

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 247311 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **439367**

(22) Data zgłoszenia: **2021.10.30**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.05.02 BUP 18/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.06.09 WUP 23/2025**

(51) MKP:

B09C 1/08 (2006.01)

B09C 1/10 (2006.01)

A62D 3/36 (2007.01)

A62D 3/02 (2007.01)

A62D 101/20 (2007.01)

(73) Uprawniony z patentu:

KRAMARZ MAŁGORZATA, Bytom, PL

ADAMEK SEBASTIAN,

Siemianowice Śląskie, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

WOJCIECH CIESIELSKI, Częstochowa, PL

TOMASZ GIREK, Częstochowa, PL

ANDRZEJ BAJERSKI, Tychy, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Jerzy Lampart, Tąpkowice, PL

(54) Tytuł:

Sposób przetwarzania materiałów sypkich, zanieczyszczonych związkami ropopochodnymi, do produktu aktywowanego biologicznie do zastosowań w pracach inżynierskich i rekultywacyjnych

PL 247311 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób przetwarzania materiałów sypkich pochodzących z wykopów, zawierających ponadnormatywne zawartości związków ropopochodnych, w celu uzyskania pełnowartościowego produktu aktywowanego biologicznie, przeznaczonego do zastosowań w pracach inżynierskich i rekultywacyjnych.

Na obszarach, gdzie charakter prowadzonej działalności wymagał w przeszłości wykorzystywania ropy naftowej i produktów jej przerobu, takich jak: benzyny, oleje napędowe, oleje syntetyczne i mineralne oraz środki smarowe, istnieje ryzyko zanieczyszczenia gruntów takimi substancjami. W momencie podejmowania prac inwestycyjnych lub remediacyjnych na tego typu terenach, należy liczyć się z możliwością powstawania znacznych ilości materiałów o charakterze gruntów z wykopów, kruszyw drogowych, kruszyw z nasypów kolejowych skażonych tymi substancjami. Szacuje się, że tylko polskie kolejnictwo do 2023 roku zrealizuje 230 projektów polegających na przebudowie 9 tys. km torów, czyli połowę długości sieci kolejowej w Polsce, kolejne 4 tys. km zostanie przebudowanych do końca 2030 roku. Przy założeniach wymiarów nasypów zawartych w instrukcji „Zasady konstruowania nawierzchni i podtorza” można ocenić, że ilość wytworzonych odpadów, które powinny zostać oczyszczone ze związków ropopochodnych wyniesie 100 mln ton. Ilość ta powstawać może na terenie Polski w ciągu najbliższych 9 lat. Problem ten dotyczy także wszystkich państw członkowskich Unii Europejskiej.

Źródłem potencjalnych zanieczyszczeń mogą być miejsca o znanej lokalizacji, stwarzające ryzyko długotrwałego zanieczyszczenia (np. stacje przeładunkowe, stacje paliw, lokomotywnie, bazy transportu kołowego) oraz awarie losowe, czyli nagłe i przypadkowe zdarzenia, stwarzające jednokrotne skażenie terenu (np. awarie środków transportu, próby kradzieży paliwa z cystern, wycieki samoistne).

Obowiązujące akty prawne nakazują traktować materiały sypkie o charakterze gruntów z wykopów lub kruszyw, zanieczyszczone substancjami ropopochodnymi, jako odpady, których ponowne wykorzystanie może nastąpić po usunięciu z nich ponadnormatywnych ilości związków ropopochodnych. Przetwarzanie takie może w myśl obowiązujących zasad i przepisów odbywać się wyłącznie w instalacjach do tego celu przeznaczonych.

Z danych literaturowych znanych jest wiele metod usuwania związków ropopochodnych. Są to głównie metody chemiczne, fizyczne i mikrobiologiczne.

Metody fizyczne umożliwiają usunięcie zanieczyszczeń naftowych nie tylko w gruntach, ale także z powierzchni otwartych zbiorników wodnych oraz wód podziemnych.

Wśród zalet tych metod, wymienić należy przede wszystkim mały wpływ na środowisko. Przeważnie naturalne warunki, jakie panowały w obszarze gruntowo-wodnym przed wystąpieniem zanieczyszczeń naftowych, nie ulegają większym zmianom. Generalnie proces usuwania zanieczyszczeń naftowych prowadzony metodami fizycznymi daje bardzo dobre efekty oczyszczania, jednakże inwestycje te są kosztowne, a czas prowadzenia procesów stosunkowo długi.

Znane z literatury metody chemiczne, to głównie dyspergowanie rozlewów olejowych, które opiera się na obniżeniu międzyfazowego napięcia wody i oleju poprzez wprowadzenie środków powierzchniowo czynnych, tak aby cząsteczki oleju zmieniły swoją strukturę poprzez rozproszenie go w wodzie.

Z uwagi na specyficzne właściwości związków powierzchniowo czynnych, wprowadzenie ich do roztworu oczyszczającego kreuje większe możliwości usunięcia zanieczyszczenia.

Najbardziej znaną, opisywaną powszechnie w literaturze metodą jest jednak bioremediacja. Jest to technologia usuwania zanieczyszczeń w środowisku glebowym i wodnym, w której wykorzystywane są organizmy żywe (głównie mikroorganizmy, a wśród nich bakterie). Katalizują one procesy oczyszczania, niszczą lub przekształcają różnego rodzaju zanieczyszczenia w formy mniej szkodliwe. Końcowymi produktami efektywnie przeprowadzonego procesu bioremediacji jest dwutlenek węgla i woda, a także nietoksyczne związki mogące być bez szkody przyswajane przez środowisko.

Technologia ta opiera się na wykorzystaniu określonych gatunków mikroorganizmów, utleniających wielopierścieniowe węglowodory lub różnego rodzaju preparatów biochemicznych. Technologii tej nie można zastosować do każdego rodzaju zanieczyszczeń. Proces bioremediacji jest uwarunkowany zdolnością poszczególnych mikroorganizmów do asymilowania węgla z molekuł węglowodorowych podczas przemian biochemicznych. Dużą wadą bioremediacji jest długi czas trwania tego procesu.

Istnieje wiele wynalazków dotyczących procesów usuwania związków ropopochodnych.

Z opisu patentowego PL 205003 B1: „Sposób oczyszczania gleby z zanieczyszczeń ropopochodnych metodą in situ” znany jest proces, który polega na tym, że oczyszczanie prowadzone jest etapami,

przy czym czas trwania poszczególnych etapów uzależniony jest od ilości i rodzaju zanieczyszczeń ropopochodnych oraz aktywności biologicznej mikroorganizmów autochtonicznych, przy czym w pierwszym etapie podczas wstępnej rekultywacji terenu zanieczyszczoną glebę natlenia się mechanicznie, a następnie wykonuje się wzdłuż zanieczyszczonego terenu rów odciekowy, przecinający widoczne strefy zanieczyszczeń ropopochodnych, a w dolnej jego części umieszcza się odстойnik do którego spływają zanieczyszczenia ropopochodne, zaś proces wstępnej rekultywacji prowadzi się od 1 do 6 miesięcy aż do chwili gdy w spływającym do odстойnika odcieku wystąpi brak widocznych zanieczyszczeń ropopochodnych.

Z kolei znany z polskiego opisu patentowego PL 184203 sposób oczyszczania gruntów ziemi metodą *in vitro* polega na tym, że z zanieczyszczonego gruntu wykonuje się przymę, do której dodaje się pożywkę w postaci odpowiednio dobranych nawozów mineralnych. Następnie do przymy wprowadza się autochtoniczną mikroflorę bakteryjną, wcześniej wyizolowaną z partii gruntu podlegającego oczyszczeniu.

Opis patentowy nr PL 184419 podaje z kolei sposób izolacji i adaptacji mikroflory autochtonicznej do biodegradacji gruntów zanieczyszczonych substancjami organicznymi. Polega on na tym, że z pobranych i uśrednionych próbek zanieczyszczonego gruntu sporządza się wodny ekstrakt, a następnie prowadzi się wstępną hodowlę mikroflory w napowietrzonym ekstrakcie glebowym zmieszanym ze skażonym gruntem. Uzyskaną hodowlę bakterii poddaje się procesowi namnożenia do ilości potrzebnej do biodegradacji określonej partii gruntu o wymaganym składzie ilościowym i jakościowym zanieczyszczeń. Proces prowadzi się w temperaturze 40°C i przy zachowaniu pH 6,6 do 7,4.

W patencie PL 205687 B1 „Sposób remediacji gruntów skażonych węglowodorami ropy naftowej” autorzy wskazują na wykorzystanie nadtlenu wodoru (roztworu wodnego nadtlenu wodoru) do remediacji gruntu.

W w/w patencie zawarto sposób remediacji gruntów skażonych węglowodorami ropy naftowej, zwłaszcza gruntów o zawartości żelaza powyżej 0,5% w/w, korzystnie wyższej od 1% w/w, polegający na wstępnym utlenieniu skażonych gruntów nadtlaniem wodoru w reakcji Fentona, podwyższeniu pH wstępnie utlenionych gruntów do wartości 6, wprowadzeniu do tak przygotowanych gruntów najpierw pożywek azotowych i fosforanów, a następnie kultur bakterii wykazujących zdolność do degradacji węglowodorów ropy naftowej. Utlenianie prowadzi się dodając roztwór nadtlenu wodoru w kilku dawkach, przy pH 4-5, po co najwyżej 10 g H₂O₂/kg suchej masy [sm] gruntu, w odstępach czasu co najmniej jednodobowych, zaś proces biodegradacji prowadzi się przy użyciu starterowych kultur bakterii w formie zawiesiny zawierającej 10¹¹ komórek/ ml, dodanej w ilości 100–200 ml/kg sm gruntu, przy wilgotności gruntu co najmniej 30% w temperaturze 30°C w czasie 10–30 dni.

Wykazanie różnic rozwiązania zawartego w niniejszym zgłoszeniu w stosunku do rozwiązania z w/w patentu PL 205687 B1 zamieszczono po opisie zgłaszanego sposobu.

Sposób przetwarzania materiałów sypkich (np. gruntów) w ramach niniejszego rozwiązania, zanieczyszczonych związkami ropopochodnymi, do produktu aktywowanego biologicznie do zastosowań w pracach inżynierskich i rekultywacyjnych odbywa się w trzech etapach: przetwarzanie chemiczne, płukanie oczyszczonego materiału ziarnowego, aplikacja materiału biologicznego.

Właśnie możliwość aplikacji materiału biologicznego na powierzchnię oczyszczonych chemicznie ziaren, nastręcza problemów, zwłaszcza jak zamiarem jest wykonanie tego w instalacji, w trwającym kilkadziesiąt minut, ciągłym procesie. Aby otrzymać finalnie zakładany produkt, który dzięki aplikacji materiału biologicznego, będzie posiadał zdolność do dalszego degradowania związków ropopochodnych np. podczas ponownego skażenia substancjami, należy stworzyć odpowiednie warunki dla wzrostu wyselekcjonowanych kultur bakterii. Ponowne skażenie nowych nasypów może następować substancjami, które migrują w gruntach z terenów przylegających do nasypów wykonywanych z opracowanego niniejszym sposobem produktu, lub w przypadku sytuacji awaryjnych. Zdolność do dalszej degradacji związków ropopochodnych będzie cechą opracowanego produktu znacząco zwiększającą jego walory ekologiczne, ma to także istotne znaczenie w trakcie ubiegania się o decyzję w sprawie utraty statusu odpadu, jeżeli przetwarzany materiał ziarnowy taki status posiadał.

Istotą wynalazku jest sposób przetwarzania materiałów sypkich, zanieczyszczonych związkami ropopochodnymi, do produktu aktywowanego biologicznie do zastosowań w pracach inżynierskich i rekultywacyjnych, polegający na rozkładzie substancji ropopochodnych z wykorzystaniem nadtlenu wodoru, usunięciu nieprzereagowanego nadtlenu wodoru z powierzchni ziaren metodą płukania w wodzie oraz aplikacji mieszaniny szczepów bakterii zdolnych do rozkładu związków ropopochodnych, który charakteryzuje się tym, że nadawa podawana jest do kosza zasypowego za pomocą ładowarki kołowej

lub innego urządzenia podającego. Następnie nadawa za pomocą przenośnika podawana jest do separatora ziarnowego, w którym rozdziela się ziarna na klasy ziarnowe 0–31,5 mm, oraz powyżej 31,5 mm. Przy czym nadawa w klasie ziarnowej powyżej 31,5 mm podawana jest za pomocą przenośnika taśmowego do reaktora frakcji gruboziarnistej, w którym doprowadza się do kontaktu tej frakcji z roztworem nadtlenu wodoru, korzystnie przez zanurzenie, a stężenie nadtlenu wodoru w roztworze wodnym w reaktorze wynosi 3–10%, korzystnie 6%, w czasie od 5 do 30 minut. Stężenie nadtlenu wodoru utrzymywane jest na stałym poziomie za pomocą układu pomiarowo-dozującego. Następnie oczyszczona w reaktorze frakcja gruboziarnista podawana jest za pomocą przenośnika taśmowego do płuczki i w płuczce wypełnionej wodą, frakcja gruboziarnista poddawana jest płukaniu. Natomiast odseparowana w separatorze frakcja drobnoziarnista podawana jest z separatora za pomocą przenośnika do reaktora dla frakcji drobnoziarnistej, gdzie poddawana jest działaniu wodnego roztworu nadtlenu wodoru odpompowywanego z reaktora frakcji gruboziarnistej, okresowo zanieczyszczonego zawieszoną cząstek stałych, o stężeniu nie większym niż 6%, przy czym czas oddziaływania tego roztworu jest zmienny i wyznaczany empirycznie. Ostatecznie na podajnikach taśmowych, jako aplikatorach materiału biologicznego, na frakcje drobno i gruboziarniste podaje się materiał biologiczny w postaci szczepów bakterii, po czym produkt aktywowany biologicznie jest umieszczany w magazynach produktu drobnoziarnistego i gruboziarnistego, na pryzmach.

Zatem celem zasadniczym przy opracowywaniu niniejszego sposobu było stworzenie w akceptowalnym krótkim czasie, możliwości aplikacji materiału biologicznego na ziarnach wstępnie oczyszczonych agresywnym związkiem chemicznym.

Podczas badań nad usuwaniem zanieczyszczeń ropopochodnych z materiałów sypkich w celu uzyskania produktu pozbawionego ponadnormatywnych poziomów takich zanieczyszczeń, problemem okazało się negatywne oddziaływanie silnego reagenta jakim jest nadtlenek wodoru w stężeniu powszechnie występującym w handlu wynoszącym 30%–35%. Wykorzystanie tak stężonego nadtlenu wodoru w fazie reakcji chemicznej uniemożliwiało aplikacje materiału biologicznego, czyli bakterii, ponieważ związek ten wpływał negatywnie na ich przetrwanie i namnażanie. Najprawdopodobniej porowata struktura ziaren lub wypełnione nadtlentem wodoru przestrzenie międzypakietowe materiałów ilastych były utrudnieniem dla skutecznego usuwania pozostałości tego reagenta w procesie płukania.

Okazało się, że skutecznie sposób wytwarzania produktu modyfikowanego biologicznie można prowadzić z wykorzystaniem nadtlenu wodoru o stężeniu znacznie niższym, które nie powoduje ograniczenia wzrostu wprowadzanych kultur bakterii. Przeprowadzone badania dowiodły, że skuteczne usuwanie związków ropopochodnych zawartych w skażonym materiale sypkim poprzez ich rozkład na mniejsze, lotne cząsteczki, można prowadzić przy stężeniu nadtlenu wodoru wynoszącym nawet 3%. Przy stężeniu nadtlenu wodoru wynoszącym 6% proces rozkładu substancji ropopochodnych zachodzi znacznie szybciej. Obniżając stężenie nadtlenu wodoru w roztworze reakcyjnym, nie obniżono znacząco szybkości reakcji rozkładu związków ropopochodnych. Uzyskano natomiast możliwość wprowadzania materiału biologicznego do materiału sypkiego poddanego procesowi chemicznemu z wykorzystaniem nadtlenu wodoru niezwłocznie, czyli zaraz po procesie jednokrotnego płukania ziaren poprzez zanurzenie w wodzie. Takim sposobem uzyskano wystarczająco dogodne warunki dla wzrostu wprowadzanych szczepów bakterii. Na uwagę zasługuje fakt, że proces prowadzony z wykorzystaniem nadtlenu wodoru można prowadzić jednoetapowo oraz bez dodatku katalizatorów.

Na załączonym rysunku zilustrowano sposób przetwarzania materiałów sypkich zanieczyszczonych związkami ropopochodnymi.

Oznaczenia na rysunku:

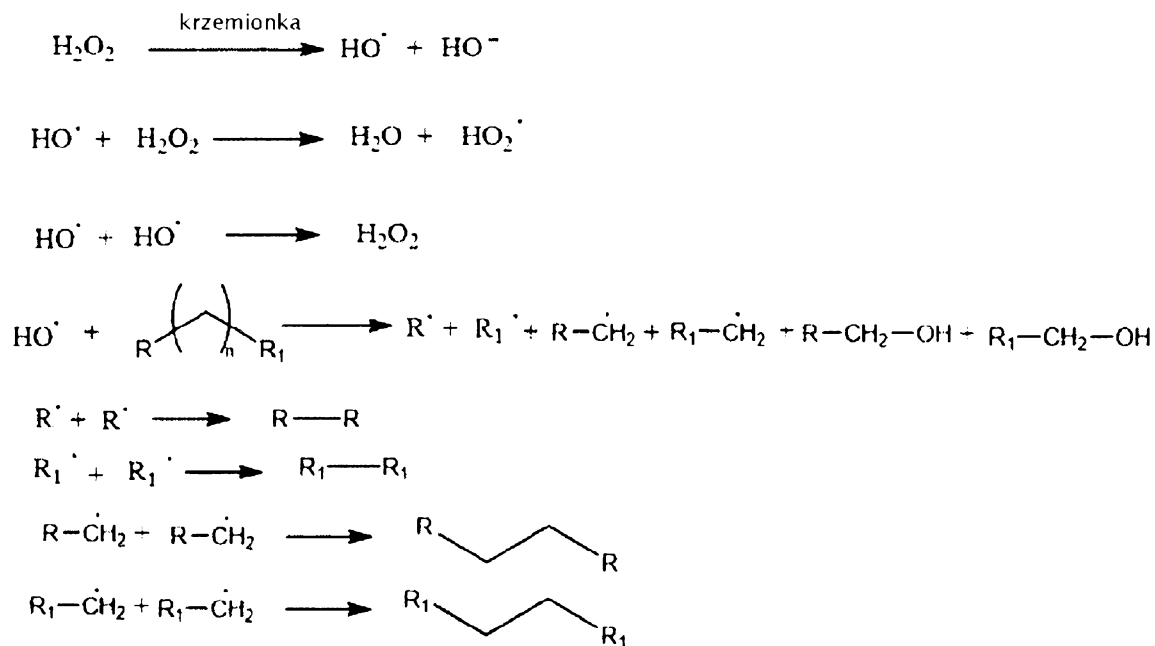
- 1 – kosz zasypowy,
- 2 – separator ziarnowy,
- 3 – reaktor dla frakcji gruboziarnistej,
- 4 – płuczka,
- 5 – aplikator materiału biologicznego,
- 6 – magazyn (pryzma) produktu gruboziarnistego,
- 7 – reaktor dla frakcji drobnoziarnistej,
- 8 – aplikator materiału biologicznego,
- 9 – magazyn (pryzma) produktu drobnoziarnistego.

Według sposobu nadawa jaką mogą być wszelkie materiały sypkie, w tym szczególnie grunty zanieczyszczone związkami ropopochodnymi, podawane są do kosza zasypowego 1 za pomocą łądo-

warki kołowej lub innego urządzenia podającego. Następnie nadawa za pomocą przenośnika taśmowego podawana jest do separatora ziarnowego 2, w którym następuje rozdział ziaren na klasy ziarnowe 0–31,5 mm, oraz powyżej 31,5 mm.

Nadawa w klasie ziarnowej powyżej 31,5 mm podawana jest za pomocą przenośnika taśmowego do reaktora frakcji gruboziarnistej 3, w którym następuje kontakt tej frakcji z roztworem nadtlenku wodoru (poprzez zanurzenie). Stężenie nadtlenku wodoru w roztworze wodnym w reaktorze 3 wynosi 6%, stężenie utrzymywane jest na stałym poziomie za pomocą układu pomiarowo-dozującego.

W reaktorze 3 zachodzą następujące reakcje.



Proces przebiega w obecności wielu rodzajów substancji porowatych i jonowych pełniących rolę inicjatorów i przyspieszaczy reakcji. Struktura nadawy np. kamienia nasypowego oraz jego skład sprzyja przebiegowi reakcji. Większość zachodzących w procesie reakcji to reakcje rodnikowe. Mnogość możliwych kombinacji produktów nie pozwala na szczegółowe opisanie wszystkich zachodzących procesów. W pierwszym etapie zwanym inicjacją pod wpływem krzemionki lub innych porowatych substancji znajdujących się zawsze w kamieniu nasypowym zachodzi powstawanie wysoce reaktywnych rodników wodorotlenowych $\text{HO}^\cdot$, które w ultraszybkich procesach drugiego etapu zwanego etapem propagacji powodują powstawanie wielu rodników węglowodorowych $\text{C}_x\text{H}_y^\cdot$ oraz krótkołańcuchowych alkoholi. Reakcje te są przykładem reakcji łańcuchowych przebiegających aż do momentu wyeliminowania czynnika inicjującego lub inicjujących substratów ze środowiska reakcji. Reakcje rodnikowe kończą się wraz z trzecim etapem, czyli reakcją terminacji. Jest to proces polegający na rekombinacji dwóch rodników do produktu nie rodnikowego, czyli do powstania krótkołańcuchowych węglowodorów lub alkoholi, a nawet minimalnej ilości użytego do reakcji substratu wejściowego. Produkty reakcji uwalniane są do przestrzeni nadreakcyjnej. Czas reakcji frakcji gruboziarnistej wynosi około 10 min.

Oczyszczona w reaktorze frakcja gruboziarnista podawana jest za pomocą przenośnika taśmowego do płuczki 4. W płuczce wypełnionej wodą, frakcja gruboziarnista poddawana jest płukaniu, którego celem jest usunięcie nieprzereagowanego roztworu nadtlenku wodoru z powierzchni ziaren. Czas płukania wynosi około 10 min.

Ostatnim etapem przetwarzania jest aplikacja materiału biologicznego stanowiącego mieszaninę specjalnie dobranych szczepów bakterii zdolnych do rozkładu substancji ropopochodnych oraz pożywek dla tych bakterii. Receptura w/w mieszaniny nie wchodzi w zakres niniejszego zgłoszenia. Przeprowadzone badania wykazały możliwość skutecznego zastosowania większości kultur bakterii zdolnych do degradacji związków ropopochodnych.

Proces aplikacji materiału biologicznego odbywa się poprzez jednokrotne zraszanie oczyszczonej i wypłukanej frakcji gruboziarnistej dowolnym urządzeniem zraszającym zamontowanym nad przenośnikiem taśmowym.

Fracja gruboziarnista modyfikowana biologicznie stanowi produkt końcowy, który magazynowany jest w postaci pryzm 6 i przekazywany odbiorcom.

Odseparowana w separatorze 2 frakcja drobnoziarnista podawana jest za pomocą przenośnika taśmowego do reaktora dla frakcji drobnoziarnistej 7. W reaktorze tym frakcja drobnoziarnista poddawana jest działaniu wodnego roztworu nadtlenu wodoru. Ponieważ do reaktora kierowany będzie okresowo, nadmiernie zanieczyszczony zawiesziną cząstek stałych, roztwór odpompowywany z reaktora frakcji grubej 3, stężenie wodnego roztworu nadtlenu wodoru w reaktorze 7 będzie zmienne i może wynosić nie więcej niż 6%. Czas reakcji będzie dostosowany do wymaganego ubytku związków ropopochodnych. Dla danego typu nadawy będzie to parametr wyznaczany empirycznie. Produkty lotne reakcji będą uwalniane do przestrzeni nadreakcyjnej.

Fracja drobnoziarnista oczyszczona w reaktorze 7 transportowana będzie przenośnikiem taśmowym w rejon aplikatora materiału biologicznego, gdzie następować będzie proces analogiczny jak dla frakcji gruboziarnistej.

Odnosząc się do rozwiązań zawartych w przytoczonym uprzednio patencie PL 205687 B1, należy stwierdzić, że w patencie tym także wykorzystywany jest roztwór nadtlenu wodoru (10 g H_2O_2 /kg sm gruntu), jednakże proponowany sposób jego wykorzystania jest odmienny od proponowanego w niniejszym sposobie. W patencie PL 205687 B1 Autorzy powołują się na reakcję Fentona – reakcję nadtlenu wodoru z jonem żelaza (II), Fe^{2+} , będącą metodą wytwarzania rodnika hydroksylowego. W przypadku omawianego patentu remediacja zachodzi na skutek utleniania węglowodorów do CO_2 .

Analiza próbek gazów uwalniających się podczas stosowania sposobu będącego przedmiotem niniejszego zgłoszenia, wykonana podczas badań, wskazuje na wydzielanie się małych ilości dwutlenku węgla, natomiast dużych ilości węglowodorów lotnych (C1-C5) i tlenu. Zatem reakcje przebiegające w przypadku stosowania niniejszego sposobu są odmienne od opisanych w przytoczonym patencie. Ponadto w niniejszym sposobie nie używa się katalizatora w celu usuwania węglowodorów z materiału ziarnowego. Jedynym czynnikiem inicjującym proces może być krzemionka obecna naturalnie. Nie bierze ona jednak udziału w procesie jako katalizator. Reakcję Fentona wg przytoczonego patentu, prowadzi się po obniżeniu pH skażonego gruntu do wartości 3, stosując jednorazową, dużą dawkę nadtlenu wodoru o wysokim stężeniu, tj. dawkę rzędu 30 ml 20% nadtlenu wodoru/kg sm gruntu. Są to duże niedogodności, które w zgłaszanym sposobie wyeliminowano. W zgłaszanym sposobie wykorzystywane jest znacznie niższe stężenie nadtlenu wodoru oraz nie wprowadzamy do systemu, z którego usuwamy węglowodory żadnych dodatkowych substancji (np. kwasy, jony żelaza) mogących dodatkowo go skażyć.

Przykład 1

Kruszywo skażone substancjami ropopochodnymi, pochodzące z rozbieranego nasypu torowiska o uziarnieniu 50–100 mm, poddano uśrednieniu i podzielono na próbki o masie 10 kg każda. Następnie próbki umieszczono w pojemnikach i poddano działaniu wodnego roztworu nadtlenu wodoru o stężeniu 6%. Reakcję rozkładu substancji ropopochodnych prowadzono dla różnych czasów reakcji wynoszących 1, 5, 10, 30 min. Następnie próbki poddano jednokrotnemu płukaniu w wodzie. Tak oczyszczone kruszywo poddane było badaniom zawartości i stopnia rozkładu substancji ropopochodnych metodą chromatograficzną. Wyniki badań wykazały, że wyjściowa zawartość ropopochodnych (C10-C40) wynosiła 1254 mg/kg, natomiast ubytek frakcji C10-C40 w kruszywie dla różnych czasów reakcji wyniósł: dla 1 min. 363,66 mg/kg, dla 5 min. 1166,22 mg/kg, dla 10 min. 1247,73 mg/kg, dla 30 min. 1248,36 mg/kg.

Następnie kruszywo poddane działaniu nadtlenu wodoru w odpowiednim czasie inkubowano w roztworze bazowym mieszaniny bakterii w czasach analogicznych do inkubacji w roztworze nadtlenu wodoru (np. 1 min. w roztworze nadtlenu wodoru i 1 min. w roztworze bazowej mieszanki bakteryjnej). Po odlaniu płynu bazowego (100 ml), kamienie lekko osuszono i wprowadzono 10 ml jałowej soli fizjologicznej uzyskując rozcieńczenie 10:1, następnie wytrząsano. Uzyskany płyn posiewano powierzchniowo w objętości 0,1 ml na podłoża wybrane dla poszczególnych grup bakterii, a następnie inkubowano w odpowiednich warunkach.

Próbie kontrolną stanowiły próby kamieni nasypowych nie poddane działaniu roztworu nadtlenu wodoru.

Kontrola 1 – oznacza kamień nasypowy surowy, bez żadnej ingerencji

Kontrola 2 – oznacza kamień nasypowy surowy poddany płukaniu wodą

Dla większości przebadanych próbek uzyskano bardzo dobry wzrost charakterystycznych kolonii bakterii, co zobrazowano w poniższych tabelach.

Tabela 1. Wyniki: *Lactobacillus*, podłoże Rogosa – warunki inkubacji: 24/48 h 37°C.

Warunki tlenowe

Lactobacillus	Kruszywo oczyszczone w roztworze nadtlenku wodoru - 6%
1 min	$\sim 10^9$
5 min	$\sim 10^9$
10 min	$\sim 10^9$
30 min.	$\sim 10^9$

Kontrola 1. $\sim 10^9$ Kontrola 2. $\sim 10^9$

Tabela 2. Wyniki: *Bifidobacterium*, podłoże RCA – warunki inkubacji: 24/48 h 37°C.

Warunki beztlenowe

Bifidobacterium	Kruszywo oczyszczone w roztworze nadtlenku wodoru - 6%
1 min	$\sim 10^3$
5 min	$\sim 10^3$
10 min	$\sim 10^3$
30 min.	$\sim 10^3$

Kontrola 1. $\sim 10^3$ Kontrola 2. $\sim 10^3$

Tabela 3. Wyniki: *Pseudomonas*, podłoże z cetrimidem – warunki inkubacji: 24/48 h temperatura pokojowa.

Warunki tlenowe

Pseudomonas	Kruszywo oczyszczone w roztworze nadtlenku wodoru - 6%
1 min	$\sim 10^6$
5 min	$\sim 10^6$
10 min	$\sim 10^6$
30 min.	$\sim 10^9$

Kontrola 1. $\sim 10^9$ Kontrola 2. $\sim 10^9$

Tabela 4. Wyniki: Ogólna liczebność, podłoże agar odżywczy – warunki inkubacji: 24/48 h temperatura pokojowa. Warunki tlenowe

Pseudomonas	Kruszywo oczyszczone w roztworze nadtlenu wodoru - 6%
1 min	$\sim 10^9$
5 min	$\sim 10^9$
10 min	$\sim 10^9$
30 min.	$\sim 10^9$

Kontrola 1. $\sim 10^6$ Kontrola 2. $\sim 10^9$

Przykład 2

Materiał drobnoziarnisty (pozostałość mulista po płukaniu płynem myjącym) skażony substancjami ropopochodnymi, pochodzący z rozbieranego torowiska, poddano uśrednieniu i podzielono na próbki. Następnie próbki umieszczono w pojemnikach i poddano działaniu roztworu wodnego nadtlenu wodoru o stężeniu 6%. Reakcję rozkładu substancji ropopochodnych prowadzono dla różnych czasów reakcji wynoszących: 1, 5, 10, 30 min. Następnie próbki poddano jednokrotnemu płukaniu w wodzie. Tak oczyszczony materiał drobnoziarnisty poddany został badaniom zawartości i stopnia rozkładu substancji ropopochodnych metodą chromatograficzną. Wyniki badań wykazały, że wyjściowa zawartość ropopochodnych (C10-C40) wynosiła 1254 mg/kg, natomiast ubytek frakcji węglowodorów C10-C40 w materiale dla różnych czasów reakcji wyniósł: dla 1 min. 438,9 mg/kg, dla 5 min. 1178,76 mg/kg, dla 10 min. 1243,97 mg/kg, dla 30 min. 1247,48 mg/kg.

Powyższe dwa przykłady są realizowane w skali laboratoryjnej, natomiast poniżej przedstawiony jest sposób w skali przemysłowej.

Przykład 3

Sposób przetwarzania materiałów sypkich, zanieczyszczonych związkami ropopochodnymi, do produktu aktywowanego biologicznie do zastosowań w pracach inżynierskich i rekultywacyjnych, polegający na rozkładzie substancji ropopochodnych z wykorzystaniem nadtlenu wodoru, usunięciu nieprzereagowanego nadtlenu wodoru z powierzchni ziaren metodą płukania w wodzie oraz aplikacji mieszaniny szczepów bakterii zdolnych do rozkładu związków ropopochodnych, polega na tym, że nadawa podawana jest do kosza zasypowego 1 za pomocą ładowarki kołowej lub innego urządzenia podającego. Następnie nadawa za pomocą przenośnika podawana jest do separatora ziarnowego 2, w którym rozdziela się ziarna na klasy ziarnowe 0–31,5 mm, oraz powyżej 31,5 mm, przy czym nadawa w klasie ziarnowej powyżej 31,5 mm podawana jest za pomocą przenośnika taśmowego do reaktora frakcji gruboziarnistej 3, w którym doprowadza się do kontaktu tej frakcji z roztworem nadtlenu wodoru, przez zanurzenie. Stężenie nadtlenu wodoru w roztworze wodnym w reaktorze 3 wynosi 6% w czasie kontaktu 10 minut. Stężenie nadtlenu wodoru utrzymywane jest na stałym poziomie za pomocą układu pomiarowo-dozującego. Oczyszczona w reaktorze frakcja gruboziarnista podawana jest za pomocą przenośnika taśmowego do płuczki 4 i w płuczce wypełnionej wodą, frakcja gruboziarnista poddawana jest płukaniu, natomiast odseparowana w separatorze frakcja drobnoziarnista z separatora oraz zanieczyszczona zawiesina cząstek stałych, trafia do reaktora dla frakcji drobnoziarnistej 7, gdzie poddawana jest działaniu wodnego roztworu nadtlenu wodoru odpompowywanego z reaktora frakcji gruboziarnistej 3, okresowo zanieczyszczonego zawiesiną cząstek stałych, o stężeniu nadtlenu wodoru w roztworze wodnym 6%, a czas oddziaływania na frakcję wynosi 10 minut. Ostatecznie na podajnikach taśmowych jako aplikatorach materiału biologicznego 5 i 8, na frakcje drobno i gruboziarniste podaje się materiał biologiczny w postaci szczepów bakterii, po czym produkt jest umieszczony na pryzmach, w magazynie produktu frakcji gruboziarnistej 6 i magazynie produktu drobnoziarnistego 9.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób przetwarzania materiałów sypkich, zanieczyszczonych związkami ropopochodnymi, do produktu aktywowanego biologicznie do zastosowań w pracach inżynierskich i rekultywacyjnych, polegający na rozkładzie substancji ropopochodnych z wykorzystaniem nadtlenu wodoru, usunięciu nieprzereagowanego nadtlenu wodoru z powierzchni ziaren metodą płukania w wodzie oraz aplikacji mieszaniny szczepów bakterii zdolnych do rozkładu związków ropopochodnych, **znamienny tym**, że
 - nadawa podawana jest do kosza zasypowego (1) za pomocą ładowarki kołowej lub innego urządzenia podającego, a następnie nadawa za pomocą przenośnika podawana jest do separatora ziarnowego (2), w którym rozdziela się ziarna na klasy ziarnowe 0–31,5 mm, oraz powyżej 31,5 mm, przy czym nadawa w klasie ziarnowej powyżej 31,5 mm podawana jest za pomocą przenośnika taśmowego do reaktora frakcji gruboziarnistej (3), w którym doprowadza się do kontaktu tej frakcji z roztworem nadtlenu wodoru, korzystnie przez zanurzenie, a stężenie nadtlenu wodoru w roztworze wodnym w reaktorze (3) wynosi 3–10%, korzystnie 6%, w czasie od 5 do 30 minut, przy czym stężenie nadtlenu wodoru utrzymywane jest na stałym poziomie za pomocą układu pomiarowo-dozującego,
 - po czym oczyszczona w reaktorze frakcja gruboziarnista podawana jest za pomocą przenośnika taśmowego do płuczki (4) i w płuczce wypełnionej wodą, frakcja gruboziarnista poddawana jest płukaniu,
 - natomiast odseparowana w separatorze (2) frakcja drobnoziarnista podawana jest z separatora (2) za pomocą przenośnika do reaktora dla frakcji drobnoziarnistej (7), gdzie poddawana jest działaniu wodnego roztworu nadtlenu wodoru odpompowywanego z reaktora frakcji gruboziarnistej (3), okresowo zanieczyszczonego zawiesiną cząstek stałych, o stężeniu nie większym niż 6%, przy czym czas oddziaływania tego roztworu jest zmienny i wyznaczany empirycznie, i ostatecznie na podajnikach taśmowych, jako aplikatorach materiału biologicznego (5,8), na frakcje drobno i gruboziarniste podaje się materiał biologiczny w postaci szczepów bakterii, po czym produkt aktywowany biologicznie umieszcza się na pryzmach (6, 9).

Rysunek

