

BORIVOJ K. ADNAĐEVIĆ¹
JELENA D. JOVANOVIĆ²

¹Fakultet za fizičku hemiju,
Beograd

²Institut za opštu i fizičku
hemiju, Beograd

NAUČNI RAD

628.193:665.61+66.081+576.3

NOVA SREDSTVA ZA ODSTRANJIVANJE NAFTNIH MRLJA IZ VODE

Na bazi prirodnih materijala: tuf, sepiolit i klinoptilolit i sintetičkih materijala: taložni silicijumdioksid i kalcijumkarbonat, razvijena je tehnologija dobijanja nove klase sorpcionih sredstava za odstranjivanje naftnih mrlja iz vode i vodenih tokova. Ispitana su i određena osnovna fizičko-hemijska svojstva dobijenih sredstava za odstranjivanje naftnih mrlja. Razrađene su metode za određivanje specifične sposobnosti odstranjivanja nafte iz vode. Određeni su kinetički parametri sorpcije naftnih derivata na ispitivanim sredstvima. Organizovana je proizvodnja probne količine sredstava i ispitana njihova efikasnost u realnoj primeni.

Usled rušenja rafinerijskih postrojenja i rezervoara nafte i naftnih derivata tokom bombardovanja SRJ od strane NATO snaga u 1999. godini značajne količine nafte i naftnih derivata izlile su se i zagadile vode i vodene tokove naše zemlje.

Za odstranjivanje iz vode nafte i naftnih derivata primenjuju se uglavnom tehnike mehaničkog odstranjivanja i drugih oblika fizičko-hemijskog odstranjivanja [1].

Sorpcioni postupak odstranjivanja nafte i naftnih derivata predstavlja najširu klasu danas primenjivog fizičko-hemijskog metoda za tu namenu. Ključni element sorpcionog postupka je sredstvo, hidrofobni materijal koji pokazuje sorpciona i disperziona svojstva prema nafti i naftnim derivatima sadržanim u vodi. Usled toga plivajuća na površini vode nafta sa sredstvom formira gustu kompaktnu masu pogodnu za skupljanje uobičajenim sredstvima.

Trenutno se u svetu kao sredstva za odstranjivanje nafte iz vode koriste razni prirodni materijali: slama, piljevina, treset, ugalj, koks [2] i sintetički materijali: ekspanzirani vermikulit, polizobutilen, poliuretanska pena, hidrofobizirani kalcit i perlit itd.

U SRJ ne postoji organizovana proizvodnja sredstava za odstranjivanje nafte iz vode. Imajući to u vidu u ovom radu je:

a) Ispitana mogućnost proizvodnje sredstava za odstranjivanje nafte iz vode na bazi niza domaćih materijala: taložnog SiO₂ (u oznaci SIL), taložnog CaCO₃ (u oznaci TAK), prečišćenog sepiolita (u oznaci SEP), prečišćenog tufa (u oznaci TUF) i prečišćenog klinoptilolita (u oznaci KLIN);

b) Razrađena metoda za određivanje fizičko-hemijskih svojstava tih materijala: stepena hidrofobnosti i specifične sposobnosti vezivanja nafte sadržane u vodi.

MATERIJALI I METODE

1.1. Materijali

Za proizvodnju sredstava korišćeni su sledeći domaći materijali:

- Taložni SiO₂, proizveden u Institutu za opštu i fizičku hemiju (IOFH);
- Taložni CaCO₃, proizveden u IOFH;
- Sepiolit, ležišta Goleš, prečišćen u IOFH;
- Tuf, ležišta Strmoš, prečišćen u IOFH;
- Klinoptilolit, ležište Topionica, prečišćen u IOFH;
- Modificirajući agens: hidrolizat dimetildihlorsilana tip fluid 2,0176 (u oznaci DDSH), proizvodnje Dow Corning Chemical, USA;
- Toluena p.a., proizvodnje Merck;
- Toluena, proizvodnje NIS – Rafinerije nafte Pančevo.

1.2. Fizičko-hemijske karakteristike korišćenih materijala

Fizičko-hemijske karakteristike korišćenih polaznih materijala (stepen kristaliničnosti; sadržaj SiO₂, CaO i MgO; specifična površina, specifična zapremina i srednji prečnik čestice) određivani su po opisanim metodama [3].

1.3. Dobijanje sredstava za odstranjivanje nafte iz vode

Polazni materijali: taložni SiO₂, taložni CaCO₃, prečišćeni sepiolit, prečišćeni tuf i prečišćen klinoptilolit su dehidratirani sušenjem u vazdušnoj sušnici na temperaturi od 473 K u vremenu trajanja od četiri časa. Hidrofobizacija ohlađenog termički aktiviranog materijala vršena je u Lödige mešalici tipa FM/D naprskavanjem materijala sa određenom količinom modificirajućeg agensa ili njegovog rastvora u toluenu. Obradeni materijali su termički aktivirani u peći na temperaturama od 423 – 673 K u vremenu trajanja od 1 do 8h. Na taj način, dobijena su sredstva koja će u daljem tekstu biti označavana sa: SSIL, STAK, SSEP, STUF i SKLIN, u skladu sa polaznim materijalom.

Adresa autora: B. Adnađević, Fakultet za fizičku hemiju, Studentski trg 16, 11000 Beograd, Jugoslavija
Rad primljen: Maj 15, 2000
Rad prihvaćen: Decembar 20, 2000

1.4. Određivanje stepena hidrofobnosti dobijenih sredstava

Određivanje stepena hidrofobnosti (u oznaci SHF) vršeno je tzv. "butanol testom" [4]. U 100g ~1% rastvora butanola u vodi uneto je ~10g ispitivanog termički aktiviranog (573 K u toku 8 h) sredstva. Dobijena suspenzija lagano se meša 12 h. Nakon interakcije tečna faza se odvaja od čvrste centrifugiranjem.

Stepen hidrofobnosti ispitivanog sredstva je određivan po formuli:

$$SJF(\%) = \frac{C_o - C_i}{C_o} \cdot 100 \quad (1)$$

gde su: C_o i C_i koncentracija butanola u početnom rastvoru i tečnoj fazi nakon interakcije sa ispitivanim sredstvom u g/dm^3 . Koncentracija butanola određivana je standardnom gasnohromatografskom metodom.

1.5. Određivanje sadržaja nafte u vodi

Sadržaj nafte u vodi određivan je metodama infracrvene spektrofotometrije u skladu sa metodom UOP-a br. 726-72.

1.6. Određivanje specifične sposobnosti vezivanja sredstva prema nafti sadržanoj u vodi

Određivanje specifične sposobnosti vezivanja (u oznaci SSV) sredstva prema nafti sadržanoj u vodi vršeno je na sledeći način: 1g ispitivanog materijala uvođen je posipanjem preko cele površine suda u $1dm^3$ vode na temperaturi $T = 298 K$ koja sadrži ~ 1g nafte. Interakcija je vršena na sobnoj temperaturi u toku 4 h. Nakon uspostavljanja ravnoteže, suspenzija je razdvajana na čvrstu i tečnu fazu. U tečnoj fazi je određivan sadržaj nafte.

Specifična sposobnost vezivanja (SSV) je određivana po formuli:

$$SSV (g/g) = \frac{(C_o - C_i) \cdot V}{m} \quad (2)$$

gde su: C_o i C_i koncentracija nafte (g/dm^3) u vodi pre i posle uspostavljanja sorpcione ravnoteže, m je masa uvedenog sredstva (g), a V zapremina vode (dm^3).

REZULTATI I DISKUSIJA

U Tabeli 1 prikazana su osnovna fizičko-hemijska svojstva polaznih materijala za proizvodnju sredstava za odstranjivanje nafte iz vode.

Kako je od suštinskog značaja za delovanje sredstva njegova hidrofobnost, pre svega je ispitan uticaj količine dodatog modifikirajućeg agensa na stepen hidrofobnosti dobijenih sredstava.

Promene stepena hidrofobnosti ispitivanih sredstava sa promenom količine modifikirajućeg agensa, pri istoj temperaturi termičke obrade od: $T=623 K$ i pri istom vremenu njenog trajanja $t = 1,5h$ pokazane su u Tabeli 2.

Tabela 1. Osnovne fizičko-hemijske karakteristike polaznih materijala

Table 1. Basic physico-chemical properties of the starting materials

Fizičko-hemijska karakteristika	Materijal				
	SIL	TAK	SEP	TUF	KLIN
Stepen kristaliničnosti, %	0	0	85	80	90
Sadržaj SiO_2 , %	99	0,1	42,9	94,5	67,6
Sadržaj CaO, %	–	55	0	1,0	4,3
Sadržaj MgO, %	–	–	<1,0	0	1,6
Specifična površina, m^2/g	170	40	200	35	550
Specifična zapremina, cm^3/g	0,35	0,2	0,4	0,16	0,2
Srednji prečnik čestice, μm	200	150	200	25	250
Stepen hidrofobnosti, %	0	0	0	0	0

Tabela 2. Uticaj količine modifikirajućeg agensa na stepen hidrofobnosti sredstva

Table 2. Influence of the amount of the modifier on the degree of hydrophobicity of the agent

Sredstvo	Stepen hidrofobnosti, %				
	Udeo modifikirajućeg agensa				
	1%	5%	10%	20%	40%
SSIL	80	100	100	100	100
STAK	0	0	50	75	80
SSEP	0	50	70	80	90
STUF	60	80	80	90	95
SKLIN	0	0	50	60	65

Kao što se vidi iz rezultata prikazanih u Tabeli 2 zavisno od prirode granične površine ispitivanog materijala za njegovu delimičnu ili potpunu hidrofobizaciju potrebna je različita količina modifikirajućeg agensa. Sredstva na bazi taložnog SiO_2 i tufa već pri vrlo malim sadržajima modifikirajućeg agensa (1%) pokazuju visoke stepene hidrofobnosti.

Uticaj temperature termičke obrade pri različitim sadržajima modifikirajućeg agensa i istom trajanju termičke obrade na stepen hidrofobnosti ispitivanih sredstava prikazan je u Tabeli 3.

Na osnovu pokazanih rezultata se može konstatovati da se u zavisnosti od tipa materijala i količine modifikirajućeg agensa, stepen hidrofobnosti sredstva se menja sa promenom temperature termičke obrade. Pri većim sadržajima modifikatora i na nižim temperaturama, se ostvaruje maksimalni stepen hidrofobnosti ispitivanog sredstva. Na primer, SIL sa 10% modifikatora na 573 K postiže svoj maksimalni stepen hidrofobnosti (SHF) od 100%, dok SIL sa 1% modifikatora to postiže na 673 K. Dobijeni rezultati su takođe pokazali da povećanje temperature termičkog tretmana iznad 623 K ne

Tabela 3. Uticaj temperature termičke obrade na stepen hidrofobnosti sredstava

Table 3. Influence of the thermal treatment temperature on the degree of hydrophobicity of the agent

Sredstvo	Stepen hidrofobnosti, %					
	Temperatura, K					
	423	473	523	573	623	673
SSIL (1% modifikatora)	0	0	0	57	80	82
STAK (20% modifikatora)	0	0	0	25	75	76
STUF (5% modifikatora)	0	0	0	50	80	80

dovodi do značajne promene stepena hidrofobnosti ispitivanih sredstava.

U Tabeli 4 prikazana je maksimalna specifična sposobnost vezivanja nafte (SSV) ispitivanih sredstava.

Tabela 4. Maksimalna specifična sposobnost vezivanja (SSV) ispitivanih sredstava

Table 4. Maximal specific sorption capacity (SSC) of the investigated agents

Sredstvo	SSV, g/g
SSIL	3,2
STAK	1,6
SSEP	2,2
STUF	2,5
SKLIN	1,5

Kao što se vidi iz rezultata pokazanih u Tabeli 4 sva ispitivana sredstva pokazuju specifičnu sposobnost vezivanja nafte veću od 1,5 g/g. Ta činjenica ukazuje na to da je sorpciona interakcija nafte sa sredstvom primarna faza procesa izdvajanja nafte iz vode ali i na to da se najveća količina nafte vezuje za sredstvo putem dispergovanja i aglomerisanja sredstva sa vezanim slojem nafte. Time se mogu objasniti visoke vrednosti svih sredstava, a posebno onih tipa SSIL i STUF.

Kinetičke promene SSV sredstva tipa SSIL-a na temperaturi od 293 K pokazane su u Tabeli 5.

Tabela 5. Kinetičke promene SSV-a sredstva SSIL prema nafti sadržanoj u vodi

Table 5. Kinetic changes in the SSC of the SSIL agent to crude oil in water

Vreme, h	SSV, g/g
0,01	2,1
0,08	2,5
0,5	2,9
1	3,2
2	3,2
4	3,2

Kao što se vidi iz prikazanih rezultata vezivanje nafte iz vode na ispitivanim sredstvima je relativno brz proces. Već posle interakcije od 1 minuta količina vezane nafte je na nivou od 65% maksimalne količine, dok se saturaciona SSV uspostavlja nakon interakcije od 1 sata.

Imajući u vidu činjenicu da je usled razaranja izazvanih NATO bombardovanjem rafinerija i skladišta nafte i naftnih derivata, došlo do njihovog izlivanja i zagađivanja voda i vodenih tokova proizvedene su u IOFH probne količine (20kg) sredstva na bazi SIL i TUF materijala za odstranjivanje nafte iz vode.

Efikasnost delovanja dobijenog sredstva ispitana je na dobijenom uzorku vode (količine 10 dm³) iz NIS – Rafinerije nafte Pančevo sa sadržajem nafte od 4,83 g/dm³, primenom 15 g sredstva na bazi SIL i 19 g sredstva na bazi TUF.

U Tabeli 6 pokazan je sadržaj nafte u vodi nakon njene interakcije sa proizvedenim sredstvom tipa SSIL i STUF, u trajanju od 4 h na temperaturi od 293 K.

Tabela 6. Sadržaj nafte u uzorku prečišćene vode iz RN Pančevo

Table 6. Crude oil content in a sample of purified water from the Oil Refinery Pančevo

Sredstvo tipa	Koncentracija nafte, mg/dm ³
SSIL	0,1
STUF	0,3

Kao što je poznato male količine nafte ($\leq 20\text{mg/dm}^3$), u realnim uslovima zagađenosti voda i vodenih tokova, ne utiču na hemijski sastav vode ali menjaju njena organoleptička svojstva tako da se ukus i kvalitet pitke vode jako menja pri sadržaju nafte $> 0,3\text{ mg/dm}^3$.

Dobijeni kvaliteti prečišćene vode iz NIS – Rafinerija nafte Pančevo ukazuju da su razvijena visoko efikasna sredstva koja i pri izuzetno velikim zagađenjima vode ($> 2\text{g/dm}^3$) omogućavaju dobijanje pitke vode.

ZAKLJUČAK

Ispitana su sredstva za odstranjivanje nafte na bazi taložnog silicijumdioksida i taložnog kalcijumkarbonata, prečišćenog sepiolita, tufa i klinoptilolita.

Utvrđeno je da su u zavisnosti od prirode granične površine korišćenog materijala za njegovu delimičnu ili potpunu hidrofobizaciju potrebne različite količine modifikirajućeg agensa.

Temperatura termičke obrade sredstva značajno utiče na njegov stepen hidrofobnosti.

Za postizanje maksimalnih stepena hidrofobnosti sredstva potrebne su različite količine modifikirajućeg agensa i različite temperature termičke obrade sredstva u zavisnosti od tipa materijala i njegovih fizičko-hemijskih karakteristika.

Dobijena su visoko efikasna sredstva, koja prema rezultatima laboratorijskih ispitivanja omogućavaju dobi-

janje pitke vode i u slučajevima zagađenja velikim koncentracijama nafte i njenih derivata.

Određene su maksimalne vrednosti specifične sposobnosti vezivanja nafte (SSV) korišćenjem ispitivanih sredstava. Za sva ispitivana sredstva konstatovano je da je SSV veće od 1,5 g/g.

LITERATURA

- [1] S.N. Nunuparov, Predovraschenie zagryazneniya morya neftu, M, "Transport", (1971) 167–200.
- [2] F. Edeline, Elimination des hydrocarbures flottants, CEBE-DEAU, **23** (1970) 137–145.
- [3] B. Adnađević, S. Gajinov, D. Spiridonović, B. Janković, Fizickohemijske metode za analizu hidrofobnih zeolita, Institut za opštu i fizičku hemiju, Beograd, 1992, 5–70.
- [4] D.E. Earts, Patent GB, 20 14970 A.
- [5] B. Adnađević, J. Jovanović, S. Gajinov, J. Serb. Chem. Soc., **62** (1997) 503.

SUMMARY

NEW MATERIALS FOR REMOVING CRUDE OIL SPOTS FROM WATER

(Scientific paper)

Borivoj Adnađević¹, Jelena Jovanović²

¹Faculty of Physical Chemistry, 11000 Beograd, Yugoslavia

²Institute of General and Physical Chemistry, Beograd, Yugoslavia

Based on both natural materials: tuff, sepiolite and klinoptilolite and synthetic materials: precipitated SiO₂ and precipitated CaCO₃, a technology for obtaining a new class of adsorption materials for removing crude oil spots from water and water flows was developed. The main physico-chemical properties of the obtained materials for removing crude-oil spots were examined. Methods for determining the specific ability for removing crude-oil and its derivatives from water were developed. The kinetic parameters for the adsorption of crude oil and its derivatives on the examined sorbents were determined. A test quantity of sorbents was produced and their effectiveness in real application examined.

Key words: Crude oil • Crude oil spot • Sorbents • Degree of hydrophobicity • Sorption capacity •
Ključne reči: Nafta • Naftne mrlje • Sorpcioni materijal • Sorpcioni kapacitet •