

TADEUSZ WIERZBICKI

Katedra Technologii Wody i Ścieków

UTLENIANIE AKROLEINY, ALKOHOLU ALLILOWEGO,
GLICERYNY I ALDEHYDU OCTOWEGO PRZY UŻYCIU OZONU

WSTĘP

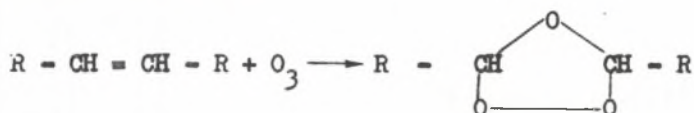
Ostatnie lata przynoszą coraz większe zainteresowanie metodą oczyszczania ścieków zawierających głównie związki organiczne - za pomocą ozonu, który wprowadzony do ścieków powoduje prawie całkowity ich rozkład jednocześnie w znacznym stopniu obniżając takie parametry jak BZT, ChZT, i utlenialność.

Celem pracy stanowiącej kontynuację cyklu badań [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7] były próby rozkładu ozonem akroleiny, alkoholu alilowego, gliceryny i aldehydu octowego substancji stanowiących podstawowe zanieczyszczenie ścieków odpływających z produkcji gliceryny otrzymywanej metodą tlenową.

Mechanizm utleniania związków organicznych ozonem

Od ponad czterdziestu lat znany jest fakt, że ozon przyłącza się do podwójnego wiązania tworząc niestrawne ozonidki, które pod wpływem wody ulegają rozpadowi. Przez dłuższy czas reakcje ozonowania służyły przede wszystkim do ustalenia budowy związków posiadających podwójne wiązanie C = C, takich jak związki aromatyczne i olefiny.

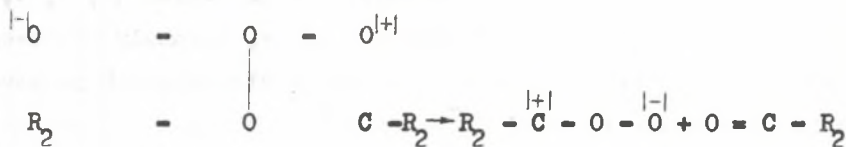
W 1925 r. STAUDINGER [8] zaproponował podany poniżej mechanizm tworzenia się ozonidków:



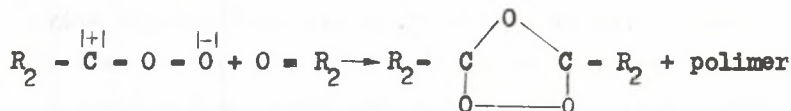
Z powyższego równania wynika, że związki mające podwójne wiązania C = C przyłączają ozon w ilości jednego mola O₃ na każde podwójne wiązanie tworząc mostki tlenowe.

Według STAUDINGERA ozonidki posiadają dwoisty charakter nad-tlenków i acetalu, przy czym cechuje je wybuchowość, natomiast acetale ulegają hydrolizie pod wpływem wody i zależnie od budowy substancji wyjściowej uzyskuje się aldehydy lub ketony.

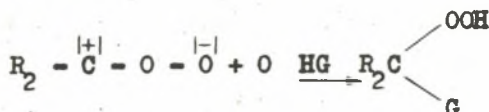
CRIEGLE [9] zaproponował inny mechanizm reakcji z wytworzeniem ketonu i jonu amfoterycznego.



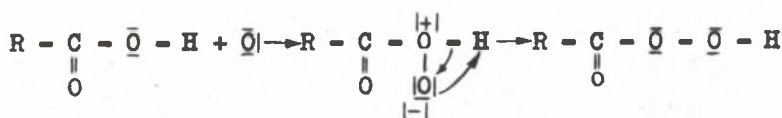
W przypadku gdy reakcja przebiega w rozpuszczalniku obojętnym jon amfoteryczny reaguje z ketonem tworząc ozonidek, przy czym jednocześnie powstaje pewna ilość polimeru.



Jeżeli reakcja ozonowania zachodzi w rozpuszczalniku typu HG (gdzie: G = CH, OR, OCOR), wówczas jon amfoteryczny reaguje z rozpuszczalnikiem tworząc:



Jak z powyższego wzoru wynika, działaniu ozonu ulegają również aldehydy, ketony, kwasy, alkohole, estry i węglowodory nasycone. Reakcje tego typu na przykładzie kwasu octowego TAUBE tłumaczy elektrofilym atakiem atomowego tlenu:



przy czym w tych reakcjach ozon jest tylko inicjatorem, natomiast później działa tlen.

W praktyce proces ozonowania prowadzi się w fazie ciekłej bądź gazowej, przy czym przebieg ozonowania zależy od fazy w jakiej się go prowadzi. Dla fazy ciekłej efekt procesu ozonowania przede wszystkim zależy od rodzaju użytego rozpuszczalnika.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

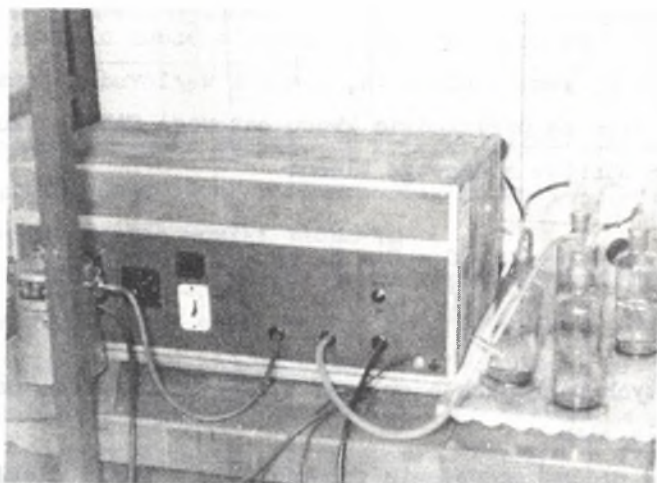
Metodyka badań

Celem przeprowadzonych doświadczeń było określenie stopnia usunięcia z roztworów wodnych akroleiny, alkoholu allilowego, gliceryny i aldehydu octowego przy pomocy ozonu oraz wyznaczenie jego dawki potrzebnej do całkowitego utlenienia tych substancji.

Opis i schemat aparatury

Aparatura do wytwarzania ozonu składała się z ozonizatora podłączonego do sieci poprzez stabilizator napięcia, miecha do tłoczenia powietrza oraz zestawu kilku płuczek

Ozon z ozonizatora doprowadzono do układu 4 płuczek Szota. Stosowano następujący układ.

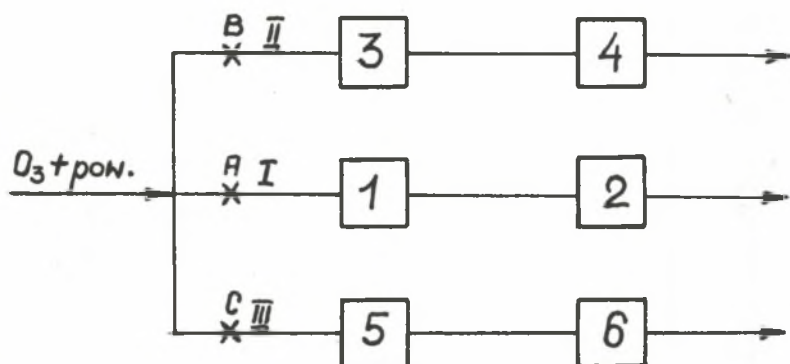


Rys. 1. Aparatura do utleniania metodą ozonowania

Płuczka 1 zawierała wodny roztwór jednej z badanych czterech substancji o określonym stężeniu, a płuczki 2, 3, 4 roztwór jodku potasu potrzebny dla obliczenia ilości ozonu zużytego na utlenienie wprowadzonej substancji.

W pierwszym etapie ozonowania przepuszczano ozon w określonym czasie przez odgałęzienie I przy otwartym kranie A, a zamkniętym kranie B, a w drugim etapie w tym samym czasie przez odgałęzienie II, przy otwartym kranie B, a zamkniętym A.

Ilość zużytego ozonu potrzebnego do utlenienia substancji znajdującej się w roztworze wodnym obliczono jako różnicę ilości ozonu przepływającego przez płuczki 3 i 4, i płuczkę 2.



Rys. 2. Schemat zestawu urządzeń do utleniania badanych substancji metodą ozonowania.

Dla utrzymania w odgałęzieniu II tych samych oporów przepływu co w odgałęzieniu I, stosowano również dwie płuczki zawierające te same objętości roztworu.

Z uwagi na dużą prężność par akroleiny, aldehydu octowego i alkoholu allilowego zastosowano napowietrzanie kontrolne (odgałęzienie III). Polegało ono na przepuszczaniu powietrza z miecha przez układ dwóch płuczek bez włączenia ozonizatora, przy czym płuczka 5 zawierała badany roztwór, a płuczka 6 zawierająca wodę utrzymywała te same opory przepływu co odgałęzienie I i II.

Z różnicy ilości usuniętej substancji w płuczce 1 w pierwszym etapie (ozonowanie + napowietrzanie), a ilością substancji usuniętej z płuczki kontrolnej 5 przez samo napowietrzanie obliczono ilość substancji utlenionej przez ozonowanie.

Substraty badań

Roztwory badanych substancji sporządzono z chemicznie czystego alkoholu allilowego, aldehydu octowego i gliceryny, oraz akroleiny technicznie czystej o stężeniu 98%.

Zakres stosowanych stężeń był następujący:

akroleina	100, 200, 300, 400 i 500 mg/l,
alkohol allilowy	100, 200, 300, 400 i 500 mg/l,
aldehyd octowy	100, 200, 300, 400 i 500 mg/l,
gliceryna	100, 200, 300, 400 i 500 mg/l,

Chemiczne oznaczenia analityczne

Akroleinę oznaczono metodą kolorymetryczną polegającą na tworzeniu barwnego związku z tryptofanem w środowisku kwasu solnego [11].

Alkohol allilowy oznaczono metodą merkurometryczną w obecności wskaźnika dwufenylokarbazydu [12].

Glicerynę oznaczono metodą miareczkową polegającą na wykorzystaniu utleniających własności nadjodanu potasu do wytwarzania kwasu mrówkowego [13].

Aldehyd octowy oznaczono metodą miareczkową [14].

Oznaczenie ozonu przeprowadzono metodą jodometryczną [15].

Omówienie wyników

Przeprowadzone doświadczenia umożliwiły zbadanie efektu ozonowania gliceryny, aldehydu octowego, akroleiny i alkoholu allilowego zawartych w roztworach wodnych w zależności od dawki ozonu.

Uzyskane wyniki analityczne zestawione w tablicach 1-4 wykazały pewną zależność pomiędzy dawką ozonu, stężeniem badanej substancji i procentem jej usunięcia. Stwierdzono, że procent rozkładu badanych substancji zależy od dawki ozonu. Rozpatrując proces rozkładu

Tablica 1

Wyniki utlenienia akroleiny przy pomocy ozonu

Ilość ozonu zużyta do utlenienia	Ilość akroleiny								Ubytek akroleiny całkowity	
	początkowa	odparowana		zozonowana		pozostała		mg/l	%	
		mg	mg/l	mg/l	%	mg/l	%			mg/l
13,7	100	2	2,0	28	28,0	70	70,0	30	30,0	
18,1	100	4	4,0	50	50,0	46	46,0	54	54,0	
20,5	100	5	5,0	67	67,0	28	28,0	72	72,0	
25,2	100	8	8,0	70	70,0	24	24,0	76	76,0	
34,0	100	11	11,0	81	81,0	8	8,0	92	92,0	
48,2	100	16	16,0	82	82,0	2	2,0	98	98,0	
73,0	100	17	17,0	83	83,0	0	0,0	100	100,0	
18,5	204	6	3,2	16	7,8	182	89,0	22	11,0	
23,0	204	8	3,9	32	15,7	164	80,4	40	19,6	
47,7	204	13	6,1	64	31,4	127	62,5	77	37,5	
52,2	204	14	6,7	81	39,6	109	53,7	95	46,3	
77,0	204	18	9,7	114	55,9	72	35,4	132	64,6	
87,8	204	20	9,9	138	67,7	46	22,4	158	77,6	
103,5	204	26	12,5	158	77,5	20	10,0	184	90,0	
118,4	204	30	14,6	163	80,1	11	5,3	193	94,7	
142,3	204	36	17,9	168	82,1	0	0,0	204	100,0	
44,5	301	9	3,1	36	11,9	256	85,0	45	15,0	
68,8	301	18	5,9	75	24,9	208	69,2	93	30,8	
94,0	301	34	11,3	144	47,8	123	40,9	178	59,1	
118,5	301	39	12,9	170	56,5	92	30,6	209	69,4	
140,6	301	50	16,5	206	68,5	45	15,0	256	85,0	
188,9	301	55	18,4	238	79,1	8	2,5	293	97,5	
206,2	301	57	19,0	244	81,0	0	0,0	301	100,0	
36,1	400	9	1,9	25	6,6	366	91,5	34	8,5	
66,5	400	31	7,7	115	28,8	254	63,5	146	36,5	
105,5	400	48	12,1	180	45,0	172	42,9	228	57,1	
148,1	400	54	14,0	198	49,5	148	36,5	252	63,5	
186,5	400	68	16,9	254	63,5	78	19,6	322	80,4	
228,6	400	74	19,2	278	69,5	48	11,9	352	88,7	
252,1	400	81	20,4	300	75,0	9	4,6	381	95,4	
260,0	400	84	21,0	316	79,0	0	0,0	400	100,0	
71,5	503	34	6,6	117	23,4	352	70,0	151	30,0	
101,0	503	42	8,3	180	35,8	281	55,9	222	44,1	
122,0	503	59	11,6	200	39,9	244	48,5	259	51,5	
169,2	503	78	15,3	242	48,2	183	36,5	320	63,5	
212,1	503	89	18,5	299	59,5	115	22,0	388	78,0	
243,0	503	99	20,5	334	65,5	70	14,0	433	86,0	
289,0	503	104	20,6	349	69,4	50	10,0	453	90,0	
322,6	503	114	22,4	370	73,6	19	4,0	484	96,0	
350,0	503	121	24,0	382	76,0	0	0,0	503	100,0	

Wyniki utlenienia alkoholu allilowego przy pomocy ozonu

Ilość ozonu	Ilość alkoholu allilowego							Ubytek alkoholu allilowego całkowity	
	początkowa	odparowana		zozonowana		pozostała		mg/l	%
mg	mg/l	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%
24,1	102	1	1,3	23	22,5	78	76,2	24	23,8
30,0	102	2	2,3	35	34,2	65	63,5	37	36,5
53,0	102	3	2,9	52	51,0	47	46,0	55	53,9
62,0	102	3	2,9	66	64,6	33	32,5	69	67,5
98,6	102	4	3,6	80	78,5	18	17,9	84	82,1
142,0	102	5	4,8	89	87,2	8	8,0	94	92,0
221,0	102	7	8,9	93	91,1	0	0,0	102	100,0
60,0	204	4	2,0	65	32,0	135	64,0	69	34,0
71,0	204	4	2,0	104	51,0	96	47,0	108	53,0
164,0	204	7	3,1	142	70,0	55	26,9	149	73,1
283,1	204	9	4,6	169	82,6	26	12,8	178	87,2
329,6	204	12	6,0	182	89,1	10	4,9	194	95,1
423,0	204	15	7,3	189	92,7	0	0,0	204	100,0
50,3	300	9	3,0	36	12,0	255	85,0	45	15,0
60,1	300	11	3,7	66	22,1	223	74,2	77	25,8
120,8	300	16	5,3	134	44,7	150	50,0	150	50,0
221,6	300	18	5,9	173	57,6	109	36,5	191	63,5
331,2	300	22	7,1	200	66,7	78	26,2	222	73,8
406,2	300	24	8,0	238	79,5	38	12,5	262	87,5
620,1	300	29	9,5	271	90,5	0	0,0	300	100,0
104,0	400	12	3,0	78	19,5	310	77,5	90	22,5
140,1	400	16	4,0	138	34,6	246	61,4	154	38,6
154,1	400	17	4,2	163	40,8	220	55,0	180	45,0
195,0	400	19	4,8	185	46,2	196	49,0	204	51,0
273,1	400	23	5,9	230	57,5	147	36,6	253	63,4
299,0	400	24	6,0	256	63,9	120	30,0	280	70,0
408,0	400	28	7,0	291	72,8	81	20,2	319	79,8
521,1	400	32	8,1	312	78,0	56	13,9	344	86,1
624,4	400	35	8,7	333	83,3	32	8,0	368	92,0
826,0	400	40	10,0	360	90,0	-	0,0	400	100,0
180,0	500	18	3,6	82	16,4	400	80,0	100	20,0
264,4	500	24	4,7	168	33,8	308	61,5	192	38,5
293,1	500	26	5,2	236	47,3	238	47,5	262	52,5
375,1	500	37	7,5	283	56,5	180	36,0	320	64,0
524,0	500	43	8,7	319	63,8	138	27,5	362	72,5
730,0	500	51	10,0	374	75,0	75	15,0	425	85,0
980,0	500	62	12,5	438	87,5	0	0,0	500	100,0

Tablica 3

W y n i k i
utlenienia gliceryny przy pomocy ozonu

Ilość ozonu zużyta do utlenienia	Początkowa zawartość gliceryny	Całkowity ubytek gliceryny	
		mg/l	%
mg	mg/l	mg/l	%
8,2	100	34,9	34,9
12,2	100	46,5	46,5
18,3	100	58,5	58,5
23,5	100	68,5	68,5
31,0	100	77,0	77,0
38,7	100	85,1	85,1
43,3	100	87,2	87,2
56,7	100	96,1	96,1
72,3	100	98,5	98,5
82,1	100	100,0	100,0
8,3	200	43,0	21,5
11,0	200	54,0	27,0
16,2	200	71,8	35,9
19,0	200	80,0	40,0
24,1	200	96,4	48,2
30,2	200	102,0	51,0
36,5	200	137,6	68,8
51,6	200	152,8	81,4
69,6	200	183,0	91,5
83,8	200	193,2	96,6
108,0	300	200,0	100,0
5,8	300	37,8	12,5
14,4	300	52,0	17,7
21,8	300	77,0	26,5
32,7	300	116,2	38,8
49,6	300	162,4	54,2
72,3	300	217,3	72,5
89,0	300	247,8	82,6
94,3	300	285,6	95,2
128,6	300	299,8	99,6
141,0	300	300,0	100,0

Ilość ozonu zużyta do utlenienia	Początkowa zawartość gliceryny	Całkowity ubytek gliceryny	
		mg/l	%
mg	mg/l	mg/l	%
12,5	400	52,0	13,0
30,1	400	128,0	30,5
42,1	400	128,0	36,3
57,6	400	186,0	47,0
74,6	400	230,4	57,6
94,5	400	272,0	68,0
116,0	400	325,6	81,4
138,4	400	363,2	90,8
167,0	400	390,4	97,6
190,2	400	400,0	100,0
10,2	500	38,5	7,7
22,4	500	89,0	17,8
44,2	500	162,0	32,4
74,3	500	246,0	49,2
105,6	500	314,0	62,8
129,1	500	374,5	74,9
158,0	500	423,0	84,6
194,8	500	476,0	95,2
228,1	500	496,0	99,2
237,0	500	500,0	100,0

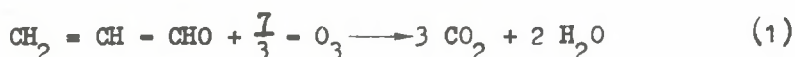
wyniki utlenienia aldehydu octowego przy pomocy ozonu

Ilość ozonu zużyta do utlenienia	Ilość aldehydu octowego								Całkowity ubytek aldehydu octowego	
	początkowa		odparowana		zozonowana		pozostała		mg/l	%
	mg	mg/l	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%		
4,0	97	1	1,0	18	18,6	78	80,4	19	19,6	
6,5	97	3	3,2	26	26,8	68	70,0	29	30,0	
14,5	97	5	5,3	29	29,9	63	64,8	34	35,2	
26,0	97	7	7,3	39	40,3	51	52,4	46	47,6	
32,0	100	10	10,0	47	47,0	43	43,0	57	57,0	
44,2	100	13	13,0	49	49,0	38	38,0	62	62,0	
60,0	100	17	17,0	55	55,0	28	28,0	72	72,0	
96,1	93	23	24,3	64	68,7	6	7,0	87	93,0	
108,8	93	25	26,5	66	71,1	2	2,4	91	97,6	
125,3	93	26	28,0	67	72,0	0	0,0	93	100,0	
13,0	205	5	2,5	33	16,1	167	81,4	38	18,6	
19,6	205	6	3,2	45	21,8	154	75,0	51	25,0	
26,4	205	11	5,4	57	27,8	137	66,2	68	33,2	
58,8	205	15	7,9	88	43,6	102	49,5	103	50,5	
72,2	205	24	12,7	90	43,8	91	43,5	114	56,5	
83,0	205	28	13,6	99	48,1	78	38,3	127	61,7	
111,6	205	35	17,0	114	55,6	56	27,4	149	72,6	
131,4	205	44	21,5	119	58,0	42	20,5	163	79,5	
155,6	205	58	28,3	120	58,3	27	13,4	178	86,6	
220,2	205	82	35,1	123	64,9	0	0,0	205	100,0	
36,8	320	11	3,4	58	18,1	151	78,5	69	21,5	
60,1	320	18	5,6	79	24,6	223	69,8	97	30,2	
80,2	320	24	7,5	105	32,8	191	59,7	129	40,3	
101,0	320	30	9,1	135	42,1	155	48,8	165	51,2	
122,0	320	43	13,5	154	48,0	123	38,5	197	61,5	
150,2	316	55	17,5	166	52,5	95	30,0	221	70,0	
180,1	316	74	23,5	170	54,0	72	22,5	244	77,5	
220,2	316	88	27,6	181	57,5	47	14,9	269	85,1	
264,0	316	99	31,4	190	60,1	27	8,5	289	91,5	
360,0	316	116	36,7	200	63,3	0	0,0	316	100,0	
44,5	407	42	10,2	30	7,4	335	82,4	72	17,6	
74,2	407	47	11,6	47	11,5	313	76,9	94	23,1	
82,4	407	68	16,7	74	18,3	265	65,0	142	35,0	
126,2	407	82	20,2	110	27,1	215	52,7	192	47,3	
144,1	407	100	24,6	163	40,0	144	35,4	263	64,6	
210,0	402	116	28,9	173	43,1	113	28,0	289	72,0	
268,3	402	122	30,2	226	56,3	54	13,5	348	86,5	
320,0	402	135	33,4	234	58,2	33	8,4	369	91,6	
352,4	402	144	37,1	242	59,0	16	3,9	386	96,1	
412,2	402	154	40,0	248	60,0	0	0,0	402	100,0	
66,1	493	40	8,6	51	10,5	402	81,5	91	18,5	
106,0	493	78	16,2	98	19,6	317	64,2	176	35,8	
136,1	493	99	20,1	125	25,4	269	54,5	224	45,5	
226,2	493	140	28,4	180	36,6	173	35,0	320	65,0	
300,5	493	141	29,0	212	43,1	140	27,0	353	72,1	
348,0	493	182	35,5	230	48,0	81	16,5	412	83,5	
414,2	500	201	40,2	250	50,0	49	9,8	451	90,2	
540,0	500	214	43,0	273	54,5	13	2,5	487	97,5	
626,0	500	220	44,0	280	56,0	0	0,0	500	100,0	

substancji dla danego stężenia ustalono, że w początkowej fazie ozonowania rozkłada on znaczną ilość substancji, natomiast na usunięcie śladowych ilości potrzeba większych dawek.

Zakładając, że badane związki utleniają się do najprostszych produktów, do CO_2 i H_2O , porównano teoretyczne wartości stechiometryczne z wynikami badań własnych:

Akroleina



Z przedstawionych powyżej reakcji (1) wynika, że na utlenienie 1 mg akroleiny potrzeba 2 mg ozonu.

Załączona tablica 5 wykazuje, że na utlenienie 1 mg akroleiny zużywano około 1,70 mg ozonu co odpowiada 2 molom O_3 na 1 mol utlenionej akroleiny

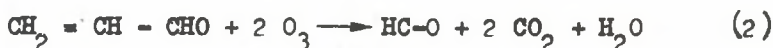
Tablica 5

Zapotrzebowanie ozonu dla utlenienia akroleiny (I etap)

stężenie początkowe akroleiny (mg/l)	zapotrzebowanie ozonu (mg O_3 / 1 mg akroleiny)
100	1,76
200	1,70
300	1,67
400	1,64
500	1,74

W rezultacie wynika, że utlenienie akroleiny w I etapie nie prowadzi do ostatecznych produktów utlenienia węglodorów tj. wody

i dwutlenku węgla. Opierając się na wynikach potrzebowania ozonu przy stężeniach akroleiny wynoszących 100-500 mg/l założono następujący proces utleniania



Słuszność wzoru (2) została potwierdzona przez stwierdzenie w roztworze akroleiny obecności aldehydu surówkowego w ilości ekwiwalentnej rozłożonej akroleiny.

Alkohol allilowy



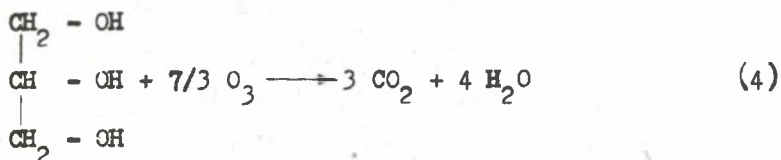
Z przedstawionej reakcji (3) wynika, że na utlenienie 1 mg alkoholu allilowego potrzeba 2,24 mg ozonu. Równocześnie załączona tablica 6 wskazuje, że zapotrzebowanie ozonu potrzebne dla utlenienia 1 mg alkoholu allilowego wynosi około 2,25 mg O_3 , co potwierdza zgodność założeń teoretycznych z wynikami uzyskanymi doświadczalnie.

Tablica 6

Zapotrzebowanie ozonu dla utlenienia gliceryny ((I etap)

stężenie początkowe alkoholu allilowego (mg/l)	zapotrzebowanie ozonu (mg O_3 / 1 mg alkoholu allilowego)
100	2,21
200	2,23
300	2,28
400	2,29
500	2,24

Gliceryna



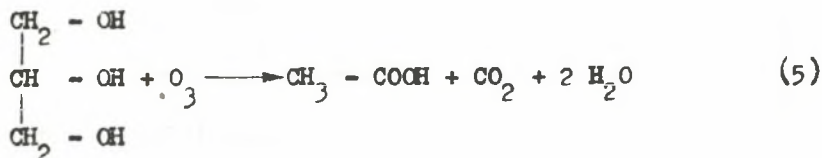
Podana reakcja (4) wykazuje, że na utlenienie 1 mg gliceryny potrzeba 1,22 mg O₃, natomiast na podstawie zestawionych w tablicy 7 wartości wynika, iż zapotrzebowania ozonu wynosi około 0,53 mg O₃.

Tablica 7

Zapotrzebowanie ozonu dla utlenienia gliceryny (I etap)

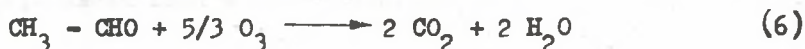
stężenie początkowe gliceryny (mg/l)	zapotrzebowanie ozonu (mg O ₃ / 1 mg gliceryny)
100	0,58
200	0,54
300	0,51
400	0,50
500	0,52

Opierając się na wynikach zużycia ozonu założono następujący proces utleniania gliceryny



Z powyższej reakcji (5) wynika, że utlenienie gliceryny nie przebiega wg reakcji (4) gdzie ostatecznymi produktami są woda i dwutlenek węgla, lecz następuje to w dwóch fazach. W I fazie następuje wytworzenie kwasu octowego, który dopiero w II fazie ostatecznie utlenia się do wody i dwutlenku węgla. Słuszność powyższej tezy potwierdziła obecność kwasu octowego w ilości ekwiwalentnej rozłożonej gliceryny.

Aldehyd octowy



Reakcja (6) wykazuje, że na utlenienie 1 mg aldehydu octowego potrzeba 1,83 mg ozonu. Jednocześnie załączona tablica 8 podaje, że doświadczalnie stwierdzona dawka ozonu potrzebna do utlenienia octowego wynosiła średnio około 1,82 mg O₃.

Tablica 8

Zapotrzebowanie ozonu dla utlenienia aldehydu octowego.

stężenie początkowe aldehydu octowego (mg/l)	zapotrzebowanie ozonu (mg O ₃ / 1 mg aldehydu octowego)
100	1,87
200	1,79
300	1,79
400	1,78
500	1,72

Porównanie wartości teoretycznego i doświadczalnie ustalonego zapotrzebowania ozonu potrzebnego do utlenienia aldehydu octowego

wykazały, że proces ten jest całkowity i przebiega zgodnie z teoretycznie podanym wzorem (6).

Przeprowadzone próby utlenienia roztworu wodnego mieszaniny badanych czterech składników o stężeniach 1,0 do 500 mg/l wykazały, że laboratoryjnie stwierdzone zapotrzebowanie ozonu jest bardzo zbliżone do teoretycznego (obliczonego z sumy stężeń i zużycia ozonu na rozkład poszczególnych składników). Wynika stąd, że istnieje realna możliwość stosowania tej metody dla ewentualnego doczyszczania ścieków zawierających przebadane substancje. Naturalnie wartość ozonu potrzebnego do utlenienia zanieczyszczeń zawartych w oczyszczanych ściekach będzie uzależniona od ładunku wszystkich zanieczyszczeń organicznych.

Metoda ozonowania ścieków może mieć zastosowanie w przypadku gdy zakład dysponuje tanią energią elektryczną, gdyż cena ozonu jest tym uwarunkowana. Przeciętne zużycie energii elektrycznej wynosi 17-30 Wh na gram wytworzonego ozonu [16] i dlatego należy więcej uwagi poświęcić tej metodzie przy procesie doczyszczania ścieków głównie zawierających niewielkie ilości związków organicznych.

LITERATURA

- [1] CHŁECH E., WIERZBICKI T.: Zesz. Nauk. Pol. Śl. Inżynieria Sanitarna 6, 187, (1964).
- [2] WIERZBICKI T., WÓJCIK O.: Zesz. Nauk. Pol. Śl. Inżynieria Sanitarna 8, 173 (1961),
- [3] WIERZBICKI T.: "Isledowanija po udaleniju akroleina, allilowego spirta, glicerina i uksusnego aldegida iz stocznych wod proizvodstva glicerina bezchlornym metodom". Materiały konferencji Rady Naukowo-Technicznej RWPG dla tematu 7 Blachownia Śl. - październik 1965.
- [4] WIERZBICKI T.: Zesz. Nauk. Pol. Śl. Inżynieria Sanitarna 11, (1967) praca habilitacyjna

- [5] WIERZBICKI T., BRAJTE-SAWINIĄK J.: Zesz. Nauk. Pol. Sl. Inżynieria Sanitarna 12, 50 (1968).
- [6] WIERZBICKI T., SAWINIĄK W.: Zesz. Nauk. Pol. Sl. Inżynieria Sanitarna 13, 21 (1969)
- [7] WIERZBICKI T.: Próby usuwania akroleiny, alkoholu allilowego, gliceryny i aldehydu octowego metodą sorpcyjną (w druku).
- [8] STAUDINGER M.: Ber, 58 1088/1925.
- [9] BRIENNER i in.: Helv. Chim. Acta 19 1163 (1936).
- [10] TAUBE H.: Trans. Faraday Soc 53, 656, (1967).
- [11] WIERZBICKI T.: "Oznaczanie akroleiny w ściekach Przemysłowych" w druku (Chem. Anal.)
- [12] WIERZBICKI T.: "Oznaczanie alkoholu allilowego w ściekach przemysłowych" w druku (Chem. Anal.)
- [13] WIERZBICKI T.: "Oznaczanie gliceryny w ściekach przemysłowych" w druku (Chem. Anal.)
- [14] WIERZBICKI T. SAWINIĄK W.: "Oznaczanie aldehydu octowego w ściekach przemysłowych" w druku, (Chem. Anal.)
- [15] PASYŃKIEWICZ J.: "Utlenianie fenoli ozonem w wodach odpływających z chemicznej przeróbki węgla" - praca doktorska Wyd. Chemiczny, Polit. Sl. Gliwice (1965).
- [16] DOHNALIK K.: "Gaz, Woda" 6, 211 (1962).

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

Przeprowadzono badania nad oczyszczaniem ścieków, jakie mogą powstawać przy produkcji gliceryny metodą tlenową. Po oczyszczeniu tych ścieków metodą biologiczną zawsze pozostaje w nich choćby niewielka ilość zanieczyszczeń, w szczególności akroleiny, alkoholu allilowego, gliceryny i aldehydu octowego.

W nieniejszej pracy badano możliwości dodatkowego oczyszczania tych ścieków metodą utleniania przy zastosowaniu ozomu. Ustalono, że mechanizm utleniania nie zawsze prowadzi do pełnego rozkładu.

W niektórych przypadkach przechodzi on pośrednią drogą, z równoczesnym powstawaniem innych substancji.

Uzyskane wyniki wskazują na przydatność metody utleniania ozonem iła dodatkowego doczyszczania ścieków z produkcji gliceryny.

ОКИСЛЕНИЕ АКРОЛЕИНА, АЛЛИЛОВОГО СПИРТА, ГЛИЦЕРИНА И УКСУСНОГО АЛДЕГИДА ПРИ УПОТРЕБЛЕНИ ОЗОНА

Р е з ю м е

Проведено исследования по очистке сточных вод, какие могут образоваться во время производства глицерина, получаемого кислородным методом. на их основании видно, что в паточке после очистки биологическим методом всегда остаётся, хотя и небольшое количество загрязнений, в отдельности, акролеина, аллилового спирта, глицерина и уксусного альдегида. В настоящей работе происследовано возможность дополнительной очистки этих сточных вод окислительным методом при применении озона. Констатировано также, что механизм окисления не всегда ведет к полному разложению, но в некоторых случаях проходит промежуточным путем с одновременным образованием других веществ.

Полученные результаты исследований указали на возможность применения метода окисления озонем в процессе дополнительной очистки сточных вод, отходящих во время производства глицерина.

THE OXIDATION OF ACROLEIN, ALLYL ALCOHOL, GLYCERINE AND ACETALDEHYDE BY MEANS OF OZONE

S u m m a r y

Researches have been carried on, concerning the treatment of sewages resulting from the production of glycerine by means of the oxidation method. These investigations have shown that after the purification of the sewages by means of biological methods there always

remains in the sewage - though only a slight - content of contaminations; most often these are acrolein, allyl alcohol, glycerine and acetaldehyde.

This paper deals with the possibilities of treating such sewages by means of the oxidation method, making use of ozone. It has been also made out that oxidation does not always bring about a thorough decomposition, though in certain cases it may be achieved in an indirect way: in this way, however, simultaneously various other substances come into being. The results of these researches prove the possibility of applying the method of oxidizing the sewages from the production of glycerine with ozone.