

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

**1999 - 1176**

(13) Druh dokumentu: **A3**

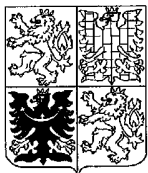
(51) Int. Cl. <sup>7</sup>:

**B 01 J 20/12**

**C 02 F 1/28**

**C 02 F 1/58**

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **07.10.1997**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **07.10.1996**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1996/964261**

(33) Země priority: **NO**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12.01.2000**  
(Věstník č. 1/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/NO97/00270**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO98/15349**

(71) Přihlašovatel:

A. S. NORSK LECA, Lillestrom, NO;

(72) Původce:

Rennesund Roy, Auli, NO;

Jenssen Petter Deinboll, As, NO;

Krogstad Tore, As, NO;

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1, Praha 4,  
140 00;

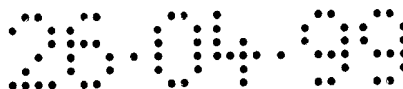
(54) Název přihlášky vynálezu:

**Slinuté, lehké, teplem rozeprnuté granule z jílu  
pro odstraňování fosforu**

(57) Anotace:

Slinuté, lehké, teplem rozeprnuté granule z jílu, vyráběné rozpínáním a vypalováním na jílu založeného materiálu, mají hotové granule o průměru až 32 mm, přičemž před rozpínáním a vypalováním jsou do jílu jako tavidlový materiál přidávány uhličitan vápníku a/nebo hořčíku v množství 2 až 50 % hmotn.. Použití těchto granulí je k odstraňování fosforu a způsobu tohoto provádění.

**CZ 1999 - 1176 A3**



*Slinů* Lehké, teplem rozepnuté granule z jílu pro odstraňování fosforu

### Oblast techniky

Přítomný vynález se týká lehkého slínku s přidanými uhličitany vápníku a/ nebo hořčíku, jako je například dolomit, a použití takového shluku (granulátu) k odstraňování fosforu, například z odpadové vody.

### Dosavadní stav techniky

Poslední roky byly svědky zvýšení požadavků na čištění vody z hlediska rostoucí pozornosti pro ochranu vnějšího prostředí. Existující zpracovatelská zařízení pro odstraňování organického materiálu z vody však neodstraňují fosfor. Aby se fosfor odstranil, je potřeba dodatečného čištění, aby se jeho hladina dostala na přijatelnou úroveň pro vnější prostředí.

Jsou známy způsoby zahrnující použití solí hliníku nebo železa, vápna nebo hořčíku anebo kysličníku vápenatého. Například, patent US 5 368 741 a US 4 402 833 popisují přidávání  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  do usazovací nádrže za účelem vázání a vysrážení fosforu z odpadové vody.

Navíc, z patentu US 5 271 848 je známo ponechání znečištěné vodě aby protékala vrstvou bauxitového prachu anebo štěrku, za účelem odstranění fosforu. Jestliže je štěrk rozdrcen příliš najemno, čímž se dosáhne velkého povrchu a tak velké reaktivnosti, hydraulické vlastnosti této hmoty se zmenší.

Navíc jsou známa tak zvaná umělá mokřiska, jež jsou sestavena v podobě spojeného propustného zeminového prostředku posázeného bažinatou vegetací, kterým je filtrována odpadová voda obsahující fosfor, z níž byla odstraněna většina jiných organických materiálů. Taková zařízení jsou popisována, například, v referátě předneseném na sympoziu Norské federace pro vodu (Norsk Vannforening) dne 14. října 1991 Petterem D. Jenssenem a Trondem Maehlumem.

Nevýhodou takovýchto zařízení často je, že je nedostatečná pozornost věnována hydraulické (kapalinové) vodivosti tohoto zeminového media, t.j., jeho schopnosti vést vodu tak, aby voda nebyla vytlačována nahoru a tekla přes povrch. K dosažení dostatečně velkého vázání fosforu bylo ve skutečnosti nezbytné použít písku s velmi velkým měrným povrchem, t.j., písku majícího velmi malé částice. Písek tohoto druhu má velmi špatnou hydraulickou vodivost.

Ke zvýšení hydraulické vodivosti zeminového prostředí je rovněž známo používání lehkých, teplem rozeprnutých granulí (jako LECA). Bylo rovněž zjištěno, že tyto granule (resp. agregáty či shluky, poznámka překladatele) z jílu mají jistou schopnost pro odstraňování fosforu, která je důsledkem skutečnosti, že během výroby jsou tyto kuličky často z výrobně-technických důvodů rozměňovány v žárovém pásmu s dolomitem. Schopnost vázání fosforu těchto granulí z jílu však není dostatečně velká, což činí žádoucím mít k dispozici prostředek s větší kapacitou pro vázání fosforu.

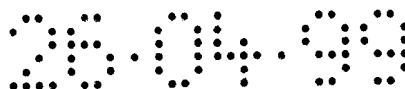
Cílem tohoto vynálezu je najít materiál k použití jako filtrační prostředek pro čištění vody, který má značně větší kapacitu pro odstraňování fosforu než předchozí rozeprnuté granule z jílu, zatímco má stejně dobré hydraulické vlastnosti jako tento dříve známý materiál.

### Podstata vynálezu

Podle tohoto vynálezu je výše uvedeného cíle dosaženo prostřednictvím slinutých, lehkých, teplem rozeprnutých granulí z jílu, vyznačujících se tím, že před rozpínáním a vypalováním jsou do jílu jako přísadový tavidlový materiál přidávány uhličitany vápníku a/nebo hořčíku.

Pomocí těchto slinutých, lehkých granulí, bylo možno spojit vysokou schopnost vázání fosforu s velmi dobrou hydraulickou vodivostí. Slinuté, lehké, teplem rozeprnuté granule z jílu jsou kuličky mající velký měrný vnitřní povrch v podobě vnitřních dutin v uspořádání malých buněk, jež jsou vzájemně propojeny. Reaktivní uhličitany vápníku a hořčíku obsažené v matrici jsou rozptýleny přes tento velký vnitřní povrch a poskytují velmi velkou kapacitu vázání fosforu.

Slinuté, lehké, teplem rozeprnuté granule z jílu jsou keramické matrice, jež umožňují pevnost materiálu k ujištění tohoto, že si udrží svoji hydraulickou vodivost. Tímto způsobem je zajištěno, že voda, která má být čištěna, má dobrý kontakt



s reaktivními substancemi v matrici a že tyto reaktivní substance jsou rozděleny v daném systému výhodným a optimálním způsobem.

Kapacita přítomných slinutých lehkých granulí pro vázání fosforu rovněž závisí na velké měrné ploše, ale této velké měrné plochy je dosaženo tím, že vnitřní povrch v těchto lehkých granulích je rovněž přístupný vodě. V případě dřívějších zařízení, založených na písku, bylo nutné používat písku majícího velmi malé částice, za účelem dosažení dostatečně velkého měrného povrchu, což vedlo k nadměrně nízké hydraulické vodivosti.

Slinuté lehké granule podle tohoto vynálezu jsou vyráběny podle tradičního způsobu pro výrobu lehkých, teplem roztažených granulí z jílu (LECA), v němž je zpracováván mořský jíl prostřednictvím postupu, ve kterém je jíl dodáván do rotační pece, kde je nejprve tvarován do jílových kuliček, jež jsou vypalovány a nakonec rozpínány při teplotě stoupající až k asi 1 200<sup>0</sup> C v žárové zóně. Tímto způsobem je formován přibližně kulovitě tvarovaný granulát, mající keramický plášť okolo porézního jádra. Granule z jílu podle přítomného vynálezu jsou v podstatě připravovány stejným způsobem, s výjimkou, že před granulací a vypalováním jsou do jílu přidány uhličitany vápníku a/nebo hořčíku, například dolomit.

Lehké, teplem rozepnuté granule z jílu jsou keramické produkty, které mají při opouštění pece přibližně kulovitý tvar a normálně mají průměr v rozpětí od asi 0 do 32 mm. Slinuté, lehké, rozepnuté jílové granule mají vnitřní strukturu s velkým množstvím vzduchových bublinek v matrici vypáleného jílu. Vnější povrch je poměrně hustý a formuje překážku proti volnému proudění fluid z okolí do dané kuličky.

K ujištění toho, že vnitřní povrch slinutých lehkých granulí je přístupný vodě, jež má být čištěna, jsou tyto kuličky před použitím přednostně popraskány. Slovo „popraskání“ se zde používá k odlišení od drcení, protože popraskání rozděluje do menšího počtu kousků a nejsou formována velká množství nadměrně malých částic. Tímto způsobem je ujištěno, že vodě není bráněno aby dosahovala vnitřní povrchy povrchu těchto kuliček. Prasklé kuličky lehkého granulátu mají stále ještě tak velkou velikost částic, že hydraulická vodivost skrze nádrž obsahující částice tohoto typu je vysoká, zatímco se tato protékající voda setkává s velkým účinným povrchem, který, navíc k plášti vnějšího povrchu kuliček, obsahuje rovněž vnitřní povrchy v rozepnutých jílových granulích. K ujištění toho se upřednostňuje, aby popraskané granule jílu měly rozdělení velikostí od 1 do 10 mm, přibližně 1 až 4 mm, a

nejpřednostněji 2 až 4 mm. Může být rovněž přítomno malé množství jemněji zrnitého materiálu, ale tento materiál je přednostně proset pryč, protože může bránit průtoku v daném filtru.

Druhým cílem tohoto vynálezu je poskytnout zdokonalený způsob odstraňování fosforu z vody.

Takto je poskytnut způsob pro odstraňování fosforu z vody, jako je splašková voda, kde je tato voda filtrována filtračním prostředkem, který zadržuje fosfor, kde jsou jako filtrační medium použity slinuté, lehké, teplem roztažené granule z jílu, jež jsou vyráběny roztažením a vypalováním na jílu založeného materiálu a kde mají dokončené granule průměr až asi 32 mm a kde, před roztažením a vypálením, jsou do jílu přidávány jako přísadový tavidlový materiál uhličitany vápna a/nebo hořčíku.

#### Přehled obrázků na výkresech

Tento vynález bude nyní popsán pomocí odkazů na připojené obrázky, v nichž:

Obr. 1 - znázorňuje průřez sestaveným mokřiskem.

Obr. 2 - znázorňuje adsorpci fosforu jako funkci obsahu uhličitanu vápenatého a dolomitu slínku s lehkou vahou.

Obr. 3 - znázorňuje adsorpci fosforu jako funkci % váhy dolomitu přidaného jako tavidlový materiál a koncentrace fosforu ve vodě.

#### Příklady provedení vynálezu

Na Obr. 1 je znázorněno typické umělé mokřisko. Toto umělé mokřisko má vstup 1 a vstupní zónu 2, skládající se hlavně z relativně hrubé štěrkové drtě či štěrku. Celek tohoto umělého mokřiska je obklopen nepropustným dnem 4 z jílu nebo nějaké folie. Výstup 11 je umístěn jak jen je možné daleko od vstupu 1 a je zde také zóna 6 mající odvodnění štěrkové drti či štěrku okolo výstupu 11. Zbytek hmoty v umělém mokřisku se skládá z filtračního materiálu 5 a na vršku této zóny mohou být poskytnuty rostliny 3, například rákosy druhu *Phragmites australis* nebo podobné bažinaté rostliny. Výstup 11 vede do výstupní nádržky 9 s regulací hladiny, což zajišťuje, že úroveň vody 7 zůstává pod povrchem zeminového media.

Voda z tohoto zařízení odtéká odtokem 10 a takto může mít kvalitu vody na koupání.

Přítomný rozeprnutý lehký slínek poskytuje hlavní přednosti, když je použit jako filtrační prostředek 5. Toto je přisobáno skutečnosti, že teplem rozeprnutý jílový slínek podle tohoto vynálezu spojuje vynikající hydraulickou vodivost s velmi velkou kapacitou pro vázání fosforu. Po mnoho let byly teplem rozeprnuté jílové shluky (granule) používány v umělých mokřidlech tohoto druhu, ale neprokázaly dostatečně velkou kapacitu nabírat fosfor. Přidáním uhličitanů vápníku a/nebo hořčíku jako tavidlového materiálu během výroby teplem rozeprnutých granulí z jílu se kapacita těchto jílových granulí vázat fosfor výrazně zvyšuje, zatímco se udržuje hydraulická vodivost produktu.

### **Příklad 1**

K vyzkoušení kapacity přítomných teplem rozeprnutých granulí z jílu vázat fosfor byl vyroben materiál mající rozdílné tavidlo z uhličitanu vápenatého či dolomitu. Dolomit byl rovněž použit se dvěma frakcemi různých velikostí, aby se zjistilo jak to postihuje adsorpci fosforu.

Obr. 2 znázorňuje adsorpci fosforu na přítomných roztažených slinutých jílovitých granulích s různými přísadami uhličitanu vápenatého a dolomitu, s různou křivkou zrnitosti pro filtrační materiál a rovněž pro dvě různé koncentrace fosforu ve vodě.

Granule z jílu, do nichž byly přidány uhličitan vápenatý a dolomit vykazují při přidaném množství (% suché váhy) materiálu tavidla více než 7% zhruba stejnou kapacitu pro absorpci fosforu v případě vody obsahující 10 ppm (parts per million, t.j., částí na milion, pozn. překl.) fosforu, což odpovídá obsahu fosforu v normální odpadové vodě. V případě obsahu materiálu tavidla menším než 7%, se popraskané granule jílu v rozmezí velikostí 2 až 4 mm obsahující dolomit zdají adsorbovat mnohem více než ty, jež obsahují uhličitan vápenatý.

Měření pro vodu obsahující 160 ppm fosforu odhaluje větší rozdíl mezi uhličitanem vápenatým a dolomitem. Uhličitan vápenatý byl méně účinný než dolomit, obzvláště v případě rozpětí velikostí od 2 do 4 mm popraskaných granulí z jílu. Při obsahu více než 10% dolomitu v granulátu je adsorpce velká pro oboje

testovaná rozdělení velikostí popraskaných granulí, zatímco uhlíčan vápenatý adsorboval značně méně.

V těchto testech, jež jsou představeny v podobě grafů na Obrázcích 2, byly rovněž provedeny pokusy s různou velikostí zrna tavidlového materiálu dolomitu, jmenovitě 0-0,125 mm a 0,125-2 mm. Bylo očekáváno, že ten nejjemnější zrnitý materiál bude více vystaven na površích, vnitřním a vnějším povrchu v/na jílovém granulátu. K tomuto případu ale nedošlo a může to být částečně připisovatelné rozložení dolomitu, k němuž dochází během vypalování granulí z jílu.

## **Příklad 2**

Bylo provedeno množství zkoušek ke znázornění (prokázání) toho, jak zvýšené množství tavidlového materiálu dolomitu, navíc k tomu na Obr. 2, postihlo adsorpci fosforu a jak důležité je pH pro zadržování fosforu v čistícím systému, kde je použit jílový granulát k vázání fosforu.

Obr. 3a a 3b znázorňují adsorpci fosforu v přítomných (teplem) roztažených slinutých granulích z jílu, kde se množství přidávaného dolomitu mění od 0 do 50% váhy na základě tuhé hmoty. Koncentrace fosforu se v testu měnila od 160 do 960 ppm, což má rovněž za výsledek změny v pH v suspenzi mezi jílovým granulátem a roztokem.

Tyto výsledky znázorňují jasné zvýšení v adsorpci fosforu se zvýšeným přidáním dolomitu až do 50% váhy. Tyto výsledky rovněž jasně ukazují, jak důležité je pH pro vázání fosforu. Například, když se používá roztok fosforu 480 ppm, adsorpce fosforu vykazuje zvýšení od 5 846 mg/kg do 11 069 mg/kg při zvýšení pH od 9,3 do 12,3. Účinek pH je rovněž znázorněn tečkováním na Obr. 2a výsledků z jiných testů, používajících nižší koncentrace fosforu a vyšší pH v daném roztoku.

Koncentrace fosforu zde použité jsou daleko vyšší než ty, jež by bylo možno očekávat, že nastanou při použití přítomných granulí v čistícím zařízení, kde tato voda pochází z přirozeného zdroje anebo jde o fosfor z odpadové vody. Vysoké koncentrace fosforu jsou použity, aby se obdržely možnosti testování vztahu mezi množstvím dolomitu v granulátu a vázáním fosforu. Testy neposkytují žádný podklad pro učinění závěrů, týkajících se dlouhodobého vázání fosforu, vázání které je obvykle značně větší než mohou naznačit laboratorní testy tohoto druhu.

Opravdová adsorpce v čistícím zařízení kde jsou koncentrace fosforu nižší než ty užití v testech, bude pravděpodobně značně vyšší, než tyto testy naznačily, jestliže je pH v daném systému udržováno na vysoké úrovni.

Lehké roztažené jílové granuláty, jež byly používány v testech měly složení jak je uvedeno níže v Tabulce 1. Potom co byl dolomit přidán do jílu a tento materiál byl dobře smíchán, na jílu založený materiál byl použit k výrobě granulátu jak to bylo popsáno výše.

**Tabulka 1**

**Testovací vypalování Raelingenského jílu<sup>1)</sup>, do něhož je přidán dolomit**

% váhy přidávaného dolomitu	váha suchého jílu (kg)	váha dolomitu (kg)	Hustota dokončeného produktu (kg/m <sup>3</sup> )
0	54,74	0	406
10	81,12	8,11	422
20	69,27	13,87	543
30	66,84	20,09	650
40	74,93	29,97	709
50	66,00	32,97	979

1) Jíl z Raelingen ve východním Norsku.

Výsledky na Obrázcích 3a a 3b znázorňují, že granuláty v rozpětí 0-2 mm mají větší kapacitu pro zadržování fosforu než mají granuláty v rozpětí 2-4 mm. Tento výsledek může být připisován skutečnosti, že větší část vnitřního povrchu granulí z jílu se stává snadno přístupnou, když jsou tyto jílové granule popraskány. Avšak, když jsou použity v upravovacím zařízení, mohou zde existovat rovněž jiné parametry, jež musí být vzaty v úvahu. Například, jestliže by měl být daný materiál příliš jemně změněn, mělo by to nepříznivý účinek na jeho hydraulické vlastnosti. Dobrého kompromisu mezi hydraulickou vodivostí a vystaveným povrchem je dosaženo, když jsou právě vypálené granule popraskány do velikostí částic 0-10 mm. Pro množství použití je dosaženo přednostnějšího kompromisu mezi výše

zmíněnými charakteristikami použitím popraskaných granulátů jílu ve frakci velikostí 1-4 mm.

Je známo, že oxid železa je schopen silného vázání fosforu a používá se v zařízeních pro odstraňování fosforu. Avšak, jako tavidlový materiál v rozpínaných jílových granulátech má přidávání oxidu železa malý anebo žádný účinek. Dokonce i po reoxidaci železa následně po vypalování v redukční atmosféře, ve které jsou jílové granuláty vypalovány, přidání železa nemá žádný účinek. Tato reoxidace má rovněž malý účinek na běžný materiál LECA a LECA, k němuž je přidán dolomit.

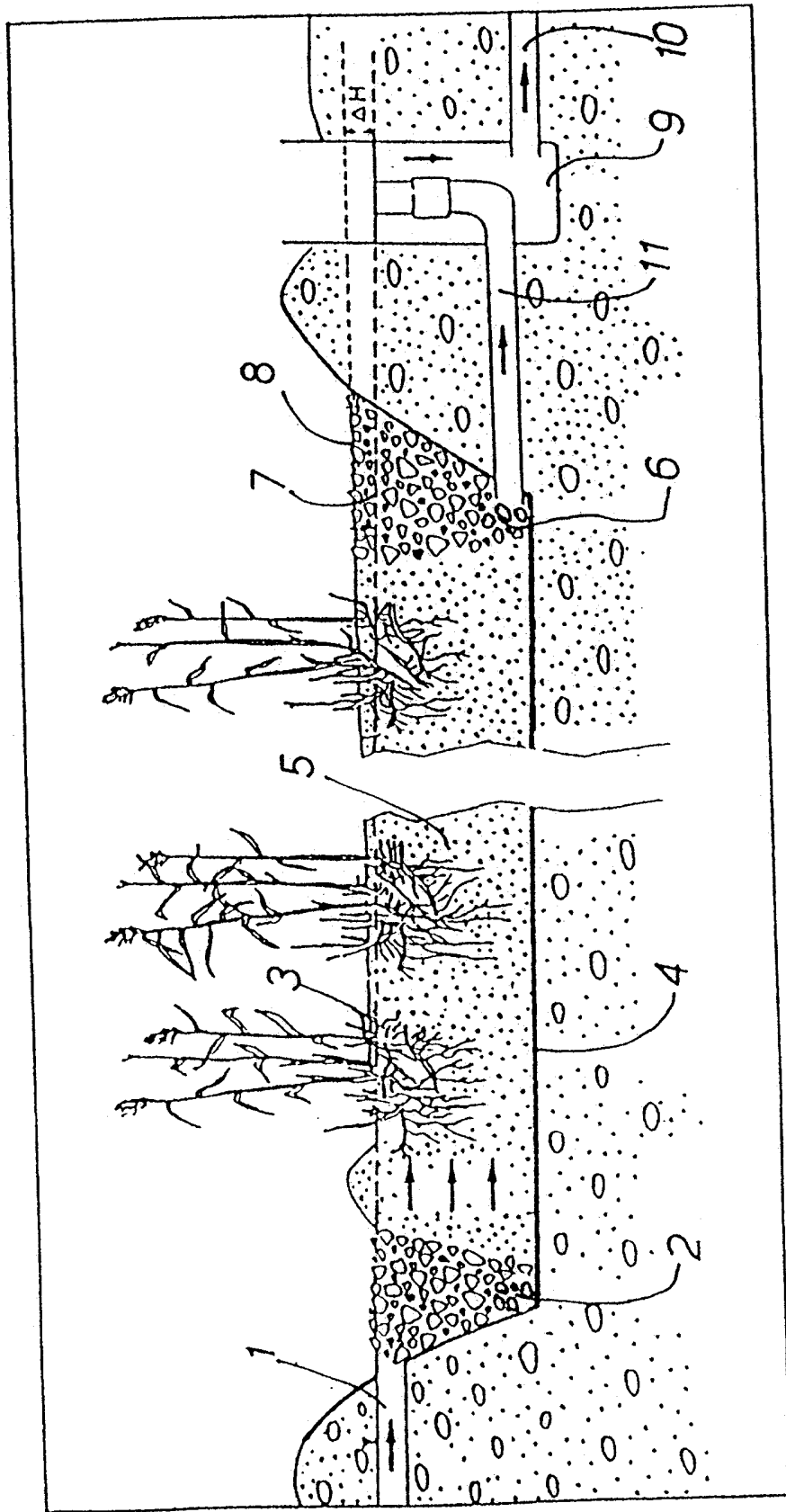
Skutečnost, že železo jako tavidlový materiál nezvyšuje adsorpci fosforu musí být připisovaná skutečnosti, že oxid železa není vystaven na vnitřních a vnějších površích, takže fosfor do kontaktu s oxidem železa nepřichází.

Po svém použití jako čistící medium, jsou přítomné lehké teplem rozepnuté granule jílu eminentně vhodné jako prostředek ke zhodnocování půdy. Potom co bylo umělé mokřiško používáno po určitý počet roků, například pět roků, může být filtrační prostředek vyjmut a zaorán do půdy k jejímu zhodnocení, buď tak jak je anebo po rozdrcení. Fosfor je tak silně vázán k e granulím jílu, že zde nebude docházet k žádnému problematickému unikání fosforu z půdy. Ve stejném momentě je fosfor vázán tak slabě, že se bude postupně uvolňovat, takže bude přístupný rostlinám.

## PATENTOVÉ NÁROKY

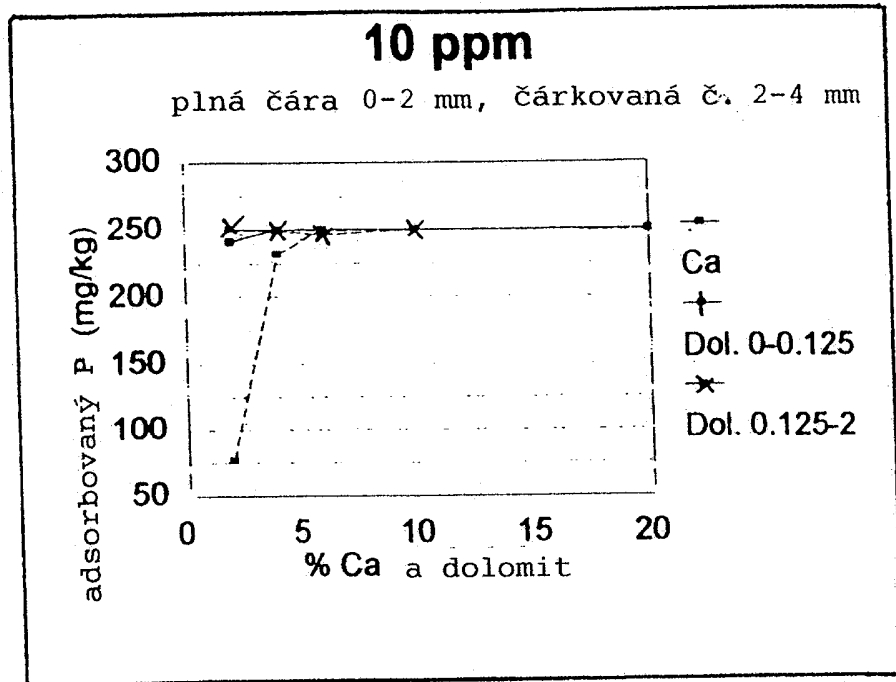
- 1) Slinuté, lehké, teplem rozepruté granule z jílu, vyráběné rozpínáním a vypalováním na jílu založeného materiálu, kde hotové granule mají průměr až asi 32 mm, k použití jako filtrační prostředek pro čištění vody, v y z n a č u j í c í s e t í m, že před rozpínáním a vypalováním jsou do jílu jako tavidlový materiál přidávány uhličitany vápníku a/nebo hořčíku.
- 2) Slinuté, lehké, teplem rozepruté granule z jílu podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uhličitany vápníku a/nebo hořčíku jsou dolomitem.
- 3) Slinuté, lehké, teplem rozepruté granule z jílu podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jako tavidlový materiál je přidáváno 2-50%, přednostně 5-20% váhy uhličitany vápníku a/nebo hořčíku.
- 4) Slinuté, lehké, teplem rozepruté granule z jílu podle jednoho nebo více předchozích nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že mají hustotu 1 100-250 kg/m<sup>2</sup> a jsou popraskány do velikosti částic 0-10 mm, přednostně 1-4 mm.
- 5) Použití slinutých, lehkých, teplem rozeprutých granulí z jílu podle jednoho z nároků 1 až 4 v zařízení pro odstraňování fosforu z vody.
- 6) Použití podle nároku 5. v němž zařízení pro odstraňování fosforu z vody je umělým mokřiskem.
- 7) Způsob pro odstraňování fosforu z vody jako je odpadová voda, v němž je voda filtrována skrze filtrační prostředek, který zadržuje fosfor, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jako filtrační prostředek jsou použity slinuté, lehké, teplem rozepruté granule z jílu, vyráběné rozpínáním a vypalováním na jílu založeného materiálu, a v němž dokončené granule mají průměr až do asi 32 mm, a v němž jsou před rozpínáním a vypalováním do jílu jako tavidlový materiál přidávány uhličitany vápníku a/nebo hořčíku.

- 8) Způsob podle nároku 7, vyznačující se tím, že jako tavidlový materiál je přidáváno 2-50%, přednostně 5-20% váhy dolomitu.
- 9) Způsob podle nároku 7 nebo 8, vyznačující se tím, že lehké, teplem rozepnuté granule z jílu jsou popraskány do frakce s velikostí 0-10 mm, přednostně 1-4 mm.

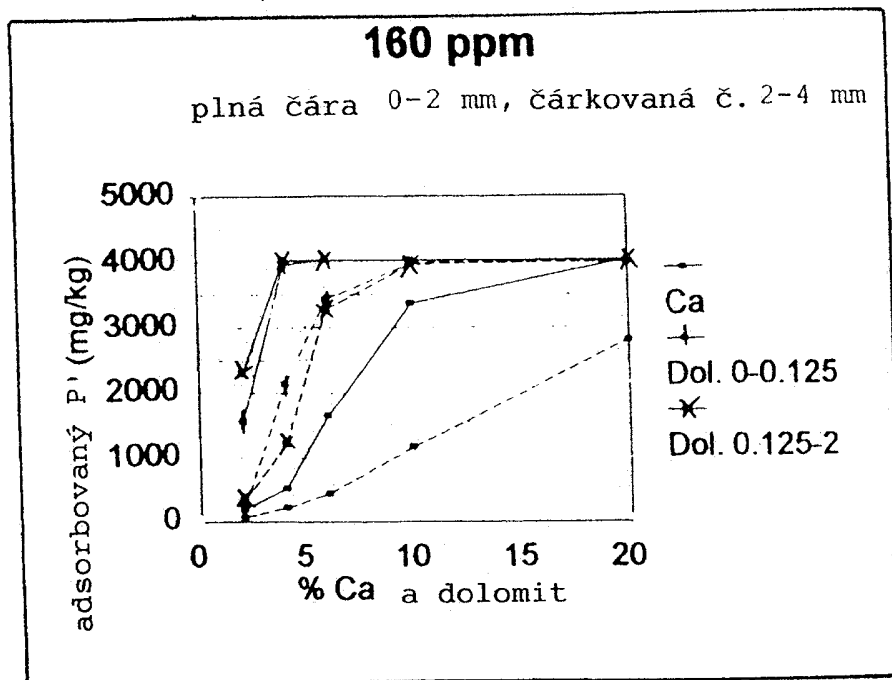


OBR. 1

25.04.99



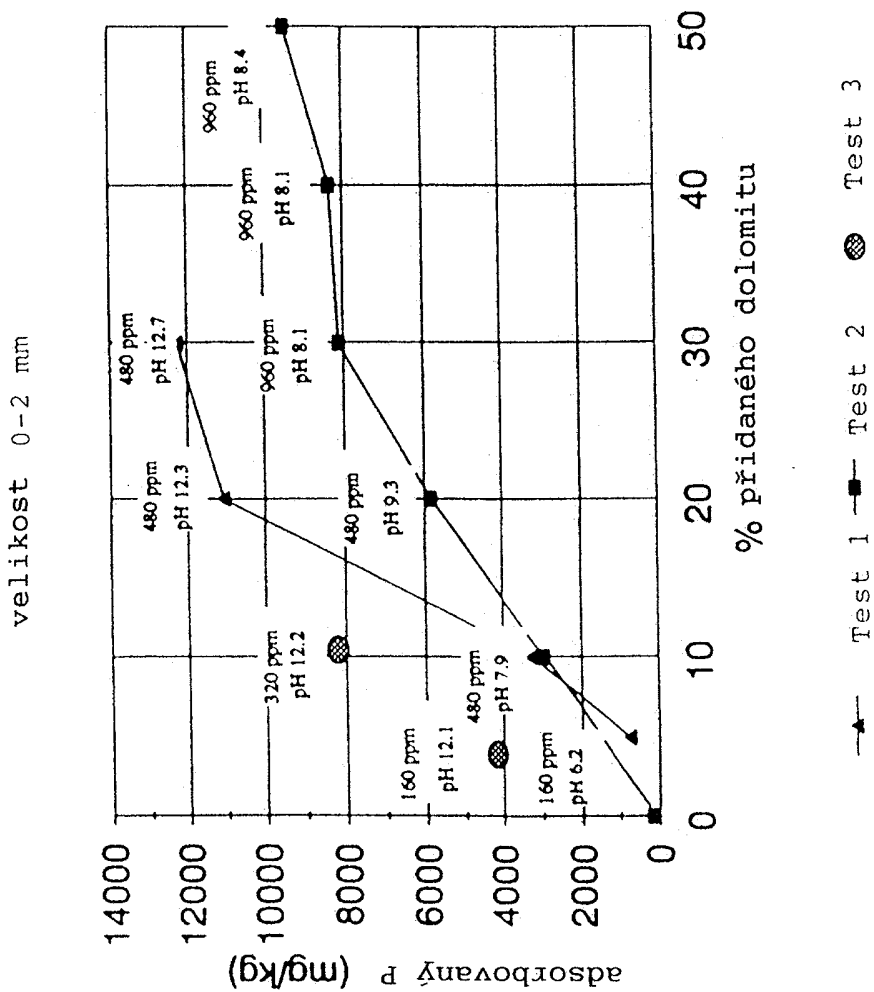
OBR. 2a



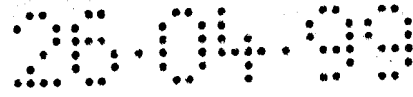
OBR. 2b

28.04.99

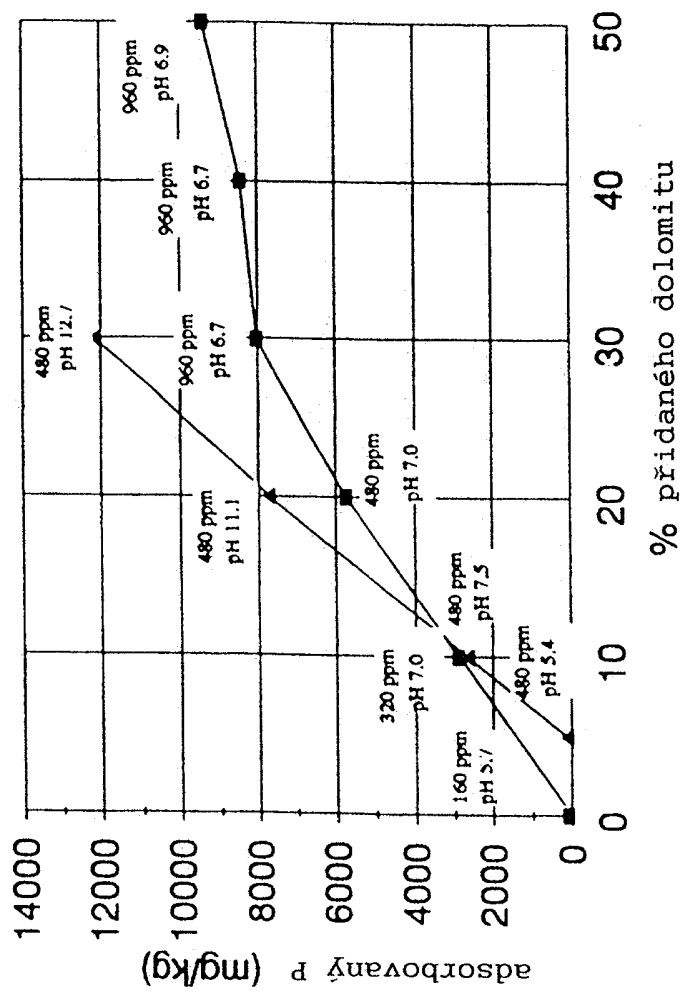
PV 1176-99



OBR. 3a



velikost 2 - 4 mm



Test 1    Test 2

OBR. 3b