

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 202490880

(13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2024.07.22

(51) Int. Cl. C02F 1/28 (2006.01)  
C02F 1/00 (2006.01)  
C02F 101/30 (2006.01)  
C02F 1/52 (2006.01)

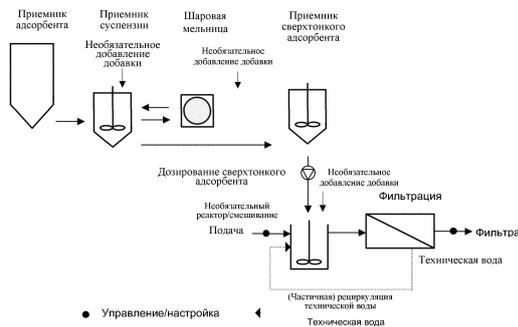
(22) Дата подачи заявки  
2022.11.28

(54) СПОСОБ УДАЛЕНИЯ РАСТВОРЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ЖИДКОСТЕЙ С ПОМОЩЬЮ СВЕРХТОНКОГО АДСОРБЕНТА И РЕАГЕНТ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ СПОСОБА

(31) 10 2021 131 310.4  
(32) 2021.11.29  
(33) DE  
(86) PCT/EP2022/083470  
(87) WO 2023/094656 2023.06.01  
(71) Заявитель:  
МЕКАНА АГ (CH)

(72) Изобретатель:  
Граббе Ульрих, Фунднайдер Томас  
(CH)  
(74) Представитель:  
Нагорных И.М. (RU)

(57) Изобретение относится к способу удаления растворенных органических веществ в жидкостях с помощью сверхтонкого адсорбента. Изобретение также относится к реагенту для выполнения способа. Для достижения улучшенного способа удаления (растворенных) органических веществ в жидкостях с помощью сверхтонкого адсорбента, изобретение предлагает способ в соответствии с преамбулой, имеющей следующие этапы способа, на которых измеряют концентрацию растворенных органических веществ в жидкости, добавляют тонко измельченный активированный уголь в субмикронном диапазоне в соответствии с измеренной концентрацией органических веществ, в жидкость, подлежащую обработке, и смешивают порошкообразный активированный уголь с жидкостью, подлежащей обработке; оставляют смесь в течение достаточного времени выдержки, чтобы позволить порошкообразному активированному углю поглотить растворенные органические вещества в жидкости; и удаляют тонко измельченный активированный уголь из жидкости фильтрацией.



202490880

A1

A1

202490880

## **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ**

### **СПОСОБ УДАЛЕНИЯ РАСТВОРЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ЖИДКОСТЕЙ С ПОМОЩЬЮ СВЕРХТОНКОГО АДСОРБЕНТА И РЕАГЕНТ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ СПОСОБА**

Изобретение относится к способу удаления растворенных органических веществ из жидкостей с помощью сверхтонкого адсорбента в проточных жидкостных системах, в которых жидкость течет из впуска для жидкости в выпуск для жидкости. Изобретение также относится к реагенту для выполнения способа.

Из уровня техники известно применение сверхтонких адсорбентов ( $d_{50} \leq 1-5$  мкм), таких как сверхтонкий порошкообразный активированный уголь (sPAC), для поглощения с целью удаления растворенных органических веществ, таких как растворенный органический углерод (DOC), или следовые вещества, или микрозагрязнения (например, фармацевтические, промышленные химикаты и бытовая химия) в жидкостях.

WO 2020/180513 A1 раскрывает способ удаления примесей из воды, в частности, грунтовой воды и питьевой воды, который содержит следующие этапы, на которых:

- добавляют тонко измельченный активированный уголь в субмикронном диапазоне (sPAC) к притоку воды, подлежащей обработке;
- смешивают sPAC с водой, подлежащей обработке;
- вводят смесь sPAC и воды в сорбционный реактор для обработки;
- оставляют смесь в сорбционном реакторе в течение времени выдержки, достаточного для того, чтобы позволить sPAC поглотить примеси в воде; и
- передают смесь из сорбционного реактора посредством рециркуляционного насоса в блок высокоскоростного керамического мембранного фильтра, работающего в режиме фильтрации с поперечным потоком, при этом обработанную воду сливают в виде фильтрата, а sPAC возвращают в сорбционный реактор в виде концентрата.

EP 1 146 016 A1 раскрывает способ предварительной обработки органически загрязненных сточных вод. Тот факт, что способ содержит этапы наполнения сточных вод в реактор, добавления адсорбента и отделения тонкого осадка, предполагает способ предварительной обработки органически загрязненных сточных вод, который может предварительно обрабатывать средние и большие количества промышленных сточных вод быстро и эффективно, чтобы предварительно обработанная вода могла быть подана непосредственно в биореактор или на дополнительный процесс предварительной обработки.

Задача изобретения состоит в создании способа удаления (растворенных) органических веществ в проточных жидкостных системах с помощью сверхтонкого

адсорбента.

Эту задачу достигают в соответствии со способом изобретения, в соответствии с преамбулой, имеющей следующие этапы способа, на которых:

- измеряют концентрацию растворенных органических веществ во впуске/впускном отверстии для жидкости и в выпуске/выпускном отверстии для жидкости,
- добавляют сверхтонкий адсорбент в соответствии с измеренной концентрацией органических веществ в жидкость, подлежащую обработке, и смешивают сверхтонкий адсорбент с жидкостью, подлежащей обработке;
- оставляют смесь в течение достаточного времени выдержки для обеспечения поглощения растворенных органических веществ в жидкости сверхтонким адсорбентом; и
- удаляют сверхтонкий адсорбент из жидкости фильтрацией.

Изобретение показало, что полезно регулировать количество сверхтонкого адсорбента с количеством растворенных органических веществ, содержащихся в жидкости, для того, чтобы добавлять достаточно сверхтонкого адсорбента, с одной стороны, и избегать передозировки, с другой стороны.

Короткое время реакции сверхтонкого адсорбента с растворенными органическими веществами и полученная разница концентрации между впуском и выпуском, которую записывают посредством измерения в режиме реального времени, позволяет осуществлять настройку/управление в реальном времени добавления сверхтонкого адсорбента в соответствии с концентрацией в выпуске для жидкости, или удаление. Целесообразно, чтобы концентрацию растворенных органических веществ измеряли (в виде отдельных веществ или посредством суммы параметров), а добавление сверхтонкого адсорбента настраивали или управляли им на основании этого измерения.

Предпочтительной, но не исключительной областью применения способа в соответствии с изобретением является дезинфекция грунтовых вод, обработка городских и промышленных сточных вод и обработка воды, в частности, фильтрация сточных вод после химической и биологической обработки, которая является четвертым этапом обработки в очистных сооружениях для сточных вод. В смысле изобретения под фильтрацией понимают все способы поверхностной и пространственной фильтрации, в частности, фильтрацию через ткань и, в частности, фильтрацию ворсом.

Способ в соответствии с изобретением подходит для проточных жидкостных систем, в которых жидкость течет из впуска для жидкости в выпуск для жидкости. Имеет смысл измерять концентрацию растворенных органических веществ, как во впуске для жидкости, так и в выпуске для жидкости. Это обеспечивает создание самообучающейся или самонастраивающейся системы, поскольку определенные эмпирические значения,

касающиеся концентрации растворенных органических веществ во впуске для жидкости и в выпуске для жидкости, а также количество сверхтонкого адсорбента, добавленного в каждом случае, могут быть использованы для обеспечения того, что в каждом случае добавляют необходимое количество сверхтонкого адсорбента. Дозировкой сверхтонкого адсорбента управляют и/или настраивают ее в зависимости от оставшихся растворенных органических веществ в выпуске для жидкости или соотношения «растворенных органических веществ в выпуске для жидкости» к «растворенным органическим веществам в выпуске для жидкости». Для измерений концентрации растворенных органических веществ в режиме реального времени могут быть использованы, например, зонды УФ и видимой области спектра или TOC/DOC анализаторы. Благодаря небольшому диаметру частиц сверхтонкого адсорбента, достигают очень короткого времени реакции для удаления органических веществ. На основе разницы концентраций между впуском для жидкости и выпуском для жидкости, которую записывают посредством измерения в режиме реального времени, происходит настройка/управление в реальном времени добавления сверхтонкого адсорбента, в соответствии с концентрацией в выпуске для жидкости, или эффективное удаление. Это обеспечивает то, что сверхтонкий адсорбент всегда добавляют по мере необходимости для обеспечения постоянного удаления растворенных органических веществ.

В связи с этим предпочтительно, чтобы жидкость возвращали из выпуска для жидкости во впуск для жидкости, если установленное значение растворенных органических веществ в выпуске для жидкости превышено.

Это обеспечивает то, что жидкость с содержанием растворенных органических веществ, выше целевого значения, не выходит из выпуска для жидкости.

В объеме охраны изобретения находится то, что сверхтонкий адсорбент добавляют в дозировке 0,1-1000 мг/л, предпочтительно 1-100 мг/л, особенно предпочтительно 2-20 мг/л.

Дозировка отличается в зависимости от растворенных органических веществ и используемого сверхтонкого адсорбента, или их взаимодействия друг с другом.

Предпочтительно, чтобы сверхтонкий адсорбент имел диаметр частиц  $d_{50}$  0,1-10 мкм, предпочтительно 0,5-5 мкм, а особенно предпочтительно, 0,8-3 мкм.

Большая удельная площадь поверхности сверхтонкого адсорбента приводит к более быстрому удалению растворенных органических веществ, всего за несколько минут ( $\leq 1-10$  мин), по сравнению с адсорбентами с большим диаметром частиц ( $d_{50} > 5-10$  мкм). Это также приводит к меньшей потребности в адсорбенте, сохраняя при этом удаление растворенных органических веществ.

Предпочтительно, чтобы сверхтонкий адсорбент добавляли в виде суспензии, предпочтительно с концентрацией менее 5-30% по весу, предпочтительно 8-25% по весу, и особенно предпочтительно 10-15% по весу, в случае активированного угля в качестве адсорбента.

При введении в суспензию, сверхтонкий адсорбент, такой как активированный уголь, не представляет опасности взрыва. При использовании гранулированного активированного угля в качестве сырьевого материала для производства сверхтонкого адсорбента, опасность взрыва отсутствует (отсутствует взрывозащищенная область) во время процесса – от хранения сырьевого материала до использования суспензии.

Суспензию производят партиями или непрерывно, непосредственно на месте или вне его. С этой целью адсорбент измельчают, например, в шаровой мельнице. При одноэтапном процессе измельчения и использовании активированного угля в качестве адсорбента, мелкогранулированный ( $\leq 500$  мкм) или порошкообразный активированный уголь ( $\leq 500$  мкм) может быть использован в качестве начального материала, при этом время измельчения составляет  $< 5-60$  мин для получения сверхтонкого активированного угля с целевым диаметром частиц  $d_{50} \leq 1-5$  мкм. Измельчение происходит в одноэтапном процессе с активированным углем ( $\leq 500$  мкм) в качестве адсорбента. В соответствии с DIN EN 12915-1:2009-07, гранулированный активированный уголь представляет собой гранулированный продукт; в зависимости от соглашения, массовая доля по меньшей мере 90% задерживается на 180 мкм лабораторном сите. В соответствии с DIN EN 12903:2009-07, порошкообразный активированный уголь имеет размер частиц менее 150 мкм с массовой долей 95%.

В соответствии с изобретением, сверхтонкий адсорбент может содержать активированный уголь и/или бентонит и/или цеолит и/или полимерные адсорбенты и/или силикагель, а также их смеси.

В принципе, подходит любой адсорбент, который может поглощать растворенные органические вещества. Это могут быть, например, антропогенные органические следовые вещества (например, активные фармацевтические ингредиенты, реагенты рентгеновского контраста, вещества из средств личной гигиены и чистящие средства, биоциды, антипирены, перфторированные химикаты) и/или органические углеродные соединения. Сырьевой материал сверхтонкого адсорбента обычно имеет вид порошка и/или гранул и состоит из веществ, которые адаптированы к растворенным органическим веществам или водной матрице. Кроме того, адсорбент может содержать необходимые добавки, такие как соли металлов (например, соли двухвалентного или трехвалентного железа и/или соли алюминия) и/или (катионные, анионные и/или не ионные) полимеры для улучшения

свойств, таких как качество выпуска в отношении отделения фильтровальной тканью. Такие добавки могут быть добавлены как до, так и после приготовления суспензии.

Дополнительное развитие изобретения состоит из сверхтонкого адсорбента, содержащего добавки, в частности соли металлов и/или полимеры.

Суспензия, содержащая сверхтонкий адсорбент, уже может содержать добавки, такие как соли металлов и/или полимеры, так что в способе они могут быть добавлены вместе. Добавки добавляют либо непосредственно во время изготовления суспензии, либо после этого. Альтернативно, добавки также могут быть добавлены в жидкость отдельно от сверхтонкого адсорбента. Для лучшего отделения сверхтонкого адсорбента во время фильтрации, необязательно возможно добавление солей металлов и/или полимеров, например, которые также добавляют во впуск для жидкости для фильтрации и/или в расположенный выше по потоку контактный реактор. Они могут быть добавлены одновременно со сверхтонким адсорбентом или вскоре после того, как он был добавлен. Дозировка добавок должна быть отрегулирована в зависимости от процесса и обычно она пропорциональна количеству сверхтонкого адсорбента. Концентрация твердых частиц в потоке жидкости может быть использована в качестве настраиваемой или управляемой переменной для добавочного количества.

Предпочтительно, чтобы сверхтонкий адсорбент добавляли во впуск для жидкости.

Здесь впуск для жидкости определяют, как область перед фильтрацией, в которой обрабатывают жидкость. Например, это может быть впуск/впускное отверстие для жидкости системы фильтрации очистного сооружения для сточных вод. Добавлением сверхтонкого адсорбента во впуск для жидкости фильтрации, время реакции для удаления органических веществ, соответствует времени гидравлической выдержки способа, которое должно быть  $\leq 1-60$  мин при максимальной скорости фильтрации. Таким образом, в зависимости от реакционного поведения органических веществ, можно обойтись без отдельного контактного реактора для действия сверхтонкого адсорбента перед удалением из жидкости. Для отделения времени реакции от времени гидравлической выдержки, можно (частично) осуществлять рециркуляцию промывочной/технической жидкости, полученной во время фильтрации, во впуск для жидкости фильтрации, или в контактном реакторе, расположенном перед впуском для жидкости.

Дополнительное развитие изобретения состоит в удалении сверхтонкого адсорбента из жидкости посредством фильтрации через ткань, предпочтительно полимерной фильтрацией.

Процессы фильтрации через ткань и особенно процессы фильтрации ворсом оказались особенно эффективными и экономичными в контексте изобретения. В

зависимости от диаметра частиц используемого сверхтонкого адсорбента, соответственно может быть использована тонкая фильтровальная ткань.

В случае высоких дозировок и/или для улучшения отделения сверхтонкого адсорбента посредством фильтровальной ткани, в способе может быть использована многоэтапная, в частности, двухэтапная фильтрация, при этом при многоэтапной фильтрации также могут быть использованы фильтровальные ткани различной тонкости.

Жидкость, подаваемая в систему фильтрации, течет через фильтровальную ткань, при этом органические вещества и другие твердые частицы задерживаются. Это задерживание увеличивает сопротивление ткани, поэтому необходимо удалять накопленные и напластованные твердые частицы. Очистка представляет собой управляемое по уровню, по времени, или запускаемое вручную, высасывание фильтровальной ткани. Фильтрация не прерывается во время извлечения фильтровальной ткани. Как упоминалось выше, промывочную/техническую воду, полученную здесь, предпочтительно, по меньшей мере частично, подавать обратно в процесс или возвращать на этап, расположенный перед процессом.

Также возможна отдельная обработка/утилизация промывочной воды.

В рамках изобретения также был создан реагент для осуществления способа, который содержит по меньшей мере один сверхтонкий адсорбент и по меньшей мере один флокулянт.

Этот способ используют для обработки жидкости (например, городских или промышленных сточных вод, питьевой воды, грунтовых вод, озерной, морской и речной воды, дождевой воды, объединенных сточных вод и дорожных стоков) с целью удаления растворенных органических веществ, таких как растворенный органический углерод (DOC) и следовые вещества или микрзагрязнения (например, фармацевтические, промышленные химикаты и бытовая химия) и/или неорганические вещества, такие как фосфаты, соединения аммония или металлы.

По меньшей мере один адсорбент смешивают с по меньшей мере одним порошкообразным или жидким флокулянтом после производства и перед добавлением в процесс обработки воды, а полученный реагент, который содержит по меньшей мере один адсорбент и по меньшей мере один флокулянт, используют для обработки жидкости.

Реагент согласно изобретению добавляется в жидкость, подлежащую обработке, в количестве 0,1-1000 мг/л, предпочтительно 1-100 мг/л, особенно предпочтительно в количестве 2-20 мг/л.

Предпочтительно, реагент в форме суспензии адсорбента и флокулянта, где концентрация суспензии адсорбента и флокулянта совокупно составляет 2-40% по весу,

предпочтительно 5-30% по весу, и особенно предпочтительно, 10-25% по весу.

Добавление суспензии адсорбента и флокулянта обеспечивает то, что адсорбент и флокулянт добавляют в процесс в том же самом месте и в то же самое время.

В этом контексте предпочтительно, чтобы значение рН суспензии было менее 4 или более 10, предпочтительно, менее 2,5 или более 11,5. Значение рН жидкости, обработанной с помощью реагента, предпочтительно находится в диапазоне от 5 до 10, предпочтительно от 6,5 до 8,5, после добавления реагента в соответствии с изобретением.

Предпочтительно, чтобы по меньшей мере один адсорбент выбирали из группы, состоящей из активированного угля, бентонита, цеолита, полимерных адсорбентов, силикагеля, оксида железа, гидроксида железа или их смесей.

В принципе, подходит любой адсорбент, который может поглощать растворенные, в частности, органические вещества. Это могут быть, например, антропогенные органические следовые вещества (например, активные фармацевтические ингредиенты, реагенты рентгеновского контраста, вещества из средств личной гигиены и чистящие средства, биоциды, антипирены, перфторированные химикаты) и/или органические углеродные соединения. Сырьевой материал адсорбента обычно представлен в порошкообразном виде (таком как порошкообразный активированный уголь (РАС)), и/или в виде сверхтонкого порошкообразного активированного угля (sРАС), и состоит из веществ, которые выполнены с возможностью растворять органические вещества или водную матрицу. Предпочтительно, сырьевой материал адсорбента состоит из возобновляемых или регенерируемых сырьевых материалов.

Благодаря взвешенному виду реагента, даже при использовании сверхтонких адсорбентов, опасность взрыва отсутствует (отсутствует взрывозащищенная область) на протяжении всего процесса – от хранения до применения. Вид реагента также обеспечивает простую и основанную на потребностях дозировку, например, в зависимости от концентрации или/и массы органических веществ, подлежащих удалению, или/и количества воды, подлежащей обработке, в этап способа. Реагент обеспечивает эффективное и быстрое применение перед процессом отделения. При использовании sРАС для удаления > 80% органических следовых веществ, время необходимого контакта составляет значительно меньше 5 минут.

Преимущественно по меньшей мере один адсорбент имеет диаметр частиц 0,1-10 мкм, предпочтительно 0,5-5 мкм и наиболее предпочтительно 0,8-3 мкм.

Предпочтительный вариант выполнения изобретения заключается в том, что в реагенте содержатся по меньшей мере два различных адсорбента, которые, предпочтительно, также имеют разные диаметры частиц. Один из адсорбентов всегда

должен быть сверхтонким; другой (другие) может быть тонким. Например, может быть предусмотрено, что в реагенте содержатся первый адсорбент с диаметром частиц в диапазоне 0,1-10 мкм, предпочтительно, 0,8-2 мкм, и дополнительный адсорбент с диаметром частиц в диапазоне 5-50 мкм, предпочтительно, 5-15 мкм.

По меньшей мере один флокулянт выбирают из группы, состоящей из соли двухвалентных или трехвалентных металлов, в частности хлорида железа(III), сульфата хлорида железа(III), хлорида ферро(III)-алюминия, сульфата ферро(III)-алюминия, сульфата хлорида ферро(III)-алюминия, хлорида гидроксида ферро(III)-алюминия, алюмината натрия и хлорида полиалюминия.

Предпочтительно реагент содержит 1-2000 мг, предпочтительно 10-500 мг, особенно предпочтительно 50-200 мг флокулянта на 1 г сухой массы адсорбента.

В соответствии с изобретением, реагент также может содержать дополнительные добавки.

Добавки могут быть порошкообразными или жидкими.

Также можно объединять порошкообразные и жидкие добавки друг с другом в реагенте.

Предпочтительно, добавки выбирают из группы, состоящей из соляной кислоты, каустической соды и диспергирующих реагентов.

Эти добавки используют для улучшения отделения в процессе приготовления жидкостей и в качестве стабилизаторов или диспергантов для ингредиентов продукта.

Далее различные варианты выполнения реагента в соответствии с изобретением, показаны в виде партий примером, использующим сверхтонкий порошкообразный активированный уголь (sPAC  $d_{50} = 1$  мкм, 10%) в качестве адсорбента и хлорид железа(III) в качестве флокулянта.

Каждая партия содержит разное соотношение адсорбента и флокулянта.

Следующая таблица показывает шесть партий с различными концентрациями sPAC в суспензии с разными количествами железа, и полученное значение pH в каждом случае.

Партия	sPAC [г/л]	Fe <sup>3+</sup> /sPAC [мг/г]	Значение pH (21°C)[-]
1	99	48	2,1
2	98	92	1,7
3	96	194	1,4
4	91	329	1,1
5	87	493	0,8
6	78	817	0,4

Добавление 10 мг sPAC/л, включая соответствующее количество флокулянта (Fe<sup>3+</sup>/sPAC) приводит к уменьшению спектрального коэффициента поглощения (SAC на

длине волны 254 нм мера для органических веществ, на длинах волн 436 нм, 525 нм, 620 нм для истинной окраски) на длинах волн 254 нм, 436 нм, 525 нм и 625 нм, а также концентрации фосфора.

Уменьшение спектрального коэффициента поглощения на длинах волн 254 нм служит в качестве косвенного параметра для таких органических веществ, как DOC и следовые вещества. В дополнение к удалению фосфата, хлорид железа (III) также полезен в качестве флокулянта для сверхтонкого порошкообразного активированного угля.

Чем меньше мутность суспензии, тем эффективнее агломерация сверхтонкого адсорбента и его удаляемость в последующих процессах отделения.

Партия	Суспензия с 10 мг sPAC/л			Фильтрат (0,45 мкм)				
	Значение pH (21°C)[-]	Проводимость (22°C) [мкС/см]	Мутность [NTU]	PO <sub>4</sub> -P [мкг/л]	SAC <sub>254 нм</sub> [1/м]	SAC <sub>436 нм</sub> [1/м]	SAC <sub>525 нм</sub> [1/м]	SAC <sub>620 нм</sub> [1/м]
Ноль	7,5	920	1,4	54	13,22	0,21	0,13	0,04
1	7,5	920	19,0	32	9,60	0,10	0,02	0,00
2	7,4	922	16,7	11	9,35	0,08	0,10	0,00
3	7,5	920	15,8	4	8,97	0,07	0,14	0,00
4	7,5	931	17,4	3	8,70	0,05	0,00	0,00
5	7,5	932	19,9	2	8,14	0,04	0,00	0,00
6	7,4	932	21,8	2	7,77	0,01	0,00	0,00

Смесь адсорбент-флокулянт не препятствует удалению фосфата.

Следующая таблица показывает то, что имеется соответствующее удаление фосфата, при этом уменьшение спектрального коэффициента поглощения незначительно.

Fe <sup>3+</sup> [мг/л]	Суспензия без sPAC с Fe <sup>3+</sup>			Фильтрат (0,45 мкм)				
	Значение pH (21°C) [-]	Проводимость (22°C) [мкС/см]	Мутность [NTU]	PO <sub>4</sub> -P [мкг/л]	SAC <sub>254 нм</sub> [1/м]	SAC <sub>436 нм</sub> [1/м]	SAC <sub>525 нм</sub> [1/м]	SAC <sub>620 нм</sub> [1/м]
0	7,5	920	1,4	54	13,22	0,21	0,13	0,04
1	7,6	921	1,7	22	13,22	0,19	0,10	0,02
3	7,6	927	2,5	3	12,58	0,16	0,07	0,00

Смесь адсорбент-флокулянт не препятствует уменьшению спектрального коэффициента поглощения на длинах волн 254 нм, 436 нм, 525 нм и 625 нм. Совокупность сверхтонкого адсорбента и хлорида железа(III) не влияет на механизмы поглощения. Удаление фосфата отсутствует, при этом доли фосфора, доступные с точки зрения поглощения, могли бы быть удалены использованием адсорбента.

АС [мг/л]	Суспензия с 10 мг sPAC/л без Fe <sup>3+</sup>			Фильтрат (0,45 мкм)				
	Значение pH (22°C) [-]	Проводимость (22°C) [мкС/см]	ТВ [NTU]	PO <sub>4</sub> -P [мкг/л]	SAC <sub>254 нм</sub> [1/м]	SAC <sub>436 нм</sub> [1/м]	SAC <sub>525 нм</sub> [1/м]	SAC <sub>620 нм</sub> [1/м]
0	7,5	920	1,4	54	13,22	0,21	0,13	0,04
10	7,6	920	18,8	54	9,67	0,11	0,00	0,00

ТВ: Мутность

Соп: Проводимость

NTU = нефелометрическая единица мутности

Сравнение между совместным добавлением адсорбента и флокулянта и отдельным использованием адсорбента и флокулянта показывает, что разница с точки зрения уменьшения фосфата и спектрального коэффициента поглощения на длинах волн 254 нм, 436 нм, 525 нм и 625 нм отсутствует.

АС [мг/л]	Fe <sup>3+</sup> [мг/л]	Суспензия с 10 мг sPAC/л и отдельным Fe <sup>3+</sup>			Фильтрат (0,45 мкм)				
		Значение pH (21°C) [-]	Проводимость (22°C) [мкС/см]	ТВ [NTU]	PO <sub>4</sub> -P [мкг/л]	SAC <sub>254 нм</sub> [1/м]	SAC <sub>436 нм</sub> [1/м]	SAC <sub>525 нм</sub> [1/м]	SAC <sub>620 нм</sub> [1/м]
0	0	7,5	920	1,4	54	13,22	0,21	0,13	0,04
10	1	7,7	920	16,7	7	9,05	0,05	0,00	0,00
10	3	7,6	923	15,6	3	8,66	0,05	0,00	0,00

Далее примерный вариант выполнения изобретения объясняют более подробно на основе чертежа.

На чертеже:

Фиг. 1 показывает схематичную диаграмму способа в соответствии с изобретением при использовании в проточной системе

Суспензию образуют из основного адсорбента, который в настоящем случае содержит тонко измельченный активированный уголь в виде гранулированного или порошкообразного активированного угля, и основную суспензию, которая в данном случае содержит воду, при этом тонко измельченный активированный уголь присутствует в суспензии в концентрации менее 5-30% по весу, предпочтительно 8-25% по весу, а особенно предпочтительно 10-15% по весу.

Эту суспензию подают в шаровую мельницу. В течение времени измельчения 5–60 мин получают суспензию со сверхтонким адсорбентом (таким как, предпочтительно, порошкообразный активированный уголь) с диаметром частиц d<sub>50</sub> 0,1-10 мкм, предпочтительно 0,5-5 мкм, и особенно предпочтительно 0,8-3 мкм. Измельчение

предпочтительно происходит в одноэтапном процессе. Полученный продукт хранят в приемнике сверхтонкого адсорбента.

В способе в соответствии с изобретением, для удаления растворенных органических веществ в жидкостях посредством сверхтонкого адсорбента, концентрацию растворенных органических веществ в жидкости измеряют, а сверхтонкий адсорбент добавляют в жидкость, подлежащую обработке, в соответствии с измеренной концентрацией органических веществ, и сверхтонкий адсорбент смешивают с жидкостью, подлежащей обработке. В случае активированного угля в качестве адсорбента, порошкообразный активированный уголь в виде суспензии дозируют во впуск для жидкости из основного сверхтонкого адсорбента в дозировке 1-1000 мг/л, предпочтительно 1-100 мг/л, особенно предпочтительно 2-20 мг/л активированного угля.

Затем смесь оставляют в течение достаточного времени для реакции, чтобы позволить сверхтонкому адсорбенту поглотить растворенные органические вещества в жидкости. В конце времени выдержки сверхтонкий адсорбент удаляют из жидкости. После заданного времени реакции, сверхтонкий адсорбент предпочтительно удаляют из жидкости фильтрацией через ткань, особенно предпочтительно полимерной фильтрацией, при этом также может быть предусмотрена многоэтапная, в частности двухэтапная фильтрация.

Предпочтительно, концентрацию растворенных органических веществ измеряют, как во впуске для жидкости, так и в выпуске для жидкости, и, если целевое значение растворенных органических веществ превышено в выпуске для жидкости, жидкость возвращают из выпуска для жидкости во впуск для жидкости.

**ИЗМЕНЕННОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ,  
ПРЕДЛОЖЕННОЕ ЗАЯВИТЕЛЕМ ДЛЯ РАССМОТРЕНИЯ  
СПОСОБ УДАЛЕНИЯ РАСТВОРЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ  
ЖИДКОСТЕЙ С ПОМОЩЬЮ СВЕРХТОНКОГО АДСОРБЕНТА И РЕАГЕНТ ДЛЯ  
ВЫПОЛНЕНИЯ СПОСОБА**

Изобретение относится к способу удаления растворенных органических веществ из жидкостей с помощью сверхтонкого адсорбента в проточных жидкостных системах, в которых жидкость течет из впуска для жидкости в выпуск для жидкости. Изобретение также относится к реагенту для выполнения способа.

Из уровня техники известно применение сверхтонких адсорбентов ( $d_{50} \leq 1-5$  мкм), таких как сверхтонкий порошкообразный активированный уголь (sPAC), для поглощения с целью удаления растворенных органических веществ, таких как растворенный органический углерод (DOC), или следовые вещества, или микрозагрязнения (например, фармацевтические, промышленные химикаты и бытовая химия) в жидкостях.

WO 2020/180513 A1 раскрывает способ удаления примесей из воды, в частности, грунтовой воды и питьевой воды, который содержит следующие этапы, на которых:

- добавляют тонко измельченный активированный уголь в субмикронном диапазоне (sPAC) к притоку воды, подлежащей обработке;
- смешивают sPAC с водой, подлежащей обработке;
- вводят смесь sPAC и воды в сорбционный реактор для обработки;
- оставляют смесь в сорбционном реакторе в течение времени выдержки, достаточного для того, чтобы позволить sPAC поглотить примеси в воде; и
- передают смесь из сорбционного реактора посредством рециркуляционного насоса в блок высокоскоростного керамического мембранного фильтра, работающего в режиме фильтрации с поперечным потоком, при этом обработанную воду сливают в виде фильтрата, а sPAC возвращают в сорбционный реактор в виде концентрата.

EP 1 146 016 A1 раскрывает способ предварительной обработки органически загрязненных сточных вод. Тот факт, что способ содержит этапы наполнения сточных вод в реактор, добавления адсорбента и отделения тонкого осадка, предполагает способ предварительной обработки органически загрязненных сточных вод, который может предварительно обрабатывать средние и большие количества промышленных сточных вод быстро и эффективно, чтобы предварительно обработанная вода могла быть подана непосредственно в биореактор или на дополнительный процесс предварительной обработки.

JP 2019/162583 A описывает способ обработки воды, в котором добавляют

порошкообразный активированный уголь.

JP 2002/153866 А описывает способ обработки сточных вод, содержащих диоксины, добавлением активированного угля.

JP 2004/351326 А описывает систему мониторинга качества воды, которая позволяет контролировать концентрацию хлора.

US 2019/0381478 А1 описывает процесс получения шлама активированного угля.

В публикации “Abscheidung ultrafeiner Pulveraktivkohle mittels Tuchfiltration” [Отделение ультратонкого порошкообразного активированного угля посредством фильтрации через ткань], Philipp Hodel, HSR Hochschule für Technik Rapperswil, Bachelorarbeiten 2017, на странице 34 описано экономическое обоснование отделения ультратонкого активированного угля с помощью тканевых фильтров.

Задача изобретения состоит в создании способа удаления (растворенных) органических веществ в проточных жидкостных системах с помощью сверхтонкого адсорбента.

Эту задачу достигают в соответствии со способом изобретения, в соответствии с преамбулой, имеющей следующие этапы способа, на которых:

- измеряют концентрацию растворенных органических веществ во впуске/впускном отверстии для жидкости и в выпуске/выпускном отверстии для жидкости,

- добавляют сверхтонкий адсорбент с диаметром частиц  $d_{50}$  0,1-5 мкм в соответствии с измеренной концентрацией органических веществ в жидкость, подлежащую обработке, и смешивают сверхтонкий адсорбент с жидкостью, подлежащей обработке, где сверхтонкий адсорбент хранят и добавляют в виде суспензии;

- оставляют смесь в течение времени выдержки, составляющего  $\leq 1-10$  мин, для обеспечения поглощения растворенных органических веществ в жидкости сверхтонким адсорбентом; и

- удаляют сверхтонкий адсорбент из жидкости фильтрацией через ткань, предпочтительно фильтрацией ворсом или способом пространственной фильтрации.

Изобретение показало, что полезно регулировать количество сверхтонкого адсорбента с количеством растворенных органических веществ, содержащихся в жидкости, для того, чтобы добавлять достаточно сверхтонкого адсорбента, с одной стороны, и избегать передозировки, с другой стороны.

Короткое время реакции сверхтонкого адсорбента с растворенными органическими веществами и полученная разница концентрации между впуском и выпуском, которую записывают посредством измерения в режиме реального времени, позволяет осуществлять настройку/управление в реальном времени добавления сверхтонкого адсорбента в

соответствии с концентрацией в выпуске для жидкости, или удаление. Целесообразно, чтобы концентрацию растворенных органических веществ измеряли (в виде отдельных веществ или посредством суммы параметров), а добавление сверхтонкого адсорбента настраивали или управляли им на основании этого измерения.

Предпочтительной, но не исключительной областью применения способа в соответствии с изобретением является дезинфекция грунтовых вод, обработка городских и промышленных сточных вод и обработка воды, в частности, фильтрация сточных вод после химической и биологической обработки, которая является четвертым этапом обработки в очистных сооружениях для сточных вод. В смысле изобретения под фильтрацией понимают все способы поверхностной и пространственной фильтрации, в частности, фильтрацию через ткань и, в частности, фильтрацию ворсом.

Процессы фильтрации через ткань и особенно процессы фильтрации ворсом оказались особенно эффективными и экономичными в контексте изобретения. В зависимости от диаметра частиц используемого сверхтонкого адсорбента, соответственно может быть использована тонкая фильтровальная ткань.

В случае высоких дозировок и/или для улучшения отделения сверхтонкого адсорбента посредством фильтровальной ткани, в способе может быть использована многоэтапная, в частности, двухэтапная фильтрация, при этом при многоэтапной фильтрации также могут быть использованы фильтровальные ткани различной тонкости.

Жидкость, подаваемая в систему фильтрации, течет через фильтровальную ткань, при этом органические вещества и другие твердые частицы задерживаются. Это задерживание увеличивает сопротивление ткани, поэтому необходимо удалять накопленные и напластованные твердые частицы. Очистка представляет собой управляемое по уровню, по времени, или запускаемое вручную, высасывание фильтровальной ткани. Фильтрация не прерывается во время извлечения фильтровальной ткани. Как упоминалось выше, промывочную/техническую воду, полученную здесь, предпочтительно, по меньшей мере частично, подавать обратно в процесс или возвращать на этап, расположенный перед процессом.

Также возможна отдельная обработка/утилизация промывочной воды.

Способ в соответствии с изобретением подходит для проточных жидкостных систем, в которых жидкость течет из впуска для жидкости в выпуск для жидкости. Имеет смысл измерять концентрацию растворенных органических веществ, как во впуске для жидкости, так и в выпуске для жидкости. Это обеспечивает создание самообучающейся или самонастраивающейся системы, поскольку определенные эмпирические значения, касающиеся концентрации растворенных органических веществ во впуске для жидкости и

в выпуске для жидкости, а также количество сверхтонкого адсорбента, добавленного в каждом случае, могут быть использованы для обеспечения того, что в каждом случае добавляют необходимое количество сверхтонкого адсорбента. Дозировкой сверхтонкого адсорбента управляют и/или настраивают ее в зависимости от оставшихся растворенных органических веществ в выпуске для жидкости или соотношения «растворенных органических веществ в выпуске для жидкости» к «растворенным органическим веществам в выпуске для жидкости». Для измерений концентрации растворенных органических веществ в режиме реального времени могут быть использованы, например, зонды УФ и видимой области спектра или ТОС/ДОС анализаторы. Благодаря небольшому диаметру частиц сверхтонкого адсорбента, достигают очень короткого времени реакции для удаления органических веществ. На основе разницы концентраций между впуском для жидкости и выпуском для жидкости, которую записывают посредством измерения в режиме реального времени, происходит настройка/управление в реальном времени добавления сверхтонкого адсорбента, в соответствии с концентрацией в выпуске для жидкости, или эффективное удаление. Это обеспечивает то, что сверхтонкий адсорбент всегда добавляют по мере необходимости для обеспечения постоянного удаления растворенных органических веществ.

В связи с этим предпочтительно, чтобы жидкость возвращали из выпуска для жидкости во впуск для жидкости, если установленное значение растворенных органических веществ в выпуске для жидкости превышено.

Это обеспечивает то, что жидкость с содержанием растворенных органических веществ, выше целевого значения, не выходит из выпуска для жидкости.

В объеме охраны изобретения находится то, что сверхтонкий адсорбент добавляют в дозировке 0,1-1000 мг/л, предпочтительно 1-100 мг/л, особенно предпочтительно 2-20 мг/л.

Дозировка отличается в зависимости от растворенных органических веществ и используемого сверхтонкого адсорбента, или их взаимодействия друг с другом.

Предпочтительно, чтобы сверхтонкий адсорбент имел диаметр частиц  $d_{50}$  0,5-5 мкм, а особенно предпочтительно, 0,8-3 мкм.

Большая удельная площадь поверхности сверхтонкого адсорбента приводит к более быстрому удалению растворенных органических веществ, всего за несколько минут ( $\leq 1-10$  мин), по сравнению с адсорбентами с большим диаметром частиц ( $d_{50} > 5-10$  мкм). Это также приводит к меньшей потребности в адсорбенте, сохраняя при этом удаление растворенных органических веществ.

Предпочтительно, чтобы сверхтонкий адсорбент добавляли в виде суспензии,

предпочтительно с концентрацией 5-30% по весу, предпочтительно 8-25% по весу, и особенно предпочтительно 10-15% по весу, в случае активированного угля в качестве адсорбента.

При введении в суспензию, сверхтонкий адсорбент, такой как активированный уголь, не представляет опасности взрыва. При использовании гранулированного активированного угля в качестве сырьевого материала для производства сверхтонкого адсорбента, опасность взрыва отсутствует (отсутствует взрывозащищенная область) во время процесса – от хранения сырьевого материала до использования суспензии.

Суспензию производят партиями или непрерывно, непосредственно на месте или вне его. С этой целью адсорбент измельчают, например, в шаровой мельнице. При одноэтапном процессе измельчения и использовании активированного угля в качестве адсорбента, мелкогранулированный ( $\leq 500$  мкм) или порошкообразный активированный уголь ( $\leq 500$  мкм) может быть использован в качестве начального материала, при этом время измельчения составляет  $< 5-60$  мин для получения сверхтонкого активированного угля с целевым диаметром частиц  $d_{50} \leq 1-5$  мкм. Измельчение происходит в одноэтапном процессе с активированным углем ( $\leq 500$  мкм) в качестве адсорбента. В соответствии с DIN EN 12915-1:2009-07, гранулированный активированный уголь представляет собой гранулированный продукт; в зависимости от соглашения, массовая доля по меньшей мере 90% задерживается на 180 мкм лабораторном сите. В соответствии с DIN EN 12903:2009-07, порошкообразный активированный уголь имеет размер частиц менее 150 мкм с массовой долей 95%.

В соответствии с изобретением, сверхтонкий адсорбент может содержать активированный уголь и/или бентонит и/или цеолит и/или полимерные адсорбенты и/или силикагель, а также их смеси.

В принципе, подходит любой адсорбент, который может поглощать растворенные органические вещества. Это могут быть, например, антропогенные органические следовые вещества (например, активные фармацевтические ингредиенты, реагенты рентгеновского контраста, вещества из средств личной гигиены и чистящие средства, биоциды, антипирены, перфторированные химикаты) и/или органические углеродные соединения. Сырьевой материал сверхтонкого адсорбента обычно имеет вид порошка и/или гранул и состоит из веществ, которые адаптированы к растворенным органическим веществам или водной матрице. Кроме того, адсорбент может содержать необходимые добавки, такие как соли металлов (например, соли двухвалентного или трехвалентного железа и/или соли алюминия) и/или (катионные, анионные и/или не ионные) полимеры для улучшения свойств, таких как качество выпуска в отношении отделения фильтровальной тканью.

Такие добавки могут быть добавлены как до, так и после приготовления суспензии.

Дополнительное развитие изобретения состоит из сверхтонкого адсорбента, содержащего добавки, в частности соли металлов и/или полимеры.

Суспензия, содержащая сверхтонкий адсорбент, уже может содержать добавки, такие как соли металлов и/или полимеры, так что в способе они могут быть добавлены вместе. Добавки добавляют либо непосредственно во время изготовления суспензии, либо после этого. Альтернативно, добавки также могут быть добавлены в жидкость отдельно от сверхтонкого адсорбента. Для лучшего отделения сверхтонкого адсорбента во время фильтрации, необязательно возможно добавление солей металлов и/или полимеров, например, которые также добавляют во впуск для жидкости для фильтрации и/или в расположенный выше по потоку контактный реактор. Они могут быть добавлены одновременно со сверхтонким адсорбентом или вскоре после того, как он был добавлен. Дозировка добавок должна быть отрегулирована в зависимости от процесса и обычно она пропорциональна количеству сверхтонкого адсорбента. Концентрация твердых частиц в потоке жидкости может быть использована в качестве настраиваемой или управляемой переменной для добавочного количества.

Предпочтительно, чтобы сверхтонкий адсорбент добавляли во впуск для жидкости.

Здесь впуск для жидкости определяют, как область перед фильтрацией, в которой обрабатывают жидкость. Например, это может быть впуск/впускное отверстие для жидкости системы фильтрации очистного сооружения для сточных вод. Добавлением сверхтонкого адсорбента во впуск для жидкости фильтрации, время реакции для удаления органических веществ, соответствует времени гидравлической выдержки способа, которое должно быть  $\leq 1-60$  мин при максимальной скорости фильтрации. Таким образом, в зависимости от реакционного поведения органических веществ, можно обойтись без отдельного контактного реактора для действия сверхтонкого адсорбента перед удалением из жидкости. Для отделения времени реакции от времени гидравлической выдержки, можно (частично) осуществлять рециркуляцию промывочной/технической жидкости, полученной во время фильтрации, во впуск для жидкости фильтрации, или в контактном реакторе, расположенном перед впуском для жидкости.

Этот способ используют для обработки жидкости (например, городских или промышленных сточных вод, питьевой воды, грунтовых вод, озерной, морской и речной воды, дождевой воды, объединенных сточных вод и дорожных стоков) с целью удаления растворенных органических веществ, таких как растворенный органический углерод (DOC) и следовые вещества или микрозагрязнения (например, фармацевтические, промышленные химикаты и бытовая химия) и/или неорганические вещества, такие как фосфаты,

соединения аммония или металлы.

По меньшей мере один адсорбент смешивают с по меньшей мере одним порошкообразным или жидким флокулянт после производства и перед добавлением в процесс обработки воды, а полученный реагент, который содержит по меньшей мере один адсорбент и по меньшей мере один флокулянт, используют для обработки жидкости.

Предпочтительна, суспензия адсорбента и флокулянта, где концентрация суспензии адсорбента и флокулянта совокупно составляет 2-40% по весу, предпочтительно 5-30% по весу, и особенно предпочтительно, 10-25% по весу.

Добавление суспензии адсорбента и флокулянта обеспечивает то, что адсорбент и флокулянт добавляют в процесс в том же самом месте и в то же самое время.

В этом контексте предпочтительно, чтобы значение pH суспензии было менее 4 или более 10, предпочтительно, менее 2,5 или более 11,5. Значение pH жидкости, обработанной с помощью реагента, предпочтительно находится в диапазоне от 5 до 10, предпочтительно от 6,5 до 8,5, после добавления реагента в соответствии с изобретением.

Предпочтительно, чтобы по меньшей мере один адсорбент выбирали из группы, состоящей из активированного угля, бентонита, цеолита, полимерных адсорбентов, силикагеля, оксида железа, гидроксида железа или их смесей.

В принципе, подходит любой адсорбент, который может поглощать растворенные, в частности, органические вещества. Это могут быть, например, антропогенные органические следовые вещества (например, активные фармацевтические ингредиенты, реагенты рентгеновского контраста, вещества из средств личной гигиены и чистящие средства, биоциды, антипирены, перфторированные химикаты) и/или органические углеродные соединения. Сырьевой материал адсорбента обычно представлен в порошкообразном виде (таком как порошкообразный активированный уголь (РАС)), и/или в виде сверхтонкого порошкообразного активированного угля (sРАС), и состоит из веществ, которые выполнены с возможностью растворять органические вещества или водную матрицу. Предпочтительно, сырьевой материал адсорбента состоит из возобновляемых или регенерируемых сырьевых материалов.

Благодаря взвешенному виду адсорбента, даже при использовании сверхтонких адсорбентов, опасность взрыва отсутствует (отсутствует взрывозащищенная область) на протяжении всего процесса – от хранения до применения. Вид реагента также обеспечивает простую и основанную на потребностях дозировку, например, в зависимости от концентрации или/и массы органических веществ, подлежащих удалению, или/и количества воды, подлежащей обработке, в этап способа. Реагент обеспечивает эффективное и быстрое применение перед процессом отделения. При использовании sРАС

для удаления > 80% органических следовых веществ, время необходимого контакта составляет значительно меньше 5 минут.

Предпочтительный вариант выполнения изобретения заключается в том, что содержатся по меньшей мере два различных адсорбента, которые, предпочтительно, также имеют разные диаметры частиц. Один из адсорбентов всегда должен быть сверхтонким; другой (другие) может быть тонким. Например, может быть предусмотрено, что в реагенте содержатся первый адсорбент с диаметром частиц в диапазоне 0,1-10 мкм, предпочтительно, 0,8-2 мкм, и дополнительный адсорбент с диаметром частиц в диапазоне 5-50 мкм, предпочтительно, 5-15 мкм.

По меньшей мере один флокулянт выбирают из группы, состоящей из соли двухвалентных или трехвалентных металлов, в частности хлорида железа(III), сульфата хлорида железа(III), хлорида ферро(III)-алюминия, сульфата ферро(III)-алюминия, сульфата хлорида ферро(III)-алюминия, хлорида гидроксида ферро(III)-алюминия, алюмината натрия и хлорида полиалюминия, где суспензия содержит 1-2000 мг, предпочтительно 10-500 мг, особенно предпочтительно 50-200 мг флокулянта на 1 г сухой массы адсорбента.

В соответствии с изобретением, также могут содержаться дополнительные добавки.

Добавки могут быть порошкообразными или жидкими.

Также можно объединять порошкообразные и жидкие добавки друг с другом.

Предпочтительно, добавки выбирают из группы, состоящей из соляной кислоты, каустической соды и диспергирующих реагентов.

Эти добавки используют для улучшения отделения в процессе приготовления жидкостей и в качестве стабилизаторов или диспергантов для ингредиентов продукта.

Далее различные варианты выполнения реагента в соответствии с изобретением, показаны в виде партий примером, использующим сверхтонкий порошкообразный активированный уголь (sPAC  $d_{50} = 1$  мкм; 10%) в качестве адсорбента и хлорид железа(III) в качестве флокулянта.

Каждая партия содержит разное соотношение адсорбента и флокулянта.

Следующая таблица показывает шесть партий с различными концентрациями sPAC в суспензии с разными количествами железа, и полученное значение pH в каждом случае.

Партия	sPAC [г/л]	Fe <sup>3+</sup> /sPAC [мг/г]	Значение pH (21°C)[-]
1	99	48	2,1
2	98	92	1,7
3	96	194	1,4
4	91	329	1,1
5	87	493	0,8

6	78	817	0,4
---	----	-----	-----

Добавление 10 мг sPAC/л, включая соответствующее количество флокулянта ( $\text{Fe}^{3+}$ /sPAC) приводит к уменьшению спектрального коэффициента поглощения (SAC на длине волны 254 нм мера для органических веществ, на длинах волн 436 нм, 525 нм, 620 нм для истинной окраски) на длинах волн 254 нм, 436 нм, 525 нм и 625 нм, а также концентрации фосфора.

Уменьшение спектрального коэффициента поглощения на длинах волн 254 нм служит в качестве косвенного параметра для таких органических веществ, как DOC и следовые вещества. В дополнение к удалению фосфата, хлорид железа (III) также полезен в качестве флокулянта для сверхтонкого порошкообразного активированного угля.

Чем меньше мутность суспензии, тем эффективнее агломерация сверхтонкого адсорбента и его удаляемость в последующих процессах отделения.

Партия	Суспензия с 10 мг sPAC/л			Фильтрат (0,45 мкм)				
	Значение pH (21°C) [-]	Проводимость (22°C) [мкС/см]	Мутность [NTU]	PO <sub>4</sub> -P [мкг/л]	SAC <sub>254 нм</sub> [1/м]	SAC <sub>436 нм</sub> [1/м]	SAC <sub>525 нм</sub> [1/м]	SAC <sub>620 нм</sub> [1/м]
Ноль	7,5	920	1,4	54	13,22	0,21	0,13	0,04
1	7,5	920	19,0	32	9,60	0,10	0,02	0,00
2	7,4	922	16,7	11	9,35	0,08	0,10	0,00
3	7,5	920	15,8	4	8,97	0,07	0,14	0,00
4	7,5	931	17,4	3	8,70	0,05	0,00	0,00
5	7,5	932	19,9	2	8,14	0,04	0,00	0,00
6	7,4	932	21,8	2	7,77	0,01	0,00	0,00

Смесь адсорбент-флокулянт не препятствует удалению фосфата.

Следующая таблица показывает то, что имеется соответствующее удаление фосфата, при этом уменьшение спектрального коэффициента поглощения незначительно.

Fe <sup>3+</sup> [мг/л]	Суспензия без sPAC с Fe <sup>3+</sup>			Фильтрат (0,45 мкм)				
	Значение pH (21°C) [-]	Проводимость (22°C) [мкС/см]	Мутность [NTU]	PO <sub>4</sub> -P [мкг/л]	SAC <sub>254 нм</sub> [1/м]	SAC <sub>436 нм</sub> [1/м]	SAC <sub>525 нм</sub> [1/м]	SAC <sub>620 нм</sub> [1/м]
0	7,5	920	1,4	54	13,22	0,21	0,13	0,04
1	7,6	921	1,7	22	13,22	0,19	0,10	0,02
3	7,6	927	2,5	3	12,58	0,16	0,07	0,00

Смесь адсорбент-флокулянт не препятствует уменьшению спектрального коэффициента поглощения на длинах волн 254 нм, 436 нм, 525 нм и 625 нм. Совокупность сверхтонкого адсорбента и хлорида железа(III) не влияет на механизмы поглощения.

Удаление фосфата отсутствует, при этом доли фосфора, доступные с точки зрения поглощения, могли бы быть удалены использованием адсорбента.

АС [мг/л]	Суспензия с 10 мг sPAC/л без Fe <sup>3+</sup>			Фильтрат (0,45 мкм)				
	Значение pH (22°C) [-]	Проводимость (22°C) [мкС/см]	ТВ [NTU]	PO <sub>4</sub> -P [мкг/л]	SAC <sub>254 нм</sub> [1/м]	SAC <sub>436 нм</sub> [1/м]	SAC <sub>525 нм</sub> [1/м]	SAC <sub>620 нм</sub> [1/м]
0	7,5	920	1,4	54	13,22	0,21	0,13	0,04
10	7,6	920	18,8	54	9,67	0,11	0,00	0,00

ТВ: Мутность

Соп: Проводимость

NTU = нефелометрическая единица мутности

Сравнение между совместным добавлением адсорбента и флокулянта и отдельным использованием адсорбента и флокулянта показывает, что разница с точки зрения уменьшения фосфата и спектрального коэффициента поглощения на длинах волн 254 нм, 436 нм, 525 нм и 625 нм отсутствует.

АС [мг/л]	Fe <sup>3+</sup> [мг/л]	Суспензия с 10 мг sPAC/л и отдельным Fe <sup>3+</sup>			Фильтрат (0,45 мкм)				
		Значение pH (21°C) [-]	Проводимость (22°C) [мкС/см]	ТВ [NTU]	PO <sub>4</sub> -P [мкг/л]	SAC <sub>254 нм</sub> [1/м]	SAC <sub>436 нм</sub> [1/м]	SAC <sub>525 нм</sub> [1/м]	SAC <sub>620 нм</sub> [1/м]
0	0	7,5	920	1,4	54	13,22	0,21	0,13	0,04
10	1	7,7	920	16,7	7	9,05	0,05	0,00	0,00
10	3	7,6	923	15,6	3	8,66	0,05	0,00	0,00

Далее примерный вариант выполнения изобретения объясняют более подробно на основе чертежа.

На чертеже:

Фиг. 1 показывает схематичную диаграмму способа в соответствии с изобретением при использовании в проточной системе

Суспензию образуют из основного адсорбента, который в настоящем случае содержит тонко измельченный активированный уголь в виде гранулированного или порошкообразного активированного угля, и основную суспензию, которая в данном случае содержит воду, при этом тонко измельченный активированный уголь присутствует в суспензии в концентрации 5-30% по весу, предпочтительно 8-25% по весу, а особенно предпочтительно 10-15% по весу.

Эту суспензию подают в шаровую мельницу. В течение времени измельчения 5–

60 мин получают суспензию со сверхтонким адсорбентом (таким как, предпочтительно, порошкообразный активированный уголь) с диаметром частиц  $d_{50}$  0,1-10 мкм, предпочтительно 0,5-5 мкм, и особенно предпочтительно 0,8-3 мкм. Измельчение предпочтительно происходит в одноэтапном процессе. Полученный продукт хранят в приемнике сверхтонкого адсорбента.

В способе в соответствии с изобретением, для удаления растворенных органических веществ в жидкостях посредством сверхтонкого адсорбента, концентрацию растворенных органических веществ в жидкости измеряют, а сверхтонкий адсорбент добавляют в жидкость, подлежащую обработке, в соответствии с измеренной концентрацией органических веществ, и сверхтонкий адсорбент смешивают с жидкостью, подлежащей обработке. В случае активированного угля в качестве адсорбента, порошкообразный активированный уголь в виде суспензии дозируют во впуск для жидкости из основного сверхтонкого адсорбента в дозировке 1-1000 мг/л, предпочтительно 1-100 мг/л, особенно предпочтительно 2-20 мг/л активированного угля.

Затем смесь оставляют в течение достаточного времени для реакции, чтобы позволить сверхтонкому адсорбенту поглотить растворенные органические вещества в жидкости. В конце времени выдержки сверхтонкий адсорбент удаляют из жидкости. После заданного времени реакции, сверхтонкий адсорбент предпочтительно удаляют из жидкости фильтрацией через ткань, особенно предпочтительно полимерной фильтрацией, при этом также может быть предусмотрена многоэтапная, в частности двухэтапная фильтрация.

Предпочтительно, концентрацию растворенных органических веществ измеряют, как во впуске для жидкости, так и в выпуске для жидкости, и, если целевое значение растворенных органических веществ превышено в выпуске для жидкости, жидкость возвращают из выпуска для жидкости во впуск для жидкости.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ удаления растворенных органических веществ из жидкостей посредством сверхтонкого адсорбента в проточных жидкостных системах, в которых жидкость течет от впуска для жидкости в выпуск для жидкости, имеющий следующие этапы, на которых:

- измеряют концентрацию растворенных органических веществ во впуске для жидкости и в выпуске для жидкости;

- добавляют сверхтонкий адсорбент в соответствии с измеренной концентрацией органических веществ в жидкость, подлежащую обработке, и смешивают сверхтонкий адсорбент с жидкостью, подлежащей обработке;

- оставляют смесь в течение достаточного времени выдержки для обеспечения поглощения растворенных органических веществ в жидкости сверхтонким адсорбентом; и

- удаляют сверхтонкий адсорбент из жидкости посредством фильтрации.

2. Способ по п. 1, в котором жидкость возвращают из выпуска для жидкости во впуск для жидкости, если установленное значение растворенных органических веществ в выпуске для жидкости превышено.

3. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором сверхтонкий адсорбент добавляют в дозировке 0,1-1000 мг/л, предпочтительно 1-100 мг/л, особенно предпочтительно 2-20 мг/л.

4. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором сверхтонкий адсорбент имеет диаметр частиц  $d_{50}$  0,1-10 мкм, предпочтительно 0,5-5 мкм, и особенно предпочтительно 1-3 мкм.

5. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором сверхтонкий адсорбент добавляют в виде суспензии, предпочтительно с концентрацией менее 5-30% по весу, предпочтительно 8-25% по весу, и особенно предпочтительно 10-15% по весу.

6. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором сверхтонкий адсорбент содержит активированный уголь и/или бентонит и/или цеолит и/или полимерные адсорбенты и/или силикагель, включая их смеси.

7. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором сверхтонкий адсорбент содержит добавки, в частности соли металлов и/или полимеры.

8. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором сверхтонкий адсорбент добавляют во впуск для жидкости.

9. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором сверхтонкий адсорбент удаляют из жидкости посредством фильтрации через ткань, предпочтительно полимерной фильтрацией.

10. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором устанавливают

многоступенчатую, в частности двухступенчатую фильтрацию.

11. Реагент для осуществления способа по любому из пп. 1-10, где реагент содержит по меньшей мере один сверхтонкий адсорбент и по меньшей мере один флокулянт, причем реагент предпочтительно находится в форме суспензии.

12. Реагент по п. 11, в котором по меньшей мере один адсорбент выбран из группы, состоящей из активированного угля, бентонита, цеолита, полимерных адсорбентов, силикагеля, оксида железа, гидроксида железа или их смесей.

13. Реагент по п. 11 или 12, в котором по меньшей мере один адсорбент имеет диаметр частиц  $d_{50}$  0,1-10 мкм, предпочтительно 0,5-5 мкм, и особенно предпочтительно 0,8-3 мкм

14. Реагент по любому из пунктов 11-13, в котором по меньшей мере один флокулянт выбран из группы, состоящей из соли двухвалентных или трехвалентных металлов, в частности хлорида железа(III), сульфата хлорида железа(III), хлорида ферро(III)-алюминия, сульфата ферро(III)-алюминия, сульфата хлорида ферро(III)-алюминия, хлорида гидроксида ферро(III)-алюминия, алюмината натрия и хлорида полиалюминия.

15. Реагент по любому из пунктов 11-14, в котором реагент содержит 1-2000 мг, предпочтительно 10-500 мг, особенно предпочтительно 50-200 мг флокулянта на 1 г сухой массы адсорбента.

**ИЗМЕНЕННАЯ ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ,  
ПРЕДЛОЖЕННАЯ ЗАЯВИТЕЛЕМ ДЛЯ РАССМОТРЕНИЯ**

1. Способ удаления растворенных органических веществ из жидкостей посредством сверхтонкого адсорбента в проточных жидкостных системах, в которых жидкость течет от впуска для жидкости в выпуск для жидкости, имеющий следующие этапы, на которых:

- измеряют концентрацию растворенных органических веществ во впуске для жидкости и в выпуске для жидкости;

- добавляют сверхтонкий адсорбент с диаметром частиц  $d_{50}$  0,1-5 мкм в соответствии с измеренной концентрацией органических веществ в жидкость, подлежащую обработке, и смешивают сверхтонкий адсорбент с жидкостью, подлежащей обработке, где сверхтонкий адсорбент хранят и добавляют в виде суспензии;

- оставляют смесь в течение времени выдержки, составляющего  $\leq 1-10$  мин, для обеспечения поглощения растворенных органических веществ в жидкости сверхтонким адсорбентом; и

- удаляют сверхтонкий адсорбент из жидкости посредством фильтрации через ткань, предпочтительно фильтрацией ворсом или способом пространственной фильтрации.

2. Способ по п. 1, в котором жидкость возвращают из выпуска для жидкости во впуск для жидкости, если установленное значение растворенных органических веществ в выпуске для жидкости превышено.

3. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором сверхтонкий адсорбент добавляют в дозировке 0,1-1000 мг/л, предпочтительно 1-100 мг/л, особенно предпочтительно 2-20 мг/л.

4. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором сверхтонкий адсорбент имеет диаметр частиц  $d_{50}$  0,5-5 мкм, и особенно предпочтительно 1-3 мкм.

5. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором сверхтонкий адсорбент добавляют в виде суспензии, предпочтительно с концентрацией менее 5-30% по весу, предпочтительно 8-25% по весу, и особенно предпочтительно 10-15% по весу.

6. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором сверхтонкий адсорбент содержит активированный уголь и/или бентонит и/или цеолит и/или полимерные адсорбенты и/или силикагель и/или оксид железа и/или гидроксид железа или их смеси.

7. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором сверхтонкий адсорбент

содержит добавки, в частности соли металлов и/или полимеры.

8. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором сверхтонкий адсорбент добавляют во впуск для жидкости.

9. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором устанавливают многоступенчатую, в частности двухступенчатую фильтрацию.

10. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором суспензия содержит по меньшей мере один флокулянт, выбранный из группы, состоящей из соли двухвалентных или трехвалентных металлов, в частности хлорида железа(III), сульфата хлорида железа(III), хлорида ферро(III)-алюминия, сульфата ферро(III)-алюминия, сульфата хлорида ферро(III)-алюминия, хлорида гидроксида ферро(III)-алюминия, алюмината натрия и хлорида полиалюминия, где суспензия содержит 1-2000 мг, предпочтительно 10-500 мг, особенно предпочтительно 50-200 мг флокулянта на 1 г сухой массы адсорбента.

Фиг. 1

