

Jan Perkowski, Magdalena Sidor

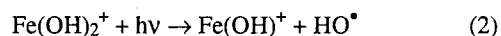
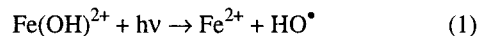
Badania rozkładu niejonowych związków powierzchniowo czynnych w wybranych procesach pogłębionego utleniania

Oczyszczanie ścieków przemysłowych w wielu wypadkach wymaga zastosowania technologii o bardzo dużej skuteczności, wykorzystujących różnego rodzaju procesy fizykochemiczne, chemiczne i biologiczne, w celu uzyskania pożądanego stopnia usunięcia zanieczyszczeń. Najbardziej zalecane są technologie trój etapowe, gdzie po etapie wstępnym (najczęściej mechanicznym) stosuje się procesy fizykochemiczne lub chemiczne, w zależności od rodzaju ścieków, występujących w nim zanieczyszczeń i ich zawartości, natomiast końcowym etapem oczyszczania jest zazwyczaj proces biologiczny. Dwa ostatnie procesy mogą być stosowane przemienne, np. biologiczny–chemiczny–biologiczny.

Do najtańszych metod oczyszczania ścieków zalicza się metody biologiczne, jednakże w wielu wypadkach (zwłaszcza specyficznych ścieków przemysłowych) procesy biochemicznego rozkładu zanieczyszczeń nie przebiegają z właściwą szybkością i wydajnością. Z tego względu konieczne jest albo wcześniejsze usunięcie trudno biodegradowalnych (często toksycznych) substancji albo poddanie ich procesowi chemicznemu, tak aby otrzymane produkty rozkładu chemicznego łatwo ulegały rozkładowi biologicznemu. Do metod chemicznych umożliwiających takie działania należą procesy pogłębionego utleniania, wykorzystujące bardzo reaktywne rodniki (głównie hydroksylowe) do nieselektywnych i wysokoefektywnych reakcji utleniania prowadzących do rozkładu większości związków organicznych w roztworach wodnych [1–5].

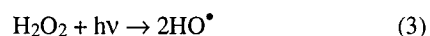
Przebieg większości metod pogłębionego (zaawansowanego) utleniania (Advanced Oxidation Processes – AOP), które w niniejszej pracy zostały zastosowane do rozkładu niejonowych związków powierzchniowo czynnych, jest dość szeroko opisany w literaturze [6–10]. Z tego względu w pracy ograniczono się do opisu dwu wersji procesu Fentona, tj. reakcji z użyciem promieniowania ultrafioletowego i jonizującego, zwanymi foto Fentonem i Fentonem radiacyjnym [1,11–15].

W procesie foto Fentona rodniki hydroksylowe wytwarzane są w wyniku fotolizy cząsteczek nadtlenu wodoru przy udziale promieniowania z zakresu dalekiego nadfioletu (UV, $\lambda < 300$ nm). Powstałe w ten sposób rodniki HO^\bullet biorą następnie udział zarówno w bezpośrednich reakcjach utleniania związków organicznych, jak i w cyklu kołowym z udziałem jonów Fe(III) . Możliwe są także reakcje fotochemicznego rozkładu kompleksów żelaza(III) z rodnikami hydroksylowymi:

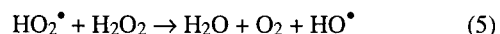
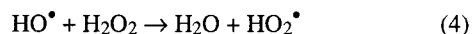


Proces fotolizy nadtlenu wodoru w roztworze wodnym ma charakter łańcuchowy i przebiega następująco:

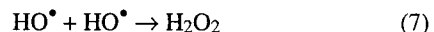
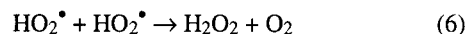
– propagacja:



– rozwinięcie łańcucha:



– zakończenie łańcucha:



Wspomagające działanie promieni UV w procesie Fentona jest niewątpliwe, a odtwarzanie jonów żelaza(II) pozwala na cykliczny przebieg reakcji, dzięki czemu następuje poprawa wydajności i skuteczności procesu.

Innym sposobem wytwarzania rodników hydroksylowych jest działanie na roztwór Fentona promieniami jonizującymi gamma [16]. W tym jednak wypadku reakcje radiolizy dotyczą głównie wody, której w roztworze jest znaczny nadmiar, a bezpośrednie procesy radiacyjnego rozkładu zawartych w wodzie składników są w zasadzie pomijalne.

W wyniku absorpcji kwantu gamma przez cząsteczkę wody i wybicie z niej elektronu wiążącego lub niewiążącego powstają różne produkty pierwotne, a mianowicie rodniki H^\bullet i HO^\bullet oraz jony i jonorodniki, np. H^+ , OH^+ , H_2O^+ , a także elektron uwodniony (e^-_{aq}). Na skutek przebiegu reakcji wtórnych między pierwotnymi produktami radiolizy i cząsteczkami wody oraz pomiędzy samymi produktami radiolizy występuje cała gama produktów utleniających i redukujących, które mogą brać udział w wielu reakcjach z zawartymi w wodzie cząsteczkami zanieczyszczeń. Jednymi z najbardziej reaktywnych utleniaczy są oczywiście rodniki hydroksylowe HO^\bullet i nadtlenuhydroksylowe HO_2^\bullet . Omawiany proces zaliczany jest także do grupy metod pogłębionego utleniania i zwany Fentonem radiacyjnym.

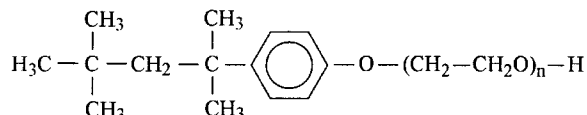
Zwiększanie stężenia rodników hydroksylowych, przy zachowaniu właściwej proporcji jonów żelaza(II), może pozwolić na wydajniejszy i głębszy przebieg procesów utleniania. Proces radiacyjny może także dostarczyć reaktywnych czynników

redukcujących, pozwalających na przebieg specyficznych reakcji rozkładu, które nie zachodzą w klasycznych procesach pogłębionego utleniania.

Przedmiot badań i metody analityczne

W badaniach rozkładu niejonowych związków powierzchniowo czynnych w procesach pogłębionego utleniania zastosowano roztwory wodne Tritonów, Tergitolów i Symperoników.

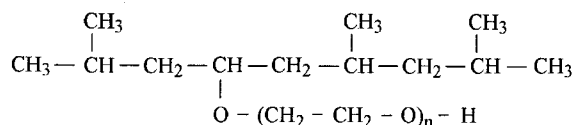
Tritony są produktami kondensacji tlenu etylenu z rozgałęzionym oktylofenolem, a dokładnie p-(1,1,3,3 tetrametylobutylo)fenolem, o wzorze strukturalnym:



w którym n oznacza średnią liczbę grup oksyetylenowych.

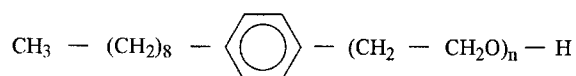
W badaniach zastosowano Triton X-45, Triton X-100, Triton X-114 oraz Triton X-405, odpowiednio o liczbie grup oksyetylenowych ok. 5, 10, 8 i ok. 40.

Tergitole są produktami kondensacji 2,6,8-trimetylo-4nolanolu z tlenkiem etylenu o wzorze strukturalnym (w przypadku Tergitolu TMN10 – n=10):



Tergitole rozpuszczają się dobrze w wodzie i większości polarnych i niepolarnych rozpuszczalników oraz olejów. Są stabilne chemicznie w obecności rozcieńczonych kwasów, zasad i soli.

Symperoniki to produkty kondensacji prostołańcuchowego nonylofenolu z tlenkiem etylenu o wzorze strukturalnym (w przypadku Symperoniku NP10 – n=10):



Próbki roztworów poddano analizie w celu określenia chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT), zgodnie z PN-74/C-04578 oraz zawartości ogólnego węgla organicznego (OWO) na analizatorze Shimadzu 5000 z przystawką do badań ciał stałych SSM-5000. W wybranych próbkach oznaczono także biochemiczne zapotrzebowania na tlen (BZT₅), pH oraz przeprowadzono ich analizę chromatograficzną (HPLC) i spektrofotometryczną w zakresie UV (tab. 1).

Tabela 1. Charakterystyka badanych niejonowych związków powierzchniowo czynnych (wartości ChZT, OWO i BZT₅ dotyczą roztworu o stężeniu 250 g/m³)

Surfaktant niejonowy	Wzór sumaryczny	ChZT gO ₂ /m ³	OWO gC/m ³	BZT ₅ /ChZT	Masa cząsteczkowa g/mol	Stężenie micelarne g/m ³
Triton X-45	C ₂₄ H ₄₂ O ₆	585	148	0,04	426	43
Triton X-100	C ₃₄ H ₆₂ O ₁₁	521	126	0,05	646	150
Triton X-114	C ₃₀ H ₅₄ O ₉	547	147	0,03	558	90
Triton X-405	C ₉₄ H ₁₈₂ O ₄₁	368	92	0,01	1966	1890
Tergitol TMN10	C ₃₂ H ₆₆ O ₁₁	519	126	0,08	626	940
Symperonik NP10	C ₃₅ H ₆₈ O ₁₁	472	124	0,06	664	75

Sposób przeprowadzenia badań procesu Fentona był następujący: świeżo przygotowany roztwór związku powierzchniowo czynnego w ilości 0,5 dm³ umieszczono w naczyniu o pojemności 1,5 dm³, a następnie wprowadzono do niego sól żelaza(II) w postaci stałego siedmiowodnego siarczynu(VI)żelaza(II) – FeSO₄·7H₂O. Roztwór wymieszano do całkowitego rozpuszczenia soli i następnie dokonano pomiaru pH. W zależności od wyjściowej wartości pH dodano roztwór kwasu siarkowego w celu korekty pH do wartości około 3. Proces Fentona rozpoczęto poprzez dodanie do reaktora 30% roztworu nadtlenu wodoru. Przez 3 godz. (optymalny czas reakcji) roztwór mieszano, a następnie zubożono za pomocą NaOH do pH około 12 i przelano do leja Imhoffa. Po upływie doby, gdy wytrącono osad wodorotlenku żelaza opadł na dno leja, przeprowadzono dekantację oczyszczonych ścieków, które następnie poddano sączeniu.

Prowadząc reakcję foto Fentona i Fentona radiacyjnego roztwór naświetlono promieniami UV lub gamma. W przypadku procesu fotolizy do roztworu nie dodano jonów żelaza(II) i nadtlenu wodoru, natomiast zanurzono w nim lampę UV i mieszano. W trakcie fotoutleniania roztwór był natleniany z intensywnością 10 dm³/h.

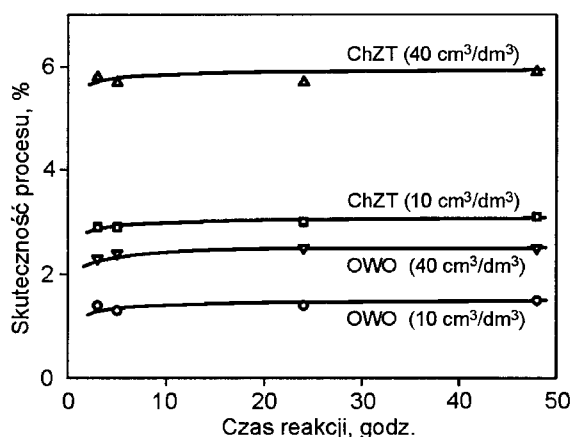
Wyniki badań

Niniejsza praca jest kontynuacją badań nad wykorzystaniem odczynnika Fentona do rozkładu związków powierzchniowo czynnych w roztworach wodnych, zarówno modelowych [17], jak i ścieków [18,19], a w szczególności roztworów niejonowego związku powierzchniowo czynnego Triton X-100 [20]. W pracy przedstawiono wyniki uzyskane zarówno przy zastosowaniu odmian procesu Fentona wspomaganego promieniami UV i gamma, jak i procesy wykorzystujące tylko promienie UV, promienie gamma, czy też sam nadtlenek wodoru. Zbadano także wpływ budowy niejonowego związku powierzchniowo czynnego na przebieg utleniania odczynnikiem Fentona.

Utlenianie nadtlakiem wodoru

Nadtlenek wodoru jest silnym utleniaczem, bardzo chętnie stosowanym w technologii chemicznej, głównie ze względu na jego niskie koszty oraz cechy proekologiczne. Proces rozkładu niejonowych surfaktantów za pomocą nadtlenu wodoru badany był już wcześniej w odniesieniu zarówno do Tritonu X-100 [9], jak i Tritonu X-114 [6]. Do roztworu Tritonu X-100 o objętości 500 cm³ i stężeniu 250 g/m³ (4·10⁻⁴ mol/dm³) dodano 30% roztwór nadtlenu wodoru w ilościach 5 cm³ i 20 cm³, co odpowiadało jego początkowym stężeniom odpowiednio 0,1165 mol/dm³ i 0,466 mol/dm³. Reakcję utleniania

przeprowadzono w temperaturze 25 °C w czasie 3 godz., 5 godz., 24 godz. i 48 godzin. Po upływie ustalonego czasu reakcji, w celu jej zahamowania, do roztworu dodano tlenek manganu(IV) (MnO₂). Uzyskane wyniki zmian ChZT i zawartości OWO przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Skuteczność rozkładu Tritonu X-100 o stężeniu 250 g/m³ ($4 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³) podczas utleniania 30% H₂O₂ w ilości 10 cm³/dm³ i 40 cm³/dm³ (0,1165 mol/dm³ i 0,466 mol/dm³)

Stwierdzono, że reakcja przebiegła praktycznie całkowicie w ciągu pierwszych trzech godzin, a jej wydajność zależała wyraźnie od ilości dodanego nadtlenuku wodoru, przy czym zmniejszenie wartości obu analizowanych wskaźników było nieznaczne (ChZT zmniejszyło się o ok. 3% i 6%, a OWO o 1,5% i 2,5%, odpowiednio przy dodaniu nadtlenuku wodoru w ilościach 5 cm³ i 20 cm³).

Fotoliza i fotoutlenianie

Fotochemiczny proces rozkładu Tritonu X-100 w roztworze wodnym badany był wcześniej dosyć szczegółowo [21]. Także i inne niejonowe związki powierzchniowo czynne rozkładano za pomocą fotolizy i fotoutleniania wyznaczając wydajności kwantowe i analizując wpływ dawki i intensywności naświetlenia na skuteczność ich rozkładu [6]. Duży wpływ na wydajność obu procesów ma długość fali oraz natężenie światła inicjującego reakcję rozkładu detergentu. W celach porównawczych przeprowadzono również i w tym wypadku reakcje fotolizy i fotoutleniania Tritonu X-100 w roztworze o stężeniu 250 g/m³ w temperaturze 25 °C. Objętość roztworu wynosiła 0,5 dm³, a czas reakcji 3 godz. Zastosowano niskociśnieniową lampę rtęciową o mocy 15 W. W przypadku fotolizy zmiany ChZT i zawartości OWO w roztworze były w granicach błędów metody i wynosiły odpowiednio 1% i 0,4%.

Łączne działanie nadtlenuku wodoru i promieni UV

Jednoczesne zastosowanie nadtlenuku wodoru i światła nadfioletowego (H₂O₂/UV) jest powszechnie znaną wersją procesu pogłębionego utleniania. Mechanizm przebiegu wytwarzania rodników hydroksylowych oraz reakcji łańcuchowego utleniania można znaleźć w wielu pracach monograficznych [4,22]. Zasadniczo w przypadku wszystkich badanych roztworów surfaktantów stwierdzono bardzo dobrą skuteczność ich utleniania. Wyniki rozkładu Tritonu X-114 w układzie H₂O₂/UV zawarte są w pracy [6]. Badania rozkładu Tritonu X-100 prowadzono w roztworze o objętości 0,5 dm³ i stężeniu 250 g/m³, do którego dodano 3,5 cm³ lub 5 cm³ 30% roztworu nadtlenuku wodoru (0,0815 mol/dm³ lub 0,1165 mol/dm³).

Mieszaninę naświetlono za pomocą niskociśnieniowej lampy rtęciowej o mocy 15 W. Czas reakcji wynosił 3 godz. Uzyskano zmniejszenie ChZT roztworu o 31,6% i 36,2% oraz zawartości OWO o 10,6% i 17,8%, odpowiednio przy dawkach nadtlenuku wodoru 3,5 cm³ i 5 cm³.

Łączne działanie jonów żelaza(II) i promieni UV

Proces utleniania roztworu Tritonu X-100 zawierającego jony żelaza(II) zachodzący pod wpływem promieniowania nadfioletowego został zbadany w celu określenia wpływu jonów żelaza(II) na proces fotolizy. Badania przeprowadzono w roztworze Tritonu X-100 o objętości 0,5 dm³ i stężeniu 250 g/m³. Zastosowano dawki żelaza w postaci FeSO₄·7H₂O wynoszące 1,5 g i 0,5 g (0,0108 mol/dm³ i 3,6·10⁻³ mol/dm³). Temperatura procesu Fe(II)/UV wynosiła 25 °C, a czas reakcji – 3 godz. Jako źródło światła UV zastosowano niskociśnieniową lampę rtęciową o mocy 15 W. W wyniku przebiegu reakcji uzyskano przy dawce żelaza 0,5 g zmniejszenie ChZT roztworu o 13,1% oraz zawartości OWO o 3,0%. Przy trzykrotnie wyższej dawce żelaza 1,5 g wartości te wynosiły odpowiednio 24,0% i 5,2%.

Fenton

Przebieg rozkładu Tritonu X-100 w wyniku działania odczynnika Fentona został wnikliwie opisany we wcześniejszej pracy [20]. Uzyskane zmniejszenie ChZT i zawartości OWO wyniosło w optymalnych warunkach odpowiednio 90% i 70% (przy stężeniu roztworu 250 g/m³).

Foto Fenton

Reakcja utleniania Tritonu X-100 za pomocą odczynnika Fentona przy udziale światła nadfioletowego była przeprowadzona w temperaturze 25 °C w następujący sposób: do roztworu Tritonu X-100 o objętości 500 cm³ i stężeniu 250 g/m³ dodano siarczan żelaza(II) oraz nadtlenek wodoru, a następnie mieszaninę reakcyjną poddano działaniu promieni UV stosując niskociśnieniową lampę rtęciową o mocy 15 W. Dawki reagentów wynosiły 1,5 gFeSO₄·7H₂O i 5 cm³ 30% roztworu H₂O₂ (0,0108 mol/dm³ i 0,1165 mol/dm³) oraz 0,5 gFeSO₄·7H₂O i 3,5 cm³ 30% roztworu H₂O₂ (3,6·10⁻³ mol/dm³ i 0,0816 mol/dm³). Czas reakcji wynosił 3 godz. W pierwszym przypadku uzyskano zmniejszenie ChZT roztworu o 93,3% i zawartości OWO o 70,4%, natomiast w drugim odpowiednio o 92,7% i 63,5%.

Radioliza

Badania radiolizy wodnych roztworów niejonowych środków powierzchniowo czynnych dotyczyły zarówno czystych związków chemicznych, jak i preparatów handlowych, m.in. niejonowych oksyetylenowanych alkilofenoli Rokafenol N-6 i N-8, polskich odpowiedników Tritonów. Doświadczenia przeprowadzono zarówno w roztworach silnie natlenianych jak i bez dostępu tlenu lub w kontakcie z powietrzem [23]. Obecnie w celach porównawczych przeprowadzono badania ekonomiki tej wersji procesu pogłębionego utleniania, jak i skuteczności procesu Fentona wspomaganego promieniami jonizującymi. Badania przeprowadzono w następujących warunkach: objętość roztworu 0,5 dm³, stężenie Tritonu X-100 250 g/m³, temperatura 25 °C i czas reakcji 3 godz. Reakcje prowadzono w komorze radiacyjnej stosując promieniowanie gamma o mocy dawki 1 kGy/h, co odpowiadało dawce pochłoniętej 3 kGy. Roztwór nie był odpowietrzony, jednakże znajdując się w otwartym naczyniu miał kontakt z powietrzem. W przeprowadzonych

badaniach uzyskano zmniejszenie ChZT roztworu surfaktantu o 7,7% i zawartości OWO o 1,0%.

Fenton radiacyjny

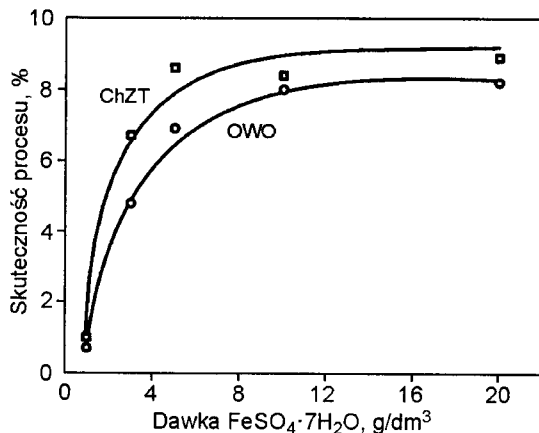
Badania przeprowadzono w temperaturze 25 °C w następujący sposób: roztwór Tritonu X-100 o stężeniu 250 g/m³ i objętości 500 cm³ umieszczono w komorze radiacyjnej. Po dodaniu 0,5 g FeSO₄·7H₂O i 3,5 cm³ 30% roztworu H₂O₂ mieszaninę przez 3 godz. poddano działaniu promieniowania gamma o mocy dawki 1 kGy/h. Następnie roztwór zobojętniono i umieszczono w leju Imhoffa, a po dekantacji i przesączeniu poddano analizie. Uzyskano zmniejszenie ChZT o 84,8% i BZT₅ o 83,0% oraz zawartości OWO o 54,4%.

Ozonowanie

Rozkład Tritonów i innych niejonowych związków powierzchniowo czynnych w procesach pogłębionego utleniania z udziałem ozonu był szeroko badany i został opisany w światowej i krajowej literaturze naukowej [6–8,24–28]. Dotyczy to zarówno ozonowania w roztworze kwasowym, gdy występuje działanie ozonu cząsteczkowego prowadzące do selektywnych reakcji i utraty właściwości aromatycznych cząsteczki, jak i w roztworach zasadowych i obojętnych, gdzie powstają rodniki hydroksylowe i mają miejsce procesy utleniania przebiegające w wyniku ich działania.

Strącanie solami żelaza

Badania wykonano w temperaturze 25° C przy stężeniu początkowym roztworu Tritonu X-100 równym 250 g/m³. Objętość roztworu wynosiła 0,5 dm³, a pH około 3. Sposób wykonania badań był następujący: do naczynia zawierającego roztwór Tritonu X-100 dodano określoną ilość siarczanu żelaza(II) w postaci stałej. Roztwór mieszano aż do całkowitego rozpuszczenia soli, a następnie dodając NaOH o stężeniu 2 mol/dm³ zwiększono pH roztworu do około 12. Następnie całość przelano do leja Imhoffa i po opadnięciu osadu pobrano próbki roztworu do analizy. Zastosowano dawki FeSO₄·7H₂O równe 0,5 g, 1,5 g, 2,5 g, 5,0 g i 10 g, co odpowiadało stężeniom Fe(II) 3,6·10⁻³ mol/dm³, 0,0108 mol/dm³, 0,018 mol/dm³, 0,036 mol/dm³ i 0,072 mol/dm³. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 2.



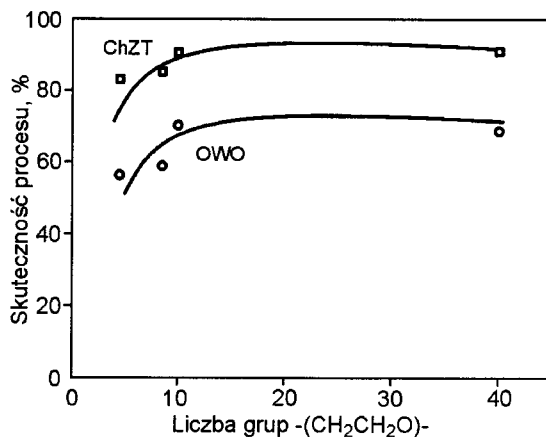
Rys. 2. Skuteczność rozkładu Tritonu X-100 o stężeniu 250 g/m³ (4·10⁻⁴ mol/dm³) podczas strącania FeSO₄·7H₂O

W celu określenia możliwości uwalniania surfaktantu z osadu, który powstał przy alkalizacji próbki zawierającej 1,5 g FeSO₄·7H₂O osad ten odsączono, przeniesiono ilościowo do zlewki, zalano wodą destylowaną i mieszano przez dwie godziny, po czym – po opadnięciu osadu – pobrano

próbki roztworu do analizy. Stwierdzono 57% desorpcję Tritonu X-100.

Wpływ długości łańcucha oksyetylenowego na skuteczność rozkładu surfaktantu

Badania skuteczności procesu utleniania przy pomocy odczynnika Fentona, w zależności od długości łańcucha oksyetylenowego w cząsteczce niejonowego środka powierzchniowo czynnego, przeprowadzono na przykładzie Tritonów. Zastosowano roztwory wodne Tritonu X-45, Tritonu X-114, Tritonu X-100 i Tritonu X-405 o średniej liczbie grup oksyetylenowych odpowiednio około 5, 8, 10 i 40. Warunki procesu Fentona były następujące: objętość roztworu 0,5 dm³, stężenie Tritonów 250 g/m³, czas reakcji 3 godz., temperatura 25 °C, dawka siarczanu żelaza 1,5 g FeSO₄·7H₂O (0,0108 mol/dm³), ilość 30% roztworu H₂O₂ – 5 cm³ (0,1165 mol/dm³). Zastosowanie takich samych stężeń wagowych badanych Tritonów pozwoliło na otrzymanie roztworów o zbliżonych wartościach wyjściowych ChZT i OWO, tj. około 550 gO₂/m³ i 140 gC/m³. Odstępstwem był roztwór Tritonu X-405, którego wyjściowa wartość ChZT wynosiła 368 gO₂/m³, a zawartość OWO była równa 92,5 gC/m³. Wyjściowe stężenia molowe roztworów Tritonów były następujące: Triton X-45 – 5,87·10⁻⁴ mol/dm³, Triton X-114 – 4,66·10⁻⁴ mol/dm³, Triton X-100 – 4·10⁻⁴ mol/dm³ i Triton X-405 – 1,27·10⁻⁴ mol/dm³. Uzyskane wyniki zmniejszenia ChZT i zawartości OWO w badanych roztworach Tritonów przedstawiono na rysunku 3.

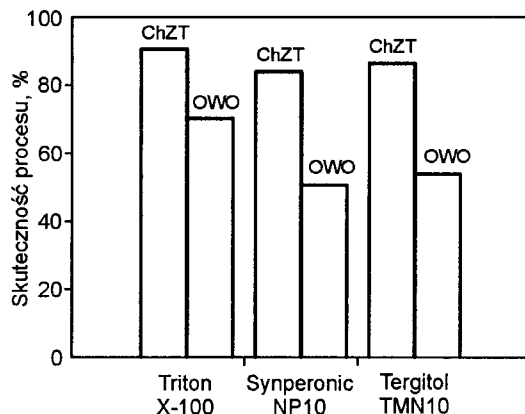


Rys. 3. Skuteczność rozkładu Tritonu podczas utleniania w procesie Fentona w zależności od liczby grup oksyetylenowych w cząsteczce surfaktantu

Wpływ budowy cząsteczki na skuteczność rozkładu surfaktantu

Cząsteczki niejonowych związków powierzchniowo czynnych różnią się nie tylko długością łańcucha oksyetylenowego, lecz także budową – mogą zawierać pierścień benzenowy, jak np. pochodne alkilofenoli (Tritony i Symperoniki) lub pochodne alkoholi (Tergitole i Brije). Innym elementem ich budowy jest struktura łańcucha alifatycznego, który może być prosty (Symperoniki) lub rozgałęziony (Tritony i Tergitole). W badaniach wpływu struktury surfaktantu na przebieg procesu Fentona zastosowano Triton X-100, Tergitol TMN 10 oraz Symperonic NP 10. Miały one taką samą długość łańcucha oksyetylenowego (około 10 merów) i zbliżone wartości masy cząsteczkowej, co powodowało podobne wartości ChZT i zawartość OWO w roztworach o stężeniu 250 g/m³.

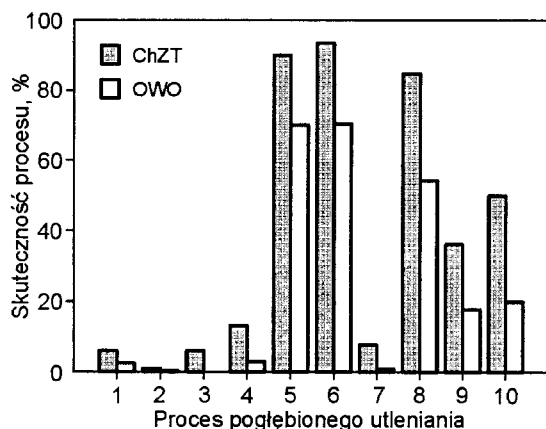
Warunki procesu utleniania przy pomocy odczynnika Fentona były następujące: objętość roztworu – $0,5 \text{ dm}^3$, stężenie surfaktantu 250 g/m^3 (odpowiednio Triton X-100 – $4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, Tergitol TMN 10 – $3,99 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, Symperonik NP 10 – $3,76 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$), czas reakcji 3 godz., temperatura 25°C , dawka siarczanu żelaza(II) $1,5 \text{ gFeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ilość 30% roztworu H_2O_2 – 5 cm^3 . Wyniki zmian ChZT i zawartości OWO roztworu badanych surfaktantów przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Skuteczność rozkładu wybranych surfaktantów podczas utleniania w procesie Fentona

Dyskusja wyników badań

Analizując przebieg rozkładu Tritonu X-100 podczas utleniania w roztworze wodnym w wybranych procesach pogłębionego utleniania (rys. 5) stwierdzono, że najwyższą skuteczność procesu uzyskano w dwu wersjach procesu Fentona, tj. klasycznym i wspomaganym światłem UV. Zmniejszenie ChZT roztworu Tritonu X-100 wynosiło powyżej 90%, a zawartości OWO około 70%. Tak dużą skuteczność utleniania można uzyskać jedynie stosując do rozkładu Tritonów ozon, a zwłaszcza łącząc działanie ozonu z nadlenkiem wodoru i promieniowaniem UV [6,9]. W przypadku samego ozonu konieczne jest zastosowanie dużych dawek i długich czasów reakcji [29]. W roztworach kwasowych i obojętnych reakcje ozonu mają charakter specyficzny i w pierwszym etapie polegają na bezpośrednim jego przyłączeniu do pierścienia



Rys. 5. Skuteczność rozkładu Tritonu X-100 o stężeniu 250 g/m^3 ($4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) w procesach pogłębionego utleniania (1 – H_2O_2 , 2 – fotoliza, 3 – fotoutlenianie, 4 – UV/Fe(II), 5 – Fenton, 6 – foto Fenton, 7 – radioliza, 8 – Fenton radiacyjny, 9 – $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, 10 – ozonowanie)

benzenowego. W przypadku procesów połączonych, takich jak O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ i $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, czynnikiem utleniającym jest rodnik hydroksylowy wytwarzany w procesach łańcuchowych [4]. Proces fotolizy Tritonu X-100 przebiegał w znikomym stopniu. Stopień jego rozkładu przy krótkich czasach reakcji (3 godz.) był nieznaczny (ChZT – 1%, OWO – 0,4%). Przy długich czasach reakcji i dużej mocy lamp UV stopień rozkładu wyraźnie wzrastał, nawet do kilkunastu procent [6,21]. Stwierdzono znacznie większy rozkład samego Tritonu wówczas, gdy proces analizowano metodami chromatografii cieczowej. Jednakże duża szybkość reakcji pierwotnej nie musi przekładać się na zmniejszenie ChZT czy zawartości OWO w roztworze [29,30]. Uzyskane wyniki wskazują na odporność cząsteczek badanych surfaktantów na działanie światła UV. Znacznie lepiej przebiegał proces fotoutleniania, to znaczy gdy naświetlany roztwór był silnie natleniany. Jednak i w tym wypadku zmniejszenie ChZT było kilkunastoprocentowe przy czasie reakcji 3 godz. i mocy lampy UV równej 400 W [21]. Zastosowanie nadlenku wodoru jako utleniacza do rozkładu Tritonu X-100 dało także bardzo słabe rezultaty. Przy dawce 5 cm^3 30% roztworu H_2O_2 ($0,1165 \text{ mol/dm}^3$) zmniejszenie ChZT wynosiło 3%, a zawartości OWO – 1,5%. Czterokrotnie większa dawka nadlenku wodoru pozwoliła uzyskać około dwukrotnie większą skuteczność procesu.

Łączne zastosowanie światła UV i H_2O_2 pozwoliło uzyskać wzrost szybkości reakcji i wyższe stopnie rozkładu Tritonu X-100. Zmniejszenie ChZT i zawartości OWO wynosiło odpowiednio 36,2% i 17,8%. Sumując efekty uzyskane w wyniku zastosowania samodzielnie światła UV i nadlenku wodoru można stwierdzić, że w układzie $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ występuje dodatni efekt synergistyczny. Jednak ta wersja procesu nie należy do najkorzystniejszych sposobów rozkładu surfaktantów z grupy Tritonów. Jak wykazały wcześniejsze badania, połączone procesy O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ oraz $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ pozwalają uzyskać znacznie lepszą skuteczność utleniania [6,9].

Proces radiacyjnego rozkładu Tritonu X-100 przebiegający przy dawce 3 kGy (300 krad) prowadził do niskich stopni rozkładu (zmniejszenie ChZT o 7,7% i OWO o 1%). Uzyskane wartości były zgodne z wcześniejszymi wynikami badań nad radiacyjnym rozkładem polskich odpowiedników Tritonów – roztworów Rokafenoli [23]. Poprawę wydajności rozkładu tych roztworów można uzyskać stosując silne natlenianie (proces radiacyjnego utleniania) lub przez znaczne podwyższenie pochłoniętej dawki promieniowania gamma.

Stosując odczynnik Fentona łącznie z promieniowaniem gamma uzyskuje się efekt inhibitowania reakcji. Następuje spadek skuteczności zmniejszania ChZT z 90% do 84,8% oraz zawartości OWO z 70% do 54,4%. Należy sądzić, że powstająca w trakcie radiolizy wody duża ilość różnego rodzaju produktów rodnikowych i jonowych o charakterze utleniającym oraz redukującym wpływa niekorzystnie na przebieg łańcuchowej reakcji utleniania inicjowanej rodnikami hydroksylowymi. Jednak przeprowadzone jednostkowe doświadczenia nie mogą w sposób jednoznaczny dyskredytować procesu Fentona radiacyjnego, a proces powinien być wnikliwie przebadany.

Triton X-100 w roztworze wodnym ulega chemicznemu współstrącaniu z wodorotlenkiem żelaza(III). Uzyskane stopnie zmniejszenia ChZT i zawartości OWO przy optymalnej dawce siarczanu żelaza(II) wynosiły odpowiednio około 9% i 8%. Przy stężeniu początkowym Tritonu X-100 równym 250 g/m^3 ($4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) optymalna dawka Fe(II) wynosiła

5 gFeSO₄·7H₂O/dm³ (stężenie Fe(II) 0,018 mol/dm³), czyli stosunek molowy żelaza do surfaktantu wyniósł 45.

Wykonane badania z zastosowaniem światła UV w odniesieniu do roztworu Tritonu zawierającego jony Fe(II) wykazały, że w układzie tym nie występuje jedynie strącanie i prosta fotoliza, lecz przebiegają także w małym stopniu reakcje utleniania. Światło UV pozwala aktywować cząsteczki detergentu, a jony żelaza wspomagają proces utleniania wykorzystując prawdopodobnie tlen zawarty w roztworze. Można sądzić, że wydajność procesu jest sumą efektów uzyskanych w wyniku fotoutleniania i strącania chemicznego.

Stwierdzono nieznaczny wpływ budowy cząsteczki surfaktantu na skuteczność jego rozkładu w procesie Fentona, przy czym dotyczyło to zarówno obecności w cząsteczce pierścienia benzenowego, jak i struktury łańcucha alifatycznego. Wyniki badań rozkładu niejonowych surfaktantów o zbliżonej średniej długości łańcucha oksyetylenowego oraz identycznych wyjściowych wartościach stężenia wagowego (co odpowiadało zbliżonym wyjściowym wartościom ChZT i zawartości OWO) wykazały bardzo podobne stopnie zmniejszenia ChZT roztworu. Jednocześnie zmniejszenie zawartości OWO w przypadku Tritonu X-100 było wyraźnie niższe, w porównaniu z roztworami Symperoniku i Tergitolu. Wpływ długości łańcucha oksyetylenowego na skuteczność rozkładu surfaktantu był niewielki, zwłaszcza w przypadku Tritonów zawierających 9 i więcej merów tlenu etylenu w łańcuchu, przy czym znaczne odstępstwa mogą wystąpić przy cząsteczkach o bardzo krótkim łańcuchu. Uzyskane zależności były w dużej mierze zgodne z badaniami wykonanymi metodą radiolizy impulsowej dotyczącymi reakcji Tritonów z rodnikami hydroksylowymi w roztworach wodnych [31]. Stała szybkości tej reakcji rośnie wraz z długością łańcucha oksyetylenowego, lecz szybkość reakcji odniesiona do jednostki masy utrzymuje stałą wartość. Inaczej jednak przedstawia się to zagadnienie w procesie ozonowania, gdy zachodzi reakcja bezpośredniego ataku cząsteczki ozonu na pierścień benzenowy (reakcja specyficzna). W tym wypadku im mniejsza jest cząsteczka, tym szybkość ozonowania jest większa [29].

Podsumowanie

Skutecznym sposobem oczyszczania stężonych ścieków przemysłowych może być zastosowanie procesów wieloetapowych, w których procesy biologiczne są poprzedzone procesami chemicznymi. Ścieki o wysokich wartościach ChZT, zawierające związki trudno biodegradowalne, mogą być podane najpierw utlenianiu, co następnie pozwala na ich skuteczne oczyszczenie w procesach biologicznych. Badania rozkładu niejonowych związków powierzchniowo czynnych wykazały dużą skuteczność procesu Fentona, stosowanego powszechnie w metodach tzw. pogłębionego utleniania (AOP). Stwierdzono, że wspomaganie procesu Fentona światłem UV poprawiło skuteczność rozkładu surfaktantów (mierzoną zmniejszeniem ChZT i zawartości OWO), natomiast wspomaganie procesu Fentona promieniowaniem jonizującym gamma okazało się nieskuteczne. Porównując wyniki obecnych badań z wynikami uzyskanymi we wcześniejszych badaniach procesów pogłębionego utleniania (przy łącznym działaniu ozonu, promieniowania UV i nadtlenu wodoru) należy stwierdzić, że proces Fentona należy do najbardziej skutecznych metod rozkładu niejonowych związków powierzchniowo czynnych.

LITERATURA

1. S. PARSONS: *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. IWA Publishing, London 2004.
2. F.J. BELTRAN: *Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems*. Lewis Publishers, London 2004.
3. P.R. GOGATE, A.B. PANDIT: A review of imperative technologies for wastewater treatment. I – Oxidation technologies at ambient conditions, II – hybrid methods. *Advances in Environmental Research*, 2004, Vol. 8, pp. 501–551 and 553–597.
4. Zaawansowane techniki utleniania w ochronie środowiska [red. R. ZARZYCKI]. PAN Oddział w Łodzi, Komisja Ochrony Środowiska, Łódź 2002.
5. R. ZARZYCKI, M. IMBIROWICZ, J. PERKOWSKI: Zaawansowane technologie utleniania zanieczyszczeń. W: *Gospodarka komunalna w miastach* [red. R. ZARZYCKI]. PAN Oddział w Łodzi, Komisja Ochrony Środowiska, Łódź 2001, ss. 261–294.
6. S. LEDAKOWICZ, D. OLEJNIK, J. PERKOWSKI, H. ŻEGOTA: Wykorzystanie procesów pogłębionego utleniania do rozkładu niejonowego środka powierzchniowo czynnego Triton X-114. *Przemysł Chemiczny*, 2000, nr 10, ss. 453–459.
7. A. BRAMBILLA, E. BOLZACCHINI, M. ORLANDI, S. POLESSELLO, B. RINDONE: Reactivity of two models of non-ionic surfactants with ozone. *Water Research*, 1997, Vol. 31. No. 8, pp. 1839–1846.
8. A.G. BULSKA, J. PERKOWSKI, L. KOS: The application of ozone in the decomposition of aqueous solution of nonionic surfactants. *Ozone Science & Engineering*, 2004, Vol. 26, No.2, pp. 217–226.
9. S. LEDAKOWICZ, J. PERKOWSKI, A. BULSKA: Rozkład niejonowych środków powierzchniowo czynnych w procesach pogłębionego utleniania. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN*, 2005, Vol. 32, tom 1, ss. 799–808.
10. J. PERKOWSKI, A. BULSKA, K.W. JÓŹWIĄK: Titania-assisted photocatalytic decomposition of Triton X-100 detergent in aqueous solution. *Environment Protection Engineering*, 2005, Vol. 31, No 2, pp. 61–75.
11. M.-J. LIOU, M.-C. LU, J.-N. CHEN: Oxidation of TNT by photo-Fenton process. *Chemosphere*, 2004, Vol. 57, pp. 1107–1114.
12. S.F. KANG, C.H. LIAO, S.T. PO: Decolorization of textile wastewater by photo-Fenton oxidation technology. *Chemosphere*, 2000, vol. 41, pp. 1287-1294
13. M. PEREZ, F. TORRADES, X. DOMENECH, J. PERAL: Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Water Research*, 2002, Vol. 36, pp. 2703–2710.
14. 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.
15. K. BARBUSIŃSKI: Intensyfikacja procesu oczyszczania ścieków i stabilizacji osadów nadmiarowych z wykorzystaniem odczynnika Fentona. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej*, nr 1603, Gliwice 2004.
16. E. FRANZINI, H. SELLA, J. HAKIM, C. PASQUIER: Comparative sugar degradation by (OH) produced by the iron-driven Fenton reaction and gamma radiolysis. *Archives of biochemistry and biophysics*, 1994, Vol. 309, No.2, pp. 261–265.
17. K. MICHALSKA, J. PERKOWSKI, S. LEDAKOWICZ, L. KOS: Rozkład stężonej mieszaniny detergentów pod działaniem odczynnika Fentona. *Przemysł Chemiczny*, 2006, nr 8–9, ss. 1342–1345.
18. J. PERKOWSKI, L. KOS, S. LEDAKOWICZ: Oczyszczanie ścieków włókienniczych nadtlakiem wodoru w połączeniu z jonami żelazowymi. *Przegląd Włókienniczy*, 1998, nr 1, ss. 26–29.

19. 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.
20. J. PERKOWSKI, M. SIDOR. Badania rozkładu związku powierzchniowo czynnego Triton X-100 w roztworze wodnym za pomocą odczynnika Fentona. *Ochrona Środowiska*, 2006, nr 4, ss. 17–24.
21. J. PERKOWSKI, M. WOLSZCZAK, A. BULSKA, W. JÓŹWIAK: Fotoutlenianie niejonowych detergentów w roztworach wodnych. *Przemysł Chemiczny*, 2006, nr 1, ss. 27–32.
22. T. OPPENLANDER: Photochemical Purification of Water and Air. *Advanced Oxidation Processes (AOPs) Principles, Reaction Mechanism, Reaction Concept*. Wiley, 2002.
23. A. JODŁOWSKI, J. PERKOWSKI: Badania nad radiacyjnym rozkładem wybranych środków powierzchniowo czynnych w roztworach wodnych. *Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej, Seria Budownictwo*, 1985, nr 34, ss. 151–162.
24. N. NARKIS, D. BEN-DAVID, M. SCHNEIDER-ROTEL: Non-ionic surfactants interactions with ozone. *Tenside Surfactants Detergents*, 1987, Vol. 24, No. 4, pp. 200–204.
25. B. DELANGHE, C.I. MERKRAS, N.J.D. GRAHAM: Aqueous ozonation of surfactants: A review. *Ozone Science & Engineering*, 1991, Vol. 13, No. 6, pp. 639–673.
26. S. LEDAKOWICZ, J. PERKOWSKI: Kinetyka destrukcji niejonowego detergentu Tritonu X-100 pod wpływem ozonu. *Inżynieria Chemiczna i Procesowa*, 1998, nr 1, ss. 205–216.
27. J. PERKOWSKI, J. RADZYMIŃSKI, S. LEDAKOWICZ: Ozonation of aqueous solutions of Triton X-100. *Proc. Int. Ozone Symp. "Application of ozone in wastewater treatment"* [Ed. A.K. BIN], Warsaw 1994, pp. 382–392.
28. J. PERKOWSKI, S. LEDAKOWICZ, J. RADZYMIŃSKI: Kinetyka rozkładu detergentu niejonowego Triton X-100 pod wpływem ozonowania. Wyznaczanie parametrów prowadzenia procesu ozonolizy. *Chemia w ochronie środowiska* [red. L. PAWŁOWSKI, M. DUDZIŃSKA], Wyd. Politechniki Lubelskiej, Lublin 1993, ss. 211–220.
29. S. LEDAKOWICZ, J. PERKOWSKI, A. BULSKA, T. JAMROZ, B. SENCIO: Ozonation impact on degradation and toxicity of non-ionic surfactants. *Ozone Science & Engineering*, 2005, Vol. 27, No.6, pp. 437–445.
30. A. BULSKA, J. PERKOWSKI, S. SYPNIEWSKI, W. JÓŹWIAK: Rozkład niejonowych środków powierzchniowo czynnych pod wpływem ozonu. *Przemysł Chemiczny*, 2003, nr 8–9, ss. 1006–1009.
31. J. PERKOWSKI, J. MAYER, L. KOS: Reactions of non-ionic surfactants, Triton X-n type with OH radicals. A review. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 2005, Vol. 13, No. 2(50), pp.81–85.

Perkowski, J., Sidor, M. Degradation of Non-ionic Surfactants by Advanced Oxidation Processes. *Ochrona Środowiska* 2007, Vol. 29, No. 1, pp. 19–25.

Abstract: Non-ionic surfactants in water solutions were made subject to degradation by the Fenton process. The species used in the study (Tritons, Tergitols and Symperonics) differed in the presence of aromatic rings in the molecule, in the type of the alkyl chain and in the length of the polyoxyethylene chain. Consideration was given to the problem of how the structure of

the surfactant molecule affects the course of the oxidation process and the final mineralization of the solution. Analyzed were the following parameters: total organic carbon, chemical oxygen demand and absorbancy of the solution. The study has substantiated the noticeably high efficiency of the Fenton process in degrading non-ionic surfactants.

Keywords: Nonionic surfactants, AOPs, photochemical process, photo Fenton, radiation Fenton.