

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **211619**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **384870**

(51) Int.Cl.
C02F 1/44 (2006.01)
C02F 1/469 (2006.01)
C01B 35/10 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **07.04.2008**

(54) **Sposób usuwania związków boru, w szczególności kwasu borowego i oksoboranów z wody i ścieków z równoczesnym otrzymywaniem kwasu borowego lub jego soli w postaci stałej lub roztworu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

12.10.2009 BUP 21/09

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

29.06.2012 WUP 06/12

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

PIOTR DYDO, Dąbrowa Górnicza, PL
MARIAN TUREK, Gliwice, PL
BARBARA BANDURA-ZALSKA,
Piekary Śląskie, PL

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Urszula Ziółkowska

PL 211619 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania związków boru, w szczególności kwasu borowego i oksoboranów z wody i ścieków z równoczesnym otrzymaniem kwasu borowego lub jego soli w postaci stałej lub roztworu w układzie elektrodializa - odwrócona osmoza z recyrkulacją retentatu.

Ponieważ rozpuszczalne związki boru, takie jak kwas borowy i jego sole, obecne w wodzie i ściekach, oddziałują toksycznie na organizmy żywe, ich stężenie w wodach różnego rodzaju jest limitowane przez przepisy krajowe i międzynarodowe. W przypadku przekroczenia tych limitów związki boru muszą być usuwane zarówno z wody do celów spożywczych jak i ze ścieków.

Znanych jest wiele sposobów usuwania związków boru z wód i ścieków: wymiana jonowa, adsorpcja, współstrącenie z metalami wybranych wodorotlenków, czy metody separacji membranowej. Najbardziej skuteczną w usuwaniu związków boru jest metoda wymiany jonowej, jednakże ze względu na duży koszt selektywnego wymiennicza jonowego i konieczność jego regeneracji, metoda ta jest droga i powinna być stosowana jedynie do usuwania niewielkich ilości związków boru z wód i ścieków.

W klasycznych metodach odsalania membranowego związki boru usuwane są w niewystarczającym stopniu. W przypadku odwróconej osmozy (RO) wody morskiej 40-80% tych związków ulega usunięciu przy stężeniu w roztworze zasilającym 4,7 - 5,5 mg/dm³ (w przeliczeniu na pierwiastek B), co odpowiada stężeniu boru w permeacie 0,9 - 3,3 mg B/dm³. Uważa się, że niewystarczające usunięcie związków boru metodą RO jest spowodowane obecnością niezjonizowanego kwasu borowego w zakresie pH stosowanym w klasycznych systemach odwróconej osmozy, czyli w warunkach pH < 9. Dominujący, w tych warunkach, kwas borowy (H₃BO₃), jest związkiem niejonowym, jednakże polarnym, więc rozpuszcza się w membranach RO w sposób podobny do cząsteczek wody, tzn. z utworzeniem wiązań wodorowych z materiałem membrany, a szybkości jego dyfuzji są porównywalne z szybkością dyfuzji wody.

Proponowanych jest wiele sposobów uniknięcia powyżej opisanych ograniczeń w efektywności usuwania związków boru metodą odwróconej osmozy, między innymi wielostopniowa odwrócona osmoza, zwiększenie stopnia jonizacji kwasu borowego na przykład przez podwyższenie pH roztworu odsalanego, dodatkowe oczyszczanie permeatu RO metodą selektywnej adsorpcji, czy połączenie kilku z tych metod.

Spośród powyższych metod szczególne znaczenie ma metoda pozwalająca na zwiększenie stopnia jonizacji kwasu borowego przez podwyższenie pH. Kwas borowy jest słabym kwasem (pK_a = 9,25). W warunkach wysokiego pH roztworu ulega on dysocjacji z utworzeniem oksoboranu lub jego oligomerów, szczególnie przy dużych stężeniach i dużych wartościach pH. Wytworzony oksoboran i jego pochodne są silnie zjonizowane i ze względu na silne odpychanie elektrostatyczne oraz słabo polarny charakter membrany nie rozpuszczają się w niej tak dobrze jak H₃BO₃, są więc zatrzymywane w systemach odwróconej osmozy w dużo większym stopniu. Prowadzenie odwróconej osmozy w warunkach wysokiego pH roztworu jest jednakże w większości przypadków ograniczone obecnością w tym roztworze jonów tworzących trudno rozpuszczalne zasadowe osady, z reguły są to jony wapnia i magnezu. Ponieważ osady te wytrącając się w trakcie procesu mogą zablokować powierzchnie membran, wartość pH roztworów jest limitowana i nie przekracza 9,6, a z reguły jest mniejsza niż pH=8. W tych warunkach stopień retencji związków boru nie przekracza 80%.

Powyższego ograniczenia można uniknąć przez elektrodialityczne (ED) usunięcie jonów wapnia i magnezu przez odsalanie jak w zgłoszeniu patentowym Nr P-377098, w którym woda (ścieki) po zakwaszeniu do pH ok. 6, odsalane są, w warunkach małej gęstości prądowej, czyli małej szybkości odsalania. Znaczne zwiększenie gęstości prądu (intensywności odsalania) powoduje tutaj zmniejszenie kwasowości warstwy przymembranowej na drodze ubożenia diluatu w jony wodorowe (hydroniowe), a tym samym wzrost stężenia oksoboranu w diluacie i jego transfer przez membranę, co z kolei znacznie zwiększa zawartość związków boru w koncentracie i ogranicza możliwości jego utylizacji. Tak otrzymany diluat, odsolony w ograniczonym stopniu, po zalkalizowaniu do pH = 10, poddawany jest zatężaniu metodą odwróconej osmozy w kosztownym i mało efektywnym ekonomicznie wielostopniowym systemie odwróconej osmozy. Otrzymany retentat o dużym stężeniu związków boru musi być poddawany dalszej utylizacji.

Znany jest również sposób usuwania związków boru metodą odwróconej osmozy z roztworów o pH mniejszym bądź równym pH=9,6 przez związanie kwasu borowego w jonowy kompleks w reakcji z polihydroksalkoholami, np. mannitolem czy gliceryną. Otrzymany w ten sposób permeat może spełniać odpowiednie regulacje co do zawartości związków boru, jednakże sposób ten wymaga za-

stosowania dużego, ponad 5-krotnego molowego stosunku odczynnika kompleksującego do boru, co praktycznie uniemożliwia duży stopień zateżenia związków boru w retentacie, bądź to ze względu na ograniczoną rozpuszczalność polihydroksoalkoholi lub ze względu na dużą lepkość produktu zateżania. Zastosowanie tego sposobu jest także ograniczone niebezpieczeństwem wytrącania zasadowych związków wapnia i magnezu z alkalicznego roztworu oraz konkurencyjnym wiązaniem kationów wielowartościowych przez zastosowany polihydroksyalkohol.

W sposobie według wynalazku usuwanie związków boru, w szczególności kwasu borowego i oksoboranów z wody i ścieków z równoczesnym otrzymaniem kwasu borowego lub jego soli w postaci stałej lub roztworu odbywa się w układzie elektrodializa - odwrócona osmoza. W pierwszym stopniu woda lub ścieki po wstępnym zakwaszeniu do wartości pH mniejszej niż pH = 5, korzystnie pH = 3, poddawane są odsoleniu metodą elektrodializy (ED). Nieoczekiwanym skutkiem odsalania w tych warunkach, w stosunku do rozwiązania, w którym odsalanie prowadzi się przy pH = 6, jest znaczne zmniejszenie zawartości kwasu borowego czy oksoboranów w koncentracie (np. poniżej 1 mg/dm³ w przeliczeniu na pierwiastek B, odpowiadające wymogom stawianym ściekom odprowadzanym do środowiska) przy równoczesnej dużej szybkości odsalania, a więc małych kosztach inwestycyjnych tego etapu. Taki sposób odsalania ma przede wszystkim na celu usunięcie jonów tworzących trudno rozpuszczalne zasadowe związki, mogące zablokować membrany RO w następnym etapie sposobu.

Diluat z procesu ED zawiera więcej niż 90% początkowej ilości związków boru w formie kwasu borowego i substancje zdolne wiązać kwas borowy w jony kompleksowe, np. glicerol, mannitol, sorbitol, ksylitol, kwas glukonowy, N-metyloglukaminę lub ich mieszaninę, w stosunku molowym czynnik kompleksujący: B większym od 1:1, korzystnie 2:1. Diluat ten jest następnie alkalizowany dodatkiem mocnej zasady, np. NaOH czy KOH do wartości pH równej lub większej niż pH = 9,7, korzystnie pH = 10, i poddawany zateżaniu, zależnie od rodzaju membrany i warunków procesu, w jednostopniowym lub wielostopniowym systemie odwróconej osmozy (RO) tak, że stężenie związków boru w retentacie po procesie RO przekracza 8 g/dm³ w przeliczeniu na pierwiastek B. Nieoczekiwanym skutkiem powyższego rozwiązania jest znaczne zmniejszenie stosunku molowego czynnika wiążącego bor do związku boru, np. mannitolu z 5-krotnego nadmiaru przy pH = 9,6 do np. 2-krotnego przy pH=10, wymaganego do utrzymania wysokiego stopnia zatrzymania (powyżej 98%) związków boru w retentacie RO. Ponieważ zmniejszenie stosunku molowego czynnika kompleksujący do związku boru oznacza także zmniejszenie stężenia tego czynnika w koncentracie (retentacie) odwróconej osmozy, możliwe jest znaczne zateżenie utworzonych związków boru do wartości przekraczającej 8 g/dm³ w przeliczeniu na pierwiastek B, co umożliwi wytrącenie stałego kwasu borowego lub jego soli w następnym etapie sposobu. Z kolei zwiększenie efektywności usuwania związków boru ogranicza znacznie wymaganą powierzchnię membran i liczbę stopni procesu RO, co pozwoli na ograniczenie kosztów inwestycyjnych tego etapu.

Z retentatu (koncentratu) RO otrzymanego jak wyżej wydziela się, przez zakwaszenie roztworu do wartości pH mniejszej niż pH = 7, korzystnie pH = 2, mocnym kwasem (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, HNO₃), roztworem kwasu, mieszaniną kwasów lub mieszaniną roztworów kwasów, kwas borowy lub jego sól w postaci stałej. Po oddzieleniu osadu otrzymuje się stały kwas borowy, jego sól lub ich roztwory oraz permeat z odwróconej osmozy oraz koncentrat z elektrodialitycznego odsalania, spełniające wymogi stawiane wodom lub ściekom odprowadzanym do środowiska. Roztwór (ługu) macierzysty, zawierający rozpuszczony kwas borowy, czynniki kompleksujące oraz sole powstające w wyniku neutralizacji, łączony jest z oczyszczaną wodą lub ściekiem i zawracany do węzła elektrodialitycznego odsalania. Zakwaszenie roztworu macierzystego umożliwia rozkład kompleksowego związku boru i wydzielenie kwasu borowego lub jego soli. Połączenie roztworu (ługu) macierzystego z oczyszczaną wodą lub ściekiem umożliwia odzyskanie (regenerację) czynnika wiążącego (kompleksującego) związku boru i ogranicza zużycie reagentów.

Sposób według wynalazku objaśnia rysunek, który przedstawia schemat technologii usuwania związków boru ze ścieków.

Ściek zawierający kwas borowy i sole jonowe łączony jest z ługami po krystalizacji kwasu borowego, a pH połączonych roztworów jest korygowane dodatkiem stężonego roztworu HCl do wartości pH = 3. Tak otrzymany roztwór poddawany jest elektrodialitycznemu odsoleniu w elektrodializerze 1. Roztwór odsolony (diluat) zawierający większość kwasu borowego oraz polihydroksyalkohol jest następnie alkalizowany, stężonym roztworem NaOH, do wartości pH = 10 i zateżany metodą odwróconej osmozy w aparacie systemu odwróconej osmozy 2. Otrzymany permeat charakteryzuje się znikomym zasoleniem i niską zawartością związków boru (< 1 mg/dm³ w przeliczeniu na pierwiastek B lub < 6 mg/dm³ w przeli-

czeniu na kwas borowy). Retentat zaś jest zakwaszany dodatkiem stężonego roztworu HCl do wartości $\text{pH} = 2$, a wydzielony kwas borowy jest oddzielany z użyciem prasy filtracyjnej 3. Roztwór macierzysty jest łączony ze ściekiem co umożliwia regenerację polihydroksyalkoholu. Koncentrat ED zawiera więcej niż 90% substancji jonowych obecnych w oczyszczanym ścieku przy znikomej zawartości związków boru ($< 1 \text{ mg/dm}^3$ w przeliczeniu na pierwiastek B).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób usuwania związków boru, w szczególności kwasu borowego i oksoboranów z wody i ścieków z równoczesnym otrzymywaniem kwasu borowego lub jego soli w postaci stałej lub roztworu, **znamienny tym**, że wodę lub ściek poddaje się wstępnie elektrodialitycznemu odsalaniu metodą elektrodializy (ED); następnie zatęży metodą odwróconej osmozy (RO), z której koncentratu wytrąca się kwas borowy lub jego sól w postaci stałej, a ług macierzysty łączy się z oczyszczaną wodą lub ściekiem, przy czym kwasowość roztworu odsalanego metodą ED reguluje się dodatkiem mocnego kwasu, a otrzymany roztwór odsolony z metody ED alkalizuje się, a następnie zatęży metodą RO.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kwasowość roztworu odsalanego koryguje się do wartości poniżej $\text{pH} = 5$, korzystnie $\text{pH} = 3$.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zatężaniu metodą RO poddaje się roztwór o pH większym bądź równym $\text{pH}=9,7$, korzystnie $\text{pH}=10$, i zawierający jedną z następujących substancji: glicerol, sorbitol, mannitol, ksylitol, kwas glukonowy, N-metyloglukaminę lub ich mieszaninę, w stosunku molowym czynnik kompleksujący: bor większym od 1:1, korzystnie 2:1, a stężenie związków boru w produkcie odwróconej osmozyretentacie przekracza 8 g/dm^3 w przeliczeniu na pierwiastek B.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że z retentatu odwróconej osmozy (RO) wydziela się osad zawierający kwas borowy lub jego sól, przy czym wydzielenie następuje przez zakwaszenie dodatkiem mocnego kwasu: HCl, H_2SO_4 , H_3PO_4 lub HNO_3 , roztworu kwasu, mieszaniną kwasów lub mieszaniną roztworów kwasów do wartości pH roztworu macierzystego mniejszej niż $\text{pH} = 7$, korzystnie $\text{pH} = 2$.

Rysunek

