

ALINA DERESZEWSKA

Akademia Morska, Gdynia

RENATA TOMCZAK-WANDZEL

MAGDALENA DUBIEL

KRYSTYNA MĘDRZYCKA

Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, Gdańsk

Badanie adsorpcji surfaktantu anionowego LAS na kłaczkach osadu czynnego

Wstęp

Negatywny wpływ surfaktantów w środowisku wodnym przejawia się w ich toksycznym oddziaływaniu na mikroorganizmy oraz wyższe organizmy roślinne i zwierzęce, zakłócaniu procesu rozpuszczania tlenu i samooczyszczania wody, hamowaniu biodegradacji związków organicznych i nityfikacji azotu amonowego. Toteż dopuszczalne stężenie surfaktantów anionowych i niejonowych w ściekach odprowadzanych do środowiska nie może przekraczać odpowiednio, 5 i 10 mg/dm³ [1]. Usuwanie surfaktantów ze ścieków następuje w oczyszczalni ścieków, ale i tam obserwuje się ich negatywny wpływ na pracę urządzeń napowietrzających, a także na aktywność osadu czynnego (zmiany w strukturze kłaczków osadu i gorsze właściwości sedymentacyjne) [2]. Usuwanie surfaktantów ze ścieków zachodzi dzięki biochemicznemu rozkładowi przy udziale biomasy osadu czynnego i na ogół przekracza 90% [3]. Jednakże, jak wiadomo związki te mają zdolność adsorbowania się na rozmaitych granicach faz, w tym także na osadach. W niektórych publikacjach [4,5] opisywany jest problem sorpcji i desorpcji alkilobenzenosulfonianów na osadach morskich, zaś *Liwariska-Bizukojć* badała kinetykę adsorpcji LAS i NPEO7 na osadzie czynnym [6]. Udział procesów adsorpcji i biodegradacji w usuwaniu surfaktantów ze ścieków był oceniany przez różnych badaczy, a uzyskane wyniki są często sprzeczne. Wartości adsorpcji różnią się w zależności od metodyki i autora. I tak wg *Prats* [7] biodegradacji ulega 90% LAS, a adsorpcji jedynie 9%, podczas gdy według *Temminck* i *Klapwijk* [8] aż 98% LAS ulega adsorpcji, a dopiero później następuje jego biodegradacja i to aż w 99%. Według *Petrovica* i *Barcelo* [9] udział adsorpcji w mechaniczno-biologicznym oczyszczaniu ścieków wynosi od kilku do 35 % całkowitego usunięcia SPC. Z kolei *Szymański* i wsp. [10] badając adsorpcję niejonowych surfaktantów na kłaczkach żywego i obumarłego osadu czynnego wykazali, że obumarły osad adsorbuje 3–4 razy większą ilość surfaktantu niż żywy osad czynny.

Celem niniejszych badań było określenie ilości surfaktantu anionowego, LAS, adsorbującego się na żywym osadzie czynnym, podczas biologicznego oczyszczania ścieków. W większości prac ilość surfaktantu zaadsorbowanego na osadzie była oznaczana jako jego ubytek z permeatu. O ile metoda ta może być słuszna w przypadku osadów dennych, to w przypadku osadu czynnego wyniki będą zafałszowane, przede wszystkim z powodu biodegradacji surfaktantów przez mikroorganizmy osadu czynnego. Stąd prawdopodobnie wy-

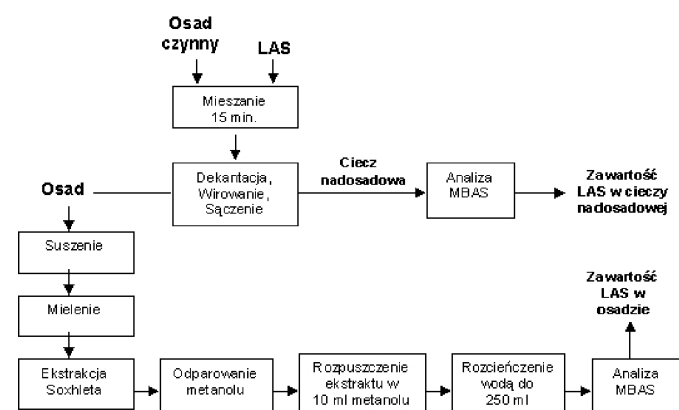
kały liczne rozbieżności w doniesieniach literaturowych. Toteż w niniejszych badaniach postanowiono oznaczać niezależnie ilość LAS zaadsorbowaną na osadzie i ilość pozostałą w cieczy nadosadowej, co wymagało dopracowania właściwej procedury separacji.

Metodyka badawcza

Do badań użyto surfaktantu anionowego, dodecylobenzenosulfonianu sodu (LAS, produkcji *Sigma*, 80% zawartości substancji aktywnej). Osad czynny pobierano z reaktorów typu SBR w *Oczyszczalni Ścieków SWARZEWO*. Sucha masa osadu była oznaczana metodą wagową według normy PN-90 / A-75101/03.

Na metodykę przeprowadzanych eksperymentów składały się następujące etapy: 1) umożliwienie adsorpcji LAS na kłaczkach osadu czynnego; 2) separacja osadu czynnego od cieczy nadosadowej; 3) oznaczenie zawartości LAS w przesączu oraz w osadzie.

Osad, o znanej zawartości suchej masy, mieszano przez 15 min. z określoną ilością roztworu LAS. Po 30 min. odstawiania przeprowadzano separację osadu od cieczy nadosadowej przez dekantację, a następnie wirowanie w wirówce ($t = 15$ min., 5000 obr./min.), lub sączenie pod próżnią przy użyciu lejka *Büchnera* i sączka średniej twardości. Ciecz nadosadową klarowano, sącząc przez bibułę o średniej twardości, a następnie oznaczano zawartość surfaktantu anionowego metodą z błękitem metylenowym (MBAS) wg normy PN-EN 903 [11]. Oddzielony osad suszono, rozdrabniano i przesiewano przez sito, a jego naważkę poddawano ekstrakcji metanolem. Po odparowaniu rozpuszczalnika sporządzano roztwór



Rys. 1 Schemat postępowania podczas badania adsorpcji LAS na osadzie czynnym

wodny. W tak przygotowanej próbce oznaczano zawartość surfaktantów anionowych, analogicznie jak w cieczy nadosadowej. Opisana procedura jest przedstawiona w postaci schematu blokowego na rys. 1.

Wyniki badań i dyskusja

Przeprowadzono 6 serii doświadczeń, używając w każdej serii innej próbki osadu czynnego. Dla każdego osadu wykonano po trzy niezależne doświadczenia. W seriach 1–5 separację osadu od cieczy przeprowadzano metodą wirowania, a dodatek LAS do osadu wynosił 8 mg. W serii 6 separację przeprowadzono metodą sączenia, a ilość dodanego LAS wynosiła 4 mg. Dla każdego osadu wykonywano analizę zawartości surfaktantów anionowych w osadzie czynnym przed dodaniem LAS, w celu umożliwienia dokonania bilansu odzysku i strat surfaktantu, przy zastosowaniu proponowanych metod izolacji. W tabelicy 1 zamieszczono parametry doświadczeń oraz średnie wyniki dla wszystkich serii, a na rys. 2 przedstawiono przykładowe wyniki bilansu, uzyskane dla trzech doświadczeń w serii 5.

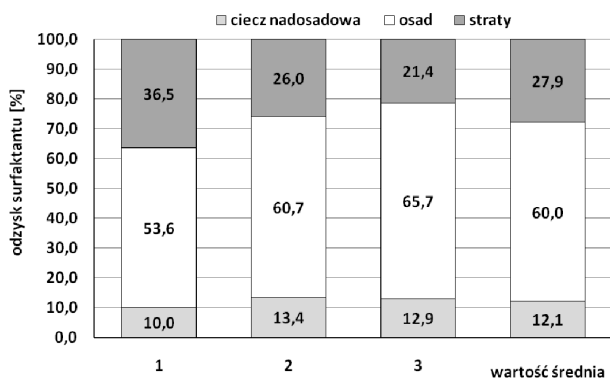
Tabela 1

Zestawienie średnich wyników dla sześciu serii doświadczeń

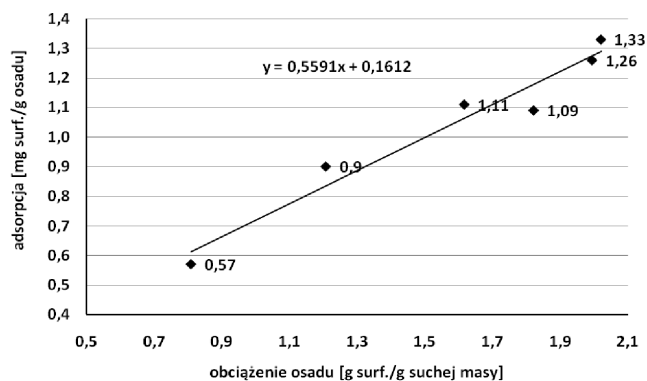
Seria	Parametry doświadczenia			Bilans surfaktantu [%]		
	Obj. osadu [dm ³]	Obciążenie osadu [g _{surf} /g _{sml}]	Sucha masa osadu [g/dm ³]	w osadzie	w cieczy	straty
1	1,0	1,99	4,01	63,0	7,0	29,9
2	1,0	1,62	4,95	68,6	6,9	24,5
3	1,0	1,21	6,63	74,8	10,1	15,1
4	1,0	0,81	9,90	70,3	8,4	21,3
5	0,7	1,82	6,27	60,0	12,1	27,9
6	0,2	2,02	9,90	66,1	10,6	23,4

Uzyskane wyniki wskazują, że ilość LAS adsorbująca się na osadzie stanowi około 60–75% całej ilości surfaktantu, w roztworze pozostaje 7–12%, zaś straty stanowią aż 12 do 30% (Tabl. 1). Uwzględniając obciążenie osadu ładunkiem zanieczyszczeń, czyli ilością LAS przypadającą na jednostkę masy osadu, widać wyraźnie, że wielkość adsorpcji LAS przez 1 g osadu wzrasta liniowo wraz ze wzrostem obciążenia osadu surfaktantem (Rys. 3). Najwyższą wartość (1,33 mg LAS/g smo) uzyskano gdy obciążenie wynosiło 2 mg LAS na 1 g osadu, zaś najniższą (0,57 mg LAS/g smo) – gdy obciążenie wynosiło 0,8 mg LAS na 1 g osadu.

Każdy etap procedury analitycznej to potencjalne źródło błędów i strat, wynikających ze zdolności surfaktantów do ad-



Rys. 2. Bilans odzysku surfaktantu w osadzie i cieczy nadosadowej dla serii 5



Rys. 3. Zależność adsorpcji LAS na osadzie czynnym od obciążenia osadu surfaktantem

sorbowania się na ściankach naczyń laboratoryjnych. W dodatkowych doświadczeniach wykazano, że stosowane sposoby uniknięcia tego typu strat były wystarczające, a pojawiające się straty były w granicach powtarzalności analiz. Stwierdzono natomiast, że gdyby zamiast w supernatancie oznaczać LAS w wodzie, to wykryta jego ilość byłaby o około 4–12% wyższa. Przyczyną tego może być częściowy rozkład LAS w cieczy nadosadowej, w której znajdują się mikroorganizmy. Tak więc straty w bilansie LAS należałoby przypisać biodegradacji, bowiem produkty biodegradacji nie są oznaczane metodą MBAS [11].

Podsumowanie

Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że parametry takie jak obciążenie osadu czynnego surfaktantem i zawartość suchej masy osadu mają wpływ na wielkość adsorpcji surfaktantu na osadzie. Nie zauważono wpływu sposobu separacji (wirowanie i sączenie) osadu czynnego od cieczy nadosadowej na odzysk surfaktantu z obu faz. Również wspomaganie izolacji LAS z cieczy nadosadowej przez zastosowanie flotoekstrakcji nie zwiększyło odzysku, a więc okazało się zbędne. Proponowane metody procedury analitycznej dają powtarzalne i rzetelne wyniki, a wynikające z bilansu straty surfaktantu są spowodowane jego biodegradacją podczas kontaktu z osadem czynnym i niemożliwością oznaczenia produktów rozkładu za pomocą metody MBAS. Wprowadzenie czasu kontaktu było krótkie i spodziewano się niewielkiego stopnia rozkładu, ale dla oceny rzeczywistego postępu biodegradacji należy podjąć szersze badania i zastosować inne niż MBAS techniki analityczne.

LITERATURA

1. Dziennik Ustaw nr 137, poz. 984, Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 14 lipca 2006 roku.
2. E. Liwarska-Bizukojć, M. Bizukojć: *Process Biochemistry* **40**, 2067 (2005).
3. E. Liwarska-Bizukojć, M. Bizukojć: *Arch. Ochr. Środ.* **32**, 33 (2006).
4. K. Fytianos, E. Voudris, Th. Mouratidou: *Chemosphere* **36**, 2067 (1998).
5. J.A. Rubio, E. Gonzalez-Mazo, A. Gomez-Parra: *Marine Chemistry* **54**, 171 (1996).
6. E. Liwarska Bizukojć: *Przemysł Chemiczny* **87**, 5 (2008).
7. D. Prats, F. Ruiz, B. Vazquez, M. Rodriguez-Pastor: *Wat. Res.* **31** (1997).
8. H. Temminik, B. Klapwijk: *Wat. Res.* **38**, 903 (2004).
9. M. Petrovic, D. Barcelo: *The handbook of Environmental Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin 2004.
10. A. Szymański, B. Wyrwas, Z. Łukaszewski: *Wat. Res.* **37**, 281 (2003).
11. Norma PN-EN 903, Jakość wody, Oznaczanie surfaktantów anionowych przez pomiar indeksu metylenowego MBAS.N.