

Barbara Kasprzyk-Hordern, Karolina Gromadzka, Przemysław Andrzejewski, Jacek Nawrocki

Zastosowanie faz niepolarnych do zwiększenia efektywności procesu ozonowania w technologii uzdatniania wody

Ozon, jako silny utleniacz i środek dezynfekcyjny, jest coraz częściej stosowany w technologii uzdatniania wody. Zarówno wysoki potencjał utleniający ozonu, jak i wysoka zdolność dezynfekcyjna w stosunku do bakterii i wirusów decydują o jego zastosowaniu w procesie uzdatniania wody w roli czynnika dezynfekcyjnego lub jako utleniacza. Jednakże jego stosunkowo niska rozpuszczalność w wodzie, a także mała stabilność, mają znaczący wpływ na efektywność procesu ozonowania. Znaczny koszt produkcji ozonu oraz konieczność stosowania wysokich dawek tego utleniacza powodują, że zastosowanie ozonu w procesie uzdatniania wody nie zawsze jest ekonomicznie uzasadnione. Konieczne jest więc opracowanie metod podwyższających efektywność procesu ozonowania, np. poprzez wzrost trwałości i stabilności ozonu w wodzie.

Ozonowanie w obecności faz niepolarnych jest jedną z takich możliwości. Wzrost efektywności procesu ozonowania w obecności niepolarnych perfluorowanych węglowodorów alifatycznych wykazali Bhattacharyya i współpr. [1–5]. Ten nowatorski system polegał na ekstrakcji cieczy związków organicznych z fazy wodnej do fazy organicznej (perfluorowany rozpuszczalnik organiczny nasycony ozonem), a następnie ich utlenieniu przez ozon rozpuszczony w fazie niepolarnej. Autorzy ci wykazali, iż perfluorowane węglowodory zwiększyły trwałość i stabilność ozonu. Badania przeprowadzone dla produktów o nazwach Fluorinert FC40 i FC77, charakteryzujących się przede wszystkim brakiem toksyczności i rozpuszczalności w wodzie oraz wysoką rozpuszczalnością i stabilnością ozonu wykazały, iż rozpuszczalność ozonu w tej niepolarnej fazie organicznej była dziesięciokrotnie wyższa niż w wodzie [3].

Mając na uwadze fakt, że perfluorowane węglowodory powodują wzrost trwałości i stabilności ozonu w wodzie, postanowiono przeprowadzić reakcję immobilizacji perfluorowanych związków na tlenku glinu oraz materiałach mezoporowatych typu MCM-41 oraz określić ich efektywność jako katalizatorów procesu ozonowania związków organicznych będących zanieczyszczeniami wody [6–11].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań uzyskane dla dwufazowego procesu ozonowania (w układzie ciecz–ciecz oraz ciecz–ciało stałe) typowych zanieczyszczeń wody, tj. węglowodorów aromatycznych, pestycydów oraz eterów będących dodatkami uszlachetniającymi do paliw.

Materiały i metody

Roztwór modelowy

W roztworze modelowym poddanym ozonowaniu rozpuszczono węglowodory aromatyczne (toluen, chlorobenzen i kumen), etery (eter tert-butyloetylowy (MTBE), eter diizopropylowy (DIPE), eter tert-butyloetylowy (ETBE) i eter tert-amyloetylowy (TAME)) lub pestycydy (atrazyna oraz 2,4-D). Szczegóły zawarto w opisie tabel i rysunków dotyczących przeprowadzonych badań.

Ciekła faza niepolarna

Jako ciekłą fazę niepolarną zastosowano preparat Fluorinert FC40 firmy 3M Co. (tab. 1), który cechuje wysoka masa cząsteczkowa, a różnica gęstości – w porównaniu z wodą – pozwala na szybki i dokładny rozdział obu faz podczas prowadzenia procesu ozonowania. Fluorinert FC40 ponadto charakteryzuje się wysoką rozpuszczalnością ozonu (10-krotnie wyższą niż woda) oraz jego dobrą stabilnością. Zastosowanie fazy fluoroorganicznej powoduje także wyższą szybkość rozkładu zanieczyszczeń obecnych w wodzie oraz wymaga niższych dawek ozonu, w porównaniu z ozonowaniem jednofazowym.

Tabela 1. Właściwości preparatu Fluorinert FC40 w porównaniu z właściwościami wody [1]

Parametr, jednostka	Woda	FC40
Masa cząsteczkowa, –	18	650
Gęstość, kg/m ³	1 000	1 860
Temperatura wrzenia, °C	100	155
Prężność par, mmHg	23,8	3,0
Rozpuszczalność ozonu, gO ₃ /m ³	ok. 12	ok. 120

Stała faza niepolarna

Synteza katalizatora PFOA polegała na reakcji tlenku glinu z kwasem perfluoroheptanokarboksylowym (Aldrich) w środowisku wodnym w temperaturze 60 °C [7]. Wiązanie pomiędzy kwasem perfluoroheptanokarboksylowym i tlenkiem glinu utworzone jest w wyniku reakcji grupy karboksylowej kwasu z grupą hydroksylową na powierzchni tlenku glinu. W wyniku reakcji na powierzchni tlenku glinu utworzona zostaje monomolekularna warstwa perfluorowanych łańcuchów skierowanych w stronę przeciwną do tlenku glinu, zdolnych do rozpuszczania ozonu oraz adsorpcji związków organicznych z roztworu, a tym samym do podwyższenia efektywności ozonowania przez wydłużenie czasu życia oraz podwyższenie stabilności ozonu w wodzie. Podstawowe dane dotyczące katalizatora, jak również nośnika, przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Charakterystyka tlenku glinu i katalizatora PFOA

Preparat	Powierzchnia właściwa (S_{BET}) m^2/g	Objętość porów cm^3/g	Rozmiar porów Å	Analiza elementarna		Pokrycie pow. Al_2O_3 kwasem $C_7F_{15}COOH$ $\mu mol/m^2$
				C, %	H, %	
$Al_2O_3(A)$	173	0,20	48,6	0,775	2,165	–
$Al_2O_3(B)$	190	0,23	47,8	0,036	1,008	–
PFOA(A)	–	–	–	4,48	1,125	2,7
PFOA(B)	–	–	–	5,91	0,71	4,3

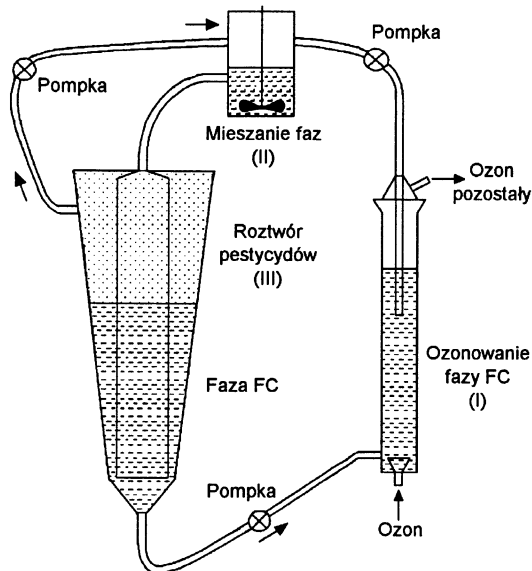
$Al_2O_3(A)$ – POCH SA Gliwice, Polska

$Al_2O_3(B)$ – ABCR GmbH & Co. KG Karlsruhe, Niemcy

PFOA charakteryzuje szereg zalet, które skłoniły do zainteresowania się jego zdolnościami katalitycznymi w procesie ozonowania związków organicznych w roztworach wodnych. Należą do nich przede wszystkim niski koszt produkcji, wytrzymałość fizyczna, trwałe wiązanie chemiczne zapobiegające uwalnianiu perfluorowanych związków do fazy wodnej, prosta metodyka modyfikacji oraz możliwość wielokrotnego stosowania.

Ozonowanie

Ozonowanie w systemie dwufazowym ciecz–ciecz przeprowadzono w układzie przepływowym (rys. 1). Ozonowaną fazę fluoroorganiczną (I), która następnie kontaktowała się z wodnym roztworem pestycydów (II) i była intensywnie mieszana. Powstała emulsja przepływała do kolumny (III), gdzie następował rozdział obu faz. Roztwór pestycydów zwracany był do naczynia (II), natomiast fazę fluoroorganiczną wypompowano do kolumny (I) i ponownie ozonowano.



Rys. 1. Schemat układu badawczego do ozonowania w systemie dwufazowym ciecz–ciecz

Stosunek objętościowy fazy fluoroorganicznej do roztworu pestycydów wynosił $150\text{ cm}^3/200\text{ cm}^3$. Proces prowadzono przez 180 min z poborem próbek co 30 min. Po usunięciu wolnego ozonu z wody za pomocą 0,025N siarczynu sodu oraz po przesączeniu roztworu przez sączek (Fisherbrand, $0,45\text{ }\mu\text{m}$) próbkę poddano analizie metodą HPLC. Po zakończeniu każdego procesu perfluorowana faza była regenerowana poprzez 5-minutowe wytrząsanie z acetonem, a następnie przemycie metanolem i wodą o wysokiej czystości.

Proces ozonowania w systemie dwufazowym ciecz–ciecz stałe przeprowadzono w układzie statycznym [7]. Reaktor o pojemności 200 cm^3 zaopatrzony był w mieszadło magnetyczne. Ozon produkowano za pomocą ozonatora Sorbios.

Roztwór modelowy o objętości 190 cm^3 (woda o wysokiej czystości zanieczyszczona węglowodorami aromatycznymi (toluen, chlorobenzen i kumen) lub eterami (MTBE, DIPE, ETBE i TAME)) poddano działaniu ozonu w czasie 20+25 min w obecności 2 g katalizatora. Po odcięciu od źródła ozonu, proces prowadzono jeszcze przez kolejne 25+40 min, aby zapewnić kontakt ozonu rozpuszczonego oraz związków organicznych w roztworze wodnym.

Metody analityczne

Stężenie ozonu w fazie gazowej określono metodą jodometryczną [12]. Stężenie węglowodorów aromatycznych, po ich uprzedniej ekstrakcji z fazy wodnej do fazy organicznej (heksan), określono za pomocą chromatografii gazowej z wykorzystaniem aparatu Varian 3000, zaopatrzonego w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) oraz kolumnę MXT-5 ($30\text{ m} \times 0,53\text{ mm} \times 3,0\text{ }\mu\text{m}$). Zastosowano następujący program temperaturowy: $35\text{ }^\circ\text{C}$ (3 min) $\rightarrow 8\text{ }^\circ\text{C/min} \rightarrow 340\text{ }^\circ\text{C}$ [7].

Analiza ilościowa eterów przeprowadzona była zgodnie z procedurą zaproponowaną w pracy [13]. Po ekstrakcji ciecz–ciecz alkoholem n-pentylowym, połączonej z wysalaniem (NaCl), analizę eterów przeprowadzono w układzie GC/FID. Wykorzystano w tym celu chromatograf gazowy SRI 8610C (SRI Instruments), zaopatrzony w detector FID oraz kolumnę GC J&W DB ($30\text{ m} \times 0,53\text{ mm} \times 0,88\text{ }\mu\text{m}$). Zastosowano następujący program temperaturowy: $40\text{ }^\circ\text{C}$ (4 min) $\rightarrow 20\text{ }^\circ\text{C/min} \rightarrow 300\text{ }^\circ\text{C}$ (1 min).

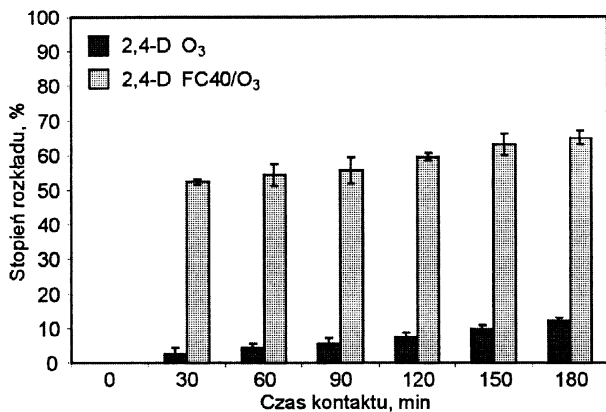
Stężenie pestycydów w wodzie określono za pomocą chromatografu cieczowego WATERS 2690, wyposażonego w kolumnę DISCOVERY C18, $5\text{ }\mu\text{m}$ i detektor WATERS 2487 (UV-VIS). Podczas analizy zastosowano następujące warunki: faza ruchoma, woda/acetonytryl: 95/5 (0 min) – 25/75 (25 min) – 95/5 (25 min), natężenie przepływu $0,5\text{ cm}^3/\text{min}$, $\lambda=230\text{ nm}$, temperatura kolumny $30\text{ }^\circ\text{C}$.

Wyniki badań

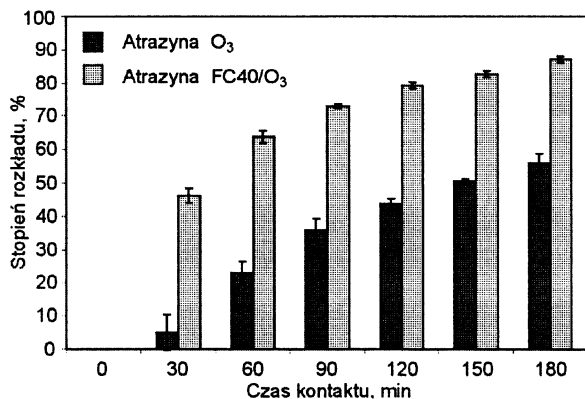
System dwufazowy ciecz–ciecz

Badania nad efektywnością usuwania pestycydów z wody przeprowadzono zarówno z zastosowaniem ozonowania w dwufazowym systemie ciecz–ciecz, jak i procesu konwencjonalnego. Oba badane związki charakteryzowały się wyższym stopniem rozkładu w wypadku użycia fazy fluoroorganicznej w procesie ozonowania (rys. 2 i 3).

Zastosowanie ozonowania dwufazowego do usuwania pestycydów z wody spowodowało 53% wzrost efektywności degradacji 2,4-D i 31% w wypadku atrazyny. Badane pestycydy były związkami trudno rozkładalnymi, dlatego też tak znaczny wzrost stopnia rozkładu przy użyciu ozonowania dwufazowego miał ogromne znaczenie dla jakości wody.



Rys. 2. Stopień rozkładu 2,4-D w systemie dwufazowym ciecz–ciecz (pH=5,3, pestycydy 8 g/m³, ozon 0,16 gO₃/g·m³·min, przepływ 62,5 cm³O₃/min)



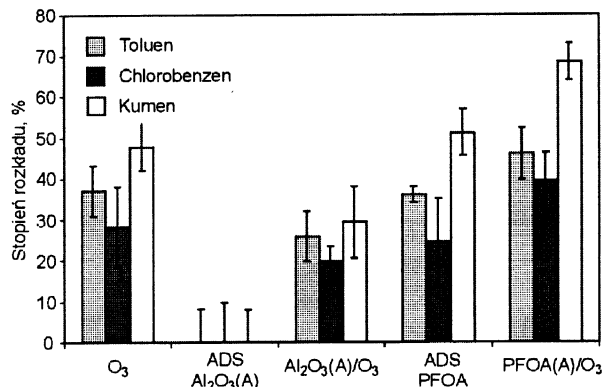
Rys. 3. Stopień rozkładu atrazyny w systemie dwufazowym ciecz–ciecz (pH=5,3, pestycydy 8 g/m³, ozon 0,16 gO₃/g·m³·min, przepływ 62,5 cm³O₃/min)

O podatności związku organicznego na utlenianie w systemie ozonowania dwufazowego decyduje współczynnik podziału woda/faza organiczna (K_D). Współczynnik ten jest jednym z najważniejszych parametrów w ozonowaniu dwufazowym, bowiem określa zdolność dyfuzji danego związku do fazy fluoroorganicznej. Faza fluoroorganiczna jest fazą niepolarną, dlatego też związki niepolarne będzie charakteryzował wyższy współczynnik K_D . W przeprowadzonych badaniach wartość współczynnika podziału dla atrazyny i 2,4-D (pH=5,3) była stosunkowo niska i wynosiła odpowiednio 0,20 i 0,13. Należy podkreślić, iż pomimo niskiej wartości współczynnika podziału dla atrazyny i 2,4-D, uzyskano znaczną efektywność procesu ozonowania dwufazowego. Należy spodziewać się, iż w wypadku związków charakteryzujących się wysokim współczynnikiem podziału efektywność ozonowania dwufazowego będzie jeszcze wyższa.

System dwufazowy ciecz–ciało stałe

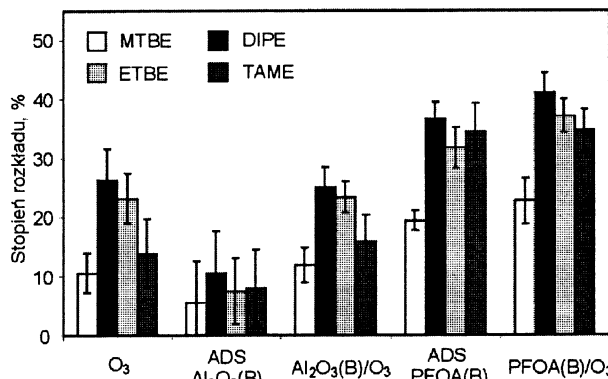
Efektywność dwufazowego ozonowania ciecz–ciało stałe w obecności katalizatora PFOA wykazana została dla kilku grup związków, tj. węglowodorów aromatycznych [6,7], eterów, kwasów huminowych [8,11], a także substancji organicznych naturalnie obecnych w wodzie [9,11].

Zastosowanie ozonowania dwufazowego ciecz–ciało stałe w procesie usuwania węglowodorów aromatycznych z wody dało w rezultacie 24÷43% wzrost efektywności ich rozkładu, w porównaniu z ozonowaniem klasycznym (rys. 4). Ponadto, poziom zużytego ozonu wynosił średnio 9 gO₃/m³ dla wszystkich badanych systemów. Tlenek glinu nie wykazał aktywności katalitycznej.



Rys. 4. Stopień rozkładu węglowodorów aromatycznych w wodzie po procesie adsorpcji oraz ozonowania w systemie dwufazowym ciecz–ciało stałe (toluen 1,2 g/m³, chlorobenzen 1,8 g/m³, kumen 1,7 g/m³, V=190 cm³, PFOA 2 g, ozon 13 gO₃/m³, czas 20 min, pH=5,5, temp. 18 °C)

Znaczący wzrost efektywności dwufazowego ozonowania ciecz–ciało stałe zanotowano dla wodnego roztworu eterów, tj. 114%, 57%, 60% i 151% odpowiednio dla MTBE, DIPE, ETBE i TAME, w porównaniu z ozonowaniem metodą klasyczną (rys. 5).



Rys. 5. Stopień rozkładu eterów w wodzie po procesie adsorpcji oraz ozonowania w systemie dwufazowym ciecz–ciało stałe (MTBE 2,3 g/m³, DIPE 2,8 g/m³, ETBE 2,1 g/m³, TAME 2,3 g/m³, V=190 cm³, PFOA 2 g, ozon 15 gO₃/m³, czas 25 min, pH=5,5, temp. 18 °C)

Adsorpcja odegrała znaczącą rolę w procesie ozonowania dwufazowego, zarówno w wypadku węglowodorów aromatycznych (rys. 4), jak i eterów (rys. 5). Proces ten był głównym etapem ozonowania dwufazowego w systemie ciecz–ciało stałe, gdyż zapewnił zwiększenie lokalnego stężenia zarówno ozonu, jak także związków organicznych na granicy faz ciecz/ciało stałe, a tym samym zwiększenie efektywności procesu ozonowania.

Dyskusja

Metoda ozonowania domieszki wody w obecności ciekłych lub naniesionych na nośnik faz perfluorowanych, jest oparta na zjawisku ekstrakcji ozonu oraz związków organicznych do faz niepolarnych. Zjawisko to wynika przede wszystkim z niskiego momentu dipolowego ozonu wynoszącego tylko 0,46 D (bardzo podobnego do momentu dipolowego toluenu – 0,36 D, czy 1,2-dimetylobenzenu – 0,62 D). Moment dipolowy wody z kolei jest znacznie wyższy i wynosi 1,85 D, a więc ozon jako cząsteczka stosunkowo niepolarna będzie wykazywał większe powinowactwo do faz niepolarnych. Fazy niepolarne mają zdolność do stabilizowania ozonu. Efektywność procesu ozonowania zarówno w ciekłych

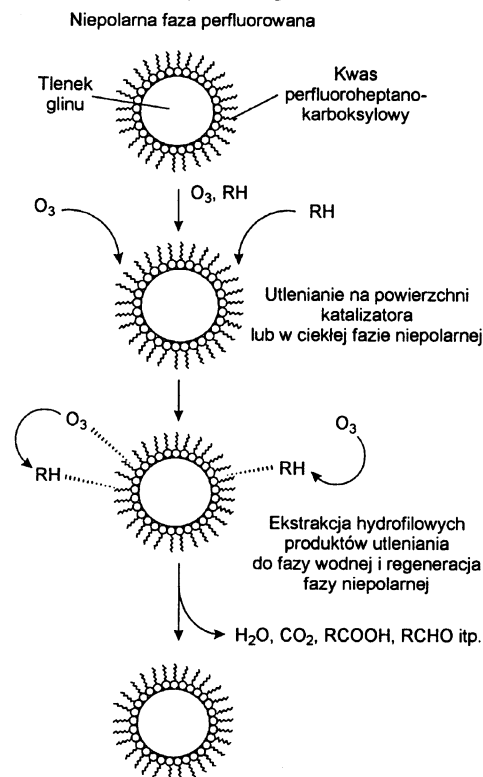
(perfluorowane węglowodory alifatyczne), jak i w obecności stałych faz niepolarnych (tlenek glinu modyfikowany perfluorowanymi kwasami karboksylowymi – PFOA) opisano w niniejszej pracy dla kilku grup związków organicznych będących typowymi zanieczyszczeniami wody, a przede wszystkim pestycydów (rys. 2), dodatków uszlachetniających do paliw (rys. 5), a także węglowodorów aromatycznych (rys. 4). Mechanizm ozonowania dwufazowego przedstawiono na rysunku 6 na przykładzie procesu ciecz–ciało stałe w obecności katalizatora PFOA. Proces ozonowania przebiegał poprzez szereg etapów pośrednich, takich jak:

– ekstrakcja ozonu i związków organicznych do fazy niepolarnej,

– utlenianie związków organicznych na powierzchni katalizatora lub w ciekłej fazie niepolarnej,

– desorpcja hydrofilowych produktów procesu ozonowania i regeneracja fazy niepolarnej.

Warto zaznaczyć, iż stwierdzono także znaczny wzrost efektywności usuwania kwasów huminowych [8,11] oraz naturalnych substancji organicznych [9,11] z wody w katalitycznym procesie ozonowania, zarówno w obecności niemodyfikowanego tlenku glinu, jak i katalizatora PFOA. Należy zauważyć, iż tlenek glinu nie wykazał aktywności katalitycznej w procesie usuwania węglowodorów aromatycznych (rys. 4) oraz eterów (rys. 5), co wynikało z jego hydrofilowych właściwości oraz zdolności do adsorpcji i rozkładu ozonu. Sugeruje się, iż aktywność katalityczna tlenku glinu (wobec kwasów huminowych oraz naturalnych substancji organicznych) wiąże się z jego zdolnościami adsorpcyjnymi w stosunku do jonogennych związków organicznych, co daje w rezultacie wzrost hydrofobowości powierzchni katalizatora. Zaadsorbowana warstwa organiczna jest znacznie mniej polarna niż otaczająca ją woda i ozon ma do takiej warstwy znacznie większe powinowactwo, co w rezultacie powoduje lokalne zwiększenie stężenia ozonu w warstwie organicznej, a tym samym zwiększenie efektywności procesu ozonowania.



Rys. 6. Mechanizm procesu ozonowania dwufazowego (RH – związek organiczny)

Wnioski

♦ Wykazano, że perfluorowane węglowodory powodują znaczny wzrost efektywności utleniania pestycydów, takich jak atrazyna czy 2,4-D w procesie ozonowania dwufazowego ciecz–ciecz.

♦ Stwierdzono 24+43% wzrost efektywności rozkładu węglowodorów aromatycznych, takich jak toluen, chlorobenzen i kumen dla ozonowania dwufazowego ciecz–ciało stałe wobec katalizatora PFOA.

♦ Odnotowano 114%, 57%, 60% i 151% wzrost efektywności ozonowania odpowiednio dla MTBE, DIPE, ETBE i TAME w obecności perfluorowanych faz związanych typu PFOA.

♦ Tlenek glinu, będący nośnikiem perfluorowanych kwasów karboksylowych, nie wykazał aktywności katalitycznej w procesie usuwania węglowodorów aromatycznych oraz eterów z wody. Jakkolwiek okazał się być, obok PFOA, efektywnym katalizatorem procesu usuwania kwasów huminowych oraz naturalnych substancji organicznych z wody.

♦ Aktywność faz niepolarnych, takich jak perfluorowane węglowodory alifatyczne, tlenek glinu modyfikowany kwasem perfluoroheptano-karboksylowym (PFOA), czy tlenek glinu z zaadsorbowanymi na jego powierzchni jonogennymi związkami organicznymi, wynika z ich wysokiej hydrofobowości, wobec której ozon ma duże powinowactwo, co w rezultacie powoduje lokalne zwiększenie stężenia ozonu w warstwie organicznej, a tym samym zwiększenie efektywności procesu ozonowania.

LITERATURA

1. D. BHATTACHARYYA, T. F. VAN DIERDONCK, S. D. WEST, A. R. FRESHOUR: Two-phase ozonation of organics. *J. of Hazard. Mat.*, 1995, Vol. 41, pp. 73–93.
2. A. F. STICH, D. BHATTACHARYYA: Ozonolysis of organic compounds in a two-phase fluorocarbon-water system. *Environ. Progress*, 1987, Vol. 6, pp. 224–229.
3. A. R. FRESHOUR, S. MAWHINNEY, D. BHATTACHARYYA: Two-phase ozonation of hazardous organics in single and multicomponent systems. *Wat. Res.*, 1996, Vol. 30, pp. 1949–1958.
4. C. Y. CHANG, J. N. CHEN: Ozonolysis of 2,4-dichlorophenol in a two-phase solvent/water system. *Water Sci. Technol.*, 1994, Vol. 29, pp. 343–346.
5. C. Y. CHANG, J. N. CHEN: Application of a fluorinated solvent to the conventional ozonation process for the destruction of 2,4-dichlorophenol. *Environ. International*, 1995, Vol. 21, pp. 305–312.
6. B. KASPRZYK, J. NAWROCKI: Preliminary results on ozonation enhancement by a perfluorinated bonded alumina phase. *Ozone Sci. Eng.*, 2002, Vol. 24, pp. 63–68.
7. B. KASPRZYK-HORDERN, J. NAWROCKI: The feasibility of using a perfluorinated bonded alumina phase in the ozonation process. *Ozone Sci. Eng.*, 2003, Vol. 25, pp. 185–197.
8. B. KASPRZYK-HORDERN, A. DĄBROWSKA, J. ŚWIETLIK, J. NAWROCKI: Ozonation enhancement with non-polar bonded alumina phases. *Ozone Sci. Eng.*, 2003 (in print).
9. B. KASPRZYK-HORDERN, A. DĄBROWSKA, J. ŚWIETLIK, J. NAWROCKI: The application of the perfluorinated bonded alumina phase for natural organic matter catalytic ozonation. *J. Environ. Eng. Sci.*, 2003 (in print).

10. I. NOWAK, B. KASPRZYK, M. ZIÓLEK, J. NAWROCKI: A possible use of modified mesoporous molecular sieves in water treatment processes. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2003, Vol. 141, pp. 591–598.
11. B. KASPRZYK-HORDERN, A. DĄBROWSKA, J. NAWROCKI: Non-polar bonded alumina phase as a catalyst for ozonation process. Conf. proc. "Ozone: a clean source for activated-oxygen oxidations and disinfection". IOA, Berlin, 2003, pp. 383–396.
12. Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater. 15th edition. Publication Office, American Public Health Association, Washington, DC 1980.
13. P. ANDRZEJEWSKI, J. NAWROCKI, B. KASPRZYK-HORDERN. A liquid–liquid extraction method for a determination of MTBE (methyl tert-butyl ether) in water. *Chem. Anal.*, 2003 (praca wysłana do druku).

Kasprzyk-Hordern, B., Gromadzka, K., Andrzejewski, P., Nawrocki, J. Non-Polar Phases and their Contribution to the Enhancement of Ozonation Efficiency in Water Treatment Processes. *Ochrona Środowiska* 2003, Vol. 25, No. 3, pp. 65–69.

Abstract: Advanced oxidation processes (AOPs) such as O_3/H_2O_2 , UV/O_3 or UV/H_2O_2 involve the generation of hydroxyl radicals, which are more powerful than molecular ozone but not as selective. Ozone is a highly selective oxidant. Unfortunately, the solubility of molecular ozone in water is low (about 20 g/m^3). Moreover, it is quickly decomposed by the various substances present in aqueous solutions. These factors have a significant impact on the reactivity of ozone in water. This paper presents the results of two-phase liquid–liquid and liquid–solid ozonation in the presence of perfluorinated phases such as Fluorinert products (FC 40) and perfluorooctylalumina (PFOA). These non-polar phases are considered to be capable of solubilizing ozone and therefore enhancing its stability, resulting in the high degradation rates of the organic contaminants present

in water. The efficiency of two-phase liquid–liquid ozonation in the presence of liquid perfluorinated hydrocarbons was examined for atrazine and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D). 87% and 65% degradation of atrazine and 2,4-D was obtained after two-phase ozonation. Ozonation alone resulted in only 56% and 12% degradation efficiency for atrazine and 2,4-D, respectively. The application of two-phase liquid–solid ozonation in the presence of PFOA in the process of aromatic hydrocarbons (toluene, chlorobenzene, cumene) removal from water resulted in a 24 to 43% increase of ozonation efficiency compared to ozonation alone. The two-phase liquid–solid ozonation allowed also for a significant increase in the destruction of ethers in water. The use of the PFOA/ O_3 system increased the removal of MTBE (methyl tert-butyl ether), DIPE (isopropyl ether), ETBE (tert-butyl ethyl ether) and TAME (tert-amyl methyl ether) from water by 114%, 57%, 60% and 151%, respectively, as compared to ozonation alone.

Keywords: Ozone, two-phase ozonation, water treatment, pesticides, ethers, aromatic hydrocarbons.