

Magdalena M. MICHEL

Katedra Budownictwa i Geodezji SGGW
Department of Civil Engineering and Geodesy WAU

Sorpcja oleju na złożach mineralnych **The sorption of oil on the mineral beds**

Słowa kluczowe: chalcedonit, diatomit, klinoptylolit, piasek kwarcowy, sorbenty, rozlewy olejowe

Key words: chalcedonite, diatomite, clinoptilolite, quartz sand, sorbents, oil spills

Wprowadzenie

Pochodne ropy naftowej (olej napędowy, smarowy, benzyna) oraz oleje spożywcze są źródłem skażenia środowiska naturalnego (wody, gleby oraz atmosfery). Oleje zmieniają mikrobiologiczną postać gleby, działają mutagennie na bakterie i redukują produkcję fitoplanktonu (Syrek 2005). Rozlewy olejowe są groźne dla awifauny, a także dla flory i fauny żyjącej pod powierzchnią wody, ponieważ ograniczają dostęp tlenu i promieniowania słonecznego (Biziuk 2005). Zanieczyszczenia olejowe odprowadzane do kanalizacji powodują zarastanie kanałów oraz korozję elementów stalowych, a przy wysokiej temperaturze – zagniwanie złogów (Stepniak 1991). Kolejnym problemem w przypadku zanieczyszczeń olejowych i ropopochodnych jest fakt, że układy

biologiczne komunalnych oczyszczalni ścieków wykazują podatność na zatykanie nimi i wysoką wrażliwość na zbyt dużą ich ilość (Kubicki i in. 1998).

Najczęściej do skażenia środowiska ropopochodnymi dochodzi podczas ich magazynowania i dystrybucji, korzystania z pojazdów oraz eksploatacji rurociągów przesyłowych, a także niewłaściwego gromadzenia i zagospodarowania zużytych olejów jadalnych i smarowych (Hupka 2005). W przypadku olejów spożywczych potencjalnym źródłem zanieczyszczeń jest przemysł tłuszczowy. Ważny wydaje się fakt wykorzystania olejów roślinnych do produkcji biopaliwa, co wiąże się z powstaniem podobnych zagrożeń jak w przypadku zanieczyszczeń ropopochodnych.

Na rynku istnieje wiele produktów umożliwiających usuwanie zanieczyszczeń olejowych. Są to różnego rodzaju sorbenty sypkie i tekstylne, maty uszczelniające oraz substancje powierzchniowo czynne. W przypadku usuwania rozlewów olejowych z powierzchni utwardzonych szczególne zastosowanie mają sorbenty. Zanie-

czyszczenia zostają zatrzymane na sorbencie, wraz z którym można je w sposób kontrolowany zlikwidować, tym samym nie przedostają się one do najbliższego środowiska wodnego lub glebowego. Jednym z takich sorbentów jest diatomit, będący osadową skałą okrzemkową. Według Puzkarewicz (2001) diatomity są dobrymi sorbentami zanieczyszczeń ropopochodnych (olej napędowy i mixol) z roztworów wodnych. Podobnie klinoptylolit, glino-krzemian z grupy zeolitów, został uznany przez Kaletę (1997) za dobry sorbent zanieczyszczeń ropopochodnych i olejów spożywczych.

Jeż-Walkowiak i in. (2004) oraz Siwiec i in. (2004) wskazują na skuteczność chalcedonitu, jako materiału filtracyjnego w uzdatnianiu wód podziemnych. Chalcedonit jest skałą osadową, która powstała w wyniku sylicfikacji krzemionką organiczną wapienno-arglistych utworów jurajskich; jest uznawany za kopalinę unikatową w skali kraju (Kosk i in. 2000). Obecnie poszukuje się zastosowań chalcedonitu jako surowca w inżynierii i ochronie środowiska. Celem badań było określenie przydatności chalcedonitu jako materiału sorpcyjnego zanieczyszczeń olejowych. W niniejszym opracowaniu porównano zdolności sorpcji olejów na chalcedonicie, diatomicie, klinoptylolicie i piasku kwarcowym, będącym próbą odniesienia. Artykuł należy traktować jako doniesienie z prac realizowanych.

Metodyka badań

W badaniach wykorzystano cztery naturalne surowce mineralne:

- chalcedonit ze złoża „Teofilów”,
- diatomit ze złoża „Jawornik”,
- klinoptylolit słowacki firmy Zeocem,
- piasek kwarcowy.

Metodą przesiewania dla każdego ze złóż uzyskano dwie frakcje: drobną o średnicy ziaren 0,5–0,8 mm oraz grubszą o średnicy 1,25–2,0 mm. W celu usunięcia frakcji pylastej materiał mineralny był płukany wodą wodociągową, a w końcowym etapie wodą demineralizowaną. Następnie był suszony w temperaturze 103°C, po czym przechowywany w warunkach naturalnych tak, że wilgotność chalcedonitu wynosiła około 0,25%, diatomitu 1,5%, klinoptylolitu 2,3%, a piasku 0,05%.

Do badań użyto spożywczego oleju rzepakowego, będącego estrem nienasyconych kwasów karboksylowych i glicerolu, oraz oleju napędowego letniego, będącego mieszaniną węglowodorów zawierających 8–26 atomów węgla. Dla obydwu cieczy wyznaczone zostały: gęstość właściwa metodą piknometryczną oraz współczynnik lepkości dynamicznej (lepkość bezwzględna) w wiskozymetrze Ostwalda metodą porównawczą wobec wody i w temperaturze 25°C. Olej rzepakowy jest cieczą polarną, a napędowy cieczą niepolarną.

Próbkę złoża o masie 50,00 g umieszczano w szklanej rurce o średnicy 3 cm, a następnie zalewano olejem do całkowitego wysycenia porów, po czym pozostawiano do odcieknięcia. W przypadku oleju rzepakowego odciekanie trwało 24 godziny. Olej napędowy odciekał 0,5 godziny. Próbkę z olejem napędowym były podczas eksperymentu szczelnie zatkać korkiem tak, aby wyeliminować błędy spowodowane

przez jego ulatnianie z powierzchni odciekającego złoża. Olej rzepakowy nie wykazywał lotności w warunkach prowadzenia eksperymentu. Istota badania polegała na pomiarze przyrostu masy złoża, który odzwierciedlał masę zatrzymanego przez nie oleju. W doświadczeniu do pomiaru mas wykorzystano wagę Sartorius o dokładności ważenia 1 mg.

Sporządzono 16 prób (cztery złoża × dwie frakcje × dwa oleje), zawierających 10–20 pomiarów. Dla każdej próby obliczono średnią arytmetyczną oraz błąd standardowy wartości średniej (σ_x).

Temperatura otoczenia w czasie prowadzenia eksperymentu (okres letni) oscylowała wokół 25°C.

Wyniki badań i ich omówienie

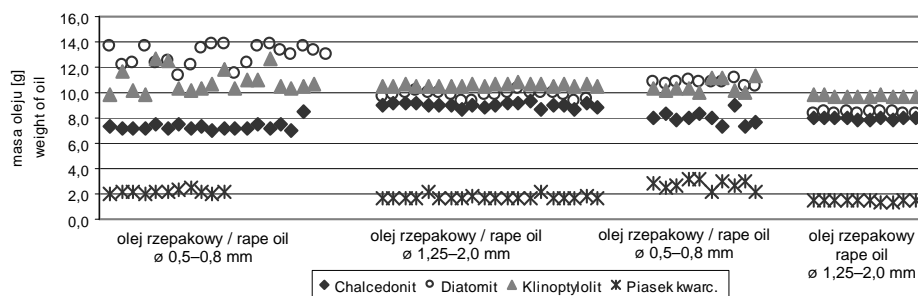
Wyniki badań przedstawiono w tabelach 1–3 i na rysunkach 1–3. Zdecydowanie najmniej oleju, zarówno rzepakowego, jak i napędowego, zatrzymywane było na ziarnach piasku kwarcowego obydwu granulacji (tab. 1, rys. 1). Wynik ten był przewidywalny z uwagi na znikomą porowatość tego złoża. O wiele więcej oleju zatrzymywały diatomit i klinoptylolit. Trudno stwierdzić zdecydowaną przewagę któregoś z nich. W przypadku klinoptylolitu średnie masy sorbowanych olejów dla poszczególnych granulacji były do siebie zbliżone, natomiast dla diatomitu uzyskano bardziej rozbieżne wyniki (tab. 1, rys. 1). Przyczyną mogło być to, że diatomit, jako kruche złoże, zawierał (pomimo odpłukania) pewną ilość frak-

cji pylastej, szczególnie w próbach o granulacji 0,5–0,8 mm. Powodowało to zlepianie się ziaren i stąd tak wysoki wynik dla oleju rzepakowego przy frakcji drobnej. Na tym tle chalcedonit wykazał dobrą zdolność do zatrzymywania olejów, zdecydowanie lepszą niż piasek kwarcowy (tab. 1, rys. 1). Była ona porównywalna ze zdolnościami diatomitu i klinoptylolitu, choć zawsze od nich niższa. Na podstawie otrzymanych wyników (tab. 1) nie można jednoznacznie stwierdzić, który z olejów jest lepiej sorbowany przez materiał mineralny, pomimo że różnią się one składem chemicznym, lepkością oraz polarnością.

Powierzchnia właściwa diatomitu wynosi około 30 m²/g (Puszkarewicz 2001), klinoptylolitu 29 m²/g (Fronczyk 2006), a chalcedonitu 3 m²/g (Tchórzewska i in. 1991). Nie są to dane potwierdzone laboratoryjnie dla próbek złóż wykorzystanych w badaniach. Nawet jeśli odbiegałyby one od wartości literaturowych, to różnica między chalcedonitem a diatomitem i klinoptylolitem wynosi cały rząd wielkości. Natomiast różnica pomiędzy zdolnościami sorpcji olejów dla tych złóż nie jest aż tak duża. Można to tłumaczyć tym, że w przypadku diatomitu i klinoptylolitu całkowita powierzchnia właściwa obejmuje również powierzchnię wewnątrz mikroporów, które są niedostępne dla dużych cząsteczek olejów. Ziarna chalcedonitu charakteryzują się większymi porami, w związku z tym cała jego powierzchnia bierze udział w procesie sorpcji olejów. Należy jednak potwierdzić to wyjaśnienie poprzez badania powierzchni właściwej i wielkości porów oraz ich udziału procento-

TABELA 1. Średnie masy olejów [g] zatrzymane przez naważki złóż o masie 50 g
TABLE 1. Average weight of oils [g] kept on 50 g beds

Złoże / Bed	Olej rzepakowy / Rape oil		Olej napędowy / Diesel oil	
	ø 0,5–0,8 mm	ø 1,25–2,0 mm	ø 0,5–0,8 mm	ø 1,25–2,0 mm
Chalcedonit Chalcedonite	7,308 ±0,169	8,995 ±0,087	7,970 ±0,313	7,943 ±0,017
Diatomit Diatomite	12,947 ±0,357	9,829 ±0,131	10,801 ±0,147	8,417 ±0,049
Klinoptylolit Clinoptilolite	10,905 ±0,411	10,586 ±0,031	10,499 ±0,327	9,708 ±0,058
Piasek kwarcowy Quartz sand	2,149 ±0,097	1,770 ±0,077	2,734 ±0,237	1,426 ±0,027



RYSUNEK 1. Masy olejów [g] zatrzymane przez naważki złóż o masie 50 g
FIGURE 1. Weight of oils [g] kept on 50 g beds

wego dla próbek złóż użytych w eksperymencie.

Jeżeli różnica w zdolności sorpcyjnej olejów nie jest determinowana jedynie przez wielkość porów i powierzchni właściwej, to można upatrywać wyjaśnienia w odmienności składu chemicznego badanych minerałów, co powinno zostać poddane analizie laboratoryjnej.

Rozpatrując wykresy przedstawione na rysunku 1, należy zauważyć, że wyniki uzyskane dla złóż o granulacji 1,25–2,0 mm są mniej rozbieżne w obrębie poszczególnych prób niż w przypadku granulacji 0,5–0,8 mm. Prawdopodobnie było to spowodowane zatrzymywaniem oleju nie tylko na ziarnach, ale także pomiędzy nimi, w obszarze

powierzchni styku ziaren, która zwiększa się wraz ze zmniejszeniem ich średnicy. Proces ten był nierównomierny, stąd masy oleju zatrzymywane na ziarnach drobnych złóż były mniej powtarzalne w obrębie próby, co ma swoje odbicie w postaci większych wartości błędów standardowych wartości średniej dla tej frakcji (tab. 1).

W okresie prowadzenia eksperymentu występowały różnice w temperaturze otoczenia rzędu 2–3°C, które mogły wpływać na zmienność lepkości bezwzględnej olejów w zakresie kilku procent. W związku z tym poszczególne pomiary są obciążone błędem systematycznym, który można wyeliminować jedynie poprzez prowadzenie badań

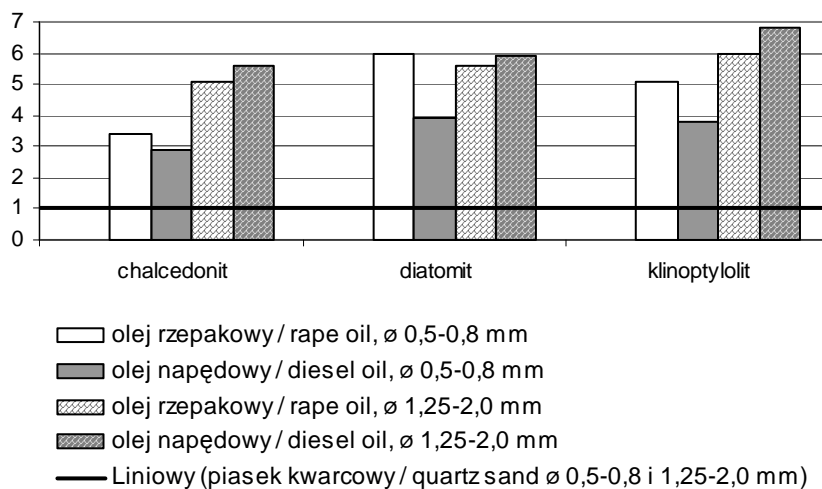
w komorze z termostatem. Kolejny błąd systematyczny wynika z zatrzymania części oleju na ściankach naczynia, w którym była umieszczona próbka złoża.

Wyznaczając stosunek masy olejów zatrzymanych na masie ziaren chalcedonitu, diatomitu i klinoptylolitu do masy olejów zatrzymanych na masie ziaren piasku, otrzymano wartości w zakresie 2,9–6,8 (rys. 2), co oznacza, że materiały te zatrzymują tyle razy więcej oleju niż piasek kwarcowy. Jednak jeżeli wziąć pod uwagę nie ich masy, a objętości, to ww. relacja zmienia się do wartości 1,4–2,9 (rys. 3). Jest to spowodowane dwukrotnie większą gęstością nasypową piasku kwarcowego w stosunku do pozostałych trzech złóż. Objętości badanych złóż zostały obliczone na podstawie wartości gęstości nasypowych zawartych w tabeli 2.

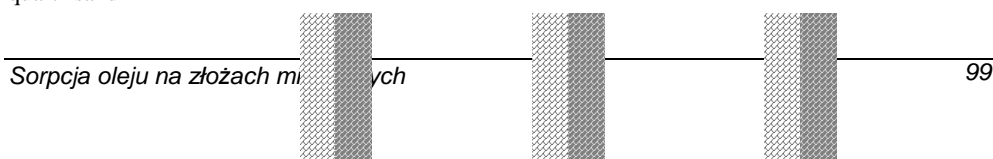
Podczas eksperymentu obserwowano znaczną różnicę między czasem na-

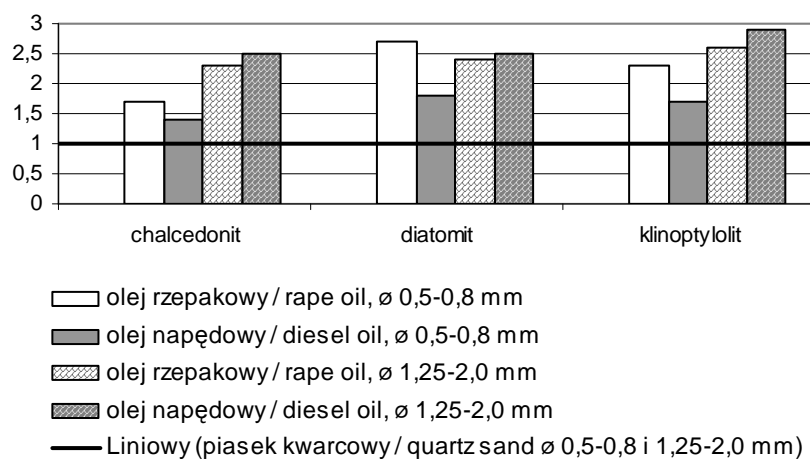
sączenia materiału mineralnego przez olej napędowy i rzepakowy. Dla oleju napędowego proces zachodził natychmiast, nie zauważono znaczącej różnicy w stosunku do nasączenia próbki wodą, ponieważ lepkość bezwzględna oleju napędowego jest około trzech razy większa od lepkości bezwzględnej wody (tab. 3). Olej rzepakowy bardzo wolno nawilżał próbkę (od 0,5 h dla frakcji grubej do 1 h dla frakcji drobnej). Przyczyną jest bardzo duża lepkość bezwzględna oleju napędowego, ponad czterdziestokrotnie większa od lepkości wody (tab. 3). Dużą wartością tego parametru można również tłumaczyć gorsze odsączenie próbek z olejem rzepakowym szczególnie dla frakcji drobnej złóż, co za tym idzie, większy rozrzut wyników wokół wartości średniej.

Dla pełnego określenia zdolności zwilżania materiału mineralnego przez różnego rodzaju ciecze należy



RYSUNEK 2. Stosunek średnich mas olejów zatrzymanych na 1 kg złóż do średnich mas olejów zatrzymanych na 1 kg piasku kwarcowego
 FIGURE 2. Ratio of average weight of oils kept on 1 kg beds to average weight of oils kept on 1 kg quartz sand





RYSUNEK 3. Stosunek średnich mas olejów zatrzymanych na 1 l złóż do średnich mas olejów zatrzymanych na 1 l piasku kwarcowego

FIGURE 3. Ratio of average weight of oils kept on 1 l beds to average weight of oils kept on 1 l quartz sand

TABELA 2. Średnie wartości gęstości nasypowych złóż (Nowak 2004)

TABLE 2. Average bulk density of beds

Złoże / Bed	Gęstość nasypowa / Bulk density [kg/m ³]	
	ϕ 0,5–0,8 mm	ϕ 1,25–2,0 mm
Chalcedonit / Chalcedonite	937,3	877,0
Diatomit / Diatomite	843,8	844,5
Klinoptylolit / Clinoptilolite	843,3	840,1
Piasek kwarcowy / Quartz sand	1894,4	1958,3

TABELA 3. Parametry fizykochemiczne oleju rzepakowego, napędowego i wody demineralizowanej w temperaturze 25°C

TABLE 3. Physico-chemical parameters of diesel oil, rape oil and demineralized water in temperature 25°C

Parametr Parameter	Jednostka Unit	Olej rzepakowy Rape oil	Olej napędowy Diesel oil	Woda Water
Gęstość właściwa Density	kg/m ³	910,6	824,6	994,2
Lepkość bezwzględna Absolute viscosity	Pa · s	$42,49 \cdot 10^{-3}$	$2,48 \cdot 10^{-3}$	$0,89 \cdot 10^{-3}$

wyznaczyć napięcie powierzchniowe na granicy trzech faz: gazowej, ciekłej i ciała stałego. Znajomość wartości kąta granicznego umożliwi określenie stopnia oddziaływania cząsteczek cieczy na cząsteczki fazy stałej, co może wpływać na zdolności sorbowania olejów na ziarnach złóż mineralnych. Da to podstawę do sterowania wielkością napięcia powierzchniowego na granicy faz, poprzez modyfikację powierzchni ziaren mineralnych, w celu uzyskania bardziej skutecznego materiału sorpcyjnego.

Wnioski

1. Chalcedonit wykazał dobrą zdolność sorpcji oleju rzepakowego i napędowego dla obydwu granulacji złoża. Okazał się bardziej skuteczny od piasku kwarcowego i znacznie mniej skuteczny od diatomitu i klinoptylolitu.
2. W przypadku sorpcji olejów o odmiennej lepkości na złożach mineralnych uzyskuje się bardziej powtarzalne wyniki w obrębie próby dla grubszych frakcji złóż.
3. Podczas porównywania zdolności sorpcyjnych różnych złóż ważne jest to, czy porównuje się sorpcję masy złóż, czy ich objętości, ponieważ ze względu na różną ich gęstość nasypową otrzymane zależności nie są jednakowe.
4. Uzyskane wyniki pozwoliły na potwierdzenie zasadności prowadzenia dalszych badań nad wykorzystaniem chalcedonitu jako sorbentu zanieczyszczeń olejowych, tj. określenia wpływu składu chemicznego minerału oraz modyfikacji po-

wierzchni ziaren detergentem na jego zdolności sorpcyjne, usuwania przez chalcedonit zemulgowanych zanieczyszczeń olejowych z roztworów wodnych oraz stopnia ich desorpcji ze złoża.

Literatura

- BIZIUK M. 2005: Lotne związki organiczne w wodzie – występowanie oraz metody izolacji i oznaczania. *Przegląd Komunalny* 6 (165), *Zeszyty Komunalne*, 6(29): 69–70.
- FRONCZYK J. 2006: Przepuszczalne bariery sorpcyjne – właściwości materiału aktywnego. *Przegląd Naukowy Inżynieria i Kształtowanie Środowiska* 1(33): 85–94.
- HUPKA J. 2005: Zanieczyszczenia ropopochodne. *Przegląd Komunalny* 6 (165), *Zeszyty Komunalne* 6(29): 67.
- JEŻ-WALKOWIAK J., SOZAŃSKI M.M., WEBER Ł. 2004: Wykorzystanie piasku chalcedonitowego do uzdatniania wody podziemnej z ujęcia wrzesińskiego. Konferencja Naukowo-Techniczna „Sanitacja wsi”, Warszawa.
- KALETA J. 1997: Zastosowanie klinoptylolitów do usuwania zanieczyszczeń olejowych z roztworów wodnych. Rozprawa doktorska. Politechnika Rzeszowska, Rzeszów.
- KOSK I., NIEĆ M., PABIŚ J., TCHÓRZEWSKA D. 2000: Propozycje wykorzystania chalcedonitu w oczyszczaniu wód. *Aura* 3: 10–11.
- KUBICKI M. i inni 1998: Ochrona środowiska w przemyśle tłuszczowym. Fundacja Programów Pomocy dla Rolnictwa FAPA, Warszawa.
- NOWAK P. 2004: Eksperymentalne badania wybranych parametrów złóż filtracyjnych. Praca dyplomowa. SGGW, Warszawa.
- PUSZKAREWICZ A. 2001: Zastosowanie diatomitów karpaccich do usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych z roztworów wodnych. Rozprawa doktorska. Politechnika Warszawska, Warszawa.
- SIWIEC T., MICHEL M.M., GRANOPS M. 2004: Badanie efektywności uzdatniania wody na złożu chalcedonitowym oraz badanie wybranych parametrów chalcedonitu.

- VI Międzynarodowa Konferencja „Zapotrzebowanie w wodę, jakość i ochrona wód”. Tom II. Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych Oddział Wielkopolski, Poznań.
- STĘPNIAK S. 1991: Emulsje olejowe i ścieki zaolejone. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 9: 205–208.
- SYREK H. 2005: Trendy w recyklingu olejów odpadowych w UE. *Recykling*2(50): 13–15.
- TCHÓRZEWSKA D., KOSK I., PABIS J. 1991: Analiza własności surowcowej chalcedonitu w oparciu o jego skład petrograficzny i chemiczny celem wykorzystania w różnych technologiach produkcji. Sprawozdanie z pracy naukowo-badawczej. Instytut Mineralnych Materiałów Budowlanych, Kraków.
- components of sewage treating plants. Diatomite and clinoptilolite are effective sorbents in removing oil contaminations from hard surfaces. This fact served as a prompt to research chalcedonite's properties in this field. The research compared chalcedonite's, diatomite's and clinoptilolite's properties of sorption of rape oil and diesel oil. For reference quartz sand was used as well. Two granulations of beds were used: 0.5–0.8 mm and 1.25–2.0 mm. The results confirmed a need of further research on chalcedonite's capabilities of sorption of oil contaminations.

Summary

The sorption of oil on the mineral beds. Products of oil refinement and edible oils are main sources of pollution of natural environment. They also disrupt proper functioning of sewage systems and biological

Author's address:

Magdalena Maria Michel
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego
Katedra Budownictwa i Geodezji
ul. Nowoursynowska 159, 02-776 Warszawa
Poland
e-mail: magdalena_michel@o2.pl