

**Aleksandra Lewkiewicz-Małysa*, Renata Rogowska-Kwas*,
Bogumiła Winid***

REDUKCJA ZAWARTOŚCI WĘGLOWODORÓW ZANIECZYSZCZAJĄCYCH ŚRODOWISKO NATURALNE**

1. WPROWADZENIE

Powszechne wykorzystanie w różnych dziedzinach gospodarki związków węglowodorowych powoduje zagrożenie dla środowiska naturalnego. Substancje ropopochodne występują wśród gromadzonych i zagospodarowywanych materiałów podstawowych i odpadowych przemysłu naftowego. Mogą się one przedostawać do środowiska gruntowo-wodnego na etapie prac poszukiwawczych, eksploatacyjnych, transportu i magazynowania. Związki ropopochodne to szerokie spektrum związków organicznych, przede wszystkim węglowodorów: alifatycznych, aromatycznych i innych, różniących się rozpuszczalnością w wodzie, temperaturami wrzenia, toksycznością. Ze względu na znaczące różnice we właściwościach chemicznych szerokiej gamy związków ropopochodnych, do usunięcia ich ze środowiska naturalnego nie wystarcza jedna uniwersalna metoda. Dotychczas opracowano wiele metod fizycznych, chemicznych i biologicznych służących do obniżania zawartości związków ropopochodnych w środowisku gruntowo-wodnym [5, 7, 8, 11, 12]. Wybór metody zależy zarówno od czasu i wielkości zaistniałego skażenia, budowy geologicznej terenu, warunków hydrogeologicznych, jak i od kosztów, dostępności i skuteczności metody. Usuwanie węglowodorów z gruntu i wód należy prowadzić do czasu aż ich koncentracja zostanie zmniejszona do poziomu bezpiecznego dla środowiska i zdrowia ludzi.

2. METODY FIZYKOCHEMICZNE STOSOWANE DO REDUKCJI ZANIECZYSZCZEŃ W ŚRODOWISKU GRUNTOWO-WODNYM

W danych literaturowych spotyka się wiele klasyfikacji metod redukcji i likwidacji zanieczyszczeń węglowodorowych ze środowiska gruntowo-wodnego [6, 8, 11, 16].

* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

** Praca realizowana w ramach badań własnych WWiNiG nr 10.10.190.343

Strategie walki z zanieczyszczeniem w tym sektorze można podzielić na dwie grupy [8]:

- 1) unieruchomienie zanieczyszczeń, czyli izolacja i kontrola, polegające na czasowym zatrzymaniu lub opóźnieniu rozprzestrzeniania się zanieczyszczenia;
- 2) likwidacja zanieczyszczeń, czyli dekontaminacja, która może być prowadzona technikami: *in situ* lub *ex situ*.

2.1. Usuwanie zanieczyszczeń metodami *in situ*

Oczyszczanie *in situ* środowiska gruntowego metodami fizykochemicznymi może być realizowane przez: płukanie, wentylację oraz termicznie, np. poprzez ogrzewanie parą wodną, a także metodami hydraulicznymi.

Płukanie gruntu polega na ekstrakcji zanieczyszczeń z gruntu wodą lub roztworami wodnymi zawierającymi substancje powierzchniowoczynne, które stymulują desorpcję przez co ułatwiają uwalnianie zanieczyszczeń z gruntu. Na skutek sztucznej infiltracji systemem rowów, drenów i otworów pionowych doprowadzających wodę pod warstwę zanieczyszczoną następuje podniesienie poziomu zwierciadła wód. Zanieczyszczona woda jest ujmowana powyżej warstwy zanieczyszczonej i wypompowywana na powierzchnię, gdzie poddawana jest zabiegom oczyszczania, a następnie może być z powrotem kierowana do strefy aeracji czy też saturacji drogą iniekcji lub infiltracji [6].

Oczyszczanie środowiska gruntowego poprzez wentylację może być prowadzone pasywnie lub aktywnie. Wentylacja pasywna polega na naturalnym, niewymuszonym przepływie powietrza przez rury perforowane ułożone w strefie aeracji. Natomiast podczas aktywnej wentylacji, ruch zanieczyszczeń węglowodorowych wymuszony jest podciśnieniem lub nadciśnieniem powietrza. Usunięcie podciśnieniem zanieczyszczeń ropopochodnych, znajdujących się w gruncie w formie gazowej, uzyskać można poprzez odsysanie powietrza przy użyciu pomp próżniowych lub dmuchaw. Metodę tą można stosować przy oczyszczaniu gruntów dobrze przepuszczalnych. Wentylacja nadciśnieniem polega na wtłaczaniu w grunt sprężonego powietrza w celu zwiększenia aktywności związków ropopochodnych i przyspieszenia ich parowania. Metoda wentylacji gruntu przynosi dobre efekty przy redukcji zanieczyszczeń produktami niskowrzącymi – benzynami, rozpuszczalnikami [12].

Oczyszczanie metodą termiczną polega na ogrzewaniu zanieczyszczonego gruntu parą wodną lub gorącym powietrzem. Ogrzewanie podwyższa prężność par zanieczyszczeń i ich dyfuzyjność, wysusza grunt zwiększając jego przepuszczalność. W metodzie wykorzystuje się zwiększoną lotność zanieczyszczeń węglowodorowych w wyniku podniesienia temperatury. Parę wodną pod ciśnieniem wprowadza się do gruntu poniżej strefy skażonej przez rury iniekcyjne, a odprowadza skroploną wodę z zanieczyszczeniami poprzez studnie ekstrakcyjne.

Oczyszczanie hydrauliczne polega na wypompowaniu zanieczyszczonej wody ze studni w tym celu wykonanej lub też na wykorzystaniu zaadaptowanych, istniejących wcześniej otworów studziennych. Zazwyczaj dąży się do uprzedniego szczerpania płynących na powierzchni wody węglowodorów za pomocą: czerpaków, skimerów, specjalnych pomp. Wypompowana woda jest podczyszczana i zwracana do środowiska lub wywożona w zbiornikach do oczyszczalni ścieków.

2.2. Usuwanie zanieczyszczeń metodami *ex situ*

Oczyszczanie *ex situ* środowiska gruntowo-wodnego zanieczyszczonego związkami ropopochodnymi obejmuje:

- wybranie zanieczyszczonego gruntu i wywóz na specjalne stanowiska, gdzie poddawany jest zabiegom oczyszczającym;
- wypompowanie zanieczyszczonej wody na powierzchnię celem oczyszczenia.

Oczyszczanie *ex situ* wód i gruntów metodami fizykochemicznymi można przeprowadzić przy wykorzystaniu:

- elektrolektracji,
- metody termicznej,
- metody ekstrakcyjnej.

Elektrolektracja opiera się na zjawiskach elektrokinetycznych zachodzących w gruncie naładowanym elektrycznie [5].

Można w tym celu zastosować:

- elektroosmozę – polegającą na ruchu zanieczyszczonej wody porowej między elektrodami,
- elektroforezę – która dotyczy ruchu naładowanych cząstek pod wpływem działania pola elektrycznego, co powoduje przemieszczanie ich w kierunku anody lub katody,
- elektrolizę – dotyczącą ruchu jonów lub kompleksów jonów między elektrodami.

Zastosowanie tej metody wymaga znajomości porowatości, wilgotności i przepuszczalności ośrodka gruntowego.

Metoda termiczna polega na obróbce cieplnej wybranego gruntu przez ogrzewanie. Spalanie bezpośrednie, pośrednie lub kombinowane może odbywać się w piecach obrotowych, elektrycznych czy też na podczerwień [9, 11]. Dobre efekty ekonomiczne i ekologiczne przynosi dwustopniowy system obróbki termicznej gruntu. W pierwszym etapie zanieczyszczony grunt jest podgrzewany w temperaturze ok. 600°C, dzięki czemu zanieczyszczenia zostają oddzielone od ziaren gruntu i przechodzą do formy gazowej. Oczyszczony grunt po schłodzeniu może zostać ponownie wykorzystany w miejscu z którego został wybrany. Natomiast powstałe szkodliwe pary i gazy są w drugiej fazie dopalane w piecach w temperaturze 900÷1100°C, a gazy odlotowe po przejściu przez odpylacze i filtry zawierają już dopuszczalne zawartości emitowanych spalin.

Oczyszczanie termiczne gruntu może być realizowane także w piecach obrotowych w warunkach beztlenowych w temp ok. 650°C. Podczas pirolizy zanieczyszczenia przechodzą w gaz pyrolizowy, który następnie ulega całkowitemu spalaniu w komorze spalania w temp. 1000÷1100°C, dzięki czemu następuje całkowite utlenienie par organicznych [8].

Metoda ekstrakcyjna *ex situ* polega na przemywaniu zanieczyszczonego gruntu, gdzie związki szkodliwe są ekstrahowane z gruntów do medium płuczącego (wody, wody z dodatkiem środków powierzchniowoczynnych), a wykorzystany do ekstrakcji roztwór jest następnie oczyszczany metodami stosowanymi w oczyszczaniu ścieków [2]. Gdy substancją stosowaną do ekstrakcji zanieczyszczeń jest woda, to proces określa się jako przemywanie

gruntu, natomiast gdy stosowany jest rozpuszczalnik organiczny, to mówimy o ekstrakcji chemicznej.

Przed procesem ekstrakcyjnym należy wstępnie przygotować grunt tzn. przesiać i rozfrakcjonować usuwając gruz, kamienie, tak aby grunt poddawany zabiegowi był ujednorodniony. W procesie przemywania, wstępnie grunt przemywa się wodą lub wodą z dodatkiem substancji powierzchniowoczynnych celem zmniejszenia napięcia powierzchniowego i zwiększenia rozpuszczalności związków zanieczyszczających. Po wstępnym usunięciu zanieczyszczeń otaczających ziarna gruntu, grunt ponownie jest płukany wodą, następuje wówczas oddzielenie najdrobniejszych cząstek ilastych, zawierających najwięcej zanieczyszczeń. Zawodnione osady po płukaniu poddawane są zagęszczaniu i powinny być wywożone na składowiska odpadów niebezpiecznych. Metoda ta daje dobre efekty przy oczyszczaniu gruntów w których przeważają frakcje piasku gruboziarnistego i żwiru [8].

Ekstrakcja chemiczna prowadzona jest w ekstraktorze gdzie następuje intensywne mieszanie gruntu z rozpuszczalnikiem w określonym czasie, odpowiednim do zapewnienia maksymalnego wyekstrahowania zanieczyszczeń z gruntu do medium płuczącego. Następnie oczyszczony grunt jest oddzielany w separatorze od rozpuszczalnika. Ekstrahent poddawany jest regeneracji w specjalnych instalacjach i ponownie wykorzystywany do oczyszczania nowych partii gruntów. Ekstrakcja chemiczna jest skuteczna w przypadku zanieczyszczeń podatnych na desorpcję [7].

Oczyszczony grunt może być wykorzystany ponownie w miejscu jego poboru lub w inny sposób np. do budowy nasypów, wypełnień pod składowiska.

Porównanie efektywności różnych metod fizykochemicznych oczyszczania gruntów zamieszczono w pracach [12, 13]. Przedstawione dane (tab. 1) dotyczą: kosztów oczyszczenia 1 tony materiału (dane na rok 1995), stopnia usunięcia zanieczyszczeń, czasu trwania operacji (oczyszczenie standardowych 18 200 ton gruntu) i niezawodności metody.

Tabela 1

Porównanie efektywności różnych metod oczyszczania gruntów [12, 13]

Grupa metod	Metoda	Koszt USD/t	Zanieczyszczenie resztkowe gruntu mg/kg	Czas ^(*) czyszczenia, miesiące	Niezawodność i łatwość realizacji
<i>Ex situ</i>	Wypalanie	>330	<5	<6	średnia
	Desorpcja termiczna	110–330	<5	<6	średnia
	Ekstrakcja gleby parą	<110	5÷50	6÷12	duża
	Mycie gleby	110–330	5÷50	<6	średnia
	Ekstrakcja rozpuszczalnikowa	<330	5÷50	>12	średnia
<i>In situ</i>	Ekstrakcja gleby parą	<110	5÷50	12÷36	duża
	Ekstrakcja termiczna	110–330	5÷50	<12	średnia
	Mycie gleby	110–330	>50	>36	średnia

^{*)} Odnoszony do oczyszczenia standardowego stanowiska; 0,41 ha do głębokości 3,04 m (18 200 t gruntu).

Koszt realizacji obejmuje: projekt, budowę zakładu i utrzymanie ruchu instalacji. Nie uwzględnia natomiast kosztów przygotowania stanowiska oczyszczania i oraz jego likwidacji. Z zebranych danych wynika, że najmniej kosztowne są metody ekstrakcji gruntu parą wodną zarówno *ex situ* jak i *in situ*. Zanieczyszczenia resztkowe uzyskiwane dla większości metod zawierają się w przedziale 5–50 mg/kg gruntu, wyjątkiem są metody termiczne, dla których uzyskano niższe wartości. Czas oczyszczania gruntów metodami *ex situ* jest zdecydowanie krótszy niż w przypadku metod *in situ*.

3. UTLENIANIE CHEMICZNE

Jedną z metod wykorzystywanych do usuwania zanieczyszczeń organicznych ze środowiska gruntowo-wodnego jest utlenianie chemiczne. Może ono być przeprowadzane zarówno w warunkach *in situ* jak i *ex situ*. Silnymi utleniaczami są: H_2O_2 i ozon. Jako utleniacze mogą też być wykorzystywane związki chloru np. chloran (I), dwutlenek chloru oraz nadmanganian potasu.

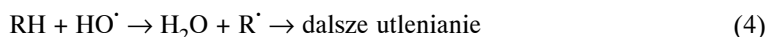
Za pomocą utleniania chemicznego można usuwać związki węglowodorowe z podwójnymi wiązaniami takie jak: PCE, TCE, BTEX, WWA, fenole, organiczne składniki lotne i cyjanki.

Związki organiczne z gruntu można usuwać w wyniku [15]:

- Działania utleniaczy takich jak: ozon lub H_2O_2 , które mogą reagować bezpośrednio z cząsteczkami organicznymi. Związki organiczne są utleniane do dwutlenku węgla, wody, chlorków, przy czym reakcje te zachodzą powoli.
- Dysocjacji fotochemicznej powodującej rozrywanie wiązań chemicznych w cząsteczkach związków organicznych.
- Promieniowania UV, które powodując reakcję rozpadu H_2O_2 lub ozonu prowadzi do powstania rodnika hydroksylowego (HO^\cdot). Rodnik hydroksylowy jest mocniejszym utleniaczem niż H_2O_2 i ozon. Mechanizm reakcji wolnorodnikowej można przedstawić za pomocą równań:

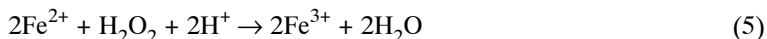


W reakcji (3), która nosi nazwę reakcji Fentona katalizatorem procesu jest Fe^{2+} . Reakcja ta powoduje dysocjację utleniacza i powstanie rodników hydroksylowych. Te z kolei powodują powstanie rodników organicznych, które są wysoko reaktywne i mogą dalej podlegać utlenieniu.



Przy odpowiedniej ilości reagenta związki organiczne ulegają całkowitemu rozkładowi na dwutlenek węgla, wodę i sole nieorganiczne.

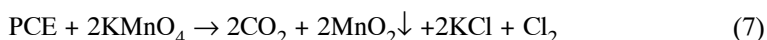
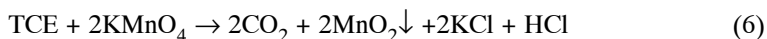
Reakcję Fentona można zapisać w postaci [17]:



Reakcja ta wyjaśnia dlaczego środowisko kwaśne ($\text{pH} = 2\div 5$) jest optymalne dla przebiegu reakcji. Przy obecności rodników hydroksylowych, nadmiarze Fe^{2+} i niskim pH rodniki hydroksylowe mogą być przyłączane do związków aromatycznych lub heterocyklicznych. Jony żelaza dwuwartościowego wchodzące w reakcje z jonami hydroksylowi tworzą związki kompleksowe żelaza trójwartościowego. Przebieg reakcji zależy od stosunku $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Przebieg rozpadu jest szybszy przy stosunku $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 \geq 2$, na co wpływa koagulacja następująca po reakcji utleniania [4].

Dodatek żelaza w postaci np. FeSO_4 nie zawsze jest konieczny, ponieważ w reakcji bierze udział naturalna domieszka żelaza znajdująca się w gruncie poddawanym utlenianiu [14].

Reakcje utleniania z wykorzystaniem nadmanganianu potasu jako utleniacza mają następujący przebieg [3, 4]:



Reakcja Fentona oraz utlenianie za pomocą nadmanganianu potasu różnią się warunkami zachodzenia procesu i czasem jego trwania. Usuwanie zanieczyszczeń z wykorzystaniem reakcji Fentona przebiega szybciej. Można też stosować większe dawki reagenta, natomiast zachodzenie reakcji wymaga niskich wartości pH w oczyszczanym gruncie. Utlenianie za pomocą nadmanganianu potasu nie zależy od pH [4, 10].

Skuteczność chemicznego utleniania jako metody usuwania zanieczyszczeń zależy od rodzaju gruntu i typu zanieczyszczającej substancji. Ozonowanie i reakcja Fentona są bardziej skuteczne przy usuwaniu zanieczyszczeń z gruntów mineralnych niż z gruntów organicznych [14].

Pewnymi uciążliwościami metody utleniania chemicznego mogą być środki ostrożności, jakie należy podejmować przy gromadzeniu i posługiwaniu się mocnymi utleniaczami [15]. Należy brać pod uwagę również fakt, że utleniacz będzie działał na wszystkie składniki środowiska gruntowo-wodnego, a nie tylko na zanieczyszczenia organiczne. W wyniku zachodzących reakcji mogą powstawać inne związki również szkodliwe dla środowiska, np. Cr^{3+} , jeżeli jest obecny w wodzie, będzie się utleniał do bardziej toksycznego Cr^{6+} . Przy wykorzystaniu jako utleniacza chloru lub jego związków mogą powstawać związki toksyczne np. chloroform. Na stan środowiska gruntowo-wodnego poddanego reakcji utleniania będzie wpływał też proces rozkładu materii organicznej, zmieniając stężenia siarczanów, azotanów i bromków.

Reakcja chemicznego utleniania często z ekonomicznego punktu widzenia jest bardziej opłacalna niż adsorpcja zanieczyszczeń na adsorbentach np. na węglu aktywnym. Koszty operacji mogą jednak ulec zwiększeniu na skutek obecności węglanów i dwuwęglanów, mogą one wchodzić w reakcje z utleniaczami tworząc trwałe związki, co w rezultacie zwiększa ilość użytych utleniaczy, a tym samym podnosi koszty zabiegów.

4. PODSUMOWANIE

Likwidacja zanieczyszczenia substancjami ropopochodnymi środowiska wodno-gruntowego jest na ogół trudna i kosztowna. Przy planowaniu działań naprawczych należy brać pod uwagę aspekty jakościowe i ilościowe zanieczyszczenia, uwarunkowania środowiskowe – rodzaj terenu, gruntu i możliwości ekonomiczno-techniczne.

Wybór technologii usuwania zanieczyszczeń wymaga trafnego określenia zagrożenia dla środowiska, rozpoznania norm i warunków prawnych odnośnie dopuszczalnych koncentracji.

Skuteczność stosowanych metod zależy od parametrów środowiska gruntowo-wodnego (rodzaju gruntu, pH), typu i ilości zanieczyszczających substancji, a w przypadku metod chemicznych także od cech ilościowych i jakościowych stosowanego reagenta.

W warunkach działań naprawczych przeprowadzanych *in situ* należy brać pod uwagę uciążliwość niektórych reagentów dla środowiska oraz przebieg reakcji pod kątem utworzenia nowych związków i ich wpływu na środowisko.

LITERATURA

- [1] Adamek M., Kościacz R., Zieliński W.: *Wskazówki metodyczne wykonywania rekultywacji gruntów i wód podziemnych zanieczyszczonych produktami naftowymi*. Warszawa, MOŚZNiL 1995
- [2] Adamski W.: *Nowoczesne technologie rekultywacji skażonych gleb*. Ochrona Środowiska, 1–2 (48–49), 7–17, 1993
- [3] Davis W.T. Eds.: *Air & Waste Management Association*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1992
- [4] Donnelly J.R., 1992, Refuse in *Air pollution Engineering Manual*, Buonicore A.J. Neyens E., Baeyens J., 2003, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *Journal of Hazardous Materials*, B98, 33–50
- [5] Lageman R. *et al.*: *Electro-reclamation: state of-the-art and future developments*. Arend F., Hinsenveld M., Brink van den W.J, *Contaminated Soils '90*, vol. II, 1990
- [6] Lyman W.J., Noonan D.C., Reidy P.J.: *Cleanup of petroleum contaminated soils at underground storage tanks*. Noyes Data Corporation, NJ, USA, 1990
- [7] Malina G.: *Likwidacja zagrożenia środowiska gruntowo-wodnego na terenach zanieczyszczonych*. Seria Monografie 132, Częstochowa, Wyd. Politechniki Częstochowskiej 2007
- [8] Malina G., Szczepański A.: *Likwidacja zanieczyszczeń substancjami ropopochodnymi w środowisku wodno-gruntowym*. Warszawa, Biblioteka Monitoringu Środowiska, PIOŚ 1994
- [9] Reintjes R.C., Schuler C.: *Ten years experience in thermal soil treatment*. Arend F., Hinsenveld M., Brink van den W.J (eds), *Contaminated Soils '90*, vol. II, 1990
- [10] R.S. Means Company: *Site Work and Landscape Cost Data 1998*. 17th Annual Edition, Kingston MA, 1997
- [11] Rulkens W.H. *et al.*: *Remediation of contaminated soil: state of the art. and desirable future development*. Arendt F. *et al.* (eds), *Contaminated Soils '93*, Kluwer Academic Publishers 1993

- [12] Surygała J.: *Zanieczyszczenia naftowe w gruncie*. Wrocław, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej 2000
- [13] Third Meeting of Experts for the Pilot Project Demonstrating the Environmental Clean-up of Selected Sites Polluted by Chemicals, ECE Compendium of Clean-Up Technologies, 5 Dec., 1995
- [14] Trapido M., Goi A., Kulik N.: *Chemical oxidation in remediation of oil-contaminated soil* (Zanieczyszczenie Środowiska produktami naftowymi i innymi antropogenicznymi zanieczyszczeniami organicznymi, ich analityka, monitoring i usuwanie) Ustronie Morskie, 18–21.05.2005
- [15] U.S. EPA, 1996: *Ventor Information System for Innovative Treatment Technologies*. Version 5.0. Technology Type: Thermal Desorption, Full Scale, Office of Solid Waste and emergency Response, Technology Innovation Office, Washington D.C.
- [16] U.S. EPA, 2001, *Treatment Technologies for Site Cleanup: Annual Status Report* (Tenth Edition). EPA-542-R-01-004
- [17] Walling C., Goosen A.: *Mechanism of the ferric ion catalysed decomposition of hydrogen peroxide: effects of organic substrate*. J Am.Chem. Soc 95 (9), 1973, 2987–2991