

Sposób usuwania jonów fluorkowych z zanieczyszczonych nimi wód, szczególnie ścieków

Wynalazek dotyczy sposobu usuwania jonów fluorkowych z zanieczyszczonych nimi wód, szczególnie ścieków, w którym do roztworów wodnych dodaje się związki wapnia.

Fluor należy do niewielu pierwiastków śladowych, będących pod szczególnym nadzorem ze względu na jego szkodliwy wpływ na środowisko oraz zdrowie ludzi i zwierząt. Przemysł odprowadzający ścieki zawierające jony fluorkowe do wód powierzchniowych, zwiększa stężenie fluorków w wodach i zanieczyszcza środowisko. Dlatego opracowanie skutecznych technologii usuwania nadmiaru fluoru ze środowiska wodnego jest niezwykle ważne.

Znane chemiczne metody usuwania fluorków polegają głównie na wytrącaniu zanieczyszczeń w postaci trudno rozpuszczalnego fluorku wapnia (rozpuszczalność fluorku wapnia w wodzie to 16–17 mg/l w 18 °C), na przykład poprzez dodanie związków wapnia do zanieczyszczonego fluorkami roztworu, przy czym na efektywność tych procesów silnie wpływa rodzaj i forma

stosowanych źródeł wapnia [B. Bartkiewicz, K. Umiejewska, Oczyszczanie ścieków przemysłowych, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010].

Powszechnie do tego celu stosowane związki wapnia, takie jak mielony kamień wapienny, kreda mielona czy wapno gaszone, są zazwyczaj mało efektywne, gdyż tworząca się na powierzchni wapienia warstwa nierozpuszczalnego fluorku wapnia ogranicza możliwość dalszej reakcji [Turner B. D., Binning P., Stipp S. L.S., 'Fluoride Removal by Calcite: Evidence for Fluorite Precipitation and Surface Adsorption', *Environmental Science and Technology*, 39.24 (2005), 9561–68 <<https://doi.org/10.1021/es0505090>>]. Muszą być więc stosowane z dużym nadmiarem, gdyż przereagowuje tylko część wapnia znajdującego się na powierzchni ziarna.

Z opisu patentowego PL237455 dotyczącego metody otrzymywania topników fluorkowych, znane są reakcje wapnia z jonami fluorkowymi, wykorzystujące wysoką reaktywność wapna posodowego, szczególnie pochodzącego z klarowników, które charakteryzuje się znacznie mniejszymi rozmiarami cząstek w porównaniu do technicznego, mielonego węgla wapnia. To zwiększa powierzchnię reakcyjną, ograniczając problem zaklejania ziaren węgla wapnia przez osadzający się na powierzchni fluorek wapnia. Ponadto wapno posodowe zawiera chlorek wapnia, co jest korzystne ze względu na obecność rozpuszczalnych, a więc łatwo dostępnych jonów wapnia. Jednakże bezpośrednie stosowanie bardzo drobnego wapna posodowego, generuje inne problemy. W formie wilgotnej trudno się dozuje ze względu na

„mazistą” postać, a po dodaniu do wody lub ścieków jest trudne do usunięcia np. przez sedymentację. Nie może być także stosowane w formie warstwy, która ze względu na drobne uziarnienie jest słabo przepuszczalna dla cieczy i ma tendencję do „zaklejania się”.

Powyższe problemy rozwiązuje sposób według wynalazku, gdzie bardzo drobne wapno posodowe, korzystnie pochodzące z klarowników, nanosi się na włóknisty nośnik celulozowy, na przykład w postaci szlamów papierniczych. Powstaje kompozyt dobrze przepuszczalny dla cieczy i bardzo efektywnie usuwający jony fluorkowe, przy czym efektywność ta, przy tej samej masie dodanego czynnika strącającego fluor, jest nawet dwukrotnie wyższa niż w przypadku tradycyjnych materiałów stosowanych do usuwania fluorków (mielony wapień, kreda).

Sposób według wynalazku polega na tym, że jako związek wapnia do wytrącania jonów fluorkowych stosuje się sorbent w formie mineralno-organicznego kompozytu w postaci rozdrobnionego wapienia o uziarnieniu poniżej 0,1 mm, korzystnie o uziarnieniu poniżej 2  $\mu\text{m}$  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 w przeliczeniu na suchą masę, ponadto sorbent stosuje się ewentualnie w postaci granulek lub membran.

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  $\mu\text{m}$ .

Jako źródło włókien celulozowych korzystne jest zastosowanie szlamu papierniczego powstającego jako odpad przemysłowy podczas przerobu makulatury. Główne składniki szlamu papierniczego to mineralne wypełniacze - 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.]

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/napełniacz, do materiałów budowlanych, podobnie jak szlasy 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]

Zastosowany w wynalazku kompozyt jest dobrze przepuszczalny dla cieczy i bardzo efektywnie usuwa jony fluorkowe, przy czym efektywność ta, przy tej samej masie dodanego czynnika strącającego fluor, jest nawet dwukrotnie wyższa niż w przypadku tradycyjnych materiałów stosowanych do usuwania fluorków (mielony wapień, kreda).

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 cm<sup>3</sup> wody, wymieszano w automatycznej mieszarce do sporządzania zapraw według wymagań PN-EN 196-1 o pojemności miski 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  $\mu\text{m}$ . 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 mieszanę 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  $471 \pm 50 \text{ cm}^3/\text{godz}$ .

Wykonany w analogicznych warunkach pomiar przepuszczalności dla czystego szlamu papierniczego wykazał przepuszczalność  $932 \pm 14 \text{ cm}^3/\text{godz}$ ., a dla

samego wapna posodowego stosowanego w przykładzie I uzyskano wynik  $79 \pm 20 \text{ cm}^3/\text{godz.}$ , z tym, że w przypadku gdy zamiast wody zastosowano roztwór fluorku o stężeniu  $500 \text{ mg/dcm}^3$ , 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:  $433 \pm 13 \text{ cm}^3/\text{godz.}$  oraz  $330 \pm 20 \text{ cm}^3/\text{godz.}$

#### 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 wysuszono 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 granulat wykorzystano do badania zdolności wiązania jonów fluorkowych.

#### Przykład VIII.

W celu oceny efektywności neutralizacji jonów fluorkowych przezkompozyty uformowane i rozdrobnione według przykładu VI, przeprowadzono badanie, w którym ilość materiału sorpcyjnego była stała i wynosiła 1g. Naważkę zalewano 50 ml roztworu fluorku potasu o stężeniu jonów fluorkowych 500 mg/dcm<sup>3</sup>. 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 ok. 20 +/- 15  $\mu\text{m}$  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 fluoru na 1 g sorbentu, przy czym nawet przy maksymalnych zastosowanych szybkościach, przepływu efektywność wiązania fluoru była bardzo wysoka.