

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1999-1176**
(22) Přihlášeno: **07.10.1997**
(30) Právo přednosti: **07.10.1996 NO 1996/964261**
(40) Zveřejněno: **12.01.2000**
(Věstník č. 1/2000)
(47) Uděleno: **05.03.2008**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **16.04.2008**
(Věstník č. 16/2008)
(86) PCT číslo: **PCT/NO1997/000270**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 1998/015349**

(11) Číslo dokumentu:

299 061

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

B01J 20/12 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01)
C02F 1/58 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:

US 5271848; US 4402833; CZ 19912430; CZ 19941306.

(73) Majitel patentu:

A. S. NORSEK 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,
14000

(54) Název vynálezu:

**Slinuté, lehké, granule z teplem expandovaného
jílu**

(57) Anotace:

Slinuté, lehké granule z teplem expandovaného jílu, vyráběné vypalováním a expanzí materiálu založeného na jílu, kde hotové granule mají průměr do 32 mm a jsou určeny pro použití jako filtrační prostředek k čištění vody, zejména k odstraňování fosforu z ní. Před expanzí a vypalováním jsou do jílu jako tavidlový materiál přidávány uhličitany vápníku a/nebo hořčíku v množství 2 až 50 % hmotn.

CZ 299061 B6

Slinuté, lehké, granule z teplem expandovaného jíluOblast techniky

5

Vynález se týká slinutých, lehkých granulí z teplem expandovaného jílu, konkrétně z lehkého slínku s přidanými uhličitany vápníku a/nebo hořčíku, jako je například dolomit, a dále použití takového shluku neboli granulátu k odstraňování fosforu, například z odpadové vody.

10

Dosavadní stav techniky

Stávající doba je svědkem zvýšení požadavků na čištění vody z hlediska rostoucí pozornosti zaměřené na ochranu vnějšího prostředí. Existující zpracovatelská zařízení pro odstraňování organického materiálu z vody však neodstraňují fosfor. Aby se odstranil, je třeba 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 kyslíčnicku vápenatého. Např. patentové spisy 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.

Z patentového spisu US 5 271 848 je pak známo, že znečištěná voda protéká vrstvou bauxitového prachu anebo šterku za účelem odstranění fosforu. Jestliže je šterk rozdrčen příliš najemno, čímž se dosáhne velkého povrchu a tak velké reaktivity, hydraulické vlastnosti této hmoty se sníží.

25

Jsou též známa tzv. umělá mokřiska, jež jsou provedena 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 např. v referátě předneseném na sympoziu Norské federace pro vodu (Norsk Vannforening) dne 14. 10. 1991 pány Petterem D. Jenssenem a Trondem Maehlumem.

30

Nevýhodou u takovýchto zařízení často je, že se nevěnuje dostatečná pozornost hydraulické, tedy kapalinové vodivosti tohoto zeminového média, tj., 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 se značným měrným povrchem, tj., písku majícího velmi malé částice. Písek tohoto druhu má velmi špatnou hydraulickou vodivost.

35

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

40

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

45

Podstata vynálezu

50

Vynález přináší slinuté, lehké granule z teplem expandovaného jílu, vyráběné vypalováním a expanzí materiálu založeného na jílu, kde hotové granule mají průměr do 32 mm a jsou určeny pro použití jako filtrační prostředek k čištění vody. Jeho podstatou je, že před vypalováním

a expanzí je do jílu jako tavidlový materiál přidáno 2 až 50 % hmotnostních vztaženo na hmotnost jílu, uhličitany vápníku a/nebo hořčíku.

- 5 Podle výhodného provedení slinuté, lehké, granule z jílu mají hustotu 1100 až 250 kg/m³ a jsou popraskány na granule, které mají průměr do 10 mm, přednostně 1 až 4 mm.

S výhodou je podle dalšího provedení jako tavidlový materiál přidáno 5 až 20 % hmotnostních vztaženo na hmotnost jílu, uhličitany vápníku a/nebo hořčíku.

- 10 Podle další výhodné varianty jsou uhličitany vápníku a/nebo hořčíku dolomitického původu.

Vynález též přináší použití slinutých, lehkých granulí z jílu s výhodou v zařízení pro odstraňování fosforu z vody.

- 15 Konečně pak podle další alternativy použití vynálezu je zařízení pro odstraňování fosforu z vody umělým mokřiskem.

- 20 Pomocí těchto slinutých, lehkých granulí, bylo možno spojit vysokou schopnost vázání fosforu s velmi dobrou hydraulickou vodivostí. Slinuté, lehké, teplem rozepnuté 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.

- 25 Slinuté, lehké, teplem rozepnuté 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.

- 30 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.

- 35 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 1200 °C v žárové zóně. Tímto způsobem je formován přibližně kulovitě tvarovaný granulát, mající keramický plášť
40 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.

- 45 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.

- 50 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
55 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. Proto se upřednostňuje, aby popraskané granule jílu měly rozdělení velikostí od 1 do 10 mm, přibližně 1 až 4 mm, a nejvýhodněji 2 až 4 mm. Může být rovněž přítomno malé množství jemnější zrnitého materiálu, ale tento materiál je přednostně proset pryč, protože může bránit průtoku v daném filtru.

Výhodně se tak odstraňuje fosfor z vody, jako je splašková voda, kde je tato voda filtrována filtračním prostředkem, který zadržuje fosfor, kde jsou jako filtrační médium 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, přičemž podle vynálezu jsou do jílu přidávány jako přísadový tavidlový materiál uhličitany vápna a/nebo hořčíku.

15 Přehled obrázků na výkresech

Vynález bude nyní popsán pomocí odkazů na připojené obrázky, v nichž znázorňuje:

- obr. 1 průřez sestaveným mokřiskem,
- obr. 2 adsorpci fosforu jako funkci obsahu uhličitanu vápenatého a dolomitu slínku s malou hmotností a
- obr. 3 pak adsorpci fosforu jako funkci procenta hmotnosti dolomitu přidaného jako tavidlový materiál a koncentrace fosforu ve vodě.

Příklady provedení vynálezu

Na obr. 1 je znázorněno typické umělé mokřisko. To je opatřeno vstupem 1 a vstupní zónou 2, skládající se hlavně z relativně hrubé šterkové drtě či šterku. Celek tohoto umělého mokřiska je obklopen nepropustným dnem 4 z jílu nebo nějaké fólie. Výstup 11 je umístěn tak, jak jen je možné daleko od vstupu 1 a je zde také zóna 6 mající odvodnění šterkové drti či šterku okolo výstupu 11. Zbytek hmoty v umělém mokřisku se skládá z filtračního materiálu 5 a na vršku této zóny mohou být uspořádány 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 média. Voda z tohoto zařízení odtéká odtokem 10 a může mít kvalitu vody na koupání.

Přítomný rozepnutý lehký slínek poskytuje hlavní přednosti, je-li použit jako filtrační prostředek 5. Toto je připisováno skutečnosti, že teplem rozepnutý jílový slínek podle tohoto vynálezu spojuje vynikající hydraulickou vodivost se značně velkou kapacitou pro vázání fosforu. Po mnoho let byly teplem rozepnuté jílové shluky neboli granule používány v umělých mokřidlech tohoto druhu, ale neprokázaly dostatečně velkou kapacitu vázat fosfor. Přidáním uhličitany vápna a/nebo hořčíku jako tavidlového materiálu během výroby teplem rozepnutých granulí z jílu se kapacita těchto jílových granulí vázat fosfor výrazně zvyšuje, zatímco se udržuje hydraulická vodivost produktu.

50 Příklad 1

K vyzkoušení kapacity teplem rozepnutých 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.

- 5 Granule z jílu, do nichž byly přidány uhličitan vápenatý a dolomit vykazují při přidání množství v procentech suché hmotnosti materiálu tavidla více než 7 % zhruba stejnou kapacitu pro adsorpci fosforu v případě vody obsahující 10 částic fosforu na milion, což odpovídá obsahu fosforu v normální odpadové vodě. V případě obsahu materiálu tavidla menším než 7 % se zdá, že popraskané granule jílu v rozmezí velikosti 2 až 4 mm obsahující dolomit adsorbují mnohem více než ty, jež obsahují uhličitan vápenatý.

- 15 Měření vody obsahující 160 částic fosforu na milion odhaluje větší rozdíl mezi uhličitanem vápenatým a dolomitem. Uhličitan vápenatý byl méně účinný než dolomit, obzvláště v případě rozpětí velikosti popraskaných granulí z jílu od 2 do 4 mm. Při obsahu více než 10 % dolomitu v granulátu je adsorpce velká pro oboje testovaná rozdělení velikostí popraskaných granulí, zatímco uhličitan vápenatý adsorboval značně méně.

- 20 V těchto testech, jež jsou představeny v podobě grafů na obr. 2, byly rovněž provedeny pokusy s různou velikostí zrna tavidlového materiálu dolomitu, jmenovitě 0 až 0,125 mm a 0,125 až 2 mm. Očekávalo se, že ten nejjemnější zrnitý materiál bude více vystaven na površích, tedy na vnitřním a vnějším povrchu jílového granulátu. K tomuto případu však nedošlo a může to být částečně připsáno rozložení dolomitu, k němuž dochází během vypalování granulí z jílu.

25 Příklad 2

- Bylo provedeno množství zkoušek ke znázornění a prokázáno toho, jak zvýšené množství tavidlového materiálu dolomitu, navíc ke znázornění podle obr. 2, postihlo adsorpci fosforu a jak důležité je pH pro zadržování fosforu v čistícím systému, kde je použit jílový granulát k vázání fosforu.

- 35 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 % hmotnosti na základě tuhé hmoty. Koncentrace fosforu se v testu měnila od 160 do 960 částic fosforu na milion, což má rovněž za následek změny pH v suspenzi mezi jílovým granulátem a roztokem.

- 40 Tyto výsledky znázorňují jasné zvýšení v adsorpci fosforu se zvýšeným přidáním dolomitu až do 50 % hmotnosti. Tyto výsledky rovněž jasně ukazují, jak důležité je pH pro vázání fosforu. Např. použije-li se roztok fosforu s 480 částicemi na milion, adsorpce fosforu vykazuje zvýšení od 5846 do 11 069 mg/kg při zvýšení pH od 9,3 do 12,3. Účinek pH je rovněž znázorněn na obr. 2a tečkováním výsledků z jiných testů, používajících nižší koncentrace fosforu a vyšší pH v daném roztoku.

- 45 Použité koncentrace fosforu 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 dospělo k možnosti testování vztahu mezi množstvím dolomitu v granulátu a vázáním fosforu. Testy neposkytují žádný podklad pro provedení závěrů, týkajících se dlouhodobého vázání fosforu, které je obvykle značně větší než mohou naznačit laboratorní testy tohoto druhu. Opravdová adsorpce v čistícím zařízení, kde jsou koncentrace fosforu nižší než ty užívané v testech, bude pravděpodobně značně vyšší než tyto testy naznačily, jestliže je pH v daném systému udržováno na vysoké úrovni.

Lehké rozepnuté jílové granuláty, jež byly používány v testech měly složení uvedené dále v tabulce 1. Poté co byl dolomit přidán do jílu a tento materiál byl dobře promíchán, byl materiál založen na jílu použit k výrobě granulátu, jak je popsáno výše.

5

Tabulka 1

Testovací vypalování Raelingenského jílu¹⁾, do něhož je přidán dolomit

% váhy přidaného dolomitu	váha suchého jílu (kg)	váha dolomitu (kg)	Hustota dokončeného produktu (kg/m ³)
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

10

Jíl z Raelingen ve východním Norsku.

Výsledky znázorněné na obr. 3a a 3b ukazují, že granuláty v rozpětí 0 až 2 mm mají větší kapacitu pro zadržování fosforu než mají granuláty v rozpětí 2 až 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, jsou-li použity v upravovacím zařízení, mohou zde existovat rovněž jiné parametry, jež musí být vzaty v úvahu. Např. jestliže by měl být daný materiál příliš jemně zrněn, mělo by to nepříznivý účinek na jeho hydraulické vlastnosti. Dobrého kompromisu mezi hydraulickou vodivostí a vystaveným povrchem je dosaženo, jsou-li právě vypálené granule popraskány do velikosti částic 0 až 10 mm. Pro mnohá použití je dosaženo přednostnějšího kompromisu mezi výše zmíněnými charakteristikami s popraskanými granuláty jílu ve velikostní frakci 1 až 4 mm. Vhodná hustota granulí je 1100 až 250 kg/m³.

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 nebo žádný účinek. Dokonce i po reoxidaci železa následně po vypalování v redukční atmosféře, ve které jsou jílové granuláty vypalovány, nemá přidání železa žádný účinek. Tato reoxidace má rovněž malý účinek na běžný materiál LECA a materiál LECA, k němuž je přidán dolomit.

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

35

Po svém použití jako čisticí médium jsou přítomné lehké teplem rozepnuté granule jílu, eminentně vhodné jako prostředek ke zhodnocování půdy. Poté co bylo umělé mokřisko používáno po určitý počet roků, například pět let, může být filtrační prostředek vyjmut a zaorán do půdy k jejímu zhodnocení, buď tak, jak je, nebo po rozdrčení. Fosfor je tak silně vázán ke granulám jílu, že nebude docházet k žádnému problematickému unikání fosforu z půdy. Rovněž pak je fosfor vázán tak slabě, že se bude postupně uvolňovat, takže bude přístupný pro rostliny.

40

Průmyslová využitelnost

5 Vynález je využitelný zejména při průmyslovém odstraňování nežádoucího fosforu z vody, hlavně odpadové.

10

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Slinuté, lehké granule z teplem expandovaného jílu, vyráběné vypalováním a expanzí materiálu založeného na jílu, kde hotové granule mají průměr do 32 mm a jsou určeny pro použití jako
15 filtrační prostředek k čištění vody, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že před vypalováním a expanzí je do jílu jako tavidlový materiál přidáno 2 až 50 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost jílu, uhličitany vápníku a/nebo hořčíku.

2. Slinuté, lehké, granule z jílu podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že mají hustotu
20 1100 až 250 kg/m³ a jsou popraskány na granule, které mají průměr do 10 mm, přednostně 1 až 4 mm.

3. Slinuté, lehké, granule z jílu podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že jako tavidlový materiál je přidáno 5 až 20 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost jílu, uhličitany vápníku
25 a/nebo hořčíku.

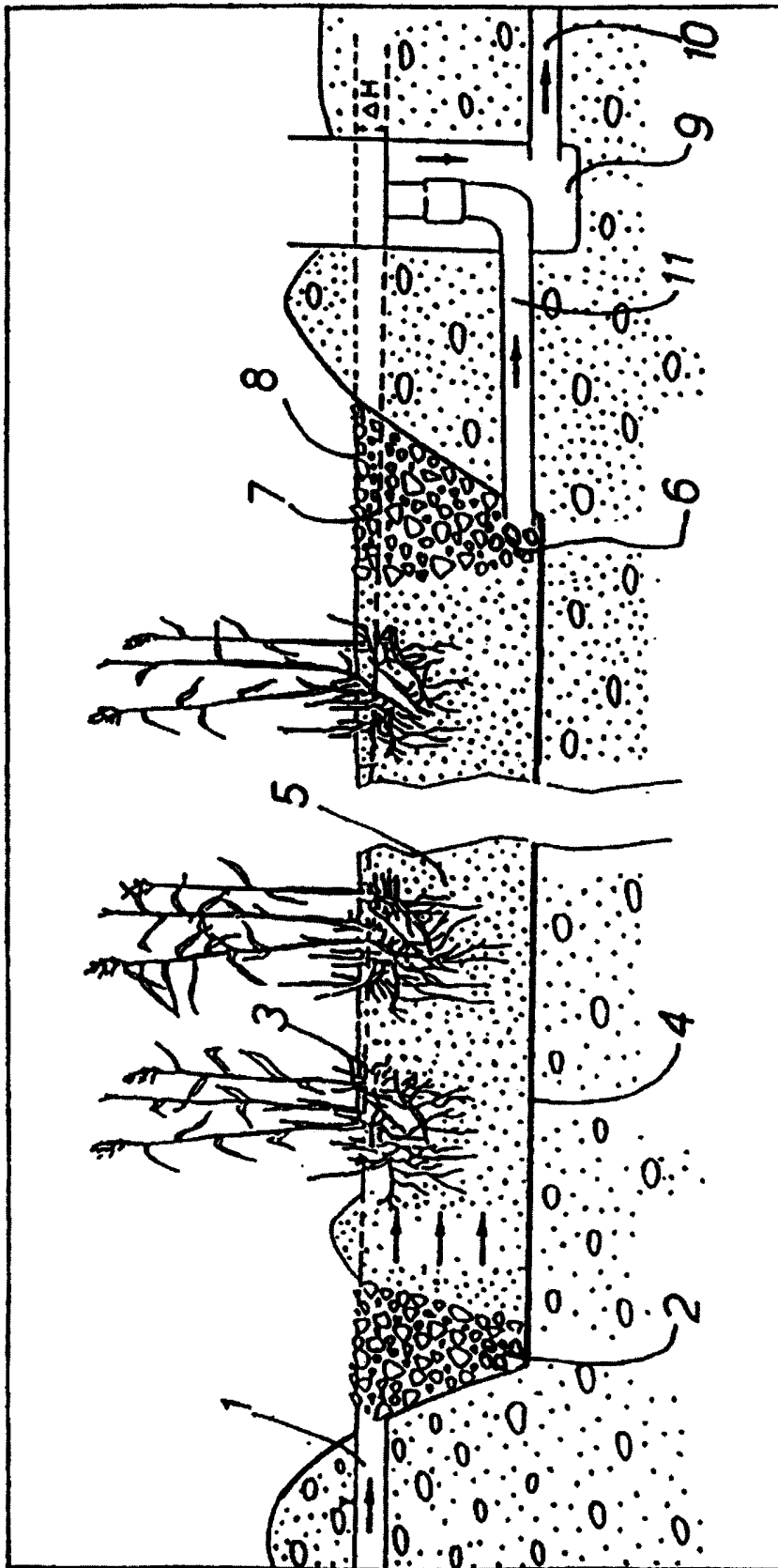
4. Slinuté, lehké, granule z jílu podle nároku 1, nebo 3, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že uhličitany vápníku a/nebo hořčíku jsou dolomitického původu.

30 5. Použití slinutých, lehkých, granulí z jílu podle jednoho z nároků 1 až 4 v zařízení pro odstraňování fosforu z vody.

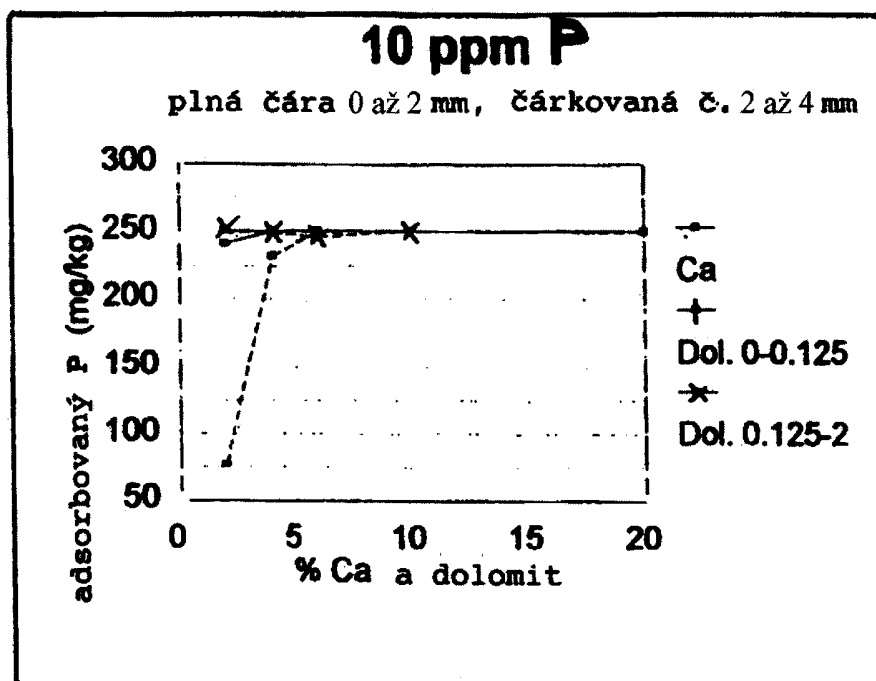
6. Použití podle nároku 5, v němž zařízení pro odstraňování fosforu z vody je umělé mokřisko.

35

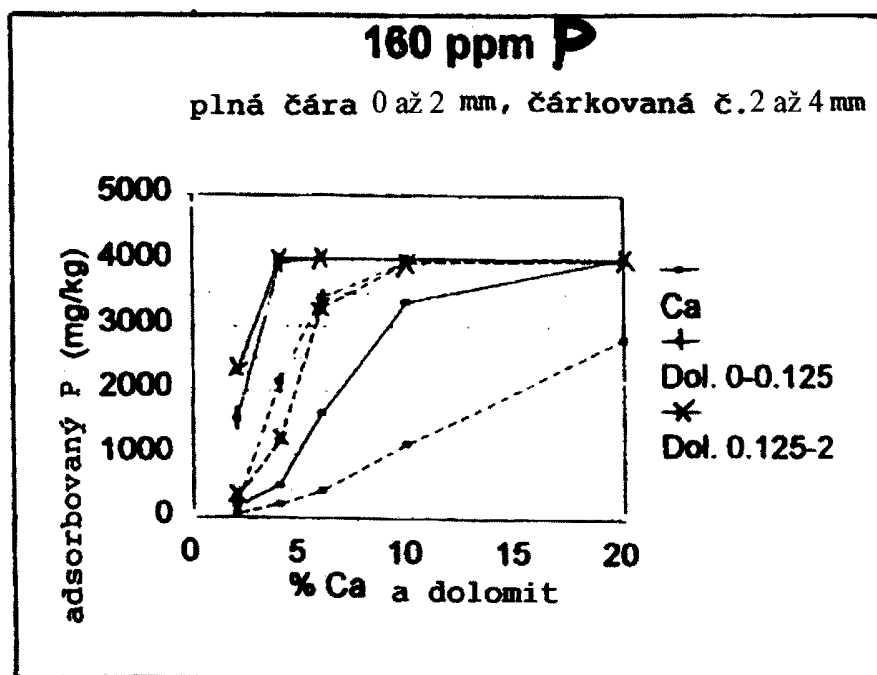
4 výkresy



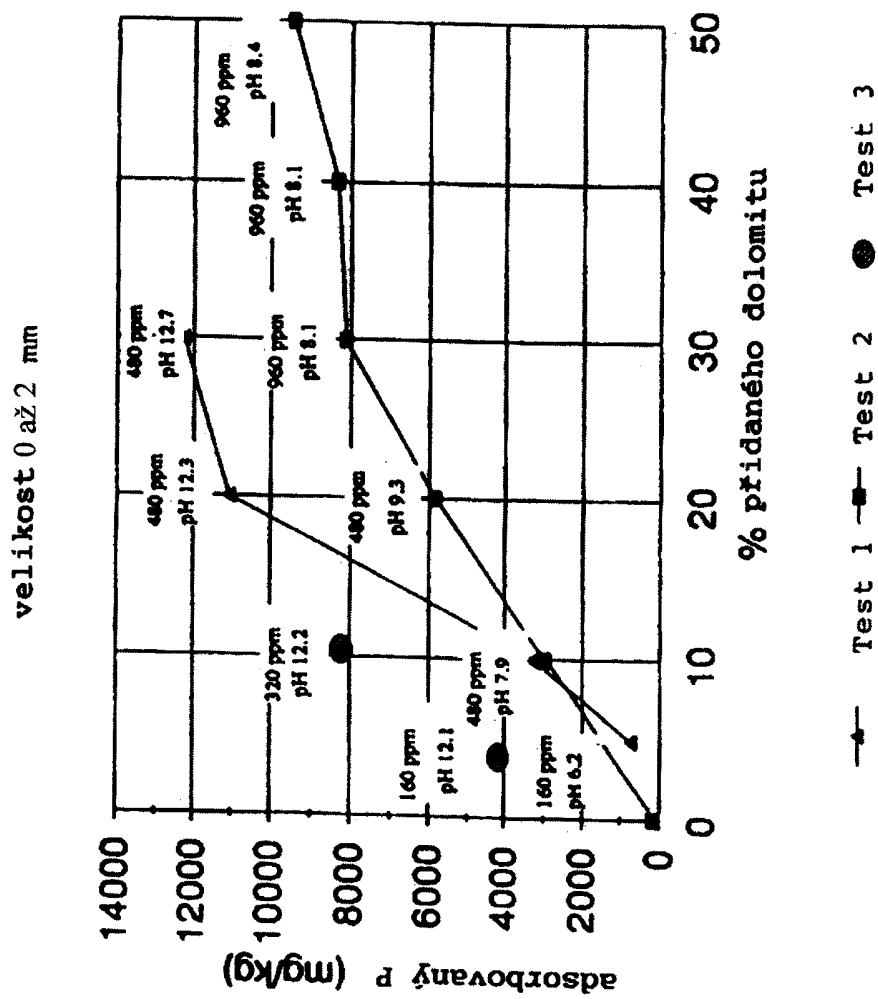
OBR. 1



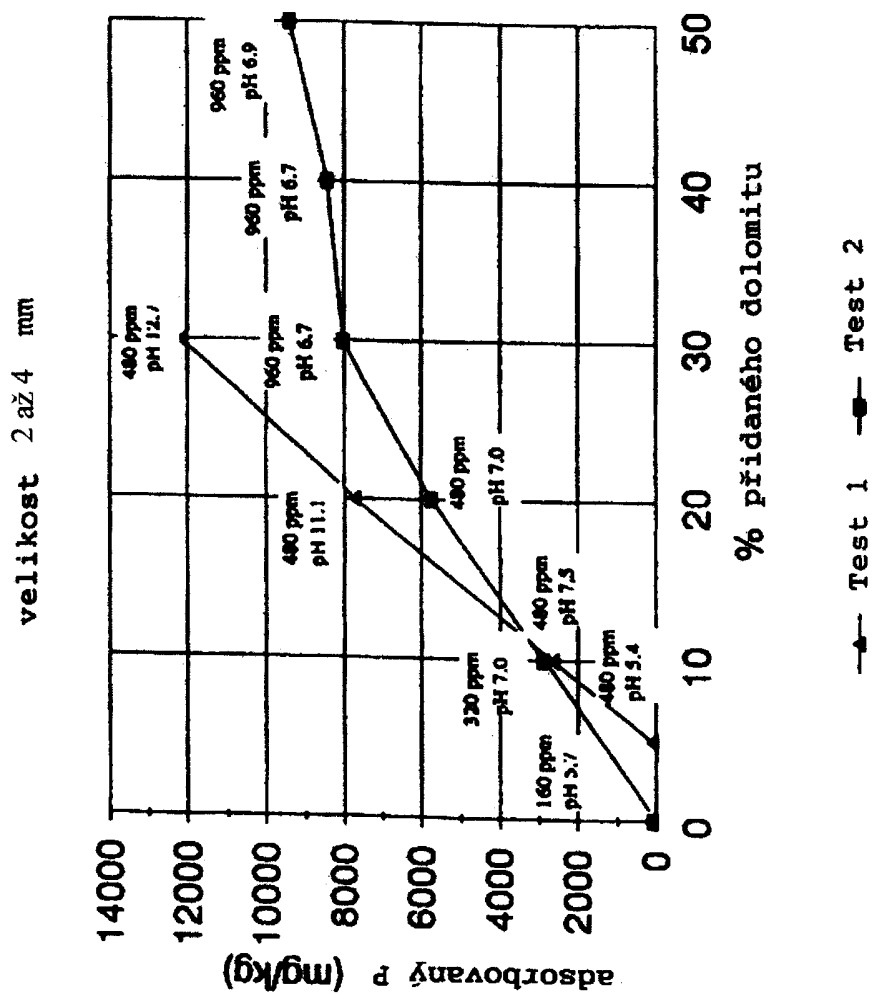
OBR. 2a



OBR. 2b



OBR. 3a



OBR. 3b

Konec dokumentu