

EINIGE PROBLEME DER UNTERSUCHUNG VON ABWÄSSERN DER ERDÖLVERARBEITENDEN INDUSTRIE I

DIE BESTIMMUNG VON SULFIDEN, MERCAPTANEN UND FURFUROL

Von

L. VAJTA, I. SZEBÉNYI, M. HORVÁTH und E. VERMES
Lehrstuhl für Chemische Technologie, Technische Universität Budapest

(Eingegangen am 7. Mai 1966)

Die zunehmende Verarbeitung von Erdölen und die immer schwierigeren Probleme des Schutzes unserer fließenden und stehenden Gewässer vor weiterer Verunreinigung machen das eingehende Studium der Abwässer unserer erdölverarbeitenden Industrie erforderlich. Ein solches Studium bietet einerseits unseren bereits bestehenden Betrieben die Handhabe zur wirksamen Reinigung ihrer Abwässer, andererseits liefert es wertvolle Unterlagen für die Planung der Wasserbewirtschaftung und Abwasserreinigung der neu zu errichtenden Erdölraffinerien. Die besondere Bedeutung einer solchen Untersuchung für die Projektierung neuer Großbetriebe der Erdölverarbeitung besteht darin, daß diese mehrere Millionen Tonnen Rohöl verarbeiten sollen, daß also bei ihnen — sofern nicht für genügende Rezirkulation des Wassers gesorgt wird —, Möglichkeiten für die Reinigung großer Abwassermengen geschaffen werden müssen [1, 2, 3].

Der relativ geringe Wasserbedarf konnte in Ungarn früher meist aus lokalen Wasservorräten für gewöhnlich ohne sonderliche Schwierigkeiten gedeckt werden. Die starke Industrialisierung der letzten zwei Jahrzehnte, die Umstellung der Landwirtschaft auf intensive großbetriebliche Produktionsmethoden und nicht zuletzt das rasche Ansteigen der kulturellen Ansprüche der Bevölkerung haben jedoch den Wasserbedarf auf ein Mehrfaches anwachsen lassen, und heute sind wir auf einer Entwicklungsstufe angelangt, auf der unser wachsender Wasserbedarf nur durch planmäßige Bewirtschaftung der Vorräte gedeckt werden kann.

Wenngleich die Wasservorräte Ungarns nicht nur den gegenwärtigen, sondern auch den in weiterer Sicht zu erwartenden Wasserbedarf des Landes weit überschreiten, dürfen einige ungünstige Gegebenheiten keineswegs außer acht gelassen werden. Zum einen liegen die Quellgebiete fast aller unserer Flüsse außerhalb der Landesgrenzen, so daß uns also 99% unserer fließenden Gewässer vom Ausland her erreichen, zum anderen schwanken die Abflußwerte unserer Flüsse und Bäche innerhalb extrem weiter Grenzen [4]. Eine weitere Schwierigkeit erwächst aus der ungleichmäßigen geographischen

Verteilung unserer Vorräte an Oberflächenwasser: zu 86% konzentrieren sie sich auf die drei Flüsse Donau, Theiß und Drau.

Die Deckung des Wasserbedarfs der Industrie und die Reinhaltung unserer Oberflächengewässer stellt den zuständigen Faktoren wichtige Aufgaben.

Trotzdem der Abwasseranfall der erdölverarbeitenden Betriebe weit hinter dem anderer Zweige der chemischen Industrie zurückbleibt, darf er bei der Beurteilung der Möglichkeiten zur Reinhaltung unserer fließenden Gewässer keineswegs vernachlässigt werden, weil schon ganz geringe Mengen von Erdöl oder Erdölprodukten große Wasserflächen verunreinigen können [5, 6]. In Ungarn verschlechtern die Lage jene Erdölraffinerien, die schwefelhaltiges Erdöl verarbeiten, weil deren Abwässer Zerfallsprodukte der schwefelhaltigen Wasserstoffe, also Schwefelwasserstoff und auch Mercaptane enthalten.

Die richtige Behandlung der Abwässer hat eine möglichst genaue Kenntnis von Art und Menge der Schmutzstoffe, den Ausbau eines Netzes von Instrumenten und Beobachtungseinrichtungen zur tunlich fortlaufenden Untersuchung der Wasserbeschaffenheit und die Schaffung einer nicht nur auf die einzelnen Länder beschränkten, sondern auch international vereinheitlichten Nomenklatur für die Ergebnisse dieser Untersuchungen zur Voraussetzung. Eine internationale Regelung erscheint deshalb als erforderlich, weil die in Frage kommenden Flüsse meist mehrere Länder durchqueren [5]. Die Mitgliedsstaaten des Rates für Gegenseitige Wirtschaftshilfe (RGW) haben denn auch die einschlägigen Arbeiten — in richtiger Erkenntnis der Wichtigkeit einheitlicher Untersuchungsmethoden — aufgenommen und die von einer Expertenkommission eingebrachten Vorschläge zur Einführung einheitlicher wasseranalytischer Methoden auf einer 1963 abgehaltenen Konferenz der Leiter der zuständigen Stellen für das Wasserwesen akzeptiert [7].

Diese RGW-Verfahren zur allgemeinen Wasser- und Abwasseruntersuchung haben wir, soweit sie sich auf die Analyse der Abwässer von erdölverarbeitenden Betrieben beziehen, in Gemeinschaft mit dem Entwurfsbüro für die Erdöl- und Erdgasindustrie überprüft, wobei wir die mit anderen analytischen Verfahren verglichen und diese auf die Bestimmung der Schmutzstoffe in den Abwässern unserer erdölverarbeitenden Betriebe angewandt haben. In einzelnen Fällen wurden diese Verfahren von uns fortentwickelt bzw. neue Methoden ausgearbeitet.

1. Die Bestimmung von Sulfiden, Schwefelwasserstoff und Mercaptanen

Die *RGW-Vorschriften* beschreiben sowohl die Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes an gelöstem Sulfid als auch die Methoden zur Bestimmung des Gesamtsulfidgehaltes.

Verfahren zur Bestimmung der gelösten Sulfide:

I. Kolorimetrische Bestimmung. Die Messung beruht darauf, daß Sulfide mit Bleiionen braunes Bleisulfid bilden. Das meßbare Konzentrationsintervall liegt bei 0,1 bis 0,2 mg/l. Zur quantitativen Bestimmung benötigt man eine Eichkurve.

II. Jodometrische Bestimmung aus der in geeigneter Weise vorbehandelten (durch Koagulation und Filterung von den unlöslichen Sulfiden gereinigten) Probe. Diese Bestimmung kann entweder

a) an den (dem Trink- oder dem Oberflächenwasser entnommenen) Originalproben vorgenommen werden, oder sie erfolgt

b) nach der im Wasserstoffstrom durchgeführten Austreibung des Schwefelwasserstoffes aus der angesäuerten Lösung an der zur Absorption verwendeten glycerinhaltigen Natriumhydroxyd- oder Cadmiumacetatlösung. Auf diese Weise lassen sich bei richtiger Wahl der Meßlösungen selbst Mengen von 0,05 mg/l Schwefelwasserstoff noch nachweisen.

Zur Bestimmung des Gesamtsulfidgehalts empfiehlt die Beschreibung zwei im wesentlichen identische jodometrische Methoden. Sie unterscheiden sich voneinander lediglich in der Art und Weise der Probenvorbereitung.

Das ungarische Normblatt *MSZ 448/14* schreibt zur Bestimmung des Sulfidgehaltes gleichfalls den kolorimetrischen Vergleich der Farbe des Bleisulfids vor, das unter der Einwirkung von Bleiacetat entsteht. Für quantitative Bestimmungen muß eine Eichkurve aufgenommen werden, bei überschläglichen Untersuchungen läßt sich der annähernde Sulfidgehalt aus der Intensität der Probenfarbe auch mit freiem Auge feststellen.

Die Vorschriften für die Bestimmung des Sulfidgehaltes von Abwässern enthält das *Normblatt MSZ 260/8*. Die Menge des nach Ansäuerung aus der Wasserprobe ausgetriebenen und von einer Cadmiumacetatlösung absorbierten Schwefelwasserstoffs kann aus dem bekannten Jodverbrauch rechnerisch ermittelt werden. Die Analyse liefert das Resultat in H_2S mg/l.

Punkt D 7 der einschlägigen deutschen Vorschriften [7] kennt je nach dem Gehalt des Wassers an organischen Stoffen zwei Verfahren zur Sulfidbestimmung: bei niedrigem Gehalt an organischen Stoffen erfolgt die Bestimmung unmittelbar aus den Wasserproben mit Hilfe einer Cadmiumacetatlösung, bei hohem Gehalt an organischen Stoffen hingegen auf die im Normblatt *MSZ 260* beschriebene Art und Weise auf jodometrischem Wege nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs und nach dessen Absorption durch Cadmiumacetat.

Von diesen Methoden weichen die Vorschriften gemäß *ASTM D 1255—59* insofern weitgehend ab, als diese die kolorimetrische Bestimmung der Sulfide in Gegenwart von Ferrichlorid mit p-Amino-dimethylanilin vorsehen. Dem Verfahren liegt das Prinzip zugrunde, daß die obige Verbindung oder deren Sulfat in Gegenwart von $FeCl_3$ mit Sulfidionen Methylenblau bildet, daß somit die Tiefe der entstehenden Farbe der S^{2-} -Konzentration proportional

sein muß. Als Vergleichslösung wird Methylenblau bekannter Konzentration benutzt.

Unsere Untersuchungen haben gezeigt, daß sich die Photometrierung des in Gestalt von Bleisulfid abgeschiedenen kolloidalen Niederschlages nicht mit hinreichender Genauigkeit reproduzieren läßt, weil sie weitgehend von den jeweiligen Versuchsbedingungen (Temperatur, pH, Mischungsgeschwindigkeit) abhängt.

Zur Bestimmung geringer Sulfidmengen kann das ASTM-Verfahren empfohlen werden, weil es — sofern die Farbe auf spektrophotometrischem Wege bestimmt wird — schnell, gut reproduzierbar und wenig arbeitsaufwendig ist. Gut bewährt sich bei zweckentsprechender Wahl der Konzentration der Maßlösung besonders bei höheren Sulfidkonzentrationen auch die nun schon als klassisch zu bezeichnende jodometrische Analyse.

Der Schwefelwasserstoffgehalt der Wasserprobe ist stets eine Funktion des pH-Wertes. Aus dem bekannten Sulfidgehalt und pH-Wert läßt sich der Schwefelwasserstoffgehalt — anhand der in den RGW- und ASTM-Vorschriften enthaltenen Tabellen — rechnerisch ermitteln.

Unter den Zerfallsprodukten der industriellen Verarbeitung schwefelhaltiger Rohöle finden sich außer Schwefelwasserstoff und Sulfiden auch *Mercaptane*, u. zw. auch in den abfließenden Abwässern [9]. LURJE und RIBNIKOWA [10] destillieren das Methylmercaptan aus der zu analysierenden Wasserprobe ab und titrieren nach Absorption durch Cadmiumcarbonat auf jodometrischem Wege. Das Verfahren eignet sich nur zur Bestimmung von Methylmercaptan und ist zudem langwierig und arbeitsaufwendig.

Da uns zur Bestimmung von Mercaptanen in Abwässern keinerlei Schriftumsangaben zur Verfügung standen, versuchten wir zur Bestimmung des Mercaptangehalts von Abwässern das Verfahren UOP 212—59 [11] anzuwenden, welches den Mercaptangehalt von Gasen durch eine alkalische Lösung absorbieren läßt und potentiometrisch mit Silbernitrat titriert. Wir stellten hierbei die Abwasserprobe mit Natriumhydroxyd auf 1 n und mit Ammoniumhydroxyd auf etwa 0,05 n ein und titrierten sodann in Gegenwart einer Silber-Silbersulfid-Wolframelektrode mit einer Silbernitrat-Maßlösung.

Im alkalischen Medium reagiert das Silbernitrat mit dem Schwefelwasserstoff bzw. dem Mercaptan gemäß folgender Reaktionsgleichung:



Die Titrationskurve ist aus *Abb. 1.* ersichtlich.

Die erste Stufe entspricht dem Adscheidungspotential des Silbersulfids, die zweite dem des Silbermercaptans. Der scharfe Potentialsprung zwischen

den beiden Stufen gestattet es, das Sulfid und das Mercaptan nebeneinander zu bestimmen.

Zusammenfassend darf also festgestellt werden, daß sich in den Abwässern von erdölverarbeitenden Betrieben durch Titration mit Silbernitrat und anschließende potentiometrische Bestimmung sowohl die Sulfide als auch die Mercaptane nebeneinander gut nachweisen lassen.

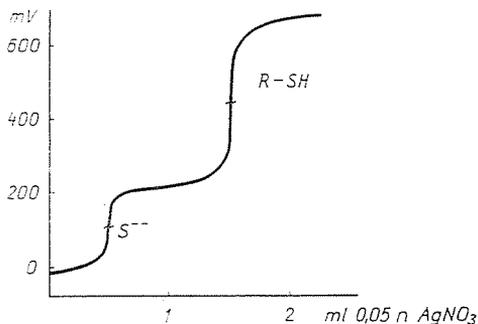
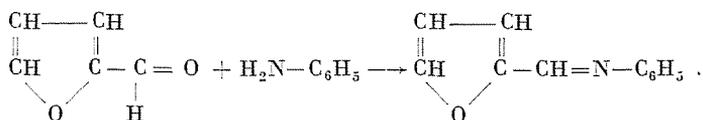


Abb. 1

2. Die Bestimmung des Furfurols

Eine Durchsicht der einschlägigen Literatur führte zu der Feststellung, daß weder der RGW-Normentwurf, noch die deutschen Vorschriften, noch auch die ungarische bzw. die ASTM-Norm irgendeine Beschreibung des Verfahrens zur Furfurolbestimmung enthält. Auf Grund von Hinweisen in der Literatur haben wir eine Reihe von Versuchen angestellt, die die günstigsten Umstände für die Bestimmung des Furfurols klären sollten.

Nach ADAMS und CASTAGNE [12] kann das Furfurol mit Anilinacetat auch neben dem Methyl- und Oxymethyl-Furfurol bestimmt werden. Seine Aldehydgruppe bildet mit dem Anilin eine intensiv rote Schiff-Base gemäß



Die Reaktion kann nur bei Anwendung eines Anilinüberschusses in die gewünschte Richtung gelenkt werden. Das entstehende Reaktionsprodukt ist wasserunlöslich, um es also in Lösung halten zu können, muß dem System eine genügende Menge Alkohol zugegeben werden. Nach den Beobachtungen von CHALMAT [13] ist die Intensität der entstehenden Farbe dem Furfurolgehalt proportional. Sie kann im Bereich von 500 nm gut photometriert werden.

Bei Verwendung gleicher Reagenzien änderten wir im Laufe unserer Versuchsreihe einerseits die Essigsäuremengen, andererseits die Zeitspanne bis zum Photometrieren.

Den Zusammenhang zwischen Extinktion und Essigsäurekonzentration bei übereinstimmendem Furfurolgehalt und Gesamtvolumen geht aus *Tabelle 1* hervor.

Tabelle 1

Essigsäurekonzentration Vol.-%	E (500nm)
0,25	0,23
0,5	0,23
1	0,23
2	0,21
3	0,15

Die Resultate veranschaulicht die *Abb. 2*.

Da die Ergebnisse nach unseren Feststellungen bei 1%iger Essigsäurekonzentration gut reproduzierbar waren, haben wir bei unseren weiteren Versuchen stets diese Essigsäurekonzentration beibehalten.

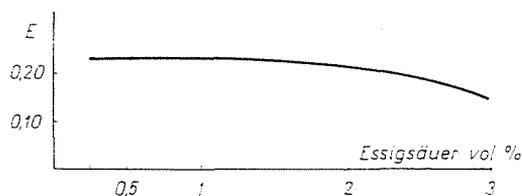


Abb. 2

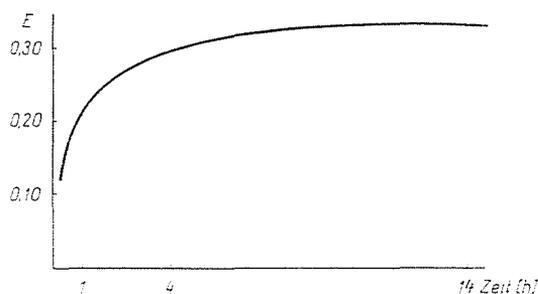


Abb. 3

Es schien sodann erforderlich, die zeitabhängige Änderung der Intensität der entstandenen Farbe zu untersuchen. Zu diesem Zweck photometrierten wir die Farbe nach Ablauf von 20, 40, 60, 240 und 840 Minuten. Die

Untersuchungen lieferten die in *Tabelle 2* zusammengefaßten bzw. die in *Abb. 3* graphisch dargestellten Ergebnisse.

Tabelle 2

Zeit (min)	E (500 nm)
20	0,13
40	0,21
60	0,23
240	0,30
840	0,36

Wie aus der Abbildung hervorgeht, verflacht sich der untere steile Zweig der Kurve im weiteren Verlauf. Obzwar die Farbe innerhalb des gewählten Zeitintervalls mit fortschreitender Zeit immer intensiver wurde, lohnte es sich — eben wegen der geringeren Steilheit der Kurve — in ihrem oberen Abschnitt nicht, mit dem Photometrieren zu lange zu warten. Auf Grund dieser Überlegung photometrierten wir die zustande gekommene Farbe jeweils nach Ablauf einer Stunde.

Für die quantitative Bestimmung ermittelten wir unter strengster Einhaltung der soeben beschriebenen günstigsten Versuchsumstände eine Eichkurve. Zu diesem Zweck setzten wir 5 ml einer alkoholischen Anilinlösung 2 ml 10%ige Essigsäure und 15 ml Wasserproben mit unterschiedlicher Furfurolkonzentration zu und photometrierten die so erhaltene Lösung nach Ablauf einer Stunde unter Verwendung eines Filters S_{50} .

Es zeigte sich, daß die entstandene Farbe im Konzentrationsintervall von 0 bis 0,2 g/l dem Lambert-Beerschen Gesetz gehorcht, daß sich jedoch auf diese Weise erst Furfurolanteile von mehr als etwa 5 mg/l nachweisen lassen. Zum Nachweis eines geringeren Furfurolgehaltes von Abwässern eignet sich also dieses Verfahren nicht. In solchen Fällen kann bei der Bestimmung — wie bei Farbreaktionen ganz allgemein — die eigene Farbe und die Opaleszenz des Abwassers nicht außer acht gelassen werden. Besonders störend wirken die dunkelbräunlichen Zersetzungsprodukte des Furfurols.

Nach den von HARRIS und ZOCH [14] angestellten Versuchen läßt sich das Furfurol aus angesäuerten oder neutralen wäßrigen Lösungen ohne Rückstand unschwer abdestillieren. Damit ist eine Möglichkeit zur Bestimmung des Furfurolgehaltes von Abwässern, ja selbst von Abwässern der erdölverarbeitenden Industrie gegeben. Bei Modellversuchen zur Überprüfung der Wirksamkeit der Destillation stellten wir fest, daß sich das Furfurol aus neutralen Medien quantitativ vollständig abdestillieren läßt, während es aus säuerlichen Medien nur zu 90% zurückgewonnen werden kann.

Bei der quantitativen Bestimmung des Furfurols gingen wir von der Tatsache aus, daß es in wäßriger Lösung wegen der Konjugiertheit der Doppelbindung der Aldehydgruppe mit den Doppelbindungen des Ringes das ultraviolette Licht intensiv absorbiert.

In unserer Versuchsreihe fertigten wir auch Aufnahmen des ultravioletten Absorptionsspektrums von wäßriger Furfurollösung an. Die Aufnahme in der 1-cm-Quarzküvette gegen destilliertes Wasser mit einem Spektrophotometer Type Spektromom 201 ergaben das in *Abb. 4* dargestellte Spektrum.

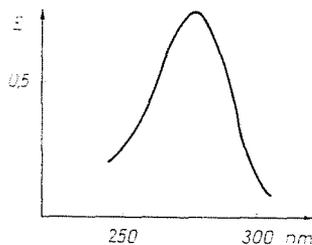


Abb. 4

Das Absorptionsmaximum liegt bei 276 nm. Der Wert der Absorption kann durch die mit

$$E_{276} = \frac{1\%}{1\text{cm}} = 1540$$

ermittelte spezifische Extinktion gekennzeichnet werden. Nach diesem Verfahren läßt sich selbst ein Furfurolgehalt von 0,1 mg/l nachweisen. Die Absorption folgt (wegen der niedrigen Konzentration) dem Lambert-Beerschen Gesetz, die Ergebnisse lassen sich unmittelbar aus der spezifischen Extinktion berechnen.

Die spektralanalytische Bestimmung des Furfurolgehaltes von Abwässern darf es nicht übersehen, daß bei der destillativen Trennung des Furfurols im Destillat eventuell auch andere Verbindungen mit ultravioletter Absorption übergehen können. Unter ihrer Einwirkung können entweder weitere Absorptionsbanden erscheinen oder anderweitige Grundabsorptionen auftreten. Die solcherart auftretenden Störungen lassen sich jedoch durch geeignete mathematische Berechnungen korrigieren. Bei unseren Abwasseruntersuchungen hat sich eine Korrektur als unnötig erwiesen, da wir keine ins Gewicht fallende störende Wirkung beobachtet haben.

Zusammenfassung

Verfasser haben die Verfahren zur Untersuchung von Abwässern erdölverarbeitender Betriebe geprüft. Im Zuge der Aufbereitung schwefelhaltiger Rohöle fallen unter den Zerfallprodukten außer Schwefelwasserstoff und Sulfiden auch Mercaptane an, die auch in den abfließenden Abwässern nachgewiesen werden können. Verfasser haben das bei der Bestimmung des Mercaptangehaltes von Öldestillaten übliche Verfahren der Titration mit Silbernitrat mit potentiometrischer Endpunktbestimmung auch auf Abwässer angewandt. Das als selektives Lösungsmittel bei der Erdölraffination benützte Furfurol ist in den Abwässern gleichfalls nachweisbar. Zu seiner Bestimmung haben Verfasser ein UV-Spektrophotometrisches Verfahren ausgearbeitet.

Literatur

1. SINTHEIMER, H.: Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie. Sonderausgabe zum 6. Welt-Erdöl-Kongreß **16**, 515 (1963).
2. MEYER, F.: Freiburger Forschungshefte. Heft A 220. 43. (1962).
3. RABONG, F. — SZÉPKUTI, L.: Die Abwässer der ungarischen Erdölindustrie und ihre Reinigung. Abwässer der chemischen Industrie und Luftverunreinigung II. Vegyipari Szakirodalmi Tájékoztató. Budapest 1966. (ungarisch)
4. VAJDA, J. und Mitarb.: Untersuchungen über die Verunreinigung von Gewässern durch Großbetriebe der chemischen Industrie. OMF-B-Studie 658/1964. Budapest 1964. (ungarisch)
5. AIXINGER, I.: Magy. Kém. Lapja **21**, 41 (1966).
6. HÄRINGER, G.: GWF Wasser-Abwasser, **106**, 845 (1965).
7. Konferenz der Leiter der Behörden für das Wasserwesen. Moskau 1963.
8. Deutsche Einheitsverfahren für Wasseruntersuchungen. 3. Auflage, Weinheim 1960.
9. JAKOBS, H. D.: GWF Wasser-Abwasser **106**, 730 (1965).
10. LURJE, J. J. — RIBNIKOWA, A.: Chimitscheskij analiz proiswodstwenyh stotschnyh wod. Moskau 1963.
11. UOP Laboratory Test Methods for Petroleum and its Products I. UOP Method 212—59.
12. ADAMS, G. A. — COSTAGNE, A. E.: Canad. J. Res. **26 B**, 314 (1948).
13. CHALMAT: Am. Chem. J. **15**, 25 (1949).
14. HARRIS, J. F. — ZOCH, L. L.: Anal. Chem. **34**, 201 (1962).

Prof. Dr. László VAJTA
 Magda HORVÁTH
 Dr. Imre SZEBÉNYI
 Etelka VERMES

} Budapest XI. Budafoki út 8. Ungarn.