

PAK-Kontamination in Altöl

Gaschromatographische Bestimmung und schnelles Vorscreening

Hinsichtlich der absehbaren Verknappung von Ölreserven gewinnen die Aufbereitung von Altölen und ihre stoffliche Verwertung vor sonstigen Entsorgungsverfahren an Bedeutung. Um Umweltschäden zu vermeiden und gleichzeitig die Kosten zu minimieren, werden chemisch-analytische Methoden benötigt, die schnell, zuverlässig und preiswert arbeiten. Zur Erreichung dieses Zieles wird im folgenden eine Methode zur Bestimmung von PAK's (Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe) beschrieben, die den Prozessablauf einer Altölaufarbeitung optimieren hilft. Dabei finden erstmals auch neuartige PAK-Indikatorstreifen speziell für Altöle Verwendung.



► Dr. Romano Ciupe



► Martin Fuhse



► Dr. Jan Harders

In Jahr 2004 wurden von den rund 460.000 t Altöl ca. 140.000 t energetisch in der Zementindustrie und 324.000 t (70 %) stofflich zu Basisöl (Grundöl zur Herstellung hochwertiger Schmierstoffherzeugnisse), Heizöl, Fluxöl (Bitumenzuschlagstoffe) und Schiffsbrennstoffe verwertet. Die stoffliche Aufbereitung zu Basisöl nimmt dabei stetig zu, im Jahr 2005 war ein Anstieg auf 116.000 t zu verzeichnen. Der Altölmarkt in Deutschland unterliegt seit 1987 den Gesetzen des freien Marktes.

Die gesetzlichen Bestimmungen, die Altöl als Abfall aus mineralischen, synthetischen oder biogenen Öle definieren, können aus der Natur der Sache heraus jedoch nicht verhindern, dass verschiedenartigste Gemische aus diesen Kategorien bewusst oder unbewusst immer noch unter dem Begriff Altöl eingesammelt werden. Gerade diese Gemische können aber sowohl bei der Verbrennung als auch bei der stofflichen Aufbereitung zu Problemen führen. Mineralölraffinerien oder andere geeignete Anlagen sollen auf der anderen Seite aber möglichst große Mengen von Altölen in einem kontrollierbaren Kreislauf einbeziehen und die knapp werdenden Rohstoffe umweltfreundlich wiederverwenden.

Die am 1. Mai 2002 in Kraft getretene Novelle der Altölverordnung hat den Vorrang der Aufbereitung von Altölen festgelegt und damit durch die Getrennthaltungsgebote eine willkürliche Vermischung von Altölen begrenzt. Entsprechend ihrer Eignung zur Aufbereitung wurden vier Sammelkategorien von Altölen definiert. Lediglich die Altöle der Sammelkategorie 1 (gut aufbereitbare Altöle) sind kategorisch getrennt zu halten. Andere undefinierbare, bewusst oder unbewusst als Altöl bezeichnete Gemische, können in ungeeignete Sammelkategorien gelangen und durch Vermischung mit einer ursprünglich unkontaminierten Altölmenge diese unbrauchbar machen. Ein Trend zur stofflichen Aufbereitung von Altölen, motiviert durch die steigenden Rohstoffpreise, sowie durch gewaltige Entsorgungsprobleme, hat die Entwicklung neuer ökonomischer und ökologischer Verfahren bewirkt, die recycelte Produkte zu einem günstigen Preis mit der Qualität eines Rohstoffs erzeugen: Rub-Maschinenbauer (Extraktion), MRD (Extraktion) und FMR (physikalisch) u.a. (*)

Die Altöl-Entsorgungszentren und -Aufbereitungsanlagen überwachen ständig die Eingangsstoffe und sichern die Qualität Ihrer Produkte

durch eigene Analytik, die schnell und preisgünstig durchgeführt werden muss.

Die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) als natürlicher Bestandteil von Erdöl finden sich mehr oder minder auch in Altölen wieder, mengenmäßig abhängig von der Kinetik der Brennstoffverbrennung in Motoren (Pyrolyse/Pyrosynthese).

Der PAK-Gehalt in recycelten Produkten ist ein Qualitätsmerkmal, da in Anwesenheit von halogenhaltigen Stoffen durch Verbrennung gefährliche Nebenprodukte entstehen können. Für die Analyse sehr komplexer Stoffgemische wie Mineralöle und Altöle haben sich „hyphenated“ Gaschromatographische-(GC), Hochdruck Flüssigchromatographie (HPLC)-, Mass Spektrometrie- und RF-Spektrometrische-Techniken besonders bewährt. Mit Hilfe eines programmierbaren pneumatischen Schalters wurden interaktiv folgende drei Detektoren am Ausgang einer GC-Kapillarsäule verbunden, die drei Sätze von Erkennungsdaten liefern [1]: FID (universell), ECD (spezifisch) und MS (selektiv).

Diese Techniken erfordern aber auch ein erhöhtes Maß an Können und Erfahrung der Mitarbeiter, sowie eine gute Ausstattung an Geräten, Soft- und Hardware; somit sind sie am ehesten für Raffinerien oder größere Verwertungs- bzw. Aufbereitungsanlagen geeignet. Die Anforderungen an die Umweltanalytik verlangen für kleinere Entsorgungszentren kostengünstigere Methoden, die einfach, schnell und vor Ort durchgeführt werden können. Der PAK-Indikatorstreifen, der von der PAK-Analytik nicht mehr wegzudenken ist, ermöglicht ein schnelles Probenscreening mit einer damit verbundenen erheblichen Zeit- und Preisersparung.

Eine hochauflösende Hochleistungskapillarsäule mit einer entsprechenden Festphasenextraktions-Vortrennung (SPE) ermöglicht eine geeignete Bestimmung der 16 US EPA-PAK. Diese Kombination ergibt eine schnelle, preisgünstige und zuverlässige Methode, die auch vor Ort einsetzbar ist.

Zur gaschromatographische PAK-Bestimmung in diversen Stoffzusammensetzungen wurden zwar zahlreiche Methoden publiziert, allerdings wenige für Mineralöle, die sich doch an immer schärferen Aufgabenstellungen der Umweltanalytik anpassen müssen [2-3].

Die Durchführung einer PAK-Analyse in Altöl und Basisöl ist in der Abbildung 1 dargestellt:

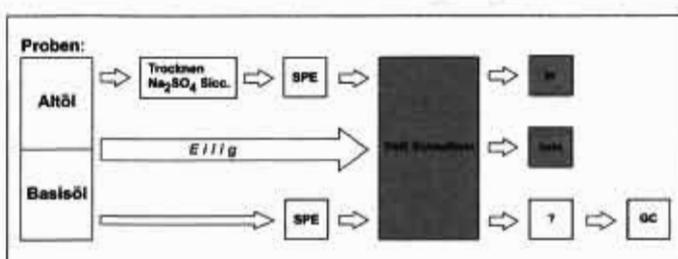


Abb. 1: PAK-Analyse

Experimenteller Teil

Geräte und Messparameter

- Gaschromatograph: AutoSystem, Perkin-Elmer
- Trennkapillare: QC38PX5 von SGE
- GC-Ofen-Temperaturprogramm: 100 °C (5 min.) -12 °C/min-320 °C (15 min.)
- Trägergas: Stickstoff 150 kPa
- Festphasenextraktionssystem (SPE): Baker-10
- SPE Silica-Röhrchen: 1 g Silica Merck 60 in 3 ml Röhrchen
- Schnelltest:
- PAK-Indikator-Streifen: Typ N3 Deurolab GmbH
- Streifen-Auswertungsgerät: Typ BB-D Deurolab GmbH

Probenvorbereitung

Die Abtrennung der PAK's von störenden Begleitstoffen erfolgt über eine einstufige Festphasenextraktion.

1 g der homogenisierten Altölprobe wird auf 10 ml mit n-Hexan aufgefüllt und erneut nach Zugabe von ca. 2 g wasserfreiem Natriumsulfat (nicht für Basisöl) im Ultraschallbad homogenisieren.

0,5 ml aus dieser Lösung werden auf dem SPE-Röhrchen gegeben und durchgesaugt.

Hiernach wird das Röhrchen langsam mit 1,5 ml n-Hexan gespült und die Spülung verworfen. Die Probenmatrix ist somit entfernt.

Anschließend werden die auf dem Röhrchen verbliebenen PAK mit 2 ml einer 17% n-Hexan/Dichlormethan-Lösung langsam eluiert.

Das Eluat enthält Aromaten mit 2-7 Ringen und wird bei ca. 70 °C auf 0,125 ml eingengt und davon 1,0 µl ins Gaschromatograph eingespritzt.

Ergebnisse und Diskussion

Die folgenden 16 US-EPA PAK wurden mit dem beschriebenen Parameter getrennt: 1. Naphtalin 2. Acenaphtylen 3. Acenaphten 4. Fluoren 5. Phenanthren 6. Anthracen 7. Fluoranthen 8. Pyren 9. Benz(a)anthracen 10. Chrysen 11. Benzo(b)fluoranthene 12. Benzo(k)fluoranthene, 13. Benzo(a)pyren 14. Dibenz(a,h)anthracen 15. Benzo(g,h,i)perylen 16. Indeno(1,2,3-cd)pyren.

Die Extraktionsverfahren für die PAK aus Altölen mit einem Silica-Adsorbenten im Vergleich zu jenen auf Kopolymer-Basis haben eine sehr große Ähnlichkeit gezeigt (3). Bei Einhaltung der beschriebenen Bedingungen, liegt die Wiederfindungsrate für

die 4-6 Ring-Aromaten bei durchschnittlich 93% und bei 86%, wenn die 2-3 Ring-Aromaten einbezogen werden.

Die Abbildung 2 zeigt die gaschromatographische Trennung einer Standardlösung (A), eines Basisölproben-Eluent (B), einer Spülung (C) und einer belasteten Altölprobe (Abb. D).

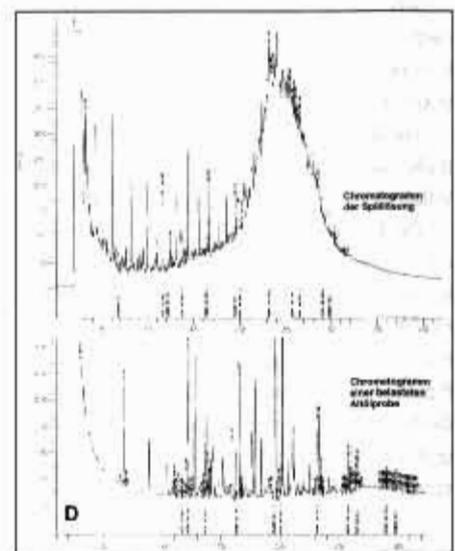
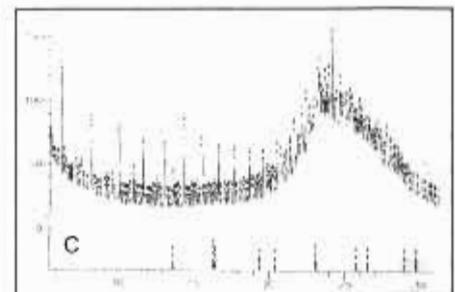
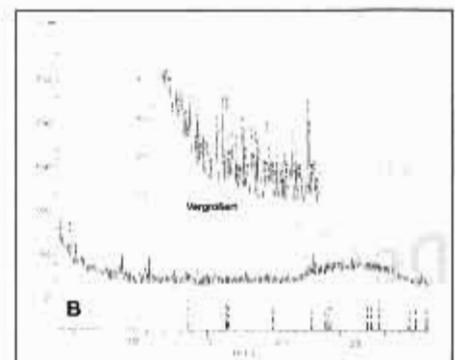
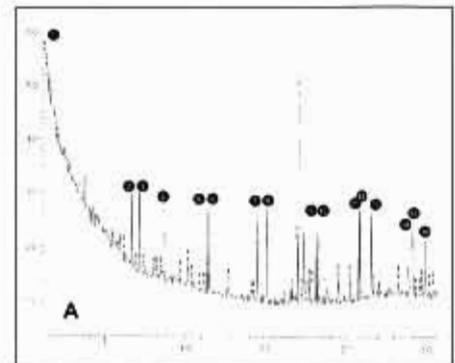


Abb. 2: GC-Trennung

Man beobachte den hohen Bestand an Kohlenwasserstoffen in ausgespülter Matrix (Abb. C), die gute Trennung von Problempaaren 5, 6, 9, 10 und 11, 12 (Abb. A) und ein relativ sauberes Basisöl-Elutionschromatogramm (Abb. B).

Eine mit PAK's hochkontaminierte Proben wird in dem Chromatogramm (Abb. D) zusammen mit dem Chromatogramm der Spüllösung dargestellt. Man erkennt sofort den hohen Gehalt an störenden Kohlenwasserstoffen, die zuvor ausgespült worden waren.

In der Abbildung 1 ist eine Anwendung der PAK-Indikatorstreifen als Schnelltest dargestellt. Mehr Informationn bezüglich dieses Schnelltests siehe (4–6). Der Indikator kann die Analysezeit verkürzen, indem er, noch vor der Gaschromatographischen Analyse, eine deutliche Aussage zu dem PAK-Gehalt – vor der Extraktion (vor Ort) oder nach dem Extraktionsverfahren – macht. Es wird in diesem Verfahren empfohlen, den Indikator Typ N3 mit einem digitalen Auswertungsgerät BB-D (4) zu verwenden.

Mit derselben Ausrüstung vor Ort und lediglich mit Hilfe einer 10%igen Altöllösung in n-Hexan ist es möglich, über den Schnelltest eine PAK-Kontamination auszuschließen.

Eine Durchführung des Indikatorstreifen-Tests wird in nur zwei äußerst ökonomischen Arbeitsschritten durchgeführt:

- die Probe als 10%ige n-Hexan Lösung aus Altöl erstellen
- das einfache Eintauchen des Streifens in diese Probe

Es folgt die Auswertung mit Hilfe einer von mehreren angebotenen Fluoreszenz-Ablesegeräten (visuell, digital oder miniatur-spektrometrisch) [4–6].

Die oben beschriebene Methode kann auch ohne den Schnelltest erfolgen.

Literatur

- [1] Ciupe, R. et al. : GIT Labor-Fachzeitschrift 15 (1995) 29–31
- [2] Ciupe, R. et al. : GIT Labor-Fachzeitschrift 13 (1993) 60–62

- [3] Ciupe, R. et al. : GIT Labor-Fachzeitschrift 38 (1994) 825–829
 - [4] Ciupe, R.; Fuhse, M.; Harders, J.: GIT Labor-Fachzeitschrift 11 (2002) 1270–71
 - [5] Ciupe, R.; Fuhse, M.; Harders, J.: GIT Labor-Fachzeitschrift 12 (2003) 1224–25
 - [6] Ciupe, R.; Fuhse, M.; Harders, J.: GIT Labor-Fachzeitschrift 12 (2004) 1094–95
- (*) Weitergehende Informationen sind beim Autor des Artikels erhältlich

► KONTAKT

Dr. Romano Ciupe

Martin Fuhse

Dr. Jan Harders

Deurolab GmbH

Hamburg

Tel.: 040/78919693

Fax: 040/78919678

dr.ciupe@deurolab.com

www.deurolab.com