

## 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. m<sup>3</sup> 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 O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> i BZT – >1400 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> [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 O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>, 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 <sup>3</sup>	1,04 ± 0,02
Odczyn	pH	6,5 ÷ 8,5
Napięcie powierzchniowe	mN/m	30 ± 10%
Lepkość	mm <sup>2</sup> /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 <sup>3</sup>	1900 – 11000
ChZT	mg/dm <sup>3</sup>	3800 – 860000
Cyjanki	mg/dm <sup>3</sup>	0,005
Oleje	mg/dm <sup>3</sup>	55,2
Zawiesina całkowita	mg/dm <sup>3</sup>	49 – 92
Kadm	mg/dm <sup>3</sup>	0,0091
Chrom	mg/dm <sup>3</sup>	0,011
Miedź	mg/dm <sup>3</sup>	0,031
Ołów	mg/dm <sup>3</sup>	0,0094
Cynk	mg/dm <sup>3</sup>	0,098
Bis(2-etyloheksylo)ftalan	µg/dm <sup>3</sup>	465 – 920
Fenole	µg/dm <sup>3</sup>	99 – 180
Benzen	µg/dm <sup>3</sup>	42,5
Toluen	µg/dm <sup>3</sup>	28,7

Piany gaśnicze mogą przeszkadzać w prawidłowym funkcjonowaniu separatorów olejowych i przyczyniać się do występowania „szoku” w instalacjach oczyszczania ścieków, w tym dezaktywacji kłaczek 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 <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	14000
Odczyn	pH	7,3
Barwa	–	szarobrunatna
Zapach	–	specyficzny (benzyny)
Przewodnictwo	mS	6,4
Chlorki wg. Mohra	mg/dm <sup>3</sup>	550
Ekstrakt chlorkiem metylenu	g/dm <sup>3</sup>	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.

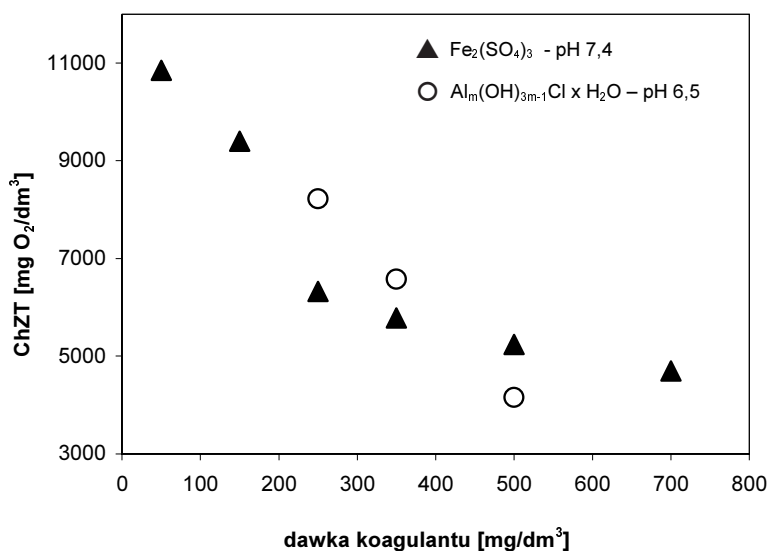
Badaniom poddano ścieki pożarnicze po siedmiodniowym odstaniu w w.w. zbiornikach otwartych. Ścieki miały wygląd szarobrunatnej, trudno sedymentującej dyspersji, o wyraźnym zapachu benzyny. Wykazywały się silną tendencją do pienienia, przy czym powstająca piana odznaczała się dużą stabilnością i utrzymywała 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/dm<sup>3</sup> 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, nietlone, 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 sącdek 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  $1200 \text{ mg/dm}^3$  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  $350 \text{ mg/dm}^3$ .



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

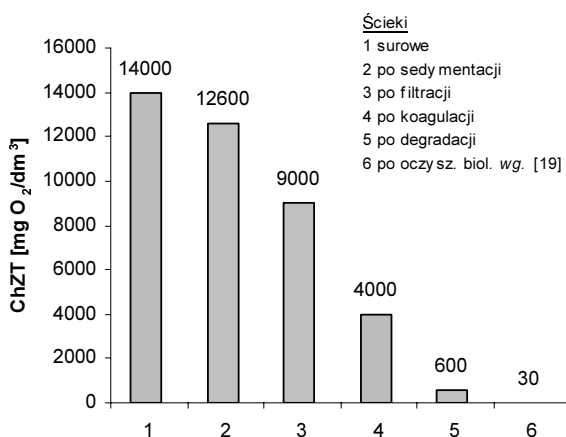


**4. Degradacja związków rozpuszczonych.** Z praktycznego punktu widzenia przydatne jest utlenianie w reakcji Fentona [8–17] i dalsza ocena biodegradowalności produktów degradacji chemicznej. Dla celów technologicznych niedopuszczalne jest zakwaszanie ścieków dlatego zaproponowano modyfikację reakcji 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  $1 \text{ dm}^3$  wyposażonych w mieszadła magnetyczne. Po napełnieniu reaktorów ściekami korygowano odczyn do  $\text{pH} = 3$  za pomocą kwasu siarkowego i wprowadzano różne dawki  $\text{H}_2\text{O}_2$  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  $\text{NaOH}$  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 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>. 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<sub>m</sub>(OH)<sub>3m-1</sub>Cl × H<sub>2</sub>O (Al/Cl = 1,8 – 2,0), który odznaczał się większym stopniem redukcji ChZT, dla względnie małej (350 mg/dm<sup>3</sup>) 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: 3<sup>rd</sup> 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 m<sup>3</sup> 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 m<sup>3</sup> 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