

Łukasz KORDON<sup>1</sup>, Józef HOFFMANN<sup>1</sup> i Krystyna HOFFMANN<sup>1</sup>

## IDENTYFIKACJA ZWIĄZKÓW ODOROTWÓRCZYCH W PROCESACH WYKORZYSTUJĄCYCH SUROWCE FOSFOROWE

### IDENTIFICATION OF ODORS SUBSTANCES IN PROCESSES USING THE PHOSPHATE ORES

**Abstrakt:** W polskim ustawodawstwie istnieje bardzo dotkliwa dla obywateli i przedsiębiorców luka dotycząca regulacji prawnych związanych z uciążliwością zapachową. Po przeprowadzeniu analizy publikowanych projektów aktów prawnych i literatury z tego zakresu stwierdzono, że „ustawa odorowa” w kształcie proponowanym przez administrację państwową nie może wejść w życie. Jako przykład gałęzi przemysłu będącej przyczyną powstawania uciążliwości zapachowej wybrano procesy produkcyjne, wykorzystujące surowce fosforanowe ze szczególnym uwzględnieniem produkcji superfosfatu prostego. W celu scharakteryzowania problemu dokonano analizy doniesień literaturowych dotyczących diagenety i składu fosforytów pod kątem obecnej w nich fazy organicznej, z której w czasie produkcji nawozu powstają odoranty. W celu określenia obecności konkretnych związków odorotwórczych pobrano próbki gazów wylotowych z instalacji produkującej superfosfat prosty. Próbki te zanalizowano metodą TD-GC/MS pod kątem identyfikacji lotnych związków organicznych. Zidentyfikowano ponad 80 różnych związków, a wśród nich: dużo alkanów, cykloalkanów, aromatów i organicznych związków siarki. Najprawdopodobniej za złowonność gazów wylotowych w największym stopniu odpowiedzialne są właśnie związki siarki. Ze względu na znikome informacje dotyczące właściwości złowonnych mieszanin różnych związków nie można wykluczyć wpływu innych składników na zapach analizowanych gazów wylotowych. Ostatecznie ze względu na brak danych w dostępnej literaturze zaproponowano przeprowadzenie kompleksowych badań dotyczących związków organicznych w produkcji superfosfatu prostego. Z prognoz dotyczących wykorzystywania surowców fosforowych wynika, że w ciągu następnych kilku dekad czeka nas wzrost produkcji mineralnych nawozów fosforowych. Dlatego należy jak najszybciej uporać się z problematyką uciążliwości zapachowej.

**Słowa kluczowe:** odory, superfosfat, lotne związki organiczne

Odoranty to bardzo szerokie pojęcie, ponieważ związki złowonne są bardzo rozbudowaną grupą związków chemicznych. Związki te w większości różnią się zapachem, a ich mieszaniny mogą mieć bardzo zróżnicowane i często niemożliwe do przewidzenia zapachy. Właśnie dlatego obecność substancji złowonnych w powietrzu stwarza wiele problemów, począwszy od ich identyfikacji i określenia ich stężenia, a skończywszy na wyborze metody ich neutralizacji. Wraz ze wzrastającym rozwojem przedsiębiorstw produkcyjnych wzrasta liczba skarg ludności kierowanych do różnych instytucji państwowych, związanych ze złą jakością powietrza. Problem ten stał się więc bardzo dotkliwy, a brak dobrych projektów dających jego rozwiązanie tylko pogłębia tę trudną sytuację. W polskim ustawodawstwie jest widoczna luka, ponieważ w tej chwili nie istnieje ustawa kompleksowo regulująca problemy związane z obecnością odorantów w powietrzu. Proponowane rozwiązania dotyczące dopuszczalnych stężeń odorantów w powietrzu, a co za tym idzie - sformułowania odpowiednich norm i przepisów, korzystają z wyników analizy zapachu przez komisję złożoną z osób odpowiednio przeszkolonych i o dużej wrażliwości na zapachy. Pomiar stężenia polega na identyfikacji zapachu w próbce badanej

<sup>1</sup> Instytut Technologii i Nawozów Mineralnych, Wydział Chemii, Politechnika Wrocławska, ul. M. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, email: jozef.hoffman@pwr.wroc.pl

przez 50% członków komisji. Pomiar powtarza się kilkakrotnie, jednak dalej pozostaje on zależny od subiektywnej oceny członków komisji. Taka ocena według ostatnich założeń do projektu „ustawy odorowej” ma być podstawą do nakładania kar na przedsiębiorców lub nawet wstrzymywania produkcji czy zamykania zakładów przez władze samorządów lokalnych. Nie podano, kto i w jaki sposób może weryfikować decyzje samorządowców i sprawować nad nimi kontrolę. Według założeń do projektu ustawy, władze lokalne przed wprowadzeniem restrykcji w stosunku do danego przedsiębiorstwa nawet nie będą musiały konsultować się ze specjalistami w dziedzinie uciążliwości zapachowej. Ustawie w takim kształcie sprzeciwia się Konfederacja Pracodawców Polskich, ponieważ może spowodować ona więcej dodatkowych problemów niż korzyści. Kolejne projekty czy nawet założenia proponowane przez Ministerstwo Środowiska powinny zawierać jakieś alternatywne rozwiązywanie takiej patowej sytuacji, czerpiąc pomysły z gotowych i funkcjonujących już „ustaw odorowych”, obowiązujących przykładowo w Holandii czy w Japonii. Jednak nie tylko sposób określania dopuszczalnych stężeń odorantów w powietrzu jest barierą w osiągnięciu celu. Kolejnym problemem są koszty przeprowadzenia badań pilotażowych, wyposażenia laboratoriów i dokonania modernizacji instalacji produkcyjnych, będących źródłami odorów. Doniesienia literaturowe podają, że Polskę w tej chwili nie stać na wprowadzenie radykalnych usprawnień w tej dziedzinie [1-3].

Prawna ochrona jakości powietrza w większości krajów polega na przyjęciu jednostki odniesienia charakteryzującej ilość substancji odorotwórczej w powietrzu. W Unii Europejskiej używa się europejskiej jednostki zapachowej  $ou_E$  opisanej w normie EN 13725:2003. Ocena stopnia uciążliwości odorantów jest również powszechnie związana z wyznaczeniem dopuszczalnej wartości emisji przez różnego rodzaju źródła odorantów oraz modelowaniem dyspersji związków odorotwórczych w powietrzu. Natomiast standardy zapachowej jakości powietrza określają dopuszczalny poziom stężenia odoranta w powietrzu; odpowiednio dla wyznaczonych stężeń podaje się częstość ich przekraczania w skali roku często jako percentyl stężeń średnich w odniesieniu do jednej godziny [4, 5].

Prace nad standaryzacją metod pomiarowych obowiązujących w olfaktometrii są w różnych krajach prowadzone przez cały czas, ale często są inaczej ukierunkowane, dlatego obowiązujące przepisy różnią się od siebie nawet wewnątrz Unii Europejskiej. Prawo w tej dziedzinie nie będzie usystematyzowane dopóki nie powstanie szybka możliwość oceny zapachu niezależniająca ustawodawców od często subiektywnych wyników badań członków komisji określających stężenie odorantów w powietrzu za pomocą węchu. Być może rozwiązaniem przyniesie opracowanie elektronicznego czujnika określającego stężenie zapachowe zwanego potocznie „elektronicznym nosem”. Prace nad takim czujnikiem trwają w wielu krajach, jednak nie opracowano jeszcze uniwersalnego czujnika identyfikującego stężenie zapachowe w każdych warunkach. Jest to związane z bardzo skomplikowanym mechanizmem odczuwania, identyfikowania i zapamiętywania zapachów przez człowieka, który to mechanizm nie został jeszcze dokładnie poznany. Jak widać, opracowanie prawa w pełni adekwatnego do specyfiki problemu jest niezwykle trudne i może zająć jeszcze kilka, jak nie kilkanaście lat ciężkiej naukowej i specjalistycznej pracy.

W niniejszym opracowaniu skupiono się na problematyce uciążliwości zapachowej towarzyszącej produkcji superfosfatu prostego. Głównym surowcem do produkcji superfosfatu prostego są fosforyty, które zawierają pewne ilości związków organicznych. Właśnie z tych związków organicznych w czasie reakcji fosforytów z kwasem siarkowym

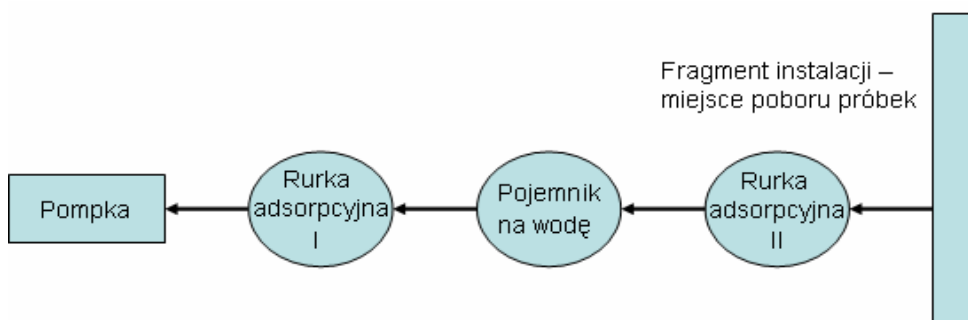
powstają lotne związki odorotwórcze, będące przyczyną spadku jakości powietrza w otoczeniu zakładów produkujących nawozy z superfosfatów.

Zawartość związków organicznych w fosforytach waha się w granicach od około 0,3 do ponad 1,7%. Około jedna piąta związków organicznych jest rozpuszczalna, fazę nierozpuszczalną tworzą związki o charakterze kerogennym. Kerogenne związki są geopolimerami, czyli niejednorodną fazą organiczną składającą się z komponentów o charakterze alifatycznym, aromatycznym, estrowym lub nawet lipidowym. Część z nich zawiera duże ilości siarki, azotu i tlenu, a ich właściwości pozwalają na tworzenie się kompleksów metaloorganicznych [6].

Westerlich i współprac. [7] przeprowadzili analizę związków organicznych zawartych w fosforytach tunezyjskich. Związki organiczne wyekstrahowano z próbek fosforytów do roztworów chlorku metylu i octanu etylu. Tak powstałe mieszaniny zanalizowano metodami GC/MS. Wykryto około 80 różnych związków, w tym m.in. węglowodory alifatyczne, parafiny, aromaty, węglowodory, zawierające rozgałęzione łańcuchy węglowe, cykloalkany, estry, tiole, związki heterocykliczne, kwasy tłuszczowe, aminy, kwasy karboksylowe, dużo związków zawierających siarkę oraz nawet steroidy i wiele innych. Poddano również tej samej analizie chromatograficznej próbki roztworu kwasu siarkowego. Okazało się, że kwas siarkowy również „wnosi” ze sobą związki organiczne, takie jak parafiny i estry. Nie są to jednak związki potencjalnie odorotwórcze.

### Metodyka badań

Próbki gazowe pobrano z instalacji produkującej nawozy z superfosfatu prostego. Pobrano je w czasie normalnego dnia pracy za pomocą złożonego na miejscu układu o schemacie przedstawionym na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat układu do pobierania próbek

Fig. 1. Scheme of sample collection system

Rurka pierwsza była wypełniona adsorbentem Carbosieve SIII do adsorpcji bardzo lotnych związków  $nC_2$ - $nC_5$ , a rurka druga była wypełniona adsorbentem Tenax TA/Carbograph1TD, przeznaczonym do wyłapywania związków  $nC_2$ - $nC_{26}$ . Próbki pobierano ze stałą szybkością przepływu równą  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  przez 60 min. Następnie pobrano również próbki gazów do dwóch plastikowych pojemników. Pobieranie próbek wykonano w dwóch powtórzeniach. Pojemniki z gazem i rurki z zaadsorbowanym gazem

zabezpieczono i oddano do analizy metodą TD-GC/MS, czyli chromatografią gazową z wykorzystaniem detektora przewodnościowo-cieplnego połączoną ze spektroskopią mas. Umożliwia ona analizę jakościową i ilościową lotnych związków w próbkach gazowych. Do wykonania analiz wcześniej pobranych próbek wykorzystano aparat zawierający kolumnę chromatograficzną HP-VOC (60 m; 0,2 mm; 1,1  $\mu\text{m}$ ) z zimną pułapką U-T6SUL Inert Sulphur Trap ( $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ ). Badania prowadzono z początkową temperaturą 40°C narastającą o 5°C co minutę do 200°C przy przepływie gazu inertnego (He) przez kolumnę z szybkością przepływu równą 0,9  $\text{cm}^3/\text{min}$  i stosunkiem masy analizowanej molekuly (m) do liczby ładunków elementarnych (z), które niósł z sobą jon,  $m/z = 15\text{-}200$  z wykorzystaniem tzw. zimnej pułapki [8, 9].

## Wyniki

Najliczniejszą grupą związków w gazach wylotowych procesu produkcji superfosfatu prostego są alkanany, których sumaryczne stężenie wynosi 3,970  $\text{mg}/\text{m}^3$ . Kolejną liczną grupą związków są cykloalkany o sumarycznym stężeniu 1,189  $\text{mg}/\text{m}^3$ . Następne dwie grupy związków: aromaty i związki siarki są tak samo liczne, ale aromaty występują w większym stężeniu 0,657  $\text{mg}/\text{m}^3$ , a związki siarki w mniejszym równym 0,529  $\text{mg}/\text{m}^3$  (tab. 1). Właśnie to związki siarki są postrzegane jako odorotwórcze. Interesujący wydaje się fakt, że wśród nich można wyróżnić tylko dwa disulfidy. Podczas badań wykonanych przez Kosmider i współprac. na instalacji produkującej kwas fosforowy [4] wykazano, że najbardziej znaczącą grupą związków zawierających siarkę były właśnie disulfidy. Różnice te mogą wynikać z odmiennych charakterów produkcji kwasu fosforowego i superfosfatów, w których tylko reakcja kwasu siarkowego z surowcem fosforanowym zachodzi w ten sam sposób. Możliwe, że odory powstają też w późniejszych etapach produkcji kwasu fosforowego. Rozbieżności w składzie gazów wylotowych również wynikają z wykorzystania różnych surowców fosforanowych. Fosforyty zawierają przecież całą gamę związków organicznych, których ilość i skład zależy od miejsca i okresu formowania się tych skał [2].

Związki siarki zidentyfikowane w badanych próbkach

Tabela 1

Table 1

The sulfur chemicals identified in analyzed samples

Lp.	Czas retencji [min]	Nazwa związku	Stężenie [ $\text{mg}/\text{m}^3$ ]
1	6,99	sulfid dimetylu	0,019
2	9,50	metyltioetan	0,064
3	11,48	2-metylotiopropian	0,096
4	12,97	1-metylotiopropian	0,052
5	14,54	disulfid dimetylu	0,042
6	15,46	2-metylotiobutan	0,083
7	18,72	2-metylotetrahydrofiofen	0,033
8	19,05	2-metylo-3-metylotiobutan	0,020
9	19,92	2,5-dimetylotetrahydrofiofen	0,045
10	20,08	2,5-dimetylotetrahydrofiofen	0,028
11	24,20	disulfid metylobutylowy	0,057
		Sumaryczne stężenie	0,529

Westerilch i współprac. oraz Blazy i współprac., badając fosforyty, nie wykazali obecności wyżej pokazanych związków w ich fazie organicznej. Świadczy to o słuszności postawionej przez Westerilcha i współprac. tezy, mówiącej o powstawaniu odorantów w procesie reakcji kwasu siarkowego z fosforytami [6, 7].

Ostatecznie ze względu na brak danych w dostępnej literaturze zaproponowano przeprowadzenie kompleksowych badań dotyczących związków organicznych w produkcji superfosfatu prostego. Należałoby przeprowadzić analizę fazy organicznej w surowcu fosforanowym, następnie gazów wylotowych w czasie produkcji nawozu z wcześniej analizowanego surowca. Kolejnym krokiem mogłaby być analiza zawartości związków organicznych w gotowym produkcie. Takie kompleksowe badania mogłyby być pomocne w ocenie wpływu składników fazy organicznej fosforytów na powstawanie odorantów w różnych fazach produkcji nawozu. Wyniki byłyby również interesujące dla osób zajmujących się metodami dezodoryzacji odorantów w przemyśle fosforanowym, ponieważ dałyby możliwość nowego spojrzenia na problemy z nią związane. Mogłoby to zaowocować powstaniem nowych rozwiązań w celu usprawnienia technik neutralizowania odorantów w przemyśle wykorzystującym surowce fosforanowe.

Z prognoz dotyczących wydobycia surowców fosforanowych, a co za tym idzie ich wykorzystania, wynika, że ze względu na rosnący popyt na żywność w ciągu następnych kilku dekad czeka nas wzrost produkcji m.in. nawozów fosforanowych. Odnawialne metody pozyskiwania fosforanów są jeszcze nieopłacalne w stosunku do wydobycia. Dlatego też przy wzroście produkcji superfosfatów w niedalekiej przyszłości wzrośnie też emisja odorantów. Pokazuje to, jak ważne są prace nad regulacjami prawnymi i dezodoryzacją w tym zakresie. W tym opracowaniu wykazano, gdzie są największe nieścisłości dotyczące kompleksowego podejścia do identyfikacji odorantów w przemyśle wykorzystującym surowce fosforowe i przeciwdziałania skutkom ich obecności w powietrzu. Zaproponowano również możliwości ich rozwiązania. Z wielu wyżej opisanych względów można stwierdzić, że problematyka uciążliwości zapachowej jest bardzo ważna dla każdego rozwijającego się społeczeństwa i wymaga jak najszybszego i sprawnego uregulowania.

## Literatura

- [1] Norma PN-EN 13725:2007; Jakość powietrza. Oznaczenie stężenia zapachowego metodą olfaktometrii dynamicznej.
- [2] Chojnicki D. i Zdrakowski P.: *Przeciwdziałanie uciążliwości zapachowej*. Jakość Zarządz. Środow., 2008, **2**(7), 26-27.
- [3] Założenia dla przygotowania projektu ustawy o przeciwdziałaniu uciążliwości zapachowej. Ministerstwo Środowiska, Warszawa 2008.
- [4] Kosmider J., Mazur-Chrzanowska B. i Wszyński B.: *Odory*. WN PWN, Warszawa 2002.
- [5] Krajewska B. i Kośmider J.: *Standardy zapachowej jakości powietrza*. Ochr. Powiet. Probl. Odpad., 2005, **3**, 77-82.
- [6] Blazy P. i Bouhaouss A.: *Removal of organic matter in Moroccan Youssoufia phosphate by flash calcination*. Miner. Metallurg. Proc., 2005, **22**(2), 107-115.
- [7] Westerlich S., Jagodziński T.S., Paterkowski W. i Jagodzińska E.: *Determination of organic compounds from phosphoric acid production by the extraction method*. Polish J. Chem. Tech., 2005, **7**(4), 55-59.
- [8] Gryglewicz G., Gryglewicz S., Kruszyński D. i Rutkowski P.: *Nowe metody i technologie w produkcji przemysłowej, rolnej i gospodarce komunalnej*. Przebieg pracy. Zakład Materiałów Polimerowych i Węglowych, Politechnika Wroclawska, Wrocław 2009.

- [9] Hoffmann J., Gryglewicz G., Hoffmann K. i Gryglewicz S.: *Concentration of odoriferous substances for analysis of their content in Fertilizer plants*, Modern Chem. Technol. Agricult. Environ. Protect., 2008, **9**, 537-542.

## **IDENTIFICATION OF ODORS SUBSTANCES IN PROCESSES USING THE PHOSPHATE ORES**

Institute of Inorganic Technology and Mineral Fertilizers, Chemistry Faculty  
Wrocław University of Technology

**Abstract:** There is no kind of odor control law in Polish legislation. Therefore Polish citizens and many branches of industry have got problems which are connected with the influence of volatile chemical substances which effect the air quality. Polish government attempts of solving this situation by proposing suitable projects were rejected by industry and scientist. The phosphate ores manufacturing especially superphosphate production was chosen as an example of a branch of industry which is a source of odors. To characterize odor problem in the light of superphosphate production the waste gases were analyzed and the results were compared in reference to professional literature. The gas samples were taken in FOSFAN SA company during superphosphate production and analyzed using TD-GC/MS method. There were identified over 80 volatile organic compounds like alkanes, cycloalkanes and aromatic compounds. Probably the most significant influence for odor perception is connected with presence of sulfur volatile organic compounds. In addition to lack of professional data connected with smell of gas mixture consisted with different particles there is no possibility to exclude the influence of other particles for human smell perception. Finally the new method of further research was proposed. This research includes not only analysis of organic matter in waste gases but also in phosphate ores and superphosphate fertilize. To receive comparable results the whole research should be provided during the same day of production. This sort of research could give an solution for deodorization and preventing the decrease of air quality. It could be also helpful to develop new law projects. It is predicted that in the future the production of superphosphate fertilize will increase. Thereby the greater amount of odors will be released into the atmosphere. That is why further research combined with creating well functioning odor control law is so important to be established.

**Keywords:** odors, superphosphate, volatile organic compounds