

**УКРАЇНА****(19) UA****(11) 102995****(13) C2****(51) МПК****B01J 20/04** (2006.01)**C02F 1/28** (2006.01)**C02F 1/56** (2006.01)**C02F 103/28** (2006.01)**C02F 103/32** (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**(21) Номер заявки:** а 2009 10655**(22) Дата подання заявки:** 19.03.2008**(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:** 10.09.2013**(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:** 07005856.5**(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:** 21.03.2007**(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:** EP**(41) Публікація відомостей про заявку:** 25.11.2009, Бюл.№ 22**(46) Публікація відомостей про видачу патенту:** 10.09.2013, Бюл.№ 17**(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ** РСТ/EP2008/053337, 19.03.2008**(72) Винахідник(и):**Гейн Патрік А.К. (CH),
Шьолькопф Йоахім (CH),
Гантенбайн Деніел (CH),
Жерар Даньєль Е. (CH)**(73) Власник(и):**OMIA ДЕВЕЛОПМЕНТ АГ,
Baslerstrasse 42, CH-4665 Oftringen,
Switzerland (CH)**(74) Представник:**Міхашина Людмила Михайлівна, реєстр.
№14**(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:**WO 0039222 A, 06.07.2000
US 2613181 A, 07.10.1952

(54) КОМПОЗИЦІЙНИЙ МАТЕРІАЛ, ЩО МІСТИТЬ КАРБОНАТ КАЛЬЦІЮ З МОДИФІКОВАНОЮ ПОВЕРХНЕЮ, СПОСІБ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ТА ЗАСТОСУВАННЯ КАРБОНАТУ КАЛЬЦІЮ З МОДИФІКОВАНОЮ ПОВЕРХНЕЮ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД

(57) Реферат:

Цей винахід стосується способу очистки води, в якому природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею приводиться в контакт з очищуваною водою, причому природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею є продуктом реакції природного карбонату кальцію з кислотою і двоокисом вуглецю, який утворюється in situ шляхом обробки кислотою і/або доставляється з зовнішніх джерел.

UA 102995 C2

Цей винахід стосується способу очистки води за допомогою природного карбонату кальцію з модифікованою поверхнею і флокульованого композиційного матеріалу, який має підвищену щільність.

Існує широкий спектр способів і засобів, які можуть бути використані для видалення дрібнодисперсних твердих речовин, мікроорганізмів і розчинених неорганічних та органічних матеріалів. Вибір способу залежить від якості води, що піддається очистці, вартості процесу очистки та очікуваного рівня якості очищеної води.

Флокуляція широко використовується при очистці води, такої як промислові стічні води або питна вода. Флокуляція - це процес, при якому розчинені сполуки і/або колоїдні частинки видаляються з розчину у вигляді флокул або «пластівців». Цей термін вживається також для позначення процесу, в результаті якого дрібні частинки злипаються між собою і утворюють пластівчасті агрегати. Після цього флокули можуть спливати на поверхню рідини, відстоюватись на дні ємності з рідиною або їх можна просто відфільтровувати від рідини.

Флокулянти, або флокулюючі агенти - це хімічні реагенти, які використовуються для активізації процесу флокуляції. Флокулянти використовуються в процесах очистки води з метою поліпшення осідання або фільтраційної здатності дрібнодисперсних частинок. Багато флокулянтів являють собою багатовалентні катіони, такі як алюміній, залізо, кальцій або магній. Ці позитивно заряджені молекули взаємодіють з негативно зарядженими частинками і молекулами, збільшуючи ефективність агрегування. Крім того, багато з цих хімічних реагентів при відповідному значенні рН та інших умовах вступають в реакцію з водою і утворюють нерозчинні гідроксида, які після осідання з'єднуються і формують довгі ланцюжки або сіті, що уловлюють дрібні частинки і об'єднують їх у більш крупні пластівці.

Зазвичай як флокулянт або коагулянт використовується сульфат алюмінію, який вступає в реакцію з водою і утворює пластівці гідроокису алюмінію. Після коагуляції з допомогою сполук алюмінію в очищеній воді можуть залишитися рештки алюмінію. При високій концентрації алюміній може бути токсичним для людини.

Ще одним коагулянтом на основі алюмінію є хлорид поліалюмінію (ХПА). В розчинах хлориду поліалюмінію (ХПА) іони алюмінію перетворюються в полімери, які складаються з кластерів іонів, з'єднаних мостиками з атомів кисню. ХПА використовується, наприклад, для очистки питної води з внутрішніх водоймищ, яка містить органічні матеріали, такі як листя, і/або неорганічні матеріали, такі як сполуки заліза та марганцю, що спричиняють появу місць з коричневим забарвленням. Однак ХПА є недостатньо ефективним засобом для ліквідації коричневого забарвлення води.

Хлорид заліза (III) являє собою ще один коагулянт, що часто застосовується. Коагулянти на основі заліза (III) проявляють свою дію у більш широкому діапазоні рН, ніж сульфат алюмінію, однак неефективні відносно багатьох джерел свіжої води. При коагуляції сполуками заліза в очищеній воді залишаються, як правило, рештки заліза. Це може надавати воді легкого присмаку і залишати коричневі плями на порцеляновому посуді. Крім того, внаслідок застосування хлориду заліза (III) може виникнути ризик корозії установок очистки води.

Як флокулянти можуть також використовуватися полімери. Їх часто називають коагулюючими агентами і застосовують у сполученні з іншими неорганічними коагулянтами. Однак при використанні у сполученні з одним з названих вище неорганічних коагулянтів, таким як хлорид заліза (III), для забезпечення ефективної дії як флокулюючого агента полімер повинен бути катіонним, тобто повинен мати загальний позитивний заряд. Довгі ланцюжки позитивно заряджених полімерів сприяють утворенню пластівців більшого розміру, швидшому їх осіданню і полегшенню відфільтровування. Внаслідок обмежень, що стосуються катіонних полімерів, знижується технологічна гнучкість процесу.

Відомим полімерним флокулянтом є поліакриламід. З допомогою спеціальних співмономерів може бути створений як аніонний, так і катіонний поліакриламід. Однак, як уже зазначалось раніше, при використанні у сполученні з неорганічними коагулянтами, такими як хлорид заліза (III), ефективним є лише катіонний поліакриламід.

Після процесу очистки води флокульований матеріал необхідно видалити з води, наприклад, фільтрацією, і розмістити. Однак, чим більший об'єм осадженого матеріалу, наприклад у вигляді фільтрувального осаду, тим вища вартість його розміщення.

Ще однією властивістю процесу, яка повинна бути прийнята до уваги, є швидкість флокуляції і осідання. Звичайно, для того щоб прискорити процес очистки, бажано, щоб швидкість флокуляції була високою. Однак будь-яке збільшення швидкості флокуляції не повинне досягатись за рахунок ефективності очистки. Крім того, збільшена швидкість флокуляції не повинна приводити до збільшення об'єму осадженого матеріалу.

В галузі очистки стічних вод фахівцям відомий патент GB1518357, який стосується процесу очистки промислових і/або сільськогосподарських стічних вод з високим ступенем забруднення органічними речовинами, що включає змішування стічних вод з достатньою кількістю підлугуючого агента, який містить кальцій, для підвищення рН до значення, вищого за 9, потім насичення води двоокисом вуглецю, коагуляцію осаду, що залишився, шляхом змішування очищуваних вод з коагулюючим агентом, і виділення коагульованого осаду з води.

Фахівцям в цій галузі відомий також патент EP0410877, який стосується суміші для хімічної та біологічної очистки забруднених вод, причому згадана суміш розподіляється у воді, що піддається очистці, і відрізняється тим, що містить щонайменше два з таких матеріалів у формі гранул:

пористий карбонат кальцію, збагачений олігоелементами;
гідросилікат алюмінію, що містить лужні рідкоземельні метали.

Ці два матеріали містять у адсорбованому стані спеціальні бактерії для біологічного розщеплення органічних матеріалів, що містять вуглецевий ланцюжок.

У відомому в цій галузі патенті JP63229111 розкривається порошок з мікрочастинок карбонату кальцію або подрібненого деревного вугілля з розміром частинок 0,05-0,001 мм, який використовується як флокулянт при очистці води.

У патенті FR2666080 розкривається неорганічна суміш на основі солі алюмінію, яка застосовується при очистці води і відрізняється тим, що вона знаходиться у формі порошку, в склад якого входить суміш солі алюмінію та карбонату кальцію.

В рефераті патенту JP4131198 розкривається спосіб очистки стічних вод, у якому стічні води піддають дії розподілених у повітрі частинок розміром від 0,5 до 10 мікрометрів. Розподілені у повітрі частинки в достатній мірі перемішують стічні води, щоб активізувати флокуляцію. Рідина, що містить мінеральну сировину, добуту з вивітрених гранітів і т. п., нагнітається для зміщення в кислотну сторону рН для отримання води первинної очистки 100-3000 мг/м³. Для вторинної очистки нейтралізовану воду піддають дії тиску і перемішують, щоб видалити шлам, а на третьому ступені очистки воду фільтрують на фільтрах, що містять мінеральний гранулят, такий як карбонат кальцію, та гранульоване активоване вугілля.

В рефераті патенту JP9038414 розкривається флокулюючий осаджуючий реагент, що містить крупні частинки карбонату кальцію з середнім діаметром частинок від 50 до 500 мікрометрів і дрібні частинки карбонату кальцію з середнім діаметром частинок від 1 до 30 мікрометрів.

У WO 95/26932 розкривається спосіб очистки води, забрудненої водоростями, завислими твердими частинками або токсичними сполуками важких металів, причому зазначений спосіб включає такі операції: (а) додавання до води розчинної солі металу, яка утворює пластівці в кількості від 5 до 100 міліграм на літр води; (б) додавання до води 50-2000 міліграм коколітового карбонату кальцію на літр води; і (с) формування флокули, що включає згадані водорості, завислі тверді частинки або токсичні сполуки важких металів у зазначеній воді при рН, що становить принаймні біля 7,0.

У патенті GB410739 розкривається спосіб очистки та знебарвлення води, у якому вода послідовно або одночасно пропускається в контакт з практично нерозчинним, м'яким, нейтралізуючим кислоту агентом, таким як, у числі інших, карбонатом кальцію, і певним адсорбуючим агентом.

Фахівцям у цій області техніки відомі також документи, що стосуються видалення фтористих сполук з стічних вод.

У цьому відношенні фахівцям відомий патент GB786647, що стосується способу видалення фтористих сполук, розчинених у воді, який включає обробку води трикальцію ортофосфатом, і карбонатом кальцію, і/або карбонатом магнію при температурі 50°C або вище.

У цьому відношенні відомий також патент US5580458, який стосується способу очистки стічних вод, що включає операції: (а) введення фторвмісних стічних вод в перший резервуар, заповнений мінералом карбонату кальцію; (б) перемішування зазначених фторвмісних стічних вод у першому резервуарі шляхом пневматичної аерації, з тим щоб фтор, що міститься в стічних водах, вступив у реакцію з мінералом карбонату кальцію для утворення пластівців фтористого кальцію, причому згаданий мінерал карбонату кальцію також піддається пневматичній аерації; (с) введення стічних вод з першого резервуару в другий резервуар, заповнений мінералом карбонату кальцію; (д) перемішування стічних вод у другому резервуарі шляхом пневматичної аерації, з тим щоб фтор, що міститься в стічних водах, вступив у реакцію з мінералом карбонату кальцію для утворення пластівців фтористого кальцію, причому згаданий мінерал карбонату кальцію також піддається пневматичній аерації; згадана аерація

достатня для того, щоб мікроорганізми, що знаходяться в повітрі, нагромаджувати згаданий фтор у згаданих стічних водах *in vivo*; і (є) виділення пластифікаторів з стічних вод.

І нарешті, фахівцям у цій галузі техніки відомий патент US2002/100718, який стосується способу очистки стічних вод, що застосовується для обробки фторвмісних стічних вод, які містять органічну речовину, азот, фосфор і пероксид водню, шляхом введення стічних вод в анаеробний резервуар і аеробний резервуар, які містять: карбонат кальцію, розміщений в анаеробному резервуарі; біологічно очищену воду іншої системи, введену в аеробний резервуар; і мінерал карбонату кальцію, розміщений в аеробному резервуарі.

Приймаючи до уваги недоліки вищеописаних відомих флокулянтів, задача цього винаходу - створити спосіб очистки води, що характеризується підвищеною економічною ефективністю у сполученні з підвищеною технологічною гнучкістю, який би забезпечував ефективне видалення забруднюючих речовин, що містяться у воді. Зокрема, метою цього винаходу є зменшення об'єму флокульованого матеріалу, розширення спектру полімерних флокулянтів шляхом включення в нього аніонних полімерів і забезпечення при цьому високого ступеня очистки води.

Викладена вище задача розв'язується способом очистки води, в якому природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею приводиться в контакт з очищуваною водою; природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею являє собою продукт хімічної реакції природного карбонату кальцію з кислотою і двоокисом вуглецю, який утворюється *in situ* шляхом обробки кислотою і/або доставляється із зовнішніх джерел, причому природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею готується у вигляді водної суспензії зі значенням pH, більшим ніж 6,0, виміряним при 20°C.

Поняття «очистка» інтерпретується досить широко і означає будь-яке видалення шкідливих сполук і/або інших сполук, присутність яких у воді не допускається.

Вода, яка переважно очищується способом за цим винаходом, включає промислові стічні води, питну воду, міські стічні води, стічні води пивоварних підприємств або підприємств по виробництву інших напоїв або стічні води підприємств целюлозно-паперової промисловості.

Природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею, згідно з визначенням, яке наводиться вище і вживається в подальшому, ефективно поглинає своєю поверхнею органічні, а також неорганічні забруднюючі речовини. Крім того, підвищується технологічна гнучкість процесу, оскільки природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею дозволяє використовувати як катіонні, так і аніонні полімерні флокулянти. Несподівано виявилось, що використання природного карбонату кальцію з модифікованою поверхнею за цим винаходом приводить до утворення флокульованого матеріалу підвищеної щільності.

Природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею, який використовується у способі за цим винаходом, отримують шляхом взаємодії природного карбонату кальцію з кислотою та двоокисом вуглецю, причому двоокис вуглецю утворюється *in situ* шляхом обробки кислотою і/або доставляється із зовнішнього джерела.

Природний карбонат кальцію вибирається переважно з мармуру, крейди, кальциту, доломіту, вапняку або їх сумішей. У переважному варіанті винаходу природний карбонат кальцію подрібнюється, перед тим як обробляти його кислотою і двоокисом вуглецю. Операція подрібнення може виконуватися з допомогою будь-якого подрібнювального устаткування, такого як млин, відомого фахівцям в цій галузі техніки.

Природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею, який використовується у способі очистки води згідно з цим винаходом, готується у вигляді водної суспензії зі значенням pH, виміряним при 20°C, більшим ніж 6,0, краще більшим ніж 6,5, ще краще більшим ніж 7,0, найкраще більшим ніж 7,5. Як буде описано нижче, природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею може приводитися в контакт з очищуваною водою шляхом додавання до води згаданої водної суспензії. Можна також змінювати значення pH водної суспензії перед її додаванням до очищуваної води, наприклад шляхом розведення додатковою кількістю води. Як варіант, водна суспензія висушується, і природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею, який приводиться в контакт з водою, знаходиться у формі порошку або у формі гранул. Іншими словами, для отримання природного карбонату кальцію з модифікованою поверхнею, який би мав описані корисні поглинальні властивості, потрібно після обробки кислотою та двоокисом вуглецю підвищити значення pH до величини, більшої ніж 6,0.

У переважному способі підготовки водної суспензії природний карбонат кальцію, роздроблений (наприклад, шляхом подрібнення) або ні, суспендується у воді. Вміст природного карбонату кальцію в густій суспензії переважно становить 1-80% за масою, краще 3-60% за масою, ще краще 5-40% за масою, виходячи з маси суспензії.

Наступна операція - додавання кислоти у водну суспензію, що містить природний карбонат кальцію. Константа дисоціації кислоти у водному середовищі при 25°C переважно дорівнює K_{D_a}

= 2,5 або менше. При $K_{Da} = 0$ або менше кислоту переважно вибирають з сірчаної кислоти, соляної кислоти або їх сумішей. Якщо K_{Da} при 25°C дорівнює 0-2,5, кислоту переважно вибирають з H_2SO_3 , HSO_4^- , H_3PO_4 , щавлевої кислоти або їх сумішей. Одну або кілька кислот додають в суспензію у вигляді концентрованого розчину або розведеного розчину. Молярне відношення кислоти до природного карбонату кальцію переважно становить 0,05-4, краще 0,1-2.

Як варіант, можна також додавати кислоту до води перед суспендуванням у ній природного карбонату кальцію.

Наступна операція - обробка природного карбонату кальцію двоокисом вуглецю. Якщо для обробки природного карбонату кальцію використовується сильна кислота, така як сірчана кислота або соляна кислота, двоокис вуглецю утворюється автоматично.

Як варіант або доповнення, двоокис вуглецю може поставлятися із зовнішнього джерела.

Кислотна обробка та обробка двоокисом вуглецю може виконуватися одночасно, що відбувається тоді, коли використовується сильна кислота. Можна також виконувати кислотну обробку спочатку, наприклад, кислотою середньої сили з K_{Da} в діапазоні від 0 до 2,5, а після цього здійснити обробку двоокисом вуглецю, який поставляється із зовнішнього джерела.

Концентрація газоподібного двоокису вуглецю в суспензії в об'ємному вираженні така, що відношення (об'єм суспензії):(об'єм газоподібного CO_2) переважно знаходиться в діапазоні від 1:0,05 до 1:20, ще краще від 1:0,05 до 1:5.

У переважному варіанті за винаходом операція кислотної обробки та/або операція обробки двоокисом вуглецю повторюється принаймні один раз, краще кілька разів.

Після кислотної обробки та обробки двоокисом вуглецю рН водної суспензії, виміряний при 20°C, природно, досягає значення, більшого за 6,0, краще більшого за 6,5, ще краще більшого за 7,0, найкраще більшого за 7,5, забезпечуючи, таким чином, приготування природного карбонату кальцію з модифікованою поверхнею у вигляді водної суспензії, яка має значення рН, більше ніж 6,0, краще більше ніж 6,5, ще краще більше ніж 7,0, найкраще більше ніж 7,5. Коли водна суспензія досягає рівноваги, значення рН більше ніж 7. Значення рН більше 6,0 може регулюватися без додавання основи, якщо перемішувати водну суспензію протягом достатнього періоду часу, переважно від 1 до 10 годин, краще від 1 до 5 годин.

Як варіант, перш ніж досягти рівноважного стану, що має місце при рН більше 7, рН водної суспензії може бути підвищений до величини, більшої ніж 6, шляхом додавання основи після обробки двоокисом вуглецю. Для цього може бути використана будь-яка основа, така як гідроокис натрію або гідроокис калію.

В результаті виконання описаних вище операцій, тобто кислотної обробки, обробки двоокисом вуглецю і регулювання рН, отримують природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею, який має хороші властивості поглинання органічних, а також неорганічних забруднюючих речовин, які можуть бути присутні у стічних водах. Крім того, природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею може використовуватися у сполученні з катіонними, а також з аніонними флокулянтами, як буде детально викладено нижче.

Подальші деталі стосовно приготування природного карбонату кальцію з модифікованою поверхнею розкриваються у WO 00/39222 і US 2004/0020410 A1, зміст яких включений в цю заявку шляхом посилань. Відповідно до цих документів природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею застосовується як наповнювач при виробництві паперу.

У переважному варіанті способу приготування природного карбонату кальцію з модифікованою поверхнею природний карбонат кальцію вступає в реакцію з кислотою та/або двоокисом вуглецю у присутності щонайменше однієї сполуки, вибраної з групи, що складається з солі кремнієвої кислоти, окису кремнію, гідроокису алюмінію, лужноземельного алюмінату, такого як алюмінату натрію або калію, окису магнію або їх сумішей. Принаймні одну сіль кремнієвої кислоти краще вибирати з силікату алюмінію, силікату кальцію або силікату лужноземельного металу. Ці компоненти можна додавати до водної суспензії, що містить природний карбонат кальцію, перед додаванням кислоти і/або двоокису вуглецю. Як варіант, такі компонент(и) як сіль кремнієвої кислоти і/або окис кремнію, і/або гідроокис алюмінію, і/або лужноземельний алюмінат, і/або окис магнію можуть додаватися до водної суспензії природного карбонату кальцію вже після початку реакції природного карбонату кальцію з кислотою та двоокисом вуглецю. Докладний опис процесу приготування природного карбонату кальцію з модифікованою поверхнею в присутності таких компонент(ів) як щонайменше одна сіль кремнієвої кислоти, і/або окис кремнію, і/або гідроокис алюмінію, і/або лужноземельний алюмінат, і/або окис магнію розкривається у заявці WO 2004/083316, зміст якої включений в цю заявку шляхом посилання.

Природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею може зберігатися в суспензії і при бажанні може бути додатково стабілізований диспергатором. Для цього використовуються

загальнозастосовні диспергатори, добре відомі фахівцям у цій галузі. Диспергатор може бути аніонним або катіонним. Кращим диспергатором є поліакрилова кислота.

Як варіант, описана вище водна суспензія може бути висушена, в результаті чого отримують природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею у вигляді гранул або порошку.

5 У переважному варіанті винаходу природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею має питому площу поверхні від $5 \text{ м}^2/\text{г}$ до $200 \text{ м}^2/\text{г}$, краще $20\text{-}80 \text{ м}^2/\text{г}$, ще краще $30\text{-}60 \text{ м}^2/\text{г}$, виміряну з допомогою азоту за методом БЕТ згідно з ISO 9277.

10 Крім того, краще, щоб природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею мав середній діаметр зерен від $0,1$ до 50 мкм , краще від $0,5$ до 25 мкм , ще краще від $0,7$ до 7 мкм , вимірюваний седиментаційним методом. Вимірювання середнього діаметра зерен виконувалось на Седіграфі 5100™ і детально описується нижче, при описі експериментів.

15 У переважному варіанті здійснення винаходу природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею має питому площу поверхні в діапазоні від $15 \text{ м}^2/\text{г}$ до $200 \text{ м}^2/\text{г}$ і середній діаметр зерен в діапазоні від $0,1$ до 50 мкм . Краще, щоб питома площа поверхні була в діапазоні від 20 до $80 \text{ м}^2/\text{г}$, а середній діаметр зерен - в діапазоні від $0,5$ до 25 мкм . Ще краще, коли питома площа поверхні знаходиться в діапазоні від 30 до $60 \text{ м}^2/\text{г}$, а середній діаметр зерен - в діапазоні від $0,7$ до 7 мкм .

20 Природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею переважно має пористість всередині частинок в діапазоні від 20% за об'ємом до 40% за об'ємом, виміряну методом ртутної порометрії. Метод вимірювання докладно описується нижче, в експериментальній частині.

25 У способі за цим винаходом природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею приводиться в контакт з очищуваною водою, наприклад промисловими стічними водами, питною водою, міськими стічними водами, стічними водами пивоварних підприємств або стічними водами підприємств целюлозно-паперової промисловості з допомогою будь-яких засобів, що зазвичай застосовуються, відомих фахівцям у цій галузі техніки.

30 Природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею може додаватися у вигляді водної суспензії, наприклад суспензії, описаної вище. Як варіант, він може додаватися до очищуваної води у будь-якій підходящій твердій формі, наприклад у формі гранул, або порошку, або у формі віджатого осаду. В контексті цього винаходу можна також створити нерухому фазу, наприклад у формі віджатого осаду або шару, яка містить природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею, причому очищувана вода проходить крізь згадану нерухому фазу. Нижче це буде описано більш детально.

35 Вода може містити органічні забруднюючі речовини, наприклад фекалії, органічні матеріали, нечистоти, поверхнево-активні речовини, а також неорганічні забруднюючі речовини, зокрема забруднення у вигляді сполук важких металів, таких як залізо- та марганецьвмісні сполуки. Шкідливі компоненти, які можуть бути видалені з води шляхом очистки способом згідно з цим винаходом, включають також мікроорганізми, такі як бактерії, гриби, археї або одноклітинні організми.

40 У переважному варіанті здійснення винаходу очищувана вода містить поліциклічні сполуки, холестерин і/або ендокринні руйнівники (ЕР), такі як, наприклад, ендogenous гормони, як 17β -естрадіол (E2), естрон (E1), естріол (E3), тестостерон або дигідротестостерон, фіто- і мікогормони, такі як β -ситостерол, геністеїн, даїдзеїн або зераленон; лікарські засоби, такі як 17α -етинілестрадіол (EE2), местранол (ME), діетилстїлбестрол (ДЕС), і промислові хімічні речовини, такі як 4-нонілфенол (НФ), 4-тертоктилфенол (ОФ), бісфенол А (БФА), трибутилтін (ТБТ), метилртуть, фталати, ПАК або ПХБ.

У випадку якщо очищувана вода містить одну або більше поліциклічних сполук, холестерин і/або ендокринні руйнівники, природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею переважно застосовується у сполученні з активованим вугіллям.

50 Ендокринні руйнівники, які можуть бути видалені з води способом за цим винаходом, вибирають з групи, що включає, наприклад, ендogenous гормони, такі як 17β -естрадіол (E2), естрон (E1), естріол (E3), тестостерон або дигідротестостерон, фіто-і мікогормони, такі як β -ситостерол, геністеїн, даїдзеїн або зераленон; лікарські засоби, такі як 17α -етинілестрадіол (EE2), местранол (ME), діетилстїлбестрол (ДЕС) і промислові хімічні речовини, такі як 4-нонілфенол (НФ), 4-тертоктилфенол (ОФ), бісфенол А (БФА), трибутилтін (ТБТ), метилртуть, фталати, ПАК або ПХБ.

Крім того, способом за цим винаходом можуть бути видалені йодовані контрастні речовини для рентгеноскопічного аналізу, наприклад іокситалямат, флуорохінолон, такий як ціпрофоксацин, і антибіотики, такі як макроліди та сульфонаміди.

Крім того, було виявлено, що видалення поліциклічних сполук, холестерину і/або ЕР з водного середовища відбувається особливо ефективно тоді, коли природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею застосовується у сполученні з активованим вугіллем.

5 Активоване вугілля - широко відомий активний адсорбент, який має, однак, той недолік, що поглинання часто проходить не дуже швидко і його дуже важко видалити з очищеного середовища внаслідок високого ступеня подрібнення.

10 Тому в особливо переважному варіанті здійснення цього винаходу активоване вугілля додається до водного середовища, що містить ЕР. Активоване вугілля може додаватися одночасно, перед або після додавання природного карбонату кальцію з модифікованою поверхнею.

Застосування природного карбонату кальцію з модифікованою поверхнею разом з активованим вугіллем забезпечує, з одного боку, дуже ефективне поглинання речовин, таких як ЕР, завдяки відмінним поглинальним властивостям обох адсорбентів, а з другого боку, додатково полегшує видалення активованого вугілля завдяки утворенню з ним складних сполук, навіть у тому випадку, коли на його поверхні уже знаходяться адсорбовані речовини, що приводить до додаткового підвищення ступеня видалення ЕР за рахунок синергетичної взаємодії між природним карбонатом кальцію з модифікованою поверхнею та активованим вугіллем, причому сполуки, що утворились, можна легко виділити з водного середовища.

20 У зв'язку з цим особливо хороші результати можна отримати при додаванні активованого вугілля до водного середовища перед додаванням природного карбонату кальцію з модифікованою поверхнею. У цьому варіанті здійснення винаходу ЕР спочатку в основному поглинаються активованим вугіллем, і отримана в результаті сполука в основному поглинається потім природним карбонатом кальцію з модифікованою поверхнею завдяки полегшенню видалення активованого вугілля і, відповідно, приєднаних до нього ЕР.

25 Було також виявлено, що природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею може ефективно поглинати активоване вугілля незалежно від типу частинок, поглинутих активованим вугіллем. Таким чином, в контексті цього винаходу, природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею у сполученні з активованим вугіллем може застосовуватися при очистці води, що містить органічні забруднюючі речовини, відмінні від ЕР, що згадувались вище.

30 У способі за цим винаходом може використовуватися будь-яке активоване вугілля, відоме фахівцям у цій галузі техніки. Прикладами активованого вугілля, яке може застосовуватися в способі за цим винаходом, можуть бути, наприклад, від фірм Флюка, артикул № 05112 (ч.д.а для ГХ; розмір зерен від 0,3 до 0,4 мм; насипна щільність 410 кг/м³), Олдрич, артикул № 484156 (склоподібний сферичний порошок, розмір зерен 10-40 μм), Сігма-Олдрич, артикул № 242276 (Дарко® G-60, порошок, розмір частинок - 100 меш); Рідель-де Хаен (артикул № 18002, ригум, гранульований) або Лургі Гідрафін СС 8 × 30 (Donau Carbon GmbH & Co. KG, Франкфурт на Майні, Німеччина) або активоване вугілля від фірми Флюка (артикул № 05112).

Наприклад, частинки активованого вугілля можуть мати розмір від 0,1 μм до 5 мм, краще від 10 μм до 2 мм, від 0,1 мм до 0,5 мм, наприклад, 0,3 мм.

40 Масове відношення природного карбонату кальцію з модифікованою поверхнею до активованого вугілля переважно знаходиться в діапазоні від 1:1 до 1:100, краще від 1:5 до 1:80, зокрема від 1:10 до 1:70 або від 1:20 до 1:50, наприклад, 1:30 або 1:40.

45 Природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею переважно суспендується в воді, наприклад з допомогою засобів перемішування. Кількість природного карбонату кальцію з модифікованою поверхнею залежить від виду води, що очищується, а також від виду та кількості забруднень. Переважно додається кількість від 10 мг/м³ до 1% за масою, краще від 100 мг/м³ до 0,2% за масою природного карбонату кальцію з модифікованою поверхнею, виходячи з ваги очищеної води.

50 У переважному варіанті здійснення винаходу рН очищеної води регулюється до досягнення значення, більшого ніж 6,0, краще більшого ніж 6,5, найкраще більшого ніж 7,0.

У переважному варіанті здійснення цього винаходу полімерний флокулянт додається до очищеної води після додавання природного карбонату кальцію з модифікованою поверхнею. Полімерний флокулянт переважно додається тоді, коли поглинання забруднень природним карбонатом кальцію з модифікованою поверхнею досягло свого максимуму, тобто вміст забруднень у воді більше не зменшується. Однак можна також додавати полімерний флокулянт на більш ранній стадії, наприклад, при досягненні принаймні 75%, принаймні 85% або принаймні 95% максимального поглинання забруднюючих речовин природним карбонатом кальцію з модифікованою поверхнею.

60 У способі за цим винаходом може використовуватися будь-який полімерний флокулянт, відомий фахівцям у цій галузі техніки. Приклади переважних полімерних флокулянтів

включають поліакриламід або поліелектроліти на основі поліакрилатів, поліетиленімінів або їх сумішей, і природні полімери, такі як крохмаль, або природні модифіковані полімери, такі як модифіковані гідроокси вуглецю. З інших переважних флокулянтів можна назвати білок яйця та желатин.

5 Полімерний флокулянт може бути іонним або неіонним.

Полімерний флокулянт переважно має середню молекулярну масу принаймні 100,000 г/моль. У переважному варіанті здійснення винаходу полімерний флокулянт має середню молекулярну масу в діапазоні 100,000-10,000,000 г/моль.

10 Як зазначалось вище, природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею може застосовуватись у сполученні як з катіонним, так і з аніонним полімерним флокулянтом, завдяки чому підвищується технологічна гнучкість процесу очистки води. Таким чином, у переважному варіанті здійснення винаходу полімерний флокулянт, що додається до води після додавання природного карбонату кальцію з модифікованою поверхнею, є катіонним, тоді як у іншому переважному варіанті здійснення полімерний флокулянт є аніонним.

15 Поняття «катіонний» в контексті цього винаходу означає будь-який полімер, що має загальний позитивний заряд. Таким чином, не виключена присутність кількох аніонних мономерних ланок, оскільки є ще достатньо катіонних мономерних ланок, які забезпечують загальний позитивний заряд і дозволяють використовувати його як флокулянт. Крім того, поняття «катіонний полімерний флокулянт» охоплює також ті полімери, які мають мономерні ланки з функціональними групами, що стають катіонними при додаванні до очищуваної води, наприклад, у кислій воді аміногрупи стають амонієвими групами.

20 Поняття «аніонний» в контексті цього винаходу означає будь-який полімер, що має загальний негативний заряд. Таким чином, не виключена присутність кількох катіонних мономерних ланок, оскільки є ще достатньо аніонних мономерних ланок, які забезпечують загальний негативний заряд і дозволяють використовувати його як флокулянт. Крім того, поняття «аніонний полімерний флокулянт» охоплює також ті полімери, які мають мономерні ланки з функціональними групами, що стають аніонними при додаванні до очищуваної води, наприклад, кислотні групи, такі як групи сульфонових кислот.

25 Переважним полімерним флокулянтом цього винаходу є поліакриламід. Шляхом внесення відповідних змін, відомих фахівцям у цій галузі, поліакриламід може використовуватись як катіонний флокулянт, а також як аніонний флокулянт.

Поліакриламід переважно містить щонайменше 50 мол. %, краще щонайменше 60 мол. %, найкраще щонайменше 75 мол. % мономерних ланок, отриманих з акриламиду.

30 Аніонний поліакриламід, тобто поліакриламід, що має загальний негативний заряд, може бути отриманий шляхом введення відповідних співмономерних ланок, наприклад, отриманих з (мет)акрилової кислоти.

35 Катіонний поліакриламід, тобто поліакриламід, що має загальний позитивний заряд, може бути отриманий шляхом введення відповідних співмономерних ланок, наприклад, отриманих з аміноалкіл(мет)акрилатів, таких як диметиламінометил-(мет)акрилат, диметиламіноетил(мет)акрилат, диметиламінопропіл(мет)акрилат, діетиламінометил(мет)акрилат, діетиламіноетил(мет)акрилат або діетиламінопропіл-(мет)акрилат, які можуть бути кватернізовані алкілгалідами.

У переважному варіанті здійснення винаходу поліакриламід має середню молекулярну масу в діапазоні 100,000-10,000,000 г/моль.

40 За бажанням до проби очищуваної води можна вводити інші добавки. Це можуть бути речовини для регулювання pH і флокулянти, що звичайно застосовуються, такі як хлорид поліалюмінію, хлорид заліза або сульфат алюмінію. Однак у переважному варіанті здійснення у способі очистки води за цим винаходом не використовуються які-небудь додаткові загальнозастосовні неорганічні флокулянти, такі як хлорид поліалюмінію, хлорид заліза або сульфат алюмінію.

50 У переважному варіанті здійснення винаходу додається також природний карбонат кальцію, який не був модифікований, як було описано вище.

Після завершення операції флокуляції виконується операція виділення флокульованого матеріалу з проби води з допомогою звичайних засобів виділення, відомих фахівцям в цій галузі, таких як осадження і фільтрація.

55 В альтернативному варіанті очищувана рідина переважно проходить крізь проникний фільтр, що містить природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею і здатний за рахунок ситового ефекту затримувати на поверхні фільтра забруднюючі речовини при проходженні рідини через фільтр під дією сили тяжіння, і/або вакууму, і/або тиску. Цей спосіб називається «поверхнева фільтрація».

У ще одній переважній технології, відомій під назвою «об'ємне фільтрування», фільтрувальний засіб, що включає певну кількість звивистих проходів змінного діаметра і конфігурації, затримує забруднення за рахунок молекулярних і/або електричних сил, адсорбуючи забруднюючі речовини природним карбонатом кальцію з модифікованою

5 поверхнею, присутнім всередині згаданих проходів, і/або за рахунок ситового ефекту, затримуючи частинки забруднюючих речовин, якщо вони занадто крупні для того, щоб пройти крізь всю товщину шарів фільтра.

Крім того, технології об'ємної фільтрації та поверхневої фільтрації можуть комбінуватися, для чого шар об'ємного фільтра розміщується на поверхневому фільтрі; така конфігурація

10 забезпечує ту перевагу, що ті частинки, які могли б заклинити отвори у поверхневому фільтрі, затримуються шаром об'ємного фільтра.

Один з варіантів розміщення шару об'ємного фільтра на поверхневому фільтрі - суспендувати флокулюючий засіб у рідині, що фільтрується, після відстоювання злити рідину через фільтр, не переносючи на фільтр головної маси осаду, таким чином, що він коагулює всі

15 або частину забруднюючих речовин на поверхні фільтра, формуючи таким чином шар об'ємного фільтра. Такий спосіб відомий під назвою «алювіальна система фільтрації». За бажанням, перш ніж почати алювіальну фільтрацію, на поверхневому фільтрі можна створити перший шар матеріалу об'ємного фільтра.

Відповідно до іншого аспекту цього винаходу створено композиційний матеріал, який містить

20 природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею, як визначено вище, і принаймні один з забруднюючих речовин, описаних вище, зокрема неорганічні забруднюючі речовини, такі як іони важких металів, органічні забруднюючі матеріали, в тому числі ендокринні руйнівники, і/або мікроорганізми.

Додатково композиційний матеріал переважно містить полімерний флокулянт, визначений

25 вище, і активоване вугілля, згідно з наведеним вище визначенням.

Коли природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею застосовується у сполученні з полімерним флокулянтом, як визначено вище, зокрема з поліакриламідним флокулянтом, як визначено вище, несподівано виявилось, що можна отримати флокульований матеріал

30 підвищеної щільності при збереженні високої ефективності флокуляції.

Якщо флокульований матеріал виділяється з води фільтрацією, то композиційний матеріал може бути присутній у формі фільтраційного осаду.

Нижче наводиться докладний опис винаходу за допомогою прикладів, які не обмежують об'єму цього винаходу.

Приклади

Методи вимірювання

Середній діаметр зерен (d50)

Середній діаметр зерен і розподілення середнього діаметра визначають за допомогою методу осадження, тобто гравіметричним дослідженням характеру осідання. Вимірювання

40 виконують з допомогою Седіграфа™ 5100 фірми Мікротронікс. Метод і засіб вимірювання відомі фахівцям у цій галузі і широко застосовуються для визначення розміру зерен наповнювачів і барвників. Вимірювання виконують у водному середовищі 0,1%-го розчину (за масою) $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Зразки подрібнюють з використанням високошвидкісного міксера і ультразвуку.

Питома площа поверхні

Питому площу поверхні вимірюють за методом БЕТ згідно з ISO 9277 з допомогою азоту.

Зневоднення згідно з «Методом ситового аналізу»

Пробу водної суспензії, взятої, наприклад з міської станції очистки стічних вод, обробляють флокулянтом(ами), який випробується. Після обробки флокулянтом пробу суспензії фільтрують і зневоднюють на металевому ситі з отворами розміром 200 μm . Визначають час, потрібний для

50 зневоднення даної кількості фільтрату, і прозорість води, що проходить крізь фільтр. Значення прозорості зчитують на шкалі від 0 до 46, причому 46 позначає найвищий рівень прозорості.

Тип і кількість забруднюючих речовин

Тип і кількість забруднюючих речовин, присутніх у пробах води перед і після очистки за допомогою способу за цим винаходом, визначали з допомогою вимірювального пристрою Optima 3200 XL ICP-OES фірми Perkin-Elmer. Проби аналізували безпосередньо після

55 проведення очистки карбонатом кальцію з модифікованою поверхнею.

Каламутність

Каламутність проб води вимірювали за допомогою турбідиметра Nach 2100P Iso.

pH суспензії

pH водної суспензії вимірюють за допомогою стандартного pH-метра.

Пористість всередині частинок за допомогою ртутної порометрії

60

З суспензій природного карбонату кальцію з модифікованою поверхнею виготовили бруски. Бруски формують, прикладаючи постійний тиск до суспензії/шламоподібної суміші протягом кількох годин для видалення води фільтрацією крізь дрібнопористий мембранний фільтр 0,025 μm , в результаті чого отримують компактні бруски наповнювача. Бруски видаляють з апарата і висушують у термошафі при 80°C протягом 24 годин.

Після сушки окремі наважки з кожного блоку брусків досліджувались методом ртутної порометрії. Були виміряні такі характеристики, як пористість і розподілення за розмірами пор з допомогою ртутного порозиметра Autopore IV, який випускається фірмою Micromeritics. Максимальний прикладений тиск ртуті - 414 МПа, еквівалентний діаметру критичного перерізу Лапласа 0,004 μm (тобто $\sim\text{nm}$). Вимірювання з допомогою ртутного порозиметра коректували у відношенні стиснення ртуті, розширення пенетрометра та стисливості твердої фази зразка. Докладніше методи вимірювання описані в Transport in Porous Media (2006) 63: 239-259.

Приклад 1

У прикладі 1 визначається поглинальна здатність природного карбонату кальцію з модифікованою поверхнею у відношенні різних важких металів.

500 г розчину важкого металу, що містить по 5 mg/m^3 кадмію, хрому, міді, ртуті, нікелю і свинцю, перемішували протягом 15 хвилин з 3%-ним (w/w%) природним карбонатом кальцію з модифікованою поверхнею. Розчин залишали на 24 години при рН 11,5, і верхню рідку фазу аналізували методом іонної хроматографії (іонний хроматограф DionexDX 120).

Природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею готували таким чином:

Тонко розмелений природний карбонат кальцію з заводу Омей, Франція, суспендували для отримання суспензії, що містить приблизно 16% сухої речовини за масою. Утворену таким чином шламоподібну суміш обробляли шляхом повільного додавання фосфорної кислоти при температурі приблизно 55°C, достатній для створення продукту, який має питому площу поверхні БЕТ 35 m^2/g відповідно до стандарту ISO 9277 і приблизний середньочисловий діаметр 10 мікрметрів, оцінений зі сканованих зображень, отриманих за допомогою растрового електронного мікроскопа LEO 435 VPe.

Результати наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Очистка розчину іонів важких металів природним карбонатом кальцію з модифікованою поверхнею

	Кількість кадмію (mg/m^3)	Кількість хрому (mg/m^3)	Кількість міді (mg/m^3)	Кількість ртуті (mg/m^3)	Кількість нікелю (mg/m^3)	Кількість свинцю (mg/m^3)
Неочищений розчин	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Розчин після очистки	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,5	<0,1
Осад, отриманий після очистки	2,6	2,5	3,2	2,1	3,7	2,6

Очевидно, що природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею здатний дуже ефективно зменшувати вміст кадмію, хрому, міді, ртуті і свинцю. З первинно розчинених 5 mg/m^3 в очищеній пробі було уловлено менш ніж 0,1 mg/m^3 . Що стосується нікелю, то з вихідної кількості 5 mg/m^3 було адсорбовано, а отже, видалено з розчину, 90% цього металу.

Приклад 2

У прикладі 2 визначається поглинальна здатність природного карбонату кальцію з модифікованою поверхнею для мікроорганізмів.

Використовували дріжджову суспензію 100 mg/m^3 з кількістю мікроорганізмів, що дорівнює $6 \cdot 10^5$ КУО/см³. У першому експерименті дріжджову суспензію фільтрували крізь голубий стрічковий паперовий фільтр. У другому експерименті суспензію фільтрували крізь шар природного карбонату кальцію з модифікованою поверхнею; діаметр шару 90 мм, товщина 30 мм.

Природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею готували таким чином:

піддавали випробуванню два зразка і отримали однакові результати, різниця між якими коливається в межах 0,5%.

Перший карбонат кальцію з модифікованою поверхнею:

Тонко розмелений природний карбонат кальцію із заводу Омей, Франція, суспендували для отримання суспензії, що містить приблизно 16% сухої речовини за масою. Утворену таким чином шламоподібну суміш очищали шляхом повільного додавання фосфорної кислоти при температурі приблизно 55°C, достатній для створення продукту, який має питому площу поверхні БЕТ 35 м²/г відповідно до стандарту ISO 9277 і приблизний середньочисловий діаметр 10 мікрметрів, визначений з сканованих зображень, отриманих з допомогою растрового електронного мікроскопа LEO 435 VPe.

Другий карбонат кальцію з модифікованою поверхнею:

Тонко розмелений природний карбонат кальцію від Мольде, Норвегія, суспендували для отримання суспензії, що містить приблизно 16% сухої речовини за масою. Утворену таким чином шламоподібну суміш очищали шляхом повільного додавання фосфорної кислоти при температурі приблизно 55 °C, достатній для створення продукту, який має питому площу поверхні БЕТ 50 м²/г відповідно до стандарту ISO 9277 і приблизний середньочисловий діаметр 20 мікрметрів, визначений з сканованих зображень, отриманих з допомогою растрового електронного мікроскопа LEO 435 VPe.

Результати показані в таблиці 2.

Таблиця 2

Фільтрація дріжджової суспензії крізь різні фільтруючі матеріали

	Кількість мікроорганізмів у суспензії (КУО/мл)
Неочищена суспензія	6·10 ⁵
Суспензія після фільтрації крізь паперовий фільтр	6·10 ⁵
Суспензія після фільтрації крізь фільтруючий шар, виготовлений з природного карбонату кальцію з модифікованою поверхнею	7·10 ³

Результати свідчать про те, що застосування природного карбонату кальцію з модифікованою поверхнею зменшило кількість мікроорганізмів у 100 разів.

Приклад 3

У прикладі 3 річкову воду піддавали очистці способом згідно з цим винаходом. 100 мг/м³ природного карбонату кальцію і 4 мг/м³ хлориду поліалюмінію суспендували у пробі річкової води. Через дві хвилини флокульовані тверді часинки були відфільтровані, і фільтрат аналізували на вміст у ньому заліза та марганцю.

Природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею, який використовували у прикладі 3, готували таким чином:

Тонко розмелений природний карбонат кальцію з штату Вермонт, США, що містить 800 мг/м³ окису магнію та 2500 мг/м³ аніонного поліакрилатного диспергатора на еквівалентний грам сухого карбонату кальцію суспендували для отримання суспензії, що містить приблизно 16% сухого карбонату кальцію за масою. Утворену таким чином шламоподібну суміш очищали шляхом повільного додавання фосфорної кислоти при температурі приблизно 55°C, достатній для створення продукту, який має питому площу поверхні БЕТ 68 м²/г відповідно до стандарту ISO 9277 і середній діаметр зерен 10 мікрметрів, виміряний з допомогою Седіграфа™ 5100 фірми Мікромерітікс™.

Результати показані в таблиці 3.

Таблиця 3

Очистка річкової води природним карбонатом кальцію з модифікованою поверхнею

	Кількість заліза (мг/л)	Кількість марганцю (мг/л)
Проби річкової води перед очисткою	2,03	0,88
Проби річкової води після очистки	0,023	0,104

Результати ясно свідчать про те, що очистка природним карбонатом кальцію з модифікованою поверхнею зменшує кількість іонів важких металів, таких як залізо та марганець.

Приклад 4

Приклад стосується способу обробки води з шламових проб, які взяли з міської станції очистки стічних вод. До цих проб додали такі сполуки в різних кількостях:

(а) катіонний поліакриламід, який має катіонні мономерні ланки акрилової кислоти; поліакриламід виробляється під торговою маркою Praestol™ 857 BS,

5 (b) поліакриламід, згаданий в (а), у сполученні з хлоридом заліза(III). FeCb знаходиться у вигляді 10%-ного (за об'ємом) водного розчину,

(с) поліакриламід, згаданий в (а), у сполученні з природним карбонатом кальцію з модифікованою поверхнею.

Природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею готували таким чином:

10 Тонко розмелений природний карбонат кальцію з штату Вермонт, США, що містить 800 мг/м³ окису магнію та 2500 мг/м³ аніонного поліакрилатного диспергатора на еквівалентний грам сухого карбонату кальцію суспендували для отримання суспензії, що містить приблизно 16% сухого карбонату кальцію за масою. Утворену таким чином шламоподібну суміш очищали шляхом повільного додавання фосфорної кислоти при температурі приблизно 55°C, достатній для створення продукту, який має питому площу поверхні BET 68 м²/г відповідно до стандарту ISO 9277 і середній діаметр зерен 10 мікрметрів, виміряний з допомогою Седіграфа™ 5100 фірми Мікромеріткс™.

15 Продукт піддали сушці розпиленням з допомогою розпилювальної сушарки Mobil Minor від Niro A/S.

20 Кожну пробу вимірювали методом ситового аналізу, описаним вище, і визначали час зневоднення фільтрату, а також прозорість води, що проходить крізь фільтр.

Результати показані в таблиці 4.

Таблиця 4

Зневоднення згідно з методом ситового аналізу

	Час зневоднення, с	Прозорість	Час зневоднення, с	Прозорість	Час зневоднення, с	Прозорість	Час зневоднення, с	Прозорість
	з доданою кількістю ПАА 4,5 кг/т сухої речовини		з доданою кількістю ПАА 4,8 кг/т сухої речовини		з доданою кількістю ПАА 5,2 кг/т сухої речовини		з доданою кількістю ПАА 5,5 кг/т сухої речовини	
Поліакриламід, без попередньої очистки	83	6	38	10	25	19	17	34
ПАА з 1 кг FeCl ₃ /м ³ шламу	16	46	12	46	11	46	10	46
ПАА з 1 кг карбонату кальцію з модиф. поверхнею/м ³ шламу	26	5	22	16	18	26	17	46
ПАА з 2 кг - FeCl ₃ /м ³ шламу	18	46	14	46	12	46	9	46
ПАА з 2 кг карбонату кальцію з модиф. поверхнею/м ³ шламу	22	46	18	46	17	46	14	46

25 Результати свідчать про те, що природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею у сполученні з полімерним флокулянт, таким як поліакриламід, являє собою ефективну флокулюючу систему, порівнянну з широко застосовуваними флокулюючими системами, такими як хлорид заліза(III) у сполученні з поліакриламідом.

Приклад 5

30 Приклад стосується способу очистки води з шламових проб, які взяли з міської станції очистки стічних вод. До цих проб додали такі сполуки в різних кількостях:

(а) катіонний поліакриламід, який має катіонні мономерні ланки акрилової кислоти; поліакриламід виробляється під торговою маркою Praestol™ 853 BS,

35 (b) поліакриламід, згаданий в (а), у сполученні з хлоридом заліза(III). FeCl₃ знаходиться у вигляді 10%-ного (за об'ємом) водного розчину,

(с) поліакриламід, згаданий в (а), у сполученні з природним карбонатом кальцію з модифікованою поверхнею.

Природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею готували як описано вище у прикладі 4.

- 5 Кожну пробу вимірювали методом ситового аналізу, описаним вище, і визначали час зневоднення фільтрату, а також прозорість води, що проходить крізь фільтр.

Результати показані в таблиці 5.

Таблиця 5

Зневоднення згідно з методом ситового аналізу

	Час зневоднення, с	Прозорість	Час зневоднення, с	Прозорість	Час зневоднення, с	Прозорість
	з доданою кількістю ПАА 4,8 кг/т сухої речовини		з доданою кількістю ПАА 5,2 кг/т сухої речовини		з доданою кількістю ПАА 5,5 кг/т сухої речовини	
Поліакриламід, без попередньої очистки	40	16	25	21	17	26
ПАА з 0,5 кг FeCl ₃ /м ³ шламу	16	20	18	27	16	32
ПАА з 0,5 кг карбонату кальцію і модиф. поверхнею/м ³ шламу	32	18	23	22	20	26
ПАА з 2 кг FeCl ₃ /м ³ шламу	10	46	9	46	8	46
ПАА з 2 кг карбонату кальцію з модиф. поверхнею/м ³ шламу	24	28	19	33	14	46

- 10 Результати свідчать про те, що природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею у сполученні з полімерним флокулянт, таким як поліакриламід, являє собою ефективну флокулюючу систему, порівнянну з широко застосовуваними флокулюючими системами, такими як хлорид заліза(III) у сполученні з поліакриламідом.

Приклад 6

- 15 Приклад стосується способу обробки води, взятої з глинистих суспензій. Ці проби глинистих суспензій обробляли флокулянт хлоридом заліза(III), природним карбонатом кальцію з модифікованою поверхнею, який був приготований у присутності солі кремнієвої кислоти і стабілізований катіонним диспергатором (скорочено КК1), і природним карбонатом кальцію з модифікованою поверхнею без диспергатора (скорочено КК2) в зазначеному порядку. В деяких експериментах додатково використовували флокулянт поліакриламід, ПАА1 або ПАА2.

У кожній пробі вимірювали такі властивості:

- (i) каламутність розчину після осадження,
- (ii) час, потрібний для досягнення кінцевого значення каламутності,
- (iii) масу, об'єм і щільність фільтраційного осаду.

- 25 Природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею КК1 готували таким чином:

Суспензію з високим вмістом твердих частинок тонко подрібненого природного карбонату кальцію з штату Вермонт, США, розводять до отримання суспензії, що містить приблизно 20% за масою сухої речовини. Потім утворену таким чином шламоподібну суміш очищають шляхом повільного одночасного додавання фосфорної кислоти та силікату натрію при температурі приблизно 55°C. Отримують шламоподібну суміш з вмістом 19 % за масою сухої речовини продукту, що має питому площу поверхні БЕТ 55 м²/г і середній діаметр зерен 1,5 μм, виміряний за допомогою Седіграфа™ 5100 фірми Мікромеріткс™.

Потім шламоподібну суміш зневоднюють до 32% сухої речовини за масою, і після цього диспергують з використанням катіонного диспергатора.

Природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею КК2 готували таким чином:

Суспензію з високим вмістом твердих частинок тонко подрібненого природного карбонату кальцію з заводу Омей, Франція, суспендують до отримання суспензії, що містить приблизно 20% за масою сухої речовини. Потім утворену таким чином шламopodobну суміш очищають шляхом повільного додавання фосфорної кислоти при температурі приблизно 55°C. Отримують суспензію продукту, що має питому площу поверхні БЕТ 41 м²/г відповідно до стандарту ISO 9277, середній діаметр зерен 1,5 μм, виміряний з допомогою Седіграфа™ 5100 фірми Мікромеріткс™.

Поліакриламід ПАА1 є катіонним флокулянтом, позитивний заряд вводиться катіонними ланками похідних акриламідів. ПАА1 продається під торговою маркою PRAESTOL[®]611.

Поліакриламід ПАА2 є середньоаніонним флокулянтом, який продається під торговою маркою PRAESTOL[®]2540.

Результати показані в таблиці 6.

Таблиця 6

Очистка глинистої суспензії

	Первинна + вторинна добавки	КК1 (кг/т сух.)	КК2 (кг/т сух.)	FeCl ₃ (кг/т сух.)	ПАА1 (кг/т сух.)	ПАА2 (мл)	Каламутність				ПАА2 (кг/т сух.)	Співвідношення первинної і вторинної добавок	Каламутність	Час (хв:с)			Маса (г)	Об'єм (мл)	Густина
							1	2	3	4				150 мл	100 мл	50 мл			
1						0	437	431	419	413			425						
2	КК1	67					24	22,2	22,2	21,7			23						
3	КК1+ПАА1	67			0,008		13,3	12,2	12,2	11,4		8000	12						
4	КК1+ПАА1	67			0,042		7,5	8,71	7,74	7,81		1600	8						
5	ПАА1				0,042		157	157	154	150			155						
6	КК1+ПАА1	67			0,042		26,6	23,5	24,2	20,2		1600	24						
7	КК1	67				0,5	12,7	14,9	14,1	13,2	0,042	1600	14						
8	FeCl ₃			33			93,3	92,1	91,1	94,4			93				58	56	1,04
9	FeCl ₃			67									Занадто каламутна, щоб вимірювати						
10	КК2+ПАА2		67			0,5	148	146	144	151	0,042	1600	147	0:52	1:45		40	43	0,93
11	КК2		67				350	344	353	347			349	3:24	6:47		58	58	1,00
12	КК2+ПАА1		67		0,042		170	163	165	158		1600	164	0:52	2:13	11:10	50	47	1,06
13	КК1	67					14,7	12,7	11,8	11,6			13	0:49	2:30		65	62	1,05
14	КК1+ПАА2	67				0,5	16	15,4	14,8	14,4	0,042	1600	15		0:20	3:00	49	46	1,06
15	КК1+ПАА1	33			0,042		28,7	28,4	28,3	27,9		800	28	0:50	2:01		49	48	1,03
16	КК1+ПАА2	33				0,5	29,8	28,2	28,5	28,4	0,042	800	29	0:13	0:36	4:00	48	45	1,07
17	FeCl ₃ +ПАА1			33	0,042		44	42,7	44,1	42		800	43	0:34	1:36		62	59	1,04
18	FeCl ₃ +ПАА2			33		0,5	60,9	61,3	59,3	59,4	0,042	800	60	1:15	2:30		62	60	1,03
19	FeCl ₃ +ПАА1			67	0,042							1600	Занадто каламутна, щоб вимірювати						
20	FeCl ₃ +ПАА2			67		0,5					0,042	1600	Занадто каламутна, щоб вимірювати						

КК1: Природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею, який готували в присутності солі кремнієвої кислоти і диспергували з допомогою катіонного диспергатора.

КК2: Природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею без диспергатора.

Первинну добавку (ККМП FeCl₃) додавали у кг на м³ шламу суміші (г/л шламу).

Початковий вміст твердих частинок становив 3%.

Густина розчину прийнята ~ 1 г/мл.

Результати, наведені в таблиці 6, свідчать про те, що застосування природного карбонату кальцію з модифікованою поверхнею, за бажанням у сполученні з флокулянтом поліакриламідом, суттєво зменшує каламутність при високій швидкості флокуляції (тобто швидкому досягненні кінцевого значення каламутності). Крім того, отримують фільтраційний осад невеликого об'єму (тобто з підвищеною щільністю), завдяки чому забезпечується суттєве зниження затрат на його розміщення.

Приклад 7

Приклад стосується способу обробки води, що надходить з коров'ячого гною. Проби коров'ячого гною обробляли флокулянт хлоридом заліза(III), природним карбонатом кальцію з модифікованою поверхнею, який був приготовлений у присутності солі кремнієвої кислоти і стабілізований катіонним диспергатором (скорочено КК1), і природним карбонатом кальцію з модифікованою поверхнею без диспергатора (скорочено КК2) в зазначеному порядку. В деяких експериментах додатково застосовували флокулянт поліакриламід, ПАА1 або ПАА2.

У кожній пробі вимірювали такі властивості:

(i) вміст твердих частинок,

- (ii) час, потрібний для відстоювання твердих частинок, що осіли,
(iii) масу та об'єм фільтраційного осаду.

Природні карбонати кальцію з модифікованою поверхнею КК1 і КК2 були приготовлені як описано вище у прикладі 6. Поліакриламідні флокулянти відповідають тим, що використовувалися у прикладі 6.

5

Результати наведені в таблиці 7.

Таблиця 7

Очистка коров'ячого гною

	Гній (г)	Тип перв. добавки	Втор. флок.	FeCl ₃ (кг/т сух.)	КК1 (кг/т сух.)	КК2 (кг/т сух.)	ПАА1 (кг/т)	ПАА2 (кг/т)	Віднош./ перв./втор. добавка	Тверді час- тинки	Об'єм осаду (мл)	Маса осаду (г)	Час
1	200	немає	н/д								200		неозброєним оком осідання не помітне
2	200	FeCl ₃	н/д	56						0,51%	150		осіло 50 мл за 13 хв., 100 - за 50 хв.
3	200	н/д	катіонний				5			0,51%	40,5	40,3	повне осідання за 4,5-5 хв.
4	200	КК1	н/д		111					0,69%	34	33,9	повне осідання за 4,5-5 хв.
5	200	КК1	катіонний		111		5		22	0,46%	44	43,9	майже повне осідання за 25 с
6	200	КК1	аніонний		111			5	22	0,53%	37	36,7	майже повне осідання за 2 хв.
7	200	FeCl ₃	н/д	111						0,60%	162	163,4	за 15 хв. осіло лише біля 20-30 мл
8	200	FeCl ₃	катіонний	111			5		22	0,68%	103	103,2	осіло 50 мл за 5,5 хв., 100 - за 15 хв.
9	200	FeCl ₃	катіонний	56			5		11	0,38%	106	107	осіло - 100 мл за 1-2 хв., але після цього змін не було
10	200	FeCl ₃	катіонний	28			5		6	0,34%	78	77,7	осіло до кінцевого значення приблизно за 1 хв.
11	200	КК1	катіонний		111		5		22	0,38%	54	53,4	осіло майже до кінцевого значення приблизно за 2 хв.
12	200	КК1	катіонний			111	5		22	0,41%	53	54,6	осіло майже до кінцевого значення приблизно за 2 хв.
13	200	КК1	катіонний		56		5		11	0,49%	55	56,4	осіло майже до кінцевого значення приблизно за 1 хв.
14	200	КК1	катіонний			56	5		11	0,47%	40	39,3	осіло майже до кінцевого значення приблизно за 20 с

Початковий вміст твердих частинок становив 1,79%.

10

Додавали 3,6 г 0,5%-ного диспергатора кожний раз 200 г 1,79%-ного матеріалу $0,01 = 3,6 \cdot 0,005 / (200 - 0,179) = 0,0050$ г/г = 5 кг/т.

Результати свідчать про те, що природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею забезпечує ефективну флокуляцію при високій швидкості осідання. Крім того, суттєво знижується об'єм фільтраційного осаду.

15

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб очистки води, в якому природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею приводять в контакт з очищуваною водою, причому природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею є продуктом реакції природного карбонату кальцію з кислотою і двоокисом вуглецю, який утворюється *in situ* шляхом обробки кислотою і/або доставляється з зовнішніх джерел, і причому природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею готують як водну суспензію з рН, більшим ніж 6,0, виміряним при 20 °С, а також після додавання природного карбонату кальцію з модифікованою поверхнею до очищуваної води додають полімерний флокулянт.
2. Спосіб за п. 1, в якому природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею готується як водна суспензія з рН, більшим ніж 6,0, краще більшим ніж 7,0 і найкраще таким, що дорівнює 7,5, виміряним при 20 °С.
3. Спосіб за п. 1 або 2, в якому природний карбонат кальцію вибирають з мармуру, кальциту, крейди, доломіту, вапняку або їх сумішей.
4. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому кислота при 25 °С має значення K_{D_a} , яке менше або дорівнює 2,5.
5. Спосіб за п. 4, в якому кислота при 25 °С має значення K_{D_a} , яке менше або дорівнює 0.
6. Спосіб за п. 5, в якому кислота являє собою сірчану кислоту, соляну кислоту або їх суміші.
7. Спосіб за п. 4, в якому кислота при 25 °С має значення K_{D_a} , що дорівнює 0-2,5.
8. Спосіб за п. 7, в якому кислота являє собою H_2SO_3 , HSO_4^- , H_3PO_4 , щавлеву кислоту або їх суміші.
9. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому природний карбонат кальцію вступає в реакцію з кислотою та/або двоокисом вуглецю у присутності щонайменше однієї сполуки, вибраної з групи, що складається з солі кремнієвої кислоти, окису кремнію, гідроокису алюмінію, лужноземельного алюмінату, окису магнію або їх сумішей.
10. Спосіб за п. 9, в якому щонайменше одну сіль кремнієвої кислоти вибирають з силікату алюмінію, силікату кальцію або силікату лужноземельного металу.
11. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею має питому площу поверхні від $5 \text{ м}^2/\text{г}$ до $200 \text{ м}^2/\text{г}$, виміряну за допомогою азоту методом БЕТ згідно з ISO 9277.
12. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею має середній діаметр зерен від 0,1 до 50 $\mu\text{м}$, виміряний седиментаційним методом.
13. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею має пористість всередині частинок в діапазоні від 20 % за об'ємом до 40 % за об'ємом, виміряну методом ртутної порометрії.
14. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею додають до очищуваної води у вигляді водної суспензії, за бажанням стабілізованої диспергатором.
15. Спосіб за п. 14, в якому природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею стабілізують катіонним диспергатором і в якому природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею приготований з мармуру у присутності щонайменше однієї солі кремнієвої кислоти.
16. Спосіб за будь-яким з пунктів 1-13, в якому природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею суспендують в очищуваній воді у формі порошку і/або у формі гранул.
17. Спосіб за будь-яким з пунктів 1-13, в якому очищувану воду приводять у контакт з природним карбонатом кальцію з модифікованою поверхнею шляхом об'ємної фільтрації, поверхневої фільтрації та/або алювіальної фільтрації.
18. Спосіб за п. 1, в якому полімерний флокулянт є аніонним.
19. Спосіб за п. 1, в якому полімерний флокулянт є катіонним.
20. Спосіб за будь-яким з пунктів 1-19, в якому полімерним флокулянтом є поліакриламід.
21. Спосіб за п. 20, в якому поліакриламід має середню молекулярну масу M_w в діапазоні від 100,000 г/моль до 10,000,000 г/моль.
22. Спосіб за п. 20 або 21, в якому поліакриламід має загальний негативний заряд і містить співмономерні ланки, отримані з (мет)акрилової кислоти.
23. Спосіб за п. 20 або 22, в якому поліакриламід має загальний позитивний заряд і містить співмономерні ланки, отримані з аміноалкіл(мет)акрилатів.
24. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому рН очищуваної води регулюють таким чином, щоб перед приведенням води у контакт з природним карбонатом кальцію з модифікованою поверхнею він був більшим ніж 6,5.

25. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому воду, що повинна бути очищена, вибирають з промислових стічних вод, питної води, міських стічних вод, стічних вод пивоварних підприємств або інших підприємств по виробництву напоїв або стічних вод підприємств целюлозно-паперової промисловості.
- 5 26. Спосіб за п. 25, в якому очищувана вода містить сполуки важких металів і/або органічні забруднюючі речовини.
27. Спосіб за п. 25 або 26, в якому очищувана вода містить мікроорганізми.
28. Спосіб за будь-яким з пунктів 25-27, в якому очищувана вода містить щонайменше одну сполуку, вибрану з поліциклічних сполук, холестерин і/або ендокринні руйнівники.
- 10 29. Спосіб за п. 28, в якому природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею застосовується у сполученні з активованим вугіллям.
30. Застосування природного карбонату кальцію з модифікованою поверхнею за будь-яким з пунктів 1-17, в якому природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею застосовується у поєднанні з полімерним флокулянтном за будь-яким з пунктів 1-23, для очистки води.
- 15 31. Композиційний матеріал, одержаний за способом відповідно до будь-якого з пп. 1-29, який містить природний карбонат кальцію з модифікованою поверхнею за будь-яким з пп. 1-17 і щонайменше одну з забруднюючих речовин за будь-яким з пп. 26-28, і додатково містить полімерний флокулянт за будь-яким з пп. 1-23 і/або активоване вугілля, причому зазначену щонайменше одну із забруднюючих речовин вибирають із сполук важких металів,
- 20 мікроорганізмів, поліциклічних сполук, холестерину та ендокринних руйнівників.

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

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

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