Grzegorz BOCZKAJ[1], Marek GOŁĘBIOWSKI[2], Marian KAMIŃSKI[3], Piotr STEPNOWSKI[4]

[1,3] Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej 80-233 Gdańsk, ul. Narutowicza 11/12, e-mail*: grzegorz.boczkaj@gmail.com[1], mknkj@chem.pg.gda.pl[3],* tel. (58) 347-17-29

[2,4] Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, Katedra Analizy Środowiska 80-952 Gdańsk, e-mail: *sox@chem.univ.gda.pl*

IDENTYFIKACJA LOTNYCH SKŁADNIKÓW ŚCIEKÓW Z INSTALACJI OKSYDACJI ASFALTÓW Z WYKORZYSTANIEM CHROMATOGRAFII GAZOWEJ SPRZĘŻONEJ ZE SPEKTROMETRIĄ MAS (GC-MS)

W pracy przedstawiono wyniki badań nad identyfikacją lotnych związków organicznych występujących w ściekach z instalacji oksydacji asfaltów. Ścieki poddano deemulgacji, w celu usunięcia fazy organicznej, a następnie ekstrakcji dichlorometanem, w celu wyizolowania pozostałych w ściekach związków organicznych. Zidentyfikowano 30 związków organicznych oraz szereg n-alkanów, które pozostały w ściekach pomimo zastosowanej deemulgacji. W ściekach zidentyfikowano głównie związki aromatyczne oraz ketony, aldehydy oraz węglowodory nienasycone. W celu potwierdzenia identyfikacji związków aromatycznych wykonano analizy GC-MS w trybie SIM.

Słowa kluczowe: *ścieki, lotne związki organiczne, LZO, VOC, chromatografia gazowa, spektrometria mas, asfalt*

WSTĘP

Minimalizacji wpływu działalności przemysłowej na środowisko, stanowi jedno z wielu wyzwań współczesnej technologii chemicznej. Jeden z problemów stanowi emisja lotnych związków organicznych (LZO) do atmosfery. Często, równocześnie ma miejsce wysoki poziom złowonności emitowanych substancji. Główne drogi ograniczenia emisji do atmosfery opierają się na hermetyzacji procesów technologicznych, oraz odprowadzania oparów poprzez systemy odsysu i dalszej ich neutralizacji z wykorzystaniem różnorodnych operacji sozotechnicznych - tj. adsorpcja [1], absorpcja [2-6], spalanie [7], metody biologiczne [8-12], inne - nie termiczne metody utleniania [13]. W wyniku takich procesów powstają często ścieki, które jeśli jest to konieczne, powinny być poddawane, dalszej obróbce w celu ograniczenia toksyczności, jak również złowonności.

Badania emisji lotnych związków organicznych prowadzi się z bardzo często z wykorzystaniem chromatografii gazowej. W zależności od potrzeb i możliwości, z wykorzystaniem uniwersalnej lub selektywnej detekcji. Najpopularniejszym detektorem stosowanym w analityce lotnych związków or-

ganicznych jest detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID). W przypadku oznaczania lotnych związków siarki, powszechnie stosowany był dotychczas, detektor płomieniowo-fotometryczny (FPD, jednak nie zapewnia on dostatecznie wysokiej czułości i selektywności, co skłania do wykorzystania bardziej nowoczesnych rozwiązań [14-16], tj. pulsacyjnego detektora płomieniowo-fotometrycznego (PFPD) [17-19], detektora chemiluminescencji siarki (SCD) lub detektora emisji atomowej (AED), jak również, spektrometrii mas (MS). Oznaczanie związków azotu prowadzi się przy wykorzystaniu detektora azotu i fosforu (NPD) [20] oraz detektorów wykorzystujących zjawisko chemiluminescencji 14, 15]. Dostępny na rynku detektor PFPD pozwala również na oznaczanie związków azotu, jednak jego czułość dla azotu nie jest już tak wysoka jak dla siarki. Coraz częściej wykorzystywane są również urządzenia oparte na zestawie sensorów, tzw. nosy elektroniczne [21-24].

Podjęte w niniejszej pracy zagadnienie, dotyczy identyfikacji lotnych związków organicznych w ściekach z instalacji oksydacji asfaltów. Najpowszechniejszą metodą uzyskiwania asfaltów jest utlenianie gorącym powietrzem pozostałości próżniowej, czasem blending z tzw. asfaltem propanowym lub pentanowym, a niekiedy również z ekstraktami deasfaltyzatu. Do reaktora wprowadza się wsad w temperaturze 170-180^{o}C. W przeciwprądzie (lub z zastosowaniem systemu turbin) wdmuchuje się powietrze. Z reguły, króćcem w dolnej części reaktora odbiera się gotowy asfalt. Gazy odlotowe powstające w trakcie procesu są oczyszczane w skruberze i kierowane do pieca dopalającego.

Zarówno na etapie destylacji próżniowej ropy naftowej, jak również w reaktorze utleniania pozostałości próżniowej w wytwórni asfaltów, ma miejsce w różnym stopniu kraking termiczny. Przyczyną jest przegrzewanie surowca na powierzchni elementów grzejnych. Pierwotnie powstają węglowodory nienasycone (olefiny). Dalsze przemiany, którym ulegają olefiny to - kondensacja, addycja do wiązania podwójnego, utlenianie. To skutkuje powstawaniem całej gamy związków organicznych, przede wszystkim ketonów i aldehydów, a także związków siarko-organicznych, WWA i innych. Aldehydy, w większości, szybko ulegają utlenieniu do kwasów karboksylowych. Znaczna cześć powstałych w ten sposób lotnych związków chemicznych jest usuwana w wyniku „mycia" gazów odlotowych w skruberze. Jednak niewielka ich ilość pozostaje rozpuszczona w asfalcie. Obecność w ściekach pooksydacyjnych tego typu ubocznych produktów powstających podczas produkcji asfaltu stanowi duży problem, przede wszystkim z powodu ich niezwykle nieprzyjemnego zapachu, a także wysokiego poziomu ekotoksyczności. Problem dotyczy, zarówno emisji ze ścieków z instalacji utleniania asfaltów, jak również emisji towarzyszącej nalewowi asfaltu do cystern.

Ścieki z instalacji oksydacji asfaltów są kierowane do oczyszczalni ścieków. Procedura oczyszczania różni się w zależności od rodzaju ścieków, tym niemniej główne etapy obejmują separację fazy olejowej, flokulację, oczyszczanie biologiczne oraz klarowanie.

W szczególności z powodu biotoksyczności ścieków oraz ich wysokiej złowonności istnieje, potrzeba wstępnego preoczyszczania tego typu ście-

ków przed ich wprowadzeniem do oczyszczalni ścieków. To, z kolei wymaga opracowania efektywnej technologii pre-oczyszczania ścieków, zapewniającej znaczną redukcję złowonności i bio-toksyczności. W celu odpowiedniego doboru technologii oczyszczania ścieków istotna jest identyfikacja głównych grup LZO obecnych w ściekach.

W pracy przedstawiono wyniki badań nad identyfikacją głównych grup LZO obecnych w ściekach pooksydacyjnych z wykorzystaniem kapilarnej chromatografii gazowej w sprzężeniu ze spektrometrią mas.

METODYKA

Materiały:
- Ścieki z instalacji oksydacji asfaltów
- Przemysłowy deemulgator zastosowany w celu deemulgacji fazy organicznej
- Dichlorometan (HPLC Grade, POCH)
- Hel (4,8 N; Linde Gas)

Aparatura:
Chromatograf gazowy 5890 II sprzężony ze spektrometrem mas SSQ 710 Finningan Mat.
Kolumna kapilarna do chromatografii gazowej wym. 30,0 x 0,25 mm x 1,5 µm, RTX 5 (Restek)

Przygotowanie próbek do badań - deemulgacja ścieków i ekstrakcja ciecz-ciecz
Deemulgacja
Ścieki w objętości 300 ml zmieszano w rozdzielaczu z deemulgatorem (sporządzonym poprzez rozpuszczenie koncentratu w wodzie zgodnie z instrukcją producenta). Po pięciu minutach mieszania ręcznego, ściek pozostawiono w celu rozdzielenia faz. Następnie ściek pozbawiony fazy organicznej przeniesiono do drugiego rozdzielacza.
Ekstrakcja ciecz-ciecz
Ścieki w objętości 250 ml (po ok. 25 ml „dolnej" oraz „górnej" części ścieków z etapu deemulgacji odrzucono, w celu maksymalnego ograniczenia możliwości przejścia fazy organicznej do etapu ekstrakcji) ekstrahowano trzykrotnie porcjami dichlorometanu w objętości 5 ml. Czas ustalenia rozdziału faz przyjęto 15 min. Ekstrakty połączono.

Warunki analizy:
Ekstrakt ścieków w dichlorometanie dozowano przy pomocy mikrostrzykawki w objętości 1 µl.
Warunki rozdzielania
Przepływ gazu nośnego (Hel): 1,5 ml/min, tryb dozowania Split 10:1, temperatura dozownika 275^{o}C.

Program temperatury: 35°C (izotermicznie 5 min) - narost 4°C/min – 260 (izotermicznie 20 min).

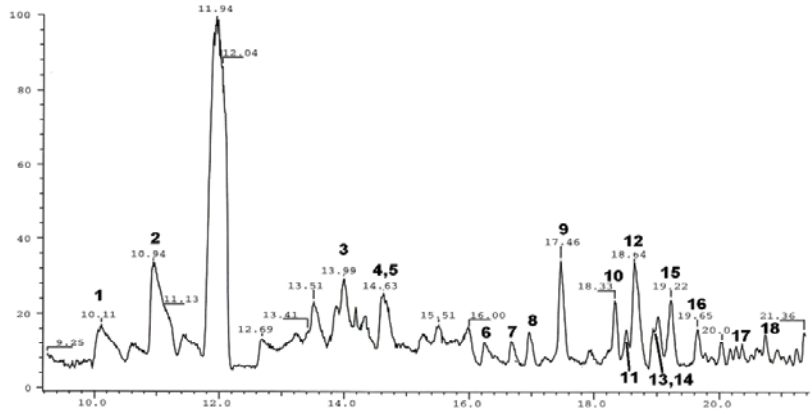
Parametry spektrometru

Temperatura źródła jonów (EJ, 70 eV) 200°C, temperatura linii 200°C.

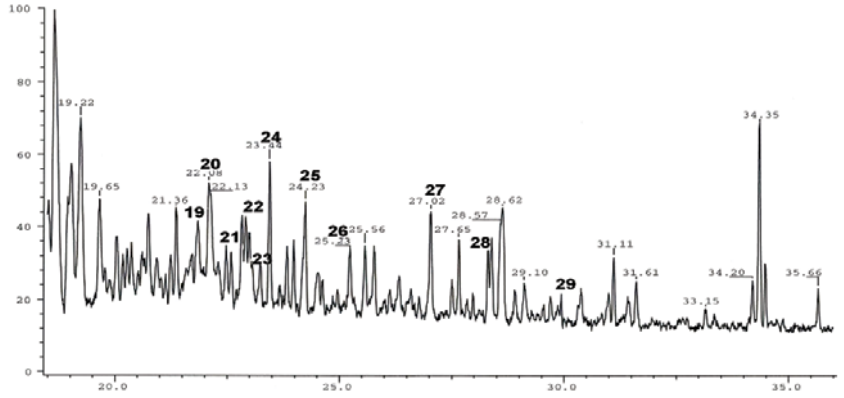
Tryb SCAN do 300 m/z, tryb SIM w zakresie 77-91 m/z. Czas skanowania 0,5 s.

WYNIKI I DYSKUSJA

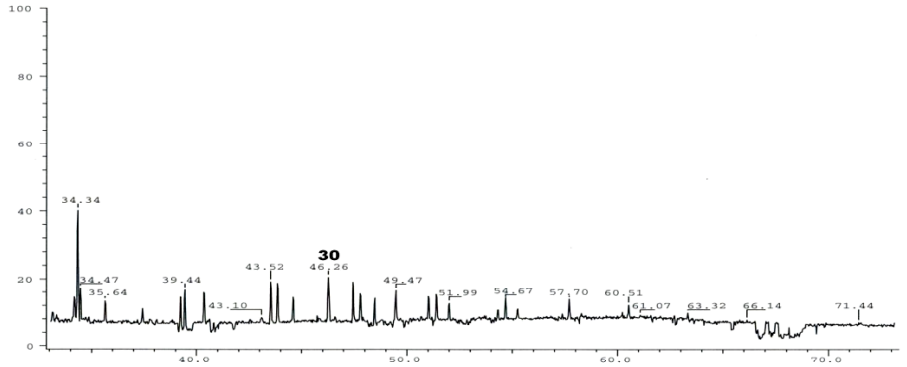
Na rysunkach 1-3 przedstawiono chromatogram uzyskany w trybie SCAN. Na rysunku zaznaczono pogrubionymi cyframi zidentyfikowane związki.



Rysunek 1. Identyfikacja: (1) heksanal; (2) 2-metylocyklopentanon; (3) benzaldehyd; (4) heptanol; (5) 1-okten; (6) cykloheptanon; (7) keton 2-furylo-metylowy; (8) 3-oktanon; (9) 2,3 dimetylocyklopent-2-en-1-on; (10) o-krezol; (11) 2-izopropylocykloheksanol; (12) keton metylo-fenylowy; (13) 1-dekanal; (14) 1-etylocykloheksen; (15) m-krezol; (16) 2,3,4 – trimetylocyklopent-2 -en--1-on; (17) – 2,3 – dimetylo fenol; (18) 2 – formylotiofen

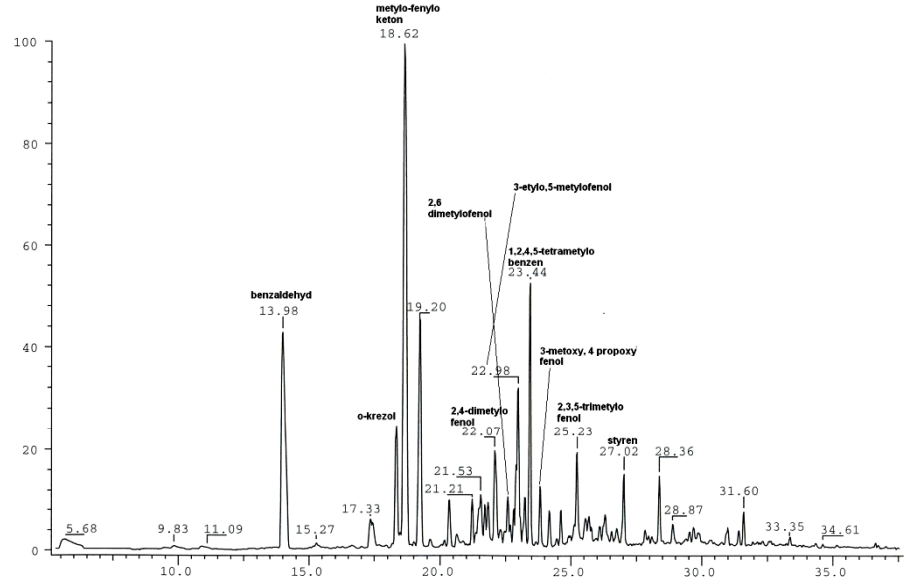


Rysunek 2. Identyfikacja: (19) cykloheksylometyloketon; (20) 2,4- dimetylofenol; (21) 2,6-dimetylofenol; (22) 3-vinylocykloheksanon; (23) 3-etylo-5-metylofenol; (24) 1,2,4,5 – tetrametylobenzen; (25) 3-metoksy,4-propoksyfenol ; (26) 2,3,5-trimetylofenol; (27) styren; (28) dekadienal; (29) 2,3,5-timetylobenzaldehyd



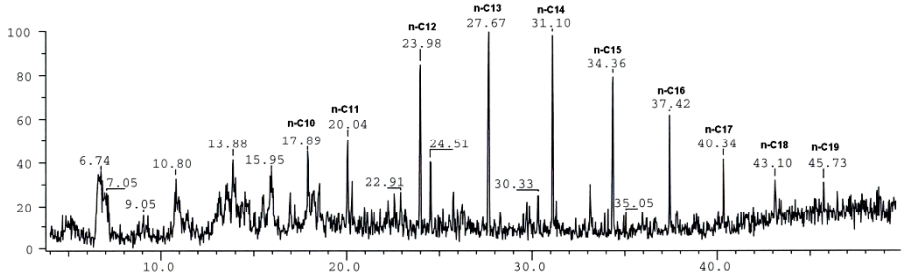
Rysunek 3. Identyfikacja: (30) 2-metylofenantren

Wśród zidentyfikowanych związków stwierdzono znaczną grupę związków aromatycznych, w tym kilka związków z grupy fenoli. W celu dodatkowej identyfikacji wykonano analizę ekstraktu ścieków w trybie SIM w zakresie 77-91 m/z (selektywnie dla związków aromatycznych). Na rysunku 4 przedstawiono chromatogram wraz z identyfikacją, wykonany w trybie SIM.



Rysunek 4. Chromatogram wykonany techniką GC-MS w trybie SIM w zakresie 77-91 m/z

W celu sprawdzenia skuteczności deemulgacji, przeanalizowano dodatkowo chromatogram GC-MS wykonany w trybie SCAN pod kątem występowania w ekstrakcie węglowodorów nasyconych (rysunek 5).



Rysunek 5. Identyfikacja n-alkanów w ekstrakcie ścieku, chromatogram GC-MS zarejestrowany w trybie SCAN

Rysunek 5 wskazuje na obecność, pomimo deemulgacji, n-alkanów w ściekach. Jest to zjawisko niekorzystne, ponieważ obecność fazy węglowodorowej znacznie zwiększa zawartość LZO w ściekach. Dotyczy to głównie niskopolarnych i średniopolarnych związków, które rozpuszczają się w węglowodorach zemulgowanych w fazie wodnej ścieków. Dodatkowo występowanie fazy organicznej, znacznie zawyża ilość utleniacza potrzebnego na redukcję ChZT ścieków.

W przypadku stosowania biologicznego oczyszczania ścieków, zbyt duży „ładunek" substancji organicznych w ściekach pooksydacyjnych wywołuje pienienie osadu czynnego w początkowym etapie oczyszczania.
Uzyskane wyniki wskazują na występowanie szeregu podstawionych związków aromatycznych, w tym głownie fenoli, stosunkowo odpornych na stosowane powszechnie technologie oczyszczania ścieków. Zidentyfikowano również związki o charakterze odorowym, tj. aldehydy i ketony oraz związki nienasycone – co jak opisano na we wstępie do niniejszej pracy związane jest m.in. z procesami krakingu termicznego utlenianego asfaltu.

PODSUMOWANIE

W pracy przedstawiono metodykę identyfikacji lotnych związków organicznych w ściekach z instalacji oksydacji asfaltów. Zidentyfikowano 30 związków organicznych, innych niż n-alkany. Znaczną część stanowiły związki aromatyczne, w tym fenole podstawione grupami alkilowymi. Wyniki identyfikacji posłużą opracowaniu technologii oczyszczania ścieków ukierunkowanej na zidentyfikowane grupy związków.

PODZIĘKOWANIA

Autorzy pragną podziękować Grupie LOTOS S.A. za pomoc w realizacji niniejszej pracy.

LITERATURA

1. Miura K., Nakanishi A., Hashimoto K., Treatment of the poisonous gas remaining after fumigation by use of an activated carbon adsorber, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 22 (1983), 469.
2. Borgwardt R.H., Combined Flue Gas Desulfurization and Water Treatment in Coal-Fired Power Plants, *Environ. Sci. Technol.*, 14 (1980), 294.
3. Lianga C., Chena Y.J., Chang K.J., Evaluation of persulfate oxidative wet scrubber for removing BTEX gases, *J. Hazard. Mater.,* 2 (2009), 164.
4. Bokotko R.P., Hupka J., Miller J.D., Flue Gas Treatment for SO2 Removal with Air-Sparged Hydrocyclone Technology, *Environ. Sci. Technol.*, 39 (2005), 1184.
5. Kaiser S., Weigl K., Spiess-Knafl K., Aichernig C., Friedl A., Modeling a dry-scrubbing flue gas cleaning process, *Chem. Eng. Process.,* 39, 425 (2000).
6. Yassin L., Lettieri P., Simons S.J.R., German Study of the Process Design and Flue Gas Treatment of an Industrial-Scale Energy-from-Waste Combustion Plant, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, (2007), 2648.
7. Stulir R., Stehlik P., Oral J., Fabikovic V., Fully integrated unit for thermal treatment of gas wastes, *Appl. Therm. Eng.*, 21 (2001), 1883.
8. Burgess J.E., Parsons S.A., Stuetz R.M., Developments in odour control and waste gas treatment biotechnology: a review, *Biotechnol. Adv.,* 19 (2001), 35.
9. Rappert S., Muller R., Microbial degradation of selected odorous substances, *Waste Manage.*, 25 (2005), 940.
10. Philip L., Deshusses M.A., Sulfur Dioxide Treatment from Flue Gases Using a Biotrickling Filter−Bioreactor System, *Environ. Sci. Technol.*, 37 (2003), 1978.
11. Leson G., Winer A.M., Biofiltration: an innovative air pollution control technology for VOC emissions, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 41 (1991), 1045.
12. Pandey R.A., Mudliar S.N., Borgaokar S., Treatment of waste gas containing diethyldisulphide (DEDS) in a bench scale biofilter, *Bioresour. Technol.,* 100 (2009), 131.
13. Fino D., Russo N., Saracco G., Specchia V., Multifunctional Filter for Treatment of the Flue Gases from Municipal Waste Incinerators, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (2005), 9542.
14. Yan X., Unique selective detectors for gas chromatography: Nitrogen and sulfur chemiluminescence detectors, *J. Sep. Sci.*, 29 (2006), 1931.
15. Yan X., Detection by ozone-induced chemiluminescence in chromatography, *J. Chromatogr. A*, 842 (1999), 267.
16. Van Stee L.L.P., Brinkman U.A.Th., Developments in the application of gas chromatography with atomic emission (plus mass spectrometric) detection, *J. Chromatogr. A*, 1186, (2008), 109.
17. Dagan S., Comparison of gas chromatography–pulsed flame photometric detection–mass spectrometry, automated mass spectral deconvolu-

tion and identification system and gas chromatography–tandem mass spectrometry as tools for trace level detection and identification, J. Chromatogr. A, 868 (2000), 229.
18. Amirav A., Jing H., Pulsed Flame Photometer Detector for Gas Chromatography, Anal. Chem., 67 (1995), 3305.
19. Jing H., Amirav A., Pulsed flame photometric detector – a step forward towards universal heteroatom selective detection, *J. Chromatogr. A*, 805 (1998), 177.
20. Buttler B., Gas Chromatographic Determination of Propiconazole and Etaconazole in Plant Material, Soil, and Water, *J. Agric. Food Chem.,* 31 (1983), 4.
21. Dewettinck T., Van Hege K., Verstraete W., The electronic nose as a rapid sensor for volatile compounds in treated domestic wastewater, *Wat. Res*., 35 (2001), 2475.
22. Di Francesco, F., Lazzerini, B., Marcelloni, F., Pioggia, G., An electronic nose for odour annoyance assessment, *Atmos. Environ.,* 35 (2001), 1225.
23. Che Harun F.K., Taylor J.E.; Covington J.A., Gardnem J.W., An electronic nose employing dual-channel odour separation columns with large chemosensor arrays for advanced odour discrimination, *Sens. Actuators B*., 141 (2009), 134.
24. Capelli L., Sironi S., C´entola P., Del Rosso R., Grande M.I., Electronic noses for the continuous monitoring of odours from a wastewater treatment plant at specific receptors: Focus on training methods, *Sens. Actuators B.* 131 (2008), 53.