

(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
2006年8月31日 (31.08.2006)



(10) 国际公布号
WO 2006/089475 A1

- (51) 国际专利分类号:
C04B 33/04 (2006.01) C02F 1/28 (2006.01)
C04B 33/22 (2006.01) C02F 1/52 (2006.01)
B01J 20/14 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2006/000227
- (22) 国际申请日: 2006年2月16日 (16.02.2006)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
200510200113.7
2005年2月28日 (28.02.2005) CN
- (71) 申请人及
(72) 发明人: 林金画(LIN, Jinhua) [CN/CN]; 中国福建省福州市华林路环保路8号1-104#, Fujian 350003 (CN)。吴金炉(WU, Jinlu) [CN/CN]; 中国福建省福州市华林路环保路8号1-104#, Fujian 350003 (CN)。
- (74) 代理人: 福州元创专利代理有限公司(FUZHOU YUANCHUANG PATENT AGENCY LTD.); 中国福建省福州市五一南路34号, Fujian 350009 (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告。

所引用双字母代码及其它缩写符号, 请参考刊登在每期PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

(54) Title: A MODIFIED REFINED-DIATOMITE AS TREATING AGENT FOR WASTE WATER AND METHOD FOR PREPARING THEREOF

(54) 发明名称: 废水处理用的改性硅藻精土的配方及其制备方法

(57) Abstract: A method for preparing modified refined-diatomite as treating agent for waste water is provided, characterized in that the said diatomite is composed of refined-diatomite, lime and aluminum sulfate (or other inorganic flocculants such as aluminum chloride, ferric chloride, ferrous sulfate, etc.) in a weight ratio of 5-6 to 3-4 to 1-1.5; the method for preparing thereof includes following steps: placing the refined diatomite into a container, slurring the diatomite by adding water; adding aluminum sulfate (or other inorganic flocculants) thereto in above ratio, then adding lime in above ratio after agitation for 20-40 minutes, vibrating the resultant for 20-40 minutes after agitation, drying the resultant at a temperature of 60-90 °C, cooling, crushing, 100-200 mesh sieving, and heating the resultant in a furnace at 400-700 °C for 2-5 hours, cooling, crushing, and 200-300 mesh sieving for use.

(57) 摘要: 一种废水处理剂改性硅藻精土的制备方法, 其特征在于: 由硅藻精土、石灰和硫酸铝(或氯化铝、氯化铁、硫酸亚铁等无机絮凝剂)组成, 其配比是硅藻精土: 石灰: 硫酸铝(或其他)为5~6: 3~4: 1~1.5; 其制备方法是将硅藻精土置于容器中, 加水搅拌调成糊状, 继续搅拌, 加入配方量的硫酸铝(或其他), 搅匀20~40分钟, 加入配方量的石灰, 搅匀后振荡20~40分钟, 于60~90℃下烘干, 后冷却、粉碎, 100~200目过筛后置于烧炉中, 于1~2小时内升温至400~700℃, 保温2~5小时, 冷却、粉碎, 200~300目过筛后备用。本发明为城市的废水处理提供了一种安全可靠、效益更高的新方法, 具有较大的推广应用价值。

WO 2006/089475 A1

废水处理用的改性硅藻精土的配方及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种废水处理用的改性硅藻精土的配方及其制备方法。

背景技术

目前,向废水中投加一定的吸附剂和絮凝剂来去除其中的污染物是废水处理技术中的一种常用方法。硅藻土由于其自身具有的比表面积大、孔隙大、吸附能力强等优点已被广泛地应用于污水处理中,但因其本身并不具有絮凝作用,故使其在应用上存在一定的不足。专利号为 96122377.4,名称为“用硅藻精土处理剂处理污水的工艺及设备”的发明专利文献中,提供了一种硅藻精土的成分配方,其特征系为采用硅藻精土和一些絮凝剂混合配制成一种污水处理剂,该处理剂虽对污水中的有机污染物有一定的去除效果,但经实践证明其仍存在以下缺点:一是同样去除一定量的污水中的有机污染物,其加量较大,从而导致产生大量的污泥,这样不但使成本加大,而且还随之增加了处理大量污泥的费用;二是该混合配制而成的处理剂对污水中的氨氮等有害物质去除效果很差,从而导致处理后的污水很难达到全面达标排放的国家要求。

发明内容

本发明的目的在于提供一种以硅藻精土为主要原料,通过植入 $[\text{OH}]^-$ 或 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 等基团以增大其吸附性能和絮凝性能的污水处理剂改性硅藻精土的制备方法。

本发明所述的一种污水处理剂改性硅藻精土的制备方法,其特征在于:

(1)所述的改性硅藻精土的配方:由硅藻精土、石灰和硫酸铝(或氯化铝、氯化铁、硫酸亚铁等无机絮凝剂)组成,其配比是硅藻精土:石灰:硫酸铝(或氯化铝、氯化铁、硫酸亚铁等无机絮凝剂)为 5~6: 3~4: 1~1.5。

(2)所述的改性硅藻精土的制备方法:

- ①将硅藻精土置于容器中,加入少量的水搅拌,调成均匀的糊状;
- ②继续搅拌,加入配方量的硫酸铝(或氯化铝、氯化铁、硫酸亚铁等无机絮凝剂),搅匀 20~40 分钟;
- ③加入配方量的石灰,搅匀后振荡 20~40 分钟,于 60~90℃下

烘干，后冷却；

④将烘干后的物料粉碎，100~200目过筛；

⑤将上述的粉状物置于烧炉中，于1~2小时内升温至400~700℃，后保温2~5小时，冷却、粉碎，于200~300目过筛后备用。

本发明的优点在于：一是与化学絮凝不同，改性硅藻精土是以硅藻土微粒作为吸附及絮凝的核心，以其表面的改性涂层作为吸附促进剂和絮凝架桥结合剂，借助于硅藻土的比表面积大的优势，通过表面改性可以接枝大量的活性基团附着于表面，强化了改性硅藻土对废水中污染物质的吸附性能，同时，絮凝状态的硅藻土可以进一步对废水中的有机杂质网捕和吸附，从而进一步增强硅藻土的吸附和絮凝能力；二是改性硅藻精土对废水中的氨氮、磷、重金属有极高的去除能力，尤其是pH小于8、污染物浓度较低的废水，其处理效果好，在去除一定量污水中的污染物时，其用量大大减少，从而节约了成本，减少了污泥的产生量。

具体实施方式

实施例：

本发明所用的硅藻精土粉末系由云南庆中环保公司提供，该硅藻精土含有98%的硅藻量，具有40~220μm大小的蜂巢结构微孔，经分析，其化学成分含84.2%SiO₂(其中非结晶SiO₂97.5%，结晶SiO₂2.5%)、6.51%Al₂O₃、5.23%Fe₂O₃和1.32%CaO。

本发明是这样实现的：将90g硅藻精土置于容器中，加入少量的水搅拌，调成均匀的糊状；继续搅拌，加入15g硫酸铝，搅匀30分钟；再加入45g石灰，搅匀后振荡30分钟，于80℃下烘干，后冷却；将烘干后的物料粉碎，150目过筛；将上述的粉状物置于烧炉中，于2小时内升温至600℃，后保温4小时，冷却、粉碎，于250目过筛后备用。

最后所制得的改性硅藻精土成品的组成是硅藻原土：石灰：硫酸铝为6：3：1。

取经一级处理后的城市污水1000ml，置于混凝反应沉淀器，分别加入按专利号为96122377.4的专利文献所述的方法配制而成的处理剂（简称：对比试剂）和本发明的改性硅藻精土（简称：发明试剂）150mg，搅拌20分钟后静置沉淀120分钟，取其上清液分析，处理效果如下：

分析 项目	pH	COD	BOD	SS	NH ₃ -N	TN	TP	AS	Cd	Pb	Cu	Zn
		(Mg/l)										
原水	6.42	147.0	62.0	57.0	35.0	52.0	5.3	0.2	0.7	1.6	10.0	14.0
对比 试剂	6.19	98	43	30	27	40	3.2	0.11	0.06	0.37	1.8	4.3
发明 试剂	7.08	38	10	20	8	16	0.55	0.075	0.01	0.11	0.4	1.0

本发明为城市的废水处理及其他废水处理提供了一种安全可靠、效益更高的新方法，具有较大的推广应用价值。

权利要求书

1、一种废水处理用的改性硅藻精土的配方及其制备方法，其特征在于：

(1) 所述的改性硅藻精土的配方：由硅藻精土、石灰和硫酸铝（或氯化铝、氯化铁、硫酸亚铁等无机絮凝剂）组成，其配比是硅藻精土：石灰：硫酸铝（或氯化铝、氯化铁、硫酸亚铁等无机絮凝剂）为 5~6：3~4：1~1.5。

(2) 所述的改性硅藻精土的制备方法：

①将硅藻精土置于容器中，加入少量的水搅拌，调成均匀的糊状；

②继续搅拌，加入配方量的硫酸铝（或氯化铝、氯化铁、硫酸亚铁等无机絮凝剂），搅匀 20~40 分钟；

③加入配方量的石灰，搅匀后振荡 20~40 分钟，于 60~90℃ 下烘干，后冷却；

④将烘干后的物料粉碎，100~200 目过筛；

⑤将上述的粉状物置于烧炉中，于 1~2 小时内升温至 400~700℃，后保温 2~5 小时，冷却、粉碎，于 200~300 目过筛后备用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2006/000227

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

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)

IPC⁸ C04B 33/+, C02F 1/+, B01J 20/+

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)

CNKI, CNPAT, WPI, EPODOC, PAJ diatomite, diatomaceous w earth?, lime?, CaO, calcium w oxide?, floccula+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 1184082A (Wang, Qingzhong), 10. June 1998, (10. 06. 1998), claim 2, paragraph 3 of page 2 and paragraph 1 of page 3 of description and example 1	1
Y	Weng, Huanxin et al., Influence of property-modification of diatomite on removing fluorine in industry waste water, J. Chinese Ceramic Society, June. 2002, 30(3): 366-371	1
A	CN 1053562A (Tianjin Univ.), 07. August 1991, (07. 08. 1991), whole document	1
A	JP 59046188A (Miura Engineering International K K), 15. March 1984, (15. 03. 1984), whole document	1

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

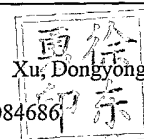
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&”document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search
31. March 2006 (31. 03. 2006)

Date of mailing of the international search report
18 · MAY 2006 (18 · 05 · 2006)

Name and mailing address of the ISA/CN
The State Intellectual Property Office, the P.R.China
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China
100088
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer



Telephone No. 86-10-62084686

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2006/000227

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 1184082A	10. June 1998, (10. 06. 1998)	None	
CN 1053562A	07. August 1991, (07. 08. 1991)	None	
JP 59046188A	15. March 1984, (15. 03. 1984)	None	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2006/000227

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 33/04 (2006.01) i

C04B 33/22 (2006.01) i


B01J 20/14 (2006.01) i

C02F 1/28 (2006.01) i

C02F 1/52 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2006/000227

A. 主题的分类		
见附加页		
按照国际专利分类表(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)		
IPC ⁸ C04B 33/+, C02F 1/+, B01J 20/+		
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))		
中国期刊网全文数据库、中国专利数据库、WPI、EPODOC、PAJ 硅藻土、石灰、氧化钙、CaO、絮凝		
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	CN 1184082A (王庆中), 10. 6 月 1998 (10. 06. 1998), 权利要求 2、说明书第 2 页第 3 段、第 3 页第 1 段和实施例 1	1
Y	翁焕新等, 硅藻土改性对工业废水降氟效果的影响研究, 硅酸盐学报, 2002 年 6 月, 30(3): 366-371	1
A	CN 1053562A (天津大学), 07. 8 月 1991 (07. 08. 1991), 全文	1
A	JP 59046188A (Miura Engineering International K K.), 15. 3 月 1984, (15. 03. 1984), 全文	1
<input type="checkbox"/> 其余文件在 C 栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 “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 31. 3 月 2006 (31. 03. 2006)		国际检索报告邮寄日期 18. 5 月 2006 (18. 05. 2006)
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		受权官员  徐东勇 电话号码: (86-10) 62084686

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2006/000227

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN 1184082A	10. 6 月 1998 (10. 06. 1998)	无	
CN 1053562A	07. 8 月 1991 (07. 08. 1991)	无	
JP 59046188A	15. 3 月 1984, (15. 03. 1984)	无	

主题的分类

C04B 33/04 (2006.01) i

C04B 33/22 (2006.01) i

B01J 20/14 (2006.01) i

C02F 1/28 (2006.01) i

C02F 1/52 (2006.01) i