

Jan Perkowski, Stanisław Ledakowicz

## Przebieg ozonowania Tergitolu TMN6 w roztworach wodnych

Środki powierzchniowo czynne (SPC), zwane detergentami, należą do związków chemicznych, które są powszechnie obecne w ściekach, a także niejednokrotnie występują w wodach powierzchniowych [1,2]. Obecność SPC w wodach, nawet w niewielkich ilościach, wywołuje wiele niepożądanych zjawisk, wpływając między innymi niekorzystnie na procesy samooczyszczania wód naturalnych. Jednym z najbardziej efektywnych procesów chemicznych, pozwalających na eliminację SPC ze ścieków, jest ozonowanie. Dodatkowym ekonomicznym czynnikiem przemawiającym na korzyść tej metody jest fakt, że konstrukcje nowoczesnych generatorów ozonu w ostatnich latach pozwoliły na znaczne obniżenie kosztów wytwarzania ozonu i zastosowanie go nie tylko do uzdatniania wody [3,4], ale także do oczyszczania ścieków [5–7].

Podział środków powierzchniowo czynnych, ich różnorodne zastosowanie oraz sposoby otrzymywania są szeroko opisane zarówno w literaturze polskiej jak i zagranicznej [8,9]. Także różnorodne metody usuwania SPC ze ścieków, szczególnie tzw. klasyczne, są znane i stosowane w wielu technologiach przemysłowych [10].

Utlennianie to główny chemiczny sposób rozkładu detergentów. Jako utleniacze stosowane są najczęściej chlor, ozon, chloraminy, nadtlenek wodoru i nadmanganian potasu. Zastosowanie chloru nie nadaje się do usuwania SPC z wody przeznaczonej do picia, gdyż może nasilać występujące już przy stężeniu detergentów około  $0,2 \text{ g/m}^3$  zapachy mydła, nafty lub tranu oraz gorzki smak. Konieczna jest w tym wypadku dechloracja wody, a także usunięcie niskocząsteczkowych związków chlorowych mających właściwości kancerogenne.

Przeprowadzone zarówno za granicą [11–15] jak i w kraju [16–20] badania nad zastosowaniem ozonu do usuwania substancji powierzchniowo czynnych dały zachęcające rezultaty. Porównanie działania różnych utleniaczy na detergenty anionocenne (ASPC) w procesie ich usuwania z wody wykazało, że najlepsze rezultaty uzyskano poprzez zastosowanie ozonu. Środki powierzchniowo czynne, zarówno miękkie jak i twarde, uległy rozkładowi w wysokim stopniu, który wahał się – w zależności od rodzaju detergentu – od 73% do 98% [21]. W wyniku działania ozonu stwierdzono np. całkowite utlenienie alkiloarylosulfonianów [18,22,23]. Szybkość rozkładu zależała głównie od stężenia początkowego substratu, struktury ASPC, dawki i czasu kontaktu ozonu oraz pH roztworu reakcyjnego [24,25]. Najlepsze wyniki uzyskano dla 30-minutowego

czasu kontaktu ozonu w środowisku alkalicznym. W tych warunkach średni stopień rozkładu ASPC wynosił  $90\pm 100\%$ , przy czym szybkość jego rozkładu oraz ilość zużytego ozonu zwiększała się wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego.

Niejonowe środki powierzchniowo czynne (NSPC) z pierścieniem benzenowym, mające rozgałęziony łańcuch alkilowy, wymagają – w porównaniu ze swymi odpowiednikami bez układów aromatycznych w cząsteczce – do całkowitego rozłożenia znacznie wyższej dawki ozonu. Ulega ona także wyraźnemu zwiększeniu wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w rozgałęzionym łańcuchu alkilowym.

W badaniach [5,26] ustalono dawkę ozonu w wysokości 3 gramów  $\text{O}_3$  na 1 gram ABS (alkilobenzenosulfoniany), potrzebną do zniszczenia detergentu. Zastosowano tzw. metodę pełnego ozonowania, polegającą na stopniowym, długotrwałym wprowadzaniu ozonu, co pozwoliło uzyskać bardzo wysoki stopień degradacji detergentu. Przeprowadzone badania świadczą o wysokiej skuteczności ozonowania, jako metody obniżania zawartości SPC w wodach i ściekach. W wypadku tych ostatnich stwierdzenie to jest ważne również dlatego, że często po etapie biologicznego oczyszczania ścieki zawierają nadal znaczne ilości detergentów (dotyczy to szczególnie ścieków przemysłowych).

Ozon w roztworach wodnych może działać według następujących mechanizmów:

- na drodze bezpośredniego utlenienia substratu, przez przyłączenie cząsteczki ozonu do substancji utleniającej; w wyniku tej reakcji na ogół powstają związki nadtlenkowe, np. ozonki,

- pośrednio przez produkty rozkładu ozonu w środowisku wodnym; czynnikami utleniającymi stają się wówczas głównie rodniki hydroksylowe ( $\text{OH}^\bullet$ ) i hydroksynadtlenkowe ( $\text{HO}_2^\bullet$ ).

Bezpośredni atak ozonu na cząsteczkę substratu odbywa się w wyniku reakcji elektrofilowej lub nukleofilowej, a także podczas dipolowej cykloaddycji. Reaktywnym miejscem cząsteczki substratu są przede wszystkim wiązania wielokrotne (np. połączenia CC, CCOR, CCX) lub atomy obdarzone ładunkiem ujemnym (np. N, O, P, S, węgiel nukleofilowy). Silną reaktywność ozonu obserwuje się również dla związków aromatycznych mających w pozycji orto- i para- grupy podstawnikowe typu OH,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ . Reakcje ozonu cząsteczkowego są wysoce selektywne i właściwie ograniczają się do nienasyconych związków alifatycznych oraz związków aromatycznych i aminowych. Powstające w trakcie bezpośredniego ataku ozonu związki nadtlenkowe są produktami nietrwałymi i szybko ulegają rozkładowi w środowisku wodnym, dając w efekcie związki karbonylowe i nadtlenek wodoru.

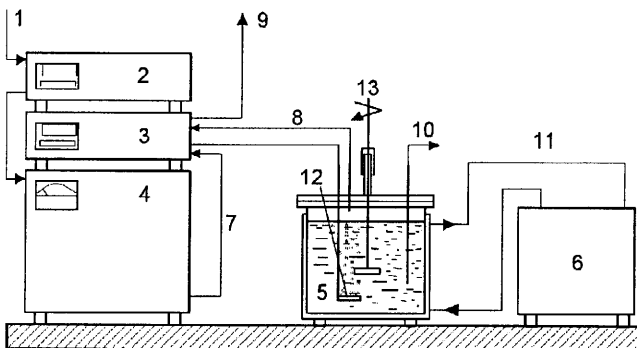
Reakcje bezpośrednie są reakcjami o dużej selektywności. Działanie pośrednie zachodzi na skutek rozpadu cząsteczki ozonu w środowisku wodnym z wytworzeniem reaktywnych produktów, głównie rodników hydroksylowych ( $\text{OH}^\bullet$ ), mających jeden z najwyższych potencjałów utleniających. Szczególnie szybko reagują one z węglowodarami aromatycznymi, związkami nienasyconymi, alkoholami i kwasami alifatycznymi. Reakcje rodnikowe dominują w środowisku alkalicznym i nie są reakcjami selektywnymi. Mechanizm rodnikowego utleniania został szczegółowo przedstawiony w wielu publikacjach [27-30]. Stwierdzono, że może on być różny, w zależności od rodzaju utlenianych związków oraz warunków przebiegu procesu (rodzaj rozpuszczalnika, odczyn itp.).

Badania omówione w niniejszej pracy miały na celu sprawdzenie oddziaływania ozonu na roztwory wodne Tergitolu, który jest detergenciem niejonowym, nie zawierającym układów aromatycznych. Poprzednie badania prowadzone w tym zakresie dotyczyły detergentów niejonowych, tzw. twardych, których przedstawicielami są Tritony [31-34]. Uzyskane dane dotyczące kinetyki przebiegu reakcji oraz optymalizacji parametrów należało skonfrontować z ozonolizą detergentu należącego do tej samej grupy, jednak znacznie bardziej podatnego na rozkład biologiczny (ze względu na brak pierścienia aromatycznego).

Detergenty twarde, w tym także niejonowe, ze względu na słabą podatność na biodegradację, są wycofywane z szerokiego stosowania, a w ich miejsce wchodzi inne środki, podatne na rozkład biologiczny. Detergenty niejonowe z grupy Tergitoli, ze względu na swoje właściwości fizyczno-chemiczne, stosowane są w dużych stężeniach, co z kolei nie ułatwia ich późniejszego biologicznego rozkładu. Konieczne jest więc stosowanie wstępnej obróbki chemicznej (np. ozonowanie) ścieków zawierających te detergenty, przed ich dalszym oczyszczaniem biologicznym.

## Metodyka badań

Budowę układu reakcyjnego do ozonowania wodnych roztworów detergentów przedstawiono na rysunku 1. Powietrze tłoczone było za pomocą pompki i przechodziło przez przepływomierz (fleometr), a następnie kolejno przez płuczki z kwasem siarkowym i kolumny osuszające z pięciotlenkiem fosforu. Osuszony gaz (powietrze) wpływał do wytromicy ozonu zasilanej napięciem około 15 kV. Wytworzoną mieszaniną



Rys. 1. Schemat stanowiska doświadczalnego  
(1 – doprowadzenie powietrza, 2 – miernik przepływu, 3 – analizator ozonu, 4 – generator ozonu, 5 – reaktor, 6 – termostat, 7 – analiza ozonu na wlocie do reaktora, 8 – analiza ozonu za reaktorem, 9 – wylot gazów poreakcyjnych, 10 – pobór mieszaniny reakcyjnej, 11 – zasilanie płaszcza termostatującego, 12 – spiek ceramiczny doprowadzający mieszaninę tlenowo-ozonową do reaktora, 13 – mieszadło)

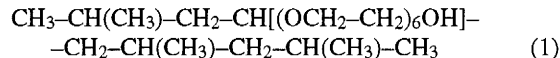
powietrzno-ozonową wprowadzono za pomocą spieku ceramicznego do wodnego roztworu detergentu umieszczonego w reaktorze szklanym o pojemności  $1,3 \text{ dm}^3$ . Objętość mieszaniny reakcyjnej wynosiła  $1 \text{ dm}^3$ . Próbkę do analiz o objętości  $50 \text{ cm}^3$  były pobierane w odstępach 30-minutowych. Za rozpoczęcie reakcji przyjęto moment przepływu pierwszych pęcherzyków gazu przez mieszaninę reakcyjną. Gazy poreakcyjne przepuszczono przez płuczki celem dezaktywacji nieprzereagowanego ozonu, a następnie kierowano do atmosfery.

Analizę roztworu detergentu niejonowego prowadzono dwiema metodami:

– metodą polarograficzną, polegającą na zjawisku tłumienia fali tlenowej w roztworze elektrolitu (KCl) wskutek dodania do niego substancji powierzchniowo czynnej, powodującej zmiany napięcia powierzchniowego na granicy elektroda rtęciowa-roztwór; polarogram próbki bez detergentu charakteryzuje się maksimum fali tlenowej, przy czym wraz ze wzrostem stężenia środka powierzchniowo czynnego następuje obniżenie wysokości fali tlenowej, proporcjonalnie do stężenia detergentu (w wąskim zakresie stężeń); pomiar wykonano za pomocą polarografu OH-107 firmy Radelkis (Węgry),

– poprzez oznaczenie chemicznego zapotrzebowania na tlen metodą dwuchromianową w środowisku kwasu siarkowego w obecności siarczanu srebra, w oparciu o PN-74/C-04578.03.

Badania prowadzono stosując detergent niejonowy o nazwie handlowej Tergitol TMN6, który jest produktem kondensacji 2,6,8-trójmetylo-4-nonanolu z tlenkiem etylenu, zawierającym 6 grup oksyetylenowych. Wzór strukturalny związku jest następujący:



Oznaczona masa molowa związku o wzorze sumarycznym  $\text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{O}_7$  wynosiła  $543 \text{ g/mol}$ , a jego krytyczne stężenie micelarne (CMC) wynosiło  $580 \text{ g/m}^3$ . Środek ten jest produkowany przez szwajcarską firmę Fluka Chemie AG w Buchs. Badania przeprowadzono na wodnych roztworach Tergitolu TMN6 o stężeniach  $150\text{-}800 \text{ g/m}^3$ . Doświadczenia wykonano zarówno dla roztworów obojętnych, a także w środowiskach kwasowym ( $\text{pH}=3,4$ ) i zasadowym ( $\text{pH}=13,0$ ).

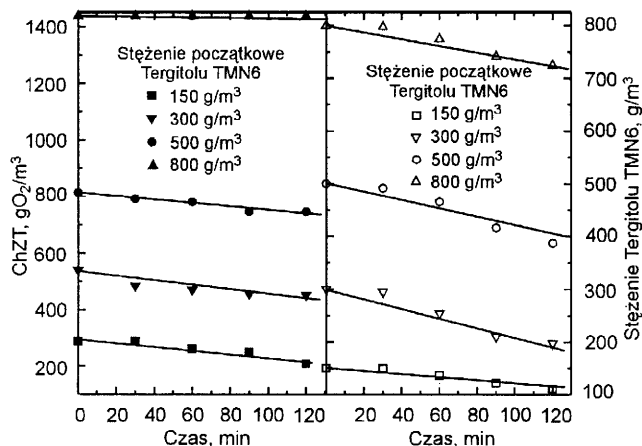
## Wyniki badań

Przeprowadzone badania nad ozonowaniem wodnych roztworów Tergitolu TMN6 dotyczyły wpływu podstawowych parametrów tego procesu, a mianowicie stężenia ozonu i stężenia detergentu oraz odczynu roztworu, z którym związany jest mechanizm procesu utleniania.

### Wpływ stężenia Tergitolu TMN6

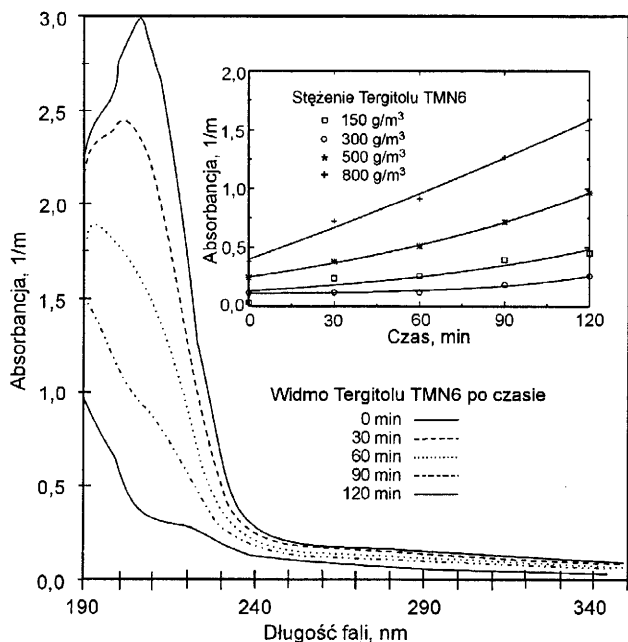
Wpływ stężenia początkowego Tergitolu TMN6 na przebieg procesu ozonowania badany był dla stężeń  $150 \text{ g/m}^3$ ,  $300 \text{ g/m}^3$ ,  $500 \text{ g/m}^3$  i  $800 \text{ g/m}^3$ , co odpowiadało stężeniom  $0,34 \text{ mol/m}^3$ ,  $0,67 \text{ mol/m}^3$ ,  $1,12 \text{ mol/m}^3$  i  $1,79 \text{ mol/m}^3$ . Szybkość przepływu mieszaniny powietrzno-ozonowej wynosiła we wszystkich doświadczeniach  $10 \text{ dm}^3/\text{h}$ . Stężenie ozonu w gazie na wlocie do reaktora wynosiło  $15 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ . Stosowany roztwór detergentu miał odczyn obojętny. Temperatura procesu wynosiła  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Zmiany stężeń detergentu badano polarograficznie. Roztwór przed i po reakcji analizowano spektrofotometrycznie w zakresie  $190\text{-}350 \text{ nm}$ .

Przykładowy przebieg rozkładu Tergitolu TMN6, w zależności od czasu reakcji, podano na rysunku 2. Przedstawia on zarówno spadek stężenia detergentu analizowany metodą polarograficzną jak i obniżenie ChZT roztworu w miarę przebiegu reakcji. Zmiany ChZT roztworu w trakcie ozonowania są parametrem szczególnie ważnym przy rozpatrywaniu problemów technologicznych związanych z oczyszczaniem ścieków. Są one bowiem miarą rozkładu zanieczyszczeń organicznych oraz parametrem, na podstawie którego określa się stopień oczyszczenia ścieków i możliwość ich odprowadzenia do odbiorników.



Rys. 2. Zmiany stężenia Tergitolu TMN6 w zależności od czasu procesu ozonowania dla różnych stężeń początkowych detergentu (szybkość przepływu mieszaniny powietrzno-ozonowej  $10 \text{ dm}^3/\text{h}$ , stężenie ozonu na wlocie do reaktora  $15 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ , odczyn roztworu detergentu obojętny, temperatura procesu  $20^\circ\text{C}$ )

Na rysunku 3 przedstawiono zmiany widma UV roztworu Tergitolu TMN6 o stężeniu  $300 \text{ g/m}^3$  podczas ozonowania oraz kinetykę zmian absorbancji roztworu (narastanie) przy  $\lambda=226 \text{ nm}$  dla różnych wyjściowych stężeń detergentu. Widma roztworu Tergitolu TMN6 wraz z czasem procesu ozonowania ulegały wyraźnemu zwiększeniu w zakresie  $190\text{--}240 \text{ nm}$ . We wstawce przedstawiono kinetykę tego narastania. Dla



Rys. 3. Widmo absorpcyjne roztworu Tergitolu TMN6 przy różnych czasach ozonowania (szybkość przepływu mieszaniny powietrzno-ozonowej  $10 \text{ dm}^3/\text{h}$ , stężenie ozonu na wlocie do reaktora  $15 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ , odczyn obojętny, temperatura  $20^\circ\text{C}$ ; wstawka: zmiany absorbancji w czasie ozonowania mierzone przy długości fali  $\lambda=226 \text{ nm}$  w zależności od stężenia roztworu Tergitolu TMN6)

różnych wartości stężeń początkowych charakter zmian był identyczny. Wynika stąd, że produkty rozkładu miały bardzo zbliżone widmo absorpcyjne w analizowanym zakresie. Charakteryzowały się jednak większymi współczynnikami molowej absorpcji lub też – w wyniku utlenienia – powstawało kilka cząsteczek produktów rozkładu z jednej cząsteczki detergentu wyjściowego. Niewielkie zmiany stężenia Tergitolu TMN oraz ChZT roztworu świadczyły o niewielkim wpływie produktów (pierwotnych, a może i wtórnych) rozkładu łańcucha oksyetylenowego detergentu niejonowego na jego zdolność tłumienia fali tlenowej oraz obniżenie wartości ChZT. Produkty ozonolizy Tergitolu miały prawdopodobnie zbliżone do niego właściwości i stąd też wynikały nieznaczne zmiany analizowanych parametrów. Zakładając za literaturą, że dopiero skrócenie łańcucha oksyetylenowego do poniżej czterech merów może przynieść wyraźne efekty w wielu metodach analitycznych (normowej, napięcia powierzchniowego i wielkości tłumienia fali tlenowej), otrzymany wynik świadczył głównie o destrukcji fragmentów części alifatycznej detergentu oraz nieznacznej – łańcucha oksyetylenowego. Także i ChZT roztworu przy niewielkiej destrukcji cząsteczki detergentu nie uległo wyraźnej zmianie.

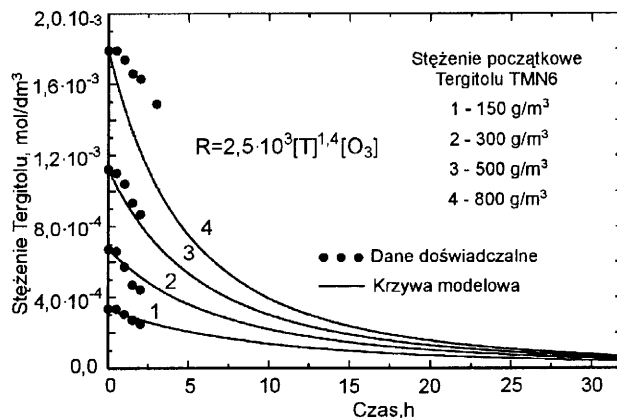
W oparciu o uzyskane wyniki zmian stężenia detergentu w czasie ozonowania, przy różnych stężeniach początkowych Tergitolu TMN6, podjęto próbę opisu matematycznego kinetyki procesu jego utleniania. Wzorowano się na wcześniejszych pracach, które dotyczyły także procesu ozonowania niejonowego SPC, Tritonu X-100 [31]. Zarówno aparatura doświadczalna, metody analityczne jak i parametry doświadczalne były podobne. Dla Tritonu X-100 uzyskano następującą zależność:

$$r = k \cdot C_{X-100}^0 \cdot C_{O_3}^0 = k \cdot C_{X-100}^4 \cdot C_{O_3}^{10} \quad (2)$$

gdzie  $r$  – szybkość reakcji,  $\text{kmol}/\text{m}^3\text{s}$

Przyjmując podobne założenia uzyskano dla Tergitolu TMN6 identyczne równanie dla stężeń detergentu poniżej wartości CMC. Wyniki doświadczalne i rzeczywiste przebiegi rozkładu przedstawiono na rysunku 4.

Dla najwyższego z przebadanych stężeń detergentu, tj.  $800 \text{ g/m}^3$  (powyżej CMC), otrzymano wyraźne rozbieżności między wynikami doświadczeń i krzywą teoretyczną, co było spowodowane trudnym dostępem ozonu (lub produktu jego rozkładu – rodnika hydroksylogowego) do cząsteczki detergentu, a także innym rozmiarem i stężeniem micel w roztworze.

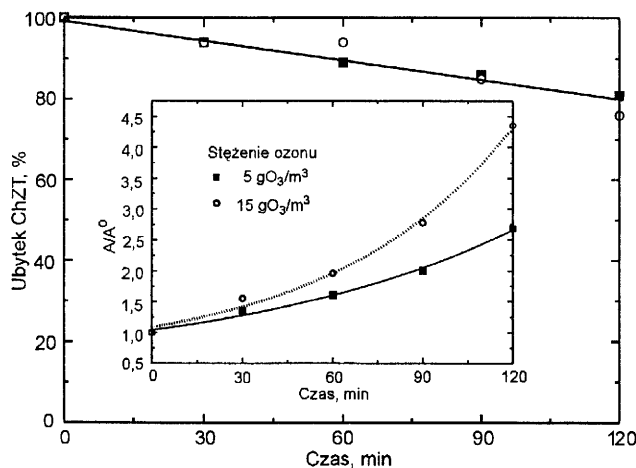


Rys. 4. Zmiany stężenia Tergitolu TMN6 w czasie dla różnych stężeń początkowych (założono stałe stężenie ozonu w czasie reakcji oraz jego całkowite przereagowanie w reakcji z detergentem)

W tych warunkach konieczne jest więc wyznaczenie innego równania kinetycznego. Oznaczona wartość stałej  $k$  dla Tergitolu TMN6 w wypadku stężeń poniżej CMC wynosiła  $2,5 \cdot 10^3 \text{ (m}^3/\text{kmol)}^{-1,4}/\text{s}$ , natomiast dla Tritonu X-100 w tych samych warunkach –  $256 \text{ (m}^3/\text{kmol)}^{-1,4}/\text{s}$ .

### Wpływ stężenia ozonu

Wpływ stężenia ozonu w mieszaninie powietrzno-ozonowej na przebieg procesu ozonowania roztworów Tergitolu TMN6 został określony dla dwu wartości, a mianowicie  $5 \text{ gO}_3/\text{m}^3$  i  $15 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ . Natężenie przepływu mieszaniny powietrzno-ozonowej wynosiło  $10 \text{ dm}^3/\text{h}$ . Stosowane roztwory miały odczyn kwasowy (wyjściowe  $\text{pH}=3,8$ ). Stężenie roztworu detergentu wynosiło  $300 \text{ g/m}^3$ , natomiast temperatura  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Na rysunku 5 przedstawiono zmiany ChZT roztworu uzyskane w czasie ozonolizy dla dwu stężeń ozonu oraz zmiany absorbancji roztworów detergentu mierzone przy długości fali  $\lambda=226 \text{ nm}$ .



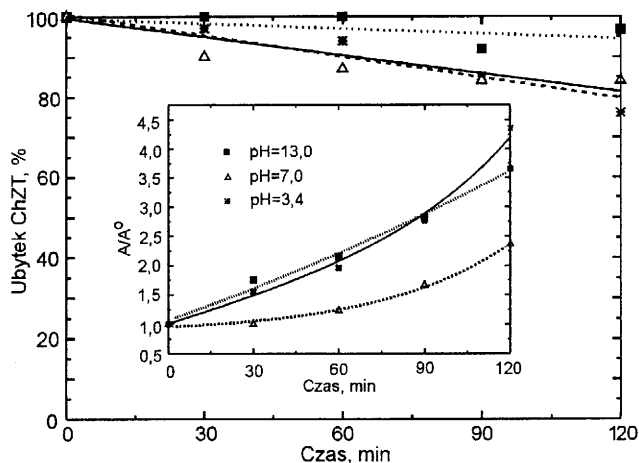
Rys. 5. Zmiany ChZT roztworu Tergitolu TMN6 od czasu ozonowania (szybkość przepływu gazu  $10 \text{ dm}^3/\text{h}$ , stężenie Tergitolu TMN6  $300 \text{ g/m}^3$ , temperatura  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , początkowa wartość  $\text{pH}=3,8$ , początkowe  $\text{ChZT}=420 \text{ gO}_2/\text{m}^3$ ; wstawka: zmiany absorbancji zachodzące w tych warunkach w roztworze przy długości fali  $\lambda=226 \text{ nm}$ )

Wzrost stężenia ozonu na wlocie do reaktora z  $5 \text{ gO}_3/\text{m}^3$  do  $15 \text{ gO}_3/\text{m}^3$  nie spowodował wyraźnych zmian w obniżeniu wartości ChZT badanego roztworu. Świadczyło to, że głęboka destrukcja detergentu zachodziła wolno (stad wynikały niewielkie zmiany ChZT), a stężenie ozonu w tej fazie reakcji nie miało istotnego znaczenia. Inaczej było ze stężeniami detergentu oznaczonymi polarograficznie, które były zgodne z wyznaczonym równaniem kinetycznym. Za interesujący należy uznać fakt (co przedstawia wstawka rysunku 5), że absorbancja roztworu uległa wyraźnym zmianom dla wyższych stężeń ozonu. Różnice te sięgały nawet kilkunastu procent, przy czasach reakcji około 120 minut. Można to tłumaczyć podaną wyżej sugestią, że zastosowane dawki ozonu wpływały jedynie na pierwszy etap rozkładu Tergitolu TMN6, nie prowadząc do zmian ChZT roztworu. Podwyższyły natomiast wyraźnie absorpcję w UV, przekształcając cząsteczki detergentu w produkty o wyższej (niż Tergitol) absorbancji w badanym zakresie długości fali ( $\lambda=226 \text{ nm}$ ).

### Wpływ pH

Wpływ  $\text{pH}$  roztworu detergentu na przebieg procesu ozonowania badany był dla wartości  $\text{pH}$  równych 3,4, 7,0 i 13,0. Stężenie początkowe Tergitolu TMN6 wynosiło we wszystkich doświadczeniach  $300 \text{ g/m}^3$ , a stężenie ozonu w mieszaninie powietrzno-ozonowej  $15 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ . Szybkość przepływu gazu była równa  $10 \text{ dm}^3/\text{h}$ , a temperatura roztworu  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Wyniki zmian wartości ChZT w czasie ozonolizy dla roztworów detergentu przy różnych wartościach wyjściowych  $\text{pH}$  przedstawia rysunek 6. Dodatkowo jako wstawkę przedstawiono również zmiany absorbancji roztworów przy długości fali  $\lambda=226 \text{ nm}$ . W obu wypadkach roztwór detergentu uległ zakwaszeniu, i tak w czasie 120 min ozonowania w roztworze zasadowym  $\text{pH}$  uległo obniżeniu z 13,0 do 10,75, w kwasowym z 3,41 do 2,63, a w obojętnym z 7,0 do 5,85.



Rys. 6. Zmiany ChZT roztworu Tergitolu TMN6 od czasu ozonowania (stężenie ozonu w mieszaninie powietrzno-ozonowej  $15 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ , szybkość przepływu gazu  $10 \text{ dm}^3/\text{h}$ , stężenie Tergitolu TMN6  $300 \text{ g/m}^3$ , temperatura  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , początkowa wartość  $\text{ChZT}=530 \text{ gO}_2/\text{m}^3$ ; wstawka: zmiany absorbancji zachodzące w tych warunkach w roztworze przy długości fali  $\lambda=226 \text{ nm}$ )

Najbliższe rezultaty obniżenia ChZT obserwowano dla roztworów zasadowych, następnie kwasowych, a najlepsze dla roztworów obojętnych. Zależność ta nie pokrywała się ze zmianami absorbancji roztworów ( $\lambda=226 \text{ nm}$ ). W tym wypadku roztwór obojętny wraz z dawką podanego ozonu wykazywał najmniejszy stopień wzrostu absorpcji, natomiast w roztworach kwasowym i zasadowym wystąpił wyraźny wzrost absorbancji, przy czym wyniki dla obu roztworów były zbliżone.

### Dyskusja wyników

Tergitol TMN6, niejonowy środek powierzchniowo czynny, ulegał wydajnie procesowi utlenienia pod wpływem ozonu w roztworze wodnym. Porównując szybkość rozkładu Tergitolu TMN6 i Tritonów [31,32] stwierdzono, że brak pierścienia aromatycznego w cząsteczce Tergitolu TMN6 wpływał w istotny sposób na zwiększenie szybkości jego rozkładu. Wynika to z faktu, że właściwości powierzchniowo czynne Tritonów niszczone są przez rozerwanie łańcucha alifatycznego lub oksyetylenowego. Ochronny wpływ pierścienia aromatycznego był tu wyraźny. Częściowe rozerwanie łańcucha lub jego utlenianie nie jest postrzegane jako utrata właściwości powierzchniowo czynnych.

Dużo wyższe wartości krytycznego stężenia micelnego (CMC) dla Tergitolu TMN6 ( $580 \text{ g/m}^3$ ;  $1,3 \text{ mol/m}^3$ ) w stosunku do Tritonu X-100 ( $150 \text{ g/m}^3$ ;  $0,23 \text{ mol/m}^3$ ) [35] pozwoliły zbadać przebieg ozonowania roztworów detergentu w formie monomerycznej, przy znacznie wyższych stężeniach.

Przebieg destrukcji detergentu śledzono dwiema metodami, tj. metodą polarograficzną oraz przez zmiany ChZT roztworu. Podjęto także próbę analizy zmian widma roztworu w ultrafiolecie zachodzących pod wpływem ozonowania.

Z wykresów przedstawionych na rysunku 3 wynika, że średni spadek zawartości detergentu analizowany metodą polarograficzną wynosił kilkadziesiąt  $\text{g/m}^3\text{h}$ . W rzeczywistości szybkość reakcji detergentu z ozonem może być wyższa. Wynika to prawdopodobnie ze stosowanej metody analitycznej, a mianowicie pierwotne produkty utlenienia Tergitolu TMN6 mogą wykazywać także dobre właściwości powierzchniowo czynne. Metoda polarograficzna wykorzystuje właściwość zmiany potencjału dyfuzyjnego na granicy faz rtec-roztwór elektrolitu, zależnego od napięcia powierzchniowego roztworu.

Procentowe zmiany ChZT były mniejsze niż odpowiednie procentowe zmiany stężenia NSPC określone metodą polarograficzną, jednak bezwzględna liczbowa wartość szybkości reakcji znacznie wyższa, dochodziła nawet do  $100 \text{ gO}_2/\text{m}^3\text{h}$ . Warto zwrócić uwagę, że początkowe wartości ChZT były około dwukrotnie wyższe od wartości stężenia Tergitolu, co świadczy o tym, że na utlenienie metodą chromianową  $1 \text{ mg NSPC}$  potrzeba  $2 \text{ mg O}_2$  (na utlenienie 1 mola Tergitolu TMN6 potrzeba około 29 moli  $\text{O}_2$ ). Teoretyczna reakcja całkowitego utlenienia Tergitolu jest następująca:



Jak widać, dane doświadczalne były niższe o około 15% od teoretycznych. Wynikało to prawdopodobnie z niecałkowitego utlenienia Tergitolu w warunkach prowadzenia oznaczeń ChZT. Wykonane pojedyncze oznaczenia ogólnego węgla organicznego potwierdziły te wnioski.

Interesujące są zmiany widma spektrofotometrycznego roztworów Tergitolu podczas ozonowania, w wyniku którego powstaje silne pasmo absorpcji z maksimum przesuwającym się od 200 nm do 215 nm (wraz ze wzrostem stężenia detergentu i stopniem jego przereagowania). Pasma to należy niewątpliwie przypisać powstającym pochodnym tlenowym, a mianowicie różnym typom kwasów karboksylowych. Krzywe narastania widma w UV mają różny charakter (wykładniczy lub logarytmiczny), w zależności od stężenia początkowego. Zmiany należy traktować jedynie jakościowo i pamiętać o złożonym charakterze otrzymanego widma (analizowany jest zarówno sam detergent jak i różne produkty jego rozkładu i utlenienia). Wartości absorpcji przedstawiono dla długości fali, przy której występuje maksimum absorpcji dla czystego roztworu detergentu. Większość otrzymanych krzywych sugeruje, że destrukcja detergentu jest procesem szybkim i wydajnym, a także wieloetapowym. Stąd wynika tak różny charakter uzyskanych krzywych. Między innymi dlatego, że kolejne produkty przejściowe utleniania Tergitolu, powstające w różnych ilościach (w zależności od warunków reakcji), mają zróżnicowane wartości molowych współczynników absorpcji.

Można stwierdzić, że metoda ozonolizy Tergitolu jest skutecznym sposobem jego utlenienia, przy czym największą efektywność rozkładu obserwowano dla stężeń detergentu poniżej CMC, które dla Tergitolu TMN6 wynosiło  $580 \text{ g/m}^3$ . Przejawiało się to w dużej szybkości reakcji i wysokich stopniach przereagowania. Natomiast po przekroczeniu krytycznego stężenia micelnego wielkości te wyraźnie malały i spadała wydajność ozonowania.

Badania wykazały, że w początkowym okresie reakcji zwiększenie dawki ozonu nie wpływało na zmianę efektywności procesu, natomiast przy długich czasach ozonowania wraz ze wzrostem stężenia ozonu w gazie (wzrost szybkości dawkowania ozonu, a tym samym jego stężenia w wodzie),

poprawiła się skuteczność rozkładu. Zwiększył się zarówno stopień przereagowania, jak i szybkość rozkładu. Analizując wpływ odczynu roztworu detergentu, najlepsze rezultaty rozkładu NSPC zaobserwowano dla roztworów obojętnych. Szybkość reakcji w roztworze obojętnym była blisko 3-krotnie większa w porównaniu z szybkością reakcji w roztworze kwasowym, natomiast w roztworze zasadowym stopień przereagowania osiągnął zaledwie kilka procent, a szybkość reakcji była nieznaczna.

## Wnioski

◆ Roztwory wodne środków powierzchniowo czynnych Tergitolu TMN6 ulegają rozkładowi pod wpływem ozonu. Szybkość jego destrukcji była zbliżona do roztworów Tritonów X-100 i X-114. Problem oznaczania zawartości detergentu z punktu widzenia norm z zakresu ochrony środowiska wiąże się z pewnymi niedogodnościami. Zarówno metoda normowa oznaczania NSPC, oparta na pomiarach kolorymetrycznych, jak i oznaczanie ChZT nie są miernikiem destrukcji detergentu, podobnie jak oznaczenia spektrofotometryczne i polarograficzne. Produkty rozkładu mają bowiem zbliżone właściwości do wyjściowego detergentu i ich rozróżnienie w utlenianej mieszaninie jest tymi metodami bardzo trudne lub wręcz niemożliwe. Nie pozwala to na dokładne rozeznanie się w szybkości procesu destrukcji detergentu i jego kierunkach.

◆ Z przeprowadzonych badań widać wyraźnie, że zarówno odczyn roztworu, jak i stężenie ozonu wpływały na przebieg reakcji utleniania Tergitolu TMN6. Szybkość przebiegu reakcji może być opisana empiryczną zależnością od stężenia ozonu w pierwszej potędze i stężenia detergentu w potędze równej 1,4. Przy czasach reakcji do 120 minut stopnie rozkładu detergentu, oznaczonego metodą polarograficzną, wynosiły kilkadziesiąt procent, natomiast stopień obniżenia ChZT był znacznie niższy.

◆ Stosowanie wysokich stężeń detergentu (powyżej wartości CMC) zmieniło w wyraźny sposób kinetykę i przebieg procesu jego ozonowania.

## LITERATURA

1. A. CHOJNACKI: Zanieczyszczenie wód powierzchniowych przez detergenty. *Gospodarka Wodna*, 1970, nr 1, s. 14.
2. B. CYWIŃSKI, S. GDULA, E. KEMPA, J. KURBIEL, H. PŁOSZAŃSKI: *Oczyszczanie ścieków*. Arkady, Warszawa 1983.
3. A. J. KELUS: Nowe zastosowania ozonu w procesach uzdatniania wody wodociągowej. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 1983, nr 4, s. 127.
4. W. GLAZE: Drinking-water treatment with ozon. *Environ Sci. Technol.*, 1987, Vol. 21, No. 3, p. 224.
5. R. G. RICE: Applications of ozone for industrial wastewater treatment – a review. *Ozone Science & Engineering*, 1997, Vol. 18, No. 6, pp. 477–515.
6. G. TOFFANI, Y. RICHARD: Use of ozone for the treatment of combined municipal and industrial effluents. *Ozone Science and Engineering*, 1995, Vol. 17, No. 3, pp. 345–353.
7. Proc. of a seminar "The role of ozone in wastewater treatment". Imperial College of Science, Technology & Medicine, London 1997.
8. S. ANASTASIU, E. JELESCU: Środki powierzchniowo czynne. WNT, Warszawa 1973.

9. J. PRZONDO: Środki powierzchniowo czynne, własności i zastosowanie, część I, II i III. Przegląd Włókienniczy, 1996, nr 10, ss. 15–18; 1996, nr 11, ss. 20–22; 1996, nr 12, ss. 19–21.
10. W. BALCERZAK: Zastosowanie wybranych metod fizyko-chemicznych do usuwania dużych stężeń detergentów. Zeszyty Naukowe Politechniki Krakowskiej, Kraków 1975, nr 4, s. 298.
11. B. DALANGHE, C. I. MEKRAS, N. J. GRAHAM: Aqueous Ozonation of Surfactants: A Review. Ozone Science & Engineering, 1991, Vol. 13, No. 6, pp. 639–673.
12. N. NARKIS, M. SCHNEIDER-ROTEL: Ozone-induced biodegradability of a non-ionic surfactant. Water Research, 1980, Vol. 14, pp. 1225–1232.
13. N. NARKIS, B. BEN-DAVID, M. SCHNEIDER-ROTEL: Non-ionic surfactants interaction with ozone. Tenside, Surfactants Detergents 1987, Vol. 24, pp. 200–204.
14. A. BRAMBILLA, E. BOLZACCHINI, M. ORLANDI, S. POLESELLO, B. RINDONE: Reactivity of two models of non-ionic surfactants with ozone. Regional Conference on Ozone, UV-Light, AOP in Water Treatment, Amsterdam 1997, pp. 13–27.
15. W. UNGAR, C. JONAS, K. SCHWAMMLEIN, C. LEITZKE: Selective degradation of surfactants with ozone. Regional conference on ozone, UV-light, AOP in Water Treatment, Amsterdam 1997, pp. 29–56.
16. J. P. WĄSOWSKI: Zastosowanie ozonu w utlenianiu wody i oczyszczaniu ścieków. Nowa technika w Inżynierii Sanitarnej. Wodociągi i Kanalizacja, nr 9, Arkady, Warszawa 1987.
17. J. KELUS: Biodegradacja SPC niejonowych indukowana przez ozon. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 1982, nr 6, s. 96.
18. S. SKUCIŃSKI: Utlenianie ozonem substancji powierzchniowo czynnych anionowych w środowisku wodnym. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 1978, nr 7, s. 201.
19. Z. IGNASIAK, U. RACZYK -STANISŁAWIAK, M. ORLEWICZ: Skuteczność działania ozonu w stosunku do wybranych mikrozanieczyszczeń. Mat. konf. „Zagadnienia zaopatrzenia w wodę miast i wsi”, PZITS, Poznań 1980, tom III, ss. 15–30.
20. S. SKUCIŃSKI: Wpływ długości i rozgałęzienia łańcucha alkilowego na rozkład substancji powierzchniowo czynnej anionowej w roztworach wodnych pod działaniem ozonu. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 1978, nr 7, s. 234.
21. A. GROSSMAN, K. KWIATKOWSKA, M. ZDYBIEWSKA: Przydatność ozonu do rozkładu opornych substancji organicznych zawartych w wodzie. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Inżynieria Sanitarna, Gliwice 1970, nr 16, s. 27.
22. V. CAPRIO, A. ISOLA, P.G. LIGNOLA: The kinetics of ozonation of benzenesulfonic acid in aqueous solution. Oxidation Communications, 1983, Vol. 3, No. 3–4, pp. 355–365.
23. G. ANSEMI, P.G. LIGNOLA, C. RAITANS, G. VOLPICELLI: Ozone absorption with reaction in benzenesulfonic acid aqueous solutions. Chemical Engineering Science, 1985, Vol. 40, No. 7, pp. 1033–1040.
24. J. KACZOROWSKI, Z. MEJBAUM: Utlenianie ozonem wybranych anionowych SPC w roztworach wodnych. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 1975, nr 7/8, s. 273.
25. L. CALVOSA, A. MONTEVERDI, R. RINDONE, G. RIVA: Ozone oxidation of compounds resistant to biological degradation. Water Research, 1991, Vol. 25, No. 8, pp. 985–993.
26. L. GOMMELA: Ozone practice in France. Journal AWWA, 1972, Vol. 64, p. 39.
27. M. D. GUROL: Kinetics of ozone decomposition; a dynamic approach. Environ. Sci. Technol., 1982, Vol. 16, No. 7, pp. 377–383.
28. J. A. ROTH, D. E. SULLIVAN: Kinetics of ozone decomposition in water. Ozone Science & Engineering, 1983, Vol. 5, pp. 37–49.
29. B. LANGLAIS, D. S. RECKHOW, D. R. BRINB: Ozone in water treatment. Application and Engineering. Cooperative Research Report Levis Publisher, 1991.
30. I. HOIGNE, H. BADER: The role of hydroxyl radical reactions in ozonation process in aqueous solution. Water Research, 1976, Vol. 10, pp. 377–385.
31. J. PERKOWSKI, S. LEDAKOWICZ, J. RADZYMIŃSKI: Kinetyka rozkładu detergentu niejonowego Triton X-100 pod wpływem ozonowania. Wyznaczenie parametrów prowadzenia procesu ozonolizy. [Red. L. Pawłowski, M. Dudzińska]. Chemia w ochronie środowiska, Wyd. Politechniki Lubelskiej, Lublin 1993, ss. 211–220.
32. 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.
33. S. LEDAKOWICZ, J. PERKOWSKI: Kinetics of ozonation of non-ionic detergent in aqueous solutions. Proc. 13th Ozone World Congress, Vol. 1, Kyoto 1997, pp. 343–348.
34. S. LEDAKOWICZ, J. PERKOWSKI: Kinetyka destrukcji niejonowego detergentu Tritonu X-100 pod wpływem ozonu. Inżynieria Chemiczna i Procesowa, 1998, Vol. 19, nr 1, ss. 205–216.
35. S. LEDAKOWICZ, J. S. MILLER, J. PERKOWSKI: Critical micelle concentration of nonionic detergents. Tenside Surfactants Detergents, 1997, Vol. 34, pp. 190–194.

### Ozonation of Tergitol TMN6 in Aqueous Solutions

*The nonionic detergent, Tergitol TMN6, the product of the reaction of 2,6,8-trimethyl-4-nonanol with ethylene oxide, was ozonised in an aqueous solution. The efficiency of Tergitol TMN6 degradation was related to ozone concentration in the gas phase, initial concentration of the detergent and pH. The following analytical techniques were applied: palaeography, UV-spectroscopy and COD determination. It was found that for the detergent concentration below critical micelle concentration (CMC) the*

*reaction rate was linearly dependent on  $O_3$  concentration, as well as on detergent concentration raised to 1.4 power. For the detergent concentration above the CMC value the reaction rate was slower. The highest rate of ozonation of Tergitol TMN6 brought about a decrease of pH (due to the oxidation of the aliphatic chains to carboxylic acids) and a slow decrease of COD in the reaction mixture.*