

Karolina Gromadzka, Jacek Nawrocki

Badania nad zastosowaniem niepolarnych związków fluoroorganicznych w procesie ozonowania zanieczyszczeń organicznych w roztworach wodnych

Ozonowanie jest procesem coraz powszechniej stosowanym w technologii oczyszczania wody, jednakże stosunkowo niska rozpuszczalność ozonu w wodzie, a także jego mała stabilność, mają istotny wpływ na skuteczność tego procesu. Jedną z metod optymalizacji ozonowania może być zastosowanie zaawansowanych procesów utleniania (Advanced Oxidation Processes – AOP), opartych na powstawaniu wolnych rodników, których potencjał utleniający jest bardzo wysoki, lecz reakcje są mało selektywne. Dlatego też poszukuje się nowych metod ozonowania, opartych na reakcjach ozonu cząsteczkowego, które powodują zarówno wzrost stabilności, jak i rozpuszczalności ozonu w wodzie, a tym samym przyczyniają się do wyższej skuteczności procesu ozonowania.

Badania nad rozpuszczalnością i stabilnością ozonu wykazały, że utleniacz ten jest silnie stabilizowany przez związki fluoroorganiczne o niskiej polarności. Idea ozonowania w obecności faz niepolarnych polega na nasyceniu ozonem fazy fluoroorganicznej, która następnie kontaktuje się z roztworem zanieczyszczeń organicznych. Ze względów praktycznych fazy niepolarne stosowane w procesie ozonowania powinny charakteryzować się brakiem toksyczności, wysoką gęstością oraz niską prężnością par. Dodatkową zaletą faz fluoroorganicznych jest także możliwość ich wielokrotnego użycia.

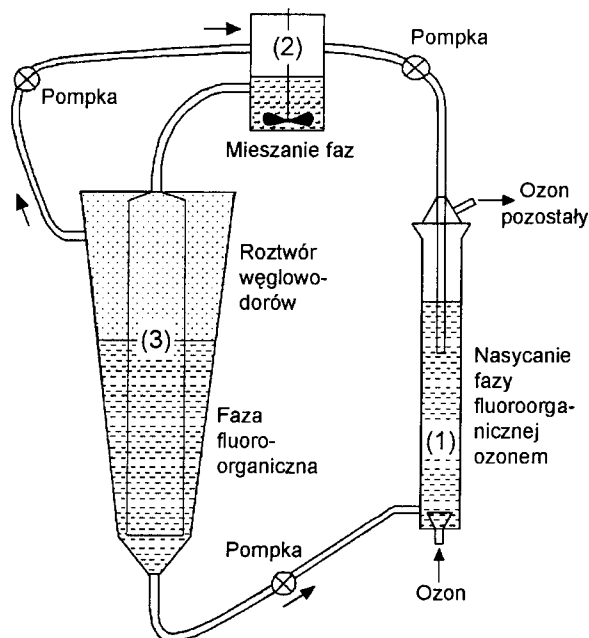
Jednym z takich związków jest Fluorinert FC40 [1–7]. Rozpuszczalność ozonu w tej niepolarniej fazie fluoroorganicznej jest dziesięciokrotnie wyższa niż w wodzie, ponieważ ozon – jako cząsteczka stosunkowo niepolarna – wykazuje wyższe powinowactwo do fazy fluoroorganicznej, niż do fazy wodnej. Wynika to z niskiego momentu dipolowego tego utleniacza. Świadczy o tym współczynnik podziału ozonu pomiędzy fazę wodną a fluoroorganiczną, którego wartość jest zbliżona do współczynnika podziału związków niepolarnych, np. węglowodorów.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących rozpuszczalności i stabilności ozonu w fazie fluoroorganicznej FC40 w układzie półprzepływowym. Określono wpływ pH i czasu kontaktu na szybkość dyfuzji ozonu z nasyconej nim fazy FC40 do fazy wodnej, a także zbadano skuteczność procesu ozonowania związków aromatycznych (kumen, chlorobenzen i toluen) oraz kwasu p-chlorobenzoowego, różniących się powinowactwem do fazy fluoroorganicznej.

Materiały i metody

W wodzie modelowej, poddanej procesowi ozonowania, rozpuszczono odpowiednie ilości węglowodorów aromatycznych (toluen, chlorobenzen i kumen) oraz kwasu p-chlorobenzoowego, uzyskując ich początkowe stężenie 10 g/m^3 . Jako niepolarną fazę fluoroorganiczną zastosowano Fluorinert FC40 (ABCR GmbH & Co. KG). Preparat ten jest nietoksyczny, cechuje go wysoki ciężar cząsteczkowy, a różnica gęstości w porównaniu z wodą pozwala na szybki i dokładny rozdział obu faz podczas procesu ozonowania. Fluorinert FC40 (węglowódor C18) charakteryzuje się ponadto wysoką rozpuszczalnością ozonu (sięgającą nawet do $160 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ [6]) oraz jego dobrą stabilnością.

Ozonowanie w homogenicznym systemie dwufazowym przeprowadzono w układzie półprzepływowym (rys. 1). W kolumnie (1) ozonowano fazę fluoroorganiczną (natężenie przepływu ozonu $62 \text{ cm}^3/\text{min}$), która następnie była intensywnie mieszana z roztworem węglowodorów w zbiorniku (2). Wytworzona emulsja trafiała następnie do kolumny (3), gdzie następował rozdział obu faz. Roztwór zanieczyszczeń organicznych zawracany był do zbiornika (2), natomiast fazę fluoroorganiczną zawracano do kolumny (1) i ponownie ozonowano. Stosunek objętościowy fazy fluoroorganicznej do



Rys. 1. Schemat układu do ozonowania w systemie jedno- i dwufazowym

roztworu związków organicznych wynosił $100 \text{ cm}^3/350 \text{ cm}^3$. Proces prowadzono przez 30 min, z poborem próbek co 5 min. Do usunięcia wolnego ozonu z próbki zastosowano siarczyn sodu (0,025N). Po zakończeniu każdego procesu faza fluoroorganiczna była regenerowana poprzez 5-minutowe wytrząsanie z acetonem, a następnie przemycie metanolem i wodą o wysokiej czystości [1]. W celach porównawczych przeprowadzono także ozonowanie jednofazowe (konwencjonalne), bez obecności fazy fluoroorganicznej. Roztwór związków organicznych wprowadzany był do kolumny (3), skąd przepompowano go do kolumny (1), do której wprowadzano ozon.

Zawartość ozonu w fazie gazowej określono jodometrycznie [8], natomiast w wodzie i fazie fluoroorganicznej – spektrofotometrycznie ($\lambda=254 \text{ nm}$). Stężenie węglowodorów aromatycznych, po ich uprzedniej ekstrakcji z fazy wodnej do fazy organicznej (heksan), określono za pomocą chromatografii gazowej z wykorzystaniem aparatu VEGA 6000 zaopatrzonego w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) oraz kolumnę RESTEK RTX-VGC (30 m x 0,53 mm x 3,0 mm). Zastosowano następujący program temperaturowy: $45 \text{ }^\circ\text{C}$ (3 min) $\rightarrow 8 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min} \rightarrow 240 \text{ }^\circ\text{C}$. Stężenie kwasu p-chlorobenzoesowego w wodzie oznaczono spektrofotometrycznie przy długości fali 237 nm.

Dyskusja wyników

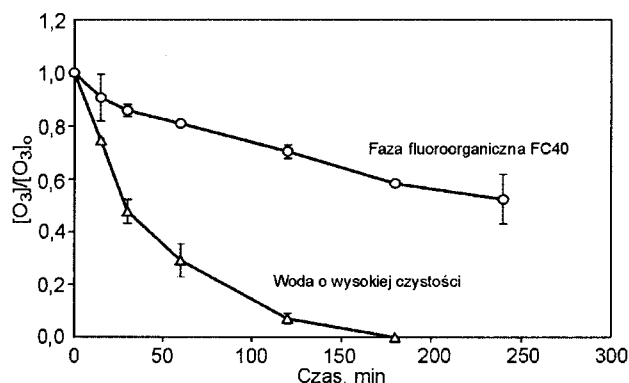
Wyniki badań stabilności ozonu zebrano w tabeli 1, natomiast skuteczność rozkładu węglowodorów aromatycznych i kwasu p-chlorobenzoesowego podczas ozonowania bez i w obecności fazy fluoroorganicznej FC40 przedstawiono graficznie na rysunkach 2–8.

Rozpuszczalność i stabilność ozonu

Badania nad rozpuszczalnością ozonu w fazach niepolarnych wykazały, że najwyższe stężenie utleniacza otrzymano dla fazy VolasilTM245 (dekametylocyklopentasiloksan), wynoszące aż ponad $180 \text{ gO}_3/\text{m}^3$. Jednakże gęstość Volasilu, zbliżona do gęstości wody, znacznie utrudniała rozdział obu faz po zakończonym procesie ozonowania. Dlatego też lepszym rozwiązaniem było zastosowanie faz fluoroorganicznych FC77, FC43 oraz FC40, dla których rozpuszczalność ozonu w temperaturze $24 \text{ }^\circ\text{C}$ wynosiła odpowiednio $183 \text{ gO}_3/\text{m}^3$, $130 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ oraz $160 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ [6,7]. Pomimo iż dla fazy FC77 uzyskano najwyższe stężenie ozonu, wysoka prężność par (10-krotnie wyższa od pozostałych faz) zdyskwalifikowała rozważaną substancję, ponieważ zaobserwowano znaczne straty jej objętości podczas kolejnych badań. Dla porównania przeprowadzono także testy rozpuszczalności ozonu w wodzie, uzyskując maksymalnie $16 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ [6,7].

Podczas omawianych badań z zastosowaniem fazy FC40 uzyskano o wiele niższe stężenie ozonu w fazie fluoroorganicznej wynoszące maksymalnie $48 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ (w temp. $22 \text{ }^\circ\text{C}$). Także nasycając wodę o wysokiej czystości ozonem otrzymano niższą jego zawartość (ok. $4 \text{ gO}_3/\text{m}^3$), lecz proporcjonalną do stężenia uzyskanego w fazie fluoroorganicznej. Stężenie ozonu w fazie fluoroorganicznej było do 12-krotnie większe, w porównaniu z wartościami uzyskanymi dla wody [1–3,6,7].

Dodatkowe badania wykazały, że ozon był silnie stabilizowany przez fazę fluoroorganiczną (rys. 2). Po 4 godz. od nasycenia fazy FC40 ozonem zaobserwowano jedynie jego 50% rozpad, czyli w fazie organicznej ozon pozostał w ilości



Rys. 2. Stabilność ozonu w fazie fluoroorganicznej i wodzie

ponad $20 \text{ gO}_3/\text{m}^3$. Nawet po 24 godz. od nasycenia ozonem jego stężenie wynosiło jeszcze około $3 \text{ gO}_3/\text{m}^3$. Dla porównania przeprowadzono także badania nad stabilnością ozonu w wodzie o wysokiej czystości ($\text{pH}=5,7$). W tym wypadku już po 180 min od nasycenia wody ozonem nie stwierdzono jego obecności w roztworze. Tak więc zastosowanie fazy niepolarniej spowodowało znaczny wzrost stabilności ozonu.

Zgodnie z wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi, pH roztworu wodnego podczas ozonowania konwencjonalnego ma silny wpływ na rozpad ozonu, przy czym w roztworze o pH zasadowym szybkość rozpadu ozonu znacząco wzrasta. Identyczną zależność zaobserwowano dla systemu dwufazowego FC40/woda będącego w stanie równowagi, z czego wynika, że pH roztworu wodnego ma silny wpływ na stabilność utleniacza w fazie fluoroorganicznej [3].

W celu określenia wpływu pH na stabilność ozonu w fazie FC40 w zamkniętym naczyniu umieszczono 30 cm^3 fazy fluoroorganicznej nasyconej ozonem oraz 30 cm^3 wody o wysokiej czystości i pH równym 2 oraz 8. Obie fazy intensywnie zmieszano z wytworzeniem emulsji. Pomiar stężenia ozonu w fazie wodnej i organicznej wykonano po 15 min, 30 min i 60 min kontaktu. Uzyskane wyniki zebrano w tabeli 1. W niższym z badanych pH stężenie ozonu w fazie fluoroorganicznej utrzymywało się na stałym poziomie $85\pm 86\%$ stężenia początkowego, natomiast jego stężenie w fazie wodnej wynosiło $12\pm 14\%$. Przy najdłuższym z badanych czasów kontaktu nie zanotowano ubytku ozonu. Wzrost pH do 8 spowodował znacznie wyższe straty ozonu sięgające do 23% przy godzinny czasie kontaktu. Podwyższenie pH dało w rezultacie obniżenie stężenia ozonu zarówno w fazie fluoroorganicznej jak i wodnej.

Współczynnik podziału

Ważnym parametrem charakteryzującym równowagę substancji pomiędzy dwiema fazami jest współczynnik podziału (K_d), decyduje on bowiem o powinowactwie danego związku do fazy fluoroorganicznej. Współczynnik podziału jest zdefiniowany zależnością:

$$K_d = \frac{C_{A_{FC}}}{C_{A_{H_2O}}} \quad (1)$$

w której:

$C_{A_{FC}}$ – stężenie związku A w fazie fluoroorganicznej, g/m^3

$C_{A_{H_2O}}$ – stężenie związku A w fazie wodnej, g/m^3

Wartość współczynnika podziału określono zarówno dla badanych związków, jak i ozonu. Najniższą wartością współczynnika podziału charakteryzował się kwas p-chlorobenzoesowy, dla którego $K_d=0,01$. Współczynnik podziału dla tego

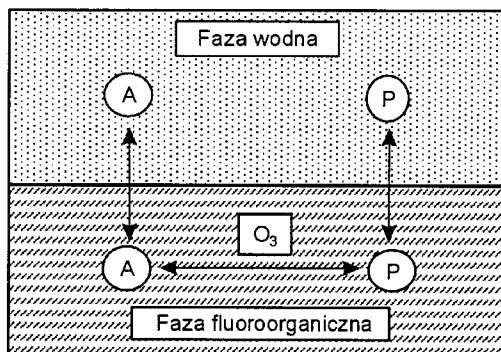
Tabela 1. Wpływ pH roztworu na rozpad ozonu

Czas min	pH=2			pH=8		
	ozon w FC40 %	ozon w wodzie %	ozon utracony %	ozon w FC40 %	ozon w wodzie %	ozon utracony %
15	84,8	12,5	2,7	82,6	7,8	9,6
30	85,1	13,7	1,2	71,9	8,6	19,5
60	86,0	14,0	0,0	67,3	9,8	22,9

kwasy wyznaczono przy pH=2, aby cofnąć jego dysocjacje ($pK_a=3,98$ [9,10]). Tysiącrotnie wyższe wartości współczynnika podziału otrzymano dla kumenu, chlorobenzenu i toluenu, wynoszące odpowiednio 12, 10 i 9. W wypadku ozonu współczynnik podziału wynosił 5,84 (pH=2) oraz 8,83 (pH=8). Zmiana wartości współczynnika podziału w zależności od pH spowodowana była zmianą stabilności ozonu przy wyższych pH. Na uwagę zasługuje fakt, iż współczynnik podziału ozonu był zbliżony do wartości uzyskanych dla związków aromatycznych. Zjawisko to wynikało 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)). Ponieważ moment dipolowy wody jest znacznie wyższy i wynosi 1,85 D, więc ozon jako cząsteczka stosunkowo niepolarna będzie wykazywał większe powinowactwo do faz niepolarnych.

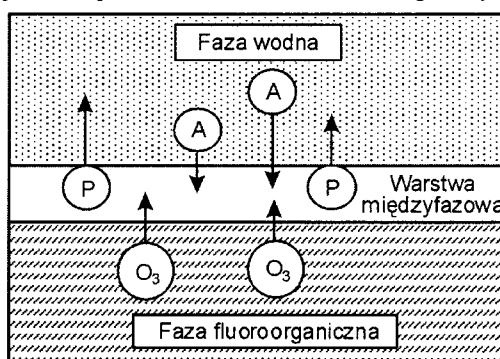
Utlennianie węglowodorów

Współczynnik podziału dla danego związku decyduje także o tym, czy reakcja utleniania będzie zachodzić w fazie organicznej czy w fazie wodnej [6]. Wyniki otrzymane podczas ozonowania różnych grup związków organicznych (o różnych wartościach współczynnika podziału) pozwalają na zaproponowanie dwóch modeli ozonowania dwufazowego. Według pierwszego z nich (rys. 3) reakcji z ozonem ulegają związki o niskiej polarności, a więc charakteryzujące się wysokim współczynnikiem podziału (np. węglowodory). Zanieczyszczenia organiczne ulegają dyfuzji do fazy fluoroorganicznej, gdzie następuje reakcja z ozonem, a powstałe produkty są reekstrahowane do fazy wodnej. Wzrost skuteczności usuwania związków organicznych o wysokiej wartości współczynnika podziału podczas ozonowania dwufazowego mógłby być spowodowany wyłącznie ich dyfuzją do fazy niepolarniej. Aby wykluczyć taką możliwość, przeanalizowano fazę FC40 na zawartość tych związków. Uzyskane wyniki udowodniły, iż związki niepolarne ulegały reakcji z ozonem w fazie fluoroorganicznej [1]. Początkowo sądzono, że jest to jedyny mechanizm reakcji utleniania zachodzącej w systemie dwufazowym. Jednakże ze względu na fakt, że większość



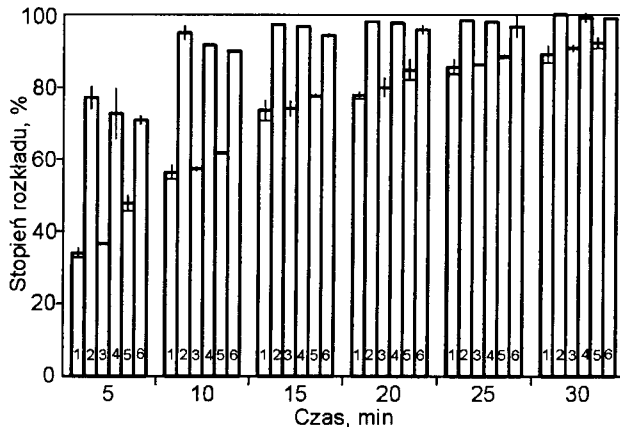
Rys. 3. Schemat utleniania związków o wysokim powinowactwie do fazy fluoroorganicznej

przebadanych związków (farmaceutyki, pestycydy) charakteryzowała się wielokrotnie mniejszym powinowactwem do fazy fluoroorganicznej od wymienionych wcześniej węglowodorów, można zasugerować, iż dla tych właśnie związków utlenianie w systemie dwufazowym przebiega w inny sposób (rys. 4). W tym wypadku faza fluoroorganiczna nie stanowiła – jak wcześniej przypuszczano – miejsca reakcji, lecz była rezerwuarem ozonu, który uwalniał się stopniowo podczas reakcji, a sam proces utleniania zachodził na granicy faz.

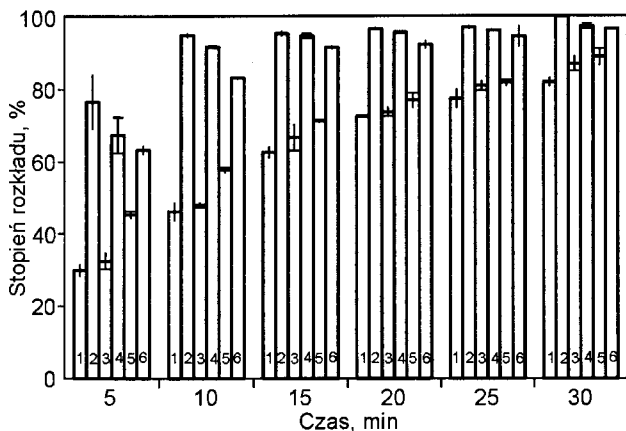


Rys. 4. Schemat utleniania związków o niskim powinowactwie do fazy fluoroorganicznej

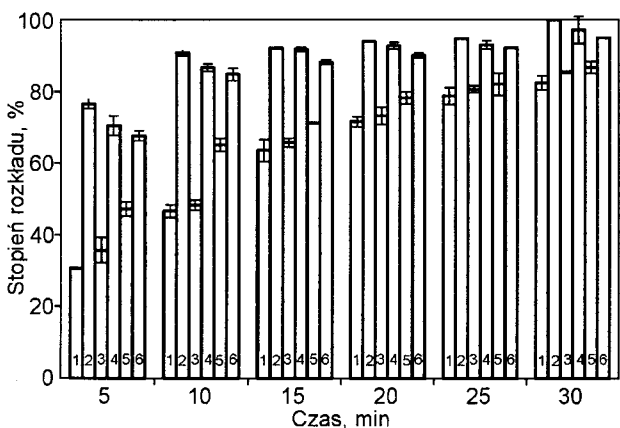
W celu potwierdzenia przyjętych założeń, do badań wybrano związki reprezentujące oba modele utleniania. W wypadku węglowodorów aromatycznych (kumen, chlorobenzen, toluen) różnice w skuteczności ich rozkładu w układach jedno- i dwufazowym były znaczące, szczególnie w pierwszych minutach trwania procesu i przy niskim pH. Tak więc wprowadzenie do układu fazy fluoroorganicznej spowodowało prawie 50% wzrost skuteczności procesu po 5 min ozonowania. Wraz z wydłużeniem czasu ozonowania różnice pomiędzy badanymi układami malały (rys. 5–7). Na wykresach można zaobserwować także wpływ pH na skuteczność procesów jedno- i dwufazowego. W układzie jednofazowym (konwencjonalnym) wzrost pH spowodował większą skuteczność



Rys. 5. Stopień rozkładu kumenu (st. 10 g/m³, obj. roztw. 350 cm³, obj. fazy FC40 100 cm³, dawka ozonu 1,1 gO₃/m³, czas ozon. 30 min) w zależności od pH roztworu (1 – O₃, pH=2; 2 – FC/O₃, pH=2; 3 – O₃, pH=5; 4 – FC/O₃, pH=5; 5 – O₃, pH=8; 6 – FC/O₃, pH=8)



Rys. 6. Stopień rozkładu chlorobenzenu (st. 10 g/m³, obj. roztworu 350 cm³, obj. fazy FC40 100 cm³, dawka ozonu 1,1 gO₃/m³, czas ozon. 30 min) w zależności od pH roztworu (1 – O₃, pH=2; 2 – FC/O₃, pH=2; 3 – O₃, pH=5; 4 – FC/O₃, pH=5; 5 – O₃, pH=8; 6 – FC/O₃, pH=8)



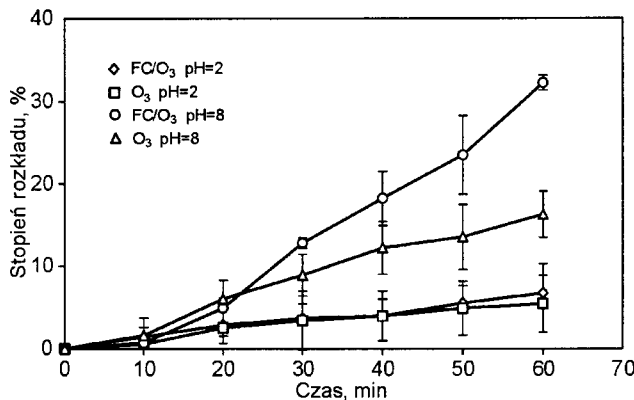
Rys. 7. Stopień rozkładu toluenu (st. 10 g/m³, obj. roztw. 350 cm³, obj. fazy FC40 100 cm³, dawka ozonu 1,1 gO₃/m³, czas ozon. 30 min) w zależności od pH roztworu (1 – O₃, pH=2; 2 – FC/O₃, pH=2; 3 – O₃, pH=5; 4 – FC/O₃, pH=5; 5 – O₃, pH=8; 6 – FC/O₃, pH=8)

utleniania, natomiast w systemie dwufazowym wraz ze wzrostem pH skuteczność ozonowania nieznacznie zmalała. Przeprowadzone badania wykazały również, jak ważnym parametrem ozonowania dwufazowego jest współczynnik podziału. Spośród przebadanych związków aromatycznych najwyższym powinowactwem do fazy FC40 charakteryzował się kumen i dla tego związku uzyskano najwyższą skuteczność procesu ozonowania. Należy także zaznaczyć, iż po zakończonym procesie ozonowania fazę wyekstrahowano, a ekstrakt poddano analizie chromatograficznej. Nie stwierdzono w nim obecności związków aromatycznych. Uzyskane wyniki potwierdziły doniesienia literaturowe [1], iż związki o wysokiej wartości współczynnika podziału ulegają reakcji z ozonem w fazie fluoroorganicznej.

Kwas p-chlorobenzoesowy jest związkiem charakteryzującym się niskim powinowactwem do fazy fluoroorganicznej. Dodatkowo związek ten praktycznie nie reaguje z ozonem cząsteczkowym, bowiem charakteryzuje się bardzo niską stałą szybkości reakcji z ozonem ($k_{O_3}=0,15 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$), natomiast gwałtownie reaguje z rodnikami hydroksylowymi ($k_{OH}=5\cdot 10^5 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$) [9]. Najnowsze badania dotyczące ozonowania kwasu p-chlorobenzoesowego [10] wykazały, że jego stała szybkości reakcji z ozonem cząsteczkowym jest wyższa i wynosi około $5 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$. Jednakże obecność tert-butanolu (pH=1) spowodowała całkowite zatrzymanie utleniania związku, wskazując, że nawet w silnie kwasowym pH reakcja zachodziła na drodze wolnorodnikowej, a to z kolei wskazywało

na brak reakcji ozonu cząsteczkowego z kwasem p-chlorobenzoesowym [10].

Rozkład kwasu p-chlorobenzoesowego badano przy pH=2 i pH=8 (rys. 8). Przy niższym pH oba rozważane procesy przebiegały z podobną skutecznością. Związane to było z faktem, iż przy pH=2 ozon jest stabilny w roztworze i niski poziom rozkładu związku (ok. 7%) spowodowany był brakiem rodników hydroksylowych. Wzrost pH do 8 przyczynił się do zwiększenia skuteczności procesu do około 16% w układzie konwencjonalnym i do około 32% przy użyciu fazy fluoroorganicznej. W tym przypadku faza FC40 stanowiła rezerwar ozonu, który stopniowo uwalniany ulegał rozpadowi na rodniki hydroksylowe, a następnie reakcji z kwasem p-chlorobenzoesowym.



Rys. 8. Stopień rozkładu kwasu p-chlorobenzoesowego w systemie jedno- i dwufazowym (st. 10 g/m³, obj. roztw. 350 cm³, obj. fazy FC40 100 cm³, dawka ozonu 20 gO₃/m³, czas ozon. 60 min)

Początkowo założono, że podczas ozonowania dwufazowego utlenianie zachodzi głównie na drodze bezpośredniej reakcji badanego związku z ozonem cząsteczkowym. Jednakże przeprowadzone badanie nie potwierdziły tego założenia. Zarówno kwas p-chlorobenzoesowy jak i farmaceutyki [11], które praktycznie nie reagowały z ozonem cząsteczkowym w układzie dwufazowym, ulegały skuteczniejszemu rozkładowi niż w procesie konwencjonalnym. Dlatego też decydującą rolę w procesie ozonowania w zastosowaniu fazy fluoroorganicznej odgrywał współczynnik podziału, a mechanizm reakcji zależał od właściwości utlenianego związku.

Wnioski

◆ Rozpuszczalność ozonu w fazie fluoroorganicznej FC40 była 12-krotnie wyższa, w porównaniu z wartościami uzyskanymi dla wody. Stwierdzono, iż obecność fazy FC40 spowodowała wzrost stabilności ozonu – ponad 50% ozonu pozostało w tej fazie, nawet po 4 godz. od jej nasycenia. Stabilność ozonu w fazie FC40 przy pH=2 utrzymywała się na stałym poziomie, natomiast wzrost pH do 8 spowodował znacznie wyższe straty ozonu, sięgające do 23% przy godzinnym czasie kontaktu. Zwiększenie pH dało w rezultacie zmniejszenie stężenia ozonu zarówno w fazie fluoroorganicznej, jak i wodnej.

◆ Wprowadzenie fazy fluoroorganicznej do układu ozonowania węglowodorów aromatycznych spowodowało prawie 50% wzrost skuteczności procesu w ciągu pierwszych 5 minut ozonowania. W układzie konwencjonalnym zwiększenie pH spowodowało większą skuteczność utleniania, natomiast w systemie dwufazowym skuteczność ta malała wraz ze wzrostem pH.

♦ Różnice w polarności badanych węglowodorów pozwoliły na określenie wpływu wartości współczynnika podziału na mechanizm i skuteczność ich rozkładu w procesie ozonowania. Wykazano, że dla związków o wysokiej polarności faza fluoroorganiczna stanowiła rezerwuar ozonu, który był uwalniany stopniowo podczas reakcji, a nie był – jak wcześniej przypuszczano – środowiskiem reakcji, natomiast związki o wysokiej wartości współczynnika podziału (węglowodory) dyfundowały do fazy fluoroorganicznej i tam reagowały z ozonem.

♦ W procesie ozonowania kwasu p-chlorobenzoesowego faza FC40 również stanowiła rezerwuar ozonu, który stopniowo uwalniany ulegał rozpadowi na rodniki hydroksylowe, a następnie reagował z tym kwasem. Tym samym wykazano, że proces utleniania w systemie dwufazowym może zachodzić poprzez reakcje z wolnymi rodnikami.

LITERATURA

1. D. BHATTACHARYYA, T.F. VAN DIERDONCK, S.D. WEST, A.R. FRESHOUR: Two-phase ozonation of organics. *Journal 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 multi-component 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. & Techn.*, 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. D.B. WARD, C. TIZAOUI, M.J. SLATER: Ozone-loaded solvents for use in water treatment. *Ozone Sci. Eng.*, 2003, Vol. 25, pp. 485–495.
7. D.B. WARD, C. TIZAOUI, M.J. SLATER: Extraction and destruction of organics in wastewater using ozone-loaded solvent. *Ozone Sci. Eng.*, 2004, Vol. 26, pp. 475–486.
8. *Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater*. 15th Edition, 1980, 399.
9. M.S. ELOVITZ, U. VON GUNTEN: Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. I. The R_{ct} concept. *Ozone Sci. Eng.*, 1999, Vol. 21, pp. 239–260.
10. F.J. RIVAS, F.J. BELTRAN, B. ACEDO, J.F.G. ARAYA, M. CARBAJO: Kinetics of the ozone-p-chlorobenzoic acid reaction. *Ozone Sci. Eng.*, 2005, Vol. 27, pp. 3–9.
11. K. GROMADZKA, J. NAWROCKI: Degradation of diclofenac and clofibrac acid using ozone-loaded perfluorinated solvent. *Ozone Sci. Eng.* (in press).

Gromadzka, K., Nawrocki, J. Applicability of Nonpolar Fluororganic Compounds to the Ozonation of Organic Pollutants in Aqueous Solutions. *Ochrona Środowiska* 2006, Vol. 28, No. 1, pp. 11–15.

Abstract: One of the methods for optimizing ozonation is the Advanced Oxidation Process (AOP), which makes use of the formation of free radicals. Even though the oxidizing potential of free radicals is very high, the selectivity of the reactions is low. Research on the solubility and stability of ozone has shown that this oxidizer is strongly stabilized by low-polarity fluororganic compounds. The solubility of ozone in the nonpolar organic phase is ten times that in water. What is more, over 50% of ozone remains in the phase even longer than 4 hours after saturation. As a nonpolar rather than polar molecule, ozone shows a higher affinity for the fluororganic phase than for the aqueous phase. This should be attributed to the low dipole moment of the oxidizer, as well as to the coefficient of ozone partition between the aqueous phase and the fluororganic phase. The value of the partition coefficient for ozone approaches that for nonpolar compounds (hydrocarbons). In the study reported on in this paper, the effect of pH and contact time on the rate of

the oxidizer diffusion from the ozone-saturated fluororganic phase, Fluorinert FC40, to the aqueous phase was examined. The research has produced the following findings: at an increased pH and a contact time extended from 15 to 60 mins, ozone concentration in the fluororganic phase decreased from 90% to 67% of the initial concentration; at a low pH, ozone concentration in the nonpolar phase remained almost unchanged, regardless of the contact time. The efficiency of the ozonation process with respect to hydrocarbons (cumene, chlorobenzene, toluene) differing in affinity for the fluororganic phase and to p-chlorobenzoic acid was determined in a semithroughflow system. The differences in polarity between the compounds studied made it possible to determine how the partition coefficient values influenced the mechanism and efficiency of the ozonation process. The results show that for high-polarity compounds the fluororganic phase acted as a reserve of ozone, which was released gradually during the reaction. Compounds characterized by a high partition coefficient value (hydrocarbons) diffused into the fluororganic phase.

Keywords: Ozonation, fluorinated hydrocarbon, organics removal.