

*Likwidacja skażenia środowiska na obszarze  
dawnej  
Nasycalni Drewna P.P.H.U w Solcu Kujawskim*

*Stanisław Linert*

## 1. Wprowadzenie

Obszar dawnej Nasycalni Drewna, zakładu pracy funkcjonującego od ponad 100-u lat objęty był badaniami ekofizjograficznymi w ostatnim czasie dwukrotnie w latach 2001 i 2008. Wyniki badań przeprowadzone w tych okresach jak ich analiza wymusza podjęcie działań zmierzających do likwidacji zagrożenia. Jednak zawartość zanieczyszczeń pochodzenia organicznego szczególnie ropopochodnych stawia podejmujących się dokonania tego procesu w bardzo trudnym położeniu. Z drugiej jednak strony wędrówka skażeń w kierunku brzegu rzeki i wód Wisły stwarza dodatkowe zagrożenie skażenia środowiska rzeki odpadami ropopochodnymi w tym szczególnie niebezpiecznymi dla człowieka i biosfery wielopierścieniowymi węglowodorami nasyconymi (WWA). Wyniki przeprowadzonych badań wykazały ponadto jednoznacznie, że skażeniu uległa nie tylko gleba lecz i wody gruntowe. Gleba będąc nie odnawialnym zasobem naturalnym zdegradowana niezwykle wolno podlega procesom samooczyszczenia, glebowe procesy samooczyszczenia mogą w sposób naturalny trwać dziesiątki a nawet setki lat, przez cały czas skażając wody gruntowe.

Likwidacja skażenia i rekultywacja gleby dotychczas stosowanymi metodami pomijając koszty przeprowadzenia procesu byłaby procesem długotrwałym w wyniku którego powstawałyby odpady niebezpieczne dla środowiska w znacznie mniejszej objętości lecz o większym stężeniu. Odpady należałoby składować na specjalnie wyznaczonych i zabezpieczonych składowiskach odpadów niebezpiecznych.

Uwzględniając charakterystykę środowiska przyrodniczego w opracowaniu sporządzonym przez Z.Babiński (2008), znajdujemy się w obrębie makroregionu Pradoliny Toruńsko – Eberswaldzkiej, na terasie nadzalewowej. Obszar hydrologicznie stanowi fragment zlewni Wisły zarówno ubogie wody powierzchniowe jak i wody podziemne występujące w postaci ciągłego, swobodnego lustra występujące w warstwach drobnych i średnich piasków fluwialnych.

Przestrzenny rozkład skażonego gruntu wskazuje na wielką niefrasobliwość i braki w wiedzy mówiącej o szkodach czynionych środowisku jak również człowiekowi. Obszar poddany badaniu komputerowemu, i weryfikowany pomiarami planimetrycznymi w przeliczeniu na jednostki objętości obejmuje teren rekultywacji gruntu wynoszący około 55.000m<sup>3</sup> skażonego gruntu. Należy zauważyć, że jednocześnie należy również prowadzić oczyszczanie zwierciadło silnie skażonych wód gruntowych. Zaproponowany sposób pobierania gruntu i wody do neutralizacji wskazuje pewną prawidłowość mającą na celu minimalizację i redukcję skażenia u podstaw i największego nagromadzenia.

Bardzo poważne obawy budzi ilość jak i zaleganie zanieczyszczeń organicznych ich ilości przedstawia tabela nr. 1

**Tab. 1 Zawartość zanieczyszczeń organicznych w próbach gruntu(strefa 0 – 2m p.p.t.)  
wartości podawane w mg/kgs.m. [1]**

Lp	Oznaczenie otworu	1	5	6	7	12	13	14	15	1*
	Głębokość pobrania (m)	1,5	1,7	2,0	0,8	1,0	1,2	2,0	1,3	
1	Substancje ropopochodne	3,2	<b>7572,6</b>	<b>12162,0</b>	32,651	<b>8164,0</b>	<b>7450,5</b>	<b>8546,8</b>	18,8	3000
2	Pirydyna	n.w.	2,97	1,81	0,33	1,10	2,28	0,66	n.w.	30
3	Ekstrakt eterowy	202,0	1609,92	5065,06	411,77	15321,13	16779,64	13497,20	135,13	
4	Naftalen	n.w.	n.w.	<b>1177,49</b>	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	50
5	Fenantren	n.w.	<b>1353,12</b>	<b>237,28</b>	n.w.	<b>1464,62</b>	<b>119,06</b>	<b>1172,02</b>	0,405	50
6	Antracen	n.w.	<b>782,40</b>	<b>1732,07</b>	n.w.	<b>875,56</b>	<b>577,90</b>	<b>656,64</b>	0,788	50
7	Fluoranten	n.w.	<b>551,04</b>	<b>467,06</b>	n.w.	<b>1058,70</b>	<b>107,93</b>	<b>894,24</b>	2,204	50
8	Benzo(a)antracen	0,020	34,08	<b>79,65</b>	0,348	<b>136,31</b>	25,17	<b>92,28</b>	0,705	50
9	Chryzen	0,021	7,01	43,52	n.w.	<b>78,35</b>	10,07	<b>73,70</b>	0,611	50
10	Benzo(a)fluoranten	0,021	8,544	22,46	0,052	37,85	5,58	41,39	0,530	50
11	Benzo(k)fluoranten	0,014	6,77	18,25	0,040	26,62	4,11	30,76	0,376	50
12	Benzo(k)piren	0,023	10,66	32,76	0,070	45,69	7,07	<b>57,63</b>	0,631	50
13	Benzo(phi)perylene	n.w.	1,15	3,79	0,045	2,74	1,21	5,01	0,046	50
14	Suma WWA	0,099	<b>2754,77</b>	<b>3814,33</b>	0,556	<b>3726,44</b>	<b>857,79</b>	<b>3023,65</b>	6,297	250

4 -14 – Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)

1\* wartość dopuszczalna do obszaru C, w strefie głębokościowej 0-2 m, i  $k > 4 \cdot 10^{-4}$  m/s (wg PIOŚ)

Pogrubiono przekroczone zawartości wskaźników, n.w. – nie wykryto

Według: Wyniki... 2001)

**Tab. 2 Zawartość zanieczyszczeń organicznych w próbach gruntu(strefa > 2m p.p.t.)  
wartości podawane w mg/kgs.m. [1]**

Lp	Oznaczenie otworu	2	3	4	8	9	10	11	1*
	Głębokość pobrania (m)	3,5	2,2	2,4	3,1	2,3	3,3	3,5	
1	Substancje ropopochodne	<b>24278,4</b>	<b>8568,0</b>	3,1	<b>8984,2</b>	<b>7581,4</b>	n.w.	<b>6845,5</b>	1000
2	Pirydyna	<b>2,57</b>	0,67	n.w.	<b>20,05</b>	0,93	0,10	0,34	1,0
3	Ekstrakt eterowy	202,00	1609,92	236,32	6153,31	8257,20	425,55	9655,36	
4	Naftalen	n.w.	n.w.	n.w.	<b>243,02</b>	n.w.	n.w.	<b>197,16</b>	10
5	Fenantren	<b>414,82</b>	<b>184,80</b>	n.w.	<b>1148,44</b>	<b>622,34</b>	n.w.	<b>1563,29</b>	10
6	Antracen	<b>2454,56</b>	n.w.	n.w.	<b>311,74</b>	<b>605,70</b>	n.w.	<b>4081,42</b>	10
7	Fluoranten	<b>572,58</b>	<b>593,12</b>	n.w.	<b>155,40</b>	<b>344,86</b>	n.w.	<b>437,14</b>	10
8	Benzo(a)antracen	<b>87,33</b>	<b>86,90</b>	0,029	<b>73,28</b>	<b>65,77</b>	0,034	<b>38,12</b>	10
9	Chryzen	<b>71,46</b>	<b>32,56</b>	0,036	<b>50,34</b>	<b>84,78</b>	0,054	<b>12,34</b>	10
10	Benzo(a)fluoranten	<b>27,39</b>	<b>16,72</b>	0,022	<b>20,53</b>	<b>19,64</b>	0,050	<b>9,79</b>	5
11	Benzo(k)fluoranten	<b>20,18</b>	<b>13,20</b>	0,017	<b>16,15</b>	<b>14,39</b>	0,036	<b>7,63</b>	5
12	Benzo(a)piren	<b>35,73</b>	<b>21,56</b>	0,024	<b>28,24</b>	<b>25,63</b>	0,032	<b>13,70</b>	5
13	Benzo(phi)perylene	<b>8,58</b>	2,33	n.w.	<b>5,13</b>	4,91	n.w.	1,14	5
14	Suma WWA	<b>692,62</b>	<b>951,19</b>	0,128	<b>2352,27</b>	<b>1788,01</b>	0,206	<b>6361,74</b>	20

4 -14 – Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)

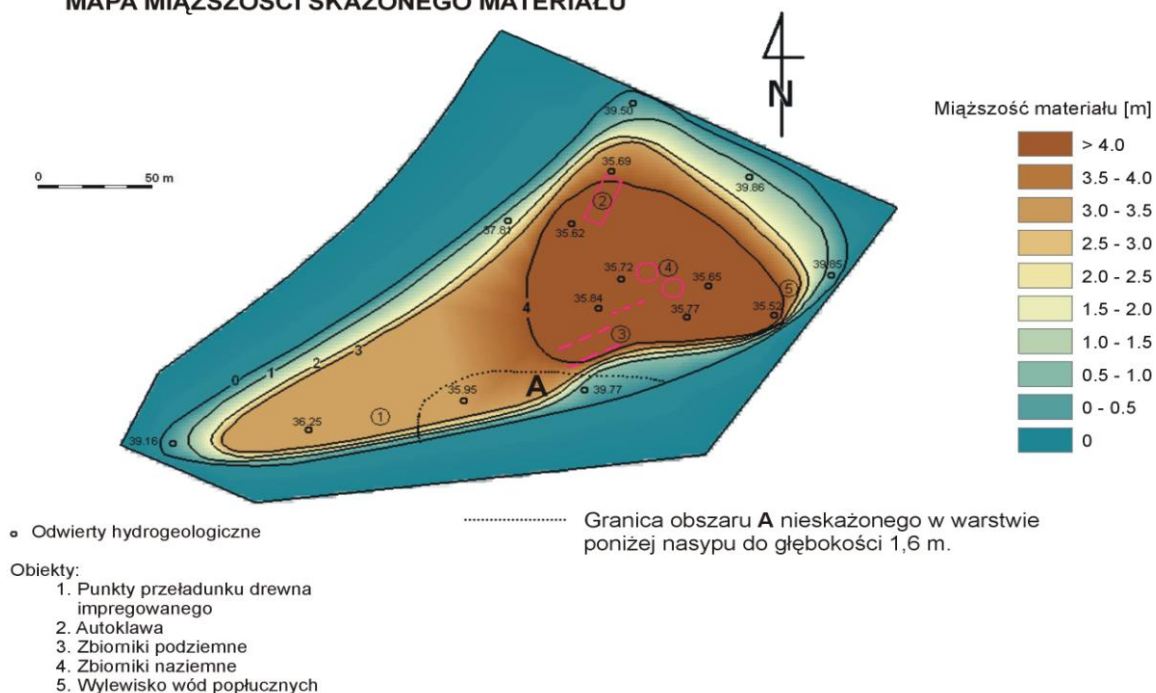
1\* wartość dopuszczalna do obszaru C, w strefie głębokościowej 2-15 m, i  $k > 4 \cdot 10^{-4}$  m/s (wg PIOŚ)

Pogrubiono przekroczone zawartości wskaźników, n.w. – nie wykryto

Według: Wyniki ..., 2001

Obszar d. Nasycalni Drewna P.P.H.U. w Solcu Kujawskim

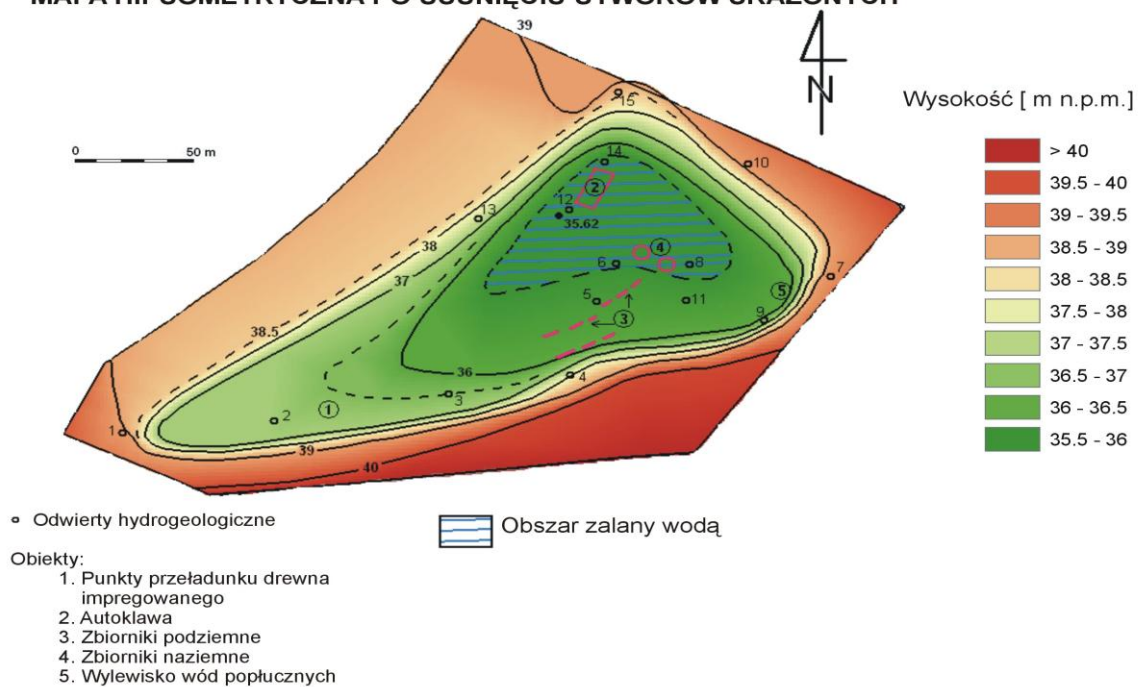
**MAPA MIĄŻSZOŚCI SKAŻONEGO MATERIAŁU**



**Ryc. 1 Mapa miąższości skażonego terenu w metrach[1]**

Obszar d. Nasycalni Drewna P.P.H.U. w Solcu Kujawskim

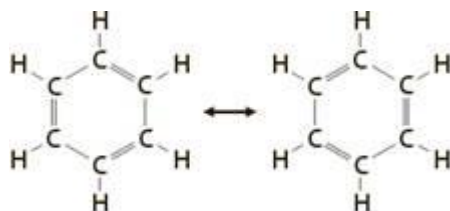
**MAPA HIPSOMETRYCZNA PO USUNIĘCIU UTWORÓW SKAŻONYCH**



**Ryc. 2 Mapa terenu po usunięciu utworów skażonych[1]**

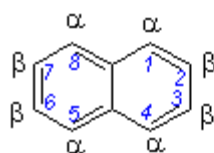
Polycyclic aromatic hydrocarbons czyli **WWA** to nic innego jak skondensowane układy nawet kilkunastu pierścieni aromatycznych znajdujących się w jednej cząsteczce.

WWA charakteryzują się różnorodnymi formami strukturalnymi i odmiennym ułożeniem pierścieni benzenowych mogą przyjmować różne formy od liniowych poprzez kątowe do tzw. klaserowych, poniżej prezentujemy kilka najpopularniejszych WWA, jak i występujących zanieczyszczeń.

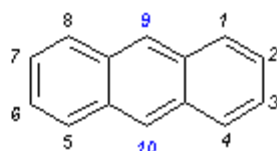


Benzen – jeden z najprostszych węglowodorów aromatycznych

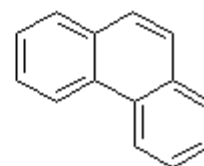
Pod pojęciem pierścieni skondensowanych rozumiemy strukturę, w której dwa pierścienie mają wspólne wiązania, czyli wspólne dwa kolejne atomy pierścienia:



naftalen



antracen

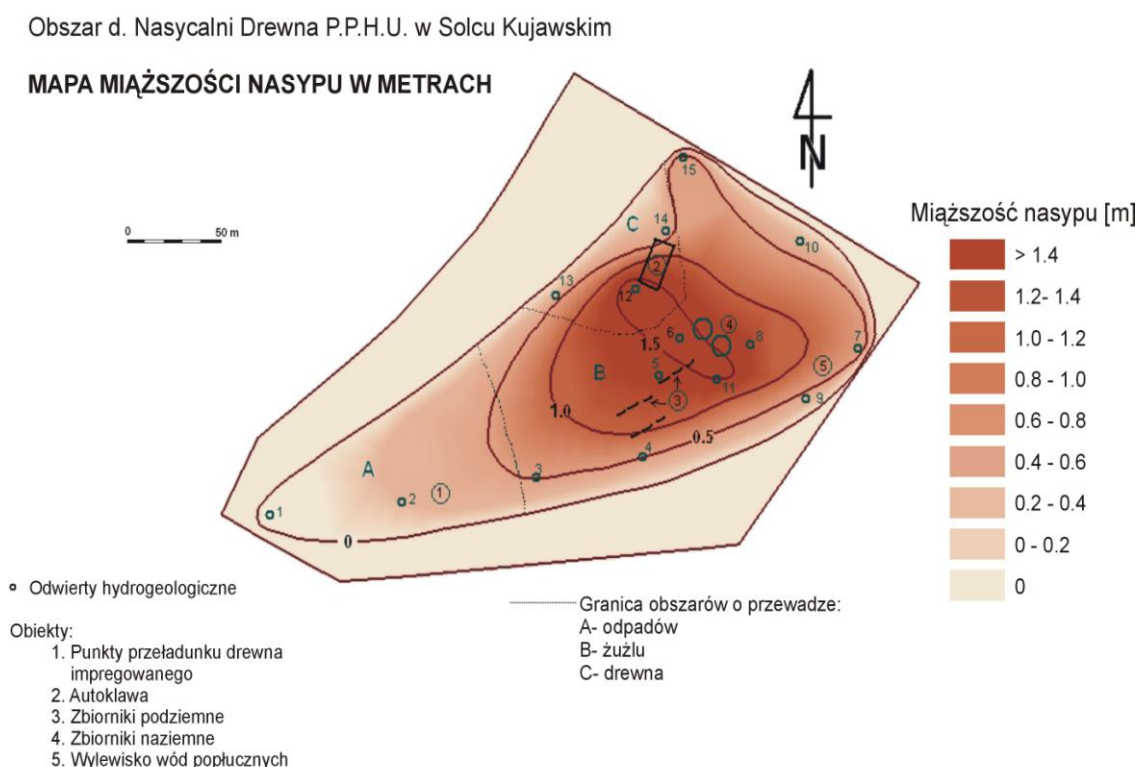


fenantren

Międzynarodowa Agencja do Badań nad Rakiem (IARC), wyodrębniła ponad trzydzieści związków, które ponad wszelką wątpliwość są związkami kancerogennymi, a EPA (Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska) szesnaście WWA powszechnie występujących w środowisku naturalnym za silnie mutagenne i rakotwórcze. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne wywołują w organizmach żywych negatywne mutacje komórek lub wręcz wywołują nowotwory. Mechanizm rakotwórczego oddziaływania związków chemicznych powstaje w wyniku tworzenia wiązań kowalencyjnych z makrocząsteczkami białkowymi jak i kwasami nukleinowymi. W wyniku prowadzonych obserwacji dowiedziono, że około 100-dniowy kontakt z substancjami szkodliwymi jest przyczyną raka. Enzymy powodujące aktywację oddziaływania kancerogennego występują u ssaków głównie w wątrobie. Elektrofilowy charakter WWA powoduje łączenie się z miejscami nukleofilowymi makrocząsteczek komórkowych, które mogą być wbudowane w nukleotydy DNA. Znane są obecnie przyczyny reakcji prowadzących do powstawania aduktów związków rakotwórczych DNA. Natomiast nie wiadomo dlaczego i w jaki sposób powodują raka u zwierząt. Dotychczasowe badania nad mechanizmem powstawania nowotworów wykazały, że najsilniej kancerogenne metabolity WWA to pochodne związków epoksydiolowych z grupami epoksydowymi występującymi w bezpośrednim, lub bliskim sąsiedztwie obszaru nazywanego Bay – region. Budowa molekularna geometrii cząstek wielopierścieniowych

węglowodorów aromatycznych powoduje ich właściwości kancerogenne, niepodstawione pierścienie aromatyczne z centrami podatnymi na substytucje elektrofilowe wykazują wyższe właściwości mutagenne i rakotwórcze. Miejsca takie występują w wyodrębnionych czterech obszarach o niskich poziomach bariery energetycznej, jej pokonanie jest niezbędne do utworzenia kancerogennego lub mutagennego wiązania chemicznego.

Wielkości wykrytych zanieczyszczeń ich rodzaju w stosunkowo niewielkiego obszaru należy potraktować jako bardzo poważnie zagrożenie nie tylko dla środowiska biotycznego ale i abiotycznego. Przed podjęciem konkretnych rozwiązań należ bardzo poważnie się zastanowić nad wyborem działań mających nie tylko spowodować neutralizację istniejących skażeń, lecz działania powinny spowodować likwidację skażenia przed zaistnieniem ewentualnej katastrofy ekologicznej. Obecnie takie rozważania u wielu osób mogą budzić obawy, czy jest prawdopodobieństwo rozszerzenia skażenia i występowanie procesów niekontrolowanych. Tak taka sytuacja może nastąpić, zagrożenie potęguje potężna dawka węglowodorów aromatycznych tworzących w sprzyjających warunkach dioksyny i furany. Na szczególną uwagę zasługują węglowodory nasycone ich zaleganie, miejsca szczególnego nagromadzenia i kierunek przemieszczania się „kożucha” szczególnie niebezpiecznego dla całej flory i fauny ze środowiska glebowego i wodnego.



**Ryc. 3 Mapa miąższości skażenia nasypu – terenu[1]**

W wyniku dokonania stosunkowo szczegółowej analizy zasadnym może się wydawać przeprowadzenie likwidacji skażenia środowiska glebowego przy zastosowaniu termicznie –

mikrofalowej obróbki zanieczyszczeń. Tym bardziej, że żadna ze znanych i dotychczas stosowanych metod nie pozwala przeprowadzić procesu oczyszczania i rekultywacji w stosunkowo krótkim czasie przy stosunkowo niskich nakładach ponoszonych na doprowadzenie terenu do warunków gwarantujących eksploatację i likwidujących katastrofę ekologiczną. Tak zjawisko takie może za istnieć w stosunkowo krótkim czasie zwłaszcza przy wędrówce kożucha skażeń w kierunku infiltracji przez Wisłę, wówczas nie będzie możliwe podjęcie praktycznie żadnych działań. Poszukiwanie innowacyjnych i energooszczędnych metod aktywacji reakcji chemicznych staje się istotnym zadaniem, jedną z takich metod jest wykorzystywanie promieniowania mikrofalowego. W większości przypadków reakcje w dotychczas stosowanych warunkach wymagają nawet kilkugodzinnego nagrzewania, w reaktorze mikrofalowym przebiegają w ciągu kilku sekund czy minut, dając w efekcie produkty o wyższej czystości.

Dążeniem technologów i konstruktorów jest stworzenie instalacji eliminujących powstawanie i uwalnianie dioksyn do środowiska. Złożoność zachodzących procesów nie tylko chemicznych lecz i procesów fizykochemicznych tworzących wysokotoksyczne związki organiczne w czasie spalania odpadów przy stosunkowo dużym koszcie ponoszonym na inwestycje i eksploatację zmusza jednostki zajmujące się utylizacją odpadów do kompromisu pomiędzy ekonomią w czasie zachodzenia procesów termicznych unieszkodliwiania odpadów a skutkami dla środowiska. Obecnie jestem w stanie stwierdzić, że można stworzyć technologię termicznej utylizacji odpadów przemysłowych, która zagwarantuje poziom zerowy zawartości masowej związków w gazach emitowanych do atmosfery, ściekach i popiele.

Pozostaje odpowiedzieć na poniższe pytania;

- ile to będzie kosztował taka technologia,
- jak uciążliwe będzie dla użytkownika powstanie takiej technologii i instalacji.

Należy przyjąć stosunkowo proste i satysfakcjonujące obie strony założenie, że kompromis polega na przyjęciu dopuszczalnych poziomów stężeń toksycznych substancji uwalnianych do środowiska. Technologie termicznej utylizacji odpadów oparte na katalitycznych procesach utleniania związków organicznych z wykorzystaniem katalitycznego odchlorowania związków organicznych w taki sposób, aby całkowicie usunąć je ze strumienia gazów odlotowych, popiołów i materiałów eksploatacyjnych takich jak zużyte sorbenty i ścieki technologiczne. W tym celu można wykorzystać selektywne reakcje chemiczne zachodzące w warunkach spalania odpadów. Metody polegają na reakcjach blokowania chloru w gorącej strefie podczas utleniania związków organicznych obecnych w strefie reakcji składników gazowych. Jednym z takich czynników jest  $\text{SO}_3$  tworzący się obok  $\text{SO}_2$  z siarki elementarnej podczas termicznej utylizacji odpadów (spalania) szczególnie proces przebiega w warunkach z dużym nadmiarem tlenu. Masa zanieczyszczeń chemicznych uwalnianych do środowiska z procesów termicznych w znacznej mierze zależy od właściwego dopalenia gazów spalinowych oraz od uwolnienia go ze szkodliwych substancji chemicznych, niemożliwych do zniszczenia metodami termicznymi, takie jak metale ciężkie, chlorowodór, fluorowodór, tlenki azotu, siarki, pyły oraz wymienione już wcześniej związki chloro organiczne.

Substancje mogące być zniszczone termicznie, czyli utlenione do  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ , jak węglowodory aromatyczne, fenole, estry, kwasy organiczne i inne nie powinny pojawiać się w spalinach, w ściekach ani pozostawać w popiele. W procesach hutniczych, spalinach

samochodowych i innych (spalanie odpadów) w obecności śladowych ilości chloru powstaną chlorowane bifenyle, chlorowane dibenzodooksyny i dibenzofurany oraz inne chlorowane związki aromatyczne. Proces ten na etapie spalania jest nieunikniony. W tym przypadku wystarczą ilości chloru na poziomie ppm. Jakkolwiek, w przypadku śladowej zawartości chloru w spalanych odpadach, stężenie powstających związków chloro organicznych w spalinach będzie niewielkie, to należy mieć na uwadze fakt, że zgodnie z wymaganiami i zaleceniami krajów Unii Europejskiej (np. Dyrektywa 94/67/EC) oraz Ustawie o Odpadach poziom zawartości wymienionych związków chloro organicznych w spalinach nie może przekraczać poziomu  $0.1 \text{ ng-TEQ/m}^3$ . Jest to wymóg postawiony tak rygorystycznie, że bez właściwego, bardzo sprawnego oczyszczania praktycznie nie można go spełnić. Dotyczy to w praktyce wszelkich procesów termicznych z wyjątkiem nowoczesnej energetyki, przy założeniu spalania wyłącznie paliwa podstawowego.

Coraz więcej uwagi jest poświęca się rozwojowi ekonomicznych i bezpiecznych dla środowiska technologii wykorzystujących procesy utleniania w inny sposób jak spalanie. Z tego względu, poszukiwanie nowych metod aktywacji reakcji chemicznych staje się niezmiernie istotne. W ostatnich latach procesy prowadzone z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego skupiają coraz większą uwagę. Co więcej uzyskuje się produkty bardziej czyste, przyjazne środowisku.

Aktywacja mikrofalami jest przyjazna dla środowiska w wyniku radykalnego zmniejszenia lub całkowitej eliminacji rozpuszczalników stosowanych w metodach tradycyjnych. Oprócz wpływu promieniowania mikrofalowego na syntezy związków organicznych znane są również wpływy promieniowania mikrofalowego na procesy rozkładu substancji organicznych i mineralnych. Wykorzystanie zależności i możliwości mikrofal pozwala zastosować promieniowanie mikrofalowe w procesach unieszkodliwiania materiałów niebezpiecznych i szczególnie niebezpiecznych. Do takich procesów należy zaliczyć procesy;

- karbonizacji zużytych opon od pojazdów mechanicznych,
- karbonizacji odpadów z ubojni drobiu i zwierząt rzeźnych,
- utylizacji zwierząt padłych i odpadów weterynaryjnych.
- depolimeryzacji materiałów polimerowych stanowiących podstawy recyklingu tych produktów.

Dlaczego do procesu stosuje się wodę pierwszym czynnikiem jest jej skażenie, powodujące zagrożenie nie tylko dla środowiska wodnego lecz dla całej biosfery, innym jest wsparcie zachodzących w reaktorze procesów. Promieniowanie mikrofalowe może być pochłaniane przez materię na dwa różne sposoby.

Pierwszy to polaryzacja dipolowa, obecne w materiale cząsteczki chemiczne będące dipolami, pod wpływem działania pola elektrycznego fali elektromagnetycznej starają się ustawić zgodnie z kierunkiem i zwrotem pola. Wektor pola elektrycznego zmienia zwrot co pół okresu fali promieniowania. Dipole zmieniają więc i ustawienie dipoli, podążając za polem. Podczas obrotów uderzają w sąsiadujące cząsteczki, przekazując im nabytą podczas promieniowania energię. Te przekazują ją kolejnym i w ten sposób ciepło rozprzestrzenia się równomiernie w materiale. Wykorzystując mechanizm polaryzacji dipolowej, możemy ogrzać substancje będące dipolami, takie jak woda, metanol, DMF, octan etylu, chloroform, chlorek metylenu, kwas octowy.



Substancje takie jak heksan, benzen, eter dietylowy czy czterochlorek węgla nie ogrzewają się pod wpływem promieniowania mikrofalowego.

Drugi mechanizm to pochłanianie promieniowania mikrofalowego opiera się na przewodnictwie jonowym. Jony zawarte w materiale, zaczynają przemieszczać zgodnie z kierunkiem pola elektrycznego: dodatnie w jedną, a ujemne w przeciwną stronę. Zderzając się z innymi cząsteczkami, powodują rozprzestrzenianie się energii cieplnej w materiale.

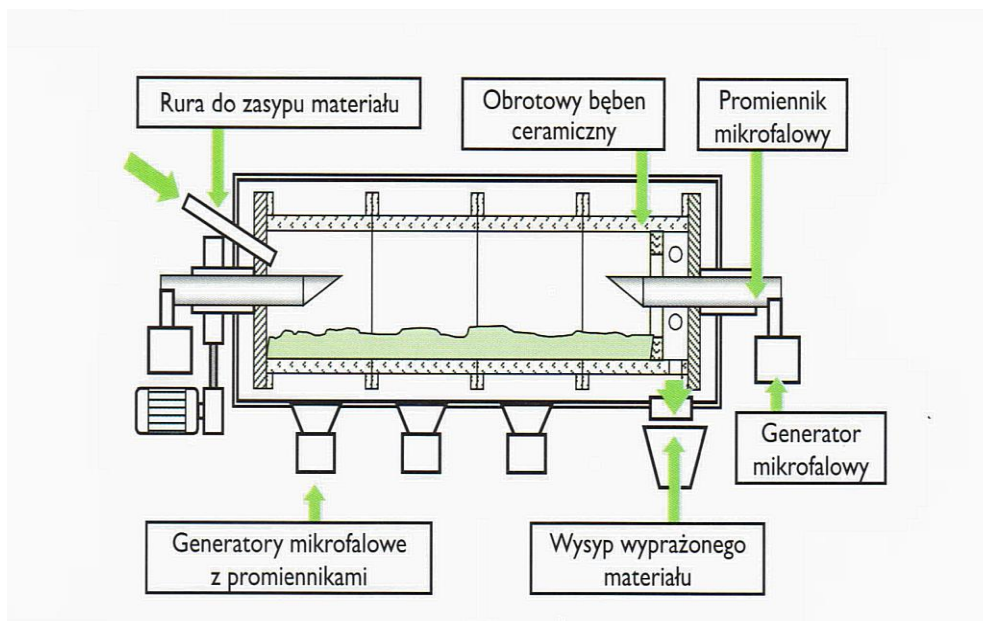
Promieniowanie mikrofalowe wykorzystywane jest w laboratoriach, przemyśle i budownictwie. Energia procesów mikrofalowych powoduje przyspieszenie procesów chemicznych i termicznych zachodzących w materiałach. Przyczyna takiego zachowania i działania energii mikrofalowej nie została w pełni wyjaśniona, należy przypuszczać, że jest to efektem kinetyczno – termiczny wynikający z miejscowego wzrostu temperatury tworząc tzw. gwałtowne miejscowe nagrzewanie” nawet do kilku tysięcy stopni Celsjusza.

Takie wyjaśnienie nie we wszystkich przypadkach wystarcza, znane są procesy, które pod wpływem promieniowania mikrofalowego przebiegają inaczej niż podczas zwykłego ogrzewania. Powstawanie takich sytuacji oznacza, że zmianie ulegają mechanizmy reakcji zachodzące w strukturach cząsteczek biorących udział w procesach. Powstające sytuacje próbuje się wiązać z oddziaływaniem mikrofal na dipole, tworzeniem jonów czy przemieszczaniem elektronów w obrębie cząsteczek.

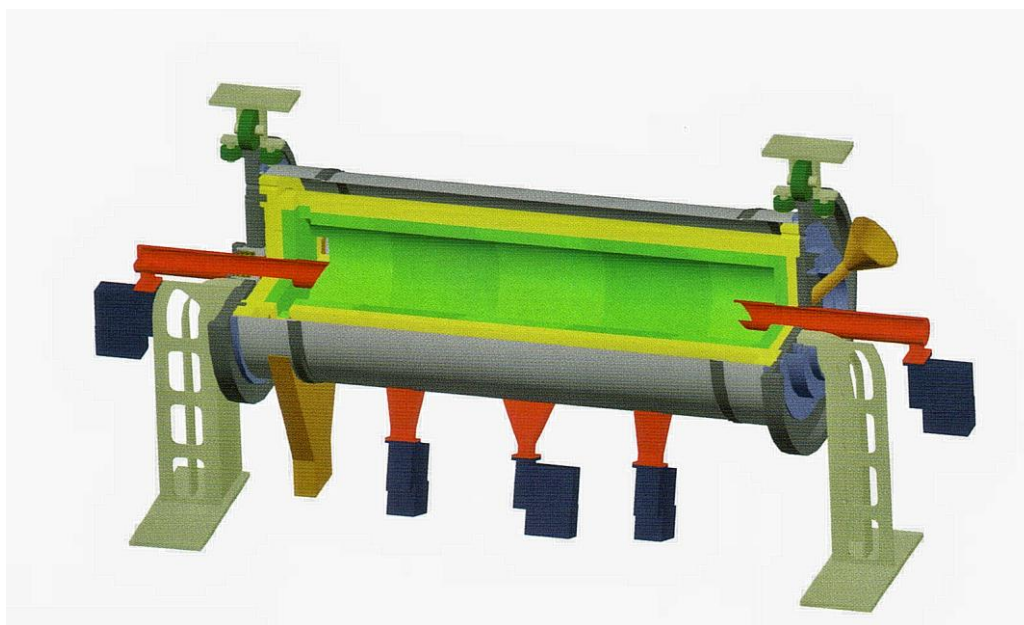
Zastosowanie unikalnej technologii opartej na zastosowaniu termiki mikrofalowej polegającej na prażeniu skażonej gleby z odpompowywaną wodą w kontrolowanej atmosferze. Proces taki przebiegałby przez stosowanie skoncentrowanego pola mikrofalowego, przebieg procesu obrazuje przedstawiony poniżej schemat konstrukcyjno – technologiczny reaktora mikrofalowego klasy HR.

Proces technologiczny polega na podaniu przez rurę zasypową skażonej gleby z zawartością skażonej wody, zanieczyszczona gleba przemieszczana jest wewnątrz wolno obracającego się bębna do którego doprowadzana jest energia mikrofalowa oraz wymagana do prawidłowego przeprowadzenia procesu ilość tlenu. Jest to zatem typowy proces utleniania zachodzący w warunkach dostarczanie do procesu dużych ilości energii tylko po to aby zredukować produkty takie jak WWA. Proces jest przeprowadzany w temperaturach oscylujących w granicach od 800<sup>0</sup>C do 1100<sup>0</sup>C.

Dotychczas przeprowadzone badania wskazują, że zanieczyszczenia ropopochodne ulegają całkowitemu rozkładowi już w temperaturze oscylującej do 900<sup>0</sup>C. Proces jest procesem przebiegającym szybko pod warunkiem dostarczenia do komory bębna wymaganej ilości tlenu. Ponadto warto zauważyć, że im większa występuje zawartość zanieczyszczeń pochodzenia organicznego – ropopochodnego tym lepsze uzyskuje się efekty podczas procesu oczyszczania przy zmniejszającej się energochłonności, gdyż zanieczyszczenia ropopochodne zawierają składniki wysokoenergetyczne powodujące podczas procesu powstawanie dodatkowych nawet znacznych ilości ciepła.



**Ryc. 4 Schemat konstrukcyjno – technologiczny reaktora mikrofalowego klasy HR[2]**

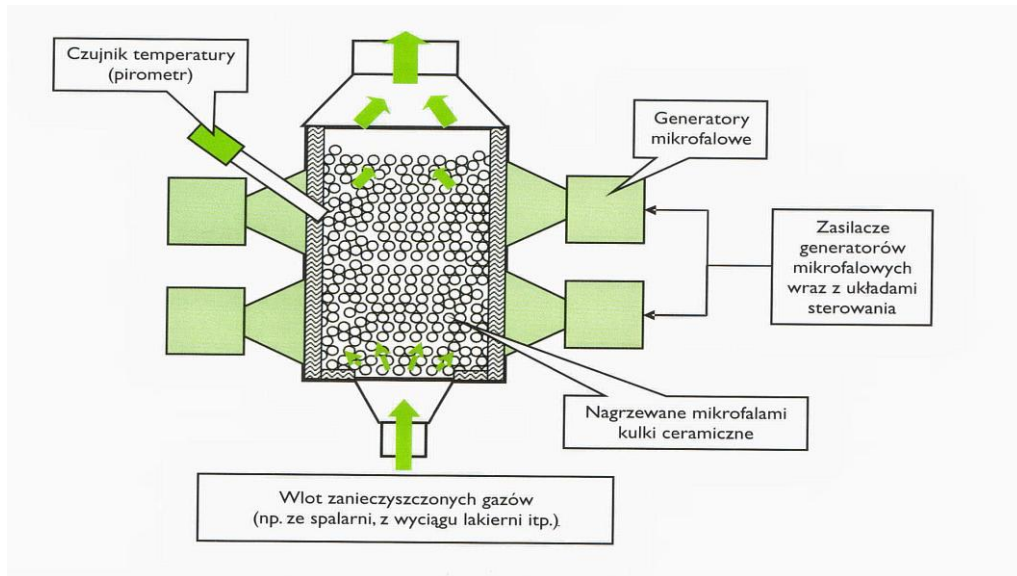


**Ryc. 5 Reaktor HR do oczyszczania skażonych produktów organicznych – konstrukcja[2]**

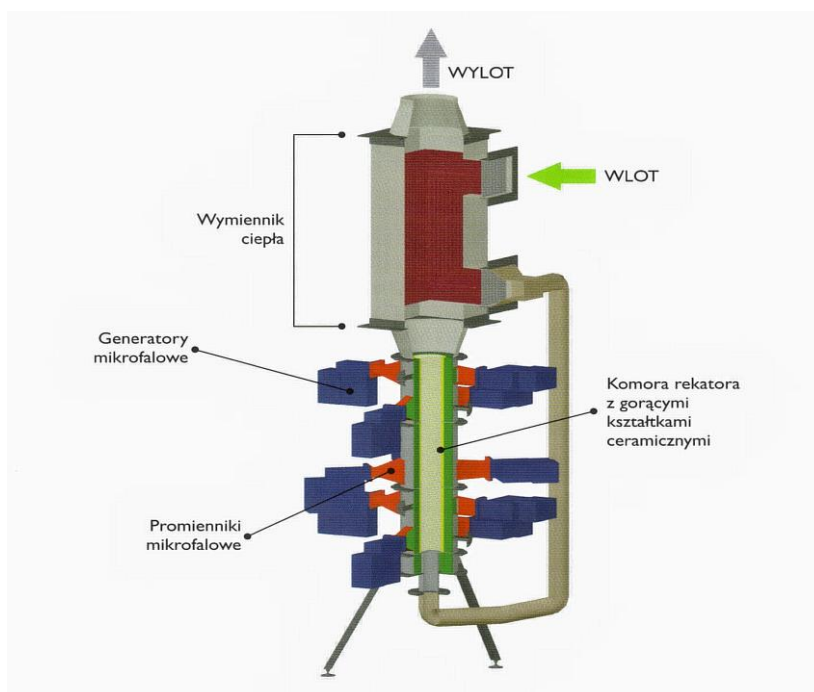
Reaktor do niszczenia substancji ropopochodnych, wykazuje, że istnieją nowoczesne rozwiązania technologiczne jak i instalacje zapewniające dobór właściwych parametrów, w wyniku których emisja gazów odlotowych przestaje być problemem technologicznym.

Problem czystości powietrza jest nie mniej ważny jak wody czy gleby stosowane dotychczas instalacje do oczyszczania spalin wyposażano w kosztowne katalityczne systemy oczyszczania spalin. Reaktor dopalający spalin pracuje również w technologii opartej na wykorzystaniu mikrofal zapewniając nie spotykaną dotychczas skuteczność oczyszczania gazów, nie spalone składniki organiczne, niebezpieczne substancje organiczne lub

nieorganiczne nagrzewane mikrofalami w komorze reaktora do temperatury 1000 - 1300<sup>0</sup>C. Schemat reaktora pokazuje ryc. 4, ilość i jakość dopalanych gazów uzależniona jest jedynie od ilości dostarczanego tlenu, jest to zatem proces utleniania substancji zachodzący pod wpływem dostarczanej energii cieplnej, której źródłem w naszym przypadku jest promieniowanie mikrofalowe przebiegające w paśmie częstotliwości 0,5GHz – 4,0GHz, osłona ceramiczno – termiczna reaktora nie pochłania promieniowania mikrofalowego.



**Ryc. 6 Reaktor MOS do oczyszczania gazów odlotowych towarzyszących procesom niszczenia materiałów niebezpiecznych w reaktorach HR[2]**

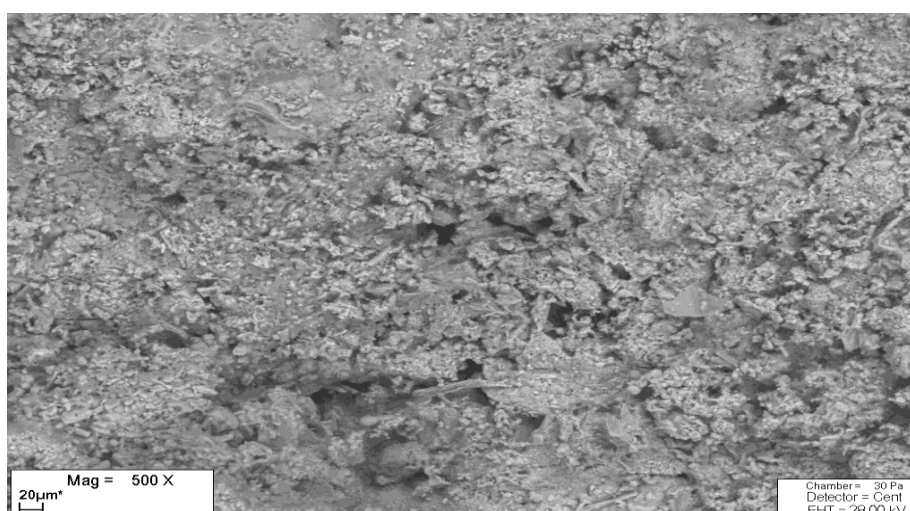


**Ryc. 7 Reaktor MOS do oczyszczania gazów odlotowych – konstrukcja[2]**

Zaproponowane powyżej rozwiązania technologiczne jak i same instalacje w przypadku zanieczyszczeń pochodzenia organicznego a szczególnie ropopochodnego przed ustaleniem szczegółowego cyklu technicznego niszczenia powinny być poddane badaniom laboratoryjnym w celu ustalenia dokładnej procedury technologicznej. Przedstawię dla porównania wyniki badań laboratoryjnych potwierdzające usunięcie zanieczyszczeń ropopochodnych oraz odparowanie wody ze wsadu. Badania laboratoryjne przeprowadzonych prób technologicznych potwierdziły założenie przyjętego wstępnie procesu technologicznego poprzez nagrzewanie materiału mikrofalami. Jego zdolności do absorpcji mikrofal w celu zapewnienia całkowitego bezpieczeństwa procesu, czyli zapobiegania emisji z reaktora do atmosfery gazów odlotowych skażonych produktami ropopochodnymi w linii technologicznej stosowany jest reaktor oczyszczający spaliny MOS.

**Tab. 3 Zawartości procentowe pierwiastków materiale ceramicznym przed procesem (materiały nie publikowane) [3]**

Oznaczone składniki	Wyniki badań [%]
Woda	14
Substancje organiczne	6 8
Ceramika ( $Al_2O_3$ + inne związki)	78



**Ryc. 8 Fragmenty oczyszczonego gruntu – mikroskop elektronowy skaningowy[3]**

Badania laboratoryjne przeprowadzonego procesu na linii technologicznego dokonano w oparciu o obowiązujące przepisy zawarte w polskich normach o numerze *PN – EN ISO*

12677:2005. Do badania zgodnie z normą użyto aparatury badawczej służącej do przeprowadzania chemicznych analiz spektralnych.

Badania wykonano spektrometrem rentgenpfluorescencyjnym typu ARL Advant' XP, Wyniki analizy chemiczno – spektralnej przedstawiono w tabeli poniżej. Należy zauważyć w jak jest wskazane przeprowadzenie próby na reaktorze laboratoryjnym i poddanie jej analizie, działanie takie pozwala uniknąć ewentualnych pomyłek w założeniu technologicznym procesu jak i unikania emisji do atmosfery zanieczyszczonych gazów odlotowych lub co nie dokładnego procesu oczyszczania.

**Tab. 4 Skład procentowej zawartości substancji otrzymanej w wyniku procesów utleniania po wpływie termiki mikrofalowej (materiały nie publikowane) [3]**

Oznaczone składniki	Wyniki badań [%]
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>0,08</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>98,9</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>0,03</b>
<b>CaO</b>	<b>0,02</b>
<b>MgO</b>	<b>0,04</b>
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>0,01</b>
<b>MnO</b>	<b>0,01</b>
<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>0,05</b>
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>&lt;0,01</b>
<b>SO<sub>3</sub></b>	<b>&lt;0,01</b>
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>0,82</b>
<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>&lt;0,01</b>
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	<b>0,02</b>
<b>Substancje organiczne</b>	<b>śladowe</b>

**Straty powstałe w wyniku termicznych procesów utleniania – 0,32%**

Wyniki badań laboratoryjnych oraz testów technologicznych nie wykazują zawartości nawet śladowych ilości pierwiastków takich jak chlor i fluor, czyli składników tworzących dioksyny i furany najczęściej podczas procesów schładzania produktów oczyszczanych.



**Ryc. 9 Wygląd terenu dawnej Nasycalni Podkładów Kolejowych[1]**

Przedstawione rozwiązanie niszczenia węglowodorów aromatycznych znajdujących się na terenie byłego zakładu impregnacji drewna jest jedną z metod technicznego unieczynnienia zanieczyszczeń grożących katastrofą ekologiczną. Innym rozwiązaniem jest zastosowanie technik bioremediacyjnych, w których wykorzystujemy zdolności drobnoustrojów do metabolicznego rozkładu węglowodorów.

Celem nadrzędnym stosowania bioremediacji jest redukcja stężeń zanieczyszczeń pochodzenia organicznego do poziomu obowiązujących norm i standardów, należy jednak zauważyć, że szlaki biologicznego rozkładu są bardzo zróżnicowane. Niektóre związki wymagają przeprowadzenia wielokrotnych lub bardzo rozbudowanych reakcji chemicznych.

Efektywność procesów biologicznych gruntu zanieczyszczonego produktami pochodzącymi z przerobu ropy naftowej jest uzależniona od jego potencjału bioremediacyjnego, który możemy oznaczyć w wyniku analiz abiotycznych i mikrobiologicznych. Aby dokonać prawidłowej oceny musimy dysponować dokładnymi informacjami dotyczącymi ilościowego i jakościowego zanieczyszczenia z analityczną oceną biodegradowalności zanieczyszczeń. Próbkę pobraną z miejsca występowania skażenia w przekroju pionowym muszą być poddane badaniom:

- analitycznym z oznaczeniem parametrów fizykochemicznych,
- granulometrycznym,
- mikrobiologicznym,
- chromatograficznym.

Na podstawie analizy otrzymanych wyników możemy określić wielkość potencjału bioremediacyjnego gruntu jak i dokonać wyboru zastosowania odpowiednich technik jak i zabiegów wspomagania biotechnologicznego podczas prowadzonego oczyszczania terenu jak i prowadzonego monitoringu podczas całego procesu. Ponadto stanowią podstawę do monitoringu prowadzonych procesów rekultywacji.

Poszczególne grupy mikroorganizmów są w stanie metabolizować określone rodzaje węglowodorów, dlatego uzyskane dotychczas doświadczenia z mikrobiologicznym oczyszczaniem gruntów z materiałów ropopochodnych pozwoliły wypracować zespoły czynników warunkujących optymalny przebieg procesów.



**Ryc. 10** Obszar dawnej Nasycalni Podkładów Kolejowych – widok z góry[1]

Przyjmuje się na podstawie zebranych doświadczeń, że bakterie wykorzystujące węgiel zawarty w węglowodorach dla potrzeb własnego metabolizmu w rekultywowanym gruncie powinny znajdować się w liczbie nie mniejszej niż  $10^5$  komórek na 1g gleby. Zapewnienie takiej ilości i utrzymywanie ich na właściwym poziomie stężenia autochtonicznego możliwe jest poprzez stosowanie hodowli cyklicznych w bioreaktorach i zabiegach stymulujących rozwój. Jednak aby można prowadzić prawidłową hodowlę w bioreaktorach należy określić ich stopień patogenności w stosunku do środowiska gruntowo – wodnego na nośniku stałym w postaci zawiesiny (immobilizacji). Do inokulacji powinniśmy wykorzystywać szczepy przygotowywane przez jednostki specjalistyczne zaopatrzone w atest Państwowego Zakładu Higieny gwarantujący spełnianie warunków bezpieczeństwa dla środowiska .

**Tab. 5 Przykłady mikroorganizmów biodegradowujących węglowodory aromatyczne[3]**

LP	Bakterie	Grzyby	Głony
1	2	3	4
1.	<i>Pseudomonas putida</i>	Chytridomycetes	Sinice
2.	<i>Pseudomonasaeruginosa</i>	Oomycetes	Oscillatoria sp.
3.	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	Zygomycetes	Nostoc sp.
4.	<i>Pseudomonas desmolyticum</i>	Mocor heimalis	Zielenice
5.	<i>Pseudomonas modochrous</i>	Absidia glauca	Chlorella sorokiniana
6.	<i>Pseudomonas mildenbergii</i>	Tricomycetes	Chlorella autotropica
7.	<i>Aeromonas sp.</i>	Ascomycetes	Ulva fasciata
8.	<i>Moraxella sp.</i>	Basidiomycetes	Krasnorosty
9.	<i>Flavobacterium sp.</i>	Deuteromycetes	Brunatnice
10.	<i>Achrombacter sp.</i>	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Petalonia faseta</i>
11.	<i>Nocardia sp.</i>	<i>Penicillium notatum</i>	Okrzemki
12.	<i>Corynebacterium renale</i>	<i>Epicocceum nigrum</i>	<i>Amphora sp.</i>

Węglowodory to substrat pokarmowy, dla mikroorganizmów nie zawierający azotu i fosforu, pierwiastków stanowiących obok węgla podstawę budowy biomasy drobnoustrojów. Dlatego korekta dotycząca czynników abiotycznych głównie nawożenia mineralnego ma na celu optymalny dla mikroorganizmów stosunki  $C_{org} : N : P$ , wartości wskaźników powinny wynosić **100 : 10-5 : 1**. W wyniku analiz może zaistnieć konieczność wzbogacenia oczyszczanego gruntu o pierwiastki, w tym przypadku należy również dokonać uzupełnienia miogenów takich jak siarka, potas, magnez wapń, w tym przypadku należy cały oczyszczany obszar nawieźć nawozami przy zastosowaniu odpowiednich dawek nawozów mineralnych.

Do najważniejszych czynników abiotycznych, rzutujących na procesy remediacji jest wilgotność jej nie odpowiedni poziom w sposób jednoznaczny wpływa na:

- zdolność adsorpcyjną ośrodka porowego, wpływa na desorpcję oraz parowanie.

Woda jest czynnikiem warunkującym dyfuzję substratu i biogenów do komórek mikroorganizmów, wpływa na przebieg reakcji enzymatycznych oraz umożliwia ruch mikroorganizmom. Wilgotność zatem jest niezwykle ważnym czynnikiem limitującym prawidłowe oczyszczanie gruntu, nadmiar wody sprzyja powstawaniu warunków beztlenowych co powoduje opóźnianie procesów biodegradacji.

W jakim stopniu substancje zanieczyszczające są dostępne dla mikroorganizmów jest uzależnione od właściwości chemicznych i fizycznych tych związków, ich niska



rozpuszczalność w wodzie przy tendencjach do adsorbowania się w stałych frakcjach gleby to czynnika ograniczające negatywnie na procesy bioremediacji. Zastosowanie związków powierzchniowo czynnych będących wytworem drobnoustrojów jak i dostarczonymi produktami syntetycznymi powoduje zwiększenie rozpuszczalności związków hydrofobowych i pozytywnie wpływa na procesy biodegradacji.

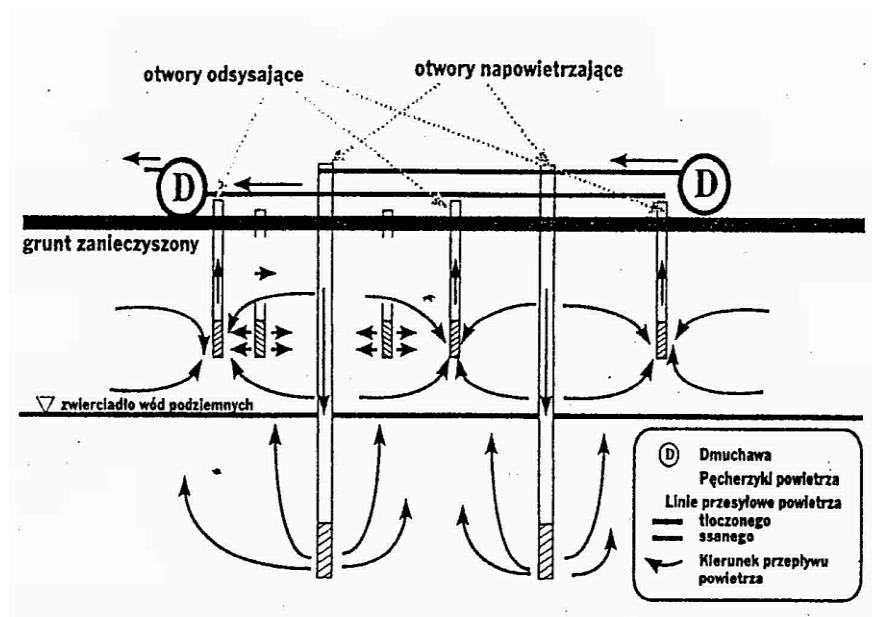
**Tab. 6 Czynniki warunkujące rozkład produktów naftowych w gruncie[3]**

LP	Czynnik środowiskowy	Wymagany poziom czynnika środowiskowego
1	2	3
1.	<b>Skład gruntu</b>	Wysoka zawartość piasków przy niskiej zawartości frakcji ilastych
2.	<b>Stężenie związku zanieczyszczającego</b>	Minimalne – poniżej którego substancja zanieczyszczająca wykorzystywana jest przez mikroorganizmy jako substrat drugorzędny Maksymalne – o stężeniu toksycznym dla mikroorganizmów
3.	<b>Budowa chemiczna substancji zanieczyszczającej</b>	Trudno rozkładalne węglowodory aromatyczne oraz alicykliczne, o niskiej podatności na biodegradację, polichlorowane dibenzenodioksyny i dibenzenofurany, podatne na rozkład mikrobiologiczny alkeny
4.	<b>Przepuszczalność gruntu dla powietrza</b>	>1 - 6 cm/s
5.	<b>Przepuszczalność gruntu dla wody</b>	$K > 10 / 10\text{cm}^2$
6.	<b>Bakterie rozkładające węglowodory</b>	>105 kom./g gleby
7.	<b>pH</b>	6 – 8
8.	<b>wilgotność</b>	względna < 15%, zawartość 60 – 80% połowej pojemności wodnej
9.	<b>temperatura</b>	4 – 45 <sup>0</sup> C
10.	<b>zawartość składników odżywczych</b>	$C_{\text{org}} \text{ N : P ; } 100 : 10 - 5 : 1$
11.	<b>zawartość związków toksycznych</b>	Nie pożądane metale ciężkie i pestycydy
12.	<b>zawartość innych substancji organicznych</b>	Możliwie jak najmniejsza

Procesy bioremediacji monitorowane są w oparciu o cykliczne pobieranie prób oraz poddanie ich analizie fizykochemicznej i mikrobiologicznej. O tym ile prób należy pobrać wynika ze;

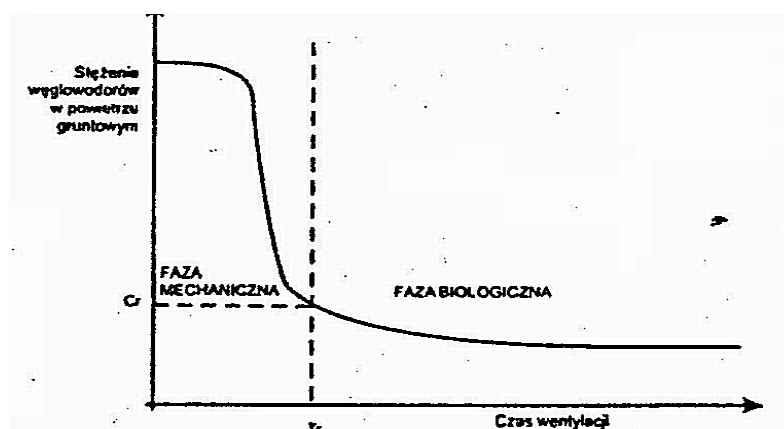
- stężenia i rodzaju zanieczyszczeń,

- podatności substancji zanieczyszczającej na biodegradację,
- homogeniczności oczyszczanej partii gruntu.



Ryc. 11 Schemat technologicznego procesu napowietrzania i odsysania (biowentylacja)

Najogólniej ujmując funkcjonowanie bioreaktora polega na przeciwnieprądowym przepływie skażonej wody i powietrza przez wypełnienie z zawartością im mobilizowanych drobnoustrojów. Biodegradujące mikroorganizmy umieszczamy wewnątrz polimerycznej struktury naturalnej lub sztucznej. Nośnika jest to tzw. immobilizacja czynna. Innym rozwiązaniem jest powierzchnia materiału porowego najczęściej węgla aktywnego lub tworzonych błon biologicznych na powierzchniach stałych elementów wówczas mówimy o immobilizacji biernej.



Ryc. 12 Schematyczny przebieg procesu biowentylacji w zależności od czasu wentylacji

## Dyskusja i wnioski

W opracowaniu zostały przedstawione dwie metody usuwania zanieczyszczeń pochodzenia organicznego substancjami ropopochodnymi środowiska glebowo – wodnego na terenie byłego zakładu impregnacji drewna służącego jako podkłady kolejowe.

Na podstawie wieloletnich wyników i opracowania stanu zagrożenia środowiska glebowego i wód gruntowych przystąpiono do analizy stanu istniejącego i zagrożenia, na tej podstawie zaproponowane zostały dwie metody gwarantujące usunięcie zanieczyszczeń. Dotychczas przeprowadzone badania wykazują wysoką skuteczność zaproponowanego rozwiązania technologicznego, do najważniejszych zalet należy;

Po przeprowadzeniu prób wstępnych na reaktorze badawczym ustala się dokładną procedurę i nastawy linii technologicznej nadzorowanej przez system czuwania i regulacji komputerowej.

Przeprowadzenie próby technologicznej zapewnia uzyskanie właściwych nastaw temperaturowych mających bezpośredni wpływ na ilość zużytej energii, ponadto daje odpowiedź ile i o jakich parametrach jest palnych materiałów organicznych, oraz ile ciepła zostanie wydzielone podczas procesu.

Dojście linii technologicznej do pełnych parametrów następuje w ciągu 20 minut, po tym czasie instalacja osiąga temperaturę do 1000<sup>0</sup>C. Próba technologiczna daje ponadto odpowiedź na istotne pytanie czy proces może być prowadzony w obecności tlenu prowadząc jednocześnie procesy utleniania, czy musi być zachowany reżim w gazach obojętnych lub beztlenowo.

Wydajność technologiczna podczas prowadzenia procesu technologicznego wynosi do 500 kg gruntu oczyszczonego w ciągu 1 godziny. Moc generatorów mikrofalowych od 12 – 36kW, w zależności od stopnia zanieczyszczenia.

Prowadzenie procesów bioremediacyjnych stwarza potencjalne niebezpieczeństwo tworzenia się związków ubocznych, szczególnie podczas prowadzenia reakcji chemicznych przy użyciu mikroorganizmów w warunkach beztlenowych.

Procesy biodegradacji związków organicznych przez mikroorganizmy autochtoniczne doprowadzają do mineralizacji zanieczyszczeń ropopochodnych jednak są to procesy długotrwałe i kosztowne. Co gorsze prowadzenie procesów bioremedjacji nie przeciwdziała rozprzestrzenianiu się zanieczyszczeń. W rozpatrywanym przypadku, gdy mamy do czynienia z migracją „kożucha zanieczyszczeń” po powierzchni wód gruntowych w kierunku Wisły, zastosowanie takiego rozwiązania jest przeciwwskazane.

Mając jako główny cel, zahamowanie migracji zanieczyszczeń i ich utylizację z przywróceniem terenu do stanu spełniającego normy środowiskowe jedynym i zasadnym rozwiązaniem gwarantującym skuteczne usunięcie zanieczyszczeń jest zastosowanie zaproponowanej technologii opartej na wykorzystaniu termiki mikrofalowej oraz reaktora mikrofalowego typu HR.

Przy zastosowaniu metod bioremediacyjnych mamy do czynienia z procesami długotrwałymi i kosztownymi, ponadto zawsze istnieje zagrożenie migracji drobnoustrojów poza bioreaktory i skażenie środowiska fauną bakteryjną. W każdym przypadku pracy z mikroorganizmami istnieje duże prawdopodobieństwo ich migracji poza obszar kontrolowany i zagrożenie mutacji w bliżej nam nie znanym kierunku. Jeżeli kolonie zaczną ginąć bezpowrotnie nie ma

problemu, lecz jeżeli nastąpi mutacja w kierunku szkodliwym dla środowiska glebowo wodnego, to jest to również potencjalne zagrożenie dla ludzi.

#### Literatura:

1. Z. Babiński – Warunki ekofizjograficzne i stopień skażenia środowiska obszaru dawnej Nasycalni drewna P.P.H.U w Solcu Kujawskim; 2009
2. ATON H.T. Unieszkodliwianie odpadów niebezpiecznych; 2009
3. S. Linert - Badania nad materiałami niebezpiecznymi – nie publikowane; 2009
4. Appleton, T.J. , Colder, R.I., Kingman, S.W., Lowndes, I.S., Read, A.G. Appl. Energy 2005 (81) 85
5. Klun, U., Krżan, A. Polymer 2000 (41) 4361
6. Atlas R.M. - Petroleum Microbiology. Encyklopedia of Microbiology. “Academic Press” 3,1992; s. 363 – 369
7. A. Chmiel – Biotechnologia; PWN-Warszawa 1991
8. J.Barczuk – Biodegradacja składników ropopochodnych technologią Cum-Bac. Technologie odolejania gruntów, odpadów ścieków; Ekoinżynieria 1997; s. 51 – 53
9. J.Strugała – Praca zbiorowa – Zanieczyszczenia naftowe w gruncie; Of.Wyd. Politechnika Wrocławska – 2000; s. 208 – 212
10. Wskazówki metodyczne do oceny stopnia zanieczyszczenia gruntów i wód podziemnych produktami ropopochodnymi i innymi substancjami chemicznymi w procesach rekultywacji; PIOŚ 1994