

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **233206**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **423094**

(22) Data zgłoszenia: **06.10.2017**

(51) Int.Cl.

**B01J 20/02 (2006.01)**

**B01J 20/20 (2006.01)**

**B01J 20/22 (2006.01)**

**C02F 1/28 (2006.01)**

**C09K 3/32 (2006.01)**

**B82Y 30/00 (2011.01)**

**C08L 97/02 (2006.01)**

(54) **Sączek hydrofobowy selektywnie pochłaniający oleje i związki organiczne przeznaczony do oczyszczania wód oraz sposób wytworzenia sączka**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**08.04.2019 BUP 08/19**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
**30.09.2019 WUP 09/19**

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**DAMIAN ŁUKAWSKI, Konin, PL**

**ALINA DUDKOWIAK, Poznań, PL**

**AGNIESZKA ŁĘKAWA-RAUS, Warszawa, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzech. pat. Marcin Walkowiak**

**PL 233206 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sączonek hydrofobowy selektywnie pochłaniający oleje i związki organiczne przeznaczony do oczyszczania wód na bazie produktów drzewnych pokrytych nanomateriałami węglowymi oraz sposób jego wytworzenia. Sączki mogą znaleźć zastosowania głównie w oceanicznych wyciekach ropy naftowej, pochłaniając oleje i związki organiczne z tafli wody.

Wykorzystanie sączków na bazie włókien naturalnych jest jednym z możliwych sposobów usuwania oceanicznych rozlewów ropy naftowej. Najczęściej opisywane były włókna takie jak włókna kapokowe, bawełniane, trojeści i pałki [H. Choi i in., Environ. Sci. Technol. 1992, 26 (4), 772–776; Cao i in., J. Nat. Fibers 2017, 0 (0), 1–9].

Ponadto zaobserwowano, że czysta bawełna oraz włókno kapokowe wykazują właściwości hydrofobowe, obecne z powodu naturalnie obecnej cienkiej warstwy wosku jednocześnie absorbując oleje [Singh i in., Ind. Eng. Chem. Res. 2014, 53 (30), 11954–11961].

Także naturalne oraz syntetyczne polimery w postaci proszku, granulatu lub włókien, takie jak drewno, bawełna, trawa, słoma, celuloza z dodatkami związków metalu/amonowych wykazują selektywne pochłanianie olejów – opis patentowy US 4780518.

Nie tylko naturalne i polimerowe materiały są wykorzystywane jako selektywne sączki. Nanomateriały węglowe, takie jak grafen, tlenek grafenu, zredukowany tlenek grafenu, nanopłatki grafenu i nanorurki węglowe zostały uformowane w struktury gąbczaste lub aerożele o bardzo silnych właściwościach chłonnych (dla olejów i rozpuszczalników organicznych) oraz superhydrofobowości [Gupta i in., J. Mater. Chem. A 2016, 4 (5), 1550–1565].

Jednakże, pomimo bardzo dobrych właściwości selektywnego pochłaniania, nanomateriały węglowe w postaci gąbek i aerożeli nie są do tej pory powszechnie wykorzystywane z powodu wysokiej ceny. W związku z tym naturalne włókna zostały pokrywane w celu uzyskania selektywnego pochłaniania.

Bawełniane sączki były pokrywane z użyciem m. in. nanocząstek tlenku krzemu [Liu i in., Carbohydr. Polym. 2014, 103 (1), 480–487.], polimerów hydrofobizujących [Li i in., Phys. Chem. Chem. Phys. 2015, 17 (9), 6451–6457.; Lee i in. Lee, J. H.; Kim, D. H.; Kim, Y. D. J. Ind. Eng. Chem. 2016, 35, 140–145.] i nanomateriałów węglowych [Ge i in., Compos. Sci. Technol. 2014, 102, 100–105.; Hoai i in., Mater. Sci. Eng. B 2016, 216, 1–6.; Cortese i in., J. Mater. Chem. A 2014, 2(19), 6781.].

Ponadto, nanorurki węglowe, między innymi nanoszone na włókna naturalne, były także wykorzystywane do oczyszczania cieczy co ujawniają opisy patentowe EP1885647 oraz US2005263456.

Włókna naturalne pokryte nanorurkami węglowymi także mogą służyć jako rozdzielacz do płynów. Taki stan rzeczy jest znany z opisów patentowych US2010116751 oraz US 9126128.

Inne nanomateriały węglowe, w tym grafen, grafit i włókna węglowe zostały także opisane jako pokrycia do wytworzenia rozdzielaczy oleju od wody – opisy EP 2929925 oraz WO 2015141902. Dodatkowo, oleje mogą być usuwane lub filtrowane z powierzchni wody z użyciem wysięgnika, utrzymującego sączonek składający się z nanorurek węglowych naniesionych na włókna – opis US2015275452.

Nanorurki węglowe osadzone na włóknach takich jak włókno polietylenowe, bawełna inne włókna pochodzenia naturalnego mogą służyć do usuwania zanieczyszczeń z powierzchni ciał stałych. Do opisanych zanieczyszczeń należą zanieczyszczenia mikrobiologiczne, pyłki, ciecze i inne – opis US2009196909.

Rozwiązanie według wynalazku koncentruje się na zastosowaniu produktów będących pochodnymi przemysłu drzewnego, takimi jak mączka drzewna i inne, pokrytych nanomateriałami węglowymi, w celu wytworzenia selektywnego pochłaniacza oleju. Zastosowanie czystych materiałów drzewnych jako materiał sorpcyjny jest znane, jednak w związku z ich hydrofilowym charakterem i silnym pochłanianiem wody ich zastosowanie jest ograniczone. Ponadto, ich właściwości sorpcyjne oraz możliwość wielokrotnego użytku są nieznacznie gorsze niż w przypadku innych włókien jak kapok i bawełna. Jednakże, ich niska cena jest bardzo znacznym atutem w porównaniu do wszystkich innych materiałów sorpcyjnych. Pokrycie produktów drzewnych nanomateriałami węglowymi powoduje hydrofobizację i umożliwia zastosowanie wynalazku jako selektywnego pochłaniacza. Ponadto, użycie materiału siatkowego oplatającego użyty materiał drzewny uniemożliwia niekontrolowane rozsypanie lub rozplnięcie się materiału. Warto nadmienić, iż cena nanomateriałów węglowych w przeciągu ostatnich 20 lat spadła kilkaset razy i dopiero obecnie może ona być porównywalna z ceną materiału bazowego sączka. Ponadto w ostatnich kilku latach rozwinięto produkcję nanomateriałów węglowych umożliwiającą ich masową produkcję.

Istotą wynalazku jest sączonek hydrofobowy selektywnie pochłaniający oleje i związki organiczne przeznaczony do oczyszczania wód zawierający produkty drzewne, w którym produkty drzewne w postaci mączki drzewnej, wiórów drzewnych, miazgi drzewnej, ścinek drzewnych, włókien drzewnych, wełny drzewnej, pyłu drzewnego, trocin lub innych odpadów drzewnych, umieszczone (zamknięte) są luźno w materiale siatkowym z włókna naturalnego lub sztucznego pokrytym nanomateriałem węglowym. Materiał siatkowy z włókna naturalnego lub sztucznego posiada rozmiary otworów dobrane w taki sposób, aby ciecze mogły przedostawać się bez oporów, natomiast stosowane produkty drzewne powinny zostać w niej uwięzione.

W optymalnym wariantcie materiał siatkowy z włókna naturalnego stanowią hydrofobizowane włókna utkane z bawełny, lnu, wełny, bambusa, włókna kokosowego lub włókna bambusowego, a w przypadku włókna sztucznego: siatka polipropylenowa, polietylenowa, poliestrowa, poliuretanowa, poliwęglanowa, poliamidowa, poliolefinowa, włókno szklane lub włókno węglowe.

Korzystnym jest kiedy nanomateriał węglowy stanowią jednościenne i wielościenne nanorurki węglowe, śrubowate nanorurki węglowe (ang. helical carbon nanotubes), inne nanowłókna węglowe, nanopłatki grafenu, nanopłatki grafitu, zredukowany tlenek grafenu lub sadza.

Korzystnym jest kiedy wytworzony sączonek modyfikowany jest dodatkowo polimerem hydrofobizującym.

Istotą wynalazku jest również sposób wytwarzania sączoneka hydrofobowego przeznaczonego do oczyszczania wód, w którym w pierwszej kolejności sypkie produkty drzewne w postaci mączki drzewnej, wiórów drzewnych, miazgi drzewnej, ścinek drzewnych, włókien drzewnych, wełny drzewnej, pyłu drzewnego, trocin lub innych odpadów drzewnych, umieszcza się luźno w materiale siatkowym z włókna naturalnego lub sztucznego, po czym całość pokrywa się zawiesziną nanomateriału węglowego w związku organicznym, takim jak: chloroform, dichlorometan, dichloroetan, aceton, benzen, izopropanol, etanol, metanol, N-Metylopirolidon, toluen i podobne, lub mieszaninach tych związków lub ich mieszaninie z wodą, za pomocą metod zanurzeniowych lub natryskowych, a następnie odparowuje się związek organiczny. Dopuszcza się również zastąpienie zawiesziny nanomateriału węglowego w związku organicznym, lub mieszaninach tych związków lub ich mieszaninie z wodą – zawiesziną nanomateriału węglowego w roztworze wody z surfaktantem, takim jak dodecylosiarczan sodu, polisorbitat 80 i podobne lub polimerem stabilizującym, takim jak celuloza, skrobia, polialkohol winylowy i podobne, przy czym odpowiednio usuwa się surfaktant lub polimer stabilizujący odparowując uprzednio wodę.

Korzystnym jest kiedy zawieszinę nanomateriału węglowego w związku organicznym, lub mieszaninach tych związków lub ich mieszaninie z wodą uprzednio stabilizuje się poprzez dodatek polimeru stabilizującego, takiego jak: octan celulozy, metyloceluloza, polietylen, poli(tlenek etylenu) i podobne.

Korzystnym jest także kiedy jako materiał siatkowy z włókna naturalnego wykorzystuje się włókna utkane z bawełny, lnu, wełny, bambusa, włókna kokosowego lub włókna bambusowego, a z włókna sztucznego: siatka polipropylenowa, polietylenowa, poliestrowa, poliuretanowa, poliwęglanowa, poliamidowa, poliolefinowa, włókno szklane lub włókno węglowe.

W wariantcie sposobu według wynalazku przed umieszczeniem produktów drzewnych w materiale siatkowym, naturalny materiał siatkowy pokrywa się nanomateriałem węglowym w celu jego hydrofobizacji.

Korzystnym jest kiedy jako nanomateriały węglowe stosuje się jednościenne i wielościenne nanorurki węglowe, śrubowate nanorurki węglowe, inne nanowłókna węglowe, nanopłatki grafenu, nanopłatki grafitu, zredukowany tlenek grafenu lub sadzę.

Opcjonalnie nanomateriały węglowe mogą być modyfikowane polimerem hydrofobizującym.

W wariantcie realizacji sączoneki po wytworzeniu pokrywa się dodatkowo polimerem hydrofobizującym.

Zastosowanie nanomateriałów w rozwiązaniach według wynalazku ma na celu hydrofobizację powierzchni produktów drzewnych, przez co nie pochłaniają one wody. Jednocześnie ich zdolność do pochłaniania innych cieczy nie zostaje ograniczona. Zastosowanie produktów pochodzenia drzewnego, takich jak przykładowo mączka drzewna pokrytych nanomateriałami, jak nanorurki węglowe i nanopłatki grafenu, pozwoli na stworzenie taniego kompozytu do usuwania ropy naftowej z powierzchni wody. Wykorzystanie zaproponowanych sączoneków spowoduje wchłonięcie tylko rozlanej ropy naftowej, nie wchłaniając przy tym wody. Niski koszt wytworzenia sączoneka jest konieczny w przypadku aplikacji na oceanach wokół platformy wydobywczej.

Sączonek według wynalazku znajduje zastosowanie w dziedzinie oczyszczania wód i ochrony środowiska dla celów separacji olej-woda, selektywnego pochłaniania oleju z wody, pochłaniania substancji oleistych i ropy naftowej z powierzchni wody, jako bariera ochronna przed wyciekami oceanicznymi,

umożliwią też pochłanianie związków organicznych nierozpuszczalnych w wodzie z powierzchni lub objętości wody.

Wynalazek w przykładzie realizacji przedstawiono na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia schemat ideowy sączka oraz cyklu jego wytworzenia. Na fig. 1 pod literą A) pokazano materiał drzewny 1 (rozdrobione drewno) i materiał siatkowy 2 (hydrofobizowane włókno naturalne, w wariacie też naturalnie niepochlaniające wody włókno polimerowe lub węglowe). B) przedstawia naniesienie materiału 1 na materiał siatkowy 2 – siatkę z włókna, po czym zostaje nią owinięty. C) pokazuje materiał drzewny 1 owinięty materiałem siatkowym – włóknem 2.

Następnie nanomateriał węglowy zostaje naniesiony poprzez zanurzenie w zawieszynie nanomateriału węglowego w związku organicznym przykładowo chloroformie oraz wysuszenie próbki. Korzystnym jest powtarzanie procedury zanurzania kilkakrotnie w celu otrzymania jak najbardziej hydrofobowej warstwy.

Dla znawców oczywistym jest też, że procedurę można wykonać także w innej kolejności, to jest, nanieść odpowiednią ilość nanomateriału na sypką mączkę drzewną a następnie umieścić ją w siatce.

W przykładzie realizacji sączek wykonano używając grafenu jako nanomateriału węglowego, gazy bawełnianej jako materiału siatkowego 2 oraz mączki drzewnej jako materiał drzewny 1.

W sposobie I przykładu realizacji 1 g nanopłatków grafenu wrzucono do 1000 ml chloroformu. Zawiesina została poddana homogenizacji z wykorzystaniem homogenizatora ultradźwiękowego. Moc dostarczona przez homogenizator wynosiła 100 W. Czas procesu wynosił 20 min. Następnie 20 g rozwłóknionego drewna zostało umieszczone w naczyniu, a następnie zalane przez 200 ml wytworzonego roztworu. Nasączona mączka drzewna została suszona w temperaturze 70°C przez 2 godziny, do całkowitego odparowania chloroformu. Nasączenie i suszenie powtórzono 5-krotnie. Mączka drzewna pokryta nanopłatkami grafenu została następnie owinięta z użyciem siatki poliamidowej o wielkości oczka 1,2 mm.

W sposobie II przykładu realizacji 1 g nanopłatków grafenu został wrzuconych do 1000 ml dichlorometanu. Zawiesina została poddana homogenizacji z wykorzystaniem homogenizatora ultradźwiękowego. Moc dostarczona przez homogenizator wynosiła 100 W. Czas procesu wynosił 20 min. Następnie 20 g mączki drzewnej zostało owinięte z użyciem siatki bawełnianej o wielkości oczka 2 mm. Owinięta siatką bawełnianą mączka drzewna została umieszczona w naczyniu, a następnie zalana przez 200 ml wytworzonego roztworu. Nasączona mączka drzewna została suszona w temperaturze 70°C przez 2 godziny, do całkowitego odparowania chloroformu. Nasączenie oraz suszenia powtórzono 5-krotnie. Następnie 2 ml polimeru hydrofobizującego, poli(dimetylosiloksan), zostało rozcieńczone w 200 ml chloroformu. Otrzymana owinięta siatką bawełnianą mączka drzewna została następnie zanurzona w rozcieńczonym roztworze poli(dimetylosiloksan). Nasączony sączek został suszony w temperaturze 70°C przez 2 godziny, do całkowitego odparowania chloroformu.

W wariacie realizacji wytworzony sączek może zostać dodatkowo zmodyfikowany polimerem hydrofobizującym. Opcjonalnie również same nanomateriały węglowe mogą być modyfikowane polimerem hydrofobizującym.

Skuteczność rozwiązania potwierdzając przeprowadzone próby. Zważoną próbkę zamocowano w wodzie i rozpuszczalniku organicznym (chloroformie), po każdym zanurzeniu ważąc ją ponownie i susząc. Obliczono selektywność pochłaniania i chłonność. Selektywność pochłaniania mierzona jako iloraz masy wchłoniętego związku organicznego do sumy mas wchłoniętej wody i związku organicznego wzrosła z 53% dla czystej mączki drzewnej do 97,8% dla mączki drzewnej pokrytej grafenem. Natomiast chłonność, mierzona jako masa wchłoniętej wody przypadająca na 1 g sączka spadła z 15.4 g/g do 0.4 g/g.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sączek hydrofobowy selektywnie pochłaniający oleje i związki organiczne przeznaczony do oczyszczania wód zawierający produkty drzewne **znamienny tym**, że stanowią go produkty drzewne (1) w postaci mączki drzewnej, wiórów drzewnych, miazgi drzewnej, ścinek drzewnych, włókna drzewnego, wełny drzewnej, pyłu drzewnego, trocin lub innych odpadów drzewnych pokryte nanomateriałem węglowym, korzystnie modyfikowanym polimerem hydrofobizującym, które umieszczone są luźno w materiale siatkowym (2) z włókna naturalnego lub sztucznego.

2. Sączonek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że materiał siatkowy (2) z włókna naturalnego stanowią hydrofobizowane włókna utkane z bawełny, lnu, wełny, bambusa, włókna kokosowego lub włókna bambusowego, a z włókna sztucznego: siatka polipropylenowa, polietylenowa, poliestrowa, poliuretanowa, poliwęglanowa, poliamidowa, poliolefinowa, włókno szklane lub włókno węglowe.
3. Sączonek według zastrz. 1 lub 2 **znamienny tym**, że nanomateriał węglowy stanowią jednościenne i wielościenne nanorurki węglowe, śrubowate nanorurki węglowe, inne nanowłókna węglowe, nanopłatki grafenu, nanopłatki grafitu, zredukowany tlenek grafenu lub sadza.
4. Sączonek według zastrz. od 1 do 3, **znamienny tym**, że pokryty jest dodatkowo polimerem hydrofobizującym.
5. Sposób wytwarzania sączoneka hydrofobowego selektywnie pochłaniającego oleje i związki organiczne przeznaczonego do oczyszczania wód **znamienny tym**, że sypkie produkty drzewne (1) w postaci mączki drzewnej, wiórów drzewnych, miazgi drzewnej, ścieńków drzewnych, włókna drzewnego, pyłu drzewnego, trocin lub innych odpadów drzewnych, umieszcza się luźno w materiale siatkowym (2) z włókna naturalnego lub sztucznego, po czym całość pokrywa się zawiesziną nanomateriału węglowego w związku organicznym, takim jak: chloroform, dichlorometan, dichloroetan, aceton, benzen, izopropanol, etanol, metanol, N-Metylopirolidon, toluen i podobne, lub mieszaninach tych związków lub ich mieszaninie z wodą, albo zawiesziną nanomateriału węglowego w roztworze wody z surfaktantem, takim jak dodecylosiarczan sodu, polisorbit 80 i podobne lub polimerem stabilizującym, takim jak celuloza, skrobia, polialkohol winylowy i podobne, za pomocą metod zanurzeniowych lub natryskowych, a następnie odparowuje się związek organiczny albo usuwa się surfaktant lub polimer stabilizujący odparowując uprzednio wodę.
6. Sposób wytwarzania sączoneków hydrofobowych według zastrz. 5, **znamienny tym**, że zawiesziną nanomateriału węglowego w związku organicznym, lub mieszaninach tych związków lub ich mieszaninie z wodą uprzednio stabilizuje się poprzez dodatek polimeru stabilizującego, takiego jak: octan celulozy, metyloceluloza, polietylen, poli(tlenek etylenu) i podobne.
7. Sposób wytwarzania sączoneków hydrofobowych według zastrz. 5 lub 6, **znamienny tym**, że jako materiał siatkowy (2) z włókna naturalnego wykorzystuje się hydrofobizowane włókna utkane z bawełny, lnu, wełny, bambusa, włókna kokosowego lub włókna bambusowego, a z włókna sztucznego: siatka polipropylenowa, polietylenowa, poliestrowa, poliuretanowa, poliwęglanowa, poliamidowa, poliolefinowa, włókno szklane lub włókno węglowe.
8. Sposób wytwarzania sączoneków hydrofobowych według zastrz. 5, 6 lub 7, **znamienny tym**, że przed umieszczeniem produktów drzewnych (1) w materiale siatkowym (2), naturalny materiał siatkowy (2) pokrywa się nanomateriałem węglowym.
9. Sposób wytwarzania sączoneków hydrofobowych według zastrz. 5, 6, 7 lub 8, **znamienny tym**, że jako nanomateriały węglowe stosuje się jednościenne i wielościenne nanorurki węglowe, śrubowate nanorurki węglowe, inne nanowłókna węglowe, nanopłatki grafenu, nanopłatki grafitu, zredukowany tlenek grafenu lub sadzę.
10. Sposób wytwarzania sączoneków hydrofobowych według dowolnego zastrz. od 5 do 9, **znamienny tym**, że nanomateriały węglowe mogą być modyfikowane polimerem hydrofobizującym.
11. Sposób wytwarzania sączoneków hydrofobowych według dowolnego zastrz. od 5 do 10, **znamienny tym**, że sączoneki po wytworzeniu pokrywa się dodatkowo polimerem hydrofobizującym.

## Rysunek

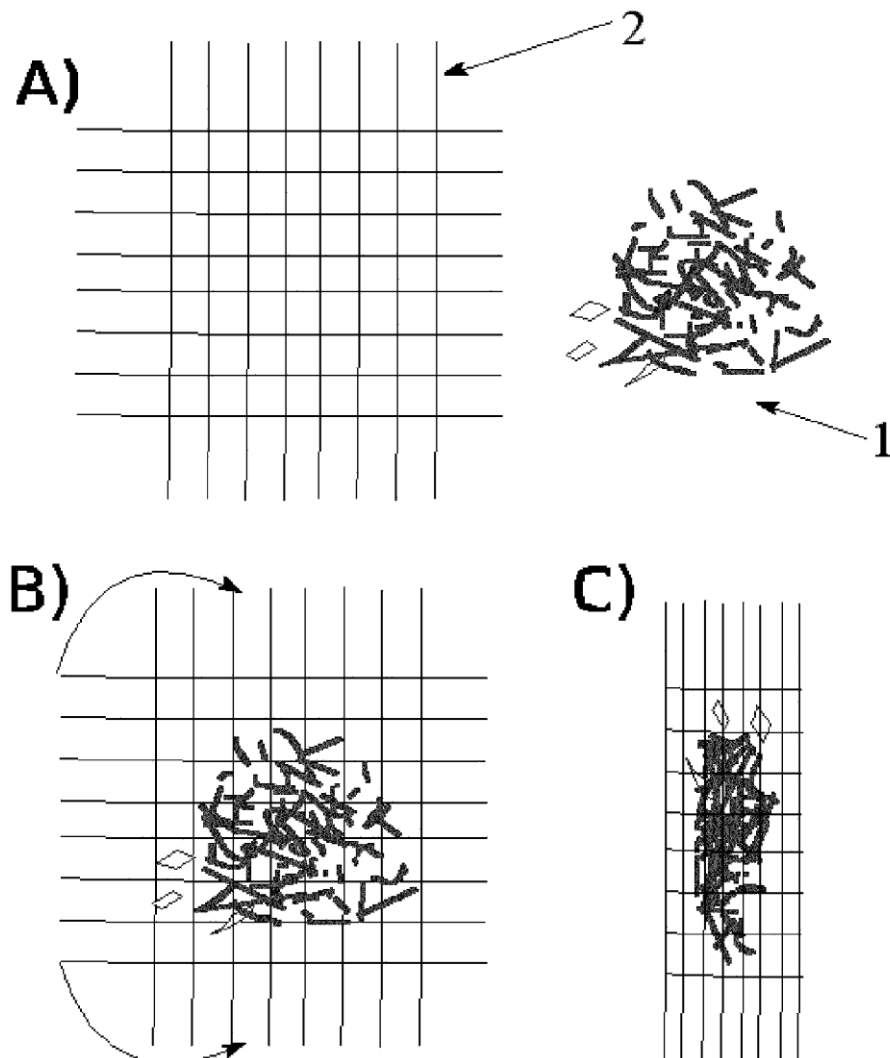


fig.1