ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1966
Seria: INŻYNIERIA SANITARNA z. 9 Nr kol. 159

MARIA ZDYBIEWSKA

BADANIA NAD USUWANIEM DETERGENTÓW Z WODY I ŚCIEKÓW
II. DETERGENTY ANIONOWO-AKTYWNE

Problem usuwania detergentów z wody i ścieków wyraźnie się zaostrza. Zwiększająca się z roku na rok produkcja - w związku z coraz większym ich zapotrzebowaniem - spowodowała, że oprócz ilości zaczęła odgrywać zasadniczą rolę również ich jakość. Z tego względu w wielu krajach zaczęto normować warunki, jakim powinny odpowiadać detergenty, aby nie powodowały szkód gospodarczych swoją obecnością w odbiornikach wodnych. Dotyczy to przede wszystkim detergentów anionowo-aktywnych, gdyż według HUSMANNa, MALZa i JENDREYKO [1] światowa produkcja tych związków stanowiła w 1962 roku 85% ogólnej produkcji.

Z tego względu w niektórych krajach, między innymi w NRF ustalono nawet normy [2], jakim powinny odpowiadać detergenty, aby ich biodegradacja w odbiorniku była odpowiednio wysoka. W latach 50-60 najczęściej produkowanym detergentem anionowo-aktywnym był tetrapropylenobenzenosulfonian sodu, który jak wykazują liczni badacze rozkładał się przy zastosowaniu klasycznych metod oczyszczania zaledwie w 20-30% [1, 3, 4, 5]. W związku ze szkodami jakie wyrządzały w odbiorniku ścieki zawierające tak znaczne ilości detergentów oraz trudnościami powstającymi przy samym oczyszczaniu ścieków okazało się, że koniecznym jest znalezienie takich związków, które by zachowując swe cechy, substancji powierzchniowo - czynnych, łatwiej ulegały rozkładowi.

DAMM [6] stwierdził ponadto, że uzyskiwane w czasie procesów samooczyszczania lub biologicznego oczyszczania produkty rozkładu białek powodują uwielokrotnienie zdolności pienienia się oczyszczanych ścieków, zawierających część nierozłożonych detergentów.

Cytowane już Normy Państwowe NRF [2] przewidują więc, aby produkowane detergenty anionowo-aktywne posiadały zdol-

ność do biologicznego rozkładu nie mniejszą od 80% (tzw. detergenty "miękkie") zachowując przy tym wszystkie wymagane cechy syntetycznych środków piorących.

Z tego względu zaczęto zwracać uwagę i szukać ścisłej zależności między budową związku, jego cechami przemysłowymi, a zachowaniem się w procesach biologicznego rozkładu.

Najczęściej spotykane detergenty anionowo-aktywne należą do dwóch zasadniczych grup: alkilo-siarczanów (AS) i alkilobenzenosulfonianów (ABS). W zasadzie w gospodarce wodno-ściekowej większe kłopoty sprawia ta druga grupa związków. Ponieważ jednak są to zwykle preparaty o wysokiej jakości technicznej, zajęto się znalezieniem w niej takich związków, które by odpowiadały wszystkim wymaganym cechom.

Badając różne połączenia chemiczne stwierdzono np., że kwasy tłuszczowe z resztami cukrowymi, które doskonale się utleniają biologicznie okazały się niedobrymi detergentami i ich możliwości produkcyjne są nieznaczne [7].

Tymczasem ilość połączeń otrzymywanych na bazie dostępnych, biorąc pod uwagę względy ekonomiczne, węglowodorów jest tak ogromna, że jak stwierdza NIEWIADOMSKI [8] przy długości łańcucha ABS od C_{10} do C_{15} i wyżej, ilość możliwych izomerów wynosi teoretycznie 3057. Gdy uwzględnimy, że długość łańcuchów może wahać się w granicach podanych ilości atomów węgla, to ogółem może istnieć 80.000 różnych połączeń, występujących w handlowych detergentach. Niewątpliwie wśród nich będą takie, które mogą ulegać biodegradacji. Naturalnie zależeć to będzie od aparatu enzymatycznego drobnoustrojów biorących udział w tych procesach i dlatego według SAWYERa, BOGANa i SIMPSONa [9] stopień rozkładu nie może być podstawą do klasyfikacji tych substancji.

Według BOGANa [10] utlenienie zaczyna się pierwotnie od grupy alkilowej i jako produkty pośrednie rozkładu daje związki aromatyczne. Natomiast, gdy pierścień benzenowy przy pierwszo-lub drugorzędowym węglu posiada możliwość obsadzenia określoną grupą alkilową, wtedy adaptacja jest stosunkowo szybka i następuje pełniejszy rozkład. Tak będą np. zachowywały się wszystkie prostołańcuchowe, dobrze rozkładające się alkilobenzenosulfoniany o ilości węgla od C-12 do C-18 [11].

Znajomość strukturalnej przyczyny złego rozkładu jest niewątpliwie szczególnie ważna dla możliwości wytworzenia

technicznie równowartościowych, a jednocześnie lepiej rozkładalnych substacji. Temu poświęcili swe badania między innymi McKINNEY i SYMONS [12], stwierdzając na przykładzie tetrapropylenobenzenosulfonianu, że przy rozkładzie najważniejszą przeszkodą okazał się węgiel będący strukturalnie czwartorzędowym, jako łączący pierścień benzenowy z grupą alkilową. Wysunęli oni hipotezę, że ten wolny od wodoru atom węgla przy biologicznym rozkładzie hamuje lub w pełni blokuje ten proces.

Do podobnych wniosków doszedł Pitter [13], uzależniając rozkład detergentów od obecności prostego lub rozgałęzionego łańcucha.

W poszukiwaniu związków powierzchniowo-aktywnych ulegających szybkiej biodegradacji i dla znalezienia sposobów usuwania tych związków, z wody i ścieków, przeprowadzono badania nad dwoma detergentami anionowo-aktywnymi [14], otrzymanymi z I.C.S.O. w Blachowni Śląskiej.

Obecna praca jest niejako kontynuacją poprzednich badań i dotyczy dwóch dalszych detergentów aniowo-aktywnych, zsyntetyzowanych w tym samym Instytucie.

Część doświadczalna

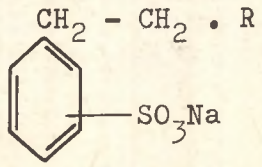
Badania nad biodegradacją i usuwaniem z wody i ścieków prowadzono na dwóch detergentach anionowo-aktywnych z grupy alkilobenzenosulfonianów (ABS) otrzymanych z I.C.S.O. w Blachowni Śląskiej. Obydwa detergenty były dodecylobenzenosulfonianami sodu.

Otrzymane próbki posiadały symbole:

pierwsza - Pr (OKr) 3/I

druga Pr (OKr) 3/II

Pierwsza próbka była produktem otrzymanym z n-olefin, frakcja 170-205°, którym to produktem alkilowano benzen wobec bezwodnego chlorku glinu jako katalizatora, a następnie wodór grupy sulfonowej podstawiano sodem. W efekcie otrzymany produkt miał wzór ogólny:



Na podstawie temperatury wrzenia olefin można założyć średnią długość łańcucha C_{10}.

Druga próbka była produktem otrzymanym z n-olefin, frakcja 205-240°. Alkilację, sulfonację i neutralizację przeprowadzono w ten sam sposób co w próbie pierwszej. Na podstawie temperatury wrzenia można przyjąć średnią długość łańcucha równą $C_{12,5}$.

Dostarczone próbki były w formie białokremowej pasty - pierwsza o konsystencji mazistej, druga ciągliwej. Próby te na podstawie oznaczeń wykonanych w I.C.S.O. zawierały: I - 46,2% części aktywnych, druga 45,3% oraz kilka procent (7-8%) Na_2SO_4, 0,25-0,35% części nieaktywnych. Resztę stanowiła woda.

Tego rodzaju skład próbek uwzględniano przy sporządzaniu roztworów do badań, odpowiednio podwyższając naważki próbek.

Doświadczenia przeprowadzono, podobnie jak w cytowanej we wstępie pierwszej części pracy, w trzech etapach, a mianowicie stwierdzono:

1) rozkład badanych detergentów w czasie biologicznego oczyszczania na złożach zraszanych,

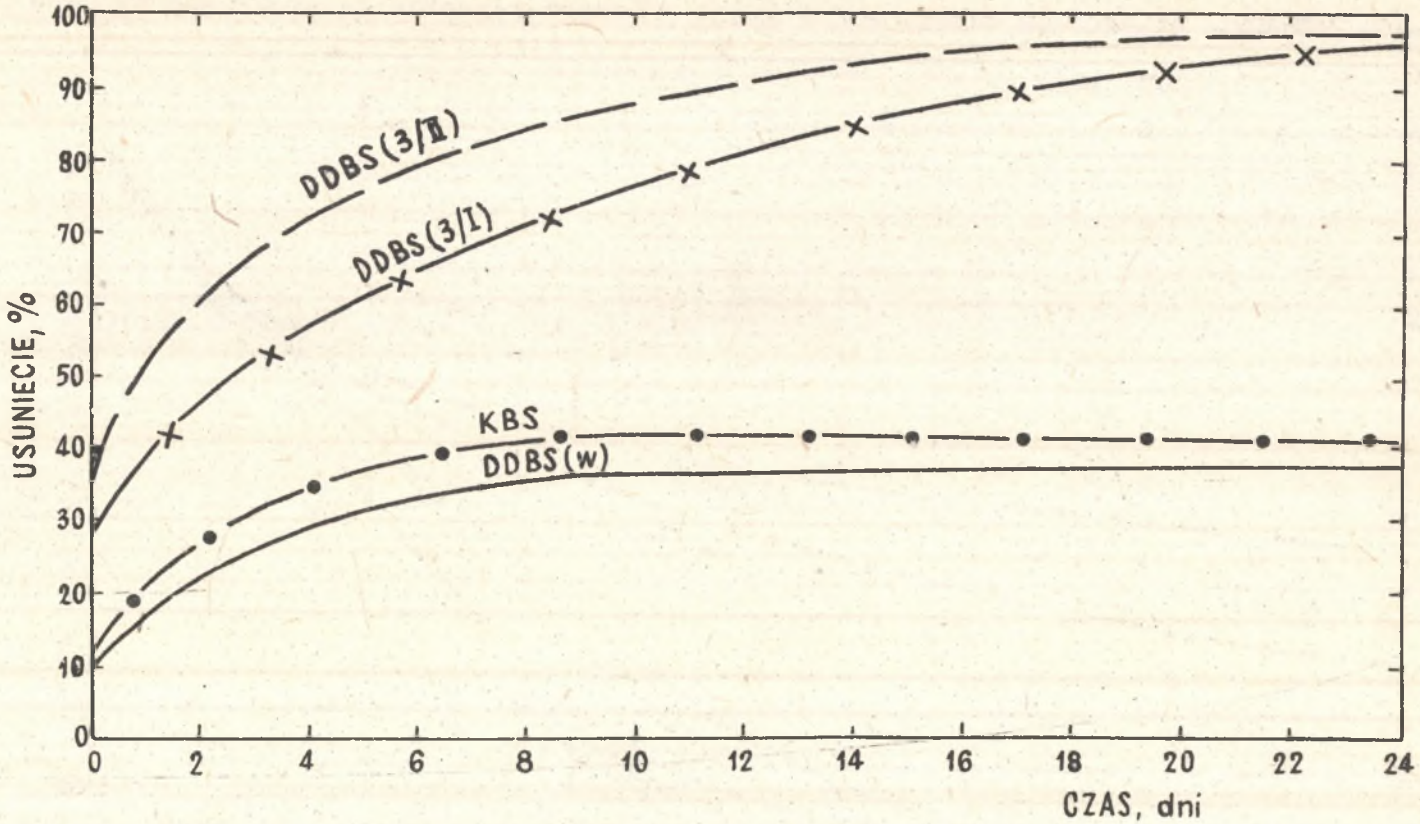
2) rozkład w modelu odbiornika wodnego,

3) sorpcję na węglu aktywnym metodami: dynamiczną i statyczną.

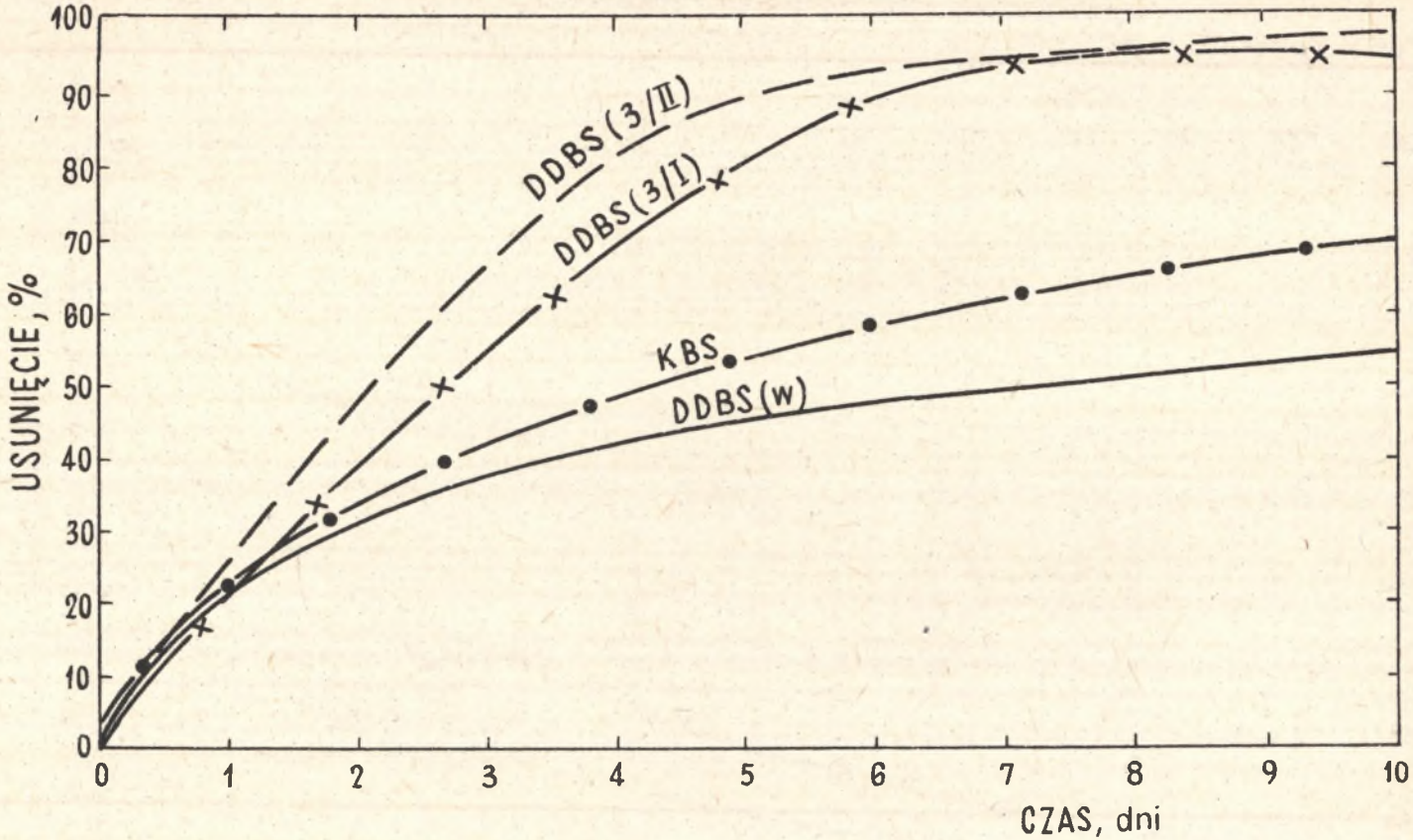
Pierwszy etap doświadczeń przeprowadzono na uprzednio wpracowanych modelach złóż zraszanych, stosując również jedno złoże jako złoże kontrolne. Stosowane oznaczenia kontrolne, to pomiar temperatury, obciążenia oraz pH, ilości detergentów, ChZT i BZT_5 ścieków dopływających i odpływających ze złóż. Stosowane dawki detergentów wynosiły kolejno około 2, 5 i 10 mg/l DDBS. Doświadczenia prowadzono przez okres 107 dni, licząc w to czas wpracowywania.

Wyniki tej serii doświadczeń przedstawiają tablice I do III, a ponadto rys. 1 dla dawki 10 mg/l DDBS.

Drugi etap doświadczeń obejmował obserwacje dotyczące rozkładu badanych detergentów w modelach odbiorników wodnych. Jako ciecz mającą odtwarzać skład wody odbiornika stosowano: 9% syntetycznych ścieków miejskich, 1% oczyszczonych ścieków ze złóż zraszanych, 90% wody wodociągowej i odpowiednie dawki detergentów tj. kolejno: ok. 2, 5 i 10 mg/l aktywnej substancji. Okres doświadczeń dla każdej daw-



Rys. 1. Usunięcie detergentów anionowo-aktywnych przy biologicznym oczyszczaniu na złożach zraszanych. Dawka 10 mg/l detergentów



Rys. 2. Usunięcie detergentów anionowo-aktywnych w modelu odbiornika wodnego. Dawka 10 mg/l detergentów

Tablica I

Kontrola pracy złoża zasilanego syntetycznymi ściekami miejskimi z dodatkiem DDBS (3/I) w ilości: 2 mg/l; 5 mg/l; 10 mg/l

Obciążenie objętościowe: 1,0-1,6 m^3/m^3 . dobę

Lp.	Dni pracy	pH		Detergenty			ChZT			BZT_5		
		surowe	oczyszczone	surowe	oczyszczone	% usun.	surowe	oczyszczone	% usun.	surowe	oczyszczone	% usun.
				mg/l			mg/l O_2			mg/l O_2		
1	18	7,4	7,8	2,5	0,5	80,0	130,0	40,0	69,5	-	-	-
2	22	7,8	8,0	3,0	0,3	90,0	140,0	20,0	85,80	-	-	-
3	25	7,4	8,0	2,4	0,5	79,2	148,2	37,0	75,2	-	-	-
4	28	6,8	8,0	3,2	0,8	75,0	122,3	35,0	71,4	165,0	18,0	89,1
5	31	6,6	8,0	2,5	0,6	76,0	122,3	43,8	64,2	110,0	10,3	90,6
6	34	6,6	7,2	2,1	0,3	85,7	175,0	43,8	75,0	136,0	5,6	95,9
7	45	6,6	7,0	5,4	0,5	90,7	152,5	50,8	66,7	-	-	-
8	49	6,8	6,4	5,2	0,6	88,5	152,2	67,8	55,7	140,0	16,0	88,6
9	56	6,8	6,4	8,4	0,6	92,9	116,2	41,6	64,2	105,0	10,0	90,4
10	62	7,0	6,6	5,0	0,6	88,0	133,2	41,7	68,7	104,0	13,6	86,9
11	70	7,6	7,8	5,1	0,4	99,2	111,0	47,6	57,2	111,0	10,8	90,2
12	75	7,2	7,8	5,8	0,4	93,1	116,3	25,0	78,4	136,0	13,1	90,4
13	83	7,6	7,8	10,0	0,4	96,0	153,5	46,5	69,7	130,0	8,8	93,3
14	86	7,6	8,0	10,0	0,2	98,0	120,0	20,0	83,7	105,0	6,5	93,8
15	90	7,2	8,0	11,5	0,6	94,8	150,8	18,2	89,9	128,0	6,6	94,8
16	93	7,4	8,0	12,0	2,7	77,5	117,5	58,8	50,0	82,7	14,4	82,6
17	97	7,2	8,0	11,0	1,2	89,0	98,0	19,6	80,0	102,0	8,7	91,5
18	100	7,2	8,0	11,0	0,7	93,6	148,0	83,0	43,9	130,5	13,9	89,4
19	104	7,4	7,8	9,7	0,3	96,9	138,5	30,8	77,8	125,0	19,2	84,6
20	107	7,2	8,0	10,0	0,3	97,0	129,0	46,2	64,2	112,0	6,2	94,5

Uwaga: Dni pracy złoża liczono od zaczęcia wpracowywania.

Tablica II

Kontrola pracy złoża zasilanego syntetycznymi ściekami miejskimi z dodatkiem DDBS (3/II) w ilości: 2 mg/l; 5 mg/l; 10 mg/l

Obciążenie objętościowe: 1,0–1,6 m^3/m^3 . dobę

Lp.	Dni pracy	pH		Detergenty			ChZT			BZT_5		
		surowe	oczyszczone	surowe	oczyszczone	% usun.	surowe	oczyszczone	% usun.	surowe	oczyszczone	% usun.
				mg/l			mg/l O_2			mg/l O_2		
1	18	7,4	8,0	1,2	0,5	58,4	200,0	40,0	80,0	-	-	-
2	22	7,8	8,0	1,2	0,4	66,6	140,0	20,0	85,7	-	-	-
3	25	7,6	7,2	1,8	0,7	61,1	148,2	18,5	87,5	-	-	-
4	28	6,4	7,0	2,0	0,6	70,0	122,3	35,0	71,4	127,0	10,8	91,5
5	31	6,6	7,4	2,2	0,7	68,2	141,0	43,8	68,9	110,0	9,8	91,1
6	34	6,6	7,0	1,9	0,2	89,5	175,0	52,5	70,0	77,5	4,4	94,3
7	45	6,6	7,0	6,2	1,2	80,6	186,3	67,7	64,2	-	-	-
8	49	6,6	6,8	5,0	1,0	80,0	118,6	50,8	57,1	125,0	7,2	94,2
9	56	6,8	6,8	8,8	0,6	93,2	116,2	50,0	56,9	124,0	5,4	95,4
10	62	6,8	6,6	4,2	0,4	94,4	133,2	25,0	81,5	106,5	7,2	93,2
11	70	7,6	6,6	7,2	0,3	95,8	126,8	31,7	75,0	136,5	4,9	96,4
12	75	7,6	8,0	5,8	0,6	90,0	100,0	16,6	83,4	128,0	14,0	89,1
13	83	7,6	7,8	9,7	0,5	94,8	146,0	31,5	78,4	142,0	7,2	94,9
14	86	7,4	7,8	9,0	0,4	95,6	130,0	30,0	76,9	113,0	5,2	95,4
15	90	7,2	7,8	10,5	0,5	95,2	188,2	37,7	80,0	138,5	5,4	96,1
16	93	7,4	8,0	12,5	1,5	88,0	127,2	39,2	69,2	104,0	6,0	94,2
17	97	7,2	8,0	11,0	0,7	93,6	107,5	19,6	81,7	148,1	4,9	96,7
18	100	7,6	8,0	12,5	1,9	84,8	148,0	74,0	50,0	129,5	13,1	89,9
19	104	7,2	8,0	8,0	0,6	92,5	179,0	18,8	89,5	147,0	16,4	88,9
20	107	7,4	8,0	10,0	0,4	96,0	139,0	27,7	80,2	128,0	15,6	87,8

Uwaga: Dni pracy złoża liczono od zaczęcia wpracowywania.

Tablica III

Efekty pracy złoża kontrolnego zasilanego syntetycznymi ściekami miejskimi bez dodatku detergentów

Obciążenie objętościowe: 1,0-1,6 m^3/m^3 . dobę

Lp.	Dni pracy	pH		ChZT			BZT_5		
		surowe	oczyszczone	surowe mg/l O_2	oczyszczone mg/l O_2	% usun.	surowe mg/l O_2	oczyszczone mg/l O_2	% usun.
1	18	7,0	7,8	160,0	30,0	81,2	-	-	-
2	22	7,6	8,0	140,0	40,0	71,2	-	-	-
3	25	7,6	8,0	129,8	37,0	71,3	-	-	-
4	28	6,6	7,8	156,8	52,5	66,6	176,0	11,0	93,8
5	31	6,6	8,0	141,0	52,5	62,8	147,5	5,2	96,5
6	34	6,6	6,8	184,0	26,3	85,7	152,0	9,4	93,8
7	45	6,8	6,6	152,5	50,8	66,8	-	-	-
8	49	6,6	6,4	118,6	33,8	71,5	122,0	5,6	95,4
9	56	6,8	6,6	116,2	33,3	71,4	112,0	6,8	93,9
10	62	7,0	6,6	100,0	33,4	66,6	132,0	7,4	94,5
11	70	7,2	7,4	119,0	15,8	86,7	152,0	4,5	97,0
12	75	7,0	7,8	100,0	8,3	91,7	128,0	10,8	91,6
13	83	7,6	7,8	115,0	15,3	86,7	133,0	6,8	94,9
14	86	7,0	7,8	80,0	10,0	87,5	87,5	6,1	93,0
15	90	7,4	7,8	113,0	28,3	75,5	114,0	8,6	92,5
16	93	7,2	7,8	107,8	19,6	81,8	85,7	5,4	93,5
17	97	7,4	8,0	58,8	9,8	83,3	135,0	4,0	97,0
18	100	7,4	8,0	121,0	17,4	85,6	96,0	6,4	94,3
19	104	7,2	8,0	132,0	28,3	78,6	124,0	8,1	93,5
20	107	7,2	8,0	111,0	17,0	84,7	96,0	4,9	94,9

Uwaga: Dni pracy złoża liczono od zaczęcia wpracowywania.

Tablica IV

Badania nad rozkładem dodecylo-benzenosulfonianu sodu (3/I)
w modelu odbiornika wodnego
t = 18-23°

Lp.	Dni pracy	pH	Detergenty		ChZT		BZT_5	
			mg/l	% usun.	mg/l O_2	% usun.	mg/l O_2	% usun.
1	0	7,6	2,5	0,0	51,1	0,0	50,0	0,0
2	3	7,8	1,0	60,0	25,6	49,8	14,0	72,0
3	6	7,8	0,4	84,0	15,2	70,2	7,2	85,6
4	10	8,0	0,2	92,0	11,9	76,7	2,4	95,2
1	0	7,8	4,8	0,0	43,3	0,0	39,5	0,0
2	3	8,0	2,7	43,7	33,3	23,1	11,6	70,6
3	6	8,0	1,1	77,1	23,2	46,4	8,5	78,5
4	10	8,0	0,3	93,8	12,5	71,2	4,0	89,9
1	0	6,6	12,5	0,0	36,9	0,0	42,4	0,0
2	3	6,8	5,8	53,6	26,6	27,8	19,0	55,2
3	6	6,8	1,3	89,6	14,8	59,8	8,8	79,2
4	10	6,8	0,6	95,2	11,1	70,0	2,6	93,9

ki wynosił 10 dni. Ciecz napowietrzano dla uniknięcia procesów gnilnych, znacznych ilości substancji organicznych.

Wyniki tej serii doświadczeń zawierają tablice IV i V dla obydwu badanych detergentów oraz rys. 2 dla dawki 10 mg/l DDBS i tablica VI dla modelu odbiornika kontrolnego.

Doświadczenia nad usuwaniem detergentów metodą sorpcji dynamicznej przeprowadzono w trzech kolumnach wypełnionych różnymi węglami aktywnymi. Pierwszym był węgiel granulowany (ziarno 2-4 mm) stosowany w przemyśle chemicznym, drugi stosowany przy oczyszczaniu gazu, trzeci desulfocarbon również o wielkości ziarn 2-4 mm.

Stosowana szybkość przepływu przez kolumny wynosiła 8,5; 4,3; 1,7; 0,8; 0,4 m/h.

Natomiast przy sorpcji statycznej stosowano tylko jeden rodzaj węgla, a mianowicie węgiel pylisty w ilościach 50,0 100,0; 200,0; 300,0 mg/l.

Dawki detergentów usuwane kolejno z wody wynosiły ok. 2,0; 5,0 i 10 mg/l.

Wyniki tych doświadczeń zebrano w tablicach VII i VIII.

Omówienie wyników

Przeprowadzone doświadczenia w wyraźny sposób wykazały, że stosowane detergenty niewątpliwie należą do grupy związków ulegających w czasie biologicznego oczyszczania, stosunkowo łatwo biodegradacji. Za stwierdzeniem tym przemawia przede wszystkim fakt, że gdyby proces usuwania badanych detergentów polegał na procesach sorpcyjnych, wobec 107 dni kontrolowanej pracy (tablice I i II), nagromadzona ilość tych substancji niewątpliwie ulegałaby desorpcji. W przypadku stosowania złóż biologicznych do tego rodzaju badań kontrola ilości detergentów zaadsorbowanych w błonie biologicznej okazuje się utrudniona, gdyż łączy się z rozładowywaniem modelu i przerwaniem pracy, co wobec stosowanej skali doświadczeń (laboratoryjna), uniemożliwia pobieranie większych prób wypełnienia i błony biologicznej.

Uzyskany efekt biodegradacji w czasie biologicznego oczyszczania ścieków miejskich zawierających badane detergenty był bardzo wysoki. W przypadku DDBS (3/I) dochodził on do 90,0% przy dawce 2,1-3,0 mg/l, do 99,2% przy dawce 5,0-8,4 mg/l i 98,0% przy dawce 9,7-12,0 mg/l (tablica I). Jednocześnie ogólny efekt oczyszczania stosowanych ścieków

Tablica V

Badania nad rozkładem dodecylo-benzenosulfonianu sodu (3/II)
w modelu odbiornika wodnego
t = 18-23°

Lp.	Dni pracy	pH	Detergenty		ChZT		BZT_5	
			mg/l	% usun.	mg/l O_2	% usun.	mg/l O_2	% usun.
1	0	7,6	2,0	0,0	44,4	0,0	37,7	0,0
2	3	7,8	1,2	40,0	28,6	35,7	10,0	73,4
3	6	7,8	0,8	60,0	22,1	50,2	8,5	77,4
4	10	8,0	0,3	85,0	11,4	74,3	4,3	88,6
1	0	7,8	5,4	0,0	56,7	0,0	41,0	0,0
2	3	8,0	1,2	81,5	33,3	41,3	14,1	65,6
3	6	8,0	0,6	88,9	19,5	65,6	8,0	80,5
4	10	8,0	0,3	94,4	13,2	76,7	5,2	87,3
1	0	6,6	10,5	0,0	36,9	0,0	39,2	0,0
2	3	6,8	3,5	66,7	15,6	57,7	17,5	55,3
3	6	6,8	0,8	92,4	11,4	69,1	6,0	87,7
4	10	6,8	0,4	96,2	10,0	72,9	4,7	88,0

Tablica VI

Badania nad rozkładem substancji organicznych
w kontrolnym modelu odbiornika wodnego
$t = 18-23^{o}$

Lp.	Dni pracy	pH	ChZT		BZT_5	
			mg/l O_2	% usunięcia	mg/l O_2	% usunięcia
1	0	7,8	44,4	0,0	42,3	0,0
2	3	7,8	28,6	35,7	10,9	74,1
3	6	7,8	20,9	52,9	6,6	84,4
4	10	8,0	10,4	76,6	4,0	90,1
1	0	7,8	44,4	0,0	43,0	0,0
2	3	8,0	15,5	65,1	9,2	78,6
3	6	8,0	13,1	70,5	5,2	87,9
4	10	8,0	10,8	75,7	2,8	93,5
1	0	7,2	30,4	0,0	36,0	0,0
2	3	7,4	14,2	53,3	16,0	55,6
3	6	7,0	10,2	66,4	7,6	78,9
4	10	7,0	8,9	70,7	3,3	90,8

Tablica VII

Sorpcja DDBS (3/I) na węglu aktywnym

a) metodą dynamiczną

Lp.	Szybkość przepływu m/h	Początkowe stężenie mg/l	Węgiel					
			I		II		III	
			mg/l	% usun.	mg/l	% usun	mg/l	% usun.
1	8,5		0,8	57,9	1,1	42,1	0,9	52,7
2	4,3		0,5	73,7	0,8	57,9	0,7	63,2
3	1,7	1,9	0,3	84,2	0,6	68,4	0,5	73,7
4	0,8		0,2	88,5	0,5	73,7	0,4	79,0
5	0,4		0,1	94,7	0,3	84,2	0,2	88,5
1	8,5		2,5	58,3	3,7	38,4	3,6	40,0
2	4,3		2,3	61,7	3,5	41,7	3,4	43,3
3	1,7	6,0	1,6	73,2	3,3	45,0	2,4	60,0
4	0,8		1,1	81,7	2,7	55,0	2,3	61,7
5	0,4		0,8	86,7	2,1	65,0	1,8	70,0
1	8,5		9,4	21,7	11,7	1,7	11,7	1,7
2	4,3		9,2	23,4	11,2	6,7	10,0	16,7
3	1,7	12,0	5,6	53,3	9,4	21,7	9,0	25,0
4	0,8		4,5	62,5	8,6	28,3	7,4	38,3
5	0,4		2,4	80,0	6,6	45,0	5,4	55,0

b) metodą statyczną

Dawka detergentu mg/l	Dawki węgla aktywnego mg/l							
	50,0		100,0		200,0		300,0	
	mg/l	% usun.	mg/l	% usun.	mg/l	% usun.	mg/l	% usun.
1,9	0,10	94,7	0,075	96,0	0,060	96,8	0,0	100,0
6,0	0,50	91,7	0,20	96,7	0,10	98,3	0,02	99,7
12,0	3,00	75,0	1,40	88,3	0,30	97,5	0,10	99,2

Tablica VIII

Sorpcja DDBS (3/II) na węglu aktywnym

a) metodą dynamiczną

Lp.	Szybkość przepływu m/h	Początkowe stężenie mg/l	Węgiel					
			I		II		III	
			mg/l	% usun.	mg/l	% usun.	mg/l	% usun.
1	8,5		0,4	77,8	1,2	33,4	0,8	55,6
2	4,3		0,3	83,3	1,1	38,8	0,7	61,1
3	1,7	1,8	0,2	88,9	1,0	44,4	0,6	66,7
4	0,8		0,1	94,4	0,8	55,6	0,5	72,2
5	0,4		0,05	97,2	0,7	61,1	0,4	77,8
1	8,5		1,5	69,4	3,5	28,6	2,9	40,8
2	4,3		1,3	73,5	3,0	38,8	2,5	49,0
3	1,7	4,9	0,8	83,7	2,6	46,9	2,2	55,2
4	0,8		0,7	85,7	2,3	53,1	1,5	59,4
5	0,4		0,6	87,8	2,0	59,2	1,3	73,5
1	8,5		7,8	29,2	9,6	12,7	7,4	32,7
2	4,3		7,0	36,4	8,6	21,9	7,0	36,4
3	1,7	11,0	3,4	69,1	7,8	29,2	6,4	41,8
4	0,8		2,6	76,4	5,8	47,3	5,0	54,6
5	0,4		1,4	87,3	5,4	50,9	4,0	63,6

b) metodą statyczną

Dawka detergentu mg/l	Dawki węgla aktywnego mg/l							
	50,0		100.0		200,0		300.0	
	mg/l	% usun.	mg/l	% usun.	mg/l	% usun.	mg/l	% usun.
1,8	ślady	99,0	0,0	100,0	-	-	-	-
4,9	0,50	89,8	0,10	97,8	0,075	98,5	0,025	99,5
11,0	3,20	70,9	0,30	97,4	0,100	99,1	0,050	99,5

charakteryzowany przez ChZT i BZT_5 był również wysoki i niewiele różnił się od efektów uzyskiwanych na złożu kontrolnym (tablica I i III).

Wyniki usunięcia detergentów uzyskane w analogicznych warunkach dla DDBS (3/II), zależnie od stosowanych dawek dochodziły do 89,5% dla ok. 2,0 mg/l; do 94,4% dla ok. 5,0 mg/l i 96,0% dla 10,0 mg/l (tablica II), a więc były wielkościami tego samego rzędu, co w przypadku DDBS (3/I). Również i w tym przypadku stosowane dawki detergentów tylko w minimalnym stopniu lub wcale nie wpływały na ogólne efekty oczyszczania ścieków, charakteryzowane przez ChZT i BZT_5 (tablice II i III).

Niezależnie od stosowanego detergentu zwraca tu uwagę fakt, że procentowe wyniki usunięcia detergentów przy wyższych dawkach są wyższe niż przy dawkach niższych. Tego rodzaju zjawisko spowodowane było tym, że bez względu na stosowaną dawkę początkową (w granicach 2-10 mg/l DDBS), najmniejszą ilość detergentów w oczyszczonych ściekach wynosiła 0,2-0,3 mg/l. Wielkość ta wydaje się być graniczną w tych warunkach, co jednak rzutuje ujemnie na wyniki uzyskane przy niższych dawkach. Ilość ta zresztą jest wielokrotnie mniejsza od ustawowej ilości detergentów dopuszczalnej w odbiorniku wodnym [15], wynoszącej 3 mg/l.

Ta część doświadczeń wyraźnie wykazuje, że badane detergenty DDBS (3/I) i DDBS (3/II) wg nomenklatury stosowanej w NRF można zaliczyć do detergentów "miękkich", gdyż rozkład ich znacznie przekraczał żądane tam 80%, w przeciwieństwie do poprzednio badanych [14] dodecylobenzenosulfonianu sodu produkcji włoskiej (DDBSw) na tetramerze popylenu i kerylobenzenosulfonianu sodu (KBS) na nafcie. Procent rozkładu tych dwóch ostatnich substancji wynosił zależnie od dawki 37,5÷40,5% dla DDBS i 40,5-45,0% dla KBS, a więc kwalifikował te detergenty do "twardych", jeżeli chodzi o biodegradację.

Ilustruje to rys. 1, gdzie przedstawiono rozkład badanych obecnie i poprzednio detergentów, przy stężeniu 10 mg/l.

Badania nad rozkładem obydwu stosowanych detergentów w modelu odbiornika wodnego w stężeniach 2, 5 i 10 mg/l wykazały, że DDBS (3/I) w końcu 10-dniowych obserwacji ulegał usunięciu w 92,0% przy dawce 2,5 mg/l; w 93,8% przy 4,8 mg/l i 95,2% przy 12,5 mg/l. Detergent ten w stosowanych ilościach nie wpływał na ogólny efekt oczyszczania, gdyż końcowe BZT_5 wody dla poszczególnych dawek było nawet

o kilka % wyższe od BZT_5 uzyskanego w modelu odbiornika kontrolnego (tablice IV i VI), natomiast ChZT mieściło się w podobnych granicach.

Wyniki uzyskane w modelu odbiornika wodnego dla DDBS (3/II) wynosiły 85,0% usunięcia tego detergentu przy dawce 2,0 mg/l, 94,4% przy dawce 5,4 mg/l i 96,2% przy dawce 10,5 mg/l. W stosowanych warunkach dla obydwu detergentów przy dawkach 2 i 5 mg/l, nierozłożona ilość detergentów wynosiła 0,2-0,3 mg/l, natomiast przy dawce 12,5 mg/l DDBS (3/I) podniosła się do 0,6 mg/l, a przy 10,5 mg/l DDBS (3/ /II) do 0,4 mg/l, co mogłoby świadczyć przede wszystkim o tym, że przy tych dawkach czas adaptacji wynoszący 10 dni był już zbyt krótki, dla uzyskania wyższego, jak poprzednio stwierdzono przy złożach, granicznego stopnia rozkładu.

Uzyskane w przypadku doświadczeń w modelach odbiornika wyniki, jak to wykazuje rysunek 2, są bardzo wysokie, gdyż przy dawce 10 mg/l badanych DDBS przekraczały 90,0% usunięcia, gdy w przypadku DDBSw wynosiły 54,0% a KBS - 69,0%.

Ta seria doświadczeń w pełni potwierdza poprzedni wniosek, że badane detergenty DDBS (3/I) i DDBS (3/II) należą do typu detergentów "miękkich".

Przy zastosowaniu do usuwania badanych detergentów z wody metod sorpcyjnych uzyskano różne wyniki, zależnie od szybkości przepływu oraz rodzaju węgla w metodzie dynamicznej i dawki węgla w metodzie statycznej.

Sorpcja DDBS (3/I) metodą dynamiczną pozwalała w 94,7%, usuwać detergent przy dawce 2 mg/l i szybkości 0,4 m/h, natomiast większe szybkości powodowały zmniejszenie efektu nawet do 57,9% przy szybkości 8,5 m/h. Inne gorszej jakości węgle dawały efekty przy analogicznych prędkościach rzędu 84,2-88,5% przy szybkości przepływu V = 0,4 m/h i 42,1-52,7% przy V = 8,5 m/h (tablica VII). Przy wyższych ilościach badanego detergentu efekt zmniejszał się w zależności od stosowanego węgla do 86,7-65,0% przy dawce 6,0 mg/l i szybkości V = 0,4 m/h i 58,3-38,4% przy V = = 8,5 m/h. Dawka 12,0 mg/l dawała w efekcie obniżenie 80,0- -45,0% przy V = 0,4 m/h i 21,7-11,7% przy V = 8,5 m/h. Uzyskane wyniki wydają się świadczyć o znacznej kosztowności metody sorpcyjnej, gdyż nawet przy bardzo małych prędkościach efekt usunięcia DDBS (3/I) nie był zadowalający a przy wyższych prędkościach nawet bardzo niski.

W przypadku DDBS (3/II) efekty te były nieco wyższe, ale również niezadowalające z punktu widzenia zastosowania tej metody w technice uzdatniania wody do celów pitnych, gdyż w przypadku początkowej zawartości w wodzie detergentu w ilości rzędu 10 mg/l, pozostające ilości detergentu były jeszcze stosunkowo duże, nawet przy bardzo małej szybkości przepływu V = 0,4 m/h (tablica VIIa). Należy zaznaczyć, że efekty te uzyskano przy użyciu węgli aktywnych, które jak podaje PITTER [16] dają zwykle efekty sorpcji, w przypadku detergentów przeważnie 10-krotnie wyższe w porównaniu np. z żużlem generatorowym.

Zastosowanie metody sorpcji statycznej pozwoliło w efekcie na 100% usunięcie dawki 2 mg/l DDBS (3/I) dopiero przy ilości pylistego węgla aktywnego równej 300 mg/l i DDBS (3/II) przy 100 mg/l. Wyższe stężenia detergentów, a mianowicie 4,9-12,0 mg/l wymagały również, do prawie całkowitego usunięcia (99,5-99,7%), dawki 300 mg/l pylistego węgla aktywnego, gdyż przy dawce 50 mg/l węgla, stopień usunięcia, zależnie od dawki detergentu wynosił 89,8-70,9%, a więc pozostała po sorpcji ilość detergentu przy dawce rzędu 10 mg/l przekraczała już ustawową ilość 3,0 mg/l (tablice VII i VIII). Pozwala to stwierdzić, że metody sorpcyjne mogą dać pożądane efekty usunięcia detergentów z wody, ale konieczne do tego warunki nie zawsze mogą okazać się opłacalne w technice.

Jak wynika z przedstawionych badań detergenty anionowo-aktywne DDBS (3/I) i DDBS (3/II) w bardzo wysokim stopniu ulegają biodegradacji w procesach biologicznego oczyszczania i samooczyszczania w stężeniu do 10 mg/l i metody te wydają się niewątpliwie właściwsze i ekonomiczniejsze dla ich unieszkodliwiania, od kosztownych metod sorpcyjnych.

Streszczenie i wnioski

1) Anionowo-aktywne detergenty: DDBS (3/I) i DDBS (3/II) stosunkowo łatwo ulegają biodegradacji i usunięciu w procesach biologicznego oczyszczania metodą złóż zraszanych i samooczyszczania w modelu odbiornika wodnego, w ilościach do 10 mg/l.

2) Detergenty te w stosowanych stężeniach nie wpływają ujemnie na procesy mineralizacji substancji organicznych zawartych w ściekach, charakteryzowane przez ChZT i BZT_5.

3) Biorąc pod uwagę stopień rozkładu tych związków w stosowanych stężeniach wynoszący ponad 90%, można je zaliczyć do detergentów "miękkich".

4) Usunięcie badanych detergentów metodami sorpcyjnymi wymaga małych prędkości przepływu przy metodzie dynamicznej i dużych dawek pylistego węgla aktywnego, przy metodzie statycznej, co zmniejsza możliwość ich zastosowania w warunkach technicznych.

Politechnika Śląska
Katedra Technologii Wody i Ścieków

LITERATURA

[1] HUSMANN W., MALZ F., JENDREYKO H.: "Beseitigung von Detergentien aus Abwasser und Gewassern" Opladen - Köln, (1963).

[2] Zbiorowe: Bundesgesetzblatt, Teil I, Nr 49, 697, 1962.

[3] JENDREYKO H., BOCK K.J.: "Grosstechnische Versuche zum biologischen Abbau neuer Waschrohstoffversuchaprodukte auf Tröpfkörpern" - Gas u. Wasserfach 103, H.24, 615 (1962).

[4] KRÜGER R.: "Betrachtungen zum Detergentien" - Ardöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie 16, 379 (1963).

[5] BOCK K.J.: "Biologische Untersuchungen an Waschrohstoffen" - Pro Qua, 247, (1961). R. Oldenburg, München.

[6] DAMM H.: "Neue Gesichtspunkte zum Problem der waschaktiven Substanzen bei der Abwasserreinigung" - Berichte der A T V, München Tag. 12, 227 (1960).

[7] ISSAC P.C.G., JENKINS D.: "Biological oxydation of Sugarbased detergents" - Chem. Ind. 976 (1958).

[8] NIEWIADOMSKI H.: Prace w USA nad biodegradacją detergentów w ściekach" - Materiały ogólnokrajowego kolokwium detergentów, Blachownia Śląska (1963).

[9] SAWYER C.N., BOGAN R.N., SIMPSON J.R.: "Biochemical Behaviour of Synthetic Detergents - Ind. Eng. Chem. 48, 236 (1956).

[10] BOGAN H.H.: "Biochemical degradation products" - Sew. Ind. Wastes 30, 208 (1958).

[11] SAWYER C.N.: "Syntetische Reinigungsmittel und offentliche Wasserversorgung" - Chem. Zeitschr. 5186(1958).

[12] Mc KINNEY R.E.; SYMONS J.M.: "Bacterial Degradation of ABS" - Sew. Ind. Wastes 31, 549 (1959).

[13] PITTER P.: "Surface - active agents in waste waters. V. Alkylsulfates resistant and alkylbenzenesulfonates susceptible to biological degradation". Sbornik Vysoke Skoly Chemicko - Technologicke v Praze, Technologie Vody, 7, (2), 19 (1963).

[14] ZDYBIEWSKA M., RUDNICKA H.: "Badania nad usuwaniem detergentów z wody i ścieków" - Zesz. Nauk. Pol. Śl.- Inżynieria Sanitarna 6, 123 (1964).

[15] Zbiorowe: "Prawo wodne" - Wydawnictwo Prawnicze, Warszawa (1964).

[16] PITTER P.: "Synteticke povrchove aktivni latky v odpadnich vodach. I. Adsorpce alkilsulfatu a alkylsulfonatu na skvare". - Sbornik Vysoke Skoly Chemicko - Technologicke v Praze, Technologie Vody, 5, (17) 1[illegible] (1961).

ИССЛЕДОВАНИЯ НАД УДАЛЕНИЕМ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ВОДЫ И СТОЧНЫХ ВОД

АНИОНОАКТИВНЫЕ ДЕТЕРГЕНТЫ

Р е з ю м е

Работа является продолжением ранее производимых опытов [14] и касается двух анионоактивных поверхностно активных веществ, а именно из группы алкилбензолсульфонатов на основе олефинов, получаемых из крекинга парафинов.

Опыты производились также по трем этапам, а именно: (1) деградация во время биологической очистки сточных вод на биофильтрах; (2) деградация в моделях водоема; (3) сорбция на активном угле динамическим и статическим методами.

Во время биологической очистки на биофильтрах получено очень хорошие результаты удаления в пределах 86 до 97%, в зависимости от дозы и времени адаптации биоценозы биофильтров. Другие эффекты очистки, определяемые как уменьшение ХПК и БПК$_5$ были также большие и не отличались, в основном, от результатов, полученных при контрольном биофильтре. Подобные результаты получено также во время опытов в модели водоема.

Сорбция на активном угле дала тоже большую степень удаления, подобным образом как и в предыдущих исследованиях поверхностно активных веществ.

В противоположность раньше полученным результатам над деградацией додецилбензолсульфоната на основе тетрамера пропилена и керилбензолсульфоната натрия на основе нефти, которых деградация была в пределах 38 до 41% и 41 до 45%, теперь полученные результаты деградации были большие, что несомненно можно обосновать построением радикалов при бензольном кольце.

Силезский политехнический институт
Кафедра технологии воды и сточных вод

A STUDY OF THE REMOVAL OF DETERGENTS FROM WATER AND WASTE WATERS
II. THE ANIONICS DETERGENTS

S u m m a r y

This study is a continuation of the previonsly performed investigations [14] and concerns two anionic detergents of the ABS group i.e. dodecylbenzene sulfonates obtained on the basis of olephins from the cracking of paraffins.

These observations were carried out in tree stages, namely: (1) the degradation during the biological treatment in percolating filters; (2) the degradation in experimen-

tal river model; (3) the sorption in the activated coal with the dynamic and static method.

The results obtained during the biological degradation in percolating filters were successful. They ranged from 86 to 97 per cent depending on the detergents dose and the adaptation period of the biocenosis of biological filter.

Some other effects of the treatment determined by changes of COD and 5-days BOD were also satisfactory and did not differ principially with those obtained at the same time for the control biological filter.

Similar results were also obtained during the observations carried out with experimental river model.

Sorption on the activated coal gave a high removal of detergents similarly to the results previonsly obtained.

In contrast to the decomposition of dodecylbenzene sulfonate obtained on the basis of propylene tetramere or kerylbenzene sulfonate on kerosine, which decomposition ranged of 38 to 41 per cent or 41 to 45 per cent, respectively - the removal of two examined detergents was very high. It can be explained by the structure of radicals of the benzene ring.

Silesian Technical University
Laboratory of Water and Waste Waters Technology