

Badania układów

„szkła wodne sodowe – wybrane sole ołowiu” dla oceny możliwości zastosowania krzemianów do usuwania jonów Pb^{2+} z zanieczyszczonych ekosystemów wodnych

Studies on the systems containing sodium water glasses and selected lead salts in order to evaluate the possibility of use of silicates to remove Pb^{2+} ions from contaminated aqueous ecosystems

Streszczenie:

Metodą turbidymetryczną, polegającą na otrzymaniu rozpuszczalnego koloidalnego krzemianu ołowiu oraz tensjometryczną, czyli pomiarach napięcia powierzchniowego, badano układy zawierające krajowe szkła wodne sodowe oraz wybrane sole ołowiu.

Scharakteryzowano toksyczność metali ciężkich ze szczególnym uwzględnieniem toksycznych soli ołowiu. Stwierdzono, że dodatek soli ołowiu do krzemianów sodu powoduje tworzenie się koloidalnych krzemianów i krzemiany wysokomodulowe dają wyższe wartości zmętnień. Również wartości napięcia powierzchniowego są zależne od M_k i rodzaju soli. Szkła wodne wysokomodulowe mogą być wykorzystane do usuwania bardzo toksycznych soli ołowiu z zanieczyszczonych ekosystemów wodnych.

Abstract:

Using the turbidimetric method, based on preparation of water soluble colloidal lead silicate and tensiometry (surface tension measurements) systems containing locally produced sodium water glass and selected lead salts were investigated. The toxicity of heavy metals, particularly of toxic lead salts was characterized. It was concluded that the addition of lead salts to sodium silicates causes the formation of colloidal silicates. High modulus silicates give higher turbidity values. Also the values of surface tension depend on M_k and type of salt. High modulus water glasses can be used for the removal of highly toxic lead salts from polluted aqueous ecosystems.

Słowa kluczowe: szkła wodne sodowe, sole ołowiu, turbidymetria, tensjometria

Keywords: sodium water glasses, lead salts, turbidimetry, tensometry

Wybrane informacje na temat szkieł wodnych i ich możliwości aplikacyjnych

Szczegółowa analiza danych literaturowych, od chwili rozpoczęcia systematycznych badań nad strukturą i właściwościami roztworów szkieł wodnych w wielu ośrodkach badawczych na świecie, pozwala stwierdzić, że układy zawierające krzemiany alkaliczne są wyjątkowo trudne do zbadania i opisanie zarówno w ujęciu eksperymentalnym jak i teoretycznym [1-3].

Na badawczej mapie świata nie ma dotychczas wiodącego ośrodka naukowego zajmującego się sygnalizowaną tematyką, a w Polsce jedynym ośrodkiem, który podjął się systematycznych badań chemii roztworów krzemianów sodowych, głównie produkcji krajowej, tj. jedynego produ-

centa: Zakłady Chemiczne w Rudnikach k/Częstochowy, jest Wydział Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii Politechniki Warszawskiej.

Analiza ostatnich doniesień literaturowych [4] wskazuje na szerokie spektrum badań, ale z uwagi na znaczny rozrzut tematyczny uzyskane rezultaty nie prowadzą do rozwiązania nurtujących od lat problemów, tj. wyjaśnienia mechanizmów ich działania w różnych dziedzinach gospodarki m.in. w procesach uzdatniania wód [5-7], ochronie antykorozyjnej obiegów wód przemysłowych i komunalnych [8-13], a także w otrzymywaniu mas formierskich [14].

Obszerniejsze zakresy aplikacji krzemianów sodowych przedstawiono we wcześniejszych pracach [15,16] sygnalizując jednocześnie, że poznanie składu molekularnego, tj. chemii roztworów wodnych szkieł sodowych może wskazać na rozszerzenie zakresu ich możliwości aplikacyjnych [8-13].

✉ Dr Wiesław Koźlak, Politechnika Warszawska, Wydział Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii, Instytut Chemii, ul. Łukasiewicza 17, 09-400 Płock, tel./fax (24) 262 36 91, e-mail: ich@pw.plock.pl

Krzemiany sodu należy zaliczyć do wielotonażowych artykułów przemysłu chemicznego, ale w naszym kraju nie znalazły dotychczas należytego zastosowania. Produkcja zagraniczna szkła wodnych, na których bazują różne gałęzie gospodarki zdecydowanie odbiega skalą w porównaniu z naszym krajem, mimo że istnieje podstawowa baza surowcowa, tj. SiO₂ (piasek) oraz węglan sodu [17].

We wcześniejszych pracach [1,4,15,16 i literatura tam cytowana] zaprezentowano wyniki systematycznych badań właściwości i składów molekularnych różnomodułowych krzemianów sodu z podziałem na roztwory rozcieńczone i stężone, wykorzystując szkła wodne sodowe krajowe (Rudniki), szwedzkie (Göteborg) i niemieckie (Dehnitz). Zastosowano wiele nowoczesnych metod i technik badawczych m. in. turbidymetryczną, potencjometryczną, wiskozymetryczną, spektroskopię²⁹SiMRJ, IR, molibdenianową, spektrofotometryczną i tzw. Poly-Quat [16,18].

Metale ciężkie w środowisku

Umownie do grupy metali ciężkich zalicza się metale o ciężarze właściwym powyżej 4,5 g/cm³. Są to np.: ołów, kadm, rtęć, nikiel, chrom, miedź, itp. Metale, a wśród nich metale ciężkie, są bardzo rozpowszechnione w przyrodzie, gdzie występują zazwyczaj w postaci rud, rzadziej – pierwiastków [19-22].

Ze względu na ich szerokie zastosowanie są powszechnymi zanieczyszczeniami ekosystemu. Metale w postaci czystych pierwiastków raczej nie wywierają toksycznego działania, ponieważ są praktycznie nierozpuszczalne.

Najsilniejsze właściwości toksyczne mają nieorganiczne związki metali, łatwo rozpuszczalne i silnie dysocjujące, ponieważ dzięki temu, łatwo przenikają przez błony komórkowe i łożysko, dostając się do narządów i gruczołów wewnętrznych oraz płodu. Mogą one bowiem powodować denaturację białek w roztworach rozcieńczonych (np. białka krwi, białka ran, błony śluzowej), a w roztworach stężonych łączą się z białkiem i przenikają w głąb zaatakowanej tkanki wywołując działanie żrące. Przy czym każdy z metali odznacza się powinowactwem do pewnych tkanek, gruczołów lub narządów [23].

Metale ciężkie i ich związki są rozproszone w sposób naturalny w środowisku. Mówimy wówczas o występowaniu tzw. tła (tab. 1).

Wartości stężeń wyższe od tła świadczą o zanieczyszczeniu środowiska. Głównym źródłem zanieczyszczeń środowiska metalami ciężkimi są różne działy przemysłu. I tak: przemysł chemiczny (produkcja barwników, środków ochrony roślin, tworzyw sztucznych, farbiarstwo) jest źródłem zanieczyszczeń: As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Pb, Se, Sr, Sn, Ti, Zn. Przemysł celulozowo-papierniczy wprowadza do środowiska takie metale, jak: Cr, Cu, Hg, Ni, Zn, Pb; elektrochemiczny: Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Se, Ti,

V, W, Zn; metalurgiczny: Fe, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, Zr; ceramiczny: Cr, Ni, Cu, Co, Pb, Sr. Poważnym źródłem metali ciężkich są elektrownie i elektrociepłownie. W tym ostatnim przypadku zestaw metali ciężkich wprowadzanych do środowiska ze ściekami, z emisjami gazów i pyłów, ze stałymi odpadami zależy bardzo od rodzaju przetwarzanego, paliwa tj. węgla, ropy, gazu itp. [24-27].

Tab. 1. Wartości tła wybranych metali [24]

Metale	Wody morskie [µg/dm ³]	Wody lądowe [µg/dm ³]	Atmosfera [ng/m ³]	Rośliny [ppm s.m.]
Fe	0,3	10,0		
Mn	0,2	0,02		30,0 – 300,0
Zn	0,03 – 0,14	5,0 – 70,0	10,0	25,0 – 150,0
Cu	0,01 – 0,02	0,003	do 4,0	5,0 – 30,0
Co	0,01	0,04		0,02 – 1,0
Ni	0,02	3,0		0,1 – 5,0
Cr	0,02	0,1 – 10,0	0,10 – 1,05	0,02 – 1,0
Cd	0,01	0,02 – 0,1	0,003 – 0,6	0,05 – 0,5
Pb	0,01 – 0,04	0,1 – 0,2	0,1 – 1,0	0,5 – 7,0
Hg	0,005	0,002		

Toksyczność metali ciężkich

Mówiąc o właściwościach toksycznych metali należy pamiętać, że liczne metale ciężkie takie jak m.in. Zn, Co, Mn, Ni, Fe, Cu są nieodzownymi składnikami organizmów żywych, i pełnią ważne funkcje w metabolizmie ustroju. Jednak ich brak, jak i nadmiar, są szkodliwe.

Dlatego ważna jest ilość jonów metali w diecie. Stąd problem czystej biologicznie wartościowej żywności, wody, powietrza, a stąd i problem nieskażonej metalami gleby.

Metale mogą wywoływać zatrucia ostre, od razu widoczne, oraz zatrucia przewlekłe. Zatrucia ostre powodują takie metale, jak Bi, As, Zn, Cd, Cu, Hg. Natomiast zatrucia przewlekłe mogą wywoływać m.in. As, Zn, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Sn, Co, Ni, Mn, Se, Tl, Fe i Ag. Zatrucia przewlekłe, występujące przez dłuższy czas w formie utajonej, są nader niebezpieczne zwłaszcza, jeżeli wywołują zmiany mutagenne lub uszkodzają mózg. Należą do nich m.in. zatrucia ołowiem Pb i rtęcią Hg. Zatrucia przewlekłe są bardzo trudne do rozpoznania a często i do leczenia [23].

Do najbardziej toksycznych metali ciężkich należy ołów Pb, rtęć Hg i kadm Cd. Są to pierwiastki wybitnie kancerogenne, które występując w środowisku w dawkach wyższych niż NDS (najwyższe dopuszczalne stężenie) powodują powstawanie nowotworów. Ponadto rtęć i ołów uszkodzają centralny system nerwowy, a kadm jest przyczyną nadciśnienia – choroby, na którą zapada około 20% dorosłej populacji państw cywilizowanych. Znaczy to, że w Polsce dotkniętych tą chorobą jest od 2 do 3 milionów ludzi [23].

Z biochemicznego punktu widzenia metale ciężkie można podzielić na dwie grupy:

1. metale niezbędne do prawidłowego przebiegu procesów metabolizmu, np. Fe, Zn, Cu;
2. metale wywierające negatywny wpływ na procesy metabolizmu, np. Hg, Pb, Cd.

Powyższy podział jest wysoce umowny, ponieważ efekt wywierany przez dany metal ciężki zależy w znacznym stopniu od jego stężenia.

Ze względu na potencjalne zagrożenie dla żywych organizmów wyróżnia się cztery grupy metali ciężkich:

1. pierwiastki o bardzo wysokim stopniu zagrożenia: Cd, Hg, Pb, Cu, Tl, Sn, Cr, Ag, Sb;
2. pierwiastki o wysokim stopniu zagrożenia: Bi, U, Mo, Ba, Mn, Ti, Se, Te;
3. pierwiastki o średnim stopniu zagrożenia: Rb, As, W;
4. pierwiastki o niskim stopniu zagrożenia: Sr, Nb, Zr [24].

Szkodliwość metali polega na możliwości kumulowania się w organizmach żywych i ich chronicznej toksyczności. Skutki zdrowotne regularnego spożywania nawet śladowych ilości mogą ujawnić się po wielu miesiącach, a nawet latach. Szczególnie wrażliwi na toksyczne działanie metali ciężkich są dzieci i ludzie chorzy.

Naturalnym źródłem metali ciężkich dla ludzi i zwierząt są spożywane rośliny. Metale ciężkie stanowią więc zagrożenie dla jakości zdrowotnej płodów rolnych. Wykonując szacunkową ocenę ilości spożywanych związków metali ciężkich, autorzy wielu prac stwierdzili, że największe ilości toksycznych związków metali dostarczają warzywa [28].

Metale w wodzie i ściekach

Mikrozanieczyszczenia w postaci metali ciężkich w środowisku wodnym występują w postaci rozpuszczonej, koloidalnej i w zawieszynie. W postaci rozpuszczonej występują wolne jony hydratowane, proste nieorganiczne i organiczne kompleksy. Średnica tych form nie przekracza 0,001 μm . Jony metali związane ze złożonymi, wielko-cząsteczkowymi ligandami organicznymi o rozmiarach cząstek w przedziale 0,001 – 0,01 μm tworzą formy koloidalne. Jony metali adsorbowane na drobinach micell koloidalnych lub cząstek organicznych o rozmiarach 0,01 – 0,1 μm tworzą zawiesiny. Sedymentujące zawiesiny wchodzi w skład osadu dennego.

Dla metali ciężkich bardzo popularną formą występowania są kompleksy zarówno z ligandami organicznymi, jak i nieorganicznymi.

Ogólnie formy występowania metali ciężkich w środowisku wodnym zależą od całego szeregu równowag fizykochemicznych, wśród których należy wyróżnić: reakcje tworzenia kompleksów, reakcje hydrolizy, reakcje utlenia-

nia i redukcji, procesy adsorpcji i desorpcji, reakcje wytrącania i rozpuszczania [24,27].

Metale ciężkie są przemieszczane (ulegają migracji) między różnymi sferami Ziemi. Wody rzeczne znoszą z powierzchni Ziemi do oceanów i mórz rozpuszczone lub zawieszony związki metali. Przemieszczanie się płyt litosfery powoduje wynoszenie na powierzchnię Ziemi osadów dennych i formowanie się nowych mas lądów. Niektóre związki metali parują i wraz z pyłem są unoszone do atmosfery. Pierwiastki, a wśród nich metale, krążą między stałymi lądami, oceanami i atmosferą. Krążenie pierwiastka chemicznego z wykorzystaniem różnych dróg transportu między powyższymi sferami (zbiornikami) określa się mianem cyklu geochemicznego.

Na przebieg cykli (obiegów) geochemicznych wpływają różne procesy geologiczne prowadzące do zmiany rodzaju skał, a tym samym ich trwałości i odporności na działanie wysokich ciśnień i temperatur. Ponadto obecność tlenu, dwutlenku węgla i mikroorganizmów, wywiera znaczny wpływ na przemiany zachodzące na powierzchni Ziemi, co znajduje konkretne odzwierciedlenie w poszczególnych etapach cyklu geochemicznych.

Antropogeniczna działalność człowieka zaburza naturalny obieg pierwiastków w cyklu geochemicznym. Zmienia np. ilość materii i szybkość jej transportu między poszczególnymi zbiornikami. Szczególnie łatwo zmieniają się warunki transportu z lądów do wód. Niszczenie szaty roślinnej, której obecność przeciwdziała erozji gleby, ułatwia ługowanie do wód składników mineralnych i próchnicznych gleb. Antropogeniczne zanieczyszczenia wód wprowadzają nowe substancje i czynniki oddziałujące na dany cykl geochemiczny [24].

Właściwości, formy występowania ołowiu w wodach, toksyczność

Miękkość, plastyczność, niska temperatura topnienia, zapewniają łatwość obróbki mechanicznej przedmiotów zawierających ołów i jego związki, co zapewnia i zapewniało dawniej bardzo szerokie zastosowanie ołowiu. Ołów był wykorzystywany do produkcji naczyń, rur wodociagowych. Współcześnie wykorzystuje się go do produkcji szkła kryształowego, farb, emalii, różnych wyrobów metalowych (składnik stopów) oraz akumulatorów. Zdolność tworzenia związków alkalicznych, ich własności i rozpowszechnianie sprzyjają wprowadzeniu ołowiu do atmosfery. Z kolei łatwość migracji sprzyja jego rozprzestrzenianiu w środowisku m.in. wodnym i wodno-glebowym.

W wodach morskich dominują węglany PbCO_3 , chlorki PbCl^+ , PbCl_2 oraz formy hydroksylowe, np. $\text{Pb}(\text{OH})^+$. Prosty akwokat $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ występuje w wodach o pH poniżej 5. W wodach o odczynie alkalicznym pojawiają się kompleksy hydroksylowe proste $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]^+$ i wielojądrowe [24].

Ołów dostaje się do organizmu człowieka poprzez układ oddechowy (pył i lotne związki znajdujące się w powietrzu) oraz z pożywieniem i wodą. Ta ostatnia możliwość jest dosyć istotna wobec faktu korzystania ze starych urządzeń wodociągowych wykonanych z ołowiu. W takich urządzeniach następuje korozja, w wyniku której do wód przedostaje się dobrze rozpuszczalny wodorowęglan ołowiu $Pb(HCO_3)_2$.

Również wzrastające zakwaszenie środowiska sprzyja powstawaniu form chemicznych ołowiu stosunkowo dobrze rozpuszczalnych. Pewną próbą przeciwdziałania temu zjawisku jest stosowane w niektórych krajach prewencyjne alkalizowanie wody pitnej, co pozwala utrzymać stężenie rozpuszczalnych form ołowiu w zakresie stężeń równych $30 \div 40 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Zawartościom ołowiu w powietrzu poświęca się dosyć dużą uwagę z jednej strony ze względu na skalę problemu: spalanie 1 litra benzyny jest równoznaczne z wprowadzeniem do atmosfery $0,4 \div 0,7 \text{ g Pb}$, a z drugiej – na łatwość resorpcji pyłów i lotnych związków ołowiu poprzez drogi oddechowe. Proces resorpcji tych połączeń ołowiu odbywa się z wydajnością około 50%. Resorpcja ołowiu z przewodu pokarmowego jest zróżnicowana w zależności od wieku. U dorosłych dotyczy $5 \div 10\%$ ołowiu wprowadzonego z pokarmem, u dzieci sięga 50%, stąd też należy maksymalnie ograniczać zawartość ołowiu w mleku i innych pokarmach przeznaczonych dla niemowląt. Zresorbowany ołów jest transportowany przez krew i ostatecznie, w znacznym stopniu ($\sim 90\%$) odkłada się w kościach. Przy zawartości ołowiu we krwi przekraczającej $100 \div 120 \mu\text{g}$ w 100 cm^3 pojawiają się objawy ostrego zatrucia – pierwszym z nich jest kolka żołądkowo-jelitowa, a następnie: zwolnione tętno, bledność skóry. Wprowadzenie do organizmu 250 mg najbardziej toksycznego związku ołowiu $(C_2H_5)_4Pb$ kończy się zejściem śmiertelnym. U osób narażonych zawodowo na kontakty ze związkami ołowiu lub przebywających w zanieczyszczonym środowisku obserwuje się zatrucia przewlekłe. Zatrucie przewlekłe objawia się anemią będącą następstwem zablokowania układów enzymatycznych prowadzących do syntezy hemoglobiny. Ołów blokuje między innymi takie enzymy jak: dehidraza kwasu δ -aminolewulinowego, katalizująca syntezę porfobilinogenu oraz synteza hemu, która jest odpowiedzialna za wprowadzanie atomu żelaza do protoporfiryny. Przewlekłym zatruciom towarzyszą uszkodzenia układu nerwowego, zarówno ośrodkowego jak i obwodowego. Ich objawami są: pogorszenie sprawności umysłowej (u dzieci opóźnionych w rozwoju stwierdza się wyższy poziom ołowiu we krwi), nadmierna ruchliwość, agresywność, zaburzenia snu, zaburzenia czynności nerek, obserwowane już przy długotrwałym działaniu jonów metali na poziomie $70 \mu\text{g}/100 \text{ cm}^3$ krwi.

Należy nadmienić, że działanie toksyczne ołowiu jest silniejsze w obecności kadmu, który jest dlań synergentem.

Z kolei obecność cynku będącego antagonistą ołowiu osłabia jego toksyczne działanie.

Podobnie jak w przypadku innych metali ciężkich stężenia ołowiu w poszczególnych elementach środowiska są ściśle limitowane. W wodach pitnych dopuszcza się zawartość ołowiu do $50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, w powietrzu – $0,2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ jako stężenie średnioroczne, w glebach uprawnych – 100 ppm. Zawartość ołowiu powyżej 30 ppm jest uważana za szkodliwą dla roślin. Normy WHO uznają dawkę $500 \mu\text{g}/\text{dzień}$. Ze względu na bardzo silne zdolności resorpcji z przewodu pokarmowego stężenie ołowiu w mleku i mieszankach mlecznych ogranicza się do $0,1 \text{ mg}/\text{kg}$ [24,25,27,29-32].

Próba wykorzystania szkieł wodnych sodowych np. w oczyszczaniu ścieków zawierających jony toksycznych metali

Skromna jest literatura obejmująca ocenę reagowania roztworów szkieł wodnych z wybranymi elektrolitami. Są publikacje dotyczące wpływu soli wapnia i magnezu, czyli jonów decydujących o twardości wody na zachowanie się układów zawierających szkła wodne oraz soli żelaza (II i III) z uwagi na wykorzystanie krzemianów w ochronie antykorozyjnej m.in. obiegów wód komunalnych i przemysłowych [10,11,13].

Przeprowadzono ostatnio również badania układów zawierających krzemiany sodu i sole metali, w tym m.in. pierwiastków przejściowych [33] dla oceny możliwości wykorzystania szkieł wodnych w oczyszczaniu ścieków.

W dotychczasowych badaniach w tym zakresie zastosowano metody: potencjometryczną m.in. z zastosowaniem jednoselektywnej elektrody wapniowej, wiskozymetryczną opartą na pomiarach lepkości lub iloczynu lepkości i gęstości dla roztworów stężonych oraz turbidymetryczną [1,8], która na podstawie ostatnio przeprowadzonych badań [6,7,10,11,13] wydaje się najbardziej użyteczną. Polega ona na otrzymaniu rozpuszczalnego, koloidalnego krzemianu badanej soli w wyniku reakcji rozpuszczalnych form krzemianowych z badaną solą oraz na pomiarze natężenia promieniowania rozproszonego przez utworzony krzemian badanej soli. Metoda ta jest oparta na pomiarach zmętnienia badanego układu w funkcji czasu.

We wszystkich badanych układach, w których tworzą się koloidalne krzemiany charakter przebiegu tzw. krzywych zmętnienia jest ściśle związany z rodzajem szkła wodnego oraz typem powstałej soli.

Celem prezentowanej pracy jest ocena reagowania szkieł wodnych sodowych z toksycznymi rozpuszczalnymi solami ołowiu [4].

Część doświadczalna

W badaniach zastosowano krajowe szkła wodne sodowe wyprodukowane w Rudnickich Zakładach Chemicznych

w Rudnikach k/Częstochowy. Ich charakterystykę przedstawiono w tabeli 2.

Jako rozpuszczalne sole ołowiu (II) zastosowano: $Pb(NO_3)_2$ i $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$. Stężenie jonów Pb^{2+} w badanych układach wynosiło 8 mmol/dm^3 .

Jako metody badań układów „szkło wodne sodowe – sole ołowiu (II)” zastosowano turbidymetrię oraz pomiary napięcia powierzchniowego.

Turbidymetria jest metodą służącą do pomiaru zmętnienia układu lub ściślej do pomiaru absorpcji lub rozproszenia światła na zawieszonych w roztworze cząsteczkach drugiej fazy [34,35]. Metoda polega na pomiarze zmian natężenia światła przepuszczonego przez układ optycznie niejednorodny.

W układach optycznie niejednorodnych część padającego promieniowania pod wpływem fluktuacji gęstości ośrodka ulega rozproszeniu, co związane jest z niepełnym wzajemnym wygaszaniem wtórnych fal rozchodzących się w różnych kierunkach. Rozpraszanie zachodzące w takich ośrodkach nazywane jest rozpraszaniem Rayleigha. Natężenie wiązki światła przechodzącego przez warstwę rozpraszającego ośrodka maleje wykładniczo wraz z grubością warstwy (d), zgodnie z równaniem:

$$I_p = I_0 e^{-td},$$

w którym:

I_p – natężenie światła przepuszczonego,

I_0 – natężenie światła padającego,

t – zmętnienie; współczynnik charakterystyczny dla danego ośrodka rozpraszającego.

Współczynnik t zależy m.in. od stężenia cząsteczek rozpraszających, więc pomiar stosunku I_p/I_0 umożliwia wyznaczenie stężeń, do czego turbidymetria jest często wykorzystywana. Wynik podawany jest w jednostkach umownych NTU (Nephelometric Turbidity Units), które stały się standardem. Metodę wykonania pomiarów zmian zmętnienia w badanych układach i aparaturę opisano we wcześniejszych pracach [6,7,10,11,13,18].

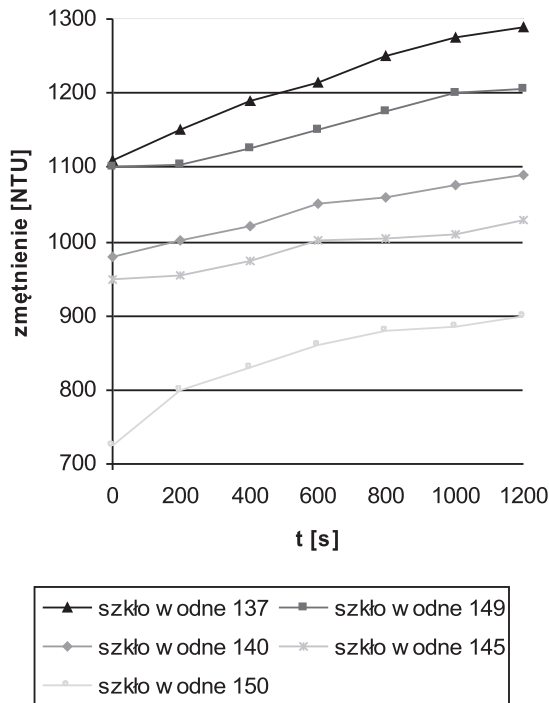
Mając na uwadze, że tworzenie się układu optycznie niejednorodnego i jego stabilność zależy również od wartości napięcia powierzchniowego przeprowadzono pomiary napięcia powierzchniowego. Napięcie powierzchniowe to praca wykonana podczas jednostkowego wzrostu powierzchni, związana z istnieniem międzycząsteczkowych sił przyciągania mierzona w jednostkach SI, niuton na metr (N/m) [35].

Oznaczenia do prezentowanej pracy wykonano z użyciem tensometru K100 firmy Krüss z użyciem płytki platynowej. W tej metodzie ciecz przylegająca do płytki jest podnoszona do momentu poprzedzającego zerwanie kontaktu między powierzchnią cieczy, a płytką. W tym

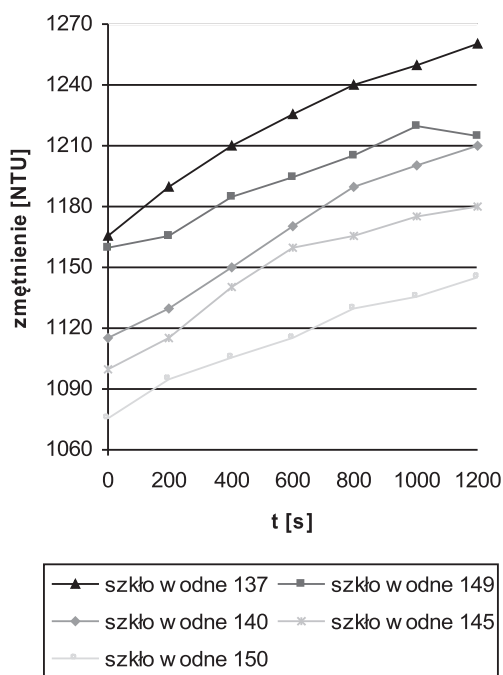
właśnie miejscu układ wagowy rejestruje największą wartość siły.

Wyniki badań i ich dyskusja

Przykładowe wyniki badań turbidymetrycznych w postaci tzw. krzywych zmętnienia przedstawiono na rysunkach 1 i 2.



Rys. 1. Zależność zmętnienia od czasu w układach „szkło wodne sodowe – $Pb(NO_3)_2$ ”



Rys. 2. Zależność zmętnienia od czasu w układach „szkło wodne sodowe – $Pb(CH_3COO)_2$ ”

Tab. 2. Skład krajowych krzemianów sodu

Rodzaj szkła wodnego	Zawartość [% wag]		Moduł krzemianowy M_k^1	Gęstość (20°C) [g/cm ³]	Substancje nierozpuszczalne w H ₂ O [% wag]	Wzór
	Na ₂ O	SiO ₂				
137	8,9	28,3	3,3	1,38	0,02	Na ₂ O · 3,3 SiO ₂
149	10,3	28,9	2,9	1,42	0,02	Na ₂ O · 2,9 SiO ₂
140	11,8	33,1	2,9	1,51	0,02	Na ₂ O · 2,9 SiO ₂
145	12,4	28,8	2,4	1,47	0,02	Na ₂ O · 2,4 SiO ₂
150	14,7	28,6	2,0	1,52	0,02	Na ₂ O · 2,0 SiO ₂

Jako rozpuszczalne sole ołowiu (II) zastosowano: Pb(NO₃)₂ i Pb(CH₃COO)₂ · 3H₂O. Stężenie jonów Pb²⁺ w badanych układach wynosiło 8 mmol/dm³. Charakter przebiegu krzywych zmętnienia jest podobny. We wszystkich przypadkach uzyskano wysokie wartości zmętnień, które rosną w czasie. Świadczy to o wyraźnym reagowaniu jonów Pb²⁺ z krzemianami. Stwierdza się, że istnieje zależność wielkości zmętnienia od wartości modułu krzemianowego M_k . Można wnioskować, że krzemiany wysokomodułowe dające wysokie wartości zmętnień (powyżej 1000 NTU) można wykorzystać w oczyszczaniu np. ścieków z toksycznych jonów Pb²⁺. Ponadto uzyskane rezultaty potwierdzają wyższą przydatność krzemianów wysokomodułowych stosowanych w innych dziedzinach gospodarki.

W przypadku układów „szkło wodne sodowe – Pb(CH₃COO)₂” również dla krzemianów niskomodułowych 150 ($M_k = 2,0$) i 145 ($M_k = 2,4$) uzyskano wysokie wartości zmętnień (powyżej 1000 NTU). Potwierdza to wcześniejsze przypuszczenia [7], że przy tworzeniu się krzemianów metali wpływ anionu jest również istotny.

Można mówić o regularności zmian napięcia powierzchniowego w funkcji modułu krzemianowego. Jego wartości maleją w miarę obniżania wartości M_k (tab. 3 i 4).

Tab. 3. Wyniki oznaczeń napięcia powierzchniowego i gęstości układów „szkło wodne sodowe – Pb(NO₃)₂”

Rodzaj szkła wodnego	Napięcie powierzchniowe [mN/m]	Gęstość [g/cm ³]
137 ($M_k=3,3$)	32,865	1,000
149 ($M_k=2,9$)	32,819	1,004
140 ($M_k=2,9$)	32,235	0,999
145 ($M_k=2,4$)	31,691	0,999
150 ($M_k=2,0$)	28,073	1,000

$$M_k = \frac{X_{SiO_2}}{X_{Na_2O}} \cdot 1,032$$

gdzie:

X_{SiO_2} , X_{Na_2O} – procent wagowy SiO₂ i Na₂O,

1,032 – iloraz mas molowych obu tlenków

Tab. 4. Wyniki oznaczeń napięcia powierzchniowego i gęstości układów „szkło wodne sodowe – Pb(CH₃COO)₂”

Rodzaj szkła wodnego	Napięcie powierzchniowe [mN/m]	Gęstość [g/cm ³]
137 ($M_k=3,3$)	43,142	1,00
149 ($M_k=2,9$)	42,426	1,00
140 ($M_k=2,9$)	41,446	0,99
145 ($M_k=2,4$)	39,309	1,00
150 ($M_k=2,0$)	32,195	1,00

Wnioski

1. Dodatek soli ołowiu (II) do szkieł wodnych powoduje tworzenie się koloidalnych krzemianów ołowiu. Występuje zasadnicza różnica w reagowaniu jonów Pb²⁺ z krzemianami nisko- i wysokomodułowymi. Krzemiany wysokomodułowe dają wyższe wartości zmętnień, co upoważnia do ich wykorzystania w oczyszczaniu mediów z jonów Pb²⁺.
2. Charakter przebiegu krzywych zmętnienia jest ściśle związany z rodzajem zastosowanej soli oraz rodzajem szkła wodnego charakterystycznego przez M_k , a zatem i skład molekularny jego roztworów. Wartości zmętnień w badanych układach rosną w czasie.
3. Istnieje zależność między modułem krzemianowym a napięciem powierzchniowym układów „szkło wodne sodowe – Pb²⁺”. Wartości napięcia powierzchniowego rosną ze wzrostem M_k .

LITERATURA

- [1] Koźlak W.: Studia nad niektórymi właściwościami i strukturą wodnych roztworów krzemianów technicznych, rozprawa doktorska. Politechnika Warszawska 1980.
- [2] Vail J.G.: Soluble Silicates, Reinhold, New York 1952.
- [3] Iler R.K.: The Chemistry of Silica. Ed. J. Wiley, New York 1979.
- [4] Koźlak W.: Szklá wodne sodowe. Część III. Aktualna wiedza o szkle wodnym, *Wiad. Chem.* 2006; 60(9-10): 655-670.
- [5] Koźlak W., Pysiak J.: Krzemiany sodowe w procesach uzdatniania wody, *Gaz, Woda i Tech. Sanit.* 1990; 64(10): 190-192.
- [6] Koźlak W.: Badania turbidymetryczne układów: szkło wodne sodowe – wybrane sole pierwiastków II grupy; *Chemik* 2008; 1: 29-33.
- [7] Koźlak W.: An attempt to evaluate the interactions between sodium silicates of different moduli and selected salts of II group elements, *Pol. J. Appl. Chem.* 2007; 51(1-2): 11-28.
- [8] Katalog środków antykorozyjnych w układach wodnych. Silenale, Biuro Wydawnicze „Chemia”, Warszawa 1973.
- [9] Jodko H.: Podstawowe wiadomości o właściwościach wielomodułowych krzemianów sodowych jako inhibitorów korozji stali w obiegach wodnych chłodniczych. IChP, Warszawa 1973.
- [10] Koźlak W.: Badania porównawcze dotyczące tworzenia się koloidalnych krzemianów manganu i żelaza w aspekcie antykorozyjnego działania szkieł wodnych sodowych. *Ochrona przed korozją* 2007; (2): 45-49.

- [11] Koźlak W.: Badania turbidymetryczne układów: szkło wodne sodowe – wybrane sole żelaza. *Chemik* 2006; 49(6): 337-340.
- [12] Koźlak W., Pysiak J., Pysiak W.: Krzemian sodowy w antykorozyjnej ochronie stali używanych w przemysłowych instalacjach wód obiegowych i komunalnych. *Ochrona przed korozją* 1989; 32(11-12): 255-257.
- [13] Koźlak W.: The turbidymetric studies on the sodium water glass-selected iron salt systems. *Annals Pol. Chem. Soc.* 2004; 3: 252-256.
- [14] Koźlak W., Pysiak J.: Wpływ niektórych fosforanów na fizykochemiczne właściwości szkieł wodnych sodowych w technologii mas formierskich. Materiały Sympozjum pt. „Fizykochemiczne metody wytwarzania form i rdzeni, a aktualna sytuacja w odlewnictwie krajowym”, Kraków 1983.
- [15] Koźlak W.: Szkła wodne sodowe, Część. I. Otrzymywanie i zastosowanie. *Wiad. Chem.* 2005; 59(9-10): 791-806.
- [16] Koźlak W.: Szkła wodne sodowe. Część II. Właściwości i skład molekularny roztworów wodnych. *Wiad. Chem.*; 2006, 60(5-6): 379-395.
- [17] Augustyn W., Grobelny N.: Krzemian sodu niedoceniony w kraju produkt przemysłu chemicznego. *Chemik* 1957; 10: 262-268.
- [18] Koźlak W.: Badania składu molekularnego stężonych (fabrycznych) sodowych szkieł wodnych. *Przem. Chem.* 1992; 71(7): 279-283.
- [19] Sienko J.M., Plane R.A.: Chemia. Podstawy i zastosowanie. WNT, Warszawa 1992.
- [20] Lee J.D.: Związki chemia nieorganiczna. PWN, Warszawa 1994.
- [21] Bielański A.: Chemia ogólna i nieorganiczna. PWN, Warszawa 1976.
- [22] Pauling L., Pauling P.: Chemia. PWN, Warszawa 1983.
- [23] Skinder N.W.: Chemia a ochrona środowiska. WSiP, Warszawa 1995.
- [24] Bezak-Mazur E.: Elementy toksykologii środowiskowej. Wyd. Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce 2001.
- [25] Alloway B.J., Ayres D.C.: Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska. PWN, Warszawa 1999.
- [26] Zakrzewski S.F.: Podstawy toksykologii środowiska. PWN, Warszawa 1995.
- [27] Kabata-Pendias A., Pendias H.: Pierwiastki śladowe w środowisku biologicznym. Wyd. Geolog., Warszawa 1979.
- [28] Gruca-Królikowska S., Waclawek W.: Metale w środowisku, Cz. II. Wpływ metali ciężkich na rośliny. *Chemia. Dydaktyka. Ekologia. Metrologia* 2006; R. 11(1-2): 41-54.
- [29] Hermanowicz W., Dożańska W., Dojlido J., Kozirowski B.: Fizykochemiczne badanie wody i ścieków. Arkady, Warszawa 1976.
- [30] Harper H.A., Rodwel V.W., Mayes P.A.: Zarys chemii fizjologicznej. PZWL, Warszawa 1983.
- [31] Dutkiewicz T.: Chemia toksykologiczna. PZWL, Warszawa 1974.
- [32] Stasiak J., Stasiak K.: Problemy środowiska przyrodniczego. PWN, Warszawa 1983.
- [33] Koźlak W.: An attempt to evaluate the interactions between sodium silicates of different silicate moduli and selected salts of transition metals. *Pol. J. Appl. Chem.*, w druku.
- [34] Danzer K., Than E., Molch D.: Analityka – ustalanie składu substancji. PWN, Warszawa 1980.
- [35] Krasodomski W., Krasodomski M., Siwiec D.: Badanie wpływu struktury dodatków na proces demulgowania w układach paliwo-woda, *Biuletyn ITN* 2006; kwiecień-czerwiec: 83-96.

GRZEGORZ PASTERNAK

Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Politechnika Wrocławska

Bioreaktory oraz ich zastosowanie w inżynierii i ochronie środowiska

Bioreactors and their application in environmental protection and engineering

Streszczenie:

Na przestrzeni wieków bioreaktory zmieniały swój kształt oraz znajdowano dla nich kolejne zastosowania. Najpopularniejsze i zarazem najstarsze obejmowały technologię żywności. Dziś bioreaktory są powszechnie wykorzystywane w celu poprawy jakości środowiska naturalnego. Biologiczny etap oczyszczania ścieków jest sercem każdej nowoczesnej oczyszczalni ścieków bytowo-gospodarczych. Bioreaktory wykorzystuje się również w celu produkcji biogazu, bioremediacji gruntów oraz oczyszczania gazów przemysłowych.

W niniejszym artykule omówiono podstawowe typy bioreaktorów oraz przykłady ich wykorzystania w szeroko pojętej inżynierii środowiska. Nieustający rozwój nauk technicznych i podstawowych prowadzi do powstawania kolejnych pomysłów na wykorzystanie czynników biologicznych w celu neutralizacji ryzyka związanego z działalnością antropogeniczną. Przed inżynierią bioreaktorów stoją nowe wyzwania i zarazem olbrzymi potencjał rozwoju.

Abstract:

In past centuries bioreactors were changing their shape and their applications were developing. The most common and the oldest applications contained food technology. Today, bioreactors are commonly used for increasing the quality of environment. Biological part of treatment is the heart of each domestic wastewater treatment plant. Bioreactors are also used for biogas production, bioremediation techniques or exhaust purification. In this paper we would like to present the idea of bioreactor methods and selected examples of their application in environmental protection. The ceaseless development of basic and technical science is creating innovative ideas for application of bioreactors for changing the quality of environment. New challenges and great potential is still waiting to be proved in research institutions.

Słowa kluczowe: bioraktor, fermenter, SBR, fotobioreaktor, złoża biologiczne, bioreaktor z podnośnikiem powietrznym

Keywords: bioreactor, fermenter, SBR, photobioreactor, airlift bioreactor, trickling filter