

Elvira Vidović, Ante Jukić, Marko Milinković, Vedranka Bobić

ISSN 0350-350X

GOMABN 47, 3, 193-208

Izvorni znanstveni rad/Original scientific paper

UDK 621.899 : 541.18.045 :

## RAZDVAJANJE EMULZIJA MINERALNOGA ULJA U VODI METODOM ELEKTROKOAGULACIJE

### Sažetak

Istražen je utjecaj jakosti struje i vremena reakcije u procesu elektrokoagulacije na učinkovitost razdvajanja emulzije mineralnog ulja u vodi mjerenjem ukupnog organskog ugljika, volumena filtrata, mase izdvojenih nečistoća i promjene mase aluminijskih elektroda. Dobiveni rezultati pokazali su visoku učinkovitost procesa za odvajanje ugljikovodika iz emulzije, više od 96 %, izraženo prema sadržaju ukupnih organskih ugljikovodika u vodi, i za sve istražene jakosti struje. Vodena je otopina nakon završetka procesa bila bistra, bezbojna i bezmirisna. Iskorištenje struje povećava se s povećanjem električne provodnosti otopina i smanjenjem gustoće struje. Elektrokoagulacija se pokazala i kao vrlo brza metoda: vrijeme potrebno za potpuno razbijanje emulzije pri jakosti struje 0,1 A bilo je 50 minuta, a pri 1,0 A manje od 10 minuta.

### 1. UVOD

Emulzije mineralnog ulja u vodi široko se upotrebljavaju u metaloprerađivačkoj industriji, budući da objedinjuju korisna svojstva hlađenja i čišćenja površina, zaštite od korozije i mazivosti [1-3]. S vremenom, zbog izlaganja visokim radnim temperaturama, mehaničkim naprezanjima i mikroorganizmima u okolišu, emulzije više ne zadovoljavaju postavljene zahtjeve i potrebno ih je na odgovarajući način zbrinuti. Pri tome se mora poštovati zakonodavstvo o zaštiti okoliša jer su otpadne emulzije otrovne zbog visokog sadržaja ugljikovodika, metala i drugih spojeva, kao što su emulgatori i druge površinski aktivne tvari, biocidi i inhibitori korozije.

U ovom radu opisana je uporaba emulzija mineralnog ulja u vodi razdvajanjem vodene i uljne faze, metodom elektrokemijske koagulacije, odnosno elektrokoagulacije (EC). Budući da koagulat nastaje *in situ* elektrokemijskom oksidacijom odgovarajuće anode [4,5], nije potrebno dodavanje metalnih soli ili

polimera uobičajeno upotrebljivanih za razbijanje stabilnih emulzija i apsorpciju ulja, uklanjanje metala, koloidnih čestica, te topljivih anorganskih zagađivala.

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1. Proces

Procesi elektrokoagulacije provedeni su šaržno, u staklenom reaktoru s aluminijskim elektrodama (anodom i katodom). Shema aparature i električnog kruga za provedbu elektrokoagulacije prikazana je na slici 1. Površina anode bila je jednaka površini katode i iznosila je  $12 \text{ cm}^2$ . Brzina miješanja nije mijenjana i iznosila je 240 okretaja u minuti. Početnoj emulziji određene su vrijednosti pH, električne provodnosti i ukupnog organskog ugljika (engl. total organic carbon, TOC). Ispitan je utjecaj jakosti struje i vremena na razdvajanje emulzije, a djelotvornost elektrokoagulacije i iskorištenje struje praćeni su određivanjem promjene mase elektroda, mase taloga, volumena filtrata, napona između elektroda i ukupnog organskog ugljika u izdvojenoj vodenoj fazi.

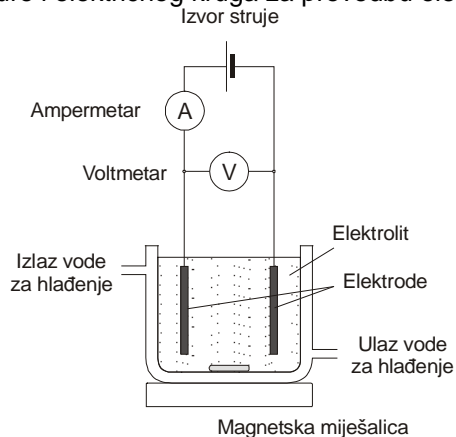
### 2.2. Metode

Za mjerenje pH vrijednosti i električne provodnosti otopina ( $\kappa$ ) korišten je uređaj Handylab pH / LF 12. Za baždarenje konduktometra rabljena je vodena otopina KCl. Sadržaj ukupnog organskog ugljika u uzorku određivan je na uređaju Total Organic Analyzer tvrtke Shimadzu.

### 2.3. Materijali

Za pripremu emulzije upotrijebljena je deionizirana voda i koncentrat emulgirajuće tekućine za obradbu metala INA BU-7 (Maziva-Zagreb d.o.o.), koji je sačinjen od mineralnog ulja i aditiva: emulgatora, koemulgatora, inhibitora korozije, flokulanta i biocida. Konačni maseni udio ulja u emulziji iznosio je 1,2 %, a vrijednost ukupnog organskog ugljika bila je  $14520 \text{ mg l}^{-1}$ .

Slika 1: Shema aparature i električnog kruga za provedbu elektrokoagulacije



### 3. REZULTATI I RASPRAVA

#### 3.1. Električna provodnost elektrolita

Potrošnja energije u procesu elektrokoagulacije može se izraziti sljedećom jednažbom:

$$E_c = E_c^r + \sum |\eta| + \sum I R \quad (1)$$

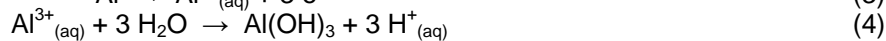
gdje je  $E_c^r$  vrijednost ravnotežnog napona ćelije (V),  $\sum |\eta|$  zbroj apsolutnih vrijednosti prenapona na elektrodama (V) i  $\sum I R$  zbroj omskih padova napona u sustavu (V). Da bi se smanjila potrošnja energije, nužno je smanjiti ukupni napon ćelije,  $E_c$ , smanjivanjem doprinosa pojedinih članova u jednažbi. Budući da su u ovome radu elektrolit, geometrija reaktora i materijal elektroda, a time i mehanizam i kinetika reakcija, prethodno određeni i zadani, i nisu bili predmet izučavanja, vrijedi sljedeća ovisnost:

$$E_\Omega = I R = I \times (1 / \kappa) \times (\ell / S) = I \times (\text{konst.} / \kappa) \quad (2)$$

gdje je  $I$  jakost struje (A),  $R$  električni otpor ( $\Omega$ ),  $\ell$  duljina (m),  $S$  površina ( $m^2$ ) i  $\kappa$  električna provodnost ( $S m^{-1}$ ). Električna provodnost pripravljene emulzije zbog uporabe deionizirane vode bila je razmjerno mala i iznosila je  $0,47 \text{ mS cm}^{-1}$ . Provodnost emulzije povećana je dodavanjem dobro topljive soli NaCl, a međuovisnost električne provodnosti i pH emulzije o koncentraciji dodane soli prikazana je na slici 2. Vrijednost pH ne mijenja se značajno dodavanjem NaCl,  $\Delta pH = 0,35$ , za razliku od provodnosti koja se znatno povećava s povećanjem količine dodane soli, u istraženom području koncentracija. Pri masenom udjelu soli većem od 1 % emulzija više nije postojana, tako da je za daljnju provedbu pokusa elektrokoagulacije odabran maseni udio soli od 0,8 %. Time je dobiveno zadovoljavajuće povećanje provodnosti, postojanost emulzije je zadržana, a dodana je razmjerno mala količina soli. Kloridni ioni nastali disocijacijom soli u manjoj mjeri doprinose koroziji aluminijske anode, a osim toga ometaju nastajanje pasivnog oksidnog sloja na elektrodama, čime se smanjuju prenaponi za odvijanje anodne reakcije otapanja aluminija, ali i katodne reakcije razvijanja vodika [6,7]. Ova djelovanja nisu izražena i povoljna su za proces elektrokoagulacije [8].

#### 3.2. Elektrodne reakcije

Elektrolitskim otapanjem anode od aluminija nastaju monomerni kationi kao što su  $Al^{3+}$  i  $Al(OH)_2^+$  pri niskom pH, koji zatim, porastom pH vrijednosti hidroliziraju u  $Al(OH)_3$  i konačno polimeriziraju u  $Al_n(OH)_{3n}$  prema reakcijama [9]:



Ovisno o pH vodenog medija mogu postojati i druge ionske vrste, kao što su  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$  i  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , odnosno, prisutni su razni oblici nabijenih višemernih hidroksidnih  $\text{Al}^{3+}$  čestica [10]. Takvi želatinozni nabijeni hidroksidni kompleksi vrlo su učinkoviti koagulanti. Istodobno s otapanjem anode, na elektrodama se odvija i elektroliza vode; u manjoj mjeri, ovisno o narinutom naponu, na anodi, dok je na katodi razvijanje vodika prevladavajuća reakcija [4]. U neutralnom i lužnatom mediju, razvijanje vodika odvija se sljedećom reakcijom [11]:



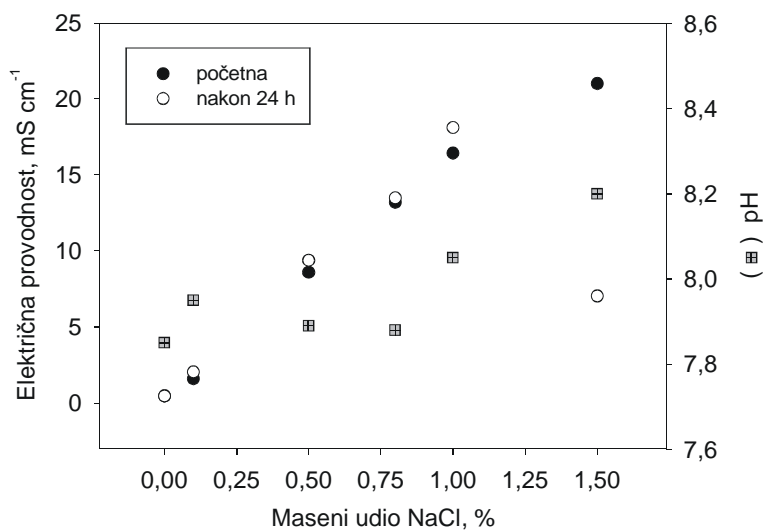
Budući da se tijekom procesa na elektrodama oslobađaju mjehurići kisika na anodi i posebice vodika na katodi, slijedi, da se uz proces elektrokoagulacije istodobno odvija i elektroflotacija koja doprinosi učinkovitijem razdvajanju i uklanjanju nečistoća iz mase otopine [4,9]. Na elektrodama je moguće odvijanje i mnogih drugih elektrokemijskih, pa i kemijskih reakcija [4,5,8-10].

Masa metala koji se otapa ili taloži tijekom elektrodne reakcije dana je Faradayevim zakonom:

$$Q = I t = z n F = z m F / M \quad (7)$$

gdje je  $Q$  električni naboj (C),  $I$  jakost struje (A),  $t$  vrijeme reakcije (s),  $z$  broj elektrona,  $n$  količina tvari,  $m$  masa tvari (g),  $M$  molarna masa tvari ( $\text{g mol}^{-1}$ ) i  $F$  Faradayeva konstanta ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ ).

Slika 2: Električna provodnost i pH elektrolita u ovisnosti o masenom udjelu NaCl



### 3.3. Proces

Proces elektrokoagulacije ispitne emulzije mineralnoga ulja i vode istražen je pri tri jakosti struje: 0,1 A, 0,5 A i 1 A. U tablici 1 dane su teorijska i izmjerena promjena mase anode, potencijal ćelije (napon između anode i katode), volumen filtrata, masa osušenog taloga i ukupni organski ugljik otopine u ovisnosti o primijenjenoj jakosti struje, koja je održavana stalnom te vremenu.

*Napon ćelije.* Međuovisnost između jakosti struje i napona između elektroda može se približno opisati Ohmovim zakonom; početni i završni naponi rastu linearno s povećanjem struje uz vrijednosti otpora od 9,54 i 7,85  $\Omega$  (koeficijenti regresije pravaca jednaki su 0,967 i 0,993). Pri stalnoj vrijednosti struje napon se blago smanjuje s povećanjem vremena i poprima stalne vrijednosti. Razlog smanjenju napona je raslojavanje emulzije; izdvajanjem uljne faze provodnost elektrolita se povećava. Na ovaj način može se jednostavno pratiti napredak i odvijanje procesa elektrokoagulacije, ali samo prividno, jer napon nije uvijek dovoljna niti jednoznačna veličina.

*Iskorištenje struje i trošenje anode.* Pri razmatranju otapanja anode poželjno je da je izmjerena promjena mase anode što bliža teorijskoj vrijednosti; tada se električna struja najvećim dijelom troši za nastajanje kationa aluminija, a iskorištenje struje približava se vrijednosti od 100 %. Iz podataka danih u tablici 1 vidljivo je da se pri jakosti struje od 0,1 A teorijske i eksperimentalne vrijednosti promjene mase uglavnom podudaraju, za razliku od većih struja gdje su izmjerene vrijednosti promjene mase znatno manje od teorijski izračunatih. Ova su zapažanja u skladu sa zakonima elektrokemijske termodinamike i kinetike [12,13]. Naime, povećanjem jakosti struje brzina elektrodne reakcije raste, ali se udaljavanjem od ravnotežnog stanja istodobno smanjuje iskorištenje naboja za njezino odvijanje. Tako je iskorištenje struje za anodnu reakciju otapanja aluminija 100 % pri jakosti struje od 0,1 A, 44 % pri 0,5 A i 38 % pri 1 A. Zamjetljivo je da se iskorištenje naglo smanjuje povećanjem struje od 0,1 na 0,5 A, a zabilježene ovisnosti omogućuju modeliranje procesa prema zadanoj kinetici i/ili iskorištenju.

*Volumen filtrata i masa taloga.* Nakon završetka svakog šaržnog pokusa filtracijom je odvojen nastali talog, te mu je nakon uklanjanja zaostale vode sušenjem izmjerena masa. Također je izmjeren i volumen filtrata, a dobivene vrijednosti u ovisnosti o jakosti struje i vremenu elektrokoagulacije dani su u tablici 1. Masa osušenog taloga povećava se trajanjem procesa, pri čemu je kod sve tri struje zabilježeno naglo povećanje mase taloga u drugoj vremenskoj polovici procesa, kada dolazi do zamjetnijeg izdvajanja taloga, a time i mogućnosti njegovog potpunijeg uklanjanja. Sukladno, volumen filtrata se smanjuje s povećanjem vremena procesa. Obje su veličine po završnim vrijednostima za sve tri ispitane struje usporedive, a nastale razlike posljedica su eksperimentalnih uvjeta (razmjerno mala količina emulzije, razlike u kinetici nukleacije, koagulacije, taloženja i flokulacije, raspodjeli veličina čestica).

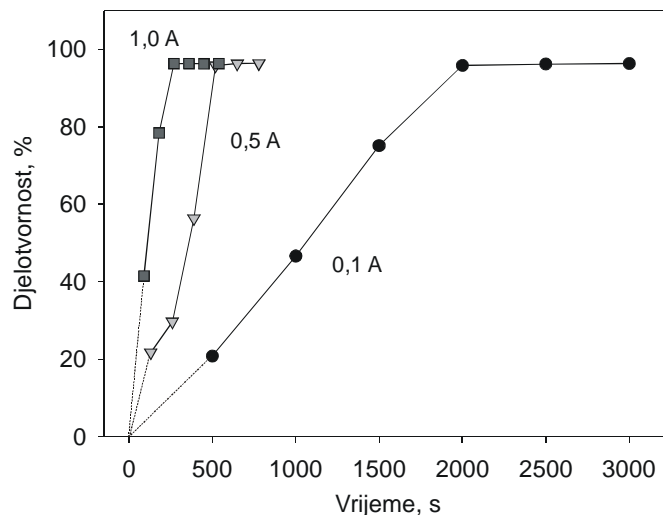
Tablica 1. Teorijska ( $\Delta m_{a/teor}$ ) i izmjerena ( $\Delta m_{a/eksp}$ ) promjena mase anode, masa taloga ( $m_{talog}$ ), napon ćelije ( $E_c$ ), volumen filtrata ( $V_{filtrata}$ ) i ukupni organski ugljik (UOU) otopine u ovisnosti o primijenjenoj jakosti struje i vremenu procesa elektrokoagulacije.

$I, A$	$t, s$	$E_c, V$	$\Delta m_{a/eksp}, mg$	$\Delta m_{a/teor}, mg$	$m_{talog}, g$	$V_{filtrata}, ml$	UOU, mg l <sup>-1</sup>
0,1	500	2,02	0,002	0,005	0,113	-	11500
	1000	1,96	0,003	0,009	0,125	-	7751
	1500	1,88	0,014	0,014	0,631	70,0	3607
	2000	1,87	0,017	0,017	1,175	68,0	602,0
	2500	1,81	0,029	0,026	1,354	66,5	551,4
	3000	1,81	0,030	0,028	1,413	64,5	530,1
0,5	130	7,26	0,004	0,006	0,094	-	11370
	260	6,91	0,004	0,012	0,158	-	10210
	390	5,98	0,007	0,018	0,640	70,0	6340
	520	5,67	0,009	0,024	1,250	66,5	606,7
	650	5,67	0,014	0,030	1,171	65,0	531,0
	780	5,49	0,016	0,036	1,279	58,0	527,1
1,0	90	10,71	0,003	0,008	0,109	-	8500
	180	9,84	0,004	0,017	0,446	-	3138
	270	9,32	0,005	0,025	1,245	66,5	536,7
	360	8,45	0,012	0,034	1,302	64,5	528,1
	450	8,70	0,015	0,042	1,392	63,0	539,5
	540	8,91	0,019	0,050	1,300	61,0	529,9

*Ukupni organski ugljik.* Učinkovitost elektrokoagulacije za razdvajanje emulzije na vodu i mineralno ulje utvrđena je određivanjem ukupnog organskog ugljika u vodenoj fazi, dobivenoj filtracijom nakon završetka procesa. Izmjerene vrijednosti dane su u tablici 1. Ukupni organski ugljik s početne vrijednosti od 14520 mg L<sup>-1</sup> smanjuje se na oko 530 mg L<sup>-1</sup>, za sve tri ispitane jakosti struje. Iskazano količinom ukupnog organskog ugljika (mineralno ulje i aditivi organske osnove) uklonjenog iz vodene faze, izračunata djelotvornost procesa iznosi 96,5 ± 0,2 %.

Na slici 3 prikazana je djelotvornost procesa elektrokoagulacije u ovisnosti o vremenu i jakosti primijenjene električne struje. S povećanjem jakosti struje smanjuje se vrijeme potrebno za završetak procesa, ali isto tako i iskorištenje struje za anodnu reakciju otapanja aluminija. Budući da se djelotvornost procesa ne mijenja značajno s promjenom jakosti struje, na jednostavan se način može upravljati kinetikom procesa i potrošnjom električne energije; za brzi proces od 540 s pri jakosti struje od 1 A utroši se približno 1,5 Wh energije uz iskorištenje struje od oko 40 %, a za sporiji proces od 3000 s pri 0,1 A i uz 100 % iskorištenje struje utroši se oko 0,15 Wh.

Slika 3: Djelotvornost procesa elektrokoagulacije za uklanjanje ukupnog organskog ugljika iz emulzije u ovisnosti o vremenu i jakosti primijenjene električne struje; djelotvornost =  $100 \times (UOU_0 - UOU_z) / UOU_0$ , gdje je  $UOU_0$  – ukupni organski ugljik na početku procesa, a  $UOU_z$  – ukupni organski ugljik po završetku procesa.



#### 4. ZAKLJUČAK

Elektrokoagulacija je složeni proces koji se sastoji od više fizikalnih, kemijskih i elektrokemijskih stupnjeva. Ipak, jednostavno se može provesti i primjenjiva je za veliki broj raznih sustava. U ovom je istraživanju metodom elektrokoagulacije postignuto lako razbijanje emulzije mineralnog ulja u vodi uz uklanjanje 96 % početno prisutnog organskog ugljika za sve istražene procesne uvjete. Učinkovitost procesa dodatno se može poboljšati povećanjem radne površine elektroda, geometrijom ćelije i režimom miješanja, prema poznatim kemijsko-inženjerskim zakonitostima. Također, elektrokoagulacijski obrađena voda sa znatno smanjenim sadržajem organskih tvari može se lakše dalje pročišćavati drugim metodama obrade otpadnih voda, pri čemu bi stalnost njezinih izlaznih značajki (ukupni organski ugljik) predstavljala veliku prednost ovog postupka u odnosu na druge gdje se javljaju značajna odstupanja u izlaznim veličinama.

#### Literatura

1. MORTIMER R.M., ORSZULIK S.Y., *Chemistry and Technology of Lubricants*, Chapman & Hall, London, 1997.
2. PEDIŠIĆ LJ., *Maziva, materijali i inženjerstvo podmazivanja, Goriva i maziva*, **5**, 303-323, 2002.

3. BOBIĆ V., PEDIŠIĆ LJ., LEGIŠA I., Mikrobna degradacija emulzija za hlađenje i podmazivanje pri obradbi metala, *Goriva i maziva*, **1**, 5-13, 2004.
4. YOUSUF M., MOLLAH A., SCHENNACH R., PARGA J.R., COCKE D.L., Electrocoagulation - science and applications, *Journal of Hazardous Materials*, **B84**, 29-41, 2001.
5. HOLT P.K., BARTON G.W., WARK M., MITCHELL C.A., A Quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation, *Colloids and Surfaces*, **A211**, 233-248, 2002.
6. POURBAIX M., *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, New York, 1966.
7. METIKOŠ-HUKOVIĆ M., BABIĆ R., GRUBAČ Z., BRINIĆ S., Inhibition of the hydrogen evolution reaction on aluminium covered by 'spontaneous' oxide, *Journal of Applied Electrochemistry*, **24**, 325-331, 1994.
8. CHEN X., CHEN G., YUE P.L., Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation, *Chemical Engineering Science*, **57**, 2449-2455, 2002.
9. JIANGA J., GRAHAM N., ANDREA C., KELSALL G.H., BRANDON N., Laboratory study of electro-coagulation-flotation for water treatment, *Water Research*, **36**, 4064-4078, 2002.
10. REBHUN M., LURIE M., Control of organic matter by coagulation and floc separation, *Water Science and Technology*, **27**, 1-20, 1993.
11. JUKIĆ A., *Kinetika i mehanizam elektrokatalitičkog dobivanja vodika na nikel (kobalt) cirkonijevim metalnim staklima*, Magistarski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2001.
12. METIKOŠ HUKOVIĆ M., *Elektrokemija*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2000.
13. BARD A.J., FAULKNER L.R., *Electrochemical methods - fundamentals and applications*, John Wiley and Sons, New York, 1980.

UDK	ključne riječi	key words
621.899	otpadne uljne emulzije, nepodobne za regeneraciju	unrecoverable waste oil emulsion
541.18.045	emulzije, odjeljivanje elektrokoagulacijom	emulsion, separation by elektocoagulation

#### Autori

dr. sc. Elvira Vidović, evidov@fkit.hr; dr. sc. Ante Jukić, Marko Milinković  
 Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb  
 Vedranka Bobić, dipl. ing.  
 INA Industrija nafte d.d., Sektor istraživanja i razvoja, Zagreb

#### Primljeno

05.3.2008.