



(54)

Sposób usuwania związków smołowych
i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych z gleby

(43)

Zgłoszenie ogłoszono:
20.03.1995 BUP 06/95

(45)

O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.05.1997 WUP 05/97

(73)

Uprawniony z patentu:
Politechnika Śląska, Gliwice, PL

(72)

Twórcy wynalazku:
Piotr Wasilewski, Gliwice, PL
Wiesław Szeja, Gliwice, PL
Zygmunt Swaryczewski, Zdzeszowice, PL

(74)

Pełnomocnik:
Ziółkowska Urszula, Politechnika Śląska

(57)

1. Sposób usuwania związków smołowych i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych z gleby, **znamienny tym**, że próbkę gleby miesza się z wodą z dodatkiem małych ilości węglowodorów ciekłych oraz związków powierzchniowo czynnych i mieszając poddaje aeracji zbierając po określonym czasie koncentraty powierzchniowe.

Sposób usuwania związków smołowych i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych z gleby

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób usuwania związków smołowych i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych z gleby, **znamienny tym**, że próbkę gleby miesza się z wodą z dodatkiem małych ilości węglowodorów ciekłych oraz związków powierzchniowo czynnych i mieszając poddaje aeracji zbierając po określonym czasie koncentraty powierzchniowe.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako węglowodory stosuje się frakcję z procesu przeróbki ropy naftowej o temperaturze wrzenia 150 - 350°C w ilości od 50 - 500 ppm.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związki powierzchniowo-czynne stosuje się mieszaniny alkoholi alifatycznych lub ich estrów, eterów, ketonów, amidów.

* * *

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania związków smołowych i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych z gleby.

Aromatyczne wielopierścieniowe węglowodory (WWA) mogą tworzyć się w wielu procesach chemicznych. Ogólnie każdy proces, w którym następuje silne ogrzewanie lub niepełne spalanie związków organicznych, może być źródłem WWA. Źródłem powstawania WWA są: piece węglowe, gazowe oraz piece na olej opałowy.

Źródłami przemysłowymi powstawania WWA są: produkcja koksu, sadzy, kraking katalityczny ropy naftowej, produkcja energii cieplnej i elektrycznej. Innymi źródłami są pojazdy benzynowe, z silnikiem Diesla, spalanie śmieci, pożary lasów, upraw i łąk. Związki te są silnie toksyczne z uwagi na własności mutagenne i kancerogenne. Skład WWA determinują warunki temperaturowe procesu. I tak zawartość benzo(a)pirenu, B(a)P uważanego za szczególnie kancerogenną substancję waha się w granicach od 1-20% ogólnej ilości emitowanych WWA. Powstające w procesach termicznych związki smołowe (w których znajdują się WWA) adsorbowane są przez cząstki węgla oraz pyłów. Pyły te w zależności od ich wielkości oraz warunków meteorologicznych opadają na ziemię w bliższej lub dalszej odległości od źródła ich powstania. Zawartość związków smołowych w pyłe zawieszonym w pobliżu koksowni wynosić może do 70% wagowych próbki pyłu. Emitowane zanieczyszczenia ze związkami smołowymi, a tym samym WWA, kumulują się w wierzchniej warstwie gleby. Szczególnie niebezpiecznym dla zdrowia jest wśród WWA benzo(a)piren B(a)P, który przy zawartości 60 µg/KG suchej gleby migruje do roślin okopowych i może być promotorem chorób nowotworowych. Usuwanie węglowodorów z gleby jest aktualnym, ale bardzo złożonym problemem. Zagadnienie to jest przedmiotem prac badawczych, niemniej brak generalnych rozwiązań spełniających wymogi stawiane przez służby ochrony środowiska. Dotychczas nie jest znane rozwiązanie pozwalające na usuwanie WWA z gleby. Jest to problem bardzo trudny z uwagi na niewielką procentową zawartość tych związków w glebie.

Sposób według wynalazku polega na zdjęciu wierzchniej warstwy gleby do głębokości zależnej od migracji związków smołowych i WWA, a następnie usuwaniu ich na drodze procesu selektywnego rozdziału wykorzystującego różnice hydrofobowości.

Sposób charakteryzuje się tym, że próbkę gleby miesza się z wodą z dodatkiem małych ilości węglowodorów ciekłych oraz związków powierzchniowo-czynnych i mieszając poddaje aeracji zbierając po określonym czasie koncentraty powierzchniowe. Jako węglowodory korzystne jest stosowanie frakcji z procesu przeróbki ropy naftowej o temperaturze wrzenia 150 - 350° w ilości 50 - 500 ppm, a związkami powierzchniowo czynnymi są mieszaniny alkoholi alifatycznych lub ich estrów, eterów, ketonów i amidów.

Sposób usuwania WWA według propozycji pozwala na usunięcie ich w zależności od zawartości w glebie, w postaci koncentratów zawierających do 99,2% związków smołowych i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Gleba, która jest pozostałością po procesie oczyszczania, praktycznie nie zawiera związków smołowych oraz WWA. Koncentraty zawierające duże ilości związków smołowych oraz części węglowych mogą być utylizowane w innych procesach technologicznych. W przypadku próbek gleby o dużym stopniu skażenia o zawartości związków smołowych do 10% wagowych uzyskano stopień oczyszczenia wynoszący 99% WWA oraz związków smołowych.

W przypadku niedużej zawartości związków smołowych w glebie i WWA uzyskano stopień oczyszczenia wynoszący 98%.

Stosowany stopień usuwania związków smołowych i WWA jest sposobem proekologicznym. Jego szczególną zaletą jest, że nie następuje degradacja składników humusowych i likwidacja mikroorganizmów znajdujących się w glebie. Tym samym gleba po oczyszczeniu może być bez dodatkowych operacji wykorzystana do celów uprawowych i przemysłowych.

Sposób postępowania według wynalazku omówiono na poniższym przykładzie.

Przykład. Próbkę gleby w ilości 100 g z terenu koksowni umieszczono w urządzeniu posiadającym mieszadło oraz doprowadzenie powietrza. Dodano wody w ilości 1000 ml, mieszaninę alkoholi o zawartości 8 - 14 atomów węgla w ilości 0,1 g, frakcję ropy naftowej o temperaturze wrzenia 150 - 350°C w ilości 0,1 g i mieszano przepuszczając powietrze. Zbierano w odstępach 4 minutowych koncentrat powierzchniowy. Określono zawartość związków smołowych i WWA w glebie przed oczyszczeniem, w koncentracie oraz w glebie oczyszczonej. Wyniki badań przedstawia tabela 1 i 2.

Tabela 1

| Przykład | Zawartość w glebie | | Zawartość % wagowych WWA w związkach smołowych z gleby | |
|----------|-------------------------------|-----------------------------------|---|--|
| | związków smołowych % wagowych | popiołu A ^d % wagowych | WWA | |
| 1 | 6,5 | 41,6 | Fenantren + Antracen Fluoranten Piren Benzofluoranteny Benzo(e)piren Benzo(a)piren | 0,97 0,40 0,18 0,35 0,11 0,18 |

Tabela 1a
Oczyszczenie gleby

| Koncentrat powierzchniowy | Uzysk % wagowych | Zawartość popiołu A ^d % wagowych | Zawartość związków smołowych % wagowych | Zawartość WWA w związkach smołowych w koncentratkach powierzchniowych % wagowych | | | | | |
|---------------------------|------------------|---|---|--|------------|-------|-------------------|---------------|---------------|
| | | | | Fenantren + Antracen | Fluoranten | Piren | Benzo-fluoranteny | Benzo(e)piren | Benzo(a)piren |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| I | 45,1 | 19,7 | 86,0 | | | | | | |
| II | 20,4 | 23,8 | 12,0 | | | | | | |

cd. tabeli 1a

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|-----|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|
| III | 12,3 | 28,2 | 1,2 | 0,90 | 0,56 | 0,28 | 0,30 | 0,08 | 0,16 |
| IV | 3,8 | 38,6 | ślady | - | - | - | - | - | - |
| V | 18,4 | 82,8 | ślady | - | - | - | - | - | - |

Tabela 2

| Przykład | Zawartość w glebie | | Zawartość % wag WWA w związkach smołowych z gleby | |
|----------|-------------------------------|-----------------------------------|---|------|
| | związków smołowych % wagowych | popiołu A ^d % wagowych | WWA | |
| 2 | 0,7 | 79,1 | Fenantren + Antracen | 0,90 |
| | | | Fluoranten | 0,39 |
| | | | Piren | 0,22 |
| | | | Benzo(efluoranteny | 0,36 |
| | | | Benzo(e)piren | 0,07 |
| | | | Benzo(a)piren | 0,11 |

Tabela 2a
Oczyszczenie gleby

| Koncentrat powierzchniowy | Uzysk % wagowych | Zawartość popiołu A ^d % wagowych | Zawartość związków smołowych % wagowych | Zawartość WWA w związkach smołowych w koncentratkach powierzchniowych % wagowych | | | | | |
|---------------------------|------------------|---|---|--|------------|-------|--------------------|---------------|---------------|
| | | | | Fenantren + Antracen | Fluoranten | Piren | Benzo(efluoranteny | Benzo(e)piren | Benzo(a)piren |
| I | 23,6 | 33,0 | 87,3 | | | | | | |
| II | 8,9 | 57,3 | 9,3 | | | | | | |
| III | 7,0 | 65,8 | 1,2 | 0,91 | 0,53 | 0,17 | 0,48 | 0,11 | 0,14 |
| IV | 1,6 | 73,3 | ślady | - | - | - | - | - | - |
| V | 58,9 | 98,1 | ślady | - | - | - | - | - | - |