

CHARAKTERYSTYKA I OCENA MOŻLIWOŚCI OCZYSZCZANIA ZAOLEJONYCH ŚCIEKÓW POŻARNICZYCH

Preparaty pianotwórcze

Koncentraty pianotwórcze zawierające fluorowane surfaktanty znalazły szerokie zastosowanie w gaszeniu pożarów cieczy łatwopalnych, w tym ropy naftowej, oleju napędowego, benzyny i paliwa lotniczego. Z powodu zdolności tworzenia cienkiej warstwy wody na powierzchni węglowodorów, określane są one mianem pian tworzących film wodny (ang. *Aqueous Film Forming Foams* – AFFF). Typowymi składnikami mieszanin pianotwórczych są anionowe siarczany alkilowe, amfoteryczne fluorowane amidy alkilowe i anionowe fluorowane sulfoniany alkilowe [1]. Związki powierzchniowo-czynne (ZPC), w których atomy wodoru zostały zastąpione atomami fluoru wykazują szczególną zdolność obniżania napięcia powierzchniowego na granicy faz olej-woda [2, 3]. Piany stosowane do gaszenia łatwopalnych cieczy mogą zawierać również proteiny, proteiny fluorowane [4, 5], a także do 15% 2-(2-butoksyetoksy)-etanolu i metyl-1H-bezotriazolu i inne związki chemiczne [6].

Piany pokrywając i chłodząc powierzchnię płonącego paliwa, uznawane są za środki najbardziej efektywne w walce z pożarami substancji naftowych [1–7]. Z kolei ścieki powstające podczas gaszenia pożaru stanowią zagrożenie z uwagi na ich toksyczność dla organizmów wodnych (głównie ryb), odporność na biodegradację, trudność separacji faz oraz trudność destrukcji w oczyszczalniach ścieków, a także na ładunek nutrientów, głównie azotu [1]. Problemy ekologiczne nabierają szczególnego znaczenia, kiedy roztwory środków pianotwórczych zanieczyszczają wody powierzchniowe lub głębinowe.

W akcji gaśniczej 3 maja 2003 r. w rafinerii Grupy Lotos S.A. (dawna Rafineria Gdańska S.A.) zużyto ok. 200 ton fluorowanych środków pianotwórczych AFFF, po użyciu których powstało ok. 30 tys. m³ ścieków. Jako środki gaśnicze zastosowano między innymi: Moussol APS F-15, Sthamex-AFFF F-15 i Fluor-Schaumgeist, wyprodukowane na bazie fluorowych związków powierzchniowo-czynnych z dodatkiem substancji stabilizujących, konserwujących oraz obniżających temperaturę krzepnięcia. Posiadają one zdolność do tworzenia obfitej piany, która dzięki obniżaniu napięcia powierzchniowego do 17–28 mN/m, wykazuje tendencję do długotrwałego utrzymywania się na powierzchni gazonych cieczy węglowodorowych. Piana szybko przemieszcza się, skutecznie gasi pożar i uniemożliwia ponowny zapłon. W przypadku działań profilaktycznych, popożarowych i w przypadku wycieku paliwa, osłona piany ogranicza parowanie cieczy, co pozwala na uniknięcie emisji par do atmosfery i

zmniejszenie ryzyka pożaru. Do gaszenia pożarów benzyny, mazutu, paliw do silników odrzutowych mogą być również stosowane roztwory wodne.

Skład i wybrane właściwości fizykochemiczne jednego z trzech (Sthamex-AFFF F-15) ww. środków gaśniczych zestawiono w tabeli 1.

Przedstawione w tabeli 1 właściwości fizykochemiczne koncentratu pianotwórczego Sthamex-AFFF F-15 są typowe dla preparatów stosowanych w gaszeniu pożarów cieczy łatwopalnych, w szczególności substancji ropopochodnych. Uwagę zwraca obecność w nich w ilości nieco poniżej 10% fluorowanych związków powierzchniowo czynnych, odgrywających kluczową rolę w mechanizmie tworzenia na powierzchni węglowodorów ciekłych cienkiego filmu wodnego.

Właściwości ścieków pożarniczych

Preparaty pianotwórcze stosowane są zazwyczaj jako 3% roztwór i w takiej postaci posiadają ChZT – ok. 120 000 mg O₂/dm³ i BZT – >1400 mg O₂/dm³ [7]. Ścieki pożarnicze charakteryzują się dużo wyższymi wartościami ChZT (patrz tab. 2), gdyż zawierają gaszone substancje i zbierają zanieczyszczenia powierzchniowe oraz z kanalizacji.

Według danych w tabeli 2 ścieki pożarnicze zawierały nieco metali ciężkich oraz rozpuszczalników organicznych, tj. benzen i toluen, jak również charakteryzowały się wysokim ładunkiem ChZT, którego wartości maksymalne osiągały nawet 860 000 mg O₂/dm³, czyli ścieki te wymagają wstępnej obróbki przed dalszym oczyszczaniem.

W tabeli 2 szczególną uwagę zwracają wysokie wartości BZT oraz ChZT, będące obok toksyczności komponentów preparatów pianotwórczych, jednym z zasadniczych problemów w opracowaniu skutecznej technologii oczyszczania ścieków pożarniczych.

Tabela 1. Charakterystyka fizykochemiczna koncentratu pianotwórczego Sthamex-AFFF F-15 według karty bezpieczeństwa

Wielkość oznaczana	Jednostka	Wartość
Gęstość	g/cm ³	1,04 ± 0,02
Odczyn	pH	6,5 ÷ 8,5
Napięcie powierzchniowe	mN/m	30 ± 10%
Lepkość	mm ² /s	7,2 (20 °C) 15,7 (0 °C) max. 200 (-12 °C)
Temperatura krzepnięcia	°C	-21 ± 2
Rozpuszczalność w wodzie	-	nieograniczona
Skład:	% wagowy	
2-(2-butoxyetoxy)etanol		<10
1,2 etanodiol		18–25
Fluoroalifatyczne ZPC		<8
Syntetyczne ZPC		<15



Tabela 2. Skład ścieków pożarniczych wg danych literaturowych [7]

Wielkość oznaczana	Jednostka	Wartość
BZT	mg/dm ³	1900 – 11000
ChZT	mg/dm ³	3800 – 860000
Cyjanki	mg/dm ³	0,005
Oleje	mg/dm ³	55,2
Zawiesina całkowita	mg/dm ³	49 – 92
Kadm	mg/dm ³	0,0091
Chrom	mg/dm ³	0,011
Miedź	mg/dm ³	0,031
Ołów	mg/dm ³	0,0094
Cynk	mg/dm ³	0,098
Bis(2-etyloheksylo)ftalan	µg/dm ³	465 – 920
Fenole	µg/dm ³	99 – 180
Benzen	µg/dm ³	42,5
Toluen	µg/dm ³	28,7

Piany gaśnicze mogą przeszkadzać w prawidłowym funkcjonowaniu separatorów olejowych i przyczyniać się do występowania „szoku” w instalacjach oczyszczania ścieków, w tym dezaktywacji kłaczków osadu czynnego. Surfaktanty obecne w pianach emulgują paliwa węglowodorowe zaś pozostałe związki mogą dodatkowo stabilizować układy zdyspergowane. Emulsje nie rozdzielają się w separatorach zmniejszając efektywność oczyszczania ścieków [2, 5]. Występuje silne, trudne do opanowania pienienie się podczas flotacji oraz w reaktorach z osadem czynnym [5].

Oczyszczanie ścieków pożarniczych

Wiele oczyszczalni odmawia przyjmowania ścieków, w skład których wchodzi preparaty AFFF [1, 2, 3]. Stosowanym sposobem postępowania ze ściekami zawierającymi środki pianotwórcze jest ich wprowadzenie do strumienia ścieków przemysłowych lub komunalnych w kilku procentach, aby dostatecznie mały udział objętościowy nie wywoływał zbytniego zakłócenia procesu oczyszczania. Większy udział ścieków pożarniczych może mieć miejsce tylko w wypadku ich wstępnej obróbki chemicznej, fizykochemicznej lub bakteriologicznej. Brak jest jednak prostych metod oceny stopnia degradacji związków chemicznych wchodzących w skład AFFF po oczyszczeniu biologicznym.

Samodzielne oczyszczanie ścieków pożarniczych, mające głównie na celu usunięcie preparatów AFFF, obejmuje adsorpcję na węglu aktywowanym, ultrafiltrację i odwróconą osmozę. Adsorpcja na węglu aktywowanym pozwoliła na odseparowanie fazy olejowej od roztworu AFFF, natomiast metody membranowe na oddzielenie AFFF od wody i powtórne, nawet kilkakrotne, ich wykorzystanie [3]. Badano też selektywną separację AFFF za pomocą kationowych polielektrolitów [1].



Celem badań przedstawionych w niniejszej pracy było określenie formy występowania zanieczyszczeń w ściekach z gaszenia pożaru zbiornika z benzyną w rafinerii Grupy Lotos S.A. Zakres badań obejmował obok właściwości organoleptycznych ścieków i kilku podstawowych oznaczeń (patrz tab. 3) przeprowadzenie w skali laboratoryjnej badań sedymentacji, filtracji, koagulacji i degradacji chemicznej, mających na celu ocenę możliwości zmniejszenia ChZT w tych operacjach/procesach jednostkowych.

Tabela 3. Wybrane parametry fizykochemiczne surowych ścieków pożarniczych z rafinerii Grupy Lotos S.A.

Wielkość oznaczana	Jednostka	Wartość
ChZT	mg O ₂ /dm ³	14000
Odczyn	pH	7,3
Barwa	–	szarobrunatna
Zapach	–	specyficzny (benzyny)
Przewodnictwo	mS	6,4
Chlorki wg. Mohra	mg/dm ³	550
Ekstrakt chlorkiem metylenu	g/dm ³	1,3
Sucha pozostałość (105 °C)	g	3,78
Strata przy prażeniu (550 °C)	g	1,39

Badania ścieków

Ścieki powstałe w trakcie akcji gaśniczej w rafinerii Grupy Lotos S.A. zostały doprowadzone kanalizacją zakładową do kilku otwartych zbiorników funkcjonujących w zakładowym systemie gromadzenia i obróbki wód deszczowych i drenażowych odprowadzanych z terenu rafinerii.

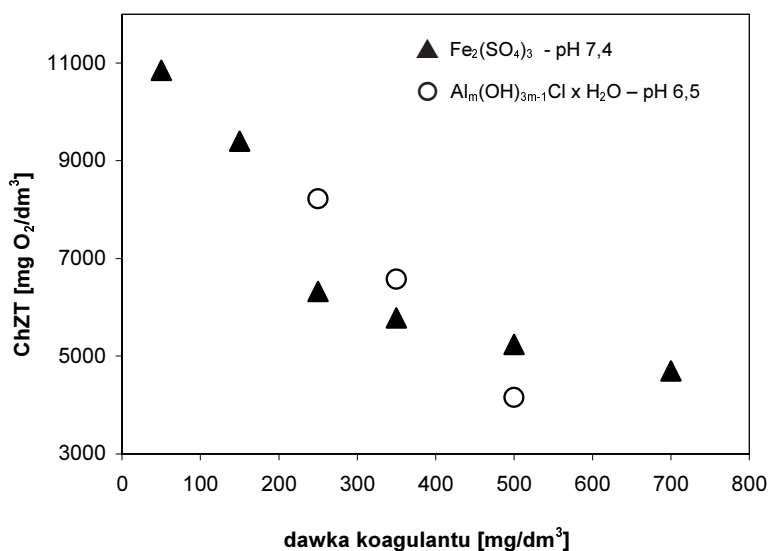
Badaniom poddano ścieki pożarnicze po siedmiodniowym odstaniu w w.w. zbiornikach otwartych. Ścieki miały wygląd szarobrunatnej, trudno sedymentującej dyspersji, o wyraźnym zapachu benzyny. Wykazywały się silną tendencją do pienienia, przy czym powstająca piana odznaczała się dużą stabilnością i utrzymywała się nawet przez kilka godzin. Wybrane parametry fizykochemiczne ścieków surowych zamieszczono w tabeli 3.

Wartości ChZT surowych ścieków użytych w przeprowadzonych badaniach (tab. 3) mieszczą się w dolnym zakresie wartości z tabeli 2. Niemniej nie nadają się do oczyszczania biologicznego bez rozcieńczenia lub obróbki wstępnej. Faza olejowa (oznaczona przez ekstrakcję chlorkiem metylenu) występuje w formie stabilnej emulsji i w ilości 1300 mg/dm³ z pewnością zdezaktywuje osad czynny, o ile trafi do stopnia oczyszczania biologicznego. Zawartość soli nieorganicznych mieści się w dopuszczalnej granicy. W suchej pozostałości niemal 40% stanowią związki organiczne, nielotne, co wskazuje na obecność cięższych węglowodorów i zawiesin organicznych ze spływu powierzchniowego.



Przeprowadzono w dalszej kolejności badania sedymentacji, filtracji, koagulacji i degradacji chemicznej celem ustalenia rozkładu zanieczyszczeń w funkcji ich rozproszenia w wodzie.

- 1. Sedymentacja.** Pozwala na ocenę ilości zanieczyszczeń występujących w postaci kropeł oleju wydzielających się w ciągu 30 minut odstania oraz zanieczyszczeń łatwo opadających. Pozostawienie ścieków przez kilka dni w leju Imhoffa nie spowodowało rozwarstwienia się faz, gromadzenia się osadu – tym samym pokazało brak w ściekach zawiesin łatwo opadających. W ciągu kilku dni wydzielił się natomiast cienki film oleju. W tym odniesieniu ChZT ścieków niemal nie uległo zmianie (rys. 2).
- 2. Filtracja.** Podczas filtracji próżniowej ścieków przez sącze z bibuły o wielkości porów $0,45 \mu\text{m}$ zostały oddzielone zawiesiny trudno opadające. Po oddzieleniu zawiesiny ścieki stały się bardziej klarowne. ChZT ścieków po filtracji było o 40% niższe od wartości wyjściowej.
- 3. Koagulacja.** Zastosowanie koagulantów pozwala na wydzielenie zanieczyszczeń występujących w postaci koloidów. Koagulację prowadzono dla szerokiego zakresu dawek koagulantu glinowego od 50 do 1200 mg/dm^3 pozwolił na 73% redukcję ładunku ChZT ścieków surowych z wartości rzędu 15000 do poniżej $4000 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ (rys. 1). W wyniku doświadczeń stwierdzono, że najefektywniej i najszybciej mętność ścieków surowych usuwano przy jednoczesnej wysokiej redukcji ChZT, stosując chlorowodorotlenek glinu $\text{Al}_m(\text{OH})_{3m-1}\text{Cl} \times \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Al}/\text{Cl} = 1,8 - 2,0$) dla dawki 350 mg/dm^3 .



Rys. 1. Zależność wartości ChZT dla ścieków po koagulacji od dawek koagulantów

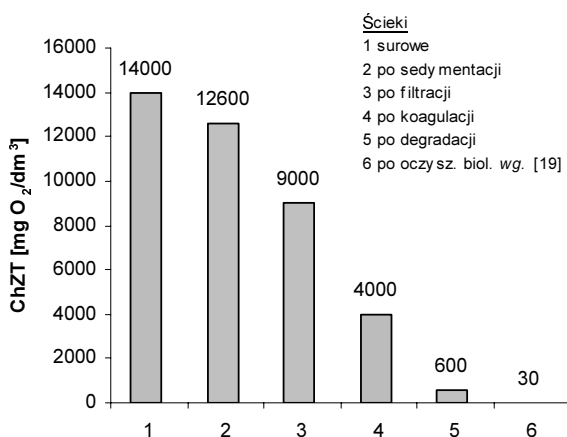


4. Degradacja związków rozpuszczonych. Z praktycznego punktu widzenia przydatne jest utlenianie w reakcji Fentona [8–17] i dalsza ocena biodegradowalności produktów degradacji chemicznej. Dla celów technologicznych niedopuszczalne jest zakwaszanie ścieków dlatego zaproponowano modyfikację reakcji Fentona polegającą na prowadzeniu procesu przy $\text{pH} = 7$ [18]. Natomiast dla celów oceny podatności na utlenianie zanieczyszczeń obecnych w ściekach dopuszczalna jest klasyczna metodyka Fentona. Po wstępnej koagulacji przeprowadzono badanie efektywności procesu Fentona w reaktorach o pojemności 1 dm^3 wyposażonych w mieszadła magnetyczne. Po napełnieniu reaktorów ściekami korygowano odczyn do $\text{pH} = 3$ za pomocą kwasu siarkowego i wprowadzano różne dawki H_2O_2 i $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, w proporcjach 1:2 dla pierwszej i 1:5 dla drugiej serii pomiarów. Ścieki do analizy pobierano po 2, 24 i 48 godzinach od momentu rozpoczęcia reakcji Fentona. By zatrzymać reakcję po procesie Fentona doprowadzano ścieki za pomocą NaOH do $\text{pH} = 7,5$.

Badania efektywności procesu Fentona wobec ścieków wstępnie skoagulowanych koagulantem glinowym dla stosunku jonów żelaza (II) do nadtlenu wodoru 1:2 wykazały 95% redukcję ładunku ChZT z początkowej wartości $3894 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$. Badania biodegradacji surowych ścieków pożarniczych, jak również ścieków pożarniczych po obróbce chemicznej przedstawione zostały w innej pracy [19]. W pracy tej z powodzeniem poddano biodegradacji z udziałem osadu czynnego ścieki tylko po koagulacji.

Podsumowanie

W próbkach ścieków pożarowych nie stwierdzono obecności zawiesin łatwoopadających, gdyż oddzieliły się one wcześniej w ciągu siedmiu dni odstawiania ścieków w zbiornikach retencyjnych na terenie rafinerii. Po usunięciu zawiesin trudnoopadają-



Rys. 2. Zmiana wartości ChZT po kolejnych operacjach/procesach jednostkowych



cych za pomocą filtracji redukcja ChZT wyniosła 40%. Koagulacja pozwoliła na 73% redukcję ChZT. Największą wartość redukcji ChZT (95%) uzyskano stosując koagulację wraz z reakcją Fentona. Z kolei dalsza obróbka ścieków w biologicznym stopniu oczyszczania [19] doprowadziła do obniżenia wartości ChZT z 600 do 30 mgO₂/dm³. Zmianę wartości ChZT w zależności od stosowanej operacji, procesu jednostkowego przedstawiono na rysunku 2.

Efektywniejszym koagulantem spośród dwóch przebadanych okazał się koagulant glinowy w postaci chlorowodorotlenku glinowego Al_m(OH)_{3m-1}Cl × H₂O (Al/Cl = 1,8 – 2,0), który odznaczał się większym stopniem redukcji ChZT, dla względnie małej (350 mg/dm³) dawki w porównaniu z koagulantem żelazowym.

Literatura

1. Howell R.D., Turcker E.E. 1996: American Laboratory News Edition. 6, 10–12.
2. Szewczulak Ł., Hupka J., Miller J.D. 2002: 3rd International Conference “Oil Pollution: Prevention – Characterization – Clean Technology”. 8–11.09.2002, Gdańsk, Vol II, 36–41.
3. Szewczulak Ł. 1998: Usuwanie fluorowanych związków pianotwórczych z zaolejonych ścieków. Praca magisterska, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska.
4. Norman E.D., Hanauska C.P., 1995: NFPA Journal. 136–142.
5. Chan D.B., Chian E.S.K. 1986: Environmental Progress. 2, 45–47.
6. U.S. Department of Defence 1998: Nondomestic Wastewater Control and Pretreatment Design Criteria. Handbook, 40–42, 52–53.
7. „Angus Fire” 1997: Zagrożenia. 3, 67–69.
8. Król B., Sobolewski M. 2000: Przegląd Pożarniczy. 11, 13–17.
9. Król B. 2000: Przegląd Pożarniczy. 5, 22–25.
10. Bowers A.R., Gaddipati P., Eckenfelder W.W., Monsen R.M. 1989: Water Science Technology. 21, 477–482.
11. Lee S.H., Carberry J.B. 1992: Water Environ. Res. 64, 682–691.
12. Kuo W.G. 1992: Water Research. 26, 881–889.
13. Barton D.A., Drake E.P. 1994: Water Science Technology. 29, 229–235.
14. Koyama O., Kamagata Y., Nakamura K. 1994: Water Research. 28, 895–901.
15. Kowal A., GwiTS 1996: 1, 3.
16. Bigda R.J. 1995: Chem. Engin. Progres. 9, 62–66.
17. Barbusiński K., Kościelniak H. 1997: Chemia i Inżynieria Ekologiczna. 4, 153–161.
18. Nam K., Rodriguez W., Kukor J. 2001: Chemosphere. 45, 11–20.
19. Chrzanowska M., Hupka J., Szewczulak Ł. III Konferencja Naukowo-Techniczna, Technologie odolejania gruntów, odpadów i ścieków. 8–10.10.2003, Wysowa-Zdrój.

Streszczenie

Przedstawiono wyniki badań ścieków powstałych podczas gaszenia pożaru benzyny w 20000 m³ zbiorniku. Większą część zanieczyszczeń w ściekach stanowiły zawiesiny trudno opadające i koloidalne – odpowiednio 40% i 30% ładunku ChZT. Pozostałe po koagulacji zanieczyszczenia rozpuszczone poddano utlenieniu z wykorzystaniem reakcji Fentona uzyskując dalszą redukcję ChZT do 95%.

CHARACTERIZATION AND TREATMENT POSSIBILITIES OF OILY FIRE-FIGHTING WASTEWATER

Summary

The results of characterization of fire-fighting wastewater originating from extinguishing burning gasoline in 20000 m³ tank are presented. The major contaminants were slowly settling and colloidal suspensions. Slowly settling suspensions contributed to 40% COD, while colloidal ones to 30% COD. Dissolved compounds after coagulation were submitted to oxidation using Fenton's reaction, resulting in total 95% reduction of COD.

Praca została sfinansowana ze środków Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej nr BW 014694/094. Rafinerii Gdańskiej dziękujemy za umożliwienie poboru prób ścieków do badań i przekazanie informacji dotyczących akcji gaśniczej oraz udostępnienie kart bezpieczeństwa użytych środków gaśniczych.

prof. dr hab. inż. Jan Hupka, mgr inż. Łukasz Szewczulak, mgr inż. Marta Chrzanowska
Katedra Technologii Chemicznej
Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska
80-952 Gdańsk, ul. Narutowicza 11/12