

VPLYV VYBRANÉHO ODMASŤOVACIEHO PROSTRIEDKU NA BIOLOGICKÚ ROZLOŽITEĽNOSŤ NAFTY

Beáta Almásiová, Ján Derco, Monika Kovalčíková

Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9,
812 37 Bratislava, Email: beata.almasiova@stuba.sk, jan.derco@stuba.sk

Received August 28, 2007, accepted October 15, 2007

Abstract

Possibilities for disposal of accidents caused by escape of oil products into environment were investigated in lab-scale. The aim of experimental work was to evaluate the influence of selected degreaser on biodegradability of diesel-oil as well as to find out the most convenient dilution of the degreaser. Respirometric measurements were applied to evaluate biodegradability. The highest values of respiration rate were measured at 25 multiple dilution of degreaser with water and the ratios of the degreaser to motor-oil 0.25 to 2.0.

Key words: biodegradability, degreaser, motor-oil, respirometric measurements.

1. Úvod

Ropné a olejové látky môžu spôsobiť vážne problémy z hľadiska znečistenia povrchových recipientov ako aj kontaminácie podzemných vôd. Biologický rozklad niektorých uhľovodíkov je veľmi pomalý. Na druhej strane, rozsah znečistenia spôsobeného týmito látkami môže byť veľmi veľký. Základom znižovania rizík kontaminácie ropnými látkami je dodržiavanie bezpečnostných a ekologických hľadísk pri spracovaní, preprave a využívaní týchto látok. Avšak aj pri dodržiavaní týchto pravidiel sa môžu vyskytnúť situácie, kedy dôjde k úniku týchto látok (netesnosti, havárie, a pod.).

V laboratórnych podmienkach boli overované možnosti likvidácie nafty pri jej úniku do životného prostredia. Výrobcovia testovanej odmasťovacej kvapaliny (TL) uvádzajú, že okrem fyzikálnych účinkov pri mechanickom odstraňovaní ropných látok, spôsobuje tento odmasťovač aj zvýšenie ich biologickej rozložiteľnosti. Zámerom práce bolo testovať vplyv vybraného odmasťovacieho prostriedku (TL) na biologickú rozložiteľnosť nafty. Na posudzovanie zmien biologickej rozložiteľnosti boli použité respirometrické merania. Cieľom bolo zistiť najvhodnejšie riedenie a najvhodnejší pomer testovanej látky a nafty, ktorému zodpovedá najvyššia hodnota špecifickej respiračnej rýchlosti.

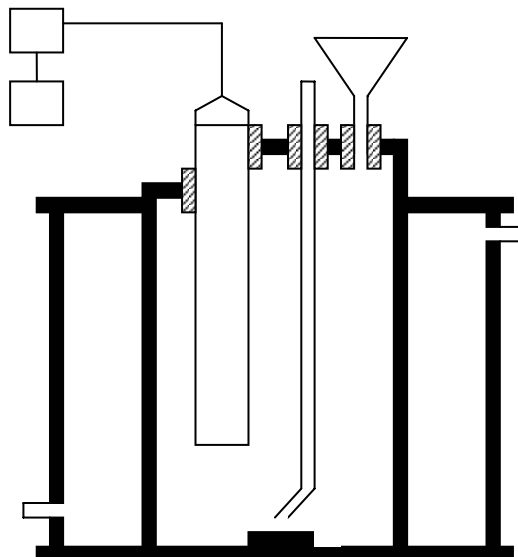
Hlavným uplatnením odmasťovača (TL) je náhrada nebezpečných organických rozpúšťadiel používaných v priemyselných oblastiach. Všeobecne je prijímaná skutočnosť, že chemikálie, ktoré narušujú ozón (napr. 1,1,1 - trichloreťán a metylénchlorid) už nie sú prijateľné pre životné prostredie ani pre pracoviská. Navyše, olejom nasiaknuté podlahy a zamastené stroje predstavujú nebezpečenstvo a nie sú zlúčiteľné s profesionálnym spôsobom výroby. Odmasťovacia kvapalina (TL) je tekutá zmes organicky rozložiteľných tenzidov, organických kyselín a výťažkov z rastlín. Funkciou tohto odmasťovača je emulgácia a štiepenie olejov a tukov. Podporuje taktiež činnosti baktérií pri rozklade uhľovodíkov. Môže sa použiť na odmasťovanie a čistenie od uhľovodíkov a tukov a na biologické odbúravanie uhľovodíkov a tukov. TL je silný koncentrát a je potrebné ho riediť najmenej v pomere 1 : 25.

Na zistenie okamžitej biologickej rozložiteľnosti boli použité respirometrické merania ^[1]. Pri posudzovaní okamžitej biologickej rozložiteľnosti organických zlúčenín sú merané a vzájomne porovnávané endogénne rýchlosti $r_{x,e}$ a celkové respiračné rýchlosti $r_{x,c,m}$. Ak je organická zlúčenina biologicky rozložiteľná, po jej pridaní k aktivovanému kalu sa zvýši rýchlosť spotreby kyslíka.

2. Experimentálna časť

Experimenty boli uskutočnené v laboratórnych podmienkach. Aktivovaný kal bol kultivovaný v semikontinuálnom reaktore (doba aerácie 23 hodín a doba usadzovania 1 hodina). Hlavné zložky substrátu boli peptón (1000 mg/l), glukóza (500 mg/l) a fosforečnanový tlmivý roztok (25 ml/l). Objem reaktora bol 4,2 dm³, pričom bola udržiavaná hydraulická doba zdržania 1 deň a vek kalu 5 dní [3].

Merania okamžitej biologickej rozložiteľnosti boli uskutočnené v respirometri (obr.1). Namerané respirogramy boli vyhodnocované podľa Čecha [1].



Obr.1 Respirometer

- 1 – meracia cela 2 – temperovací plášť 3 – kyslíková sonda 4 – prevzdušňovacia frita
5 – magnetické miešadlo 7, 8 – počítačové spracovanie údajov

3. Výsledky a diskusia

Cieľom prvej série pokusov bolo zistiť najvhodnejšie riedenie testovanej látky (TL) vodou (V) pri konštantnom objeme nafty (N). Bol zvolený konštantný objem nafty 0,03 ml na liter roztoku testovanej látky a vody. Počas týchto meraní bol pomer objemov (TL) a nafty N konštantný a rovný 1 : 2. Bolo menené riedenie TL vodou v rozsahu pomerov 1 : 25 až 500.

Tab. 1a Podmienky uskutočnených meraní pri objemovom pomere TL/ N = 1 : 2

Pomer TL : V	CHSK TL/V [mg/l]	CHSK TLV/X [mg/g]	CHSK TL,resp [mg/l]	CHSK TL,resp/X [mg/g]
1 : 25	21600	7200	144,0	48,0
1 : 50	10800	3600	72,0	24,0
1 : 100	5400	1800	36,0	12,0
1 : 250	2160	720	14,4	4,8
1 : 300	1800	600	12,0	4,0
1 : 500	1080	360	7,2	2,4

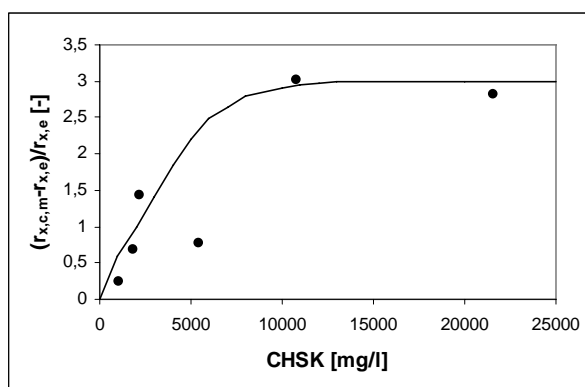
Podmienky, pri ktorých boli uskutočnené respirometrické merania sú uvedené v tab. 2a. Pri týchto meraniach bola konštantná hodnota sušiny X t .j. 3 g/l. Do respirometrickej cely bolo pridávané konštantné množstvo nafty, ktoré zodpovedalo 0,01 ml/g. Výsledky prvej série meraní sú uvedené v tab. 2b.

Tab. 1b Výsledky respirometrických meraní pri objemovom pomere TL/N = 1 : 2

Pomer TL : V	$r_{x,E}$ [mg/(g.h)]	$r_{x,c,m}$ [mg/(g.h)]	$r_{x,o,m}$ [mg/(g.h)]	$(r_{x,c,m}-r_{x,e})/r_{x,e}$ [-]
1 : 25	14,17	54,1	39,9	2,82
1 : 50	11,20	44,8	33,7	3,01
1 : 100	19,80	34,7	14,9	0,78
1 : 250	11,70	28,5	16,8	1,44
1 : 300	14,50	24,4	9,9	0,68
1 : 500	16,90	21,0	4,1	0,24

Ako je zrejmé z tab. 2b, so zväčšovaním nariedenia vodou klesá hodnota celkovej aj exogénnej špecifickej rýchlosti. Najvyššia hodnota špecifickej exogénnej rýchlosti bola nameraná pri pomere TL : V rovnom 1 : 25 (na 1 ml nafty sa použilo 66,7 ml roztoku TL t.j. 2,6 ml TL a 64,1 ml vody) (tab. 2b). Metódou postupných aproximácií [2] boli určené nasledovné hodnoty parametrov Monodovej rovnice: $K_S = 24,0$ mg/l a $R_{X,max} = 40,2$ mg/(g.h).

Vzhľadom na premenlivosť hodnôt špecifickej endogénnej respiračnej rýchlosti počas meraní boli výsledky spracované a hodnotené aj vo forme závislosti relatívnej exogénnej respiračnej rýchlosti $((r_{x,c,m} - r_{x,e})/r_{x,e})$ od koncentrácie CHSK. Z tab. 2b vyplýva, že najväčšie hodnoty relatívnej rýchlosti boli dosiahnuté pri najmenších riedeniach testovanej látky vodou (1 : 25 až 50). Pribeh závislosti relatívnej exogénnej respiračnej rýchlosti $((r_{x,c,m} - r_{x,e})/r_{x,e})$ od koncentrácie CHSK v respirometri (tab. 2a) je graficky zobrazený na obr. 2.

Obr. 2 Závislosť $(r_{x,c,m} - r_{x,e})/r_{x,e}$ od CHSK

Najvyššie hodnoty exogénnej respiračnej rýchlosti boli nameraná pri pomere (TL : V) rovnom 1 : 25 až 1 : 50 (tab. 2b).

V nadväznosti na výsledky predchádzajúcich meraní ďalšie pokusy boli uskutočnené pri konštantnej hodnote pomeru TL a V rovnej 1 : 25 a rozdielnych hodnotách objemového pomeru medzi testovanou látkou TL a naftou N. Merania teda boli uskutočnené s rôznym objemom nafty N (0 až 0,587 ml/l v respirometri). Cieľom týchto pokusov bolo zistiť najvhodnejší pomer testovanej látky TL a nafty N. Podmienky uskutočnených meraní sú uvedené v tab. 3a. Výsledky pokusov sú uvedené v tab. 3b. Respirometrické merania boli uskutočnené s množstvom TL v respirometri, ktoré zodpovedá 144 mg/l CHSK_{TLV}, resp. v prípade použitia väčšej respirometrickej cely (dolná časť tab. 3a) 98,18 mg/l.

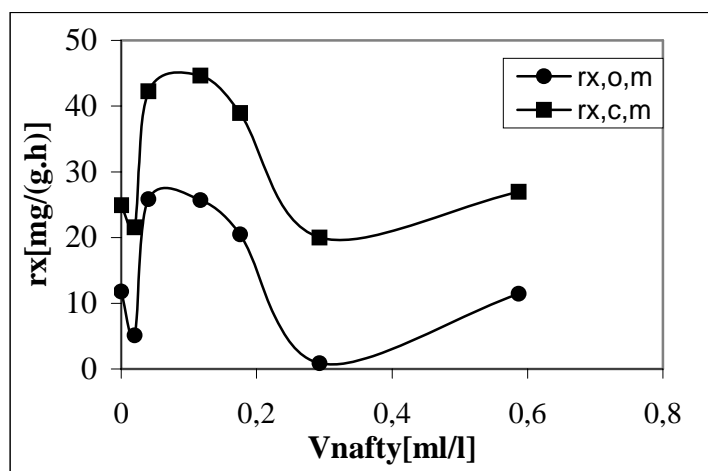
Tab. 2a Podmienky respirometrických meraní pri objemovom pomere TL/V = 1 : 25

Pomer TL : N	X [g/l]	CHSK _{TLV/X} [mg/g]	CHSK _{TL,resp} [mg/l]	CHSK _{TL,resp/X} [mg/g]	V _{NAFTY} [ml/l]	V _{N/X} [ml/g]
1 : 0	3,0	7200	144,00	48,00	0	0
1 : 0,5	4,6	4696	144,00	31,30	0,020	0,0043
1 : 1	3,0	7200	144,00	48,00	0,040	0,0133
1 : 2	3,0	7200	98,18	32,73	0,080	0,0266
1 : 3	3,0	7200	98,18	32,73	0,176	0,0587
1 : 5	4,9	4408	98,18	20,04	0,293	0,0598
1 : 10	4,6	4696	98,18	21,34	0,587	0,1276

Tab. 2b Výsledky respirometrických meraní pri objemovom pomere TL/V = 1 : 25

Pomer TL : N	$r_{x,E}$ [mg/(g.h)]	$r_{x,c,m}$ [mg/(g.h)]	$r_{x,o,m}$ [mg/(g.h)]	$(r_{x,c,m}-r_{x,e})/r_{x,e}$
1 : 0	13,13	24,92	11,79	0,898
1 : 0,5	16,44	21,57	5,13	0,312
1 : 1	16,41	42,26	25,83	1,574
1 : 2	18,91	44,64	25,73	1,361
1 : 3	18,44	38,95	20,51	1,112
1 : 5	19,12	20,02	0,90	0,047
1 : 10	15,54	26,98	11,44	0,736

Najväčšie hodnoty relatívnej rýchlosti boli dosiahnuté pri objemovom pomere TL a N 1 : 1 a 1 : 2 (testovaná látka bola riedená 25-krát). Závislosti na obr. 3 vykazujú maximálne hodnoty jednotlivých rýchlostí pri objemovej koncentrácii nafty v respiometri 0,04 až 0,08 ml/l. Z týchto obrázkov ďalej vyplýva možnosť výskytu ďalších maximálnych hodnôt pri vyšších objemoch nafty.

Obr. 3 Závislosť $r_{x,c,m}$ a $r_{x,o,m}$ od objemovej koncentrácie nafty v respiometri

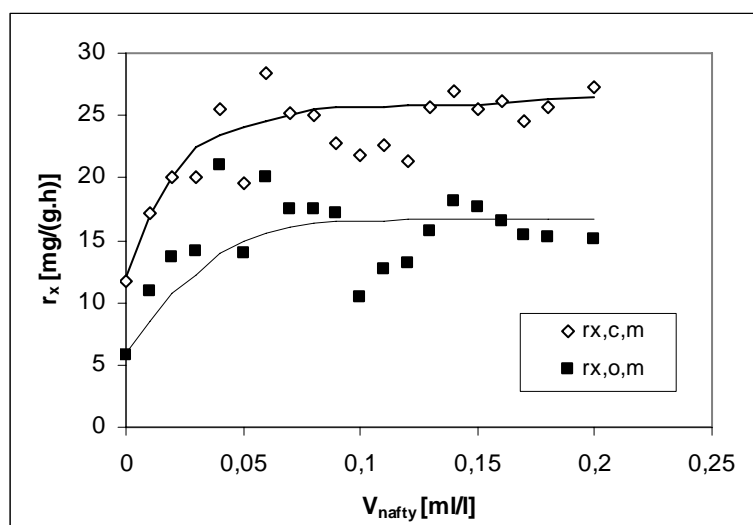
Tab. 3a Výsledky respirometrických meraní pri objemovom pomere TL/V = 1 : 25

Pomer TL : N	X [g/l]	CHSK TLV/X [mg/g]	CHSK TL,resp/X [mg/g]	V_{NAFTY} [ml/l]	V_N/X [ml/g]
1 : 0	1,94	11134	37,1	0	0
1 : 0,5	1,94	11134	37,1	0,01	0,0052
1 : 1	1,94	11134	37,1	0,02	0,0103
1 : 1,5	1,94	11134	37,1	0,03	0,0155
1 : 2	1,94	11134	37,1	0,04	0,0206
1 : 2,5	2,01	10746	35,8	0,05	0,0249
1 : 3	2,01	10746	35,8	0,06	0,0299
1 : 3,5	2,01	10746	35,8	0,07	0,0348
1 : 4	2,01	10746	35,8	0,08	0,0398
1 : 4,5	2,01	10746	35,8	0,09	0,0448
1 : 5	2,07	10435	34,8	0,10	0,0483
1 : 5,5	2,07	10435	34,8	0,11	0,0531
1 : 6	2,07	10435	34,8	0,12	0,0579
1 : 6,5	2,07	10435	34,8	0,13	0,0628
1 : 7	2,07	10435	34,8	0,14	0,0676
1 : 7,5	1,99	10854	36,2	0,15	0,0754
1 : 8	1,99	10854	36,2	0,16	0,0804
1 : 8,5	1,99	10854	36,2	0,17	0,0854
1 : 9	1,99	10854	36,2	0,18	0,0905
1 : 10	1,99	10854	36,2	0,20	0,1005

Na základe predchádzajúcich pokusov zameraných na určenie vhodného pomeru riedenia TL a V (tab. 3b), boli uskutočnené ďalšie merania s rôznym objemom nafty N (0 až 0,2 ml/l v respiometri). Podmienky meraní sú uvedené v tab. 4a.

Tab.34b Výsledky respirometrických meraní pri pomere TL/V = 1 : 25

Pomer TL : N	$r_{x,E}$ [mg/(g.h)]	$r_{x,c,m}$ [mg/(g.h)]	$r_{x,o,m}$ [mg/(g.h)]	$(r_{x,c,m}-r_{x,e})/r_{x,e}$
1 : 0	6,0	11,8	5,8	0,96
1 : 0,5	6,3	17,2	10,8	1,71
1 : 1	6,4	20,1	13,7	2,15
1 : 1,5	6,0	20,1	14,1	2,33
1 : 2	4,5	25,5	21,0	2,65
1 : 2,5	5,6	19,6	13,9	2,47
1 : 3	8,4	28,4	20,0	2,40
1 : 3,5	7,6	25,2	17,6	2,31
1 : 4	7,6	25,0	17,4	2,30
1 : 4,5	5,6	22,8	17,1	2,15
1 : 5	11,4	21,9	10,4	0,91
1 : 5,5	9,9	22,7	12,7	1,29
1 : 6	8,1	21,3	13,2	1,63
1 : 6,5	9,9	25,6	15,7	1,58
1 : 7	8,8	26,9	18,2	2,07
1 : 7,5	7,8	25,4	17,7	2,26
1 : 8	9,6	26,2	16,6	1,73
1 : 8,5	9,2	24,5	15,3	1,67
1 : 9	10,4	25,7	15,3	1,47
1 : 10	12,1	27,3	15,2	1,25



Obr. 4 Závislosť $r_{x,c,m}$ a $r_{x,o,m}$ od objemovej koncentrácie nafty v respiometri

Respirometrické merania boli uskutočnené s množstvom TL v respiometri, ktoré zodpovedá 72 mg/l $CHSK_{TL/V}$, pri hodnotách koncentrácie $CHSK_{TL,resp}$ v respiometri a hodnotách koncentrácie $CHSK$ a objemovej koncentrácie nafty vzťahnutých na jednotkovú hmotnosť, ktoré sú uvedené v tab. 4b.

Závislosti exogénnej a celkovej respiračnej rýchlosti od objemu nafty v respiometri sú zakreslené na obr. 4. Z tab. 4b a obr. 4 vyplýva, že najvyššie hodnoty exogénnej respiračnej rýchlosti boli dosiahnuté pri pomere TL a nafty 0,25 až 2 (testovaná látka bola riedená vodou 25-krát).

4. Záver

V laboratórnych podmienkach sa uskutočnili experimenty s vybranou testovanou látkou. Z výsledkov tejto práce vyplýva, že so zväčšovaním nariedenia vodou klesajú hodnoty celkovej a

exogénnej špecifickej respiračnej rýchlosti a aj relatívnej exogénnej respiračnej rýchlosti. Najvyššie hodnoty týchto rýchlosti boli namerané pri pomere testovaná látka/voda (TL : V) rovnom 1 : 25 (na 1 ml nafty sa použilo 66,7 ml roztoku t.j. 2,6 ml TL a 64,13 ml vody).

Najväčšie hodnoty respiračnej rýchlosti boli namerané pri 25 násobnom nariadení testovanej látky vodou a hodnotách pomeru testovanej látky a nafty 0,25 až 2.

Pod'akovanie. Táto práca bola uskutočnená v rámci bilaterálneho projektu SK-SI-01506.

Zoznam symbolov a skratiek

CHSK	– chemická spotreba kyslíka	[mg/l]
CHSK _{TL,resp}	– CHSK testovanej látky v respiometri	[mg/l]
Ks	– saturačná konštanta	[kg/m ³]
r _{X,m}	– špecifická respiračná rýchlosť (maximálna)	[mg/(g.h)]
r _{x,E}	– endogénna respiračná rýchlosť	[mg/(g.h)]
r _{x,c,m}	– celková maximálna respiračná rýchlosť	[mg/(g.h)]
r _{x,o,m}	– maximálna exogénna respiračná rýchlosť	[mg/(g.h)]
S	– koncentrácia exogénneho substrátu	[kg/m ³]
X	– koncentrácia aktivovaného kalu	[kg/m ³]
N	– nafta	
TL	– testovacia látka	
V	– voda	

Literatúra

- [1] Čech S., Farkaš J., Chudoba J., Jednoduchá respiometrická metóda stanovení kinetických konštánt mikroorganizmů aktivovaného kalu. Vodní hospodářství, B8, 215, 1984.
- [2] Derco J., Drtil M., Bodík I., Hutňan M., Technológia vody a ochrana vodných zdrojov II. časť, ÚVTIP Nitra, Bratislava. 2004.
- [3] Pitter P., Tuček F., Chudoba J., Laboratorní metody v technologii vody. STNL, 1983.