

(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
2018 年 11 月 1 日 (01.11.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/196367 A1

(51) 国际专利分类号:
C09K 17/08 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/113084

(22) 国际申请日: 2017 年 11 月 27 日 (27.11.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201710291510.2 2017 年 4 月 28 日 (28.04.2017) CN

(71) 申请人: 华南理工大学 (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省广州市南沙区环市大道南 25 号华工大广州产研院, Guangdong 511458 (CN)。

(72) 发明人: 石林 (SHI, Lin); 中国广东省广州市南沙区环市大道南 25 号华工大广州产研院, Guangdong 511458 (CN)。

(74) 代理人: 广州粤高专利商标代理有限公司 (YOGO PATENT & TRADEMARK AGENCY LIMITED COMPANY); 中国广东省广州市天河区体育西路中石化大厦 B 塔 4416 室, Guangdong 510620 (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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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,

(54) Title: HEAVY METAL PASSIVATOR AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种重金属钝化剂及其制备方法

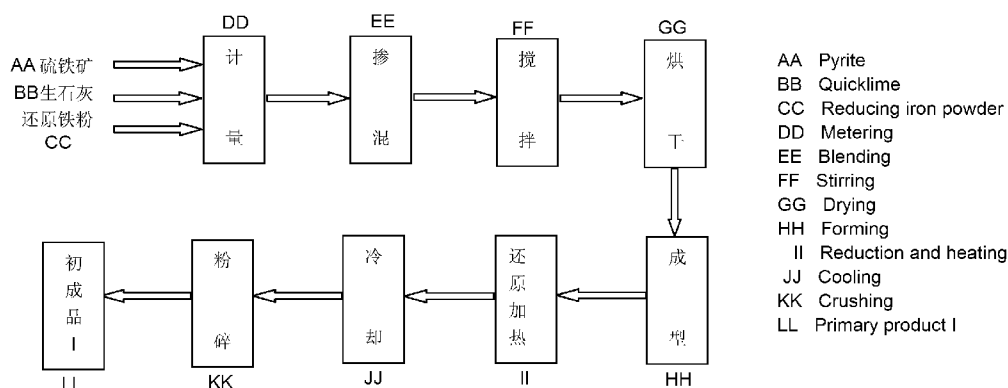


图 1

(57) Abstract: Disclosed are a heavy metal passivator and a preparation method therefor. The heavy metal passivator has a raw material composition comprising component A and component B, wherein raw material component A comprises the following raw material components, in percentage based on the mass of component A: 15-80 of pyrite; 5-80 of quicklime; and 5-70 of reducing iron powder; and raw material component B comprises the following raw material components, in percentage based on the mass of component B: 30-80 of clay mineral; and 3-40 of anhydrous sodium sulphate. The steps of the preparation of the heavy metal passivator comprises: (1) preparation of primary product I; (2) preparation of primary product II; and (3) blending the prepared primary products I and II, and crushing and packaging same to obtain the heavy metal passivator. The heavy metal passivator of the present invention has a better treating curing effect on various heavy metals, and a good compatibility with soil, does not result in secondary soil pollution, and has a higher passivation effect, having a higher application value and market promotion potential.



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)。

根据细则4.17的声明:

— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 本发明公开了一种重金属钝化剂及其制备方法。该重金属钝化剂, 原料组分包括 A 组分和 B 组分; 所述 A 组分原料, 按占 A 组分质量百分比计, 包括如下原料组分: 硫铁矿 15 ~ 80; 生石灰 5 ~ 80; 还原性铁粉 5 ~ 70; 所述 B 组分原料, 按占 B 组分质量百分比计, 包括如下原料组分: 粘土矿物 30 ~ 80; 元明粉 3 ~ 40。该重金属钝化剂的制备步骤包括: (1) 初级成品 I 的制备; (2) 初级成品 II 的制备; (3) 将制备的初级成品 I 和初级成品 II 掺混、粉碎、包装, 得到所述重金属钝化剂。本发明的重金属钝化剂对多种重金属均具有较好的处理固化效果, 与土壤相容性好, 不会导致土壤二次污染, 且钝化效果较高, 具有较高的应用价值和市场推广潜力。

一种重金属钝化剂及其制备方法

[1] 技术领域

[2] 本发明涉及 废水 / 土壤中重金属元素的处理与钝化领域，具体涉及一种重金属钝化剂及其制备方法。

[3] 背景技术

[4] 在自然界中，硫铁矿和粘土矿物均是很好的重金属吸附材料，可广泛应用于环境污染控制方面。但如何发挥它们二者各自的优势，制备出一种对多种重金属都具有较好处理固化效果的重金属钝化剂产品是需要解决的核心问题。硫铁矿作为一种常见的金属硫化物矿，在自然状态下较为稳定，对重金属元素的处理固化率低。例如利用硫铁矿可处理废水中的六价铬离子，但在 $\text{pH}=3\sim6$ 的微酸性环境下，硫铁矿对六价铬去除率也只有 20-30%。也有学者研究（石俊仙，鲁安怀，卢晓英，自然状态与加热改性的黄铁矿处理含铬废水中的实验研究 [J]. 矿物岩石地球化学通报，1999，18（14）：226~229.）在硫铁矿与还原性铁粉共存条件下，加热（200-305 °C）活化，制备重金属处理剂产品的报道。

[5] 粘土矿物也是自然界中最为常见的次生层状硅酸盐矿物，它包括 2:1:1 型的伊利石、2:1 型的蒙脱石、1:1 型的高岭石等。1:1 型的高岭石（理想结构式 $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ，实际结构式 $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ）的层间距为 7.2 Å，层间力（氢键力）强，几乎不发生晶格取代，阳离子交换量小（30-150 mmol/kg 土），比表面积小（9-70 m²/g 土），因而污染物吸附能力弱。而 2:1 型的蒙脱石（理想结构式 $\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，实际结构式 $(1/2\text{Ca},\text{Na})_x(\text{Mg}_x\text{Al}_{4-x})(\text{Si}_8\text{O}_{20})(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）的层间距达到 9.6-40 Å，层间力（范氏力）弱，发生晶格取代， Al^{3+} 被 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Zn^{2+} 等取代，产生负电荷由 Na^+ 或 Ca^{2+} 平衡，阳离子交换量大（700-1300 mmol/kg 土），比表面积大（600-850 m²/g 土），因而污染物吸附能力强。2:1:1 型的伊利石（理想结构式 $\text{Al}_4(\text{Si}_8\text{O}_{20})(\text{OH})_4$ ，实际结构式 $(\text{K})_x\text{Al}_4(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)\text{O}_{20}(\text{OH})_{20}$ ）性能居中，层间距达到 10.0 Å，层间力（静电力）强，易发生晶格取代，取代位置主要在 Si-O 中，取代数目比蒙脱石多，产生的负电荷由

等量的 K^+ 来平衡，阳离子交换量达到 200-400mmol/kg 土，比表面积为 65-180m²/g 土，污染物吸附能力较 1:1 型的高岭石和 2:1 型的蒙脱石居中。但在自然界中，由于风吹雨淋，粘土矿物形成时代久远，活性降低，其环境污染物的吸附能力已大大下降。

[6] 因此，开发制备出新的复合型重金属钝化剂用于环境污染中的重金属的处理与钝化显得尤为重要。

[7] 发明内容

[8] 本发明针对现有技术的不足，提供了一种重金属钝化剂及其制备方法。

[9] 本发明的技术路线是：以硫铁矿为主要原料，配伍以生石灰和还原性铁粉辅料，在加热过程中，使硫铁矿中的铁和硫元素得到活化，生成硫化亚铁、硫磺粉、硫化钙等化合物，制成初级成品I，用来反应沉淀固化土壤中的砷、汞、镉等重金属元素；同时，将粘土矿物（高岭石、蒙脱石

[10] 、伊利石、硅藻土）与元明粉（芒硝）混合，在饱和蒸汽下高压蒸汽加热，制备成活性粘土矿物为主的初级成品II，用来吸附废水 / 土壤中的重金属元素以及通过初级产品I 已发生反应沉淀的重金属元素，从而达到复合型控制废水 / 土壤中的重金属元素，达到污染物减排的目的。

[11] 本发明制备重金属钝化剂的思路为：首先，将硫铁矿（ FeS_2 含量 $\geq 96\%$ ）、生石灰（ $CaO \geq 90\%$ ）和还原性铁粉（ $Fe \geq 98\%$ ）计量掺和，通过球磨、烘干、成型、还原焙烧、冷却、粉碎、包装等工序，制备成重金属钝化剂初级产品I；其次，将粘土矿物（高岭石、蒙脱石、伊利石或硅藻土）（纯度 $\geq 75\%$ ）与元明粉（ $Na_2SO_4 \geq 99\%$ ）计量掺混后，球磨，烘干，成型，在饱和蒸汽炉内加压加热，反应产物经冷却、粉碎，制成初级成品 II；最后，将初级产品I 和初级成品 II 混合，破碎至 100 目以上，包装成袋，得到重金属钝化剂。

[12] 本发明的具体技术方案如下。

[13] 一种重金属钝化剂，原料组分包括 A 组分和 B 组分；

[14] 所述A组分原料，按占A组分质量百分比（%）计，包括如下原料组分：

[15] 硫铁矿 15 ~ 80；

[16] 生石灰 5 ~ 80；

- [17] 还原性铁粉 5 ~ 70 ;
- [18] 所述 B 组分原料, 按占 B 组分质量百分比 (%) 计, 包括如下原料组分:
- [19] 粘土矿物 30 ~ 80 ;
- [20] 元明粉 3 ~ 40 。
- [21] 进一步地, 所述硫铁矿的纯度不低于 96% , 且不含有包括 镉、铅、锌、汞、镍、铬、铜 或砷有害重金属元素。
- [22] 进一步地, 所述生石灰为粉末状, 氧化钙含量大于 90% , 且不含有毒有害物质。
- [23] 进一步地, 所述还原性铁粉中, 铁的含量 $\geq 98\%$, 碳的含量 $\leq 0.01\%$, 磷和硫的含量均 $\leq 0.03\%$, 氢损为 0.1 ~ 0.2 %。
- [24] 进一步地, 所述还原性铁粉的粒度 大于 100 目 (小于 0.15mm) 。
- [25] 进一步地, 所述粘土矿物包括高岭石、蒙脱石、伊利石或硅藻土。
- [26] 进一步地, 所述粘土矿物为细粒状, 粒度 大于 200 目 (小于 0.074mm) , 粘土矿物纯度大于 75% 。
- [27] 进一步地, 所述元明粉中, Na_2SO_4 含量 $\geq 99\%$ 。
- [28] 制备所述的一种重金属 钝化剂的方法, 包括如下步骤:
- [29] (1) 初级成品I 的制备: 按所述质量百分比, 将 A 组分中的各组分掺混、球磨、烘干、成型, 再在还原炉中加热活化, 冷却后粉碎, 得到初级成品I ;
- [30] (2) 初级成品II 的制备: 按所述质量百分比, 将 B 组分中的各组分混合后, 球磨、烘干、成型, 在饱和蒸汽下加热养护, 冷却后粉碎, 得到初级成品II ;
- [31] (3) 将制备的 初级成品I 和 初级成品II 掺混、粉碎、包装, 得到所述重金属钝化剂。
- [32] 进一步地, 步骤 (1) 中, 所述 球磨是将混合物中的各种物料均球磨至粒径 ≥ 200 目 (小于 0.074mm) 。
- [33] 进一步地, 步骤 (1) 中, 所述烘干是烘干至含水率小于 6% 。
- [34] 进一步地, 步骤 (1) 中, 所述成型是将烘干后的混合物料加工成粒径 1~3cm 的球粒。
- [35] 进一步地, 步骤 (1) 中, 所述加热活化的温度为 100~1200 $^{\circ}\text{C}$, 加热活化的

时间为 0.5~4 小时，加热活化的气氛为氧逸度不超过 4% 的还原气氛。

[36] 进一步地，步骤（1）中，所述冷却的方式为空冷或水冷。

[37] 进一步地，步骤（1）中，所述冷却是冷却至 40℃以下。

[38] 进一步地，步骤（1）中，所述粉碎是粉碎至粒径至 100 目以上（小于 0.15mm）。

[39] 进一步地，步骤（2）中，所述球磨是将混合物中的各种物料均球磨至粒径大于 200 目（小于 0.074mm）。

[40] 进一步地，步骤（2）中，所述烘干是将球磨后的混合物料烘干至含水率小于 6%。

[41] 进一步地，步骤（2）中，所述成型是将烘干后的混合物料加工成长 30~40cm、宽 10~15cm、厚 3~5cm 的块体。

[42] 进一步地，步骤（2）中，所述饱和蒸汽下加热养护的温度为 175~210℃，养护的时间为 6~24 小时，养护的压力为 1.25-1.65MPa。

[43] 进一步地，步骤（2）中，所述冷却的方式为空冷或水冷。

[44] 进一步地，步骤（2）中，所述冷却是冷却至 40℃以下。

[45] 进一步地，步骤（2）中，所述粉碎是粉碎至粒度为 100 目以上（小于 0.15mm）。

[46] 进一步地，步骤（3）中，所述初级成品I占初级成品I和初级成品II总质量的质量百分比为 5~85%。

[47] 进一步地，步骤（3）中，所述初级成品II占初级成品I和初级成品II总质量的质量百分比为 15~95%。

[48] 进一步地，步骤（3）中，所述粉碎是将物料粉碎至 100 目以上（小于 0.15mm）。

[49] 与现有技术相比，本发明具有如下优点和有益效果：

[50] （1）本发明的重金属钝化剂对多种重金属均具有较好的处理固化效果，在重金属浓度 5-50mg/L 的每升废水中添加 2 克本发明重金属钝化剂，砷的去除率达到 90% 以上，铬、铅、铜、镉去除率达到 97% 以上，对废水中的重金属处理具有制剂加入量少、作用时间短、重金属去除率高的特点；

[51] (2) 本发明的重金属钝化剂与土壤相容性好, 不会导致土壤二次污染, 且钝化效果较高, 每亩农田用量 200-300 公斤本发明重金属钝化剂, 作物果实中重金属含量下降 20-70%, 平均下降达到 30% 以上;

[52] (3) 本发明的重金属钝化剂的原料天然易得、成本低廉, 且具有重金属去除率高的优势, 具有较高的应用价值和市场推广潜力。

[53] 附图说明

[54] 图 1 为实施例中制备初级成品I 的工艺流程示意图;

[55] 图 2 为实施例中制备初级成品II的工艺流程示意图;

[56] 图3为实施例中重金属钝化剂制备成型的工艺流程示意图。

[57] 具体实施方式

[58] 以下结合具体实施例对本发明作进一步说明, 但本发明不限于以下实施例。

[59] 本发明具体实施方式中, 重金属钝化剂的原料组分包括 A 组分和 B 组分;

[60] 所述 A 组分原料, 按占 A 组分质量百分比 (%), 包括如下原料组分:

[61] 硫铁矿 15 ~ 80 ;

[62] 生石灰 5 ~ 80 ;

[63] 还原性铁粉 5 ~ 70 ;

[64] 所述 B 组分原料, 按占 B 组分质量百分比 (%), 包括如下原料组分:

[65] 粘土矿物 30 ~ 80 ;

[66] 元明粉 3 ~ 40 。

[67] 重金属钝化剂的制备步骤包括:

[68] (1) 初级成品I 的制备: 按所述质量百分比, 将 A 组分中的各组分掺混、球磨、烘干、成型, 再在还原炉中加热活化, 冷却后粉碎、包装, 得到初级成品I, 制备工艺流程示意图如图 1 所示;

[69] (2) 初级成品II的制备: 按所述质量百分比, 将 B 组分中的各组分混合后, 球磨、烘干、成型, 在饱和蒸汽下加热养护, 冷却后粉碎, 得到初级成品II, 制备工艺流程示意图如图 2 所示;

[70] (3) 将制备的 初级成品I 和 初级成品II掺混、粉碎、包装, 得到所述重金属钝化剂, 制备成型的工艺流程示意图如图 3 所示。

[71] 实施例 1

[72] 一种重金属钝化剂，原料组分包括 A 组分和 B 组分；

[73] A 组分原料，按占 A 组分质量百分比（%）计，包括如下原料组分：

[74] 硫铁矿 15

[75] 生石灰 15

[76] 还原性铁粉 70；

[77] 其中，硫铁矿的纯度为 FeS_2 含量 = 97.5%，且不含有包括镉、铅、锌、汞、镍、铬、铜、砷的有害重金属元素；生石灰为粉末状，氧化钙含量为 CaO 含量 = 94%，且不含有毒有害物质；还原性铁粉中，铁的含量为 Fe 含量 = 99.3%，碳的含量为 0.006%，磷和硫的含量分别为 0.01% 和 0.02%，氢损为 0.15%，还原性铁粉的粒度为 120 目；

[78] B 组分原料，按占 B 组分质量百分比（%）计，包括如下原料组分：

[79] 高岭石 80

[80] 元明粉 20

[81] 其中，高岭石的纯度为 78%，粒度为 325 目；元明粉中， Na_2SO_4 含量为 99.8%。

[82] 制备上述的一种重金属钝化剂，包括如下步骤：

[83] （1）初级成品 I 的制备：按所述质量百分比，将 A 组分中的各组分掺混、全部球磨至粒径为 220 目，烘干至含水率为 5.5%，然后加工成粒径 2.5cm 的球粒；再在还原炉中、气氛为氧逸度为 3% 的还原气氛下，加热至 1200℃活化 0.5 小时，冷至 30℃后粉碎至 120 目，得到初级成品 I；

[84] （2）初级成品 II 的制备：按所述质量百分比，将 B 组分中的各组分混合后，球磨至粒径为 325 目，烘干至含水率为 5.6%，然后加工成长 30 厘米 × 宽 10 厘米 × 厚 3 厘米的块体；块体在 1.45 MPa 的饱和蒸汽下，加热至 189℃养护 8 小时，冷至 35℃后粉碎至粒度为 120 目，得到初级成品 II；

[85] （3）将制备的初级成品 I 和初级成品 II（按占初级成品 I 和初级成品 II 总质量百分比，初级成品 I 占 85%，初级成品 II 占 15%）掺混、粉碎至 120 目，然后包装，得到所述重金属钝化剂。

[86] 将制备的重金属钝化剂用于废水中的重金属的钝化:

[87] 广东东莞某电镀厂含有大量的重金属废水排放, 其中 Cr^{3+} 浓度 789mg/L , Cu^{2+} 浓度 $=1034\text{mg/L}$ 。在 1L 所述的废水溶液中, 加入 2 克制备的重金属钝化剂, 搅拌时间 30 分钟, 搅拌速度 117r/min , 经过过滤后测定: 滤液中 Cr^{3+} 浓度只有 13mg/L , Cu^{2+} 浓度 $=23\text{mg/L}$, 对重金属元素三价铬的一次性去除率 99.8% , 对铜离子的一次性去除率 99.9% , 是一种性能优良的重金属钝化剂产品。

[88] 实施例 2

[89] 一种重金属钝化剂, 原料组分包括 A 组分和 B 组分;

[90] A 组分原料, 按占 A 组分质量百分比 (%) 计, 包括如下原料组分:

[91] 硫铁矿 45

[92] 生石灰 5

[93] 还原性铁粉 50;

[94] 其中, 硫铁矿的纯度为 FeS_2 含量 $=96.5\%$, 且不含有包括镉、铅、锌、汞、镍、铬、铜、砷的有害重金属元素; 生石灰为粉末状, 氧化钙含量为 CaO 含量 $=93.2\%$, 且不含有毒有害物质; 还原性铁粉中, 铁的含量为 Fe 含量 $=98.3\%$, 碳的含量为 0.005% , 磷和硫的含量分别为 0.008% 和 0.015% , 氢损为 0.12% , 还原性铁粉的粒度为 125 目;

[95] B 组分原料, 按占 B 组分质量百分比 (%) 计, 包括如下原料组分:

[96] 伊利石 60

[97] 元明粉 40

[98] 其中, 伊利石的纯度为 76% , 粒度为 320 目; 元明粉中, Na_2SO_4 含量为 99.5% 。

[99] 制备上述的一种重金属钝化剂, 包括如下步骤:

[100] (1) 初级成品 I 的制备: 按所述质量百分比, 将 A 组分中的各组分掺混、全部球磨至粒径为 210 目, 烘干至含水率为 5.8% , 然后加工成粒径 1cm 的球粒; 再在还原炉中、气氛为氧逸度为 2.5% 的还原气氛下, 加热至 800°C 活化, 4 小时, 冷至 25°C 后粉碎至 110 目, 得到初级成品 I;

[101] (2) 初级成品 II 的制备: 按所述质量百分比, 将 B 组分中的各组分混合后

，球磨至粒径为 250 目，烘干至含水率为 5.4%，然后加工成长 40 厘米 × 宽 15 厘米 × 厚 5 厘米的块体；块体在 1.65 MPa 的饱和蒸汽下，加热至 209 °C 养护 23 小时，冷至 39 °C 后粉碎至粒度为 110 目，得到初级成品Ⅱ；

[102] (3) 将制备的初级成品Ⅰ和初级成品Ⅱ（按占初级成品Ⅰ和初级成品Ⅱ总质量百分比，初级成品Ⅰ占 60%，初级成品Ⅱ占 40%）掺混、粉碎至 110 目，然后包装，得到所述重金属钝化剂。

[103] 将制备的重金属钝化剂用于废水中的重金属的钝化：

[104] 山西某磷肥厂磷石膏处理排放的废水中， Cr^{3+} 浓度 387 mg/L， Cd^{2+} 浓度 = 18 mg/L，pH=5.76；在 1L 所述的废水溶液中，加入 3 克制备的重金属钝化剂，搅拌时间 45 分钟，搅拌速度 107 r/min，经过过滤后测定：滤液中 Cr^{3+} 浓度 11mg/L， Cd^{2+} 浓度 = 0.4 mg/L，对重金属元素三价铬的一次性去除率 97.16%，对镉离子的一次性去除率 97.78%，处理废水 pH=7.61，是一种性能优良的重金属钝化剂产品。

[105] 实施例 3

[106] 一种重金属钝化剂，原料组分包括 A 组分和 B 组分；

[107] A 组分原料，按占 A 组分质量百分比（%）计，包括如下原料组分：

[108] 硫铁矿 70

[109] 生石灰 20

[110] 还原性铁粉 10；

[111] 其中，硫铁矿的纯度为 FeS_2 含量 = 99.5%，且不含有包括镉、铅、锌、汞、镍、铬、铜、砷的有害重金属元素；生石灰为粉末状，氧化钙含量为 CaO 含量 = 91.7%，且不含有毒有害物质；还原性铁粉中，铁的含量为 Fe 含量 = 99.1%，碳的含量为 0.008%，磷和硫的含量分别为 0.009% 和 0.017%，氢损为 0.14%，还原性铁粉的粒度为 121 目；

[112] B 组分原料，按占 B 组分质量百分比（%）计，包括如下原料组分：

[113] 蒙脱石 80

[114] 元明粉 20

[115] 其中，蒙脱石的纯度为 78.4%，粒度为 250 目；元明粉中， Na_2SO_4 含量为

99.1%。

[116] 制备上述的一种重金属钝化剂，包括如下步骤：

[117] (1) 初级成品I的制备：按所述质量百分比，将A组分中的各组分掺混、全部球磨至粒径为220目，烘干至含水率为5.7%，然后加工成粒径3cm的球粒；再在还原炉中、气氛为氧逸度为1.9%的还原气氛下，加热至100℃活化，2.5小时，冷至28℃后粉碎至105目，得到初级成品I；

[118] (2) 初级成品II的制备：按所述质量百分比，将B组分中的各组分混合后，球磨至粒径为230目，烘干至含水率为5.1%，然后加工成长35厘米×宽13厘米×厚4厘米的块体；块体在1.45 MPa的饱和蒸汽下，加热至185℃养护18小时，冷至32℃后粉碎至粒度为105目，得到初级成品II；

[119] (3) 将制备的初级成品I和初级成品II（按占初级成品I和初级成品II总质量百分比，初级成品I占50%，初级成品II占50%）掺混、粉碎至105目，然后包装，得到所述重金属钝化剂。

[120] 将制备的重金属钝化剂用于土壤中的重金属的钝化：

[121] 广东白云区土壤中重金属测定结果为：

[122] Cr^{3+} 浓度=835 mg/kg土壤， Pb^{2+} 浓度=571 mg/kg土壤， Cd^{2+} 浓度=0.7 mg/kg土壤，土壤的pH=6.16，经过水稻田中每亩施加300公斤制备的重金属钝化剂产品后，与空白相比：米粒中重金属铬下降56%，铅下降63%，镉下降39%，达到了较好的重金属农田实施效果。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种重金属钝化剂，其特征在于，原料组分包括 A 组分和 B 组分；
所述 A 组分原料，按占 A 组分质量百分比计，包括如下原料组分：
硫铁矿 15 ~ 80；
生石灰 5 ~ 80；
还原性铁粉 5 ~ 70；
所述 B 组分原料，按占 B 组分质量百分比计，包括如下原料组分：
粘土矿物 30 ~ 80；
元明粉 3 ~ 40。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述的一种重金属钝化剂，其特征在于，所述硫铁矿的纯度不低于96%，且不含有包括镉、铅、锌、汞、镍、铬、铜或砷的有害重金属元素。
- [权利要求 3] 根据权利要求1所述的一种重金属钝化剂，其特征在于，所述生石灰为粉末状，氧化钙含量大于90%，且不含有毒有害物质。
- [权利要求 4] 根据权利要求1所述的一种重金属钝化剂，其特征在于，所述还原性铁粉中，铁的含量 $\geq 98\%$ ，碳的含量 $\leq 0.01\%$ ，磷和硫的含量均 $\leq 0.03\%$ ，氢损为0.1~0.2%；所述还原性铁粉的粒度大于100目。
- [权利要求 5] 根据权利要求1所述的一种重金属钝化剂，其特征在于，所述粘土矿物包括高岭石、蒙脱石、伊利石或硅藻土；所述粘土矿物为细粒状，粒度大于200目，粘土矿物纯度大于75%。
- [权利要求 6] 根据权利要求1所述的一种重金属钝化剂，其特征在于，所述元明粉中， Na_2SO_4 含量 $\geq 99\%$ 。
- [权利要求 7] 制备权利要求1~6任一项所述的一种重金属钝化剂的方法，其特征在于，包括如下步骤：
(1) 初级成品I的制备：按所述质量百分比，将A组分中的各组分掺混、球磨、烘干、成型，再在还原炉中加热活化，冷却后粉碎，得到初级成品I；
(2) 初级成品II的制备：按所述质量百分比，将B组分中的各组分混

合后，球磨、烘干、成型，在饱和蒸汽下加热养护，冷却后粉碎，得到初级成品II；

(3) 将制备的初级成品I和初级成品II掺混、粉碎、包装，得到所述重金属钝化剂。

[权利要求 8] 根据权利要求7所述的一种重金属钝化剂的制备方法，其特征在于，步骤（1）中，所述球磨是将混合物中的各种物料均球磨至粒径 ≥ 200 目；所述烘干是将物料烘干至含水率小于6%；所述成型是将烘干后的混合物料加工成粒径1~3cm的球粒；所述加热活化的温度为100~1200°C，加热活化的时间为0.5~4小时，加热活化的气氛为氧逸度不超过4%的还原气氛；所述冷却的方式为空冷或水冷；所述冷却是冷却至40°C以下；所述粉碎是粉碎至粒度100目以上。

[权利要求 9] 根据权利要求7所述的一种重金属钝化剂的制备方法，其特征在于，步骤（2）中，所述球磨是将混合物中的各种物料均球磨至粒径 ≥ 200 目；所述烘干是将球磨后的混合物料烘干至含水率小于6%；所述成型是将烘干后的混合物料加工成长30~40cm、宽10~15cm、厚3~5cm的块体；所述饱和蒸汽下加热养护的温度为175~210°C，养护的时间为6~24小时，养护的压力为1.25~1.65MPa；所述冷却的方式为空冷或水冷；所述冷却是冷却至40°C以下；所述粉碎是粉碎至粒度100目以上。

[权利要求 10] 根据权利要求7所述的一种重金属钝化剂的制备方法，其特征在于，步骤（3）中，所述初级成品I占初级成品I和初级成品II总质量的质量百分比为5~85%；所述初级成品II占初级成品I和初级成品II总质量的质量百分比为15~95%；所述粉碎是将混合物料粉碎至粒度100目以上。

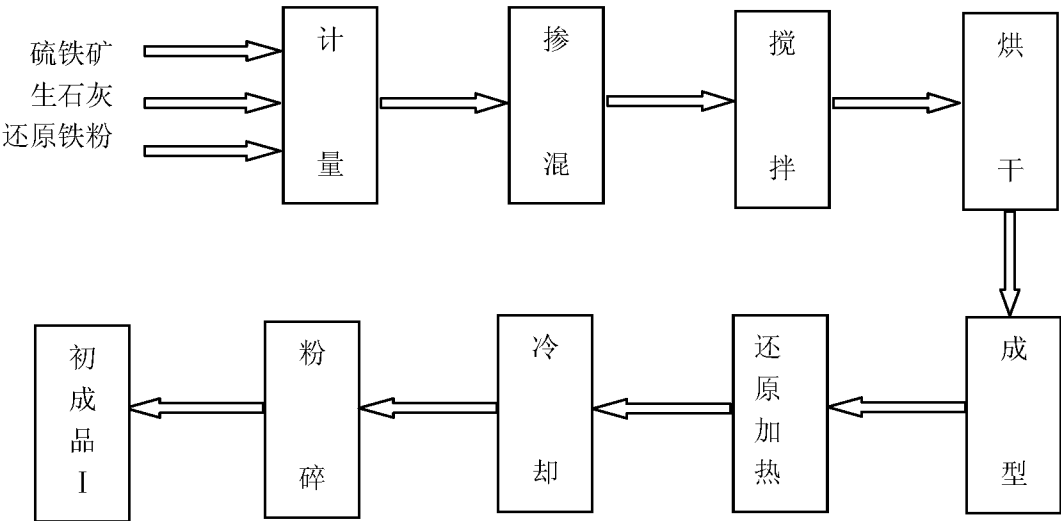


图 1

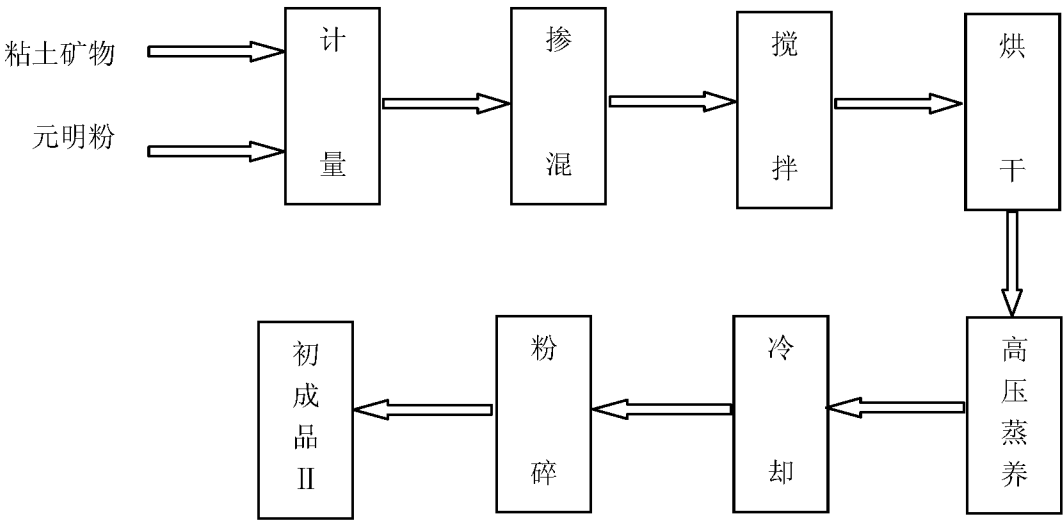


图 2

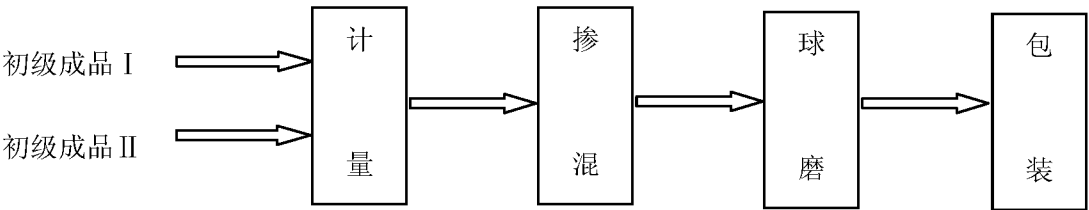


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/113084

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 17/08 (2006.01) i

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)

C09K 17/-

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, cntxt, cnabs, ven: 石林, 华南理工大学, 硫铁矿 or 黄铁矿 or 硫黄铁矿 or 白铁矿, 二硫化铁, 还原性铁粉 or 铁粉 or 还原铁粉 or fe, 粘土矿物 or 黏土矿物 or 粘土 or 黏土, 元明粉 or 硫酸钠, pyrite? or fes2 or (ferrous w disulfide) or (iron w disulfide), cao or lime or quicklime or (calcium w oxide), clay, na2so4 or (sodium w sulfate)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 107033912 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 11 August 2017 (11.08.2017), see claims 1-10	1-10
Y	CN 104845626 A (CHANGSHA HASKY ENVIRONMENTAL PROTECTION TECHNOLOGY DEVELOPMENT CO., LTD.), 19 August 2015 (19.08.2015), see claims 1-10	1-10
Y	CN 105969364 A (INSTITUTE OF SOIL AND FERTILIZER, FUJIAN ACADEMY OF AGRICULTURAL SCIENCES), 28 September 2016 (28.09.2016), see description, paragraph 0009	1-10
Y	CN 1125702 A (WUHAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 03 July 1996 (03.07.1996), see description, page 2	1-10
A	KR 100968937 B1 (OHK CO., LTD.), 14 July 2010 (14.07.2010), see entire document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search 03 February 2018	Date of mailing of the international search report 22 February 2018
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer HUO, Yanli Telephone No. (86-10) 62084553

International application No.
PCT/CN2017/113084

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/113084

A. 主题的分类 C09K 17/08 (2006.01) i 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) C09K17/- 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)) cnki, cntxt, cnabs, ven: 石林, 华南理工大学, 硫铁矿 or 黄铁矿 or 硫黄铁矿 or 白铁矿, 二硫化铁, 还原性铁粉 or 铁粉 or 还原铁粉 or fe, 粘土矿物 or 黏土矿物 or 粘土 or 黏土, 元明粉 or 硫酸钠, pyrite? or fes2 or (ferrous w disulfide) or (iron w disulfide), cao or lime or quicklime or (calcium w oxide), clay, na2so4 or (sodium w sulfate)		
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 107033912 A (华南理工大学) 2017年 8月 11日 (2017 - 08 - 11) 参见权利要求1-10	1-10
Y	CN 104845626 A (长沙华时捷环保科技发展有限公司) 2015年 8月 19日 (2015 - 08 - 19) 参见权利要求1-10	1-10
Y	CN 105969364 A (福建省农业科学院土壤肥料研究所) 2016年 9月 28日 (2016 - 09 - 28) 参见说明书第0009段	1-10
Y	CN 1125702 A (武汉工业大学) 1996年 7月 3日 (1996 - 07 - 03) 参见说明书第2页	1-10
A	KR 100968937 B1 (OHK CO LTD) 2010年 7月 14日 (2010 - 07 - 14) 参见全文	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		国际检索报告邮寄日期
2018年 2月 3日		2018年 2月 22日
ISA/CN的名称和邮寄地址		受权官员
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		霍艳丽 电话号码 (86-10)62084553

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/113084

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	107033912	A	2017年 8月 11日	无	
CN	104845626	A	2015年 8月 19日	无	
CN	105969364	A	2016年 9月 28日	无	
CN	1125702	A	1996年 7月 3日	CN	1043219 C 1999年 5月 5日
KR	100968937	B1	2010年 7月 14日	无	