



**ELJÁRÁS SZERVES VEGYÜLETEKKEL SZENNYEZETT HULLADÉKANYAG
IMMOBILIZÁLÁSÁRA**

Pelt & Hooykaas B.V., Rotterdam, Hollandia

A bejelentés napja: 1993. 09. 27.

Elsőbbsége: 1992. 09. 28. (9201674), Hollandia

Kivonat

A találmány hulladékanyagokban levő szerves szennyezések immobilizálási eljárására vonatkozik. Az eljárás előnyösen szerves klórvegyületet és szerves foszforvegyületet tartalmazó olyan peszticidek kezelésére vonatkozik, amelyeket nehéz elbontani és amelyeket olyan hulladékanyag tartalmaz, amelyet az ismert immobilizálási eljárásokkal nem lehet kielégítő módon bezárni egy másik anyagba.

A találmány szerint a szerves vegyületekkel szennyezett anyagot úgy immobilizálják, hogy szervesetlen hidraulikus kötőanyaggal és adott esetben vízzel keverik, majd a kapott keveréket állni hagyják. Az eljárásra az jellemző, hogy a lúgos körülmények között gázhalmazállapotú anyagokat leadó szerves vegyületekkel szennyezett anyagot lényegileg kalciummentes szervesetlen hidraulikus kötőanyag, így kohócement felhasználásával immobilizálják.

Célszerű a hulladékanyagot az említett szervesetlen hid-



- 2 -

raulikus kötőanyag hozzáadása előtt vízzel telített állapotúvá alakítani és legalább egy átmeneti fémsót, így vas(III)-szulfátot hozzáadni, amit oxidálóanyag, így ammónium-perszulfát hozzáadása követ.



Képviselő:

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.

Budapest

**ELJÁRÁS SZERVES VEGYÜLETEKKEL SZENNYEZETT HULLADÉKANYAG
IMMOBILIZÁLÁSÁRA**

Pelt & Hooykaas B.V., Rotterdam, Hollandia

Feltalálók:

HOOYKAAS Carel Willem Jan, Rotterdam, Hollandia

NEWTON Jeffrey Porter, Kansas, USA

A bejelentés napja: 1993. 09. 27.

Elsőbbsége: 1992. 09. 28. (9201674), Hollandia

78081-4792-PT-tm



A találmány szerves vegyületekkel szennyezett hulladékanyagok, különösen olyan hulladékanyagok immobilizálási eljárására vonatkozik, amelyek nehezen lebontható szerves klórtartalmú és szerves foszfortartalmú peszticidekkel vannak szennyezve.

Ismertek módszerek szerves szennyezések inaktiválására, amelyek abban állnak, hogy a szennyezett anyagot a helyszínen vagy elszállítás után kezelik, elégetik vagy olyan anyagokkal megkötik, amelyek a szennyezett anyagot immobilizálják. Jelenleg ez a legelőnyösebb és legegyszerűbb módszer.

Rendszerint portlandcementet és pernyecementet használnak kötőanyagként az immobilizáláshoz. Ennek az eljárásnak azonban az a hátránya, hogy a szerves anyagok bezáródnak a hulladékanyagba, és nem kellően stabil termék keletkezik, ha nagy mennyiségű szerves anyag van jelen, mert így nem jön létre cementmátrix.

Így sürgetővé vált a mérgező szerves hulladékanyagokkal szennyezett talajok, iszapok és üledékek biztonságos és viszonylag olcsó kezelésének megoldása. Ipari társadalmunkban egyre nagyobb mennyiségben képződnek veszélyes anyagok, és ezért egyre nagyobb szükség van a mérgező hulladékanyagok mindenféle kezelési és eltávolítási formájának a szigorú ellenőrzésére. E szükségletre válaszul a jogalkotó hatóságok olyan törvényeket hoztak létre, amelyek korlátozzák a környezetben lerakható hulladékanyagok mennyiségét és jellegét. Egyre erősebben jelentkezik egy olyan irányzat, amely ezeket a törvényeket szigorítani kívánja, és a törvényekben lefektetett célok elérése egyre nehezebb. Jelentős nehézség

mutatkozik olyan talajok, üledékek és iszapok kezelésével kapcsolatban, amelyekben a szerves szennyező anyagok töménysége az idő múlásával növekszik, és amelyekben ezeknek a vegyületeknek a mennyisége az emberi és állati egészségre ártalmas szinteket ért el.

A törvények és rendelkezések megállapítják azokat a szabályokat, amelyeket a hulladékanyagokat termelő iparnak be kell tartania. Ezek a szabályok általában felső határokat adnak meg a vizsgálati mintákban található szennyezőkre; ezeket a határokat kilúgzási próbával vagy oldószer-extrakciós módszerrel kapott értékekhez viszonyítva mérik. Így a mérgező hulladékanyagok kezelési eljárásainak célja, hogy a vizsgálati mintákban a kilúgozás előtt és/vagy után jelenlevő hulladékanyag mennyiségét a lehető legkisebb értékre vagy legalábbis a megállapított felső határ alá csökkentsék.

Miként fentebb már közöltük, a szerves szennyezéseknek olyan hatása is lehet, hogy legalább részben megakadályozzák cementmátrix képződését. Ténylegesen megfigyelték, hogy ha nagyobb mennyiségű szerves hidraulikus kötőanyagot adnak a hulladékanyaghoz, a megszilárdulás után kapott anyag kilúgzási értékei egyértelműen növekedtek egyes esetekben, és 10^3 -ig terjedő tényezővel nagyobb értékeket is ki lehetett mutatni.

Meglepő módon azt találtuk, hogy ez a hatás a felhasznált hidraulikus kötőanyag-keverékben jelenlevő kalcium mennyiségével függ össze.

Így a találmány szerves vegyületekkel szennyezett anyagok immobilizálási eljárására vonatkozik, amely abban áll,



hogy az anyagot szervesetlen hidraulikus kötőanyaggal és adott esetben vízzel elegyítjük, majd az így kapott keveréket megszilárdulni hagyjuk. A találmány értelmében úgy járunk el, hogy a lúgos körülmények között gázhalmazállapotú anyagokat leadó szerves vegyületekkel szennyezett anyagot lényegileg kalciummentes szervesetlen hidraulikus kötőanyaggal immobilizáljuk.

Célszerűen peszticidekkel szennyezett anyagokat immobilizálunk. Az ilyen anyagok esetén még nagyon kis koncentrációk mellett is jelentkező átható bűz is teljesen kiküszöbölhetővé vált a találmány szerinti immobilizáló eljárás eredményeként. Emellett az eredetileg jelenlevő szennyezőanyagokat nem lehetett már kimutatni, ha a kapott anyagot a megszilárdulás után kilúgzási próbának vetettük alá. A lényegileg kalciummentes szervesetlen hidraulikus kötőanyag célszerűen egy őrölt, szemcsés kohósalakból és portlandcementből álló keverék, amelyet kohócementként is ismernek. Megjegyezzük, hogy a kohócement rendszerint 30-75 tömeg% őrölt, szemcsés kohósalakból és 25-70 tömeg% portlandcementből áll. Egyéb hidraulikus kötőanyagokat is fel lehet használni, feltéve, hogy azok kalciumtartalma nagyon alacsony vagy lehetőleg igen alacsony.

A fentiek alapján a találmány célja olyan eljárás biztosítása, amelyet a hulladékanyaggal a helyszínen vagy elszállítás után lehet elvégezni, és amely kiküszöböli a mérgező szerves szennyezőanyagokat, különösen peszticideket tartalmazó talajok, iszapok és üledékek ismert kezelési módszereinek hátrányait.



A találmány szerinti eljárás egy előnyös megvalósítási módja szerint egy átmeneti fémsónak és egy oxidálóanyagnak a keverékét adjuk a hulladékanyaghoz a szervetlen hidraulikus kötőanyag hozzáadása előtt olyan módon, hogy a vízzel telített állapotban levő hulladékanyaghoz először legalább egy átmeneti fémsót adunk, és ezt követően adagoljuk a rendszerhez az oxidálóanyagot. Átmeneti fémsóként előnyösen szulfátot vagy kloridot használunk. Különösen előnyös a vas(II)-, vas(III)- vagy a mangán(II)-szulfát vagy -klorid használata, de egyéb átmeneti fémsók is kielégítően használhatók.

Az oxidálóanyagot célszerűen a perszulfátok közül választjuk. Előnyösen használhatunk kálium-, nátrium- vagy ammónium-perszulfátot, de ugyancsak felhasználhatók a peroxidok, továbbá a kálium- vagy nátrium-permanganát is.

A találmány szerinti eljárás egy előnyös fogatosítási módja értelmében olyan keveréket állítunk elő, amely közelítőleg 70 tömeg% ammónium- vagy nátrium-perszulfátot tartalmaz, míg a keverék fennmaradó részét vas(II)- és/vagy vas(III)-szulfát és/vagy mangán(II)-szulfát képezi. A talaj, az üledék vagy az iszap mennyiségéhez viszonyítva az átmeneti fémsó és az oxidálóanyag keverékéből előnyösen 3-10 tömeg%-ot használunk. A kezelendő talajt, az iszapot vagy az üledéket előzőleg vízzel telítjük.

A fenti kezelés befejezése után szervetlen hidraulikus kötőanyagot adunk a kezelt anyaghoz, és a keveréket megszilárdulni hagyjuk, miként erre fentebb már kitértünk.

A találmány továbbá egy lényegileg kalciummentes szervetlen hidraulikus kötőanyagok peszticidekkel szennyezett

hulladékanyagok immobilizálására való felhasználására vonatkozik, ahol a közőanyag előnyösen kohócement.

A mérgező hulladékanyagot tartalmazó talajtípusok, üledékek vagy iszapok kezelésének hatékonyságát a talajban, üledékben vagy iszapban levő mérgező komponensek és a szennyezett talajból kilúgozható szerves vagy szervetlen mérgező komponensek mennyiségének az aránya szabja meg, ahol az előírt kilúgozási és oldószeres kivonási műveletek paramétereit például gázkromatográffal mérjük.

Azt találtuk, hogy ammónium- vagy nátrium-perszulfát és/vagy vas(II)- vagy vas(III)-szulfát és mangán(II)-szulfát hozzáadásával víz jelenlétében sokkal jobb hatásfokot lehet elérni a szerves mérgező hulladékanyagokkal, így peszticidekkel, poliklórozott difenil-vegyületekkel, benzollal, többgyűrűs szerves vegyületekkel és telítetlen kötéseket tartalmazó szerves vegyületekkel szennyezett talajok, üledékek és iszapok kezelésekor. Nem kell külön bizonyítanunk, hogy ez a felsorolás nem zárja ki egyéb szerves és szervetlen vegyületek és elemek felhasználását.

Itt rámutatunk, hogy az alább ismertetendő mechanizmust csupán azért ismertetjük, hogy a lehető legtágabb bepillantást nyújtsunk a találmány szerinti eljárással végzett kezelés mechanizmusába.

A találmány szerinti eljárásban felhasznált különböző anyagok a mérgező szerves vegyületek szerkezetében valószínűleg olyan vegyi változásokat okoznak oxidálószeres vagy szabad gyökök képződése következtében, amelyek a telítetlen kötések melletti molekuláris helyeket támadják meg. Ennek

viszont az lehet a következménye, hogy ezek a változások a mérgező szerves vegyületeket ártatlan vegyületekké és komplexekké alakítják, és így lényegesen csökken az anyagban kezelés után visszamaradt szabad mérgező komponensek teljes mennyisége.

A vas(II)- vagy vas(III)-szulfátnak vagy mangán-szulfátnak a vízzel kellően nedvesített talajhoz, üledékhez vagy iszaphoz való hozzáadása után beadagolt oxidálóanyag előnyösen ammónium- vagy nátrium- vagy kálium-perszulfát. A vegyületeknek ilyen feltételek mellett végbemenő egymásrahatása egy sor komplexképző vegyi reakciót eredményez, amelyek kiküszöbölik a mérgező szerves anyagok gázkromatográfiás eljárással analizált oldószeres extrakcióval meghatározott jelenlétét.

A szennyezett talajt, üledéket vagy iszapot 1-3 tömeg% átmeneti fémszulfáttal, így vas(II)- vagy vas(III)-szulfáttal vagy mangán-szulfáttal elegyítjük. A talajt, az üledéket vagy az iszapot gyakorlatilag telítésig nedvesítjük vízzel. Ezután egy oxidálóanyagot, így kálium-, nátrium- vagy ammónium-perszulfátot adunk előnyösen 1-7 tömeg% mennyiségben a talaj, az üledék vagy az iszap mennyiségére vonatkoztatva, majd az oxidálószeret, az átmeneti fémszulfátot és a nedves talajt olyan módon elegyítjük, hogy a lehető legteljesebb keveréket kapjuk. A keverést végrehajthatjuk a helyszínen, a talajban, az üledékben vagy az iszapban, vagy pedig a talaj, az iszap vagy az üledék eredeti helyétől eltérő helyen.



Alkotórész	Tömeg% a talajhoz viszonyítva
Átmeneti fém	1-3
Oxidálószer	3-7
Víz	a kívánt mennyiségben

Végül egy lényegileg kalciummentes szervesetlen kötőanyagot, előnyösen kohócementet adunk az így kezelt anyaghoz olyan mennyiségben, amely elegendő a kezelt anyag immobilizálásához, ami által kemény, sziklaszerű anyag keletkezik. Az így kapott, megkeményedett anyagban az eredetileg jelenlevő mérgező szerves anyagban semmilyen kilúgozott mennyiséget nem tudtunk meghatározni.

A találmány szerinti eljárást az oltalmi kör korlátozása nélkül az alábbi példákkal részletesebben szemléltetjük.

I. példa

A hulladékanyag szerves klórvegyületet és szerves foszfátvegyületet tartalmazó peszticidekkel szennyezett talaj volt, amelyet 3,5 tömeg% ammónium-perszulfáttal, 1,5 tömeg% vas(III)-szulfáttal és a telítési pont eléréséig szükséges vízzel kezeltünk. Közelebbről, a talaj eredetileg nedves volt, és először vas(III)-szulfátot kevertünk hozzá, majd hozzáadtunk ammónium-perszulfátot, és ezután elegyítettük a fenti keverékkel. További vizet adtunk hozzá mindaddig, amíg a talajréteg fölött már egy vékony vízréteg maradt. A vegyi reakciók lejátszódtak, mielőtt az ammónium-perszulfátot hozzáadtuk. A keverék pH-ja 6-ról 1-re csökkent az elsőől az utolsó lépésig. Az így kezelt talajt egy hétig állni hagytuk, majd infravörös spektrométerrel elvégeztük az elem-



elemzést. Az alábbi táblázatban a kezeletlen anyagra vonatkozó számértékeket oldószerkivonásos vizsgálattal kaptuk, míg a kezelés utáni anyagra vonatkozó adatokat USEPA TCLP kilúgzási próbával kaptuk.

Szennyezés (ppb*)	Kezeletlen anyag (ppb*)	Kezelt anyag (ppb*)
Aldrin	88 000	0,98
Dieldrin	49 000	1,07
Endrin	96 000	nem kimutatható
Parathion	110 000	nem kimutatható

* milliárdod rész

II. példa

A szennyezett talaj kezelését az 1. példa szerinti módon végeztük, és a kezelést követően megfelelő mennyiségű kohópernyét adtunk a keverékhez. 28 napig tartó szilárdulás után nem tudtuk az eredetileg jelenlevő szennyezéseket kivonni a megszilárdult termékből.

Összehasonlítás céljából azonos mennyiségű kohópernyét adtunk a kezeletlen talajhoz, és a keveréket 28 napon át szilárdulni hagytuk. A megszilárdult termékből csak néhány ppb mennyiségű aldrint és dieldrint tudtunk extrahálás útján kimutatni.

III. (összehasonlító) példa

Az I. példa szerinti szennyezéseket tartalmazó talajmintához a megfelelő mennyiségű portlandcementet adtunk 3 tömeg% gipsszel együtt, és a keveréket 28 napon át szilár-

dulni hagytuk.

Megszilárdulás után a kapott anyagban 5000-6000 ppb mennyiségű különböző szennyezéseket tudtunk kimutatni. A gipsz mennyiségének növelése azzal az eredménnyel járt, hogy a megszilárdult termékben kilúgozási próbával nagyobb mennyiségű szennyezést tudtunk kimutatni.

A találmány oltalmi köre természetesen nem korlátozódik az itt leírt előnyös kiviteli alakokra, és az ismertett megoldást különböző módokon változtathatjuk és módosíthatjuk anélkül, hogy a találmány oltalmi körén kívül jutnánk.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás szerves vegyületekkel szennyezett hulladékanyag immobilizálására, ahol az anyagot szervesetlen hidraulikus kötőanyaggal és adott esetben vízzel elegyítjük, majd az így kapott terméket megszilárdulni hagyjuk, **azzal jellemezve**, hogy a lúgos körülmények között gázhalmazállapotú anyagokat leadó szerves vegyületekkel szennyezett anyagot lényegileg kalciummentes szervesetlen hidraulikus kötőanyag felhasználásával immobilizáljuk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy peszticidekkel szennyezett anyagot immobilizálunk.

3. Az 1. vagy a 2. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy lényegileg kalciummentes szervesetlen hidraulikus kötőanyagként kohócementet használunk.

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a lényegileg kalciummentes szervesetlen hidraulikus kötőanyag hozzáadása előtt a vízzel telített állapotban levő hulladékanyaghoz először legalább egy átmeneti fémsót, majd egy oxidálószeret adunk.

5. A 4. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy átmeneti fémsóként vas(II)-, vas(III)- vagy mangánszulfátot vagy -kloridot használunk.

6. A 4. vagy az 5. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy oxidálószerként perszulfátokat, előnyösen kálium-, nátrium- vagy ammónium-perszulfátot, vagy kálium- vagy nátrium-permanganátot használunk.

7. A 4-6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **az-**

sal jellemezve, hogy a kezelendő anyagra számítva 1-3 tömeg% átmeneti fémsót és 3-7 tömeg% oxidálószer használunk.

8. Lényegileg kalciummentes szervesen hidraulikus kötőanyag felhasználása peszticidekkel szennyezett hulladékanyag immobilizálására.

9. A 8. igénypont sz. felhasználás, azzal jellemezve, hogy lényegileg kalciummentes szervesen hidraulikus kötőanyagként kohócementet használunk.

Pelt & Hooykaas B.V.

helyett a meghatalmazott:

DANUBIA
Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.