

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **232784**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **417749**

(22) Data zgłoszenia: **28.06.2016**

(51) Int.Cl.

**B01J 20/16 (2006.01)**

**B01J 20/04 (2006.01)**

**A01K 1/01 (2006.01)**

(54)

**Złoże filtracyjno-sorpcyjne**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**03.01.2018 BUP 01/18**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**31.07.2019 WUP 07/19**

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL**

**AKADEMIA TECHNICZNO-HUMANISTYCZNA,  
Bielsko-Biała, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**PIOTR SAKIEWICZ, Gliwice, PL**

**KRZYSZTOF PIOTROWSKI, Szalsza, PL**

**JAN CEBULA, Gliwice, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Katarzyna Borkowy**

**PL 232784 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest złoże filtracyjno-sorpcyjne przeznaczone w szczególności do redukcji emisji związków azotu będących produktami przemiany materii połączone z odzyskiem zawartych w nich substancji nawozowych, mające zastosowanie w pomieszczeniach inwentarskich.

We współczesnej literaturze [1] przedstawiono podobne rozwiązanie oparte na węglu aktywnym impregnowanym  $H_2SO_4$  do usuwania  $NH_3$  symulującego produkt gazowy pochodzący z fermy hodowlanej. Możliwe jest również stosowanie złóż mineralnych do częściowego zatrzymywania amoniaku [2, 3] za pomocą pojedynczych sorbentów, np. różnych glinokrzemianów, haloizytu, zeolitu i innych minerałów, np. w mieszankach wermikulit /  $BaCl_2$ . Często stosuje się także różnego rodzaju nieprzepuszczalne warstwy, np. geomaty (GCL) mające na celu zmniejszenie przenikania do środowiska substancji szkodliwych i emisji związków złownych, w tym amoniaku, z magazynów odchodów zwierzęcych. Wykonany przegląd literaturowy zagadnienia wskazuje, że znane są przykłady wysoce selektywnej sorpcji indywidualnych związków chemicznych z moczu. Niemniej są to rozwiązania stosowane wyłącznie w celach analitycznych (np. chromatografia [4, 5]) i ich stosowanie na skalę masową w rolnictwie jest nieuzasadnione ekonomicznie.

Celem wynalazku jest redukcja emisji do biosfery związków zawartych w płynnym odpadzie m.in. z ferm hodowlanych, składającym się głównie ze zwierzęcego moczu (i innych zawierających formy chemiczne azotu będące produktami przemiany materii) zintegrowana z odzyskiem zawartych w nich substancji nawozowych.

Cel ten został osiągnięty poprzez zastosowanie czterowarstwowego złoża filtracyjno-sorpcyjnego wraz z niezbędnym oprzyrządowaniem, pozwalającego na selektywną sorpcję zawartych w moczu substancji (głównie organicznych) i późniejsze przetworzenie ich w procesie fermentacji beztlenowej.

Złoże filtracyjno-sorpcyjne charakteryzuje się tym, że składa się z co najmniej trzech warstw glinokrzemianów i warstwy dolomitu modyfikowanych fizykochemicznie. Udział frakcji ziarnowej w każdym ze złóż waha się od 100  $\mu m$  do 10 mm a ich udziały objętościowe od 5 do 35%, gdzie górną warstwę stanowi warstwa haloizytu o udziale frakcji co najmniej 33% i grubości od 5 do 50 cm, ułożonej na warstwie zeolitu o grubości od 5 do 50 cm, przylegającej do warstwy kaolinitu o grubości od 5 do 50 cm, osadzonej na warstwie naturalnego dolomitu o grubości od 5 do 50 cm.

Korzystnie pomiędzy każdą warstwą haloizytu, zeolitu, kaolinitu oraz dolomitu umieszczona jest siatka o wielkości oczek od 75  $\mu m$  do 5 mm.

Korzystnie wewnątrz górnej warstwy haloizytu ułożony jest system rurek z otworami o średnicy co najmniej 3 mm.

Złoże według wynalazku stanowi alternatywę lub uzupełnienie dla klasycznych metod wytwarzania nawozów naturalnych takich jak obornik czy gnojówka. Pozwala na zapewnienie właściwej przepuszczalności filtrowanego moczu, a rozwinięta powierzchnia właściwa układu umożliwia jednoczesną efektywną sorpcję substancji organicznych z moczu, jak i ewentualną filtrację zawieszin organicznych w nim obecnych. Uzyskany efekt wychwytywania/separacji/sorpcji jest możliwy dzięki unikatowemu połączeniu synergii zjawisk cząstkowych, specyficznemu rozkładowi porów oraz powierzchniowych centrów aktywnych, których współdziałanie i wzajemne uzupełnianie zapewnia efektywną sorpcję pożądanych składników. Rozwiązanie według wynalazku stwarza nowe możliwości przyjazne dla środowiska, jako prosta, a zarazem wydajna, tania metoda wychwytywania/separacji/sorpcji wybranych substancji, m.in. złownych (odorowych) ze strumienia odpadów fizjologicznych składających się głównie z moczu zwierzęcego lub ludzkiego. Ponadto umożliwia znaczne ograniczenie emisji amoniaku i innych związków odorowych do atmosfery, których wytwarzanie jest nieodłącznie związane z procesami biologicznymi przemiany materii organicznej oraz rozkładu moczu i odchodów. Nadmiar moczu, szczególnie w hodowlach przemysłowych zwierząt, stwarza duże zagrożenie dla środowiska naturalnego, zwłaszcza w przypadku tradycyjnych rozwiązań, w których odcieki i przecieki z nieszczelnych zbiorników mogą przedostawać się do wód powierzchniowych i podziemnych, gruntu i powietrza. Wysoka zdolność sorpcji szerokiego zakresu substancji organicznych, w tym także złownych, przez złoże filtracyjno-sorpcyjne wynika z selektywnych, komplementarnych zdolności poszczególnych składników warstw do wychwytywania/separacji z moczu poszczególnych jego składników.

Przedmiot wynalazku jest uwidoczniony w przykładzie wykonania na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia złoże filtracyjno-sorpcyjne w przekroju w ujęciu schematycznym, a fig. 2 złoże z umiejscowieniem w przepływowym zbiorniku mogącym w określonych warunkach pełnić funkcję komory fermentacyjnej.

### Przykład 1

Złoże filtracyjno-sorpcyjne składa się z co najmniej czterech warstw, trzech warstw glinokrzemianów i warstwy dolomitu, modyfikowanych fizykochemicznie, poddanych obróbce w kwasie solnym (HCl), kalcynacji: haloizytu, zeolitu, kaolinitu, potem rozdrobieniu i przesianiu wszystkich czterech minerałów uzyskując frakcję ziarna o wielkości 0.10–10 mm. Złoże składa się z kolejno ułożonych warstw o udziale frakcji zawierających się w granicach od 5 do 35%, przy czym górną warstwę stanowi warstwa haloizytu (1) o grubości 150 cm i udziale frakcji co najmniej 33%, ułożonej na warstwie zeolitu (2) grubości 50 cm, przylegającej do warstwy kaolinitu (3) o grubości 50 cm, osadzonej na warstwie naturalnego dolomitu (4) o grubości 50 cm o wielkości ziaren poniżej 10 mm, ale większej od 100  $\mu\text{m}$ . Pomiedzy każdą z warstw złoży: haloizytu (1), zeolitu (2), kaolinitu (3) i dolomitu (4) umieszcza się siatkę (6) (np. z PP lub PE) o średnicy oczek od 75  $\mu\text{m}$  do 5 mm, mniejszych od granulacji poszczególnych składników mieszaniny sorbentów. Wewnątrz górnej warstwy haloizytu (1) ułożony jest równomiernie, np. gwiazdźście lub spiralnie system rurek (5) z otworami o stosunkowo niewielkiej średnicy, korzystnie między 3 i 10 mm, umożliwiający grawitacyjne rozprowadzanie moczu po całej powierzchni wierzchniej warstwy (1). Nad systemem rurek (5) umieszcza się dodatkową 20 cm warstwę granulatu haloizytu (1), która ma za zadanie unieruchomienie rurek (5), a tym samym umożliwi grawitacyjne odprowadzanie moczu oraz jego równomierny przepływ przez kolejne warstwy złoża filtracyjno-sorpcyjnego. Działając jednocześnie jako adsorbent w stosunku do ulatniających się gazów, warstwy (1)–(4) ograniczają emisję niepożądanych gazowych związków m.in. azotu (takich jak np. amoniak), siarki (takich jak siarkowodór, merkaptany) węgla (takich jak aldehydy, kwasy organiczne, alkohole) do atmosfery.

Złoże filtracyjno-sorpcyjne umieszcza się w zamkniętym, przepływowym zbiorniku wykonanym z np. PVC, PP, PDCPD, stali lub betonu, o średnicy 300 cm, wyposażonym w układ przelewowy z syfonem, w hodowlanym gospodarstwie rolnym. Granulat po wyczerpaniu własności sorpcyjnych (proces półokresowy, tzw. przebicie złoża) zostaje zalany moczem do wysokości rurek (5) i po hermetyzacji układu poddany procesowi fermentacji beztlenowej. Oprócz uzyskania płynnego nawozu, zużyte złoże może wtórnie służyć jako nośnik nawozów organicznych uzyskanych z moczu zwierzęcego bądź ludzkiego w procesie sorpcji. Konstrukcja modułowa (kompaktowy wymienny moduł z czterema świeżymi sorbentami) umożliwi nieprzerwaną pracę, gdyż wykorzystany moduł (przeznaczony do fermentacji) jest zastępowany nowym gotowym do użytku modułem ze świeżymi sorbentami. Minerale stanowiące warstwy złoża według wynalazku charakteryzują się zdolnością jednoczesnej sorpcji wielu związków chemicznych. W tak skomponowanym złożu glinokrzemiany mają szczególną zdolność sorpcji związków organicznych azotu (amin, aminokwasów), amoniaku oraz jonów amonowych. Każdy z zastosowanych minerałów wykazuje inne własności sorpcyjne, jednakże dopiero całościowe zastosowanie układu zmodyfikowanych fizykochemicznie glinokrzemianów oraz dolomitu pozwala na osiągnięcie najwyższych wydajności sorpcyjnych dla substancji zawartych w moczu oraz towarzyszących im zanieczyszczeń.

Minerałem charakteryzującym się zdolnością sorpcji związków organicznych azotu, zarówno w fazie ciekłej, jak i gazowej, np.: amin, aminokwasów oraz jonów amonowych jest haloizyt. Haloizyt ze złoża Dunino jest minerałem tzw. dwuwarstwowym, zbudowanym z warstwy oktaedrycznej (glinowej) oraz warstwy tetraedrycznej (krzemowej). Obie warstwy połączone są ze sobą wspólnymi atomami tlenu. Z powodu dużej ilości podstawień innych atomów za atomy Al (zastępowane np. atomami Fe, Mg, Ti) oraz za atomy Si (zastępowane głównie przez atomy Al) haloizyt – w przeciwieństwie do innych minerałów dwuwarstwowych (np. kaolinitu) zbudowany jest z luźno powiązanych nanopłytek oraz nanorurek. Dzięki dużej ilości podstawień jonów w warstwie tetraedrycznej, w haloizycie występują puste przestrzenie o przekroju sześciokątnym. Przestrzenie te w pozostałych minerałach mają inny kształt.

Ułożenie warstwowe jest korzystne dla optymalizacji procesu filtracji, gdy uziarnienie poszczególnych składników wynosi od 0.1 mm do 10 mm. Maksymalna grubość poszczególnych warstw jest dowolna, jednak z uwagi na kinetykę sorpcji i wymagany czas kontaktu oczyszczanej cieczy ze złożem nie powinna być ona mniejsza niż 5 cm. Dla istoty wynalazku ważna jest możliwość równomiernej dystrybucji moczu w wierzchniej części pierwszej warstwy sorbentu poprzez system rurek z otworami o stosunkowo niewielkiej średnicy, umożliwiający grawitacyjny spływ moczu oraz możliwie równomierny jego przepływ przez wszystkie położone niżej warstwy filtracyjno-sorpcyjne (brak niekorzystnego zjawiska kanałowania w każdej warstwie minerałów składowych systemu). Sekwencja poszczególnych warstw filtrujących/sorbujących poniżej układu rurek rozprowadzających z góry mocz jest dowolna. Użycie zmodyfikowanych glinokrzemianów i dolomitu umożliwi osiągnięcie efektu synergii i pozwala na wykorzystanie opisywanego układu nano-, mikro- i mezostruktur zmodyfikowanych glinokrzemianów i dolomitu

do sorpcji/separacji/wychwytywania różnych związków zawartych w moczu. Wolne przestrzenie i pory w celowo zmodyfikowanych glinokrzemianach układu filtracyjno-sorpcyjnego mają różne rozmiary począwszy od średnicy zbliżonej do średnicy jonów sodu i potasu, dzięki czemu jony te łatwo mogą się lokować w tych przestrzeniach. Specyficzna budowa pozwala także na sorpcję cząsteczek amoniaku. Zdolność wiązania związków chemicznych i jonów metali oraz amonowych w warstwie haloizytowej ze złoża Dunino wynika z dużej ilości podstawień w oktaedrach jonów 2-wartościowych (np. Mg) w miejsce 3-wartościowych jonów Al. Jony metali jedno wartościowych powiązane z powierzchnią płytki haloizytowej mają zdolność do łączenia się z cząsteczkami wody, tworząc tzw. kompleksy jonowo-wodne. Te z kolei mogą łączyć się z innymi kompleksami w przestrzeni międzypłytkowej, zapewniając możliwość sorpcji różnych składników moczu.

Istotną cechą wynalazku jest fakt, iż granulaty czterech minerałów stanowiący złożo filtracyjno-sorpcyjne może w całości zostać poddany procesowi fermentacji beztlenowej. Po wyczerpaniu zdolności sorpcyjnych złoża następuje finalne zalanie go moczem oraz zamknięcie zaworów: dopływowego moczu (7) i odpływowego (9) przesącza (hermetyzacja układu). Za pomocą płaszcza grzejnego (10) i wymiennika ciepła (11) następuje podgrzanie złoża do temperatury 70°C w celu wyeliminowania obecnych szkodliwych drobnoustrojów. Bogaty w metan gaz powstały w procesie fermentacji, odprowadzany przez wylot gazów (8) może być wykorzystany np. do ogrzewania układu. Po ochłodzeniu do temperatury 30–40°C do złoża zostaje dodane właściwe inoculum bakteryjne, mające na celu przeprowadzenie fermentacji metanowej moczu i zaadsorbowanych oraz zatrzymanych filtracyjnie substancji organicznych. W celu optymalizacji procesu fermentacji metanowej w zbiorniku stabilizowana jest temperatura 30–40°C. Po zakończeniu procesu fermentacji złożo można przepłukać wodą, a uzyskany w ten sposób roztwór stanowi płynny nawóz organiczny. Złożo natomiast może służyć jako inertny dla środowiska, mineralny nośnik (matryca) nawozów organicznych (zaadsorbowane składniki z przefermentowanego moczu, ewentualnie inne suplementy nawozowe wprowadzone do tak zdefiniowanego podstawowego układu z wykorzystaniem odrębnych technologii np. sorpcyjnych). Istotą wynalazku jest również uniknięcie konieczności stosowania desorpcji wydzielonych z moczu składników ze złoża przed procesem ich fermentacji. Oparcie procesu oczyszczania o zjawisko sorpcji (wiązanie powierzchniowe składników) minimalizuje niekorzystne efekty ewentualnych nieszczelności systemu, np. w wyniku korozji.

#### Przykład 2

Złożo filtracyjno-sorpcyjne składa się z co najmniej czterech warstw glinokrzemianów modyfikowanych fizykochemicznie, poddanych obróbce w kwasie solnym (HCl), kalcynacji: haloizytu, zeolitu, kaolinitu, potem rozdrobieniu i przesianiu wszystkich czterech minerałów uzyskując frakcję ziarna o wielkości 0.10–10 mm. Złożo składa się z kolejno ułożonych warstw o udziale frakcji zawierających się w granicach od 5 do 35%, przy czym górną warstwę stanowi warstwa haloizytu (1) o grubości 50 cm i udziale frakcji co najmniej 33%, ułożonej na warstwie zeolitu (2) o grubości 30 cm, przylegającej do warstwy kaolinitu (3) o grubości 25 cm, osadzonej na warstwie naturalnego dolomitu (4) o grubości 15 cm o wielkości ziaren poniżej 1 cm, większej od 100 µm. Pomiedzy każdą z warstw złoża: haloizytu (1), zeolitu (2), kaolinitu (3) i dolomitu (4) umieszcza się siatkę (6) z PP lub PE o średnicy oczek od 75 µm do 5 mm, mniejszych od granulacji poszczególnych składników mieszaniny sorbentów. Wewnątrz górnej warstwy haloizytu (1) układa się równomiernie, gwiazdźście lub spiralnie system rurek (5) z otworami o stosunkowo niewielkiej średnicy, korzystnie między 3 i 10 mm, umożliwiający grawitacyjne rozprowadzanie moczu po całej powierzchni pierwszej warstwy sorbentu oraz jego równomierny przepływ przez wszystkie dalsze warstwy układu filtracyjno-sorpcyjnego zlokalizowane poniżej. Nad systemem rurek (5) umieszcza się dodatkową 20 cm warstwę granulatu haloizytu (1), który unieruchamia rurki. System filtracyjno-sorpcyjny umieszcza się na stacji przeładunkowej zwierząt hodowlanych. Działając jako wieloskładnikowe złożo adsorpcyjne (adsorber) warstwy (1)–(4) ograniczają uwalnianie gazowych związków azotu (np. amoniaku, amin), aldehydów i siarkowodoru do atmosfery. Granulat po wyczerpaniu własności sorpcyjnych (proces półokresowy, tzw. przebicie złoża) zostaje zalany moczem do wysokości rurek (5) i po hermetyzacji układu poddany procesowi fermentacji beztlenowej. Oprócz uzyskania płynnego nawozu, granulaty może służyć jako nośnik nawozów organicznych uzyskanych z moczu zwierzęcego bądź ludzkiego (substytut nawozowy).

## Literatura

- [1] Chou L., Tsai R., Chang J., Lee M., Regenerable adsorbent for removing ammonia evolved from anaerobic reaction of animal urine, *Journal of Environmental Sciences*, 18(6) (2006) 1176–1181.
- [2] J. Sołtys, J. Schomburg, P. Sakiewicz, A. Pytliński, K. Jóźwiak, B. Sołtys, Haloizyt ze złoża Dunino jako surowiec do wytwarzania sorbentów mineralnych, *Sorbenty mineralne: Surowce, energetyka, ochrona środowiska, nowoczesne technologie*. Red.: T. Ratajczak, G. Rzepa, T. Bajda. PGE Górnictwo i Energetyka Konwencjonalna SA. Kraków, Wydaw. AGH, (2013) 457–469.
- [3] S. Opaliński, M. Korczyński, R. Kołacz, Z. Dobrzański, K. Żmuda, Zastosowanie wybranych glinokrzemianów jako adsorbentów amoniaku, *Przemysł Chemiczny*, **88**(5) (2009) 540–543.
- [4] Ferreira A.M.C., Cordero B.M., Pozas A.P.C., Pavón J.L.P., Use of microextraction by packed sorbents and gas chromatography – mass spectrometry for the determination of polyamines and related compounds in urine, *Journal of Chromatography A*, 1444 (2016) 32–41.
- [5] Magiera S., Hejniak J., Baranowski J., Comparison of different sorbent materials for solid-phase extraction of selected drugs in human urine analyzed by UHPLC-UV, *Journal of Chromatography B*, 958 (2014) 22–28.

**Zastrzeżenia patentowe**

1. Złoże filtracyjno-sorpcyjne, **znamiennie tym**, że składa się z co najmniej czterech warstw, trzech warstw glinokrzemianów i warstwy dolomitu, modyfikowanych fizykochemicznie, poddanych obróbce w kwasie solnym (HCl), kalcynacji: haloizytu, zeolitu, kaolinitu, następnie rozdrobieniu i przesianiu wszystkich czterech minerałów, o udziale frakcji ziarnowej od 100  $\mu\text{m}$  do 10 mm i udziale objętościowym od 5 do 35%, gdzie górną warstwę stanowi warstwa haloizytu (1) o udziale frakcji co najmniej 33% i grubości od 5 do 50 cm, ułożonej na warstwie zeolitu (2) o grubości od 5 do 50 cm, przylegającej do warstwy kaolinitu (3) o grubości od 5 do 50 cm, osadzonej na warstwie naturalnego dolomitu (4) o grubości od 5 do 50 cm.
2. Złoże filtracyjno-sorpcyjne według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że pomiędzy każdą warstwą haloizytu (1), zeolitu (2), kaolinitu (3) oraz dolomitu (4) umieszczona jest siatka (6) o wielkości oczek od 75  $\mu\text{m}$  do 5 mm.
3. Złoże filtracyjno-sorpcyjne według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że wewnątrz górnej warstwy haloizytu (1) ułożony jest system rurek (5) z otworami o średnicy co najmniej 3 mm.

## Rysunki

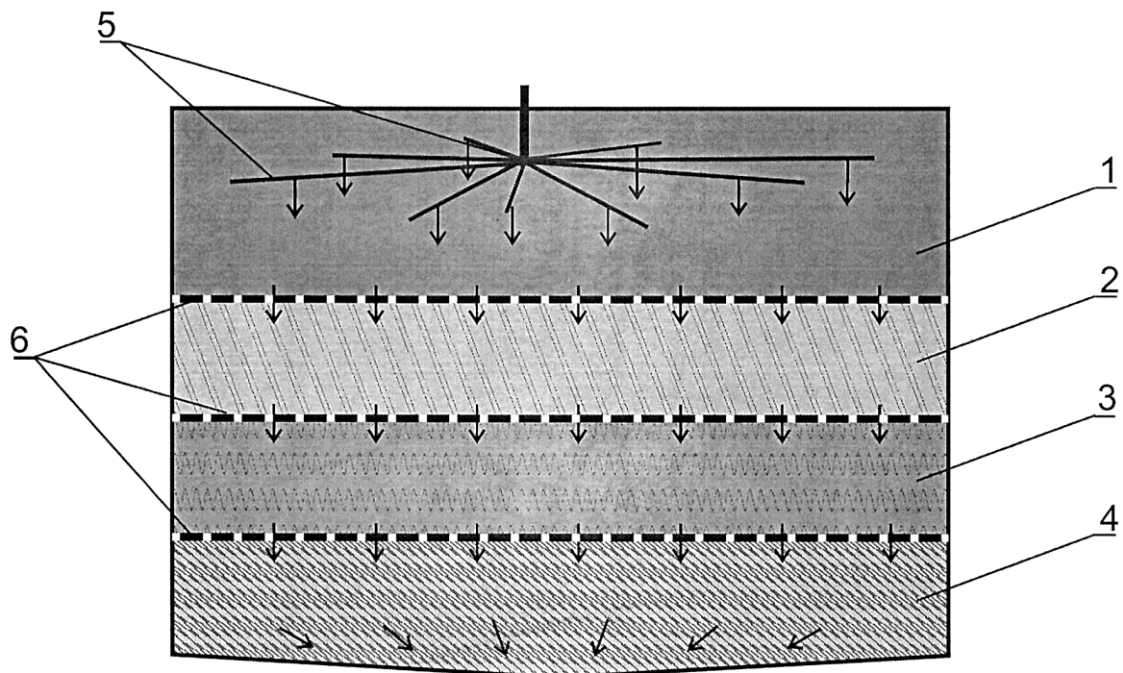


Fig. 1

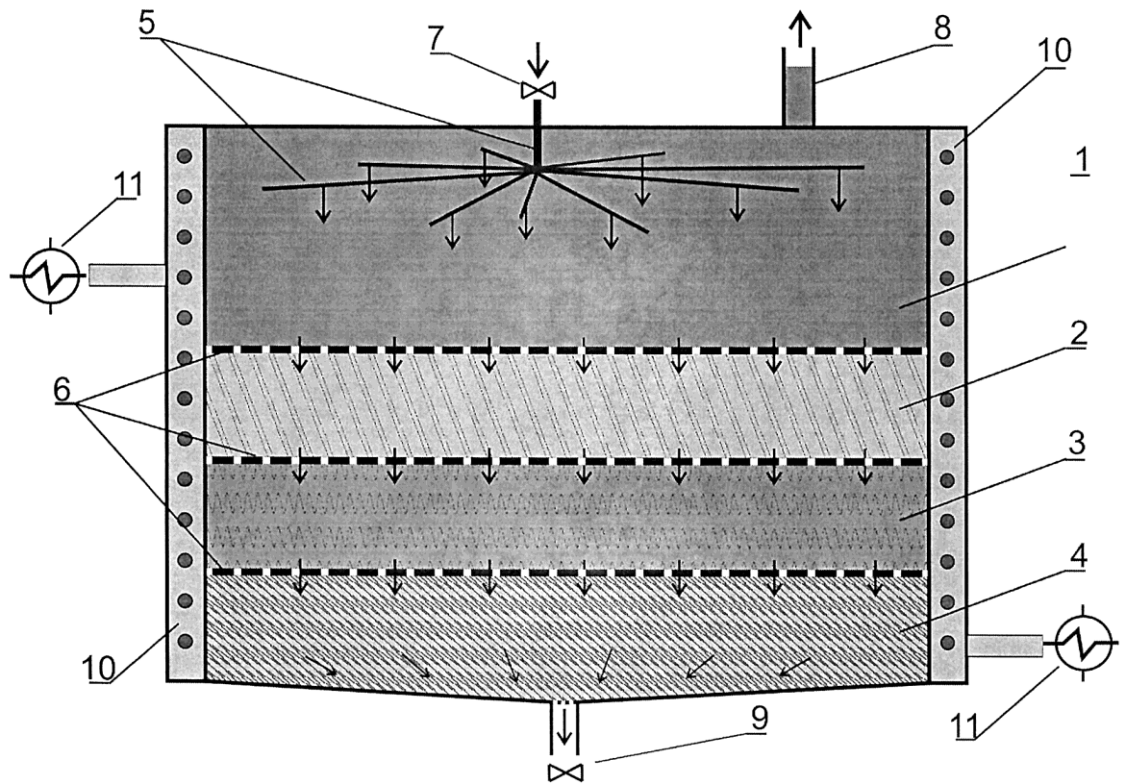


Fig. 2