RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **235922**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **411838**

(22) Data zgłoszenia: **31.03.2015**

(51) Int.Cl.
B01J 20/02 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01)
C02F 1/58 (2006.01)

(54) **Zastosowanie popiołów lotnych jako adsorbentów ksenobiotyków z roztworów wodnych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
10.10.2016 BUP 21/16

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
16.11.2020 WUP 18/20

(73) Uprawniony z patentu:
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE, Kraków, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
KATARZYNA STYSZKO, Kraków, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Patrycja Rosół

PL 235922 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest zastosowanie popiołów lotnych jako adsorbentów ksenobiotyków z roztworów wodnych.

Z uwagi na ochronę środowiska i walkę z jego zanieczyszczeniem oraz z uwagi na negatywne skutki wpływu ksenobiotyków na równowagę biologiczną środowiska, znaczenie adsorbentów tego typu zanieczyszczeń stopniowo wzrasta.

Popioły lotne z kotłów pyłowych o wysokiej zawartości niespalonego węgla mogą mieć zastosowanie jako efektywny i tańszy materiał pochłaniający zanieczyszczenia w środowisku wodnym, rozszerzając tym samym zakres zastosowania popiołów lotnych.

Do tej pory popioły lotne stosowano m.in. w przemyśle cementowym oraz budownictwie drogowym.

Jako adsorbenty mogą być wykorzystane w usuwaniu związków arsenu ze ścieków i wód powierzchniowych [I. Polowczyk, A. Bastrzyk, W. Sawiński, T. Koźlecki, P. Rudnicki, Z. Sadowski, A. Sokołowski, Właściwości sorpcyjne popiołów ze spalania węgla, Inż. Ap. Chem. 2010, 49, 1, str. 93–94, Politechnika Wrocławska, Wrocław]; jako adsorbenty barwnych anionowych i kationowych ścieków, pochodzących z produkcji przemysłowych stosujących barwniki [U. Filipkowska W. Janczukowicz, J. Rodziewicz, R. Szmit, Adsorpcja barwników z roztworów wodnych na popiołach, PTNOŚ, Rocznik Ochrona Środowiska, t.13, 2011 r. str.1173–1184, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn].

Właściwości adsorpcyjne popiołów lotnych i możliwości ich zastosowania do oczyszczania między innymi ścieków przemysłowych znalazły potwierdzenie w wielu pracach badawczych. Popioły lotne mogą być z powodzeniem stosowane jako adsorbenty do usuwania jonów metali, barwników, fenoli i innych związków organicznych. Dotychczasowe publikacje potwierdzają również możliwość wykorzystania niespalonego węgla zawartego w popiele oraz uzyskania skutecznych materiałów adsorpcyjnych na bazie popiołów lotnych.

Zastosowanie popiołów lotnych jako adsorbentów produktów farmaceutycznych i ich metabolitów w środowisku wodnym, ma na celu ochronę środowiska przed bioaktywnymi zanieczyszczeniami, które z kolei mogą stanowić zagrożenie dla zdrowia i życia organizmów wodnych oraz człowieka.

Dynamicznie rozwijający się rynek farmaceutyczny, kosmetyczny oraz zwiększenie spożycia leków, przekłada się na wzrost zanieczyszczenia środowiska wodnego farmaceutykami i produktami ich częściowego rozkładu oraz związkami pochodzącymi z szerokiego stosowania środków pielęgnacji osobistej, środków czyszczących i dezynfekcyjnych. Prowadzone analizy wskazywały na nieskuteczność tradycyjnych technologii oczyszczania ścieków komunalnych w procesie usuwania farmaceutyków i ich metabolitów [C. Tixier, H.P. Singer, S. Oellers, S.R. Muller: Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters. *Environmental Science & Technology*, 2003, Vol. 37, no. 6, pp. 1061–1068; N.M. Vieno, H. Harkki, T. Tuhkanen, L. Kronberg, Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant. *Environmental Science & Technology*, 2007, Vol. 41, no. 14, pp. 5077–5084; B. Kasprzyk-Hordern, A. Dabrowska, N.Vieno, L. Kronberg, J.Nawrocki: Occurrence of acidic pharmaceuticals in the Warta River in Poland. *Chemia Analityczna*, 2008, Vol. 53, no. 2, pp. 289–303].

Badania prowadzone w Europie wykazały, że farmaceutyki i ich metabolity obecne są w ściekach surowych i oczyszczonych, w stężeniach od kilkunastu ng/dm^3 do kilkuset μg/dm^3 [publikacje: P.H. Roberts, K.V. Thomas: The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment. *Science of The Total Environment*, 2006, Vol. 356, no. 1–3, pp. 143–153; K.Stamatelatou, C.Frouda, M.Fountoulakis, P.Drillia, M.Kornaros, G.Lyberatos: Pharmaceuticals and health care products in wastewater effluents: the example of carbamazepine. *Water Science and Technology*: *Water Supply*, 2003, Vol. 3, no. 4, pp. 131–137; T.A. Ternes: Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research*, 1998, Vol. 32, no. 11, pp. 3245–3260].

Podstawowym źródłem energii elektrycznej i cieplnej w Polsce są kopalne paliwa stałe – węgiel kamienny i węgiel brunatny. Podczas procesu spalania węgla powstają uboczne produkty spalania. W samym 2011 r. zanotowano ponad 15,8 min t ubocznych produktów spalania węgla kamiennego, w tym ok. 11,5 min t popiołu lotnego.

Jedną z możliwości wykorzystania popiołów lotnych, jest ich zastosowanie jako tanich adsorbentów w ochronie środowiska. Możliwość zastosowania popiołów lotnych do usuwania pozostałości farmaceutyków z roztworów wodnych jest tematyką nową.

Znane jest opracowanie M.K. Swarcewicza, J. Sobczaka, W. Pazdziocha: Removal of carbamazepine from aqueous solution by adsorption on fly ash-amended soil. *Water Science and Technology*, 2013, Vol. 67, no. 6, pp. 1396–402, przedstawiające usuwanie karbamazepiny na glebie domieszkowanej popiołem lotnym.

Znane jest również z chińskiego opisu patentowego nr CN102423682 rozwiązanie dotyczące adsorbentu z domieszką popiołu lotnego do usuwania antybiotyków ze zbiorników wodnych.

Celem rozwiązania jest skuteczne usuwanie wybranych ksenobiotyków z roztworów wodnych poprzez adsorpcję na popiele lotnym.

Istotą rozwiązania według wynalazku jest zastosowanie popiołów lotnych jako adsorbentów ksenobiotyków z roztworów wodnych, pochodzących ze spalania węgla kamiennego z dodatkiem biomasy w kotłach energetycznych typu pyłowego, pobieranych z I strefy elektrofiltra, zawierających nie mniej niż 5% niespalonego węgla, zawierających nie mniej niż 56% wagowych o uziarnieniu powyżej 63 μm, zmieszanych z roztworem HCL o stężeniu nie mniejszym niż 1 M HCL, w ilości nie mniejszej niż 500 ml, inkubowanych następnie w temperaturze, korzystnie 105°C przez okres, korzystnie 24 godzin.

Rozwiązanie według wynalazku zostało bliżej określone w poniższym przykładzie wykonania.

P r z y k ł a d

W badaniach sorpcji zastosowano próbkę popiołów lotnych z udziałem niespalonego węgla i biomasy, dla zbadania wpływu zawartości węgla na skuteczność usuwania badanych związków.

Dominującymi składnikami popiołów ze spalania węgla kamiennego i popiołów ze współspalania węgla kamiennego i biomasy, jest kwarc, mulit oraz faza szklista. Do badań adsorpcji zastosowano popioły o zawartości 56% wagowych, o uziarnieniu powyżej 63 μm oraz o zawartości 4,9% niespalonego węgla z pierwszej strefy elektrofiltra, ze względu na największą zawartość niespalonego węgla.

Roztwory wodne popiołów wykazywały silnie alkaliczne pH = 11,7. Naważkę 50 g popiołu, zmieszano z roztworem HCl o stężeniu 1M w ilości 500 ml. Tak sporządzoną mieszaninę inkubowano w temperaturze 105°C przez okres doby. Następnie popiół został odfiltrowany na lejku Büchnera i dokładnie przemyty dużą ilością wody destylowanej. Zmodyfikowany popiół pozostawiono w suszarce na kolejną dobę w celu wysuszenia.

Mieszanina popiołowa-wodna uzyskana na bazie tak otrzymanego adsorbentu charakteryzowała się niższym pH rzędu 9.5 – 10,5, w stosunku do mieszaniny popiołowo-wodnej z popiołu niemodyfikowanego, która charakteryzowała się pH rzędu 11.3 – 12.0. Ograniczona była również o połowę wymywalność jonów Hg^{2+} dla adsorbentu modyfikowanego (0,035–0,125 μg/L) stosowanego w procesie sorpcji w stosunku do popiołów niemodyfikowanych (0,185–0,220 pg/L). Kwasowa modyfikacja popiołu co najmniej dziesięciokrotnie zmniejsza wymywalność kationów Na, K, Mg i Ca.

Kwasowa modyfikacja podniosła zawartość jonów chlorkowych i siarczanowych w stosunku do popiołu niemodyfikowanego, odpowiednio z wartości 0,048 do 0,779 mg/l (Cl^-) oraz z 1,7 mg/l do 40,1 mg/l (SO_4^{2-}).

Dla porównania w tabeli 1 przedstawiono wartości stałych Freundlicha uzyskane dla wyjściowego popiołu i tego samego popiołu modyfikowanego kwasowo.

T a b e l a 1

Badany związek	**K_F Popiół modyfikowany kwasowo**	**K_F Popiół niemodyfikowany**
17-α-etynyloestradiol	**101,0**	153,6
Ketoprofen	**161,5**	34,3
Karbamazepina	**131**	69,5
Estriol	**104,6**	47,0
Diklofenak	**239,3**	93,8
bisfenol A	**32,1**	31,6
Bezafibrat	**183,6**	47,9

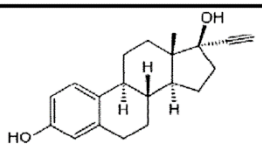
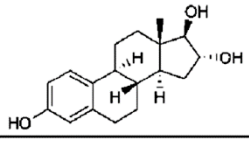
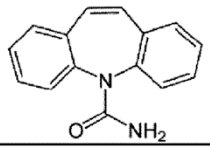
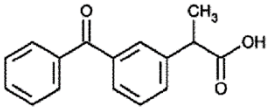
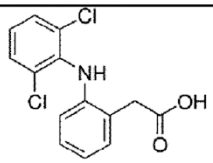
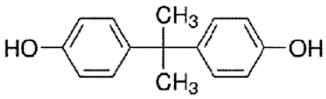
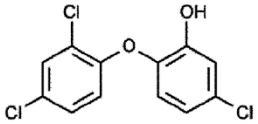
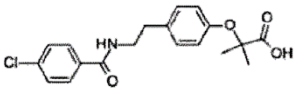
Do najlepiej sorbujących się na badanym popiele ksenobiotyków należą ketoprofen (K_F = 161,5), diklofenak (K_F = 293) i bezafibrat (K_F = 183).

Ekstrakcje do fazy stałej (SPE) przeprowadzono przy użyciu kolumn Oasis HLB. Kolumny do ekstrakcji przygotowano poprzez skondycjonowanie złoża kolejno: 3 cm^3 octanu etylu, 3 cm^3 metanolu i 3 cm^3 wody dejonizowanej o pH = 2. Następnie wprowadzono odmierzone, przefiltrowane roztwory na kolumny, w celu ekstrakcji analitów. Kolumienki suszono pod zmniejszonym ciśnieniem przez około 20 minut. Po wysuszeniu, anality eluowano 3 cm^3 octanu etylu. Zebrane ekstrakty odparowano do sucha w temperaturze 70°C w strumieniu argonu. Suchą pozostałość rozpuszczono odpowiednio w 100 μl roztworu wzorca wewnętrznego i w metanolu w przypadku próbek ślepych.

Badania adsorpcji popiołów przeprowadzono dla wybranych związków aktywnych biologicznych z grupy nowo pojawiających się zanieczyszczeń.

Charakterystykę związków użytych do badań przedstawiono w tabeli 2.

T a b e l a 2

Nazwa	Wzór strukturalny	Funkcja	Rozpuszczaln. w wodzie mg/L	pKa
17-α-etynyloestradiol EE2		Leki hormonalne	11	10,34
Estriol E3		Naturalny hormon	15	10,25
Karbamazepina CBZ		Lek psychotropowy	152	13,90
Ketoprofen KTP		NLPZ	21	3,88
Diklofenak DCF		NLPZ	33	4,18
Bisfenol A BPA		Przeciwutleniacz	120	9,6
Triklosan TCS		Środek bakteriobójczy	10	7,9
Bezafibrat BZF		Lek regulujący przemianę tłuszczów	1,55	3,97

Ketoprofen (KTP) i diklofenak (DCF) o działaniu przeciwzapalnym i przeciwbólowym; karbamazepinę (CBZ) jako antydepresant; bezafibrat (BZF) regulujący przemianę tłuszczów w organizmie; lek

hormonalny 17-α-etynyloestradiol (EE2), syntetyczny estrogen, będący składnikiem większości dwuskładnikowych środków antykoncepcyjnych; estriol (E3) należący do naturalnych hormonów; oraz powszechnie stosowane związki: bisfenolA (BPA), przeciwutleniacz w środkach spożywczych i kosmetycznych oraz triklosan A (TCS), środek przeciwgrzybiczy i bakteriobójczy.

Kwasowa modyfikacja popiołów poprawia właściwości sorpcyjne popiołów w stosunku do badanych ksenobiotyków.

W tabeli 3 zebrano parametry krzywych kalibracyjnych oraz stopień odzysku poszczególnych analitów w całej procedurze badawczej.

Tabela 3

Nazwa substancji	Wartość współczynnika regresji liniowej	LOD [μg cm^{-3}]	LOQ [μ cm^{-3}]	Odzysk %
Estriol	R^2 = 0,9924	0,144	0,437	82,2
Karbamazepina	R^2 = 0,9955	0,111	0,336	96,4
Bisfenol A	R^2 = 0,9895	0,170	0,515	102,6
Ketoprofen	R^2 = 0,9964	0,099	0,299	105,1
Bezafibrat	R^2 = 0,9955	0,107	0,323	102,9
17-α-etynyloestradiol	R^2 = 0,9957	0,109	0,330	92,6
Diklofenak	R^2 = 0,9966	0,096	0,292	84,8
Triclosan	R^2 = 0,9943	0,124	0,377	60,0

Zastrzeżenie patentowe

1. Zastosowanie popiołów lotnych jako adsorbentów ksenobiotyków z roztworów wodnych, pochodzących ze spalania węgla kamiennego z dodatkiem biomasy w kotłach energetycznych typu pyłowego, pobieranych z I strefy elektrofiltra, zawierających nie mniej niż 5% niespalonego węgla, zawierających nie mniej niż 56% wagowych o uziarnieniu powyżej 63 μm, zmieszanych z roztworem HCL o stężeniu nie mniejszym niż 1 M HCL, w ilości nie mniejszej niż 500 ml, inkubowanych następnie w temperaturze, korzystnie 105°C przez okres, korzystnie 24 godzin.