

Zdolność iłowo-cementowych spoiw hydraulicznych do akumulacji węglowodorów alifatycznych i aromatycznych

The ability of clay-cement hydraulic binders to accumulate aliphatic and aromatic hydrocarbons

dr inż. Agata Stempkowska

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica, Wydział Górnictwa i Geoinżynierii, Katedra Inżynierii Środowiska,
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

e-mail: stemp@agh.edu.pl

Streszczenie

Skażenie środowiska substancjami ropopochodnymi jest jednym z najważniejszych problemów ekologicznych. Przedostawanie się niedostatecznie oczyszczonych ścieków rafineryjno-petrochemicznych do gruntów, otwartych zbiorników wodnych czy ziemi uprawnej oraz awarie i wypadki z udziałem produktów naftowych mogą powodować poważne następstwa, wynikające z silnie toksycznego i kancerogennego charakteru tych substancji. W artykule przedstawiono możliwości zastosowania spoiw iłowo-cementowych do ograniczenia migracji zanieczyszczeń pochodzenia organicznego z gruntów silnie zanieczyszczonych. Przeprowadzone badania wykazały, że w przypadku gruntów silnie skażonych – na przykład pochodzących ze składowiska odpadów w Glasgow, można znacznie ograniczyć penetrację węglowodorów aromatycznych i alifatycznych. Część węglowodorów alifatycznych, która przedostawała się do roztworów penetrujących w trakcie pomiarów, nie przekraczała ilości regulowanych normą.

Słowa kluczowe: substancje ropopochodne, spoiwa iłowo-cementowe, węglowodory aromatyczne, węglowodory alifatyczne

Summary

Environmental pollution by oil derivatives is one of the most important ecological problems. The penetration of insufficiently treated refinery-petrochemical wastewater into lands, open water reservoirs, arable lands, as well as failures and accidents involving petroleum products, can cause serious consequences resulting from the highly toxic and carcinogenic nature of these substances. The article presents the possibilities of clay and cement binders application to reduce the migration of organic pollutants from heavily contaminated soils. The conducted research showed that in the case of heavily contaminated soils (e.g. from the Glasgow waste landfill) the penetration of aromatic and aliphatic hydrocarbons can be significantly reduced. The part of aliphatic hydrocarbons, that migrated into the penetrating solutions during whole measurements time, did not exceed the standard requirements.

Keywords: oil derivatives, clay-cement binder, organic pollutions, aromatic hydrocarbons, aliphatic hydrocarbons

1. Wprowadzenie

Zanieczyszczenia podłoża gruntowego można podzielić na dwie grupy, z których jedna obejmuje zanieczyszczenia nieorganiczne, głównie metalami ciężkimi, zaś drugą grupę stanowią zanieczyszczenia organiczne, przeważnie w postaci substancji ropopochodnych.

Istnieje szereg metod usuwania substancji ropopochodnych ze środowiska. Niektóre z nich wymagają użycia dodatkowych środków, np. związków powierzchniowo czynnych (ZPC), które

1. Introduction

Soil contamination can be divided into two groups, one of which includes inorganic impurities, mainly heavy metals, while the second group consists of organic impurities, usually in the form of petroleum substances.

There are few methods for removing petroleum substances, from the environment. Some of them require the use of additional agents, e.g. surfactants, which introduced into the environment to remove hazardous spillage, may create an additional danger.

wprowadzane do środowiska w celu usunięcia niebezpiecznego rozlewu mogą stwarzać dodatkowe zagrożenie. Ryzyko ekologiczne związane ze skażeniem ZPC stanowi realny problem, przez co dokładne zbadanie ich wpływu na środowisko i opracowanie skutecznych metod ich utylizacji w aspekcie usuwania skażeń, stało się sprawą priorytetową (1,2).

Przy niekontrolowanym wycieku, na przykład częstym rozlewie, produkty ropopochodne migrują przez strefę aeracji do warstwy wodonośnej. W części ulegają adsorpcji na materiale skalnym lub glebie, po części zaś przenikają, aż do osiągnięcia zwierciadła wody podziemnej lub gruntowej. Substancje o gęstości mniejszej od gęstości wody unoszą się na powierzchni wody podziemnej i mogą wraz z nią migrować na znaczne odległości. W praktyce zanieczyszczenia tego typu mają zazwyczaj pochodzenie ropopochodne. W środowisku podziemnym produkty naftowe mogą występować jako produkty wolne, lub związane w środowiskach (3,4):

- gazowym,
- ciekłym, niemieszającym się z wodą lub rozpuszczonym w wodzie,
- stałym, zaadsorbowanym przez materiał skalny.

Metody oczyszczania środowiska wodno-gruntowego polegają na ograniczaniu rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń, a następnie eliminacji lub rozkładzie zanieczyszczeń, przekształceniu ich w formy mniej toksyczne, mobilne, reaktywne. Oczyszczanie gleb z metali ciężkich i substancji ropopochodnych dokonuje się metodami „in situ” (bezpośrednio na terenie skażonym) lub metodami „off site”, przemieszczając zanieczyszczoną glebę w miejsce do tego celu przystosowane, na przykład stosując żywe mikroorganizmy lub przemywając grunty specjalnymi roztworami. Jednak są to procesy długotrwałe, wymagające często dodatkowych prac związanych z dalszym przetwórstwem zanieczyszczeń (5-7).

Rozlewy substancji ropopochodnych likwiduje się przez zebranie ich w miejscu pojawienia się. Zadanie to spełniają metody mechaniczne, w których za pomocą specjalnie skonstruowanych urządzeń (skimmerów) usuwa się rozlaną substancję z powierzchni. Innym sposobem eliminacji zanieczyszczeń jest stosowanie substancji pochłaniających kontaminanty, tj. sorbentów sypkich lub w postaci rękawów czy też mat.

Jedną z metod zbierania zanieczyszczeń z powierzchni skażonej może być solidyfikacja za pomocą dodatków stabilizująco-solidyfikujących, takich jak żużle wielkopieczowe, cement portlandzki, wapno palone lub popioły lotne, albo pochłanianie – sorbowanie, zanieczyszczeń za pomocą substancji o rozwiniętej powierzchni właściwej, czyli sorbentów. W pierwszym przypadku, metoda zestalania – solidyfikacji, powoduje hermetyzację, czyli innymi słowy uszczelnienie substancji w monolityczne ciało stałe o wysokiej integralności strukturalnej. W trakcie przeprowadzania tego procesu nie zawsze niezbędne jest chemiczne współdziałanie między tężącymi odczynnikami i zanieczyszczeniami. Mechanicznie powstający odpad zostaje związany w monolit, przez co uzyskuje bardziej stabilną formę. Celem tego zabiegu jest zredukowanie ruchliwości skażenia podłoża (betonu, asfaltu, gleby) i zapo-

The ecological risk of contamination with petroleum substances is a real problem, and examination of their impact on the environment and the development of effective methods of their disposal in the aspect of contamination removal, has become the priority. (1,2). With uncontrolled leakage, petroleum products migrate through the aeration zone into the groundwater. Partially, they are adsorbed on rocks or soil, and in part, they penetrate, until reaching the groundwater. Substances, with the density lower than that of water, float on the groundwater surface and may migrate with it, over considerable distances. In practice, this type of pollution is usually of petroleum origin.

In the underground environment, petroleum products can occur as free or bound products in environment, such as (3,4):

- gases,
- liquid, immiscible with water or dissolved in water,
- solid, adsorbed by rocks.

Methods for cleaning up the soil and water environment consist of limiting the spread of pollution and then eliminating or decomposing the pollution, transforming them into less toxic, less mobile and less reactive forms.

Generally, soils are cleaned of heavy metals and petroleum substances by “in situ” methods, directly in the contaminated area, or “off-site”, moving the contaminated soil to the place adapted for this purpose, for example using live microorganisms, or washing the soil with special solutions. However, these are lengthy processes, often requiring additional work related to the further processing of impurities (5-7).

Spills of petroleum substances are eliminated by collecting them at the place of appearance. This task is fulfilled by mechanical methods in which spills are removed from the surface, using specially designed devices, sometimes skimmers. Another way to eliminate contaminants is to use contaminant absorbing substances, i.e. loose powders or sorbent mats.

One of the methods of collecting impurities from a contaminated surface can be solidification with the application of stabilizing and solidifying additives, such as blast furnace slags, Portland cement, quicklime and fly ash or absorption of impurities with a developed specific surface such as sorbents.

In the first case, the solidification method causes sealing the substance into a monolithic solid, with high structural integrity. During this process, chemical interaction between solidifying reagents and impurities is not always necessary.

The mechanically generated wastes are bound into a monolith, which gives them a more stable form. The purpose of this treatment is to reduce the mobility of soil contamination i.e. concrete, asphalt, and to prevent its migration to the natural environment, and above all to groundwater. Stabilization is used in technologies that reduce the threat potential of waste, by transforming the pollutants into their least mobile or toxic form. Stabilization does not significantly affect the physical nature and characteristics of the waste (5,6,8,9).

bieganie jego migracji do środowiska przyrodniczego, a przede wszystkim do wód gruntowych. Stabilizacja jest wykorzystywana w technologiach, które zmniejszają potencjał zagrożenia odpadu przez przekształcenie zanieczyszczeń w ich najmniej mobilną albo toksyczną formę. Stabilizacja nie wpływa w znacznym stopniu na naturę fizyczną i cechy odpadu (5,6,8,9)

Proces oddziaływania zanieczyszczonych terenów jest skomplikowany, a transport zanieczyszczeń od miejsca zagrożenia do użytkowych poziomów wodonośnych podziemnych przechodzi przez szereg etapów, o zróżnicowanym przebiegu. Zróżnicowanie to wynika głównie z wielkości emisji zanieczyszczeń przez dno zbiornika, transportu w strefie aeracji i transportu w strefie saturacji. Wszystkie te czynniki decydują o zmianach pola hydrochemicznego na drodze migracji, przez co wpływają na poziom zanieczyszczenia wód podziemnych. Emisję zanieczyszczeń można zmniejszyć lub wyeliminować przez zmianę warunków filtracji wód przez zanieczyszczony ośrodek gruntowy. Zmianę parametrów filtracyjnych gruntu można uzyskać przez stabilizację gruntu spoiwem twardniejącym (10).

Jednym ze sposobów immobilizacji zanieczyszczeń jest hydrauliczna, samo zestalająca się mieszanina, przeznaczona do lokowania w niej niebezpiecznych dla środowiska odpadów przemysłowych, sporządzana ze spoiwa mineralnego z dodatkiem odpadów niebezpiecznych oraz substancji stabilizujących (10-13).

Ze względu na właściwości zapobiegające filtracji takie mieszaniny stosuje się także w celu zapobiegania przenikaniu substancji szkodliwych do gruntu i wód gruntowych, jako elementy systemu ochrony środowiska, składowisk odpadów i zakładów produkcyjnych. Przesłony tworzy się zwykle z płynnej zawiesiny o właściwościach wiążących, która po wpompowaniu do miejsca przeznaczenia, przechodzi w ciało stałe o ustalonej wytrzymałości (12,14).

Cechą charakterystyczną spoiw iłowo-cementowych jest to, że w całym zakresie wiązania zachowują się jak płyny lepkoplastyczne i nie powstaje sztywna struktura mikrokryształiczna, np. charakterystyczna dla betonu. Dzięki temu połączenie zawiesiny iłowo-cementowej z gruntem nie narusza struktury gruntowej, a zawarte w zawieszynie drobno dyspersyjne frakcje ıłowe zapewniają dobrą szczelność. Zmiany składu umożliwiają również modyfikowanie właściwości reologicznych oraz strukturalnych zawiesin ıłowo-cementowych w szerokim zakresie (15).

Na tej podstawie określono wpływ poszczególnych składników spoiwa na ograniczenie emisji zanieczyszczeń. Na podstawie wyników badań określono potencjalne możliwości ograniczenia emisji zanieczyszczeń z zanieczyszczonych terenów przemysłowych. Przeanalizowano wpływ składów spoiw na efektywność unieruchamiania zanieczyszczeń w gruntach.

2. Materiały i metody

Immobilizację przeprowadzono z udziałem gruntów czystych, sztucznie skażonych różnymi typami węglowodorów, oraz gruntu

The process of impact of contaminated sites is complicated, and the transport of pollutants from the hazardous site to useful underground aquifers, goes through a series of stages of a different course. This differentiation results mainly from the volume of pollutant emissions through the bottom of the reservoir, transport in the aeration zone and transport in the saturation zone. All these factors determine the changes in the hydrochemical field through migration, thus affecting the level of groundwater pollution.

The emission of pollutants can be reduced or eliminated by changing the conditions of water filtration through the contaminated soil medium. Change of soil filtration parameters can be obtained by stabilizing the soil with a solidifying binder (10).

One of the ways to immobilize pollution is a hydraulic self-solidifying mixture, intended for the sealing of environmentally hazardous industrial waste, prepared on the basis of a mineral binder with the addition of hazardous waste and stabilizing substances (10-13).

Due to their anti-filtration properties, such mixtures are also used to prevent the penetration of harmful substances into the ground and groundwater, as part of the environmental protection system for landfills and production plants. The barriers are usually made of a liquid suspension with binding properties, which, when pumped into the destination, is transformed into a solid body, of fixed strength (12,14).

A characteristic feature of clay-cement binders is, that throughout the entire bonding area, they behave like visco-plastic fluids and do not form a rigid microstructure, e.g. characteristic for concrete. Due to this, the combination of clay-cement slurry with soil does not affect the soil microstructure, and the fine dispersion clay slurries contained in the suspension, ensure good tightness. Composition changes also allow modification of the rheological properties of clay-cement slurries in a wide range (15).

On this basis, the impact of individual binder components on reducing pollutant emissions was determined. Based on the results of the research, potential options for reducing emissions from polluted post-industrial areas were determined. The effect of binder compositions on the effectiveness of the immobilization of impurities in soils was analyzed.

2. Materials and methods

Immobilization was carried out on clean soils, artificially contaminated with various types of hydrocarbons, and heavily contaminated soils containing dangerous components, i.e. aromatic and aliphatic hydrocarbons. The idea of the research was the possibility of both binding them in waterproofing barriers and limiting the penetration outside solidified material.

To assess barriers properties, the following research was conducted:

- impurities introduced into clay and cement mixture or into the soil in the mixture,

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD MIESZANINY PIASKU I SUBSTANCJI ROPOPOCHODNYCH
COMPOSITION OF THE MIXTURE OF SAND AND PETROLEUM SUB-
STANCES

Składnik / Component	Masa Mass [g]	Norma Standard [mg/kg]
Składnik sypki / Loose component	961	-
Benzyna / Petrol	7,5	750
Olej mineralny / Mineral oil	30,0	3000
Benzen / Benzene	1,5	150

silnie skażonego, zawierającego składniki niebezpieczne, tj. węglowodory aromatyczne i alifatyczne. Ideą badań była możliwość zarówno ich związania w barierach hydroizolacyjnych, jak i ograniczenia przedostawania się poza zestalony materiał.

Aby ocenić właściwości barier, prowadzono badania:

- zanieczyszczeń wprowadzonych do zaczynu iłowo-cementowego lub do gruntu w mieszance,
- zanieczyszczeń wprowadzonych do spoiwa w postaci silnie zanieczyszczonych gruntów przemysłowych

Badaniom została poddana seria mieszanin iłowo-cementowych o różnym składzie – tablica 3. Jako składnik ilasty zastosowano glinę Koniecpol, która jest mieszaniną piasku i minerałów z grupy smektytu. Drugą serię badań przeprowadzono z udziałem gruntów silnie skażonych ze składowiska poprzemysłowego w Glasgow (tablica 2).

Próbki umieszczone były w rurach o średnicy 50 mm. Po ich stwardnieniu wymuszano przez nie przepływ 100 ml wody destylowanej, pod ciśnieniem 1 atm. Przepuszczalność wody przez próbki po stwardnieniu była na poziomie 10^{-10} m/s.

Wykonano symulację wymywania związków ropopochodnych (alifatycznych i aromatycznych) z próbek zawierających mieszaniny gruntów piaszczystych oraz spoiw iłowo-cementowych, w różnych proporcjach. Piasek średnioziarnisty wymieszano z następującymi substancjami ropopochodnymi:

- benzyną ekstrakcyjną firmy Dragon,
- olejem mineralnym firmy Lotos,
- benzenem firmy Chempur.

Proporcje dobrano tak, aby dziesięciokrotnie przewyższały normy skażeń gruntów według Rozporządzenia Ministra Środowiska z 2002 r., dla głębokości poniżej 2 m pod poziomem terenu (ppt) oraz współczynnika filtracji $< 10^{-7}$ m/s (grunty nieprzepuszczalne) (16,17).

3. Grunty skażone GLASGOW

Składowisko w Glasgow to poprzemysłowe, ujednorodnione grunty skażone. Dostarczone próbki miały zasadowy odczyn oraz za-

- impurities introduced into the binder in the form of heavily contaminated post-industrial soils

A series of clay-cement mixtures of various compositions was tested - table 3. As a clay component, Koniecpol clay was used, which is a mixture of sand and minerals from the smectite group. A second series of studies was carried out with the use of heavily contaminated soil, from a post-industrial landfill in Glasgow – Table 2.)

The samples were placed in pipes with a diameter of 50 mm. After their hardening, the flow of 100 ml of distilled water were forced, under the pressure of 1 atm. Water permeability through samples after hardening was at the level of 10^{-10} m/s. A simulation of leaching of petroleum derivatives, the aliphatic and aromatic, from samples containing mixtures of sandy soils and clay-cement binders, in various proportions was performed. Medium-grained sand was mixed with the following petroleum derivatives:

- gasoline extraction, produced by Dragon
- mineral oil, produced by Lotos
- benzene, produced by Chempur

The proportions were chosen so that they exceed the standards of soil contamination ten times, according to the Regulation of the Minister of the Environment of 2002, for depths below 2 m of ground level and filtration coefficient $< 10^{-7}$ m/s – impervious soils (16,17).

3. Contaminated soils from GLASGOW

The Glasgow landfill is post-industrial homogeneous contaminated soils. The samples provided were alkaline and contained metal ions, mainly Fe, but also Pb, Cr, Ni, Cu. However, the biggest threat to the Glasgow landfill for the environment is the content of hydrocarbons, especially aromatic ones, which at least twice exceed the applicable standards - Table 2. For the purposes of the study, a series of mixtures with contaminated soil was prepared, the composition of which are presented in table 3. The soil content in the samples was 20-70%, the rest was clay and cement binder with a cement content of 10-20%. For example, sample G 40/10 means Glasgow soil containing 40% binder with a cement content of 10%. The mass of the samples were similar and amounted to about 100 g.

The hardened samples were placed in special cylinders and forced distilled water to flow through them, under constant pressure. The hydraulic gradient was created by the application of compressed air under constant pressure. Compressed air displaced distilled water from the tank, which through the sample in the measuring chamber, flowed into the filtrate container. The scheme of the filtration system is shown in Fig. 1. About 100 ml of filtrate was collected and the hydrocarbons content were determined. The determination of the content of hydrocarbons in the filtrates was performed using the FTIR spectrometer from BIO-Rad model FTS-165.

Tablica 2 / Table 2

WŁAŚCIWOŚCI ZANIECZYSZCZEŃ W PRÓBCE GRUNTU Z GLASGOW
 CONTENT OF POLLUTANTS IN THE GLASGOW SOIL SAMPLE IN
 Mg/kg

Składnik / Component	Zawartość Content	Jednostka/Unit
Wilgotność/Moisture	18	%
Arsen/Arsenic, As	3,5	mg/kg
Bor/ Boron, B	0,38	mg/kg
Kadm/Cadmium, Cd	<0,50	mg/kg
Chrom/Chromium, Cr	26	mg/kg
Miedź/Copper, Cu	27	mg/kg
Żelazo/Iron, Fe	23000	mg/kg
Ołów/Lead, Pb	72	mg/kg
Rtęć/Mercury, Hg	<0,25	mg/kg
Nikiel/Nickel, Ni	40	mg/kg
Cynk/Zinc, Zn	65	mg/kg
Siarczany rozpuszczalne Soluble Sulphates	0,090	%
pH	8,6	-
Węglowodory alifatyczne Aliphatic hydrocarbons (C5-C44)	45	mg/kg
Węglowodory aromatyczne Aromatic hydrocarbons (C5-C44)	840	mg/kg

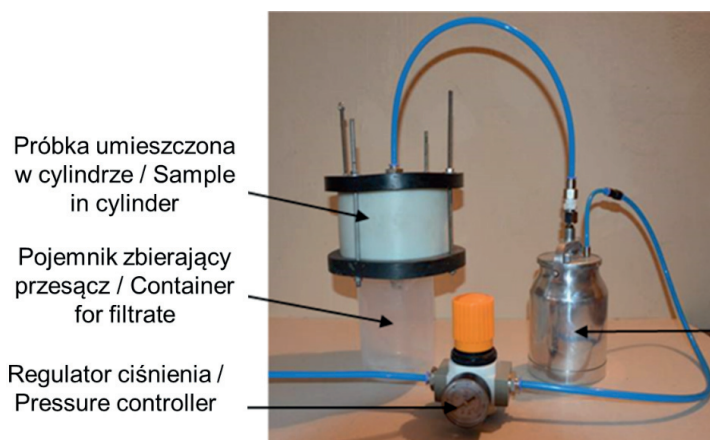
wierały jony metali, głównie Fe, lecz także Pb, Cr, Ni, Cu. Jednak największym zagrożeniem składowiska Glasgow dla środowiska są zawartości węglodorów, zwłaszcza aromatycznych, które przynajmniej dwukrotnie przekraczały obowiązujące normy – tablica 2.

Na potrzeby badań przygotowano serie mieszanin z gruntem skażonym, którego skład przedstawiono w tablicy 3. Zawartość gruntu w próbkach wynosiła 20-70%, resztę stanowiło spoiwo łożowo-cementowe o zawartości cementu od 10 do 20%. Na przykład próbka G 40/10 oznacza grunt z Glasgow, zawierający 40% spoiwa, w którym zawartość cementu wynosiła 10%. Masy próbek były podobne i wynosiły około 100 g.

Tablica 3 / Table 3

SKŁAD BADANYCH PRÓBEK
 COMPOSITION OF TESTED SAMPLES

Próbka Sample	Masa próbki Sample mass	Masa gruntu Soli mass	Udział spoiwa Binder content
	[g]	[g]	[% mas.]
G-40/10	110,2	66,1	40
G-40/15	122,4	73,4	40
G-40/20	117,6	70,6	40
G-50/10	111,2	55,6	50
G-50/15	112,3	56,2	50
G-50/20	126,7	63,4	50
G-60/10	119,8	47,9	60
G-60/15	112,6	45,0	60
G-60/20	105,3	42,1	60
G-70/10	112,3	33,7	70
G-70/15	119,1	35,7	70
G-70/20	107,0	32,1	70
G-80/10	109,5	21,9	80
G-80/15	115,4	23,1	80
G-80/20	119,2	23,8	80
K-40/10	116,3	81,4	40
K-40/15	109,2	76,4	40
K-40/20	105,6	73,9	40
K-50/10	116,5	69,9	50
K-50/15	122,8	73,7	50
K-50/20	108,1	64,9	50
K-60/10	105,6	52,8	60
K-60/15	110,3	55,2	60
K-60/20	119,2	59,6	60
K-70/10	121,8	48,8	70
K-70/15	107,0	42,8	70
K-70/20	103,1	41,2	70



Rys. 1. Zestaw filtracyjny

Fig. 1. Filtration set

4. Results and discussion

The content of aliphatic and aromatic hydrocarbons was determined. Additionally, filtration coefficients were determined and the scale of pollution spread during the year was calculated. Aliphatic and aromatic hydrocarbon concentrations in the binders were calculated before and after the forced filtration process. The results are presented in Tables 5-7. Leaching of aliphatic hydrocarbons was found. Higher concentrations were found for mineral oil, but it depended on its content in contaminated soil.

The concentration of leached petroleum substances in the filtrates slightly de-

Stwardniałe próbki umieszczano w specjalnych cylindrach i wymuszano przez nie przepływ wody destylowanej, pod stałym ciśnieniem. Gradient hydrauliczny uzyskano za pomocą sprężonego powietrza, pod stałym ciśnieniem. Sprężone powietrze wypierało destylowaną wodę ze zbiornika, która przez próbkę w komorze pomiarowej, wpływała do pojemnika z przesączem. Schemat systemu filtracyjnego przedstawiono na rysunku 1. Zebrano po ok. 100 ml przesączu i wykonano oznaczenia węglowodorów. Oznaczenia zawartości związków węglowodorowych w przesączach wykonano posługując się spektrometrem FTIR firmy BIO-Rad model FTS-165.

4. Wyniki i dyskusja

Określono zawartość węglowodorów alifatycznych i aromatycznych. Ponadto wyznaczono współczynniki filtracji i obliczono skalę rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w ciągu roku. Stężenia węglowodorów alifatycznych i aromatycznych w spoiwach obliczono przed i po procesie wymuszonej filtracji. Wyniki przedstawiono w tablicach 4-7.

Stwierdzono wymywanie się węglowodorów alifatycznych. Większe stężenia stwierdzono w przypadku oleju mineralnego, ale było to uzależnione od jego zawartości w skażonym gruncie. Stężenie wyplukanych substancji ropopochodnych w przesączach w nieznanym stopniu zależy od ilości skażonego gruntu w próbce, w żadnej próbce nie stwierdzono przekroczenia norm dla wód i ścieków, bowiem suma węglowodorów alifatycznych wynosiła 15 mg/l.

Tablica 5 / Table 5

ZAWARTOŚCI WĘGLOWODORÓW ALIFATYCZNYCH PRZED I PO PROCESIE FILTRACJI

ALIPHATIC HYDROCARBONS CONTENT BEFORE AND AFTER FILTRATION

Próbka Sample	Przed filtracją Before filtration [mg/kg]	W przesączu In the filtrate [mg/l]	Po filtracji After filtration [mg/kg]	Akumulacja zanieczyszczeń w mieszance Accumulation of impurities in the mixture [%]
G-40/10	27,78	5,415	22,365	80,5
G-40/15	28,12	5,180	22,940	81,6
G-40/20	25,87	4,670	21,200	81,9
G-50/10	22,76	3,169	19,591	86,1
G-50/15	23,29	4,470	18,820	80,9
G-50/20	21,17	4,903	16,267	76,8
G-60/10	18,09	5,010	13,080	72,3
G-60/15	18,20	3,698	14,502	79,7
G-60/20	17,61	3,475	14,195	80,6
G-70/10	14,59	3,326	11,264	77,2
G-70/15	14,45	3,321	11,129	77,0
G-70/20	13,02	2,159	10,861	83,4
G-80/10	9,91	2,514	7,396	74,6
G-80/15	9,34	2,403	6,937	74,3
G-80/20	8,87	3,930	4,940	55,7

Tablica 4 / Table 4

ZAWARTOŚĆ WĘGLOWODORÓW PO PROCESIE FILTRACJI.

HYDROCARBON CONTENT AFTER FILTRATION

Próbka Sample	Benzyna Petrol (C6-C12)	Olej mineralny Mineral oil (C12-C35)	Benzen Benzene C6
	[mg/l]		
K40/10	1,91	4,61	Below the detection limit/ Poza granicą oznaczalności
K40/15	1,85	4,62	
K40/20	1,84	4,36	
K50/10	1,76	3,35	
K50/15	1,69	3,37	
K50/20	1,66	3,43	
K60/10	1,49	2,58	
K60/15	1,53	2,73	
K60/20	1,51	2,46	
K70/10	1,29	2,04	
K70/15	1,26	2,11	
K70/20	1,25	2,04	

depends on the content of contaminated soil in the sample, no sample was found to exceed the standards for water and sewage, because the sum of aliphatic hydrocarbons was 15 mg/l.

The content of aromatic hydrocarbons in the filtrates is below the detection limit. Accumulation capacity of clay-clay mixtures with Koniecpol clay in all cases is 100%, no hazards caused by the migration of aromatic hydrocarbons to groundwater and soil – Table 5.

The total concentration of aromatic hydrocarbons in the binders, containing contaminated soil from Glasgow, significantly exceeds the allowable standards [150 mg/kg], even for deeply situated impermeable soils. In typical waterproofing barriers, there should be no more than 50% of contaminated soil, with an injection depth of less than 2 m. Aliphatic hydrocarbons meet the requirements of an impermeable soil standard, equal to 3000 mg/kg (16). The filtrates obtained in the Glasgow soils experiment did not show any aromatic hydrocarbons; probably their concentration was below the detection limit. Aliphatic hydrocarbons are only slightly leached, but meet the requirements of the standard - a permissible concentration of 15 mg/kg (17). Accumulation of these substances was found in the binder.

The filtration coefficient was determined according to Darcy's law based on the formula (18):

$$k = Q/(F \cdot I)$$

Tablica 6. / Table 6.

ZAWARTOŚĆ WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH PRZED I PO PROCESIE FILTRACJI

AROMATIC HYDROCARBONS CONTENT BEFORE AND AFTER THE FILTRATION PROCESS

Próbka/ Sample	Przed filtracją Before filtration [mg/kg]	Po filtracji After filtration [mg/kg]	Akumulacja zanieczyszczeń w mieszance Accumulation of the impurities in the mixture/ [%]
G-40/10	504	Dla wszystkich próbek bez zmian For all samples without change	100
G-40/15	567		
G-40/20	487		
G-50/10	420		
G-50/15	421		
G-50/20	399		
G-60/10	336		
G-60/15	376		
G-60/20	319		
G-70/10	252		
G-70/15	290		
G-70/20	234		
G-80/10	168		
G-80/15	155		
G-80/20	187		

Zawartość węglowodorów aromatycznych w przesączu była mniejsza od granicy wykrywalności, która wynosi ok. 0,017mg/L. Natomiast po filtracji nie było żadnych zmian
The content of aromatic hydrocarbons in the filtrate was under the determination limit, which is equal to 0.017 mg/L. After the filtration no changes were found.

Zawartość węglowodorów aromatycznych w przesączach była poniżej granicy wykrywalności. Zdolności akumulacyjne mieszanin iłowo-cementowych z gliną Koniecpol we wszystkich przypadkach to 100%, stwierdzono brak zagrożeń spowodowanych migracją węglowodorów aromatycznych do wód gruntowych i gleb [tablica 6].

Całkowite stężenie węglowodorów aromatycznych w spoiwach zawierających grunt skażony z Glasgow znacznie przekracza dopuszczalne normy (150 mg/kg), nawet dla głęboko położonych gruntów nieprzepuszczalnych. W typowych barierach hydroizolacyjnych nie powinno być więcej niż 50% gruntu skażonego przy głębokości iniekcji poniżej 2 m. Węglowodory alifatyczne z kolei spełniają wymagania normy dla gruntów nieprzepuszczalnych (3000 mg/kg) (16).

W przesączach uzyskanych w doświadczeniu z gruntami z Glasgow nie stwierdzono obecności węglowodorów aromatycznych, prawdopodobnie ich stężenie było poniżej granicy wykrywalności. Węglowodory alifatyczne tylko nieznacznie ulegają wypłukaniu, ale spełniają wymagania normy – dopuszczalne stężenie 15 mg/kg (17). W spoiwie stwierdzono akumulację tych substancji.

Współczynnik filtracji wyznaczono zgodnie z prawem Darcy'ego na podstawie wzoru (18):

$$k = Q/(F \cdot I)$$

where:

k – filtration coefficient,

Q – rate of flow:

$$Q = V/t$$

V – volume [m³],

t – time [s],

F – cross-sectional area [m²]

I – pressure fall:

$$I = \Delta h/l$$

Δh – level difference [m],

l – apparent filtration length[m]

The filtration coefficients of the binders and the phenomenon of possible migration of pollutants during the year are presented in Table 9.

Experiments have shown that the filtration coefficient strongly depends on the content of contaminated soil in clay and in cement mixtures as well as of the content of cement. In the case of an increased content of soil in the mixture – above 70%, there is a possibility of loss of binder tightness and consequently easier migration of penetrating solutions and leaching of petroleum substances.

Tablica 7 / Table 7

SUMA ZANIECZYSZCZEŃ PRZECHODZĄCYCH DO ROZTWORÓW MIGRUJĄCYCH

TOTAL CONTENT OF IMPURITIES PASSING TO MIGRATING SOLUTIONS

Próbka Sample	Węglowodory alifatyczne Aliphatic hydrocarbons [mg/l]	Metale ciężkie Heavy metals [mg/l]	Suma zanieczyszczeń Total impurities [mg/l]
G-40/10	5,415	0,038	5,453
G-40/15	5,180	0,033	5,213
G-40/20	4,670	0,036	4,706
G-50/10	3,169	0,039	3,208
G-50/15	4,470	0,043	4,513
G-50/20	4,903	0,022	4,925
G-60/10	5,010	0,037	5,047
G-60/15	3,698	0,017	3,715
G-60/20	3,475	0,035	3,510
G-70/10	3,326	0,031	3,357
G-70/15	3,321	0,029	3,350
G-70/20	2,159	0,033	2,192
G-80/10	2,514	0,039	2,553
G-80/15	2,403	0,036	2,439
G-80/20	3,930	0,033	3,963

w którym:

k – współczynnik filtracji,

Q – natężenie przepływu:

$$Q = V/t$$

V – objętość [m³],

t – czas [s],

F – powierzchnia przekroju [m²]

l – spadek ciśnienia:

$$l = \Delta h/l$$

Δh – różnica poziomów [m],

l – długość pozornej drogi filtracji [m].

Współczynniki filtracji badanych spoiw oraz zjawiska możliwej migracji zanieczyszczeń w ciągu roku przedstawiono w tablicy 8.

Badania wykazały, że wartość współczynnika filtracji jest silnie uzależniona od zawartości skażonego gruntu w mieszankach ilowo-cementowych oraz od ilości cementu. W przypadku zwiększonej ilości gruntu w mieszance, przekraczającej 70% jest możliwość utraty szczelności spoiwa, a w konsekwencji migracja roztworów penetrujących i wypłukiwanie substancji ropopochodnych.

5. Wnioski

1. W spoiwach pozostaje około 80% węglowodorów alifatycznych, a około 20% zostaje wypłukanych. Jednakże ich zawartość jest zawsze mniejsza niż dopuszcza norma, czyli 15 mg/kg.

2. Zawartość węglowodorów aromatycznych w przesączach jest mniejsza od granicy wykrywalności. Zdolności akumulacyjne spoiwa we wszystkich przypadkach są bardzo duże. Brak jest zagrożeń spowodowanych ewentualną migracją węglowodorów aromatycznych do wód gruntowych i gleb.

3. Migracja zanieczyszczeń zależy w znacznym stopniu od współczynnika filtracji oraz od stężeń początkowych badanych próbek. W skrajnie niekorzystnych warunkach rozprzestrzenianie się zanieczyszczeń mogłoby osiągnąć nawet 6 m w ciągu roku.

W artykule częściowo wykorzystano wyniki pracy badawczej "Ocena przydatności technologii spoiw mineralnych dla obiektów hydrotechnicznych oraz inżynierii środowiska na podstawie dotychczasowych i proponowanych rozwiązań" UDA.POIG.01.03.01-00-083/12

Literatura / References

1. Radwan K., Ślosorz Z., Rakowska J., „Efekty środowiskowe usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych”, *Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza*, **27** (3), 107-114 (2012)
2. Bolden J., Abu-Iebdeh T., Fini E., "Utilization of recycled and waste materials in various construction applications", *American Journal of Environmental Science*, **9**, 14–24 (2013).

Tablica 8 / Table 8

WSPÓŁCZYNNIK FILTRACJI ORAZ MOŻLIWA MIGRACJA ZANIECZYSZCZEŃ W CIĄGU ROKU

THE FILTRATION COEFFICIENT AND POSSIBLE MIGRATION OF IMPURITIES DURING ONE YEAR

Próbka Sample	Czas filtracji Filtration time [s]	Współczynnik filtracji Filtration coefficient	Migracja Migration* [m]
G-40/10	485710	$7,13 \cdot 10^{-10}$	0,023
G-40/15	512800	$5,90 \cdot 10^{-10}$	0,019
G-40/20	598750	$5,65 \cdot 10^{-10}$	0,018
G-50/10	98760	$4,00 \cdot 10^{-10}$	0,013
G-50/15	90140	$3,20 \cdot 10^{-09}$	0,101
G-50/20	89980	$4,07 \cdot 10^{-09}$	0,128
G-60/10	9780	$3,67 \cdot 10^{-08}$	1,160
G-60/15	142500	$2,72 \cdot 10^{-09}$	0,086
G-60/20	139840	$2,83 \cdot 10^{-09}$	0,090
G-70/10	4260	$9,08 \cdot 10^{-08}$	2,860
G-70/15	5487	$6,65 \cdot 10^{-08}$	2,100
G-70/20	6240	$7,05 \cdot 10^{-08}$	2,220
G-80/10	3480	$1,97 \cdot 10^{-07}$	6,210
G-80/15	3870	$1,58 \cdot 10^{-07}$	4,980
G-80/20	4100	$1,46 \cdot 10^{-07}$	4,600

*Dla ostatnich trzech próbek możliwość wzrostu przepuszczalności spoiwa / For last three samples the possibility of increase of the binder permeability

5. Conclusions

1. About 80% of aliphatic hydrocarbons remain in the binders, and about 20% are leached out. However, their content is always under the allowed value by the standard, i.e. 15 mg/kg.
2. The content of aromatic hydrocarbons in filtrates is under the limit of detection. The accumulative capacity of the binder in all cases is very high. There are no hazard of the possible migration of aromatic hydrocarbons to groundwater and soil.
3. The migration of pollutants strongly depends on the filtration coefficient and initial concentrations in the samples. In extremely unfavorable conditions, the propagation of the analyzed pollutants could reach up to 6 m per year.

The article partly uses the results of research work "Ocena przydatności technologii spoiw mineralnych dla obiektów hydrotechnicznych oraz inżynierii środowiska na podstawie dotychczasowych i proponowanych rozwiązań" UDA.POIG.01.03.01-00-083/12

3. Solecki T., „Techniki i technologie usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych z gruntu i wód gruntowych”, AGH, Kraków (2011)
4. Kaczyńska G., Borowik A., Wyszowska J., „Soil Dehydrogenases as an Indicator of Contamination of the Environment with Petroleum Products”, *J. Water Air Soil Pollut.*, **226**, 372 (2015).
5. Rakowska J., Radwan K., Ślosorz Z., Pietraszak E., Łudzik M., Suchorab P., „Usuwanie substancji ropopochodnych z dróg i gruntów”, Państwowy Instytut Badawczy, Józefów (2012).
6. Cebula J., Rajca M., „Oczyszczanie gleb i gruntów”, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice (2014).
7. Radziemska M., „Study of applying naturally occurring mineral sorbents of Poland (dolomite halloysite, chalcedonite) for aided phytostabilization of soil polluted with heavy metals”, *Catena*, **163**, 123–129 (2018).
8. Surygala J., „Ropa naftowa a środowisko przyrodnicze”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław (2001).
9. Stempkowska A., Wójcik Ł., Izak P., Staszewska M., Mastalska-Popławska J., „Investigation of post-industrial pollutions' immobilization in a hydraulic self-solidifying clay-cement binder”, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **427**, 1–10 (2018).
10. Kuś R., Janik G., Izak P., Wójcik Ł., Słowikowski D., Patent PL 216864 B1.
11. Stempkowska A., „The trial of immobilization amphoteric metals cations in clay-cement hydroisolation barriers”, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **641**, 1-8 (2019).
12. Mohd Zain A., Zazarin Z.M., Azizli K.A., Isa M.H., „Leachability of Immobilized Hydrocarbon Sludge in Zeolite Cement”, *Applied Mechanics and Materials*, **865**, 341–346 (2017).
13. Mohd Zain A., Ghazaly Shaaban Md., Hilmi., „Immobilization of Petroleum Sludge Incorporating Portland Cement and Rice Husk Ash”, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, **1**(3), 234–240 (2010).
14. Kremieniewski M., Stryczek S., „Zastosowanie cementu wysokoglinowego do sporządzania zaczynów uszczelniających w technologiach wiertniczych”, *Cement Wapno Beton*, **83**, 215–226 (2019).
15. Izak P., „Reologia w ceramice”, Wydawnictwa AGH, Kraków (2015).
16. Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 1 września 2002 w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi.
17. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego.
18. Kulma R., „Podstawy obliczeń filtracji wód podziemnych”, Wydawnictwo AGH, Kraków (1995).