

(11) Patento numeris: **6776** (51) Int. Cl. (2020.01): **B09C 1/00**

(21) Paraiškos numeris: **2019 002**

(22) Paraiškos padavimo data: **2019-01-29**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2020-08-10**

(45) Patento paskelbimo data: **2020-10-26**

(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:

Saulius VASAREVIČIUS, LT

Vaidotas DANILA, LT

(73) Patento savininkas:

Vilniaus Gedimino technikos universitetas, Saulėtekio al. 11, 10223 Vilnius, LT

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

—

(54) Pavadinimas:

Kadmio ir nikelio imobilizavimo dirvožemyje būdas

(57) Referatas:

Būdas susijęs su sunkiųjų metalų imobilizavimu dirvožemyje, naudojant kalcio karbonatą ir nulinio valentingumo geležies nanodaleles. Siekiant pagerinti lengvai tirpių ir biologiškai prieinamų kadmio ir nikelio jonų imobilizavimo efektyvumą geležies nanodalelėmis, svarbu užtikrinti, kad dirvožemio pH nebūtų rūgštus. Šiam tikslui pasiekti naudojamas kalcio karbonatas. Esant pernelyg rūgščiam dirvožemio pH geležies nanodalelės įgauna teigiamą krūvį ir tampa mažiau efektyvios prisitraukti ir reaguoti su minėtais sunkiaisiais metalais. Imobilizuojant kadmį ir nikelį, panaudojant geležies nanodaleles, iš pradžių dirvožemis sumaišomas su kalcio karbonatu. Vėliau dirvožemis sumaišomas su geležies nanodalelėmis, taip sumažinant mobilią kadmio ir nikelio frakciją dirvožemyje.

IŠRADIMO SRITIS

Išradimas skirtas dirvožemyje mobilių sunkiųjų metalų, kadmio (Cd) ir nikelio (Ni), imobilizavimo efektyvumo, naudojant nulinio valentingumo geležies nanodaleles, padidinimui, į dirvožemį pridedant kalcio karbonatą.

TECHNIKOS LYGIS

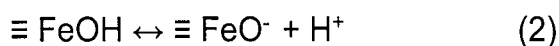
Metodas susijęs su sunkiųjų metalų imobilizavimu dirvožemyje, mažinančiu sunkiųjų metalų tirpumą ir patekimą į augalus bei požeminį vandenį.

Imobilizacija – tai dirvožemio remediacijos technika, kuri sumažina biologiškai prieinamą ir lengvai išplaunamą sunkiųjų metalų koncentraciją dirvožemyje. Imobilizavimas gali būti pasiektas per adsorbciją, nusėdimą ir kompleksodaros reakcijas, kurios lemia metalų persiskirstymą į mažiau tirpią formą. Imobilizuojančios medžiagos yra įterpiamos arba sumaišomos su užterštu dirvožemiu. Sunkieji metalai susiriša su priemaiša, kuri sumažina jų mobilumą dirvožemyje. Dirvožemyje sunkieji metalai egzistuoja įvairiose cheminėse formose nuo kurių priklauso sunkiųjų metalų mobilumas. Pagrindinis tikslas yra pakeisti sunkiųjų metalų cheminę formą, kartu sumažinant jų išsiplovimą, pernašą ir biologinį prieinamumą. Išsiplovimo tyrimai yra naudojami prognozuojant metalų mobilumą į požeminius vandenius ir jų prieinamumą augalams.

Terminas nanodalelės yra naudojamas nurodant labai mažas daleles, kurių matmenys yra mažesni nei 100 nanometrų visomis trimis kryptimis. Aplinkoje geležis tipiškai egzistuoja kaip geležies (II) ir geležies (III) oksidai, o nulinio valentingumo geležis yra susintezuota medžiaga. Nulinio valentingumo geležies nanodalelės gali būti pritaikytos sunkiųjų metalų imobilizavimui ir jais užterštų dirvožemių remediacijai. Dėl savo sorbcinių savybių šios dalelės gali būti taikomos sunkiaisiais metalais užteršto dirvožemio remediacijai *in situ* metodu.

Dirvožemio pH turi svarbią įtaką sunkiųjų metalų adsorbcijai, nes įtakoja geležies nanodalelių paviršiaus krūvį. Kai dirvožemio $\text{pH} < 6$, sunkiųjų metalų imobilizacijos efektyvumas nulinio valentingumo geležies nanodalelėmis labai sumažėja. pH efektas sunkiųjų metalų jonų sorbcijai yra susijęs su geležies nanodalelių paviršiaus krūvio pokyčiais esant skirtingoms terpėms. Rūgštinėje terpėje geležies nanodalelių paviršius yra protonuotas (lygtis 1) ir elektrostatinis atostūmis atsiranda tarp teigiamai įkrauto geležies nanodalelių paviršiaus ir sunkiųjų metalų

katijonų ir tai slopina adsorbciją.



Esant šarminei terpei nulinio valentingumo geležies nanodalelių paviršius įgyja neigiamą krūvį (lygtis 2) ir tampa labiau elektrostatiškai palankiu efektyvesnei sunkiųjų metalų jonų adsorbcijai.

Siūlomas metodas gali būti naudojamas sunkiųjų metalų katijonų imobilizavimui įvairių tipų dirvožemiuose.

Pateikiamo išradimo prototipas yra neorganinių teršalų *in situ* remediacija naudojant nulinio valentingumo geležies nanodaleles (JAV patentas Nr. US7635236B2 „In situ remediation of inorganic contaminants using stabilized zero-valent iron nanoparticles“).

Prototipas susijęs su neorganinių teršalų toksinių efektų sumažinimu užterštose teritorijose naudojant stabilizuotas nulinio valentingumo geležies nanodaleles neorganinių teršalų, tokių kaip chromatai (CrO), perchloratai (ClO), nitratai (NO), arsenatai (AsO) remediacijai ir imobilizacijai vandenyje ir dirvožemyje. Nanodalelių kompozicija: apie > 80 % pagal masę nulinio valentingumo geležies nanodalelės, pageidautina > 95 %. Į kompoziciją taip pat įeina apie < 20 % pagal masę stabilizatoriaus. Geležies nanodalelės paruošiamos vandenyje. Tirpalo koncentracija varijuoja nuo 0,2 iki 10 g/L. Stabilizuotos geležies nanodalelės gali būti tiesiogiai iššvirkščiamos, sumaišomos arba paskirstomos užterštose vietose, tokiose kaip dirvožemis.

IŠRADIMO ESMĖ

Metodo tikslas – patobulinti kadmio ir nikelio imobilizavimą dirvožemyje metodą naudojant kalcio karbonatą ir nulinio valentingumo geležies nanodaleles. Tikslas pasiekiamas iš pradžių naudojant kalcio karbonatą dirvožemyje ir tuo pačiu padidinant dirvožemio pH. Vėliau naudojamos nulinio valentingumo geležies

nanodalelės siekiant imobilizuoti dirvožemyje minimus sunkiuosius metalus.

PAVEIKSLŲ APRAŠYMAS

1 pav. Kadmio išsiplovimas, kai dirvožemis užterštas tik kadmiu. Didinant geležies nanodalelių suspensijos kiekį dirvožemyje nuo 2 iki 6 %, kadmio išsiplovimas mažėja. Į dirvožemį papildomai pridėjus kalcio karbonatą (1 % dirvožemio masės) ir panaudojus 2 % geležies nanodalelių suspensijos gautas kadmio išsiplovimas yra mažiausias

2 pav. Kadmio išsiplovimas, kai dirvožemis užterštas kadmiu, variu, nikeliu, švinu. Didinant geležies nanodalelių suspensijos kiekį dirvožemyje nuo 2 iki 6 %, kadmio išsiplovimas mažėja. Į dirvožemį papildomai pridėjus kalcio karbonatą (1 % dirvožemio masės) ir panaudojus 2 % geležies nanodalelių suspensijos gautas kadmio išsiplovimas yra mažiausias

3 pav. Nikelio išsiplovimas, kai dirvožemis užterštas tik nikeliu. Didinant geležies nanodalelių suspensijos kiekį dirvožemyje nuo 2 iki 6 %, nikelio išsiplovimas mažėja. Į dirvožemį papildomai pridėjus kalcio karbonatą (1 % dirvožemio masės) ir panaudojus 2 % geležies nanodalelių suspensijos gautas nikelio išsiplovimas yra mažiausias

4 pav. Nikelio išsiplovimas, kai dirvožemis užterštas kadmiu, variu, nikeliu, švinu. Didinant geležies nanodalelių suspensijos kiekį dirvožemyje nuo 2 iki 6 %, nikelio išsiplovimas mažėja. Į dirvožemį papildomai pridėjus kalcio karbonatą (1 % dirvožemio masės) ir panaudojus 2 % geležies nanodalelių suspensijos gautas nikelio išsiplovimas yra mažiausias

IŠSAMUS IŠRADIMO APRAŠYMAS

Naudojama nulinio valentingumo geležies nanodalelių suspensija. Fe^0 dalis suspensijoje yra 14–18 %, 2–6 % yra geležies oksidai. Nulinio valentingumo geležies nanodalelės stabilizuotos poliakrilo rūgštimi. Vidutinis dalelės dydis yra 50 nm, dalelių dydžių pasiskirstymas yra 10–100 nm, o vidutinis paviršiaus plotas yra 20–25 m²/g.

Buvo atlikti tyrimai naudojant smėlingą dirvožemį (smėlingame dirvožemyje metalai turi didžiausią mobilumą), iškastą 0–20 cm gylyje. Prieš tyrimus, dirvožemis išdžiovintas patalpos temperatūroje, išsijotas (<2 mm) ir homogenizuotas.

Dirvožemio pH ir elektrinis laidumas nustatyti pagal ISO 10390 standartą.

Dirvožemio organinės medžiagos dalis apskaičiuota pagal iškaitinimo nuostolius deginant 2 h mufelinėje krosnyje 550 °C temperatūroje. Prieš deginant dirvožemio mėginiai išdžiovinti 105 ± 2 °C temperatūroje iki pastovios masės. Dirvožemio granulimetrinė analizė atlikta hidrometriniu metodu. Kalcio karbonato ekvivalentas dirvožemyje buvo nustatytas titruojant su vandenilio chlorido (HCl) rūgštimi.

Dirvožemio savybės pateikiamos 1 lentelėje.

1 lentelė. Dirvožemio savybės

Parametras	Reikšmė
pH-H ₂ O	6,36 ± 0,1
Elektrinis laidumas (μS cm ⁻¹)	74 ± 4
pH-KCl	5,40 ± 0,2
CaCO ₃ ekvivalentas, %	1,1 ± 0,2
Organinė medžiaga, %	10 ± 2 %
Smėlis, %	89 %
Dulkės, %	9 %
Molis, %	2 %

Dirvožemio mėginiai užteršiami sunkiųjų metalų tirpalais. Paruošiami skirtingai užteršti dirvožemio mėginiai: užteršti tik kadmiu (Cd) ir nikeliu (Ni), bei užteršti keturių sunkiųjų metalų mišiniu (Cd, Cu, Ni ir Pb). Užteršti dirvožemio mėginiai paliekami 30 dienų kambario temperatūroje. Bendra sunkiųjų metalų koncentracija nustatyta mineralizuojant 1 g dirvožemio 45 min naudojant 3 ml azoto rūgšties (69 % grynumo) ir 9 ml vandenilio chlorido rūgšties (37 % grynumo). Gauti dirvožemio mėginių užteršimai Cd siekia 199 ± 6 mg/kg, Ni – 204 ± 7 mg/kg, Cu – 201 ± 7 mg/kg, Pb – 211 ± 9 mg/kg.

Dirvožemio mėginiai sumaišomi su nulinio valentingumo geležies nanodalelių suspensija šiomis dozėmis: 0 %, 2 %, 4 %, 6 % pagal svorį. Pridedamas dejonizuotas vanduo, siekiant gauti dirvožemio bei vandens masės santykį 2:1 (atsižvelgiant į

dirvožemio vandens sulaikymo gebą). Dirvožemis su geležies nanodalelėmis paliekamas išdžiūti patalpos temperatūroje. Imobilizavimo efektyvumas nustatomas po 2 savaitių. Siekiant įvertinti sunkiųjų metalų imobilizavimo efektyvumą, atlikti sunkiųjų metalų išsiplovimo tyrimai. Po imobilizavimo, dirvožemyje mobilūs sunkieji metalai yra nustatomi naudojant CaCl_2 tirpalą. Atsveriamas 10 g dirvožemio ir įpilama 100 ml 0,01 M CaCl_2 tirpalo. Gaunamas masės ir tūrio santykis – 1:10. Mėginiai maišomi 2 h. Skystis nufiltruojamas ir parūgštinamas.

Siekiant pagerinti imobilizavimo efektyvumą naudojant nulinio valentingumo geležies nanodaleles, iš pradžių sunkiaisiais metalais užterštas dirvožemis sumaišomas su kalcio karbonato tirpalu, kur kalcio karbonato druskos kiekis siekia 1 % dirvožemio masės, ir paliekamas išdžiovinti. Tada dirvožemis sumaišomas su nulinio valentingumo geležies nanodalelių suspensija (2 % dirvožemio masės) ir paliekamas išdžiūti iki orasausės masės.

Apskaičiuojamas procentinis sunkiųjų metalų išsiplovimas. Kaip rodo 1–4 paveikslai, didinant geležies nanodalelių kiekį dirvožemyje Cd ir Ni išsiplovimas mažėja.

Kadmio išsiplovimo priklausomybė nuo panaudoto geležies nanodalelių kiekio, kai dirvožemis buvo užterštas tik Cd, pateikta 1 paveiksle.

Kai dirvožemis buvo užterštas tik Cd, jo išsiplovimas siekė 25,6 mg/kg, t. y. 12,8 % kadmio išsiplovė iš bendro Cd kiekio. Panaudojus geležies nanodalelių suspensiją dirvožemyje nuo 2 iki 6 %, kadmio išsiplovimas mažėjo nuo 7,5 iki 5,1 %. Papildomai panaudojus kalcio karbonatą, gautas kadmio išsiplovimas yra mažiausias ir siekė 1,3 % nuo bendro kadmio kiekio esančio dirvožemyje.

Kadmio išsiplovimo priklausomybė nuo panaudoto geležies nanodalelių kiekio, kai dirvožemis buvo užterštas 4 sunkiaisiais metalais (Cd, Cu, Ni, Pb), pateikta 2 paveiksle.

Iš dirvožemio, kuriame buvo nepanautos nanodalelės, kadmio išsiplovimas siekė 42,0 mg/kg, t. y. 21,0 % kadmio išsiplovė iš bendro Cd kiekio esančio dirvožemyje. Panaudojus geležies nanodalelių suspensiją dirvožemyje nuo 2 iki 6 %, kadmio išsiplovimas mažėjo nuo 7,1 iki 4,3 %. Papildomai panaudojus kalcio karbonatą, gautas kadmio išsiplovimas buvo mažiausias ir siekė 2,1 % nuo bendro kadmio kiekio esančio dirvožemyje.

Nikelio išsiplovimo priklausomybė nuo panaudoto geležies nanodalelių kiekio, kai dirvožemis buvo užterštas tik vienu nikelio, pateikta 3 paveiksle.

Didinant nulinio valentingumo geležies nanodalelių suspensijos kiekį dirvožemyje, nikelio išsiplovimas mažėjo tiek iš dirvožemio užterštu tik Ni, tiek iš dirvožemio užteršto 4 sunkiaisiais metalais. Kai dirvožemis buvo užterštas tik Ni, jo išsiplovimas iš kontrolinių bandinių siekė 16,7 mg/kg, t. y. išsiplovė 12 % nikelio iš bendro jo kiekio esančio dirvožemyje. Panaudojus 2, 4, 6 % geležies nanodalelių suspensijos dirvožemyje, Ni išsiplovimas atitinkamai sumažėjo iki 3,4 %, 3,0 %, 2,2 % nuo bendro jo kiekio esančio dirvožemyje. Panaudojus kalcio karbonatą, gautas nikelio išsiplovimas buvo mažiausias ir siekė 1,2 % nuo bendro nikelio kiekio esančio dirvožemyje.

Kai dirvožemis užterštas keliais sunkiaisiais metalais (Cd + Cu + Ni + Pb), Ni išsiplovimas iš dirvožemio be nanodalelių siekė 29,1 mg/kg, t. y. išsiplovė 14,5 % Ni nuo viso jo kiekio esančio dirvožemyje. Panaudojus 2, 4, 6 % nulinio valentingumo geležies nanodalelių suspensijos dirvožemyje, Ni išsiplovimas sumažėjo iki 4,8 %, 3,7 %, 3,0 %. Papildomai panaudojus kalcio karbonatą, gautas nikelio išsiplovimas buvo mažiausias ir siekė 1,1 % nuo bendro nikelio kiekio esančio dirvožemyje.

Kadangi geležies nanodalelės šarminėje aplinkoje įgauna neigiamą krūvį, šitaip yra sudaromos palankios sąlygos prisijungti sunkiuosius metalus, kurie ištirpę turi teigiamą krūvį. Dėl elektrostatinės traukos neigiamai įkrautos geležies nanodalelės pritraukia teigiamą krūvį turinčius kadmio ir nikelio jonus. Prisijungusios sunkiuosius metalus geležies nanodalelės juos suriša (adsorbuoja), nusodina, redukuoja, dėl ko sumažėja jų tirpumas ir biologinis prieinamumas.

Aprašomas būdas gali būti naudojamas dirvožemyje užterštame kadmiu ir nikelio, kai siekiama sustabdyti šių metalų migraciją ir taip nesukelti antrinės taršos aplinkinėse teritorijose.

Išradimo apibrėžtis

Kadmio ir nikelio jonų imobilizavimo dirvožemyje būdas naudojant nulinio valentingumo geležies nanodalelių suspensiją b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad:

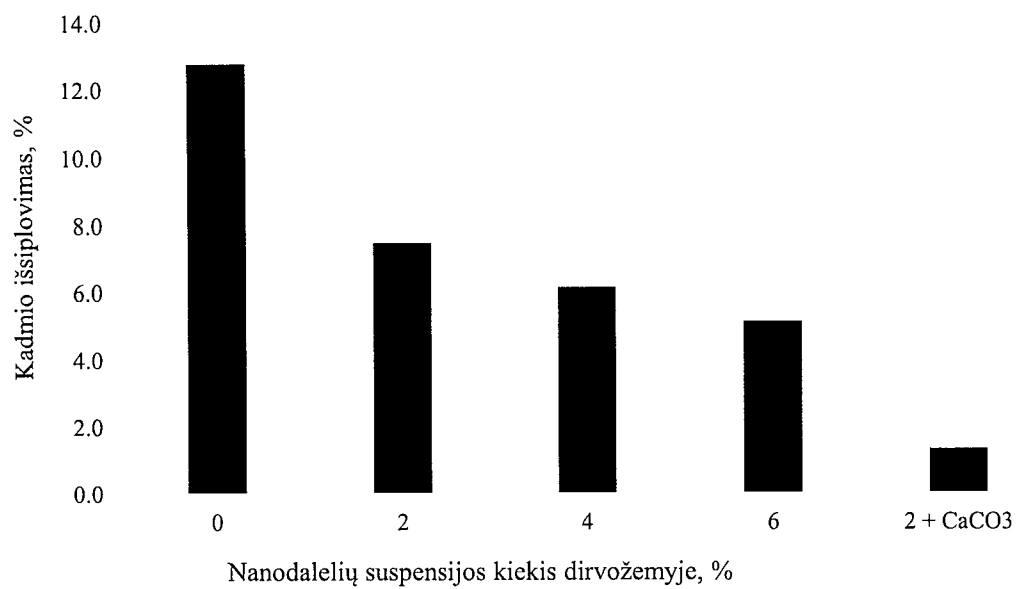
nulinio valentingumo geležies nanodalelių dydis suspensijoje yra nuo 10 iki 100 nm;

naudojama nulinio valentingumo geležies nanodalelių suspensija, kurioje nulinio valentingumo geležies nanodalelių kiekis yra nuo 14 iki 18 % ir jos yra stabilizuotos poliakrilo rūštimi;

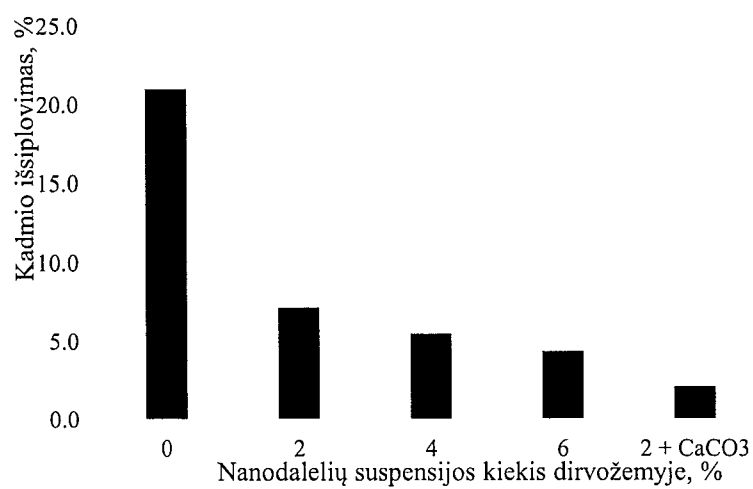
prieš nulinio valentingumo geležies nanodalelių suspensijos panaudojimą dirvožemyje, dirvožemis yra sumaišomas su kalcio karbonatu tirpalu, kurio tūris siekia nuo 40 % iki 50 % dirvožemio vandens sulaikymo gebos ir kuriame kalcio karbonato druskos kiekis siekia 1–2 % dirvožemio masės;

naudojamas nulinio valentingumo geležies nanodalelių suspensijos kiekis sausame dirvožemyje siekia nuo 1 iki 6 % pagal dirvožemio masę;

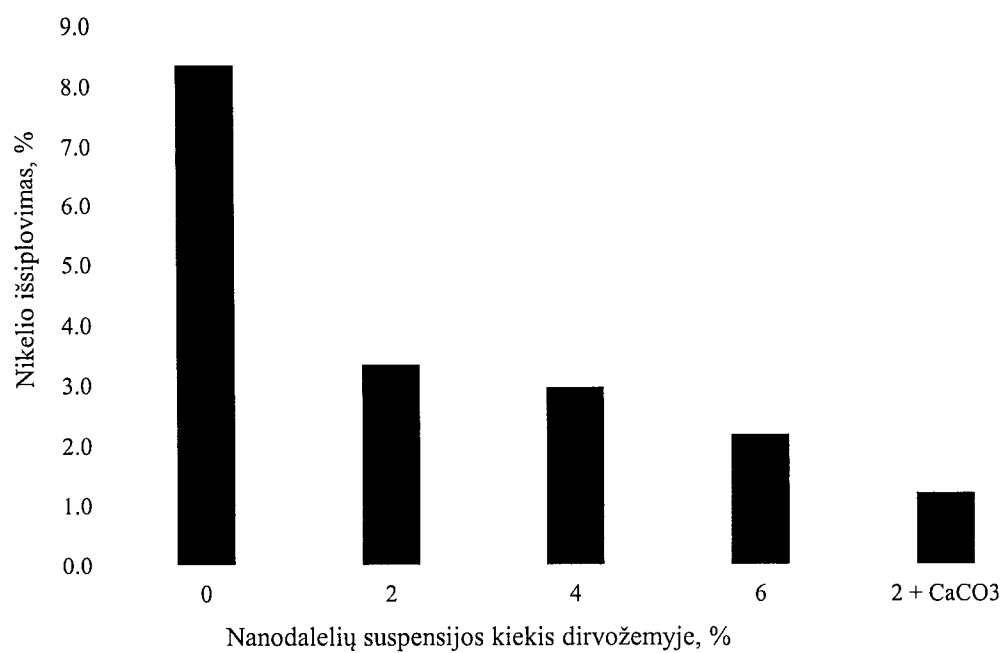
imobilizacija atliekama *ex-situ* būdu.



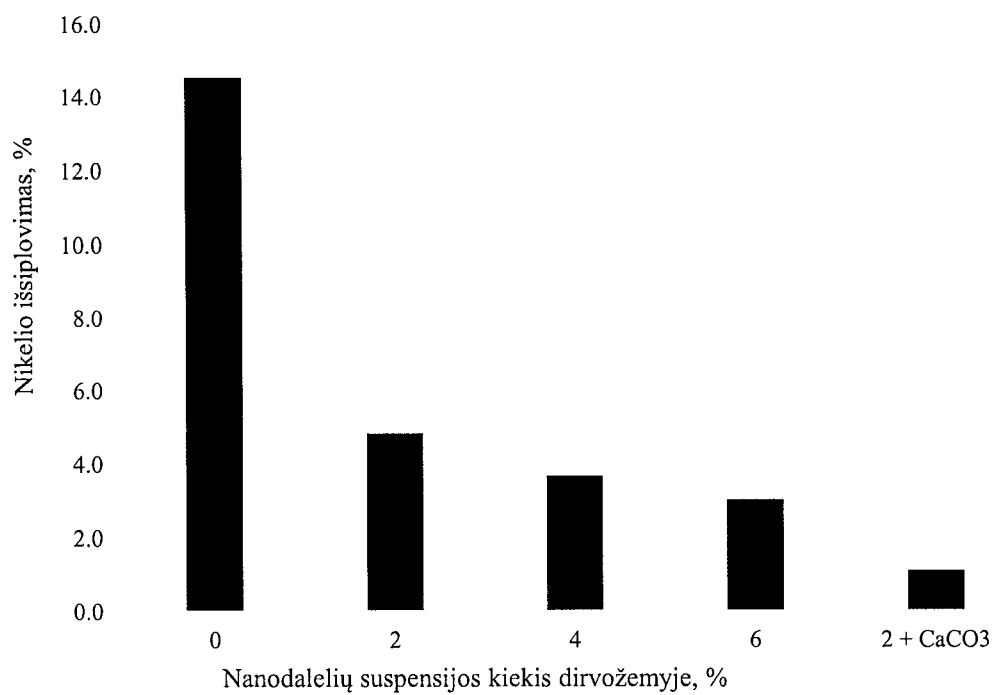
1 pav.



2 pav.



3 pav.



4 pav.