

Ewa Szyprowska*, Aleksandra Nechay*

**CHARAKTERYSTYKA OSADÓW POWSTAJĄCYCH W PROCESIE
OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW OPADOWYCH ZE ZLEWNI STACJI
BENZYNOWYCH AGLOMERACJI WARSZAWSKIEJ**

**CHARACTERISTICS OF THE SLUDGE PRODUCED IN RAINWATER
FROM THE CATCHMENT OF PETROL STATIONS IN THE WARSAW
AGGLOMERATION**

Słowa kluczowe: zaolejone osady (szlamy), skład fizyczno-chemiczny osadów, substancje ropopochodne, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), polichlorowane bifenyle (PCB), analiza granulometryczna osadów.

Key words: Oily sludge, physical-chemical composition of sediments, petroleum substances, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated, granulometric analysis of sediments.

Streszczenie

W wyniku procesów sedymentacji i flotacji w urządzeniach oczyszczających ścieki opadowe gromadzą się substancje ropopochodne oraz zaolejone osady. Odpady te są zaliczane do niebezpiecznych. W niniejszym artykule podano wyniki badań dotyczące składu fizyczno-chemicznego i granulometrycznego osadów powstających w urządzeniach do oczyszczania ścieków opadowych odprowadzanych ze stacji benzynowych aglomeracji warszawskiej.

Summary

As a result of sedimentation and flotation devices, waste water purification precipitation accumulated petroleum substances and oily sludge as an unwanted by-products. These wastes are classified as hazardous. This paper presents the results of studies on the physi-

* *Mgr Ewa Szyprowska, mgr inż. Aleksandra Nechay – Zakład Technologii Ścieków i Biologii Sanitarnej, Instytut Ochrony Środowiska - Państwowy Instytut Badawczy, ul. Kolektorska 4, 01-692 Warszawa; tel.: 22 833 42 41 w. 22; e-mail: ewasz@ios.edu.pl*

cal and chemical composition and size distribution of sludge arising from wastewater treatment facilities discharging rainwater from the catchment of petrol stations in the Warsaw agglomeration.

1. WPROWADZENIE

W ciągu ostatnich 25 lat w Polsce nastąpił przyspieszony rozwój motoryzacji, który spowodował budowę wielu stacji benzynowych wraz z niewielkimi parkingami. Powierzchnie stacji benzynowych i parkingów są utwardzane asfaltem, betonem lub kostką brukową. Tereny te są zanieczyszczone przede wszystkim piaskiem i substancjami ropopochodnymi, tj. benzynami, olejami napędowymi, olejami smarowymi, olejami mineralnymi, smarami syntetycznymi i półsyntetycznymi, płynami hamulcowymi oraz produktami spalania oleju napędowego i zużytymi substancjami smarowymi.

Zużyte oleje oraz spalone składniki oleju smarowego zawierają w swym składzie wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) i polichlorowane bifenyle (PCB). Substancje te, w różnych stężeniach, mogą zanieczyszczać powierzchnię zlewni stacji benzynowych, które w czasie opadu są zmywane z naniesionym piachem, powodując powstawanie zaolejonych ścieków.

Stopień trudności oczyszczania ścieków zaolejonych wynika z różnorodności olejów, stopnia ich dyspersji, charakteru emulsji i wielu innych czynników. Dlatego nie ma uniwersalnych systemów odolejających. Stosowane metody i urządzenia dobiera się do ściśle określonych warunków zlewni odwadniającej. Z tego powodu podczyszczanie ścieków opadowych prowadzi się najczęściej z zastosowaniem kilku procesów, takich jak sedymentacja i flotacja, filtracja, adsorpcja, koalescencja itp. [Anielak 2000].

Do oddzielania zawieszin oraz substancji olejowych (ropopochodnych), zawartych w ściekach opadowych odprowadzanych z parkingów, stacji benzynowych i dróg, stosowane są w określonych warunkach oczyszczalnie mechaniczne, stanowiące urządzenia sedymentacyjno-flotacyjne [Sawicka-Siarkiewicz 2005].

W wyniku procesów sedymentacji i flotacji w urządzeniach oczyszczających gromadzą się substancje ropopochodne oraz zaolejone osady, jako niepożądane produkty uboczne. Odpady te są zaliczane do niebezpiecznych. Według klasyfikacji odpadów zawartej w rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów [Dz. U. Nr 112, poz. 1206] odpady gromadzone w osadnikach (piaskownikach) i separatorach w postaci szlamów i mieszaniny olejów oznaczone są kodem 13.05.01 do 13.05.08.

W kraju konserwacją urządzeń oczyszczających ścieki opadowe, wybieraniem, wywozem i unieszkodliwianiem powstających odpadów, mogą zajmować się wyłącznie zakłady specjalistyczne. Wszystkie czynności związane z wybieraniem, transportem i unieszkodliwianiem szlamów zaolejonych oraz emulsji wodno-olejowych muszą być zgodne z warun-

kami określonymi w odpowiednich przepisach, dotyczących materiałów niebezpiecznych.

W niniejszym artykule podano wstępne wyniki badań dotyczące składu fizyczno-chemicznego i granulometrycznego osadów (odpadów), powstających w urządzeniach do oczyszczania ścieków opadowych, zlokalizowanych na terenie stacji benzynowych aglomeracji warszawskiej. Wyniki badań są niezbędne do określenia sposobu utylizacji i zagospodarowania powstających odpadów. Istniejące obecnie sposoby utylizacji nie pokrywają wciąż rosnących potrzeb w tym zakresie.

2. OBIEKTY BADAŃ

Obiektami badań były losowo wybrane 4 stacje paliw z miejscami parkingowymi, o różnej powierzchni, różnej liczbie stanowisk z dystrybutorami paliw, położone na obszarze aglomeracji warszawskiej. Wszystkie stacje paliw posiadały urządzenia do oczyszczania ścieków opadowych, z których do badań pobrano próbki osadów (szlamów) po wypompowaniu cieczy nadosadowej. Były to następujące obiekty:

- **obiekt 1** – teren stacji benzynowej o powierzchni 4000 m², z 8 miejscami parkingowymi, utwardzony kostką brukową; stacja wyposażona jest w 6 stanowisk z dystrybutorami paliwa; ścieki deszczowe z terenu stacji benzynowej są oczyszczane w separatorze koalescencyjnym, po podczyszczeniu w osadniku; do badań pobrano próbkę osadu z osadnika o pojemności 6 m³; osad stanowił około 10 % pojemności osadnika; osadnik jest czyszczony dwa razy w ciągu roku;
- **obiekt 2** – teren stacji benzynowej o powierzchni 2200 m², utwardzony kostką brukową, z 7 miejscami parkingowymi; stacja wyposażona jest w 8 stanowisk z dystrybutorami paliwa, ścieki deszczowe z terenu stacji benzynowej są oczyszczane w separatorze koalescencyjnym zintegrowanym z osadnikiem; do badań pobrano próbkę osadu z komory osadnika o pojemności 16 m³; osad stanowił około 15 % pojemności osadnika; osadnik jest czyszczony dwa razy w ciągu roku;
- **obiekt 3** – teren stacji benzynowej o powierzchni 4600 m² jest utwardzony kostką brukową, z 8 miejscami parkingowymi; na terenie stacji znajduje się 6 stanowisk z dystrybutorami paliwa oraz jeden dystrybutor oleju napędowego; ścieki deszczowe z terenu stacji benzynowej są oczyszczane w separatorze z wkładem koalescencyjnym zintegrowanym z osadnikiem, urządzenie to nie posiada przegrody oddzielającej część osadową od separatora koalescencyjnego; próbkę do badań pobrano z dna separatora (brak wydzielonej komory) o pojemności 2,8 m³; po wypompowaniu cieczy nadosadowej osad stanowił około 15 % pojemności urządzenia; separator czyszczony jest dwa razy w ciągu roku;
- **obiekt 4** – teren stacji benzynowej o powierzchni 8200 m², utwardzony kostką brukową z 12 miejscami parkingowymi; stacja jest wyposażona w 8 stanowisk z dystrybu-

torami paliwa, oraz jeden dystrybutor oleju napędowego; ścieki deszczowe z terenu stacji benzynowej są oczyszczane w urządzeniu sedymentacyjno-flotacyjnym typu TOS (separator starego typu) o pojemności 46 m³, z wydzielonymi czterema komorami; próbkę do badań pobrano z dwóch pierwszych komór po wypompowaniu cieczy nadosadowej, w pozostałych komorach nie stwierdzono obecności osadu; czyszczenie separatora odbywa się raz w roku.

3. METODY BADAŃ

Badania fizyczno-chemiczne pobranych próbek wykonano następującymi metodami akredytowanymi i podanymi w Polskich Normach:

- wartość pH – metodą elektrometryczną PN-EN – 12176:2002;
- sucha masa – metodą wagową PN-EN – 14346:2007;
- strata po prażeniu – metodą wagową PN-EN 15169:2007;
- pozostałość po prażeniu – metodą wagową PN-EN 15169:2007;
- węglowodory (to głównie związki niepolarne o długim łańcuchu lub rozgałęzione alifatyczne alicykliczne wielopierścieniowe lub alkilowo podstawione węglowodory aromatyczne) – metodą grawimetryczną PN-EN-14345:2008;
- WWA – wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne – metodą HPCL, BL-PB-14;
- PCB – polichlorowane bifenyly – metodą chromatografii gazowej, BL- PB-15;
- cynk – po mineralizacji – metodą ICP-AES, BL-PB-11;
- ołów – po mineralizacji – metodą ICP-AES, BL-PB-11;
- analiza granulometryczna piasku – metodą sitową BN-65/6728-01.

4. WYNIKI BADAŃ

4.1. Wyniki badań fizyczno-chemicznych

W badanych osadach oznaczono pH, suchą masę i pozostałość po prażeniu. Skład substancji ropopochodnych ograniczono do oznaczenia ogólnej ilości węglowodorów, z której wyodrębniono 13 związków wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). Ponadto oznaczono zawartość cynku i ołowiu oraz polichlorowanych bifenyli (PCB). Wyniki badań osadów powstających w procesie oczyszczania ścieków opadowych ze zlewni stacji benzynowych podano w tabelach 1, 2 i 3.

Tabela 1. Fizyczno – chemiczne wyniki badań osadów pobranych z urzędzeń do oczyszczania ścieków opadowych z terenów stacji benzynowych

Table 1. Physicochemical studies of sediments collected from sewage treatment facilities rain-water from the area of petrol stations

Wskaźnik	Jednostka	Obiekt 1	Obiekt 2	Obiekt 3	Obiekt 4
Wartość pH	–	7,0	7,5	7,4	7,4
Sucha masa	%	79,5	52,2	34,4	6,34
Pozostałość po prażeniu	% s.m.	97,3	88,6	77,5	94,4
Strata po prażeniu	% s.m.	2,7	11,4	22,5	4,6
Węglowodory (ropopochodne)	mg/kg s.m.	15000	11000	28000	9400
Suma WWA	mg/kg s.m.	17,86	36,78	9,39	38,97
Suma PCB	mg/kg s.m.	0,68	0,32	1,43	0,65
Cynk	mg Zn/kg s.m.	953	859	1195	1048
Ołów	mg Pb/kg s.m.	83	71	120	95
Analiza granulometryczna – średnica frakcji w mm:					
<0,063		0,83	13,54	7,78	9,20
0,063–0,125		3,71	18,22	17,80	2,88
0,125–0,20		7,32	17,78	39,45	15,79
0,20–0,315		17,42	29,36	23,55	25,41
0,315–0,40		10,20	8,10	3,23	13,45
0,40–0,50	%	17,56	8,03	7,30	14,42
0,50–0,63		11,95	3,21	0,43	5,75
0,63–1,0		17,00	1,42	0,46	7,65
1,0–1,25		2,25	0,17	–	0,75
1,25–1,6		4,91	0,18	–	1,94
1,6–2		2,79	–	–	1,40
>2		4,04	–	–	1,36

Tabela 2. Zawartości związków wchodzących w skład wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) oznaczonych w osadach powstających w urządzeniach do oczyszczania ścieków opadowych pobranych z terenu stacji benzynowych

Table 2. Content of compounds comprising the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) identified in sediments formed in wastewater treatment facilities for rainwater collected from the area of petrol stations

Związki wchodzące w skład WWA	Obiekt 1	Obiekt 2	Obiekt 3	Obiekt 4
	mg/kg s.m.			
Fluoren	0,18	1,04	0,08	0,21
Fenantren	2,76	11,53	1,46	2,70
Antracen	0,49	0,53	0,06	1,06
Fluoranten	3,08	3,66	1,12	9,67
Piren	3,44	4,92	2,41	5,59
Benzo(a)antracen	1,03	5,38	1,12	3,93
Chryzen	1,24	3,20	0,67	3,33

c.d. tab. 2 na str. 38

Benzo(b)fluoranten	1,77	2,11	0,82	4,07
Benzo(k)fluoranten	0,72	0,78	0,32	1,78
Benzo(a)piren	1,18	1,37	0,52	3,04
Dibenzo(a,h)antracen	0,21	0,34	0,12	0,35
Benzo(g,h,l)perylene	1,13	1,10	0,41	1,87
Indeno(1,2,3-cd)piren	0,63	0,83	0,31	1,37
Suma WWA	17,86	36,78	9,39	38,97

Tabela 3. Wyniki badań zawartości polichlorowanych bifenyli (PCB) oznaczonych w osadach powstających w urządzeniach do oczyszczania ścieków opadowych pobranych z terenu stacji benzynowych

Table 3. The results of the content of polychlorinated biphenyls (PCBs) identified in sediments formed in wastewater treatment facilities for rainwater collected from the area of petrol stations

Zawartość kongenerów PCB	Obiekt 1	Obiekt 2	Obiekt 3	Obiekt 4
	mg/kg s.m.			
28	0,10	0,08	0,27	0,07
52	0,34	0,18	0,82	0,06
101	0,00	0,00	0,02	0,05
118	0,03	0,00	0,02	0,08
153	0,03	0,00	0,05	0,08
138	0,13	0,06	0,20	0,23
180	0,05	0,00	0,04	0,07
Suma	0,68	0,32	1,43	0,65

Osady pobrane z osadników z obiektów 1 i 2 charakteryzowała zawartość suchej masy od 52,2 % do 79,5 %, przy czym zawartość pozostałości po prażeniu (substancje mineralne) wynosiła od 88,6 % s.m. do 97,3 % s.m. Zawartość węglowodorów wynosiła z obiektu 1 – 15 000 mg/kg s.m., a z obiektu 2 – 11 000 mg/kg s.m. W mieszaninie węglowodorów znajdowały się wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), których suma wynosiła 17,86 mg/kg s.m. – obiekt 1 i 36,76 mg/kg s.m. – obiekt 2. Skład poszczególnych związków chemicznych w WWA podano w tabeli 2. Ponadto badane osady zawierały polichlorowane bifenyle (PCB) w ilości 0,68 mg/kg s.m. z obiektu 1 i 0,32 mg/kg s.m. z obiektu 2. Zawartość poszczególnych kongenerów PCB podano w tabeli 3.

Stężenie cynku i ołowiu w suchej masie osadu w obiektach 1 i 2 było na zbliżonym poziomie i wynosiło odpowiednio:

- 953 mg Zn/kg s.m. z obiektu 1 i 859 mg Zn/kg s.m. z obiektu 2,
- 83 mg Pb/kg s.m. z obiektu 1 i 71 mg Pb/kg s.m. z obiektu 2.

Osad pobrany z części osadowej separatora (obiekt 3) charakteryzowała sucha masa stanowiąca 34,4 %, w której pozostałość po prażeniu stanowiła 77,5 % s.m. Zawartość węglowodorów była bardzo duża i wynosiła 28 000 mg/kg s.m. Suma wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w badanym osadzie wynosiła 9,39 mg/kg s.m., a polichlorowanych bifenyli (PCB) 1,43 mg/kg s.m. Zawartość cynku i ołowiu kształtowała się na poziomie:

- 1195 mg Zn/kg s.m.,
- 120 mg Pb/kg s.m.

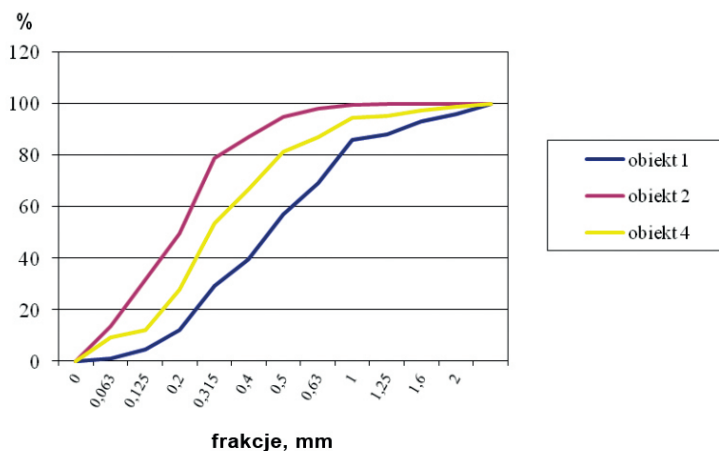
Osad pochodzący z osadnika urządzenia typu TOS (obiekt 4 – separator starego typu) charakteryzowała niewielka zawartość suchej masy – 6,34 %. Pozostałość po prażeniu (substancje mineralne) stanowiły 94,4 % s.m. Zawartość węglowodorów wynosiła 9400 mg/kg s.m. w tym WWA stanowiły 38,97 mg/kg s.m. Polichlorowane bifenyle wynosiły 0,65 mg/kg s.m. Zawartość cynku i ołowiu kształtowała się na poziomie:

- 1048 mg Zn/kg s.m.,
- 95 mg Pb/kg s.m.

4.2. Wyniki badań analizy granulometrycznej

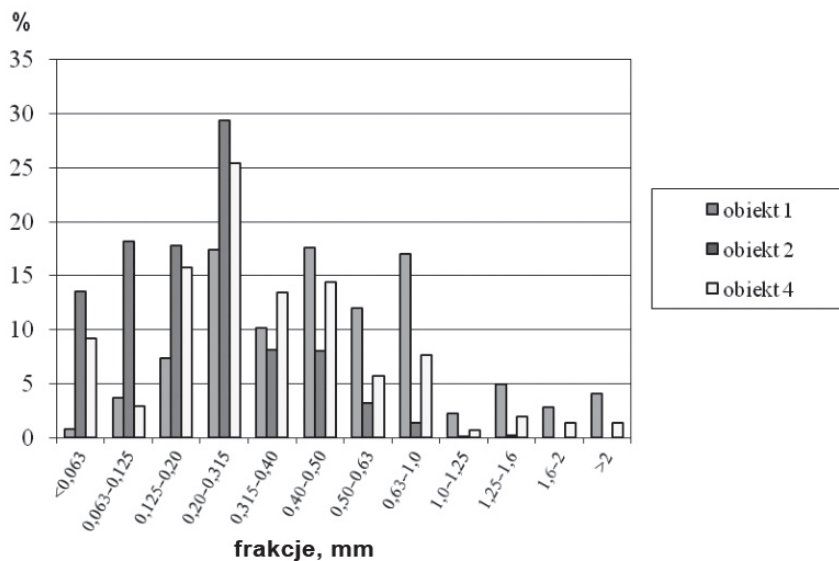
Analizę granulometryczną osadów wykonano dla substancji mineralnych po prażeniu w temp. 550°C. Osady po wysuszeniu w 105°C były „scementowane” i oddzielenie poszczególnych cząstek było niemożliwe. Do badań granulometrycznych osadu zastosowano sита o średnicy oczek od 0,062 mm do 2 mm.

Wyniki analizy granulometrycznej osadu przedstawiono graficznie na rysunkach 1 i 3, w postaci krzywej sumacji, która określa udział procentowy danej frakcji i mniejszych w badanym osadzie.



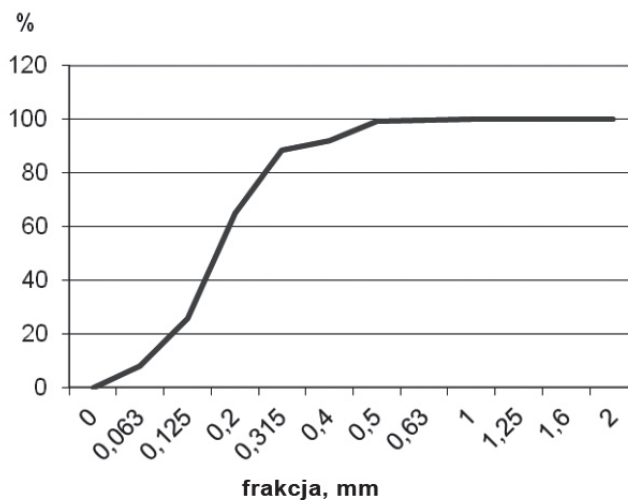
Rys. 1. Krzywa sumacji analizy sitowej osadów z obiektów 1, 2 i 4

Fig. 1. The curve of aggregation of sieve analysis of sediments from sites 1, 2 and 4



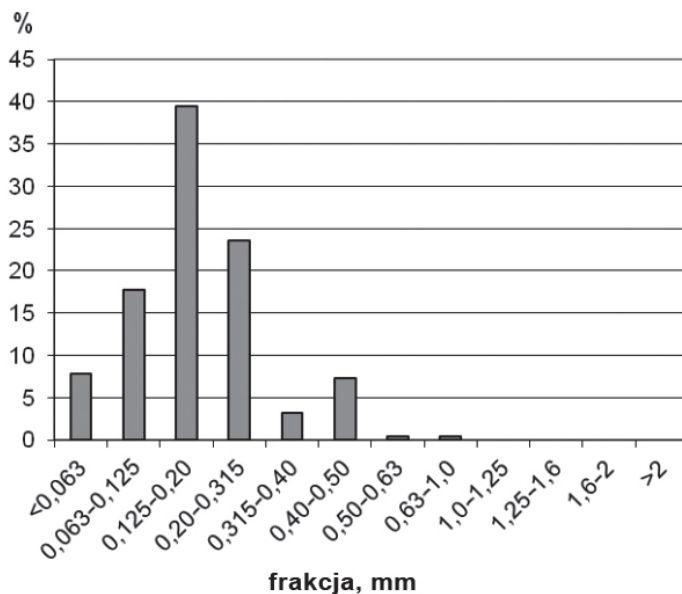
Rys. 2. Udział procentowy poszczególnych frakcji w składzie granulometrycznym osadów z osadników, powstających w procesie oczyszczania ścieków opadowych z terenów stacji benzynowych – obiekty 1, 2 i 4

Fig. 2. Share of different granulometric fractions of sludge from septic tanks, the resulting in the purification process sewage rainwater from the area of petrol stations – objects 1, 2 and 4



Rys. 3. Krzywa sumacji analizy sitowej osadu z obiektu 3

Fig. 3. The curve of aggregation of sieve analysis of sediments from the object 3



Rys. 4. Udział procentowy poszczególnych frakcji w składzie granulometrycznym osadu z osadnika zintegrowanego z separatorem powstającego w procesie oczyszczania ścieków opadowych z terenu stacji benzynowej – obiekt 3

Fig. 4. Share of different granulometric fractions of the sediment trap integrated with the separator, the resulting in the purification process sewage rainwater from the area of petrol station – object 3

Udział poszczególnych frakcji w osadzie przedstawiono na rysunkach 2 i 4. W osadnikach zlokalizowanych na obiektach 1, 2 i 4 udział frakcji ≤ 1 mm stanowił od 86% do 99,6% (rys.1). Udział poszczególnych frakcji w osadach z poszczególnych obiektów badań był zróżnicowany. W osadzie pobranym z osadnika zintegrowanego z separatorem (obiekt 3 – zbiornik bez przegrody) 89% stanowią frakcje $\leq 0,3$ mm (rys. 3).

5. WNIOSKI

1. Wyniki przeprowadzonych badań osadów powstających w procesie oczyszczania ścieków opadowych ze zlewni stacji benzynowych wykazały zróżnicowany poziom stężeń zanieczyszczeń. Głównym składnikiem tych zanieczyszczeń są substancje mineralne – piasek, oraz węglowodory, w których znajdują się wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) i polichlorowane bifenyle (PCB).

2. Wysokie stężenie takich zanieczyszczeń jak:
- węglowodory – od 9400 mg/kg s.m. do 28 000 mg/kg s.m.,
 - WWA (suma) – od 9,39 mg/kg s.m. do 38,97 mg/kg s.m.,
 - PCB – od 0,32 mg/kg s.m. do 1,43 mg/kg s.m.,

potwierdziły, że badane osady są odpadami niebezpiecznymi.

PIŚMIENNICTWO

Analiza granulometryczna piasku. BN-65/6728-01.

ANIELAK A.M. 2000. Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.

Charakterystyka osadów ściekowych. Oznaczanie wartości pH. PN-EN 12176:2002.

Charakteryzowanie odpadów. Oznaczanie strat przy prażeniu odpadów, szlamów i osadów. PN-EN 15169:2007.

Charakteryzowanie odpadów. Oznaczanie suchej masy po oznaczeniu suchej pozostałości lub zawartości wody. PN-EN 14346:2007.

Charakteryzowanie odpadów. Oznaczanie zawartości węglowodorów metodą grawimetryczną. PN-EN 14345:2005.

Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz. U. Nr 112, poz. 1206).

SAWICKA-SIARKIEWICZ H. 2005. Separatory – charakterystyka, dobór, warunki stosowania. Przegląd Komunalny Wodociągi – Kanalizacja 3(12).