

TADEUSZ WIERZBICKI, OLGA WÓJCIK

WSTĘPNE BADANIA NAD ROZKŁADEM AKROLEINY
ALKOHOLU ALLILOWEGO I GLICERYNY
PRZY UŻYCIU OSADU CZYNNEGO

Jednym z ważnych produktów organicznych jest gliceryna wytwarzana dotychczas w Polsce wyłącznie z tłuszczów naturalnych. Wzrost zapotrzebowania gliceryny przez przemysł stwarza konieczność rozbudowy zakładów wytwarzających ją syntetycznie. Obiekty takie pracujące metodą konwencjonalną charakteryzują się odprowadzaniem znacznych ilości ścieków o dość dużym zasoleniu.

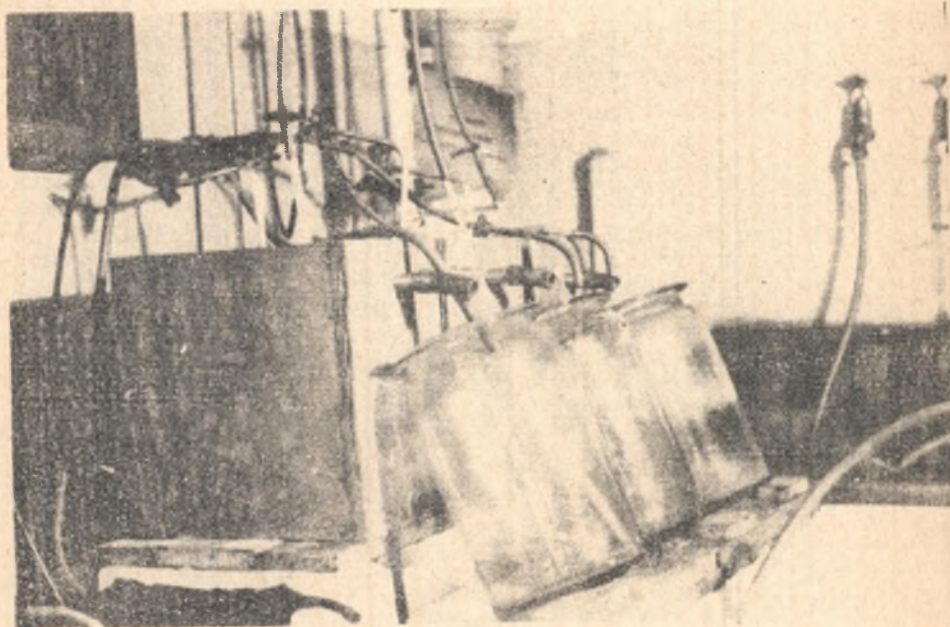
Opracowane zagadnienie, stanowiące kontynuację pracy [1] ujmuje problem niszczenia przy użyciu osadu czynnego podstawowych składników spotykanych w ściekach z produkcji gliceryny otrzymanej metodą tlenową.

C z ę ś ć d o ś w i a d c z a l n a

Opis i schemat pracy urządzenia usuwającego badane substancje

Biologiczny rozkład badanych substancji w roztworach wodnych przeprowadzano w aparaturze złożonej z: jednej pompy napowietrzającej, trzech urządzeń doprowadzających roztwory badanych substancji do komór z osadem czynnym, trzech komór napowietrzania oraz trzech osadników.

Model komory napowietrzania o wymiarach: podstawa 0,2x0,3m, wysokość 0,3 m, przy czym objętość robocza wynosiła 10 l, wykonano z blachy cynkowej. Do wnętrza komory wprowadzono urządzenie do napowietrzania w kształcie gwieździstej bełkotki, przez które przetłaczano powietrze przez cały okres pracy. Dolna część urządzenia napowietrzającego posiadała na całej powierzchni otwory o średnicy 0,50 mm, umożliwiające wydobywanie się powietrza małymi bańkami. Proces ten wywoływał cyrkulację roztworu wewnątrz komory. Rysunek 1 przedstawia komory napowietrzające z osadnikami.



Rys. 1. Komory napowietrzające z osadnikami

Badane roztwory wprowadzono grawitacyjnie ze stałą prędkością 5 l/24 godz. za pomocą węża gumowego zakończonego rurką szklaną. Prędkość przepływu regulowano za pomocą ściskacza. W komorach napowietrzania, gdzie panował stały przepływ, znajdował się osad czynny. Podczas przepływu roztworów następował biologiczny rozkład substratów i wytwarzanie nowych kłaczków. Tak oczyszczone ciecze unoszące ze sobą kłaczkę, odpływały do zbiorników o pojemności 5 l, pełniących zarazem rolę osadników wtórnych.

Z osadników wtórnych usuwano nadmiar nagromadzonego osadu czynnego, a pozostały osad zwracano do komór napowietrzania - jako osad powrotny.

Przez wprowadzanie do komór napowietrzających osadu powrotnego, eliminowano stopniowo nieaktywne organizmy, uzyskując skuteczne rozcieńczenie i napowietrzenie stężonych ścieków. Stałe jednoczesne usuwanie 3% osadu - jako jego nadmiaru - wobec ilości osadu nadmiernego 30% - stanowi stosunek 1:10. Podczas całego cyklu badań prowadzono intensywne napowietrzanie, przy czym zawartość tlenu rozpuszczonego badana w różnych punktach komory wynosiła 2,2-2,5 mg/l O_2 , przy wartości dopuszczalnej 1,0-1,5 mg/l [2].

Wytworzenie i wracowanie osadu

Osad czynny potrzebny do badań wytwarzano przez okres 20 dni ze ścieków miejskich mechanicznie oczyszczanych. Proces ten polegał na intensywnym napowietrzaniu ścieków w ciągu 21 godzin, po czym następowało 3-godzinne klarowanie. Klarowaną ciecz znad osadu lewarowano, a do pozostałego osadu ponownie wprowadzano nową dawkę świeżych ścieków miejskich. Po 12 dniach czas napowietrzania ścieków zmniejszono do 9 godzin na okres 5 dni, aby w ostatnich 3 dniach zmniejszyć czas napowietrzania do 6 godzin. Wytworzoną dostatecznie dużą ilość osadu czynnego rozdzielono na trzy komory, do których systemem ciągłym i ze stałą prędkością wprowadzano świeże ścieki miejskie. Ilość ścieków miejskich stopniowo redukowano, zastępując je pożywką syntetyczną sporządzoną wg WEINBERGERA [3] w ilości 30 ml/1 l wody wodociągowej. Dawkę tę ustalono laboratoryjnie, uzależniając jej wielkość od efektu oczyszczania.

Osad czynny stanowił gębczastą zawieszinę kłaczkowatą barwy żółto-brązowej, o złożonym zespole biologicznym, obejmującym głównie bakterie występujące w postaci galaretowatych zoogleji [4]. Obok tych najliczniejszych bakterii, znaleziono zespół ruchliwych organizmów - wśród nich kolonialne osiadłe wymoczki, przyczepione do pływających kłaczków bakteryjnych (*Gesssilia*, *Suctorina*), wolno pływające wymoczki (*Lixophyllum*, *Paramecium caud.* Ehrb., *Epistylidac*) oraz wrotki (*Rotatoria*).

Metodyka i przebieg badań

Dla zapewnienia prawidłowego usuwania poszczególnych składników, utrzymywano stałe parametry warunków pracy komór napowietrzających, jak czas napowietrzania 23 godz/dobę, temperaturę - (18,0-21,0°C), odczyn 6,5-8,0 pH), prędkość przepływu (5 l/dobę), stężenie dozowanego roztworu (zmieniane co 10 dni) oraz ilość zwracanego osadu.

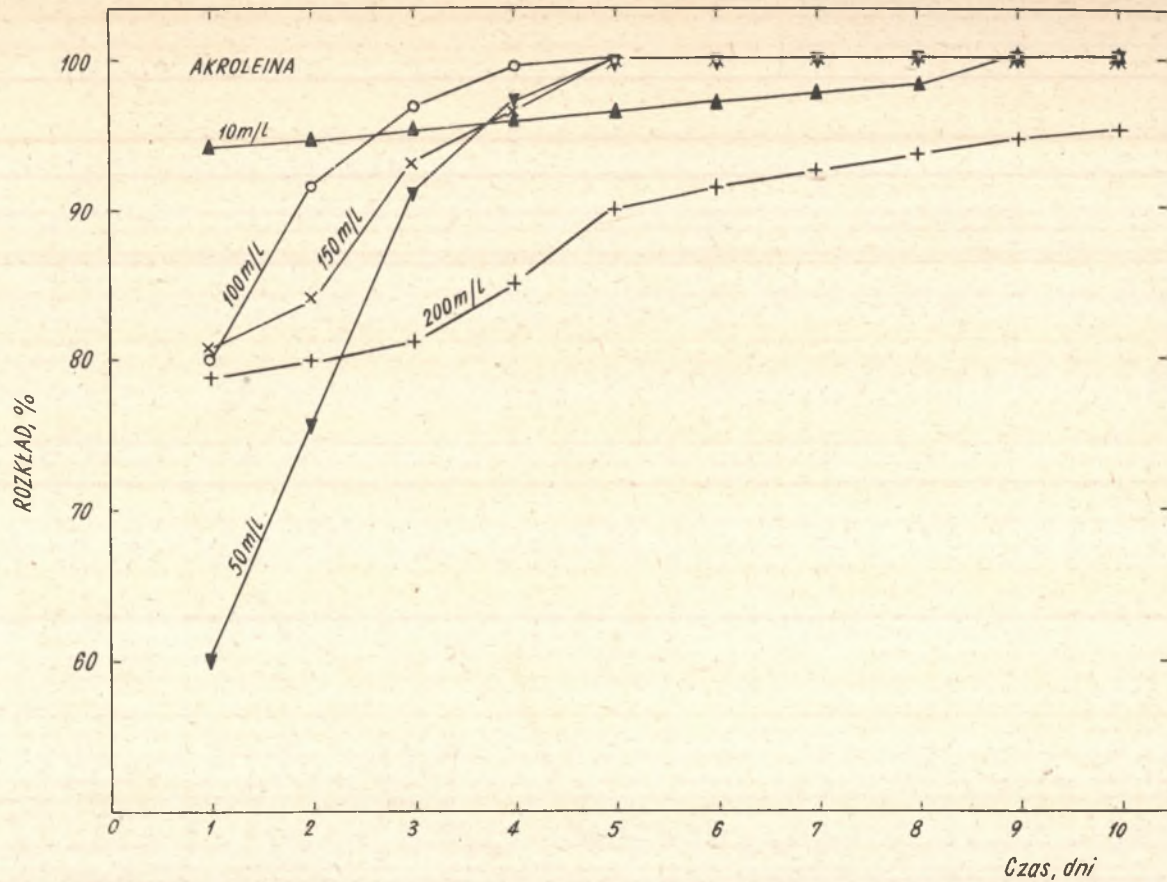
Roztwory poddawane oczyszczaniu sporządzano z 80% roztworu akroleiny, 100% alkoholu allilowego oraz 100% gliceryny. Najniższe stężenia tych substancji w badanych roztworach wynosiły 10 mg/l akroleiny, 10 mg/l alkoholu allilowego i 50 mg/l gliceryny. Badania prowadzono w trzech komorach. W każdej z nich znajdował się osad czynny aklimatyzowany jednym z badanych substratów. Stężenia tych substratów zwiększano w kolejnych doświadczeniach. Podczas badań przeprowadzono szereg oznaczeń analitycznych, będących odzwierciedleniem rozkładu, a mianowicie utlenialności, chemicznego zapotrzebowania tlenu oraz tlenu rozpuszczonego według przepisów amerykańskich [5], stopnia gęstości osadu wyrażonego za pomocą indeksu Mollmana według IMHOFFa [2], akroleiny, alkoholu allilowego i gliceryny według własnych przepisów [7, 8, 9]..

Usuwanie akroleiny przeprowadzono przez znalezienie zależności stopnia oczyszczania od czasu wpracowania osadu, przy czym stosowano różne stężenia, zmierzając do ustalenia optymalnej wartości rozkładu. Analogicznie postępowano przy każdym kolejnym zwiększeniu stężenia akroleiny. Początkowa dawka akroleiny wynosiła 10 mg/l, następna 50 mg/l, a każdą następną zwiększano o 50 mg/l, dochodząc do stężenia 250 mg/l, przy którym nastąpiło całkowite zatrucie osadu.

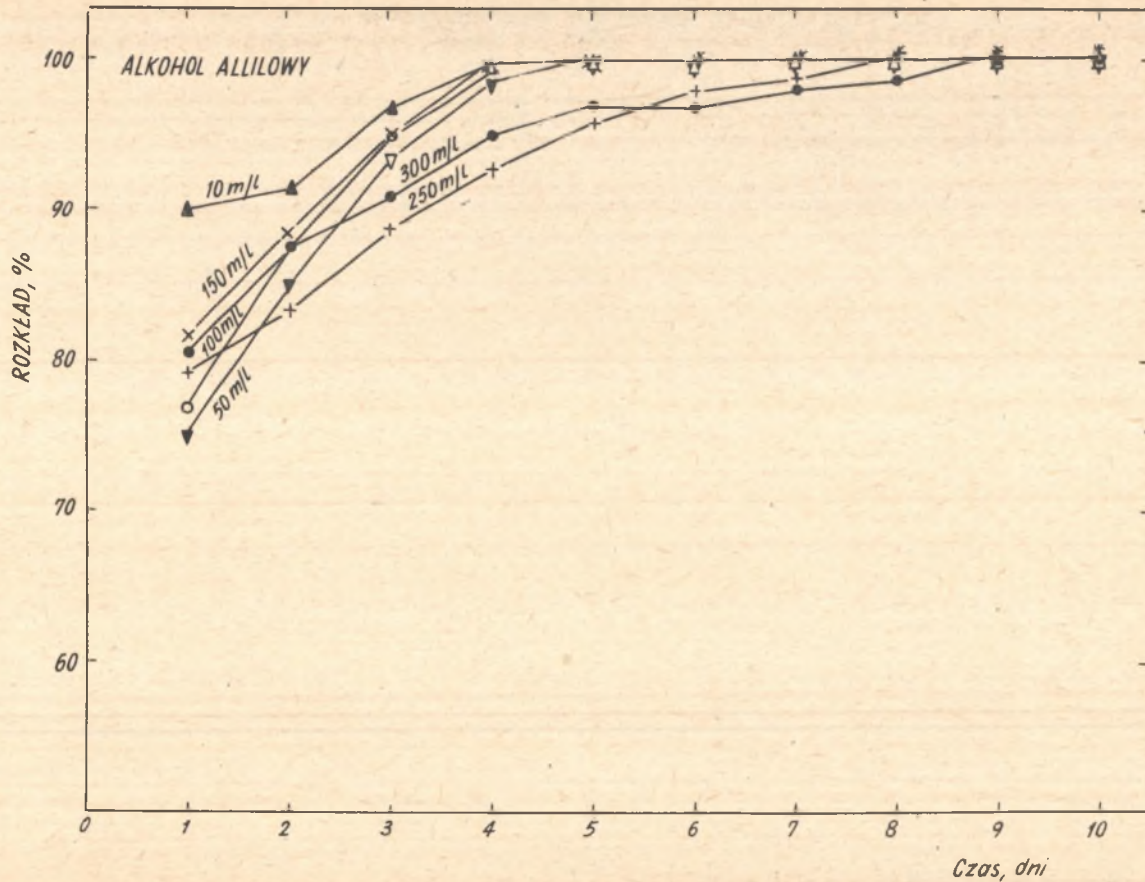
Obserwacja mikroskopowa adaptowanego osadu czynnego pozwoliła stwierdzić niezmienność jego składu biologicznego w pewnej fazie badań, tj. dla dawek akroleiny niższych od 200 mg/l. Dawka 200 mg/l wywołała pęcznienie osadu połączone ze zmianą składu biologicznego, w którym zauważono bakterie nitkowate z rodzaju Sphaerotilus i Beggiatoa, wiciowce i ameby. Jednocześnie zanikał ruch organizmów wolnopływających.

Zależność efektu usunięcia akroleiny od jej stężenia przedstawiono graficznie na rys. 2.

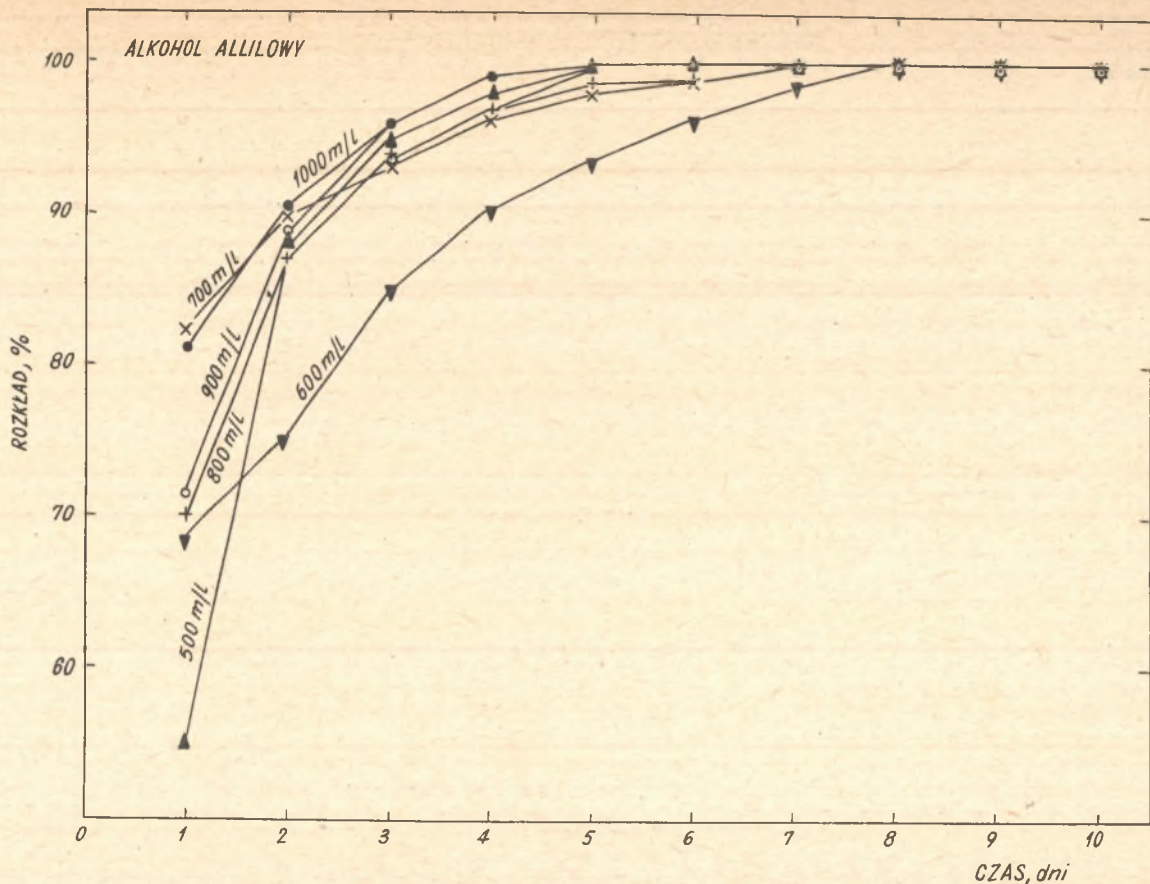
Usuwanie alkoholu allilowego przebiegało analogicznie dla stężeń od 10 mg/l poprzez 50 mg/l, po czym każdą następną dawkę zwiększano o 100 mg/l, dochodząc do stężenia 1000 mg/l. Ze wzrostem dawki alkoholu allilowego powstawały nowe formy mikroorganizmów przy jednoczesnym obumieraniu form występujących poprzednio.



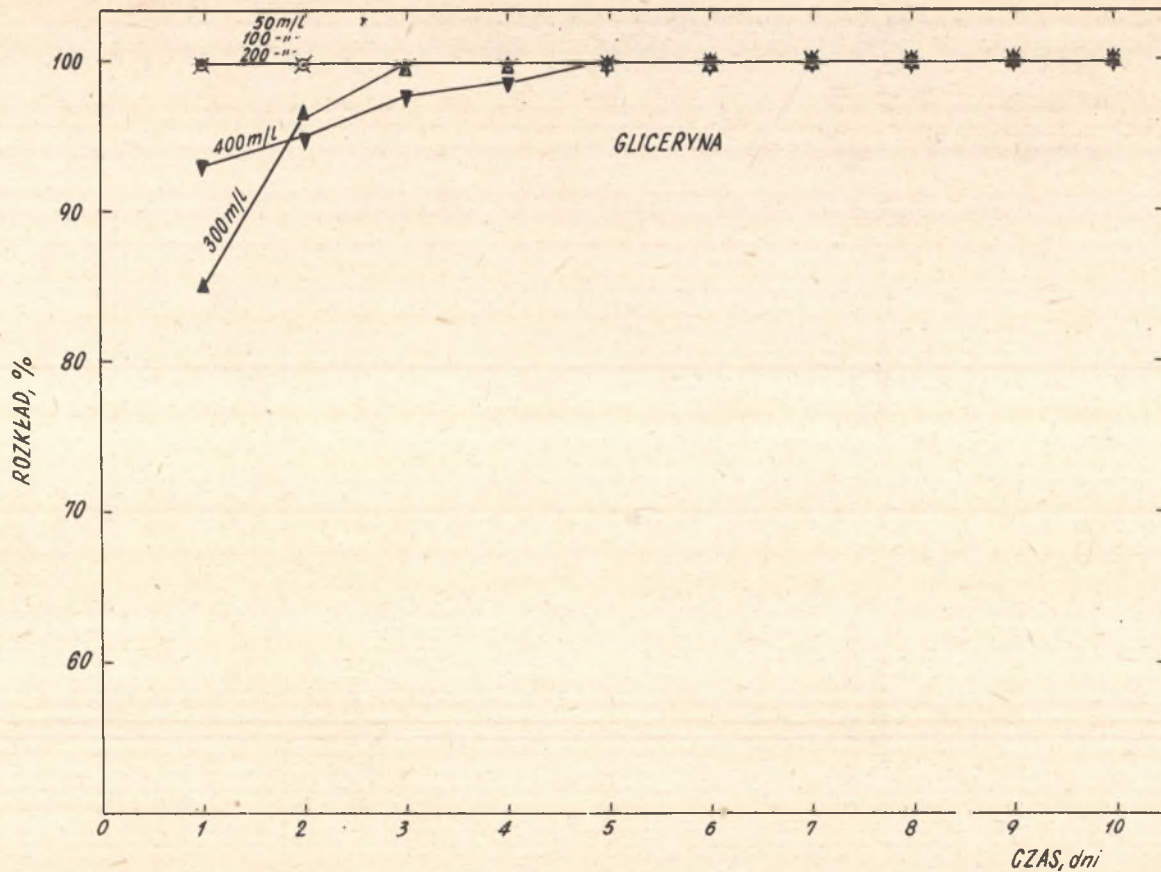
Rys. 2. Rozkład akroleiny w zależności od czasu przepływu przez komorę napowietrzania



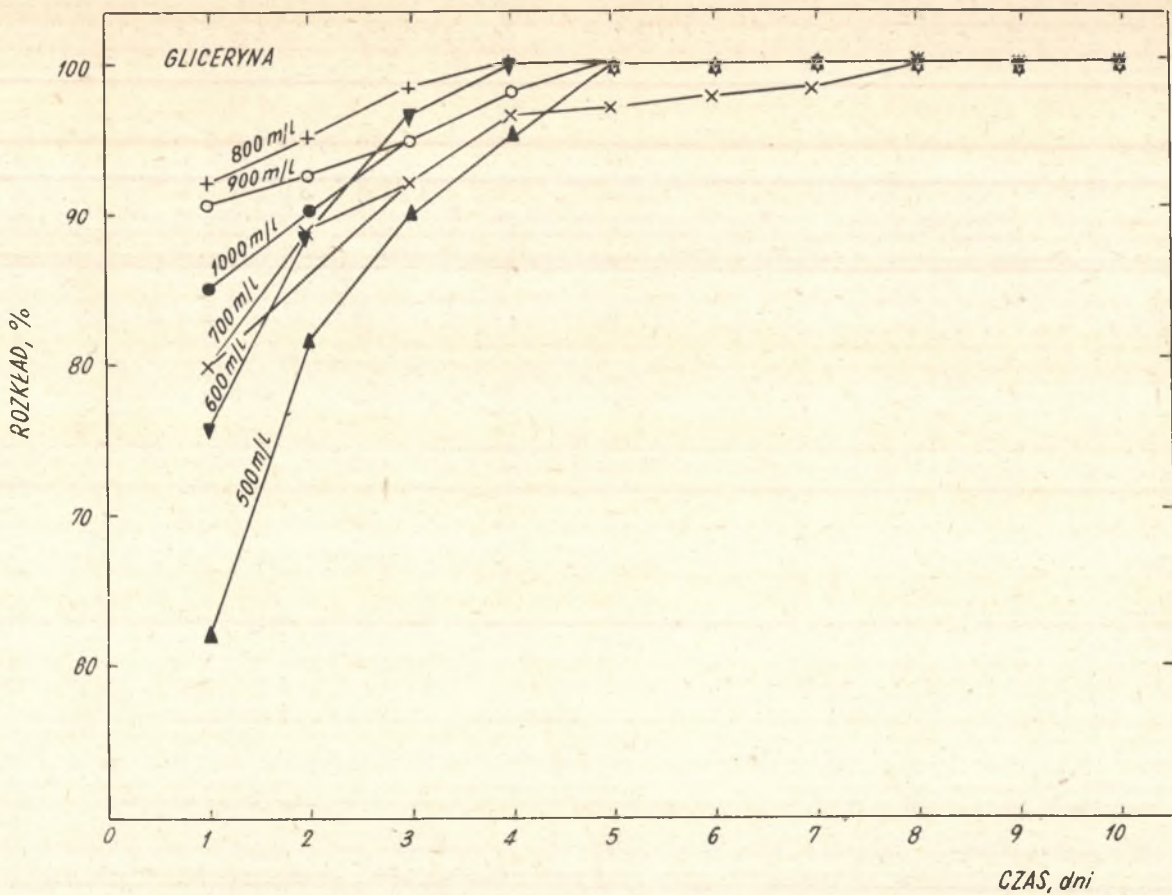
Rys. 3. Rozkład alkoholu allilowego (stężenia 10-250 mg/l) w zależności od czasu przepływu przez komorę napowietrzania



Rys. 4. Rozkład alkoholu allilowego (stężenie 350-1000 mg/l) w zależności od czasu przepływu przez komorę napowietrzania



Rys. 5. Rozkład gliceryny (stężenie 50-350 mg/l) w zależności od czasu przepływu przez komorę napowietrzania



Rys. 6. Rozkład gliceryny (stężenie 500-1000 mg/l) w zależności od czasu przepływu przez komorę napowietrzania

Do stężenia 200 mg/l, osad nie różnił się od osadu nieadaptowanego, przy stężeniu 500 mg/l osad zawierał nadal dużo wymoczków osiadłych (*Sessilia*) i wymoczków ruchliwych (*Loxophyllum*), natomiast przy stężeniu 800 mg/l znaleziono kłaczkii zooglealne przy zupełnym zaniknięciu wymoczków i wrotków.

Wyniki z przeprowadzonych badań przedstawiono graficznie na rys. 3 i 4.

Usuwanie gliceryny prowadzono dla różnych stężeń, poczynając od 50 mg/l i zwiększając je po 100 mg/l do osiągnięcia dawki 350 mg/l. Następne stężenie wynosiło 500 mg/l i zwiększono je pięciokrotnie po 100 mg/l do 1000 mg/l. Uzyskany osad czynny odznaczał się zespołem mikroorganizmów adaptujących się znacznie łatwiej niż miało to miejsce w osadzie czynnym usuwającym akroleinę i alkohol allilowy. Skład adaptowanego osadu czynnego nie zmieniał się aż do stężenia gliceryny wynoszącego 800 mg/l, przy którym to stężeniu zwiększyła się ilość bakterii nitkowatych i grzybów, a jednocześnie zmniejszyła się ilość organizmów wolnopływających.

Graficznym obrazem uzyskanych wyników badań nad rozkładem gliceryny są wykresy zestawione na rys. 5 i 6.

O m ó w i e n i e w y n i k ó w i w n i o s k i

Przedmiotem badań był rozkład akroleiny, alkoholu allilowego i gliceryny przez adaptowany osad czynny, przy czym badania te miały na celu stwierdzenie stopnia rozkładu tych substancji przy różnych stężeniach.

W toku badań stwierdzono, że osad czynny rozkłada omawiane składniki zawarte w roztworach wodnych nawet przy dużych stężeniach, przy czym rozkład akroleiny przebiega prawidłowo przy stężeniach dochodzących do 200 mg/l, co przedstawia rys. 2. Po przekroczeniu stężenia 200 mg/l akroleiny następowało obumieranie osadu, polegające na pęcznieniu i wypływaniu na powierzchnię, natomiast przy stężeniu 250 mg/l następowało całkowite zatrucie osadu. Nieco odmiennie przebiega proces rozkładu allilowego przedstawiony na rys. 3 i 4 oraz gliceryny na rys. 5 i 6, przy czym nie stwierdzono górnej granicy stężeń tych składników, ograniczając się do stężenia 1000 mg/l. Wartość ta znacznie przekracza optymalne stężenia alkoholu allilowego i gliceryny, jakich można spodziewać się w ściekach poprodukcyjnych.

Warto podkreślić, że adaptacja mikroorganizmów stanowiących osad czynny przebiega dobrze, choć w różnym stopniu dla każdej z badanych substancji. Uzyskiwany efekt degradacji zależy od wracowania osadu i waha się od 60 do 70% w ciągu

pierwszych dni pracy dla akroleiny i alkoholu allilowego, natomiast po upływie 4-6 dni efekt ten wzrasta do 90-100%. W przypadku gliceryny proces ten przebiega nieco odmiennie; pierwsze trzy stężenia powodowały całkowity efekt degradacji już pierwszego dnia pracy, natomiast przy wyższych stężeniach efekt ten wynosił 70-90%, a po upływie 3 do 5 dni - wzrastał do 100%. Po tym okresie wpracowania osadu uzyskuje się rozkład wynoszący dla akroleiny 97 do 100% przy stężeniach poniżej 200 mg/l, dla alkoholu allilowego 100% przy stężeniach poniżej 150 mg/l, i 97-99% przy stężeniach wyższych oraz gliceryny w 100% przy wszystkich stężeniach zawartych w granicach od 50 do 1000 mg/l.

Przeprowadzone badania wskazują na możliwość posługiwania się osadem czynnym dla oczyszczania ścieków poprodukcyjnych z syntezy gliceryny otrzymywanej metodą tlenową, zawierających łącznie akroleinę, alkohol allilowy i glicerynę - pod warunkiem, że stężenie akroleiny nie przekroczy 200 mg/l.

S t r e s z c z e n i e

Wykonano w skali laboratoryjnej badania nad przydatnością metody osadu czynnego do biologicznego rozkładu podstawowych zanieczyszczeń spotykanych w ściekach poprodukcyjnych z syntezy gliceryny otrzymywanej metodą tlenową, a mianowicie akroleiny, alkoholu allilowego i gliceryny. Badania przeprowadzono w niskoobciążonych komorach napowietrzania o pojemności roboczej 10 l.

Stwierdzono, że po odpowiedniej adaptacji osadu czynnego, prawidłowy rozkład alkoholu allilowego i gliceryny zachodzi nawet przy stężeniu 1000 mg/l, natomiast dopuszczalna górna granica akroleiny wynosi 200 mg/l.

Z przeprowadzonych badań wynika, że metoda osadu czynnego pozwala osiągnąć wymagany stopień oczyszczenia ścieków z produkcji gliceryny otrzymywanej metodą tlenową - pod warunkiem przestrzegania stałości parametrów procesu i ograniczenia stężenia akroleiny poniżej 200 mg/l.

LITERATURA

- [1] CHLEBCH E., WIERZBICKI T.: "Próby usuwania akroleiny, alkoholu allilowego i gliceryny ze ścieków na złożach zraszanych" - Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej - Inżynieria Sanitarna 6, 188 (1964).
- [2] IMHOFF K.: "Kanalizacja miast i oczyszczanie ścieków" Bud. i Arch. Warszawa (1957).
- [3] WEINBERGER L.: "Thesis Massachusetts of Technology" Cambridge Mass. (1949).
- [4] DAHL F.: "Urtiers oder Protozoa" Jena (1932).
- [5] Zbiorowe: "Standard Methods for the Examination of Water Sewage and Industrial Wastes" American Public Health Association I.W.C., New York, (1955).
- [6] ZDYBIEWSKA M.: "Oznaczenie chemicznego zapotrzebowania tlenu w ściekach" Gaz, Woda i Technika Sanitarna 34, 254 (1960).
- [7] WIERZBICKI T.: "Oznaczenie zawartości akroleiny w ściekach" Chemia Analityczna - w druku.
- [8] WIERZBICKI T.: "Oznaczenie zawartości alkoholu allilowego w ściekach" Chemia Analityczna - w druku.
- [9] WIERZBICKI T.: "Oznaczenie zawartości gliceryny w ściekach" Chemia Analityczna - w druku.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО УДАЛЕНИЮ АКРОЛЕИНА
АЛЛИЛОВОГО АЛКОГОЛЯ И ГЛИЦЕРИНА ПРИ ПРИМЕНЕНИИ АКТИВНОГО ИЛА

Резюме

Производились исследования в лабораторном масштабе относительно пригодности активного ила для биологического распада основных загрязнений, встречаемых в попроизводственных сточных водах из синтеза глицерина, получаемого кислородным методом, а именно, акролеина, аллилового алкоголя и глицерина. Исследования производились в малонагруженных камерах аэрации полезной емкостью 10 л. Констатировано, что при соответствующей адаптации активного ила правильный распад аллилового алкоголя и глицерина производится даже при концентрации 1000 мг/л, а верхний предел концентрации акролеина - 200 мг/л. На основании проведенных исследований можно предполагать, что метод активного ила позволяет достигнуть требуемую степень очистки сточных вод и производство глицерина получаемого кислородным методом при условии соблюдения постоянства параметров процесса и ограничения концентрации акролеина ниже 200 мг/л.

Силезский Политехнический Институт
Кафедра Технологии Воды и Сточных Вод

PRELIMINARY TRIALS ON THE DECOMPOSITION
OF ACROLEIN, ALLYL ALCOHOL AND GLICEROL
BY THE ACTIVATED SLUDGE

S u m m a r y

Investigations concerning the decomposition of the main substances polluting waste waters from glicerol synthesis obtained by the oxidation methods were performed. Under investigations were acrolein, allyl alcohol and glicerol. These studies were carried out on the laboratory scale using low-loaded aeration tanks with the operation volume of 10 liters.

It was found that after a suitable acclimation of the activated sludge, the decomposition of allyl alcohol and glicerol occurs in concentrations as high as 1000 ppm. The upper limit concentration of acrolein was in range of 200 ppm.

It was stated the activated sludge is the suitable treatment process for the purification of waste waters from the glicerol synthesis obtained by oxidation method. Stability of the treatment parameters and limited concentration of acrolein to 200 ppm created the suitable condition of this purification process.

Silesian Technical University at Gliwice
Laboratory of Water and Waste Waters Technology