200914380

發明專利說明書

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：97107301

※ 申請日期：97.3.3.　　※IPC 分類：C02F1/58 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

經表面反應之碳酸鈣及其於廢水處理的用途

Surface-reacted calcium carbonate and its use in waste water treatment

二、申請人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

歐亞發展公司 / OMYA Development AG

代表人：（中文/英文）

艾瑞克　漢森 / HESSANT, ERIC

住居所或營業所地址：（中文/英文）

瑞士 CH-4665 歐弗瑞根城巴斯樂街 42 號

42 Baslerstrasse, CH-4665 Oftringen, SWITZERLAND.

國　籍：（中文/英文）

瑞士 / Swiss

三、發明人：（共 4 人）

姓　名：（中文/英文）

1. 丹尼爾 E. 葛拉爾德 / GERARD, Daniel E.
2. 丹尼爾 甘特白 / GANTENBEIN, Daniel
3. 約阿辛 修可夫 / SCHOELKOPF, Joachim
4. 派崔克 A.C. 甘尼 / GANE, Patrick A.C.

國　籍：（中文/英文）

1. 美國 / US
2. 瑞士 / CH
3. 德國 / DE
4. 大不列顛 / GB

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，

其事實發生日期為：　年　月　日。

☑ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號　順序註記】

☑ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

歐洲；2007.03.21；07 005 856.5

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號　順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼　順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼　順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種使用經表面反應之天然碳酸鈣來純化水之方法，及一種具有改良緻密性之絮凝複合材料。

【先前技術】

存在多種可用於移除精細固體、微生物及溶解之無機及有機材料之水純化技術。方法之選擇將視所處理之水之品質、處理方法之成本及所處理水之預期品質標準而定。

絮凝係廣泛用於純化水，諸如工業廢水或飲用水。絮凝係指將溶解之化合物及/或膠體顆粒以絮凝物或「片狀物」之形式自溶液移除的方法。該術語亦用於指使精細微粒凝集在一起成為絮凝物之方法。接著絮凝物可漂浮至液體頂部，沈澱至液體底部，或可容易地自液體過濾。

絮凝劑為用於促進絮凝之化學品。絮凝劑用於水處理方法中以改良小顆粒之沈降或可過濾性。許多絮凝劑為多價陽離子，諸如鋁、鐵、鈣或鎂。此等帶正電分子與帶負電顆粒及分子相互作用以減少對聚集之阻礙。另外，於適當 pH 值及其他條件下，此等化學品中之許多與水反應以形成不可溶氫氧化物，其在沈澱後鍵聯在一起以形成長鏈或網孔，其在物理上將小顆粒截獲為較大絮凝物。

所用之常見絮凝劑或凝結劑為硫酸鋁，其與水反應以形成氫氧化鋁絮凝物。用鋁化合物凝結可能於成品水中留下鋁之殘餘物。鋁於高濃度下會對人類有毒性。

另一鋁基凝結劑為聚氯化鋁（polyaluminium chloride，PAC）。在聚氯化鋁（PAC）之溶液中，鋁離子已形成為由經氧原子橋接之離子簇組成之聚合物。PAC 例如用於處理包含引起棕色變色之有機材料（諸如葉子）及/或無機材料（諸如鐵及錳化合物）之棕色飲用水。然而，PAC 通常不足以有效地自水移除棕色變色。

氯化鐵(III)為另一常見凝結劑。鐵(III)凝結劑之工作 pH 值範圍比硫酸鋁大，但並不對許多水源水有效。用鐵化合物凝結通常於成品水中留下鐵之殘餘物。此可賦予水輕微味道，且可能引起瓷製器具上之稍微棕色的斑點。此外，氯化鐵(III)在水處理系統中呈現腐蝕危險。

聚合物亦可用作絮凝劑。其常常結合其他無機凝結劑使用被稱為助凝劑。然而，當與上文所提及之無機凝結劑（諸如氯化鐵(III)）中之一者組合使用時，聚合物需要為陽離子型，亦即需要具有總體正電荷，以有效充當絮凝助劑。帶正電聚合物之長鏈可幫助加固絮凝物，使其更大，沈降更快且更容易濾出。由於陽離子型聚合物之限制，因此降低方法靈活性。

已知聚合絮凝劑為聚丙烯醯胺。藉由使用特定共聚單體，可提供陰離子型以及陽離子型聚丙烯醯胺。然而，如上所述，當與諸如氯化鐵(III)之無機凝結劑組合使用時，僅陽離子型聚丙烯醯胺為有效的。

在水純化過程後，需要將絮凝材料例如藉由過濾自水移除，且加以處置。然而，例如呈濾餅形式之沈澱材料之

體積愈大，處置成本愈高。

需要考慮之另一方法特徵分別為絮凝及沈降之速率。當然，為加速純化過程，需要高絮凝速率。然而，絮凝速率之任何改良不應以純化效率為代價達成。此外，改良之絮凝速率不應對沈澱材料之體積具有不利影響。

就廢水處理之領域而言，熟習技術者已知 GB1518357，其係關於一種純化經有機物質高度污染之工業及/或農業廢水的方法，該方法包含將廢水與足夠的含有鈣之鹼化劑混合以使 pH 值升高至 9 以上，之後用二氧化碳使水飽和，藉由將經處理之水與凝結劑混合來使所得沈澱物凝結，及將凝結之沈澱物自水分離。

熟習技術者亦已知 EP0410877，其係關於一種化學及生物純化污染水之相關組成物，該組成物係預定擴散於待純化之水中且其特徵在於其包含呈顆粒形式之下列材料中的至少兩者：富含少量元素之多孔碳酸鈣，含有鹼土金屬之矽酸鋁水合物。此兩種材料在吸附狀態下含有用於生物降解含有碳鏈之有機材料的特定細菌。

亦在此領域中，JP63229111 之摘要揭示一種碳酸鈣或碎炭之微粒粉末，其具有 0.05-0.001 mm 之粒徑且用作純化水之絮凝劑。

FR2666080 揭示一種用於水純化處理之以鋁鹽為主之無機組成物，其特徵在於其呈由鋁鹽與碳酸鈣之混合物組成之粉末形式。

JP4131198 之摘要揭示一種廢水純化方法，其中使廢

水暴露於以 0.5-10 微米之尺寸之顆粒形式分散的空氣中。以顆粒形式分散之空氣充分攪拌廢水以促進絮凝。將含有自風化花崗岩及其類似物提取之礦物質之液體注入一定 pH 值之酸性側以獲得 100-3000 ppm 之一級處理水。使中和之二級處理水於壓力下漂浮且攪拌以移除污泥，並用包含諸如碳酸鈣及粒狀活性碳之礦物質顆粒的過濾構件過濾三級處理水。

JP9038414 之摘要揭示一種含有具有 50-500 微米平均粒徑之粗碳酸鈣顆粒及具有 1-30 微米平均粒徑之細碳酸鈣顆粒的絮凝沈澱劑。

WO 95/26932 揭示一種處理受藻類、懸浮固體或有毒重金屬化合物污染之水之方法，該方法包含以下步驟：（a）將可溶金屬鹽絮凝劑以介於每公升水 5-100 毫克之間的量添加至水中；（b）將每公升水 50-2000 毫克顆石碳酸鈣添加至水中；及（c）於至少約 7.0 之 pH 值下在該水中形成包括該等藻類、懸浮固體或有毒重金屬化合物之絮凝物。

GB410739 揭示一種將廢物純化及脫色之方法，其中使水依次或同時與實質上不可溶的弱酸中和劑（諸如碳酸鈣）及限定吸附劑接觸。

熟習技術者亦知道關於自廢水特定移除氟化物之文獻。

在此種情況中，熟習技術者已知 GB786647，其係關於一種移除溶解於水中之氟化物之方法，該方法包含使水經受於 50℃ 或更高之溫度下用原磷酸三鈣及碳酸鈣及/或

碳酸鎂處理。

在此種情況中，熟習技術者亦已知 US5580458，其係關於一種廢水處理之方法，該方法包含以下步驟：（a）將含氟廢水引入填充有碳酸鈣礦物質之第一貯槽中；（b）經由用擴散空氣通氣來攪拌第一貯槽中之該含氟廢水，以使廢水中之氟與碳酸鈣礦物質反應以形成氟化鈣絮凝物，該碳酸鈣礦物質亦由擴散空氣通氣；（c）將來自第一貯槽之廢水引入填充有碳酸鈣礦物質之第二貯槽中；（d）經由用擴散空氣通氣來攪拌第二貯槽中之廢水，以使廢水中之氟與碳酸鈣礦物質反應以形成氟化鈣絮凝物，該碳酸鈣礦物質亦由擴散空氣通氣，該通氣足以使得空中微生物活體內累積該廢水中之該氟；及（e）將該等絮凝物自廢水分離。

最後，熟習技術者已知 US 2002/100718，其係關於一種藉由將含有有機物質、氮、磷光體及過氧化氫之氟廢水引入厭氧貯槽及需氧貯槽中來處理廢水的廢水處理方法，其包含：將碳酸鈣礦物質置於厭氧貯槽中；將另一系統之經生物處理之水引入需氧貯槽中；及將碳酸鈣礦物質置於需氧貯槽中。

【發明內容】

考慮上文所提及之已知絮凝劑之缺點，本發明之一目的在於提供一種具有改良的經濟效率以及改良的操作靈活性，同時仍然導致有效移除水雜質之水純化方法。詳言之，

本發明之目的在於減小絮凝材料之體積且將聚合物絮凝劑之範圍擴展至陰離子型聚合物，同時仍然將水純化程度保持在高程度。

上文所概述之目的已由一種純化水之方法解決，其中使經表面反應之天然碳酸鈣與待純化之水接觸，該經表面反應之天然碳酸鈣為天然碳酸鈣與酸及二氧化碳之反應產物，二氧化碳係藉由酸處理就地形成及/或外部供應，且該經表面反應之天然碳酸鈣係製備為具有於 20℃ 下所量測大於 6.0 之 pH 值的水性懸浮液。

術語「純化（purification）」將被廣義解釋且意謂有害化合物及/或水中所不容許之其他化合物之任何移除。

較佳用本發明之方法處理之水包括工業廢水、飲用水、城市廢水、來自釀酒廠或來自其他飲料工業之廢水或造紙工業中之廢水。

如上文所定義及下文進一步定義之經表面反應之天然碳酸鈣將有機以及無機雜質有效地吸附於其表面上。此外，因為經表面反應之天然碳酸鈣能夠使用陽離子型以及陰離子型聚合絮凝劑，所以方法靈活性得以改良。令人驚訝的是，使用本發明之經表面反應之天然碳酸鈣產生具有改良緻密性之絮凝材料。

藉由使天然碳酸鈣與酸及與二氧化碳反應來獲得欲用於本發明之方法的經表面反應之天然碳酸鈣，其中二氧化碳係藉由酸處理就地形成及/或自外部來源供應。

較佳地，天然碳酸鈣係選自大理石、白堊、方解石、

白雲石、石灰石或其混合物。在較佳具體實例中，在用酸及二氧化碳處理之前研磨天然碳酸鈣。研磨步驟可用熟習技術者已知之任何習知研磨裝置（諸如研磨機）進行。

將欲用於本發明之水純化方法的經表面反應之天然碳酸鈣製備為具有於20℃下所量測大於6.0、較佳大於6.5、更佳大於7.0、甚至更佳大於7.5之pH值的水性懸浮液。如下文所論述，可藉由將該水性懸浮液添加至待純化之水中來使經表面反應之天然碳酸鈣與水接觸。亦可能在將水性懸浮液添加至待純化之水中之前，例如藉由用額外水稀釋來改良其pH值。或者，可將水性懸浮液乾燥且與水接觸之經表面反應之天然碳酸鈣呈粉末形式或呈顆粒形式。換言之，需要在用酸及二氧化碳處理後使pH值增加至大於6.0之值，以提供具有本文所述之有益吸附特性的經表面反應之碳酸鈣。

在製備水性懸浮液之較佳方法中，將細粉狀（諸如藉由研磨）或非細粉狀天然碳酸鈣懸浮於水中。較佳地，漿料具有以漿料之重量計在1 wt%至80 wt%、更佳3 wt%至60 wt%且甚至更佳5 wt%至40 wt%範圍內之天然碳酸鈣含量。

在下一步驟中，將酸添加至含有天然碳酸鈣之水性懸浮液中。較佳地，該酸具有於25℃下為2.5或更小之pK_a。若於25℃下pK_a為0或更小，則該酸較佳選自硫酸、鹽酸或其混合物。若於25℃下pK_a為0至2.5，則該酸較佳選自H_2SO_3、HSO_4^-、H_3PO_4、草酸或其混合物。可將該一或

多種酸以濃溶液或較稀溶液形式添加至懸浮液中。較佳地，酸與天然碳酸鈣之莫耳比率為 0.05 至 4，更佳為 0.1 至 2。

作為替代方法，亦可能在使天然碳酸鈣懸浮之前將酸添加至水中。

在下一步驟中，用二氧化碳處理天然碳酸鈣。若諸如硫酸或鹽酸之強酸用於天然碳酸鈣之酸處理，則自動形成二氧化碳。其他或另外，二氧化碳可自外部來源供應。

酸處理及用二氧化碳處理可同時進行，此為使用強酸時之情況。亦可能首先進行酸處理，例如用具有在 0 至 2.5 範圍內之 pK_a 的中等強酸，接著用自外部來源供應之二氧化碳處理。

較佳地，就體積而言，懸浮液中氣態二氧化碳之濃度使得比率（懸浮液之體積）:（氣態 CO_2 之體積）為 1:0.05 至 1:20，甚至更佳為 1:0.05 至 1:5。

在較佳具體實例中，酸處理步驟及/或二氧化碳處理步驟至少重複一次，更佳為幾次。

在酸處理及二氧化碳處理後，於 20℃ 下所量測之水性懸浮液之 pH 值自然地達到大於 6.0、較佳大於 6.5、更佳大於 7.0、甚至更佳大於 7.5 之值，從而將經表面反應之天然碳酸鈣製備為具有大於 6.0、較佳大於 6.5、更佳大於 7.0、甚至更佳大於 7.5 之 pH 值的水性懸浮液。若使水性懸浮液達到平衡，則 pH 值大於 7。當持續攪拌水性懸浮液達足夠時間、較佳 1 小時至 10 小時、更佳 1 至 5 小時時，可在

不添加鹼之情況下調整大於 6.0 之 pH 值。

或者，在於大於 7 之 pH 值下發生的平衡達到之前，可藉由在二氧化碳處理後添加鹼使水性懸浮液之 pH 值增加至大於 6 之值。可使用諸如氫氧化鈉或氫氧化鉀之任何習知鹼。

就上文所述之方法步驟，亦即酸處理、用二氧化碳處理及 pH 值調整而言，獲得對可能存在於廢水中之有機以及無機雜質具有良好吸附特性的經表面反應之天然碳酸鈣。此外，經表面反應之天然碳酸鈣可與將在下文進一步詳述之陽離子型以及陰離子型絮凝劑組合使用。

在 WO 00/39222 及 US 2004/0020410 A1 中揭示關於製備經表面反應之天然碳酸鈣的其他細節，此等參考文獻之內容由此包括在本申請案中。根據此等文獻，使用經表面反應之天然碳酸鈣作為造紙之填充劑。

在製備經表面反應之天然碳酸鈣之較佳具體實例中，使天然碳酸鈣與酸及/或二氧化碳在至少一種選自由矽酸鹽、二氧化矽、氫氧化鋁、鹼土金屬鋁酸鹽（諸如鋁酸鈉或鋁酸鉀）、氧化鎂或其混合物組成之群的化合物存在下反應。較佳地，該至少一種矽酸鹽係選自矽酸鋁、矽酸鈣或鹼土金屬矽酸鹽。可在添加酸及/或二氧化碳之前將此等組份添加至包含天然碳酸鈣之水性懸浮液中。或者，在天然碳酸鈣與酸及二氧化碳之反應已開始的同時，可將矽酸鹽及/或二氧化矽及/或氫氧化鋁及/或鹼土金屬鋁酸鹽及/或氧化鎂組份添加至天然碳酸鈣之水性懸浮液中。在 WO

2004/083316 中揭示關於在至少一種矽酸鹽及/或二氧化矽及/或氫氧化鋁及/或鹼土金屬鋁酸鹽組份存在下製備經表面反應之天然碳酸鈣之其他細節，此參考文獻之內容由此包括在本申請案中。

經表面反應之天然碳酸鈣可保持懸浮狀態，視情況進一步由分散劑穩定。可使用熟習技術者已知之習知分散劑。分散劑可為陰離子型或陽離子型。較佳分散劑為聚丙烯酸。

或者，可將上文所述之水性懸浮液乾燥，從而獲得呈顆粒或粉末形式之經表面反應之天然碳酸鈣。

在較佳具體實例中，經表面反應之天然碳酸鈣具有根據 ISO 9277 使用氮及 BET 方法所量測為 5 m^2/g 至 200 m^2/g、更佳 20 m^2/g 至 80 m^2/g 且甚至更佳 30 m^2/g 至 60 m^2/g 之比表面積。

此外，經表面反應之天然碳酸鈣較佳具有根據沈降方法所量測為 0.1 μm 至 50 μm、更佳 0.5 μm 至 25 μm、甚至更佳 0.7 μm 至 7 μm 之平均粒徑。如下文實驗章節中進一步詳述，於 Sedigraph™ 5100 儀器上執行平均粒徑之量測。

在較佳具體實例中，經表面反應之天然碳酸鈣具有在 15 m^2/g 至 200 m^2/g 範圍內之比表面積及在 0.1 μm 至 50 μm 範圍內之平均粒徑。更佳地，比表面積在 20 m^2/g 至 80 m^2/g 範圍內且平均粒徑在 0.5 μm 至 25 μm 範圍內。甚至更佳地，比表面積在 30 m^2/g 至 60 m^2/g 範圍內且平均粒徑在 0.7 μm 至 7 μm 範圍內。

較佳地，經表面反應之天然碳酸鈣具有藉由汞細孔測定法所量測在 20%vol 至 40%vol 範圍內之顆粒內部孔率。在下文實驗章節中提供關於量測方法之細節。

在本發明之方法中，用熟習技術者已知之任何習知方式使經表面反應之天然碳酸鈣與待純化之水接觸，例如工業廢水、飲用水、城市廢水、來自釀酒廠之廢水或造紙工業中之水。

經表面反應之天然碳酸鈣可以水性懸浮液，例如上文所述之懸浮液形式添加。或者，其可以任何適當固體形式，例如以顆粒或粉末形式或以塊狀物形式添加至待純化之水中。在本發明之情況中，亦可能提供例如呈塊狀物或層之形式的包含經表面反應之天然碳酸鈣的固定相，待純化水之流過該固定相。此將在下文進一步詳細論述。

水可含有有機雜質，例如源於人類排泄物、有機材料、土壤、界面活性劑以及無機雜質，尤其重金屬雜質，諸如含鐵或含錳化合物。可用本發明之純化方法自水移除之有害組份亦包括微生物，諸如細菌、真菌、古菌或原生生物。

在較佳具體實例中，待純化之水含有多環化合物、膽固醇及/或內分泌擾亂化合物（EDC），諸如內源性激素，諸如 17β-雌二醇（E2）、雌酮（E1）、雌三醇（E3）、睪固酮或二氫睪固酮；植物及真菌激素，諸如 β-植固醇、染料木黃酮、大豆異黃酮素或澤拉利昂（zeraleon）；藥物，諸如 17α-乙烯雌二醇（EE2）、雌醇甲醚（mestranol, ME）、己烯雌酚（DES）；及工業化學品，諸如 4-壬基酚（NP）、

4-第三辛基酚（OP）、雙酚 A（BPA）、三丁基錫（TBT）、甲汞、鄰苯二甲酸酯、PAK 或 PCB。

在待純化之水含有一或多種多環化合物、膽固醇及/或內分泌擾亂化合物之情況下，經表面反應之天然碳酸鈣較佳與活性碳組合使用。

可用本發明之方法自水移除之 EDC 係選自包含下列各物之群：例如內源性激素，諸如 17β-雌二醇（E2）、雌酮（E1）、雌三醇（E3）、睪固酮或二氫睪固酮；植物及真菌激素，諸如 β-植固醇、染料木鹼、大豆異黃酮素或澤拉利昂；藥物，諸如 17α-乙烯雌二醇（EE2）、雌醇甲醚（ME）、己烯雌酚（DES）；及工業化學品，諸如 4-壬基酚（NP）、4-第三辛基酚（OP）、雙酚 A（BPA）、三丁基錫（TBT）、甲汞、鄰苯二甲酸酯、PAK 或 PCB。

此外，可用本發明之方法移除例如依希拉馬（ioxithalamate）之用於 X 射線分析之碘化造影劑、如環丙沙星（ciprofoxacine）之氟喹諾酮（fluorochinolones）及如巨環內酯及磺醯胺之抗生素。

已進一步發現，當經表面反應之碳酸鈣與活性碳組合使用時，自水性介質移除多環化合物、膽固醇及/或 EDC 尤其有效。

活性碳為熟知的有效吸附劑，但具有吸附經常並不很快且由於其在介質中之細分而極難將其自待處理之介質移除的缺點。

因此，本發明之一尤其較佳具體實例為另外將活性碳

添加至含有 EDC 之水性介質中。

可在添加經表面反應之天然碳酸鈣之前或之後同時添加活性碳酸酯。

使用經表面反應之天然碳酸鈣以及活性碳一方面藉由兩種吸附劑之優良吸附特性而對諸如 EDC 之物質提供極其有效吸附，且另一方面又藉由彼此形成複合物而改良活性碳之可移除性，若活性碳已將物質吸附於其表面上亦如此，從而由於經表面反應之天然碳酸鈣與活性碳之間的協同相互作用而導致 EDC 移除之進一步改良，所得複合物容易自水性介質分離。

在此態樣中，尤其較佳在添加經表面反應之天然碳酸鈣之前將活性碳添加至水性介質中。在此具體實例中，基本上首先使 EDC 吸附於活性碳上且用經表面反應之碳酸鈣基本上隨後吸附所得複合物，從而分別提供活性碳及其所附著之 EDC 之改良可移除性。

亦已實現經表面反應之天然碳酸鈣可有效吸附活性碳，此與吸附於活性碳上之物質類型無關。因此，在本發明之情況中，經表面反應之天然碳酸鈣與活性碳之組合可用於純化含有不同於上文所提及之 EDC 之有機雜質的水。

此項技術中已知之任何活性碳均可用於本發明之方法。適用於本發明之活性碳之實例為例如可得自 Fluka，諸如貨號 05112（p.a.用於 gc；粒徑為 0.3 mm 至 0.5 mm；容積密度為 410 kg/m^3）；可得自 Aldrich，諸如貨號 484156（玻璃球狀粉末，粒徑為 10-40 μm）；可得自 Sigma-

Aldrich，諸如貨號 242276（Darco® G-60，粉末，-100 目粒度）；可得自 Riedel-de Haen（貨號 18002，純(purum)，粒化），或 Lurgi Hydrafin CC 8x30（Donau Carbon GmbH & Co. KG, Frankfurt am Main, Germany）；或可得自 Fluka 之活性碳（貨號 05112）。

舉例而言，活性碳粒子可具有 0.1 μm 至 5 mm、較佳 10 μm 至 2 mm、0.1 mm 至 0.5 mm、例如 0.3 mm 之粒徑。

較佳地，經表面反應之天然碳酸鈣與活性碳之重量比為 1:1 至 1:100，更佳為 1:5 至 1:80，尤其為 1:10 至 1:70 或 1:20 至 1:50，例如 1:30 或 1:40。

較佳地，例如用攪拌構件將經表面反應之天然碳酸鈣懸浮於水中。經表面反應之天然碳酸鈣之量視待處理之水的類型以及雜質之類型及量而定。較佳地，添加以待處理之水的重量計 10 ppm 至 1 wt%、更佳 100 ppm 至 0.2 wt% 之量的經表面反應之天然碳酸鈣。

在較佳具體實例中，將待處理之水之 pH 值調整至大於 6.0、更佳大於 6.5 且甚至更佳大於 7.0 之值。

在本發明之一較佳具體實例中，在添加經表面反應之天然碳酸鈣後將聚合絮凝劑添加至待純化之水中。較佳地，當雜質於經表面反應之天然碳酸鈣上的吸附已達到其最大值，亦即不能進一步減少水中之雜質時，添加聚合絮凝劑。然而，亦可能在早期添加聚合絮凝劑，例如當雜質於經表面反應之天然碳酸鈣上之吸附已達到最大值的至少 75%、至少 85%或至少 95%時。

此項技術中已知之任何聚合絮凝劑均可用於本發明之方法。較佳聚合絮凝劑之實例包括聚丙烯醯胺或以聚丙烯酸酯為主之聚電解質、聚伸乙基亞胺或此等材料之混合物，及諸如澱粉之天然聚合物或如改質碳水化合物之天然改質聚合物。可提及之其他較佳絮凝劑為蛋白及明膠。

聚合絮凝劑可為離子型或非離子型。

較佳地，聚合絮凝劑具有至少 100,000 公克/莫耳之重量平均分子量。在較佳具體實例中，聚合絮凝劑具有在 100,000 至 10,000,000 公克/莫耳之範圍內之重量平均分子量。

如上所論述，經表面反應之天然碳酸鈣可與陽離子型聚合絮凝劑組合使用，亦可與陰離子型聚合絮凝劑組合使用，從而改良水處理中之方法靈活性。因此，在較佳具體實例中，在添加經表面反應之天然碳酸鈣之後添加至水中的聚合絮凝劑為陽離子型，而在另一較佳具體實例中，聚合絮凝劑為陰離子型。

在本發明之情況中，術語「陽離子型（cationic）」係指具有總體正電荷之任何聚合物。因此，並不排除一些陰離子型單體單元之存在，只要仍然存在提供總體正電荷且能夠使其用作絮凝劑之足夠陽離子型單體單元即可。此外，術語「陽離子型聚合絮凝劑（cationic polymeric flocculant）」亦包含具有具備在添加至待處理之水中後變成陽離子型之官能基的單體單元的彼等聚合物，例如胺基於酸性水中變成銨基。

術語「陰離子型（anionic）」係指具有總體負電荷之任何聚合物。因此，並不排除一些陽離子型單體單元之存在，只要仍然存在提供總體負電荷且能夠使其用作絮凝劑之足夠陰離子型單體單元即可。此外，術語「陰離子型聚合絮凝劑（anionic polymeric flocculant）」亦包含具有具備在添加至待處理之水中後變成陰離子型之官能基（例如酸基，諸如磺酸基）的單體單元的彼等聚合物。

本發明之較佳聚合絮凝劑為聚丙烯醯胺。藉由熟習技術者已知之適當改質，聚丙烯醯胺可用作陽離子型絮凝劑以及陰離子型絮凝劑。

較佳地，聚丙烯醯胺含有至少 50 mol%、更佳至少 60 mol%、甚至更佳至少 75 mol%衍生自丙烯醯胺之單體單元。

陰離子型聚丙烯醯胺，亦即具有總體負電荷之聚丙烯醯胺可藉由引入適當共聚單體單元來獲得，該等共聚單體單元例如衍生自（甲基）丙烯酸。

陽離子型聚丙烯醯胺，亦即具有總體正電荷之聚丙烯醯胺可藉由引入適當共聚單體單元來獲得，該等共聚單體單元例如衍生自（甲基）丙烯酸胺基烷酯，諸如（甲基）丙烯酸二甲基胺基甲酯、（甲基）丙烯酸二甲基胺基乙酯、（甲基）丙烯酸二甲基胺基丙酯、（甲基）丙烯酸二乙基胺基甲酯、（甲基）丙烯酸二乙基胺基乙酯或（甲基）丙烯酸二乙基胺基丙酯，其可由烷基鹵化物四級銨化。

在較佳具體實例中，聚丙烯醯胺具有在 100 000 公克/

莫耳至 10 000 000 公克/莫耳之範圍內之重量平均分子量。

視情況可將其他添加劑添加至待處理之水樣品中。此等物質可能包括用於調整 pH 值之試劑及習知絮凝劑，諸如聚氯化鋁、氯化鐵或硫酸鋁。然而，在較佳具體實例中，本發明之水純化方法不使用任何額外的習知無機絮凝劑，諸如聚氯化鋁、氯化鐵或硫酸鋁。

在較佳具體實例中，亦添加尚未如上文所述經表面反應之天然碳酸鈣。

在絮凝步驟已完成後，可用熟習技術者已知之諸如沈降及過濾的習知分離方式將絮凝材料自水樣品分離。

在替代方法中，較佳使待純化之液體通過可滲透過濾器，其包含經表面反應之天然碳酸鈣且當液體由於重力及/或於真空下及/或於壓力下通過時能夠經由尺寸排阻將雜質保留在過濾器表面上。此方法稱為「表面過濾」。

在稱為深度過濾之另一較佳技術中，包含許多不同直徑及組態之彎曲通道之助濾劑藉由將雜質吸附於存在於該等通道中之經表面反應之天然碳酸鈣上的分子力及/或電力及/或藉由尺寸排阻來保留雜質，若雜質粒子過大而無法通過全部過濾層厚度，則保留雜質粒子。

深度過濾及表面過濾之技術另外可藉由將深度過濾層置於表面過濾器上而組合；此組態提供將可能以其他方式阻塞表面過濾器孔之彼等粒子保留在深度過濾層中的優點。

一個將深度過濾層引入表面過濾器上之選擇在於將絮

凝助劑懸浮於待過濾之液體中，使此助劑隨後傾析以致其使所有或部分雜質在其沈積於表面過濾器上時絮凝，從而形成深度過濾層。此被稱為沖積層過濾系統。視情況，可在開始沖積層過濾之前將初始深度過濾材料層預先塗覆於表面過濾器上。

根據本發明之另一態樣，提供一種複合材料，其包含如上文所定義之經表面反應之天然碳酸鈣及如上文所揭示之雜質中之至少一者，尤其諸如重金屬離子之無機雜質、包括內分泌擾亂化合物之有機雜質及/或微生物。

較佳地，該複合材料進一步包含如上文所定義之聚合絮凝劑及/或如上文所定義之活性碳。

當經表面反應之天然碳酸鈣與如上文所定義之聚合絮凝劑，尤其與如上文所定義之聚丙烯醯胺絮凝劑組合使用時，已令人驚訝地發現，獲得具有改良緻密性之絮凝材料，同時仍然維持高程度之絮凝效率。

若藉由過濾將絮凝材料自水分離，則複合材料可以濾餅之形式存在。

現進一步由下列實施例詳細描述本發明，該等實施例並不限制本發明之範疇。

【實施方式】

實施例

量測方法

平均粒徑（d50）

經由沈降方法（亦即在重量分析領域中對沈降行為之分析）測定平均粒徑及粒徑分布。以 Microtronics 之 Sedigraph™ 5100 進行量測。該方法及儀器為熟習技術者所已知且常用來測定填充劑及顏料之粒徑。於 0.1 wt% $Na_4P_2O_7$ 之水溶液中進行量測。使用高速攪拌器及超音波分散樣品。

比表面積

根據 ISO 9277，經由 BET 方法，使用氮量測比表面積。

根據「篩分測試方法」脫水

用待測試之絮凝劑處理污泥樣品水溶液，例如來自城市汙水處理廠。在絮凝處理後，將污泥樣品過濾且於具有 200 μm 之篩孔尺寸的金屬篩上脫水。測定使給定量之濾液脫水及使流過過濾器之水澄清所需的時間。提供 0 至 46 級別之澄清值，其中 46 表明最高程度之澄清。

雜質之類型及量

在根據本發明之方法處理之前及之後，使用來自 Perkin-Elmer 之 Optima 3200 XL ICP-OES 儀器測定存在於水樣品中之雜質之類型及量。在用 SRCC 處理後直接分析樣品。

混濁度

使用 Hach 2100P Iso 濁度計量測水樣品之混濁度。

懸浮液之 pH 值

使用標準 pH 計量測水性懸浮液之 pH 值。

根據汞細孔測定法之顆粒內部孔率

由經表面反應之天然碳酸鈣之懸浮液製成錠劑。將恆定壓力施加於懸浮液/漿料歷時若干小時以致藉由濾過微細0.025 μm 濾膜來釋放水，產生顏料之緻密錠劑，從而形成錠劑。將錠劑自設備移除且於 80℃ 烘箱中乾燥 24 小時。

乾燥後，藉由汞細孔測定法，使用 Micromeritics Autopore IV 汞細孔測定儀錶特徵化來自各錠劑塊之單一部分的孔率及孔徑分布。最大施加汞壓為 414 MPa，相當於 0.004 μm（亦即約 nm）之拉普拉斯喉徑（Laplace throat diameter）。針對汞之壓縮、穿透計之膨脹及樣品固相之壓縮性來校正壓汞量測。在 *Transport in Porous Media* (2006) 63: 239-259 中描述量測方法之其他細節。

實施例 1

在實施例 1 中，測定就不同重金屬而言經表面反應之天然碳酸鈣之吸附能力。

將 500 g 含有各 5 ppm 鎘、鉻、銅、汞、鎳及鉛之重金屬溶液與 3%（w/w%）經表面反應之天然碳酸鈣一起攪拌 15 分鐘。於 pH 11.5 下將溶液靜置 24 小時且用離子層析法（Dionex DX 120 離子層析儀）分析上層液相。

如下製備經表面反應之天然碳酸鈣：

將來源於 Omey, France 之細粉狀天然碳酸鈣懸浮以達成約 16 重量%乾物質之懸浮液。接著藉由於約 55℃ 之溫度下緩慢添加磷酸來處理由此形成之漿料，足以提供產物，其展示根據 ISO 標準 92777 為 35 m^2/g 之 BET 比表面

積，及由使用 LEO 435 VPe 掃描電子顯微鏡所獲得之掃描電子顯微鏡影像估計的 10 微米之近似數量平均直徑。

結果總結於表 1 中。

表 1：用經表面反應之碳酸鈣處理重金屬離子溶液

	鎘之量（ppm）	鉻之量（ppm）	銅之量（ppm）	汞之量（ppm）	鎳之量（ppm）	鉛之量（ppm）
未經處理之溶液	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
處理後之溶液	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.5	<0.1
處理後獲得之沈降物	2.6	2.5	3.2	2.1	3.7	2.6

顯然經表面反應之天然碳酸鈣能夠極其有效地減少鎘、鉻、銅、汞及鉛。在經處理之樣品中自最初溶解之 5 ppm 回收到少於 0.1 ppm。對於鎳而言，吸附 5 ppm 之起始量之 90%且由此自溶液移除。

實施例 2

在實施例 2 中，測定就微生物而言經表面反應之天然碳酸鈣之吸附能力。

使用細菌計數為 6 × 10^5 cfu/cm^3 之 100 ppm 之酵母懸浮液。在第一實驗中，使酵母懸浮液濾過藍帶紙濾器。在第二實驗中，使懸浮液濾過由經表面反應之天然碳酸鈣製成之層，該層具有 90 mm 之直徑及 30 mm 之厚度。

如下製備經表面反應之天然碳酸鈣：

測試兩個樣品且提供在0.5%內之相同結果。

第一經表面反應之天然碳酸鈣：

將來源於Omey, France之細粉狀天然碳酸鈣懸浮以達成約16重量%乾物質之懸浮液。接著藉由於約55℃之溫度下緩慢添加磷酸來處理由此形成之漿料，足以提供產物，其展示根據ISO標準92777為35 m^2/g之BET比表面積，及由使用LEO 435 VPe掃描電子顯微鏡所獲得之掃描電子顯微鏡影像估計的10微米之近似數量平均直徑。

第二經表面反應之天然碳酸鈣：

將來源於Molde, Norway之細粉狀天然碳酸鈣懸浮以達成約16重量%乾物質之懸浮液。接著藉由於約55℃之溫度下緩慢添加磷酸來處理由此形成之漿料，足以提供產物，其展示根據ISO標準92777為50 m^2/g之BET比表面積，及由使用LEO 435 VPe掃描電子顯微鏡所獲得之掃描電子顯微鏡影像估計的20微米之近似數量平均直徑。

結果展示於表2中。

表2：經由不同過濾材料過濾酵母懸浮液

	懸浮液之細菌計數（cfu/ml）
未經處理之懸浮液	6×10^5
濾過紙濾器後之懸浮液	6×10^5
濾過由經表面反應之碳酸鈣製成之過濾層的懸浮液	7×10^3

結果表明使用經表面反應之天然碳酸鈣將細菌計數減

少 100 倍。

實施例 3

在實施例 3 中，使河水經受本發明之純化方法。將 100 ppm 經表面反應之天然碳酸鈣及 4 ppm 聚氯化鋁懸浮於河水樣品中。兩分鐘後，濾出絮凝固體且分析濾液之鐵及錳含量。

如下製備用於實施例 3 中之經表面反應之天然碳酸鈣：

將來源於 Vermont, U.S.A 且每公克當量乾碳酸鈣含有 800 ppm 氧化鎂及 2500 ppm 陰離子型聚丙烯酸酯分散劑之細粉狀天然碳酸鈣懸浮以達成約 16 重量%乾碳酸鈣之懸浮液。接著藉由於約 55℃之溫度下緩慢添加磷酸來處理由此形成之漿料，足以提供產物，其展示根據 ISO 標準 92777 為 68 m^2/g 之 BET 比表面積，及藉助於來自 Micromeritics™ 之 Sedigraph™ 5100 所量測為 10 微米之 d50。

結果總結於表 3 中。

表 3：用經表面反應之碳酸鈣處理河水

	鐵之量（mg/l）	錳之量（mg/l）
處理前之河水樣品	2.03	0.88
處理後之河水樣品	0.023	0.104

結果清楚地表明用經表面反應之天然碳酸鈣處理顯著減少諸如鐵及錳之重金屬離子的量。

實施例 4

本實施例係關於處理來自由城市汙水處理廠提供之污泥樣品之水的方法。向此等樣品中添加不同量之下列組成物：

（a）具有陽離子型丙烯酸單體單元之陽離子型聚丙烯醯胺，該聚丙烯醯胺以商品名稱 Praestol™ 857 BS 商業化，

（b）（a）中提及之聚丙烯醯胺與氯化鐵(III)之組合。提供呈 10 vol%水溶液之 $FeCl_3$，

（c）（a）中提及之聚丙烯醯胺與經表面反應之天然碳酸鈣的組合。

如下製備經表面反應之天然碳酸鈣：

將來源於 Vermont, U.S.A 且每公克當量乾碳酸鈣含有 800 ppm 氧化鎂及 2500 ppm 陰離子型聚丙烯酸酯分散劑之細粉狀天然碳酸鈣懸浮以達成約 16 重量%乾碳酸鈣之懸浮液。接著藉由於約 55℃之溫度下緩慢添加磷酸來處理由此形成之漿料，足以提供產物，其展示根據 ISO 標準 92777 為 68 m^2/g 之 BET 比表面積，及藉助於來自 Micromeritics™ 之 Sedigraph™ 5100 所量測為 10 微米之 d50。

使用來自 Niro A/S 之 Mobil Minor 噴霧乾燥器將產物噴霧乾燥。

使各樣品經受上文所述之篩分測試方法且測定使濾液脫水以及使流過過濾器之水澄清的時間。

結果總結於表 4 中。

表 4：根據篩分測試方法脫水

	脫水時間[秒]	澄清	脫水時間[秒]	澄清	脫水時間[秒]	澄清	脫水時間[秒]	澄清
	添加 4.5 kg/t 乾物質之量的 PAA		添加 4.8 kg/t 乾物質之量的 PAA		添加 5.2 kg/t 乾物質之量的 PAA		添加 5.5 kg/t 乾物質之量的 PAA	
聚丙烯醯胺，未經預處理	83	6	38	10	25	19	17	34
具有 1 kg $FeCl_3/m^3$ 污泥之 PAA	16	46	12	46	11	46	10	46
具有 1 kg 經表面反應之碳酸鈣 $/m^3$ 污泥之 PAA	26	5	22	16	18	26	17	46
具有 2 kg $FeCl_3/m^3$ 污泥之 PAA	18	46	14	46	12	46	9	46
具有 2 kg 經表面反應之碳酸鈣 $/m^3$ 污泥之 PAA	22	46	18	46	17	46	14	46

結果表明經表面反應之天然碳酸鈣與聚合絮凝劑（諸如聚丙烯醯胺）之組合為有效絮凝系統，其與諸如氯化鐵(III)與聚丙烯醯胺之組合之常用絮凝系統相當。

實施例 5

本實施例係關於處理來自由城市汙水處理廠提供之污

泥樣品之水的方法。向此等樣品中添加不同量之下列組成物：

（a）具有陽離子型丙烯酸單體單元之陽離子型聚丙烯醯胺，該聚丙烯醯胺以商品名稱 Praestol™ 853 BC 商業化，

（b）（a）中提及之聚丙烯醯胺與氯化鐵(III)之組合。提供呈 10 vol%水溶液之 $FeCl_3$，

（c）（a）中提及之聚丙烯醯胺與經表面反應之天然碳酸鈣的組合。

如上文實施例 4 中所指出製備經表面反應之天然碳酸鈣。

使各樣品經受上文所述之篩分測試方法且測定使濾液脫水以及使流經過濾器之水澄清的時間。

結果總結於表 5 中。

表 5：根據篩分測試方法脫水

	脫水時間[秒]	澄清	脫水時間[秒]	澄清	脫水時間[秒]	澄清
	添加 4.8 kg/t 乾物質之量的 PAA		添加 5.2 kg/t 乾物質之量的 PAA		添加 5.5 kg/t 乾物質之量的 PAA	
聚丙烯醯胺，未經預處理	40	16	25	21	17	26
具有 0.5 kg $FeCl_3/m^3$ 污泥之 PAA	31	20	18	27	16	32
具有 0.5 kg 經表面反應之碳酸鈣/m^3 污泥之 PAA	32	18	23	22	20	26
具有 2 kg $FeCl_3/m^3$ 污泥之 PAA	10	46	9	46	8	46
具有 2 kg 經表面反應之碳酸鈣/m^3 污泥之 PAA	24	28	19	33	14	46

結果表明經表面反應之天然碳酸鈣與聚合絮凝劑（諸如聚丙烯醯胺）之組合為有效絮凝系統，其與諸如氯化鐵(III)與聚丙烯醯胺之組合之常用絮凝系統相當。

實施例 6

本實施例係關於處理來自黏土懸浮液之水之方法。用氯化鐵(III)絮凝劑、已在矽酸鹽存在下製備且由陽離子型

分散劑穩定之經表面反應之碳酸鈣（縮寫為 CC1）及無分散劑之經表面反應之碳酸鈣（縮寫為 CC2）分別處理此等黏土懸浮液樣品。在一些實驗中，另外使用聚丙烯醯胺絮凝劑 PAA1 或 PAA2。

對於各樣品而言，量測下列特性：

（i）沈降後溶液之混濁度，

（ii）達成最終混濁度值所需之時間，

（iii）濾餅之質量、體積及密度。

如下製備經表面反應之天然碳酸鈣 CC1：

將來源於 Vermont, U.S.A 之細粉狀天然碳酸鈣之高固體含量漿料稀釋以達成約 20 重量%乾物質之懸浮液。接著藉由於約 55℃之溫度下同時緩慢添加磷酸及矽酸鈉來處理由此形成之漿料。獲得產物之 19 重量%乾物質之漿料，其展示 55 m^2/g 之 BET 比表面積、藉助於來自 Micromeritics™ 之 Sedigraph™ 5100 所量測為 1.5 μm 之 d50。

接著使漿料脫水至 32 重量%乾物質且隨後使用陽離子型分散劑分散。

如下製備經表面反應之天然碳酸鈣 CC2：

將來源於 Omey, France 之細粉狀天然碳酸鈣懸浮以達成約 20 重量%乾物質之懸浮液。接著藉由於約 55℃之溫度下緩慢添加磷酸來處理由此形成之漿料。獲得產物漿料，其展示根據 ISO 標準 92777 為 41 m^2/g 之 BET 比表面積、藉助於來自 Micromeritics™之 Sedigraph™ 5100 所量測為 1.5 μm 之 d50。

聚丙烯醯胺 PAA1 為陽離子型絮凝劑，正電荷係由陽離子型丙烯醯胺衍生物單元引入。PAA1 可以其商品名稱 PRAESTOL^{R} 611 獲得。

聚丙烯醯胺 PAA2 為中等陰離子型絮凝劑，其可以其商品名稱 PRAESTOL^{R} 2540 獲得。

結果總結於表 6 中。

表 6：處理黏土懸浮液

								混濁度						時間（分:秒）					
	主要+次要添加劑	**CC1（kg/t乾）**	**CC2（kg/t乾）**	**$FeCl_3$（kg/t乾）**	**PAA1（kg/t乾）**	**PAA2（ml）**	**1**	**2**	**3**	**4**	**PAA2（kg/t乾）**	**主要與次要添加劑之比率**	**混濁度**	150 ml	100 ml	50 ml	質量（g）	體積（ml）	密度
1						**0**	**437**	**431**	**419**	**413**			**425**						
2	**CC1**	**67**					**24**	**22.2**	**22.2**	**21.7**			**23**						
3	**CC1 + PAA1**	**67**			**0.008**		**13.3**	**12.2**	**12.2**	**11.4**		**8000**	**12**						
4	**CC1 + PAA1**	**67**			**0.042**		**7.5**	**8.71**	**7.74**	**7.81**		**1600**	**8**						
5	**PAA1**				**0.042**		**157**	**157**	**154**	**150**			**155**						
6	**CC1 + PAA1**	**67**			**0.042**		**26.6**	**23.5**	**24.2**	**20.2**		**1600**	**24**						
7	**CC1**	**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**											過於混濁而無法量測				
10	**CC2 + PAA2**		**67**			**0.5**	**148**	**146**	**144**	**151**	**0.042**	**1600**	**147**	0:52	1:45		40	43	0.93
11	**CC2**		**67**				**350**	**344**	**353**	**347**			**349**	3:24	6:47		58	58	1.00
12	**CC2 + PAA1**		**67**		**0.042**		**170**	**163**	**165**	**158**		**1600**	**164**	0:55	2:13	11:10	50	47	1.06

13	**CC1**	**67**					**14.7**	**12.7**	**11.8**	**11.6**			**13**	0:49	2:30		65	62	1.05
14	**CC1 + PAA2**	**67**				**0.5**	**16**	**15.4**	**14.8**	**14.4**	**0.042**	**1600**	**15**		0:20	3:00	49	46	1.06
15	**CC1 + PAA1**	**33**			**0.042**		**28.7**	**28.4**	**28.3**	**27.9**		**800**	**28**	0:50	2:01		49	48	1.03
16	**CC1 + PAA2**	**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	**$FeCl_3$ + PAA1**			**33**	**0.042**		**44**	**42.7**	**44.1**	**42**		**800**	**43**	0:34	1:36		62	59	1.04
18	**$FeCl_3$ + PAA2**			**33**		**0.5**	**60.9**	**61.3**	**59.3**	**59.4**	**0.042**	**800**	**60**	1:15	2:30		62	60	1.03
19	**$FeCl_3$ + PAA1**			**67**	**0.042**							**1600**			過於混濁而無法量測				
20	**$FeCl_3$ + PAA2**			**67**		**0.5**					**0.042**	**1600**			過於混濁而無法量測				

CC1：在矽酸鹽存在下製備且用陽離子型分散劑分散之經表面反應之天然碳酸鈣

CC2：無分散劑之經表面反應之天然碳酸鈣

以 kg/m^3 漿料（g/L 漿料）添加主要添加劑（$FeCl_3$ 之 SRCC）

黏土之起始固體含量為 3%。

溶液之密度視為約 1 g/ml。

表 6 之結果表明使用經表面反應之天然碳酸鈣，其視情況與聚丙烯醯胺絮凝劑組合，以高絮凝速率（亦即快速達成最終混濁度值）顯著降低混濁度。此外，可獲得低體積濾餅（亦即改良緻密性），從而顯著降低處置成本。

實施例 7

本實施例係關於處理來自乳牛糞便之水之方法。用氯化鐵(III)絮凝劑、已在矽酸鹽存在下製備且由陽離子型分散劑穩定之經表面反應之碳酸鈣（縮寫為 CC1）及無分散劑之經表面反應之碳酸鈣（縮寫為 CC2）分別處理乳牛糞便樣品。在一些實驗中，另外使用聚丙烯醯胺絮凝劑 PAA1 或 PAA2。

對於各樣品而言，量測下列特性：

（i）固體含量，

（ii）沈澱固體沈降所需之時間，

（iii）濾餅之質量及體積。

如上文實施例 6 中所述製備經表面反應之天然碳酸鈣

CC1 及 CC2。聚丙烯醯胺絮凝劑對應於實施例 6 中所用者。

結果總結於表 7 中。

表 7：處理糞便

	糞便（g）	主要添加劑類型	次要絮凝劑	$FeCl_3$（kg/t乾）	CC1（kg/t乾）	CC2（kg/t乾）	PAA1（kg/t）	PAA2（kg/t）	主要/次要添加劑之比率	固體含量	濾餅體積（ml）	濾餅質量（g）	時間
1	200	無	n/a								200		肉眼未見沈降
2	200	$FeCl_3$	n/a	56						0.51%	150		在 13 分鐘內沈降 50 ml，在 50 分鐘內沈降 100 ml
3	200	n/a	陽離子型				5			0.51%	40.5	40.3	在 4.5-5 分鐘內完全沈降
4	200	CC1	n/a		111					0.69%	34	33.9	在 4.5-5 分鐘內完全沈降
5	200	CC1	陽離子型		111		5		22	0.46%	44	43.9	在 25 秒內幾乎完全沈降
6	200	CC1	陰離子型		111			5	22	0.53%	37	36.7	在 2 分鐘內幾乎完全沈降
7	200	$FeCl_3$	n/a	111						0.60%	162	163.4	在 15 分鐘內僅沈降約 20-30 ml
8	200	$FeCl_3$	陽離子型	111			5		22	0.68%	103	103.2	在 5.5 分鐘內沈降 50 ml，在 15 分鐘內沈降 100 ml
9	200	$FeCl_3$	陽離子型	56			5		11	0.38%	106	107	在 1-2 分鐘內沈降約 100 ml，但此後無變化
10	200	$FeCl_3$	陽離子型	28			5		6	0.34%	78	77.7	在約 1 分鐘內沈降至最終值
11	200	CC1	陽離子型		111		5		22	0.38%	54	53.4	在 2 分鐘內沈降至接近完全值
12	200	CC2	陽離子型			111	5		22	0.41%	53	54.6	在 2 分鐘內沈降至接近完全值
13	200	CC1	陽離子型		56		5		11	0.49%	55	56.4	在 1 分鐘內沈降至接近完全值
14	200	CC2	陽離子型			56	5		11	0.47%	40	39.3	在 20 秒內沈降至接近完全值

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種純化水之方法，其中使經表面反應之天然碳酸鈣與待純化之水接觸，該經表面反應之天然碳酸鈣為天然碳酸鈣與酸及二氧化碳之反應產物，二氧化碳係藉由酸處理就地形成及/或外部供應。

六、英文發明摘要：

The present invention relates to a process for the purification of water, wherein a surface-reacted natural calcium carbonate is brought into contact with the water to be purified, the surface-reacted natural calcium carbonate being the reaction product of a natural calcium carbonate with an acid and carbon dioxide, which is formed in situ by the acid treatment and/or supplied externally.

十、申請專利範圍：

1.一種純化水之方法，其中使經表面反應之天然碳酸鈣與待純化之水接觸，該經表面反應之天然碳酸鈣為天然碳酸鈣與酸及二氧化碳之反應產物，該二氧化碳係藉由酸處理就地形成及/或外部供應，且該經表面反應之天然碳酸鈣係製備為具有於 20℃下所量測大於 6.0 之 pH 值的水性懸浮液。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中將該經表面反應之天然碳酸鈣製備為具有於 20℃下所量測大於 6.5、較佳大於 7.0 且最佳為 7.5 之 pH 值之水性懸浮液。

3.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中該天然碳酸鈣係選自大理石、方解石、白堊、白雲石、石灰石或其混合物。

4.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中該酸具有於 25℃下為 2.5 或更小之 pK_a。

5.如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該酸具有於 25℃下為 0 或更小之 pK_a。

6.如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該酸為硫酸、鹽酸或其混合物。

7.如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該酸具有於 25℃下為 0 至 2.5 之 pK_a。

8.如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該酸為 H_2SO_3、HSO_4^-、H_3PO_4、草酸或其混合物。

9.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中使該

天然碳酸鈣與該酸及/或該二氧化碳在至少一種選自由矽酸鹽、二氧化矽、氫氧化鋁、鹼土金屬鋁酸鹽、氧化鎂或其混合物組成之群的化合物存在下反應。

10.如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該至少一種矽酸鹽係選自矽酸鋁、矽酸鈣或鹼土金屬矽酸鹽。

11.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中該經表面反應之天然碳酸鈣具有根據 ISO 9277 使用氮及 BET 方法所量測為 5 m^2/g 至 200 m^2/g 之比表面積。

12.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中該經表面反應之天然碳酸鈣具有根據沈降方法所量測為 0.1 μm 至 50 μm 之平均粒徑。

13.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中該經表面反應之天然碳酸鈣具有藉由汞細孔測定法所量測在 20%vol 至 40%vol 範圍內之顆粒內部孔率。

14.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中將該經表面反應之天然碳酸鈣以視情況經分散劑穩定之水性懸浮液之形式添加至該待純化之水中。

15.如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該經表面反應之天然碳酸鈣係經陽離子型分散劑穩定，且其中該經表面反應之天然碳酸鈣已在至少一種矽酸鹽存在下由大理石製備。

16.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中將該經表面反應之天然碳酸鈣以粉末形式及/或以顆粒形式懸浮於該待純化之水中。

17.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中藉由表面過濾、深度過濾及/或沖積層過濾使該待純化之水與該經表面反應之天然碳酸鈣接觸。

18.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其進一步包含在添加該經表面反應之天然碳酸鈣之後將聚合絮凝劑添加至該待純化之水中。

19.如申請專利範圍第 18 項之方法，其中該聚合絮凝劑為陰離子型。

20.如申請專利範圍第 18 項之方法，其中該聚合絮凝劑為陽離子型。

21.如申請專利範圍第 18 項中任一項之方法，其中該聚合絮凝劑為聚丙烯醯胺。

22.如申請專利範圍第 21 項之方法，其中該聚丙烯醯胺具有在 100,000 公克/莫耳至 10,000,000 公克/莫耳之範圍內之重量平均分子量 Mw。

23.如申請專利範圍第 21 項之方法，其中該聚丙烯醯胺具有總體負電荷且包含衍生自（甲基）丙烯酸之共聚單體單元。

24.如申請專利範圍第 21 項之方法，其中該聚丙烯醯胺具有總體正電荷且包含衍生自（甲基）丙烯酸胺基烷酯之共聚單體單元。

25.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中在與該經表面反應之天然碳酸鈣接觸之前將該待純化之水之 pH 值調整至大於 6.5 之值。

26.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其中該待純化之水係選自工業廢水、飲用水、城市廢水、來自釀酒廠或其他飲料工業之廢水或造紙工業中之水。

27.如申請專利範圍第 26 項之方法，其中該待純化之水含有重金屬雜質及/或有機雜質。

28.如申請專利範圍第 26 項之方法，其中該待純化之水含有微生物。

29.如申請專利範圍第 26 項之方法，其中該待純化之水含有至少一種選自多環化合物、膽固醇及/或內分泌擾亂化合物之化合物。

30.如申請專利範圍第 29 項之方法，其中將該經表面反應之天然碳酸鈣與活性碳組合使用。

31.一種如申請專利範圍第 1 至 17 項中任一項所定義之經表面反應之天然碳酸鈣於水純化的用途。

32.如申請專利範圍第 31 項之用途，其中將該經表面反應之天然碳酸鈣與如申請專利範圍第 18 至 24 項中任一項所定義之聚合絮凝劑組合使用。

33.一種複合材料，其包含如申請專利範圍第 1 至 17 項中任一項所定義之經表面反應之天然碳酸鈣及如申請專利範圍第 27 至 29 項中任一項所定義之雜質中的至少一者。

34.如申請專利範圍第 33 項之複合材料，其進一步包含如申請專利範圍第 18 至 24 項中任一項所定義之聚合絮凝劑及/或活性碳。

十一、圖式：

無

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明:

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無