

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **233881**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **403267**

(22) Data zgłoszenia: **22.03.2013**

(51) Int. Cl.

B01J 20/30 (2006.01)

B01J 20/02 (2006.01)

B01J 20/24 (2006.01)

(54)

Sposób wytwarzania adsorbentu o cząstkach stałych

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

07.01.2014 BUP 01/14

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.12.2019 WUP 12/19

(73) Uprawniony z patentu:

**UNIWERSYTET PRZYRODNICZY
WE WROCŁAWIU, Wrocław, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**EWA TOMASZEWSKA-CIOSK, Wrocław, PL
WIOLETTA DROŹDŹ, Świdnica, PL
HANNA BORUCZKOWSKA, Kamień, PL
TOMASZ BORUCZKOWSKI, Wrocław, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Anna Kasperowicz

PL 233881 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania adsorbentu o cząstkach stałych do usuwania metali ciężkich. Wynalazek może znaleźć zastosowanie w przemyśle chemicznym i ochronie środowiska, do wytwarzania adsorbentów oczyszczających ścieki z metali ciężkich.

Jednym z ważniejszych czynników powodujących degradację środowiska naturalnego człowieka są metale ciężkie pochodzenia naturalnego i antropogenicznego. Metale ciężkie zawarte w ściekach są źródłem skażenia ekosystemów wodnych oraz gleb, skąd wraz z pobieraną wodą przedostają się do tkanek organizmów roślinnych i drobnych zwierząt. W ten sposób metale ciężkie przedostają się do kolejnych poziomów troficznych łańcucha pokarmowego. Ze względu na kumulację metali ciężkich ich stężenie w tkankach konsumentów wyższych rzędów rośnie wraz z poziomem łańcucha pokarmowego. Wzrastający poziom tych metali może być bezpośrednią przyczyną licznych zachorowań lub nawet zgonów. Człowiek, który znajduje się na szczycie łańcucha troficznego jest szczególnie narażony na zjawisko biokumulacji metali ciężkich.

Obecnie metale ciężkie ze ścieków (w zależności m.in. od ich składu chemicznego) najczęściej usuwa się za pomocą metod: chemicznych (strącenie, redukcja, utlenianie, neutralizacja), fizykochemicznych (ekstrakcja, sorpcja, wymiana jonowa, procesy membranowe), elektrochemicznych i mikrobiologicznych. Wśród metod fizykochemicznych najczęściej wykorzystywaną metodą usuwania metali ciężkich ze środowiska wodnego jest ich adsorpcja. Stosowane do usuwania zanieczyszczeń adsorbenty możemy podzielić ze względu na ich powierzchnię właściwą na: nieporowate, których powierzchnia jest mniejsza niż $10 \text{ m}^2/\text{g}$ oraz na porowate, których powierzchnia właściwa jest większa niż $10 \text{ m}^2/\text{g}$.

Powszechnie znane są metody otrzymywania adsorbentów nieporowatych, polegające głównie na niepełnym spalaniu związków organicznych lub krzemoorganicznych, strąceniu krystalicznych osadów czy obróbce termicznej sadz, w której tworzone są sadze grafitowe. Adsorbenty nieporowate otrzymuje się także w wyniku hydrolizy chlorowcopochodnych bezwodników kwasu ortokrzemowego albo rozdrabniania substancji szklistych lub krystalicznych.

Adsorbenty porowate, których powierzchnia właściwa może osiągać wielkość nawet ponad $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ otrzymywane są głównie na drodze polikondensacji kwasu ortokrzemowego, w wyniku której z wydłużających i rozgałęziających się łańcuchów krzemowo-tlenowych powstają silikażele albo reakcji kwasu siarkowego z krzemianem sodowym zakończonej procesem koagulacji powstałej mieszaniny i otrzymaniem silikażeli po wydzieleniu siarczanu sodowego.

Adsorbenty porowate powstają również na drodze reakcji dehydratacji wodorotlenku glinu, w wyniku której powstają nisko i wysokotemperaturowe aluminożele, bądź na drodze beztlenowej pirolizy związków organicznych pochodzenia naturalnego (np.: różnego rodzaju węgle kopalne i substancje pochodzenia drzewnego) lub syntetycznego (np.: polimery i kopolimery, chlorki akrylonitrylu) i aktywacji ich dwutlenkiem węgla lub parą wodną w temperaturze przekraczającej 700°C , w wyniku której otrzymywane są węgle aktywne.

Kolejna metoda otrzymywania adsorbentów porowatych polega na krystalizacji i sprasowaniu lub sklepaniu glinianów i krzemianów sodu, w wyniku których powstają syntetyczne zeolity w formie różnego rodzaju granulek (Procesy sorpcyjne. Skrypt do ćwiczeń, Opracowanie zbiorowe. Kraków 2010, ss. 4-18).

Wielu autorów potwierdziło w swoich badaniach właściwości sorpcyjne węglowodanów roślinnych i zwierzęcych (Andrzejak S., Kwiatkowska S., Wójcik M. 2000. Właściwości alginianów jako sorbentów metali ciężkich, Guo L, Zhang S., Ju B., Yang J. 2006. Study on adsorption of Cu(II) by waterinsoluble starch phosphate carbamate, Gurgel L, Karnitz Junior O., Gil R., Gil L. 2008. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by cellulose and mercerized cellulose chemically modified with succinic anhydride). Forma w jakiej występują bardzo utrudnia łatwe, szybkie i tanie oddzielenie ich ze ścieków. Żadna z obecnie wykorzystywanych metod tworzenia adsorbentów ze względów technicznych oraz ekonomicznych, nie znajduje zastosowania do wytworzenia adsorbentu na bazie skrobi. Produkt taki można wytworzyć dzięki wykorzystaniu procesu ekstruzji.

Ekstruzja jest to proces mechaniczno-termiczny, w którym w stosunkowo krótkim czasie, surowiec (węglowodanowy, białkowy) zostaje poddany działaniu temperatury, sił mechanicznych oraz zmieniającego się ciśnienia i przekształcony z postaci mąki lub kaszki w plastyczną masę, a następnie na skutek gwałtownego obniżenia ciśnienia i odparowania wody, kształtuje się nowy jakościowo produkt o charakterystycznej teksturze i kształcie.

Istotą wynalazku jest to, że mieszankę, skrobi stanowiącej co najmniej 50% wagowych mieszanki i polisacharydów nieskrobiowych, jakimi są chitozan i chityna, nawilgaca się do zawartości wody od 15 do 30%, kondycjonuje się do 24 godzin a następnie poddaje procesowi ekstruzji. Warunki ekstruzji są następujące: obroty podajnika od 30 do 200 obr/min., stopień sprężenia ślimaka od 2:1 do 4:1; obroty ślimaka 80 do 160 obr/min., obroty noża granulatora od 80 do 400 obr/min., średnica dyszy w zakresie od 2 do 5 mm, temperatura pierwszej strefy ekstrudera od 40 do 80°C, środkowej strefy ekstrudera od 45 do 100°C oraz końcowej strefy od 55 do 140°. Natychmiast po opuszczeniu ekstrudera, materiał umieszcza się w wodzie destylowanej i pozostawia na czas do 72 godzin, następnie oddziela się nadmiar cieczy i tak otrzymany, gotowy produkt, konfekcjonuje się.

Korzystnie jest, gdy mieszankę nawilgaca się do 23% zawartości wody.

Również korzystnie jest, gdy obroty podajnika wynoszą 200 obr/min.

Korzystnie jest, gdy stopień sprężenia ślimaka wynosi 2:1.

Także korzystnie jest, gdy obroty ślimaka wynoszą 120 obr/min.

Korzystnie również jest, gdy średnica dyszy wynosi 3 mm.

Korzystnie jest, gdy temperatura pierwszej strefy ekstrudera wynosi 50°C, środkowej strefy ekstrudera 60°C, natomiast końcowej strefy wynosi 70°C.

Korzystnie również jest, gdy ekstrudowany materiał pozostawia się w cieczy na 4 godziny.

W warunkach opisywanych w patencie powstaje produkt, który charakteryzuje się znacznym stopniem sorpcji metali ciężkich. W zależności od rodzaju metali ich formy oraz stężenia w oczyszczanym roztworze a także od warunków reakcji (m.in. czasu, temperatury, pH) adsorpcja metali może wynosić nawet ok. 98%. W wyniku wytworzenia adsorbentu w sposób opisywany w zgłoszeniu patentowym dochodzi do powstania produktu, który charakteryzuje się dużą ilością porów i dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą. Umieszczenie preparatów bezpośrednio po zakończonym procesie ekstruzji w roztworach lub ich mieszaninach powoduje, że w ekstrudowanym materiale nie dochodzi do powstania procesów, które możemy obserwować w środowisku gazowym, w tym do krystalizacji i usztywnienia struktury ekstrudowanego materiału. Umieszczenie materiału w roztworze powoduje pęcznienie materiału i tworzenie elastycznej, żelowej struktury. W czasie pęcznienia dochodzi też do dalszego wzrostu powierzchni właściwej materiału.

Za pomocą tej metody można wytworzyć adsorbent występujący w wielu możliwych formach m.in. kuli, walca, spirali, który można łatwo usunąć z roztworu po zakończeniu oczyszczania. Sposób wytwarzania adsorbentu jest tani, wydajny, nie wymaga stosowania dodatkowych substancji toksycznych dla środowiska ani w trakcie procesu ani substancji lepiących po jego zakończeniu. Produkt jest całkowicie biodegradowalny, a w czasie jego rozkładu nie powstają substancje obciążające środowisko.

P r z y k ł a d 1. Do mieszanki w formie proszku, skrobi niemodyfikowanej i chityny, w proporcjach wagowych 9:1, dodaje się wody w ilości równej 23% wagowych a następnie miesza. Tak przygotowaną masę kondycjonuje się przez okres 24 godzin, po czym poddaje się ją procesowi ekstruzji, stosując następujące parametry procesu ekstruzji: obroty podajnika 200 obr/min., stopień sprężenia ślimaka 2:1, obroty ślimaka 120 obr/min., dyszę o średnicy 3 mm, temperatura w kolejnych strefach ekstrudera 50°C, 60°C i 70°C oraz szybkość obrotów noża granulatora 350 obr/min. Natychmiast po opuszczeniu ekstrudera materiał umieszcza się w wodzie destylowanej i przetrzymuje w tych warunkach w czasie 24 godziny. Po tym czasie oddziela się nadmiar wody i gotowy adsorbent umieszcza się w obudowie filtra.

P r z y k ł a d 2. Do mieszanki w formie proszku, skrobi niemodyfikowanej i chitozanu, w proporcji wagowej 4:1, dodaje się wody w ilości równej 26% a następnie miesza. Tak przygotowaną masę kondycjonuje się przez okres 24 godzin, po czym poddaje się ją procesowi ekstruzji, stosując następujące parametry procesu ekstruzji: obroty podajnika 30 obr/min., stopień sprężenia ślimaka 3:1, obroty ślimaka 90 obr/min., dyszę o średnicy 3 mm, temperatura w kolejnych strefach ekstrudera 80°C, 90°C i 100°C oraz szybkość obrotów noża granulatora 150 obr/min. Natychmiast po opuszczeniu ekstrudera materiał umieszcza się w wodzie destylowanej i przetrzymuje w tych warunkach w czasie 1 godziny. Po tym czasie oddziela się nadmiar wody i gotowy adsorbent umieszcza się w obudowie filtra.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania adsorbentu do usuwania metali ciężkich, **znamienny tym**, że mieszankę, skrobi stanowiącej co najmniej 50% wagowych mieszanki i polisacharydów nieskrobiowych, jakimi są chitozan, chityna, nawilgaca się do zawartości wody od 15 do 30%, kondycjonuje się do 24 godzin a następnie poddaje procesowi ekstruzji przy obrotach podajnika od 30 do 200 obr/min., stopniu sprężenia ślimaka od 2:1 do 4:1; obrotach ślimaka 80 do 160 obr/min., obrotach noża granulatora od 80 do 400 obr/min, średnicy dyszy w zakresie od 2 do 5 mm, w temperaturze pierwszej strefy ekstrudera od 40 do 80°C, środkowej strefy ekstrudera od 45 do 100°C oraz końcowej strefy od 55 do 140°C, po czym, natychmiast po opuszczeniu ekstrudera, materiał umieszcza się w wodzie destylowanej i pozostawia na czas do 72 godzin, następnie oddziela się nadmiar wody i tak otrzymany, gotowy produkt, konfekcjonuje się.
2. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszankę nawilgaca się do 23% zawartości wody.
3. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że obroty podajnika wynoszą 200 obr/min.
4. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stopień sprężenia ślimaka wynosi 2:1.
5. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że obroty ślimaka wynoszą 120 obr/min.
6. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że średnica dyszy wynosi 3 mm.
7. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że temperatura pierwszej strefy ekstrudera wynosi 50°C, środkowej strefy ekstrudera 60°C, natomiast końcowej strefy wynosi 70°C.
8. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ekstrudowany materiał pozostawia się w wodzie na 4 godziny.