

**Materiały informacyjne do udostępnienia w serwisie internetowym CIOP-PIB
nt. przeciwdziałania poważnym awariom przemysłowym**

Agnieszka Gajek, Maciej Celiński, Monika Borucka, Kamila Mizera

Do najczęstszych przyczyn występowania zanieczyszczeń środowiska naturalnego należą emisje substancji ropopochodnych (m.in. benzyny, olejów opałowych i napędowych oraz innych pochodnych ropy naftowej). Możliwymi drogami uwolnienia są m.in.: nieszczelności lub awarie rurociągów, które powodują przedostanie się substancji do gruntu oraz awarie transportowe – substancje przedostają się do wód powierzchniowych lub w przypadku transportu drogowego na powierzchnie dróg i autostrad. Substancje ropopochodne bardzo szybko rozprzestrzeniają się na powierzchni wody tworząc warstewkę filmu i tym samym znacznie ograniczają dostęp tlenu powodując niszczenie życia biologicznego oraz hamowanie procesu biodegradacji. Z kolei ropa naftowa rozlana na powierzchni gleby po pewnym czasie ulega sorpcji na jej cząsteczkach. Deszcze mogą wymywać składniki olejowe rozpuszczalne w wodzie i przenosić je w głębsze warstwy gruntu oraz do wód podziemnych. Dodatkowo substancje ropopochodne przedostając się w głąb gleby powodują zaklejenie przestrzeni, którymi transportowana jest woda i powietrze, co pociąga za sobą zmiany w składzie biologicznym gleb. Uwolnione do środowiska produkty są więc źródłem zanieczyszczeń gleby, wód powierzchniowych i gruntowych, jak również stanowią zagrożenie dla zdrowia a nawet życia ludności.

Rozlewy substancji ropopochodnych likwiduje się poprzez zebranie metodami mechanicznymi, w których stosowane są substancje pochłaniające kontaminanty tj. sorbenty sypkie. Sorbentami są zazwyczaj ciała stałe, o rozwiniętej powierzchni, pochłaniające niebezpieczne ciecze poprzez mechanizm adsorpcji i/lub absorpcji. Sorbenty stosowane do usuwania oleju obejmują szeroką gamę związków organicznych, nieorganicznych i produktów syntetycznych. Ich skład i konfiguracja są zależne od zastosowanego materiału oraz ich dokładnego przeznaczenia [1,2].

Wykorzystany sorbent z pochłoniętą substancją niebezpieczną sam staje się zanieczyszczeniem, które niewłaściwie składowane i utylizowane może stanowić zagrożenie dla środowiska naturalnego oraz zdrowia i życia ludzi. Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 29 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów [3] zużyte sorbenty są odpadami niebezpiecznymi. W związku z tym, po wykorzystaniu, niedopuszczalne jest wyrzucenie go do typowego pojemnika na odpady, lub pozostawienie w środowisku.

Jedną z metod stosowanych do unieszkodliwiania sorbentów, które były stosowane do usuwania substancji ropopochodnych jest ich przetworzenie termiczne – powszechnie zwane spalaniem. Wysoka wartość energetyczna niektórych sorbentów jest korzystna dla układów spalania i przetwarzania odpadów w paliwo. Niestety masa zanieczyszczeń chemicznych uwalnianych do środowiska z procesów termicznych w znacznej mierze zależy od właściwego dopalenia gazów spalinowych oraz od uwolnienia ich ze szkodliwych substancji chemicznych, niemożliwych do zniszczenia metodami termicznymi, takich jak metale ciężkie, chlorowodór, fluorowodór, tlenki azotu, siarki, pyły oraz związki chloroorganiczne. Parametrem warunkującym prawidłowy przebieg procesu termicznego przekształcenia odpadów jest m.in. minimalna temperatura komory spalania, która dla odpadów zawierających więcej niż 1 % związków chlorowcoorganicznych wynosi 1110 °C, a dla odpadów zawierających poniżej 1 % tych związków 850 °C [4].

ZAGROŻENIA POŻAROWE

Charakterystyka bezpieczeństwa pożarowego wymaga określenia podstawowych parametrów zachowania się sorbentów zawierających paliwa ropopochodne w warunkach pożaru. Parametry charakteryzujące zachowanie się analizowanych sorbentów w obecności płomienia zostały zbadane na kalorymetrze stożkowym zgodnie z ISO 5660 [5]. Emisja dymów została zbadana metodami: gęstości optycznej dymów w komorze dymotwórczej zgodnie z normą ISO 5659-2 [6].

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że sorbenty poeksploatacyjne zawierające ropopochodne (zużyte) charakteryzują się wyższymi wartościami średniej i maksymalnej szybkości wydzielania ciepła (określających szybkość spalania), ale także wydzielają większą ilość energii.

W przypadku świeżo zużytych sorbentów zapłon następował w momencie wystawienia materiału na działanie promieniowania cieplnego. Gdy zużyty sorbent był składowany przez dłuższy czas zapłon następował później.

W odniesieniu do **syntetycznych organicznych sorbentów substancji** ropopochodnych zaobserwowano, że poeksploatacyjny sorbent I zebrany z akcji ratowniczej zapalał się później niż czysty materiał. Było to prawdopodobnie spowodowane dużą ilością zanieczyszczeń nieorganicznych znajdujących się w sorbencie tj. drobiny miedzi, aluminium, krzemionki oraz innych związków, które zostały zebrane z miejsca zdarzenia wraz z sorbentem.

Dla polipropylenowego sorbentu II o bardzo dobrych właściwościach sorpcyjnych szybkość wydzielania ciepła w początkowej fazie spalania osiąga maksymalną wartość średniej szybkości wydzielania ciepła. Z kolei czysta włóknina polipropylenowa w trakcie spalania osiągnęła maksymalną wartość średniej szybkości wydzielania ciepła przeszło dwukrotnie niższą. Tak wysoka wartość HRR poeksploatacyjnego sorbentu spowodowana jest bezpośrednio dużą ilością substancji ropopochodnej. Oznacza to, iż im większe właściwości sorpcyjne, tym większa ilość zaabsorbowanej substancji ropopochodnej tym wyższa maksymalna wartość średniej szybkości wydzielania ciepła.

Z syntetycznych organicznych sorbentów substancji ropopochodnych zarówno sorbent polipropylenowy I, czysty jak i poeksploatacyjny (zużyty), generowały bardzo dużą ilość dymów w pierwszych czterech minutach pomiaru. Parametr VOF4 w obu przypadkach oscylował w granicach 1000. Porównując wyniki uzyskane dla sorbentów z wartościami żywicy epoksydowej można stwierdzić, że choć żywica ulegała zapłonowi, to w trakcie pierwszych czterech minut, kluczowych dla prowadzenia akcji ewakuacyjnej, obie wersje sorbentu polipropylenowego I (czysty i zużyty) generowały dziewięciokrotnie więcej dymów, co stanowiłoby duże zagrożenie dla osób znajdujących się w pobliżu potencjalnego pożaru.

W odniesieniu do **sorbentów naturalnych organicznych**, dwa spośród badanych sorbentów (I i II) charakteryzowały się podwójnym zapłonem. W przypadku wszystkich materiałów pierwszy zapłon najprawdopodobniej powodowany był wydzielaniem lotnych dodatków chemicznych lub składników obecnych w sorbentach, i przebiegał dość gwałtownie. Podczas prowadzenia pomiarów dla sorbentów I i II, ilość palnych produktów wytwarzana w trakcie pierwszych sekund rozkładu nie była wystarczająca do podtrzymania procesu spalania i następowało wygaszenie płomienia. Ponowny zapłon materiału następował, gdy dochodziło do rozkładu materiału zasadniczego, czyli tyka/kory rośliny stanowiącej główny składnik sorbentu.

Spośród czystych sorbentów, uzyskując najwyższą wartość parametr określający szybkość rozwoju pożaru, (pHRR i FIGRA)) najszybciej zapalał się sorbent składający się z kory drzewa korowego (3 s).

Materiał ten charakteryzował się także najniższą wartością maksymalnej szybkości wydzielania ciepła (pHRR) w wersji poeksploatacyjnej, pomimo ponad dwukrotnie większej deklarowanej adsorpcji oleju napędowego w porównaniu z pozostałymi sorbentami. Stosunek energii wydzielonej w trakcie spalania zarówno czystego materiału, jak i poeksploatacyjnego, wskazywał na dużą zawartość zaadsorbowanych substancji ropopochodnych. Gąbczasta struktura sorbentu pozwalała rozciągnąć w czasie szybkość wydzielania się związków palnych do strefy spalania, co przyczyniło się do obniżenia maksymalnej wartości pHRR oraz powodowało powstawanie dwóch pików HRR, pierwszego związanego z zapłonem i drugiego będącego efektem stopniowego wydzielania się frakcji zaadsorbowanej ropy. Wartości parametrów uzyskanych w trakcie badań dymotwórczości dla sorbentów poeksploatacyjnych były znacznie większe niż uzyskane dla czystych sorbentów. Ilość powstałej „mgły” była wystarczająco duża aby spowodować 3–5-krotny wzrost wartości gęstości optycznej oraz blisko 4-krotny wzrost parametru VOF4. Niezwykle wysoka wartość tego parametru świadczyła o tym, że już w pierwszych minutach pożaru gęstość zadymienia praktycznie uniemożliwiała sprawną ewakuację z miejsca pożaru.

Czyste **sorbenty mineralne** są niepalne. W trakcie 30 minutowego testu podczas którego oddziaływano na czyste sorbenty temperaturą ok 670°C nie wydzieliły wystarczającej ilości (bądź nie wydzieliły wcale) palnych produktów rozkładu, aby mogło dojść do zapłonu. Natomiast w wyniku spalania poeksploatacyjnych mineralnych sorbentów substancji ropopochodnych obserwowano już zapłon spowodowany zaabsorbowanymi substancjami ropopochodnymi.

ZAGROŻENIA WYBUCHOWE

Do oznaczenia parametrów wybuchowych mieszanin pyłowo-powietrznych została wykorzystana 20L komora sferyczna do badań charakterystyk wybuchowości pyłów, zgodnie z zaleceniami normy PN-EN 14034 [7]. Aparat MINOR II będący zmodyfikowaną rurą Hartmanna posłużył do oznaczenia minimalnej energii zapłonu mieszaniny pyłowo-powietrznej zgodnie z normą PN-EN 13821 [8].

Generalnie duża lepkość pyłów nasączonych olejem napędowym powoduje zbrylanie, co uniemożliwia wytworzenie mieszaniny pyłowo-powietrznej, a więc w przypadku poeksploatacyjnych sorbentów substancji ropopochodnych nie ma zagrożenia wystąpienia zagrożenia wybuchem. W przypadku czystych sorbentów również poziom zagrożenia wybuchu pyłu jest niewielki.

Analiza indeksu deflagracyjnego K_{ST} pozwoliła zakwalifikować pyły **sorbentów syntetycznych** do pierwszej klasy wybuchowości ST zgodnie z klasyfikacją OSHA (Occupational Safety and Health Administration), o słabej charakterystyce wybuchu. Również w przypadku **naturalnych sorbentów organicznych** oba pyły klasyfikowały się jako słabo wybuchowe (klasa ST1).

W przypadku **sorbentów mineralnych** żaden z przebadanych sorbentów w trakcie badania nie wytworzył wystarczającej ilości ciepła i produktów gazowych, aby ciśnienie wewnątrz komory sferycznej przekroczyło wartość 1 bara. Parametr KST nie został zarejestrowany, klasyfikując wszystkie z przebadanych sorbentów do klasy wybuchowości ST0. Oznacza to, że zgodnie z normą sorbenty te nie posiadają właściwości wybuchowych.

ZAGROŻENIA STWARZANE PRZEZ SUBSTANCJE POWSTAJĄCE PODCZAS POŻARU

Substancje niebezpieczne, które mogą zostać utworzone w trakcie pożaru były badane z wykorzystaniem Pieca Pursera zgodnie z normą ISO/TS 19700:2007 [9]. Piec Pursera pozwala symulować bardziej realne warunki pożaru w celu kompleksowej oceny przebiegu reakcji chemicznych i ich gwałtownej zmienności w różnych sytuacjach. Otrzymane gazy zostały następnie poddane identyfikacji w czasie rzeczywistym przy zastosowaniu spektrometru w podczerwieni z analizą Fouriera (FT-IR) oraz chromatografu gazowego ze spektrometrem masowym (GC-MS).

W przypadku **sorbentów syntetycznych** substancji ropopochodnych badania prowadzone pod kątem określenia zagrożenia stwarzanego przez substancje powstające w trakcie pożaru wykazały, że polipropylenowy sorbent I powodowała emisję zdecydowanie większej ilości produktów rozkładu niż sorbent poliuretanowy II. Oba sorbenty największą ilość gazów i dymów emitowały, gdy ulegały rozkładowi w 350 °C. W przypadku poeksploatacyjnych materiałów sorpcyjnych, dodatek oleju napędowego skutkowało zmianą składu emitowanych produktów. Niezależnie od rodzaju sorbentu zastosowanego do badań w mieszaninie powstających gazów i dymów można było zidentyfikować znaczne ilości węglowodorów naftenowych oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych.

W przypadku **naturalnych sorbentów** organicznych zaobserwowano, że wszystkie przebadane sorbenty z wyjątkiem sorbentu składającego się z naturalnej kory i włókna drzewa sosnowego ulegały całkowitemu termicznemu rozkładowi do temperatury ok. 600 °C z wydzieleniem produktów gazowych. W mieszaninie gazów i dymów emitowanych podczas termicznego rozkładu i spalania wybranych sorbentów obecne były znaczne ilości tlenków węgla oraz liczba grupa związków fenolowych. Największą ilość i liczbę produktów termicznego rozkładu badanych sorbentów wykrywano, gdy pomiary prowadzono w temperaturze 350 °C. W mieszaninach gazów i dymów emitowanych gdy rozkład zachodził w wyższych temperaturach (650 i 825 °C) obecne były już tylko tlenki węgla oraz opary kwasu octowego. Gdy do badań zastosowano sorbenty zawierające substancje ropopochodne w mieszaninie emitowanych gazów i dymów obecna była zdecydowanie większa ilość substancji chemicznych. Głównymi substancjami chemicznymi zidentyfikowanymi w powstających gazach i dymach były węglowodory aromatyczne, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne oraz wyższe alkany. Wyższe alkany i substancje z grupy WWA były też obecne w gazach i dymach powstających we wszystkich przebadanych warunkach.

Sorbenty pochodzenia mineralnego są materiałami stabilnymi termicznie, które nie ulegają rozkładowi do temperatury 900 °C. Dodatkowo podczas wygrzewania nie powodują emisji substancji chemicznych. Z kolei w przypadku, gdy zostaną nasączone substancjami ropopochodnymi, a następnie poddane działaniu wybranych warunków pożarowych powodują emisję substancji ropopochodnych i produktów ich rozkładu, natomiast same nadal nie ulegają termicznej degradacji. Ilości emitowanych gazów i dymów są bezpośrednio związane z ilości zaadsorbowanych substancji ropopochodnych, czyli chłonnością (zdolnościami adsorpcyjnymi) badanych materiałów.

Wnioski

Podsumowując można stwierdzić, że sorbenty mineralne czyste są sorbentami nie palnymi i nie wybuchowymi. Poeksploatacyjne sorbenty mineralne nie wykazują właściwości wybuchowych, a właściwości palne związane są tylko z palnością zaabsorbowanych substancji ropopochodnych. Zarówno sorbenty syntetyczne, jak i mineralne są słabo wybuchowe (klasa ST1). W przypadku sorbentów naturalnych może wystąpić podwójny zapłon (po pierwszym gwałtownym zapłonie

następuje wygaszenie, a następnie po czasie różnym dla poszczególnych sorbentów, powtórny zapłon). W przypadku świeżo zużytych sorbentów zapłon następuje w momencie wystawienia sorbentu na działanie promieniowania cieplnego, natomiast zużyty sorbent, który był składowany przez dłuższy czas, zapala się później. Sorbenty syntetyczne są bardziej palne, w porównaniu z sorbentami mineralnymi i naturalnymi, oraz w przypadku pożaru powstają bardziej niebezpieczne substancje chemiczne.

Literatura

1. M. Małaczyński, *Nadzwyczajne zagrożenia środowiska cz. I Zagrożenia środowiska rozlewami olejowymi*, Kraków 1994
2. T. Wilczyński (2006) *Sorbenty. Podział i kryteria doboru*, Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza, 2/2006, 155–160
3. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 29 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów Dz.U. 2014 poz. 1923
4. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 21 marca 2002 r. w sprawie wymagań dotyczących prowadzenia procesu termicznego przekształcania odpadów, Dz.U. 2002 nr 37 poz. 339
5. ISO 5660 (2002) Reaction to fire testes – Heat release, smoke production and mass loss rate. Part 1: Rate of heat release from building products. Part 2: Smoke production rate (dynamic measurement) – Cone calorimeter method
6. ISO 5659-2 (2002) Smoke generation -- Part 2: Determination of optical density by a single-chamber test
7. PN-EN 14034-1+A1 (2011) Oznaczanie charakterystyk wybuchowości obłoków pyłu -- Część 1: Oznaczanie maksymalnego ciśnienia wybuchu p_{max} obłoków pyłu
8. PN-EN 13821 (2004) Przestrzenie zagrożone wybuchem - Zapobieganie wybuchowi i ochrona przed wybuchem - Oznaczanie minimalnej energii zapłonu mieszanin pyłowo-powietrznych
9. ISO/TS 19700:2007, Controlled equivalence ratio method for the determination of hazardous components offire effluents, International Organization for Standardization. Geneva, Switzerland