

## CAPITOLUL II

### PROPRIETĂȚILE, MODIFICĂRILE FIZICO-CHIMICE ȘI COMPORTAMENTUL PETROLULUI DEVERSAT ACCIDENTAL

#### Proprietăți Degradare Deplasare

Petrolul deversat în mod accidental în mediul acvatic, are ca surse, după cum am remarcat în capitolul anterior activitățile de transport naval, extracție și foraj, încărcare-descărcare marfă, deversările de pe platformele industriale, scurgerile pluviale și deversările de ape uzate provenite din aglomerările urbane. Petrolul provenit din aceste surse poate fi de tipul țițeiului brut neprelucrat, țiței prelucrat cum ar fi motorina, păcura, benzina, kerosen, uleiuri de transmisie sau reziduuri. Toate aceste hidrocarburi au o serie de caracteristici fizico-chimice inițiale care se modifică în timp atunci când sunt deversate accidental.

Alegerea metodei de intervenție și a echipamentelor de lucru trebuie să țină seama de cele prezentate.

În acest scop este necesară o cunoaștere temeinică a tipului de poluant deversat, a proprietăților și modificarea acestora în timp, a modului de deplasare în timp și spațiu.

#### Proprietățile hidrocarburilor

**Greutatea specifică** are ca unitate de măsură  $\text{kg}/\text{dm}^3$  sau conform American Petroleum Institute, scara gravitației specifice în unități  $^{\circ}\text{API} = 141,5 : (\rho - 131,5)$ , unde  $\rho = 0,75...0,97 \text{ kg}/\text{dmc}$ . Se știe că  $\rho(\text{apă}) = 1\text{kg}/\text{dm}^3$ . Majoritatea hidrocarburilor au densitatea mai mică decât cea a apei. De regulă țițeiul cu densitate mică are vâscozitatea redusă și conține un procent ridicat de fracții volatile, având tendința de volatilizare.

Diferența de densitate apă/hidrocarbură, este o caracteristică utilizată la proiectarea echipamentelor de intervenție.

**Vâscozitatea cinematică** / unitate de măsură = cSt : reprezintă rezistența la curgere (vâscozitatea apei=1 cSt, motorina=2-4 cSt, uleiul de

motor tip 80w/90=500cST) Vâscozitatea este în strânsă relație cu temperatura mediului fiind invers proporțională cu aceasta.

Diferența de vâscozitate apă/hidrocarbură, caracteristică utilizată la proiectarea echipamentelor de intervenție.

**Caracteristicile de distilare** se referă la capacitatea compușilor din țiței de a se volatiliza odată cu creșterea temperaturii (evaporarea începe cu compușii care au punctul de fierbere cel mai scăzut).

Unele țițeiuri au în componență asfaltene sau parafine, compuși care nu distilează nici la temperaturi destul de înalte. Aceste tipuri de țițeiuri sunt foarte persistente, degradarea naturală desfășurându-se pe o perioadă lungă de timp (ani). Ca și un termen de comparație temperatura de evaporare (punctul de fierbere) al apei are valoarea de 100°C. În funcție de tipurile și procentajul de compuși, un țiței distilează în timp pe un palier de temperaturi destul de larg, ex. țițeiul Gloria L2 distilează procentual pe un palier de temperaturi cuprins între 100-300°C.

**Punctul de curgere:** reprezintă temperatura sub care poluantul nu mai curge având valori cuprinse între -35°+40°C. Atunci când temperatura scade parafinele din componența țițeiului cristalizează, vâscozitatea crește astfel încat atunci când se atinge temperatura **Pc** se ajunge la o stare semisolidă. De exemplu țițeiul Bonny Light la o temperatură de peste 30°C are o vâscozitate de circa 7 cSt, odată cu scaderea temperaturii, între 30-20°C, vâscozitatea acestuia crește la 9 cSt, urmând ca la temperaturi sub 20°C să crească logaritm, având la 12 °C (care este **Pc**) o vâscozitate de circa 10.000cSt (nu mai curge). În cazul atingerii **Pc** poluantul devine persistent. Transportul țițeiurilor cu peste 10% parafine și un punct de curgere ridicat, (care la temperatura mediului ambiant +20 +25 °C, se solidifică) se realizează cu tankuri prevăzute cu instalații de încălzire a mărfii în scopul menținerii acesteia în stare lichidă.

**Conținutul în asfaltene, rășini:** influențează tendința de emulsionare fiind direct proporționale (conținutul în asfaltene, rășini crește odată cu evaporarea).

### **Grupe de compuși care intră în componența țițeiurilor**

**Parafine:** hidrocarburi saturate cu punct de fierbere ridicat și volatilizare diminuată.

**Naftene:** hidrocarburi saturate, atomii de hidrogen putând fi înlocuiți de alte elemente cum ar fi azotul, oxigenul sau sulfurul.

**Benzene:** hidrocarburi aromatice cu punctul de fierbere scăzut, volatilizare foarte pronunțată, toxicitate ridicată/cancerigene.

**Asfaltenele:** gudroane cu punct de fierbere foarte ridicat conținând: sulf, azot, oxigen și metale cum ar fi nichel, vanadiu.

**Rășinile:** compusi pe bază de molecule cu un conținut bogat de atomi de oxigen, azot sau sulf.

**Ultimele două componente sunt responsabile de fenomenul de emulsionare a petrolului.**

În formatul POWER POINT anexat sunt prezentate caracteristicile a 3 tipuri de petrol din 3 grupe diferite și toxicitatea pe grupe de compuși care se manifestă după cum urmează în ordine crescătoare astfel: parafine<naftene<asfaltene<benzene.

**CLASIFICAREA HIDROCARBURILOR PE GRUPE** se referă la capacitatea poluantului de a persista mai mult sau mai puțin pe apă.

Se poate face astfel distincție între :

- țiteiurile nepersistente (gazolina, benzina, kerosenul) care datorită volatilizării rapide și a unei vâscozități reduse dispar rapid de pe suprafața apei și
- țiteiurile persistente (țitei neprelucrat, cu conținut ridicat în asfaltene, parafine) care au vâscozitate și punct de fierbere ridicat, se degradează greu fapt care-i conferă posibilitatea de a se deplasa compact pe distanțe mari, punând în pericol zone îndepărtate de cea a accidentului, necesită măsuri de intervenție laborioase și costisitoare.

Principalele caracteristici fizice care influențează gradul de persistență sunt: densitatea, caracteristicile de distilare, vâscozitatea și punctul de curgere. Toate acestea sunt dependente de compoziția chimică (benzene, asfaltene, rplini, parafine).

**Ca o regula generala cu cât greutatea specifică este mai mare cu atât țiteiul este mai persistent.**

**Există conceptul de “perioadă de înjumătățire” (PI) care specifică timpul în care 50% din poluantul aflat pe suprafața apei se degradează natural, iar după o perioadă de 6 PI circa 1% din poluant rămâne pe apă.**

În acest scop s-a realizat o clasificare pe 4 grupe care se referă la persistența petrolurilor deversate pe suprafața apei.

- **Non-Persistent Gr. 1** - Gazolina, Kerosen, Benzina, Motorina
- **Persistent Gr. 2,3,4** - Țițeiul neprelucrat, Combustibili, Păcură, Uleiuri de motor/transmisii.

Petrolul nu este persistent dacă:

- a) peste 50% din volumul său distilează la o temperatură de 340°C,
- b) cel puțin 95% din volumul său distilează la o temperatură de 370°C.

În formatul POWER POINT anexat sunt prezentate cele 4 grupe de persistență, caracteristici, aspect.

**Variația volumului** deversat, în timp pe grupe la o temperatură de 15°C:

- se observă tendința de creștere a volumului în cazul Gr. 3 cu 350 % datorită fenomenului de emulsionare apă în petrol, favorizat de asfaltene și parafine, în timp evaporarea este ne semnificativă.
- Gr. 1 prin evaporare își reduce volumul la 0.
- Gr. 2 și 4 au creșteri de volum datorită componentelor: asfaltene și parafine care amplifică fenomenul de emulsionare.

**Variația vâscozității** în timp pe grupe.

- Creșterea vâscozității în cadrul Gr. 2,3,4 este semnificativă atingând în anumite condiții, în primele ore (30 h) valori caracteristice stării solide ale hidrocarburilor,
- În cazul Gr. 1 vâscozitatea nu depășește valori de 100 cSt.

Efecte induse de poluant în mediul acvatic sunt de două tipuri: toxice și “sufocant”.

**ATENȚIE - De regulă în cazul poluărilor cu hidrocarburi în prima fază se identifică grupa de persistență din care face poluantul. În general metodele de intervenție se aplică numai în cazul poluanților persistenți, ceilalți evaporându-se rapid în proporție de 80% în primele 24 de ore.**

## **PROCESE DE DEGRADARE (PENTRU HIDROCARBURILE PERSISTENTE)**

### **Dispersia - Evaporarea - Emulsionarea – Fotooxidarea - Biodegradarea Sedimentarea**

**Dispersia hidrocarburilor în masa apei este un fenomen amplificat de starea de agitație a acesteia.**

Valurile care se sparg antrenează picăturile mici de hidrocarburi în coloana de apă.

Dacă picăturile sunt suficient de mici (max. 70 microni), turbulența naturală a apei le mențin în coloana submersă, împiedicându-le să revină la suprafață tot așa cum turbulența aerului menține particulele de parf în atmosferă. Picăturile mai mari de 70 microni revin la suprafața apei în timp scurt.

Procesul de dispersie este influențat de **energia valurilor, volumul de petrol deversat/unitatea de volum de apă** și de valoarea **vâscozității produsului petrolier.**

**Viteza de dispersie este direct proporțională cu starea de agitație a mării, cu volumul de hidrocarburi deversate și invers proporțională cu vâscozitatea acestora.**

Au existat cazuri când datorită stării de agitație maximă a mării, produsele petroliere deversate în urma unor accidente navale s-au dispersat în masa apei în proporție de 80-90%.

În aceste cazuri nu a mai fost nevoie să se intervină cu mijloace tehnice de lucru, pelicula de petrol dispărând în totalitate (ex. incidentele petrecute în NE S.U.A-North Cape și cel din insulele Shetland-Braer).

Același tip de produs petrolier deversat accidental în condiții hidro-meteo diferite, dispersează diferit în masa apei.

De exemplu cantitatea de produs dispersat în timp în masa apei poate varia între 2,5 ÷ 12% din cantitatea totală de petrol deversată în funcție de condițiile hidro-meteo (viteză vânt=1m/s, val=0,3m t=7°C) respectiv (viteză vânt=15 m/s, val = 3,5m, t=20°C).

**Consecință majoră a dispersiei este reducerea cantității de produs petrolier rămas pe suprafața apei și creșterea densității și vâscozității acestuia în timp.** Se pot astfel evalua proprietățile și cantitatea de petrol existentă la un moment dat pe apă.

Aceste informații stau la baza stabilirii tehnologiilor optime de intervenție în momentul (t) scurs de la producerea deversării accidentale.

**Evaporarea survine în primele ore ale deversării produsului petrolier.**

**Viteza de evaporare a fracțiilor volatile este direct proporțională cu viteza vântului, temperatura aerului, temperatura apei, suprafața poluată și este dependentă de tipul hidrocarburii deversate (procentul de fracții volatile).**

De regulă produsele petroliere pierd prin evaporare circa 30 ÷ 40% din cantitatea totală deversată în funcție de condițiile hidro-meteo (viteză vânt = 1m/s, val = 0,3m,  $t_{apă}^0 = 7^{\circ}\text{C}$ ) respectiv (viteză vânt = 15m/s, val = 3,5m,  $t_{apă}^0 = 20^{\circ}\text{C}$ ).

**Prin evaporarea fracțiilor volatile, produsul rămas pe suprafața apei se poate reduce cantitativ la circa 60% în timp ce densitatea și vâscozitatea acestuia cresc atingând valori de circa 990 ÷ 1000kg/m<sup>3</sup> și respectiv circa 10.000 cSt sau mai ridicate.**

Această transformare se produce rapid în circa 24-36 ore de la producerea accidentului.

În cazul produselor petroliere ușoare (rafinat) cum ar fi benzina, combustibil diesel, kerosen, procesul de evaporare se produce rapid în circa 12-24 ore și în totalitate.

În aceste cazuri există **pericol de explozie** datorită acumulărilor de gaze inflamabile.

Totodată trebuie ținut cont de faptul că procesul de evaporare crează în atmosferă o fază toxică care are **efecte cancerigene**.

Ministerul sănătății din Statele Unite a stabilit că doza maximă la care poate fi expusă o persoană fără a risca timp de 8 ore de lucru, 40 ore pe săptămână este de 1 ppm.

Toate aceste informații sunt necesare în vederea stabilirii tehnologiei optime de intervenție în condiții de deplină securitate.

**Emulsionarea – starea continuă de agitație a mării crează mici picături de apă care în prezența hidrocarburilor se amestecă cu acestea formând o emulsie de apă în petrol.** La acest proces concură fracțiile grele din petrol și anume asfaltenele și rășinile (la un conținut >0,5% în asfaltene produsul petrolier tinde să emulsioneze).

Procesul de evaporare produce schimbări rapide în ceea ce privește compoziția petrolului deversat, astfel încât în câteva ore de la accident procentul de rășini și asfaltene crește semnificativ.

Dacă la început, când petrolul este deversat în mediul acvatic, nu are loc procesul de emulsionare apă în petrol, pe măsură ce fracțiile volatile se evaporă, pe suprafața apei rămâne un produs conținând fracții grele.

În aceste condiții după o perioadă de circa 24 ore procesul de emulsionare devine stabil. **Cantitatea de apă absorbită de petrol prin emulsionare poate atinge valori de circa 80%** (din volumul final al produsului), astfel în cazul emulsionării în proporție de 80% a unui volum de circa **400 t** de petrol, produsul emulsionat (apă în petrol) va ocupa un volum de circa **2000 tone metrice**.

Emulsia apă în petrol se produce la câteva ore în cazul petrolurilor mai puțin vâscoase și în câteva zile în cazul petrolurilor cu o vâscozitate ridicată. Inițial pata de petrol are o culoare **neagră**, emulsia care se produce ulterior dându-i o culoare **maronie** sau **oranj**. Fenomenul este asociat în documentația de specialitate cu termenul de **“șoareci de ciocolată”**.

**Vâscozitatea și densitatea** produsului emulsionat este **superioară** produsului petrolier deversat inițial. Volumul produsului emulsionat este cu 70-80% superior celui inițial, fapt care produce o mărire a suprafeței poluate. Produsul emulsionat este tixotrop și anume este fluid în prezența valurilor sau a undelor acvatice, dar devine semirigid când mediul este nemișcat.

Stabilitatea emulsiilor depinde de compoziția petrolului și de temperatură.

În zonele calde unde temperaturile sunt mai ridicate emulsiile se sparg devenind instabile.

**În consecință procesul de emulsionare mărește densitatea, vâscozitatea și volumul produsului petrolier rămas pe suprafața apei, schimbându-i culoarea.**

### **Fotooxidarea**

Procesul de **combinaire chimică a hidrocarburilor cu oxigenul constituie fenomenul de oxidare**. Radiațiile solare ultraviolete accelerează procesul de oxidare, rupe particulele moleculare în unele mai mici.

Hidrocarburile ușor oxidabile sunt în general mai solubile în apa mării și mai ușor dispersabile și în concluzie biodegradabile.

În cazul hidrocarburilor grele sau care au pierdut compușii ușori, **fotooxidarea favorizează reacțiile de polimerizare care sunt defavorabile tratamentului de degradare ulterioară.**

**Biodegradarea** petrolului constă în descompunerea acestuia sub **acțiunea bacteriilor și a ciupercilor și transformarea în produse oxidate.**

Coeficientul de degradare este dependent de temperatură, de disponibilitatea O<sub>2</sub>, a nutrienților și de asemeni de tipul hidrocarbunii.

Componentele mai ușoare se degradează mai rapid, temperaturile cele mai favorabile dezvoltării microorganismelor se situează deasupra valorii de

+25°C. În fapt o parte din carbonul existent în hidrocarbură este utilizat de microorganisme în procesul de reproducere și de formare de biomasă ceea ce necesită printre altele azot și fosfor.



Microorganismele din mediul marin se dezvoltă, în prezența hidrocarburilor, capacitatea lor de epurare va fi totuși limitată atât de natura mai mult sau mai puțin complexă a hidrocarburilor care formează petrolul, cât și de disponibilitatea elementelor nutritive din mediu: azot (azotați) și fosfor.

În concluzie biodegradarea este un fenomen natural de degradare care poate fi foarte lent (de la câteva săptămâni la câțiva ani), și care deseori este incomplet.

În condiții optime, în unele zone ale Mării Mediterane, bacteriile pot oxida până la 1 gram de petrol pe metru pătrat pe zi.

**Sedimentarea este definită ca fiind un proces de aderare a particulelor de petrol la particulele solide din masa apei.** Cu cât turbulența este mai ridicată (fiind încadrată între 0 și 1000 grame sediment/m<sup>3</sup>apă) cu atât fenomenul de sedimentare este mai acut.

Datorită energiei valurilor, particulele de petrol aderă la particulele solide, creându-se astfel compuși cu densitate mai mare decât cea a apei, urmând așezarea acestora pe fundul apei (sedimentarea).

**Sedimentarea** este un proces care **reduce volumul** de produs de pe suprafața apei, dar nu în aceeași măsură ca dispersia sau evaporarea.

Evoluția caracteristicilor poluantului și a proceselor de transformare la care acesta este supus pot fi modelate pe calculator utilizând o serie de programe specifice, în cazul nostru programul **ADIOS**.

În formatul POWER POINT anexat sunt prezentate în paralel (pe baza modelării în ADIOS) două situații de poluare cu caracteristici hidro-meteo diferite dar cu aceeași cantitate și același tip de poluant. Se poate face astfel o comparație în ceea ce privește modificările apărute în funcție de valorile diferite ale parametrilor hidro-meteo pentru același poluant. Modificările se referă la cantitățile evaporate, dispersate, emulsionate și la caracteristici și anume, vâscozitate, densitate.

Aceste date sunt utilizate atunci cand se stabilesc tipul metodei și tipul echipamentelor de intervenție.



## Evoluția pe orizontală a peliculei de hidrocarburi

Pe orizontală poluantul suferă următoarele transformări:

- a) Răspandire gravitațională, pe suprafață,
- b) Deplasare pe suprafața apei.

### Răspandire gravitațională, pe suprafața apei

Factorii care influențează fenomenul de răspândire sunt forța gravitațională, tensiunile superficiale de la interfața petrol-apă, vântul, starea de agitație a mării, curentul de suprafață, vâscozitatea și densitatea petrolului.

În prima fază petrolul deversat se răspândește pe suprafața apei datorită forțelor gravitaționale.

Această fază se desfășoară de regulă într-un interval de timp scurt de ordinul minutelor.

În această fază se consideră faptul că greutatea proprie a petrolului deversat (forța gravitațională) are o preponderență maximă, celelalte forțe nefiind luate în considerare.

În timpul procesului de răspândire gravitațională considerăm că nu se produce nici un proces de dezagregare (evaporare, dispersie, emulsionare etc.).

Procesul de răspândire gravitațională este influențat de volumul de petrol deversat și densitatea acestuia.

Aria de răspândire se consideră a fi circulară, ea fiind direct proporțională cu volmul de petrol deversat și densitatea acestuia.

Această arie poate fi calculată pe baza relației:

$$A_0 = \pi k_2^2 \left[ \frac{V_0^5 g \Delta}{v_x^2} \right]^{1/6}$$

$A_0$  = aria la sfârșitul fazei de răspândire gravitațională;

$k_2$  = coeficientul adimensional calculat empiric la valoarea de 1,21;

$V_0$  = volumul de hidrocarburi deversat;

$v_x$  = vâscozitatea apei;

$\Delta$  = diferența densității relative apă – petrol =  $(\rho_{ap\grave{a}} - \rho_{petrol})/\rho_{ap\grave{a}}$

Aria ocupată de un produs petrolier deversat într-un mediu acvatic linistit fără a ține cont de vânt și curent este reprezentată în tabelul următor:

|                                | <b>Timpul de la deversare</b> | <b>5t</b>    | <b>50t</b>   | <b>500t</b>  |
|--------------------------------|-------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| <b>Suprafața infestată kmp</b> | <b>1h</b>                     | <b>0,006</b> | <b>0,016</b> | <b>0,076</b> |
|                                | <b>2h</b>                     | <b>0,016</b> | <b>0,023</b> | <b>0,107</b> |
|                                | <b>5h</b>                     | <b>0,065</b> | <b>0,065</b> | <b>0,169</b> |
|                                | <b>10h</b>                    | <b>0,183</b> | <b>0,183</b> | <b>0,24</b>  |
|                                | <b>24h</b>                    |              | <b>0,518</b> | <b>0,68</b>  |
|                                | <b>48h</b>                    |              |              | <b>1,93</b>  |
|                                | <b>72</b>                     |              |              | <b>3,54</b>  |
|                                | <b>96</b>                     |              |              | <b>5,45</b>  |
|                                | <b>500h</b>                   |              |              | <b>64,8</b>  |
|                                | <b>Grosime peliculă mm</b>    | <b>1h</b>    | <b>0,980</b> | <b>3,6</b>   |
| <b>2h</b>                      |                               | <b>0,348</b> | <b>2,5</b>   | <b>5,3</b>   |
| <b>5h</b>                      |                               | <b>0,088</b> | <b>0,9</b>   | <b>3,4</b>   |
| <b>10h</b>                     |                               | <b>0,031</b> | <b>0,3</b>   | <b>2,4</b>   |
| <b>24h</b>                     |                               |              | <b>0,1</b>   | <b>0,84</b>  |
| <b>48h</b>                     |                               |              |              | <b>0,30</b>  |
| <b>72</b>                      |                               |              |              | <b>0,16</b>  |
| <b>96</b>                      |                               |              |              | <b>0,105</b> |
| <b>500h</b>                    |                               |              |              | <b>0,009</b> |

La sfârșitul fazei de răspândire gravitațională când petrolul s-a răspândit pe o suprafață  $A_0$  asupra acestuia acționează o serie de forțe și procese care produc migrarea atât în plan orizontal pe suprafața apei cât și în plan vertical în atmosferă și în coloana de apă.

### **Deplasarea hidrocarburilor pe suprafața apei**

Cauzele deplasării petrolului pe suprafața apei sunt vântul și curentul de suprafață.

Observațiile au dus la concluzia că petrolul se deplasează cu aproximativ 3% din viteza vântului care bate la 10 m deasupra apei.

Vectorul deplasării peliculei de petrol este rezultanta sumei celor doi vectori și anume curent și 3% vânt. După cum rezultă din prezentarea anterioară asupra petrolului deversat acționează o serie de procese care modifică cantitatea și structura poluantului de la suprafața apei.

Picăturile mici de petrol ce rămân dispersate în masa apei urmăresc pelicula în deplasarea ei. Având în vedere cele prezentate ne putem forma o imagine asupra structurii masei de hidrocarburi ce se deplasează în mediul acvatic și anume:

- a) pe suprafața apei pelicula are o formă alungită având în zona frontală pe direcția deplasării grosimi mai mari de 0,1 mm;
- b) aceasta este urmată la suprafață, de o “coadă de cometă” având grosimi mai mici de 0,001 mm, iar în masa apei de un “nor” de hidrocarburi dispersate.



Cunoașterea vitezei de deplasare și forma suprafeței ocupată de produsul în deplasarea sa este un factor important în stabilirea tehnologiei de intervenție, respectiv a lungimii, tipului, modului de amplasare a barajului flotant antipetrol și a tipului de recuperator ce va fi utilizat.

### **Evoluția volumului unei pete de petrol deversate accidental pe mare**

Având în vedere cele prezentate, considerând un accident naval în urma căruia s-au deversat 1000 tone de țiței, se poate evalua volumic evoluția petei astfel :

- evaporare circa 30%  $\Rightarrow$  300 tone ;
- dispersie naturală circa 20%  $\Rightarrow$  200 tone ;
- recuperare prin pompare 10%  $\Rightarrow$  100 tone;
- Cantitate de petrol rămasă  $\Rightarrow$  400 tone ;
- emulsionare apă în petrol circa 80%;
- Cantitate de petrol + emulsie apă în petrol  $\Rightarrow$  2000 tone.

Considerând că această pată de petrol se deplasează și se stabilește pe un țărm nisipos, pe care-l poluează integral, volumul deșeurilor ce trebuie recuperate și tratate se ridică la circa 4000 tone datorită aportului de nisip poluat (nisip grosier; nisip fin; faleza).

#### **Acest exemplu reflectă:**

- gradul ridicat de poluare pe care-l poate produce o cantitate mică de petrol deversat în mediul marin;

- necesitatea imperativă de a se proteja țărmul, intervenția în mare deschisă, sau devierea poluantului spre țărmurile mai puțin vulnerabile.

### **Modelarea evoluției poluantului utilizand programul GNOME-HAZMAT**

Studierea poluantului din punct de vedere al deplasării, a formei peliculei, poziției la un moment dat, lungimea frontului de deplasare în vederea stabilirii tehnicii de intervenție se realizează pe două căi :

- Monitorizare,
- Modelare pe calculator.

În acest sens au fost elaborate softuri caracteristice condițiilor hidro-meteo din diverse zone. În cazul nostru este utilizat un astfel de soft GNOME.

Cu datele culese din teren și anume :

- Tip și cantitate de poluant deversat
- Condiții hidro-meteo
- Locația și momentul poluării,

sunt prelucrate obținându-se informații referitoare la:

- Vectorul deplasării peliculei
- Suprafața peliculei
- Frontul deplasării
- Localizarea peliculei la un moment dat
- Estimarea traseului poluantului în timp și spațiu.

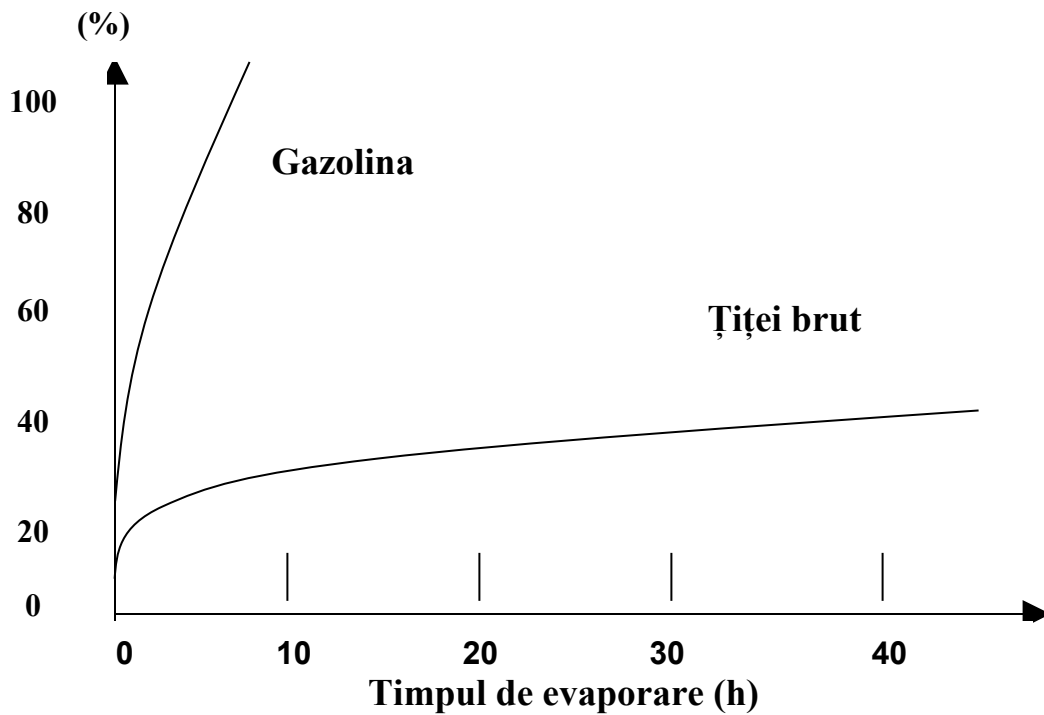
## EVOLUTIA HIDROCARBURILOR DEVERSATE PE SOL

Ca și în cazul poluărilor acvatice, în cazul deversărilor accidentale pe sol se produc transformări și deplasări la nivelul poluantului. Acestea constau în:

### Evaporarea

În primele ore de la deversare are loc evaporarea celor mai volatili compuși. Evaporarea poluantului este direct proporțională cu: suprafața peliculei, temperatura aerului și a solului, viteza vântului și depinde de tipul poluantului (cantitatea de produși volatili). Capacitatea de evaporare a două produse petroliere diferite la **temperatura de 15°C și o viteză a vântului de 1m/s** este reprezentată în figura următoare.

### Cantitate evaporată



Unii componenți, în special asfaltenele, parafinele rămân la suprafața solului formând o peliculă compactă care împiedică schimbul gazos între sol și atmosferă, defavorizând circulația normală a apei creându-se astfel condiții nefavorabile biodegradării

**Fenomenul de evaporare duce la reducerea volumului de poluant și crearea în zonă a unui mediu inflamabil și toxic.**

### **Pătrunderea în adâncime**

Pătrunderea reziduurilor petroliere la o anumită adâncime în sol este influențată de umiditatea, granulația și densitatea acestuia, intensitatea poluării, vâscozitatea și densitatea poluantului.

Există astfel soluri cu un grad diferit de **permeabilitate** (metri/secundă) care depinde de granulația acestuia. În cazul unui sol constând în bolovăniș grosier permeabilitatea este de **max.10m/s pentru apă**.

Pe măsură ce granulația scade astfel: **pietriș → nisip grosier → nisip fin**, permeabilitatea solului scade vizibil la circa **0,0001m/s**.

Pe parcursul migrării are loc o distribuție selectivă pe profil în funcție de polaritatea componentelor astfel : **hidrocarburile saturate pătrund la adâncimi mai mari, urmate de cele aromatice, iar asfaltenele, așa cum s-a arătat mai înainte, rămân la partea superioară a profilului de sol**.

O altă caracteristică a solurilor este **capacitatea lor de a reține fluide (litri/m<sup>2</sup>)**. Astfel în cazul granulațiilor mari, bolovăniș, pietris, **capacitatea de retenție** este de circa **5 l/m<sup>2</sup>**. În cazul nisipurilor fine umede **granulația** este de circa **0,1mm**, capacitatea de retenție a solului este de circa **40 l/m<sup>2</sup>**.

Dacă deversarea este de mică durată cu debit mic, influența asupra solului este minimă, lucrările agricole, precipitațiile și temperaturile moderate reușind să descompună hidrocarburile.

Cu cât frecvența și debitul deversărilor în același loc crește cu atât balanța proceselor se modifică în sensul scăderii aerisirii solurilor, dezvoltării proceselor anaerobe și afectării sistemului radicular al speciilor cultivate. Acolo unde bălțirile devin persistente are loc o alcalizare puternică a solurilor și/sau formarea unui strat gros de până la 1 m de sol îmbibat cu petrol în care se dezvoltă procese anaerobe și de acidifiere intense.

**Capacitatea de reținere a poluanților din sol este în funcție de tipul solului, fiind prezentată în tabelul următor:**

| <b>Tipul de sol</b>                    | <b>Capacitatea de retenție R, l/m<sup>2</sup></b> |
|--|---|
| <b>Pietrișuri grosiere</b>             | <b>5</b>  |
| <b>Pietrișuri și nisipuri grosiere</b> | <b>8</b>  |
| <b>Nisipuri medii grosiere</b>         | <b>15</b>   |
| <b>Nisipuri fine și medii</b>          | <b>25</b>   |
| <b>Nisipuri fine</b>                   | <b>40</b>   |

**Răspandirea pe suprafața solului datorită forțelor gravitaționale și gradului de înclinare (pantei) a terenului este dependentă de cantitatea**

poluantului și de vâscozitatea acestuia. Răspadirea pe suprafață se produce în faza inițială când poluantul este destul de fluid. Un alt factor care favorizează acest fenomen este nivelul redus de înălțime al solului față de nivelul apei, valurile putând împinge poluantul pe suprafețe întinse. Pentru a împiedica răspadirea, este necesar, limitarea/izolarea rapidă a zonei cu valuri de pământ/nisip.

**Biodegradarea, fotooxidarea, fenomene descrise anterior.**

## **CONCLUZII**

Când se deversează, petrolul suferă o serie de procese:

- transferul acestuia de pe suprafața apei,
- persistența în timp la nivelul solului.

Transformările poluantului depind de: condițiile hidro/meteo și de caracteristicile acestuia.

Scara timpului după care se apreciază persistența la suprafața apei se masoară în săptămâni. Petrolul nepersistent, nu rămâne la suprafața apei mai mult decât câteva ore.

Sedimentarea și biodegradarea determină ultima fază a transformărilor poluantului.

În timpul transformărilor creșterea progresivă a vâscozității implică alegerea tehnologiei optime de recuperare.

Evaluarea transformărilor poluantului deversat este un element important în alegerea tehnologiei de depoluare.