

Lietuvos
Respublikos
valstybinis
patentų biuras

(11) **LT 6978 B**

(51) Int. Cl. (2023.01):

C02F 9/04
B99Z 99/00

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **2021 534**
(22) Paraiškos padavimo data: **2021-07-01**
(41) Paraiškos paskelbimo data: **2023-01-10**
(45) Patento paskelbimo data: **2023-02-10**

(73) Patento savininkas:

**Vytauto Didžiojo universitetas, K. Donelaičio g. 58,
LT-44248 Kaunas, LT**

(72) Išradėjas:

Volodymyr VASYLENKO, LT
Marina SIDORENKO, LT

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

**Gediminas PRANEVIČIUS, 54, Advokatų profesinė
bendrija IP FORMA, Užupio g. 30, LT-01203 Vilnius, LT**

(54) Pavadinimas:

Fosforo organiniais junginiais užterštų atliekų valymo būdas

(57) Referatas:

Išradime aprašomas pramoninis atliekų, užterštų įvairaus pobūdžio fosforo organiniais junginiais, valymo būdas. Būdas apima nuoseklų fosforo organinių junginių šarminės (didelės OH-anijonų koncentracijos) ir peroksido hidrolizės (dėl α -nukleofilų buvimo) procesą pramoninėje dezaktyvavimo kolonoje, periodiškai maišant apdorojamas atliekas 18-25 °C temperatūroje su peroksidacijos aktyvatoriumi ir micelę formuojančia medžiaga. Gavus tinkamus visos reakcijos mišinio analizės rezultatus teršalų kiekio saugių verčių lygiu, mišinys perkeliamas į neutralizavimo kamerą ir, neutralizuotas iki pH 6,5-7,5, gali būti panaudotas, gaminant fosfatines trąšas, pramoninius ploviklius ir kt.

LT 6978 B

IŠRADIMO SRITIS

Šis išradimas yra skirtas atliekų, užterštų toksiškais fosforo organiniais junginiais, pramoniniam valymui, naudojant nukenksminimo sistemą, turinčią didelę vandenilio jonų aktyvumo indekso vertę. Būdas tinkamas naudoti tiesiogiai nuodingų atliekų atsiradimo vietoje chemijos ir žemės ūkio pramonėje, ūkiuose.

TECHNIKOS LYGIS

Neracionalus netinkamų fosforo organiniais junginiais užterštų atliekų šalinimo ir nukenksminimo būdų naudojimas, taip pat nekontroliuojamas fosforo organinių medžiagų kaip pesticidų naudojimas lemia aukštos kokybės dirvožemio degradaciją ir derlingumo sumažėjimą, augalinių produktų saugumo ir maistinės vertės sumažėjimą bei upių vandenų taršą. Tokios medžiagos gali paveikti žmogų tiek per maisto išteklius, tiek per tiesioginį kontaktą. Fosforo organinių junginių pesticidų likučiai saugyklose ir vis didesnis fosforo organinių junginių augalų apsaugos produktų naudojimas išlieka ypatinga problema.

Kai kuriuos esamus fosforo organinių junginių sunaikinimo būdus galima tiesiogiai pritaikyti įmonėms ar ūkiams. Tokie būdai turi daug reikšmingų trūkumų: reikia didelių žemės plotų saugykloms, būdai yra brangūs ir mažai efektyvūs (1 lentelė).

1 lentelė. Pesticidų atliekų šalinimo būdų trūkumai

Būdas	Trūkumai
Žemės įdirbimas	Didelis žemės plotas Ilgas nukenksminimo laikas
Šalinimo duobės	Mažas nukenksminimo greitis Sklypų naudojimo būtinybė
Garinimo tvenkiniai	Mažas nukenksminimo greitis Sklypų naudojimo būtinybė
Saugyklos	Didelis žemės plotas Aukšta kaina

Kiti visuotinai taikomi terminiai, cheminiai, fiziniai ir biologiniai būdai taip pat turi daug reikšmingų trūkumų, kurių pagrindiniai pateikti 2 lentelėje.

2 lentelė. Bendrieji pesticidų šalinimo būdų trūkumai

Būdas	Aprašymas	Trūkumai
Šiluminis	Užterštų struktūrų pirolizė	Aukšta kaina Neekologiškas Neuniversalus Sudėtinga naudoti
Cheminis	Cheminis naikinimas skaidymo reakcijomis	Aukšta kaina Didelis rezultato kintamumas Galimas darinių toksiškumas
Fizinis	Adsorbcija ir nusėdimas	Toksinų sunaikinimo trūkumas Produktų prieinamumas vėlesniam šalinimui
Biologinis	Sunaikinimas bakterijomis	Didelės išlaidos Didelis rezultato kintamumas Mažas proceso greitis

Esami patentuoti nukenksminimo būdai siūlo naudoti bakterijų kultūras organiniam fosforui paversti neorganiniu ir (arba) apdoroti įvairiais metalais, kad surišų toksiškus komponentus ir (arba) fiziškai apdorotų (distiliuojant, kristalizuojant) atliekas.

Patentų paraiškose JP2000117283A, JPS60166098A ir CN104743682A aprašyta atliekų valymo procedūra, naudojant anaerobinį biologinį apdorojimą po pirminio atliekų apdorojimo (cheminiai ar fiziniai būdai). JPS5870884A patento paraiškoje siūloma į sistemą įnešti aliuminio flokulantą toksiškiems komponentams surišti. Patento paraiškoje CN107555649A pasiūlyta sudėtinga organinio fosforo gilaus

nukenksminimo sistema, naudojant cheminio, fizinio ir biologinio naikinimo priemones.

Tokie būdai gali būti naudojami pramoniniu mastu specializuotose įmonėse pavojingoms atliekoms šalinti. Kai kurie iš jų gali sukelti antrinę aplinkos taršą reakcijos produktais.

Mūsų siūlomas būdas gali būti naudojamas tiesiogiai tokių atliekų susidarymo vietoje (ūkiuose, pesticidų gamyboje ir kt.). Nurodytu būdu naudojamas tik cheminis fosforo organinių medžiagų skaidymo būdas, žymiai sutrumpinamas nukenksminimo laikas, nereikia specialių temperatūros sąlygų. Antrinis užteršimas toksiškais produktais praktiškai neįmanomas dėl nukenksminančios medžiagos destruktijos iki itin žemo lygio.

IŠRADIMO ESMĖ

Šio išradimo būdas apima nuoseklų fosforo organinių junginių šarminės (didelės OH-anijonų koncentracijos) ir peroksido hidrolizės (dėl α -nukleofilų buvimo) procesą pramoninėje nukenksminimo kolonoje, periodiškai maišant apdorojamas atliekas 18-25 °C temperatūroje su peroksidacijos aktyvatoriumi ir micelę formuojančia medžiaga.

Naudojant siūlomą fosforo organiniais junginiais užterštų atliekų valymo būdą, nereikia atliekų saugoti saugyklose ir užtikrinti tinkamo jų laikymo ar šalinimo sąlygų, dėl ko žymiai padidėja nukenksminimo greitis, valymo proceso efektyvumas ir ekologiškumas (nėra grįžamosios A emisijos į atmosferą). Sumažėja technologinio proceso kaina. Tampa įmanoma toksiškų junginių sunaikinimo produktus naudoti, gaminant fosfatinės trąšas, pramoninius ploviklius ir kt.

BRĖŽINIŲ APRAŠYMAS

Toliau išradimas bus aprašytas su nuoroda į jį paaiškinančius brėžinius, kuriuose:

1 pav. yra pramoninio įrenginio, skirto valymo procesui, schema;

2 ir 3 pav. pateikti eksperimentiniai rezultatai, patvirtinantys proceso efektyvumą.

IŠRADIMO REALIZAVIMO APRAŠYMAS

Išradime aprašomas pramoninis atliekų, užterštų įvairaus pobūdžio fosforo organiniais junginiais, valymo būdas. Valymas atliekamas, esant aukštoms pH sąlygoms nukenksminimo kolonoje. Organinių fosforo junginių sunaikinimas vyksta šarminės hidrolizės ir peroksido hidrolizės įtakoje micelinėje sistemoje.

Atliekų nukenksminimas atliekamas kolonoje (1 pav.), kurią pagal technologinę schemą sudaro trys maišymo kameros 2, 6, 10, trys poveikio kameros 4, 8, 12 ir viena neutralizavimo kamera 14. Nukenksminančios medžiagos (3 lentelė) nuosekliai paduodamos į maišymo kameras.

3 lentelė. Bendra sistemos sudėtis

Įvesties seka	Komponentas	Santykis, dalimis
-	Atliekos	25-30
1	Šarmas	2,0-3,0
2	Vandenilio peroksidas	0,5-1,5
2	Boro rūgštis	0,8-1,7
3	Micelę formuojanti medžiaga	0,8-1,7
4	Neutralizatorius	iki pH mišinio neutralizavimo

Proceso eiga yra tokia:

1. Fosforo organiniais junginiais užterštos nuotekos vamzdynu 1 tiekiamos į nukenksminimo kolonos šarminę kamerą 2. Visas procesas vyksta esant 18-25 °C aplinkos temperatūrai.

2. Nuolat maišant mentiniu maišytuvu 18, per liuką 3 paduodamas šarmas (tinka bet koks šarmas) ir maišomas nuo 15 iki 60 min., iki pilno šarmo ištirpimo, bet ne trumpiau ir ne ilgiau kaip nurodytą laiką. Laikas nustatomas empiriškai, viskas priklauso nuo technologinių reglamentų, t.y. nuo medžiagos kiekio ir atliekų užterštumo. Konkrečiam atvejui parenkamos konkrečios naudojimo sąlygos.

3. Užbaigus maišymą, reakcijos mišinys supilamas į poveikio kamerą 4 ir

laikomas 15-60 min. Poveikio kameroje vyksta tirpalo ekspozicija, įvyksta cheminė reakcija. Reakcijos mišinio pH kontroliavimui naudojama mėginių ėmimo anga 5. pH rodiklis turėtų būti ribose 10,5-12,5. Rodiklis reguliuojamas, skiedžiant tirpalą vandeniu arba padidinant šarmų kiekį, kurie įpilami per nuotekų vamzdyną 1 arba per liuką 3. Kol nebus nustatyta ir sureguliuota pH vertė kameroje 4 į kamerą 2 atliekos nededamos.

4. Pabaigus poveikį, reakcijos mišinys perkeliamas į peroksido kamerą 6, kur vamzdynu 7 paduodamas šviežiai paruoštas vandenilio peroksido ir boro rūgšties mišinys. Maišymas tęsiamas 15-60 min., priklausomai nuo atliekų kiekio ir užterštumo. Šiame etape susidaro peroksoanionai, o teršalai sunaikinami ne tik dėl šarminės, bet ir peroksido hidrolizės.

5. Baigus maišyti, reakcijos mišinys perkeliamas į poveikio kamerą 8, kur laikomas 1560 min.

6. Po poveikio kameroje 8 reakcijos mišinys perkeliamas į micelinę kamerą 10. Nuolat maišant, per liuką 11 paduodama micelę formuojanti medžiaga ir maišoma 15-60 min. Šiame etape formuojamos micelės, kad padidėtų vykstančios destrukcijos reakcijos efektyvumas.

7. Baigus maišymo procesą, mišinys 15-60 minučių laikomas poveikio kameroje 12.

8. Gavus tinkamus visos reakcijos mišinio analizės rezultatus teršalų kiekio saugių verčių lygiu (tam naudojama mėginių ėmimo anga 13), mišinys perkeliamas į neutralizavimo kamerą 14. Saugias vertes kiekvienai atskirai medžiagai nustato valstybinis reguliatorius arba įmonė, atsižvelgdama į gamybos ypatumus. Reikiamas neutralizatoriaus kiekis įpilamas į kamerą per liuką 15. Bet kuri rūgštinių savybių medžiaga, saugi aplinkai, gali veikti kaip neutralizatorius. Jo kiekis priklauso nuo to, kiek jo reikia neutralizuoti šarminę tirpalo reakciją iki pH 6,5-7,5. Tirpalas maišomas nuolat, kol visiškai neutralizuojamas iki pH 6,5-7,5. Kontrolė atliekama, imant mėginius per mėginių ėmimo angą 16.

9. Visiškai neutralizavus (pH 6,5-7,5) išvalytas tirpalas išpilamas per vamzdyną 17.

Atliekų pakrovimas į neutralizavimo koloną vyksta iš viršaus nuosekliai, kai

ankstesnė įkrova patenka į kitą kamerą. Maišymas nenaudojamas poveikio kameroje, todėl, jeigu nėra perdirbamų atliekų 2, 6, 10 ir 14 kameroje, maišytuvą 18 galima išjungti, kad būtų taupoma energija.

2 ir 3 pav. pateikti eksperimentiniai rezultatai patvirtina, kad aprašytas technologinis procesas, skirtas fosforo organinių junginių skaidymui plovimo vandenyje, pasižymi dideliu efektyvumu ($k_i^f = 8,39 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; $\Delta k_i^f = 2,42 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, dimetoatui). Po skilimo liekanos yra lygios arba žemesnės už kiekybinę vertę ($< 15 \text{ ppm}$). Šis rodiklis yra dydžiu mažesnis už esamų šalinimo būdų išmetamų teršalų vertes.

2 pav. rodo stebėtos reakcijos greičio konstantos pokytį dimetoato (kaip pavyzdys) deaktivavimo proceso metu. Maksimalus greitis pasiekiamas po 20 minučių ir yra $8,39 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Reakcijos pabaigoje, kai teršalų lygis nukrenta žemiau kiekybinės ribos, pastebėta reakcijos greičio konstanta sumažėja $2,42 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

3 pav. rodo teršalų koncentracijos priklausomybę nuo nuklenksminimo proceso trukmės ir tendencijos linijos. Tendencijos linija rodo analitės koncentracijos mažėjimo tendenciją, laikui bėgant, veikiant nuklenksminimo kompozicijai.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Fosforo organiniais junginiais užterštų atliekų valymo būdas, apimantis cheminį fosforo organinių medžiagų skaidymą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad organinių fosforo junginių valymą atlieka dezaktyvavimo kolonoje šarminės hidrolizės ir peroksido hidrolizės įtakoje micelinėje sistemoje, taikant tokią proceso technologinę seką:

- fosforo organiniais junginiais užterštas nuotekas vamzdynu (1) paduoda į dezaktyvavimo kolonos šarminę kamerą (2), palaikant 18-25 °C aplinkos temperatūrą;

- nuolat maišant mentiniu maišytuvu (18), per liuką (3) paduoda šarmą ir maišo nuo 15 iki 60 min.;

- užbaigus maišymą, reakcijos mišinį perkelia į poveikio kamerą (4) ir laiko 15-60 min., matuoja reakcijos mišinio pH ir, jei reikia, jį reguliuoja, skiedžiant tirpalą vandeniu arba padidinant šarmų kiekį taip, kad pH rodiklis būtų ribose 10,5-12,5;

- pabaigus poveikį kameroje (4), reakcijos mišinį perkelia į peroksido kamerą (6) ir, nuolat maišant, vamzdynu (7) paduoda šviežiai paruoštą vandenilio peroksido ir boro rūgšties mišinį ir tęsia maišymą 15-60 min., kol susidaro peroksoanionai, o teršalai sunaikinami ne tik dėl šarminės, bet ir peroksido hidrolizės;

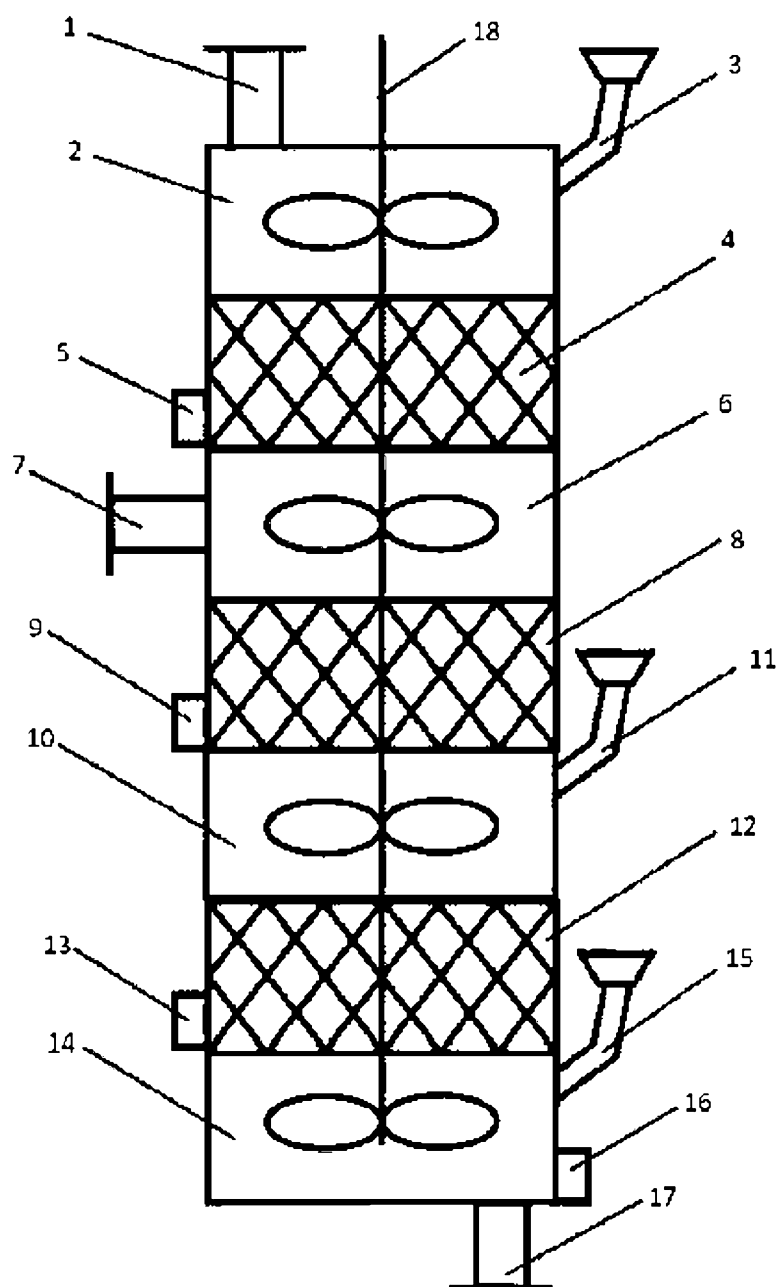
- užbaigus maišymą, reakcijos mišinį perkelia į poveikio kamerą (8) ir laiko 15-60 min.

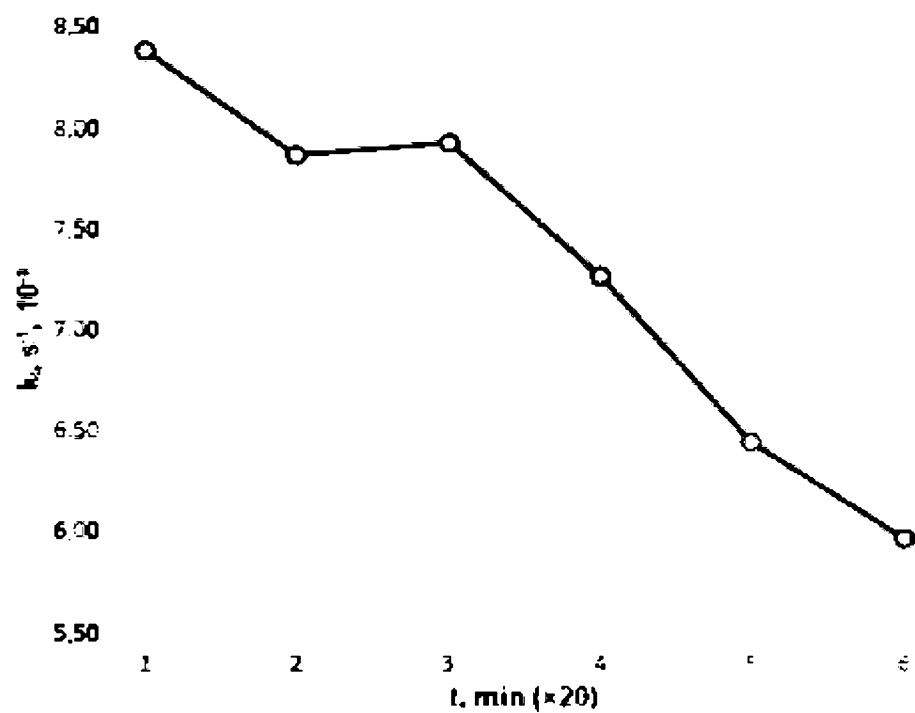
- pabaigus poveikį kameroje (8), reakcijos mišinį perkelia į micelinę kamerą (10) ir, nuolat maišant, per liuką (11) paduoda micelę formuojančią medžiagą ir tęsia maišymą 15-60 min., kol susiformuoja micelės, padidinančios vykstančios reakcijos efektyvumą;

- užbaigus maišymo procesą, mišinį 15-60 minučių laiko poveikio kameroje (12) ir atlieka reakcijos mišinio teršalų kiekio analizę;

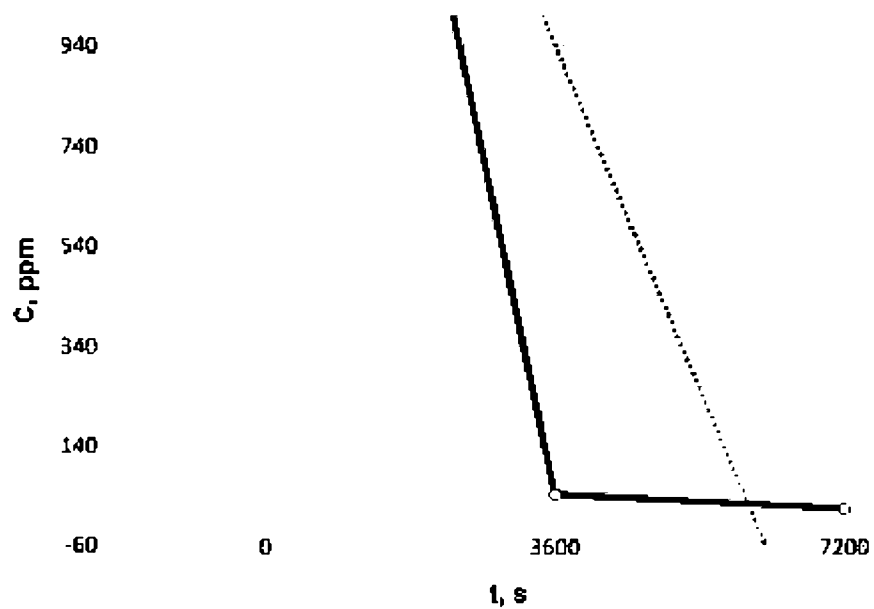
- gavus tinkamus visos reakcijos mišinio analizės rezultatus teršalų kiekio saugių verčių lygiu, mišinį perkelia į neutralizavimo kamerą (14) ir, nuolat maišant, per liuką (15) įpila reikiamą rūgštinių savybių neutralizuojančios medžiagos kiekį, efektyvų neutralizuoti šarminę tirpalo reakciją iki pH 6,5-7,5;

- visiškai neutralizavus, išvalytą tirpalą išpila per vamzdyną (17).





2 pav.



3 pav.