ČESKÁ REPUBLIKA
ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

PATENTOVÁ LISTINA

Josef Kratochvíl
předseda
Úřadu průmyslového vlastnictví

Úřad průmyslového vlastnictví

udělil podle § 34 odst. 3 zákona č. 527/1990 Sb., v platném znění,

PATENT

číslo

309291

na vynález uvedený v přiloženém popisu.

V Praze dne: 28.07.2022

Za správnost:

Barbora Kronková
oddělení rejstříků

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

309 291

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

B01D 39/16	(2006.01)
B01D 39/18	(2006.01)
B01D 39/20	(2006.01)
C01B 32/158	(2017.01)
C01B 32/168	(2017.01)
B01J 20/02	(2006.01)
B01J 20/20	(2006.01)
B82Y 40/00	(2011.01)
B82Y 30/00	(2011.01)
C02F 1/28	(2006.01)

(19) ČESKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2021-9**
(22) Přihlášeno: **12.01.2021**
(40) Zveřejněno: **27.07.2022**
(Věstník č. 30/2022)
(47) Uděleno: **15.06.2022**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **27.07.2022**
(Věstník č. 30/2022)

(56) Relevantní dokumenty:
US 2016251244 A1; US 2015166365 A1; WO 2010077441 A2; WO 2007058488 A1; US 2020002190 A1.

(73) Majitel patentu:
ART CARBON s.r.o., Nehvizdy, CZ

(72) Původce:
Ing. Daniel Bouša, Ph.D., Čelákovice, CZ
Ing. Martin Bouša, Hradištko, CZ
RNDr. Kristýna Boušová, Ph.D., MBA, Hostivice, CZ

(74) Zástupce:
Rott, Růžička & Guttmann a spol., Vyskočilova 1566, 140 00 Praha 4, Michle

(54) Název vynálezu:

Způsob výroby adsorpčního/filtračního nanomateriálu pro velkoobjemové čištění tekutin a kompozitní adsorpční/filtrační nanomateriál

(57) Anotace:
Způsob výroby adsorpčního/filtračního nanomateriálu pro velkoobjemové čištění tekutin na bázi uhlíkových nanotrubiček spočívá v tom, že uhlíkové nanotrubičky se žíhají bez přístupu okolního vzduchu při teplotě 300 až 1150 °C po dobu 0,1 až 12 hod., a následně se imobilizují na nosném substrátu na bázi rozvlákněného přírodního nebo syntetického materiálu. Výhodně se k imobilizovaným uhlíkovým trubičkám přimísí inertní hrubozrnný anorganický a/nebo organický materiál za vzniku kompozitního adsorpčního/filtračního nanomateriálu jako homogenní směsi.

CZ 309291 B6

Způsob výroby adsorpčního/filtračního nanomateriálu pro velkoobjemové čištění tekutin a kompozitní adsorpční/filtrační nanomateriál

Oblast techniky

Předložený vynález se týká nanomateriálu pro masové čištění pitné, užitkové a odpadní vody, organických kapalin jako jsou biopaliva, ropné produkty, líh a destiláty a znečištěného vzduchu a dalších tekutin pomocí imobilizovaných uhlíkových nanotrubiček (CNT), které jsou charakteristické tím, že obsahují chemicky nemodifikovaný povrch, jejich mřížkové distorze jsou odstraněny, k imobilizaci není použito žádné pojivo nebo adhezivum a s výhodou obsahují též původní katalytickou částici na bázi železa nebo jiného kovu. Takový materiál není nutné formovat do podoby membrány, ale lze jej s velkou výhodou použít jako stacionární velkoobjemové adsorpční lože.

Dosavadní stav techniky

Existuje mnoho procesů a materiálů pro čištění kapalin a plynů, které byly již patentovány nebo popsány v odborné literatuře a které zahrnují použití CNT. Je to dáno tím, že nanočástice, mezi něž se CNT řadí, jsou díky svým unikátním vlastnostem velkým příslibem pro nalezení nových technologií a materiálů, které zlepší průmyslové procesy.

Přestože od objevu CNT uplynulo již více než 30 let, nedošlo stále k jejich masovému, průmyslovému použití v separačních technologiích, zejména při čištění vody, organických kapalin a plynů včetně vzduchu. To je způsobeno tím, že se jen obtížně CNT imobilizují tak, aby nekontaminovaly čištěnou tekutinu (kapalinu nebo plyn). Tento nedostatek CNT se snažilo adresovat mnoho vynálezců.

V patentové přihlášce US 20150114819 A1, je problém úniku CNT do prostředí řešen tak, že kontaminovaná kapalina je uváděna do tlakového reaktoru a při vysokých teplotách a tlacích jsou CNT oxidovány na oxid uhličitý. Nevýhodou tohoto řešení jsou velké dodatečné investiční výdaje na odstranění CNT kontaminace a velká spotřeba energie, což činí tuto aplikaci nekonkurenceschopnou z hlediska masového nasazení, např. pro čištění pitné nebo odpadní vody, kde jsou zpracovávány stovky metrů krychlových vody za hodinu.

Řešení v patentové přihlášce US 20150041394 A1 využívá směs CNT se syntetickými jíly, které jsou známy svými adsorpčními vlastnostmi. Přídavek CNT pouze zlepšuje adsorpční aktivitu jílů, ale jíly nezajišťují imobilizaci CNT. Navíc jíly jsou známy svou pomalou adsorpční rychlostí jsou-li použity jako stacionární adsorpční lože, a proto se k adsorpci využívají ve vznosu s čištěnou kapalinou s následnou separací sedimentací, kde není zaručeno oddělení cytotoxických CNT z vyčeřené kapaliny. Toto řešení tak sice zlepšuje adsorpční vlastnosti syntetického jílu, ale neřeší riziko kontaminace vyčištěné kapaliny cytotoxickými CNT: původní kontaminanty proces odstraní, ale do vyčištěné kapaliny uvede jiné.

Jiný dokument US 20150122735 A1, fixuje CNT na membránu z esterů celulózy tak, aby byly CNT optimálně kolmo k povrchu membrány a souběžně jedna vedle druhé. Tento proces výroby membrány nebyl dosud průmyslově zvládnut, a i sami autoři uvádějí, že jejich vynález je aplikovatelný pouze na čištění malých zdrojů vody, jako je např. voda z kohoutku. Nevýhodou tohoto vynálezu je tak nemožnost masového nasazení.

Dokument US 20160251244 A1 popisuje použití CNT ve formě membrány, kde CNT jsou dopovány s výhodou katalytickými kovy jako je platina pro zajištění chemické nebo elektrochemické oxidace (ozon, O_3) mikropolutantů v pitné vodě. Byť se tento vynález vymezuje jako inovační oproti stávajícím oxidačním technologiím používaným při úpravě vody, jeho použití

je charakteristické vysokými výrobními náklady a vysokými nároky na kvalifikaci obslužného personálu. Navíc neřeší adsorpci oxidačních produktů (polární organické látky jako jsou aldehydy, ketony, karboxylové kyseliny, které následně podporují obnovu mikrobiálního růstu v distribuční síti pitné vody, které jsou také potenciálním zdravotním rizikem.

Patent US 7211320 B1, nárokuje kompozitní materiál, kde jsou CNT imobilizovány na organickém nebo keramickém substrátu ve formě membrány a zároveň jsou použity CNT modifikované impregnací, funkcionalizací, dopováním, nabíjením, povrchovým krytím nebo iradiací. Takovýto proces představuje vysoké náklady na výrobu membrány, a navíc forma membrány limituje množství použitých CNT v dané aplikaci, a tak pro velkoobjemové aplikace čištění kapalin je nutné použít velké množství drahých membrán, což si vynucuje použití zařízení velkého rozsahu a indukuje tak vysoké investiční náklady. Adsorpční kapacita těchto membrán je navíc limitována logicky nízkým obsahem CNT.

Například článek Lalia, B. S., Ahmed, F. E., Shah, T., Hilal, N., & Hashaikeh, R. (2015). *Electrically conductive membranes based on carbon nanostructures for self-cleaning of biofouling.* Desalination, 360, 8-12, popisuje přípravu membrány na bázi CNT, kdy CNT jsou deponovány na PVDF membráně, která je pak natavena tak, aby CNT byly do jejího povrchu fixovány a následně je takováto kompozitní membrána podrobena periodické elektrolýze za účelem zvýšení propustnosti membrány. Každý, kdo je znalý v dané technice pochopí, že se jedná o složitý a drahý proces produkující membránu s malým množstvím CNT, a tudíž nízkou adsorpční kapacitou.

Jiným příkladem je patent KR 101490362 B1, kde CNT jsou společně s koagulantem nastřikovány do proudu čištěné vody s následným oddělením CNT na odstředivce. Tento proces zavádí do zpracovávané vody další chemikálie, je nákladný na přesnost řízení a vyžaduje investičně nákladné stroje (odstředivku). Navíc je též energeticky náročný.

Ruský patent RU 2159743 C1 využívá k fixaci CNT pěnu z nedefinovaného polymerního materiálu. Ne všechny polymerní materiály lze použít k úpravě, např. pitné vody, a navíc jsou potenciální ekologickou zátěží při likvidaci filtru. Materiál podle tohoto vynálezu je naopak založen na zcela recyklovatelných materiálech.

Dokument US 2015166365 A1 indikuje výhodnost CNT impregnovaných Fe nanočásticemi pro odstraňování benzenu z vody. Materiál podle tohoto vynálezu využívá s výhodou původní katalytické částice železa pro dosažení zvýšené adsorpční schopnosti pro odstraňování organických nepolárních kontaminací z vody a tím vylučuje jakoukoliv předúpravu CNT před dalším použitím.

Další dokument US 2015321168 A1 popisuje imobilizaci CNT pomocí koprecipitace kovových prášků ve vodné suspenzi CNT, kde CNT jsou ve svém výsledku navázány na precipitované kovové částice ve formě koňských ocasů čímž vznikne kompozitní materiál, který lze z kapalin odstraňovat, např. magnetickou separací. Dobře si lze představit nákladnost tohoto procesu a také toxikologická rizika plynoucí z kontaktu čištěné vody s práškovými kovy. Navíc je část CNT vázána do precipitovaných částic, a tak ne zcela přístupná pro adsorpci polutantů.

Japonská přihláška vynálezu evidovaná u EPO jako EP 2949624 A1 popisuje výrobu disperze CNT s celulózovými nanovlákny do průměru 1000 nm a spojených latexovým disperzantem s obsahem aldehydických a karboxylových skupin. Takovouto disperzi nelze použít při filtraci vody ani jiných kapalin a plynů.

Jiný dokument WO 2010126686 A2 se zabývá výrobou SWCNT na MWCNT substrátu a deklaruje vhodnost takového materiálu k filtraci vody. Je zjevné, že takovýto materiál bude extrémně drahý a bez dispergace na vhodný nosný materiál nepoužitelný.

Nevýhodou všech výše zmíněných patentových dokumentů je bud' nutnost modifikovat různými způsoby použité CNT nebo nutnost je imobilizovat ve formě membrány (patentů popisujících

membrány s obsahem CNT jsou stovky a není možné je zde všechny citovat), či je použít ve vznosu, kde není zajištěno odstranění cytostaticky problematických CNT z produkované tekutiny. Většina citovaných patentů nebo článků je prakticky nepoužitelných, a to vzhledem ke svým velkým výrobním nákladům daného materiálu, značným požadavkům na dodatečné investice a nutnost kvalifikované obsluhy.

Popsaná řešení, využívající CNT v membránách, mají nevýhodu v tom, že použité množství CNT v daném materiálu je velmi malé, a tudíž výše popsané membránové materiály nejsou schopny zpracovávat velká množství tekutin díky nízké adsorpční kapacitě. To je také důvod, proč žádné z výše popsaných řešení doposud nenašlo prostor k masovému komerčnímu využití. Tuto skutečnost dobře dokumentuje dokument US 2005263456 A1 společnosti Seldon Technologies, který popisuje instalaci CNT membrány či síta z patentu US 7211320 B1 a demonstruje tak nemožnost masového nasazení uvedeného řešení. Výrobu membrány pak společnost Seldon popisuje v dokumentu US 2017252704 A1.

Podstata vynálezu

Dosavadní stav techniky neumožňuje použít CNT pro masové čištění odpadních a pitných vod, kapalin a plynů včetně vzduchu. Předložený vynález se zabývá imobilizací nemodifikovaných CNT ve velkoobjemovém kompozitním materiálu, který lze použít na stávajících adsorpčních zařízeních, např. tlakové pískové filtry, a který je cenově srovnatelný se stávajícími adsorpčními médii, např. aktivní uhlí, a přitom netrpí zarůstáním mikroorganizmy (jako aktivní uhlí), odstraňuje širokospektrálně mikropolutanty jako jsou herbicidy a další agrochemikálie, léčiva, vedlejší produkty chlorace pitné vody a zároveň zajišťuje mikrobiální a virotickou nezávadnost vyprodukované tekutiny (vody, organické kapaliny, plynu, vzduchu). Vzhledem k malým nákladům na výrobu a schopnosti materiálu být nasazen na stávajících, již instalovaných, adsorpčních technologiích, má předložený adsorpční/filtrační nanomateriál velký potenciál pro masové použití při výrobě zdravotně nezávadné vody, při sterilizaci vzduchu ve vzduchotechnických rozvodech (např. problém legionelly-Legionella pneumophila – v nemocničních rozvodech vzduchu). Protože se globálně zvyšuje nedostatek kvalitní pitné vody, má materiál velký komerční potenciál v oblasti hospodaření s vodou ve srovnání s membránovými procesy.

Adsorpční kinetika materiálu podle tohoto vynálezu je vzhledem k organickým látkám znečisťujících vodu minimálně 10-krát rychlejší, než například u granulovaného aktivního uhlí (GAU). Například úpravna pitné vody pro středně velké město zpracovává 1 až 3 m^3 vody za sekundu při lineárním toku 7 m/h, což reprezentuje množství adsorpčního materiálu o objemu 1000 až 3000 m^3 adsorpčního materiálu na jednu instalaci. Díky vyšší adsorpční kinetice nanomateriálu podle tohoto vynálezu se nutné množství adsorpčního/filtračního materiálu v takové úpravně vody sníží na 20 až 60 m^3 což významně zredukuje investiční a provozní náklady na výrobu kvalitní pitné vody.

Tento vynález řeší výše zmíněné problémy, které mají vztah k čištění kapalin a plynů na základě imobilizace uhlíkových nanotrubiček ve velkoobjemovém loži. Jeden z aspektů tohoto vynálezu se vztahuje k metodě čištění tekutin pomocí průchodu znečištěné tekutiny skrz lože předloženého nanomateriálu, kde tento nanomateriál je reprezentován CNT bez mřížkových distorzí ošetřených vysokoteplotním žíháním CNT bez přítomnosti vzduchu a kde CNT jsou imobilizovány na přírodních nebo syntetických vláknech do formy velkoobjemového materiálu a kdy dojde k separaci, rozložení nebo destrukci alespoň jednoho polutantu obsaženého v tekutině. Termín “Nanomateriál” se vztahuje ke struktuře, jejíž alespoň jeden rozměr má velikost v řádech jedné miliardtiny metru.

Uhlíkové nanotrubičky bez mřížkové distorze jsou takové, které neobsahují krystalickou poruchu nebo chemickou interakci, která by se projevila ve změně hybridizace sp^2 mezi jednotlivými

uhlíkovými vazbami.

Další aspekt vynálezu se vztahuje k uhlíkovým nanotrubičkám, jejichž povrch je prostý amorfního uhlíku, grafenu, fulerenu a jejich rozkladných produktů, které jsou vedlejšími produkty krystalizace uhlíku při průmyslové výrobě CNT. V tomto vynálezu, kde jsou CNT zbaveny těchto povrchových nečistot, mají CNT signifikantně vyšší adsorpční kapacitu než CNT obsahující tyto rozkladné produkty nebo CNT, které jsou povrchově modifikovány v literatuře popsanými chemickými procesy, které umožňují nanotrubičkám reagovat s jinými chemickými činidly, a tak snižovat jejich adsorpční kapacitu.

Jiný aspekt vynálezu se vztahuje k imobilizaci teplotně upravených CNT bez mřížkových distorzí a chemické modifikace s neporušenou sp^2 hybridizací na nosném substrátu, s výhodou na přírodních nebo syntetických vláknech, s výhodou celulózových vláknech, netvořících membránovou strukturu, které lze vrstvit do libovolně silných vrstev od 0,1 mm až do vrstev dosahujících několik metrů. Vlákna mohou být vlákna celulózy, syntetické střiže, skleněné střiže, vlněné střiže nebo bavlněné střiže, přičemž průměr vláken je od 0,1 do 500 μm, s výhodou od 1 μm do 50 μm, a jejich délka je 0,1 mm až 1000 mm, s výhodou od 3 mm až 10 mm.

Výhodně má adsorpční/filtrační nanomateriál formu stacionárního velkoobjemového trojrozměrného adsorpčního lože o průměru 0,03 až 10 m a výšce náplně 0,03 až 5 m. Například předmětný materiál je naplněn do standardní tlakové adsorpční nádoby o objemu 1 m^3, kde průměr nádoby činí 2 m a výška vrstvy materiálu činí 0,8 m, čili nejedná se o membránu.

Další aspekt tohoto vynálezu se vztahuje ke skutečnosti, že CNT obsahují původní katalytickou částici kovu, která sloužila ke krystalizaci CNT při jejich výrobě. CNT se vyrábějí metodou CVD (chemical vapour depozition), kde metan nebo jiný organický plyn je katalyticky rozkládán při vysokých teplotách a bez přístupu vzduchu a uvolněný uhlík krystalizuje na zárodečných částicích katalytického kovu do formy nanotrubiček. Katalytickou částicí je typicky železo, Fe, nebo jiný přechodný kov. Přítomnost kovové částice způsobuje podél CNT indukční tah a polarizuje tak jednotlivé konce nanotrubičky, což je výhodné pro adsorpční záchyt polárních organických kontaminantů, jako např. trihalogenmethanů (THM), které jsou sekundárními produkty dezinfekce pitné vody chlorací a u nichž byla prokázána karcinogenita.

Fyzický stav CNT popsaných v tomto vynálezu je příčinou širokospektrální adsorpční schopnosti výsledného materiálu, to znamená, že výsledný materiál je schopen odstraňovat z tekutin široké spektrum různých kontaminantů jako jsou pesticidy, herbicidy, fungicidy, aktivní lékové ingredience, chlorované uhlovodíky, ale také bakterie a viry, aniž by se musel modifikovat nebo dopovat různými chemickými látkami či nekovovými ionty vázanými na povrch CNT jak je uvedeno v patentu US 7211320 B1.

Jiným aspektem tohoto vynálezu je kompozice imobilizovaných CNT na přírodních nebo syntetických vláknech s hrubozrnným inertním anorganickým a/nebo organickým materiálem jako jsou sklo, křemičitý písek, alumina, granulované aktivní uhlí, drcené kokosové skořápky, syntetický kámen, přičemž zrnitost je v rozmezí od 0,01 do 5 mm, výhodně od 0,1 do 1,6 mm, kde tento hrubozrnný inertní anorganický a/nebo organický materiál dále rozvolňuje imobilizované CNT na nosném substrátu a snižuje tak tlakovou ztrátu materiálu při průchodu tekutin. Hmotnostní poměr mezi imobilizovanými uhlíkovými nanotrubičkami na substrátu k inertnímu hrubozrnnému anorganickému a/nebo organickému materiálu je v rozmezí 1:15 až 1:0,001, výhodně 1:5 až 1:1. To je důležité pro použití materiálu při masovém čištění tekutin, kde jsou zpracovávány objemy v řádech stovek krychlových metrů za hodinu.

Popsaným způsobem přípravy tak vzniká kompozitní materiál složený z CNT bez mřížkové distorze a chemické modifikace jejich povrchu, přírodních nebo syntetických vláken a keramického inertního anorganického a/nebo organickému materiálu zmíněného výše, který umožňuje využít CNT pro odstraňování širokého spektra kontaminantů v kontaktní vrstvě mocné

několik metrů, aniž by byl znemožněn průtok tekutiny.

Vzhledem k cytostatickým vlastnostem CNT nedochází pak v dané velkoobjemové vrstvě k tzv. *„biofoulingu"* tj. tvorbě a rozmnožování různých mikroorganismů, které nakonec kontaminují čištěnou tekutinu svými metabolity a blokují účinnost jiných adsorpčních médií, jako např. u aktivního uhlí tím, že blokují jejich aktivní povrch.

Uhlíkové nanotrubičky pocházející z průmyslové výroby jsou pokryty amorfním uhlíkem, grafenem, fulereny a dalšími vedlejšími produkty krystalizace uhlíku. Tyto vedlejší produkty jsou odstraněny žíháním CNT v kontrolované atmosféře při teplotách 300 až 1150 °C po zvolený čas 0,1 až 12 hod. Výsledné CNT tak mají povrch prostý těchto nečistot, který je tvořen pouze krystalickými uhlíkovými šestiúhelníky, které jsou součástí základní krystalové mřížky CNT.

Během žíhání v kontrolované atmosféře vznikají parciálně oxidované uhlíkové kontaminanty, které se z povrchu CNT odpařují a vytvářejí vhodnou atmosféru pro zacelení mřížkových distorzí základní krystalické mřížky CNT.

Takto upravené CNT, bez mřížkové distorze a chemicky modifikovaného povrchu, mají signifikantně vyšší adsorpční kapacitu, něž CNT neupravené nebo chemicky modifikované. I když lze z neupravených CNT připravit také velkoobjemový adsorpční/filtrační materiál, vykazuje takový materiál nižší adsorpční kapacitu, což demonstrujeme v příkladu 2 níže. V průběhu chemické modifikace CNT popsané v různých patentech citovaných v sekci „Dosavadní stav techniky" jsou CNT zbaveny částice původního katalytického kovu. Takové CNT nejsou polarizovány a jsou málo účinné pro záchyt polárních organických látek. Během žíhání CNT v kontrolované atmosféře zůstávají tyto katalytické částice integrální součástí CNT a zlepšují tak adsorpční aktivitu CNT a jejich širokospektrální účinek.

Uhlíkové nanotrubičky jsou díky svým malým rozměrům schopné pronikat různými filtračními materiály, a proto je nutné je fixovat na nosný substrát. Doposud známé metody imobilizace CNT spočívají ve fixaci CNT do těla nebo povrchu membrány, což určuje výsledný tvar materiálu a limituje způsob implementace. Uhlíkové nanotrubičky upravené žíháním a popsané v tomto vynálezu jsou imobilizovány na rozvlákněných přírodních nebo syntetických vláknech, s výhodou na celulózových vláknech. Tento způsob imobilizace nevyžaduje následnou výrobu membrány, ale umožňuje použít předmětný materiál jako velkoobjemové adsorpční médium.

Výhodným postupem při imobilizaci je rozvláknění přírodního nebo syntetického materiálu, např. ve vodě nebo organickém rozpouštědle, kde vzniká suspenze přírodních nebo syntetických vláken. K této suspenzi jsou pak přimíchány vyžíhané CNT, které pevně přimykají k povrchu vláken, které je tak imobilizují. Jakmile se suspenze přestane míchat, nad suspenzí se okamžitě začne oddělovat vrstva čiré kapaliny prostá CNT.

Směs CNT a přírodních/syntetických vláken je však charakteristická sníženou průlinčitostí (vyšším odporem k průtoku tekutiny) ve velkých vrstvách. Tento nedostatek je odstraněn tím, že se k suspenzi CNT a přírodních nebo syntetických vláken, která je zbavena nadbytečné kapaliny, přimíchá zvolené množství inertního hrubozrnného anorganického a/nebo organického materiálu, který strukturu materiálu rozvolní a zvýší její průlinčitost. Takto vznikne kompozitní adsorpční/filtrační nanomateriál s imobilizovanými CNT ve formě homogenní směsi, který lze použít jako velkoobjemové adsorpční nebo filtrační médium. Hmotnostní poměr mezi imobilizovanými uhlíkovými nanotrubičkami na substrátu k inertnímu hrubozrnnému anorganickému a/nebo organickému materiálu je v rozmezí 1:15 až 1:0,001, výhodně 1:5 až 1:1.

Objasnění výkresů

Obr. 1 zobrazuje optický snímek adsorpčního/filtračního nanomateriálu podle tohoto vynálezu;

obr. 2A zobrazuje graf porovnání adsorpčních izoterm neupravených CNT (bare) a žíhaných CNT (pur); a obr. 2B zobrazuje graf linearizované formy adsorpčních izoterm neupravených CNT (bare) a žíhaných CNT (pur).

Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad 1

a) Adsorpční/filtrační nanomateriál podle tohoto vynálezu byl připraven z komerčně dostupných uhlíkových nanotrubic (CNT). Množství 16 g CNT bylo naváženo do skleněné nádoby a naředěno na objem 2 l vodou a rozdispergováno ultrazvukem. V dalším kroku byly CNT odděleny z vodné suspenze vakuovou filtrací, rozprostřeny na skleněný tác a usušeny při teplotě 50 °C. Po vysušení byly CNT rozetřeny na jemný prášek, který byl rozvrstven do tenké vrstvy na skleněný tác a CNT byly takto žíhány v uzavřené peci bez přístupu čerstvého vzduchu při teplotě 630 °C po dobu 2 h, přičemž hmotnostní poměr kyslíku ve vzduchu k hmotnosti zpracovávaného CNT byl 1:16. Za těchto podmínek dochází v komoře pece ke spotřebování přítomného kyslíku, který po reakci s amorfním uhlíkem, grafenem, fulereny a dalšími vedlejšími produkty krystalizace uhlíku vytváří neoxidující atmosféru bránicí hoření dalšího uhlíku.

V jiném provedení tohoto příkladu bylo žíhání provedeno při teplotě 320 °C po dobu 5 h v peci bez přístupu čerstvého vzduchu, tak jak je popsáno v odstavci výše. Dále pak také například při teplotě 1050 °C po dobu 1 h. Ve všech uvedených příkladech se podařilo připravit purifikované CNT prosté amorfního uhlíku, grafenu, fulerenů a dalších vedlejších produktů krystalizace uhlíku. Vyžíhané CNT byly odváženy do skleněné nádoby a zamíchány společně s 2 l vody. CNT byly následně rozvolněny/rozdispergovány za použití ultrazvukového homogenizátoru Fisherband 11201a po dobu 15 min (20 až 80 kHz, 20 až 100% A).

Bylo odváženo 16 g buničiny do skleněné nádoby a zalito 5 l vody. Za použití běžných dostupných mixérů byla buničina rozvlákněna po dobu 1 minuty za vzniku suspenze celu lóžových vláken ve vodě.

Výše popsaná suspenze rozvolněných/rozdispergovaných CNT ve vodě byla přidána k suspenzi celulózových vláken. Tato směs byla následně homogenizována s použitím mixéru po dobu 2 min.

Během tohoto kroku dojde k fixaci CNT na povrchu celulózových vláken. Vodná suspenze CNT-celulóza je následně zbavena nadbytečného množství vody. Na nerezové síto vystlané netkanou filtrační textilií je nalita suspenze CNT-celulóza a ponechána zde dokud ze směsi odtéká přebytečná voda. Mokrá CNT-celulóza směs byla převedena do nerezového mixéru pro další zpracování.

Do nerezového mixéru s CNT-celulóza směsí bylo přidáno 438 g inertního hrubozrnného anorganického a/nebo organického materiálu, konkrétně křemičitého písku o zrnitosti 0,1 až 0,5 mm. Pomocí mixéru byla směs homogenizována po dobu 5 min. Smísením s inertním hrubozrnným anorganickým a/nebo organickým materiálem vzniká velkoobjemový adsorpční/filtrační kompozitní nanomateriál ve formě homogenní směsi. Hmotnostní poměr imobilizované nanotrubičky na nosném substrátu ku inertnímu anorganickému a/nebo organickému materiálu je v tomto případě 1:13,6.

Výše popsaným postupem připravený adsorpční/filtrační materiál bylo možné poté plnit do adsorpčních nádob různých typů a konstrukcí tak, že vznikl velkoobjemový adsorpční aparát s výškou vrstvy 30 cm a průměrem 5 cm. Umístění adsorpční náplně v adsorpční patroně a proudění vody skrze patronu je uspořádáno tak, že čištěná voda protéká skrz celou výšku adsorpčního/filtrační nanomateriálu. Jedná se tedy o velkoobjemové adsorpční zařízení nevyužívající membrány a obsahující jako aktivní materiál CNT.

b) V jiném provedení tohoto příkladu byly CNT, vyžíhané podle popisu v druhém odstavci tohoto příkladu, rozvolněny/rozdispergovány za použití ultrazvukového homogenizátoru Fisherband 11201 a po dobu 15 min (20 až 80 kHz, 20 až 100 % A).

Následně bylo odváženo 16 g polypropylenové střiže do skleněné nádoby a zalito 5 l vody. Za použití běžných dostupných mixérů byla buničina rozvlákněna po dobu 1 minuty za vzniku suspenze vláken polypropylenové střiže ve vodě. Vlákna polypropylenové střiže mají průměr 30 mikronů a délku 25 mm.

Výše popsaná suspenze rozvolněných/rozdispergovaných CNT ve vodě byla přidána k suspenzi polypropylenové střiže. Tato směs byla následně homogenizována za použití mixéru po dobu 2 min. Během tohoto kroku dojde k fixaci CNT na povrchu vláken polypropylenové střiže. Vodná suspenze CNT-střiž je následně zbavena nadbytečného množství vody. Na nerezové síto vystlané netkanou filtrační textilií je nalita suspenze CNT-střiž a ponechána zde dokud ze směsi odtéká přebytečná voda. Mokrá CNT-střiž směs byla převedena do nerezového mixéru pro další zpracování.

Do nerezového mixéru s CNT-celulóza směsí bylo přidáno 438 g inertního hrubozrnného anorganického a/nebo organického materiálu, v tomto provedení příkladu 1 konkrétně drceného vápence o zrnitosti 1 až 3 mm. Pomocí mixéru byla směs homogenizována po dobu 5 min. Smísením s drceným vápencem vzniká velkoobjemový adsorpční/filtrační nanomateriál.

c) V dalším provedení tohoto příkladu bylo 16 g rozvolněných/rozdispergováných CNT smíseno s 16 g rozvlákněné celulózy, přičemž byly provedeny testy propustnosti materiály ve srovnání s materiálem dle odstavce b). Výsledky ukázaly, že propustnost takového materiálu byla v průměru o 23 % nižší než u kompozitního materiálu obsahující inertní hrubozrnný anorganický a/nebo organický materiál.

Příklad 2

Adsorpční/filtrační nanomateriál připravený podle příkladu 1 s tím, že k fixaci CNT bylo použito syntetické střiže a použité CNT nebyly upraveny žíháním. Adsorpční kapacita nanomateriálu s nevyžíhanými CNT byla o 25 % nižší, měřeno na standardu methylenové modři, jak je dokumentuje obr. 2.

Příklad 3

Rychlost adsorpce (adsorpční kinetika) je v případě nanomateriálu připraveného podle příkladu 1 přibližně 10-krát vyšší, než je u GAU. Tato skutečnost je popsána v tomto příkladě.

Jedna skleněná kolona s jalovým dnem o průměru 3,5 cm byla naplněna adsorbentem podle tohoto vynálezu a druhá GAU. Výška adsorbentu v obou kolonách byla 8 cm. Roztok třtinové melasy o koncentraci 1 hmotn. % (odpovídá hodnotě BRIX 1°) byl použit jako modelová voda znečištěná organickými látkami. Roztok melasy gravitačně protekl skrz vrstvu obou adsorbentu, přičemž lineární rychlost proudění roztoku melasy byla v obou případech podobná. Z toho vyplývající doby kontaktu roztoku melasy s adsorbentem (doba zdržení) byly 10 s pro adsorpční materiál podle tohoto vynálezu a 12 s pro GAU.

I přes srovnatelnou dobu kontaktu roztoku melasy s adsorbentem došlo za použití adsorbentu podle tohoto vynálezu k úplnému odstranění melasy z roztoku (BRIX 0°), zatímco v případě adsorbentu GAU byl pokles koncentrace melasy v roztoku minimální (BRIX 0,98°). Tento příklad tedy jasně demonstruje fakt, že pro odstranění určitých organických látek z vody pomocí adsorbentu podle tohoto vynálezu postačí podstatně kratší doba zdržení (v případě melasy jako polutantu je to 10 s), než je tomu u GAU, které v praxi běžně vyžaduje dobu zdržení 10 minut i více.

Příklad 4

Tento příklad popisuje použití adsorpčního/filtrační nanomateriálu připraveného podle příkladu 1 pro odstraňování zbytků léčivých látek a antibiotik z již vyčištěné odpadní vody na výstupu z ústřední čistírny odpadních vod (ÚČOV).

Odebraná odpadní voda (již přečištěná technologií používanou v čistírnách odpadních vod, zde oz1načená jako V_COV) byla podrobena analýze, při které se sledoval obsah 50-ti různých léčiv a antibiotik. Analýza odhalila přítomnost 37 z 50 sledovaných látek. Koncentrace těchto látek je shrnuta v tabulce 1.

Tabulka 1 – Souhrn obsahu léčivých látek a antibiotik v odpadní vodě a po adsorpci na materiál podle tohoto vynálezu.

Látka	V_COV (ug/L)	T_COV_10 (ug/L)	T_COV_20 (ug/L)
10,11-Dihydro-10-hydroxy Carbamazepine	0,010	0	0
10,11-Dihydroxycarbamazepine	0,600	0	0
2-Hydroxy Carbamazepine	0,040	0	0
4-Hydroxy Diclofenac	0,430	0	0
Atenolol	0,060	0	0
Azithromycin	0,230	0	0
Bezafibrate	0,010	0	0
Caffeine	0,200	0	0
Carbamazepin	0,490	0	0
Carbamazepine 10,11-Epoxide	0,570	0	0
Carboxyibuprofen	0	0	0
Chloramphenicol	0	0	0
Ciprofloxacin	0	0	0
Clarithromycin	0,250	0	0
Diclofenac	1,270	0	0
Diltiazem	0,040	0	0
Erythromycin	0,070	0	0
Fluoxetine	0,050	0	0
Furosemide	1,130	0	0

Gabapentin	**1,710**	**1,508**	**1,236**
Gemfibrozil	0,040	0	0
Hydrochlorothiazide	0,790	0	0
Iohexol	0	0	0
Iopamidol	0,030	0	0
Iopromide	0	0	0
Ketoprofen	0,120	0	0
Lincomycin	0,030	0	0
Metoprolol	1,850	0	0
Naproxen	0,350	0	0
Nifedipine	0	0	0
O-Desmethylnaproxen	0,190	0	0
Oxcarbazepine	0,150	0	0
Paracetamol	0	0	0
Paraxanthine	0,100	0	0
Penicillin G	0	0	0
Ranitidine	0,650	0	0
Roxithromycin	0,080	0	0
Saccharin	**0,120**	**0**	**0,082**
Sertraline	0,080	0	0
Sulfamerazine	0	0	0
Sulfamethazine	0	0	0
Sulfamethoxazol	**0,390**	**0**	**0,250**
Sulfanilamide	0	0	0
Sulfapyridine	0,300	0	0
Tramadol	0,660	0	0
Triclocarban	0	0	0
Triclosan	0	0	0
Trimethoprim	0,130	0	0
Venlafaxine	0,430	0	0
Warfarin	0,030	0	0

Adsorpční/filtrační nanomateriál byl naplněn do laboratorní adsorpční patrony. Adsorpční patrona byla ve spodní části opatřena jalovým dnem, na které se následně navrstvila adsorpční/filtrační náplň o výšce 30 mm. Patrona byla napojena ve spodní části na vakuovou vývěvu, která představovala hnací sílu filtrace.

Adsorpční pátranou připravenou výše popsaným způsobem byla filtrována odpadní voda V_COV. Pro analýzu obsahu léčivých látek a antibiotik byl odebrán vzorek přefiltrované vody po 10. a 20. litru přefiltrované odpadní vody. Tyto vzorky byly označeny jako T_COV_10 a T_COV_20. Po filtraci odpadní vody skrze adsorpční/filtrační nanomateriál byly nalezeny jen 3 z původně 37 přítomných látek. U těchto třech látek, které nebyly při filtraci plné zachyceny došlo k poklesu koncentrace. Adsorpční/filtrační nanomateriál se v reálné odpadní vodě choval širokospektrálně, tzn. zachytával široké spektrum různých látek a byl uspořádám do podoby velkoobjemového lože, jehož výška byla 4krát větší než jeho šířka.

Příklad 5

Tento přiklad popisuje schopnost adsorpčního/filtračního nanomateriálu, připraveného podle příkladu 1, odstraňovat z modelové vody čtyři vybrané pesticidy (nejrozšířenější v podzemních a povrchových vodách v České republice).

Modelový roztok byl připravený z následujících pesticidů analytické čistoty: chloridazon, alachlor, metazachlor, metolachlor. Koncentrace jednotlivých pesticidů v modelovém roztoku byla 150 mg/l, což odpovídá celkové koncentraci 600 mg/l. Takto vysoké koncentrace se v reálných vodách samozřejmě vyskytovat nebudou a byly tak zvoleny jen pro účel stanovení adsorpční kapacity adsorpční náplně. Adsorpční náplň byla uspořádána stejně jako v příkladě 3. Modelový roztok obsahoval současně čtyři pesticidy, a to z důvodu přiblížení se reálným podmínkám. V reálných vodách bude vždy docházet současně k adsorpci několika různých látek.

Na modelovém roztoku byly naměřeny orientační adsorpční izotermy pro jednotlivé pesticidy přítomné v roztoku. Z nich byl vypočítán procentuální pokles koncentrace jednotlivých pesticidů, jak je zobrazeno v tabulce 2. Z naměřených dat je patrné, že i při takto vysokých koncentracích pesticidů v modelových vodách, adsorpční/filtrační nanomateriál dokáže odstranit 35 až 70 % přítomných mikropolutantů.

V reálných vodách, kde je souhrnná koncentrace mikropolutantů výrazně nižší (jednotky až nízké desítky µg/l), bude procentuální záchyt významně větší, podobně jako tomu je u záchytu léčiv popsaném v příkladu 3.

Tabulka 2 – Procentuální pokles koncentrace pesticidů v modelovém roztoku po adsorpci na materiál podle tohoto vynálezu. Tučně je zobrazen průměrný pokles na základě čtyřech experimentů provedených při různé koncentraci pesticidů.

Chloridazon	Alachlor	Metazachlor	Metolachlor
67,87 %	50,34 %	26,45 %	56,61 %
73,03 %	29,68 %	40,69 %	61,04 %
68,35 %	33,85 %	36,67 %	49,43 %
67,10 %	44,63 %	41,84 %	58,09 %
69,09 %	**39,62 %**	**36,41 %**	**56,29 %**

Příklad 6

Tento příklad popisuje schopnost adsorpčního/filtračního nanomateriálu, připraveného podle příkladu 1, odstraňovat z modelové vody čtyři vybrané pesticidy, stejné jako v příkladě 5, s tím rozdílem, že jejich počáteční koncentrace jsou na hladině, kterou lze očekávat v reálných vodách (řádově jednotky až nízké desítky µg/l).

Modelový roztok byl připraven z následujících pesticidů analytické čistoty: chloridazon, alachlor, metazachlor, metolachlor. Koncentrace jednotlivých pesticidů v modelovém roztoku byly 1,7 až 20,6 µg/l, což odpovídalo celkové koncentraci všech pesticidů 8,24 µg/l. Tyto relativně nízké koncentrace lze očekávat v reálných vodách a tento příklad použití je tedy doplňující k příkladu 5. Adsorpční náplň byla v tomto případě uspořádána do nerezového tlakové filtru o průměru 22,5 cm, kde výška adsorpční náplně podle tohoto vynálezu byla 26 cm, 15 cm, 10 cm a 5 cm. Od výšky adsorpčního lože se odvíjela také doba zdržení, která byla 313 s, 147 s, 78 s a 25 s. Koncentrace jednotlivých pesticidních látek ve vodě vstupující do filtru i ve vodách, které prošly nerezovým filtrem naplněným různou výškou adsorbentu jsou zobrazeny v tabulce 3. Z výsledků v této tabulce je patrné, že koncentrace pesticidních látek po průchodu adsorbentem poklesla o více jak 99 % jen s výjimkou jednoho pesticidu při tloušťce adsorpční vrstvy 5 cm. Tento příklad nadále ilustruje rychlou kinetiku adsorpce polutantů.

Tabulka 3 – Koncentrace čtyř zvolených pesticidních látek ve vodě vstupující do filtru a vodách po průchodu filtrem naplněným různou výškou adsorbentu podle tohoto vynálezu.

(ug/l)	Alachlor	Chloridazon	Metazachlor	Metolachlor	Celkem
Voda na vstupu	1,74	2,63	1,92	1,95	**8,24**
26 cm	0,005	0,01	0,01	0,01	**0,035**
% záchyt	99,7	99,6	99,5	99,5	99,6
15 cm	0,005	0,01	0,01	0,01	**0,035**
% záchyt	99,7	99,6	99,5	99,5	99,6
10 cm	0,005	0,01	0,01	0,01	**0,035**
% záchyt	99,7	99,6	99,5	99,5	99,6
5 cm	0,02	0,01	0,112	0,011	**0,153**
% záchyt	98,9	99,6	94,2	99,4	98,1

Příklad 7

Tento příklad popisuje schopnost adsorpčního/filtrační nanomateriálu, připraveného podle příkladu 1, dezinfikovat odpadní vodu na výtoku z čistírny odpadních (V_COV) vod a podpovrchové vody z polabské oblasti, Kersko (V_KER) uspořádaného do podoby velkoobjemového adsorpčního lože.

Nejprve byly vstupní vzorky vod (V_COV a V_KER) podrobeny mikrobiologickému rozboru kultivací mikroorganismů se specifikací růstu při 22 °C a 36 °C (dle ČSN EN ISO 6222), stanovení intestinálních enterokoků (ČSN EN ISO 7899-2), stanovení koliformních bakterií v nedesinfikovaných vodách (ČSN 75 7837), stanovení termotolerantních koliformních bakterií a *E. coli* (ČSN 75 7835), stanovení *Clostridium perfringens* (příloha č. 6 Vyhlášky č. 252/2004 Sb.). Dále byl také proveden mikroskopický rozbor s cílem zjistit přítomnost biosestonu (živých organismů) a abiosestonu (neživých částic) podle ČSN 75 7712 a ČSN 75 7713.

Pro účely tohoto experimentu byla naplněna laboratorní adsorpční patrona stejně jako je uvedeno v příkladu 2. Skrze tuto kolonu byly poté filtrovány oba vzorky vod a byly odebrány vzorky na výše popsané rozbory po 10. a 20. přefiltrovaném litru. Výsledky mikrobiologického, resp. mikroskopického rozboru dezinfikované vody jsou uvedeny v tabulce 4, resp. tabulce 5.

Mikrobiologický rozbor ukazuje účinnost filtru při nechemické mikrobiální dekontaminaci vody. CNT mají prokazatelný účinek při rozrušování buněčné stěny (National Research Council (US) Safe Drinking Water Committee. Drinking Water and Health: Volume 2. Washington (DC): National Academies Press (US); 1980. IV, An Evaluation of Activated Carbon for Drinking Water Treatment. Available from: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK234593/). I přesto, že se z velmi znečištěné a mikrobiálně velmi aktivní vody filtrací nepřipravila voda pitná, tak významný pokles obsahu mikroorganismů napovídá, že by k dodatečné mikrobiální dekontaminaci mohlo být použito významně nižší množství chlóru, jehož použití je samo o sobě taky problémové (zbytkový chlór ve vodě a vznik chlorovaných uhlovodíků). (Kožíšek F.: Proč voda s chlorem, proč voda bez chloru? Sborník konference Pitná voda 2010, s. 35-40. W&ET Team, Č. Budějovice 2010. ISBN 978-80-254-6854-8).

Mikroskopický rozbor ukazuje účinnost adsorpčního/filtrační nanomateriálu eliminovat rostlinné a živočišné masy z filtrované vody. Jelikož bioseston a abioseston jsou reprezentovány relativně velkými částicemi, je jejich kompletní záchyt očekávatelný.

Počet kultivovaných bakterií (KOLI, ECOLI, ENTERO, CLO; vysvětlivky viz tabulka 4) jsou shrnuty v tabulce 4.

Tabulka 4 – Shrnutí výsledků mikrobiologického rozboru vzorků odpadní vody (V_COV), podpovrchové vody (V_KER) a odpovídajících vzorků přefiltrovaných vod (T_COV_10, T_COV_20 a T_KER).

	V_COV	T_COV_10	T_COV_20	V_KER	T_KER
KUMI 22 °C [KTJ/ml]	49120	10	131	3720	15
KUMI 36 °C [KTJ/ml]	29840	3	80	2580	9
KOLI [KTJ/100 ml]	57000	7	89	210	0
ECOLI [KTJ/100	27700	4	16	104	0

ml]					
ENTERO [KTJ/100 ml]	10700	20	11	0	0
CLO [KTJ/100 ml]	1000	0	0	0	0

Vysvětlivky:

KUMI22 °C ... kultivovatelné mikroorganismy se specifikací růstu při 22 °C
KUMI36 °C ... kultivovatelné mikroorganismy se specifikací růstu při 36 °C
KOLI ... koliformní bakterie
ECOLI ... *Escherichia coli*
ENTERO ... intestinální enterokoky
CLO ... *Clostridium perfringens*
KTJ ... kolonie tvořící jednotky

Tabulka 5 – Shrnutí výsledků mikroskopického rozboru vzorků odpadní vody (V_COV), podpovrchové vody (V_KER) a odpovídajících vzorků přefiltrovaných vod (T_COV_10, T_CQV_20 a T_KER).

	V_COV	T_COV_10	T_COV_20	V_KER	T_KER
Bioseston/typ	**Počet [jed./ml]**	**Počet [jed./ml]**	**Počet [jed./ml]**	**Počet [jed./ml]**	**Počet [jed./ml]**
Sinice	6	-	-	-	-
Rozsivky	20	-	-	4	-
Chlorokokální řasy	12	-	-	-	-
Bezbarví bičíkovci	42	-	-	4	-
Nálevníci	16	-	-	-	-
Mněnavky a kryténky	10	-	-	-	-
Celkový počet biosestonu [jed./ml]	106	-	-	8	-
Abioseston/typ	**Procento pokryvnosti [%]**	**Procento pokryvnosti [%]**	**Procento pokryvnosti [%]**	**Procento pokryvnosti [%]**	**Procento pokryvnosti [%]**
Anorg. částice, písek, škrob, schránky rozsivek, rostl. vlákna, živočišné zbytky	3	3	2	2	1

Příklad 8

Poslední příklad ukazuje schopnost adsorpčního/filtrační nanomateriálu, připraveného podle příkladu 1, zbavovat vodu virové zátěže, konkrétně odstraňování rotavirů A.

Nejprve byla pro účely tohoto experimentu odebrána odpadní voda z čistírny odpadních vod, tentokrát ale ihned za česly, tj. voda, která ještě neprošla procesem čištění biologickým kalem. V nefiltrované odpadní vodě bylo nalezeno 8,8 miliónů virových částic rotavirů A. Ve vodě, která prošla filtrací skrze adsorpční/filtrační nanomateriál, nebyla nalezena žádná částice rotavirů A. Se současnými znalostmi lze předpokládat, že záchyt virů je způsoben zachycením částic virů ve struktuře adsorpčního/filtrační nanomateriálu. Měření byla provedena duplikovaně pro ověření správnosti měření a jeho shrnutí je v tabulce 6.

Tabulka 6 – Shrnutí počtu virových částic naměřených v odpadní vodě (odebrána hned za česly) a v této vodě po adsorpci na materiál podle tohoto vynálezu.

	Cp	Počet vir. částic v 1 µl vzorku
Vzorek č. 1 (před filtrací)	29,08	$1,69 \times 10^3$
Vzorek č. 2 (před filtrací)	29,24	$1,51 \times 10^3$
Vzorek č. 3 (po filtraci)	-	nedetekováno
Vzorek č. 4 (po filtraci)	-	nedetekováno
Negativní kontrola	-	nedetekováno

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob výroby adsorpčního/filtračního nanomateriálu pro velkoobjemové čištění tekutin na bázi uhlíkových nanotrubiček, **vyznačující se tím**, že uhlíkové nanotrubičky se žíhají bez přístupu okolního vzduchu při teplotě 300 až 1150 °C po dobu 0,1 až 12 hod., pro odstranění amorfního uhlíku, grafenu, fulerenů a dalších vedlejších produktů krystalizace uhlíku, za vzniku uhlíkových nanotrubiček bez mřížkové distorze a chemicky modifikovaného povrchu, přičemž uvedené uhlíkové nanotrubičky se následně imobilizují na nosném substrátu na bázi rozvlákněného přírodního nebo syntetického materiálu.

2. Způsob výroby adsorpčního/filtračního nanomateriálu pro velkoobjemové čištění tekutin na bázi uhlíkových nanotrubiček podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že rozvláknění přírodního nebo syntetického materiálu probíhá ve vodě nebo organickém rozpouštědle, za vzniku suspenze přírodních nebo syntetických vláken.

3. Způsob výroby adsorpčního/filtračního nanomateriálu pro velkoobjemové čištění tekutin na bázi uhlíkových nanotrubiček podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že se k imobilizovaným uhlíkovým nanotrubičkám přimísí inertní hrubozrnný anorganický a/nebo organický materiál v hmotnostním poměru imobilizované uhlíkové nanotrubičky na substrátu k inertnímu hrubozrnnému anorganickému a/nebo organickému materiálu 1:15 až 1:0,001, výhodně 1:5 až 1:1, za vzniku kompozitní homogenní směsi.

4. Adsorpční/filtrační nanomateriál, pro velkoobjemové čištění tekutin, vyrobený způsobem podle nároků 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že obsahuje imobilizované uhlíkové nanotrubičky na nosném substrátu na bázi rozvlákněného přírodního nebo syntetického materiálu, s výhodou na rozvlákněných přírodních nebo syntetických vláknech.

5. Adsorpční/filtrační nanomateriál podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že má formu stacionárního velkoobjemového trojrozměrného adsorpčního lože o průměru 0,03 až 10 m a výšce náplně 0,03 až 5 m.

6. Adsorpční/filtrační nanomateriál ve formě homogenní směsi, pro velkoobjemové čištění tekutin, vyrobený způsobem podle nároku 3, **vyznačující se tím,** že obsahuje imobilizované uhlíkové nanotrubičky na nosném substrátu na bázi rozvlákněného přírodního nebo syntetického materiálu, a dále obsahuje inertní anorganický a/nebo organický hrubozrnný materiál v objemovém hmotnostním poměru imobilizované uhlíkové nanotrubičky na substrátu k inertnímu hrubozrnnému anorganickému a/nebo organickému materiálu 1:15 až 1:0,001, výhodně 1:5 až 1:1.

7. Adsorpční/filtrační nanomateriál, podle kteréhokoliv nároku 4 až 6, **vyznačující se tím**, že imobilizované uhlíkové nanotrubičky obsahují zárodečnou částici katalytického kovu z krystalizace.

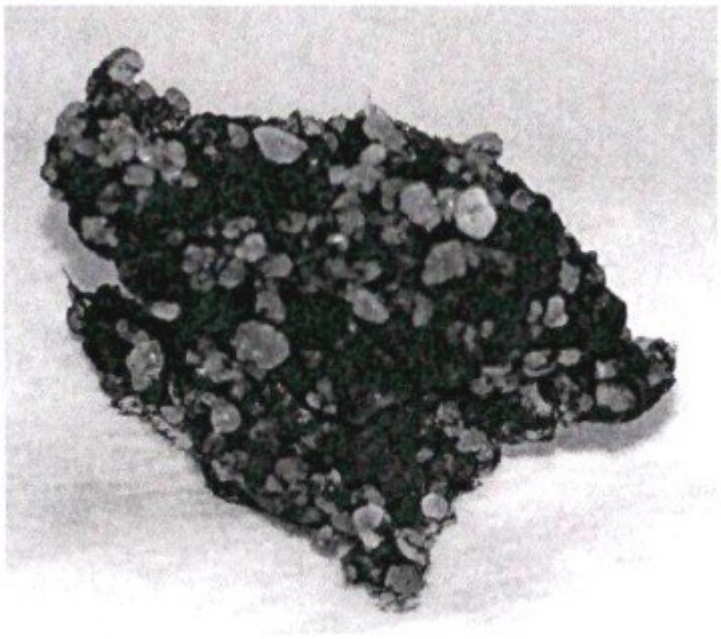
8. Adsorpční/filtrační nanomateriál podle nároku 7, **vyznačující se tím**, že katalytickou částicí je železo nebo jiný přechodný kov periodické tabulky prvků.

9. Adsorpční/filtrační nanomateriál podle kteréhokoliv z nároků 4 až 8, **vyznačující se tím**, že vlákny jsou vlákna celulózy, syntetické střiže, skleněné střiže, vlněné střiže nebo bavlněné střiže, přičemž průměr vláken je od 0,1 do 500 mm, s výhodou od 1 mm do 50 mm, a jejich délka je 0,1 mm až 1000 mm, s výhodou od 3 mm až 10 mm.

10. Adsorpční/filtrační nanomateriál podle kteréhokoliv z nároků 6 až 9, **vyznačující se tím**, že inertním hrubozrnným materiálem je sklo, křemičitý písek, alumina, granulované aktivní uhlí,

drcené kokosové skořápky, a syntetický kámen, přičemž má zrnitost v rozmezí od 0,01 do 5 mm, výhodně od 0,1 do ,6 mm.

2 výkresy

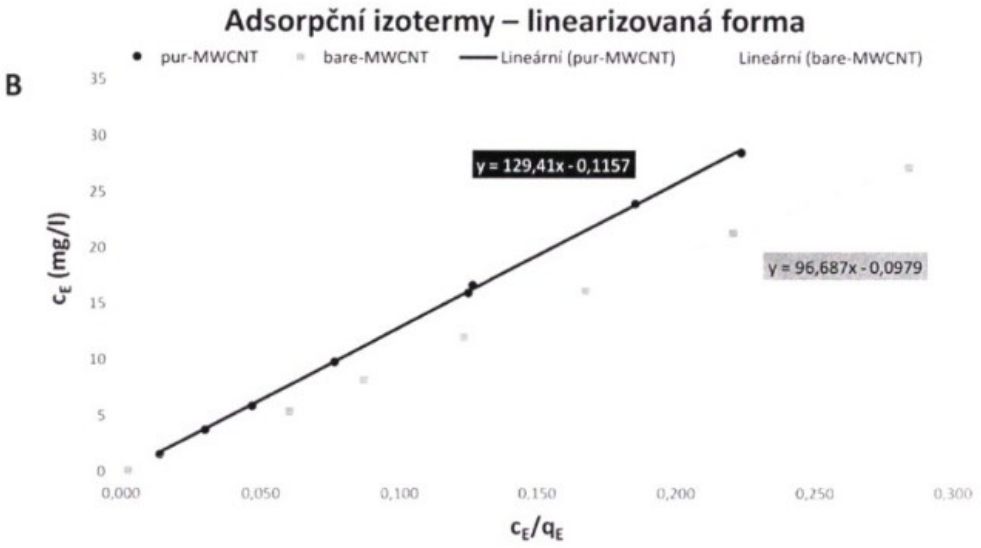


Obr. 1

Optický snímek adsorpčního/filtračního nanomatseriálu podle tohoto vynálezu

Adsorpční izotermy
bare-MWCNT
pur-MWCNT
A
135
125
115
105
95
85
75
65
0
5
10
15
20
25
30
qE (mg/g)
cE (mg/L)

Obr. 2A


Adsorpční izotermy – linearizovaná forma
pur-MWCNT
bare-MWCNT
Lineární (pur-MWCNT)
Lineární (bare-MWCNT)
B
35
30
25
20
15
10
5
0
y = 129,41x - 0,1157
y = 96,687x - 0,0979
0,000
0,050
0,100
0,150
0,200
0,250
0,300
cE (mg/l)
cE/qE

Obr. 2B