ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1970

Seria: INŻYNIERIA SANITARNA z. 16 Nr kol. 278

Maria Zdybiewska, Barbara Gromadzka
Katedra Technologii Wody i Ścieków

USUWANIE DETERGENTÓW ANIONOWO-AKTYWNYCH Z WODY PRZY ZASTOSOWANIU SUBSTANCJI UTLENIAJĄCYCH

Żywiołowy wzrost zużycia detergentów dla potrzeb gospodarstwa domowego i przemysłu stwarza nowe, skomplikowane i bardzo trudne do rozwiązania problemy w dziedzinie oczyszczania ścieków, wpływu ścieków na odbiornik oraz uzdatniania wody.

Wśród produkowanych detergentów przeważają anionowo-aktywne, gdyż do niedawna stanowiły one około 80% światowej produkcji [1].

Detergenty te charakteryzują się dobrymi cechami zwilżającymi i wytwarzaniem dużej ilości piany, stąd po dostaniu się do odbiornika wodnego mogą być źródłem poważnych kłopotów, a przede wszystkim mogą ujemnie wpływać na cechy organoleptyczne wody, na biocenozę wodną oraz pośrednio na zdrowie ludzkie [2].

Jedną z ich najważniejszych właściwości w odniesieniu do odbiorników wodnych jest ujemny wpływ na stopień adsorpcji tlenu z powietrza. Wg Southate'a woda zawierająca 1 mg/l alkiloarylosulfonianu ma o około 30% zmniejszoną zdolność adsorpcji tlenu [3].

Biorąc pod uwagę, że stężenia tych związków w wodach powierzchniowych wykazują stałą tendencję do wzrostu, obecność ich stanowi znaczne niebezpieczeństwo dla procesów samooczyszczania. Z tych względów w wielu krajach ograniczono dopuszczalne stężenia detergentów w wodach powierzchniowych.

W Czechosłowacji dopuszczalne stężenie detergentów we wszystkich wodach powierzchniowych winno być mniejsze od 0,5 mg/l. Nato-

miast w wodach przeznaczonych do ujęć wodociągowych od 0,2-0,3 mg/l a w wodzie do picia stężenie to musi być niższe od 0,2 mg/l [4].

W USA określono dopuszczalne stężenie detergentów w wodzie do picia, w przeliczeniu na alkilobenzenosulfonian, na 0,5 – 0,2 mg/l [5, 6].

Dopuszczalna zawartość detergentów w wodzie do picia nie została w naszym kraju znormalizowana, natomiast w wodach powierzchniowych określono ich stężenie na mniejsze od 3 mg/l [7].

Zlikwidowanie trudności związanych z pojawieniem się w gospodarce wodno-ściekowej syntetycznych substancji powierzchniowo-czynnych oraz na skutek ich szerokiego zastosowania, powoduje poszukiwanie coraz bardziej racjonalnych metod usuwania detergentów z wody.

Stosowane dotychczas usuwanie detergentów metodami biologicznymi ma znaczenie tylko dla większych stężeń tych substancji w ściekach. Nie wszystkie jednak detergenty ulegają biochemicznemu utlenieniu, a procent redukcji substancji powierzchniowo-czynnych ulegających temu procesowi bywa różny i nie zawsze odpowiada normom.

W ostatnich czasach do zwalczania smaku i zapachu wywołanych substancjami organicznymi, między innymi i detergentami, jak również do usuwania tych ostatnich, zaczęto stosować silne utleniacze jak: chlor w dużych dawkach, dwutlenek chloru, ozon, nadmanganian potasu i inne [8].

Nie wszystkie substancje anionowo-aktywne zachowują się jednakowo w stosunku do silnych utleniaczy.

Badania przeprowadzone dla Sulfapolu - 50 wykazały, że nie ulega on przemianom podczas chlorowania wody [9]. Natomiast Nekal B X podczas chlorowania ulega przemianom, w efekcie czego zmniejsza się jego stężenie, a tym samym również smak i zapach wody [2].

Jak podaje Nowacki [10] dwutlenek chloru w ilości 36 mg/l umożliwia usunięcie 8,0 mg/l detergentów, przy czym następuje również

zmniejszenie intensywności zapachu o około 50%. W tym wypadku okazał się on skuteczny przy usuwaniu zapachu i smaku wywołanych detergentami, lecz do ich usunięcia konieczne były wysokie dawki.

Przy małych dawkach - jak podają Reissaus i Rummel [11] - rzędu 1,5 mg/l ClO_2, nie uzyskali oni żadnych wyników usunięcia dwóch detergentów anionowo-aktywnych, a mianowicie E 30 i Bevekalu, przy ich początkowym stężeniu 20,0 i 15,0 mg/l.

Nadmanganian potasu jest również silnym utleniaczem; w praktyce skutecznie usuwa smak i zapach wody, rozkładając szereg związków organicznych [8]. W odniesieniu jednak do poszczególnych detergentów stosunek jego będzie niewątpliwie różny.

Obecnie coraz szersze zastosowanie znajduje ozonowanie wody nie tylko do odkażania, ale i dla poprawy jej cech organoleptycznych, szczególnie smaku, zapachu oraz barwy [12, 13]. Ozon, niezależnie od siebie, powoduje jednocześnie poprawę właściwości organoleptycznych wody i rozkład substancji organicznych, poprzez przyłączenie się do podwójnego wiązania, w nienasyconych związkach organicznych [14].

Działanie ozonu w ilości 10 mg/l O_3 na cytowane już detergenty E 30 i Bevekal powodowało, że E 30 nie był w ogóle atakowany, natomiast Bevekal był usuwany w 70% [11].

Badania przeprowadzone dla czterech detergentów anionowo-aktywnych, a mianowicie: dodecylobenzenosulfonianu sodu na tetramerze propylenu, kerylobenzenosulfonianu na nafcie i dwóch dodecylosulfonianów na olefinach, wykazały, że w ośrodku alkalicznym i przy stosunkowo długim czasie kontaktu z ozonem mogą być one usuwane w ponad 90%, przy początkowym stężeniu ok. 10 mg/l [15].

Niniejsza praca miała na celu przebadanie zachowania się dwóch detergentów anionowo-aktywnych, a mianowicie sulfooksylatu i sulfonowanej soli sodowej alfenolu, w procesach usuwania ich przy zastosowaniu silnych utleniaczy.

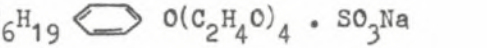
Część doświadczalna

Do doświadczeń stosowano dwa detergenty anionowo-aktywne zsyntetyzowane w Katedrze Ciężkiej Syntezy Organicznej Politechniki Śląskiej.

Były to: Sulfooksylat, o cięż. drob. 464,61 i wzorze:

$$C_{12}H_{25}\ O(C_2H_4O)_4 \cdot SO_3\ Na$$

i sulfonowana sól sodowa alfenolu, o cięż. drob. 428,63 i wzorze:



Jako preparaty utleniające stosowano: chlor gazowy w postaci wody chlorowej, chloraminę, wodę utlenioną, nadmanganian potasu, ozon.

Ponadto przeprowadzono próby nad usuwaniem badanych detergentów z wody, metodą bezpośredniego napowietrzania.

Doświadczenia nad zachowaniem się badanych detergentów pod wpływem chloru, przeprowadzono w odniesieniu do wodnego roztworu tych substancji, o stężeniu ok. 10 mg/l. Zastosowano 4 dawki wody chlorowej odpowiadające w przybliżeniu stężeniom 10, 20, 30 i 50 mg/l Cl_2.

Czas kontaktu każdej dawki chloru z roztworem badanego detergentu wynosił kolejno: 30, 60 i 90 minut.

Dla każdej dawki chloru i czasu kontaktu wykonano po trzy serie doświadczeń, jako analizy kontrolne stosując oznaczenie detergentów metodą kolorymetryczną [16], pH metodą kolorymetryczną [17] oraz pomiar temperatury termometrem rtęciowym.

Wyniki tych doświadczeń dotyczące obydwu detergentów przedstawiono w tablicy 1.

Tablica 1

Usuwanie detergentów z wody przy działaniu chlorem
(Wyniki średnie z 3 serii doświadczeń)

temp. procesu: 17,5-19,0°C

Lp.	Dawka aktywnego chloru mg/lCl_2	Czas kontaktu min.	pH od - do	Detergent					
				Sulfooksylat			Sulfonowana sól sodowa alfenolu		
				ilość detergentu mg/l		% usun.	ilość detergentu mg/l		% usun.
				przed	po		przed	po	
1	9,9	30	6,4-6,6	9,5-10,0	9,5-10,5	0,0	10,0-10,3	10,0-10,3	0,0
		60			9,5-10,0	0,0		10,0-10,3	0,0
		90			9,5-10,0	0,0		10,0-10,3	0,0
2	18,9-20,5	30	6,6-6,8	10,0-10,5	10,0-10,5	0,0	9,8-10,5	9,8-10,5	0,0
		60			10,0-10,5	0,0		9,8-10,5	0,0
		90			10,0-10,5	0,0		9,8-10,5	0,0
3	30,0-31,0	30	6,4-6,6	9,8-10,5	9,8-10,5	0,0	9,9-10,8	9,9-10,8	0,0
		60			9,8-10,5	0,0		9,9-10,8	0,0
		90			9,8-10,5	0,0		9,9-10,8	0,0
4	49,5-49,6	30	6,4-6,6	10,3-10,5	10,3-10,5	0,0	10,0-10,5	10,0-10,5	0,0
		60			10,3-10,5	0,0		10,0-10,5	0,0
		90			10,3-10,5	0,0		10,0-10,5	0,0

Tablica 2

Usuwanie detergentów z wody przy działaniu chloraminą
(Wyniki średnie z 3 serii doświadczeń)

temp. procesu: 18,0-19,0°C

Lp.	Dawka aktywnego chloru mg/lCl_2	Czas kontaktu min.	pH od - do	Detergent					
				sulfooksylat			sulfonowana sól sodowa alfenolu		
				ilość detergentu mg/l		% usun.	ilość detergentu mg/l		% usun.
				przed	po		przed	po	
1	13,0-14,5	30 60 90	7,0-7,4	10,0-10,5	10,0-10,5 10,0-10,5 10,0-10,5	0,0 0,0 0,0	9,8-10,5	9,8-10,5 9,8-10,5 9,8-10,5	0,0 0,0 0,0
2	27,5-28,0	30 60 90	7,2-7,4	10,0-10,8	10,0-10,8 10,0-10,8 10,0-10,8	0,0 0,0 0,0	10,0-10,5	10,0-10,5 10,0-10,5 10,0-10,5	0,0 0,0 0,0
3	69,0-71,0	30 60 90	7,2	10,0-10,5	10,0-10,5 10,0-10,5 10,0-10,5	0,0 0,0 0,0	10,0-10,8	10,0-10,8 10,0-10,8 10,0-10,8	0,0 0,0 0,0
4	128,3-131,5	30 60 90	7,2-7,4	9,9-10,0	9,9-10,0 9,9-10,0 9,9-10,0	0,0 0,0 0,0	10,0-11,0	10,0-11,0 10,0-11,0 10,0-11,0	0,0 0,0 0,0

Z kolei jako substancję utleniającą stosowano chloraminę. W tym celu w używanym preparacie oznaczano aktywny chlor metodą jodometryczną [18].

Stosując analogiczny czas reakcji, jak to opisano przy chlorowaniu, dawkowano do wodnego roztworu detergentów dawki chloraminy w ilości 50, 100, 250 i 500 mg/l, odpowiadające ilościom aktywnego chloru: 13,0-14,5, 27,5-28,0, 69,0-71,0, i 128,3-131,5 mg/l Cl_2.

Oznaczenia kontrolne były również analogiczne jak przy działaniu chlorem.

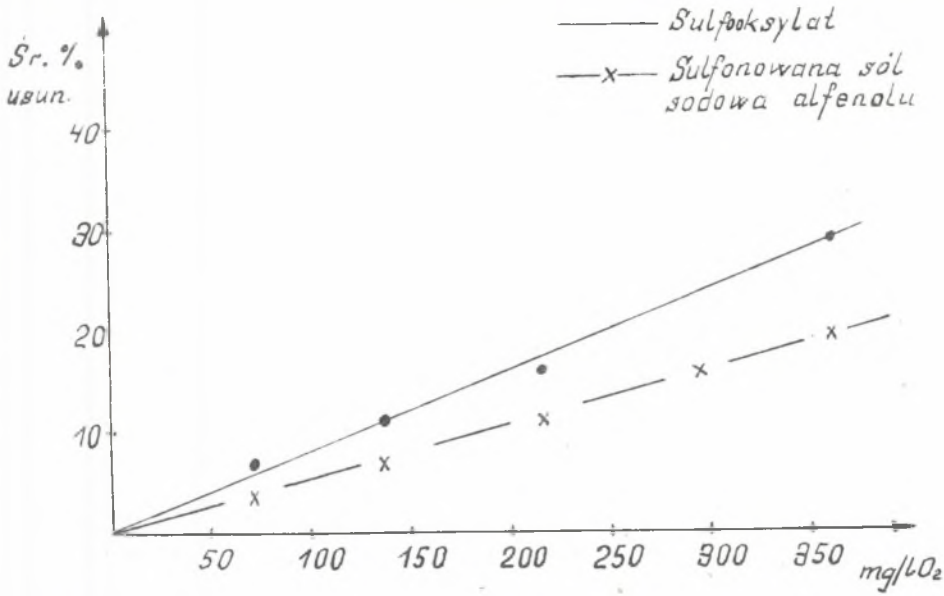
Średnie wyniki z tego etapu doświadczeń zawiera tablica 2.

Działanie wody utlenionej na badane detergenty stwierdzono przez kolejne dozowanie do wodnych roztworów detergentów 3% H_2O_2, w ilościach 10, 20, 30 i 50 ml/l, co odpowiadało stężeniu aktywnego tlenu: 68,0-72,0, 132,0-140,0, 212,3-216,5 i 360,0 mg/l aktywnego tlenu. Czas kontaktu każdej dawki z roztworem detergentu wynosił podobnie jak i w poprzednich doświadczeniach 30, 60 i 90 minut.

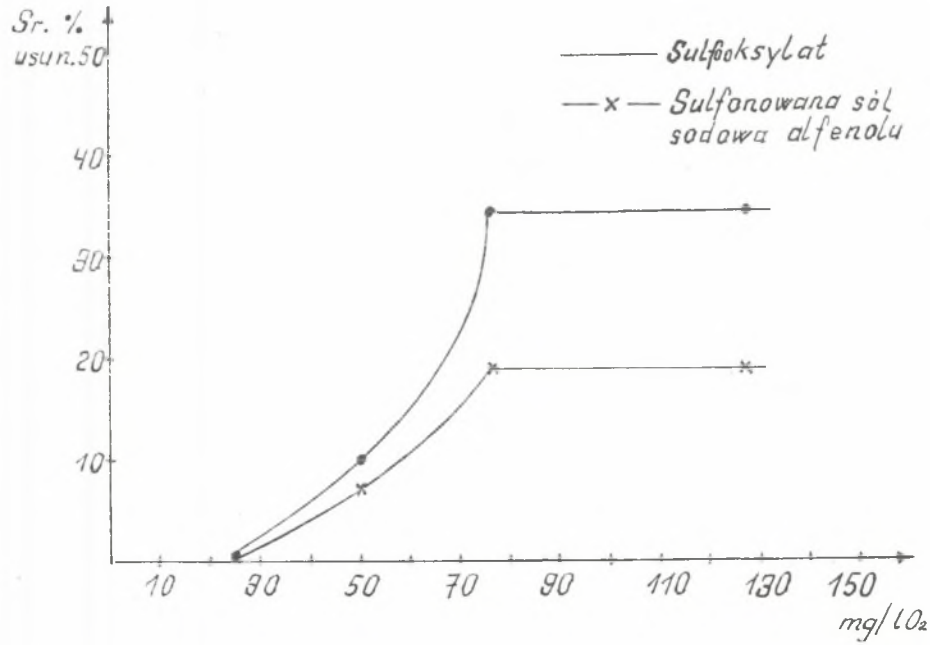
Poza kontrolą ilości detergentów przed i po utleniającym działaniu H_2O_2, kontrolowano również ilość wydzielonego tlenu, metodą Winklera [18] oraz jego zawartość po zakończeniu procesu, a ponadto pH, temperaturę oraz obliczano % usunięcia detergentu i wykorzystania doprowadzonego tlenu.

W tablicy 3 zebrano średnie wyniki tych doświadczeń, natomiast przebieg procesu przedstawiono graficznie na rys. 1.

Przy zastosowaniu jako utleniacza nadmanganianu potasu, na wstępie przeprowadzono próbne oznaczanie detergentów, biorąc pod uwagę zabarwianie się roztworu po wprowadzeniu tej substancji. Okazało się koniecznym, przed kolorymetrycznym oznaczaniem detergentów, usuwanie z roztworu nadmiaru nieprzereagowanego $KMnO_4$ przez dodatek szczawianu potasu, po uprzednim podgrzaniu. Dopiero w tych warunkach po ostudzeniu roztworu możliwe było kontrolowanie zawartości w roztworze nieutlenionych w tym procesie detergentów.



Rys. 1. Usuwanie detergentów z wody przy działaniu 3% H_2O_2 w zależności od ilości aktywnego tlenu



Rys. 2. Usuwanie detergentów z wody przy działaniu K Mn O_4, w zależności od ilości aktywnego tlenu

Tablica 3

Usuwanie detergentów z wody przy działaniu 3% wodą utlenioną
(Wyniki średnie z 3 serii doświadczeń)

temperatura procesu: 19,0-20,0°C

Lp.	Tlen aktywny mg/10_2	Czas kontaktu min.	pH od-do	Detergent									
				sulfooksylat					sulfonowana sól sodowa alfenolu				
				ilość detergentu mg/l		% usun. od-do	śr. % usun	śr. % wyk. O_2	ilość detergentu mg/l		% usun. od-do	śr. % usun.	śr. % wyk. O_2
				przed	po				przed	po			
1	68,0-72,0	30 60 90	7,0-7,2	9,5-11,3	8,75-10,6 8,75-10,6 8,75-10,6	5,0-8,0 5,0-8,0 5,0-8,0	6,6	75,5 76,8 76,3	10,0-10,3	9,7-10,0 9,6-10,0 9,7-9,9	3,0-3,5 3,0-4,0 3,0-3,5	3,3	23,8 28,7 28,2
2	132,0-140,0	30 60 90	7,0	10,0-11,8	8,9-10,4 8,9-10,5 8,8-10,5	10,5-11,5 11,0-11,5 8,5-12,0	10,9	76,4 75,7 76,3	10,0-11,0	9,3-10,3 9,3-10,3 9,3-10,3	6,3-7,0 6,8-7,5 6,5-7,5	7,0	34,8 34,7 34,6
3	212,3-216,5	30 60 90	7,2	9,8-11,0	8,2-9,1 8,3-9,3 8,3-9,2	14,0-17,5 14,5-16,5 15,0-16,8	15,8	44,0 42,7 43,4	9,8-12,0	8,9-10,8 8,8-10,8 8,8-10,7	10,0-12,3 10,5-11,5 10,6-11,5	11,0	25,7 26,2 27,0
4	360,0	30 60 90	7,0-7,2	10,5-11,3	7,8-8,0 7,8-8,0 7,7-7,9	25,8-30,1 24,0-30,1 27,3-31,0	28,7	40,3 39,8 40,8	10,0-11,6	8,1-9,3 8,2-9,2 8,2-9,3	19,0-20,0 18,6-21,0 18,6-20,0	19,5	22,1 22,2 21,3

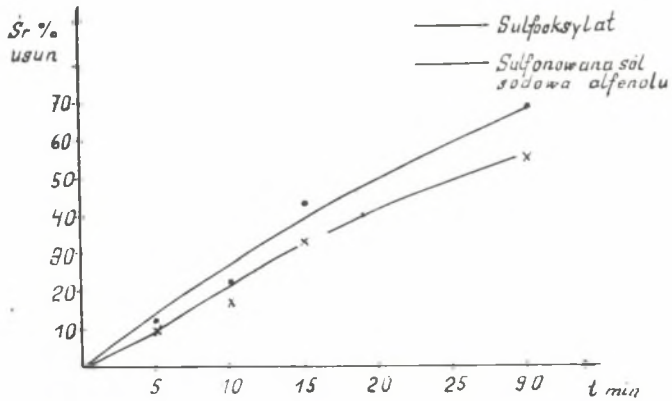
Do badań zastosowano 4 dawki K Mn O_4: 100, 200, 300 i 500 mg/l roztworu detergentu, co odpowiadało ilości aktywnego tlenu: 25,3, 50,6, 76,0 i 126,6 mg/l O_2.

Po analogicznym czasie kontaktu jak w poprzednio stosowanych doświadczeniach kontrolowano pozostałe w roztworze ilości detergentów, pH oraz temperaturę.

Średnie wyniki z 3 serii doświadczeń zestawiono w tablicy 4, a na rys. 2 przedstawiono ponadto przebieg usunięcia detergentów w zależności od czasu reakcji.

Zastosowanie intensywnego napowietrzania badanych roztworów detergentów miało na celu nie tyle ich utlenienie, co raczej stwierdzenie możliwości usunięcia poprzez wypienianie.

Napowietrzanie prowadzono w płuczkach Dreschla, zawierających 250 ml roztworu detergentów o stężeniu ok. 10 mg/l, stosując czas napowietrzania kolejno 5, 10, 15 i 30 minut, przy intensywności przepływu powietrza 6,5 l/minutę, W tych warunkach wykonano dla każdego detergentu po 5 serii oznaczeń, średnie wyniki których zawiera tablica 5 i rys. 3.



Rys. 3. Usuwanie detergentów z wody metodą napowietrzania (wypieniania) w zależności od czasu trwania procesu

Tablica 4

Usuwanie detergentów z wody przy działaniu nadmanganianu potasu
(Wyniki średnie z 3 serii doświadczeń)

temperatura procesu: 17,0-20,0°C

Lp.	Tlen aktywny mg/$l O_2$	Czas kontaktu min.	pH od-do	Detergent							
				sulfooksylat				sulfonowana sól sodowa alfenolu			
				ilość detergentu		% usunięcia od-do	śr. % usun	ilość detergentu		% usunięcia od-do	śr. % usun.
				przed	po			przed	po		
1	25,3	30 60 90	6,0	9,5-10,0	9,5-10,0 9,5-10,0 9,5-10,0	0,0 0,0 0,0	0,0	9,5-10,5	9,5-10,5 9,5-10,5 9,5-10,5	0,0 0,0 0,0	0,0
2	50,6	30 60 90	6,2	9,8-11,0	8,8-9,7 8,8-9,7 8,8-9,7	9,0-9,7 9,0-10,7 9,0-10,7	10,0	10,8-11,0	10,1-10,3 10,0-10,2 9,9-10,2	6,5-7,0 6,5-7,2 6,2-8,0	6,9
3	76,0	30 60 90	6,0-6,2	9,2-10,5	6,0-7,2 6,0-7,2 6,0-7,2	32,5-34,8 33,0-34,8 32,5-34,8	33,8	10,0-10,3	8,2-8,3 8,2-8,3 8,2-8,4	17,0-19,5 17,0-19,5 17,5-19,0	18,2
4	126,6	30 60 90	6,0-6,4	9,5-10,0	6,3-6,8 6,3-6,5 6,3-6,7	32,5-35,0 33,5-35,5 33,5-35,5	34,2	10,0-10,3	8,3-8,5 8,3-8,5 8,3-8,5	17,8-19,0 17,6-19,5 17,5-18,0	18,3

Tablica 5

Usuwanie detergentów z wody
metodą napowietrzania (wypieniania)
(Wyniki średnie z 5 serii doświadczeń)

Ilość przepuszcz. powietrza: 6,5 l/min, temp. procesu: 18,5-20,0°C

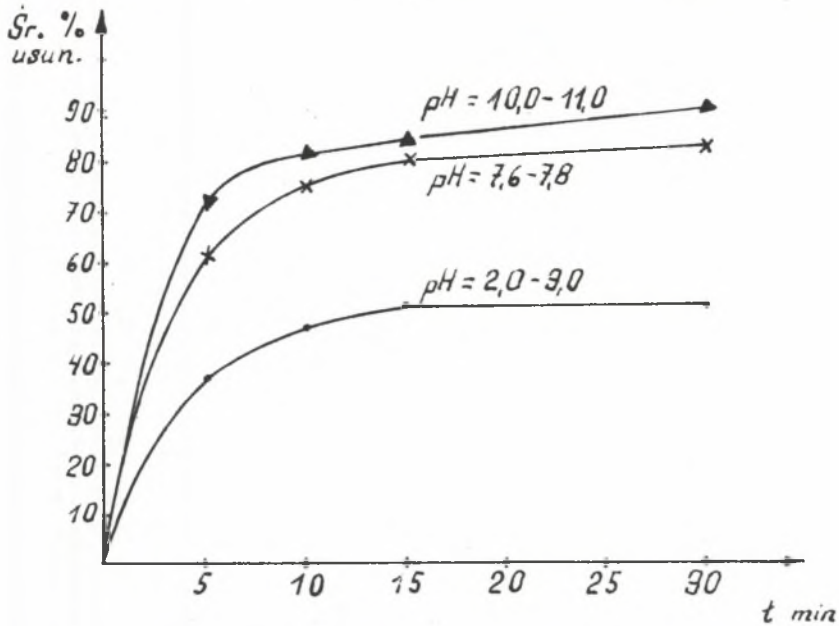
Lp.	Czas napowietrzania min.	pH od-do	Detergent							
			sulfooksylat				sulfonowana sól sodowa alfenolu			
			ilość detergentu mg/l		% usunięcia	śr. % usun.	ilość detergentu mg/l		% usunięcia	śr. % usun.
			przed	po			przed	po		
1	5			9,15-9,30	11,5-13,5	12,5		9,0	10,0	10,0
2	10	7,6-7,8	10,5	8,20-8,30	21,0-22,0	21,6	10,0	8,20-8,30	17,0-18,0	17,5
3	15			6,00-6,25	40,0-43,0	43,0		6,70-6,75	32,5-33,0	32,7
4	30			3,15-3,25	69,0-70,0	69,3		4,5	55,5	55,0

Tablica 6

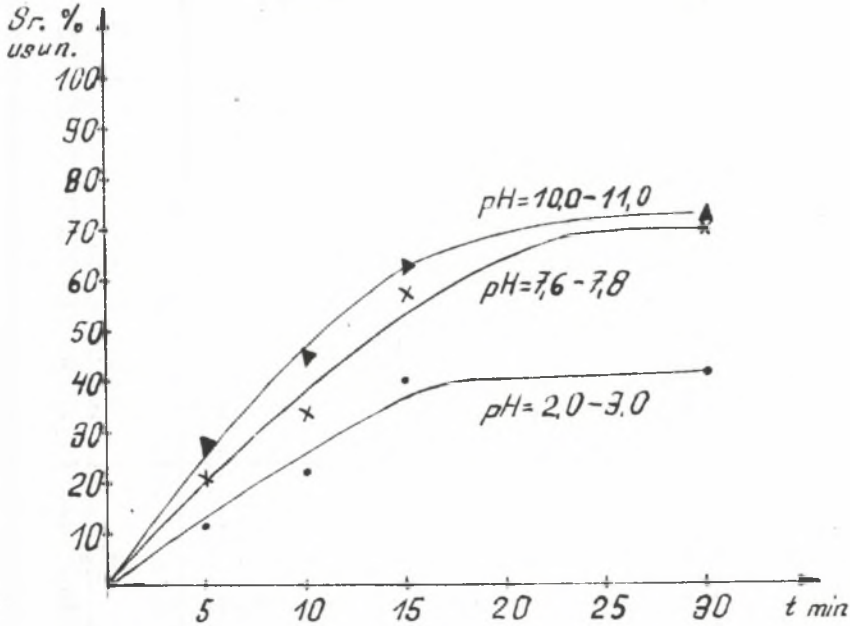
Usuwanie detergentów z wody metodą ozonowania
(Wyniki średnie z 3 serii doświadczeń)

temperatura procesu: 17,5-20,0°C

Lp.	Ilość ozonu na 250 ml próby O_3	Czas kontaktu min.	Detergent: Sulfooksylat					Sulfonowana sól sodowa alfenolu				
			ilość detergentu mg/l		% usun, od-do	śr. % usun.	śr. % zużycia O_3	ilość detergentu mg/l		% usun. od-do	śr. % usun.	śr. % zużycia O_3
			przed	po				przed	po			
					a) pH = 2,0-3,0							
1	23,0	5		6,0	36,8	36,8	19,0		9,0-9,3	10,0-12,2	10,7	17,1
2	44,0	10	9,5	5,0-5,2	44,5-47,5	46,5	13,5	10,3	8,0-8,1	21,0-22,0	21,6	15,8
3	74,9	15		4,5-4,8	50,0-52,5	50,8	9,1		6,2-6,3	38,0-40,0	39,8	20,9
4	156,0	30		4,5-4,8	50,0-52,5	50,8	7,9		6,0-6,1	40,1-41,5	41,0	17,2
					b) pH = 7,6-7,8							
1	23,0	5		3,5	60,8	60,8	26,6		8,0-8,3	19,5-22,0	21,2	22,4
2	44,0	10	9,5	2,5	73,6-74,7	73,8	16,8	10,3	6,8	33,7	33,7	17,9
3	74,9	15		2,0	79,5	79,5	19,9		4,3-4,4	57,1-58,2	57,5	17,6
4	156,0	30		1,8	81,6	81,6	11,3		3,0-3,2	69,3-70,7	70,2	19,0
					c) pH = 10,0-11,0							
1	23,0	5		2,5	73,6	73,6	26,8		7,4-7,5	27,0-28,0	27,4	24,8
2	44,0	10		1,8-2,0	79,0-83,0	81,3	19,7		5,5-5,7	44,5-46,3	45,1	19,8
3	74,9	15	9,5	1,5	84,2	84,2	23,0	10,3	3,7-3,8	62,5-62,8	62,6	20,4
4	156,0	30		0,9-1,0	89,5-90,0	90,2	11,9		2,5-2,6	72,0-72,5	72,3	14,5



Rys. 4. Usuwanie sulfooksylatu z wody metodą ozonowania w zależności od pH i czasu kontaktu



Rys. 5. Usuwanie sulfonowanej soli sodowej alfenolu z wody metodą ozonowania, w zależności od pH i czasu kontaktu

Usuwanie detergentów z wody metodą ozonowania polegało na przepuszczaniu przez płuczki z roztworami badanych detergentów mieszaniny powietrza z ozonem. Ozon wytwarzano przepuszczając przez ozonizator laboratoryjny, wykonany przez Katedrę Urządzeń Elektrycznych Politechniki Śląskiej, powietrza, osuszonego uprzednio na silikażelu. Ilość wytworzonego i zużywanego na utlenienie ozonu oznaczano przez szeregowe połączenie płuczek zawierających jodek potasu i badany roztwór, stosując do tego celu metodę jodometryczną [19].

Ozonowanie prowadzono w trzech środowiskach: kwaśnym, obojętnym i alkalicznym, dla znalezienia optymalnych warunków procesu. W tym samym celu stosowano różny czas kontaktu ozonu z roztworem, a mianowicie 5, 10, 15 i 30 minut, po czym badano stopień usunięcia detergentu i ilość przereagowanego ozonu.

Dla każdego środowiska i czasu wykonano po 3 serie doświadczeń. Średnie wyniki tych doświadczeń zestawiono w tablicy 6, a graficzne przedstawienie usunięcia obydwu detergentów w zależności od czasu reakcji i pH na rysunkach 4 i 5.

Omówienie wyników

Stosowane do badań detergenty tj. sulfooksylat i sulfonowana sól sodowa alfenolu charakteryzowały się różną podatnością na biodegradację i toksycznością w odniesieniu do otoczenia.

Przeprowadzone badania wykazały, że sulfooksylat ulegał dobrze biodegradacji w procesie biologicznego oczyszczania ścieków na złożach zraszanych i stopień jego usunięcia, przy początkowym stężeniu 5-30 mg/l, wynosił ponad 90%. Natomiast sulfonowana sól sodowa alfenolu ulegała w tym procesie rozkładowi w ograniczonym tylko stopniu, a mianowicie przy dawce 5 mg/l do 60,0%, przy 10 mg/l do 31,2%, przy 20 mg/l do 26,4% i przy 30 mg/l do 14,0% [20].

Świadczy to o tym, że szczególnie w przypadku sulfonowanej soli alfenolu znaczne jej ilości mogą dostawać się z oczyszczonymi ściekami do wód powierzchniowych (ew. także i gruntowych) i wobec tego koniecznym byłoby usuwanie tych substancji przed zastosowaniem takich wód do celów pitnych.

Wprawdzie stosowane w doświadczeniach stężenia detergentów tj. ok. 10 mg/l nie występują jeszcze w naszych wodach powierzchniowych, to jednak jest to stężenie spotykane już przy bardziej zanieczyszczonych rzekach, a także w większości ścieków miejskich.

Zastosowanie do doświadczeń roztworów badanych detergentów w wodzie destylowanej umożliwiło wyeliminowanie zużycia substancji utleniających na inne procesy, jak utlenianie tychże detergentów.

W przypadku zastosowania do usuwania detergentów chloru, nie uzyskano pozytywnych wyników, pomimo dużych dawek chloru i bardzo długiego czasu kontaktu, tj. 30, 60 i 90 minut, a więc rzadko stosowanych w normalnym procesie dezynfekcji. Jak widać z tablicy 1 niezależnie od tych parametrów efekt usunięcia detergentów wynosił 0,0%.

Zastosowanie do usuwania z wody badanych detergentów przy pomocy chloraminy dało podobne efekty, gdyż również nie uzyskano pozytywnych wyników usunięcia tych substancji. W tym przypadku dawki aktywnego chloru dochodziły do 130 mg/l Cl_2 (tablica 2), mimo tego detergenty pozostały odporne na ten proces, nawet przy 90 minutowym czasie kontaktu.

Znacznie lepsze efekty uzyskano przy zastosowaniu do utleniania stosowanych detergentów wody utlenionej. W tym przypadku proces ten w niewielkim stopniu zależny był od czasu kontaktu, natomiast wyraźnie zależał od dawki utleniacza. Mianowicie sulfooksylat przy 68,0-72,0 mg/l aktywnego tlenu już po 30 minutach utleniał się w 5,0-8,0% i przedłużenie czasu kontaktu do 60 i 90 minut nie podwyższało tych efektów (tablica 3 poz. 1). Stopniowe zwiększanie

dawki aktywnego tlenu podwyższało stopień usunięcia tego detergentu odpowiednio przy 132,0-140,0 mg/l aktywnego tlenu średnio do 10,9%, przy 212,3-216,5 mg/l O_2 do 15,8% i przy 360 mg/l O_2 do 28,7% (tablica 3 poz. 2-4). Stopień wykorzystania tlenu wynosił przy mniejszych jego dawkach 75,5-76,8%, przy wyższych stopniowo malał do 39,8-44,0%.

Usuwanie z wody przy pomocy nadtlenku wodoru sulfonowanej soli alfenolu zachodziło znacznie słabiej i również nie wykazywało zależności od czasu reakcji. W tych samych co przy sulfooksylacie warunkach procesu stopień jego usunięcia wynosił odpowiednio: 3,3%, 7,0%, 11,0% i 19,5%. (tablica 3, rys. 1). Również stopień wykorzystania wprowadzonego tlenu wahał się w granicach 21,3-34,8% (tablica 3, poz. 1-4).

Jak widać z przedstawionych wyników, również i ta metoda nie ma praktycznych możliwości usuwania takich detergentów z wody, wobec uzyskania słabych efektów, przy ogromnym nadmiarze tlenu, licząc na teoretyczne zapotrzebowanie wynoszące około 1,93 mg O_2/mg sulfooksylatu i 2,24 mg O_2/mg sulfonowanej soli alfenolu.

Zastosowanie do utleniania sulfooksylatu nadmanganianu potasu spowodowało brak efektu jego usuwania przy dawce $KMnO_4$ odpowiadającej 25,3 mg/l O_2, usunięcie średnio w 10,0% przy 50,6 mg/l O_2, w 33,8% przy 76,0 mg/l O_2 i następnie niewielkie już podwyższenie efektów, przy zwiększeniu dawki nadmanganianu do ilości odpowiadającej 126,6 mg/l aktywnego tlenu (tablica 4, rys. 2).

Znacznie gorsze efekty uzyskano w tych warunkach dla sulfonowanej soli alfenolu, gdyż 6,9% usunięcia przy dawce $KMnO_4$ odpowiadającej 50,6 mg/l O_2, 18,2 i 18,3% przy dawkach 76,0 i 126,6 mg/l O_2 (tablica 4, rys. 2).

W obydwu tych wypadkach, podobnie jak poprzednio przy działaniu chlorem, chloraminą i H_2O_2, czas reakcji nie odgrywał decydującej roli, o czym świadczą bliskie siebie wyniki uzyskiwane przy różnych czasach kontaktu.

Napowietrzanie roztworów detergentów dało stosunkowo dobre efekty ich usunięcia. I tak w zależności od czasu procesu sulfooksylat był usuwany średnio w 12,5% po 5 minutach, w 21,6% po 10 minutach, w 43,0% po 15 minutach oraz w 69,3% po 30 minutach.Nieco gorsze, ale również dość wysokie wyniki uzyskano dla sulfonowanej soli alfenolu, gdyż w zależności od czasu procesu od 10,0-55,0% (tablica 5, rys. 3).

Biorąc pod uwagę uzyskane efekty i względy ekonomiczne,gdyż metoda nie wymaga dodatkowych kosztów w postaci odczynników, może ona mieć zastosowanie techniczne, ale jak wiadomo dla wyższych dawek detergentów.

Najlepsze jednak wyniki usunięcia badanych detergentów uzyskano przy zastosowaniu ozonizacji. Wyniki te w dużym stopniu uzależnione były od odczynu ośrodka i czasu kontaktu z ozonem,co ściśle się wiąże z jego ilością oddziaływującą na detergenty.

W przypadku sulfooksylatu w ośrodku kwaśnym stopień usunięcia detergentu, w zależności od czasu procesu wynosił 36,8% dla 5 minut, 46,5% dla 10 minut, 50,8% dla 15 minut i 50,8% dla 30 minut (tablica 6). Podwyższenie pH do 7,6-7,8 spowodowało podwyższenie efektów usunięcia detergentu odpowiednio od 60,8-81,6%, a więc efekty nie uzyskane przy żadnej z poprzednio omawianych metod. Dalsze zalkalizowanie ośrodka do pH 10,0-11,0 pozwoliło jeszcze podwyższyć te wyniki od 73,6% usunięcia przy 5 minutowym kontakcie roztworu z ozonem do 90,2% przy kontakcie 30 minutowym (tablica 6, rys. 4).

Dla sulfonowanej soli alfenolu uzyskano - tak jak i poprzednio- wyniki nieco niższe, ale również najwyższe w porównaniu z otrzymanymi poprzednimi metodami. W tym przypadku efekt usunięcia wynosił w zależności od czasu kontaktu z ozonem, od 10,7-41,0% przy pH = = 2,0-3,0, od 21,2-70,2% przy pH = 7,6-7,8 i 27,4-72,3% przy pH = = 10,0-11,0 (tablica 6, rys. 5).

Podobnie jak to było przy zastosowaniu wody utlenionej, średni % zużytkowania ozonu był stosunkowo niewielki i wynosił 7,9-26,8% (tablica 6), to jednak dłuższy czas kontaktu (z czym się wiąże wyższa dawka ozonu) był nieodzowny dla uzyskania odpowiednio wysokich efektów.

Reasumując należy stwierdzić zupełną nieprzydatność metody chlorowania i chloraminowania do usuwania badanych detergentów z wody, możliwość częściowego usuwania przy pomocy takich preparatów utleniających jak H_2O_2 i $KMnO_4$, chociaż nie wytrzymuje to względów ekonomicznych, możliwość znacznego usuwania przy napowietrzaniu wody oraz dobre wyniki (szczególnie w odniesieniu do sulfooksylatu) usuwania detergentów przy działaniu ozonem.

Dalsze badania nad tym problemem powinny iść w kierunku dokładniejszego jeszcze sprecyzowania poszczególnych parametrów, aby proces mógł znaleźć zastosowanie w skali technicznej.

Wnioski

1. Usuwanie detergentów anionowo-aktywnych z wody przy początkowym ich stężeniu około 10,0 mg/l, przy zastosowaniu wody chlorowej nie zachodziło nawet przy ilości 49,6 mg/l aktywnego chloru.
2. Detergenty anionowe: sulfooksylat i sulfonowana sól sodowa alfenolu nie ulegały rozkładowi podczas działania nań chloraminą w ilości 500 mg/l, co odpowiadało 128,3 mg/l aktywnego chloru.
3. Woda utleniona w ilości od 10 do 50 ml/l, co odpowiadało 72,0-360,0 mg/l aktywnego tlenu, powodowała rozkład sulfooksylatu w 6,6-28,7%, sulfonowanej soli sodowej alfenolu w 3,3-19,5%, przy początkowym stężeniu tych detergentów około 10 mg/l.
4. Nadmanganian potasowy w ilości 300 mg/l powodował utlenienie sulfooksylatu w 32,8%, a sulfonowanej soli sodowej alfenolu w 18,2%. Zwiększenie dawki nadmanganianu nie powodowało podwyższenia efektów usunięcia tych detergentów.

5. Napowietrzanie detergentów anionowo-aktywnych przy stężeniu początkowym 10 mg/l, a czasie napowietrzania 30 minut dawało usunięcie sulfooksylatu w 69,3%, zaś sulfonowanej soli sodowej alfenolu w 55,0%.
6. Najlepsze wyniki usunięcia badanych detergentów uzyskano w czasie 30 minutowego działania ozonu w środowisku alkalicznym, co dawało dla sulfooksylatu 90,2%, a sulfonowanej soli sodowej alfenolu 72,3%.
7. Procent zużycia ozonu na utlenienie badanych detergentów w porównaniu z jego początkową ilością był bardzo mały, gdyż wynosił około 20%.
8. Stosowane metody wykazały znacznie lepsze usuwanie sulfooksylatu jak sulfonowanej soli sodowej alfenolu.

LITERATURA

[1] HUSMAN W., MAIZ F., JENDREYKO H.: "Beseitigung von Detergentien aus Abwässern und Gewässern", Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen, 1963.

[2] JUST J., CABEJSZEK I., ŁUCZAK J., STASIAK M.: "Badania nekalu B X z punktu widzenia jego wpływu na rzekę", G.W. i T.S., 33, 363, (1959).

[3] NOWACKI J.: "Wpływ detergentów na wody powierzchniowe", G.W. i T.S., 33, 330 (1959).

[4] POHL B.: "Saponaty ve vodnim hospodarstvi", SNTL, Praha, 1964.

[5] REAN E.I.: "Development of Water Quality Ideals", J.Am. Water Works Ass., 53, 1361, (1961).

[6] ETTINGER M.B.: "Wastewater treatment and drinking water standards", J. Water Pollut. Control Federation, 33, 1290, (1961).

[7] Zbiorowe: "Prawo wodne", Wydawnictwo Prawnicze, W-wa, 1964.

[8] KELUS J.: "Zastosowanie nadmanganianu potasowego do uzdatniania wody", G.W. i T.S., 41, 120, (1967).

[9] CABEJSZEK I., JUST J., ŁUCZAK J., MALESZEWSKA J.: "Badania nad wpływem Sulfapolu - 50 na właściwości fizykochemiczne wody oraz na biocenozę wody", G.W. i T.S. 37, 53, (1963).

[10] NOWACKI J.: "Metody usuwania detergentów z wody", G.W. i T.S. 33, 399, (1959).

[11] REISSAUS K., RUMMEL W.: "Wasseraufbereitung mit Ozon bei Trinkwasserschönung. 2 Mitteilung: Vergleichende Untersuchungen der Schönungwirkung von Ozon und Chloroxid", Forschritte der Wasserchemie, H. 6., Akademie- Verlag, Berlin, 1966.

[12] DOHNALIK K.: "Ozonowanie wody", G.W. i T.S., 31, 148 (1957).

[13] SZEWCZENKO M.A.: "Organiczeskije wieszczestwa w prirodnoj wodie i mietody ich udalenija", Naukowa Dumka, Kiew, 1966.

[14] JÜRS H.: "Die Wirkung des Ozons auf im Wasser gelöste Stoffe" Fortschritte der Wasserchemie, H. 4, Akademie-Verlag, Berlin, 1966.

[15] GROSSMAN A., KWIATKOWSKA K., ZDYBIEWSKA M.: "Badania nad unieszkodliwianiem detergentów przy zastosowaniu ozonizacji". Referat na II Krajowe Sympozjum: "Substancje powierzchniowoczynne - synteza- analiza- usuwanie z wody i ścieków", Jaszowiec, 1968, maszynopis.

[16] DOŻAŃSKA W., KONGIEL-CHABŁO J.: "Badania nad oznaczaniem anionowo-aktywnych detergentów w ściekach", G.W. i T.S., 37, 339, (1963).

[17] REZNIKOW A.A., MULIKOWSKAJA E.P.: "Mietody analiza prirodnych wod", Izd. Min.Kom.Chozj. RSFSR, Moskwa, 1954.

[18] JUST J., HERMANOWICZ W.: "Fizyczne i chemiczne badanie wody do picia i potrzeb gospodarczych", Warszawa, 1964.

[19] Zbiorowe: "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", wyd. 11, Amer.Publ.Health Ass., New York, 1966.

[20] ZDYBIEWSKA M., PAŹDZIOR M.: "Badania nad usuwaniem i toksycznością detergentów w procesach biologicznego oczyszczania ścieków", Materiały XII Konferencji Naukowo-Technicznej "Postęp Techniczny w Dziedzinie Oczyszczania Ścieków", Katowice, 1969.

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

Przeprowadzono badania nad wpływem kilku substancji utleniających jak: chlor, chloramina, nadtlenek wodoru, nadmanganian potasu i ozon na dwa detergenty anionowo-aktywne, a mianowicie sulfooksylat i sulfonowaną sól sodową alfenolu. Ponadto stosowano napowietrzanie jako jedną z dalszych metod usuwania badanych detergentów.

Przy działaniu chloru i chloraminy w ogóle nie zachodziło utlenienie stosowanych preparatów.

Pod wpływem H_2O_2 stopień usunięcia, w zależności od dawki wynosił 6,6-28,7% dla sulfooksylatu i 3,3-19,5% dla sulfonowanej soli alfenolu. Zastosowanie $KMnO_4$ pozwoliło na podwyższenie tych efektów do 32,8% dla sulfooksylatu i 18,2% dla sulfonowanej soli alfenolu. Napowietrzanie ścieków dzięki zachodzeniu ich wypieniania pozwoliło po 30 minutowym czasie reakcji na usunięcie sulfooksylatu w 69,3% i sulfonowanej soli sodowej alfenolu w 55,0%.

Najlepsze jednak wyniki uzyskano przy działaniu ozonem w ośrodku alkalicznym, gdyż po 30 minutowym czasie reakcji stopień usunięcia sulfooksylatu wynosił 90,2%, a sulfonowanej soli sodowej alfenolu 72,3%.

УДАЛЕНИЕ АНИОНО-АКТИВНЫХ ДЕТЕРГЕНТОВ С ВОДЫ ПРИ УПОТРЕБЛЕНИИ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

Р е з ю м е

Были проведены исследования по влиянию нескольких окислительных веществ, а именно: хлор, хлорамин, переокись водорода, марганцовокислый калий и озон на два анионо-активные детергенты, а именно: сульфооксилат и сульфонированная натриевая соль алфенола. Кроме того, применялась аэрация в качестве одного из дальнейших методов удаления исследуемых детергентов.

Во время действия хлора и хлорамина не наблюдалось окисления применяемых препаратов.

При воздействии H_2O_2 степень удаления в зависимости от дозы для сульфооксилата был 6,6 - 28,7% и 3,3 - 19,5% для сульфонированной соли алфенола. Применение $KMnO_4$ дало возможность повысить эти эффекты до 32,80% для сульфооксилата и 18,2% для сульфонированной соли алфенола. Аэрация сточных вод, благодаря процессу вспенивания дала возможность после 30-минутной реакции удалить сульфооксилат в 69,3% и сульфонированную натриевую соль алфенола в 55,0%.

Самые лучшие результаты были получены при воздействии озона в щелочной среде, так как после 30-минутного времени реакции степень удаления сульфооксилата был равен 90,2% а сульфонированной натриевой соли алфенола 72,3%

SEPARATION OF ANION ACTIVE DETERGENTES FROM WATER BY USING OF OXIDIZING SUBSTANCES

S u m m a r y

Realized the researches above the influence of some oxidizing substances as: chlorine, chloramine, hydrogen peroxide, potassium permanganate and ozone, on two anion active detergentes, i.e. sulphooxylate and sulphonated natrium salt of alphenol.

Moreover, it has been used the aeration as a further method of separation for the tested detergentes.

At action of chlorine and chloramine an oxidation of the used preparations in generally was not observed.

The grade of separation by influence of H_2O_2 in accordance of dosage, was 6,6-28,7% for sulphooxylate and 3,3-19,5% for sulphonated natrium salt of alphenol.

Using of $KMnO_4$ allowed to rise this effect to 32,8% for sulphooxylate and 18,2% for sulphonated natrium salt of alphenol.

The aeration of sewage because of their skimming, permits a separation of 69,3% of sulphooxylate and 55,0% of sulphonated natrium salt of alphenol, in a reaction within 30 minutes.

But the best effects are obtained in alkaline medium by the influence of ozone, because the grades of separation in a reaction within 30 minutes arrives for sulphooxylate 90,2% and for sulphonated natrium salt of alphenol 72,3%.