

Renata Rogowska-Kwas*, Jan Macuda*, Bernadeta Procyk**

POROWATE SZKŁA MODYFIKOWANE Al_2O_3 W OCHRONIE ŚRODOWISKA WODNEGO***

1. WPROWADZENIE

W praktyce przemysłowej największe skażenie środowiska gruntowo-wodnego substancjami węglowodorowymi obserwuje się obrębie obiektów związanych z ich eksploatacją, przeróbką, magazynowaniem i dystrybucją. Jednak wokół nich prowadzony jest zazwyczaj dobrze zorganizowany, ciągły monitoring środowiska i realizowane są różne przedsięwzięcia mające na celu ograniczenie negatywnego ich oddziaływania.

Z odmienną sytuacją mamy do czynienia w przypadku wystąpienia awarii przemysłowej lub katastrofy drogowej, połączonej z uszkodzeniem cysterny lub zbiornika i wyciekami substancji ropopochodnych do środowiska. W takich przypadkach, część z nich udaje się zebrać przy wykorzystaniu specjalistycznego sprzętu, ale znaczna ich ilość infiltrowuje do gruntu, a następnie do wód podziemnych i powierzchniowych.

Substancje ropopochodne ze względu na swoje właściwości są bardzo toksyczne dla środowiska wodnego. Oprócz zmian organoleptycznych wody, działają toksycznie na faunę i florę, kumulują się w tkankach organizmów żywych oraz stwarzają duże trudności przy uzdatnianiu wody.

Problem oczyszczania wód z substancji ropopochodnych jest wciąż w sferze poszukiwania metod o wysokiej efektywności. Aktualnie szeroko stosowane są metody mechanicznej separacji węglowodorów, metody chemiczne i filtracja. Jedną z najbardziej efektywnych jest sorpcja, w której do usuwania ropopochodnych stosuje się m.in. węgiel aktywny, diatomity oraz naturalne zeolity. Również obiecujące wyniki uzyskuje się w badaniach prowadzonych nad wykorzystaniem do tego celu szkieł porowatych.

* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

** Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH, Kraków

*** Praca finansowana przez Ministerstwo Nauki i Informatyzacji w ramach projektu 4 T08D 031 23

2. WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE SZKIEŁ POROWATYCH

W badaniach laboratoryjnych do usuwania z wody zanieczyszczeń węglowodorowych wykorzystano szkła sodowe borokrzemianowe otrzymane drogą separacji fazowej, którym strukturę porowatą nadaje się poprzez obróbkę termiczną i chemiczną.

Skład chemiczny szkieł wytypowanych do badań przedstawia się następująco [% mol]:

- szkło XVI: SiO₂ – 57,00%, B₂O₃ – 32,40%, Na₂O – 10,00%, Al₂O₃ – 0,60%,
- szkło XIII: SiO₂ – 58,00%, B₂O₃ – 31,70%, Na₂O – 10,00%, Al₂O₃ – 0,30%.

Obróbka termiczna wytopionego szkła powoduje zjawisko likwacji, czyli odmieszania fazowego na dwie jednorodne fazy szkliste:

- 1) krzemionkową,
- 2) borano-sodową.

W trakcie obróbki chemicznej na gorąco w roztworze HCl następuje ekstrakcja rozpuszczalnej fazy boranowej i dzięki temu szkło staje się porowate. Szkła porowate stanowią gąbczasty szkielet zbudowany w 96% z SiO₂, a występujący w nich system kanalików dodatkowo rozwija ich powierzchnię właściwą [4].

Na podstawie badań metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej określono charakter, kształt i wzajemne położenie niejednorodności w szklach ulegających odmieszanemu fazowemu.

W szklach modyfikowanych Al₂O₃ stwierdzono występowanie dwóch typów rozpadu fazowego:

- 1) binoidalnego,
- 2) spinoidalnego.

Przy czym w przypadku rozpadu binoidalnego zaobserwowano izolowane, sferyczne cząstki fazy rozproszonej, o różnych rozmiarach i położeniu w dobrze widocznej matrycy, natomiast w rozpadzie spinoidalnym zauważono niesferyczne cząstki fazy rozproszonej o wysokim stopniu powiązania i regularnym rozkładzie co do wielkości. Niejednorodności występujące w szklach mają charakter kropłowy, a wielkość ich waha się od 0,1 do 5 μm, tworząc nieprzerwane łańcuchy [4, 5, 6].

W procesie ługowania fazy alkaliczno-boranowej rozpuszczalnej w 1 mol/dm³ HCl przez 4 h, przy zachowaniu stałego stężenia i objętości medium, uzyskuje się szkło porowate, a ubytek masy szkła jest rzędu do 45%.

W celu określenia powierzchni właściwej i porowatości szkieł, wykonane zostały pomiary metodą fizycznej adsorpcji w temperaturze ciekłego azotu 77 K. Otrzymane izotermy posłużyły do wyznaczenia parametrów tekstury szkieł. W tabeli 1 podano powierzchnie właściwe S_{BET} wyliczone w zakresie ciśnień względnych p/p_0 od 0,06 do 0,20, powierzchnie i objętość mezoporów wyliczone zarówno z gałęzi adsorpcyjnej (S_{mezo-ads} i V_{mezo-ads}), jak i desorpcyjnej (S_{mezo-des} i V_{mezo-des}) za pomocą równania BJH [1] oraz powierzchnie i objętości mikroporów (S_{mikro} i V_{mikro}) obliczone z krzywych „t” w oparciu o równanie grubości warstwy zaadsorbowanej według Harkinsa i Jury [2].

Tabela 1
Wybrane własności fizyczne szkieł porowatych

Parametr	Numer szkła/ Temperatura obróbki termicznej/Czas obróbki chemicznej			
	XIII/575/4h	XIII/700/4h	XVI/575/4h	XVI/700/4h
S _{BET} ; m ² /g	49,29	58,41	346,2	191
S _{mezo-ads} ; m ² /g	43,48	62,84	396,5	210
S _{mezo-des} ; m ² /g	52,61	71,51	427,7	226
S _{mikro} ; m ² /g	3,78	0,00	24,20	13,65
V _{singl} ; cm ³ /g	0,281	0,171	0,325	0,271
V _{mezo-ads} ; cm ³ /g	0,278	0,181	0,358	0,298
V _{mezo-des} ; cm ³ /g	0,284	0,190	0,355	0,302
V _{mikro} ; cm ³ /g	0,001	0,000	0,008	0,004
Średnica _{des} ; nm	21,59	10,63	3,61	5,68
Średnica _{ads} ; nm	25,59	11,50	3,32	5,35

W szklach oznaczonych symbolem XIII i XVI, w zależności od składu chemicznego szkła wyjściowego oraz od temperatury obróbki chemicznej, obserwuje się duże różnicowanie wielkości porów, ich rozkładu oraz sumarycznej objętości.

3. BADANIA LABORATORYJNE

Dla określenia przydatności szkieł porowatych w oczyszczaniu wody zanieczyszczonej węglowodorami wykonano badania laboratoryjne przy wykorzystaniu szkieł porowatych nr XIII i XVI [3]. Do badań, jako substancję zanieczyszczającą wodę, wybrano benzynę. O jej wyborze zdecydowało to, iż jest ona mieszaniną wielu węglowodorów zarówno alifatycznych, jak i aromatycznych, a ich usuwanie z wody jest jednym z największych problemów w praktyce przemysłowej. Rozpuszczalność benzyny w wodzie waha się w granicach od 131 do 185 mg/dm³ [8], przy czym węglowodory wchodzące w jej skład mają bardzo różnicowaną rozpuszczalność. Najwyższą rozpuszczalnością charakteryzują się węglowodory aromatyczne takie, jak benzen, toluen, ksylen i etylobenzen.

W trakcie przeprowadzenia eksperymentów, do każdej serii badań, przygotowywano po 30 dm³ wody zanieczyszczonej benzyną bezołowiową. Do badań pobierano próbki o objętości 100 cm³ zanieczyszczonej wody z dna zbiornika. Dla każdej serii badań oznaczano zawartość substancji ropopochodnych w wodzie, przed procesem oczyszczania, metodą spektrofotometrii w podczerwieni na aparacie Avatar firmy Thermo Nicolet. Próby przygotowano zgodnie z wymogami normy PN-82/C-0456501 [7]. Do ekstrakcji węglowodorów z wody używano spektralnie czystego czterochloroetyleny w miejsce tetrachloru węgla.

W badaniach laboratoryjnych używano szkieł modyfikowanych: 0,3 Al₂O₃ (szkło nr XIII) oraz szkła 0,6 Al₂O₃ (szkło XVI), obrabianych termicznie w temp. 575 i 700°C.

Każdorazowo, dla jednej partii zanieczyszczonej wody, wykonywano badania na wszystkich szklach porowatych.

Do próbek o objętości wody 100 cm³, odmierzonych do kolb, dodawano szkła porowate w ilości jednego grama i po zamknięciu szczelnie korkiem kolby wytrząsano na wytrząsarce przez jedną godzinę. Następnie oddzielano wodę od szkła przez dekantację i oznaczano w niej zawartość substancji ropopochodnych identycznie jak w przypadku badań prób modelowych oraz metodą chromatografii gazowej. Do oznaczenia zawartości węglowodorów aromatycznych użyto chromatografu gazowego firmy Varian Star 3400CX z detektorem masowym Saturn 2000GC/MF. Ekstrakcję węglowodorów z wyżej wymienionych prób przeprowadzano za pomocą 5 ml n-pentanu.

Wyniki zawartości niepolarnych węglowodorów alifatycznych oznaczanych metodą spektrofotometrii, po sorpcji na szklach porowatych, zamieszczono w tabeli 2 (średnie z trzech wyników dla każdej próbki).

Tabela 2
Zawartość niepolarnych węglowodorów alifatycznych
oznaczanych metodą spektrofotometrii w podczerwieni

Zawartość węglowodorów w badanych próbkach wody, mg/dm ³				
Próba wyjściowa	XIII/575*	XIII/700*	XVI/575*	XVI/700*
24,14	20,28	19,79	14,96	16,89
20,47	17,19	16,78	12,68	14,32
16,29	13,84	13,35	10,26	11,56
9,32	8,57	8,38	6,15	6,80

* zawartość po adsorpcji na szklach porowatych

Na podstawie analizy wyników zrealizowanych badań można stwierdzić, że uzyskano redukcję zanieczyszczeń węglowodorowych zarówno na szklach XIII jak i XVI. Stopień usuwania substancji węglowodorowych jest najwyższy dla szkła XVI/575°C, które posiada największą powierzchnią właściwą wśród badanych szkieł. Stopień redukcji zanieczyszczeń pochodzenia benzynowego dla poszczególnych prób (o różnej zawartości węglowodorów przed oczyszczaniem) na jednym gramie szkła XVI/575 wyniósł średnio 38% przy jednogodzinnym czasie kontaktu. Natomiast skuteczność redukcji węglowodorów dla tych samych partii wód przy zachowaniu identycznie prowadzonego procesu na szkłe XVI/700 wyniosła 30%. Dla szkieł XIII o temperaturze obróbki termicznej 575 i 700°C uzyskano wyniki na podobnym poziomie, czyli redukcję na jednym gramie szkła ok. 17%. Co prawda powierzchnia właściwa szkieł XIII jest 4–5 krotnie mniejsza od powierzchni szkieł XVI, lecz stopień usuwania na nich węglowodorów z wód jest tylko o połowę niższy niż dla szkieł XVI.

Wykonano także badania zawartości węglowodorów aromatycznych w wodach zarówno przed procesem oczyszczania na szklach, jak i po jednogodzinnym procesie adsorpcji na jednym gramie szkła. W tabeli 3 zamieszczono wyniki jednej z serii pomiarów zarówno na szklach XIII i XVI.

Tabela 3

Zawartość węglowodorów w próbach wód oznaczanych metodą chromatografii gazowej

Identyfikowana substancja	Zawartość węglowodorów (mg/dm ³)				
	próbka 1	próbka 2	próbka 3	próbka 4	próbka 5
benzen	952,962	901,205	894,027	623,124	812,436
toluen	12418,504	10929,784	10842,374	7338,052	9936,914
etylobenzen	1326,213	1021,317	981,215	702,038	861,584
p-ksylen	6862,048	5177,883	5092,631	4171,603	4806,203
o-ksylen	3421,220	2743,320	2708,833	1631,784	2394,736

Zawartość węglowodorów przed oczyszczeniem – próba nr 1; zawartość węglowodorów po adsorpcji na szkle porowatym: XIII/575 – próba nr 2; XIII/700 – próba nr 3; XVI/575 – próba nr 4 i XVI/700 – próba nr 5

Otrzymane wyniki świadczą o możliwości usuwania węglowodorów aromatycznych z wód na porowatych szklach modyfikowanych Al₂O₃. Także w przypadku węglowodorów aromatycznych największą ich ilość usunięto na szkle XVI/575. Przy czym najlepsze efekty zmniejszenia zawartości zanieczyszczeń otrzymano dla orto-ksylenu i etylobenzenu (do 45%) w stosunku do ogólnej ilości przed procesem adsorpcji. Zredukowana została także znaczna zawartość toluenu, którego w badanych próbach były najwyższe ilości. Procentowa zawartość toluenu w wodzie przed oczyszczeniem wynosiła około 50% wszystkich oznaczanych węglowodorów aromatycznych. Redukcja dla samego toluenu wyniosła ok. 29% na szkle XVI/575, a dla pozostałych szkieł odpowiednio: 20% na szkle XVI/700 i 12% dla szkła XIII obrabianego zarówno w temp. 575 i 700°C. Przy czym dla szkła XVI/575 ogólna redukcja węglowodorów aromatycznych w stosunku do ich zawartości w próbach przed oczyszczeniem wynosiła 43%. Zdecydowanie słabszy efekt adsorpcji zaobserwowano dla szkieł XIII/575 i XIII/700, a redukcja na nich miała ok. 18%.

4. PODSUMOWANIE

Metody sorpcyjne charakteryzują się dużą efektywnością przy usuwaniu z wód zanieczyszczeń węglowodorowych. Z tego powodu w pracy podjęto badania nad wykorzystaniem do tego celu szkieł sodowych borokrzemianowych o dużej porowatości, oznaczonych symbolem XIII i XVI. Charakteryzują się one zarówno dużą powierzchnią właściwą, jak i dużą średnicą porów.

W trakcie badań stwierdzono, że na ww. szklach następuje znaczna redukcja zanieczyszczeń węglowodorowych w badanych próbkach wody. Lepsze efekty oczyszczania uzys-

kano dla szkła nr XVI, w stosunku do szkła nr XIII. Już jednogodzinny proces adsorpcji na szkłe XVI pozwala na uzyskanie stopnia redukcji zanieczyszczeń od 30 do 38%. Dla szkła XIII otrzymano wartości nieco niższe i wynosiły one około 17%. Równocześnie uzyskano wysoki stopień usuwania toluenu, etylbenzenu i ksylenu z zanieczyszczonych wód na szkłe XVI, obrabianym w temp. 575°C.

LITERATURA

- [1] Barret J.P., Joynel G., Halenda P.P.: J. Amer. Chem. Soc., 73, 1951, 373
- [2] Harkins W.D., Jura G.: J. Chem. Phys., 11, 1943, 431
- [3] Macuda J., Procyk B., Rogowska-Kwas R., Zawisza L.: Rocznik AGH Wiertnictwo Nafta Gaz, t. 21/1, 2004, 239–245
- [4] Procyk B.: *Szklą borokrzemianowe do niekonwencjonalnych zastosowań*. Kraków, Polski Biuletyn Ceramiczny, 62, 2001
- [5] Procyk B., Bieniarz P., Plichta E., Pudełek B., Kuciński G., Stankiewicz-Brudnik B.: PAN, Ceramika, 54, 1997, 449–156
- [6] Procyk B., Kuczek B., Środa M., Figura M., Zawada A.: Proc. International Symposium on Glass Problems, Istanbul (Turkey), 1996, 2, 192–199
- [7] PN-82/C-0456501: *Woda i ścieki. Badania zawartości ropy naftowej i jej składników. Oznaczanie niepolarnych węglowodorów alifatycznych metodą spektrometrii w podczerwieni*
- [8] Surygała J.: *Zanieczyszczenia naftowe w gruncie*. Wrocław, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej 2000