
LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

DEKONTAMINACE PODZEMNÍ VODY OBSAHUJÍCÍ *tert*-BUTYL METHYL ETHER A AROMATICKÉ UHLOVODÍKY FOTOLÝZOU PEROXIDU VODÍKU

STANISLAV ŠABATA, RADEK LEHNERT,
JINDŘICH KARBAN, JIŘÍ HETFLEJŠ
a GABRIELA KUNCOVÁ

Ústav chemických procesů AV ČR, Rozvojová 135, 165 00
Praha 6-Suchbát
Hetflejs@icpf.cas.cz

Došlo 22.1.08, přijato 11.9.08.

Klíčová slova: *tert*-butylmethylether, oxidace MTBE,
fotolýza H_2O_2 , dekontaminace podzemní vody

Úvod

Čištění vod obsahujících *tert*-butylmethylether (MTBE) představuje technický problém vzhledem k nízké biodegradabilitě tohoto polutantu^{1–3} i jeho fyzikálním a chemickým vlastnostem (vysoké rozpustnosti ve vodě, nízké Henryho konstantě a relativně vysoké oxidační stabilitě), které velmi ztěžují jeho odstranění konvenčními technologiemi např. stripováním vzduchem, adsorpcí na aktivním uhlí či ozonizací provozovanou v čistírnách odpadních vod. V posledním desetiletí bylo zjištěno, že vhodnou alternativou by mohlo být využití tzv. pokročilých oxidačních procesů (AOP, advanced oxidation processes), jejichž účinnost byla prokázána v případě vod kontaminovaných aromatickými a halogenovanými uhlovodíky^{4,5}. Studie týkající se degradace MTBE těmito procesy byly shrnuty v nedávno publikovaném přehledném článku⁶. Jedním z nich je oxidace MTBE fotolýzou peroxidu vodíku. V tomto případě byla pozornost věnována jak mechanismu⁷ a kinetice procesu^{8–11}, tak z aplikačního hlediska důležitému posouzení vlivu dalších kontaminantů, zejména aromatických uhlovodíků^{11–13} (benzenu, toluenu, ethylbenzenu a xylenu – dále BTEX). Porovnání fotolýzy peroxidu vodíku s účinností některých dalších postupů (adsorpcí MTBE, stripováním či ozonizací) bylo provedeno se vzorky povrchových¹³ a podzemních vod^{11–13} i zdroji pitné vody¹⁴ a naznačilo možnost jejího použití jako čisticí operace. Komplikujícím faktorem se však v některých pracích

ukázalo^{11,12} být zpomalení degradace MTBE v roztocích obsahujících BTEX.

Stojí za zmínku, že tento efekt byl dosud studován jen se vzorky obsahujícími¹² relativně nízké koncentrace MTBE ($0,033\text{--}2,34\text{ mg l}^{-1}$) a BTEX ($0\text{--}1,28\text{ mg l}^{-1}$). Vzhledem k tomu, že průběh fotolýzy byl v tomto případě sledován jen v počátečních fázích reakce, není zřejmé, do jaké míry použité koncentrace BTEX ovlivňují vedle zpomalení fotolýzy MTBE i stupeň jeho degradace, případně zabráňují dosažení jeho úplné mineralizace.

Z tohoto důvodu se zdálo účelným rozšířit posouzení vhodnosti této metody i na reálné vzorky kontaminované řádově vyššími koncentracemi obou typů polutantů. Získané poznatky jsou shrnuty v této práci.

Experimentální část

Chemikálie

MTBE (> 99,9 %, kvality pro aniontovou polymeraci) – Kaučuk, a.s. Kralupy nad Vltavou a peroxid vodíku (30 %, p.a.) – Lachner, Neratovice. Vzorek podzemní vody byl odebrán firmou Aquatest Praha z čerpaného vrtu umístěného v areálu chemického závodu a sloužícího k dlouhodobému sledování stupně kontaminace ropnými látkami. Jeho složení je uvedeno na jiném místě (viz Výsledky a diskuse). Bentonit BA-03 (Keramost a.s., Most) a Sokoflok 26 (Sokoflok, s.r.o., Sokolov) byly dodány výrobcem.

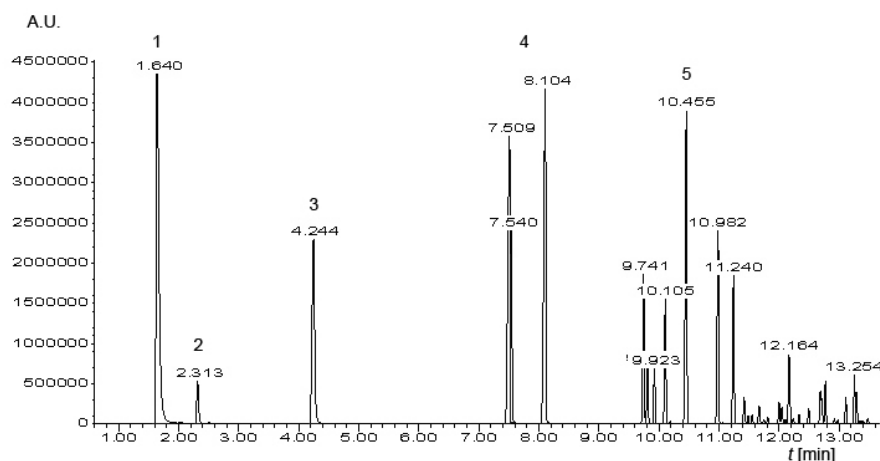
Fotolýza

Fotolytická degradace MTBE a BTEX byla provedena v míchaném reaktoru opatřeném chlazenou křemennou UV lampou Philips HPL-N ($\lambda = 254\text{ nm}$) koncentricky vnořenou do 300 ml vzorku fotolyzované látky. Po přidání požadovaného množství peroxidu vodíku byla reakční směs za míchání ozařována při laboratorní teplotě po stanovenou dobu za periodického odebírání vzorku pro analýzu průběhu reakce.

Analýza fotolytické degradace

Jako vhodná metoda byla zvolena plynová chromatografie spojená s hmotnostní spektrometrií (GC-MS). Vzorky reakční směsi byly zpracovány následujícím postupem: 1,5 ml vzorku bylo přeneseno do 4 ml lahvičky opatřené šroubovacím uzávěrem a přidáno 400 mg NaCl. Po jejím uzavření byla při teplotě 37 °C za míchání provedena mikroextrakce na 100 μm silikonovém vláknu SPME (doba extrakce 30 min).

K analýze byl použit přístroj Hewlett-Packard



Obr. 1. GC vzorku podzemní vody; 1 – MTBE, 2 – benzen, 3 – toluen, 4 – xyleny, 5 – ethylbenzen (přílehlé píky jsou isomerní ethyl(methyl)benzeny a trimethylbenzeny); retenční časy (min) u jednotlivých píků, A.U. jsou abundance

HP6890/HP5973 s kolonou DB-5ms (30 m × 0,25 mm × 0,25 μm) a heliem jako nosným plynem (vypočtený průtok 1 ml min⁻¹) při teplotním programu: 38 °C po dobu 5 min a poté teplotní gradient 10 °C min⁻¹ do 270 °C. Split/splitless injektor byl v režimu split (dělicí poměr 1:10) na teplotě 250 °C. Jako detektor byl použit hmotnostní spektrometr v režimu scan (*m/z* 35–220) s elektronovou ionizací (70 eV) a teplotou iontového zdroje 230 °C.

GC/MS chromatogram vzorku podzemní vody je uveden na obr. 1. Identifikace jednotlivých kontaminantů byla provedena pomocí vnějších standardů a porovnáním hmotových spekter změřených při zvolených retenčních časech s publikovanými spektry uloženými v databázi přístroje.

Ke kalibraci byly použity vzorky připravené ředěním výchozí směsi obsahující 200 mg l⁻¹ MTBE a po 50 mg l⁻¹ benzenu, toluenu, xylenu, ethylbenzen a *tert*-butylformiátu v poměrech 1:4, 1:10, 1:100, 1:500 a 1:2000. Vztah mezi odezvou přístroje a koncentrací pro jednotlivé látky byl vyjádřen korelační rovnicí. Současně byly stanoveny meze detekce v mg l⁻¹ pro:

MTBE	0,025	Xylen	0,008
Benzen	0,035	Ethylbenzen	0,001
Toluen	0,015	<i>tert</i> -Butylformiát	0,24
Fenol, aceton, formaldehyd a <i>tert</i> -butanol	< 5 mg l ⁻¹		

Předúprava vzorku podzemní vody

Adsorpce na aktivovaném bentonitu

Před použitím byl bentonit ve formě 20% vodné suspenze aktivován po 48 h postupem popsaným Duchkem se spolupracovníky¹⁵. Do vzorku kontaminované podzemní vody bylo za míchání přidáno 1 hm.% aktivovaného bentonitu. Po 10 min byl do směsi přikapán anionaktivní vodorozpustný polymer Sokoflok 26 (2 ml 0,1% roztoku na 1 litr upravované vody) a směs ponechána v klidu. Bě-

hem 10 minut došlo k vyvločkování a usazení suspenze. Z ní byla vodná vrstva odsáta a podrobena GC-MS analýze postupem popsaným výše.

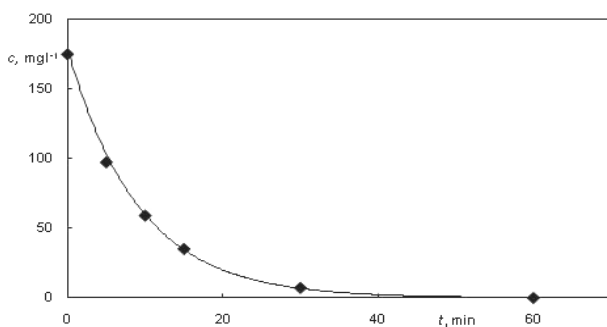
Biodegradace

Vzorek kontaminované vody o objemu 550 ml byl inokulován mikrobiálním konsorciem^{16,17} NEM předkultivovaným na směsi MTBE (50 mg l⁻¹) a methanolu (200 mg l⁻¹). Jeho degradace probíhala po stanovenou dobu na třepačce při 180 ot min⁻¹ a teplotě 28 °C. Změny ve složení po úpravě vzorku byly určeny GC-MS metodou popsanou výše.

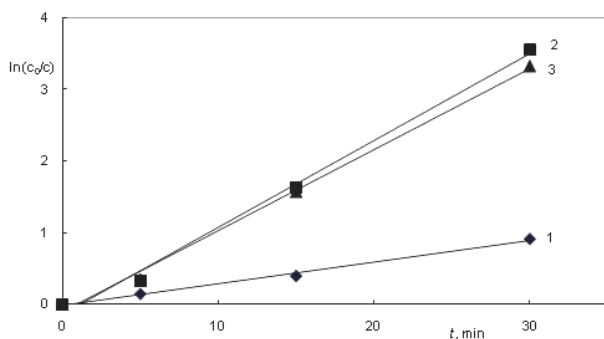
Výsledky a diskuse

Pro ověření vhodnosti fotolýzy H₂O₂ k odstranění MTBE z vod znečištěných dalšími látkami schopnými ovlivnit průběh jeho degradace byl vybrán vzorek podzemní vody z čerpaného vrtu, který sloužil k monitorování stupně kontaminace v areálu chemického závodu. Jeho složení (v mg l⁻¹: MTBE 235, benzen (B) 14,9, toluen (T) 42,1 ethylbenzen, směs isomerních ethyl(methyl)- a trimethylbenzenů (E) 26,5, xyleny (X) 29,1, suma BTEX 112,6, nepolární extrahovatelné látky 10, pH 8,01) ukazuje na vysoký stupeň kontaminace ropnými látkami (jeho chromatogram je na obr. 1).

S cílem posoudit vliv BTEX na degradaci MTBE byl nejprve sledován oddělený průběh fotolýzy MTBE a ropných příměsí. Vzhledem k již dříve pozorované velmi blízké reaktivitě benzenu, ethylbenzenu a xylenu¹² byly z přítomných BTEX fotolýze podrobeny jen benzen a toluen. Výchozí koncentrace uvedených látek byly voleny tak, aby byly blízké jejich zastoupení v reálném vzorku (u benzenu jako suma B a X), přičemž koncentrace peroxidu vodíku zaručovala, že z kinetického hlediska bude jejich degrada-



Obr. 2. Průběh fotolýzy MTBE; podmínky: $[MTBE]_0 = 200 \text{ mg l}^{-1}$ ($2,3 \text{ mmol l}^{-1}$), $[H_2O_2] = 0,7 \text{ g l}^{-1}$ ($20,7 \text{ mmol l}^{-1}$), 25°C



Obr. 3. Kinetika fotolýzy 1 MTBE, 2 benzenu a 3 toluenu; výchozí koncentrace: $[MTBE]_0 = 200 \text{ mg l}^{-1}$, $[T] = 50 \text{ mg l}^{-1}$, $[B] = 50 \text{ mg l}^{-1}$, $[H_2O_2] = 0,7 \text{ g l}^{-1}$, 25°C . Rychlostní konstanty pro jednotlivé látky k_1^{ind} (min^{-1}) jsou v tab. I

ce nultého řádu vůči tomuto reaktantu.

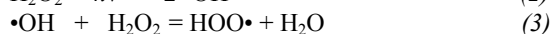
Fotolýza byla provedena v míchaném vsádkovém reaktoru s koncentricky vnořenou chlazenou UV lampou (viz popis v exp. části). Průběh degradace byl sledován GC-MS. Předběžná měření prokázala, že zvolená metoda i způsob přípravy vzorku popsany v exp. části umožňuje dostatečně přesně sledovat změny výchozích látek i tvorbu produktů během reakce.

Průběh fotolýzy MTBE při mol. poměru MTBE : $H_2O_2 = 1 : 9$ je zachycen na obr. 2. Jak je zřejmé z obr. 3 lze počáteční data velmi dobře popsat rovnicí pseudo-prvního řádu (rovnice (1)).

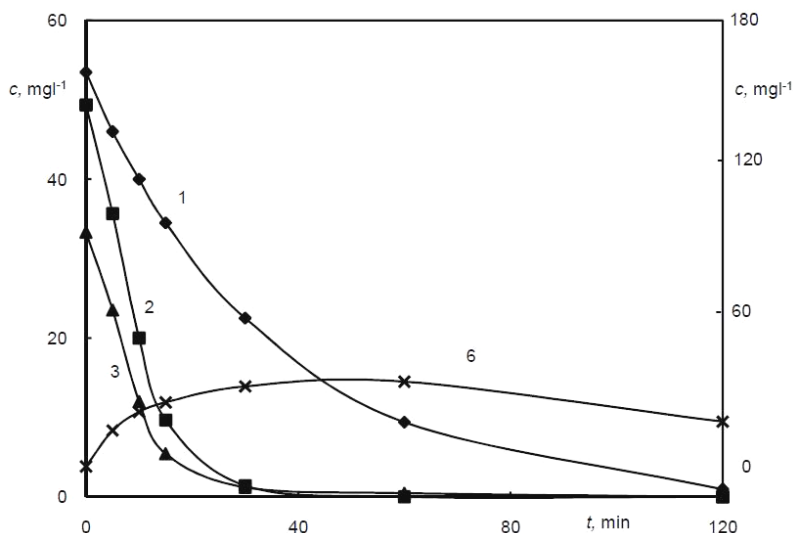
$$\ln(c_0/c) = k_1 t \quad (1)$$

Podobně jako MTBE je i fotolýza benzenu a toluenu pseudo-prvního řádu vůči oběma sloučeninám (křivky 2 a 3, obr. 3).

Rychlostní konstanty k_1 (min^{-1}) získané lineární regrese mají následující hodnoty: $k_1^{\text{MTBE}} = 0,109$, $k_1^{\text{toluen}} = 0,146$ a $k_1^{\text{benzen}} = 0,156$. Nižší k_1 pro MTBE ve srovnání s benzenem a toluenem je v souladu s rozdíly v jejich reaktivitě vůči radikálům $\bullet\text{OH}$, ($k_2^{\text{MTBE}} = 1,6 \cdot 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_2^{\text{toluen}} = 5,1 \cdot 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a $k_2^{\text{benzen}} = 7,8 \cdot 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, převzato z cit.¹²⁾ které jsou v daném systému⁶ dominantními reaktivními částicemi (rovnice (2)) zodpovědnými za přeměnu těchto látek (hydroperoxyradikály, $\text{HOO}\bullet$, vznikající reakcí (3) jsou ve srovnání s $\bullet\text{OH}$ podstatně méně reaktivní⁵).



Pokud jde o hodnotu k_1^{MTBE} , je v dobré shodě s hodnotami nalezenými při fotolýze za použití jiných experimentálních podmínek a zařízení (srovnej např. $k_1^{\text{MTBE}} = 0,018 \text{ min}^{-1}$ pro : $[MTBE] = 80 \text{ mg l}^{-1}$, $[H_2O_2] = 0,6 \text{ g l}^{-1}$, xenonová výbojka 1000 W, vsádkový reaktor⁸,

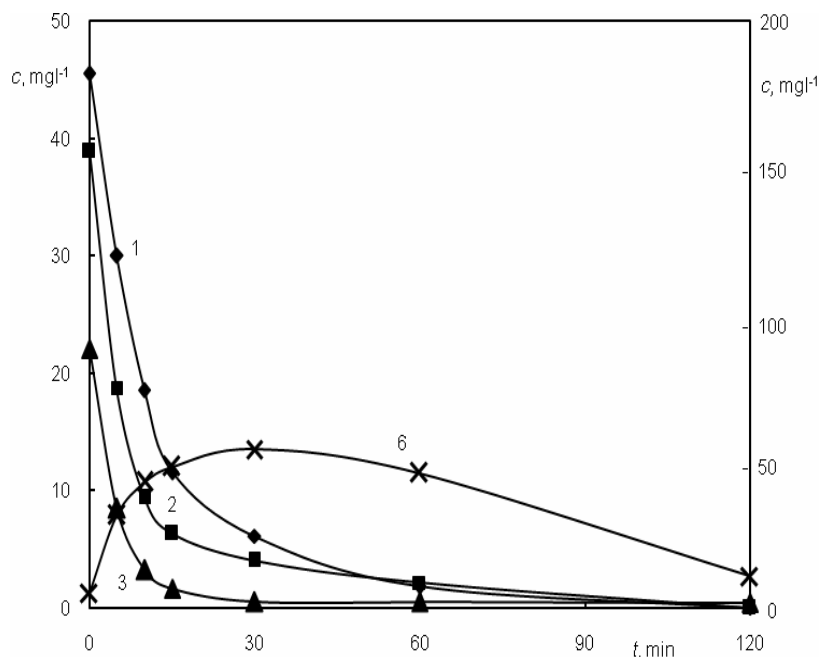


Obr. 4. Průběh fotolýzy modelové směsi MTBE, benzenu a toluenu při počáteční koncentraci $H_2O_2 = 0,7 \text{ g l}^{-1}$; koncentrace MTBE (1) na pravé stupnici, pro koncentrace benzenu (2), toluenu (3) a terc.butylformiátu (6) platí stupnice na levé straně obr. Rychlostní konstanty $k_1^{\text{směs}}$ jsou v tab. I

Tabulka I

Rychlostní konstanty pseudoprvního řádu [min^{-1}] degradace MTBE, benzenu a toluenu ($k_1^{\text{ind.}}$) a modelové směsi ($k_1^{\text{směs}}$) fotolýzou peroxidu vodíku (podmínky v experimentální části, výchozí koncentrace a průběh je na obr. 2, 4 a 5)

Sloučenina	$k_1^{\text{ind.}}$	$k_1^{\text{směs}}$	$k_1^{\text{směs}}$
	$[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,7 \text{ g l}^{-1}$	$[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,7 \text{ g l}^{-1}$	$[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,2 \text{ g l}^{-1}$
MTBE	0,109	0,030	0,071
Benzen	0,156	0,121	0,131
Toluen	0,146	0,113	0,172



Obr. 5. Průběh fotolýzy modelové směsi MTBE, benzenu a toluenu při počáteční koncentraci $\text{H}_2\text{O}_2 = 1,2 \text{ g l}^{-1}$; značení sloučenin jako v obr. 4. Rychlostní konstanty $k_1^{\text{směs}}$ jsou v tab. I

resp. $k_1^{\text{MTBE}} = 0,131 \text{ min}^{-1}$ pro: $[\text{MTBE}] = 10 \text{ mg l}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,0 \text{ g l}^{-1}$, nízkotlaká rtuťová lampa, průtokový reaktor⁹).

Degradace MTBE v přítomnosti benzenu a toluenu modelující reálný vzorek podzemní vody je znázorněna pro dva rozdílné přebytky peroxidu vodíku na obrázcích 4 ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,7 \text{ g l}^{-1}$) a 5 ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,2 \text{ g l}^{-1}$). Porovnání rychlostních konstant degradace za těchto podmínek s fotolýzou čistého MTBE (tab. I) svědčí o snížení její rychlosti, výraznějším za použití nižšího přebytku peroxidu vodíku.

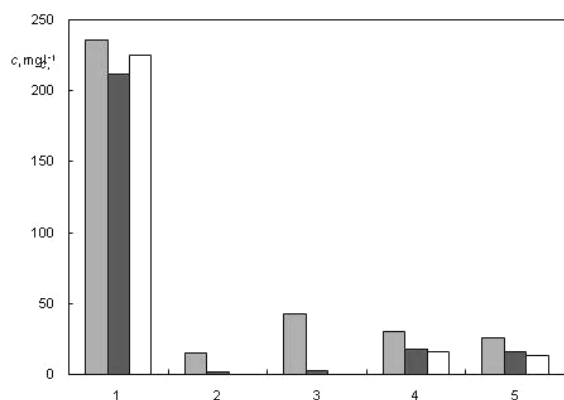
Praktickým důsledkem je téměř dvojnásobné prodloužení doby potřebné k odstranění 99,9 % MTBE z přibližně 60 na 120 min (srovnej obr. 2 a 4). Jak dokumentují údaje shrnuté v tabulce I, zvýšení koncentrace H_2O_2 má očekávaný příznivý vliv na rychlost degradace MTBE v počáteční fázi reakce i celkovou dobu fotolýzy (obr. 5, 99,9%

konverze MTBE bylo dosaženo za 85 min).

Z obr. 4 a 5 je dále zřejmé, že v obou případech poskytuje fotolýza MTBE methyl *tert*-butylformiát (TBF, křivka 6) jako hlavní meziprodukt jeho degradace. Přestože primární produkty vznikající oxidací TBF, aceton a formaldehyd⁷, nebyly v reakční směsi nalezeny, vzhledem k mezi detekce použité analytické metody nelze vyloučit jejich vznik v koncentracích nepřesahujících však 5 mg l^{-1} . Stojí za zmínku, že podobný průběh byl pozorován i Changem a Youngem⁹ při studiu počáteční fáze fotolýzy MTBE při molárních poměrech $\text{MTBE} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 4\text{--}15$.

Vyšší fotolytická stabilita^{9,18} TBF ve srovnání s MTBE dále prodlužuje dobu dekontaminace v případě nižšího přebytku H_2O_2 (křivka 6, obr. 4).

Pokud jde o BTEX, v průběhu fotolýzy nebyl pozorován vznik meziproduktů jejich degradace (např. hydro-



Obr. 6. Vliv předúpravy vzorku podzemní vody; 1 MTBE, 2 benzen, 3 toluen, 4 xyleny, 5 ethylbenzen. ■ před úpravou, ■ po adsorpci, □ po biodegradaci

xyaromátů či aldehydů), což by mohlo svědčit o jejich rychlé mineralizaci na $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Vzhledem k výše zmíněnému nepříznivému vlivu BTEX na degradaci MTBE byla před vlastní fotolýzou reálného vzorku zvolena jeho předúprava zaměřená na snížení obsahu těchto látek.

K tomu byly ověřeny dvě cesty: adsorpce na vhodném sorbentu a biodegradace. Z řady testovaných sorbentů se ukázal nejvhodnější aktivovaný bentonit. Změny ve složení vzorku po této úpravě jsou zřejmé z obr. 6. Biodegradaci za použití mikrobiálního konzorcia schopného degradovat aromatické uhlovodíky bylo postupem popsaným v experimentální části po 2 hodinách dosaženo odstranění BTEX srovnatelné s adsorpcí bentonitem (obr. 6).

Fotolýza vzorku předupraveného bentonitem je znázorněna na obr. 7. Pro degradaci MTBE byla regresní

analýzou získána rychlostní konstanta $k_1 = 0,106 \text{ min}^{-1}$. Její zvýšená hodnota ve srovnání s k_1^{MTBE} pro modelovou směs za stejných podmínek ($k_1 = 0,071$, tab. I) potvrzuje příznivý vliv zvolené předúpravy. Ten se projevil i ve zkrácení doby dekontaminace. Shodná kinetika degradace byla nalezena i u vzorku podzemní vody upraveným biodegradací.

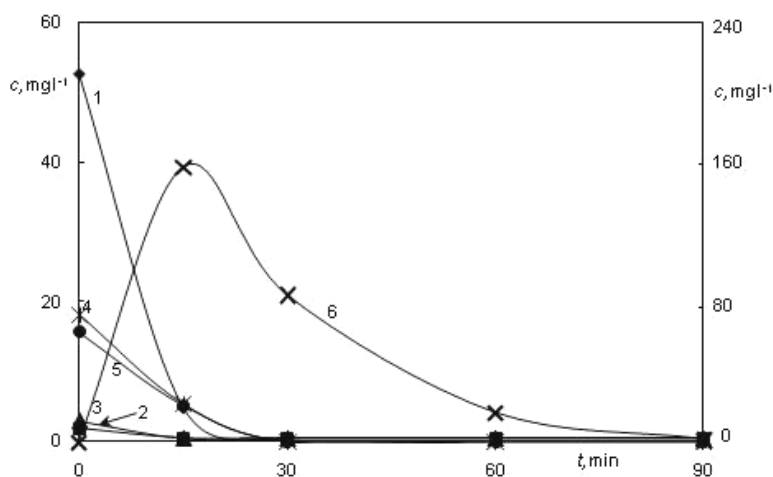
Závěr

Výše uvedené výsledky ukazují, že fotolýza peroxidu vodíku je účinným čisticím procesem aplikovatelným i v případě odpadních vod vysoce kontaminovaných MTBE a BTEX. Podobně jako v některých dalších pokračujících oxidačních procesech⁶ založených na využití radikálů $\cdot\text{OH}$ jako reaktivních částic, přítomnost BTEX snižovala rychlost degradace MTBE. Dále bylo zjištěno, že průběh procesu lze příznivě ovlivnit snížením obsahu BTEX jejich adsorpcí na aktivovaném bentonitu nebo jejich biodegradací. To vedlo nejen ke zkrácení doby dekontaminace, ale i k odstranění MTBE pod mez detekce použité analytické metody (GC-MS, MTBE $< 25 \mu\text{g l}^{-1}$).

Autoři děkují Grantové agentuře České republiky (projekt 104/05/2637 a Grantové agentuře AV ČR (projekt IAA400720703) za finanční podporu této práce.

LITERATURA

- Fortin N. Y., Deshusses M. A.: Environ. Sci. Technol. 33, 2980 (1999).
- Bradley P. M., Landemeyer J. E., Chapelle F. H.: Environ. Sci. Technol. 33, 1877 (1999).



Obr. 7. Průběh fotolýzy vzorku podzemní vody upraveného adsorpcí; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,2 \text{ g l}^{-1}$, značení sloučenin jako v obr. 4

3. Vošahlíková M., Pazlarová J., Demnerová K.: Chem. Listy 98, 903 (2004).
4. Prousek J.: Chem. Listy 90, 229 (1996).
5. Prousek J.: Chem. Listy 90, 307 (1996).
6. Hetflejš J., Šabata S., Kuncová G.: Chem. Listy 101, 987 (2007).
7. Stefan M. I., Mack J., Bolton J. R.: Environ. Sci. Technol. 34, 650 (2000).
8. Zang Y., Farnood R.: Chem. Eng. Sci. 60, 2005 (2005).
9. Chang P. B. L., Young T. M.: Wat. Res. 34, 2233 (2000).
10. Safarzadeh-Amiri A.: Wat. Res. 35, 3706 (2001).
11. Cater S. R., Stefan M. I., Bolton J. R., Safarzadeh-Amiri A.: Environ. Sci. Technol. 34, 659 (2000).
12. Sutherland J., Adams C., Kekobad J.: Wat. Res. 38, 193 (2004).
13. Keller A. A., Sandall O. C., Rinker R. G., Mitani M. M., Bierwagen B., Snodgrass M. J.: Ground Wat. Monit. Rem. 20, 114 (2000).
14. Baus C., Hung HsuWen, Sacher F., Fleky M., Brauch H.-J.: Acta Hydrochim. Hydrobiol. 33, 118 (2005).
15. Duchek P., Engelthaler Z., Menkyna R.: Sklár a keramik 36, 202 (1986).
16. Vošahlíková M.: *Disertační práce*. VŠCHT v Praze, Praha 2006.
17. Gavlasová P., Kuncová G., Bolyó J., Karban J., Vošahlíková M., Pazlarová J.: Chem. Listy 100, 734 (2006).
18. Asadi A., Mehrvar M.: Int. J. Photoenergy 2006, 1.

S. Šabata, R. Lehnert, J. Karban, J. Hetflejš, and G. Kuncová (*Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Science of the Czech Republic, Prague*). **Decontamination of Groundwaters Containing *tert*-Butyl Methyl Ether and Aromatic Hydrocarbons (BTEX) by Photolysis of H₂O₂**

A highly contaminated groundwater (235 mg l⁻¹ MTBE and 112.6 mg l⁻¹ BTEX) was subjected to UV/H₂O₂ photolysis at ambient temperature in a batch UV reactor. GC/MS analysis showed that BTEX are completely destroyed while the degradation of MTBE proceeds via *tert*-butyl formate as the main reaction byproduct. High MTBE conversions (> 99.9 %) were obtained under conditions of the zero-order reaction with respect to hydrogen peroxide. The photolysis was of the first order with respect to both of MTBE and BTEX. The observed negative effect of BTEX on the rate of MTBE degradation was reduced by pretreatment of the groundwater with activated bentonite or by biodegradation. The pretreatment ensured short decontamination times and high MTBE degradation (> 99.95 %).