

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

307 602

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

B01J 20/06 (2006.01)
B01J 20/08 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01)
C01G 45/02 (2006.01)
C01G 49/02 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2017-714**
(22) Přihlášeno: **06.11.2017**
(40) Zveřejněno: **02.01.2019**
(Věstník č. 1/2019)
(47) Uděleno: **21.11.2018**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **02.01.2019**
(Věstník č. 1/2019)

(56) Relevantní dokumenty:
Yoon-Young Chang et al: Removal of As(III) and As(V) by natural and synthetic metal oxides, Colloids and Surfaces A.: Physicochemical and Engineering Aspects, 346 (2009) 202-207.
CZ 305923 B6; CZ 304650 B6; US 2009020477 A; CN 102698703 A; WO 2005082523 A.

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

(72) Původce:
Dong Nguyen Thanh, PhD., Praha 4, Chodov, CZ
doc. Ing. Jaromír Lederer, CSc., Proboštov, CZ

(74) Zástupce:
Mgr. Ing. Stanislav Babický, Ph.D., tř. Budovatelů
2407/20, 434 01 Most

(54) Název vynálezu:
**Nanoadsorbent na bázi hydratovaných
oxidů hliníku, železa a manganu pro
odstraňování arsenitanů a arseničnanů z
vod, způsob jeho výroby a použití**

(57) Anotace:
Nanoadsorbent na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod obsahuje amorfní ternární hydratované oxidy hliníku, železa, manganu v molárním poměru 0,5:4,5:1,5 až 3:4,5:1,5. Koncentrace oxidů v nanoadsorbentu je až 60 % hmotn., velikost částic 10 až 100 nm, specifický povrch 50 až 100 m²/g. Způsob výroby nanoadsorbentu spočívá v tom, že se roztoky solí hliníku, železa a manganu smísí v molárním poměru Al:Fe:Mn = 0,5:4,5:1,5 až 3:4,5:1,5, přidávkem NaOH se upraví pH na 9,5 až 10, směs se ponechá zrát po dobu 10 až 14 hodin, tuhá fáze se oddělí a suší při teplotě 200 až 250 °C po dobu 11 až 14 hodin. Nanoadsorbent lze smíchat s roztokem Na₂SiO₃ o koncentraci 25 až 35 % hmotn. a granulovat.

CZ 307602 B6

Nanoadsorbent na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod, způsob jeho výroby a použití

5 Oblast techniky

Vynález se týká nanoadsorbentu na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod.

10

Dosavadní stav techniky

Sloučeniny arsenu ve formě As (III) a As (V), tedy arsenitany a arseničnany, 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.

Patent US 2006/091078 A1 je zaměřen na odstraňování arsenu ve formě As (III) a As (V) z vod pomocí shluků či granulí, které jsou na povrchu aktivovány oxidem titaničitým s krystalickou strukturou o velikosti částic 1 až 30 nm. Nevýhodou je, že granulovaná forma oxidu titaničitého o obsahu 95 % hmotn. krystalického oxidu titaničitého je drahá.

Patent CZ 305923 je zaměřen na odstraňování arsenu ve formě As (III) a As (V) z vod nanoadsorbentem na bázi amorfních ternárních hydratovaných oxidů hliníku, titanu a manganu. Nevýhodou je, že adsorpční materiály obsahující krystalický oxid titaničitý jsou relativně drahé ve srovnání s oxidy železa. Navíc z hlediska životního prostředí je železo přátelštější a je to také mikroživina pro lidské tělo.

Výzkumná studie (Gupta, K. & Ghosh, U. C. Arsenic removal using hydrous nanostructure iron(III)-titanium(IV) binary mixed oxide from aqueous solution. 2009. Journal of Hazardous Materials, 161, 884 až 892) je zaměřená na odstraňování arsenu pomocí binárních oxidů. Autoři uvádějí, že tyto materiály mají vysokou účinnost pro odstranění sloučenin arsenu 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.

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 až 3), 820 až 825, Gupta a kol 2009, Sorption Characteristics of Arsenic(V) for Removal from Water Using Agglomerated Nanostructure Iron(III) Zirconium(IV) Bimetal Mixed Oxide, Journal of Chemical & Engineering Data 54(8), 2222 až 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 až 4), 181 až 185) ukázaly, že směsné oxidy jsou aktivnější než jednotlivé oxidy díky synergickému efektu mezi kovy v heterogenních směsných oxidech.

Oxidy nebo hydroxidy hliníku, železa 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 arsenic(III) with manganese(II) and iron(II) in dilute acidic solution by ozone Hydrometallurgy 62(2), 83 až 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 až 3), 197 až 207; Orolínová a Mockovciaková 2009, Structural study of bentonite/iron oxide composites, Materials Chemistry and Physics 114(2 až 3), 956 až 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 $\text{As (III)} \leftrightarrow \text{As (V)}$.

V České republice se v technologickém uspořádání používá jediný průmyslově vyráběný dovážený sorbent GEH 102, což je granulovaný hydroxid železa, specificky vyvinutý pro selektivní adsorpci těžkých kovů, především arsenu z vod. Jeho specifický povrch je $220 \text{ m}^2/\text{g}$. Nevýhodou tohoto sorbentu je, že jeho velikost částic je 0,3 až 2,0 mm.

Výše uvedené nevýhody alespoň z části odstraňuje nanoadsorbent na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod, způsob jeho výroby a použití podle vynálezu.

Podstata vynálezu

Nanoadsorbent na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod je charakterizován tím, že obsahuje amorfní ternární hydratované oxidy hliníku, železa a manganu v molárním poměru $\text{Al} : \text{Fe} : \text{Mn} = 0,5 : 4,5 : 1,5$ až $3 : 4,5 : 1,5$.

Výhodný nanoadsorbent na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod je charakterizován tím, že amorfní ternární hydratované oxidy hliníku, železa a manganu jsou sloučeninou alespoň jedné amorfní formy hydratovaného oxidu hlinitého vybrané ze skupiny zahrnující Al(OH)_3 a AlOOH , alespoň jedné formy oxidu železitého vybrané ze skupiny zahrnující Fe_2O_3 , Fe(OH)_3 a oxidu manganičitého.

Další výhodný nanoadsorbent na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod je charakterizován tím, že velikost částic amorfních ternárních hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu je 10 až 100 nm a velikost specifického povrchu je 50 až $100 \text{ m}^2/\text{g}$.

Další výhodný nanoadsorbent na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod je charakterizován tím, že amorfní ternární hydratované oxidy hliníku, železa a manganu jsou na nosiči, přičemž jejich koncentrace v nanoadsorbentu je až 60 % hmotn.

Další výhodný nanoadsorbent na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod 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, manganičitý písek, antracit, zeolit, kaolín a magnetit.

Další výhodný nanoadsorbent na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod je charakterizován tím, že je granulovaný.

Způsob výroby nanoadsorbentu na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod je charakterizován tím, že se roztok solí hliníku (Al^{3+}) a manganu (Mn^{7+}) smísí v molárním poměru $\text{Al} : \text{Mn} = 0,5 : 1,5$ až $4,5 : 1,5$, pak se vzniklý meziprodukt alespoň smísí s roztokem soli železa (Fe^{2+}) v molárním poměru $\text{Al} : \text{Fe} : \text{Mn} = 0,5 : 4,5 : 1,5$ až $3 : 4,5 : 1,5$, pak se přidávkou NaOH upraví pH směsi na hodnotu 9,5 až 10, pak se směs ponechá zrát po dobu 10 až 14 hodin a pak se tuhá fáze oddělí a suší při teplotě 200

až 250 °C po dobu 10 až 14 hodin. Během syntézy se Fe^{2+} oxiduje na Fe^{3+} a Mn^{7+} se redukuje na Mn^{4+} .

5 Další výhodný způsob výroby nanoadsorbentu na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod 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.

10 Další výhodný způsob výroby nanoadsorbentu na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod je charakterizován tím, že se alespoň jedna látka vybraná ze skupiny zahrnující meziprodukt a nanoadsorbent na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod smíchá s roztokem metakřemičitanu sodného o koncentraci 25 až 35 % hmotn. jako granulačním činidlem a pak se granuluje.

15 Použití nanoadsorbentu na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod pro odstraňování arsenu ve formě As (III) a As (V) z vod.

20 Základními komponenty nanoadsorbentu na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod podle vynálezu jsou amorfnní ternární hydratované oxidy hliníku, železa a manganu.

25 Problém separace sorbentu je alespoň z části odstraněn nanosením vrstvy amorfnních ternárních hydratovaných oxidů hliníku, železa 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 na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod podle vynálezu.

35 Adsorpční kapacita nosičů na bázi oxidů a hydroxidů hliníku v kombinaci s oxidem železitým se zvýší, avšak ani tak nedosahuje požadovaných hodnot. Dalšího zlepšení je dosaženo v kombinaci s třetím oxidem, MnO_2 , který plní funkci oxidantu a významně zvyšuje adsorpční kapacitu nanoadsorbentu na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod podle vynálezu.

40 Nanoadsorbent na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod podle vynálezu vykazuje vyšší adsorpční kapacitu způsobenou vyšší afinitou k arseničnanům a větším povrchem ternárních hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu v porovnání s krystalickou formou jednotlivých komponent $\text{Al}(\text{OH})_3$, AlOOH , Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, MnO_2 a samotných binárních oxidů hliníku a manganu, železa a manganu a také hliníku a železa.

45 K přípravě roztoků solí se používají hlinité soli, např. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, AlCl_3 , železité soli, např. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, FeCl_2 , soli manganu, např. KMnO_4 a NaMnO_4 a roztok zásady, např. NaOH , NH_4OH a KOH .

50 Nanoadsorbent na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod podle vynálezu má na povrchu tenkou, mechanicky pevnou vrstvu amorfnních ternárních hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu nanesenou na nosiči, např. křemelině, montmorillonitu či magnetitu Fe_3O_4 .

Velikost částic nanoadsorbentu na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod podle vynálezu odpovídá potřebám technologických aplikací při úpravě pitné vody.

- 5 V některých uskutečněních vykazuje nanoadsorbent na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod podle vynálezu magnetické vlastnosti. Lze ho tedy použít v dosavadních zařízeních (filtrech) za účelem odstraňování sloučenin arsenu z vod. Vykazuje výborné adsorpční vlastnosti, jeho kapacita pro odstranění arsenitanů je 151,5 mg/g a arseničnanů 120,8 mg/g.

10 Způsob výroby nanoadsorbentu na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod podle vynálezu může být realizován v dosavadních chemických reaktorech či zařízeních.

- 15 Nanoadsorbent na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod podle vynálezu může být použit ve vodárenských, úpravárenských a čistírenských technologických zařízeních pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod. Nanoadsorbent na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod podle vynálezu může být použit pro odstraňování toxických
20 sloučenin arsenu ve formě arsenitanů a arseničnanů, které se vyskytují v anaerobním a aerobním vodním prostředí.

Nanoadsorbent na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod podle vynálezu je finančně dostupný.

25

Příklady uskutečnění vynálezu

30 Příklad 1

- a) Způsob výroby práškového nanoadsorbentu na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod obsahujícího amorfni ternární hydratované oxidy hliníku, železa a manganu v molárním poměru Al : Fe : Mn = 1,5 : 4,5 :
35 1,5:

V rotačním reaktoru se připraví 500 ml roztoku obsahujícího 0,015 mol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ a 0,015 mol KMnO_4 . V počáteční fázi intenzivního míchání roztoku se rychle přidá 400ml roztok $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o koncentraci 0,0375 mol/l a následně pak 100ml roztoku NaOH o koncentraci
40 3 mol/l, čímž se dosáhne pH v intervalu 9,5 až 10. 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 na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa
45 a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod obsahujícího amorfni ternární hydratované oxidy hliníku, železa a manganu v molárním poměru Al : Fe : Mn = 1,5 : 4,5 : 1,5:

Granulovaný nanoadsorbent na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro
50 odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod 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 granulačním činidlem. Následně se vzniklá vlhká směs granuluje za kontroly průměrné velikosti částic. Granulovaný nanoadsorbent na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod se pak suší po dobu
55 12 hodin při teplotě 100 °C.

- c) Nanoadsorbent na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod obsahující amorfni ternární hydratované oxidy hliníku, železa a manganu v molárním poměru Al : Fe : Mn = 1,5 : 4,5 : 1,5:

5

Charakteristika nanoadsorbentu na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod a jeho vlastnosti jsou uvedeny v tabulkách 1 a 2. Tabulka 1 uvádí základní fyzikálně-chemické vlastnosti nanoadsorbentu na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod a v tabulce 2 je uvedena jeho adsorpční kapacita. Jak je z tabulky 2 zřejmé, nanoadsorbent na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod má vyšší adsorpční kapacitu pro arsenitany - As (III) než pro arseničnany - As (V).

10

- 15 Tab. 1. Fyzikálně-chemické vlastnosti nanoadsorbentu na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod

Ukazatel	Hodnota
Specifický povrch (m ² /g)	71,31
Velikost částic (nm)	10 až 100

- 20 Tab. 2. Adsorpční kapacita nanoadsorbentu na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod

Forma arsenu	Adsorpční kapacita (mg/g)
As(III)	151,5
As(V)	120,8

- 25 d) Použití nanoadsorbentu na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod obsahujícího amorfni ternární hydratované oxidy hliníku, železa a manganu v molárním poměru Al : Fe : Mn = 1,5 : 4,5 : 1,5 v míchaném reaktoru s usazovací nádrží:

30 Nanoadsorbent na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod může být použit při čištění či úpravě vod kontaminovaných arsenem ve formě As (III) a As (V) v míchaném reaktoru, kam se za stálého míchání přivádí voda kontaminovaná arsenem ve formě As (III) a As (V) i nanoadsorbent na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod. Homogenizovaná směs přepadá z reaktoru do usazovací nádrže, kde dochází k sedimentaci použitého nanoadsorbentu na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod. Upravená voda zbavená arsenu ve formě As (III) a As (V) se odvádí z hladiny usazovací nádrže. Nanoadsorbent na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod lze použít opakovaně.

- 40 e) Použití granulovaného nanoadsorbentu na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod obsahujícího amorfni ternární hydratované oxidy hliníku, železa a manganu v molárním poměru Al : Fe : Mn = 1,5 : 4,5 : 1,5 v adsorpční filtrační koloně:

- 45 Granulovaný nanoadsorbent na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod může být použit při čištění či úpravě vod

kontaminovaných arsenem ve formě As (III) a As (V) v adsorpční filtrační koloně naplněné granulovaným nanoadsorbentem na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod. Použití nanoadsorbentu na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod je vhodné jak pro úpravu pitné vody, tak pro čištění odpadních vod.

Příklad 2

- a) Způsob výroby práškového nanoadsorbentu na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod obsahujícího amorfni ternární hydratované oxidy hliníku, železa a manganu v molárním poměru Al : Fe : Mn = 2 : 4,5 : 1,5 na nosiči zeolitu:

V rotačním reaktoru se připraví 2000 ml roztoku obsahujícího 0,04 mol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ a 0,03 mol/l KMnO_4 . Následně se přidá 500 g zeolitu o velikosti částic 25 až 50 μm . Pak se směs míchá po dobu 5 minut. Poté se po dobu 6 hodin výsledná směs ponechá v klidu, aby částice Al^{3+} a Mn^{7+} pronikly do pórů zeolitu. Pak se směs rychle, intenzivně míchá, přičemž ihned na počátku intenzivního míchání se rychle ke směsi přidá 800 ml roztoku $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o koncentraci 0,0375 mol/l a následně 300 ml roztoku KOH o koncentraci 2,5 mol/l, čímž se dosáhne pH v intervalu 9,5 až 10. 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 na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod obsahující amorfni ternární hydratované oxidy hliníku, železa a manganu v molárním poměru Al : Fe : Mn = 2 : 4,5 : 1,5 na nosiči zeolitu:

Práškový nanoadsorbent na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod na nosiči zeolitu obsahuje amorfni ternární hydratované oxidy hliníku, železa a manganu (aktivní složky o koncentraci maximálně 25 % hmotn.) Obsah vlhkosti v práškovém nanoadsorbentu na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod na nosiči zeolitu je menší než 10 % hmotn.

Tab. 3. Specifický povrch a adsorpční kapacita práškového nanoadsorbentu na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod nosiči na zeolitu obsahujícího 3 % hmotn. aktivních složek

Ukazatel	Hodnota
Velikost částic (μm)	25 až 50
Specifický povrch (m^2/g)	53,1
Adsorpční kapacita ($\text{mg As(III)}/\text{g}$)	9,8
Adsorpční kapacita ($\text{mg As(V)}/\text{g}$)	7,3

- c) Použití nanoadsorbentu na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod obsahujícího amorfni ternární hydratované oxidy hliníku, železa a manganu v molárním poměru Al : Fe : Mn = 2 : 4,5 : 1,5 na nosiči zeolitu:

Použití nanoadsorbentu na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod na nosiči zeolitu je shodné s použitím nanoadsorbentu na bázi

hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod uvedeným v příkladu 1, odstavcích d) a e).

5 Příklad 3

- a) Způsob výroby práškového nanoadsorbentu na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod obsahujícího amorfni ternární hydratované oxidy hliníku, železa a manganu v molárním poměru Al : Fe : Mn = 1,5 : 4,5 : 1,5 na nosiči magnetitu:

V rotačním reaktoru se připraví 2000 ml roztoku obsahujícího 0,03 mol AlCl_3 , a 0,03 mol NaMnO_4 . Následně se přidá 200 g magnetitu o velikosti částic 10 až 50 nm a pak se směs míchá po dobu 35 minut, aby se magnetitový prášek a částice Al^{3+} a Mn^{7+} dostaly do těsného kontaktu. Pak se směs ještě jednou rychle, intenzivně zamíchá, přičemž ihned na počátku intenzivního míchání se rychle ke směsi přidá 800 ml roztoku FeCl_2 o koncentraci 0,0375 mol/l a následně pak 300 ml roztoku NH_4OH o koncentraci 3 mol/l, čímž se dosáhne pH v intervalu 9,5 až 10. 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 na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod obsahující amorfni ternární hydratované oxidy hliníku, železa a manganu v molárním poměru Al : Fe : Mn = 1,5 : 4,5 : 1,5 na nosiči magnetitu:

Práškový nanoadsorbent na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod na nosiči magnetitu obsahuje amorfni ternární hydratované oxidy hliníku, železa a manganu o koncentraci maximálně 50 % hmotn.

- c) Použití práškového nanoadsorbentu na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod obsahujícího amorfni ternární hydratované oxidy hliníku, železa a manganu v molárním poměru Al : Fe : Mn = 1,5 : 4,5 : 1,5 na nosiči magnetitu

Práškový nanoadsorbent na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod na nosiči magnetitu může být použit při čištění či úpravě vod v uspořádání, při němž se voda kontaminovaná arsenem ve formě As (III) a As (V) přivádí do reaktoru, kam se za stálého míchání přivádí i práškový nanoadsorbent na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod. Homogenizovaná směs se odvádí do magnetického separátoru, kde dochází k magnetické separaci použitého práškového nanoadsorbentu na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod na nosiči magnetitu od vyčištěné vody. Práškový nanoadsorbent na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod na nosiči magnetitu lze použít opakovaně. Upravená voda zbavená arsenu ve formě As (III) a As (V) se odvádí ze dna magnetického separátoru. Použití práškového nanoadsorbentu na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod na nosiči magnetitu pro odstraňování arsenu ve formě As (III) a As (V) z vod je vhodné jak pro úpravu pitné vody, tak pro čištění odpadních vod.

50

Příklad 4

- a) Způsob výroby granulovaného nanoadsorbentu na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod obsahujícího amorfni ternární hydratované oxidy hliníku, železa a manganu v molárním poměru Al : Fe : Mn = 3 : 4,5 : 1,5

na nosiči křemelině:

V rotačním reaktoru se připraví 2000 ml roztoku obsahujícího 0,03 mol $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ a 0,03 mol KMnO_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 Mn^{7+} pronikly do pórů křemeliny. Pak se směs rychle, intenzivně míchá, přičemž ihned na počátku intenzivního míchání se rychle ke směsi přidá 800 ml roztoku $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o koncentraci 0,0375 mol/l a následně pak 300 ml roztoku NaOH o koncentraci 3 mol/l, čímž se dosáhne pH v intervalu 9,5 až 10. 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 na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod obsahující amorfní ternární hydratované oxidy hliníku, železa a manganu v molárním poměru $\text{Al} : \text{Fe} : \text{Mn} = 3 : 4,5 : 1,5$ na nosiči křemelině:

Granulovaný nanoadsorbent na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod na nosiči křemelině obsahuje amorfní ternární hydratované oxidy hliníku, železa a manganu o koncentraci maximálně 10 % hmotn. Obsah vlhkosti v granulovaném nanoadsorbentu na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod na nosiči křemelině je menší než 10 % hmotn.

Tab. 4. Specifický povrch a adsorpční kapacita granulovaného nanoadsorbentu na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod na nosiči křemelině obsahujícího 3 % hmotn. aktivních složek.

Ukazatel	Hodnota
Velikost částic	0,5 až 1,5 mm
Specifický povrch (m^2/g)	65,8
Adsorpční kapacita (mg As(III)/g)	8,6
Adsorpční kapacita (mg As(V)/g)	7,2

c) Způsob výroby granulovaného nanoadsorbentu na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod na jiných nosičích:

Podobně jako v příkladu 2 se připraví i granulovaný nanoadsorbent na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod, 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 manganičitý písek nebo antracit.

Průmyslová využitelnost

Způsob výroby nanoadsorbentu na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod podle vynálezu je průmyslově využitelný při výrobě nanosorbentů. Nanoadsorbent na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod je průmyslově využitelný k odstraňování arsenu ve formě As (III) a As (V) pro úpravu pitné vody a pro čištění odpadní a průmyslových vod.

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Nanoadsorbent na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod, **vyznačující se tím**, že obsahuje amorfni ternární hydratované oxidy hliníku, železa a manganu v molárním poměru $\text{Al} : \text{Fe} : \text{Mn} = 0,5 : 4,5 : 1,5$ až $3 : 4,5 : 1,5$.
- 10 2. Nanoadsorbent podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že amorfni ternární hydratované oxidy hliníku, železa a manganu jsou sloučeninou alespoň jedné amorfni formy hydratovaného oxidu hlinitého vybrané ze skupiny zahrnující $\text{Al}(\text{OH})_3$ a AlOOH , alespoň jedné formy oxidu železitého vybrané ze skupiny zahrnující Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a oxidu manganičitého.
- 15 3. Nanoadsorbent podle některého z nároků 1 až 2, **vyznačující se tím**, že velikost částic amorfni ternárních hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu je 10 až 100 nm a velikost specifického povrchu je 50 až 100 m^2/g .
- 20 4. Nanoadsorbent podle některého z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že amorfni ternární hydratované oxidy hliníku, železa a manganu jsou na nosiči, přičemž jejich koncentrace v nanoadsorbentu je až 60 % hmotn.
- 25 5. Nanoadsorbent podle nároku 4, **vyznačující se 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, manganičitý písek, antracit, zeolit, kaolín a magnetit.
- 30 6. Nanoadsorbent podle některého z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že je granulovaný.
- 35 7. Způsob výroby nanoadsorbentu na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod, **vyznačující se tím**, že se roztok solí hliníku (Al^{3+}) a manganu (Mn^{7+}) smísí v molárním poměru $\text{Al} : \text{Mn} = 0,5 : 1,5$ až $2 : 1,5$, vzniklý meziprodukt se alespoň smísí s roztokem soli železa (Fe^{2+}) v molárním poměru $\text{Al} : \text{Fe} : \text{Mn} = 0,5 : 4,5 : 1,5$ až $3 : 4,5 : 1,5$, přidavkem NaOH se upraví pH směsi na hodnotu 9,5 až 10, směs se ponechá zrát po dobu 10 až 14 hodin, tuhá fáze se oddělí a suší při teplotě 200 až 250 °C po dobu 10 až 14 hodin.
- 40 8. Způsob výroby podle nároku 7, **vyznačující se 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.
- 45 9. Způsob výroby podle některého z nároků 7 a 8, **vyznačující se tím**, že se alespoň jedna látka vybraná ze skupiny zahrnující meziprodukt a nanoadsorbent na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod smíchá s roztokem metakřemičitanu sodného o koncentraci 25 až 35 % hmotn. jako granulacním činidlem a pak se granuluje.

- 10.** Použití nanoadsorbentu na bázi hydratovaných oxidů hliníku, železa a manganu pro odstraňování arsenitanů a arseničnanů z vod podle některého z nároků 1 až 6 pro odstraňování arsenu ve formě As (III) a As (V) z vod.