

mgr Katarzyna RADWAN
mgr inż. Zuzanna ŚLOSORZ
mł. bryg. dr inż. Joanna RAKOWSKA
Zespół Laboratoriów Badań Chemicznych i Pożarowych

EFEKTY ŚRODOWISKOWE USUWANIA ZANIECZYSZCZEŃ ROPOPOCHODNYCH

Environmental effects of oil pollutants

Streszczenie

Ciągle rosnące potrzeby ludzi, powodują doskonalenie istniejących i powstawanie nowych osiągnięć w dziedzinie nauki i technologii. Niestety, wraz z rozwojem technicznym, wzrasta również ingerencja człowieka w środowisko naturalne, wynikiem czego jest powstawanie nowych zagrożeń związanych z produkcją, transportem, użytkowaniem oraz składowaniem odpadów substancji niebezpiecznych. Rzadko zdajemy sobie sprawę, że awarie występujące podczas pracy z węglowodorami ropopochodnymi prowadzą nie tylko do zanieczyszczenia gleb i gruntów, ale również skażenia powietrza i wód gruntowych. W pracy przedstawiono zagadnienia związane z głównymi przyczynami oraz skutkami powstawania zanieczyszczeń substancjami ropopochodnymi m.in. benzyny, paliw lotniczych, olejów opałowych i napędowych oraz innych pochodnych ropy naftowej. W celu określenia skali zjawiska zanieczyszczenia ekosystemu, zestawiono ilość zdarzeń, w których brały udział węglowodory ropopochodne. Zaproponowano również metody usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych, opisano proces sorbowania oraz dyspergowania skażeń uwzględniając toksyczność środowiskową surfaktantów zastosowanych w recepturach dyspergentów.

Usuwanie produktów niebezpiecznych jest trudnym i wieloetapowym procesem, wymagającym specjalistycznej wiedzy oraz doświadczenia ratownika prowadzącego takie działania. Sposób usuwania zanieczyszczeń oraz wybór metody w dużym stopniu zależny jest od miejsca wystąpienia zdarzenia oraz od rodzaju i ilości usuwanej substancji.

Summary

Still increasing needs of people cause the improvement of existing technological achievements and forming new ones. Unfortunately, along with technical development human interference in the environment is also increasing. The resulting output is the creation of new risks associated with production, transport, use and storage of waste hazardous substances. Hardly ever we do realize that accidents that occur while working with petroleum hydrocarbons leads to contamination of soil and consequently groundwater. The paper presents issues related to the formation of the main causes and effects of pollutants such as oil derivatives gasoline, aviation fuels, heating oils and diesel fuels and other petroleum. In order to determine the incidence of contamination of the ecosystem are summarized number of events involving a petroleum-derived hydrocarbons. Also proposed methods for removing oil pollution, and also describes the process sorbowania and dispersion, and also takes into account the toxicity of surfactants.

Removal of dangerous products is a difficult and iterative process. Requiring specialized knowledge and experience of the person handling such activities. Method of removing contaminants, and the choice of method largely depends on the event occurred and the type and quantity of the substance removed.

Słowa kluczowe: środowisko, zanieczyszczenia, substancje ropopochodne, sorbent, surfaktant;

Keywords: environment, pollution, petroleum substances, sorbent, surfactant;

Wstęp

W obecnych czasach substancje chemiczne znajdują coraz szersze zastosowanie. Wykorzystuje się je nie tylko w przemyśle, ale również w innych aspektach życia codziennego. Wzrost zainteresowania związkami chemicznymi, poza rozwojem technologii i podnoszeniem standardu życia, związany jest również z zagrożeniami

wynikającymi z produkcji, transportu, użytkowania oraz składowania odpadów po ich zastosowaniu.

Wraz z rozwojem przemysłu chemicznego i postępowaniem technicznym, rośnie zapotrzebowanie na substancje chemiczne, ilość wytwarzanych i transportowanych towarów niebezpiecznych, tym samym zwiększa się liczba wypadków, w których biorą one udział. Towary niebezpieczne

są przewożone głównie transportem lądowym (drogowym i kolejowym), niewielką część stanowi transport wodny, śródlądowy, morski oraz transport lotniczy. W celu zapewnienia bezpieczeństwa ludzi, środowiska, a także dóbr materialnych w trakcie przewozu substancji niebezpiecznych, zostały opracowane przepisy, które ustanawiają i kontrolują warunki ich transportu. Światowy transport towarów niebezpiecznych jest uregulowany przez międzynarodowe umowy sporządzane zgodnie z zaleceniami dotyczącymi transportu towarów niebezpiecznych Organizacji Narodów Zjednoczonych.

Jednym z istotnych niebezpieczeństw, występujących przede wszystkim w państwach uprzemysłowionych, jest zagrożenie wynikające z poważnych awarii przemysłowych. Awary powstające w obiektach technologicznych lub magazynowych, w których znajdują się duże ilości niebezpiecznych chemikaliów powodują przedostawanie się ich do otoczenia. Tym samym, uwolnienie substancji niebezpiecznych może stanowić zagrożenie dla zdrowia i życia ludzkiego oraz powodować skażenia środowiska, zanieczyszczając wody, glebę czy powietrze [1].

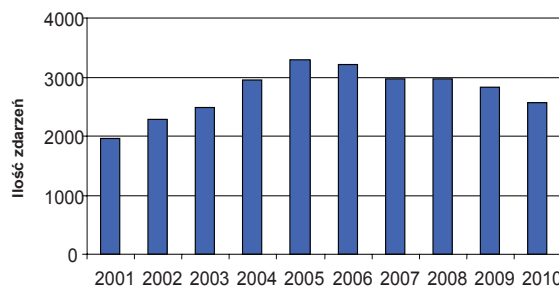
Ważnym zjawiskiem, często towarzyszącym poważnym awariom przemysłowym, jest powstawanie nowych, niewystępujących w normalnych warunkach procesu, niebezpiecznych substancji. Wytworzone na skutek zdarzeń losowych chemikalia stanowią dodatkowe niebezpieczeństwo, najczęściej przewyższające wielkość zagrożenia związanego ze szkodliwością użytkowania i składowania w zakładzie substancji niebezpiecznych.

W razie wystąpienia zdarzenia losowego z udziałem materiałów niebezpiecznych, wyciek tych substancji należy zebrać (mechanicznie lub za pomocą sorbentów). W przypadku, kiedy nastąpi zapłon lub w bliskim sąsiedztwie substancji niebezpiecznej trwa pożar, ogień należy gasić za pomocą środków gaśniczych, głównie proszków oraz chłodzić zbiorniki z substancją niebezpieczną za pomocą strumienia wody lub piany.

Do najczęstszych przyczyn występowania zanieczyszczeń środowiska naturalnego należą niezwykle uciążliwe rozlewy olejowe. Olej bardzo szybko się rozprzestrzenia na powierzchni wody tym samym uniemożliwia dostęp tlenu powodując niszczenie życia biologicznego oraz zahamowanie procesu biodegradacji. Uwolnione do środowiska produkty naftowe mogą także być źródłem zanieczyszczeń ujęć wody oraz wód powierzchniowych i stanowić zagrożenie dla zdrowia a nawet życia ludności. Wpływ takiego rozlewu na środowisko jest szczególnie niebezpieczne.

Analiza statystyczna zdarzeń z udziałem produktów ropopochodnych (benzyny, paliwa lotniczego, olejów opałowych i napędowych oraz innych pochodnych ropy naftowej) na przestrzeni lat (rys. 1) pokazuje, że liczba wypadków z udziałem tych substancji ustabilizowała się. Prawdopodobnie, mimo wzrostu ilości wytwarzanych, przewożonych i użytkowanych chemikaliów podniosło się także bezpieczeństwo użytkowania tych substancji zwią-

zane ze stosowaniem technologii oraz nowych uregulowań prawnych ukierunkowanych na ochronę środowiska.



Ryc. 1. Ilość zdarzeń, w których brały udział węglowodory ropopochodne w latach 2001-2010 [2].

Fig. 1 Number of incidents involving petroleum hydrocarbons in 2001-2010 [2].

Ropa naftowa i jej pochodne stanowią jedno z głównych źródeł zanieczyszczeń wód i gruntów w Polsce. Postępująca industrializacja i rozwój motoryzacji są przyczyną coraz większego zapotrzebowania na produkty naftowe, co nieuchronnie pociąga za sobą zwiększenie przypadków zanieczyszczenia środowiska tymi związkami. Związki ropopochodne stanowią zagrożenie dla życia organizmów żywych i funkcjonowania ekosystemów na terenach skażonych.

Istnieje szereg metod usuwania tych substancji ze środowiska. Niektóre z nich wymagają użycia dodatkowych środków, np. związków powierzchniowo czynnych (ZPC), które wprowadzane do środowiska w celu usunięcia niebezpiecznego rozlewu, mogą stwarzać dodatkowe zagrożenie. Ryzyko ekologiczne związane z skażeniem ZPC stanowi realny problem, przez co dokładne zbadanie ich wpływu na środowisko i opracowanie skutecznych metod ich utylizacji w aspekcie usuwania skażeń stało się sprawą priorytetową.

Usuwanie zanieczyszczeń ropopochodnych

Źródła potencjalnych zanieczyszczeń podłoża gruntowego można podzielić zasadniczo na dwie grupy [3]:

- miejsca o znanej lokalizacji np. rurociągi przesyłowe ropy, rafinerie i przetwornie ropy, zakłady chemiczne, stacje paliw, urządzenia wydobywające ropę.
- zdarzenia losowe np. próby kradzieży paliwa z cystern, klęski żywiołowe czy lokalne konflikty zbrojne, byłe i obecne tereny poligonów wojskowych.

Remediację zanieczyszczonego terenu, czyli oczyszczanie i usuwanie zanieczyszczeń powstałych w wyniku działania przemysłu lub będącego następstwem awarii można dokonać poprzez eliminację lub ich rozkład, przekształcenie w formy mniej toksyczne, mobilne, reaktywne.

Dokładna ocena środowiska wodno-gruntowego zarówno pod względem krążenia wód, jak i stopnia zanieczyszczenia, jest bardzo istotna i stanowi podstawę badań hydrologicznych, które pozwalają określić warunki migracji substancji oraz wybrać właściwą metodę remediacji.

Po wycieku, wynikającym z awarii, produkty naftowe migrują przez strefę aeracji do warstwy wodonośnej. W części ulegają adsorpcji na materiale skalnym lub glebie, po części zaś, przenikają, aż do osiągnięcia zwierciadła wody podziemnej lub gruntowej. W środowisku podziemnym produkty naftowe mogą występować jako produkty wolne, lub związane w fazach:

- gazowej,
- ciekłej, nie mieszającej się z wodą, lub rozpuszczonej w wodzie,
- stałej, zaadsorbowanej przez materiał skalny.

Sposób postępowania podczas likwidacji skażenia zależy więc, nie tylko od rodzaju zanieczyszczenia, ale również od warunków hydro-geologicznych. Metody oczyszczania środowiska wodno-gruntowego polegają na ograniczaniu rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń a następnie eliminację lub rozkład zanieczyszczeń, przekształcenie ich w formy mniej toksyczne, mobilne, reaktywne. Usuwanie zanieczyszczeń może odbywać się w miejscu, gdzie ono powstało - dekontaminacja *in situ* lub w innym miejscu, poprzez wybieranie gruntu lub odpompowywanie skażonej wody - dekontaminacja *ex situ*.

Ze względu na charakter, techniki remediacji można podzielić na następujące metody:

- Metody inżynieryjne - obejmujące metody „tradycyjne”, oparte na usunięciu i składowaniu zanieczyszczonej matrycy na składowisku i/lub zastosowaniu odpowiednich barier.
- Metody (techniki) procesowe - obejmujące procesy: fizycznej, biologicznej i chemicznej stabilizacji lub solidyfikacji (fizycznym zestalaniu lub chemicznym związaniu zanieczyszczeń poprzez dodanie spoiw nieorganicznych, organicznych lub mieszanych) oraz obróbki termicznej.

W metodach fizycznych użyciu procesów fizycznych wymusza się transport oraz ogranicza rozprzestrzenianie zanieczyszczeń z miejsca skażenia. Techniki fizyczne obejmują wykorzystanie: barier izolujących, materiałów sorpcyjnych, wycinanie i usuwanie zanieczyszczonej roślinności, tworzenie rowów działowych zmywanie ciepłą wodą pod małym/wysokim ciśnieniem, zasysanie skimmerami do zbiorników, ogrzewanie czy spalanie (remediacja termiczna).

Remediacja termiczna polega na cieplnej obróbce wybranego gruntu: spaleniu produktów naftowych w wysokiej temperaturze lub ogrzewaniu promieniami podczerwonymi. Procesy niskotemperaturowe (260÷360°C) polegają na odparowaniu zanieczyszczeń złoże i ich usunięciu metoda adsorpcyjną. Spośród procesów wysokotemperaturowych najczęściej stosowana jest termiczna likwidacja zanieczyszczeń w piecach obrotowych lub urządzeniach ze złożem fluidalnych, w temperaturze do 1100°C. Metody termiczne *in situ* polegające na odkażaniu mikrofalowym lub nityfikacji (zeszklenie zanie-

czyszczonej gleby w temperaturze ok. 1600÷2000°C [4]. Przy pomocy metod termicznych można również usuwać z gleb i gruntów WWA, kompleksowe cyjanki żelaza, polichlorowane bifenyle (PCB) oraz rtęć [5]. Metody termiczne zapewniają najwyższą, bo dochodzącą do 99,99%, skuteczność usuwania zanieczyszczeń. Są rzadko stosowane ze względu na wysokie koszty [4, 5].

Techniki izolujące zanieczyszczenia są zależne m.in. od przepuszczalności grunt i nachylenia powierzchni terenu. Wykorzystywane bariery izolujące zatrzymują przepływ lub zmieniają kierunek przepływu.

Rozlewy substancji ropopochodnych likwiduje się poprzez zebranie oleju ze środowiska. Zadanie to spełniają metody mechaniczne, w których za pomocą specjalnie skonstruowanych urządzeń usuwa się rozlany olej lub mieszaninę wodno-olejową z gruntu. Urządzenia takie nazywane są skimmerami. Innym sposobem eliminacji zanieczyszczeń jest stosowanie substancji pochłaniających kontaminanty tj. sorbentów sypkich lub w postaci rękawów czy mat..

Przykładem metod **chemicznych i fizykochemicznych** oczyszczania gleb i usuwania zanieczyszczeń rozpuszczonych w wodach podziemnych bądź zaabsorbowanych na cząstkach gruntu wskutek zainicjowanych reakcji chemicznych są: przemywanie gruntu roztworami środków powierzchniowo czynnych (surfaktantów), iniekcja do wód podziemnych lub gruntu związków chemicznych o charakterze utleniającym,. W metodach chemicznych (dehalogenacja, reakcje utlenienia i redukcji, modyfikacja pH) dochodzi do zmiany struktury chemicznej kontaminantu, a w konsekwencji do zmiany jego zachowania w środowisku gruntowym, pod wpływem różnego rodzaju reakcji chemicznych. W wyniku tych procesów powstają zazwyczaj substancje mniej toksyczne niż początkowe skażenie.

Zestalenie (solidyfikacja) jest technologią powodującą hermetyzację odpadu w monolityczne ciało stałe o wysokiej integralności strukturalnej. W trakcie przeprowadzania tego procesu nie zawsze niezbędne jest chemiczne współdziałanie między tężącymi odczynnikami i odpadami. Mechanicznie powstający odpad zostaje związany w monolit uzyskując bardziej stabilną formę. Celem tego zabiegu jest zredukowanie ruchliwości skażenia w glebie i zapobieganie jego migracji do środowiska przyrodniczego, a przede wszystkim do wód gruntowych. Stabilizacja jest wykorzystywana w technologiach, które zmniejszają potencjał zagrożenia odpadu przez zmianę zanieczyszczeń do ich najmniej mobilnej albo toksycznej formy. Stabilizacja nie wpływa w znacznym stopniu na naturę fizyczną i cechy odpadu [6]. We wspomnianych metodach jako dodatki stabilizujące - solidyfikujące najczęściej stosuje się żuźle wielkopieczowe, cement portlandzki, wapno palone, popioły lotne.

W procesie remediacji biologicznej za pomocą grzybów lub bakterii, które wykorzystują źródło energii jakim są produkty naftowe w swoim procesie metabolizmu,

w szczególności w trakcie procesów tlenowych, większość produktów naftowych ulega rozkładowi biologicznemu (biodegradacji). Czynniki wpływającymi na proces biodegradacji są:

- obecności mikroorganizmów degradujących i współzawodniczących,
- stężenia i dostępności zanieczyszczeń, tlenu lub innych związków utleniających, nutrientów wilgotności gruntu,
- warunków redox,
- pH i temperatury.

Proces biodegradacji powoduje rozkład produktów naftowych. W celu przyspieszenia procesu biodegradacji często stosuje się bioreaktory, które dzięki podwyższonej temperaturze i wspomaganiam znajdującymi się w nich mikroorganizmami sprzyjają przeprowadzanemu procesowi (Tab. 1.)

nym; mogą to być zarówno materiały organiczne lub nieorganiczne pochodzenia naturalnego jak i syntetycznego. Sorbenty dostępne są w formie sypkiego materiału oraz w formie produktów finalnych, takich jak zapory sorpcyjne, czy też maty sorpcyjne. Najczęściej sorbenty używane są do usuwania węglowodorów ze środowiska wodnego oraz z podłoża stałego.

Ze względu na pochodzenie sorbenty można podzielić na trzy grupy [8]:

1. Sorbenty pochodzenia organicznego (naturalne i syntetyczne)

- Sorbenty organiczne naturalne

W ostatnich latach straciły na popularności, gdyż są wypierane z rynku przez skuteczniejsze sorbenty nowych generacji. Często są to produkty roślinne preparowane, np. poprzez nadanie im właściwości hydrofobowych. Nie należy

Główne czynniki środowiskowe wpływające na bioremediację gleb z produktów ropopochodnych [7]. Tabela 1.

The main environmental factors impacting soil bioremediation of petroleum products [7]. Table 1.

Czynniki środowiska	Znaczenie w bioremediacji	Zabiegi zwiększające efektywność bioremediacji
pierwiastki biogenne	Azot i fosfor występują w glebie często w ilościach uniemożliwiających wzrost mikroorganizmów; substancje ropopochodne powodują niekorzystny dla metabolizmu bakterii wzrost stosunku węgla do azotu.	wzbogacanie gleby związkami zawierającymi azot i fosfor
wilgotność	Woda umożliwia rozpuszczenie węglowodorów oraz zmniejsza adsorpcję słabo rozpuszczalnych wielopierścieniowych węglowodorów ¹⁾ aromatycznych do powierzchni cząstek mineralnych gleby	zraszanie gleby wodą lub wprowadzanie wody do gruntu
temperatura	Wpływa na intensywność biodegradacji oraz rozpuszczalność alifatycznych i wielopierścieniowych aromatycznych węglowodorów, a tym samym ich biodostępność	regulacja temperatury w bioreaktorze; kompostowanie
pH	Produkty ropopochodne mogą powodować obniżenie odczynu gleby (podczas degradacji węglowodorów powstają kwasy)	wapnowanie gleby w celu zwiększenia pH
tlen	Dostępność tlenu w glebie może być ograniczona w wyniku słabej przepuszczalności gruntu lub obecności łatwo rozkładalnych związków pokarmowych; produkty ropopochodne często powodują powstanie w glebie rozległych stref beztlenowych	wprowadzanie tlenu w głąb gruntu lub oranie gleby
dostępność akceptora elektronów	obecność akceptora elektronów jest niezbędna w procesie rozkładu węglowodorów ropopochodnych w warunkach beztlenowych	wprowadzanie do gleby akceptorów elektronów, np. azotanów, siarczanów

Sorbentami, w ratownictwie chemicznym, określa się ciała stałe, o rozwiniętej powierzchni właściwej, wykorzystywane do zbierania rozlewów cieczy niebezpiecznych. Stosowanie sorbentów jest przydatne nie tylko w likwidacji skażeń na powierzchni wód, ale również w usuwaniu małych skażeń gruntowych, gdy niemożliwe jest stosowanie zbierania mechanicznego, lub w sytuacjach, gdy należy usunąć pozostałości toksycznej cieczy i dokładnie oczyścić teren skażony po uprzednim zastosowaniu zbierania mechanicznego, a także w celu zapobiegania jej dalszemu rozprzestrzenianiu się poprzez budowanie sorbentowych wałów osłonowych. Sorbenty różnią się między sobą budową i charakterem chemicz-

sorbentów tego rodzaju stosować do cieczy agresywnych chemicznie, o których wiemy, że mają działanie żrące lub utleniające w stosunku do materii organicznej.

Sorbenty naturalne chłoną substancje ropopochodne i roztwory wodne. Są bardzo lekkie i zazwyczaj łatwo dostępne. Wadą po zastosowaniu jest duża ilość odpadu do utylizacji. Do tej grupy sorbentów zaliczamy: piasek, trociny, korę, odpady bawełniane, preparowany torf.

- Sorbenty organiczne syntetyczne

Otrzymywane są w procesie przerobu związków organicznych na drodze polimeryzacji, polikondensacji, poliaddycji lub z przekształcania istniejących już produktów

chemicznych. Jest to liczna grupa tworzyw sztucznych takich jak polietylen, polipropylen, polistyren, poliureta-ny, polieter w postaci granulowanej, spienionej, pylistej, włóknistej. Sorbenty te można łatwo sporządzać w wygodnych formach użytkowych, np. mat, poduszek, zapór itp. Ich zaletą jest wysoka chłonność. Pochłonięte substancje można odzyskać poprzez odwirowanie lub wyciśnięcie zanieczyszczonego sorbentu. Do najczęściej stosowanych sorbentów syntetycznych należą pianki poliuretanowe lub polietylenowe, włókna nylonowe, polietylenowe, polipropylenowe.

2. Sorbenty pochodzenia nieorganicznego

Jest to szeroka grupa wszelkiego rodzaju skał i minerałów, najczęściej poddawana obróbce, w wyniku której uzyskuje postać granulek. Znaczna część spośród tych sorbentów zbudowana jest ze skał krzemianowych i glinokrzemianowych. W tej grupie sorbentów najczęściej stosowane są także popioły, diatomity, rozdrobnione skały wapienne, talk, wysuszona glina, cement. Do tej grupy należałoby zaliczyć również zeolity.

Często w celu poprawy właściwości, sorbenty są poddawane różnym zabiegom modyfikującym ich powierzchnie. Przykładem może być perlit ekspandowany, posiadający zwiększoną porowatość, węgiel drzewny pokryty stearynianami, azbest powlekany środkami powierzchniowo czynnymi, trociny pokryte silikonem, czy też torf o modyfikowanej powierzchni za pomocą chlorowodorów amin alifatycznych.

3. Sorbenty pochodzenia chemicznego

Sorbenty chemiczne powstają przeważnie na drodze eksperymentalnej. Główną ich zaletą jest uniwersalność stosowania. Sorbenty chemiczne przeznaczone są do adsorpcji wycieków i rozlewów różnego rodzaju cieczy, nawet najbardziej agresywnych chemikaliów.

Efektywność działania sorbentu zależy od jego właściwości fizykochemicznych oraz optymalnego doboru materiału chłonnego w stosunku do pochłanianego medium. Stosowanie sorbentów ma ogromne znaczenie ekologiczne.

Przy doborze sorbentu należy brać pod uwagę następujące parametry:

- chłonność,
- granulacja,
- ierność chemiczna,
- pływalność, odnosi się do sorbentów stosowanych na powierzchniach wód,
- gęstość nasypowa, odnosi się do sorbentów sypkich.

Pływalność określa się jako zdolność sorbentu do utrzymywania się na powierzchni wód. W przypadku sorbentów pływających, zaolejone sorbenty utrzymują się na powierzchni wody, co umożliwia ich zebranie i przetransportowanie na ląd. Zastosowanie materiałów tonących do zbierania zanieczyszczeń z powierzchni wód

stwarza zagrożenie uwalniania związanej ropy z zatopionego sorbentu i wtórnego skażenia środowiska.

Zarówno sorbenty pływające, jak i sorbenty przeznaczone do stosowania na powierzchniach utwardzonych, po wykorzystaniu powinny być poddane utylizacji w sposób zgodny z postanowieniami ustawy o odpadach [9].

Stosowanie procesów sorpcyjnych do remediacji gleb (gruntów) może być mało skuteczne i nieuzasadnione ekonomicznie w przypadku, gdyż należy pamiętać, że proces adsorpcji zanieczyszczeń ma również intensywny przebieg na cząstkach gruntu. Skład chemiczny gleby, będący podstawowym parametrem decydującym o jej zdolnościach sorpcyjnych (desorpcyjnych), jest bardzo zróżnicowany w zależności od rodzaju skały macierzystej, przebiegu procesów glebotwórczych oraz różnych czynników antropogenicznych. Od utworów geologicznych, z których gleba powstaje zależy również jej skład granulometryczny, tzn. udział frakcji ziarnowych. Na podstawie uziarnienia różnią się następujące rodzaje gleb: piaszczyste, gliniaste, pyłowe (np. lessy) itd. Mocniej rozdrobniona frakcja ma bardziej rozwiniętą powierzchnię właściwą. Cięższe gleby - ze znacznym udziałem frakcji spławialnej (o średnicy ziaren <0,02 mm) i koloidalnej (<0,002 mm) - mają większą pojemność sorpcyjną. O zjawiskach sorpcyjnych zachodzących w glebie decyduje silnie zdyspergowana koloidalna faza stała, zwana sorpcyjnym kompleksem glebowym. W jego skład wchodzi minerały ilaste, amorficzne uwodnione tlenki żelaza, glinu i manganu oraz substancje organiczne.

Decydującym czynnikiem przy wyborze sorbentów, zarówno stosowanych na powierzchniach utwardzonych, jak i powierzchniach wód jest chłonność. Duża chłonność umożliwia zastosowanie niewielkiej ilości materiału do zebrania danej objętości oleju, co powoduje, że likwidacja rozlewu jest tańsza i łatwiejsza w realizacji. Należy pamiętać, że wchłonięcie substancji niebezpiecznej przez sorbent nie powoduje jej chemicznej neutralizacji, dlatego przy doborze odpowiedniego sorbentu należy zwrócić uwagę na możliwość utylizacji po użyciu.

Dyspergowanie

Gdy metody mechanicznego zbierania rozlewów zawodzą lub nie są wystarczające, a usunięcie oleju ze środowiska staje się niemożliwe, wykorzystuje się inne sposoby przywrócenia parametrów jezdnych powierzchni dróg i ograniczenia skutków katastrofy ekologicznej. Jedną z nich jest dyspergowanie oleju w wodzie za pomocą specjalnie spreparowanych środków chemicznych - dyspergentów. Metoda dyspergowania rozlewów olejowych polega na obniżeniu napięcia międzyfazowego wody i oleju przez wprowadzenie do układu środków powierzchniowo czynnych, aby rozlany olej zmienił swoją postać przez rozproszenie go w wodzie, co zdecydowanie ułatwia usuwanie zanieczyszczenia i sprzyja jego późniejszej biodegradacji.

Wysokie napięcie międzyfazowe występujące pomiędzy fazą zanieczyszczenia organicznego a wodą, powiązane z niską rozpuszczalnością tych związków w wodzie, ogranicza zastosowanie większości metod oczyszczania. Ze względu na specyficzne właściwości związków powierzchniowo czynnych, zwanych surfaktantami, wprowadzenie ich do roztworu oczyszczającego stwarza większe możliwości usunięcia zanieczyszczenia. W roztworach wodnych surfaktanty wykazują tendencje do gromadzenia się na granicy faz woda/powietrze, powodując obniżenie napięcia powierzchniowego wody. W procesie przemycania podłoża zwiększenie mobilności zanieczyszczeń odbywa się w wyniku obniżenia napięć międzyfazowych i powierzchniowych pomiędzy zanieczyszczeniem i podłożem oraz zmniejszenia sił kapilarnych odpowiedzialnych za zatrzymanie zanieczyszczeń w porach. Obniżenie napięcia międzyfazowego poniżej 0,1 mN/m umożliwia migrację zanieczyszczeń hydrofobowych w postaci mikroemulsji. Natomiast, jeżeli stężenie surfaktantu przekroczy krytyczne stężenie micelizacji (cmc), w roztworze wodnym powstają agregaty zwane micelami, z tworzeniem których związany jest proces solubilizacji. Proces ten powoduje znaczny wzrost rozpuszczalności związków hydrofobowych w roztworze wodnym w wyniku gromadzenia się tych związków w micelach [10].

W procesie wymywania zanieczyszczeń, dodatek surfaktantu prowadzi do obniżenia napięć międzyfazowych, poprawy zwilżalności cząstek podłoża oraz ułatwia oderwanie zanieczyszczeń hydrofobowych od cząstek podłoża. Dzięki procesowi emulgowania oraz solubilizacji, zanieczyszczenia przeniesione są do fazy wodnej. Powstająca w ten sposób emulsja umożliwia zdyspergowanie znacznych ilości hydrofobowych zanieczyszczeń z roztworu surfaktantu. Wymywanie za pomocą roztworów surfaktantów ma również swoje wady. Surfaktanty zaadsorbowane na cząstkach podłoża mogą tam pozostać po procesie, dlatego ważne jest, aby stosowane surfaktanty charakteryzowały się niską toksycznością i łatwo ulegały biodegradacji.

Surfaktantem (związek powierzchniowo czynny) to związek chemiczny posiadający zdolność do zmiany właściwości powierzchniowych cieczy, w której jest rozpuszczony. Surfaktanty posiadają charakterystyczną budowę cząsteczkową składają się z dwóch grup: hydrofobowej (lipofilowej) oraz hydrofilowej (lipofobowej). Taka budowa cząsteczki określana jest mianem budowy amfifilowej. Część polarna (hydrofilowa) cząsteczki surfaktantu wykazuje duże powinowactwo do wody i innych cieczy polarnych, a jej obecność w cząsteczkach ZPC nadaje im zdolność do rozpuszczania się w cieczach polarnych. Budowa chemiczna tego elementu cząsteczki określa także zdolność całej cząsteczki surfaktantu do dysocjacji w roztworach wodnych. Część hydrofilowa zawiera najczęściej fragment o charakterze rozpuszczalnej w wodzie soli organicznej. W strukturze klasycznych surfaktantów grupą hydrofilową jest najczęściej reszta kwasowa lub zasadowa, której obecność w cząsteczce zapewnia jej roz-

puszczalność nie tylko w wodzie, ale również w innych rozpuszczalnikach polarnych. Część niepolarna (hydrofobowa, lipofilowa) cząsteczki surfaktantu charakteryzuje się odmienną właściwością, jaką jest jej duże powinowactwo do cieczy niepolarnych, natomiast brak powinowactwa do wody. Obecność grupy niepolarniej w cząsteczce surfaktantu jest odpowiedzialna za rozpuszczalność całej cząsteczki w olejach i ogólnie w cieczach niepolarnych. Część lipofilową cząsteczki surfaktantu stanowi najczęściej alifatyczny łańcuch węglowodorowy (zawierający z reguły 8–18 atomów węgla), który może być [11]:

- nierozgałęziony – tak jest w przypadku kwasów tłuszczowych, tłuszczów naturalnych, a także ich pochodnych,
- rozgałęziony – w przypadku reszt węglowodorowych pochodzenia naftowego lub syntetycznego,
- zbudowany z węglowodoru aromatycznego z długim łańcuchem alkilowym.

Struktura surfaktantu powoduje nie tylko koncentrację surfaktantu przy powierzchni i zmniejszenie napięcia powierzchniowego wody, ale wpływa również na orientację cząsteczki na powierzchni grupą hydrofilową do fazy wodnej, a grupą hydrofobową poza nią, ku powietrzu [12, 13].

W zależności od natury grupy hydrofilowej, surfaktanty można podzielić na cztery rodzaje:

- anionowe – aktywna powierzchniowo część cząsteczki nosi ładunek ujemny, na przykład $\text{RCOO}^- \text{Na}^+$ (mydło),
- kationowe-aktywna powierzchniowo część cząsteczki nosi ładunek dodatni, na przykład $\text{RNH}_3^+ \text{Cl}^-$ (długołańcuchowa sól aminy), $\text{RN}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Cl}^-$ (czwartorzędowy chlorek amonu)
- amfoteryczne (zwitterionic) – ładunki dodatnie i ujemne mogą być obecne w części aktywnej powierzchniowo, na przykład $\text{RN}+\text{H}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ (długołańcuchowy aminokwas), $\text{RN}+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ (sulfobetaina)
- niejonowe – część aktywna powierzchniowo nie posiada żadnego widocznego ładunku jonowego, np. $\text{RCOOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$ (monogliceryd kwasu tłuszczowego), $\text{RC}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_x\text{OH}$ (alkilofenol polioksyetylenowany), $\text{R}(\text{OC}_2\text{H}_4)_x\text{OH}$ (alkohol polioksyetylenowany).

Surfaktanty posiadają wiele praktycznych zastosowań, wykorzystuje się je m.in jako:

- a. detergenty - podstawowy składnik wszelkich środków czyszczących;
- b. emulgatory - stosowane w farbach, kosmetykach i przemyśle spożywczym;
- c. środki pianotwórcze;
- d. niektóre rodzaje antybiotyków i herbicydów.

Najczęściej stosowanymi surfaktantami są surfaktanty anionowe, kolejnymi są niejonowe. Surfaktanty katio-

nowe używane są rzadziej z powodu gorszych zdolności do biodegradacji. Surfactanty amfoteryczne ze względu na wysoki koszt, są używane w zastosowaniach specjalistycznych [14].

Szkodliwie oddziaływanie surfaktantów na środowisko naturalne, może przejawiać się na kilka sposobów. Po pierwsze, w większości surfaktanty są toksyczne w stosunku do zwierząt wodnych. Najwyższą toksyczność wykazują surfaktanty kationowe, jednakże związki te nie stwarzają większego zagrożenia ekologicznego, gdyż udział ich w globalnej masie produkowanych surfaktantów nie przekracza 7-10 %, a po drugie, trafiając do ścieków tworzą kompleksy z anionowymi związkami powierzchniowo czynnymi, występującymi tam w znacznie większym stężeniu i ulegają wytrąceniu [15].

Biologiczny efekt działania surfaktantów na ryby związany jest z ich właściwościami adsorpcyjnymi. Stwierdzono, że surfaktanty nie są wchłaniane przez przełyki pokarmowe, ale ulegają silnej adsorpcji na skrzelach blokując procesy oddechowe.

Kolejny aspekt szkodliwości surfaktantów wynika z ich właściwości fizykochemicznych, a mianowicie skutek adsorpcji na powierzchni wody utrudniają przenikanie tlenu w głąb wód naturalnych. Tym samym utrudniony jest rozwój organizmów żywych, a także samooczyszczanie się zbiorników wodnych w procesach biodegradacji. Poza tym podczas rozkładu biochemicznego samych surfaktantów zużywa się tlen, co pogłębia deficyt tlenowy wód. Ponadto, przy większej ilości surfaktantów występuje pienienie się wody, co zakłóca pracę różnego typu urządzeń, m.in. turbin i urządzeń napowietrzających w oczyszczalniach ścieków.

Należy także zwrócić uwagę na fakt, że dzięki swym zdolnościom emulgującym związki powierzchniowo czynne ułatwiają przedostawanie się do środowiska wodnego wielu substancji toksycznych, m.in. pestycydów czy węglowodorów. Te, zazwyczaj bardzo trudno rozpuszczalne w wodzie substancje, w formie zemułgowanej są znacznie łatwiej wchłaniane przez organizmy żywe, tak więc obecność surfaktantów wzmacnia ich toksyczne działanie.

Surfactanty łagodne dla środowiska powinny się charakteryzować wartościami powyżej 10 mg/l LD50 (dla ryb) lub EC50 (dla dafni i alg) (im mniejsze stężenie tym substancja jest bardziej toksyczna) [12] oraz biodegradowalnością powyżej 80% [16].

Nie każdy surfaktant jest biodegradowalny, co oznacza, że może pozostać w środowisku. Szybkość biodegradacji zależy od stężenia surfaktantu, pH i temperatury oraz budowy surfaktantu. Surfactanty, które są biodegradowalne muszą być rozpuszczalne w wodzie.

Podsumowanie

Usuwanie produktów niebezpiecznych jest trudnym procesem, wymagającym dużej wiedzy i doświadczenia ratowników. Istnieje wiele sposobów likwidacji

zanieczyszczeń; wybór metody zależy jest od miejsca wystąpienia zdarzenia oraz od rodzaju i ilości usuwanej substancji.

Z punktu widzenia ochrony środowiska, najkorzystniejszą metodą usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych jest ich zebranie z miejsca skażenia. Zastosowanie sorbentów do usuwania rozlewów olejowych jest metodą bardzo powszechną ze względu na dostępność oraz łatwość stosowania tego środka. Atutem tej metody jest możliwość doboru materiału, który nie będzie stwarzał dodatkowego zagrożenia dla środowiska. Jednak należy uwzględnić, że w odniesieniu do gruntów działanie to może cechować małą skuteczność wymagająca jednocześnie dużych nakładów ekonomicznych.

Istnieją także nieekologiczne metody usuwania oleju, jak wypalanie oleju lub zatapianie. Metody te tylko pozornie usuwają zanieczyszczenia olejowe ze środowiska. Produkty niecałkowitego spalania olejów przenoszone są z wiatrem na duże odległości, powodując wtórne skażenie wód i upraw rolnych. Dodatkowo pozostałości niewypalonego oleju, posiadają większą lepkość od produktu początkowego, są biologicznie nierozkładalne oraz ulegają zatapianiu. Zatapianie oleju odbywa się przez obciążanie oleju, np. piaskiem. W wyniku zatapiania oleju zanieczyszczenia osiadają w warstwie dennej, stwarzając zagrożenie dla flory i fauny na dnie wód, powodując zachwianie równowagi biologicznej środowiska wodnego. Po pewnym czasie zatopiony olej wypływa na powierzchnię, osiągając stan początkowy, wymagający ponownego usunięcia zanieczyszczenia [13].

Do usuwania resztek zanieczyszczeń ropopochodnych stosowane jest dyspergowanie oleju za pomocą preparatów zawierających związki powierzchniowo czynne. Dodatek surfaktantów do środków do doczyszczania powierzchni zaolejonych zwiększa mobilność zanieczyszczeń, a przez to zwiększa skuteczność ich usuwania.

Podczas usuwania rozlewów olejowych istnieje możliwość wprowadzania do środowiska związków mogących powodować dodatkowe zagrożenia dla środowiska. Takimi substancjami są związki powierzchniowo czynne stosowane w preparatach do doczyszczania powierzchni. Przy stosowaniu tych preparatów należy zwrócić uwagę, na użyte w kompozycji surfaktanty, czy nie wpływają szkodliwie na środowisko i organizmy żywe oraz czy są czynnikiem przyspieszającym biodegradację.

Literatura

1. Jasińska Ł., Grosset R., *Edukacja społeczeństwa w zakresie zagrożeń chemicznych. Materiał szkoleniowy dla szefów obrony cywilnej powiatów i gmin*, KG PSP, Warszawa, 2006;
2. Statystyka KGPSP, <http://www.straz.gov.pl/page/index.php?str=2375>, 18.06.2012;
3. Pastewski S., Czacharowski P., Mędrzycka K., *Usuwanie hydrofobowych zanieczyszczeń ropopochodnych z gleby metodą odmywania za pomocą roztwo-*

- rów związków powierzchniowo czynnych, *Polska Inżynieria Środowiska pięć lat po wstąpieniu do Unii Europejskiej*, red. J. Ozonek, M. Pawłowska. - Lublin, Monografie Polskiej Akademii Nauk Komitet Inżynierii Środowiska, 2009, T.1, nr 58, 183-189;
4. Oma K.H.,: *In Situ Vitrifikation*, in: *D.J.Wilson, A. A. Clarke (Eds.): Hazardous Waste Soil Remediation. Theory and Application of Innovative Technologies*. Marcel Dekker, Inc., New York 1994, 457-493;
 5. Furdyn G. , Kawala Z. , *Odnowa zanieczyszczonych gruntów metodami in situ*, *Ochrona Środowiska* 2 (61) 1996, 27-34;
 6. Surygała J. , *Ropa naftowa a środowisko przyrodnicze*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2001;
 7. Nowak J. , *Bioremediacja gleb z ropy i jej produktów*, praca przeglądowa, *Biotechnologia*, 2008, 1 (80) 97-108;
 8. Wilczyński T., *Sorbenty. Podział i kryteria doboru*, *Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza*, 2006, 02/03/04, 155-160;
 9. Ustawa o odpadach z 27 kwietnia 2001 roku (Dz. U. z 2001 r. Nr 62, poz. 628) z późn. zm.;
 10. Zieliński R., *Surfaktanty, towaroznawcze i ekologiczne aspekty ich stosowania*, Wydawnictwo AR Poznań, 2000;
 11. Rosen M.J. , *Applied Surfactants: Principles and Applications*, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2004;
 12. Butt H.-J. , Graf K., Kappl M., *Physics and Chemistry of Interfaces*. Wyd. Drugie. Wiley-VCH, 2006, 246-279;
 13. Tadros Th. F., *Surfactants and interfacial phenomena*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005;
 14. Małaczyński M. , *Nadzwyczajne zagrożenia środowiska cz. I Zagrożenia środowiska rozlewami olejowymi*, Szkoła Aspirantów Państwowej Straży Pożarnej, Kraków, 1994;
 15. Amante J.C., Scamehorn J.F., Harwell J.H, *Colloid Interf. Sci.* 144, (1991) 1;
 16. Rozporządzenie (WE) Nr 648/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 31 marca 2004 opublikowano w sprawie detergentów opublikowane w Dzienniku Urzędowym Wspólnot Europejskich, L 104, 8 kwietnia 2004.
- dr inż. **Joanna Rakowska**
ukończyła studia na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej. Stopień doktora nauk technicznych w zakresie technologii chemicznej uzyskała na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Specjalność – technologia preparatów chemicznych stosowanych przez jednostki ratowniczo-gaśnicze. Zastępca kierownika w Zespole Laboratoriów Badań Chemicznych i Pożarowych CNBOP - PIB.
- mgr **Katarzyna Radwan**
w roku 2007 ukończyła studia na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym (kierunek Chemia) Akademii Świętokrzyskiej w Kielcach. W CNBOP - PIB. Pracuje w Zespole Laboratoriów Badań Chemicznych i Pożarowych. Specjalność – technologia preparatów gaśniczych.
- mgr inż. **Zuzanna Ślosorz**
w roku 2011 ukończyła studia na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. W CNBOP - PIB w Zespole Laboratoriów Badań Chemicznych i Pożarowych zajmuje się badaniami środków powierzchniowo czynnych.

Recenzenci

prof. dr hab. inż. Władysław Harmata
dr inż. Piotr Machniewski