www.ptcer.pl/mccm

MATERIAŁY CERAMICZNE /CERAMIC MATERIALS/, 66, 2, (2014), 115-120

Charakterystyka podstawowych właściwości fizycznych wybranych sorbentów mineralnych

Dorota Riegert*, Katarzyna Radwan, Paweł Suchorab, Joanna Rakowska

Centrum Naukowo-Badawcze Ochrony Przeciwpożarowej im. Józefa Tuliszkowskiego, Państwowy Instytut Badawczy, ul. Nadwiślańska 213, 05-420 Józefów
*e-mail: driegert@cnbop.pl

Streszczenie

Rozlewy substancji ropopochodnych likwiduje się poprzez zebranie oleju ze środowiska. Zadanie to spełniają metody mechaniczne, w których za pomocą specjalnie skonstruowanych urządzeń zbiera się rozlany olej z mieszaniną wodno-olejową z powierzchni wody czy gruntu, lub materiały pochłaniające nazywane sorbentami. Celem badań było pokazanie różnic pomiędzy charakterystycznymi cechami wybranych sorbentów mineralnych, dostępnych na polskim rynku. Sorbenty wybrane do badań różniły się między sobą składem chemicznym i wielkością ziarna. Wykonano obserwacje przy użyciu mikroskopu, które pozwoliły na ocenę mikrostruktury i porowatości poszczególnych próbek. Wykonano badania zdolności pochłaniania oleju badanych sorbentów.
Słowa kluczowe: sorbent mineralny, porowatość, chłonność

BASIC PHYSICAL CHARACTERISTICS OF SELECTED MINERAL SORBENTS

Spills of petroleum substances are neutralized by collecting oil from the environment. This task is realized by using both mechanical methods and absorbent materials called sorbents; the mechanical methods use specially designed devices that collect the spilled oil from the surface of water or soil as appropriate mixtures. The aim of this study was to show differences in characteristics of selected mineral sorbents available on the Polish market. The sorbents selected for the study had different chemical compositions and grain sizes. The observations had been taken from optical microscopy, which permitted to evaluate the microstructure and porosity of samples to some extent. Oil absorption capacity of sorbents had been measured.
Keywords: Mineral sorbent, Porosity, Absorbency

1. Wprowadzenie

W związku z ciągłym postępem cywilizacyjnym, technologicznym i motoryzacyjnym [1-2], coraz częściej zachodzi potrzeba neutralizacji substancji szkodliwych przez jednostki ratownictwa chemicznego i ekologicznego [1, 3–5]. Substancjami najczęściej powodującymi skażenia i zagrażającymi środowisku naturalnemu są substancje ropopochodne, które mogą tworzyć rozlewiska i zanieczyszczenia wód i gleby, a także infrastruktury drogowej.

Rozlewy substancji olejowych likwiduje się poprzez zebranie oleju metodami mechanicznymi za pomocą specjalnie skonstruowanych urządzeń lub za pomocą materiałów sorbujących zanieczyszczenia, zwanych sorbentami. Spośród szeregu metod likwidacji na uwagę zasługuje zastosowanie sorbentów, ze względu na ich dostępność, łatwe zastosowanie, nietoksyczność dla środowiska oraz przystępną cenę [6].

Sorbenty różnią się między sobą budową i charakterem chemicznym, mogą to być zarówno materiały organiczne lub nieorganiczne pochodzenia naturalnego, jak i syntetycznego. Efektywnie wykorzystywane do celów sorpcyjnych są ciała stałe o rozwiniętej powierzchni dostępne w formie sypkiego materiału oraz w formie gotowych produktów, takich jak zapory sorpcyjne, czy też maty sorpcyjne [7].

Stosowanie sorbentów jest przydatne nie tylko do zbierania rozlewów, ale również w sytuacjach, gdy należy usunąć pozostałości toksycznej cieczy i dokładnie oczyścić teren skażony po uprzednim zastosowaniu zbierania mechanicznego lub w celu zapobiegania jej dalszemu rozprzestrzenianiu się poprzez budowanie sorbentowych wałów osłonowych.

Wyróżniamy dwa mechanizmy sorpcyjne. Jeżeli pochłanianie cieczy przez sorbent następuje w wyniku zatrzymywania jej na powierzchni sorbentu, to mówimy o adsorpcji. Natomiast, jeśli ciecz przenika do wewnątrz sorbentu, mowa jest o absorpcji. Mechanizm adsorpcji polega na powstawaniu na powierzchni sorbentu nowego związku chemicznego (adsorpcja chemiczna) lub jest powodowana siłami oddziaływań międzycząsteczkowych (siły Van der Waalsa). Natomiast absorpcja polega na wnikaniu substancji do wnętrza sorbentu poprzez mikrokanały (kapilary porów otwartych), które zawiera mikrostruktura sorbentu, dzięki czemu jest wykorzystywana cała objętość używanego sorbentu. Przy chłonięciu substancji może być wykorzystany jeden z mechanizmów lub oba jednocześnie. Przeważnie absorpcja i adsorpcja występują równocześnie, co określa się wspólnym określeniem – sorpcja [8]. Efektywność działania sorbentu zależy od jego właściwości fizykochemicznych oraz

optymalnego doboru rodzaju sorbentu w zależności od substancji, która ma zostać zebrana.

Biorąc pod uwagę miejsce stosowania oraz pochodzenie sorbenty można podzielić na różne grupy. Ze względu na miejsce stosowania sorbenty dzieli się na sorbenty pływające i sorbenty niepływające, przeznaczone tylko do stosowania na powierzchniach stałych. Zważywszy na pochodzenie sorbenty dzieli się na trzy grupy: sorbenty pochodzenia organicznego, nieorganicznego i pochodzenia chemicznego [6, 9–10].

Do naturalnych sorbentów pochodzenia organicznego zalicza się substancje naturalne, takie jak słoma, sieczka, wióry, trociny i różnego rodzaju gleby, skrawki makulaturowe i skórzane. Często są to produkty preparowane, np. poprzez nadanie im właściwości hydrofobowych. Ich podstawową zaletą jest dostępność oraz, dla większości, utrzymywanie się na powierzchni wody. Wśród gleb najlepszymi właściwościami sorpcyjnymi charakteryzuje się torf, który można poddawać dodatkowej obróbce zwiększającej jego hydrofobowość. Wadą sorbentów naturalnych jest ograniczenie ich stosowania do substancji ropopochodnych oraz roztworów wodnych. Nie należy tego rodzaju sorbentów stosować do cieczy agresywnych chemicznie, np. do zbierania rozlewów amoniaku. Sorbent naturalny po zastosowaniu wymaga utylizacji w specjalnych piecach [9].

Wśród syntetycznych sorbentów pochodzenia organicznego wyróżnia się między innymi: pianki poliuretanowe i polieterowe, a także włókna nylonowe, polietylenowe i polipropylenowe. Ich zaletą jest łatwość wytwarzania i konfekcjonowania w postaci taśm, płyt, poduszek, itp. Otrzymywane są w procesie przerobu związków organicznych na drodze polimeryzacji, polikondensacji, poliaddycji lub przekształcania istniejących już produktów chemicznych. Cechą charakterystyczną sorbentów organicznych jest wysoka chłonność, a pochłonięte substancje można często odzyskać poprzez odwirowanie lub wyciśnięcie zanieczyszczonego sorbentu.

Sorbenty pochodzenia chemicznego są to sorbenty, które powstały w wyniku reakcji chemicznych. Główną ich zaletą jest uniwersalność stosowania. Sorbenty chemiczne przeznaczone są do sorpcji wycieków i rozlewów różnego rodzaju cieczy, nawet najbardziej agresywnych chemikaliów.

Kolejną grupą są sorbenty pochodzenia nieorganicznego, które stanowią szeroką grupę wszelkiego rodzaju skał i minerałów, które często zostały poddane obróbce, w wyniku której nadano im postać granul. Znaczna część spośród tych sorbentów zbudowana jest ze skał krzemianowych i glinokrzemianowych. Najczęściej stosowane są glinokrzemiany, popioły, diatomity, rozdrobnione skały wapienne, talk, wysuszona glina oraz zeolity. W celu poprawy właściwości fizykochemicznych naturalne materiały nieorganiczne często poddawane są różnym zabiegom modyfikującym ich powierzchnie, np. perlit ekspandowany o zwiększonej porowatości [6, 9–10].

Wymagania dla sorbentów stosowanych przez jednostki ratowniczo-gaśnicze zawarte są w Rozporządzeniu Ministra Spraw Wewnętrznych i Administracji zmieniającym rozporządzenie w sprawie wykazu wyrobów służących zapewnieniu bezpieczeństwa publicznego lub ochronie zdrowia i życia oraz mienia, a także zasad wydawania dopuszczenia tych wyrobów do użytkowania [11–12]. Rozporządzenie to zawiera wymagania dla sorbentów względem zdolności pochłaniania produktów ropopochodnych, granulacji, bierność chemicznej, pływalności oraz gęstości nasypowej. Decydującym czynnikiem przy wyborze sorbentu jest jego chłonność. Duża chłonność umożliwia zastosowanie niewielkiej ilości materiału do zebrania danej objętości oleju, co powoduje, że likwidacja rozlewu jest tańsza i łatwiejsza w realizacji.

Celem prezentowanych badań było pokazanie różnic pomiędzy charakterystycznymi cechami wybranych sorbentów mineralnych, dostępnych na polskim rynku. Sorbenty wybrane do badań różniły się między sobą składem chemicznym i wielkością ziarna.

Tabela 1.Charakterystyka materiałów użytych do badań.
Table 1. Characteristics of studied materials.

Oznaczenie	Wygląd (charakterystyka)	Skład	Przeznaczenie
Sorbent A	jasno brązowe ziarna o wielkości deklarowanej przez producenta 0,5–1 mm	75% – SiO_2, 10% – Al_2O_3, 6% – Fe_2O_3, 1% – MgO, 2% – CaO, 2% – K_2O+Na_2O 4% – inne	Jest obojętny dla wszystkich płynów z wyjątkiem kwasu fluorowodorowego. Do usuwania zanieczyszczeń z powierzchni stałych
Sorbent B	biało-szare ziarna o wielkości deklarowanej przez producenta 0,5–3 mm	66,93% – SiO_2 11,79% – Al_2O_3 1,31% – Fe_2O_3 0,65% – MgO 1,96% – CaO	Do usuwania zanieczyszczeń z powierzchni stałych
Sorbent C	białe ziarna o wielkości deklarowanej przez producenta 0–4 mm	(65–75)% – SiO_2 (10–18)% – Al_2O_3 (6–9)% – K_2O +Na_2O (2–6)% – MgO +CaO (1–5)% – Fe_2O_3	Do usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych z wody i powierzchni stałych

2. Materiały

Przedmiotem badań porównawczych były trzy ogólnodostępne sorbenty o podobnej wielkości ziarna. Właściwości materiałów stosowanych do badań zebrano w Tabeli 1.

3. Metodyka badawcza

Badania rozpoczęto od wykonania obserwacji przy użyciu mikroskopu stereoskopowego Olympus SZX10 w celu określenia wielkości ziarna poszczególnych sorbentów i zobrazowania ich powierzchni. Badania wykonano przy powiększeniach 12,6×, 20× i 32×.

Dodatkowo przeprowadzono badania granulacji metodą sitową, badania gęstości nasypowej i chłonności analizowanych sorbentów, których wyniki są najważniejsze z punktu widzenia użytkownika. Decydują one o skuteczności działania sorbentu oraz możliwości stosowania przy dużym wietrze.

Badanie granulacji metoda sitową przeprowadzono przesiewając 40 g analizowanego sorbentu na sitach o wielkości oczek 4,0 mm, 0,3 mm i 0,125 mm. Badanie przeprowadzono metodą na sucho przy użyciu przesiewacza powietrznego Alpine LS 200 firmy HOSOKAWA ALPINE. Sorbent przesiewano na każdym sicie przez 5 min, pozostałość sorbentu na sicie zważono i na tej podstawie wyznaczono uzyskane frakcje materiału [13].

Badania chłonności wykonano metodą polegającą na określeniu zdolności pochłaniania oleju opałowego lekkiego przez sorbent. Oznaczenie wykonano metodą Westinghouse'a w stożku o średnicy 70 mm i wysokości 75 mm, wykonanym z siatki ze stali nierdzewnej (oczku o boku 0,25 mm). Do badania stosowano 20 g sorbentu. Chłonność sorbentów wyznaczono z równania:

$$R_{Oleju} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} 100\% \qquad (1)$$

gdzie:
R_{Oleju} – zdolność sorbowania oleju opałowego lekkiego [% mas.],
m_1 – masa próbki sorbentu wzięta do badań [g],
m_2 – masa nasyconego sorbentu [g].

Do badania chłonność stosowano olej opałowy Ekoterm plus o gęstości 0,8435 g/cm^3 i lepkości 6,0 mm^2/s (w 20°C).

Gęstość nasypową sorbentu sypkiego określono jako stosunek masy luźno nasypanego sorbentu do zajmowanej objętości w warunkach badania, wyrażony w jednostce masy na jednostkę objętości. Wartość gęstości nasypowej wyznaczono metodą zgodną z PN-80/C-04532 metoda B [14].

Gęstość nasypową swobodnie nasypanego produktu (X) obliczono w g/dm^3 wg wzoru:

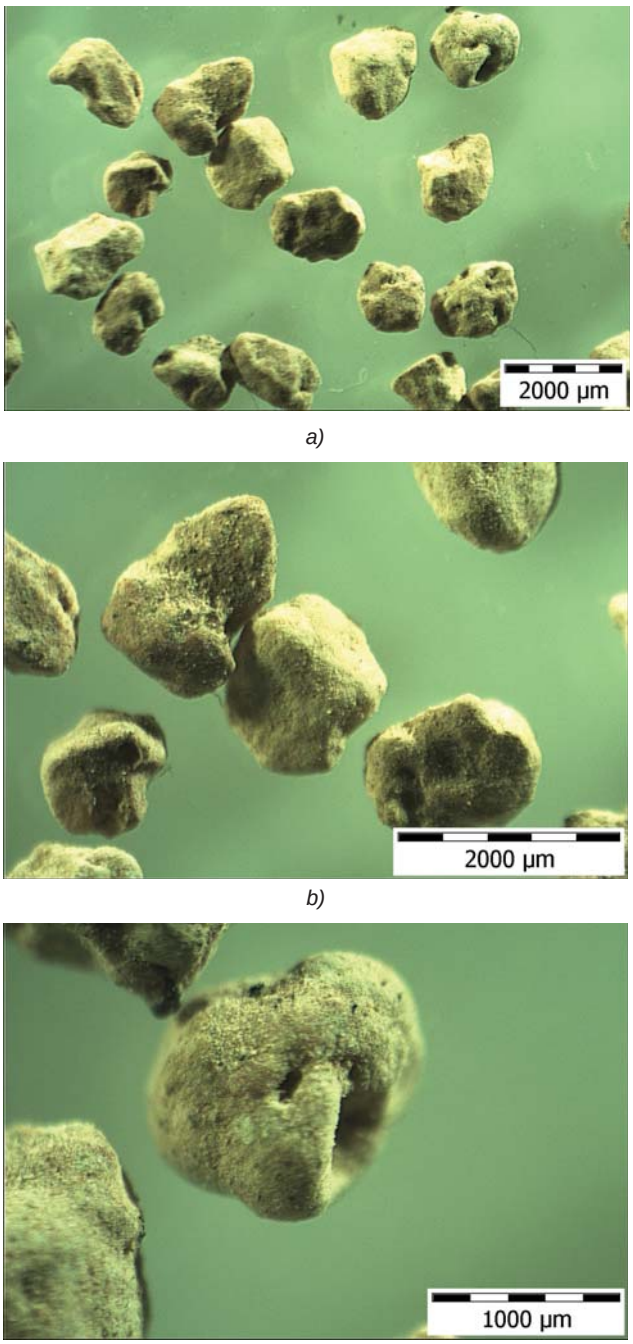
$$X = \frac{m}{V} \qquad (2)$$

gdzie:
X – gęstość nasypowa,
m – masa sorbentu,
V – pojemność cylindra pomiarowego.

4. Wyniki i omówienie

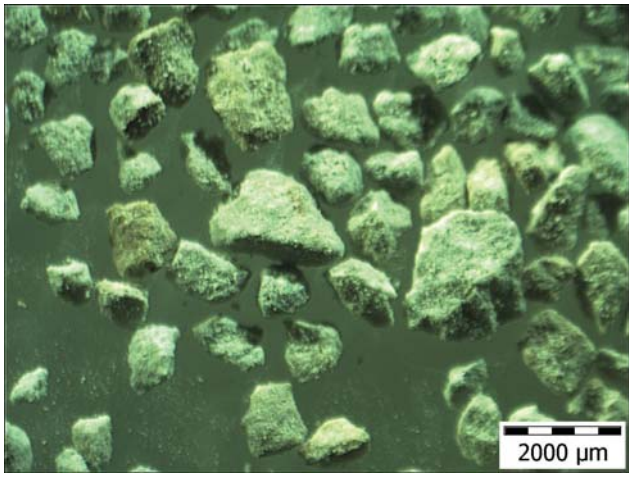
4.1. Obserwacje mikroskopowe

Na Rys. 1 przedstawiono wyniki analizy mikroskopowej sorbentu A. Obserwacje te wykazały, że ziarna sorbentu A charakteryzują się obłymi kształtami i wyoblonymi krawędziami oraz gładkimi powierzchniami. Na powierzchni niektórych cząstek można zaobserwować pory o wielkości około 20 μm. Sorbent ten charakteryzuje się wielkością cząstek w zakresie 1100–1850 μm. Średnia wielkość cząstek to około 1500 μm.

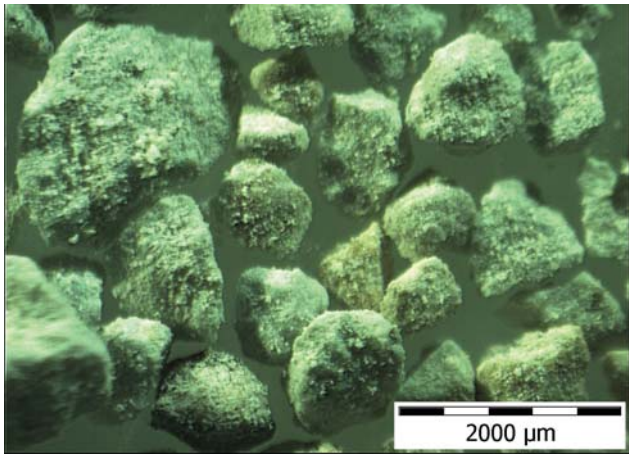


Rys. 1. Obserwacje mikroskopowe sorbentu A przy powiększeniach: a) 12,6×, b) 20× i c) 32×.
Fig. 1. Optical microscopy observations of sorbent A at magnifications of: a) ×12.6, b) ×20, and c) ×32.

Wyniki analizy mikroskopowej w przypadku sorbentu B przedstawiono na Rys. 2. Obserwacje te wykazały, że ziarna sorbentu B mają kształty kanciaste i ostre krawędzie. Dodatkowo powierzchnia cząstek jest chropowata, co może mieć wpływ na chłonność sorbentu. Sorbent ten charakteryzuje się zróżnicowaną wielkością cząstek mieszczącą się w zakresie 580–2100 μm. Średnia wielkość cząstek to około 1200 μm.



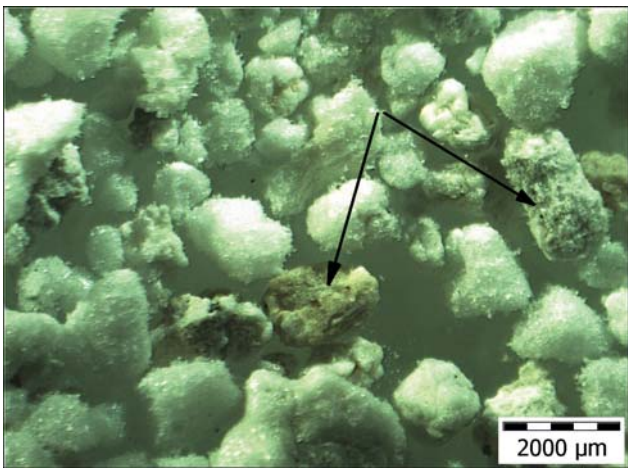
a)



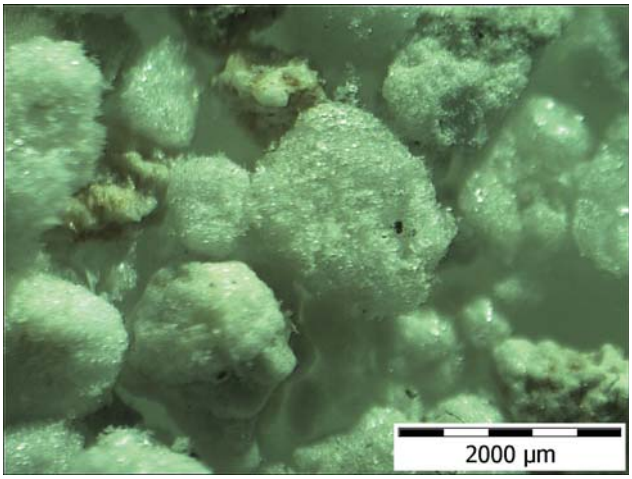
b)

Rys. 2. Obserwacje mikroskopowe sorbentu B przy powiększeniach: a) 12,6×, i b) 20×.
Fig. 2. Optical microscopy observations of sorbent B at magnifications of: a) ×12.6, and b) ×20.

Obserwacje mikroskopowe sorbentu C przedstawiono na Rys. 3. Sorbent ten charakteryzuje się zróżnicowaniem kształtów poszczególnych cząstek, a także ich mikrostruktury i barwy. W próbce tej występują białe, szkliste ziarna o kanciastych kształtach i mocno rozwiniętej powierzchni, która może mieć znaczny wpływ na parametry związane z chłonnością tego materiału. Druga frakcja to cząstki kremowo–brązowe (wskazane strzałkami na Rys. 3a) o stosunkowo gładkiej powierzchni. Występowanie dwóch frakcji wskazuje na pewną niejednorodność chemiczną tego sorbentu. Sorbent ten charakteryzuje się wielkością cząstek mieszczącą się w zakresie 700–3200 μm. Średnia wielkość cząstek to około 1600 μm.



a)



b)

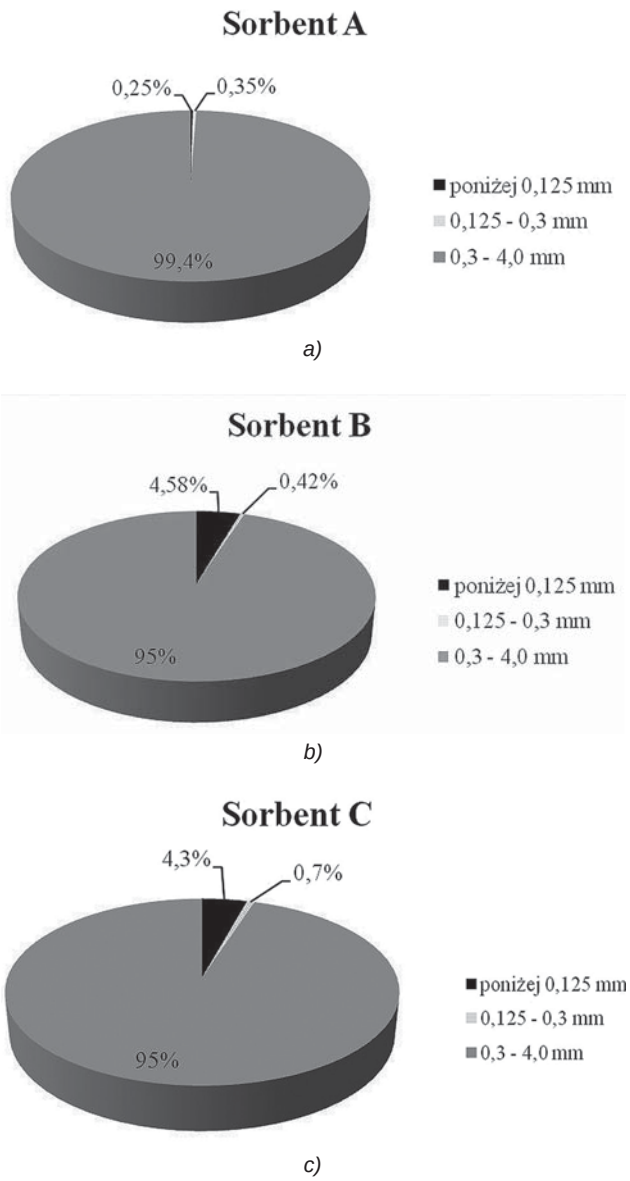
Rys. 3. Obserwacje mikroskopowe sorbentu C przy powiększeniach: a) 12,6×, i b) 20×; strzałki wskazują cząstki o odmiennym charakterze.
Fig. 3. Optical microscopy observations of sorbent C at magnifications of: a) ×12.6, and b) ×20; arrows indicate secondary particles.

4.2. Granulacja

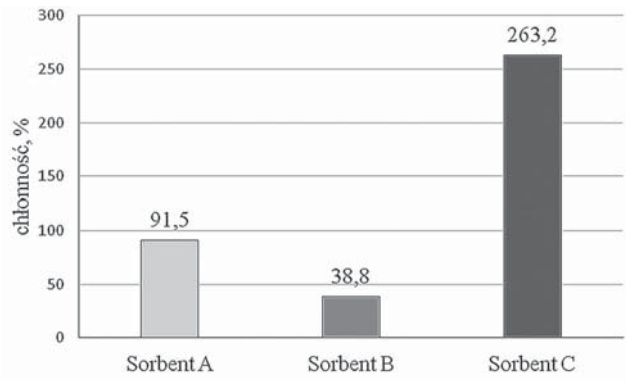
Wyniki analizy sitowej przedstawiono na Rys. 4. Dla żadnego badanego sorbentu nie zaobserwowano wielkości ziaren powyżej 4,0 mm. Dominującą frakcją ziaren analizowanych sorbentów jest frakcja o wielkości 0,3–4,0 mm. Sorbent A (Rys. 4a) zawiera właściwie tylko ziarna mieszczące się w przedziale 0,3–4,0 mm. Sorbenty B i C (Rys. 4b i 4c) mają zbliżony skład granulometryczny; zawierają 95% frakcji 0,3–4,0 mm i niewielką ilość pozostałych: ok. 4,5% frakcji poniżej 0,125 mm oraz poniżej 1% frakcji 0,125-0,3 mm.

4.3. Chłonność

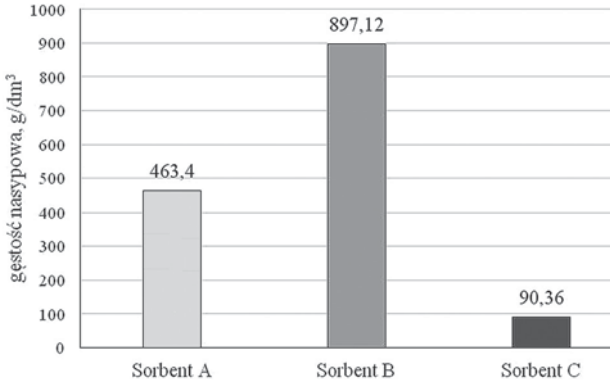
Wyniki zdolności pochłaniania oleju opałowego przez badane sorbenty przedstawiono na Rys. 5. Największą chłonność wykazuje Sorbent C. Efekt może być związany z rozwinięciem powierzchni widocznym na Rys. 3b, ale także z udziałem i wielkością porów otwartych w mikrostrukturze cząstek tego sorbentu. Niższa wartość chłonności sorbentu B w porównaniu do sorbentu A, a także C ma swoje źródło



Rys. 4. Granulacja badanych sorbentów: a) sorbent A, b) sorbent B i c) sorbent C.
Fig. 4. Graining of studied sorbents: a) sorbent A, b) sorbent B, and c) sorbent C.



Rys. 5. Chłonność oleju badanych sorbentów.
Fig. 5. Oil absorbing capacity of the studied absorbents.



Rys. 6. Gęstość nasypowa badanych sorbentów.
Fig. 6. Bulk density of the studied absorbents.

w jego mikrostrukturze i niewykluczone, że związana jest z właściwościami powierzchniowymi sorbentu; te zagadnienia wymagają bardziej szczegółowych, specjalistycznych badań obejmujących pomiary powierzchni właściwej i rozkładu wielkości porów otwartych.

4.4. Gęstość nasypowa

Na Rys. 6 przedstawiono wartości gęstości nasypowych otrzymanych w przypadku badanych sorbentów. Jest to parametr, który ma znaczenie przy przechowywaniu i transportowaniu produktów sorbujących. Im większa wartość gęstości nasypowej, tym mniej wolnych przestrzeni znajduje się pomiędzy cząstkami sorbentu o tej samej gęstości pozornej. W materiałach mineralnych obecne są pory, które w istotny sposób wpływają na gęstość pozorną i pozostałe właściwości fizykochemiczne, a w konsekwencji na właściwości użytkowe. Gęstość nasypowa uzależniona jest od rozkładu wielkości i kształtu cząstek, a także ich gęstości pozornej, która ma bezpośredni związek z rodzajem sorbentu i jego porowatością. Zgodnie z oczekiwaniami najmniejszą wartość gęstości nasypowej uzyskano w przypadku Sorbentu C, który charakteryzował się największą chłonnością i najbardziej rozwiniętą powierzchnią cząstek; obydwie te cechy sugerują największą porowatość cząstek, a stąd najniższą ich gęstość pozorną.

5. Podsumowanie i wnioski

Stosowanie sorbentów ma ogromne znaczenie ekologiczne. Usuwanie produktów niebezpiecznych jest procesem trudnym, wymagającym dużej wiedzy ratownika. Według użytkowników najistotniejszym parametrem zarówno sorbentów stosowanych na powierzchniach utwardzonych, jak i powierzchniach wód, jest chłonność. Zdolność pochłaniania rozlewów substancji niebezpiecznych uzależniona jest nie tylko od rodzaju rozlewiska oraz materiału sorbującego, ale również od wielu czynników takich jak budowa i sposób obróbki sorbentu w czasie procesu technologicznego modyfikującego jego właściwości fizykochemiczne.

Odnosząc dane wielkości cząstek poszczególnych sorbentów do danych deklarowanych przez ich producentów zauważyć można, że o ile dane dotyczące sorbentów B i C są zgodne z podanymi, o tyle wartości dla sorbentu A nie są zgodne, ponieważ w badanych próbkach tego materiału zaobserwowa-

no cząstki o rozmiarach dochodzących do 1850 μm, a zatem znacznie większych niż deklarowana wielkość 1000 μm.

Podziękowania

Badania wykonano w ramach działalności statutowej, temat 016/BC/CNBOP-PIB/2013 oraz 035/BC/CNBOP-PIB/2013.

Literatura

[1] Lesiak, P., Porowski, R.: Ocena skutków awarii przemysłowej w instalacjach procesowych, w tym efektu domino – część 1, *Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza*, 2012/3, 13–26.
[2] Kielin, A.: Ratownictwo chemiczno–ekologiczne. Analiza akcji przy ulicy Powstańców, *Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza*, 2012/1, 107–112.
[3] Pich, R., Maciejewski, P., Wrzesiński, J. A.: Organizacja ruchu poszkodowanych w czasie likwidacji skażeń (dekontaminacji), *Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza*, 2011/3, 115–122.
[4] Mizerski, A.: Piany jako nośniki chemicznych środków neutralizacji skażeń, *Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza*, 2013/1, 87–93.
[5] Szustkiewicz, I.: Ratownictwo chemiczno-ekologiczne w strukturach Państwowej Straży Pożarnej, *Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza*, 2/2012, 9–20.
[6] Radwan, K., Ślosorz, Z., Rakowska, J.: Efekty środowiskowe usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych, *Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza*, 03/2012, 107–114.
[7] Rakowska, J., Radwan, K.: Czego można wymagać od sorbentów?, *Ochrona Mienia i Informacji*, 3/2010, (88), 56.
[8] Paderewski, M. L.: *Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej*, WNT, Warszawa, 1999.
[9] Wilczyński, T.: Sorbenty. Podział i kryteria doboru, *Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza*, 2/2006, 155–160.
[10] Rakowska, J., Radwan, K., Ślosorz, Z.: Problemy oceny wielkości i kształtu ziaren materiałów sypkich, *Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza*, 03/2012, 59–64.
[11] Rozporządzenie Ministra Spraw Wewnętrznych i Administracji z dnia 27 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie wykazu wyrobów służących zapewnieniu bezpieczeństwa publicznego lub ochronie zdrowia i życia oraz mienia, a także zasad wydawania dopuszczenia tych wyrobów do użytkowania Dz. U. Nr 85, poz. 553.
[12] Porycka, B., Koniuch, A.: Optymalizacja właściwości użytkowych sorbentów i zwilżaczy stosowanych przez jednostki ochrony przeciwpożarowej, *Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza*, 01/2008, 113–130.
[13] PN-ISO 2591-1:2000, *Analiza sitowa – Metody z zastosowaniem sit kontrolnych z tkaniny z drutu i z blachy perforowanej*.
[14] PN-80/C-04532:1980, *Oznaczanie gęstości nasypowej*.

♦

Otrzymano 18 września 2013, zaakceptowano 14 lutego 2014