

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

B01D 39/20

E03B 3/18

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 94191627.8

[45]授权公告日 1999 年 5 月 12 日

[11]授权公告号 CN 1043309C

[22]申请日 94.3.16 [24]颁证日 99.3.18

[21]申请号 94191627.8

[30]优先权

[32]93.4.2 [33]DE [31]P4310725.7

[86]国际申请 PCT/EP94/00835 94.3.16

[87]国际公布 WO94/22554 德 94.10.13

[85]进入国家阶段日期 95.9.28

[73]专利权人 汉克尔股份两合公司

地址 联邦德国杜塞尔多夫

共同专利权人 劳希茨褐煤股份公司

[72]发明人 汉斯-彼得·科尔史塔特

克劳斯·玛尔腾 罗塔·梯勒

维尔纳·法勒 雷纳·托斯特

[56]参考文献

EP0468608 1992. 1.29 B01D39/14

JP. A. 56106915 1981. 8.25 C08G18/08

审查员 00 00

[74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

代理人 范明娥

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 过滤器

[57]摘要

本发明涉及过滤器,其中含粉尘的石英砂由聚氨基甲酸酯粘结剂结合在一起,聚氨基甲酸酯粘结剂含有分子量大于 600 的有机锡化合物作为催化剂和高分散的石英和/或具有增稠的铝硅酸盐的膨润土的混合物作为改性剂。该过滤器尤其适合于在表层采矿区域内从地下水中生产饮用水。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1、一种用于存储和提升地下水、处理工业用水和饮用水并把水渗入地下的聚氨基甲酸乙酯粘合剂粘结的石英砂固体层过滤器，其特征在于，聚氨基甲酸乙酯粘结剂除了多元醇和聚异氰酸酯外，还含有分子量高于600的有机锡化合物作为催化剂和高分散的石英和/或具有增稠的铝硅酸盐的膨润土的混合物作为改性剂。

2、如权利要求1中所要求的过滤器，其特征在于，通过四氯化硅在氢氧焰中水解制得的二氧化硅作为高分散的石英，有机皂土作为膨润土和吸收剂膏作为增稠的铝硅酸盐。

3、如权利要求1中所要求的过滤器，其特征在于，石英砂与聚氨基甲酸乙酯粘结剂的重量比小于20:1。

4、如权利要求1中所要求的过滤器，其特征在于，石英砂与聚氨基甲酸乙酯粘结剂的重量比等于或小于16:1。

5、如权利要求1中所要求的过滤器，其特征在于，具有颗粒等级最大为6mm的石英砂含有直径小于0.2mm的粉尘状组份。

6、如权利要求1中所要求的过滤器，其特征在于，具有颗粒等级最大为4mm的石英砂含有直径小于0.2mm的粉尘状组份。

7、如权利要求1中所要求的过滤器，其特征在于，具有颗粒等级最大为6mm的石英砂含有0.06~1.0mm的粉尘状组份。

8、如权利要求1中所要求的过滤器，其特征在于，具有颗粒等级最大为4mm的石英砂含有0.06~1.0mm的粉尘状组份。

9、如权利要求1中所要求的圆柱形过滤器，其特征在于，该过滤器有一个环形横截面和没有用于增加机械强度的附加部件。

10、权利要求1-9中任一项所要求的过滤器的生产方法，其特征在于，将具有预定细粉尘含量的石英砂和聚氨基甲酸乙酯粘结剂体系的组份混合，将得到的混合物注入模中，在120°C以上的温度下固化，并且未经冷却脱模。

11、权利要求1-9中任一项所要求的过滤器的生产方法，其特征在于，将具有预定细粉尘含量的石英砂和聚氨基甲酸乙酯粘结剂体系的组份混合，将得到的混合物注入模中，在125~150°C以上的温度下固化，并且未经冷却脱模。

12、权利要求1-9中任一项所要求的过滤器的用途，用于在表层采矿区域建造排水井，用于建造生产饮用水的井，用于建筑槽的排水和用于水的渗流以灌溉。

说明书

过滤器

本发明涉及聚氨基甲酸乙酯粘结的石英砂固体层过滤器，它用于存储和提升地下水，用于处理工业用水和饮用水和用于将水渗入地下并涉及在表层采矿区域生产和使用过滤器。

一种用于表层采矿区域的这类过滤器由DD 109319中是已知的。该文描述了一种由适于作为过滤器原料的干粒状组份和两组份聚氨基甲酸乙酯粘合剂生产的过滤器，其重量比至少为20:1。粒径为1.6 - 3.5 mm的砾石砂优选地用作粒状过滤器原料。两组份的混合物优选地是在催化剂的存在下在不超过120°C的温度下固化的。已知过滤器的缺点是因其滤液起泡并含有不能接受量的有机结合碳而不适于生产饮用水。另外，用聚氨基甲酸乙酯粘合剂在没有改性剂下生产的含粉尘的石英砂过滤器当在水中贮存时会变软。

另外，欧洲专利申请0468608描述了一种由20~30份重量的干燥过滤器砾石作为集料和1份重量的聚氨基甲酸乙酯基树脂作为粘结剂所组成的混合物的排水部件。过滤器砾石中的粉尘影响生产排水部件。在使用未鉴定的聚氨基甲酸乙酯的场合，虽然排水部件并非不可能脱模但是困难的。可使用的部件的百分率极低。另外，在单个部件中，粘结剂的浓度在向下方向明显地增加。在整个排水部件中要达到均匀的强度是不可能的。

因此，本发明提出的主题是廉价地生产过滤器，这种过滤器尤

其在表层采矿区域中可存贮地下水，并用于生产工业用水和饮用水。当然，该过滤器可满足包括它想要使用的机械要求。

本发明提供的解决办法限定在权利要求中。主要是使用了聚氨基甲酸乙酯粘合剂为基的某些粘结剂体系。其特征在于，该粘结剂含有分子量高于600的有机锡化合物作为催化剂和高分散的石英和/或具有增稠铝硅酸盐的膨润土的混合物作为改性剂。

在本发明的全文中，“聚氨基甲酸乙酯粘结剂”应理解为由聚异氰酸酯、多元醇、催化剂、改性剂和填料组成的粘合剂。优选使用的两组份聚氨基甲酸乙酯粘合剂是低分子量的聚异氰酸酯和含有其它添加剂的比较低分子量的多元醇，是在使用粘合剂前不久一起混合的。

具有的分子量为60~10000，优选地为70~6000，含有2~10个羟基基团的本身已知的聚羟基聚醚是特别适合于生产反应型异氰酸酯/多元醇树脂。这类聚羟基聚醚是按已知的方法通过合适的引子(starter)分子如水、丙二醇、乙二醇、甘油、三羟甲基丙烷的烷氧基化而获得的。合适的烷氧基化剂尤其是环氧丙烷，甚至是环氧乙烷。

合适的聚异氰酸酯是任何多官能芳香族的和脂族的异氰酸酯。在优选的实施方案中，它们含有平均2到至多4个NCO基团。芳香族异氰酸酯是优选的，二苯甲烷二异氰酸酯是特别优选的。

多元醇和聚异氰酸酯是优选地用作两组分铸模树脂，低分子量聚异氰酸酯和比较低分子量多元醇是在使用树脂前才混合在一起的。所使用的聚异氰酸酯具有的过量的异氰酸酯多达30%（基于多元醇），优选的过量10~25%。

“有机锡化合物”应理解为含有一个或多个Sn-C键的化合物。具体的化合物是二丁基和二辛基锡二月桂酸盐，二辛基锡二-2-乙基己酸盐，二丁基和二辛基锡二硬脂酸盐，二丁基和二辛基锡双十二烷基硫醇盐，丁基和辛基锡三-(巯基乙酸-2-乙基己酸盐)，二丁基和二辛基锡双-(巯基乙酸-2-乙基己酸盐)，三丁基和三辛基锡(巯基乙酸-2-乙基己酸盐)和三丁基和三辛基锡三-(硫亚乙基二醇-2-乙基己酸盐)，三丁基和三辛基锡双-(硫亚乙基二醇-2-乙基己酸盐)，具有通式为 $R_nSn(S-CH_2CH_2-OCOC_8H_{17})_{4-n}$ 的三丁基和三辛基锡(硫亚乙基二醇-2-乙基己酸盐)，(式中R为 C_4 烷基)，双-(β -甲氧基羰基乙基)-锡-双-(硫亚乙基二醇-2-乙基己酸盐)，-锡-双-(巯基乙酸-2-乙基己酸盐)，-锡二月桂酸盐，-锡十二烷基硫醇盐和双-(β -乙酰基乙基)-锡-双-(硫亚乙基二醇-2-乙基己酸盐)，-锡-双-(巯基乙酸-2-乙基己酸盐)，-锡二月桂酸盐和-锡双十二烷基硫醇盐。

有机锡化合物可单独使用或与另一种混合使用，其量以多元醇为基为0.001~0.5% (重量)，优选地为0.01~0.25% (重量)。

“高分散的石英”意指 SiO_2 含量高于99.8% (重量)的石英，它是在氧氢气态火焰中通过水解四氯化硅而制备的。它可商购得到的，例如其名为“Aerosil[®]”的。

“膨润土”是经火山凝灰岩风化而形成的不纯粘土。以名为“有机皂土(Bentone)[®]”可购得的产品是特别合适的。

优选的“增稠铝硅酸盐”是吸收剂膏，特别是基于蓖麻油的。这是用来中和PUR组份中的水分作用。铝硅酸盐浓度取决于预定的湿含量，并且以多元醇为基一般为1~12% (重量)，更优选的为2

~8% (重量)。

多元醇也可包含0~60% (重量)，优选地为10~30% (重量)的至少一种填料。它不仅是用以增加重量和体积，也用于改善大范围的可使用性。特别合适的填料是高岭土、长石、云母、石英粉、硫酸钡、氧化铝、水合氧化铝和氢氧化铝以及可被涂层的作为方解石和石灰石两者的碳酸钙。填料的粒径最大为0.05 mm。

根据预计的特定的用途，抗氧剂可适当地稳定聚氨基甲酸乙酯以防分解。合适的抗氧化剂尤其是至多1.5% (重量)的Irganox 1010, 1076, 3114和1425 (Ciba Geigy产品)，Topanol O (ICI产品) 和 Goodrite 3114 (Goodrich产品)。合适的UV吸收剂尤其是至多1.5% (重量)的Tinuvin P, 328 和144 (Ciba Geigy产品)，Sanduvor VSU 和 3035 (Sandoz)，Chimassorb 81 (Chimosa产品)。其它合适的稳定剂是至多1.5% (重量)的Tinuvin 765 和 770 (Ciba Geigy产品)，Sanduvor 3050, 3051 和 3052 (Sandoz产品) 和 Chimassorb 119 (Chimosa产品) 和Mark LA 62, 63, 67 和 68 (Argus化学公司产品)。

粘结剂必须适合于其组合物和石英砂颗粒大小的量，尤其是其粉尘含量，和预定的用途尤其是在强度和水的通流速率方面。因此，颗粒大小的任何减小就越来越要求专门的改型粘结剂。

石英砂与聚氨基甲酸乙酯粘结剂的重量比优选的小于20:1，尤其是等于或小于16:1。对于颗粒大小为1.6~4.0 mm来说，对具有的水流速率为0米³/分·米²的过滤器则需要等重量的石英砂和粘结剂。在砂子的颗粒大小最大为4 mm，但20% (重量)的颗粒小于1.6 mm (以砂子的总重量为基)的情况下，粘结剂的百分含量降至

约10%（重量）（基于以砂子作为整体）。

由粘结剂结合在一起的填料原料是石英砂。85%（重量）以上的石英砂由石英组成，其颗粒大小最大为6 mm，尤其是不超过4 mm。石英砂含有至多2%（重量），尤其是至多1%（重量）的含石英的小于0.2 mm，尤其是0.06~0.1 mm直径的细粉尘。粉尘的百分含量由用于冲洗和干燥石英砂的工艺确定。与0~3 m³/分·m²的特定条件相应的水的通流速率是通过考虑了细粉尘含量的不同等级石英砂而实现的。

特定的使用条件应理解为地下水导体的地质材料的阶段曲线。因此，通过上述的相应的划分颗粒等级，层状地下水流进该井中通常是采用地下水导体和过滤器之间的砾石层而实现的。所述的过滤器的壁起砾石的第二层作用并增强层流效果。

原则上，可采用任何几何形状的过滤器，这取决于预计的特定应用。尤其是，过滤器可以是板状或管状。优选地为环形圆柱管，其长度要使它们易于操作。管的直径和厚度取决于由其生产的井的大小和长度。

过滤器最好是没有用于增加其机械强度的附加部件。因此，它是由具有其粉尘含量的石英砂和聚氨基甲酸乙酯粘结剂体系组成。

过滤器原料一般是由80~95%（重量）的砾石砂和5~20%（重量）的聚氨基甲酸乙酯粘合剂组成。一般，50~99%（重量）的聚氨基甲酸乙酯粘合剂由反应型异氰酸酯/多元醇树脂，0.0005~0.25%（重量）的有机锡化合物，0.03~2.5%（重量）石英和/或膨润土，0.5~6%（重量）铝硅酸盐和0~50%（重量）填料所组成。

通过将聚氨基甲酸乙酯粘结剂体系加入到具有由冲洗和干燥工艺所确定的粉尘量的石英砂中而生产过滤器。优选的是首先将两种聚氨基甲酸乙酯组份（即催化剂和改性剂）一起混合，然后加入到石英砂中。接着将该混合物强烈的混合，并注入模中，在其中它至多加热10分钟到120°C以上的温度，尤其是到125~150°C的温度。将过滤器不经冷却就脱模。冷却到室温后，获得的过滤器可立即用于预计的目的，即它们可被用于生产饮用水，而无需任何另外的处理。

因此，如果滤液是要成为饮用水质量，则本发明的固化方法是最经济的，这是因为通常聚氨基甲酸乙酯粘合剂在100°C以上的温度下需要很长的固化时间。

本发明的过滤器适用于从地下水中生产工业用水和饮用水以及用于水渗入地下。因为可以自由地选择水的通流速率，所以通过用不渗水管（即所谓固体管，其水的渗透率为0 m³/分·m²）衬砌含有无用水的地下水输送器而可以建成井而省去连接不同地下水输送器的需要。含有有用水的地层是用渗水过滤器衬砌。

但是，该过滤器也可以例如通过渗流井而用于灌溉。

使用本发明含有具有直径小于1.6 mm的极细颗粒的石英砂的过滤器可省去按DD 109319已知方法中所要求的对原始砂必要的昂贵的洗涤。由于最少的消耗聚氨基甲酸乙酯粘结剂，这些极细的颗粒可以按比较低的成本生产具有不同水通流速率的过滤器。

下面通过实施例详述本发明。

实施例1 - 生产过滤器管

树脂组分包括：

52份OH值约为280的双官能的聚丙二醇,
8份OH值约为380的三官能的聚丙二醇,
29.17份高岭土,
8.00份在蓖麻油中的铝硅酸钠 (1:1混合物) ,
0.03份二丁基锡二月桂酸盐和
1.8份有机皂土 - 34
(份为按重量计) 。

固化组份由二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯组成。

将100份重量的树脂与65份重量的固化组分在约20°C下在动力混合器中混合,接着将得到的混合物与四倍量(重量)的粒度为1.0~4.0 mm 并粉尘含量为0.5% (重量) 的砾石砂在螺旋混合器中混合。将得到的混合物注入长为1米的管式模中并在135°C固化9分钟。在这之后,过滤器管可容易地脱模,即不粘附模壁,实际上没有冷却。冷却到室温后,可立即将该过滤器管用于按所选择的颗粒等级确定的水通流速率中。在所述的实施例中,水的通流速率约为3 m³/分·m²。

实施例2 - 生产固体管

树脂组份构成:

30份重量的具有OH值约为280 mg KOH/g的双官能的聚丙二醇,
12份重量的具有OH值约为380的三官能的聚丙二醇,
49.08份重量的颗粒度 < 0.05 mm的石灰石粉,
8份重量的在蓖麻油中的铝硅酸钠 (1:1混合物) ,
0.02份重量的二丁基锡二月桂酸酯和
0.90份重量的Aerosil 200。

固化组分再用单独由二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯 (粗产品) 所组成。

将树脂和固化组份按重量比3:1在动力混合器中混合, 然后将得到的混合物与八倍量 (重量) 的粒度为0.5~1.6 mm和粉尘含量为0.8% (重量) 的砾石砂在螺旋混合器中于室温下强烈地混合。将得到的混合物注入管式模中, 并在130°C下固化9分钟。然后将过滤器管脱模, 实际上没经冷却, 没有粘附到模壁。在冷却到室温后可立即将该过滤器管用于按所选择的颗粒等级所给定的水通流速率。在本实施例中, 水的通流速率为小于 $0.1 \text{ m}^3/\text{分} \cdot \text{m}^2$ 。

实施例3 - 比较例

树脂组份包括:

56份重量的具有OH值为约280 mg KOH/g的双官能聚丙二醇,

10份重量的具有OH值为380 mg KOH/g的三官能聚丙二醇,

33.97份重量的高岭土和

0.03份重量的二丁基锡二月桂酸盐。

将二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯再用作固化组份。

将100份重量的树脂与67份重量的固化组份混合, 然后加入实施例1中的石英砂, 并将得到的混合物注入管式模中, 再在135°C下固化9分钟。

该过滤器管极难脱模, 部分粘附到模壁上。与实施例1和2相反, 粘合剂的浓度在向下的方向明显地增加。冷却后, 通过向管的上部边缘施加适度的力用手可除去砾石颗粒。另外, 与本发明的管比较, 该管在存入水中仅1天软化就极为明显。在水中贮存4天后, 用手可将部分从管上剥落下来。