

Οργανισμός
Βιομηχανικής
Ιδιοκτησίας (ΟΒΙ)



(21) Αριθμός αίτησης:

GR 20160100378

(12)

ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΥΡΕΣΙΤΕΧΝΙΑΣ (B)

(47) Ημ/νία Δημοσίευσης: 20.11.2017

(11) Αριθμός Χορήγησης: 1009164

(22) Ημ/νία Κατάθεσης: 13.07.2016

(51) Διεθνής Ταξινόμηση (Int. Cl.):

C01G 49/00 (2017.01)

B01J 20/28 (2017.01)

B01J 20/06 (2017.01)

C02F 1/28 (2017.01)

(45) Ημ/νία Δημοσίευσης της Χορήγησης:
05.02.2018 ΕΔΒΙ 11/2017

(71) Αρχικός (οί) Καταθέτης (ες):

ΛΟΥΦΑΚΗΣ ΑΝΩΝΥΜΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΑΙ ΕΜΠΟΡΙΚΗ
ΕΤΑΙΡΕΙΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ; ΒΙ.ΠΕ.Θ. Σίνδου,
Είσοδος Δ' ΤΘ 1247, 57022 ΒΙ.ΠΕ.Θ. (ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ) -
GR.

(72) Εφευρέτης (ες):

ΜΗΤΡΑΚΑΣ ΜΑΝΑΣΣΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΥ; , GR. ΣΥΜΕΩΝΙΔΗΣ
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΘΕΟΦΙΛΟΥ; , GR. ΣΤΑΥΡΟΠΟΥΛΟΣ
ΓΕΩΡΓΙΟΣ; , GR. ΚΟΚΚΙΝΟΣ ΕΥΓΕΝΙΟΣ; , GR.
ΚΕΛΛΑΡΤΖΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ; , GR. ΚΟΥΚΙΩΤΗΣ ΧΡΗΣΤΟΣ; ,
GR.

(73) Δικαιούχος (οί):

INNOVATIVE FILTER MEDIA TECHNOLOGY ΙΔΙΩΤΙΚΗ
ΚΕΦΑΛΑΙΟΥΧΙΚΗ ΕΤΑΙΡΕΙΑ με δ.τ. "INFIMET Ι.Κ.Ε."; ΒΙ.ΠΕ.
Σίνδου, Τ.Θ.1247, Ο.Τ. 41, 57022 ΒΙ.ΠΕ.Θ. (ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ)
- GR.

(74) Πληρεξούσιος:

ΠΑΝΑΓΙΩΤΙΔΟΥ ΕΥΦΗΜΙΑ ΜΙΧΑΗΛ; Αριστοτέλους 3, 54624
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ (ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ).

(54) Τίτλος (Ελληνικά)

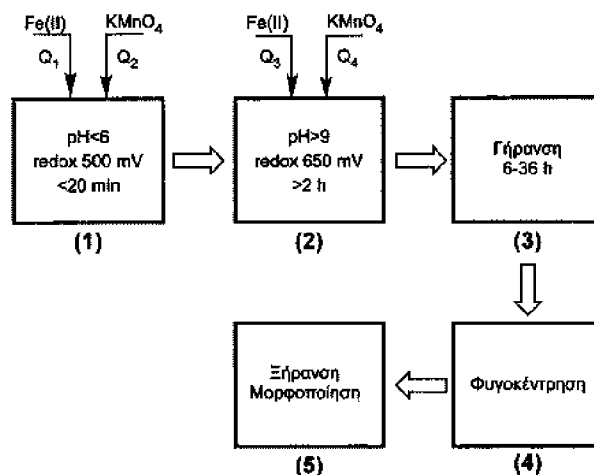
ΜΕΘΟΔΟΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΑΡΝΗΤΙΚΑ ΦΟΡΤΙΣΜΕΝΟΥ ΦΕΡΟΞΙΤΗ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΓΙΑ ΕΚΛΕΚΤΙΚΗ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ ΑΠΟ
ΤΟ ΝΕΡΟ

(54) Τίτλος (Αγγλικά)

METHOD OF PRODUCING A NEGATIVELY CHARGED MANGANESE FEROXYHITE FOR SELECTIVE REMOVAL OF MERCURY FROM
WATER, COMBUSTION FLUE GASES AND NATURAL GAS

(57) Περίληψη

Η παρούσα εφεύρεση αναφέρεται στη μέθοδο σύνθεσης ενός προσροφητικού υλικού, που αποτελείται από μια φάση φεροξίτη τετρασθενούς μαγγανίου ($\delta\text{-Fe}(1-x)\text{Mn}x\text{OOH}$) με αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια κόκκων, στο οποίο ένα ποσοστό σιδήρου έχει ισόμορφα υποκατασταθεί από άτομα μαγγανίου σε ποσοστό 0,05-25 %. Η παραγωγή του γίνεται σε δύο εν σειρά αντιδραστήρες συνεχούς ροής, που στον πρώτο αντιδραστήρα επικρατούν όξινες συνθήκες (pH 5-6) και στον δεύτερο αντιδραστήρα ήπια αλκαλικές συνθήκες (pH 9-10) και υψηλό δυναμικό οξειδοαναγωγής (600-700 mV). Το υλικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την συγκράτηση υδραργύρου, καθώς, επίσης, και άλλων βαρέων μετάλλων τόσο από το νερό όσο και από θερμό αέριο ρεύμα. Ειδικότερα, η προσροφητική ικανότητα καθορίζεται από το μέγεθος του επιφανειακού αρνητικού φορτίου και το ισοηλεκτρικό σημείο, που μπορούν να ρυθμιστούν από τις παραμέτρους της διαδικασίας σύνθεσης.



ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ

Μέθοδος σύνθεσης αρνητικά φορτισμένου φεροζίτη μαγγανίου για εκλεκτική απομάκρυνση υδραργύρου από το νερό

Η εφεύρεση ανήκει στο πεδίο της χημικής μηχανικής και συγκεκριμένα στην 5 τεχνολογία καθαρισμού του νερού με τη βοήθεια στερεών προσροφητικών. Τα στερεά προσροφητικά χρησιμοποιούνται στην ισχύουσα στάθμη της τεχνικής ως πληρωτικά μέσα σε κλίνη για την απομάκρυνση με προσρόφηση από το πόσιμο νερό ή τα απόβλητα κατιόντων βαρέων μετάλλων και ειδικότερα του υδραργύρου.

Η ρύπανση από υδράργυρο θεωρείται ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά 10 προβλήματα λόγω της ευκινησίας που εμφανίζει στα διάφορα στάδια του κύκλου του στη φύση και της διαπιστωμένης πολύ υψηλής τοξικότητας. Η έκθεση του ανθρώπου στον υδράργυρο μπορεί να είναι ιδιαίτερα επιβλαβής ανάλογα με τη προσληφθείσα δόση, τη χημική μορφή του υδραργύρου, τη συνεργιστική δράση με άλλους τοξικούς παράγοντες και την κατάσταση της υγείας του. Συγκεκριμένα, 15 οι κυριότερες επιπτώσεις που παρατηρούνται είναι η χρόνια δηλητηρίαση, διάφορα αναπαραγωγικά, γενετικά, νευρολογικά και ψυχιατρικά προβλήματα, καθώς επίσης και παρενέργειες στα νεφρά, το αίμα, τα ούρα και τα άκρα. Με βάση τις ανησυχίες για την ανθρώπινη υγεία από την πρόσληψη υδραργύρου από το πόσιμο νερό, ήδη από το 1971 έχει προταθεί από τον Παγκόσμιο 20 Οργανισμό Υγείας και σταδιακά εφαρμοστεί παγκοσμίως ως όριο ποσιμότητας η συγκέντρωση 0,001 mg/L συνολικού υδραργύρου.

Η παρουσία του υδραργύρου στον αέρα, το νερό και το έδαφος σχετίζεται τόσο με φυσικές όσο και ανθρωπογενείς διεργασίες και δραστηριότητες. Ειδικότερα, 25 στις φυσικές διεργασίες περιλαμβάνονται η έκπλυση στο νερό πετρωμάτων με ορυκτά που περιέχουν υδράργυρο και η εκπομπή στον αέρα διαμέσου ηφαιστειακής ή γεωθερμικής δραστηριότητας. Οι κυριότερες ανθρωπογενείς εκπομπές προέρχονται από την καύση ορυκτών καυσίμων, τη μεταλλουργία, την εξόρυξη χρυσού, την αποτέφρωση αποβλήτων, καθώς επίσης από την παραγωγή τσιμέντου, καυστικής σόδας, χαρτιού και χρωμάτων. Ανάλογα με την 30 οξύτητα, το δυναμικό οξειδοαναγωγής και τη συγκέντρωση άλλων ανιόντων, ο υδράργυρος εμφανίζεται ως δισθενής στα φυσικά νερά σε τρεις μορφές: Hg^{2+} , $HgOH^+$ και $Hg(OH)_2$. Ωστόσο, στις συνήθεις τιμές pH 6-8 η μοναδική μορφή που συναντάται είναι το υδροξείδιο $Hg(OH)_2$.

- Οι διεργασίες απομάκρυνσης και δέσμευσης του υδραργύρου μπορούν να ταξινομηθούν σε αυτές που απευθύνονται σε καθαρισμό υδάτων (κυρίως αποβλήτων) και εστιάζονται στις ιοντικές μορφές του υδραργύρου και σε εκείνες που εφαρμόζονται για καθαρισμό από αέρια φάση και εστιάζονται συνήθως στην
- 5 πτητική μεταλλική μορφή (Hg^0). Μια σειρά από μεθόδους για την απομάκρυνση υδραργύρου όπως είναι η φυτο-απορρόφηση, η βιο-προσρόφηση, οι τεχνητοί υγρότοποι και η ιζηματοποίηση δεν μπορούν να εφαρμοσθούν στην επεξεργασία νερού που προορίζεται για πόσιμο, εξαιτίας της αδυναμίας επεξεργασίας μεγάλων παροχών και κυρίως εξαιτίας του μεγάλου όγκου τοξικών αποβλήτων
- 10 που προκύπτουν, αν και εμφανίζουν αποδεκτό πάγιο και λειτουργικό κόστος. Για ευνόητους λόγους δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για την απομάκρυνση υδραργύρου από απαέρια. Μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα παρουσιάζει η χρήση ρητινών ιοντοεναλλαγής, μεμβρανών αλουμίνας, πολυμερικών ινών ή η τεχνική της απογύμνωσης με αέρα (air stripping). Ωστόσο, υστερούν ως προς το
- 15 κόστος λειτουργίας τους και στην αδυναμία επεξεργασίας μεγάλων όγκων νερού. Μια μεγάλη ποικιλία μεθόδων δέσμευσης του υδραργύρου έχει χρησιμοποιηθεί και για την απομάκρυνσή του από αέρια ρεύματα και ιδιαίτερα από απαέρια καύσης. Ανάμεσα σε αυτές είναι η χρήση ηλεκτροστατικών ή συμβατικών φίλτρων τα οποία κατά το διαχωρισμό των αιωρούμενων σωματιδίων
- 20 απομακρύνουν και ένα ποσοστό υδραργύρου. Η καταλυτική οξείδωση και η προσθήκη αντιδραστηρίων αμαλγάμωσης, καθώς επίσης και ο ψεκασμός προσροφητικών χρησιμοποιούνται συνεργιστικά για τη συγκράτηση του υδραργύρου, τα οποία διαχωρίζονται στη συνέχεια στα ηλεκτροστατικά φίλτρα που έπονται.
- 25 Η περισσότερο διαδεδομένη όμως τεχνολογία απομάκρυνσης υδραργύρου, τόσο από αέρια ρεύματα, όσο και υγρά, είναι η εφαρμογή προσροφητικών υλικών με κυριότερη κατηγορία τους ενεργούς άνθρακες. Η αποτελεσματικότητα των ενεργών ανθράκων βασίζεται κυρίως στην μεγάλη ειδική επιφάνεια που παρουσιάζουν, ενώ το γεγονός ότι η δέσμευση του υδραργύρου σε αυτούς
- 30 γίνεται με ασθενείς δυνάμεις συγκράτησης υποδηλώνει ότι δεν διαθέτουν κατάλληλο επιφανειακό φορτίο και αξιόλογη ικανότητα οξείδωσης του στοιχειακού υδραργύρου, αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο την πιθανότητα μελλοντικής έκπλυσης. Επιπλέον, η απόδοση των ενεργών ανθράκων θεωρείται ανεπαρκής με κριτήριο τη συμμόρφωση στις νέες περιβαλλοντικές διατάξεις τόσο για το

πόσιμο νερό, όπου το όριο ποσιμότητας είναι το 1 $\mu\text{g Hg/L}$, όσο και τα απαέρια, όπου το όριο εκπομπών είναι τα 50 $\mu\text{g Hg/m}^3$.

Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τα τελευταία χρόνια η έρευνα να στραφεί στην ανάπτυξη προσροφητικών υλικών που βασίζονται σε απλά ή σύνθετα ανόργανα υλικά. Ωστόσο, η συντριπτική πλειοψηφία των ανόργανων προσροφητικών για απομάκρυνση υδραργύρου αναφέρεται στην εφαρμογή τους σε αέρια καύσης, ενώ συχνά σημειώνεται ότι η απόδοση τους περιορίζεται σημαντικά όταν εφαρμοστούν σε επεξεργασία νερού καθώς τα μόρια νερού συμβάλλουν στη μείωση των ενεργών θέσεων. Οι περιπτώσεις αυτές μπορούν να διαχωριστούν:

- 10 • σε σύνθετα υλικά δύο ή περισσότερων φάσεων που δρουν διαδοχικά στο στάδιο της οξείδωσης του υδραργύρου και στο στάδιο της δέσμευσης του και
- σε υλικά μιας φάσης όπου η συγκράτηση και η πιθανή οξείδωση του υδραργύρου λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του ίδιου υλικού.

Στην πρώτη προσέγγιση αναφέρεται το έγγραφο S. Yang et al., Journal of Hazardous Materials 186 (2011) 508, όπου σύνθετο υλικό μαγγανίου/μαγκεμίτη ($\text{Mn}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) χρησιμοποιήθηκε για την οξείδωση υδραργύρου από αέριο ρεύμα και στη συνέχεια η δέσμευση του από το μαγγάνιο είτε από το μαγκεμίτη. Η ικανότητά δέσμευσης της οξειδωμένης μορφής προκύπτει από το αρνητικό επιφανειακό φορτίο που διαθέτει. Η μέγιστη χωρητικότητα είναι 3,54 mg/g η οποία όμως μειώνεται στα 0,52 mg/g όταν επιτυγχάνεται το επιτρεπόμενο όριο Hg (50 $\mu\text{g/m}^3$) στο εξερχόμενο ρεύμα (300 °C).

Άμμος με προσροφημένο μαγγάνιο φαίνεται να διαθέτει καλή απόδοση για χρήση σε καθαρισμό νερού από βαρέα μέταλλα όπως παρουσιάζεται στο έγγραφο D.A. Atwood and M.K. Zaman, Structure and Bonding, Vol. 120, Springer-Verlag, 163. Ωστόσο, κατά τη διέλευση καθαρού νερού παρατηρείται έκπλυση του προσροφημένου υδραργύρου.

Ανάλογη περίπτωση είναι το σύνθετο οξειδίου του μαγγανίου/οξειδίου του ζirkονίου ($\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$) που περιγράφεται στο έγγραφο M.M. Wiatros-Motyka et al., Fuel 109 (2013) 559. Το υλικό αυτό αξιοποιεί την οξειδωτική ικανότητα του οξειδίου του μαγγανίου, ενώ ο ρόλος του οξειδίου του ζirkονίου δεν διευκρινίζεται από τους συγγραφείς αλλά πιθανότητα να παρέχει επιπλέον θέσεις φυσιορρόφησης. Τα στοιχεία που δίνονται για τη χωρητικότητα του υλικού δεν ανταποκρίνονται σε πραγματικές συνθήκες εφαρμογής καθώς η μέγιστη τιμή που

μετρήθηκε (8,4 mg/g) αντιστοιχεί στην υπερβολικά υψηλή συγκέντρωση εξόδου 3000 mg Hg/m³.

Η χρήση συνδυασμού οξειδίου του μαγγανίου με αλουμίνα (MnO_x/Al₂O₃) αναφέρεται στα έγγραφα F. Scala et al., Fuel 108 (2013) 13 και R.A. Jadhav et al., Topical review for U.S. Department of Energy (2005) για τον καθαρισμό θερμού αέρα από υδράργυρο. Στην πρώτη περίπτωση, η απόδοση που αναφέρεται για συγκέντρωση εξόδου γύρω από τα 0,1 mg Hg/m³ κυμαίνεται στα 3,7 mg/g στους 200 °C ενώ σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες παρατηρείται εκρόφηση του υδραργύρου. Επομένως, το υλικό δεν είναι σε θέση να εκπληρώσει το επιτρεπόμενο όριο αέριων εκπομπών ενώ η ισχύς της προσρόφησης είναι πολύ ασθενής. Αντίθετα, στο δεύτερο έγγραφο δίνονται στοιχεία που επιβεβαιώνουν την ικανότητα μείωσης της συγκέντρωσης του υδραργύρου στο ρεύμα εξόδου κάτω από τα 50 μg/m³ όταν η θερμοκρασία είναι 100 °C. Η χωρητικότητα είναι σχετικά χαμηλή (0,15 mg/g) ενώ μειώνεται κατακόρυφα όταν η θερμοκρασία αυξηθεί στους 200 °C.

Μια σειρά από σύνθετα υλικά με βάση το οξείδιο του τιτανίου (TiO₂) χρησιμοποιήθηκαν στα έγγραφα Y. Li et al., Fuel Processing Technology 89 (2008) 567 (SiO₂/TiO₂), H. Li et al., Chemical Engineering Journal 169 (2011) 186 και Applied Catalysis B: Environmental 111-112 (2012) 381 (SiO₂/TiO₂/V₂O₅ και MnO_x-CeO₂/TiO₂), Q. Wan et al., Chemical Engineering Journal 170 (2011) 512 (CeO₂-WO₃/TiO₂) και S. Wu et al., Fuel 85 (2006) 213 (Fe₂O₃/TiO₂) προσπαθώντας να αξιοποιήσουν την καταλυτική δράση του στην οξειδωση του υδραργύρου. Ωστόσο, διαπιστώνεται ότι σε αυτές τις περιπτώσεις απαιτείται η ενεργοποίηση της επιφάνειας του οξειδίου του τιτανίου με υπεριώδη ακτινοβολία, καθώς επίσης και η συνύπαρξη υδρόθειου ή υδροχλωρίου στο αέριο ρεύμα για σταθεροποίηση του οξειδωμένου υδραργύρου. Λόγω αυτών των περιορισμών, η διεργασία παρουσιάζει σημαντικές παρεμποδίσεις από άλλα συστατικά του αερίου ρεύματος. Επιπλέον, σε όλες τις περιπτώσεις αν και τα υλικά ήταν σε θέση να μειώσουν τη συγκέντρωση υδραργύρου κάτω από τα επιτρεπόμενα όρια, τα στοιχεία που δίνονται όσον αφορά την αποδοτική λειτουργία και τη χωρητικότητα σε υδράργυρο είναι ελλιπή καθώς αναφέρονται σε μεγάλη ποσότητα υλικού και χρόνους επαφής του αερίου ρεύματος.

Η χρήση οξειδίου του σιδήρου (Fe₂O₃) ως ενεργό συστατικό περιγράφεται στο έγγραφο Z. Tan et al., Chemical Engineering Journal 195–196 (2012) 218 σε ένα

σύνθετο υλικό με οξείδιο του πυριτίου (SiO_2) με σχετικά χαμηλή απόδοση (85 %) στην προσρόφηση υδραργύρου από αέρια φάση. Σε αυτήν την περίπτωση η οξείδωση υποβοηθείται από την ύπαρξη οξυγόνου.

Μαγνητικά νανοσωματίδια από φερρίτη ως μέσα εντοπισμού και καθαρισμού 5 νερού από υδράργυρο προτείνονται στα διπλώματα CN 102908992, CN 102872913 και CN 102432085. Τα νανοσωματίδια αντίστοιχα είτε καλύπτονται από ενεργές ομάδες προσρόφησης υδραργύρου (ροδαμίνη, άμυλο) είτε ενσωματώνονται με νανοσωματίδια παλλαδίου σε νανοσωλήνες άνθρακα. Εκτός 10 από το υψηλό κόστος και τη μη συμβατότητα της ροδαμίνης και του αμύλου με την ποσιμότητα, τα σύνθετα αυτά υλικά παρουσιάζουν μηδαμινές χωρητικότητες σε υδράργυρο.

Μεγάλο μέρος της προσπάθειας αποβλέπει στη αναβάθμιση της απόδοσης των 15 ενεργών ανθράκων είτε με την ενσωμάτωση ανοργάνων προσμίξεων (MnO_2 , ZnCl_2 , FeCl_3 , CuCl_2) είτε με την ενεργοποίηση της επιφάνειάς τους με οξείδωση από όζον, υπεροξείδιο του υδρογόνου, νιτρικό οξύ και υπερμαγγανικό κάλιο 20 όπως αναφέρεται στο έγγραφο Y. Zheng et al., Progress in Energy and Combustion Science 38 (2012) 599. Τα υλικά αυτά αν και πολλαπλασιάζουν την ικανότητα απομάκρυνσης υδραργύρου των αντίστοιχων ενεργών ανθράκων, παρουσιάζουν χωρητικότητα που δεν υπερβαίνει το 1 mg Hg/g για μέγιστη συγκέντρωση εξόδου τα 50 $\mu\text{g Hg/m}^3$.

Στο δίπλωμα US 8263525 B1 περιγράφεται ένα στερεό από υπόστρωμα νανοσωματιδίων άνθρακα και διαδοχική επικάλυψη οξειδίου του πυριτίου και 25 θειούχων λειτουργικών ομάδων, το οποίο διαθέτει σημαντικά υψηλότερη απόδοση στην απομάκρυνση υδραργύρου από το νερό σε σύγκριση με αντίστοιχα εμπορικά προϊόντα. Τα στοιχεία που αναφέρονται δείχνουν ότι το υλικό φτάνει σε κορεσμό μετά από 2 ώρες επεξεργασίας νερού με συγκέντρωση 100 mg/L υδραργύρου. Αν και η χωρητικότητα του υλικού μέχρι τον κορεσμό είναι σχετικά υψηλή (~50 mg/g) εύκολα συμπεραίνεται ότι δεν μπορεί να γίνει εφαρμογή σε πόσιμο νερό, όπου η συγκέντρωση εξόδου πρέπει να είναι κάτω 30 από το 1 $\mu\text{g/L}$.

Στη δεύτερη προσέγγιση ανήκει η χρήση μετάλλων όπως Ir, Pt, Pd, Rh, Ti και Ru που περιγράφεται στο έγγραφο E.J. Granite et al., Industrial and Engineering Chemistry Research 45 (2006) 4844. Τα υλικά αυτά, που έχουν την ικανότητα να

σχηματίζουν αμαγάλματα με τον υδράργυρο, δοκιμάστηκαν πειραματικά για δέσμευση υδραργύρου από θερμό ρεύμα αέρα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η απόδοση του Pt φτάνει στο 100 %, του Ir το 93 % και για τα υπόλοιπα δεν ξεπερνούσε το 65 % ενώ οι αντίστοιχες ικανότητες προσρόφησης ήταν 5 μικρότερες από 0,5 mg/g. Αν συνυπολογιστεί το κόστος των ευγενών αυτών υλικών, η εφαρμογή τους σε μεγάλη κλίμακα κρίνεται απαγορευτική.

Μια σειρά από θειούχες ενώσεις μετάλλων (π.χ. CuS) που παρασκευάζονται από καταβύθιση αντιστοιχών προδρόμων αλάτων και ανόργανη ή οργανική πηγή θείου και χρησιμοποιούνται για απομάκρυνση υδραργύρου από αέρια ή υγρά 10 παρουσιάζεται στο δίπλωμα US 20130152788 A1. Τα υλικά αυτά έχουν χαμηλό κόστος παραγωγής όμως από τις μετρήσεις που δίνονται μόνο για αέρια προσρόφηση η χωρητικότητα των υλικών αντιστοιχεί σε υψηλές συγκεντρώσεις εξόδου (150-200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Στο δίπλωμα US 20130089479 A1 περιγράφεται η σύνθεση θειούχων 15 ανόργανων οξειδίων με βάση οξείδιο του πυριτίου του γενικού τύπου $(\text{SiO}_2)_x(\text{OH})_y\text{M}_z\text{S}_a\text{FB}$, όπου M κάποιο μεταλλοειδές κατιόν, S κάποιο θειούχο άλας, F κάποια οργανοσιλάνη και B κάποιο υγροσκοπικό αλκαλικό οξείδιο ή υδροξείδιο. Οι πολύπλοκες αυτές ενώσεις χρησιμοποιούνται για τη δράση έναντι του υδραργύρου που παρέχουν οι θειούχες ομάδες με ταυτόχρονη απομόνωση 20 των υπολοίπων παρεμποδιστικών παραγόντων που συναντώνται στα αέρια καύσης χάρη στα υπόλοιπα συστατικά. Το κόστος των πρώτων υλών και της διαδικασίας σύνθεσης αναμένεται αρκετά υψηλό, ενώ και από την αξιολόγηση που παρουσιάζεται δεν προκύπτει υψηλή ικανότητα απομάκρυνσης υδραργύρου.

Υλικά μιας φάσης με σχετικά μεγάλη πυκνότητα επιφανειακών κατιόντων 25 αποδείχθηκαν αρκετά αποδοτικά στην προσρόφηση υδραργύρου από αέρια. Στα έγγραφα S. Yang et al., Environmental Science and Technology 45 (2011) 1540 και S. Yang et al., Applied Materials and Interfaces 3 (2011) 209 μελετήθηκαν ο φερρίτης μαγγανίου ($\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$) και ο μη στοιχειομετρικός τιτανιο-μαγνητίτης ($\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$) στους οποίους διαπιστώθηκε η δυνατότητα οξειδωσης του 30 υδραργύρου από το Ti και το τετρασθενές Mn^{4+} αντίστοιχα και στη συνέχεια η προσρόφηση στην επιφάνεια του υλικού. Τα υλικά αυτά παρασκευάζονται με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης από άλατα σιδήρου και μαγγανίου ή τιτανίου. Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα φτάνει τα 4,0 και 5,1 mg/g αντίστοιχα σε αέριο ρεύμα θερμοκρασίας 250 °C. Ωστόσο, με αναγωγή των αποτελεσμάτων στην

περίπτωση που η συγκέντρωση εξόδου του υδραργύρου γίνει μικρότερη από $0,05 \text{ mg/m}^3$ η αποτελεσματική χωρητικότητα είναι μικρότερη από $0,2 \text{ mg/m}^3$.

Τα ανόργανα προσροφητικά που περιγράφονται στα προαναφερθέντα έγγραφα ως μέσα απομάκρυνσης υδραργύρου συγκεντρώνουν τα εξής μειονεκτήματα:

- 5 • Πρακτικά, δεν υπάρχει υλικό που να απευθύνεται σε τεχνολογία καθαρισμού πόσιμου νερού από υδράργυρο. Επιπλέον, δεν υπάρχουν στοιχεία για την ενδεχόμενη απόδοση των ανόργανων προσροφητικών που έχουν αναπτυχθεί για απομάκρυνση υδραργύρου από θερμά αέρια ρεύματα.
- Ως επί το πλείστον, οι διαδικασίες σύνθεσής τους είναι υψηλού κόστους καθώς γίνονται σε ασυνεχή λειτουργία σε μεγάλους χρόνους και συχνά υπό παρατεταμένη θέρμανση. Επιπλέον, ορισμένα από τα συστατικά που χρησιμοποιούνται έχουν υψηλή τιμή.
- Παρά τα υψηλά ποσοστά κατακράτησης υδραργύρου που αναφέρονται, οι αποδόσεις αυτές δεν είναι σε θέση να ικανοποιήσουν του περιορισμούς της νομοθεσίας για καθαρισμό πόσιμου νερού και αερίων ρευμάτων.
- 15 • Για τη χαμηλή απόδοση ευθύνεται το γεγονός ότι η σύνθεση δεν γίνεται με τρόπο ώστε η επιφάνεια του υλικού να παρουσιάζει αυξημένη συγκέντρωση αρνητικού επιφανειακού φορτίου που είναι απαραίτητο για τη μη αντιστρεπτή προσρόφηση των θετικά φορτισμένων ιόντων Hg^{2+} που συναντώνται στο νερό.
- 20 • Ομοίως, δεν γίνεται βελτιστοποίηση της οξειδωτικής ικανότητας με αποτέλεσμα εν μέρει η προσρόφηση του υδραργύρου να γίνεται με ασθενή φυσιορόφηση ως Hg^0 γεγονός που μειώνει την απόδοση και επιτρέπει μετέπειτα έκπλυση του υδραργύρου.
- Τα στοιχεία που δίδονται δείχνουν ότι μετά τη χρήση των υλικών αυτών είναι δυνατή η βαθμιαία έκπλυση υδραργύρου προς το περιβάλλον, ενώ δεν αναφέρονται οι αντίστοιχες δοκιμές εκπλυσιμότητας συνήθως.
- 25

Επομένως, η ανάπτυξη ενός προσροφητικού υδραργύρου με χαμηλό κόστος παραγωγής, υψηλή δυνατότητα οξείδωσης του στοιχειακού υδραργύρου και κυρίως υψηλό αρνητικό επιφανειακό φορτίο θα αποτελούσε την ιδανική λύση για
 30 απομάκρυνση υδραργύρου με χρήση κλίνης προσρόφησης τόσο από το πόσιμο νερό, όσο και από αέρια ρεύματα, σε συγκεντρώσεις κάτω από το όριο ποσιμότητας ($1 \text{ } \mu\text{g/L}$), καθώς επίσης και από το όριο αερίων εκπομπών (50

μg/m³), αντίστοιχα.

Αρκετά από αυτά τα χαρακτηριστικά συγκεντρώνονται στο φεροξίτη τετρασθενούς μαγγανίου που περιγράφεται στο δίπλωμα WO/2012/042282 και στο έγγραφο S. Tresintsi et al., Environmental Science and Technology 47
 5 (2013) 9699 για την απομάκρυνση αρσενικού και άλλων βαρέων μετάλλων καθώς και υδραργύρου από το πόσιμο νερό. Το υλικό αυτό αποτελείται από υδροξυ-οξειδίο σιδήρου με τετρασθενές μαγγάνιο γεγονός που του δίνει υψηλή οξειδωτική ικανότητα, ενώ παρασκευάζεται σε διάταξη συνεχούς λειτουργίας και θερμοκρασία περιβάλλοντος από χαμηλού κόστους πρώτες ύλες όπως FeSO₄
 10 και KMnO₄. Ωστόσο, η σύνθεσή του σε υδατικό διάλυμα πραγματοποιείται υπό όξινες συνθήκες (pH 4-7) με αποτέλεσμα την εμφάνιση υψηλού θετικού επιφανειακού φορτίου όπως διαπιστώνεται από την τιμή του ισοηλεκτρικού σημείου που ξεπερνάει την τιμή 7. Η συνθήκη αυτή αν και μεγιστοποιεί την απόδοση απομάκρυνσης των αρνητικά φορτισμένων οξυ-ανιόντων αρσενικού
 15 περιορίζει την προσέγγιση και δέσμευση των θετικά φορτισμένων κατιόντων υδραργύρου λόγω ηλεκτροστατικής άπωσης.

Η παρούσα εφεύρεση βασίζεται σε μια νέα προσέγγιση της διαδικασίας σύνθεσης ενός προσροφητικού υλικού φεροξίτη τετρασθενούς μαγγανίου (Fe_{1-x}Mn_xOOH, όπου 0,05<x<0,25) που διαθέτει ως κύριο χαρακτηριστικό την
 20 αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια (ισοηλεκτρικό σημείο με τιμή χαμηλότερη από 5,5) και την υψηλή απόδοση απομάκρυνσης υδραργύρου από το νερό με παράλληλη διατήρηση της οξειδωτικής ικανότητας και του χαμηλού κόστους παραγωγής. Για το σκοπό αυτό η παραγωγή λαμβάνει χώρα σε αντιδραστήρα συνεχούς ροής δύο σταδίων υπό αλκαλικές συνθήκες (pH 7-12) και έντονες
 25 οξειδωτικές συνθήκες.

Η παρούσα εφεύρεση επιλύει τα παραπάνω προβλήματα ως ακολούθως:

- Το υλικό διαθέτει πολύ υψηλή ικανότητα συγκράτησης υδραργύρου από νερό ενώ ταυτόχρονα είναι σε θέση να μειώσει την συγκέντρωση κάτω από το όριο του 1 μg/L μετά την επεξεργασία.
- 30 • Η σύνθεσή του γίνεται σε μια διάταξη αντιδραστήρων συνεχούς λειτουργίας και μεγάλης δυναμικότητας παραγωγής από πρώτες ύλες χαμηλού κόστους σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η σύνθεση υπό αλκαλικές συνθήκες επιβαρύνει μηδαμινά το κόστος, λόγω της αύξησης της ποσότητας διαλύματος

βάσης που προστίθεται, σε σύγκριση με το αντίστοιχο υλικό του διπλώματος WO/2012/042282.

- Η παραγωγή του σε αλκαλικό περιβάλλον (αυξημένη συγκέντρωση OH^-) εξασφαλίζει την ύπαρξη υψηλής συγκέντρωσης αρνητικών φορτίων στην επιφάνειά του, γεγονός που οδηγεί σε υψηλές τιμές προσροφητικής ικανότητας των θετικά φορτισμένων μορφών υδραργύρου που κυριαρχούν στο νερό.
 - Η οξειδωτική ικανότητα λόγω της παρουσίας του τετρασθενούς μαγγανίου ευνοεί την πλήρη οξείδωση του στοιχειακού υδραργύρου που επικρατεί στα απαέρια καύση, καθώς επίσης και στο φυσικό αέριο στο σημείο εξόρυξης, και τη συγκράτηση του ως Hg^{2+} . Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η μέγιστη απόδοση απομάκρυνσης ανά μονάδα βάρους προσροφητικού, ενώ το φαινόμενο είναι μη αντιστρεπτό και η έκπλυση υδραργύρου προς το περιβάλλον αδύνατη.
- 15 Η παρούσα εφεύρεση μπορεί να κατανοηθεί πλήρως από την αναλυτική περιγραφή της μεθόδου σύνθεσης, των σχημάτων και των παραδειγμάτων εφαρμογής της μεθόδου σύνθεσης του προσροφητικού υλικού που ακολουθούν.

Στα συνημμένα σχήματα περιγράφονται:

- Το διάγραμμα ροής της διαδικασίας σύνθεσης του προσροφητικού υλικού σύμφωνα με την περιγραφόμενη μέθοδο (Σχήμα 1).
- Η σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού ανάπτυξης κόκκων του υλικού κατά τα δύο στάδια αντίδρασης (Σχήμα 2).
- Το διάγραμμα συσχέτισης της προσροφητικής ικανότητας, όταν επιτυγχάνεται μείωση της υπολειμματικής συγκέντρωσης στο όριο του $1 \mu\text{g/L}$, του αρνητικά φορτισμένου $\delta\text{-Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{OOH}$ (σύνθεση σε τελικό pH 9) για υδράργυρο σε νερό με διάφορες τιμές pH (5-9) σε σύγκριση με αντίστοιχο υλικό που παρασκευάστηκε εξ ολοκλήρου σε όξινο περιβάλλον (pH 4) (Σχήμα 3).
- Το διάγραμμα συσχέτισης της προσροφητικής ικανότητας σε Hg^0 του αρνητικά φορτισμένου $\delta\text{-Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{OOH}$ (τελικό pH σύνθεσης 9) για υπολειμματική συγκέντρωση ίση με το όριο των $50 \mu\text{g/m}^3$, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας αερίου ρεύματος σε σύγκριση με αντίστοιχο υλικό που παρασκευάστηκε εξ ολοκλήρου σε όξινο περιβάλλον (pH 4) (Σχήμα 4).

Σκοπός της παρούσας εφεύρεσης είναι η παραγωγή ενός προσροφητικού υλικού από φεροξίτη τετρασθενούς μαγγανίου $[\text{Fe}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{OOH}]$, όπου $0,05 < x < 0,25$ με ισοηλεκτρικό σημείο μικρότερο από 5,5 και υψηλό αρνητικό επιφανειακό φορτίο ($\geq 1,5 \text{ mmol H}^+/\text{g}$), γεγονός που του προσδίδει μεγάλη ικανότητα προσρόφησης υδραργύρου από το νερό, καθώς επίσης και άλλων βαρέων μετάλλων με σθένος $\geq +2$. Ο σκοπός αυτός επιτεύχθηκε με μια μέθοδο αντίδρασης αλάτων Fe(II) και Mn(VII) σε δύο αντιδραστήρες εν σειρά στους οποίους πραγματοποιούνται οι εξής αντιδράσεις:

- Στον πρώτο αντιδραστήρα, γίνεται συγκαταβύθιση των αλάτων Fe(II) με KMnO_4 σε ασθενώς όξινο έως ουδέτερο περιβάλλον για την παραγωγή του φεροξίτη τετρασθενούς μαγγανίου. Το pH ρυθμίζεται σε σταθερή τιμή 5-6, με την προσθήκη διαλύματος ενός εκ των αντιδραστηρίων NaOH , NaHCO_3 , Na_2CO_3 , KOH , KHCO_3 , K_2CO_3 , ενώ το υψηλό δυναμικό οξειδοαναγωγής ρυθμίζεται σε σταθερή τιμή στα $500 \pm 50 \text{ mV}$, με την προσθήκη διαλύματος KMnO_4 . Ο χρόνος αντίδρασης στον πρώτο αντιδραστήρα δεν υπερβαίνει τα 20min, γεγονός που επιτρέπει τη δημιουργία πυρήνων φεροξίτη τετρασθενούς μαγγανίου (πυρρηνο-γέννηση), αλλά όχι την πλήρη ανάπτυξη της δομής με θετικό επιφανειακό φορτίο.
- Στο δεύτερο αντιδραστήρα, η τιμή pH αυξάνεται με την προσθήκη είτε NaOH είτε KOH στην περιοχή 9 έως 10, ενώ το δυναμικό οξειδοαναγωγής διατηρείται στην περιοχή $650 \pm 50 \text{ mV}$ με προσθήκη KMnO_4 , ώστε το αύξηση των κρυσταλλινών φεροξίτη τετρασθενούς μαγγανίου σε περιβάλλον υψηλού pH και δυναμικού οξειδοαναγωγής να οδηγήσει στην αύξηση του αρνητικού επιφανειακού φορτίου, το οποίο είναι απαραίτητο για τη συγκράτηση θετικά φορτισμένων ιόντων, όπως είναι ο υδράργυρος και άλλα βαρέα μέταλλα.
- Ακολουθεί η εφαρμογή διαδικασίας γήρανσης σε δοχείο ανάμιξης.

Πιο αναλυτικά, η μέθοδος σύνθεσης προσροφητικού υλικού από φεροξίτη τετρασθενούς μαγγανίου με υψηλό αρνητικό φορτίο στην περιοχή pH των φυσικών νερών που αντιστοιχεί σε ισοηλεκτρικό σημείο χαμηλότερο από 5,5 εκτελείται ως ακολούθως:

Χρησιμοποιούνται δύο αντιδραστήρες εν σειρά συνεχούς ροής και πλήρους ανάμιξης. Ο χρόνος παραμονής στον πρώτο αντιδραστήρα δεν υπερβαίνει τα 20 min (Σχήμα 1), ενώ στο δεύτερο αντιδραστήρα είναι τουλάχιστον 2 ώρες. Η

ποσότητα παραγόμενου προϊόντος είναι συνάρτηση της παροχής των αντιδραστηρίων σιδήρου και μαγγανίου Q_1 , Q_2 στον πρώτο αντιδραστήρα και Q_3 , Q_4 στο δεύτερο αντιδραστήρα, αντίστοιχα. Οι παροχές Q_3 και Q_4 μπορούν να είναι από 0 έως 5 φορές μεγαλύτερες σε σχέση με την Q_1 και την Q_2 , αντίστοιχα.

- 5 Στον αντιδραστήρα (1) εισάγονται με συνεχή ροή ταυτόχρονα υδατικό διάλυμα FeSO_4 ή FeCl_2 συγκέντρωσης 1-50 g/L και υδατικό διάλυμα KMnO_4 συγκέντρωσης 1-20 g/L. Η ρύθμιση της αναλογίας των παροχών των διαλυμάτων Fe(II) και KMnO_4 ελέγχεται από την επίτευξη του επιθυμητού δυναμικού οξειδοαναγωγής 500 ± 50 mV, το οποίο είναι απαραίτητο για τη δημιουργία
- 10 πυρήνων με δομή του τύπου $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{OOH}$ με την εκατοστιαία περιεκτικότητα σε Mn(IV) να κυμαίνεται στο 12 ± 1 % κ.β. Το προϊόν της αντίδρασης εισέρχεται στον αντιδραστήρα (2), όπου προστίθεται νέα παροχή διαλύματος FeSO_4 ή FeCl_2 συγκέντρωσης 1-50 g/L και KMnO_4 συγκέντρωσης 1- 20 g/L. Η ρύθμιση της αναλογίας των παροχών των διαλυμάτων Fe(II) και KMnO_4 ελέγχεται από τη
- 15 διατήρηση στον αντιδραστήρα (2) του επιθυμητού δυναμικού οξειδοαναγωγής 650 ± 50 mV. Τόσο στον αντιδραστήρα (1), όσο και στον αντιδραστήρα (2) η τιμή του pH ρυθμίζεται καθ' όλη τη διάρκεια της αντίδρασης σε μια σταθερή τιμή στην περιοχή 5-6 για τον πρώτο και 9-10 για το δεύτερο, με προσθήκη διαλύματος ενός ή συνδυασμού περισσοτέρων του ενός εκ των αλκαλικών αντιδραστηρίων
- 20 NaOH , Na_2CO_3 , KOH , K_2CO_3 .

- Το εξερχόμενο μίγμα από την έξοδο του αντιδραστήρα (2) διατηρείται σε δοχείο πάχυνσης (3) με ήπια ανάδευση για διάστημα 6-36 ώρες όπου επιτυγχάνεται μεγιστοποίηση και εξισορρόπηση του αρνητικού επιφανειακού φορτίου. Υπό αυτές τις συνθήκες η γήρανση των κόκκων οδηγεί στο σχηματισμό αμόρφων
- 25 νανοκρυστάλλων χωρίς να ευνοείται η συσσωμάτωση τους σε δευτεροταγείς μορφολογίες όπως παρατηρείται υπό όξινες συνθήκες γήρανσης.

Το ίζημα μετά την πάχυνση αφυδατώνεται με φυγοκέντρηση (4) και είτε μορφοποιείται σε μέγεθος 250-2500 μm και ξηραίνεται είτε πρώτα ξηραίνεται και στη συνέχεια αλέθεται σε μέγεθος κόκκου μικρότερο από 50 μm (5).

- 30 Το προσροφητικό υλικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη συγκράτηση υδραργύρου από το νερό, καθώς επίσης και άλλων βαρέων μετάλλων, όπως κάδμιο, μόλυβδο, νικέλιο, κοβάλτιο, βανάδιο, χαλκός, μαγγάνιο και σίδηρο κατά προτίμηση σε κλίνη προσρόφησης. Η χρήση του προορίζεται για μονάδες

επεξεργασίας πόσιμου νερού για οικιακή, βιομηχανική και αστική χρήση, για την επεξεργασία βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων, καθώς επίσης και για την επεξεργασία καυσαερίων και φυσικού αερίου.

Με τη διαδικασία που περιγράφεται παραπάνω ο φεροξίτης τετρασθενούς μαγγανίου είναι δυνατό να σχηματιστεί στην περιοχή pH από 3-12. Ωστόσο, σε pH μικρότερο από 8 μειώνεται δραστικά η προσροφητική του ικανότητα σε υδράργυρο και άλλα βαρέα μέταλλα, καθώς σταδιακά επικρατεί θετικό επιφανειακό φορτίο που απωθεί τα ομώνυμα θετικά φορτισμένα ιόντα των μετάλλων.

- 10 Ειδικότερα, το αρνητικά φορτισμένο στερεό φεροξίτης τετρασθενούς μαγγανίου έχει ειδική επιφάνεια 200-300 m²/g και μέγεθος κόκκου 250-2500 μm. Η μέγιστη προσροφητική του ικανότητα ($q_{\max}$), για νερό με pH 7-8 υπερβαίνει τα 80 μg Hg/mg στη θερμοκρασία των 20 °C. Επιπλέον, η ικανότητα απομάκρυνσης στοιχειακού υδραργύρου μέχρι πλήρους κορεσμού από αέριο ρεύμα υπερβαίνει
- 15 τα 50 μg Hg/mg.

- Η ικανότητα του υλικού να συγκρατεί υδράργυρο από φυσικά νερά με pH στην περιοχή 6-8 και ταυτόχρονα να επιτυγχάνει μείωση της υπολειμματικής συγκέντρωσης στο όριο του 1 μg/L (παράμετρος q_1) προκύπτει από το διάγραμμα του Σχήματος 3. Οι μετρήσεις αναφέρονται σε προσροφητικό υλικό
- 20 φεροξίτη μαγγανίου με ποσοστό υποκατάστασης 25 %. Στα πειράματα αυτά χρησιμοποιήθηκε νερό κατά το πρότυπο NSF, του οποίου η σύσταση προσομοιάζει σε μεγάλο βαθμό αυτή των περισσοτέρων φυσικών νερών, καθώς εμπεριέχει όλες τις παραμέτρους που παρεμποδίζουν στην προσρόφηση του υδραργύρου. Συγκεκριμένα, περιέχει 88,8 mg/L Na⁺, 40 mg/L Ca²⁺, 12,7 mg/L
- 25 Mg²⁺, 183 mg/L HCO₃⁻, 50 mg/L SO₄²⁻, 71 mg/L Cl⁻, 2 mg/L N-NO₃⁻, 1 mg/L F⁻, 0,04 mg/L P-PO₄³⁻ και 20 mg/L SiO₂. Η τιμή της παραμέτρου q_1 για απομάκρυνση υδραργύρου από νερό NSF, σε pH 7, στους 20 °C βρέθηκε 2,8 μg/mg. Αντίστοιχα, η ειδική προσροφητική ικανότητα (q_{50}) στοιχειακού υδραργύρου από
- 30 αέριο ρεύμα στους 120 °C και σε συγκέντρωση ισορροπίας 50 μg/m³ που είναι το όριο εκπομπής, βρέθηκε 13,3 μg/mg για χρόνο επαφής 0,1 s.

Παράδειγμα εφαρμογής μεθόδου 1

Διάλυμα 45 g/L FeSO₄ H₂O τροφοδοτείται με παροχή $Q_1=2$ m³/h και αναμιγνύεται

με διάλυμα 15 g/L KMnO_4 παροχής περίπου $Q_2=2 \text{ m}^3/\text{h}$ στον αντιδραστήρα (1) πλήρους ανάμιξης όγκου 1 m^3 . Η παροχή του KMnO_4 αυξομειώνεται, ώστε το δυναμικό οξειδοαναγωγής στον αντιδραστήρα (1) να διατηρείται στην περιοχή $500\pm 50 \text{ mV}$. Το pH της αντίδρασης ρυθμίζεται στο $5,5\pm 0,1$ με προσθήκη 5 διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 30 % κ.β.

Το προϊόν της αντίδρασης που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα (1) εισέρχεται στον αντιδραστήρα (2) όγκου 16 m^3 , όπου προστίθεται διάλυμα 45 g/L $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ με παροχή $Q_3=2 \text{ m}^3/\text{h}$ και διάλυμα 15 g/L KMnO_4 παροχής περίπου $Q_4= 2 \text{ m}^3/\text{h}$. Το δυναμικό οξειδοαναγωγής στον αντιδραστήρα (2) ρυθμίζεται στην 10 περιοχή $650\pm 50 \text{ mV}$ με προσθήκη KMnO_4 και του pH στο $9\pm 0,1$ με προσθήκη διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 30 % κ.β. Το προϊόν από την έξοδο του αντιδραστήρα (2) οδηγείται στο δοχείο πάχυνσης όπου διατηρείται υπό ασθενή ανάδευση για 24 h, αφυδατώνεται μηχανικά με φυγόκεντρο ή φιλτρόπρεσσα, μορφοποιείται σε μέγεθος 250- 2500 μm και ξηραίνεται στους 110°C . Το υλικό 15 που προκύπτει έχει δομή του τύπου $\text{Fe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{OOH}$ και το σθένος του μαγγανίου είναι 4. Η εφαρμογή του σε στήλη προσρόφησης με χρόνο επαφής 3 min δίνει προσροφητική ικανότητα Hg^{2+} 2,8 $\mu\text{g}/\text{mg}$ σε πρότυπο νερό NSF, pH 7, για συγκέντρωση ισορροπίας 1 $\mu\text{g}/\text{L}$.

20 Παράδειγμα εφαρμογής μεθόδου 2

Διάλυμα 15 g/L $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ τροφοδοτείται με παροχή $Q_1=3 \text{ m}^3/\text{h}$ και αναμιγνύεται με διάλυμα 15 g/L KMnO_4 παροχής περίπου $Q_2= 1 \text{ m}^3/\text{h}$ στον αντιδραστήρα (1) πλήρους ανάμιξης όγκου 1 m^3 . Η παροχή του KMnO_4 αυξομειώνεται, ώστε το δυναμικό οξειδοαναγωγής στον αντιδραστήρα (1) να διατηρείται στην περιοχή 25 $500\pm 50 \text{ mV}$. Το pH της αντίδρασης ρυθμίζεται στο $5,5\pm 0,1$ με προσθήκη διαλύματος K_2CO_3 συγκέντρωσης 5 % κ.β.

Το προϊόν της αντίδρασης που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα (1) εισέρχεται στον αντιδραστήρα (2) όγκου 32 m^3 , όπου προστίθεται διάλυμα 15 g/L $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ με παροχή $Q_3=9 \text{ m}^3/\text{h}$ και διάλυμα 15 g/L KMnO_4 παροχής περίπου $Q_4=3$ 30 m^3/h . Το δυναμικό οξειδοαναγωγής στον αντιδραστήρα (2) ρυθμίζεται στην περιοχή $650\pm 50 \text{ mV}$ με προσθήκη KMnO_4 και του pH στο $9\pm 0,1$ με προσθήκη διαλύματος KOH συγκέντρωσης 10 % κ.β. Το προϊόν από την έξοδο του αντιδραστήρα (2) οδηγείται στο δοχείο πάχυνσης όπου διατηρείται υπό ασθενή

ανάδευση για 24 h, αφυδατώνεται μηχανικά με φυγόκεντρο ή φιλτρόπρεσσα, μορφοποιείται σε μέγεθος 250-2500 μm και ξηραίνεται στους 110 °C. Το υλικό που προκύπτει έχει δομή του τύπου $\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{OOH}$ και το σθένος του μαγγανίου είναι 4. Η εφαρμογή του σε στήλη προσρόφησης με χρόνο επαφής 3 min δίνει προσροφητική ικανότητα Hg^{2+} 2,8 $\mu\text{g}/\text{mg}$ σε πρότυπο νερό NSF, pH 7, για συγκέντρωση ισορροπίας 1 $\mu\text{g}/\text{L}$.

Παράδειγμα εφαρμογής μεθόδου 3

- Διάλυμα 30 g/L $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ τροφοδοτείται με παροχή $Q_1=4 \text{ m}^3/\text{h}$ και αναμιγνύεται με διάλυμα 20 g/L KMnO_4 παροχής $Q_2=2 \text{ m}^3/\text{h}$ στον αντιδραστήρα (1) πλήρους ανάμιξης όγκου 2 m^3 . Η παροχή του KMnO_4 αυξομειώνεται, ώστε το δυναμικό οξειδοαναγωγής στον αντιδραστήρα (1) να διατηρείται στην περιοχή $500\pm 50 \text{ mV}$. Το pH της αντίδρασης ρυθμίζεται στο $5,5\pm 0,1$ με προσθήκη διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 30 % κ.β.
- Το προϊόν της αντίδρασης που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα (1) εισέρχεται στον αντιδραστήρα (2) όγκου 24 m^3 , όπου προστίθεται διάλυμα 30 g/L $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ με παροχή $Q_3=4 \text{ m}^3/\text{h}$ και διάλυμα 20 g/L KMnO_4 παροχής περίπου $Q_4=2 \text{ m}^3/\text{h}$. Το δυναμικό οξειδοαναγωγής στον αντιδραστήρα (2) ρυθμίζεται στην περιοχή $650\pm 50 \text{ mV}$ με τη ρύθμιση της παροχής του διαλύματος KMnO_4 και του pH στο $9\pm 0,1$ με προσθήκη διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 30 % κ.β. Το προϊόν από την έξοδο του αντιδραστήρα (2) οδηγείται στο δοχείο πάχυνσης όπου διατηρείται υπό ασθενή ανάδευση για 24 h, αφυδατώνεται μηχανικά με φυγόκεντρο ή φιλτρόπρεσσα, ξηραίνεται στους 110 °C και μορφοποιείται σε μέγεθος μικρότερο από 50 μm . Το υλικό που προκύπτει έχει δομή του τύπου $\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{OOH}$ και το σθένος του μαγγανίου είναι +4. Η εφαρμογή του σε στήλη προσρόφησης με χρόνο επαφής 0,01 δευτερόλεπτα δίνει προσροφητική ικανότητα 13,3 $\mu\text{g}/\text{mg}$ για συγκέντρωση ισορροπίας 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ κατά την προσρόφηση στοιχειακού (Hg^0) από αέριο ρεύμα αζώτου σε θερμοκρασία 120 °C.

30 Παράδειγμα εφαρμογής μεθόδου 4

Διάλυμα 36 g/L FeCl_2 τροφοδοτείται με παροχή $Q_1=12 \text{ m}^3/\text{h}$ και αναμιγνύεται με διάλυμα 15 g/L KMnO_4 παροχής $Q_2=4 \text{ m}^3/\text{h}$ στον αντιδραστήρα (1) πλήρους ανάμιξης όγκου 5 m^3 . Η παροχή του KMnO_4 αυξομειώνεται, ώστε το δυναμικό

οξειδοαναγωγής στον αντιδραστήρα (1) να διατηρείται στην περιοχή 500 ± 50 mV.

Το προϊόν της αντίδρασης που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα (1) εισέρχεται στον αντιδραστήρα (2) όγκου 16 m^3 , όπου προστίθεται διάλυμα $45 \text{ g/L FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ με παροχή $Q_3=6 \text{ m}^3/\text{h}$ και διάλυμα 15 g/L KMnO_4 παροχής περίπου $Q_4=2$ m^3/h . Το δυναμικό οξειδοαναγωγής στον αντιδραστήρα (2) ρυθμίζεται στην περιοχή 650 ± 50 mV με τη ρύθμιση της παροχής του διαλύματος KMnO_4 και του pH στο $9 \pm 0,1$ με προσθήκη διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 30 % κ.β. Το προϊόν από την έξοδο του αντιδραστήρα (2) οδηγείται στο δοχείο πάχυνσης όπου διατηρείται υπό ασθενή ανάδευση για 24 h, αφυδατώνεται μηχανικά με
 10 φυγόκεντρο ή φιλτρόπρεσσα, ξηραίνεται στους 110°C και μορφοποιείται σε μέγεθος μικρότερο από $50 \mu\text{m}$. Το υλικό που προκύπτει έχει δομή του τύπου $\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{OOH}$ και το σθένος του μαγγανίου είναι +4. Η εφαρμογή με διασκορπισμό του σε αέριο ρεύμα αζώτου που περιέχει Hg^0 έως και $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της συγκέντρωσής του κάτω από το μέγιστο
 15 επιτρεπτό όριο διάθεσης στο περιβάλλον των $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Παράδειγμα εφαρμογής μεθόδου 5

Ακολουθείται η διαδικασία του παραδείγματος 3 με τη διαφορά ότι στον αντιδραστήρα (2) δεν υπάρχει περαιτέρω προσθήκη αντιδρώντων. Το υλικό που
 20 προκύπτει έχει δομή του τύπου $\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{OOH}$ και το σθένος του μαγγανίου είναι +4. Η εφαρμογή του σε στήλη προσρόφησης με χρόνο επαφής 0,01 δευτερόλεπτα δίνει προσροφητική ικανότητα $10,6 \mu\text{g}/\text{mg}$ για συγκέντρωση ισορροπίας $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ κατά την προσρόφηση στοιχειακού (Hg^0) από αέριο ρεύμα αζώτου σε θερμοκρασία 120°C .

25

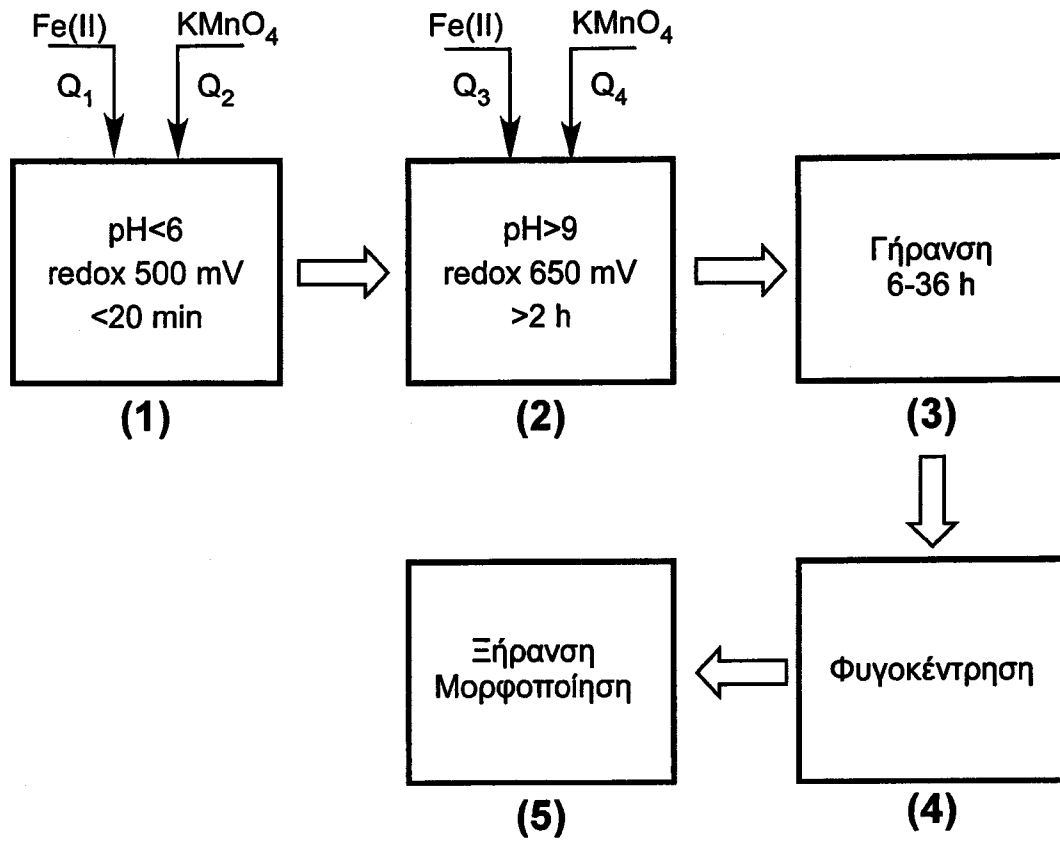
Η μέθοδος που περιγράφεται σε αυτή την εφεύρεση εκτελείται είτε σε εργαστηριακή είτε σε βιομηχανική κλίμακα ανάλογα με τη δυναμικότητα παραγωγής του αντιδραστήρα συνεχούς ροής.

Το προϊόν που παράγεται σύμφωνα με τη μέθοδο σύνθεσης της εφεύρεσης
 30 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη συγκράτηση υδραργύρου και άλλων βαρέων μετάλλων, όπως κάδμιο, μόλυβδο, νικέλιο, κοβάλτιο, βανάδιο, χαλκός, μαγγάνιο και σίδηρο από υδατικό διάλυμα είτε στοιχειακό υδράργυρο από αέριο ρεύμα κατά προτίμηση σε κλίνη προσρόφησης ή σε διασπορά υπό μορφή σκόνης.

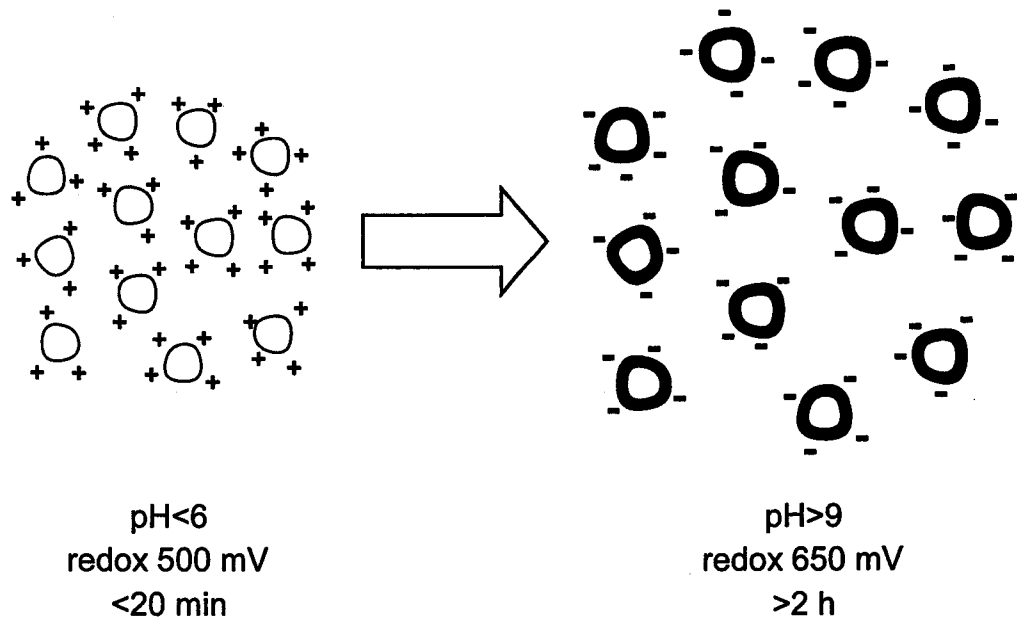
ΑΞΙΩΣΕΙΣ

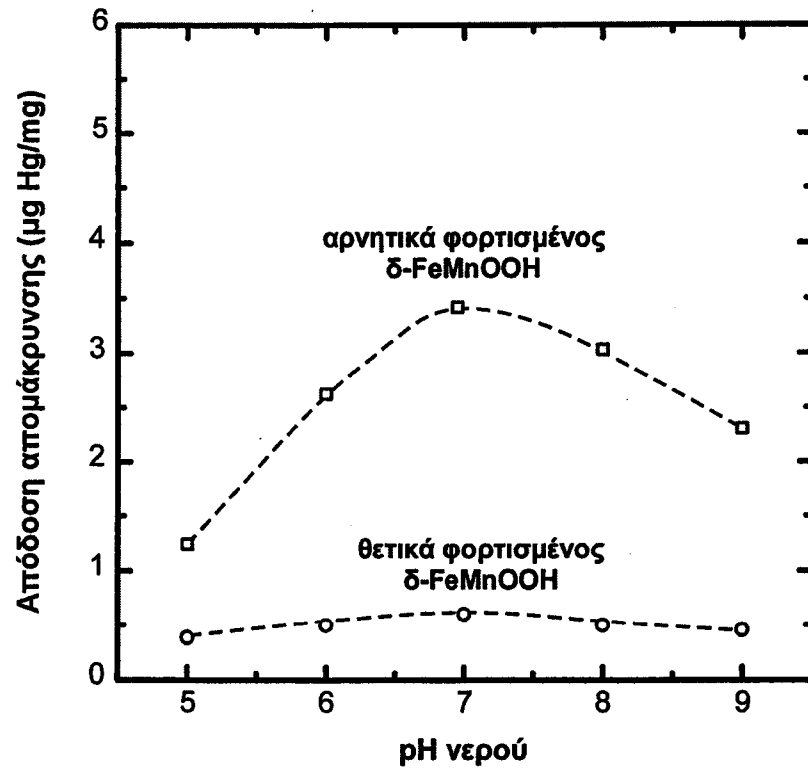
1. Μέθοδος σύνθεσης φεροξίτη τετρασθενούς μαγγανίου ($\delta\text{-Fe}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{OOH}$, $x=0,05\text{-}0,25$), η οποία χαρακτηρίζεται από το ότι εκτελείται σε δύο εν σειρά
5 αντιδραστήρες συνεχούς ροής, όπου στον πρώτο αντιδραστήρα επικρατούν ασθενώς όξινες συνθήκες και στο δεύτερο αντιδραστήρα ήπια αλκαλικές συνθήκες και υψηλό δυναμικό οξειδοαναγωγής για την παραγωγή υλικού με υψηλή πυκνότητα αρνητικού επιφανειακού φορτίου, η οποία εφαρμόζεται με τα ακόλουθα βήματα:
- 10 i) Στον αντιδραστήρα (1) προστίθεται FeSO_4 ή FeCl_2 , ως πηγή σιδήρου σε συγκέντρωση 1-50 g/L και KMnO_4 ως πηγή μαγγανίου σε συγκέντρωση 1-20 g/L για την εκτέλεση της αντίδρασης παραγωγής πυρήνων $\delta\text{-Fe}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{OOH}$, με την τιμή του pH να ρυθμίζεται στην ασθενώς όξινη περιοχή 5-6 με προσθήκη ενός ή συνδυασμού περισσοτέρων του ενός εκ των
15 αντιδραστηρίων NaOH , NaHCO_3 , Na_2CO_3 , KOH , KHCO_3 , K_2CO_3 , ενώ ταυτόχρονα, η τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής ρυθμίζεται στην περιοχή 450-550 mV με κατάλληλη ρύθμιση των παροχών FeSO_4 ή FeCl_2 και KMnO_4 , στη συνέχεια
- 20 ii) η αντίδραση ανάπτυξης των νανοκρυστάλλων με αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια προχωράει στον αντιδραστήρα (2) με περαιτέρω προσθήκη αντιδραστηρίων FeSO_4 ή FeCl_2 , και KMnO_4 , σε τιμή pH στον αντιδραστήρα (2) που ρυθμίζεται στην αλκαλική περιοχή 9-10 με προσθήκη ενός ή συνδυασμού περισσοτέρων του ενός εκ των
25 αντιδραστηρίων NaOH , KOH και ταυτόχρονα η τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής στην περιοχή 600-700 mV, με κατάλληλη ρύθμιση των παροχών FeSO_4 ή FeCl_2 και KMnO_4 , με
- iii) χρόνο παραμονής-αντίδρασης κατά μέγιστο 20 min στον αντιδραστήρα (1) και τουλάχιστον 2 ώρες στον αντιδραστήρα (2) και
- 30 iv) το προϊόν εξερχόμενο από τον αντιδραστήρα (2) εισέρχεται στη δεξαμενή πάχυνσης (3), όπου, με ήπια ανάδευση για διάστημα 6-36 h, επιτυγχάνεται ο σχηματισμός κόκκων με ακανόνιστη μορφή, ειδικής επιφάνειας από 100 m²/g έως 300 m²/g, υψηλού αρνητικού επιφανειακού φορτίου (>1,5 mmol H⁺/g) και ισοηλεκτρικού σημείου μικρότερου από 5,5.

2. Μέθοδος σύμφωνα με την αξίωση 1, η οποία χαρακτηρίζεται από το ότι η βέλτιστη εφαρμογή της επιτυγχάνεται όταν η τιμή του pH της αντίδρασης είναι 9 και η τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής είναι 650 mV.
3. Μέθοδος σύμφωνα με τις αξιώσεις 1 και 2, η οποία χαρακτηρίζεται από το ότι
5 το παραγόμενο υλικό υφίσταται μηχανική αφυδάτωση (4), μορφοποίηση σε κόκκους μεγέθους κατά προτίμηση 250-2500 μm και ξήρανση στους 100-150 °C (5).
4. Μέθοδος σύμφωνα με τις αξιώσεις 1 και 2, η οποία χαρακτηρίζεται από το ότι
10 το παραγόμενο υλικό μετά την εφαρμογή της μεθόδου υφίσταται μηχανική αφυδάτωση (4), ξήρανση στους 100-150 °C και μορφοποίηση σε κόκκους μεγέθους κατά προτίμηση μικρότερους από 50 μm (5).
5. Προσροφητικό υλικό μιας φάσης αρνητικά φορτισμένου φεροξίτη τετρασθενούς μαγγανίου ($\delta\text{-Fe}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{OOH}$) παραγόμενο σύμφωνα με τη μέθοδο των αξιώσεων 1 έως 4, που χαρακτηρίζεται από το ότι ένα ποσοστό
15 0,05-25 % του σιδήρου έχει ισόμορφα υποκατασταθεί από άτομα μαγγανίου, με ειδική επιφάνεια από 100-300 m²/g, αρνητικό επιφανειακό φορτίο μεγαλύτερο από 1,5 mmol H⁺/g και ισοηλεκτρικό σημείο μικρότερο από 5,5.
6. Χρήση του προσροφητικού υλικού της αξίωσης 5 για τη συγκράτηση σε κλίνη προσρόφησης υδραργύρου από το νερό και άλλων βαρέων μετάλλων, όπως
20 είναι το κάδμιο, ο μόλυβδος, το νικέλιο, το κοβάλτιο, το βανάδιο, ο χαλκός και το μαγγάνιο.
7. Χρήση του προσροφητικού υλικού της αξίωσης 5 για τη συγκράτηση υδραργύρου και άλλων βαρέων μετάλλων, όπως είναι το κάδμιο, ο μόλυβδος, το νικέλιο, το κοβάλτιο, το βανάδιο, χαλκός και το μαγγάνιο από ρεύματα
25 καυσαερίων και φυσικού αερίου σε κλίνη προσρόφησης ή σε διασπορά υπό μορφή σκόνης.

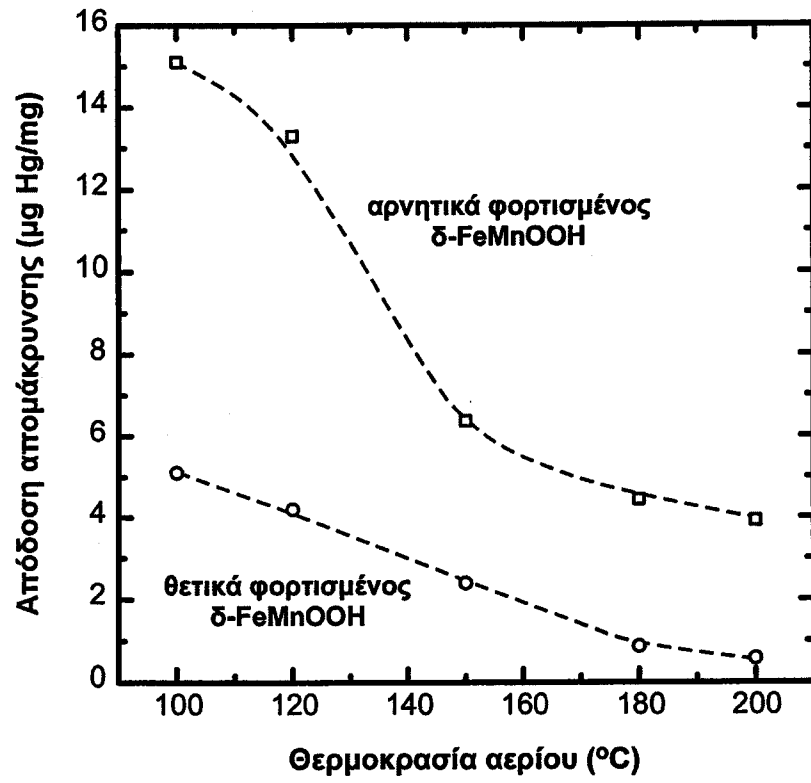


ΣΧΕΔΙΟ 1

**ΣΧΕΔΙΟ 2**



ΣΧΕΔΙΟ 3



ΣΧΕΔΙΟ 4



ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΙΔΙΟΚΤΗΣΙΑΣ
(Ο.Β.Ι.)

ΕΚΘΕΣΗ ΕΡΕΥΝΑΣ

Αριθμός αίτησης
20160100378

ΕΓΓΡΑΦΑ ΘΕΩΡΟΥΜΕΝΑ ΩΣ ΣΧΕΤΙΚΑ			
Κατηγορία	Σχετικό έγγραφο με επισήμανση, όπου χρειάζεται, των σχετικών παραγράφων	Σχετικό με αξίωση	Διεθν. Ταξινόμηση Int. Cl. 01/01/2017(AL)
A	WO2012/042282A1 / LOUFAKIS CHEMICALS S A, MITRAKAS MANASSIS, SYMEONIDIS KONSTA 5/4/2012 *σελίδες 5,7,8*	1-7	
A	XP024908994 / LAKSHMIPATHIRAJ P ET AL 15/12/2006 "Adsorption studies of arsenic on Mn-substituted iron oxyhydroxide", ANALYTICAL SCIENCES, THE JAPAN SOCIETY FOR ANALYTICAL CHEMISTRY, US, τόμος 304, No 2, σελίδες 317-322, ISSN: 0021-9797, DOI: 10.1016/J.JCIS.2006.09.024, [ανακτήθηκε στις 15/12/2006], *σελίδα 318 - σελίδα 319*	1-7	C01G 49/00 B01J 20/06 B01J 20/28 C02F 1/28
Η Έκθεση Έρευνας συντάχθηκε με τη συνδρομή του ΕΓΔΕ σύμφωνα με το άρθρο 8, παρ. 9 του Ν. 1733/87			Τεχνικά πεδία που ερευνήθηκαν
Τα αναφερόμενα έγγραφα έχουν σταλεί στον πληρεξούσιο Δικηγόρο			C01G B01J C02F
Ημερομηνία περάτωσης της έρευνας :		28/03/2017	
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΔΗΛΟΥΜΕΝΩΝ ΕΓΓΡΑΦΩΝ			
X: ιδιαίτερα σχετικό αν ληφθεί μεμονωμένα Y: ιδιαίτερα σχετικό αν συνδυαστεί με άλλο έγγραφο της ίδιας κατηγορίας A: τεχνολογικό υπόβαθρο O: μη έγγραφη αποκάλυψη P: ενδιάμεσο έγγραφο		T: βασική θεωρία ή αρχή στην οποία βασίζεται η εφεύρεση E: προγενέστερο δίπλωμα ευρεσιτεχνίας, το οποίο δημοσιεύτηκε την ημερομηνία κατάθεσης ή μετά από αυτήν D: έγγραφο αναφερόμενο στην αίτηση L: έγγραφο αναφερόμενο για άλλους λόγους &: μέλος της ίδιας οικογένειας ευρεσιτεχνιών, αντίστοιχο έγγραφο	

Δρ. Σταύρος Κουτίβας
Διευθυντής Επαρχού Τίτλων