

SORPČNÉ LÁTKY V HASIČSKOM A ZÁCHRANNOM ZBORE A ICH VLASTNOSTI

MIROSLAV MOJŽIS¹, MARTIN ZACHAR², IVETA MITTEROVÁ³

Abstract — *The paper deals with selected sorbents that are used at interventions in Fire and Rescue Corps. The aim of the study was to compare selected property of sorbent in terms of sorption characteristics and hydrofobicity. The test method of ASTM F 726 – 2006 was used to compare the selected sorbents and was performed in the laboratory of the TU. The overview of sorption properties of selected substances was created from the measured values. The most effective means of sorption removal of used motor oil 10W 40 was also determined.*

Keywords — *sorbent, sorbent material, hydrocarbon lubricant*

Abstrakt — *Príspevok sa zaoberá vybranými sorpčnými látkami, ktoré sú využívané pri zásahovej činnosti jednotiek Hasičského a záchranného zboru. Cieľom príspevku bolo porovnanie vybraných vlastností sorbentov z hľadiska sorpčných vlastností a hydrofobidity. Porovnanie vybraných sorbentov prebehlo v laboratórnych podmienkach podľa skúšobnej metódy ASTM F 726 – 2006. Z nameraných hodnôt bol vytvorený prehľad vlastností vybraných sorpčných látok a určenie najefektívnejšieho sorpčného prostriedku na odstraňovanie použitého motorového oleja 10w 40.*

Kľúčové slová — *sorbent, sorbčná látka, uhľovodíkové mazivo*

ÚVOD

Ochrana životného prostredia je najdiskutovanejšia téma súčasnosti. Ropa a ropné látky majú nepriaznivý environmentálny vplyv na životné prostredie. Medzi ropné látky patria produkty spracovania ropy, ako motorová nafta, benzíny a oleje. Práve havárie a nedbanlivá manipulácia s ropnými látkami spôsobuje najpočetnejšie znečisťovanie fauny a flóry. Pre

odstránenie uniknutých ropných látok sa na pevných povrchoch používajú sorpčné látky.

Príspevok je zameraný na vlastnosti sorpčných látok ako je sorpčná kapacita, objemová hmotnosť a možnosť použitia s ohľadom na prostredie. V súčasnosti sú vyvíjané a vyrábané nové sorpčné látky rôznymi spoločnosťami. Porovnávané sorpčné látky boli vybrané na základe najčastejšie sa vyskytujúcich sorbentov v hasičskej praxi. Poznatky získané z meraní nám bližšie špecifikujú najefektívnejšie sorbenty v jednotkách HaZZ. Informácie a údaje sú získané zo zaraďovacích listov sorpčných látok, odborných článkov, publikácií a materiálov, voľne prístupných na reklamné účely a výsledkov laboratórnych meraní na Technickej univerzite vo Zvolene.

Súčasný stav problematiky týkajúcej sa sorbentov je rozvádzaný v mnohých článkoch a publikáciách. Platná legislatíva zaoberajúca sa sorpčnými látkami je zákon NR SR číslo 314/2001 Z. z. o ochrane pred požiarimi v znení neskorších predpisov, zákon NR SR číslo 315/2001 Z. z. o Hasičskom a záchrannom zbere v znení neskorších predpisov, ďalej sú sorpčné látky a ich použitie rozpisované v takticko-metodických postupoch vykonávania zásahov, ktoré vydalo Prezídium Hasičského a záchranného zboru, pokyny prezidenta HaZZ, odborné príspevky a v štandardnej skúšobnej metóde sorbčných vlastností adsorbentov ASTM F 726 2006.

ROZBOR PROBLEMATIKY

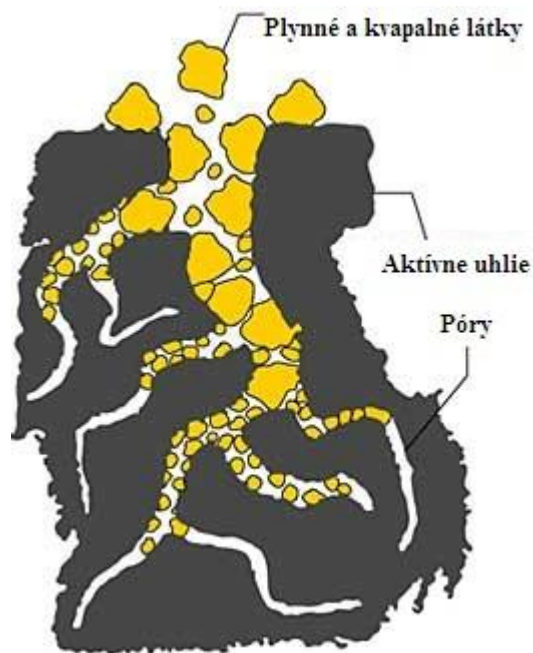
Sorpčné látky používané v hasičskej praxi sú prevažne tuhého skupenstva, ktoré svojím fyzickým a chemickým zložením separujú látky plynne a kvapalné od iných látok. Hlavná a podstatná vlastnosť každej sorpčnej látky je nasiakavosť, teda jeho schopnosť absorbovať určité množstvo kvapaliny vo vzťahu k jeho vlastnej hmotnosti [1]. Sorpčné látky sa najčastejšie vyskytujú v sypkej forme alebo ako textília. Sorbent je zmes špeciálnych látok a materiálov, ktoré sú

¹ Miroslav Mojžiš, Ing., Technická univerzita vo Zvolene, Katedra protipožiarnej ochrany, T. G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen, e-mail: xmojzism1@is.tuzvo.sk.

² Martin Zachar, Ing., PhD., Technická univerzita vo Zvolene, Katedra protipožiarnej ochrany, T. G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen, e-mail: zachar@tuzvo.sk.

³ Iveta Mitterová, PhD., Technická univerzita vo Zvolene, Katedra protipožiarnej ochrany, T. G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen, e-mail: mitterova@tuzvo.sk.

schopné na seba viazať a pohlcovať kvapalinu alebo plyn. Niektoré sorbenty sú z pohlcovanou látkou schopné reagovať. Toto zachytávanie kvapalín alebo plynov prebieha fyzikálne alebo chemicky. Najdôležitejšia vlastnosť sorpčných látok je štrukturálne zloženie. Sorbent tvoria rôzne kanáliky, kapiláry a póry čím majú veľkú povrchovú plochu. Kapacita sorbentu je závislá na množstve povrchovej plochy, na ktorú sa olej môže priľnúť, ako aj na type povrchu (Obr. 1) [2].



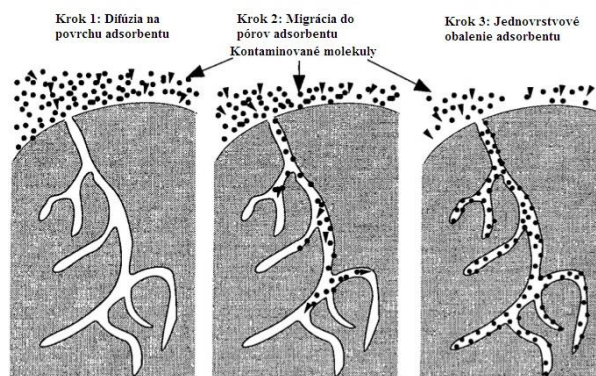
Obr. 1.: Sorpcia v póroch a kapilárach [12]

Medzi takzvané dobré sorbenty môžeme považovať tie, ktorých povrchová plocha je okolo $1\,000\,000\text{ m}^2\text{kg}^{-1}$. Čím väčšia povrchová plocha sorpčnej látky je, tak tým dokáže naviazať veľké množstvo uniknutej látky. Sypká forma sorbentov je rôznorodá, či už vo forme jemného prášku alebo granuliek. Granulky, zrnká alebo iné tvary majú veľkosť od 0,1 mm až 5 mm podľa výrobcu [3].

Sorbenty sú materiály, ktoré svojimi vlastnosťami a zložením pohlcujú a zároveň zachytávajú na svojom povrchu a rovnako vo svojej štruktúre látky, pre ktoré sú dané sorbenty určené. Mechanizmus adsorpcie je nasledovný. Pri adsorpcii sa v našom prípade ropná látka rozptýli po povrchu adsorbentu. Po zachytení na vonkajšej ploche sa začnú molekuly ropných látok premiestňovať do pórov adsorbentu. Na koniec sa vyčerpá sorpčná kapacita a sorbenty už nie sú schopné prijať viac molekúl ropných látok. Adsorbent má po celom svojom povrchu aj v póroch jednovrstvovo nahromadenú adsorbovanú látku [4].

V prípade sypkých sorbentov sa sorbovaná látka tiež zachytáva medzi zrnkami alebo granulky. Vplyvom kapilárnych síl nastáva nasiaknutie do pórov zrn. Tento

proces plynulo nadväzuje na kapilárnu kondenzáciu, ktorá je vlastne javom medzi adsorpciou a nasiakavosťou. Základný rozdiel je v tom, že kapilárna kondenzácia zaplňuje hlboké póry od najužšieho profilu, to znamená, že ich naplňuje často odzadu (Obr. 2) [5].



Obr. 2.: Mechanizmus adsorpcie [13]

Problematickou zaoberajúcou sa sorpčnými látkami rozpracúvajú autori v rôznych publikáciách. Medzi spomínaných autorov patria MARKOVÁ 2006 [4], ZACHAR 2009 [3], CONEVA 2013 [6] a ďalší. Sorpčné látky používané v HaZZ sú testované a zaradené požiarnotechnickým expertíznym ústavom (ďalej len PTEÚ). PTEÚ vydáva zaraďovací list pre potreby HaZZ na základe laboratórnych testov podľa normy ASTM F 726 – 2006: Štandardná skúšobná metóda sorpčných vlastností adsorbentov.

Rozdelenie sorbentov

Sorpčné látky sa používajú na sorpciu ropných látok ale aj rôznych chemikálií. Medzi sorbenty patria aj univerzálne sorbenty, ktoré svojimi vlastnosťami sorbujú ako látky na báze ropy tak aj chemikálie. Všetky látky, pre ktoré sú sorpčné látky určené majú nežiaduci environmentálny účinok na životné prostredie. Sorbenty poznáme ako materiály, ktoré majú rôzne formy. Najznámejšie druhy v hasičskej praxi sú sypké sorbenty a malej miere textilné sorbenty. Použitie určitého typu sorbentu je závislé na fyzickej forme sorbentu, kde má byť použitý, jeho kvalite, okolnostiach a veľkosti uniknutej látky [7].

Ďalej sorbenty rozdeľujeme podľa pôvodu na prírodné adsorbenty (drevené piliny, rašelina, piesok, prášková sira, uhoľný prach a iné.) majú spravidla nízku absorpčnú schopnosť a sú vhodné len pri malých zásahoch [8]. a syntetické sorbenty vyrábané ako sorpčné materiály na odstraňovanie uhlíkovodíkových a chemických znečistení. Okrem popolu sa vyrábajú aj látky na báze hornín (perlit, íl, vápenec), plastov (polypropylén, polymér) uhlíka, celulózy atď.

CIEĽ

Cieľom príspevku je porovnanie sorpčných vlastností vybraných sorpčných látok, ktoré sú používané v HaZZ. Sorbenty budú porovnávané podľa skúšobnej metódy ASTM F 726 – 2006. Na základe laboratórnych meraní sorbenty porovnáme z hľadiska sorpčných vlastností a hydrofobidity.

METODIKA A METÓDA

Metodika príspevku vychádza z porovnávaní vlastností sorpčných látok, ktoré sú zaradené do používania v HaZZ. Informácie o sorbentoch sme získali prostredníctvom HaZZ a PTEÚ v Bratislave. Zvolili sme si porovnanie sorpčných schopností látok na uhl'ovodíkové mazivá. Metodika je zameraná na tabuľkové a grafické porovnanie vybraných sorbentov. Údaje uvedené v tabuľkách a grafoch sme získali prostredníctvom skúšobnej metódy ASTM F 726 – 2006: Štandardná skúšobná metóda sorpčných vlastností adsorbentov, ktorú sme si zvolili ako našu metódu skúmania. Vybrané sorpčné látky v sypkej forme sú z hľadiska kvantity v hasičskej praxi najpoužívanjšie.

Daná metóda opisuje skúšku krátkodobej adsorpcie ropných látok, podľa ktorej sme získané vzorky testovali. Všetky druhy vybraných sorpčných látok boli testované na rôznorodé oleje a merané v laboratórnych podmienkach na Technickej univerzite vo Zvolene. Zariadenie použité na vykonanie meraní: laboratórny stojan, 2 ks nastaviteľných držiakov, skúšobná komora Ø 230 mm, digitálne stopky, digitálna váha, odmerné nádoby, plastové misky, pero, pletivový kôš, jednorazové utierky, digitálny fotoaparát, lyžička na dávkovanie sorbentov, nádoba na umývanie zariadení znečistených od použitých uhl'ovodíkových mazív a nádoba na zber použitých adsorbentov a mazív (Obr.3).



Obr. 3.: Zariadenia na testovanie podľa metódy ASTM F 726 - 2006

Kondicionovanie vzoriek sorbentov ako aj oleja prebehlo pri teplote $23 \pm 4^\circ \text{C}$ a relatívnej vlhkosti $70 \pm 20 \%$ minimálne 24 hodín pred testovaním v úplne odkrytom stave bez akéhokoľvek prekrytia alebo obalov, ktoré by mohlo prekážať procesu získania rovnovážneho stavu s prostredím [9].

Laboratórium sme rozdelili na päť pracovných miest.

Prvé pracovné miesto slúžilo na prípravu vzoriek a na kondicionovanie. Kondicionované vzorky boli postupne odoberané do prenosných nádob, ktoré slúžili na lepšiu manipuláciu so vzorkami pri vážení.

Na druhom pracovnom mieste boli pripravené digitálne stopky na meranie času adsorpcie a tiež na meranie času na odkvapkanie vzoriek adsorbentov po ich použití.

Tretie pracovné miesto bolo určené na meranie hmotností vzoriek adsorbentov, misiek, košov v suchom a v použitom stave, tabuľky na zápis nameraných údajov a digitálny fotoaparát. Údaje boli merané na stotinu gramu.

Pracovné miesto číslo štyri slúžilo na samotné meranie adsorbentov v použitých uhl'ovodíkových mazivách. Na pracovisku sa nachádzal laboratórny stojan s držiakmi, pletivový kôš a kryštalizačná nádoba z bórokremičitanu (laboratórne sklo).

Piate pracovné miesto bolo určené na umývanie a sušenie použitého pletivového koša, plastových misiek a kryštalizačnej nádoby. Tiež slúžilo na uskladnenie použitých vzoriek adsorbentov. Pracovné vybavenie a náradie sme umývali technickým benzínom [10].

Výpočet hmotnosti adsorbovanej látky v adsorbente:

$$m_{arl} = m_{mmka} - m_{mmk} - m_{sa} \quad (1)$$

m_{arl} - hmotnosť adsorbovanej ropnej látky [g]

m_{mmka} - hmotnosť mokrého koša, misky a mokrého adsorbentu [g]

m_{mmk} - hmotnosť mokrého koša s miskou [g]

m_{sa} - hmotnosť suchého adsorbentu [g]

Výpočet hmotnostnej adsorpcie ropnej látky na hmotnosť adsorbentu:

$$m_{aa} = m_{arl} / m_{sa} \quad (2)$$

m_{aa} - hmotnostná adsorpcia ropnej látky na hmotnosť adsorbentu [g/g]

m_{arl} - hmotnosť adsorbovanej ropnej látky [g]

m_{sa} - hmotnosť suchého adsorbentu [g]

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Ako uhl'ovodíkové mazivo sme vybrali použitý motorový olej z dôvodu, že v bežnej praxi sa mnohonásobne viackrát stretáme s únikom prevádzkových kvapalín ako sú motorový, prevodový a hydraulický olej, ktoré sú použité a staršie.

Sorpčné látky určené na testovanie sú: 3mon, Absodan plus, Expandovaný perlit a Spilkleen plus. Vzorky sme podľa skúšobnej metódy kondicionovali a každú vzorku sme navážili na hmotnosť 5,00 g. Podľa skúšobnej metódy sme vykonali tri merania s každou vzorkou sorbentu (Tab. 1). Namerané údaje sme dosadili do vzorca na výpočet hmotnosti adsorbovanej látky.

Tab. 1.: Namerané hodnoty účinnosti sypkých materiálov na použitý motorový olej

Ropná látka	použitý motorový olej 10w 40											
Skupenstvo adsorbentov	sypké skupenstvo											
Číslo merania	I.				II.				III.			
Názov sorbentu	3mon	Absodan plus	Ex perlit	Spilkleen plus	3mon	Absodan plus	Ex perlit	Spilkleen plus	3mon	Absodan plus	Ex perlit	Spilkleen plus
Hydrofobidita	áno	nie	nie	nie	áno	nie	nie	nie	áno	nie	nie	nie
m_{sa} [g]	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
m_{mmk} [g]	194,24	186,25	195,70	198,39	196,94	192,69	197,85	198,87	206,72	193,67	197,14	200,63
m_{mmka} [g]	201,72	197,34	216,28	210,09	204,45	202,94	219,58	211,40	213,69	204,25	219,71	212,97
m_{arl} [g]	2,48	6,12	15,58	6,70	2,51	5,25	16,73	7,53	1,97	5,85	17,57	7,34

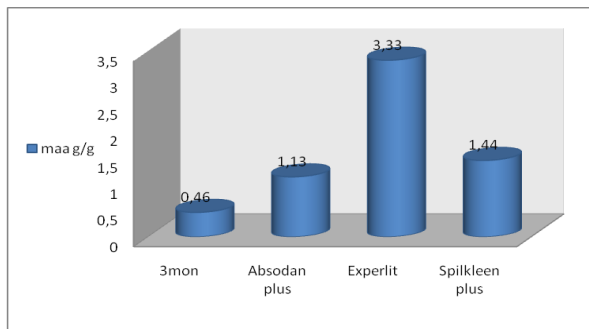
Z výsledkov laboratórnych skúšok boli zistené hmotnosti adsorbovanej ropnej látky v adsorbente za pomoci výpočtu podľa skúšobnej metódy ASTM F 726 – 2006. Z údajov bol vypočítaný priemer hmotností adsorbovanej ropnej látky v adsorbente.

Pomerom hmotnosti adsorbovanej ropnej látky k hmotnosti suchého adsorbenta bola vypočítaná hmotnostná adsorpcia ropnej látky na hmotnosť adsorbentu (Tab. 2).

Tab. 2.: Priemerné hmotnostné adsorpcie na použitý motorový olej

Ropná látka	použitý motorový olej 10w 40			
	3mon	Absodan plus	Ex perlit	Spilkleen plus
m_{sa} g/g	5,00	5,00	5,00	5,00
m_{arl}	2,32	5,65	16,63	7,19
m_{aa}	0,46	1,13	3,33	1,44
Hydrofobidita	áno	nie	nie	nie

V tabuľke 2 bola porovnaná rôznorodosť sorpčných látok a ich hmotnostná adsorpcia na použitý motorový olej. V prvom grafickom znázornení je viditeľný rozdiel adsorpcie medzi rôznorodými sorpčnými látkami (Obr. 4). Ako najlepší sorbent nám vyšiel Expandovaný perlit s hmotnostnou kapacitou 3,33 gramu adsorbovanej látky na 1 gram adsorbentu (Obr. 7).



Obr. 4.: Hmotnostné adsorpcie dsorbentov na použitý motorový olej



Obr. 5.: 3mon v sypkom stave a po použití



Obr. 6.: Absodan plus v sypkom stave a po použití



Obr. 7.: Ex perlit v sypkom stave a po použití



Obr. 8.: Spilkleen plus v sypkom stave a po použití

Porovnávaním a skúmaním podľa štandardnej skúšobnej metódy ASTM F 726 – 2006 bolo zistené, že údaje udávané výrobcami o sorpčnej kapacite sorbentov sú značne skreslené a dôvodom sú rôzne podmienky pri testovaní ako sú teplota, relatívna vzdušná vlhkosť a rôznorodosť testov (malorozmerové a veľkorozmerové testy). Ako ďalší dôvod odchýlky údajov nami nameranými a údajov, ktoré popisuje každý výrobca sorbentov je, že sorbenty majú rôzne sorpčné vlastnosti na každý druh alebo typ uhľovodíkových mazív. Uhľovodíkové mazivá sa od seba líšia hlavne viskozitou, tepelnou vodivosťou, ochranou pred koróziou, odpudivosťou vody a ďalšími vlastnosťami, ktoré ovplyvňujú schopnosť sorbentov takzvané sorbovať tieto mazivá. Podľa skúšobnej metódy ASTM F 726 – 2006 merali aj TRAPL, A., 2016 [11] ASTM F 726 – 2006: Standard Test Method for Sorbent Performance of Adsorbents - Štandardná skúšobná metóda sorpčných vlastností adsorbentov.

V súčasnosti touto metódou merajú aj pracovníci na Požiarnotechnickom a expertíznom ústave Ministerstva vnútra Slovenskej republiky v Bratislave, kde na základe meraní štandardnou skúšobnou metódou ASTM F 726 – 2006, zaradujú sorpčné látky do používania v Hasičskom a záchrannom zbore.

ZÁVER

Cieľom príspevku bolo porovnanie vybraných sorpčných látok z hľadiska sorpčných vlastností a hydrofobidity podľa skúšobnej metódy ASTM F 726 – 2006. Cieľ bol splnený a meraním bolo zistené, že najlepšiu sorpčnú kapacitu má Expandovaný perlit a to 3,33 gramu adsorbovanej látky na 1 gram adsorbentu, ale nie je upravený hydrofóbnou úpravou. Pre tento fakt sa Expandovaný perlit nemôže používať na likvidáciu uhľovodíkových mazív na vodných plochách.

POĎAKOVANIE

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-0057-12.

ZOZNAM LITERATÚRY

- [1] ANKOWSKI, A. POTEREK, M. LAZAJ, R. 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] FINGAS, M. 2002. *The Basics of Oil Spill Cleanup, Second Edition*. USA: CRC Press, 2002. 256 s. ISBN: 978-1-4200-3259-8.
- [3] 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 978-80-228-2062-2.
- [4] MOJŽIŠ, M. 2013. Sorbenty používané v HaZZ. Bakalárska práca. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 2013. 48 s.
- [5] MARKOVÁ, I. 2006: *Riešenie krízových situácií pri úniku nebezpečnej látky na vodných hladinách*. Technická univerzita vo Zvolene, 2006. s. 41 – 50. ISBN 80-228-1574-8.
- [6] CONEVA, I. 2013. Porovnanie sorbentov ECO DRY PLUS, LITE DRI a VAPEX pri likvidácii motorového oleja z pôdy. In *Požární ochrana 2013*. Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, 2013. ISBN 978-80-7385-127-9, s. 12 – 17.
- [7] DOERFFER, W. J. 2013. *Oil Spill Response In The Marine Environment*. U. K.: Pergamon Press, 2013. First edition 1992. 398 s. ISBN: 0-08-041000-6.
- [8] MARKOVÁ, I. LAUKO, J. 2012: Ekologické látky na zachytenie uniknutých nebezpečných látok z pevných povrchov. In *medzinárodná vedecká konferencia Bezpečnosť, extrémizmus, terorizmus 2012*. Podhájska: Požiarnotechnický a expertízny ústav MV SR v Bratislave, 2013. ISBN 978-80-89608-08-9, s. 123 – 130.
- [9] ASTM F 726 – 2006: Standard Test Method for Sorbent Performance of Adsorbents - Štandardná skúšobná metóda sorpčných vlastností adsorbentov, 2006.

- [10] MOJŽIŠ, M. 2015. Vzájomné porovnanie sorbčných látok používaných pri úniku uhl'ovodíkových mazív. Diplomová práca. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 2015. 98 s.
- [11] TRAPL, A. 2016. Využití odpadů při odstraňování ropných látek. In Požární ochrana 2016. Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, 2016. ISBN 978-80-7385-177-4, s. 439 – 442.
- [12] OBRÁZOK. [cit. 2016-10-04]. Dostupné na: <https://joejaworski.wordpress.com/2008/05/09/does-a-reef-tank-need-carbon/>.
- [13] OBRÁZOK. [cit. 2016-10-04]. Dostupné na: <http://www.slideshare.net/VivekKumar36/adsorption-regenerationvivek-kumarneeri>.