



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103880140 A

(43) 申请公布日 2014.06.25

(21) 申请号 201310093981.4

(22) 申请日 2013.03.22

(30) 优先权数据

2012905637 2012.12.21 AU

(71) 申请人 福斯洛克股份有限公司

地址 澳大利亚新南威尔士省

(72) 发明人 A. E. 韦恩克斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

72001

代理人 段菊兰 李炳爱

(51) Int. Cl.

C02F 1/58 (2006.01)

C02F 1/42 (2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

用于处理水中的氧离子污染的淤浆

(57) 摘要

本发明涉及用于处理水中的氧离子污染的淤浆。所述淤浆包括：可膨胀的膨润土，具有至少0.5%的一氧化二钠形式的钠；所述膨润土具有或被处理成具有超过3.00%的一氧化二钠形式的钠的钠含量，以提供钠活化的膨润土；所述钠活化的膨润土用选自镧、铈、钇和镉的稀土元素盐处理以提供在钠膨润土内部的或与钠膨润土结合的多个活性的螯合位点。

1. 一种用于处理水中氧离子污染的淤浆,所述淤浆包括:
可膨胀的膨润土,其具有至少 0.5% 的一氧化二钠形式的钠;
所述膨润土具有或被处理成具有超过 3.00% 的一氧化二钠形式的钠的钠含量,以提供钠活化的膨润土;
所述钠活化的膨润土用选自镧、铈、钇和镝的稀土元素盐处理,以提供在钠膨润土内部的或与钠膨润土结合的多个活性的螯合位点。

用于处理水中的氧离子污染的淤浆

技术领域

[0001] 本发明涉及用于处理水中的氧离子污染的淤浆。本发明特别地适合处理大的水域 (large bodies of water) 中的氧离子污染, 即具有千米范围及以上的规模 (dimension) 的水域, 其在下文更详细地描述。然而, 本发明不限于这些水域。本发明是对美国专利第 6350383 号描述的淤浆的改进, 但不被视为限于此基础。

背景技术

[0002] 天然和人工产生的水域的富营养化有时导致缺氧到这样的程度: 这些水域内和周围的植物群和动物群的条件被不利地影响。在一些条件下, 细菌和 / 或藻类的中毒发展 (bloom) 能够茂盛 (flourish), 致使水及其周围的环境不适于居住, 并且有时导致发出不悦的气味。应当理解水中缺氧或低氧不一定由富营养化引起。然而, 在许多情况下水和沉积物的补救可以通过除去倾向于富营养化的水中的环境氧离子实现。

[0003] 上文提到的美国专利中描述的补救材料在处理受影响的水和 / 或它们的水底沉积物中已经是有效的。那篇专利中的教导提供宽范围的材料, 所述材料在功效、生产成本和难度方面显著地不同。现有技术材料具有的显著的困难在于运输困难, 因为补救材料是淤浆, 其运输涉及相当大体积的水 (该专利中描述的改进的粘土材料悬浮在其中)。

[0004] 对于较小的水域, 根据我们的新加坡专利第 125432 号中描述的发明将补救材料制粒已经有优势的。对于大的水域, 在水域的岸上或附近生产补救材料, 从水域抽水以提供淤浆的水相可能是方便的。在本说明书中, 除非上下文另外指出, 大的水域指大小足以证明现场即在水域的岸上或附近生产淤浆合理的水域。

发明内容

[0005] 本发明的淤浆利用膨润土或蒙脱石粘土, 其命名在本领域中变化, 以及用于粘土材料的其它术语例如绿土和类似物也如此。本发明中受关注的粘土具有在水中的膨胀性和高的阳离子交换能力 (CEC) 的性质。粘土的结构包括四面体片和八面体片。受关注的粘土的组成包括不同比例的这种片以及石英类材料的微粒并且取决于粘土的来源而不同。在本说明书中, 除非上下文另外说明, 术语膨润土指天然产生的膨润土 (其受钠活化作用) 和钠改性的膨润土。在本说明书中, 除非上下文另外说明, 术语水中的氧离子污染理解为包括同样地污染的水下沉积物中的氧离子污染。

[0006] 本发明旨在提供用于处理水中氧离子污染的淤浆, 该淤浆缓和前文提及的问题中的一个或多个, 或提供对现有技术的补救材料的改进或可选方案。从以下描述, 本发明的其它目的和优势可能变得明显。

[0007] 考虑到前述, 在一方面, 本发明主要地在于用于处理水中氧离子污染的淤浆, 所述淤浆包括:

可膨胀的膨润土, 其具有至少 0.5% 的一氧化二钠形式的钠;

所述膨润土具有或被处理成具有超过 3.00% 的一氧化二钠形式的钠的钠含量, 以提供

钠活化的膨润土；

所述钠活化的膨润土用选自镧、铈、钇和镉的稀土元素盐处理以提供在钠膨润土内部的或与钠膨润土结合的多个活性的螯合位点。

[0008] 在另一方面，本发明主要在于生产用于处理水中氧离子污染的淤浆的方法，所述方法包括：

从具有至少 0.50% 的一氧化二钠形式的钠的膨润土中选择可膨胀的粘土；

进一步选择或处理所述膨润土以具有超过 3.00% 的一氧化二钠形式的钠的钠含量以提供钠活化的膨润土；

用选自镧、铈、钇和镉的稀土元素盐处理所述钠活化的膨润土以提供钠膨润土内部的或与钠膨润土结合的多个活性的螯合位点。

[0009] 优选地，所述稀土元素盐是镧和铈，原因在于与其它稀土元素的盐相比，它们的可获得性、低毒性和性能。镧是更优选的，原因在于其可获得性和在以磷酸镧(LaPO_4)的形式提供磷酸盐的螯合中的性能。

[0010] 螯合位点可呈这样的形式：螯合位点允许与磷酸盐形成磷镧镧矿的(rhabdophanic)或类似类型的结构，由此形成稀土元素磷酸盐络合物以有效地螯合来自被这些磷酸盐污染的水或沉积物的磷酸盐氧离子。

[0011] 钠活化的膨润土可以通过使至少一些其中存在的二价的碱土阳离子(例如钙和镁)与钠阳离子交换来制备。优选地，钠阳离子源是碳酸钠。如果碳酸钠作为苏打灰提供，优选地，苏打灰具有低的碳酸氢盐含量。钠活化的膨润土可以被认为是钠活化的钙膨润土，其中钠阳离子在蒙脱石和相关的绿土(已知为 2:1 型页硅酸盐)的可交换的位置。然而，膨润土或钠活化的膨润土不限于本发明淤浆的规定(provision)中的这些形式。

具体实施方式

[0012] 为了本发明可以更易于理解并且进入实际效果，现在将参考以下实施例对本发明的示例性实施方式描述：

实施例 1

通过获得来自 Wyoming USA 和中国的粗的膨润土的样品制备本发明淤浆，该样品在用 XRF 测试时显示了最适合钠活化的主要的和次要的元素组成的性质。

[0013] 首先将 1 kg 的粗的膨润土用手碾碎并放入实验室研糊混合器中，向其加入碳酸钠溶液，碳酸钠溶液给予超过 3.00% 的一氧化二钠形式的钠的钠含量和 35% 的水分含量。

[0014] 将产生的混合物研糊直到获得一致的质地，其中膨润土被碳酸钠溶液充分地湿润并与其混合。研糊工艺降低了膨润土的粒度以使用于暴露于碳酸钠的可获得的表面积最大化，由此将钠与膨润土的阳离子交换最大化。然后将混合物进料至具有 4mm 孔板的 50mm 的螺杆挤出机，其在混合物作为挤出物离开时提供进一步的混合和剪切力。

[0015] 将挤出物放在不透气的容器中并允许反应至多 30 天的一段时间，之后将其在 105°C 的温度下干燥 24 小时。使干燥的钠活化的膨润土在磨盘式碾磨机(plate attrition mill)中粉碎至 > 80% 通过 75 μm 筛，< 3% 保留 200 μm 筛的颗粒大小。

[0016] 通过将 135 克的氯化镧加到 4 升的去离子水中并在悬式旋涡混合器(overhead vortex mixer)中以低速混合直到溶解来制备淤浆。溶解之后，将 1kg 的膨润土逐渐地加到

溶液中直到完全湿润。然后将混合器速度增加到 1500RPM,持续 4 小时的阶段以实现镧与钠的交换。然后测试制备的淤浆的磷酸盐整合。将两升的去离子水(具有加入的试剂级的正磷酸二氢钾(KH_2PO_4)以给予 1ppm PO_4 (作为 P)的磷酸盐源)、1.8 克的制备的淤浆加到磷酸盐测试水中,搅拌 2 分钟并允许沉降 3 小时到 24 小时。发现磷酸盐已从测试水中除去。

[0017] 用于本发明淤浆的膨润土可以通过域指示剂(field indicator)例如颜色、皂滑性和在水中的自由膨胀率被选择为适合的。为了与作为适合钠活化的预定标准一致,可以将如此选择的膨润土通过 x 射线荧光(XRF)分析进一步选择。将粗的膨润土归类到 > 50mm 的并研磨并与预定量的钠灰水溶液混合。产生的混合物具有约 35% 的水分含量,然后将混合物进料至挤出机。挤出机具有用于在高剪切和高压力下混合材料的混合螺杆(flight)以实现膨润土与苏打灰之间的密切接触,水分含量足以提供用于与膨润土的二价阳离子交换的钠阳离子的离解(dissociation)。

[0018] 膨润土部分地通过混合器挤出过程活化,在适合条件下贮存挤出的膨润土以保持其水分含量成熟(mature),通常持续约 30 天,以允许钠活化基本上完成,随后进行钠活化的膨润土的测试以保证其具有 3.00% 的一氧化二钠形式的最低钠含量。膨润土的分析可以包括将水溶性的钙和镁含量确定为钠活化过程的有效性和完成的直接指示剂。

[0019] 用于确定钠活化过程的完成的测试方案可以如下所列:

- (a) 总硬度 - 镁离子确定;
- (b) 可溶性钙离子确定(滴定方法);
- (c) 碱度;和
- (d) 可溶性钠含量(盐浓度)。

[0020] 本发明用于处理水中氧离子污染的淤浆可以通过以下来制备:用溶解在水中的 4% 碳酸钠溶液处理来源于例如 wyoming 和中国的膨润土以提供钠活化的膨润土(具有 3% 量的一氧化二钠形式的钠含量),并且然后用 12% 氯化镧处理以提供具有在水中的 25% 的固体含量的淤浆。

[0021] 针对其被选择用于的任务(即,为了稀土金属元素与膨润土的可交换的阳离子的置换)的适合性选择膨润土。可以使用来自其中氧离子污染将被处理的位置的水制备淤浆。淤浆可以船或类似方式运输用于通过直接注入到不同深度的水柱中,注入到沉积物 / 水柱界面的区域和表面喷射到待处理的水中来分配。

[0022] 本领域技术人员应当理解本发明不限于具体的实施例和本文描述的应用。