

FIZIČKE METODE ZA PREČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA-PRIMENA METODE NAIZMENIČNOG MRŽNENJA I HLAĐENJA I MIKROTALASNOG ZAGREVANJA ZA OBRADU ZAULJENIH VODA

Vladana RAJAKOVIĆ, Dejan LJUBISAVLJEVIĆ
Građevinski fakultet, Bulevar Kralja Aleksandra 73, 11 000 Beograd, E-mail: vladana@grf.bg.ac.yu

Dejan SKALA
Tehnološko-metalurški fakultet, Karnegijeva 4, 11 000 Beograd

REZIME

U radu je dat pregled metoda za prečišćavanje otpadnih voda. Predmet istraživanja rada je analiza i primena savremenih metoda za demulzifikaciju, odnosno uklanjanje ulja iz vode. Glavni izvori zauljenih otpadnih voda su rafinerije nafte, proizvodnja / obrada metala i proizvodnja hrane. U skladu sa ekološkim zahtevima svaki tehnološki proces u kome se koriste emulzije ulja u vodi mora da bude praćen odgovarajućom obradom otpadne ili iskorišćene emulzije. Cilj obrade je uklanjanje zagađivača (ulja) i dobijanje vode odgovarajuće čistoće. U ovom radu je istražena mogućnost prečišćavanja emulzija metodom naizmeničnog hlađenja / zagrevanja i metodom hlađenja praćenog mikrotalasnim zagrevanjem. Metode ispitane u ovom radu su nedestruktivne, pripadaju fizičkim metodama analize i primenjuju se bez dodavanja hemijskih reagenasa čime je ostvaren koncept ekološki prihvatljivih ("zelenih") metoda za obradu zauljenih otpadnih voda.

Ključne reči: emulzija, zauljene otpadne vode, hlađenje i zagrevanje, mikrotalasi, prečišćavanje

1. OBRADA OTPADNIH VODA

Cilj obrade otpadne vode je razdajanje zagađivača od otpadne vode i dobijanje vode odgovarajuće čistoće. U Tabeli 1 dat je pregled supstanci-zagađivača koje se mogu naći u vodi, njihov negativni uticaj i metode za uklanjanje ili smanjenje sadržaja zagađivača u vodi. Izbor postupka za prečišćavanje vode, izbor odgovarajuće operacije ili procesa, kao i njihova kombinacija, zavisi od niza činilaca [1-5]:

- porekla, kapaciteta, karakteristika vode koju treba prečistiti (rečna voda, izvorska, bunarska, morska, industrijska);
- karakteristika i zahteva za prečišćenu vodu što je određeno zakonskim propisima i standardima, odnosno zahtevima procesa za koji se voda koristi;
- podudarnosti različitih operacija i procesa;
- stabilnosti, pouzdanosti i prilagodljivosti postupaka, i
- ekonomskih uslova (oprema, energija, hemikalije).

Savremene metode za obradu vode obuhvataju fizičke i hemijske postupke koji se primenjuju u nekoliko karakterističnih stupnjeva [3]:

- prethodne obrade vode (egalizacija sastava vode, gruba filtracija, površinsko uklanjanje ulja i masti, ujednačavanje protoka);
- primarne obrade (hemijski i mehanički postupci: neutralizacija, oksidacija, flotacija, taloženje; postupci kojima se vrši korekcija pH vrednosti vode, uklanjanje suspendovanih čestica i uklanjanje neorganskih toksičnih supstanci);
- sekundarne obrade (aerobni i anaerobni postupci za prečišćavanje biorazgradivih organskih materija);
- tercijarne obrade (denitrifikacija, jonska izmena, adsorpcija, mikrofiltracija, ultrafiltracija, reversna osmoza, kojima se uklanjaju joni, neprijatan miris, neodgovarajuća boja vode i bionerazgradive organske materije); i
- finalne, dodatne obrade vode (dezinfekcija vode: hlorisanjem, ozonizacijom, UV zračenjem, kojima se smanjuje i sprečava razvoj patogene mikroflora).

Tabela 1. Pregled supstanci koje se mogu naći u vodi, njihov negativni uticaja i metode za njihovo uklanjanje ili smanjenje sadržaja u vodi [3]

RASTVORENE PRIMESE	NEGATIVNI UTICAJI	METODA ZA UKLANJANJE ILI SMANJENJE KONCENTRACIJE	
		KLASIČNE	SAVREMENE
SOLI KATJONI Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , H_3O^+ , NH_4^+ TEŠKI METALI Pb^{2+} , Hg^{2+} , As^{3+} , Cd^{2+} ANJONI: Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , HSiO_3^- , CO_3^{2-} OH^- , NO_3^- , NO_2^- , F^- TOKSIČNI ANJONI: CN^- , AsO_3^{3-}	Kiselost Alkalnost Tvrdća vode Korozivnost Toksičnost	Neutralizacija Filtracija Koagulacija Taloženje Denitrifikacija Separacione hromatografske metode (jonska izmena i sorpcija na jonoizmenjivačkim smolama, zeolitima, bentonitima, aktivnom uglju)	Reversna osmoza (Desalinizacija) Elektrojonizacija Selektivna sorpcija na novim impregniranim sorbentima (RVV, HUT, HUFH)
ORGANSKE MATERIJE	Potrošnja kiseonika Toksičnost	Aktivni ugalj	MAU, IAU
Masti i ulja	Sprečavanje razmene kiseonika između vazduha i vode. Blokiranje rada sistema za prečišćavanje	Površinsko uklanjanje	Mikrofiltracija Sorbenti za masti i ulja na bazi vune i celuloze NHZ NHZM
Hranljive supstance Azot i fosfor	Razvoj bioorganizama	Podešavanjem pH Oksidacija i denitrifikacija bakterijama. Taloženje i koagulacija fosfata pomoću jedinjenja Ca, Fe i Al	Ultrafiltracija
Rastvoreni gasovi: O_2 , N_2 , CO_2 , H_2S , NH_3	Oksidacija Redukcija Korozivnost, Kiselost, Alkalnost.	Aktivni ugalj	Selektivni sorbenti, Denitrifikacija
Bakterije i virusi	Toksičnost	Aktivni mulj Hlorisanje Ozonizacija	Mikrofiltracija

Legenda:

RVV- reciklirana vunena vlakna
HUT -hemisorpciona ugljenična tkanina,
HUFH –hemisorpciona ugljenična filter hartija
MAU – modifikovani aktivni ugalj
IAU – impregnirani aktivni ugalj

NHZ-Naizmenično hlađenje i zagrevanje
NHZM- naizmenično hlađenje i zagrevanje mikrotalasima
MMZ-metode mikrotalasnog zagrevanja emulzija

Ovim stupnjevima obuhvaćeni su uglavnom danas poznati postupci za obradu vode koji u određenoj kombinaciji čine kompleksan sistem za prečišćavanje. Od kvaliteta ulazne vode i od zahteva za specifičan kvalitet prečišćene vode zavisi koji će stupanj obrade vode biti primenjen, odnosno izostavljen. Zbog prisustva velikog broja otpadnih supstanci koje menjaju kvalitet vode, neophodno je pratiti kvalitet vode i pridržavati se kriterijuma, pravila, propisa i zakona koji pomažu u regulisanju kvaliteta vode. Usvojeno je da je poznavanje fizičkih, hemijskih i bioloških parametara vode dovoljno da se proceni kvalitet vode i upotrebljivost vode za određene svrhe [6]. Fizički pokazatelji su: temperatura, miris, ukus, boja, mutnoća, čvrste supstance, providnost, provodljivost. Hemijski pokazatelji su: aciditet i alkalitet, HPK, tvrdoća vode, redoks potencijal i specifični hemijski sastav kao što su: sadržaj katjonskih (posebno teških metala), anjonskih (toksični anjoni) i molekularnih oblika. Biološki i mikrobiološki pokazatelji vode su mikroorganizmi, bakterije i virusi. Standardna metoda bakteriološkog ispitivanja vode se sastoji u brojanju koliformnih bakterija *Escherichia coli*. Saprobiološke metode ispitivanja kvaliteta vode predstavljaju objedinjena fizička, hemijska, biološka i mikrobiološka ispitivanja. Potpuna slika stvarnog zagađenja s poznavanjem flore i faune površinske vode može dati najobjektivniji podatak za izbor postupka za prečišćavanje vode [7-12]. Rezultati fizičkih, hemijskih, bakterioloških i saprobioloških analiza služe za klasifikaciju i procenu stupnja zagađenosti voda. Vode vodotokova (u ovoj klasifikaciji isključene su samo mineralne i termalne vode) podeljene su u četiri klase [6]. Osnovni kriterijumi za razvrstavanje vode po klasama su: rastvoreni kiseonik (zasićenost vode kiseonikom što se karakteriše kao saturacija ili supersaturacija), BPK, HPK, suspendovane čestice, suvi ostatak, pH vrednost, boja, miris, toksične supstance, temperatura, radioaktivnost i broj koliformnih bakterija. Na procese prečišćavanja vode ima uticaj, što se često zanemaruje, temperatura vode. Od temperature vode zavisi sadržaj rastvorenog kiseonika, biološka aktivnost, pH-vrednost i salinitet. Svi ravnotežni procesi u vodi zavise od temperature i ne mogu se tumačiti bez uvida u temperaturu na kojoj se odigravaju. Niža temperatura vode usporava procese koagulacije, flokulacije, brzinu filtracije, smanjuje efikasnost hlorisanja i slično. Povećana temperatura ukazuje na prodor industrijske vode korišćene za hlađenje. Pad temperature ukazuje na prodor podzemnih voda. U urbanim sredinama osnovni problem je dobijanje vode za piće i rešavanje problema gradskih otpadnih voda. Procenjuje se da je minimalna dnevna količina vode, potrebna za aktivnosti jednog

čoveka 5-10 litara. U najrazvijenijim zemljama, sa uvođenjem novih tehnologija i mašina u domaćinstvima, troši se oko 100 litara vode dnevno po stanovniku. Ograničeni izvori sveže vode svakodnevno se osiromašuju i zagađuju tako da se procenjuje da će do 2025. godine dve trećine svetske populacije živeti u stanju ozbiljne nestašice vode. Kako je čiste vode sve manje sve češće je potrebno vodu posle prečišćavanja ponovo koristiti. To zahteva još potpunije prečišćavanje otpadnih voda. U tom slučaju se primenjuju postupci tercijarne obrade vode. Sa aspekta ekoloških problema savremenog društva koje proizvodi otpadne supstance i otpadne materijale u ogromnim količinama, najsloženiji sistem je sistem za prečišćavanje otpadnih voda. Uz svu složenost koja podrazumeva visoke koncentracije štetnih i toksičnih materija, koje treba smanjiti na zakonski propisan nivo, u okviru sistema za prečišćavanje treba rešiti i problem obrade i odlaganja mulja.

2. SAVREMENE METODE ZA PREČIŠĆAVANJE OTPADNE VODE

Najveći broj istraživanja posvećen je razvoju metoda u okviru tercijarne obrade voda. To su pre svega selektivni sorpcioni procesi zasnovani na efikasnim novim materijalima pri čemu se ne isključuju i klasični sorbenti koji se modifikuju specifičnim hemijskim agensima, fizičkim postupcima (dejtstvom plazme) i oblikuju tako da u proces prečišćavanja uključuju molekularno geometrijsko prepoznavanje i dimenzionu separaciju (mezoporozni materijali) [7,9,10,13]. Posebno se razvijaju metode koje slede prirodne materijale i prirodne postupke. Prirodan način destilacije-isparavanja vode primenom energije sunca i prečišćavanje smrzavanjem vode primenjeno je za desalinizaciju morske vode, ali su ove tehnike još uvek u razvoju. Metode primenjene u ovim radovima spadaju u red najsavremenijih metoda za fizičku obradu emulzija [14,15]. Cilj ispitivanja fizičkih metoda obrade otpadnih voda u laboratorijskim uslovima je mogućnost razvoja i primene ovakvih postupaka u realnim uslovima kako bi se rešili ekološki problemi otpadnih voda (emulzija) koje nastaju u industrijskim postrojenjima obrade metala.

3. PRIRODNI KONCEPT KAO OSNOVA ZELENE HEMIJE KOD PREČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODA

Prirodni koncept prečišćavanja otpadnih voda [8] podrazumeva metode i postupke bez dodavanja hemijskih reagenasa. Ukoliko je dodavanje hemijskih agensa neophodno, prioritet imaju prirodni, mikro i

mezoporozni materijali: zeoliti, silicijum-oksidi, aluminijum-oksidi [12].

Poseban aspekt je korišćenje relativno čistih otpadnih materijala za prečišćavanje štetnih i toksičnih zagađivača vode. To su na primer: pepeo nastao sagorevanjem drveta ili uglja koji se može upotrebiti kao efikasan sorbent za uklanjanje arsena i teških metala iz otpadnih voda [11], reciklirana vuna modifikovana hitozanom i hladnom plazmom za uklanjanje boja, masti i ulja, jona olova i žive iz vode [10], to su hemisorpcioni filtri napravljeni od reciklirane hartije i celuloze za uklanjanje cijanida i arsena iz vode [13], to je reciklirana tkanina (karbonizirana) ili impregnirana selektivnim agensima za uklanjanje masti i ulja, toksičnih molekula i jona iz vode. Prirodno je da svaka industrija, može da svoj otpadni materijal reciklira korišćenjem efikasnog sorbenta za uklanjanje najštetnijeg zagađivača u svom proizvodnom ciklusu. Za prečišćavanje otpadnih voda koriste se sorbenti koji omogućavaju kontrolu sorpcionog i desorpcionog procesa. Prirodni sorbenti: glina, ilovača, pepeo [8], imaju malu specifičnu površinu (oko 200 m²/g) što je nedovoljno, a sorbenti na bazi granulisanog aktivnog uglja i sintetički sorbenti imaju specifičnu površinu i do 2000 m²/g, te je efekat adsorpcije izuzetan pa se sorpcija neželjenih primesa primenjuje za završno fino prečišćavanje vode i uklanjanje tragova detergenata, fenola, fosfata, nitrata, hlora, supstanci koje povećavaju vrednost HPK, teških metala, boje i mirisa. Pored spomenutih metoda važno je naglasiti da se metode primenjene u ovom radu, destabilizacija emulzija naizmeničnim zamrzavanjem i zagrevanjem i metoda mikrotalasnog zagrevanja emulzija, dobro uklapaju u savremeni koncept zelene hemije. Ovaj koncept ogleda se u tome da se za obradu zauljenih voda, odnosno emulzija tipa ulje u vodi (u/v), koriste fizičke, nedestruktivne metode bez primene i dodavanja drugih hemijskih jedinjenja [14-18].

4. INDUSTRIJSKE OTPADNE VODE

Industrijske otpadne vode se ne mogu prečistiti konvencionalnim postupcima za prečišćavanje vode jer sadrže jone metala, posebno toksične, teške metale i hemijska jedinjenja koja su biološki nerazgradiva, što destruktivno deluje na mikroorganizme koji su aktivni u procesu prirodnog prečišćavanja i u procesima sekundarnog prečišćavanja. U industrijskim otpadnim vodama mogu se naći različite štetne, opasne i toksične supstance. Kompleksnost problema se uvećava jer se zagađivači mogu naći u vodi u rastvornom obliku, u obliku jona i molekula, koloida, suspenzija i mogu da

budu adsorbovani na čvrstim česticama. Da bi se sagledala raznovrsnost parametara koji ukazuju na kvalitet, odnosno nekvalitet industrijskih voda svi parametri su podeljeni u dve grupe [5,6,19,20,21].

U I grupu parametara kvaliteta vode spadaju: temperatura, električna provodljivost (merilo ukupno rastvorenih neorganskih soli), pH, aciditet, alkalitet, mutnoća, boja, suspendovane čestice (SČ), biološka potrošnja kiseonika (BPK), hemijska potrošnja kiseonika (HPK), ukupan organski ugljenik (UOU kao merilo ukupno prisutnih organskih jedinjenja).

U I grupu parametara kvaliteta spadaju parametri koji su zakonom regulisani. Ovi parametri se redovno i gotovo u svim industrijskim vodama analiziraju i prate. Propisima je ograničena maksimalno dozvoljena vrednost nekih od ovih parametara koji moraju da budu ispoštovani pre nego što se otpadna voda ispusti u vodotokove. Kada se radi o koncentraciji to je maksimalno dozvoljena koncentracija (MDK) supstanci u vodi.

U II grupu parametara kvaliteta vode spadaju: koncentracija jona teških metala, koncentracija toksičnih supstanci, koncentracija amonijaka, *sadržaj ulja i masti* i drugi. U II grupu parametara kvaliteta spadaju retki zagađivači, poznati ali i novi nepoznati zagađivači, koji su toliko specifični da zakonom ne može biti regulisana koncentracija. Ovi parametri se analiziraju u slučajevima kada se utvrdi da postoji opravdana sumnja njihovog prisustva u vodama. Pojedinačnim propisima je ograničena i njihova maksimalno dozvoljena koncentracijama (MDK) [21,22].

5. OTPADNE VODE SA ULJIMA I MASTIMA

Otpadne vode predstavljaju vode koje sadrže zagađivače koji potiču iz industrije i proizvodnih procesa. Zagađivači se mogu podeliti na:

- rastvorljive (zagađivače iz hrane) i
- nerastvorljive (zagađivače iz ulja i masti i neorganske čestice).

Otpadne vode sa uljima i mastima potiču iz različitih industrijskih grana. Glavni industrijski izvori zauljenih otpadnih voda su rafinerije nafte, proizvodnja i obrada metala i proizvodnja hrane. Ulja i masti mogu se okarakterisati: polaritetom, biodegradacijom i fizičkim karakteristikama. Polarne masti ili ulja su derivati biljnih i životinjskih materijala prisutni u otpadnim

vodama nakon prerade hrane. Napolarna ulja i masti se dobijaju iz nafte ili mineralnih izvora. Polarna ulja i masti su biodegradibilna, dok se napolarna smatraju biorezistentnim. Koncentracija ulja i masti u otpadnoj vodi nije uvek indikator nivoa zagađenja, u slučajevima periodičnog ispuštanja ili uz razblaživanje drugim otpadnim vodama dolazi do naglih poremećaja [17].

Ulje se može naći u otpadnim vodama kao:

- slobodno ulje (u stanju mirovanja se podiže na površinu),
- dispergovano ulje u obliku mehaničke emulzije (fine kapljice veličine od 1 μ m do nekoliko mm koje su stabilizovane električnim naelektrisanjem) ili hemijski stabilizovane emulzije (uljne kapi slične mehaničkim disperzijama, sa većom stabilnošću koja je posledica prisustva površinski aktivnih agenasa na granici ulje-voda),
- rastvoreno ulje i
- ulje adsorbovano na čvrstom materijalu koji je prisutan u otpadnoj vodi [17].

6. OTPADNE VODENE EMULZIJE MINERALNIH ULJA

Vodene emulzije koje se koriste u procesima obrade metala moraju ispuniti osim funkcionalnih zahteva i zahteve u cilju zaštite radne i životne sredine. Smanjenje štetnih efekata vodenih emulzija na životnu sredinu može se postići na više načina: razvojem i primenom novih vodenih emulzija koje će biti bezopasne po okolinu, reciklažom ulja i prečišćavanjem otpadnih vodenih emulzija pre odlaganja. Otpadne vodene emulzije sadrže ulja i masti, organska jedinjenja (najviše teško razgradljive ugljovodonike), sekundarna ulja, antikorozivna sredstva, jone metala i drugo. Zbog svog sastava, otpadne vodene emulzije su opasni polutanti, sa kojima se mora postupati odgovorno. Jedna tona sredstva za obradu metala zagađuje površinske vode kao otpadna voda iz grada sa 40000 stanovnika. U cilju otklanjanja ili smanjenja ekoloških problema, otpadne vodene emulzije iz procesa obrade metala moraju se obraditi pre odlaganja. Osnovni zadatak obrade je da se smanji količina otpada koji se mora odložiti [17].

6.1 OBRADA OTPADNIH VODENIH EMULZIJA

Obrada korišćenih vodenih emulzija obuhvata sledeće faze: primarnu, sekundarnu i tercijarnu. Primarna obrada otpadnih vodenih emulzija se koristi za

razdvajanje plutajućih (slobodnih) i neemulgovanih ulja. Uređaji koji se najčešće koriste u ovoj fazi obrade su gravitacioni separatori. Proces primarne obrade normalno uključuje zadržavanje uljnog otpada u separatoru, koji se odvaja sa površine otpadne vode uređajem koji se naziva skimer. U fazi sekundarne obrade, otpadna vodena emulzija se, razgrađuje, a zatim se uljna i vodena faza odvajaju. Sekundarnom obradom postiže se uklanjanje emulgovanog ulja i velike frakcije rastvorenog ulja. Emulzije se u ovoj fazi razgrađuju hemijskim, električnim ili fizičkim metodama. U obradi otpadnih voda sa uljima najčešće se primenjuju hemijske metode. Električne metode se primenjuju kada emulzija sadrži malu količinu vode. Fizičke metode koje se primenjuju su: zagrevanje, centrifugiranje i filtracija, sa pomoćnim filtracionim sredstvom na filtracionoj tkanini. Tercijarna obrada podrazumeva biološko prečišćavanje otpadnih voda [16,17].

6.2 POSTUPCI PREČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODENIH EMULZIJA

Postupci za prečišćavanje otpadnih vodenih emulzija mogu se podeliti na hemijske, fizičke i biološke. Hemijski postupak prečišćavanja otpadnih vodenih emulzija odnosi se na razlaganje uljne i vodene faze emulzija pomoću elektrolita. Elektroliti mogu biti kiseline, soli i organska jedinjenja (polielektroliti). U prisustvu elektrolita neutralizuje se dejstvo emulgatora ili se emulgator razgrađuje. Hemijski postupci obrade se najčešće odigravaju u šaržnom reaktoru. Za svaku šaržu je potrebno odrediti dozu hemikalija, u laboratorijskim uslovima [16]. Vodene emulzije mogu se razdvojiti na uljnu i vodenu fazu dodavanjem sumporne kiseline. Dodavanjem jake kiseline karboksilni jon emulgatora prelazi u nejonizovani oblik, usled čega dolazi do aglomerizacije (ukrupnjavanja) kapi ulja. Prednost postupka sa kiselinom je izdvajanje ulja u čistom obliku, tako da se ulje može koristiti kao energetski fluid. Razdvajanje emulzija kiselinama je efikasniji postupak od razdvajanja uz dodatak soli za koagulaciju, ali su kiseline skuplje i otpadna voda se mora neutralisati nakon razdvajanja. Vrednost pH za demulzifikaciju kiselinom zavisi od prirode otpada. Dodatkom neorganskog koagulant (aluminijum(III)-sulfata) umesto ili posle dodatka kiseline postiže se brža aglomerizacija kapi ulja. Poliamini, organski koagulanti, efikasniji su od neorganskih koagulanata. U prisustvu organskih demulgatora razlaganje emulzija se odvija i pri niskim koncentracijama organskih jedinjenja, a nastala količina taloga je manja u odnosu

na druge koagulanate. Organski demulgatori se zbog visoke cene ne koriste kada je mala koncentracija ulja u emulziji. Kod obrade industrijskih otpadnih voda najčešće se koristi postupak dodavanja soli za koagulaciju. Na primer, koagulacija sa aluminijum(III)-sulfatom u koncentraciji od 35 mg/dm³, praćena taloženjem, redukuje sadržaj ulja od 50-100 mg/dm³ na manje od 15 mg/dm³. Dodavanjem polimera poboljšava se demulzifikacija i flokulacija. Nedostatak postupka uz dodatak soli za koagulaciju je formiranje taloga hidroksida, koji predstavlja čvrst otpad i koji teško dehidriše. Dodavanje velike količine neorganskih soli može stvoriti novi ekološki problem, značajnim povećanjem koncentracije soli u efluentu. U obradi otpadne vodene emulzije mogu se primeniti fizičko-hemijski postupci obrade, koji koriste kombinaciju sredstava za razlaganje i adsorpciju. Kao adsorpciona sredstva primenjuju se: silicijumova kiselina, aktivni bentoniti i glineno brašno. Zbog svoje velike površine i oleofilnog karaktera, silicijumova kiselina upija veliku količinu ulja. Kod ovog postupka preostala količina ulja u vodi je manja od 20 mg/dm³. Otpadna voda sadrži malo soli i ne mora se neutralisati. Ovaj način razdvajanja je neekonomičan i koristi se za prečišćavanje malih količina emulzija. Adsorpcija se može vršiti i bentonitom, uz dodatak poliakrilamida (makromolekul koji umrežava flokule) radi lakšeg odvajanja.

Elektrohemijsko razlaganje podrazumeva elektrolizu emulzije. Obično se primenjuje kod emulzija koje sadrže ulje i malu količinu vode. Elektroflotacija i elektrokoagulacija se zasnivaju na stvaranju naelektrisanih čestica za destabilizaciju ulja u otpadnoj vodi. Fizički postupci obrade obuhvataju uparavanje emulzija i prečišćavanje mehaničkim putem. Prečišćavanje uparavanjem dobija sve veći značaj, jer se ovim postupkom mogu preraditi sve vrste emulzija (nisu potrebne hemikalije, a dobijena otpadna voda se može upotrebiti ili ispustiti). Pri uparavanju treba voditi računa o teško isparljivim ugljovodonicima koji mogu ostati u vodi, kao i o zaostalim delovima emulgatora. Iz tog razloga se na uparivače priključuju dodatni aparati za prečišćavanje. Zbog velikog utroška energije, proces se odvija sa nizom uparivača ili pod vakuumom. Mehanički postupci prečišćavanja obuhvataju ultracentrifugiranje i ultrafiltraciju. Korišćenje ovih fizičkih procesa za obradu otpadnih voda iz procesa obrade metala je, zbog velikih troškova, ograničeno na male količine otpadnih voda. Ultracentrifugiranje se primenjuje za izdvajanje uljnih muljeva i ne primenjuje se za prečišćavanje razblaženih uljnih otpadnih voda, osim ako su u pitanju male

količine. Razdvajanje pomoću ultracentrifuge zahteva velika ulaganja i troškove održavanja, a prečišćena voda sadrži dosta zaostalog ulja, koje se pre ispuštanja mora ukloniti. Prečišćavanje otpadnih voda je može se izvesti uz pomoć ultrafiltracije. Prednosti ultrafiltracije su: male količine hemikalija, automatizacija procesa i primena materijala koji se nanosi na membranu sa odgovarajućim karakteristikama (otpornost na pritiske). Pored mehaničke i hemijske obrade, može se primeniti i biološka obrada otpadnih vodenih emulzija, koja se zasniva na primeni bioloških prirodnih procesa. Biološki procesi prečišćavanja otpadnih voda su: procesi sa aktivnim muljem, procesi biološke filtracije i procesi u jezerima i lagunama. U ovim procesima, polarna biodegradibilna ulja i masti uklanjaju se do koncentracija od 2-8 mg/dm³, dok se nepolarna ulja i masti uklanjaju primarnim prečišćavanjem ili se ugrađuju u biološke flokule.

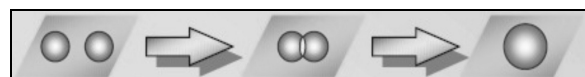
Kao rezultat simultanog delovanja fizičkih, hemijskih i bioloških (biohemijskih) procesa, dolazi do sniženja ili uklanjanja zagađujućih materija u vodi [16].

Tokom procesa destabilizacije emulzija, moguć je raspon od savršeno uređene uniformne disperzije do potpuno razdvojenih faza. **Koalescencija** (asimilacija, slivanje, sjedinjenje, spajanje, stapanje) predstavlja spajanje više koloidnih kapljica, kao što je shematski prikazano na slici 1 [23,24].



Slika 1 Destabilizacija emulzije koalescencijom

Flokulacija (skupljanje sitnih čestica u veće, krupnije) predstavlja ukрупnjavanje, agregaciju kapljica emulzije, kao što je shematski prikazano na slici 2. Proces flokulacije odvija se zbog privlačnih sila između kapljica i može imati veliki uticaj na svojstva adsorbovanog sloja na emulziji (menjaju se elektrostatičke sile ili nastaju prostorne, sterne smetnje) ili na karakteristike kontinualne faze (menja se kvalitet rastvarača, dodavanjem neadsorbujućeg polimera).



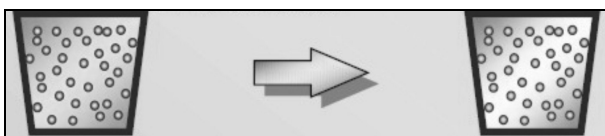
Slika 2 Destabilizacija emulzije flokulacijom

Ostwald-ovo zrenje (razvijanje) predstavlja rast kapi ulja u vodenoj fazi od malih ka velikim kapljicama, kao što je shematski prikazano na slici 3.



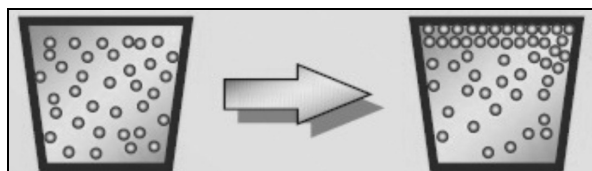
Slika 3 Destabilizacija emulzije Ostwaldovim zrenjem

Inverzija faza (zamena, preokretanje, obrnutost) predstavlja destabilizaciju emulzije koja se odvija uz promenu faza, kao što je shematski prikazano na slici 4. Dispergovana faza postaje kontinualna, i obratno. Nastala emulzija, koja je formirana posle inverzije faza, u najvećem broju slučajeva nije više stabilna.



Slika 4 Destabilizacija inverzijom faza

Kriming (formiranje krema, guste pene) je proces tokom koga se kapljice emulzije kreću vertikalno, na gore, zbog razlike u gustini faza, kao što je shematski prikazano na slici 5.



Slika 5 Destabilizacija emulzije krimingom

Sedimentacija (taloženje) predstavlja proces koji kod emulzija dovodi do izdvajanja uljne faze u obliku taloga, kao što je shematski prikazano na slici 6.



Slika 6 Destabilizacija emulzije sedimentacijom

Kriming i flokulacija su procesi koji doprinose nehomogenom rasporedu kapljica. Koalescencija,

Ostwaldovo zrenje i inverzija faza dovode do razlaganja emulzije [23,24].

6.3 METODE ZA DEMULZIFIKACIJU

Metode primenjene za demulzifikaciju su:

- destabilizacija emulzija naizmeničnim hlađenjem i zagrevanjem (NHZ),
- destabilizacija emulzija naizmeničnim hlađenjem i zagrevanjem uz dodatno zagrevanje mikrotalasima (NHZM).

Metoda naizmeničnog hlađenja i zagrevanja emulzija je jedna od savremenijih metoda za fizičku obradu emulzija. Prema nedavno objavljenim podacima u literaturi primena ove metode omogućava uklanjanje i do 90% ulja iz vode [14]. Destabilizacija emulzije postiže se istiskivanjem molekula površinski aktivnih materija (PAM) iz kristalne rešetke leda, pri hlađenju (-Q), i formiranjem micela PAM pri zagrevanju (+Q) ili pri dejstvu mikrotalasa (+Q_{MW}). Daljim naizmeničnim mržnjenjem i zagrevanjem izdvaja se sve više ulja iz emulzije. U cilju određivanja optimalnih uslova za razdvajanje vodene i organske faze (ulja) u ovom radu su izvedeni eksperimenti na različitim temperaturama mržnjenja i zagrevanja. Analiziran je uticaj vremena hlađenja na (ne)stabilnost emulzija. Ispitivani su i drugi parametri koji prate zagrevanje emulzije i razdvajanje organske faze (ulja) i vode: temperatura topljenja, dužina trajanja zagrevanja, način zagrevanja (u vazduhu i u vodenom kupatilu, dejstvom mikrotalasa) i brzina kojom se zamrznuta emulzija zagreva. Pored metode hlađenja/zagrevanja (-Q/+Q) u radu je ispitano dejstvo mikrotalasnog zagrevanja (MW) na delimično otopljene ili potpuno zamrznute emulzije (-Q/+Q_{MW}). Mikrotalasi su elektromagnetski talasi koji obuhvataju spektralnu oblast od 300 MHz do 300 GHz, što odgovara talasnoj dužini od 1,0 m do 1,0 mm. Komercijalne mikrotalase peći rade na frekvenciji od 2450 MHz, bez obzira na primenu u industriji ili u domaćinstvima. Mikrotalasima se razvija toplota jonskom polarizacijom i rotacijom dipola molekula [15,25]. Pod dejstvom elektromagnetnog polja dolazi do jonske polarizacije rastvora. Kinetička energija jona se povećava usled dejstva elektromagnetnog polja, joni se sudaraju pri čemu se kinetička energija jona pretvara u toplotu. Na mehanizam zagrevanja utiče dipolna rotacija polarnih molekula. U polju bez uticaja mikrotalasa polarni molekuli su neuređeni i haotično raspoređeni u prostoru. U elektromagnetnom polju, molekuli se orijentišu i uređuju unutar polja. U prisustvu promenljivog polja polarnost električnog polja zavisi

od frekvencije mikrotalasa. Kada se polje ukloni molekuli se vraćaju svom početnom, neuređenom stanju. Metoda mikrotalasnog destabilizacije emulzije zasnovana je na porastu temperature i promeni naelektrisanja molekula vode. Porast temperature izaziva smanjenje viskoznosti kontinualne faze i razbijanje spoljašnjeg filma uljnih kapljica, čime je omogućena njihova koalescencija. Promenom, preraspodelom naelektrisanja molekula vode tokom rotiranja molekula vode dolazi do kretanja jona oko kapljica. Tako mikrotalasi prouzrokuju destabilizaciju emulzija i bez hemijskih agenasa. Da bi se ispitali uslovi destabilizacije emulzija usled MW zagrevanja u ovom radu je određivan udeo ulja u emulziji pre i posle dejstva mikrotalasa [15,25].

Prednost mikrotalasnog zagrevanja uzoraka je uvođenje energije u sistem mikrotalasnog radijacijom, umesto prenosa toplote kondukcijom i konvekcijom, koji predstavljaju klasične načine za uvođenje energije u sistem. U idealnom slučaju konverzija energije u toplotu, kod MWR, odvija se simultano sa radijacijom i uzorak se zagreva po celoj zapremini jednako, čime se postiže velika brzina zagrevanja. Efikasnost procesa destabilizacije, može se izraziti i uštedom u vremenu potrebnom za realizaciju demulzifikacije što je ujedno i glavna prednost u odnosu na konvencionalno zagrevanje pri demulzifikaciji [15].

Objekt ispitivanja u radovima [26,27] su emulzije ulje/voda koje su pripremljene mešanjem određenih količina koncentrata mineralnog ulja (na primer FESOL 05 i FESOL 09 (FAM, Kruševac) i destilovane vode).

Mera efikasnosti demulzifikacije, odnosno razdvajanja ulja i vode je koncentracija ulja u vodi koja se meri posle odvajanja ulja, kao zasebne faze. Za određivanje koncentracije ulja u vodi u standardnim uzorcima emulzija i u uzorcima obrađenih emulzija, primenjuju se standardne analitičke metode: gravimetrijske, volumetrijske (HPK, BPK), instrumentalne: optičke (IR, merenje indeksa refrakcije), elektroanalitičke (merenje pH vrednosti, merenje provodljivosti i sadržaja kiseonika u vodi) [28-31].

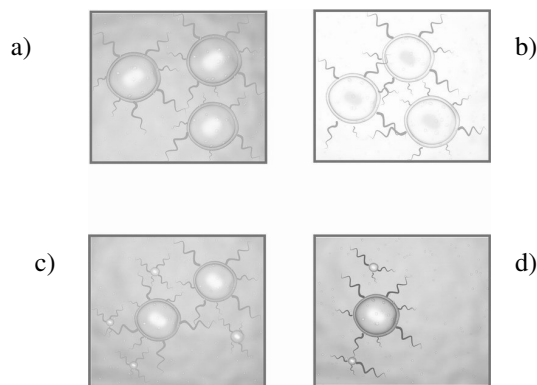
Za niske koncentracije ulja u vodi, manje od 1 % ulja, primenjuje se IR metoda (tačnosti $\pm 0,1$ %) i refraktometrijska metoda (tačnosti $\pm 0,01$ %). Za određivanje koncentracije ulja od 1,0 do 30,0 % primenjuje se standardna volumetrijska metoda DIN 51368, kao najjednostavnija, a dovoljno pouzdana

metoda. U primeni ove metode koristi se specijalno graduisani sud za određivanje do 30 % ulja u emulzijama. Jedan cm^3 izdvojenog ulja odgovara 1,0 % ulja u vodi. Tačnost merenja je $\pm 0,1$ % u mernoj zoni od 0 do 5 cm^3 , a $\pm 0,5$ % u mernoj zoni od 5 do 30 cm^3 [26-29].

7. PRETPOSTAVKA MEHANIZMA DEMULZIFIKACIJE PRIMENOM METODE NHZ i NHZM

Mehanizam demulzifikacije može se objasniti u skladu sa sledećim fazama koje su ilustrativno prikazane na slici 7 [30].

U prvoj fazi u emulziji se formira film na granici faza ulje-voda, sa molekulima PAM na površini što doprinosi stabilnosti novoformiranih micela (a). U drugoj fazi se sa smanjenjem temperature mrznu kapljice vode, molekuli PAM bivaju istisnuti iz kristalne rešetke leda na površinu, a posle određenog vremena, istisnuti molekuli PAM difunduju u uljnu fazu (b). U trećoj fazi sa zagrevanjem zamrznute emulzije veliki broj molekula PAM udaljava od leda, jer se prvo otapa granični film (c). Površinske sile doprinose izdvajanju otopljenih molekula vode i međusobnom približavanju molekula vode koji formiraju micela.



Slika 7 Predloženi mehanizam demulzifikacije metodom hlađenja i zagrevanja

U poslednjoj, četvrtoj fazi u odsustvu PAM na granici faza, vodene kapljice koalesciraju, odnosno ukрупnjavaju se. PAM formira micela unutar vodenih kapljica, uz ostatke ulja u unutrašnjosti (d). Dejstvo mikrotalasa poboljšava izdvajanje ulja, emulzija se zagreva, uljne kapljice se pri velikim brzinama jedine i ukрупnjavaju, ubrzavajući koalescenciju. Najverovatnije

da ovaj mehanizam može biti polazna osnova za objašnjenje procesa koji se odigravaju u toku obrade vode NHZ i NHZM.

U radu je ispitana mogućnost destabilizacije i prečišćavanja emulzija metodom naizmeničnog hlađenja i zagrevanja zamrznute emulzije. Zagrevanje je realizovano korišćenjem vodenog kupatila ili sporim zagrevanjem na vazduhu na sobnoj temperaturi (NHZ), ali i brzim zagrevanjem u mikrotalasnoj pećnici (NHZM), kada je zamrznut uzorak za kratko vreme postigao temperaturu od 94 °C [27]. Za vizuelnu karakterizaciju uzoraka primenjuje se mikroskopske „imaging” analize [30]. Utvrđeno je da efikasnost NHZM metode zavisi od više faktora: od početnog sadržaja ulja u vodi, od temperature hlađenja, od vremena hlađenja, brzine zagrevanja i načina zagrevanja. NHZM može se uspešno primeniti za obradu zauljenih otpadnih, industrijskih voda i za uklanjanje ulja iz vode. Primenljivost metoda je ispitivana za koncentracije ulja od 1 % do 30 %. Optimalno razdvajanje postiže se uz sledeće eksperimentalne uslove: posle zamrzavanja uzoraka na -40 °C, u toku 24 h, i otapanja od 30 h (10+10+10), na 20 °C i izlaganja mikrotalasima u toku 3,5 minuta. Primenom metode NHZM može se izdvojiti i preko 90 % ulja iz emulzije [27]. Metoda tretiranja emulzije tipa ulje u vodi (u/v) naizmeničnim hlađenjem i zagrevanjem značajna je ne samo zbog karakteristika koje je svrstavaju u oblast zelene hemije već i zbog značajne uštede energije u procesu demulzifikacije.

8. ZAKLJUČAK

Metode NHZ i NHZM spadaju u red novih i originalnih metoda za fizičku obradu emulzija bez upotrebe nekog hemijskog agensa. Višestrukom primenom naizmeničnog hlađenja i zagrevanja izdvaja se znatna količina ulja iz emulzije.

Da bi se ispitali uslovi i efekti destabilizacije emulzija primenom NHZ i NHZM metoda u radu je određen sadržaj ulja i vode pre i posle obrade. Sadržaj ulja, odnosno vode, ispitivan je primenom različitih analitičkih metoda, od klasičnih (gravimetrijska i volumetrijska), do instrumentalnih (elektroanalitičke metode i spektroskopske metode). Fizički procesi hlađenja i zagrevanja (otapanja) utiču na pokretljivost i strukturu micela koje postaju kompaktnije i krupnije. Pri tome dolazi do koalescencije dispergovane faze ulja, razdvaja se ulje i voda i postiže se početni cilj demulzifikacije. Sa hlađenjem se postiže i

koncentrisanje nečistoća koje se mogu na taj način izdvojiti iz rastvora. Imajući i ovaj efekat u vidu, metoda hlađenja i otapanja, a posebno zagrevanja mikrotalasima može se primeniti, ne samo za demulzifikaciju i izdvajanje ulja iz emulzije tipa u/v već i za izdvajanje vode iz emulzija tipa voda u ulju (v/u). Tako se kvalitet ulja može poboljšati uklanjanjem vode čime se smanjuje korozija cevi u industrijskim postrojenjima i povećava protok ulja kroz cevovode. Mikrotalasnim zagrevanjem i kasnijim razdvajanjem faza takođe se postiže efikasnija demulzifikacija i brže uklanjanje ulja iz emulzija.

LITERATURA

- [1] Rekalic V.: Analiza vazduha i vode, TMF, Beograd, 1996.
- [2] Tuhtar M.: Zagađenje zraka i vode, Svjetlost, Sarajevo, 1984.
- [3] Rajaković V., Rajaković LJ.: Sprega konvencionalnih i savremenih metoda za obradu vode od ultra čistih do otpadnih, Hemijska industrija, 57 (7-8) (2003) 307.
- [4] Rajaković LJ.: Ispitivanje hemisorpcije zagađivača na kompleksnim sorpcionim filtrima, Doktorska disertacija, TMF, Beograd, 1986.
- [5] WHO Guidelines for Drinking Water Quality, Vol.1: Environmental Health Criteria, Geneva, 2002.
- [6] Službeni glasnik SRS, 5/1968, 61, Pravilnik o kategorizaciji vodotoka.
- [7] Rajaković V. N., Mintova S., Senker J., Bein T., Synthesis and characterization of V- and Ti-substituted mesoporous materials, Materials Science and Engineering C 23 (2003) 817.
- [8] Rajaković LJ.: Zelena analitička hemija-novi koncept i strategija, Knjiga izvoda radova, AH 6, XLI Savetovanje SHD, Beograd, (2003) 20.
- [9] Gómez del Río J.A, Morando P.J, Cicerone D.C.: Natural materials for treatment of industrial effluents: comparative study of the retention of Cd, Zn and Co by calcite and hydroxyapatite. Part I: batch experiments, Journal of Environmental Management, 71 (2004) 169.
- [10] Radetić M, Jocić D, Jovančić P, Rajaković LJ, Thomas H, Petrović Z.: Recycled Wool Based Non-woven Material as a Sorbent for Lead Cations, Journal of Applied Polymer Science 90 (2003) 379.

- [11] Cooper C, Burch R: Mesoporous materials for water treatment processes, *Water Research*, 33, 18 (1999) 3689.
- [12] Rajaković LJ.: Savremene metode za prečišćavanje vode, VIII jugoslovenski simpozijum iz oblasti celuloze, papira, ambalaže i grafike sa međunarodnim učešćem, Zlatibor, Zbornik radova, TMF, (2002) 35.
- [13] Nešković D, Rajaković V, Rajaković LJ.: The application of a pair of piezoelectric sensors for characterisation of chemisorptive filters, Hun-pra-Partec, Budapest, Book of papers, 135 (2001).
- [14] Chen G., He G.: Separation of water and oil from water-in-oil emulsion by freeze/thaw method, *Separation and Purification Technology*, 31 (2003) 81.
- [15] Vega S., Delgado M.: Treatment of waste-water/oil emulsions using microwave radiation, Society of Petroleum Engineers, SPE International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production, Kuala Lumpur, Malazija, SPE 74167, 2002.
- [16] Kovačević V.: Prečišćavanje otpadne vodene emulzije iz procesa obrade metala, Magistarski rad, Tehnološki fakultet u Leskovcu, Univerzitet u Nišu, 2003.
- [17] Veljković V., Lazić M., Kovačević V., Savić D., Skala D.: Projekat: Razvoj tehnologije za prečišćavanje otpadnih vodenih emulzija iz procesa prerade metala, MHT. 2.08.0056.B, Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet u Leskovcu, 2003.
- [18] Sutton P. M., Mishra P. N.: *Waste Treatment in Metalworking Fluids* (J. P. Byers, ed.), Marcel Dekker, Inc., New York, 1994.
- [19] Službeni list SRS 13/93 (1993): Pravilnik o izmenama i dopunama Pravilnika o sanitarno-tehničkim uslovima za ispuštanje otpadnih voda u javnu kanalizaciju.
- [20] Dalmacija B (urednik): *Kontrola kvaliteta voda u okviru upravljanja kvalitetom*, PMF, Institut za hemiju, Novi Sad, 2000.
- [21] Službeni glasnik SRS, 41/94 (1994): Pravilnik o ispitivanju kvaliteta i otpadnih voda.
- [22] Direktive EZ 86/278/EEZ Appendix 1B.
- [23] Novales B., Papineau P., Sire A., Axelos M. A. V.: Characterisation of emulsions and suspensions by video image analysis, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 221 (2003) 81.
- [24] Prados J.C.: Treatment of oil-containing waste waters using clean technologies, NATO/CCMS Pilot [25] Will H., Scholz P., Ondruschka B.: Microwave-Assisted Heterogeneous Gas-Phase Catalysis, *Chemical Engineering Technology* 27 (2004) 113.
- [25] Study Meeting on Clean Products and Processes, University of Oviedo, Oviedo, 2001.
- [26] Rajaković V., Skala D.: Demulzifikacija naizmeničnim hlađenjem i zagrevanjem, *Hemijska industrija* 58 (7-8) (2004) 343.
- [27] Rajaković V.: Prečišćavanje zauljenih otpadnih voda-destabilizovanje emulzija zamrzavanjem i mikrotalasnim zagrevanjem, Magistrski rad, TMF, Beograd, 2004.
- [28] *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20/th edition, APHA, AWWA, Washington, 2000.
- [29] Willard H., Merritt L., Dean J., Settle F.: *Instrumental Methods of Analysis*, Sixth Edition, Wadsworth Publ.Co., Belmont, 1981.
- [30] DIN 51368, 1990: Bestimmung des mit Salzsäure abscheidbaren Anteiles von wassergemischten Kühlschmierstoffen.
- [31] Tehnička dokumentacija proizvođača, WTW, Uputstvo za rad, Weilheim, Nemačka, 2003.

PHYSICAL METHODS FOR WASTE WATER TREATMENT -
THE USE OF FREEZE/THAW METHOD WITH THE ASSISTANCE
OF MICROWAVE RADIATION FOR OILY WATER TREATMENT

by

Vladana N. RAJAKOVIĆ, Dejan LJUBISAVLJEVIĆ

Faculty of Civil Engineering, Bulevar Kralja Aleksandra 73, 11 000 Belgrade, Serbia and Montenegro

E-mail: vladana@grf.bg.ac.yu

Dejan U.SKALA

Faculty of Technology and Metallurgy, Karnegijeva 4, 11 000 Belgrade, Serbia and Montenegro

Summary

The main sources of oily waste water are oil-refineries, metal industry and food industry. Any technological process that uses emulsions has to take into consideration also the treatment of the used emulsions. The ultimate goal of emulsion treatment is to separate oil from water, and to attain maximum levels of cleanliness of both water and oil. The paper analyzes the possibility of emulsion separation with the use of the freeze/thaw (F/T) method, and the

microwave radiation (MWR) assistance method. The F/T method and MWR are relatively new physical methods for de-emulsification, and they have the advantage of belonging to the group of green methods that are reagent-less and ecologically friendly.

Keywords: emulsion, freeze/thaw, microwave radiation, separation

Redigovano 19.04.2005.

