

BADANIA BIOFILTRACJI GAZÓW ODLOTOWYCH
Z EMALIERNI DRUTÓW NAWOJOWYCH
– SKALA LABORATORYJNA

ANDRZEJ WIECZOREK

Politechnika Szczecińska, Instytut Chemii i Podstaw Ochrony Środowiska, 71-065 Szczecin, Al. Piastów 42

Keywords: biofiltration, biofiltration of waste gases, biofiltration of solvents vapours, biofiltration on composts.

STUDIES ON BIOFILTRATION OF WASTE GASES FROM LACQUER COVERED
WIRE PLANT – LABORATORY SCALE

Results of study on biofiltration of waste gases arising during lacquer covering of coil wires are presented. Gases contained over 50 compounds, phenol, cresols, in between. Biofiltration was carried out on compost bed at 0.28 cm/s average linear velocity of gases. Efficiency of the whole process reached over 99%. Significant decrease of concentration of several compounds already in humidifier has been encountered.

Streszczenie

W pracy zaprezentowano wyniki badań biofiltracji gazów odlotowych z emalierni drutów nawojowych. Gazy te zawierały ponad 50 zanieczyszczeń, w tym fenol i krezole. Biofiltrację prowadzono przy liniowej szybkości przepływu gazów 0,28 cm/s na złożu kompostowym. Uzyskano ponad 99%-ową skuteczność całego procesu. Zaobserwowano istotne zmniejszenie stężenia zanieczyszczeń już w nawilżaczu.

WSTĘP

Gazy odlotowe z wielu rodzajów przemysłu i technologii są zanieczyszczone parami lotnych związków organicznych. Można tutaj wymienić przemysł rafineryjny i petrochemiczny, produkcji farb i lakierów, lakiernictwo, powlekanie powierzchni i inne. Gazy te, ze względu na konieczność ochrony atmosfery przed nadmiernym zanieczyszczeniem, przed wyrzuceniem do środowiska powinny być oczyszczone. Wśród wielu znanych i stosowanych metod oczyszczania znajdują się metody biologiczne [5], a w szczególności biofiltracja. Metoda ta może być stosowana tak w stosunku do gazów (par) substancji dobrze, jak i słabo rozpuszczalnych w wodzie [3]. W pewnych sytuacjach takich jak, małe stężenia i duże strumienie, niska temperatura, duża wilgotność itp. może to być metoda najlepsza. W prezentowanej pracy badaniom podatności na biofiltrację poddane zostały gazy odlotowe z emalierni drutów nawojowych fabryki kabli. Produkowane są tutaj stosowane w elektrotechnice miedziane druty nawojowe,

pokrywane dla celów elektroizolacyjnych i ochronnych różnorodnymi lakierami [12]. Według danych fabrycznych lakiery takie zawierają w swym składzie znaczne ilości węglowodorów alifatycznych i aromatycznych, w tym izomeryczne ksyleny, fenol, krezole, dimetyloformamid, poliglikole i inne związki. Większość z tych substancji ma toksyczne właściwości. Źródłem dodatkowych zanieczyszczeń są procesy rozkładu termicznego spoiwa lakierów, albowiem etap końcowy lakierowania – wygrzewanie – odbywa się w temperaturach przekraczających 300°C. W omawianych gazach odlotowych zidentyfikowano ponad 50 związków organicznych [1], w tym wspomniane wyżej składniki lakierów, oraz tlenki azotu (zanieczyszczenie nieorganiczne). Piece lakiernicze wyposażone są w dopalacz katalityczny, mimo tego, dla zakładów koniecznym staje się dalsze doczyszczanie unoszonych z pieców gazów odlotowych. Jest to uwarunkowane znaczną uciążliwością odorową tych gazów oraz zagrożeniem pożarowym powodowanym przez odkładające się w kanałach wentylacyjnych i kominach polimeryzujące resztki lakierów. Biorąc pod uwagę, że gazy te są rozcieńczone, strumień jest duży a ponadto niektóre składniki polimeryzują, biofiltracja jest jedną z niewielu znanych [2, 3, 9], możliwych do zastosowania w tym wypadku metod. Podstawowym celem badań było sprawdzenie, w długofalowym cyklu i w rzeczywistych warunkach, podatności zanieczyszczeń występujących w mieszaninie gazów odlotowych z emaliermi na biologiczną degradację.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

PRZEDMIOT I ZAKRES BADAŃ

Badano podatność na biofiltrację gazów odlotowych z fabryki kabli. Doświadczenia wykonano w okresie od lutego do czerwca 2000 roku. W tak długim czasie występowały zmiany w asortymencie i wielkości produkcji, co powodowało naturalne wahania stężeń, a także, w pewnym stopniu, składu jakościowego gazów odlotowych.

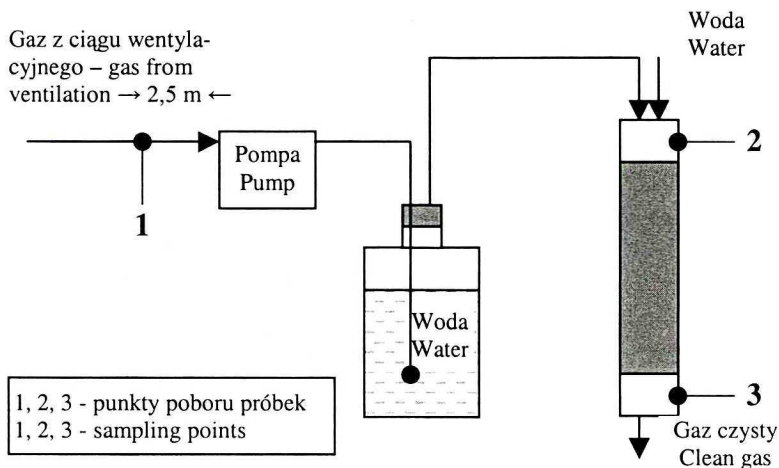
Badane gazy odlotowe zawierały zanieczyszczenia organiczne zestawione w tabeli 1 oraz tlenki azotu w stężeniu ok. 5 mg/m³. Temperatura tych gazów ulegała znacznym zmianom (od ok. 35 ÷ 90°C), co nie przenosiło się jednak bezpośrednio na gazy doprowadzane od ciągu wentylacyjnego do biofiltra, albowiem przy niewielkim strumieniu i liczącym około 2,5 m przewodzie temperatura na wlocie do instalacji biofiltra nie przekraczała 45°C. Dalszy spadek temperatury następował podczas nawilżania gazów. Wskutek tego, przez większość czasu temperatura gazów podawanych na złożo była bliska najbardziej odpowiedniej (właściwej) dla przebiegu biodegradacji (biofiltracji), to jest 20 ÷ 30°C. Strumień gazów był stały i wynosił około 87 dm³/h, co przy stosowanej kolumnie dawało szybkość strumienia 0,0028 m/s, czas retencji (liczony na pustym aparacie) 189 s i obciążenie powierzchniowe rzędu 10 m³/h/m². Kolumnę napelniono niemodyfikowanym kompostem z Kompostowni w Raculi k/Zielonej Góry.

ZESTAW BADAWCZY I SPOSÓB WYKONANIA DOŚWIADCZEŃ

Schemat instalacji badawczej przedstawiono na rysunku 1. Gazy pobierano pompką z kolektora, tłoczono przez warstwę wody celem dowilżenia i podawano od góry na

Tabela 1. Substancje zidentyfikowane w gazach odlotowych (w kolejności rosnących czasów retencji)
 – technika analityczna SPME/GC/MS
 Substances identified in waste gases (listed in the increasing retention time order)
 – analytic technique SPME/GC/MS

Lp. No.	Substancja Substance	Lp. No.	Substancja Substance
1	2-metyloheksan 2-methylhexane	29	m- i p-krezol m- and p-cresol
2	3-metyloheksan 3-methylhexane	30	3-metylobenzaldehyd 3-methylbenzaldehyde
3	heptan heptane	31	4-hydroksy-2-metylobenzaldehyd 4-hydroxy-2-methylbenzaldehyde
4	2,4-dimetyloheksan 2,4-dimethylhexane	32	2,6-dimetylofenol lub 2-etylofenol 2,6-dimethylphenol or 2-ethylphenol
5	4-metyloheptan 4-methylheptane	33	2,5- lub 2,4-dimetylofenol 2,5- or 2,4-dimethylphenol
6	toluen toluene	34	3-hydroksy-4-metylobenzaldehyd 3-hydroxy-4-methylbenzaldehyde
7	oktan octane	35	1,2,3,4-tetrahydronaftalen 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene
8	etylobenzen ethylbenzene	36	3-etylofenol lub 3,5-dimetylofenol 3-ethylphenol or 3,5-dimethylphenol
9	p-ksylen p-xylene	37	etylobenzaldehyd ethylbenzaldehyde
10	o-ksylen o-xylene	38	2,4-dimetylobenzaldehyd 2,4-dimethylbenzaldehyde
11	m-ksylen m-xylene	39	2,6-dimetylobenzaldehyd 2,6-dimethylbenzaldehyde
12	(1-metyloetylo)-benzen (1-methylethyl)-benzene	40	3,4-dimetylobenzaldehyd 3,4-dimethylbenzaldehyde
13	propylobenzen propylbenzene	41	2-(1-metyloetylo)-fenol 2-(1-methylethyl)-phenol
14	1-etylo-3-metylobenzen 1-ethyl-3-methylbenzene	42	3-(1-metyloetylo)-fenol 3-(1-methylethyl)-phenol
15	1-etylo-4-metylobenzen 1-ethyl-4-methylbenzene	43	hydrochinon hydroquinone
16	1-etylo-2-metylobenzen 1-ethyl-2-methylbenzene	44	4-metylocholinolina 4-methylquinoline
17	fenol phenol	45	3-hydroksybenzaldehyd 3-hydroxybenzaldehyde
18	1,2,3-trimetylobenzen 1,2,3-trimethylbenzene	46	7-metylo-3(2H)-benzofuranon 7-methyl-3(2H)-benzofuranone
19	2-metylobenzofuran 2-methylbenzofuran	47	1,3-diizocyjaniano-2-metylobenzen 1,3-diisocyanato-2-methylbenzene
20	1,3-benzodioskol 1,3-benzodioxole	48	2,4-diizocyjaniano-1-metylobenzen 2,4-diisocyanato-1-methylbenzene
21	2-metylo-p-benzochinon 2-methyl-p-benzoquinone	49	4-hydroksybenzaldehyd 4-hydroxybenzaldehyde
22	1,2,4-i 1,3,5-trimetylobenzen 1,2,4- & 1,3,5-trimethylbenzene	50	izocyjanian fenylu isocyanatobenzene
23	2-propenylobenzen 2-propenylbenzene	51	4H-1-benzopiran-4-on 4H-1-benzopyran-4-one
24	indan lub 1-propenylobenzen indane or 1-propenylbenzene	52	p-hydroksybifenyl p-hydroxybiphenyl
25	1-metylo-3-propylobenzen 1-methyl-3-propylbenzene	53	2H-1-benzopiran-2-on 2H-1-benzopyran-2-one
26	o-krezol o-cresol	54	(1,1-dimetylo-propylo)-benzen (1,1-dimethyl-propyl)-benzene
27	1-metylo-4-(1-metyloetylo)-benzen 1-methyl-4-(1-methylethyl)-benzene	55	5-metylo-1(3H)-izobenzofuranon 5-methyl-1(3H)-isobenzofuranone
28	1-metylo-2-propylobenzen 1-methyl-2-propylbenzene	56	pentadekan pentadecane



Rys. 1. Schemat instalacji biofiltra

(1 – gaz surowy z kolektora, 2 – wlot do biofiltra, 3 – wylot z biofiltra)

Biofilter installation scheme (1- raw gas from the collector, 2- biofilter inlet, 3- biofilter outlet)

kolumnę biofiltracyjną. Okresowo kontrolowano wilgotność złoża i w razie przesuszenia dowilżano manualnie podając wodę na górę kolumny. Po dwutygodniowym okresie adaptacji złoża rozpoczęto pomiary stężeń gazów w punktach 1, 2 i 3 (Rys. 1), służące ocenie efektów oczyszczania gazów. Systematycznie oznaczano stężenia zanieczyszczeń w strumieniu gazowym (gaz surowy – 1, za nawilżaczem – 2, na wylocie z kolumny – 3) i w wodzie zawartej w nawilżaczu. Oznaczono także:

- NO_2 w gazie surowym,
- zawartość azotu, fosforu i węgla (jako pierwiastka) w kompoście,
- związki organiczne zawarte w kompoście.

Mierzono również spadek ciśnienia na złożu filtracyjnym.

Parametry instalacji:

- wysokość kolumny – 0,780 m,
- średnica kolumny – 0,105 m,
- wysokość warstwy złoża – 0,530 m,
- objętość wody w butli do nawilżania gazów – ok. 0.007 m^3 ,
- przepływ gazów – $0,087 \text{ m}^3/\text{h}$.

ZŁOŻA FILTRACYJNE

Kolumnę biofiltracyjną napełniono lekko zagęszczonym kompostem przemysłowym wytworzonym z odpadów komunalnych i przemysłowych z kompostowni w Raculi k/Zielonej Góry. Kompost ten spełniał wymogi normy BN-89/9103-09. Gęstość usypowa kompostu zawierała się w granicach $0,90 \div 0,95 \text{ kg}/\text{dm}^3$ przy wilgotności ok. $30 \div 45\%$ (względem wilgotnej masy), a jego pH wynosiło ok. 7,5. Stosunek C:N:P dla kompostu wsadowego wynosił $100 : 6,1 : 0,07$.

METODYKA ANALITYCZNA

Stężenia zanieczyszczeń w strumieniu gazów odlotowych oznaczano metodą chromatografii gazowej. Oznaczenia wykonywano na chromatografie Chrom 4 produkcji CSRS wyposażonym w detektor typu FID i kolumnę stalową. Długość kolumny wynosiła 1,5 m, a średnica 3 mm. Wypełniono ją SE-30 (5%) na Chromosorbie W-HP, 60/80 mesh. Temperatura kolumny wynosiła 110°C, a gazem nośnym był azot podawany w ilości 40 cm³/min. Próbkę badanych gazów pobierano do pipety gazowej, po czym dozowano na chromatograf gazoszczelną strzykawką firmy Hamilton. Oznaczalność wymienionych związków wynosiła ok. 0,5 ± 1 mg/m³.

Wszelkie analizy jakościowe, analizy wody w nawilzaczu oraz kontrolne analizy ilościowe gazów prowadzono stosując technikę GC-MS. Korzystano z chromatografu Hewlett-Packard 6890 wyposażonego w detektor masowy MSD 5973 (EI 70 eV) i automatyczny dozownik próbek. W aparacie tym była zainstalowana kolumna kapilarna HP-5MS (metylopolisiloksan, 5% grup fenylowych) długości 30 m, o średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,25 μm. Temperatura dozownika i linii przesyłowej wynosiła 280°C, temperatura kolumny 60°C (3 min), po czym następował przyrost 10°C/min do osiągnięcia 300°C (10 min). Gazem nośnym był hel przy przepływie 1,2 cm³/min. Kontrolę parametrów pracy, rejestrację danych, oraz ich przetwarzanie realizowano za pomocą pakietu ChemStation (Hewlett Packard). Próbkę zanieczyszczeń gazowych zatężano na węglu aktywnym, w ilości 250 mg, umieszczonym w szklanych rurkach sorpcyjnych. Wychwycone w ten sposób zanieczyszczenia desorbowano chlorkiem metylenu (2 cm³). Jako ilościowy wzorzec wewnętrzny wykorzystywano heksadekan, a w przypadku roztworów wodnych dimetylosulfotlenek. Na potrzeby analiz jakościowych pobierano próbki sondą polową do mikroekstrakcji fazą stałą [1] z włóknem PDMS/Carboxen 75 μm (Supelco) (technika SPME). Czas ekspozycji włókna zawierał się w granicach 2 ÷ 15 min. W przypadku oznaczania zanieczyszczeń organicznych w kompoście próbki pobierano z wykorzystaniem kombinacji techniki SPME i "headspace".

Zawartość wilgoci w kompoście oznaczano metodą wagową, a pH według BN-9180/03. Stosunek C:N:P oznaczono według standardów przyjętych w analityce gleb [4, 6–8].

WYNIKI BADAŃ

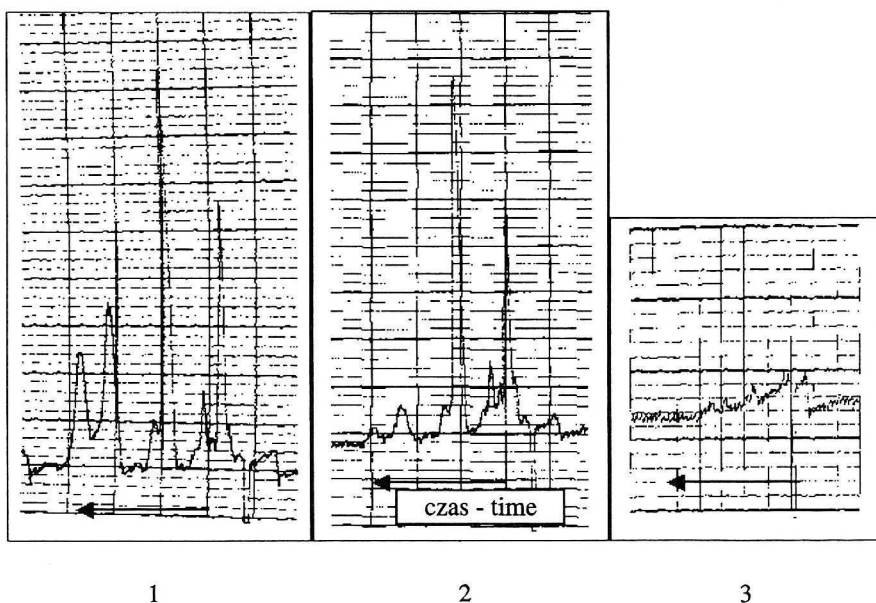
SPOSTRZEŻENIA OGÓLNE

Biofiltracja złożonej mieszaniny gazowej, zawierającej składniki o różnorodnym charakterze: dobrze i źle rozpuszczalne w wodzie, polarne i niepolarne, toksyczne dla organizmów żywych i obojętne, przebiegała bez większych zakłóceń przez długi okres czasu. Zaobserwowano zmniejszenie stężenia niektórych substancji już na etapie nawilżania. Co do rodzaju przemian powodujących ten efekt, nie można się wypowiedzieć jednoznacznie, albowiem wykluczenie któregoś z efektów: rozpuszczanie, eliminacja na drodze chemicznej i eliminacja na drodze biologicznej wymaga dalszych badań, które nie wchodziły w zakres tej pracy. Z praktycznego punktu widzenia stwierdzenie tego faktu jest jednak bardzo istotne. Badania zawartości lotnych substancji w pracującym złożu pokazały, że nie jest ono wolne od zanieczyszczeń, choć w więk-

szości były to zanieczyszczenia inne, niż transportowane w strumieniu gazowym. Po części mogły to być produkty przemian metabolicznych pierwotnych zanieczyszczeń albowiem ich obecności nie stwierdzono w kompoście wsadowym (przebadany kompost świeży pochodził jednak z innej partii produkcyjnej). To, że większość z nich, na przykład: alkohole, aldehydy, terpeny jest charakterystyczna dla gazów odlotowych z kompostowni [11], może być potwierdzeniem tej hipotezy.

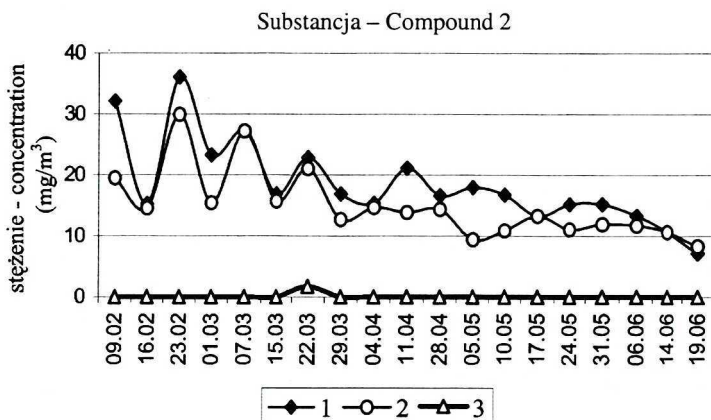
SKUTECZNOŚĆ BIOFILTRACJI Z UWZGLĘDNIENIEM ODDZIAŁYWANIA NAWILŻACZA

Posługując się klasyczną chromatografią gazową oznaczono co 7 dni stężenia 8 substancji w okresie dwudziestu tygodni. Stężenia te zmieniały się od granicy oznaczalności (dziesiąte części mg/m^3) do ok. $40 \text{ mg}/\text{m}^3$. Na rysunku 2 zaprezentowano zestawione kopie (oś czasu odwrócona – jak na oryginale) chromatogramów próbek gazów (1 – gazy odlotowe surowe, 2 – gazy za nawilżaczem – na wlocie do biofiltra i 3 – gaz oczyszczony) dobrze ilustrujące skutek działania instalacji. Wyraźnie widoczne jest zmniejszenie się dwu ostatnich pików (zgodnie z przyjętą numeracją substancje nr 7 i 8)

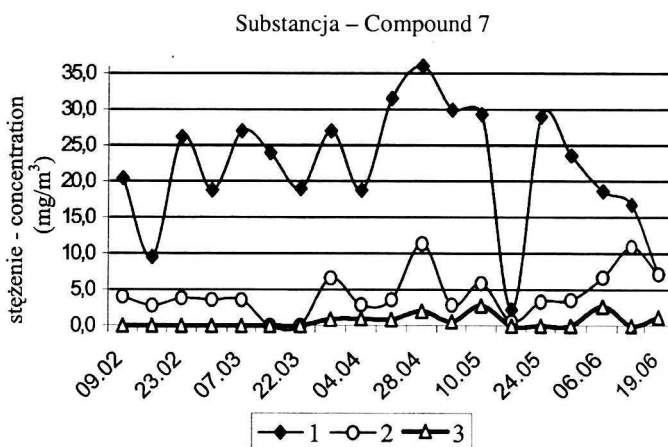


Rys. 2. Zestawienie chromatogramów (Chrom 4) gazów odlotowych:
 1 – gaz z kolektora, 2 – wlot do biofiltra (za nawilżaczem), 3 – wylot
 Set of waste gas chromatograms (obtained with Chrom 4 apparatus):
 1 – gas from the collector, 2 – biofilter inlet, 3 – biofilter outlet

po przejściu gazów przez nawilżacz. Na kolejnych rysunkach zamieszczono wykresy obrazujące zmiany stężeń dwu wybranych substancji: rysunek 3 – substancja niepodatna na oddziaływanie nawilżacza (druga w kolejności narastającego czasu retencji – drugi, co do wysokości, pik), rysunek 4 – substancja podatna na oddziaływanie nawilżacza (siódma w kolejności narastającego czasu retencji – trzeci, co do wysokości, pik).



Rys. 3. Zmiany stężenia substancji nr 2 – niedegradowalnej w nawilzaczu, 1 – gaz z kolektora, 2 – wlot do biofiltra, 3 – wylot
 Concentration changes of compound 2 – nondegradable in humidifier, 1 – gas from the collector, 2 – biofilter inlet, 3 – biofilter outlet



Rys. 4. Zmiany stężenia substancji nr 7 – degradowalnej w nawilzaczu, 1 – gaz z kolektora, 2 – wlot do biofiltra, 3 – wylot
 Concentration changes of compound 7 – degradable in humidifier, 1 – gas from the collector, 2 – biofilter inlet, 3 – biofilter outlet

W tabeli 2 zestawiono dla tych substancji stężenia zmierzone w punktach poboru prób zaznaczonych na schemacie instalacji (Rys. 1), sprawność eliminacji – wartości dla biofiltra i całej instalacji (nawilzacz plus biofiltr), oraz szybkość eliminacji. Wielkości te obliczano z następujących zależności:

$$S_{ub} = (C_2 - C_3) / C_2 \cdot 100 [\%], \quad S_{uc} = (C_1 - C_3) / C_1 \cdot 100 [\%],$$

$$EC_b = \frac{G \cdot (C_2 - C_3)}{V}$$

gdzie:

C_1 – odpowiednie stężenie [mg/m^3], $G = 0,087 \text{ m}^3/\text{h}$ – wielkość przepływu gazów, $V = 0,0046 \text{ m}^3$ – objętość złoża biofiltra, S_{ub} , S_{uc} – skuteczność biofiltracji oraz skuteczność całkowita, EC_b – szybkość biodegradacji [$\text{mg}/(\text{h} \cdot \text{m}^3 \text{ złoza})$].

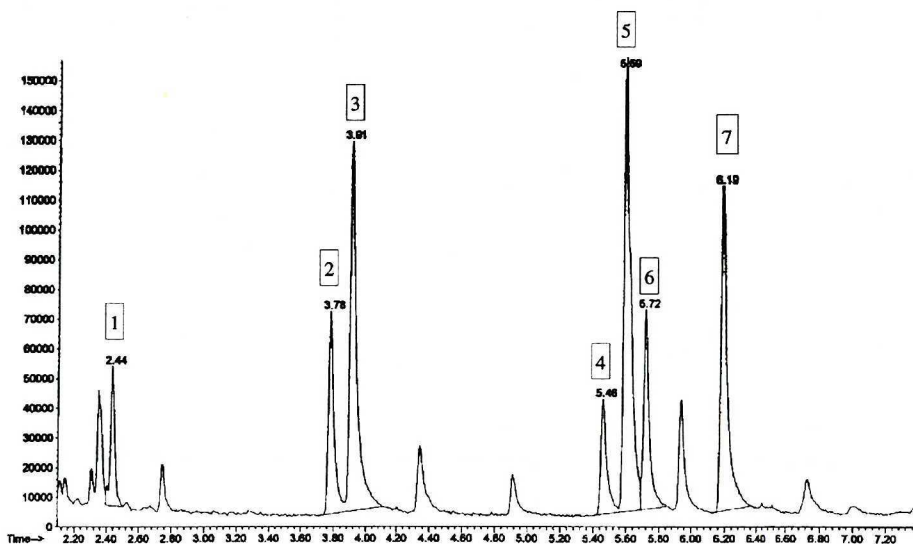
Tabela 2. Skuteczności eliminacji (S_{ub} , S_{uc}) i szybkość biodegradacji (EC_b) zanieczyszczeń nr 2 i 7
Elimination efficiencies (S_{ub} , S_{uc}) and biodegradation (EC_b) velocity of impurities No. 2, and No. 7

Data Date	Nr zan. Subst. No.	C_1 [mg/m^3]	C_2 [mg/m^3]	C_3 [mg/m^3]	S_{ub} [%]	S_{uc} [%]	EC_b [$\text{mg}/\text{h}/\text{m}^3$]
09.02	2	32,15	19,48	0,00	100	100	368,4
	7	20,42	4,01	0,00	100	100	75,8
16.02	2	15,27	14,57	0,00	100	100	275,6
	7	9,4	2,78	0,00	100	100	52,6
23.02	2	36,10	29,93	0,00	100	100	566,1
	7	26,17	3,80	0,00	100	100	71,9
01.03	2	23,28	15,44	0,00	100	100	292,0
	7	18,76	3,56	0,00	100	100	67,3
07.03	2	27,23	27,23	0,00	100	100	515,0
	7	26,99	3,55	0,00	100	100	67,1
15.03	2	16,90	15,73	0,00	100	100	297,5
	7	23,94	0,00	0,00	100	100	0,0
22.03	2	22,87	21,17	1,70	92,0	92,6	368,2
	7	18,98	0,00	0,00	100	100	0,0
29.03	2	16,90	12,67	0,00	100	100	239,6
	7	26,99	6,57	0,89	86,4	96,7	107,4
04.04	2	15,38	14,66	0,00	100	100	277,3
	7	18,75	2,88	0,96	66,7	94,9	36,3
11.04	2	21,14	13,86	0,00	100	100	262,1
	7	31,54	3,58	0,86	76,0	97,3	51,4
28.04	2	16,61	14,35	0,00	100	100	271,4
	7	36,00	11,33	2,01	82,2	94,4	176,2
05.05	2	17,96	9,41	0,00	100	100	178,0
	7	29,93	2,85	0,57	80,0	98,1	43,1
10.05	2	16,74	10,88	0,00	100	100	205,8
	7	29,30	5,86	2,79	52,4	90,5	58,1
17.05	2	13,25	13,25	0,00	100	100	250,6
	7	19,88	4,14	0,55	86,7	97,2	67,9
24.05	2	15,19	11,04	0,00	100	100	208,8
	7	28,99	3,31	1,95	41,1	93,3	25,7
31.05	2	15,20	11,91	6,42	46,1	57,8	103,8
	7	23,56	3,55	0,00	100	100	67,1
06.06	2	13,30	11,70	0,00	100	100	221,3
	7	18,62	6,65	2,66	60,0	85,7	75,5
14.06	2	10,64	10,64	0,00	100	100	201,2
	7	16,72	10,89	0,00	100	100	205,9
19.06	2	7,13	8,31	0,00	100	100	157,2
	7	20,66	7,13	1,9	73,3	90,8	100,0

Zmiany stężeń pozostałych substancji nie odbiegają swym charakterem od zaprezentowanych. Ze względu na znaczną niepewność identyfikacji substancji podczas rutynowo wykonywanych w tej pracy analiz techniką klasycznej chromatografii gazowej, związków tych nie nazwano, a jedynie ponumerowano. Pewnym jest jednak, że nie

ma wśród nich związków łatwo rozpuszczalnych w wodzie (czasy retencji fenolu i krezoli są znacznie dłuższe).

Oznaczenia stężeń zanieczyszczeń wykonane przy pomocy chromatografu Chrom 4 zostały zweryfikowane techniką GC/MS. Pozwoliło to także na zidentyfikowanie składników dominujących ilościowo w mieszaninie gazów. Na rysunku 5 zaprezentowano wykonany techniką GC/MS (pobór próbki rurką z węglem aktywnym) przykładowy chromatogram gazów u wlotu do biofiltra. Zestawienie zidentyfikowanych (dominujących ilościowo zanieczyszczeń) zaprezentowano w tabeli 3. Trzeba tu jednak wyraźnie zaznaczyć, że (przynajmniej w części) są to inne substancje niż oznaczane metodą chromatografii klasycznej, co wynika z właściwości metody GC/MS (przy stosowaniu tej techniki gubione są substancje o krótkich czasach retencji). Pozostałe składniki zidentyfikowane z wykorzystaniem zateżenia sondą SPME (tabela 1) występują w tak niskich stężeniach, że są niewykrywalne. Z drugiej jednak strony stężenia, przynajmniej niektórych, składników (fenol, krezole) nie wykrywanych przy poborze próbki rurką z węglem aktywnym są istotne, albowiem w zauważalnym stopniu kumulują się w wodzie nawilacza – tabela 4. W próbkach gazów pobieranych do analizy za biofiltrem rurką z węglem aktywnym nie wykrywano zanieczyszczeń, co potwierdza, stwierdzony



W kolejności od 1 do 7: 2,3,3-trimetyloheksan, etylobenzen, p-, i m-ksylen, propylobenzen, 1-etylo-2-metylobenzen, 1,2,3-trimetylobenzen, 1,3,5-trimetylobenzen,
In the range from 1 to 7: 2,3,3-trimethylhexane, ethylbenzene, p-, and m-xylene, propylbenzene, 1-ethyl-2-methylbenzene, 1,2,3-trimethylbenzene, 1,3,5-trimethylbenzene

Rys. 5. Chromatogram GC/MS gazów na wlocie do biofiltra
(punkt pobierczy nr 2, pobór próbki rurką z węglem aktywnym)
GC/MS chromatogram of inlet gases (sampling point 2, sampling with charcoal filled tube-sampler)

Tabela 3. Przykładowe stężenia składników mieszaniny gazów na wlocie do biofiltra (za nawilżaczem) - technika analityczna GC/MS
 Representative concentrations of organic compounds in waste gases (biofilter inlet, just after humidifier) - analytic technique GC/MS

Lp. No.	Nazwa związku Substance name	Stężenie - Concentration [mg/m ³]
1	1,3,3-trimetyloheksan 1,3,3-trimethylhexane	4,3
2	etylobenzen ethylbenzene	7,5
2	p- i m-ksylen (suma) p- and m-xylene (sum)	17,3
4	propylobenzen prophylbenzene	4,7
5	1-etylo-2-metylobenzen 1-ethyl-2-methylbenzene	21,0
6	1,2,3-trimetylobenzen 1,2,3-trimethylbenzene	7,6
7	1,3,5-trimetylobenzen 1,3,5-trimethylbenzene	13,8
8	pozostałe - the rest	< 0,5

Tabela 4. Stężenie fenolu oraz sumy p- i m-krezolu w wodzie nawilżacza
 Concentration of the phenol and sum of p-, and m-cresols in humidifier water

DATA POBORU PRÓBY - DATE OF SAMPLING	STĘŻENIE FENOLU PHENOL CONCENTRATION [g/m ³]	STĘŻENIE SUMARYCZNE p-i m-KREZOLU SUMMARY CONCENTRATION of p- and m-KRESOLS [g/m ³]
01.03.2000	141,0	164,0
22.03.2000	350,0	450,0
29.03.2000	130,0	150,0
04.04.2000	314,0	383,0
11.04.2000	487,0	650,0
19.04.2000	524,0	713,0

za pomocą chromatografu Chrom 4, bliski 100% stopień ich eliminacji (Rys. 3, 4, Tab. 2). Ten fakt potwierdzono także techniką SPME/GC/MS, określając stopień oczyszczania, w tym przypadku półilościowo, na około 99,7 do 99,9%.

ZWIĄZKI ORGANICZNE ROZPUSZCZONE W WODZIE NAWILŻACZA

Posługując się metodą GC/MS (zastrzyk bezpośredni 1 µl) uzyskano 4 piki z których jeden należał do fenolu, drugi do sumy m- i p-krezolu, a dwa pozostałe (bardzo małe) prawdopodobnie do 2,3-dimetylofenolu i 2-etylofenolu. Wyniki oznaczeń ilościowych zestawiono w tabeli 4. Wykonane w podobny sposób analizy za pomocą klasycznej chromatografii gazowej wykazały, że w mieszaninie m- i p-krezolu zdecydowanie przeważał ten drugi (na stosowanej kolumnie następował rozdział tych izomerów).

LOTNE ZWIĄZKI ORGANICZNE ZAWARTE W KOMPOŚCIE

Wyniki oznaczeń jakościowych związków desorbujących się z kompostu, wykonanych metodą "headspace" z zateżaniem techniką SPME zestawiono w tabelach 5 i 6.

Tabela 5. Lotne związki organiczne zawarte w kompoście świeżym
(temperatura desorpcji 100°C, czas ekspozycji sondy 2 min)
Volatile compounds identified in the fresh compost
(desorption temperature 100°C, 2 min SPME sampling time)

Lp.- No.	Substancja -Substance
1	eter dietylowy - diethyl ether
2	heksan - hexane
3	3-metylobutanal - 3-methylbutanal
4	3-metylobutanol - 3-methylbutanol
5	dimetylo-disiarczek - dimethyldisulfide
6	styren - styrene
7	d-limonen - d-limonene

Tabela 6. Lotne związki organiczne zawarte w kompoście przepracowanym
(temperatura desorpcji 60 i 100°C, czas ekspozycji sondy 2 min)
Volatile compounds identified in the disposed compost
(desorption temperature 60 and 100°C, 2 min SPME sampling time)

Lp. No.	Substancja Substance	Lp. No.	Substancja Substance
1	eter dietylowy diethyl ether	12	1,3,5- trioksan 1,3,5- trioxane
2	chlerek metylenu methylene chloride	13	toluen toluene
3	aceton - acetone	14	styren – styrene
4	chloroform chloroform	15	1-etylo-2-metylobenzen 1-ethyl-2-methylbenzene
5	2-butanon 2-butanone	16	trimetylobenzeny (nie rozdzielone) trimethylbenzene (non separated)
6	3-metylobutanal 3-methylbutanal	17	naftalen naphtalene
7	3-metylobutanol 3-methylbutanol	18	1-metylonaftalen 1-methylnaphtalene
8	pentanal - pentanal	19	pentadekan - pentadecane
9	α-pinen - α-pinene	20	heksadekan - hexadecane
10	Δ3-karen Δ3-carene	21	3-metylododekan 3-methylododecane
11	benzen - benzene	22	kalaren - calarene

OPORY PRZEPIYU

Straty ciśnienia na kolumnie biofiltracyjnej wahały się w zakresie od 30 do 40 Pa (3 ÷ 4 mm H₂O).

WNIOSKI

1. Gazy odlotowe z emalierni drutów nawojowych mogą być skutecznie oczyszczane od zanieczyszczeń organicznych za pomocą biofiltracji na złożu kompostowym.
2. Zmniejszanie stężenia zanieczyszczeń ma miejsce nie tylko na złożu kompostowym, ale także w nawilżaczu gazów, stąd jest on istotnym elementem instalacji, nie tylko ze względu na jego pierwotne przeznaczenie.

Praca została sfinansowana z grantu KBN Nr 3 T09C 06614

LITERATURA

1. Baran J., A. Wieczorek: *Badania składu gazów odlotowych z procesu lakierowania z wygrzewaniem techniką GC-MS z sondą do mikroekstrakcji fazą stałą*, Proceedings of the 3th International Scientific Conference Air Protection in Theory & Application 4th vol., Institute of Environmental Engineering of The Polish Academy of Science, Works & Studies No. 54, Zabrze 2000, 9–14.
2. Bronnenmeier P., P. Fitz, H. Tautz: *Reinigung von Lackiererei-Abluft mit einem Gitterträger-Biofilter*, VDI-Berichte, nr 1104, 1994, 203–215.
3. Hübner R., Saake M.: *Einsatz von Biofiltern zur Behandlung Lösemittelhaltiger Abluft*, VDI-Berichte, nr 735, 1989, 277–284.
4. Kamińska W., T. Kardasz, A. Strahl: *Metody badań laboratoryjnych w stacjach chemiczno-rolniczych. cz. 2*, Instytut Nawożenia i Gleboznawstwa – IUNG, Puławy 1972.
5. Kennes Ch., F. Thalasso: *Waste Gas Biotreatment Technology*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, **72**, 303–319, (1998).
6. Nawrocki S.: *Metody badań laboratoryjnych w stacjach chemiczno-rolniczych. cz. 4*, Instytut Nawożenia i Gleboznawstwa – IUNG, Puławy 1983.
7. Nowosielski O.: *Zasady opracowywania zaleceń nawozowych w ogrodnictwie*, PWRiL, W-wa 1978.
8. Ostrowska A., S. Gawliński, Z. Szczubińska: *Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin*, Katalog Instytutu Ochrony Środowiska, W-wa 1991.
9. Swanson W. J., R. C. Loeher: *Biofiltration: Fundamentals, Design and Operation Principles and Applications*. Journal of Environmental Engineering, June, 538–546, (1997).
10. Wieczorek A.: *Badania biofiltracji gazów odlotowych zawierających toluen i ksylen*, Archiwum Ochrony Środowiska, **27**, 21–28, (2001).
11. Wieczorek A.: *Emisje towarzyszące kompostowaniu*, Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów, **2**, 59–64, (1998).
12. Zimny E.: *Biofiltracja gazów odlotowych z emalierni zakładu F.K. Zalom*, Praca magisterska, Politechnika Szczecińska, Instytut Chemii i Postaw Ochrony Środowiska, Szczecin 2000.

Wpłynęło: 19 stycznia 2001, zaakceptowano do druku: 22 października 2001.