

98/40626 módosítás 1997. 00.19.18

KÉSZÍTMÉNY ÉS ELJÁRÁS VIZEK FOSZFÁTION-TARTALMÁNAK ELTÁVOLÍTÁSÁRA

**KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY**

MTA KÖZPONTI KÉMIAI KUTATÓ INTÉZETE, Budapest

A bejelentés napja: 1997. 11. 07.

K i v o n a t

A találmány tárgya alumíniumszilikát-komponenst, azaz lecserélhető ionokat tartalmazó, porózus, térrácsos szerkezetű alumínium-szilikátot, továbbá vasvegyületet tartalmazó készítmény vizek foszfátion-tartalmának eltávolítására. A találmány szerinti készítmény 0,1-99,9 tömegrész vasvegyületet, éspedig egy vagy több szilárd, kristályvíztartalmú vas(II)- vagy vas(III)-sót vagy ezek oxidált formáját tartalmazza 99,9-0,1 tömegrész alumíniumszilikát-komponenssel és 1 mól vasvegyületre vonatkoztatva 0,1-10 mól kalciumion-forrással, éspedig kalcium-hidroxiddal, kalcium-oxiddal és/vagy kalcium-karbonáttal összeőrölve.

A találmány tárgyát képezi továbbá a fenti készítmény előállítása és felhasználása vizek foszfátion-tartalmának eltávolítására.

Felvezető szöveg: $\emptyset$

601/106

2002. 10. 11.

Schmidt Klára

Képviselő: Dr.Jalsovszky Györgyné ügyvéd

Társképviselő: Dr.Tóth-Urbán László ügyvéd

**KÖZZETÉTELI
PÉLDÁNY**

A1

1918 1017

601/106

Szolgálati találmány

KÉSZÍTMÉNY ÉS ELJÁRÁS VIZEK FOSZFÁTION-TARTALMÁNAK ELTÁVOLÍ-
TÁSÁRA

MTA KÖZPONTI KÉMIAI KUTATÓ INTÉZETE, Budapest

Feltalálók:

ILLÉS Gáborné, Budapest	12 %
Dr.KALLÓ Dénes, Budapest	8 %
KARÁCSONY Józsefné, Budapest	5 %
KÓTAI László, Erd	15 %
Dr.PAPP János, Budapest	40 %
Dr.PÁLINKÁS Gábor, Budapest	8 %
UDVARDY György, Mád	12 %

A bejelentés napja: 1997. 11. 07.

A találmány vizek foszfácion-tartalmának eltávolítására alkalmas készítményre vonatkozik. A találmány tárgyát képezi a készítmény előállítása is. Végül a találmány tárgya eljárás vizek foszfácion-tartalmának eltávolítására.

A természetbe kikerülő vizek foszfáttartalma a fel-
dúsulás folytán komoly környezetvédelmi problémákat okoz. A
vízben lévő foszfátionok eltávolítására éppen ezért számos
módszert dolgoztak ki, amelyek közül jelenleg vegyszer- és
eszközigény és eltávolítási hatásfok szempontjából a vas/ze-
olit rendszereket alkalmazó megoldásokat tekintik a legkedve-
zőbbeknek. Ezek lényege az, hogy a tisztítandó vizet vasfor-
májú zeolittal vagy nagyfelületű vas-hidroxid vagy más vas-
tartalmú flokkulálószer és zeolit keverékével hozzák érintke-
zésbe. A vas/zeolit típusú víztisztító készítményeket és azok
felhasználását többek között a 195 457 sz. magyar és a 63-
-40575-B4 és 07-284762-A2 sz. japán szabadalmi leírás ismer-
teti.

Az ismert vas/zeolit típusú víztisztító készítmé-
nyek előállítása során minden esetben egy vassó vizes oldatát
keverik össze zeolittal, szükség esetén a vizes keverékhez
további vegyszereket (például lúgokat) adnak, majd a kapott
zagyt ülepitik és/vagy szűrik, és az elkülönített szilárd
anyagot megszáritják. A nagymennyiségű vizes anyag kezelése
és száritása jelentős eszköz- és energiabefektetést igényel,
ami növeli a foszfáteltávolítás költségeit.

Munkánk során olyan megoldás kidolgozására töreked-
tünk, amellyel jelentősen csökkenthető a vas/zeolit típusú
víztisztító készítmények előállításának eszköz- és energia-
igénye, anélkül azonban, hogy romlana a készítmény hatásossá-
ga.

A vizes eljárások eszköz- és energiaigényes művele-
teinek (szűrés, száritás) kiküszöbölésére légszáraz zeolitfé-
leségek és kristályvíztartalmú vas-sók összeórlásával kísé-

reltünk meg víztisztító készítményeket kialakítani; az így kapott kompozíciók foszfátmentesítő hatása azonban - amint várható volt - lényegesen alatta maradt a vizes eljárással készített kompozíciókénak. Meglepő módon azt tapasztaltuk azonban, hogy ha ezeket a komponenseket kalciumion-forrás jelenlétében őröljük össze, kiváló foszfátmentesítő hatással rendelkező készítményekhez jutunk.

A találmány tárgya tehát vizek foszfátion-tartalmának eltávolítására alkalmas, vasvegyületet és lecserélhető ionokat tartalmazó, porózus vagy rétegszerkezetű alumínium-szilikátot (a továbbiakban: szilikát-komponenst) tartalmazó készítmény. A találmány szerinti készítmény 0,1-99,9 tömegrész vasvegyületet, éspedig egy vagy több szilárd, kristályvíztartalmú vas(II)- vagy vas(III)-sót vagy ezek oxidált formáját tartalmazza 99,9-0,1 tömegrész szilikát-komponenssel és 1 mól vasvegyületre vonatkoztatva 0,1-10 mól szilárd kalciumion-forrással, éspedig kalcium-hidroxiddal, kalcium-oxiddal és/vagy kalcium-karbonáttal összeőrölve.

A találmány szerinti készítményben felhasználható vasvegyület lényeges jellemzője, hogy tartalmazzon kristályvizet. Tapasztalataink szerint egy adott kristályvíztartalmú vas-sót a vele kémiaiilag azonos kristályvízmentes sóval helyettesítve már nem érhetjük el a kívánt eredményeket. A vas(II)- vagy vas(III)-só anionjának pontos jellege nem döntő jelentőségű tényező. A kristályvíztartalmú vas-sókat részlegesen oxidált formában is felhasználhatjuk; ilyenek például a vas(II)-sókból levegőn állás közben kialakuló anyagok. Vasvegyületként különösen előnyösen használhatunk vas(II)-szulfát-heptahidrátot.

A találmány szerinti készítmények előnyösen 5-95 tömegrész, célszerűen 10-90 tömegrész, különösen előnyösen 25-75 tömegrész vasvegyületet tartalmazhatnak.

A találmány szerinti készítményekben szereplő szilikát-komponens bármely lecserélhető ionokat tartalmazó, porózus vagy rétegszerkezetű alumínium-szilikát lehet. Ezek közül példaként a bentonitféleségeket, a montmorillonitot, az illitet, a természetes zeolitféleségeket és az azokat tartalmazó kőzeteket, valamint a mesterséges zeolitokat említjük meg. Könnyű hozzáférhetőségük és kedvező áruk miatt különösen előnyösen használhatunk természetes zeolitféleségeket, például klinoptilolitot. A találmány szerinti készítményekben a szilikát-komponens mennyisége előnyösen 5-95 tömegrész, célszerűen 10-90 tömegrész, különösen előnyösen 25-75 tömegrész lehet. A szilikát-komponensek egyes képviselői (így például a zeolitok) levegőn vizet kötnek meg, ami csak magasabb hőmérsékleten végzett hőkezeléssel távolítható el. Ezeket a szilikát-komponenseket légszáraz (tehát előzetesen nem hőkezelt) állapotban célszerű felhasználnunk.

A találmány szerinti készítmények kalciumion-forrásként kalcium-hidroxidot, kalcium-oxidot és/vagy kalcium-karbonátot tartalmazhatnak. Ezek közül különösen előnyösnek bizonyult a kalcium-hidroxid, valamint a kalcium-hidroxid és kalcium-karbonát keveréke. Ezeket a vegyületeket száraz szilárd anyagok formájában használjuk fel; a "száraz" megjelölés a fenti meghatározásnak megfelelő légszáraz anyagokat is magában foglalja.

A találmány szerinti készítményekben a vas:kalcium molarány előnyösen 1:(0,3-6), célszerűen 1:(0,5-3), különösen előnyösen 1:(0,9-1,2) lehet.

Az "őrlés" és "összeőrlés" megjelöléseket a leírásban tágan értelmezzük. Ezek a megjelölések a mechanokémiai aktiválás összes lehetséges módszerét magukban foglalják.

A találmány tárgya továbbá eljárás vizek foszfátion-tartalmának eltávolítására alkalmas, vasvegyületet és szilikát-komponenst tartalmazó készítmény előállítására oly módon, hogy 0,1-99,9 tömegrész vasvegyületet, éspedig egy vagy több szilárd, kristályvíztartalmú vas(II)- vagy vas(III)-sót vagy ezek oxidált formáját 99,9-0,1 tömegrész szilikát-komponenssel és 1 mól vasvegyületre vonatkoztatva 0,1-10 mól kalcium-hidroxiddal, kalcium-oxiddal és/vagy kalcium-karbonáttal összekeverve mechanokémiailag aktiválunk.

Végül a találmány tárgya eljárás vizek foszfátion-tartalmának eltávolítására oly módon, hogy a kezelendő vizet a találmány szerinti készítménnyel hozzuk érintkezésbe. Eljárhatunk például úgy, hogy a kezelendő vizet a találmány szerinti készítménnyel töltött oszlopon vezetjük át, vagy a készítményt a kezelendő vízbe szórjuk, és megfelelő idő elteltével (miközben kívánt esetben keverjük a rendszert) a készítményt szűréssel, ülepitéssel vagy más alkalmas módon eltávolítjuk a kezelt víztől. Tapasztalataink szerint különösen jó foszfátmentesítő hatást érhetünk el 4 és 8 közötti (előnyösen 4,5 és 6 közötti) pH-jú vizek kezelésekor. Ez a pH-érték megfelel a környezetbe engedhetőség követelményeinek

A találmányt az oltalmi kör korlátozása nélkül a következő példákban részletesebben ismertetjük.

1. példa

Vas(II)-szulfát-heptahidrát, klinoptilolit, kalcium-hidroxid és kalcium-karbonát különböző arányban összemért mennyiségeinek intenzív őrlésével állítottuk elő az 1. táblázatban felsorolt mintákat (a táblázatban a találmány szerinti készítményeket sorszámokkal, az összehasonlító készítményeket betűkkel jelöljük). Az 1. táblázatban megadott összetételű mintákat az ott megadott mennyiségben 100 ml modell-oldathoz (20 ppm ortofoszfát-iont tartalmazó vizes kálium-dihidrogén-foszfát oldat) adtuk, majd 24 óra elteltével mértük az oldat foszfátion-koncentrációját. A mérési eredményeket az 1. táblázatban közöljük.

Miként az 1. táblázat adataiból megállapítható, a találmány szerinti készítmények egyik komponense sem mellőzhető a hatás drasztikus romlása nélkül. Ez azt is igazolja, hogy a találmány szerinti készítményben az egyedi komponensek (vasvegyület, szilikát-komponens és kalciumion-forrás) szinergetikusan fokozzák egymás aktivitását.

1. táblázat

A minta jele	A minta összetétele, g			100 ml vízhez be- mért minta, g	Az oldat maradék fosz- fáttartalma, ppm
	FeSO ₄ ·7H ₂ O	Klinoptilolit	Ca(OH) ₂	CaCO ₃	
1.	22,5	31,5	6,0	-	0,66 0,43
2.	22,5	31,5	3,0	-	3,92 0,90
3.	22,5	31,5	9,0	-	5,55 1,06
4.	22,5	31,5	-	8,0	0,30 0,04
5.	22,5	31,5	1,0	7,0	0,08 0
6.	22,5	31,5	2,0	6,0	0,13 0,12
7.	22,5	31,5	3,0	5,0	0,08 0
8.	22,5	31,5	4,0	4,0	0,11 0,09
9.	22,5	31,5	0,1	8,0	0,39 [*] 0

A minta jele	A minta összetétele, g			100 ml vízhez be- mért minta, g	Az oldat maradék fosz- fáttartalma, ppm
	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Klinoptilolit	Ca(OH)_2	CaCO_3	
10.	22,5	31,5	0,5	7,5	3,04 0
11.	22,5	31,5	1,0	6,0	1,06 0
12.	11,25	31,5	0,25	3,5	7,4 1,5
13.	45,0	31,5	0,75	7,0	0,72 0
14.	56,5	31,5	1,0	10,5	0,12 0
15.	67,5	31,5	1,25	15,0	0,06 0
16.	22,5	31,5	7,5	-	2,7 0,6
17.	45,0	31,5	1,0	15,0	0,3 0
18.	67,5	31,5	1,5	21,5	0,1 0

3333

1
∞
1

A minta jele	A minta összetétele, g			100 ml vízhez be- mért minta, g	Az oldat maradék fosz- fáttartalma, ppm
	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Klinoptilolit	Ca(OH)_2	CaCO_3	
19.	67,5	31,5	1,5	23,0	0,1 0
"A"	-	31,5	0,5	7,0	20,0 20,0
"B"	-	31,5	-	-	19,8 20,0
"C"	22,5	-	7,5	-	15,1 12,1
"D"	-	-	0,5	8,0	14,8 12,8
"E"	22,5	31,5	-	-	19,0 17,2

* 48 óra elteltével mérve

38748

2. példa

Ebben a példában azt vizsgáltuk, hogy a foszfátion-eltávolító hatás hogyan függ a víz pH-jától. 200 ml 11,68 ppm foszfátion-tartalmú vízminta pH-ját kénsavval vagy nátrium-hidroxiddal a 2. táblázatban megadott értékre állítottuk be, a mintához 0,02 g 19. sz. készítményt adtunk, és 24 óra, illetve 48 óra elteltével mértük a víz maradék foszfátion-tartalmát. Az eredményeket a 2. táblázatban közöljük.

2. táblázat

A vízminta pH-ja	Maradék foszfátion-tartalom, ppm	
	24 óra után	48 óra után
3,1	9,2	9,2
5,3	0	0
7,2	5,0	5,0
9,4	8,0	8,0
11,0	8,4	8,3

A táblázat adatai azt igazolják, hogy a foszfátion a 4 és 8 közötti pH-értékű oldatokból távolítható el a leghatékonyabban.

Szabadalmi igénypontok

1. Vasvegyületet és szilikát-komponenst, azaz le-
cserélhető ionokat tartalmazó, porózus vagy rétegszerkezetű
alumínium-szilikátot tartalmazó készítmény vizek foszfátion-
-tartalmának eltávolítására, azzal j e l l e m e z v e , hogy
0,1-99,9 tömegrész vasvegyületet, éspedig egy vagy több szil-
lárd, kristályvíztartalmú vas(II)- vagy vas(III)-sót vagy e-
zek oxidált formáját tartalmazza 99,9-0,1 tömegrész szilikát-
-komponenssel és 1 mól vasvegyületre vonatkoztatva 0,1-10 mól
kalciumion-forrással, éspedig kalcium-hidroxiddal, kalcium-
-oxiddal és/vagy kalcium-karbonáttal összeőrölve.

2. Az 1. igénypont szerinti készítmény, azzal
j e l l e m e z v e , hogy vasvegyületként vas(II)-szulfát-hep-
tahidrátot tartalmaz.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti készítmény, az-
zal j e l l e m e z v e , hogy szilikát-komponensként termé-
szetes vagy mesterséges zeolitféleséget tartalmaz.

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti készít-
mény, azzal j e l l e m e z v e , hogy kalciumion-forrásként
kalcium-hidroxid és kalcium-karbonát keverékét tartalmazza.

5. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti készít-
mény, azzal j e l l e m e z v e , hogy 25-75 tömegrész vasve-
gyületet tartalmaz.

6. Az 1-5. igénypontok bármelyike szerinti készít-
mény, azzal j e l l e m e z v e , hogy 25-75 tömegrész szili-
kát-komponenst tartalmaz.

7. Az 1-6. igénypontok bármelyike szerinti készít-
mény, azzal j e l l e m e z v e , hogy a vasvegyületet és a

kalciumion-forrást 1:(0,5-3) vas:kalcium mólarányban tartalmazza.

8. Az 1-7. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, azzal j e l l e m e z v e , hogy a vasvegyületet és a kalciumion-forrást 1:(0,9-1,2) vas:kalcium mólarányban tartalmazza.

9. Eljárás vasvegyületet és szilikát-komponenst, azaz lecserélhető ionokat tartalmazó, porózus vagy rétegszerkezetű alumínium-szilikátot tartalmazó, vizek foszfátion-tartalmának eltávolítására alkalmas készítmény előállítására, azzal j e l l e m e z v e , hogy 0,1-99,9 tömegrész vasvegyületet, éspedig egy vagy több szilárd, kristályvíztartalmú vas(II)- vagy vas(III)-sót vagy ezek oxidált formáját 99,9-0,1 tömegrész szilikát-komponenssel és 1 mól vasvegyületre vonatkoztatva 0,1-10 mól kalcium-hidroxiddal, kalcium-oxiddal és/vagy kalcium-karbonáttal összekeverve mechanokémiaailag aktiválunk.

10. Eljárás vizek foszfátion-tartalmának eltávolítására, azzal j e l l e m e z v e , hogy a kezelendő vizet az 1-8. igénypontok bármelyike szerinti készítménnyel hozzuk érintkezésbe.

11. A 10. igénypont szerinti eljárás, azzal j e l l e m e z v e , hogy 4 és 8 közötti pH-jú vizet kezelünk.

A bejelentő helyett

a meghatalmazott:

Dr. Jalsovszky Györgyné

Ügyvezető
1093 Budapest, Kőzraktár u. 24.
Tel.: 218-4148 Fax: 218-4506