



(51) МПК
B01J 20/04 (2006.01)
B01J 20/20 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2009138749/05**, **19.03.2008**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.03.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
21.03.2007 EP 07005855.7

(43) Дата публикации заявки: **27.04.2011** Бюл. № 12

(45) Опубликовано: **27.03.2012** Бюл. № 9

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **ZHANG Y. "Removal of estrone and 17 beta-estradiol from water by adsorption", Water Research, v.39, №16, 2005, p.3991-4003. RU 2218984 C1, 20.01.2003. RU 2250877 C1, 27.04.2005. RU 2199384 C1, 27.02.2003. US 6306297 A, 23.10.2001. US 4219590 A, 26.08.1980. US 5043017 A, 27.08.1991. WO 2004/083316 A1, 30.09.2004. RU 2200709 C2, 20.03.2003.**

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: **21.10.2009**

(86) Заявка РСТ:
EP 2008/053333 (19.03.2008)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2008/113838 (25.09.2008)

Адрес для переписки:

**129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
 ООО "Юридическая фирма Городиский и
 Партнеры", пат.пов. А.В.Мишу, рег.№ 364**

(72) Автор(ы):

**ГЕЙН Патрик А.С. (СН),
 ШЕЛКОПФ Йоахим (СН),
 ГАНТЕНБАЙН Даниэль (СН),
 ДЖЕРАРД Дэниел Е. (СН)**

(73) Патентообладатель(и):

ОМИА ДЕВЕЛОПМЕНТ АГ (СН)

(54) СПОСОБ УДАЛЕНИЯ НАРУШАЮЩИХ ЭНДОКРИННУЮ СИСТЕМУ ВЕЩЕСТВ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к сорбционной очистке водных сред от органических соединений. Удаление нарушающих эндокринную систему веществ осуществляют путем добавления к водной среде добавления природного карбоната кальция с активированной поверхностью или

его водной суспензии. Используют карбонат кальция с активированной поверхностью с рН больше 6,0, измеренным при 20°C. Карбонат кальция с активированной поверхностью представляет собой продукт реакции природного карбоната кальция с диоксидом углерода и одной или более кислотами, причем диоксид углерода формируется *in situ* или

поступает из внешнего источника.
Изобретение обеспечивает возможность
использования дешевого природного
адсорбента или его комбинации с

активированным углем для очистки воды от
нарушающих эндокринную систему веществ. 4
н. и 19 з.п. ф-лы, 5 ил.

RU 2 4 4 6 0 0 7 C 2

RU 2 4 4 6 0 0 7 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B01J 20/04 (2006.01)
B01J 20/20 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2009138749/05, 19.03.2008**

(24) Effective date for property rights:
19.03.2008

Priority:

(30) Priority:
21.03.2007 EP 07005855.7

(43) Application published: **27.04.2011 Bull. 12**

(45) Date of publication: **27.03.2012 Bull. 9**

(85) Commencement of national phase: **21.10.2009**

(86) PCT application:
EP 2008/053333 (19.03.2008)

(87) PCT publication:
WO 2008/113838 (25.09.2008)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. A.V.Mitsu, reg.№ 364**

(72) Inventor(s):

**GEJN Patrik A.S. (CH),
ShELKOPF Joakhim (CH),
GANTENBAJN Daniehl' (CH),
DZhERARD Dehniel E. (CH)**

(73) Proprietor(s):

OMIA DEVELOPMENT AG (CH)

(54) **METHOD OF REMOVING ENDOCRINE SYSTEM-VIOLATING SUBSTANCES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.
SUBSTANCE: present invention relates to sorption purification of aqueous media from organic compounds. Endocrine system-violating substances are removed by adding to the aqueous medium natural calcium carbonate with an activated surface or aqueous suspension thereof. The calcium carbonate with an activated surface used has pH measured at 20°C higher than 6.0. The calcium carbonate with an

activated surface is a product of reaction of natural calcium carbonate with carbon dioxide and one or more acids, where the carbon dioxide is formed in situ or comes from an external source.

EFFECT: invention enables use of a cheap natural adsorbent or combination thereof with activated carbon to remove endocrine system-violating substances from water.

23 cl, 5 dwg

RU 2 446 007 C 2

RU 2 446 007 C 2

Изобретение относится к способу удаления нарушающих эндокринную систему веществ, к применению карбоната кальция с активированной поверхностью в таком способе, комбинации активированного угля и композита карбоната кальция с активированной поверхностью и нарушающих эндокринную систему веществ,
5 необязательно адсорбированных на активированном угле.

Очистные станции городских сточных вод создаются для удаления органических соединений эффективными методами коагуляции и биодеструкции.

Соединения, такие как фосфаты и тяжелые металлы, удаляются методами
10 осаждения или адсорбируются на активированном угле. Однако обычно пренебрегают удалением фармацевтических веществ и средств личной гигиены (PPCP). Последние включают большую группу химических классов, многие из которых обладают сильной биологической активностью. Одна из групп PPCP относится к нарушающим эндокринную систему веществам (EDC).

15 Существует нарастающая проблема, касающаяся повсеместного присутствия EDC любого происхождения в окружающей среде. Действительно, количество сообщений о возможной отрицательной роли этих соединений в природе и на здоровье человека продолжает расти, включая информацию о нарушении гормонального статуса (феминизация) и изменение репродуктивных процессов в природе, у рыб и птиц; и
20 увеличении случаев рака груди, яичек и простаты, а также иммунологических и неврологических дисфункций у людей. Эти случаи могут произойти при крайне низких концентрациях в окружающей среде - 0,1-20 нгдм⁻³. Благодаря непрерывно уменьшающемуся пределу чувствительности для определения EDC теперь стало
25 возможным лучшее понимание о нахождении и эффекте этих соединений в окружающей среде.

Поскольку, как установили, множество известных природных и синтетических эстрогенов поступают в водную среду из сточных вод, то наиболее вероятный
30 источник EDC в водной среде - сброс городских и/или промышленных сточных вод, а также стоки сельскохозяйственных производств. Следовательно, необходимо сосредоточиться на удалении этих соединений на очистных станциях городских сточных вод (WTP). Многие такие исследования пока сосредоточены на возможности
35 удаления EDC обычными WTP и предложили такие методы, как обратный осмос или фотокатализ, которые, однако, требуют значительного технического оборудования и затрат.

Известные адсорбенты, такие как активированный уголь или бентонит, имеют
40 общий недостаток - сложность отделения после адсорбции удаляемого из среды вещества из-за их тонко измельченного состояния.

Следовательно, существует давняя потребность в дешевых эффективных средствах обработки для эффективного удаления веществ, таких как EDC, из воды, такой как городские сточные воды.

45 Вышеуказанная задача решается способом удаления EDC из водной среды, где природный карбонат кальция с активированной поверхностью (SRCC) или водная суспензия, включающая карбонат кальция с активированной поверхностью, с pH более чем 6,0, измеренным при 20°C, приводят в контакт со средой, содержащей EDC, где природный карбонат кальция с активированной поверхностью является
50 продуктом реакции природного карбоната кальция с диоксидом углерода и одной или более кислот.

Вода, которую можно обрабатывать в соответствии со способом по настоящему изобретению, в общем случае является любой водой, содержащей EDC, например

городскими сточными водами, промышленными сточными водами, питьевой водой, сельскохозяйственными сточными водами или сточными водами пивоваренных заводов или других отраслей промышленности по производству напитков.

5 Природный карбонат кальция с активированной поверхностью, используемый в способе по настоящему изобретению, получен реакцией природного карбоната кальция с кислотой и с диоксидом углерода, где диоксид углерода формируется *in situ* при обработке кислотой и/или поступает из внешнего источника.

10 Предпочтительно, природный карбонат кальция выбирается из группы, включающей мрамор, мел, кальцит, доломит, известняк и их смеси. В предпочтительном варианте выполнения природный карбонат кальция измельчают до обработки кислотой и диоксидом углерода. Стадия дробления может быть выполнена на любом обычном перемалывающем устройстве, таком как мельница, известная специалисту в данной области.

15 Предпочтительно, природный карбонат кальция с активированной поверхностью, используемый в способе по настоящему изобретению, приготовлен в форме водной суспензии с рН, измеренным при 20°C, составляющим больше чем 6,0, предпочтительно, больше чем 6,5, более предпочтительно, больше чем 7,0, даже более предпочтительно, больше чем 7,5. Как будет раскрыться ниже, природный карбонат 20 кальция с активированной поверхностью может быть введен в контакт с очищаемой водой посредством добавления указанной водной суспензии к этой воде. Также возможно изменить рН водной суспензии до добавления к очищаемой воде, например, разбавлением водой. Альтернативно, водную суспензию можно высушить, и тогда 25 природный карбонат кальция с активированной поверхностью, добавляемый к воде, будет находиться в форме порошка или в форме гранул. Другими словами, увеличение значения рН до больше чем 6,0 после обработки кислотой и диоксидом углерода необходимо для обеспечения карбоната кальция с активированной поверхностью, 30 имеющего описанные здесь полезные адсорбционные свойства.

В предпочтительном способе получения водной суспензии природный карбонат кальция, необязательно, тонко измельченный размалыванием, суспендируют в воде. Предпочтительно, содержание природного карбоната кальция в жидкой массе находится в диапазоне от 1 вес.% до 80 вес.%, более предпочтительно, от 3 вес.% до 60 35 вес.%, и даже более предпочтительно, от 5 вес.% до 40 вес.% от веса жидкой массы.

На следующей стадии добавляют кислоту к водной суспензии, содержащей природный карбонат кальция. Предпочтительно, рКа кислоты при 25°C составляет 2,5 или меньше. Если рКа при 25°C составляет 0 или меньше, кислоту предпочтительно 40 выбирают из серной кислоты, соляной кислоты или их смесей. Если рКа при 25°C составляет от 0 до 2,5, то кислоту предпочтительно выбирают из H₂SO₃, HSO₄⁻, H₃PO₄, щавелевой кислоты или их смеси. Одна или более кислот могут быть добавлены к суспензии в виде концентрированных растворов или разбавленных растворов. Предпочтительно, молярное отношение кислоты к природному карбонату кальция 45 составляет от 0,05 до 4, более предпочтительно, от 0,1 до 2.

В качестве альтернативы также можно добавить кислоту в воду до суспендирования природного карбоната кальция.

50 На следующей стадии природный карбонат кальция обрабатывают диоксидом углерода. Если используют сильную кислоту, такую как серная кислота или соляная кислота, для кислотной обработки природного карбоната кальция, то диоксид углерода образуется самопроизвольно. Альтернативно или дополнительно, диоксид углерода можно подавать из внешнего источника.

Кислотная обработка и обработка диоксидом углерода могут быть выполнены одновременно, что имеет место при использовании сильной кислоты. Также возможно выполнить сначала кислотную обработку, например кислотой средней силы, имеющей рКа в диапазоне от 0 до 2,5, с последующей обработкой диоксидом углерода, поступающем из внешнего источника.

Предпочтительно, объемная концентрация газообразного диоксида углерода в суспензии такова, что соотношение (объем суспензии):(объем газообразного CO₂) составляет от 1:0,05 до 1:20, даже более предпочтительно, от 1:0,05 до 1:5.

В предпочтительном варианте выполнения стадия кислотной обработки и/или стадия обработки диоксидом углерода повторяются по меньшей мере один раз, более предпочтительно, несколько раз.

После кислотной обработки и обработки диоксидом углерода рН водной суспензии, измеренный при 20°C, самопроизвольно достигает значения больше чем 6,0, предпочтительно, больше чем 6,5, более предпочтительно, больше чем 7,0, даже более предпочтительно, больше чем 7,5, таким образом образуется природный карбонат кальция с активированной поверхностью в водной суспензии, имеющей рН больше чем 6,0, предпочтительно, больше чем 6,5, более предпочтительно, больше чем 7,0, даже более предпочтительно, больше чем 7,5. Если водная суспензия достигает равновесного состояния, то рН составляет больше 7. рН, большее чем 6,0, может быть достигнуто без добавления основания при перемешивании водной суспензии в течение достаточного интервала времени, предпочтительно, от 1 часа до 10 часов, более предпочтительно, от 1 до 5 часов.

Альтернативно, до достижения равновесного состояния, которое наступает при рН, больше чем 7, рН водной суспензии может быть увеличен до значения больше 6 при добавлении основания после обработки диоксидом углерода. Может быть использовано любое обычное основание, такое как гидроксид натрия или гидроксид калия.

В соответствии со стадиями способа, описанными выше, а именно: кислотная обработка, обработка диоксидом углерода и, предпочтительно, регулирование рН, образуется природный карбонат кальция с активированной поверхностью, имеющий хорошие адсорбционные свойства для удаления EDC из водной среды.

Более подробно, получение природного карбоната кальция с активированной поверхностью раскрыто в WO 00/39222 и US 2004/0020410 A1, где природный карбонат кальция с активированной поверхностью раскрывается как наполнитель для получения бумаги, содержание этих документов включено в настоящую заявку.

В предпочтительном варианте получения природного карбоната кальция с активированной поверхностью, природный карбонат кальция вступает в реакцию с кислотой и/или диоксидом углерода в присутствии по меньшей мере одного соединения, выбранного из группы, состоящей из силиката, оксида кремния, гидроксида алюминия, щелочноземельного алюмината, такого как алюминат натрия или калия, оксид магния или их смеси. Предпочтительно, по меньшей мере один силикат выбирается из силиката алюминия, кальция силиката или силиката щелочноземельных металлов. Эти компоненты могут быть добавлены в водную суспензию, включающую природный карбонат кальция перед добавлением кислоты и/или диоксида углерода.

Альтернативно, компоненты: силикат, и/или оксид кремния, и/или гидроксид алюминия, и/или щелочноземельный алюминат, и/или оксид магния могут быть добавлены в водную суспензию природного карбоната кальция, даже если реакция

природного карбоната кальция с кислотой и диоксидом углерода уже началась. Более подробно, получение природного карбоната кальция с активированной поверхностью в присутствии по меньшей мере одного из компонентов: силиката и/или оксида кремния и/или гидроксида алюминия и/или щелочноземельного алюмината, раскрыты

5

в WO 2004/083316, содержание этого документа включено в настоящую заявку. Природный карбонат кальция с активированной поверхностью может храниться в виде суспензии, необязательно дополнительно стабилизированной диспергирующим агентом. Могут быть использованы обычные диспергирующие агенты, известные

10

специалисту в данной области. Предпочтительным диспергирующим агентом является полиакриловая кислота. Альтернативно, водная суспензия, описанная выше, может быть высушена, получая таким образом природный карбонат кальция с активированной поверхностью в

15

форме гранул или порошка. В предпочтительном варианте выполнения природный карбонат кальция с активированной поверхностью имеет удельную поверхность от $5 \text{ м}^2/\text{г}$ до $200 \text{ м}^2/\text{г}$, более предпочтительно, от $20 \text{ м}^2/\text{г}$ до $80 \text{ м}^2/\text{г}$ и даже более предпочтительно, от $30 \text{ м}^2/\text{г}$ до $60 \text{ м}^2/\text{г}$, измеренную с использованием азота и методики БЭТ в соответствии с ISO 9277.

20

Кроме того, предпочтительно, чтобы средний диаметр частиц природного карбоната кальция с активированной поверхностью составлял от 0,1 до 50 мкм, более предпочтительно, от 0,5 до 25 мкм, даже более предпочтительно, от 1 до 10 мкм, измеренный по методу седиментации. Метод седиментации представляет собой анализ седиментационного поведения в гравиметрическом поле. Измерение выполняют на Sedigraph™ 5100 от Micromeritics Instrument Corporation. Метод и прибор известны

25

специалисту в данной области и обычно используются для определения размера частиц наполнителей и пигментов. Измерения выполняют в водном растворе 0,1 вес.% $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Образцы диспергируют, используя высокоскоростную и ультразвуковую мешалку.

30

В предпочтительном варианте выполнения удельная поверхность природного карбоната кальция с активированной поверхностью находится в диапазоне от 15 до $200 \text{ м}^2/\text{г}$ и средний диаметр частиц находится в диапазоне от 0,1 до 50 мкм. Более предпочтительно, удельная поверхность - в диапазоне от 20 до $80 \text{ м}^2/\text{г}$ и средний диаметр частиц - в диапазоне от 0,5 до 25 мкм. Даже более предпочтительно, удельная поверхность - в диапазоне от 30 до $60 \text{ м}^2/\text{г}$ и средний диаметр частиц - в диапазоне от 0,7 до 7 мкм.

40

В способе по настоящему изобретению природный карбонат кальция с активированной поверхностью добавляют к водной среде, содержащей EDC, используя любые обычные средства подачи, известные специалисту в данной области. Природный карбонат кальция с активированной поверхностью может быть добавлен

45

в форме водной суспензии, например суспензии, описанной выше. Альтернативно, он может быть добавлен в твердой форме, например, в форме гранул, или порошка, или в форме брикетов. В рамках настоящего изобретения также обеспечивается неподвижная фаза, включающая природный карбонат кальция с активированной поверхностью, а очищаемая вода пропускается через указанную неподвижную фазу, например, в форме брикета или слоя, включающую природный карбонат кальция с активированной поверхностью, очищаемая вода пропускается через указанную неподвижную фазу. Более подробно этот процесс будет раскрываться ниже.

50

В предпочтительном варианте выполнения рН водной среды, содержащей EDC, доводится до значения, составляющего более чем 6,0, более предпочтительно, более чем 6,5, и даже более предпочтительно, более чем 7,0, до добавления природного карбоната кальция с активированной поверхностью.

Предпочтительно, природный карбонат кальция с активированной поверхностью суспендируется в водной среде, например, посредством перемешивающих средств. Масса природного карбоната кальция с активированной поверхностью зависит от типа удаляемого EDC. Предпочтительно, SRCC добавляют в дозировках (по массе), составляющих от 10^2 до 10^9 от массы EDC, предпочтительно, от $2 \cdot 10^4$ до 10^6 и, наиболее предпочтительно, от 10^4 до $3 \cdot 10^5$.

EDC, который может быть удален в соответствии со способом по настоящему изобретению, выбирается из группы, включающей, например, эндогенные гормоны, такие как 17β -эстрадиол (E2), эстрон (E1), эстриол (E3), тестостерон или дигидротестостерон; фито- и микогормоны, такие как β -ситостерол, генистеин, даидзеин или зералеон; лекарственные средства, такие как 17α -этинилэстрадиол (EE2), местранол (ME), диэтилстилбэстрол (DES), и промышленные химикаты, такие как 4-нонилфенол (NP), 4-третоктилфенол (OP), бисфенол А (BPA), трибутилтин (TBT), метилртуть, фталаты, ПАК или РСВ.

Дополнительно было обнаружено, что удаление EDC из водной среды особенно эффективно при использовании карбоната кальция с активированной поверхностью в комбинации с активированным углем.

Как отмечалось выше, активированный уголь представляет собой известный хороший адсорбент, однако имеет один недостаток, заключающийся в том, что адсорбция очень часто проходит не достаточно быстро и что его удаление из обрабатываемой среды является очень трудным из-за его тонкого распределения в среде.

В настоящий момент было обнаружено, что карбонат кальция с активированной поверхностью не только очень эффективно и быстро удаляет EDC из водных сред, но также очень эффективно адсорбирует активированный уголь и активированный уголь, с адсорбированными на его поверхности веществами, такими как EDC.

Особенно предпочтительным вариантом выполнения по настоящему изобретению является дополнительное добавление активированного угля в водную среду, содержащую EDC.

Активированный карбонат может быть добавлен одновременно с, или до, или после добавления карбоната кальция с активированной поверхностью.

Применение карбоната кальция с активированной поверхностью вместе с активированным углем, с одной стороны, обеспечивает очень эффективную адсорбцию веществ, таких как EDC, за счет превосходных адсорбционных свойств обоих адсорбирующих веществ и, с другой стороны, дополнительно упрощает удаление активированного угля посредством образования композитов, а также, если он уже адсорбировал вещества, приводит к дополнительному преимуществу при удалении EDC посредством синергетического взаимодействия между карбонатом кальция с активированной поверхностью и активированным углем, при этом полученные композиты легко удаляются из водной среды.

В соответствии с этим особенно предпочтительно добавление активированного угля в водную среду перед добавлением природного карбоната кальция с активированной поверхностью. В этом варианте выполнения сначала EDC по существу адсорбируются на активированном угле и затем полученный композит по

существу адсорбируется на карбонате кальция с активированной поверхностью, обеспечивая улучшение удаления активированного угля и, соответственно, EDC, присоединенного к нему.

Любой известный в данной области активированный уголь может быть использован в способе по настоящему изобретению. Примеры активированного угля, используемого в настоящем изобретении, например, доступны от Fluka, такой как артикул № 05112 (р.а. для gc; размер частиц от 0,3 до 0,5 мм; объемная плотность 410 кг/м³), от Aldrich, такой как артикул №484156 (стекловидный сферический порошок, размер частиц от 10 до 40 мкм), от Sigma-Aldrich, такой как артикул №242276 (Darco® G-60, порошок, размер частиц 100 меш); от Riedel-de Haen (артикул № 18002, purum, гранулированный), или Lurgi Hydrafm CC 8x30 (Donau Carbon GmbH & Co. KG, Frankfurt am Main, Germany) или активированный уголь, доступный от Fluka (артикул № 05112).

Например, размер частиц активированного угля составляет от 0,1 мкм до 5 мм, предпочтительно, от 10 мкм до 2 мм, от 0,1 мм до 0,5 мм, например, 0,3 мм.

Предпочтительно, массовое соотношение природного карбоната кальция с активированной поверхностью к активированному углю составляет от 1:1 до 100:1, более предпочтительно, - от 5:1 до 80:1, в частности, от 10:1 до 70:1 или от 20:1 до 50:1, например, 30:1 или 40:1.

Необязательно, к обрабатываемому образцу воды могут быть добавлены добавки. Они могут включать компоненты для регулировки pH и обычные флокулянты, такие как хлорид полиалюминия, железа хлорид или алюминия сульфат.

В предпочтительном варианте выполнения природный карбонат кальция с неактивированной поверхностью, как описано выше, также может быть добавлен.

После завершения адсорбции композиты карбоната кальция с активированной поверхностью, EDC, и, необязательно, активированный уголь могут быть выделены из водной среды обычными средствами разделения, известными специалисту в данной области, такими как седиментация и фильтрация.

В дополнительном варианте очищаемую жидкость предпочтительно пропускают через проницаемый фильтр, включающий природный карбонат кальция с активированной поверхностью и который задерживает, посредством исключения по размеру, загрязняющие вещества на поверхности фильтра, при этом жидкость проходит самотеком и/или под вакуумом и/или под давлением. Этот способ называют "поверхностной фильтрацией".

В соответствии с другой предпочтительной методикой, известной как объемная фильтрация, где фильтровальная система включает извилистые протоки с различными диаметрами и формой, которые удерживают примеси посредством молекулярных и/или электрических сил, адсорбируя загрязняющие вещества на природном карбонате кальция с активированной поверхностью, который находится в указанных путях, и/или методом исключения по размеру, удерживая загрязняющие частицы, если они являются слишком большими, чтобы пройти через всю толщину слоя фильтра.

Дополнительно, методы объемной и поверхностной фильтрации могут быть объединены путем размещения слоя объемной фильтрации на поверхностном фильтре; эта конфигурация дает преимущество, поскольку те частицы, которые могли бы блокировать поры поверхностного фильтра, остаются в слое объемного фильтра.

Один из вариантов размещения слоя объемной фильтрации на поверхностном фильтре заключается в суспендировании флокулирующих веществ в фильтруемой жидкости с тем, чтобы осадить все или часть загрязняющих веществ, образуя слой

осадка на поверхностном фильтре, таким образом формируя слой объемной фильтрации. Этот прием известен как аллювиальная фильтровальная система. Необязательно, исходный слой объемной фильтрации может быть предварительно нанесен на поверхностный фильтр до начала аллювиальной фильтрации.

5 Благодаря превосходным адсорбционным свойствам карбоната кальция с активированной поверхностью в отношении EDC, как определено выше, его применение для удаления EDC из водной среды является дополнительным аспектом по настоящему изобретению.

10 В этом отношении применение карбоната кальция с активированной поверхностью в комбинации с активированным углем, как определено выше, для удаления EDC из водной среды, является особенно предпочтительным вариантом выполнения.

15 Дополнительный аспект настоящего изобретения составляет комбинация природного карбоната кальция с активированной поверхностью, как определено выше, и активированного угля, как определено выше, для удаления EDC из водной среды.

20 Наконец, композиты карбоната кальция с активированной поверхностью, как определено выше, и одного или более EDC, адсорбированных на нем, являются дополнительным аспектом изобретения, также, необязательно, включая активированный уголь, как определено выше.

Следующие фигуры, примеры и тесты иллюстрируют настоящее изобретение, но никоим образом не предназначены для ограничения изобретения.

Описание фигур

25 На фиг. 1 показано адсорбционное поведение 17α -этинилэстрадиола на SRCC в состоянии равновесия при различных интервалах времени.

30 На фиг. 2 показаны изотермы адсорбции для адсорбции 17α -этинилэстрадиола на SRCC, активированном угле и диоксиде марганца, выраженные в адсорбированном количестве на количество адсорбирующего вещества.

На фиг. 3 показаны изотермы адсорбции для адсорбции 17α -этинилэстрадиола на SRCC, активированном угле и диоксиде марганца, выраженные в адсорбированном количестве на площадь поверхности адсорбирующего вещества.

На фиг. 4 показаны снижение мутности при адсорбции активированного угля SRCC.

35 На фиг. 5 показаны SEM изображение активированного угля.

ПРИМЕРЫ

А. Вещества

40 Готовили суспензию с приблизительно 25 вес.% по весу сухого тонко измельченного природного карбоната кальция из Omeu, France. Затем в сформированную таким образом жидкую массу медленно добавляли фосфорную кислоту при температуре приблизительно 55°C .

45 Удельная площадь поверхности по БЭТ полученной жидкой массы составляла $60\text{ м}^2/\text{г}$ в соответствии со стандартом ISO 92777, и d_{50} приблизительно 7 мкм, измеренный на Sedigraph™ 5100 от Micromeritics™.

В. Методы

1. Адсорбция 17α -этинилэстрадиола

50 Использовали 17α -этинилэстрадиол (EE2) (чистота >98%), полученный от Sigma Aldrich (Bornem, Belgium) (артикул № E4876).

а) Приготовление исследуемой смеси

Выполняли стандартное исследование, используя следующую методику:

0,4 г суспензии SRCC с содержанием сухого вещества 25 г-экв % добавляли к 7 мл

раствора 17 α -этинилэстрадиола с различными концентрациями 50, 100, 200, 500 и 1000 мкг/л и взбалтывали в течение 30 мин, 1 ч, 2 ч и 24 ч при 25°C.

б) Определение равновесной концентрации при адсорбции 17 α -этинилэстрадиола на поверхности SRCC

5 Для определения равновесной концентрации 17 α -этинилэстрадиола при адсорбции на поверхности SRCC измеряли начальную и конечную концентрацию после добавления SRCC в различных концентрациях и при различном времени воздействия (взбалтывания). Как отмечено на фиг. 1, адсорбция 17 α -этинилэстрадиола на
10 поверхность SRCC происходила очень быстро, и отсутствовали какие-либо изменения через 30 минут для любых концентраций, что показывает, что адсорбционное равновесие достигается через 30 минут, независимо от концентрации.

15 Концентрацию определяли известными методами ВЭЖХ (Колонка: Gemini 5 urn C18/ODS C18; Элюент А: Вода (45%); Элюент В: Ацетонитрил 55%; Тип Элюента: изократический; Скорость потока 1 мл/мин; темп. 25°C; Детекция: ультрафиолетовая и видимая область спектра, при 205 нм).

в) Определение изотерм адсорбции 17 α -этинилэстрадиола для SRCC и активированного угля

20 Определяли изотермы адсорбции для оценки эффективности адсорбции 17 α -этинилэстрадиола.

После установления равновесия SRCC отделяли от жидкой фазы, отстаиванием, фильтрацией или центрифугированием. Концентрацию в верхней жидкой фазе
25 определяли вышеуказанной методикой ВЭЖХ, получали равновесную концентрацию. Нижнюю твердую фазу отделяли декантацией фазы супернатанта. SRCC растворяли в определенном количестве соляной кислоты и измеряли концентрацию, вышеупомянутым способом получали адсорбированное количество в количестве SRCC.

30 Исходя из приведенных выше исследований для определения изотермы адсорбции 17 α -этинилэстрадиола на SRCC использовали время установления равновесия 1 ч.

Кроме того, определяли изотерму адсорбции для активированного угля как адсорбирующего вещества. Данные для активированного угля измеряли через 16 ч. И
35 использованный активированный уголь получен от Lurgi Hydrafin CC 8x30 (Donau Carbon GmbH & Co. KG, Frankfurt am Main, Germany). Размер частиц от 0,5 до 2,5 мм и плотность 480 \pm 50 кг/м³.

40 Как видно из фиг. 2, при пересчете адсорбированного количества 17 α -этинилэстрадиола на количество адсорбирующего вещества в нг/г активированный уголь показывает лучший результат при адсорбции 17 α -этинилэстрадиола.

Однако при пересчете адсорбированного количества 17 α -этинилэстрадиола на площадь поверхности адсорбирующего вещества, как показано на фиг. 3, должно
45 быть отмечено, что SRCC показывает такую же эффективность при адсорбции 17 α -этинилэстрадиола, которая заметно выше, чем таковая в случае использования активированного угля.

Полученные результаты показывают, что меньшее количество по массе активированного угля необходимо для адсорбции 17 α -этинилэстрадиола, но при этом SRCC более эффективен при пересчете на его площадь поверхности, то есть, хотя
50 он имеет меньшую удельную поверхность, больше эстрогена на площадь поверхности будет адсорбировано.

Кроме того, было установлено, что применение SRCC вместе с активированным углем показывает неожиданную синергию.

2. Адсорбция активированного угля

Как уже отмечалось в описании, активированный уголь не может быть легко выделен из воды. Однако при использовании SRCC будет происходить очищение суспензии от активированного угля, что значительно упрощает отделение активного угля.

Активированный уголь, поставляемый Fluka (артикул № 05112 (р. а. для гс; размер частиц от 0,3 до 0,5 мм; объемная плотность 410 кг/м³), и SRCC обрабатывали следующим образом:

0,02 г активированного угля добавляли к 30 г воды. Затем добавляли 0,2 г SRCC и полученную смесь взбалтывали в течение 2 мин. Оставляли смесь осесть. Затем декантированием отделяли верхнюю фазу.

Как видно из фиг. 4, мутность верхней жидкой фазы значительно уменьшилась. Мутность чистого активированного угля была постоянно выше 1000 NTU, что является максимальным значением, которое может быть измерено этим прибором (Hach 2100P Iso Turbidimeter).

Полученные композиты могут быть легко отделены, например фильтрацией. На фиг. 5 показано SEM изображение активированного угля.

Формула изобретения

1. Способ удаления нарушающих эндокринную систему веществ (EDC) из водной среды, где природный карбонат кальция с активированной поверхностью или водную суспензию, включающую карбонат кальция с активированной поверхностью с рН больше, чем 6,0, измеренным при 20°C, вводят в контакт со средой, содержащей EDC, где карбонат кальция с активированной поверхностью представляет собой продукт реакции природного карбоната кальция с диоксидом углерода и одной или более кислотами, где диоксид углерода формируется *in situ* при кислотной обработке и/или поступает из внешнего источника.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что природный карбонат кальция с активированной поверхностью приготовлен как водная суспензия с рН больше, чем 6,5, предпочтительно больше, чем 7,0 и наиболее предпочтительно 7,5, измеренным при 20°C.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что природный карбонат кальция выбирается из группы, включающей мрамор, кальцит, мел и доломит, известняк и их смеси.

4. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что рКа кислоты составляет 2,5 или меньше при 25°C.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что кислоты выбираются из группы, включающей соляную кислоту, серную кислоту, сернистую кислоту, гидросульфат, фосфорную кислоту, щавелевую кислоту и их смеси.

6. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что природный карбонат кальция вступает в реакцию с кислотой и/или диоксидом углерода в присутствии по меньшей мере одного силиката и/или оксида кремния, гидроксида алюминия, алюмината щелочноземельных металлов, оксида магния или их смесей.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что по меньшей мере один силикат выбирается из группы, включающей силикат алюминия, кальция силикат и силикат щелочного металла.

8. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что удельная поверхность природного карбоната кальция с активированной поверхностью составляет от 5 м²/г до 200 м²/г,

предпочтительно от 20 м²/г до 80 м²/г и более предпочтительно от 30 м²/г до 60 м²/г, измеренная используя азот и метод БЕТ в соответствии с ISO 9277.

9. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что средний диаметр частиц d₅₀ природного карбоната кальция с активированной поверхностью составляет от 0,1 мкм до 50 мкм, предпочтительно от 0,5 мкм до 25 мкм, более предпочтительно от 0,8 мкм до 20 мкм, в частности от 1 мкм до 10 мкм, измеренный методом седиментации.

10. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что водная суспензия природного карбоната кальция с активированной поверхностью стабилизирована одним или более диспергирующими агентами.

11. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что природный карбонат кальция с активированной поверхностью используют в форме порошка и/или гранул.

12. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что карбонат кальция с активированной поверхностью добавляют в дозировках (по массе), составляющих от 10² до 10⁹ от массы EDC, предпочтительно от 2·10⁴ до 10⁶ и наиболее предпочтительно от 10⁴ до 3·10⁵.

13. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что рН водной среды доводится до значения >6, более предпочтительно >6,5, более предпочтительно >7, перед добавлением природного карбоната кальция с активированной поверхностью.

14. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что EDC выбирают из группы, включающей эндогенные гормоны, такие как 17β-эстрадиол (E2), эстрон (E1), эстриол (E3), тестостерон или дигидротестостерон; фито и мико гормоны, такие как β-ситостерол, генистеин, даидзеин или зералеон; лекарственные средства, такие как 17α-этинилэстрадиол (EE2), местранол (ME), диэтилстилбэстрол (DES), и промышленные химикаты, такие как 4-нонилфенол (NP), 4-третоктилфенол (OP), бисфенол А (BPA), трибутилтин (ТВТ), метилртуть, фталаты, ПАК или РСВ.

15. Способ по п.1, отличающийся тем, что в водную среду дополнительно добавляют активированный уголь.

16. Способ по п.15, отличающийся тем, что активированный уголь добавляют в водную среду до добавления карбоната кальция с активированной поверхностью.

17. Способ по любому из пп.15 или 16, отличающийся тем, что размер частиц активированного угля составляет от 0,1 мкм до 5 мм, предпочтительно от 10 мкм до 2 мм, от 0,1 мм до 0,5 мм, например 0,3 мм.

18. Способ по любому из пп.15 или 16, отличающийся тем, что массовое соотношение природного карбоната кальция с активированной поверхностью и активированного угля составляет от 1:1 до 100:1, более предпочтительно от 5:1 до 80:1, в частности от 10:1 до 70:1 или 20:1 к 50:1, например 30:1 или 40:1.

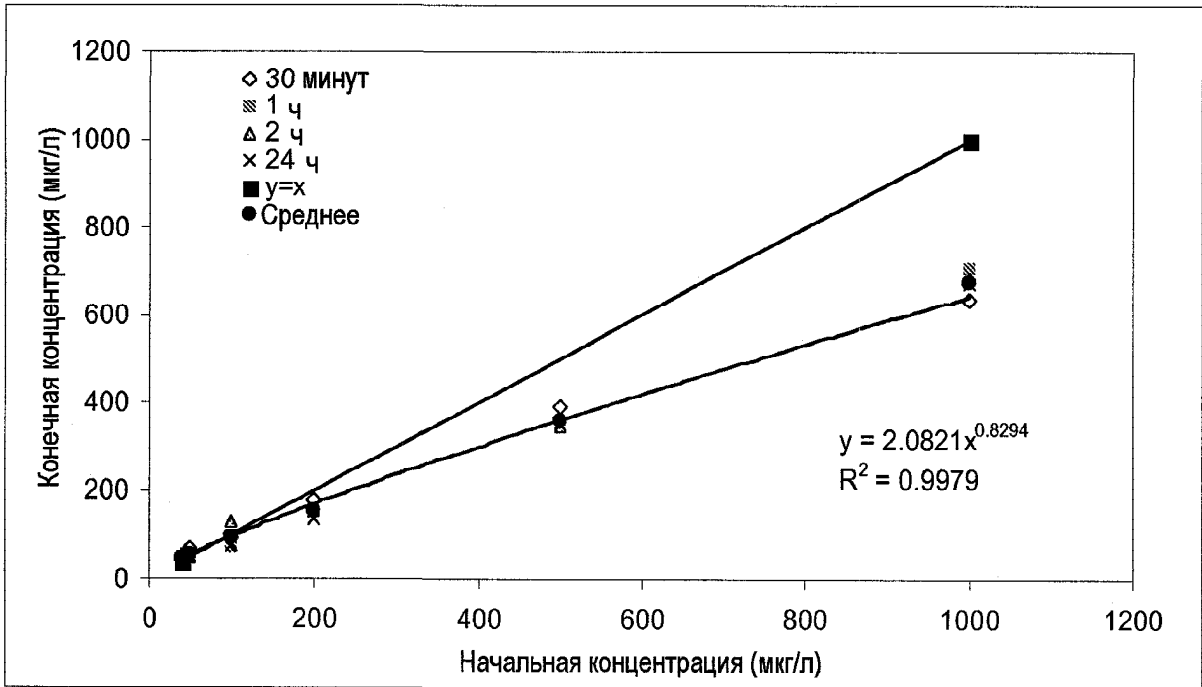
19. Применение природного карбоната кальция с активированной поверхностью, как определено по пп.1-14, для удаления EDC из водной среды.

20. Применение по п.19, отличающееся тем, что природный карбонат кальция с активированной поверхностью используют в комбинации с активированным углем, как определено по пп.15-18.

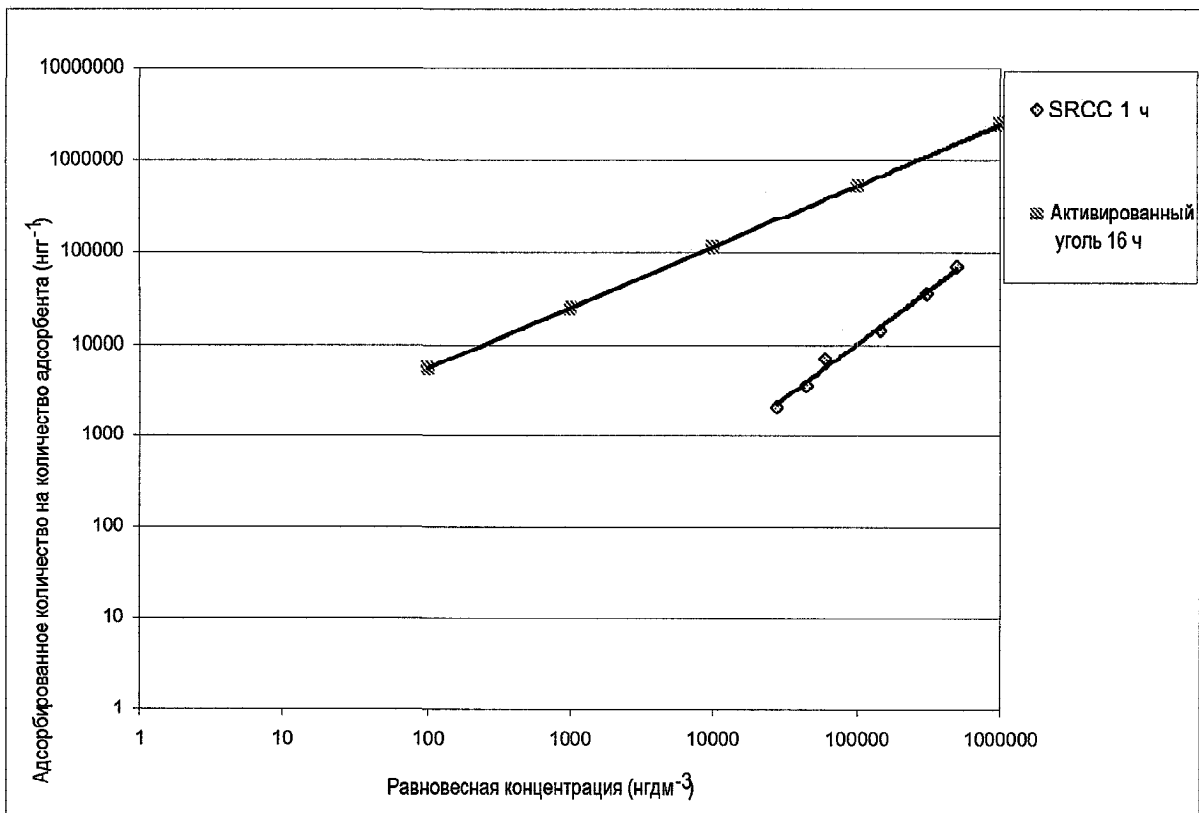
21. Применение комбинации природного карбоната кальция с активированной поверхностью, как определено по пп.1-14, и активированного угля, как определено по пп.15-18, для удаления EDC из водной среды.

22. Композит природного карбоната кальция с активированной поверхностью, как определено по пп.1-14, и одного или более EDC, удаленных из водной среды.

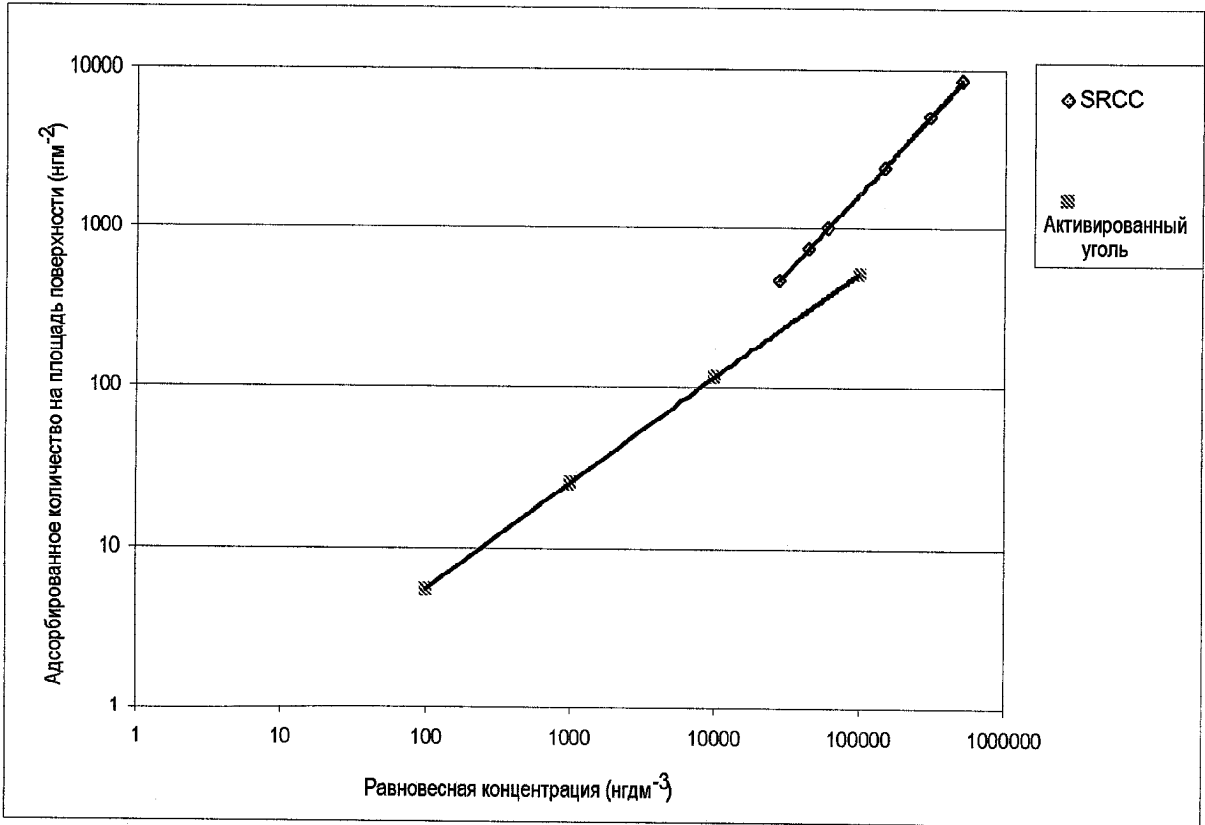
23. Композит по п.22, дополнительно включающий активированный уголь, как определено по пп.15-18.



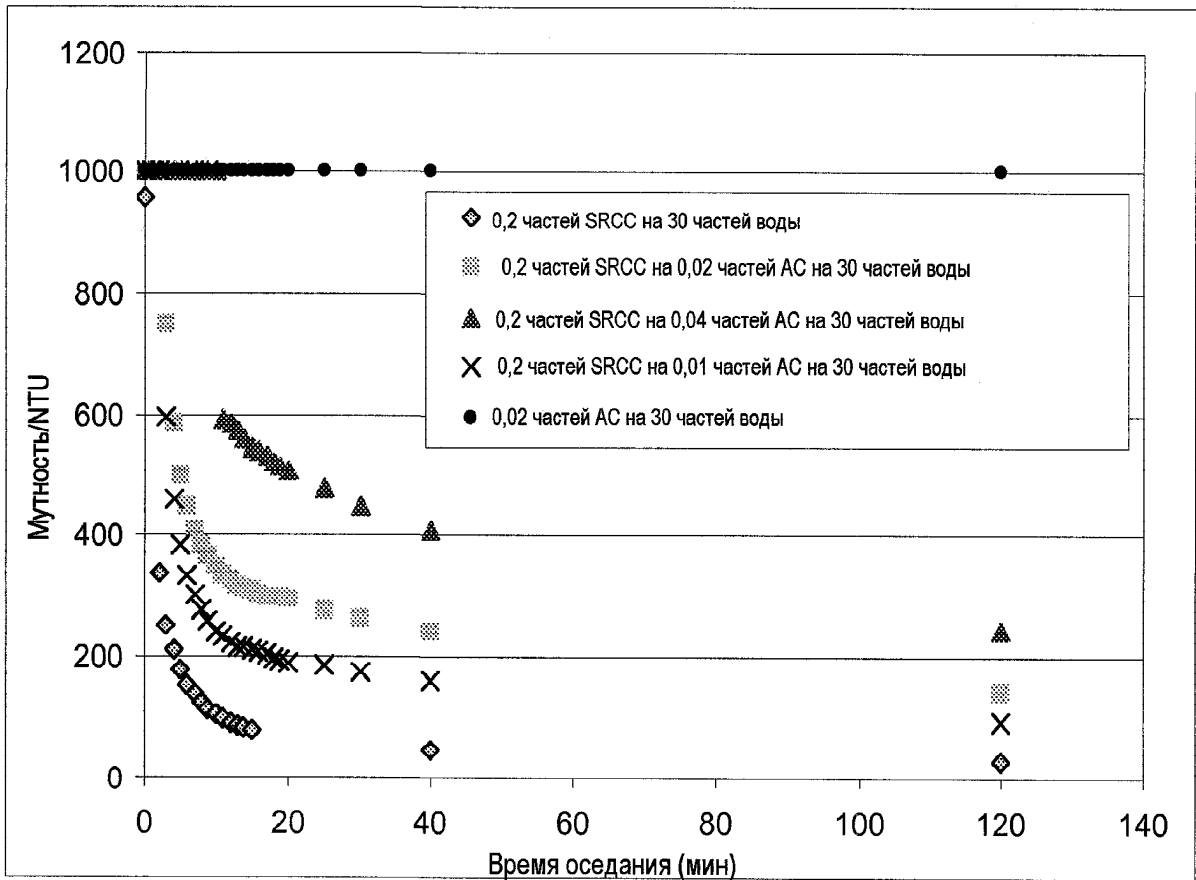
ФИГ.1



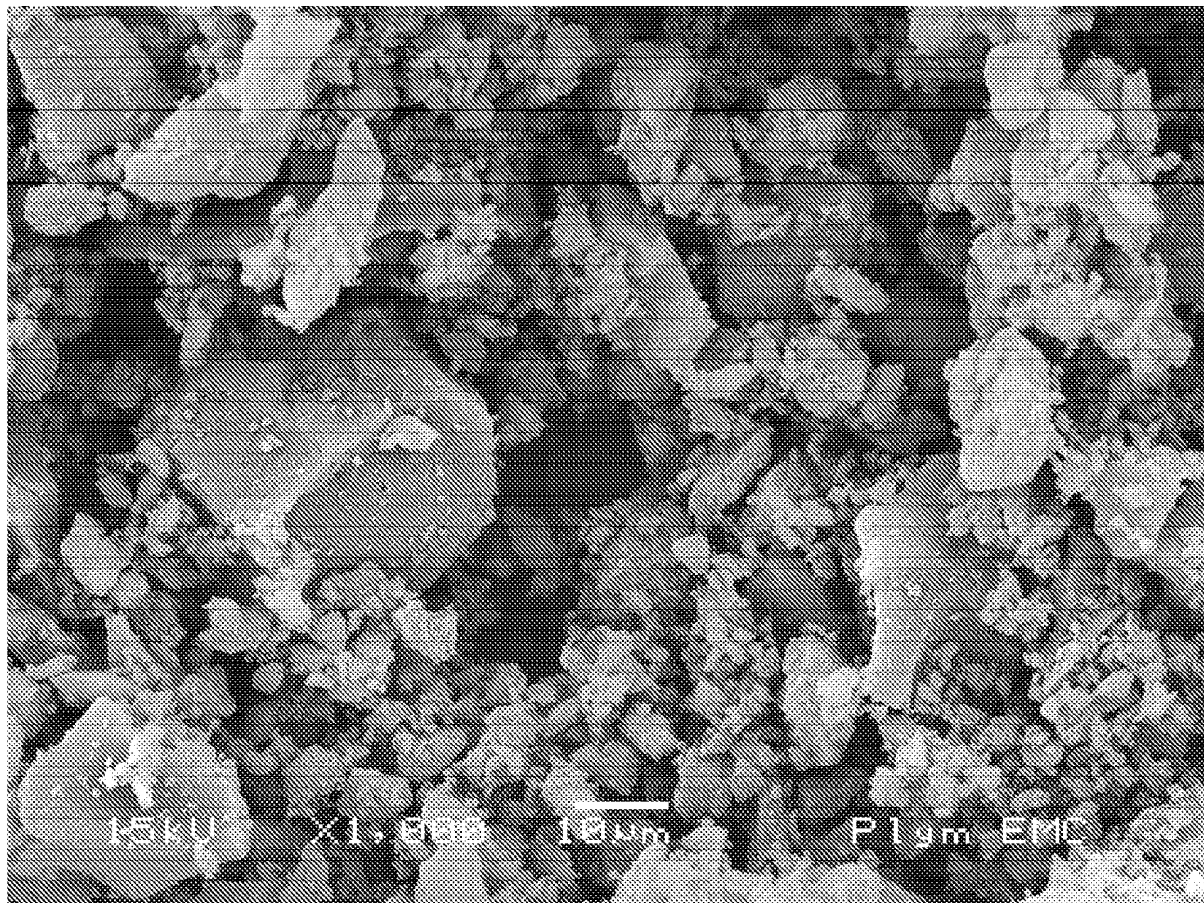
ФИГ.2



ФИГ.3



ФИГ.4



ФИГ.5