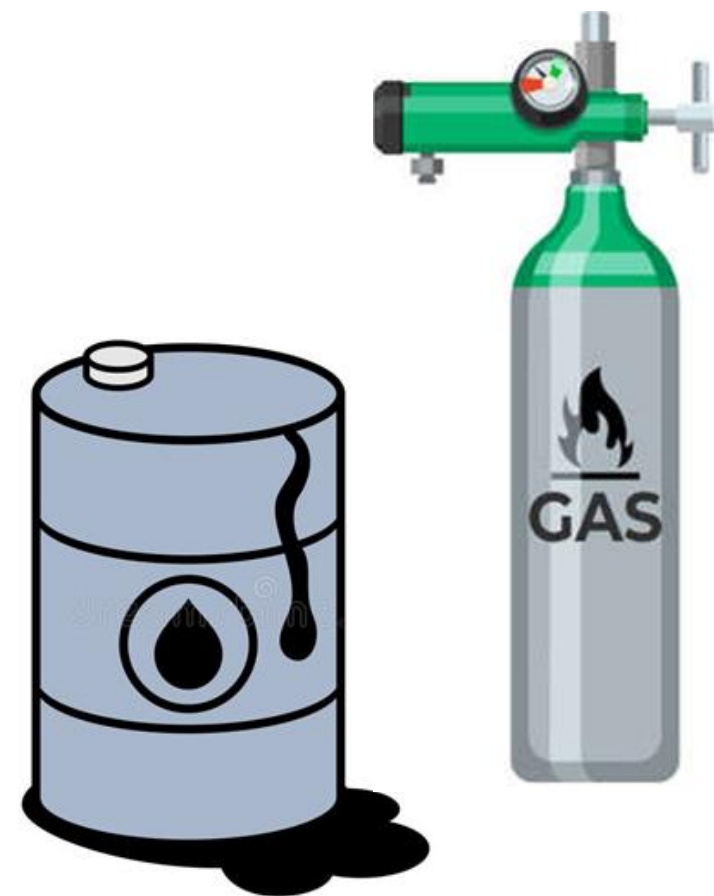


WYKŁAD nr 6

Metody postępowania ze szkodliwymi substancjami organicznymi



Zakres merytoryczny:

- ❑ właściwości fizykochemiczne węglowodorów (metan, propan-butan, acetylen, benzyna, olej napędowy, oleje smarowe, mazut, ksylen, LPG, LNG, CNG) oraz rozprzestrzenianie się ich w powietrzu, wodzie i glebie podczas wycieków/rozlewów
- ❑ właściwości innych szkodliwych substancji organicznych (polichlorowane bifenyle, dioksyny, furany, pestycydy, gazy bojowe np. fosgen, sarin)
- ❑ przykłady postępowania ze szkodliwymi substancjami organicznymi podczas akcji ratowniczych

Naturalne źródła węglowodorów

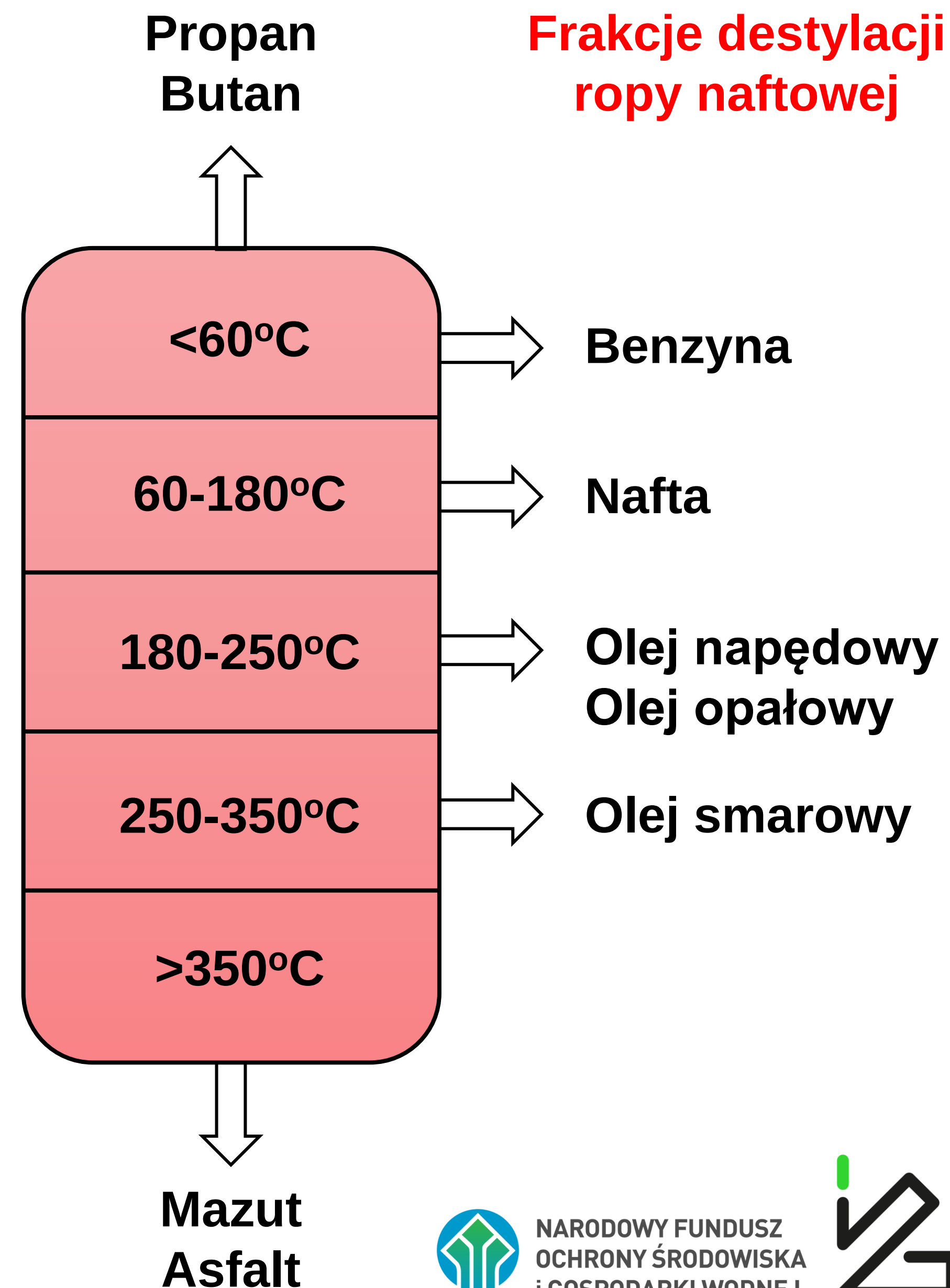
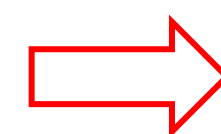
Ropa naftowa – ciekła kopalina, złożona z mieszaniny naturalnych **węglowodorów gazowych, ciekłych i stałych** z niewielkimi domieszkami związków azotu, tlenu, siarki i zanieczyszczeń nieorganicznych. Ma podstawowe znaczenie jako surowiec przemysłu petrochemicznego, jeden z najważniejszych surowców energetycznych.

Gaz ziemny – paliwo kopalne pochodzenia organicznego. Pokłady gazu ziemnego występują samodzielnie lub towarzyszą złożom ropy naftowej lub węgla kamiennego. Głównym składnikiem (>90%) jest **metan**. Oprócz niego mogą występować niewielkie ilości etanu, propanu, butanu i innych związków organicznych.

2

Są to nieodnawialne źródła energii

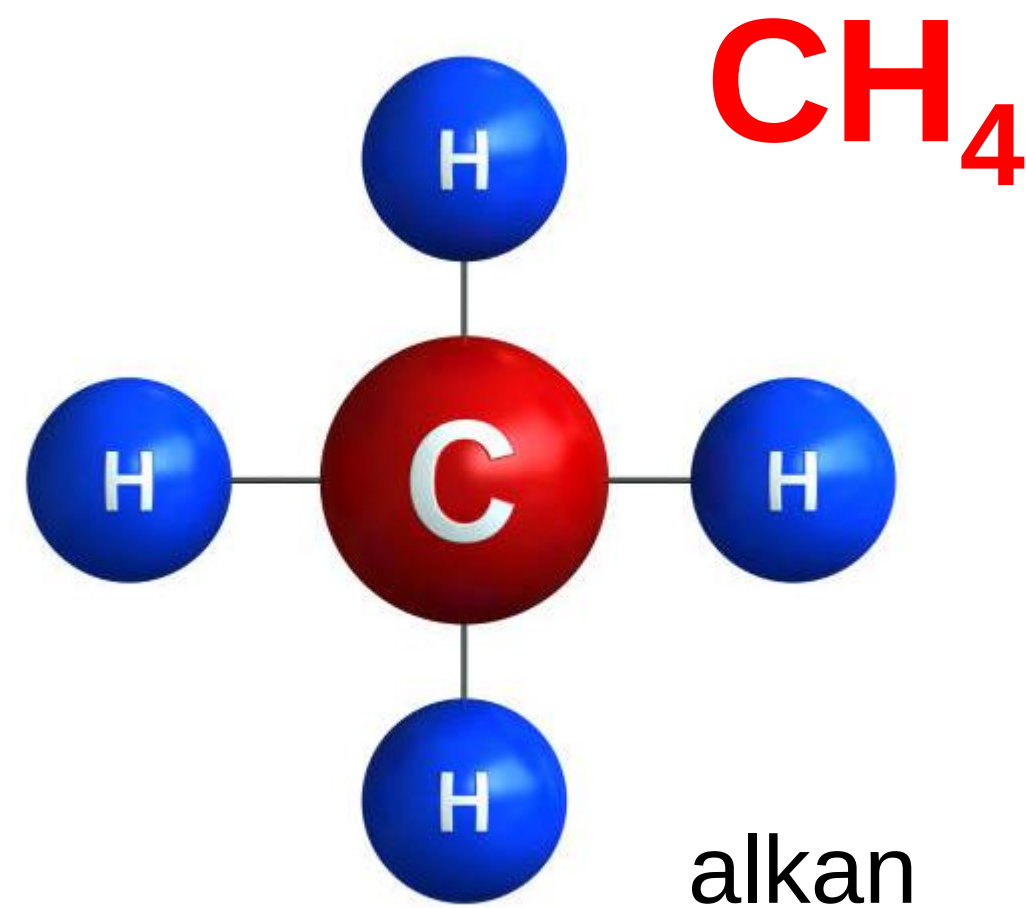
Ropa
naftowa



NARODOWY FUNDUSZ
OCHRONY ŚRODOWISKA
i GOSPODARKI WODNEJ



Metan



Metan jest gazem nietoksycznym, bezbarwnym, bez zapachu. Jest wysoce łatwopalny (z powietrzem i tlenem tworzy mieszaniny wybuchowe) – pali się niebieskim płomieniem. Jest to **główny składnik gazu ziemnego**.



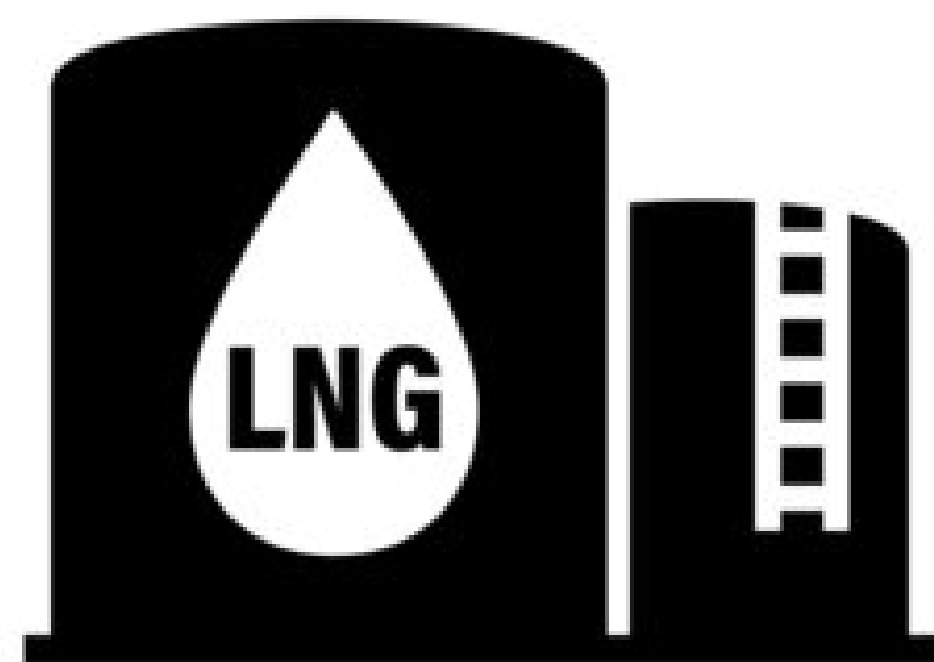
- Masa molowa: **16,043 g/mol**
- Gęstość: **0,657 kg/m³** – gaz, 25°C, 1 atm. (**lżejszy od powietrza**)
0,717 kg/m³ – gaz 0°C. 1 atm. **unosi się ↑**
- Temperatura wrzenia: **-161,5°C**
- Temperatura topnienia: **-182,47°C**
- Punkt krytyczny: **-82,59°C, 4,5992 MPa**
- Dobra rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych:
w etanolu, eterze dietylowym, benzenie, toluenie, metanolu, acetonie
- nierozpuszczalność w wodzie
- Pojemność cieplna: **35,7 J/(K*mol)**
- Temperatura zapłonu: **-188°C**
- Temperatura samozapłonu: **537°C**

Metan jest ogromnym zagrożeniem dla klimatu.

Jego obecność w atmosferze jako zanieczyszczenia wynosi 10-15 lat, znacznie mniej niż w przypadku CO₂, natomiast wpływ na **efekt cieplarniany** jest znacznie większy. Jego potencjał cieplarniany jest 72-krotnie większy niż CO₂ (w skali 20 lat) lub 25-krotnie (w skali 100 lat).

LNG – skroplony gaz ziemny

LNG (ang. *liquefied natural gas*) – gaz ziemny w ciekłym stanie skupienia, tj. w temperaturze poniżej $-162\text{ }^{\circ}\text{C}$ (temperatura wrzenia **metanu**, głównego składnika LNG). Podczas skraplania objętość zmniejsza się 630 razy. Jedna czwarta gazu ziemnego, którym handluje się na skalę światową, jest transportowana jako ciecz. Skroplony gaz ziemny z uwagi na niską temperaturę wymaga zbiornika kriogenicznego. Skraplanie gazu ziemnego wiąże się z bardzo dokładnym jego oczyszczeniem z dwutlenku węgla, azotu, mieszaniny propanu i butanu, wilgoci, helu itp. Jest to **bardzo czyste paliwo** o liczbie oktanowej 130.



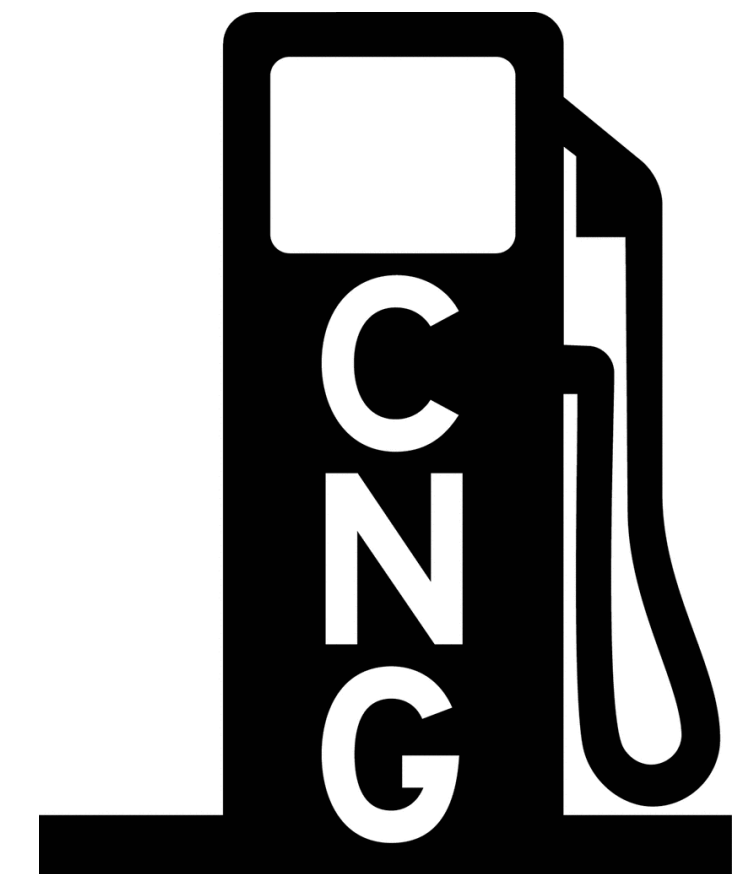
Skroplony gaz ziemny jest wykorzystywany również jako paliwo środków transportu, głównie **ciężkiego transportu drogowego**. Główne zalety tego typu paliwa samochodowego są **ekonomiczne oraz ekologiczne**. Od niedawna LNG jest wykorzystywany jako paliwo do zasilania jednostek pływających.

CNG – sprężony gaz ziemny

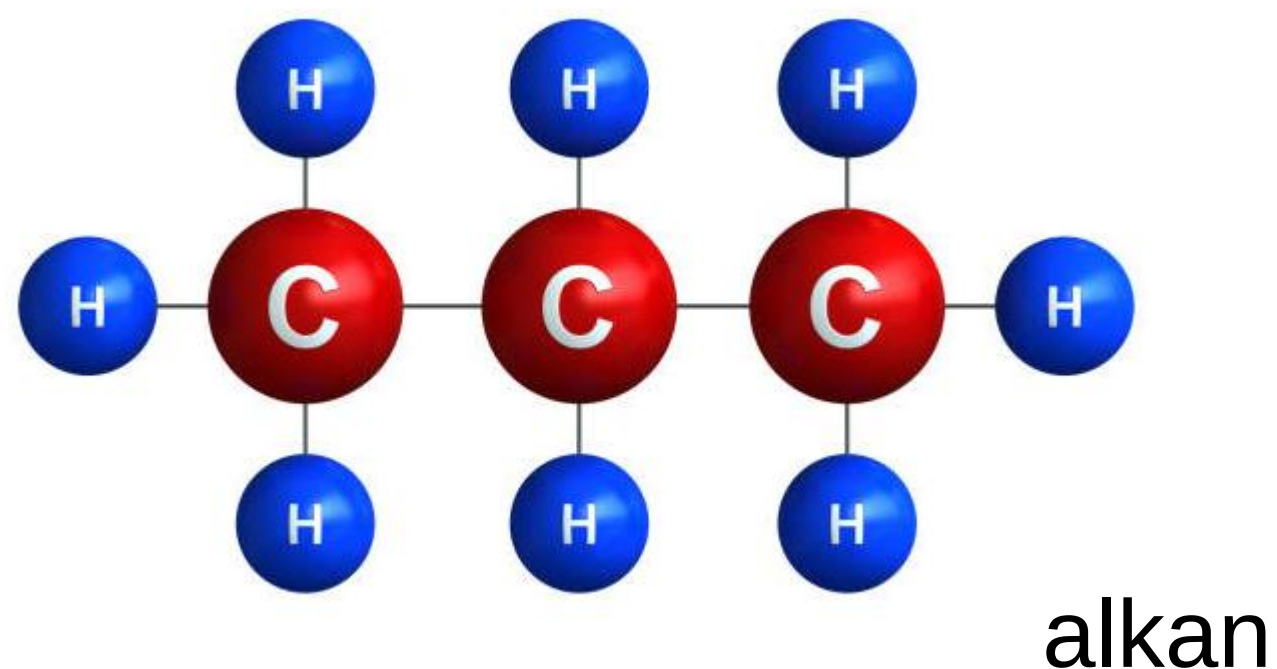
CNG (ang. *compressed natural gas*) – gaz ziemny sprężony do ciśnienia 20–25 MPa, stosowany do napędu pojazdów silnikowych (z zapłonem iskrowym i z samoczynnym). Jego głównym składnikiem jest **metan**. Wartość energetyczna 1 m³ w warunkach normalnych jest w przybliżeniu równa 1 litrowi benzyny. CNG znajduje zastosowanie głównie w samochodach osobowych, ciężarowych, autobusach oraz maszynach rolniczych i budowlanych.

Zalety stosowania CNG jako paliwa:

- niska emisja zanieczyszczeń (mała zawartość procentowa węgla w CNG)
- spalanie przebiega wolniej, silnik pracuje ciszej niż na benzynie czy oleju napędowym
- najwyższa liczba oktanowa (110-120) i wartość opałowa (50,05 MJ/kg) wśród paliw silnikowych
- znaczna oszczędność na paliwie nawet dla silnika z zapłonem samoczynnym
- brak konieczności transportu autocysternami (gaz ziemny z gazociągu miejskiego)
- w razie rozszczelnienia szybko ulega rozproszeniu (nie rozlewa się jak benzyna, nie zalega przy ziemi jak LPG)



Propan



Propan uznawany jest za ekologiczne
paliwo opałowe (gaz płynny)



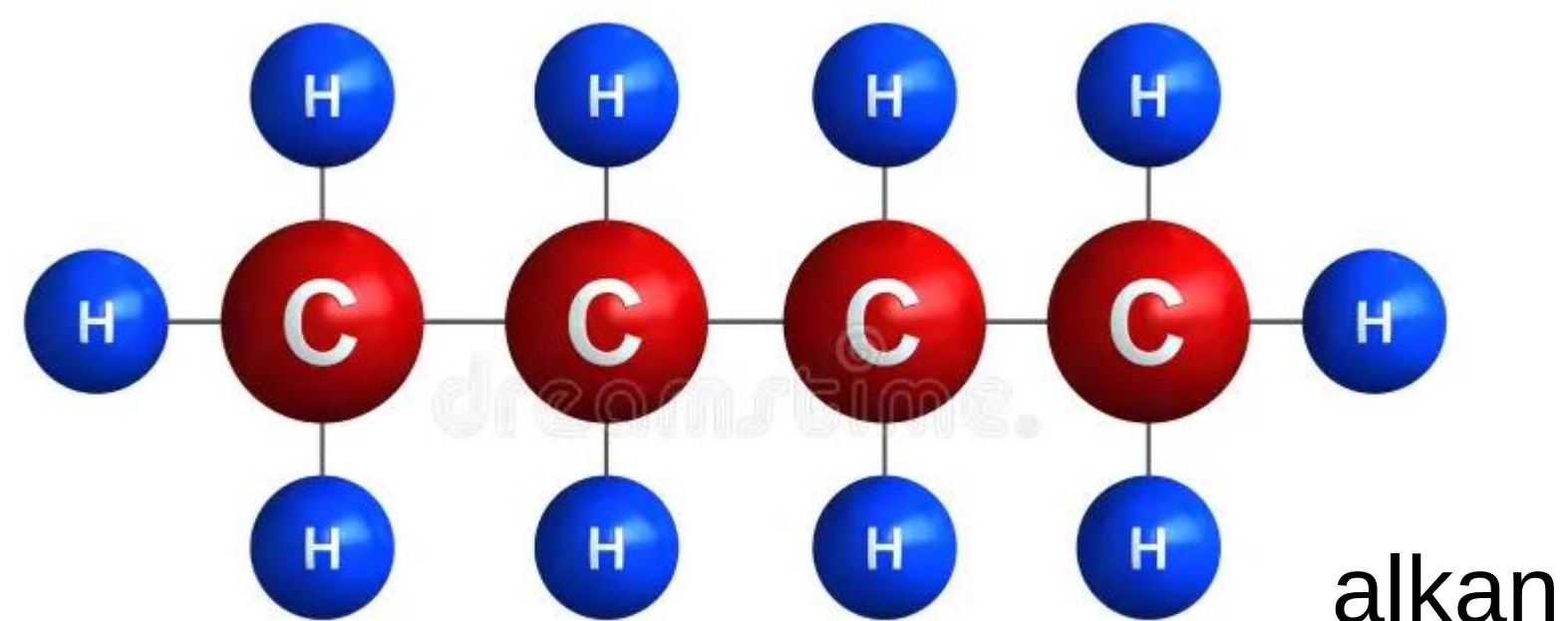
Propan jest bezbarwnym, bezwonnym, nietoksycznym i palnym gazem. Występuje w **ropie naftowej** i w niewielkich ilościach w gazie ziemnym. Spalenie 1 kg gazu powoduje powstanie ok. 1,6 kg wody i 3 kg CO₂.

- Masa molowa: **44,10 g/mol**
- Gęstość: **1,874 kg/m³** – gaz, 15°C, 1 atm. (cięższy od powietrza)
- Temperatura wrzenia: **-42,11°C**
- Temperatura topnienia: **-187,75°C**
- Punkt krytyczny: **96,74°C, 4,25 MPa, 0,226 g/cm³**
- Dobra rozpuszczalność w rozpuszczalnikach org.: w etanolu, eterze dietylowym; słaba - w benzenie
- nierozpuszczalność w wodzie
- Temperatura samozapłonu: **470°C**

GGW: 10% obj.

DGW: 2,2% obj.

Butan



Stosowany jest jako: gaz pędny, składnik gazu samochodowego LPG, gaz do napełniania zapalniczek, czynnik chłodniczy



Butan jest gazem bezbarwnym, prawie bezwonny i nietoksycznym. Występuje w **ropie naftowej**. Spalenie 1 kg gazu powoduje powstanie ok. 1,5 kg wody i 3 kg CO₂.

- Masa molowa: **58,12 g/mol**
- Gęstość: **2,709 kg/m³** – gaz, 0°C, 1 atm. (cięższy od powietrza)
- Temperatura wrzenia: **-0,5°C**
- Temperatura topnienia: **-138,29°C**
- Punkt krytyczny: **152,0°C, 3,80 MPa, 0,228 g/cm³**
- Bardzo dobra rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych: w etanolu, eterze dietylowym, chloroformie
- Słaba rozpuszczalność w wodzie
- Temperatura samozapłonu: **365°C**

GGW: 8,4% obj.

DGW: 1,8% obj.

Szkodliwy dla zdrowia!

7

Po inhalacji dostaje się do krwiobiegu i w ciągu kilku sekund wywołuje odurzenie



NARODOWY FUNDUSZ
OCHRONY ŚRODOWISKA
i GOSPODARKI WODNEJ



LPG – skroplony gaz petrochemiczny

LPG (ang. *liquefied petroleum gas*) – produkt uboczny rafinacji **ropy naftowej** lub otrzymywany ze złóż **gazu ziemnego**.

Używany jest jako gaz, ale przechowywany i transportowany w pojemnikach pod ciśnieniem w postaci ciekłej (zbiorniki narażone na działanie ognia lub wysokiej temperatury mogą eksplodować w wyniku wzrostu ciśnienia wewnątrz).

Najczęściej jest to propan lub **mieszanina propanu i butanu** o różnym składzie, z niewielką zawartością innych alkanów.

Skrajnie łatwopalny gaz! Tworzy mieszaniny wybuchowe z powietrzem.

Zastosowanie:

- paliwo silnikowe – autogaz
- paliwo do zasilania urządzeń grzewczych
- paliwo w systemach kogeneracji i mikrokogeneracji
- paliwo w przemysłowych procesach produkcyjnych
- paliwo stosowane w czasie wykonywania prac dekarских, instalacyjnych, obróbki i cięcia metali
- źródło zasilania domowych kuchenek gazowych, grilli gazowych, kuchenek turystycznych
- gaz nośny do kosmetyków w aerozolu



LPG jest cięższy od powietrza i gromadzi się przy powierzchni ziemi, w zagłębieniach terenu i w dolnych partiach pomieszczeń

Spalanie LPG wytwarza mniej zanieczyszczeń niż olej napędowy, olej opałowy, drewno i węgiel. **Niższa jest emisja zanieczyszczeń niekontrolowanych** (benzenu i ciężkich węglowodorów aromatycznych)

Acetylen



alkin

Acetylen (etyn) jest bezbarwnym i bezwonny gazem (produkt techniczny ma nieprzyjemny zapach podobny do czosnku). Po osiągnięciu określonego ciśnienia ulega wybuchowemu rozkładowi. Najczęściej powoduje wybuch, zanim osiągnie stężenie działające dusząco.



- Masa molowa: **26,04 g/mol**
- Gęstość: **1,1177 kg/m³** – gaz, 0°C, 1 atm. (lżejszy od powietrza)
- Temperatura wrzenia: **-84°C**
- Temperatura topnienia: **-80,8°C**
- Punkt krytyczny: **35,18°C, 6,19 MPa, 0,231 g/cm³**
- Bardzo dobra rozpuszczalność w acetonie, benzenie, chloroformie
- Bardzo słaba rozpuszczalność w wodzie
- Temperatura samozapłonu: **305°C**

GGW: 83% obj.

DGW: 2,4% obj.

Stosowany jest:

- do spawania i cięcia metali
(w palnikach acetylenowo-tlenowych)
- do oświetlania (w lampie acetylenowej)
- do produkcji tworzyw sztucznych

Acetylen zaliczany jest do gazów „duszących fizycznie”.
Wykazuje działanie narkotyczne.

Benzyna

Benzyna jest mieszaniną ciekłych węglowodorów o liczbie atomów węgla od 5 do 12 (alkany 32-55% obj., alkeny 3-9% obj., węglowodory aromatyczne 20-50% obj. w tym 0,5-2,5% obj. benzenu). To jeden z głównych rodzajów paliwa, produkowanego **z ropy naftowej**, stosowanego do napędu samochodów, samolotów i niektórych innych urządzeń posiadających silnik spalinowy.



Stosowana jest jako:

- Gęstość: **0,67-0,80 g/cm³**
 - Temperatura wrzenia: **35-230°C**
 - Temperatura samozapłonu: **305°C**
 - Ciepło spalania: **ok. 42 MJ/kg**
 - Wartość opałowa: **42,6-44 MJ/kg** (w stanie ciekłym)
 - Zawartość ołowiu: **<5 mg/dm³**
 - Zawartość siarki: **<10 mg/kg**
 - Indeks lotności (VLI): **<1150**
- benzyna silnikowa
 - rozpuszczalnik:
 - benzyna ekstrakcyjna – benzyna lekka,
 - benzyna lakowa – benzyna ciężka

GGW: 7% obj.

DGW: 1,3% obj.

Skrajnie łatwopalna ciecz i opary!

Indeks lotności (VLI) – parametr benzyny, informujący o lotności paliwa, określający zawartość lekkich składników (węglowodory o liczbie atomów węgla od 5 do 7).

Olej napędowy

Olej napędowy (pot. *ropa*, *Diesel*) to paliwo, przeznaczone do silników wysokoprężnych z zapłonem samoczynnym. Jest mieszaniną węglowodorów, wydzielonych **z ropy naftowej** podczas destylacji. Skład i wzajemne proporcje węglowodorów zawartych w olejach napędowych są różne w zależności od pochodzenia przerabianej ropy oraz od procesów technologicznych zastosowanych przy ich produkcji. Kluczowym parametrem dla oleju napędowego jest zdolność do szybkiego samozapłonu pod wpływem ciepła wydzielanego podczas sprężania powietrza, której miarą jest liczba cetanowa.

Olej napędowy jest wykorzystywany do zasilania samochodów osobowych, ciężarowych, maszyn rolniczych, wózków widłowych czy urządzeń budowlanych.



GGW: 6% obj.

DGW: 1,3% obj.

- Gęstość: 0,82–0,845 kg/dm³
- Temperatura wrzenia: 180-380°C
- Temperatura zapłonu: >55°C
- Wartość opałowa: 43 MJ/kg
- Liczba cetanowa: 51–85
- Zawartość wody: <200 mg/kg
- Zawartość siarki: <10 mg/kg
- Zaw. zanieczyszczeń: <24 mg/kg

Oleje smarowe

Głównym zadaniem **olejów smarowych** jest zmniejszenie tarcia pomiędzy powierzchniami stykających się i współpracujących ze sobą ruchomych elementów urządzeń mechanicznych. Środki o odpowiedniej lepkości pokrywają trące powierzchnie gładką, śliską warstwą, nie dopuszczając do bezpośredniego ich styku i przyczyniając się do zmniejszania energii, niezbędnej do utrzymania w ruchu obu elementów. Ponadto, chronią one współpracujące powierzchnie przed zużyciem i korozją oraz przed szkodliwym oddziaływaniem otoczenia. Oleje smarowe pod względem tonażowym i pod względem liczby gatunków stanowią największą grupę środków smarowych w motoryzacji, transporcie i przemyśle.

Każdy olej smarowy jest kompozycją składającą się z **oleju bazowego** i **dodatków uszlachetniających** (do kilkunastu %). Ilość, rodzaj i wzajemne proporcje komponentów decydują o klasie wytworzonego oleju. Oleje bazowe, stanowiące podstawowy składnik każdego oleju smarowego, mogą być pochodzenia mineralnego (z przerobu **ropy naftowej**) lub syntetycznego (z syntezy chemicznej).



Mazut

Mazut (ciężki olej opałowy) – oleista ciecz, pozostałość po destylacji ropy naftowej w warunkach atmosferycznych (ciśnienie normalne), w temperaturze od 250 do 350°C, o barwie od ciemnobrunatnej do czarnej. Składa się z węglowodorów wysokocząsteczkowych.

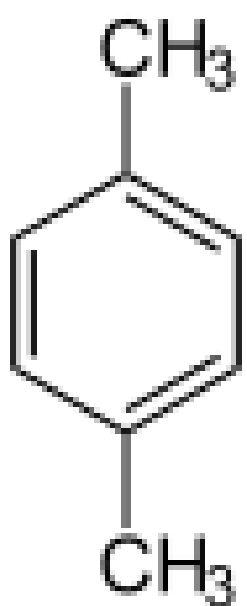
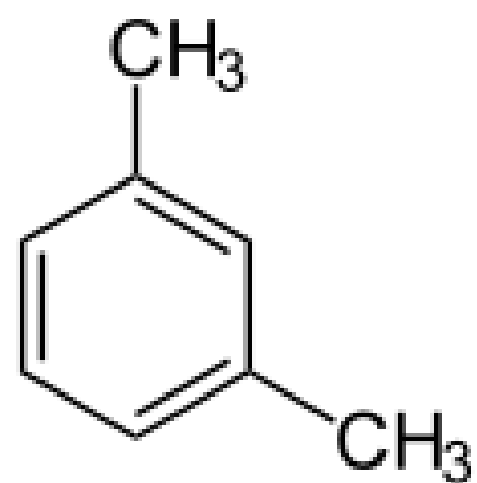
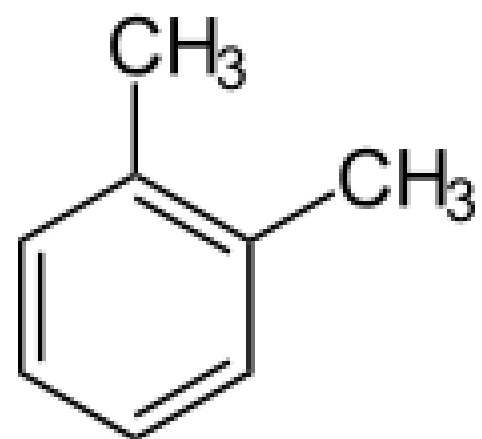
Zastosowanie:

- paliwo do okrętowych wolnoobrotowych silników tłokowych, parowych kotłów okrętowych oraz do rozruchu energetycznych kotłów parowych
- paliwo do pieców przemysłowych (np. przy produkcji gipsu)
- surowiec do destylacji próżniowej, przy wytwarzaniu smarów ciekłych (olejów smarnych) i smarów stałych (np. wazeliny); pozostałością destylacji próżniowej jest asfalt ponaftowy
- surowiec do krakingu, w celu uzyskania olejów napędowych i benzyn.



- Gęstość: **0,89-0,96 g/cm³**
- Wartość opałowa: **41,5-45 MJ/kg**
- Temperatura zapłonu: **62°C**

Ksylene



Ksylene to węglowodory aromatyczne, dimetylowe pochodne benzenu. Stosowane są głównie jako wysokowrzące rozpuszczalniki organiczne. Ksylen występuje w postaci trzech izomerów o wzorze sumarycznym C₈H₁₀, różniących się położeniem dwóch grup –CH₃ w stosunku do siebie. Właściwości wszystkich trzech izomerów są do siebie zbliżone, różnią się nieznacznie reaktywnością oraz temperaturą topnienia (-47,85÷13,3°C) i wrzenia (138,3÷144,4°C). Są mieszalne z chloroformem, etanolem, eterem dietylowym, acetonem i benzenem.

Zastosowania:

- rozcieńczalnik do farb, lakierów, klejów, powłok i mas uszczelniających
- farby w przemyśle motoryzacyjnym
- dodatek do paliw
- środek czyszczący i odtłuszczający
- środki ochrony drewna
- preparaty chemiczne dla rolnictwa

Podczas pożaru powstają tlenki węgla



Inne szkodliwe substancje organiczne

- Polichlorowane bifenyle
- Dioksyny
- Furany
- Pestycydy
- Gazy bojowe (fosgen, sarin)



Współczynnik równoważny toksyczności (TEF)

Za punkt odniesienia przyjęto najbardziej toksyczną dioksynę, tj. **2,3,7,8-TCDD**, która przyjmuje **wartość 1**. Toksyczność innych substancji określa się współczynnikami, mającymi postać ułamków dziesiętnych

Związki dioksynopodobne (DLCs):

- polichlorowane bifenyle (PCBs)
- polichlorowane dibenzo-*p*-dioksyne (PCDDs)
- polichlorowane dibenzofurany (PCDFs)

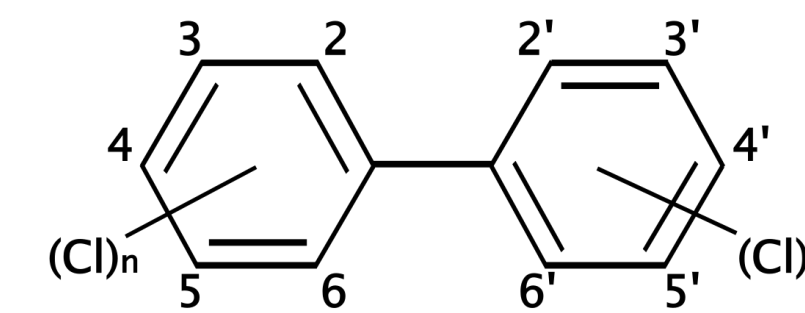
DLCs mogą dostawać się do środowiska wskutek **katastrof ekologicznych**, tj.: awarie fabryk (wycieki różnych substancji), erupcje wulkanów czy pożary. Mogą one powodować emisję bardzo dużej ilości chemikaliów w krótkim czasie. Łatwo się rozprzestrzeniają za pośrednictwem powietrza i wody nawet na bardzo duże odległości, czego następstwem jest **skażenie**, które dotyka rejony oddalone nawet o wiele kilometrów, np. Grenlandię.

PCBs – polichlorowane bifenyly

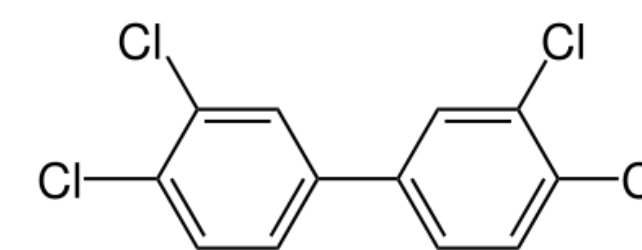
PCBs (ang. *polychlorinated biphenyls*) – pochodne bifenyli. Poznano i opisano 209 różnych struktur. Ich rozpuszczalność w wodzie jest mniej więcej wprost proporcjonalna do liczby atomów chloru w cząsteczce.

W Polsce ich stosowanie jest zabronione. Wcześniej stosowane jako ciecze elektroizolacyjne, np. w transformatorach.

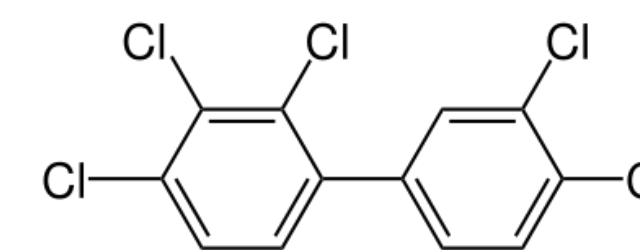
Najwięcej PCBs organizm ludzki pobiera wraz z żywnością (ok. 97%), zdecydowanie mniej z powietrzem i wodą. Najbardziej skażone są surowce i produkty pochodzenia morskiego oraz ryby słodkowodne. W żywności pochodzenia zwierzęcego najwięcej PCBs znajduje się w produktach bogatych w tłuszcze (np. tłuste ryby, wątroby).



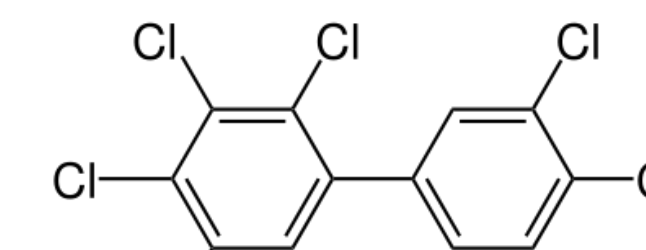
Przykładowe struktury:



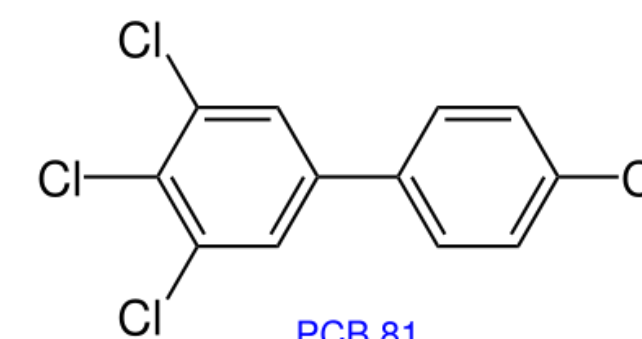
PCB 77



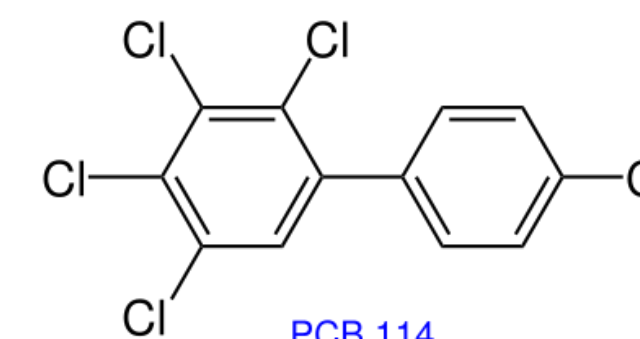
PCB 105



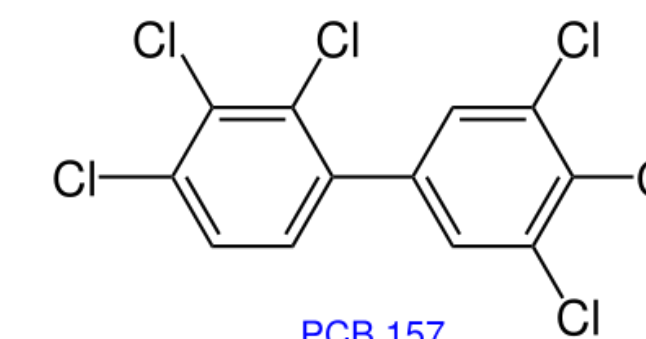
PCB 156



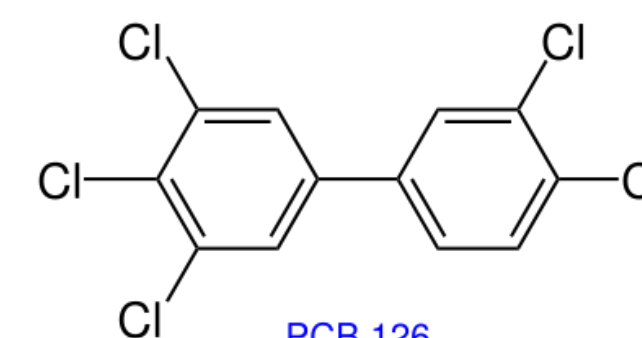
PCB 81



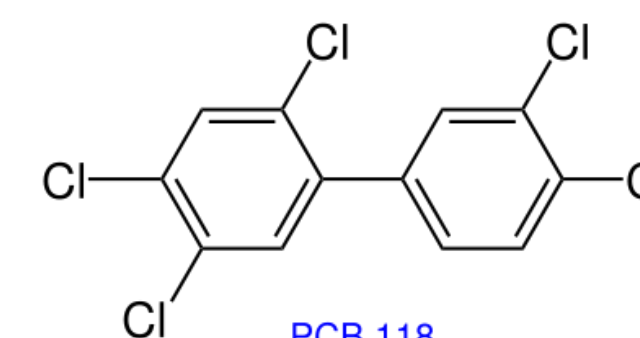
PCB 114



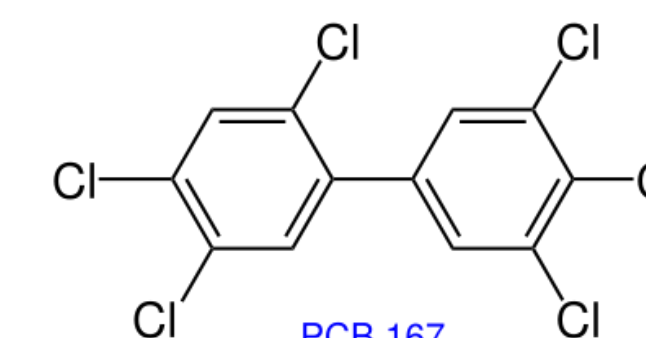
PCB 157



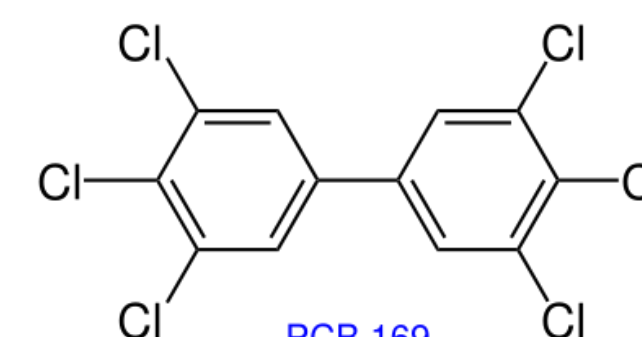
PCB 126



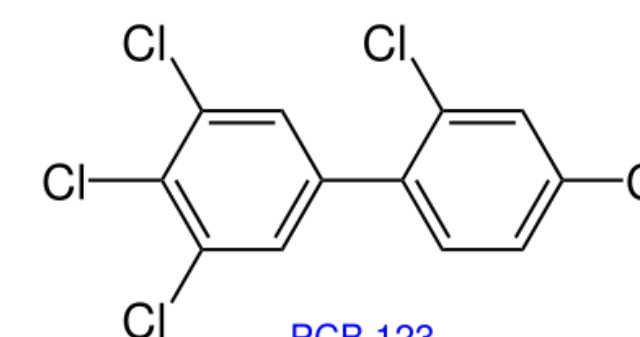
PCB 118



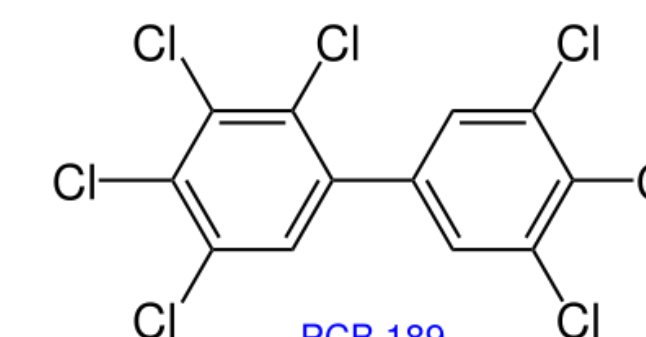
PCB 167



PCB 169



PCB 123



PCB 189



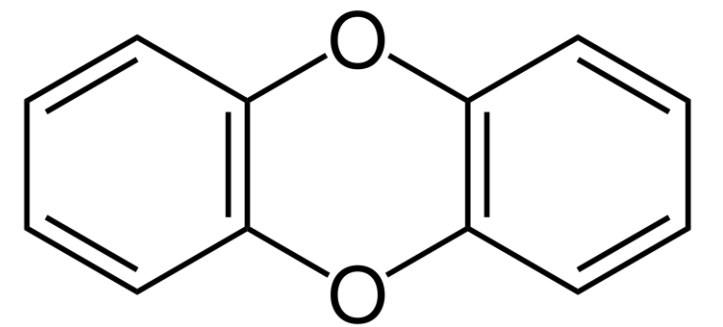
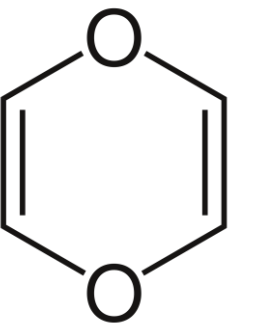
NARODOWY FUNDUSZ
OCHRONY ŚRODOWISKA
i GOSPODARKI WODNEJ

Łukasiewicz

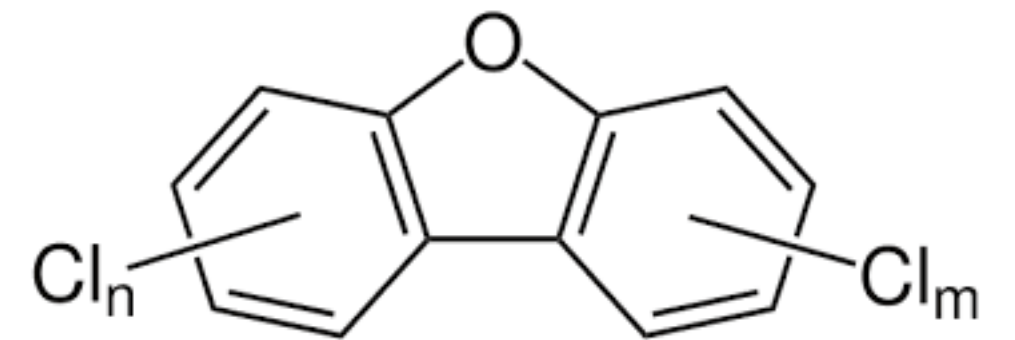
PCDDs – dioksyny

PCDDs (ang. *polychlorinated dibenzodioxins*) – pochodne **dibenzodioksyny**. Ich szkielet tworzy jeden, centralnie położony, pierścień dioksanowy oraz dwa połączone z nim pierścienie benzenowe, w których atomy wodoru podstawione są atomami chloru w różnych konfiguracjach. Poznano i opisano 75 toksycznych kongenerów z grupy PCDDs. Szczególnie niebezpieczne jest 17 z nich, w których cząsteczce znajduje się 4–6 atomów chloru.

Największym środowiskowym źródłem tych związków jest **spalanie odpadów** (przemysłowych, komunalnych i medycznych) – organicznych związków chemicznych, zawierających chlor. Dioksyny powstają również jako produkty uboczne, np. w **produkcji tworzyw sztucznych** oraz niektórych **pestycydów**. Główną gałęzią przemysłu odpowiedzialną za ich emisję jest przemysł celulozowo-papierniczy i przemysł metalowy. W mniejszym stopniu – także przemysł tekstylny i skórzany. Dioksyny mogą również powstawać na drodze samorzutnej syntezy w procesach składowania odpadów (np. w **składowiskach odpadów** czy **kompostowniach**).



dibenzodioksyna

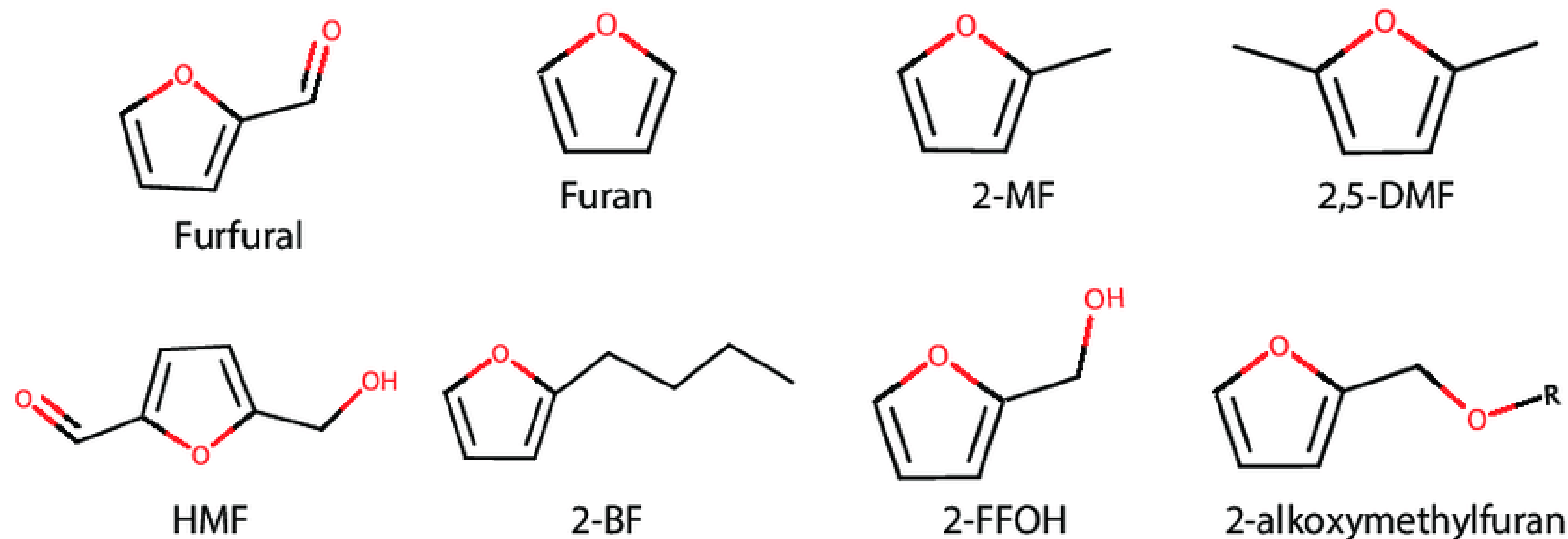


Furany

Furan – cykliczny eter o charakterze aromatycznym. Jest znacznie bardziej reaktywny niż benzen. W środowisku kwasowym polimeryzuje.

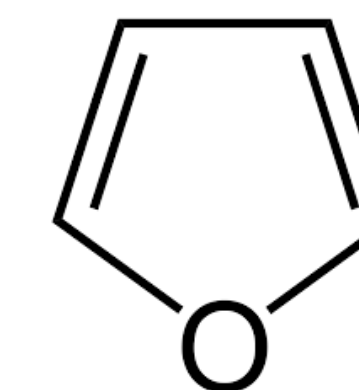
W warunkach normalnych jest przezroczystą, bezbarwną cieczą o intensywnym, słodkawym zapachu chloroformu.

Przykładowe struktury pochodnych furanu:



GGW: 14,3% obj.

DGW: 2,3% obj.



C_4H_4O

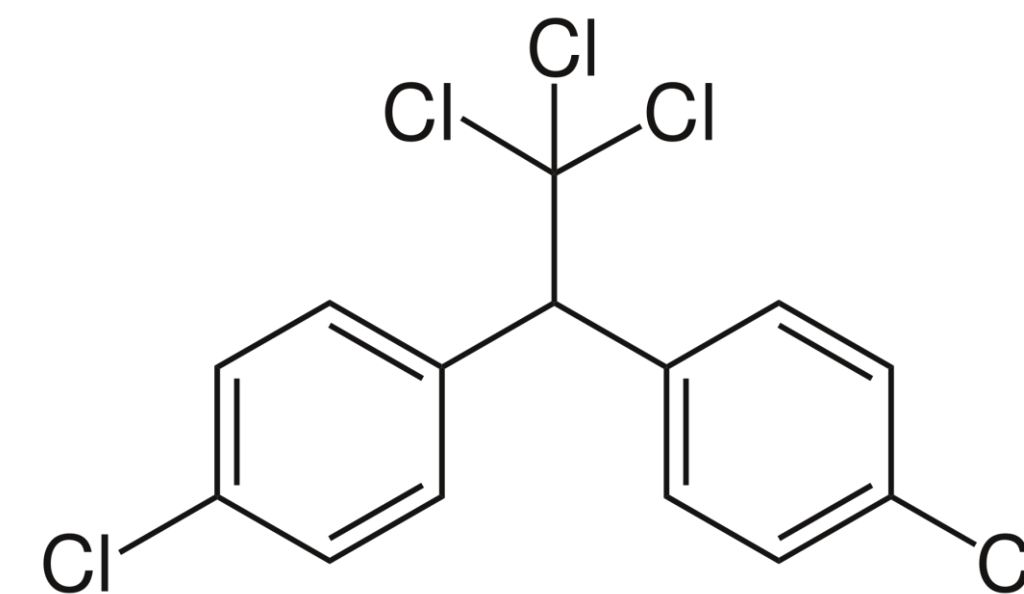
furan

- Masa molowa: **68,07 g/mol**
- Gęstość: **0,9371 g/cm³** – ciecz, 20°C
- Temperatura wrzenia: **31,3-31,5°C**
- Temperatura topnienia: **-86-85,6°C**
- Punkt krytyczny: **214°C, 52,5 MPa**
- Dobra rozpuszczalność w wodzie
- Dobra rozpuszczalność w etanolu i eterze dietylowym
- Temp. zapłonu: **-35°C**
- Temp. samozapłonu: **390°C**

Pestycydy

Pestycydy to syntetyczne lub naturalne substancje używane do **zwalczania organizmów szkodliwych**, lub niepożądanych, stosowane **głównie do ochrony roślin uprawnych**, lasów, zbiorników wodnych, ale także zwierząt, ludzi, produktów żywnościowych, oraz do niszczenia żywych organizmów, uznanych za szkodliwe, w budynkach inwentarskich, mieszkalnych, szpitalnych i magazynach.

Działanie pestycydów nie ogranicza się tylko do organizmów szkodliwych, ale niszczą one także wszystkie organizmy (pożyteczne) bytujące na danym obszarze. W wyniku znoszenia pestycydów przez wiatr lub spłukiwania ich przez ulewne deszcze dochodzi do **skażenia zbiorników wodnych i cieków**. W końcowym efekcie pestycydy trafiają do gleby. Zmiany zachodzące w glebie są długotrwałe. Innym ujemnym skutkiem masowego stosowania pestycydów jest uodpornienie się szkodników na trucizny. Pestycydy stanowią także bezpośrednie zagrożenie dla zdrowia, a niekiedy i życia człowieka.



DDT, Azotox
środek owadobójczy

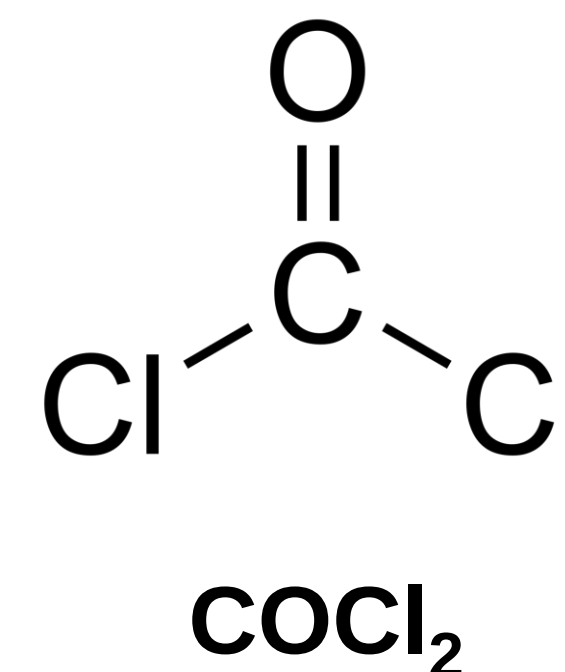


Fosgen

Fosgen – związek organiczny z grupy chlorków kwasowych. Jest to bezbarwny gaz, silnie **trujący i duszący**, o zapachu świeżo skoszonej trawy lub zgniłych owoców. Pewne ilości fosgenu powstają w procesach spalania, w których obecne są związki chloru, np. pożar lasu, spalanie PCW i freonów wypełniających instalacje chłodnicze. Może powstawać w wysokiej temp. i w obecności pary wodnej podczas gaszenia ognia gaśnicami tetrowymi (był to jeden z powodów ich wycofania). Pod wpływem promieniowania UV w obecności tlenu, chloroform powoli przekształca się w fosgen, dlatego przechowuje się go w butelkach z ciemnego szkła.

Fosgen stosowany jest w syntezie związków organicznych, w przemyśle farmaceutycznym, przy produkcji barwników oraz tworzyw sztucznych, np. poliwęglanów, pianki poliuretanowej.

Wykorzystywany był jako **gaz bojowy**. Powoduje wypełnianie płuc płynem, co uniemożliwia przyswajanie tlenu. Wykazuje opóźnione działanie (porażeni, niezdradzający objawów zatrucia, mogą umrzeć w ciągu 48 godzin)



dichlorek karbonylu

- Masa molowa: **98,92 g/mol**
- Gęstość: **4,03 kg/m³** – gaz
(cięższy od powietrza)
1432 kg/m³ – ciecz, 0°C
- Temperatura wrzenia: **8-8,2°C**
- Temperatura topnienia: **-118°C**
- Punkt krytyczny: **182°C, 55,3 MPa**
- Dobrze rozp. w benzenie i toluenie
- Trudno rozp. w wodzie



NARODOWY FUNDUSZ
OCHRONY ŚRODOWISKA
i GOSPODARKI WODNEJ



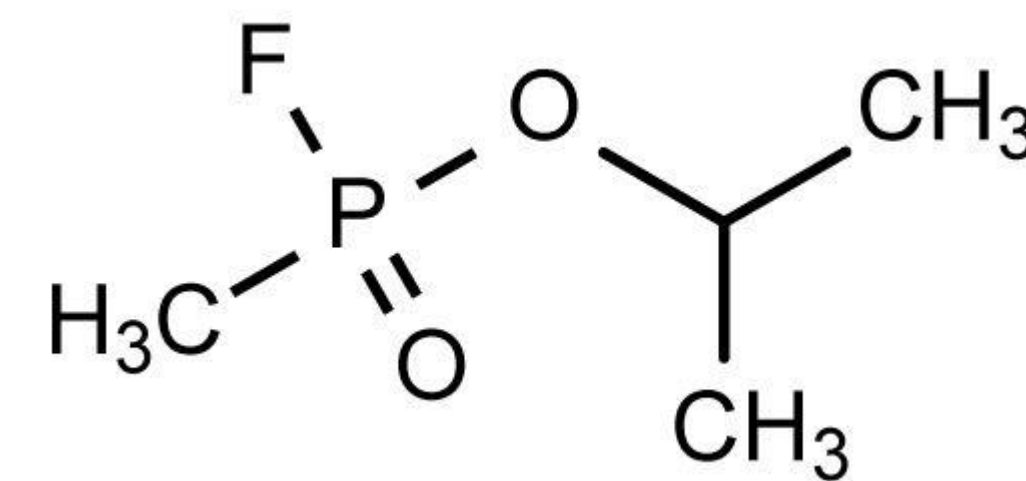
Sarin

Sarin – bezbarwna i bezwonna ciecz, silnie toksyczny związek fosforoorganiczny, stosowany był jako **trujący** środek bojowy, zaliczany do grupy środków paralityczno-drgawkowych. Wnika do organizmu poprzez drogi oddechowe i skórę.

To jeden z najbardziej zabójczych gazów bojowych świata



Sarin przechowywany był w fazie ciekłej. Dopiero wybuch konwencjonalnego materiału podgrzewa substancję do 150°C i zmienia ją z cieczy w gaz. Czas życia ofiar, które wdychały sarin nie przekracza 10 minut - na gaz nie ma antidotum. Ci, którzy jedynie zetknęli się z ofiarami sarinu są w stanie – dzięki natychmiastowej pomocy medycznej – przeżyć, jednak ich układ nerwowy i mózg doznają nieodwracalnych uszkodzeń.



fluorometylofosfonian izopropylu

- Masa molowa: **140,09 g/mol**
- Gęstość: **1,102 g/cm³** – ciecz (20°C)
- Temperatura wrzenia: **147°C**
- Temperatura topnienia: **-56°C**
- Rozpuszczalny w wodzie
- Mieszalny z rozpuszczalnikami organicznymi

Przykładowe zagrożenia chemiczne dla środowiska naturalnego

- rozlewy/wycieki chemikaliów (zagrożenia na drogach/glebach/wodach: paliwa, oleje silnikowe, płyny hamulcowe, wycieki toksycznych substancji ze środków transportu tj. cysterny, statki, łodzie)
- wycieki awaryjne z instalacji przemysłowych i rurociągów transportowych (np. amoniak z instalacji chłodniczych)
- składowiska odpadów (np. mogilniki, hałdy odpadów poprodukcyjnych, nielegalne wysypiska)
- opakowania i pozostałości po środkach ochrony roślin
- substancje bojowe

ZAGROŻENIA CHEMICZNE

PRZYKŁADOWE ZAGROŻENIA CHEMICZNE DLA ŚRODOWISKA NATURALNEGO

- ▶ rozlewy/wycieki chemikaliów (zagrożenia na drogach/glebach/wodach: paliwa, oleje silnikowe, płyny hamulcowe, wycieki toksycznych substancji ze środków transportu, tj. cysterny, statki, łodzie)
- ▶ wycieki awaryjne z instalacji przemysłowych i rurociągów transportowych (np. amoniak z instalacji chłodniczych)
- ▶ składowiska odpadów (np. mogilniki, hałdy odpadów poprodukcyjnych, nielegalne wysypiska)
- ▶ opakowania i pozostałości po środkach ochrony roślin
- ▶ substancje bojowe

PRZYKŁADY ZNAKÓW OSTRZEGAWCZYCH NA OPAKOWANIACH SUBSTANCJI CHEMICZNYCH

 Substancja toksyczna	 Substancja wysoce łatwopalna	 Substancja żrąca	 Substancja zagrażająca biologicznie
 Substancja niebezpieczna dla środowiska	 Substancja szkodliwa	 Substancja radioaktywna	 Substancja wybuchowa

GDY ZAUWAŻYSZ ZAGROŻENIE DLA ŚRODOWISKA NATURALNEGO

- ▶ poinformuj służby ratownicze! – zadzwoń na numer alarmowy 112
- ▶ jeśli zauważysz znaki ostrzegawcze i/lub informacyjne – przekaż, jak one wyglądają
- ▶ nie podchodź do źródła zagrożenia i nie podejmuj samodzielnie jakichkolwiek działań

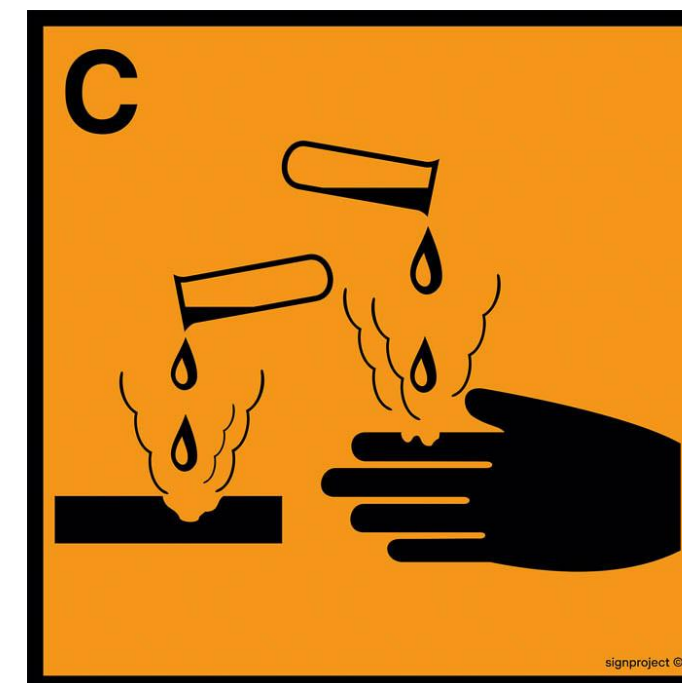
Znaki ostrzegawcze na opakowaniach – przykłady



**Substancja
toksyczna**



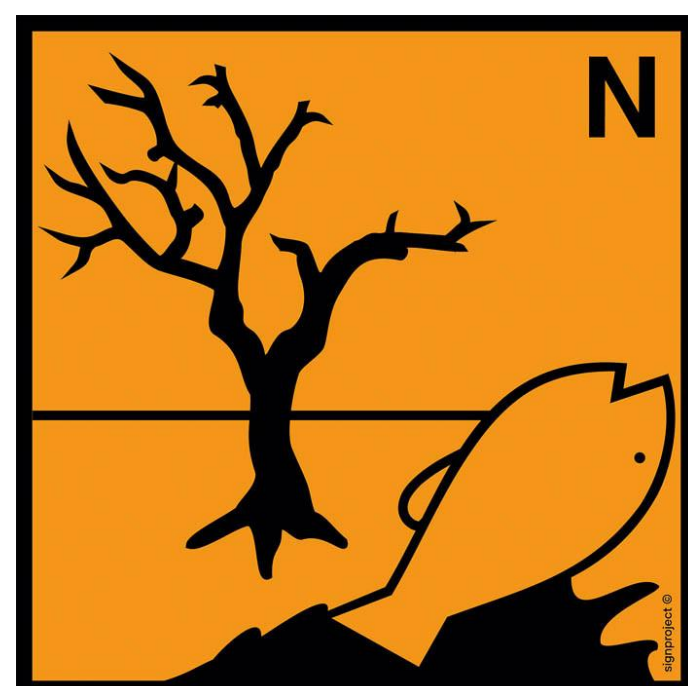
**Substancja
szkodliwa**



**Substancja
żrąca**



**Substancja
wybuchowa**



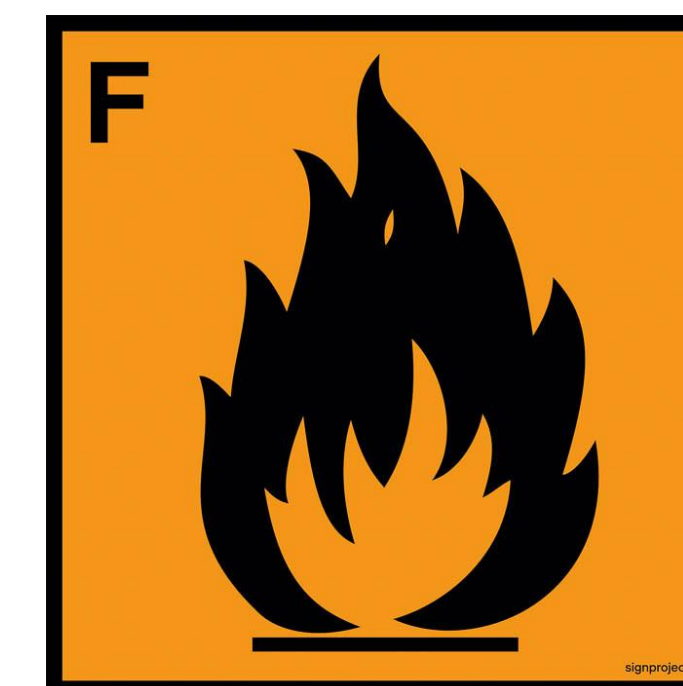
**Substancja
niebezpieczna
dla środowiska**



**Substancja
zagrożająca
biologicznie**

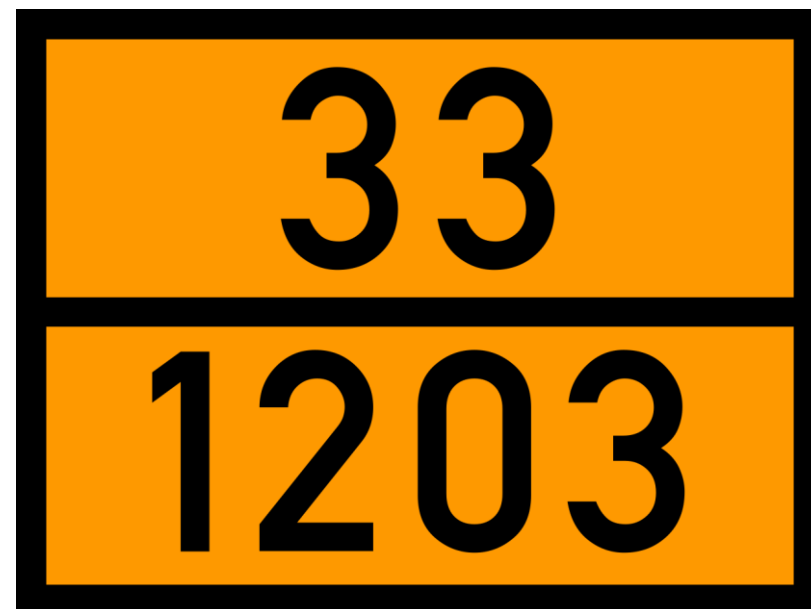


**Substancja
radioaktywna**



**Substancja
wysoce łatwopalna**

Tablice ADR na środkach transportu substancji niebezpiecznych – przykłady



Pomarańczowa odblaskowa tablica informacyjna (30x40 cm), umieszczona na pojazdach przewożących substancje niebezpieczne. zawierająca dwa numery rozpoznawcze substancji:

← **HIN – numer rozpoznawczy niebezpieczeństwa** (dwie lub trzy cyfry)

← **UN – numer rozpoznawczy materiału** (cztery cyfry)

HIN – pierwsza cyfra (właściwość materiału)

- 2 – gaz,
- 3 – materiał ciekły zapalny,
- 4 – materiał stały zapalny,
- 5 – materiał utleniający, podtrzymujący palenie lub nadtlenek organiczny,
- 6 – materiał trujący,
- 8 – materiał żrący,
- 9 – zagrożenie dla środowiska.

HIN – druga i trzecia cyfra (rodzaj niebezpieczeństwa, stopień zagrożenia, dodatkowe cechy)

- | | |
|---|--|
| 0 – brak dodatkowego zagrożenia, | X – podstawiony przed numerem rozpoznawczym niebezpieczeństwa oznacza absolutny zakaz kontaktu tego materiału z wodą, |
| 1 – wybuchowość, | |
| 2 – zdolność wytwarzania gazu, | |
| 3 – łatwozapalność, | |
| 5 – właściwości utleniające, | Powtórzenie cyfry w numerze rozpoznawczym niebezpieczeństwa (pierwsza i druga cyfra są takie same) oznacza nasilenie niebezpieczeństwa głównego. |
| 6 – toksyczność, | |
| 7 – promieniotwórczość, | |
| 8 – działanie żrące, | |
| 9 – niebezpieczeństwo gwałtownej reakcji. | |

Rozprzestrzenianie się szkodliwych substancji organicznych w powietrzu

Ze względu na swoje właściwości metan wywołuje silniejszy efekt anty klimatyczny niż CO₂. Największe emisje w skali globalnej pochodzą z sektora energetycznego (ropa, gaz, węgiel), odpadów oraz rolnictwa. Z sektora energetycznego emisje metanu uwalniają się przede wszystkim w procesach odpowietrzania, spalania oraz wycieków z nieszczelnych instalacji.

Wyciek gazu może doprowadzić do poważnych konsekwencji zwłaszcza zdrowotnych. Nieszczelna instalacja gazowa lub w nieprawidłowy sposób działające urządzenia gazowe mogą doprowadzić do wybuchu gazu. **Gaz, który się ulatnia w połączeniu z powietrzem, tworzy mieszaninę wybuchową.** W pomieszczeniach, w których znajduje się piec gazowy, powinna być zapewniona odpowiednia wentylacja oraz stały dopływ powietrza z zewnątrz. Jeśli nie będzie odpowiedniej ilości tlenu może dojść do wydzielania się tlenku węgla, czyli czadu. Ulatniający się gaz nie zawsze można wyczuć.

Skuteczność działań ratowniczych w środowisku wodnym

Produkty naftowe, które przedostają się do środowiska wodnego, ulegają przeobrażeniom fizycznym i chemicznym. Ich przebieg jest uzależniony od wielu czynników zewnętrznych, tj. warunki atmosferyczne, temperatura wody, burzliwość jej przepływu i turbulencje, obecność ciał stałych w wodzie.

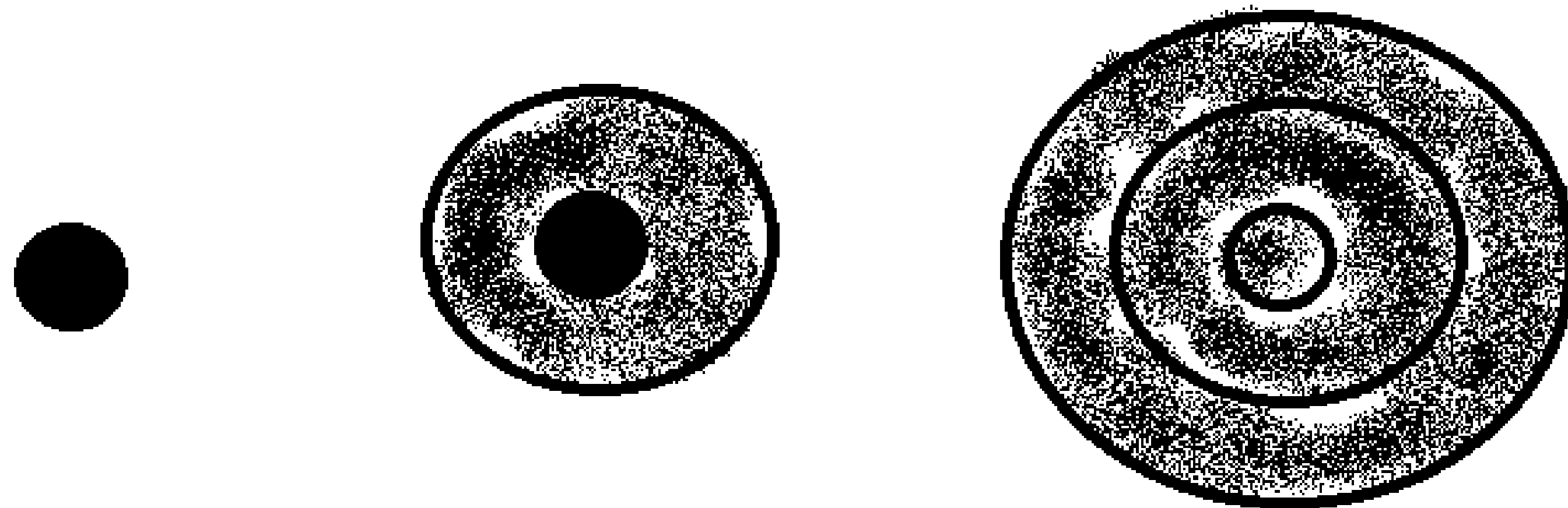
Zjawiska wpływające na skuteczność działań ratowniczych:

- rozprzestrzenianie się
- odparowanie
- porywanie i przetłaczanie
- emulgacja
- biodegradacja



Rozprzestrzenianie się szkodliwych substancji organicznych na powierzchni wody

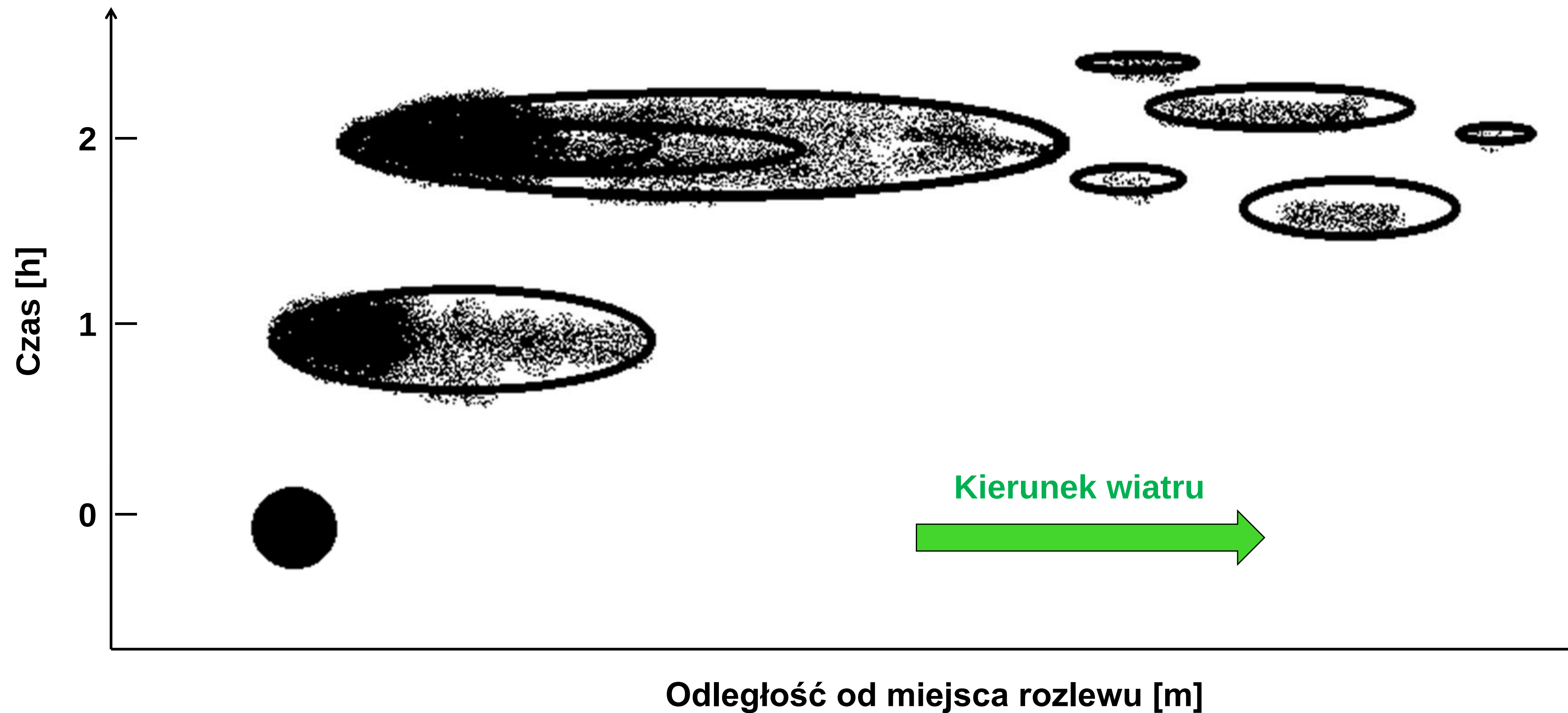
Grawitacyjny rozpływ oleju po dużej powierzchni wodnej bez działania wiatru



Produkt naftowy rozprzestrzenia się w wodzie z prędkością zależną od swojej **lepkości** oraz **warunków zewnętrznych**, tj. prędkość wiatru, prędkość nurtu, wielkość akwenu, występowanie falowania i turbulencji.

Rozprzestrzenianie się szkodliwych substancji organicznych na powierzchni wody

Fazy rozprzestrzeniania się plamy olejowej przy wietrze

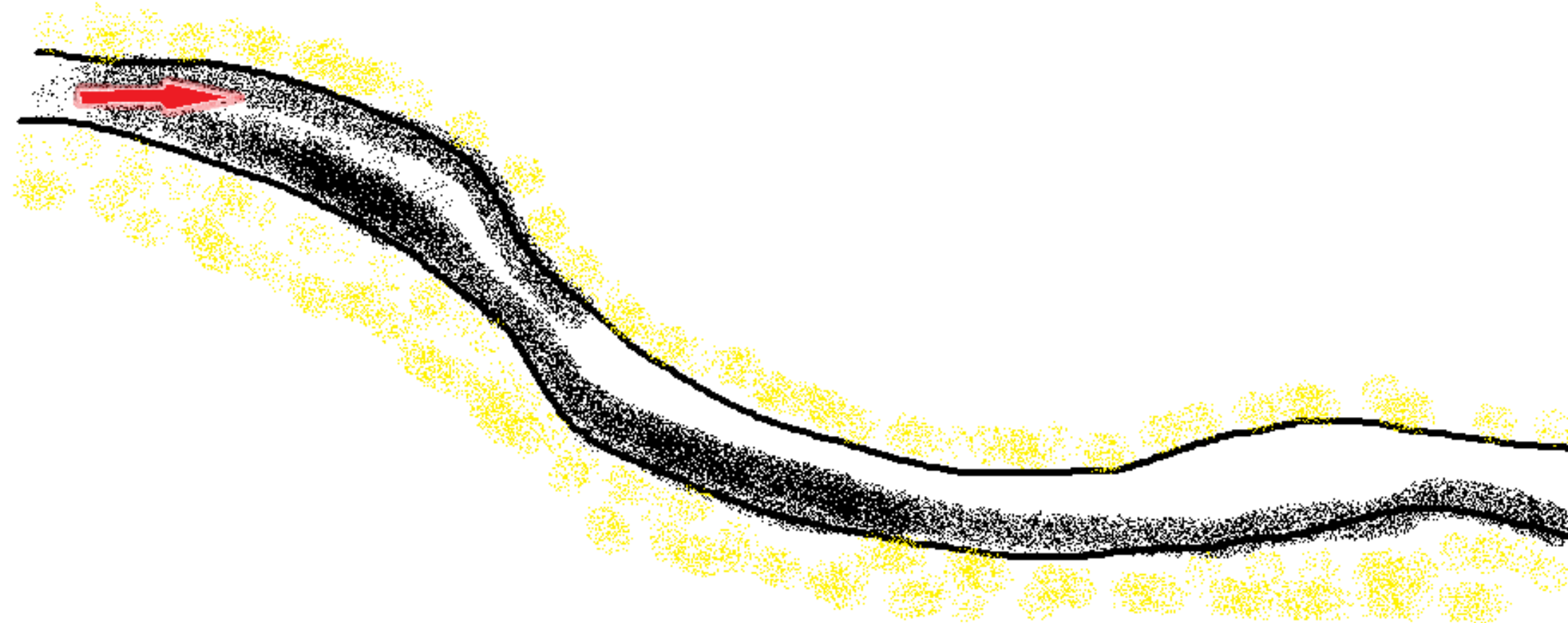


2 tony oleju o średniej lepkości na spokojnej powierzchni dużego zbiornika wodnego rozprzestrzeniają się z prędkością **100-300 m/h**, tworząc po kilku godzinach plamę o powierzchni kilku do kilkunastu km². Jednocześnie zmienia się grubość warstwy plamy.

● najgrubsza warstwa oleju

Rozprzestrzenianie się szkodliwych substancji organicznych na powierzchni wody

Rozprzestrzenianie się plamy olejowej w nurcie wąskiej rzeki



Gdy **rzeka jest wąska (szer. 20-30 m)** produkt płynie przez pewien czas całą szerokością koryta. Przy silnym nurcie powierzchniowym następuje odrzucanie produktu w kierunku brzegu na zakolach rzeki. Prędkość czoła rozlewu jest równa **80% prędkości nurtu** powierzchniowego.

Rozprzestrzenianie się plamy olejowej w nurcie szerokiej rzeki



Gdy **rzeka jest szeroka** znacznie silniejsze jest oddziaływanie wiatru, falowania, lokalnych pływów i grobli. Produkt ma możliwość rozprzestrzeniania się pod wpływem sił grawitacji. Zanieczyszczenie całej rzeki jest rzadkie. Po kilku godzinach produkt płynie już tylko wzdłuż jednego lub obu brzegów. Prędkość przemieszczania się czoła rozlewu nie przekracza **60% wartości prędkości nurtu**. W przypadku szerokich rzek o nurcie płynącym z prędk. **0,1-0,2 m/s** wiatr może przemieszczać plamę w kierunku przeciwnym do kierunku przepływu rzeki.

Odparowanie

Lotne składniki produktów naftowych zaczynają odparowywać natychmiast po przedostaniu się do środowiska wodnego. Tempo odparowania zależy m.in. od:

- początkowego składu produktu naftowego
- powierzchni rozlewiska
- temperatury wody
- temperatury otoczenia

Biorąc pod uwagę krajowe warunki klimatyczne, średnio odparowuje **20-40%** produktu rozlanego

Po odparowaniu frakcji lekkich następuje zjawisko **zwiększenia lepkości** pozostałości

Może dojść do zmiany ciężaru właściwego i tonięcia produktu naftowego

Niskie temperatury opóźniają odparowanie, natomiast nurt rzeczny przyspiesza je

Porywanie i przetłaczanie

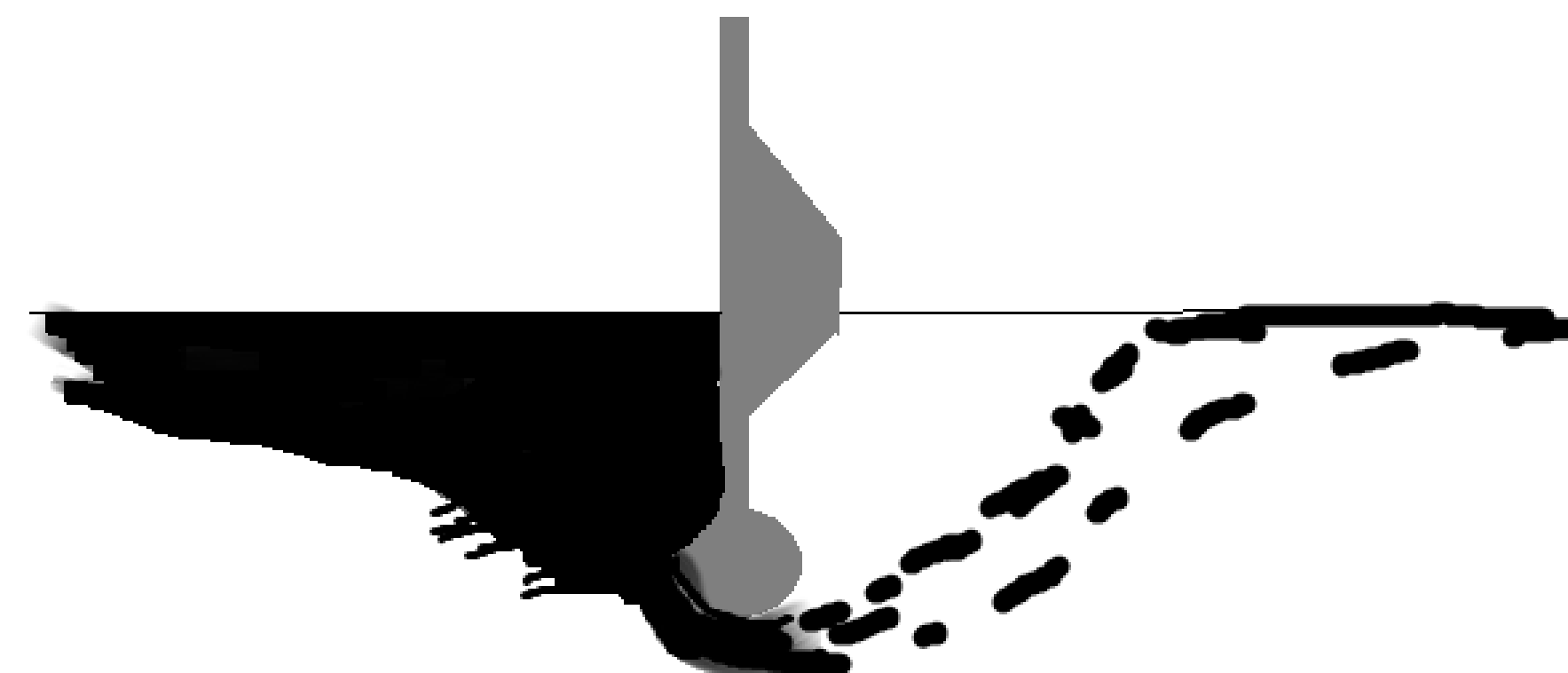
Porywanie – zjawisko przedostawania się cząstek produktu naftowego, przemieszczającego się w warstwie powierzchniowej wody pod przeszkodą stałą. Rozpoczyna się gdy prędkość nurtu w stosunku do przeszkody stałej wynosi $>0,5$ m/s. W Polsce zjawisko to występuje często (prędkość nurtu 0,5-2,5 m/s).

Przetłaczanie – zjawisko przenoszenia cząstek produktu naftowego, przemieszczającego się w warstwie powierzchniowej wody pod przeszkodą stałą, gdy warstwa produktu jest większa od zanurzenia przeszkody. Występuje gdy prędkość nurtu wynosi $<0,5$ m/s.

$V > 0,5$ m/s



$V < 0,5$ m/s



Emulgacja i biodegradacja

Emulgacja

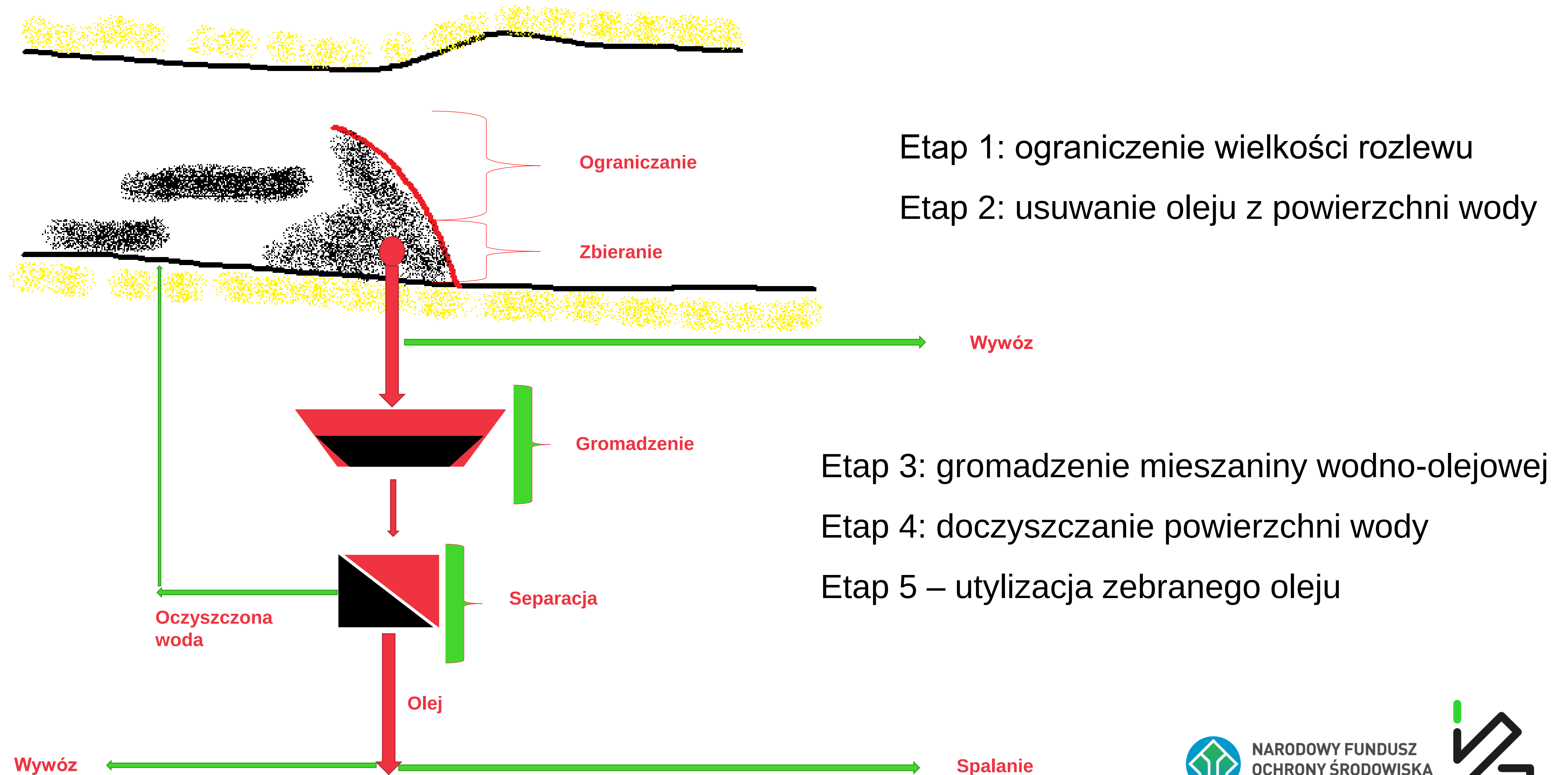
Produkt naftowy, który przedostał się do środowiska wodnego, ulega zmieszaniu z wodą, tworząc w większości przypadków emulsję wodno-olejową. Powstała emulsja jest dwuskładnikową, stabilną mieszaniną, zawierającą **10-80% wody** (w Polsce ok. 30%), co w praktyce oznacza, że ilość mieszaniny produktu naftowego i wody do wybrania jest większa o ok. 30% od ilości produktu, jaki przedostał się do środowiska.

Szybkość biologicznego rozkładu oleju wynosi 15g/m³ na rok w temp. 25°C

Biodegradacja

Olej w środowisku wodnym ulega biologicznemu rozkładowi przez mikroorganizmy, którego szybkość i stopień uzależniony jest od budowy chemicznej, dostępności pożywek w postaci fosforu, tlenu, azotu i temperatury.

Przykład postępowania podczas likwidacji rozlewów produktów naftowych



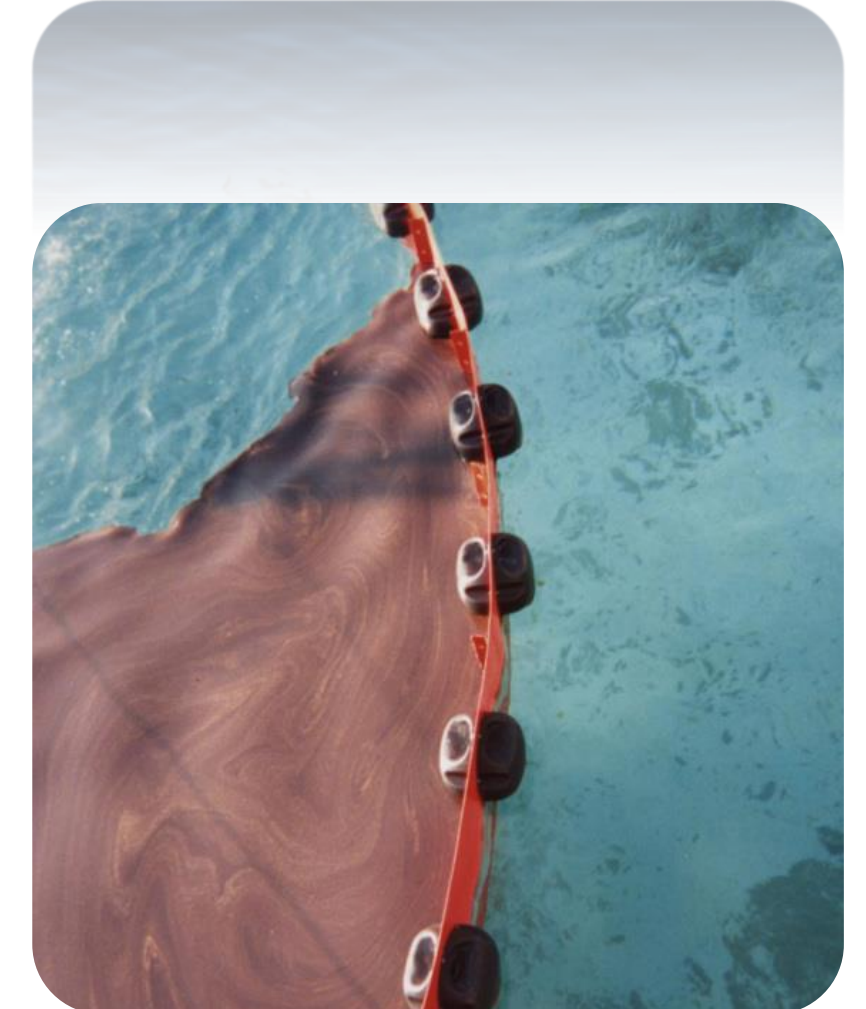
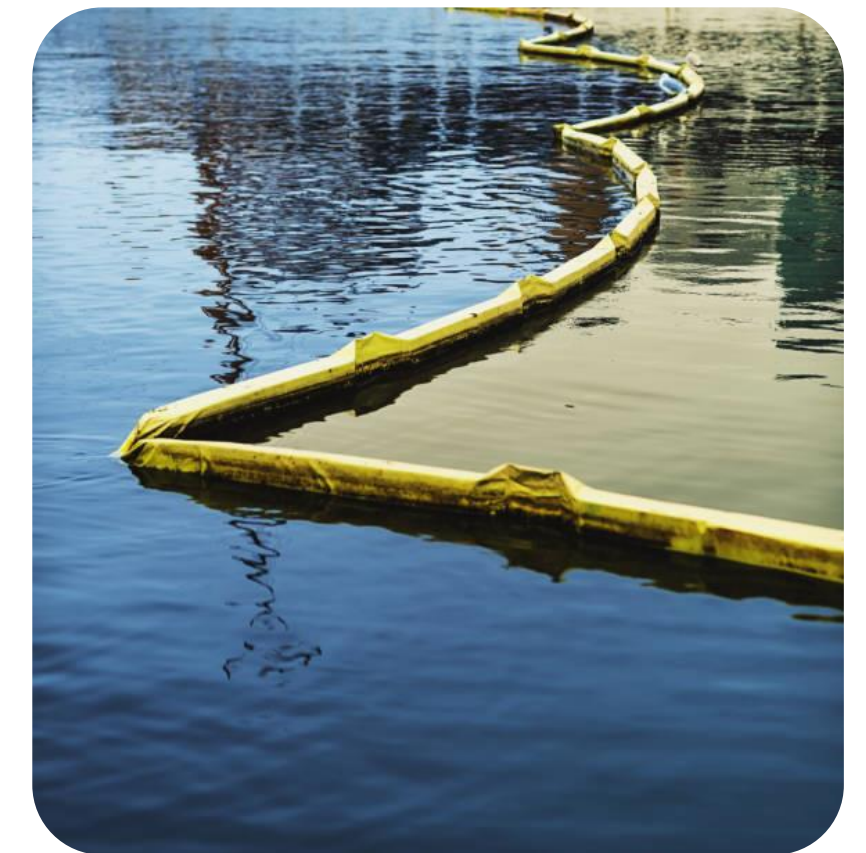
Przykład postępowania podczas likwidacji rozlewów produktów naftowych

Zapory przeciwolejowe:

- **elastyczne** – z tworzyw sztucznych, łatwo zmieniają kształt
- **sztywne pomostowe** – konstrukcje przeznaczone na rzeki szybkopłynące
- **sorpcyjne** – do końcowego doczyszczania wód powierzchniowych z pozostałościowego filmu olejowego; mogą mieć wsad syntetyczny lub naturalny
- **zastawki** – do zatrzymywania oleju i przepuszczania wody (w rowach melioracyjnych, strumykach i małych rzekach o szer. ok. 3 m);

Zbieracze olejów:

- **przelewowo-pompowe** – do usuwania olejów o małych lepkościach
- **sorpcyjne** – przeznaczone do olejów o średniej lepkości
- **adhezyjne** – wykorzystują zjawisko przylegania oleju do powierzchni gładkiego ciała stałego (metal, tworzywa sztuczne)



Skuteczność działań ratowniczych w środowisku glebowym

Produkt naftowy rozlany na powierzchni gruntu częściowo odparowuje, a częściowo wnika w niego. Szybkość i głębokość penetracji zależy od ilości i lepkości produktu naftowego oraz rodzaju gruntu. Odparowanie lotnych substancji ułatwia oczyszczanie, ale niesie też zagrożenie wybuchem.

Czas trwania zagrożenia wybuchem jest krótszy, gdy podłoże jest trudno przepuszczalne, w związku z czym powierzchnia rozlewu jest duża i odparowanie lekkich frakcji szybsze.

Początkowa prędkość wnikania produktu naftowego w głąb podłoża jest dość znaczna i tym większa, im mniejsza jest jego lepkość i większa porowatość gruntu.

Jeżeli do otoczenia dostało się 10-50 t produktu naftowego, głębokość przenikania dochodzi do 10-15 m, co jest równoznaczne ze skażeniem wód gruntowych.

Jeżeli produkt ten napotka wody gruntowe lub np. glinę, migruje wówczas w kierunku poziomym, aż do związania z gruntem lub wypłynięcia na wody powierzchniowe.

Przykładowa prędkość przenikania nafty (o małej gęstości):

1. Dla piasku gruboziarnistego – ok. 5m/h
2. Dla piasku drobnoziarnistego – ok. 1 cm na 8 m-cy

Przykład postępowania podczas likwidacji skażenia gruntu

Likwidacja skażenia gruntu i wód podziemnych polega na szybkim sporządzeniu **mapy skażenia gruntu**, **ograniczeniu rozprzestrzeniania** się produktu naftowego oraz **rekultywacji**.

Rekultywacja:

- **wstępna** – odzyskiwanie wolnego produktu naftowego
(rowy, otwory studzienne/ użycie czerpaków, pompowanie produktu)
- **właściwa** – usuwanie z gruntu i wód podziemnych węglowodorów rozpuszczalnych, zaadsorbowanych oraz par węglowodorów występujących w sferze aeracji (najczęściej stosowana **metoda rolnicza**, polegająca na rozłożeniu wykopanego gruntu cienką warstwą nie przekraczającą 0,5 m na powierzchni, a następnie okresowym przeorywaniu lub głębokim bronowaniu oraz dodawaniu odżywek i zraszaniu; wzmożony rozwój mikroorganizmów powoduje biodegradację)
- **końcowa** – doczyszczanie miejsca skażenia do określonego poziomu czystości, wynikającego z oceny powodowanego zagrożenia oraz normy dla wód pitnych



Szkolenie zostało dofinansowane ze środków NFOŚiGW
w ramach programu priorytetowego nr 7.2.1
„Edukacja ekologiczna Część 1. Edukacja ekologiczna na lata 2021-2025”



Niniejszy materiał został opublikowany dzięki dofinansowaniu
Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej.

Za jego treść odpowiada wyłącznie
Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Technologii Eksploatacji