

Jadwiga KALETA  
Dorota PAPCIAK  
Politechnika Rzeszowska

## OCENA PRZYDATNOŚCI IŁOŁUPKÓW KLINOPTYLOLITOWO-MONTMORYLONITOWYCH DO USUWANIA SUBSTANCJI ROPOPOCHODNYCH Z ROZTWORÓW WODNYCH

W artykule przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych dotyczących możliwości wykorzystania naturalnych i modyfikowanych iłołupków klinoptylolitowo-montmorylonitowych do usuwania substancji ropopochodnych z roztworów wodnych. Celem przeprowadzonych badań było ilościowe sformułowanie procesu adsorpcji. Jako adsorbent stosowano emulsję oleju napędowego o stężeniu  $100 \text{ g/m}^3$ , sporządzoną na bazie wody destylowanej. Procesy adsorpcji prowadzone w układzie porcjowym (w warunkach statycznych) najlepiej opisywały izotermy Freundlicha. Na podstawie sporządzonych izoterm wyliczono zdolności adsorpcyjne testowanych minerałów. Były one porównywalne dla wszystkich badanych próbek. Modyfikacja próbek za pomocą węgla sodu, kwasu solnego i siarkowego okazała się niecelowa, zarówno ze względów technologicznych, jak i ekonomicznych.

### 1. Wprowadzenie

W środowisku wodnym zanieczyszczenia ropopochodne mogą występować w formie rozpuszczonej, zemulgowanej lub nierozpuszczonej. Najbardziej rozpowszechnioną formą występowania przedmiotowych zanieczyszczeń są wszelkiego rodzaju emulsje [2].

Substancje ropopochodne odprowadzane ze ściekami do kanalizacji podczas schładzania twardnieją i osadzają się na ściankach rur odpływowych, powodując zmniejszenie ich przekroju, a w konsekwencji ich podtapianie. Siarkowodór często występujący w tych ściekach może niszczyć materiały, z których wykonane są kanały. Niedostatecznie podczyszczone ścieki rafineryjne mogą spowodować poważne zakłócenia w biologicznej części oczyszczalni ścieków [7, 9].

Występujące na powierzchni wód substancje ropopochodne utrudniają dyfuzję tlenu z atmosfery i przyczyniają się do powstania deficytu tlenowego, który hamuje procesy samooczyszczania się wód. Ropa naftowa i jej produkty mają

szkodliwy wpływ na biocenozę odbiorników. Najsilniejszymi truciznami dla wszystkich organizmów wodnych są węglowodory aromatyczne [1, 8].

Nawet niewielkie stężenia substancji ropopochodnych w wodzie (powyżej  $0,1 \text{ g/m}^3$ ) powodują pogorszenie jej właściwości organoleptycznych. Nieprzyjemny smak i zapach może być spotęgowany podczas uzdatniania wody zawierającej zanieczyszczenia ropopochodne. Podczas chlorowania takiej wody powstają uciążliwe chlorofenole lub też toksyczne chloroaromaty.

Ze względu na złożony skład zanieczyszczeń ropopochodnych znalezienie wskaźnika, który by jednoznacznie określał ich skład ilościowy i jakościowy, jest bardzo trudne. Przyjęto, że orientacyjnym wskaźnikiem zanieczyszczenia roztworów wodnych substancjami ropopochodnymi jest wartość ekstraktu eterowego [6].

Pomimo wieloletnich badań, problem oczyszczania wody z zanieczyszczeń ropopochodnych jest wciąż aktualny. Najbardziej proste metody mechaniczne oparte są na segregacji grawitacyjnej. Przy starannie przeprowadzonym mechanicznym usunięciu warstwy produktów naftowych ich stężenie wynosi zazwyczaj  $40\text{-}100 \text{ g/m}^3$ . Substancje niedające się oddzielić grawitacyjnie trzeba usuwać metodami chemicznymi lub fizykochemicznymi. Rozpowszechnionym sposobem jest koagulacja za pomocą tradycyjnych koagulantów lub nowoczesnych flokulantów organicznych. Inne znane i skuteczne metody to filtracja, koalescencja oraz ultrafiltracja [9].

Jednym z wysoko sprawnych, a zarazem prostym pod względem aparaturowym procesem usuwania substancji ropopochodnych jest adsorpcja. Powszechnie znanymi i stosowanymi adsorbentami są węgle aktywne. Znaczny koszt tych materiałów oraz duże trudności związane z ich regeneracją powodują, że poszukuje się innych, tańszych oraz porównywalnie skutecznych adsorbentów. Dobrymi adsorbentami okazały się materiały mineralno-węglowe, tworzywa adsorbujące (pianki uretanowo-mocznikowe), karbonizaty i półkoksiki, adsorbenty zeolitowo-węglowe, diatomity i klinoptylolity [5], a także bentonity [10].

## 2. Materiały i metody

Do badań wybrano próbki iłotupków klinoptylolitowo-montmorylonitowych pochodzące z pogórza dynowskiego, różniące się zawartością procentową klinoptylolitu. Wszystkie próbki wyprażano w temperaturze  $500^\circ\text{C}$ . Niektóre z nich przed wyprażaniem poddawano aktywacji za pomocą węgla sodu, 20% kwasu siarkowego lub 20% kwasu solnego. Wszystkie badane próbki posiadały uziarnienie  $0,315\text{-}1,4 \text{ mm}$ . Szczegółową charakterystykę badanych próbek przedstawiono w tab. 1.

Na podstawie rozeznania literaturowego i wcześniej przeprowadzonych badań [4] założono, że podczas usuwania substancji ropopochodnych na dostar-

czonych próbkach dominującym procesem będzie proces adsorpcji. W dalszej części opracowania zastosowano nomenklaturę typową dla tego procesu. Substancję adsorbującą nazwano *adsorbentem*, substancję adsorbowaną znajdującą się w roztworze oczyszczanym – *adsorptywem*, a substancję po przejściu w stan zaadsorbowany – *adsorbatem*.

Tabela 1. Ogólna charakterystyka badanych próbek minerałów

Numer próbki	Zawartość klinoptylolitu [%]	Zawartość montmorylonitu [%]	Rodzaj aktywacji
I	0	75	naturalny
II	0	75	aktywacja węglanem sodu
III	7	65	naturalny
IV	7	65	aktywacja węglanem sodu
V	7	65	aktywacja kwasem solnym
VI	7	65	aktywacja kwasem siarkowym

Ze względu na trudności w metodyce oznaczania bardziej lotnych składników ropy naftowej do badań wybrano najbardziej popularny związek ropopochodny – olej napędowy. Roztwór modelowy *substancji ropopochodnych* (roztwór *adsorptywu*) stanowiła emulsja oleju napędowego. Sporządzono ją przez miksowanie określonej porcji oleju napędowego w wodzie destylowanej. W charakterze emulgatora zastosowano środek powierzchniowo czynny, w ilości kilku kropel na 10 dm<sup>3</sup> emulsji. Była to drobnodyspersyjna emulsja typu O/W, w której cząsteczki oleju tworzyły fazę zdyspergowaną w ośrodku wodnym. Średnie stężenie oleju napędowego w emulsji (Co) wyrażone za pomocą ekstraktu eterowego (wykonanego zgodnie z polskimi normami) utrzymywane było w granicach 100 mg/dm<sup>3</sup>. Jest to wartość, jaka pozostaje często po typowym mechanicznym oczyszczaniu ścieków oraz jest notowana w zanieczyszczonych substancjami ropopochodnymi wodach. Odczyn sporządzonej emulsji oscylował wokół wartości 7,0 pH.

Uznaną i powszechnie stosowaną formą opisu procesu adsorpcji jest przedstawienie ilości zaadsorbowanej substancji przez jednostkę masy adsorbentu w funkcji stężenia równowagowego C w stałej temperaturze – są to izotermy adsorpcji. Najbardziej przydatne do matematycznego opisu adsorpcji z rozcieńczonych roztworów wodnych są izotermy Freundlicha, Langmuira i BET (Brunauer–Emmett–Teller).

Aby wyznaczyć izotermy adsorpcji, do 8 kolbek ze szlifem dodawano po 200 cm<sup>3</sup> roztworu modelowego oraz wzrastające dawki (od 1 do 30 g/dm<sup>3</sup>) odpowiedniego adsorbentu. W próbkach ustalano temperaturę na poziomie 15°C, osłanianie je materiałem izolacyjnym i wytrząsano przez 30 min. Po wytrząsaniu próbki pozostawiano na 30 min, a następnie w zdekantowanym roztworze ozna-

czano ekstrakt eterowy (PN-86/C-04573.01) i odczyn pH (PN-90/C-04540.01). W ten sposób przebadano 6 dostarczonych próbek.

### 3. Wyniki badań i ich omówienie

Po przeprowadzeniu procesu adsorpcji i ustaleniu równowagi adsorpcyjnej zmienił się odczyn pH w poszczególnych próbkach – adsorbenty I i III nie zmieniły praktycznie odczynu, po zastosowaniu adsorbentów II i IV nastąpił wzrost odczynu spowodowany jonami sodu, które przeszły z próbek do roztworu. Natomiast adsorbenty V i VI aktywowane kwasami znacznie obniżały pH (tab. 2.).

Tabela 2. Zmiany odczynu pH po procesie adsorpcji substancji ropopochodnych (pH roztworu modelowego 7,0)

Rodzaj adsorbentu	Odczyn pH
I	6,90
II	8,02
III	7,10
IV	8,35
V	4,87
VI	4,96

Na skuteczność procesu adsorpcji oleju napędowego z emulsji znaczący wpływ miały dawki adsorbentów. Efektywność procesu wzrastała wraz ze zwiększaniem liczby dawek adsorbentów (tab. 3.).

Tabela 3. Wpływ dawek adsorbentów na usuwanie substancji ropopochodnych z emulsji modelowej

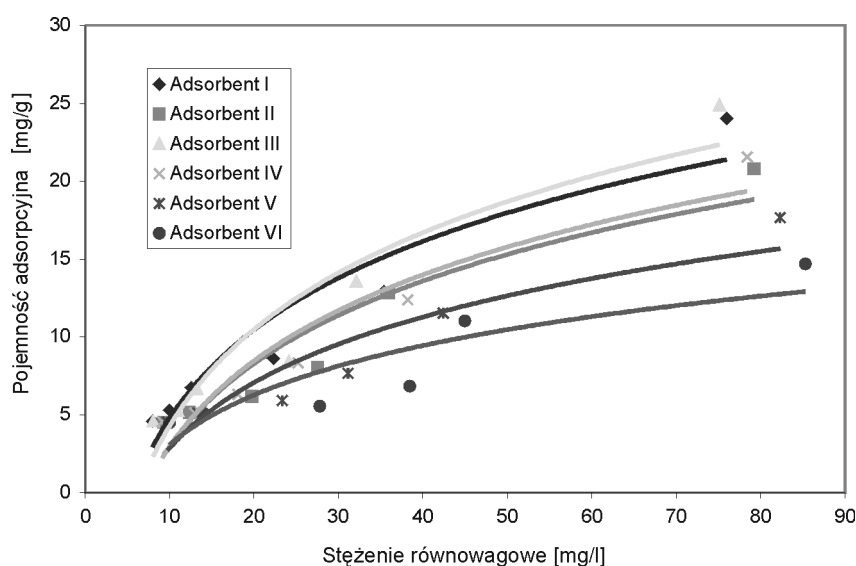
Dawka adsorbentu [g/dm <sup>3</sup> ]	Ekstrakt eterowy (stężenie równowagowe C) po procesie adsorpcji [mg/dm <sup>3</sup> ]					
	adsorbent I	adsorbent II	adsorbent III	adsorbent IV	adsorbent V	adsorbent VI
1	75,98	79,22	75,11	78,44	82,33	85,31
5	35,42	35,96	32,12	38,22	42,42	44,97
9	22,32	27,56	24,15	25,22	31,12	38,43
13	12,53	19,77	13,22	18,12	23,31	27,76
17	10,02	12,33	10,99	12,98	13,34	14,12
20	7,97	9,32	8,02	9,12	9,76	9,98
25	7,76	8,99	8,11	8,96	9,33	10,1
30	7,02	9,10	7,85	9,00	9,25	9,27

Uzyskane wyniki opisano równaniami podstawowych izoterm: Freundlicha, Langmuira i BET. Do sporządzania izoterm uwzględniono dawki adsorbentów

zmieniające się od 1 do 20 g/dm<sup>3</sup>. Po zastosowaniu większych dawek adsorbentów zaobserwowano znikome przyrosty usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych, a w niektórych przypadkach wzrost wartości ekstraktu eterowego. Izotermy Langmuira i BET nie opisywały w sposób zadowalający danych eksperymentalnych, współczynnik dopasowania danych eksperymentalnych do modelu (współczynnik korelacji  $R^2$ ) wahał się w granicy 0,50-0,62. Zachodzące procesy adsorpcji najlepiej opisywały izotermy Freundlicha, współczynniki korelacji  $R^2$  wahały się od 0,86 do 0,99 (tab. 4.).

Tabela 4. Stałe izoterm Freundlicha

Rodzaj adsorbentu	Równanie izotermy Freundlicha	Stała izotermy $n$	Stała izotermy $K$	Współczynnik korelacji $R^2$
I	$Y = 0,7272x + 0,0003$	1,3751	1,0007	0,9921
II	$Y = 0,7457x - 0,1082$	1,3410	0,7795	0,9557
III	$Y = 0,7678x - 0,0587$	1,3024	0,8736	0,9804
IV	$Y = 0,7516x - 0,1089$	1,3305	0,7782	0,9847
V	$Y = 0,6447x - 0,0267$	1,5511	0,9404	0,8616
VI	$Y = 0,5627x + 0,0361$	1,7771	1,0867	0,9390



Rys. 1. Izotermy adsorpcji substancji ropopochodnych w formie wykładniczej

Równanie Freundlicha wyraża się wzorem:

$$X/m = K \cdot C^{1/n} \quad (1)$$

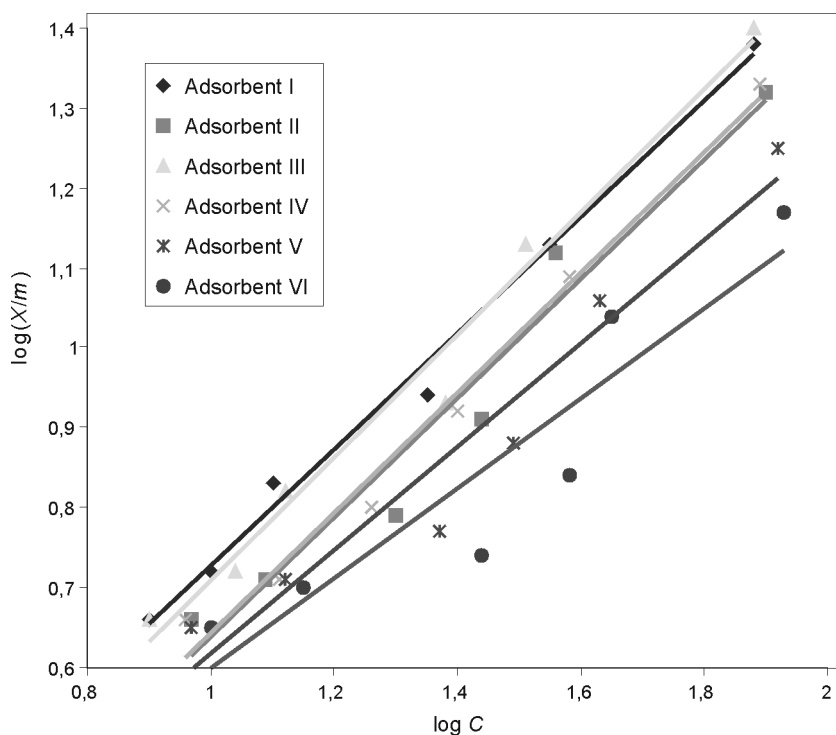
gdzie:  $X = C_0 - C$ ,  
 $C_0$  – stężenie początkowe [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ],  
 $C$  – stężenie równowagowe [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ],  
 $K, n$  – stałe izotermy.

Izotermy Freundlicha w formie wykładniczej przedstawia rys. 1.

Równanie Freundlicha po zlogarytmowaniu przyjmuje postać liniową:

$$\log(X/m) = 1/n \cdot \log C + \log K \quad (2)$$

Wyznaczone izotermy Freundlicha w formie liniowej aproksymowano metodą najmniejszych kwadratów, opisano równaniami matematycznymi i na ich podstawie wyznaczono stałe izoterm  $K$  i  $n$  (rys. 2.).



Rys. 2. Izotermy Freundlicha w formie liniowej

Pojemności adsorpcyjne testowanych adsorbentów ( $Pa$ ) wyliczono z wykładniczej formy izotermy Freundlicha (tab. 5.):

$$Pa = K \cdot C^{1/n} \quad (3)$$

Tabela 5. Pojemności adsorpcyjne, stężenie początkowe  $C_0 = 100 \text{ mg/dm}^3$ , stężenie równowagowe  $C = 10 \text{ mg/dm}^3$

Rodzaj adsorbentu	Pojemność adsorpcyjna $P_a$ [mg/g]
I	5,3395
II	4,3403
III	5,1181
IV	4,3923
V	4,1497
VI	3,9702

Wyznaczone w przeprowadzonych testach technologicznych pojemności adsorpcyjne dostarczonych próbek kształtowały się na podobnym poziomie (od 3,9 do 5,3 mg/g) i były porównywalne z wartościami uzyskanymi dla klinoptylolitu słowackiego z okolic Koszyc (zawartość czystego minerału wynosiła ok. 65%) [5]. Potwierdza to fakt, że mechanizm usuwania substancji ropopochodnych oparty był głównie na procesie adsorpcji. Klinoptylolity charakteryzują się występowaniem porowatości pierwotnej i wtórnej. Porowatość pierwotna, tzw. mikroporowatość o wymiarach porów mniejszych od 2 nm, jest uwarunkowana specyficzną budową krystaliczną cząstki klinoptylolitu. Między cząstkami zeolitu znajdują się różne domieszki warunkujące porowatość wtórną – obecność porów przejściowych o wymiarach 2-200 nm i makroporów o wymiarach powyżej 200 nm. Pory wtórne pochłaniają duże cząstki, jakimi są zanieczyszczenia ropopochodne [3].

Nie zauważono różnic w adsorbowaniu substancji ropopochodnych pomiędzy próbkami I (0% klinoptylolitu) i III (ok. 7% klinoptylolitu), co świadczy, że zawartość klinoptylolitu nie miała wpływu na proces adsorpcji. Dobrym sorbentem substancji ropopochodnych okazał się również bentonit, którego głównym składnikiem jest montmorylonit.

Próbki modyfikowane węglanem sodu posiadały mniejszą pojemność adsorpcyjną, co było prawdopodobnie spowodowane podwyższeniem odczynu pH. Można to wytłumaczyć tym, że lekko alkaliczny roztwór poprawia zwilżalność cząstek adsorbenta przez fazę wodną i odrywanie się kropeł oleju od powierzchni ziaren. Najmniejsze wartości pojemności adsorpcyjnych uzyskano dla próbek modyfikowanych kwasami.

#### 4. Podsumowanie

Pojemności sorpcyjne wyznaczone w warunkach nieprzepływowych (statycznych) w stosunku do zanieczyszczeń ropopochodnych były porównywalne dla wszystkich testowanych próbek. Modyfikacja wyprażonych w temperaturze 500°C próbek w tym przypadku okazała się niecelowa. Ponieważ każda modyfikacja związana jest z pewnymi kosztami, próbki nr I i III można uznać za opty-

malne do usuwania tych zanieczyszczeń. Niecelowa ze względów technologicznych, ekonomicznych i ochrony środowiska okazała się modyfikacja kwasem siarkowym i solnym.

Zużyte adsorbenty zanieczyszczeń ropopochodnych można skutecznie regenerować poprzez wyprażanie w temperaturze 500°C. Po przeprowadzeniu dwóch regeneracji zużytych klinoptylolitów nie zanotowano zmniejszenia ich zdolności adsorpcyjnych [4]. Należałoby więc przeprowadzić dalsze badania określające warunki regeneracji maksymalizujące rezultaty procesu adsorpcji. Przeprowadzone w warunkach nieprzepływowych (tzw. statycznych) testy technologiczne dają tylko orientacyjny pogląd na właściwości sorpcyjne testowanych próbek.

W technologii wody i ścieków zastosowanie aplikacyjne znajdzie filtracja kolumnowa. W dalszych badaniach należałoby przeprowadzić próby technologiczne w warunkach przepływowych (dynamicznych). Ustalenie wysokości złoża filtracyjnego, prędkości filtracji i czasu kontaktu oraz wyznaczenie pojemności adsorpcyjnych to główne cele tych badań.

### Literatura

1. Gierak A.: Zagrożenia środowiska produktami ropopochodnymi, *Ochrona Środowiska*, nr 2(57), 1995, s. 31-34.
2. Gurgul H., Stochal W.: Dyspergowanie cząsteczek substancji ropopochodnych w morzu, *Gospodarka Wodna*, nr 9, 1991, s. 212-213.
3. Kaleta J.: Application of modified clinoptilolite for purification of underground waters, VII International Conference „Water supply and water quality”, t. I, Poznań – Zakopane 2006, s. 517-527.
4. Kaleta J.: Application of natural zeolites from removal of oil pollutants from water solutions, Międzynarodowa Konferencja „Zaopatrzenie w wodę miast i wsi”, t. 3, Wydaw. PZiTS O/Wielkopolski, Poznań 1998, t. 3, s. 105-114.
5. Kaleta J., Puszkarewicz A.: Evaluation of usability clinoptilolite and diatomite for sorption of oil contaminants from water solutions, *Archives of Environmental Protection*, t. 31, nr 1, 2005, s. 107-113.
6. Kułakowski P., Maciejewski M.: Nadzwyczajne zanieczyszczenia wód powierzchniowych płynących produktami ropopochodnymi – wykrywanie, osłona ujęć, *Mat. Międzynarodowej Konferencji „Municipal and rural water supply and water quality”* t. III, Poznań 1996, s. 21-28.
7. Steininger M., Grabas K.: Oczyszczanie wód i ścieków z produktów ropopochodnych metodami sorpcyjnymi, *Mat. Ogólnopolskiego Sympozjum Naukowego „Związki ropopochodne – kryteria i metodyka skażeń”*, Wydaw. Akademii Techniczno-Rolniczej w Bydgoszczy, Karwice 1994, s. 44-51.
8. Stelmaszczuk W., Linowska E.: Wpływ produktów ropopochodnych na organizmy wodne, *Mat. Ogólnopolskiego Sympozjum Naukowego „Związki ropopochodne – kryteria i metodyka skażeń”*, Wydaw. Akademii Techniczno-Rolniczej w Bydgoszczy, Karwice 1994, s. 195-196.



9. Walczyk W.: Badania skuteczności adsorpcji ropopochodnych z powierzchni wody przy pomocy adsorbentów syntetycznych i naturalnych, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, nr 10, 1994, s. 310-313.
10. Wyszomirski P., Lewicka E.: Bentonity jako uniwersalny surowiec wielu dziedzin przemysłu, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, t. 21, z. 3, s. 5-19.

#### **ASSESSMENT OF USABILITY OF CLINOPTYLOLITE-MONTRMORILLONITE CLAYS FOR REMOVING PETROLEUM SUBSTANCES FROM WATER SOLUTIONS**

##### **A b s t r a c t**

The paper presents the results of laboratory testing of potential utilization of natural and modified clinoptylolite-montmorillonite clays for removing petroleum substances from water solutions. The objective was to formulate quantitatively the relevant adsorption process. The diesel-oil emulsion of concentration of  $100\text{g/m}^3$ , prepared on the basis of distilled water, was applied as adsorptive. The adsorption processes, carried out in batch-wise manner (in static conditions) were best described by Freundlich isotherms. Adsorption capacities of tested minerals were calculated from thus defined isotherms. They were comparable for all tested samples. Modification of samples with sodium carbonate, hydrochloric and sulfuric acids appeared of no avail for both technological and economic reasons.

*Złożono w Oficynie Wydawniczej w lipcu 2011 r.*