



(19) **HU**

MAGYAR KÖZTÁRSASÁG
Magyar Szabadalmi Hivatal

(11) Lajstromszám: **226 295**

(13) **B1**

SZABADALMI LEÍRÁS

(21) A bejelentés ügyszáma: **P 02 02577**

(22) A bejelentés napja: **2002. 08. 06.**

(40) A közzététel napja: **2004. 08. 30.**

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlöny és Védjegyértesítőben: **2008. 08. 28.**

(51) Int. Cl.: **C02F 1/32** (2006.01)

C02F 1/72 (2006.01)

C02F 3/00 (2006.01)

(72) Feltalálók:

dr. Dékány Imre, Szeged (HU);
dr. Patzkó Ágnes, Szeged (HU);
dr. Gálfi Márta, Szeged (HU);
Bulik László, Szeged (HU)

(73) Jogosult:

HOLOGÉN Környezetvédelmi Kft., Szeged (HU)

(74) Képviselő:

Várnai Anikó, INTERINNO Szabadalmi Iroda,
Budapest

(54) **Eljárás veszélyes hulladékok és szennyezett talajok ártalmatlanítására**

(57) Kivonat

A találmány tárgya eljárás veszélyes hulladékok és szennyezett talajok ártalmatlanítására mikroorganizmusok alkalmazásával.

Az eljárást az jellemzi, hogy nehezen bomló szénhidrogéneket tartalmazó veszélyes hulladék anyag vagy ezzel szennyezett talaj 100 tömegrésznyi mennyiségéhez fotokatalizátorként 10–40 tömegrész cink-oxidot és/vagy cink-hidroxidot és 90–60 tömegrész bentonit-hordozót vagy 10–40 tömegrész cink-oxidot és/vagy cink-hidroxidot és 10–30 tömegrész őrölt bauxit-, valamint a 100 tömegrészhez szükséges mennyiségben bentonit-hordozót tartalmazó elegyet kevernek és az elegyet legalább két óra hosszat természetes és/vagy mesterséges UV fénysugárzásnak vetik alá, miközben az elegy nedvességtartalmát 20–70 tömeg% értékre állítják be – adott esetben az elegyet 1–5 tömegrész olyan enzimeleggyel kezelik, amely előnyösen oxido-reduktáz és/vagy transzferáz és/vagy hidroláz és/vagy lipáz és/vagy liáz és/vagy ligáz és/vagy izomeráz enzimet tartalmaz – ezt követően a kezelt elegyet szabadtéri tároló-

ban tárolják és 100 tömegrész elegyhez hozzákevernek 1–10 tömegrész olyan mikroorganizmuselegyet, amely *Pseudomonas putida* (ATCC. 27212, 11172,) *Pseudomonas* sp. (ATCC. 21909, 17483, 21809, 20909), *Achromobacter* sp. (ATCC 21910, 21908, 19650, 19651), *Flavobacterium ferrugineum* (ATCC. 13524), *Rhodococcus* sp. (ATCC. 29671, 29673), *Nocardia globerula* (ATCC. 21505, 21506) baktériumokat, továbbá *Penicillium* sp. (ATCC. 4845, 10002, 9197 10110) *Fusarium* sp. (ATCC. 48112, 16322), *Aspergillus* sp. (ATCC. 9192, 36607, 10074) gombákat tartalmaz, az elegyhez hozzákevernek még 4–10 tömegrész NPK műtrágya vizet szuszpenziót, az elegyet homogenizálják és a homogenizált elegyet kezelőprizmákba rendezik, ahol az elegy víztartalmát 40–65%-ra állítják be, majd a kezelést ismert módon úgy folytatják, hogy a prizmákba rendezett elegyet állni hagyják, majd 2–3 hetenként átkeverik az anyagot, legalább négy átkeverés után állni hagyják az elegyet és legalább hét hónap eltelte után a biodegradációs lépést befejezik.

HU 226 295 B1

A találmány tárgya eljárás veszélyes hulladékok és szennyezett talajok ártalmatlanítására.

Környezetvédelmi szempontból komoly problémát jelent a nagy szénatomszámú és/vagy elágazó láncú szénhidrogének, illetve poliaromás szénhidrogének (például 4 vagy több gyűrűt tartalmazó poliaromás szénhidrogének) ártalmatlanítása.

Külön problémát okoz, ha a fenti szénhidrogének még oxigéntartalmú csoportokat, például karboxi-, illetve epoxicsoportokat stb. tartalmaznak.

Ilyen szénhidrogéneket tartalmaznak például a savgyanták, illetve igen gyakran a fenti szénhidrogénekkel szennyezett talaj tisztítása, ártalmatlanítása a megoldandó feladat.

Ismertek olyan eljárások, melynek során a szénhidrogének biodegradálását mikroorganizmusokkal végzik.

A 208 804 lajstromszámú magyar szabadalmi leírás zsírt tartalmazó hulladék anyagok ártalmatlanítását ismerteti baktériumok és nagy felületű anyag jelenlétében.

A 174 531 lajstromszámú magyar szabadalmi leírás is olajos hulladékok biodegradálással történő ártalmatlanítását írja le.

Ismertek továbbá olyan eljárások, amelyeknél a hosszú láncú vagy poliaromás szénhidrogének degradálását fotokatalitikus eljárással végezték.

Az ismert fotokatalitikus eljárásoknak az a hátránya, hogy nem elég hatékonyak, illetve sok esetben toxikus melléktermékeket eredményeznek, továbbá igen költségesek.

Az ismert biodegradálási eljárások pedig, amelyekben a degradálásra mikroorganizmusokat alkalmaznak, nem hatékonyak nagy szénatomszámú szénhidrogének, illetve poliaromás vegyületek lebontása esetében.

Célul tűztük ki egy olyan eljárás kidolgozását, amelyben a fotokatalitikus eljárást és a biodegradálási eljárást kombináljuk.

Kísérleteink során azt tapasztaltuk, hogy egy speciális hordozóra felvitt cink-oxid és/vagy cink-hidroxid katalizátor jelenlétében fotokatalitikus eljárással igen szelektíven bontani tudjuk a fent felsorolt, igen ártalmas szénhidrogéneket.

A találmány szerinti eljárással nem végzünk teljes degradálást, hanem a szelektív fotokatalitikus eljárásunkkal a fenti ártalmas szénhidrogéneket olyan alacsonyabb móltömegű szegmensekké bontjuk, amelyek mikroorganizmusokkal már könnyen degradálhatók a környezetet nem szennyező anyagokká, vagyis széndioxidra és vízre.

A fenti degradációs folyamat hatása tovább fokozható egy adott esetben beiktatott enzimatis kezeléssel, amikor is előnyösen oxido-reduktáz és/vagy transzferáz és/vagy hidroláz és/vagy lipáz és/vagy liáz és/vagy ligáz és/vagy izomeráz enzimekkel a fotodegradáció után a szénhidrogénszegmenseket tovább fragmentáljuk. A fotokatalitikus eljárásnál alkalmazott cink-oxidot és/vagy cink-hidroxidot bentonit vagy bentonit és bauxit elegy felületére visszük fel.

Ez a speciális katalizátor hatékonyabb és szelektívebb fotodegradációt tesz lehetővé.

A találmány tárgya tehát eljárás veszélyes hulladékok és szennyezett talajok ártalmatlanítására mikroorganizmusok alkalmazásával.

Az eljárást az jellemzi, hogy nehezen bomló szénhidrogéneket tartalmazó veszélyes hulladék anyag vagy ezzel szennyezett talaj 100 tömegrésznyi mennyiségéhez fotokatalizátorként 10–40 tömegrész cink-oxidot és/vagy cink-hidroxidot és 90–60 tömegrész bentonithordozót vagy 10–40 tömegrész cink-oxidot és/vagy cink-hidroxidot és 10–30 tömegrész őrlött bauxit-, valamint a 100 tömegrészhez szükséges mennyiségben bentonithordozót tartalmazó elegyet keverünk és az elegyet legalább két óra hosszat természetes és/vagy mesterséges UV fénysugárzásnak vetjük alá, miközben az elegy nedvességtartalmát 20–70 tömeg% értékre állítjuk be – adott esetben az elegyet 1–5 tömegrész olyan enzimeleggyel kezeljük, amely előnyösen oxido-reduktáz és/vagy transzferáz és/vagy hidroláz és/vagy lipáz és/vagy liáz és/vagy ligáz és/vagy izomeráz enzimet tartalmaz – ezt követően a kezelt elegyet szabadtéri tárolóban tároljuk és 100 tömegrész elegyhez hozzákeverünk 1–10 tömegrész olyan mikroorganizmuselegyet, amely *Pseudomonas putida* (ATCC. 27212, 11172,) *Pseudomonas* sp. (ATCC. 21909, 17483, 21809, 20909), *Achromobacter* sp. (ATCC. 21910, 21908, 19650, 19651), *Flavobacterium ferrugineum* (ATCC. 13524), *Rhodococcus* sp. (ATCC. 29671, 29673), *Nocardia globerulea* (ATCC. 21505, 21506) baktériumokat, továbbá *Penicillium* sp. (ATCC. 4845, 10002, 9197 10110) *Fusarium* sp. (ATCC. 48112, 16322), *Aspergillus* sp. (ATCC. 9192, 36607, 10074) gombákat tartalmaz, az elegyhez hozzákeverünk még 4–10 tömegrész NPK műtrágya vizes szuszpenziót, az elegyet homogenizáljuk és a homogenizált elegyet kezelő prizmákba rendezzük, ahol az elegy víztartalmát 40–65%-ra állítjuk be, majd a kezelést ismert módon úgy folytatjuk, hogy a prizmákba rendezett elegyet állni hagyjuk, majd 2–3 hetenként átkeverjük az anyagot, legalább négy átkeverés után állni hagyjuk az elegyet és legalább hét hónap eltelte után a biodegradációs lépést befejezzük.

Az eljárás egy előnyös megvalósítási módja szerint cink-karbonát hevítésével nyert cink-hidroxidot alkalmazunk katalizátorként bentonithordozóra felvive.

Bentonitként előnyösen kalcium-bentonitot vagy magnézium-bentonitot alkalmazunk.

A mesterséges és/vagy természetes UV-besugárzást 0,5–10 óráig végezzük.

A mesterséges UV-besugárzást előnyösen 150–400 W teljesítményű UV-lámpa besugárzással végezzük.

A természetes UV-besugárzást napfénnel végezzük.

A katalizátorelegyet úgy állítjuk elő, hogy a légszáraz (legfeljebb 1–3 tömeg% nedvességtartalmú) cink-oxidot vagy cink-hidroxidot adagolunk a légszáraz őrlött bentonithoz vagy adott esetben ennek bauxittal alkotott elegyhez és az elegyet szobahőmérsékleten kevertetjük.

Úgy is eljárhatunk, hogy a bentonithordozó elegyhez cinkpátot adunk és az elegyet 400 °C-on 3 óra hosszáig hőkezeljük.

Az NPK műtrágya–víz szuszpenzióban az NPK műtrágya–víz tömegarány 1:10.

A biodegradációs lépést 7–12 hónapig végezzük.

A találmány szerinti eljárás előnyei az alábbiak.

A kombinált eljárás igen hatékony és gazdaságos.

Toxikus mellék- vagy végterméket nem eredményez.

A kezelt, ártalmatlanított anyag környezetbarát, rekultivációs célra közvetlenül felhasználható.

Olyan többgyűrűs, aromás vegyületek is lebonthatók az eljárással, amelyekre nézve az ismert eljárások csak kevésbé hatékonyak.

A találmány szerinti eljárást az alábbi példákkal mutatjuk be.

1. példa

Biológiailag nehezen bomló, C_{20–35} olajfinomítási maradékokat és 42 000 mg/kg aromás szénhidrogént (TPH-t) tartalmazó savgyantával szennyezett föld 100 tömegrésznnyi mennyiségéhez hozzáadunk 5 tömegrész olyan fotokatalizátorelegyet, amely 80 tömeg% kalcium-bentonit hordozóra felvitt 20 tömeg% cink-oxidot tartalmaz.

Ezután az elegy víztartalmát 70 tömeg%-ra állítjuk be, majd 300 W teljesítményű UV-lámpa alatt két órán át kezeljük.

Ezt követően az anyagot szabadtéri tárolóhelyen deponiába rendezzük.

Majd 3–4 nap múlva a kezelt föld 100 tömegrésznnyi mennyiségéhez folyékony fázisban hozzákeverünk 6 tömegrész mikroorganizmuskeveréket.

Ez a baktériumanyag [Pseudomonas putida (ATCC. 27212, 11172), Pseudomonas sp. (ATCC. 21909, 17483, 21809, 21909), Achromobacter sp. (ATCC. 21910, 21908, 19650, 19651), Flavobacterium ferrugineum (ATCC. 13524), Rhodococcus sp. (ATCC. 29671, 29673), Nocardia globulosa (ATCC. 21505, 21506)] baktériumokat, valamint [Penicillium sp. (ATCC. 4845, 10002, 9197, 10110), Fusarium sp. (ATCC. 48112, 16322), Aspergillus sp. (ATCC. 9192, 36607, 10074)] gombákat tartalmaz.

Az elegy 100 tömegrésznnyi mennyiségéhez hozzáadunk 6 tömegrész NPK műtrágya vizes elegyét, amelyben az NPK műtrágya–víz tömegarány 1:10.

A kezelt anyagot ezután 6 m széles és 2,6 m magas kezelőprizmákba rendezzük.

Ezután a következő hónapban kétszer, majd további egy hónap után egyszer átkeverjük az anyagot, amely művelettel együtt 45–65% víztartalomra nedvesítjük, majd állni hagyjuk és 8 hónap után a TPH-koncentráció 865 mg/kg-ra csökkent le.

2. példa

Jellemzően magas szénatomszámú (C 18–32) és 16 400 mg/kg TPH-szénhidrogén-szennyeződésű iszapos földhöz 100 tömegrésznnyi mennyiségéhez 4 tömegrész kalcium-bentonit hordozóra felvitt fotokatalizátort (ennek összetétele 1 tömegrész kalcinált cinkpát

és 4 tömegrész kalcium-bentonit) adagoljunk, majd az elegy nedvességtartalmát 60 tömeg% víztartalomra állítjuk be és az anyagot 3–4 cm vastagságú rétegben elterítjük, majd nyári tiszta időben 7 óra hosszat napfényen tartjuk.

Ezután minden további lépésben az 1. példa szerint járunk el.

A kezdeti TPH-tartalom a kezelés során 10 hónap elteltével 720 mg/kg-ra csökkent le.

3. példa

Kenőolajokat TPH 29 000 mg/kg koncentrációban és 18 mg/kg PAH-ot tartalmazó talajt a 2. példa szerint kezelünk azzal az eltéréssel, hogy a fotokatalizátor 30 tömeg% kalcinált cinkpátot, 20 tömeg% őrölt bauxitot és 50 tömeg% magnézium-bentonitot tartalmaz és ennek talajjal való keverékét 10 órán át tartjuk természetes napfényen.

Az ezt követő biodegradáció után 8,5 hónap alatt a TPH 910 mg/kg-ra, a PAH pedig 1 mg/kg-ra csökkent le.

4. példa

Mindenben az 1. példa szerint járunk el, azonban a fotodegradáció után az elegyhez 2 tömeg% „Bionex” márkanevű, oxido-reduktáz, transzferáz, hidroláz, lipáz, liáz, ligáz, izomeráz enzimet tartalmazó enzimelegyet keverünk és az enzimeleggyel történő kezelést 4 óra hosszáig folytatjuk.

Ezután adagoljuk az 1. példa szerinti baktérium és gombaelegyet a megnedvesített földhöz és az 1. példa szerint folytatjuk a biodegradációt.

8 hónap eltelte után a TPH-tartalom 710 mg/kg-ra csökken.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás veszélyes hulladékok és szennyezett talajok ártalmatlanítására mikroorganizmusok alkalmazásával, *azzal jellemezve*, hogy nehezen bomló szénhidrogéneket tartalmazó veszélyes hulladék anyag vagy ezzel szennyezett talaj 100 tömegrésznnyi mennyiségéhez fotokatalizátorként 10–40 tömegrész cink-oxidot és/vagy cink-hidroxidot és 90–60 tömegrész bentonit-hordozót vagy 10–40 tömegrész cink-oxidot és/vagy cink-hidroxidot és 10–30 tömegrész őrölt bauxit-, valamint a 100 tömegrészhöz szükséges mennyiségben bentonithordozót tartalmazó elegyet keverünk és az elegyet legalább két óra hosszat természetes és/vagy mesterséges UV fénysugárzásnak vetjük alá, miközben az elegy nedvességtartalmát 20–70 tömeg% értékre állítjuk be – adott esetben az elegyet 1–5 tömegrész olyan enzimeleggyel kezeljük, amely előnyösen oxido-reduktáz és/vagy transzferáz és/vagy hidroláz és/vagy lipáz és/vagy liáz és/vagy ligáz és/vagy izomeráz enzimet tartalmaz – ezt követően a kezelt elegyet szabadtéri tárolóban tároljuk és 100 tömegrész elegyhez hozzákeverünk 1–10 tömegrész olyan mikroorganizmuselegyet, amely Pseudomonas putida (ATCC. 27212, 11172), Pseudomonas sp. (ATCC. 21909,

17483, 21809, 20909), *Achromobacter* sp. (ATCC. 21910, 21908, 19650, 19651), *Flavobacterium ferrugineum* (ATCC. 13524), *Rhodococcus* sp. (ATCC. 29671, 29673), *Nocardia globetula* (ATCC. 21505, 21506) baktériumokat, továbbá *Penicillium* sp. (ATCC. 4845, 10002, 9197 10110) *Fusarium* sp. (ATCC. 48112, 16322), *Aspergillus* sp. (ATCC. 9192, 36607, 10074) gombákat tartalmaz, az elegyhez hozzákeverünk még 4–10 tömegrész NPK műtrágya vizes szuszpenziót, az elegyet homogenizáljuk és a homogenizált elegyet kezelő prizmákba rendezzük, ahol az elegy víztartalmát 40–65%-ra állítjuk be, majd a kezelést ismert módon úgy folytatjuk, hogy a prizmákba rendezett elegyet állni hagyjuk, majd 2–3 hetenként átkeverjük az anyagot, legalább négy átkeverés után állni hagyjuk az elegyet és legalább hét hónap eltelte után a biodegradációs lépést befejezzük.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy cink-karbonát kalcinálásával nyert cink-hidro-

xidot alkalmazunk katalizátorként bentonithordozóra felvive.

3. Az 1–2. igénypontok szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy bentonitként kalcium-bentonitot vagy magnézium-bentonitot alkalmazunk.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a mesterséges és/vagy természetes UV-besugárzást 2–10 óráig végezzük.

5. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a mesterséges UV-besugárzást 150–400 W teljesítményű UV-lámpa-besugárzással végezzük.

6. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a természetes UV-besugárzást napfénnel végezzük.

7. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan NPK műtrágya vizes szuszpenziót alkalmazunk, amelyben az NPK műtrágya–víz tömegarány 1:10.

8. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a biodegradációs lépést 7–12 hónapig végezzük.