

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **204489**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **353289**

(51) Int.Cl.  
**C02F 3/02 (2006.01)**  
**C02F 3/06 (2006.01)**

(22) Data zgłoszenia: **09.04.2002**

---

(54) **Sposób biotechnologicznego unieszkodliwiania zużytych chłodziw emulsyjnych**

---

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**20.10.2003 BUP 21/03**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
**29.01.2010 WUP 01/10**

(73) Uprawniony z patentu:  
**Politechnika Warszawska, Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:  
**Adam Muszyński, Warszawa, PL**  
**Maria Łebkowska, Sulejówek, PL**  
**Tomasz Słomczyński, Warszawa, PL**

(74) Pełnomocnik:  
**Jerzy Woźnicki, Rzecznik Patentowy**

---

**PL 204489 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób biotechnologicznego unieszkodliwiania zużytych chłodziw emulsyjnych stosowanych w procesach obróbki powierzchniowej metali, w przemyśle maszynowym i innych, w których stosowane są chłodziwa wodno-olejowe.

Zużyte chłodziwa emulsyjne stosowane w obróbce metali zawierają trudno rozkładalne i toksyczne substancje organiczne i nieorganiczne, odporne na rozkład biochemiczny. W znanych sposobach rozbijania chłodziw emulsyjnych metodą elektroflotacji, koagulacji lub koagulacji z wykwaszaniem i wygrzewaniem, proces destabilizacji zużytej emulsji prowadzi do jej rozdzielenia na fazę wodną i olejową, która jako odpad musi być zagospodarowana lub unieszkodliwiana w inny sposób. W metodach chemicznych wprowadza się dodatkowe preparaty, znacznie podnoszące wskaźnik ChZT fazy wodnej. W klasycznych metodach koagulacyjnych woda poemulsyjna charakteryzuje się bardzo wysokim zasoleniem, z kolei metoda wykwaszania wymaga końcowej neutralizacji pH, co również podnosi zawartość substancji rozpuszczonych w fazie wodnej. Bardzo często emulsje są na tyle stabilne, że metody te są w stosunku do nich mało wydajne, zaś oczyszczanie chłodziw syntetycznych jest całkowicie niemożliwe.

Z polskiego opisu patentowego nr 178 667 znany jest sposób usuwania węglowodorów ze środowiska wodnego zawierającego składniki rozpuszczalne, emulsje i zawiesiny, w którym emulsje i zawiesiny usuwa się na drodze separacji membranowej a pozostałe składniki rozpuszczone w wodzie usuwa się w procesie biokonwersji mikrobiologicznej za pomocą mikroorganizmów wyizolowanych ze skażonego węglowodorami środowiska. W sposobie tym emulsje zatrzymywane na membranie stanowią odpad wtórny, nie nadający się do gospodarczego wykorzystania, wobec którego metody biologiczne są praktycznie nieskuteczne z uwagi na zbyt długi czas trwania procesu.

W polskim opisie patentowym nr 177 517, przedstawione jest trwałe i pływające podłoże dla procesów biotechnologicznych, w tym do obróbki ścieków, w postaci kształtki o strukturze porowatej, wykonanej z poliolefin lub pochodnych, zwłaszcza z polioctanu winylu, z dodatkiem wodorowęglanów i innych związków jako środków porotwórczych, którego zastosowanie umożliwiło zwiększenie wydajności oczyszczania.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że w pewnych warunkach zużyte chłodziwa emulsyjne mogą być skutecznie unieszkodliwiane bez wstępnej separacji membranowej i innego rodzaju obróbki fizykochemicznej przy wykorzystaniu mikroorganizmów wyizolowanych z oczyszczanego środowiska i unieruchomionych na odpowiednim nośniku stałym o strukturze porowatej.

Sposób według wynalazku, w którym wykorzystuje się mikroorganizmy wyizolowane ze środowiska poddawanego oczyszczaniu unieruchomione na nośniku stałym o strukturze porowatej umieszczonym w bioreaktorze, polega na tym, że jako nośnik stały stosuje się gąbkę z polichlorku winylu, na której przeprowadza się immobilizację najbardziej aktywnych szczepów bakterii, zaś doprowadzone do bioreaktora zużyte chłodziwa emulsyjne napowietrza się cyklicznie na przemian z fazą niedotlenienia biomasy. W jednym cyklu proces napowietrzania prowadzi się przez okres od 4 do 7 godzin, korzystnie przez 5,5 godziny, zaś fazę niedotlenienia utrzymuje się przez okres od 0,2 do 1 godziny, korzystnie przez 0,5 godziny. Podczas procesu utrzymuje się obojętny odczyn pH unieszkodliwianych w bioreaktorze chłodziw.

Korzystnym jest, jeżeli w trakcie procesu biomasę w bioreaktorze doszczepia się najbardziej aktywnymi mikroorganizmami.

Cykliczne zmiany warunków pracy w bioreaktorze z fazy niedotlenienia biomasy na fazę napowietrzania powodują wysoką efektywność procesu usuwania zanieczyszczeń organicznych z chłodziw. Zastosowanie nie ulegającego biodegradacji trwałego nośnika stałego o strukturze porowatej, wykonanego z gąbki z PCV, umożliwia jego wielokrotne użycie w bioreaktorze do oczyszczania kolejnych porcji zużytych chłodziw bez konieczności ponownej immobilizacji bakterii, co wpływa na obniżenie kosztów.

Sposób według wynalazku umożliwia całkowite unieszkodliwienie zużytych chłodziw emulsyjnych za pomocą wyizolowanych z tych chłodziw mikroorganizmów, bez uprzedniej separacji emulsji i cząstek stałych.

Zaletą metody według wynalazku jest brak powstawania odpadów wtórnych nie nadających się do wykorzystania. Nadmierna biomasa może być zagospodarowana do rekultywacji wysypisk śmieci, hałd i wyrobisk górniczych. Podczyszczone ścieki mogą być bezpiecznie odprowadzane do kanalizacji, gdyż w metodzie stosuje się mikroorganizmy stanowiące mikroflorę autochtoniczną oczyszczanych

chłodziw. Nie istnieje więc niebezpieczeństwo wprowadzenia do środowiska obcych drobnoustrojów, ponieważ w procesie nie stosuje się też szczepów potencjalnie patogennych.

Wynalazek objaśniony jest bliżej w przykładach stosowania.

**P r z y k ł a d 1.**

Zastosowano zużyte chłodziwa emulsyjne z zakładów łóżysk tocznych, zawierające 2640 mg/l substancji ekstrahujących się eterem naftowym, 4750 mg/l i 241 mg/l węglowodorów oznaczanych odpowiednio w podczerwieni i chromatograficznie (GC/MS). W procesie wykorzystano szczepy bakterii wyizolowane z zużytych chłodziw emulsyjnych, które po identyfikacji, selekcji najbardziej aktywnych szczepów i ich namnożeniu unieruchomiono w gąbce PCV. Proces biochemicznego rozkładu zużytych chłodziw emulsyjnych doprowadzonych do bioreaktora prowadzono w warunkach naprzemiennego mieszania i napowietrzania z długością faz odpowiednio 0,5 i 5,5 h. Rosnący w trakcie procesu odczynu pH biomasy neutralizowano za pomocą kwasów mineralnych. Po 7 dniach redukcja substancji ekstrahujących się eterem naftowym wyniosła 95%, zaś węglowodorów oznaczanych w podczerwieni i chromatograficznie odpowiednio 84 i 99,9%.

W identycznym reaktorze kontrolnym, pracującym w takich samych warunkach jak reaktor badawczy, lecz bez immobilizacji mikroorganizmów i bez wielokrotnego doszczepiania biomasy, redukcja zanieczyszczeń była stosunkowo niższa i wynosiła 18% dla substancji ekstrahujących się eterem naftowym oraz 25% i 8% dla węglowodorów oznaczanych odpowiednio w podczerwieni i chromatograficznie.

**P r z y k ł a d 2.**

Zastosowano zużyte chłodziwa emulsyjnych z zakładów obróbki powierzchniowej metali, zawierające 7250 mg/l substancji ekstrahujących się eterem naftowym, 10500 mg/l sumy węglowodorów oznaczanych w podczerwieni i 46200 mgO<sub>2</sub>/l ChZT. Po 21 dniach prowadzenia procesu w warunkach analogicznych jak w przykładzie 1, łącznie z uprzednią immobilizacją organizmów i wielokrotnym doszczepianiem nieszkodliwianych w bioreaktorze chłodziw, uzyskano redukcję zawartości substancji ekstrahujących się eterem naftowym do 30 mg/l, sumy węglowodorów oznaczanych w podczerwieni do 950 mg/l oraz ChZT poniżej 5 tys. mgO<sub>2</sub>/l.

Sposób według wynalazku umożliwia uzyskanie eliminacji 87% ChZT, 97% BZT<sub>5</sub>, 98% substancji ekstrahujących się eterem naftowym oraz ponad 96% sumy węglowodorów oznaczanych spektrofotometrycznie w podczerwieni. Badania chromatograficzne wykazują niemal całkowitą redukcję zawartych w ściekach węglowodorów ropopochodnych.

Sposób według wynalazku ma zastosowanie jako metoda konkurencyjna w stosunku do metod fizyczno - chemicznych unieszkodliwiania przepracowanych chłodziw w przemyśle maszynowym i innych, w których stosowane są chłodziwa wodno-olejowe.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób biotechnologicznego unieszkodliwiania zużytych chłodziw emulsyjnych, w którym wykorzystuje się mikroorganizmy wyizolowane ze środowiska poddawanego oczyszczaniu unieruchomione na nośniku stałym o strukturze porowatej umieszczonym w bioreaktorze, **znamienny tym**, że jako nośnik stały stosuje się gąbkę z polichloru winylu, na której przeprowadza się immobilizację najbardziej aktywnych szczepów bakterii, zaś doprowadzone do bioreaktora zużyte chłodziwa emulsyjne napowietrza się cyklicznie na przemian z fazą niedotlenienia biomasy, przy czym w jednym cyklu proces napowietrzania prowadzi się przez okres od 4 do 7 godzin, korzystnie przez 5,5 godziny, zaś fazę niedotlenienia utrzymuje się przez okres od 0,2 do 1 godziny, korzystnie przez 0,5 godziny, a ponadto podczas procesu utrzymuje się obojętny odczyn pH unieszkodliwianych w bioreaktorze chłodziw.

2. Sposób według zastrz. 1, **zamienny tym**, że w trakcie procesu biomasę w bioreaktorze doszczepia się najbardziej aktywnymi mikroorganizmami,

