

Małgorzata FRIEDRICH

e-mail: bgocha@zut.edu.pl

Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesów Ochrony Środowiska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin

Poszukiwanie korelacji między zapachem gazów odlotowych z oczyszczalni ścieków a stężeniami poszczególnych zanieczyszczeń

Wstęp

Przeciwdziałanie uciążliwości zapachowej najczęściej sprowadza się do dezodoryzacji gazów odlotowych, w której istotne jest dobranie właściwej metody. W wielu przypadkach zastosowane instalacje nie zmniejszają emisji zapachowej w zadowalającym stopniu, pomimo że wyniki analiz chemicznych potwierdzają wysoką skuteczność usuwania związków uznanych za determinujące uciążliwy zapach. Przyczyną takiej niezgodności są śladowe ilości związków o bardzo niskim progu wyczuwalności oraz złożony mechanizm percepcji wrażeń węchowych [Berglund i Olsson, 1993].

Zależność zapachu od składu mieszanin gazowych jest poszukiwana od wielu lat. W wyniku badań rzeczywistych mieszanin odorantów wykazano jedynie istnienie słabych korelacji z pojedynczymi zanieczyszczeniami [Hobbs P.J. i in., 1999; Zhou X., Zhang Q., 2003; Lehtinen J., Veijanen A., 2011]. Znalezienie ogólnego modelu interakcji węchowych, pozwalającego obliczyć stężenie zapachowe dla wieloskładnikowej mieszaniny na podstawie zbioru stężeń poszczególnych jej składników jest mało prawdopodobne – mechanizm percepcji wrażeń węchowych jest bardzo złożony. Dotychczas opracowane modele dotyczą wyłącznie mieszanin dwu- lub trójskładnikowych [Kośmider i in., 2002; Miyazawa i in., 2009]. Istnieje wyraźna potrzeba poszukiwania korelacji między zapachem mieszaniny gazów odlotowych z określonego źródła, a stężeniami poszczególnych zanieczyszczeń, które można by uznać za związki wskaźnikowe przy rozwiązywaniu problemu uciążliwości zapachowej.

W niniejszej pracy podjęto próbę znalezienia wskaźnika dla oczyszczalni ścieków, na podstawie którego możliwe byłoby dobranie/zaprojektowanie skutecznej instalacji dezodoryzującej gazy odlotowe oraz wiarygodne monitorowanie jej skuteczności.

Badania doświadczalne

Instalacja dezodoryzująca

Badania przeprowadzono w czerwcu 2011 roku w województwie wielkopolskim w dużej biologiczno-mechanicznej oczyszczalni ścieków z pełną gospodarką osadową. Analizie chemicznej i olfaktometrycznej (sensorycznej) poddano gazy odlotowe z dwóch wybranych węzłów technologicznych, które oczyszczane były z zastosowaniem testowej instalacji plazmowo-katalitycznej. Szczegółowej charakterystyki instalacji dezodoryzującej oraz węzłów technologicznych nie przedstawiono, uznając to za nieistotne z punktu widzenia celu pracy.

Podczas pomiarów uwzględniono różne warianty pracy instalacji dezodoryzującej. Sterowano wartością mocy stacji plazmowej oraz temperaturą dopalania katalitycznego (wartości tych parametrów są objęte tajemnicą producenta). Ze względu na rozpoznawczy charakter pomiarów, dla każdego wariantu wykonano tylko jedną obserwację. Próbkę do obu analiz pobierano równocześnie z tego samego punktu. Łącznie do każdej analizy pobrano po 9 par próbek gazu surowego i oczyszczonego, w tym 4 ze stacji termicznego suszenia osadów i 5 z piaskowników.

Analiza chemiczna

Analiza jakościowa i ilościowa została wykonana metodą GC-MS w Instytucie Plazmy i Technologii im. Leibniza w Greifswaldzie w Niemczech. Zastosowano chromatograf GC 2010 z TD-20 i QP 2010 firmy Shimadzu z kolumną Phenomenex ZB-5. Próbkę pobrano za pomocą rurek sorpcyjnych wypełnionych sorbentem Tenax.

Analiza olfaktometryczna

Analiza olfaktometryczna została wykonana przez zespół Pracowni Zapachowej Jakości Powietrza Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie.

Stężenie zapachowe (c_{od} [ou_E/m³]) w pobranych próbkach oznaczono metodą olfaktometrii dynamicznej, zgodnie z normą europejską [PN-EN 13725, 2007]. Pomiary wykonano w mobilnym laboratorium olfaktometrycznym PZJP z kondycjonowanym wnętrzem (kontrola temperatury i stężenia CO₂), zainstalowanym w niedalekiej odległości od obiektu badań. Oznaczenia stężenia zapachowego wykonał wyspecjalizowany sześciuosobowy zespół spełniający kryteria wrażliwości sensorycznej określone w [PN-EN 13725, 2007].

Próbki badanych gazów pobierano metodą pluca do worków z folii Nalophan. Pominięto procedurę kondycjonowania folii – każdą próbkę pobierano do nowego worka przez około 10 minut. Do pobierania próbek stosowano układ poboru próbek UPP-2 LAT z sondą umożliwiającą wstępne dynamiczne rozcieńczanie badanego gazu oczyszczonym powietrzem oraz cylinder gazowy Strohlein z teflonowym przewodem stanowiącym sondę. Czas pomiędzy pobraniem próbki a jej analizą w większości wypadków wahał się między 30 minut a 6 godzin. Przywiezioną do laboratorium próbkę, w razie potrzeby rozcieńczano wstępnie z użyciem olfaktometru Strohlein.

Do oznaczania stężenia zapachowego wykorzystywano czterostanowiskowy półautomatyczny olfaktometr dynamiczny TO7 ECOMA. Podczas analizy olfaktometrycznej w razie potrzeby stosowano wstępne rozcieńczenie próbki (funkcja TO7). Podczas pomiaru oceniającym prezentowano serie rozcieńczeń (Z) badanej próbki, tworzące szereg geometryczny z czynnikiem kroku 2,0. Sekwencję malejących rozcieńczeń próbki zakłócano losowymi prezentacjami ślepej próby. W czasie pojedynczego pomiaru prezentację całej serii rozcieńczeń czterem oceniającym (cykl) powtarzano trzykrotnie. Wynik prezentacji serii rozcieńczeń jednej osobie (wartość Z_{ITE}) obliczano jako średnią geometryczną między ostatnim Z_{NIE} (nie czuję) i pierwszym, z co najmniej dwóch kolejnych Z_{TAK} (czuję). Przy opracowaniu wyników uwzględniono krzywe kalibracji obu olfaktometrów. Następnie obliczano średnią geometryczną ze wszystkich wartości Z_{ITE} zgromadzonych w pomiarze i sprawdzano zgodność z kryterium wstecznej weryfikacji zespołu. Odrzucano wyniki niespełniające kryterium. Średnia geometryczna ze wszystkich indywidualnych wartości Z_{ITE} , zgromadzonych w pomiarze po wstecznej weryfikacji, pomnożona przez 1 ou_E/m³ stanowiła wynik pomiaru c_{od} [ou_E/m³].

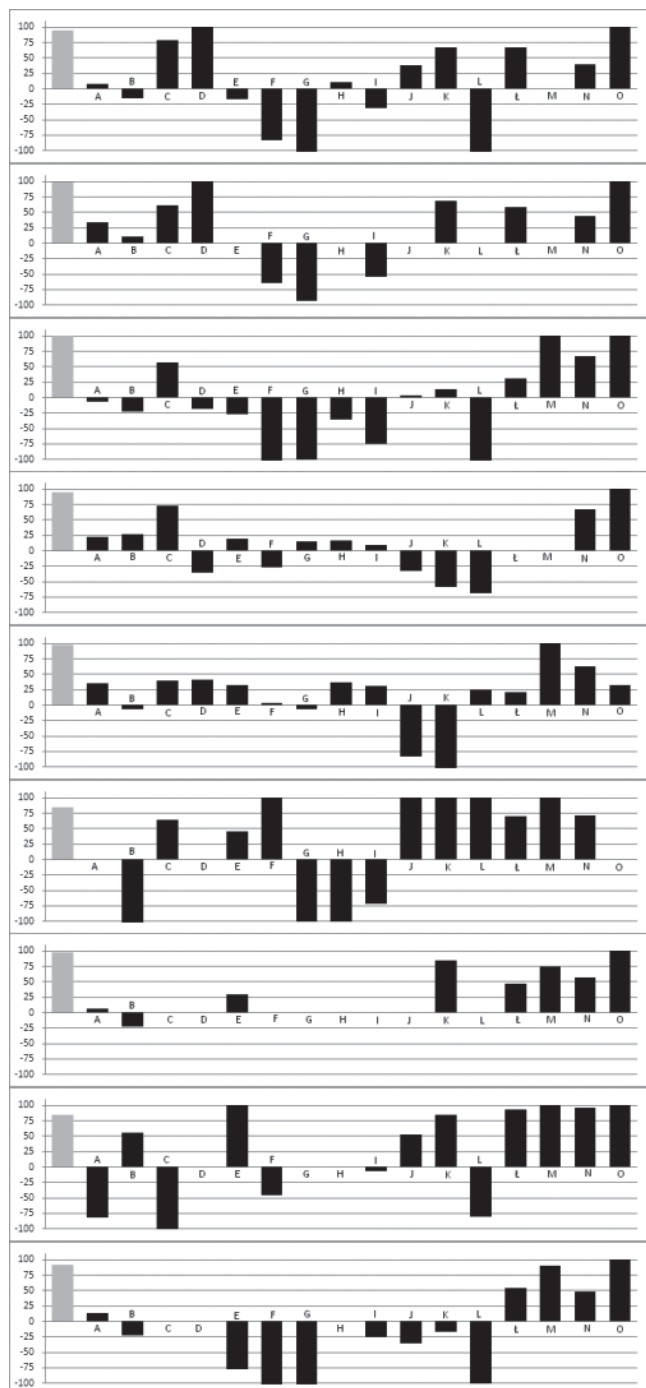
Uzyskane wartości c_{od} charakteryzują się szerokim przedziałem ufności wyniku i mają charakter wyłącznie orientacyjny – zalecane jest [PN-EN 13725, 2007] wykonanie większej liczby oznaczeń stężenia zapachowego dla tego samego materiału badawczego.

Badanie korelacji

Z uwagi na fakt, że zależność zapachu gazów odlotowych od stężenia poszczególnych zanieczyszczeń ma ogromne znaczenie zwłaszcza w projektowaniu instalacji dezodoryzujących, w pierwszej kolejności postanowiono skupić uwagę na korelacji między wynikami skuteczności oczyszczania gazów określonej analitycznie (zmiana stężenia poszczególnych zanieczyszczeń) i olfaktometrycznie (zmiana stężenia zapachowego w oczyszczanym strumieniu). Oczekiwano, że w wyniku takiej analizy będzie możliwe wyodrębnienie związku lub związków, które mogłyby pełnić funkcję wskaźnika i zbadanie korelacji pomiędzy stężeniem tego związku a stężeniem zapachowym mieszaniny.

Wyniki i dyskusja

W wyniku analizy GC-MS wykryto od 50 do 90 różnych związków chemicznych zawartych w pobranych gazach. Z uzyskanego zbioru danych wybrano 16 najbardziej charakterystycznych związków i obliczono skuteczność ich usuwania w każdym z dziewięciu wariantów. Obliczone wartości skuteczności usuwania poszczególnych związków zestawiono ze skutecznością dezodoryzacji oznaczoną olfaktometrycznie i przedstawiono na rys. 1.

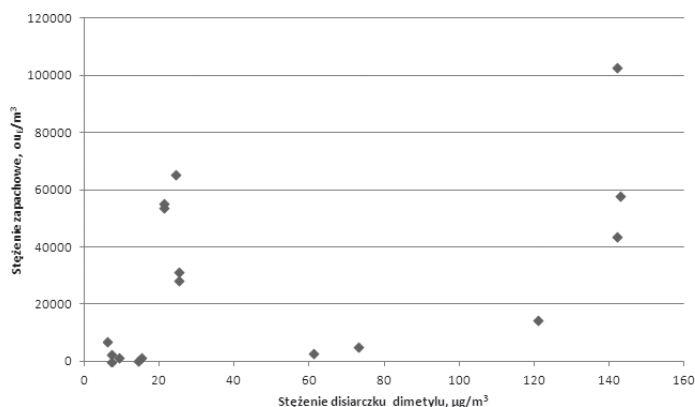


Rys. 1. Porównanie skuteczności dezodoryzacji określonej olfaktometrycznie (ciemniejszy słupek) ze skutecznością usuwania poszczególnych zanieczyszczeń (jaśniejszy słupek) dla dziewięciu wariantów pracy instalacji dezodoryzującej, % (A – benzen, B – toluen, C – aceton, D – kwas octowy, E – n-butanol, F – 2-etylo-1-heksanol, G – ksyloł, H – pentan al, I – heksanal, J – nonanal, K – dekanal, L – alkohol benzylowy, M – disiarczek węgla, N – disiarczek dimetylu, O – trisulfid dimetylu)

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że dla większości wytypowanych związków kierunek i wielkość zmiany stężenia są zmienne i zależne od wariantu pracy instalacji dezodoryzującej.

W każdym z wariantów zaobserwowano nieoczekiwany przyrost stężenia przynajmniej jednego z zanieczyszczeń (ujemna skuteczność na rys. 1). Jedynie w przypadku związków siarki zawsze stwierdzano spadek stężenia, jednak tylko jeden z nich – disiarczek dimetylu – wykazał cechy pożądane dla związków wskaźnikowych, tj. występuje w każdym przypadku i skuteczność jego usuwania jest proporcjonalna do rzeczywistej skuteczności dezodoryzacji.

Postanowiono sprawdzić, czy dla tego związku można ustalić korelację między jego stężeniem a stężeniem zapachowym całej mieszaniny. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 2. Stwierdzono, że w zakresie stężeń disiarczku dimetylu $60 \div 140 \mu\text{g}/\text{m}^3$ jego stężenie jest skorelowane ze stężeniem zapachowym. Zaobserwowano jednak nieoczekiwany wzrost stężenia zapachowego na poziomie $20 \div 30 \mu\text{g}/\text{m}^3$, co wyklucza możliwość opierania się na analizie stężenia tego związku przy ocenie skuteczności dezodoryzacji gazów odlotowych z oczyszczalni ścieków.



Rys. 2. Porównanie wyników stężenia disiarczku dimetylu ze stężeniem zapachowym mieszaniny gazów odlotowych

Wnioski

Uzyskane wyniki mają charakter rozpoznawczy i nie umożliwiają określenia korelacji pomiędzy stężeniem zapachowym mieszaniny a stężeniem poszczególnych zanieczyszczeń. Pozwalają jednak wykluczyć możliwość oceny skuteczności dezodoryzacji gazów odlotowych z oczyszczalni ścieków na podstawie zmiany stężenia tylko jednego zanieczyszczenia.

Wskazane jest sprawdzenie, czy możliwe jest opracowanie modelu interakcji węchowych, pozwalającego na obliczenie stężenia zapachowego tych gazów odlotowych na podstawie znanych stężeń kilku zanieczyszczeń, na przykład różnych związków siarki. Realizacja takiego zadania wymaga zgromadzenia znacznie większego zbioru danych.

LITERATURA

- Berglund B., Olsson M.J., 1993. A theoretical and empirical evaluation of perceptual and psychophysical models for odor-intensity interaction. *Reports from Department of Psychology, Stockholm University*. No. 764
- Hobbs P.J., Misselbrook T.H., Cumby T.R., 1999. Production and emission of odours and gases from ageing pig waste. *J. Agricult. Eng. Res.*, **72**, 291-298. DOI: 10.1006/jaer.1998.0372
- Kośmider J., Zamelczyk-Pajewska M., Wszyński B., 2002. Odour of mixtures of cyclohexane and cyclohexanone. *Arch. Ochr. Środ.*, nr 2, 29-43
- Lehtinen J., Veijanen A., 2011. Odour monitoring by combined TD-GC-MS-sniff technique and dynamic olfactometry at the wastewater treatment plant of low H_2S concentration. *Water Air Soil Pollution*, **218**, nr 1-4, 185-196. DOI: 10.1007/s11270-010-0634-3
- Miyazawa T., Gallagher M., Preti G., Wise P.M., 2009. Psychometric functions for ternary odor mixtures and their unmixed components. *Chem. Senses*, **34**, nr 9, 753-761. DOI: 10.1093/chemse/bjp062
- PN-EN 13725, 2007. *Jakość Powietrza. Oznaczanie stężenia zapachowego metodą olfaktometrii dynamicznej*
- Zhou X., Zhang Q., 2003. Measurements of odour and hydrogen emissions from swine barns. *Canadian Biosyst. Eng.*, **45**, 6.13-6.18. Identifier: c0218