

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

Blindern

O-77120

UNDERSØKELSE AV EMULGERENDE VASKEMIDLER FOR BILER

15. mars 1979

Saksbehandler: Hans Kristiansen

Medarbeider : Harry Efraimsen

Instituttetsjef: Kjell Baalsrud

# NIVA – RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Forskningsråd

Postadresse: Brekke 23 52 80  
Postboks 333, Blindern Gaustadalleen 46 69 60  
Oslo 3 Kjeller 71 47 59

Rapportnummer:  
0-77120

Undernummer:

Løpenummer:  
1118

Begrenset distribusjon:

Rapportens tittel:  Undersøkelse av emulgerende vaskemidler for biler	Dato: 15.3.1979
	Prosjektnummer: 0-77120
Forfatter(e):  Hans Kristiansen  Harry Efraimsen	Faggruppe:  Geografisk område: Generelt
	Antall sider (inkl. bilag): 38

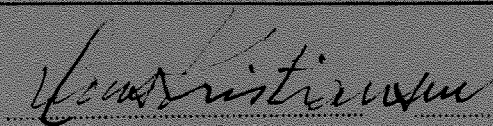
Oppdragsgiver:  Statens forurensningstilsyn, Oslo	Oppdragsg. ref. (evt. NTNf-nr.): 6076/78 IM/SMB 614.3. 67/78 og 68/72
---	---

Ekstrakt:

Rapporten beskriver prinsippet for dannelse av emulsjoner, emulsjonens stabilitet, ulike emulsjonsdannende midler og krefter som påvirker emulsjonens stabilitet. Analysedata for restinnhold av organisk stoff, olje og innhold av næringsalter i avløpsvann fra bensinstasjoner ved bruk av forskjellige emulgeringsmidler. Ut fra analysedata og biokjemiske nedbrytbarhet er gitt en karakterisering av avløpsvannet og mulige virkninger av det i naturen. Behov for ytterligere rensing av oljeholdig avløpsvann er vurdert.

4 emneord, norske:
1. Avløpsvann
2. Oljeforurensning
3. Bensinstasjoner
4. Rensetiltak

4 emneord, engelske:
1. Effluent water
2. Oil pollution
3. Service stations
4. Purification

  
Prosjektleders sign.:

Seksjonsleders sign.:

  
Instituttstjefers sign.:

ISBN 82-577-0161-0

## FORORD

På bilverksteder og bensinstasjoner drives en omfattende vaskevirksomhet av og motordeler. I det forurensede vaskevannet utgjør en betydelig del olje. De vaskemidler som brukes, inneholder stoffer for løser opp oljen og emulgerer den i vaskevannet.

I et tidligere oppdrag (O-1/73) for Statens forurensningstilsyn (SFT) ble det foretatt en laboratorieundersøkelse av noen av de midler som er i bruk, for å finne ut hvor høyt restinnholdet av olje de ga i avløpsvannet etter forskjellige oppholdstider i oljeskiller. Det ble laget en testprosedyre for undersøkelse av slike stoffer, og senere har en rekke tilvirkere fått testet sine produkter etter samme prosedyre.

Instituttet fikk i brev av 7. august 1978 fra SFT i oppdrag å foreta en undersøkelse av avløpsvann fra bensinstasjoner, verksteder o.l. i forbindelse med utarbeidelse av forskrifter for slikt avløpsvann. Oppdraget var delt i to deler. Den ene delen gikk ut på å bestemme innholdet i avløpsvannet av de stoffer det er aktuelt å stille restriksjoner til, for dermed å kunne gi forslag til kriterier for godkjenning av vaske- og avfettingsmidler som brukes i ovennevnte virksomhet. Det gjelder biokjemisk nedbrytbarhet, innhold av næringssalter, pH, restinnhold av olje, aromatinnhold, de dannede emulsjoners separasjonshastighet og konsistensen av den fraskilte oljefase.

Den andre delen gikk ut på å vurdere hvilke ytterligere rensetiltak som er aktuelle for avløpsvann fra oljeskillere ved bensinstasjoner og bilverksted.

Begge deler av oppdraget er behandlet i denne rapport.

INNHALDSFORTEGNELSE

	Side:
1. EMULSJONER	4
2. EMULSJONERS STABILITET	5
3. EMULGERBARE VASKE- OG AVFETTINGSMIDLER	6
4. STOFFER SOM TILFØRES VANNET I OLJESKILLEREN	11
5. UNDERSØKELSE AV NOEN AVFETTINGSMIDLER	17
5.1 Kjemisk analyse	17
5.1.1 Olje- og fettinnholdet	19
5.1.1.1 Aromatinnhold	19
5.1.2 Fosfat og nitratinnhold	20
5.1.3 pH-verdier i avløpsvannet	20
5.2 Biokjemisk nedbrytbarhet	21
6. BRYTING AV EMULSJONER	28
6.1 Filtrering	29
7. AVLØP TIL SMÅ KLOAKKRENSEANLEGG	30
8. RESIRKULERING AV VANNET I EN OLJESKILLER	31
9. VIRKNINGEN AV EMULGATORER PÅ DET VANNDIGE MILJØ	32
9.1 Giftighet	32
9.2 Virkning på akvatiske organismer	33
10. KONKLUSJON	35
LITTERATURLISTE	36

### TABELLFORTEGNELSE

	Side:
1. Innhold av organisk karbon (mg C/l) i vann til forskjellige tider etter innblanding	7-9
2. Oljeinnhold i vann fra bensinutskiller	10
3. Analyse av en del råoljer	12
4. Oljekomponenter fra forskjellige råoljer og en del karakteristiske data	13
5. Løselighet for noen hydrokarboner i vann	15
6. Oljeprodukters løselighet i vann, $\mu\text{g/l}$	15
7. Kjemiske analysedata for emulgerende avfettingmidler	18
8. Analysedata for den biokjemiske nedbrytbarhet	23
9. Grensekonsentrasjoner av forskjellige detergenter for tilvannede organismer	34

### FIGURFORTEGNELSE

1. Hydrokarboners løselighet i vann	16
2. Illustrasjon av "fortynningseffekt" Oksygenopptak som funksjon av inkubasjonstid	25
3. Oksydasjonskurver for de forskjellige avfettingsmidler	26

## 1. EMULSJONER

En emulsjon er en væske dispergert i en annen væske. Den disperse fase foreligger da i dråpeform i dispergeringsmidlet. Dråpenes størrelse er vanligvis mellom 10 og 0,1 mikrometer. Jo mindre dråpen er, jo mer stabil er emulsjonen, men generelt er slike systemer lite stabile og stabiliseres ved hjelp av overflateaktive stoffer.

De systemer man har med å gjøre er olje emulgert i vann. For oljeemulsjoner vil en rekke faktorer spille inn på stabiliteten, så som oljens viskositet, spesifikke vekt og dielektrisitetskonstant, vannets innhold av oppløste salter, pH-verdi, røreintensitet og temperatur. Jo mer finfordelt og ensartet dråpestørrelse den emulgerte fase har, desto stabilere er emulsjonen. Størrelsen på dråpene i en emulsjon kan til en viss grad bedømmes visuelt, forutsatt at den emulgerte olje har en brytningsindeks forskjellig fra vann:

<u>Dråpestørrelse i <math>\mu\text{m}</math></u>	<u>Emulsjonens utseende</u>
1	melkehvit
0,1 - 1	blåhvit
0,05 - 0,1	grå halvgjennomsiktig
0,05 og mindre	gjennomsiktig

Mikroemulsjoner er emulsjoner med dråpestørrelse mindre enn 0,1  $\mu\text{m}$ . Dråpenes diameter er mindre enn 1/4 av bølgelengden for hvitt lys og er derfor gjennomskinnelige. Slike emulsjoner er termodynamisk stabile.

For å få olje fordelt i en vannmasse i dråpeform som er så små at de danner en emulsjon, må det tilføres mye energi. Denne energien tilføres ikke i form av mekanisk arbeid, men man tilsetter såkalt overflateaktive stoffer. Det er stoffer som nedsetter overflatespenningen mellom olje og vann og kalles emulgatorer.

Emulgatorer er organiske stoffer hvor molekylet består av en oljeløselig del og en vannløselig del. Etter egenskapene til den vannløselige del inndeles emulgatorer i 4 grupper: anioniske, kationiske, amfotære og nonioniske.

Den oljeløselige del av emulgatoren går inn i oljen og fordeler den i små dråper som omgis med en ladning i forhold til vannet. Dråpene vil dermed frastøte hverandre og emulsjonen blir stabil. Anioniske, kationiske og amfotære emulgatorer omgir oljedråpene med ioneladninger. De anioniske, også kalt anioneaktive, skaper negative ladninger, de kationiske eller kationeaktive, positive ioner, mens de amfotære emulgatorer omgir oljedråpene med både positive og negative ladninger. De nonioniske eller nonioneaktive emulgatorer omgir ikke oljedråpene med ioneladninger, men på grunn av vannets dipolkarakter, høye dielektrisitetskonstant, vil de stabiliseres med ladninger som er vesentlig svakere enn for emulgatorer med ionekarakter.

På grunn av at de emulgerte dråper bærer en ladning omgir de seg med et elektrisk dobbeltsjikt og utenfor dette et mer diffust dobbeltsjikt. Potensialet for det diffuse sjiktet kalles zetapotensial eller også kalt elektrokinetisk potensial. Zetapotensialet er et mål for en emulsjons stabilitet. Jo høyere det er, desto mer stabil er emulsjonen. Zetapotensialets størrelse kan bestemmes ved å bestemme vandringshastigheten for en oljedråpe i et elektrisk felt.

## 2. EMULSJONERS STABILITET

I en emulsjon av olje i vann har oljedråpene en tendens til å flyte opp. Hastigheten som dråpene flyter opp med kan beregnes etter Stokes lov:

$$v = \frac{2g r^2 (\rho - \rho_1)}{9 \eta}$$

$g$  er tyngdens akselerasjon,  $r$  er oljedråpens radius,  $\rho$  er oljens tetthet,  $\rho_1$  er vannets tetthet og  $\eta$  er vannets viskositet.

I en emulsjon med dråpestørrelse på  $1 \mu\text{m}$  og tetthet  $0,9 \text{ g/cm}^3$  vil dråpene flyte opp med en hastighet på  $2 \text{ mm pr. time}$  ved  $20^\circ\text{C}$ . Dersom dråpene er  $10$  ganger så store, flyter de opp med  $100$  ganger større hastighet. Dette viser at en spalting av oljeemulsjoner ved ren flotering tar så lang tid at den har liten praktisk betydning. For å få en oljeemulsjon til å spalte innen rimelig tid må det skje prosesser i vannmassene som får oljedråpene til å løpe sammen til større enheter slik at de flyter raskere til overflaten.



### 3. EMULGERBARE VASKE- OG AVFETTINGSMIDLER

Til bilvask brukes såkalte kaldavfettingsmidler. Disse består i det vesentlige av emulgatorer i et organisk løsningsmiddel. Avfettingsmidlet påføres den gjenstand som skal rengjøres og spyles deretter med rent vann. Dermed dannes en mer eller mindre stabil oljeemulsjon. Det oppstår dermed et forurenset vaskevann.

Som rengjøringsmiddel tilstrebes selvsagt å få et så effektivt middel som mulig. Dette kan oppnås ved å anvende løsningsmidler med klorerte hydrokarboner eller med høye aromatinnhold og med emulgatorer som gir stabile emulsjoner. Avfettingsmidler bygd opp på denne måten vil imidlertid være uforenlig med miljøvernsinteresser, fordi de vil være giftige overfor organismer i vann og kan virke forstyrrende i renseanlegg.

Av miljømessige grunner bør kaldavfettingsmidler derfor ikke inneholde stoffer som kan ha uheldig virkning på kloakkrenseanlegg eller resipient. Av rensetekniske grunner er det ønskelig med emulsjoner som brytes hurtig. Dette kravet må imidlertid ikke føre til at renseevnen blir vesentlig dårligere. En dårligere renseevne vil medføre at det må brukes større mengder av produktet for å oppnå et akseptabelt resultat.

For å få en oversikt over de emulgerende egenskaper til de ulike kaldavfettingsmidler på det norske marked, fikk SFT i stand en undersøkelse i 1973. Et tilfeldig utvalg av 20 forskjellige midler ble samlet inn for undersøkelse. Senere har tilvirkere og importører av slike midler fått sine produkter undersøkt. Ved disse undersøkelser ble bare innholdet av organisk karbon bestemt ved forskjellige tidsintervaller etter innblanding. Resultatet av undersøkelsen er ført opp i tabell 1. Analysen er utført etter en prosedyre beskrevet i NIVA-rapport O-1/73.

I tabellen er de ulike midler kodet og resultatet er angitt i mg organisk karbon pr. liter. Dette kunne gjøres da undersøkelsen ble gjort i laboratoriet og utført med destillert vann. Eneste karbonkilden var da de midler som ble brukt. Det ble samtidig utført blindprøver for å kunne fastslå hvor stort karbontilskudd vannet får fra andre stoffer enn olje.



Tabell 1. Innhold av organisk karbon (mg C/l) i vann til forskjellige tider etter innblanding

Prøve nummer	5 min.	15 min.	45 min.	2 timer
A1 Alkalisk ufortynnet	1000	1000	1000	1000
A1 Alkalisk fortynnet 1:5	280	280	260	260
A1 Alkalisk fortynnet 1:7	220	220	200	200
A2 Alkalisk exp. ufortynnet	1000	1000	1000	1000
A2 Alkalisk exp. fortynnet 1:5	280	280	260	280
A2 Alkalisk exp. fortynnet 1:7	240	230	230	230
B1	790	550	440	300
B2	500	430	430	280
B3	225	200	190	150
B4 White spirit	83	96	74	70
B5 Alkalisk	64	59	71	57
C1	290	290	190	190
C2	550	350	270	240
C3	390	390	300	230
C4	160		160	160
C5	180		140	140
C6	130	85	70	60
D1	90	90	70	70
D2 Emulgator ufortynnet	1000	1000	1000	1000
D2 " fortynnet Wh.sp. 1:40	90	75	60	50
D3 Emulgator ufortynnet	2000	1550	1350	1250
D3 " fortynnet Wh.sp. 1:40	125	75	70	50
E	4000	3600	1300	1200
F1	410	260	160	100
F2 Bilavfetter	10000	9800	7000	7000
F3 Voksfjerner	7600	7800	7000	7000
F4 Oljerenser	410	260	160	100
F5 Olje- og slamfjerner	8000	7300	6000	4100
G	1600	950	750	700
H	1200	650	480	380
I	1500	510	370	360
J1	2500	1100	780	690
J2	5300	4200	2700	2600
J3	1100	1100	1100	880
J4	6700	6600	5400	4500
J5	640	520	520	610
J6	280	280	210	260

Tabell 1 (forts.)

Prøve nummer	5 min.	15 min.	45 min.	2 timer
J7	2800	2800	2800	2800
J8	475	400	400	325
K	350	200	200	170
L	1100	560	400	360
M1	80	70	60	50
M2	105	75	45	60
M3	425	300	250	200
N	3300	1700	1000	570
O1	320	250	220	150
O2	450	260	200	180
P	760	570	520	500
Q1	520	320	250	210
Q2	730	490	350	330
Q3	1100	590	350	300
Q4	210	180	170	170
Q5	310	255	210	150
Q6	430	450	475	325
Q7	350	325	350	275
R	2200	1200	800	630
S1	2700	2200	1800	1500
S2	800	620	490	400
T1	740	720	500	400
T2	1900	840	500	450
T3	740	720	500	400
T4	2100	1000	530	470
T5 Alkalisk	140	140	100	100
U1				
U2	1400	740	570	570
U3	800	550	430	260
U4	720	500	370	340
U5	660	325	225	190
V M.1	100	85	60	60
V 2	270	200	200	150
W1	2200	1400	600	600

Tabell 1 (forts.)

Prøve nummer	5 min.	15 min.	45 min.	2 timer
W2	2600	1500	1200	780
X1	368	320	320	320
X2	300	300	300	260
Y	142	122	112	130
Z	500	470	400	400
Blindprøver:				
White spirit	70	70	50	50
Såpe + voks i slam	40	40	40	40

Tabell 2. Oljeinnhold i vann fra bensinutskiller

Middel	Sted	Dato	mg olje+fett/l
M1	Halden	November 1974	59,0
O2	Oslo	7. april 1975	687,0
Alkalisk	Oslo	9. april 1975	15,2
"	Oslo	Januar 1975	64,2
O2	Oslo	Januar/mars 1975	366,0
Alkalisk	Oslo	2. april 1975	110,0
Ingen	Oslo	11. april 1975	138,0
I	Halden	Januar/februar 1975	171,0
Petrol.i vannstrålen	Solum	Januar 1975	196,0
M1	Solum	31. januar 1975	53,0
M1	Trondheim	Januar/februar 1975	48,0
T Alkalisk	Oslo	10. april 1975	38,0
T3	Oslo	5. april 1975	586,0
T Alkalisk	Oslo	Januar/april 1975	22,0
T4	Bærum	Januar 1975	1700,0
Ingen	Oslo	11. april 1975	44,0
Q4 Inntak	Drammen	16. april 1975	7880,0
Q4 Utløp	Bærum	5. april 1975	23,0
Q4 "	Drammen	Januar 1975	34,0
Q4 "	Bærum	Januar 1975	72,0
T1	Sjursøya	April/mai 1973	794,0

Norsk Petroleumsinstitutt fikk i stand en undersøkelse vinteren 1975 av oljeinnholdet i avløpsvannet fra bensinstasjoner ved bruk av noen av de kaldavfettingsmidler som ble testet i overensstemmelse med rapport 1/73. Resultatene av disse undersøkelser er ført opp i tabell 2 og kodet som i tabell 1. Av tabellen fremgår at det er de alkaliske avfettingsmidler som gir det laveste oljeinnholdet i avløpsvannet.

Oljeinnholdet i vannet ble bestemt ved først å ekstrahere vannet med karbontetraklorid og deretter avdampe ekstraksjonsmidlet. Den rest som er igjen er her definert som olje og ble bestemt ved veiing. Definisjonen på olje er da meget vid og inkluderer alt som er ekstrahert med karbontetraklorid.

#### 4. STOFFER SOM TILFØRES VANNET I OLJESKILLEREN

Av anioniske detergenter som brukes til å emulgere olje i vann kan nevnes: Alkylsulfater, alkylsulfonater, alkylarylsulfonater. Den sistnevnte er langt den største gruppe i alminnelig bruk og er de samme som inngår i vanlige husholdningsvaskemidler. De vannløselige egenskaper til disse detergenter er knyttet til svovelatomet. Resten av molekylet er et rent hydrokarbon.

Hos de fleste nonioniske detergenter er de vannløselige egenskaper knyttet til oksygenatomer. Noen nonioniske midler har imidlertid de vannløselige egenskaper knyttet til nitrogenatomer. Fosfor skal ikke inngå i noen av de ovenfornevnte emulgeringsmidler. I en blanding av olje i vann vil detergentene lettere opptas av oljen og derfor for det meste inngå i oljefasen.

Både de løsningsmidler som inngår i de petroleumsbaserte emulgeringsmidler og andre oljeprodukter som kan komme inn i en oljeskiller vil ha noe forskjellig sammensetning avhengig av hvilken råolje de er produsert fra. Tabell 3 gir en oversikt over de viktigste komponenter i råolje av forskjellig opprinnelse. Svovelet vil stort sett havne i de minst flyktige fraksjoner. Nitrogenet vil antagelig fordele seg likt på alle fraksjoner, men om alt inngikk i de lettere flyktige fraksjoner, vil det likevel gi et relativt lite bidrag til nitrogeninnhold i avløpsvannet.

Tabell 3. Analyse av en del råoljer

Ref. International Petroleum Encyclopedia

Råolje	Svovel vekt %	Nitro- gen vekt %	Metaller ppm		Nafta(1BP-200°C)		Gassolje(200-336°C)	
			V	Ni	aro- mater	Naftener Vol %	aro- mater	Naftener Vol %
IRAN								
Ahevay	1,66	-	23	8	-	-	-	-
Cyrus	3,68	0,300	151	39	11	29	25	30
Gach Saren	1,57	0,226	123	33	11	30	25	24
IRAK								
Ain Zalah	-	-	95	15	-	-	-	-
KUWAIT								
Kuwait	2,50	-	22,5 -30	4,5 -6,5	14	24	-	-
Magwa-Almadi	2,21	0,125	43	7	12	2	24	21
LIBYA								
Ed Deb	0,78	0,151	7	11	7	40	21	32
Facha	1,04	0,119	4	7	6	37	20	32
Khuff	0,27	0,125	6	12	7	36	19	24
Sarir	0,15	0,076	-	5	7	22	13	17
NIGERIA								
Robert Kiri	0,12	0,064	1	2	13	38	24	28
NORGE								
Ekofisk	0,16	0,1	0,6	2,5	14,2	31,1	18,7	-
QUATAR								
Dukkan	1,27	-	0,5	0,3	20	-	-	-
Idd-El-Shargi	1,99	0,069	19	3 6	14	14	29	16
SAUDI ARABIA								
Abaqaiq	2,76	0,168	49	7	8	14	21	20
Barri	2,24	0,206	24	3	14	6	25	15
Marrifa	2,75	0,338	12	1	6	8	26	17
ALASKA								
Prudhoe	0,82	0,188	31	11	17	32	29	33

Tabell 4. Oljekomponenter fra forskjellige råoljer og en del karakteristiske data

Fraksjoner \ Råoljens opp- rinnelse Total S	LIBYA	IRAN	NORDSJØ A	NORDSJØ A	ARABIA	NIGERIA
		136	0,2	0,28	1,65	0,18
<b>Lett gasoline 20-70°C</b>						
Tetthet kg/l	0,6507	0,6590	0,6687	0,6671	0,6553	0,6605
Svovel total	0,001	0,088	0,001	0,001	0,023	0
Merkaptan S	0	0,073	0,001	0	0,016	0
Parafiner	85,7	81,8	79,9	79,8	91,2	81,1
Naftener	13,1	15,7	16,5	17,8	6,8	17,5
Aromater	1,1	2,5	3,6	2,4	2,0	1,4
<b>Medium nafta 70-145°C</b>						
Tetthet kg/l	0,7342	0,7431	0,7522	0,7487	0,7274	0,7590
Svovel total	0,001	0,089	0,001	0,001	0,028	0,002
Merkaptan S	0	0,042	0,001	0	0,016	0
Parafiner	55,1	52,9	48,0	45,4	69,4	29,8
Naftener	39,7	33,1	36,9	42,0	21,3	59,0
Aromater	5,1	14,0	15,1	12,6	9,3	11,2
<b>Tung nafta 145-175°C</b>						
Tetthet kg/l	0,7672	0,7755	0,7830	0,7799	0,7673	0,7937
Svovel total	0,004	0,114	0,003	0,003	0,040	0,010
Merkaptan S	0	0,023	0,001	0	0	0
Parafiner	51,1	46,5	43,1	44,2	58,8	28,9
Naftener	38,9	34,4	35,2	33,6	21,2	52,1
Aromater	10,0	19,1	21,0	22,1	20,0	19,0
<b>Kerosin 175-235°C</b>						
Tetthet kg/l	0,7928	0,8030	0,8040	0,8111	0,7937	0,8364
Svovel total	0,013	0,223	0,015	0,014	0,151	0,030
<b>Lett gassolje 236-300°C</b>						
Tetthet kg/l	0,8150	0,8400	0,8407	0,8462	0,8285	0,8736
Svovel Total	0,057	0,721	0,071	0,092	0,687	0,101
Pour point °C	- 13	- 18	- 22	- 24	- 23	- 34
<b>Tung gassolje 300-360°C</b>						
Tetthet kg/l	0,8360	0,8752	0,8673	0,8708	0,8679	0,8978
Svovel total	0,116	1,308	0,167	0,266	1,537	0,202
Pour Point °C	17	8	8	7	5	4
<b>Residue 360°C +</b>						
Tetthet kg/l	0,9136	0,9528	0,9242	0,9307	0,9499	0,9410
Svovel total	0,246	2,445	0,318	0,586	2,947	0,341
Pour Point °C	43	24	25	27	10	36



Ved et oljeinnhold på 100 mg pr. liter vil vannet få et nitrogentilskudd på under 0,5 mg pr. liter. Vanadium og nikkel er metallioner som inngår i de organiske stoffene og følger med i de flyktige fraksjonene. Andre metallioner i råoljen vaskes ut for destillasjon.

Råoljen inneholder hydrokarboner med forskjellig molekylvekt som ved destillasjon grovfraksjoneres i stoffgrupper med forskjellige kokepunktintervaller. Innenfor hver gruppe vil også forholdet mellom aromater og alifater avvike fra det tilsvarende forhold i råoljen.

Tabell 4 viser hvilke fraksjoner man får fra et destillasjonstårn. Ved prosesser som cracking, alkulering m.v. dannes også produkter av forskjellig sammensetning. Dessuten tilsettes forskjellige additiver til f.eks. motordrivstoffer før markedsføringen.

En gitt kvalitet av et oljeprodukt kan variere i sammensetning. Dette skyldes at et raffineri vanligvis behandler mer enn en type råolje. I visse tilfeller leveres det forskjellige kvaliteter av bensin og gassoljer (dieseloljer og lette fyringsoljer) om sommeren og om vinteren. For dieseloljer kan også sammensetningen variere etter de klimatiske forhold. Bensin har hydrokarbonsammensetning på fra 4 til 12 C-atomer og blandes av lett gasolin, medium nafta og tung nafta. White spirits angis å ha et kokeintervall i området 175-210 °C og består av en heptan-oktanblanding med et aromatinnhold på opptil 20 %. Kerosin som brukes til løsningsmiddel har fra 10 til 16 karbonatomer i molekylet og koker i intervallet 80 - 165 °C.

De hydrokarboner som oljeproduktene er sammensatt av har forskjellig løselighet i vann avhengig av antallet karbonatomer i molekylet. Bensin og dieselolje inneholder dessuten mellom 1,4 og 12,5 mg vannløselige fenoler pr. liter. International Water Supply Association (IWSA) har angitt løseligheten for hydrokarboner i vann ved 15 °C slik:

Tabell 5. Løselighet for noen hydrokarboner i vann.

	mg/l	C-antall
n-pentan	350	5
n-heksan	86	6
l-heksan	110	6
cykloheksan	94	6
benzen(benzol)	800	6
n-heptan	45	7
tolnol	470	7
n-octan	14	8
o-xylen	136	8
n-propylbenzen	60	9
n-dican	6	10
naftalen	30	10

Det fremgår av tabellen at løseligheten avtar med økende karboninnhold i forbindelsen og at aromatiske hydrokarboner er lettere løselig enn alifatiske.

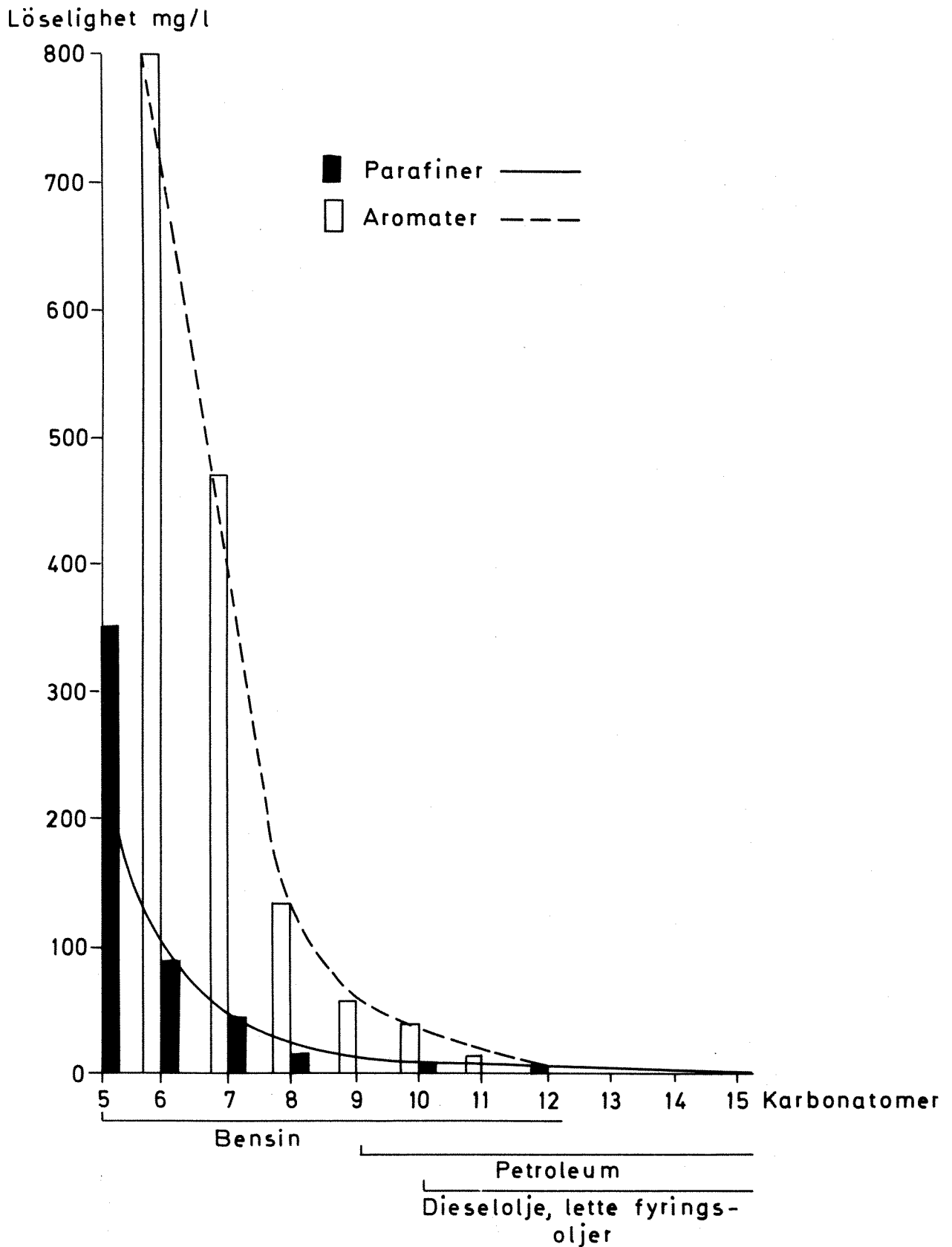
Figur 1 viser en grafisk fremstilling av løseligheten i vann for alifatiske og aromatiske hydrokarboner som funksjon av karbonatinnholdet. Additiver og visse hydrokarbonderivater er også forholdsvis lett løselig i vann.

For de mest alminnelige produkter er løseligheten i vann angitt i tabellen nedenfor.

Tabell 6. Oljeprodukters løselighet i vann, µg/l

	Spengler 1967	Hø11 1968	Handelsdep. 1965	IWSA 1964
Petroleum	10	10	10	
Bensin til rensing	27			
Bensin med add.	149	149	150	
Dieselolje	22,5	22,5	23	
Råolje	10-30			
Fyringsolje, lett	20			20

Fig. 1. Hydrokarboners løselighet i vann



Herav fremgår at ved søl av bensin vil vannet i oljeskilleren få et meget høyt oljeinnhold. Vannet vil da ha karakteristisk bensinlukt.

## 5. UNDERSØKELSE AV NOEN AVFETTINGSMIDLER

Et utvalg av de mest brukte vaske- og avfettingsmidler ble analysert nærmere for å undersøke hvilke mengder næringsstoffer som tilføres vannet under bruk av disse. Det ble laget testløsninger med avfettingsmidlene som angitt i rapport 0-1/73 og etter 2 timers henstand ble det tatt ut prøver for analyse av vannfasen.

### 5.1 Kjemisk analyse

I rapport 0-1/73 og ved senere laboratorieundersøkelser er innholdet av organisk karbon analysert (tabell 1) og tatt som mål for oljeinnholdet. Det kan man ikke gjøre i praksis når oljeinnholdet i avløpsvannet fra en bestemt oljeskiller skal bestemmes.

I dette tilfellet ble vannprøven ekstrahert med karbontetraklorid og totalinnholdet av oljefett bestemt ved veiing. Ekstraktet ble så kromatografert og olje og fett bestemt hver for seg. I tillegg til dette ble innholdet av organisk karbon bestemt slik at resultatene kan sammenliknes med tidligere utførte analyser. I vannfasen ble dessuten totalinnholdet av nitrogen og fosfor bestemt. Resultatene er angitt i tabell 7.

Ved å sammenlikne 1. og 4. kolonne i tabellen vil man finne at innholdet av organisk karbon er i middel ca. 30 % høyere enn olje- + fettinnholdet.

Såpen som ble brukt i testblanding ble analysert for seg og viste seg å inneholde 7,4 mg P og 0,58 mg N pr. ml. Det vil si at tilskuddet til testvannet fra såpen er 4,1 mg P og 0,32 mg N pr. liter som må trekkes fra i tabellen for å få det reelle tilskudd til vannfasen av P og N fra avfettingsmidlene.

Tabell 7. Kjemiske analysedata for emulgerende avfettingsmidler.

Avfettings- middel	mg olje / + fett / 1	mg olje / 1	mg fett / 1	Organisk karbon mg C/1	Nitrogen mg N/1	Fosfor mg P/1
1. ESSO, Sabilex	112	81	31	124,0	0,8	6,5
2. ESSO, ny	32	27	5	62,0	1,9	6,5
3. BP Supersol	107	26	81	141,0	0,6	6,6
4. Selaclean 2,22	84	34	50	116,0	0,8	6,7
5. Selaclean 6,06	109	48	61	186,0	1,2	6,4
6. Fina 2,5 PB + 150 SR	220	60	160	310,0	0,8	7,5
7. Fina 2,5 PB	74	32	42	109,0	1,0	6,4
8. Alkalisk	133	83	50	137	3,4	6,6
9. Alkalisk	50	50	0	60	1,56	6,6
10. Alkalisk, Standard	41	28	13	41,0		
11. White spirit, Standard	25	20	5	36,0		

### 5.1.1 Olje- og fettinnholdet

De stoffer i vannet som lot seg ekstrahere med karbontetraklorid ble behandlet i en kromatografikolonne. Hensikten med denne behandlingen er å skille polare organiske stoffer fra upolare. De polare forbindelser har hydrofile grupper som gjør at de kan være vanskelige. Til disse stoffer hører vanlige fettstoffer, såper, detergenter, emulgatorer og den forsåp- bare delen til smøreolje og smørefett. De upolare forbindelser går uhindret gjennom en kromatografikolonne. Til disse hører de rene hydrokarboner som vanligvis kalles mineralolje.

De polare organiske stoffer regnes for å være lett biokjemisk nedbrytbare og vil forårsake en øket organisk belastning i et kloakkrenseanlegg eller resipient. Det er til mineraloljedelen av de organiske stoffer det stilles spesielle krav. De upolare stoffene er lite løselig i vann og dersom emulgatoren brytes ned kan de skille seg fra vannet og flyte opp til overflaten.

Ifølge svenske forskrifter som er noe av de mest presise som fins, er maksimalgrensen for restinnholdet av emulgert olje satt til 100 mg/l i vannfasen etter to timers separasjon i oljeskilleren. Resultatene i tabell

7 viser at det ikke skulle by på praktiske vanskeligheter å innføre en slik grense også her i landet når vannet fra oljeskilleren går til det kommunale avløpsnett og ender i et kloakkrenseanlegg.

#### 5.1.1.1 Aromatinhold

Løsningsmidlet i de mest alminnelige petroleumsbaserte avfettingsmidler er enten white spirit eller petroleum. Begge disse organiske væsker har et aromatinhold i området 14 - 18 %. Alle avfettingsmidler som inngikk i denne undersøkelse var basert på disse løsningsmidler. Aromatinholdet ble derfor ikke analysert spesielt. Enhver behandling av løsningsmidlene for å forandre aromatinholdet vil slå ut prismessig og dermed gjøre dem mindre aktuelle for avfettingsmidler. Løsningsmidler med høye aromatinhold vil dessuten få miljømessig betydning for de som arbeider på en bilvaskeplass når det brukes høytrykkssprøyter. Avfettingsmidler med høyt aromatinhold leveres imidlertid spesielt for motorvask.

### 5.1.2 Fosfat og nitratinnhold

Fosfatinnholdet i avløpsvannet fra en oljeskiller kan sammenlignes med fosfatinnholdet i kloakkvann. Fosfatene stammer dels fra emulgeringsmidlet, dels fra den såpen som brukes. I disse undersøkelser var bidraget fra begge disse kilder omtrent like stort. I såpe inngår fosfater i de såkalte bygere og kan komme opp i 2 %.

Innholdet av bundet nitrogen varierer noe fra middel til middel, men generelt er nitrogeninnholdet lavt sammenlignet med vanlig kloakkvann.

### 5.1.3 pH-verdien i avløpsvannet

De petroleumsbaserte inneholder ikke vann og dermed er det liten innflytelse disse vil ha på pH-verdien i vannet i oljeskilleren. De alkaliske avfettingsmidlene derimot har i konsentrert form en meget høy pH-verdi (omkring 12). Midlene skal fortynnes med vann før de brukes. Fortynningsgraden er avhengig av hva som skal rengjøres. For bilkarosserier er det viktig at vaskemidlet ikke har for høy pH-verdi, ellers kan det oppstå skjolder i lakken. De alkaliske vaskemidlene som inngikk i denne undersøkelsen ble testet med henblikk på vask av biler. Bruken av midlet tilsvarende 0,2 - 0,5 ml konsentrert løsning pr. liter vann i oljeskilleren og pH-verdien lå i området 8,5 - 9,0.

Til motorvask brukes alkaliske avfettingsmidler i sterkere konsentrasjon enn til karosserivask. Motorene er mer tilsmusset og det er ingen hensyn å ta til overflatens utseende etter vask. Alkaliske avfettingsmidler som også er beregnet til motorvask kan inneholde kraftige emulgatorer. Større bilverksteder har gjerne en egen vaskeplass for motoren og motordeler som skal repareres. Avløpet fra en slik vaskeplass bør ikke gå til en oljeskiller for vanlig bilvask. Vannkvaliteten blir dermed forandret. Man kan enten få for høyt oljeinnhold i vannet eller et oljesjikt med for høyt vanninnhold.



## 5.2 Biokjemisk nedbrytbarhet

Vannfasen fra den kjemiske analyse av de forskjellige avfettingsmidler er blitt undersøkt med hensyn til biologisk nedbrytbarhet i aquatisk miljø, og under definerte betingelser.

Den anvendte testmetode er basert på "batch"-kulturprinsippet, og utføres i manometrisk apparatur (HACH).

Teststoffet fortynnes normalt til en konsentrasjon (målt som KOF eller TOC) som gir et optimalisert oksygenopptak for apparaturen. Samtidig er det ønskelig å foreta tilstrekkelig fortynning slik at eventuelle veksthemmende stoffer ikke inkuberer oksygenopptaket.

Innholdet av organisk stoff i testløsningen analyseres ved start og slutt ved hjelp av KOF- eller TOC - analyse. Nedbrytingen vurderes på grunnlag av KOF (TOC) - reduksjonen i løpet av testperioden.

Det registrerte oksygenopptak (BOF) vil normalt være av samme størrelsesorden som KOF-reduksjonen.

### Avfettingsmidlenes testkonsentrasjon

Til undersøkelsen ble brukt den konsentrasjon av emulgert olje man får i vannflaten etter 2 timers henstand når midlet er testet som beskrevet i rapport 0-1/73. Kjemiske analysedata er angitt i tabell 7.

### Næringssalttilsetning

Til de avfettingsemulsjoner som ikke ble ytterligere fortynnet, ble standard BOF-saltløsning tilsatt i henhold til Norsk Standard for BOF-analysen. Standard BOF-fortynningsvann ble benyttet til de emulsjoner som ble testet i fortynning.

### Adapsjon av podematerialet

Avfettingsmidlene ble ansett til å være av såvidt spesiell kjemisk sammensetning, og tungt nedbrytbare, at det ville være fordelaktig med adapterte mikroorganismer.

For adaptering av mikroorganismene ble det laget to standardløsninger og blandet som i O-1/73. I den ene standardløsning ble emulgeringsmidlet erstattet med white spirit og i den andre ble emulgeringsmidlet erstattet med 0,25 M NaOH. Vannfasene etter 2 timers henstand fra disse blandinger ble slått sammen og fortynnet 1 → 2 med standard fortynningsvann og podet med standard fortynningsvann og podet med standard podemateriale til BOF-analyser, ifølge Norsk Standard.

Akklimatiseringstiden var 10 - 1= døgn ved 20 - 22 °C.

Det ble benyttet en tilsats på 2 o/oo av podematerialet til testløsningene.

### Eksperimentbetingelser

For å øke presisjonen ved registrering av oksygen i opptaket, ble det tatt 2 parallelle prøver for hver analyse. pH-verdien ble kontrollert og holdt i området 6,5 - 8,0 før start for samtlige prøver.

Inkubasjonstemperaturen var  $20 \pm 1$  °C og det ble valgt å la forsøket gå over 21 døgn. Oksygenopptaket ved andre tidspunkter kan leses direkte av på kurvene i figurene 2 og 3.

### Resultater

De undersøkte avfettingsmidlenes nedbrytbarhet målt som reduksjon i KOF er vist i tabell 8.

Tabell 8. Analysedata for den biokjemiske nedbrytbarhet.

Avfettings- middel	Fort. grad.	Oksygenforbruk mg/l				%
		KOF <sub>st.</sub>	KOF <sub>21</sub>	KOF <sub>red.</sub>	BOF <sub>21</sub>	
1. Esso Sabilex	1	771	337	434	105	56
2. Esso (Nytt produkt)	1	289	112	177	50	61
3. BP Supersol	1	450	248	202	65	45
BP Supersol	1 → 5	248	213	35	75	14
4. Selaclean 2,22	1	423	179	244	46	58
Selaclean 2,22	1 → 5	213	187	26	100	12
5. Selaclean 6,06	1	622	218	404	45	65
6. Fina 2,5 PB+150 SR	1	859	548	311	109	36
Fina 2,5 PB+150 SR	1 → 10	859	328	531	535	62
7. Fina 2,5 PB	1	317	169	148	60	47
8. Alkalisk	1	381	283	98	62	26
10. Alkalisk Standard	1	124	79	45	16	36
11. White spirit Standard	1	108	60	48	45	44

Et gjennomgående trekk for de fleste stoffer var den dårlige overensstemmelse mellom registrert  $\text{BOF}_{21}$ -verdi og reduksjon i KOF, med unntak av FINA 2,5 PB + 150 SR som i 1 → 10 fortytning viste tilnærmet identiske verdier. Hovedårsaken til dette synes å være valg av for høy testkonsentrasjon.

Avfettingsmidlene PB Supersol, Selaclean og Fina 2,5 PB ble i tillegg til "normal"-konsentrasjon (ufort.) også testet i henholdsvis 1 → 5 fortytning for de to førstnevnte, og 1 → 10 fortytning. Fortytningstestene ga alle høyere BOF-verdi.

For Fina 2,5 PB ble det målt 5 ganger høyere verdi sammenliknet med uforyttnet test. Denne "fortyningseffekt" er illustrert i figur 2 a og b hvor oksygenopptakskurvene for de nevnte testkonsentrasjoner er tegnet opp.

Figurene 3 a, 3 b og 3 c illustrerer oksygenopptaksforløpet under inkubasjonstiden, samtidig som intensiteten i nedbrytingen til en viss grad blir belyst.

Det ble oppnådd en nedbrytningsgrad i området 45 - 65 % (prosentlig KOF-reduksjon) for de petroleum-baserte avfettingsmidler. Alkaliske avfettingsmidler lå i området 25 - 35 %.

Ut fra de betraktninger som er nevnt tidligere er disse resultater beheftet med betydelig usikkerhet, og må anses som omtrentlige.

Den gode overensstemmelse av testresultatet for Fina 2,5 PB + 150 SR i 1 → 10 fortytning bekrefter at de andre stoffene bør testes i lavere testkonsentrasjoner før tilfredsstillende resultat kan forventes.

En undersøkelse (1) av virkninger av emulgert mineralolje, opptil 120 mg olje pr. liter på biologiske renseprosesser, har vist at olje ikke forårsaker driftsforstyrrelser. Med hensyn til den biokjemiske nedbrytbarhet avviker ikke emulgert mineralolje fra de tradisjonelle bestanddeler av et kommunale avløpsvann. Dette synes å gjelde for olje med 10 - 20 % aromatinnhold. Oppmerksomheten bør derfor rettes mot det tilskudd av biokjemisk oksygenforbruk som kombinasjonen emulgator - olje gir.

Fig.2a og b. Illustrasjon av "fortynningseffekt"  
Oksygenopptak som funksjon av inkubasjonstid

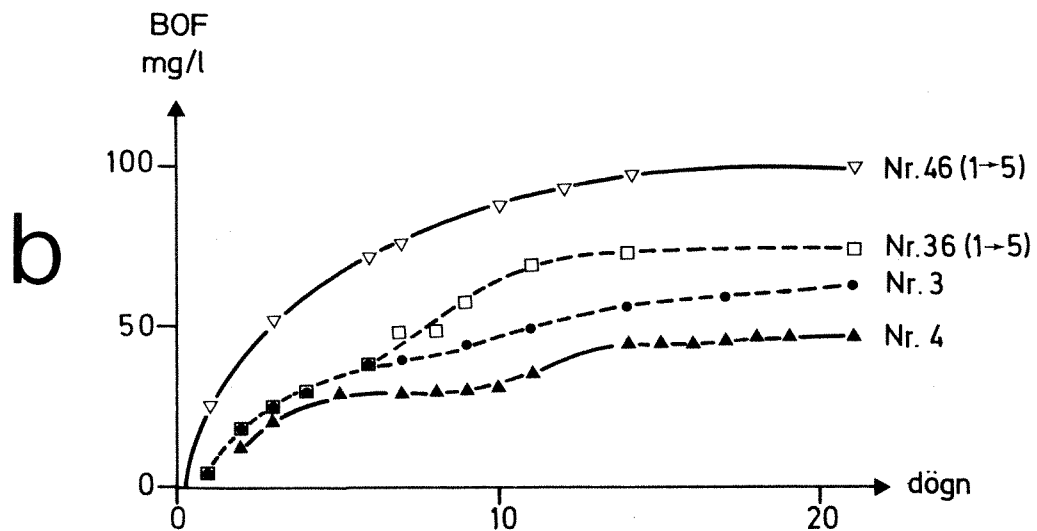
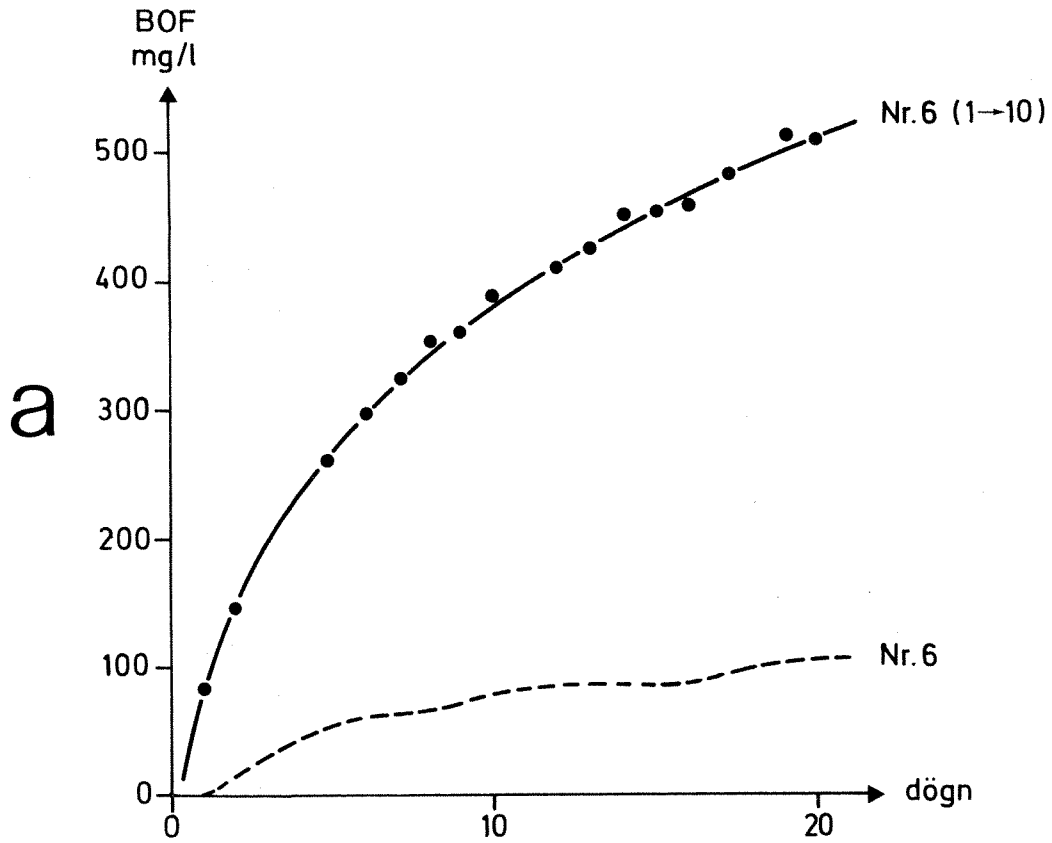
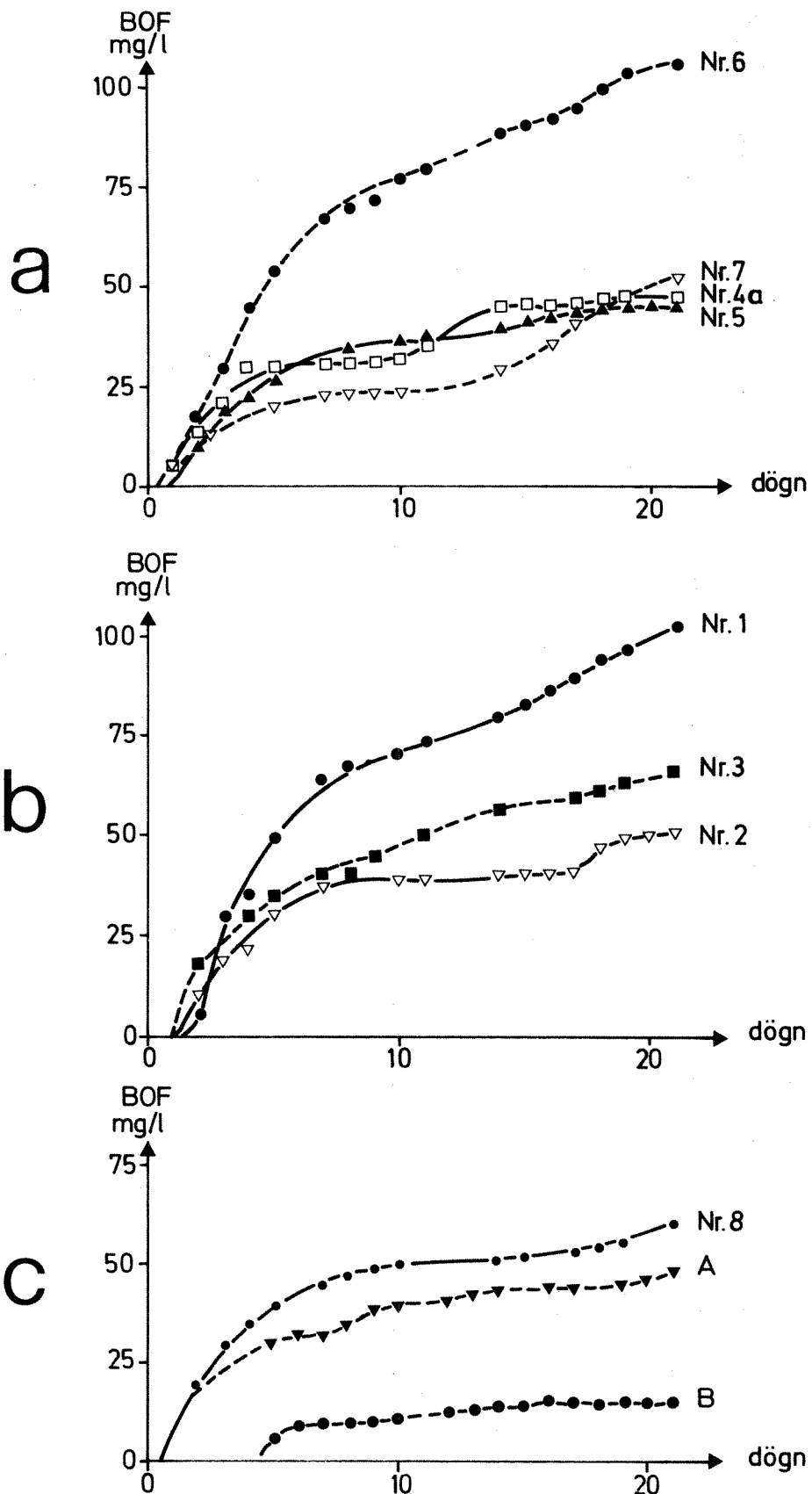


Fig. 3 a, b, c. Oksydasjonskurver for de forskjellige avfettingsmidler



De biologiske prosesser i et renseanlegg trenger en viss tid til å akklimatisere seg etter en plutselig forandring av kloakkvannets sammensetning. Tillatelsen av utslipp av emulgert olje til kommunalt avløpssystem bør bedømmes ut fra et fastlagt maksimumsinhold i vannet som går til renseanlegget. Av denne verdi beregnes et akseptabelt daglig totalutslipp til avløpsnett. For normalt belastede renseanlegg synes 40 mg emulgert mineralolje pr. liter å kunne aksepteres. For renseanlegg som er underbelastede med hensyn til biokjemisk nedbrytbart stoff, kan tallet trolig forhøyes eller senkes dersom anlegget er høyt belastet.

Ved etterfølgende kjemisk felling av kommunalt avløpsvann fjernes eventuelle rester av emulgert olje praktisk talt fullstendig.



## 6. BRYTING AV EMULSJONER

Spalting eller bryting av emulsjoner skjer ved at de krefter som holder oljedråpene dispergert blir opphevet. Dermed blir den grenseflateenergi som ble brukt til å danne emulsjonen igjen fri. De to fasene skiller seg og det inntreer igjen termodynamisk likevekt.

Det fins flere muligheter til å påskynde spaltingen av de emulsjoner som er dannet, men det enkleste er å bruke emulsjonsmidler som er så ustabile at de spaltes av seg selv uten kunstige inngrep. Generelt er emulsjoner med anion- eller kationaktive emulgatorer lettere å spalte enn emulsjoner av non-ioneaktive emulgatorer. Som emulgatorer for tekniske emulsjoner brukes nesten utelukkende anioniske eller nonioniske emulgatorer. I mange tilfeller brukes en kombinasjon av disse to typer emulgatorer.

Stabiliteten av emulsjoner dannet av anioniske emulgatorer påvirkes av vannets ioneinnhold. Ved tilsetning av salter til en emulsjon brytes emulsjonen ved såkalt utsalting. Slike emulsjoner vil også brytes ved en senking av vannets pH-verdi. Salter som brukes til spalting av emulsjoner er natriumklorid, magnesiumklorid, kalsiumklorid, magnesiumsulfat. Disse salter påvirker ikke vannets pH-verdi i nevneverdig grad. Hensikten med salttilsetningen er at ladningene på oljedråpene, som gjør emulsjonen stabil, skal nøytraliseres. Dråpene bærer negative ladninger og da er det positive ioner som virker nøytraliserende. Jo høyere valens de positive ioner har, desto større er den nøytraliserende virkning. Treverdige ioner som salter av jern og aluminium har også vært brukt. Salter av jern og aluminium vil også forårsake en senkning av vannets pH-verdi. Ved senere nøytralisering av vann vil metallenes hydroksyder felles ut.

Nonioniske emulsjoner påvirkes ikke i samme grad av vannets saltinnhold og pH-verdi som anioniske emulsjoner. Slike emulsjoner lar seg spalte ved å endre aggregattilstanden i den ene av de to fasene. Spalting inntreer ved oppvarming til i nærheten av kokepunktet for den indre fase, i dette tilfellet vannet, eller ved frysing og opptining.

Tilsetning av salter eller varmebehandling er mest beregnet for kraftige emulsjoner med høyt oljeinnhold i vannet og derfor lite egnet for oljeholdig vann fra bensinstasjoner hvor man istedenfor å innføre en kostbar renseprosess, kan velge svake emulgatorer. Spalting av emulsjoner ved salt- eller syre-tilsetning krever nøyaktig dosering. Hensikten med tilsetningen er å nøytralisere ladningsforholdet mellom oljedråper og vann. Minst stabil er emulsjonen når dette forholdet er lik null. Ved ytterligere tilsetning vil oljedråpen skifte polaritet og emulsjonens stabilitet øker med økende tilsetning. Emulsjonen inverteres dvs. den går over fra å være av olje/vann til en vann/oljeeumulsjon. Det er dette som kan skje når avløpet fra en motorvaskeplass, hvor det brukes sterke emulgatorer og høyt elektrolyttinnhold i vannet, går i oljeskillerer for en bilvaskeplass. Man kan da få et oljesjikt med høyt innhold av emulgert vann.

#### 6.1 Filtrering

Oljedråpene i en emulsjon har en tendens til å løpe sammen til større dråper som dermed flyter hurtigere til overflaten. Denne prosess kalles koalescens. Hastigheten for en naturlig koalescens, som normalt er meget langsom kan økes betraktelig ved å benytte indusert eller tvungen koalescens. Tvungen koalescens fremkalles ved å la emulsjonen strømme gjennom et porøst materiale med stor overflate i forhold til volumet. Prosessen kan forløpe kontinuerlig og med meget høy separasjonsevne. Dråper med diameter på omkring 1 mikrometer eller mindre kan koalescere til dråper på flere millimeter og flyter dermed raskt opp til overflaten. En rekke forskjellige materialer har vært forsøkt som koalescensmedium. Foruten naturlige og kunstige fibre, har også metallduk, stålull, treull og filtermasse av sand og grus vært brukt. Ved filtrering tilsettes det ikke stoffer til vannet.

ICI har utviklet et koalescensfiltersystem med filtermedium av uorganiske kunstfibre med nominell filteråpning: 3 mikrometer. Oljeinnholdet i det filtrerte vann oppgis til omkring 5 mg pr. liter i gjennomsnitt. Et filter på størrelse 500 x 500 mm og tykkelse 10 mm oppgis å kunne behandle 50 m<sup>3</sup> vann pr. time. ICI har utviklet spesielle filtre for bensinstasjoner og har endel erfaring, men da denne virksomheten ikke passer inn i ICI's vanlige program, er den overtatt av et annet firma.

Det er mulig man kan oppnå en videregående koalescens av emulgert olje ved å la vannet passere et sandlag før det forlater oljeskillerer. Et sandlag må kunne renses ved tilbakespyling.

En annen filtreringsmetode er ultrafiltrering. Det er en membranfiltrering hvor membranene er av syntetiske materialer med mikroskopiske åpninger. Gjennom åpningene kan bare stoffer i molekylært oppløst form passere. Emulgerte og suspenderte stoffer blir holdt tilbake. Membranarealet er ca.  $1 \text{ m}^2$  pr.  $\text{m}^3$  vann som renses daglig, og arbeidstrykket er fra 2 til 5 bar.

Vannet pumpes i resirkulasjon og for hver gang går 10-15% tilbake til en oppsamlingstank, mens resten går ut som rent vann med et oljeinnhold som er garantert lavere enn 20 mg/l.

Det fins flere internasjonale leverandører av ferdigpakkende anlegg med kapasitet fra ca.  $2 \text{ m}^3$  pr. dag og oppover. Et anlegg med kapasitet  $10 \text{ m}^3$  pr. dag oppgis å koste ca. kr. 250.000,-, og prisen pr.  $\text{m}^3$  rensset vann blir 15-20 kroner.

## 7. AVLØP TIL SMÅ KLOAKKRENSSEANLEGG

Den dimensjonerende vannbelastning for en bensinstasjon beregnes ut fra antall utendørs og innendørs vaskeplasser, antall kraner for spyling og antall bilvaskemaskiner. Oljeskillerens volum i  $\text{m}^3$  sette lik den dimensjonerende vannbelastning i  $\text{m}^3/\text{time}$ . Minste tillatte volum for en oljeskiller er  $2 \text{ m}^3$ .

Til vask av en personbil i vaskemaskin medgår en vannmengde som tilsvarer den daglige spillvannsmengde for to personer.

Den dimensjonerende vannbelastning for en bilvaskemaskin er av SFT satt til  $4 \text{ m}^3/\text{time}$ , det tar omkring 2 minutter å vakse en bil i maskin og det medgår 300 l vann. Det vil si at ved full kapasitet er avløpet fra maskinen ca.  $10 \text{ m}^3/\text{time}$ . Undersøkelser utført for Petroleumsinstituttet viste at bare på de største bensinstasjoner i Oslo kunne en vaskemaskin gå med full kapasitet. For de øvrige stasjoner lå utnyttelsen på omkring tiendeparten av full kapasitet. Undersøkelsen ble utført i en tid med mye vask av biler og når avfettingsmidlene var basert på organiske løs-

ningmidler. Bruken av de ulike midler er sesongbetont. I vinterhalvåret brukes petroleums- og white spiritbaserte midler. Det gjelder da å få løst opp asfalt og salt fra veibanen som har festet seg på lakken. I sommerhalvåret er svakere midler tilstrekkelig, og da brukes mest alkaliske midler.

Da avløpet fra en bensinstasjon i en viss fortykning kan sammenliknes med vanlig kommunalt avløpsvann, må bensinstasjoner i de fleste tilfeller kunne tilknyttes det kommunale kloakksystem. Et kloakkrenseanlegg må være over en viss størrelse før det kan ta imot avløpet fra en bensinstasjon. Minstestørrelsen må beregnes ut fra bensinstasjonens størrelse. Det fins mindre prefabrikerte kloakkrenseanlegg, og prisen for disse avhenger av størrelse og utrustning. Anlegg for 150 personer koster fra kr. 53.000,- til kr. 106.500,- og for 2.000 personer fra kr. 213.000,- til kr. 390.000,-.

#### 8. RESIRKULERING AV VANNET I EN OLJESKILLER

I bilvaskeanlegg med stor vaskekapasitet kan vannforbruket være betydelig. Tiltak med henblikk på å spare vann bør derfor overveies. I Sverige fins for tiden i drift anlegg der 80-85 % av vaskevannet går i resirkulasjon. Selv om oljeinnholdet i avløpsvannet ved innføring av resirkulasjon ikke blir lavere, vil den totale mengde avløpsvann reduseres proporsjonalt med resirkulasjonsgraden. Kostnadene til rensing blir dermed billigere eller belastningen på et kommunalt renseanlegg blir dermed mindre sammenliknet med om hele vannmengden fra bilvaskseanlegget skulle renses.

Større bilverksteder som har maskinelt utstyr for alkalisk avfetting av motorer eller motordeler som skal repareres, bør resirkulere vaskeløsningen i et lukket system uten avløp. Vaskeløsningen blir etterhvert forurenset med olje, fett, sot og koksrester og må derfor skiftes ut med jevne mellomrom f.eks. en gang i uken.

Den brukte vaskeløsning kan ikke uten videre tillates sluppet ut i et avløpssystem. Oljeinnholdet i blandingen kan bli meget høyt, opptil 3 til 4 prosent. For spalting av slike emulsjoner trengs spesielle behandlingsmetoder som nevnt under avsnitt 6.

## 9. VIRKNINGEN AV EMULGATORER PÅ DET VANNDIGE MILJØ

Omkring 90 % av de emulgatorer som omsettes er av den anioniske typen. Disse omfatter også de aktive komponenter i syntetiske vaskemidler. Innhold av emulgatorer i vann har flere virkninger: Skumdannelse og stabilisering av skum i avløpsvann er avhengig av flere faktorer. For dannelse av skum har konsentrasjonen av emulgator, innholdet av kalsium- og magnesium-ioner og innholdet av proteiner betydning. Proteinene kan riktignok alene forårsake skum. Vannets pH-verdi og temperatur er avgjørende for stabiliteten av skummet.

Terskelverdien som konsentrasjonen av ABS (alkylbenzensulfonater) må oversige, er særlig avhengig av vannets ioneinnhold. Mens det til destillert vann tren- ges hele 5 mg ABS pr. liter for å fremkalle synlige mengder av et ustabilt skum, er det tilstrekkelig med 0,5 mg/l ABS til et vann som inneholder 5 mg Mg/l. For et vassdrag ligger grensekonsentrasjonen for skumdannelse i området 0,3-1 mg ABS pr. liter.

Grensen for smak av ABS ligger vesentlig høyere enn for dannelse av skum. På grunnlag av arbeider utført i England får man først såpesmak på vannet når innholdet av syntetiske vaskemidler overstiger 4 mg pr. liter.

### 9.1 Giftighet

Den akutte giftvirkning av emulgeringsmidler synes å være liten. Eksperi- menter med ABS og i noe mindre grad også med LAS på mus, rotter, hamstere, kaniner og hunder kan overføres til å indikere disse produkters giftighet overfor mennesker. Det ble funnet at den akutte giftvirkning var omtrent den samme som bordsalt. Enkeltdosen av LD<sub>50</sub> for ABS til et menneske på 75 kg ble beregnet til 0,5 kg. Det samme gjaldt LAS.

Ved en rekke arbeider er det påvist at de kan akkumuleres og derfor være skadelig på lengre sikt. Dette siste gjelder mer de såkalte harde ten- sider,alkylbenzensulfonatene (ABS) som er tungt nedbrytbare. I den senere tid har man gått over til de såkalte myke tensider. Det er rettkjedede alkylarylsulfonater (LAS) som er lettere biokjemisk nedbrytbare.

Kroniske giftighetsstudier med ABS overfor hunder er imidlertid utført ved injisering av 1000 mg ABS/l i to år og overfor rotter med injisering av høye konsentrasjoner viste at verken ABS eller LAS forårsaket kroniske effekter selv i konsentrasjoner mange ganger høyere enn hva man kan vente i den menneskelige næringskjede.

Arbeider utført i Frankrike om anioniske emulgeringsmidlers innflytelse på vannmassenes oksygenopptak, har påvist at alkylbensensulfonatene hindrer den biokjemiske aktivitet i vannmassene, mens alkylsulfater, som utgjør en liten del av detergentene derimot virker gunstig.

Årsaken til at den biokjemiske aktivitet nedsettes er at detergentene danner en hinne på vannoverflaten som hindrer oksygenopptak fra luften. Denne inhibering av vassdragenes selvrensing synes å være detergentenes største miljøforstyrrende virkning.

Det bør også tilføyes at detergentene hindrer flokkulerings- og sedimenteringsprosessen i et renseanlegg, men fosfater som inngår i disse syntetiske produkter, spiller en viktig rolle for denne effekt.

Siden den biokjemiske nedbrytbarhet for de mest brukte produktene, alkylarylsulfonatene, er meget langsom vil de nevnte virkninger være en alvorlig trussel for vannkvaliteten.

I de fleste land har man orientert seg fra de hårde mot bløte detergenter, men ifølge visse arbeider er det ikke sikkert at de produkter som dannes ved nedbrytingen av dem er mer uskadelige og mindre giftige enn de hårde detergenter.

## 9.2 Virkning på akvatiske organismer

En rekke giftighetsforsøk med fisk er blitt utført, men under ikke standardiserte betingelser som gjør det vanskelig å sammenligne resultatene. Det er enighet om at det fins en giftighetsgrense og at fisk kan tilpasse seg nivåer som ligger over 3 mg detergenter pr. liter. Degent og medarbeidere har for eksempel vist at en dødelig virkning med 5 mg/l kan forekomme hos en rekke organismer. Grensekonsentrasjoner for tilvannede organismer som ble funnet av Degent er vist i følgende tabell:

Tabell 9. Grensekonsentrasjoner av forskjellige detergenter for tilvennede organismer

Detergent	Grensekonsentrasjoner i mg/l			
	Mort	Bitterling	Vederbuk	Karpe
Sekundært alkylsulfat	9	9	9	18
ABS	18	18	36	36
Primært alkylsulfat	9	9	9	18
Alkylfenoksyetoksylat	21	21	21	21

I litteraturen finner man utført en rekke forsøk med et utall av fisker. Henderson med medarbeidere fant at ren ABS viser en større giftighet enn handelsproduktet, at alkyl-sulfat kan sammenlignes med ren ABS, og at nonioniske detergenter kan tolereres i konsentrasjoner som er 10 ganger høyere enn anioniske (ABS, LAS). Flere forskere har konkludert med at LAS er giftigere overfor fisk enn ABS.

Ved å ta med i betraktningen alle miljøforstyrrende faktorer som biologisk nedbrytbarhet, skumdannelse, giftighet osv. kan følgende konklusjoner trekkes:

1. Mengden detergenter vannet må inneholde for å fremkalle skum er avhengig av vannets ioneinnhold. Jo lavere ioneinnholdet er desto mer detergenter må til. Generelt kan det sies at grensekonsentrasjonen for skumdannelse ligger i området 1 - 0,3 mg ABS/l.
2. Konsentrasjoner av ABS i vannet på 1 - 3 mg/l begynner å få uheldige følger for fisk. LAS har samme virkninger, men i lavere konsentrasjoner (to-tredeler til halvparten). Alkylsulfat er sannsynligvis mindre toksisk enn ren ABS. Nonioniske detergenter er generelt mindre giftige enn anioniske.



3. Fisk kan tilvenne seg overflateaktive stoffer. Toleransegrensen kan da være tre til fire ganger høyere enn uten tilvenning.
4. Giftighet overfor fisk synes å kunne gjelde generelt for organismer i vann.
5. Det er ikke først og fremst detergentenes giftighet som er bestemmende for toleransegrensene, men mer estetiske hensyn.

## 10. KONKLUSJON

Emulgatorer som inngår i emulgerende vaskemidler bør være så svake at det meste av oljen skiller seg fra vannet i oljeskillerer uten annen behandling. Restkonsentrasjonen av olje bør være så lav at vannet fra oljeskillerer kan føres inn på det kommunale kloakkledningsnett. Undersøkelsene viser at det fins emulgatorer som er så svake at de kan tilfredsstille dette krav.

Dersom oljeinnholdet i vannet fra en oljeskiller er lavere enn 100 mg pr. liter og fortynnes videre i avløpsnettet til under 40 mg pr. liter, kan avløpet fra bensinstasjoner sammenliknes med vanlig kommunalt avløpsvann. Et aromatinhold i oljen på opptil 20% har vist seg ikke å ha noen uheldig innvirkning på prosessene i et biologisk renseanlegg. De organiske stoffer som inngår brytes i naturen, og ved utslipp til resipient kan avløpsvann fra en oljeskiller betraktes som normalt kloakkvann når oljeinnholdet holdes innenfor nevnte grenser.

Ved bruk av kraftige emulgatorer kreves renseanlegg som antakelig både vil bli for kostbare og kompliserte i drift til at de kan monteres på bensinstasjoner. En resirkulasjon av vaskevannet kan etableres. Dermed vil vann kunne spares og det totale utslipp av oljeholdig vann blir tilsvarende redusert. Der det er nødvendig med bruk av kraftige emulgeringsmidler anbefales at slik vask foregår i lukket system uten avløp, og innholdet tømmes med tankbil og deponeres forskriftsmessig.

Emulgerende vaskemidler som brukes i forbindelse med vask av biler, bør tilpasses de andre midler som inngår i vaskeprosessen. Såpen som brukes kan foruten å inneholde emulgatorer også inneholde såkalte byggere som virker emulgerende. Når emulgerende vaskemidler skal testes for godkjenning, bør alle stoffer som skal brukes sammen inngå i testen.

LITTERATURLISTE

- Andreassen, E. og Breiland, B: Olje og vannforurensninger, årsak, virkning og mottiltak. Industri og Miljø, del 1 nr. 11/12, 1973, del 2 nr. 1, 1974 og del 3 nr. 2, 1974.
- Anonym: Oil/Water Emulsions - a crackdown on process wastes. Process Engineering, April 1974.
- Anonym: Rensing av oljeholdig avløpsvann med ultrafiltrering. Teknisk Ukeblad 125, nr. 9a (1978).
- Bouveng, Hans O. och Danielson, Göran: Hantering och skødsel av emulsjoner inom verkstedsindustrien. B 119 Stockholm, Mars 1973.
- Bundesministerium für Gesundheitswesen: Gutachten Verhalten von Erdöl Produkten im Boden. Bad Gadesberg, Mai 1965.
- Buzzell jr., J.C., Young, R.F.H. and Ryckmann, D.W.: Behaviour of organic Chemicals in the Aquatic Environment. Part II Behaviour in Dilute Systems. Manufacturing Chemists Association. Washington D.C. 1968.
- Chojnacki, A. et Barthiewicz, Br.: Essais sur le traitement des eaux résiduaires chargées d'huiles émulsionnées et de substances tensio-actives. La Tribune du CEGEDEAU Nos 357-358 (1973).
- Davidsohn, A. and Milwidsky, B.M.: Synthetic Detergents. Leonard Hill. London 1967.
- Felleskontoret for Såpe- og Vaskemiddelfabrikanters Tekniske Komite: En vurdering av vaskemiddelkomponentenes betydning i natur-sammenheng. Okt. 1972
- Fløgstad, Harald: Metoder for spalting av emulsjoner. SINTEF - SFT 21 A76067. Trondheim - NTH (1976).
- Frantzsch, Helmut: Über die Behandlung ölhaltiger Abwasser mit einem neuen Tremmittel. Stahl u. Eisen 86 nr. 6 (1968).

G.F.C.M. Secretariat of F.A.O.: Critical Review of the Effects of Synthetic Detergents on Aquatic Life No 26. October 1965.

Henderson, C., Pickering, Q.H. and Cohn, J.M.: The toxicity of synthetic detergents and soap to fish. Sew. and Ind. Wastes, 31, 295 (1959).

Husmann, W. and Malz, F.: Gutachten: Das Detergentienproblem - Entwicklung, gegenwärtiger Stand und Aussichten für die Zukunft. Bad Godesberg, Januar 1967.

Jily, O.A.: Bestimmung des Wassergehalts von Emulsionen erster Ordnung des Typs Öl in Wasser und Wasser in Öl. Textil - Praxis, 271 April 1967.

Liebmann, H.: Detergentien und Öle im Wasser und Abwasser. Möglichkeiten ihrer Zurückhaltung und Reinigung. 2. Aufl. Bd 9 (1967).

Münchener Beiträge zur Abwasser - Fischerei - und Flussbiologie, Band 9. Detergentien und Öle im Wasser und Abwasser. Verlag R. Oldenbourg. München - Wien 1967.

Ryckmann, D.W., Prabhakara Rao, A.V.S. und Buzzell jr., J.C.: Behaviour of organic chemicals in the Aquatic Environment. A Literature Critique. Manufacturing Chemists Association. Wasington D.C. 1966.

State of California, Edmund G. Brown: Detergent Report. A Study of Detergents in California. State Water Quality Control Board. State Department of Water Resources. State Department of Public Health. January 1965.

Statens naturvårdsverk: Avloppvattenbehandling vid bensinstationer och bilverksteder. Råd och anvisningar. Stockholm 1975.

Synthetic Detergents in Perspective Compiled by The Soap and Detergent Association. 295 Madison Avenue/New York 17, N.Y. 1962.

Vandevenne, L. et Dubois, A.: Traitement des émulsions d'huiles usées par floculation et électroflottation. Application aux rejets du launage à froid du l'acier.

La Tribune du CEVEDEAU Nos 415 - 416 (1978).

Zimmermann, W.: Pollution of Water and Soil by Miscellaneous Petroleum Products. International Water Supply Association 6.

Congress, Stockholm 1963.

Ødegaard, Hallvard: Prefabrikerte kloakkrensning. Temarapport 1, Norsk institutt for vannforskning (1973).