

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 246892 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **442582**

(22) Data zgłoszenia: **2022.10.19**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.04.22 BUP 17/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.03.24 WUP 12/2025**

(51) MKP:

B09C 1/08 (2006.01)

A62D 3/33 (2007.01)

A62D 101/43 (2007.01)

(73) Uprawniony z patentu:
**POLITECHNIKA BYDGOSKA IM. JANA
I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH, Bydgoszcz, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:
**KATARZYNA WITT, Bydgoszcz, PL
DARIA BOŻEJEWICZ, Bydgoszcz, PL
WALDEMAR STUDZIŃSKI, Bydgoszcz, PL
KAROLINA LELEWER, Bydgoszcz, PL
KATARZYNA BELKA, Bydgoszcz, PL**

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Zuzanna Kowalkiewicz, Poznań, PL

(54) Tytuł:

**Aktywne podłoże zapobiegające migracji metali ciężkich, zwłaszcza do środowiska
gruntowo-wodnego, sposób jego otrzymywania oraz jego zastosowanie**

PL 246892 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest aktywne podłoże zapobiegające migracji metali ciężkich do gruntów, osadów lub środowiska wodnego (np. wód gruntowych, powierzchniowych, sztucznych zbiorników wodnych), co może przeciwdziałać skażeniom tego rodzaju obszarów metalami ciężkimi pochodzącymi np. ze ścieków przemysłowych lub innej antropogenicznej działalności. Ponadto przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania tego podłoża oraz jego zastosowanie. Wynalazek należy do dziedziny ochrony środowiska oraz inżynierii chemicznej.

Obecnie na rynku dostępne są rozwiązania np. firmy Remea, umożliwiające prowadzenie procesu remediacji wód za pomocą tzw. barier reaktywnych z bramą. Jest to technika hamowania migracji zanieczyszczeń występujących w gruntach i wodach gruntowych wraz z równoczesnym ich oczyszczaniem na materiale reaktywnym. Bariery zbudowane są ze zbiorników napełnionych materiałem reaktywnym (węglem aktywnym, granulowanym żelazem zerowartościowym), co umożliwia swobodny przepływ wody i wiązanie szkodliwych substancji. Związki te są związane z materiałem reaktywnym na drodze reakcji chemicznych np.: adsorpcji, utleniania-redukcji, wymiany jonowej, strącania. Konstrukcja bariery ma postać leja i bramy. System umożliwia wymianę zużytych wkładów z materiałem reaktywnym.

Wynalazek może stanowić alternatywę dla znanych przepuszczalnych reaktywnych barier PRB (ang. *permeable reactive barrier*). Założenia technologii PBR opierają się na barierze wypełnionej materiałem reaktywnym, w której podczas przepływu zanieczyszczeń dochodzi do ich immobilizacji lub oczyszczenia na drodze różnego rodzaju procesów fizycznych, chemicznych i biologicznych (Powell i in., 1998. *Permeable reactive barrier technologies for contaminant remediation*, EPA/600/R-98/125. Washington DC:EPA). Obecnie stosowane techniki PRB polegają na zastosowaniu materiału reaktywnego stanowiącego m.in. węgiel aktywny, magnetyt, torf, ligniny, zeolity, kompost, żelazo zerowartościowe, hydrolizowaną mączkę z piór czy wapń (Pawluk i in., 2017. *Technologie wykonania przepuszczalnych barier reaktywnych*. *Acta Sci. Pol. Architectura* 16 (2), 91–99; WO2015138848A1). Wymienione techniki są bardzo drogie lub mało skuteczne (niska skuteczność zatrzymywania metali ciężkich), niektóre powodują również powstawanie odpadów ubocznych.

Celem wynalazku jest opracowanie aktywnego podłoża zapobiegającego migracji metali ciężkich do środowiska gruntowo-wodnego. Zaproponowane rozwiązanie może być tradycyjnie zamontowane w podłożu, bezpośrednio wbudowane w powierzchnię gruntów lub umieszczone na posadzkach zakładów przemysłowych lub stosowane w naturalnych i antropogenicznych zbiornikach wodnych. Aktywne podłoże umieszczone bezpośrednio na posadzkach w zakładach produkcyjnych ograniczy emisję szkodliwych metali do gruntów, a zamontowane w podłożu oraz bezpośrednio wbudowane w powierzchnię gruntów uniemożliwi dalszą migrację metali ciężkich z gruntów do wód gruntowych lub powierzchniowych.

Istotą wynalazku jest aktywne podłoże zapobiegające migracji metali ciężkich, zwłaszcza do środowiska gruntowo-wodnego, charakteryzujące się tym, że zawiera od 22% do 35% (wag./wag.) chlorku metylotrikietyloamoniowego jako materiał reaktywny oraz od 58% do 74% (wag./wag.) poli(chlorku) winylu.

Korzystnie, gdy zawiera dodatkowo adypinian jako plastyfikator.

Korzystnie, gdy stanowi matę albo membranę.

Korzystnie, gdy zawiera perforacje.

Istotą wynalazku jest również sposób otrzymywania aktywnego podłoża, charakteryzujący się tym, że rozpuszcza się od 0,5 g do 2,0 g poli(chlorku) winylu w 10 ml tetrahydrofuranu, następnie dodaje się materiał reaktywny – chlorek metylotrikietyloamoniowy stanowiący od 20% do 40% (wag./wag.), następnie wylewa się mieszaninę na płaską powierzchnię oraz odparowuje tetrahydrofuran do sucha.

Korzystnie, gdy po rozpuszczeniu poli(chlorku) winylu w tetrahydrofuranie dodaje się od 0,1% do 20,0% wag. plastyfikatora stanowiącego adypinian.

Korzystnie, gdy odparowanie następuje w strumieniu inertnego gazu.

Korzystnie, gdy odparowanie następuje w strumieniu azotu.

Korzystnie, gdy w uzyskanym aktywnym podłożu wykonuje się perforacje.

Istotą wynalazku jest ponadto zastosowanie aktywnego podłoża wg wynalazku do zapobiegania migracji metali ciężkich do środowiska gruntów lub osadów.

Istotą wynalazku jest ponadto zastosowanie aktywnego podłoża uzyskanego sposobem wg wynalazku do zapobiegania migracji metali ciężkich do środowiska gruntów lub osadów. Istotą wynalazku jest ponadto zastosowanie aktywnego podłoża wg wynalazku do zapobiegania migracji metali ciężkich do środowiska wodnego.

Istotą wynalazku jest ponadto zastosowanie aktywnego podłoża uzyskanego sposobem wg wynalazku do zapobiegania migracji metali ciężkich do środowiska wodnego.

Zasadniczą różnicą pomiędzy istniejącymi w stanie techniki rozwiązaniami a opracowanym wynalazkiem jest zastosowanie podłoży modyfikowanych chlorkiem metylotrioktyloamoniowym jako materiałem reaktywnym. Chlorek metylotrioktyloamoniowy w przeciwieństwie do żelaza zerwartościowego i węgla aktywnego nie był dotychczas stosowany w procesach remediacyjnych oraz zalicza się go do tzw. bezpiecznych substancji, które wpisują się w nurt zielonej chemii. Ponadto aktywne podłoże z chlorkiem metylotrioktyloamoniowym można regenerować i ponownie wykorzystywać jako materiał reaktywny, bez konieczności jego wymiany.

Ponadto podłoże wg wynalazku służące do zapobiegania migracji metali ciężkich do/z stałych podłoży (np. gleba, osad) musi być przepuszczalne, aby zapewnić swobodny przepływ cieczy do podłoża. Przepuszczalność podłoża zapewniają perforacje w jego strukturze. W przypadku stosowania podłoża do zapobiegania migracji metali ciężkich do/z środowiska wodnego nie jest konieczne zapewnianie przepuszczalności podłoża.

Korzystnym skutkiem wynalazku jest nie tylko łatwe i tanie wytwarzanie, ale również duża skuteczność wiązania jonów metali z roztworów. Możliwe jest również ponowne wykorzystanie zużytego aktywnego podłoża poprzez jego regenerację oraz ponowne jego wykorzystanie.

Aktywne bariery w postaci membrany, podłoża, maty albo substratu uzyskane są z poli(chlorku) winylu – będącego matrycą polimerową oraz reaktywnego związku – będącego nośnikiem jonów, stanowiącego chlorek metylotrioktyloamoniowy zdolny do wiązania jonów metali z roztworów, w celu zapobiegania ich dalszemu przedostawaniu się do środowiska gruntowo-wodnego. Natomiast poli(chlorek winylu) (PVC) pełni rolę matrycy polimerowej, z którą może związać się nośnik jonów dopiero wówczas gdy PVC zostanie rozpuszczony w tetrahydrofuranie (THF) tak, aby powstała ich mieszanina.

Opis figur rysunku.

Fig. 1. Krzywa kalibracyjna chlorku metylotrioktyloamoniowego

Fig. 2. Przykładowy chromatogram chlorku metylotrioktyloamoniowy o stężeniu $0,1 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$

Fig. 3. Chromatogram ekstraktu gleby sprawdzany na zawartość chlorku metylotrioktyloamoniowego

Fig. 4. Zestaw doświadczalny wg Przykładu 6

Fig. 5. Zestaw doświadczalny wg Przykładu 7

Fig. 6. Zestaw doświadczalny wg Przykładu 8

Wynalazek zostanie bliżej przedstawiony za pomocą poniższych przykładów wykonania.

Przykład 1

Analiza ilościowa chlorku metylotrioktyloamoniowego przy użyciu chromatografu gazowego

Chlorek metylotrioktyloamoniowy jest czwartorzędową solą aminową zawierającą mieszaninę łańcuchów węglowodorów C_8 (oktylowych) i C_{10} (decylowych) z przewagą C_8 . W celu przeprowadzenia analizy ilościowej chlorku metylotrioktyloamoniowego wyznaczono krzywą kalibracyjną w postaci liniowej $y = ax + b$, gdzie wartość y przedstawia sumę pól powierzchni pod pikiem wszystkich związków wchodzących w skład próbki, natomiast wartość x to wartość stężenia oznaczanej substancji. Krzywe kalibracyjne wyznaczono w zakresach stężeń $0,1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ do $2,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (Fig. 1). Zakres stężeń, brany pod uwagę w trakcie wyznaczania krzywej kalibracyjnej obejmuje zakresy stężeń chlorku metylotrioktyloamoniowego, stosowanego w przygotowanych aktywnych podłożach.

Chlorek metylotrioktyloamoniowy oznaczono na chromatografii gazowej Agilent 5977A z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID). Do badań zastosowano kolumnę HP-5MS ($0,25 \text{ mm} \times 30 \text{ m} \times 0,25 \mu\text{m}$). Analizy przeprowadzono w następujących warunkach chromatograficznych: temperatura portu nastrzykowego 250°C , temperatura detektora 280°C , program temperatury pieca od $50^\circ\text{C}/4 \text{ min}$ – wzrost z $15^\circ\text{C}/\text{min}$ do 300°C (utrzymywany przez 4 min). Jako gaz nośny zastosowano hel, przepływ gazu ustawiono na $1 \text{ ml}/\text{min}$. Objętość dozowanej próbki wynosiła $1 \mu\text{l}$. Metoda GC-FID charakteryzuje się dobrą liniowością w badanym zakresie stężeń ($R^2 > 0,999$). Przy zastosowaniu tej metody granica wykrywalności wynosi $0,1 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$, natomiast granica oznaczalności kształtuje się na poziomie $0,3 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$. Współczynnik zmienności dla analitu jest równy $3,8\%$. Uzyskane wyniki świadczą, iż opracowana metodyka jest precyzyjna. Na Fig. 2 przedstawiono chromatogram analitu.

Przykład 2

Mineralizacja próbek gleby

Próbki gleby poddano mineralizacji mokrej w bloku mineralizacyjnym wg normy PN- ISO 11466. Do 3 g gleby dodano 28 ml wody królewskiej i pozostawiono na 16 h . Próbkę mineralizowano w temperaturze 145°C przez 3 godziny .

Przykład 3**Oznaczanie metali**

Pomiary absorpcji atomowej przeprowadzono przy użyciu spektrometru absorpcji atomowej Thermo Scientific ICE 3000. Zastosowano deuterową korekcję tła oraz lampy jednopierwiastkowe z katodą wnątkową, jako źródło promieniowania z prądem 4,0 mA. Użyto mieszaninę powietrze/acetylen. Oznaczenia wykonano w trybie płomienia przy długości fal odpowiednio dla kadmu(II) 228,8, dla ołowiu(II) 217,0, dla cynku(II) 213,9, dla miedzi(I) 324,8, dla niklu(II) 232,0, dla chromu(VI) 357,9. Komercyjnie dostępne jednoelementowe roztwory wzorcowe metali zastosowano do kalibracji w zakresach stężeń 0,1–5,0 mg·L⁻¹. Współczynniki korelacji dla wszystkich krzywych kalibracyjnych nie były niższe niż 0,995. Po procesie sorpcji metali w aktywnych barierach, każdorazowo sprawdzono czy substancja aktywna (chlorek metylotrioktyloamoniowy) nie wymywa się do gleby. Na podstawie przeprowadzonych analiz stwierdzono, że substancja aktywna nie migruje po procesie sorpcji do środowiska glebowego (Fig. 3).

Przykład 4**Procedura oczyszczania i przygotowania gleby do badań**

Pobrano glebę o zawartości materii organicznej wynoszącej 2,5% węgla organicznego. W pierwszym etapie roztarto glebę w moździerzu i przesiano przez sito o średnicy 2 mm w celu oddzielenia części szkieletowych (żwir, kamienie) od części ziemistych. Następnie dokonano ekstrakcji w celu oczyszczenia gleby z zanieczyszczeń organicznych. Przesianą frakcję ekstrahowano 3-krotnie za pomocą 10% kwasu solnego, następnie przemywano wodą do pH = 7. Kolejnym krokiem była 2-krotna ekstrakcja metanolem. Oczyszczoną glebę suszono do sucha w suszarce w temperaturze 45°C.

Przykład 5**Przygotowanie ekstraktu gleby oraz wody do badań zawartości chlorku metylotrioktyloamoniowego w glebie**

W celu sprawdzenia czy chlorek metylotrioktyloamoniowy nie migruje do gleby, próbkę gleby ekstrahowano 50 ml metanolu, filtrowano, a następnie ekstrakt zatężano do 2 ml w strumieniu azotu przy zastosowaniu koncentratora firmy Lipopharm.

Przykład 6**Otrzymywanie aktywnego podłoża**

Aktywne podłoże wytwarzano, poprzez rozpuszczenie 0,5 g poli(chlorku) winylu w 10 ml tetrahydrofuranu oraz dodanie 0,27 g związku aktywnego chlorku metylotrioktyloamoniowego. Po czym wylano powstałą mieszaninę na płaską powierzchnię. Następnie odparowano rozpuszczalnik do sucha w strumieniu inertnego gazu (azotu) przy zastosowaniu koncentratora firmy Lipopharm w ten sposób, że otrzymano aktywne podłoże, na którym dokonano perforacji za pomocą igły, by nadać mu częściową przepuszczalność. Sporządzono również ze standardowych roztworów wzorcowych metali (1000 mg/l) jednometaliczne roztwory Cr(VI), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) oraz Pb(II) o stężeniu 10 mg/l. Do doświadczenia użyto gleby, oczyszczonej i wysuszonej do stałej masy. Uproszczony schemat doświadczenia umieszczono na Fig. 4.

Za każdym razem przez 10 g gleby (znajdującej się pod aktywnym podłożem) przelano 30 ml jednoskładnikowego roztworu metalu, więc do 10 g gleby mogło przejść maksymalnie 0,3 mg danego metalu. Glebę poddano następnie analizie na obecność metali. W tym celu konieczne było jej zmineralizowanie: 3 g gleby zalano 28 ml wody królewskiej, a przesącz przeniesiono do kolby miarowej o pojemności 50 ml. W tej objętości oznaczono zawartość metalu metodą ASA. Analizie poddano również niezanieczyszczoną próbkę gleby. Otrzymane wyniki zamieszczono w Tabeli 1.

Tabela 1

Zawartość metali ciężkich w glebie przed i po dodaniu roztworu metali oraz skuteczność zatrzymania jonów metali na aktywnym podłożu wg Przykładu 6

Zawartość metali	Cr(VI)	Zn(II)	Cd(II)	Pb(II)
Tło (gleba oczyszczona wg Przykładu 2) (mg/kg)	0,33	3,36	0,04	0,68
Gleba po dodaniu roztworu metali (mg/kg)	0,66	4,00	1,60	2,06
Skuteczność zatrzymania jonów metali na aktywnym podłożu (%) wg Przykładu 6	81,66	66,67	13,23	22,33

W wyniku przeprowadzonego doświadczenia zatrzymano na aktywnym podłożu: 81,66% jonów chromu, 66,67% jonów cynku, 22,33% jonów ołowiu, 13,23% jonów kadmu.

Przykład 7

Otrzymywanie aktywnego podłoża

Aktywne podłoże wytwarzano w następujący sposób: przygotowano mieszaninę poprzez rozpuszczenie 1,5 g poli(chlorku) winylu w 10 ml tetrahydrofuranu oraz dodanie 0,81 g związku aktywnego chlorku metylotrioktyloamoniowego. Do tego roztworu zanurzono kawałek włókna szklanego w postaci taśmy opcjonalnie z kwadratowymi otworami. Po usunięciu nadmiaru mieszaniny z taśmy włókna szklanego pozostawiono je do całkowitego odparowania rozpuszczalnika, tak otrzymano aktywne podłoże. Następnie sporządzono roztwór zawierający jony sześciu metali (chromu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu – stężenie każdego wynosiło 10 mg/l). Do 50 ml tego roztworu zanurzono wykonane wg powyższego opisu aktywne podłoże o masie 0,350 g (Fig. 5). Po upływie 24 h wyjęto aktywne podłoże z roztworu i oznaczono w nim zawartość pozostałych metali. Wyniki zamieszczono w Tabeli 2.

Tabela 2

Zawartość metali ciężkich w roztworze oraz skuteczność zatrzymania jonów metali na aktywnym podłożu wg Przykładu 7

Zawartość metali	Cr(VI)	Ni(II)	Zn(II)	Cd(II)	Pb(II)
Początkowe stężenie metalu w roztworze (mg/l)	10,00				
Końcowe stężenie metalu w roztworze (mg/l)	0,65	4,57	7,19	4,33	4,29
Skuteczność zatrzymania jonów metali (%) na aktywnym podłożu wg Przykładu 7	93,50	54,30	28,10	56,70	57,10

W wyniku przeprowadzonego doświadczenia zatrzymano na aktywnym podłożu: 93,50 % jonów chromu, 57,10 % jonów ołowiu, 56,70% jonów kadmu, 54,30% jonów niklu i 28,10% jonów cynku.

Przykład 8

Otrzymywanie aktywnego podłoża

Aktywne podłoże wytwarzano w następujący sposób: przygotowano mieszaninę poprzez rozpuszczenie 2,0 g poli(chlorku) winylu w 10 ml tetrahydrofuranu oraz dodanie 1,08 g związku aktywnego chlorku metylotrioktyloamoniowego i umieszczono pomiędzy dwoma warstwami gleby. Górna warstwa gleby miała masę 80,016 g, natomiast dolna 100,267 g. Następnie sporządzono roztwór zawierający jony sześciu metali (chromu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu - stężenie każdego wynosiło 5 mg/l).

Do sporządzonego wg Fig. 6 zestawu wiano 100 ml sporządzonego roztworu metali, więc do gleby mogło przejść maksymalnie 0,5 mg danego metalu. Glebę poddano następnie analizie na obecność metali. W tym celu konieczne było jej zmineralizowanie: 3 g gleby zalano 28 ml wody królewskiej, a przesącz przeniesiono do kolby miarowej o pojemności 50 ml. W tej objętości oznaczono zawartość metalu metodą ASA. Analizie poddano również niezanieczyszczoną próbkę gleby. Otrzymane wyniki zamieszczono w Tabeli 3.

Tabela 3

Zawartość metali ciężkich w glebie przed i po dodaniu roztworu metali oraz skuteczność zatrzymania jonów metali na aktywnym podłożu wg Przykładu 6

Zawartość metali	Cr(VI)	Ni(II)	Cd(II)	Pb(II)
Tło (gleba oczyszczona wg Przykładu 2) (mg/kg)	2,73	2,12	0,11	6,11
Górna warstwa gleby po przelaniu roztworem metali (mg/kg)	3,67	4,34	1,96	7,44
Dolna warstwa gleby po przelaniu roztworem metali (mg/kg)	3,24	3,45	0,47	6,86
Skuteczność zatrzymania jonów metali na aktywnym podłożu (%) wg Przykładu 8	63,22	37,77	78,01	45,91

W wyniku przeprowadzonego doświadczenia zatrzymano na aktywnym podłożu: 78,01% jonów kadmu, 63,22% jonów chromu, 45,91% jonów ołowiu i 37,77% jonów niklu.

Przykład 9

Otrzymywanie podłoża aktywnego dwoma sposobami

Aktywne podłoże wytwarzano w dwojaki sposób:

- 1) Początkowo wytworzono mieszaninę poprzez rozpuszczenie 1,055 g poli(chloru) winylu w 10 ml tetrahydrofuranu oraz dodanie 0,372 g związku aktywnego chlorku metylotrioktyloamoniowego. Do tego roztworu zanurzono kawałek bandaża (możliwe jest również zastosowanie taśmy z włókna szklanego). Po usunięciu nadmiaru mieszaniny z bandaża pozostawiono do całkowitego odparowania rozpuszczalnika, tak otrzymano aktywne podłoże o masie 0,918 g.
- 2) Początkowo wytworzono mieszaninę poprzez rozpuszczenie 1,038 g poli(chloru) winylu w 10 ml tetrahydrofuranu oraz dodanie 0,395 g związku aktywnego chlorku metylotrioktyloamoniowego i 0,352 g plastyfikatora adypinianu 2-bis(etyloheksylu) zwiększającego elastyczność podłoża polimerowego. Do tego roztworu zanurzono kawałek bandaża. Po usunięciu nadmiaru mieszaniny z bandaża, pozostawiono go do całkowitego odparowania rozpuszczalnika, tak otrzymano aktywne podłoże o masie 1,082 g.

Następnie sporządzono roztwór zawierający jony sześciu metali (chromu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu – stężenie każdego wynosiło 5 mg/l). Aktywne podłoże umieszczono pomiędzy dwoma warstwami gleby. Górna warstwa gleby miała masę 36,159 g dla aktywnego podłoża nr 1 i 35,362 g dla aktywnego podłoża nr 2, natomiast dolna 99,749 g dla aktywnego podłoża nr 1 i 100,851 g dla aktywnego podłoża nr 2.

Do sporządzonego zestawu wiano 100 ml sporządzonego roztworu metali, więc do gleby mogło przejść maksymalnie 0,5 mg danego metalu. Glebę poddano następnie analizie na obecność metali. W tym celu konieczne było jej zmineralizowanie: 3 g gleby zalano 28 ml wody królewskiej, a przesącz przeniesiono do kolbki miarowej o pojemności 50 ml. W tej objętości oznaczono zawartość metalu metodą ASA. Analizie poddano również niezanieczyszczoną próbkę gleby. Otrzymane wyniki zamieszczono w Tabeli 4 i 5.

Tabela 4

Zawartość metali ciężkich w glebie przed i po dodaniu roztworu metali oraz skuteczność zatrzymania jonów metali na aktywnym podłożu wg Przykładu 9.1

Zawartość metali	Cr(VI)	Ni(II)	Cu(II)	Cd(II)	Pb(II)
Tło (gleba oczyszczona wg Przykładu 2) (mg/kg)	1,98	2,03	5,12	0	7,44
Górna warstwa gleby po przelaniu roztworem metali (mg/kg)	3,66	6,29	6,20	3,34	13,49
Dolna warstwa gleby po przelaniu roztworem metali (mg/kg)	3,43	4,75	5,68	1,11	9,54
Skuteczność zatrzymania jonów metali na aktywnym podłożu (%) wg Przykładu 9.1	60,59	26,06	65,11	69,83	42,92

W wyniku przeprowadzonego doświadczenia zatrzymano na polimerowym aktywnym podłożu: 69,83% jonów kadmu, 65,11% jonów miedzi, 60,59% jonów chromu 42,92% jonów ołowiu oraz 26,06% jonów niklu.

Tabela 5

Zawartość metali ciężkich w glebie przed i po dodaniu roztworu metali oraz skuteczność zatrzymania jonów metali na aktywnym podłożu wg Przykładu 9.2

Zawartość metali	Cr(VI)	Ni(II)	Cu(II)	Cd(II)	Pb(II)
Tło (gleba oczyszczona wg Przykładu 2) (mg/kg)	1,98	2,03	5,12	0	7,44
Górna warstwa gleby po przelaniu roztworem metali (mg/kg)	3,66	6,29	7,73	3,34	13,49
Dolna warstwa gleby po przelaniu roztworem metali (mg/kg)	2,81	2,93	5,42	0,50	7,86
Skuteczność zatrzymania jonów metali na aktywnym podłożu (%) wg Przykładu 9.2	54,77	50,96	90,39	72,76	77,12

W wyniku przeprowadzonego doświadczenia zatrzymano na polimerowym aktywnym podłożu: 90,39% jonów miedzi, 77,12% jonów ołowiu, 72,76 % jonów kadmu, 54,77% jonów chromu oraz 50,96% jonów niklu.

Przykład 10

Regeneracja aktywnego podłoża

Aktywne podłoże po procesie zatrzymania migracji jonów metali do środowiska regenerowane jest poprzez zanurzenie otrzymanego podłoża (zawierającego zaadsorbowane jony metali ciężkich) w roztworze kwasu mineralnego (np. azotowego, solnego) o stężeniu od 1–5%. Na tym etapie kwas mineralny pełni rolę fazy odbiorczej, zatem zachodzi proces desorpcji, w wyniku którego związane przez aktywne podłoże jony metali przechodzą do roztworu wodnego. Tak otrzymane aktywne podłoże należy następnie obficie spłukać wodą, w celu usunięcia pozostałych zanieczyszczeń (kwasu). W rezultacie otrzymujemy zregenerowane aktywne podłoże, które ponownie może zostać zaaplikowane i wykorzystane w celu ograniczenia migracji metali ciężkich do środowiska lub wód gruntowych i powierzchniowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Aktywne podłoże zapobiegające migracji metali ciężkich, zwłaszcza do środowiska gruntowo-wodnego, **znamiennie tym**, że zawiera od 22% do 35% (wag./wag.) chlorku metylotrioktyloamoniowego jako materiał reaktywny oraz od 58% do 74% (wag./wag.) poli(chlorku) winylu.
2. Aktywne podłoże wg zastrz. 1, **znamiennie tym**, że zawiera dodatkowo adypinian jako plastyfikator.
3. Aktywne podłoże wg zastrz. 1 albo 2, **znamiennie tym**, że stanowi matę albo membranę.
4. Aktywne podłoże wg zastrz. 1–3, **znamiennie tym**, że zawiera perforacje.
5. Sposób otrzymywania aktywnego podłoża zapobiegającego migracji metali ciężkich, zwłaszcza do środowiska gruntowo-wodnego, **znamiennie tym**, że rozpuszcza się od 0,5 g do 2,0 g poli(chlorku) winylu w 10 ml tetrahydrofuranu, następnie dodaje się materiał reaktywny – chlorek metylotrioktyloamoniowy stanowiący od 20% do 40% (wag./wag.), następnie wylewa się mieszaninę na płaską powierzchnię oraz odparowuje tetrahydrofuran do sucha.
6. Sposób wg zastrz. 5, **znamiennie tym**, że po rozpuszczeniu poli(chlorku) winylu w tetrahydrofuranie dodaje się od 0,1% do 20,0% wag. plastyfikatora stanowiącego adypinian.
7. Sposób wg zastrz. 5–6, **znamiennie tym**, że odparowanie następuje w strumieniu inertnego gazu.
8. Sposób wg zastrz. 7, **znamiennie tym**, że odparowanie następuje w strumieniu azotu.
9. Sposób wg zastrz. 5–8, **znamiennie tym**, że w uzyskanym aktywnym podłożu wykonuje się perforacje.
10. Zastosowanie aktywnego podłoża określonego w zastrz. 1–4 do zapobiegania migracji metali ciężkich do środowiska gruntów lub osadów.

11. Zastosowanie aktywnego podłoża uzyskanego sposobem określonym w zastrz. 5–9 do zapobiegania migracji metali ciężkich do środowiska gruntów lub osadów.
12. Zastosowanie aktywnego podłoża określonego w zastrz. 1–3 do zapobiegania migracji metali ciężkich do środowiska wodnego.
13. Zastosowanie aktywnego podłoża uzyskanego sposobem określonym w zastrz. 5–8 do zapobiegania migracji metali ciężkich do środowiska wodnego.

Rysunki

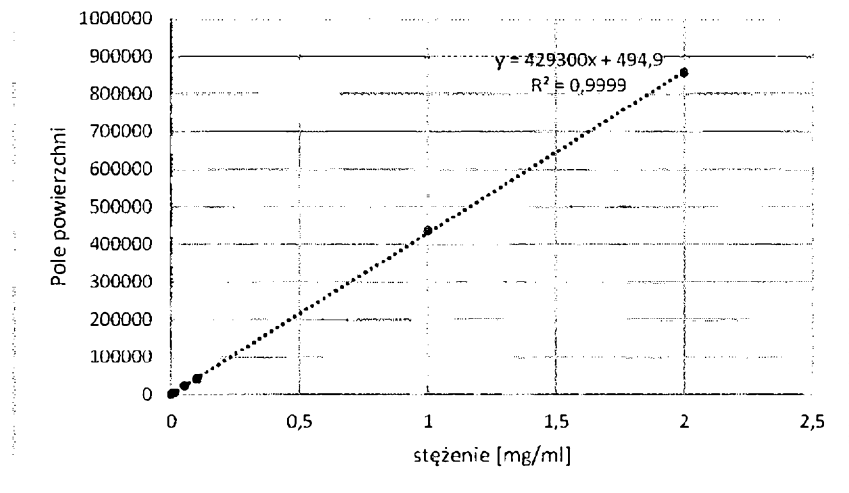


Fig. 1. Krzywa kalibracyjna chlorku metylotriektyloamoniowego.

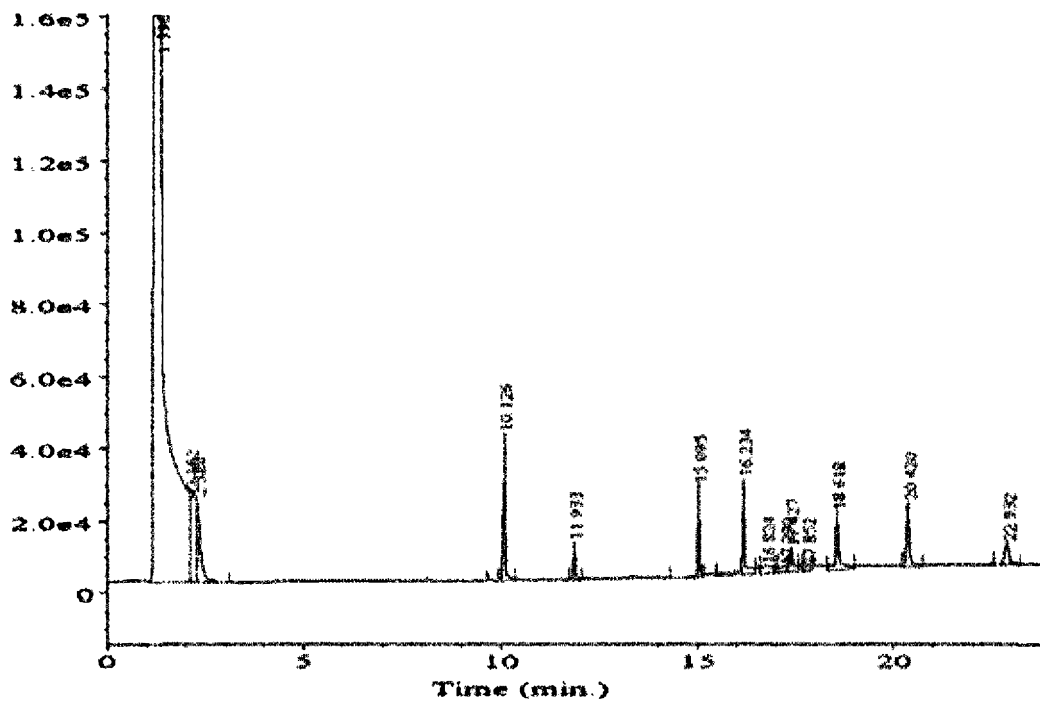


Fig. 2. Przykładowy chromatogram chlorku metylotriektyloamoniowego o stężeniu 0,1 mg·ml⁻¹.

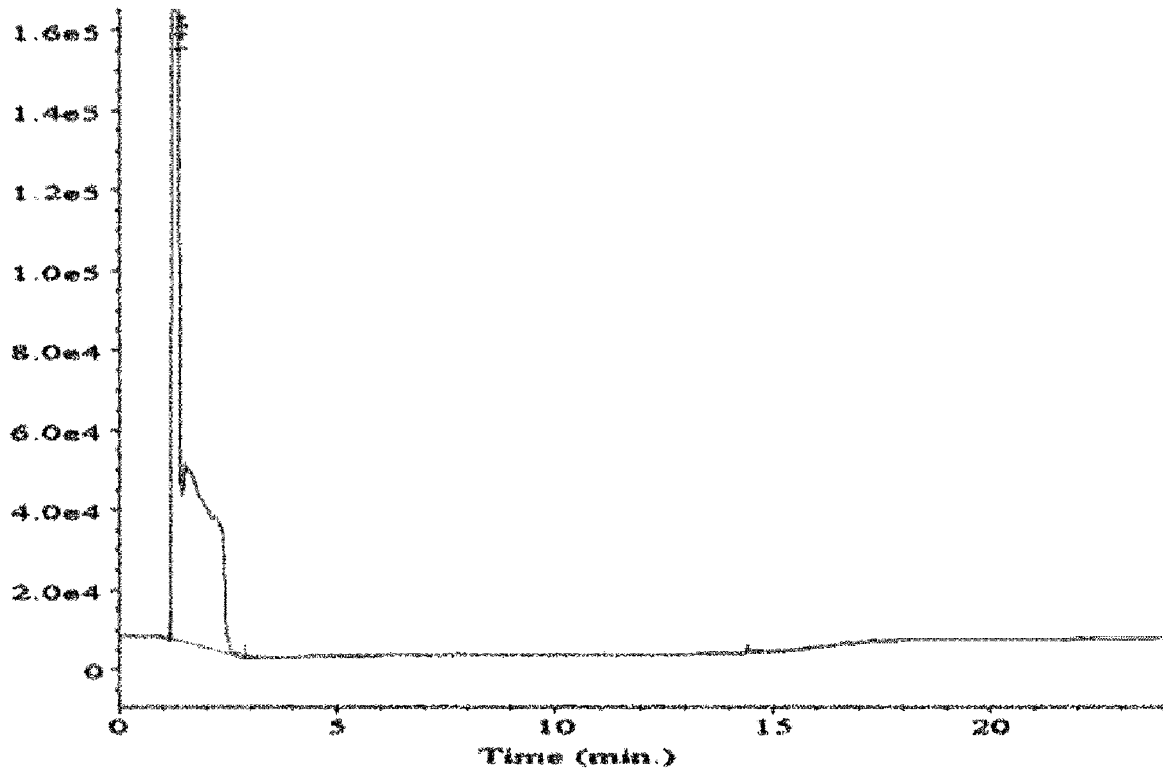


Fig. 3. Chromatogram ekstraktu gleby sprawdzany na zawartość chlorku metylotrioktyloamoniowego.

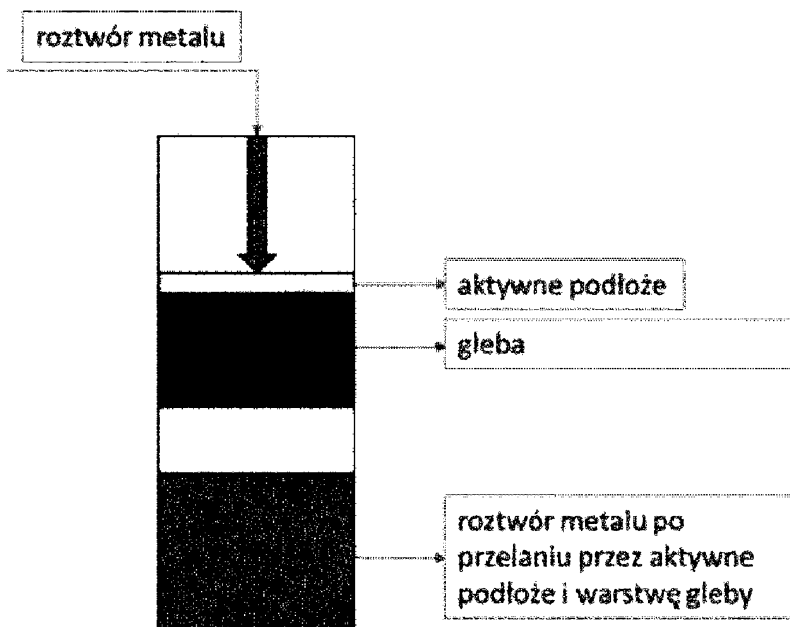


Fig. 4. Zestaw doświadczalny wg Przykładu 6.

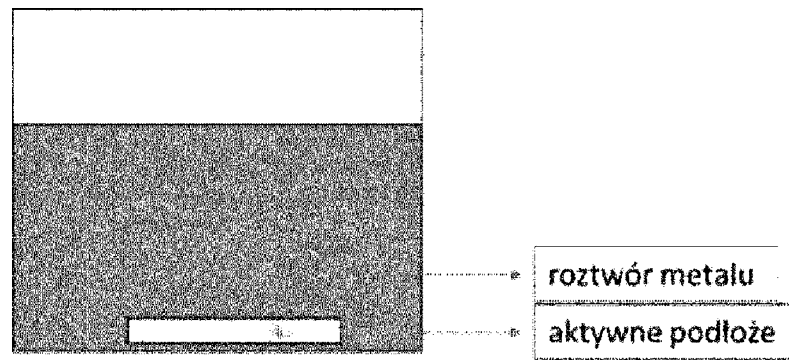


Fig. 5. Zestaw doświadczalny wg Przykładu 7.

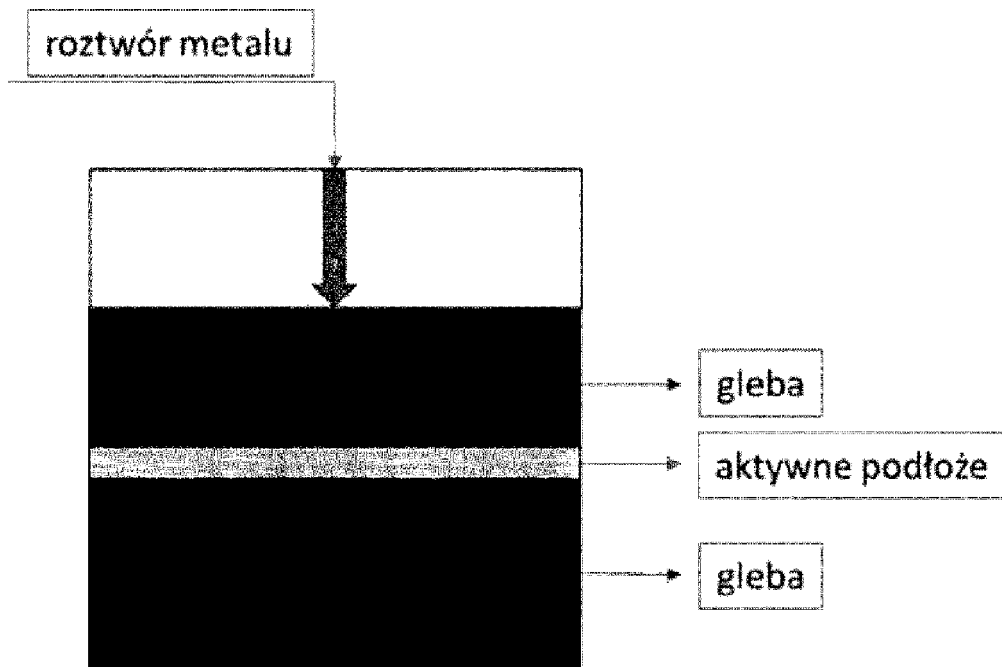


Fig. 6. Zestaw doświadczalny wg Przykładu 8.