 得到的改性蓝藻生物炭复合材料扫描电镜 (SEM) 图，从图中可以看出复合材料表面变得相对粗糙。进一步地，如图 3 所示，X 射线光电子能谱 (XPS) 以及 X 射线衍射 (XRD) 均出现铁的氧化物的峰，以上结果共同表明氧化铁已成功与蓝藻生物炭复合。

实施例 3 电镀废水的处理实例

将上述实施例 1、实施例 2 制得的材料，用于处理锌镍合金电镀废水。电镀废水的参数如表 2 所示。

具体处理过程为：首先，将电镀废水的初始 pH 值调节至 6，然后加入改性蓝藻生物炭或改性蓝藻生物炭复合材料 0.5 g，待 20 min 达到吸附平衡后，加入双氧水 30 mmol 进行类芬顿氧化反应，反应结束后（约 60min），加氢氧化钠进行沉淀，收集上清液并利用 0.45μm 滤头过滤，用火焰原子吸收法测定滤液中的镍离子浓度，改性蓝藻生物炭复合材料经脱附和清洗后进行回用。镍去除率的计算公式如下式 (1) 所示。

$$\eta = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中：η -----镍去除率 (%)

C₀-----未经处理时，电镀废水中的镍的初始浓度 (mg/L)

C_t-----经处理后镍的浓度 (mg/L)

图 5 为电镀废水处理效果图，改性蓝藻生物炭表现出优异的吸附能力，根据公式 (1) 计算得到能够吸附 69.8%的镍，但是并不能完全去除电镀废水中的镍；与氧化铁复合后制得的

改性蓝藻生物炭复合材料，通过吸附和类芬顿反应的协同作用，能够高效地去除水中重金属，根据公式（1）计算得到去除率达到了 99.1%。

另外，取氧化铁粉末处理上述电镀废水。处理条件如下：将锌镍合金废水 pH 调至 3 左右，然后加入氧化铁粉末吸附 20 min，然后加入双氧水，反应 60 min 后加入氢氧化钠进行沉淀，沉淀结束后取上清液，经 0.45 μ m 滤膜过滤后，用火焰原子吸收法测量金属离子浓度。氧化铁用量与实施例 2 中生物炭复合材料含铁量相同。处理结果如图 5 所示，根据公式（1）计算得，氧化铁在吸附阶段对镍的去除率为 8.23%，类芬顿反应后，镍的去除率为 74.01%。

可见，单独的蓝藻生物炭吸附或者单独的氧化铁催化双氧水发生的类芬顿反应均不能够深度处理锌镍合金电镀废水，而改性蓝藻生物炭复合材料通过将吸附和类芬顿耦合，能够高效处理锌镍合金电镀废水。

锌镍合金电镀废水处理结束后，收集改性蓝藻生物炭复合材料，先用碱溶液（0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液）清洗，然后用去离子水清洗至 pH 为中性，最后置于烘箱中干燥 12h。按照与上文同样的方法，再次处理锌镍合金电镀废水。图 4 为改性蓝藻生物炭复合材料回用图，经 4 次循环利用后，对镍的去除率仍能达到 93.7%，说明该复合材料有较好的稳定性。

表 1：实施例制备样品比表面积及孔容积

样品	比表面积 (m^2/g)	总孔容积 (cm^3/g)	平均孔径 (nm)
未改性蓝藻生物炭	17.9	0.0235	4.281
改性蓝藻生物炭	1657.8	0.9559	2.306
改性蓝藻生物炭复合材料	1256.5	0.5662	2.137
对比例	569	0.399	2.81

表 2：电镀废水各项指标

指标	pH	COD (mg/L)	Ni (mg/L)	电导率 (ms/S)
实测值	11.78	524.16	2.818	1.32

对比例 1

以南京智融联科技有限公司生产的玉米秸秆生物炭为原料，将原料在硝酸铁溶液中浸泡 8h，硝酸铁溶液中铁与样品中生物炭的质量比为 0.2:1，浸泡结束后，边搅拌边向溶液中逐滴滴加质量浓度为 10% 的氨水溶液直至 pH=9，继续搅拌 2h，将混合溶液先烘干，再置于 200 $^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中焙烧 2h；将焙烧后的样品水洗、过滤，将固形物部分置于 60 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱中干燥 24h，得到秸秆生物炭复合材料。

电镀废水的参数如表 2 所示，将电镀废水的 pH 值调节至 6，然后加入秸秆生物炭复合材

料 0.5 g, 待 20 min 达到吸附平衡后, 加入双氧水 30 mmol 进行类芬顿氧化反应, 反应结束后 (约 60min), 加氢氧化钠进行沉淀, 收集上清液并利用 0.45 μ m 滤头过滤, 用火焰原子吸收法测定滤液中的镍离子浓度。镍去除率的计算公式如下式 (1) 所示。处理结果如图 5 所示, 在吸附阶段, 根据公式 (1) 计算得到镍的去除率为 23.99%, 类芬顿反应后, 根据公式 (1) 计算得出镍的去除率为 47.92%。

对比例 2

在实施例 2 的基础上, 将步骤 (4) 中铁炭质量比分别调整为 0.05:1、0.1:1 和 0.2:1, 制备得到不同的改性蓝藻复合材料。将这些改性蓝藻复合材料采用实施例 3 中的工艺处理同样的锌镍合金电镀废水。处理效果如表 3 所示, 吸附耦合类芬顿反应结束后, 根据公式 (1) 计算得到镍的去除率分别为 86.28%、90.61%和 99.14%。可见, 不同的铁负载对镍的去除率不同, 适宜浓度的铁负载能够高效去除废水中的镍。

表 3: 不同铁炭比制备的复合材料对镍的去除率

铁炭比	镍去除率 (%)
0.05:1	86.28
0.1:1	90.61
0.2:1	99.14

1. 一种制备改性蓝藻生物炭复合材料的方法，其特征在于，包括以下步骤：

(1) 将蓝藻烘干、研磨，并利用 80~100 目筛子进行筛选，收集通过筛孔的蓝藻并与活化剂混合，得到混合后的样品；

(2) 在惰性气氛下，对步骤 (1) 中得到的混合后的样品进行热裂解处理；

(3) 将步骤 (2) 中热裂解处理后的样品进行研磨，并用 80~100 目的筛子筛选，然后，分别用酸、水洗涤通过了筛孔的样品，直至洗涤产生的废水的 pH 呈中性，烘干样品；

(4) 将步骤 (3) 中烘干后的样品在含铁溶液中浸泡、调碱沉积之后烘干、焙烧；

(5) 将步骤 (4) 中焙烧后的样品用水洗，并过滤，收集过滤得到的固体并干燥该固体得到改性蓝藻生物炭复合材料。

2. 根据权利要求 1 所述的一种改性蓝藻生物炭复合材料的制备方法，其特征在于，步骤 (1) 中烘干温度为 80~120℃，烘干时间为 12~24h。

3. 根据权利要求 1 所述的一种改性蓝藻生物炭复合材料的制备方法，其特征在于，步骤 (1) 中所述活化剂为氢氧化钾、氯化锌、磷酸氢钾其中的一种，蓝藻与活化剂混合的质量比为 (0.5-1):1。

4. 根据权利要求 1 所述的一种改性蓝藻生物炭复合材料的制备方法，其特征在于，步骤 (2) 中所述惰性气体为氮气，惰性气体流速为 60~100 sccm。

5. 根据权利要求 1 所述的一种改性蓝藻生物炭复合材料的制备方法，其特征在于，步骤 (2) 中所述热裂解分为两个阶段，其中，第一阶段热裂解温度为 200~400℃，热裂解时间为 60~90 min；第二阶段热裂解温度为 600~800℃，热裂解时间为 60~120 min。

6. 根据权利要求 1 所述的一种改性蓝藻生物炭复合材料的制备方法，其特征在于，步骤 (3) 中所述酸为稀盐酸，稀盐酸的浓度为 0.1~1 mol/L；烘干温度为 80~120℃，烘干时间为 12~24h。

7. 根据权利要求 1 所述的一种改性蓝藻生物炭复合材料的制备方法，其特征在于，步骤 (4) 中所述的含铁溶液为氯化铁溶液或硝酸铁溶液，溶液中的铁的质量与步骤 (3) 中烘干后的样品（炭）的质量比为 (0.05-0.2):1；调碱所用试剂为氨水溶液，氨水溶液的浓度为 10~20 wt%；焙烧装置为马弗炉，焙烧温度为 200~400℃，焙烧时间为 2-4h。

8. 一种改性蓝藻生物炭复合材料，其特征在于，是负载了铁的蓝藻生物炭。

9. 根据权利要求 1~7 任一所述方法制备得到改性蓝藻生物炭复合材料。

10. 应用权利要求 8 或 9 所述改性蓝藻生物炭复合材料处理电镀废水的方法，其特征在于，向电镀废水中加入权利要求 8 或 9 所述改性蓝藻生物炭复合材料，待吸附平衡后，加入双氧水进行类芬顿氧化反应。

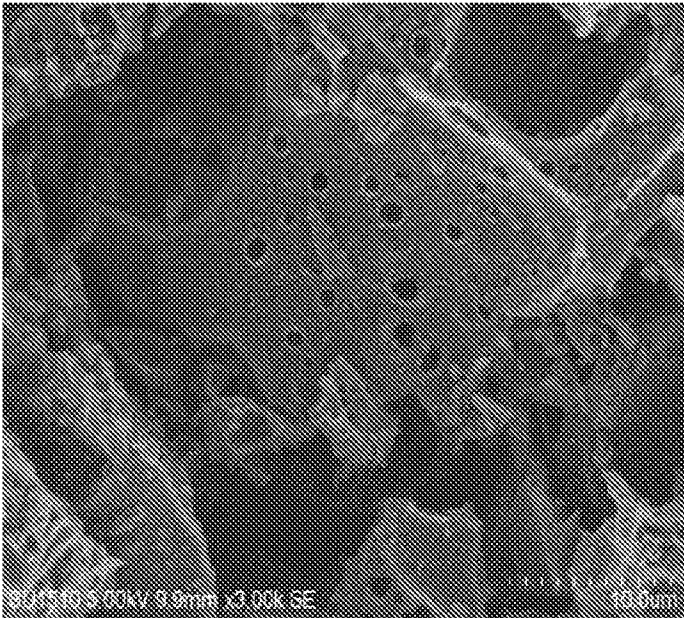


图 1

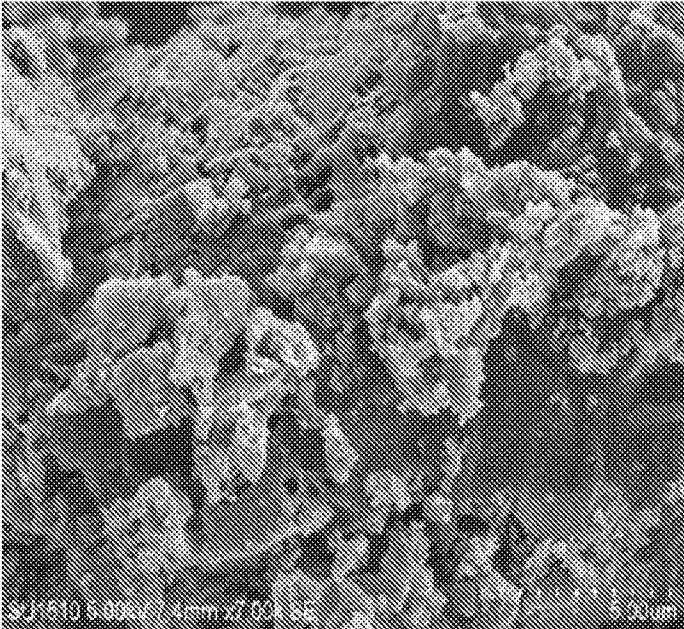


图 2

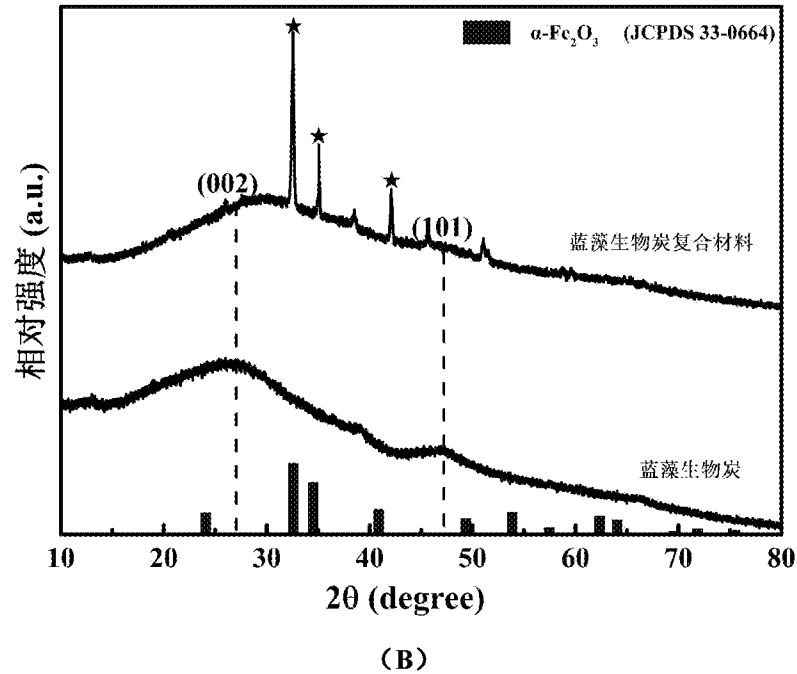
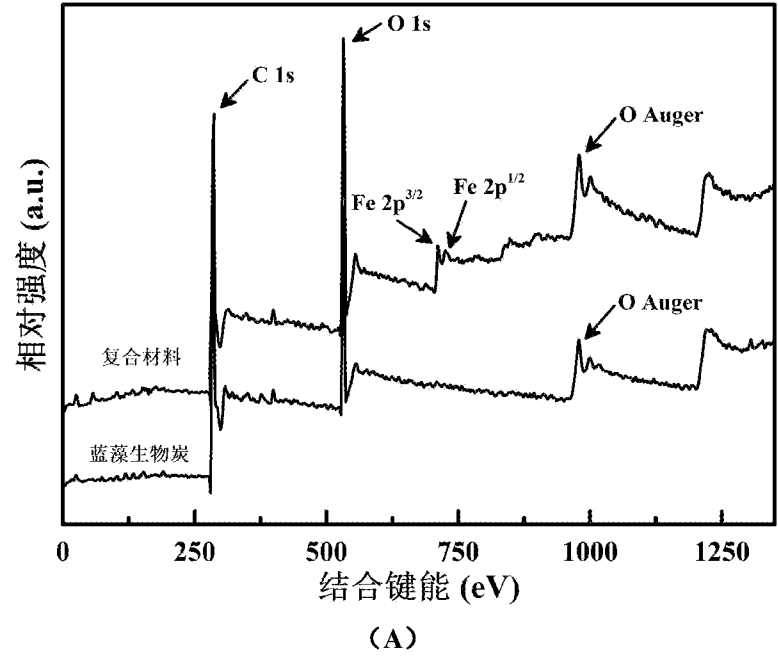


图 3

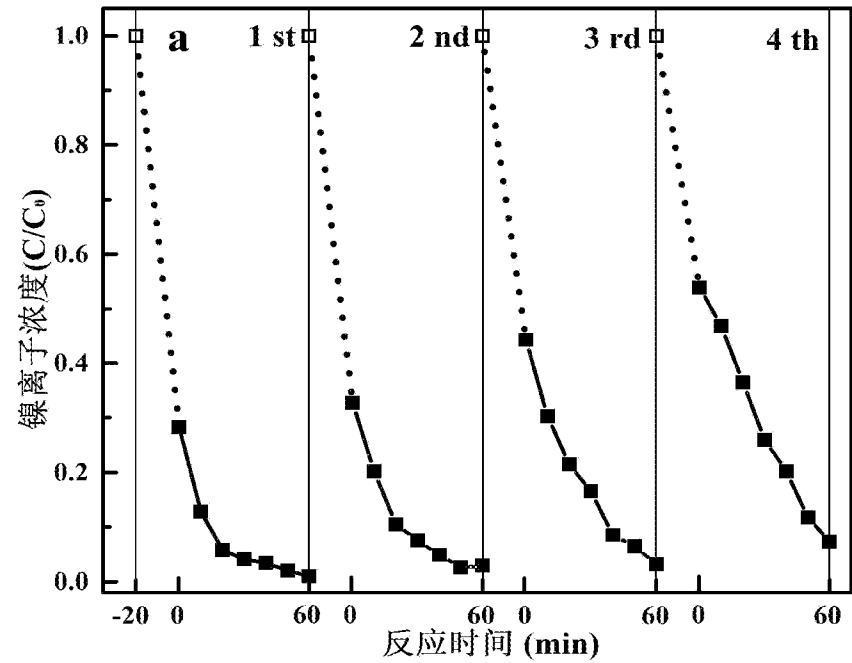


图 4

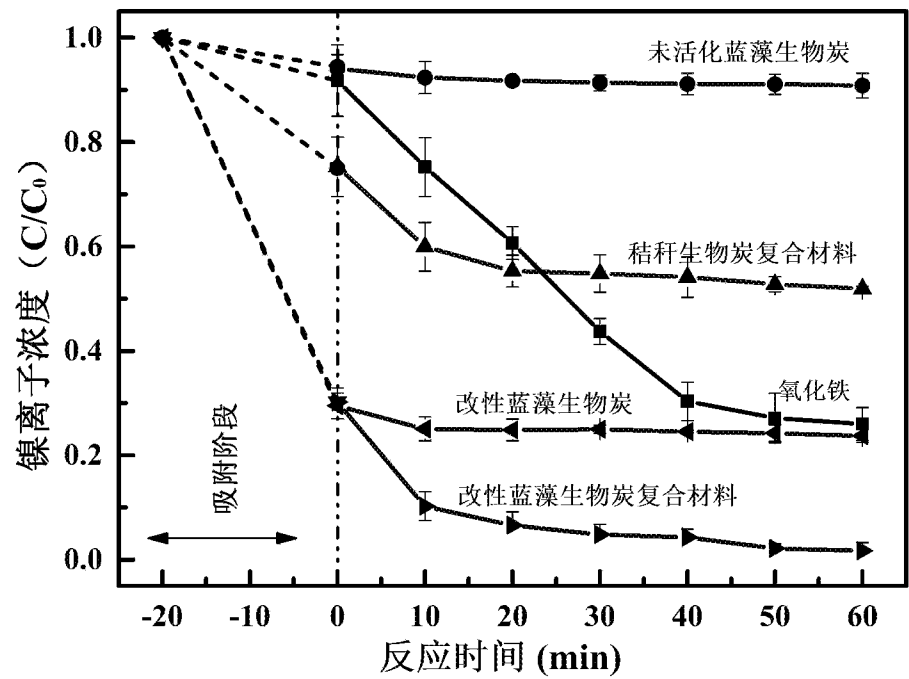


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/075929

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01J 20/20(2006.01)i; B01J 23/745(2006.01)i; C02F 1/28(2006.01)i; C02F 1/72(2006.01)i; C02F 103/16(2006.01)n; C02F 101/20(2006.01)n 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) C01B31; B01J20; B01J23; C02F1 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) EPODOC; CNKI; VEN; CNTXT; CNABS; Elsevier Science: 蓝藻, 海藻, 藻类, 生物碳, 活性炭, 活性碳, 碳材料, 炭材料, 裂解, 碳化, 炭化, 铁, cyanobacteria, cyanophyceae, cyanophyta, blue algae, kelp, biochar, activated carbon, carbon, charcoal, pyrolysis, carbonize, iron, fe+		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 110272085 A (JIANGNAN UNIVERSITY) 24 September 2019 (2019-09-24) claims 1-10	1-10
Y	CN 109894115 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 18 June 2019 (2019-06-18) abstract, claims 1-8	1-10
Y	CN 101298327 A (YUNNAN UNIVERSITY) 05 November 2008 (2008-11-05) abstract, and claims 1-2	1-10
Y	CN 101891188 A (INSTITUTE OF PLASMA PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 24 November 2010 (2010-11-24) abstract, and claims 1-2	1-10
A	CN 104138743 A (HOHAI UNIVERSITY) 12 November 2014 (2014-11-12) entire document	1-10
Y	CN 109957408 A (SUZHOU ACADEMY OF AGRICULTURAL SCIENCES) 02 July 2019 (2019-07-02) abstract, and claims 1-4	1-10
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "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 "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) "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 "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 April 2020		Date of mailing of the international search report 08 May 2020
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/075929**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014194363 A1 (UNIVERSITY JAMES COOK et al.) 11 December 2014 (2014-12-11) description, pages 49-50	1-10
A	WO 2013126477 A1 (UNIVERSITY FLORIDA) 29 August 2013 (2013-08-29) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/075929

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	110272085	A	24 September 2019	None	
CN	109894115	A	18 June 2019	None	
CN	101298327	A	05 November 2008	CN 101298327	B 16 March 2011
CN	101891188	A	24 November 2010	CN 101891188	B 27 June 2012
CN	104138743	A	12 November 2014	CN 104138743	B 19 April 2017
CN	109957408	A	02 July 2019	None	
WO	2014194363	A1	11 December 2014	None	
WO	2013126477	A1	29 August 2013	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/075929

A. 主题的分类

B01J 20/20(2006.01)i; B01J 23/745(2006.01)i; C02F 1/28(2006.01)i; C02F 1/72(2006.01)i; C02F 103/16(2006.01)n; C02F 101/20(2006.01)n

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)

C01B31; B01J20; B01J23; C02F1

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))

EP0DOC; CNKI; VEN; CNTXT; CNABS; Elsevier Science:蓝藻, 海藻, 藻类, 生物碳, 活性炭, 活性碳, 碳材料, 炭材料, 裂解, 碳化, 炭化, 铁, cyanobacteria, cyanophyceae, cyanophyta, blue algae, kelp, biochar, activated carbon, carbon, charcoal, pyrolysis, carbonize, iron, fe+

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
PX	CN 110272085 A (江南大学) 2019年 9月 24日 (2019 - 09 - 24) 权利要求1-10	1-10
Y	CN 109894115 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2019年 6月 18日 (2019 - 06 - 18) 摘要、权利要求1-8	1-10
Y	CN 101298327 A (云南大学) 2008年 11月 5日 (2008 - 11 - 05) 摘要、权利要求1-2	1-10
Y	CN 101891188 A (中国科学院等离子体物理研究所) 2010年 11月 24日 (2010 - 11 - 24) 摘要、权利要求1-2	1-10
A	CN 104138743 A (河海大学) 2014年 11月 12日 (2014 - 11 - 12) 全文	1-10
Y	CN 109957408 A (苏州市农业科学院) 2019年 7月 2日 (2019 - 07 - 02) 摘要、权利要求1-4	1-10
X	WO 2014194363 A1 (UNIVERSITY JAMES COOK等) 2014年 12月 11日 (2014 - 12 - 11) 说明书第49-50页	1-10

☒ 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

2020年 4月 28日

国际检索报告邮寄日期

2020年 5月 8日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(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

受权官员

胡俊超

电话号码 86-(010)-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
A	WO 2013126477 A1 (UNIVERSITY FLORIDA) 2013年 8月 29日 (2013 - 08 - 29) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/075929

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	110272085	A	2019年 9月 24日	无	
CN	109894115	A	2019年 6月 18日	无	
CN	101298327	A	2008年 11月 5日	CN 101298327	B 2011年 3月 16日
CN	101891188	A	2010年 11月 24日	CN 101891188	B 2012年 6月 27日
CN	104138743	A	2014年 11月 12日	CN 104138743	B 2017年 4月 19日
CN	109957408	A	2019年 7月 2日	无	
WO	2014194363	A1	2014年 12月 11日	无	
WO	2013126477	A1	2013年 8月 29日	无	