



Chemiczne usuwanie związków ropopochodnych z wody

Janina Piekutin, Dariusz Boruszko, Józefa Wiater
Politechnika Białostocka

1. Wstęp

Zanieczyszczenia środowiska związkami ropopochodnymi jest jednym z najważniejszych problemów ekologicznych. Migracja produktów naftowych w postaci: benzyny, olejów napędowych i silnikowych, smarów itp. do gleb i gruntów oraz otwartych zbiorników wodnych może powodować poważne następstwa wynikające z silnie toksycznego i kancerogennego charakteru tych substancji [10]. W związku z faktem, iż składniki ropy wykazują także właściwości toksyczne na organizmy, a u człowieka mogą być przyczyną wielu chorób należy nieustannie monitorować stan środowiska pod względem występowania tych zanieczyszczeń. Ważne są działania które spowodują minimalizację występowania wypadków losowych oraz awarii, w których dochodzi do wycieków ropy naftowej i zanieczyszczenia środowiska [12,17].

W wypadku awarii często występuje zanieczyszczenie wód powierzchniowych substancjami ropopochodnymi co wpływa niekorzystnie na roślinny jak i zwierzęta bytujące na skażonym terenie. Związki ropopochodne utrudniają roślinom pobieranie wody i soli mineralnych z podłoża, co w konsekwencji prowadzi do zaburzenia oddychania korzeniowego a w ostateczności do obumierania rośliny [12,17]. W przypadku zwierząt pierze oraz sierść, zanieczyszczone poprzez produkty naftowe nie mogą pełnić funkcji biologicznych. Natomiast skóra pokryta ropą przestaje odbierać bodźce z otoczenia a także traci właściwości izolatora, co prowadzi w konsekwencji do oziębienia i śmierci organizmu.

Do najczęstszych przyczyn występowania zanieczyszczeń w środowisku naturalnym należą głównie uciążliwe rozlewy olejowe [12]. Substancje olejowe bardzo szybko rozprzestrzeniają się na powierzchni wody, uniemożliwiając tym samym dostęp światła i tlenu. Następuje przy tym zakłócenie życia biologicznego oraz zahamowanie procesu biodegradacji. Rozlewy mogą być szczególnie niebezpieczne, gdy uwolnione do środowiska produkty naftowe są źródłem zanieczyszczeń ujęć wody oraz wód powierzchniowych i stanowią zagrożenie dla zdrowia oraz życia ludzi. Metody fizyczne umożliwiają usunięcie zanieczyszczeń naftowych nie tylko z powierzchni otwartego zbiornika wodnego, ale również wód podziemnych [12–14]. 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 [3,6].

Metoda dyspergowania rozlewów olejowych 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 [12]. Proces rozproszenia zachodzi dopiero po rozpyleniu dyspergentów i wzburzeniu lustra wody. W wyniku tego działania dochodzi do rozbicia plamy zanieczyszczeń produktów naftowych na drobne krople, po czym następuje rozproszenie cząsteczek w wodzie [3,14,19].

Napięcie międzyfazowe występujące między fazą zanieczyszczeń a wodą, związane jest z niską rozpuszczalnością tych związków w wodzie, co prowadzi do ograniczenia wykorzystania większości metod oczyszczania. Z uwagi na specyficzne właściwości związków powierzchniowo czynnych, wprowadzenie ich do roztworu oczyszczającego kreuje większe możliwości usunięcia zanieczyszczenia [4,5,16].

Ponadto stosowanie dyspergentów wspomaga biodegradację zanieczyszczeń pochodzenia naftowego. W obecności tych związków szybkość przemian biochemicznych może być od 10 do 100-krotnie większa [5,7,14,16].

Celem niniejszej pracy było ustalenie możliwości usuwania związków ropopochodnych z wody z wykorzystaniem środka powierzchniowoczynnych (SPC). Ponadto określono poziom zanieczyszczenia wód powierzchniowych i podziemnych w celu sprawdzenia czy w pobieranych próbkach wody występują substancje ropopochodne

2. Materiały i metody badań

Przeprowadzone badania zostały podzielone na dwa etapy. W pierwszym etapie pobrano wody z rzeki (powierzchniowa) i studni (podziemna) i oznaczono w nich zawartość substancji organicznych wyrażonych wskaźnikiem BZT₅, ChZT oraz substancji ropopochodnych wyrażone poprzez indeks oleju mineralnego (IOM).

W drugim etapie sporządzono emulsje na bazie wody podziemnej i powierzchniowej do której dodano ustalone ilości mieszaniny olejowej sporządzonej poprzez zmieszanie oleju napędowego i benzyny oraz środka powierzchniowo czynnego. Do badania wykorzystano 0,1% roztwór Rokrysolu. Detergent ten zawierał 30% niejonowych związków powierzchniowo czynnych i 60% anionowych związków powierzchniowo czynnych. W 1 serii badawczej do wody dodawano 0,05 cm³ mieszaninę olejową oraz 1,0 cm³ i 1,5 cm³ SPC. Natomiast w kolejnej serii ustalono takie same dawki 2,5 cm³ SPC, a zmienne ilości mieszaniny 0,075 cm³ i 0,1 cm³. Po wymieszaniu z wodą z SPC tworzyły się emulsje, którą zdekantowano.

Oznaczenia badanych parametrów wykonywano zgodnie z obowiązującą metodyką normową i branżową.

Oznaczenia substancji ropopochodnych wykonywano na chromatografie gazowym sprzężonym ze spektrometrem firmy VARIAN o symbolu 4000. Urządzenie wyposażone było w kolumnę VF-5MB o wymiarach 30 m x 0,25 mm x 0,25 mm. Fazę stacjonarną stanowił polidimetylosiloxan z 5% udziałem grup fenolowych. Gazem nośnym był hel. Węglowodory alifatyczne ekstrahowano z wody metodą ciec – ciecz z wykorzystaniem heksanu. Po rozdzieleniu się warstw wodnej i organicznej, przenoszono eluat do kolb miarowych, a następnie poddawano suszeniu za pomocą bezwodnego siarczanu magnezowego (MgSO₄ cz.d.a). Zastosowany program temperaturowy to: 40°C (5 min) do 130°C

(0 min), z narostem temperatury 10°C/min, do 300°C, temperatura linii transferowej 230°C, temperatura źródła jonów 180°C.

3. Wyniki i dyskusja wyników

3.1. Zawartość związków organicznych

W pobranych próbkach wód podziemnych odnotowano mniejsze wartości badanych parametrów w stosunku do wody powierzchniowej (tab. 1). Zaobserwowano szczególnie wysokie ChZT dla wody powierzchniowej wynoszące 31,5 [mg O₂/dm³].

Tabela 1. Jakość badanej wody

Table 1. The quality of the water sample

Rodzaj wody	ChZT [mg O ₂ /dm ³]	BZT ₅ [mg O ₂ /dm ³]	IOM [μg /dm ³]
powierzchniowa	31,5	12	1,83
podziemna	6,8	2	0,22

3.2. Usuwanie związków ropopochodnych z wody

W tabeli 2 przedstawiono wyniki oznaczanych wskaźników jakościowych w przypadku dodania stałej dawki mieszaniny olejowej w ilości 0,05 cm³ i zmiennej dawki SPC do każdej badanej próbki. Dla wody podziemnej odnotowano nieznacznie wyższy efekt usunięcia w stosunku do wody powierzchniowej o około 5%. Efekt usunięcia dla obu wód kształtował się na poziomie 23–39%.

Tabela 2. Stopień usunięcia związków ropopochodnych w badanych próbkach przy dawce mieszaniny olejowej (0,05 cm³) i SPC w objętościach 1,0 i 1,5 cm³

Table 2. Removal of the petroleum oil with a constant dose (0.05 cm³) and volumes 1,0 i 1,5 cm³ of surfactants

Nazwa próbki	Stężenie początkowe	Stężenie końcowe	
		Stopień usunięcia ropopochodnych	
		SPC – 1,0 cm ³	SPC – 1,5 cm ³
podziemna	417,6 μg/dm ³	296,09 μg/dm ³ (29%)	251,7 μg/dm ³ (39%)
powierzchniowa	417,6 μg/dm ³	321,7 μg/dm ³ (23%)	257,03 μg/dm ³ (39%)

Zmieniając zaś dawkę ropopochodnych w badanych wodach tabela 3 i stosując stałą dawkę SPC zauważono, że stopień usunięcia związków ropopochodnych był większy w przypadku wody podziemnej. Różnica efektywności usuwania badanych związków pomiędzy wodą podziemną a powierzchniową wynosiła około 8% dla wody o stężeniu $455,99 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, gdy stężenie było większe i wynosiło $511,87 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ – 22%. Wynika to prawdopodobnie z tego iż dodając do wody powierzchniowej SPC, zmniejsza się napięcie międzyfazowe [15] dla innych zanieczyszczeń które występują w wodzie powierzchniowej co wynika z podwyższonego ChZT. Otrzymane dane pokazują, że w wyniku mechanicznego usuwania emulsji usunięto część tylko ropopochodnych. W wodzie pozostaje część zemulgowanych ropopochodnych a część przeszły do śmietanki którą udało się usunąć (tabela 2 i 3) [8].

Tabela 3. Stopień usunięcia związków ropopochodnych przy stałej dawce SPC ($2,5 \text{ cm}^3$) i zmiennych objętościach mieszaniny olejowej .

Table 3. Removal of the petroleum oil with a constant dose surfactants and variable volumes.

Nazwa próbki	Ilość ropopochodnych	
	$0,075 \text{ cm}^3$	$0,1 \text{ cm}^3$
	Stężenie ropopochodnych	
Woda surowa podziemna	$455,99 \mu\text{g}/\text{dm}^3$	$511,87 \mu\text{g}/\text{dm}^3$
Podziemna po procesie	$191,07 \mu\text{g}/\text{dm}^3$	$251,7 \mu\text{g}/\text{dm}^3$
Stopień usunięcia	58%	51%
Woda surowa powierzchniowa	$465,21 \mu\text{g}/\text{dm}^3$	$521,26 \mu\text{g}/\text{dm}^3$
Powierzchniowa po procesie	$242,73 \mu\text{g}/\text{dm}^3$	$362,36 \mu\text{g}/\text{dm}^3$
Stopień usunięcia	45%	29%

Istotne jest bowiem optymalne dobranie dawki SPC, ponieważ wraz ze wzrostem SCP może wzrosnąć ilość ropopochodnych w fazie wodnej co wskazuje na silniejsze zemulgowanie zanieczyszczeń w wodzie i wolniejszą flokulację zemulgowanych kropli [8].

Używanie środków rozpraszających mimo wyraźnego wzrostu efektywności usuwania ropopochodnych z wody może mieć wpływ na toksyczność w odniesieniu do organizmów. Związki powierzchniowo czynne ułatwiają rozpuszczanie wielu substancji toksycznych takich jak np. węglowodory czy pestycydy. Te trudno rozpuszczalne w wodzie substancje, w zemulgowanej formie są znacznie łatwiej wchłaniane przez organizmy, tak więc obecność w wodzie dyspergentów wzmacnia ich toksyczne działanie [6–8,20]. Wobec tego w literaturze podaje się że stosowanie środków rozpraszających ograniczone zostało do obszarów spełniających wymienione kryteria:

- trudnodostępnych,
- na których jest niemożliwe użycie środków mechanicznych lub sorbentów,
- znajdujących się w strefie przybrzeżnej, z dala od ujść wody [1,2,17].

Dokonana w niniejszej pracy analiza wyników badań dowiodła, że zarówno wody podziemne jak i powierzchniowe są narażone na zanieczyszczenia substancjami ropopochodnymi. W przypadku wód powierzchniowych otrzymane wyniki są zdecydowanie mniejsze, niż te które podawane w literaturze [3,12]. Rozbieżności wynikają z tego, że badane wody są wodami powierzchniowymi, natomiast w przypadku cytowanej literatury badania dotyczą wód wiertniczych.

Analiza próbek wody powierzchniowej w kierunku badanych substancji ropopochodnych wykazuje, iż otrzymane są zbieżne z badaniami Bućko 2000 [5]. Zaobserwowano, że badane próbki wody z rzeki są porównywalne z wynikami w cytowanej literaturze [5]. Można zatem stwierdzić, woda powierzchniowa nie zawiera znacznych ilości związków ropopochodnych, które mogłyby negatywnie wpływać na ekosystem oraz organizmy żywe bytujące na tym terenie.

W przypadku wody podziemnej oznaczone stężenia są mniejsze, niż podawane w literaturze [12]. Należy tu zaznaczyć, że duże znaczenie ma miejsce poboru próbek. Badana woda była pobierana w dalszej odległości od szlaku komunikacyjnego niż w przypadku studni badanej w literaturze [12]. Ponadto duże znaczenie ma sposób użytkowania terenu które mogą powodować przedostawanie się substancji ropopochodnych do wód gruntowych.

Jak już pisano na wstępie w procesach uzdatniania wód podziemnych i powierzchniowych wykorzystywane są metody chemiczne. W ciągu ostatnich lat procesy te stosowane są coraz częściej, głównie ze względu na krótszy czas trwania niż ma to miejsce przy metodach fizycznych, jak również dużą efektywność w usuwaniu zanieczyszczeń naftowych.

Podsumowując, usuwanie substancji ropopochodnych z wód jest istotne, nie tylko z punktu bezpośredniego zagrożenia życia organizmów, ale również z powodu długotrwałego oddziaływania. Dlatego ograniczenie przemian substancji ropopochodnych powinno mieć priorytetowe znaczenie dla ochrony środowiska wodnego, jak również glebowego.

4. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono:

1. W badanej wodzie powierzchniowej odnotowano podwyższoną zawartość związków organicznych wyrażonych wskaźnikami ChZT, BZT5 oraz indeks oleju mineralnego.
2. Efektywność usunięcia związków ropopochodnych z wody była w zakresie od 23 do 39% w przypadku dodawania 1,0 lub 1,5 cm³ SPC.
3. Przy stałej dawce SPC (2,5 cm³) efekty usuwania związków ropopochodnych zależała od ilości ropy naftowej.
4. Efekt usunięcia związków ropopochodnych dla wód podziemnych efektywność jest większa.

Praca napisana w ramach S/WBiŚ/3/2014

Literatura

1. **Abdul A.S., Gibson T.L., Ang C.C., Smith J.C., Sobczyński RE.:** *In situ surfactant washing of polychlorinated biphenyls and oils from a contaminated site.* Ground Water. 2, 219–231 (1992).
2. **Abdul A.S., Gibson T.L.:** *Laboratory studies of surfactant-enhanced washing of polychlorinated biphenyl from sandy material.* Environmental Science and Technology. 4, 665–671 (1991).
3. **Błażejowski M.:** *Możliwość usunięcia substancji ropopochodnych z sieci wodociągowych.* Ochrona Środowiska. 4(83), 47–48 (2001).

4. **Błażejowski M.:** *Usuwanie benzyny z piasku przez wyplukanie roztworami wodnymi wybranych surfaktantów.* Zeszyty Naukowe Politechniki Poznańskiej. 45, 5–14 (2001).
5. **Bućko J.:** *Oczyszczanie ścieków w rafinerii ropy naftowej Jedlicze.* Inżynieria Ekologiczna. 2, 89–96 (2000).
6. **Demirci S., Erdogan B., Ozcinder R.:** *Wastewater treatment at the petroleum refinery, Kirikkale, Turkey using some coagulants and Turkish clays as coagulant aids.* Water Research. 12(11), 32, 3193–3207 (1998).
7. **Duffield A.R., Ramamurthy R.S., Campanelli J.R.:** *Surfactant enhanced mobilization of mineral oil within porous media.* Water, Air, Soil Pollution. 143, 111–122 (2003).
8. **Hallmann E.:** *Fizykochemiczne aspekty oczyszczania zaolejonych gruntów z wykorzystaniem surfaktantów syntetycznych i biosurfaktantów.* Praca doktorska, Gdańsk 2008.
9. **Kalata J.:** *Proces koagulacji w usuwaniu wybranych zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych.* Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej, 240, Rzeszów 2004.
10. **Małaczyński M.:** *Nadzwyczajne zagrożenia środowiska cz. I Zagrożenia środowiska rozlewami olejowymi.* Szkoła Aspirantów Państwowej Straży Pożarnej, Kraków 1994.
11. **Marchesi J.R., Russell N.J., White G.F., House W.A.:** *Effects of surfactant adsorption and biodegradability on the distribution of bacteria between sediments and water in a freshwater microcosm.* Applied and Environmental Microbiology. 57, 2507–2513 (1991).
12. **Piekutin J.:** *Zanieczyszczenie wód produktami naftowymi.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 13, 1905–1916 (2011).
13. **Piekutin, J., Skoczko I.:** *Use of stripping tower and reverse osmosis in removal of petroleum hydrocarbons from water.* Desalination and Water Treatment. 52 (19–21), 3714–3718 (2014).
14. **Plaża G., Ulfig K., Worsztynowicz A., Malina G., Krzemińska B., Brigmon L.:** *Respirometry for assessing the biodegradation of petroleum hydrocarbons.* Environmental Technology. 26, 161–169 (2005).
15. **Rosen M.J., Murphy D.S.:** *Effect of nonaqueous phase on interfacial properties of surfactants. 2. Individual and mixed nonionic surfactants in hydrocarbon/water system.* Langmuir. 7, 2630–2635 (1991).
16. **Steliga T.:** *Sposoby oczyszczania ścieków i wód złożowych z kopalniach ropy naftowej i gazu ziemnego.* Inżynieria Ekologiczna. 2, 14–22 (2000).

17. **Surygala J., Śliwka E.:** *Charakterystyka produktów naftowych w aspekcie oddziaływań środowiskowych*. Chemia i Inżynieria ekologiczna. 6(2–3), 131–145 (1999).
18. **Tadros Th.F.:** *Surfactants and interfacial phenomena*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey 2005.
19. **Tiehm A.:** *Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence of synthetic surfactants*. Applied and Environmental Microbiology. 60, 258–263 (1994).
20. **Zimoch J.:** *Aktywność powierzchniowa w ąskofrakcyjnych oksyetylatów alkoholi i ich mieszanin z anionowymi surfaktantami*. Praca doktorska. Promotor – Szymanowski J., Kędzierzyn-Koźle 1999.

Chemical Removal of Petroleum Compounds from Water

Abstract

Dispersing oil spill method is based on a interfacial tension reduction between water and oil through introduction a surfactant, so that spilled oil is changing its structure by dispersing in water. As a result of this process comes to break up oil contamination plume into smaller droplets, which is followed by its further dispersion in water. For study a 0.1% Rokrysol was used. The detergent was containing 30% of non-ionic surfactants, and 60% of anionic surfactants. In first research series the same amount of mixture and varying amounts of surfactant (SAA) were added, and in further series an established dose of the same surface active agents was added to varying amounts of crude oil. After mixing water with SPC emulsion was forming, which was decanted. The purpose of this paper was to determinate the possibilities of petroleum compounds removal from water with SAA usage.

Słowa kluczowe:

SCP, woda, węglowodory ropopochodne

Keywords:

SPC, Water; Petroleum Hydrocarbons