

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **230435**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **411843**

(22) Data zgłoszenia: **31.03.2015**

(51) Int.Cl.

C02F 1/28 (2006.01)

C02F 1/56 (2006.01)

C02F 1/62 (2006.01)

C08F 8/26 (2006.01)

C08F 114/06 (2006.01)

(54)

Sposób usuwania metali ciężkich z roztworów amoniakalnych

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

10.10.2016 BUP 21/16

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.10.2018 WUP 10/18

(73) Uprawniony z patentu:

**UNIwersytet
TECHNOLOGICZNO-PRZYRODNICZY
IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH
W BYDGOSZCZY, Bydgoszcz, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**KATARZYNA WITT, Bydgoszcz, PL
ELŻBIETA RADZYMIŃSKA-LENARCIK,
Bydgoszcz, PL
KRYSTIAN EITNER, Bogdanowo, PL
WŁODZIMIERZ URBANIAK, Poznań, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Janina Majchrzak

PL 230435 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania metali ciężkich, zwłaszcza cynku i miedzi, z roztworów amoniakalnych.

Usuwanie metali ciężkich z roztworów, szczególnie ze ścieków przemysłowych jest zazwyczaj realizowane poprzez wytrącanie rozpuszczonych jonów metali w postaci trudnorozpuszczalnych wodorotlenków lub hydroksytlenków. Najczęściej stosuje się do tego celu wodorotlenek wapnia oraz wodorotlenki, węglany i/lub wodorowęglany metali alkalicznych, a także amoniak w postaci wody amoniakalnej. Podstawowym problemem jest utrzymywanie odpowiedniego pH, gdyż wodorotlenki niektórych metali rozpuszczają się w nadmiarze czynnika wytrącającego. Szczególnie istotne jest to w przypadku stosowania wodorotlenku amonowego, gdyż po utworzeniu osadu w początkowej fazie reakcji takie metale jak Cd, Co, Ni, a w szczególności Cu oraz Zn, rozpuszczają się w nadmiarze odczynnika tworząc amina kompleksy. W tym przypadku metoda usuwania metali ciężkich polegająca na wiązaniu ich na jonitach naturalnych lub syntetycznych nie może być stosowana, ze względu na obecność jonów NH_4^+ , które konkurują z jonami metali ciężkich i wiążą się z jonitem.

Rozwiązaniem może być, znane z opisu patentowego PL 214544 zastosowanie acetyloacetonu, który w środowisku amoniakalnym z większością metali tworzy nierozpuszczalne acetyloacetoniany, następnie usuwane w postaci osadu. Usuwanie to nie jest jednak całkowite, gdyż mimo bardzo małej rozpuszczalności kompleksów, część pozostaje w roztworze. Szczególnie w przypadku bardzo niskich stężeń, wiązanie metali ciężkich nie jest całkowite. W podobny sposób działają pochodne diketonów, na przykład znany z opisu patentowego PL 214515 *E*,1,2-bis[4-(2-acetylo-3-okso-butylo)fenylo]eten. Zastosowanie tego związku pozwala na znacznie efektywniejsze wytrącenie w porównaniu z metodą wykorzystującą acetyloaceton, gdyż otrzymane kompleksy są znacznie mniej rozpuszczalne w porównaniu z kompleksami z acetyloacetonem.

Zarówno acetyloaceton jak i jego pochodne muszą być stosowane w formie roztworu w rozpuszczalniku organicznym, przykładowo metanolu lub izopropanolu, co poza problemami technicznymi zwiększa koszty procesu.

W sposobie według wynalazku do usuwania metali ciężkich w szczególności cynku, kadmu, kobaltu, miedzi lub niklu oraz dowolnej ich mieszaniny, z roztworów amoniakalnych stosuje się poli(chlorek winylu) (PVC) mający do 80% grup chlorowych podstawionych grupami β -diketonowymi, który jest nowym polimerem.

Zgodnie z wynalazkiem polimer z grupami diketonowymi, w pierwszej korzystnej odmianie otrzymuje się w procesie, który polega na tym, że w suspensyjnym poli(chloroku winylu) w postaci proszku o uziarnieniu 0,05–0,25 mm, korzystnie 0,08–0,18 mm dokonuje się w znany sposób wymiany grup chlorowych na jod, następnie otrzymany jodowany poli(chlorek winylu) suspenduje się w niskowrzącym ketonie korzystnie acetonie lub metylo-etylo ketonie (MEK), po czym dodaje się acetyloacetonian sodu lub potasu i mieszając prowadzi się reakcję w temperaturze około 25°C przez co najmniej 24 h. Po zakończeniu reakcji produkt odsącza się oraz przemywa wodą destylowaną celem usunięcia soli jodkowych.

W drugiej korzystnej odmianie wynalazku sposób otrzymywania stosowanego nowego polimeru z grupami diketonowymi, polega na tym, że suspensyjny poli(chlorek winylu) w postaci proszku o wielkości ziaren 0,05–0,25 mm, korzystnie 0,08–0,18 mm, jodek sodu lub potasu oraz aceton lub metylo-etylo keton (MEK) i mieszając ogrzewa w temp. od około 20°C do 50°C od 1 do 24 godzin, korzystnie 2 godziny w temp. 40°C, a następnie dodaje się zawiesinę acetyloacetonianu sodu lub potasu w acetonie lub MEK i dalej mieszając ogrzewa się w temperaturze 20°C do 50°C, korzystnie 40°C pod chłodnicą zwrotną od 1 do 24 godzin, korzystnie przez 4 godziny. Po zakończeniu reakcji produkt odsącza się oraz przemywa wodą destylowaną celem usunięcia jodków.

Zastosowany w wynalazku nowy polimer charakteryzuje się silnymi właściwościami sorpcyjnymi. Wpływ na właściwości kompleksujące ma także zastosowanie sposobu otrzymywania polimeru. Druga odmiana sposobu według wynalazku jest efektywniejsza bo otrzymany polimer wiąże więcej jonów metali. Wychwytywanie z roztworów jonów metali przez modyfikowany PVC 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.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady:

Przykład I

W kolbie okrągłodennej o pojemności 750 cm³ zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, umieszczono 10 g suspensyjnego poli(chlorku winylu) (POLANVIL) w postaci proszku o wielkości ziaren 0,08–0,18 mm oraz 250 cm³ acetonu. Do otrzymanej zawiesiny dodano roztwór 36 g jodku sodu w 250 cm³ acetonu i mieszając utrzymywano w temperaturze około 25°C przez 24 godziny. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodano 200 ml wody, przesączono zawartość kolby i przemyto osad około 500 ml wody. Przemyty osad suszono na powietrzu co najmniej przez 24 godziny. W otrzymanym produkcie, barwy lekko cielistej, metodą XRF stwierdzono, że znaczna część (ponad 80%) atomów chloru została podstawiona jodem. Następnie otrzymany jodowany polimer suspendowano w 400 ml acetonu oraz dodano 30 g acetyloacetonianu sodu mieszając w temperaturze około 25 stopni C przez 24 h. Produkt odsączono oraz przemywano wodą destylowaną celem usunięcia jodku sodu.

W widmie XRF nie obserwowano jodu. W widmie IR pasmo charakterystyczne dla wiązania C-Cl (693 cm⁻¹) wyraźnie ulega zmniejszeniu oraz pojawiają się charakterystyczne pasma dla grupy karbonylowej (1723 cm⁻¹) oraz grupy OH (1770 cm⁻¹) formy enolowej diketonu wskazujące, że atomy jodu zostały podstawione grupą diketonową.

Przykład II

W kolbie okrągłodennej o pojemności 750 cm³ zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, umieszczono 10 g suspensyjnego poli(chlorku winylu) (POLANVIL) w postaci proszku o wielkości ziaren 0,08–0,18 mm oraz 400 cm³ metylo-etylo ketonu (MEK) oraz 45 g jodku potasu (KI). Mieszaninę ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temp. 40°C przez 2 godziny, a następnie dodano zawiesinę 35 g acetyloacetonianu potasu w 100 cm³ metylo-etylo ketonu (MEK) i ogrzewano w temperaturze 45°C pod chłodnicą zwrotną przez 4 godziny. Po zakończeniu reakcji osad odsączono, przemyto wodą i wysuszono analogicznie jak w przykładzie I. Otrzymano polimer o lekko cielistym zabarwieniu, w którym za pomocą XRF stwierdzono, że ok. 60% grup chlorowych uległo podstawieniu, nie stwierdzono obecności jodu, a w widmie IR obserwowano pasma charakterystyczne dla grup diketonowych.

Przykład III

A. Przygotowano amoniakalny roztwór wodny aminakompleksu miedzi oraz aminakompleksu cynku poprzez dodanie do roztworu zawierającego siarczan miedzi oraz siarczan cynku roztworu wody amoniakalnej (10%) w takiej ilości, aby wytrącone w początkowej fazie wodorotlenki uległy całkowitemu rozpuszczeniu, a nad roztworem był wyraźnie wyczuwalny zapach amoniaku. Klarowny, niebiesko zabarwiony roztwór dopełniono w kolbie miarowej wodą destylowaną do 1000 cm³. Otrzymany roztwór zawierał 0,00306 mola jonów cynku oraz 0,00315 mola jonów miedzi.

B. Do 0,12 g suchego, modyfikowanego PVC według przykładu I dodano 7,9 cm³ roztworu miedzi i cynku otrzymanego według opisu z przykładu IIIA i mieszając od czasu do czasu pozostawiono na 96 godzin. Następnie za pomocą sączenia rozdzielono modyfikowany PVC od roztworu, w którym oznaczono stężenie pozostałych w nim jonów cynku i miedzi. Ilość związanych jonów cynku i miedzi, po przeliczeniu wynosiła 2,916 x 10⁻⁴ g Cu oraz 1,643 x 10⁻⁴ g Zn na 1 g modyfikowanego polimeru z przykładu I.

Przykład IV

Przeprowadzono próbę analogicznie jak w przykładzie IIIB stosując 0,1 g suchego PVC modyfikowanego według przykładu II. Po 24 godzinach modyfikowany PVC związał 2,660x10⁻⁴ g Cu oraz 3,661x10⁻⁴ g Zn w przeliczeniu na 1 g polimeru z przykładu II. Po 70 godzinach ilości te wynosiły odpowiednio 7,425x10⁻⁴ g Cu oraz 9,202x10⁻⁴ g Zn w przeliczeniu na 1 g polimeru. Następnie modyfikowany polimer po odsączeniu zalano 10 cm³ 5% roztworu kwasu octowego, mieszając co pewien czas. Po 24 godzinach polimer przesączono, przemyto wodą destylowaną i ponownie zalano roztworem miedzi i cynku, analogicznie jak w przykładzie IVB. Po 48 godzinach ilość związanych jonów metali wynosiła odpowiednio 5,796x10⁻⁴ g Cu oraz 7,560x10⁻⁴ g Zn w przeliczeniu na 1 g polimeru.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób usuwania metali ciężkich z roztworów amoniakalnych, **znamienny tym**, że do usuwania metali ciężkich stosuje się poli(chlorek winylu), w którym do 80% grup chlorowych jest podstawionych grupami diketonowymi.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że poli(chlorek winylu), w którym do 80% grup chlorowych jest podstawionych grupami β -diketonowymi otrzymuje się dokonując w znany sposób wymiany atomów chloru na atomy jodu w suspensyjnym poli(chlorku winylu) w postaci proszku o uziarnieniu 0,05–0,25 mm, korzystnie 0,08–0,18 mm, po czym otrzymany jodowany poli(chlorek winylu) suspenduje się w niskowrzącym ketonie, korzystnie w acetonie lub metylo-etylo ketonie, następnie dodaje się acetyloacetonian sodu lub potasu i nadal mieszając prowadzi się reakcję w temperaturze około 25°C przez co najmniej 24 h, po czym produkt odsącza się oraz przemywa wodą destylowaną celem usunięcia rozpuszczalnych jodków.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że poli(chlorek winylu), w którym do 80% grup chlorowych jest podstawionych grupami β -diketonowymi otrzymuje się przez mieszanie i ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 20°C do 50°C, korzystnie 40°C, od 1 do 24 godzin, korzystnie 2 godziny, mieszaniny składającej się z suspensyjnego poli(chlorku winylu) w postaci proszku o wielkości ziaren 0,05–0,25 mm, korzystnie 0,08–0,18 mm, jodku sodu lub potasu, niskowrzącego ketonu, korzystnie acetonu lub metylo-etylo ketonu, następnie do mieszaniny dodaje się acetyloacetonian sodu lub potasu i nadal mieszając ogrzewa w temperaturze 20°C do 50°C, korzystnie 40°C, od 1 do 24 godzin, korzystnie przez 4 godziny, po czym produkt odsącza się oraz przemywa wodą destylowaną celem usunięcia rozpuszczalnych jodków.