

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 246069 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **440956**

(22) Data zgłoszenia: **2022.04.14**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.10.16 BUP 42/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.11.25 WUP 48/2024**

(51) MKP:

B01J 20/04 (2006.01)

B01J 20/24 (2006.01)

C02F 1/28 (2023.01)

(73) Uprawniony z patentu:
**WACIŃSKI WITOLD PRZEDSIĘBIORSTWO
BUDOWLANE WACIŃSKI, Kiełpino, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:
**WITOLD WACIŃSKI, Kiełpino, PL
IWONA RYKOWSKA, Poznań, PL
MAŁGORZATA OLEJARCZYK, Miastko, PL
WŁODZIMIERZ URBANIAK, Poznań, PL**

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Janina Majchrzak, Poznań, PL

(54) Tytuł:

**Sorbent, zwłaszcza do usuwania z roztworów wodnych jonów w postaci trudno
rozpuszczalnych soli oraz sposób jego otrzymywania**

PL 246069 B1

Opis wynalazku

Wynalazek dotyczy sorbentu do usuwania z roztworów wodnych – w tym także ścieków – fluorków, fosforanów czy siarczanów, w postaci trudno rozpuszczalnych soli oraz sposobu jego otrzymywania.

Znane chemiczne metody usuwania fluorków, fosforanów czy siarczanów z roztworów wodnych polegają głównie na wytrącaniu zanieczyszczeń w postaci trudno rozpuszczalnych soli wapnia, np. poprzez dodanie wodorotlenku lub węglanu wapnia [B. Bartkiewicz, K. Umiejewska, *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010]. Wapń jest wprowadzany najczęściej w formie mleka wapiennego lub silnie rozdrobnionego wapienia lub kredy, w celu rozwinięcia powierzchni reakcji i zwiększenia efektywności wykorzystania wapnia, gdyż tworzące się na powierzchni ziarna nierozpuszczalne sole ograniczają dostęp do nieprzereagowanego wodorotlenku lub węglanu. W efekcie powstające osady długo sedymentują, obniżając efektywność oczyszczania. Nie mogą być też stosowane w formie złoża filtracyjnego, gdyż w takiej postaci są słabo przepuszczalne dla cieczy i szybko się „zaklejają”.

Sorbent do usuwania z roztworów wodnych trudno rozpuszczalnych soli, szczególnie w postaci fluorków, fosforanów czy siarczanów, zgodnie z wynalazkiem stanowi kompozyt silnie rozdrobnionych związków wapnia w postaci rozdrobnionego wapienia o uziarnieniu poniżej 0,1 mm, korzystnie o uziarnieniu poniżej 2 μm z włóknistym nośnikiem celulozowym, korzystnie zawierającym włókna celulozowe o długości 0,1 do 10 mm, głównie o długości około 2 do 5 mm, przy czym stosunek stosunku wagowy wapienia do nośnika celulozowego, w przeliczeniu na suchą masę, wynosi 0,1:1 do 2:1, korzystnie 1:1.

Sposób otrzymywania sorbentu do usuwania z roztworów wodnych trudno rozpuszczalnych soli polega na tym, rozdrobniony wapień o uziarnieniu poniżej 0,1 mm, korzystnie o uziarnieniu poniżej 2 μm , miesza się z włóknistym nośnikiem celulozowym, korzystnie zawierającym włókna celulozowe o długości 0,1–10 mm, głównie o długości około 2 do 5 mm, w stosunku wagowym 0,1:1 do 2:1, korzystnie 1:1, w przeliczeniu na suchą masę, po czym ewentualnie otrzymany produkt w znany sposób poddaje się formowaniu do postaci granulek lub membran.

W korzystnych rozwiązaniach wynalazku jako wapień stosuje się wapno posodowe, a jako włóknisty nośnik stosuje się szlamy papiernicze.

Jako źródło wapnia korzystne jest stosowanie wapna posodowego powstającego w dużych ilościach podczas produkcji sody metodą Solvay'a, korzystnie pochodzącego z klarowników lub z procesów oczyszczania solanki, które charakteryzuje się bardzo drobnym uziarnieniem, znacznie poniżej 0,1 mm, nawet poniżej 2 μm [polski opis patentowy P.237455 „Sposób zagospodarowania wapna posodowego”].

Jako źródło włókien celulozowych korzystne jest zastosowanie szlamu papierniczego powstającego jako odpad przemysłowy podczas przerobu makulatury. Główne składniki szlamu papierniczego to mineralne napelniacze – kalcyt, kaolinit oraz w niewielkich ilościach mika, talk itp., oraz duża zawartość materii organicznej – na poziomie 50–60% – składającej się głównie z włókien celulozowych [M. Frias, et al. „Calcination of art papersludge waste for the use as a supplementary cementing material” Appl. Clay Sci. 42 (1–2) (2008), 189–193, doi.org/10.1016/j.clay.2008.01.013.].

Włóknisty charakter szlamów papierniczych, gdzie występują włókna celulozowe o długości 0,1–10 mm, głównie o długości ok. 2–5 mm, powoduje, że bardzo drobne ziarna wapna posodowego rozproszone na powierzchni włókien celulozowych łatwo reagują z jonami fluorkowymi, siarczanowymi czy fosforanowymi, a jednocześnie nie dochodzi do zatykania/zaklejania powierzchni złoża i hamowania przepływu oczyszczanych cieczy.

Zastosowanie szlamu papierniczego jako nośnika wapna posodowego, pozwala zwiększyć dostępną powierzchnię reakcyjną wapna. Ponadto kompozyty takie wykazują znacznie wyższą wodoprzepuszczalność oraz znacznie lepsze właściwości przerobowe i mechaniczne w porównaniu do samego wapna posodowego.

Zawartość włókien celulozowych w kompozycie umożliwia jego praktycznie dowolne kształtowanie, np. w formę granulatu, peletu, płaskich membran, płyt, walców itp., w zależności od potrzeb użytkownika. Może być także umieszczany w workach filtracyjnych, które są przepuszczalne dla roztworów, dzięki czemu mogą być wykorzystywane wielokrotnie, aż do całkowitego przereagowania związków wapnia. Po zużyciu łatwo je usunąć z oczyszczanego roztworu. Zużyty sorbent może być zastosowany na przykład jako dodatek, napelniacz, do materiałów budowlanych, podobnie jak szlamy papiernicze. [O. Kizinievic et al. Application of

papersludge and clay in manufacture of compositematerials: Properties and biologicalsusceptibility Journal of Building Engineering 48 (2022) 104003, doi.org/10.1016/j.job.2022.104003].

Zastosowanie wapna posodowego oraz szlamów papierniczych do produkcji sorbentu według wynalazku, pozwala na zagospodarowanie odpadów trudnych do wykorzystania w inny sposób. Ze względu na ich duże ilości, sorbent może być stosowany masowo, skutecznie obniżając stężenie fluorów, siarczanów czy fosforanów w wodach i ściekach.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady.

Przykład I

520 g szlamu papierniczego pochodzącego z instalacji oczyszczania makulatury, o wilgotności 18% i 49% zawartości składników organicznych w postaci włókien celulozowych o długości 0,1–10 mm, głównie o długości około 2–5 mm oraz 700 cm³ wody, wymieszano w automatycznej mieszarce do sporządzania zapraw według wymagań PN-EN 196-1 o pojemności misy 5 l (firmy Mutliserw Morek), przy stałej prędkości mieszania – 62 obr/min., aż do uzyskania jednorodnej pasty, bez widocznych aglomeratów włókien celulozowych. Dodatek wody pomaga w rozbiciu aglomeratów włóknistych zawartych w szlamie papierniczym. Po uzyskaniu konsystencji pasty dodano 300 g wapna posodowego z klarownika o następującej charakterystyce: zawartość suchej masy – 34%, pH wyciągu wodnego -9,75, zawartość części rozpuszczalnych – 15,1%, zawartość Ca: rozpuszczalnego 47,3 g/kg, całkowitego 293 g/kg, zawartość chlorków – 59 g/kg i uziarnieniu poniżej 2 µm. Mieszanie kontynuowano do całkowitego połączenia się komponentów. Otrzymano kompozyt o pH wyciągu wodnego 8,86 i zawartości wapnia: rozpuszczalnego 22,3 g/kg, całkowitego 242,4 g/kg, i w którym stosunek wapna posodowego do szlamu papierniczego wynosił 1:1 w przeliczeniu na suchą masę.

Przykład II

Postępowano jak w przykładzie I, z tym, że masa mokrego szlamu papierniczego wynosiła 600 g przy wilgotności 81%, a masa wapna z klarownika o wilgotności 64% wynosiła 111 g. Stosunek dodanego wapna posodowego do szlamu papierniczego wynosił 0,5:1,0 (w przeliczeniu na suchą masę), a pozostałe właściwości kompozytu były podobne jak w przykładzie I.

Przykład III

Sporządzono mieszaninę analogicznie jak w przykładzie I, stosując 973 g mokrego szlamu papierniczego o wilgotności 62%, który mieszano bez dodatku wody, a następnie dodano 1500 g mokrego wapna z klarownika o wilgotności 66%. Po wysuszeniu do wilgotności około 5% otrzymano kompozyt o pH wyciągu wodnego 8,7, zawartości wapna: rozpuszczalnego około 24 g/kg, całkowitego około 230 g/kg, i w którym stosunek wapna posodowego do szlamu papierniczego wynosił 1,5:1,0 w przeliczeniu na suchą masę.

Przykład IV

Zbadano przepuszczalność wody tak otrzymanych kompozytów w następujący sposób: na perforowanym dnie tuby z plexi o średnicy 7,1 cm i wysokości 55 cm, umieszczono warstwę około 4,0 cm kompozytu otrzymanego według przykładu I. Wysokość warstwy ustabilizowano, ubijając ją lekko i usuwając pęcherzyki powietrza, a następnie tubę napełniono wodą do wysokości 45 cm. Następnie mierzono zmianę wysokości słupa wody w zależności od upływu czasu. Na tej podstawie obliczono przepływ wody przez warstwę kompozytu w zależności od czasu. Pomiar powtarzano 10-krotnie uzyskując średnią przepuszczalność 471 +/- 50 cm³/godz.

Wykonany w analogicznych warunkach pomiar przepuszczalności dla czystego szlamu papierniczego wykazał przepuszczalność 932 +/- 14 cm³/godz., a dla samego wapna posodowego stosowanego w przykładzie I uzyskano wynik 79 +/- 20 cm³/godz., z tym, że w przypadku gdy zamiast wody zastosowano roztwór fluorku o stężeniu 500 mg/dcm³, przepływ był prawie o połowę wolniejszy, a po pewnym czasie został zablokowany praktycznie całkowicie.

Przykład V

Analogicznie jak w przykładzie IV wykonano pomiar przepuszczalności dla kompozytu z przykładu II oraz z przykładu III i uzyskano przepuszczalność odpowiednio: 433 +/- 13 cm³/godz. oraz 330 +/- 20 cm³/godz.

Przykład VI

Kompozyt otrzymany według przykładu I rozprowadzono na płaskiej powierzchni w postaci warstwy o grubości około 0,5 cm i lekko sprasowano. Po wysuszeniu do zawartości wilgoci około 3 do 6%,

uzyskano trwałą mechanicznie płytę typu płyty pilśniowej lub kartonu grubości około 3–4 mm. Po zanurzeniu w wodzie płyta nie rozpadała się zachowując pierwotny kształt. Analogiczne efekty uzyskano z kompozytów otrzymanych według przykładu II i III. Wysuszone w formie płyty kompozyty rozdrobniono na fragmenty wielkości 2 do 5 mm, które wykorzystano do badania zdolności wiązania jonów fluorkowych.

Przykład VII

Kompozyt z przykładu I wysuszone do wilgotności około 20–30%, a następnie zgranulowano za pomocą dwustopniowej granulacji opisanej w polskim zgłoszeniu P.437277, polegającej na przetłoczeniu przez granulator ślimakowy z matrycą grubości od 8 do 25 mm, korzystnie 15 mm i otworami o średnicy 3–8 mm, korzystnie 4–5 mm. Powstające krótkie walce o stałej średnicy są kierowane do bębna obrotowego wyposażonego w elementy powodujące dalsze łamanie walców i stopniowe ich przekształcanie w materiał zawierający ziarna w postaci regularnych kulek lub owali o średnicy ustalonej rozmiarem otworów w matrycy granulatora ślimakowego. Poprzez grubość matrycy można także regulować siłę ściskającą, a tym samym twardość granul. Otrzymane granule charakteryzowały się dużą wytrzymałością mechaniczną (odporność na ściskanie powyżej 100 kN) i nie rozpadały się w wodzie. Otrzymany granulát wykorzystano do badania zdolności wiązania jonów fluorkowych, siarczanowych i fosforanowych.

Przykład VIII

W celu oceny efektywności neutralizacji jonów fluorkowych przez kompozyty uformowane i rozdrobnione według przykładu VI, przeprowadzono badanie, w którym ilość materiału sorpcyjnego była stała i wynosiła 1 g. Naważkę zalewano 50 ml roztworu fluorku potasu o stężeniu jonów fluorkowych 500 mg/dcm³. Stężenie jonów fluorkowych określano za pomocą elektrody jonoselektywnej z dodatkiem roztworu buforowego TISAB. W przypadku kompozytu z przykładu I po 2 godzinach z roztworu ubyło 25% początkowej ilości jonów fluorkowych. Dla porównania techniczny węgiel wapnia (mielony, uziarnienie około 20 +/- 15 µm w tych samych warunkach usunął jedynie 2% początkowej ilości jonów fluorkowych. Podobne zależności stwierdzono w przypadku pozostałych kompozytów (z przykładu II i III). Gdzie pomimo formalniej mniejszej zawartości wapnia (w porównaniu z wapnem mielonym), efektywność wiązania jonów fluorkowych przez kompozyty była wyraźnie wyższa.

Przykład IX

Granulat kompozytu wykonany według przykładu VII (7 g) umieszczono w kolumnie 10 mm i długości 25 cm, a następnie przez kolumnę przepuszczono 500 ml roztworu fluorku sodu o stężeniu 120 mg/l. Badano zawartość fluorków w odcieku po przejściu przez kolumnę (w porcjach po 50 ml) przy różnych szybkościach przepływu – od 1.6 do 24 ml/min. Na podstawie badań ustalono, że sorbent zatrzymuje 3,4–4,9 mg fluorku na 1 g sorbentu, przy czym nawet przy maksymalnych zastosowanych szybkościach, przepływu efektywność wiązania fluorku była bardzo wysoka.

Przykład X

Analogicznie jak w przykładzie VIII wykonano badania efektywności wiązania jonów siarczanowych, stosując 1 g kompozytu z przykładu II uformowanego i rozdrobnionego według przykładu VI oraz 50 ml roztworu siarczanu sodu o stężeniu jonów siarczanowych 4000 mg/dm³. Stężenie jonów siarczanowych określano za pomocą metody wagowej. Po 10 godzinach z roztworu ubyło 38% początkowej ilości jonów siarczanowych.

Przykład XI

Analogicznie jak w przykładzie VIII wykonano badania efektywności wiązania jonów fosforanowych, stosując 1 g kompozytu z przykładu III uformowanego i rozdrobnionego według przykładu VI oraz 50 ml roztworu diwodorofosforanu potasu o stężeniu jonów fosforanowych 1000 mg/dm³. Stężenie jonów siarczanowych określano spektrofotometrycznie za pomocą metody molibdenianowej. Po 1 godzinie z roztworu ubyło 73% początkowej ilości jonów fosforanowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sorbent do usuwania z roztworów wodnych trudno rozpuszczalnych soli, szczególnie w postaci fluorków, fosforanów czy siarczanów, **znamienny tym**, że stanowi go kompozyt silnie rozdrobnionych związków wapnia w postaci rozdrobnionego wapienia o uziarnieniu poniżej

- 100 μm , korzystnie o uziarnieniu poniżej 2 μm z włóknistym nośnikiem celulozowym, korzystnie zawierającym włókna celulozowe o długości 0,1 do 10 mm, głównie o długości około 2 do 5 mm, przy czym stosunek wagowy wapienia do nośnika celulozowego, w przeliczeniu na suchą masę, wynosi 0,1:1 do 2:1, korzystnie 1:1.
2. Sposób otrzymywania sorbentu do usuwania z roztworów wodnych trudno rozpuszczalnych soli, szczególnie w postaci fluorków, fosforanów czy siarczanów, **znamienny tym**, miesza się rozdrobniony wapień o uziarnieniu poniżej 0,1 mm, korzystnie o uziarnieniu poniżej 2 μm z włóknistym nośnikiem celulozowym, korzystnie zawierającym włókna celulozowe o długości 0,1–10 mm, głównie o długości około 2 do 5 mm, w stosunku wagowym 0,1:1 do 2:1, korzystnie 1:1 w przeliczeniu na suchą masę po czym, ewentualnie, otrzymany produkt w znany sposób poddaje się formowaniu, przykładowo do postaci granulek lub membran.
 3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako źródło wapnia stosuje się wapno posodowe.
 4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako włóknisty nośnik stosuje się szlamy papiernicze.