

VLADANA N. RAJAKOVIĆ¹
DEJAN SKALA²

¹ Građevinski fakultet, Univerzitet
u Beogradu, Beograd

² Tehnološko-metalurški fakultet,
Univerzitet u Beogradu, Srbija i
Crna Gora

NAUČNI RAD

628.193+665.66.066.3:66-974 +
+66-977:543.39

DEMULZIFIKACIJA NAIZMENIČNIM HLAĐENJEM I ZAGREVANJEM

Ideja o razdvajanju ulja i vode u emulzijama i uklanjanju ulja iz vode postupkom hlađenja (mržnjenja) i zagrevanja intenzivno se izučava u poslednjih pet godina. U ovom radu primenjena je metoda destabilizacije emulzija: naizmeničnim zamrzavanjem i otapanjem emulzije, (-Q/+Q). U radu su ispitani i utvrđeni uslovi pri kojima se postupci mržnjenja i ponovnog zagrevanja, te otapanja zamrznute emulzije može uspešno primeniti za demulzifikaciju emulzije koja sadrži od 1 do 30% ulja. Ispitivanja su pokazala da se primenom ove metode može izdvojiti i do 90% ulja iz emulzije. U radu su prikazane i analizirane različite metode određivanja sadržaja ulja u emulziji (gravimetrijska, volumetrijska, optička, IR analiza, elektroanalitička).

Otpadne vode sa povećanim sadržajem ulja i mas-ti potiču iz različitih industrijskih grana. Glavni izvori ovih otpadnih voda su rafinerije nafte, fabrike za obradu metala i fabrike za proizvodnju hrane. Otpadne vode sadrže različite tipove ulja. Ulje se može naći u obliku: 1) slobodnog ulja (u stanju mirovanja jasno vidljiv i dobro formiran površinski sloj); 2) dispergovanog ulja (u obliku kapljica prečnika od 1µm do nekoliko milimetara stabilizovanih električnim naelektrisanjem ili površinski aktivnim agensima); 3) rastvorenog ulja; i 4) ulja adsorbovanog na čvrstim česticama prisutnim u otpadnoj vodi [1].

DEMULZIFIKACIJA, OBRADA OTPADNIH ZAUJENIH VODA

Obrada zaujjenih otpadnih voda podrazumeva razdvajanje vodene i uljne faze i ispuštanje relativno čiste vodene faze u vodotokove, bez posledica za životnu okolinu. Uklanjanje ulja iz industrijskih, korišćenih emulzija vrši se destabilizacijom emulzija i razdvajanjem faza. Do destabilizacije emulzija može doći na više različitih načina: Ostwald-ovim zrenjem, koalescencijom, inverzijom faza, flokulacijom i krimingom (ili sedimentacijom) [2]. U okviru pojedinih procesa mehanizmi koji dovode do razdvajanja ulja i vode su povezani, ne isključuju se i mogu se odvijati istovremeno. U toku destabilizacije emulzija moguća je uređenost vodene i uljne faze od uniformne disperzije do njihovog potpunog razdvajanja. Brzina pri kojoj počinje da se odvija destabilizacija emulzije zavisi od više fizičkih i hemijskih faktora (raspodele veličina kapljica, viskoznosti kontinualne faze, zapremine dispergovane faze, temperature, jonske jačine, pH-vrednosti) i tipa emulgatora koji se koristi za stabilizaciju graničnog filma između kontinualne i dispergovane faze.

Adresa autora: V.N. Rajaković, Građevinski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Bulevar Kralja Aleksandra 73, 11 000 Beograd, Srbija i Crna Gora

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

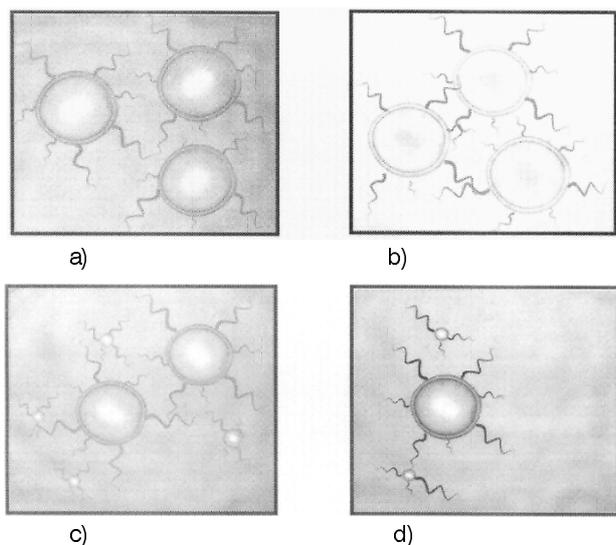
Rad primljen: Juli 7, 2004

Rad prihvaćen: Septem bar 16, 2004

U ovom radu analizirana je metoda za destabilizaciju emulzija zasnovana na naizmeničnom zamrzavanju/zagrevanju (označena kao -Q/+Q metoda demulzifikacije) emulzije. To je fizička i nedestruktivna metoda i u skladu je sa novim "zelenim" konceptom obrade zaujjenih voda. Demulzifikacija se ostvaruje bez dejstva hemijskih reagenasa čime je ostvaren koncept ekološki prihvatljivih metoda za obradu zaujjenih otpadnih voda. Ovaj koncept podrazumeva razvoj i primenu metodologije koja je u punoj saglasnosti sa ekološkim aspektima zaštite radne i životne sredine. Koncept "zelenih", čoveku prijateljskih metoda zasniva se na primeni procesa koji simuliraju procese u prirodi i zasnivaju se na primeni prirodnih materijala. U skladu s tim konceptom prioritet imaju fizičke metode destabilizacije emulzija. Primena hemijskih metoda obrade zaujjenih voda ima, pored pozitivnih (koagulacija elektrolitima) i negativne efekte jer se posle demulzifikacije naknadnom obradom iz vode moraju ukloniti primenjena hemijska jedinjenja. Ako se i primenjuju hemijske metode onda se moraju koristiti minimalne količine reagenasa i to onih koji nemaju štetno dejstvo na životnu sredinu. Stoga su najefikasniji oni postupci prečišćavanja koji ne koriste i ne proizvode štetne materije u toku obrade otpadne vode [2].

METODA NAIZMENIČNOG MRŽNENJA I ZAGREVANJA EMULZIJE

Metoda naizmeničnog mržnjenja i zagrevanja emulzija je jedna od savremenih metoda fizičke obrade emulzije. Prema nedavno objavljenim podacima u literaturi primena ove metode omogućava uklanjanje i do 90% ulja iz vode [3]. Destabilizacija emulzije postiže se istiskivanjem molekula površinski aktivnih materija iz kristalne rešetke leda, pri hlađenju (-Q), i formiranju micela površinski aktivne materije pri zagreivanju (+Q). Primenom višestrukog postupka mržnjenja i zagrevanja izdvaja se sve više vode iz emulzije. U cilju određivanja optimalnih uslova za razdvajanje vodene i organske faze



Slika 1. Predloženi mehanizam demulzifikacije metodom topljenja i hlađenja
Figure 1. The proposed mechanism of demulsification based on the freezing/thaw procedure

(ulja) u ovom radu su ispitivani efekti različitih temperatura mržnjenja: -20°C , -40°C i -60°C .

Mehanizam demulzifikacije može da se objasni u skladu sa fazama koje su ilustrativno prikazane na slici 1 [3].

U prvoj fazi (Slika 1a) u emulziji se formira film na granici faza (ulje–voda), sa molekulima površinski aktivnih materija (PAM) koji doprinose stabilnosti novoformiranih micela. U drugoj fazi (Slika 1b), sa smanjenjem temperature emulzije, kapljice vode prelaze u čvrstu fazu (led) pri čemu se neki molekuli površinski aktivnih materija istiskuju iz kristalne rešetke leda. Posle određenog vremena, istisnuti molekuli površinski aktivnih materija difunduju u uljnu fazu. U trećoj fazi (Slika 1c), sa povećanjem temperature zamrznute emulzije, tokom njenog topljenja, veća količina molekula površinski aktivnih

materija difunduje od leda kada počne da se topi granični sloj. Pretpostavka je da površinske sile doprinose izdvajanju otopljene vode i međusobnom približavanju molekula vode koji formiraju micelle, kao što je prikazano na slici 1c. U poslednjoj, četvrtoj fazi u odsustvu površinski aktivnih materija na granici faza, kapljice vode koalesciraju, ukupnjavaju se, a površinski aktivne materije sada formiraju micelle unutar vodenih kapljica, uz trago-ve ulja u unutrašnjosti, kao što je prikazano na slici 1d.

EKSPERIMENTALNI DEO

U ovom radu je korišćena emulzija ulje/voda (O/W) koja je pripremljena mešanjem određenih količina koncentrata mineralnog ulja FESOL 05 i FESOL 09 (FAM, Kruševac) i destilovane vode. Osnovne karakteristike ulja date su u tabeli 1 [4].

Kao mera efikasnosti demulzifikacije i razdvajanja ulja i vode određivana je koncentracija ulja u vodi posle odvajanja ulja. Ispitivanja su izvedena sa standardnim emulzijama u kojima je sadržaj ulja bio: 0,1; 1,0; 3,0; 5,0; 10,0 i 30,0%. Standardne emulzije pripremane su na sledeći način: zapremina ulja odmerena je pomoću mikropipeta (tačnosti $0,1\text{ cm}^3$) i preneti u merni sud od $100,0\text{ cm}^3$ ($\pm 0,1\text{ cm}^3$). Neki standardi su pripremljeni i merenjem mase ulja na analitičkoj vagi (tačnost $\pm 0,1\text{ mg}$).

Koncentracije ulja data je u zapeminskim procentima (vol %, ali je u cilju jednostavnosti u radu pisano samo %). Na slici 2 prikazane su mikrofotografije pripremljenih emulzija korišćenjem koncentrata F09 gde su koncentracije ulja u vodi 1,0%, 3,0% i 10,0%.

Određivanje sadržaja ulja u emulzijama

Za određivanje koncentracije ulja u vodi u standardnim emulzijama i u uzorcima zauljenih voda (pre i posle obrade), primenjene su standardne metode: gravimetrijska, volumetrijska (HPK, BPK), optička, IR analiza emulzija, elektroanalitičke metode (merenje pH vrednosti i provodljivosti emulzije) [5–9]. U tabeli 2 prika-

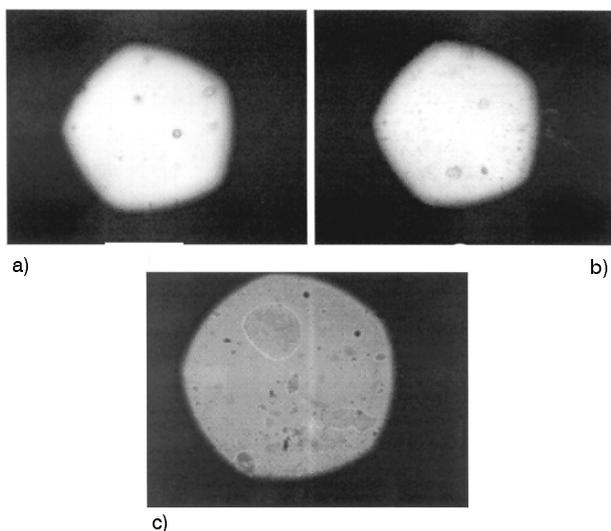
Tabela 1. Osnovne karakteristike ulja korišćenog za pripremanje standardnih emulzija [7]
Table 1. Basic characteristics of oil used for prepare the standard O/W emulsion [7]

KARAKTERISTIKE	FESOL 05	FESOL 09
Opšta svojstva	Uljni koncentrat koji sadrži rafinisano mineralno ulje, emulgator, inhibitor korozije i antipenušavac. Pomešan s vodom predstavlja sredstvo za hlađenje i podmazivanje metalnih materijala (izuzev magnezijuma). Ima antikoroziivna svojstva. Izrađen po standardu IS 03 803.	Uljni koncentrat formulisan sa specijalnim emulgatorom, inhibitorom korozije i mikrobios-tatskim komponentama i rafinisanim mineralnim uljem. Izrađen po standardu IS 03 802.
Tipične karakteristike		
Izgled koncentrata	Mlečna	Mlečna
Gustina na 20°C , g/cm^3	0,915	0,950
Kinemat. viskoznost na 40°C , mm^2/s	29	24
pH vrednost (5% emulzija)	9,5	8,8
Primena	U obradi metala struganjem, glodanjem, bušenjem i sečenjem u koncentracijama od 3 do 10%	U obradi metala rezanjem u koncentracijama od 3 do 10%

Tabela 2. Pregled metoda za kontrolu kvaliteta zauljenih otpadnih voda

Table 2. Review of different methods used during the quality control of different oily waste waters

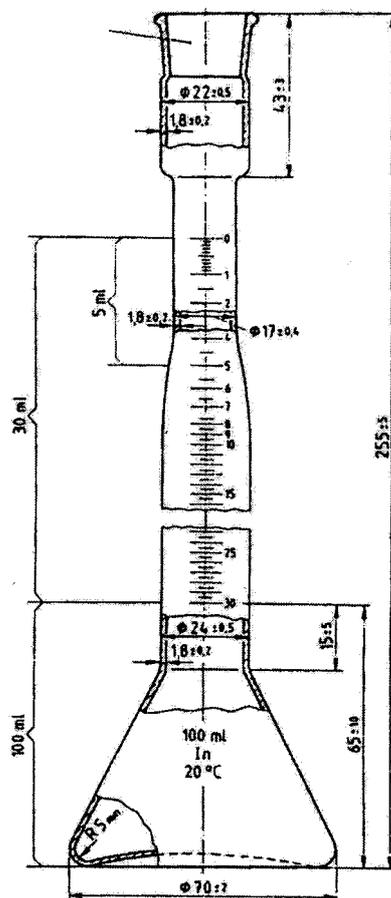
METODA/Merna veličina	Instrument [ref]	Preciznost
VOLUMETRIJSKE METODE		
Zapremina uljne faze, DIN 51368	Specijalni merni sud [5]	$\pm 0,1 - 0,5\%$ ulja
Hemijska potrošnja kiseonika, HPK, mg/dm^3	Standardna analitička metoda [8]	$\pm 50 \text{ mg}/\text{dm}^3$
Biološka potrošnja kiseonika, BPK, mg/dm^3	Standardna analitička metoda [8]	$\pm 50 \text{ mg}/\text{dm}^3$
ELEKTROANALITIČKE METODE		
Konduktometrija/Provodljivost rastvora, $\mu\text{S}/\text{cm}$	WTW Multiline P4 [9]	$\pm 0,001 \text{ mS}/\text{cm}$
Potencimetrija/pH vrednost	WTW Multiline P4 [9]	$\pm 0,01$
OPTIČKE METODE		
Refraktometrija/Indeks refrakcije na 20°C	Abbeov refraktometar, Zeiss [10]	$\pm 0,0001$
Apsorpciona spektrofotometrija/Apsorbancija, %	IR spektrofotometar [10]	$\pm 0,01\%$ ulja
FIZIČKE METODE		
Izgled/Mikrofotografije kapljica ulja	Elektronski mikroskop Zeiss/Digitalna kamera (Epson 850C) [10]	
Merenje gustine	Areometar [8]	$\pm 0,01 \text{ g}/\text{cm}^3$



Slika 2. Snimak emulzije F09 ulja u vodi pomoću optičkog mikroskopa. Koncentracije ulja u vodi: a) 1,0%; b) 3,0%; c) 10%.
Figure 2. Image of a W/O emulsion made using an optical microscope. The oil concentrations (F09) in water: a) 1,0%; b) 3,0%; c) 10%.

zan je pregled svih metoda primenjenih u radu u cilju procene sadržaja ulja, odnosno procene kvaliteta obrađene vode.

Za određivanje malih koncentracija ulja u vodi kada je u vodi prisutno manje od 1% ulja, primenjena je IR metoda određivanja sadržaja ulja na osnovu prethodno pripremljenog kalibracionog dijagrama (tačnost određivanja je bila $\pm 0,1\%$). Za određivanje koncentracije ulja od 1,0 do 30,0% primenjena je standardna volumetrijska metoda DIN 51368, kao najjednostavnija, ali dovoljno pouzdana metoda. U primeni ove metode koristi se specijalno graduisani sud za određivanje ulja u emulzijama. Jedan cm^3 izdvojenog ulja po ovoj metodi odgovara 1,0 % udelu ulja u vodi. Tačnost merenja je (0,1% u mernoj



Slika 3. Merni sud za određivanje sadržaja ulja u emulziji [5]
Figure 3. The calibration vessel used for determining the oil content in the emulsion [5]

zoni od 0 do 5 cm^3 , a $\pm 0,5\%$ u mernoj zoni od 5 do 30 cm^3 . Graduisani sud za određivanje sadržaja ulja u vodi prikazan je na slici 3 [5].

Komparativna analiza klasičnih i elektroanalitičkih metoda

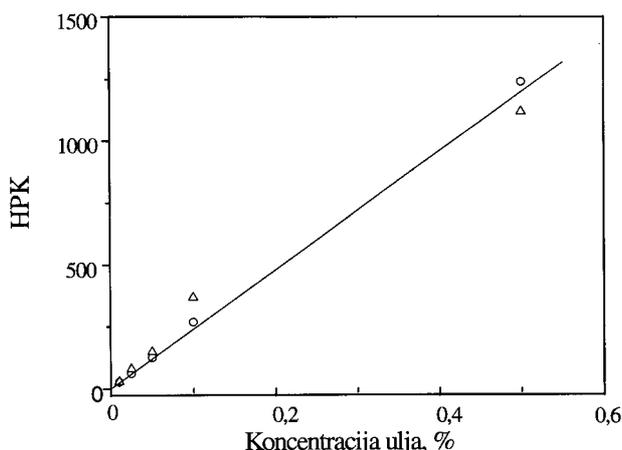
U cilju proširenja mogućnosti određivanja i izbora metode za pouzdano određivanje koncentracije ulja u vodi u radu je izvršena komparativna analiza klasičnih (HPK i BPK) i elektroanalitičkih metoda. Elektroanalitičke metode se odlikuju jednostavnošću u pogledu aparature, rukovanja, kalibracije, a prenosni odnosno mobilni uređaji (u radu su korišćeni WTW prenosni uređaji [7]) omogućuju merenja na mestu nastanka otpadnih voda. Primenom ovih metoda je koncentracija ulja u vodi određena posredno preko parametara koji ukazuju na sadržaj ulja u vodi. Merene veličine se preko odgovarajućih kalibracionih dijagrama mogu prevesti u koncentraciju ulja u vodi. Na promenu izmerenih veličina (pH i provodljivost) ne utiče sadržaj ulja, već sadržaj aditiva ili elektrolita koji se nalaze u ulju.

Pored klasičnih analitičkih metoda za procenu sadržaja preostalog ulja u vodi primenjena je i razvijena vizuelna analiza uzoraka emulzije savremenim "imaging" sistemom, koji se sastoji od optičkog mikroskopa (Zeiss) i digitalne kamere (EPSON 850C) [2].

Karakterizacija emulzije merenjem hemijske i biološke potrošnje kiseonika

Na slici 4 prikazana je zavisnost hemijske potrošnje kiseonika (HPK) vodenih emulzija dobijenih korišćenjem koncentrata mineralnih ulja FESOL 05 i FESOL 09 u zavisnosti od koncentracije ulja u oblasti niskih koncentracija (manje od 5%), koje su karakteristične za otpadne vodene emulzije.

Nezavisno od vrste korišćenog uljnog koncentrata (FESOL 05 ili FESOL 09) hemijska potrošnja kiseonika je direktno proporcionalna koncentraciji mineralnog ulja (u oblasti do 1% ulja):



Slika 4. Zavisnost hemijske potrošnje kiseonika, HPK, vodene emulzije od koncentracije mineralnog ulja: FESOL 05 – o i FESOL 09 – Δ [4]

Figure 4. Dependence of the chemical oxygen consumption of the O/W emulsion prepared with different concentrations of FESOL 05 – o and FESOL 09 – Δ oil concentrate [4]

$$HPK = 2393 c_{mu}$$

gde je:

HPK – hemijska potrošnja kiseonika ($\text{mg O}_2/\text{dm}^3$) i

c_{mu} – koncentracija mineralnog ulja (%).

Na osnovu rezultata zavisnosti hemijske potrošnje kiseonika od koncentracije ulja u vodi ova metoda se može primeniti za određivanje sadržaja ulja u vodi, jer je koeficijent linearne korelacije između koncentracije ulja i HPK 0,994, kako je to prikazano grafički na slici 4. Ova metoda se može preporučiti za realne sisteme tretiranja emulzija tipa O/W i destabilizacije otpadnih zauljenih voda. Na osnovu navedene zavisnosti može se preračunati koncentracija ulja u obrađenim emulzijama, odnosno uzorcima otpadnih voda.

Pored hemijske, (HPK), izmerena je i biološka potrebna količina kiseonika (BPK). Na slici 5 prikazani su rezultati određivanja BPK kod uzoraka emulzija sa različitim sadržajem ulja (do 30%).

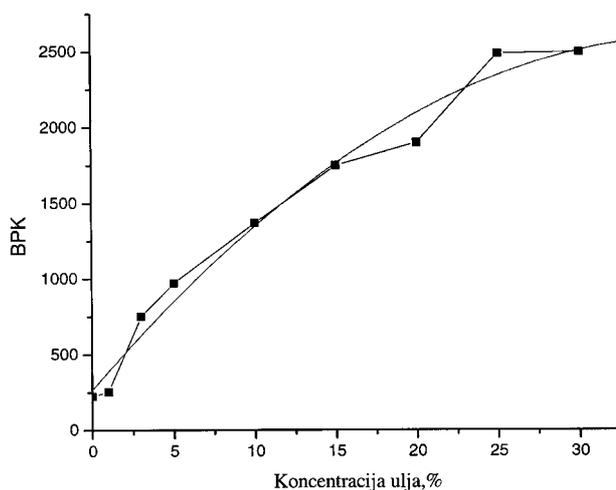
Na kalibracionom dijagramu, prikazanom na slici 5, na osnovu koga se može definisati zavisnost BPK od koncentracije ulja u vodi, izvodi se zaključak da izmerena BPK vrednost emulzije nije dovoljno pouzdana kao što je to u slučaju merenja HPK vrednosti (slika 4), a posebno kod određivanja malih koncentracija ulja u vodi. Koncentracija ulja u vodi (emulziji) i BPK vrednost matematički se mogu povezati sledećim polinomom:

$$BPK = 266,0 + 124,8 c_{mu} - 1,67 c_{mu}^2$$

gde je:

BPK – biološka potrošnja kiseonika ($\text{mg O}_2/\text{dm}^3$), a

c_{mu} – koncentracija mineralnog ulja (%).



Slika 5. Zavisnost biološke potrošnje kiseonika, BPK, vodene emulzije od koncentracije mineralnog ulja – kalibracioni dijagram

■ – rezultati merenja, — kriva zavisnosti dobijena interpolacijom

Figure 5. Dependence of the biological oxygen consumption of the O/W emulsion prepared with different concentration of oil concentrate

■ – experimental results, — interpolation curve

Navedene zavisnosti se mogu koristiti i za realne sisteme otpadnih, zauljenih voda, kod kojih su koncentracije masti i ulja najčešće ispod 5 % (i manje).

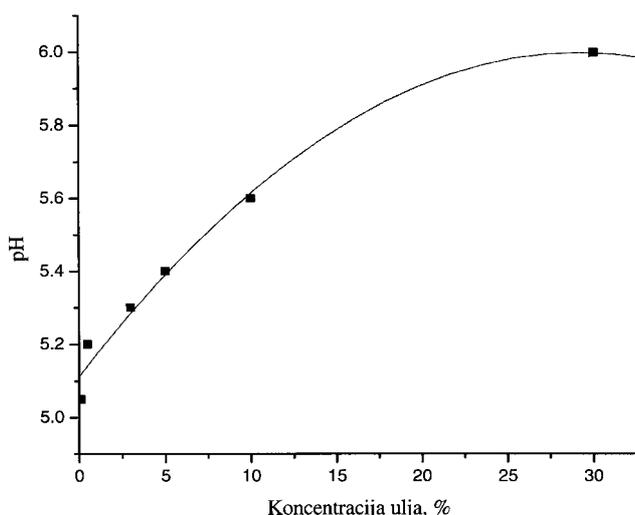
Karakterizacija emulzija merenjem pH vrednosti

Određivana je pH vrednost emulzija tipa O/W, kao jedan od uobičajenih podataka koji se može eventualno iskoristiti za praćenje i kontrolu kvaliteta otpadne vode nakon demulzifikacije. Na slici 6 prikazani su rezultati određivanja pH kod uzoraka emulzija sa različitim koncentracijama ulja. Kalibraciona kriva zasnovana na merenju pH vrednosti emulzije ukazuje da se sa porastom koncentracije ulja u vodi povećava pH vrednost vodene emulzije.

Zavisnost između koncentracije ulja i pH emulzije je složena, a sama promena pH je nedovoljno osetljiv parametar da bi se koristio za efikasno praćenje demulzifikacije i tačno određivanje koncentracije ulja u obrađenoj emulziji. Za emulzije koje sadrže više od 15% ulja (slika 6), ova metoda je nepouzdana za izračunavanje količine izdvojenog ulja iz emulzije. Kada je koncentraciju ulja u emulziji tipa O/W manja od 15% može se definisati linerana zavisnost između izmerene vrednosti pH i koncentracije ulja. Uočeno je da u ovom intervalu (za koncentraciju ulja ispod 15%) važi sledeća zavisnost: sa svakim smanjenjem ulja za 1% dolazi do smanjenja pH vrednosti za 0,05 jedinica.

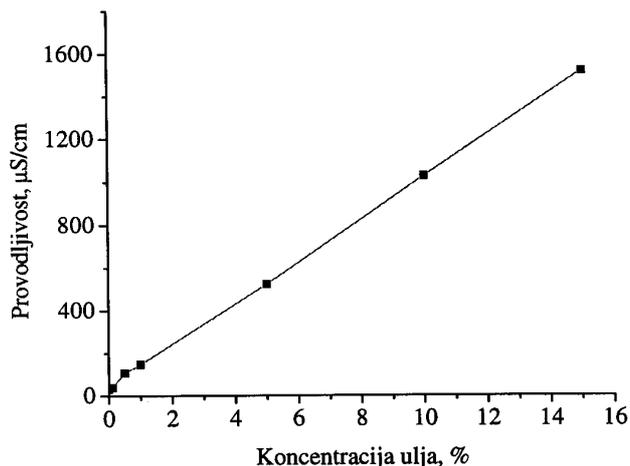
Karakterizacija emulzija određivanjem električne provodljivosti

Na slici 7 prikazani su rezultati određivanja električne provodljivosti kod uzoraka emulzije sa različitim koncentracijama ulja.



Slika 6. Zavisnost pH vrednosti vodene emulzije od koncentracije mineralnog ulja

Figure 6. Dependence of the pH of the O/W emulsion on the oil content – calibration diagram for oil concentration from 0 to 30%



Slika 7. Zavisnost provodljivosti od koncentracije ulja – kalibracioni dijagram

Figure 7. Dependence of electrical conductivity on oil content – calibration diagram for oil concentration in O/W emulsion less than 15%

Zavisnost između koncentracije ulja i provodljivosti je linearna u oblasti koncentracije ulja do 15% (slika 7). Za veće koncentracije ulja u vodi nije moguće utvrditi pouzdanu korelaciju između koncentracije ulja i provodljivosti. Stoga se može usvojiti da se merenjem provodljivosti emulzije može odrediti sadržaj ulja u vodi, na osnovu pripremljenog kalibracionog dijagrama, jedino ukoliko je koncentracija ulja u emulziji manja od 15%.

Karakterizacija emulzija merenjem transmisije uzoraka emulzije (IR-analiza)

Na slici 8 prikazani su rezultati dobijeni snimanjem IR-spektara emulzija tipa O/W, određivanjem vrednosti transmisije, kod uzoraka emulzije sa različitim koncentracijama ulja (IR-spektri prikazani su zbirno na slici 8a).

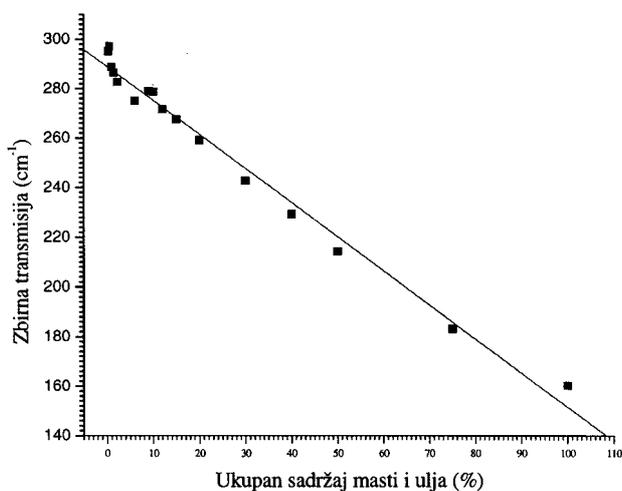
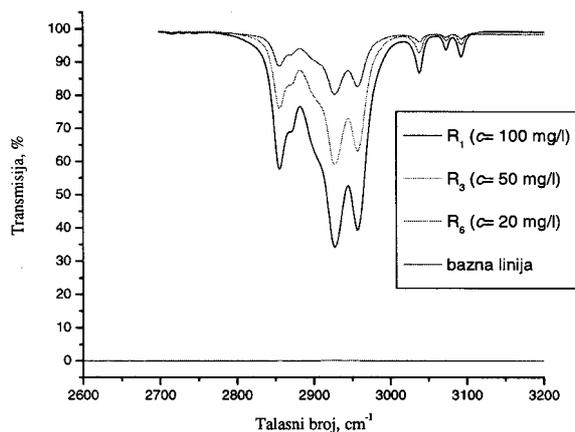
IR analiza sadržaja ulja u vodi je na osnovu ovih ispitivanja najosetljivija metoda, pa se može uspešno primenjivati za oblast malih koncentracija ulja u vodi. IR spektar za ulja snima se u oblasti talasnih dužina od 3,0 do 3,8 µm, odredi se zbirna vrednost transmisije traka na 3,28 µm, 3,40 µm i 3,50 µm, pa se na osnovu ovako određene vrednosti i prethodno pripremljenog kalibracionog dijagrama (slika 8b) može odrediti prisutna količina ulja u emulziji u mg/dm³ [10].

Sadržaj ulja, u mg/dm³, određuje se prema izrazu [10]:

$$\text{Sadržaj ulja} = \frac{ab}{c} \text{ mg/dm}^3,$$

gde je:

- a – količina ulja očitana sa baždarne krive, u mg,
- b – količina ugljentetrahlorida uzetog za ekstrakciju, u cm³
- c – količina uzetog uzorka, u cm³.



Slika 8. Zavisnost transmisije (IR analiza) od koncentracije ulja: a) IR spektri; b) Kalibracioni dijagram.

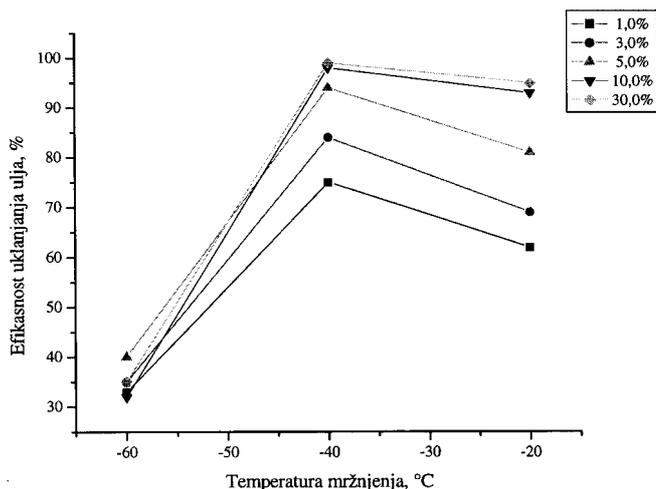
Figure 8. Dependence of the transmission (IR analysis) on the oil concentration in the O/W emulsion: a) IR spectars; b) Calibration line

REZULTATI I DISKUSIJA

U radu je primenjen standardni postupak određivanja koncentracije ulja u obrađenim uzorcima. Uzorci emulzija su posle zamrzavanja/otapanja preneti u levak za razdvajanje. Posle razdvajanja faza (oko 1 h) vodeni sloj je ispuštan u memi sud. Koncentracija ulja u vodi je određena izabranom standardnom metodom: IR metodom za niže koncentracije i volumetrijskom metodom po DIN-u za više koncentracije ulja [5,10]. Analiziran je sadržaj ulja u emulziji i drugim analitičkim metodama [6-9].

Uticaj temperature mržnjenja na razdvajanje i uklanjanje ulja iz vode

Uzorci standardnih emulzija ulja u vodi zamrzavani su na temperaturama: -20°C , -40°C i -60°C . Ispitana je i zavisnost efekta razdvajanja faza od vremena mržnjenja, vremena i načina otapanja (lagano na vazduhu; u vodenom kupatilu na 20°C i 40°C). Pripremljena je serija standardnih emulzija u kojima je zapreminski udeo ulja



Slika 9. Uticaj temperature mržnjenja na efikasnost uklanjanja ulja iz vode. Uslovi: $t_{\text{mrž}} = -40^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{otap}} (\text{na } 20^{\circ}\text{C}) = 24 \text{ h}$; $n=3$
Figure 9. Influence of the freezing temperature on the efficiency of oil removal from an O/W emulsion. Experimental conditions: $\tau_{\text{freezing}} = \text{const} = -40^{\circ}\text{C h}$, $\tau_{\text{thaw}} (\text{at } 20^{\circ}\text{C}) = 24 \text{ h}$; $n=3$

bio: 1,0 3,0 5,0 10,0 i 30,0%. Na slici 9 prikazan je uticaj temperature hlađenja na efikasnost uklanjanja ulja iz uzoraka ispitivanih emulzija.

Efikasnost uklanjanja ulja je definisana kao:

$$\Delta V (\%) = [(V_{\text{poč}} - V_{\text{ukl}}) / V_{\text{poč}}] \cdot 100,$$

gdje je:

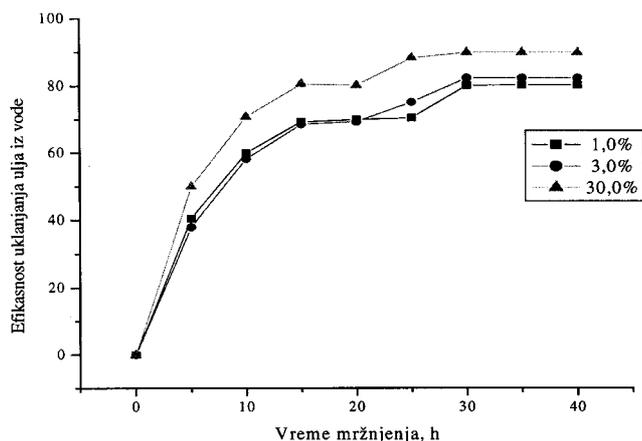
$V_{\text{poč}}$ – zapremina ulja pre hlađenja, cm^3

V_{ukl} – zapremina uklonjenog ulja, cm^3

$(V_{\text{poč}} - V_{\text{ukl}})$ – zapremina ulja preostala nakon obrade, cm^3 .

Rezultati prikazani na slici 9 dobijeni su posle naimeničnog zamrzavanja i otapanja, ponovljenog tri puta uzastopno, pod istim uslovima ($n=3$): vreme mržnjenja za sve uzorke bilo je 25 h (što je dovoljno za mržnjenje uzorka), vreme otapanja zamrznutih uzoraka na vazduhu i sobnoj temperaturi (20°C) bilo je 24 h. Uzorci sa većim početnim sadržajem ulja bolje se razdvajaju od manje koncentrovanih emulzija. Za uzorke emulzija kod kojih je sadržaj ulja manji od 5%, mržnjenje na -20°C nije potpuno. U radu [3] primećeno je na osnovu mikrofotografija i DSC merenja da se uzorci sa većim sadržajem ulja zamrzavaju tek na nižim temperaturama (oko -40°C) što je razlog za lošu efikasnost metode +Q/-Q (zamrzavanje/otapanje) kada je temperatura zamrzavanja -20°C .

Efikasnost uklanjanja ulja zamrznutog na -60°C je manja od efikasnosti uklanjanja ulja zamrznutog na -40°C što nije očekivano. Može se pretpostaviti da se snižavanjem temperature, ispod -40°C , narušava struktura leda i smanjuje viskoznost ulja, odnosno da se smanjuje kasnija razlika u viskoznosti faza, što doprinosi novoj stabilizaciji emulzija i zbližavanju faza tokom otplivanja (zagrevanja) emulzije. Film koji je formiran na granici faza teže je ukloniti sa kristala leda na veoma niskim temperaturama te je efikasnost razdvajanje faza manja od očekivane. Uticaj temperature mržnjenja nije



Slika 10. Zavisnost efikasnosti uklanjanja ulja iz vode od vremena mrženja. Uslovi: $t_{\text{mrženje}} = \text{const} = -40^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{otap}} (\text{na } 20^{\circ}\text{C}) = 24 \text{ h}$; $n=3$.

Figure 10. Influence of the freezing temperature on the efficiency of oil removal from an O/W emulsion. Experimental conditions: $t_{\text{freezing}} = \text{const} = -40^{\circ}\text{C}$, $t = \text{const} = -40^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{thaw}} (\text{at } 20^{\circ}\text{C}) = 24 \text{ h}$; $n=3$.

jednoznačan. Na osnovu sprovedenih ispitivanja može se zaključiti da nije najniža temperatura mrženja i optimalna temperatura za uklanjanje ulja (-60°C), već da je optimalna temperatura mrženja ona koja najviše pogoduje svim procesima koji se odvijaju tokom demulzifikacije (u ovom radu je to bila temperatura mrženja od -40°C).

Uticaj vremena mrženja na uklanjanje vode iz ulja

Na slici 10 prikazan je uticaj vremena mrženja na efikasnost uklanjanja ulja iz emulzije. Rezultati su dobijeni posle naizmeničnog zamrzavanja i otapanja, ponovljenog tri puta uzastopno, pod istim uslovima: temperatura mrženja: -40°C , vreme otapanja zamrznutih uzoraka na vazduhu i na sobnoj temperaturi (20°C) 24 h. Rezultati su pokazali da se ulje najefikasnije uklanja iz vode posle mrženja koje je trajalo 40 h.

Tabela 3. Uticaj načina zagrevanja na efikasnost razdvajanja ulja (3% standard) iz vode

Table 3. The influence of different heating procedures on efficiency of demulsification in the case of an O/W emulsion containing 3% of oil phase

I HLAĐENJE; $t = -40^{\circ}\text{C}$; $\tau = 10 \text{ h}$;			
ZAGREVANJE	Vazduh 5 h	Vodeno kupatilo 20°C 5 h	Vodeno kupatilo 40°C 5 h
Efikasnost uklanjanja ulja (%)	67,6	45,3	60,4
II HLAĐENJE; $t = -40^{\circ}\text{C}$; $\tau = 10 \text{ h}$;			
ZAGREVANJE	Vazduh 5 h	Vodeno kupatilo 5 h	Vodeno kupatilo 5 h
Efikasnost uklanjanja ulja (%)	70,8	50,4	63,3
III HLAĐENJE; $t = -40^{\circ}\text{C}$; $\tau = 10 \text{ h}$;			
ZAGREVANJE	Vazduh 5 h	Vodeno kupatilo 5 h	Vodeno kupatilo 5 h
Efikasnost uklanjanja ulja (%)	71,0	65,8	67,2

Eksperimenti su izvedeni tako što je po 9 uzoraka od svake standardne emulzije O/W držano na tačno definisanoj temperaturi, pri čemu je nakon određenog vremenskog intervala po jedan uzorak od svake emulzije otapan. Nakon otapanja smrznute emulzije u levku za razdvajanje su odvojene uljna i vodena faza, a zatim je u vodenoj fazi određen sadržaj preostalog ulja. Utvrđeno je da je potrebno oko 20 h za zamrzavanje svih uzoraka. Ovako dug vremenski period je potreban kako bi se u potpunosti postiglo mrženje emulzije. Naime, uporedo sa mrženjem vode odvija se i proces hlađenja (zamrzavanja) molekula površinski aktivnih materija (PAM) na granici faza, kada molekuli PAM izlaze iz rešetke leda uz istovremeno formiranje novih micela, koje jednim delom vezuju (povlače) vodu u svoju unutrašnjost (mehanizam definisan šematski na slici 1).

Uticaj brzine zagrevanja i temperature zagrevanja

Zamrznuti uzorci su zagrevani primenom tri različita postupka:

- 1) lagano zagrevanje na sobnoj temperaturi (od 20°C) u trajanju od 5 h,
- 2) uzorci su zagrevani u vodenom kupatilu (temperatura kupatila 20°C) u toku 5 h
- 3) uzorci su zagrevani u vodenom kupatilu (40°C) u toku 5 h.

Postupak zamrzavanja i postepenog otapanja ponavljan je tri puta.

U tabeli 3 prikazani su rezultati zavisnosti efikasnosti uklanjanja ulja od vremena i temperature otapanja 3% emulzije tipa O/W zamrznute na temperaturi od -40°C .

Zagrevanje je najsporije u vazduhu, ali se pokazalo da je razdvajanje uljne faze i vode bolje u odnosu na zagrevanje u vodenom kupatilu (bez obzira da li je u pitanju temperatura vodenog kupatila od 20°C ili od 40°C). Sporija brzina zagrevanja omogućava efikasnije uklanjanje ulja, jer je i vreme potrebno za formiranje novih micela duže i migracija površinski aktivnih materija sa granične površine ulje-voda traje duže. Kada je brzina

zagrevanja veća, manje se površinski aktivnih materija uklanja sa granične površine ulje-voda pri čemu nema dovoljno vremena da se formiraju nove micelle odnosno da dođe do raslojavanja ulja i vode.

ZAKLJUČAK

Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da se za analizu sadržaja ulja u emulziji mogu koristiti različite analitičke metode i da za svaku postoji optimalan opseg merenja sadržaja ulja u vodi. IR metoda se može primeniti sa zadovoljavajućom preciznošću u oblasti malih koncentracija ulja u vodi (od 0,1 do 5,0%). Metoda merenja zapremine istisnute uljne faze po DIN-u [5] i metode merenja sadržaja ulja posredno merenjem HPK (do 1%), BPK, električne provodljivosti i pH [6-9] mogu se primeniti relativno uspešno za određivanje sadržaja ulja u emulziji kada je on 1,0 do 15, 0%.

Utvrđeno je da se metoda destabilizacije emulzije naizmeničnim hlađenjem i zagrevanjem emulzije (-Q/+Q) može uspešno primeniti za obradu zauljenih otpadnih, industrijskih voda i za uklanjanje ulja iz vode kada je sadržaj ulja u vodi od 1 do 15%. Optimalno razdvajanje faza postiže se posle naizmeničnog hlađenja emulzija na -40°C (u trajanju od 24 h) i otapanja zamrznute emulzije na vazduhu na sobnoj temperaturi od 20°C (u trajanju od 5h). Ispitivanja su pokazala da se primenom ove metode može izdvojiti do 90% ulja iz emulzije tipa O/W. Efikasnost uklanjanja vode najviše zavisi od

početnog sadržaja vode u ulju. Što je manji sadržaj ulja u emulziji to je efikasnije njegovo uklanjanje. Najverovatnije da se mehanizam izdvajanja ulja iz emulzije tipa O/W može objasniti procesom formiranja novih micela PAM tokom hlađenja i zagrevanja emulzija.

LITERATURA

- [1] W. Fresenius, W. Schneider, B. Boehnke, K. Poeppinghaus, eds, *Waste Water Technology: Origin, Collection, Treatment and Analysis of Waste Water*, Springer-Verlag, Berlin (1989) 138-144 and 828-830
- [2] B. Novales, P. Papineau, A. Sire, M.A.V. Axelos, Characterization of emulsions and suspensions by video image analysis, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **221** (2003) 81-89
- [3] G. Chen, G. He, Separation of water and oil from water-in-oil emulsion by freeze/thaw method, *Separation and Purification Technology*, **31** (2003) 83-89
- [4] V. Kovačević, Prečišćavanje otpadne vodene emulzije iz procesa obrade metala, Magistarski rad, Tehnološki fakultet u Leskovcu, Univerzitet u Nišu, 2003
- [5] DIN Standard 51368
- [6] V. Rekalj, Analiza vode i vazduha, TMF, Beograd, 1996
- [7] Tehnička dokumentacija proizvođača, WTW, Uputstvo za rad, 2003
- [8] H. Willard, L. Merritt, J. Dean, F. Settle, *Instrumental Methods of Analysis*, Sixth Edition, Wadsworth Publ.Co., Belmont, 1981
- [9] *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th edition, APHA, AWWA, 2000
- [10] JUS H.Z1.151

SUMMARY

DEMULSIFICATION BASED ON THE THERMAL TREATMENT (COOLING AND HEATING) OF W/O EMULSIONS

(Scientific paper)

Vladana Rajaković¹, Dejan Skala²

¹Faculty of Civil Engineering, ²Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade, Serbia and Montenegro

An important step in waste water treatment is the removal of oil from an O/W emulsion and the separation of oil and water into two phases, a process usually called demulsification. Modern methods of oil removal from waste water were described in the present study. Typical demulsification techniques include thermal, electrical, chemical, acoustic, or mechanical methods of emulsion treatment. The freeze/thaw process was found to be very effective for demulsification. In the freeze/thaw process, water removal from the W/O emulsion depends on the initial oil content, freezing temperature, freezing time, thawing rate and temperature. The described method is a non-destructive and physical method of emulsion treatment and because there is no addition of chemical agents there is no problem of further waste water treatment, which usually exists when chemicals are applied for demulsification. Different methods for oil content determination in the O/W emulsion were also applied and compared in this study (gravimetric, volumetric, measurement of oxygen consumption and emulsion pH, IR analysis of the emulsion, electroanalytical measurement).

Key words: Emulsions • Demulsification • Oily waste water • Separation • Oil • Freezing • Thawing • Determination • Oil content • Ključne reči: Emulzija • Demulzifikacija • Zauljena voda • Mržnjenje • Otapanje • Analitičke metode • Određivanja udela • Ulja •