



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 74760

(13) C2

(51) МПК (2006)

B09B 3/00

A62D 3/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ЗНЕШКОДЖЕННЯ ВИСОКОТОКСИЧНИХ РЕЧОВИН

1

(21) a200508849

(22) 19.09.2005

(24) 16.01.2006

(46) 16.01.2006, Бюл. № 1, 2006 р.

(72) Мілоцький Вадим Вадимович, Целіщев Олексій Борисович, Ільїна Світлана Едуардівна, Яворський Анатолій Йосипович, Гранкін Валерій Павлович, RU, Остапенко Валерій Олексійович, RU

(73) Мілоцький Вадим Вадимович, Ільїна Світлана Едуардівна

(56) UA 8328, 2005

2

DE 4016514, 1991

(57) Спосіб знешкодження високотоксичних речовин, що здійснюється шляхом термофотолізу хлорорганічних сполук під впливом ультрафіолетового випромінювання в діапазоні хвиль 200-600нм в присутності фотокаталізатора, який відрізняється тим, що як каталізатор застосовують металевий вісмут в присутності оксидів алюмінію, кальцію або магнію і використовують випромінювання зі світловим потоком, не меншим за 17500лм, при температурі 300-400°C у присутності водяної пари.

Винахід відноситься до екології (до способів знешкодження пестицидів), а саме до знешкодження ДДТ та його метаболітів і може бути використано для знешкодження зіпсованих та заборонених до використання наповнених хлорорганічних хімічних засобів захисту рослин та інших токсичних речовин.

Відомі способи знешкодження токсичних речовин за допомогою механічного, теплового, хімічного, електричного та біологічного впливу [Летохов В.С. Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах // М.: Наука, 1982, 405с.].

Недоліками цих способів є нерационально великі витрати енергії, малі швидкості процесу, обмеженість в можливостях керування проміжними стадіями, неуніверсальність методів, їх істотна залежність від термодинамічних та кінетичних заборонень.

Відомий спосіб електромагнітного руйнування речовин [Делоне Н.Б. Взаимодействие лазерного излучения с веществом // М.: Наука, 1989, 288 с., Патент РФ №2056160 / Способ целенаправленного разрушения молекулярных структур вещества, 20.03.96].

Недоліками відомого способу є великі витрати енергії, труднощі керування процесом руйнування речовини, складнощі застосування методу к речо-

винам, що не володіють значною електромагнітною сприйнятливістю, низька селективність методу та незначна проникливість електромагнітного впливу.

Досить перспективним способом знищення непридатних пестицидів є плазмохімічний, що має ряд переваг перед вогневим і термічним за рахунок підвищення температури електричної дуги до 2000-2500°C. При цьому процес розкладення діоксинів завершується протягом 0,1сек, що дозволяє зменшити габарити реактора. Однак, значна вартість такого реактора, наявність газів, що утворюються в плазмотроні, складність діагностики плазмохімічного процесу в дуговому розряді при найвищих температурах не дозволяє рекомендувати його до використання при знешкодженні непридатних пестицидів [Патент ГДР №245941 А1. Способ и устройство плазменного пиролиза вредных и ядовитых веществ, 20.05.87; Патент ДЕ №298459. Плазмохимический реактор для уничтожения токсичных отходов, 27.03.80; Патент US №4438706. Способ и оборудование для разложения отходов с помощью плазменной технологии, 27.03.84].

Найбільш близьким за технічною сутністю та результатом, що досягається, є спосіб розкладання органічних речовин [Патент ДЕ №4016514,

(13) C2

(11) 74760

(19) UA

Спосіб розкладання органічних речовин, 28.11.91.], в якому для глибокого очищення застосовується озонування розчинів пестицидів, поєднане з ультрафіолетовим опроміненням реакційної маси. Слід відмітити, що даний спосіб придатний тільки для знешкодження низькоконцентрованих водних розчинів. При цьому утворюються додаткові забруднюючі речовини у вигляді смол і газів, які можуть містити діоксини, оскільки наявність кисню не виключає можливості їх новоутворення.

Суть винаходу полягає в наступному.

Знешкодження токсичних сполук здійснюють в основному термічними методами розкладу з використання різноманітних нейтралізуючих компонентів. Величезні енергетичні витрати, складне апаратурне оформлення, мали швидкості процесу, обмеженість у можливості керування проміжними стадіями компенсуються високою ступеню вивченості та прогнозуванням процесу, тому модернізація в основному зводилася до поширення асортименту каталізаторів, що застосовуються, та вдосконаленню конструкцій реакційних апаратів.

Сучасні способи знешкодження, такі як плазмовімічні та радіаційна обробка пучком електронів, або мають обмежені можливості зміни хімічного складу та оптимізації процесу знешкодження, або мало ефективні у випадку великих витрат, так як енергія пучка електронів поглинається рідиною неоднорідно за об'ємом, то зміна ступеня очищення є неконтрольована. Великий час опромінювання не дозволяє використовувати в економічному режимі сучасні промислові установки, які, крім того, ще й відрізняються складністю конструкції реакторів, значними енерговитратами та вартістю.

Задача полягає у створенні нового економічного способу, який дозволяє практично цілком розкласти надзвичайно стійку хлорорганічну речовину, до якої належать ДДТ та його метаболіти (ДДД, ДДЕ), незалежно від її концентрації та виключити потрапляння екологічно небезпечних сполук у атмосферу.

Технічний результат:

- знешкодження токсичних сполук шляхом ультрафіолетового опромінювання в присутності каталізатора, що містить металевий вісмут та оксиди алюмінію, кальцію або магнію;
- забезпечення повного та надійного знищення високотоксичних продуктів;
- гарантоване запобігання викиду шкідливих речовин у навколишнє середовище;
- зниження матеріалоємності й енергоємності процесу у порівнянні з традиційними промисловими способами.

Зазначений технічний результат при здійсненні винаходу досягається тим, що процес знешкодження токсичних сполук здійснюють під впливом ультрафіолетового випромінювання в діапазоні хвиль 200-600нм в присутності фотокаталізатора, який відрізняється тим, що в якості каталізатора застосовують металевий вісмут в присутності оксидів алюмінію, кальцію або магнію і використовують випромінювання зі світловим потоком не меншим за 17500лм, при температурі 300-400°C у присутності водяної пари.

Особливістю даного процесу є те, що його здійснюють без потрапляння кисню, щоб виключи-

ти з одного боку окислення вісмуту, а з іншого - запобігти протіканню "нового" синтезу діоксинів, оскільки відомо, що він інтенсифікується в діапазоні температур 250-450°C за наявності в газах продуктів неповного розкладу, особливо хлоридів.

Крім того, каталізатор обрано таким чином, щоб його енергетичний вплив був еквівалентним енергіям розриву зв'язків у токсичних сполуках, що відповідає діапазону довжин хвиль 206-472нм.

У способі, що заявляється, процес знешкодження хлорорганічних речовин ведуть переважно при температурі, що забезпечує послаблення зв'язків за рахунок пароутворення вуглеводню та збудження електронів в елементах, які складають каталізатор під впливом інтенсивного (більш 17500лм) ультрафіолетового опромінювання при цьому розриваються важкодоступні електронні пари зв'язків C1-C, O-H та інші, що призводить до об'ємного продовження реакції за ланцюговим механізмом до утворення оксидів карбону та незначної кількості хлористого водню.

Звідси випливає, що йде процес знешкодження хлорорганічних сполук в одну стадію з високим ступенем розкладу без домішок діоксинів, так як при цьому відсутні побічні реакції: утворення діоксинів, які звичні для високотемпературних процесів окислення.

Експериментально доведено, що процес йде за означеною схемою при використанні у якості первинних продуктів хлорвмісних пестицидів фенокисьного ряду, а також їх сумішей (ДДТ, ДДЕ, ДДД).

Високий ступень перетворення первинної сировини забезпечується радикальним характером процесу, який у свою чергу обумовлено енергетичними параметрами діапазону ультрафіолетового випромінювання, співпадаючого з енергетичними параметрами каталізатору, що заявляється. На ступень розкладу, по відношенню до первинної сировини, впливає також величина світлового потоку ультрафіолетового випромінювання та температура в реакторі, від яких залежить енергія збудження елементів каталізатору, та прозорість парового середовища для проходження ультрафіолетового випромінювання. Наявність вологи у первинних продуктах також не призводить до проходження процесів окислення й утворення діоксинів, оскільки в даному енергетичному діапазоні виключено утворення озону, який є необхідним для протікання цих реакцій.

Процес йде у одну стадію, у одному апараті при відносно низьких температурах та здійснюється при атмосферному тиску, а для виділення продуктів розкладу, які не є токсинами, вимагається тільки абсорбція, тобто матеріало- та енерговитрати порівняно незначні, чим забезпечується безумовна економічність способу, що заявляється, порівняно з тими, що застосовуються в промисловості.

Таким чином, приведені у формулі ознаки винаходу, що характеризують спосіб, що заявляється, є необхідні та достатні для досягнення потрібного технічного результату.

Проведений заявником аналіз рівня техніки, що включає пошук по патентним та науково-технічним джерелам інформації і виявлення відо-

мостей про аналоги винаходу, що заявляється, дозволив встановити, що заявник не знайшов джерело, яке характеризується ознаками, тотожними всім істотним ознакам винаходу, який заявляється, а також дозволив виявити сукупність істотних, стосовно до технічного результату, що вбачається заявником, відмітних ознак у заявленому способі і викладених у формулі винаходу. Отже, заявлений винахід відповідає умові "новизна".

Для перевірки відповідності винаходу, що заявляється, умові "винахідницький рівень" заявник провів додатковий пошук відомих рішень, щоб виявити ознаки, що збігаються, з відмітними від прототипу ознаками способу, що заявляється. Результати пошуку показали, що винахід, який заявляється, не впливає для фахівця явним чином з відомого рівня техніки, оскільки з рівня техніки, визначеного заявником, не виявлений вплив сукупної енергетичної дії ультрафіолетового випромінювання і каталізатора, що містить металевий вісмут в присутності оксидів алюмінію, кальцію або магнію, на процес розкладу хлорорганічних сполук, а також сукупності усіх відмітних ознак заявленого винаходу на отримання потрібного технічного результату.

Отже, заявлений винахід відповідає умові "винахідницький рівень".

Винахід ілюструється таблицею, у якій наведено параметри проведення процесу розкладу по прикладах.

Відомості, що підтверджують можливість здійснення винаходу з отриманням вказаного технічного результату, полягає в наступному.

Спосіб знешкодження хлорорганічних сполук здійснюють в реакційному апараті об'ємом, наприклад, 5 літрів, що обладнано джерелом ультрафіолетового випромінювання, каталізаторною коробкою, яка містить металевий вісмут, нагрівальним елементом, завантажувальним люком, штуцерами для виведення газоподібних продуктів реакції та "хвостових" газів, контрольно-вимірювальними приладами (термопари та інше). За допомогою нагрівального приладу в реакційному апараті підтримують температуру 300-400°C. В апарат завантажують пестицид, наповнений каоліном, доломитом або крейдою, продувають водяною парою та піддають дії ультрафіолетового випромінювання зі світловим потоком не меншим за 17500лм та безперервно відводять продукти, що утворюються. У зоні реакції під впливом ультрафіолетового випромінювання в діапазоні хвиль 200-600нм та каталізатора протікає процес деструкції органічних сполук з утворенням хлорвмісного газу та вуглекисню. Отриману парогазову суміш пропускають через шар води (з утворенням соляної кислоти), і очищують барботуванням через розчин лугу, для виключення потрапляння хлорвмісного з'єднання в атмосферу.

Процес легко регулюється.

Винахід ілюструється прикладами.

ПРИКЛАД 1 (позитивний)

Реакційний апарат, обладнаний каталізаторною коробкою, яка містить металевий вісмут, в якому підтримується температура 300°C, продувають водяною парою. Навіску технічного пести-

циду ДДТ у вигляді суміші (25% ДДТ та 75% каоліну), яка розташована в робочій зоні реактора, витримують протягом двох годин під опроміненням в діапазоні хвиль 200-600нм.

В якості джерела ультрафіолетового випромінювання використовують лампу ДРШ-350-3 зі світловим потоком 17500лм.

Газоподібні продукти розкладу пестициду, які містять хлористий водень та оксиди карбону, послідовно проходять два абсорбери, де поглинаються спочатку водою, з утворенням соляної кислоти, а потім розчином лугу. Всі інші газоподібні продукти розкладу пестициду викидаються в атмосферу.

Аналіз зразків твердих залишків на вміст діючої речовини отрутохімікату проводили хроматографічним методом.

Вміст діючої речовини в твердому залишку, %:-

ДДТ (дихлордифенілтрихлорметан) - 0.002;

наявність метаболітів ДДТ, %

ДДД (дихлордифенілдихлоретану) - 0.005;

ДДЕ (дихлордифенілдихлоретілен) - 0.006;

наявність діоксину, % - не виявлено.

ПРИКЛАД 2 (позитивний)

Реакційний апарат, обладнаний каталізаторною коробкою, яка містить металевий вісмут, в якому підтримується температура 350°C, продувають водяною парою. Навіску технічного пестициду ДДТ у вигляді суміші (25% ДДТ та 75% крейди), яка розташована в робочій зоні реактора, витримують протягом двох годин під опроміненням в діапазоні хвиль 200-600нм.

В якості джерела ультрафіолетового випромінювання використовують лампу ДРШ-350-3 зі світловим потоком 17500лм.

Газоподібні продукти розкладу пестициду, які містять хлористий водень та оксиди карбону, послідовно проходять два абсорбери, де поглинаються спочатку водою, з утворенням соляної кислоти, а потім розчином лугу. Всі інші газоподібні продукти розкладу пестициду викидаються в атмосферу.

Аналіз зразків твердих залишків на вміст діючої речовини отрутохімікату проводили хроматографічним методом.

Вміст діючої речовини в твердому залишку, %:-

ДДТ (дихлордифенілтрихлорметан) - не виявлено;

наявність метаболітів ДДТ, %

ДДД (дихлордифенілдихлоретану) - не виявлено;

ДДЕ (дихлордифенілдихлоретілен) - 0.006;

наявність діоксину, % - не виявлено.

ПРИКЛАД 3 (позитивний)

Реакційний апарат, обладнаний каталізаторною коробкою, яка містить металевий вісмут, в якому підтримується температура 400°C, продувають водяною парою. Навіску технічного пестициду ДДТ у вигляді суміші (25% ДДТ та 75% доломіту), яка розташована в робочій зоні реактора, витримують протягом двох годин під опроміненням в діапазоні хвиль 200-600нм.

В якості джерела ультрафіолетового випромінювання використовують лампу ДРШ-350-3 зі світловим потоком 17500лм.

Газоподібні продукти розкладу пестициду, які

містять хлористий водень та оксиди карбону, послідовно проходять два абсорбери, де поглинаються спочатку водою, з утворенням соляної кислоти, а потім розчином лугу. Всі інші газоподібні продукти розкладу пестициду викидаються в атмосферу.

Аналіз зразків твердих залишків на вміст діючої речовини отрутохімікату проводили хроматографічним методом.

Вміст діючої речовини в твердому залишку, %:-

ДДТ (дихлордифенілтрихлорметан) - не виявлено;

наявність метаболітів ДДТ, %

ДДД (дихлордифенілдихлоретану) - не виявлено;

ДДЕ (дихлордифенілдихлоретілен) - 0.001;

наявність діоксину, % - не виявлено.

ПРИКЛАД 4 (негативний)

Реакційний апарат, обладнаний каталізаторною коробкою, яка містить металевий вісмут, в якому підтримується температура 200°C, продувають водяною парою. Навіску технічного пестициду ДДТ у вигляді суміші (25% ДДТ та 75% каоліну), яка розташована в робочій зоні реактора, витримують протягом двох годин під опроміненням в діапазоні хвиль 200-600нм.

В якості джерела ультрафіолетового випромінювання використовують лампу ДРШ-350-3 зі світловим потоком 17500лм.

Газоподібні продукти розкладу пестициду, які містять хлористий водень та оксиди карбону, послідовно проходять два абсорбери, де поглинаються спочатку водою, з утворенням соляної кислоти, а потім розчином лугу. Всі інші газоподібні продукти розкладу пестициду викидаються в атмосферу.

Аналіз зразків твердих залишків на вміст діючої речовини отрутохімікату проводили хроматографічним методом.

Вміст діючої речовини в твердому залишку, %:-

ДДТ (дихлордифенілтрихлорметан) - 0.800;

наявність метаболітів ДДТ, %

ДДД (дихлордифенілдихлоретану) - 0.020;

ДДЕ (дихлордифенілдихлоретілен) - 0.010;

наявність діоксину, % - не виявлено.

ПРИКЛАД 5 (негативний)

Реакційний апарат, обладнаний каталізаторною коробкою, яка містить металевий вісмут, в якому підтримується температура 450°C, продувають водяною парою. Навіску технічного пестициду ДДТ у вигляді суміші (25% ДДТ та 75% каоліну), яка розташована в робочій зоні реактора, витримують протягом двох годин під опроміненням в діапазоні хвиль 200-600нм.

В якості джерела ультрафіолетового випромінювання використовують лампу ДРШ-350-3 зі світловим потоком 17500лм.

Газоподібні продукти розкладу пестициду, які містять хлористий водень та оксиди карбону, послідовно проходять два абсорбери, де поглинаються спочатку водою, з утворенням соляної кислоти, а потім розчином лугу. Всі інші газоподібні продукти розкладу пестициду викидаються в атмосферу.

Аналіз зразків твердих залишків на вміст діючої речовини отрутохімікату проводили хроматографічним методом.

Вміст діючої речовини в твердому залишку, %:-

ДДТ (дихлордифенілтрихлорметан) - 0.006;

наявність метаболітів ДДТ, %

ДДД (дихлордифенілдихлоретану) - не виявлено;

ДДЕ (дихлордифенілдихлоретілен) - 0.002;

наявність діоксину, % - не виявлено.

ПРИКЛАД 6 (негативний)

Реакційний апарат, обладнаний каталізаторною коробкою, яка містить металевий вісмут, в якому підтримується температура 450°C, продувають повітрям. Навіску технічного пестициду ДДТ у вигляді суміші (25% ДДТ та 75% каоліну), яка розташована в робочій зоні реактора, витримують протягом двох годин під опроміненням в діапазоні хвиль 200-600нм.

В якості джерела ультрафіолетового випромінювання використовують лампу ДРШ-250-3 зі світловим потоком 12500лм.

Газоподібні продукти розкладу пестициду, які містять хлористий водень та оксиди карбону, послідовно проходять два абсорбери, де поглинаються спочатку водою, з утворенням соляної кислоти, а потім розчином лугу. Всі інші газоподібні продукти розкладу пестициду викидаються в атмосферу.

Аналіз зразків твердих залишків на вміст діючої речовини отрутохімікату проводили хроматографічним методом.

Вміст діючої речовини в твердому залишку, %:-

ДДТ (дихлордифенілтрихлорметан) - 0.4;

наявність метаболітів ДДТ, %

ДДД (дихлордифенілдихлоретану) - 0.030;

ДДЕ (дихлордифенілдихлоретілен) - 0.100;

наявність діоксину, % - 0.07.

З прикладів 1-6 можна зробити висновок, що зменшення температури нижче 300°C призводить до зменшення ступеню розкладу ДДТ, а збільшення вище 450°C не впливає на нього. Крім того, застосування в якості джерела ультрафіолетового випромінювання лампи ДРШ 250-3 зі світловим потоком меншим за 17500лм призводить до зменшення ступеню розкладу ДДТ.

З наведеного можна заключити, що ступень розкладу не залежить від середи в реакційному апараті, тоді як наявність кисню (при продуванні реактора повітрям) призводить до утворення діоксинів. В той час як при розкладі пестицидів в присутності водяної пари утворюються тільки низькомолекулярні (газоподібні) речовини - хлористий водень та оксиди карбону.

Однак, особлива перевага полягає в тому, що процес здійснимий при достатньо низькій температурі, а підвищення її не впливає на ступень розкладу токсичної речовини.

Запропонований спосіб є економічним, потребує відносно невисоких капітальних вкладень та відповідає вимогам щодо охорони довкілля.

Таким чином, наведені відомості свідчать про виконання при здійсненні заявленого способу наступної сукупності умов:

- засіб, який втілює спосіб, що заявляється, при його здійсненні, призначено для здійснення мір по захисту довкілля від забруднень високотоксичними хімічними сполуками;

- для заявленого способу в тому виді, як його охарактеризовано у формулі винаходу, підтверджена можливість його здійснення за допомогою описаних у заявці засобів і методів.

Отже, заявлений винахід відповідає умові "промислова придатність".

Таблиця

		Приклади					
		1	2	3	4	5	6
1	Температура, °C	300	350	400	200	450	450
2	Час витримування, год	2	2	2	2	2	2
3	Наявність кисню, ±	-	-	-	-	-	+
4	Потужність світлового потоку ультрафіолетового випромінювання, лм	17500	17500	17500	17500	17500	12500
5	Остаточний вміст токсичної сполуки в твердому залишку, %						
	ДДТ	0.002	Н	Н	0.800	0.006	0.400
	ДДЕ	0.006	0.006	0.001	0.010	0.002	0.100
	ДДД	0.005	Н	Н	0.020	Н	0.030
6	Наявність діоксину в продуктах реакції, %						0.07

Примітка: Н- не визначено при чутності методу 0.0001%;

"-" - відсутні;

"+" - присутні.