

KIVONAT

VÍZTISZTÍTÁSRA, ELŐNYÖSEN IVÓVÍZ TISZTÍTÁSÁRA ALKALMAS
ADSZORBENS

Dr. Törőcsik Mihály Tószeg 70%, Harsányi Zsolt Budapest 30%.

A bejelentés napja: 2002.01.29.

A találmány tárgya víztisztításra, előnyösen ivóvíz tisztítására, alkalmas adszorbens.

A találmány szerinti adszorbensre az jellemző, hogy olyan alumínium-oxid-hidroxid alapú pszeudoböhmit, mely 20-24 tömeg% kristályvíz alakban kötött vizet, 0,01-0,4 tömeg% fém-oxidot, így Na_2O -t, Fe_2O_3 -t, kívánt esetben CaO -t, MgO -t, továbbá adott esetben 0,01-0,1 tömeg% SiO_2 -t és a 100 tömeg%-hoz szükséges mennyiségben Al_2O_3 -t tartalmaz,

vagy

ennek 110-125 $^\circ\text{C}$ -on hőkezelt változata,

vagy

80-20 tömegrész előbbi pszeudoböhmit és 20-80 tömegrész klinoptilolit elegye,

vagy

80-20 tömegrész pszeudoböhmit, illetve hőkezelt pszeudoböhmit és adott esetben ennek klinoptilollal alkotott keveréke és 20-80 tömegrész kavicsos kvarchomok elegye.

2003. 10. 10.

Fellevező alá: 1. alá

Képviselő:

INTERINNO Szabadalmi Iroda

VÍZTISZTÍTÁSRA, ELŐNYÖSEN IVÓVIZEK TISZTÍTÁSÁRA ALKALMAS
ADSZORBENS

Dr. Törőcsik Mihály	Tószeg	70%
Harsányi Zsolt	Budapest	30%

Feltaláló:

Dr. Törőcsik Mihály	Tószeg
---------------------	--------

A bejelentés napja: 2002. 01. 29.

A találmány tárgya víztisztításra, előnyösen ivóvíz tisztítására, alkalmas adszorbens.



A vizek, például talajvizek, kútvezek, így ivóvizek is gyakran nehézfémekkel, arzénnel és adott esetben radioaktív izotópokkal is szennyezettek lehetnek, illetve ezek baktérium tartalma is sok esetben nagyobb a megengedettnél.

A toxikus nehézfémeket tartalmazó vegyületek, például az ólom-, kadmium vegyületek, a radioaktív izotópok, így például a cézium-, cérium-, stroncium izotópok, a vízbe, így az ivóvízbe, bejutva veszélyeztetik az élőlényeket.

Ezek a szennyezések rendszerint a talajból, a termálvizekből, a növényeken és a talajon lévő növényvédőszerekből kerülnek a talajvízbe, illetve a kutak vizébe.

Arzénes víznek nevezik a 0,7 mg As^{3+} arzén iont tartalmazó arzénsavak jelenlétét 1 liter ásványvízben. (Borszéki B: Ásványi- és Gyógyvizek könyv, Medicina Kiadó, 1979., 199. oldal).

A gyógyvizek, termálvizek, sok esetben egyben arzénes vizek is.

Az emberi ivóvízben 0,05-0,1 mg/l, az állatok itatására szolgáló vízben 0,05-0,2 mg/l, a növények öntöző vizébe 2-10 mg/l koncentrációban fordulhat elő arzén vegyület.

Lappangó vagy idült arzénmérgezések is előfordulhatnak arzén-tartalmú víz rendszeres ivása során.

A talajba a kadmium sok esetben a foszfor műtrágyával együtt kerül, mivel a foszfor műtrágyák tartalmazhatnak kadmiumot.

Az ólom elsősorban az ólomtartalmú benzinek elégetésével kerül a légterbe és innen az esővízzel a talajba, majd a kutak vizébe.

Egy nagy város légterében sok esetben a megengedettnél nagyobb az ólom koncentráció.



A szennyezett légtérű városok, autópályák mellett található mezőgazdasági területek talajának ólomtartalma emiatt rohamosan nő.

A talajból a kutak vizébe kerülő ólom veszélyes az élőszervezetekre.

A szennyezett területeken lévő kutak ólomvegyületeken kívül higany-, réz-, kadmium-, nikkelvegyületeket is tartalmazhatnak.

A radioaktív izotópok a radioaktív szennyezések nem megfelelő ártalmatlanítása miatt kerülhetnek a talajba és a talajból a talajvízbe, illetve a kutak vizébe.

Komoly feladatot jelent az olyan víz, illetve ivóvíz előállítása, amely a fenti szennyeződésektől mentes.

Az ismert víztisztító adszorbensek, töltetek a fent felsorolt szennyezéseket képesek ugyan megkötni, azonban megkötő kapacitásuk sok esetben nem kielégítő.

Ugyanakkor igen nehéz olyan adszorbenst találni, amely mind az arzént, a nehézfémeket, radioaktív izotópokat, mind a baktériumokat képes felületén jó hatásfokkal adszorbeálni.

A 200 035 lajstromszámú magyar szabadalmi leírás eljárást ismertet nehézfém szennyezéseket tartalmazó vizek, így ipari vizek, szennyvizek, ivóvizek kezelésére, melynek során vegyszeres kezelést alkalmaznak, majd az így megtisztított vizet aktivált zeolittal kezelik.

A 3 248 126 lajstromszámú német szabadalmi leírás olyan készüléket ismertet ivóvíz minőségének javítására, melynél töltetként baktériumölő anyagot is tartalmazó ioncserélő gyantát alkalmaznak.



A 202 454 lajstromszámú magyar szabadalmi leírás komplex víztisztító berendezést ír le, amely ioncserélő gyantát tartalmazó patront és aktív szenet, valamint fertőtlenítő vegyületet tartalmazó patront tartalmaz.

A fenti eljárások és berendezések hátránya az, hogy az alkalmazott ioncserélő gyanta vagy adszorbens nem rendelkezik komplex adszorbeáló képességgel és adszorbens kapacitásuk sem mindig megfelelő.

Célul tűztük ki olyan adszorbens, illetve adszorbens elegy kidolgozását, amely töltetként alkalmazva hatékonyabban és komplexebb módon szolgálja a vizek, előnyösen ivóvizek megtisztítását a fenti szennyezésektől.

Kísérleteink során azt találtuk, hogy pszeudoböhmitet, illetve hőkezelt pszeudoböhmitet vagy ennek klinoptilolittal alkotott elegyét vagy az előbbi adszorbensek és kavicsos kvarchomok elegye kiválóan alkalmas a fenti szennyezések, valamint baktériumok eltávolítására vizekből, így ivóvizekből is.

A pszeudoböhmitet nátrium-aluminát lúgból, előnyösen timföldgyártási nátrium-aluminát lúgból állítjuk elő.

Az előállítási eljárás során nátrium-aluminát lúgba, előnyösen timföld gyártási nátrium-aluminát lúgba, szén-dioxidot vezetünk, majd a kivált terméket szűrjük, mossuk, ezután vízzel zaggyá alakítjuk és ismételten szén-dioxiddal kezeljük, majd a reakcióelegyet 80-90 C^o-on hőkezeljük, a kivált terméket szűrjük és vízzel több lépésben mossuk, majd szárítjuk, így olyan alumínium-oxid-hidroxid alapú pszeudoböhmitet nyerünk, mely 20-24 tömeg% kristályvíz alakban kötött vizet, 0,01-0,4 tömeg% fém-oxidot, így Na₂O-t, Fe₂O₃-t, kívánt esetben CaO-t, MgO-t, továbbá adott esetben 0,01-0,1 tömeg% SiO₂-t



és a 100 tömeg%-hoz szükséges mennyiségben Al_2O_3 -t tartalmaz, majd kívánt esetben az így előállított pseudoböhmitet 110-125 $^\circ\text{C}$ -on hőkezeljük.

Kiindulási anyagként célszerűen híg (100 g/l Na_2O koncentráció alatti, előnyösen 40 g/l Na_2O koncentráció alatti) nátrium-aluminát lúgot használunk.

Az így előállított pseudoböhmít szemcsemérete előnyösen 0,001-0,1 mm, előnyösen 0,01-0,1 mm közötti.

Különösen nagy adszorpciós kapacitású adszorbens állítható elő, ha a szén-dioxid bevezetés után nyert mosott terméket még 110-125 $^\circ\text{C}$ -on hőkezeljük, így ugyanis az adszorbens karbonát szennyeződését elimináljuk és a termék adszorpciós kapacitását 93-95%-ra tudjuk megnövelni.

A 110-125 $^\circ\text{C}$ -on végzett hőkezelést célszerűen 1-6 óra hosszáig végezzük.

Az így előállított vegyület olyan alumínium-oxid-hidroxid alapú pseudoböhmít, amely 20-24 tömeg% kristályvíz alakban kötött vizet, 0,01-0,4 tömeg% fém-oxidot, így Na_2O -t, Fe_2O_3 -t, kívánt esetben CaO -t, MgO -t, továbbá adott esetben 0,01-0,1 tömeg% SiO_2 -t és a 100 tömeg%-hoz szükséges mennyiségben Al_2O_3 -t tartalmaz.

A találmány szerint előállított pseudoböhmít egy gyengén kristályos közbenső fázis az alumínium-hidroxid gél és a jól definált mennyiségű kristályvizet tartalmazó kristályos alumínium-hidroxidok között.

Mint minden átmeneti, közbenső fázisnak, a tulajdonságai egy adott intervallumban változnak és az összetétel függ a kiindulási anyag összetételétől, a termék előállítási paramétereitől.



A fentiek szerint előállított pszeudoböhmitet önmagában vagy más anyagokkal összekevert elegyként használjuk a találmány szerinti adszorbens töltetként.

A találmány tárgya tehát víztisztításra, előnyösen ivóvíz tisztításra alkalmas adszorbens, amelyre az jellemző, hogy

olyan alumínium-oxid-hidroxid alapú pszeudoböhmít, mely 20-24 tömeg% kristályvíz alakban kötött vizet, 0,01-0,4 tömeg% fém-oxidot, így Na_2O -t, Fe_2O_3 -t, kívánt esetben CaO -t, MgO -t, továbbá adott esetben 0,01-0,1 tömeg% SiO_2 -t és a 100 tömeg%-hoz szükséges mennyiségben Al_2O_3 -t tartalmaz,

vagy

ennek 110-125 $^\circ\text{C}$ -on hőkezelt változata,

vagy

80-20 tömegrész előbbi pszeudoböhmít és 20-80 tömegrész klinoptilolit elegye,

vagy

80-20 tömegrész pszeudoböhmít, illetve hőkezelt pszeudoböhmít és adott esetben ennek klinoptilollal alkotott keveréke és 20-80 tömegrész kavicsos kvarchomok elegye.

A fenti adszorbenst víztisztító tartály vagy patron töltetként alkalmazhatjuk.

A találmány szerinti adszorbens előnyei az alábbiak.

Arzént, nehézfémeket, radioaktív izotópokat és baktériumokat egyaránt képes megkötni.

Kiváló adszorpciós kapacitással rendelkezik.

Az alábbi példákkal a találmány szerinti adszorbens előállítási eljárását és a találmány szerinti adszorbens megkötő képességét mutatjuk be.

1. példa

Híg, 50 g/l Na_2O koncentrációjú, timföld gyártási nátrium-aluminát lúgot táplálunk be egy reaktorba, majd a reaktorba addig vezetünk be szén-dioxid gázt, míg gél formájú alumínium-hidroxid nem válik ki.

A kicsapott anyagot szűrjük, vízzel mossuk, majd vízzel újra zagyoljuk.

A zagyot ismét betápláljuk a reaktorba, amelybe ismét szén-dioxid gázt vezetünk, míg 6,8-7,2 pH értéket el nem érünk.

A kicsapott terméket ezután 80-90 $^{\circ}\text{C}$ -on 30 percig hőkezeljük, majd ismét szűrjük és a szűrletet mossuk.

Ezután a mosott terméket újra vízzel zagyoljuk, ezután szűrjük és mossuk.

Az előbbi lépéseket többször ismételjük, míg tiszta terméket nem nyerünk.

Az utolsó lépésben leszűrt terméket ezután porlasztva szárítjuk.

2. példa

Mindenben az 1. példa szerint járunk el, majd a porlasztva szárítás után nyert terméket hőkezelő kemencében 120 $^{\circ}\text{C}$ -on hevítjük 5 órán keresztül.

Az így nyert termék finom, laza fehér por, amely nagy fajlagos felülettel rendelkezik.

A találmány szerint előállított pszeudoböhmít kémiai összetétele az alábbi.

Komponensek	Tömeg%
Al_2O_3	76-80
Na_2O	0,05-0,1
Fe_2O_3	0,025-0,07
SiO_2	0,02-0,1
H_2O /Izzítási veszteség/*	21-22
Egyéb fénoxid (CaO , MgO .)	0,1
Tapadó nedvesség**	2-10

*1100 C^o-on mért súlyveszteség,

**110 C^o-on mért súlyveszteség (az oxid formájában megadott összetétel 110 C^o-on szárított anyagra vonatkozik).

A pszeudoböhmít fizikai és fizikai-kémiai tulajdonságait az alábbi táblázatban ismertetjük.

Tulajdonságok	
Röntgendiffrakciós fázis összetétel	pszeudoböhmít
Fajlagos felület m ² /g (B.E.T.)	270-340
Litersúly (látszólagos sűrűség) g/l	110-220
szemcseméret agglomerátum nagyság	0,01-0,1 mm
d ₅₀ μm,	6-10
d _{átlag} μm,	10-20
egyikristálméret μm,	1
Valódi sűrűség g/cm ³	3
Porozitás	
Pórustérfogat cm ³ /g	0,7-1,2
P ₅₀ Angström	80-150
P _{átlag} Angström	120-200
	A pórusok mérete 30-600 Angström között van
Oldhatóság	-Vízben gyakorlatilag oldhatatlan -Savakban és lúgokban a pH függvényében oldódik**



**Az alumínium-hidroxidok amfoter jellegűek, ami azt jelenti, hogy erős savakban és lúgokban oldódnak. A legnagyobb oldékonysággal az amorf anyag rendelkezik, ezt követi a pszeudoböhmít, a legkevésbé pedig a gibbsit oldódik pH 4 és pH 12-nél az amorf és a böhmities szerkezetű hidroxid gyakorlatilag feloldódik.

3. példa

Az 1. példa szerint előállított pszeudoböhmít arzén megkötő képességét vizsgáljuk.

A vizsgálat során úgy járunk el, hogy 10 ml oldathoz 1 g 1. példa szerinti adszorbenst adtunk, a pH értéket 7,24-re állítottuk be, az oldatokat rázattuk a maximális megkötő képesség eléréséig és mértük az adszorbens arzén megkötő képességét.

Az oldatokat As_2O_3 vízben való oldásával készítettük el.

A vizsgálat eredményeit az alábbi táblázatban mutatjuk be.

Kiindulási oldat koncentráció mg As/g adszorbens	Egyensúlyi oldat koncentráció mg As/g adszorbens	Megkötött As koncentráció mg As/g adszorbens
1	17	0,978
5	34	4,1
10	81,6	10,642
25	272,0	23,358
50	1020,0	42,398
100	3264,0	70,448



A fenti táblázatból kitűnik, hogy az adott terhelés esetén az adszorbens 70,448 mg As/g-ot képes megkötni.

4. példa

Adszorbensként a 2. példa szerinti pszeudoböhmít 80 g-nyi mennyiségének 20 g klinoptilolittal alkotott elegyét használjuk.

Vizsgáljuk az adszorbens kadmium megkötő képességét.

A kísérleti oldatokat $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ vízben való oldásával készítettük.

A kísérleti oldatok 20 ml-nyi mennyiségéhez 1 g adszorbenst adtunk és az oldatot az egyensúlyi állapot eléréséig rázattuk.

Az oldat pH értéke 8,28 volt.

A kísérletek eredménye az alábbi.

Kiindulási oldat koncentráció mg Cd/g adszorbens	Egyensúlyi oldat koncentráció mg Cd/g adszorbens	Megkötött As koncentráció mg Cd/g adszorbens
0,5	0	0,5
1	0	1,0
2,5	0,014	2,499
5	4,516	4,91
10	102,820	7,9436

A táblázatból kitűnik, hogy az adszorbens kadmium megkötő képessége jelentős.

5. példa

Az 1. példa szerint előállított adszorbens ólom megkötő képességét vizsgáljuk.

Különböző koncentrációjú oldatokat készítettünk $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -nak vízben való oldásával.

20 ml különböző koncentrációjú oldathoz 1 g 1. példa szerinti adszorbenst kevertünk és az oldatokat az egyensúlyi állapot eléréséig rázattuk.

Az oldatok pH értéke 8,28 volt.

A kísérletek eredménye az alábbi.

Kiindulási oldat koncentráció mg Pb/g adszorbens	Egyensúlyi oldat koncentráció mg Pb/g adszorbens	Megkötött As koncentráció mg Pb/g adszorbens
10	0	10
20	0	20
25	48,33	24,03
50	503,14	39,93
100	702,72	57,84

A kísérletekből kitűnik, hogy az adszorbens kiváló ólom megkötő képességgel rendelkezik.

7. példa

Vizsgáljuk 80 g 2. példa szerinti pseudoböhmrit és 20 g klinoptilolit elegyének cézium (Cs) izotóp megkötő képességét.

Kísérleti oldatként ^{134}Cs izotópot tartalmazó oldatot izotóp- tartalmú CsCl -ot használunk, melynek Cs koncentrációja $10\text{ }\mu\text{g/ml}$.

Az oldat 50 ml -nyi mennyiségéhez 1 g adszorbenst adunk és az egyensúlyi állapot eléréséig rázatjuk az oldatot.

Vizsgáljuk az érintkeztetési idő függvényében a megkötött Cs^+ izotóp ion százalékát.

	Érintkeztetési idő percekben			
	1	20	45	90
megkötött Cs^+ izotóp %-ban	96,40	97,23	97,67	98,64

8. példa

A 7. példát ismételjük meg, azonban a vizsgálandó oldat Sr^{++} izotóp iont tartalmazó SrCl_2 oldat.

A vizsgálat eredménye az alábbi.

	Érintkeztetési idő percekben			
	1	20	45	90
megkötött Sr^{++} izotóp %-ban	93,5	95,90	96,4	97,8

8. példa

Vizsgáljuk az 50 g 2. példa szerinti adszorbens és 50 g klinoptilolit baktérium-adszorpciós képességét.

A vizsgálat során egy Gram-negatív és egy Gram-pozitív baktérium tenyészetéből készítünk szuszpenziót.

Így *Escherichia coli* és *Staphylococcus aureus* 24 órás rázatott tenyészetéből centrifugálással nyertünk sejteket.

A sejteket steril csapvízben szuszpendáltuk úgy, hogy a kapott készítmény extinkciója a csapvízhez viszonyítva 0,2 értékű legyen.

500 ml szuszpenzióhoz 1 g adszorbenst adtunk.

Az elegyet ráztuk, majd mértük a feltisztulási százalékot úgy, hogy a teljes feltisztulást 100%-nak számítottuk.

A mért eredmények az alábbiak:

Hatás %	<i>E. coli</i>	<i>St. aureus</i>
1 óra után	36	85
24 óra után	86	87

A táblázatból kitűnik, hogy a találmány szerinti adszorbens elegy jelentős baktérium megkötő hatással rendelkezik.

9. példa

Az 1. ábrán látható víztisztító 1 szűrőtartályába olyan töltetet helyezünk el, mely 300 kg kavicsos kvarchomokot és 50 kg 2. példa szerinti pszeudoböhmitet tartalmaz.

A tisztítandó víz olyan arzénos víz, amelynek As tartalma $72,85 \mu\text{g/l}$.

A kezelendő vizet az 1 tartályban, a 2 rostán elhelyezkedő tölteten engedjük át 88 órán keresztül $12,72 \text{ l/perc}$ sebességgel.

A kezelt víz összes mennyisége $67,16 \text{ m}^3$ volt.

A kezelt vizet a 2 vezetéken át a tisztavíz medencébe vezettük

Ezután mértük a tisztított víz arzén-tartalmát, amely $22,37 \mu\text{g/l}$ értékre csökkent.

A példából kitűnik, hogy a találmány szerinti töltet jó hatásfokkal képes a víz arzénmentesítésére.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Víz tisztításra, előnyösen ivóvíz tisztítására, alkalmas adszorbens, azzal jellemezve, hogy olyan alumínium-oxid-hidroxid alapú pszeudoböhmít, mely 20-24 tömeg% kristályvíz alakban kötött vizet, 0,01-0,4 tömeg% fém-oxidot, így Na_2O -t, Fe_2O_3 -t, kívánt esetben CaO -t, MgO -t, továbbá adott esetben 0,01-0,1 tömeg% SiO_2 -t és a 100 tömeg%-hoz szükséges mennyiségben Al_2O_3 -t tartalmaz,

vagy

ennek 110-125 $^{\circ}\text{C}$ -on hőkezelt változata,

vagy

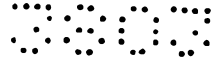
80-20 tömegrész előbbi pszeudoböhmít és 20-80 tömegrész klinoptilolit elegye,

vagy

80-20 tömegrész pszeudoböhmít, illetve hőkezelt pszeudoböhmít és adott esetben ennek klinoptilolittal alkotott keveréke és 20-80 tömegrész kavicsos kvarchomok elegye.

2. Az 1.igénypont szerinti víz tisztításra, előnyösen ivóvíz tisztítására, alkalmas adszorbens, azzal jellemezve, hogy 100%-ban pszeudoböhmítet tartalmaz.

3. Az 1.igénypont szerinti víz tisztításra, előnyösen ivóvíz tisztítására, alkalmas adszorbens, azzal jellemezve, hogy 100%-ban hőkezelt pszeudoböhmítet tartalmaz.



4. Az 1.igénypont szerinti víztisztításra, előnyösen ivóvíz tisztítására, alkalmas adszorbens, azzal jellemezve, hogy 80-20 tömegrész pszeudoböhmitet és 20-80 tömegrész klinoptilolitot tartalmaz.

5. Az 1.igénypont szerinti víztisztításra, előnyösen ivóvíz tisztítására, alkalmas adszorbens, azzal jellemezve, hogy 80-20 tömegrész pszeudoböhmitet és 20-80 tömegrész kavicsos kvarchomokot tartalmaz.

A meghatalmazott:

INTERINNO
SZABADALMI IRODA
1024 Budapest, Margit krt. 73.

