

## ZAGAĐENJE VODA UZROKOVANO ULJIMA KOJA POTIČU OD SREDSTAVA ZA ČIŠĆENJE I ODMAŠĆIVANJE WATER POLLUTION CAUSED BY OILS FROM CLEANERS AND DEGREASERS

Kovač Pavel<sup>1</sup>, Jesić Dušan<sup>2</sup>, Snežana Kirin<sup>3</sup>, Savković Borislav<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet u Novom Sadu, Fakultet tehničkih nauka, 21000 Novi Sad, Trg D. Obradovića 6, Srbija

<sup>2</sup>Tribotehnik, 51000 Rijeka, Titov trg 6/4, Hrvatska

<sup>3</sup>Inovacioni centar Mašinskog fakulteta, Kraljice Marije 16, 11000 Beograd, Srbija  
e-mail: [pkovac@uns.ac.rs](mailto:pkovac@uns.ac.rs)

### SAŽETAK:

U nizu tehnoloških procesa kao i za održavanje postrojenja koriste se sredstva za odmašćivanje i čišćenje. Najveći deo tih sredstava nakon upotrebe završava u vodama pa moraju biti zadovoljeni uslovi propisani zakonima o vodama. Uticaj tih proizvoda na vode ocenjuje se između ostalog i preko njihovog svojstva demulgiranja. U radu su prikazani rezultati ispitivanja koncentracije ugljikovodnika u vodi nakon odmašćivanja i čišćenja. Ispitivanja su sprovedena na 100 proizvoda koja se nalaze na tržištu.

**Ključne reči:** sredstva za čišćenje i odmašćivanje, ugljovodnici

### 1. UVOD

Danas je poznato više hiljada zagađujućih materija u otpadnim vodama, među kojima su najčešće deterdženti, rastvarači, cijanidi, teški metali, neorganske i organske kiseline, NH<sub>3</sub> i jedinjenja azota, fosfora, masti, soli, sredstva za beljenje, boje i pigmenti, fenolna jedinjenja, sredstva za sunčanje, sulfidi i mnoga druga jedinjenja. Veliki broj pomenutih jedinjenja je biocidan (uništava određene vrste živih bića). Deterdžent je sredstvo za pranje na bazi sintetskih površinski aktivnih supstanci (tenzida) i pomoćnih komponenata npr.: natrijum sulfat, natrijum perborat, natrijum silikat, fosfati, karboksimetilceluloza, itd. Tenzidi su hemikalije koje rastvaraju nečistoću i neophodan su sastojak svih sredstava za pranje i čišćenje, deterdženata za pranje rublja, sredstava za održavanje higijene tela. Najpoznatiji tenzid je sapun. Tenzidi mogu izazvati velike probleme u vodama stvarajući penušave naslage. Deterdženti moraju sadržavati sredstva koja smanjuju tvrdoću vode, jer se kalcijumove i magnezijumove soli površinski aktivnih supstanci teško rastvaraju u vodi (Andrašec i dr, 1995; Ivković 2011). Međutim, fosfati iz deterdženata pospešuju rast i razmnožavanje algi na štetu drugih živih organizama u rekama, jezerima i morima. Naime, povećana produkcija vodenog bilja doprinosi povećanim sadržajem organskih materija koje se bakterijski razlažu, produkujući neprijatne mirise, trošeci raspoloživi kiseonik, itd. Deterdženti opstaju u zemlji i vodama zato što ih bakterije ne razgrađuju. Osim toga, njih, baš kao ni pesticide, nije moguće potpuno ukloniti iz sirove vode uobičajenim prečišćavanjem i filtriranjem u fabrikama vode.

Da bi se smanjio sadržaj fosfata u vodama, donesen je Pravilnik o sadržaju graničnih vrednosti u deterdžentima. Time su proizvođači prinuđeni da 1981.godine sadržaj fosfata u deterdžentima smanje za 25%, a 1984. godine za 50% u odnosu na sadržaj fosfata koji su deterdženti imali 1980. godine. Već 1986. godine se 2/3 deterdženata proizvodilo bez fosfata, a danas na nemačkom tržištu postoje samo deterdženti proizvedeni bez fosfata.

Dobro sredstvo za čišćenje i odmašćivanje je ono, koje osim zadovoljavanja kriterijuma kvaliteta u smislu efikasnosti otklanjanja nečistoća i dobrog delovanja na podlogu, zadovoljava i propise ponašanja na okolinu. S obzirom da gotovo sva sredstva za odmašćivanje i čišćenje nakon upotrebe završavaju u vodama, u ovom radu prikazujemo rezultate ispitivanja njihovog uticaja na vode. Za ta ispitivanja korišćene su Austrijske norme (ONOR.M B5104, 1994; ONORM B5105,1993), koje propisuju metode merenja i kriterijume za ocenu ispitivanja.

### *1.1 Norme, zakoni i pravilnici*

Uticaj sredstava za odmašćivanje i čišćenje na okolinu propisan je normama, zakonima i pravilnicima. Neke od njih ukratko su navedene u tablicama i daljem tekstu, a odnose se na uticaj ovih sredstava na vode.

Smernice Evropske Unije propisuju metode (Official Journal of the European Communities L 383 A, 1992; Official Journal of the European Communities L 110 A, 1993) ispitivanja fizikalnih, toksikoloških i ekotoksikoloških parametara i kriterijume za ocenu prema čemu opasne supstance za vodu dobijaju i posebnu oznaku, tabela 2.

**Tab. 1.** Austrijske i Nemačke norme (ONOR.M B5104, 1994; ONORM B5105,1993; Technische Lieferbedingungen, 1987; Technische Lieferbedingungen, 1993) i njihovi kriterijumi za ocenu ispitivanja

**Tab. 1.** Austrian and German standards (ONOR.M B5104, 1994; ONORM B5105,1993; Technische Lieferbedingungen, 1987; Technische Lieferbedingungen, 1993) and their criteria for evaluating tests

	Austrijska norma Austrian norm	Nemačka norma Germany norm
<b>UGLJOVODIČNI ODMAŠČIVAČ HYDROCARBON DEGREASER</b>		
Ograničenje u sastavu proizvoda Restriction in the product composition		
Benzen Benzene	0,01%=0,1 mg/l	-
Toluen Toluene	0,05%=0,5 mg/l	0,5 % (ukupno aromati) 0,5 % (total aromatics)
Ksilen Xylene	0,25%=2,5 mg/l	-
Halogenovani ugljovodici Halogenated hydrocarbons	0	0
Otpadna voda nakon odvajanja ulja Waste water after separating oil		
pH	6,5-9,5	-
Ugljovodnici (m/l) Hydrocarbons (m/l)	80	20
KPK	-	< 100 mg/l
Oštećenje bakterija Damage to bacteria	ne sme izazvati ošteć. not cause damaged.	ne sme izazvati ošteć. not cause damaged.
Toksičnost na ribe Toxicity to fish	sve prežive all survive	sve prežive all survive
<b>TENZIDNI ODMAŠČIVAČ THE TENSIDE DEGREASER</b>		
Ograničenje u sastavu proizvoda Restriction in the product composition		
Ugljovodnici u originalu Hydrocarbons in the original	0	0
Halog. ugljikovodici mg/l Halog. hydrocarbons mg/l	0	0
APEO	-	0
EDTA	-	0
Biološka razgradivost proizvoda Biodegradable products	-	85% DOC 28 dana 85% DOC 28 days
Oštećenje bakterija Damage to bacteria	ne sme izazvati ošteć. not cause damaged.	-
WGK	-	1
Otpadna voda nakon odmašćivanja Waste water after degreasing		
pH	6,5-9,5	6,0-10,0
Ugljikovodici (mg/l) Hydrocarbons (m/l)	80	20

**Tab. 2.** Klasifikacija supstanci prema uticaju na okolinu (predlog odredbe 90/C 33/03)

**Tab. 2.** Classification of substances according to the impact on the environment (proposal provisions 90 / C 33/03)

	Akutna toksičnost na ribe, dafnije i alge *			Ostali pokazatelji Other parameters
	Acute toxicity to fish, daphnia and algae			
	< 1 ppm	1 - 10 ppm	10 - 100 ppm	
Nije brzo razgradivo Not rapidly biodegradable	1N, R50, R53	3N, R51, R53	4R52, R53	R52 I/II R53
Akumulira se Accumulates	1N, R50, R53	3N, R51, R53		
Nije razgradivo, akumulira se, slabo topivo It is not biodegradable, accumulates, poorly soluble				6R53
Brzo razgradivo Rapidly biodegradable	2N, R50			

\* R 50 vrlo toksično za vodene organizme; R 51 toksično za vodene organizme; R 52 štetan za vodene organizme; R 53 može uzrokovati dugotrajan nepovoljan uticaj u vodenoj sredini; OZNAKA N opasno za životnu sredinu (dodatak 1.OJ No L154.5.692)

Shodno tome, Evropske norme 91/155/EEC i 93/112/EEC kao i Internacionalna norma ISO 11014-1:1994 propisuju sigurnosno-tehničku dokumentaciju za hemijske proizvode, u kojim se pod tačkom 12 zahtevaju podaci o sledećim ekološkim uslovima:

- Pokretljivost,
- Postojanost/razgradljivost,
- Bioakumulacija
- Učinci proizvoda na životnu sredinu,
- Ekotoksičnost

U Republici Srbiji u okviru „Zakona o vodama“ (Zakon o vodama, 1995) i „Pravilnika o izdavanju vodopravnih akata“ (Pravilnik o izdavanju vodoprivrednih akata, 1996) postoje propisani uslovi za izdavanje vodopravne dozvole za proizvodnju i stavljanje u promet hemijskih sredstava i njihovih preparta, koji nakon upotrebe dospevaju u vode. Sredstva za odmašćivanje i čišćenje podležu ovom Zakonu i Pravilniku.

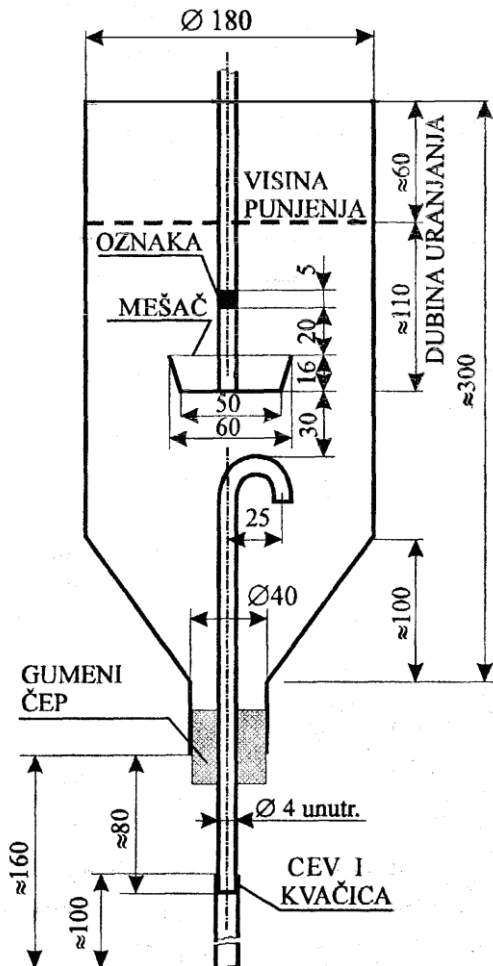
## 2. EKSPERIMENTALNI DEO

Za ispitivanje uticaja na vode sredstava za odmašćivanje i čišćenje u svrhu dobivanja vodopravne dozvole korišćene su prvo navedene evropske norme, metode i pravilnici. Jedno od ključnih ispitivanja je određivanje sadržaja ugljovodonika u otpadnoj vodi nakon odmašćivanja.

**Princip postupka:**

Sredstvo za odmaščivanje (u koncentraciji u kakvoj dolazi na tržište) pomeša, se pomoću magnetnog mešača sa standardnom smešom za pročišćavanje i dispergira u aparaturi za ispitivanje u kojoj se nalazi 4 litre destilirane vode, slika 1. Nakon 15 min. mešanja (500-600 obrtaja/min) i 5 min. razdvajanje faza ulje/voda, uzima se vodeni uzorak za određivanje sadržaja ugljovodonika. Merenja su vršena standardnom metodom infracrvene spektroskopije (DIN 38049 deo 18). Standardna zagađena smeša sastoji se od 50% motornog ulja 15 W 40, 25% kaolina i 25% kalcij-karbonata.

Sredstvo za odmaščivanje i čišćenje zadovoljava uslove ove norme (ONORM B5104 i ONORM B5105, određivanje ugljovodonika) ako od pet ispitivanja najmanje tri pojedinačne izmerene vrednosti ne prelaze 80 mg/l.

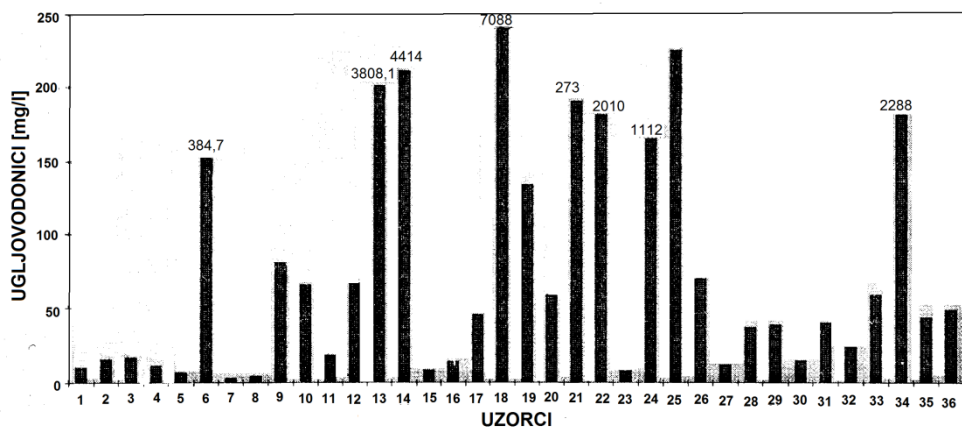


**Sl. 1.** Aparatura za ispitivanje (mere su u mm)  
**Fig. 1.** Apparatus for testing (dimensions in mm)

### 3. REZULTATI

Na slikama 2, 3 i 4 prikazani su rezultati merenja koncentracije ugljovodonika u otpadnoj vodi nakon pokusa deemulgiranja ugljovodičnih i vodenih (alkalnih i kiselih) sredstava za odmašćivanje.

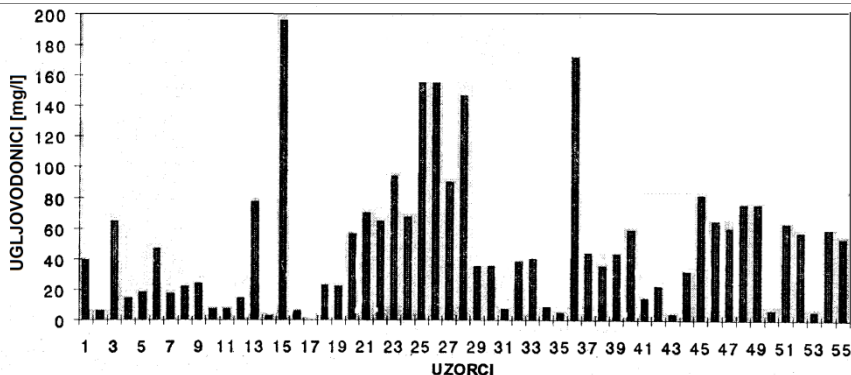
Koncentracije ugljovodonika kod ugljovodoničnih odmašćivača (ukupno je analizirano 36 uzoraka) kretale su se u širokom rasponu od 2,6 mg/l do 7088 mg/l prema čemu 30% proizvoda nije zadovoljilo uslove ONORM B5104. U tim uzorcima otpadnih voda dokazana je i visoka toksičnost na ispitivane vodene organizme. U većini slučajeva ti proizvodi stvaraju s vodom stabilne emulzije pa se označavaju kao poseban otpad i ne smeju se ispuštati u javnu kanalizaciju. Ove otpadne vode zahtevaju posebnu obradu (razdvajanje emulzije) uz obavezno određivanje ugljovodonika i ekotoksičnosti.



Sl. 2. Odmašćivači - ugljovodonici

Fig. 2. Degreasers - hydrocarbons

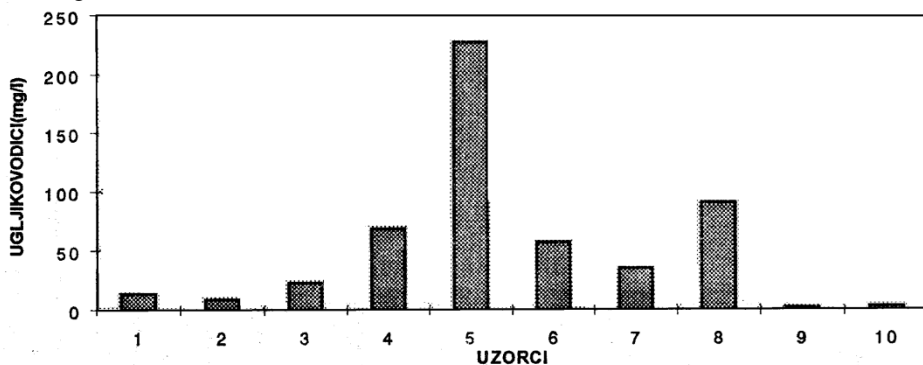
Kod 54 analizirana uzorka alkalnih vodenih sredstava za odmašćivanje koncentracija ugljovodonika u otpadnoj vodi kretala se u rasponu od 5,2 mg/l do 194 mg/l sa prosečnom koncentracijom od 20-60 mg/l, a 20% uzoraka nije zadovoljilo uslove ONORM B5105.



SI. 3. Odmašćivači - alkalni

Fig. 3. Degreasers - Alkaline

Kiselih vodenih sredstava za odmašćivanje bilo je znatno manje ispitano, ukupno 10 uzoraka. Koncentracija ugljovodonika u otpadnoj vodi kretala se u rasponu od 2,1 mg/l do 68,5 mg/l, osim dva uzorka gde su koncentracije ugljovodonika bile 90,5 mg/l i 226,8 mg/l.



SI. 4. Odmašćivači - kiseli

Fig. 4. Degreasers - sour

#### 4. ZAKLJUČAK

Analizom pojedinih sredstava za odmašćivanje i čišćenje može se proceniti doprinos opterećenju otpadnih voda ugljovodonicima. U svakom slučaju nakon odmašćivanja i čišćenje potrebna je obrada otpadnih voda na uljnom separatoru radi otklanjanja prisustva uočenih nečistoća.

Međutim, ako se koristi sredstvo za odmašćivanje i čišćenje koje nema dobro svojstvo deemuliranja, povećane koncentracije ugljikovodika u otpadnoj vodi izazivaju celi niz problema. To znači da, između ostalog, nisu zadovoljeni uslovi propisani pravilnicima o maksimalno dozvoljenim koncentracijama ugljovodonika u otpadnoj vodi pri ispuštanju u recipijent, što takođe utiče na plaćanje većih vodoprivrednih i kaznenih naknada. S obzirom da su ugljovodnici najveći zagađivači ekosastava, zaštita životne sredine nije luksuz nego uslov opstanka (Kovač 2014; Bachraty i dr. 2014; Jedinák i dr. 2011).

## 5. LITERATURA

- [1] Andrašec M, Vržina J. 1995. Proizvodi za tehnička čišćenje-kriteriji za ocjenu kvalitete, "Održavanje 95", 16.-17. Novembar, Opatija
- [2] Ivković B. 2011. Sredstva za hlađenje i podmazivanje u obradi rezanjem, JDT, Kragujevac, str. 125.
- [3] ONORM B5104, Abwassertverhalten von Reinigungsmitteln ("Kaltreinieregn") auf nicht wasseriger Basis für Fahrg- und Motorenreinigung, Anforderungen, Prüfung, Normkennzeichnung, 1. Mai 1994.
- [4] ONORM B5105, Abwassertverhalten von Waschmitteln für gewerbliche und industrielle Anwendung in Kfz- Werkstätten, garagen, Tankstellen und Nebenbetrieben, 1.Okt. 1993.
- [5] Technische Lieferbedingungen, Bundesamt für Wehrtechnik und Beschaffung, Koblenz, TL 6850-0017, Ausg. 5, November 1987.
- [6] Technische Lieferbedingungen -Bundesamt für Wehrtechnik und Beschaffung, Koblenz, TL 6850-0044, Ausg. 1, Juli 1993.
- [7] Official Journal of the European Communities L 383 A 29.12.1992.
- [8] Official Journal of the European Communities L 110 A 04.05.1993.
- [9] Zakon o vodama (NN broj 107, 27.12.1995)
- [10] Pravilnik o izdavanju vodoprivrednih akata (NN broj 28, 12.04.1996)
- [11] Kovač P. 2014. Teorija obradnih procesa, FTN Izdavaštvo
- [12] Bachraty M, Tolnay M, Kralik M. 2014. Evaluation of cutting fluids quality using energy balance, Proceeding of abstract Medzinarodni konferencie vyrobnych technologii pri prilezitosti 50 vyroci zalozeni Katedri obrabeni a montaze Fakulty strojnj VSB-TU Ostrava, 3-5.Septembar
- [13] Jedinák M, Tolnay M, Bachratý M, Staš O, Ďuranna R, Slamka J.2011. Evaluation of environment in terms of cutting energy consumption aside. Technology 2011 : Zborník abstraktov z 12. medzinárodnej konferencie. ISBN 978-80-227-3545-2. Nakladateľstvo STU, 13. 9. 2011 Bratislava, 298-303.

## THE DEGREE OF WATER POLLUTION CAUSED BY OILS FROM CLEANERS AND DEGREASERS

Pavel Kovač<sup>1</sup>, Dušan Jesić<sup>2</sup>, Kirin Snežana<sup>3</sup>, Borislav Savković<sup>1</sup>

### SUMMARY

Various degreasers and cleaners are used in technological processing and for plant maintenance. Most of them find their way into water through the drains and they must comply with the waste water regulations. Their ability to de-emulsify is an important factor in estimation of their influence on the water. This paper presents the results of hydrocarbons concentration measured after cleaning and degreasing. Measuring is performed on 100 products in use on the market

**Key words:** cleaners and degreasers, hydrocarbons