

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **237250**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **425352**

(22) Data zgłoszenia: **24.04.2018**

(51) Int. Cl.

*C08L 27/06 (2006.01)*

*C08K 5/07 (2006.01)*

*C08J 9/18 (2006.01)*

*C02F 1/28 (2006.01)*

*B01J 20/26 (2006.01)*

(54) **Nowy kompozyt polimerowy na bazie poli(chlorku winylu) i sposób jego otrzymywania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**04.11.2019 BUP 23/19**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
**22.03.2021 WUP 06/21**

(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 RADZYMIRSKA-LENARCIK,  
Bydgoszcz, PL  
KATARZYNA SKÓRCZEWSKA,  
Mała Cerkwica, PL  
KRZYSZTOF LEWANDOWSKI, Chełmno, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Janina Majchrzak**

**PL 237250 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest nowy kompozyt polimerowy na bazie poli(chlorku winylu) i sposób jego otrzymywania. Kompozyt ten przeznaczony jest zwłaszcza do usuwania jonów metali ze ścieków.

Poli(chlorek winylu) powszechnie opisywany jak PVC należy do polimerów produkowanych masowo, a ze względu na relatywnie niską cenę i bardzo dobre właściwości przetwórcze, jest bardzo szeroko wykorzystywany w różnorodnych zastosowaniach, w tym także jako matryca polimerowa dla sorbentów do usuwania jonów metali ciężkich z roztworów.

Z polskiego opisu patentowego PL 170223 znany jest kompozyt – aktywny materiał porowaty, złożony z poli(chlorku winylu) w ilości 40–45% masowych, plastyfikatora w ilości 40–50% masowych, środka spieniającego, korzystnie w postaci perhydrolu, w ilości 1,3–1,7% masowych oraz pyłów z odpadowych materiałów hutniczych o frakcji mniejszej niż 0,125 mm, zawierających co najmniej 25% związków żelaza, zawartych w ilości 8–12% masowych. Kompozyt poddaje się spienianiu w temperaturze 150–160° pod normalnym lub zmniejszonym ciśnieniem, a następnie z otrzymanej gąbczastej masy, po jej rozdrobnieniu, oddziela się frakcją 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 efektywny w roztworach zasadowych, szczególnie amoniakalnych.

Znane są także kompozyty na osnowie PVC stosowane jako selektywne membrany do wychwytywania jonów metali, gdzie czynnikiem kompleksującym są związki zawierające grupy beta-diketonowe [Kopyłowich M. N. i współpr.; Journal of Hazardous Materials 186 (2011) 1154–1162]. Kompozyty były otrzymywane przez rozpuszczenie wszystkich składników, w tym PVC, plastyfikatora oraz złożonych pochodnych diketonu w tetrahydrofuranie (THF). Membranę o właściwościach jonowymiennych otrzymywano przez odparowanie rozpuszczalnika (THF). Zawartość pochodnej diketonowej nie przekraczała 10% w stosunku do PVC.

Istotą wynalazku jest kompozyt polimerowy na bazie poli(chlorku winylu), zawierający środek kompleksujący jony metali oraz plastyfikator, w którym jako środek kompleksujący jony metali stosuje się acetyloaceton w ilości od 10% nawet do 50% wagowych w stosunku do poli(chlorku winylu), korzystnie 30%, przy czym kompozyt ma korzystnie strukturę porowatą.

Istotą wynalazku jest także sposób otrzymywania kompozytu na bazie poli(chlorku winylu), zawierającego środek kompleksujący jony metali oraz plastyfikator. Polega on na tym, że acetyloaceton roztwarza się 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 roztwór ten miesza się z poli(chlorkiem winylu), w postaci proszku o średnicy ziaren około 0,05–0,250 mm, w takiej ilości, aby stosunek acetyloacetonu do poli(chlorku winylu) wyniósł 10 do 50% wagowych, korzystnie 30%, z dodatkiem stabilizatora termicznego i środka porotwórczego. Następnie z otrzymanego kompozytu otrzymuje się porowate ziarna sorbentu za pomocą wyłaczania i granulowania.

Nieoczekiwanie okazało się, że bardzo dobry materiał sorpcyjny można uzyskać w typowych warunkach przetwórczych dla wytwarzania wyrobów z PVC metodą wyłaczania, gdzie jako czynnik kompleksujący jony metali zastosowano diketon – 2,4-pentanodion (acetyloaceton) relatywnie tani i łatwo dostępny środek kompleksujący jony metali w środowisku zasadowym, szczególnie amoniakalnym. W przypadku bezpośredniego stosowania acetyloacetonu do wytrącania jonów metali, konieczne jest jego ściśle dozowanie do roztworu, gdyż nieprzereagowany nadmiar jest zazwyczaj nie do odzyskania i zanieczyszcza ściek. Ponadto otrzymany osad jest zazwyczaj trudny do oddzielenia od roztworu. Acetyloaceton rozproszony w strukturze kompozytu na bazie PVC tworzy kompleksy, które są sorbowane na powierzchni ziarna spienionego kompozytu, którego uziarnienie można dowolnie regulować, co zdecydowanie ułatwia rozdział faz np. za pomocą sączenia, nawet jeśli zostanie dodany w nadmiarze. Ponadto taki sorbent, po regeneracji może być wykorzystywany wielokrotnie.

Problemem przy wprowadzaniu acetyloacetonu do struktury kompozytu jest jego słaba rozpuszczalność w PVC oraz stosunkowo niska temperatura wrzenia, zbliżona do temperatur stosowanych przy przetwarzaniu PVC metodą wyłaczania.

W sposobie wg wynalazku, acetyloaceton wprowadza się do kompozytu w postaci roztworu w plastyfikatorze, korzystnie z grupy plastyfikatorów ftalowych lub adypinowych. Plastyfikatory tego typu dobrze rozpuszczają acetyloaceton, ale same są praktycznie nierozpuszczalne w wodzie. Dzięki rozpuszczeniu w plastyfikatorze, acetyloaceton, dodany w ilości od 10% nawet do 50% w stosunku do

PVC, korzystnie 30%, pozostaje w strukturze „zmiękczonego” polimeru, i praktycznie nie „wypaca się” i nie odparowuje. W celu zwiększenia powierzchni kontaktu roztworu z acetyloacetone rozproszonym w kompozycie, nadaje się kompozytowi strukturę porowatą, gąbczastą, poprzez dodatek środków porotwórczych (środków spieniających (porofoforów) i/lub rozpuszczalnych soli np. NaCl). W ten sposób uzyskuje się kompozyt o praktycznie dowolnym uziarnieniu oraz o bardzo dużej powierzchni kontaktu i silnych właściwościach wiązania jonów metali ciężkich, takich jak Cu, Ni czy Zn, szczególnie z roztworów zasadowych, szczególnie amoniakalnych.

Do wytwarzania materiałów będących przedmiotem wynalazku stosowano powszechnie znane w przetwórstwie PVC plastyfikatory z grupy plastyfikatorów ftalowych np. tereftalan bis(2-etyloheksylu) lub adypinowych np. adypinianu bis(2-etyloheksylu) w udziale wynoszącym od 20 do 100 cz. wag. na 100 cz. wag. PVC, korzystnie 50 cz. wagowych oraz środek kompleksujący: acetyloaceton w ilości od 10 do 50 cz. wag. na 100 cz. wag. PVC, korzystnie 30 cz. wag. W celu stabilizacji termicznej PVC w warunkach przetwarzania dodaje się typowe termostabilizatory np. stearyniany ołowiu i cynku lub związki cynoorganiczne. Aby zwiększyć powierzchnię kontaktu środka kompleksującego i roztworu zawierającego jony metali, polimerowi nadaje się strukturę gąbczastą poprzez dodatek substancji porotwórczych na przykład środków spieniających (porofoforów) typu ekspandujących mikrosfer (np. Expancel) lub rozpuszczalnych w wodzie soli na przykład drobnokrystaliczny NaCl, który jest wyplukiwany ze struktury kompozytu przez wodę, tworząc porowaty materiał. Zużyty sorbent zawierający związane jony metali można wykorzystać jako surowiec do odzysku związanych metali np. metodami pirometalurgicznymi lub regenerować, poprzez wyplukanie metali roztworem kwasu. Po przepłukaniu wodą sorbent można użyć ponownie.

Sposób wg wynalazku ilustrują poniższe przykłady

#### **Przykład 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 około 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 wytlóczono za pomocą wytlóczarki jednoślismakowej. Temperatura przetwórstwa wynosiła odpowiednio: lej zasypowy: 18°C, I strefa: 60°C, II strefa: 120°C, III strefa: 130°C, głowica: 135°C. Wytlóczanie prowadzono przez dysze o przekroju kołowym o średnicy 3 mm i długości 40 mm. Po czym mieszanekę chłodzono w powietrzu i rozdrobniono za pomocą granuladora.

#### **Przykład II**

Przygotowano i przetworzono mieszanekę 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 NH<sub>3</sub>:NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 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 mieszkankę (ok. 15 min). Po tym czasie mieszkankę ochłodzono do temperatury pokojowej (23°C). Następnie do mieszkanki wprowadzono 10 g poroforu w postaci ekspandujących mikrokapsułek (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 mieszkankę ze środkiem porującym wytłoczono za pomocą wytłaczarki jednoślismakowej. 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 wytłoczoną chłodzono w powietrzu i bezpośrednio rozdrabniano za pomocą granulatora 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 mieszkanki 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 mieszkankę (ok. 10 min). Po tym czasie mieszkankę ochłodzono do temperatury pokojowej (23°C). W kolejnym kroku do mieszkanki 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 mieszkankę wytłoczono za pomocą laboratoryjnej wytłaczarki jednoślismakowej. 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 wytłoczoną chłodzono w powietrzu i rozdrabniano bezpośrednio za pomocą granulatora.

### 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 NH<sub>3</sub>:NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 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/l 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. Kompozyt polimerowy na bazie poli(chlorku winylu), zawierający środek kompleksujący jony metali oraz plastyfikator, **znamienny tym**, że jako środek kompleksujący jony metali stosuje się acetyloaceton w ilości od 10% nawet do 50% wagowych w stosunku do poli(chlorku winylu), korzystnie 30%, przy czym kompozyt ma korzystnie strukturę porowatą.
2. Sposób otrzymywania kompozytu na bazie poli(chlorku winylu), zawierającego środek kompleksujący jony metali oraz plastyfikator i stabilizator termiczny, **znamienny tym**, że acetyloaceton rozтворя się 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 roztwór ten miesza się z poli(chlorkiem winylu), w postaci proszku o średnicy ziaren około 0,05–0,250 mm, w takiej ilości, aby stosunek acetyloacetonu do poli(chlorku 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 wyłaczania i granulowania.