

POROVNANIE SORBČNEJ KAPACITY VYBRANÝCH SORBENTOV

COMPARISON OF SORPTION CAPACITY OF SELECTED SORBENTS

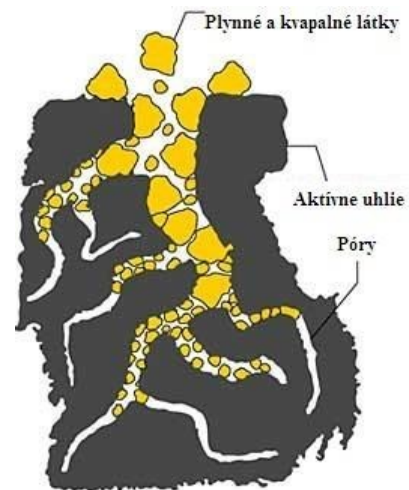
M. ZACHAR¹, M. MOJŽIŠ², D. KAČÍKOVÁ³ AND I. MITTEROVÁ⁴,

Abstract – Sorbents are used to capture dangerous substances. Sorbents are most commonly used in loose form. Loose sorbents are mainly used to dispose of petroleum products such as fuels (petrol or diesel fuel) and lubricants (engine, gear or hydraulic oil) leaked from vehicles [2,3,8]. The Fire and Rescue Service in Slovakia currently uses sorbents Absodan plus, Expanded perlite, Eko-dry plus and Reo amos. Sorption capacity is one of the most monitored parameters of sorbents [7,8]. The aim of the paper is to compare the maximum sorption capacity as determined in accordance with ASTM F726-2012 and the real sorption capacity on asphalt surfaces in sorption of engine oil 10W 40 and diesel fuel. For real sorption capacity on a rigid surface (asphalt), the measured values were of a lower order than the maximum sorption capacity.

Keywords – Sorbents; sorption capacity; motor oil; diesel fuel; asphalt surface

ÚVOD

Sorbenty sú látky prevažne pevného skupenstva, ktoré svojím fyzikálnym a chemickým zložením oddeľujú (separujú) látky plynne a kvapalné od iných látok tým, že ich adsorbujú. Charakteristickým rysom každého sorbentu je jeho nasiakavosť, teda jeho schopnosť absorbovať určité množstvo kvapaliny vo vzťahu k jeho vlastnej hmotnosti [1]. Sorbent je látka organického alebo anorganického charakteru v sypkej forme, alebo ako textília. Vo väčšine prípadov ide o látku tuhú a za jej najdôležitejšiu vlastnosť považujeme štruktúrne zloženie. Sorbent tvoria rôzne kanáliky, kapiláry a póry. Práve pre dané vlastnosti majú veľkú povrchovú plochu. Pre tieto vlastnosti majú schopnosť chemicky a fyzikálne viazať na svoj povrch a taktiež do spomínaných pórov, kapilár a kanálikov látky organického alebo anorganického pôvodu. Kapacita sorbentu je závislá na množstve povrchovej plochy, na ktorú sorbovaná látka, napr. olej môže priľnúť, ale aj na type povrchu [5].



Obrázok 1 Sorpcia v póroch a kapilárach [9].

1. ROZBOR RIEŠENEJ PROBLEMATIKY

Adsorbent by mal mať povrchovú plochu okolo $1\,000\,000\text{ m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$. Približne pri takejto povrchovej ploche môžeme daný sorbent považovať za dobrý, pretože na svoju plochu dokáže naviazať veľké množstvo sorbovanej látky [13].

¹ Martin Zachar, Ing., PhD., Technická univerzita vo Zvolene, Katedra protipožiarnej ochrany, T. G. Masaryka 24, 960 01 Zvolen, zachra@tuzvo.sk

² Miroslav Mojžiš, Ing., PhD., Technická univerzita vo Zvolene, Katedra protipožiarnej ochrany, T. G. Masaryka 24, 960 01 Zvolen, miroslav.mojzis.86@gmail.com

³ Danica Kačíková, prof., RNDr., MSc., PhD., Technická univerzita vo Zvolene, Katedra protipožiarnej ochrany, T. G. Masaryka 24, 960 01 Zvolen, kacikova@tuzvo.sk

⁴ Iveta Mitterová, Ing., PhD., Technická univerzita vo Zvolene, Katedra protipožiarnej ochrany, T. G. Masaryka 24, 960 01 Zvolen, mitterova@tuzvo.sk

Ako ďalšie rozdelenie sorbentov môžeme uviesť podľa:

- formy, t.j. na sypké a textilné,
- sorbčných vlastností a prostredia, t.j. na univerzálne, olejové a chemické,
- farby, t.j. sivá, biela, ružová a žltá.

Sypké sorbenty sú to látky pevného skupenstva, ktorých drobné alebo malé usporiadanie čiastočiek zabezpečuje ich relatívne veľký povrch pri použití a malý pri skladovaní. Sypká forma sorbentov je rôznorodá, či už vo forme jemného prášku alebo granuliek. Granuly, zrnká alebo iné tvary majú veľkosť od 0,1 mm až 5 mm podľa druhu ich použitia a výrobcu. Sú to látky vyrobené predovšetkým z materiálov dostupných v prírode či sa už jedná o látky organického (sorbčné drvinu rôznych drevín, rôzne rašeliny, atď..) alebo anorganického pôvodu (perlit, zeolity, zeminy, íly, atď..) [13].

Textilné sorbenty sú vyrobené z textílií pracujú na princípe adsorpcie to znamená, že uniknutú kvapalinu zachytia na svojom povrchu.

Univerzálne sorbenty sú vhodné pre použitie pri všetkých typoch kvapalín nepôsobiacich agresívne. Sú vhodné pre použitie pri úniku ropných látok alebo kvapalín riediteľných vodou.

Olejové sorbenty sú hydrofóbne a olejofilné, sú priamo použiteľné na oleje alebo na látky na báze ropy pri odstraňovaní ropných produktov z vodnej hladiny, nakoľko nie sú schopné nasávať vodu alebo vodou riediteľné kvapaliny a dlhodobo plávajú na hladine.

Chemické sorbenty sú určená na všetky skupiny kvapalín vrátane agresívnych kvapalín ako sú kyseliny a lúhy, je možné ich použiť pri rozsiahlejších únikoch či preprave nebezpečných látok.

Farebné označenie sorbentov je dôležité z hľadiska rýchleho určenia vhodného sorbentu pri zásahu a následného rýchleho eliminovania možných následkov. Farebné značenie sorbentov je nasledovné: sivou farbou sú označené sorbenty univerzálne, bielou farbou sorbenty olejové, ružovou a žltou farbou sorbenty chemické [13].

2. CIEĽ

Cieľom príspevku bolo stanovenie maximálnej sorbčnej kapacity v zmysle ASTM F726-2012 a reálnaj sorbčnej kapacity na asfaltovom povrchu pri sorbovaní motorového oleja 10W 40 a motorovej nafty. Následne na základe stanoví podľa vyššie uvedených metód vyhodnotiť vzájomné porovnanie stanovených sorbčných kapacít.

3. METODIKA

Pri testovaní bol použitý motorový olej 10W 40 značky TOTAL, motorová nafta a v súčasnosti najčastejšie používané sorbčné látky v HaZZ, medzi ktoré patrí Absodan plus, Expandovaný perlit, Eko dry plus a Reo amos.

Sorbčná kapacita bola stanovená podľa štandardnej testovacej metódy pre sorbčné vlastnosti adsorbentov ASTM F726 [10]. Uvedená testovacia metóda sa používa na laboratórne testovanie vlastností sorbentov pri odstránení ropných látok a iných plávajúcich nerozpustných kvapalín, ktoré netvoria emulzie.

Všetky nami testované vzorky boli kondicionované pri teplote $23^{\circ}\text{C} \pm 4^{\circ}\text{C}$ a relatívnej vlhkosti $70 \pm 20\%$, počas 24 hodín pred skutočným testovaním podľa ASTM F726 [10]. Opakovateľnosť meraní bola 3 krát.

Nami stanovené výsledky sa vypočítali podľa rovníc 1 a 2, následne sa vypočítala priemerná sorbčná kapacita. Sorbovaná ropná látka v sorbente m_1 (g) sa vypočítala podľa rovnice 1.

$$m_1 = m_2 - m_3 - m_4 \quad (1)$$

kde: m_1 je hmotnosť sorbentu (g), m_2 je hmotnosť držiaka mokrej skúšobnej vzorky, kryštalizačnej misky a vlhkého sorbentu (g), m_3 je hmotnosť držiaka mokrej vzorky a misky (g) a m_4 je hmotnosť suchého sorbentu (g).

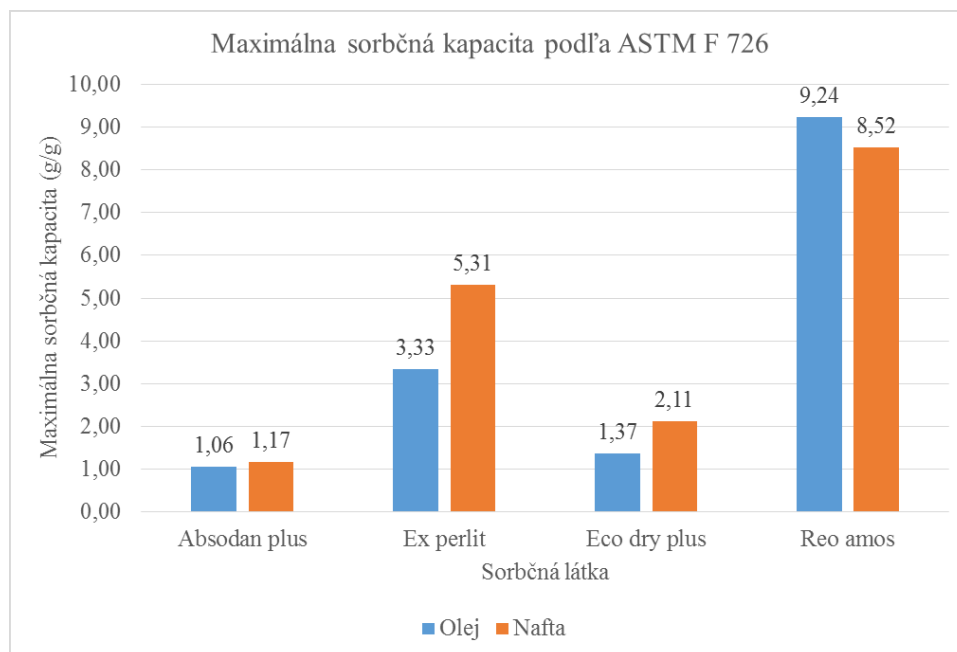
Sorbčná kapacita a_1 (g / g) sa vypočítala pomocou rovnice 2,

$$a_1 = m_1 / m_4 \quad (2)$$

kde: a_1 je maximálna sorbčná kapacita (g / g), m_1 je hmotnosť sorbentu (g) a m_4 je hmotnosť suchého sorbentu (g).

Po ukončení meraní boli všetky použité sorbenty, olej a nafta ekologicky zlikvidované. O ekologickej likvidácii ropných produktov pri dopravných nehodách pojednáva aj práca iných autorov [4].

Na obr. 2 môžeme vidieť, že sorbčná kapacita sorbentu Reo amos je najvyššia z pomedzi všetkých nami hodnotených sorbentov, s hodnotou 9,24 (g/g) pre motorový olej a pre motorovú naftu 8,52 (g/g). Naopak pri sorbčných látkach Absodan plus, Expandovaný perlit a Eko dry plus, bola sorbčná kapacita vyššia pri motorovej nafte ako pri motorovom oleji. Expandovaný perlit mal hodnotu sorbčnej kapacity pre olej 3,33 (g/g) a pre naftu 5,31 (g/g) a Eko dry plus pre naftu 2,11 (g/g) a pre olej 1,37 (g/g).



Obr. 2: Maximálna sorbčná kapacita sorbentov podľa ASTM F726.

Podobný výsledok pre expandovaný perlit (2 - 4 g/g) uvádzajú aj iní autori [11]. Najnižšiu sorpčnú kapacitu na olej 1,06 (g/g) aj pre naftu mal Absodan plus s hodnotou 1,17 (g/g). Ešte nižšiu sorpčnú kapacitu Absodanu plus (približne 0,52 g/g pre použitý olej, 0,50 g/g pre bionaftu a 0,41 g/g pre Verva - nafta) uvádzajú autori [1], ktorí testovali sorpčnú kapacitu sorbentov na báze zeolitov. Možným vysvetlením týchto rozdielov pri nami testovaných sorbentoch môže byť odlišná štruktúra sorbentov, ktorá súvisí so schopnosťou sorbovať (adsorpcia / absorpcia). Sorbenty majú rôznu štruktúru, čo môže byť rozhodujúce pre sorpčnú kapacitu ropných produktov. Na rozdiel od povrchu väčších pórov (plocha povrchu mezopórov), ktorý silne koreluje so sorpčnou kapacitou olejov, sa javí, že špecifická povrchová plocha neovplyvňuje sorpciu olejov [2].

Reálna sorpčná kapacita bola stanovená na základe nami navrhnutého testovacieho postupu. Na platňu s asfaltovým povrchom s rozmermi (600 x 600 mm) o ploche 3600 cm² sa aplikovalo 50 g ropnej látky (olej, resp. nafta), ktorá sa nechala samovoľne rozlúčiť po povrchu po dobu 2 min ± 15 s. Následne sa na povrch aplikovala sorbčná látka, hmotnosť sorbentu bola upravená podľa maximálnej sorpčnej kapacity stanovenej v zmysle ASTM F726, čo zodpovedalo hmotnosti sorbentu vypočítanej podľa vzťahu 3.

$$m_6 = m_5 / a_1 \quad (3)$$

kde: m_6 je hmotnosť sorbentu bola upravená podľa maximálnej sorpčnej kapacity (g), m_5 je hmotnosť 50 g ropnej látky aplikovanej na skúšobný povrch (asfalt) a a_1 je maximálna sorbčná kapacita určená podľa ASTM F726 (g/g).

Na rozliatu ropnú látku sme aplikovali sorbčnú látku a nechali pôsobiť 1 min ± 15 s. Následne bol sorbent premiešaný spolu s ropnou látkou na povrchu a znovu bol ponechaný 1 min ± 15 s sorbovať. Tento postup premiešania (ropnej látky a sorbentu na skúšobnom povrchu) bol zopakovaný 3 krát. Následne bol sorbent zozbieraný a odvážený.

Množstvo sorbovanej ropnej látky na povrchu (asfalte) bolo následne vypočítané podľa vzťahu 4.

$$m_7 = m_8 - m_9 - m_6 + (m_{10} - m_{11}) \quad (4)$$

kde: m_7 je hmotnosť sorbovanej látky (g), m_8 je hmotnosť zbernej nádoby s použitou sorbčnou látkou (g), m_9 je hmotnosť čistej zbernej nádoby (g), m_6 je hmotnosť sorbentu upravená podľa maximálnej sorpčnej kapacity (g), m_{10} je hmotnosť použitého miešadla na zapracovanie sorbentu na povrchu (g), m_{11} je hmotnosť čistého miešadla na zapracovanie sorbentu na povrchu (g).

Reálnu sorpčnú kapacitu na asfaltovom povrchu a_2 (g/g) vypočítame podľa vzťahu 5.

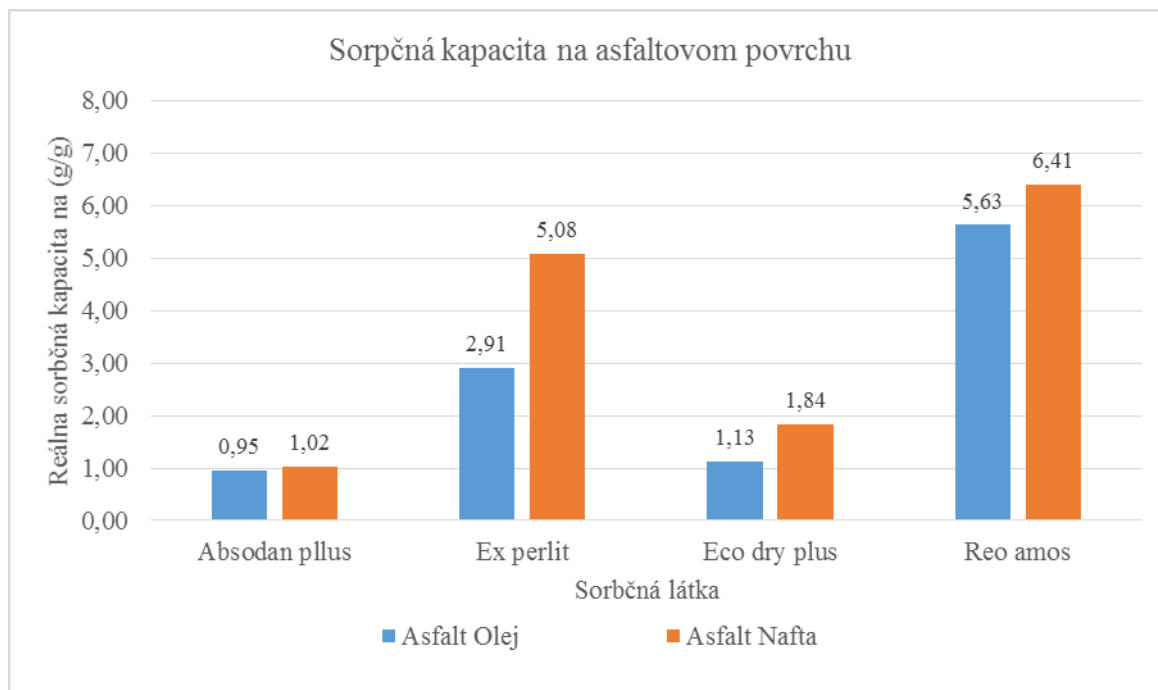
$$a_2 = m_7 / m_6 \quad (5)$$

kde: a_2 je reálna sorpčná kapacita na asfaltovom povrchu (g/g), m_7 je hmotnosť sorbovanej látky (g), m_6 je hmotnosť sorbentu upravená podľa maximálnej sorpčnej kapacity (g).

Na obr. 3 môžeme vidieť, reálnu sorpčnú kapacitu sorbentov na asfaltovom povrchu. Z uvedených hodnôt je zjavné, že sorbent Reo amos má spomedzi všetkých sorbentov najvyššiu hodnotu reálnej sorpčnej kapacity a to bez ohľadu na sorbovanú látku, olej na asfalte 5,63

g/g a nafta na asfalte 6,41 g/g. Medzi sorbenty s nižšou reálnou sorpčnou kapacitou môžeme zaradiť Absodan plus a Eco dry plus. Najnižšiu hodnotu reálnej sorpčnej kapacity sme stanovili pre Absodan plus pre olej na asfaltovom povrchu 0,95 g/g a taktiež Eco dry plus 1,13 g/g. Z pohľadu reálnej sorpčnej kapacity pri sorbente

Expandovaný perlit na asfaltovom povrchu sme dospeli k záverom, že je vhodnejší pri sorbovaní motorovej nafty 5,08 g/g ako pri sorbovaní oleja 2,91 g/g. Z uvedených meraní vyplýva, že Expandovaný perlit má vyššiu sorpčnú kapacitu pri naftě ako pri oleji, podobne ako Reo amos.



Obr. 3: Sorpčná kapacita sorbentov na asfaltovom povrchu.

Z našich meraní vyplýva, že pri hodnotení sorbčnej kapacity sorbčných látok používaných pri likvidácii ropných produktov zohráva dôležitú úlohu, či sa zameriame na hodnoty maximálnej sorbčnej kapacity stanovenej podľa ASTM F726, alebo na reálnu sorbčnú kapacitu na pevnom povrchu (asfalte) podľa nenormovanej metódy. Nami stanovené hodnoty reálnej sorbčnej kapacity na asfalte, podľa nenormovanej metódy sú v porovnaní s maximálnou sorbčnou kapacitou stanovenou v podľa ASTM F726 rádovo nižšie o (10 – 16 % pri Absodane plus, 1 – 4 % pri Expandovaný perlite, 12 – 17 % pri Eco dry plus a 39 – 25 % pri Reo amose).

ZÁVER

Sorbčné látky sa využívajú na zachytenie únikov ropných produktov vo všeobecnosti, ich široké uplatnenie ich predurčuje na rýchli a efektívny zásah pri dopravných nehodách, aj naše výsledky potvrdzujú vhodnosť ich použitia na asfaltovom povrchu, kde boli dosiahnuté porovnateľné výsledky medzi maximálnou a reálnou sorbčnou kapacitou. Nasadením vhodných sorbčných látok pri úniku nebezpečných kvapalín, napr. prevádzkový kvapalín automobilov pri dopravných nehodách je veľkým prínosom pre ekológiu a životné

prostredie, v neposlednom rade je však dôležitá ich následná ekologická likvidácia.

Sorpčné látky sa v súčasnosti obstarávajú celoplošne pre celý HaZZ prostredníctvom verejného obstarávania podľa osobitných predpisov. Medzi aktuálne využívané sorpčné látky patrí hlavne Absodan plus, Expandovaný perlit, Eco dry plus a Reo amos, sú používané pri väčšine technických zásahov, z tohto dôvodu sme sa venovali ich testovaniu v našom príspevku.

POĎAKOVANIE

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-17-0005. (50%).

Táto práca bola podporovaná Vedeckou a grantovou agentúrou MŠVVaŠ SR na základe zmluvy č. V-1/0493/18 (40%).

Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a inovácie pre projekt: Progresívny výskum úžitkových vlastností materiálov a výrobkov na báze dreva (LIGNOPRO), kód ITMS: 313011T720, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja (10%).

ZOZNAM LITERATÚRY

- [1] Ankowski, A. et al. 2011. The use of Sorbents in Actual Conditions for Elimination of Oil Derivative Spillages. In *Požární ochrana 2011*. Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, 2011. ISBN 978-80-7385-102-6, s. 5 – 9.
- [2] Bandura, L., et al. 2015: Synthetic zeolites from fly ash as effective mineral sorbents for land-based petroleum spills cleanup. *Fuel*, 2015, 147: 100-107.
- [3] Cojocar, C; et al. 2011: Peat-based sorbents for the removal of oil spills from water surface: Application of artificial neural network modeling. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 384.1: 675-684.
- [4] Coneva, I. Varačka, P. 2011, Únik nebezpečných látok pri dopravných nehodách do životného prostredia. In: *Požární ochrana*. vol. 20 s. 369– 375. 2011.
- [5] Fingas, M. 2002. *The Basics of Oil Spill Cleanup*, Second Edition. USA: CRC Press, 2002. 256 s. ISBN: 978-1-4200-3259-8.
- [6] Košík, Š. 2005: Likvidácia ekologických havárií. In *Spravodajca – Protipožiarna ochrana a záchranná služba*. ISSN 1335-9975, 2005, Roč. 36, č. 3, s. 18 – 20.
- [7] Lee, P.; et al. 2013: Phase-selective sorbent xerogels as reclamation agents for oil spills. *Langmuir*, 2013, 29.18: 5617-5621.
- [8] Liu, H., et al. 2013: Surperhydrophobic polyurethane foam modified by graphene oxide. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 130.5: 3530-3536.
- [9] Mojžiš, M. 2019. *Progressívne metódy hodnotenia sorbentov*. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 2019, 99 s.
- [10] *Standard Test Method for Sorbent Performance of Adsorbents for use on Crude Oil and Related Spills*
- [11] Teas, Ch., et al. 2001: Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spills clean up. *Desalination*, 2001, 140.3: 259-264.
- [12] Vlaev, L., et al. 2011: Cleanup of water polluted with crude oil or diesel fuel using rice husks ash. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2011, 42.6: 957-964.
- [13] ZACHAR, M. 2009. *Vhodnosť použitia sorbentov pri dopravných nehodách*. In *Ochrana osôb a majetku [CD-ROM]*. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 2009, s. 156 – 172. ISBN 97880-228-2062-2.