

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **239943**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **421860**

(22) Data zgłoszenia: **09.06.2017**

(51) Int.Cl.

C22B 3/24 (2006.01)

C22B 59/00 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

C02F 3/34 (2006.01)

B01J 20/00 (2006.01)

C12N 1/18 (2006.01)

C12R 1/865 (2006.01)

(54) **Sposób sorpcji wieloskładnikowej metali ziem rzadkich z roztworów wodnych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
17.12.2018 BUP 26/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.01.2022 WUP 05/22

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT CHEMII I TECHNIKI JĄDROWEJ,
Warszawa, PL
POLITECHNIKA WARSZAWSKA,
Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**ANDRZEJ GRZEGORZ CHMIELEWSKI, Warszawa, PL
PAWEŁ KALBARCZYK, Błonie, PL
JOLANTA MIERZEJEWSKA, Warszawa, PL
OTTON KRZYSZTOF ROUBINEK, Warszawa, PL
JAKUB DUDEK, Warszawa, PL
JACEK PALIGE, Warszawa, PL
HENRYK BURLIŃSKI, Warszawa, PL
ANDRZEJ DOBROWOLSKI, Warszawa, PL
HALINA POLKOWSKA-MOTRENKO, Łąki, PL
URSZULA GRYCZKA, Otwock, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Anna Belz

PL 239943 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób sorpcji wieloskładnikowej metali pierwiastków ziem rzadkich z roztworów wodnych z wykorzystaniem drożdży *Saccharomyces cerevisiae*.

Wody mogą zawierać metale i pierwiastki ziem rzadkich w skutek oddziaływania ze środowiskiem naturalnym jak i też w skutek działalności przemysłowej. Do usuwania metali z wody stosuje się takie techniki jak. chemiczne strącanie, adsorpcja na węglach aktywnych, adsorpcja na zeolitach, metody elektrochemiczne, odwrócona osmoza (RO), wymiana jonowa, odparowanie, ultrafiltracja, nanofiltracja, koagulacja – flokulacja. Techniki te znajdują zastosowanie przy wyższych stężeniach metali w wodzie. W przypadku niższych zawartości metali w wodzie techniki te są mało efektywne, generują osady i są kosztowne. Wady i zalety tradycyjnych technik usuwania metali został przedstawiony przez Bożencką w rozprawie doktorskiej „Usuwanie jonów metali toksycznych z roztworów wodnych za pomocą odpadów organicznych”. Praca była realizowana w Akademii Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Stasica na Wydziale Górnictwa i Geoinżynierii w Katedrze Inżynierii Środowiska i Przeróbki Surowców w 2013 roku. W tabeli 1 zestawiono zalety i wady konwencjonalnych technik stosowanych do usuwania metali.

Tab. 1. Wady i zalety tradycyjnych technik usuwania metali z wód

Metoda	Zalety	Wady
Chemiczne strącanie	- prostota, - niskie koszty	- trudny rozdział - wytwarzanie osadu, dodatkowe koszty ich likwidacji - znajduje zastosowanie do większych stężeń, mała efektywność przy niskich stężeniach
Adsorpcja na zeolitach	- wiele metali można usuwać, - niskie ceny zeolitów	- niska wydajność
Metody elektrochemiczne	- odzysk metalu, - selektywność metody, - brak zużycia odczynników chemicznych	- dla dużych stężeń, - wysokie koszty
Odwrócona osmoza (RO)	- wysoki stopień usunięcia, - odporność na wysoką temperaturę	- duże zużycie energii, - wysokie ciśnienie (20 – 100 barów)
Wymiana jonowa	- możliwość regeneracji i odzysku metali, - selektywność jonitów	- wysoki koszt żywic jonowymiennych i instalacji, - wymagany etap oczyszczania ścieków z zawiesin
Odparowanie	- czysta woda do ponownego użycia	- duże zużycie energii, - wysokie koszty, - pozostaje osad
Ultrafiltracja	- mniejsza kubatura urządzeń, - mniejsze zapotrzebowanie na miejsce	- membrany podatne na zanieczyszczenie, - wysokie koszty operacyjne
Nanofiltracja	- niższe ciśnienie niż w RO (7 – 30 barów)	- kosztowna, membrany podatne na zanieczyszczenie
Koagulacja - flokulacja	- krótszy czas opadania zawiesiny, - poprawa zdolności osadzania się osadów	- znaczne użycie odczynników chemicznych, - produkcja osadów, dodatkowe koszty usuwania osadów

Alternatywą do tradycyjnych technik usuwania metali z wód jest sorpcja z wykorzystaniem biosorbentów. Do sorbentów naturalnych zalicza się różnorodne materiały pochodzenia organicznego. Materiały te mogą pochodzić z przemysłu: spożywczego, drzewnego, rolniczego. Mogą to być: obierki z owoców i warzyw, łuski orzechów, pestki, słoma, kora drzewna. Prowadzone są też badania nad sorpcją metali ciężkich z wykorzystaniem biosorbentów na bazie glonów, wodorostów, mchów, grzybów, drożdży. Znany jest z opisu patentowego PL194166 sposób otrzymywania biosorbentów z biomasy drożdży połączonej z rozdrobnionym drewnem, nawilżonej roztworem formaldehydu w roztworze kwasu solnego i suszeniu, wykorzystywanych do usuwania metali ciężkich z roztworów.

W publikacji Di Caprio i in. pod tytułem „Lanthanum Biosorption by Different *Saccharomyces cerevisiae* Strains” w czasopiśmie naukowym Chemical Engenering Transaction z 2016 r. zostały przedstawione wyniki badań sorpcji jednoskładnikowej La z wykorzystaniem drożdży jako sorbentu.

W literaturze nie znaleziono metod sorpcji metali ziem rzadkich, a zwłaszcza jednoczesnej sorpcji wieloskładnikowej, prowadzonej za pomocą pojedynczych szczepów drożdży *Saccharomyces cerevisiae*.

Przedmiotem wynalazku jest sposób sorpcji wieloskładnikowej metali pierwiastków ziem rzadkich z roztworów wodnych z wykorzystaniem drożdży *Saccharomyces cerevisiae*. W trakcie badań własnych nad sorpcją wieloskładnikową metali z roztworów wodnych z różnymi, pojedynczymi i mieszaninami szczepów drożdży, przykładowo stosowano szczepy *S. cerevisiae*: AM1-d i/lub JM2014.

Szczep AM1-d zdeponowany jest w Kolekcji Kultur Drobnoustrojów Przemysłowych IBPRS pod numerem KKP2055p jest przedmiotem zgłoszenia patentowego nr 408170, natomiast szczep JM2014 został opisany w czasopiśmie Food and Bioproducts Processing Vol. 100/2016 str. 275–281. Obydwa szczepy pochodzą z kolekcji drożdży Zakładu Technologii i Biotechnologii Środków Leczniczych Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej.

Szczepy te są stosowane do wytwarzania alkoholu – 2-phenyloetanolu (2-PE). Drożdże po wytworzeniu alkoholu stają się odpadem, który może być wykorzystany jako biosorbent.

W badaniach zastosowano roztwór, który zawierał metale takie jak: Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Y, Dy, To, Gd, Eu, Sm, Nd, Pr, Ce, La, U, Zn, Mn, Co, Cd, Cu, Ni pozyskany z biogugowania materiałów po wydobywczym uranu. Materiały te są odpadem i są składowane w hałdach. Stężenie metali ziem rzadkich w odpadach po wydobywczym uranu wynosi poniżej 0,1% masowego.

Nieoczekiwanie, okazało się, że drożdże zastosowane w sposobie według wynalazku sorbują wieloskładnikowo metale ziem rzadkich.

Sposób sorpcji wieloskładnikowej metali ziem rzadkich z roztworów wodnych, według wynalazku, polega na tym, że biosorpcję metali z roztworów wodnych przeprowadza się w temperaturze 25°C, wprowadzając do roztworu szczep drożdży *Saccharomyces cerevisiae*, w postaci suchej lub zawiesiny, miesza zawiesinę, a po przeprowadzeniu procesu sorpcji rozdziela się drożdże od roztworu poprzez filtrację, wirowanie i/lub grawitacyjne osiadanie.

W sposobie według wynalazku, drożdże suszy się uprzednio w temperaturze od 50°C do 110°C przez dobę.

W sposobie według wynalazku, proces sorpcji wieloskładnikowej prowadzony jest w zakresie pH od pH = 1,0 do pH = 11,0 w czasie od 5 min. do 30 min., w temperaturze od 5°C do 40°C, przy mieszaniu mechanicznym i/lub hydraulicznym o intensywności niepowodującej destrukcji właściwości sorpcyjnych biosorbentu.

Sposób wykonania jest bliżej zilustrowany w poniższych przykładach.

Przykład I. Szczep drożdży *S. cerevisiae* AM1-d.

Stężenie oznaczanych metali w roztworze przed sorpcją było następujące: Lu = 1,6 ppm, Yb = 12 ppm, Tm = 2,3 ppm, Er = 19,7 ppm, Ho = 7,8 ppm, Y = 276 ppm, Dy = 38,7 ppm, Tb = 6,7 ppm, Gd = 51 ppm, Eu = 5,5 ppm, Sm = 36 ppm, Nd = 155 ppm, Pr = 34,2 ppm, Ce = 252 ppm, La = 82 ppm, U = 952 ppm, Zn = 1556 ppm, Mn = 15300 ppm, Co = 312 ppm, Cd = 4,9 ppm, Cu = 150 ppm, Ni = 11074 ppm. Do 1000 ml roztworu dodano $3,0 \pm 0,1$ g wysuszonych drożdży, po dodaniu drożdży i wymieszaniu zawartości w mieszalniku pH w zawiesinie wynosiło $5,5 \pm 0,1$. Badania były prowadzone w mieszalniku, który został przedstawiony na rysunku, fig. 1, gdzie 1 oznacza mieszalnik z mieszadłem mechanicznym, a 2 termostat. Drożdże przed dodaniem do roztworu zostały zmielone i przesiane na sitach. Do badań użyto drożdży pochodzących z frakcji 0,075–0,2 mm. Zawiesinę mieszano mieszadłem mechanicznym (mieszadło łopatkowe z dwoma łopatkami) przez 10 min. przy 420 ± 1 obr./min., w temperaturze $25,0 \pm 0,1$ °C.

Po zakończeniu procesu pobrano próbę z zawartości mieszalnika. Próbę przefiltrowano na filtrze o wielkości porów $0,22 \mu\text{m}$. Roztwór otrzymany po filtracji oznaczono na zawartości metali. Do analizy na zawartość metali w roztworze wykorzystano – spektrometrię mas sprzężoną z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP – MS). Porównując zawartość poszczególnych metali w roztworze przed dodaniem drożdży i po sorpcji uzyskano następujące usunięcie metali z roztworu: Lu = 45,8%, Yb = 43,1%, Tm = 44,6%, Er = 41,3%, Ho = 45,2%, Y = 41,8%, Dy = 43,9%, Tb = 41,6%, Gd = 43,9%, Eu = 44,2%, Sm = 45,2%, Nd = 45,7%, Pr = 46,1%, Ce = 47,2%, La = 49,4%, U = 86,2%, Zn = 12,5%, Mn = 8,7%, Co = 8,7%, Cd = 35,1%, Cu = 100%, Ni = 13,2%.

Przykład II. Szczep drożdży *S. cerevisiae* JM2014

Stężenie oznaczanych metali w roztworze przed sorpcją było następujące:

Lu = 0,02 ppm, Yb = 0,16 ppm, Tm = 0,03 ppm, Er = 0,31 ppm, Ho = 0,12 ppm, Y = 5,44 ppm, Dy = 0,65 ppm, Tb = 0,12 ppm, Gd = 0,88 ppm, Eu = 0,09 ppm, Sm = 0,52 ppm, Nd = 2,30 ppm, Pr = 0,60 ppm, Ce = 5,39 ppm, La = 3,39 ppm, U = 38,81 ppm, Zn = 44,57 ppm, Mn = 425,13 ppm, Co = 10,91 ppm, Cd = 0,37 ppm, Cu = 0,92 ppm, Ni = 31,98 ppm. Do 1000 ml roztworu dodano $3,0 \pm 0,1$ g wysuszonych drożdży, po dodaniu drożdży i wymieszaniu zawartości w mieszalniku pH w zawieszynie wynosiło $5,5 \pm 0,1$. Badania były prowadzone w mieszalniku, przedstawionym na rysunku, fig. 1. Drożdże przed dodaniem do roztworu zostały zmielone i przesiane na sitach. Do badań użyto drożdży pochodzących z frakcji 0,075–0,2 mm. Zawieszinę mieszano mieszadłem mechanicznym (mieszadło łopatkowe z dwoma łopatkami) przez 10 min. przy 420 ± 1 obr./min., w temperaturze $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Po zakończeniu procesu pobrano próbę z zawartości mieszalnika. Próbę przefiltrowano na filtrze o wielkości porów $0,22 \mu\text{m}$. Roztwór otrzymany po filtracji oznaczono na zawartości metali. Do analizy na zawartość metali w roztworze wykorzystano – spektrometrię mas sprzężoną z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP – MS). Porównując zawartość poszczególnych metali w roztworze przed dodaniem drożdży i po sorpcji uzyskano następujące usunięcie metali z roztworu: Lu = 52,3%, Yb = 46,3%, Tm = 42,7%, Er = 38,4%, Ho = 36,8%, Y = 31,7%, Dy = 35,3%, Tb = 36,1%, Gd = 39,3%, Eu = 38,9%, Sm = 42,0%, Nd = 44,9%, Pr = 45,6%, Ce = 45,4%, La = 40,2%, U = 87,3%, Zn = 10,1%, Mn = 3,2%, Co = 3,7%, Cd = 21,9%, Cu = 78,3%, Ni = 5,6%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób sorpcji wieloskładnikowej metali ziem rzadkich: Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Y, Dy, Tb, Gd, Eu, Sm, Nd, Pr, Ce, La z roztworów wodnych, **znamienny tym**, że biosorpcję metali z roztworów wodnych przeprowadza się w temperaturze 25°C , wprowadzając do roztworu zawierającego metale ziem rzadkich, suchy i zmielony lub zawiesziny szczep drożdży *Saccharomyces cerevisiae* lub ich mieszaninę, a po przeprowadzeniu procesu sorpcji rozdziela się drożdże od roztworu po przez filtrację, wirowanie i/lub grawitacyjne osiadanie.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że drożdże suszy się uprzednio w temperaturze od 50°C do 110°C przez dobę.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces sorpcji wieloskładnikowej prowadzony jest w zakresie pH od pH = 1,0 do pH = 11,0 w czasie od 5 min. do 30 min., w temperaturze od 5°C do 40°C , przy mieszaniu mechanicznym i/lub hydraulicznym o intensywności niepowodującej destrukcji właściwości sorpcyjnych biosorbentu.

Rysunek

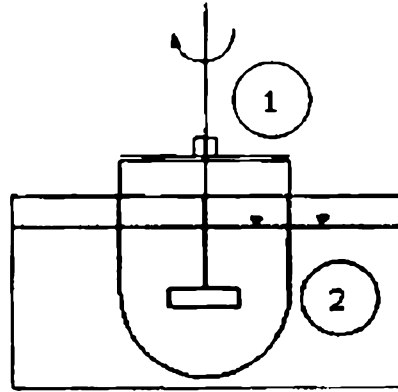


fig. 1 Mieszalnik z mieszaniem mechanicznym.