



نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران  
۳-۵ آذر، ماه ۱۳۸۳

## بررسی حذف ماده آلاینده MTBE از منابع آب تحت فرآیند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

داریوش سالاری<sup>۱\*</sup>، نظام الدین دانشور<sup>۲</sup>، فریدون آرمانفر<sup>۳</sup>. فائزه آقازاده<sup>۳</sup>

۱. دانشگاه تبریز- دانشکده شیمی- آزمایشگاه شیمی نفت

۲. دانشگاه تبریز- دانشکده شیمی- آزمایشگاه شیمی آب

۳. سازمان آب منطقه ای استان آذربایجان شرقی و اردبیل- اداره کل- گروه حفاظت و بهره

برداری از تاسیسات و منابع آب

[faezeh\\_chem@hotmail.com](mailto:faezeh_chem@hotmail.com)

[Salari\\_d@yahoo.com](mailto:Salari_d@yahoo.com)

[Daneshvar\\_nezam@yahoo.com](mailto:Daneshvar_nezam@yahoo.com)

### چکیده

MTBE که اخیراً به عنوان ماده افزودنی به بنزین، جایگزین تترااتیل سرب شده است، برای کاهش مونوکسیدکربن و ازن در خروجی آگزوز اتوموبیل ها و نیز افزایش عداکتان بکار می رود. با توجه به سمی بودن این ماده، تجزیه پذیری بیولوژیکی کم آن و طعم و بوی زننده ای که دارد حتی ریختن مقادیر نسبتاً کم این ماده می تواند اثرات منفی روی آبهای زیرزمینی و آبهای آشامیدنی داشته باشد. ماده آلاینده MTBE بوسیله فرآیند اکسایش پیشرفته نظیر UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> قابل حذف می باشد. میزان حذف MTBE، هنگامیکه فتولیز در غیاب فتوکاتالیزور و اکساینده انجام می گیرد، کم است. در حذف MTBE بوسیله فرآیند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>، تاثیر برخی از پارامترهای موثر مانند اثر نور UV، تاثیر زمان تابش نور UV، غلظت پراکسید هیدروژن، غلظت اولیه ماده آلاینده MTBE و pH مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که در شرایط بهینه بوسیله فرآیند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در مدت زمان ۴۰ دقیقه از تابش نور UV، MTBE بطور کامل حذف می شود. افزودن مقدار مناسب از H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> باعث افزایش قابل ملاحظه ای در سرعت اکسایش فتوکاتالیزی MTBE می گردد، ولی مقادیر مازاد پراکسید هیدروژن با غیرفعال کردن رادیکالهای هیدروکسیل، سرعت حذف را کاهش می دهد.

**واژه های کلیدی:** متیل ترسیو بوتیل اتر، سوخته های اکسیژنه، فرآیندهای پیشرفته اکسایش، رادیکال

هیدروکسیل

## مقدمه

در شهرهای بزرگ منابع متعددی برای آلودگی هوا وجود دارد که از آن جمله می توان به خودروها، صنایع، وسایل گرمایشی و منابع متفرقه از قبیل سوزاندن زباله های جامد، فعالیت های ساختمانی و تجاری اشاره کرد. در این میان خودروها نقش بارزی در تشدید آلودگی هوا دارند. با توجه به برهم کنش آب، خاک و هوا، آلودگی یکی از آنها، منجر به آلودگی بقیه خواهد شد. بدین معنی که تشدید آلودگی هوا، آلودگی آب و خاک را در پی دارد. باور بر این است که خطر آلودگی هوا ۱۱ برابر بیش از آلودگی آب و ۱۶ برابر بیش از آلودگی غذایی است. بی تردید افزایش سگته های ناگهانی، افزایش بیماریهای سرطانی و عصبانیت های جنون آمیز، سردردهای مزمن، ناراحتیهای تنفسی و قلبی نیز ناشی از افزایش آلودگی هوا در شهرهای بزرگ است. یکی از آلاینده های هوا که در سالهای اخیر تلاشهایی برای حذف آن صورت گرفته است، سرب است. منبع اصلی آلاینده سرب در هوای شهرها تترااتیل سرب است که بعنوان بالا برنده عداکتان به بنزین افزوده می شود. در جهان طی دوده گذشته از ترکیب MTBE بعنوان یک جانشین مناسب برای تترااتیل سرب استفاده شده است. در کشور ما نیز مسئولان تلاش کردند تا علاوه بر واردات این ترکیب و جایگزینی آن، واحدهای تولید این ماده در داخل کشور را برپا سازند. این در حالی است که گفته می شود ترکیب فعلی متیل ترسیوبوتیل اتر برای سلامت انسان خطرناک است و ضمناً باعث آلودگی آبها نیز خواهد شد. تلاش برای تصفیه MTBE با استفاده از تکنولوژیهای مرسوم مثل عریان سازی توسط هوا (airstripping)، جذب توسط کربن فعال و جذب بیولوژیکی چندان رضایتبخش نبوده است. فرایند زدایش توسط هوا بدلیل قابلیت حذف بیش از ۹۹٪ MTBE موجود در آب دارای بیشترین کاربرد می باشد. از طرفی بدلیل انحلال زیاد MTBE در آب، نیاز به نسبت های بالای هوا به آب داشته و بدلیل آلوده شدن هوای حاصله از فرایند به MTBE کاربرد آن در حذف MTBE اندکی سؤال برانگیز می باشد و در بیشتر موارد ممنوع است. کربن فعال تکنولوژی مخربی نیست و MTBE به سادگی از محیط آبی جذب کربن فعال می شود ولی هزینه عملیاتی آن بسیار بالا است، زیرا MTBE تمایل کمی برای انتقال بر روی کربن دارد و مقدار زیادی GAC لازم است تا مقدار کمی MTBE حذف شود. تصفیه بیولوژیکی برای حذف MTBE از آب آشامیدنی تحت شرایط کنترل شده انجام پذیر بوده و اکسیداسیون بیولوژیکی در غلظت های بالای MTBE در منابع آبی می تواند مفید باشد، از طرفی چون رشد باکتریها کند و ناپایدار است به همین دلیل فرایند حذف بیولوژیکی برای MTBE چندان رایج نیست. تصفیه های AOT روش امید بخشی برای حذف آلودگی MTBE از فاضلاب و آبهای زیرزمینی می باشد. اساس این تکنولوژیها تولید رادیکالهای با فعالیت بالاست. رادیکالهای هیدروکسیل در فرآیند اکسیداسیون پیشرفته تولید شده و مجموعه ای از واکنشهای زنجیره ای را آغاز می کنند که در نهایت به تولید مواد معدنی از MTBE می انجامد. زنجیره توسط رادیکالهای هیدروکسیل که اتم های هیدروژن را از MTBE جذب می کنند آغاز می شود که منجر به تولید آب و یکی از دو رادیکال ناپایدار آلی بسته به محل برخورد می شود. رادیکالها با اکسیدانی مانند اکسیژن واکنش نشان می دهند و محصولات واسطه متنوعی را تولید می کنند

که این ترکیبات پایدارند اما گمان می رود که در اثر حمله توسط رادیکالهای هیدروکسیل تجزیه شوند. محصول نهائی این فرآیند بطور عمده دی اکسیدکربن و آب است. در اکثر سیستم های تصفیه آب با پرتوهای فرابنفش برای تولید اشعه فرابنفش از نوع UV-C از لامپهای کم فشار محتوی بخار جیوه استفاده می شود. تابش های با طول موج ۲۹۰-۲۰۰ نانومتر معمولا برای فرآیندهای فتوکاتالیزی بکار می روند چون این تابش ها علاوه بر اینکه قادر به تحریک فتوکاتالیزورها هستند، باعث حذف میکروارگانیسم ها نیز می گردند.

فرآیند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> برای حذف آلاینده های منابع آب بکار می رود.

این فرآیند چندین مزیت دارد که عبارتند از:

- تولید رادیکالهای هیدروکسیل از فتولیز UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> فرایندی با کارایی بسیار بالاست.
- در این فرآیند هیچگونه انتشار آلودگی در هوا وجود ندارد.
- سیستم جمع و جور و از نظر مکانیکی ساده است.
- میزان پراکسید باقیمانده بسیار کم است.

در کار پژوهشی حاضر، حذف MTBE بوسیله فرآیند اکسایش پیشرفته UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> مورد مطالعه قرار گرفته است. در حذف MTBE تاثیر عوامل موثر در فرآیند از قبیل تاثیر نور UV، زمان تابش نور UV، تاثیر مقدار H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>، غلظت اولیه MTBE و pH با استفاده از فرآیند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> که یکی از فرآیندهای موثر اکسایش پیشرفته به شمار می رود، ارائه خواهد گردید.

## مواد و روشها

دستگاه GC (CROMPAK) CP-9001، دکتور FID (CROMPAK) ساخت هلند، دستگاه pH متر Philips PW 9422، لامپ UV (30W) ساخت شرکت Philips (UV-C)، تثبیت کننده جریان برق BICO 5000W، بهمزن مغناطیسی Ogawa Seiki، ترازو دیجیتال Shimadzu با دقت ۰/۰۰۱ گرم، میکروسرنج Hamilton، MTBE (99% Merk)، آب اکسیژنه (30% W/W) (Fluka)، هیدروکسید سدیم (Fluka)، ۱۲- اسید کلریدریک (Merk 37%)

## تعریف X (کسر تبدیل)

برای رسم نمودارهای لازم در این کار پژوهشی از X (کسر تبدیل) استفاده شده است. X در واقع بیانگر میزان تجزیه ماده اولیه (MTBE) است و رابطه آن بصورت زیر می باشد:

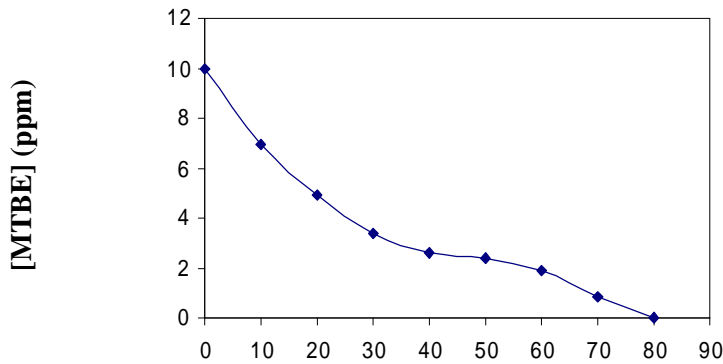
$$X = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (1-2)$$

که در این رابطه  $C_0$  بیانگر غلظت اولیه MTBE و  $C$  غلظت MTBE در هر لحظه می باشد و  $X$  نیز کسر تبدیل در آن لحظه است.

### بخش تجربی

#### ۱- بررسی تاثیر نور UV در حذف MTBE از محلول آب در فرآیند UV

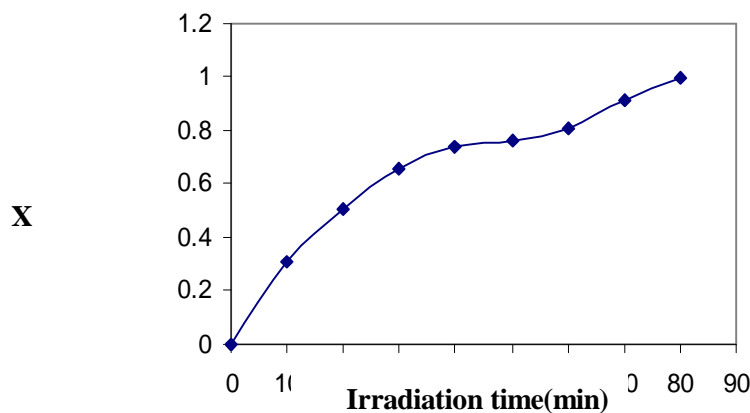
به منظور پی بردن به نقش موثر اشعه UV در حذف MTBE از محلول آب ، محلولی از MTBE به غلظت تقریبی ۱۰ ppm تهیه گردید سپس تحت تابش نور UV قرار گرفت و غلظت باقیمانده MTBE در هر نمونه توسط دستگاه GC اندازه گیری شد. مشاهده می شود که تابش نور UV موجب تجزیه و در نتیجه حذف MTBE از محلول آب می شود که در واقع این حذف از طریق فتولیز مستقیم صورت گرفته است و همانطوریکه در شکل دیده می شود با گذشت زمان ، راندومان حذف افزایش پیدا می کند و در دقیقه ۸۰ راندومان حذف به ۱۰۰٪ می رسد. همچنین کسر تبدیل MTBE با گذشت زمان افزایش یافته و پس از ۸۰ دقیقه به ۱ می رسد.



شکل ۱- نقش موثر فرآیند UV در حذف MTBE

Irradiation time(min)

شرایط عمل:  $[MTBE] = 10 \text{ ppm}$  ،  $pH = 6/5 - 7$  ، تحت همزدن مناسب و تحت تابش نور UV

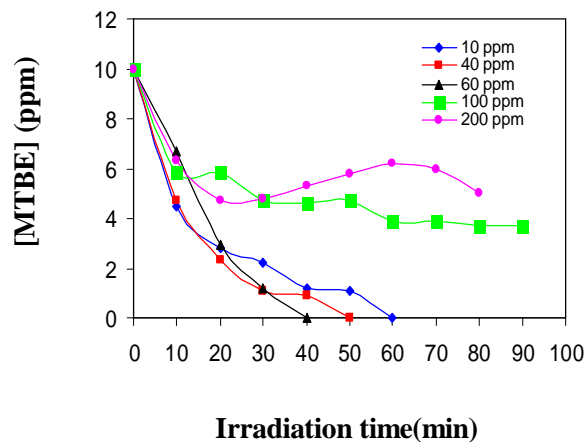


شکل ۲- نقش موثر فرآیند UV در حذف MTBE

شرایط عمل:  $[MTBE] = 10 \text{ ppm}$  ،  $pH = 6/5 - 7$  ، تحت همزدن مناسب و تحت تابش نور UV

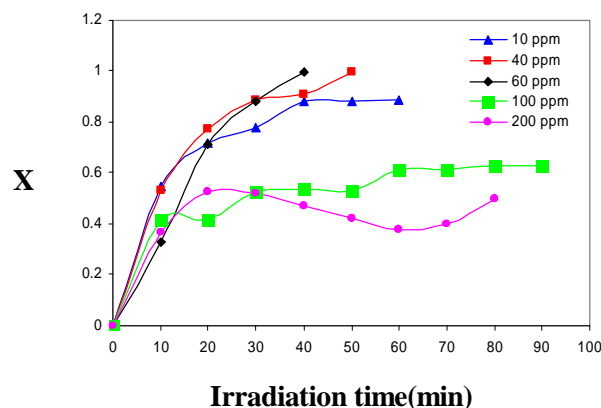
## ۲- بررسی اثر غلظت‌های مختلف $H_2O_2$ در حذف MTBE از محلول آب در فرآیند UV/ $H_2O_2$

همانطوریکه در اشکال (۴ و ۳) مشاهده می‌شود، با گذشت زمان غلظت MTBE کم می‌شود. بطوریکه وقتی غلظت پراکسید هیدروژن ۱۰ ppm می‌باشد، غلظت MTBE پس از ۶۰ دقیقه به صفر می‌رسد. وقتی غلظت  $H_2O_2$  به ۴۰ ppm می‌باشد، غلظت MTBE پس از ۵۰ دقیقه به صفر می‌رسد و در حالتیکه غلظت  $H_2O_2$  ۶۰ ppm می‌باشد، غلظت MTBE پس از ۴۰ دقیقه به صفر می‌رسد. با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن به ۱۰۰ ppm و ۲۰۰ ppm، مشاهده می‌شود که غلظت MTBE حتی بعد از گذشت ۸۰ دقیقه نیز به صفر نمی‌رسد. نتیجه می‌گیریم که با افزایش مقدار  $H_2O_2$  تا ۶۰ ppm، کسر تبدیل افزایش پیدا می‌کند که این افزایش مقدار پراکسید هیدروژن در واقع به علت افزایش شدید رادیکال‌های هیدروکسیل در اثر افزایش غلظت  $H_2O_2$  می‌باشد، ولی افزایش غلظت  $H_2O_2$  بیش از ۶۰ ppm باعث کاهش کسر تبدیل می‌شود که علت آن به ترکیب مجدد رادیکال‌های هیدروکسیل مربوط می‌شود.



## شکل ۳- اثر مقادیر مختلف $H_2O_2$ بر زمان حذف MTBE در فرآیند UV/ $H_2O_2$

شرایط عمل:  $[MTBE]=10 \text{ ppm}$ ،  $pH=6-7$  و تحت همزدن مناسب

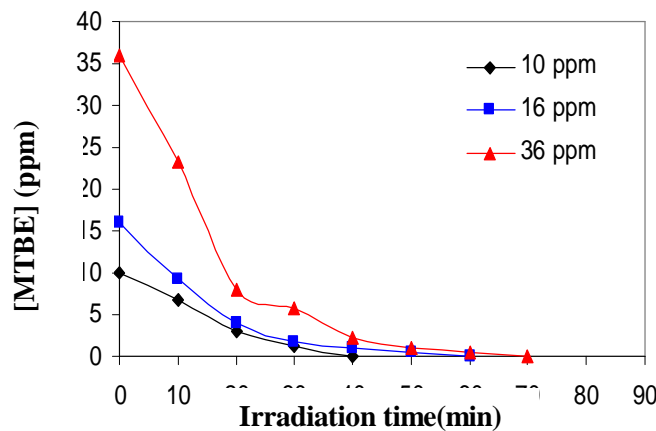


## شکل ۴- اثر مقادیر مختلف $H_2O_2$ در میزان حذف MTBE در فرآیند UV/ $H_2O_2$

شرایط عمل:  $[MTBE]=10 \text{ ppm}$ ،  $pH=6-7$  و تحت همزدن مناسب

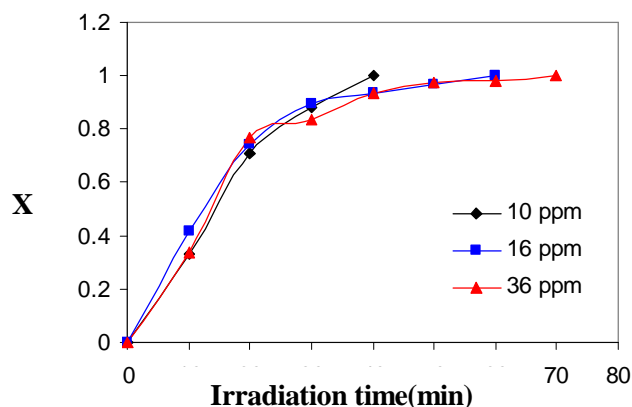
### ۳- بررسی اثر غلظت‌های اولیه مختلف از MTBE در فرآیند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

به منظور بررسی اثر غلظت‌های مختلف از MTBE در میزان کسر تبدیل آن در فرآیند مذکور، محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف از MTBE (۱۰ ppm، ۱۶ ppm و ۳۶ ppm) به همراه H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> با نسبت شش برابر پراکسید هیدروژن به MTBE تهیه گردید. با توجه به اشکال (۶ و ۵) ملاحظه می‌شود با افزایش غلظت اولیه ماده آلاینده MTBE، زمان لازم برای حذف کامل MTBE افزایش پیدا می‌کند. زمان مورد نیاز برای ۱۰۰٪ MTBE موجود در آب برای غلظت‌های اولیه ۳۶، ۱۰، ۱۶ به ترتیب ۷۰، ۴۰ و ۶۰ دقیقه است. با مقایسه این زمانها مشخص می‌شود که مدت زمان مورد نیاز برای غلظت‌های بالاتر بیشتر بوده و افزایش مدت زمان برحسب غلظت MTBE بطور خطی نیست. علت این موضوع نیز به تولید مواد واسطه در طی فرآیند اکسیداسیون و شرکت آنها در واکنش می‌تواند نسبت داده شود.



شکل ۵- تاثیر غلظت اولیه در حذف MTBE در فرآیند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

شرایط عمل: pH = ۶-۷، تحت همزدن مناسب و تحت تابش نور UV در فرآیند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

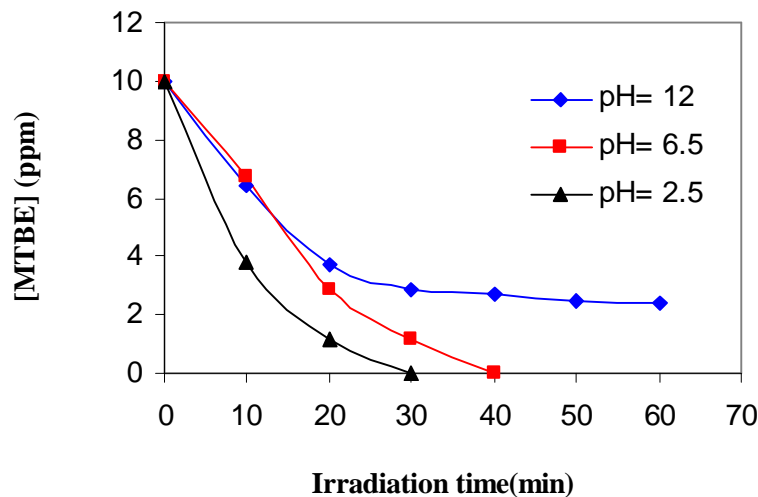


شکل ۶- تاثیر غلظت اولیه بر کسر تبدیل MTBE در فرآیند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

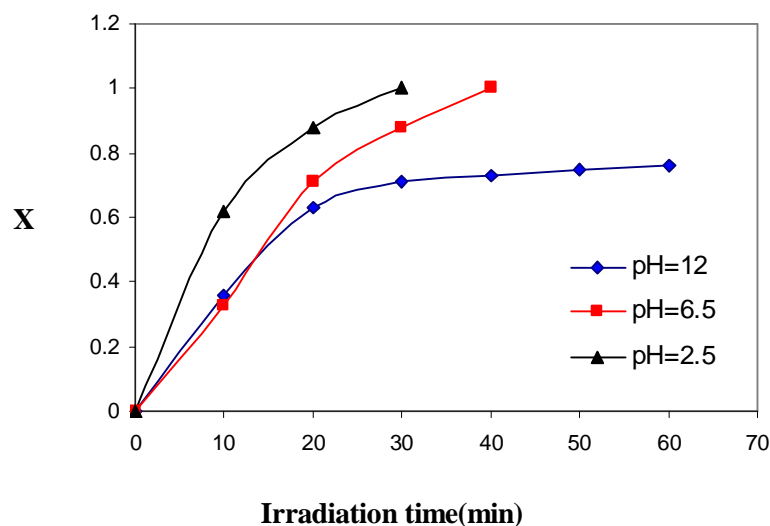
شرایط عمل: pH = ۶-۷، تحت همزدن مناسب و تحت تابش نور UV در فرآیند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

#### ۴- بررسی تاثیر pH در حذف MTBE در فرآیند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

همانطوریکه در شکل های (۸ و ۷) دیده می شود زمان لازم برای حذف MTBE در سه pH بترتیب قلیایی، خنثی و اسیدی بررسی شده است. نتایج بدست آمده نشان می دهد که زمان لازم برای حذف غلظت معین از MTBE (۱۰ ppm) و H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (۶۰ ppm) در pH قلیایی بیشتر از pH خنثی و آن نیز بیشتر از pH اسیدی می باشد. علت این امر را می توان چنین توجیه کرد که در مراحل تجزیه MTBE بخصوص تجزیه مواد حدواسط اسید مانند TBA باید محیط اسیدی باشد تا واکنش تجزیه تسریع گردد. محیط قلیایی سرعت واکنشهای تجزیه مواد حد واسط را کم می کند.



شکل ۷- نقش موثر pH در زمان حذف MTBE در فرآیند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



شکل ۸- نقش موثر pH در زمان حذف MTBE در فرآیند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

## نتیجه گیری

فرآیند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> از جمله روشهای کارآمد و موثر در حذف کامل MTBE موجود در منابع آب می باشد. در حضور محلول پراکسید هیدروژن، تحت تابش نور UV حاصل از یک لامپ جیوه (۳۰ W) با راندومان بالایی حذف می گردد. میزان حذف MTBE تحت تاثیر مقدار H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>، غلظت اولیه MTBE، pH محلول و مدت زمان تابش نور می باشد. میزان حذف ماده آلاینده MTBE در فرآیند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در شرایط اسیدی بیشتر از شرایط خنثی و آن هم بیشتر از شرایط قلیایی است. حذف کامل MTBE در شرایط بهینه در فرآیند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> پس از ۴۰ دقیقه حاصل می شود. با استفاده از تاثیر مقادیر متفاوت از پراکسید هیدروژن در فرآیند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>، نقش موثر رادیکالهای هیدروکسیل در حذف ماده آلاینده MTBE به اثبات می رسد. حذف کامل محلولی از MTBE به غلظت ۱۰ ppm، تحت فرآیند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در حضور پراکسید هیدروژن به غلظت ۶۰ ppm، حدود ۴۰ دقیقه طول می کشد. همچنین سرعت حذف MTBE در شرایط اسیدی بیشتر از شرایط قلیایی است.

## تشکر و قدردانی

بدینوسیله از زحمات کلیه کسانی که در این کار تحقیقاتی ما را یاری فرموده اند نهایت سپاس را اعلام می داریم:

جناب آقای مهندس علیرضا صدری مدیرعامل محترم پتروشیمی تبریز  
جناب آقای مهندس رنجبر مسئول آزمایشگاه GC پتروشیمی تبریز  
جناب آقای مهندس محمد رضا موید مدیرکل محترم سازمان آب منطقه ای آذربایجان شرقی و اردبیل  
جناب آقای مهندس غلامرضا خیاطی معاون محترم بهره برداری و نظارت سازمان آب منطقه ای آذربایجان شرقی و اردبیل  
جناب آقای مهندس جاوید احمدی مدیر گروه محترم حفاظت و بهره برداری از تاسیسات و منابع آب سازمان آب منطقه ای استان آذربایجان شرقی و اردبیل

## منابع و مراجع

1. Daneshvar, N.; Salari, D.; Behnasuady, M.A. Iran.J.Chem.& Chem.Eng, 2002, 21, 55-62.
2. Daneshvar, N.; Salari, D.; Khataee, A.R. J.Photochem.Photobiol A, 2003, 157, 111-116.
3. Leone, Anna Madeleine. United States Patent Application, 2002, 26, 1-17.
4. Amiri, A.S. Water Res. 2001, 35, 3706-3714.