



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA**

(11) **113723**

(13) **C2**

(51) МПК

C02F 1/66 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2013 08723	(72) Винахідник(и):	Кьоніг Вольфганг (DE), Рабе Вольфганг (DE), Шольц Гюнтер (DE)
(22) Дата подання заявки:	19.12.2011	(73) Власник(и):	РАЙНКАЛЬК ГМБХ, Am Kalkstein 1, 42489 Wülfrath, Germany (DE)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	10.03.2017	(74) Представник:	Петров Андрій Володимирович, реєстр. №139
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	10 2010 055 032.9, 10 2010 055 034.5	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	US 2006144798 A1, 06.07.2006 WO 2009037194 A2, 26.03.2009 DE 102007057414 A1, 04.06.2009 DE 10344857 A1, 14.04.2005 UA 38180 U, 25.12.2008 UA 38181 U, 25.12.2008
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	17.12.2010, 17.12.2010		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	DE, DE		
(41) Публікація відомостей про заявку:	25.10.2013, Бюл.№ 20		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	10.03.2017, Бюл.№ 5		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	РСТ/EP2011/073269, 19.12.2011		

(54) СПОСІБ ОБРОБКИ ВОДОЙМИ

(57) Реферат:

Винахід належить до способу стабілізації рН, підвищення рН і/або нейтралізації водойм. Згідно з винаходом для стабілізації рН, підвищення рН і/або нейтралізації водойм застосовують вихідну речовину, що містить невиспалений вапняний продукт, причому невиспалений вапняний продукт має гранулометричний склад з часткою $< \text{приблизно } 10 \text{ мкм} \geq$ в 50 %. За допомогою запропонованого способу ефективно, екологічно безпечно і з незначними витратами забезпечують стабілізацію рН, підвищення рН і/або нейтралізацію водойм.

UA 113723 C2

Винахід відноситься до способу обробки водойм, особливо для стабілізації рН, підвищення рН і/або нейтралізації водойм, причому вихідну речовину вносять у водойму, що підлягає обробці. Далі винахід відноситься до застосування невипаленого вапняного продукту для обробки водойм. Наприкінці винахід охоплює водяну суспензію, що містить вихідну речовину, а також до плавзасобу для внесення вихідної речовини у водойму, що підлягає обробці.

За рахунок кислих атмосферних опадів, в деяких випадках у комбінації з іншими антропогенними факторами, в останні десятиріччя дійшло до поступового зниження значення рН водойм. Це так зване окиснення водойм, яке зустрічається, насамперед, у збіднених основами водозбірних басейнах, шкідливо впливає на навколишнє середовище. У водоймах з сильно підвищеною кислотністю значення рН звичайно складають від 3,5 до 4,5. Це кислотне навантаження має негативний вплив на біоценози відповідних водойм, тому що витісняються чутливі до кислоти види. Іншим негативним ефектом кислотного навантаження є підвищене вивільнення токсичних важких металів (наприклад, алюмінію, свинцю, марганцю, нікелю, цинку) з гірських порід або ґрунтів, що залягають поряд. Наприкінці, одним із найбільш кричущих результатів окиснення водойм є вимирання риби в сильно підкислених водоймах.

Також в умовах гірничих розробок і розробок відкритим способом можна отримати сильне окиснення ґрунтових і поверхневих вод. Проблема гірничорудної і вуглевидобувної промисловості полягає, наприклад, в утворенні кислих рудникових вод. Вони можуть виникати, якщо внаслідок гірничопромислової діяльності кисень потрапляє в аноксичні зони гірничих порід і там призводить до окиснення мінералів дисульфідів заліза, таких як, наприклад пірит або марказит. Окиснення дисульфідів заліза до заліза (III) і сульфату супроводжується вивільненням протонів. Згодом відкрита гірничавиробка заповнюється кислою сульфатною водою з утворенням на місці вибраних кар'єрів кислих озер.

Гірничодобувні роботи і особливо використання технології розробки відкритим способом приводять до того, що у використаній місцевості утворюються вибрані простори, які наповнюються ґрунтовими й поверхневими водами. У більшості випадків внаслідок рівня ґрунтових вод, який знову піднявся, а також пов'язаних з цим геологічних і хімічних умов у знову створених покривних гірничих породах утворюється озерний ландшафт, який відрізняється дуже кислими водами. Інша проблема полягає у тривалому надходженні кислотності в такі водойми з ґрунтовими водами, що втікають. Зниження рН до значень < 6 , пов'язане з можливим збільшенням вмісту важких металів, особливо заліза й алюмінію, нерідко приводить до нанесення значної шкоди або до вимирання біоценозу, який виник або був внесений у штучне гірниче або кар'єрне озеро.

З рівня техніки відомі різні способи обробки кислих водойм, причому на практиці, насамперед, здійснюють так звані способи "в озері". У відомих способах загальним є те, що у водойму, що підлягає обробці вносять лужну речовину для нейтралізації відповідно підвищення рН.

Документ DE 10 2006 001 920 A1 описує двоступеневий спосіб покращення якості води кислих водойм, причому в першій стадії обробки при низькому значенні рН використовують кальцієвмісну або кальціє/магнієвмісну вихідну речовину й у другій стадії при більш високому значенні рН – натровий луг. У цілому, в цьому способі необхідними є високі витрати на використовувану сировину. Крім того, таким способом у високому рН діапазоні хоча і досягається високий ступінь ефективності, однак при вже незначному передозуванні внаслідок високої реакційної здатності натрового луку існує небезпека того, що значення рН підвищиться до > 9 , що може привести до нанесення значної шкоди біоценозу.

З документу DE 203 01 323 U1 є відомими застосування випаленого доломіту з загальним процентом вмісту CaO/MgO в $> 80\%$ як вихідної речовини для обробки води кислих рудничних і шахтних вод, причому вихідна речовина має гранулометричний склад у $< 200\ \mu\text{m}$ з часткою в $> 90\%$ і позірну щільність у $> 0,8\ \text{т/м}^3$. Його слід застосовувати для нейтралізації кислих рудничних і шахтних вод і особливо переважно у водоймах з високою сульфатністю, тому що необхідно запобігти несприятливим явищам брекчування внаслідок гіпсового зв'язування. У даному випадку внаслідок дуже реакційноздатної вихідної речовини рівним чином проблема полягає в тому, що в слабокислих водоймах вже при незначному передозуванні слід очікувати підвищення рН до > 9 і тим самим екологічні проблеми.

Документ DE 102007043751 A1 описує спосіб, при якому підвищення рН в кислих водоймах виконують щонайменше у дві стадії таким чином, що концентрація використовуваних у кожному випадку суспензій засобів, що нейтралізують встановлюється залежно від значення рН. При цьому з одного боку в більш високому діапазоні рН в $> 4,5$ концентрація суспензії вихідної речовини повинна витримуватися більш низькою, ніж у низькому діапазоні рН у $< 4,5$. Крім того, в більш високому діапазоні рН необхідно використовувати випалені хімічно активні продукти,

такі як нелюсоване вапно або гідрат білого вапна і в більш низькому діапазоні pH - невивалені хімічно пасивні продукти, такі як вапняне борошно. Таким способом намагаються досягти контрольованого підвищення pH в pH діапазоні $y > 4$ із захистом біоценозу. Однак недолік цього способу полягає в тому, що внаслідок незначного ступеню ефективності при використанні невивалених вапняних продуктів у pH діапазонах $y > 4$ слід вносити більші кількості продуктів з високими витратами внесення. Крім того, необхідно велика кількість часу, яка не може гарантувати необхідну короткотермінову тривалість реакції. Це можна пояснити тим, що швидкість розчинення невивалених вапняних продуктів, таких як вапняне борошно, сильно зменшується відносно кислих компонентів реакції зі значенням pH, що підвищується, наприклад, при значенні pH $z > 4$. Тому в застосовному в рівні техніки гранулометричному складі при цьому значенні pH переважна, більш груба доля у вихідних речовинах вступає в реакцію тільки частково і осаджується на ґрунт невикористаною.

З документу DE 20 2008 008 390 U1 є відомою вихідна речовина для обробки і подальшого догляду за кислими поверхневими водами, яка складається з суміші з вивалених і/або люсованих вапняних продуктів і невивалених вапняних продуктів. Невигідним в описаній вихідній речовині є те, що її одержання пов'язано з високими логістичними видатками і витратами на обслуговування. Крім того, внаслідок незначного ступеню ефективності при використанні невивалених вапняних продуктів в діапазонах pH в > 4 необхідно вносити більші кількості продуктів з високими витратами на внесення.

Загальним для способів з рівня техніки є те, що за допомогою використання реакційноздатних вивалених вапняних продуктів, CaO або CaO x MgO, гідроокису кальцію, гідрату доломіту й вапняного молока внаслідок високих часток вмісту сульфатів, які у водоймах, що були піддані впливу гірничих розробок сягають до > 2.000 мг/л, одержують гіпсоутворення й брекчування, і тим самим незначні ступені ефективності аж до неефективності цих вихідних речовин. Можливо це пояснюється тим, що вивалені вапняні частинки покриваються гіпсовим шаром. З одного боку гіпсовий шар може привести до того, що частинки стають більшими, швидше осаджуються і накопичуються на дні водойми, де вони небажано сильно підвищують значення pH. Далі невивідним при брекчуванні є те, що у розпорядженні є менше реакційної поверхні для нейтралізації водойми. В результаті це може привести до того, що в утворюваному шламі окису заліза доля засобу, що нейтралізує міститься у відповідному надлишку. Подальше розчинення й розвиток реакції затримуються, і використання продукту стає неефективним. Звичайно з цією проблемою борються тим, що вводять нейтральну або збіднену сульфатами воду для одержання пульпи або розведеної суспензії з підвищеними витратами і погоджуються з підвищеною вартістю.

Іншим недоліком описаних вище, відомих з рівня техніки способів є те, що в слабокислих водоймах при використанні цих реакційноздатних продуктів вже при незначних передозуваннях можна отримати підвищення pH до > 9 і тим самим екологічні проблеми. Те ж саме відноситься і до хімічних продуктів натровий луг і сода, які до того ж є відносно дорогими.

При використанні менш витратних, однак, менш реакційноздатних невивалених вапняних продуктів, наприклад, карбонату кальцію торгової якості, який надходить у продажу у вигляді вапняного борошна з D-50 значеннями в > 12 μm , в pH діапазоні в > 6 через незначну розчинність, а також незначну реакційноздатність одержують незначні ступені ефективності процесу з великими кількостями осадження використовуваного продукту, який не прореагував. Тому такі невивалені вапняні продукти, якщо взагалі, приймають до уваги тільки при більш низьких значеннях pH і застосовують для остаточної нейтралізації реакційноздатних, головним чином вивалених вапняних продуктів.

Далі загальним для відомих з рівня техніки способів є те, що нейтралізація водойми, навіть якщо вона і досягається, внаслідок постійного припливу кислотоутворюваних ґрунтових вод є нетривалою. Приплив кислотності особливо у вигляді продуктів реакції зневітрювання піриту (Fe^{2+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-}), як правило, приводить до нового падіння pH до значень $y < 6$ і можливого підвищення вмісту важких металів, особливо, заліза й алюмінію, що в сукупності може привести до завдання шкоди або до вимирання утвореного або внесеного у кар'єрне озеро біоценозу. Тому щоб протидіяти цьому і підтримувати нейтральні умови, необхідно регулярно поряд з початковою нейтралізацією проводити інші циклічно повторювані обробки з метою подальшого догляду.

Виходячи з наведеного вище рівня техніки, задача винаходу полягала в тому, щоб надати економічний спосіб, за допомогою якого простим і рентабельно ефективним способом можна обробляти водойми і, крім того, також гарантувати підтримку результату обробки протягом тривалого проміжку часу.

Згідно з винаходом ця задача вирішується за допомогою способу, зазначеного в пункті 1 формули винаходу, зазначеного в пункті 15 застосування, наведеної в пункті 16 водної суспензії, а також зазначеного в пункті 17 плавзасобу.

5 Переважні варіанти здійснення винаходу наведені в залежних пунктах формули винаходу і надалі пояснюються більш детально як загальна винахідницька думка.

В способі обробки водойм згідно з винаходом, відповідно до зазначеного вище рівня техніки вихідну речовину вносять у водойму, що підлягає обробці. Згідно з винаходом застосовують вихідну речовину, яка містить невивапалений вапняний продукт, особливо дрібнозернистий невивапалений вапняний продукт, причому невивапалений вапняний продукт має гранулометричний склад з часткою $< \text{приблизно } 10 \text{ } \mu\text{м}$ у $\geq 50 \%$.

10 Несподівано виявилось, що дрібний гранулометричний склад невивапаленого вапняного продукту у вихідній речовині приводить до того, що невивапалені, більш економічні вапняні продукти, незважаючи на їх незначну реакційну здатність, можуть використовуватися для обробки водойм і що результат обробки зберігається протягом тривалого періоду часу. Не маючи бажання прив'язуватися до наукової теорії, виявляється, що ця несподівана дія може бути пояснена тим, що дрібні частинки невивапаленого вапняного продукту у вихідній речовині згідно з винаходом не осаджуються на дно водойми, а знаходяться у водоймі у завислому стані у вигляді хмар частинок і там як буферна речовина протидіють новому падінню значення рН внаслідок кислих ґрунтових вод, що припливають.

20 Завдяки незначній реакційній здатності невивапаленого вапняного продукту уникають небезпеки, яка супроводжується хімічно активними вапняними продуктами, підвищення в сильнолужних рН діапазонах внаслідок передозування. Крім того, згідно з винаходом невивапалений вапняний продукт, що міститься у вихідній речовині реагує повільніше, ніж відомі з рівня техніки реакційноздатні вапняні продукти, внаслідок чого протягом тривалого періоду часу можна також підтримувати достатню буферувальну здатність.

25 Під час оцінювання способу згідно з винаходом ретроспективно з'являється недолік відомого з рівня техніки використання невивапалених вапняних продуктів торгової якості, який полягає в тому, що, перш ніж взагалі може дійти до реакції з менш реакційноздатною вихідною речовиною, вона осіде на дно водойми і більше не зможе прийняти участь в реакції. Так при використанні стандартного CaCO_3 (наприклад, вапняне борошно, D-50 значення $> 12 \text{ } \mu\text{м}$) в рН діапазоні в > 6 через незначну розчинність, а також малу реакційну здатність одержують незначний ступень ефективності процесу з великими кількостями осаджень використовованого продукту, що не вступив у реакцію.

30 На противагу до цього невивапалений вапняний продукт, що міститься у вихідній речовині згідно з винаходом, завдяки своєму дрібному гранулометричному складу стає таким що плаває відповідно здатним знаходитися у завислому стані й уникають осадження на дно водойми, що підлягає обробці. Несподіваним чином комбінація самого по собі менш реакційноздатного невивапаленого вапняного продукту згідно з винаходом з дрібним гранулометричним складом приводить до виключних результатів обробки, які можуть зберігатися особливо протягом тривалого періоду часу. Таким чином, наприклад, при застосуванні згідно з винаходом способу нейтралізації кислих водойм одержують стабілізацію рН, яка зберігається протягом декількох місяців. На противагу до відомих з рівня техніки способів спосіб згідно з винаходом пропонує екологічно безпечний, рентабельний розчин для обробки "в озері" кислих водойм, за допомогою якого можна досягти тривалого регулювання значення рН до ≥ 6 при достатньо високому ступені ефективності використовованої вихідної речовини, також при надходженні кислотності через ґрунтові води або інші джерела, протягом проміжків часу аж до декількох місяців.

45 Далі завдяки використанню згідно з винаходом невивапалених вапняних продуктів уникають несприятливих для біоценозу коливань рН, які спостерігали при періодичному внесенні до цього часу звичайних реакційноздатних випалених вапняних продуктів.

50 Під водоймами в сенсі винаходу розуміють будь-який вид вод, особливо поверхневі води, ґрунтові води, проточні і/або стоячі води. Спосіб згідно з винаходом є особливо придатним для обробки поверхневих вод, особливо природних озер і/або гірничих озер відповідно озер на місці вибраних кар'єрів. Особливу практичну значущість винахід особливо має для обробки відкритих кислих водойм, особливо озер, утворених у вибраних відкритим способом кар'єрах з об'ємом води у $> 500.000 \text{ м}^3$. Подібні водойми часто відрізняються зворотним окисненням шляхом тривалого надходження кислотності з ґрунтовими водами, що впливають або іншими кислими джерелами речовини.

Якщо в даному випадку мова йде про дрібнозернистість вихідної речовини відповідно вапняного продукту, то тим самим мається на увазі особливо гранулометричний склад з

щонайменше часткою < приблизно 10 μm в $\geq 50\%$, середнім розміром частинок менше приблизно 40 μm і/або розмірами частинок від приблизно 0,01 до приблизно > 60 μm .

Переважний варіант здійснення винаходу передбачає, що вихідна речовина містить невивалений вапняний продукт, який має гранулометричний склад з часткою < приблизно 10 μm у $\geq 50\%$. Оптимальні результати встановлюються, коли невивалений вапняний продукт має гранулометричний склад з часткою < приблизно 4 μm у $\geq 50\%$, особливо з часткою < приблизно 3 μm в $\geq 50\%$. Досліди показали, що з невиваленими вапняними продуктами з більш крупним гранулометричним складом не забезпечується тривала нейтралізація згідно з винаходом і є необхідною циклічна наступна обробка. Імовірно це полягає в тому, що вихідні речовини, особливо невивалені вапняні продукти, що містяться в них з більш крупним гранулометричним складом, не здатні знаходитися у завислому стані й тому осаджуються на дно озера, що приводить до того, що вони не є доступними протягом тривалого періоду часу для реакції нейтралізації.

Якщо в даному випадку мова йде про гранулометричний склад, то під зазначенням діапазону мається на увазі діаметр частинок. Зазначення гранулометричного складу як "доля менше $x\ \mu\text{m}$ у $\geq 50\%$ " відповідає широко розповсюдженому для вапняних продуктів зазначенню розподілу частинок за розмірами у формі D-50 значення. Під значенням D-50 в 10 μm спеціаліст в даній галузі техніки розуміє, що 50 % або більше частинок мають діаметр частинок менше ніж 10 μm . При цьому здійснюють об'ємне оцінювання результатів вимірювання. Стандартні методи визначення гранулометричного складу вапняних продуктів є відомими спеціалісту в даній галузі техніки. Як особливо зручним для використання виявилось визначення розмірів частинок, їх розподілу, а також середніх розмірів частинок за допомогою лазерної дифрактометрії, яку також називають лазерною гранулометриєю або лазерною дифракцією (см. ISO Стандарт 13320-1). Зазначені тут ступені гранулометричного складу і розміри частинок відносяться, якщо не зазначене інше, до значень, визначених за допомогою об'ємної лазерної дифрактометрії. При цьому розмір частинок $x\ (\mu\text{m})$ при об'ємному проході (D) у 50 % позначається як значення D-50. Доступні у продажі лазерні дифрактометри (наприклад, лазерні дифракційні сенсори типу Helos фірми Sympatec) в діапазоні вимірювань від приблизно 0,1 μm до приблизно 8,75 мм виконують достовірні й швидкі вимірювання як розмірів частинок, так і їх розподіл у пробі. Однак також можливими є й інші способи вимірювання для визначення розміру частинок, наприклад, за допомогою мікроскопії або визначення ситового діаметру.

Згідно з одним іншим варіантом здійснення винаходу невивалений вапняний продукт має гранулометричний склад з середнім розміром частинок від приблизно 0,05 до приблизно 40 μm , особливо середнім розміром частинок від приблизно 0,05 до приблизно 20 μm . Додатково до ознаки середнього розміру частинок, невивалений вапняний продукт також може мати зазначені раніше розподіли розмірів частинок (D-50 значення). Відповідно до цього особливий варіант здійснення винаходу передбачає, що вихідна речовина містить невивалений вапняний продукт, який має зазначені раніше D-50 значення і/або має гранулометричний склад з середнім розміром частинок від приблизно 0,05 до приблизно 40 μm , особливо середнім розміром частинок від приблизно 0,05 до приблизно 20 μm . Досліди показали, що з невиваленими вапняними продуктами з більш крупним гранулометричним складом не досягають тривалої нейтралізації згідно з винаходом. Зокрема на противагу до дрібнозернистого невиваленого вапняного продукту згідно з винаходом можна отримати повторне окиснення шляхом припливу кислих ґрунтових вод, які не можуть бути насиченими до утворення буферного розчину. Очевидно це полягає в тому, що вихідна речовина, особливо невивалені вапняні продукти, з більш крупним гранулометричним складом не здатні знаходитися у завислому стані й тому осідають на дно озера і протягом тривалого періоду часу не є доступними для реакції нейтралізації. Тільки невивалені вапняні продукти з гранулометричними складами з середнім розміром частинок від менше приблизно 0,05 μm є труднодоступними для одержання і не представляють ніякої економічної альтернативи.

Рішення згідно з винаходом також може бути здійснено відповідно до одного іншого запропонованого у винаході варіанту здійснення, завдяки тому, що вихідна речовина містить невивалений вапняний продукт, який має гранулометричний склад від приблизно 0,01 до приблизно 60 μm , особливо від приблизно 0,01 до приблизно 40 μm . Оптимальні результати встановлюються тоді, коли невивалений вапняний продукт має гранулометричний склад від приблизно 0,01 до приблизно 20 μm або гранулометричний склад вибраний з групи, що складається з менше приблизно 60 μm , менше приблизно 40 μm , менше приблизно 30 μm і менше приблизно 20 μm . Невивалені вапняні продукти з більш крупним гранулометричним складом не проявляють тривалої дії, що нейтралізує відповідно до винаходу. Більш дрібні невивалені вапняні продукти з гранулометричними складами менше 0,01 μm важко

виробляються і тому не представляють собою ніякої економічної альтернативи. Невипалений вапняний продукт, що додатково міститься у вихідній речовині згідно з винаходом може також мати один з описаних раніше розподілів частинок зв розмірами(D-50 значення) і/або один з описаних раніше середніх розмірів частинок.

Згідно з одним іншим варіантом здійснення винаходу надається спосіб стабілізації значення рН слабкихслних поверхневих вод, причому вихідну речовину в суспензії з водою вносять у водойму, що підлягає обробці, який відрізняється тим, що для стабілізації значення рН слабкихслних поверхневих вод в рН діапазоні від 5 до 7,5 як вихідну речовину використовують невивпалений дрібнозернистий вапняний продукт з часткою CaCO_3 в $> 85\%$, вихідна речовина при цьому має гранулометричний склад від 0 до 40 μm і за допомогою системи внесення в концентрації суспензії від 1 до 15 Ma . % наноситься партіями з у кожному випадку від 20 до 500 g/m^2 на ділянки поверхні від у кожному випадку 20.000 до 100.000 m^2 .

Згідно з винаходом рішення може бути також здійснено згідно з одним іншим варіантом виконання, що пропонується у винаході внаслідок того, що вихідну речовину для стабілізації значення рН слабкихслних поверхневих вод в суспензії з водою вносять у водойму, що підлягає обробці, який відрізняється тим, що для стабілізації значення рН слабкихслних поверхневих вод в рН діапазоні від 5,0 до 7,5 вихідна речовина з тонкої мікрокристалічної осадової породи, яка на $> 85\%$ складається з карбонату кальцію, осажденного фотосинтетичним видаленням вугільної кислоти й у сукупності має вік від 50 до 140 млн. років, представляє собою невивпалений дрібнозернистий вапняний продукт і вихідна речовина має гранулометричний склад від 0,1 до 40 μm і доля $< 4 \mu\text{m}$ при цьому складає $\geq 50\%$. Особливо вихідна речовина може мати гранулометричний склад від 0,1 до 20 μm і при цьому доля $< 3 \mu\text{m}$ переважно складати $\geq 50\%$.

Під вапняним продуктом в сенсі винаходу розуміють всі продукти, видобуті з карбонатних гірських порід. Особливо застосовне в даному випадку поняття вапняний продукт також повинно охоплювати доломітовий вапняк і доломіт. Вапняні продукти на основі вапняку в практичних дослідях забезпечили оптимальні результати.

Згідно з винаходом як вихідну речовину використовують переважно невивпалений вапняний продукт. Переважно вихідна речовина в основному складається з невивпалених вапняних продуктів. Однак також можливо, що вихідна речовина поряд з невивпаленим вапняним продуктом також містить фракції випалених вапняних продуктів і/або інші добавки.

Як особливо придатним невивпаленим вапняним продуктом для способу відповідно до винаходу виявився невивпалений вапняний продукт з часткою CaCO_3 у $> 85\%$ мас. %.

Природна речовина, яка цьому відповідає і також знаходиться в передбаченій відповідно до винаходу дрібнозернистості, представляє собою, наприклад, тонкодисперсну крейду. Тонкодисперсна крейда представляє собою дрібну мікрокристалічну осаду породу, яка складається на $>$ приблизно 85 мас. % із карбонату кальцію, осажденного фотосинтетичним видаленням вугільної кислоти. Примірний вік тонкодисперсної крейди, як правило, складає від приблизно 50 до приблизно 140 млн. років. Тому що готова до застосування тонкодисперсна крейда є доступною у продажі, то вона представляє собою особливо придатний дрібнозернистий вапняний продукт для використання в способі відповідно до винаходу.

Виявилось, що з мікрокристалічною осадовою породою, такою як тонкодисперсна крейда можна приготувати дуже високодисперсну вихідну речовину без дорогих процесів подрібнення. При цьому оптимальні результати забезпечує мікрокристалічна осадова порода, така як тонкодисперсна крейда, яка для застосування як компонента вихідної речовини або вихідної речовини переважно має середній гранулометричний склад від приблизно 0,01 до приблизно 20 μm . Доля $<$ приблизно 4 μm складає при цьому переважно $\geq 50\%$.

Як особливо придатний відповідно до винаходу невивпалений вапняний продукт поряд з тонкодисперсною крейдою також приймають до уваги будь-яку іншу тонку мікрокристалічну осадову породу, яка на приблизно $> 85\%$ мас. % складається з карбонату кальцію, осажденного фотосинтетичним видаленням вугільної кислоти. Переважно осадова порода має примірний вік приблизно від 50 до приблизно 140 млн. років. Також можливими є суміші тонкодисперсної крейди й інших осадових порід.

Поряд з обробкою водойм, загалом, спосіб відповідно до винаходу особливо може служити для стабілізації рН, підвищення рН і/або нейтралізації водойм. Згідно з одним переважним варіантом здійснення відповідно до винаходу вихідну речовину застосовують для стабілізації рН кислих водойм. При цьому кислий означає рН значення водойми менше приблизно 7,5, особливо між приблизно 2 і приблизно 7,5.

Вихідна речовина відповідно до винаходу є також придатною для стабілізації рН слабкихслних водойм, тобто водойм в рН діапазоні від приблизно 5 до приблизно 7,5. У цьому

випадку можна побачити вражаючу властивість передбаченої в способі згідно з винаходом вихідної речовини, тому що невивапалені вапняні продукти як лужні речовини для способів "в озері" до цього часу не рекомендувались в цьому діапазоні рН (див. DE 10 2007 043 751 A1).

Згідно з одним іншим варіантом здійснення способу відповідно до винаходу водойма з сильно підвищеною кислотністю спочатку на першій стадії можна піддати початковій нейтралізації або щонайменше значення рН підняти до слабокислого діапазону рН. Це можна здійснити як шляхом внесення невивапаленого вапняного продукту з гранулометричним складом торгової якості, наприклад, вапняного борошна, так і за допомогою інших вихідних речовин, відомих спеціалісту в даній галузі техніки з рівня техніки. Потім на другій стадії, насамперед, для стабілізації рН і/або відновлення рН у буферному розчині, водойму обробляють за допомогою вихідної речовини згідно з винаходом, яка особливо містить невивапалений дрібнозернистий вапняний продукт з гранулометричним складом з часткою < приблизно 10 μm в $\geq 50\%$.

В ході практичних експериментів було виявлено, що спосіб відповідно до винаходу представляє собою екологічно безпечне, економічне рішення для обробки "в озері" слабокислих водойм. Особливо способом відповідно до винаходу можна сприяти тривалому регулюванню значення рН до \geq приблизно 6 при достатньо високому ступені ефективності використовуваної вихідної речовини, також при надходженні кислотності через ґрунтові води або інші джерела, протягом проміжку часу до декількох місяців.

Відповідно до одного переважного варіанту здійснення винаходу обробка дрібнозернистим невивапаленим вапняним продуктом, що пропонується у винаході, відповідно вихідною речовиною може також застосовуватися виключно для встановлення буферної хмари у водоймі, яка раніше була нейтралізована іншими методами і/або вже мала власне прийнятне значення рН.

В принципі, спеціалісту в даній галузі техніки відомі різні методи, які є придатними для введення вихідної речовини у водойму, що підлягає обробці. Практичні дослідження показали, що досягаються оптимальні результати, коли вихідну речовину в суспензії з водою вносять у водойму, що підлягає обробці або наносять на водойму, що підлягає обробці.

Відповідно згідно з одним іншим варіантом здійснення даний винахід надає водяну суспензію, що містить щонайменше один пропонований у винаході невивапалений вапняний продукт, особливо з гранулометричним складом з часткою < приблизно 10 μm в $\geq 50\%$ для обробки водойм. На практиці суспензію відповідно до винаходу можна примішувати незадовго до внесення у водойму, що підлягає обробці. Однак також можливими є суспензії готові до застосування, які витримують тривале зберігання відповідно маточні суміші.

Придатними діапазонами концентрації для використовуваної в способі згідно з винаходом водної суспензії вихідної речовини особливо є концентрації від приблизно 0,1 до приблизно 40 мас. %. Для багатьох застосувань практичним вимогам особливо задовольняє концентрація суспензії від приблизно 1 до приблизно 15 мас. %.

З економічних і технологічних міркувань виявилось вигідним, якщо вихідну речовину вносять у водойму або наносять на водойму, що підлягає обробці партіями. Оптимальні об'єми партій для відповідної водойми, умов, що там панують і застосовної системи внесення можна визначити за допомогою дослідів безпосередньо на місці. На практиці виявилось достовірним внесення вихідної речовини у водойму, що підлягає обробці партіями у кожному випадку від приблизно 20 до приблизно 500 г/м² на ділянки поверхні у кожному випадку від приблизно 20.000 до приблизно 100.000 м².

Якщо внесення вихідної речовини у водойму, що підлягає обробці відбувається партіями, то внесення партіями можна здійснювати, наприклад, за допомогою санаційних суден і/або за допомогою однієї або декількох трубопровідних розподільних систем. При цьому санаційне судно і трубопровідна розподільна система можуть також працювати в переміжному режимі для подачі вихідної речовини. Згідно з одним іншим варіантом здійснення винаходу внесення за допомогою санаційного судна може відбуватися, наприклад, протягом дня, а вночі продовжують внесення за допомогою трубопровідної розподільної системи. Рівним чином можливим є одночасне внесення вихідної речовини за допомогою санаційного судна і трубопровідної розподільної системи.

На практиці було перевірено, якщо внесення відбувається партіями за допомогою внесення санаційним судном і/або за допомогою переміжного режиму роботи санаційного судна і трубопровідної розподільної системи.

Санаційні судна для обробки кислих водойм лужними речовинами відомі, наприклад, з WO 2009/037194 A2, на опис якого тим самим робиться безпосереднє посилання. Якщо в даному випадку мова йде про санаційне судно, то тим самим мають на увазі всі плавзасоби, які є здатними наносити лужні вихідні речовини на поверхню водойми або вносити їх у водойму.

Практичні експерименти доказали, що особливо вигідним є внесення вихідної речовини згідно з винаходом за допомогою плавзасобів.

Відповідно до цього далі винахід передбачає плавзасіб для внесення у водойму, що підлягає обробці вихідної речовини згідно з винаходом, особливо невипаленого вапняного продукту з гранулометричним складом з часткою $< \text{приблизно } 10 \text{ }\mu\text{м}$ в $\geq 50 \%$, причому плавзасіб має щонайменше одну запасну цистерну, яка містить вихідну речовину. Оптимальні результати досягаються, якщо плавзасіб щонайменше частково має ознаки санаційного судна, описаного у WO 2009/037194 A2.

Інший переважний варіант здійснення винаходу передбачає внесення вихідної речовини згідно з винаходом за допомогою трубопровідних розподільних систем.

Трубопровідні розподільні системи, придатні для внесення лужних вихідних речовин при обробці кислих водойм, описані, наприклад в DE 102009049739 A1. Тим самим на вміст даної публікації рівним чином робиться безпосереднє посилання.

Переважно при цьому трубопровідна розподільна система функціонує в переміжному режимі роботи для подачі вихідної речовини. При цьому виявилось вигідним, коли часовий інтервал переміжного режиму роботи трубопровідної розподільної системи з внесенням вихідної речовини встановлюють залежно від направлення вітру і швидкості вітру. При такому підході можна забезпечити гарний розподіл вихідної речовини.

На практиці можна досягти, наприклад, оптимальних результатів, якщо переміжний режим трубопровідної розподільної системи з внесенням вихідної речовини встановлюється від швидкості вітру в $\leq \text{приблизно } 1 \text{ м/с}$. При більш незначній швидкості вітру розподільна система трубопроводів з внесенням вихідної речовини при цьому залишається в неробочому стані. В цьому випадку трубопровідна розподільна система може далі функціонувати без внесення вихідної речовини і промиватися озерною водою.

Що стосується часу простою обладнання і часових інтервалів переміжного режиму роботи трубопровідної розподільної системи практичні дослідження показали, що часовий інтервал встановлюють переважно згідно з встановленою тривалістю роботи, особливо згідно з часовою тривалістю роботи, і/або з часом простою обладнання, що залежить від швидкості вітру у часовому інтервалі у

$Z \text{ (часовий інтервал у год.)} = 3 \times V \text{ (швидкість вітру в км/год.)} / V^2$.

При цьому час простою обладнання для внесення вихідної речовини трубопровідної розподільної системи при високих швидкостях вітру в прямій залежності від швидкості вітру при високих швидкостях вітру є коротше, ніж при низьких швидкостях вітру.

Зазначене вище відносно залежності від швидкості вітру і внесення вихідної речовини рівним чином також відноситься до внесення вихідної речовини за допомогою санаційного судна. Таким чином, переважний варіант здійснення винаходу передбачає, що при внесенні санаційним судном параметри внесення вихідної речовини, такі як, наприклад, кількість, об'єми партій, напрямки руху, поверхні нанесення і режим внесення, встановлюють відповідно до сили вітру і напрямку вітру.

Внесення вихідної речовини може здійснюватися як надводним, так і підводним розподілом. В ході практичних експериментів було встановлено, що є особливо бережним і сприятливим для ще наявного водного біоценозу, якщо у вільних, більш глибоких водоймах розподіл вихідної речовини здійснюють над водою, у той час як у зони узбережжя здійснюють підводний розподіл вихідної речовини.

За допомогою вихідної речовини згідно з винаходом також досягають оптимальних результатів у ділянках водойми, які є труднодоступними для плавзасобу або для прокладення трубопроводу. Таким чином, виявилось, що утворене у водоймі дрібнозернистою вихідною речовиною буферна хмара також дрейфує у ділянках водойми, які не були безпосередньо оброблені. Імовірно, це полягає в особливо дрібному розмірі частинок вихідної речовини, відповідно невипаленого вапняного продукту, що міститься в ній, який внаслідок цього стає плавним і здатним знаходитися у завислому стані і практично сам розподіляється природною течією у водоймі. Цей ефект може бути використаний особливо вигідно, якщо внесення вихідної речовини у водойму, що підлягає обробці здійснюють в природному гирлі або в припливі. При цьому завдяки зумовленому течією розповсюдженню хмари вихідної речовини у водоймі відбувається оптимальний розподіл вихідної речовини.

Далі практичні експерименти показали, що за допомогою способу згідно з винаходом, а також описаних вище і в залежних пунктах формули винаходу переважних варіантів здійснення винаходу, у водоймі можна встановити продуктову або буферну хмару товщиною шару до приблизно 10 м протягом тривалого періоду часу, причому значення рН в цій буферній хмарі як правило, не перевищує приблизно 7,5.

Утворення буферної хмари після внесення вихідної речовини згідно з винаходом може спостерігатися при прийнятних умовах безпосередньо на місці шляхом аерофотознімання над оброблюваною водоймою.

Буферна хмара може бути утворена способом згідно з винаходом протягом періоду часу до 3 місяців, без повного осідання фракцій вихідної речовини на дно водойми. Особливо це відноситься до випадку, коли надходження кислотності через ґрунтові води або інші джерела є нижче, ніж лужний потенціал буферної хмари. Перевага утворення буферних хмар складається в тому, що можна уникнути коштовних короткочасних наступних обробок, що йдуть одна за іншою і без проблем подолати тривалі проміжки часу, такі як зимні періоди з покриттям водойми льодом.

Із застосуванням способу згідно з винаходом в значній мірі уникають недоліків можливого заподіяння шкоди біоценозу, несприятливих ступенів ефективності, можливих передозувань, високих загальних витрат і особливо швидкого повторного окиснення. Наприкінці за допомогою пропонованого способу в цілому можна досягти стабілізації рН, що потребує менших витрат, а також особливо подальшого догляду завдяки застосуванню невивалених вапняних продуктів.

Принцип винаходу надалі пояснюється детальніше за допомогою прикладів.

Приклад 1

Необхідно обробити озеро на місці вибраного відкритим способом кар'єра з об'ємом у 10 млн. м³, яке протягом періоду часу в 6 місяців внаслідок впливу ґрунтових вод підкислювалося з вихідного значення рН в 7 до значення рН в 5,8. До нового досягнення значення рН у 7 визначається потреба в нейтралізації у 0,3 ммоль/л.

Для обробки кар'єрного озера як вихідну речовину використовують тонкодисперсну крейду з часткою СаСО₃ в 90 мас. %. Гранулометричний склад вихідної речовини визначають лазерним дифракційним сенсором (Helos, фірма Sympatec). Значення D-50 вихідної речовини складає між 2 і 4 μм. Вихідна речовина має гранулометричний склад в < 20 μм. Загальний ступінь ефективності вихідної речовини визначають в експериментальному дослідженні з 80 %.

Для застосування для обробки озера йде приблизно 650 т тонкодисперсної крейди. Вихідну речовину транспортують до берегу за допомогою вантажівки з цистерною і тут партіями по 6 т вдувають в запасну цистерну розподільного судна і з неї у вигляді 4 %-ої суспензії вихідної речовини протягом проміжку часу в 20 хв. з 150 м³ озерної води розподіляють на водну поверхню в 1.500 м довжиною і 40 м шириною (60.000 м²) з кількістю внесення в 100 г/м². Після кожного повторного наповнення запасної цистерни розподільного судна відбувається нанесення суспензії вихідної речовини на іншу область озерної поверхні. Як правило, внесення суспензії вихідної речовини на однакову поверхню озера здійснюють тільки один раз на день.

Загальну кількість вихідної речовини вносять у водойму за проміжок часу прибіл. у 2 тижні. Після здійснення способу значення рН складає приблизно 7,0 і кислотний потенціал у вигляді значення K_S 4,3 прибіл. 0,45 ммоль/л. За допомогою способу згідно з винаходом можна досягти стабілізації й покращення якості води, як відносно значення рН, так і кислотного буферу завдяки обробці, що пропонується у винаході.

За розповсюдження суспензії вихідної речовини, що вноситься санаційним судном під і над водною поверхнею спостерігають за допомогою аерофотознімання. Спостерігається, що відповідно до напрямку течії й вітру буферна хмара також дрейфує в ділянках озера, які є труднодоступними для санаційного судна і тому не можуть бути оброблені безпосередньо.

За допомогою обробки кислотного потенціалу до досягнення значення рН в 7 і додаткової установки буферної хмари з загальною масою невитраченої тонкодисперсної крейди прибіл. 220 т у водній масі при залишковому однаковому надходженні кислотності у водну масу наступну повторну обробку необхідно проводити знову тільки приблизно через 9 місяців.

Приклад 2 (порівняльний приклад)

Озеро, утворене на місці вибраного відкритим способом кар'єра, має слабокисле значення рН. Як вихідну речовину для обробки озера застосовували невивалене вапняне борошно зі значенням D50 в > 12 μм. Вихідну речовину вносили у водойму за допомогою плавзасобу. Більша частина вихідної речовини осідала на дно озера, не вступивши в реакцію. Після обробки в безпосередній області внесення спостерігалась короткочасна нейтралізація ділянки озера. Внаслідок припливу кислих ґрунтових вод через короткий час після обробки відбулося повторне окиснення озера, внаслідок якого була потрібна нова обробка.

Вище винахід був описаний як приклад за допомогою прикладів здійснення. При цьому розуміють, що винахід не обмежується описаними прикладами здійснення. Більш того, для спеціаліста в даній галузі техніки в рамках винаходу є різноманітні можливості для варіацій і модифікацій, і обсяг охорони винаходу особливо встановлюється наведеною нижче формулою винаходу.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб стабілізації рН водойм в рН діапазоні від 5 до 7,5, причому вихідну речовину вносять у водойму, що підлягає обробці, який **відрізняється** тим, що вихідна речовина містить невивалений вапняний продукт, причому невивалений вапняний продукт має гранулометричний склад з часткою $<4 \text{ мкм у } \geq 50 \%$.
2. Спосіб за пунктом 1, який **відрізняється** тим, що невивалений вапняний продукт має гранулометричний склад з часткою $<3 \text{ мкм у } \geq 50 \%$.
3. Спосіб за будь-яким з пунктів 1 або 2, який **відрізняється** тим, що невивалений вапняний продукт має гранулометричний склад з середнім розміром частинок від 0,05 до 40 мкм, особливо з середнім розміром частинок від 0,05 до 20 мкм.
4. Спосіб за будь-яким з пунктів 1-3, який **відрізняється** тим, що невивалений вапняний продукт являє собою невивалений вапняний продукт з часткою $\text{CaCO}_3 \text{ у } >85 \text{ мас. \%}$.
5. Спосіб за будь-яким з пунктів 1-4, який **відрізняється** тим, що невивалений вапняний продукт являє собою тонкодисперсну крейду.
6. Спосіб за будь-яким з пунктів 1-5, який **відрізняється** тим, що вихідну речовину в суспензії з водою вносять у водойму, що підлягає обробці, або наносять на водойму, що підлягає обробці.
7. Спосіб за пунктом 6, який **відрізняється** тим, що вихідну речовину вносять або наносять за допомогою системи внесення в концентрації суспензії від 1 до 15 мас. %.
8. Спосіб за будь-яким з пунктів 1-7, який **відрізняється** тим, що вихідну речовину наносять партіями у кожному випадку від 20 до 500 г/м^2 на ділянки поверхні у кожному випадку від 20000 до 100000 м^2 .
9. Спосіб за будь-яким з пунктів 1-8, який **відрізняється** тим, що вихідну речовину вносять у водойму партіями, і що внесення партіями здійснюють за допомогою внесення санаційним судном і/або за допомогою трубопровідної розподільної системи, або за допомогою переміжного режиму роботи санаційного судна і трубопровідної розподільної системи.
10. Спосіб за п. 9, який **відрізняється** тим, що часовий інтервал переміжного режиму роботи трубопровідної розподільної системи з внесенням вихідної речовини встановлюють залежно від направлення вітру і швидкості вітру.
11. Спосіб за пунктом 10, який **відрізняється** тим, що переміжний режим роботи трубопровідної розподільної системи з внесенням вихідної речовини встановлюється від швидкості вітру в $\leq 1 \text{ м/с}$.
12. Застосування невиваленого вапняного продукту, який має гранулометричний склад з часткою $<4 \text{ мкм в } \geq 50 \%$, для стабілізації рН водойм в діапазоні рН від 5 до 7,5.

Комп'ютерна верстка В. Мацело

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601