

Grzegorz BOCZKAJ¹ i Marian KAMIŃSKI¹

BADANIA EMISJI LOTNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH PODCZAS NALEWU ASFALTU DO AUTOCYSTERN ORAZ BUDOWY DRÓG ASFALTOWYCH

EMISSION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS FROM ROAD BITUMEN DURING TANK FILLING AND ROAD PAVING

Abstrakt: Ostatnio ma miejsce dyskusja poświęcona emisji lotnych związków organicznych towarzyszącej „niehermetycznemu” nalewowi asfaltów oraz budowie dróg asfaltowych. Asfalt naftowy wytwarzany jest poprzez utlenianie pozostałości z destylacji próżniowej. Zarówno na etapie destylacji próżniowej ropy naftowej, jak również w reaktorach utleniania asfaltu może dochodzić do przegrzewania wsadu na elementach grzejnych instalacji, a w wyniku zachodzi kraking termiczny i powstają związki o charakterze nienasyconym (głównie olefin i związków aromatycznych). Dalsze reakcje, głównie utleniania, prowadzą do powstawania szerokiego spektrum lotnych związków organicznych, często złownonych, a niekiedy toksycznych. Znaczna część powstałych związków jest odprowadzana z reaktora w gazach odlotowych, oczyszczanych w skruberach, a następnie spalanych. Część lotnych związków pozostaje jednak rozpuszczona w asfalcie i może być uwalniana podczas nalewu asfaltu do autocystern lub w trakcie budowy dróg, gdzie asfalt jest podgrzewany i stosowany jako lepiszcze. W pracy przedstawiono wyniki badań porównawczych emisji lotnych związków organicznych, w tym m.in. lotnych związków siarki, w warunkach rzeczywistych podczas nalewu asfaltu do autocystern oraz z wykorzystaniem techniki analizy fazy nadpowierzchniowej. Badania prowadzono z wykorzystaniem desorpcji termicznej oraz chromatografii gazowej (GC) z *detektorami płomieniowo-jonizacyjnym* (FID) oraz pulsacyjnym detektorem *plamieniowo-fotometrycznym* (PFPD). Zbadano korelację wyników ilościowych i jakościowych uzyskanych w obu warunkach prowadzenia analiz. Wykazano możliwość stosunkowo dokładnego oszacowania emisji podczas nalewu asfaltu za pomocą techniki analizy fazy nadpowierzchniowej próbek asfaltów. Otrzymane rezultaty porównano z wynikami badań emisji lotnych związków organicznych (LZO-VOC) podczas budowy dróg. Otrzymane wyniki mogą być podstawą do oceny przez toksykologów i ekotoksykologów stopnia toksyczności powietrza podczas niehermetycznego nalewu asfaltu, a także podczas budowy dróg asfaltowych.

Słowa kluczowe: asfalt, lotne związki organiczne, złowność, chromatografia gazowa, analiza fazy nadpowierzchniowej, termiczna desorpcja

Wiele zakładów przemysłu rafineryjno-petrochemicznego i chemicznego emituje do atmosfery znaczącą ilość związków chemicznych [1-3]. W większości przypadków w emitowanym strumieniu występują związki chemiczne o charakterze złownym i ekotoksycznym. W przypadku asfaltów pochodzenia naftowego emisja związków do atmosfery może występować zarówno na etapie wytwarzania oraz ekspedycji produktów, jak również podczas dalszego wykorzystania produktu, jakim jest asfalt, do wytwarzania bitumicznych nawierzchni drogowych [4-7] czy uszczelniania dachów [8, 9].

Najpowszechniejszą metodą wytwarzania asfaltów jest utlenianie gorącym powietrzem pozostałości próżniowej z destylacji ropy naftowej, czasem blending z tzw. asfaltem propanowym lub pentanowym, a niekiedy również z ekstraktami deasfaltyzatu. Do reaktora (na ogół w górnej części, na wysokości lustra asfaltu) wprowadza się wsad w temperaturze 170÷180°C. W przeciwnym kierunku (lub z zastosowaniem systemu turbin) wdmuchuje się powietrze. Dołem reaktora odbiera się gotowy asfalt. Gazy odlotowe

¹ Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, tel. 58 347 17 29, fax 58 347 26 94, email: grzegorz.boczka@gmail.com, mknkj@chem.pg.gda.pl

powstające w trakcie procesu są oczyszczane w skruberze i kierowane do pieca dopalającego [35].

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 siarkoorganicznych, WWA (PAHs) i innych. Aldehydy, w większości, szybko ulegają utlenieniu do kwasów karboksylowych. Znaczna część powstałych w ten sposób lotnych związków chemicznych jest usuwana w wyniku „mycia” gazów odlotowych w skruberze. Jednak niewielka ich ilość pozostaje rozpuszczona w asfalcie.

Na świecie od wielu lat prowadzone są badania nad szkodliwością emisji oparów asfaltu [10-15], szczególnie w odniesieniu do osób pracujących bezpośrednio w zasięgu emitowanych oparów. Główną uwagę zwraca się na wpływ wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych (WWA), występujących w asfalcie, a które są powszechnie uznawane za związki kancerogenne [16, 17]. Problem występowania w oparach niskolotnych związków, o większych masach molekularnych, tj. WWA, dotyczy głównie pracowników narażonych na bezpośredni kontakt oparów ze skórą i drogami oddechowymi. Badania przeprowadzane na zwierzętach oraz z wykorzystaniem biotestów wskazują na zauważalny, choć niewielki, negatywny wpływ oparów asfaltowych [11, 14]. Badania prowadzone na pracownikach wykonujących roboty w obszarze bezpośredniego narażenia na kontakt z oparami asfaltu nie dają jednoznacznych wyników. Zwraca się uwagę na wiele czynników wpływających na końcowe wyniki badań, co uniemożliwia jednoznaczną ocenę wpływu oparów na zdrowie człowieka [10, 12, 13, 15]. Może to wynikać zarówno ze złożoności oddziaływań, jakim w życiu codziennym poddawany jest organizm ludzki, i szkodliwego trybu życia (jak np. palenie papierosów czy spożywanie smażonej lub grillowanej żywności), jak również z zastosowanego podejścia metodologicznego podczas analizy składu emitowanych oparów czy niewystarczająco czułych metod analitycznych.

Większy zasięg oddziaływania na środowisko (ze względu na dyspersję zanieczyszczeń) i bezpośrednio odczuwalny wpływ na stan aerosanitarny mogą mieć natomiast lotne związki organiczne (LZO) występujące w oparach gorącego asfaltu. Dotychczas w Polsce nie powstały solidne ramy formalnoprawne regulujące kwestię kontroli uciążliwości zapachowej zakładów przemysłowych [1], a tym bardziej kwestię realizacji inwestycji drogowych czy budowlanych, w których wykorzystuje się produkty pochodzenia bitumicznego. W większości przypadków *ocena oddziaływania na środowisko* (OOS) inwestycji drogowych zawarta w raportach OOS ogranicza się, przy ocenie oddziaływań w trakcie realizacji inwestycji, do stwierdzenia o chwilowym i krótkotrwałym charakterze emisji. Obecnie substancje odorowe najczęściej bada się z wykorzystaniem chromatografii gazowej oraz olfaktometrii, które w przypadku monitorowania emisji substancji odorowych podczas procesów technologicznych są stosowane odpowiednio w 81 i 69% przypadków [18]. Olfaktometria jako jedyna metoda wykorzystująca ludzki węch pozwala na obiektywną ocenę odorowości, stąd w wielu badaniach jest jedynie stosowaną metodą lub stanowi metodę odniesienia [18-27] dla wyników uzyskiwanych



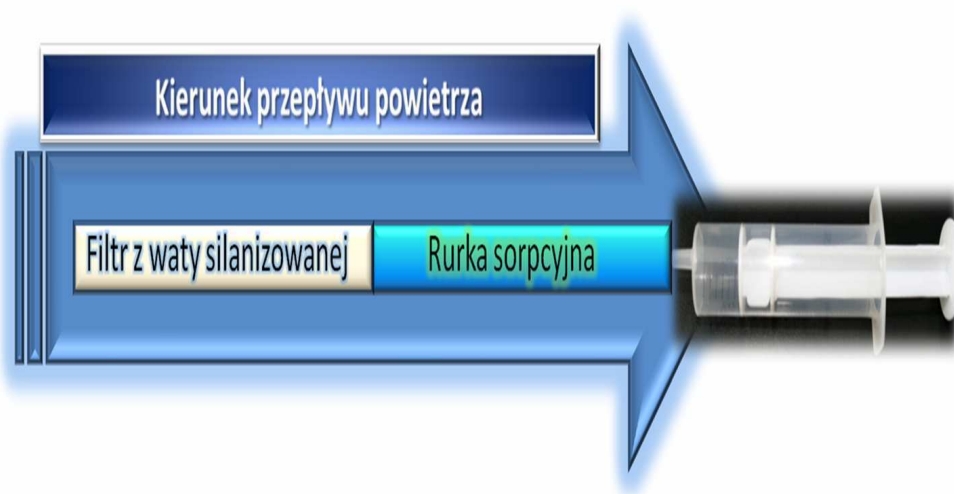
metodami instrumentalnymi, tj. chromatografii gazowej czy nosa elektronicznego, którymi próbuje się zastąpić olfaktometrię. Rozwój analityki w zakresie wykorzystania e-nosa jest na tyle zaawansowany, że w niektórych badaniach stanowił on jedyne narzędzie służące do identyfikacji i oznaczania odorantów [28-30]. W przypadku analityki oparów asfaltu dotychczasowe badania były ukierunkowane głównie na określenie składu mgły asfaltowej [31-33]. Tylko w nielicznych pracach znajduje się bardziej szczegółowe analizy składu oparów asfaltu w zakresie lotnych związków organicznych [34].

W pracy porównano wyniki analiz jakościowych i ilościowych LZO w oparach asfaltu podczas nie w pełni hermetycznego nalewu asfaltu do autocystern oraz z wykorzystaniem techniki analizy fazy nadpowierzchniowej i chromatografii gazowej. Zbadano możliwość korelacji, a w konsekwencji przewidywania poziomu emisji dla badanego typu asfaltu.

Metodyka

Badania emisji LZO w oparach asfaltu w warunkach rzeczywistych - podczas nalewu asfaltu do autocystern

Próbki powietrza pobierano z zastosowaniem rurek sorpcyjnych wypełnionych sorbentem TENAX[®] TA. Powietrze było zasysane do rurki przez strzykawkę polietylenową. Każda rurka sorpcyjna była poprzedzona rurką ochronną wypełnioną watą silanizowaną. Schemat pobierania próbek powietrza przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat pobierania próbek powietrza

Fig. 1. Scheme of air samples collection

W celu określenia rzeczywistego poziomu emisji podczas nalewu asfaltu do cystern próbki powietrza pobrano na nawietrznej nalewaka, zawietrznej oraz w miejscu nalewu (w odległości ok. 2,5 m od króćca głowicy nalewczwej, na wysokości ok. 1,70 m względem podłoża). Analizy na zawartość LZO, w tym *lotnych związków siarki (LZS)*, wykonano

z zastosowaniem systemu do *desorpcji termicznej* (TD) sprzężonego z chromatografem gazowym.

Badania emisji LZO z wykorzystaniem analizy fazy nadpowierzchniowej (Static HeadSpace SHS) i chromatografii gazowej

Próbkę asfaltu (identycznego z analizowanym w warunkach rzeczywistych) o masie 2,5 g umieszczono w fiolce o objętości 15 cm³ i zamknięto szczelnie membraną silikonowo-teflonową oraz zakapslowano. Próbkę były termostatowane odpowiednio w temperaturze 70, 100 oraz 150°C przez 1,5 godziny. Próbkę pobrana z fazy nadpowierzchniowej o objętości 0,5 cm³ była dozowana przy użyciu strzykawki gazoszczelnej. Tryb dozowania - Split 5:1. Temperatura dozownika 280°C.

Warunki analizy

Oznaczenie sumarycznej zawartości lotnych związków organicznych (LZO) - chromatografia gazowa z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID), rozdzielanie na kolumnie kapilarnej o wym. 60 m x 0,32 mm x 1,0 μm (DB1).

Identyfikacja i analiza ilościowa lotnych związków siarki (LZS) - chromatografia gazowa z pulsacyjnym detektorem płomieniowo-fotometrycznym (GC-PFPD), rozdzielanie na kolumnie kapilarnej o wym. 60 m x 0,32 mm x 1,0 μm (HP1).

Analiza ilościowa

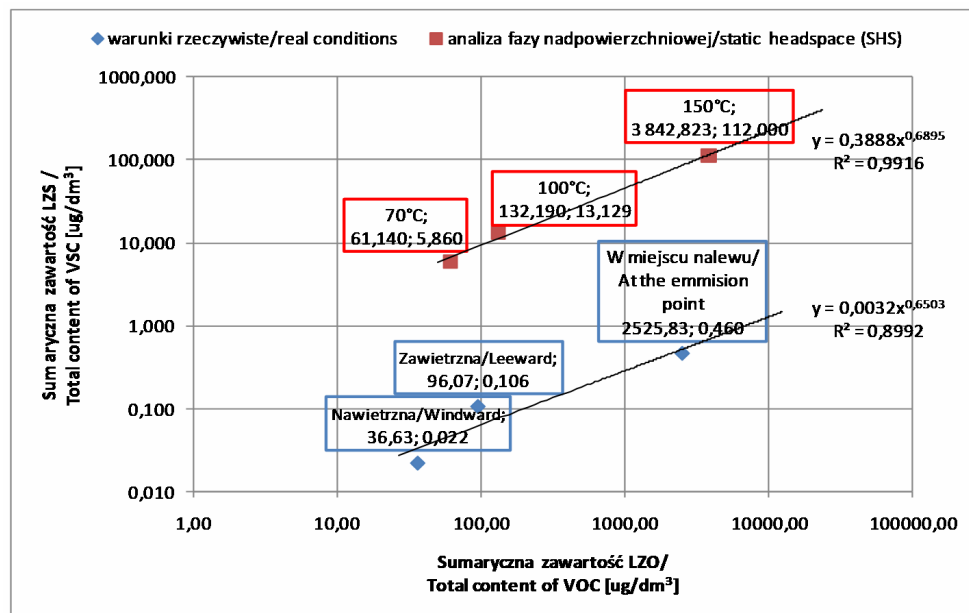
Sumaryczną zawartość LZO oznaczono w przeliczeniu na metan z zastosowaniem 3-punktowej krzywej kalibracyjnej. Zawartość poszczególnych zidentyfikowanych LZS oznaczono, stosując kalibrację wykonaną indywidualnie dla każdego związku. Dla niezidentyfikowanych związków przyjęto średni współczynnik odpowiedzi detektora PFPD (detektor charakteryzuje się bliską równopolewą odpowiedzią na siarkę).

Wyniki i ich omówienie

Na rysunku 2 przedstawiono wyniki badań w warunkach rzeczywistych (wartości średnie dla trzech cykli analiz realizowanych w okresie kwiecień-październik) - podczas nalewu asfaltu do autocystern oraz z wykorzystaniem techniki analizy fazy nadpowierzchniowej. Wyniki wskazują na możliwość oszacowania poziomu emisji w miejscu nalewu z zastosowaniem analizy fazy nadpowierzchniowej (SHS) próbki asfaltu dla temperatury termostatowania ok. 130°C.

W obu przypadkach (pomiar rzeczywisty oraz SHS) wartości sumarycznej zawartości LZO dobrze korelowały z wartościami sumarycznej zawartości LZS. Tym niemniej w warunkach rzeczywistych „poziom stężenie” LZS okazał się być znacznie niższy - od 0,02÷0,11% sumarycznej zawartości LZO w porównaniu z SHS - od 2,91 (dla 150°C) do 9,58÷9,93% (odpowiednio w 70 i 100°C) LZO. Powyższe różnice mogą wynikać zarówno ze znacznych różnic współczynników dyfuzji LZS względem innych grup związków emitowanych w oparach asfaltu - co wpływa zarówno na dynamikę emisji z asfaltu, jak również szybkość dyfundowania w powietrzu w rzeczywistych warunkach pomiarów. W przypadku zastosowania SHS osiągnięta jest równowaga termodynamiczna asfalt - faza nadpowierzchniowa.





Rys. 2. Korelacja wyników dla warunków rzeczywistych oraz z zastosowaniem analizy fazy nadpowierzchniowej
 Fig. 2. Correlation of results for real time conditions and static headspace

W warunkach rzeczywistych proces emisji ma charakter dynamiczny - opadający na dno cysterny asfalt rozpryskuje się, następuje wzmożona emisja oparów zawierających substancje lotne, ale przede wszystkim mikrokrople asfaltu. Dodatkowo, w przypadku występowania w cysternie przed nalewem niewielkich ilości wody w momencie kontaktu z gorącym asfaltem następuje jej gwałtowne odparowanie i swoista destylacja lotnych związków z parą wodną, co z jednej strony intensyfikuje emisję LZO, ale także może zmieniać stosunek stężeń poszczególnych grup emitowanych związków. Stąd, w celu lepszego określenia rozkładu stężeń za konieczne uważa się zastosowanie również bardziej zaawansowanych technik, tj. dynamicznej analizy fazy nadpowierzchniowej (*purge&trap*).

Przedstawione wyniki wskazują również, że znaczna część lotnych związków, pomimo stosunkowo intensywnej emisji podczas nalewu, może pozostawać rozpuszczona w asfalcie. Stąd do kolejnej emisji LZO do atmosfery może dochodzić podczas budowy dróg o nawierzchni bitumicznej, gdzie ma miejsce ponowne podgrzanie asfaltu (zakłada się maksymalnie do 150°C), w celu obniżenia lepkości i połączenia z kruszywem, z którego układu się górne warstwy nawierzchni. Na tym etapie, oprócz oczywistej możliwości emisji LZO, również może zachodzić częściowy kraking termiczny podgrzewanej masy bitumicznej - tak jak ma to miejsce podczas wytwarzania asfaltów, przy czym na tym etapie utlenianie powstałych związków o charakterze nienasyconym będzie zachodziło w znacznie mniejszym stopniu. Problem emisji LZO podczas budowy dróg jest dostrzegany przez światowych producentów asfaltu, którzy w celu zminimalizowania emisji LZO stosują specjalne dodatki, których zadaniem jest wiązanie lotnych związków w asfalcie.

Badania emisji LZO podczas budowy dróg o nawierzchni bitumicznej będą przedmiotem przyszłych badań autorów niniejszej pracy i kolejnych publikacji w tym zakresie.

Podziękowania

Autorzy pragną podziękować Grupie 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] Kośmider J., Mazur-Chrzanowska B. i Wyszyński B.: *Odory*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2002.
- [2] Kolb C., Herndon S., Barrymcmanus J., Shorter J., Zahniser M., Nelson D., Jayne J., Canagaratna M. i Worsnop D.: *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**(21), 5694-5703.
- [3] Villberg K. i Veijanen A.: *Anal. Chem.*, 2001, **73**(5), 971-977.
- [4] Chauhan S.K., Sharma S., Shukla A. i Gangopadhyay S.: *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2010, **17**(9), 1493-1501.
- [5] Wang J., Lewis D.M., Castranova V., Frazer D.G., Goldsmith T., Tomblyn S., Simpson J., Stone S., Afshari A. i Siegel P.D.: *Anal. Chem.*, 2001, **73**(15), 3691-3700.
- [6] Mickelsen R.L., Shulman S.A., Kriech A.J., Osborn L.V. i Redman A.P.: *Environ. Sci. Technol.*, 2006, **40**(18), 5661-5667.
- [7] Jullien A., Moneron P., Quaranta G. i Gaillard D.: *Resourc., Conservat. Recycl.*, 2006, **47**(4), 356-374.
- [8] Franzenand M. i Trumbore D.: *Environ. Sci. Technol.*, 2000, **34**(12), 2582-2586.
- [9] Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A. i Cass G.: *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**(10), 2726-2730.
- [10] Binet S., Pfohl-Leszkowicz A., Brandt H., Lafontaine M. i Castegnaro M.: *Sci. Total Environ.*, 2002, **300**(1-3), 37-49.
- [11] Reinke G., Swanson M., Paustenbach D. i Beach J.: *Mutation Res.*, 2000, **469**(1), 41-50.
- [12] Burgaz S., Erdem O., Karahalil B. i Karakaya A.E.: *Mutation Res.*, 1998, **419**(1-3), 123-130.
- [13] Karakaya A., Yucesoy B., Turhan A., Erdem O., Burgaz S. i Karakaya A.E.: *Toxicology*, 1999, **135**(1), 43-47.
- [14] Heikkila P.R., Vaananen V., Hameila M. i Linnainmaa K.: *Toxicol. in Vitro*, 2003, **17**(4), 403-412.
- [15] de Vocht F., Burstyn I., Ferro G., Olsson A., Hashibe M., Kromhout H. i Boffetta P.: *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 2009, **82**(6), 723-733.
- [16] Blomberg J., de Groot P.C., Brandt H.C.A., van der Does J.J.B. i Schoenmakers P.J.: *J. Chromatogr. A*, 1999, **849**(2), 483-494.
- [17] Pośniak M.: *Polish J. Environ. Stud.*, 2005, **14**(6), 809-815.
- [18] Munoz R., Sivret E.C., Parsi G., Lebrero R., Wang X., Suffet I.H. i Stuetz R. M.: *Water Res.*, 2010, **44**(18), 5129-5149.
- [19] Bitter F., Muller B. i Muller D.: *Build. Environ.*, 2010, **45**(1), 197-204.
- [20] Capelli L., Sironi S., Del Rosso R., Centola P. i Grande M.: *Atmos. Environ.*, 2008, **42**(30), 7050-7058.
- [21] Sironi S., Capelli L., Centola P., Del Rosso R. i Pierucci S.: *Atmos. Environ.*, 2010, **44**(3), 354-360.
- [22] Orzi V., Cadena E., D'Imporzano G., Artola A., Davoli E., Crivelli M. i Adani F.: *Bioresour. Technol.*, 2010, **101**(19), 7330-7337.
- [23] Laska M. i Hudson R.: *Chem. Sens.*, 1991, **16**(6), 651-662.
- [24] Kośmider J.: *Sensoryczne metody oceny zapachowej jakości powietrza i skutecznej dezodoryzacji*. Wyd. Polit. Szczecińskiej, Szczecin 1991.
- [25] Sówka I., Nych A., Zwoździak J. i Szklarczyk M.: *Zastosowanie badań ankietowych do oceny zapachowej jakości powietrza*. IIOŚ, Politechnika Wrocławska, Wrocław 2007.
- [26] Hobbs P.J., Misselbrook T.H. i Pain B.F.: *J. Agr. Eng. Res.*, 1995, **60**(2), 137-144.
- [27] d'Acampora Zellner B., Casilli A., Dugo P., Dugo G. i Mondello L.: *J. Chromatogr. A*, 2007, **1141**(2), 279-286.
- [28] Röck F., Barsan N. i Weimar U.: *Chem. Rev.*, 2008, **108**(2), 705-725.
- [29] Feilberg A., Liu D., Adamsen A.P.S., Hansen M.J. i Jonassen K.E.N.: *Environ. Sci. Technol.*, 2010, **44**(15), 5894-5900.

- [30] Haas T., Lammers P.S., Diekmann B., Horner G. i Boeker P.: Sens. Actuat. B, 2008, **132**(2), 545-550.
- [31] Gasthauer E., Maze M., Marchand J.P. i Amouroux J.: Fuel, 2008, **87**(7), 1428-1434.
- [32] Fabrie J.F., Wrobel R., Gorner P., Bemmer D., Bonnet P., Nunge H., Lafontaine M. i Binet S.: J. Aerosol Sci., 2000, **31**(1), 1011-1012.
- [33] Roskam G.D. i Comans R.N.J.: Waste Manage., 2009, **29**(1), 136-142.
- [34] Stroup-Gardiner M. i Lange C. R.: Int. J. Pavem. Eng., 2005, **6**(4), 257-263.
- [35] Boczkaj G., Kamiński M. i Przyjazny A.: Ind. Eng. Chem. Res., 2010, **49**(24), 12654-12662.

EMISSION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS FROM ROAD BITUMEN DURING TANK FILLING AND ROAD PAVING

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

Abstract: Problems with emission of *volatile organic compounds* (VOC) during asphalt expedition and asphalt road paving are recently widely discussed. Petroleum bitumen is produced by oxidation of vacuum distillation residuum. In both processes - vacuum distillation of crude oil and the bitumen oxidation, some overheating of the primary material on the surface of heating elements is observed. A partial thermal cracking takes place, which results in formation of unsaturated hydrocarbons - olefins and aromatic compounds at first. Further conversions of olefins includes oxidation, condensation and addition to double bonds reactions, which results in wide variety of volatile organic compounds - many of them have unpleasant smell and some of them are toxic. Most of volatile compounds formed in this stage is removed from the bitumen with waste gases. The off-gas from reactor is injected to scrubber, where most of the compounds is removed from gas, and secondly waste gases are burned. However, some part of volatiles remains dissolved in bitumen, and can be emitted to atmosphere during asphalt expedition using trucks filled in hermetic or close to hermetic conditions, otherwise during a road paving process, where bitumen is heated before its using. In the work, results of comparative research of emission of volatile organic compounds, including volatile sulfur compounds, are presented. Investigations were performed during a real-time bitumen tank-up to trucks and for the same bitumen samples with utilization of the headspace analysis technique. A thermal desorption system and capillary gas chromatography with *flame ionization detector* (FID) and *pulsed flame photometric detector* (PFPD) were used. Dependences between qualitative and quantitative results for both conditions were examined, and a good correlation and precision of emission prediction using the headspace analysis technique were achieved. Quantitative results of VOC emission during real-time bitumen expedition were compared with emission profiles of VOC during road paving.

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