

prof. dr hab. Kazimierz Szymański*
dr Izabela Siebielska*
dr inż. Beata Janowska*

Separatory koalescencyjne do usuwania związków ropopochodnych z wód opadowych i roztopowych

Coalescence separators for removal of petroleum compounds from thaw and storm waters

Wody opadowe i roztopowe z aglomeracji miejskich stanowią źródło zanieczyszczeń organicznych, w tym zaliczanych do substancji ropopochodnych. Są to węglowodory: alifatyczne, karbocykliczne oraz heterocykliczne. Substancje te mogą być częściowo usuwane w separatorach instalowanych w miejskich systemach kanałów deszczowych. Z tego względu, obok innych specyficznych wskaźników zanieczyszczenia wód opadowych i roztopowych, do oceny skuteczności pracy separatorów można wykorzystać substancje ropopochodne jako wskaźnikowe, do których zaliczamy węglowodory monoaromatyczne, np.: benzen, toluen, etylobenzen i ksylene (BTEX) oraz parafiny [1 – 3].

W artykule przedstawiono badania zanieczyszczeń ropopochodnych, występujących w zmieszanych wodach opadowych i roztopowych oraz wodach podczyszczonych w separatorach koalescencyjnych nowej generacji. Wody podczyszczone (oczyszczone ścieki) mogłyby być odprowadzane do wód powierzchniowych, nie powodując eutrofizacji, w których zanieczyszczenia ropopochodne ulegają dalszej degradacji. Głównym celem badań była ocena pracy separatorów koalescencyjnych nowej generacji.

Cel i zakres badań

Badania wykonano w ramach programu ochrony wód powierzchniowych jednej z rzek przymorskich przed zanieczyszczeniami zawartymi w wodach opadowych i roztopowych. Polegały one na określeniu zawartości związków organicznych z grupy BTEX oraz parafin w wodach opado-

wych i roztopowych, podczyszczanych w eksperymentalnie zainstalowanych dwóch separatorach koalescencyjnych. Wody traktowane jako ścieki badano na dopływie i odpływie separatorów, skojarzonych z osadnikami pełniącymi rolę podczyszczalni [4, 5].

Celem montażu urządzeń podczyszczających (separatorów) była potrzeba uzyskania parametrów ścieków (podczyszczonych wód opadowych i roztopowych), odpowiadających wymaganiom zgodnym z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska (Dz. U. nr 137, poz. 984) oraz zaleceń unijnym [6]. Tym samym oczyszczone w separatorach wody opadowe i spływowe, poprzez komory połączeniowe, w większości przypadków, mogły być zrzucane do istniejących sieci kanalizacyjnych i dalej do rzeki.

W przypadku ścieków z układu kanalizacji deszczowej wprowadzanych do wód powierzchniowych zaprojektowano oczyszczanie w systemie dwustopniowym. Pierwszy stopień podczyszczania odbywał się w osadniku, w którym na skutek uspokojenia przepływu oddzielają się części stałe i zawiesiny. Drugi stopień oczyszczania następował w zależności od potrzeby w wybranym typie separatorów koalescencyjnych: NG100, NG125, NG200, NG250 lub NG300, w których były usuwane zanieczyszczenia ropopochodne. Specyfikę pracy oraz budowę separatorów przedstawiono w [4]. Założono, że oceny pracy tych urządzeń można dokonać w wyniku badań zawartości wybranej grupy związków chemicznych zaliczanych do substancji ropopochodnych, w tym węglowodory monoaromatycznych (BTEX) oraz para-

fin (C7 – C11) w wodach opadowych i roztopowych.

Próbki wód opadowych i roztopowych pobierano na dopływie i odpływie z separatorów. W okresie kolejnych dziesięciu miesięcy (marzec – grudzień) wykonano 10 serii badań BTEX dla każdego separatora. Począwszy od piątej serii, rozpoczęto badania zawartości parafin, charakteryzujących się zróżnicowaną ilością atomów węgla w łańcuchu (od C7 do C11).

Badania substancji ropopochodnych

Próbki zanieczyszczonej wody pobierano z separatorów za pomocą czerpaka do pojemników szklanych, co zabezpieczało przed wtórnym zanieczyszczeniem związkami organicznymi i zmianą ciśnienia w naczyniu, a w efekcie uniemożliwiło odgazowanie wody (utrata lotnych związków ropopochodnych). Przy oznaczaniu węglowodorów w próbkach wód wykorzystano technikę „purge and trap” z końcowym oznaczeniem na chromatografie gazowym HP 5890, zaopatrzonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny [7, 8, 9]. Gazem nośnym był hel. Do rozdzielania mieszaniny analitów użyto kolumny niepolarniej HP1. Poziom czułości metody wynosił 0,01 µg/dm³.

Analiza wyników badań

Przykładowe wyniki analiz fizykochemicznych dziesięciu serii badań, zdecydowanie najbardziej zanieczyszczonej wody opadowych i roztopowych, podczyszczanych w dwóch separatorach nr 14 i 17 zestawiono w tabelach 1 i 2. Sporządzono również wykresy ilustrujące stopień zanieczyszczenia tych wód i efekty usuwania zanieczyszczeń, które w konsekwencji posłużyły do oceny pracy poszczególnych se-

* Politechnika Koszalińska, Wydział Inżynierii Lądowej, Środowiska i Geodezji, Katedra Gospodarki Odpadami

Tabela 1. Wyniki badań zawartości BTEX i parafin w próbkach wód z separatora nr 14

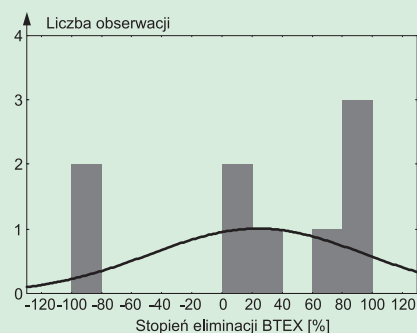
Seria	Oznaczenie	Zawartość zanieczyszczeń w próbkach wód [mg/dm ³]		
		Wartość przed separatorzem	Wartość po separatorze	Stożek eliminacji (+) lub przyrost zanieczyszczeń (-) [%]
I	BTEX	0,0025	0,0047	-88,0
II	BTEX	0,0048	0,0044	8,3
III	BTEX	0,0048	0,0043	10,4
IV	BTEX	0,0035	0,0013	62,9
V	Zawartość parafin (C7 – C11)	0,0055	0,0045	18,2
V	BTEX	0,0162	0,0112	30,9
VI	Zawartość parafin (C7 – C11)	0,0077	0,0020	74,0
VI	BTEX	0,0116	0,0017	85,3
VII	Zawartość parafin (C7 – C11)	0,0122	0,0015	87,7
VII	BTEX	0,0049	0,0007	85,7
VIII	Zawartość parafin (C7 – C11)	0,0077	0,0035	54,5
VIII	BTEX	0,0054	0,0000	100,0
IX	Zawartość parafin (C7-C11)	0,0039	0,0036	7,7
IX	BTEX	0,0117	0,0000	100,0
X	Zawartość parafin (C7-C11)	0,0042	0,0000	100,0

Tabela 2. Wyniki badań zawartości BTEX i parafin w próbkach wód z separatora nr 17

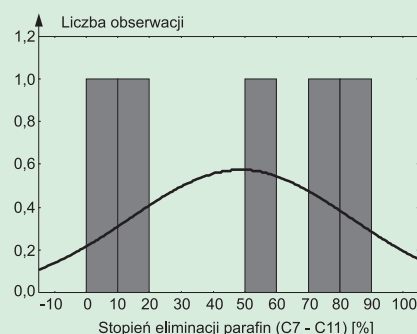
Seria	Oznaczenie	Zawartość zanieczyszczeń w próbkach wód [mg/dm ³]		
		Wartość przed separatorzem	Wartość po separatorze	Stożek eliminacji (+) lub przyrost zanieczyszczeń (-) [%]
I	BTEX	0,0018	0,0008	55,6
II	BTEX	0,0018	0,0008	55,6
III	BTEX	0,0033	0,0020	39,4
IV	BTEX	0,0013	0,0006	53,8
V	Zawartość parafin (C7 – C11)	0,0076	0,0103	-35,5
V	BTEX	0,0098	0,0068	30,6
VI	Zawartość parafin (C7 – C11)	0,0168	0,0032	80,9
VI	BTEX	0,0032	0,0010	68,7
VII	Zawartość parafin (C7 – C11)	0,0066	0,0052	21,2
VII	BTEX	0,0007	0,0069	885,7
VIII	Zawartość parafin (C7 – C11)	0,0072	0,0014	80,6
VIII	BTEX	0,0000	0,0000	0,0000
IX	Zawartość parafin (C7 – C11)	0,0034	0,0027	20,6
IX	BTEX	0,0007	0,0000	100,0
X	Zawartość parafin (C7 – C11)	0,0031	0,0000	100,0

paratorów, oznaczonych przez producenta numerami 14 i 17. Stożek eliminacji BTEX w separatorze nr 14 przedstawia rysunek 1, natomiast stożek eliminacji parafin (C7 – C11) rysunek 2. W obu przypadkach stożek eliminacji zanieczyszczeń podano w zależności od liczby obserwacji, uwzględniając stężenie zanieczyszczeń na zbliżonym poziomie. Wykorzystano

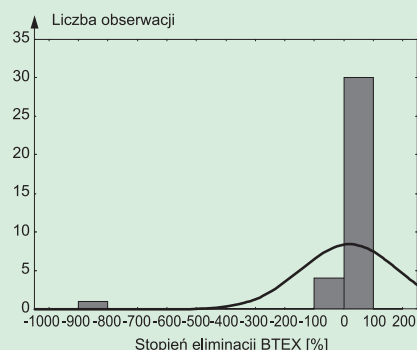
w tym celu program komputerowy STATISTICA. Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono histogramy zbiorcze obu separatorów (nr 14 i 17). Przykładowe wykresy korelacji między stężeniem danego zanieczyszczenia (BTEX i parafin) z eliptycznym obszarem dla pojedynczych spostrzeżeń i granicznego przedziału ufności w przypadku wartości średniej, dla obu separatorów



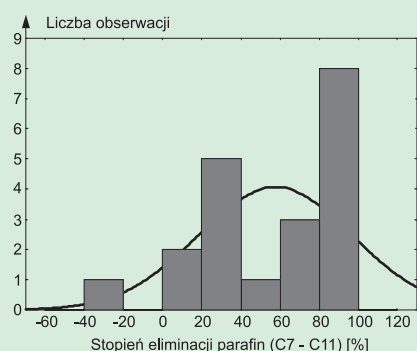
Rys. 1. Stożek eliminacji BTEX w separatorze nr 14



Rys. 2. Stożek eliminacji parafin (C7 – C11) w separatorze nr 14

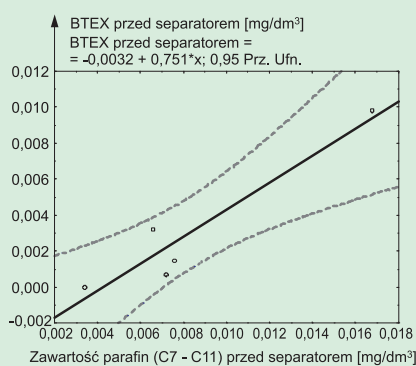


Rys. 3. Stożek eliminacji BTEX jako histogram zbiorczy obu separatorów (nr 14 i 17)

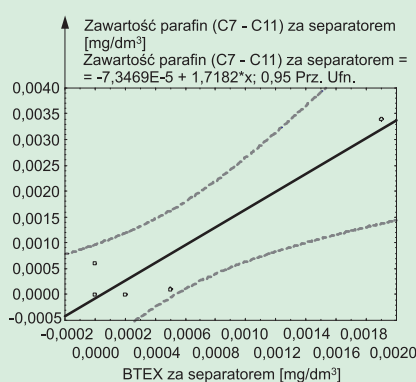


Rys. 4. Stożek eliminacji parafin (C7 – C11) jako histogram zbiorczy obu separatorów (nr 14 i 17)

przedstawiono na rysunkach 5 i 6. Zależności te opisano równaniami regresji wielokrotnej z uwzględnieniem współczynnika korelacji 0,95.



Rys. 5. Wykres korelacji między stężeniem danego zanieczyszczenia (BTEX i parafin) na dopływie do separatorów nr 14 i 17



Rys. 6. Wykres korelacji między stężeniem danego zanieczyszczenia (BTEX i parafin) na odpływie z separatorów nr 14 i 17

Instalacja separatorów koalescencyjnych nowej generacji w kanałach sieci deszczowych wykazała, że z wód opadowych i roztopowych usuwane są zanieczyszczenia zaliczane do substancji ropopochodnych. W zdecydowanej większości przypadków efekt eliminacji zanieczyszczeń zawartych w tych wodach był pozytywny (tabela 1 i 2). Podjęto również próbę interpretacji zjawisk oceniających efektywność tego procesu. Zjawiska te ilustrują wykresy zmian stężenia zanieczyszczeń na dopływie i odpływie z separatora, wyrażone stopniem eliminacji (%) poszczególnych związków z grupy BTEX (rysunek 1) oraz parafin C7 – C11 (rysunek 2). Na 9 przypadków (rysunek 1), aż w siedmiu uzyskano pozytywny rezultat usuwania BTEX z zanieczyszczonych wód, natomiast w przypadku parafin na 5 obserwacji wszystkie były pozytywne (rysunek 2). Jeżeli uwzględniony zostanie sumaryczny stopień eliminacji zanieczyszczeń z obu separatorów (nr 14 i 17), to poza jednym przypadkiem dla BTEX (rysunek 3), oraz podobnie dla parafin (rysunek 4), otrzymano pozytywne efekty analizowanych zjawisk. W nielicznych przypadkach, szcze-

gólnie w początkowym okresie badań, uzyskano niewielki lub negatywny skutek pracy separatorów. Zjawiska te miały miejsce w trakcie podtopienia separatora. Przypadki takie występowały na etapie poboru próbek zanieczyszczonych wód opadowych i roztopowych, które wówczas znajdowały się w kanałach od dłuższego czasu.

Analizując wykresy współzależności stężenia danego zanieczyszczenia z eliptrycznym obszarem w przypadku pojedynczych spostrzeżeń i granicznego przedziału ufności dla wartości średniej (rysunki 5 i 6), zauważono, że proces usuwania zanieczyszczeń w separatorze jest bardzo wysoki, zarówno w przypadku BTEX, jak i parafin (C7 – C11). Istnieje również korelacja między analizowanymi grupami związków, zarówno w próbkach wód pobranych przed, jak i po separatorze. Silniejsze korelacje występują między obu grupami zanieczyszczeń zawartych w ściekach (wodach zanieczyszczonych) na dopływie do separatora niż po separatorze, co może świadczyć o pewnych transformacjach zanieczyszczeń w trakcie ich separacji. W praktyce wykresy te pozwalają na ocenę parametrów ścieków i skuteczności pracy separatora. Jak można zauważyć, mamy do czynienia z pozytywnymi efektami eliminacji zanieczyszczeń w wyniku pracy separatorów koalescencyjnych w przekroju całego okresu badawczego. W separatorach stwierdzono występowanie procesów sorpcji zanieczyszczeń związków zaliczanych do grupy ropopochodnych. Możliwa była również degradacja tych zanieczyszczeń, prawdopodobnie na drodze przemian biochemicznych. Produktami końcowymi tych procesów, w zależności od warunków, aerobowych lub anaerobowych, mogą być generowane nowe substancje o zróżnicowanych właściwościach chemicznych, a tym samym o zróżnicowanym stopniu toksyczności względem środowiska wodnego. W celu wyjaśnienia tych zjawisk powinny być podjęte dalsze badania, które pozwolą na interpretację wielu procesów zachodzących w badanych separatorach koalescencyjnych. W pierwszej kolejności powinna być wyjaśniona kinetyka rozkładu badanych substancji i określony rodzaj generowanych produktów. Aplikacyjny charakter wstępnych badań, prowadzonych przy wdrażaniu nowej generacji separatorów koalescencyjnych, wskazuje na ich dużą skuteczność oraz możliwość podczyszczania wód opadowych i roztopowych, zawierających substancje ropopochodne.

Wnioski końcowe

Badanie substancji ropopochodnych w wodach opadowych i roztopowych wykazały, że:

- montaż separatorów koalescencyjnych na drodze spływu wód opadowych i roztopowych spowodował znaczną eliminację związków chemicznych z grupy BTEX, parafin (C7 – C11);
- montaż tych urządzeń świadczy o prawidłowej eksploatacji i pracy systemu podczyszczania ścieków;
- możliwe jest prognozowanie efektów eliminacji zanieczyszczeń ropopochodnych z wód opadowych i roztopowych, odprowadzanych do wód powierzchniowych;
- planowana instalacja kolejnych separatorów powinna zdecydowanie ograniczyć dopływ zanieczyszczeń ropopochodnych, zawartych w wodach opadowych i roztopowych, a tym samym wpłynąć znacząco na poprawę jakości wód powierzchniowych (rzeki).

Streszczenie

Wody opadowe i roztopowe z terenów miejskich zawierają znaczne ilości związków organicznych, w tym zaliczanych do ropopochodnych, których źródłem mogą być produkty powstałe z przerobu ropy naftowej. Ropa naftowa zawiera wiele węglowodorów alifatycznych, karbocyklicznych i heterocyklicznych, a otrzymane z niej produkty w postaci paliw trafiają do wód opadowych i roztopowych i mogą być kojarzone z intensywnym ruchem komunikacyjnym w terenach miejskich. W celu poprawy jakości wód rzecznych, zanieczyszczanych tymi związkami, zamontowano na terenie miasta 2 eksperymentalne separatory, których zadaniem było podczyszczanie wód przed zrzutem do rzeki. W celu oceny pracy separatorów prowadzono badania zawartości: BTEX oraz parafin w próbkach wód na dopływie i odpływie z separatorów. Łącznie na przestrzeni dziesięciu miesięcy wykonano serię dziesięciu analiz, dostosowując pobór próbek mieszaniny obu rodzajów wód do specyficznych warunków klimatycznych (opady deszczu, roztopy śniegu). Z wstępnych badań wynika, że eksperymentalne separatory koalescencyjne pełnią rolę urządzeń absorbujących zanieczyszczenia ropopochodne w stopniu pozwalającym na rzuty podczyszczonych wód opadowych i roztopowych do wód rzecznych.

Słowa kluczowe: BTEX, parafiny, separatory koalescencyjne, wody opadowe, wody roztopowe.