

19



Octrooi Centrum
Nederland

11 **1034470**

12 **C OCTROOI**²⁰

21 Aanvraagnummer: **1034470**

51 Int.Cl.:
C02F5/14 (2006.01) **C02F1/44** (2006.01)

22 Ingediend: **04.10.2007**

41 Ingeschreven:
07.04.2009

47 Verleend:
07.04.2009

45 Uitgegeven:
02.06.2009

73 Octrooihouder(s):
Stichting Wetsus Centre of Excellence for Sustainable Water Technology te Leeuwarden.

72 Uitvinder(s):
**Ronaldus Cornelius Maria Jong te IJsselstein.
Maarten Markus Nederlof te Veenendaal.
Sybrandus Jacob Metz te Heerenveen.
Johannes Kuipers te Hantum.
Mateo Jozef Jacques Mayer te Amersfoort.**

74 Gemachtigde:
Ir. C.W. Bruin c.s. te 2502 EN Den Haag.

54 **Werkwijze en inrichting voor zuivering van een vloeistof.**

- 57 De onderhavige uitvinding omvat een werkwijze en inrichting voor zuivering van een vloeistof, omvattende de stappen:
- het aanvoeren van een te zuiveren vloeistof, voorzien van een hoeveelheid kristalgroeiremmer;
 - het scheiden van de vloeistof, met de toegevoegde kristalgroeiremmer, in een gezuiverde vloeistofstroom en een reststroom;
 - het afvoeren van de afgescheiden gezuiverde vloeistofstroom;
 - het afvoeren van overige delen van de vloeistofstroom als een reststroom;
 - het aan de reststroom toevoegen van een kristallisatiemiddel voor kristalvorming in de reststroom;
 - het verwijderen van de gevormde kristallen uit de reststroom;
 - het afvoeren van de gezuiverde reststroom; en
 - het afvoeren van de gevormde kristallen.

NL C 1034470

Dit octrooi is verleend ongeacht het bijgevoegde resultaat van het onderzoek naar de stand van de techniek en schriftelijke opinie. Het octrooischrift komt overeen met de oorspronkelijk ingediende stukken. Octrooi Centrum Nederland is een agentschap van het ministerie van Economische Zaken.

Werkwijze en inrichting voor zuivering van een vloeistof

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het zuiveren van een vloeistof, zoals in een waterzuivering, bijvoorbeeld ten behoeve van drinkwater of proceswater.

In bekende zuiveringsprocessen, bijvoorbeeld ten behoeve van de productie van drinkwater uit opgepompt grondwater of oppervlaktewater, wordt de te zuiveren vloeistofstroom gevoerd door een membraan in bijvoorbeeld een omgekeerde osmosestap of nanofiltratiestap. Eveneens is het mogelijk de vloeistof te zuiveren in een destillatieproces. De gezuiverde vloeistof kan vervolgens, na eventuele verdere behandelingsstappen, onder meer als drinkwater worden geleverd. Het membraan verwijdert zoveel mogelijk van de ongewenste componenten uit de aangevoerde vloeistofstroom zodat uiteindelijk een gezuiverde vloeistofstroom wordt verkregen. Deze componenten, die onder meer als ionen en als vaste stof kunnen voorkomen, betreffen onder meer calciumcarbonaat, bariumsulfaat, calciumsulfaat, strufiet, magnesiumhydroxide, magnesiumsulfaat, silicaten en strontiumsulfaat. Door de concentratie of ophoping van deze componenten in het proces kan de oplosbaarheidsgrens van sommige van deze componenten in het proces worden overschreden. Dit kan aanleiding geven tot precipitatie van de zouten leidend tot vervuiling van het membraan of destillatie-installatie ("scaling") met mogelijk als gevolg een hoger verbruik van energie, lagere productiecapaciteit, meer onderhoud en een kortere levensduur van de procesinstallaties. Het risico op een dergelijke vervuiling wordt veelal tegengegaan door een hoeveelheid agent in de vorm van een chemische hulpstof, zoals een anti-scalant of kristalgroeiremmers toe te voegen aan de te zuiveren

vloeistofstroom. Door het gebruik van een dergelijke kristalgroeiremmer of agent wordt de groei van de kristallen die de vervuiling kunnen veroorzaken vertraagd, of de oververzadiging verlaagd door toevoeging van zuren, basen of complexvormers waarmee de vorming van nieuwe kristallen (tijdelijk) wordt onderdrukt, zodat in de installatie geen vervuiling optreedt. Het residu (concentraat) of reststroom wordt geloosd. De reststroom, bijvoorbeeld membraanconcentraat, uit de zuiveringstap bevat naast de verontreinigende componenten derhalve ook een hoeveelheid kristalgroeiremmer. In de praktijk wordt deze afvalstroom vaak geloosd naar een oppervlaktewater. Gezien de aard van de verontreinigende componenten en het gegeven dat de kristalgroeiremmer in het algemeen een niet in de vrije natuur voorkomende substantie betreft, of althans niet in deze concentraties, kan een dergelijke lozing een significante invloed hebben op het milieu. Dit betekent dat de capaciteit van de installatie hierdoor wordt begrensd en/of de te lozen stroom over grotere afstanden getransporteerd dient te worden om over een voldoende hoeveelheid oppervlaktewater te beschikken. Dit betekent dat het oppervlaktewater een zodanige capaciteit en achtergrondgehalten van stoffen dient te bevatten, dat het effect van de lozing minimaal is. De kristalgroeiremmer als milieuvreemde stof kan onder meer de groei van algen in het oppervlaktewater bevorderen. Tevens kan deze stof toxisch zijn voor waterorganismen.

De onderhavige uitvinding heeft als doel te voorzien in een werkwijze en inrichting voor zuivering van een vloeistof waarmee de bestaande werkwijzen en inrichtingen worden verbeterd door onder meer de hoeveelheid milieuvreemde stoffen die in het milieu, zoals het oppervlaktewater,

terechtkomen te beperken en daarbij het zuiveringsproces zo efficiënt mogelijk te laten verlopen.

Dit doel wordt bereikt met de werkwijze volgens de uitvinding, omvattende de stappen:

- 5 - het aanvoeren van een te zuiveren vloeistof voorzien van van een hoeveelheid kristalgroeiremmer;
- het scheiden van de vloeistof, met de toegevoegde kristalgroeiremmer, in een gezuiverde vloeistofstroom en een reststroom;
- 10 - het afvoeren van de afgescheiden gezuiverde vloeistofstroom;
- het afvoeren van overige delen van de vloeistofstroom als een reststroom;
- het aan de reststroom toevoegen van een
- 15 kristallisatiemiddel voor kristalvorming in de reststroom;
- het verwijderen van de gevormde kristallen uit de reststroom;
- het afvoeren van de gezuiverde reststroom; en
- 20 - het afvoeren van de gevormde kristallen.

Door beschikbaarheid van een hoeveelheid chemische hulpstof, zoals een anti-scalant of kristalgroeiremmer, in de vloeistofstroom, zoals een grondwater- of oppervlaktewaterstroom, en/of door toevoeging van

25 bijvoorbeeld reeds van nature aanwezige humuszuren, wordt het uitgroeien van de gevormde kiemen in het zuiveringsproces voorkomen, of in ieder geval verminderd. Dergelijke kiemen ("protonuclei") worden gevormd uit ionen van de verontreinigende componenten. Door het uitgroeien zoveel

30 mogelijk te voorkomen of vertragen wordt de vorming van kristallen zoveel mogelijk vermeden, waarmee vervuiling, van bijvoorbeeld een membraan in geval van filtratie en/of (een deel van) de installatie in geval van destillatie, in de

zuiveringstap wordt gereduceerd. Bij voorkeur wordt een fosfonaat als kristalgroeiremmer gebruikt, met name op zoet water. Deze kristalgroeiremmers creëren vooral een drempelwaarde voor de uitgroei van de kiemen, waardoor de
5 kiemen klein blijven en derhalve minder snel het membraan zullen vervuilen. Een voorbeeld van een gebruikt fosfonaat is aminotrimethyl-fosfonaatzuur (ATMP). Dergelijke fosfonaten kunnen worden afgebroken door onder meer een aantal specifieke micro-organismen. Alternatieve
10 kristalgroeiremmers, betreffen onder meer een polyfosfaatbasis en/of polyacrylaatbasis en/of polysaccharidebasis en/of partieel geoxideerde saccharidebasis en/of saccharosebasis. Ter voorkoming van het lozen van de kristalgroeiremmer in bijvoorbeeld het
15 oppervlaktewater wordt een kristallisatiemiddel toegevoegd aan de reststroom uit het zuiveringsproces. Een dergelijk kristallisatiemiddel of adsorber verwijdert de anti-scalant zodat de kristallen kunnen groeien. Hierdoor zullen de oververzadigde componenten, zoals bijvoorbeeld
20 calciumcarbonaat, kristalliseren. Tijdens deze kristallisatie wordt de kristalgroeiremmer gebonden aan de nieuw gevormde kristallen. Mogelijke adsorbers zijn onder meer klei, zoals gelaagde dubbele hydroxide ("LDH"), zeoliet, ionen uitwisselende hars en actieve koolstof ("PHC" of "GHC"). Ook
25 behoort het tot de mogelijkheden om calciumcarbonaat (CaCO_3) als adsorber te gebruiken, bijvoorbeeld in de vorm van aragoniet. Hierbij functioneert aragoniet als een soort ent, oftewel als kristallisatie-oppervlak. Een groter oppervlak zal de kristallisatie derhalve bevorderen. Door vervolgens de
30 reststroom te splitsen, bijvoorbeeld door filtratie, destillatie, bezinken of centrifugeren, kunnen de gevormde kristallen worden gescheiden van de reststroom. De hierdoor gezuiverde reststroom kan vervolgens worden afgevoerd. Deze

afvoer van de gezuiverde reststroom kan met een kleinere impact op het milieu worden geloosd op het oppervlaktewater. De gevormde kristallen kunnen eventueel separaat worden afgevoerd. Hierdoor wordt bewerkstelligd dat een zuiverdere
5 reststroom op het oppervlaktewater wordt geloosd. Daardoor kan per tijdseenheid een grotere stroom geloosd worden en/of vermindert de impact op het oppervlaktewater en eventueel het proces met een kleine hoeveelheid oppervlaktewater kan volstaan. Een dergelijke kleine hoeveelheid betekent dat
10 veelal oppervlaktewater met een kleiner debiet kan volstaan. Veelal is dit dichterbij te vinden, zodat de transportafstand naar het oppervlaktewater kleiner wordt. Dit vergroot de algehele efficiëntie van het zuiveringsproces. In een voordelige uitvoeringsvorm wordt het scheiden van de te
15 zuiveren vloeistofstroom uitgevoerd door filtratie met gebruikmaking van een membraan.

In een voorkeursuitvoeringsvorm volgens de onderhavige uitvinding wordt als kristallisatiemiddel een base gebruikt, zoals een zout. Door het gebruik van een
20 basische stof als kristallisatiemiddel wordt de pH van de reststroom verhoogd. Dit vergroot de mate van oververzadiging in deze reststroom. Doordat de nog aanwezige kristalgroeiremmer, zoals ATMP, die nog aanwezig is in de reststroom, deze oververzadiging niet op kan vangen zal
25 kristallisatie van de componenten op gaan treden. Hierbij kan de kristalgroeiremmer aan de nieuwe calciumcarbonaat-kristallen adsorberen. Eveneens kan de kristalgroeiremmer met de calciumionen een onoplosbaar zout vormen en/of worden ingebouwd in het kristalrooster van bijvoorbeeld
30 calciumcarbonaat. De kristalgroeiremmer kan door één van deze mechanismen, of door een combinatie daarvan, uit de reststroom worden gehaald door vervolgens de reststroom te filtreren. Door het gebruik van een basische stof, waarmee de

oververzadiging wordt vergroot, kan een meer efficiënte verwijdering van kristalgroeiremmer uit de reststroom plaatsvinden. Dit betekent dat het proces efficiënter kan worden bedreven. Bijkomend wordt de concentratie van een aantal ionen in de reststroom verlaagd wat voordelig is bij het lozen. Tevens wordt de invloed van het proces op het milieu verder verkleind. In een voordelige uitvoeringsvorm is het basische kristallisatiemiddel kalkmelk ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). In aanvulling op het bovenstaande mechanisme kan de kristalgroeiremmer, zoals in geval van calciumcarbonaat, ook adsorberen aan het vaste kalkmelk. Een verder voordeel van kalkmelk is dat dit relatief algemeen ruim beschikbaar is en tegen relatief lage kosten kan worden toegevoegd aan de reststroom. Dit heeft als bijkomend voordeel dat de kristallisatiestap op efficiënte wijze kan worden uitgevoerd terwijl een milieuvriendelijke procesvoering wordt bewerkstelligd. Een ander voordeel van $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als kristallisatiemiddel is dat door het oplossen hiervan de oververzadiging voor calciumcarbonaat niet alleen wordt verhoogd door een stijging van de pH (waardoor bicarbonaat in carbonaat wordt omgezet), maar ook door een toename van de concentratie calciumionen in de vloeistof.

Bij voorkeur wordt het kristallisatiemiddel toegevoegd in het bereik van 0,01 - 10,0 gram per liter en meer bij voorkeur in het bereik van 0,1 - 1,0 gram per liter reststroom bij een aanwezigheid van kristalgroeiremmer in de orde grootte van 10 - 30 mg per liter restroom. Hiermee wordt een voordelige verwijdering van kristalgroeiremmer uit de reststroom bewerkstelligd.

In een voordelige voorkeursuitvoeringsvorm volgens de onderhavige uitvinding wordt ten minste een deel van de afgevoerde gezuiverde reststroom gescheiden, zoals door een

membraan, voor het verkrijgen van een additionele gezuiverde vloeistofstroom en een geconcentreerde reststroom.

Door het voeren van de gezuiverde reststroom, dat wil zeggen na de filtratiestap, door bijvoorbeeld een membraan
5 wordt deze stroom verder gezuiverd. Desgewenst is het hiermee mogelijk een additionele gezuiverde vloeistofstroom te verkrijgen als eindproduct (na eventuele verdere behandelingen). In een voordelige uitvoeringsvorm wordt de gezuiverde reststroom na de filtratiestap geheel of
10 gedeeltelijk teruggevoerd naar bijvoorbeeld het membraan in het initiële zuiveringsproces ("zero liquid discharge"). Door deze terugwaartse koppeling kan op efficiënte wijze het proces worden bedreven zonder toevoeging van additionele processtappen. Tevens wordt bewerkstelligd dat door het
15 voeren van een gezuiverde reststroom door het membraan meer eindproduct uit een vaste hoeveelheid grondstof kan worden verkregen.

In een verdere voordelige voorkeursuitvoeringsvorm volgens de onderhavige uitvinding worden de afgevoerde
20 kristallen opgelost voor terugwinning van kristalgroeiremmer.

Door de gevormde kristallen na de filtratiestap weer op te lossen behoort het tot de mogelijkheden om de kristalgroeiremmer terug te winnen. Dit is ondermeer interessant in geval de kristalgroeiremmer is gebonden aan
25 een adsorber en beiden herbruikt kunnen worden. Op voordelige wijze is het hierdoor mogelijk de kristalgroeiremmer geheel of gedeeltelijk opnieuw te gebruiken door deze toe te voegen aan de aangevoerde te zuiveren vloeistof. Hiermee kan een min of meer gesloten systeem met betrekking tot de
30 kristalgroeiremmer worden bewerkstelligd. Dit betekent dat de milieuvreemde stof nauwelijks meer in het milieu terecht zal komen. Een alternatieve uitvoeringsvorm is het terugwinnen van de aan de gevormde kristallen geadsorbeerde

kristalgroeiremmer door de kristallen bloot te stellen aan hoge afschuifsnelheden van de omringende vloeistof waardoor desorptie van de kristalgroeiremmer optreedt. Dit kan bijvoorbeeld door de suspensie zeer sterk te roeren door
5 toepassing van bijvoorbeeld hydrocyclonen of decanteercentrifuges. Bij voorkeur wordt de teruggewonnen kristalgroeiremmer direct gebruikt als toevoeging voor de initiële zuiveringstap. Hiermee kan het proces efficiënter worden bedreven doordat het verbruik van deze relatief dure
10 stof tot een minimum wordt beperkt. Als bijkomend voordeel behoort het hiermee ook tot de mogelijkheden andere kristalgroeiremmers te gebruiken die de verdere procesvorming verbeteren door bijvoorbeeld vervuiling en/of corrosie verder te onderdrukken zonder dat deze middelen in het milieu
15 terecht komen. Hierdoor wordt het mogelijk een nieuwe groep van remmers in de praktijk te gebruiken. Een voorbeeld van deze nieuwe groep remmers zijn de biologisch slecht afbreekbare kristalgroeiremmers.

De uitvinding heeft verder betrekking op een
20 inrichting geschikt voor het uitvoeren van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding. Een dergelijke inrichting biedt gelijke effecten en voordelen als die genoemd zijn bij de werkwijze.

Verdere voordelen, kenmerken en details van de
25 uitvinding worden toegelicht aan de hand van voorkeursuitvoeringsvormen daarvan, waarbij verwezen wordt naar de bijgevoegde tekeningen, waarin tonen:

- figuur 1, een bekend zuiveringsproces;
- figuur 2, een zuiveringsproces volgens de onderhavige
30 uitvinding; en
- figuur 3, een alternatieve uitvoeringsvorm volgens de onderhavige uitvinding.

In een bekend zuiveringsproces 2 (figuur 1) wordt aan een aangevoerde vloeistofstroom 4 een kristalgroeiremmer of agent 6, zoals ATMP, toegevoegd. De resulterende ingaande stroom 8 wordt gevoerd naar de zuiveringstap 10. Deze
5 zuiveringstap 10 maakt gebruik van het omgekeerde osmose principe waarin de vloeistof onder druk door een membraan wordt geperst. De resulterende productstroom 12 kan, na eventuele vervolgbehandelingen, als eindproduct worden geleverd. De reststroom 14 uit het zuiveringsproces 10 wordt
10 als afval weggevoerd. In geval van drinkwaterproductie kan de vloeistofstroom 4 opgepompt grondwater of voorgezuiverd oppervlaktewater betreffen. De productstroom 12 kan dan worden gebruikt als drinkwater en de reststroom 14 wordt geloosd op het oppervlaktewater.

15 Een zuiveringsproces 16 volgens de onderhavige uitvinding laat een vloeistofstroom 18 zien waaraan een kristalgroeiremmer 20 wordt toegevoegd. De ingaande stroom 22, resulterend uit de vloeistofstroom 18 en de kristalgroeiremmer 20, met eventuele verdere additionele
20 toevoegingen, wordt gevoerd naar het zuiveringsproces 24. De uitgaande stroom 26 betreft een gezuiverde vloeistof die, na eventuele verdere behandelingen, geschikt is als eindproduct. De afvalstroom 28 uit het zuiveringsproces 24 wordt afgevoerd. Aan de reststroom 28 wordt kristallisatiemiddel of
25 adsorber 30 toegevoegd resulterend in een stroom of hoeveelheid 32. Na kristallisatie van de verontreinigende componenten met de kristalgroeiremmer wordt de hoeveelheid of stroom 32 gefiltreerd in filtratiestap 34. De uitgaande
30 stroom 36 kan worden gebruikt als productstroom of worden geloosd op het oppervlaktewater. De reststroom 38, met de daarin aanwezige kristallen, kan separaat worden afgevoerd.

In een andere uitvoeringsvorm van het zuiveringsproces volgens de uitvinding 40 (figuur 3) wordt de

productstroom 36 resulterend uit de filtratiestap 34 gevoerd naar het membraan in de zuiveringsstap 24. Hierdoor wordt een terugwaartse lus gerealiseerd waarin de nog in de reststroom 28 aanwezige vloeistof kan worden teruggewonnen. Tevens wordt 5 de reststroom 38 gevoerd naar een oplosstap 42 waarin de gevormde kristallen met de kristalgroeiremmer worden opgelost. Uit deze stap 42 kan een stroom kristalgroeiremmer 44 worden teruggevoerd en worden toegevoegd aan de inkomende vloeistofstroom 18. Dit betekent dat de toevoeging van 10 kristalgroeiremmer in de toevoegingsstroom 20 vermindert. In feite wordt een gesloten systeem met betrekking tot de kristalgroeiremmer gerealiseerd waarbij de stroom toevoeging 20 uitsluitend dient om eventuele verliezen van kristalgroeiremmer in bijvoorbeeld afvalstromen 46 te 15 reduceren. Ten opzichte van de bekende systemen is de afvalstroom 38, 46 in volume sterk gereduceerd ten opzichte van de reststroom 14. Dit betekent dat de invloed van het zuiveringsproces 16,40 op de omgeving/milieu sterk is verminderd. Tevens kan bijvoorbeeld de capaciteit van een 20 proces verder worden opgevoerd en/of kan worden volstaan met bijvoorbeeld een kleiner volume aan oppervlaktewater voor het afvoeren van eventuele reststromen.

Voorbeelden

25 **Voorbeeld 1:** Verwijdering van kristalgroeiremmer met toevoeging van geprecipiteerd calciumcarbonaat

 Isotherm wordt gemeten in twee verschillende oplossingen:

30 - Een eerste oververzadigde oplossing van Ca^{2+} en CO_3^{2-} wordt in oplossing gehouden door een kristalgroeiremmer ("anti-scalant"), met:

 - 250 mg/l Na_2CO_3 (= 142 mg/l CO_3^{2-});

- 350 mg/l $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (= 95,4 mg/l Ca^{2+});
- (derhalve 237 mg/l CaCO_3);
- 20 mg/l kristalgroeiremmer;
- Geen aanpassing van zuurgraad, pH = 10,5; en

5 - een tweede oplossing zonder oververzadiging en alleen kristalgroeiremmer, met:

- 20 mg kristalgroeiremmer per liter vloeistof.

De proeven worden uitgevoerd in duplo in erlenmeyers van 100 ml met schroefdop. De erlenmeyers worden gevuld met
10 50 ml van de beide oplossingen en verschillende hoeveelheden calciumcarbonaat. Deze erlenmeyers worden 24 uur in een schudbad gezet met 150 tpm, bij 25° C, zonder luchtinslag. Hierbij is geen zichtbare primaire nucleatie waargenomen, gedurende 24 uur.

15 De monsters worden gefiltreerd door een 0,45 µm filter. Om kristallisatie van CaCO_3 , en hierdoor verwijdering van kristalgroeiremmer na de filtratie stap, te voorkomen worden de monsters aangezuurd tot een pH tussen 2 en 3 door toevoeging van 20 µl HCl (37%) aan 12 ml monster.

20 Bij 1 gram calciumcarbonaat per liter vloeistof is in de oververzadigde oplossing 83% van de kristalgroeiremmer verwijderd. In het geval van de onverzadigde oplossing wordt 61% verwijderd.

25 Verklaring voor dit verschil kan zijn dat door de verwijdering van kristalgroeiremmer het oververzadigde calciumcarbonaat kristalliseert en dat de kristalgroeiremmer zich aan deze nieuwe kristallen bindt en in het kristalrooster wordt opgenomen.

30 **Voorbeeld 2:** Verwijdering van kristalgroeiremmer met toevoeging kalkmelk

Allereerst wordt een membraan concentraat (synthetisch concentraat) nagemaakt. De componenten van dit synthetisch concentraat worden in Tabel 1 vergeleken met een gemiddeld concentraat uit een zuiveringsproces. Hierbij zijn de oplossingen een half uur geroerd en gefiltreerd door een 0,45 µm filter.

Tabel 1: Componenten praktijk en synthetisch concentraat		
	Echt concentraat	Synthetisch concentraat
	[mg/l]	[mg/l]
Na	139	725
Ca	462	640
Mg	63	72
CO ₃	1200 (HCO ₃)	945
SO ₄	380	289
Cl	245	1135
Kristalgroeiremmer	12,5	12,5
pH	6,5 tot 8,5	7 tot 8

De waarden van het synthetische concentraat vermeld in Tabel 1 zijn berekende waarden uit de toegevoegde chemicaliën.

In Tabel 2 zijn de verschillende concentraties van kalkmelk (Ca(OH)₂) weergegeven met het gevonden percentage aan verwijderd kristalgroeiremmer. Tevens is de gemeten pH vermeld. De hoeveelheid kristalgroeiremmer is berekend uit de hoeveelheid fosfor (P) gemeten in de oplossing (Dr Lange-test).

Tabel 2: Verwijdering kristalgroeiremmer met $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Nummer	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ [gram/l]	Fosfor [mg/l]	Kristal- groeiremmer [mg/l]	Zuurgraad [pH]	Percentage verwijderd [%]
1	1,0000	<0,074	<0,95	11,41	>92,4
2	0,5004	<0,074	<0,95	7,90	>92,4
3	0,2614	0,126	1,62	9,72	87,1
4	0,1283	0,678	8,69	8,32	30,5
Blanco		0,976	12,51	7,42	

Aangezien $\text{Ca}(\text{OH})_2$ een basische stof is wordt de zuurgraad verhoogd. Hierdoor wordt de oververzadiging groter doordat bicarbonaat wordt omgezet in carbonaat. Omdat door het oplossen van $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tevens de Ca^{2+} concentratie hoger wordt kan de kristalgroeiremmer kristallisatie niet meer voorkomen. Kristalgroeiremmer wordt door dit proces verwijderd. Hiervoor zijn een aantal mogelijke verklaringen, waaronder:

1. Kristalgroeiremmer adsorbeert aan de nieuwe CaCO_3 kristallen;
2. Kristalgroeiremmer vormt met Ca^{2+} een onoplosbaar zout;
3. Kristalgroeiremmer adsorbeert aan het $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$; en
4. Kristalgroeiremmer wordt in het kristalstructuur van CaCO_3 ingebouwd.

Uit Tabel 2 volgt dat bij een dosering van meer dan 0,5 gram per liter $\text{Ca}(\text{OH})_2$ meer dan 92,4% van totale kristalgroeiremmer wordt verwijderd.

Voorbeeld 3: Verwijdering van kristalgroeiremmer met toevoeging kalkmelk en NaOH

Er worden twee (oververzadigde) synthetische oplossingen van 1 liter aangemaakt, waarbij aan één oplossing

500 ml $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wordt toegevoegd en aan de andere 500 ml NaOH. De synthetische oplossing bestaat uit de componenten vermeld in Tabel 1.

De resultaten zijn vermeld in Tabel 3.

5

Tabel 3: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en NaOH toevoegen aan synthetisch concentraat								
	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	NaOH	Fosfor	Kristal- groeiremmer	Ca	Mg	SO_4	Zuur- graad
	[g/l]	[g/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[pH]
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0,2490	0	0,06	0,77	457	72,8	237	7.37
NaOH	0	0,2720	0,42	5,38	394	69,7	250	8.54
bereken- de waarden	0	0	0,98	12,5	640	72,0	289	7 tot 8

10

15 Aan beide oplossingen is bijna evenveel OH toegevoegd:

$$- 0,2490 \text{ g/l } \text{Ca}(\text{OH})_2 = 0,1143 \text{ g/l } \text{OH}^-$$

$$- 0,2720 \text{ g/l } \text{NaOH} = 0,1156 \text{ g/l } \text{OH}^-$$

In beide oplossingen is er kristalgroeiremmer en Ca^{2+} verwijderd. Verwijdering van kristalgroeiremmer door $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is beter dan met NaOH.

20

Voorbeeld 4: Invloed kalkmelk op verwijdering kristalgroeiremmer

25

Drie verschillende oplossingen worden onderzocht:

De eerste oplossing betreft milliQ-water met 12 mg/l kristalgroeiremmer en 0,5 g/l $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Na een half uur roeren wordt de oplossing gefiltreerd door een 0,45 μm filter en geanalyseerd op fosfor.

30

De tweede oplossing betreft milliQ-water met 0,5 g/l $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Na 17 uur roeren wordt 12 mg/l kristalgroeiremmer aan de oplossing toegevoegd en nog een half uur geroerd.

Hierna wordt de oplossing gefiltreerd door een 0,45 µm filter en geanalyseerd op fosfor.

De derde oplossing betreft milliQ-water met 12 mg/l kristalgroeiremmer en 0,5 mg/l Ca(OH)₂. Na 17 uur roeren wordt de oplossing gefiltreerd door een 0,45 µm filter en geanalyseerd op fosfor.

De resultaten zijn vermeld in Tabel 4.

Tabel 4: Invloed Ca(OH) ₂ op kristalgroeiremmer								
	Oplos- sing	Ca(OH) ₂	Fosfor	Kristal groei- remmer	verwij- derd kristal groei- remmer	Zuur- graad	Geleid- baar- heid	Troebel heid
	[ml]	[g]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[pH]	[mS/cm]	[NTU]
10	Opl. 1	200	0,099	1,02	13,08	12,01		31
15	Opl. 1 na fil- tratie		0,773	9,91	3,17			
	Opl. 2	200	0,103	0,94	12,05	12,08	2,8	30
	Opl. 2 na fil- tratie		0,809	10,37	1,68			
20	Opl. 3	200	0,097	0,903	11,58	12,14	2,93	24,6
	Opl. 3 na fil- tratie		0,711	9,12	2,46			

25 Uit Tabel 4 volgt dat bij alle drie oplossingen een klein deel van de kristalgroeiremmer wordt verwijderd. Alle drie oplossingen zijn troebel dus er is niet met zekerheid te zeggen of alle Ca(OH)₂ opgelost is of dat de troebelheid wordt veroorzaakt door kristalgroeiremmer met Ca²⁺. Uit
30 verdere metingen is gebleken dat er geen oplosbaar zout is gevormd van kristalgroeiremmer met Ca²⁺ en dat deze is verwijderd door binding aan onopgelost Ca(OH)₂.

Voorbeeld 5: Metingen in echt concentraat

Aan 200 ml concentraat worden verschillende hoeveelheden CaCO_3 en Ca(OH)_2 toegevoegd gevolgd door een half uur roeren, filtreren door een $0,45 \mu\text{m}$ filter en analyseren op fosfor.

De resultaten zijn weergegeven in Tabel 5.

Tabel 5: resultaten metingen in praktisch concentraat					
		Fosfor	Zuurgraad	Geleidbaarheid	
			[pH]	[mS/cm]	
	Referentie	1,27	7,66	2,54	
	Referentie na filtratie	0,159			
10	Oplossing 1	0,500 g/l CaCO_3	0,072	7,67	2,52
	Oplossing 2	1,005 g/l CaCO_3	0,066	7,56	2,52
15	Oplossing 3	0,525 g/l Ca(OH)_2	0,051	9,03	1,68
	Oplossing 4	0,100 g/l Ca(OH)_2	0,042	11,71	2,92

20 Opgemerkt wordt dat de verwijdering van ten minste 90% van de kristalgroeiremmers is bereikt met enkel een $0,45 \mu\text{m}$ filter. Overigens, de oplossing met Ca(OH)_2 bezinkt zeer goed, wat leidt tot een betere en snellere afscheiding van de vaste stof.

25 De onderhavige uitvinding is geenszins beperkt tot de bovenbeschreven voorkeursuitvoeringsvormen. De gevraagde rechten worden bepaald door de navolgende conclusies binnen de strekking waarvan velerlei modificaties denkbaar zijn. Naast toepassing van de uitvinding op bijvoorbeeld

30 waterzuivering of waterproductie is het onder meer mogelijk de werkwijze en inrichting volgens de uitvinding toe te passen tijdens bijvoorbeeld een brouwproces. In een dergelijk

proces dient het gebruik van kristalgroeiremmer zoveel mogelijk voorkomen te worden, terwijl eventuele verontreinigde componenten zoveel mogelijk gezuiverd dienen te worden uit het gebruikte proceswater. Tevens behoort het tot de mogelijkheden dat het concentraat het gewenste product vormt. Dit is bijvoorbeeld het geval bij de behandeling van wei. Het zal duidelijk zijn dat ook hierbij de onderhavige uitvinding op voordelige wijze kan worden toegepast.

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor zuivering van een vloeistof, omvattende de stappen:

- 5 - het aanvoeren van een te zuiveren vloeistof, voorzien van een hoeveelheid kristalgroeiremmer;
- het scheiden van de vloeistof, met de toegevoegde kristalgroeiremmer, in een gezuiverde vloeistofstroom en een reststroom;
- 10 - het afvoeren van de afgescheiden gezuiverde vloeistofstroom;
- het afvoeren van overige delen van de vloeistofstroom als een reststroom;
- het aan de reststroom toevoegen van een
- 15 kristallisatiemiddel voor kristalvorming in de reststroom;
- het verwijderen van de gevormde kristallen uit de reststroom;
- het afvoeren van de gezuiverde reststroom; en
- 20 - het afvoeren van de gevormde kristallen.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, waarin een kristalgroeiremmer op een fosfonaatbasis wordt gebruikt.

- 25 3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, waarin het scheiden van de vloeistof wordt gerealiseerd door het filtreren hiervan met behulp van een membraan.

4. Werkwijze volgens conclusie 1, 2 of 3, waarin als

30 kristallisatiemiddel een base wordt gebruikt.

5. Werkwijze volgens conclusie 4, waarin als base kalkmelk wordt gebruikt.

6. Werkwijze volgens één of meer van de conclusies 1-5, waarin het kristallisatiemiddel wordt toegevoerd in het bereik van 0,01 - 10,0 gram/liter reststroom.

5 7. Werkwijze volgens één of meer van de conclusies 1-6, waarin de afgevoerde gezuiverde reststroom wordt gescheiden, zoals door een membraan, voor het verkrijgen van een additionele gezuiverde vloeistofstroom en een geconcentreerde reststroom.

10

8. Werkwijze volgens conclusie 7, waarin ten minste een deel van de afgevoerde gezuiverde reststroom wordt gevoegd bij te scheiden aangevoerde te zuiveren vloeistof.

15 9. Werkwijze volgens één of meer van de conclusies 1-8, waarin ten minste een deel van de afgevoerde gevormde kristallen worden opgelost voor terugwinning van kristalgroeiremmer.

20 10. Werkwijze volgens conclusie 9, waarin ten minste een deel van de teruggewonnen kristalgroeiremmer wordt toegevoegd aan de aangevoerde te zuiveren vloeistof.

25 11. Inrichting geschikt voor het uitvoeren van de werkwijze volgens één of meer van de conclusies 1-10.

† 0 3 4 4 7 0

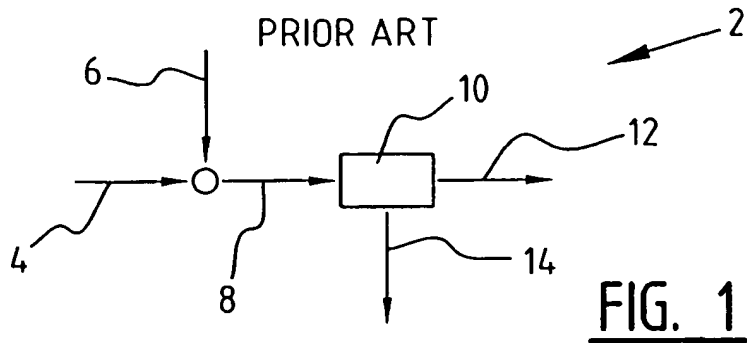


FIG. 1

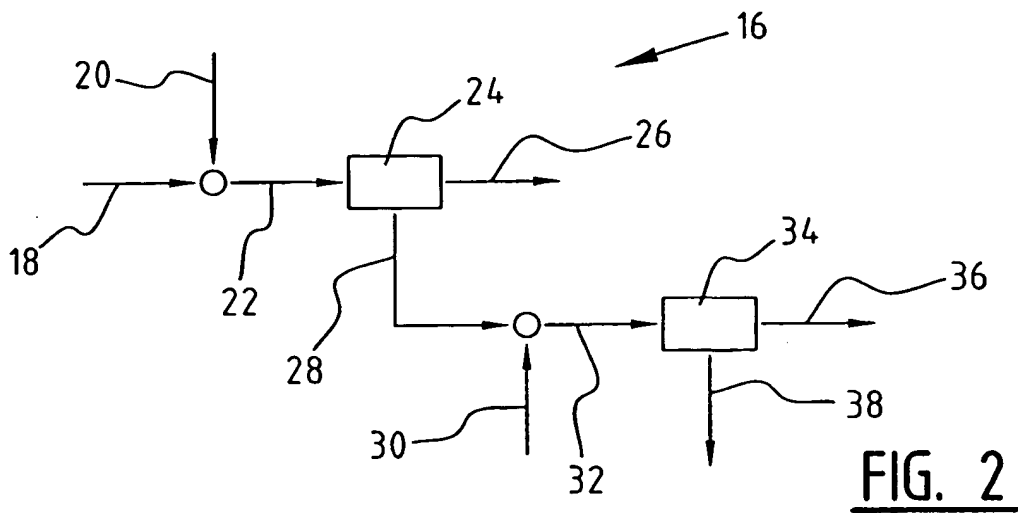


FIG. 2

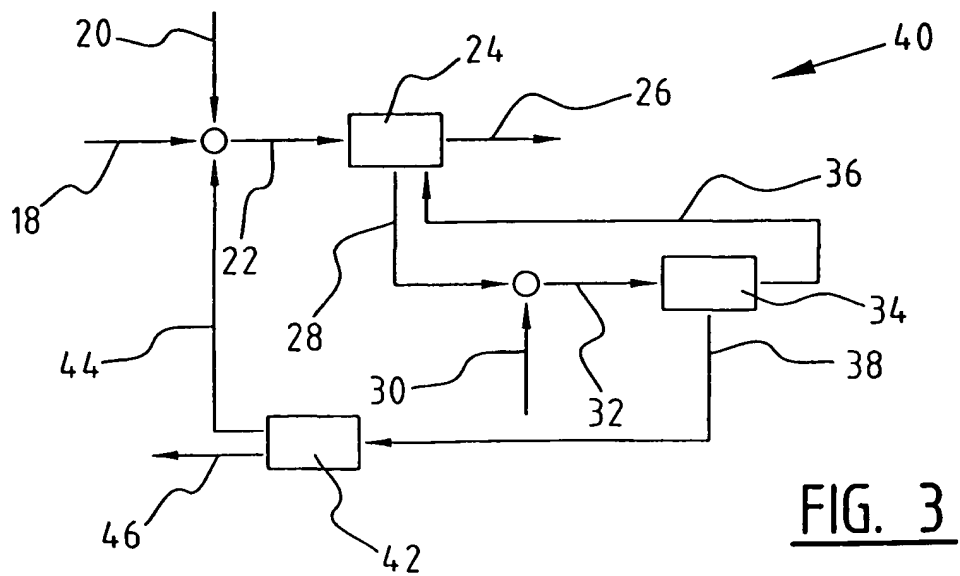


FIG. 3

SAMENWERKINGSVERDRAG (PCT)

RAPPORT BETREFFENDE NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

IDENTIFICATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE	KENMERK VAN DE AANVRAGER OF VAN DE GEMACHTIGDE
	2L/2EX24/MT-14
Nederlands aanvraag nr.	Indieningsdatum
1034470	04-10-2007
	Ingeroepen voorrangdatum
Aanvrager (Naam)	
Stichting Wetsus Centre of Excellence for Sustainable Water Technology	
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type	Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr.
29-11-2007	SN 49453
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)	
Volgens de internationale classificatie (IPC)	
C02F5/14	C02F1/44
II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK	
Onderzochte minimumdocumentatie	
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen
IPC8	C02F
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen	
III. <input type="checkbox"/>	GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)
IV. <input type="checkbox"/>	GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)

**ONDERZOEKSRAPPORT BETREFFENDE HET
RESULTAAT VAN HET ONDERZOEK NAAR DE STAND
VAN DE TECHNIEK VAN HET INTERNATIONALE TYPE**

Nummer van het verzoek om een onderzoek naar
de stand van de techniek
NL 1034470

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP
INV. C02F5/14 C02F1/44

Volgens de Internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.

B. ONDERZOCHETE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)
C02F

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het onderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)
EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie °	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
X	US 5 501 798 A (AL-SAMADI RIAD A [CA] ET AL) 26 maart 1996 (1996-03-26) figuur 1 voorbeeld 1 kolom 3, regel 54 - kolom 5, regel 30 -----	1-11
X	US 2006/150892 A1 (MAYER MATEO J J [NL]) 13 juli 2006 (2006-07-13) figuur 2 alineas [0075] alineas [0091], [0092] -----	11 1-10

Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.

Leden van dezelfde octrooifamilie zijn vermeld in een bijlage

° Speciale categorieën van aangehaalde documenten

A niet tot de categorie X of Y behorende literatuur die de stand van de techniek beschrijft

D in de octrooiaanvraag vermeld

E eerdere octrooi(aanvraag), gepubliceerd op of na de indieningsdatum, waarin dezelfde uitvinding wordt beschreven

L om andere redenen vermelde literatuur

O niet-schriftelijke stand van de techniek

P tussen de voorrangdatum en de indieningsdatum gepubliceerde literatuur

T na de indieningsdatum of de voorrangdatum gepubliceerde literatuur die niet bezwarend is voor de octrooiaanvraag, maar wordt vermeld ter verheldering van de theorie of het principe dat ten grondslag ligt aan de uitvinding

X de conclusie wordt als niet nieuw of niet inventief beschouwd ten opzichte van deze literatuur

Y de conclusie wordt als niet inventief beschouwd ten opzichte van de combinatie van deze literatuur met andere geciteerde literatuur van dezelfde categorie, waarbij de combinatie voor de vakman voor de hand liggend wordt geacht

Z lid van dezelfde octrooifamilie of overeenkomstige octrooipublicatie

Datum waarop het onderzoek naar de stand van de techniek van internationaal type werd voltooid

16 Mei 2008

Verzenddatum van het rapport van het onderzoek naar de stand van de techniek van internationaal type

Naam en adres van de instantie

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

De bevoegde ambtenaar

Janssens, Christophe

**ONDERZOEKSRAPPORT BETREFFENDE HET
RESULTAAT VAN HET ONDERZOEK NAAR DE STAND
VAN DE TECHNIEK VAN HET INTERNATIONALE TYPE**

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een onderzoek naar
de stand van de techniek

NL 1034470

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
US 5501798	A	26-03-1996	WO 9527683 A1 19-10-1995 EP 0754165 A1 22-01-1997 JP 10503414 T 31-03-1998
US 2006150892	A1	13-07-2006	GEEN



OCTROOICENTRUM NEDERLAND

WRITTEN OPINION

File No. SN49453	Filing date (<i>day/month/year</i>) 04.10.2007	Priority date (<i>day/month/year</i>)	Application No. NL1034470
International Patent Classification (IPC) INV. C02F5/14 C02F1/44			
Applicant Stichting Wetsus Centre of Excellence for Sustaina			

This opinion contains indications relating to the following items:

- Box No. I Basis of the opinion
- Box No. II Priority
- Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- Box No. IV Lack of unity of invention
- Box No. V Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- Box No. VI Certain documents cited
- Box No. VII Certain defects in the application
- Box No. VIII Certain observations on the application

Examiner

Janssens, Christophe

WRITTEN OPINION**Box No. I Basis of this opinion**

1. This opinion has been established on the basis of the latest set of claims filed before the start of the search.
2. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the application and necessary to the claimed invention, this opinion has been established on the basis of:
 - a. type of material:
 - a sequence listing
 - table(s) related to the sequence listing
 - b. format of material:
 - on paper
 - in electronic form
 - c. time of filing/furnishing:
 - contained in the application as filed.
 - filed together with the application in electronic form.
 - furnished subsequently for the purposes of search.
3. In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.
4. Additional comments:

Box No. V Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty	Yes: Claims	2,5,9,10
	No: Claims	1,3,4,6-8
Inventive step	Yes: Claims	none
	No: Claims	1-10
Industrial applicability	Yes: Claims	1-10
	No: Claims	none

2. Citations and explanations

see separate sheet

Re Item V

**Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability;
citations and explanations supporting such statement**

1 Reference is made to the following documents:

D1: US-A-5 501 798 (AL-SAMADI RIAD A [CA] ET AL) 26 maart 1996

D2: US 2006/150892 A1 (MAYER MATEO J J [NL]) 13 juli 2006

2. The present application does not meet the criteria of patentability, because the subject-matter of claims 1 and 11 is not new.

2.1 The document D1 discloses (the references in parentheses applying to this document):

A method for purifying water comprising the following steps:

- a) supplying the water to be purified, containing a crystal growth inhibitor (stream 8, composed of wastewater stream 4 and anti-scalant);
- b) separating (by means of RO/NF unit 14) the water with the crystal growth inhibitor in a purified water stream (16) and a rest stream (18);
- c) drain off the purified water stream (16);
- d) drain off the other parts of the liquid stream as rest stream (18);
- e) adding a crystalliser (pH adjustment/Chemical oxidant "seed" addition) for forming crystals in the rest stream;
- f) removing the formed crystals from the rest stream (by means of UF/MF Cartridge filter 24);
- g) drain off the purified rest stream (38); and
- h) drain off the formed crystals (32). (see fig.1, col. 4, l. 13- col.5, l. 30 and the example)

The document D1 discloses also an apparatus suitable for executing the method according to claim 1 (fig. 1). The subject-matter of claims 1 and 11 is therefore not new.

3. Dependent claims 2-10 do not contain any features which, in combination with the features of any claim to which they refer, meet the requirements of novelty and/or inventive step. The subject-matter of dependent claims 3, 4, 6, 7 and 8 is explicitly disclosed in D1. Crystal growth inhibitors based on phosphonic acid are conventional.

Lime is a well known alternative for sodium hydroxide in chemical reactions. It is common practice to recycle back crystal growth inhibitor. (see also documents D1 and D2 and the corresponding passages cited in the search report).

4. The invention appears to be more directed towards a method than towards an apparatus.