

ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ ΑΠΟ ΑΡΓΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ**Μ. Γάτου^{1*}, Ε.Α. Παυλάτου¹**¹Εργαστήριο Γενικής Χημείας, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα
(*mqatou2@gmail.com)**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Ο υδράργυρος αποτελεί φυσικό ρυπαντή των κοιτασμάτων πετρελαίου. Η χημική φύση του υδραργύρου στα κοιτάσματα αυτά παρουσιάζει ενδιαφέρον για ποικίλους λόγους, καθώς η παρουσία του στο πετρέλαιο επηρεάζει την ακεραιότητα του εξοπλισμού των βιομηχανιών πετρελαίου, την ποιότητα του τελικού προϊόντος, καθώς και την υγεία και την ασφάλεια των εργαζομένων. Με αφορμή τα ανωτέρω, η παρούσα μελέτη αξιολογεί την καταλληλότητα ειδικών φίλτρων βασισμένων σε φυσικά υλικά, όπως ο ζεόλιθος, ως προσροφητικών ουσιών υδραργύρου από απόβλητα της διαδικασίας καθαρισμού του αργού πετρελαίου. Τα εξεταζόμενα υλικά ήταν φυσικός ζεόλιθος (κλινοπτιλόλιθος), θερμικά τροποποιημένος ζεόλιθος, ζεόλιθος τροποποιημένος με άργυρο και ατταπουλγίτης. Τα πειράματα προσρόφησης υδραργύρου διεξήχθησαν υπό σταθερές συνθήκες, με αρχική συγκέντρωση Hg της τάξης των $30 \pm 1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, προσομοιάζοντας τη μέγιστη συγκέντρωση υδραργύρου, που μπορεί να εντοπιστεί στα απόβλητα καθαρισμού του αργού πετρελαίου. Στην περίπτωση του ατταπουλγίτη και του τροποποιημένου με άργυρο ζεόλιθου, η αποτελεσματικότητα της προσρόφησης επιτεύχθηκε σε βαθμό μεγαλύτερο του 90%. Για την ορυκτολογική ανάλυση των υλικών χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της περίθλασης ακτίνων X (XRD), ενώ η μορφολογία των κόκκων των εξεταζόμενων υλικών διερευνήθηκε χρησιμοποιώντας ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM/EDAX). Επιπλέον, η χημική σύσταση προσδιορίστηκε με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (XRF). Τέλος, όλα τα παραγόμενα διαλύματα αναλύθηκαν με φασματομετρία μάζας επαγωγικώς συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS).

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο Hg ανήκει στα βαρέα μέταλλα και είναι ιδιαίτερα τοξικός για τον άνθρωπο και το περιβάλλον, καθώς συσσωρεύεται (βιοσυσσωρεύεται) στον υδάτινο φορέα, περνώντας στην τροφική αλυσίδα, με τελικό αποδέκτη τον άνθρωπο^[1]. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις του στο περιβάλλον οφείλονται σε φυσικά αίτια, όπως οι εκρήξεις ηφαιστειών, όπου αποδεσμεύονται περίπου 1400 τόνοι Hg/χρόνο στην ατμόσφαιρα, αλλά και σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες, όπως η καύση υδρογονανθράκων, όπου απελευθερώνονται περίπου 2600 τόνοι Hg/χρόνο. Η απελευθέρωση Hg στην ατμόσφαιρα κατά την καύση των ορυκτών καυσίμων, οφείλεται στο γεγονός ότι ο Hg αποτελεί φυσικό ρυπαντή των ταμειυτήρων αργού πετρελαίου και φυσικού αερίου^[2], ενώ ανευρίσκεται με ποικίλες χημικές μορφές και συγκεντρώσεις (κατά κύριο λόγο ppm) ανάλογα με τη γεωλογική θέση του ταμειυτήρα. Τα είδη του υδραργύρου που εντοπίζονται στους ταμειυτήρες αυτούς, και κυρίως σε αυτούς του αργού πετρελαίου, διακρίνονται σε τρεις κύριες ομάδες, και συγκεκριμένα, στον στοιχειακό υδράργυρο (Hg^0), στον οργανικό υδράργυρο (διμεθυλοϋδράργυρο DMM) και στον ανόργανο υδράργυρο (χλωριούχο υδράργυρο II HgCl_2 και θειούχο υδράργυρο II HgS). Η παρουσία των τριών αυτών μορφών του Hg, ωστόσο, εκτός από τις επιπτώσεις στο περιβάλλον, επιφέρει σημαντικές επιπτώσεις και στις μονάδες εξόρυξης και επεξεργασίας αργού πετρελαίου. Αρχικά, τίθεται σε κίνδυνο η υγεία και η ασφάλεια των εργαζομένων σε αυτές^[3], ενώ παράλληλα υποβαθμίζεται η ποιότητα του προϊόντος. Τέλος, ο Hg επιφέρει «μόλυνση» των διατάξεων εξόρυξης, με αποτέλεσμα αυτές να έχουν περιορισμένο προσδόκιμο ζωής, που μεταφράζεται σε τεράστιο χρηματικό κόστος για τις μονάδες εξόρυξης και επεξεργασίας. Έτσι, στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα 2 ένυδρων αργιλοπυριτικών ορυκτών (ζεόλιθος και ατταπουλγίτης), γνωστών για την προσροφητική τους

ικανότητα λόγω της ύπαρξης κενών χώρων στη δομή τους, ως προς τα ιόντα Hg^{2+} , με σκοπό την τελική παρασκευή ενός αποτελεσματικού φίλτρου κατάλληλου για εφαρμογή σε βιομηχανική κλίμακα.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, πραγματοποιήθηκαν συνολικά 4 πειραματικοί κύκλοι. Στον α' πειραματικό κύκλο, παρασκευάστηκε πρότυπο υδατικό διάλυμα $HgCl_2$ συγκέντρωσης $30 \pm 1 \text{ mg.dm}^{-3}$. Έπειτα, προκειμένου να μελετηθεί η μεταβολή της προσροφητικής ικανότητας των χρησιμοποιούμενων φυσικών ορυκτών, πραγματοποιήθηκε τροποποίηση αυτών με διαφορετικές μεθόδους. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε θερμική τροποποίηση, μέσω έψησης σε θερμοκρασία 350°C για χρονικό διάστημα 6h, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία^[4], αλλά και τροποποίηση με άργυρο, χρησιμοποιώντας την ιοντοεναλλακτική μέθοδο^[5]. Λόγω του αυξημένου κόστους της, η τροποποίηση με Ag δοκιμάστηκε μόνο στην περίπτωση του ζεολίθου. Τέλος, μέσω ειδικής διάταξης, μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα των τροποποιημένων και μη ορυκτών ως προς τον Hg και επιλέχθηκε αυτό με τη μεγαλύτερη απόδοση.

Στον β' πειραματικό κύκλο, μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα εμπορικά διαθέσιμων ιοντοεναλλακτικών ρητινών, προκειμένου σε επόμενο πειραματικό κύκλο να χρησιμοποιηθούν συνδυαστικά με το ορυκτό του α' κύκλου, ώστε να βελτιωθεί η απόδοσή του ως προς την προσρόφηση του Hg. Ακόμη, πραγματοποιήθηκε σύνθεση ρητίνης σε εργαστηριακό επίπεδο^[6]. Τέλος, χρησιμοποιώντας την ίδια διάταξη όπως και ανωτέρω, μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα αυτών των ρητινών ως προς τον Hg και επιλέχθηκε αυτή με τη μεγαλύτερη απόδοση.

Στον γ' πειραματικό κύκλο, χρησιμοποιήθηκε το ορυκτό με τη μέγιστη προσροφητική ικανότητα, που επιλέχθηκε από τον α' πειραματικό κύκλο, καθώς και η ρητίνη με τη βέλτιστη προσροφητική απόδοση ως προς τον Hg, που επιλέχθηκε από τον β' πειραματικό κύκλο. Κατά τη διάρκεια αυτού του κύκλου, χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές περιεκτικότητες (10 και 15 %) ρητίνης ως προς το επιλεγμένο ορυκτό. Τέλος, χρησιμοποιώντας ανάλογη διάταξη όπως και ανωτέρω, μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα αυτών των σύνθετων υλικών - φίλτρων ως προς τον Hg και επιλέχθηκε αυτό με τη μεγαλύτερη απόδοση.

Τέλος, στον δ' πειραματικό κύκλο, πραγματοποιήθηκε δοκιμή του τελικού σύνθετου υλικού - φίλτρου (δηλαδή του μίγματος ορυκτού - ρητίνης με την επιλεγμένη περιεκτικότητα) σε διάλυμα που περιείχε Hg δεδομένης συγκέντρωσης, αλλά και αργό πετρέλαιο μαζί με ειδικό καθαριστικό, προσομοιάζοντας τα διαλύματα - απόβλητα που προκύπτουν κατά τον καθαρισμό και την επεξεργασία του αργού πετρελαίου, που ακολουθεί μετά την εξόρυξή του. Χρησιμοποιώντας διάταξη αντίστοιχη με αυτές που χρησιμοποιήθηκαν και στους προηγούμενους κύκλους μελετήθηκε, τέλος, η προσροφητική του ικανότητα ως προς τον Hg και εκτιμήθηκε η καταλληλότητά του για τη χρήση του ως φίλτρο καθαρισμού από τις πετρελαιοβιομηχανίες.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Από τον α' πειραματικό κύκλο προέκυψε ότι μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα παρουσιάζουν ο τροποποιημένος με Ag ζεόλιθος και ο ατταπουλγίτης. Ο θερμικά τροποποιημένος ζεόλιθος παρουσίασε μέτρια προσροφητική ικανότητα, ενώ ο φυσικός ζεόλιθος παρουσίασε πολύ μικρή προσροφητική ικανότητα. Λαμβάνοντας υπόψη ότι το τελικό υλικό που θα προκύψει μετά το πέρας του συνόλου των πειραματικών κύκλων προορίζεται για χρήση σε βιομηχανικό επίπεδο, η τροποποίηση με άργυρο παρά τα άριστα αποτελέσματα που έδειξε σε εργαστηριακό επίπεδο απορρίπτεται λόγω του αρκετά αυξημένου κόστους της. Έτσι, επιλέγεται ο ατταπουλγίτης ως το υλικό με την καλύτερη προσροφητική απόδοση ως προς τα Hg^{2+} και χρησιμοποιείται στους πειραματικούς κύκλους που ακολουθούν.

Πίνακας 1. Αποτελέσματα απόδοσης ως προς την προσρόφηση ιόντων Hg^{2+} , όπως προέκυψαν από τους τέσσερις πειραματικούς κύκλους.

	Δείγμα	Αρχική συγκέντρωση (mg/l)	Τελική συγκέντρωση (mg/l)	Απόδοση (%)	Σφάλμα
1 ^{ος} Πειραματικός Κύκλος	ATP	31	2,9	90,65	0,2
	z-AgNO ₃		0,1	99,63	0,04
	z-350		6,3	79,68	0,4
	z-blank		29	6,45	1,0
	blank				
2 ^{ος} Πειραματικός Κύκλος	TP-resin	31	0,4	98,78	0,2
	DOW-resin		8,9	71,43	0,5
	LAB-resin		6,6	78,58	0,3
	blank				
3 ^{ος} Πειραματικός Κύκλος	ATP-10	30	2,5	91,68	0,15
	ATP-15		0,6	98,11	0,08
4 ^{ος} Πειραματικός Κύκλος	ATP-15 (Α' ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ)	38	1,5	96,05	0,21
	ATP-15 (Β' ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ)	37	1,2	96,75	0,15

*όπου: ATP=ατταπουλγίτης, z-AgNO₃=ο τροποποιημένος με άργυρο ζεόλιθος, z-350=ο θερμικά τροποποιημένος ζεόλιθος, z-blank=ο φυσικός ζεόλιθος, blank=το αρχικό διάλυμα HgCl₂, TP-resin και DOW-resin=οι εμπορικά διαθέσιμες ρητίνες, LAB-resin=η ρητίνη που παρασκευάστηκε στο εργαστήριο, ATP-10=ατταπουλγίτης με 10% περιεκτικότητα σε ρητίνη, ATP-15=ατταπουλγίτης με 15% περιεκτικότητα σε ρητίνη.

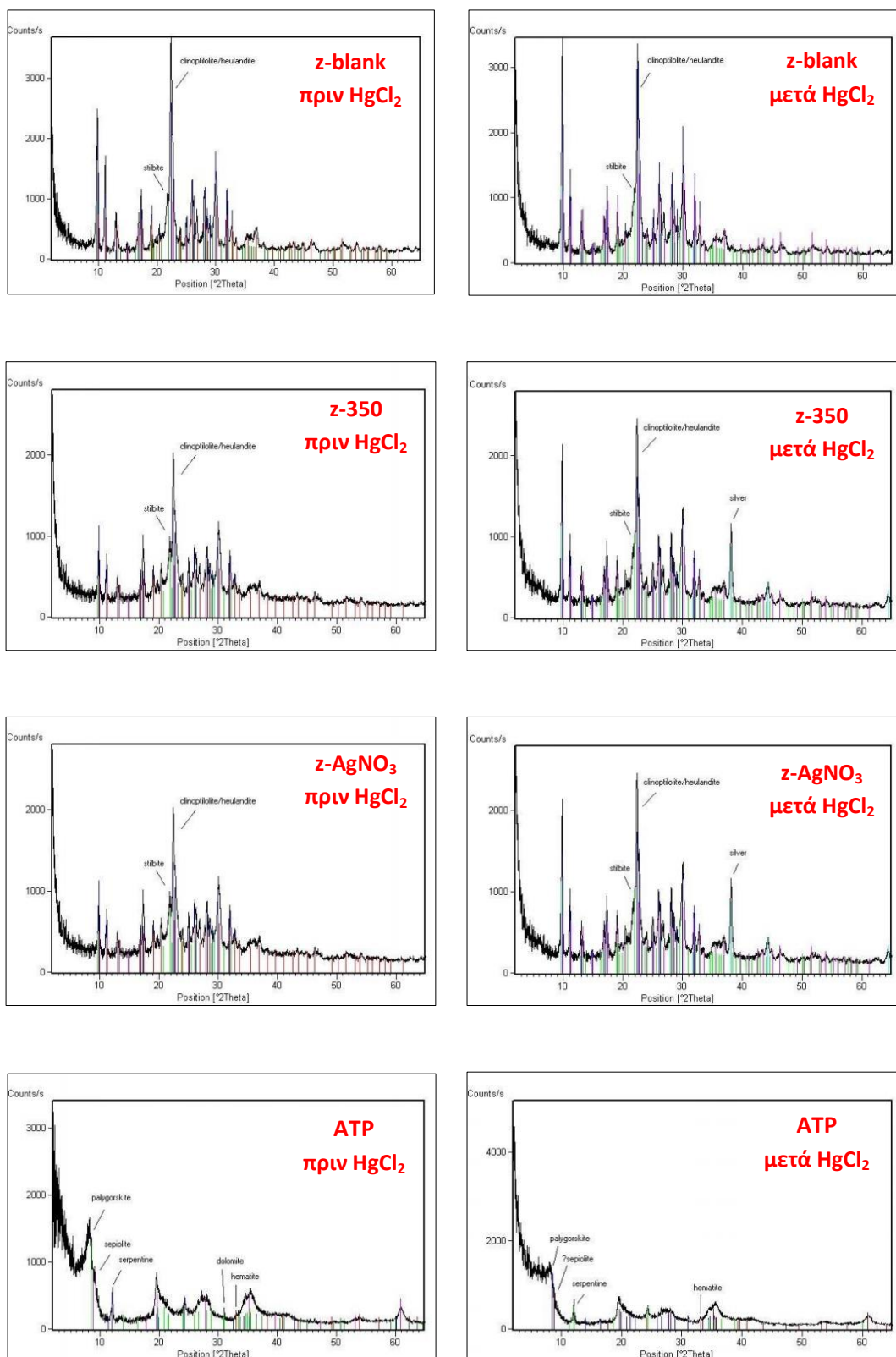
Από τον **β'** πειραματικό κύκλο προέκυψε ότι μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα παρουσιάζει η εμπορική TP ρητίνη, ενώ η εμπορική DOW ρητίνη, καθώς και η ρητίνη που παρασκευάστηκε στο εργαστήριο παρουσίασαν μέτρια προσροφητική ικανότητα. Έτσι, επιλέγεται η εμπορική TP ρητίνη ως το υλικό με την καλύτερη προσροφητική απόδοση ως προς τα Hg²⁺ και θα χρησιμοποιηθεί στους επόμενους πειραματικούς κύκλους σε συνδυασμό με τον ατταπουλγίτη.

Από τον **γ'** πειραματικό κύκλο προέκυψε ότι μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα, μεταξύ των δύο σύνθετων υλικών που δοκιμάστηκαν, παρουσιάζει ο ατταπουλγίτης με 15% περιεκτικότητα σε TP εμπορική ρητίνη και ως αποτέλεσμα, στον τέταρτο και τελευταίο πειραματικό κύκλο, θα αποτελεί το σύνθετο υλικό – φίλτρο που θα χρησιμοποιηθεί.

Από τον **δ'** πειραματικό κύκλο προέκυψε ότι η χρήση του ατταπουλγίτη υπήρξε εξαιρετικά αποτελεσματική ως προς την ελάττωση της συγκέντρωσης του υδραργύρου στο τελικά παραγόμενο διάλυμα, τόσο στην περίπτωση του πρώτου διαλύματος προσομοίωσης βιομηχανικού αποβλήτου, όσο και στην περίπτωση του δεύτερου διαλύματος προσομοίωσης βιομηχανικού αποβλήτου, παρουσιάζονταν υψηλότερη απόδοση και στις δύο περιπτώσεις.

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΟΡΥΚΤΩΝ

Η μέθοδος XRD συνέβαλε στην αναγνώριση, ερμηνεία και διαχωρισμό μεταξύ των μορφών των ορυκτών πριν και μετά την επίδραση του διαλύματος HgCl₂. Ειδικότερα, η επίδραση του διαλύματος επέφερε κυρίως μεταβολή στην ένταση της πλειονότητας των κορυφών των γραμμών περίθλασης, χωρίς περαιτέρω μετατόπιση αυτών και αλλαγής του d-spacing. Έτσι, προκύπτει ότι τα Hg²⁺ δεν εισχωρούν στον ενδοστρωματικό χώρο των ορυκτών, αλλά πιθανόν παραμένουν αποκλειστικά στην επιφάνεια αυτών.



Εικόνα 1. Ακτινογραφήματα περίθλασης ακτίνων Χ ορυκτών πριν και μετά τη διέλευση του διαλύματος $HgCl_2$.

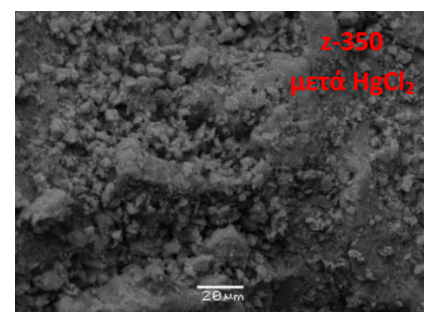
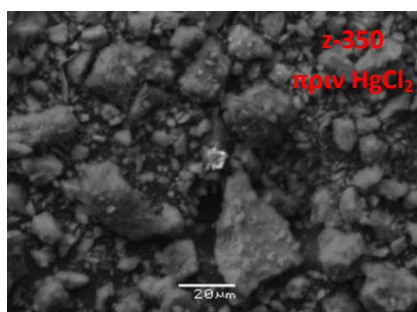
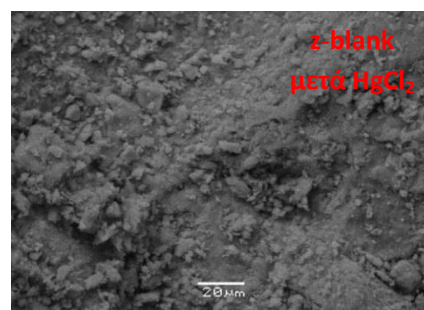
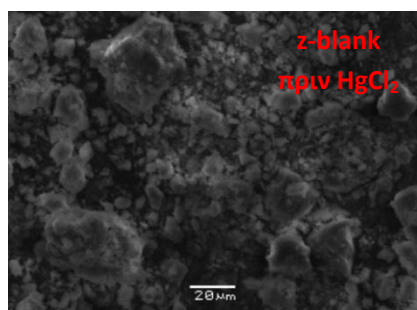
Από τη χημική ανάλυση οξειδίων, μέσω της τεχνικής XRF, δεν παρατηρείται κάποια ουσιαστική μεταβολή στη χημική σύσταση των εξεταζόμενων ορυκτών μετά τη διέλευση του διαλύματος $HgCl_2$, γεγονός που πιστοποιεί τη μη εισχώρηση των κατιόντων υδραργύρου στη δομή των ορυκτών. Παρατηρείται, ωστόσο, μείωση των οξειδίων των ανταλλάξιμων κατιόντων K^+ , Na^+ , Ca^{2+}

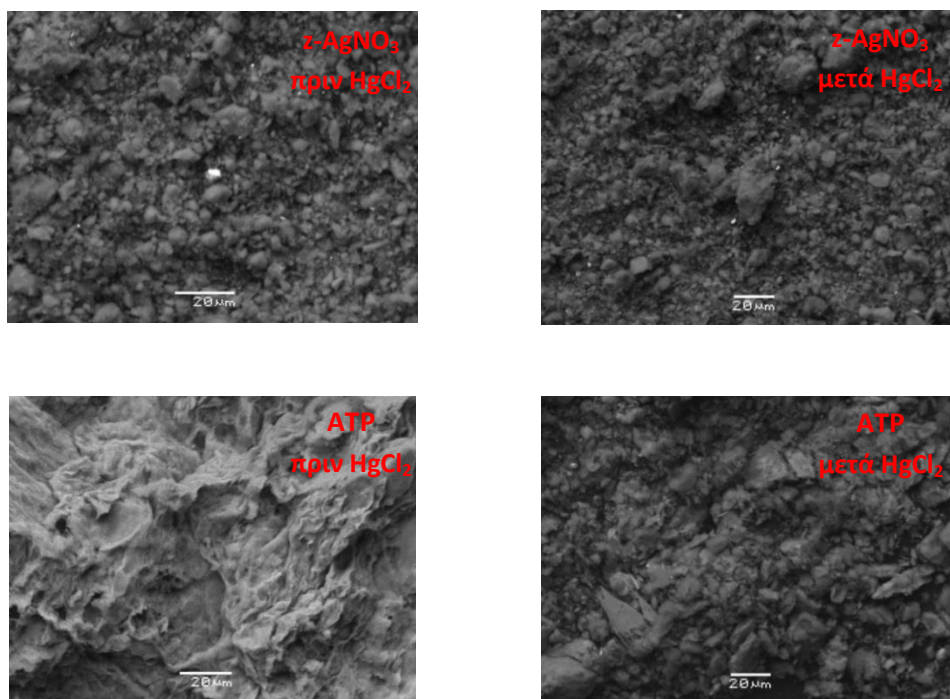
και Mg^{2+} κατά ένα ποσοστό, στην περίπτωση του τροποποιημένου με Ag ζεόλιθου, γεγονός που οφείλεται στη μερική αντικατάστασή τους από τα ιόντα Ag^{+} .

Πίνακας 2. Χημική ανάλυση οξειδίων ορυκτών πριν και μετά τη διέλευση του διαλύματος $HgCl_2$.

ΣΤΟΙΧΕΙΟ	ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ (% w/w)							
	Φυσικός ζεόλιθος		Θερμικά τροποποιημένος ζεόλιθος		Ζεόλιθος τροποποιημένος με άργυρο		Ατταπουλίτης	
	Πριν το $HgCl_2$	Μετά το $HgCl_2$	Πριν το $HgCl_2$	Μετά το $HgCl_2$	Πριν το $HgCl_2$	Μετά το $HgCl_2$	Πριν το $HgCl_2$	Μετά το $HgCl_2$
SiO_2	71,16	71,43	71,48	71,52	66,21	65,81	54,14	54,62
Al_2O_3	11,82	11,83	11,87	11,88	10,77	12,52	2,29	2,46
TiO_2	0,13	0,13	0,13	0,13	0,11	0,11	0,11	0,12
Fe_2O_3	0,84	0,79	0,81	0,79	0,69	0,73	14,83	14,69
MgO	0,81	0,80	0,81	0,84	0,73	0,71	17,28	17,24
CaO	3,14	3,14	3,17	3,14	1,93	1,49	0,49	0,43
Na_2O	0,57	0,55	0,56	0,57	0,23	0,21	0,00	0,00
K_2O	3,16	3,14	3,17	3,13	1,82	2,33	0,10	0,12
SiO_2/Al_2O_3	6,02	6,04	6,02	6,02	6,15	5,26	23,64	22,20
LOI (%)	8,53	8,56	8,33	8,61	7,35	8,54	8,40	8,90
ΣΥΝΟΛΟ	100,15	100,37	100,33	100,62	89,83	92,45	97,64	98,58

Μέσω της χρήσης του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, παρατηρείται ότι το ανάγλυφο της επιφάνειας των ορυκτών εμφανίζει χαρακτηριστικές αλλαγές, έπειτα από τη διεργασία διέλευσης του διαλύματος χλωριούχου υδραργύρου. Επιπλέον, σε ότι αφορά την περίπτωση του τροποποιημένου με άργυρο ζεόλιθου είναι εμφανής η παρουσία του αργύρου.





Εικόνα 2. Ενδεικτικές μικρογραφίες SEM ορυκτών πριν και μετά τη διέλευση του διαλύματος HgCl₂.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το σύνολο των πειραματικών κύκλων, ο ατταπουλγίτης σε συνδυασμό με συγκεκριμένη συγκέντρωση ($c=15\%$ w/w) της TP εμπορικής ρητίνης, οδηγεί σε σχεδόν ολοκληρωτική απομάκρυνση του υδραργύρου από τα εξεταζόμενα διαλύματα με απόδοση μεγαλύτερη του 95%. Η χρήση ατταπουλγίτη για την απομάκρυνση του υδραργύρου από τα απόβλητα των πετρελαιοβιομηχανιών αποτελεί μια μέθοδο, η οποία συνδυάζει την υψηλή αποδοτικότητα με το χαμηλό κόστος και την απλή εφαρμογή χωρίς να απαιτούνται περίπλοκες διατάξεις, ενώ ταυτόχρονα είναι και φιλική προς το περιβάλλον. Συνεπώς, η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων που προκύπτουν κατά τις διεργασίες επεξεργασίας και καθαρισμού αργού πετρελαίου, δύναται να πραγματοποιηθεί σε ειδικές διατάξεις και το εκρέον ρεύμα να απορρίπτεται πλέον με ασφάλεια στη θάλασσα. Επιπλέον, η υψηλή απόδοση των αργιλοπυριτικών ορυκτών ως προς τη δέσμευση του υδραργύρου, θα επιφέρει και σημαντική μείωση στο κόστος συντήρησης του εξοπλισμού των πετρελαιοβιομηχανιών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] A. J. Jacobs, S. Johnson. Water Encyclopedia – Water quality and resource development (2005).
- [2] F. Kho, G. Pham. Fuel Processing Technology 174 (2018) 78-87.
- [3] S.M. Wilhelm, L. Liang, D. Kirchgessner. Energy & Fuels 20 (2016) 180-186.
- [4] M. Wdowin, M.M. Wiatros-Motyka, R. Panek, L.A. Stevens, W. Franus, C.E. Snape. Fuel 125 (2014) 451-457.
- [5] M. Wdowin, M. Franus, R. Panek, L. Badura, W. Franus. Clean Technologies and Environmental Policy 16 (2015) 1217-1223.
- [6] V. Sangu, K. Kannan, K. Srinivasan. Indian Journal of Chemical Technology 22 (2015) 219-226.