

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 244578 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **425214**

(22) Data zgłoszenia: **2018.04.13**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2019.10.21 BUP 22/2019**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.02.12 WUP 07/2024**

(51) MKP:

B01J 20/20 (2006.01)

B01J 20/06 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

C01B 32/372 (2017.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**WOJSKOWY INSTYTUT TECHNIKI
INŻYNIERYJNEJ IM. PROFESORA JÓZEFA
KOSACKIEGO, Wrocław, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**AGNIESZKA DYLONG, Wrocław, PL
ADAM JANUSZKO, Wrocław, PL
ANNA KWAK, Wrocław, PL
WALDEMAR MALISZEWSKI, Wrocław, PL
KAZIMIERZ SZYSZKA, Wrocław, PL**

(54) Tytuł:

Sorbent arsenu i sposób jego otrzymywania

PL 244578 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sorbent, arsenu i sposób jego otrzymywania, przeznaczony do oczyszczania wody zawierającej związki arsenu.

Dotychczas, twórcom nie są znane węglowe materiały sorpcyjne do usuwania związków arsenu z wody. Do usuwania tych związków z wody dotychczas stosuje się metody osmotyczne lub jonowymienne (na przykład opisane w podręczniku pt: Oczyszczanie wody, autorstwa Apolinarego L. Kowala i Marii Świdorskiej-Bróź. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa-Wrocław 1998).

Istota wynalazku polega na tym, że sorbent arsenu jest granulowanym węglem aktywnym o rozwinętej strukturze mikroporowatej nadającej mu powierzchnię właściwą ponad 700 m²/g, impregnowanym kompozycją wysoko utlenionego tlenku grafenu w ilości (2 ÷ 4)% wagowych i tlenku żelaza(II) diżelaza(III) w ilości (2 ÷ 4)% wagowych w stosunku do masy węgla aktywnego.

Sorbent arsenu otrzymuje się sposobem według wynalazku, który polega na tym, że w pierwszym etapie przygotowuje się tlenek grafenu, w ten sposób, że grafit płatkowy w ilości proporcjonalnej do zakładanej ilości potrzebnego sorbentu powoli zalewa się mieszaniną stężonych kwasów: siarkowego(VI) i fosforowego(V) w proporcjach wagowych 10:1, w ilości 24 części wagowych na 1 część wagową grafitu płatkowego. Do otrzymanej zawiesiny w trakcie jej mieszania dodaje się powoli manganian(VII) potasu w ilości 3:1 w stosunku do masy grafitu płatkowego, utrzymując temperaturę mieszanej cieczy poniżej 60°C. Schłodzoną mieszaninę pozostawia się na 24 godziny pod przykryciem, po czym zalewa się wodą destylowaną w ilości 200:1 w stosunku do masy grafitu płatkowego i miesza się przez 6 godzin. Otrzymaną mieszaninę pozostawia się na 24 godziny, następnie odwirowuje się, a otrzymany osad zalewa się ponownie wodą destylowaną w ilości 200:1 w stosunku do masy grafitu płatkowego i odwirowuje się. Otrzymaną substancję poddaje się sonifikacji w czasie 6 godzin. W drugim etapie na otrzymany tlenek grafenu nanosi się tlenek żelaza(II) diżelaza(III) syntezowany bezpośrednio z tlenkiem grafenu, w ilości (2 ÷ 4)% wagowych w stosunku do założonej ilości węgla aktywnego. Proces jest prowadzony w ten sposób, że do tlenku grafenu wlewa się wodę destylowaną w ilości stanowiącej 90% wagowych założonej ilości węgla aktywnego. Następnie mieszając całość dodaje się chlorek żelaza(III) sześciowodny (FeCl₃·6H₂O) w ilości 2,3 części wagowych na 1 część wagową tlenku żelaza(II) diżelaza(III) oraz chlorek żelaza(II) czterowodny (FeCl₂·4H₂O) w ilości 0,9 części wagowych na 1 część wagową tlenku żelaza(II) diżelaza(III). Do otrzymanej mieszaniny, w trakcie jej mieszania, powoli dodaje się stężony roztwór, wody amoniakalnej do momentu zmiany odczynu na alkaliczny (pH 10). Całość miesza się jeszcze 3 godziny utrzymując temperaturę 90°C, po czym schładza się do temperatury pokojowej. W trzecim etapie na wcześniej wysuszony węgiel aktywny nanosi się otrzymaną w drugim etapie kompozycję tlenków grafenu i żelaza. Proces jest prowadzony w ten sposób, że odważoną wymaganą ilość węgla aktywnego zalewa się całością otrzymanej kompozycji tlenku grafenu i tlenku żelaza-żelazowego. Miesza się przez 30 minut i pozostawia na 2 godziny w temperaturze pokojowej. Impregnowany węgiel suszy się i wygrzewa się przez 10 godzin w temperaturze 120°C, a następnie wygrzewa się 2 godziny w temperaturze 180°C. Wysuszony sorbent powoli schładza się bez dostępu powietrza, do temperatury pokojowej, po czym przenosi się do wodoszczelnego opakowania zbiorczego.

W ten sposób przygotowany sorbent arsenu jest gotowy do zastosowania w procesie oczyszczania wody zawierającej związki arsenu.

Zastosowane rozwiązanie umożliwia usuwanie z wody rozpuszczonych związków arsenu metodą adsorpcji na modyfikowanym węglu aktywnym. Rozwiązanie to umożliwia zastosowanie opracowanego sorbentu do napełniania filtrów, do oczyszczania wody zawierającej związki arsenu.

Wynalazek ilustruje następujący przykład wykonania.

P r z y k ł a d. Otrzymywanie sorbentu arsenu.

Do szklanego pojemnika wsypano grafit płatkowy w ilości 20 gram i powoli zalewano mieszaniną stężonych kwasów: siarkowego w ilości 432 ml i fosforowego w ilości 42 ml. Do otrzymanej zawiesiny w trakcie jej mieszania dodawano powoli manganian(VII) potasu w ilości 60 gramów, utrzymując temperaturę mieszanej cieczy poniżej 60°C. Schłodzoną mieszaninę pozostawiono na 24 godziny pod przykryciem, po czym zalano wodą destylowaną w ilości 4 dm³ i mieszało przez 6 godzin. Następnie otrzymaną mieszaninę pozostawiono na 24 godziny, po czym odwirowano, a otrzymany osad zalano ponownie wodą destylowaną w ilości 4 dm³ i odwirowano. Otrzymaną substancję, która stanowiła wodną zawiesinę tlenku grafenu, poddano sonifikacji w czasie 6 godzin, a następnie odważono ilość zawiesiny zawierającą 1 gram tlenku grafenu, na który naniesiono 2 gramy tlenku żelaza(II) diżelaza(III) syntezowanego bezpośrednio w naczyniu. Proces prowadzono w ten sposób, że do naczynia z tlenkiem grafenu

wlano wodę destylowaną w ilości 90 ml. Następnie mieszając całość dodano chlorek żelaza(III) sześciowodny ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) w ilości 4,66 grama oraz chlorek żelaza(II) czterowodny ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) w 1,72 grama. Do otrzymanej mieszaniny, w trakcie jej mieszania, powoli dodawano stężony roztwór wody amoniakalnej do momentu zmiany odczynu na alkaliczny (pH 10). Całość mieszano jeszcze 3 godziny utrzymując temperaturę 90°C , po czym schłodzono do temperatury pokojowej. Na wcześniej wysuszony węgiel aktywny w ilości 100 gramów naniesiono otrzymaną kompozycję tlenków grafenu i żelaza. Proces prowadzono w ten sposób, że odważono 100 gramów węgla aktywnego i zalano całością otrzymanej kompozycji tlenku grafenu i tlenku żelaza(II) diżelaza(III), a po 30 minutach mieszania pozostawiono na 2 godziny w temperaturze pokojowej. Tak otrzymany impregnowany węgiel suszono i wygrzewano przez 10 godzin w temperaturze 120°C , a następnie przez 2 godziny w temperaturze 180°C . Wysuszony sorbent powoli schłodzono, nie otwierając suszarki, do temperatury pokojowej, po czym przeniesiono do wodoszczelnego opakowania zbiorczego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sorbent arsenu, **znamienny tym**, że jest granulowanym węglem aktywnym o rozwiniętej strukturze mikroporowatej nadającej węglowi powierzchnię właściwą ponad $700 \text{ m}^2/\text{g}$, na który naniesiona jest kompozycja tlenku grafenu w ilości od 2% do 4,0% i tlenku żelaza(II) diżelaza(III) w ilości od 2% do 4,0%.
2. Sposób otrzymywania sorbentu arsenu, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie przygotowuje się tlenek grafenu, w drugim etapie na otrzymany tlenek grafenu nanosi się tlenek żelaza(II) diżelaza(III) syntezowany bezpośrednio w naczyniu z tlenkiem grafenu, w ilości $(2 \div 4)\%$ wagowych w stosunku do założonej ilości węgla aktywnego, a w trzecim etapie na wcześniej wysuszony węgiel aktywny nanosi się otrzymaną w drugim etapie kompozycję tlenków grafenu i żelaza.
3. Sposób, według zastrz. 2, **znamienny tym**, że tlenek grafenu otrzymuje się w ten sposób, że do grafitu płatkowy w ilości proporcjonalnej do zakładanej ilości potrzebnego sorbentu powoli zalewa się mieszaniną stężonych kwasów: siarkowego(VI) i fosforowego(V) w proporcjach wagowych 10:1, w ilości 24 części wagowych na 1 część wagową grafitu płatkowego, a do otrzymanej zawiesiny w trakcie jej mieszania dodaje się powoli manganian(VII) potasu w ilości 3:1 w stosunku do masy grafitu płatkowego, utrzymując temperaturę mieszanej cieczy poniżej 60°C , następnie schłodzoną mieszaninę pozostawioną pod przykryciem po 24 godzinach, zalewa się wodą destylowaną, w ilości 200:1 w stosunku do masy grafitu płatkowego i miesza się przez 6 godzin, następnie po 24 godzinach odwirowuje się i otrzymany osad zalewa się ponownie wodą destylowaną w ilości 200:1 w stosunku do masy grafitu płatkowego, odwirowuje się i poddaje się sonifikacji w czasie 6 godzin.
4. Sposób, według zastrz. 2, **znamienny tym**, że na tlenek grafenu nanosi się tlenek żelaza(II) diżelaza(III) syntezowany, w ten sposób, że tlenek grafenu zalewa się wodą destylowaną w ilości stanowiącej 90% wagowych założonej ilości węgla aktywnego, następnie mieszając całość dodaje się chlorek żelaza(III) sześciowodny ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) w ilości 2,3 części wagowych na 1 część wagową tlenku żelaza(II) diżelaza(III) oraz chlorek żelaza(II) czterowodny ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) w ilości 0,9 części wagowych na 1 część wagową tlenku żelaza(II) diżelaza(III), a do otrzymanej mieszaniny, w trakcie jej mieszania, powoli dodaje się stężony roztwór wody amoniakalnej do momentu zmiany odczynu na alkaliczny (pH 10), następnie całość miesza się jeszcze 3 godziny utrzymując, temperaturę 90°C , po czym schładza się do temperatury pokojowej.
5. Sposób, według zastrz. 2, **znamienny tym**, że na wysuszony węgiel aktywny nanosimy otrzymaną w drugim etapie kompozycję tlenków grafenu i żelaza, w ten sposób, że odważoną wymaganą ilość węgla aktywnego zalewa się całością otrzymanej kompozycji tlenku grafenu i tlenku żelaza(II) diżelaza(III), miesza się przez 30 minut i pozostawia na 2 godziny w temperaturze pokojowej, następnie otrzymany impregnowany węgiel suszy się i wygrzewa się przez 10 godzin w temperaturze 120°C , a następnie wygrzewa się 2 godziny w temperaturze 180°C . Wysuszony sorbent powoli schładza się bez dostępu powietrza, do temperatury pokojowej, po czym przenosi się do wodoszczelnego opakowania zbiorczego.