
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 21
(kwiecień–czerwiec)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

Rok VIII

Warszawa–Opole 2015

DARIA GĄSIOR*
EWELINA KIREJCZYK**

Wykorzystanie procesów sorpcyjnych w oczyszczaniu wód z substancji ropopochodnych

Słowa kluczowe: substancje ropopochodne, adsorpcja, materiały adsorpcyjne, oczyszczanie wód i ścieków.

Stopień zanieczyszczenia środowiska substancjami ropopochodnymi wzrasta wraz z rozwojem przemysłu wydobywczego ropy naftowej i jest ściśle powiązany z intensywnym rozwojem cywilizacyjnym oraz wzrostem jakości życia mieszkańców miast i gmin. Wykorzystanie procesów adsorpcyjnych stanowi bardzo dobrą metodę oczyszczania wód oraz ścieków ze związków pochodzenia naftowego z uwagi na ich wysoką efektywność oraz prostotę zastosowania.

W pracy scharakteryzowano zjawisko adsorpcji pod kątem jego wykorzystania w oczyszczaniu wód oraz ścieków. Dokonano również przeglądu materiałów adsorpcyjnych, w którym omówiono naturalne i syntetyczne adsorbenty organiczne oraz nieorganiczne wykazujące duży potencjał sorpcyjny w zakresie usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych. Ponadto, porównano właściwości sorpcyjne adsorbentu na bazie węgla aktywnego z alternatywnym materiałem sorpcyjnym, wykazując duży potencjał zastosowania surowców odpadowych w procesach adsorpcji substancji olejowych.

1. Wprowadzenie

Ropa naftowa stanowi cenny surowiec przemysłu chemicznego oraz energetycznego. Substancje ropopochodne są obecnie bardzo rozpowszechnioną grupą związków, odgrywającą zasadniczą rolę w gospodarce człowieka. Ich powszechne użycie skutkuje wzrostem skażenia środowiska glebowego oraz wodnego związkami ropopochodnymi.

* Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, d.gasior@icimb.pl

** Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, e.kirejczyk@icimb.pl

Nasilenie procesów urbanizacyjnych i industrializacyjnych, związanych z rozwojem przemysłu, motoryzacji, rozbudową sieci komunikacyjnej oraz sieci stacji dystrybucji paliw znacząco wpływa na degradację warunków przyrodniczych poprzez przedostawanie się do środowiska substancji ropopochodnych z przerobu ropy naftowej. Obecność substancji ropopochodnych w środowisku, w podwyższonych stężeniach, jest źródłem poważnego zanieczyszczenia i stanowi bezpośrednie zagrożenie dla populacji żywych organizmów zasiedlających skażony teren. Toksyczność substancji ropopochodnych wynika zarówno z ich własności fizycznych, jak i chemicznych. Oleje i ich pochodne należą do zanieczyszczeń o wysokim potencjale zanieczyszczającym z uwagi na ich stabilność chemiczną wobec promieniowania słonecznego. Ponadto, poprzez ich słabą rozpuszczalność w wodzie są dostępne dla mikroorganizmów powodujących rozkład substancji organicznych jedynie w bardzo ograniczonym stopniu, co skutkuje trudnością biodegradacji tych związków [1]. Nawet niewielkie stężenie związków ropopochodnych w wodzie powoduje pogorszenie jej właściwości organoleptycznych. Z uwagi na złożony skład zanieczyszczeń tymi substancjami, znalezienie wskaźnika określającego ich skład ilościowy i jakościowy jest bardzo trudne. Jako orientacyjny wskaźnik nagromadzenia tych zanieczyszczeń w wodzie przyjęto wartość substancji ekstrahujących się eterem naftowym, bądź też parametru zwanego indeksem oleju mineralnego, określanego przy użyciu metody chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (GC-FID) [2].

W zależności od własności fizycznych podłoża, związki naftowe rozprzestrzeniają się na powierzchni lub infiltrują przez strefę aeracji do warstwy wodonośnej. Wskutek infiltracji część produktu zostaje zaabsorbowana w podłożu, którym może być materiał skalny bądź gleba, natomiast pozostała część zanieczyszczeń osiąga zwierciadło wody gruntowej. Oleje występują w wodzie w postaci rozpuszczonej emulsji lub zawiesiny. Ich rozpuszczalność w wodzie maleje wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej, wzrasta zaś kiedy woda zasobna jest w inne związki organiczne, takie jak rozpuszczalniki organiczne czy substancje powierzchniowo czynne. Stopień rozprzestrzeniania się substancji ropopochodnych w wodzie jest uzależniony od wielu czynników, takich jak lepkość rozlanej substancji ropopochodnej, zaburzenia napięcia powierzchniowego na granicy faz powietrze–olej–woda, temperatura wody i powietrza oraz czynniki pogodowe (prądy wodne, wiatry, zalodzenia, opady) [3]. Ponadto, zjawisku rozprzestrzeniania się substancji ropopochodnych towarzyszą procesy, takie jak emulgacja, wynikająca z rozproszenia jednej cieczy w drugiej, czy biodegradacja, podczas której mikroorganizmy rozkładają frakcje ropy naftowej w zakresie temperatur od 20°C do 70°C.

T a b e l a 1

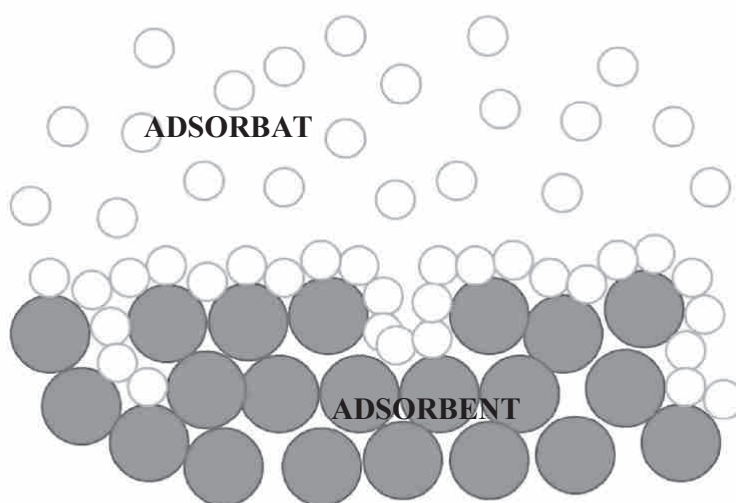
Metody oczyszczania wód ze związków ropopochodnych [4]

Metoda	Zalety	Wady
Adsorpcja	<ul style="list-style-type: none"> - wysoka zdolność usuwania związków ropopochodnych, - niskie koszty, - prostota metody 	<ul style="list-style-type: none"> - intensywna praca, - ograniczone usuwanie drobnych emulsji (< 100 urn)
Koagulacja i flokulacja	<ul style="list-style-type: none"> - wysoka zdolność usuwania związków ropopochodnych 	<ul style="list-style-type: none"> - wysokie koszty i pracochłonność metody, - generowanie zanieczyszczeń wtórnych
Elektrokoagulacja	<ul style="list-style-type: none"> - wysoka skuteczność usuwania związków ropopochodnych, - niskie koszty eksploatacji 	<ul style="list-style-type: none"> - wysoki koszt początkowy
Flotacja	<ul style="list-style-type: none"> - wysoka skuteczność usuwania oleju 	<ul style="list-style-type: none"> - złożony proces (wymaga koagulantów/ /flokulantów), - słabe usuwanie drobnych kropelek oleju (< 50 um), - wysokie koszty operacyjne
Koalescencja	<ul style="list-style-type: none"> - wysoka zdolność usuwania związków ropopochodnych, - prosta obsługa, - niskie koszty wstępne i operacyjne 	<ul style="list-style-type: none"> - skuteczność usuwania związków ropopochodnych zależna od jakości złoża filtrów, - powolny proces usuwania oleju
Filtracja membranowa	<ul style="list-style-type: none"> - wysoka skuteczność usuwania związków ropopochodnych 	<ul style="list-style-type: none"> - wymaga wstępnej obróbki ścieków, - wysokie koszty początkowe i operacyjne, - przedwczesne zanieczyszczenie membrany
Oczyszczanie biologiczne	<ul style="list-style-type: none"> - wysoka zdolność usuwania związków ropopochodnych, - niskie koszty eksploatacji 	<ul style="list-style-type: none"> - wyjątkowa wrażliwość na pH i temperaturę, - wymaga wykwalifikowanego operatora, - instalacja wymaga dostępności znacznej powierzchni

W oczyszczaniu wód z substancji ropopochodnych mają zastosowanie różnorakie metody fizykochemiczne. Rozpowszechnionym sposobem jest koagulacja przeprowadzana z zastosowaniem tradycyjnych koagulantów oraz nowoczesnych flokulantów organicznych. Znane i skuteczne metody obejmują również filtrację, ultrafiltrację oraz koalescencję, jednak najbardziej efektywnymi i prostymi pod względem aparaturowym są metody oparte na zjawisku adsorpcji. W tabeli 1 zestawiono korzyści oraz ograniczenia zastosowania różnych metod oczyszczania ścieków z substancji naftowych. Powszechnie stosowanymi adsorbentami są węgle aktywne, jednak wysokie koszty oraz trudność ich regeneracji powodują nieustanne poszukiwanie innych, tańszych, a zarazem porównywalnie skutecznych materiałów sorpcyjnych.

2. Zjawisko adsorpcji

Pod pojęciem adsorpcji rozumie się zjawisko powierzchniowe zmian stężenia substancji na granicy faz w stosunku do stężenia w ich wnętrzu. W procesie adsorpcji cząsteczki adsorbentu akumulują się na powierzchni adsorbentu, nie wnikając w jego strukturę wewnętrzną [4]. Adsorpcja związków olejowych jest ściśle związana z właściwościami grup funkcyjnych obecnych w adsorbencie [11]. Kluczowe grupy funkcyjne biorące udział w tym procesie to grupy O-H, C=O i C-O [12–13].



Ryc. 1. Schemat procesu adsorpcji [4]

Termin „adsorpcja” został zaproponowany po raz pierwszy przez Bois-Reymonda, natomiast do literatury naukowej wprowadził go Kayser [14]. Z uwagi na siły biorące udział w procesie adsorpcji, wyróżnia się adsorpcję fizyczną oraz chemiczną. Determinującymi siłami w przypadku adsorpcji fizycznej są specyficzne i niespecyficzne oddziaływania międzycząsteczkowe. Niespecyficzne oddziaływania stanowią efekt dyspersyjny (tzw. efekt Londona), który polega na przemieszczaniu się elektronów w atomie i związaną z tym zmianę gęstości elektronowej. Oddziaływania specyficzne obejmują orientacyjny efekt Keesoma, związany z oddziaływaniami między dipolami, efekt Debye’a opierający się na uzyskaniu polarności cząstek niepolarnych pod wpływem siłowego pola adsorbentu lub innych cząstek polarnych oraz efekt Coulomba (oddziaływania elektrostatyczne) [4, 15–16]. Podczas procesu adsorpcji fizycznej cząsteczki adsorbentu nie są trwale umiejscowione w centrach aktywnych na powierzchni adsorbentów, znajdując się jednak w strefie oddziaływania tych centrów, mogą się przemieszczać po powierzchni adsorbentu. Z uwagi na słaby charakter sił wiążących, proces ten jest odwracalny, zwłaszcza w podwyższonej temperaturze [17]. Ciepło adsorpcji takiego procesu oscyluje najczęściej na poziomie kilku

kJ/mol. Zgodnie z [18], typowe wartości ciepła adsorpcji wynoszą ok. 20 kJ/mol. Z kolei [17] charakteryzuje te wartości na poziomie od 5 do 100 kJ/mol. Zaadsorbowane w wyniku fizysorpcji cząsteczki zdolne są do tworzenia nawet kilku warstw cząsteczek adsorbentu [19].

Natomiast o adsorpcji chemicznej mówimy wówczas, kiedy siły ją wywołujące charakteryzują się naturą chemicznych sił kowalencyjnych, przy nieznacznym udziale sił jonowych. Ten egzotermiczny proces jest związany z energią aktywacji, dostarczaną w postaci ciepła. Adsorbowana cząsteczka na powierzchni może ulec rozpadowi w wyniku oddziaływania niewysycanych walencyjnie atomów powierzchniowych. Rozpad tych cząstek zaadsorbowanych jest jedną z przyczyn katalitycznego oddziaływania powierzchni ciał stałych w reakcjach chemicznych. Chemisorpcja z reguły jest procesem egzotermicznym, z wyjątkiem przypadku, kiedy adsorbaty ulegają dysocjacji, a powstałe w wyniku jej fragmenty wykazują dużą ruchliwość na powierzchni adsorbentu [18].

3. Rodzaje adsorbentów do oczyszczania wód i ścieków z substancji naftowych

3.1. Naturalne i syntetyczne adsorbenty organiczne

Naturalne sorbenty organiczne oraz nieorganiczne są w stanie zaadsorbować związki ropopochodne w ilości odpowiednio pomiędzy 3–15 oraz 4–20 wielokrotności ich masy [20]. Organiczne sorbenty włókniste posiadają stosunkowo wysoką pojemność sorpcyjną oraz na ogół mniejszą gęstość aniżeli sorbenty nieorganiczne bądź syntetyczne [21], co w połączeniu z ich wysoką biodegradowalnością czyni je szczególnie atrakcyjnymi materiałami sorpcyjnymi na przykład w porównaniu z włóknami syntetycznymi [22].

Spośród licznie występujących materiałów włóknistych, zastosowanie w procesach sorpcyjnych, odnajdują m.in.: słoma jęczmienna, trawy bawełny, włókno celulozowe, włókno wełny, kapok, łuski ryżu, łuski orzecha kokosowego, kokony jedwabnika, wytloki trzciny cukrowej, pnie palmy daktylowej, trociny, skorupy orzechów, skorupy palmy oleistej [23].

W pracy [24] opisano możliwość oczyszczania biodiesla z oleju posmażalniczego przy zastosowaniu popiołu z łusek ryżu (RHA). Wysokie stężenie krzemionki, dochodzące do 95% [25], jak i obecność mezo- i makroporów czynią z tego odpadu rolno-spożywczego adsorbent do oczyszczania biodiesla z oleju posmażalniczego, którego efektywność dorównuje komercyjnie dostępnym sorbentom. Dowiedziono również, że rafinacja łusek ryżu, a następnie poddanie ich procesowi pirolizy w 600–700°C przez 5–6 godzin wpływa korzystnie na ich właściwości adsorpcyjne, powodując adsorpcję powyżej 6,0 g oleju ciężkiego na gram zastosowanego adsorbentu oraz mniej niż 1,5 g wody/g adsorbentu [25–26].

Szczególną uwagę, jako potencjalnym adsorbentom, poświęca się obecnie niskokosztowym materiałom adsorpcyjnym stanowiącym odpad lub produkt uboczny procesu takim jak biomasa. Wiele prac badawczych poświęcono wykorzystaniu wytlóków z łądyg trzciny cukrowej jako materiałów adsorbujących związki olejowe [12, 27]. W pracy [27] udokumentowano badania potwierdzające ogromny potencjał adsorpcyjny tego materiału, wykazujący adsorpcję benzyny na poziomie 99% oraz n-heptanu w ilości 90% w przypadku roztworów wodnych zawierających ok. 5% tych zanieczyszczeń.

W rejonie Półwyspu Arabskiego zaproponowano wykorzystanie dostępnych powszechnie pni palmy daktylowej (*Phoenix dactylifera*) jako surowca w produkcji adsorbentu do oczyszczania wody zanieczyszczonej produktami naftowymi. Odpowiednio przygotowane próbki włóknistego materiału poddano karbonizacji w temperaturze 400°C w czasie 7 godzin, następnie pozyskano frakcję o wielkościach cząstek od 0,5 do 0,26 mm. Tak przygotowane próbki poddano aktywacji w elektrycznym piecu obrotowym w temperaturze 800°C przy użyciu pary wodnej o przepływie 100 g/h w atmosferze azotu o przepływie 120 dm³/h. Adsorbenty na bazie naturalnego surowca okazały się wykazywać większe zdolności pochłaniające olej (1330–1425 mg oleju/g adsorbentu) aniżeli dostępny handlowo adsorbent AC-CS na bazie węgla aktywnego (730 mg oleju/g adsorbentu) [28]. Wyniki badań przedstawione w pracy [29] wykazały wysoką selektywność włókien kapoku (*Ceiba pentandra*) w stosunku do różnych olejów oraz doskonałą odporność na zwilżanie. Istotną zaletą tego materiału jest to, iż w przeciwieństwie do innych produktów rolnych, włókna kapoku nie wymagają wstępnej obróbki chemicznej, aby osiągnąć znaczne pojemności sorpcyjne. Jednak zastosowanie procesu jego modyfikacji poprzez acetylowanie [30] bardzo zwiększyło jego potencjał adsorpcyjny. Podobne właściwości wykazywały inne sorbenty o strukturze włóknistej [31].

Obecnie poszukuje się coraz to nowych, łatwo dostępnych, ekonomicznych i przyjaznych środowisku, materiałów sorpcyjnych umożliwiających oczyszczanie wód. Możliwość zastosowania surowców odpadowych w procesach sorpcji zanieczyszczeń pozwala na ograniczenie ilości wytwarzanych odpadów, realizując jednocześnie cele strategiczne polityki środowiskowej kraju. Ponadto, ponowne wykorzystanie materiałów stanowiących potencjalny odpad jest zarówno przyjazne dla środowiska, jak i korzystne z punktu widzenia ekonomicznego. Odpady rolnicze mogą stanowić surowiec do produkcji węgla aktywnego z uwagi na niską zawartość popiołu oraz umiarkowaną twardość [32]. Odpady rolnicze, w szczególności zawierające w swojej strukturze celulozę, wykazują wysoką pojemność adsorpcyjną dla różnego rodzaju zanieczyszczeń [33].

3.2. Naturalne i syntetyczne adsorbenty nieorganiczne

W procesach oczyszczania wód i ścieków z węglowodorów ropopochodnych mają również zastosowanie naturalne, modyfikowane i syntetyczne sorbenty nieorganiczne. Są to głównie żele krzemionkowe, aktywne tlenki glinu, zeolity oraz skały ilaste [34]. W większości są to glinokrzemiany posiadające grupy funkcyjne O–H, C–O i C=O, odpowiedzialne za adsorpcję oleju [4]. Stosowanie tego rodzaju sorbentów ma wiele zalet ze względu na ich bierny charakter chemiczny, wysoką trwałość, uniwersalność, możliwość utylizacji oraz niski koszt użycia [35].

Minerały ilaste to głównie trzy grupy: illity, kaolinity i montmorylonity, które są drobnymi, łuskowatymi kryształami o budowie warstwowej [36]. Warstwowe pakiety zbudowane są z ośmiościanów tlenku glinu Al_2O_3 i czworościanów tlenku krzemu SiO_2 [37]. Kaolinity tworzą pakiety 1:1, charakteryzujące się małymi odległościami pomiędzy warstwami, sztywną strukturą krystaliczną, która wpływa na ich niewielkie zdolności pęcznienia oraz przenikania kationów i wody do przestrzeni wewnętrznej. Montmorylonity, podobnie jak illity, posiadają sieć krystaliczną 2:1 z wewnątrznie usytuowanym ośmiościanem tlenku glinu. W przestrzeniach międzypakietowych występują kationy metali alkaicznych i ziem alkaicznych, które determinują ich właściwości. Montmorylonity cechują się głównie obecnością kationu sodu Na^+ , wodoru H^+ , magnezu Mg^{2+} , wapnia Ca^{2+} , rzadziej żelaza Fe^{3+} lub cynku Zn^{2+} , natomiast illity charakteryzują się występowaniem kationu potasu K^+ lub wodoru H^+ [36, 38].

Zdolności sorpcyjne materiałów ilastych przede wszystkim wynikają z dużej porowatej powierzchni właściwej, wysokiej zdolności kationowymiennej (CEC) oraz kwasowości [39]. Kwasowość powierzchni jest zależna od ilości pochłoniętej wody, im mniejsza jej zawartość, tym wyższe zdolności donorowe protonu, i tym samym większa kwasowość [40].

T a b e l a 2

Struktura chemiczna materiałów ilastych

Minerał ilasty	Ogólny wzór chemiczny	Struktura chemiczna
Grupa kaolinitów	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	warstwy krzemionki (Si_2O_5) połączone z warstwami tlenku/ wodorotlenku glinu ($Al_2(OH)_4$) 1:1
Grupa illinitów	$(K,H)Al_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot xH_2O$	warstwa tlenku/wodorotlenku glinu pomiędzy warstwami krzemionki
Grupa montmorylonitów	$(Ca,Na,H)(Al,Mg,Fe,Zn)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot xH_2O$	warstwa tlenku/wodorotlenku glinu pomiędzy warstwami krzemionki

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne na podstawie: J. P a g a c z, K. P i e l i c h o w s k i, *Modyfikacja krzemianów warstwowych do zastosowań w nanotechnologii*, „Czasopismo Techniczne” z. 1-Ch/2, s. 133–147, file:///C:/Users/dell-2/Downloads/PagaczJ_ModyfikacjaKrzemianow.pdf (14.01.2015).

Laurence Warr przeprowadził badania, w których wykazał, że zdolność kationowymienna (CEC) ma nadrzędną rolę w procesie usuwania olei w stosunku do pola powierzchni adsorbentu [41]. Naturalne glinokrzemiany są mało efektywne do usuwania związków ropopochodnych ze względu na ich hydrofilowy charakter. W celu zwiększenia wydajności zastosowania tych minerałów wobec niepolarnych związków organicznych, modyfikuje się je kationowym łańcuchem organicznym [42–43]. Organofilizację prowadzi się głównie stosując czwartorzędowe sole amidoamoniowe. Trójwymiarowa glinka o dużej masie cząsteczkowej zachowuje właściwości powierzchniowo czynne głównie na zewnętrznej powierzchni, tworząc dwuwarstwową strukturę, wynikającą z obecności łańcuchów organicznych. Dwuwarstwowy układ powoduje odwrócenie ładunku na zewnętrznej powierzchni, tworząc miejsca zdolne do zatrzymywania anionów lub ewentualnie odpychania kationów. Zmodyfikowane minerały nabierają hydrofobowego charakteru, ułatwiając zatrzymywanie substancji słabo polarnych lub niepolarnych [44].

Podobną klasę glinokrzemianów stanowią zeolity, zwane też sitami molekularnymi o strukturze krystalicznej, charakteryzującej się dużą ilością wolnych przestrzeni wielkości kilku nanometrów [45]. Podstawowym elementem budowy szkieletu jest tetraedr $(\text{Si,Al})\text{O}_4$ z obsadzonym w centrum atomem krzemu lub glinu, naroża zaś zajmują cztery atomy tlenu tworzące kanały o właściwościach sorpcyjnych. Struktury zawierają różnorodne kanały i komory, co wspomaga proces dyfuzji na zewnętrznej oraz wewnętrznej powierzchni. Kanały wypełnione są kationami, których liczba, rodzaj i lokalizacja determinuje właściwości sorpcyjne [46]. Adsorpcja związków ropopochodnych w dużej mierze zależy od stosunku zawartości krzemu do glinu, wraz ze wzrostem tego stosunku wzrasta charakter hydrofobowy, co ułatwia przebieg procesu [47]. Glinokrzemiany są wysoce stabilne, dzięki czemu łatwo można je poddawać modyfikacjom polegającym na: obróbce termicznej, chemicznej oraz impregnacji powierzchniową metodą wymiany jonowej [47–48]. Modyfikacje przeprowadza się w celu zwiększenia hydrofobowości minerału. Badania XRD, SEM i FTIR wykazują, że proces adsorpcji zachodzi głównie na powierzchni zewnętrznej i jest związany z oddziaływaniem sił van der Waalsa [22, 28].

W procesach oczyszczania wód z substancji ropopochodnych stosowane są również sorbenty syntetyczne, będące sieciowanymi polimerami krzemionkowymi z wbudowanymi łańcuchami alkilowymi otrzymanymi w reakcji kondensacji. Rodzaj i długość wprowadzonego łańcucha organicznego ma bardzo istotny wpływ na proces sorpcji oleju. Sorbenty posiadające w swojej strukturze długie łańcuchy organiczne wykazują większe zdolności sorpcyjne [49].

4. Porównanie właściwości sorpcyjnych adsorbentów na bazie węgla aktywnych z alternatywnymi materiałami sorpcyjnymi

Celem porównania właściwości sorpcyjnych węgla aktywnego oraz tzw. alternatywnych materiałów sorpcyjnych, zestawiono wyniki badań adsorpcyjnych, przeprowadzonych dla jednego z komercyjnie dostępnych węgli aktywnych, z danymi literaturowymi definiującymi zdolności adsorpcyjne materiału stanowiącego potencjalny odpad.

Badaną próbkę handlowo dostępnego adsorbentu stanowił węgiel aktywny o granulacji 0,6–2,4 mm, wyprodukowany z łupin orzecha kokosowego metodą parogazową. Węgiel ten stosuje się między innymi do oczyszczania wód przemysłowych, ścieków oraz wód pitnych w instalacjach wodociągowych. Z uwagi na trudność w metodyce oznaczania bardziej lotnych składników ropy naftowej, do badań, w charakterze adsorptywu, wykorzystano olej napędowy, zawierający cięższe i mniej lotne frakcje węglowodorowe. Olej ten posiada w swojej strukturze łańcuchy węglowodorowe zawierające od 12 do 25 atomów węgla w cząsteczce. Roztwór zanieczyszczający stanowiła emulsja wodno-olejowa na bazie oleju napędowego, w której zastosowano środek powierzchniowo czynny w charakterze emulgatora. Średnie stężenie modelowego roztworu adsorptywu utrzymywano na poziomie 50 mg/dm³.

Prowadzone badania adsorpcyjne polegały na wyznaczeniu czasu niezbędnego do osiągnięcia stanu równowagi. W tym celu do kolbek stożkowych dodawano po 0,35 dm³ modelowego roztworu zanieczyszczającego (50 mg/dm³) oraz po 2 g węgla aktywnego. Tak przygotowane próbki wytrząsano na wytrząsarce laboratoryjnej przy prędkości 170 obr./min w czasie od 0 do 80 minut w stałej temperaturze wynoszącej 20°C. Następnie, w oparciu o normę PN-EN ISO 9377-2 [2], w roztworach oznaczono zawartość węglowodorów ropopochodnych, jako indeks oleju mineralnego, z wykorzystaniem metody chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (GC-FID). W tabeli 3 zestawiono otrzymane wyniki badań oraz uzyskane pojemności adsorpcyjne wyznaczone w oparciu o następujące równanie:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m}$$

gdzie:

C_0 – stężenie początkowe [mg/dm³],

C_e – stężenie równowagowe adsorbentu [mg/dm³],

V – objętość roztworu [dm³],

m – ilość dodanego adsorbentu [g].

Tabela 3

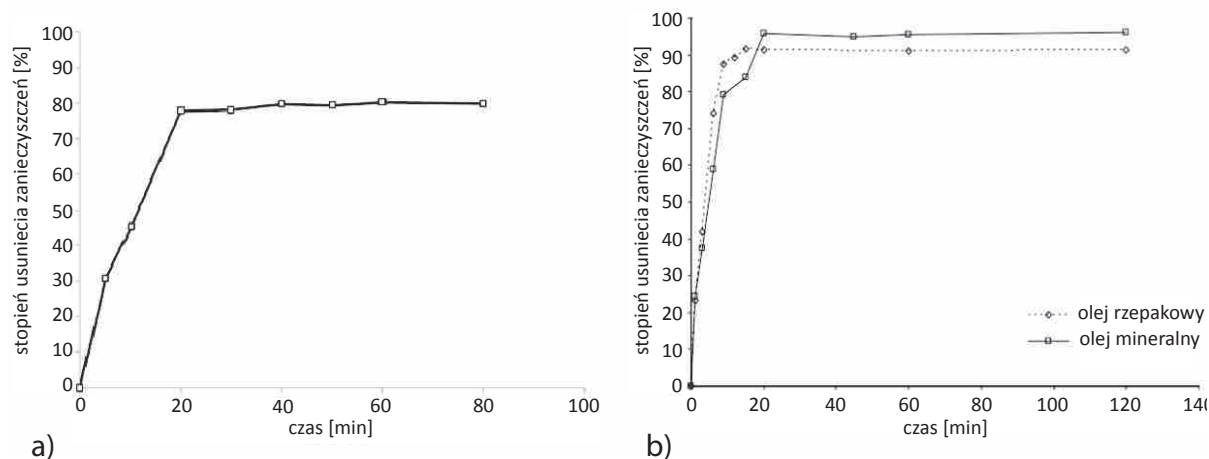
Dane eksperymentalne oraz otrzymane pojemności adsorpcji

Czas adsorpcji [min]	Ilość dodanego adsorbentu [g]	Stężenie równowagowe C_e [mg/dm ³]	Pojemność adsorpcji q_e [mg/g _{adsorbentu}]	Stopień usunięcia zanieczyszczeń ropopochodnych [%]
0	2,00052	49,9	0,0	0
5	2,00447	37,5	2,2	25
10	2,00640	29,6	3,6	41
20	2,00397	12,0	6,6	76
30	2,00187	11,9	6,7	76
40	2,00202	10,9	6,8	78
50	2,00153	11,1	6,8	78
60	2,00245	10,7	6,9	79
80	2,00045	10,8	6,9	79

Źródło: Opracowanie własne.

Na rycinie 2 a przedstawiono procentowy stopień usunięcia zanieczyszczeń ropopochodnych w czasie. Ilość substancji ropopochodnych, zaadsorbowanych na powierzchni węgla aktywnego, rosła wraz z upływem czasu i osiągnęła wartość stałą w 20 minucie kontaktu z powierzchnią adsorbentu. Po tym czasie, wraz z wydłużeniem czasu wytrząsania próbek, adsorptyw nie był dłużej usuwany z roztworu. Oznacza to, że w tym punkcie czasowym, ilość substancji desorbującej z węgla aktywnego pozostaje w stanie dynamicznej równowagi z ilością adsorbującej się substancji. Ilość zanieczyszczeń zaadsorbowanych w czasie równowagowym odzwierciedla maksymalną pojemność adsorpcji adsorbentu w określonych warunkach. W badanym przypadku maksymalna pojemność adsorpcji substancji na powierzchni węgla aktywnego wynosi 6,9 mg/g, co oznacza, że zanieczyszczenia ropopochodne zostały pochłonięte przez adsorbent w 79%.

Posiłkując się danymi literaturowymi [50], porównano maksymalną pojemność adsorpcyjną otrzymaną dla węgla aktywnego do wyników badań słomy jęczmiennej modyfikowanej 0,05 M NaOH i 2,5 mM roztworem kationowego surfaktantu.



Źródło: Wykres a – opracowanie własne, wykres b – [50].

Ryc. 2. Zależność procentowa ilości zaadsorbowanych zanieczyszczeń ropopochodnych od czasu kontaktu z powierzchnią: a) badanej węgla aktywnego, b) zmodyfikowanej słomy jęczmiennej

Słoma jęczmienna wykazuje bardzo dobre właściwości adsorpcyjne względem zemulgowanego oleju rzepakowego i mineralnego. Stopień usunięcia substancji olejowych przez tego rodzaju adsorbent wynosi ok. 90% (ryc. 2 b). Stan równowagi adsorpcyjnej został osiągnięty po 15 minutach w przypadku oleju rzepakowego oraz po 20 minutach dla oleju mineralnego.

5. Podsumowanie

Wzrost świadomości proekologicznej przyczynił się do rozwoju zainteresowań w poszukiwaniu wydajnych i prostych w zastosowaniu metod oczyszczania wód i ścieków. Z ekologicznego oraz ekonomicznego punktu widzenia godne uwagi stały się procesy sorpcyjne, oparte na wykorzystywaniu zasobów naturalnych. Efektywność sorpcji zależy od rodzaju oraz jakości zastosowanego sorbentu. Materiały pochodzenia roślinnego, będące pozostałościami rolnymi, lub skały mineralne okazały się skutecznymi sorbentami w usuwaniu zanieczyszczeń z wód przede wszystkim kłopotliwych związków ropopochodnych. W zależności od pochodzenia, typu, budowy i właściwości fizykochemicznych różnią się one aktywnością sorpcyjną w odniesieniu do substancji pochodzenia naftowego. Celem maksymalnego wykorzystania surowca oraz efektywniejszego procesu oczyszczania wód, materiały adsorpcyjne poddawane są modyfikacjom termicznym i chemicznym. Ważnym elementem doboru adsorbentu jest jego dostępność, możliwość modyfikacji oraz zdolność sorpcyjna odpowiednio dobrana do wielkości zanieczyszczenia. Niektóre szeroko dostępne materiały odpadowe są doskonałą alternatywą dla komercyjnych sorbentów. Wśród tanich sorbentów na uwagę zasługuje między innymi zmodyfikowana słoma jęczmienna, wykazu-

jąca większą pojemność sorpcyjną niż powszechnie stosowany węgiel aktywny. Badania nad niekonwencjonalnymi sorbentami mogą w przyszłości przyczynić się do obniżenia kosztów oczyszczania ścieków przemysłowych*.

Literatura

- [1] Obuekwe Ch.O., Al-Jadi Z.K., Al-Saleh E.S., *Hydrocarbon degradation in relation to cell-surface hydrophobicity among bacterial hydrocarbon degraders from petroleum-contaminated Kuwait desert environment*, „International Biodeterioration and Biodegradation” 2009, Vol. 63, s. 273–279.
- [2] PN-EN ISO 9377-2:2003 – Jakość wody – oznaczanie indeksu oleju mineralnego. Część 2 – Metoda z zastosowaniem ekstrakcji rozpuszczalnikiem i chromatografii gazowej.
- [3] Pijarowski P., Tic W., *Sorbenty jako materiały pomocnicze w zbieraniu substancji niebezpiecznych podczas działań Ratownictwa Chemiczno-Ekologicznego. Współczesne problemy ochrony środowiska*, Gliwice 2013, s. 75–89, <http://ago.helion.pl/docs/WPOS.pdf> (14.01.2015).
- [4] Wahi R., Chuah L.A., Choong T.S.Y., Ngaini Z., *Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: An overview*, „Separation and Purification Technology” 2013, Vol. 113, s. 51–63.
- [5] Cunha M.A.E., Neves R.F., Souza J.N.S., França L.F., Araújo M.E., Brunner G., Machado N.T., *Supercritical adsorption of buriti oil (Mauritia flexuosa Mart.) in γ -alumina: a methodology for the enriching of anti-oxidants*, „The Journal of Supercritical Fluids” 2011, Vol. 66, s. 181–191.
- [6] Bhatia S., Othman Z., Ahmad A.L., *Coagulation–flocculation process for POME treatment using Moringa oleifera seeds extract: optimization studies*, „Chemical Engineering Journal” 2007, Vol. 133, s. 205–212.
- [7] Inan H., Dimoglo A., Şimşek H., Karpuzu M., *Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation*, „Separation and Purification Technology” 2004, Vol. 36, s. 23–31.
- [8] Tansel B., Pascual B., *Removal of emulsified fuel oils from brackish and pond water dissolved air flotation with and without polyelectrolyte use: pilot-scale investigation for estuarine and near shore applications*, „Chemosphere” 2011, Vol. 85, s. 1182–1186.
- [9] Cambiella A., Ortea E., Rios G., Benito J., Pazos C., Coca J., *Treatment of oil-in-water emulsions: performance of a sawdust bed filter*, „Journal of Hazardous Materials” 2006, Vol. 131, s. 195–199.
- [10] Ahmad A.L., Chong M.F., Bhatia S., Ismail S., *Drinking water reclamation from palm oil mill effluent (POME) using membrane technology*, „Desalination” 2006, Vol. 191, s. 35–44.

*



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Stypendia doktoranckie – inwestycja w kadre naukowe województwa opolskiego II

- [11] Srinivasan A., Viraraghavan T., *Oil removal from water using biomaterials*, „Bioresource Technology” 2010, Vol. 101, s. 6594–6600.
- [12] Said A.E.A.A., Ludwick A.G., Aglan H.A., *Usefulness of raw bagasse for oil absorption: A comparison of raw and acylated bagasse and their components*, „Bioresource Technology” 2009, Vol. 100, s. 2219–2222.
- [13] Abdullah M.A., Ur Rahmah A., Man Z., *Physicochemical and sorption characteristics of Malaysian Ceiba pentandra (L.) Gaertn. as a natural oil sorbent*, „Journal of Hazardous Materials” 2010, Vol. 177, s. 683–691.
- [14] Dąbrowski A., *Adsorption – from theory to practice*, „Advances in Colloid and Interface Science” 2001, Vol. 93, s. 135–224.
- [15] Sarbak Z., *Adsorpcja i adsorbenty. Teoria i zastosowanie*, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu im. A. Mickiewicza, Poznań 2000.
- [16] Paderewski M.L., *Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1999.
- [17] Kielcew N.W., *Podstawy techniki adsorpcyjnej*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1980.
- [18] Atkins P.W., *Chemia fizyczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007.
- [19] Procesy adsorpcyjne do ćwiczeń, Zakład Technologii Chemicznej, Kraków 2010, program: „Zwiększanie liczby wysoko wykwalifikowanych absolwentów kierunków ścisłych Uniwersytetu Jagiellońskiego”, www.zamawiane.uj.edu.pl (17.06.2014).
- [20] <http://www2.epa.gov/emergency-response/sorbents> (24.10.2014).
- [21] Adebajo M.O., Frost R.L., *Acetylation of raw cotton for oil spill cleanup application: an FTIR and ¹³C MAS NMR spectroscopic investigation*, „Spectrochimica Acta” Part A, 2004, Vol. 60, s. 2315–2321.
- [22] Rajakovic V., Aleksic G., Radetic M., Rajakovic L., *Efficiency of oil removal from real wastewater with different sorbents materials*, „Journal of Hazardous Materials” 2007, Vol. 143, s. 494–499.
- [23] Gang Sun, Weixing Shi, *Sunflower Stalks as Adsorbents for the Removal of Metal Ions from Wastewater*, „Industrial and Engineering Chemistry Research” 1998, Vol. 37, s. 1324–1328.
- [24] Manique M.C., Faccini C.S., Onorevoli B., Benvenuti E.V., Carrao E.B., *Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil*, „Fuel” 2012, Vol. 92, s. 56–61.
- [25] Kumagai S., Noguchi Y., Kurimoto Y., Takeda K., *Oil adsorbent produced by the carbonization of rice husks*, „Waste Management” 2007, Vol. 27, s. 554–561.
- [26] Thompson N.E., Emmanuel G.C., Adagadzu K.J., Yusuf N.B., *Sorption studies of crude oil on acetylated rice husks*, „Archives of Applied Science Research” 2010, No. 2, s. 142–151.
- [27] Brandão P.C., Souza T.C., Ferreira C.A., Hori C.E., Romanielo L.L., *Removal of petroleum hydrocarbons from aqueous solution using sugarcane bagasse as adsorbent*, „Journal of Hazardous Materials” 2010, Vol. 175, s. 1106–1112.
- [28] Sueyoshi M., Al-Maamari R.S., Jibril B., Tasaki M., Okamura K., Kuwagaki H., Yahiro H., Sagata K., Han Y., *Preparation and characterization*

of adsorbents for treatment of water associated with oil production, „Journal of Analytical and Applied Pyrolysis” 2012, Vol. 97, s. 80–87.

[29] Teik - Thye Lim, Xiaofeng Huang, *Evaluation of kapok (Ceiba pentandra (L.) Gaertn.) as a natural hollow hydrophobic-oleophilic fibrous sorbent for oil spill cleanup*, „Chemosphere” 2007, Vol. 66, s. 955–963.

[30] Wang J., Zheng Y., Wang A., *Investigation of acetylated kapok fibers on the sorption of oil in water*, „Journal of Environmental Sciences” 2013, Vol. 25, s. 246–253.

[31] Deschamps G., Caruel H., Vignoles Ch., *Oil Removal from Water by Sorption on Hydrophobic Cotton Fibers. 2. Study of Sorption Properties in Dynamic Mode*, „Environmental Science and Technology” 2003, Vol. 37, s. 5034–5039.

[32] Ahmedna M., Marshall W.E., Rao R.M., *Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties*, „Bioresource Technology” 2000, s. 113–123

[33] Bhatnagar A., Sillanpää M., *Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment – A review*, „Chemical Engineering Journal” 2010, Vol. 157, s. 277–296.

[34] Ali I., Asim M., Khan A., *Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater*, „Journal of Environmental Management” 2012, Vol. 113, s. 170–183.

[35] Carmody O., Frost R., Xi Y., Kokot S., *Surface characterisation of selected sorbent materials for common hydrocarbon fuels*, „Surface Science” 2007, Vol. 601, s. 2066–2076.

[36] Amiriانشoja T., Junin R., Idris A.K., Rahmani O., *A comparative study of surfactant adsorption by clay minerals*, „Journal of Petroleum Science and Engineering” 2013, Vol. 101, s. 21–27.

[37] Lebedeva E.V., Fogden A., *Wettability alteration of kaolinite exposed to crude oil in salt solutions*, „Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects” 2011, Vol. 377, s. 115–122.

[38] Ugochukwu U.C., Manning D.A.C., Fialips C.I., *Effect of interlayer cations of montmorillonite on the biodegradation and adsorption of crude oil polycyclic aromatic compounds*, „Journal of Environmental Management” 2014, Vol. 142, s. 30–35.

[39] Ugochukwu U.C., Jones M.D., Head I.M., Manning D.A.C., Fialips C.I., *Biodegradation and adsorption of crude oil hydrocarbons supported on „homoionic” montmorillonite clay minerals*, „Applied Clay Science” 2014, No. 8, s. 81–86.

[40] Wu L.M., Zhou C.H., Keeling J., Tong D.S., Yu W.H., *Towards an understanding of the role of clay minerals in crude oil formation, migration and accumulation*, „Earth-Science Reviews” 2012, Vol. 115, s. 373–386.

[41] Warr L.N., Perdrial J.N., Lett M.C., Heinrich-Salmeron A., Khodja M., *Clay mineral-enhanced bioremediation of marine oil pollution*, „Applied Clay Science” 2009, Vol. 46, s. 337–345.

[42] Mota M.F., Rodrigues M.G.F., Machado F., *Oil-water separation process with organoclays: A comparative analysis*, „Applied Clay Science” 2014, Vol. 99, s. 237–245.

[43] Hu B., Luo H., Chen H., Dong T., *Adsorption of chromate and para-nitrochlorobenzene on inorganic-organic montmorillonite*, „Applied Clay Science” 2011, Vol. 51, s. 198–201.

- [44] Wang K.H., Choi M.H., Koo C.M., Choi C.M., Chung I.J., *Synthesis and characterization of mal eated polyethylene/clay nano-composites*, „Polymer” 2001, Vol. 42, s. 9819–9826.
- [45] Rajakovic - Ognjanovi V., Aleksic G., Rajakovic L., *Governing factors for motor oil removal from water with different sorption materials*, „Journal of Hazardous Materials” 2008, Vol. 154, s. 558–563.
- [46] Bałys M.R., Buczek B., *Rozdział mieszaniny metan-azot na klinoptilolicie oraz jego wykorzystanie w różnych dziedzinach życia*, „Gospodarka Surowcami Mineralnymi” 2007, t. 23, z. spec. 3.
- [47] Wanga S., Peng Y., *Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment*, „Chemical Engineering Journal” 2010, Vol. 156, s. 11–24.
- [48] Akhtar F., Andersson L., Ogunwumi S., Hedin N., Bergström L., *Structuring adsorbents and catalysts by processing of porous powders*, „Journal of the European Ceramic Society” 2014, Vol. 34, s. 1643–1666.
- [49] Kizi S., Karadag K., Sonmez H.B., *Poly(alkoxysilane) reusable organogels for removal of oil/organic solvents from water surface*, „Journal of Environmental Management” 2015, Vol. 149, s. 57–64.
- [50] Ibrahim S., Ang H.-M., Wang S., *Removal of emulsified food and mineral oils from wastewater using surfactant modified barley straw*, „Bioresource Technology” 2009, Vol. 100, s. 5744–5749.

DARIA GAŚSIOR
EWELINA KIREJCZYK

THE APPLICATION OF SORPTION PROCESSES IN WATER PURIFICATION FROM PETROLEUM SUBSTANCES

Keywords: petroleum substances, adsorption, adsorption materials, water and wastewater purification.

Degree of environmental pollution by petroleum hydrocarbons increases with the development of the petroleum mining industry and is closely related to the rapid development of civilization and an increase of the life quality the inhabitants of cities and communes. The use of adsorption processes is a very good method for water and wastewater purification from petroleum compounds due to their high effectiveness and simplicity of use.

The paper characterizes the phenomenon of adsorption in terms of its application in water and wastewater purification. Besides, the review of sorption materials was performed. Natural and synthetic, organic and inorganic adsorbents which showing great sorption potential for petroleum compounds removal, were described. In addition, the sorption properties of active carbon and alternative adsorptive material were compared. It was proved that waste raw materials have high application potential at the oily substances adsorption.