



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(21) Numer zgłoszenia: **352202**

(51) Int.Cl.
B09C 1/00 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **13.02.2002**

(54) **Sposób usuwania toksycznych związków organicznych ze środowisk mineralnych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

25.08.2003 BUP 17/03

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.11.2007 WUP 11/07

(73) Uprawniony z patentu:

**Akademia Górniczo-Hutnicza
im. Stanisława Staszica, Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**Jerzy Fijał, Kraków, PL
Andrzej Gonet, Kraków, PL
Stanisław Stryczek, Kraków, PL
Lucyna Czekał, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

**Kopta Barbara, Akademia Górniczo-Hutnicza
im. Stanisława Staszica**

- (57) 1. Sposób usuwania toksycznych związków organicznych ze środowisk mineralnych, takich jak odpady, szlamy, oraz osady, grunty i gleby ilaste, wykorzystujący degradację chemiczną i rozkład biologiczny, **znamienny tym**, że zanieczyszczone toksykantami organicznymi środowiska mineralne w pierwszym etapie poddaje się wstępnym procesom aktywacji chemicznej poprzez dodatek związków utleniających, korzystnie w postaci H_2O_2 lub nadsiarczanu amonowego, w ilości 0,5-3% wagowych, następnie, do tak przygotowanego materiału, w drugim etapie, wprowadza się materiały kapilarne w ilości 5-15% wagowych w stosunku do masy odpadów, przy czym w charakterze materiałów kapilarnych korzystnie wprowadza się włókniste materiały mineralne i organiczne oraz pochodzenia biologicznego i/lub ceramiczne i mineralne materiały porowate, rurkowate materiały ceramiczne i/lub odpadowe materiały pochodzenia biologicznego, a także wprowadza się korzystnie naturalne substancje organiczne, będące nośnikami węgla organicznego, takie jak osady czynne, torfy, w ilości 1-2% wagowych, następnie formuje się wielowarstwową strukturę dekontaminacyjną, umieszczając ją w płytkim wykopie wyłożonym ewentualnie nieprzepuszczalną dla roztworów geofolią, struktura ta składa się z wysokoprzepuszczalnej warstwy dolnej, utworzonej z okruchowych materiałów jak żwir i/lub piasek, środkową warstwę stanowi warstwa kapilarna z przygotowanego uprzednio materiału przeznaczonego do detoksykacji, do której wprowadza się substancje o charakterze makromolekuł i koloidów organicznych w ilości 0,5-5 g na kg odpadu, przy czym substancje o charakterze makromolekuł i koloidów organicznych wprowadza się korzystnie w postaci preparatów woskowych, żywicznych, związków z grupy terpenów lub lateksów, kolejną, warstwę powierzchniową, chemicznie i biochemicznie aktywną, tworzy się z aktywowanej, lokalnie dostępnej gleby, do której aktywacji używa się substancji chemicznych lub biologicznych, korzystnie osadów czynnych z oczyszczalni, w ilości 1-5% wagowych, także preparatów bakteryjnych korzystnie z gatunku *Pseudomonas* i *Enterobacter*, powierzchnię aktywnej gleby obsiewa się nasionami odpowiednio dobranych roślin, które dodatkowo wspomagają chemiczne i biochemiczne reakcje rozkładu toksykantów, następnie dekontaminacyjną strukturę izoluje się od góry, stosując transparentne dla światła, ruchome powłoki foliowe.

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania toksycznych związków organicznych ze środowisk mineralnych, zwłaszcza o niskiej przepuszczalności, takich jak organiczno-mineralne odpady o postaci szlamistej, oraz osady, grunty i gleby ilaste.

Konieczność poszukiwania nowych rozwiązań w tym zakresie wynika z niskiej skuteczności znanych metod detoksykacji w przypadku gdy są one stosowane do usuwania toksycznych związków organicznych ze środowisk cechujących się niskim współczynnikiem wodoprzepuszczalności (poniżej $1 \cdot 10^{-6}$ m/s), niską dostępnością tlenu atmosferycznego oraz gdy w środowiskach oczyszczanych dominującymi składnikami są drobnodispersyjne minerały ilaste. Dotyczy to w szczególności metod polegających na adsorpcyjnym usuwaniu zanieczyszczeń, metod ekstrakcyjnych z użyciem związków powierzchniowo czynnych, wspomaganych przez metody mikrobiologicznego usuwania skażeń, a także metod opartych na średnitemperaturowych reakcjach hydrolitycznych i utleniających.

Znany z polskiego opisu patentowego nr 167006 sposób regeneracji gleby, w którym skażenia zawarte w glebie usuwa się na drodze płukania gleby, klasyfikowania, sortowania według gęstości i/lub flotowania, przy czym do gleby dodaje się środek adsorpcyjny i starannie miesza się z tą glebą polega na tym, że uprzednio oznacza się zawartość tworzywa lekkiego i najdrobniejszego ziarna, a do tej gleby w zależności od oznaczonej zawartości organicznych substancji szkodliwych i tworzywa lekkiego dodaje się gruboziarnisty środek adsorpcyjny, korzystnie koks, węgiel, usieciowane tworzywa sztuczne o dużych oczkach, tworzywa naturalne (kora, drewno) i/lub żużel. Z polskiego opisu patentowego nr 170304 znany jest sposób regenerowania zawierających mikroorganizmy podłoża, zwłaszcza ziemi, piasków skażonych produktami naftowymi polega na tym, że skażone podłoże miesza się z wyjąłowaną masą mikroorganizmów w ilości co najwyżej 5,0% wagowych, korzystnie 0,1-5,0% wagowych, zwłaszcza 0,5-2,0% wagowych, odnosząc do ilości mieszanki, a podczas fermentacji utrzymuje się zawartość wody co najmniej 5,0% wagowych, zwłaszcza 10,0-15% wagowych. Z polskiego opisu patentowego nr 171613 znany jest sposób usuwania szkodliwych substancji organicznych z zanieczyszczonych ciał stałych, zwłaszcza gleb zanieczyszczonych policyklicznymi węglowodorami aromatycznymi, polegający na tym, że w pierwszym etapie procesu organiczne substancje szkodliwe są ekstrahowane z ciał stałych za pomocą mikroemulsji, następnie zaś mikroemulsja, do której przeszły substancje szkodliwe, oddzielana jest od oczyszczonych ciał stałych i rozdzielana na fazę bogatą w związki powierzchniowo czynne i na fazę zawierającą substancje szkodliwe, po czym faza zawierająca substancje szkodliwe poddawana jest rozkładowi przez zaszczerpienie mikroorganizmów. Z polskiego opisu patentowego nr 169262 znany jest sposób obróbki gleby zanieczyszczonej węglowodorami na drodze chemicznej hydrolizy i/lub utleniania węglowodorów. Z polskiego opisu patentowego nr 175432 znany jest sposób rekultywacji nieużytków przemysłowych lub komunalnych, który polega na tym, że osady z przemysłowej oczyszczalni ścieków mieszane są w stosunku od 1:2 do 1:10 z substancjami organicznymi lub z uwodnionymi osadami oczyszczalni komunalnej. Ponadto dodaje się nawozy sztuczne, szczepionkę biologiczną korę, słomę lub trociny. Otrzymaną w ten sposób pulpę transportuje się na składowisko odpadów, gdzie formowana jest w pryzmy. W pryzmach poprzez napowietrzenie i kontrolę wilgotności przeprowadza się proces transformacji biologicznej, w wyniku czego otrzymywana jest sztuczna gleba, która po rozplantowaniu jest obsiewana roślinami.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu usuwania szeregu grup toksycznych związków i substancji organicznych o różnym charakterze chemicznym i właściwościach fizycznych, w tym także substancji ropopochodnych, fenoli, związków redukcyjnych i niektórych środków ochrony roślin.

Istota sposobu według wynalazku polega na tym, że zanieczyszczone toksykantami organicznymi środowiska mineralne (jak odpady, osady, szlamy, grunty i gleby ilaste) w pierwszym etapie poddaje się wstępnym procesom aktywacji chemicznej poprzez dodatek związków utleniających, korzystnie w postaci H_2O_2 lub nadsiarczanu amonowego, w ilości 0,5-3% wagowych, które dobiera się indywidualnie w zależności od rodzaju i koncentracji związków toksycznych. Aktywatory mają na celu spowodować rozpad asocjatów utworzonych przez toksyczne związki z substancjami mineralnymi, a zwłaszcza z minerałami ilastymi dominującymi w oczyszczanym środowisku oraz doprowadzić do korekty pH, Eh, gęstości i konsystencji oczyszczanego materiału.

W drugim etapie, do tak przygotowanego materiału wprowadza się materiały kapilarne w ilości 5-15% wagowych w stosunku do masy odpadów, przy czym w charakterze materiałów kapilarnych wykorzystuje się: włókniste materiały mineralne i organiczne oraz pochodzenia biologicznego (np. wełny szklane i mineralne włókna węglowe, wióry z masy drzewnej), i/lub ceramiczne i mineralne

materiały porowate (spieki ceramiczne, zeolity, krzemiany warstwowo-wstęgowe), rurkowate materiały ceramiczne i/lub odpadowe materiały pochodzenia biologicznego (słoma), a także wprowadza się korzystnie naturalne substancje organiczne, będące nośnikami węgla organicznego, takie jak osady czynne, torfy, w ilości 1-2% wagowych. Następnie formuje się wielowarstwową strukturę dekontaminacyjną umieszczając ją w płytkim wykopie wyłożonym ewentualnie nieprzepuszczalną dla roztworów geofolią. Struktura ta składa się z wysokoprzepuszczalnej warstwy dolnej, utworzonej z okruchowych materiałów jak żwir i/lub piasek, która pozwala na doprowadzenie roztworów wodnych i rozpuszczonych w nich aktywatorów do warstw wyższych, drogą podciągania kapilarnego. Środkową warstwę stanowi warstwa kapilarna z przygotowanego uprzednio materiału przeznaczonego do detoksykacji, do której wprowadza się substancje o charakterze makromolekuł i koloidów organicznych w ilości 0,5-5 g na kg odpadu.

W warstwie tej następują reakcje tworzenia się makromolekularnych i micelarnych koloidów, wiążących w swej strukturze toksyczne związki organiczne, które dyfundują ku kolejnej, aktywnej warstwie powierzchniowej.

Substancje o charakterze makromolekuł i koloidów organicznych wprowadza się korzystnie w postaci preparatów woskowych, żywicznych, związków z grupy terpenów lub lateksów np. żywice i terpeny ekstrahowane z drzew iglastych. Dobór tych substancji jest uwarunkowany chemizmem związków toksycznych, w tym ich polarnością rozpuszczalnością w wodzie, zawartością funkcyjnych grup polarnych i apolarnych. Substancje te pełnią rolę nośnika toksykantów i tworzą z nimi adsorbcyjne lub micelarne kompleksy koloidowe, które w roztworach wodnych są samoistnie transportowane w dekontaminowanych warstwach. Mogą one być wprowadzane zarówno na etapie przygotowania materiału na warstwę kapilarną lub dodawane w postaci X roztworów wodnych do struktury dekontaminacyjnej. Kolejną, warstwę powierzchniową, chemicznie i biochemicznie aktywną, tworzy się zwykle z aktywowanej, lokalnie dostępnej gleby. Do jej aktywacji używa się substancji chemicznych lub biologicznych, np. osadów czynnych z oczyszczalni, w ilości 1-5% wagowych, nawozów mineralnych, także preparatów bakteryjnych korzystnie z gatunku *Pseudomonas* i *Enterobacter*. Docierające do tej warstwy związki toksyczne, wynoszone na powierzchnię struktury dekontaminacyjnej poprzez koloidy nośne, tutaj podlegają degradacji chemicznej, w tym utlenieniu, rozkładowi biologicznemu (np. bakteryjnemu), przemianom fotochemicznym i innym procesom rozkładu, a także częściowemu odparowaniu do atmosfery. Powierzchnię aktywnej gleby obsiewa się nasionami odpowiednio dobranych roślin, które dodatkowo mają wspomagać chemiczne i biochemiczne reakcje rozkładu toksykantów. Dekontaminacyjną strukturę izoluje się od góry przed dużymi opadami atmosferycznymi, stosując transparentne dla światła, ruchome powłoki foliowe.

Sposób według wynalazku pozwala na usuwanie i samoistne przemieszczanie się organicznych substancji toksycznych z wnętrza warstwy poddawanej oczyszczaniu do warstwy powierzchniowej tej struktury pod działaniem sił menisków kapilarnych, które wymuszają ruch cieczy w kapilarach tj. podciąganie kapilarne. Substancje toksyczne zostają przemieszczone do powierzchniowej warstwy, w której dokonują się procesy chemicznego i mikrobiologicznego, fotochemicznego utleniania i rozkładu organicznych związków toksycznych.

P r z y k ł a d 1

Dekontaminacji poddano zaolejone szlamy, będące produktem depozycji odpadowych płuczek wiertniczych w dołach urobkowych, o sumarycznej koncentracji węglowodorów ropopochodnych (głównie alifatycznych) wynoszącej 3320 mg/kg.s.m. Podczas kilkuletniego deponowania tych szlamów rozwinęły się w tym środowisku procesy redukcyjne, powodując znaczący deficyt tlenu. Materiał ten poddaje się wstępnej aktywacji chemicznej, wprowadzając do szlamu 1% dodatek związków utleniających, w postaci H_2O_2 w ilości 1,5% wagowych lub nadsiarczanu amonowego i pozostawia się reagującą masę do wyczerpania się reakcji. Następnie wprowadza się koloidalne substancje, korzystnie woski, terpeny i lateksy np. żywice i terpeny ekstrahowane z drzew iglastych w ilości 1-2 g na kg masy odpadu. Wytworzoną masę, okresowo napowietrza się, poddając ją działaniu strumienia powietrza przy użyciu kompresora, a także stosując okresowe mieszanie mechaniczne osadu, korzystnie przez 3-5 godzin. Tak przygotowany osad wprowadzono do mieszalnika dodając do niego: porcję osadu z oczyszczalni biologicznej (w postaci suchej biomasy) w ilości 1% wag., dodatek nawozu azotowo-fosforowego w ilości 0,1% wagowych, a następnie wprowadza się 15% wag. odpadu drzewnego w postaci trocin z drewna drzew iglastych. Masę tę zmieszano następnie w proporcji wagowej 1:1 z okruchowym materiałem mineralnym (piaskiem). Mieszanina ta została użyta do formowania war-

stwy kapilarnej w wielowarstwowej strukturze dekontaminacyjnej. Strukturę dekontaminacyjną formuje się w postaci kolumny składającej się z

5 cm piaszczystej warstwy przepuszczalnej umieszczonej na dnie kolumny

50 cm warstwy kapilarnej z wcześniej przygotowanego materiału przeznaczonego do oczyszczania

10 cm warstwy aktywnej gleby, w której glebę zaszczepiono koloniami bakteryjnymi, głównie z gatunku *Pseudomonas* i *Enterobacter*. Powierzchnia górna kolumny została obsiana nasionami mieszanek traw. Roztwory wodne wprowadza się do wnętrza kolumny wyłącznie poprzez okresowe ich wlewanie do płaskiego naczynia, w którym umieszczona została podstawa kolumny. Wraz z roztworami wodnymi wprowadza się też koloidy nośne oparte na żywiczno-woskowych kompleksach w ilości około 0,7 g na 1 kg szlamu. Kontrolne analizy chemiczne wykazały znaczącą redukcję związków węglowodorowych w obrębie detoksykowanej masy osadów, wchodzących w skład warstwy kapilarnej. Po 2 miesiącach koncentracja tych toksykantów wynosiła 167 mg/kg s m, a po 4 miesiącach już tylko 85 mg/kg s m. Ten ostatni wynik jest bliski poziomowi dopuszczonemu przez normy ekologiczne dla gleb uprawnych.

Przykład 2

Prowadzono detoksykację gruntu ilastego skażonego związkami z grupy fenoli lotnych, o wyjściowej koncentracji tych substancji wynoszącej 97 mg/kg s m. Próbkę tą została poddana wstępnej aktywacji, polega na tym, że zadaje się ją 0,5% wag. H_2O_2 , miesza i odstawia na 6-8 godzin, a następnie napowietrza strumieniem powietrza. Z kolei do masy gruntu wprowadza się 10% wagowych trocin z drewna drzew iglastych oraz 5% wagowych piasku kwarcowego, a następnie miesza do wyrównania stężeń. Mieszaninę tę używa się jako warstwę kapilarną w strukturze dekontaminacyjnej. Kolumnę dekontaminacyjną uformowano w następujący sposób: dno kolumny wypełniono 5 cm warstwą piasku, wprowadzono warstwę kapilarną o grubości 50 cm, a na szczyt kolumny wprowadzono 10 cm aktywowaną warstwę glebową, uzyskaną przez domieszkowanie próbki gleby lekkiej 5% wag. dodatkiem torfu i 1% wag. dodatkiem bioaktywnego osadu z biologicznej oczyszczalni koksochemicznych ścieków fenolowych. Na powierzchni gleby wysiano nasiona traw. Podstawę kolumny zadawano okresowo wodą w ilościach zapewniających rozwój roślinności na warstwie glebowej. Tą drogą wprowadzono również dyspersje koloidów nośnych o charakterze żywic roślinnych w ilości około 0,5 g na 1 kg masy szlamu. Po 2 miesiącach trwania eksperymentu stężenie fenoli we frakcji oczyszczanego gruntu spadło do poziomu 36 mg/kg s m., a po 4 miesiącach wynosiło 7 mg/kg s m.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób usuwania toksycznych związków organicznych ze środowisk mineralnych, takich jak odpady, szlamy, oraz osady, grunty i gleby ilaste, wykorzystujący degradację chemiczną i rozkład biologiczny, **znamienny tym**, że zanieczyszczone toksykantami organicznymi środowiska mineralne w pierwszym etapie poddaje się wstępnym procesom aktywacji chemicznej poprzez dodatek związków utleniających, korzystnie w postaci H_2O_2 lub nadsiarczuanu amonowego, w ilości 0,5-3% wagowych, następnie, do tak przygotowanego materiału, w drugim etapie, wprowadza się materiały kapilarne w ilości 5-15% wagowych w stosunku do masy odpadów, przy czym w charakterze materiałów kapilarnych korzystnie wprowadza się włókniste materiały mineralne i organiczne oraz pochodzenia biologicznego i/lub ceramiczne i mineralne materiały porowate, rurkowate materiały ceramiczne i/lub odpadowe materiały pochodzenia biologicznego, a także wprowadza się korzystnie naturalne substancje organiczne, będące nośnikami węgla organicznego, takie jak osady czynne, torfy, w ilości 1-2% wagowych, następnie formuje się wielowarstwową strukturę dekontaminacyjną, umieszczając ją w płytkim wykopie wyłożonym ewentualnie nieprzepuszczalną dla roztworów geofolią, struktura ta składa się z wysokoprzepuszczalnej warstwy dolnej, utworzonej z okruchowych materiałów jak żwir i/lub piasek, środkową warstwę stanowi warstwa kapilarna z przygotowanego uprzednio materiału przeznaczonego do detoksykacji, do której wprowadza się substancje o charakterze makromolekuł i koloidów organicznych w ilości 0,5-5 g na kg odpadu, przy czym substancje o charakterze makromolekuł i koloidów organicznych wprowadza się korzystnie w postaci preparatów woskowych, żywicznych, związków z grupy terpenów lub lateksów, kolejną, warstwę powierzchniową, chemicznie i biochemicznie aktywną, tworzy się z aktywowanej, lokalnie dostępnej gleby, do której aktywacji używa się substancji chemicznych lub biologicznych, korzystnie osadów czynnych z oczyszczalni, w ilości 1-5%

wagowych, także preparatów bakteryjnych korzystnie z gatunku *Pseudomonas* i *Enterobacter*, powierzchnię aktywnej gleby obsiewa się nasionami odpowiednio dobranych roślin, które dodatkowo wspomagają chemiczne i biochemiczne reakcje rozkładu toksykantów, następnie dekontaminacyjną strukturę izoluje się od góry, stosując transparentne dla światła, ruchome powłoki foliowe.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w charakterze materiałów kapilarnych do warstwy kapilarnej wprowadza się wełny szklane i/lub mineralne i/lub włókna węglowe i/lub wióry z masy drzewnej i/lub spieki ceramiczne i/lub zeolity, krzemiany warstwowo-wstęgowe i/lub rurkowate materiały ceramiczne i/lub odpadowe materiały pochodzenia biologicznego takie jak słoma.

