

Grzegorz BOCZKAJ<sup>1</sup>, Mariusz JASZCZOŁT<sup>1</sup> i Marian KAMIŃSKI<sup>1</sup>

## **BADANIA WPLYWU DEMULGACJI I DOBORU OPTIMALNEGO DEMULGATORA NA SKŁAD FAZY GAZOWEJ I CIEKŁEJ ŚCIEKÓW POOKSYDACYJNYCH**

### **EFFECTIVE DEMULGATION PROCESS OF POSTOXIDATIVE EFFLUENTS AS CRUCIAL STEP FOR REDUCTION OF ITS ECOTOXICITY**

**Abstrakt:** Oczyszczanie ścieków pooksydacyjnych, pochodzących z oksydacji pozostałości z destylacji próżniowej ropy naftowej i produkcji tzw. asfaltów utlenianych, szczególnie drogowych, a także przemysłowych, stanowi duży problem technologiczny i środowiskowy. Wynika to z obecności w ściekach różnych grup związków organicznych, w tym m.in. organicznych związków siarki, tlenu i azotu. Pewna ich część jest zaabsorbowana w wodzie i częściowo zdysocjowana, a znaczna część stanowi organiczną fazę zemulgowaną z wodą. W ściekach występują związki o charakterze toksycznym, a w wielu przypadkach ładunek zanieczyszczeń jest na tyle duży, że ścieki pooksydacyjne powodują pogorszenie aktywności osadu czynnego biologicznej oczyszczalni ścieków. Duża zawartość lotnych związków organicznych w ściekach, o wysokim poziomie złoŹonności, stanowi dodatkowo problem społeczny związany z możliwością pogorszenia warunków aerosanitarnych w rejonie oczyszczalni ścieków. Celowe wydaje się zastosowanie preoczyszczania ścieków pooksydacyjnych przed wprowadzeniem ich do właściwego cyklu oczyszczania. Etap preoczyszczania powinien, w pierwszym etapie, zapewniać całkowite usunięcie fazy organicznej ze ścieków poprzez zastosowanie skutecznej demulgacji. W pracy przedstawiono metodykę kontroli procesowej efektywności demulgacji ścieków pooksydacyjnych oraz wykonano badania demulgowania z zastosowaniem kilku przemysłowo dostępnych demulgatorów. Przedstawiono sposób przygotowania próbki do analizy oraz jakościowe i ilościowe metody kontroli zmian zawartości poszczególnych grup związków oraz zawartości sumarycznej związków organicznych w fazie „wodnej” ścieków. W badaniach lotnych składników próbki wykorzystano technikę kapilarną chromatografii gazowej (GC) z uniwersalną i selektywną detekcją, a do oceny zmian zawartości głównych grup składników oraz zmian zawartości sumarycznej zastosowano technikę wysokosprawną chromatografii cieczowej (HPLC) z przepływem zwrotnym eluentu w kolumnie (*Backflush*) i detektorami refraktometrycznym (RID) i UV z matrycą fotodiodową (DAD), a także technikę cienkowarstwowej chromatografii cieczowej na kwarcowych pręcikach z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID).

**Słowa kluczowe:** LZO (VOC), oczyszczanie ścieków, demulgacja, GC, HPLC

W dobie idei zrównoważonego rozwoju dużą uwagę poświęca się konieczności ograniczania oddziaływania przemysłu na środowisko. W wielu przypadkach zidentyfikowane formy oddziaływania dotyczą głównie emisji lotnych związków organicznych (LZO, ang. *Volatile Organic Compounds - VOC*) do atmosfery, w tym związków o charakterze złoŹonnym, którą próbuje się ograniczać poprzez prowadzenie procesów w sposób hermetyczny oraz usuwanie powstających LZO z gazów odlotowych [1-13].

Analizowane w niniejszej pracy zagadnienie dotyczy emisji LZO ze ścieków pooksydacyjnych z produkcji asfaltów. Podczas procesu wytwarzania asfaltów pochodzenia naftowego, polegającego na utlenianiu pozostałości próżniowej z destylacji ropy naftowej, w reaktorach oksydacji może dochodzić do częściowego przegrzewania wsadu na elementach grzejnych. W konsekwencji zachodzący kraking termiczny prowadzi do

<sup>1</sup> Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, email: grzegorz.boczka@gmail.com, mknkj@chem.pg.gda.pl

powstawania związków niskocząsteczkowych (małomolekularnych) o charakterze nienasyconym. Dalsze reakcje chemiczne, w tym głównie utlenianie, prowadzą do powstawania całej gamy lotnych związków organicznych, wśród których wiele charakteryzuje się dużą złoconością i ekotoksycznością [14]. Gazy odlotowe powstające podczas oksydacji (utleniania) asfaltów są oczyszczane w skruberze poprzez absorpcję do wodnego roztworu o silnie zasadowym pH lub oleju płuczkowego. Niezaabsorbowane w tych warunkach substancje chemiczne występujące w gazach odlotowych są następnie dopalane. W przypadku absorbatu wodnego kierowany jest on do oczyszczalni ścieków. Z powodu dużej biotoksyczności ścieków pooksydacyjnych ich bezpośrednie wprowadzanie do oczyszczalni ścieków wpływa niekorzystnie na kondycję osadu czynnego. Drugim niekorzystnym aspektem jest duża złoconość ścieków i związana z tym możliwość emisji LZO do atmosfery. Współczesna chemia analityczna oferuje bardzo szeroki wybór narzędzi analitycznych, pozwalających na identyfikację i oznaczenia ilościowe lotnych związków organicznych, głównie z zastosowaniem chromatografii gazowej oraz uniwersalnych i selektywnych detektorów. W przypadku związków o charakterze złoconym istotne jest zastosowanie metod detekcji, pozwalających na identyfikację lotnych związków siarki [15-23] oraz azotu [23]. W celu potwierdzenia identyfikacji korzystne jest włączenie do analityki spektrometrii mas. Popularne w ostatnich latach stało się również stosowanie urządzeń zwanych nosem elektronicznym [24-27].

W pracy przedstawiono wyniki badań nad możliwością zmniejszenia „ładunku” związków organicznych w ściekach poprzez zastosowanie procesu demulgacji.

Efektywność redukcji zawartości związków organicznych w ściekach zbadano w odniesieniu do LZO oraz sumy związków organicznych w ścieku, odpowiednio z zastosowaniem gazowej i cieczowej chromatografii.

## Metodyka

### *Demulgacja ścieków*

Ścieki o objętości 150 cm<sup>3</sup> zmieszano w rozdzielaczu z demulgatorem (sporządzonym poprzez rozpuszczenie koncentratu w wodzie zgodnie z instrukcją producenta). Po 5 minutach mieszania ręcznego ściek pozostawiono w celu rozdzielenia faz. Frakcję dolną - ściek pozbawiony fazy organicznej przeniesiono do fiolek.

*Badania efektywności redukcji emisji LZO ze ścieków techniką analizy fazy nadpowierzchniowej w połączeniu z chromatografią gazową z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (SHS-GC-FID)*

Badania wykonano dla próbek surowych ścieków oraz ścieków po demulgacji. Próbkę ścieku o objętości 10 ml umieszczono w fiolce o pojemności 15 cm<sup>3</sup>, fiolkę zamknięto szczelnie membraną teflonowo-silikonową i zakapslowano. Próbki ścieków oraz strzykawkę gazoszczelną termostatowano 30 min w 80°C. Próbkę fazy nadpowierzchniowej o objętości 0,5 cm<sup>3</sup> dozowano w trybie Split (5:1).



*Oznaczenie sumarycznej zawartości lotnych związków organicznych (LZO)*

Zastosowano chromatografię gazową z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID), użyto pustej rurki z topionej krzemionki (*Fused silica*) o dezaktywowanej powierzchni o wym. 30,0 m x 0,32 mm. Temperatura pieca chromatografu gazowego i dozownika: 330°C. Zawartość LZO w fazie nadpowierzchniowej oznaczono w przeliczeniu na metan z zastosowaniem metody krzywej kalibracyjnej.

*Badania zmian składu grupowego ścieków oraz zawartości głównych grup substancji - wysokosprawna chromatografia cieczowa w układzie faz normalnych (RP-HPLC)*

Badania wykonano dla próbek surowych ścieków oraz ścieków po demulgacji. Próbkę ścieku przed analizą przefiltrowano przez filtr teflonowy (0,45 µm), a następnie rozcieńczono dwukrotnie eluentem.

*Warunki analiz RP-HPLC/UV-VIS-DAD/RID*

Zastosowano metodykę oznaczania składu grupowego w warunkach układu faz odwróconych. Grupy substancji sklasyfikowano na podstawie ich hydrofobowości. Zakres retencji grup określono na podstawie substancji wzorcowych - kwas octowy (grupa I), fenol (gr. II), 2-butanon (gr. III), *p*-etyloparaben (gr. IV) oraz *p*-propyloparaben (gr. V). Oznaczenia ilościowe wykonano, korzystając z metody krzywej kalibracyjnej oddzielnie dla każdej z grup.

Eluent: metanol : woda (6:4), pH = 3; kolumna: LiChrosphere 100 Å, 5 mm, RP18e, wym. 125 mm x 4 mm; objętościowe natężenie przepływu fazy ruchomej 1,5 cm<sup>3</sup>/min; objętość dozowania 20 mm<sup>3</sup>. Przepływ zwrotny eluentu w 7 minucie analizy. Detekcja: detektor spektrofotometryczny UV-VIS typu DAD, detektor refraktometryczny (RID).

**Wyniki i dyskusja***Zmiany zawartości LZO w ściekach - zalety zastosowanej metodyki*

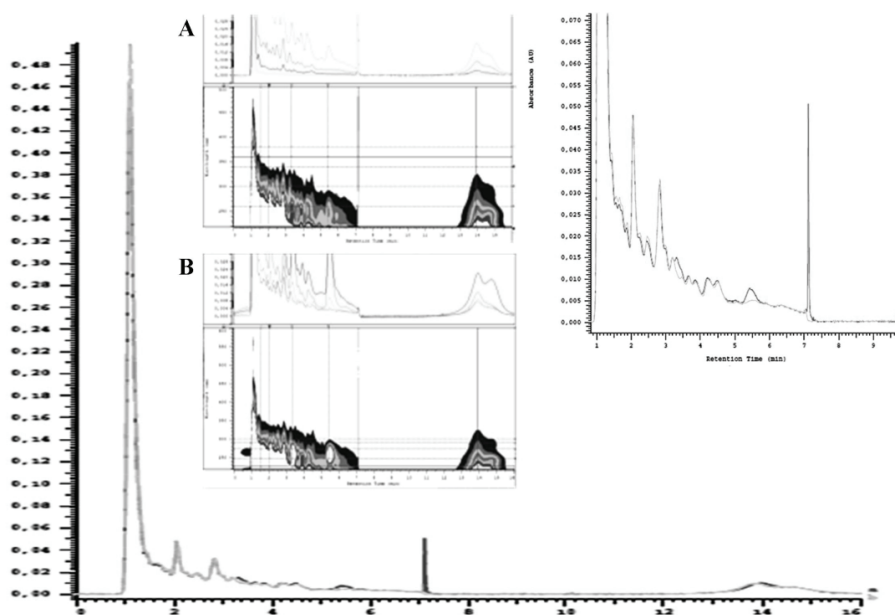
Zastosowanie pustej rurki z topionej krzemionki o dezaktywowanej powierzchni, zamiast klasycznej kolumny kapilarnej do chromatografii gazowej, pozwala na oznaczenie sumarycznej zawartości LZO w znacznie krótszym czasie - czas trwania analizy wynosi ok. 8 min. Zaletą zastosowanej metodyki jest również zwiększenie czułości oznaczeń - koelucja wielu analitów pozwala na rejestrację ich sumarycznego sygnału. W przypadku analitów obecnych w fazie nadpowierzchniowej poniżej granicy wykrywalności metody w momencie elucji jako rozdzielonych związków ich zawartość nie byłaby uwzględniana w sumie LZO.

Inne praktyczne aspekty zastosowania powyższej metodyki przedstawiono w literaturze [28, 29].

*Ilościowe zmiany zawartości LZO i grup związków rozpuszczonych w ściekach podczas demulgacji*

Na rysunku 1 przedstawiono chromatogramy UV-VIS-DAD dla długości fali  $\lambda = 280$  nm (wybór długości fali wynika z charakterystyki zastosowanych substancji

wzorcowych oraz grup rozdzielonych substancji obecnych w ściekach) ścieków przed i po demulgacji.



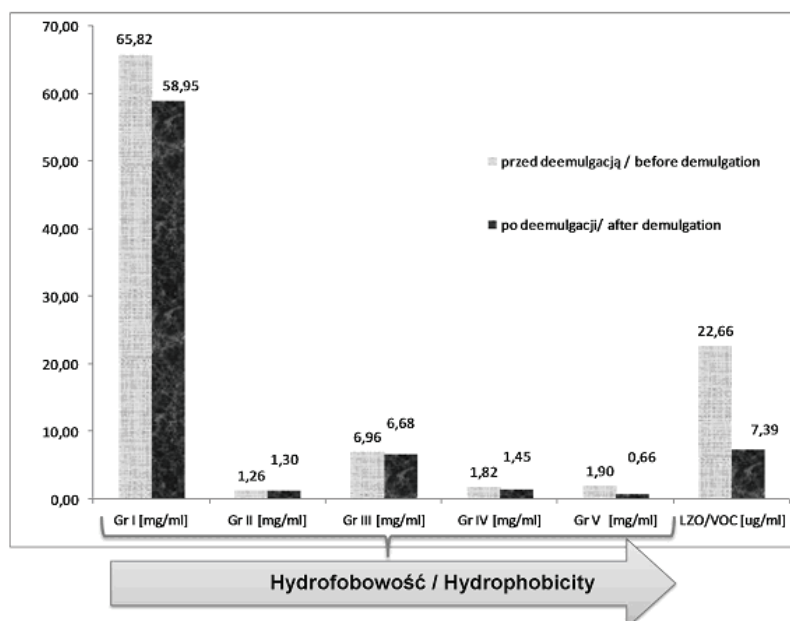
Rys. 1. Nałożenie chromatogramów UV dla długości fali  $\lambda = 280$  nm dla próbki ścieków przed (czarny) i po demulgacji (szary), detektor spektrofotometryczny UV-VIS typu DAD oraz powiększenie w oknie. W oknach powyżej chromatogramy detektora UV-VIS-DAD, w odwzorowaniu poziomicowym i chromatogramy dla długości fali światła  $\lambda = 247$  nm, 273 nm, 290 nm i 300 nm, dla próbki ścieków: A - przed demulgacją, B - po demulgacji

Fig. 1. UV-VIS-DAD with programmed wavelength ( $\lambda = 280$  nm) chromatograms obtained for effluents before demulgation (black) and after demulgation (gray) and enlarged chromatogram in the window. In the windows, three-dimensional UV-VIS-DAD chromatograms of effluents with programmed wavelength (above)  $\lambda = 247$  nm, 273 nm, 290 nm and 300 nm: A - before demulgation, B - after demulgation

Jak wynika z przedstawionego chromatogramu, największe zmiany zawartości (efektywność usunięcia podczas demulgacji) odnotowano dla grupy substancji średnio i wysoce hydrofobowych. Należy mieć na uwadze, że intensywność pików nie odpowiada w pełni zawartości poszczególnych grup - znaczna część substancji wysoce hydrofobowych, mianowicie alkanów, nie absorbuje promieniowania UV. Możliwe jest natomiast stosunkowo dokładne oszacowanie spadku zawartości w danej grupie substancji. Zastosowanie bardziej uniwersalnej metody detekcji - refraktometrycznej - było niemożliwe z uwagi na zbyt małą czułość tej metody detekcji. Wykres zmian zawartości poszczególnych grup substancji obecnych w ścieku oraz LZO przedstawiono na rysunku 2.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że zastosowane warunki demulgacji w największym stopniu wpływają na zawartość LZO, co wynika również ze stopnia usunięcia składników średnio i wysoce hydrofobowych ze ścieków. Obiektywna ocena efektywności procesu demulgacji w kontekście preoczyszczania ścieków pooksydacyjnych

wymaga jednak wielu dodatkowych badań, tj. zmian wartości ChZT (*Chemicznego Zapotrzebowania na Tlen*) czy biotoksyczności mierzonej z zastosowaniem biotestów.



Rys. 2. Wykres zmian zawartości poszczególnych grup związków oraz LZO w wyniku zastosowanego procesu demulgacji

Fig. 2. Changes in concentration of selected groups of compounds and VOC as a result of demulcation process

### Podziękowania

Autorzy pragną podziękować Zarządowi i pracownikom firmy Lotos ASFALT Sp. z o.o. (Grupa LOTOS S.A.) za pomoc w realizacji niniejszej pracy.

Praca współfinansowana przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego. Projekt systemowy Województwa Pomorskiego pn. „InnoDoktorant - stypendia dla doktorantów, II edycja.



### Literatura

- [1] Miura K.A. i Hashimoto N.K.: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1983, **22**, 469-477.
- [2] Borgwardt R.H.: Environ. Sci. Technol., 1980, **14**, 294-299.
- [3] Lianga C., Chena Y.J. i Chang K.J.: J. Hazard. Mater., 2009, **2**, 164-170.
- [4] Bokotko R.P., Hupka J.D. i Miller J.: Environ. Sci. Technol., 2005, **39**, 1184-1189.
- [5] Kaiser S., Weigl K., Spiess-Knafl K., Aichernig C. i Friedl A.: Chem. Eng. Process., 2000, **39**, 425-432.
- [6] Yassin L., Lettieri P.S. i Simons J.R.: Ind. Eng. Chem. Res., 2007, **46**, 2648-2653.



- [7] Stulir R., Stehlik P., Oral J. i Fabikovic V.: Appl. Therm. Eng., 2001, **21**, 1883-1889.
- [8] Burgess J.E., Parsons S.A. i Stuetz R.M.: Biotechnol. Adv., 2001, **19**, 35-63.
- [9] Rappert S. i Muller R.: Waste Manage., 2005, **25**, 940-954.
- [10] Philip L. i Deshusses M.A.: Environ. Sci. Technol., 2003, **37**, 1978-1982.
- [11] Leson G. i Winer A.M.: J. Air Waste Manage. Assoc., 1991, **41**, 1045-1152.
- [12] Pandey R.A., Mudliar S.N. i Borgaokar S.: Bioresource Technol., 2009, **100**, 131-135.
- [13] Fino D., Russo N., Saracco G. i Specchia V.: Ind. Eng. Chem. Res., 2005, **44**, 9542-9548.
- [14] Boczkaj G., Kamiński M. i Przyjazny A.: Ind. Eng. Chem. Res., 2010, **49**, 12654-12662.
- [15] Yan X.: J. Seper. Sci., 2006, **29**, 1931-1945.
- [16] Yan X.: J. Chromatogr. A, 1999, **842**, 267-308.
- [17] van Stee L.L. i Brinkman P.U.: J. Chromatogr. A, 2008, **1186**, 109-122.
- [18] Dagan S.: J. Chromatogr. A, 2000, **868**, 229-247.
- [19] Amirav A. i Jing H.: Anal. Chem., 1995, **67**, 3305-3318.
- [20] Jing H. i Amirav A.: J. Chromatogr. A, 1998, **805**, 177-215.
- [21] Boczkaj G., Kamiński M. i Przyjazny A.: Ind. Eng. Chem. Res., 2010, **49**, 12654-12662.
- [22] Buttler B.: J. Agric. Food Chem., 1983, **31**, 4-11.
- [23] Boczkaj G. i Kamiński M.: Camera Separatoria, 2011, **3**, 51-67.
- [24] Dewettinck T., van Hege K. i Verstraete W.: Wat. Res., 2001, **35**, 2475-2483.
- [25] Di Francesco F., Lazzarini B., Marcelloni F. i Pioggia G.: Atmos. Environ., 2001, **35**, 2475-2483.
- [26] Che Harun F.K., Taylor J.E., Covington J.A. i Gardnem J.W.: Sens. Actuators B., 2009, **141**, 134-141.
- [27] Capelli L., Sironi S., C'entola P., Del Rosso R. i Grande M.I.: Sens. Actuators B., 2008, **131**, 53-59.
- [28] Boczkaj G. i Kamiński M.: Postępy chromatografii i innych technik i technologii rozdzielania. Wyd. Akad. Podlaskiej, Siedlce 2010.
- [29] Boczkaj G., Przyjazny A. i Kamiński M.: Anal. Bioanal. Chem., 2010, **399**(9), 3253-3260.

## A EFFECTIVE DEMULGATION PROCESS OF POST-OXIDATIVE EFFLUENTS AS CRUCIAL STEP FOR REDUCTION OF ITS ECO-TOXICITY

Department of Chemical and Process Engineering, Chemical Faculty, Gdansk University of Technology

**Abstract:** Treatment of post-oxidative effluents from bitumen oxidation is a serious technological and environmental issue. It follows from the presence in the sewages of various groups of organic compounds, including sulfur, nitrogen and oxygen organic compounds. Certain quantities of compounds are dissolved in water phase and partly dissociated. A considerable part of organic compounds is the organic phase emulgated in water phase. This type of effluents causes serious problems for refinery wastewater treatment plants. The main difficulty is total high content of organic matter and its high bio-toxicity towards the activated sludge as well as its malodorousness (bad smelling). Additionally, in the beginning of the treatment, strong foaming is often observed. The second problem is emission of *volatile organic compounds* (VOCs), especially malodorous, from effluents. This involves both primary ecotoxicity of the emitted VOCs as well as their further conversions resulting in formation of environmentally hazardous compounds. High emission of VOCs, especially volatile sulfur compounds, makes a refinery very bothersome to the neighborhood. Thus, an effective step for pre-treatment is necessary. The pre-treatment stage should totally remove the organic phase by effective demulcation processes. In the presented work, methods of evaluation the demulcation effectiveness of postoxidative effluents are described. A procedure of sample preparation for qualitative and quantitative analysis of group of compounds, composition and the total content of organic compounds is presented. A *capillary gas chromatography* (CGC) with universal and selective detection was used for determination of volatile organic compounds present in the effluents samples. A *high performance liquid chromatography* (HPLC) with eluent back flush system and *refractive index detector* (RID) and UV-DAD detector, as well as thin layer chromatography with *flame ionization detector* (FID) were used to quantitatively evaluate the changes of major groups of compounds present in the effluents and for determination of total content of organic compounds. A research on selection of optimal demulcation agent is also summarized.

**Keywords:** gas chromatography, asphalt, bitumen, odours, volatile organic compounds (VOC), headspace analysis, thermal desorption