

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 246617 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **443233**

(22) Data zgłoszenia: **2022.12.22**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.06.24 BUP 26/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.02.17 WUP 07/2025**

(51) MKP:

C02F 1/42 (2023.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

JUSTYNA ULATOWSKA, Wrocław, PL

ŁUKASZ STALA, Wrocław, PL

BARTOSZ STRUMIŃSKI, Kiczków Mały, PL

IZABELA POLOWCZYK, Wrocław, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Anna Meissner, Wrocław, PL

(54) Tytuł:

Sposób usuwania anionów z roztworów wodnych na poliamfolitach aminofosfinowych pochodnych polialkilenopoliamin

PL 246617 B1

Opis wynalazku

Wynalazek dotyczy sposobu usuwania anionów z roztworów wodnych na poliamfolitach aminofosfinowych pochodnych polialkilenopoliamin w szczególności ze ścieków i wód przemysłowych zawierających aniony takie jak: oksyaniony arsenianowe, boranowe, a w szczególności chromianowe.

W literaturze naukowej i technicznej nie są opisane metody usuwania anionów z zastosowaniem poliamfolitów aminofosfinowych pochodnych polialkilenopoliamin o numerach 1–7. Znane są natomiast metody wykorzystujące inne związki, na przykład żywice polistyrenowe, poliakrylowe i inne, które są funkcjonalizowane grupami zawierającymi azot zdolny do jonizacji. Zastosowanie tych związków do usuwania anionów z roztworów wodnych zostało opisane w kilku dokumentach patentowych.

Na przykład, w patencie czeskim CZ284962B6 opisano polimer poliamfolitowy z grupami hydroksyloaminowymi wykorzystywany do usuwania jonów radioaktywnych oraz arsenu. Podobnie w patencie niemieckim DD294489A5 opisany jest sposób usuwania anionów z zastosowaniem rozpuszczalnych poliamfolitów akrylamidoksymowych.

W patencie SU1183524 opisano zastosowanie rozpuszczalnych żywic z grupami fosfonowymi i centrami azotowymi do usuwania oksyanionów boranowych. To rozwiązanie miało służyć przede wszystkim do minimalizacji skażenia upraw ryżu jonami boranowymi.

Zastosowanie żywic poliamfolitowych do usuwania anionów z roztworów wodnych zostało również opisane w artykułach naukowych, na przykład w publikacji Charatya H. et al., „Specific Ion Effects in Polyampholyte Hydrogels Dialyzed in Aqueous Electrolytic Solutions” opublikowanej w czasopiśmie *Langmuir* 2019, (35), 1526–1533. W innej pracy Gohlke U. et al. „Treatment of mining wastewaters of the Erzgebirge by precipitation and flocculation” opublikowanej w czasopiśmie *Vom Wasser* 1995 (84) autorzy opisali metody usuwania jonów radioaktywnych i arsenu z roztworów wodnych przy zastosowaniu poliamfolitów hydroksamowo-amidoksymowych. W innej publikacji Chopabaeva et al. „Sorption rules of chromium(VI) ions by wood-based polyampholytes” w czasopiśmie *Theoretical Foundations of Chemical Engineering* 2010 (44) autorzy opisali zastosowanie poliamfolitów na bazie struktur ligniny i celulozy do usuwania oksyanionów chromianowych.

Znane są również komercyjne żywice stosowane do usuwania anionów są to najczęściej żywice zawierające azot czwartorzędowy. Komercyjne żywice jonowymiennne oraz te opisane w wyżej wymienionych patentach są kosztowne i ich synteza oparta jest na szkieletach polimerów otrzymywanych z produktów ropopochodnych. Nośnikiem grup jonowymiennych jest zwykle polistyren lub poli(diwinilobenzen), które zwiększają masę i objętość produktu kosztem liczności grup funkcyjnych oraz utrudniającego dostępu anionów do grup funkcyjnych.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu usuwania oksyanionów (w szczególności toksycznych) za pomocą materiałów, których użycie będzie ekonomicznie uzasadnione. Rozwiązania dostępne na rynku są zwykle kosztowne lub ich wytwarzanie wiąże się z wykorzystaniem substancji ropopochodnych, co jest niekorzystne przez wzgląd na środowisko naturalne. Stosowanie tych metod do oczyszczania ścieków i wód przemysłowych jest więc nieuzasadnione ekonomicznie i niezgodne z zasadami zrównoważonego rozwoju i produkcji. Dlatego twórcy w swoim wynalazku proponują wykorzystanie materiałów, do produkcji których wykorzystywane są tanie substraty, możliwie nawet poliaminy pochodzenia biologicznego takie jak pochodne spermidyny, a metoda produkcji jest nieskomplikowana oraz możliwie najmniej szkodliwa dla środowiska.

Istotą wynalazku jest sposób usuwania anionów z roztworów wodnych na poliamfolitach aminofosfinowych pochodnych polialkilenopoliamin charakteryzujący się, że roztwór zawierający aniony, zwłaszcza oksyaniony arsenianowe, boranowe lub chromianowe, wprowadza się do reaktora wraz z poliamfolitem aminofosfinowym pochodnym polialkilenopoliaminy o numerze 1, 2, 3, 4, 5, 6 lub 7 w stosunku liczności anionów zawartych w roztworze do liczności grup aminowych w poliamfolicie fosfinowym od 1:1 do 1:20, korzystnie 1:10, po czym prowadzi się proces sorpcji anionów mieszając zawartość reaktora aż do usunięcia anionów.

Korzystnie roztwór zawierający aniony, zwłaszcza oksyaniony arsenianowe, boranowe lub chromianowe, przepuszcza się przez kolumnę, której wypełnienie stanowi poliamfolit aminofosfinowy pochodny polialkilenopoliaminy o numerze 1, 2, 3, 4, 5, 6 lub 7 a proces sorpcji anionów prowadzi się do przebiccia złoża kolumny.

Korzystnie roztwory wodne mają pH w zakresie od 3 do 9.

Korzystnie po zakończeniu procesu usuwania anionów poliamfolit aminofosfinowy pochodny polialkilenopoliaminy nadaje się do regeneracji i ponownego użycia.

W badaniach przeprowadzono eksperymenty dla handlowego materiału Purolite S950 posiadającego grupy aminometylofosfonowe, które są zbliżone w strukturze do grup aminometylofosfinowych występujących w strukturze poliamfolitów aminofosfinowych. Wynik eksperymentów był zgodny z dostępną literaturą naukową i techniczną, a mianowicie Purolite S950 wykazał się niską skutecznością w usuwaniu anionów arsenianowych, boranowych i chromianowych.

Sposób według wynalazku charakteryzuje się tym, że umożliwia skuteczne usunięcie anionów zwłaszcza oksyanionów arsenianowych, boranowych, chromianowych lub ich mieszanin, a metoda produkcji poliamfolitów aminofosfinowych pochodnych polialkilenopoliamin wykorzystanych w tym procesie jest prosta, bazuje na łatwo dostępnych surowcach (nawet odpadowych) i jest mało szkodliwa dla środowiska naturalnego.

Zaletą sposobu według wynalazku jest to, że proces usuwania anionów z roztworów wodnych może być prowadzony zarówno w sposób okresowy w reaktorze, jak i w sposób ciągły w kolumnie.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania i tabelach.

Sposób usuwania anionów arsenianowych.

Przykład 1

Do wodnego roztworu (10 ml) zawierającego jony arsenianowe (1 mg, 100 mg/dm³) o odczynie pH 5,0 dodaje się 40 mg poliamfolitu aminofosfinowego o numerze 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, a następnie miesza się i po 24 godzinach analizuje stężenie anionów arsenianowych, w roztworze nad poliamfolitem, metodą z błękitem molibdenowym. Otrzymane wyniki zawarto w Tabeli 1.

Przykład 2

Do wodnego roztworu (10 ml) zawierającego jony arsenianowe (1 mg, 100 mg/dm³) o odczynie pH 7,0 dodaje się 40 mg poliamfolitu aminofosfinowego o numerze 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, a następnie miesza się i po 24 godzinach analizuje stężenie anionów arsenianowych, w roztworze nad poliamfolitem, metodą z błękitem molibdenowym. Otrzymane wyniki zawarto w Tabeli 1.

Sposób usuwania jonów boranowych.

Przykład 3

Do wodnego roztworu (10 ml) zawierającego jony boranowe (1 mg, 100 mg/dm³) o odczynie pH 7,0 dodaje się 40 mg poliamfolitu aminofosfinowego o numerze 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, a następnie miesza się i po 24 godzinach analizuje stężenie anionów boranowych, w roztworze nad poliamfolitem, metodą z azometyną-H. Otrzymane wyniki zawarto w Tabeli 1.

Przykład 4

Do wodnego roztworu (10 ml) zawierającego jony boranowe (1 mg, 100 mg/dm³) o odczynie pH 9,0 dodaje się 40 mg poliamfolitu aminofosfinowego o numerze 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, a następnie miesza się i po 24 godzinach analizuje stężenie anionów boranowych, w roztworze nad poliamfolitem, metodą z azometyną-H. Otrzymane wyniki zawarto w Tabeli 1.

Sposób usuwania jonów chromianowych.

Przykład 5

Do wodnego roztworu (10 ml) zawierającego jony chromianowe (1 mg, 100 mg/dm³) o odczynie pH 3,0 dodaje się 40 mg poliamfolitu aminofosfinowego o numerze 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, a następnie miesza się i po 24 godzinach analizuje stężenie anionów chromianowych, w roztworze nad poliamfolitem, metodą z difenylokarbazydem. Otrzymane wyniki zawarto w Tabeli 1.

Przykład 6

Do wodnego roztworu (10 ml) zawierającego jony chromianowe (1 mg, 100 mg/dm³) o odczynie pH 5,0 dodaje się 40 mg poliamfolitu aminofosfinowego o numerze 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, a następnie miesza się i po 24 godzinach analizuje stężenie anionów chromianowych w roztworze nad poliamfolitem metodą z difenylokarbazydem. Otrzymane wyniki zawarto w Tabeli 1.

Tabela 1. Stopień usunięcia [%] anionów arsenianowych, boranowych i chromianowych z roztworu wodnego o stężeniu 100 mg/dm³.

Sposób wytwarzania poliamfolitów fosfinowych pochodnych polialkilenopoliamin użytych w przykładzie 7 i Tabeli 2 został opisany w przykładach poniżej.

Przykład 7

Sposób wytwarzania poliamfolitu fosfinowego o numerze 1. 1,6-heksanodiamine (0,100 mola, 11,6 g) miesza się z wodą (36,0 ml) w temperaturze 298 K, dodaje się 12M kwas do momentu gdy pH roztworu spadnie poniżej 2,0. Następnie dodaje się 50% roztwór kwasu fosfinowego (0,250 mola, 26,0 ml). Do mieszaniny dodaje się paraformaldehyd (0,900 mola, 27,0 g) oraz wodę (46,0 ml), a następnie mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 373 K aż do całkowitego przereagowania substratów, co kontroluje

się metodą ^{31}P NMR. Otrzymuje się nierozpuszczalną w wodzie żywicę, którą przemywa się wodą (5 x 100 ml) i otrzymuje się żywicę w postaci żelu, która zawiera 6,7 mola/kg grup fosfinowych i 6,7 mola/kg grup aminowych. Żywicę rozdrabnia się i suszy w temperaturze 373 K i otrzymuje produkt w postaci przeźroczystego, ciemno-żółtego proszku. Tak postępuje się w przypadku syntezy każdego z poliamfolitów o numerach 1–7, z tą różnicą, że zamienia się polialkilenopoliaminę oraz stosuje się licznosci substratów zgodnie z Tabelą 2.

Tabela 2. Stosunki molowe substratów do syntez poliamfolitów o numerach 1–7 (gdzie *skrót amin: 1,6-heksanodiamina (1,6-DAH), bis(heksametyleno)triamina (BHMTA), tris(2-aminoetylo)amina (TAEA), bis(3-aminopropilo)amina (BAPA), dietylenotriamina (DETA), tetraetylenopentamina (TEPA), pentaetyleneheksamina (PEHA)).

Próby usuwania anionów z wykorzystaniem handlowego materiału Purolite S950

Przykład 8

Do wodnego roztworu (10 ml) zawierającego jony arsenianowe (1 mg, 100 mg/dm³) o odczynie pH 5,0 dodaje się 40 mg żywicy Purolite S950, a następnie miesza się i po 24 godzinach analizuje stężenie anionów arsenianowych, w roztworze nad żywicą, metodą z błękitem molibdenowym. Otrzymane wyniki zawarto w Tabeli 3.

Przykład 9

Do wodnego roztworu (10 ml) zawierającego jony arsenianowe (1 mg, 100 mg/dm³) o odczynie pH 7,0 dodaje się 40 mg żywicy Purolite S950, a następnie miesza się i po 24 godzinach analizuje stężenie anionów arsenianowych, w roztworze nad żywicą, metodą z błękitem molibdenowym. Otrzymane wyniki zawarto w Tabeli 3.

Przykład 10

Do wodnego roztworu (10 ml) zawierającego jony boranowe (1 mg, 100 mg/dm³) o odczynie pH 7,0 dodaje się 40 mg żywicy Purolite S950, a następnie miesza się i po 24 godzinach analizuje stężenie anionów boranowych, w roztworze nad żywicą, metodą z azometyną-H. Otrzymane wyniki zawarto w Tabeli 3.

Przykład 11

Do wodnego roztworu (10 ml) zawierającego jony boranowe (1 mg, 100 mg/dm³) o odczynie pH 9,0 dodaje się 40 mg żywicy Purolite S950, a następnie miesza się i po 24 godzinach analizuje stężenie anionów boranowych, w roztworze nad żywicą, metodą z azometyną-H. Otrzymane wyniki zawarto w Tabeli 3.

Przykład 12

Do wodnego roztworu (10 ml) zawierającego jony chromianowe (1 mg, 100 mg/dm³) o odczynie pH 3,0 dodaje się 40 mg żywicy Purolite S950, 7, a następnie miesza się i po 24 godzinach analizuje stężenie anionów chromianowych, w roztworze nad żywicą, metodą z difenylokarbazydem. Otrzymane wyniki zawarto w Tabeli 3.

Przykład 13

Do wodnego roztworu (10 ml) zawierającego jony chromianowe (1 mg, 100 mg/dm³) o odczynie pH 5,0 dodaje się 40 mg żywicy Purolite S950, 7, a następnie miesza się i po 24 godzinach analizuje stężenie anionów chromianowych, w roztworze nad żywicą, metodą z difenylokarbazydem. Otrzymane wyniki zawarto w Tabeli 3.

Tabela 3. Stopień usunięcia [%] anionów arsenianowych, boranowych i chromianowych z roztworu wodnego o stężeniu 100 mg/dm³ przy zastosowaniu handlowej żywicy Purolite S950.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób usuwania anionów z roztworów wodnych na poliamfolitach aminofosfinowych pochodnych polialkilenopoliamin, **znamienny tym**, że roztwór zawierający aniony, zwłaszcza oksyaniony arsenianowe, boranowe lub chromianowe, wprowadza się do reaktora wraz z poliamfolicie aminofosfinowym pochodnym polialkilenopoliaminy o numerze 1, 2, 3, 4, 5, 6 lub 7 w stosunku licznosci anionów zawartych w roztworze do licznosci grup aminowych w poliamfolicie fosfinowym od 1:1 do 1:20, korzystnie 1:10, po czym prowadzi się proces sorpcji anionów mieszając zawartość reaktora aż do usunięcia anionów.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór zawierający aniony, zwłaszcza oksy-aniony arsenianowe, boranowe lub chromianowe, przepuszcza się przez kolumnę, której wypełnienie stanowi poliamfolit aminofosfinowy pochodny polialkilenopoliaminy o numerze 1, 2, 3, 4, 5, 6 lub 7 a proces sorpcji anionów prowadzi się do przebicia złoża kolumny.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwory wodne mają pH w zakresie od 3 do 9.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że po zakończeniu procesu usuwania anionów poliamfolit aminofosfinowy pochodny polialkilenopoliaminy nadaje się do regeneracji i ponownego użycia.

Rysunki

Poliamfolit				Anion					
Nr	Amina	Liczność grup fosfinowych	Liczność grup aminowych	AsO ₄ ³⁻		BO ₃ ³⁻		CrO ₄ ²⁻	
				pH 5,0	pH 7,0	pH 7,0	pH 9,0	pH 3,0	pH 5,0
		mol/kg	mol/kg	% usunięcia					
1	1,6-DAH	6,7	6,7	27	28	11	18	93	93
2	BHMTA	5,7	6,7	23	20	12	13	51	40
3	TAEA	9,6	8,4	10	11	12	12	99	97
4	BAPA	7,0	8,4	25	20	12	13	99	99
5	DETA	7,6	9,1	44	28	13	12	97	90
6	TEPA	6,9	9,9	51	52	12	12	99	97
7	PEHA	6,8	10,1	40	36	10	15	99	99

Tab. 1

Nr.	Amina	Liczność substratów			
		Amina	H ₂ P(O)OH	HCHO	H ₂ O
		[mol]			[ml]
1	1,6-DAH*	0,10	0,20	0,76	35
2	BHMTA*	0,10	0,25	0,90	35
3	TAEA*	0,10	0,30	1,07	35
4	BAPA*	0,10	0,25	0,90	35
5	DETA*	0,10	0,25	0,90	35
6	TEPA*	0,10	0,40	1,44	35
7	PEHA*	0,10	0,35	1,26	35

Tab.2

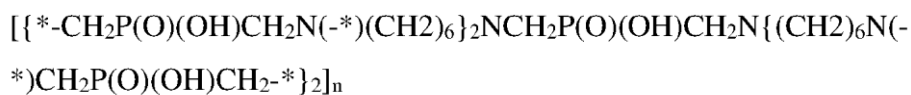
AsO ₄ ³⁻		BO ₃ ³⁻		CrO ₄ ²⁻	
pH 5,0	pH 7,0	pH 7,0	pH 9,0	pH 3,0	pH 5,0
% usunięcia					
26	27	5	2	45	40

Tab. 3

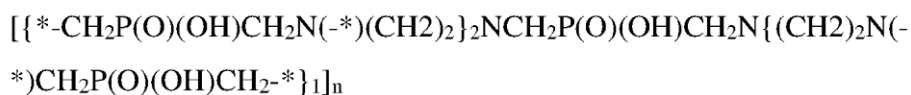
Wzór 1.



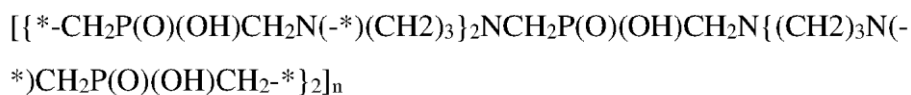
Wzór 2.



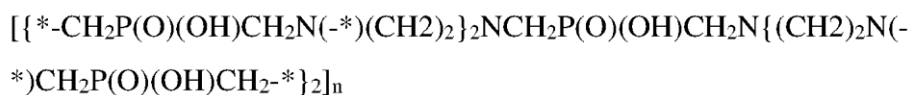
Wzór 3.



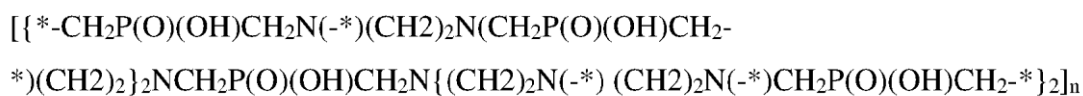
Wzór 4.



Wzór 5.



Wzór 6.



Wzór 7.

