



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116589130 A

(43) 申请公布日 2023. 08. 15

(21) 申请号 202310615035.5

C02F 3/34 (2023.01)

(22) 申请日 2023.05.29

C02F 103/08 (2006.01)

C02F 101/30 (2006.01)

(71) 申请人 海南禄泰海洋生物科技有限公司

C02F 101/16 (2006.01)

地址 571300 海南省文昌市会文镇冯家湾
现代化渔业产业园禄泰水产南繁对虾
种业基地-1号

(72) 发明人 云永超 云乐

(74) 专利代理机构 广州三环专利商标代理有限公司 44202

专利代理师 王美燕

(51) Int. Cl.

C02F 9/00 (2023.01)

C02F 1/00 (2023.01)

C02F 1/28 (2023.01)

C02F 1/56 (2023.01)

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

一种水产养殖用海水的净化处理方法

(57) 摘要

本发明提供一种水产养殖用海水的净化处理方法,包括以下步骤:步骤一、将海水静置后取上清液过滤,向粗滤液加絮凝剂后再过滤;步骤二、将过滤液加入复合净化材料处理,过滤,即得到净化后的水产养殖用海水;所述复合净化材料制备方法为:S1、取电气石粉、麦饭石粉干燥、高温煅烧得到煅烧料;S2、取藻类、EM菌种、膨化玉米淀粉混合,再加海藻酸钠、聚乙烯醇混合后干燥得到淀粉复合材料;S3、将腐殖酸溶解于NaOH溶液中,加入Fe₃O₄粉末、聚乙二醇搅拌混合、过滤、清洗得复合材料A;S4、将煅烧料与硅烷偶联剂、乙二醛、淀粉复合材料、复合材料A混合/洗涤、干燥、粉碎,得到复合净化材料;本发明能够对水产养殖用水进行有效净化,使用效果好。

1. 一种水产养殖用海水的净化处理方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤一、将海水静置后,取上清液经过过滤网A进行粗过滤得到粗滤液,向粗滤液中加入絮凝剂搅拌混合后经过过滤网B进行过滤得到过滤液;

步骤二、将过滤液加入复合净化材料中处理后,过滤,即得到净化后的水产养殖用海水;

所述复合净化材料制备方法为:

S1、取电气石粉、麦饭石粉混合后干燥,然后进行高温煅烧后得到煅烧料;

S2、取藻类、EM菌种加入膨化玉米淀粉中,搅拌混合均匀然后加入海藻酸钠、聚乙烯醇搅拌混合后干燥,得到淀粉复合材料;

S3、将腐殖酸加入质量分数为8~10%的NaOH溶液中溶解,依次加入 Fe_3O_4 粉末、聚乙二醇搅拌混合,反应结束后过滤,用蒸馏水清洗过滤物,得到复合材料A;

S4、将煅烧料置于反应釜中,加入硅烷偶联剂进行搅拌混合,然后再加入乙二醛、上述S2中的淀粉复合材料搅拌混合均匀后,再加入复合材料A搅拌混合,最后用蒸馏水洗涤、干燥、粉碎,得到复合净化材料;

所述絮凝剂包括:聚丙烯酰胺、羧甲基淀粉、 Fe_3O_4 粉末;所述藻类包括:蛋白核小球藻、绿藻、螺旋藻,体积比为:2~3:1~3:1~2。

2. 根据权利要求1所述的水产养殖用海水的净化处理方法,其特征在于,所述过滤网A的孔径为8~12目,所述过滤网B的孔径为40~60目。

3. 根据权利要求1所述的水产养殖用海水的净化处理方法,其特征在于,所述复合净化材料包括的重量份数原料为:膨化玉米淀粉50~60份、腐殖酸40~50份、 Fe_3O_4 粉末20~35份、电气石粉20~30份、麦饭石粉20~30份、藻类25~30份、EM菌种25~30份、海藻酸钠16~20份、聚乙烯醇15~18份、聚乙二醇15~18份、硅烷偶联剂12~16份。

4. 根据权利要求1所述的水产养殖用海水的净化处理方法,其特征在于,所述絮凝剂的制备方法为:将聚丙烯酰胺、羧甲基淀粉溶解于蒸馏水中,然后加入 Fe_3O_4 粉末超声分散10~15min,再加入质量分数为25%的戊二醛溶液,搅拌反应3~4h后过滤得到滤渣,将滤渣用蒸馏水洗涤至中性后置于干燥箱中,在温度为40~60℃下干燥至恒重后粉碎成50~60目,即得到絮凝剂;其中,聚丙烯酰胺、羧甲基淀粉、蒸馏水、 Fe_3O_4 粉末、戊二醛溶液质量比为2~3:1~2:25~30:4~6:0.4~0.6。

5. 根据权利要求1所述的水产养殖用海水的净化处理方法,其特征在于,所述 Fe_3O_4 粉末的制备方法为:按照重量比为1:2:30:16取 FeCl_2 、 FeCl_3 、蒸馏水、NaOH溶液;在氮气环境下,将 FeCl_2 、 FeCl_3 加入到蒸馏水中充分溶解得到溶解液,然后缓慢滴加NaOH溶液搅拌反应,得到粗凝胶,将粗凝胶用蒸馏水洗涤直至pH为中性,然后将洗涤后的凝胶放入烘箱中进行干燥,再经过粉碎得到 Fe_3O_4 粉末。

6. 根据权利要求5所述的水产养殖用海水的净化处理方法,其特征在于,所述NaOH溶液的质量分数为2.0%;所述 Fe_3O_4 粉末粒径为40~60目。

7. 根据权利要求1所述的水产养殖用海水的净化处理方法,其特征在于,所述硅烷偶联剂为硅烷偶联剂KH-550、硅烷偶联剂KH-560或硅烷偶联剂KH-570中的一种或两种以上的组合。

8. 根据权利要求1所述的水产养殖用海水的净化处理方法,其特征在于,上述S1步骤

中,所述电气石粉的粒径为80~100目,所述麦饭石粉的粒径为80~100目,所述干燥条件为在100~105℃下干燥3~4h,所述高温煅烧的条件为升温到700~900℃进行煅烧3~5h。

9.根据权利要求1所述的水产养殖用海水的净化处理方法,其特征在于,上述S2步骤中,所述藻类培养方法为:分别将蛋白核小球藻、绿藻、螺旋藻接种到相应的含有盐度为8‰、16‰、24‰、32‰的f2藻类培养基的锥形瓶中,每个盐度培养6~8天后进行移接,最后从盐度为32‰的f2藻类培养基的挑取培养合格的菌种,经过离心、浓缩后得到培养后的蛋白核小球藻、绿藻、螺旋藻。

10.根据权利要求1所述的水产养殖用海水的净化处理方法,其特征在于,上述S4步骤中,所述搅拌混合条件为设置温度为40~50℃,搅拌转速500~700r/min;所述干燥条件为在25~40℃温度下干燥至恒重。

一种水产养殖用海水的净化处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及养殖用水技术领域,特别涉及一种水产养殖用海水的净化处理方法。

背景技术

[0002] 随着人们生活水平的提高,广大消费者对海产品的认可和需求也越来越高,使得海水养殖业不断地发展。海水养殖是在滩涂、浅海等区域利用海水进行人工养殖海产品的方式,构成我国水产养殖业的重要方式。在水产养殖前需要对使用的海水进行净化处理,确保养殖用的海水达到标准,减少污染物对养殖水产品危害。目前在使用的处理养殖海水主要有物理方法、化学方法和生物方法;物理方法主要是通过沉淀、吸附、过滤等手段除去颗粒悬浮物等,但是对氮磷等物质去除效果不佳;化学方法主要是利用紫外光线、臭氧、等对病毒、细菌氨氮等物质进行有效去除,但是会存在二次污染等问题;生物方法主要是利用微生物、藻类、建造人工湿地、生态浮床去除氨氮、总磷、有机物等,虽然对氮磷去除效果好,无二次污染,但是湿地、浮床的建造和维护成本比较高,藻类在养殖过程中存在难以固定使其长久作用等问题。目前,也存在将物理方法、化学方法以及生物方法联合使用的净化方式,但是净化效果依然不佳,同时也存在净化物质难以回收利用等问题。

发明内容

[0003] 鉴于此,本发明提出一种水产养殖用海水的净化处理方法。

[0004] 本发明的技术方案是这样实现的:

[0005] 一种水产养殖用海水的净化处理方法,包括以下步骤:

[0006] 步骤一、将海水静置后,取上清液经过过滤网A进行粗过滤得到粗滤液,向粗滤液中加入絮凝剂搅拌混合后经过过滤网B进行过滤得到过滤液;

[0007] 步骤二、将过滤液加入复合净化材料中处理后,过滤,即得到净化后的水产养殖用海水;

[0008] 所述复合净化材料制备方法为:

[0009] S1、取电气石粉、麦饭石粉混合后干燥,然后进行高温煅烧后得到煅烧料;

[0010] S2、取藻类、EM菌种加入膨化玉米淀粉中,高速搅拌混合均匀然后加入海藻酸钠、聚乙烯醇搅拌混合后干燥,得到淀粉复合材料;

[0011] S3、将腐殖酸加入质量分数为8~10%的NaOH溶液中溶解,依次加入 Fe_3O_4 粉末、聚乙二醇搅拌混合,反应结束后过滤,用蒸馏水清洗过滤物,得到复合材料A;

[0012] S4、将煅烧料置于反应釜中,加入硅烷偶联剂进行搅拌混合,然后再加入乙二醛、淀粉复合材料搅拌混合均匀后,再加入复合材料A搅拌混合,最后用蒸馏水洗涤、干燥、粉碎,得到复合净化材料;

[0013] 所述絮凝剂包括:聚丙烯酰胺、羧甲基淀粉、 Fe_3O_4 粉末;所述藻类包括:蛋白核小球藻、绿藻、螺旋藻,体积比为:2~3:1~3:1~2。

[0014] 进一步的,所述过滤网A的孔径为8~12目,所述过滤网B的孔径为40~60目。

[0015] 进一步的,所述复合净化材料包括的重量份数原料为:膨化玉米淀粉50~60份、腐殖酸40~50份、 Fe_3O_4 粉末20~35份、电气石粉20~30份、麦饭石粉20~30份、藻类25~30份、EM菌种25~30份、海藻酸钠16~20份、聚乙烯醇15~18份、聚乙二醇15~18份、硅烷偶联剂12~16份。

[0016] 进一步的,所述絮凝剂的制备方法为:将聚丙烯酰胺、羧甲基淀粉溶解于蒸馏水中,然后加入 Fe_3O_4 粉末超声分散10~15min,再加入质量分数为25%的戊二醛溶液,搅拌反应3~4h后过滤得到滤渣,将滤渣用蒸馏水洗涤至中性后置于干燥箱中,在温度为40~60℃下干燥至恒重后粉碎成50~60目,即得到絮凝剂;其中,聚丙烯酰胺、羧甲基淀粉、蒸馏水、 Fe_3O_4 粉末、戊二醛溶液质量比为2~3:1~2:25~30:4~6:0.4~0.6。

[0017] 进一步的,所述 Fe_3O_4 粉末的制备方法为:按照重量比为1:2:30:16取 FeCl_2 、 FeCl_3 、蒸馏水、NaOH溶液;在氮气环境下,将 FeCl_2 、 FeCl_3 加入到蒸馏水中充分溶解得到溶解液,然后缓慢滴加NaOH溶液搅拌反应,得到粗凝胶,将粗凝胶用蒸馏水洗涤直至pH为中性,然后将洗涤后的凝胶放入烘箱中进行干燥,再经过粉碎得到 Fe_3O_4 粉末。

[0018] 进一步的,所述NaOH溶液的质量分数为2.0%;所述 Fe_3O_4 粉末粒径为40~60目。

[0019] 进一步的,所述硅烷偶联剂为硅烷偶联剂KH-550、硅烷偶联剂KH-560或硅烷偶联剂KH-570中的一种或两种以上的组合。

[0020] 进一步的,上述S1步骤中,所述电气石粉的粒径为80~100目,所述麦饭石粉的粒径为80~100目,所述干燥条件为在100~105℃下干燥3~4h,所述高温煅烧的条件为升温到700~900℃进行煅烧3~5h。

[0021] 进一步的,上述S2步骤中,所述藻类培养方法为:分别将蛋白核小球藻、绿藻、螺旋藻接种到相应的含有盐度为8‰、16‰、24‰、32‰的f2藻类培养基的锥形瓶中,每个盐度培养6~8天后进行移接,最后从盐度为32‰的f2藻类培养基的挑取培养合格的菌种,经过离心、浓缩后得到培养后的蛋白核小球藻、绿藻、螺旋藻。

[0022] 进一步的,上述S4步骤中,所述搅拌混合条件为设置温度为40~50℃,搅拌转速500~700r/min;所述干燥条件为在25~40℃温度下干燥至恒重。

[0023] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0024] 1、在本发明中,将需要净化的海水先经过静置去除大颗粒固体颗粒,将上清液通过过滤网A过滤掉细小的颗粒物质,加入絮凝剂可以去掉部分水不溶物、悬浮物质、有害生物、有机物等污染物质,最后再经过由腐殖酸、膨化玉米淀粉、 Fe_3O_4 粉、藻类、EM菌种制备得到的复合净化材料的处理,可以更有效地去除海水中的氨氮、有机物等污染物,通过本发明的方法对海水进行多重净化处理,可以提高水产养殖的水质,减少海水污染物对水产养殖产品的危害,从而促进水产产品的生长以及提高其品质质量。

[0025] 2、本发明在制备复合净化材料过程中,首先将麦饭石和电气石进行煅烧处理,可以提高其比表面积和增加其孔隙率,从而提高净化吸附效果;将藻类和EM菌种进行培养后可以提高其耐盐性,更好地在海水中进行净化处理,藻类和EM菌种进行培养后再与膨化玉米淀粉进行复合,膨化玉米淀粉可以为藻类和EM菌种提供一个固定的着床环境,可以提高藻类和微生物的生存稳定性,有利于维持净化水体中藻类和菌种的浓度,从而提高净化降解的效率;将腐殖酸和 Fe_3O_4 粉末先进行复合,能够提高腐殖酸的稳定性,从而更好的促进对污染物的吸附净化作用;将麦饭石、电气石与膨化玉米淀粉先进行复合,麦饭石和电气石能

够在调节净化的海水的酸碱度同时也能够促进藻类和EM菌种的生长,从而提高净化效果;在净化过程中,腐殖酸、膨化玉米淀粉、麦饭石、电气石能够通过吸附作用将海水中的氨氮、有机污染物等物质聚集,方便负载在膨化玉米淀粉的藻类和EM菌种对这些污染物进行吸收利用,促进有害物质的降解,达到更好的净化作用,同时经过藻类和EM菌种的降解后,也可以促进腐殖酸、膨化玉米淀粉等吸收污染物,不断地促进降解。

[0026] 3、本发明制备得到的复合净化材料,将藻类和EM菌种进行复合固定化,可以达到重复使用的目的,提供使用效率,并且负载有 Fe_3O_4 粉末作物磁性材料,也利于后续进行分离,回收效率高。

具体实施方式

[0027] 为了更好地理解本发明技术内容,下面提供具体实施例,对本发明做进一步的说明。

[0028] 本发明实施例所用的实验方法如无特殊说明,均为常规方法。

[0029] 本发明实施例所用的材料、试剂等,如无特殊说明,均可从商业途径得到。

[0030] 本发明中使用的膨化玉米淀粉是由山东新富莱生物科技有限公司生产;本发明中的EM菌种由北海亦强生物科技有限公司生产,名称为EM菌原粉,主要成分为双歧菌、乳酸菌、芽孢杆菌、光合细菌、酵母菌等多种微生物菌种,活菌数量为1000亿/克。

[0031] 实施例1

[0032] 本实施中的复合净化材料包括的重量份数原料为:膨化玉米淀粉50份、腐殖酸40份、 Fe_3O_4 粉末20份、电气石粉20份、麦饭石粉20份、藻类25份、EM菌种25份、海藻酸钠16份、聚乙烯醇15份、聚乙二醇15份、硅烷偶联剂12份;

[0033] 本实施的水产养殖用海水的净化处理方法,包括以下步骤:

[0034] 步骤一、将海水静置后,取上清液经过孔径为8目的过滤网A进行粗过滤得到粗滤液,向粗滤液中加入絮凝剂搅拌混合后经过孔径为40目过滤网B进行过滤得到过滤液;

[0035] 步骤二、将过滤液加入复合净化材料中处理后,过滤,即得到净化后的水产养殖用海水;

[0036] 所述复合净化材料制备方法为:

[0037] S1、取粒径为80目的电气石粉、粒径为80目的麦饭石粉混合后在100~105℃下干燥3h,然后升温到700℃进行煅烧3~5h后得到煅烧料;

[0038] S2、取由体积比为:2:1:1的蛋白核小球藻、绿藻、螺旋藻组成的藻类、EM菌种加入膨化玉米淀粉中,高速搅拌混合均匀然后加入海藻酸钠、聚乙烯醇搅拌混合后干燥,得到淀粉复合材料;

[0039] S3、将腐殖酸加入质量分数为8%的NaOH溶液中完全溶解,依次加入 Fe_3O_4 粉末、聚乙二醇搅拌混合,反应结束后过滤,用蒸馏水清洗过滤物,得到复合材料A;

[0040] S4、将煅烧料置于反应釜中,升温至40℃,加入硅烷偶联剂KH-550进行在搅拌转速为500r/min条件下搅拌混合,然后再加入乙二醛、淀粉复合材料搅拌混合均匀后,再加入复合材料A搅拌混合,最后用蒸馏水洗涤,在25℃温度下干燥至恒重,粉碎,得到复合净化材料;

[0041] 所述絮凝剂的制备方法为:将聚丙烯酰胺、羧甲基淀粉溶解于蒸馏水中,然后加入 Fe_3O_4 粉末超声分散10min,再加入质量分数为25%的戊二醛溶液,搅拌反应3h后过滤得到滤

渣,将滤渣用蒸馏水洗涤至中性后置于干燥箱中,在温度为40℃下干燥至恒重后粉碎成50目,即得到絮凝剂;其中,聚丙烯酰胺、羧甲基淀粉、蒸馏水、 Fe_3O_4 粉末、戊二醛溶液质量比为2:1:25:4:0.4;

[0042] 所述 Fe_3O_4 粉末的制备方法为:按照重量比为1:2:30:16取 FeCl_2 、 FeCl_3 、蒸馏水、NaOH溶液;在氮气环境下,将 FeCl_2 、 FeCl_3 加入到蒸馏水中充分溶解得到溶解液,然后缓慢滴加质量分数为2.0%的NaOH溶液搅拌反应,得到粗凝胶,将粗凝胶用蒸馏水洗涤直至pH为中性,然后将洗涤后的凝胶放入烘箱中进行干燥,再经过粉碎得到粒径为40目的 Fe_3O_4 粉末。

[0043] 上述S2步骤中,所述藻类培养方法为:分别将蛋白核小球藻、绿藻、螺旋藻接种到相应的含有盐度为8‰、16‰、24‰、32‰的f2藻类培养基的锥形瓶中,每个盐度培养6~8天后进行移接,最后从盐度为32‰的f2藻类培养基的挑取培养合格的菌种,经过离心、浓缩后得到培养后的蛋白核小球藻、绿藻、螺旋藻。

[0044] 实施例2

[0045] 本实施中的复合净化材料包括的重量份数原料为:膨化玉米淀粉60份、腐殖酸50份、 Fe_3O_4 粉末35份、电气石粉30份、麦饭石粉30份、藻类30份、EM菌种30份、海藻酸钠20份、聚乙烯醇18份、聚乙二醇18份、硅烷偶联剂16份;

[0046] 本实施的水产养殖用海水的净化处理方法,包括以下步骤:

[0047] 步骤一、将海水静置后,取上清液经过孔径为12目的过滤网A进行粗过滤得到粗滤液,向粗滤液中加入絮凝剂搅拌混合后经过孔径为60目过滤网B进行过滤得到过滤液;

[0048] 步骤二、将过滤液加入复合净化材料中处理后,过滤,即得到净化后的水产养殖用海水;

[0049] 所述复合净化材料制备方法为:

[0050] S1、取粒径为100目的电气石粉、粒径为100目的麦饭石粉混合后在100~105℃下干燥4h,然后升温到900℃进行煅烧3~5h后得到煅烧料;

[0051] S2、取由体积比为:3:3:2的蛋白核小球藻、绿藻、螺旋藻组成的藻类、EM菌种加入膨化玉米淀粉中,高速搅拌混合均匀然后加入海藻酸钠、聚乙烯醇搅拌混合后干燥,得到淀粉复合材料;

[0052] S3、将腐殖酸加入质量分数为10%的NaOH溶液中完全溶解,依次加入 Fe_3O_4 粉末、聚乙二醇搅拌混合,反应结束后过滤,用蒸馏水清洗过滤物,得到复合材料A;

[0053] S4、将煅烧料置于反应釜中,升温至50℃,加入硅烷偶联剂KH-560进行在搅拌转速为700r/min条件下搅拌混合,然后再加入乙二醛、淀粉复合材料搅拌混合均匀后,再加入复合材料A搅拌混合,最后用蒸馏水洗涤,在40℃温度下干燥至恒重,粉碎,得到复合净化材料;

[0054] 所述絮凝剂的制备方法为:将聚丙烯酰胺、羧甲基淀粉溶解于蒸馏水中,然后加入 Fe_3O_4 粉末超声分散15min,再加入质量分数为25%的戊二醛溶液,搅拌反应4h后过滤得到滤渣,将滤渣用蒸馏水洗涤至中性后置于干燥箱中,在温度为60℃下干燥至恒重后粉碎成60目,即得到絮凝剂;其中,聚丙烯酰胺、羧甲基淀粉、蒸馏水、 Fe_3O_4 粉末、戊二醛溶液质量比为3:2:30:6:0.6;

[0055] 所述 Fe_3O_4 粉末的制备方法为:按照重量比为1:2:30:16取 FeCl_2 、 FeCl_3 、蒸馏水、NaOH溶液;在氮气环境下,将 FeCl_2 、 FeCl_3 加入到蒸馏水中充分溶解得到溶解液,然后缓慢滴

加质量分数为2.0%的NaOH溶液搅拌反应,得到粗凝胶,将粗凝胶用蒸馏水洗涤直至pH为中性,然后将洗涤后的凝胶放入烘箱中进行干燥,再经过粉碎得到粒径为60目的 Fe_3O_4 粉末。

[0056] 上述S2步骤中,所述藻类培养方法为:分别将蛋白核小球藻、绿藻、螺旋藻接种到相应的含有盐度为8‰、16‰、24‰、32‰的f2藻类培养基的锥形瓶中,每个盐度培养8天后进行移接,最后从盐度为32‰的f2藻类培养基的挑取培养合格的菌种,经过离心、浓缩后得到培养后的蛋白核小球藻、绿藻、螺旋藻。

[0057] 实施例3

[0058] 本实施中的复合净化材料包括的重量份数原料为:膨化玉米淀粉55份、腐殖酸42份、 Fe_3O_4 粉末24份、电气石粉25份、麦饭石粉23份、藻类27份、EM菌种26份、海藻酸钠18份、聚乙烯醇16份、聚乙二醇18份、硅烷偶联剂13份;

[0059] 本实施的水产养殖用海水的净化处理方法,包括以下步骤:

[0060] 步骤一、将海水静置后,取上清液经过孔径为10目的过滤网A进行粗过滤得到粗滤液,向粗滤液中加入絮凝剂搅拌混合后经过孔径为45目过滤网B进行过滤得到过滤液;

[0061] 步骤二、将过滤液加入复合净化材料中处理后,过滤,即得到净化后的水产养殖用海水;

[0062] 所述复合净化材料制备方法为:

[0063] S1、取粒径为90目的电气石粉、粒径为80目的麦饭石粉混合后在100~105℃下干燥3.5h,然后升温到850℃进行煅烧3~5h后得到煅烧料;

[0064] S2、取由体积比为:2:3:2的蛋白核小球藻、绿藻、螺旋藻组成的藻类、EM菌种加入膨化玉米淀粉中,高速搅拌混合均匀然后加入海藻酸钠、聚乙烯醇搅拌混合后干燥,得到淀粉复合材料;

[0065] S3、将腐殖酸加入质量分数为9%的NaOH溶液中完全溶解,依次加入 Fe_3O_4 粉末、聚乙二醇搅拌混合,反应结束后过滤,用蒸馏水清洗过滤物,得到复合材料A;

[0066] S4、将煅烧料置于反应釜中,升温至45℃,加入硅烷偶联剂KH-570进行在搅拌转速为600r/min条件下搅拌混合,然后再加入乙二醛、淀粉复合材料搅拌混合均匀后,再加入复合材料A搅拌混合,最后用蒸馏水洗涤,在30℃温度下干燥至恒重,粉碎,得到复合净化材料;

[0067] 所述絮凝剂的制备方法为:将聚丙烯酰胺、羧甲基淀粉溶解于蒸馏水中,然后加入 Fe_3O_4 粉末超声分散12min,再加入质量分数为25%的戊二醛溶液,搅拌反应4h后过滤得到滤渣,将滤渣用蒸馏水洗涤至中性后置于干燥箱中,在温度为40~60℃下干燥至恒重后粉碎成55目,即得到絮凝剂;其中,聚丙烯酰胺、羧甲基淀粉、蒸馏水、 Fe_3O_4 粉末、戊二醛溶液质量比为2:2:26:5:0.4;

[0068] 所述 Fe_3O_4 粉末的制备方法为:按照重量比为1:2:30:16取 FeCl_2 、 FeCl_3 、蒸馏水、NaOH溶液;在氮气环境下,将 FeCl_2 、 FeCl_3 加入到蒸馏水中充分溶解得到溶解液,然后缓慢滴加质量分数为2.0%的NaOH溶液搅拌反应,得到粗凝胶,将粗凝胶用蒸馏水洗涤直至pH为中性,然后将洗涤后的凝胶放入烘箱中进行干燥,再经过粉碎得到粒径为60目的 Fe_3O_4 粉末。

[0069] 上述S2步骤中,所述藻类培养方法为:分别将蛋白核小球藻、绿藻、螺旋藻接种到相应的含有盐度为8‰、16‰、24‰、32‰的f2藻类培养基的锥形瓶中,每个盐度培养7天后进行移接,最后从盐度为32‰的f2藻类培养基的挑取培养合格的菌种,经过离心、浓缩后得

到培养后的蛋白核小球藻、绿藻、螺旋藻。

[0070] 实施例4

[0071] 本实施中的复合净化材料包括的重量份数原料为：膨化玉米淀粉53份、腐殖酸45份、 Fe_3O_4 粉末30份、电气石粉28份、麦饭石粉26份、藻类26份、EM菌种29份、海藻酸钠19份、聚乙烯醇17份、聚乙二醇16份、硅烷偶联剂15份；

[0072] 本实施的水产养殖用海水的净化处理方法，包括以下步骤：

[0073] 步骤一、将海水静置后，取上清液经过孔径为8目的过滤网A进行粗过滤得到粗滤液，向粗滤液中加入絮凝剂搅拌混合后经过孔径为50目过滤网B进行过滤得到过滤液；

[0074] 步骤二、将过滤液加入复合净化材料中处理后，过滤，即得到净化后的水产养殖用海水；

[0075] 所述复合净化材料制备方法为：

[0076] S1、取粒径为100目的电气石粉、粒径为90目的麦饭石粉混合后在100~105℃下干燥4h，然后升温到750℃进行煅烧3h后得到煅烧料；

[0077] S2、取由体积比为3:1:1的蛋白核小球藻、绿藻、螺旋藻组成的藻类、EM菌种加入膨化玉米淀粉中，高速搅拌混合均匀然后加入海藻酸钠、聚乙烯醇搅拌混合后干燥，得到淀粉复合材料；

[0078] S3、将腐殖酸加入质量分数为8.5%的NaOH溶液中完全溶解，依次加入 Fe_3O_4 粉末、聚乙二醇搅拌混合，反应结束后过滤，用蒸馏水清洗过滤物，得到复合材料A；

[0079] S4、将煅烧料置于反应釜中，升温至50℃，按照重量比为1:1加入硅烷偶联剂KH-550和硅烷偶联剂KH-560进行在搅拌转速为650r/min条件下搅拌混合，然后再加入乙二醛、淀粉复合材料搅拌混合均匀后，再加入复合材料A搅拌混合，最后用蒸馏水洗涤，在35℃温度下干燥至恒重，粉碎，得到复合净化材料；

[0080] 所述絮凝剂的制备方法为：将聚丙烯酰胺、羧甲基淀粉溶解于蒸馏水中，然后加入 Fe_3O_4 粉末超声分散14min，再加入质量分数为25%的戊二醛溶液，搅拌反应3.5h后过滤得到滤渣，将滤渣用蒸馏水洗涤至中性后置于干燥箱中，在温度为50℃下干燥至恒重后粉碎成50目，即得到絮凝剂；其中，聚丙烯酰胺、羧甲基淀粉、蒸馏水、 Fe_3O_4 粉末、戊二醛溶液质量比为3:1:28:6:0.5；

[0081] 所述 Fe_3O_4 粉末的制备方法为：按照重量比为1:2:30:16取 FeCl_2 、 FeCl_3 、蒸馏水、NaOH溶液；在氮气环境下，将 FeCl_2 、 FeCl_3 加入到蒸馏水中充分溶解得到溶解液，然后缓慢滴加质量分数为2.0%的NaOH溶液搅拌反应，得到粗凝胶，将粗凝胶用蒸馏水洗涤直至pH为中性，然后将洗涤后的凝胶放入烘箱中进行干燥，再经过粉碎得到粒径为45目的 Fe_3O_4 粉末。

[0082] 上述S2步骤中，所述藻类培养方法为：分别将蛋白核小球藻、绿藻、螺旋藻接种到相应的含有盐度为8‰、16‰、24‰、32‰的f2藻类培养基的锥形瓶中，每个盐度培养6天后进行移接，最后从盐度为32‰的f2藻类培养基的挑取培养合格的菌种，经过离心、浓缩后得到培养后的蛋白核小球藻、绿藻、螺旋藻。

[0083] 实施例5

[0084] 本实施中的复合净化材料包括的重量份数原料为：膨化玉米淀粉58份、腐殖酸48份、 Fe_3O_4 粉末32份、电气石粉22份、麦饭石粉28份、藻类28份、EM菌种27份、海藻酸钠17份、聚乙烯醇15份、聚乙二醇17份、硅烷偶联剂14份；

[0085] 本实施的水产养殖用海水的净化处理方法,包括以下步骤:

[0086] 步骤一、将海水静置后,取上清液经过孔径为12目的过滤网A进行粗过滤得到粗滤液,向粗滤液中加入絮凝剂搅拌混合后经过孔径为48目过滤网B进行过滤得到过滤液;

[0087] 步骤二、将过滤液加入复合净化材料中处理后,过滤,即得到净化后的水产养殖用海水;

[0088] 所述复合净化材料制备方法为:

[0089] S1、取粒径为80目的电气石粉、粒径为100目的麦饭石粉混合后在100~105℃下干燥3h,然后升温到800℃进行煅烧3h后得到煅烧料;

[0090] S2、取由体积比为3:2:2的蛋白核小球藻、绿藻、螺旋藻组成的藻类、EM菌种加入膨化玉米淀粉中,高速搅拌混合均匀然后加入海藻酸钠、聚乙烯醇搅拌混合后干燥,得到淀粉复合材料;

[0091] S3、将腐殖酸加入质量分数为9.5%的NaOH溶液中完全溶解,依次加入 Fe_3O_4 粉末、聚乙二醇搅拌混合,反应结束后过滤,用蒸馏水清洗过滤物,得到复合材料A;

[0092] S4、将煅烧料置于反应釜中,升温至40℃,加入重量比为1:2:1组成的硅烷偶联剂KH-550、硅烷偶联剂KH-560和硅烷偶联剂KH-570混合成的偶联剂进行在搅拌转速为550r/min条件下搅拌混合,然后再加入乙二醛、淀粉复合材料搅拌混合均匀后,再加入复合材料A搅拌混合,最后用蒸馏水洗涤,在40℃温度下干燥至恒重,粉碎,得到复合净化材料;

[0093] 所述絮凝剂的制备方法为:将聚丙烯酰胺、羧甲基淀粉溶解于蒸馏水中,然后加入 Fe_3O_4 粉末超声分散13min,再加入质量分数为25%的戊二醛溶液,搅拌反应3h后过滤得到滤渣,将滤渣用蒸馏水洗涤至中性后置于干燥箱中,在温度为45℃下干燥至恒重后粉碎成60目,即得到絮凝剂;其中,聚丙烯酰胺、羧甲基淀粉、蒸馏水、 Fe_3O_4 粉末、戊二醛溶液质量比为3:1:27:4:0.6;

[0094] 所述 Fe_3O_4 粉末的制备方法为:按照重量比为1:2:30:16取 FeCl_2 、 FeCl_3 、蒸馏水、NaOH溶液;在氮气环境下,将 FeCl_2 、 FeCl_3 加入到蒸馏水中充分溶解得到溶解液,然后缓慢滴加质量分数为2.0%的NaOH溶液搅拌反应,得到粗凝胶,将粗凝胶用蒸馏水洗涤直至pH为中性,然后将洗涤后的凝胶放入烘箱中进行干燥,再经过粉碎得到粒径为50目的 Fe_3O_4 粉末。

[0095] 上述S2步骤中,所述藻类培养方法为:分别将蛋白核小球藻、绿藻、螺旋藻接种到相应的含有盐度为8‰、16‰、24‰、32‰的f2藻类培养基的锥形瓶中,每个盐度培养8天后进行移接,最后从盐度为32‰的f2藻类培养基的挑取培养合格的菌种,经过离心、浓缩后得到培养后的蛋白核小球藻、绿藻、螺旋藻。

[0096] 对比例1

[0097] 本对比例中的复合净化材料包括的重量份数原料为:膨化玉米淀粉50份、腐殖酸40份、 Fe_3O_4 粉末20份、电气石粉20份、麦饭石粉20份、藻类25份、EM菌种25份、海藻酸钠16份、聚乙烯醇15份、聚乙二醇15份、硅烷偶联剂12份;

[0098] 本对比例的水产养殖用海水的净化处理方法,包括以下步骤:

[0099] 步骤一、将海水静置后,取上清液经过孔径为8目的过滤网A进行粗过滤得到粗滤液,将粗滤液经过孔径为40目过滤网B进行过滤得到过滤液;

[0100] 步骤二、将过滤液加入复合净化材料中处理后,过滤,即得到净化后的水产养殖用海水;

[0101] 所述复合净化材料制备方法为:

[0102] S1、取粒径为80目的电气石粉、粒径为80目的麦饭石粉混合后在100~105℃下干燥3h,然后升温到700℃进行煅烧3~5h后得到煅烧料;

[0103] S2、取由体积比为:2:1:1的蛋白核小球藻、绿藻、螺旋藻组成的藻类、EM菌种加入膨化玉米淀粉中,高速搅拌混合均匀然后加入海藻酸钠、聚乙烯醇搅拌混合后干燥,得到淀粉复合材料;

[0104] S3、将腐殖酸加入质量分数为10%的NaOH溶液中完全溶解,依次加入粒径为40目的 Fe_3O_4 粉末、聚乙二醇搅拌混合,反应结束后过滤,用蒸馏水清洗过滤物,得到复合材料A;

[0105] S4、将煅烧料置于反应釜中,升温至40℃,加入硅烷偶联剂KH-550进行在搅拌转速为500r/min条件下搅拌混合,然后再加入乙二醛、淀粉复合材料搅拌混合均匀后,再加入复合材料A搅拌混合,最后用蒸馏水洗涤,在25℃温度下干燥至恒重,粉碎,得到复合净化材料。

[0106] 本对比例与实施例1的区别在于:没有步骤一中的加入絮凝剂处理的步骤,而直接用过滤网B进行过滤,具体操作过程如上所述。

[0107] 对比例2

[0108] 本对比例中的复合净化材料包括的重量份数原料为:膨化玉米淀粉50份、腐殖酸40份、 Fe_3O_4 粉末20份、电气石粉20份、麦饭石粉20份、藻类25份、EM菌种25份、海藻酸钠16份、聚乙烯醇15份、聚乙二醇15份、硅烷偶联剂12份;

[0109] 本对比例的水产养殖用海水的净化处理方法,包括以下步骤:

[0110] 步骤一、将海水静置后,取上清液经过孔径为8目的过滤网A进行粗过滤得到粗滤液,向粗滤液中加入由聚丙烯酰胺、羧甲基淀粉、 Fe_3O_4 粉末混合而成的絮凝剂搅拌混合后经过孔径为40目过滤网B进行过滤得到过滤液;

[0111] 步骤二、将过滤液加入复合净化材料中处理后,过滤,即得到净化后的水产养殖用海水;

[0112] 所述复合净化材料制备方法为:

[0113] 取粒径为80目的电气石粉、粒径为80目的麦饭石粉、 Fe_3O_4 粉末、膨化玉米淀粉、聚乙烯醇、聚乙二醇、硅烷偶联剂KH-550在搅拌转速为500r/min的条件下搅拌混合后,再加入腐殖酸、由体积比为:2:1:1的蛋白核小球藻、绿藻、螺旋藻组成的藻类、EM菌种、海藻酸钠搅拌混合后,在25℃温度下干燥至恒重,粉碎,得到复合净化材料。

[0114] 本对比例与实施例1的区别在于:絮凝剂和复合净化材料的制备方法不同。

[0115] 对比例3

[0116] 本对比例中的复合净化材料包括的重量份数原料为:硅藻土80份、腐殖酸40份、 Fe_3O_4 粉末20份、藻类25份、EM菌种25份、海藻酸钠16份、聚乙烯醇15份、聚乙二醇15份、硅烷偶联剂12份;

[0117] 本对比例的水产养殖用海水的净化处理方法,包括以下步骤:

[0118] 步骤一、将海水静置后,取上清液经过孔径为8目的过滤网A进行粗过滤得到粗滤液,向粗滤液中加入由聚丙烯酰胺、羧甲基淀粉、 Fe_3O_4 粉末混合而成的絮凝剂搅拌混合后经过孔径为40目过滤网B进行过滤得到过滤液;

[0119] 步骤二、将过滤液加入复合净化材料中处理后,过滤,即得到净化后的水产养殖用

海水；

[0120] 所述复合净化材料制备方法为：

[0121] 取硅藻土、 Fe_3O_4 粉末、聚乙烯醇、聚乙二醇、硅烷偶联剂KH-550在搅拌转速为500r/min的条件下搅拌混合后，再加入腐殖酸、由体积比为：2:1:1的蛋白核小球藻、绿藻、螺旋藻组成的藻类、海藻酸钠搅拌混合后，在25℃温度下干燥至恒重，粉碎，得到复合净化材料。

[0122] 本对比例与对比例2的区别在于：在复合净化材料的制备方法中，不含有电气石粉、麦饭石粉与膨化玉米淀粉，添加含有硅藻土80份，并且制备方法不相同。。

[0123] 实验过程：

[0124] 本发明实验采用的海水取于海南省文昌市会文镇南美白对虾养殖区域的未净化过的养殖后的海水，将其均分成9组，第1~5组采用本发明实施例1~5的方法进行净化处理，第6~8组采用对比例1~3的方法进行净化处理，第9组采用市售的微生物菌剂进行净化处理作为阳性对照组；

[0125] 市售的微生物菌剂生产厂家为：山东绿保生物科技有限公司、品牌名称为：水产净水剂，主要含有光合细菌、芽孢杆菌、酵母菌、防线菌、乳酸菌等复合菌群成分，有效活菌数 ≥ 200 亿；

[0126] 测定海水净化前、净化后的pH值、 NH_4^+-N 、 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 、 NO_2^--N 的浓度指标，每组测试6次取平均值，测试指标标准和计算公式如下：

[0127] (1) 指标测试参照方法：

[0128] ①pH值采用pH计进行测定；

[0129] ② NH_4^+-N 浓度含量采用《GB/T12763.4-2007次溴酸钠氧化法》；

[0130] ③ $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 浓度采用《GB 11893-1989水质总磷的测定钼酸铵分光光度法》；

[0131] ④ NO_2^--N 浓度含量采用《GB/T 17378-1998重氮偶联法》。

[0132] (2) 去除率计算公式： $A = (C_0 - C_1) / C_0 \times 100\%$ ；

[0133] 其中，A为 NH_4^+-N 、 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 、 NO_2^--N 的去除率， C_0 为未净化的海水中 NH_4^+-N 、 NO_2^--N 的初始浓度含量， C_1 为净化后的海水中 NH_4^+-N 、 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 、 NO_2^--N 的浓度含量；实验结果如下表1所示。

[0134] 表1海水净化情况

[0135]

测试指标	净化后 pH 值	NH_4^+ -N 去除率/%	PO_4^{3-} -P 去除率/%	NO_2^- -N 去除率/%
实施例 1	7.71	98.09	98.65	98.75
实施例 2	7.65	97.38	99.12	97.50
实施例 3	7.58	99.01	97.86	98.12
实施例 4	7.64	97.28	98.67	98.03
实施例 5	7.61	98.52	98.34	98.98
对比例 1	7.56	93.46	94.05	92.37
对比例 2	7.56	87.50	89.37	88.51
对比例 3	7.48	88.12	90.24	89.36
阳性对照组	7.58	84.85	82.52	83.36

[0136] 上述结果表明,经过本发明的方法对海水进行净化处理后, NH_4^+ -N去除率为97.28~99.01%、 PO_4^{3-} -P去除率为97.86~99.12%、 NO_2^- -N去除率为97.50~98.98%,对比例1~3的方式对海水进行净化处理后, NH_4^+ -N去除率为88.12~93.46%、 PO_4^{3-} -P去除率为89.37~94.05%、 NO_2^- -N去除率为88.51~92.37%,市售的净化产品也比较差。通过本发明的多步骤净化方式以及絮凝剂和复合净化材料的相互协同作用能够有效地对水产养殖用的海水进行净化,经过,处理过程方便,净化效果好,而对比例1~3以及市售的微生物菌剂净化产品并未达到此效果,本发明的净化方法具有广阔的应用前景。

[0137] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。