

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **237288**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **425353**

(22) Data zgłoszenia: **24.04.2018**

(51) Int.Cl.

**C02F 1/62 (2006.01)**

**C02F 1/56 (2006.01)**

**C02F 1/54 (2006.01)**

**C02F 1/68 (2006.01)**

**C08L 27/06 (2006.01)**

**C08K 5/07 (2006.01)**

**B01J 20/26 (2006.01)**

**B01J 20/22 (2006.01)**

**B01J 20/30 (2006.01)**

(54) **Sposób usuwania jonów metali ciężkich z roztworów amoniakalnych,  
zwłaszcza ścieków**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**04.11.2019 BUP 23/19**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**06.04.2021 WUP 07/21**

(73) Uprawniony z patentu:

**PRZEDSIĘBIORSTWO WIELOBRANŻOWE  
GALKOR SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ  
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Koronowo, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**TOMASZ SKOTNICKI, Koronowo, PL  
ANNA KAZIMIERSKA, Koronowo, PL  
KAMIL ZIUZIAKOWSKI, Grudziądz, PL  
KATARZYNA WITT, Bydgoszcz, PL  
WŁODZIMIERZ URBANIAK, Poznań, PL  
ELŻBIETA RADZYMIŃSKA-LENARCIK,  
Bydgoszcz, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Janina Majchrzak**

**PL 237288 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania jonów metali ciężkich z roztworów amoniakalnych, zwłaszcza ścieków, przy zastosowaniu kompozytu polimerowego na bazie poli(chlorku winylu), zawierającego środek kompleksujący jony metali.

Jedną z metod usuwania metali ciężkich z roztworów jest ich wytrącanie za pomocą zasad, w tym roztworów wodorotlenku amoniowego (wody amoniakalnej). Stosowanie wody amoniakalnej do wytrącania nierozpuszczalnych wodorotlenków metali wymaga jednak precyzyjnego utrzymywania odpowiedniego pH, gdyż wodorotlenki niektórych metali rozpuszczają się w nadmiarze czynnika wytrącającego, tworząc amina kompleksy. Podobne problemy występują także w przypadku stosowania, jako mediów technologicznych, amoniakalnych roztworów soli metali. Po zakończeniu procesu technologicznego konieczne jest usunięcie metali ciężkich ze ścieków. Usunięcie metali ciężkich występujących w ściekach w postaci amina kompleksów wymaga wielostopniowej obróbki (precyzyjna regulacja pH, związanie lub odpędzenie nadmiaru amoniaku).

W polskim opisie patentowym PL 214544 przedstawiono sposób usuwania jonów metali ciężkich z roztworów amoniakalnych na drodze kompleksowania ich za pomocą acetyloacetonu, tworzącego w takich roztworach trudno rozpuszczalne acetyloacetoniany, które są następnie usuwane w postaci osadu. W sposobie tym do amoniakalnego roztworu zawierającego jony metali ciężkich, w szczególności kadmu, kobaltu, miedzi, niklu i cynku w formie rozpuszczalnych amina kompleksów, dodaje się roztwór acetyloacetonu w rozpuszczalniku organicznym, w ilości odpowiadającej stosunkowi molowemu metal : acetyloaceton w przedziale od 1:1 do 1:6, korzystnie w ilości odpowiadającej stosunkowi molowemu od 1:2 do 1:4. W ciągu kilku do kilkunastu minut (około 15 minut) ciągłego mieszania w temperaturze pokojowej wytrąca się osad acetyloacetonianów metali ciężkich, który oddziela się znanymi metodami, przykładowo przez dekantację, filtrację, wirowanie. Acetyloaceton rozpuszcza się w dowolnym rozpuszczalniku organicznym, rozpuszczalnym w wodzie. Korzystne jest stosowanie niskocząsteczkowych alkoholi, w szczególności metanolu, etanolu, izopropanolu lub ich mieszanin. Acetyloaceton może być stosowany również w postaci roztworu w wodzie amoniakalnej. Dla prawidłowego ustalenia ilości dodawanego acetyloacetonu wskazane jest oznaczenie zawartości metali ciężkich w roztworze, z którego będą one wytrącane, gdyż nieprzereagowany nadmiar acetyloacetonu jest trudny do odzyskania i może zanieczyszczać przetwarzane roztwory.

Kolejną niedogodnością tego rozwiązania są problemy z oddzieleniem osadu, zazwyczaj bardzo drobnego, co wymaga stosowania specjalnych metod separacji, na przykład bardzo drobnoporowatych filtrów spowalniających proces filtracji.

Jednym z możliwych rozwiązań jest wiązanie metali na odpowiednim nośniku. Znana metoda, polegająca na wiązaniu metali na jonitach naturalnych lub syntetycznych, nie jest jednak stosowana w przypadku roztworów amoniakalnych, ze względu na obecność jonów amoniowych, które konkurują z jonami metali ciężkich i wiążą się z jonitem.

W zgłoszeniu PL 411843 do usuwania metali ciężkich z roztworów amoniakalnych zastosowano nierozpuszczalny polimer z grupami  $\beta$ -diketonowymi, którym jest poli(chlorek winylu), mający do 80% grup chlorowych podstawionych grupami  $\beta$ -diketonowymi.

Polimer według tego rozwiązania charakteryzuje się silnymi właściwościami sorpcyjnymi. Może być stosowany do wiązania jonów metali, zwłaszcza cynku oraz miedzi w roztworach amoniakalnych. Wychwytywanie jonów metali z roztworów przez PVC modyfikowany grupami diketonowymi jest reakcją odwracalną. Jony metali są bardzo dobrze wyłapywane z roztworów alkalicznych, amoniakalnych, natomiast w roztworach kwaśnych metale są uwalniane, co umożliwia wielokrotne wykorzystanie modyfikowanego polimeru.

Znane są także kompozyty polimerowe na bazie PVC do eliminacji jonów metali z roztworów w postaci porowatych materiałów kompozytowych. Z polskiego opisu patentowego PL 170223, znany jest kompozyt składający się z polichlorku winylu, plastyfikatora, środka spieniającego – perhydrofluorku oraz pyłów z odpadów mieszanych. Aktywny materiał porowaty, według tego wynalazku, w postaci granulatu, o uziarnieniu 3–8 mm, jest złożony z polichlorku winylu zawartego w ilości 40–45% masowych, plastyfikatora zawartego w ilości 40–50% masowych, środka spieniającego, korzystnie w postaci perhydrofluorku, zawartego w ilości 1,3–1,7% masowych oraz z pyłów o frakcji mniejszej niż 0,125 mm z odpadowych materiałów hutniczych, zawierających co najmniej 25% związków żelaza, zawartych w ilości 8–12% masowych. Z otrzymanej gąbczastej masy, po jej rozdrobnieniu, oddziela się frakcję o wymiarach

3–8 mm, którą wprowadza się do cieczy zanieczyszczonej jonami metali ciężkich, gdzie następuje wymiana jonowa związków żelaza na metale ciężkie, które zostają zaadsorbowane przez materiał porowaty. Ze względu na mechanizm działania, kompozyt nie jest jednak skuteczny w roztworach amoniakalnych.

Nieoczekiwanie okazało się, że bardzo dobre efekty usuwania jonów metali z roztworów alkalicznych można uzyskać poprzez zastosowanie do tego procesu kompozytu na bazie PVC zawierającego grupy diketonowe w postaci acetyloacetonu, które stanowią odrębne molekuly „uwięzione” w strukturze polimeru w postaci roztworu w plastyfikatorze. Sposób usuwania jonów metali ciężkich z roztworów alkalicznych, zgodnie z wynalazkiem polega na tym, że w procesie stosuje się kompozyt na bazie poli(chlorku winylu), w którym środek kompleksujący jony metali stanowi acetyloaceton w ilości od 10% nawet do 50% wagowych w stosunku do poli(chlorku winylu), korzystnie 30%.

Zastosowany w wynalazku nowy kompozyt na bazie poli(chlorku winylu) otrzymuje się przez rozтворzenie acetyloacetonu w temperaturze pokojowej w plastyfikatorze, korzystnie z grupy plastyfikatorów ftalowych lub adypinowych, przy czym stosunek acetyloacetonu do plastyfikatora w roztworze wynosi od 1:1 do 1:5 części wagowych, korzystnie 1:1,5 do 1:2 i następnie w temperaturze 90 do 110°C zmieszanie tego roztworu z poli(chlorkiem winylu), w postaci proszku o średnicy ziaren około 0,05–0,250 mm, w takiej ilości, aby stosunek acetyloacetonu do polichlorku winylu wyniósł 10 do 50% wagowych, korzystnie 30%, z dodatkiem stabilizatora termicznego i środka poro twórczego, a następnie z otrzymanego kompozytu otrzymuje się porowate ziarna sorbentu w znany sposób za pomocą wyłaczania i granulowania.

Istotą wynalazku jest zastosowanie do usuwania jonów metali ciężkich, zwłaszcza cynku, miedzi i niklu z roztworów alkalicznych, w tym amoniakalnych, zwłaszcza ścieków, kompozytu polimerowego na bazie PVC, w którym czynnikiem kompleksującym jony metali jest acetyloaceton wprowadzony do struktury kompozytu w dużych ilościach, poprzez rozpuszczenie w plastyfikatorze, korzystnie z grupy ftalanów lub adypinianów. Plastyfikatory tego typu dobrze rozpuszczają acetyloaceton, ale same są słabo rozpuszczalne w wodzie.

Dla zwiększenia efektywności kontaktu acetyloacetonu z jonami metali, kompozyt użyty w wynalazku ma postać porowatą uzyskaną poprzez dodatek środków spieniających i porotwórczych.

Wprowadzenie acetyloacetonu do kompozytów na bazie PVC zasadniczo jest znane, jednakże acetyloaceton wprowadzony jest zazwyczaj w niewielkich ilościach i jego zadaniem jest zapobieganie procesom destrukcji polimeru [np. Michel A, Van Hoang T, i współpracownicy Polym Degrad Stab 1981; 3(2)107-19].

Bezpośrednie wprowadzenie (rozpuszczenie) dużych ilości acetyloacetonu do PVC jest trudne, gdyż acetyloaceton nie rozpuszcza się w polimerze i przy znacznych ilościach jest szybko usuwany ze struktury polimeru („wypaca się” i wyparowuje).

Dzięki rozpuszczeniu w plastyfikatorze, acetyloaceton w ilości od 10% nawet do 50% w stosunku do polimeru (korzystnie 30%) pozostaje w strukturze „zmiękczonego” polimeru, nie „wypaca się” i nie paruje. Zastosowanie substancji spieniających i porotwórczych umożliwia nadanie kompozytowi struktury gąbczastej, porowatej, a tym samym znaczące rozwinięcie powierzchni kontaktu acetyloacetonu z jonami metalu w roztworze. Wytworzenie nierozpuszczalnych kompleksów diketonowych w strukturze spienionego kompozytu, zastosowanego w wynalazku, którego uziarnienie można dowolnie regulować, zdecydowanie ułatwia rozdział faz na przykład za pomocą sączenia.

Sposób według wynalazku łączy zalety stosowania acetyloacetonu w roztworze – dostępność i niska cena surowców, z zaletami stosowania stałego, polimerowego sorbentu, łatwego do oddzielenia po reakcji i nadającego się do regeneracji.

Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady

#### **P r z y k ł a d I**

Mieszanekę kompozytu wytwarzano w mieszalniku zetowym w temperaturze 105°C i przy prędkości obrotowej 60 min<sup>-1</sup>. W tym celu do komory mieszalnika wprowadzono 200 g suspensyjnego PVC w postaci proszku o średnicy ziaren około 0,05–0,250 mm (Neralit 601) oraz 8 g ciekłego cynoorganicznego stabilizatora termicznego (PATSTAB 2301). Następnie całość mieszano przez 5 minut. Do mieszaniny PVC ze stabilizatorem po uprzednim ogrzaniu dodawano przez ok. 1 minutę wąskim strumieniem mieszaninę otrzymaną poprzez wymieszanie w czasie 5 minut w temperaturze 23°C 100 g plastyfikatora ftalowego (Oxoplast OT) z 30 g acetyloacetonu. Całość mieszano w tych samych warunkach do czasu wchłonięcia przez ziarna PVC ciekłych składników, ostatecznie otrzymując suchą mieszanekę (ok. 15 minut). Następnie mieszanekę ochłodzono do temperatury pokojowej (23°C), po czym wyłoczono

za pomocą wyłaczarki jednoślindakowej. Temperatura przetwórstwa wynosiła odpowiednio: lej zasypowy: 18°C, I strefa: 60°C, II strefa: 120°C, III strefa: 130°C, głowica: 135°C. Wyłaczanie prowadzono przez dysze o przekroju kołowym o średnicy 3 mm i długości 40 mm. Po czym mieszaninę chłodzono w powietrzu i rozdrobniono za pomocą granuladora.

#### **Przykład II**

Przygotowano i przetworzono mieszaninę kompozytu analogicznie jak w przykładzie I stosując mieszaninę plastyfikatora adypinowego (adypinian bis(2-etyloheksylu)) oraz acetyloacetonu w stosunku wagowym 5:1. Stosunek wagowy PVC do acetyloacetonu wynosił 10:1.

#### **Przykład III**

5,00 g kompozytu z przykładu I zalano 0,5 ml metanolu (w celu zwilżenia powierzchni kompozytu) oraz 50 ml amoniakalnego roztworu miedzi(II) o stężeniu 44,25 mg/l Cu. Roztwór sporządzono przez zmieszanie 8,85 ml wzorca jonów miedzi(II) o stężeniu 1000 mg/l, 15 ml buforu amoniakalnego  $\text{NH}_3:\text{NH}_4\text{NO}_3$  i 176,15 ml wody destylowanej. Po upływie 48 godzin granulki kompozytu oddzielono, a w roztworze oznaczono ilość metalu i obliczono, że 1 g granulek wiąże 0,579 mg miedzi(II).

#### **Przykład IV**

5,00 g granulek kompozytu z przykładu II zalano 0,5 ml metanolu (w celu zwilżenia powierzchni kompozytu) oraz 50 ml ścieku pogalwanicznego o pH ok. 10, zawierającego jony metali w ilościach Zn(II) 8,85 mg/l; Ni(II) 2,58 mg/l; Fe 0,3 mg/l. Po upływie 48 godzin granulki kompozytu oddzielono, a w roztworze oznaczono stężenia metali. Obliczono, że 1 g granulek wiąże 1,074 mg Zn(II), 0,422 mg Ni(II) 0,269 mg Fe(III). Analogicznie przygotowany kompozyt, ale nie zawierający acetyloacetonu w takich samych warunkach zasorbował ponad dwukrotnie mniej jonów Zn(II) oraz Ni(II) oraz podobne ilości Fe(III).

#### **Przykład V**

Kompozyt wytworzono w mieszalniku zetowym w temperaturze 110°C i przy prędkości obrotowej rotorów 60 min<sup>-1</sup>. W tym celu do komory mieszalnika wprowadzono 150 g suspensyjnego PVC oraz 6 g stabilizatora termicznego jak w przykładzie I. Następnie całość mieszano w czasie 5 min. Do ogrzanej mieszaniny PVC ze stabilizatorem dodano wąskim strumieniem przez ok. 2 min mieszaninę otrzymaną poprzez mechaniczne wymieszanie w czasie 5 min i temperaturze 23°C, 75 g plastyfikatora adypinowego jak w przykładzie II z 45 g acetyloacetonu. Całość kompozycji mieszaniny mieszano w tych samych warunkach do czasu wchłonięcia przez ziarna PVC ciekłych składników, ostatecznie otrzymując suchą mieszaninę (ok. 15 min). Po tym czasie mieszaninę ochłodzono do temperatury pokojowej (23°C). Następnie do mieszaniny wprowadzono 10 g poroforu w postaci ekspandujących mikrokapsulek (Expancel 930 DUX 120) i całość wymieszano za pomocą mieszadła mechanicznego (prędkość obr. 1200 min<sup>-1</sup>) w czasie 5 min.

Uzyskaną w taki sposób mieszaninę ze środkiem porującym wyłoczono za pomocą wyłaczarki jednoślindakowej. Temperatura przetwórstwa wynosiła odpowiednio: lej zasypowy: 18°C, I strefa: 60°C, II strefa: 120°C, III strefa: 130°C, głowica: 135°C. Wyłaczanie prowadzono przez dyszę o przekroju kołowym o średnicy 3 mm i długości 40 mm. Otrzymaną wyłoczninę chłodzono w powietrzu i bezpośrednio rozdrabniano za pomocą granuladora na odcinki ok. 1–1,5 mm.

Uzyskany sorbent w postaci spienionych granulek zalano roztworem miedzi jak w przykładzie III, a następnie oznaczono ilość związanego metalu. Obliczono, że po 48 godzinach 1 g granulek wiąże 1,338 mg miedzi(II).

#### **Przykład VI**

Kompozyt wytworzono w mieszalniku zetowym w temperaturze 95°C i przy prędkości obrotowej rotorów 60 min<sup>-1</sup>. W tym celu do komory mieszalnika wprowadzono 150 g suspensyjnego PVC oraz 6 g stabilizatora termicznego jak w przykładzie I. Następnie całość mieszano w czasie 5 min. Następnie do mieszaniny wprowadzono wąskim strumieniem przez ok. 2 min mieszaninę otrzymaną poprzez mechaniczne wymieszanie w czasie 5 min i temperaturze 23°C, 75 g plastyfikatora z 45 g acetyloacetonu. Całość kompozycji mieszaniny mieszano w tych samych warunkach do czasu wchłonięcia przez ziarna PVC ciekłych składników, ostatecznie otrzymując suchą mieszaninę (ok. 10 min). Po tym czasie mieszaninę ochłodzono do temperatury pokojowej (23°C). W kolejnym kroku do mieszaniny wprowadzono 7,5 g poroforu jak w przykładzie V oraz 150 g chlorku sodu (NaCl) rozdrobnionego za pomocą młynka nożowego do postaci pyłu (wielkość cząstek ok. 50 μm, a następnie całą kompozycję wymieszano za pomocą mieszadła mechanicznego (prędkość obr. 1200 min<sup>-1</sup>) w czasie 10 min.

Uzyskaną w taki sposób mieszaninę wyłoczono za pomocą laboratoryjnej wyłaczarki jednoślindakowej. Temperatura przetwórstwa wynosiła odpowiednio: lej zasypowy: 18°C, I strefa: 60°C, II strefa:

120°C, III strefa: 130°C, głowica: 135°C. Wytłaczanie prowadzono przez dyszę o przekroju kołowym o średnicy 3 mm i długości 40 mm. Otrzymaną wyłocznę chłodzono w powietrzu i rozdrabniano bezpośrednio za pomocą granuladora.

#### Przykład VII

5,00 g kompozytu z przykładu VI zalano 0,5 ml metanolu (w celu zwilżenia powierzchni kompozytu) oraz 50 ml amoniakalnego roztworu cynku o stężeniu 44,25 mg/l. Roztwór sporządzono przez zmieszanie 8,85 ml wzorca jonów cynku(II) o stężeniu 1000 mg/l, 15 ml buforu amoniakalnego  $\text{NH}_3:\text{NH}_4\text{NO}_3$  i 176,15 ml wody destylowanej. Po upływie 48 godzin granulki kompozytu oddzielono, a w roztworze oznaczono ilość metalu i obliczono, że 1 g granulek wiąże 0,556 mg Zn(II)].

#### Przykład VIII

5,00 g kompozytu z przykładu VI płukano wodą destylowaną w celu wymycia chlorku sodowego. Płukanie prowadzono aż do ujemnego wyniku testu na obecność chlorków w roztworze (test z azotanem srebra). Sól została zastosowana jako środek zwiększający powierzchnię właściwą materiału. Po wymyciu powoduje powstanie nieregularnej postrzępionej i porowatej struktury kompozytu. Tak otrzymany sorbent zalano amoniakalnym roztworem cynku jak w przykładzie VII. Obliczono, że po 48 godzinach, 1 g kompozytu związał 13,401 mg Zn(II). Po 72 godzinach ilość związanego cynku wzrosła do 22,941 mg/1 g sorbentu.

#### Przykład IX

Kompozyt z przykładu VI potraktowano roztworem amoniakalnym cynku jak w przykładzie VII. Po 24 godzinach oznaczono stężenie jonów w roztworze i obliczono, że ilości związanych jonów cynku, po przeliczeniu wynosiły 0,374 mg Zn na 1 g kompozytu. Następnie kompozyt zalano 10 cm<sup>3</sup> 5% roztworu kwasu octowego, mieszając co pewien czas. Po 24 godzinach polimer przesączono, przemyto wodą destylowaną i ponownie zalano roztworem cynku jak w przykładzie VII. Po kolejnych 24 godzinach ilość związanych jonów metali wynosiła odpowiednio 0,556 mg Zn w przeliczeniu na 1 g kompozytu. Proces powtórzono jeszcze raz. W trzecim cyklu 1 g kompozytu związał 0,652 mg Zn.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób usuwania jonów metali ciężkich z roztworów alkalicznych, zwłaszcza ścieków, za pomocą kompozytu na bazie poli(chlorku winylu), zawierającego środek kompleksujący jony metali, **znamienny tym**, że stosuje się kompozyt na bazie poli(chlorku winylu), w którym środek kompleksujący jony metali stanowi acetyloaceton w ilości od 10% nawet do 50% wagowych w stosunku do poli(chlorku winylu), korzystnie 30%.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się kompozyt na bazie poli(chlorku winylu) otrzymany przez rozтворzenie acetyloacetonu w temperaturze pokojowej w plastyfikatorze, korzystnie z grupy plastyfikatorów ftalowych lub adypinowych, przy czym stosunek acetyloacetonu do plastyfikatora w roztworze wynosi od 1:1 do 1:5 części wagowych, korzystnie 1:1,5 do 1:2 i następnie w temperaturze 90 do 110°C zmieszanie tego roztworu z poli(chlorkiem winylu), w postaci proszku o średnicy ziaren około 0,05–0,250 mm, w takiej ilości, aby stosunek acetyloacetonu do polichlorku winylu wyniósł 10 do 50% wagowych korzystnie 30%, z dodatkiem stabilizatora termicznego i środka porotwórczego, a następnie z otrzymanego kompozytu otrzymuje się porowate ziarna sorbentu w znany sposób za pomocą wytłaczania i granulowania.