

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **237311**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **420958**

(22) Data zgłoszenia: **23.03.2017**

(51) Int.Cl.
C02F 1/28 (2006.01)
B01J 20/20 (2006.01)
C01G 23/047 (2006.01)

(54)

Sposób usuwania ołowiu z wodnego roztworu metali ciężkich

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

24.09.2018 BUP 20/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

06.04.2021 WUP 07/21

(73) Uprawniony z patentu:

**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET
TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE,
Szczecin, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**WALDEMAR ANTONI MORAWSKI,
Szczecin, PL
ŁUKASZ KOWALCZYK, Stamirowice, PL
AGNIESZKA MARIA WANAG, Szczecin, PL
EWELINA KUSIAK-NEJMAN, Szczecin, PL
JOANNA KAPICA-KOZAR, Szczecin, PL
GRZEGORZ ŻOŁNIERKIEWICZ, Police, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Monika Wielecka

PL 237311 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania ołowiu z wodnego roztworu metali ciężkich. W sposobie wykorzystuje się ditlenek tytanu.

Zanieczyszczenie wód metalami ciężkimi (kadm, chrom, miedź, nikiel, ołów, rtęć i in.) stanowi narastający problem w ochronie środowiska. Źródłem ołowiu jest przemysł ciężki, zwłaszcza wydobywanie i przerób rud oraz energetyka i transport z powodu spalania paliw stałych i ciekłych. Związki metali ciężkich migrują z powietrza do gleby, a następnie do wód powierzchniowych lub podziemnych. Wody te są głównym źródłem zasilania stacji uzdatniania wody do picia. W wodzie do picia metale ciężkie mogą też pochodzić z korozji instalacji produkcyjnych (*Water Treatment Handbook*, Seneth edition, 1995, Vol. 1–2, Degrement-Suez, ISBN 978-2-7430-0970-0). Klasyczne technologie uzdatnia wód podziemnych czy powierzchniowych nie gwarantują całkowitego usunięcia metali ciężkich ze względu na niską pojemność sorpcyjną klasycznych sorbentów węglowych, która wynosi kilka miligramów/gram sorbenta węglowego (J. Nawrocki, S. Biłozor, *Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne*, WNT-PWN, Warszawa-Poznań, 2000 r.). W przypadku niektórych zastosowań lub rodzajów wód, niezbędna jest wysoka selektywność usuwania tylko jednego zanieczyszczenia w postaci konkretnego metalu ciężkiego. Dotychczas stosowane sorbenty oczyszczania wód charakteryzują się nie tylko niską zdolnością do adsorpcji metali ciężkich, ale dodatkowo nie posiadają zdolności selektywnych. Z opisu wynalazku US2015014253 (A1) znana jest metoda usuwania ciężkich metali z wodnych roztworów, w której wykorzystuje nanocząstki TiO_2 modyfikowane metalami przejściowymi tj.: wolfram, wanad, żelazo do usuwania metali ciężkich tj.: Pb(II) , Zn(II) i Cd(II) . Najlepszą skuteczność usuwania ołowiu uzyskano dla TiO_2 modyfikowanego wolframem, natomiast w przypadku usuwania kadmu i cynku wyższą efektywność wykazał TiO_2 modyfikowany żelazem i wanadem. W tym przypadku do usuwania używano naświetlania roztworu promieniowaniem z zakresu UV. Znana jest z opisu wynalazku CN104624155 (A) metoda, która wykorzystuje nanocząstki TiO_2 na nanorurkach węglowych. Materiał uzyskano na drodze rozpuszczenia nanorurek węglowych w kwasie w celu uzyskania (po przemywaniu, suszeniu i ucieraniu) powierzchniowo obrabianych nanorurek węglowych, które następnie wymieszano z prekursorem TiO_2 z wykorzystaniem łaźni ultradźwiękowej i metody hydrotermalnej. Tak otrzymany adsorbent może być stosowany do oczyszczania wody z metali ciężkich tj.: ołów, miedź, kadm, chrom przy jednoczesnej obecności zanieczyszczeń organicznych. Z opisu wynalazku CN103752268 (A) znany jest sposób, który wykorzystuje filtr wykonany z TiO_2 naniesionego na węgiel aktywny otrzymany z łupin orzecha kokosowego. Materiał uzyskany metodą impregnacji może być wykorzystany do sorpcji metali ciężkich oraz jonów arsenu i fluoru z wody pitnej. TiO_2 został tu zastosowany do poprawy zdolności adsorpcyjnych węgla aktywnego. Z opisu wynalazku RU2463252 (C1) znana jest metoda, która wykorzystuje adsorbent oparty na anatazowym TiO_2 otrzymanym metodą siarczanową. Jako materiał wyjściowy użyto uwodniony tlenosiarczan tytanu (IV) z kwasem siarkowym ($\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) w postaci proszku, który zmieszano z wodą, a następnie podgrzewano przez 60 min w temperaturze 90–98°C a po ochłodzeniu oddzielono poprzez filtrację. Tak przygotowany przesącz przepłukiwano kolejno wodorotlenkiem metalu alkalicznego, wodą destylowaną oraz acetonem, na następnie suszono w temperaturze 90–95°C przez godzinę. Otrzymany materiał sorbował jony bizmutu z wysoką wydajnością. Znany jest z opisu wynalazku CN102078792 (A) sposób, który wykorzystuje nanocząstki TiO_2 otrzymane z kwasu metatytanowego. Jako materiał wyjściowy posłużył w tym przypadku siarczan tytanu rozpuszczony w wodzie. Po oddzieleniu od wody i wysuszeniu i przesianiu uzyskano nanocząstki TiO_2 o wysokiej zdolności sorpcyjnej jonów tj.: Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , AsO_4^{3-} oraz innych metali ciężkich.

Sposób usuwania ołowiu z wodnego roztworu metali ciężkich, według wynalazku, wykorzystujący ditlenek tytanu jako sorbent, charakteryzuje się tym, że roztwór wodny metali ciężkich zawierający ołów miesza się z anatazowym ditlenkiem tytanu o powierzchni właściwej BET 200–300 m²/g. Ditlenek tytanu uzyskuje się w wyniku wygrzewania anatazowego ditlenku tytanu w atmosferze par alkoholi alifatycznych w autoklawie w temperaturze 200°C przez czas 4 godzin pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie przez 1 godzinę pod ciśnieniem atmosferycznym, po czym suszy się w temperaturze 105°C przez czas 24 godzin. Jako alkohol alifatyczny stosuje się metanol lub etanol lub 1-propanol lub 2-propanol lub 1-butanol lub 2-butanol lub tert-butanol.

Zaletą wynalazku jest to, że pozwala na selektywne usuwanie jednego z metali ciężkich, czyli ołowiu. Metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol i tert-butanol podwyższają stopień usunięcia ołowiu z roztworu wodnego mieszaniny metali ciężkich oraz podwyższają selektywność adsorpcji ołowiu.

Wynalazek jest bliżej przedstawiony w poniższych przykładach wykonania.

Przykład I

Do 4 gramów anatazu (TiO_2) dodano 5 ml wody i umieszczono w reaktorze ciśnieniowym (autoklawie). Tak przygotowana próbka przebywała w autoklawie 4 godziny w temperaturze 200°C pod zwiększonym ciśnieniem oraz 1 godzinę w temperaturze 200°C pod ciśnieniem atmosferycznym. Otrzymany materiał (**TiO_2 -Woda-4 h- 200°C**) suszono w temperaturze 105°C przez 24 h. Do badania zdolności usuwania ołowiu wykorzystano roztwór wodny, w którym 100 ml roztworu zawiera mieszaninę metali (ołów, miedź, cynk, kadm) o stężeniu 5 mg/l. Roztwór umieszczono w kolbie miarowej a następnie dodano 25 mg odpowiednio preparowanego sorbenta tytanowego i mieszano przez 1 godzinę. Po tym czasie pobrano 30 ml zawiesiny i oddzielono katalizator poddając próbkę wirowaniu przez 20 min z prędkością 300 obrotów/min a następnie sączeniu przez sączonek o średnicy otworów $0,2\ \mu\text{m}$. W tak otrzymanym roztworze zmierzono zawartość metali metodą ICP.

Na tak preparowanym sorbencie otrzymano następujące rezultaty z pomiarów adsorpcji metali ciężkich:

Próbka – TiO_2 -Woda-4h- 200°C		
Metal	Stopień usunięcia [%]	Adsorpcja [mg/g]
Ołów	55,56	11
Kadm	2,2	0,44
Cynk	0	0
Miedź	3,4	0,68

Przykład II

Sposób wykonany analogicznie jak w Przykładzie I, przy czym podczas otrzymywania sorbentu zastosowano metanol zamiast wody. Na tak preparowanym sorbencie (**TiO_2 -Metanol-4h- 200°C**) otrzymano następujące rezultaty z pomiarów adsorpcji metali ciężkich:

Próbka – TiO_2 -Metanol-4h- 200°C		
Metal	Stopień usunięcia [%]	Adsorpcja [mg/g]
Ołów	75	15
Kadm	0	0
Cynk	0	0
Miedź	0,7	0,14

Przykład III

Sposób wykonany analogicznie jak w Przykładzie I, przy czym podczas otrzymywania sorbentu zastosowano etanol zamiast wody. Na tak preparowanym sorbencie (**TiO_2 -Etanol-4h- 200°C**) otrzymano następujące rezultaty z pomiarów adsorpcji metali ciężkich:

Próbka – TiO_2 -Etanol-4h- 200°C		
Metal	Stopień usunięcia [%]	Adsorpcja [mg/g]
Ołów	72	14,4
Kadm	1,7	0,34
Cynk	0	0
Miedź	1,4	0,28

Przykład IV

Sposób wykonany analogicznie jak w Przykładzie I, przy czym podczas otrzymywania sorbentu zastosowano 1-propanol zamiast wody. Na tak preparowanym sorbencie (**TiO_2 -1Propanol-4h- 200°C**) otrzymano następujące rezultaty z pomiarów adsorpcji metali ciężkich:

Próbka – TiO ₂ -1Propanol-4h-200°C		
Metal	Stopień usunięcia [%]	Adsorpcja [mg/g]
Ołów	82	16,4
Kadm	0	0
Cynk	0	0
Miedź	3,1	0,62

Przykład V

Sposób wykonany analogicznie jak w Przykładzie I, przy czym podczas otrzymywania sorbentu zastosowano 2-propanol zamiast wody. Na tak preparowanym sorbencie (TiO₂-2Propanol-4h-200°C) otrzymano następujące rezultaty z pomiarów adsorpcji metali ciężkich:

Próbka – TiO ₂ -2Propanol-4h-200°C		
Metal	Stopień usunięcia [%]	Adsorpcja [mg/g]
Ołów	61,7	12,34
Kadm	0	0
Cynk	0	0
Miedź	1,1	0,22

Przykład VI

Sposób wykonany analogicznie jak w Przykładzie I, przy czym podczas otrzymywania sorbentu zastosowano 1-butanol zamiast wody. Na tak preparowanym sorbencie (TiO₂-1Butanol-4h-200°C) otrzymano następujące rezultaty z pomiarów adsorpcji metali ciężkich:

Próbka – TiO ₂ -1Butanol-4h-200°C		
Metal	Stopień usunięcia [%]	Adsorpcja [mg/g]
Ołów	84,5	16,9
Kadm	0	0
Cynk	0	0
Miedź	3,6	0,72

Przykład VII

Sposób wykonany analogicznie jak w Przykładzie I, przy czym podczas otrzymywania sorbentu zastosowano 2-butanol zamiast wody. Na tak preparowanym sorbencie (TiO₂-2Butanol-4h-200°C) otrzymano następujące rezultaty z pomiarów adsorpcji metali ciężkich:

Próbka – TiO ₂ -2Butanol-4h-200°C		
Metal	Stopień usunięcia [%]	Adsorpcja [mg/g]
Ołów	62,2	12,44
Kadm	0,2	0,04
Cynk	0	0
Miedź	1,8	0,36

Przykład VIII

Sposób wykonany analogicznie jak w Przykładzie I, przy czym podczas otrzymywania sorbentu zastosowano tert-butanol zamiast wody. Na tak preparowanym sorbencie (TiO₂-TertButanol-4h-200°C) otrzymano następujące rezultaty z pomiarów adsorpcji metali ciężkich:

Próbka – TiO ₂ -TertButanol-4h-200°C		
Metal	Stopień usunięcia [%]	Adsorpcja [mg/g]
Ołów	59	11,8
Kadm	0	0
Cynk	0	0
Miedź	0	0

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób usuwania ołowiu z wodnego roztworu metali ciężkich, wykorzystujący ditlenek tytanu jako sorbent, **znamienny tym**, że roztwór wodny metali ciężkich zawierający ołów miesza się z anatazowym ditlenkiem tytanu o powierzchni właściwej BET 200–300 m²/g, który uzyskuje się, gdy anatazowy ditlenek tytanu wygrzewa się w atmosferze par alkoholi alifatycznych w autoklawie w temperaturze 200°C przez czas 4 godzin pod zwiększonym ciśnieniem i przez 1 godzinę pod ciśnieniem atmosferycznym, następnie suszy w temperaturze 105°C przez czas 24 godzin.
2. Sposób usuwania ołowiu według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako alkohol alifatyczny stosuje się metanol lub etanol lub 1-propanol lub 2-propanol lub 1-butanol lub 2-butanol lub tert-butanol.