# Sposób usuwania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych ze ścieków przemysłowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych ze ścieków przemysłowych.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) to liczna grupa substancji organicznych, które od zawsze występowały w środowisku naturalnym. Jednak rozwój cywilizacyjny i technologiczny oraz związana z tym antropopresja, spowodowały wzrost narażenia na WWA, zwiększając ryzyko ich negatywnego oddziaływania na środowisko i zdrowie ludzi. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne występujące w rozmaitych formach strukturalnych stanowią poważne zagrożenie środowiskowe ze względu na właściwości genotoksyczne, mutagenne oraz kancerogenne. Dlatego ograniczenie ich antropogenicznych źródeł, w tym usuwanie WWA ze ścieków, jest kwestią bardzo istotną. Znaczącym antropogenicznym źródłem WWA w środowisku są ścieki przemysłowe, stanowiące heterogeniczną matrycę o dużym stopniu zróżnicowania. Z uwagi na możliwe synergistyczne i antagonistyczne oddziaływania różnych związków wchodzących w skład matrycy, szczególnie ważne jest znalezienie skutecznego sposobu minimalizacji stężeń WWA w ściekach przemysłowych.

Nieznany jest proces kawitacji hydrodynamicznej jako metoda usuwania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych ze ścieków przemysłowych.

Znane są natomiast inne metody usuwania WWA z olejów otrzymanych w wyniku przeróbki ropy naftowej. Zgodnie ze zgłoszeniem patentowym WO2017150999A1 wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne z olejów otrzymanych w wyniku przeróbki ropy naftowej można usunąć stosując dwa odrębne procesy: filtrację przez porowate złoże zawierające węgiel (w postaci sproszkowanej lub granulowanej) o wielkości ziarna 0,3-4 mm przy prędkości filtracji 1-10 m/min, oraz filtrację przez membrany mikrofiltracyjne o nominalnej wielkości porów w zakresie 0,1 -1,2 mikrometra, korzystnie 0,1-0,5 mikrometra. Metoda jest polecana do oczyszczania olejów wybranych spośród nieprzetworzonych olejów otrzymanych w procesach hydrokrakingu, produktów dalszej przeróbki tych olejów, oleju silnikowego oraz zużytego oleju silnikowego.

Znana jest także metoda usuwania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych z oleju silnikowego opisana w opisie patentowym PL232586B1. W metodzie tej wykorzystuje się dwa procesy jednostkowe. Pierwszym z nich jest filtracja na złożu zawierającym węgiel o uziarnieniu 0,1-4 mm oraz powierzchni 500-1600 $m^2/g$, przy prędkości filtracji 1-10 m/min. Temperatura procesu filtracji powinna mieścić się w zakresie 17-65°C. Kolejnym etapem jest proces mikrofiltracji na membranach o nominalnej wielkości porów od 0,1 do 1,2 mikrometra, korzystnie od 0,1 do 0,5 mikrometra.

Opis patentowy PL205003B1 przedstawia sposób oczyszczania gleby z WWA metodą in situ. Oczyszczanie gleby prowadzone jest etapami, a czas trwania poszczególnych etapów uzależniony jest od ilości i rodzaju wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych oraz aktywności biologicznej mikroorganizmów autochtonicznych. Proces obejmuje trzy etapy. W pierwszym etapie podczas wstępnej rekultywacji terenu zanieczyszczoną glebę natlenia się mechanicznie, a następnie wykonuje się wzdłuż zanieczyszczonego terenu rów odciekowy, umieszczając w jego dolnej części odstojnik, do

którego spływają zanieczyszczenia ropopochodne. Etap ten trwa od 1 do 6 miesięcy. W drugim etapie obejmującym podstawową bioremediację, glebę natleniania się mechanicznie do głębokości 30 cm i dodaje wapno nawozowe, a następnie nawóz mineralny tak, aby odczyn gleby utrzymywany był na optymalnym poziomie, a stosunek masowy azotu do fosforu wynosił 10:1. Proces podstawowej bioremediacji prowadzi się od roku do 2 lat. W trzecim etapie obejmującym bioaugmentację, do oczyszczonej gleby dodaje się biopreparat w ilości $6*10^9$ komórek/kg gleby sporządzony z wcześniej wyizolowanych i namnożonych autochtonicznych mikroorganizmów pochodzących z oczyszczonej gleby, a następnie glebę natlenia się mechanicznie i zrasza wodą, utrzymując optymalny odczyn oraz stosunek masowy azotu do fosforu na poziomie 10:1. Bioaugmentację prowadzi się od 3 miesięcy do roku kończąc ten etap, gdy zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych obniży się do poziomu zgodnego z wymaganiami określonymi w przepisach.

Zgłoszenie patentowe CA2588929A1 opisuje sposób usuwania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych z odpadów hutniczych zawierających aluminium. Proces polega na kondycjonowaniu odpadów o uziarnieniu od 0,1 do 2,0 mm w obecności środka powierzchniowo czynnego w wodnej pulpie. Pulpa poddawana jest procesowi jedno- lub wieloetapowej flotacji, co umożliwia otrzymanie skoncentrowanego kożucha zawierającego WWA. Otrzymany koncentrat zawierający wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne jest oczyszczany w typowych systemach utylizacji odpadów niebezpiecznych.

Zgodnie z opisem patentowym CN108569686B usuwanie WWA z biowęgla można uzyskać stosując utleniający odczynnik Fentona. Metoda obejmuje kilka etapów. Etap pierwszy to suszenie na powietrzu i rozdrabnianie odpadów roślinnych, a następnie ich karbonizacja w piecu muflowym. Po schłodzeniu tak otrzymanego biowęgla, miesza się go z odczynnikiem Fentona w proporcji 1 g na 20 ml i tak przygotowaną mieszaninę poddaje się mieszaniu z prędkością obrotową 200 obr/min. przez 24 h z dala od słońca, w temperaturze 25°C. Następnie całość odwirowuje, aby usunąć wodę, koryguje pH biowęgla do poziomu neutralnego, a następnie powtarza się ten krok 5 razy. Ostatni etap to suszenie pozostałości stałej w celu uzyskania biowęgla bez WWA. Według twórców metoda może skutecznie usuwać WWA z biowęgla, współczynnik usuwania WWA wynosi ponad 96%.

Zgłoszenie patentowe CN104386849A dotyczy sposobu degradacji śladowych stężeń wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych z wody. Zgodnie z wynalazkiem wytwarza się modyfikowany katalizator z odciskiem molekularnym; reaktor fotokatalityczny z eżektorem na górze i lampą UV pośrodku oraz zbiornik wody zwrotnej z mieszadłem szybkoobrotowym, gdzie zachodzą procesy koagulacji i sedymentacji. Wtryskiwacz wstrzykuje modyfikowany katalizator, wodę zawierającą śladowe ilości WWA oraz powietrze do reaktora fotokatalitycznego tak, że powstaje konwekcja z wodą zwrotną wprowadzoną do reaktora fotokatalitycznego od dołu, a zmodyfikowany katalizator z odciskiem molekularnym jest w stanie zawiesiny. Za pomocą proponowanego sposobu można usuwać w sposób ciągły i stabilny śladowe ilości policyklicznych węglowodorów aromatycznych z wody.

Celem wynalazku jest usuwanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych ze ścieków przemysłowych metodą kawitacji hydrodynamicznej.

Istotą sposobu usuwania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych ze ścieków przemysłowych jest to, że ścieki kawituje się hydrodynamicznie przez okres od 30 do 75 min, korzystnie 75 min, pod ciśnieniem 5 bar, z użyciem wzbudnika kawitacji w postaci przegrody perforowanej z dziewięcioma rozmieszczonymi centrycznie cylindrycznymi otworami o średnicy 1 mm.

Korzystnym skutkiem wynalazku jest to, że pozwala na usuwanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i znaczący spadek stężenia tych substancji w ściekach po procesie kawitacji.

Przykłady

Poszczególne składniki i parametry dla realizacji przykładów przedstawiono w tabeli 1.

Do zbiornika zasilającego kawitator wprowadzono 30 $dm^3$ ścieków pobranych z myjni samochodowej i intensywnie mieszano przez 2 min. Następnie ścieki podawano za pomocą pompy do kawitatora hydrodynamicznego zaprojektowanego i wykonanego na Wydziale Inżynierii Środowiska Politechniki Lubelskiej (rysunek stanu techniki), ze wzbudnikiem kawitacyjnym w postaci płytki o średnicy 64 mm i grubości 10 mm z dziewięcioma rozmieszczonymi centrycznie cylindrycznymi otworami o średnicy 1 mm. Jeden otwór wykonano w centrum płytki, pozostałe rozmieszczono równomiernie na obwodzie okręgu o promieniu 11 mm. Układ kawitacyjny pracował w obiegu cyrkulacyjnym przy zadanym ciśnieniu 5 bar przez ustalony. Zapewniało to wielokrotne przejście strumienia przez strefę kawitacji. Przeprowadzona kawitacja spowodowała znaczący spadek stężenia wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w ściekach. Stężenie tych substancji określano stosując metodę chromatografii gazowej sprzężonej z detektorem masowym GC/MS po ekstrakcji ciecz-ciecz, do analizy wykorzystano chromatograf gazowy Trace GC Ultra sprzężony ze spektrometrem masowym PolarisQ typu pułapka jonowa.

RZECZNIK PATENTOWY
Maciej Nowicki
mgr inż. Maciej Nowicki
Nr wp. 3476

Tabela 1 *Parametry i wyniki procesu dla poszczególnych przykładów*

| Przykład | Jedn. | 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|---|
| Czas kawitacji hydrodynamicznej | min | 30 | 60 | 75 |
| Ciśnienie kawitacji hydrodynamicznej | bar | 5 | 5 | 5 |
| Ilość przejść strumienia przez strefę kawitacji | - | 38 | 77 | 96 |
| Stężenie WWA (jako suma 24 WWA) w ściekach surowych z myjni samochodowej | ng/ml | 496 | 496 | 496 |
| Stężenie WWA (jako suma 24 WWA) w ściekach po kawitacji | ng/ml | 365 | 300 | 236 |
| Stopień usuwania WWA | % | 26,4 | 39,5 | 52,4 |

CD Tabeli 1

| Formy policyklicznych węglowodorów aromatycznych usuwane podczas kawitacji | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Stężenie naftalenu w ściekach surowych z myjni samochodowej | ng/ml | 10,9 | 10,9 | 10,9 |
| Stężenie naftalenu w ściekach po kawitacji | ng/ml | 10,4 | 9,5 | 6,2 |
| Stopień usuwania naftalenu | % | 4,6 | 12,8 | 43,1 |
| Stężenie acenaftenu w ściekach surowych z myjni samochodowej | ng/ml | 22,1 | 22,1 | 22,1 |
| Stężenie acenaftenu w ściekach po kawitacji | ng/ml | 7,3 | 2,4 | 1,3 |
| Stopień usuwania acenaftenu | % | 67,0 | 89,1 | 94,1 |
| Stężenie fluorenu w ściekach surowych z myjni samochodowej | ng/ml | 12,5 | 12,5 | 12,5 |
| Stężenie fluorenu w ściekach po kawitacji | ng/ml | 12,0 | 5,8 | 5,4 |
| Stopień usuwania fluorenu | % | 8,3 | 53,6 | 56,8 |
| Stężenie antracenu w ściekach surowych z myjni samochodowej | ng/ml | 12,8 | 12,8 | 12,8 |
| Stężenie antracenu w ściekach po kawitacji | ng/ml | 11,5 | 10,9 | 9,2 |
| Stopień usuwania antracenu | % | 10,2 | 14,8 | 28,1 |
| Stężenie fluorantenu w ściekach surowych z myjni samochodowej | ng/ml | 21,9 | 21,9 | 21,9 |
| Stężenie fluorantenu w ściekach po kawitacji | ng/ml | 13,0 | 9,2 | 6,0 |
| Stopień usuwania fluorantenu | % | 45,2 | 58,0 | 72,6 |
| Stężenie 3,4-benzofenantrenu w ściekach surowych z myjni samochodowej | ng/ml | 20,7 | 20,7 | 20,7 |
| Stężenie 3,4-benzofenantrenu w ściekach po kawitacji | ng/ml | 15,5 | 13,1 | 10,2 |
| Stopień usuwania 3,4-benzofenantrenu | % | 25,1 | 36,7 | 50,7 |
| Stężenie benzo(a)pirenu w ściekach surowych z myjni samochodowej | ng/ml | 23,3 | 23,3 | 23,3 |
| Stężenie benzo(a)pirenu w ściekach po kawitacji | ng/ml | 8,9 | 5,5 | 4,4 |
| Stopień usuwania benzo(a)pirenu | % | 61,8 | 76,4 | 81,1 |
| Stężenie 7,12- dimetylobenz(a)antracenu w ściekach surowch z myjni samochodowej | ng/ml | 34,4 | 34,4 | 34,4 |
| Stężenie 7,12-dimetylobenz(a)antracenu w ściekach po kawitacji | ng/ml | 12,3 | 8,2 | 5,0 |
| Stopień usuwania 7,12- dimetylobenz(a)antracenu | % | 64,2 | 76,2 | 85,5 |
| Stężenie 3-metylocholantrenu w ściekach surowych z myjni samochodowej | ng/ml | 16,7 | 16,7 | 16,7 |
| Stężenie 3-metylocholantrenu w ściekach po kawitacji | ng/ml | 5,1 | 4,8 | 3,5 |
| Stopień usuwania 3-metylocholantrenu | % | 69,5 | 71,3 | 79,0 |
| Stężenie indenol(1,2,3-cd)pirenu w ściekach surowych z myjni samochodowej | ng/ml | 53,3 | 53,3 | 53,3 |
| Stężenie indenol(1,2,3-cd)pirenu w ściekach po kawitacji | ng/ml | 13,4 | 6,1 | 4,9 |
| Stopień usuwania indenol(1,2,3-cd)pirenu | % | 74,9 | 88,6 | 90,1 |
| Stężenie benzo(g,h,i)perylenu w ściekach surowych z myjni samochodowej | ng/ml | 107,3 | 107,3 | 107,3 |
| Stężenie benzo(g,h,i)perylenu w ściekach po kawitacji | ng/ml | 57,6 | 26,0 | 17,1 |
| Stopień usuwania benzo(g,h,i)perylenu | % | 46,3 | 78,6 | 84,1 |
| Stężenie dibenzo(a,h)antracenu w ściekach surowych z myjni samochodowej | ng/ml | 30,9 | 30,9 | 30,9 |
| Stężenie dibenzo(a,h)antracenu w ściekach po kawitacji | ng/ml | 23,1 | 12,3 | 9,6 |
| Stopień usuwania dibenzo(a,h)antracenu | % | 25,2 | 60,2 | 68,9 |
| Stężenie dibenzo(a,h)pirenu w ściekach surowych z myjni samochodowej | ng/ml | 14,5 | 14,5 | 14,5 |
| Stężenie dibenzo(a,h)pirenu w ściekach po kawitacji | ng/ml | 8,2 | 3,5 | 2,6 |
| Stopień usuwania dibenzo(a,h)pirenu | % | 43,4 | 75,9 | 82,1 |