

## Sposób usuwania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych ze ścieków przemysłowych

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

5

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.

10  
15

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

20

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 złoża 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.

25

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<sup>2</sup>/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.

30

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

35

którego spływają zanieczyszczenia ropopochodne. Etap ten trwa od 1 do 6 miesięcy. W drugim etapie obejmującym podstawową bioremediację, glebę natlenia 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  $6 \cdot 10^9$  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 umożliwi 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.

5 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.

10 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.

15 Do zbiornika zasilającego kawitator wprowadzono 30 dm<sup>3</sup> 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  
20 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  
25 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 surowych 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