

Przemysław ANDRZEJEWSKI, Robert WOLSKI,
Joanna ŁUKASIK

WYDZIAŁ CHEMII
UNIwersytet IM. A. MICKIEWICZA W POZNANIU

NADTLENODISIARCZAN SODU AKTYWOWANY JONAMI METALI JAK POTENCJALNY UTLENIACZ W TECHNOLOGII UZDATNIANIA WODY I OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW

METAL IONS ACTIVATED SODIUM PEROXYDISULFATE AS
THE POTENTIAL OXIDANT IN WATER AND WASTEWATER
TREATMENT TECHNOLOGIES

Sodium or potassium peroxydisulfate (PDS) is commonly used as a oxidation agent in Total Organic Carbons (TOC) measurement systems. Recently its application for water and wastewater treatment is considered. Its very strong oxidant however before reaction with organic pollutants, presented in water, PDS have to be activated. Both heating of PDS solution as well as UV radiation are the most often techniques for peroxydisulfate activation in TOC measurement. These activation techniques, chiefly thermal activation, however are not suitable for application of PDS for water and wastewater treatment. Thus other PDS activation methods were a subject of investigations. One of it, peroxydisulfate activation with transition ions, especially application of Fe^{+2} , seems to be very promising.

Authors compared an effectiveness of PDS activation, measured as a model compound (2-chlor-4-nitrophenol: 2CNP) destruction during 60 minutes reaction between PDS, activated with high temperature or Fe^{+2} , and 2CNP. The high temperature PDS activation is more effective compare to Fe^{+2} activation however kinetic of the second process is definitely higher. Moreover addition of PDS to 2CNP solution, prior to Fe^{+2} activator adding, significantly increase 2CNP destruction rate, independently of pH of process, compare to an activator and PDS sequence.

1. Wprowadzenie - cel badań

W technologii uzdatniania wody lub oczyszczania ścieków, oprócz tlenu, szczególnie w celu utlenienia obecnych w wodzie lub ściekach, potencjalnie groźnych zanieczyszczeń organicznych stosuje się silne utleniacze takie, jak: chlor, tlenek chloru(IV), ozon czy manganian(VII) potasu. Utleniacze wprowadzone do wody mogą reagować z zanieczyszczeniami znajdującymi się w wodzie zgodnie z mechanizmem cząsteczkowym jak i rodnikowym. Wadą reakcji zachodzących według mechanizmu cząsteczkowego jest powstawanie związków organicznych, które nie mogą być mineralizowane w tych procesach. Natomiast reakcje z wykorzystaniem wolnych rodników są procesami preferowanymi zarówno w technologii uzdatniania wody jak i oczyszczania ścieków. Poszukiwania technik sprzyjających wytwarzaniu wolnych rodników ukierunkowano głównie na połączenie ozonu, choć nie tylko, z innym czynnikiem sprzyjającym ich powstawaniu. Procesy te znane są pod ogólną nazwą Zaawansowanych Procesów Utleniania lub pod angielskim skrótem AOP (Advanced Oxidation Processes). Takimi zaawansowanymi procesami utleniania na bazie ozonu są procesy peroxone (ozon + nadtlenek wodoru), ozonowanie wspomagane promieniowaniem UV czy połączenie procesu ozonowania z procesem katalizy. Jednak, jak zaznaczono wyżej, wśród zaawansowanych procesów utleniania stosuje się też inne techniki jak reagent Fentona ($\text{Fe}^{+2} + \text{H}_2\text{O}_2$) i jego modyfikacje lub degradacja fotokatalityczna w wodnych zawiesinach półprzewodników (głównie TiO_2).

Obecnie pojawia się jednak coraz więcej doniesień o wykorzystaniu nadtlenodisiarczanu sodu lub potasu do usuwania związków organicznych z wody i ścieków, trudnych do utlenienia metodami tradycyjnymi. Idea sama w sobie nie jest nowa: już w 1966 roku Dogliotti i Hayon [1] opublikowali wyniki prac nad fotolizą jonu nadtlenodisiarczanowego w wodzie. Wykazali oni, że podczas tego procesu tworzą rodniki $\text{SO}_4^{\bullet-}$ zgodnie z mechanizmem reakcji:



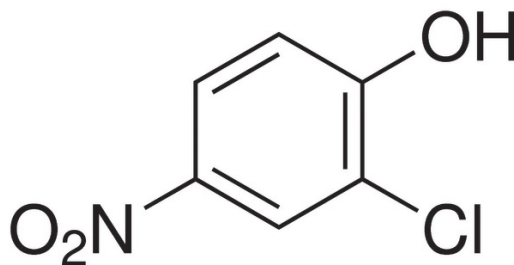
Podobnie zachowuje się mononadtlenodisiarczan :



Proces aktywacji jest niezbędny, ponieważ nadtlenodisiarczan sodu lub potasu bez dodatku aktywatora praktycznie nie reaguje z zawartymi w wodzie związkami organicznymi. Natomiast w obecności aktywatora, na skutek reakcji tworzenia rodników siarczanowych, następuje skuteczna mineralizacja związków organicznych, nawet do CO_2 i wody. Proces ten wykorzystany został w konstrukcji systemów do oznaczania tzw. Ogólnego Węgla Organicznego (OWO lub z angielska TOC), gdzie zawarte w wodzie związki organiczne mineralizowane są nadtlenodisiarczanem aktywowanym wysoką temperaturą lub promieniowaniem ultrafioletowym. Jednak przeniesienie tych technik aktywacji, szczególnie termicznej, do aktywacji procesów destrukcji zanieczyszczeń w skali technicznej jest nieopłacalne ekonomicznie. Zwrócono się więc w kierunku poszukiwania innych technik aktywacji nadtlenodisiarczanów, w tym, zastosowania jako aktywatorów jonów metali przejściowych na niskich stopniach utlenienia jak Fe^{+2} , Mn^{+2} czy Co^{+2} .

Anipsitakis i Dionysiou w roku 2004 przebadali skuteczność dziewięciu jonów metali przejściowych (Ag^+ , Ce^{3+} , Co^{+2} , Fe^{+3} , Fe^{+2} , Mn^{+2} , Ni^{+2} , Ru^{+3} i V^{+3}) jako aktywatorów nadsiarczanu potasowego ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) i mononadtlenosiarczanu potasowy (KHSO_5) w procesie destrukcji 2,4-dichlorofenolu jako związku modelowego [2,3]. Stosując reagenty w stosunku molowym metal/2,4DCP/utleniacz 4/1/4 i pH obojętne (z wyjątkiem jonu Fe^{+2}) wykazali, iż najwyższą skuteczność aktywacji (mierzoną procentem destrukcji 2,4-DCP) posiada odpowiednio jon Ag^+ w stosunku do nadtlenodisiarczanu potasu i jony Co^{+2} i Ru^{+3} w przypadku KHSO_5 .

Celem prezentowanych badań było porównanie dwóch technik aktywacji nadtlenodisiarczanu sodu: fizycznej (aktywacja termiczna) i chemicznej (aktywacja jonami Fe^{+2}). Związkiem modelowym użytym w badaniach skuteczności destrukcji w tych procesach był 2-chloro-4-nitrofenol. Związek ten znany jest pod skrótem 2CNP o wzorze $\text{ClC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{OH}$ i strukturze przedstawionej na rys.1. 2CNP jest słaborozpuszczalnym w wodzie ciałem stałym stosowanym jako fungicyd. Zaliczany jest on do grupy związków niebezpiecznych dla zdrowia człowieka a obecność atomu chloru jak i grupy nitrowej w pierścieniu aromatycznym powoduje dużą odporność związku na degradację.



2-CNP: 2-Chloro-4-nitrophenol, $\text{pK}_a=5,43$, $\text{mw}=173,55$ g/mol

Rys. 1. Struktura 2-chloro-4-nitrofenolu.

Fig. 1. The structure of 2-chloro-4-nitrophenol.

2. Metodyka badawcza

2.1 Aktywacja termiczna $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$

Leutze i in. w 2014 opublikowali wyniki badań nad mechanizmem reakcji nadtlenodisiarczanu (PDS) aktywowanego termicznie z atrazyną – pestycydem do niedawna stosowanym w ochronie roślin. Wykazali oni wysoką efektywność destrukcji tego związku w trakcie procesu biegnącego w temperaturze 60°C . Ponieważ utrzymanie temperatury reakcji na poziomie 60°C jest nieopłacalne z punktu widzenia ekonomiki procesu, istotne było udzielenie odpowiedzi na pytania czy proces jest skuteczny też w niskiej temperaturze albo czy wystarczy impuls termiczny do aktywacji nadtlenodisiarczanów.

W tym celu przeprowadzono szereg testów stosując 2CNP jako związek modelowy, szukając odpowiedzi na poniższe pytania:

- Czy 2CNP nie ulega samoistnej destrukcji w temperaturze 60°C?
- Czy nadtlenodisiarczan sodu reaguje z 2CNP w temperaturze pokojowej?
- Czy nadtlenodisiarczan sodu reaguje z 2CNP w temperaturze 60°C?
- Czy dalsze podnoszenie temperatury zwiększa stopień destrukcji 2CNP?
- Czy do inicjacji i utrzymania przebiegu destrukcji 2CNP w reakcji z PDS wystarczy impuls termiczny, czy też wymagane jest utrzymywanie temperatury 60°C podczas całego procesu? Badania prowadzono według poniższego schematu: wodny roztwór 2CNP o stężeniu: 3,5 mg/l i pH=3,9±0,5 podgrzewano do temperatury 60°C. PDS dawковано w ilości 39,5 mg tj. 0,17 mola w postaci roztworu wodnego. Stosunek molowy PDS do 2CNP wynosił 54/1 [M/M]. Pobierano próbkę zerową, a następnie dodano PDS i pobierano próbki po odstępach czasu: 1, 5, 10, 20, 40, 60 min. Próbki chłodzono ok. 2 min i dodawano po 120 µl metanolu. Wyznaczono skuteczność procesu na podstawie stopnia destrukcji 2CNP i ilości tworzącego się produktu.

W przypadku oceny wpływu dalszego podnoszenia temperatury na wydajność procesu roztwór 2CNP podgrzewano do temperatury 70°C. Natomiast ocenę skuteczności impulsu termicznego prowadzono utrzymując temperaturę procesu przez odpowiednio 20 i 40 min.

2.1 Aktywacja $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ jonami żelaza Fe^{+2}

W tym celu przeprowadzono dalsze testy stosując także 2CNP jako związek modelowy, szukając odpowiedzi na poniższe pytania:

- Czy rzeczywiście jon Fe^{2+} aktywuje PDS prowadząc do destrukcji 2CNP?
- Czy każdy jon Fe^{2+} aktywuje PDS?
- Czy skuteczność aktywacji jonami Fe^{2+} (mierzona stopniem destrukcji 2CNP) jest lepsza od aktywacji termicznej w 60°C?
- Czy skuteczność aktywacji jonami Fe^{2+} zależy od pH procesu?
- Czy zmiana sekwencji dodawania substratów zmienia stopień destrukcji 2CNP?
- Czy reakcja przebiega według mechanizmu cząsteczkowego czy rodnikowego?

Badania prowadzono według poniższego schematu: do wodnego roztworu 2CNP o stężeniu: 3,5 mg/l i pH pomiędzy 3,0 i 7,0 dodawano roztwór siarczanu(VI) żelaza(II) (w jednej z serii eksperymentów FeSO_4 zastąpiono równomolową ilością soli Mohra tj. $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$) a następnie PDS ilości 39,5 mg tj. 0,17 mola w postaci roztworu wodnego (stosunek $\text{Fe}^{+2}/\text{PDS}=1$ M/M). Stosunek molowy PDS do 2CNP wynosił 54/1 [M/M]. Pobierano próbkę zerową, dodano Fe^{+2} a następnie PDS i pobierano próbki w opisanych wyżej odstępach czasu. Próbki chłodzono ok. 2 min i dodawano po 120 µl metanolu w celu zatrzymania reakcji.

Oceniano skuteczność procesu na podstawie stopnia destrukcji 2CNP i ilości tworzącego się produktu.

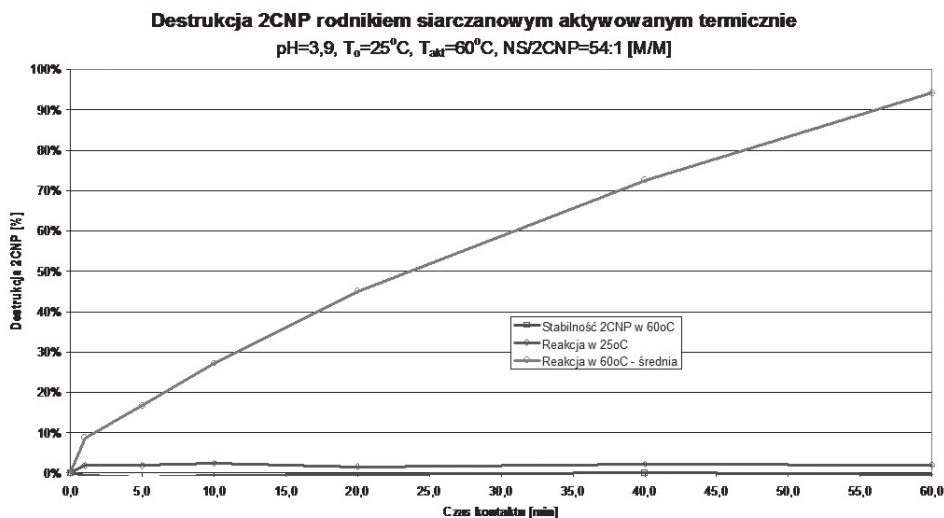
W przypadku oceny wpływu sekwencji dodawania odczynników na wydajność procesu, zmieniano kolejność dodawanego do roztworu 2CNP PDS i Fe^{+2} . Natomiast w eksperymentach dotyczących mechanizmu reakcji do wybranych próbek dodawano akceptory wolnych rodników tj. alkohol tert-butylovowy (TBA) i metanol (MeOH). Obydwa związki wychwytyją obecne w mieszaninie wolne rodniki, w tym siarczanowe, deaktywują je uniemożliwiając ich reakcję z obecnymi w wodzie związkami.

3. Uzyskane wyniki i ich omówienie

3.1 Aktywacja termiczna $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$

3.1.1. Problem samoistnej destrukcji 2CNP w temperaturze 60°C oraz reaktywność nadtlenodisiarczanu sodu z 2CNP w temperaturze pokojowej i 60°C .

Wyniki uzyskane przedstawiono na rys.2.

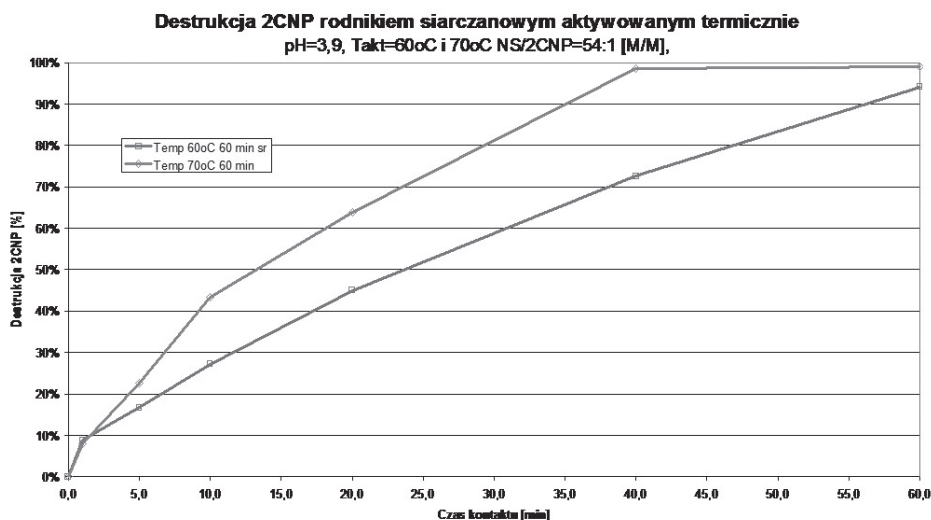


Rys. 2. Destrukcja 2CNP rodnikiem siarczanowym aktywowanym termicznie
Fig. 2. 2CNP destruction by thermal activated sulfonic radicals

Wyniki przedstawione na rysunku 2 wskazują, iż 2CNP jest stabilny w 60°C . (krzywa koloru niebieskiego), PDS wprawdzie reaguje z 2CNP w 25°C , jednak stopień destrukcji chloronitrofenolu jest bardzo niski i nie przekracza 5% (wykres brązowy). Natomiast PDS reaguje z 2CNP w 60°C , z wydajnością destrukcji powyżej 90% (wykres czerwony), jakkolwiek proces ten jest dosyć powolny.

3.1.2. Wpływ dalszego podnoszenie temperatury zwiększa stopień destrukcji 2CNP

Wyniki uzyskane przedstawiono na rys.3.

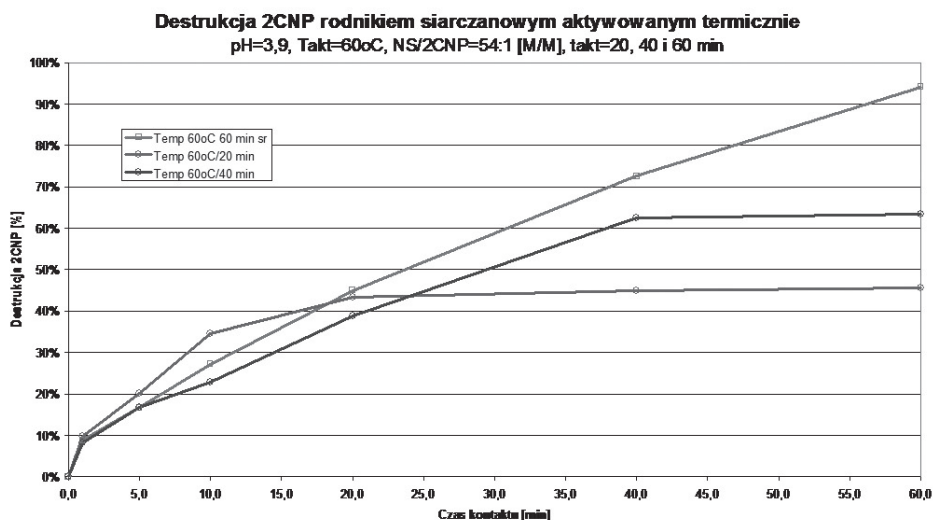


Rys. 3. Wpływ temperatury na destrukcja 2CNP rodnikiem siarczanowym aktywowanym termicznie
Fig. 3. An influence of temperature on 2CNP destruction by thermal activated sulfonic radicals

Proces aktywacji PDS prowadzony w temperaturze 60°C skutkuje ok. 95% stopniem destrukcji 2CNP (wykres czerwony). Natomiast zwiększenie temperatury do 70°C powoduje prawie całkowitą destrukcję 2CNP już w 40 minucie procesu (wykres fioletowy). Wskazuje to na wysoką zależność skuteczności procesu od temperatury.

3.1.3. Czy do inicjacji i utrzymania biegu destrukcji 2CNP w reakcji z PDS wystarczy impuls termiczny, czy też wymagane jest utrzymywanie temperatury 60°C podczas całego procesu?

Wyniki uzyskane przedstawiono na rys.4.



Rys. 4. Wpływ czasu ogrzewania mieszaniny reakcyjnej na destrukcja 2CNP rodnikiem siarczanowym aktywowanym termicznie

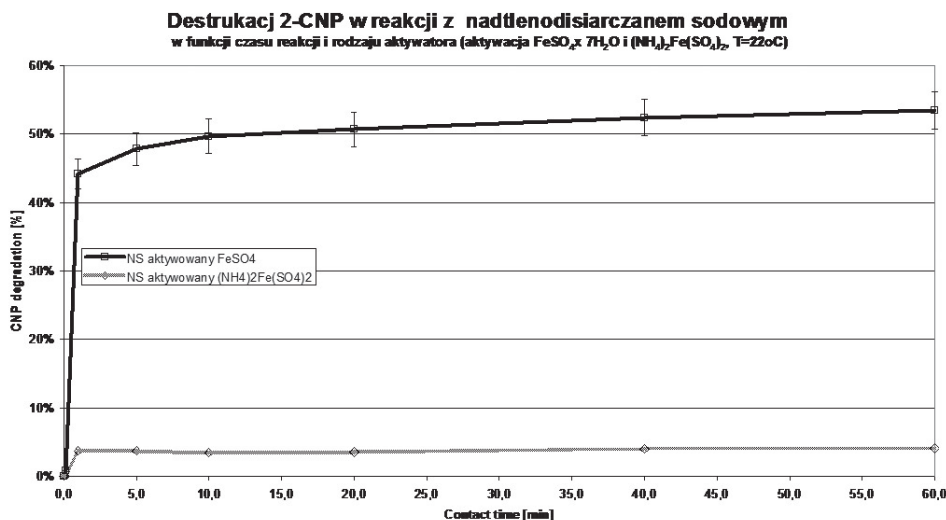
Fig. 4. An influence of the high temperature maintaining on 2CNP destruction by thermal activated sulfonic radicals

Zielony wykres przedstawia proces destrukcji 2CNP w przypadku zaprzestanie grzania po 20 minutach (wydajność procesu ok. 48%), niebieski wykres - zaprzestanie grzania po 40 minutach (destrukcja 2CNP ok. 65%) natomiast czerwony wykres-zaprzestanie grzania po 60 minutach (destrukcja 2CNP ok. 95%). W przypadku procesu ogrzewania trwającego odpowiednio 20 i 40 minut można zauważyć zatrzymanie reakcji destrukcji zaraz po przerwaniu ogrzewania. Oznacza to, że do inicjacji i utrzymania procesu destrukcji 2CNP w reakcji z PDS nie wystarczy impuls termiczny, wymagane jest utrzymywanie temperatury 60°C.

3.2 Aktywacja $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ jonami żelaza Fe^{+2}

3.2.1. Czy nadtlenodisiarczan sodowy aktywowany jonami Fe^{2+} przyczynia się do destrukcji 2CNP oraz proces ten zachodzi bez względu na strukturę soli siarczanowej ?

Uzyskane wyniki przedstawiono na rys.5.



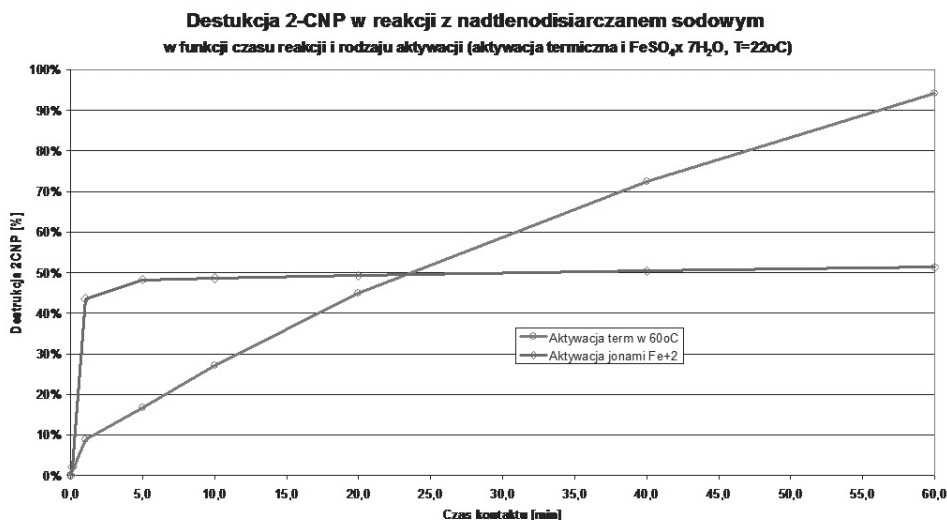
Rys. 5. Destrukcyj 2CNP rodnikiem siarczanowym aktywowanym jonami Fe^{+2} , w postaci soli FeSO_4 i Mohra

Fig. 5. 2CNP destruction by ferric ion activated sulfonic radicals: an influence of salt structure

Uzyskane wyniki potwierdziły literaturowe doniesienia [4], iż jony żelaza Fe^{+2} , pochodzące z siarczanu(VI) żelaza(II), aktywują PDS skutkując ponad 50% destrukcją obecne-go w wodzie 2-chloro-4-nitrofenolu. Jednak zastosowanie jonów żelaza Fe^{+2} , pochodzących z tzw. soli Mohra, nie skutkowało destrukcją 2CNP. Wskazuje to na decydującą rolę utlenienia żelaza Fe^{+2} do Fe^{+3} skutkujące przeniesieniem elektronu i aktywacją nad-tlenodisiarczanu sodu. Natomiast sól Mohra czyli siarczan amonowo-żelazowy jest strukturą odporną na utlenianie zawartego w nim żelaza co skutkuje wykorzystywaniem go jak wzorca żelaza Fe^{+2} m.in. w kolorymetrycznym jego oznaczeniu.

3.2.1. Porównanie skuteczności aktywacji jonami Fe^{2+} (mierzonej stopniem destrukcji 2CNP) z aktywacją termiczną w 60°C

Uzyskane wyniki przedstawiono na rys.6.

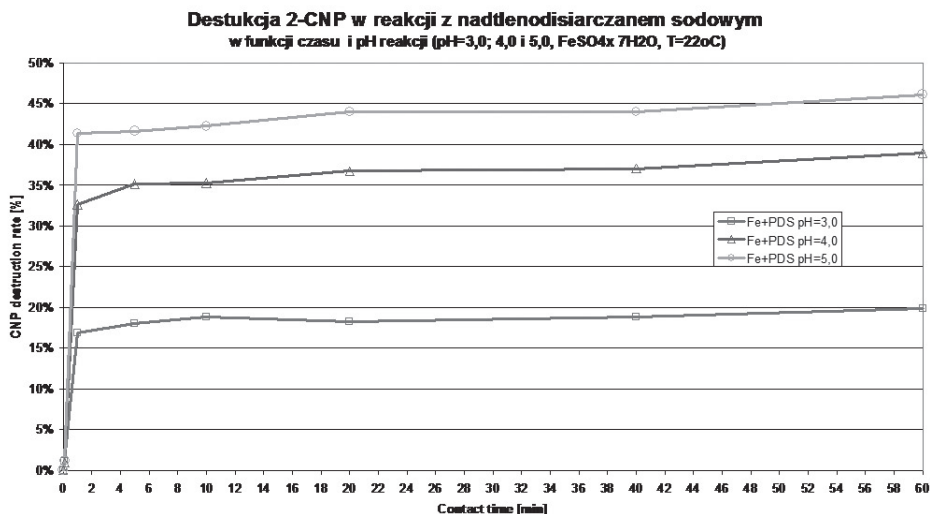


Rys. 6. Destrukcja 2CNP rodnikiem siarczanowym aktywowanym jonami Fe^{+2} i termicznie
Fig. 6. 2CNP destruction by ferric ion activated sulfonic radicals vs. thermal activated sulfonic radicals

Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują, na wyższą skuteczność destrukcji 2CNP w reakcji z nadtlenodisiarczaniem sodu aktywowanym termicznie, niż aktywowanym jonami żelaza Fe^{+2} (ok. 95% wobec ponad 50%). Jednak pamiętać należy o dwóch istotnych z technologicznego punktu widzenia parametrach: aplikacyjności i czasie reakcji. Aktywacja termiczna nie wchodzi w rachubę z przyczyn ekonomicznych a ponadto wysoką skuteczność destrukcji uzyskano po upływie 60 min, podczas gdy ponad 40% uzyskano dla aktywacji jonami Fe^{+2} już po upływie 1 minuty

3.2.3. Wpływ pH na skuteczność aktywacji PDS jonami Fe^{2+}

Uzyskane wyniki przedstawiono na rys.7.

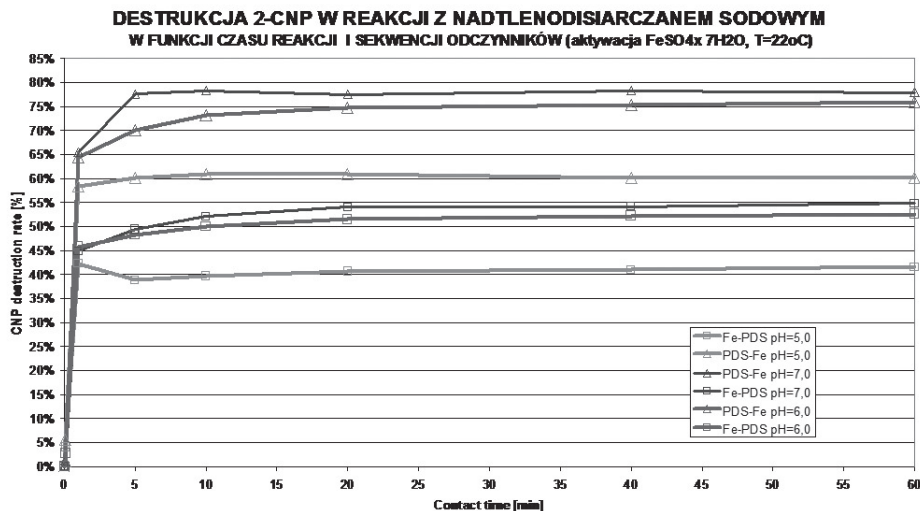


Rys. 7. Wpływ pH na destrukcję 2CNP rodnikiem siarczanowym aktywowanym jonami Fe^{2+}
Fig. 7. An influence of pH on 2CNP destruction by ferric ion activated sulfonic radicals

Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują, że pH środowiska reakcji ma wpływ na destrukcję 2CNP rodnikiem siarczanowym aktywowanym jonami Fe^{2+} . Wpływ ten, wzrost, jest szczególnie widoczny przy podwyższeniu pH z 3 do 4, natomiast różnice przy dalszym podwyższaniu są mniej znaczące. Autorzy łączą to z hydrolizą siarczanu(VI) żelaza(II) zachodzącą łatwiej w wyższym pH. Skuteczność utleniania Fe^{2+} do Fe^{3+} rośnie ze wzrostem pH, czyli transfer elektronu aktywującego jon nadtlenodisiarczanowy jest efektywniejszy.

3.2.4. Wpływ zmiany sekwencji dodawania substratów na stopień destrukcji 2CNP.

Uzyskane wyniki przedstawiono na rys.8.

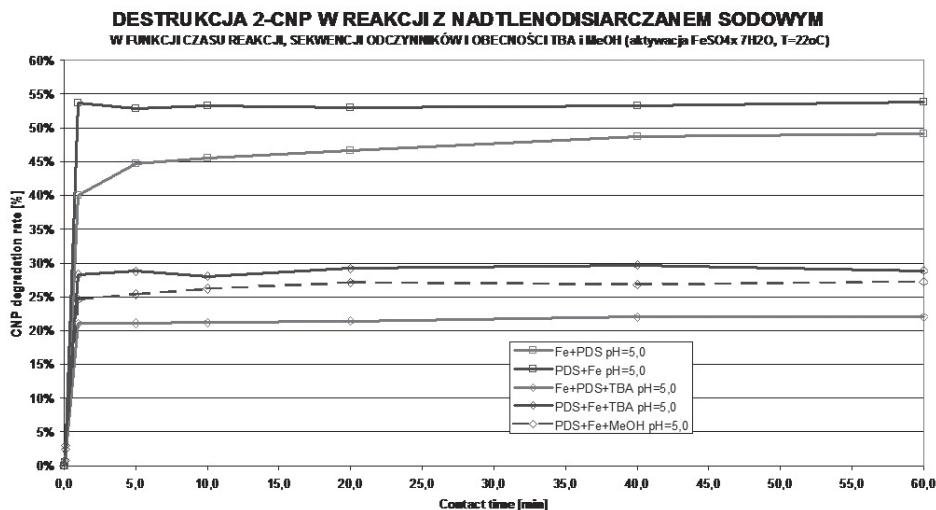


Rys. 8. Wpływ zmiany sekwencji dodawania reagentów na destrukcję 2CNP rodnikiem siarczanowym aktywowanym jonami Fe^{+2} w różnym pH
Fig. 8. An influence reagent addition sequence on 2CNP destruction by ferric ion activated sulfonic radicals at various pH

Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują, że zmiana sekwencji dodawania reagentów (z Fe^{+2} a następnie PDS na PDS a następnie Fe^{+2}) ma dodatni wpływ na destrukcję 2CNP i to niezależnie od pH reakcji. Dodatek aktywatora po dodaniu PDS wpłynął na uzyskanie nawet 80% destrukcji 2CNP w $\text{pH}=7,0$. Jedną z przyczyn tego zjawiska autorzy upatrują w zmniejszeniu czasu na utlenienia jonów Fe^{+2} przez tlen rozpuszczony w wodzie, który w przeciwnym wypadku zmniejsza ilość dostępnego aktywatora nadtlenodisiarczanu.

3.2.5. Identyfikacja typu reakcji: cząsteczkowy czy rodnikowy

Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 9.



Rys. 9. Wpływ obecności akceptorów wolnych rodników na destrukcję 2CNP rodnikiem siarczanowym aktywowanym jonami Fe^{+2} .

Fig. 9. An influence the presence of radical scavengers on 2CNP destruction by ferric ion activated sulfonic radicals.

Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują, że obecność akceptorów wolnych rodników (TBA lub MeOH), niezależnie od sekwencji dodawania reagentów (z Fe^{+2} a następnie PDS czy PDS a następnie Fe^{+2}) zmniejsza destrukcję 2CNP. Potwierdza to dane literaturowe, że reakcje te mają (przynajmniej w części) charakter rodnikowy).

4. Wnioski

1. Aktywacja nadtlendosiarczanu sodu jonami żelaza Fe^{+2} może być skuteczną reakcją destrukcji chloronitrofenoli w wodzie lub ściekach
2. Sekwencja dodawania odczynników PDS a następnie Fe^{+2} wydaje się być lepsza niż ta przedstawiana w literaturze.
3. Proces aktywowanego nadtlendosiarczanu wykorzystany do usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody lub ścieków wydaje się być interesującą alternatywą procesu Fentona

Bibliografia

- 1) Dogliotti, L. and Hayon, E. Flash Photolysis of Persulfate Ions in Aqueous Solutions. Study of the Sulfate and Ozonide Radical Anions. *The Journal of Physical Chemistry*, 1967, 71 (8) 2511-2516
- 2) Anipsitakis, G.P. and Dionysiou, D.D. Degradation of Organic Contaminants in Water with Sulfate Radicals Generated by the Conjunction of Peroxymonosulfate with Cobalt. *Environ. Sci. Technol.* 2003, 37 (20) 4790-4797
- 3) Anipsitakis, G.P. and Dionysiou, D.D. Radical Generation by the Interaction of Transition Metals with Common Oxidants. *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38 (13) 3705-3712
- 4) Lutze H.V., Bircher S., Rapp I., Kerlin N., Bakkour R., Geisler M., von Sonntag C. and Schmidt T.C. Degradation of Chlorotriazine Pesticides by Sulfate Radicals and the Influence of Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* 2015, 49, 1673–1680

