

Przemysław Andrzejewski, Jorge Nieto Herrero, Lydia Ugena Garcia-Consuegra

Ocena skuteczności procesu ozonowania katalitycznego z udziałem dwutlenku manganu na przykładzie wodnego roztworu 2-chloro-4-nitrofenolu (CNP)

Uzyskanie pożądanego składu chemicznego wody, a także skuteczne oczyszczanie ścieków często wymaga stosowania silnych utleniaczy do destrukcji niektórych zanieczyszczeń obecnych w wodzie lub ściekach, zwłaszcza przemysłowych. Jednym z utleniaczy stosowanych do tego celu jest ozon. Jest on bardzo skutecznym czynnikiem technologicznym zarówno w technologii oczyszczania wody, jak i ścieków, niemniej jednak głównymi wadami tego utleniacza są względnie wysokie koszty jego wytwarzania oraz słaba rozpuszczalność w wodzie. Dlatego obecnie kładzie się nacisk na maksymalne wykorzystanie ozonu wprowadzonego do wody. Ponadto ozon może reagować z zanieczyszczeniami wody zarówno według mechanizmu cząsteczkowego, jak i rodnikowego. Wadą reakcji biegnących według mechanizmu cząsteczkowego z udziałem ozonu jest powstawanie takich związków, jak aldehydy i kwasy organiczne, które nie są mineralizowane w tych procesach, ponieważ nie reagują z ozonem. Reakcje z wykorzystaniem wolnych rodników są procesami preferowanymi zarówno w technologii oczyszczania wody, jak i ścieków. Poszukiwania technik sprzyjających wytwarzaniu wolnych rodników ukierunkowano głównie na połączenie ozonu z innym czynnikiem sprzyjającym ich powstawaniu, jak nadtlenek wodoru (proces Peroxone) czy promieniowanie nadfioletowe. Innym kierunkiem jest połączenie ozonowania z procesem katalizy. Metody te znane są pod ogólną nazwą zaawansowanych procesów utleniania (AOP – advanced oxidation processes). Połączenie procesów ozonowania i katalizy określane jest jako tzw. ozonowanie katalityczne, którego celem jest zarówno wytworzenie większej liczby wolnych rodników, również w niskim pH, jak i katalizowanie reakcji obecnych wolnych rodników w środowisku z cząsteczkami zanieczyszczeń. Efektem końcowym jest zwiększenie stopnia usunięcia zanieczyszczeń, bądź destrukcja tych zanieczyszczeń, których nie można usunąć drogą klasycznego ozonowania. W tym procesie wykorzystuje się zarówno procesy katalizy homogenicznej, jak i heterogenicznej. Katalizatorami procesu ozonowania są niektóre metale, rozpuszczalne jony metali ciężkich oraz nierozpuszczalne w wodzie tlenki tych metali. Mogą być one stosowane zarówno w katalizie homogenicznej, jak i heterogenicznej. W tej pierwszej wykorzystuje się głównie jony metali przejściowych, głównie Mn(II), Fe(II), Co(II) ale także Fe(III), Cu(II), Cd(II), Ni(II), Hg(II),

Ag(I), Zn(II), Ti(II), Pb(II), V(V), Mo(IV) i Cr(III) oraz inne (Sr(II) i Ce(III)). W procesach ozonowania katalitycznego, w warunkach heterogenicznych, wykorzystuje się natomiast tlenki metali (MnO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , $FeOOH$, Fe_2O_3 , CeO_2 , NiO , Ni_2O_3 , CuO , CoO , SnO_2 , MgO), metale (Cu, Ru, Pt, Co) osadzone na nośnikach (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , węgiel aktywny), zeolity podstawione jonami metali oraz węgiel aktywny [1]. Wśród tlenków metali procesne miejsce zajmuje dwutlenek manganu, zastosowaniu którego poświęcono szereg publikacji.

W pracy [2] badano wpływ komercyjnego MnO_2 na przebieg ozonowania kwasu szczawiowego w wodnym roztworze w przedziale $pH=3,2-7,0$. Oceniono wpływ ładunku dodawanego katalizatora oraz temperatury reakcji na wynik procesu ozonowania. Doświadczenia polegały na rozpuszczeniu kwasu szczawiowego (245 mg) oraz dodatku, w odpowiedniej dawce (do 200 mg), stałego MnO_2 do zbuforowanego roztworu wodnego (KH_2PO_4 , Na_2HPO_4 i H_3PO_4). Następnie roztwór został poddany ozonowaniu poprzez barbotaż strumieniem ozonowanego tlenu, którego 3% objętości stanowił ozon. W pracy tej wykazano skuteczność ozonowania katalitycznego w stosunku do kwasu szczawiowego, szczególnie w niskim pH, proponując jednocześnie mechanizm reakcji jako utworzenie produktu pośredniego: kompleksu $MnO_2-(COOH)_2$. W kolejnej pracy [3] badano rozkład kwasów sulfosalicylowego i propionowego na różnych komercyjnie dostępnych strukturach MnO_2 . Rezultaty wskazywały, że różnice w strukturze MnO_2 nie wpływały na destrukcję analizowanych związków, zaobserwowano natomiast wpływ pK kwasów oraz pH reakcji na punkt izoelektryczny (PZC) katalizatora. Podczas badań nie zaobserwowano bezpośredniej korelacji między wpływem MnO_2 na rozpad ozonu a destrukcją zanieczyszczeń. Zaproponowany przez autorów tej pracy mechanizm reakcji to atak ozonu na zaadsorbowany na katalizatorze związek. Brak jednak informacji dotyczących stężenia buforów stosowanych do kontroli pH (związkami poddawanych destrukcji były kwasy) oraz ewentualnych zmian pH. Wyniki badań nad rozpadem ozonu na MnO_x/Al_2O_3 i $MnO_x/SBA-15$ opisano w pracy [4]. Stwierdzono dodatni wpływ obu katalizatorów na rozkład ozonu, lecz nie wykazano wpływu obecności węglanów na destrukcję obu związków. Budzi to pewne zaskoczenie, ponieważ węglany są zaliczane do akceptorów wolnych rodników. W badaniach tych nie zdefiniowano składu katalizatora (określenie MnO_x wskazuje np. na możliwość istnienia układu $Mn_2O_3-MnO_2$), co skutkowało najprawdopodobniej jego zmianą w trakcie eksperymentu (PZC zmniejszył się po zakończeniu ozonowania do ok. 3).

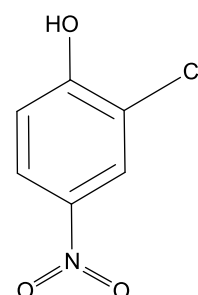
Badano także rozkład 2,4-dinitrotoluenu (DNT – materiał wybuchowy) podczas ozonowania katalitycznego w obecności jonów Mn^{2+} . Wykazano, że ozonowanie katalityczne miało miejsce wyłącznie wtedy, gdy do mieszaniny reakcyjnej dodano kwas szczawiowy. Z drugiej strony, dodatek wzrastających dawek węglanów skutkowało narastającym spadkiem skuteczności destrukcji DNT, co sugerowałoby rodnikowy charakter reakcji. Zaproponowany przez autorów wieloetapowy mechanizm reakcji, zakładający m.in. dysproporcjonowanie jonu Mn^{3+} (powstałego na skutek utlenienia jonu Mn^{2+} ozonem) do Mn^{2+} i Mn^{4+} oraz utlenianie kwasu szczawiowego przez MnO_2 , budzi pewne wątpliwości [5]. Autorzy pracy [6] badali degradację kationowego barwnika metylenowego na drodze ozonowania katalitycznego z udziałem dwutlenku manganu osadzonego na kaolinie przy pH=11. Wykazano stosunkowo wysoką skuteczność tego układu i zaproponowano mechanizm reakcji zakładający na pierwszym etapie adsorpcję barwnika na kaolinie, a następnie katalizowaną MnO_2 reakcję rodnikową degradacji barwnika. Wykazano również, że destrukcja barwnika podczas ozonowania na samym nośniku kaolinowym jest większa niż na samym katalizatorze MnO_2 . Stawia to pytanie o przyczyny tego zjawiska, ponieważ z kolei autorzy pracy [7] wykazali, że czysty Al_2O_3 nie przyczynia się do rozkładu ozonu. Niemniej pamiętać należy, że kaolin to glinokrzemian, a nie czysty tlenek glinu. Wątpliwości budzi natomiast nierealistyczny stosunek ilości barwnika (0,06 g) do ilości katalizatora (5 g kaolinu i 5 g MnO_2) przyjęty w pracy [6]. Ciprofloksacyn to antybiotyk tzw. drugiej generacji. Badania degradacji tego związku podczas ozonowania katalitycznego w obecności MnO_x osadzonego na nanorurkach węglowych, zarówno w roztworze modelowym, jak i ściekach wykazały działanie katalityczne nanorurek węglowych z MnO_x . Skuteczność degradacji antybiotyku malała jednak wraz ze wzrostem pH. Fakt ten autorzy łączą z trzema postaciami leku w zależności od pH [8]. Autorzy pracy [1], podsumowując te i inne cytowane w swoim artykule wyniki badań, zwrócili uwagę na pewne błędy i niekonsekwencje spotykane w wielu publikacjach, takie jak:

- nierealistyczny stosunek ilości substratu do katalizatora,
- brak oceny wpływu ewentualnych procesów adsorpcji zarówno badanego związku, jak i ozonu na katalizatorze na destrukcję tego związku,
- zmiana składu katalizatora podczas eksperymentu,
- brak kontroli pH (często jest tylko informacja o początkowej wartości pH).

Wątpliwości te należałoby rozszerzyć o problemy związane z oceną skuteczności procesu opartą wyłącznie na ubytku substratu, z pominięciem śledzenia tworzących się produktów reakcji. Określenie wpływu związków manganu na proces ozonowania było również przedmiotem badań autorskich, w których analizowano reaktywność dimetyloaminy (DMA) podczas jej ozonowania zarówno w obecności jonów Mn^{2+} , jak i dwutlenku manganu wykazując, że obecność dwutlenku manganu powoduje wzrost ilości powstającej N-nitrozodimetyloaminy. W innej pracy autor badał wpływ związków manganu na proces ozonowania amin trzeciorzędowych w kontekście ilości powstającej, podczas ich destrukcji, dimetyloaminy [9]. W literaturze brakuje jednoznacznej oceny skuteczności procesu ozonowania katalitycznego z udziałem tlenków metali, w tym dwutlenku manganu. Jedne prace zaprzeczają katalitycznej roli tlenków metali, natomiast inne ją potwierdzają. Dodatkowo

szereg eksperymentów potwierdzających (bądź zaprzeczających) przedmiotową tezę zawiera niedociągnięcia utrudniające prawidłową interpretację wyników.

W trakcie prezentowanych w niniejszej pracy eksperymentów podjęto działania eliminujące wymienione problemy w celu uzyskania odpowiedzi potwierdzającej bądź negującej katalityczne właściwości dwutlenku manganu. Przedmiotem badań było porównanie skuteczności ozonowania katalitycznego z udziałem dwutlenku manganu z klasycznym ozonowaniem. Związkiem poddawanym destrukcji w obu procesach był 2-chloro-4-nitrofenol (CNP) o wzorze $ClC_6H_3(NO_2)OH$ (rys. 1). Jest on słabo rozpuszczalnym w wodzie ciałem stałym wykorzystywanym jako fungicyd. Zaliczany jest do grupy związków niebezpiecznych dla zdrowia człowieka. Obecność zarówno atomu chloru, jak i grupy nitrowej w jego pierścieniu aromatycznym skutkuje wysoką odpornością tego związku na degradację.



Rys. 1. Struktura 2-chloro-4-nitrofenolu (CNP)
Fig. 1. Structure of 2-chloro-4-nitrophenyl (CNP)

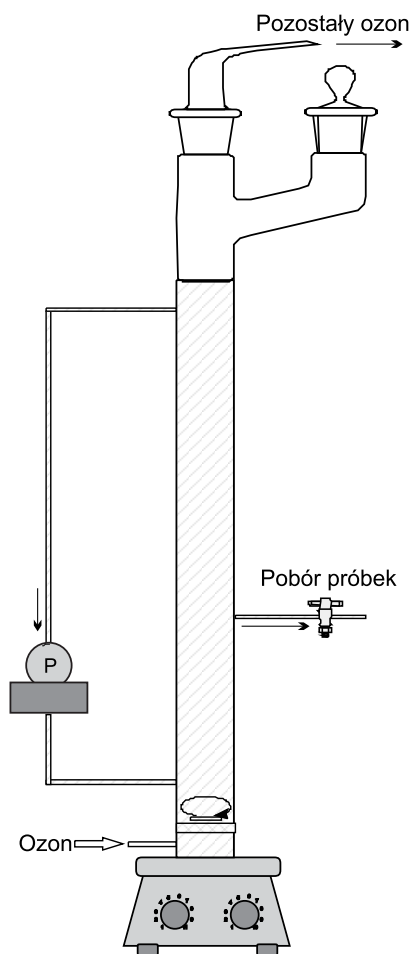
Zakres i metody badań

W badaniach zastosowano zbuforowaną wodę zdejonizowaną z dodatkiem CNP w ilości zapewniającej jego zawartość w mieszaninie reakcyjnej równą 25 g/m^3 i opcjonalnie katalizatora w postaci MnO_2 . Roztwór modelowy przygotowano dodając bufor ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O + H_3BO_3$) i związek poddawany degradacji do wody o wysokiej czystości (Millipore). Autorzy wcześniejszych badań z zakresu ozonowania katalitycznego [2–4, 9] standardowo wykorzystywali bufor fosforanowy (Na_2HPO_4) do stabilizacji pH reakcji. Jednak podnoszone wątpliwości dotyczące możliwego działania fosforanów jako akceptorów wolnych rodników [10] skłoniły autorów niniejszej pracy do zmiany składu buforu na inny, oparty na boraksie i kwasie borowym. Słaba rozpuszczalność obu związków, połączona z wymogiem osiągnięcia stężenia buforu na poziomie 0,05 M, uniemożliwiła przygotowywanie buforu w sposób tradycyjny, tj. drogą zmieszania stężonych roztworów obu składników. Problem rozwiązano przygotowując szereg suchych mieszanin boraksu i kwasu borowego, które po rozpuszczeniu w wodzie zapewniały osiągnięcie pH w zakresie od 6 do 9. Skład mieszaniny dobierano w taki sposób, aby ewentualna korekta pH roztworu mogła być regulowana wyłącznie przez dodatek zasady, w tym przypadku roztworu NaOH (>98%, Fluka).

Katalizator, tj. dwutlenek manganu, wytwarzano bezpośrednio przed eksperymentem drogą redukcji nadmanganianu potasu (>99,5%, Fluka) nadmiarem siarczynu potasu (>98%, Fluka). Otrzymaną suspensję kilkakrotnie przepłukano wodą o wysokiej czystości w celu usunięcia pozostałości siarczynu sodu, a następnie pozostawiono w celu

sedymentacji zawiesin do objętości 50 cm^3 . Zagęszczone do tej objętości zawiesiny katalizatora, zawierające 25 mg czystego MnO_2 , dodawano do mieszaniny reakcyjnej w testach ozonowania w obecności katalizatora oraz w testach adsorpcji. W przypadku ozonowania bez obecności katalizatora do mieszaniny reakcyjnej dodawano 50 cm^3 wody o wysokiej czystości. Opracowana na potrzeby niniejszych badań procedura wytwarzania katalizatora różni się od stosowanych przez innych autorów, tj. wykorzystania komercyjnego MnO_2 [2,3] lub produkowania go drogą reakcji utleniania związków manganu Mn^{2+} [4, 11]. Celowo zrezygnowano z tej drugiej opcji, w tym z najbardziej wydajnej reakcji wytwarzania MnO_2 w reakcji soli manganu Mn^{2+} z KMnO_4 [11]. W opinii autorów niniejszej pracy tylko zaproponowana procedura wytwarzania zapewnia, oprócz wykorzystania komercyjnego MnO_2 , otrzymanie czystego MnO_2 , a nie mieszaniny tlenków manganu. Pozostałe parametry procesu, w tym dawkę ozonu, wyznaczono zgodnie z procedurami opisanymi w pracy [9]. Badania nad ozonowaniem przeprowadzono z wykorzystaniem reaktora o pojemności $1,2\text{ dm}^3$, którego schemat przedstawiono na rysunku 2.

Zastosowane urządzenie zapewnia mieszanie ozonu z roztworem zawierającym związek poddawany destrukcji poprzez mieszanie zarówno mieszadłem magnetycznym, jak i drogą zawracania mieszaniny reakcyjnej ze szczytu reaktora do jego podstawy, gdzie ponownie kontaktuje się z wprowadzonym do reaktora ozonem. W skład każdego eksperymentu wchodziły trzy testy – ozonowanie bez obecności katalizatora, ozonowanie w obecności katalizatora

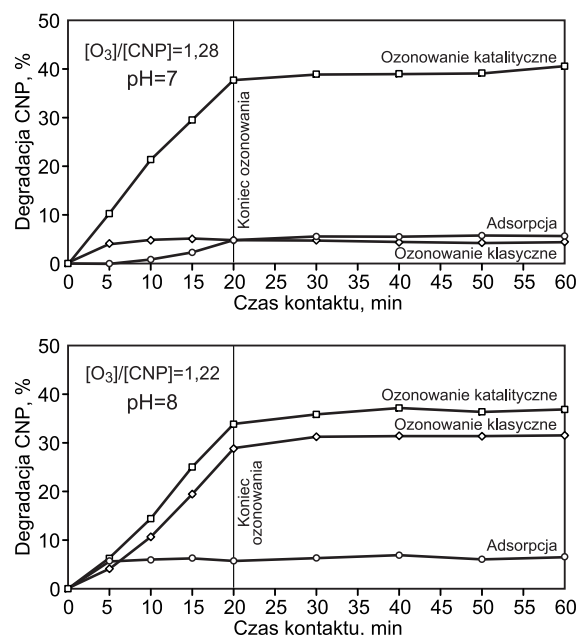


Rys. 2. Schemat reaktora badawczego
Fig. 2. Schematic diagram of study reactor

oraz test adsorpcji związku poddawane destrukcji na powierzchni katalizatora bez ozonowania. Zestawienie wyników pierwszych dwóch testów pozwalało na bezwzględne porównanie skuteczności techniki ozonowania klasycznego i katalitycznego. Test trzeci – adsorpcji – pozwalał ocenić górną granicę udziału adsorpcji CNP na powierzchni MnO_2 w ubytku tego związku z mieszaniny reakcyjnej, pozwalając tym samym na ocenę istotności stwierdzonej różnicy.

Dyskusja wyników badań

Wyniki eksperymentów oceny skuteczności ozonowania klasycznego i katalitycznego w destrukcji 2-chloro-4-nitrofenolu prowadzone przy $\text{pH}=7$ i $\text{pH}=8$ przedstawiono na rysunku 3.

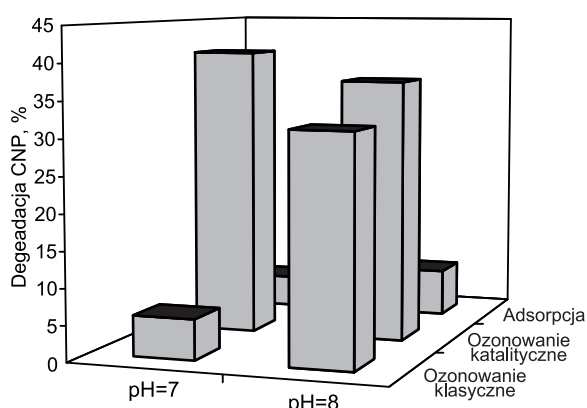


Rys. 3. Skuteczność degradacji 2-chloro-4-nitrofenolu w procesie ozonowania klasycznego i katalitycznego
Fig. 3. Degradation efficacy of 2-chloro-4-nitrophenyl in standard and catalytic ozonation process

W trakcie testów wykazano ponadto skuteczność działania buforu boraksowego, przy czym pH roztworu nie ulegało zmianie do końca eksperymentu.

Wyraźny ubytek CNP, sięgający 38%, zaobserwowano podczas 20-minutowego procesu ozonowania katalitycznego, natomiast niewielki ubytek (5%) uzyskano w procesie ozonowania klasycznego. Dalszy nieznaczny ubytek 2-chloro-4-nitrofenolu obserwowano jeszcze po zakończeniu ozonowania. Adsorpcja na dwutlenku manganu nie przekroczyła 5%. Przy $\text{pH}=8$ zaobserwowano natomiast wyraźny ubytek CNP zarówno podczas 20-minutowego ozonowania klasycznego (29%), jak i katalitycznego (34%). Uwzględniając adsorpcję CNP na dwutlenku manganu, różnice obu wartości można uznać za nieistotne. Dalszy niewielki ubytek 2-chloro-4-nitrofenolu obserwowany był jeszcze w ciągu pierwszych 10 min po zakończeniu ozonowania. Adsorpcja na dwutlenku manganu nie przekroczyła 7%.

Maksymalne wartości destrukcji CNP podczas ozonowania katalitycznego i klasycznego oraz adsorpcji, w zależności od pH , przedstawiono na rysunku 4. Zestawienie to wyraźnie wskazuje na różnice w stopniu degradacji CNP



Rys. 4. Maksymalna skuteczność degradacji CNP w procesie ozonowania klasycznego, katalitycznego oraz jego usuwania podczas adsorpcji, w zależności od pH
Fig. 4. Maximum efficacy of CNP degradation in standard and catalytic ozonation process and of its removal by adsorption as a function of pH

podczas ozonowania klasycznego w zależności od pH. Zwiększenie wartości pH z 7 do 8 skutkowało znacznym przyrostem skuteczności destrukcji 2-chloro-4-nitrofenolu z 6% do 32%, natomiast różnice uzyskane podczas ozonowania katalitycznego (41% wobec 37%) można uznać za nieistotne. Porównanie skuteczności ozonowania katalitycznego i klasycznego sugeruje natomiast zmniejszenie różnicy w degradacji CNP wraz ze wzrostem pH z 7 do 8. Wzrastała znacznie skuteczność ozonowania klasycznego, przy niezmiennej praktycznie degradacji 2-chloro-4-nitrofenolu podczas ozonowania katalitycznego.

Oceniając skuteczność procesu ozonowania w degradacji 2-chloro-4-nitrofenolu (maks. 40%) należałoby ją określić jako niezadowalającą, przy czym zastosowany nadmiar ozonu w stosunku do CNP (nieco ponad 1,2 M/M), był daleki od optymalnego.

Wnioski

♦ Wykazano wyraźny dodatni wpływ obecności dwutlenku manganu na degradację 2-chloro-4-nitrofenolu podczas ozonowania katalitycznego, w porównaniu z ozonowaniem klasycznym, przy pH=7.

♦ Nie zanotowano istotnego wpływu zmiany wartości pH (między 7 a 8) na skuteczność degradacji 2-chloro-4-nitrofenolu podczas ozonowania katalitycznego w obecności dwutlenku manganu w postaci suspensji.

♦ W przypadku ozonowania klasycznego zwiększenie wartości pH z 7 do 8 skutkowało istotnym wzrostem stopnia degradacji CNP.

♦ Degradację 2-chloro-4-nitrofenolu (maksimum 40%) w trakcie ozonowania, zarówno katalitycznego, jak i klasycznego, należy określić jako wysoce niezadowalającą. Jednakże celem badań było porównanie procesów ozonowania katalitycznego z klasycznym, a nie optymalizacja procesu degradacji CNP.

LITERATURA

1. J. NAWROCKI, B. KASPRZYK-HORDERN: The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Applied Catalysis B: Environmental* 2010, Vol. 99, pp. 27–42.
2. R. ANDREOZZI, A. INSOLA, V. CAPRIO, R. MAROTTA, V. TUFANO: The use of manganese dioxide as a heterogeneous catalyst for oxalic acid ozonation in aqueous solution. *Applied Catalysis A: General* 1996, Vol. 138, pp. 75–81.
3. S. TONG, W. LIU, W. LENG, Q. ZHANG: Characteristics of MnO₂ catalytic ozonation of sulfosalicylic acid and propionic acid in water. *Chemosphere* 2003, Vol. 50, pp. 1359–1364.
4. R. ROSAL, M.S. GONZALO, A. RODRIGUEZ, J.A. PERDIGÓN-MELÓN, E. GARCÍA-CALVO: Catalytic ozonation of atrazine and linuron on MnO_x/Al₂O₃ and MnO_x/SBA-15 in a fixed bed reactor. *Chemical Engineering Journal* 2010, Vol. 165, pp. 806–812.
5. H. XIAO, R. LIU, X. ZHAO, J. QU: Enhanced degradation of 2,4-dinitrotoluene by ozonation in the presence of manganese(II) and oxalic acid. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2008, Vol. 286, pp. 149–155.
6. L. GAO, Y. ZHAI, H. MA, B. WANG: Degradation of cationic dye methylene blue by ozonation assisted with kaolin. *Applied Clay Science* 2009, Vol. 46, pp. 226–229.
7. J. NAWROCKI, L. FIJOLEK: Effect of aluminium oxide contaminants on the process of ozone decomposition in water. *Applied Catalysis B: Environmental* 2013, Vol. 142–143, pp. 533–537.
8. M. SUI, S. XING, L. SHENG, S. HUANG, H. GUO: Heterogeneous catalytic ozonation of ciprofloxacin in water with carbon nanotube supported manganese oxides as catalyst. *Journal of Hazardous Materials* 2012, Vol. 227–228, pp. 227–236.
9. P. ANDRZEJEWSKI, L. FIJOLEK: Role of manganese dioxide in N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during dimethylamine (DMA) or other NDMA precursors ozonation. In: L. RIZZO, V. BELGIORNO [Eds.]: *Emerging Contaminants into the Environment: Contamination Pathways and Control*, Chapter 3, ASTER Publisher 2012.
10. J. NAWROCKI, S. BIŁOZOR [red.]: *Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2000.
11. S.C. ROY, P. DUTTA, L.N. NANDY, S.K. ROY, P. SAMUEL, S.M. PILLAI, V.K. KAUSHIK, M. RAVINDRANATHAN: Hydration of 3-cyanopyridine to nicotinamide over MnO₂ catalyst. *Applied Catalysis: General* 2005, Vol. 290, No. 1–2, pp. 175–180.

Andrzejewski, P., Nieto Herrero, J., Ugena Garcia-Consuegra, L. Efficacy Assessment of Manganese Dioxide Assisted Catalytic Ozonation in the Example of 2-chloro-4-nitrophenyl (CNP). *Ochrona Srodowiska* 2013, Vol. 35, No. 4, pp. 57–60.

Abstract: Available literature provides inconclusive assessment of efficacy of metal oxide assisted (manganese dioxide including) ozonation process. Some study results negate catalytic role of metal oxides, while other research confirms it. Therefore, comparative studies assessing efficacy of manganese dioxide assisted catalytic ozonation and of a standard procedure were performed. 2-chloro-4-nitrophenyl (CNP) was chosen for the experiments. Both chlorine

atom and nitro group in aromatic ring of the compound determine its high resistance to degradation. Buffered, CNP-containing (25 g/m³) model solution was ozonated in the reactor for 20 min (samples withdrawn up to 60 min) at varied pH and with or without manganese dioxide in suspension. It was demonstrated that CNP was degraded (up to 40%), both in standard and catalytic ozonation, while the efficacy of the latter was insignificantly higher at pH=7 than pH=8. Additionally, CNP degradation was demonstrated to cease when ozone dosing stopped. No further time-dependent CNP depletion was observed.

Keywords: Ozone, catalytic ozonation, 2-chloro-4-nitrophenyl, CNP, manganese dioxide, MnO₂.