

Odstranění ropných látek za pomoci laboratorně připraveného adsorpčního hada a druhotných surovin

The Removal of Oil Substances Using of Laboratory Prepared Absorption Booms and Secondary Raw Materials

Ing. Alexandr Trapl¹

doc. Ing. Silvie Heviánková, Ph.D.²

¹ HZS Moravskoslezského kraje

Výškovická 40, 700 30 Ostrava - Zábřeh

² VŠB - TU Ostrava, Hornicko-geologická fakulta

17. Listopadu 15, 708 33 Ostrava - Poruba

alexandr.trapl@seznam.cz

Abstrakt

Předložený článek se zabývá problematikou odstraňování ropných látek z vodní hladiny a pevného povrchu za pomoci procesu adsorpce s využitím druhotných surovin – popelů po spalování biomasy rostlinného původu a laboratorně připraveného sorpčního hada, jehož obal, tj. povrch hada je tvořen hydrofobní polypropylenovou textilií, náplň hada tvoří hydrofobní popel po spalování biomasy rostlinného původu s polyuretanovou pěnou a hydrofobizačním činidlem. Při experimentech byla sledována sorpční schopnost při odstraňování motorového oleje, motorové nafty, motorového benzínu a leteckého petroleje v objemu 10 l, při kterém se nejlépe osvědčil popel I. se spotřebou 3,78-4,46 kg. Tato spotřeba byla shodná se spotřebou komerčního sorbentu, což znamená snížení možných nákladů pro instituce využívající sorpční přípravky.

Klíčová slova

Ropné látky, sorbent, popel, polyuretan.

Abstract

The paper deals with the removal of oil substances from water surface and solid surface by means of adsorption making use of secondary raw materials – ash from plant biomass combustion. The waste material is used as one component to make laboratory sorption booms, the surface of which is made of hydrophobic polypropylene fabric. The filling is a hydrophobic ash from combusting plant biomass, polyurethane foam and hydrophobic agent. The experiments focused on the booms' sorption capacities during the removal of different oil substances, such as engine oil, diesel oil, motor petrol and jet fuel, in the volume of 10 l. The best results were obtained with ash No I. with the consumption of 3.78-4.46 kg. The consumption was identical to the consumption of commercially available sorbent, which brings reduced costs for institutions using sorption agents.

Keywords

Oil, sorbent, ash, polyurethane.

Úvod

Se stále rostoucími nároky lidské společnosti na těžbu a využití nerostných surovin pro průmyslová zařízení, energetické dodávky a dopravní infrastrukturu, roste i značné zatížení povrchových a podzemních vodních zdrojů, půdního fondu a ovzduší.

S těžbou a využíváním nerostných surovin je nevyhnutelně svázáno také snížení kvality vodních zdrojů a jejich možné znečištění jak částečného tak i trvalého charakteru z důvodu nadměrného využívání, tak i možných havárií. K nejčastějším

únikům látek ohrožující vodní zdroje a půdní fond jsou látky ropného původu, které také patří k hlavním znečišťujícím látkám.

V posledních desetiletích se setkáváme s únikem ropných produktů především v důsledku mimořádných událostí (havárií) a to jak neúmyslných tak záměrných. V souvislosti se zdoláváním mimořádných událostí se podílejí a jsou v praxi nasazovány také jednotky Hasičského záchranného sboru, které disponují prostředky na zdolávání mimořádných událostí a to i s možností nasazení sorpčních přípravků.

Tento článek se zabývá vhodností zvolení sorpčních přípravků pro odstranění ropných látek a jejich produktů z vodních zdrojů a půdního fondu.

Druhy sorpčních materiálů z hlediska výskytu, výroby a použití

Obecně, je sorpce zachycování složky kapalně nebo plynně směsi (adsorbátu) na povrchu tuhé fáze (adsorbentu). Při adsorpci se uplatňují tři druhy sil a o uplatnění rozhodující síly rozhoduje povaha adsorbentu, adsorbované látky (adsorbátu) i rozpouštědla (vody), ve které adsorpce probíhá. Podle povahy sil rozeznáváme tři základní typy adsorpce: fyzikální adsorpce, chemisorpce, iontová adsorpce. [1]

Sorpční materiály jsou takové materiály, které z povrchů materiálu nebo kapalin odstraňují kontaminant adsorpcí kapalně látky do porézní struktury adsorbentu. Pro odstranění kontaminantů procesem adsorpce využíváme tyto nejpoužívanější druhy sorbentů:

Jednoduché (přírodní) sorbenty – tyto sorbenty jsou používány pro hrubé odstranění ropných látek z půdy a vodní hladiny, nebo při nižších nárocích na vycištění odpadních vod. Jejich výhodou je snadná dostupnost a nízká cena. Mezi tyto sorbenty zahrnujeme půdy, rozsivkové zeminy, bentonit, různé druhy dřevěných pilin a kůry.

Sypké sorbenty – jsou vyráběny na bázi křemeliny, rašeliny, celulózy, polyuretanu, aglomerovaných uhlíkatých částic a perlitu. Sorbenty jsou hydrofobně upravovány.

Textilní sorbenty – jsou nejčastěji vyrobeny z aktivovaného polypropylenu a polyetyleny. Vyráběny jsou ve formě netkaných textilií v různých tvarech např. ve tvaru hadů, rohoží, koberec, polštářů nebo vlákněných útvarů.

Sorbenty z druhotných surovin

Uhelný prach, škvára, popel, popílek, recyklovaná celulóza, polyuretan aj. jsou využívány jako druhotné suroviny.

Škvára, popel, popílek jsou odpady z tepelných procesů. Výhodou sorbentů na této bázi jsou nízké pořizovací náklady, nevýhodou oproti některým sorbentům je nižší sorpční účinnost. Popílků se využívá převážně u čištění fenolových odpadních vod. Odpadní voda se smísí s popílkem, který se poté odstraní usazením. Popel, popílek a škvára se po využití adsorpční kapacity neregenerují, ale skládkují se. Popel a polyuretan jako druhotné suroviny jsou využívány pro svou adsorpční schopnost srovnatelnou např. s rašelinou k odstraňování ropných látek z vod a půdy.

Složení testovaných druhotných surovin

Vzhledem k předloženému článku zaměřenému na druhotné suroviny byl testován popel I. – tvořený popelem po

spalování biomasy rostlinného původu, polyuretanovou pěnou a hydrofobizačním činidlem [4, 5], (testovaný popel I. byl vyvinut na Institutu environmentálního inženýrství, HGF, VŠB-TU Ostrava [6]), který je rovněž náplní testovaného sorpčního hada I., popel II.a, b – sypký popel pocházející ze spalování biomasy rostlinného původu na roštovém ohništi, který je rovněž náplní testovaného sorpčního hada II.a, b, sypký popel III.a, b – popel pocházející ze spalování biomasy rostlinného původu na ohništi systému IGNIFLUID z teplárny Veolia Energie ČR, a.s. Krnov, který je rovněž náplní testovaného sorpčního hada III.a, b a rašelinový sorbent k porovnání sorpčních kapacit. Dané druhy popelů jsou pro výzkum a možné porovnání rozděleny, část je ponechána bez hydrofobní úpravy (a) a část prošla hydrofobní úpravou (b).

Odstranění ropných látek testovanými druhotnými surovinami

U testovaných druhotných surovin došlo k matematickému stanovení sorpční kapacity dle postupu normy ASTM F726-06, k sledování sorpčních kapacit v laboratorních podmínkách na pevném povrchu a vodní hladině s ověřením kinetiky adsorpce a adsorpční rovnováhy u testovaného popela I. a sorpčního hada I., porovnání a stanovení spotřeby popelů při simulovaném úniku ropných produktů na pevném povrchu a poloprovozní ověření aplikace sorpčního hada I. na pevném povrchu a vodní hladině.

Porovnání testovaných popelů při simulovaném úniku ropných produktů

Porovnání testovaných popelů a rašeliny bylo provedeno ve spolupráci s jednotkou Hasičského záchranného sboru Moravskoslezského kraje, ze stanice IVC Slezská Ostrava, v areálu této stanice na asfaltovém povrchu. Teplota vzduchu 25 °C, teplota asfaltového povrchu 28 °C.

Pro nasimulování úniku ropných produktů byl použit rašelinový sorbent, popel I., popel II.a, III.a. Srovnávání bylo provedeno standardně, používaným postupem jednotek v praxi a simulováno do reálných podmínek mimořádných událostí.

Na vyznačený prostor byl aplikován motorový olej o objemu 10 l ($m = 7,76$ kg). Poté byl zasypáván testovanými popely a rašelinou. Po nasorbování a vyčištění „do sucha“ byla stanovena hmotnost použitých popelů a rašeliny. Stejný postup byl uplatněn i při sorpci motorové nafty o objemu 10 l ($m = 8,16$ kg), motorového benzínu o objemu 10 l ($m = 7,26$ kg) a petroleje o objemu 10 l ($m = 7,87$ kg). Výsledky jsou uvedeny v tab. 1. Na obr. 1-4 jsou fotografie aplikace testovaných popelů a rašeliny

Tab. 1 Spotřeba popelů a rašeliny při odstraňování ropných produktů

Ropný produkt	Spotřeba rašelinového sor. [kg]	Spotřeba popela I. [kg]	Spotřeba popela II.a [kg]	Spotřeba popela III.a [kg]
Motorový olej 10 l ($m = 7,76$ kg)	3,41	3,78	7,11	5,92
Motorová nafta 10 l ($m = 8,16$ kg)	3,63	3,99	8,38	6,58
Motorový benzín 10 l ($m = 7,26$ kg)	3,45	3,88	6,23	5,83
Letecký petrolej 10 l ($m = 7,87$ kg)	3,83	4,46	7,40	7,23



Obr. 1-2 Aplikace testovaných popelů a rašeliny na ropné produkty



Obr. 3-4 Odstraňování ropných produktů a stanovení spotřeby test. popelů a rašeliny

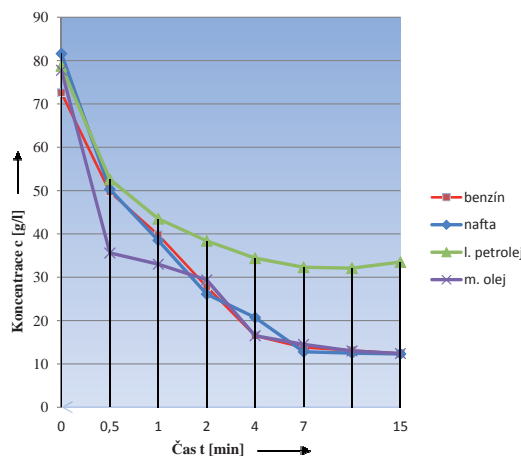
Ověření kinetiky adsorpce a adsorpční rovnováhy u testovaného popela I.

Kinetika adsorpce vyjadřuje časový průběh odstraňování rozpuštěné látky z kapalně fáze ve tvaru $c=f(t)$ při styku jejího roztoku s pevným adsorbentem.

Rychlost odstraňování rozpuštěné látky, tj. kinetika adsorpce závisí na rychlostech dílčích, po sobě jdoucích kroků, které se na procesu adsorpce podílejí.

Pracovní postup

V plastové nádobě 40 x 30 cm, ve které se nacházelo 3000 ml H_2O o teplotě 20-21 °C a pH 7,1 byly postupně přivedeny dané druhy ropných produktů. Sledované látky byly motorový olej, motorová nafta, motorový benzín a letecký petrolej o počáteční koncentraci $c_0 = 100$ ml a následně byl aplikován (adsorbent) popel I. v testovaném množství $a = 20$ g. Popel byl aktivně promícháván s ropnými produkty. V daném časovém intervalu se odebíraly vzorky popela I. a provádělo se odvážení naadsorbovaného popela I., při kterém se snižovala koncentrace sledovaných látek v roztoku, která se následně vytýčila přepočtem z naadsorbovaného množství popela I. Po určité době cca 15 min. se hodnota koncentrace sledovaných látek neměnila, tato hodnota je tedy považována za rovnovážnou koncentraci c_m viz graf 1.



Graf 1 Časová závislost koncentrace c_m ropných produktů na tes. popelu I.

Poloprovodní ověření aplikace sorpčního hada I.

Při poloprovodním ověření, byl testován had I. a to na pevném povrchu a vodní hladině z důvodu největší sorpční kapacity, která byla již prokázána při výpočtovém stanovení sorpční kapacity dle normy ASTM F726-06 a při testování sorpčních kapacit v laboratorních podmínkách.

Při poloprovodním ověření sorpčního hada I. byl použit sorpční had I. o váze 300 g a váze 120 g (pro dokončení a upřesnění sorpčního procesu a matematického stanovení nasorbovaných ropných produktů), pro možné porovnání sorpčních kapacit – komerční sorpční had o váze 300 g, sypká hydrofobní rašelina a hydrofobní sorbent na bázi polyuretanové pěny.

Teplota vzduchu byla 35 °C a teplota pevného povrchu (asfalt) 41 °C. Při vlastním poloprovodním ověření byl pevný povrch suchý, poté byl zkropen vodou pro simulaci deště.

Při vlastním poloprovodním ověření proběhlo také subjektivní hodnocení testovaných hadů II.a, III.a, na pevném povrchu a testovaných hadů II.b, III.b, na vodní hladině a srovnání s běžně komerčně dostupným hydrofobním sorpčním hadem.

Testování sorpčních hadů bylo provedeno standardně, používaným postupem jednotek v praxi a simulován do reálných podmínek mimořádných událostí.

Na vyznačený pevný povrch byl nasimulován únik motorového oleje o objemu 5 l ($m = 3,88$ kg) na ploše cca 3 m². Poté byl aplikován sorpční had I. Po nasorbování a „vyčištění do sucha“ byla stanovena hmotnost použitého hada I. Stejný postup byl uplatněn i při sorpci motorové nafty o objemu 5 l ($m = 4,08$ kg) na ploše cca 3 m², motorového benzínu o objemu 5 l ($m = 3,63$ kg) na ploše cca 3 m² a petroleje o objemu 5 l ($m = 3,93$ kg) na ploše cca 3 m². Po nasorbování základního objemu 5 l ropných produktů sorpčními hady I., byly postupně dávkovány ropné produkty, až do plného nasorbování sorpčních hadů I. Výsledky jsou uvedeny v tab. 2. Na obrázku 5-6 jsou fotografie aplikace laboratorně připraveného sorpčního hada I. s průběhem poloprovodní zkoušky na pevném povrchu.

Tab. 2 Množství nasorbovaných ropných produktů z pevného povrchu

Množství nasorbovaných ropných produktů z pevného povrchu	Motorový olej	Motorová nafta	Motorový benzín	Letecký petrolej
Testovaný sorpční had I. (300 g)	855 ml/ 665 g	1131 ml/ 920 g	1332 ml/ 895 g	1097 ml/ 865 g
Komerční had (300 g)	925 ml/ 720 g	1194 ml/ 975 g	1315 ml/ 955 g	1117 ml/ 880 g
Rašelina (300 g)	945 ml/ 735 g	943 ml/ 770 g	1033 ml/ 750 g	901 ml/ 710 g
Sorbent na bázi polyuretanové pěny (300 g)	700 ml/ 545 g	698 ml/ 570 g	915 ml/ 655 g	780 ml/ 615 g



Obr. 5-6 Simulování úniku ropných produktů (m. olej, l. petrolej) na pevný povrch

Pro odstranění ropných produktů z vodní hladiny byly použity nádrže o objemu 2000 l H₂O do kterých byly přidány ropné produkty, motorový olej o objemu 1,5 l ($m = 1,16$ kg) a poté byl aplikován sorpční had I. Stejný postup byl uplatněn i při sorpci motorové nafty o objemu 1,5 l ($m = 1,22$ kg), motorového benzínu o objemu 1,5 l ($m = 1,08$ kg) a petroleje o objemu 1,5 l ($m = 1,18$ kg). Po nasorbování základního objemu 1,5 l ropných produktů sorpčními hady I., byly postupně dávkovány ropné produkty, až do plného nasorbování sorpčních hadů I. Výsledky jsou uvedeny v tab. 3. Na obrázku 7-8 jsou fotografie s průběhem poloprovodní zkoušky a aplikací laboratorně připravených sorpčních hadů I. na vodní hladině.

Tab. 3 Množství nasorbovaných ropných produktů z vodní hladiny

Množství nasorbovaných ropných produktů z vodní hladiny	Motorový olej	Motorová nafta	Motorový benzín	Letecký petrolej
Testovaný sorpční had I. (300 g)	508 ml/ 395 g*	833 ml/ 680 g	936 ml/ 680 g	806 ml/ 635 g
Komerční sorpční had (300 g)	625 ml/ 485 g**	906 ml/ 740 g	1046 ml/ 760 g	894 ml/ 705 g
Rašelina (300 g)	875 ml/ 680 g	894 ml/ 730 g	998 ml/ 725 g	882 ml/ 695 g
Sorbent na bázi polyuretanové pěny (300 g)	720 ml/ 560 g	753 ml/ 615 g	736 ml/ 535 g	723 ml/ 570 g

Pozn.:

*nasorbování pouze ½ sorpčního hada I.

**nasorbování pouze ½ komerčního sorpčního hada

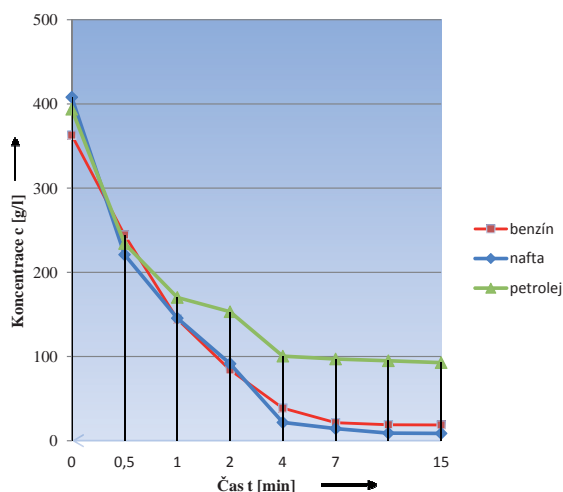


Obr. 7-8 Průběh poloprovodní zkoušky s aplikací laboratorně připravených sorpčních hadů I. z vodní hladiny

Ověření kinetiky adsorpce a adsorpční rovnováhy u testovaného sorpčního hada I.

Pracovní postup

V plastové nádobě 40 x 30 cm, ve které se nacházelo 3000 ml H₂O o teplotě 20-21 °C a pH 7,1 byly postupně přivedeny dané druhy ropných produktů. Sledované látky byly motorová nafta, motorový benzín a letecký petrolej o počáteční koncentraci $c_0 = 500$ ml a následně byl aplikován sorpční had I. v testovaném množství 120,5 g (textilní sorbent 8 g + sypký sorbent Popel I. 112,5 g). V daném časovém intervalu se provádělo odvážení naadsorbovaného hada I., při kterém se snižovala koncentrace sledovaných látek v roztoku, která se následně vytýčila přepočtem z naadsorbovaného množství hada I. Po určité době cca 15 min se hodnota koncentrace sledovaných látek neměnila, tato hodnota je tedy považována za rovnovážnou koncentraci c_r . Klesající hodnoty koncentrací s vyznačenou rovnovážnou koncentrací c_r jsou vyznačeny v grafu 2.



Graf 2 Časová závislost koncentrace c_m ropných produktů na tes. sorpčním hadu I.

Závěr

Tento článek se zabývá vhodností využití a zvolení druhotných surovin – sorpčních přípravků v podobě testovaných popelů a sorpčních hadů při odstraňování všech tříd ropných produktů (motorového oleje, motorové nafty, motorového benzínu a leteckého petroleje) z vody a pevného povrchu v procesu sorpce. Porovnáním testovaných popelů lze konstatovat, že spotřeba popelů a komerčního sorbentu rašeliny, se při simulovaném úniku ropných produktů přibližně shodovala s výsledky laboratorního testování a se sorpční kapacitou dle normy ASTM F726-06 Oil adsorbency_m. Použití popelů I. jako sorbentu druhotných surovin se jeví jako vhodné k odstraňování všech tříd ropných produktů se spotřebou na pevném povrchu od 3,78 do 4,46 kg na 10 l ropných produktů a srovnatelné svou sorpční kapacitou a vlastnostmi s rašelinovým sorbentem jak na pevném povrchu tak vodní hladině. Pro hrubé odstranění ropných produktů z pevného povrchu, lze využít jako jednoduchého sorbentu také popel III.a. Jeho výhodou je snadná dostupnost a minimální cena.

Při testování sorpčních hadů se ukázal sorpční had I. jako plnohodnotný, srovnatelný svou sorpční kapacitou a vlastnostmi s komerčními sorpčními hady a sypkými sorbenty. Výhodou sorpčního hadu I. (300 g) při odstraňování motorové nafty, motorového benzínu a leteckého petroleje se ukázala jeho sorpční kapacita (na pevném povrchu od 1097 do 1332 ml), která byla vyšší v porovnání s běžným hydrofobním sorbentem na bázi polyuretanové pěny a přibližně stejná s komerčním sorpčním hadem a sypkou rašelinou. Jako nespornou výhodou sorpčního hadu I. se ukázalo okamžité odstranění při naadsorbování, což převážně platí u odstraňování z vodní hladiny, u sypkých sorbentů je toto odstranění velmi složité a to převážně v praxi na nestojatých vodních hladinách, na pevném povrchu je to pak stálost sorbentu jako celku. Nevýhodou sorpčního hadu I. oproti sypkým sorbentům je v rychlosti samotné sorpce a to jak na pevném povrchu tak vodní hladině. Jako problematické se jeví u sorpčního hadu I. odstranění motorového oleje z vodní hladiny, při kterém nedochází k plnému naadsorbování hada, výhodou může být využití hadu I. jako nouzové norné stěny sloužící k ohraničení, zadržení a k zamezení odplavování motorového oleje, popř. nasorbovaných sypkých sorbentů. Pro odstranění motorového oleje se nejlépe osvědčil samotný textilní sorbent, jeho využití je, ale limitováno nákladnou pořizovací cenou.

References

- [1] DOHÁNYOS, M., KOLLER, J., STRNADOVÁ, N.: *Čištění odpadních vod*. Vydavatelství VŠCHT, 1998. 177 s. ISBN 80-7080-316-9.
- [2] MALÝ, J., HLAVÍNEK, P.: *Čištění průmyslových odpadních vod*. 1. vyd. Vydavatelství NOEL 2000 s.r.o. Brno, 1996. 255 s. ISBN 80-86020-05-3.
- [3] MALÝ, J., MALÁ J.: *Chemie a technologie vody*. Vydavatelství ARDEC s.r.o. Brno, 2006. 329 s. ISBN 80-86020-50-9.
- [4] DOMBROW, B.: *Polyurethanes*. 1st edition. Prague: SNTL, 1961. 136 pp. (in Czech).
- [5] Polyurethane [online]. [Accessed on 2011-02-04]. Available from <<http://www.sittech.cz/plasty/polyuretan.htm>>. (in Czech).
- [6] Heviánková, S., Bestová, I., Daxner, J., Václavík, V.: *Sorbent s kombinovaným účinkem pro fixaci znečišťujících látek z pevných povrchů a vodní hladiny na bázi polyuretanové pěny 2011*. Patent no. 303549 (in Czech).