

Univerzita Pardubice
Dopravní Fakulta Jana Pernera

**Sorbenty pro zásahy při úniku těkavých organických látek při haváriích
při přepravě a v provozu**

Josef Toláš

Bakalářská práce
2009

Univerzita Pardubice
Dopravní fakulta Jana Pernera
Katedra dopravních prostředků a diagnostiky
Akademický rok: 2008/2009

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Josef TOLÁŠ**

Studijní program: **B3709 Dopravní technologie a spoje**

Studijní obor: **Provozní** spo-
lehlivost dopravních prostředků a infrastruktury-Ochrana
životního prostředí v dopravě

Název tématu: **Sorbenty pro zásahy při úniku těkavých organických látek**
při haváriích při přepravě a v provozu

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Na základě vypracovaného rešeršního přehledu analyzujte současný stav poznatků o vlastnostech sorbentů, zejména o schopnosti vybraných sorbentů bránit znečištění složek životního prostředí těkavými organickými látkami při havarijních únicích. 2. Seznamte se s principy a metodikou použitých experimentálních metod a s obsluhou mobilního analyzátoru ECO-PROBE 5. 3. Proveďte zkoušky sorpční schopnosti několika druhů sorbentů s využitím analyzátoru ECOPROBE 5. 4. Proveďte mikroskopickou morfologickou analýzu povrchu sorbentů a zhotovte fotodokumentaci. 5. Výsledky experimentálních prací vyhodnoťte, přehledně zpracujte a interpretejte. 6. Závěry zpracujte ve formě doporučení pro uživatele v praxi.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. KVARČÁK, M.; VAVREČKOVÁ, J.; ŽEMLIČKA, Z. Likvidace ropných havárií. Ostrava: SPBI Ostrava, 2000.
2. Firemní materiály REO AMOS, 3. Návod k obsluze mobilního analyzátoru ECOPROBE 5 (firemní dokumentace RS Dynamics, Praha).
4. Ecoprobe 5 [online] [cit. 2008-12-28] Dostupné z: <<http://www.rsdynamics.com/main.php3?s1=products&s2=soilcont>>.
5. CHÝLKOVÁ J.; MACHALÍKOVÁ J.; ŠELEŠOVSKÁ R. Stanovení těkavých organických látek v ovzduší pomocí mobilního analyzátoru ECOPROBE 5. Sborník konference Emise organických látek z technologických procesů a metody jejich snižování. Pardubice 13.-14. června 2007. Pardubice: ČSVTS - DT Pardubice 2007. str. 88-92. ISBN: 978-80-02-01936-7.
6. STUHLÍK, M. Stanovení těkavých organických látek v ovzduší pomocí analyzátoru Ecoprobe 5. Diplomová práce. Pardubice: Univerzita Pardubice 2008
7. BAKEŠ, L. Analýza složek životního prostředí s využitím analyzátoru ECOPROBE 5. Bakalářská práce. Pardubice: Univerzita Pardubice 2007.

Vedoucí bakalářské práce:

doc. RNDr. Jaroslava Machalíková, CSc.
Katedra dopravních prostředků a diagnostiky

Datum zadání bakalářské práce: **20. února 2009**

Termín odevzdání bakalářské práce: **1. června 2009**

prof. Ing. Bohumil Culek, CSc.

děkan

L.S.

doc. Ing. Miroslav Tesař, CSc.

vedoucí katedry

dne

Prohlášení autora

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne: 29.5.09

Josef Toláš

Anotace

Práce je zaměřena na adsorbenty používané v oblasti dopravy pro zásahy při haváriích spojených s úniky ropných produktů a pro zabránění úkapům během provozu dopravních prostředků, strojů i dalších mechanismů. Součástí práce je přehled charakteristických vlastností vybraných druhů adsorbentů, dokumentace jejich morfologie, experimentální ověření nasákavosti jednotlivých sorbentů a vyhodnocení jejich schopnosti vázat těkavé organické látky s využitím mobilního analyzátoru. Ecoprobe 5.

klíčová slova: adsorbent, nafta, těkavé organické látky, mobilní analyzátor těkavých látek

Annotation

Work is bent on adsorbents used in the area transport for hits at breakdowns connected with escapes oil performances and for prevention foreshots during running vehicles, tool grinder and other mechanisms. Part of work is survey characteristic feature choice kinds adsorbents, documentation of their morphology, experimental check of absorbability single sorbents and evaluation of their possibility qualify volatile organic coumpounds with usage mobile analyzer. Ecoprobe 5.

pivotal words: adsorbent, oil, volatile organic coumpounds, mobile analyzer of volatile coumpounds

Obsah

1 Úvod	7
2 Teoretická část.....	8
2.1 Environmentální norma ISO 14001	9
2.2 Adsorbenty.....	10
2.2.1 Základní vlastnosti	10
2.2.2 Rozdělení adsorbentů	11
2.2.3 Vlastnosti vybraných sorbentů	13
2.3 Motorová nafta.....	17
2.4 Těkavé organické látky – VOC (Volatile Organic Coumpounds).....	18
2.4.1 Účinky VOC na životní prostředí.....	18
2.4.2 Účinky VOC na zdraví člověka	18
2.5 Mobilní analyzátor ECOPROBE	19
2.5.1 Popis analyzátoru ECOPROBE 5	19
2.5.2 použití Ecoprobe 5	20
3 Praktická část.....	21
3.1 Postup při stanovení nasákavosti adsorbentů.....	21
3.2 Měření VOC	21
3.3 USB 2.0 Digital Microscope.....	22
3.4 Výsledky měření nasákavosti a koncentrace VOC.....	23
3.5 Experimentálně určené hodnoty nasákavosti jednotlivých adsorbentů	36
3.6 Dílčí závěr:.....	37
4 Závěr.....	38
Použitá literatura.....	39

1 Úvod

Pro zásahy při haváriích, při nichž došlo k úniku ropných produktů do vody a na nesavé povrchy, dále pro zachycování úkapů a pro stírání ropných olejů, tuků i uhlovodíkových rozpouštědel je možné kromě klasických zásahových prostředků (Vapex) využít řadu sorbentů pro akutní i preventivní nasazení; jedná se o speciální sorpční materiály se sorpční schopností.

Cílem této práce je rozšířit poznatky o adsorbentech používaných v oblasti dopravy pro zásahy při haváriích spojených s úniky ropných produktů a pro zabránění úkapům během provozu dopravních prostředků, strojů i dalších mechanismů. Součástí této práce je přehled charakteristických vlastností vybraných druhů adsorbentů, dokumentace jejich morfologie, experimentální ověření nasákavosti jednotlivých sorbentů ve vztahu k motorové naftě a vyhodnocení jejich schopnosti vázat těkavé organické látky s využitím mobilního analyzátoru. Ecoprobe 5.

2 Teoretická část

Ekologické havárie způsobené únikem závadných látek (např. ropnými produkty) jsou velkým problémem nejen proto, že poškozují životní prostředí – také likvidace je velmi nákladná, následná rekultivace zasažených prostor je složitá a trvá dlouhou dobu. Tyto dopady lze přiměřeně zmenšit rychlým a profesionálním zásahem a volbou optimálních technických opatření. Avšak nerozhodným nebo nevhodným postupem při likvidaci havárie může nastat nekontrolovatelné rozšíření zasaženého území a poškození dalších přírodních lokalit, které by mohly být ušetřeny. Škody na životním prostředí jsou obecně větší při zasažení velkých ploch zředěnou závadnou látkou než omezeného prostoru koncentrovaným únikem stejného množství. Stejně i finanční náročnost se závisí na rozloze zasažené oblasti.

Havárie jsou nebezpečné pro celou ekostrukturu zasažené oblasti, avšak nejdůležitější částí je vodní režim – vody povrchové a podzemní. Voda může nebezpečné látky přenášet i na velkou vzdálenost, a tím zvětšovat zasažené území. Podzemní vody jsou zásobíště pitné vody a jejich poškození má nevyčíslitelné následky.

Při haváriích například ropných produktů vystává další nebezpečí, ohrožení zdraví pracovníků, kteří havárii likvidují. Ropné produkty obsahují těkavé organické látky, které jsou nebezpečné pro zdraví lidí. Tyto látky mohou způsobit trvalé poškození lidského zdraví.

Dalším nebezpečím jsou provozní úniky, kdy dochází k malým úkapům závadné látky po dlouhou dobu. Pokud tyto úniky nejsou brzy zjištěny, těchto látek může uniknout velké množství, které se ze složek životního prostředí obtížně odstraňuje.

2.1 Environmentální norma ISO 14001

V současnosti jsou zaváděny systémy managementu ve smyslu norem ISO. Pro ochranu životního prostředí je zaveden systém environmentálního managementu podle normy ISO 14001. Hlavním cílem normy je pomoci firmě, která si tento systém zavede, dokázat, že firma splňuje všechny požadavky právních předpisů a chová se co nejšetrněji k životnímu prostředí a hlavně pomoci v neustálém zlepšování.

Norma je založena na metodě PDCA: plánuj, dělej, kontroluj a jednej.

Při zavádění má velký význam i tematika havarijní připravenosti a reakcí na havarijní stavy. Norma ISO 14 001 vyžaduje vytvořit a udržovat postupy k identifikaci možností vzniku havarijních situací a situací havarijního ohrožení a pro prevenci, zmírňování a reakce na ně. Základním požadavkem je

- vypracovat obecnou směrnici o havarijní připravenosti a reakcích na havarijní stavy,
- vypracovat havarijní plány.

Havarijní stavy lze rozdělit s ohledem na jejich rozsah a důsledky do tří skupin:

1. úniky a úkapy

- může jít o drobné úkapy mazacích olejů, úniky, které vznikají netěsnostmi při přepravě či stáčení provozních hmot apod.,

2. ekologické nehody

- jedná se o úniky nežádoucích látek většího rozsahu; jejich likvidace je zvládnutelná vlastními silami organizace a jejich dopadem není nikterak dotčeno teritorium mimo areál dané organizace (prasknutí hadice u zemního stroje a následný výtok hydraulického oleje, prasknutí hadice při přečerpávání pohonných hmot apod.),

3. havárie

- vzniká nežádoucí ekologická situace, jejíž dopad přesahuje hranice organizace a její zvládnutí vyžaduje zapojení externích zásahových sborů (např. požár, větší únik ropných látek do povrchových vod apod.).

Pro každou takto vymezenou skupinu musí být vypracovány postupy, jimiž bude nežádoucí havarijní situace řešena [1].

2.2 Adsorbenty

K separaci závadných látek z přírody se používají adsorbenty (sorbenty), jejichž použití je založeno na procesu adsorpce. Ta je definována jako sdílení hmoty mezi kapalinou a tuhou látkou. Adsorpcí na tuhých látkách (velmi často se používá aktivní uhlí) se z kapalin odstraňují některé rozpuštěné složky. Snižování koncentrace rozpuštěné látky v kapalně fázi je způsobeno tím, že její molekuly se hromadí na povrchu tuhé látky. Tuhá fáze se označuje jako adsorbent, látka, která se hromadí na jejím povrchu, jako adsorbát. Množství látek, které se z roztoku adsorbují na tuhé látce, závisí na povaze adsorbentu, rozpuštěných látek a rozpouštědla. Uplatňují-li se při adsorpci mezimolekulové síly (souhrnně nazývané Van der Waalovy síly), jde o tzv. fyzikální adsorpci. Jestliže dochází ke sdílení elektronů mezi adsorbátem a adsorbentem jako u chemických sloučenin, jde o chemisorpci. Jsou-li síly projevem elektrické přitažlivosti mezi adsorbentem a adsorbátem, jde o iontovou adsorpci. U většiny adsorpčních jevů se uplatňují různé typy adsorpce. Jednotlivé síly působí současně a obvykle bývá velmi obtížné rozlišit, v jaké míře se jednotlivé typy adsorpce na celkovém efektu podílejí [2].

Sorbenty se vyrábějí jako práškové, granulované nebo vláknité materiály v různých formách a modifikacích. Práškové a granulované sorbenty je výhodné použít k sorpci závadných látek z ploch a v hydrofobní úpravě (zajišťující odpudivost vody) k sorpci ropných látek z vodních ploch. Z vláknitých sorbentů jsou nejvíce užívané výrobky z aditivovaného polypropylenu a polyethylenu ve formě vláken, vláknenných útvarů, netkaných textilií a textilních útvarů (jednoduché, netkaná textilie apod.).

2.2.1 Základní vlastnosti

Vláknité sorbenty jsou hygienicky nezávadné, odolné vůči kyselinám, louhům, organickým rozpouštědlům a působení mikroorganismů, mají základní ochranu proti destrukci UV zářením a v hydrofobní úpravě odpuzují vodu. Vzhledem k nízké objemové hmotnosti (cca 50-70 kg.m³) a vodoodpudivosti plavou na vodní hladině.

Tyto sorpční prostředky jsou vhodné pro řadu aplikací, např.

- při prevenci úniku ropných produktů do volného prostředí (k zachycování úkapů oleje ze strojů v terénu, ke zlepšení odlučování olejů z vodních emulzí, k vytváření podloží propouštějícího vodu a zachycujícího ropné látky, k podpoření gravitačního odlučování ropných látek aj.)
- při zneškodňování úniků ropných látek do volného prostředí (k izolování ropných látek na hladině stojatých vod, k zabránění dalšího šíření ropného znečištění na vodní hladině, k vytváření nepropustných podloží pro dočasné skladování odčerpaných kontaminovaných vod aj.)

Odpadní sorbenty jsou podle Katalogu odpadů (vyhláška č. 337/97 Sb.) zařazeny jako odpad 15 0201 (sorbent, upotřebená čisticí tkanina, filtrační materiál, ochranná tkanina).

Jedná se o nebezpečný odpad, který smí být zneškodněn ukládáním na skládky pouze po stabilizaci provedené tak, aby množství škodliviny obsažené v odpadu nedosahovalo limitních hodnot uvedených v příloze č. 5 vyhlášky č. 338/97 Sb. Stabilizaci odpadu je možno provést fyzikálními, chemickými nebo biologickými metodami (mechanickým vymačkáním nebo odstředěním případně vyčištěním vhodným rozpouštědlem).

Pokud nelze technicky a ekonomicky přijatelným způsobem odpad stabilizovat do podmínek vyhovujících pro ukládání na skládky, je nutno jej zneškodnit jiným způsobem (nejčastěji spálením ve spalovně nebezpečných odpadů) [3].

2.2.2 Rozdělení adsorbentů

Adsorbenty se vyrábějí v textilní, v práškové a v sypké formě.

Textilní sorpční prostředky jsou členěny do tří skupin na univerzální, chemické a hydrofobní sorbenty, přičemž jednotlivé skupiny sorbentů jsou odlišeny i barevně.

Univerzální sorbenty šedé barvy jsou vhodné pro veškeré neagresivní kapaliny, dobře sorbují například

- vodu,
- chladicí kapaliny,
- olejové emulze,
- hydraulický olej,
- rostlinný olej,
- motorový olej,
- motorovou naftu,
- rozpouštědla – aceton, benzen, methylethylketon, toluen, trichlorethylen, terpentýn, hexan.

Chemicky odolné sorbenty růžové barvy jsou materiály pro agresivní kapaliny, dobře sorbují například:

- oleje,
- řezné a chladicí emulze,
- kyselinu sírovou,
- kyselinu chlorovodíkovou,
- kyselinu dusičnou,
- kyselinu fosforečnou,

- kyselinu fluorovodíkovou,
- kyselinu mravenčí,
- hydroxid sodný,
- vodný roztok amoniaku.

Hydrofobní sorbenty bílé barvy jsou materiály, které nepřijímají vodu a vodné roztoky, dlouhodobě plavou na vodní hladině. Dobře sorbují například:

- olej,
- hydraulický olej,
- motorový olej,
- ropu,
- petrolej,
- motorovou naftu,
- benzín.

2.2.3 Vlastnosti vybraných sorbentů

Univerzální sorpční drt' ECO-DRY®

Univerzální sorpční drt' ECO-DRY® PLUS (firemní označení výrobce ReoAmos - UED010) se vyrábí i v hrubším provedení pod označením ECO-DRY® COMPACT (UEDC20)

Základní vlastnosti:

- nehořlavá křemelina,
- výborně čistí olejové skvrny i ropné emulze z betonu, zámkových dlažeb a silničního asfaltu,
- zvláště vhodná na vozovky,
- granule mají stabilní tvar i po nasycení,
- při opakovaném přejíždění neuvolní nasorbované kapaliny,
- chemicky netečná,
- rychle sorbuje,
- snadno lze zamést,
- jednoduchá manipulace,
- nízká prašnost,
- nízké pořizovací náklady,
- výborná náhrada za expandovaný vápenec,
- odolná všem chemikáliím s výjimkou kyseliny fluorovodíkové.

Hydrofobní sorpční drt' REOSORB® (HSDR005)

Základní vlastnosti:

- velmi vysoká sorpční kapacita; 5 kg drti zachytí až 69 l kapaliny,
- velmi vysoká rychlost sorpce,
- neomezená skladovatelnost,
- snadná spalitelnost,
- výborně a dlouhodobě plave na vodní hladině,
- bezkonkurenčně výhodný poměr sorpční kapacity a ceny,
- dodává se v různobarevném provedení.

Hydrofobní rašelinová drť PEATSORB® (HDP010)

Základní vlastnosti:

- likvidace ropných havárií na pevném povrchu i vodní hladině,
- dočišťování ropných úniků z obtížně přístupných míst a nerovných povrchů,
- vyčistí i drobné pukliny,
- aktivně podporuje biodegradaci zachycených ropných produktů,
- nízká hmotnost,
- dlouhodobá skladovatelnost,
- likvidace ve spalovnách nebo na biodegradačních polích.

Hydrofobní sorpční drť LITE-DRI® (HLD010)

Základní vlastnosti:

- vhodná pro likvidaci ropných havárií na silnicích a v průmyslu,
- nízká prašnost,
- snadná spalitelnost.

Hydrofobní sorpční drť LITE-DRI® Duplex (DLD010)

Základní vlastnosti:

- vhodná pro likvidaci ropných havárií na silnicích a v průmyslu,
- nízká prašnost,
- snadná spalitelnost,
- je zvláště vhodná na dočišťování úniků ropných látek na vodní hladině.

Chemická sorpční drť (CDR003)

Základní vlastnosti:

- rychlé a snadné použití v krizové situaci,
- růžové zbarvení vylučuje možnost záměny s jinými typy,
- sorbentů,
- zachycené látky neuvolní,
- sorbuje velmi rychle,

- nemění vlastnosti nasorbovaných látek.

Univerzální sorpční drť REOSTAR II (URS210)

Základní vlastnosti:

- nehořlavá křemelina,
- jemnozrnná drť,
- chemicky netečná,
- nízká prašnost,
- vhodná pro vozovky,
- zvláště vhodná pro viskózní látky – barvy, mazut,
- odolává agresivním chemikáliím s výjimkou kyseliny fluorovodíkové.

Univerzální sorpční drť LITE-DRI® (ULD010)

Základní vlastnosti:

- rychle sorbuje,
- neprašná, neabrazivní,
- nízká hmotnost a vysoká sorpční schopnost,
- lehce spalitelná,
- nízké náklady na likvidaci – jen 5 % popela po spálení.

Netkaná textilie – NTRF (Fibroil)

Textilie NTRF je vyrobena z vysoce pevných, avšak porézních hydrofobních vláken s velkým povrchem (0,6 m²/g). Materiál je vodopropustný, ropné látky zachycuje sorpcí na povrchu. Dodává se ve čtyřech rozměrech, na požádání i v délce 50 m. Atestována je pro záchyt ropných látek z vodního prostředí-

Možné použití je na parkovištích nebo zámkové dlažbě, kde vrstva membrány 400 g/m² se nasytí a vyčerpá svoji sorpční kapacitu v průměru za 20 let[4].

Hydrofobizovaný perlit (VAPEX)

Vyrábí se expandováním a hydrofobizací horniny sopečného původu - perlitu. Perlit je v podstatě amorfní křemičitan hlinitý sopečného původu.

Hydrofobizovaný perlit - VAPEX se používá jako sorbent nepolárních látek, směsí polárních a nepolárních látek a pro jiné speciální účely. Používá se zejména na odstranění nežádoucích ropných látek z vody, vodních toků a pevných povrchů.

- biologicky a chemicky neutrální, nehořlavý a zdravotně nezávadný,
- má vysokou schopnost adsorbovat ropné látky,
- na vodě plave.

Aktivní uhlí – práškové

Aktivní uhlí je uhlíkatý produkt s pórovitou strukturou a velkým vnitřním povrchem.

Využívá se při odstraňování ropných produktů z pevného povrchu a z vodní hladiny, při sanaci půdního vzduchu, při zneškodňování těžkých ropných zbytků a mnoha dalších případech. Vyrábí se v mnoha variantách: např. hydrofobizovaný povrch se nesmáčí vodou, povrch impregnovaný alkáliemi podporuje sorpci kyselých plynů.

CCG

K dodanému vzorku s tímto označením nejsou k dispozici žádné informace. Pracovníci společnosti ReoAmos považují tento sorbent za vývojový a nesdělují k němu bližší údaje.

2.3 Motorová nafta

Jako modelový ropný produkt byla v experimentální části použita motorová nafta.

Motorové nafty jsou směsi kapalných uhlovodíků získávané z ropy destilací a hydrogenační rafinací vroucí v rozmezí 150 až 370°C. Mohou obsahovat aditiva na zlepšení užitečných vlastností, jako jsou depresanty, detergenty, mazivostní přísady a inhibitory koroze. Motorové nafty se dodávají v železničních a silničních nádržkových vozech případně ropovodem. Při skladování, dopravě a manipulaci s motorovými naftami musí být dodržována příslušná zákonná ustanovení.

Dopravní značení

RID/ADR: 3/31c

UN: 1202

Kemlerovo číslo: 30

Základní bezpečnostní údaje

Motorové nafty jsou čirou nažloutlou až žlutou hořlavou kapalinou III. třídy nebezpečnosti s bodem vzplanutí nad 55°C. Normální klima (třídy B, D, F).

R-věty: R 36/38 - Dráždí oči a kůži, R 40 - Podezření na karcinogenní účinky, R 65 - Zdraví škodlivý: při požití může vyvolat poškození plic, R 66 - Opakovaná expozice může způsobit vysušení nebo popraskání kůže

Na motorovou naftu se vztahují příslušná ustanovení zákona č. 86/2002 Sb., o ochraně ovzduší, v platném znění, včetně souvisejících předpisů a nařízení.

Podle §2 odstavec n) uvedeného zákona a vyhlášky č. 355/2002 Sb., kterou se stanoví emisní limity a další podmínky provozování ostatních stacionárních zdrojů znečišťování ovzduší emitujících těkavé organické látky z procesů aplikujících organická rozpouštědla a ze skladování a distribuce benzínu, je výrobek kategorizován jako: *c) těkavá organická látka* [5].

2.4 Těkavé organické látky – VOC (Volatile Organic Coumpounds)

VOC jsou organické sloučeniny antropogenního původu, jiné než methan, které jsou schopné vytvářet oxidanty fotochemickou reakcí s NO_x v přítomnosti slunečního záření.

Methan se nezahrnuje z důvodu přírodního původu a jiných chemických vlastností.

VOC se dělí na uhlovodíky (alkany, alkeny, aromáty) a na deriváty uhlovodíků (halogenderiváty, kyslíkaté, dusíkaté, sirné deriváty uhlovodíků a deriváty na bázi fosforu – alkoholy, ethery, aldehydy, ketony, kyseliny, estery, aminy) a heterocykly, které jsou obsaženy např. i ve výfukových plynech.

Zdroje VOC:

- použití rozpouštědel,
- výfukové plyny z dopravních prostředků,
- vypařování benzínových par,
- skladování a distribuce benzínu,
- petrochemický průmysl,
- zemní plyn a jeho distribuce,
- spalování biogenních paliv,
- spalování fosilních paliv,
- chemický průmysl,
- rafinace minerálních olejů,
- skládky odpadů,
- zemědělství,
- materiály z vnitřního zařízení budov (koberce, podlahové krytiny, lepidla, nátěrové hmoty, konstrukční materiály atd.).

2.4.1 Účinky VOC na životní prostředí

Těkavé organické látky uvolněné do životního prostředí mohou kontaminovat půdy, zásoby podzemní vody a ovzduší. Mnohé z těchto látek se podílejí na reakcích, jejichž výsledkem je vznik škodlivého přízemního ozonu.

2.4.2 Účinky VOC na zdraví člověka

Zdravotní působení VOC je velmi různorodé – od podráždění smyslových orgánů, bolest hlavy, ztráta koordinace, poškození jater, ledvin nebo centrálního nervového systému až po karcinogeny (například benzen). Významné riziko je i nebezpečí výbuchu či vzniku požáru. VOC jsou převážně hořlavé a při vzniku směsi se vzduchem může po styku s ohněm dojít k výbuchu, nebo požáru.

2.5 Mobilní analyzátor ECOPROBE

Ke sledování VOC v emisích jsou vyhláškou č. 356/2002 předepsány metody s využívající plamenoionizačního detektoru, či založené na absorpci IČ nebo UV záření. Vedle těchto normovaných postupů jsou však v praxi použitelné i další přístupy, které slouží k rychlému screeningu. Lze jimi zjistit organické znečištění okamžitě, přímo na místě vzniku či havárie, a to i v obtížně přístupném terénu. Výše uvedený postup umožňuje například přenosný analyzátor ECOPROBE 5 (RS Dynamics s. r. o., Praha), který má řadu praktických možností použití.

2.5.1 Popis analyzátoru ECOPROBE 5

Mobilní analyzátor ECOPROBE 5 (obr. 1) umožňuje detekci a kvantitativní analýzu těkavých organických látek přímo v místě vzniku. Je vybaven dvěma nezávislými detektory:

- PID (Photo Ionization Detection) - fotoionizační analyzátor měří celkovou koncentraci organických látek
- IR (Infra-Red Detection) - Infračervený analyzátor měří samostatně metan, souhrn uhlovodíků včetně metanu a oxid uhličitý.



Obr. 1 Analyzátor ECOPROBE 5 [vlastní foto]

Dále jsou v analyzátoru umístěna čidla pro měření teploty odebíraného plynu, atmosférického tlaku, vlhkosti vzduchu a obsahu kyslíku. Přístroj je vybaven softwarem pro komunikaci s počítačem; zpracovává naměřená data a umožňuje měřit a zaznamenávat souřadnice příslušné lokality pomocí satelitního navigačního systému GPS.

Veškeré funkce přístroje jsou ovládány pomocí tlačítek na horním panelu a na rukojeti analyzátoru. Podle nastavených parametrů metody analyzátor buď provádí jednotlivá měření, nebo může fungovat jako monitorovací stanice, kdy měří požadované údaje po zvolených časových úsecích zcela samostatně bez zásahu obsluhy [6].

2.5.2 použití *Ecoprobe 5*

Standardní měřicí proces se skládá ze tří fází:

1. Čištění analytické jednotky a automatické nastavení nuly na referenční (čistý) plyn.
2. Nasávání plynu do přístroje bez zaznamenávání dat. Při této operaci se potlačuje vliv kondenzace měřených par na vnitřním povrchu sondy.
3. Vlastní měření: Během této doby přístroj zobrazuje měřená data na obrazovku ve čtyřech grafech – pomocí kanálu PID se zobrazuje souhrn všech organických látek, použitím IR detektoru se měří methan, celkový obsah uhlovodíků a CO₂. Na konci měřicího cyklu se zobrazí výsledné hodnoty v jednotkách ppm nebo v mg/m³ [7].

3 Praktická část

3.1 Postup při stanovení nasákavosti adsorbentů

Postup stanovení byl převzat z ČSN 80 0831 a podle potřeby modifikován (adsorbent byl vážen i s filtračním papírem, doba odkapávání byla prodloužena z původních 5 na 8 minut). Bylo naváženo 1,2 g adsorbentu. Adsorbent byl vložen do kádinky s 250 ml nafty a ponechán po dobu 60 ± 3 s nasáknout. Po nasáknutí byl adsorbent i s naftou přelit do nálevky s filtračním papírem a ponechán odkapat po dobu 480 ± 3 s. Po okapání byl i s filtračním papírem zvážen. Nasákavost byla vypočtena podle vzorce

$$N = \frac{m_1 - m_0}{m_0} * 100 \quad [\%]$$

Kde N je nasákavost vzorku v hmotnostních procentech

m_0 hmotnost adsorbentu s filtračním papírem před ponořením v g

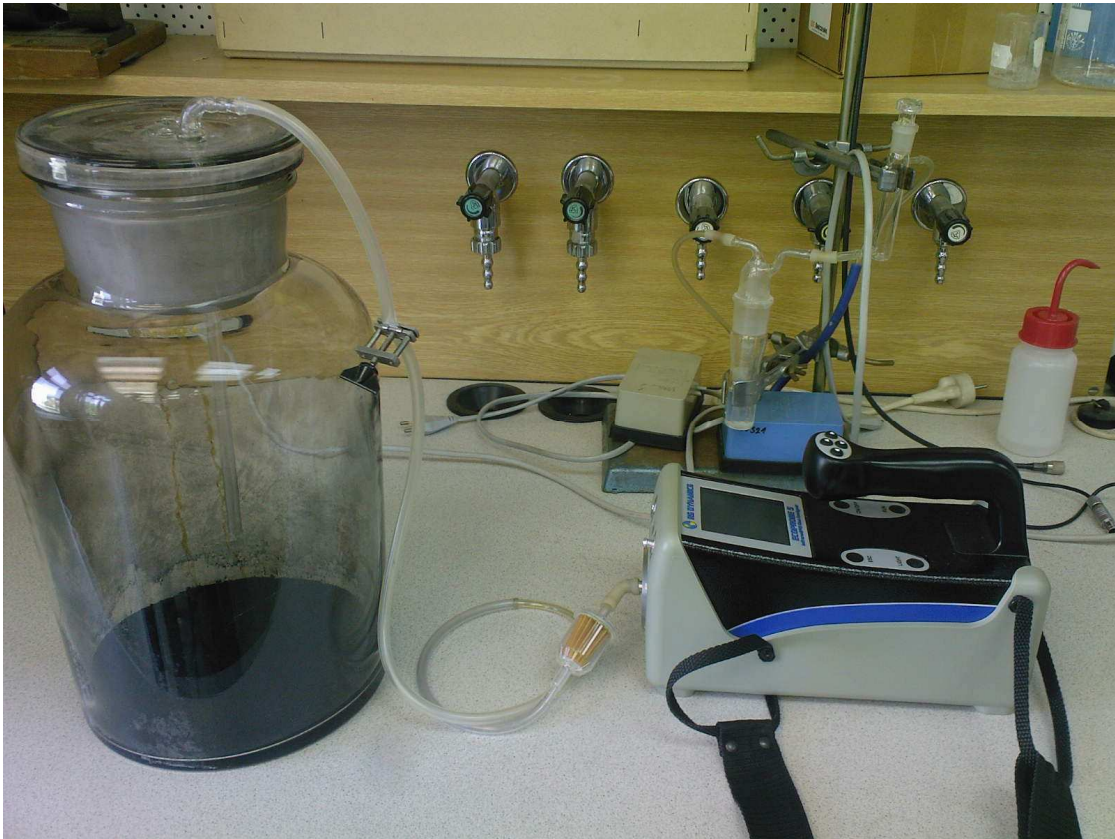
m_1 hmotnost adsorbentu s filtračním papírem po okapání v g

Měření bylo provedeno pro každý adsorbent 3x a z jednotlivých výsledků byl vypočten aritmetický průměr.

3.2 Měření VOC

Do speciálně upravené nádoby (obr. 2) o objemu 10,18 l se dvěma trubicemi ve víku (přívod a odvod) byl nadávkován 1 ml nafty a pak se dno zakrylo příslušnou navážkou adsorbentu. Adsorbent byl rukou utlačen, některé vzorky byly pak po určité době prohrabány laboratorní lžičkou (modelová situace - po sorpci se se sorbentem manipuluje). Měření začalo až po 30-minutové stabilizaci poměrů v nádobě. Slepý pokus byl prováděn se samotnou naftou.

Měření VOC na přístroji ECOPROBE 5 prováděla po dobu 12 měsíců laborantka Ústavu ochrany životního prostředí. Experimentální výsledky pak byly zpracovány a vyhodnoceny v rámci této bakalářské práce.



Obr. 2 aparatura na měření VOC [vlastní foto]

3.3 USB 2.0 Digital Microscope

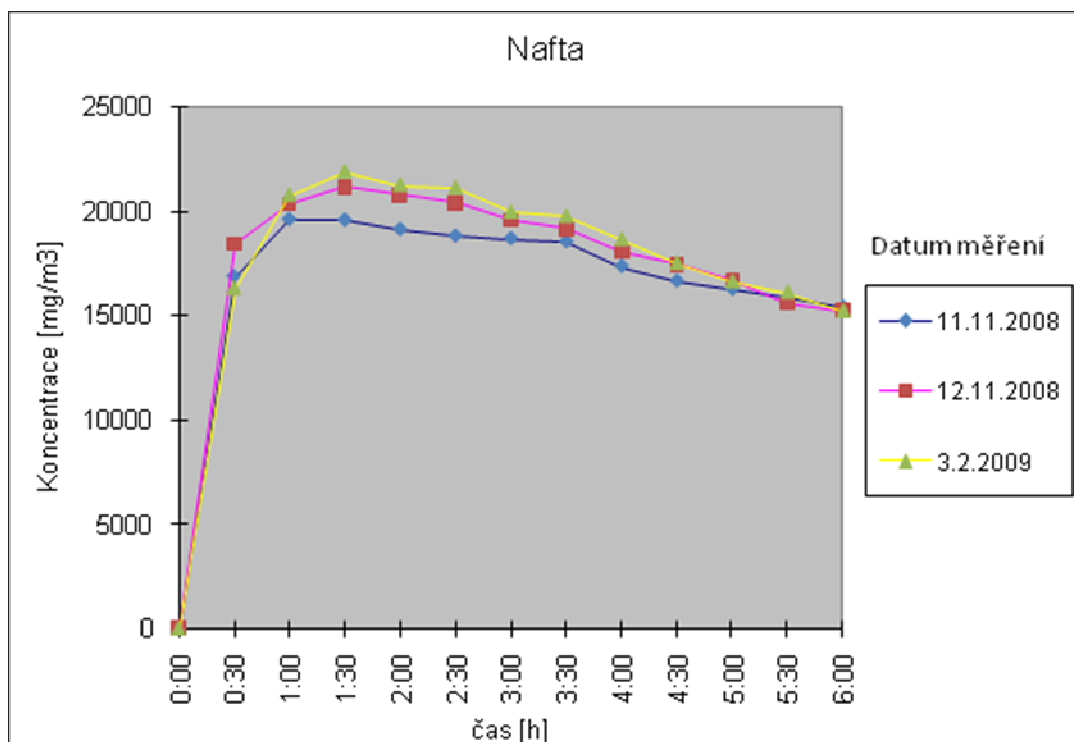
Tento 121 mm dlouhý a 35 mm široký mikroskop (obr. 3) byl použit ke zhotovení fotodokumentace jednotlivých absorbentů. Rozlišení mikroskopu je 1,3 Mpix (1280×1024), zvětšení 10 až 230×. zařízení je uživatelsky příjemné a fotodokumentace je vzhledem k možnosti přisvícení LED diodami kvalitní.



obr. 3 mikroskop [<http://www.telemobil.cz/import/img/VIUSBSCOPE.jpg>]

3.4 Výsledky měření nasákavosti a koncentrace VOC

Měření koncentrace VOC u samotné nafty bez sorbentu (slepý pokus):

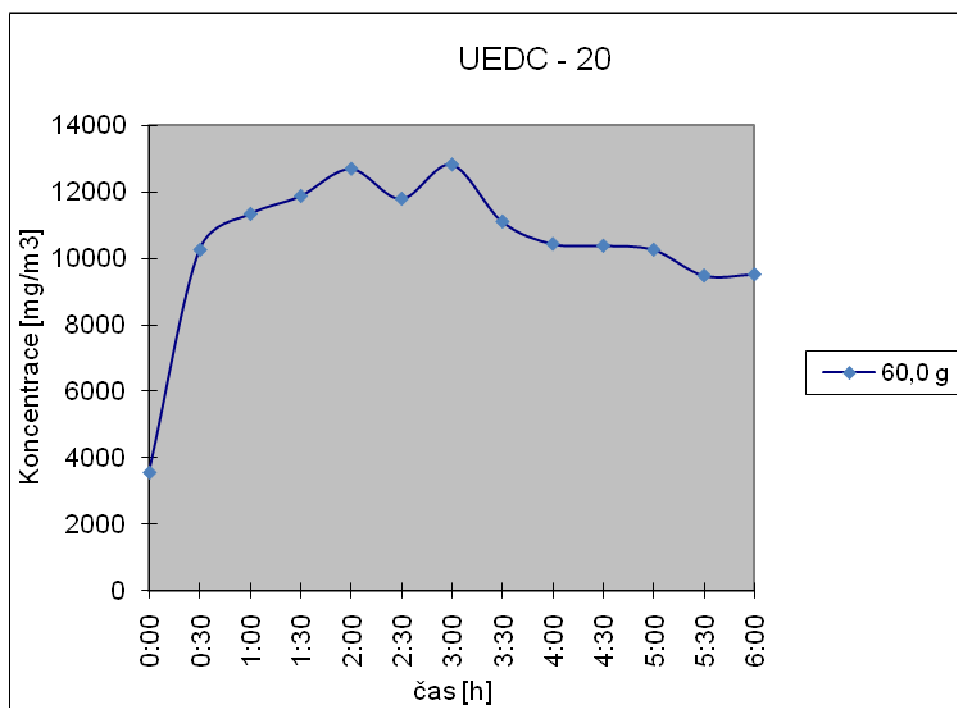


Adsorbent: UEDC - 20

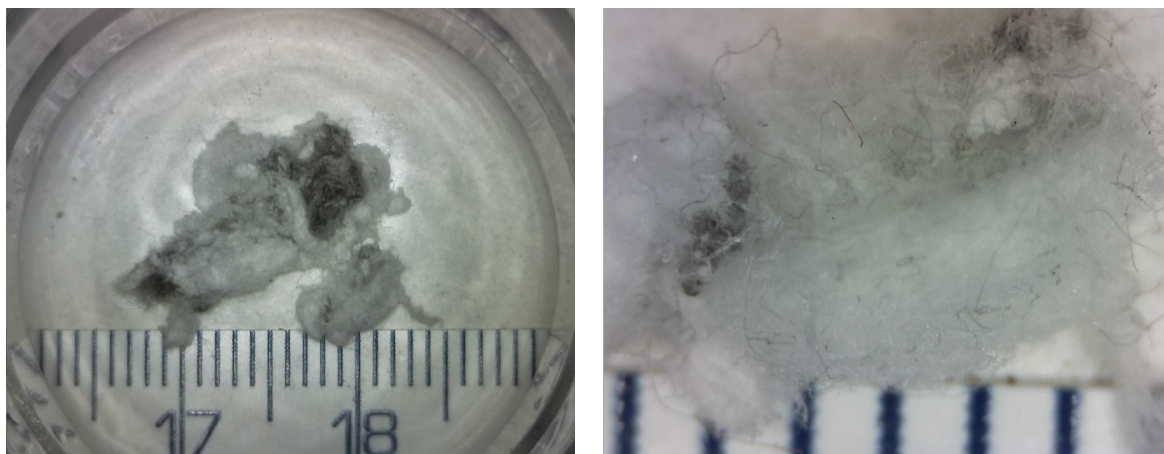


Nasákavost: **25,95 %**

Závislost koncentrace VOC na čase:

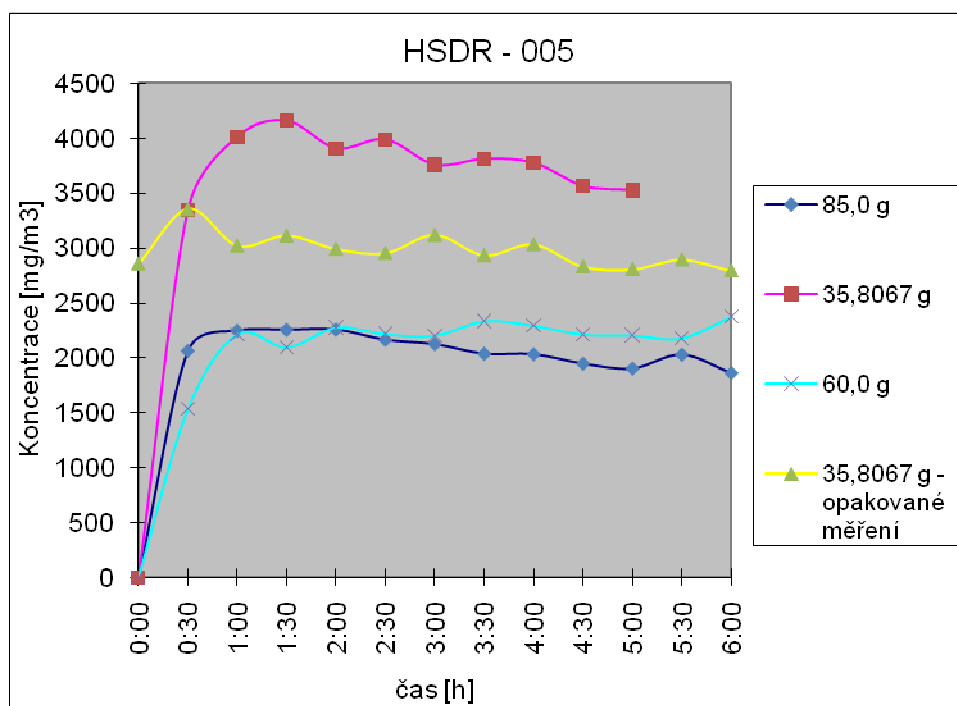


Adsorbent: HSDR - 005



Nasákavost: **155,22 %**

Závislost koncentrace VOC na čase:

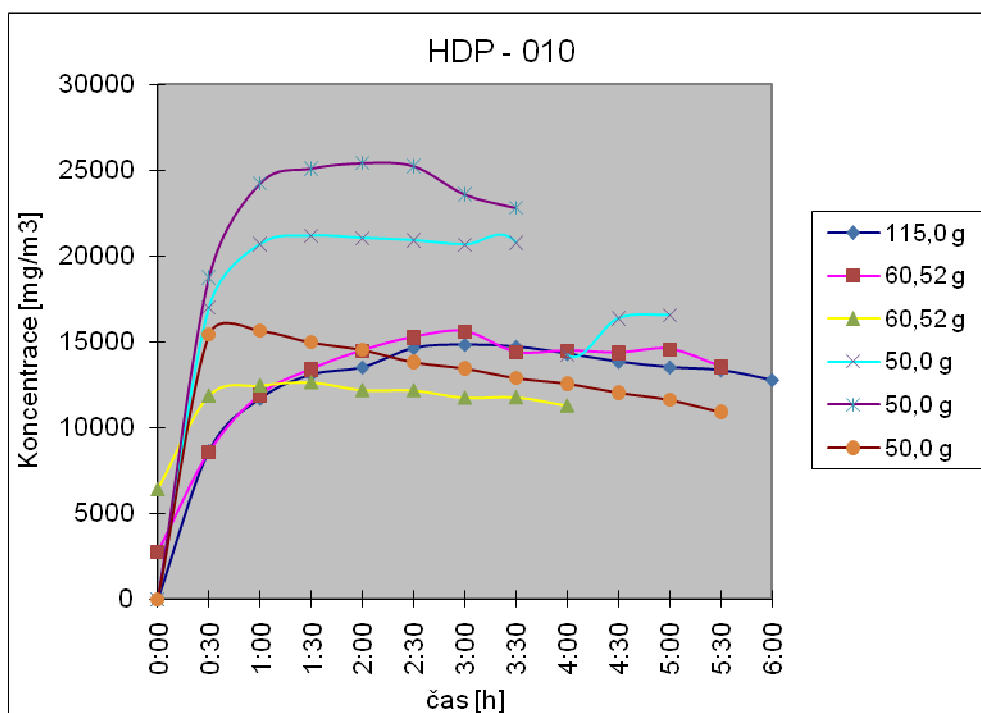


Adsorbent: HDP - 010



Nasákavost: **71,48 %**

Závislost koncentrace VOC na čase:

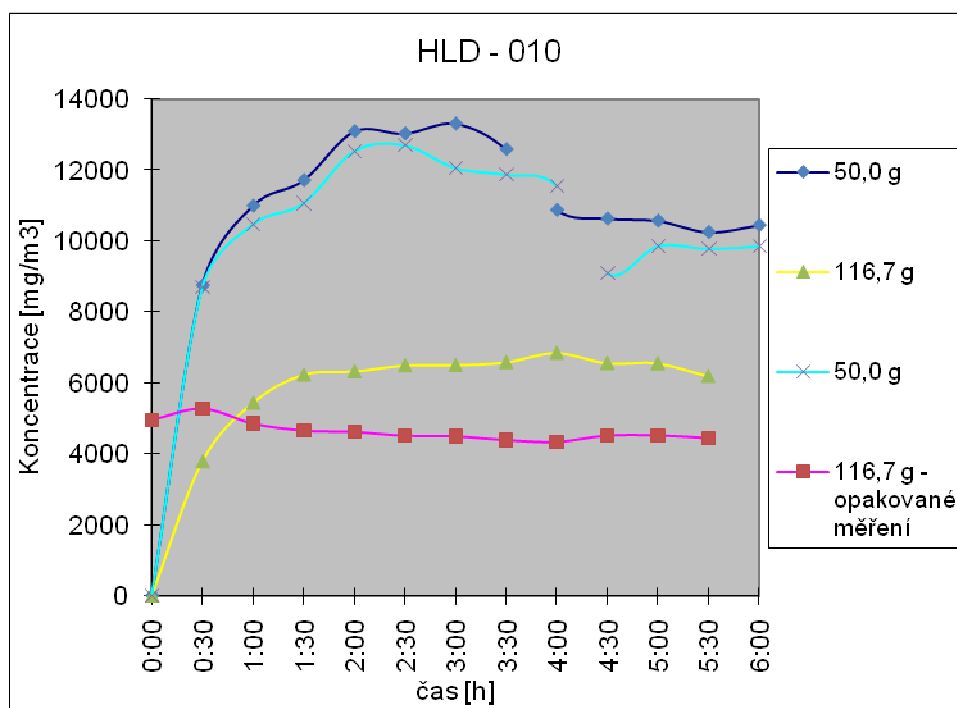


Adsorbent: HLD - 010



Nasákavost: **43,87 %**

Závislost koncentrace VOC na čase:

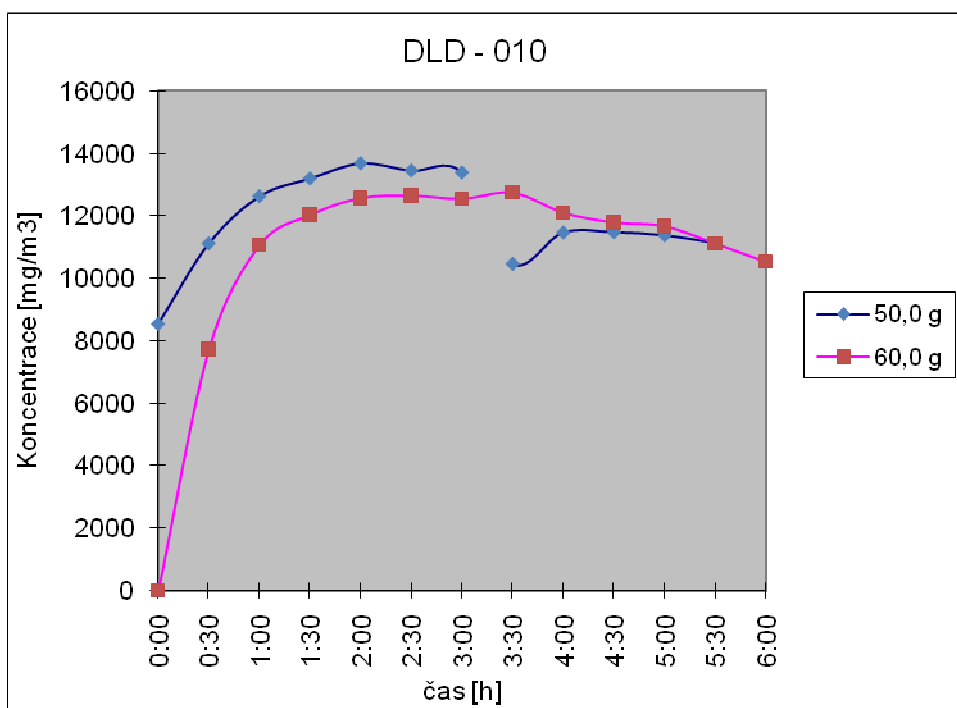


Adsorbent: DLD - 010

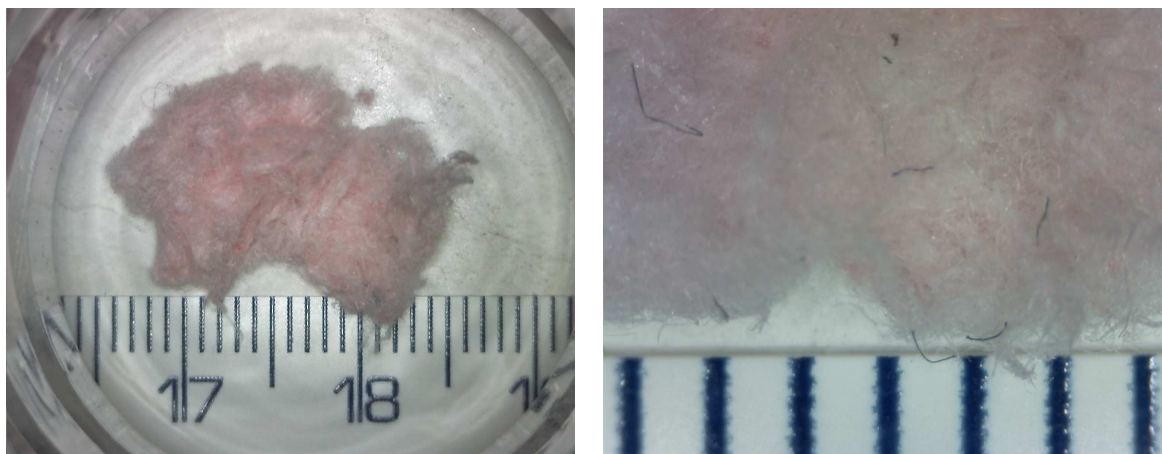


Nasákavost: **44,81 %**

Závislost koncentrace VOC na čase:

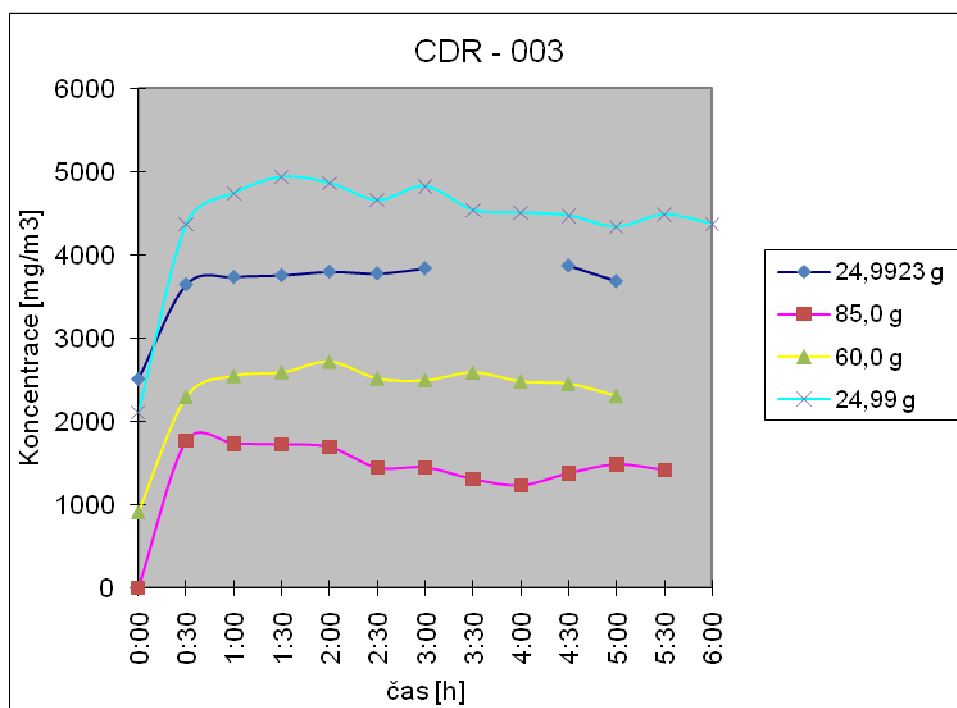


Adsorbent: CDR - 003



Nasákavost: **177,44 %**

Závislost koncentrace VOC na čase:

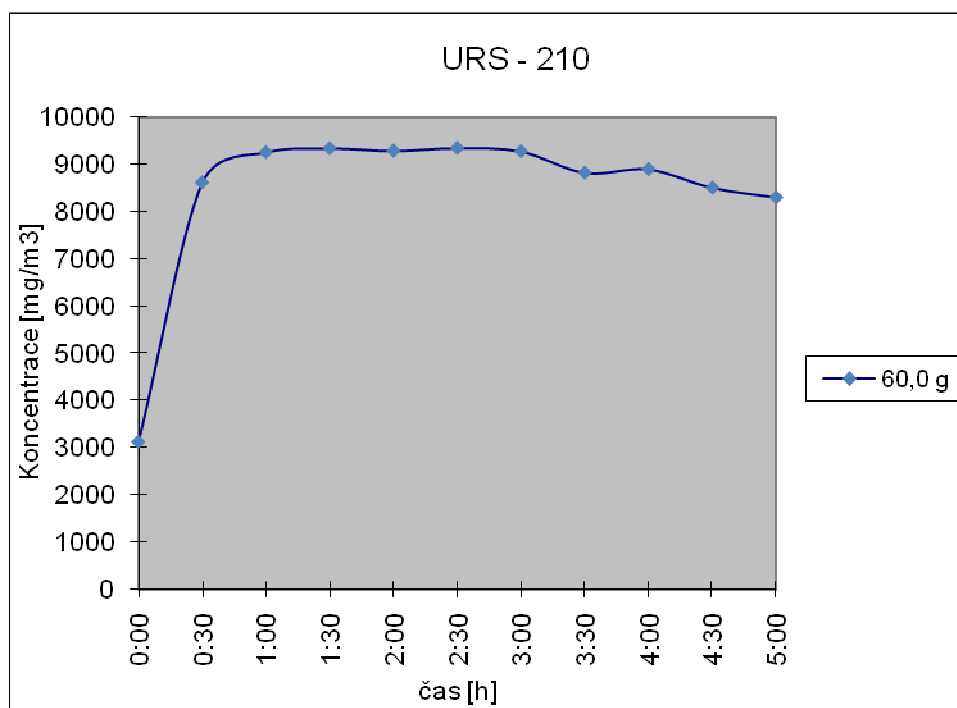


Adsorbent: URS - 210



Nasákavost: **19,61 %**

Závislost koncentrace VOC na čase:

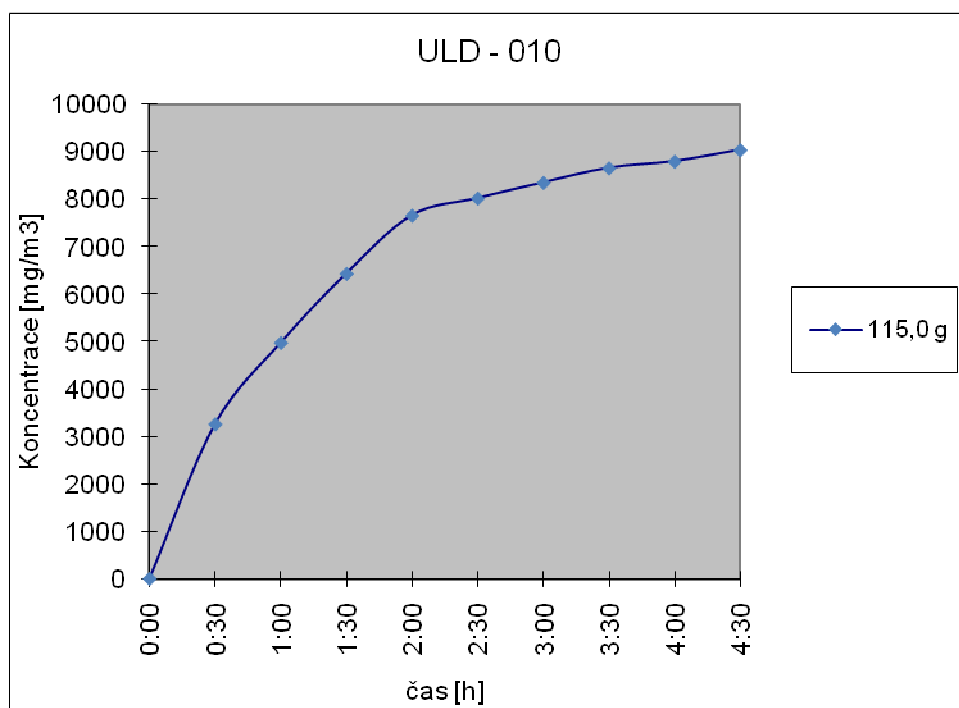


Adsorbent: ULD - 010

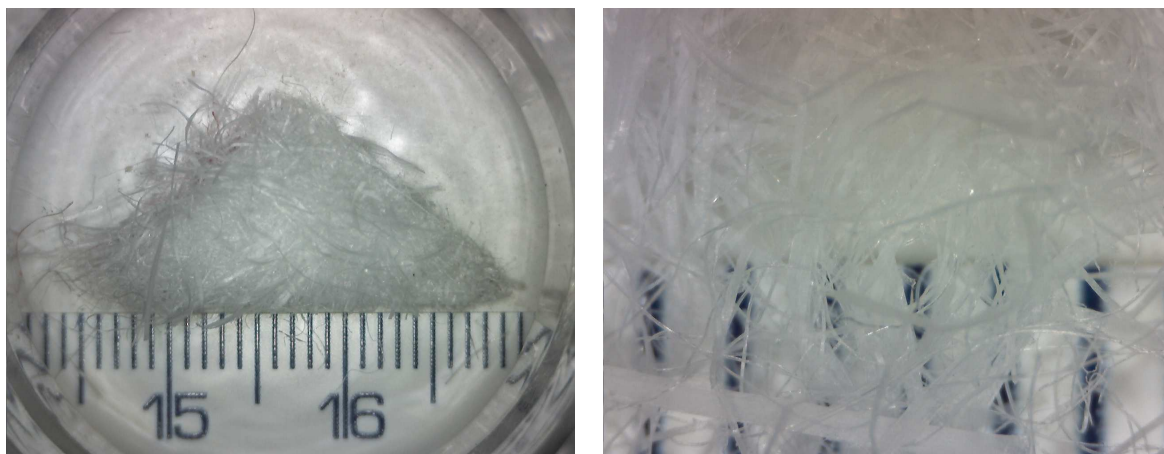


Nasákavost: **34,75 %**

Závislost koncentrace VOC na čase:

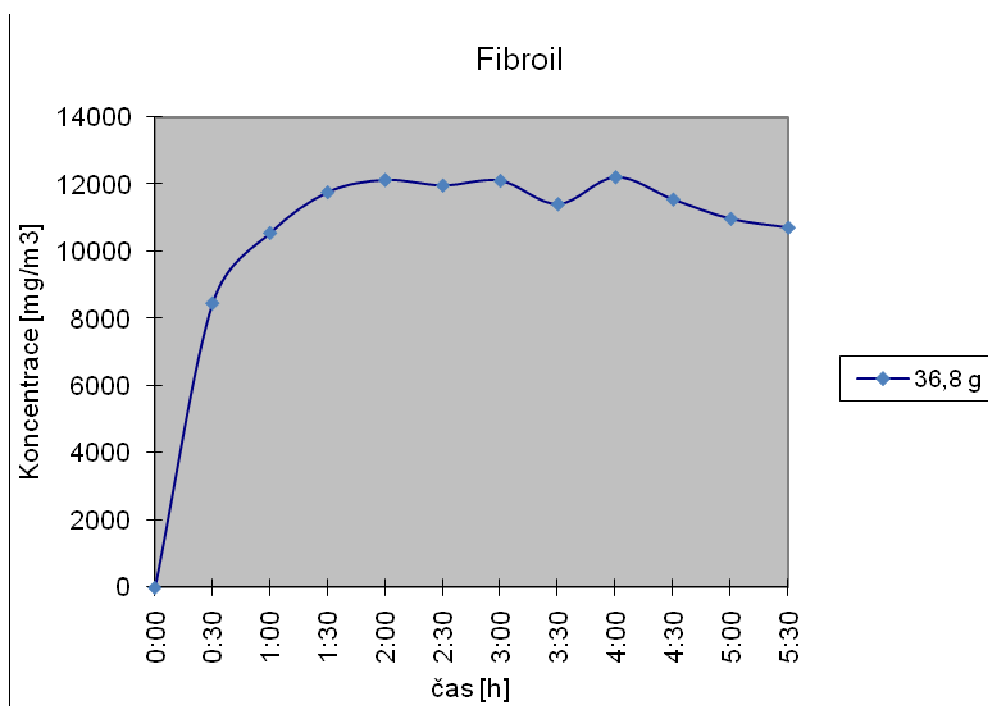


Adsorbent: Fibroil



Nasákavost: **151,52 %**

Závislost koncentrace VOC na čase:

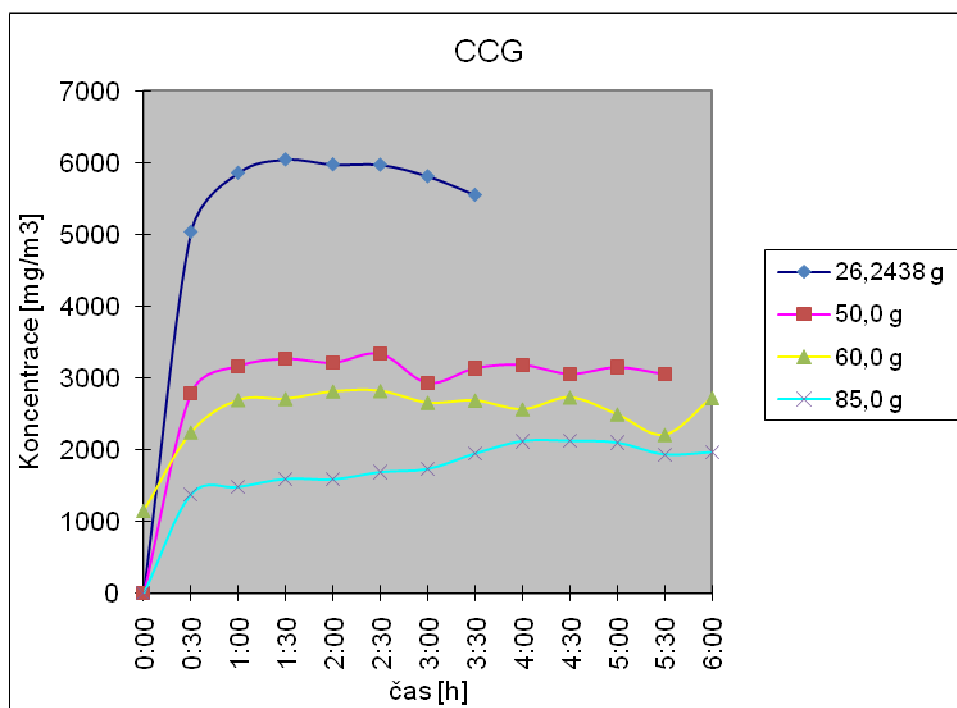


Adsorbent: CCG

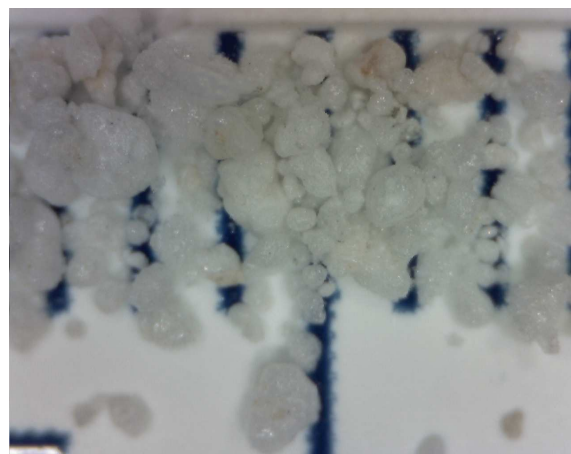


Nasákavost: **202,53 %**

Závislost koncentrace VOC na čase:



Adsorbent: Vapex



Nasákavost: **91,11 %**

Měření koncentrace VOC z technických důvodů nebylo prováděno (analyzátor byl používán pro jiná měření)

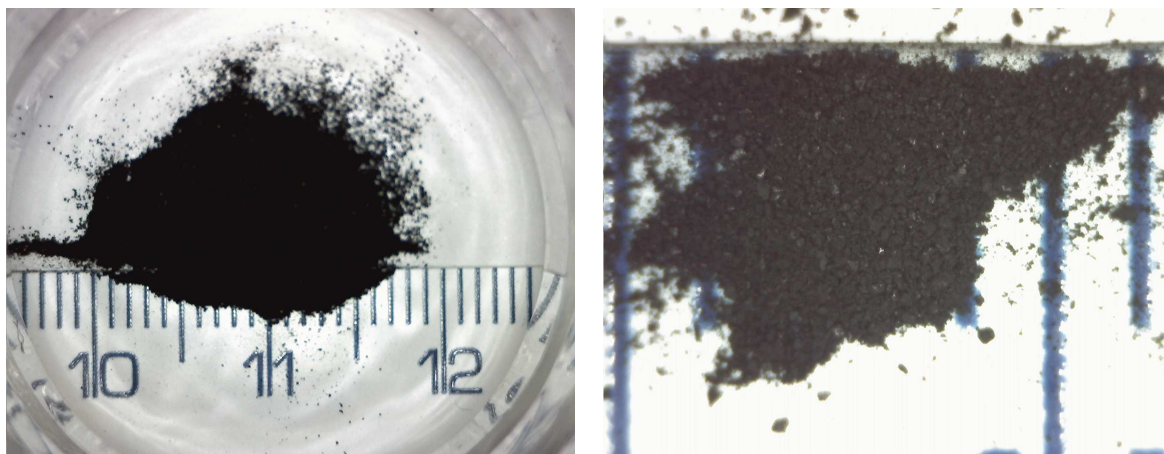
Adsorbent: UED – 010



Nasákavost: **25,95 %**

Měření koncentrace VOC z technických důvodů nebylo prováděno (analyzátor byl používán pro jiná měření)

Adsorbent: Aktivní uhlí



Nasákavost: **34,70 %**

Kvůli velmi jemné struktuře adsorbentu bylo odkapávání prodlouženo až na 35 minut

Koncentrace VOC je rovna nule.

3.5 Experimentálně určené hodnoty nasákavosti jednotlivých adsorbentů

adsorbent	nasákavost [%]	maximální zjištěná koncentrace VOC
UEDC - 20	25,95	12826,27071
HSDR - 005	155,22	4158,488464
HDP - 010	71,48	25387,32148
HLD - 010	43,87	13311,98796
DLD - 010	44,81	13684,76381
CDR - 003	177,44	4937,265544
URS - 210	19,61	9351,969349
ULD - 010	34,75	9046,076525
Fibroil	151,52	12224,13772
CCG	202,53	6048,837183
Aktivní uhlí	34,7	0
Vapex	91,11	
UED - 010	25,95	

3.6 Dílčí závěr:

Adsorbenty byly hodnoceny podle dvou kritérií:

- a) podle experimentálně zjištěné nasákavosti, která je nejdůležitější vlastností pro praktické aplikace sorbentů při zachytu havarijních či provozních úniků a úkapu pohonných hmot, maziv, rozpouštědel a dalších provozních kapalin,
- b) podle schopnosti udržet co nejnižší koncentraci VOC (tato vlastnost ovlivňuje působení VOC na zdraví pracovníků, kteří se sorbentem manipulují při zásahu a zejména po něm, tj. při odklizení použitého sorbentu).

Jako sorbent (tj. s nejvyšší nasákavostí) byl určen CCG (nasákavost 202,53 %), jako další v pořadí byly vyhodnoceny sorbenty CDR-003 (177,44 %), HSDR-005 (155,22 %) a Fibroil (151,52 %).

Druhým kritériem byla schopnost adsorbentu sorbovat VOC. V modelovém experimentu bylo z tohoto hlediska optimální aktivní uhlí, z něž se žádné VOC neuvolnily. Velmi dobrou sorpční schopnost vůči VOC prokázaly HSDR-005 (max. 4158,49 mg VOC/m³) a CDR-003 (max. 4937,27 mg VOC/m³). V porovnání se slepým pokusem (bez adsorbentu), v němž dosáhla koncentrace VOC hodnoty 21219,79 VOC/m³ se jedná o významné snížení škodlivých par v ovzduší.

Dále je třeba kladně hodnotit fakt, že u sledovaných sorbentů koncentrace VOC v průběhu dlouhodobého (4,5 resp. 6 hod) měření zůstávala konstantní nebo ještě dále mírně klesala, což je z hlediska praktického nasazení žádoucí efekt. Pouze u sorbentu ULD-010 měla v době ukončení měření závislost koncentrace VOC na čase mírně stoupající charakter.

4 Závěr

Bakalářská práce je zaměřena na aplikaci adsorbentů, které se používají v oblasti dopravy jak pro zásahy při haváriích spojených s úniky ropných produktů, tak pro zabránění úkapům během přepravy surovin i výrobků na bázi uhlovodíků a jejich derivátů či při provozu dopravních prostředků, strojů i dalších mechanismů. Součástí práce je přehled charakteristických vlastností vybraných druhů adsorbentů, dokumentace jejich morfologie, experimentální ověření nasákavosti jednotlivých sorbentů a vyhodnocení jejich schopnosti vázat těkavé organické látky s využitím mobilního analyzátoru ECOPROBE 5.

Teoretická část práce shrnuje poznatky o adsorpci jako fyzikálním resp. fyzikálně chemickém procesu, o adsorbentech a o těkavých organických látkách.

Experimentální část se zabývá konkrétním měřením nasákavosti 13 sorbentů podle ČSN 80 0831; dále jsou zde vyhodnoceny výsledky stanovení koncentrace VOC za přítomnosti jednotlivých sorbentů ve speciální aparatuře (jako modelová uhlovodíková těkavá směs byla používána motorová nafta). K měřením koncentrací VOC byl použit mobilní analyzátor těkavých organických látek ECOPROBE 5; v této práci byly zpracovány a vyhodnoceny výsledky stanovení provedených v laboratoři Ústavu ochrany životního prostředí Univerzity Pardubice.

Z přehledu výsledků vyplývá, že sorbent označený CCG má vynikající nasákavost – 202,53 %; bohužel k němu nejsou k dispozici žádné podrobnější informace – jedná se o interní firemní záležitost společnosti ReoAmos. Poněkud nižší nasákavost vykázaly sorbenty CDR-003 (177,44 %), HSDR-005 (155,22 %) a Fibroil (151,52 %).

Při ověřování schopnosti adsorbentu sorbovat VOC se prokázala vynikající sorpční schopnost aktivního uhlí, z něž se žádné VOC neuvolnily (tj. koncentrace VOC byla nulová). Dobrou sorpční schopnost vůči VOC prokázaly HSDR-005 a CDR-003.

V porovnání se slepým pokusem (bez adsorbentu), v němž dosáhla koncentrace VOC hodnoty 21219,79 VOC/m³ se jedná o významné snížení škodlivých par v ovzduší.

Na základě provedených experimentálních prací lze tedy doporučit, aby jako zásahové prostředky při haváriích a v podmínkách, kdy pracovníci musejí v provozu manipulovat s nasycenými použitými sorbenty, byly podle možnosti a konkrétních podmínek preferovány výše uvedené sorpční prostředky.

Použitá literatura

- [1] VEBER, Jaromír. *Stavební listy: Zavádění EMS ve smyslu normy ISO 14 000 (7. díl)* [online]. 2001-2009 , 08/2001 [cit. 2009-05-10]. Dostupný z WWW: <<http://www.stavlisty.cz/2001/08/iso7.html>>.
- [2] TUČEK, F., CHUDOBA, J., KONÍČEK, Z. *Základní procesy a výpočty v technologii vody*. SNTL, Praha 1988, str. 54
- [3] MACHALÍKOVÁ, J. a kol. *Životní prostředí - návody na cvičení*. Vyd. 2., přeprac. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2001. ISBN: 80-7194-369-X
- [4] *Technický list - expandovaný perlit (PN 72 71 63)* [online]. 2003-08 [cit. 2009-04-24]. Dostupný z WWW: <<http://www.perlitpraha.cz/vapex.htm>>.
- [5] *Motorová nafta* [online]. neznámé [cit. 2009-05-03]. Dostupný z WWW: <<http://www.chemopetrol.cz/cs/nabidka-produktu/rafinerske-produkty/motorova-paliva/motorova-nafta.html>>.
- [6] BAKEŠ, Lukáš. *ANALÝZA SLOŽEK ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ*. Univerzita Pardubice. 2007. 55 s. Bakalářská práce.
- [7] MACHALÍKOVÁ, J.; CHÝLKOVÁ, J.; STUHLÍK, M.; SEJKOROVÁ, M.; LIVOROVÁ, M. Aplikace mobilního analyzátoru ECOPROBE 5 při hodnocení kontaminace ovzduší těkavými složkami motorových paliv. *Sborník konference "Doprava, zdraví a životní prostředí"*. Litomyšl, 4. -5. listopadu 2008. Brno: CDV Brno, 2008. Str. 185-192. ISBN 987-80-86502-54-0.
- Integrovaný registr znečišťování: Látka: Nemethanové těkavé organické sloučeniny (NMVOC)* [online]. 2005-2008 [cit. 2009-04-12]. Dostupný z WWW: <http://www.irz.cz/latky/nemethanove_tekave_o>.
- Ekologické havárie na povrchových a podzemních vodách* [online]. 2000 [cit. 26. 11. 2008] Dostupný z WWW: <<http://aplikace.mvcr.cz/archiv2008/casopisy/150hori/2000/duben/nekolny.html>>.