

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 901873 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **901873**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C02F 1/58

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **12.04.1990**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **12.04.1990**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **15.10.1990**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

14.04.1989 GB 8908435

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Albright & Wilson UK Limited, 210-222 Hagley Road West, Oldbury, Warley, West Midlands B68 0NN, ISO-BRITANNIA, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Cooper, Kenneth Graham, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

2 • Talbot, Robert Eric, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

3 • Davis, Keith Philip, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

4 • Saunders, Mark Andrew, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Fosfoniumbiosidien deaktivointi

Deaktivering av fosfoniumbiocider

Fosfoniumbiosidien deaktivointi

Tämä keksintö koskee tiettyjen, vedenkäsittelyssä käytettävien biomyrkkyjen deaktivoimista.

5 GB-patentissamme 2145708 olemme esittäneet tiettyjen hydroksialkyylifosfiinien ja fosfoniumsuolojen käyttöä biosidisinä aineina bakteereja, leviä, sieniä ja muita alempia organismeja vastaan. Näitä yhdisteitä voidaan käyttää jäähdytyksessä ja muissa vettä sisältävissä systeemeissä pidempiä aikoja ja ne voivat ehkäistä elävien organismien muodostumista, mikä muutoin alentaisi näiden systeemien tehokkuutta. Kuten EP-julkaisussa 0293152 esitettiin näitä yhdisteitä voidaan käyttää myös edellä mainittuihin tarkoituksiin ekologisesti herkissä systeemeissä, jotka sisältävät korkeampia elämänmuotoja kuten kaloja aiheuttamatta niille mitään haittoja. Yhdisteiden etuna on, että niillä kohdeorganismi kuolee nopeasti mutta ylemmille organismeille kuten kaloille niiden myrkyllisyys on melko alhainen.

20 Kuitenkin sellaisissa systeemeissä, joissa käsitelty vesi poistetaan jätevetenä olisi edullista deaktivoida nämä biomyrkyt ennen poistoa. Tiedetään, että tietyt hydroksialkyylifosfiinit ja fosfoniumsuolat reagoivat liuenneen hapen kanssa ja deaktivoituvat sen johdosta happamassa vedessä. Tämä ominaisuus ei ole suoraan sovellettavissa vesisysteemeihin kuten jäähdytyssysteemiin, joissa pH on usein korkeampi esim. 7 - 10. Tällä pH-alueella biomyrkkyjen oksidatiivista hajoamista ei tapahdu. On mahdollista happamoittaa jätevesi ennen poistoa ja sallia hapetumisen tapahtua, mutta myöhempi pH-säätö neutraaliksi on tarpeen ennen poistoa. Menetelmä olisi työläs, vaatisi jatkuvaa tiukkaa valvontaa ja maksaisi happo- ja alkalikulutuksena. Lisäksi lienneen kiintoaineen määrä poistovedessä nousisi.

Esillä oleva keksintö koskee menetelmää sellaisen liuoksen deaktivoimiseksi, joka koostuu seuraavien kaavojen mukaisesta organofosforibiomyrkystä

5 $(R^1R^2R^3R^4P+)yX$

tai

$$R^1R^2R^3P$$

jossa R^1 , R^2 , R^3 ja R^4 ovat kukin riippumattomasti C_{1-24} hydr-
10 oksialkyyli-, alkyyli- tai alkenyyli-ryhmä edellyttäen
että ainakin yksi on hydroksialkyyli-ryhmä, ja X on anioni,
jonka valenssi on y, sekä liuenneesta hapesta, jossa mene-
telmässä ne saatetaan kosketuksiin katalyyttisen määrän
kanssa aktiivihieiltä. Aktiivihieili on edullisesti jauheena
15 tai rakeina, tyypillisesti >80 % on kooltaan alle 200 US
mesh (0,075 mm). Termi "aktiivihieili" kattaa tavallisesti
hielet, joiden ominaispinta-ala on 300 - 2500 m²/g, tyy-
pillisesti 500 - 1500 m²/g.

20 Biomyrkyt, joihin tätä keksintöä sovelletaan, eivät edullisesti sisällä enempää kuin yhden alkyyli- tai alkenyyli-ryhmän (ts. sisältävät edullisesti vähintään 2 tai 3 hydroksialkyyli-ryhmää).

Hydroksialkyyli-ryhmät ovat edullisesti 1-hydroksialkyyli- ja edullisimmin hydroksimetyyli-ryhmiä.

25 Jos mikään ryhmistä R^1 , R^2 , R^3 ja R^4 edellisissä
kaavoissa ei ole hydroksialkyyli, ne ovat edullisesti
 C_{1-3} -alkyylejä tai alkenyylejä (esim. metyyli, etyyli tai
allyyli). Erityisen edullisia ovat tetrakis(hydroksimetyy-
li)fosfonium-, metyyli-
30 etyyli-
trikis(hydroksimetyyli) fosfonium- ja allyylitris(hyd-
roksimetyyli)fosfoniumsuolat. Tämän tyyppisiä yhdisteitä
on esitetty julkaisuissa EP-0139404 ja EP-066544.

Biomyrkyn deaktivoinnin lisäksi menetelmä koskee mekanismia vesisysteemien happisisällön vähentämiseksi ja sitä voidaan käyttää myös anaerobiliuoksissa, millä on

huomattava sovellutus siinä, että se vähentää liuoksen korroosiovaikutusta. Se koskee myös mekanismia näiden systeemien hajun vähentämiseksi.

5 Anioni X voi olla yksiarvoinen anioni kuten esimerkiksi kloridi tai bromidi tai orgaaninen karboksylaatti, esim. alkaanikarboksylaatti, jossa edullisesti on 2 - 5 hiiliatomia kuten asetaatti, bisulfiitti, bisulfaatti, orgaaninen sulfonaatti kuten esimerkiksi metaanisulfonaatti tai bentseeni-, tolueeni- tai ksyleenisulfonaatti tai
10 divetyfosfaatti; kaksiarvoinen anioni kuten sulfaatti, sulfiitti, monovetyfosfaatti, fosfonaatti tai orgaaninen dikarboksylaatti; kolmiarvoinen anioni kuten fosfaatti tai orgaaninen 3-karboksyyliryhmää sisältävä karboksylaatti kuten sitraatti; tai moniarvoinen anioni kuten polyakrylaatti tai polymaleaatti.
15

Tyypilliset katalyyttiset tai hajuapoistavat määrät aktiivihiiltä ovat sellaisia, että painosuhteeksi hiili:THP saadaan 200:1 - 1:500, edullisemmin 20:1 - 1:50.

Katalyytit voivat lisäksi sisältää kokatalyyttiä, promootoreita tai lisäaineita, jotka on suunniteltu sopiviksi tähän tai muihin menetelmiin. Lisäaineita kuten ki-
20 ven- tai korroosion estäjiä, paakkuuntumisaineita, dispergointiaineita, vaahtoamisenestoaineita, happihuuhteluaineita, biomyrkkijä, demulgoijia, käänteisdemulgoijia tai
25 voiteluaineita voidaan myös lisätä fosofribiomyrkyyn sisältävään liuokseen. Kussakin tapauksessa lisätty aine voi olla luonteeltaan kiinteä aine, neste tai kaasu ja se voidaan lisätä jaksoittain tai jatkuvasti.

Menetelmä voidaan suorittaa panos- tai jatkuvana
30 menetelmänä kontaktiajan ollessa 20 minuutista 30 tuntiin, erikoisesti 40 - 200 minuuttia. Panosmenetelmään kuuluu yksinkertainen katalyytin lisääminen liuokseen ja sen erottaminen esimerkiksi suodattamalla sen jälkeen, kun deaktivoituminen on tapahtunut. Jatkuvaan menetelmään voi

kuulua liuoksen läpivienti katalyytin sisältävästä patjasta.

Katalyytti tai katalyyttiseos voi vaatia uudelleenaktivoinnin tai korvauksen. Uudelleenaktivointimenetelmä, joka voi olla luonteeltaan kemiallinen tai fysikaalinen (esimerkiksi höyrystys), voidaan suorittaa paikan päällä tai käytetyn katalyytin toimintaympäristöstään poiston jälkeen, ja siihen voi kuulua myös lisäaineiden korvaus jne. Tämä uudelleenaktivointi voi olla jaksottaista tai jatkuvaa ja siihen voi vaihtoehtoisesti tai lisänä kuulua edellä mainittuja fosforiyhdisteitä sisältävän faasin käsittely.

Uudelleenaktivointiin voi sisältyä myös katalyytin ja/tai edellä mainitun fosforiyhdisteen sisältävän faasin fysikaalinen tai mekaaninen käsittely, ja se voi olla jatkuva tai jaksottainen käyttäen esimerkiksi pyörivää hajotussylinteriä.

Edellä mainituilla biomyrkkyluoksilla on luonteenomaisesti fosfiinimainen haju. Katalyyttilisäys tällaiseen liuokseen vähentää tätä hajua jopa silloin kun liuennutta happia tai muuta sopivaa hapetusainetta ei ole läsnä. Lisäksi menetelmä tarjoamekanismin edellä mainittujen biomyrkkyluosten hajunpoistoon parantaen siten biomyrkkysten käytettävyyttä ja edelleen helpottaen käsitellyn veden poistoa ympäristöön.

Keksintö koskee katalyyttistä menetelmää liuoksessa olevien organofosforibiomyrkkysten hajotusta, mikä parantaa niitä sisältävien jätevesien ympäristöominaisuuksia. Sillä on myös se etu, että se vähentää näiden liuosten hajua ja sitä voidaan käyttää aerobisissa ja anaerobisissa systeemeissä. Sitä voidaan soveltaa teollisissa prosesseissa yleensä, mutta erikoisesti paperiteollisuudessa, malminjalostuksessa, maali- ja väriteollisuudessa, puuteollisuudessa, sähköteollisuudessa, kaivoksissa, louhoksilla, jäähdytysysteemeissä, öljyntuotannossa, -uutossa,

-jalostuksessa ja -tutkimuksessa, metallin viimeistelyssä ja muissa vettä sisältävissä prosesseissa.

Keksintöä kuvataan seuraavien esimerkkien avulla:

Esimerkki 1

5 Litraan deoksygenoitua tetrakishydroksimetyylifosfoniumsulfaatti (THPS) -vesiliuosta ($\text{pH} = 8,5 \pm 0,1$) lisättiin 1000 ppm aktiivihiiltä. Liuos eristettiin ympäristöltä ja analyysit, jotka otettiin seuraavien 3 $\frac{1}{2}$ tunnin aikana, osoittivat ainoastaan vähäistä THPS-pitoisuuden alenemista oletettavasti hiileen absorboitumisen vuoksi.

10 3 $\frac{1}{2}$ tunnin jälkeen liuos ilmastettiin ja THPS-pitoisuuden huomattiin pienenevän nopeasti jodiliuostitrauksella määritettynä. 20 tunnin jälkeen titraus osoitti, että kaikki THPS oli hajonnut koevirheiden puitteissa. Tulokset tästä

15 kokeesta on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1

	<u>Aika/min</u>	<u>THPS-pitoisuus/ppm</u>
	0	473,7
20	30	441,2
	60	415,5
	120	400,6
	150	400,6
	180	403,3
25	210	403,3
	<u>Ilmastettu liuos</u>	
	240	343,8
	270	273,4
	300	211,2
30	330	159,7
	1330	0

Esimerkki 2

35 Samanlainen koe suoritettiin käyttäen ensimmäisestä kokeesta suodattamalla talteenotettua hiiltä. Tulokset

olivat hyvin samankaltaiset, mikä osoitti, että hiilen aktiivisuus ei vähentynyt lyhyessä ajassa. Tulokset on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2

5	<u>Aika/min</u>	<u>THPS-pitoisuus/ppm</u>
	0	468
	30	415
	60	400
	90	397,9
10	120	392,5
	150	392,5
	240	392,5
	<u>Ilmastettu liuos</u>	
	270	286,9
15	300	227,4
	330	159,7

Esimerkit 3 - 11

Edettiin kuten esimerkissä 1 paitsi, että ilmastus aloitettiin nollahetkellä ja liuos pidettiin koko ajan pH:ssa 8,5, jolloin saatiin seuraavat tulokset.

Esimerkki 3

Thomas Ness Grade CC1236A (rae)

25	<u>Aika/min</u>	<u>THPS/ppm</u>
	0	492,5
	30	487,1
	69	381,5
	90	368,0
30	120	354,5
	150	330,1
	180	313,9
	210	289,5

Esimerkki 4Norit A20 (jauhe)

	<u>Aika/min</u>	<u>THPS/ppm</u>
	0	468,1
5	35	40,6
	65	18,9
	100	2,7
	150	0

10 Esimerkki 5Norit A2401 (rae)

	<u>Aika/min</u>	<u>THPS/ppm</u>
	0	457,3
	15	389,7
15	30	351,8
	45	297,7
	60	262,5
	90	200,2
	120	97,4
20	150	62,2
	180	46,0
	210	27,1

Esimerkki 625 Norit NC17483 (rae)

	<u>Aika/min</u>	<u>THPS/ppm</u>
	0	460,0
	30	278,7
	60	167,8
30	90	73,1
	150	13,5
	180	2,7

Esimerkki 7Sutcliffe Speakman 205CP (jauhe)(ominaispinta-ala 900 - 100 m²/g)

	<u>Aika/min</u>	<u>THPS/ppm</u>
5	0	465,4
	15	186,7
	30	100,1
	60	35,2
	120	0

10

Esimerkki 8Sutcliffe Speakman 207C (rae)(ominaispinta-ala 1100 -1200 m²/g)

	<u>Aika/min</u>	<u>THPS/ppm</u>
15	0	457,3
	30	397,8
	60	354,5
	90	308,5
	120	267,9
20	180	227,3
	210	205,7

Esimerkki 9Sutcliffe Speakman 207A (rae)25 (ominaispinta-ala 1000 -1150 m²/g)

	<u>Aika/min</u>	<u>THPS/ppm</u>
25	0	462,7
	30	373,4
	60	305,8
	90	257,1
	120	192,1
30	180	100,1
	210	73,1

Esimerkki 10Sutcliffe Speakman 207CP (jauhe)(ominaispinta-ala 1100 -1200 m²/g)

	<u>Aika/min</u>	<u>THPS/ppm</u>
5	0	473,6
	35	40,6
	45	2,7
	60	0

10 Esimerkki 11Chemviron SC11 (rae)

	<u>Aika/min</u>	<u>THPS/ppm</u>
15	0	457,3
	30	405,9
	60	349,1
	95	305,8
	130	265,2
	150	251,7
20	185	200,2
	210	173,2

Liuosanalyysi kunkin kokeen lopussa osoitti, että mistään katalyytistä ei ollut jäänyt jäljelle enempää kuin 20 % alkuperäisestä fosforista.

25 Kussakin tapauksessa todettiin liuoksen merkittävä hajun vähentyminen eri hiiliä lisättäessä.

Esimerkit 12 - 15

Edettiin kuten esimerkissä 3, jolloin saatiin seuraavat tulokset:

30

Esimerkki 12Norit C gran

	<u>Aika/min</u>	<u>THPS/ppm</u>
	0	465,4
5	30	251,6
	60	89,3
	95	21,6
	120	0

10 Esimerkki 13Norit Pk 0,25-1 (rae)

	<u>Aika/min</u>	<u>THPS/ppm</u>
	0	451,9
	60	186,7
15	90	105,5
	120	5,4

Esimerkki 14Norit Florit (rae)20 (ominaispinta-ala noin 700 m²/g)

	<u>Aika/min</u>	<u>THPS/ppm</u>
	0	458,7
	30	165,1
	60	48,7
25	90	8,12

Esimerkki 15Sutcliffe Speakman 205C (rae)(ominaispinta-ala 900 - 1000 m²/g)

	<u>Aika/min</u>	<u>THPS/ppm</u>
30	0	449,2
	30	378,8
	60	320,7
	90	273,3
35	120	253,4
	150	193,5

Analyysit osoittivat, että katalyyttiabsorptiot olivat alle 16,5 %.

5 Hajun väheneminen todettiin taaskin jokaisessa kokeessa.

Vertailuesimerkki

10 Sokeakokeet, jotka suoritettiin samoin kuin esimerkissä 3 mutta ilman katalyyttilisäystä tai käyttäen Siporax -sintrattuja lasirenkaita, eivät osoittaneet merkittäviä THPS-vähenemiä 210 ja vastaavasti 90 minuutin kuluttua. Lisäksi sintrattu lasi ei absorboinut mitattavia määriä THPS:ta.

Esimerkki 16

15 Valmistettiin liuokset deionisoidusta vedestä seuraavasti:-

(a) Natriumbikarbonaattia liuotettiin liuospitoisuuteen 15 000 ppm. 75-% THPS-liuos lisättiin tähän liuokseen, jolloin pitoisuudeksi saatiin 5000 ppm.

20 (b) Valmistettiin liuos kuten kohdassa (a) ja lisättiin aktiivihieiltä (Sutcliffe Speakman 207CP) suspensiopitoisuuteen 1000 ppm.

Kummankin liuoksen alku-pH oli 7,2 ja jodititraus osoitti, että aktiivinen THPS-pitoisuus kummalekin liuokselle oli 3750 ppm.

25 Kumpaakin liuosta sekoitettiin niiden ollessa kosketuksissa ilman kanssa 24 tuntia. Tämän jälkeen liuokset analysoitiin, jolloin saatiin seuraavat tulokset:

	<u>Liuos</u>	<u>pH</u>	<u>THPS (ppm)</u>
30	(a)	7,3	3750
	(b)	9,3	nolla

35 Bakterikokeet suoritettiin jäädytysvesinäytteelle, johon oli tartutettu bakteeria pitoisuudella $1,0 \times 10^4$ millilitraa kohti.

Tartutetusta vedestä otettiin kolme 50 ml näytettä. Ensimmäistä näytettä käytettiin vertailuun. Toiseen näytteeseen lisättiin 0,50 ml liuosta (a). Kolmanteen näytteeseen lisättiin 0,50 ml liuosta (b).

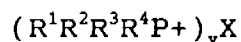
- 5 Kaikkia liuoksia viljeltiin 30 °C:ssa 17 tuntia ja bakteerikanta määritettiin sitten. Tulokset olivat seuraavat:

	<u>Liuos</u>	<u>Bakteereita/ml</u>
10	sokea	$6,0 \times 10^4$
	(a):lla käsitelty	$5,0 \times 10^2$
	(b):llä käsitelty	$1,0 \times 10^4$

- 15 Liuos (a) säilytti tehokkuutensa bakteerimyrkkynä kun taas liuos (b) menetti oleellisesti kaiken aktiivisuutensa.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä liuoksen deaktivoimiseksi, t u n -
 5 n e t t u siitä, että liuos koostuu seuraavien kaavojen mukaisesta organofosforibiomyrkystä



tai



jossa R^1 , R^2 , R^3 ja R^4 ovat kukin riippumattomasti C_{1-24} hydroksialkyyli-, alkyyli- tai alkenyyli-ryhmä, edellyttäen, että ainakin yksi on hydroksialkyyli-ryhmä, ja X on anioni,
 15 jonka valenssi on y, sekä liuenneesta hapesta, t u n - n e t t u siitä, että ne saatetaan kosketuksiin katalyyttisen määrän kanssa aktiivihiiltä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä,
 t u n n e t t u siitä, että aktiivihiili on jauheena tai
 20 rakeina.

3. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se suoritetaan pH:ssa 7 - 10.

4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen
 25 menetelmä, t u n n e t t u siitä, että biomyrkkymolekyyli ei sisällä enempää kuin yhden alkyyli- tai alkenyyli-ryhmän.

5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kukin hydroksialkyyli-ryhmä on 1-hydroksialkyyli-ryhmä.
 30

6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kukin hydroksialkyyli-ryhmä on hydroksimetyyli-ryhmä.

27

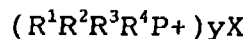
7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kukin alkyyli- tai alkenyyyliryhmä sisältää 1 - 3 hiiliatomia.

5 8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kukin alkyyli- tai alkenyyyliryhmä on metyyli, etyyli tai allyyli.

9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että biomyrkky on tet-
 10 rakis(hydroksimetyyli)fosfonium-, metyyli-
 tris(hydroksime-
 tyyli)fosfonium-, etyyli-
 tris(hydroksimetyyli)fosfonium-
 tai allyyli-
 tris(hydroksimetyyli)fosfoniumsuola.

10. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että siihen kuuluu li-
 sävaiheena käytetyn katalyytin uudelleenaktivointi.

15 11. Menetelmä hajun poistamiseksi liuoksesta,
 t u n n e t t u siitä, että liuos koostuu seuraavien kaa-
 vojen mukaisesta organofosforibiomyrkystä



20 tai



25 jossa R^1 , R^2 , R^3 ja R^4 ovat kukin riippumattomasti C_{1-24} hydr-
 oksialkyyli-, alkyyli- tai alkenyyyliryhmä edellyttäen,
 että ainakin yksi on hydroksialkyyliryhmä, ja X on anioni,
 jonka valenssi on y, sekä liuenneesta hapesta, jossa mene-
 telmässä ne saatetaan kosketuksiin katalyyttisen määrän
 kanssa aktiivihiiltä.