

ELŻBIETA HALLMANN
RENATA TOMCZAK-WANDZEL
KRYSTYNA MĘDRZYCKA

Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, Gdańsk

Destabilizacja układów emulsyjnych powstających podczas oczyszczania gruntów

Wprowadzenie

Poważnym problemem środowiskowym jest wciąż narastające skażenie wód i gruntów ropą naftową i substancjami ropopochodnymi. Jedną z metod remediacji gruntu jest oczyszczanie za pomocą przemywania roztworami surfaktantów, często z dodatkiem innych substancji takich jak: kosurfaktanty, kosolwenty, elektrolity [1]. Metodę tę można stosować zarówno w miejscu występowania zanieczyszczeń (*in-situ*) jak i poza miejscem występowania zanieczyszczenia (*ex-situ*). Właściwy dobór surfaktantów jest decydujący dla osiągnięcia zamierzonego efektu, zarówno jeśli idzie o wymycie zanieczyszczeń z gruntu jak i skuteczne oczyszczenie układów emulsyjnych w późniejszym etapie [2]. Emulsje powstają, gdy przemywający roztwór związków powierzchniowo czynnych miesza się z cieczami organicznymi znajdującymi się w porach gruntu. W przypadku oczyszczania gruntów *in-situ* emulsje nie tworzą się w miejscu wprowadzenia roztworu surfaktantu, ale podczas gdy strumień przemywający przepływa przez złożę [3]. Zaś w przypadku oczyszczania gruntów *ex-situ* emulsja tworzy się w trakcie mieszania lub wytrąsania gruntu wraz z roztworem surfaktantu.

Po zakończonym procesie oczyszczania zaolejonych gruntów otrzymujemy ścieki, które zawierają zarówno olej w fazie zemulgowanej, zsolubilizowanej jak i wolnej. Oczyszczanie takich ścieków stanowi często wyzwanie zarówno z powodu dużego stężenia surfaktantów, jak i zemulgowanego oleju [4]. Destabilizacja układu emulsyjnego, czyli oddzielenie oleju od roztworu surfaktantu pozwoliłoby na ponowne użycie roztworu surfaktantu do oczyszczania gruntu, a jedynie olej byłby wygenerowany jako odpad.

Destabilizacja układów emulsyjnych, czyli oddzielenie roztworu surfaktantu od oleju jest skomplikowanym procesem. Często w celu rozbicia emulsji wytrąca się surfaktanty jonowe przez zamrażanie lub za pomocą przeciwjonów, co powoduje utratę ich właściwości powierzchniowo czynnych [5]. W przypadku surfaktantów niejonowych destabilizacja układów emulsyjnych jest jeszcze bardziej skomplikowana, gdyż tego rodzaju związki powierzchniowo czynne nie są wrażliwe na obniżanie temperatury czy zmianę pH. Do ekstrakcji zarówno olejów jak i surfaktantów z emulsji wykorzystuje się temperaturę zmętnienia surfaktantów niejonowych [6]. Jednak w takim przypadku pozostaje problem oddzielenia surfaktantu od oleju.

Celem pracy było zbadanie efektywności destabilizacji układów emulsyjnych tworzących się podczas przemywania zanieczyszczeń olejowych z gruntów w warunkach *ex-situ*, za pomocą roztworów surfaktantu niejonowego *Rokanolu NL6*. Układ taki charakteryzuje się wysokimi stężeniami surfak-

tantu, co utrudnia proces rozdziału. Jako zanieczyszczenie hydrofobowe wybrano syntetyczny olej bazowy typu polialfaolefin (PAO6).

Metodyka badawcza

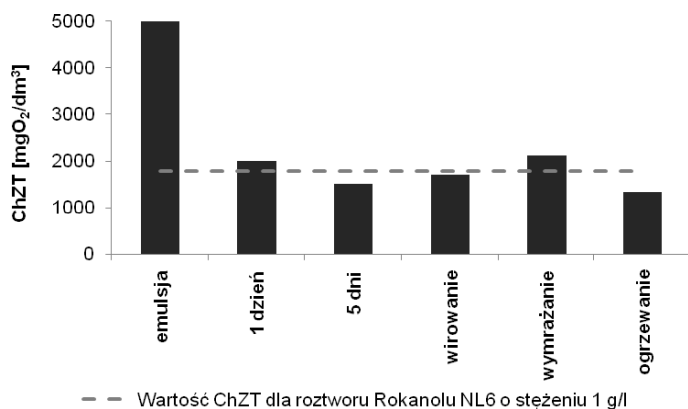
Syntetyczny olej bazowy PAO6 (LOTOS S.A.), otrzymywany jest przez polimeryzację 1-dekeny (do uzyskania lepkości 6 mm²/s w 100°C). Surfaktant niejonowy, *Rokanol NL6* (RO-(CH₂CH₂O)₆H, R = C₉-C₁₁), otrzymano z PCC Rokita S.A. (Brzeg).

Sporządzano modelowe emulsje oleju bazowego PAO6 (3%) w roztworach surfaktantu niejonowego *Rokanolu NL6* o stężeniu 1 g/dm³. Następnie sporządzone emulsje poddawano różnym zabiegom w celu ich destabilizacji. Miało to na celu rozdzielanie emulsji oleju w roztworze surfaktantu na dwie fazy, ubogą w olej (tzw. fazę wodną) i bogatą w olej (tzw. śmietankę). W celu separacji faz emulsji stosowano takie techniki destabilizacji jak: przechowywanie, wirowanie, zamrażanie, podgrzewanie emulsji. Po każdym zakończonym procesie destabilizacyjnym rozdzielone fazy emulsji oddzielano od siebie. Emulsje rozdzielały się na fazę wodną i śmietankę. W warstwie wodnej emulsji przed i po procesie destabilizacji oznaczano ChZT [7] oraz stężenie surfaktantów niejonowych (spektrofotometryczna metoda z odczynnikiem *Dragendorffa*) [8]. Śmietankę, która zawierała przede wszystkim olej, odrzucano.

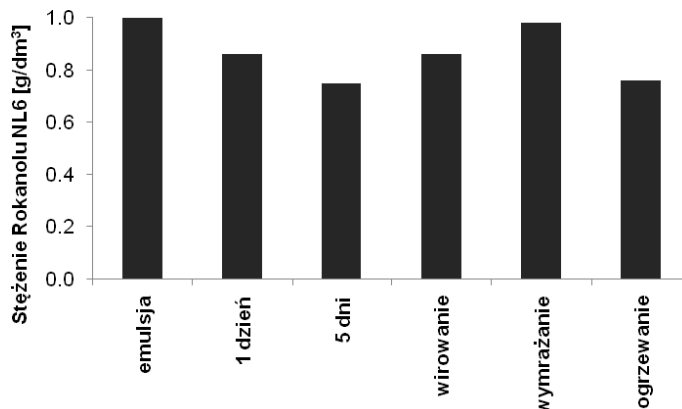
Metody destabilizacyjne: 1) emulsje przechowywano do 5 dni; 2) wirowanie emulsji prowadzono przez 30 min w wirowce MPW 350R przy 4500 obr/min; 3) próbkę trzymano 48 h w temperaturze -10°C, po czym emulsje doprowadzano do temperatury pokojowej; 4) próbkę emulsji trzymano 48 h w temperaturze 75°C (temperatura zmętnienia *Rokanolu NL6*: 50°C). Każdy proces powtarzano co najmniej dwukrotnie.

Wyniki

Modelowe emulsje poddawano różnym procesom destabilizacji w celu jak najlepszego rozdziału emulsji na fazę bogatą w olej (tzw. śmietankę) oraz na fazę ubogą w olej (tzw. warstwę wodną). Na rys. 1 przedstawiono wyniki ChZT modelowo przygotowanej emulsji oraz w warstwach wodnych po procesach destabilizacji. Wartości ChZT określają zarówno zawartość oleju jak i surfaktantu w badanej próbce. Jak widać, modelowo sporządzona emulsja miała wartości ChZT rzędu 5000 mgO₂/dm³, a ChZT dla czystego roztworu *Rokanolu NL6* o stężeniu 1 g/dm³ wynosi około 1800 mgO₂/dm³ (Rys. 1). Po procesach destabilizacji wartości ChZT warstw wodnych zmniejszyły się niemal dwukrotnie i wynosiły około 1500



Rys. 1. Wartości ChZT w modelowo przygotowanej emulsji (emulsja) oraz w warstwach wodnych po: przechowywaniu 1 dzień (1 dzień) oraz 5 dni (5 dni), wirowaniu, wymrażaniu oraz ogrzewaniu emulsji



Rys. 2. Stężenia Rokanolu NL6 w modelowo przygotowanej emulsji (emulsja) oraz w warstwach wodnych po: przechowywaniu 1 dzień (1 dzień) oraz 5 dni (5 dni), wirowaniu, wymrażaniu oraz ogrzewaniu emulsji.

mgO₂/dm³, co wskazuje na bardzo dobrą separację oleju od roztworu surfaktantu. Najlepiej redukcja ChZT zaszła w przypadku ogrzewania emulsji (1327 mgO₂/dm³) oraz pięciodniowego przechowywania emulsji (1500 mgO₂/dm³). Najmniejszą redukcję ChZT zaobserwowano w przypadku wymrażania emulsji (2123 mgO₂/dm³).

Na rys. 2 przedstawiono stężenia Rokanolu NL6 w modelowo przygotowanej emulsji oraz w warstwach wodnych po procesach destabilizacji. Jeśli faza wodna, po procesach destabilizacji emulsji, miałaby być ponownie wykorzystana do oczyszczania gruntów, spadek stężenia Rokanolu NL6 w warstwie wodnej powinien być jak najmniejszy. W modelowo sporządzonej emulsji stężenie Rokanolu NL6 wynosiło 1 g/dm³. Po procesach destabilizacji stężenie surfaktantu nieznacznie zmniejszało się (Rys. 2). Największy spadek stężenia Rokanolu NL6 (25%) zaobserwowano w przypadku ogrzewania emulsji. Jest to zrozumiałe, gdyż surfaktanty niejonowe powyżej temperatury zmętnienia (dla Rokanolu NL6 wynosi ona 50°C), gwałtownie tracą zdolność do rozpuszczania się w wodzie i migrują z fazy wodnej do fazy olejowej. Podobną redukcję stężenia Rokanolu NL6 (24%), jak w przypadku ogrzewania emulsji, uzyskano dla pięciodniowego przechowywania emulsji. Najmniejszy ubytek stężenia surfaktantu (5%) zaobserwowano, podobnie jak w przypadku redukcji ChZT, gdy zastosowano wymrażanie jako proces destabilizacji emulsji.

Podsumowanie

W kontekście ponownego wykorzystania roztworu surfaktantu po destabilizacji układu emulsyjnego korzystne byłoby, aby w emulsji olej oddzielił się jako osobna faza, zaś w warstwie wodnej nastąpił jak najmniejszy ubytek surfaktantu.

Analizując wyniki redukcji ChZT oraz stężenia Rokanolu NL6 (Rys. 1 i 2) można zauważyć, że najlepszy rozdział faz zachodzi podczas wirowania emulsji, gdyż stężenie surfaktantu zmniejszyło się nieznacznie, a wartość ChZT wskazuje na bardzo małą zawartość oleju w warstwie wodnej. W przypadku ogrzewania oraz pięciodniowego przechowywania emulsji, większy spadek ChZT po destabilizacji emulsji, wynika ze zmniejszenia się stężenia Rokanolu NL6. Największy udział oleju w warstwie wodnej, czyli najgorszy rozdział faz emulsji obserwujemy w przypadku zastosowania wymrażania emulsji jako czynnik destabilizacyjny. Także w przypadku wymrażania emulsji, spadek stężenia Rokanolu NL6 w warstwie wodnej w odniesieniu do stężenia surfaktantu w modelowej emulsji był najmniejszy.

Następnym etapem badań będzie sprawdzenie efektywności oczyszczania zaolejonych gruntów roztworami surfaktantów odzyskanymi po procesie destabilizacji emulsji.

LITERATURA

1. D.F. Lowe, C.L. Oubre, C.H. Ward: Surfactants and Cosolvents for NAPL Remediation. A Technology Practices Manual, Lewis Publishers, 2000.
2. S. Deshpande, B.J. Shiau, D. Wade, D.A. Sabatini, J.H. Harwell: Wat. Res. **33**, 351 (1990).
3. J. Vivek, A.H. Demond: Environ. Sci. Technol. **36**, 5434 (2002).
4. T.L. Cort, S.K. Park, C. Wozniak, A.R. Bielefeldt: J. Environ. Eng. **132**, 112 (2006).
5. H. Cheng, D.A. Sabatini: Separat. Sci. Technol. **42**, 453 (2007).
6. W. Kimchuwani, S. Osuwan, J.F. Scamehorn, J.H. Harwell, K.J. Haller: Separat. Sci. Technol. **35**, 1991 (2000).
7. PN-ISO 6060. Jakość wody. Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu metodą dichromianową.
8. PN-ISO-7875-2:2002. Jakość wody. Oznaczenie surfaktantów niejonowych z zastosowaniem odczynnika Dragendorffa.