

**Ewa KĘDZIERSKA, Maria KONOPKA,
Krystyna KARDASZ, Karina PIOTROWSKA**
Politechnika Warszawska, Płock

ZASTOSOWANIE REAKCJI FENTONA DO ROZKŁADU UTLENIAJĄCEGO ETERU ETYLOWO-T-BUTYLOWEGO (ETBE) W WODNYCH EKSTRAKTACH BENZYN

Słowa kluczowe

Eter etyloowo-t-butyloowy, nadtlenuk wodoru, odczynnik Fentona, reakcja Fentona, tlenowe komponenty benzyn.

Streszczenie

W pracy podjęto próbę usuwania eteru etyloowo-t-butyloowego (ETBE) z wodnych ekstraktów benzyn poprzez utlenianie nadtlenukiem wodoru w reakcji Fentona. Zdolność ETBE do rozkładu pod wpływem nadtlenuku wodoru w temperaturze otoczenia stanowi potencjalną możliwość usuwania tego eteru z wody zanieczyszczonej benzyną, która zawiera ETBE jako komponent.

Wprowadzenie

Skażenie wód gruntowych spowodowane przedostaniem się benzyny, zawierającej eter etyloowo-t-butyloowy (ETBE) wymaga zastosowania specjalnych technik remediacji w porównaniu ze skażeniem wyłącznie węglowodorami. Wynika to głównie z faktu, że bakterie odpowiedzialne za biogedrację eterów nie są rozpowszechnione w środowisku naturalnym w takim stopniu, jak szczepy bakterii degradujące węglowodory.

Pośród chemicznych metod oczyszczania najbardziej godna uwagi jest metoda utleniania nadtlenukiem wodoru (metoda Fentona). Metoda ta jest opisana

w literaturze światowej, głównie jednak w odniesieniu do eteru metylowo-t-butylowego (MTBE) [1–4]. Próba zastosowania tej metody do rozkładu ETBE w temperaturze 90°C stanowiła przedmiot wcześniejszych badań [5]. Jeżeli jednak metoda miałaby znaleźć zastosowanie praktyczne do oczyszczania gruntu, wymagałaby stosowania temperatury otoczenia.

Niniejsza praca miała na celu określenie możliwości usunięcia zanieczyszczeń organicznych, w tym związków tlenowych, głównie ETBE, z ekstraktów wodnych otrzymanych z benzyny o LO = 95 o zawartości ETBE 5 i 10% obj. metodą utleniania nadtlakiem wodoru wobec katalizatora żelazowego ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) (metoda Fentona) w temperaturze otoczenia. Za istotne uznano określenie optymalnej ilości katalizatora $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ i najkrótszego czasu reakcji.

1. Metodyka pracy

Do celów badawczych przygotowano w identyczny sposób wodne ekstrakty benzyn (tabela 1). Wyrzäsano określoną ilość benzyny i wody destylowanej w ciągu kilku minut i pozostawiono na cztery doby, po czym rozdzielono na fazy wodną i organiczną. Taki sposób postępowania miał symulować warunki swobodnego kontaktu potencjalnej substancji zanieczyszczającej z wodą gruntową; świadomie unikano ciągłego mieszania substancji przez dłuższy czas.

Utlenianie nadtlakiem wodoru prowadzono w temperaturze otoczenia, z użyciem katalizatora $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (wprowadzanego w temperaturze pokojowej, z mieszaniem) przy pH 4÷5 (odczyn charakterystyczny dla ekstraktów wodnych). Ilość potrzebnego nadtlaku wodoru o stężeniu 30% wyliczano stechiometrycznie względem ChZT (określanego metodą z dwuchromianem potasu według normy PN-74/C-04578) surowego ekstraktu wodnego, tj. 7,1 ml 30% H_2O_2 na każde 10000 ChZT. Próbkę do analizy ChZT pobierano po upływie 30, 60 i 120 minut reakcji. Spadek wartości ChZT był miarą usunięcia zanieczyszczeń z badanych ekstraktów.

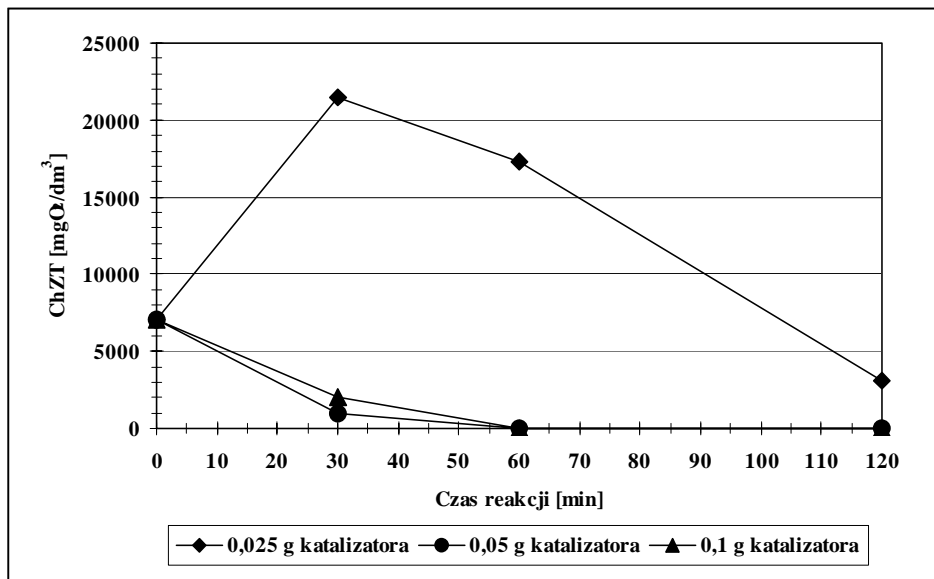
Tabela 1. Proporcje benzyny i wody do przygotowania ekstraktów wodnych

Nr ekstraktu	Benzyna, ml	Zawartość ETBE, %	H ₂ O, ml
1	1000	5	250
2	1500	5	375
3	1000	10	250

Do każdego badania przygotowano nowy ekstrakt wodny, licząc się z możliwością odparowania bądź utlenienia wyekstrahowanych związków po dłuższym przechowywaniu; w związku z tym przedstawione poniżej ekstrakty różnią się pod względem wartości ChZT, nawet przy zachowaniu tego samego stosunku benzyna: woda, jednak przy różnych objętościach użytych substancji.

2. Wyniki badań

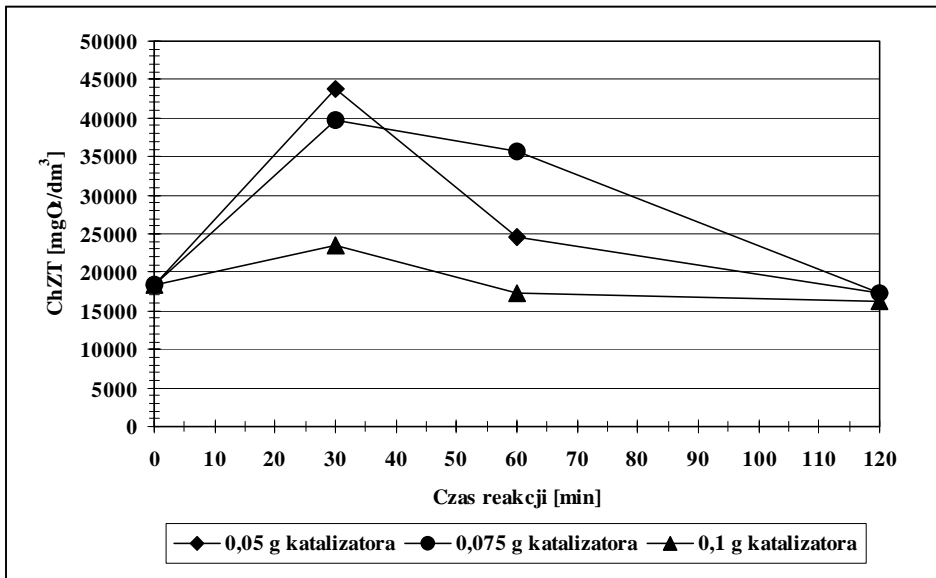
Wyniki oczyszczania ekstraktów wodnych wyszczególnionych w tabeli 1 przedstawiają rysunki 1–3.



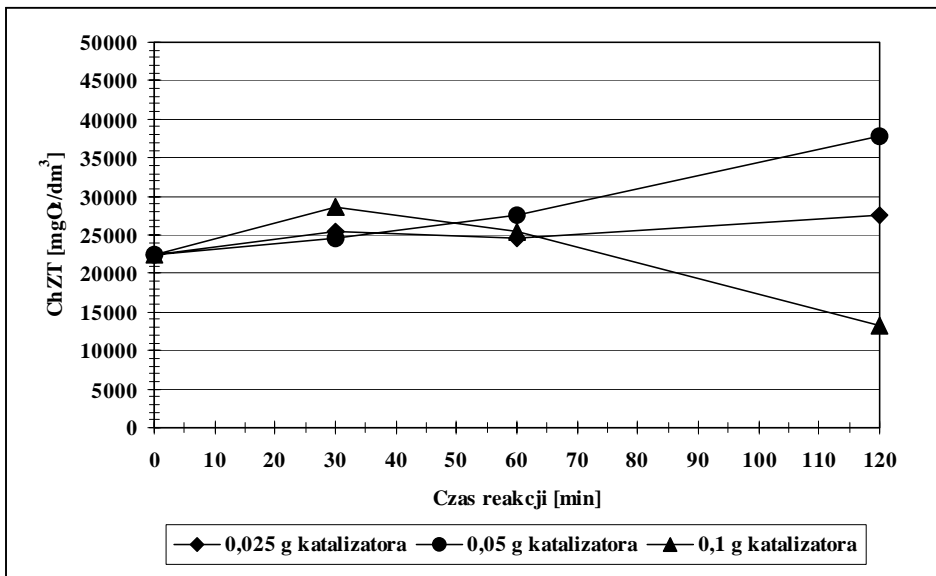
Rys. 1. Wpływ ilości katalizatora na wyniki oczyszczania ekstraktu wodnego nr 1, otrzymanego w wyniku kontaktu 1 dm³ benzyny o zawartości 5% obj. ETBE i 250 cm³ wody, za pomocą odczynnika Fentona w temperaturze otoczenia

Użycie katalizatora w ilości 0,1 i 0,05 g na 100 cm³ ekstraktu pozwoliło na obniżenie ChZT do wartości 0 mgO₂/dm³ już po upływie 60 minut (rys. 1). Natomiast zmniejszenie ilości katalizatora do 0,025 g na 100 ml ekstraktu okazało się niekorzystne. Przy tej ilości katalizatora zaobserwowano wzrost ChZT po 30 minutach, przypuszczalnie spowodowany redukcją dwuchromianu potasu pod wpływem nadtlenu wodoru w środowisku kwaśnym. Nadtlenek wodoru jest silniejszym utleniaczem niż dwuchromian potasu i dlatego nadmiar nadtlenu wodoru prowadzi niekiedy do zawyżenia wyników oznaczenia ChZT [6].

W przypadku ekstraktów wodnych nr 2 i nr 3 (rys. 2 i 3) nie udało się obniżyć zawartości ChZT do poziomu 0 nawet po upływie 120 minut i z użyciem 0,1 g katalizatora. Wzrost zawartości ChZT po 30 minutach można wytłumaczyć analogicznie jak w przypadku ekstraktu wodnego nr 1.

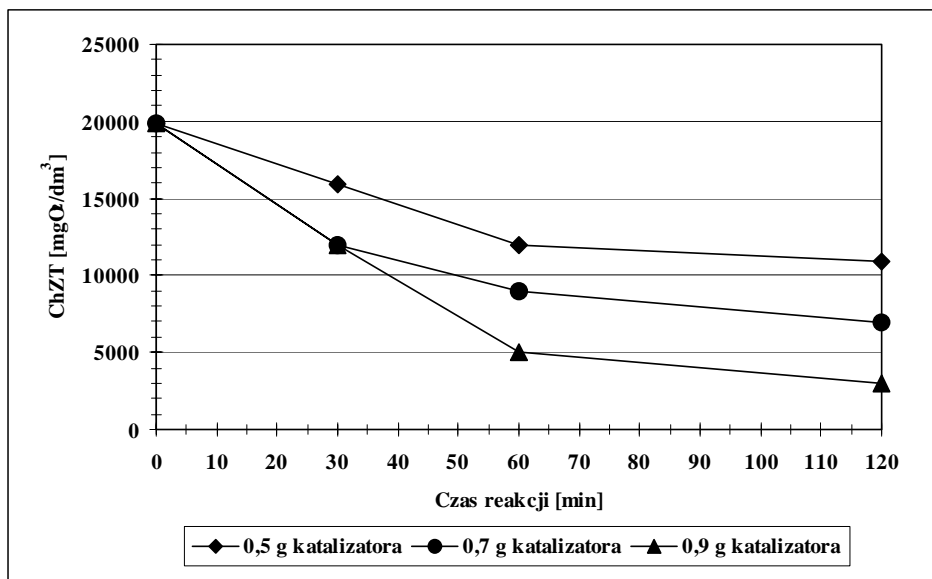


Rys. 2. Wpływ ilości katalizatora na wyniki oczyszczania ekstraktu wodnego nr 2, otrzymanego w wyniku kontaktu 1,5 dm³ benzyny o zawartości 5% obj. ETBE i 375 cm³ wody, za pomocą odczynnika Fentona w temperaturze otoczenia



Rys. 3. Wpływ ilości katalizatora na wyniki oczyszczania ekstraktu wodnego nr 3, otrzymanego w wyniku kontaktu 1 dm³ benzyny o zawartości 10% obj. zawartością ETBE i 250 cm³ wody, za pomocą odczynnika Fentona w temperaturze otoczenia

Uzyskane wyniki wskazują na konieczność użycia większej ilości katalizatora, zatem kolejne próby utleniania przeprowadzono wobec zwiększonych ilości katalizatora, tj.: 0,5; 0,7 i 0,9 g/100 cm³ ekstraktu. Otrzymane wyniki badań przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Wpływ ilości katalizatora na wyniki oczyszczania ekstraktu wodnego otrzymanego w wyniku kontaktu 1 dm³ benzyny o zawartości 10% obj. ETBE i 250 cm³ wody, za pomocą odczynnika Fentona w temperaturze otoczenia

W przypadku ekstraktu wodnego uzyskanego w wyniku kontaktu 1 l benzyny z 10% obj. zawartością ETBE osiągnięto znaczne obniżenie wartości ChZT z użyciem 0,9 g katalizatora po upływie 120 minut; całkowite usunięcie związków organicznych było jednak niemożliwe.

Oznaczanie ChZT jest metodą niespecyficzną, gdyż określa ogólną ilość związków organicznych w próbce. W celu określenia stopnia usunięcia związków tlenowych z ekstraktów wodnych, a w szczególności ETBE, w wyniku działania odczynnikiem Fentona, zastosowano metodę chromatografii gazowej. Badaniom poddano ekstrakty wodne uzyskane z benzyny o zawartości 10% obj. ETBE.

Analizy wykonywano z użyciem chromatografu gazowego HP 5890 zaopatrzonego w niepolarną kolumnę chromatograficzną (PONA-metylosilikon) o wymiarach: 50 m x 0,25 mm x 0,5 µm filmu, detektor płomieniowo-jonizacyjny (FIP) oraz przystawkę headspace do automatycznego dozowania fazy gazowej z nadciężkiej warstwy próbek.

Otrzymane wyniki badań przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Zestawienie wyników prób usuwania związków tlenowych z ekstraktów wodnych uzyskanych w wyniku kontaktu 1l benzyny o zawartości 10% obj. ETBE i 250 cm³ wody destylowanej (ekstrakt nr 3) metodą chromatografii gazowej

Katalizator [g/100cm ³ ekstraktu]	H ₂ O ₂ [cm ³ /100 cm ³ ekstraktu]	Rodzaj związku tlenowego	Zawartość [mg/dm ³] przed utlenianiem	Zawartość [mg/dm ³] po 30 min	Zawartość [mg/dm ³] po 60 min	Zawartość [mg/dm ³] po 120 min	Zawartość [mg/dm ³] po ok. 20 h
0,1	5,28	EtOH	1239,0	47,7	33,0	32,3	7,7
		MTBE	12,85	2,6	2,6	2,9	1,1
		ETBE	1877,50	168	140	173,0	37,1
0,2	0,81	EtOH	158,0	89,20	39,90	-----	22,0
		MTBE	1,40	1,20	0,83	-----	0,41
		ETBE	332,15	317,90	120,70	-----	41,0
0,3	1,7	EtOH	281,80	11,0	13,1	11,5	<1
		MTBE	2,28	0,76	0,84	0,91	<0,07
		ETBE	732,70	65,7	77,7	75,0	<0,05
0,4	1,38	EtOH	429,0	59,80	45,30	43,0	<1
		MTBE	3,90	1,90	1,40	1,0	<0,07
		ETBE	453,0	74,90	50,0	37,60	<0,05
0,5	8,9	EtOH	1902,50	<1	<1	<1	<1
		MTBE	20,9	0,51	0,47	0,47	<0,07
		ETBE	3513,50	16,8	1,3	0,14	<0,05
0,7	3,48	EtOH	725	6,4	<1	<1	<1
		MTBE	10,2	5,5	0,3	0,6	<0,07
		ETBE	1389	24,0	9,6	16	<0,05
0,9	3,39	EtOH	815	3,2	<1	<1	<1
		MTBE	9,60	1,1	0,9	0,6	<0,07
		ETBE	1266,0	43,6	24,8	13,0	<0,05

Okazuje się, że pomimo identycznego sposobu sporządzania, tj. wytrząsania 1l benzyny o zawartości 10% obj. ETBE z 250 cm³ wody destylowanej wyjściowe stężenia związków tlenowych zmieniały się w szerokim zakresie, tzn.:

EtOH 281–1902 mg/dm³

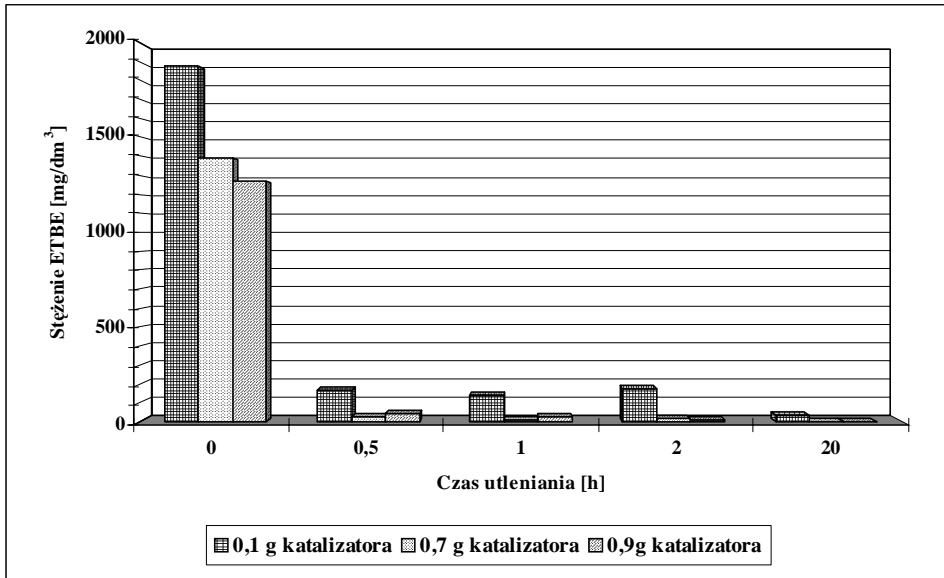
MTBE 1,40–20,9 mg/dm³

ETBE 332–3513 mg/dm³.

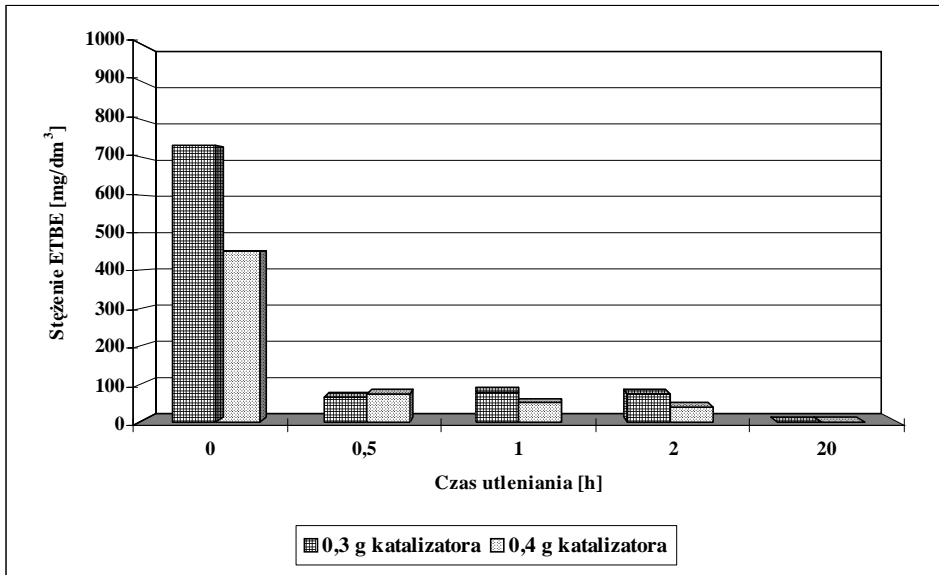
W związku z powyższym graficzne zestawienia wyników sporządzano dla określonych przedziałów zawartości ETBE – rys. 5–7.

Na rysunku 5 przedstawiono przebieg reakcji utleniania ekstraktów wodnych z wykorzystaniem 0,1, 0,7 i 0,9 g katalizatora. Po upływie 0,5 h trwania reakcji obserwuje się gwałtowny spadek stężenia ETBE w badanych próbkach,

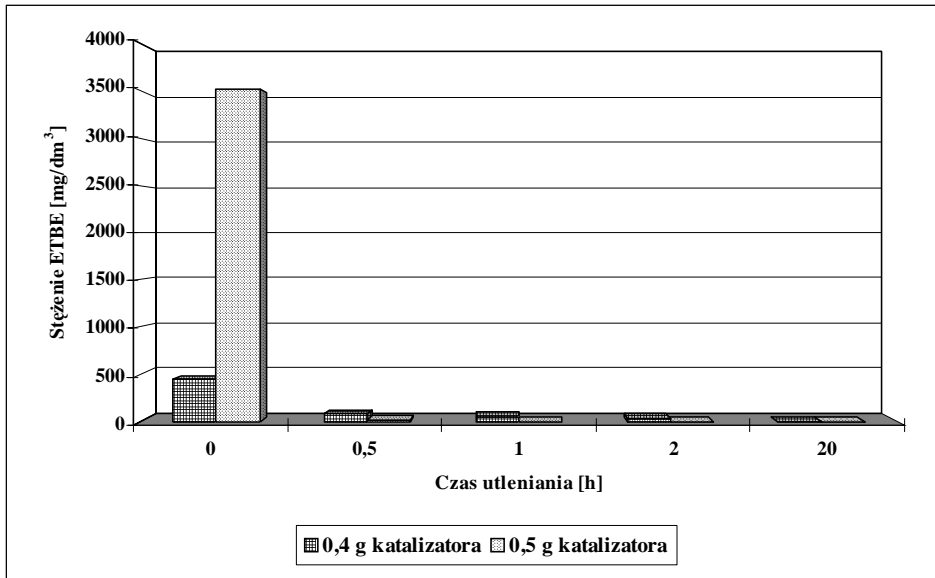
niezależnie od ilości użytego katalizatora. Stężenie ETBE, poniżej wykrywalności, uzyskano dla katalizatora użytego w ilości 0,7 i 0,9 g po upływie 20 h.



Rys. 5. Zmiany stężenia ETBE w czasie trwania procesu utleniania dla ekstraktów wodnych o wyjściowym stężeniu ETBE zawartym w przedziale 1200÷1900 mg/dm³



Rys. 6. Zmiany stężenia ETBE w czasie trwania procesu utleniania dla ekstraktów wodnych o wyjściowym stężeniu ETBE zawartym w przedziale 400÷800 mg/dm³



Rys. 7. Zmiany stężenia ETBE w czasie trwania procesu utleniania dla ekstraktów wodnych o ekstremalnych wartościach wyjściowego stężenia ETBE (453,0 i 3513,50 mg/dm³)

Na podstawie przedstawionych danych (tabela 2, rysunki 6 i 7) zaobserwano, że już po upływie 30 minut trwania procesu utleniania za pomocą odczynnika Fentona w temperaturze pokojowej stężenie ETBE obniża się znacząco, a po upływie 20 h – spada poniżej granicy wykrywalności tj. 0,05 mg/dm³, niezależnie od stężenia początkowego i ilości katalizatora. Zatem, oprócz ilości nadtlenu wodoru i katalizatora użytego do reakcji utleniania, na przebieg procesu usuwania ETBE ma również wpływ czas jego trwania.

Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że:

- O efektywności oczyszczania ekstraktów wodnych benzyny zawierającej ETBE decyduje zarówno ilość katalizatora, jak i czas trwania procesu utleniania.
- Usunięcie związków tlenowych, a zwłaszcza ETBE z ekstraktów wodnych benzyny z 10% zawartością ETBE, przy pomocy odczynnika Fentona w temperaturze otoczenia, jest możliwe przy użyciu 0,3–0,9 g katalizatora na 100 cm³ ekstraktu.

- Obniżenie stężenia ETBE poniżej progu wykrywalności, tj. poniżej 0,5 mg/l, następuje dopiero po upływie 20 h trwania procesu utleniania i przy zastosowaniu katalizatora w ilości powyżej 0,3 g/100 cm³.

Bibliografia

1. Ray, A.B., Selvakumar A., Tafuri A. N.: Treatment o MTBE-Contaminated Waters with Fenton's Reagent, *Remediation Journal*, 2002, Vol.12, 3, 81–93; materiały EPA/600/JA-03/117/ 2003.
2. Burbano, A.A., Dionysiou D.D., Richardson T.L., Suidan M.T.: Degradation of MTBE Intermediates using Fenton's Reagent, *Journal of Environmental Engineering*, 2002, Vol. 128, 9, 799–805.
3. Ray, A.B., Selvakumar A.: Treatment o MTBE using Fenton's Reagent; materiały EPA/600/JA-00/193/ 2000.
4. Mitani M.M., Keller A.A., Bunton C.A., Rinker R.G., Sandall O.C.: Kinetics and products of reactions of MTBE with ozone and ozone/hydrogen peroxide in water, *Journal of Hazardous Materials*, 2002, B89, 197–212.
5. Kędzierska E., Konopka M., Kardasz K., Gawinowska A., Baranowski P.: Ocena możliwości usuwania eteru etylowo-t-butyłowego z wód gruntowych za pomocą odczynnika Fentona, *Problemy eksploatacji*, 2005, 1(56), 153–159.
6. Kang Y., Cho M., Hwang. K.: Corrections of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test, *Water Research* vol. 33, no 5, p. 1238–1246, 1999.

Recenzent:

Jolanta GRZECHOWIAK

Application of the fenton's reaction for oxidative destruction of ETBE contained in water extracts of petrol

Summary

Ethyl- t- butyl ether (ETBE) is commonly used as a fuel component, which sometimes results in its introduction into the environment, especially to ground water. The aim of this research study is to investigate the activity of Fenton's reagent with the water extracts of the fuels containing ETBE. The ETBE removal was successfully accomplished at ambient temperature in the presence of more than 0,3 g of Fe SO₄ catalyst per 100 cm³ of the extract.

