



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109153590 A

(43)申请公布日 2019.01.04

(21)申请号 201780025944.6

(22)申请日 2017.04.24

(30)优先权数据

16167585.5 2016.04.28 EP

62/332,020 2016.05.05 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.10.26

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2017/059665 2017.04.24

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/186645 EN 2017.11.02

(71)申请人 OMYA国际股份公司

地址 瑞士奥夫特林根

(72)发明人 M·普菲特 P·雅吉

D·E·吉拉德 J·舍尔科普夫

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

代理人 张力更

(51)Int.Cl.

C02F 11/143(2019.01)

C02F 1/52(2006.01)

C02F 1/56(2006.01)

权利要求书2页 说明书27页

(54)发明名称

经表面处理的矿物材料及其在水净化中的
用途

(57)摘要

本发明涉及用于增加水性污泥和/或沉积物的
固体含量的方法,经表面处理的矿物材料用于
增加污泥和/或沉积物的固体含量的用途,以及
通过所述方法可获得的包含经表面处理的矿物
材料及杂质的复合材料。

1. 用于增加水性污泥和/或沉积物的固体含量的方法,包括以下步骤:

- a) 提供包含杂质的待脱水的水性污泥和/或沉积物;
- b) 提供至少一种经表面处理的矿物材料,其中该矿物材料在进行表面处理之前具有0.05g/mL至0.80g/mL的干燥粉末的根据ISO 787/11标准方法测量的振实堆密度,并且其中该矿物材料通过向该矿物材料提供阳离子电荷的材料进行表面处理;
- c) 使步骤a)的污泥和/或沉积物与步骤b)的该至少一种经表面处理的矿物材料接触,以获得经表面处理的矿物材料和杂质的复合材料,以及;
- d) 从包含步骤c)的复合材料的污泥和/或沉积物中去除水。

2. 根据权利要求1的方法,其中步骤a)的污泥和/或沉积物选自污泥如港口污泥,河流污泥,滨海污泥或者消化污泥,采矿污泥,市政污泥,土木工程污泥,钻探泥浆,来自石油钻井的污泥,来自酿酒厂或者其他饮料工业的废水或者工艺水,在造纸工业、染料工业、油漆工业或者涂料工业中的废水或者工艺水,农业废水,屠宰场废水,皮革工业废水以及皮革鞣制工业。

3. 根据权利要求1或2的方法,其中步骤b)的该至少一种经表面处理的矿物材料包括含碳酸镁和/或碳酸钙的矿物材料和/或含铝或者铝硅酸盐的矿物材料和/或页硅酸盐,并且优选地选自浮石、火山渣、凝灰岩、MCC、高岭土、膨润土、矾土、铝土矿、石膏、碳酸镁、珍珠岩、白云石、硅藻土、碳酸钙镁石、菱镁矿、勃姆石、坡缕石、云母、蛭石、水滑石、水辉石、埃洛石、三水铝矿、高岭石、蒙脱石、伊利石、绿坡缕石、合成粘土、海泡石、水菱镁矿、沸石及其混合物,更优选地选自MCC、碳酸钙镁石、珍珠岩、水菱镁矿、沸石、膨润土及其混合物,并且最优选地选自水菱镁矿、沸石及其混合物。

4. 根据权利要求1至3中任一项的方法,其中:

- a) 该至少一种经表面处理的矿物材料的矿物材料粒子在进行表面处理之前具有在1.0 μm 和300 μm 之间、优选地在1 μm 和200 μm 之间、更优选地在2 μm 和50 μm 之间、甚至更优选地在3 μm 和30 μm 之间,并且最优选地在4 μm 和25 μm 之间的重量中值粒径 d_{50} 值;和/或
- b) 该至少一种经表面处理的矿物材料的矿物材料在进行表面处理之前具有0.07g/mL至0.60g/mL、优选为0.08g/mL至0.40g/mL,并且最优选地为0.10g/mL至0.20g/mL的干燥粉末的根据ISO 787/11标准方法测量的振实堆密度;和/或
- c) 该至少一种经表面处理的矿物材料的矿物材料粒子在进行表面处理之前具有1至800 m^2/g 、更优选地为20至500 m^2/g 、甚至更优选地为30至300 m^2/g 、并且最优选地为30至150 m^2/g 的比表面积。

5. 根据权利要求1至4中任一项的方法,其中该至少一种经表面处理的矿物材料的表面处理包含向该矿物材料提供阳离子电荷的至少一种材料,该至少一种材料选自一价、二价或者三价阳离子,阳离子型聚合物及其混合物。

6. 根据权利要求5的方法,其中该阳离子型聚合物包括以下这样的聚合物:该聚合物

- a) 具有在1mEq/g和15mEq/g的范围内、更优选地在2.5mEq/g和12.5mEq/g的范围内,并且最优选地在5mEq/g和10mEq/g的范围内正电荷密度;和/或
- b) 其中至少60%、优选地至少70%、更优选地至少80%、甚至更优选地至少90%、并且最优选地等于100%的单体单元具有阳离子电荷;和/或
- c) 具有低于1,000,000g/mol、更优选地为50,000至750,000g/mol、甚至更优选地为50,

000至650,000g/mol、并且最优选地为100,000至300,000g/mol的重均分子量 M_w ；和/或

d) 为基于选自以下的单体单元的均聚物：二烯丙基二烷基铵盐，叔胺和季铵化胺，季铵化亚胺，丙烯酰胺，甲基丙烯酰胺，N,N-二甲基丙烯酰胺，丙烯酸，甲基丙烯酸，乙烯基磺酸，乙烯基吡咯烷酮，丙烯酸羟乙酯，苯乙烯，甲基丙烯酸甲酯以及乙酸乙烯酯，优选二烯丙基二烷基铵盐以及丙烯酸；或者

e) 为基于选自二烯丙基二烷基铵盐和甲基丙烯酸的单体单元和选自以下的共聚单体单元的共聚物：丙烯酰胺，甲基丙烯酰胺，N,N-二甲基丙烯酰胺，丙烯酸，甲基丙烯酸，乙烯基磺酸，乙烯基吡咯烷酮，丙烯酸羟乙酯，苯乙烯，甲基丙烯酸甲酯，乙酸乙烯酯及其混合物，优选地，该单体单元选自二烯丙基二烷基铵盐以及甲基丙烯酸并且该共聚单体单元选自丙烯酰胺以及丙烯酸。

7. 根据权利要求5的方法，其中该一价、二价或者三价阳离子选自 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 及其混合物。

8. 根据权利要求1至7中任一项的方法，其中该矿物材料的可及表面积的至少0.1%、优选0.2%-50%、更优选0.5%-30%、甚至更优选0.7%-20%并且最优选1.0%-10%利用向该矿物材料提供阳离子电荷的该至少一种材料进行表面处理。

9. 根据权利要求1至8中任一项的方法，其中该方法进一步包括步骤e)：使步骤a) 或者c) 的待脱水的污泥和/或沉积物与至少一种聚合物型絮凝助剂接触。

10. 根据权利要求9的方法，其中步骤e) 的聚合物型絮凝助剂具有

a) 在100,000至10,000,000g/mol的范围内、优选地在300,000至5,000,000g/mol的范围内、更优选地在300,000至1,000,000g/mol的范围内、并且最优选地在300,000至800,000g/mol的范围内的重均分子量 M_w ；和/或

b) 为非离子型的或者离子型的，优选地为选自以下的阳离子型或者阴离子型聚合物：聚丙烯酰胺、聚丙烯酸酯、聚(二烯丙基二甲基氯化铵)、聚乙烯亚胺、多胺、淀粉及其混合物。

11. 根据权利要求1至10中任一项的方法，其中通过过滤、沉降和/或离心并且优选地通过过滤进行步骤d)。

12. 根据权利要求1至11中任一项的方法，其中该方法进一步包括在步骤d) 之前、优选地在步骤c) 之后添加阴离子型聚合物的步骤。

13. 经表面处理的矿物材料用于增加污泥和/或沉积物的固体含量的用途，其中该矿物材料在进行表面处理之前具有0.05g/mL至0.80g/mL的干燥粉末的根据ISO 787/11标准方法测量的振实堆密度，并且其中该矿物材料通过向该矿物材料提供阳离子电荷的材料进行表面处理。

14. 通过根据权利要求1至12中任一项的方法可获得的包含经表面处理的矿物材料和杂质的复合材料。

15. 根据权利要求14的复合材料，其在从该污泥和/或沉积物过滤之后并且在干燥之前具有基于该复合材料的总重量计为少于90%重量、优选地低于80%重量、并且更优选地低于60%重量、甚至更优选地低于50%重量并且最优选地低于30%重量的水含量。

经表面处理的矿物材料及其在水净化中的用途

技术领域

[0001] 本发明涉及用于增加水性污泥和/或沉积物的固体含量的方法,经表面处理的矿物材料用于增加污泥和/或沉积物的固体含量的用途,以及通过所述方法可获得的包含经表面处理的矿物材料及杂质的复合材料。

背景技术

[0002] 水污染已在全世界范围内造成了严重的问题。在这方面,水污染被认为是在发展中国家以及与此种污染问题持续斗争的工业化国家中死亡和疾病的主要原因。通常,水、污泥及沉积物在受到人为污染物损害并且不支持人类使用(例如充当饮用水)和/或对水生和/或陆生植物群和动物群具有负面影响时被称为是受污染的。

[0003] 导致水、污泥和沉积物受到污染的特定污染物或者杂质包括多种化学物质、病原体以及物理或者感觉变化如升高的温度、臭味和变色。在这方面,该化学污染物可包括有机物质以及无机物质。特别地,许多的无机成分也可以是天然存在的(钙盐、钠盐、锰盐等),致使它们的浓度经常是确定何者为天然水、污泥或者沉积物成分以及何者为污染物的关键。这种水、污泥或者沉积物污染的来源典型地源自城市废水或者市政废水或者工业废水。但是,污染物和杂质可进入到天然水循环中,并且因此,包含污染物或者杂质的水、污泥和/或沉积物例如可为湖水,河水,盐性水(salty water)如半咸水(brackish water)、咸水(saline water)或者卤水(brine),污泥如港口污泥、海洋污泥或者滨海污泥或者来自土木工程的悬浮沉积物如钻探泥浆或者褐煤污泥。

[0004] 在本领域中已提出几种用于受污染的水的净化和/或污泥和/或悬浮沉积物的脱水的方法。例如,一种方法涉及絮凝剂的添加以去除污染物或者至少减少污染物的量,所述污染物例如是微细固体、微生物以及溶解的无机和有机材料。絮凝是指其中已溶解化合物和/或胶体粒子以絮凝物或者“薄片”形式从溶液中去的过程。该术语也用于指使得微细微粒结块在一起成为絮凝物的过程。

[0005] 絮凝剂或者絮凝试剂是用于在水(尤其是废水)或者污泥和/或沉积物处理方法中以促进絮凝的化学品。

[0006] 许多絮凝剂是多价阳离子如铝、铁、钙或者镁。这些带正电荷离子与带负电荷粒子和分子相互作用以降低聚集障碍。此外,在适当的pH及其他条件下,许多这些化学品与水反应形成不溶性氢氧化物,当其沉淀时连接在一起形成长链或者网眼,物理性地将小粒子捕获进较大的絮凝物中。

[0007] 使用的常见絮凝剂或者凝结剂为硫酸铝或者聚氯化铝(PAC)。硫酸铝与水反应形成氢氧化铝的絮凝物。利用铝化合物的凝结可在成品水中留下铝残留物,其在高浓度时对人类是有毒的。在聚氯化铝(PAC)的溶液中,铝离子已形成到由通过氧原子桥接的离子簇构成的聚合物中。PAC例如用于褐色饮用水的处理,该褐色饮用水包含有机材料如树叶和/或无机材料如导致褐色变色的铁和锰化合物。但是,PAC通常不足以从水中去除所有的褐色变色。

[0008] 氯化铁(III)是另一种常见凝结剂。铁(III)凝结剂在比硫酸铝更宽的pH范围内工作,但对许多水源水是无效的。利用铁化合物的凝结典型地在成品水中留下铁的残留物。这可给水带来轻微的味道,并且可导致瓷固定装置上带褐色的斑。此外,氯化铁(III)在水处理系统中带来腐蚀风险。

[0009] 基于高比表面积的水处理用的其他熟知的絮凝剂(如活性炭或者膨润土)具有通常的缺点,即在吸附从介质中待去除的物质之后,它们非常难分离,这归因于它们的细碎状态。

[0010] 另一种策略涉及聚合物型絮凝助剂的使用。已知的聚合物型絮凝助剂是聚丙烯酰胺。但是,此方法的一个问题在于这些聚合物型絮凝助剂通常以大程度过剂量,以确保待处理水中的所有微细固体粒子均团聚。因而,在已絮凝材料从水相中分离之后,由于使用的聚合物型絮凝助剂的高用量,滤液中聚丙烯酰胺的含量通常增加。但是,由于存在与含聚合物型絮凝助剂(并且尤其是聚丙烯酰胺)的水有关的严重环境问题,该滤液本质上不能容易地被处置,并且因而需要进一步消耗时间和成本的净化步骤以从滤液中去除聚合物型絮凝助剂。

[0011] 另一种方法涉及经表面处理的碳酸钙的用途,其中该碳酸钙的可及表面积的至少一部分被包含至少一种阳离子型聚合物的涂层覆盖,就如EP 2589430或者WO 2014/180631中所公开的。在CA 2734310中公开了具有系留聚合物的锚定粒子的用途。在EP 0273335中公开了通过使用固体材料使经溶解的化合物和/或胶体粒子絮凝,其中这些固体材料的表面用聚阳离子型聚合物处理。

[0012] 但是,这种方法的一个问题在于,如果经絮凝的材料从水相中被去除(例如通过过滤),则过滤器在相对较短的时间内被堵塞。因此,在这种获得的滤饼中的水含量是比较高的,导致燃烧时能量消耗急剧增加。额外地,由于低的脱水速率,这种过滤方法经常是非常耗时的。此外,在这种经处理的污泥和/或沉积物中的固体含量仍然相当低,因为所获得的污泥和/或沉积物由于以上提及的问题而难以进行脱水。这导致的结果是处理上相当复杂,因为污泥和/或沉积物无法当成可用适当设备如机械挖掘机铲除的半固体材料处理,而是仍然需要一些强力泵送。在表面上的漂浮材料只能通过需要大型槽的撇除操作去除,并且经撇除的材料仍将需要经历脱水步骤,因为进行撇除操作时也会去除水,并且因而需要设置额外的脱水设备。

[0013] 因此,对可用在污泥和/或沉积物处理方法中的另外可选的试剂、物质或者工艺条件存在持续的需求,其提供比现有絮凝剂或者方法更好的性能,或者可用于改善或者补充现有试剂、物质或者工艺条件的性能。

发明内容

[0014] 在这方面,本发明的一个目的可被视为提供替代试剂、物质或者工艺条件,其提供比现有絮凝剂或者方法更好的性能或者补充性能并且有效地增加待处理的水性污泥和/或沉积物的固体含量。

[0015] 另一个目的为提供替代试剂、物质或者工艺条件,其提供比现有絮凝剂或者方法更好的性能或者补充性能并且有效地降低待处理的污泥和/或沉积物的经过滤的水中的杂质浓度,同时它们优选能够在低成本下容易地表现出良好的性能。

[0016] 本发明的另一个目的可被视为提供可用在用于增加污泥和/或沉积物的固体含量的方法中的试剂、物质或者工艺条件,其提供比现有絮凝剂或者方法更好的性能或者补充性能并且有效地导致污泥或者沉积物具有基于获得的污泥或者沉积物的总重量计相对低的水含量。

[0017] 本发明的进一步的目的是可被视为提供有助于污泥或者悬浮沉积物的过滤的试剂、物质或者工艺条件。

[0018] 上述目的以及其他目的通过如在独立权利要求中定义的本发明的主题得以解决。

[0019] 本发明的第一方面涉及用于增加水性污泥和/或沉积物的固体含量的方法,包括以下步骤:

[0020] a) 提供包含杂质的待脱水的水性污泥和/或沉积物;

[0021] b) 提供至少一种经表面处理的矿物材料,其中该矿物材料在进行表面处理之前具有0.05g/mL至0.80g/mL的干燥粉末的根据ISO 787/11标准方法测量的振实堆密度,并且其中该矿物材料通过向该矿物材料提供阳离子电荷的材料进行表面处理;

[0022] c) 使步骤a)的污泥和/或沉积物与步骤b)的该至少一种经表面处理的矿物材料接触,以获得经表面处理的矿物材料和杂质的复合材料,以及;

[0023] d) 从包含步骤c)的复合材料的污泥和/或沉积物中去除水。

[0024] 本发明人出人意料地发现,可通过用向该矿物材料提供阳离子电荷的至少一种材料对该矿物材料进行表面处理而获得的经表面处理的矿物材料可有效地用于增加水性污泥和/或沉积物的固体含量,其中该矿物材料在进行表面处理之前具有0.05g/mL至0.80g/mL的干燥粉末的根据ISO 787/11标准方法测量的振实堆密度。此外,这种经表面处理的矿物材料可用于水性污泥和/或沉积物中的水的净化。

[0025] 本发明人发现,当该至少一种经表面处理的矿物材料被至少部分地施加到待处理的水性污泥和/或沉积物的表面上或者与待处理的水性污泥和/或悬浮沉积物混合时,这种经表面处理的矿物材料提供对水性污泥和/或沉积物中的杂质的优异结合活性。此外,本发明人发现,在这种稳定悬浮液的过滤期间的过滤器堵塞或者阻塞可被降低或者防止,并且因而在这种获得的滤饼中的水含量是相对低的,导致燃烧时急剧降低的能量消耗,并且因此导致减少的能源成本。因此提供了一种用于增加水性污泥和/或沉积物的固体含量的有效方法。已经观察到堆密度的选择对于本发明的方法是至关重要的。假定在干燥粉末的表面处理之前0.05g/mL至0.80g/mL的矿物材料的选择的密度范围尤其反映了该矿物材料的孔隙率。与表面处理结合的这种选择对水性污泥和/或沉积物中所述增加的固体含量做出了显著程度的贡献。

[0026] 本发明的另一方面涉及经表面处理的矿物材料用于增加污泥和/或沉积物的固体含量的用途,其中该矿物材料在进行表面处理之前具有0.05g/mL至0.80g/mL的干燥粉末的根据ISO 787/11标准方法测量的振实堆密度,并且其中该矿物材料利用向该矿物材料提供阳离子电荷的材料进行表面处理。

[0027] 本发明的另一方面涉及通过根据本发明的方法可获得的包含经表面处理的矿物材料和杂质的复合材料。

[0028] 应当理解,出于本发明的目的,以下术语具有以下含义:

[0029] 在本发明的含义中,术语“净化(purification)”是指在水中不能被容许的有害化

合物和/或其他化合物的减少或者去除。此外,该术语是指在水中天然存在的化合物的浓度的减少。

[0030] 在本发明的含义中,术语“杂质(impurities)”是指其中它们在水和/或污泥和/或沉积物中的浓度高于天然浓度的天然存在的化合物,和/或非天然存在的化合物。

[0031] 在本发明的含义中,术语“矿物材料(mineral material)”是指在标准环境温度和压力(SATP)(其是指25℃的温度和正好100kPa的绝对压力)下为固体的天然存在的或者合成生产的物质。该天然存在的物质是无机物并且具有晶体结构或者是无定形的。

[0032] 在本发明的含义中,术语“经表面处理的(surface-treated)”矿物材料是指这样的矿物材料:该矿物材料已经经由额外的处理步骤利用向该矿物材料提供阳离子电荷的材料进行了加工,以使得该矿物材料粒子的表面更加阳离子性。在本申请中描述化合物(尤其是阳离子型聚合物或者三价阳离子)被“涂覆到”或者“加载到”(微粒)矿物材料上时,这意味着所述化合物可通常存在于从所述粒子的外部直接可及的粒子的位点的全部或者部分上。这些位点包括粒子的外表面以及从外表面可及的孔隙或者空腔。

[0033] 在本发明的含义中,术语“可及表面积(accessible surface area)”或者“可及外表面(accessible outer surface)”是指可到达或者暴露于向该矿物材料提供阳离子电荷的至少一种材料的矿物材料粒子的表面,该至少一种材料通过本领域技术人员已知的混合和/或涂覆技术施加,并且从而在该矿物材料粒子的表面上形成阳离子型表面处理材料的单层。在这方面应当注意,该可及表面积的完全饱和所需的阳离子型表面处理材料的量被定义为单层浓度。因而可通过在该矿物材料粒子的表面上形成双层或者多层结构来选择较高浓度。这种单层浓度可由本领域技术人员基于Papirer、Schultz和Turchi的出版物(Eur.Polym.J.,第20卷,第12期,第1155-1158页,1984年)容易地计算。

[0034] 在本发明的含义中,术语“微粒(particulate)”是指由多个粒子组成的材料。所述多个粒子可例如通过其粒子尺寸分布来定义。

[0035] 在本发明的含义中,术语“向该矿物材料提供阳离子电荷的材料”是指当与该矿物粒子结合时提供正总电荷的任何表面处理材料或者涂覆材料。术语“一价、二价或者三价阳离子”是指具有一个、两个或者三个正载荷的阳离子,例如 Fe^{3+} 离子、 Al^{3+} 离子、 Mn^{2+} 离子或者 Zn^{2+} 离子。在本发明的含义中,术语“阳离子型聚合物(cationic polymer)”是指当与矿物材料粒子结合时提供正总电荷的任何聚合物。因而并不排除阴离子型单体单元的存在,只要仍然存在提供正总电荷的足够的阳离子型单体单元。这同样适用于当与矿物粒子结合时提供正总电荷的两性聚合物。

[0036] 在本发明的含义中,术语“振实堆密度(tapped bulk density)”是指取决于个体粒子如何紧密地堆积在一起的粉末的密度。该堆密度不仅受固体的真密度的影响,还受粒子尺寸分布、粒子形状以及内聚力的影响。粉状材料的处理或者振动能克服内聚力并且允许粒子相对于彼此移动,并且因此较小的粒子可进入到较大粒子之间的空间里。被粉末占据的总体积降低并且其密度增加。最终,在没有添加压力的情况下则不会测出进一步的天然粒子堆积。在这个阶段已经实现了最大的粒子堆积。在振实速率、降落高度以及容器尺寸的受控条件下,最大堆积效率的条件是高度可再现的。因而可以精确地测量振实密度。这种振实密度的测量已经正式化在ISO 787/11(787-11:1981“General methods of test for pigments and extenders--Part 11:Determination of tamped volume and apparent

density after tamping”)中。也可执行自动化的振实密度测定。

[0037] 在本发明的上下文中,术语“孔隙(pore)”被理解为描述在粒子之间和/或在粒子内发现的空間,即由粒子在它们在最近相邻接触下包在一起时所形成的空間(粒子間孔隙),例如在粉末或者密实料中,和/或在多孔粒子內的空隙空間(粒子內孔隙),并且所述空間在被液体饱和时在压力下允许液体通过和/或支持表面润湿液体的吸收。

[0038] 根据本发明的“粒子內侵入式比孔隙体积(intraparticle intruded specific pore volume)”可由汞侵入孔隙率测定法(mercury intrusion porosimetry)测量结果计算并且描述在粒子內部发现的每单位质量含粒子样品的所测量的孔隙体积。侵入式总比空隙体积表示每单位质量样品的可由汞侵入的所有个体孔隙体积的总和,其可通过使用Micrometrics Autopore IV汞孔率计通过汞孔隙率测定法来测量。示例性的汞孔隙率测定法实验需要排空多孔样品以去除被捕获的气体,在此之后样品被汞包围。由样品置换的汞的量允许计算样品的整体体积(bulk volume) V_{bulk} 。然后向汞施加压力以使得其经由连接至外表面的孔隙侵入到样品中。汞的最大施加压力可为414MPa,等效于0.004 μm 的拉普拉斯喉径。数据的校正可使用Pore-Comp(P.A.C.Gane等人,“Void Space Structure of Compressible Polymer Spheres and Consolidated Calcium Carbonate Paper-Coating Formulations”,Industrial and Engineering Chemistry Research 1996,35(5):1753-1764)(由于汞和穿透计效应,并且也由于样品压缩)。通过获取累积侵入曲线的第一导数,揭示了基于等效拉普拉斯直径的孔隙尺寸分布,其必然包括孔隙屏蔽(当存在时)的效应。该侵入式总比空隙体积对应于由汞孔隙率测定法测定的每单位质量样品的空隙体积。

[0039] 术语“固体(solid)”是指材料的物理状态。除非另外指出,否则这种物理状态是在20 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下观察的。

[0040] 化合物的“绝对水溶解度(absolute water solubility)”被理解为是指在平衡条件下在20 $^{\circ}\text{C}$ 下可观察到单相混合物时的化合物在水中的最大浓度。该绝对水溶解度以g化合物/100g水给出。

[0041] 本文中的微粒材料的“粒子尺寸”由其粒子尺寸分布 d_x 描述。其中,值 d_x 表示下述这样的直径:相对于该直径, $x\%$ 重量的粒子具有小于 d_x 的直径。这意味着例如 d_{20} 值是指下述这样的粒子尺寸:其中所有粒子的20%重量小于该粒子尺寸。 d_{50} 值因而是重量中值粒子尺寸,也即所有粒子的50%重量大于该粒子尺寸且50%重量小于该粒子尺寸。出于本发明的目的,除非另外指出,否则将粒子尺寸规定为重量中值粒子尺寸 d_{50} 。通过使用Micromeritics Instrument Corporation的SedigraphTM 5100仪器测定粒子尺寸。方法及仪器是本领域技术人员已知的并且常见用于测定填料及颜料的粒子尺寸。在0.1%重量的 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 水溶液中进行测量。

[0042] 在本文件的通篇中使用的材料的“比表面积(specific surface area)”(以 m^2/g 表示)可通过用氮气作为吸附气体的Brunauer Emmett Teller(BET)方法并通过使用来自Micromeritics的Gemini V仪器进行测定。该方法为本领域技术人员所熟知且被定义于ISO 9277:1995中。在测量之前,样品在250 $^{\circ}\text{C}$ 下调理30min的周期。所述材料的总表面积(以 m^2 计)可通过将比表面积(以 m^2/g 计)乘以材料的质量(以g计)来获得。

[0043] 在必要时,在本发明含义中的以%重量给出的悬浮液的“固体含量”以及以%重量给出的复合材料的“水含量”可使用来自Mettler-Toledo的Moisture Analyzer HR73(T=

120℃,自动关闭3,标准干燥)用5-20g的样品大小来测定。

[0044] 除非另外指出,否则术语“干燥(drying)”是指下述这样的过程:根据该过程,至少一部分的水被从待干燥的材料中去除,使得达到在120℃下的所获得的“干燥的”材料的恒定重量。此外,“干燥的(dried)”或者“干燥(dry)”材料可由其总水分含量定义,除非另外指出,否则该总水分含量基于干燥的材料的总重量计为小于或者等于1.0%重量,优选小于或者等于0.5%重量,更优选小于或者等于0.2%重量,并且最优选在0.03%重量与0.07%重量之间。

[0045] 在谈论单数名词时使用不定冠词或者定冠词如“a”、“an”或者“the”的情况下,这包括了该名词的复数,除非任意情况下另外具体指出。

[0046] 当术语“包括或包含(comprising)”在本说明书和权利要求书中被使用时,其并不排除其他要素。出于本发明的目的,术语“由……构成(consisting of)”被认为是术语“包括或包含(comprising)”的优选实施方案。如果在下文中定义一个组集(group)包括至少一定数目的实施方案,则这也被理解为公开了一个组集,其优选仅由这些实施方案构成。

[0047] 诸如“可获得(obtainable)”或者“可定义(definable)”及“获得(的)(obtained)”或者“定义(的)(defined)”的术语可互换使用。这例如意味着,除非上下文另外明确指出,否则术语“获得(的)”并不意味着指示例如一种实施方案必须通过例如术语“获得(的)”之后的步骤序列来获得,虽然术语“获得(的)”或者“定义(的)”总是包括此类限制性理解作为优选实施方案。

[0048] 无论何时使用术语“包括或包含(including)”或者“具有(having)”,这些术语被认为等同于上述的“包括或包含(comprising)”。

[0049] 本发明方法以及其用途的有利实施方案在相应从属权利要求中定义。

[0050] 根据本发明的一种实施方案,步骤a)的污泥和/或沉积物包括污泥如港口污泥,河流污泥,滨海污泥或者消化污泥,采矿污泥,市政污泥,土木工程污泥,钻探泥浆,来自石油钻井的污泥,来自酿酒厂或者其他饮料工业的废水或者工艺水,在造纸工业、染料工业、油漆工业或者涂料工业中的废水或者工艺水,农业废水,屠宰场废水,皮革工业废水以及皮革鞣制工业。

[0051] 根据本发明的另一种实施方案,步骤b)的该至少一种经表面处理的矿物材料包括含碳酸镁和/或碳酸钙的矿物材料、和/或含铝或者铝硅酸盐的矿物材料、和/或页硅酸盐,并且优选地选自浮石、火山渣(scorea)、凝灰岩、MCC、高岭土、膨润土、矾土、铝土矿、石膏、碳酸镁、珍珠岩、白云石、硅藻土、碳酸钙镁石、菱镁矿、勃姆石、坡缕石、云母、蛭石、水滑石、水辉石、埃洛石(halloysite)、三水铝矿、高岭石、蒙脱石、伊利石、绿坡缕石、合成粘土、海泡石、水菱镁矿、沸石及其混合物,更优选地选自MCC、碳酸钙镁石、珍珠岩、水菱镁矿、沸石、膨润土及其混合物,并且最优选地选自水菱镁矿、沸石及其混合物。

[0052] 根据本发明的另一种实施方案,该至少一种经表面处理的矿物材料的矿物材料粒子在进行表面处理之前具有在1.0μm和300μm之间、优选地在1μm和200μm之间、更优选地在2μm和50μm之间、甚至更优选地在3μm和30μm之间,并且最优选地在4μm和25μm之间的重量中值粒径d₅₀值;和/或该至少一种经表面处理的矿物材料的矿物材料在进行表面处理之前具有0.07g/mL至0.60g/mL、优选为0.08g/mL至0.40g/mL,并且最优选地为0.10g/mL至0.20g/mL的干燥粉末的根据ISO 787/11标准方法测量的振实堆密度;和/或该至少一种经表面处

理的矿物材料的矿物材料粒子在进行表面处理之前具有1至800m²/g、更优选地为20至500m²/g、甚至更优选地为30至300m²/g、并且最优选地为30至150m²/g的比表面积。

[0053] 根据本发明的另一种实施方案,该至少一种经表面处理的矿物材料的表面处理包含向该矿物材料提供阳离子电荷的至少一种材料,该至少一种材料选自一价、二价或者三价阳离子,阳离子型聚合物及其混合物。

[0054] 根据本发明的另一种实施方案,该阳离子型聚合物包括以下这样的聚合物:该聚合物具有在1mEq/g和15mEq/g的范围内、更优选地在2.5mEq/g和12.5mEq/g的范围内,并且最优选地在5mEq/g和10mEq/g的范围内正电荷密度;和/或其中至少60%、优选地至少70%、更优选地至少80%、甚至更优选地至少90%、并且最优选地等于100%的单体单元具有阳离子电荷;和/或具有低于1,000,000g/mol、更优选地为50,000至750,000g/mol、甚至更优选地为50,000至650,000g/mol、并且最优选地为100,000至300,000g/mol的重均分子量M_w;和/或为基于选自以下的单体单元的均聚物:二烯丙基二烷基铵盐,叔胺和季铵化胺,季铵化亚胺,丙烯酰胺,甲基丙烯酰胺,N,N-二甲基丙烯酰胺,丙烯酸,甲基丙烯酸,乙烯基磺酸,乙烯基吡咯烷酮,丙烯酸羟乙酯,苯乙烯,甲基丙烯酸甲酯以及乙酸乙烯酯,优选二烯丙基二烷基铵盐以及丙烯酸;或者为基于选自二烯丙基二烷基铵盐和甲基丙烯酸的单体单元和选自以下的共聚单体单元的共聚物:丙烯酰胺,甲基丙烯酰胺,N,N-二甲基丙烯酰胺,丙烯酸,甲基丙烯酸,乙烯基磺酸,乙烯基吡咯烷酮,丙烯酸羟乙酯,苯乙烯,甲基丙烯酸甲酯,乙酸乙烯酯及其混合物,优选地,该单体单元选自二烯丙基二烷基铵盐以及甲基丙烯酸并且该共聚单体单元选自丙烯酰胺以及丙烯酸。

[0055] 根据本发明的另一种实施方案,该一价、二价或者三价阳离子选自Fe³⁺、Al³⁺、Mn²⁺、Zn²⁺及其混合物。

[0056] 根据本发明的另一种实施方案,该矿物材料的可及表面积的至少0.1%、优选0.2%-50%、更优选0.5%-30%、甚至更优选0.7%-20%并且最优选1.0%-10%利用向该矿物材料提供阳离子电荷的该至少一种材料进行表面处理。

[0057] 根据本发明的另一种实施方案,该方法进一步包括步骤e):使步骤a)或者c)的待脱水的污泥和/或沉积物与至少一种聚合物型絮凝剂接触。

[0058] 根据本发明的另一种实施方案,步骤e)的聚合物型絮凝剂具有在100,000至10,000,000g/mol的范围内、优选地在300,000至5,000,000g/mol的范围内、更优选地在300,000至1,000,000g/mol的范围内、并且最优选地在300,000至800,000g/mol的范围内重均分子量M_w;和/或为非离子型的或者离子型的,优选地为选自以下的阳离子型或者阴离子型聚合物:聚丙烯酰胺、聚丙烯酸酯、聚(二烯丙基二甲基氯化铵)、聚乙烯亚胺、多胺、淀粉及其混合物。

[0059] 根据本发明的另一种实施方案,通过过滤、沉降和/或离心并且优选地通过过滤执行步骤d)。

[0060] 根据本发明的另一种实施方案,该方法进一步包括在步骤d)之前、优选地在步骤c)之后添加阴离子型聚合物的步骤。

[0061] 根据本发明的另一种实施方案,该复合材料在从该污泥和/或沉积物过滤之后并且在干燥之前具有基于该复合材料的总重量计为少于90%重量、优选地低于80%重量、并且更优选地低于60%重量、甚至更优选地低于50%重量并且最优选地低于30%重量的水含

量。

[0062] 如上所述,用于增加水性污泥和/或沉积物的固体含量的本发明方法包括步骤a)、b)、c)和d)。在下文中指出了本发明的进一步细节,并且尤其是用于水的净化和/或污泥和/或沉积物的脱水的本发明方法的上述步骤。

[0063] 步骤a):提供待脱水的水性污泥和/或沉积物

[0064] 根据本发明方法的步骤a),提供了待脱水的水性污泥和/或沉积物,其中该污泥和/或沉积物包含杂质。

[0065] 该污泥和/或沉积物包括污泥例如港口污泥,河流污泥,滨海污泥或者消化污泥,采矿污泥,市政污泥,土木工程污泥,钻探泥浆,来自石油钻井的污泥,来自酿酒厂或者其他饮料工业的废水或者工艺水,在造纸工业、染料工业、油漆工业或者涂料工业中的废水或者工艺水,农业废水,屠宰场废水,皮革工业废水以及皮革鞣制工业。

[0066] 在本发明的上下文中,术语“工艺水(process water)”是指运行或者维持工业过程所必需的任何水。术语“废水”是指从其使用位置(例如工业设备)排出的任何水。

[0067] 在本发明的含义中,术语“污泥(sludge)”是指任何种类的污泥,例如原始污泥、生物污泥、混合污泥,消化污泥、物理化学污泥以及矿物污泥。在这方面,原始污泥来自沉降过程并且通常包含大和/或致密粒子。生物污泥来自废水的生物处理并且通常由微生物的混合物所制成。这些微生物(主要为细菌)在细菌絮凝物中经由胞外聚合物的合成而融合。混合污泥为原始污泥与生物污泥的掺混物并且通常包含35重量%至45重量%的原始污泥及65重量%至55重量%的生物污泥。消化污泥来自被称作消化的过程中的生物稳定化步骤并且通常在生物污泥或者混合污泥上操作。其可在不同温度(嗜温性或者嗜热性)下且在存在或者不存在氧气(需氧性或者厌氧性)下进行。物理化学污泥为废水的物理化学处理的结果并且由通过化学处理产生的絮凝物组成。矿物污泥指在矿物过程(例如采石场或者采矿业选矿过程)期间产生的污泥并且基本上包含各种尺寸的矿物粒子。

[0068] 在本发明的上下文中,术语“沉积物(sediment)”是指天然存在的材料的任何含水粒子。

[0069] 优选地,待处理的污泥和/或沉积物包含有机杂质和/或无机杂质。

[0070] 根据本发明的方法,待处理的污泥和/或沉积物包含无机杂质。在本发明的含义中,术语“无机杂质(inorganic impurities)”是指天然存在的化合物,其中它们在水和/或污泥和/或沉积物中的浓度超过在水中典型地观察到的天然浓度,和/或非天然存在的化合物。

[0071] 特别地,许多无机杂质典型地以溶解的无机物(即呈溶解状态的无机物质)的形式存在,例如引发暂时硬度的钙和/或镁的碳酸氢盐,而硫酸盐和氯化物引起永久硬度。存在于水和/或污泥和/或沉积物中的其它无机杂质包括二氧化碳(其溶解于水中以获得弱酸性碳酸)、钠盐、自砂质河床沥滤的硅酸盐、来自咸水侵入的氯化物、来自投用化学品及矿物的铝、来自肥料的磷酸盐、来源于促进牙齿坚固的添加剂及因来自肥料厂及铝厂的排放物而衍生的氟化物、因来自肥料使用的径流以及来自腐化槽的渗漏而衍生的硝酸盐和亚硝酸盐化合物、污水或来源于市政系统氯化以抗击水传播性疾病的氯以及因来自钢厂及金属厂以及塑料厂及肥料厂的排放物而衍生的氰化物化合物。

[0072] 如果待处理的污泥和/或沉积物包含重金属杂质,则它们典型地是二价铁及三价

铁的化合物,其来源于矿物及生锈铁管道;锑化合物,其因来自石油精炼厂、阻燃剂或电子器件的排放物而衍生;砷化合物,其来源于天然沉积物的侵蚀、来自果园的径流、来自玻璃及电子器件制造废物的径流;钡化合物,其呈钻探废物及来自金属精炼厂的排放物形式;铍化合物,其因来自金属精炼厂及燃煤厂以及电力、航空及国防工业的排放物而衍生;镉化合物,其来源于镀锌管道的腐蚀过程、来自金属精炼厂的排放物及来自废电池及油漆的径流;铬化合物,其来源于来自钢厂及纸浆厂的排放物;钴和镍的化合物,其因来自金属精炼厂的排放物及来自废电池的径流而衍生;铜和铅的化合物,其来源于家庭管道系统的腐蚀过程;硒化合物,其因来自石油精炼厂及产生受污染污泥的矿场(例如用于金属或金属矿石提取的矿场或任何其它矿场)的排放物而衍生;铊化合物,其因来自矿石加工场所的沥滤以及来自电子器件、玻璃及药厂的排放物而衍生,或锌或汞的化合物,其来源于采矿、冶炼金属(如锌、铅及镉)及钢制造以及燃烧煤及可释放锌至环境中的某些废物。

[0073] 此外,待处理的污泥和/或沉积物也可包含有机杂质。在本发明的上下文中,术语“有机杂质(organic impurity)”必须要被广义地解释并且涵盖了特定有机化合物,例如表面活性剂、多环化合物、胆固醇或内分泌紊乱性化合物以及更为复杂的有机材料(例如来自微生物的有机材料)。

[0074] 在本发明的含义中,杂质应涵盖有机杂质、无机杂质、生物杂质、矿物杂质或其组合,其中所述杂质可以溶解、分散或乳化形式以及胶体形式或吸附于固体以及以其组合或其它形式存在。

[0075] 优选地,待纯化的污泥和/或沉积物包含选自以下的下述有机杂质中的至少一种:表面活性剂;胆固醇;内分泌紊乱性化合物;氨基酸;蛋白质;碳水化合物;消泡剂;上浆剂,其选自烷基乙烯酮二聚物(AKD)、烯基丁二酸酐(ASA)或其混合物;聚乙酸乙烯酯;聚丙烯酸酯,特别是聚丙烯酸酯胶乳;苯乙烯丁二烯共聚物,特别是苯乙烯丁二烯胶乳;微生物;矿物油;植物油及脂肪;或其任何混合物。

[0076] 在本发明方法的另一优选实施方案中,有机杂质还包含沥青。本发明中所使用的术语“沥青(pitch)”是指在造纸或制浆过程中产生的特定类型的有机材料。造纸中的原纤维来源为木材,其在制浆期间通过研磨、热处理及化学处理的组合变成其构成纤维。在此过程期间,木材内所含的天然树脂以微观小液滴的形式释放至工艺水中。这些小液滴被称为沥青。沥青的化学组成通常分成四类亲脂性组分:脂肪及脂肪酸;甾醇酯及甾醇;类萜;以及蜡。该化学组成取决于纤维来源(例如树的种类)及生成样品的季节性生长。

[0077] 如果有机组分为表面活性剂,则该表面活性剂可为离子型或非离子型的。如果该表面活性剂是阴离子型的,则其可具有选自羧酸根、硫酸根或磺酸根的官能基团。如果该表面活性剂为阳离子型的,则其官能基团可以是季铵基团。

[0078] 如果待处理的污泥和/或沉积物包含内分泌紊乱性化合物,则它们优选选自例如:内源性激素,例如17 β -雌二醇(E2)、雌酮(E1)、雌三醇(E3)、睾酮或二氢睾酮;植物激素及真菌激素,例如 β -谷甾醇、染料木素、大豆黄素或玉米赤霉酮(zeraleon);药物,例如17 β -乙炔雌二醇(EE2)、雌醇甲醚(ME)、二乙基己烯雌酚(DES);及工业化学品,例如4-壬基酚(NP)、4-叔辛基酚(OP)、双酚A(BPA)、三丁基锡(TBT)、甲基汞、邻苯二甲酸酯、PAK或PCB。

[0079] 如果待处理的污泥和/或沉积物包含消泡剂,则其可为环氧乙烷二醇醚、有机硅油基消泡剂、脂肪酸酯消泡剂或其任何混合物。消泡剂可优选选自胶粘物质(stickies)。胶粘

物质为来源于再循环纸的潜在的沉积物形成性组分。一般而言,实例为胶、热熔塑料、印刷油墨及胶乳。造纸工业使用各种量的再循环纤维或纸作为成品纸产品的制造中的纸纤维供给来源。再循环纸通常混杂有以上所概述的合成聚合材料且这些聚合材料在造纸技术中被称为胶粘物质。胶粘物质与沥青不同,沥青为来自木材的萃取馏份的天然存在的树脂材料。可参考E.L.Back和L.H.Allen的“Pitch Control, Wood Resin and Deresination”, Tappi Press, Atlanta, 2000, 其中进一步详细描述了胶粘物质。

[0080] 如果待处理的污泥和/或沉积物包含微生物,则它们优选选自细菌、真菌、古细菌或原生生物。

[0081] 优选的植物油为食用油,例如椰子油、玉米油、棉籽油、菜籽油、棕榈油、大豆油、葵花油或亚麻籽油。

[0082] 待纯化的污泥和/或沉积物的确切组成并且尤其是无机和/或有机杂质的量根据受污染水和/或污泥和/或沉积物的来源而变化。

[0083] 步骤b): 提供至少一种经表面处理的矿物材料

[0084] 根据本发明方法的步骤b), 提供至少一种经表面处理的矿物材料。

[0085] 表述“至少一种”经表面处理的矿物材料意味着在本发明方法中可提供一种或者多种类型的经表面处理的矿物材料。

[0086] 根据本发明的方法,该矿物材料在进行表面处理之前具有0.05g/mL至0.80g/mL的干燥粉末的根据ISO 787/11标准方法测量的振实堆密度,并且其中该矿物材料通过向该矿物材料提供阳离子电荷的材料进行表面处理。

[0087] 根据本发明方法的一种实施方案,步骤b)的该至少一种经表面处理的矿物材料包括含碳酸镁和/或碳酸钙的矿物材料和/或含铝或者铝硅酸盐的矿物材料和/或页硅酸盐,并且优选地选自浮石、火山渣、凝灰岩、MCC、高岭土、膨润土、矾土、铝土矿、石膏、碳酸镁、珍珠岩、白云石、硅藻土、碳酸钙镁石、菱镁矿、勃姆石、坡缕石、云母、蛭石、水滑石、水辉石、埃洛石、三水铝矿、高岭石、蒙脱石、伊利石、绿坡缕石、合成粘土、海泡石、水菱镁矿、沸石及其混合物,更优选地选自MCC、碳酸钙镁石、珍珠岩、水菱镁矿、沸石、膨润土及其混合物,并且最优选地选自水菱镁矿、沸石及其混合物。

[0088] 在本发明的含义中,术语“含碳酸镁和/或碳酸钙的矿物材料”是指包含碳酸镁或者碳酸钙的矿物材料,或者是包含碳酸镁和碳酸钙的矿物材料。

[0089] 根据本发明方法的一种实施方案,该矿物材料包含天然碳酸钙(GCC)和/或合成或者沉淀碳酸钙(PCC)和/或经表面改性的碳酸钙(MCC)。

[0090] 在本发明的含义中,“研磨碳酸钙(Ground calcium carbonate)”(GCC)是下述这样的碳酸钙:其从天然来源如石灰石、大理石或者白垩或者白云石获得,并且经由通过湿式和/或干式方法的处理如研磨、筛选和/或分级(例如借助于旋风器或者分级器)进行处理加工。在本发明的含义中,“沉淀碳酸钙(Precipitated calcium carbonate)”(PCC)是合成的材料,其通常通过二氧化碳和石灰在水性环境中反应后沉淀而获得,或者通过钙和碳酸根离子源在水中的沉淀而获得。在本发明的含义中,“经表面改性的碳酸钙(Surface-modified calcium carbonate)”(MCC)是指通过在制备经表面处理的碳酸钙之前使其与酸或者离子以及与二氧化碳反应而获得的天然碳酸钙和/或沉淀碳酸钙,其中该二氧化碳通过酸处理原位形成和/或经外部来源供应。

[0091] 根据一种实施方案,该碳酸钙以基于该矿物材料的总重量计为0%重量至50%重量的量存在于该矿物材料中,基于该矿物材料的总重量计,优选地以0%重量至40%重量的量、更优选地以0%重量至25%重量的量、甚至更优选地以0%重量至10%重量的量、甚至更优选地以0%重量至5%重量的量,最优选地以0%重量至1%重量的量存在。根据本发明的一种优选的实施方案,该矿物材料中完全不存在研磨或者天然碳酸钙(GCC)和/或合成或者沉淀碳酸钙(PCC)和/或经表面改性的碳酸钙(MCC)。

[0092] 该至少一种含碳酸镁和/或碳酸钙的矿物材料优选地为含碳酸镁的矿物材料,并且更优选地选自石膏、碳酸钙镁石、珍珠岩、白云石、菱镁矿或者水菱镁矿,并且最优选地选自碳酸钙镁石或者水菱镁矿。石膏具有化学式 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。碳酸钙镁石具有化学式 $\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$,并且在三方晶系中结晶。珍珠岩为具有包含 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 、 Fe_2O_3 、 MgO 和 CaO 的变化组成的无定形火山玻璃。白云石具有化学式 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 并且在三方晶系中结晶。水菱镁矿具有化学式 $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 并且在单斜斜方晶系中结晶。菱镁矿具有化学式 $\text{Mg}(\text{CO}_3)$ 。

[0093] 该至少一种含碳酸镁和/或碳酸钙的矿物材料可包含进一步的矿物材料作为副产物,例如蛇纹石,其是一种具有化学式 $(\text{Mg},\text{Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 的水合镁铁页硅酸盐,以及具有化学式 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的水镁石。该副产物可以基于该含碳酸镁和/或碳酸钙的矿物材料的总重量计少于20%重量、优选地少于15%重量、更优选地少于10%重量并且最优选地少于5%重量的量存在于该含碳酸镁和/或碳酸钙的矿物材料中。

[0094] 根据本发明的优选实施方案,该至少一种矿物材料仅由含碳酸镁和/或碳酸钙的矿物材料构成,并且优选地由碳酸钙镁石和/或水菱镁矿构成。根据本发明的一种示例性实施方案,该至少一种矿物材料由水菱镁矿构成。

[0095] 在本发明的含义中,术语“含铝或者铝硅酸盐的矿物材料”是指包含由铝和氧以及任选的硅和抗衡阳离子组成的矿物的矿物材料。

[0096] 该至少一种含铝的矿物材料优选地包括矾土、铝土矿及其混合物。矾土或者氧化铝具有化学式 Al_2O_3 。铝土矿是一种大部分由矿物三水铝矿 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、勃姆石 $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ 以及硬水铝石 $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ 构成的铝矿物。

[0097] 该至少一种含铝硅酸盐的矿物材料优选地包括沸石。在本发明的含义中,沸石具有能容纳广泛种类的阳离子(如 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及其他阳离子)的多孔结构。这些阳离子被相当松散地保持着,并且能容易地在接触溶液中与其他离子交换。沸石包括具有化学式 $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的方沸石,化学式为 $(\text{Ca},\text{Na}_2,\text{K}_2,\text{Mg})\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的菱沸石、具有化学式 $(\text{Na},\text{K},\text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al},\text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的斜发沸石、具有化学式 $(\text{Ca},\text{Na})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al},\text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的片沸石、具有化学式 $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的钠沸石、化学式为 $(\text{Ca},\text{Na}_2,\text{K}_2)_3\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的钙十字沸石,以及具有化学式 $\text{NaCa}_4(\text{Si}_{27}\text{Al}_9)\text{O}_{72} \cdot 28(\text{H}_2\text{O})$ 的辉沸石。

[0098] 根据本发明的优选的实施方案,该至少一种矿物材料仅由含铝或者铝硅酸盐的矿物材料并且优选地由沸石构成。根据本发明的一种更优选的实施方案,该至少一种矿物材料由斜发沸石构成。

[0099] 该至少一种含碳酸镁和/或碳酸钙的矿物材料可包含进一步的矿物材料作为副产物,例如具有化学式 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 的白云石、具有化学式 CaF_2 的萤石、具有化学式 PbS 的方铅矿、化学式为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的石膏、化学组成为 MnCO_3 的菱锰矿、具有化学式 $(\text{Zn},\text{Fe})\text{S}$ 的闪锌矿。

矿,以及化学式为 Sb_2S_3 的辉锑矿(stibnite)(有时被称为辉锑矿(antimonite))。该副产物可以基于该含碳酸镁和/或碳酸钙的矿物材料的总重量计为少于20%重量、优选地少于15%重量、更优选地少于10%重量并且最优选地少于5%重量的量存在于该含碳酸镁和/或碳酸钙的矿物材料中。

[0100] 该矿物材料可源自于火山岩如浮石、火山渣或者凝灰岩。在本发明的含义中,术语“页硅酸盐”是指任何片状硅酸盐矿物。

[0101] 该至少一种页硅酸盐优选地为膨润土。相应地,该至少一种页硅酸盐优选地包含膨润土,更优选地由膨润土构成。

[0102] 如果该至少一种页硅酸盐包含膨润土、优选地由膨润土构成,则膨润土优选地选自钠膨润土、钙膨润土、钾膨润土及其混合物。

[0103] 应理解,膨润土优选地为天然材料,并且因而其精确组成、其成分数以及单一成分的量可在宽范围内变化,通常取决于产地来源。

[0104] 例如,膨润土通常包含以下物质,优选由以下物质构成:各种黏土矿物,例如特别是蒙脱石作为主要成分,还有石英、高岭土、高岭石、硅藻土、云母、长石、硫铁矿、方解石、方石英、坡缕石或者绿坡缕石、蛭石、水滑石、水辉石、埃洛石、伊利石、合成粘土、海泡石及其混合物作为伴生矿物。这些矿物可以以可变量存在,还有其它组分,视原产地而定。

[0105] 根据一种实施方案,该膨润土包含选自蒙脱石和伴生矿物的粘土矿物,该伴生矿物选自石英、云母、高岭石、长石、硫铁矿、方石英及其混合物。

[0106] 在本发明的一种实施方案中,该至少一种页硅酸盐包含含蒙脱石的膨润土,优选地由含蒙脱石的膨润土构成。

[0107] 基于膨润土的总重量计,具有蒙脱石含量为至少50.0%重量、优选至少60.0%重量、例如60.0–95.0%重量的膨润土尤其适合作为步骤c)的该至少一种页硅酸盐。

[0108] 额外地或者另外可选地,该膨润土包含选自 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 K_2O 、 MgO 、 Na_2O 、 TiO_2 及其类似物的成分。

[0109] 例如,该膨润土包含基于膨润土的总重量计为至少50.0%重量、优选地为50.0至95.0%重量、例如50.0–80.0%重量的量的 SiO_2 。额外地或者另外可选地,该膨润土包含基于膨润土的总重量计为至少10.0%重量、优选10.0至40.0%重量、例如10.0–30.0%重量的量的 Al_2O_3 。

[0110] 额外地或者另外可选地,该膨润土包含基于膨润土的总重量计为低于20.0%重量、优选地为5.0至20.0%重量、例如5.0至15.0%重量的量的 CaO 、 Fe_2O_3 、 K_2O 、 MgO 、 Na_2O 和/或 TiO_2 。例如,该膨润土包含基于膨润土的总重量计为低于10.0%重量、优选地为0.5至10.0%重量、例如0.5至5.0%重量的量的 CaO 。例如,该膨润土包含基于膨润土的总重量计为低于10.0%重量、优选地为1.0至10.0%重量、例如2.5至7.5%重量的量的 Fe_2O_3 。例如,该膨润土包含基于膨润土的总重量计为低于10.0%重量、优选地为0.5至10.0%重量、例如0.5至5.0%重量的量的 K_2O 。例如,该膨润土包含基于膨润土的总重量计为低于10.0%重量、优选地为0.5至10.0%重量、例如0.5至5.0%重量的量的 MgO 。例如,该膨润土包含基于膨润土的总重量计为低于5.0%重量、优选地为0.05至5.0%重量、例如0.05至2.5%重量的量的 Na_2O 。例如,该膨润土包含基于膨润土的总重量计为低于5.0%重量、优选地为0.05至5.0%重量、例如0.05至2.5%重量的量的 TiO_2 。

[0111] 该矿物材料在进行表面处理之前具有0.05g/mL至0.80g/mL、优选地为0.07g/mL至0.60g/mL、更优选地为0.08g/mL至0.40g/mL并且最优选地为0.10g/mL至0.20g/mL的干燥粉末的根据ISO 787/11标准方法测量的振实堆密度。

[0112] 根据本发明的一种实施方案,该矿物材料粒子在进行表面处理之前可具有在1.0 μ m和300 μ m之间、优选地在1 μ m和200 μ m之间、更优选地在2 μ m和50 μ m之间,甚至更优选地在3 μ m和30 μ m之间并且最优选地在4 μ m和25 μ m之间的重量中值粒径 d_{50} 值。

[0113] 该矿物材料粒子在进行表面处理之前可具有小于500 μ m、优选地小于300 μ m、更优选地小于200 μ m,甚至更优选地小于50 μ m并且最优选地小于30 μ m的 d_{98} 。

[0114] 如本文中使用的以及如本领域中通常定义的,重量粒径“ d_{98} ”值被定义为这样的尺寸:在该尺寸下占粒子质量的98% (平均点) 的粒子具有等于该特定值的直径。根据沉降法测量该重量粒径。该沉降法是对在重力场中的沉降行为的分析。用Micromeritics Instrument Corporation的Sedigraph™ 5100进行测量。

[0115] 该矿物材料粒子在进行表面处理之前具有使用氮气以及BET方法测量的1至800m²/g、更优选地为20至500m²/g、甚至更优选地为30至300m²/g并且最优选地为30至150m²/g的比表面积。例如,该经表面处理的矿物材料的矿物材料粒子在进行表面处理之前具有40m²/g至60m²/g的比表面积,例如57m²/g的比表面积。

[0116] 根据本发明的一种实施方案,该至少一种经表面处理的矿物材料的矿物材料粒子在进行表面处理之前具有在1.0 μ m和300 μ m之间、优选地在1 μ m和200 μ m之间、更优选地在2 μ m和50 μ m之间、甚至更优选地在3 μ m和30 μ m之间并且最优选地在4 μ m和25 μ m之间的重量中值粒径 d_{50} 值,或者该至少一种经表面处理的矿物材料的矿物材料在进行表面处理之前具有0.07g/mL至0.60g/mL、优选地为0.08g/mL至0.40g/mL并且最优选地为0.10g/mL至0.20g/mL的干燥粉末的根据ISO 787/11标准方法测量的振实堆密度,或者该至少一种经表面处理的矿物材料的矿物材料粒子在进行表面处理之前具有1至800m²/g、更优选地为20至500m²/g、甚至更优选地为30至300m²/g并且最优选地为30至150m²/g的比表面积。

[0117] 根据本发明的一种实施方案,该至少一种经表面处理的矿物材料的矿物材料粒子在进行表面处理之前具有在1.0 μ m和300 μ m之间、优选地在1 μ m和200 μ m之间、更优选地在2 μ m和50 μ m之间、甚至更优选地在3 μ m和30 μ m之间并且最优选地在4 μ m和25 μ m之间的重量中值粒径 d_{50} 值,并且该至少一种经表面处理的矿物材料的矿物材料在进行表面处理之前具有0.05g/mL至0.80g/mL、优选地为0.07g/mL至0.60g/mL、优选地为0.08g/mL至0.40g/mL并且最优选地为0.10g/mL至0.20g/mL的干燥粉末的根据ISO 787/11标准方法测量的振实堆密度,并且该至少一种经表面处理的矿物材料的矿物材料粒子在进行表面处理之前具有1至800m²/g、更优选地为20至500m²/g、甚至更优选地为30至300m²/g并且最优选地为30至150m²/g的比表面积。

[0118] 在一种优选的实施方案中,本发明的经表面处理的矿物材料的矿物材料粒子为水菱镁矿粒子,并且在进行表面处理之前具有0.05g/mL至0.80g/mL的干燥粉末的根据ISO 787/11标准方法测量的振实堆密度,在进行表面处理之前具有0.1 μ m至50 μ m的重量中值粒径 d_{50} 值,以及在进行表面处理之前具有在1m²/g至250m²/g范围内的比表面积。

[0119] 在一种优选的实施方案中,本发明的经表面处理的矿物材料的矿物材料粒子为沸石粒子并且在进行表面处理之前具有0.05g/mL至0.80g/mL的干燥粉末的根据ISO 787/11

标准方法测量的振实堆密度,在进行表面处理之前具有 $0.1\mu\text{m}$ 和 $50\mu\text{m}$ 的重量中值粒径 d_{50} 值,以及在进行表面处理之前具有在 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $250\text{m}^2/\text{g}$ 范围内的比表面积。

[0120] 根据本发明的方法,用向该矿物材料提供阳离子电荷的材料对该矿物材料进行表面处理。

[0121] 根据本发明的一种实施方案,该至少一种经表面处理的矿物材料的表面处理包含向该矿物材料提供阳离子电荷的选自以下的至少一种材料:一价、二价或者三价阳离子,阳离子型聚合物及其混合物。

[0122] 在这方面,该经表面处理的矿物材料的涂层中包含的该至少一种阳离子型聚合物可选自具有在 1mEq/g 和 15mEq/g 范围内的正电荷密度的任何阳离子型聚合物。优选地,该至少一种阳离子型聚合物被选择使得其具有在 2.5mEq/g 和 12.5mEq/g 范围内并且最优选地在 5mEq/g 和 10mEq/g 范围内的正电荷密度。

[0123] 例如,该至少一种阳离子型聚合物具有在 6mEq/g 和 8mEq/g 范围内并且最优选地在 6mEq/g 和 7mEq/g 范围内的正电荷密度。另外可选的,该至少一种阳离子型聚合物具有在 7mEq/g 和 8mEq/g 范围内的正电荷密度。

[0124] 额外地或者另外可选地,该至少一种阳离子型聚合物被选择使得至少60%的单体单元带阳离子电荷。优选地,至少70%的单体单元具有阳离子电荷,更优选地为至少80%,并且甚至更优选地为至少90%。在本发明的一种优选的实施方案中,该至少一种经表面处理的矿物材料包含至少一种阳离子型聚合物,其中几乎最高达100%、优选地为100%的单体单元具有阳离子电荷。

[0125] 在一种优选的实施方案中,该至少一种经表面处理的矿物材料包含至少一种具有低于 $1,000,000\text{g/mol}$ 、更优选地为 $50,000$ 至 $750,000\text{g/mol}$ 、甚至更优选地为 $50,000$ 至 $650,000\text{g/mol}$ 并且最优选地为 $100,000$ 至 $300,000\text{g/mol}$ 的重均分子量 M_w 的阳离子型聚合物。

[0126] 在本发明的方法中,该经表面处理的矿物材料通过包含该至少一种阳离子型聚合物的均聚物和/或共聚物的表面处理覆盖。

[0127] 在一种优选的实施方案中,该至少一种经表面处理的矿物材料的表面处理包含该至少一种阳离子型聚合物的均聚物。也就是说,该阳离子型聚合物实质上(即等于或者低于99.5%重量)由相应单体单元构成。

[0128] 在一种优选的实施方案中,在均聚物中仅能检测到选自以下的单体单元:二烯丙基二烷基铵盐、叔胺、季铵化胺、季铵化亚胺、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯基磺酸、乙烯基吡咯烷酮、丙烯酸羟乙酯、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯和乙酸乙烯酯。

[0129] 在本发明的一种优选的实施方案中,该至少一种经表面处理的矿物材料的表面处理包含基于二烯丙基二烷基铵盐单体的均聚物。在一种优选的实施方案中,该二烯丙基二烷基铵盐单体为二烯丙基二甲基氯化铵。

[0130] 在本发明的另一优选的实施方案中,该至少一种经表面处理的矿物材料的表面处理包含基于丙烯酸单体的均聚物。

[0131] 在本发明的含义中,作为基于酸(例如丙烯酸)单体单元的均聚物的阳离子型聚合物是阳离子型均聚物,其中该均聚物的骨架由这种单体酸分子形成,但是酸基团不以 $-\text{COOH}$ 或者 $-\text{COO}^-$ 的形式存在于该均聚物中,而是酯化的,例如与醇(如乙醇)进行酯化。

[0132] 在阳离子型聚合物为共聚物的情况下,应当理解该共聚物包含可与合适的共聚单体共聚合的单体。优选地,根据本发明作为共聚物的该阳离子型聚合物包含以下物质,优选地由以下物质构成:选自二烯丙基二烷基铵盐以及甲基丙烯酸酯的单体单元,以及共聚单体单元,该共聚单体单元选自丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯基磺酸、乙烯基吡咯烷酮、丙烯酸羟乙酯、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯及其混合物。

[0133] 例如,该经表面处理的矿物材料的表面处理可包含如在US 2009/0270543 A1中被描述为梳形聚合物的阳离子型聚合物。

[0134] 在本发明的含义中,作为包含酸(例如丙烯酸)单体单元的共聚物的阳离子型聚合物为阳离子型共聚物,其中在该共聚物中一些酸基团可不以 $-COOH$ 或者 $-COO^-$ 的形式存在,而是可被酯化的,例如与醇(如乙醇)进行酯化。根据一种优选的实施方案,包含酸(例如丙烯酸)单体单元的共聚物为阳离子型共聚物,其中在该共聚物中所有的酸基团是酯化的,例如与醇(如乙醇)进行酯化。

[0135] 在一种优选的实施方案中,该阳离子型聚合物为由92%重量的分子量为2,000g/mol的甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯以及8%重量的丙烯酸制备的共聚物,并且至少部分地用苏打(soda)中和。在进一步优选的实施方案中,该阳离子型聚合物为由92%重量的分子量为2,000g/mol的甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯以及8%重量的丙烯酸制备的共聚物并且用苏打完全中和。

[0136] 如果该均聚物或者共聚物的单体和/或共聚单体单元为二烯丙基二烷基铵盐,则它们优选地选自二烯丙基二甲基溴化铵、二烯丙基二甲基氯化铵、二烯丙基二甲基磷酸铵、二烯丙基二乙基硫酸铵、二烯丙基二乙基溴化铵、二烯丙基二乙基氯化铵、二烯丙基二乙基磷酸铵、二烯丙基二乙基硫酸铵、二烯丙基二丙基溴化铵、二烯丙基二丙基氯化铵、二烯丙基二丙基磷酸铵以及二烯丙基二丙基硫酸铵。在一种优选的实施方案中,该二烯丙基二烷基铵盐单体为二烯丙基二甲基氯化铵单体。

[0137] 在一种尤其优选的实施方案中,该阳离子型聚合物为基于二烯丙基二甲基氯化铵(聚DADMAC)的均聚物。

[0138] 如果该均聚物或者共聚物的单体和/或共聚单体单元为季铵化胺,则它们优选地为表氯醇反应产物,例如多胺表氯醇。

[0139] 如果该均聚物或者共聚物的单体和/或共聚单体单元为季铵化亚胺,则它们优选地为聚乙烯亚胺。

[0140] 在一种优选的实施方案中,本发明的阳离子型聚合物是包含选自二烯丙基二烷基铵盐和甲基丙烯酸的单体单元以及丙烯酰胺或者丙烯酸作为共聚单体单元的共聚物。

[0141] 例如,该至少一种经表面处理的矿物材料的表面处理包含该至少一种阳离子型聚合物的共聚物,其中该单体和共聚单体单元可仅衍生自二烯丙基二烷基铵盐和丙烯酰胺。在一种优选的实施方案中,本发明的作为共聚物的阳离子型聚合物包含可仅衍生自二烯丙基二甲基氯化铵以及丙烯酰胺的单体和共聚单体单元。另外可选地,该至少一种经表面处理的矿物材料的表面处理包含该至少一种阳离子型聚合物的共聚物,其中该单体和共聚单体单元可仅衍生自甲基丙烯酸和丙烯酸。

[0142] 额外地或者另外可选地,该至少一种经表面处理的矿物材料的表面处理包含该至

少一种阳离子型聚合物的共聚物,其中该单体和共聚单体单元可仅衍生自丙烯酸和丙烯酰胺。

[0143] 额外地,应当理解该共聚物优选地具有多于2.0%重量、更优选地多于5%重量、还更优选地多于7.5%重量的共聚单体含量。例如,该共聚物优选地具有在2%重量和80%重量范围内、更优选地在5%重量和60%重量范围内并且最优选地在7.5%重量和40%重量范围内的共聚单体含量。所述重量百分比基于该共聚物的总重量计。

[0144] 在一种优选的实施方案中,该至少一种经表面处理的矿物材料的表面处理包含共聚物,其中单体单元和共聚单体单元的摩尔比为5:1至1:5、更优选地为4:1至1:4、甚至更优选地为3:1至1:3并且最优选地为3:1至1:1。

[0145] 在一种优选的实施方案中,该阳离子型聚合物包含至少两种阳离子型聚合物的混合物。优选地,如果该阳离子型聚合物包含至少两种阳离子型聚合物的混合物,则一种阳离子型聚合物为基于二烯丙基二甲基氯化铵的均聚物。另外可选地,如果该阳离子型聚合物包含至少两种阳离子型聚合物的混合物,则一种阳离子型聚合物为基于丙烯酸的均聚物。

[0146] 在进一步优选的实施方案中,该阳离子型聚合物包含两种阳离子型聚合物的混合物,其中一种阳离子型聚合物为基于二烯丙基二甲基氯化铵的均聚物,并且另一种选自基于丙烯酸的均聚物、基于二烯丙基二甲基氯化铵和丙烯酰胺的共聚物,以及基于甲基丙烯酸和丙烯酸的共聚物。另外可选地,如果该阳离子型聚合物包含两种阳离子型聚合物的混合物,其中一种阳离子型聚合物为基于丙烯酸的均聚物,则另一种选自基于二烯丙基二甲基氯化铵的均聚物、基于二烯丙基二甲基氯化铵和丙烯酰胺的共聚物以及基于甲基丙烯酸和丙烯酸的共聚物。

[0147] 如果该离子型聚合物包含两种阳离子型聚合物的混合物,则基于二烯丙基二甲基氯化铵的均聚物和第二阳离子型聚合物的摩尔比为99:1至1:99、更优选地为50:1至1:50、甚至更优选地为25:1至1:25并且最优选地为10:1至1:10。在本发明的一种尤其优选的实施方案中,基于二烯丙基二甲基氯化铵的均聚物和第二阳离子型聚合物的摩尔比为90:1至1:1、更优选地为90:1至10:1并且最优选地为90:1至50:1。

[0148] 在另一种优选的实施方案中,基于丙烯酸的均聚物和第二阳离子型聚合物的摩尔比为99:1至1:99、更优选地为50:1至1:50、甚至更优选地为25:1至1:25并且最优选地为10:1至1:10。在本发明的一种尤其优选的实施方案中,基于丙烯酸的均聚物和第二阳离子型聚合物的摩尔比为90:1至1:1、更优选地为90:1至10:1并且最优选地为90:1至50:1。

[0149] 该至少一种一价、二价或者三价阳离子可为包含一个、两个或者三个正电荷的任何阳离子。该阳离子可为无机或者有机的,但是优选地为无机的。根据本发明的一种优选的实施方案,该一价、二价或者三价阳离子选自 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 及其混合物。

[0150] 根据本发明的一种实施方案,用向该矿物材料提供阳离子电荷的至少一种材料对该矿物材料的可及表面积的至少0.1%、优选0.2%-50%、更优选0.5%-30%、甚至更优选0.7%-20%并且最优选1.0%-10%进行表面处理。

[0151] 根据本发明的一种实施方案,用该至少一种阳离子型聚合物对该矿物材料的可及表面积的至少0.1%、优选0.2%-50%、更优选0.5%-30%、甚至更优选0.7%-20%并且最优选1.0%-10%进行表面处理。

[0152] 根据本发明的一种实施方案,用该至少一种一价、二价或者三价阳离子对该矿物

材料的可及表面积的至少0.1%、优选0.2%-50%、更优选0.5%-30%、甚至更优选0.7%-20%并且最优选1.0%-10%进行表面处理。

[0153] 根据一种实施方案,该表面处理仅由至少一种阳离子型聚合物构成,例如该表面处理仅由聚DADMAC构成。在该表面处理仅由至少一种阳离子型聚合物构成的情况下,用聚DADMAC对该矿物材料的可及表面积的至少0.1%、优选0.2%-50%、更优选0.5%-30%、甚至更优选0.7%-20%并且最优选1.0%-10%进行表面处理。

[0154] 根据一种实施方案,该表面处理仅由一价、二价或者三价阳离子构成,例如该表面处理仅由 Fe^{3+} 离子构成。在该表面处理仅由一价、二价或者三价阳离子构成的情况下,用 Fe^{3+} 离子对该矿物材料的可及表面积的至少0.1%、优选0.2%-50%、更优选0.5%-30%、甚至更优选0.7%-20%并且最优选1.0%-10%进行表面处理。

[0155] 根据一种实施方案,该表面处理仅由至少一种阳离子型聚合物以及一价、二价或者三价阳离子构成,例如该表面处理仅由聚DADMAC以及 Fe^{3+} 离子构成。

[0156] 在一种优选的实施方案中,该至少一种阳离子型聚合物具有在水中高于50g/100ml水、优选地高于75g/100ml水、甚至更优选地高于100g/100ml水并且最优选地高于150g/100ml水的溶解度。在一种尤其优选的实施方案中,该至少一种阳离子型聚合物易溶于水。

[0157] 在一种优选的实施方案中,该一价、二价或者三价阳离子具有在水中高于50g/100ml水、优选地高于75g/100ml水、甚至更优选地高于100g/100ml水并且最优选地高于150g/100ml水的溶解度。在一种尤其优选的实施方案中,该一价、二价或者三价阳离子易溶于水。

[0158] 优选地,在本方法中使用的经表面处理的矿物材料在与待处理的污泥和/或沉积物接触之前,通过混合该矿物材料(优选地以浆料的形式)以及向该矿物材料提供阳离子电荷的材料(优选地以悬浮液的形式)来制备。混合可通过本领域技术人员已知的任何传统的手段完成。

[0159] 该经表面处理的矿物材料优选地呈微粒状材料形式,并且可具有如在受污染水的处理中涉及的材料所传统上使用的粒子尺寸分布。该经表面处理的矿物材料可具有0.05g/mL至0.80g/mL、优选地为0.07g/mL至0.60g/mL、更优选地为0.08g/mL至0.40g/mL并且最优选地为0.10g/mL至0.20g/mL的干燥粉末的根据ISO 787/11标准方法测量的振实堆密度。

[0160] 该经表面处理的矿物材料粒子可具有在1.0 μm 和300 μm 之间、优选地在1 μm 和200 μm 之间、更优选地在2 μm 和50 μm 之间、甚至更优选地在3 μm 和30 μm 之间并且最优选地在4 μm 和25 μm 之间的重量中值粒径 d_{50} 值。

[0161] 该经表面处理的矿物材料粒子可具有小于500 μm 、优选地小于300 μm 、更优选地小于200 μm ,甚至更优选地小于50 μm 并且最优选地小于30 μm 的 d_{98} 。

[0162] 该经表面处理的矿物材料粒子可具有1至800 m^2/g 、更优选地为20至500 m^2/g 、甚至更优选地为30至300 m^2/g 并且最优选地为30至150 m^2/g 的比表面积。

[0163] 在一种优选的实施方案中,该经表面处理的矿物材料为用聚DADMAC进行了表面处理的水菱镁矿。该经表面处理的矿物材料可具有0.05g/mL至0.80g/mL的干燥粉末的根据ISO 787/11标准方法测量的振实堆密度、0.1 μm 至50 μm 的重量中值粒径 d_{50} 值,并且可具有在1 m^2/g 至250 m^2/g 范围内的比表面积。优选地,该用聚DADMAC进行了表面处理的水菱镁矿粒子

具有0.10g/mL至0.20g/mL的干燥粉末的振实堆密度、6 μ m至40 μ m的重量中值粒径 d_{50} 值,以及在30m²/g至100m²/g范围内的比表面积。例如,用聚DADMAC进行了表面处理的水菱镁矿粒子具有0.15g/mL的干燥粉末的振实堆密度、8.4 μ m的重量中值粒径 d_{50} 值,以及在进行涂覆前为57m²/g的比表面积。

[0164] 根据另一种优选的实施方案,该经表面处理的矿物材料为用聚DADMAC进行了表面处理的沸石,优选地为斜发沸石。该经表面处理的矿物材料可具有0.05g/mL至0.80g/mL³的干燥粉末的根据ISO 787/11标准方法测量的振实堆密度、0.1 μ m至50 μ m的重量中值粒径 d_{50} 值,以及可具有在1m²/g至250m²/g范围内的比表面积。优选地,用聚DADMAC进行了表面处理的沸石粒子具有0.07g/mL至0.60g/mL的干燥粉末的振实堆密度、6 μ m至40 μ m的重量中值粒径 d_{50} 值,以及在30m²/g至300m²/g范围内的比表面积,例如,用聚DADMAC进行了表面处理的沸石粒子具有0.41g/mL的干燥粉末有振实堆密度、12 μ m的重量中值粒径 d_{50} 值,以及在进行涂覆前为30m²/g至300m²/g的比表面积。

[0165] 根据另一种优选的实施方案,该经表面处理的矿物材料为用氯化铁(III)进行了表面处理的沸石,优选地为斜发沸石。该经表面处理的矿物材料可具有0.05g/mL至0.80g/mL的干燥粉末的根据ISO 787/11标准方法测量的振实堆密度、0.1 μ m至50 μ m的重量中值粒径 d_{50} 值,以及可具有在1m²/g至250m²/g范围内的比表面积。优选地,用氯化铁(III)进行了表面处理的沸石粒子具有0.07g/mL至0.60g/mL的干燥粉末的振实堆密度、6 μ m至40 μ m的重量中值粒径 d_{50} 值,以及在30m²/g至300m²/g范围内的比表面积。例如,用氯化铁(III)进行了表面处理的沸石粒子具有0.41g/mL的干燥粉末的振实堆密度、12 μ m的重量中值粒径 d_{50} 值,以及在进行涂覆前为30m²/g至300m²/g的比表面积。

[0166] 用在本发明方法中的该经表面处理的矿物材料能以任何适当的形式存在,例如以粒料的形式和/或粉末的形式,或者以饼的形式。例如,用于本发明方法的该经表面处理的矿物材料呈粉末形式和/或粒料形式。根据一种优选的实施方案,用于本发明方法的该经表面处理的矿物材料可作为水性悬浮液存在,例如以可用螺旋运输机计量的浆料或者糊料的形式存在。在进行表面处理之后,可直接使用该浆料而没有进一步的净化。

[0167] 根据本发明的一种实施方案,分散剂被添加至该经表面处理的矿物材料中。该分散剂可为本领域技术人员已知的任何分散剂。例如,该分散剂可为带阴离子电荷的“梳形聚合物”。术语“带阴离子电荷的梳状聚合物(anionically-charged comb-polymer)”是指由主链(也称为骨架)和含聚环氧烷烃的侧链(任选地用烃链封端)形成的梳状聚合物,其中碳酸基团和/或其他酸基团以自由酸或者其盐的形式(即羧酸根离子的形式)连结至该主链上。该聚环氧烷烃侧链可通过酯键、酰胺键或者醚键键合至主链上。除了碳酸基团以及聚环氧烷烃侧链之外,其他的官能或者非官能基团也能键合至主链上,例如:带正电的官能基团如季铵基团。在US 2009/0199741A1、US 6,387,176 B1、EP 1136508 A1、EP 1138697 A1、EP 1189955 A1、EP 0736553 A1和EP 2641941 A1中公开了可能的分散剂。可用于本发明的带阴离子电荷的梳形聚合物的实例为**MELFLUX®**或者**MelPers®**系列的聚合物,例如可从BASF (Trostberg, 德国)购得的**MelPers®**2450、可从Coatex, LLC (Chester, SC)购得的**ETHACRYL®**M分散剂,或者可从Kao Specialties Americas, LLC (High Point, NC)购得的**MIGHTY EG®**分散剂。在本发明的一种示例性的实施方案中,可从Coatex购得的

ETHACRYL®M分散剂作为分散剂添加。该分散剂可以基于该矿物材料或者该经表面处理的矿物材料的干重计为0.01%重量至10%重量、优选地为0.1%重量至5%重量并且最优选地为1%重量至3%重量的量添加至该矿物材料或者该经表面处理的矿物材料中。例如,该分散剂以基于该矿物材料的干重计为1.8%重量的量添加至该矿物材料中。

[0168] 在本发明的含义中,“浆料(slurry)”或者“悬浮液(suspension)”包含未溶解的固体,即经表面处理的矿物材料和水以及任选的其他添加剂。例如,该悬浮液可含有该经表面处理的矿物材料、水以及额外的分散剂如聚丙烯酸酯。在本发明的另一种优选的实施方案中,该悬浮液不含额外的分散剂如聚丙烯酸酯。悬浮液通常含有大量的固体,并且相比形成它们的液体而言是更加粘性的并且通常具有更高的密度。在本领域中一般认为,一般性术语“分散体(dispersion)”尤其涵盖了作为特定类型的分散体的“悬浮液”或者“浆料”。

[0169] 在一种优选的实施方案中,用在本发明方法中的该经表面处理的矿物材料被悬浮于水中,使得该浆料具有基于该浆料的总重量计在1%重量至80%重量范围内、更优选地为3%重量至60%重量、甚至更优选地为5%重量至40%重量并且最优选地为8%重量至20%重量的经表面处理的矿物材料的含量。例如,用在本发明方法中的经表面处理的矿物材料被悬浮于水中,使得该浆料具有10%重量的经表面处理的矿物材料的含量。

[0170] 步骤c)使该污泥和/或沉积物与该至少一种经表面处理的矿物材料接触

[0171] 根据本发明方法的步骤c),使步骤a)中提供的待脱水的污泥和/或沉积物与步骤b)的该至少一种经表面处理的矿物材料接触,以获得经表面处理的矿物材料和杂质的复合材料。

[0172] 通常,可通过本领域技术人员已知的任何传统手段使待脱水的污泥和/或沉积物与该经表面处理的矿物材料接触。

[0173] 例如,使待脱水的污泥和/或沉积物与该至少一种经表面处理的矿物材料接触的步骤优选地在于该污泥和/或沉积物的表面用该至少一种经表面处理的矿物材料至少部分地覆盖而发生,其中在进行表面处理之前的该矿物材料具有0.05g/mL至0.80g/mL的干燥粉末的根据ISO 787/11标准方法测量的振实堆密度,并且其中用向该矿物材料提供阳离子电荷的材料对该矿物材料进行表面处理。额外地或者另外可选地,使待脱水的污泥和/或沉积物与该至少一种经表面处理的矿物材料接触的步骤优选地在于步骤a)的受污染污泥和/或沉积物与步骤b)的经表面处理的矿物材料混合而发生。本领域技术人员将根据其需要和可用设备调节混合条件(例如混合速度的配置)。

[0174] 优选地,该经表面处理的矿物材料例如通过搅拌手段悬浮于待处理的污泥和/或沉积物中。

[0175] 用于进行使待脱水的污泥和/或沉积物与该至少一种经表面处理的矿物材料接触的处理时间是进行若干秒至若干分钟范围内的时间周期,例如20s或者更久、优选地为30s或者更久、更优选地为60s或者更久并且最优选地为120s或者更久的时间周期。通常,通过污泥和/或沉积物污染的程度以及待处理的特定污泥和/或沉积物确定使待处理的污泥和/或沉积物与该至少一种经表面处理的矿物材料接触的时间。

[0176] 应当理解,根据本发明方法的经表面处理的矿物材料的量被选择,使得其在待处理的污泥和/或沉积物中是足够的,即足够高以向存在于受污染污泥和/或沉积物中的至少一种类型的无机杂质提供有效的结合活性,但同时是足够低的以致在待处理的水和/或污

泥和/或沉积物中没有显著量的未结合的经表面处理的矿物材料会被观察到。

[0177] 该经表面处理的矿物材料的量取决于待处理的污泥和/或沉积物的类型以及杂质的类型和量。优选地,基于待处理的水和/或污泥和/或沉积物的总重量计,10ppm至1%重量、更优选地为100ppm至0.2%重量并且最优选地为100ppm至1000ppm量的经表面处理的矿物材料被添加。

[0178] 该经表面处理的矿物材料可作为水性悬浮液(例如上述悬浮液)添加。另外可选地,其可以任何适当的固体形式(例如以粒料或者粉末的形式,或者以饼的形式)被添加至待脱水的污泥和/或沉积物中。

[0179] 步骤d) 从包含步骤c) 的复合材料的污泥和/或沉积物中去除水

[0180] 根据本发明的步骤d),从包含步骤c)的复合材料的污泥和/或沉积物中去除水。

[0181] 根据本发明的一种实施方案,通过过滤、沉降和/或离心,并且优选地通过过滤执行步骤d)。

[0182] 在完成接触/絮凝之后,可通过本领域技术人员已知的传统分离手段如过滤、沉降和/或离心并且优选地通过过滤去除经絮凝的该至少一种经表面处理的矿物材料和杂质的复合材料。

[0183] 例如,可用滤纸(例如具有12至25 μ m的孔尺寸的Whatman滤纸589/1(90mm))执行过滤。可在SATP条件下执行该过滤,该SATP条件意味着在25 $^{\circ}$ C下的温度以及正好100kPa的绝对压力下。另外可选地,可在真空下执行该过滤,例如通过隔膜泵或者水喷射真空泵提供的真空。可能的隔膜泵可从吸入容量为2.4m³/小时的Vacuubrand Type MZ 2C购得。

[0184] 另外可选地,可用大袋(big bag)执行该过滤。大袋是由例如厚织造聚乙烯或者聚丙烯的柔性织物制成的工业容器。可能的大袋(例如土工织物袋)可商购自Huesker,其具有200 μ m的筛目尺寸(**SoilTain®**, Typ PP 105/105DW)。该袋可为1m直径的罩(house)的形式,且可为10米长,其将需要工业泵以有效地将污泥泵送至该袋中。

[0185] 根据一种实施方案,该过滤可以间歇或者连续模式执行。例如,该悬浮液可被过滤一次或者更多次,例如两次、三次或者四次。每次可用新的过滤器过滤该悬浮液,或者每次用包含已经过滤的复合材料的同一过滤器过滤该悬浮液。另外可选地,该悬浮液可以连续模式在1至30000s的时间周期被过滤。例如,在1至5000s、优选地为60至2500s并且最优选地为600至1000s的时间周期进行过滤。

[0186] 本发明人出人意料地发现,根据本发明的方法可有效地用于增加水性污泥和/或沉积物的固体含量。本发明人出人意料地发现,在这种悬浮液的过滤期间的过滤器和/或大袋的堵塞或者阻塞被减少或者防止,并且因而在获得的滤饼中的水含量是相对低的,导致燃烧时急剧降低的能量消耗,并且因此导致减少的能量成本。

[0187] 对于以下的源自不同工业的污泥和/或沉积物的脱水来说,应用是可能:例如工业废水,饮用水,城市废水,污泥如港口污泥、河流污泥、滨海污泥或者消化污泥,来自酿酒厂或者其他饮料工业的废水或者工艺水,在造纸工业、染料工业、油漆工业或者涂料工业中的废水或者工艺水,农业废水,屠宰场废水,皮革工业废水以及皮革鞣制工业。

[0188] 鉴于本发明方法在增加如上定义的水性污泥和/或沉积物的固体含量上的非常好的结果,本发明的再一个方面涉及经表面处理的矿物材料用于增加污泥和/或沉积物的固体含量的用途,其中该矿物材料在进行表面处理之前具有0.05g/mL至0.80g/mL的干燥粉末

的根据ISO 787/11标准方法测量的振实堆密度,并且其中该矿物材料利用向该矿物材料提供阳离子电荷的材料进行表面处理。

[0189] 根据本发明的另一种方面,公开了通过根据本发明的方法可获得的包含经表面处理的矿物材料和杂质的复合材料。

[0190] 根据本发明的一种实施方案,该复合材料在从该污泥和/或沉积物过滤之后以及在干燥之前具有基于该复合材料的总重量计低于90%重量、优选地低于80%重量、更优选地低于60%重量、甚至更优选地低于50%重量并且最优选地低于30%重量的水含量。在本情况下的过滤利用具有12至25 μ m孔尺寸的Whatman滤纸589/1 (90mm) 来执行。在利用吸入容量为2.4m³/小时的来自Vacuubrand Type MZ 2C的隔膜泵提供的真空下执行该过滤。

[0191] 任选的方法步骤:

[0192] 在本发明的一种实施方案中,该方法进一步包括步骤e):使步骤a)的待脱水的污泥和/或沉积物与至少一种聚合物型絮凝剂接触。

[0193] 本领域中已知的任何聚合物型絮凝剂均可用在本发明的方法中。优选的聚合物型絮凝剂的实例包括聚丙烯酰胺或者基于聚丙烯酸酯、聚(二烯丙基二甲基氯化铵)、聚乙烯亚胺、多胺或其混合物的聚电解质,以及天然聚合物如淀粉,或者天然改性的聚合物如改性的碳水化合物。

[0194] 在一种优选的实施方案中,该聚合物型絮凝剂不是聚丙烯酰胺。

[0195] 优选地,该聚合物型絮凝剂具有至少100,000g/mol的重均分子量。在一种优选的实施方案中,该聚合物型絮凝剂具有在100,000至10,000,000g/mol范围内、优选地在300,000至5,000,000g/mol范围内、更优选地在300,000至1,000,000g/mol范围内并且最优选地在300,000至800,000g/mol范围内的重均分子量 M_w 。

[0196] 该聚合物型絮凝剂可为离子型的或者非离子型的。优选地,该聚合物型絮凝剂为离子型的,即阴离子型聚合物型絮凝剂或者阳离子型聚合物型絮凝剂。

[0197] 在本发明的上下文中,术语“阳离子(型)(cationic)”是指具有正总电荷的任何聚合物。因而并不排除一些阴离子型单体单元的存在,只要仍然存在提供正总电荷并且使得能够作为絮凝剂使用的足够的阳离子型单体单元。此外,术语“阳离子型聚合物型絮凝剂”也包括具有下述这样的单体单元的那些聚合物:该单体单元具有在添加至待处理的水中时变为阳离子型的官能基团,例如在酸性水中变为铵基团的胺基团。

[0198] 术语“阴离子(型)(anionic)”是指具有负总电荷的任何聚合物。因而并不排除一些阳离子型单体单元的存在,只要仍然存在提供负总电荷并且使得能够作为絮凝剂使用的足够的阴离子型单体单元。此外,术语“阴离子型聚合物型絮凝剂”也包括具有下述这样的单体单元的那些聚合物:该单体单元具有在添加至待处理的水中时变为阴离子型的官能基团,例如酸基团如磺酸基团。

[0199] 本发明的优选聚合物型絮凝剂为聚丙烯酰胺。通过本领域技术人员已知的适当改性,该聚丙烯酰胺可被用作阳离子型聚合物型絮凝剂以及阴离子型聚合物型絮凝剂。

[0200] 优选地,该聚丙烯酰胺含有至少50mol%、更优选地至少60mol%、甚至更优选地至少75mol%的衍生自丙烯酰胺的单体单元。

[0201] 可通过引入适当的共聚单体单元(例如衍生自(甲基)丙烯酸)获得阴离子型聚丙

烯酰胺,即具有负总电荷的聚丙烯酰胺。

[0202] 可通过引入适当的共聚单体单元获得阳离子型聚丙烯酰胺,即具有正总电荷的聚丙烯酰胺,该适当的共聚单体单元例如衍生自氨基烷基(甲基)丙烯酸酯如二甲基氨基甲基(甲基)丙烯酸酯,二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯,二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酸酯,二乙基氨基甲基(甲基)丙烯酸酯,二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯或二乙基氨基丙基(甲基)丙烯酸酯,其可用卤代烷季铵化。

[0203] 在另一种优选的实施方案中,聚丙烯酸酯被用作本发明方法中的优选的聚合物型絮凝助剂。优选地,聚丙烯酸酯被用作阳离子型聚合物型絮凝助剂。更特别地,用作阳离子型聚合物型絮凝助剂的聚丙烯酸酯不含丙烯酰胺。在一种示例性的实施方案中,该聚合物型絮凝助剂由可商购的絮凝助剂Nerolan AG 580(可商购自德国Nerolan Wassertechnik GmbH)构成。Nerolan AG 580表示不含丙烯酰胺的聚丙烯酸酯。

[0204] 优选地,该聚丙烯酸酯含有至少50mol%、更优选地至少60mol%、甚至更优选地至少75mol%的单元单元,该单体单元衍生自氨基烷基(甲基)丙烯酸酯如二甲基氨基甲基(甲基)丙烯酸酯、二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酸酯、二乙基氨基甲基(甲基)丙烯酸酯、二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯或者二乙基氨基丙基(甲基)丙烯酸酯,其可通过卤代烷季铵化。

[0205] 另外可选地,该聚合物型絮凝助剂可为如在US 2009/0270543 A1中被描述为梳状聚合物的聚合物。

[0206] 在一种优选的实施方案中,该聚合物型絮凝助剂为由92%重量的分子量为2,000g/mol的甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯以及8%重量的丙烯酸制备的共聚物,并且用苏打至少部分地中和。在进一步优选的实施方案中,该聚合物型絮凝助剂为由92%重量的分子量为2,000g/mol的甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯以及8%重量的丙烯酸制备的共聚物,并且用苏打完全中和。

[0207] 根据本发明的一种实施方案,接触步骤c)可通过向步骤a)的污泥和/或沉积物中添加步骤b)的该至少一种经表面处理的矿物材料以及步骤e)的该至少一种聚合物型絮凝助剂来进行,其中该至少一种经表面处理的矿物材料:该至少一种聚合物型絮凝助剂的重量比为95:5至5:95、更优选地为80:20至20:80并且甚至更优选地为60:40至40:60。

[0208] 使待脱水的污泥和/或沉积物与该至少一种经表面处理的矿物材料以及该聚合物型絮凝助剂接触的步骤优选地在于用该至少一种经表面处理的矿物材料以及该聚合物型絮凝助剂至少部分地覆盖(同时地或者分开地)该污泥和/或沉积物的表面而发生。额外地或者另外可选地,使待脱水的污泥和/或沉积物与该至少一种经表面处理的矿物材料以及该聚合物型絮凝助剂接触的步骤优选地在于该污泥和/或沉积物与该经表面处理的矿物材料以及该聚合物型絮凝助剂同时地或者分开地混合而发生。本领域技术人员将根据其需要和可用设备调节混合条件(例如混合速度的配置)。

[0209] 优选地,例如通过搅拌手段将该经表面处理的矿物材料和/或该聚合物型絮凝助剂悬浮于待处理的污泥和/或沉积物中。

[0210] 用于进行使待脱水的污泥和/或沉积物与该至少一种经表面处理的矿物材料以及该聚合物型絮凝助剂接触的处理时间是进行若干秒至若干分钟范围内的时间周期,例如30s或者更久、优选地为60s或者更久、更优选地为90s或者更久、并且最优选地为180s或者

更久的时间周期。通常,通过水污染的程度以及待处理的特定水和/或污泥和/或沉积物来确定使待处理的水和/或污泥和/或沉积物与该至少一种经表面处理的矿物材料以及该聚合物型絮凝助剂接触的时间长度。

[0211] 在本发明的一种优选的实施方案中,方法步骤d) 重复一次或者多次。

[0212] 应当理解,根据本发明方法的经表面处理的矿物材料的量被选择,使得其在待处理的污泥和/或沉积物中是足够的,即足够高以向存在于受污染污泥和/或沉积物中的至少一种类型的无机杂质提供有效的结合活性,但同时是足够低的以致在待处理的污泥和/或沉积物中没有明显量的未结合的经表面处理的矿物材料被观察到。

[0213] 经表面处理的矿物材料以及聚合物型絮凝助剂的量取决于待处理的污泥和/或沉积物的类型以及杂质的类型和量。优选地,基于待处理的水和/或污泥和/或沉积物的总重量计,添加10ppm至1%重量、更优选地为100ppm至0.2%重量并且最优选地为100ppm至500ppm的量的经表面处理的矿物材料。优选地,基于待处理的水和/或污泥和/或沉积物的总重量计,添加1ppm至1%重量、更优选地为5ppm至1000ppm的量的聚合物型絮凝助剂。

[0214] 该聚合物型絮凝助剂可作为水性悬浮液或者水溶液添加。另外可选地,其可以任何适当的固体形式(例如以粉末的形式)添加至待净化的水和/或待脱水的污泥和/或沉积物中。

[0215] 如果使用聚合物型絮凝助剂,则公开了通过根据本发明的方法可获得的包含经表面处理的矿物材料、聚合物型絮凝助剂以及杂质的复合材料。

[0216] 在本发明的一种实施方案中,该方法进一步包括在步骤d) 之前、优选地在步骤c) 之后添加阴离子型聚合物的步骤。

[0217] 在本发明的含义中,术语“阴离子型聚合物”是指提供负总电荷的任何聚合物。因而并不排除阳离子型单体单元的存在,只要仍然存在提供负总电荷的足够的阴离子型单体单元。这同样适用于在与含碳酸钙的矿物材料结合时或者涂覆在含碳酸钙的矿物材料上时提供负总电荷的两性聚合物。

[0218] 在这方面,该至少一种阴离子型聚合物可选自具有在 $1\mu\text{Eq/g}$ (负电荷) 至 $15000\mu\text{Eq/g}$ (负电荷) 范围内的负总电荷密度的任何阴离子型聚合物。优选地,该至少一种阴离子型聚合物被选择,使得其具有在 $1000\mu\text{Eq/g}$ (负电荷) 至 $10000\mu\text{Eq/g}$ (负电荷) 范围内并且最优选地在 $2000\mu\text{Eq/g}$ (负电荷) 至 $8000\mu\text{Eq/g}$ (负电荷) 范围内的负总电荷密度。

[0219] 在本发明的一种实施方案中,该至少一种阴离子型聚合物具有至少 50000g/mol 、优选地为 50000g/mol 至低于 1000000g/mol 、更优选地为 70000 至 750000g/mol 、甚至更优选地为 90000 至 650000g/mol 并且最优选地为 $100,000$ 至 300000g/mol 的重均分子量 M_w 。

[0220] 根据本发明的一种实施方案,该阴离子型聚合物为均聚物和/或共聚物。

[0221] 可使用的阴离子型聚合物被描述于EP 0441037中或者在未公布的申请EP 15159304中。

[0222] 任选地,可将另外的添加剂添加至待处理的水和/或污泥和/或沉积物中。它们可包括用于pH调节的试剂以及传统的絮凝剂如聚氯化铝、氯化铁或者硫酸铝。但是,在一种优选的实施方案中,本发明的水净化方法和/或污泥和/或沉积物的脱水方法不使用任何额外的传统无机絮凝助剂如聚氯化铝、氯化铁或者硫酸铝。

[0223] 关于该经表面处理的矿物材料、聚合物型絮凝助剂及其优选的实施方案的定义,

可参考上文在讨论本发明方法的技术细节时提供的说明。

具体实施方式

[0224] 以下的实施例可额外地说明本发明,但并非意味着将本发明限制到示例性的实施方案。

[0225] 实施例

[0226] 基于旨在说明本发明实施方案的以下实施例将可以更好地理解本发明的范围和益处。但是,这些实施例并不被解读为以任何方式限制权利要求书的范围。

[0227] 测量方法

[0228] 使用以下测量方法评价实施例和权利要求中给出的参数。

[0229] 根据ISO 787/11的矿物材料振实堆密度

[0230] 经由动力(power)漏斗将 $100\text{g} \pm 0.5\text{g}$ 的干燥的矿物材料粉末摇动或者筛分至250mL的玻璃量筒(刻度标记为2mL)中。轻轻敲打该筒,直到样品的表面被大致弄平。然后将该筒放置在振实体积计(振动体积计STAV II,Engelsmann)的夹具中并且经1250次的逐步振实,直到最后两次读数间的差值小于2mL为止。以最接近的1mL读取最终值。

[0231] 振实密度[g/mL]被评价为:经称重的样品[g]/振实的体积[mL]

[0232] 微粒材料的粒子尺寸分布(直径<X的粒子的质量%)以及重量中值直径(d_{50})

[0233] 经由沉降法(即在重力场中的沉降行为分析)测定微粒材料的重量中值颗粒直径以及颗粒直径质量分布。用Sedigraph™ 5100进行测量。

[0234] 方法及仪器为本领域技术人员已知的且常见地用于测定填料及颜料的颗粒尺寸。在0.1%重量 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 的水溶液中进行测量。使用高速搅拌器及超声分散样品。

[0235] 材料的BET比表面积

[0236] 经由根据ISO9277的BET法,使用氮气,在通过在250°C下加热30分钟的周期调理样品之后测量BET比表面积。在这种测量之前,样品进行过滤、冲洗且在110°C下在烘箱中干燥至少12小时。

[0237] pH测量

[0238] 水样品的pH通过使用标准pH计在大约25°C下测量。

[0239] 电荷密度

[0240] 聚合物以及经表面处理的矿物材料的电荷密度用粒子电荷检测器(PCD)测量。所用的粒子电荷检测器为PCD-03或者PCD-05,二者可从Mutek以测量单元(measuring cell)型号1(10至30ml)购得。

[0241] 样品电荷密度的测量通过将样品在该单元中称重并且称重10.0g的软化水来进行。该单元内的电极必须用液体覆盖。

[0242] 将活塞缓慢地插入到该测量单元中并开始测量。

[0243] 样品用2.5mmol/l的聚乙烯基硫酸钾溶液滴定。该溶液通过在容量瓶(500ml)中称重0.234g聚乙烯基硫酸钾盐并且将其用大约250ml去离子水溶解来制备。添加500μl甲醛溶液(37%)及100μl苯甲醇(99%),并且用去离子水将该溶液补充至500ml。

[0244] 针对2.5mmol/l聚乙烯基硫酸钾溶液的滴定溶液因子(f)通过用1000ml聚DADMAC 2.5mmol/l溶液滴定10.0g软化水来确定。该因子f通过以下方程式计算:

[0245] 因子(f) = 理论体积(ml) / 使用体积(ml)

[0246] 经滴定样品的电荷密度通过以下方程式计算:

[0247] 电荷密度 = 滴定液消耗(ml) * 2.5 (μmol/ml) * 因子f / 干燥样品的样品重量(g)

[0248] 悬浮材料的重量固体(%重量)或者固体含量

[0249] 固体重量通过固体材料重量除以水性悬浮液的总重量来确定。在本发明含义中以%重量给出的悬浮液的“固体含量”可通过使用Moisture Analyzer HR73(来自Mettler-Toledo) (T=120°C, 自动关闭3, 标准干燥) 以5至20g的样品尺寸来测定。

[0250] 浊度

[0251] 对于每个样品, 在20分钟的沉降周期之后测量浊度。用Hach Lange 2100AN IS实验室浊度计测量浊度, 并且使用<0.1、20、200、1000、4000和7500NTU的StabCal浊度标样(Formazin标样) 执行校准。

[0252] 经表面处理的矿物材料的制备

[0253] 用阳离子型涂覆材料涂覆矿物材料。使用的矿物材料列于下表:

[0254]

样品名称	矿物材料	干燥粉末的堆密度	重量中值粒径d ₅₀
A	研磨碳酸钙GCC	1.3g/cm ³	5.0μm
B	水菱镁矿(PHM)	0.15g/cm ³	8.4μm
C	沸石(斜发沸石)	0.41g/cm ³	12μm
D	经表面改性的碳酸钙MCC	0.15g/cm ³	4.7μm
E	水菱镁矿(PHM)	0.70g/cm ³	1.68μm
F	沸石X	0.66g/cm ³	3.57μm
G	斜发沸石	0.68g/cm ³	2.06μm
H	经表面改性的碳酸钙MCC	0.62g/cm ³	1.84μm
I	硅藻土	0.72g/cm ³	2.60μm

[0255] 使用的阳离子型涂覆材料为

[0256] ●可商购自BASF的Catiofast BP液体, 一种基于二烯丙基二甲基氯化铵(聚DADMAC)的阳离子型均聚物。

[0257] ●CAS号为7705-08-0、可商购自Sigma-Aldrich的氯化铁(III)。

[0258] 使用的分散剂为可从Coatex购得的**ETHACRYL®**M分散剂。

[0259] 提供具有10%重量的固体含量的矿物材料的浆料。该矿物材料任选地用1.8%重量的分散剂分散并且用阳离子型涂覆材料涂覆, 如下所示:

[0260] ●用基于矿物材料的总重量计为1.8%重量的阳离子型聚合物涂覆该矿物材料。

[0261] ●用氯化铁(III)涂覆该矿物材料, 由此铁质量基于沸石的干重计为10%重量。

[0262] 剧烈搅拌所获得的浆料以获得均质浆料并且避免沉降。

[0263] 获得以下的经表面处理的矿物材料:

[0264]

样品编号	矿物材料	分散剂	阳离子型涂覆材料
实施例1	A	是	Catiofast BP液体
实施例2	B	是	Catiofast BP液体

实施例3	C	是	氯化铁(III)
实施例4	C	是	氯化铁(III)和Catiofast BP液体
实施例5	D	是	Catiofast BP液体
实施例6	E	是	Catiofast BP液体
实施例7	F	是	Catiofast BP液体
实施例8	G	是	Catiofast BP液体
实施例9	H	是	Catiofast BP液体
实施例10	I	是	Catiofast BP液体

[0265] 脱水测试

[0266] 通过Garzweiler(德国)从RWE Power AG获得被处理的沉积物样品。取样位置发生在“Sandfang LD10”池处。该提供的样品为深褐色的,接近黑色,是非常细的并且具有油质稠度,并且具有基于提供的样品的总重量计为13.8%重量的总固体含量。该提供的沉积物样品为有机沉积物样品。该沉积物样品通过以下方式均质化:混合并在500 μ m筛孔上筛分样品,并且之后用水稀释至基于该样品的总重量计为5%重量的总固体含量。

[0267] 将实施例A的经表面处理的矿物材料样品添加至经稀释的沉积物样品中。每吨污泥添加20kg的经表面处理的矿物材料(干燥/干燥),这表示基于经稀释的沉积物的总重量计为1000ppm的经表面处理的矿物材料。混合物被混合2分钟。

[0268] 然后,在具有孔尺寸为12至25 μ m的Whatman滤纸589/1(90mm)的90mm布氏漏斗上过滤经处理的沉积物样品。在标准环境条件下、用吸入容量为2.4m³/小时的Vacuubrand Type MZ 2C隔膜泵执行过滤10min。

[0269] 去除滤饼并且将其在常压(100kPa)、70℃下于烘箱中干燥10小时。在干燥之前和之后用Mettler Toledo分析天平测量滤饼的质量。基于干燥之前和之后的质量计算样品的固体含量。该值列于下表中。此外,测量滤液的浊度。

[0270]

样品编号	矿物材料	滤饼的固体含量	滤液的浊度
样品1	实施例1	8.6%重量	100NTU
样品2	实施例2	40.4%重量	29NTU
样品3	实施例3	39.2%重量	11NTU
样品4	实施例4	41.0%重量	21NTU
样品5	实施例5	42.4%重量	78NTU
样品6	实施例6	38.4%重量	36NTU
样品7	实施例7	37.5%重量	44NTU
样品8	实施例8	34.5%重量	38NTU
样品9	实施例9	37.3%重量	46NTU
样品10	实施例10	35.4%重量	49NTU

[0271] 此数据显示出,用本发明的方法进行沉积物处理、尤其是增加水性沉积物的固体含量是可能的。正如从样品2至10可看出的,通过根据本发明的方法是可能的,其中使用至少一种经表面处理的矿物材料,其中该矿物材料在进行涂覆之前具有在0.05g/mL和0.80g/mL之间的干燥粉末的堆密度,并且该矿物材料粒子在涂覆之前具有0.1 μ m至50 μ m的重量中

值粒径 d_{50} 值,并且其中通过提供阳离子电荷的材料覆盖该矿物材料,则可通过过滤增加水性沉积物的固体含量。此外可看出,本发明方法的样品(样品2至10)的固体含量远高于对比方法的样品(样品1)的固体含量,其中使用的经表面处理的矿物材料为GCC,其具有1.3g/mL的振实堆密度以及5.0 μm 的重量中值粒径。在样品1中,过滤器被堵塞,并且因此大部分的水不流过过滤器,而是停留在漏斗中的滤饼中以及之上。因而,滤饼的固体含量是相对低的。与之相反,样品2至10中的滤饼并未被堵塞,并且因此巨大量的水流过过滤器。因此,该滤饼的固体含量是相对高的。

[0272] 此外,与样品1(100NTU)相比,在样品2至10中滤液的浊度值(11至78NTU)低得多。因此,与对比方法相比,本发明方法的过滤质量和效率得到提高。