

Modyfikacja naturalnego złoża mineralnego techniką temperaturowo – ciśnieniową

Piotr Marek PIJAROWSKI, Wilhelm Jan TIC – Katedra Inżynierii Środowiska, Politechnika Opolska, Opole

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2014, 68, 10, 911–916

Wstęp

Wypadki i kolizje w ruchu lądowym stanowią obecnie duży problem dla ochrony środowiska. W Polsce, pomimo spadku tych zdarzeń od 1997 r., ich liczba jest wciąż zatrważająca [1]. Większość z nich niesie ze sobą niekontrolowane uwolnienie płynów eksploatacyjnych, które migrują w środowisku. Są to głównie płyny pochodzenia ropopochodnego, takie jak oleje, smary i płyny chłodnicze. Duża część niekontrolowanych wycieków pochodzi z pojazdów komunikacji autobusowej i transportu ciężkiego (morski, śródlądowy i kolejowy) [2], i to one – ze względu na swój rozległy charakter – są najbardziej czasochłonne przy neutralizowaniu lub usuwaniu. Uwolnienie substancji ropopochodnych ma też miejsce u samego źródła, tj. podczas ich produkcji i wydobywania. Odpowiedni dobór sił i środków do ich usuwania pozwala na szybkie zatrzymanie rozlewiska i ograniczenie negatywnych skutków w środowisku.

Wpływ substancji ropopochodnych na środowisko oraz ich migrację, zarówno w glebie jak i w wodzie, opisywano w pracy [3]; podjęto się opisu zjawisk fizykochemicznych migracji substancji ropopochodnych w gruntach, a także sposobów ich oczyszczania z substancji niebezpiecznych. Pomimo zaostrożenia norm oraz dyrektyw [4], problemu niekontrolowanych uwolnień substancji do środowiska nie można całkowicie wyeliminować. Służby ochrony przeciwpożarowej oraz organizacje ekologiczne doskonale znają te zagrożenia i potrafią dobrze sobie z nimi radzić, ale wciąż szuka się lepszych metod ograniczenia ich negatywnych skutków dla środowiska.

Wiele katastrof pokazuje, że nieodpowiednie działania mogą przyczynić się do nieodwracalnych zmian przyrody. Kiedy powoli zaczęto zapominać o skutkach katastrofy w Zatoce Meksykańskiej na platformie Deep Water Horizon w 2010 r., 23 marca 2014 r. ponownie doszło do niekontrolowanego wycieku substancji ropopochodnej (oleju napędowego) w wyniku zderzenia dwóch tankowców [5]. Skutki stosowania środków dyspergujących do usuwania niebezpiecznego wycieku pokazały po kilku latach, że skażenie środowiska, zarówno wodnego jak i lądowego, będzie odczuwalne przez kilkadziesiąt do kilkuset lat. Naukowcy z University of Central Florida po dwóch latach od katastrofy opisać wyniki badań środowiskowych na obszarze objętym zdarzeniem. Z opublikowanego raportu wynika, że stosowanie środków dyspergujących spowodowało rozbicie plam olejowych i zatonięcie frakcji na dnie oceanu, co z kolei doprowadziło do masowego ograniczenia rozwoju populacji tuńczyka i w dalszej konsekwencji do wymierania populacji delfinów [6].

Jedną z metod usuwania substancji ropopochodnych w Ratownictwie Chemiczno-Ekologicznym jest stosowanie adsorbentów. Są one używane zarówno do oczyszczania wód, jak powierzchni utwardzalnych trudnoprzepuszczalnych i nieprzepuszczalnych. Dzieli się je odpowiednio na klasy. Powszechna metodyka podziału adsorbentów jest następująca: adsorbenty pochodzenia organicznego (naturalne i syntetyczne), pochodzenia nieorganicznego i sorbenty pochodzenia chemicznego [7]. Adsorbenty doskonale nadają się do usuwania ciekłych

substancji niebezpiecznych; są powszechnie dostępne, ale te najlepsze nie zawsze są tanie, co wpływa na ich prawidłowe wykorzystanie.

Najczęściej stosowanymi adsorbentami, wykorzystywanymi przez służby drogowe i ochrony przeciwpożarowej, są adsorbenty mineralne, stosowane w przemyśle, ochronie środowiska i w rolnictwie. Korzystnymi cechami adsorbentów mineralnych są: nietoksyczność, łatwość pozyskania, odporność chemiczna, termiczna i mechaniczna.

W Ratownictwie Chemiczno-Ekologicznym często stosowany jest adsorbent mineralny pochodzenia okrzemkowego diatomitowego [1]. Diatomity, to jedna z odmian rodzimych organizmów sklasyfikowanych jako okrzemki, zamieszkujących zazwyczaj tereny wodne lub podmokłe. Strukturę zewnętrzną diatomitów budują krzemianowe pancerzyki, które po obumarciu organizmu opadają na dno zbiornika tworząc osady krzemianowe. Protoplazma okrzemki zostaje rozpuszczona, natomiast pancerze mogą się łączyć pod wpływem zewnętrznych czynników, tworząc w ten sposób ziarna. Najczęściej spotykane diatomity pochodzą z czwartorzędu, a ich wygląd nie zmienił się przez tysiące lat. [8, 9].

W wielu dziedzinach chromatografii stosuje się metody modyfikacji właściwości wydobytych surowych sorbentów. W literaturze opisane są metody ich modyfikacji związkami HCl, NaCl, NaOH, ultradźwiękami oraz immobilizacja związkami powierzchniowo czynnymi [8].

Jedną z metod przygotowania adsorbentów do procesów adsorpcyjnych jest modyfikacja temperaturowo-próżniowa. Jest to złożony proces, który ma na celu maksymalne wykorzystanie właściwości adsorpcyjnych posiadanego adsorbentu. Zachodzi przy obniżonym ciśnieniu z udziałem wysokiej temperatury.

Część doświadczalna

Charakterystyka fizykochemiczna surowców stosowanych w badaniach

W badaniu wykorzystano adsorbent mineralny pochodzenia okrzemkowego diatomitowego [1] ze złoża Fur w środkowej Jutlandii (Dania).

Adsorbent wykorzystywany jest do usuwania substancji niebezpiecznych z podłoża utwardzanego. Ma swoje zastosowanie również, do rekultywacji gleb zanieczyszczonych. Procentowy udział związków w ogólnym składzie chemicznym diatomitu przedstawia się następująco: SiO₂ – 75%, Al₂O₃ – 10%, Fe₂O₃ – 7%, TiO₂ – 1%, MgO – 2%, CaO – 1% i K₂O + Na₂O 2%. Gęstość nasypowa złoża wynosi 509 g/dm³ [2]. Skład granulometryczny zestawiono w Tablicy I [1].

Tablica I

Skład granulometryczny złoża diatomitowego

Średnica ziarna, mm	Skład procentowy, %
2	35,5
1,2	42,5
0,60	21,5
0,49	0,1
0,38	0,1
0,30	0,05
0,20	0,02

Autor do korespondencji:
Mgr inż. poz. Piotr Marek PIJAROWSKI, e-mail: p.pijarowski@doktorant.po.edu.pl

Ziemia krzemkowa jest sprzedawana jako gotowy produkt modyfikowany poprzez kalcynację w wysokich temperaturach, rzędu 1000°C, w opakowaniach HDPE po 20 kg.

Do przeprowadzenia procesu adsorpcji, jako adsorptyw wykorzystano olej napędowy klasy B, co było umotywowane najczęstszymi zdarzeniami związanymi z niekontrolowanym uwolnieniem do środowiska [10]. Podstawowe właściwości fizykochemiczne oleju napędowego zestawiono w Tabelcy 2.

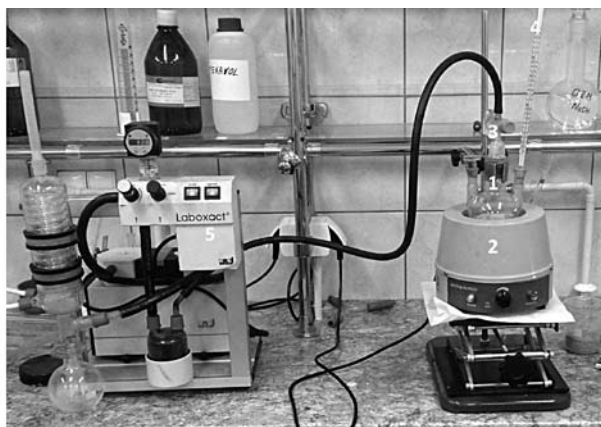
Tabelca 2

Właściwości fizykochemiczne oleju napędowego [10]

Właściwość	Wartość, jednostka
Liczba cetanowa	51
Indeks cetanowy	46
Gęstość w temp. 15°C	820–845, kg/dm ³
Zawartość WWA	max. 7%, m/m
Zawartość siarki	max 10, mg/kg
Temperatura zapłonu	56, °C
Zawartość wody	200, mg/kg
Zawartość zanieczyszczeń stałych	24, mg/kg
Odporność na utlenianie	25, g/m ³
Lepkość kinematyczna	min. 2, mm ² /s max 4,5, mm ² /s

Stanowisko badawcze

Do badań modyfikacji temperaturowo–próżniowej adsorbentu diatomitowego użyto kolby okrągłodennej trójściennej 3, przymocowanej do statywu (Rys. 1). W celu pomiaru temperatury złoza, wykorzystano termometr rtęciowy 4 w odległości ok. 2–3 mm od ścianki naczynia. Do ogrzewania adsorbentu użyto czaszy grzejnej 2 na statywie ruchomym, co umożliwiło regulację jej wysokości. Kolbę podłączono do pompy próżniowej 5, a pomiędzy nimi umieszczono zawór odcinający 3.



Rys. 1. Widok stanowiska do modyfikacji sorbentu mineralnego metodą temperaturowo – próżniową

Stanowisko do badania adsorpcji jest wyposażone w wagę elektroniczną, a zmiany masy w trakcie procesu adsorpcji rejestrowane są za pomocą programu komputerowego. Pod wagą podwieszono sito, umieszczone tuż nad szalką Petriego. Do szalki wlewa się odpowiednią ilość adsorptywu. Temperaturę adsorptywu rejestruje się za pomocą termometru elektronicznego.

Metodyka badawcza

W praktyce modyfikację temperaturowo – próżniową przeprowadza się w celu oczyszczenia gotowego złoza przed zastosowaniem go do procesu adsorpcji.

Do kolby okrągłodennej 1 wsypywano 150,0 g adsorbentu diatomitowego. Ważono zarówno kolbę jak i adsorbent wsypywany do kolby – wynik rejestrowano. Następnie ustawiano kolbę w statywie, nastawiono odpowiednie ciśnienie (zakres ciśnień 213,0–1008,0 hPa)

w pompie próżniowej i temperaturę w czaszy grzejnej (w zakresie od 20 do 200°C). Po osiągnięciu określonej temperatury, proces modyfikacji prowadzono jeszcze przez 20 minut, a następnie adsorbent chłodzono. Podczas procesu mieszano adsorbent, a w momencie osiągnięcia temperatury otoczenia (20°C), zamykano zawór ciśnieniowy 3, odłączano całość od instalacji i przenoszono kolbę do stanowiska adsorpcji. Kolbę ważono wraz ze złożem, przesypano adsorbent do sitka i ważono (masa adsorbentu 35,0 g). Sito podwieszano nad szalką Petriego, do której wcześniej wlewo 200 ml adsorptywu (olej napędowy). W momencie zetknięcia lustra adsorptywu z dolną częścią sitka rejestrowano zmiany masy w równych odstępach czasu. Proces adsorpcji fazy ciekłej prowadzono dla stałej masy adsorbentu wynoszącej 35,0 g w temp. 20°C i ciśnieniu 1008,0 hPa.

Wielkość adsorpcji a wyznaczono na podstawie uproszczonego równania Freundlicha:

$$a = KC^n \quad (1)$$

$$a = \frac{m_a}{m_w} \quad (2)$$

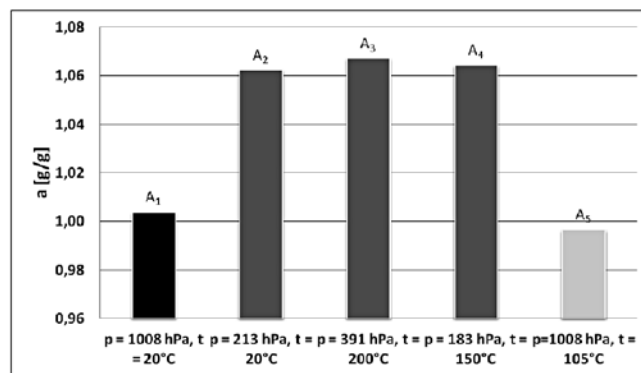
gdzie:

a – wielkość adsorpcji, g/g; C – stężenie adsorbentu w cieczy, g/dm³; n – wykładnik potęgowy – zależny od układu adsorpcyjnego; K – stała charakterystyczna dla danego układu; m_a – masa adsorbentu, g, m_w – masa adsorbentu, g.

Dla obliczenia wielkości adsorpcji a wykorzystano równanie (2), gdyż równanie (1) opisuje izotermę wypukłej procesu adsorpcji danego układu.

Dyskusja wyników badań

W pierwszej części badań szukano najlepszej metody modyfikacji złoza. W tym celu, w momencie przeprowadzenia modyfikacji, oscylowano w zakresie wartości temperatur i ciśnienia danego układu dla doboru optymalnych warunków przeprowadzenia procesu. Wyniki badań wielkości adsorpcji dla różnych parametrów modyfikacji ciśnienia i temperatury adsorbentu przedstawiono na Rysunku 2.

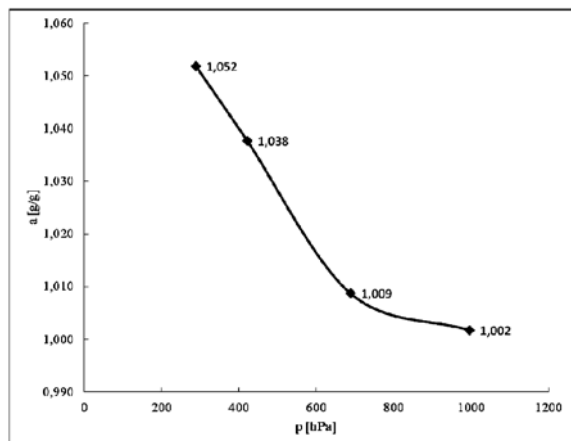


Rys. 2. Wpływ warunków procesu modyfikacji na wielkość adsorpcji adsorbentu diatomitowego

Jako A₁ oznaczono adsorbent niepoddawany żadnej obróbce temperaturowo–próżniowej; A₂–A₄ adsorbent poddawany w jednym procesie modyfikacji temperaturowo – ciśnieniowej; A₅ – adsorbent poddany tylko operacji suszenia.

Jak można zauważyć, najlepszymi właściwościami adsorpcyjnymi wykazywały się adsorbenty poddane modyfikacji temperaturowo–próżniowej przy jednoczesnym oddziaływaniu temperatury i ciśnienia, oznaczone jako A₂, A₃, A₄. W tym przypadku występują niewielkie różnice wielkości adsorpcji w całym badanym zakresie zmian temperatury i ciśnienia. Wyznaczona wielkość adsorpcji jest o ok. 6% wyższa niż dla próbki adsorbentu niepoddawanej modyfikacji, oznaczonej jako A₁. W przypadku, gdy adsorbent poddano tylko suszeniu uzyskano najniższą wielkość adsorpcji.

W kolejnym etapie badań sorbent poddano modyfikacji ciśnieniowej, w zakresie ciśnień od 213,0 do 1000,0 hPa, przy stałej temperaturze $t = 20^\circ\text{C}$. Wyniki wielkości adsorpcji badanych modyfikowanych adsorbentów przedstawiono na Rysunku 3.

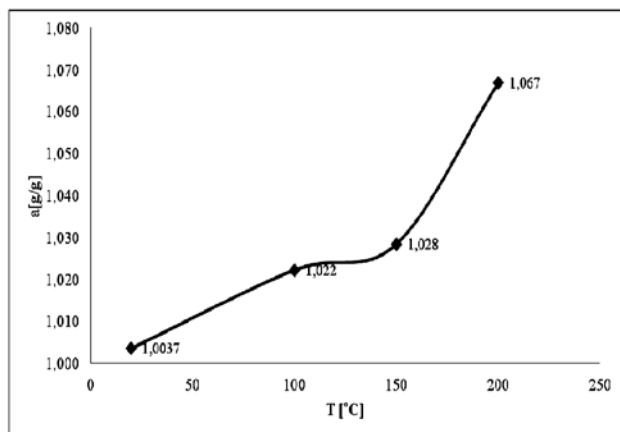


Rys. 3. Wyniki oznaczeń adsorpcji adsorbentu diatomitowego poddanego modyfikacji pod różnym ciśnieniem w temp. 20°C .

Wyniki badań wskazują, że wielkość adsorpcji oleju napędowego zmienia się w zależności od warunków ciśnienia procesu modyfikacji adsorbentu. Im niższe ciśnienie procesu modyfikacji, tym adsorpcja złoza większa. Przy ciśnieniu 288,0 hPa uzyskano przyrost adsorpcji w stosunku do złoza niemodyfikowanego o 5%.

W następnym etapie badano zależność temperatury procesu modyfikacji adsorbentu pod stałym ciśnieniem, wynoszącym 298,0 hPa, na jego wielkość adsorpcyjną. Wielkość ciśnienia wybrano na podstawie analizy wyników badań (Rys. 3).

Wyniki oznaczeń wielkości sorpcji dla modyfikowanych adsorbentów przedstawiono na Rysunku 4.



Rys. 4. Wyniki oznaczeń adsorpcji adsorbentu diatomitowego poddanego modyfikacji w różnych temperaturach pod ciśnieniem 298,0 hPa

Wielkość adsorpcji adsorbentu diatomitowego rośnie wraz z temperaturą modyfikacji surowego adsorbentu. Najwyższą wielkość adsorpcji uzyskano dla próbki adsorbentu modyfikowanego w temp. 200°C .

Analiza wyników badań wykazuje pozytywny wpływ modyfikacji termiczno-ciśnieniowej sorbentu diatomitowego na wielkość adsorpcji oleju napędowego. Najwyższą wartość adsorpcji, wynoszącą 1,067 g/g, uzyskano dla próbki sorbentu poddanego modyfikacji w temp. 200°C i pod ciśnieniem 298,0 hPa.

Podczas modyfikacji adsorbentu stwierdzono wykraplanie się par w odstojniku pompy i w górnej części kolby okrągłodennej. W trakcie badań rejestrowano masę adsorbentu przed modyfikacją i po modyfikacji. Ubytek masy dla próbki modyfikowanej w temp. 200°C i ciśnieniu 298,0 hPa wyniósł 1,42 g, co stanowi ok 2% masy adsorbentu użytej w badaniu.

Podsumowanie i wnioski

Badania potwierdziły możliwość zwiększenia pojemności adsorpcyjnej złoza diatomitowego poprzez modyfikację temperaturowo-ciśnieniową. W badaniach laboratoryjnych dla próbki adsorbentu modyfikowanego pod ciśnieniem 298,0 hPa i temp. 200°C uzyskano ok. 6% wzrost wielkości adsorpcji oleju napędowego w stosunku do złoza niemodyfikowanego. Teoretycznie można stwierdzić, że uzyskany wynik nie jest zadowalający; jednakże podczas działań operacyjnych na dużym obszarze można uzyskać znaczne oszczędności adsorbentu.

Adsorbent poddany modyfikacji temperaturowo-ciśnieniowej, nie stracił swoich właściwości mechanicznych ani strukturalnych, co może wskazywać, że proces modyfikacji może być powtarzany wielokrotnie.

Wpływ na warunki procesów modyfikacji ma też niewątpliwie czas oddziaływania temperatury i ciśnienia. Proces modyfikacji temperaturowo-ciśnieniowej w skali technicznej możliwy jest do przeprowadzenia w specjalnych kolumnach adsorpcyjnych, przez które przepływa gorący czynnik, np. powietrze, co umożliwia optymalny dobór parametrów procesu.

Literatura

- Owczarek A., Kowalska M.: *Epidemiologia wypadków komunikacyjnych w Polsce*. Probl Hig Epidemiol 2014, **95** (1): 55–61.
- Michalski R., Wierzbicki S.: *Badania porównawcze niezawodności autobusów komunikacji miejskiej*. Eksploatacja i niezawodność 4/2006.
- Rakowska J., Ślosarz Z., Radwan K.: *Efekty środowiskowe usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych*. Technika i Technologia.
- Dyrektywa 2012/18/UE w sprawie kontroli zagrożeń poważnymi awariami związanymi z substancjami niebezpiecznymi (SEVESO III).
- Groźny wyciek ropy w Zatoce Meksykańskiej po zderzeniu dwóch statków. www.zmianyziemi.pl 23.03.2014 r.
- Carmichael R. H., Graham W. M., Aven A., Worthy G., Howden S.: *Were Multiple Stressors a "Perfect Storm" for Northern Gulf of Mexico Bottlenose Dolphins (Tursiops truncatus) in 2011*. PLOS one, listopad 2012 r.
- Rakowska J., Radwan K., Ślosarz Z., Pietraszek E., Ludzik M., Suchorab P.: *Usuwanie substancji ropopochodnych z dróg i gruntów*. Centrum Naukowo – Badawcze Ochrony Przeciwpożarowej im. Józefa Tuliszewskiego, Józefów 2012.
- Spryński M.: *Heterogeniczność strukturalna oraz właściwości adsorpcyjne adsorbentów naturalnych (klinoptylolity, mordenit, diatomit, talk, chryzolyt)*. autoreferat, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń marzec 2013.
- Kaleta J., Papciak D., Puzkarewicz A.: *Klinoptylolity i diatomity w aspekcie przydatności w uzdatnianiu wody i oczyszczaniu ścieków*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi Tom 23, Zeszyt 3, 2007 r.
- Karta charakterystyki, Olej napędowy Ekodiesel Ultra produkcji PKN ORLEN SA.
- Paderewski M. L.: *Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej*. WNT Warszawa 1999.

*Mgr inż. poż. Piotr Marek PIJAROWSKI jest absolwentem Wydziału Mechanicznego Politechniki Opolskiej (2012) oraz Szkoły Głównej Służby Pożarniczej w Warszawie (2010) Wydziału Inżynierii Bezpieczeństwa Pożarowego. Realizuje doktorat w Katedrze Inżynierii Środowiska, Politechniki Opolskiej. Obecnie jest czynnym funkcjonariuszem Państwowej Straży Pożarnej w Świdnicy, członek Stowarzyszenia Inżynierów Techników Pożarnictwa. Zainteresowania naukowe: sorbenty i procesy adsorpcyjne, ochrona i inżynieria środowiska, ratownictwo chemiczne – ekologiczne, inżynieria bezpieczeństwa pożarowego. Jest współautorem 6 rozdziałów w monografiach, 2 publikacji w zeszytach naukowych 4 referatów i 2 posterów na konferencjach krajowych i międzynarodowych.
e-mail: p.pijarowski@doktorant.po.edu.pl

Prof. nzw. dr hab. inż. Wilhelm Jan TIC, profesor Politechniki Opolskiej jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej (1986). Doktorat na Wydziale Chemicznym Politechniki Poznańskiej (2000). Habilitacja na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej (2012). Obecnie pracuje w Katedrze Inżynierii Środowiska. Działalność naukowe obejmuje zagadnienia technologii i katalizy chemicznej oraz ochrony i inżynierii środowiska.