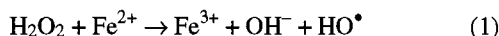


Jan Perkowski, Magdalena Sidor

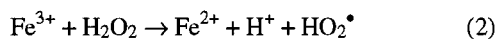
Badania rozkładu związku powierzchniowo czynnego Triton X-100 w roztworze wodnym za pomocą odczynnika Fentona

Rodniki hydroksylowe, należące do najsilniejszych utleniaczy, mogą powstawać w różny sposób – jednym z nich jest proces znany pod nazwą reakcji Fentona. Odczynnik Fentona jest mieszaniną soli żelaza(II) i nadtlenu wodoru, a jego nazwa pochodzi od angielskiego chemika, który jako pierwszy opisał silne właściwości utleniające tej mieszaniny [1]. Podczas reakcji nadtlenu wodoru z jonami Fe(II) powstają rodniki hydroksylowe zgodnie z reakcją:



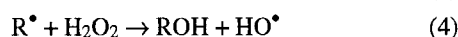
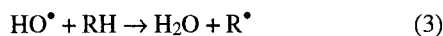
Z danych literaturowych [2] wynika, że z uwagi na bardzo wysoki potencjał utleniający rodników hydroksylowych mogą one rozłożyć zawarte w ściekach związki organiczne trudno podatne na utlenianie i biodegradację. Opis przebiegających reakcji oraz ich mechanizm można znaleźć m.in. w opracowaniach książkowych i artykułach przeglądowych [3–7]. Skuteczność utleniania odczynnikiem Fentona zależy między innymi od pH roztworu oraz stosunku molowego reagentów biorących udział w reakcji. Stwierdzono, że optymalne pH roztworu mieści się w zakresie 2+5, natomiast ilości poszczególnych reagentów zależą w dużej mierze od rodzaju rozkładanego związku i pożądanego stopnia jego utlenienia. Przykładowo, w przypadku fenolu optymalny stosunek molowy $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ wynosi 1:3:1 [8].

Mechanizm procesu Fentona był szczegółowo badany w odniesieniu do wielu związków organicznych i reakcji enzymatycznych [9–12], jednak – ze względu na różnorodność kompleksów Fe(II) i Fe(III) oraz liczne rodnikowe produkty pośrednie i ich reakcje następcze – nie można uznać go za ostatecznie poznany. Istotną rolę w tym procesie odgrywają powstające jony Fe^{3+} , które rozkładają nadtlenek wodoru wytwarzając rodniki HO_2^\bullet zgodnie z reakcją:

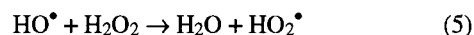


Podobne właściwości do jonów żelaza w reakcjach (1) i (2) wykazują również jony innych metali (Cu, Co, Mn, Ti).

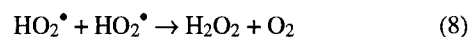
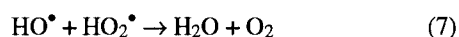
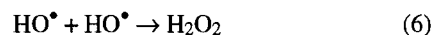
W roztworach soli Fe(II) i nadtlenu wodoru związki organiczne (RH) są utleniane w rodnikowych reakcjach łańcuchowych. Głównym czynnikiem utleniającym i propagującym reakcje są rodniki hydroksylowe:



Rodniki hydroksylowe (HO^\bullet) powodują również rozkład nadtlenu wodoru z wytworzeniem rodników HO_2^\bullet :



W reakcjach rodników R z jonami Fe^{3+} mogą powstawać karbokationy R^+ , a z jonami Fe^{2+} karboaniony R^- . Kończenie łańcucha kinetycznego następuje poprzez reakcje między rodnikami:

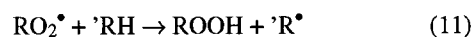


Udział niejonowych i jonowych form rodników przyczynia się do kinetycznej złożoności mechanizmu łańcuchowej reakcji utleniania związków organicznych odczynnikiem Fentona. Podobne problemy występują, gdy stosuje się inne układy utleniające, które wytwarzają rodniki HO^\bullet i HO_2^\bullet . W trakcie procesu może także następować rekombinacja organicznych rodników R^\bullet według schematu:



Nawet wtedy, gdy utleniany jest tylko jeden związek organiczny (RH), w reagującym roztworze powstaje przeważnie kilka rodników typu R^\bullet . Równoległe z dimerami R-R według schematu (9) mogą więc powstać izomeryczne dimery 'R-R, 'R-'R oraz inne produkty rekombinacji.

Stężenie tlenu powstającego w reakcjach (7) i (8) jest bardzo małe, jednak w przypadku wodnych roztworów nasyconych tlenem powstają rodniki nadtlenu i wodoronadtlenu. W obecności związków organicznych (RH) reakcje te można zapisać następująco:



Kinetyka reakcji (10) w roztworach wodnych została zbadaana dotychczas w odniesieniu do niewielkiej grupy związków, a jej szybkość jest ograniczona przez dyfuzję tlenu. Rodniki R^\bullet oraz RO_2^\bullet szybko rekombinują, przyczyniając się do zakończenia łańcuchowej reakcji utleniania:



Reakcje (12) i (13) są odpowiednio konkurencyjne względem reakcji (10) i (11).

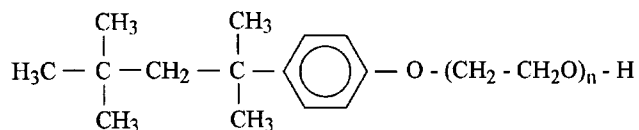
Z charakterystyki reakcji (1)–(13) wynika złożoność mechanizmu utleniającego działania odczynnika Fentona. Najważniejszą rolę w tym mechanizmie odgrywają rodniki HO^\bullet , gdyż propagują one łańcuchową reakcję utleniania i równocześnie w reakcji (5) wytwarzają rodniki HO_2^\bullet , które również uczestniczą w propagacji. Schemat reakcji (2)–(3) oraz (5)–(13) nie zmienia się istotnie nawet wówczas, gdy rodniki HO^\bullet powstają w inny sposób, na przykład przez rozkład ozonu lub w wyniku procesów fotolizy czy radiolizy.

Zastosowanie odczynnika Fentona może być celowe przed biologicznym oczyszczaniem ścieków przemysłowych zawierających związki trudno podatne na biodegradację, a także w wypadku ścieków o bardzo wysokiej zawartości zanieczyszczeń. Przeprowadzone badania nad oczyszczaniem modelowych kąpieli barwarskich i pralniczych przy użyciu soli żelaza(II) i nadtlenu wodoru wykazały znaczny wzrost wydajności procesu oczyszczania, w tym usuwania barwników i środków powierzchniowo czynnych [13,14]. Jednakże bezpośredni wzrost wydajności procesu utleniania za pomocą odczynnika Fentona nie jest możliwy poprzez zwiększenie zawartości soli żelaza(II) i nadtlenu wodoru w roztworze. Prowadzi to bowiem w wielu wypadkach do obniżenia skuteczności działania powstających rodników hydroksylowych, co jest związane z przebiegiem reakcji wtórnych, obniżających w sposób bezproduktywny ich stężenie.

Cel i metodyka badań

Celem badań było sprawdzenie przydatności procesu Fentona do rozkładu związku powierzchniowo czynnego w roztworze wodnym. Mała podatność surfaktantów na rozkład biologiczny, zwłaszcza gdy występują w dużej ilości w ściekach przemysłowych, powoduje konieczność stosowania wielostopniowych układów technologicznych, m.in. z etapem chemicznego rozkładu metodą pogłębionego utleniania z zastosowaniem odczynnika Fentona. Mając na uwadze aspekt wdrożeniowy wykonanych badań, ilości reagentów wyrażono w najbardziej typowych jednostkach (g , cm^3), co pozwala na łatwe dokonanie porównań i przeliczeń potrzebnych w rozważaniach technologicznych i ekonomicznych.

W badaniach nad rozkładem niejonowego środka powierzchniowo czynnego zastosowano Triton X-100 (Fluka Chemie AG), który jest produktem kondensacji tlenu etylenu z p-(1,1,3,3-tetrametylobutylo)fenolem:



Średnia liczba grup oksyetylenowych w tym związku wynosi około 10.

Roztwory Tritonu X-100 przed i po obróbce odczynnikami Fentona zostały poddane analizie w celu określenia:

- pH,
- chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT), zgodnie z PN-74/C-04578,
- biochemicznego zapotrzebowania na tlen (BZT₅), zgodnie z PN-74/C-04578,
- zawartości ogólnego węgla organicznego (OWO) na analizatorze Shimadzu 5000 z przystawką do badań ciał stałych SSM-5000.

Oznaczenie składu izomerycznego Tritonu X-100 przeprowadzono przy użyciu zestawu do HPLC firmy KNAUER, wyposażonego w pompy do elucji izokrytycznej (model 64) i detektor spektrofotometryczny UV-VIS. Analizy przeprowadzono w następujących warunkach: kolumna Zorbac SB-C8 z fazą oktylosilanową ($5 \mu\text{m}$, $250 \text{ mm} \times 4,6 \text{ mm}$), ciśnienie 20 hPa; eluent metanol-woda (70%–30%), natężenie przepływu eluentu $1,0 \text{ cm}^3/\text{min}$, objętość próbki $40+50 \mu\text{l}$. Detekcję pików przeprowadzono przy analitycznej długości fali $\lambda=220 \text{ nm}$. Pomiary efektu cieplnego wykonano przy pomocy klasycznego układu kalorymetru diatermicznego konstrukcji własnej o pojemności $0,6 \text{ dm}^3$. Wyznaczona doświadczalnie pojemność cieplna kalorymetru wynosiła $3,25 \text{ kJ/K}$.

Sposób przeprowadzenia badań był następujący: roztwór Tritonu X-100 o objętości $0,5 \text{ dm}^3$ umieszczono w zlewce o pojemności $1,5 \text{ dm}^3$, a następnie dodano do niego sól żelaza(II) w postaci stałego siedmiowodnego siarczanu(VI) żelaza(II) i wymieszano do całkowitego rozpuszczenia soli, po czym zmierzono pH. W zależności od wartości pH wprowadzono roztwór kwasu siarkowego(VI) w celu korekty pH do wartości około 3, po czym dodano określoną ilość 30% roztworu nadtlenu wodoru, rozpoczynając w ten sposób reakcję. Roztwór cały czas mieszano, zapewniając tym samym równomierny przebieg reakcji w całej objętości próbki. Po określonym czasie roztwór zalkalizowano za pomocą wodorotlenku sodu do wartości pH około 12, a następnie całość przelano do leja Imhoffa. Po upływie doby, gdy wytrącony osad wodorotlenku żelaza(III) opadł na dno leja, wodę nadosadową zdekantowano, przesączono i poddano analizie.

Dyskusja wyników badań

Uzyskane wyniki badań nad skutecznością rozkładu Tritonu X-100 w modelowych roztworach wodnych omówiono oddzielnie z uwagi na każdy analizowany parametr procesu utleniania i zilustrowano na rysunkach 1–6.

Czas reakcji

Wpływ czasu reakcji na przebieg rozkładu Tritonu X-100 w roztworze wodnym przy stężeniu początkowym 250 g/m^3 ($4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) określono na podstawie zmian wartości ChZT roztworu oraz zawartości OWO w roztworze. Zastosowano następujące warunki procesu: ilość siarczanu żelaza(II) $2,3 \text{ g}$ (stężenie Fe^{2+} w roztworze $0,0165 \text{ mol/dm}^3$), objętość 30% nadtlenu wodoru $3,7 \text{ cm}^3$ (stężenie H_2O_2 w roztworze $0,072 \text{ mol/dm}^3$), temperatura 20°C , objętość roztworu 500 cm^3 , pH około 3.

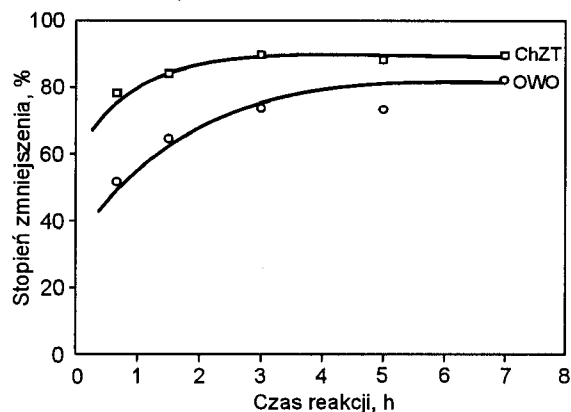
Dobór wyjściowych ilości siarczanu żelaza(II) i nadtlenu wodoru został dokonany w oparciu o znane zależności teoretyczne stosowane w technologii procesu Fentona. W obu przypadkach ilości soli żelaza(II) i nadtlenu wodoru były uzależnione od objętości próbki poddanej procesowi i początkowej wartości ChZT roztworu:

$$V_{\text{FeCl}_2} = 1,069 \cdot 10^{-5} V_{\text{próbki}} [\text{ChZT}] \quad (14)$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1,354 \cdot 10^{-5} V_{\text{próbki}} [\text{ChZT}] \quad (15)$$

Ponieważ wzór (14) określa objętość 33% roztworu chloru żelaza(II) (dm^3), a w badaniach zastosowano uwodniony siarczan żelaza(II) w postaci stałej, dlatego dokonano odpowiednich przeliczeń. Wzór (15) określa natomiast objętość 35% roztworu nadtlenu wodoru (dm^3). Wyznaczony z tych

wzorów stosunek stężenia molowego nadtlenu wodoru do jonów żelaza(II) wynosił 4,4. Badania przeprowadzono stosując czasy reakcji od 40 min do 7 godz., a uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 1.

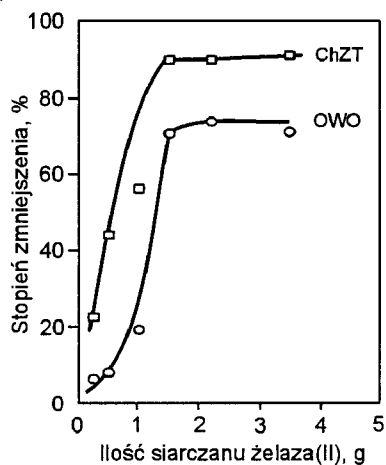


Rys. 1. Wpływ czasu reakcji na skuteczność rozkładu Tritonu X-100 w roztworze o stężeniu 250 g/m³ (ChZT=500 gO₂/m³, OWO=125 gC/m³)

Z uzyskanej zależności wynika, że reakcje utleniania przebiegały praktycznie w trakcie pierwszych 3 godz., dlatego też w kolejnych doświadczeniach zastosowano ten czas reakcji. Uzyskano zmniejszenie ChZT roztworu o 90% i zawartości OWO o 74%.

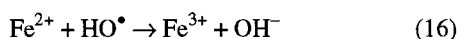
Ilość jonów żelaza(II) i nadtlenu wodoru

W badaniach nad optymalizacją stężenia jonów żelaza zastosowano siarczan żelaza(II) w ilości od 0,25 g do 3,5 g (0,0018+0,0252 mol/dm³), stężenie Tritonu X-100 wynosiło 250 g/m³, objętość roztworu 0,5 dm³, objętość nadtlenu wodoru 3,5 cm³ (0,069 mol/dm³), czas reakcji 3 godz., temperatura 20 °C, pH roztworu około 3. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 2.



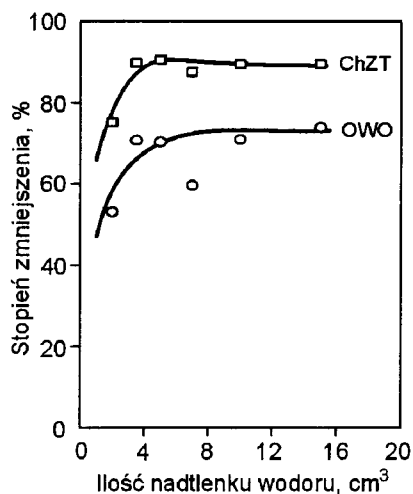
Rys. 2. Wpływ ilości siarczana żelaza(II) na skuteczność rozkładu Tritonu X-100

Stwierdzono, że zwiększenie stężenia jonów żelaza do wartości 0,0108 mol/dm³ spowodowało wzrost stopnia rozkładu surfaktantu, co wynikało prawdopodobnie z szybkości rozkładu nadtlenu wodoru. Po przekroczeniu dawki 3 gFeSO₄·7H₂O/dm³ (stężenie Fe²⁺ 0,0108 mol/dm³) uzyskano stałe wartości zmniejszenia ChZT i zawartości OWO w roztworze, odpowiednio 90% i 72%. Duże stężenie jonów Fe²⁺ mogło przyczynić się do ich reakcji z rodnikami hydroksylowymi i konkurować w przebiegu reakcji utleniania surfaktantu:



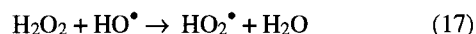
Jednakże brak wyraźnego zmniejszenia skuteczności rozkładu Tritonu X-100 świadczył o tym, że w przebadanym zakresie stężeń Fe²⁺ nie wystąpiło jeszcze to zjawisko. Uzyskane wyniki potwierdziły, że stężenie jonów żelaza jest ważnym parametrem procesu Fentona, który w istotny sposób wpływa na skuteczność rozkładu zanieczyszczeń.

Wpływ ilości nadtlenu wodoru na rozkład Tritonu X-100 w roztworze o stężeniu 250 g/m³ badano w zakresie ilości 30% H₂O₂ od 2 cm³ do 15 cm³, co odpowiadało jego początkowym stężeniom od 0,0395 mol/dm³ do 0,296 mol/dm³. Czas reakcji wynosił 3 godz., ilość siarczana żelaza(II) 1,5 g, temperatura 20 °C, pH około 3. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Wpływ ilości nadtlenu wodoru na skuteczność rozkładu Tritonu X-100

Stwierdzono, że optymalna ilość nadtlenu wodoru wynosiła 5 cm³, co odpowiadało jego stężeniu początkowemu 0,099 mol/dm³ (przy czym różnica skuteczności procesu przy 3,5 cm³ i 5 cm³ była w granicach błędów analizy). Dane literaturowe wskazują, że zbyt duża ilość nadtlenu wodoru prowadzi do obniżenia stężenia rodników hydroksylowych:

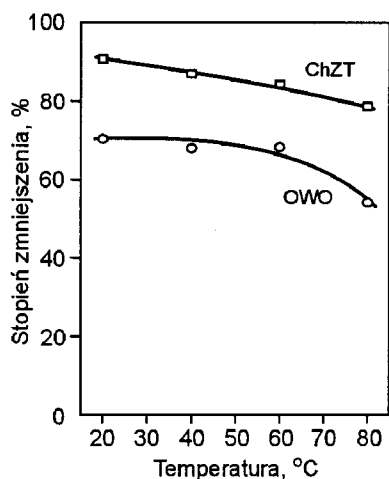


W przebadanym zakresie dawek nadtlenu wodoru nie zaobserwowano spadku skuteczności badanego procesu.

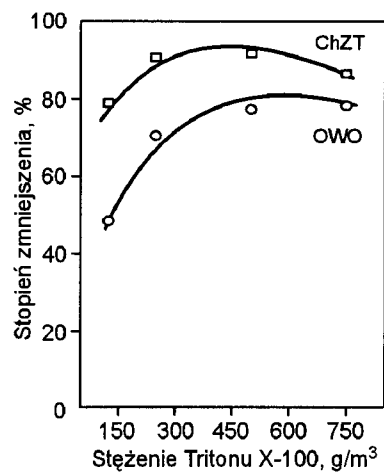
Temperatura procesu

Zmiany ChZT i zawartości OWO w roztworze Tritonu X-100 o stężeniu początkowym 250 g/m³ zachodzące w trakcie procesu Fentona badano stosując czas reakcji 3 godz. Przy objętości roztworu 0,5 dm³ zastosowano siarczan żelaza(II) w ilości 1,5 g i nadtlenek wodoru w ilości 5 cm³. Reakcję utleniania przeprowadzono w temperaturach 20 °C, 40 °C, 60 °C i 80 °C. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 4.

Najwyższy stopień rozkładu Tritonu X-100 w procesie Fentona otrzymano w temperaturze 20 °C, przy czym dalszy wzrost temperatury spowodował spadek wydajności procesu. Stopień rozkładu surfaktantu w temperaturze 20 °C wynosił 91%, podczas gdy w temperaturze 80 °C, po takim samym czasie prowadzenia procesu, skuteczność rozkładu zmniejszyła się do 79%, co wynikało z szybkiego i bezproduktywnego rozkładu nadtlenu wodoru w wyższej temperaturze. Przebiegu reakcji nie badano w temperaturze poniżej 20 °C, gdyż nie miało to uzasadnienia technologicznego, a silne



Rys. 4. Wpływ temperatury na skuteczność rozkładu Tritonu X-100



Rys. 5. Wpływ stężenia roztworu na skuteczność rozkładu Tritonu X-100

schłodzenie mieszaniny może być dużym problemem technicznym i znacznie wpłynąć na koszty procesu. Zgodnie z danymi literaturowymi, metodę Fentona najkorzystniej jest prowadzić w temperaturze otoczenia lub trochę wyższej (20+30 °C). Znane są jednak przypadki zastosowania wyższych temperatur (40+90 °C), zapewniające uzyskanie większej skuteczności usuwania OWO, np. ze ścieków celulozowo-papierniczych, włókienniczych i zawierających kwas propionowy [15,16].

Wyniki uzyskane w badaniach mają duże znaczenie technologiczne, gdyż potwierdziły możliwość prowadzenia utleniania zanieczyszczeń bez korekty temperatury (która może być kosztowna i uciążliwa), a ewentualne zmniejszenie wydajności procesu Fentona może być zniwelowane dodaniem większej ilości nadtlenu wodoru. Ma to szczególne znaczenie przy utlenianiu roztworów o bardzo dużej zawartości zanieczyszczeń (ChZT rzędu kilkunastu tysięcy gO₂/m³), gdyż wtedy występuje silny efekt cieplny i duże (kilkudziesięciostopniowe) zmiany temperatury roztworu.

Stężenie zanieczyszczeń

Proces utleniania przeprowadzono przy czterech początkowych stężeniach Tritonu X-100: 125 g/m³ (2·10⁻⁴ mol/dm³), 250 g/m³ (4·10⁻⁴ mol/dm³), 500 g/m³ (8·10⁻⁴ mol/dm³) i 750 g/m³ (1,2·10⁻³ mol/dm³). Zmiany stężenia Tritonu X-100 wymagały zmian ilości soli żelaza(II) i nadtlenu wodoru. Przy objętości roztworu 0,5 dm³ w poszczególnych doświadczeniach zastosowano siarczan żelaza(II) i nadtlenek wodoru odpowiednio w ilościach 0,75 g i 2,5 cm³, 1,5 g i 5 cm³, 3 g i 10 cm³ oraz 4,5 g i 15 cm³, co odpowiadało stężeniom początkowym jonów Fe²⁺ i H₂O₂ odpowiednio 0,0054 mol/dm³ i 0,049 mol/dm³, 0,0108 mol/dm³ i 0,099 mol/dm³, 0,0216 mol/dm³ i 0,2 mol/dm³ oraz 0,0324 mol/dm³ i 0,297 mol/dm³. Uzyskane wyniki zmniejszenia ChZT i usuwania OWO z roztworu surfaktantu przedstawiono na rysunku 5.

Uzyskana zależność wskazuje na istnienie takiego stężenia Tritonu X-100 w roztworze poddanym utlenianiu, przy którym skuteczność rozkładu zanieczyszczeń jest największa. Przy małych stężeniach środka powierzchniowo czynnego stwierdzono małą skuteczność utleniania, co można tłumaczyć długością łańcucha kinetycznego procesu utleniania. Zbyt małe stężenia substancji utlenianych powodują wyraźny spadek ilości cząstek biorących udział w reakcji. Proces jest hamowany i nie może uzyskać właściwej szybkości. Także zbyt duże stężenia zawartych w roztworze związków

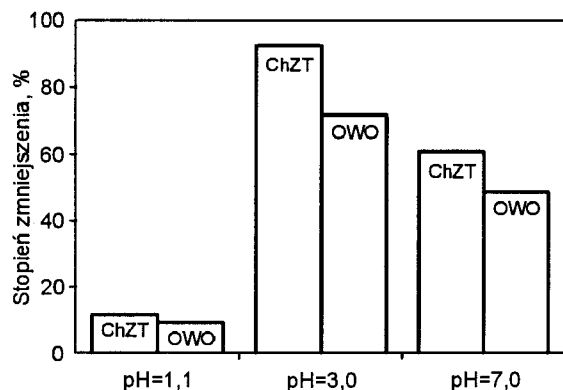
organicznych powodują małą skuteczność mineralizacji. W tym wypadku duże znaczenie mają reakcje rekombinacji między rodnikami organicznymi, kończące proces utleniania łańcuchowego, czego potwierdzeniem może być przebieg reakcji Fentona przy bardzo dużych stężeniach surfaktantów. W tym wypadku po zainicjowaniu reakcji może ona przebiegać bardzo gwałtownie w sposób niekontrolowany.

Badany zakres stężeń Tritonu X-100 (125+750 g/m³) obejmował krytyczne stężenie micelarne (CMC) Tritonu X-100, wynoszące 150 g/m³. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że stopień rozkładu surfaktantu, a zwłaszcza szybkość reakcji, przy stężeniach poniżej i powyżej krytycznego stężenia micelnego różniły się istotnie i były znacznie wyższe wówczas, gdy Triton X-100 występował w roztworze w postaci miceli. Mogłoby to potwierdzać sugestie, że rodniki hydroksylowe atakują łańcuch oksetylenowy znajdujący się na zewnątrz miceli. Dane literaturowe potwierdzają, że do właściwego przebiegu procesu Fentona wymagane jest pewne minimalne stężenie zawartych w roztworze wodnym zanieczyszczeń organicznych (OWO powyżej 500 gC/m³) [8].

pH roztworu

Ponieważ proces Fentona prowadzi się w środowisku kwasowym, dlatego jego skuteczność określono przy trzech wartościach pH, tj. 1,1, 3,0 i 7,0. Większe zróżnicowanie pH było niemożliwe bez zastosowania roztworów buforowych wprowadzających do roztworu dużą ilość nowych składników, których wpływ na przebieg procesu Fentona może znacznie wypaczyć skutki zmiany pH badanego roztworu. W przypadku buforów zawierających związki organiczne mogą być one silnie utleniane za pomocą rodników hydroksylowych i uniemożliwić dokonanie właściwej oceny wpływu pH na wydajność procesu utleniania Tritonu X-100 w roztworze wodnym. Ze względu na doniesienia literaturowe o niekorzystnym oddziaływaniu jonów chlorkowych, w celu uzyskania pH roztworu równego 1,1 zastosowano kwas siarkowy(VI), natomiast aby zwiększyć pH do 7 zastosowano wodorotlenek sodu. Wartość pH=3,0 tylko nieznacznie różniła się od naturalnego składu mieszaniny reakcyjnej.

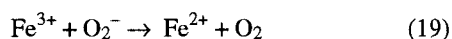
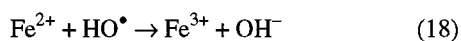
Proces przeprowadzono w następujących warunkach: stężenie początkowe Tritonu X-100 250 g/m³, objętość roztworu 0,5 dm³, ilość siarczanu żelaza(II) 1,5 g, ilość roztworu nadtlenu wodoru 5 cm³, czas reakcji 3 godz., temperatura 20 °C. Porównanie uzyskanych wyników przedstawiono na wykresie słupkowym na rysunku 6.



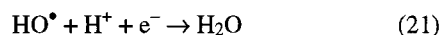
Rys. 6. Wpływ pH roztworu na skuteczność rozkładu Tritonu X-100

Najwyższą skuteczność procesu rozkładu zanieczyszczeń (zmniejszenie ChZT i zawartości OWO) uzyskano w przypadku roztworu o pH=3,0, tj. w warunkach naturalnych badanej mieszaniny.

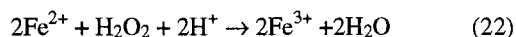
Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że pH roztworu surfaktantu miało istotny wpływ na przebieg procesu Fentona. Stopień przereagowania w roztworze silnie kwasowym (pH=1,1) był niewielki i podczas trzygodzinnej reakcji wynosił zaledwie 11,3%. Największy ubytek Tritonu X-100 zaobserwowano w roztworze o pH=3, przy którym stopień rozkładu surfaktantu wynosił 91%. Zmniejszenie wydajności utleniania przy wyższych wartościach pH najprawdopodobniej było związane z tym, że nastąpiło wytrącenie części związków żelaza w postaci wodorotlenku żelaza(III), na kłaczkach którego przypuszczalnie zachodził rozkład nadtlenu wodoru [6]. Poniżej pH=3 w środowisku pozostał natomiast nadmiar jonów Fe^{3+} , które nie tylko spowodowały szybki rozkład nadtlenu wodoru według reakcji (2), ale również przyspieszyły konkurencyjne reakcje, zmniejszając ilość rodników hydroksylowych biorących udział w utlenianiu substratów:



Anion O_2^{-} tworzy się w reakcji dysocjacji rodnika hydroksynadlenowego (20) powstającego w reakcji (5). Jeśli stężenie jonów H^{+} jest bardzo wysokie, stają się one głównym zmiataczem rodników hydroksylowych:



oraz prowadzą do bezproduktywnego rozkładu nadtlenu wodoru w reakcji Fentona:



Sposób dawkowania reagentów

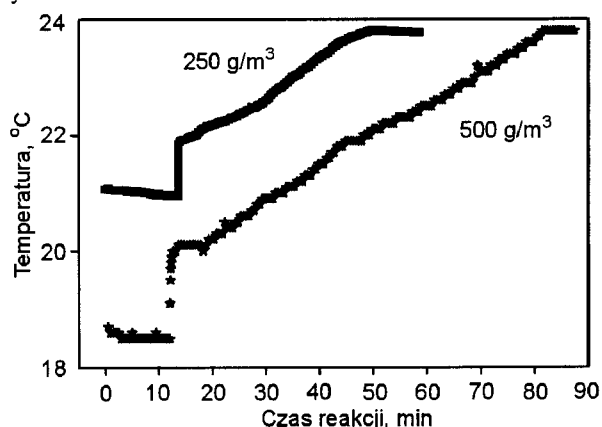
Przy optymalnych ilościach jonów żelaza(II) i nadtlenu wodoru, tj. odpowiednio 1,5 g i 5 cm³, przeprowadzono badania rozkładu Tritonu X-100 (250 g/m³) podczas jednorazowego wprowadzenia całej ilości nadtlenu wodoru do środowiska reakcji oraz – w celach porównawczych – podczas dawkowania go porcjami przez 80 min. Różnica skuteczności zmniejszania ChZT roztworu wynosiła 9 punktów procentowych na korzyść jednorazowego wprowadzenia nadtlenu

wodoru na początku procesu. Także sposób wprowadzania jonów żelaza(II) miał wpływ na skuteczność utleniania Tritonu X-100. Stwierdzono, że najkorzystniejsze było wprowadzenie siarczanu żelaza(II) do środowiska reakcji w całości na początku procesu. Dawkowanie stopniowe (w postaci stałej lub 33% roztworu) zmniejszyło skuteczność procesu (ChZT o 10+55 pkt. proc., OWO o 10+30 pkt. proc.). Również zastąpienie siarczanu żelaza(II) chlorem żelaza(II) o tym samym stężeniu molowym zmniejszyło skuteczność utleniania surfaktantu (ChZT z 90,6% do 71,2%, OWO z 70,3% do 59,2%). Także i w tym wypadku korzystniejsze było wprowadzenie związku żelaza w całej ilości na początku procesu.

Uzyskane wyniki nie są całkowicie zgodne z danymi literaturowymi. W większości rozwiązań zaleca się równomierne wprowadzanie obu reagentów do środowiska reakcji [17]. Jednak wydaje się, że ma to znaczenie jedynie w przypadku ścieków o bardzo dużych wartościach ChZT. Szybkie wprowadzenie odczynnika Fentona mogłoby wówczas spowodować niekontrolowany przebieg reakcji i obniżyć jej skuteczność. Także w odniesieniu do wpływu rodzaju soli żelaza(II) na przebieg procesu wyniki są bardzo różne. Znałe są zarówno wyniki wykazujące na brak wpływu rodzaju anionu (SO_4^{2-}/Cl^{-}) oraz wykazujące niekorzystny wpływ każdego z jonów w stosunku do drugiego w zależności od rodzaju utlenianego związku [17].

Efekt cieplny reakcji

W przeprowadzonych badaniach trudno było wyznaczyć efekt cieplny reakcji Fentona, ze względu na przebieg wielu reakcji równoległych i następczych. W badanym roztworze środka powierzchniowo czynnego zachodziły procesy niecałkowitego utleniania, o czym może świadczyć zmniejszenie ChZT o około 90% i mineralizacja związków organicznych (OWO) maksymalnie w granicach 70+80%. Stopień przereagowania zależał nie tylko od rodzaju i stężenia surfaktantu, lecz także od wielu innych parametrów reakcji. Jednakże wyznaczenie wartości, którą należy traktować jako szacunkową w tego typu procesie ma duże znaczenie w technologii procesu Fentona. Wiedza o ilości i szybkości wydzielanego ciepła pozwala między innymi na właściwe zaprojektowanie i eksploatację reaktorów chemicznych, a także na ustalenie parametrów procesu i ich kontrolę. Bardzo ważnym zagadnieniem jest zapewnienie właściwej temperatury końcowej oczyszczonych ścieków przed ich dalszym oczyszczaniem biologicznym, czy też odprowadzeniem do wód powierzchniowych.



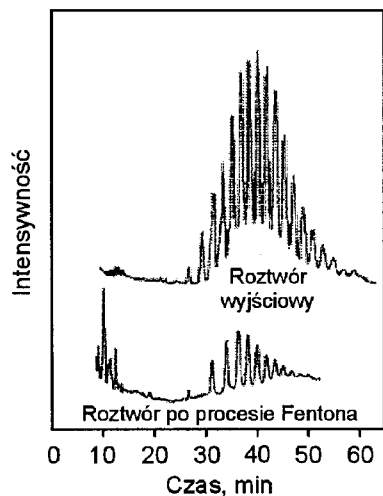
Rys. 7. Zmiana temperatury podczas rozkładu Tritonu X-100 w procesie Fentona (stężenia początkowe roztworu 250 g/m³ i 500 g/m³)

Efekt cieplny reakcji Fentona został określony przy następujących parametrach procesu: objętość mieszaniny reakcyjnej $0,5 \text{ dm}^3$, stężenia Tritonu X-100 250 g/m^3 i 500 g/m^3 , ilości siarczanu żelaza(II) $1,5 \text{ g}$ i 3 g , ilości nadtlenu wodoru 5 cm^3 i 10 cm^3 , temperatura początkowa około $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Na rysunku 7 przedstawiono zmiany temperatury zachodzące podczas procesu utleniania Tritonu X-100 odczynnikiem Fentona. Wykorzystując uzyskane przebiegi temperaturowe wyznaczono przyrost temperatury, a następnie – w oparciu o stałą kalorymetru – wyliczono efekt cieplny towarzyszący utlenianiu Tritonu X-100. Przy stężeniu Tritonu X-100 250 g/m^3 ($4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) wynosił on $5,23 \cdot 10^4 \text{ kJ/mol}$, natomiast przy stężeniu 500 g/m^3 ($8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) był nieco niższy i wynosił $4,27 \cdot 10^4 \text{ kJ/mol}$.

Mechanizm reakcji

Przebieg pierwszego etapu reakcji utleniania cząsteczki Tritonu X-100 i miejsce ataku rodnika hydroksylogowego określono metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej. Badaniom poddano roztwór Tritonu X-100 o stężeniu 250 g/m^3 , stosując krótkie czasy reakcji (minuty) oraz nieznaczne ilości siarczanu żelaza(II) i nadtlenu wodoru. Celem tych badań było uzyskanie takich stopni przereagowania, aby można było stwierdzić zauważalne zmiany w składzie izomerycznym Tritonu X-100, a nie doprowadzić do jego całkowitego przereagowania. Ponieważ procesy strącania i sączenia mogły wpłynąć na wyniki ilościowe, dlatego nie podano danych ilościowych i parametrów reakcji, a jedynie przeanalizowano zmiany jakościowe.

Górny chromatogram przedstawiony na rysunku 8 odnosi się do wyjściowego roztworu Tritonu X-100. Widać wyraźnie, że utleniany surfaktant stanowił mieszaninę izomerów w zawierających od 1 do 19 merów tlenu etylenu w łańcuchu. Udział procentowy poszczególnych izomerów był symetryczny, z maksimum około 9. Po procesie krótkiego utleniania uległa znacznej zmianie nie tylko ilość obecnego w roztworze Tritonu X-100, lecz także jego skład, czyli zawartość poszczególnych izomerów. Cząsteczki o długim łańcuchu (powyżej 10 merów) praktycznie nie występowały w roztworze, natomiast nastąpiło znaczne zwiększenie procentowej zawartości cząsteczek o krótkim łańcuchu. Wynika stąd, że miał miejsce atak rodników hydroksylogowych na łańcuch oksyetylenowy, prowadzący do jego skrócenia.



Rys. 8. Chromatogramy roztworu Tritonu X-100 o stężeniu 250 g/m^3 przed i po reakcji Fentona

Podsumowanie

Badania wykazały, że rozkład niejonowego środka powierzchniowo czynnego Triton X-100 w roztworze wodnym pod wpływem odczynnika Fentona jest procesem skutecznym, który można wykorzystać w technologii oczyszczania ścieków przemysłowych. Przy średnio stężonych roztworach (do $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) najkorzystniej jest wprowadzić do roztworu reakcyjnego wszystkie reagenty w całości na początku procesu. Najpierw należy rozpuścić sól żelaza(II), a następnie wprowadzić nadtlenek wodoru. Z obu przebadanych soli żelaza (FeSO_4 i FeCl_2) nieznacznie korzystniejsze było zastosowanie siarczanu(VI) żelaza(II). Ponieważ roztwory Tritonu X-100 były średnio stężone, to ilości żelaza(II) i nadtlenu wodoru konieczne do przebiegu reakcji były niewielkie (gramowe). Nie powodowało to zauważalnego rozcieńczenia roztworu reakcyjnego i pozwoliło na przeprowadzenie reakcji w sposób stabilny. W przypadku silnie stężonych roztworów środków powierzchniowo czynnych [18,19], taki sposób prowadzenia procesu był niemożliwy. Gwałtowny przebieg reakcji, silny efekt termiczny i znaczne pienienie roztworu zmuszają do powolnego wprowadzania do roztworu reakcyjnego zarówno roztworu soli żelaza(II), jak i roztworu nadtlenu wodoru. Z przeprowadzonych badań wynika, że reakcja ustała po około trzech godzinach, a uzyskane w tym czasie stopnie rozkładu Tritonu X-100 były wysokie (zmniejszenie ChZT o 90%, a zawartości OWO o 75%).

Dalsze obniżenie zawartości zanieczyszczeń poprzez powtórne zastosowanie odczynnika Fentona było bardzo nieskuteczne. Prawdopodobnie produkty utlenienia Tritonu X-100, którymi są związki proste (niskocząsteczkowe kwasy alkilowe i aldehydy) znajdujące się w roztworze w niewielkiej ilości (kilkadziesiąt g/m^3), trudno ulegają procesowi utleniania, a ich niskie stężenia nie pozwalają na rozwinięcie łańcuchowej reakcji utleniania. Podobny efekt można zauważyć w badaniach nad wpływem stężenia surfaktantu na wydajność jego rozkładu. Zbyt duże i małe stężenia Tritonu X-100 wpłynęły negatywnie na uzyskane stopnie rozkładu. Uzyskane zależności wynikały niewątpliwie z łańcuchowego charakteru przebiegających reakcji utleniania. W zakresie stężeń Tritonu X-100 $125\text{--}750 \text{ g/m}^3$ ($2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ – $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) występujące różnice wydajności rozkładu były wyraźne (w przypadku ChZT ok. 10%, natomiast w odniesieniu OWO ok. 30%). Wynika stąd, że zarówno Triton X-100 jak i produkty jego rozkładu znacznie łatwiej ulegały utlenieniu niż pełnej mineralizacji. Dane literaturowe potwierdzają, że w odniesieniu do kwasu octowego, acetonu, chloroformu i chlorku metylu odczynnik Fentona jest niereaktywny [8]. Działanie rodnika HO^\bullet jest ponadto inhibitowane przez związki humusowe, związki kompleksujące, formaldehydy, alkohol tertbutylowy, jony fosforanowe i bromkowe, a także przez kwasy cytrynowy, szczawiowy, mrówkowy i octowy [20].

Analiza zastosowanych ilości soli żelaza(II) i nadtlenu wodoru wykazała istnienie wartości progowych obu reagentów, poniżej których wydajność reakcji gwałtownie malała. Wyznaczone doświadczalnie wartości optymalnych dawek obu reagentów były zgodne z wyliczonymi teoretycznie na podstawie wzorów stosowanych w technologii procesu Fentona. Trzeba jednak mieć na uwadze, że zależności te uwzględniają jedynie wyjściową wartość ChZT ścieków, natomiast nie uwzględniają ich specyfiki i nie podają zakresu stosowalności. Wykonane badania [13,14,18,19] z różnego typu roztworami i ściekami wykazują, że wzory te sprawdzają

się dość dobrze w odniesieniu do środków powierzchniowo czynnych i niezbyt stężonych ścieków z przemysłów włókienniczego i chemicznego. Wiele badań odnoszących się zwłaszcza do specyficznych roztworów oraz ścieków nie wykazuje słuszności stosowania tych wzorów, a wyznaczone doświadczalnie optymalne dawki obu substratów odbiegają wyraźnie od wartości wyliczonych. Także i w przypadku roztworów surfaktantów o dużych stężeniach (ChZT rzędu kilkunastu tysięcy gO_2/m^3) występują wyraźne odstępstwa zarówno co do ilości potrzebnego żelaza(II), jak i nadtlenu wodoru. Należy więc traktować przedstawione zależności jako dające wartości orientacyjne i stosować głównie we wstępnych badaniach oraz w razie konieczności szybkiego określenia ilości substratów w procesie Fentona. W innych przypadkach należy doświadczalnie określić optymalne dawki obu reagentów. Ilość użytego nadtlenu wodoru decyduje o stopniu przereagowania substancji organicznych, zaś początkowe stężenie jonów Fe^{2+} , a przede wszystkim pH, ma istotny wpływ na szybkość reakcji utleniania. Proces utleniania Tritonu X-100 przebiegał najskuteczniej przy $\text{pH}=3$. Taka sama wartość podawana jest w literaturze w odniesieniu do rozkładu w tym procesie fenolu, p-chlorofenolu, atrazyny, kwasu propionowego, kwas p-hydroksybenzoesowego, błękitu metylenowego i glikolu [8].

Temperatura procesu miała wyraźny wpływ na wydajność rozkładu Tritonu X-100 w roztworze wodnym. Wraz z jej wzrostem od 20°C do 80°C nastąpiło obniżenie skuteczności procesu (zmniejszenie ChZT i usuwanie OWO) o około 10 pkt. proc., przy czym spadek ten może być zniwelowany przez zastosowanie większej ilości nadtlenu wodoru. Ponieważ w trakcie przebiegu reakcji roztwór ulega znacznemu ogrzaniu, to zamiast schłodzenia mieszaniny reakcyjnej (co jest zazwyczaj operacją kosztowną) wystarczy zastosować większe ilości roztworu nadtlenu wodoru (reagenta niezbyt drogiego), aby uzyskać właściwy stopień rozkładu surfaktantu.

Zgodnie z wyliczeniami teoretycznymi, na jeden mol Tritonu X-100 potrzeba 87,5 mola H_2O_2 , co odpowiada stosunkowi 1:4,76. Zastosowane stężenia surfaktantu ($4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/\text{dm}^3$) i nadtlenu wodoru ($0,1165 \text{ mol}/\text{dm}^3$) odpowiadały stosunkowi 1:15,83, który był 3,3-krotnie wyższy od teoretycznego. Dane literaturowe podają, że do rozkładu 1 mola toluenu, aniliny i p-nitrofenolu należy zużyć 1,9+2,3 mola nadtlenu wodoru [21]. W przypadku kwasu p-hydroksybenzoesowego optymalne stężenie żelaza(II) wynosiło $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/\text{dm}^3$ [22], natomiast błękitu metylenowego – $3,13 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/\text{dm}^3$ [23]. Wynika stąd, że optymalne ilości reagentów związane są z rodzajem i stężeniem utlenianej substancji.

Przeprowadzone badania chromatograficzne w początkowej fazie utleniania Tritonu X-100 za pomocą odczynnika Fentona wykazały, że – podobnie jak w innych wersjach procesu pogłębionego utleniania – rodniki hydroksylowe atakowały zarówno łańcuch oksyetylenowy, jak i pierścień benzenowy. Zmiany w proporcji zawartości poszczególnych izomerów o określonej długości łańcucha wskazują na jego skracanie, przy czym przeprowadzone wyliczenia wskazują na czysto statystyczne miejsce ataku rodników hydroksylowych. Powoduje to zmianę składu roztworu na korzyść izomerów o krótszym łańcuchu. Silne zmniejszenie pola powierzchni pod krzywą, odpowiadającego ilości wszystkich izomerów, wskazuje na przebieg reakcji utleniania prowadzącej do zniknięcia cząsteczek Tritonu X-100, prawdopodobnie na skutek rozerwania pierścienia aromatycznego.

Proces Fentona w odniesieniu do wodnych roztworów surfaktantów o średnim stężeniu jest bardzo skutecznym i względnie tanim sposobem ich rozkładu. Osiągane stopnie zmniejszenia ChZT i usuwania OWO pozwalają na jednoetapową technologię oczyszczania oraz możliwość biologicznego doczyszczania ścieków przemysłowych w oczyszczalniach komunalnych. Słaba sorpcja produktów utleniania na wodorotlenku żelaza(III) pozwala na łatwe składowanie powstających osadów. Prosta technologia prowadzenia procesu, tanie substraty i wysoka wydajność wskazują na celowość stosowania tego typu procesu w skali przemysłowej.

LITERATURA

1. H.J. FENTON: Oxidation of tartaric acid in the presence of iron. *Journal Chem. Soc.*, 1894, Vol. 65, pp. 899–910.
2. G.V. BUXTON, C.L. GREENSTOCK, W.P. HELMAN, A.B. ROSS: Critical review of rate constants for reaction of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\text{OH}^\bullet/\text{O}^\bullet$) in aqueous solution. *Journal Phys. Chem. Ref. Data*, 1988, Vol. 17, No. 2.
3. P. WARDMAN, L.P. CANDEIAS: Fenton chemistry: An introduction. *Radiation Research*, 1996, Vol. 145, pp. 523–531.
4. CH. WALLING: Intermediates in the reactions of Fenton type reagents. *Acc. Chem. Res.*, 1998, Vol. 31, pp. 155–157.
5. E. NEYENS, J. BAEYENS: A review of classic Fentons peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, B98, pp. 33–50.
6. K. BARBUSIŃSKI: Intensyfikacja procesu oczyszczania ścieków i stabilizacji osadów nadmiarowych z wykorzystaniem odczynnika Fentona. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej*, nr 1603, Gliwice 2004.
7. S. PARSONS: Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. IWA Publishing, London 2004.
8. L. NOWICKI, M. GODAŁA: Nadtlenek wodoru i reakcja Fentona. Rozdział 4. Zaawansowane techniki utleniania w ochronie środowiska [Red. R. ZARZYCKI]. *Polska Akademia Nauk Oddział w Łodzi*, 2002, ss. 81–102.
9. S.H. LIN, C.M. LIN, H.G. LEU: Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. *Water Research*, 1999, Vol. 33, pp. 1735–1741.
10. F. FERRERO: Oxidative degradation of dyes and surfactant in the Fenton and photo-Fenton treatment of dyehouse effluents. *JSDC*, 2000, Vol. 116, pp. 148–153.
11. T.J. PARK, K.H. LEE, J. JUNG, C.W. KIM: Removal of refractory organics and color in pigments wastewater with Fenton oxidation. *Wat. Sci. Tech.*, 1999, Vol. 39, No. 10–11, pp. 189–192.
12. D.T. SAWYER, A. SOBKOWIAK, T. MATSUSHITA: Metal [M]; M=Fe,Cu,Co,Mn/hydroperoxide-induced activation of dioxygen for the oxygenation of hydrocarbons: oxygenated Fenton chemistry. *Acc. Chem. Res.*, 1996, Vol. 29, pp. 409–416.
13. J. PERKOWSKI, L. KOS, S. LEDAKOWICZ: Oczyszczanie ścieków włókienniczych nadtlakiem wodoru w połączeniu z jonami żelazowymi. *Przegląd Włókienniczy*, 1998, nr 1, ss. 26–29.
14. J. PERKOWSKI, L. KOS: Treatment of textile dyeing wastewater by hydrogen peroxide and ferrous ions. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 2002, No. 3(38), pp. 78–81.
15. M. PEREZ, F. TORRADES, J.A. GARCIA-HORTAL, X. DOMENECH, J. PERAL: Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions. *Appl. Cat. B. Environm.*, 2002, Vol. 36, pp. 63–74.

16. M. PEREZ, F. TORRADES, X. DOMENECH, J. PERAL: Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Water Res.*, 2002, Vol. 36, pp. 2703–2710.
17. R.J. BIGDA. Consider Fentons chemistry for wastewater treatment. *Chem. Eng. Progr.*, 1995, No. 10, pp. 62–66.
18. K. MICHALSKA, J. PERKOWSKI, S. LEDAKOWICZ, L. KOS: Rozkład stężonej mieszaniny detergentów pod działaniem odczynika Fentona. *Przemysł Chemiczny*, 2006, nr 8–9, ss. 1342–1345.
19. J. PERKOWSKI, L. KOS: Treatment of wastewater with high detergent content by Fentons method. CUTEC Serial Publication, 2006, No. 68, pp. 356–361.
20. A.K. BIŃ: Zastosowanie procesów pogłębionego utleniania do uzdatniania wody. *Ochrona Środowiska*, 1998, nr 1, ss. 3–6.
21. H.R. EISENHAUER, J. WATTER: Oxidation of phenolic wastes. *Poll. Cont. Feder.*, 1964, Vol. 36, pp. 1116–1128.
22. F.J. RIVAS, F.J. BELTRAN, J. FRADES, P. BUXEDA: Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fentons reagents. *Water Research*, 2001, Vol.35, No.15, pp. 387–396.
23. K. DUTTA, S. MUKHOPADHYAY, S. BATTACHARJE, B. CHAUDHURI: Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. *Journal Hazard. Mater.*, 2001, B84, pp. 57–71.

Perkowski, J., Sidor, M. Degradation of Triton X-100 in Water Solution Using the Fenton Reagent. *Ochrona Środowiska* 2006, Vol. 28, No. 4, pp. 17–24.

Abstract: The applicability of the Fenton process to the degradation of the non-ionic surfactant Triton X-100 was investigated. The effect of the reaction substrates (Fe(II) and hydrogen peroxide) and of the surfactant composition on the efficiency of degradation (expressed as COD and TOC) was determined. The study has produced the following findings. The reaction terminated after approximately three hours with a high extent of Triton X-100 degradation: COD and TOC were reduced by about 90% and 75%, respectively. The most advantageous initial concentration of Fe^{2+} ions and hydrogen peroxide amounted to 0.0108 mol/dm^3 and 0.099 mol/dm^3 , respectively. The rise in

the reaction temperature from 20 to 80°C had a negative effect on the mineralization of the Triton X-100 solution. As for the solutions of the concentrations tested, it is recommendable to add the whole amount of the substrates at the initiation of the reaction. Apparently, the application of FeSO_4 was more effective than that of FeCl_2 . The most advantageous pH was 3. Assessments of the thermal effect of Triton X-100 degradation have shown that at the initial stage of the reaction mainly hydroxyl radicals were responsible for the shortening of the polyoxyethylene chain in the molecule of the non-ionic surfactant.

Keywords: Triton X-100, Fenton process, non-ionic surfactant, degradation.