

SEBASTIAN PASTEWSKI
MALWINA POTKAŃSKA
KRYSTYNA MĘDRZYCKA

Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, Gdańsk

Zastosowanie surfaktantów niejonowych do usuwania zanieczyszczeń chloroorganicznych z gleby

Wstęp

Związki chloroorganiczne stanowią ważną grupą zanieczyszczeń wód podziemnych i gruntów za względu na powszechność stosowania ich głównie jako rozpuszczalniki organiczne i środki czyszczące. Ze względu na fakt, że związki te są słabo rozpuszczalne w wodzie i słabo biodegradowalne stanowią zanieczyszczenie długoterminowe. Przedostawanie się tych substancji do wód gruntowych i gleby na skutek wycieków może spowodować poważne następstwa wynikające z silnie toksycznego i mutagennego ich charakteru.

Efektywne usunięcie z gruntu zanieczyszczeń hydrofobowych przy zastosowaniu tradycyjnych metod przemycania jest stosunkowo trudne ze względu na kumulację tych związków w porach gruntu, gdzie są zatrzymywane przez siły kapilarne wynikające z wysokich wartości napięć międzyfazowych [1]. Zastosowanie związków powierzchniowo czynnych (surfaktantów) w znaczący sposób podnosi efektywność usunięcia. Proces remediacji za pomocą roztworów surfaktantów zachodzi efektywnie dzięki dwóm mechanizmom: mobilizacji zanieczyszczeń zatrzymanych w porach gruntu oraz ich solubilizacji w micelach surfaktantów [2, 3]. Mobilizacja jest procesem znacznie bardziej efektywnym niż solubilizacja, ale jednocześnie bardziej niebezpiecznym, ze względu na możliwe niekontrolowane przemieszczanie się zanieczyszczeń organicznych w głąb gruntu, co jest istotne zwłaszcza w przypadku związków chloroorganicznych [4].

Metodyka badań

W badaniach wykorzystano surfaktanty niejonowe: alkilopolioglukozydy – *Triton BG10*, *AG 6210* (*Brenntag Polska*) oraz oksyetylenowane alkohole tłuszczowe – *Rokanol NL5*, *Rokanol NL6*, *Rokanol NL8*, *Rokanol L7* i *Rokanol L10* (*PCC Rokita*). Jako modelowe zanieczyszczenie chloroorganiczne zastosowano tetrachloroetylen (*Sigma-Aldrich*).

Badania solubilizacji micelarnej tetrachloroetyleny prowadzono w szklanych probówkach zamkniętych korkiem z uszczelką silikonową. Probówki zawierające 0,5 cm³ tetrachloroetyleny i 5 cm³ roztworu surfaktantu wytrząsano przez 24 godz. na wytrząsarce *IKA Vibrax VXR* przy prędkości obrotów 1500 obr./min. Celem oddzielenia niezsolubilizowanego tetrachloroetyleny od roztworu surfaktantu probówki wirovano przez 15 minut na wirówce *MPW 250R* przy prędkości obrotów 5000 obr./min. Probówki pozostawiano na okres 96 godz. w temperaturze 25°C w celu całkowitego rozdzielenia faz.

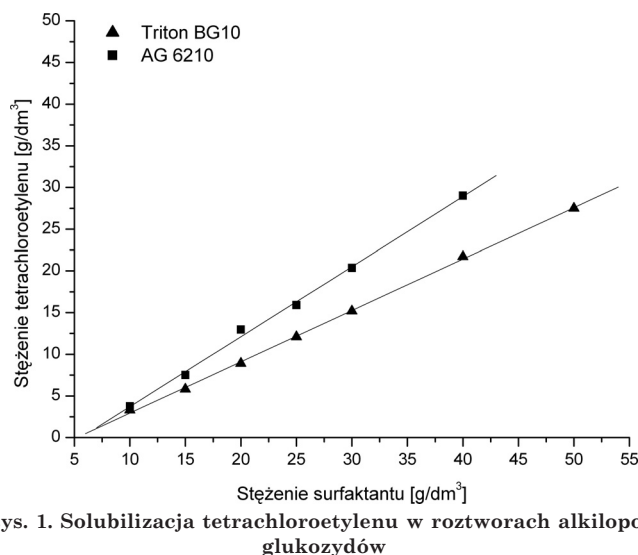
Procesy przemycania prowadzono symulując warunki *in-situ* w szklanej kolumnie długości 52 cm i średnicy wew-

nętrznej 4 cm, wyposażonej u dołu spiek *Schotta* zapobiegający przemieszczaniu się piasku. Piasek (600 g) umieszczano w kolumnie porcjami po około 100 g i ubijano za pomocą metalowego ciężarka spuszczonego na powierzchnię piasku z wysokości około 10 cm. Złoże nasycano wodą przepuszczając przez złoże 1 dm³ wody destylowanej. Następnie наносono na złoże tetrachloroetylen w stężeniu 1 g/100 g piasku. Po około 60 min złoże piaskowe zalewano roztworem surfaktantu, tak długo aż ciecz osiągnęła poziom około 5 cm nad powierzchnię piasku. Następnie kontynuowano przemycanie pozostałą częścią roztworu. Stosowana objętość roztworu surfaktantu wynosiła 1,5 dm³, co stanowiło około 10-krotną objętość porów złoża. Ciecz wypływającą z kolumny zbierano w porcjach po 250 cm³. Stężenie tetrachloroetyleny w fazie wodnej oznaczano chromatograficznie po uprzednim rozcieńczeniu próbek 2-propanolem. W analizie wykorzystano chromatograf gazowy *Chrompack CP9001* wyposażony w detektor wychwyty elektronów i kolumnę kapilarną *Chrompack CP-Sil 8CB* o długości 30 m i średnicy wewnętrznej 0,32 mm. Analizy prowadzono w temperaturze 100°C; temperatura dozownika i detektora wynosiła 250°C.

Wyniki i dyskusja

Wyniki solubilizacji tetrachloroetyleny w roztworach alkilopolioglukozydów – *Tritonu BG10* i *AG 6210* przedstawiono na rys. 1.

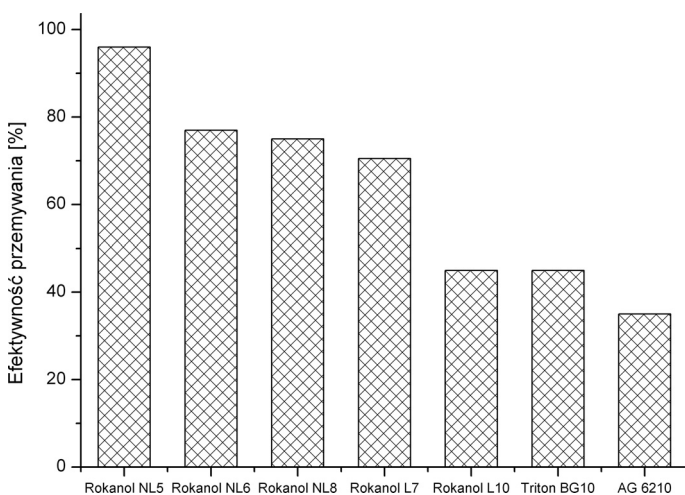
Zaobserwowano liniowy wzrost stężenia zsolubilizowanego tetrachloroetyleny ze wzrostem stężenia alkilopolioglukozydów w roztworze. Przy stężeniu surfaktantu w roztworze równym 10 g/dm³ zsolubilizowało około 4 g/dm³ tetrachloro-



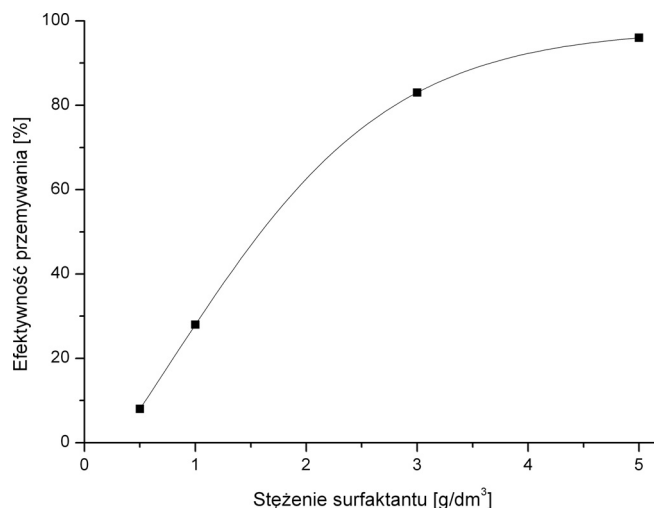
Rys. 1. Solubilizacja tetrachloroetyleny w roztworach alkilopolioglukozydów

etylenu, natomiast gdy stężenie surfaktantu wzrosło do 30 g/dm³ było to już 15 i 20 g/dm³ tetrachloroetylenu. Nieco wyższe efektywności uzyskano dla roztworów AG 6210. Na podstawie nachylenia krzywych solubilizacji obliczono wagowy współczynnik solubilizacji (WSR) definiowany jako stosunek ilości zsolubilizowanego tetrachloroetylenu do ilości surfaktantu tworzącego micelę. WSR tetrachloroetylenu w roztworach Tritonu BG10 wynosił 0,62, natomiast w przypadku AG 6210 był równy 0,84. Były to wartości kilkukrotnie niższe od wyników uzyskiwanych we wcześniejszych badaniach dla oksyetylenowanych alkilofenoli i alkoholi, np. dla Rokafenu N8 WSR tetrachloroetylenu wynosił 2,10, a dla Rokanolu DB7 był równy 1,77 [5]. Pomimo niskich efektywności solubilizacji alkilopoliglukozydy zastosowano w dalszej części badań. Przeprowadzono procesy przemywania złoza piaskowego z użyciem tych surfaktantów oraz roztworów oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych – Rokanolu NL i L o stężeniu 5 g/dm³. Wyniki przedstawiono na rys. 2. Efektywność przemywania definiowano jako stosunek usuniętego tetrachloroetylenu ze złoza piaskowego w wyniku procesu przemywania do stężenia początkowego tetrachloroetylenu na złożu.

Podobnie jak podczas badań solubilizacji micelarnej tetrachloroetylenu, tak i w procesach przemywania (Rys. 2) najniższe efektywności uzyskano dla roztworów alkilopoliglukozydów. Efektywność przemywania wyniosła wtedy zaledwie 35–45%. Znacznie wyższe usunięcie tetrachloroetylenu ze złoza piaskowego uzyskano stosując roztwory oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem hydrofilowości surfaktantu (wzrostem średniej liczby grup oksyetylenowych w cząsteczce surfaktantu) nastąpił spadek efektywności przemywania. Najwyższą efektywność przemywania równą 96% uzyskano stosując roztwory najmniej hydrofilowego surfaktantu – Rokanolu NL5 (HLB = 11,6), zawierającego średnio 5 grup oksyetylenowych. Dla bardziej hydrofilowych alkoholi oksyetylenowanych: Rokanolu NL6 i Rokanolu NL8 (HLB równe odpowiednio 13,3 i 13,7) efektywność przemywania była o około 20% niższa niż dla Rokanolu NL5. Podobną zależność uzyskano dla oksyetylenowanych alkoholi laurylowych: Rokanolu L7 (HLB = 12,9) i Rokanolu L10 (HLB = 14,1). Wzrost hydrofilowości surfaktantów skutkował spadkiem efektywności przemywania z 71 do 45%. Niskie efektywności procesów przemywania uzyskane



Rys. 2. Efektywność przemywania złoza piaskowego zanieczyszczonego tetrachloroetylenem przy użyciu roztworów surfaktantów niejonowych o stężeniu 5 g/dm³



Rys. 3. Efektywność przemywania złoza piaskowego zanieczyszczonego tetrachloroetylenem przy użyciu roztworów Rokanolu NL5

przy użyciu roztworów alkilopoliglukozydów stawiają pod znakiem zapytania możliwość zastosowania tych surfaktantów do usuwania zanieczyszczeń chloroorganicznych z gleby, pomimo, że są to surfaktanty bardzo łatwo biodegradowalne i wykazujące niską toksyczność w stosunku do mikroorganizmów glebowych.

W dalszej części badań określono wpływ stężenia surfaktantu na efektywność przemywania złoza piaskowego zanieczyszczonego tetrachloroetylenem stosując surfaktant charakteryzujący się najwyższą efektywnością usuwania – Rokanol NL5.

Wraz ze wzrostem stężenia surfaktantu w roztworze zaobserwowano znaczny wzrost efektywności przemywania. Przy stężeniu surfaktantu równym 0,5 g/dm³ usunięto tylko 8% tetrachloroetylenu. Dwukrotny wzrost stężenia Rokanolu NL5 spowodował wzrost efektywności do około 30%. W wyniku dalszego zwiększenia stężenia surfaktantu usunięto ponad 80% tetrachloroetylenu przy stężeniu – 3 g/dm³ i 96% przy stężeniu 5 g/dm³. Podczas procesów przemywania nie zaobserwowano wydzielania się tetrachloroetylenu w cieczy po przemywaniu jako odrębnej fazy, stąd można stwierdzić, że usuwanie tetrachloroetylenu następowało głównie w wyniku solubilizacji tego związku w fazie micelarnej. Podobnie jak w procesach solubilizacji, także i tutaj preferowane są wysokie stężenia surfaktantu, gdyż wzrasta wówczas efektywność solubilizacji spowodowana wzrostem ilości micel lub zmianą ich kształtu. Wzrost objętości fazy micelarnej prowadzi do wzrostu rozpuszczalności zanieczyszczeń hydrofobowych, w tym przypadku tetrachloroetylenu.

Badania przeprowadzono w ramach projektu badawczego nr 1 T09D 06530 finansowanego przez MNiSW.

LITERATURA

1. D.F. Lowe, C.L. Oubre, C.H. Ward: Surfactants and Cosolvents for NAPL Remediation. A Technology Practices Manual, Lewis Publishers, 1999.
2. K.D. Pennel, A. Adinolfi, L. Abriola, M. Diallo: Env. Sci. Technol. **31**, 1382 (1997).
3. E.C. Butler, K.F. Hayes: Water Research, **32**, 1345 (1998).
4. M. Zhou M., R.D. Rhue: Envi. Sci. Techno. **34**, 1985 (2000).
5. S. Pastewski, E. Hallmann, K. Mędrzycka: Przemysł Chemiczny, **86**, 1346 (2006).