ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1970

Seria: INŻYNIERIA SANITARNA z. 16 Nr kol. 278

Andrzej Grossman, Kalina Kwiatkowska, Maria Zdybiewska
Katedra Technologii Wody i Ścieków

PRZYDATNOŚĆ OZONU DO ROZKŁADANIA OPORNYCH SUBSTANCJI ORGANICZNYCH ZAWARTYCH W WODZIE

Przydatność ozonu w technologii wody i ścieków jest znana od dawna. Już przed przeszło 70 laty było wiadomo, że nadaje się on do uzdatniania wody wodociągowej, ponieważ dzięki wybitnym własnościom oksydacyjnym szybko usuwa wszelkie zanieczyszczenia mineralne i organiczne podatne na utlenienie. Tym samym poprawia wygląd, smak i zapach wody, a zarazem skutecznie ją dezynfekuje niszcząc zarówno bakterie jak i wirusy. Ozon nie wymaga ścisłego dawkowania, ponieważ jego nadmiar nie nadaje wodzie przykrego specyficznego zapachu ani smaku (jak to zachodzi w przypadku stosowania chloru, dwutlenku chloru, chloramin itp.) i stosunkowo szybko się rozkłada z wytworzeniem tlenu, którego obecność w wodzie do picia jest pożądana. Ważnym jest także, że ozon nie tworzy z zanieczyszczeniami spotykanymi w wodzie żadnych pochodnych pogarszających jej własności organoleptyczne w przeciwieństwie do chloru, który reaguje np. z fenolami tworząc znacznie bardziej od nich uciążliwe chlorofenole. Dlatego do dezynfekcji wód skażonych fenolami zaleca się dwutlenek chloru. Nie tworzy on wprawdzie chlorofenoli, może jednak reagować z fenolami, dając niepożądane związki chinonowe [1]. Ostatnio sugeruje się zresztą, że dwutlenek chloru nie niszczy niektórych zanieczyszczeń wody, lecz tylko maskuje ich obecność, tworząc z nimi połączenia kompleksowe, które po pewnym czasie mogą ulegać rozkładowi, ponownie pogarszając smak poprzednio uzdatnio-

nej wody. Tych wad nie posiada ozon, który ponadto poprawia jakość wody intensywniej i skuteczniej niż dwutlenek chloru [2].

Ozon utlenia zawarte w wodzie azotyny do azotanów, siarkowodór do siarczanów, cyjanki do nietoksycznych cyjanianów itd. Równocześnie usuwa z wody żelazo i mangan, ponieważ rozkłada ich połączenia kompleksowe, a związki żelazawe i manganawe utlenia i powoduje ich wytrącenie.

Działając na substancje organiczne rozpuszczone w wodzie, ozon atakuje przede wszystkim ich wiązania nienasycone. Powstają wówczas przejściowe ozonki, które szybko hydrolizują, powodując rozpad cząsteczki. W ten sposób następuje np. rozerwanie przez ozon pierścienia aromatycznego w fenolach i w kwasach huminowych. Przypuszcza się, że szereg substancji organicznych można dostateczną ilością ozonu utlenić całkowicie do dwutlenku węgla i wody. Działanie bakteriobójcze ozonu jest wielokrotnie szybsze niż chloru i jego pochodnych.

Pomimo tych oczywistych zalet użycie ozonu w technologii wody i ścieków nie znalazło przez długi czas szerszego zastosowania ze względu na wysokie koszty wynikające z niedoskonałości urządzeń technicznych. Od kilkunastu lat obserwuje się jednak ponowny wzrost zainteresowania metodą ozonowania, która coraz bardziej rozpowszechnia się za granicą: w ZSRR, NRF, a w szczególności we Francji, gdzie już w 1959 r. było czynnych blisko 160 instalacji do ozonowania wody. Zdaje się nie ulegać wątpliwości, że ozonowanie będzie coraz częściej wdrażane do praktyki przemysłowej w miarę osiągania dalszego postępu technicznego.

Mimo pozornej prostoty procesu ozonowania, usprawnianie go wymaga jednak równoległego prowadzenia prac badawczych w kilku różnych dziedzinach. W pierwszym rzędzie musi się uzyskać zwiększenie sprawności wytwarzania ozonu. Instalacje służące do tego celu pozwalają osiągać stężenie kilkunastu g O_3 w 1 m^3 powietrza. Z pros-

tego wyliczenia wynika, że zaledwie kilka procent tlenu zawartego w powietrzu poddawanym działaniu cichych wyładowań elektrycznych w generatorze ozonu ulega alotropicznej przemianie w O_3, nawet przy rygorystycznym przestrzeganiu wymaganego stopnia oczyszczenia, osuszenia i ochłodzenia powietrza. Ozonowanie samego tlenu nie wchodzi w rachubę ze względów ekonomicznych. Zmniejszenie szybkości przepływu powietrza przez generator ozonu (równoznaczne z przedłużeniem czasu oddziaływania cichych wyładowań) lub zwiększanie napięcia będącego ich źródłem - nie zapewnia pożądanej wydajności. W obu przypadkach następuje wzrost temperatury, przyspieszający rozkład wytwarzanego ozonu. Zachęcające wyniki daje natomiast zwiększenie częstotliwości prądu zmiennego zasilającego generator ozonu z normalnie przyjętych 50 Hz do 300, a nawet 500 Hz. Zastosowanie tej modyfikacji z równoczesnym podwyższeniem napięcia w granicach uzasadnionych usprawnieniem chłodzenia powinno przynieść znaczne zwiększenie stężenia ozonu w powietrzu opuszczającym generator.

Wiadomo, że zdolność energicznego i szybkiego utleniania zanieczyszczeń wody posiada nie ozon gazowy, lecz jego roztwór w wodzie. Wynika stąd potrzeba optymalizacji warunków sprzyjających kontaktowi ozonowanego powietrza z uzdatnianą wodą przez odpowiednią konstrukcję dysz lub inżektorów oraz dobór wysokości słupa wody i sposobu mieszania obu faz. Sposób ten może polegać między innymi na wstępnym wytworzeniu emulsji i wprowadzaniu jej do wody, albo na bezpośrednim ozonowaniu w fazie pianowej [3]. Wzrost stężenia ozonu rozpuszczonego w wodzie - równoznaczny ze zmniejszeniem strat ozonu w powietrzu odlotowym i korzystny dla zwiększenia efektywności utleniania zanieczyszczeń - zależy ponadto od wzrostu stężenia ozonu w powietrzu (o czym była mowa w poprzednim ustępie) i obniżenia temperatury wody.

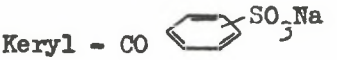
Trzecim kierunkiem działania powinien być w każdym przypadku dobór schematu technologicznego stosownie do składu zanieczyszczeń uzdatnianej wody i rozpoznania sposobu, w jaki działa na nie ozon. Nie ulega wątpliwości, że można znacznie obniżyć zużycie ozonu i tym samym zmniejszyć koszt procesu przez odpowiednie powiązanie ozonowania z innym zabiegiem uzdatniającym w celu najlepszego wykorzystania właściwości każdego z nich. Może to być np. wstępne traktowanie wody niedomiarem chloru dla usunięcia większości zanieczyszczeń, a następnie doczyszczanie i dezynfekcja za pomocą ozonu [4]. W przypadku występowania w wodzie większej ilości trudnoutlenialnych substancji organicznych wskazanym jest usunięcie ich na węglu aktywnym uzupełnione następnie ozonowaniem. W innym znów przypadku korzystniejszym wydaje się odwrócenie tej kolejności [5]. Odpowiednio do zamierzonego celu należy także dobrać odczyn środowiska. Ma to istotny wpływ na przebieg utleniania: wzrost pH przyspiesza rozpad ozonu w wodzie i uwolnienie tlenu in statu nascendi [6].

Z powyższych rozważań wynika, że technika uzdatniania wody ozonem zdaje się mieć przed sobą pomyślne perspektywy. Trzeba się wprawdzie liczyć ze wzmożoną korozją instalacji, osprzętu i sieci przewodów wskutek agresywnych własności ozonu, są to jednak trudności do pokonania. Wydaje się więc celowym, licząc się z rozpowszechnianiem się ozonowania wody, rozpatrywać zawczasu możliwości i przydatność tej metody, szczególnie dla niszczenia zanieczyszczeń odpornych na inne zabiegi uzdatniające. Takimi są niektóre detergenty, mało podatne na procesy biochemicznego rozkładu. Przedostają się one do wód powierzchniowych i utrzymują w nich przez dłuższy czas, wpływając niekorzystnie na ich cechy organoleptyczne. Wydawało się prawdopodobnym, że silny utleniacz jakim jest ozon, będzie się nadawał do usuwania z wody detergentów szczególnie odpornych na biodegradację. Badania przedstawione w niniejszej pracy miały na celu sprawdzenie słuszności tego przypuszczenia.

Część doświadczalna

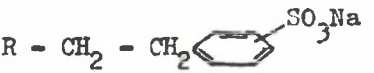
Doświadczenia nad działaniem ozonu na detergenty anionowo-aktywne przeprowadzano w odniesieniu do 4 takich detergentów, a mianowicie:

1) Kerylobenzenosulfonianu sodu na nafcie, produkcji Zakładów Chemicznych "Oświęcim", oznaczanego potem skrótem KBS, o sumarycznym wzorze:



2) dodecylobenzenosulfonianu sodu na tetramerze propylenu, produkcji włoskiej, oznaczanego w dalszym ciągu skrótem $DDBS_w$, o sumarycznym wzorze:

3) dodecylobenzenosulfonianu sodu na olefinach, frakcja 170 - 205°C, syntetyzowanego w Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej w Blachowni Śląskiej, oznaczanego jako DDBS 3/I, o średniej długości łańcucha C_{10} i wzorze ogólnym:



4) dodecylobenzenosulfonianu sodu na olefinach, frakcja 205 - 240°C, tegoż samego pochodzenia, oznaczanego symbolem DDBS 3/II, o średniej długości łańcucha $C_{12,5}$.

Roztwory tych detergentów przyrządzano w wodzie destylowanej, aby wyeliminować wpływ substancji mineralnych i organicznych, mogących występować w wodzie wodociągowej i również zużywać ozon na swoje utlenienie.

Doświadczenia przeprowadzano w płuczkach Schotta o objętości 500 ml, w których umieszczano 100 ml wodnego roztworu badanych detergentów o stężeniu około 10 mg/l. Roztwory te poddawano działaniu ozonu wytwarzanego w laboratoryjnym ozonizatorze produkcji Katedry Urządzeń Elektrycznych Politechniki Śląskiej, posiadającym 2 lampy ozonotwórcze typu LO-20-S.

Dla stwierdzenia najwłaściwszych warunków przebiegu procesu utlenienia stosowanych detergentów przebadano przede wszystkim wpływ czasu kontaktu ozonu z roztworem detergentów i szybkość przepływu powietrza z ozonem oraz pH środowiska.

W ten sposób kolejno przeprowadzono doświadczenia dla czasu 10, 20 i 30 minut, dla każdego z tych czasów zmieniając szybkość przepływu powietrza z ozonem od 0,1 do 0,7 l/minutę.

Badając wpływ ośrodka na uzyskiwane efekty utlenienia stosowano trzy zakresy pH, a mianowicie: w ośrodku zakwaszonym rozcieńczonym roztworem kwasu siarkowego w granicach pH 2,0-5,0; w środowisku alkalizowanym przez dodatek NaOH do pH 8,0-10,2 oraz w ośrodku niekorygowanym tj. mającym pH 5,2-6,6, odpowiadające reakcji roztworu detergentu w wodzie destylowanej.

Ze względu na zależność ilości wytworzonego ozonu od temperatury [7] i wydajność jego tym większą, im jest ona niższa oraz ze względu na to, że w procesie tym wydzielają się znaczne ilości ciepła, przyspieszające rozkład ozonu, a jednocześnie zwiększające korozję aparatury [8] zestaw do ozonizacji dodatkowo zaopatrzono w chłodzenie, przez zastosowanie płaszcza wodnego. Stąd w tablicach z wynikami doświadczeń podano oddzielnie temperaturę powietrza oraz kąpieli.

Ponieważ na wydajność procesu wytwarzania ozonu wpływa również wilgotność powietrza, w którym przeprowadza się proces, gdyż niedostateczne wysuszenie obniża wydajność ozonu 3-4 razy [9], powietrze przed wprowadzeniem do ozonizatora przepuszczano przez

płuczkę z żelem krzemionkowym, suszonym okresowo w temperaturze 180°C.

Jako oznaczenia kontrolne stosowano pomiar pH metodą kolorymetryczną [10], oznaczenie ilości wytworzonego i wykorzystywanego na utlenienie ozonu, metodą jodometryczną [11] oraz stężenie detergentów w wodzie przed i po ozonizacji, metodą kolorymetryczną z błękitem metylenowym [12].

Wybrane wyniki doświadczeń dla czasu reakcji 30 minut, w zależności od pH ośrodka, przedstawiają tablice 1 do 3. Natomiast wyniki dotyczące doświadczeń w ośrodku alkalicznym, w którym proces utlenienia ozonem zachodził najbardziej efektywnie przedstawiono w tablicy 4, uwzględniając w niej również krótsze czasy kontaktu tj. 10 i 20 minut.

Omówienie wyników

Dobór detergentów do badań nie był przypadkowy, gdyż dla tych samych substancji przeprowadzono poprzednio doświadczenia nad możliwością ich utleniania w procesach samooczyszczania się wód i biologicznego oczyszczania ścieków [13, 14].

Dwa ze stosowanych detergentów, a mianowicie kerylobenzenosulfonian sodu (KBS) i dodecylobenzenosulfonian sodu produkcji włoskiej ($DDBS_w$), utleniały się w tych procesach w sposób więcej niż mierny, gdyż stopień ich usunięcia wynosił w zależności od dawki, zaledwie ok. 40%. (tablica 5). Takie substancje zaliczamy zwykle do detergentów "twardych", a jako takie mogą dostawać się właśnie do wody użytkowej, ze względu na niewystarczający rozkład w procesach oczyszczania ścieków i samooczyszczania wód odbiornika.

Pozostałe dwa detergenty rozkładały się w procesach biologicznych w wysokim stopniu (niewątpliwie były to detergenty "miękkie") i zostały tu użyte dla porównania uzyskiwanych efektów utlenienia (tablica 5).

Tablica 1

Usuwanie detergentów z wody przy pomocy ozonu w środowisku kwaśnym
(wyniki średnie z: 3-9 serii doświadczeń)

czas reakcji: 30 minut — zakres pH: 2,0-5,0

temp. powietrza: 16-29°C — temp. kąpieli: 11-21°C

Rodzaj detergentu	Prędkość przepływu powietrza l/min	Detergenty		
		mg/l		% usunięcia
		przed ozonow.	po ozonowaniu	
KBS	0,7	8,0 - 10,1	2,1 - 2,6	74,4
	0,3	9,3 - 10,4	1,9 - 3,8	70,7
	0,1	9,7	2,6 - 3,7	66,8
$DDBS_w$	0,7	8,6 - 11,0	3,4 - 7,5	49,3
	0,3	9,9 - 11,0	2,7 - 5,0	63,0
	0,1	11,0 - 12,2	6,1 - 8,2	39,5
DDBS 3/I	0,7	9,5 - 10,3	6,7 - 8,7	22,4
	0,3	8,9 - 16,5	7,4 - 12,9	18,5
	0,1	8,9 - 9,9	7,6 - 8,5	14,2
DDBS 3/II	0,7	9,0 - 10,9	1,1 - 2,2	85,4
	0,3	10,0 - 10,9	0,8 - 3,5	76,9
	0,1	9,6 - 10,7	1,7 - 1,8	82,3

Tablica 2

Usuwanie detergentów z wody przy pomocy ozonu w środowisku alkalicznym
(wyniki średnie z 3-9 serii doświadczeń)

czas reakcji: 30 minut — zakres pH: 8,0-10,2

temp. powietrza: 16-27°C — temp. kąpieli: 11-21°C

Rodzaj detergentu	Prędkość przepływu powietrza l/min	Detergenty		
		mg/l		% usunięcia
		przed ozonow.	po ozonowaniu	
KBS	0,7	7,9 - 11,0	0,8 - 2,4	85,7
	0,3	7,8 - 18,6	0,2 - 1,6	93,0
	0,1	9,2 - 9,6	0,4 - 0,6	94,3
$DDBS_w$	0,7	8,6 - 11,0	0,2 - 1,5	91,2
	0,3	10,8 - 11,4	0,2 - 0,4	98,1
	0,1	11,4	0,1 - 0,4	98,1
DDBS 3/I	0,7	10,4 - 14,8	0,5 - 2,1	88,9
	0,3	10,4 - 11,1	0,8 - 1,6	88,6
	0,1	8,9 - 16,5	0,1 - 2,3	87,2
DDBS 3/II	0,7	10,3 - 11,2	0,7 - 1,1	91,4
	0,3	9,6 - 11,4	0,3 - 1,2	93,8
	0,1	10,2 - 10,9	0,0 - 2,7	88,5

Tablica 3

Usuwanie detergentów z wody przy pomocy ozonu w środowisku naturalnym (bez korekcji pH) (wyniki średnie z: 3-9 serii doświadczeń)

czas reakcji: 30 minut — zakres pH: 5,2-6,6

temp. powietrza: 16-30°C — temp. kąpieli: 11-21°C

Rodzaj detergentu	Prędkość przepływu powietrza l/min	Detergenty mg/l przed ozonow.	Detergenty mg/l po ozonowaniu	% usunięcia
KBS	0,7	7,8 - 10,2	2,2 - 4,2	61,6
	0,3	10,2 - 10,8	2,2 - 3,0	75,9
	0,1	9,9 - 10,8	1,7 - 2,4	80,0
$DDBS_w$	0,7	8,6 - 12,9	3,4 - 7,1	55,6
	0,3	9,7 - 11,5	6,0 - 7,2	31,9
	0,1	9,1 - 11,5	6,9 - 10,3	16,6
DDBS 3/I	0,7	8,1 - 10,8	5,3 - 7,6	30,2
	0,3	9,2 - 11,4	6,0 - 7,7	31,3
	0,1	9,2 - 11,0	7,7 - 8,2	18,1
DDBS 3/II	0,7	10,7 - 11,2	2,4 - 2,8	76,5
	0,3	10,1 - 11,4	1,3 - 5,4	73,2
	0,1	10,4 - 10,9	1,9 - 4,6	70,8

Tablica 4

Usuwanie detergentów przy pomocy ozonu w środowisku alkalicznym (pH 8,0-11,0) w zależności od czasu prowadzenia procesu

temp. powietrza: 16,0-30,0°C temp. kąpieli: 11,0-21,0°C

Rodzaj detergentu	Prędkość przepływu powietrza l/min	Czas ozonowania min.	Detergenty mg/l przed ozonow.	Detergenty mg/l po ozonowaniu	Detergenty % usunięcia
KBS	0,7	30	7,9 - 11,0	0,8 - 2,4	85,7
		20	10,2	0,9 - 1,4	88,4
		10	10,2	1,3 - 2,2	82,6
	0,3	30	7,8 - 18,6	0,2 - 1,6	93,0
		20	8,6 - 10,2	1,1 - 1,8	85,1
		10	9,7 - 10,2	1,6 - 2,8	76,4
	0,1	30	9,2 - 9,6	0,4 - 0,6	94,3
		20	9,2 - 9,6	1,1 - 1,8	85,1
		10	9,2 - 9,6	0,9 - 1,2	89,0
$DDBS_w$	0,7	30	8,6 - 11,0	0,2 - 1,5	91,2
		20	11,0 - 11,1	0,3 - 1,9	87,6
		10	11,0 - 11,1	1,3 - 2,5	82,3
	0,3	30	10,8 - 11,4	0,2 - 0,4	98,1
		20	9,4 - 11,4	0,5 - 2,4	84,5
		10	11,4 - 11,9	1,4 - 3,1	80,9
	0,1	30	11,4	0,1 - 0,4	98,1
		20	11,4	0,2 - 0,8	96,3
		10	11,4	1,6 - 2,9	79,2
DDBS 3/I	0,7	30	10,4 - 14,8	0,5 - 2,1	88,9
		20	10,4 - 14,8	0,9 - 2,6	84,2
		10	8,1 - 14,8	1,7 - 3,4	74,0
	0,3	30	10,4 - 11,1	0,8 - 1,6	88,6
		20	10,2 - 10,4	0,2 - 1,8	92,9
		10	10,2 - 10,4	1,5 - 3,0	80,9
	0,1	30	8,9 - 16,5	0,1 - 2,3	87,2
		20	8,9 - 10,2	0,1 - 2,5	78,5
		10	8,1 - 16,5	0,3 - 5,8	58,5
DDBS 3/II	0,7	30	10,3 - 11,2	0,7 - 1,1	91,4
		20	10,3 - 11,2	0,7 - 1,7	88,2
		10	10,3 - 11,2	1,3 - 2,0	84,8
	0,3	30	9,6 - 11,4	0,3 - 1,2	93,8
		20	9,6 - 11,2	0,4 - 1,3	92,0
		10	9,6 - 11,2	1,1 - 1,4	87,4
	0,1	30	10,2 - 10,9	0,0 - 2,7	88,5
		20	10,2 - 10,3	1,2 - 1,6	86,8
		10	10,2 - 10,9	0,9 - 3,3	77,1

Tablica 5

Porównanie stopnia biologicznego rozkładu
i maksymalnego utlenienia ozonem detergentów anionowo-aktywnych

Detergent	Biologiczny rozkład		Ozonowanie				
	dawka mg/l	% usunięcia	dawka mg/l	pH	czas reakcji minut	prędkość przepływu powietrza l/min	% usunięcia
KBS	1,9 - 2,0	32,0 - 45,0	7,8 - 18,6	8,0 - 10,0	30	0,7	88,4
	4,9 - 5,0	29,0 - 42,0				0,3	93,0
	10,0	37,5 - 40,5				0,1	94,3
$DDBS_w$	1,8 - 2,1	38,0 - 40,5	8,6 - 11,9	8,8 - 10,2	30	0,7	91,2
	4,8 - 5,0	38,0				0,3	98,1
	9,3 - 10,0	37,0 - 37,5				0,1	98,1
DDBS 3/I	2,1 - 3,2	80,0 - 85,7	8,1 - 16,5	9,8 - 10,2	20	0,7	84,2
	5,0 - 8,4	88,0 - 93,1				0,3	92,9
	9,7 - 12,0	77,5 - 98,0				0,1	78,5
DDBS 3/II	1,2 - 2,2	58,4 - 89,5	9,6 - 11,4	8,0 - 10,2	30	0,7	91,4
	4,2 - 8,8	80,0 - 95,8				0,3	93,8
	8,0 - 12,5	84,8 - 96,0				0,1	88,5

Stosowane preparaty były najpewniej mieszaniną izomerów i podane w części doświadczalnej wzory dotyczyły sumarycznego ich składu.

Trudny, biologiczny rozkład wielu substancji organicznych, a więc także detergentów, uzasadnia się zwykle obecnością w pierścieniu węgla czwartorzędowego [15, 16]. W odniesieniu do chemicznego utleniania, szczególnie przez tak silny utleniacz jakim jest ozon, ten wzgląd powinien mieć mniejsze znaczenie i właśnie w celu stwierdzenia tych zależności przeprowadzono opisywane badania, gdyż niewątpliwie mogłoby to znaleźć zastosowanie praktyczne, pozwalające na poprawę cech organoleptycznych wody, na które detergenty wpływają wyraźnie ujemnie.

Doświadczenia przeprowadzone w ośrodku kwaśnym wykazały niezbyt zadowalające efekty takiego procesu.

I tak KBS przy 30 minutowym działaniu powietrza z ozonem w najwyższym stopniu, bo 74,4% był usuwany przy największej prędkości przepływu powietrza wynoszącej 0,7 l/min. (tabl. 1).

Dodecylobenzenosulfonian sodu produkcji włoskiej ($DDBS_w$) w tych samych warunkach wykazywał najwyższy stopień usunięcia, tj. 63,0% przy powolniejszym przepływie powietrza tj. 0,3 l/minutę. Przy innych szybkościach wyniki te były dużo niższe i wynosiły zaledwie 39,5-49,3%.

Wyjątkowo niskie wyniki utleniania się w stosowanych warunkach wykazywał DDBS 3/I. W zależności od szybkości przepływu mieszaniny powietrza z ozonem, utlenienie to było w granicach 14,2% dla szybkości 0,1 l/minutę, 18,5% dla 0,3 l/min i 22,4% dla 0,7 l/minutę.

Znacznie lepiej ulegał utlenieniu DDBS 3/II, gdyż w granicach 76,9-85,4% (tablica 1).

Ponieważ uzyskane wyniki były niezadowalające, dalsze doświadczenia prowadzono w ośrodku alkalicznym przy pH 8,0-10,2 (tablica 2).

W tych warunkach wszystkie badane detergenty ulegały utlenieniu w bardzo wysokim stopniu. W zależności od szybkości przepływu powietrza z ozonem przez roztwór detergentu następowało ono: przy 0,7 l/minutę w 85,7% dla KBS, 91,2% dla $DDBS_w$, 88,9% dla DDBS 3/I i 91,4% dla DDBS 3/II. Przy mniejszych prędkościach przepływu dla niektórych z badanych detergentów wyniki te były jeszcze lepsze i wahały się dla szybkości przepływu 0,3 l/minutę od 88,6%(DDBS 3/I) do 98,1% ($DDBS_w$).

Rezultaty te były bardzo zachęcające, jednak tak wysokie pH mogłoby budzić pewne zastrzeżenia, szczególnie dla wody pitnej i z tego względu następny etap doświadczeń dotyczył utleniania roztworów detergentów bez korygowania pH, przy jego zakresie 5,2-6,6.

Uzyskane w tych warunkach utlenienie detergentów było lepsze niż w ośrodku kwaśnym, ale niższe niż w ośrodku alkalicznym. W zależności od szybkości przepływu powietrza z ozonem przez roztwór następowało utlenienie: KBS w 61,6-80,0%, $DDBS_w$ w 16,6-55,6%, DDBS 3/I w 18,1-31,3% oraz DDBS 3/II w 70,8-76,5% (tablica 3).

Charakterystycznym było także i w tym przypadku, że DDBS 3/I, bardzo dobrze utleniający się w procesie biologicznego rozkładu, przy utlenianiu ozonem w ośrodku kwaśnym i prawie obojętnym, utleniał się w minimalnym stopniu, gdyż zaledwie w 14,2-31,3% (tablice 1 i 3).

Wobec stwierdzenia, że proces utlenienia badanych detergentów przy pomocy ozonu najlepiej zachodzi w ośrodku alkalicznym, dla tych warunków starano się dobrać również najwłaściwszy i możliwie najkrótszy czas prowadzenia procesu.

Jak widać z tablicy 4 w przypadku KBS najlepsze wyniki uzyskano jednak dla czasu kontaktu 30 minut i szybkości przepływu 0,1 l/minutę. Skrócenie czasu ozonowania do 20 i 10 minut dawało już wyniki znacznie niższe, a mianowicie odpowiednio 85,1% i 89,0%.

Przy działaniu ozonu na $DDBS_w$ jednakowe wyniki uzyskano przy czasie reakcji roztworu z ozonem równym 30 minut i szybkości przepływu mieszaniny powietrza z ozonem 0,3 i 0,1 l/minutę.

DDBS 3/I dla maksymalnego utlenienia wymagał w takich warunkach czasu 20 minut i szybkości przepływu 0,3 l/minutę, gdyż w tym przypadku procent usunięcia detergentu wynosił 92,9% wobec 58,5-88,9% przy innym czasie reakcji i szybkości przepływu.

W ośrodku alkalicznym również bardzo dobremu utlenieniu ozonem ulegał DDBS 3/II, dla którego najlepsze wyniki otrzymano przy czasie reakcji 30 minut i szybkości przepływu 0,3 l/minutę, a mianowicie 93,8% usunięcia.

Omówione doświadczenia pozwalają na stwierdzenie, że dla uzyskania maksymalnego stopnia utlenienia detergentów za pomocą ozonu proces należy prowadzić w ośrodku alkalicznym, stosując czas kontaktu w granicach 20-30 minut (tablice 4 i 5). Ciekawym jest, że lepsze wyniki uzyskano w tych warunkach dla mniejszych szybkości przepływu mieszaniny powietrza z ozonem, a co za tym idzie przy mniejszych, a więc znacznie ekonomiczniejszych dawkach ozonu. Niewątpliwie powolniejszy przepływ pozwalał na lepsze przereagowanie ozonu z detergentem.

Przeprowadzone doświadczenia wykazały również, że detergenty zarówno "twarde" jak i "miękkie" ulegają w tym procesie utlenieniu w bardzo wysokim stopniu, co pozwoli unieszkodliwiać pozostałe ich ilości przy dezynfekcji wody metodą ozonizacji, a więc tym sposobem poprawić jej jakość.

Wnioski

1. Metoda ozonizacji pozwala na utlenienie zarówno detergentów "twardych" jak i "miękkich".
2. Optymalnymi warunkami dla usunięcia badanych detergentów z wody okazał się ośrodek alkaliczny, czas reakcji 20-30 minut i szybkość przepływu mieszaniny powietrza z ozonem 0,1-0,3 l/minutę

3. Wyniki uzyskiwane w ośrodku zarówno obojętnym jak i kwaśnym były gorsze niż w ośrodku alkalicznym.
4. Zwiększenie szybkości przepływu mieszaniny powietrza z ozonem nie wpływało dodatnio na efekt utlenienia detergentów, zwiększało natomiast koszty procesu.

LITERATURA

[1] HOLLUTA J.: Das Ozon in der Wasserchemie. Gas, Wasser, Wärme, 13, 29 (1964).

[2] REISSAUS K., RUMMEL W.: Wasseraufbereitung mit Ozon bei der Trinkwasserschönung. 2 Mitteilung: Vergleichende Untersuchungen der Schönungswirkung von Ozon und Chlordioxid. Fortschritte der Wasserchemie. Akademie-Verlag, Berlin H. 8, 139 (1967).

[3] PASYNKIEWICZ J., GROSSMAN A.: Sposób oczyszczania ścieków zawierających fenole za pomocą ozonu. Pat. Pol, Nr 56775 (1969).

[4] KURZMANN G.,: Ozon in der Wasseraufbereitungstechnik. Wasser, Luft, Betr. 8, 204 (1959).

[5] PASYNKIEWICZ J., GROSSMAN A., NAWARA S.: Zastosowanie ozonu do oczyszczania wód do picia zawierających fenole. Przem.Chem. 47, 227, (1968).

[6] STUMM W.: Einige Gesichtspunkte zur Trinkwasserozonisierung. Schweiz. Z. f. Hydr. 18, 201 (1956).

[7] KLJACZKO W.A., APELCIN I.E.: Podgotowka wody dlja promyszlennowo i gorodskowo wodosnabżenija , Gost. Izd. Lit. po Stroit., Moskwa, 1962.

[8] KASTALSKIJ A.A., MINC D.M.: Podgotowka wody dlja pitiewowo i promyszlennowo wodosnabżenija, Gos. Izd. "Wyższaja Szkoła", Moskwa, 1962.

[9] KULSKIJ L.A.: Chimija i tiechnołogija obrabotki wody, Izd. Min. Kom. Chozj. RSFSR, Moskwa, 1954.

[10] REZNIKOW A.A., MULIKOWSKAJA E.P.: Mietody analiza prirodnych wod , Gos. Naucz. - Techn. Izd. Lit., Moskwa, 1954.

[11] ZBIOROWE: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Wyd. 11., Amer. Publ. Health ASS., New York, 1966.

[12] DOŻAŃSKA W., KONGIEL-CHABŁO I.: Badania nad oznaczaniem anionoaktywnych detergentów w ściekach, Gaz, Woda i Techn. Sanit. 37, 339 (1963).

[13] ZDYBIEWSKA M., RUDNICKA H.: Badania nad usuwaniem detergentów z wody i ścieków, Zeszyty Naukowe Pol. Śl. Inż. San. 6, 123, (1964).

[14] ZDYBIEWSKA M.: Badania nad usuwaniem detergentów z wody i ścieków, II. Detergenty anionowo-aktywne, Zeszyty Naukowe Pol. Śl. Inż. San. 9, 145, (1966).

[15] PÜSEHEL P.: Einschätzung der Detergentien - herstellung vom Standpunkt der biologische Abbaubarkeit - Materiały Sympozjum Detergentien in Abwässern, Karl-Marx-Stadt, 1965.

[16] Mc KINNEY R.E., SYMONS I.M.: Bacterial Degradation of ABS, Sewage and Industrial Wastes, 31, 549 (1959).

ПРИГОДНОСТЬ ОЗОНА ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ СОДЕРЖАЩИХСЯ В ВОДЕ ТРУДНОРАЗЛАГАЮЩИХСЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ПРИМЕРУ ДЕТЕРГЕНТОВ

Р е з ю м е

Были проведены исследования по возможности окисления озоном 4 анионо-активных детергентов группы алкилбензолсульфонатов натрия (АБС), а именно: керилбензолсульфоната (КБС), додецилбензолсульфоната на тетрамере пропилена (ДДБСв) и двух алкилбензолсульфонатов на олефинах (ДДБС 3/I и ДДБС 3/II), применяя продолжительность контакта 10-30 минут и скорость расхода смеси воздуха и озона 0,1-0,7 л/минуту.

В нейтральной среде процесс окисления проходил в различной степени, а именно в пределах: 61,6-80,0% для КБС; 16,6-55,6 для ДДБС$_в$; 18,1-31,3% для ДДБС 3/I и 70,8-76,5% для ДДБС 3/II.

Подкисление среды по pH = 2,0-5,0 в некоторых случаях кое-что повышало эффекты окисления исследуемых детергентов.

Самые лучшие результаты были получены при подщелачивании среды до pH 8,0-10,2.

В этих условиях окисление КБС колебалось в пределах 76,4--94,3%; ДДБС$_в$ в 79,2-98,1%; ДДБС 3/I в 58,5-92,9% и ДДБС 3/II в 58,5-93,8%.

В процессе окисления озоном окислению подвергались так детергенты "твердые" (КБС и ДДБС$_в$) как и "мягкие" (ДДБС 3/I и ДДБС 3/II), затем этот метод может примениться для обезвреживания также труднеразлагающихся биологически детергентов.

THE USEFULNESS OF OZONE FOR THE DECOMPOSITION OF THE RESISTANT ORGANIC SUBSTANCES CONTAINED IN WATER

S u m m a r y

The possibility of oxidation by means of ozone of four anion-active detergents from the group of sodium alkylbenzenesulfonates (ABS), namely: kerylobenzenesulfonate (KBS), dodecylobenzenesulfonate based on the propylene tetramer (DDBS) and two alkylbenzenesulfonates based on olefines (DDBS 3/I and DDBS 3/II) was inwestigated at the flow rate of the air-ozone mixture ranging from 0,1--0,7 l per minute and having used the contact period from 10 to 30 minutes.

In to neutral medium the oxidation processed in various degrees; 61,6-80,0 per cent for KBS; 16,6-55,6 per cent for DDBS$_w$;

18,1-31,3 per cent for DDBS 3/I and 70,8-76,5 per cent for DDBS 3/II.

The acidulation of medium to pH 2,0-5,0 made in some cases the effect of the oxidation of the investigated detergents a little higher. The best results were obtained when the alkalization of the medium reached pH 8,0-10,2.

In these conditions the oxidation of KBS was from 76,4 to 94,3 per cent, $DDBS_w$ - from 79,2 to 98,1 per cent, DDBS 3/I from 58,5 to 92,9 per cent and DDBS 3/II from 58,5 to 93,8 per cent. By means of ozone there were oxidized the "taugh" detergents (KBS and $DDBS_w$) as well as "soft" ones (DDBS 3/I and DDBS 3/II), so, the method given above may be used for rendering harmless the detergents biologically decomposing with difficulty, too.