

(19)



(10) **LT 5494 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

- (11) Patento numeris: **5494** (51) Int. Cl. (2006): **B09C 1/00**
- (21) Paraiškos numeris: **2006 047**
- (22) Paraiškos padavimo data: **2006 06 09**
- (41) Paraiškos paskelbimo data: **2007 12 27**
- (45) Patento paskelbimo data: **2008 04 25**
- (62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —
- (85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —
- (30) Prioritetas: —
- (72) Išradėjas:
Pranas BALTRĖNAS, LT
Kristina GREIČIŪTĖ, LT
- (73) Patento savininkas:
Vilniaus Gedimino technikos universitetas, Saulėtekio al. 11, LT-10223 Vilnius, LT
- (74) Patentinis patikėtinis/atstovas:
—

- (54) Pavadinimas:
Įrenginys dirvožemiui atkurti
- (57) Referatas:

Išradimas priklauso dirvožemių, gruntinių vandenų bei kitų struktūrų ar medžiagų, kuriose yra nepageidaujamų įelektrintų ar galinčių įsielektrinti dalelių, valymo sričiai. Šis įrenginys gali būti naudojamas įvairių trumpalaikių bei ilgalaikių procesų metu sunkiųjų metalų jonais užterštam dirvožemiui valyti. Įrenginys sunkiesiems metalams iš dirvožemio valyti taikant elektrokinetinį metodą, susideda iš neorganinio stiklo korpuso, susidedančio iš trijų sekcijų (į vieną kurių pripilama užteršto dirvožemio), tarpusavyje atskirtų pusiau pralaidžiomis membranomis, sudarytomis iš filtrinio popieriaus bei perforuotų pertvarų, metalų jonų sorbuojančios medžiagos sluoksnio elektrodų sekcijose, elektrolito tirpalo tiekimo bei šalinimo indų, grafitinio anodo, maitinimo šaltinio, kuris užtikrintų potencialų skirtumą tarp elektrodų, bei nerūdijančio plieno katodo. Įjungus maitinimo šaltinį ir paleidus elektrinę srovę tarp grafitinio anodo ir nerūdijančio plieno katodo, vidurinėje įrenginio sekcijoje bei sekcijose su ceolitu sukuriamas elektrinis laukas, kuris sukelia teršalų judėjimą dėl elektroosmosės ir jonų migracijos. Elektroosmosė mobilizuoja porų skystį dirvožemio terpėje nuo anodo link katodo, o jonų migracija efektyviai

atskiria anijonus ir katijonus, kurie atitinkamai migruoja prie anodo ir katodo. Šis teršalų transportavimas kartu su geocheminėmis reakcijomis (desorbcija, tirpimu ir jungimusi) sudaro fundamentinį elektrokinetinio proceso mechanizmą. Dėl ceolito sorbcinių savybių bei gebos prisijungti katijonitus iš dirvožemio pasišalinę teršalai sulaikomi ceolito sluoksnyje bei gali būti lengvai pašalinti.

Išradimo aprašymas

Išradimas priklauso dirvožemių, gruntinių vandenų bei kitų struktūrų ar medžiagų, kuriose yra nepageidaujamų įelektrintų ar galinčių įsielektrinti dalelių, valymo sričiai. Šis įrenginys gali būti naudojamas dirvožemiui, užterštam įvairių trumpalaikių bei ilgalaikių procesų metu sunkiųjų metalų jonais, valyti.

Dirvožemis sunkiaisiais metalais gali būti užteršiamas dėl įvairiausių priežasčių. Energetika, transportas, chemijos pramonė, kariniai poligonai yra pagrindiniai dirvožemio teršėjai. Sunkiaisiais metalais užterštas dirvožemis kelia grėsmę užteršti gruntinius vandenis. Dirvožemio valymas nuo sunkiųjų metalų vis dar yra problema. Pagrindiniai sunkiųjų metalų valymo iš dirvožemio metodai yra dirvožemio išplovimas (naudojant detergentus ar silpnas rūgštis), fitoremediacija (apsodinant užterštą dirvožemį augalais) bei dirvožemio stabilizacija. Nė vienu pavieniu metodu negalima sėkmingai išvalyti skirtingų tipų dirvožemio nuo skirtingų metalų. Negana to, susiduriama su papildomais apribojimais: koki dirvožemio plovimo metodą pasirinkti, priklauso nuo metalo mobilumo bei dirvožemio tipo, be to, tam reikia daug energijos bei medžiagų sąnaudų. Fitoremediacija tinkama valyti dideliems plotams užteršto paviršinio dirvožemio, tačiau tik nedidelėms teršalų koncentracijoms. Dirvožemio stabilizavimas yra labai brangus metodas, negana to, jo efektyvumas gali būti labai trumpalaikis, priklausimai nuo aplinkos sąlygų. Siūlomo metodo privalumas – naudojant elektros srovę sukeliamas teršalų judėjimas dirvožemyje nuo vieno elektrodo link kito, ir teršalai adsorbuojami gamtinėje mineralinėje terpėje, kuri neteršia aplinkos.

Pateikiamo įrenginio prototipas yra įrenginys (JAV patentas US 6,221,237 B1, klasė B01D 59/40), t. y. konstrukcija įelektrintoms dalelėms, tiksliau, teršalų dalelėms, sukaupti ir surinkti terpėje, geriausia dirvožemyje. Įrenginio veikimo esmė – panaudoti elektros srovę kad teršalų dalelės kryptingai judėtų į ir per sluoksnį, gretimą elektrodui (anodui), kurio link juda teršalai. Sluoksnis sudarytas iš vidutiniškai elektros srovei laidaus adsorbento, kuris yra poringas ir sudrėkintas vandeniu ar kitu tirpalu, galinčiu praleisti elektros srovę. Sluoksnio medžiaga (aktyvinta anglis) lengvai pašalinama ir utilizuojama. Įrenginys skirtas neigiamą krūvį turintiems teršalams šalinti iš dirvožemio.

Šio įrenginio trūkumas yra tas, kad jis pritaikytas surinkti tik neigiamą krūvį turinčias daleles, o daugelis sunkiųjų metalų (pvz., Pb, Cu, Ca, Zn ir kt.) turi teigiamą krūvį. Adsorbento sluoksnis žinomame įrenginyje įrengtas tik prie vieno elektrodo, o norint išvalyti dirvožemį,

užterštą įvairiais teršalais, turinčiais ir teigiamąjį, ir neigiamąjį krūvį, adsorbento sluoksnis turėtų būti tiek ties anodu, tiek ties katodu. Žinomame įrenginyje adsorbento sluoksnis jokiais pertvaromis neatskirtas nuo dirvožemio, todėl jį pašalinti sunku. Šiame įrenginyje naudojamas anodas – iridžiu dengtas titano elektrodas – yra labai brangus ir sunkiai gaunamas.

Išradimo tikslas – sukurti įrenginį, skirtą įelektrintoms teršalų dalelėms sukaupti ir surinkti dirvožemyje.

Įrenginys sunkiesiems metalams iš dirvožemio valyti taikant elektrokinetinį metodą, susideda iš neorganinio stiklo korpuso, susidedančio iš trijų sekcijų (į vieną kurių pripilama užteršto dirvožemio), tarpusavyje atskirtų pusiau pralaidžiomis membranomis, sudarytomis iš filtrinio popieriaus bei perforuotų pertvarų, metalų jonus sorbuojančios medžiagos sluoksnio elektrodų sekcijose, elektrolito tirpalo tiekimo bei šalinimo indų, grafitinio anodo, maitinimo šaltinio, kuris užtikrintų potencialų skirtumą tarp elektrodų, bei nerūdijančio plieno katodo. Įjungus maitinimo šaltinį ir paleidus elektrinę srovę tarp grafitinio anodo ir nerūdijančio plieno katodo, vidurinėje įrenginio sekcijoje bei sekcijose su ceolitu sukuriama elektrinis laukas, kuris sukelia teršalų judėjimą dėl elektroosmosės ir jonų migracijos. Elektroosmosė mobilizuoja porų skystį dirvožemio terpėje nuo anodo link katodo, o jonų migracija efektyviai atskiria anijonus ir katijonus, kurie atitinkamai migruoja prie anodo ir katodo. Šis teršalų transportavimas kartu su geocheminėmis reakcijomis (desorbcija, tirpimu ir jungimusi) sudaro fundamentinį elektrokinetinio proceso mechanizmą. Dėl ceolito sorbcinių savybių bei gebos prisijungti katijonitus iš dirvožemio pasišalinę teršalai sulaikomi ceolito sluoksnyje bei gali būti lengvai pašalinti.

Tikslai pasiekiami naudojant įrenginį, kurio brėžinys pateikiamas fig.1.

Įrenginį sunkiesiems metalams iš dirvožemio valyti elektrokinetiniu metodu sudaro: neorganinio stiklo korpusas (1), susidedantis iš trijų sekcijų (vienoje kurių pripilta užteršto dirvožemio (2)), tarpusavyje atskirtos pusiau pralaidžios membranos, sudarytos iš filtrinio popieriaus (3) bei perforuotų pertvarų (4), metalų jonus sorbuojančios medžiagos sluoksnis elektrodų sekcijose (5), elektrolito tirpalo tiekimo (8) bei šalinimo (6) indai, grafitinis anodas (7), maitinimo šaltinis, kuris užtikrintų potencialų skirtumą tarp elektrodų (9), bei nerūdijančio plieno katodas (10).

Į vidurinę įrenginio dalį (2) supilamas užterštas dirvožemis, ir ji bus atskirta nuo elektrodų bei adsorbento kiekvienoje pusėje pusiau pralaidžiomis membranomis. Pusiau pralaidžios membranos sudarytos iš filtrinio popieriaus (3), besiribojančio su organinio stiklo pertvaromis, kuriose išgręžta daug skylių (4), kad būtų užtikrintas pralaidumas. Filtrinio popieriaus paskirtis įrenginyje – užkirsti kelią kietųjų dalelių judėjimui, t. y. kad įelektrintame

LT 5494 B

dirvožemyje judantis vandens srautas neišneštų dirvožemio dalelių. Statinėmis sąlygomis, kai nėra termodinaminių gradientų, dalelių judėjimą sukeltų dirvožemio daleles traukianti elektroforezinė trauka anodo pusėje bei katodo pusėje – erozija, kylanti dėl gryno vandens srauto tekėjimo katodo link neigiamai įelektrintuose dirvožemiuose (elektroosmosės). Filtrinis popierius turėtų būti atsparus rūgštims bei šarmams. Filtrinis popierius parenkamas taip, kad jo poros būtų mažesnės už dirvožemio daleles. Dėl reakcijų, kurias sukelia elektrodai, pagrindinė filtrinio popieriaus pasirinkimo sąlyga buvo jo atsparumas pH sąlygų kaitai. Šoninėse įrenginio sekcijose, kuriose pritvirtinami elektrodai, pripilama adsorbento – ceolito (5). Katodo (10) medžiaga – nerūdijantis plienas, forma – perforuota plokštelė, kuri pritvirtinama prie vidinės įrenginio sienelės pusės. Anodas (7) – 50 mm skersmens grafito strypas. Maitinimo elektrodų medžiagos – grafitas bei nerūdijantis plienas – pasirinktos atsižvelgiant į jų elektrochemines savybes. Medžiagos, iš kurių padaryti elektrodai, gali tiek kokybiškai, tiek kiekybiškai paveikti elektrocheminius bei elektrokinetinius procesus, atsirandančius dirvožemyje. Todėl labai svarbu, kad pasirinkta elektrodų medžiaga būtų kuo inertiškesnė, kad nuo jų atsiskyrusios dalelės nepatektų į dirvožemį bei ceolitą skalaujantį skystį. Grafitas pasižymi tokiomis savybėmis ir kai naudojamas kaip anodas, ir kaip katodas. Elektrodą sudaranti anglis nedalyvauja vykstančiose reakcijose, netgi tose, kurios atsiranda rūgščioje terpėje. Dėl šių priežasčių grafitas pasirinktas kaip anodas. Tokia pat sąlyga keliama ir katodui. Valant užterštus dirvožemius, katodui tinka dauguma metalų, todėl pasirinktas nerūdijantis plienas.

Anodas bei katodas laidais prijungiami prie atitinkamų maitinimo šaltinio (9) įvadų (katodas prijungiamas prie –, anodas – prie +). Dirvožemis bei ceolitas sudrėkinami iki 15 % svorio. Iš šio 15 % drėgmės lygio 10 % turėtų būti distiliuotas vanduo ir 5 % – 0,1 M natrio sulfato tirpalas, kad padėtų specifinis dirvožemio laidumas. Norint užtikrinti nuolatinį dirvožemio drėkinimą bei užteršto elektrolito, mažinančio išvalymo efektyvumą, šalinimą, susisiekančių indų principu montuojama drėkinimo ir drenažo sistema. Elektrolito tirpalo tiekimo indai (8), pripildyti elektrolitinio tirpalo, montuojami aukščiau nei įrenginys, iš jų į įrenginio ceolito sekcijas nuleidžiamos žarnelės su spaustukais (tėkmės debitui reguliuoti). Panaudoto elektrolito šalinimo indai (6) montuojami žemiau nei įrenginys, į juos iš įrenginio ceolito sekcijų nuleidžiamos žarnelės su spaustukais. Elektrolitas gali būti tiekiamas ir šalinamas nuolat arba tam tikrais laiko intervalais. Dirvožemio dalis ties katodu retkarčiais drėkinama acto rūgšties tirpalu, norint padėti susiformuoti rūgščiam frontui.

Įjungus maitinimo šaltinį (9) ir paleidus elektrinę srovę tarp grafitinio anodo (7) ir nerūdijančio plieno katodo (10), vidurinėje įrenginio sekcijoje bei sekcijose su ceolitu sukuriamas elektrinis laukas, kuris sukelia teršalų judėjimą dėl elektroosmosės (gryno vandens

srauto tekėjimo katodo link neigiamai įelektrintuose dirvožemiuose) ir jonų migracijos. Elektroosmosė mobilizuoja porų skystį dirvožemio terpėje nuo anodo link katodo, o jonų migracija efektyviai atskiria anijonus ir katijonus, kurie atitinkamai migruoja prie anodo ir katodo. Šis teršalų transportavimas kartu su geocheminėmis reakcijomis (desorbcija, tirpimu ir jungimusi) sudaro fundamentinį elektrokinetinio proceso mechanizmą. Dėl ceolito sorbcinių savybių bei gebos prisijungti katijonitus, iš dirvožemio pasišalinę teršalai sulaikomi ceolito sluoksnyje bei gali būti lengvai pašalinti.

Teršalams surinkti prie elektrodų naudojamas gamtinis ceolitas. Ceolitai – tai kalnų uolienos mineralai kristalinės struktūros aliumosilikatai, kurių pagrindiniai aktyvūs komponentai – klinoptilolitas ir montmorilonitas. Viena iš unikalių ceolitų savybių, lėmusių pasirinkimą – atsparumas aukštųjų temperatūrų, agresyviųjų terpių, jonizuojančiosios spinduliuotės poveikiui, šarminių, žemės šarminių ir kai kurių sunkiųjų metalų stambių katijonų selektyvumas. Ceolitams būdingos jonų kaitos ir adsorbcinės savybės. Ceolitų gardelėje yra atvirais kanalais susijungusių ertmių. Kanalų skersmuo svyruoja nuo 2,8 iki 8,0 angstromų. Todėl į juos gali laisvai patekti vandens bei kitų poliarinių molekulių, tokių kaip NH_3 , SO_2 , H_2S , CO_2 ir pan. Dėl specifinės struktūros ceolitai turi nemažai naudingų savybių: adsorbcinių – efektyviai adsorbuoja įvairias medžiagas iš dujų mišinių ir tirpalų; molekulinį tinklelių – sorbuoja tik atitinkamo dydžio molekules; katijoninių – silpnai prijungti katijonai vidiniuose porų ir atvirų kanalų paviršiuose gali būti pakeičiami kitais katijonais; katalitinių – kristalinės gardelės porose esančių molekulių aktyvacijos energija kai kuriose reakcijose sumažėja. Ceolitai – ekologiškai švari, inertinė ir netoksiška medžiaga. Įrenginyje siūloma naudoti 3–5 mm frakcijos ceolitą.

Siūlomas įrenginys naudojamas sunkiaisiais metalais ypač užterštiems dirvožemiams valyti tuomet, kai tarša nėra paplitusi dideliame plote. Esant būtinybei, kai reikia išvalyti didesnius dirvožemio kiekius, gali būti montuojamos papildomos įrenginio sekcijos, analogiškos aprašytajai.

Išradimo apibrėžtis

1. Įrenginys sunkiesiems metalams iš dirvožemio valyti, besiskiriantis tuo, kad susideda iš korpuso, pralaidžiomis membranomis padalinto į sekcijas, vienoje kurių pripilta užteršto dirvožemio, o kitose sekcijose – adsorbento, skirto iš dirvožemio išvalytiems teršalams adsorbuoti, anodo, katodo, maitinimo šaltinio, elektrolito tiekimo bei šalinimo sistemos.
2. Įrenginys sunkiesiems metalams iš dirvožemio valyti pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad kaip adsorbentas naudojamas gamtinis ceolitas, kurio paskirtis – adsorbuoti teigiamuosius (ties katodu) bei neigiamuosius (ties anodu) teršalų jonus.
3. Įrenginys sunkiesiems metalams iš dirvožemio valyti pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad adsorbento sluoksniai nuo dirvožemio atskirti pralaidžiomis membranomis, padengtomis filtriniu popieriumi.
4. Įrenginys sunkiesiems metalams iš dirvožemio valyti pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad anodas – nuo 10 iki 50 mm skersmens grafito strypas.
5. Įrenginys sunkiesiems metalams iš dirvožemio valyti pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad katodo medžiaga – nerūdijantis plienas.
6. Įrenginys sunkiesiems metalams iš dirvožemio valyti pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad katodo forma – perforuota plokštelė, tvirtinama prie vidinės įrenginio sienelės.
7. Įrenginys sunkiesiems metalams iš dirvožemio valyti pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad sumontuota drėkinimo sistema susideda iš elektrolito tirpalo pripildytų indų bei žarnelių su spaustukais, nuleistų į įrenginio ceolito bei elektrodų sekcijas.
8. Įrenginys sunkiesiems metalams iš dirvožemio valyti pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad iš įrenginio ceolito bei elektrodų sekcijų į tam skirtus indus nuleidžiamos žarnos su spaustukais.

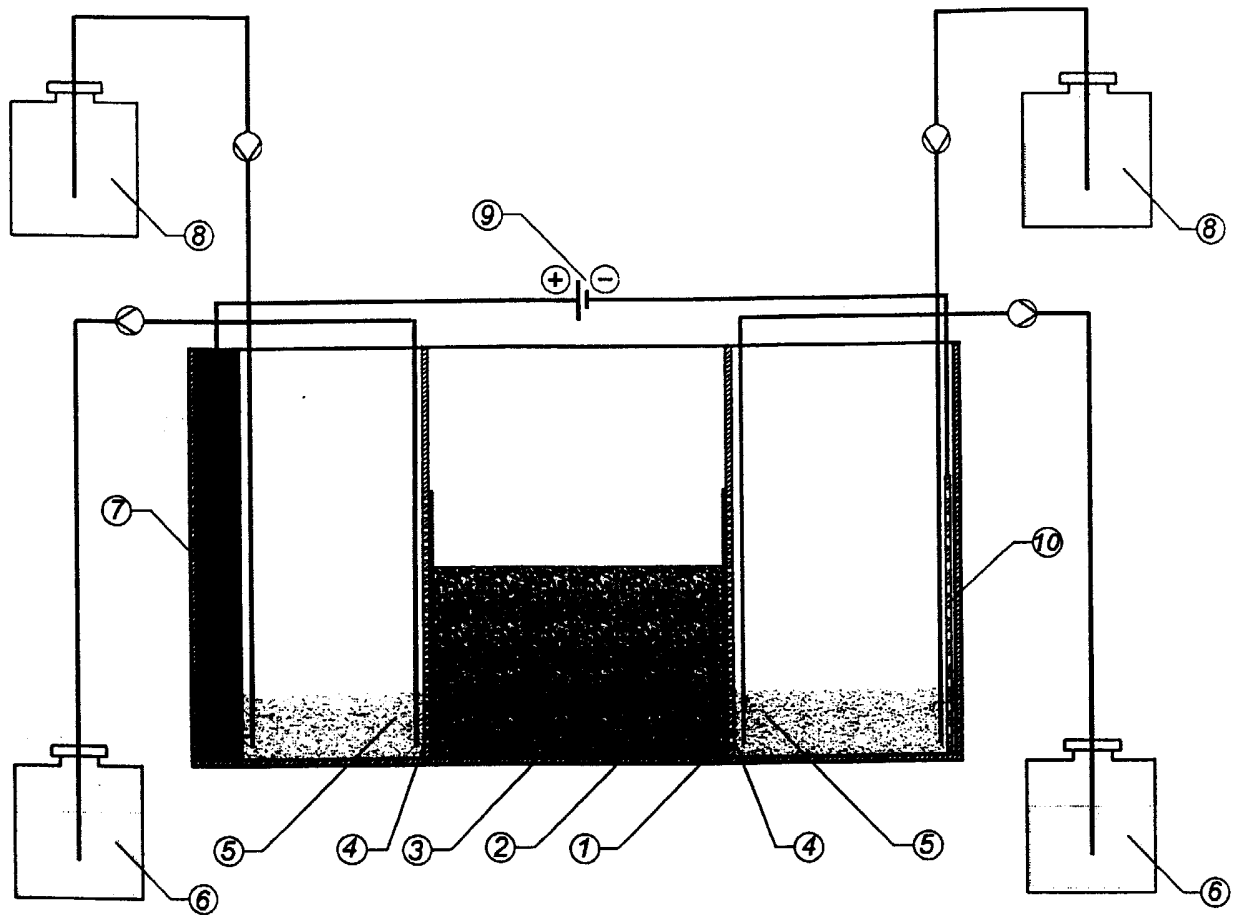


Fig 1.