

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

305 923

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

B01J 20/08 (2006.01)
B01J 20/06 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01)
C01G 23/04 (2006.01)
C01G 45/02 (2006.01)
C01G 45/12 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2014-872**
(22) Přihlášeno: **06.12.2014**
(40) Zveřejněno: **04.05.2016**
(Věstník č. 18/2016)
(47) Uděleno: **23.03.2016**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **04.05.2016**
(Věstník č. 18/2016)

(56) Relevantní dokumenty:
Yoon-Young Chang a kol. 2009, „Removal of As(III) and As(V) by natural and synthetic metal oxides“, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 346(1-3), pp. 202–207.
CZ 20110502 A; CN 10200790 A.

(73) Majitel patentu:
Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum, a. s., Ústí
nad Labem, CZ

(72) Původce:
Dong Nguyen Than, Ph.D., Třešť, CZ
David Kubička, Ph.D., Litvínov, CZ

(74) Zástupce:
Mgr. Ing. Stanislav Babický, Ph.D., Budovatelů
2407, 434 01 Most

(54) Název vynálezu:
**Nanoabsorbent arzenu ve formě As (III) a
As (V), způsob jeho výroby a použití**

(57) Anotace:
Nanoabsorbent arzenu obsahuje amorfni ternární
hydratované oxidy hliníku, titanu, manganu v molárním
poměru 0,5:3:1 až 3:3:1. Koncentrace oxidů
v nanoabsorbentu je až 60 % hmotn., velikost částic 10 až
100 nm, specifický povrch 50 až 100 m²/g.
Nanoabsorbent lze použít pro odstraňování arzenu z vod.
Způsob výroby nanoabsorbentu spočívá v tom, že se
roztoky solí hliníku, titanu a manganu smísí v molárním
poměru Al:Ti:Mn = 0,5:3:0,6 až 3:3:0,6. Pak se smísí
s roztokem manganisté soli. Pak se přidávkem NaOH
upraví pH na 10 až 11. Pak se směs ponechá zrát po dobu
10 až 14 hodin. Pak se tuhá fáze oddělí a suší při teplotě
200 až 250 °C po dobu 11 až 14 hodin. Nanoabsorbent
lze smíchat s roztokem Na₂SiO₃ o koncentraci 25 až 35 %
hmotn. jako granulačním činidlem a granulovat.

CZ 305923 B6

Nanoadsorbent arzenu ve formě As (III) a As (V), způsob jeho výroby a použití

Oblast techniky

5

Vynález se týká nanoadsorbentu arzenu ve formě As (III) a As (V) na bázi amorfních ternárních hydratovaných oxidů hliníku, titanu a manganu, způsobu jeho výroby a použití.

10

Dosavadní stav techniky

Sloučeniny arzenu ve formě As (III) a As (V) mají, např. oproti organickému znečištění vodních zdrojů, významné negativní vlastnosti. Na rozdíl od organického znečištění se samovolně ani řízeně nerozkládají, ale akumulují se v různých místech životního prostředí nebo v různých orgánech či tkáních lidí a živočichů.

15

Patent US 20060091078 A1 je zaměřen na odstraňování arzenu ve formě As (III) a As (V) z vod pomocí shluků či granulí, které jsou na povrchu aktivovány krystalickou strukturou oxidu titaničitého o velikosti částic 1 až 30 nm. Nevýhodou je, že granulovaná forma o obsahu 95 % krystalického oxidu titaničitého je drahá.

20

Výzkumná studie (Gupta, K. & Ghosh, U. C. *Arzenic removal using hydrous nanostructure iron(III)-titanium(IV) binary mixed oxide from aqueous solution*. 2009. Journal of Hazardous Materials, 161, 884-892) je zaměřená na odstraňování arzenu pomocí binárních oxidů. Autoři uvádějí, že tyto materiály mají vysokou účinnost pro odstranění arzenu, As (III) a As (V). Rentgenová difrakční spektra uvedeného materiálu ukazují, že obsahuje magnetit (Fe_3O_4), modifikaci γ $\text{FeO}(\text{OH})$ a krystalickou formu TiO_2 . Velikost částic binárních směsných oxidů se pohybuje v rozmezí 6 až 8 nm. Velikost specifického povrchu autoři uvádějí $77,8 \text{ m}^2/\text{g}$ a adsorpční kapacitu vypočtenou z Langmuirova modelu $14,0 \text{ mg As(V)/g}$. Nevýhodou technologické aplikace je však obtížná separace sorbentu z vodné fáze, protože adsorbent má práškový charakter.

30

Výsledky získané u kompozitních sorbentů obsahujících dva nebo více oxidů kovů (Zhang a kol. 2009, *Adsorption behavior and mechanism of arsenate at Fe-Mn binary oxide/water interface* Journal of Hazardous Materials 168(2-3), 820-825, Gupta a kol 2009, *Sorption Characteristics of Arzenic(V) for Removal from Water Using Agglomerated Nanostructure Iron(III) Zirconium(IV) Bimetal Mixed Oxide*, Journal of Chemical & Engineering Data 54(8), 2222-2228 a Kulshreshtha a kol. 1996, *Synergistic effects during CO oxidation over mixed oxides. Study of ($\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2$) and ($\text{Mn}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2$) systems*, Catalysis Letters 37(3-4), 181-185) ukázaly, že směsné oxidy jsou aktivnější než jednotlivé oxidy díky synergickému efektu mezi kovy v heterogenních směsných oxidech.

40

Oxidy nebo hydroxidy hliníku, titanu a manganu jsou také široce využívány jako důležité adsorbenty v inženýrských systémech pro čištění vod k odstraňování znečišťujících látek díky nízkým nákladům a šetrnosti k životnímu prostředí (Nishimura a Umetsu 2001, *Oxidative precipitation of arzenic(III) with manganese(II) and iron(II) in dilute acidic solution by ozone* Hydrometallurgy 62(2), 83-92; Lenoble a spol. 2004, *As(V) retention and As(III) simultaneous oxidation and removal on a MnO_2 -loaded polystyrene resin*, Science of The Total Environment 326(1-3), 197-207; Orolínová a Mockovciaková 2009, *Structural study of bentonite/iron oxide composites*, Materials Chemistry and Physics 114(2-3), 956-961). Nevýhodou je, že jednotlivé oxidy mají nízké adsorpční kapacity. Další nevýhodou je, že nosiče na bázi oxidů a hydroxidů hliníku sice adsorbují dobře As (III), ale mnohem hůře As (V). Navíc nemají schopnost oxidovat/redukovat As (III) $\leftrightarrow$ As (V).

50

V České republice se v technologickém uspořádání používá jediný průmyslově vyráběný a dovážený sorbent GEH 102, což je granulovaný hydroxid železa, specificky vyvinutý pro selektivní

55

adsorpci těžkých kovů, především arzenu z vod. Jeho specifický povrch je 220 m²/g. Nevýhodou tohoto sorbentu je, že jeho velikost částic je 0,3 až 2,0 mm.

- 5 Výše uvedené nevýhody alespoň z části odstraňuje nanoadsorbent arzenu ve formě As (III) a As (V), způsob jeho výroby a použití podle vynálezu.

Podstata vynálezu

- 10 Nanoadsorbent arzenu ve formě As (III) a As (V) je charakterizován tím, že obsahuje amorfni ternární hydratované oxidy hliníku, titanu a manganu v molárním poměru Al : Ti : Mn = 0,5 : 3 : 1 až 3 : 3 : 1.

- 15 Výhodný nanoadsorbent arzenu ve formě As (III) a As (V) je charakterizován tím, že amorfni ternární hydratované oxidy hliníku, titanu a manganu jsou sloučeninou alespoň jedné amorfni formy hydratovaného oxidu hlinitého vybrané ze skupiny zahrnující Al(OH)₃ a AlOOH, alespoň jedné formy oxidu titaničitého vybrané ze skupiny zahrnující TiO₂·yH₂O a TiO(OH)₂ a oxidu manganicitého.

- 20 Další výhodný nanoadsorbent arzenu ve formě As (III) a As (V) je charakterizován tím, že velikost částic amorfni ternárních hydratovaných oxidů hliníku, titanu a manganu je 10 až 100 nm a velikost specifického povrchu je 50 až 100 m²/g.

- 25 Další výhodný nanoadsorbent arzenu ve formě As (III) a As (V) je charakterizován tím, že amorfni ternární hydratované oxidy hliníku, titanu a manganu jsou na nosiči, přičemž jejich koncentrace v nanoadsorbentu je až 60 % hmotn.

- 30 Další výhodný nanoadsorbent arzenu ve formě As (III) a As (V) je charakterizován tím, že nosičem je alespoň jedna látka vybraná ze skupiny zahrnující práškové nosiče zahrnující montmorillonit, laterit, aktivní uhlí, zeolit, kaolín, kal z výroby hliníku a popílek a granulované nosiče zahrnující křemelinu, laterit, aktivní uhlí, porcelánová zrna, hrnčířskou hlínu, pemzu, vápenec, jíl, manganicitý písek, antracit, zeolit, kaolín a magnetit.

- 35 Další výhodný nanoadsorbent arzenu ve formě As (III) a As (V) je charakterizován tím, že je granulovaný.

- 40 Způsob výroby nanoadsorbentu arzenu ve formě As (III) a As (V) je charakterizován tím, že se roztoky solí hliníku (Al³⁺), titanu (Ti⁴⁺) a manganu (Mn²⁺) smísí v molárním poměru Al : Ti : Mn = 0,5 : 3 : 0,6 až 3 : 3 : 0,6, pak se vzniklý meziprodukt alespoň smísí s roztokem soli manganu (Mn⁷⁺) v molárním poměru Al : Ti : Mn = 0,5 : 3 : 1 až 3 : 3 : 1, pak se přidavkem NaOH upraví pH směsi na hodnotu 10 až 11, pak se směs ponechá zrát po dobu 10 až 14 hodin, pak se tuhá fáze oddělí a suší při teplotě 200 až 250 °C po dobu 10 až 14 hodin.

- 45 Výhodný způsob výroby nanoadsorbentu arzenu ve formě As (III) a As (V) je charakterizován tím, že se meziprodukt smísí alespoň s jedním nosičem vybraným ze skupiny práškových nosičů zahrnující montmorillonit, laterit, aktivní uhlí, zeolit, kaolín, kal z výroby hliníku a popílek.

- 50 Výhodný způsob výroby nanoadsorbentu arzenu ve formě As (III) a As (V) je charakterizován tím, že se alespoň jedna látka vybraná ze skupiny zahrnující meziprodukt a nanoadsorbent arzenu ve formě As (III) a As (V) smíchá s roztokem metakřemičitanu sodného o koncentraci 25 až 35 % hmotn. jako granulacním činidlem a pak se granuluje.

- 55 Použití nanoadsorbentu arzenu ve formě As (III) a As (V) pro odstraňování arzenu ve formě As (III) a As (V) z vody.

Základními komponenty nanoadsorbentu arzenu ve formě As (III) a As (V) podle vynálezu jsou amorfni ternární hydratované oxidy hliníku, titanu a manganu.

Problém separace sorbentu je alespoň z části odstraněn nanosením vrstvy amorfni ternárních hydratovaných oxidů hliníku, titanu a manganu na nosič, kterým může být křemelina, montmorillonit, laterit, dále granulované nebo práškové aktivní uhlí, křemenný písek, porcelánová zrna, hrnčířská hlína, pemza, vápenec, granulovaný jíl, manganičitý písek, antracit, zeolit, kaolín, červené bahno (kal z výroby hliníku), popílek a magnetický Fe_3O_4 (magnetit), který může být využit i pro magnetickou separaci použitého nanoadsorbentu arzenu ve formě As (III) a As (V) podle vynálezu.

Adsorpční kapacita nosičů na bázi oxidů a hydroxidů hliníku v kombinaci s oxidem titaničitým se zvýší, avšak nedosahuje ani tak požadovaných hodnot. Dalšího zlepšení je dosaženo v kombinaci s třetím oxidem, MnO_2 , který plní funkci oxidantu a zvyšuje významně adsorpční kapacitu nanoadsorbentu arzenu ve formě As (III) a As (V) podle vynálezu pro As (III) i As (V).

Nanoadsorbent arzenu ve formě As (III) a As (V) podle vynálezu vykazuje vyšší adsorpční kapacitu způsobenou vyšší afinitou k arzeničnanům a větším povrchem ternárních hydratovaných oxidů hliníku, titanu a manganu v porovnání s krystalickou formou jednotlivých komponent $\text{Al}(\text{OH})_3$, AlOOH , TiO_2 , $\text{TiO}(\text{OH})_2$, MnO_2 a samotných binárních oxidů hliníku a manganu, titanu a manganu a také hliníku a titanu.

K přípravě roztoků solí se používají hlinité soli, např. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, AlCl_3 , titaničité soli nebo roztok, např. TiCl_4 , $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{TiO}[\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3]_2$ nebo $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, soli manganu, např. MnCl_2 , MnSO_4 , roztok Na_2SiO_3 a roztok zásady, např. NaOH , NH_4OH , KOH a Na_2CO_3 .

Nanoadsorbent arzenu ve formě As (III) a As (V) podle vynálezu má na povrchu tenkou, mechanicky pevnou vrstvu amorfni ternárních hydratovaných oxidů hliníku, titanu a manganu nanosenou na nosiči, např. křemelině, montmorillonitu či magnetitu Fe_3O_4 . Velikost částic nanoadsorbentu arzenu ve formě As (III) a As (V) podle vynálezu odpovídá potřebám technologických aplikací při úpravě pitné vody. V některých uskutečněních vykazuje nanoadsorbent arzenu ve formě As (III) a As (V) podle vynálezu magnetické vlastnosti. Lze ho tedy použít v dosavadních zařízeních (filtrech) za účelem odstraňování sloučenin arzenu z vod. Vykazuje výborné adsorpční vlastnosti, jeho kapacita pro odstranění arzenitanů je 202,7 mg/g a arzeničnanů 146,7 mg/g.

Způsob výroby nanoadsorbentu arzenu ve formě As (III) a As (V) podle vynálezu může být realizován v dosavadních chemických reaktorech či zařízeních.

Nanoadsorbent arzenu ve formě As (III) a As (V) podle vynálezu může být použit ve vodárenských, úpravárenských a čistírenských technologických zařízeních pro odstraňování arzenitanů a arzeničnanů z vod. Nanoadsorbent arzenu ve formě As (III) a As (V) podle vynálezu může být použit pro odstraňování toxických sloučenin arzenu ve formě arzenitanů a arzeničnanů, které se vyskytují v anaerobním a aerobním vodním prostředí.

Nanoadsorbent arzenu ve formě As (III) a As (V) podle vynálezu je finančně dostupný.

Příklady uskutečnění vynálezu

50 Příklad 1

- a) Způsob výroby práškového nanoadsorbentu arzenu ve formě As (III) a As (V) obsahujícího amorfni ternární hydratované oxidy hliníku, titanu a manganu v molárním poměru $\text{Al} : \text{Ti} : \text{Mn} = 1,5 : 3 : 1$:

V rotačním reaktoru se připraví 200 ml roztoku obsahujícího 0,09 mol/l $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, 0,0675 mol/l $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ a 0,027 mol/l MnSO_4 . V počáteční fázi intenzivního míchání roztoku tří solí se rychle přidá 135 ml roztok KMnO_4 o koncentraci 0,018 mol/l a následně pak 135 ml roztoku NaOH o koncentraci 6 mol/l, čímž se dosáhne pH v intervalu 10 až 11. Následně se směs míchá po dobu 30 minut a pak se nechá zrát po dobu 12 hodin při laboratorní teplotě. Nakonec se suspenze odvodní, zfiltruje a suší po dobu 12 hodin při teplotě 200 až 250 °C.

- b) Způsob výroby granulovaného nanoadsorbentu arzenu ve formě As (III) a As (V) obsahujícího amorfní ternární hydratované oxidy hliníku, titanu a manganu v molárním poměru Al : Ti : Mn = 1,5 : 3 : 1:

Granulovaný nanoadsorbent arzenu ve formě As (III) a As (V) se vyrábí tak, že se nanoadsorbent získaný způsobem uvedeným v odstavci a) smíchá s roztokem metakřemičitanu sodného (Na_2SiO_3) o koncentraci 30 % hmotn. jako granulacním činidlem. Následně se vzniklá vlhká směs granuluje za kontroly průměrné velikosti částic. Granulovaný nanoadsorbent arzenu ve formě As (III) a As (V) se pak suší po dobu 12 hodin při teplotě 100 °C.

- c) Nanoadsorbent arzenu ve formě As (III) a As (V) obsahující amorfní ternární hydratované oxidy hliníku, titanu a manganu v molárním poměru Al : Ti : Mn = 1,5 : 3 : 1:

Charakteristika nanoadsorbentu arzenu ve formě As (III) a As (V) a jeho vlastnosti jsou uvedeny v tabulkách 1 a 2. Tabulka 1 uvádí základní fyzikálně-chemické vlastnosti nanoadsorbentu arzenu ve formě As (III) a As (V) a v tabulce 2 je uvedena jeho adsorpční kapacita. Jak je z tabulky 2 zřejmé, nanoadsorbent arzenu ve formě As (III) a As (V) má vyšší adsorpční kapacitu pro arzenitany - As (III) než pro arzeničnany - As (V).

Tab. 1. Fyzikálně-chemické vlastnosti nanoadsorbentu arzenu ve formě As (III) a As (V)

Ukazatel	Hodnota
Specifický povrch (m^2/g)	71
Objem pórů (cm^3/g)	0,329
Velikost částic (nm)	25 až 50
pH nulového bodu náboje	3,45
OH hustota (OH/nm^2)	163
Koncentrace povrchových hydroxylů (OH/g)	$125,39 \times 10^{20}$

Tab. 2. Adsorpční kapacita nanoadsorbentu arzenu ve formě As (III) a As (V)

Forma arzenu	Adsorpční kapacita (mg/g)
As(III)	202,7
As(V)	146,7

- d) Použití nanoadsorbentu arzenu ve formě As (III) a As (V), obsahujícího amorfní ternární hydratované oxidy hliníku, titanu a manganu v molárním poměru Al : Ti : Mn = 1,5 : 3 : 1, v míchaném reaktoru s usazovací nádrží:

Nanoadsorbent arzenu ve formě As (III) a As (V) může být použit při čištění či úpravě vod kontaminovaných arzenem ve formě As (III) a As (V) v míchaném reaktoru, kam se za stálého míchání přivádí voda kontaminovaná arzenem ve formě As (III) a As (V) i nanoadsorbent arzenu ve

formě As (III) a As (V). Homogenizovaná směs přepadá z reaktoru do usazovací nádrže, kde dochází k sedimentaci použitého nanoadsorbentu arzenu ve formě As (III) a As (V). Upravená voda zbavená arzenem ve formě As (III) a As (V) se odvádí z hladiny usazovací nádrže. Nanoadsorbent arzenu ve formě As (III) a As (V) lze použít opakovaně.

e) Použití granulovaného nanoadsorbentu arzenu ve formě As (III) a As (V), obsahujícího amorfnní ternární hydratované oxidy hliníku, titanu a manganu v molárním poměru Al : Ti : Mn = 1,5 : 3 : 1, v adsorpční filtrační koloně:

Granulovaný nanoadsorbent arzenu ve formě As (III) a As (V) může být použit při čištění či úpravě vod kontaminovaných arzenem ve formě As (III) a As (V) v adsorpční filtrační koloně naplněné granulovaným nanoadsorbentem arzenu ve formě As (III) a As (V). Použití nanoadsorbentu arzenu ve formě As (III) a As (V) je vhodné jak pro úpravu pitné vody, tak pro čištění odpadních vod.

Příklad 2

a) Způsob výroby práškového nanoadsorbentu arzenu ve formě As (III) a As (V), obsahujícího amorfnní ternární hydratované oxidy hliníku, titanu a manganu v molárním poměru Al : Ti : Mn = 2 : 3 : 1, na nosiči zeolitu:

V rotačním reaktoru se připraví 2000 ml roztoku obsahujícího 0,12 mol/l $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, 0,0675 mol/l $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ a 0,027 mol/l MnSO_4 . Následně se přidá 500 g zeolitu o velikosti částic 2 až 10 μm . Pak se směs míchá po dobu 5 minut. Poté se po dobu 6 hodin výsledná směs ponechá v klidu, aby částice Al^{3+} , Ti^{4+} a Mn^{2+} pronikly do pórů zeolitu. Pak se směs rychle, intenzivně míchá, přičemž ihned na počátku intenzivního míchání se rychle ke směsi přidá 130 ml roztoku KMnO_4 o koncentraci 0,018 mol/l a následně 130 ml roztoku NaOH o koncentraci 6 mol/l, čímž se dosáhne pH v intervalu 10 až 11. Následně se směs míchá po dobu 30 minut a pak se nechá zrát po dobu 12 hodin při laboratorní teplotě. Nakonec se suspenze odvodní, zfiltruje a suší po dobu 12 hodin při teplotě 200 až 250 °C.

b) Práškový nanoadsorbent arzenu ve formě As (III) a As (V), obsahující amorfnní hydratované oxidy hliníku, titanu a manganu v molárním poměru Al : Ti : Mn = 2 : 3 : 1, na nosiči zeolitu:

Práškový nanoadsorbent arzenu ve formě As (III) a As (V) na nosiči zeolitu obsahuje amorfnní ternární hydratované oxidy hliníku, titanu a manganu (aktivní složky o koncentraci maximálně 25 % hmotn.) Obsah vlhkosti v získaném nanoadsorbentu ve formě As (III) a As (V) na nosiči zeolitu je menší než 10 % hmotn.

Tab. 3. Specifický povrch a adsorpční kapacita nanoadsorbentu arzenu ve formě As (III) a As (V) na zeolitu obsahujícího 3 % hmotn. aktivních složek

Ukazatel	Hodnota
Velikost částic (μm)	25 až 50
Specifický povrch (m^2/g)	59,2
Adsorpční kapacita (mg As(III)/g)	9,1
Adsorpční kapacita (mg As(V)/g)	8,0

c) Způsob výroby granulovaného nanoadsorbentu arzenu ve formě As (III) a As (V), obsahujícího amorfnní ternární hydratované oxidy hliníku, titanu a manganu v molárním poměru

Al : Ti : Mn = 2 : 3 : 1, na nosiči zeolitu:

Granulovaný nanoadsorbent ve formě As (III) a As (V) na nosiči zeolitu se vyrobí tak, že se nanoadsorbent ve formě As (III) a As (V) na nosiči zeolitu získaný způsobem uvedeným v odstavci a) smíchá s roztokem metakřemičitanu sodného (Na_2SiO_3) o koncentraci 30 % hmotn. jako granulacním činidlem. Následně se vzniklá vlhká směs granuluje za kontroly průměrné velikosti částic. Granulovaný nanoadsorbent arzenu ve formě As (III) a As (V) na nosiči zeolitu se pak suší po dobu 12 hodin při teplotě 100 °C.

d) Použití nanoadsorbentu arzenu ve formě As (III) a As (V), obsahujícího amorfnní ternární hydratované oxidy hliníku, titanu a manganu v molárním poměru Al : Ti : Mn = 2 : 3 : 1, na nosiči zeolitu:

Použití nanoadsorbentu arzenu ve formě As (III) a As (V) na nosiči zeolitu je shodné s použitím nanoadsorbentu arzenu ve formě As (III) a As (V) uvedeným v příkladu 1 odstavcích d) a e).

e) Použití granulovaného nanoadsorbentu arzenu ve formě As (III) a As (V), obsahujícího amorfnní ternární hydratované oxidy hliníku, titanu a manganu v molárním poměru Al : Ti : Mn = 2 : 3 : 1, na nosiči zeolitu:

Použití granulovaného nanoadsorbentu arzenu ve formě As (III) a As (V) na nosiči zeolitu je shodné s použitím granulovaného nanoadsorbentu arzenu ve formě As (III) a As (V) uvedenými v příkladu 1 v odstavcích d) a e).

Příklad 3

a) Způsob výroby práškového nanoadsorbentu arzenu ve formě As (III) a As (V), obsahujícího amorfnní ternární hydratované oxidy hliníku, titanu a manganu v molárním poměru Al : Ti : Mn = 1,5 : 3 : 1, na nosiči magnetitu:

V rotačním reaktoru se připraví 2000 ml roztoku obsahujícího 0,036 mol/l $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, 0,027 mol/l $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ a 0,01 mol/l MnSO_4 . Následně se přidá 200 g magnetitu o velikosti částic 10 až 50 nm a pak se směs míchá po dobu 5 minut. Poté se po dobu 30 minut výsledná směs míchá, aby se magnetitový prášek a částice Al^{3+} , Ti^{4+} a Mn^{2+} dostaly do těsného kontaktu. Pak se směsí rychle, intenzivně míchá, přičemž ihned na počátku intenzivního míchání se rychle ke směsi přidá 135 ml roztoku KMnO_4 o koncentraci 0,018 mol/l a následně pak 135 ml roztoku NaOH o koncentraci 6 mol/l, čímž se dosáhne pH v intervalu 10 až 11. Pak se směs míchá po dobu 30 minut a pak se nechá zrát po dobu 12 hodin při laboratorní teplotě. Nakonec se suspenze odvodní, zfiltruje a suší po dobu 12 hodin při teplotě 80 °C.

b) Práškový nanoadsorbent arzenu ve formě As (III) a As (V), obsahující amorfnní ternární hydratované oxidy hliníku, titanu a manganu v molárním poměru Al : Ti : Mn = 1,5 : 3 : 1, na nosiči magnetitu:

Práškový nanoadsorbent arzenu ve formě As (III) a As (V) na nosiči magnetitu obsahuje amorfnní ternární hydratované oxidy hliníku, titanu a manganu o koncentraci maximálně 50 % hmotn.

c) Použití nanoadsorbentu arzenu ve formě As (III) a As (V), obsahující amorfnní ternární hydratované oxidy hliníku, titanu a manganu v molárním poměru Al : Ti : Mn = 1,5 : 3 : 1, na nosiči magnetitu

Práškový nanoadsorbent arzenu ve formě As (III) a As (V) na nosiči magnetitu může být použit při čištění či úpravě vod v uspořádání, při němž se voda kontaminovaná arzenem ve formě As (III) a As (V) přivádí do reaktoru, kam se za stálého míchání přivádí i nanoadsorbent. Homogeni-

zovaná směs se odvádí do magnetického separátoru, kde dochází k magnetické separaci použitého nanoadsorbentu arzenu ve formě As (III) a As (V) na nosiči magnetitu od vyčištěné vody. Nanoadsorbent arzenu ve formě As (III) a As (V) na nosiči magnetitu lze použít opakovaně. Upravená voda zbavená arzenem ve formě As (III) a As (V) se odvádí ze dna magnetického separátoru. Použití nanoadsorbentu arzenu ve formě As (III) a As (V) na nosiči magnetitu pro odstraňování arzenu ve formě As (III) a As (V) z vod je vhodné jak pro úpravu pitné vody, tak pro čištění odpadních vod.

Příklad 4

- a) Způsob výroby granulovaného nanoadsorbentu arzenu ve formě As (III) a As (V), obsahující amorfní ternární hydratované oxidy hliníku, titanu a manganu v molárním poměru Al : Ti : Mn = 3 : 3 : 1, na nosiči křemelině:

V rotačním reaktoru se připraví 2000 ml roztoku obsahujícího 0,18 mol/l $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, 0,135 mol/l $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a 0,027 mol/l MnSO_4 . Následně se přidá 550 g granulované křemeliny (D) o velikosti částic 1 až 2 mm a směs se míchá po dobu 5 minut. Poté se výsledná směs ponechá v klidu po dobu 6 hodin, aby částice Al^{3+} a Ti^{4+} a Mn^{2+} pronikly do pórů křemeliny. Pak se směs rychle, intenzivně míchá, přičemž ihned na počátku intenzivního míchání se rychle ke směsi přidá 135 ml roztoku KMnO_4 o koncentraci 0,018 mol/l a následně pak 135 ml roztoku NaOH o koncentraci 6 mol/l, čímž se dosáhne pH v intervalu 10 až 11. Pak se směs míchá po dobu 30 minut a pak se nechá zrát po dobu 12 hodin při laboratorní teplotě. Nakonec se suspenze odvodní, zfiltruje a suší po dobu 12 hodin při teplotě až 250 °C.

- b) Granulovaný nanoadsorbent arzenu ve formě As (III) a As (V), obsahující amorfní ternární hydratované oxidy hliníku, titanu a manganu v molárním poměru Al : Ti : Mn = 3 : 3 : 1, na nosiči křemelině:

Granulovaný nanoadsorbent arzenu ve formě As (III) a As (V) na nosiči křemelině obsahuje amorfní ternární hydratované oxidy hliníku, titanu a manganu o koncentraci maximálně 10 % hmotn. Obsah vlhkosti v získaném nanoadsorbentu arzenu ve formě As (III) a As (V) na nosiči křemelině je menší než 10 % hmotn.

Tab. 4. Specifický povrch a adsorpční kapacita nanoadsorbentu arzenu ve formě As (III) a As (V) na nosiči křemelině obsahujícího 3 % hmotn. aktivních složek.

Ukazatel	Hodnota
Velikost částic	0,5 až 1,5 mm
Specifický povrch (m^2/g)	74,7
Adsorpční kapacita (mg As(III)/g)	7,6
Adsorpční kapacita (mg As(V)/g)	6,0

- c) Způsob výroby granulovaného nanoadsorbentu arzenu ve formě As (III) a As (V) na jiných nosičích:

Podobně jako v příkladu 2 se připraví i granulovaný nanoadsorbent arzenu ve formě As (III) a As (V), pouze s tím rozdílem, že nosičem je granulovaný laterit, granulové aktivní uhlí, křemičitý písek, porcelánová zrna, granulovaná hrnčířská hlína, pemza, vápenec, granulovaný jíl, zeolit, kaolín a mangančitý písek nebo antracit.

Průmyslová využitelnost

Způsob výroby nanoadsorbentu arzeny ve formě As (III) a As (V) podle vynálezu je průmyslově využitelný při výrobě nanosorbentů. Nanoadsorbent arzeny ve formě As (III) a As (V) je průmyslově využitelný k odstraňování arzeny ve formě As (III) a As (V) pro úpravu pitné vody a pro čištění odpadní a průmyslových vod.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Nanoadsorbent arzeny ve formě As (III) a As (V), **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že obsahuje amorfnní ternární hydratované oxidy hliníku, titanu a manganu v molárním poměru Al : Ti : Mn = 0,5 : 3 : 1 až 3 : 3 : 1.
2. Nanoadsorbent podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že amorfnní ternární hydratované oxidy hliníku, titanu a manganu jsou sloučeninou alespoň jedné amorfnní formy hydratovaného oxidu hlinitého vybrané ze skupiny zahrnující $\text{Al}(\text{OH})_3$ a AlOOH , alespoň jedné formy oxidu titaničitého vybrané ze skupiny zahrnující $\text{TiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ a $\text{TiO}(\text{OH})_2$ a oxidu manganičitého.
3. Nanoadsorbent podle některého z nároků 1 nebo 2, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že velikost částic amorfnních ternárních hydratovaných oxidů hliníku, titanu a manganu je 10 až 100 nm a velikost specifického povrchu je 50 až 100 m^2/g .
4. Nanoadsorbent podle některého z nároků 1 až 3, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že amorfnní ternární hydratované oxidy hliníku, titanu a manganu jsou na nosiči, přičemž jejich koncentrace v nanoadsorbentu je až 60 % hmotn.
5. Nanoadsorbent podle nároku 4, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že nosičem je alespoň jedna látka vybraná ze skupiny zahrnující práškové nosiče zahrnující montmorillonit, laterit, aktivní uhlí, zeolit, kaolín, kal z výroby hliníku a popílek a granulované nosiče zahrnující křemelinu, laterit, aktivní uhlí, porcelánová zrna, hrnčířskou hlínu, pemzu, vápenec, jíl, manganičitý písek, antracit, zeolit, kaolín a magnetit.
6. Nanoadsorbent podle některého z nároků 1 až 5, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že je granulovaný.
7. Způsob výroby nanoadsorbentu arzeny ve formě As (III) a As (V) podle některého z nároků 1 až 3, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se roztoky solí hliníku (Al^{3+}), titanu (Ti^{4+}) a manganu (Mn^{2+}) smísí v molárním poměru Al : Ti : Mn = 0,5 : 3 : 0,6 až 3 : 3 : 0,6, pak se vzniklý meziprodukt alespoň smísí s roztokem soli manganu (Mn^{7+}) v molárním poměru Al : Ti : Mn = 0,5 : 3 : 1 až 3 : 3 : 1, pak se přidavkem NaOH upraví pH směsi na hodnotu 10 až 11, pak se směs ponechá zrát po dobu 10 až 14 hodin, pak se tuhá fáze oddělí a suší při teplotě 200 až 250 °C po dobu 10 až 14 hodin.
8. Způsob výroby podle nároku 7 nanoadsorbentu podle některého z nároků 4 a 5, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se meziprodukt smísí alespoň s jedním nosičem vybraným ze skupiny práškových nosičů zahrnující montmorillonit, laterit, aktivní uhlí, zeolit, kaolín, kal z výroby hliníku a popílek.
9. Způsob výroby podle některého z nároků 7 až 8 nanoadsorbentu podle nároku 6, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se alespoň jedna látka vybraná ze skupiny zahrnující meziprodukt a nanoadsorbent ve formě As (III) a As (V) smíchá s roztokem metakřemičitanu sodného o koncen-

traci 25 až 35 % hmotn. jako granulačním činidlem a pak se granuluje.

10. Použití nanoadsorbentu arzenu ve formě As (III) a As (V) podle některého z nároků 1 až 6 pro odstraňování arzenu ve formě As (III) a As (V) z vod.

5

10

Konec dokumentu
