



نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

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

روشهای حذف MTBE از آب و خاک آلوده

نرگس حبیبی^{۱*}، مهران رضایی^۲، غلامرضا رحیمی^۳

۱. مهندسین مشاور پارسیکان، تهران، خیابان برزیل، خیابان نیلو، کوی شانزدهم، پ ۱۰

۲. دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

صندوق پستی: ۱۶۳-۱۶۷۶۵

habibi_n961@yahoo.com

me_rezaei@iust.ac.ir

چکیده

متیل ترشیو بوتیل اتر ترکیب شیمیایی است که از واکنش بین متانول و ایزوبوتیلن بدست می آید. استفاده اصلی آن به عنوان یک افزودنی در سوخت اتومبیلها می باشد. این ماده با اضافه شدن به بنزین، سبب افزایش عدد اکتان آن شده و فرایند احتراق سوخت را بهبود می دهد و لذا سبب کاهش مواد منتشر شده زیان آور موجود در گازهای حاصل از احتراق می گردد متیل ترشیو بوتیل اتر ماده ای است سمی که خیلی سریع در آب و رطوبت خاک جذب می شود و خاک ها و منابع آب زیر زمینی را آلوده می سازد بنابراین رعایت دقیق ملاحظات زیست محیطی، بهداشتی و ایمنی در انتقال متیل ترشیو بوتیل اتر از نقاط تولید و بنادر به پالایشگاهها و همچنین حمل بنزین محتوی آن از پالایشگاهها به سایر نقاط مختلف ضروری می باشد. در این مقاله روشهای مناسب پاکسازی آب و خاک در صورت آلوده شدن به متیل ترشیو بوتیل اتر مورد بررسی قرار گرفته است.

کلمات کلیدی: متیل ترشیو بوتیل اتر؛ بنزین؛ درجه اکتان؛ آلودگی خاک

مقدمه

یکی از موادی که برای بالا بردن درجه اکتان به بنزین اضافه می شود متیل ترشیو بوتیل اتر (MTBE) است. متیل ترشیو بوتیل اتر یک ترکیب شیمیایی است که از فعل و انفعالات میان متانول و ایزوبوتیلن بدست می آید، متیل ترشیو بوتیل اتر ماده ای بیرنگ، روشن و با ویسکوزیته کم، آتش گیر و با طعم و بویی شبیه اتر است، که کارخانه تولید آن به تازگی در کشور در منطقه ویژه اقتصادی پتروشیمی بندر امام احداث گردیده است [۱]. از لحاظ مسائل زیست محیطی، یکی از نکات اساسی که توجه به آن در مورد حمل متیل ترشیو بوتیل اتر ضروری است، پیشگیری از نشت و استفاده از امکانات مناسب برای جلوگیری از پخش این ماده می باشد، ولی بدلیل اینکه احتمال نشت این ماده دور از انتظار نیست، بررسی روشهای مناسب پاکسازی آب و خاک آلوده شده به آن یکی از موضوعات مهم و مورد بحث در سالهای اخیر بوده، که توسط سازمانهایی که از این ماده استفاده کرده اند مورد توجه قرار گرفته است. [۷ و ۲]

رفتار متیل ترشیو بوتیل اتر در خاک و آب

هنگامی که سوخت بر روی خاک می ریزد، اجزا سوخت وارد خاک گردیده و جذب رطوبت موجود در خاک می شوند. میزان جذب و حل شدن این اجزا و همچنین مهاجرت متیل ترشیو بوتیل اتر همگی بستگی به خواص آن (درصد حلال بودن در آب و فشار بخار متیل ترشیو بوتیل اتر) و مقدار خود متیل ترشیو بوتیل اتر دارد. حرکت اجزا سوخت در آبهای زیرزمینی، تابع سرعت نفوذ متیل ترشیو بوتیل اتر، فاکتورهای کاهنده سرعت و میزان تجزیه MTBE دارد. [۶]. مطالعه در خصوص کاهش صدمات آلودگی در اثر نشت یا خارج شدن احتمالی ماده MTBE یا بنزین محتوی آن، یکی از مهم ترین فاکتورهای ایمنی استفاده از این ماده می باشد. مقالات و مطالعات ارائه شده توسط شرکتهای مصرف کننده از این ماده، راه حل های مناسبی در تدوین روشهایی جهت مقابله با حوادث و جلوگیری از اثرات سوء آن ارائه نموده اند که با توجه به اطلاعات منتشره در خصوص استفاده از این ماده به جای ترکیبات سربی در بنزین، می توان این گونه راهکارها را مد نظر قرار داده و از تجارب نحوه جابه جایی و نیز چگونگی مقابله با حوادث به وجود آمده، استفاده نمود [۳ و ۲]. روش های ارائه شده توسط این سازمانها، هر کدام دارای مزایا و معایبی هستند که با توجه به اقتصادی بودن، شرایط و نیازمندی مکان برای تاسیسات مورد نظر و فاکتورهای دیگر، می بایستی گزینه ای مناسب انتخاب، و بر مبنای آن طراحی های لازم انجام شود.

حذف MTBE از آب آلوده

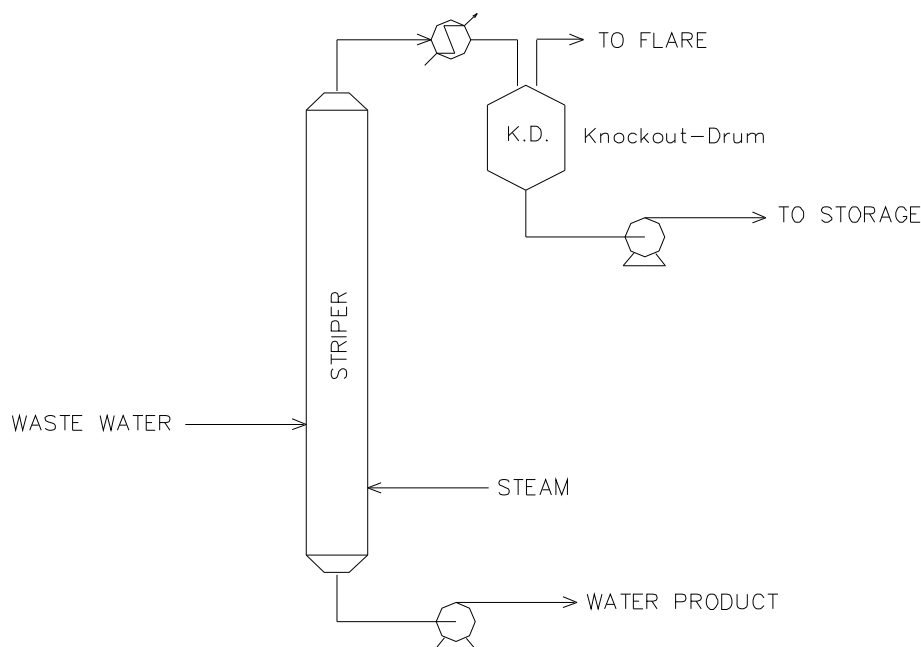
مهمترین روشهای حذف ترکیب MTBE از آب آلوده شده به آن، روشهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیک می باشند.

روش فیزیکی

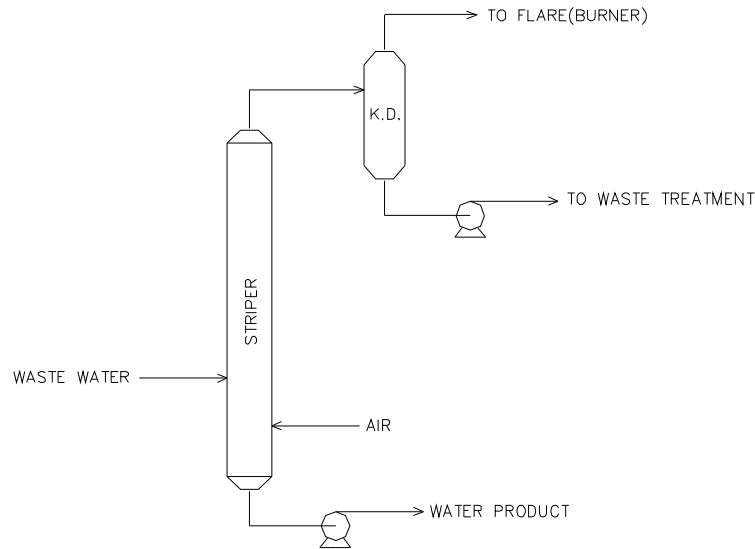
در این روش ترکیب MTBE بدون هیچگونه تغییری در ساختمان ملکولی آن از آب جدا می شود، از بین روشهایی که در این بخش مورد استفاده قرار گرفته اند، می توان به روش عریان سازی (Stripping) و روش جذب با کربن فعال و اسمز معکوس اشاره نمود که روشهای عریان سازی و روش جذب با کربن فعال موثرتر و مورد استفاده تر هستند. [۵]

روش عریان سازی (Stripping)

متیل ترشیو بوتیل اتر یک ترکیب فرار است، برای عریان نمودن آب از این ترکیب، بهترین و ارزانهترین روش تزریق هوا به بالک مایع می باشد با تزریق هوا به آب حلالیت MTBE در آب کاهش یافته و به همراه هوا خارج می شود. زمان عملیات و درجه حرارت بالای فرآیند، اثر مستقیم بر راندمان عریان سازی و کاهش MTBE دارد (شکلهای شماره ۱ و ۲). لازم به ذکر است که این روش عملیات باید در نقاط دور از شهر انجام شود تا از آلودگی محیط شهرها توسط MTBE وارد شده به هوا جلوگیری به عمل آید. آخرین ذرات MTBE باقیمانده در آب را می توان به وسیله جذب با کربن فعال جدا نمود. روش عریان سازی برای حجم های زیاد و غلظت های بالا مناسب است. [۵]



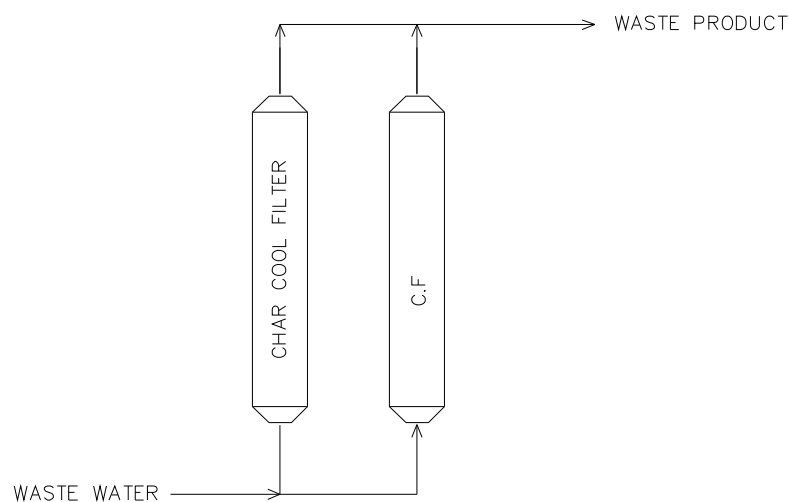
شکل ۱- حذف متیل ترشیو بوتیل اتر از آب به روش عریان سازی (stripping) با تزریق بخار [۵]



شکل ۲- حذف متیل ترشیو بوتیل اتر از آب به روش عریان سازی (stripping) با تزریق هوا [۵]

روش جذب با کربن

کربن فعال دارای سطح فعال بسیار زیاد بوده و هر یک گرم از این ماده دارای سطح تقریبی ۱۲۰۰ متر مربع می باشد. حفره های اصلی یک دانه از کربن فعال را با میکروسکپهای معمولی و حفره های فرعی را می توان با بزرگنمایی بیشتر و با میکروسکپهای الکترونیکی قوی مشاهده کرد. ذرات و ملکولهای درشت شاخه دار در صورت عبور از بین کربن فعال در یکی از حفره ها به تله می افتند و از آب جدا می شوند. (شکل شماره ۳).

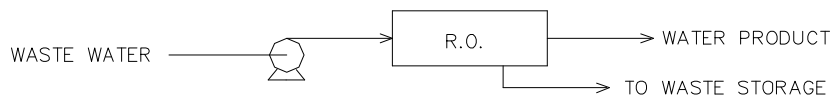


شکل ۳- حذف متیل ترشیو بوتیل اتر از آب با روش جذب با کربن فعال [۵]

بستر ثابت کربن فعال بایستی دارای مسیر کافی برای جذب تقریبی تمامی ملکولها باشد. بدلیل اینکه اضافه شدن ملکولهای MTBE به کربن یک طرفه است پس از مدتی کربن فعال اشباع می شود، که البته با اعمال بخار فوق گرم (Superheated Steam) می توان ملکولها را از کربن فعال جدا و مجدداً از کربن فعال استفاده نمود. نظر به اینکه این مرحله از عملیات، متعاقب روش عریان سازی قرار می گیرد، غلظت MTBE در آن بسیار پایین است و بنابراین اشباع شدن دانه های کربن فعال سریعاً اتفاق نمی افتد. این روش برای غلظت و حجم های کم از MTBE قابل استفاده می باشد. این روش همچنین به صورت مکمل روشهای دیگر با توجه به خصوصیات آب مصرفی مورد توجه قرار گرفته است. [۵و۴]

اسمز معکوس

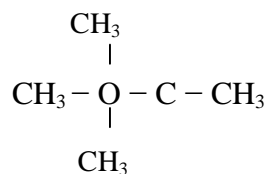
روش اسمز معکوس (Reverse Osmosis) یکی دیگر از روشهای امکان پذیر فیزیکی برای تصفیه آبهای آشامیدنی و حذف MTBE است، ولی در مقایسه با روشهای دیگر هزینه آن بیشتر می باشد. بنابراین فقط در موارد خاص از این روش استفاده می شود. (شکل شماره ۴).



شکل ۴- حذف متیل ترشیو بوتیل اتر از آب به روش اسمز معکوس [۵]

روش شیمیایی

فرمول شیمیایی متیل ترشیاری بوتیل اتر (MTBE) به صورت ذیل است: [۵]



وجود شاخه های بلند کربن، این ترکیب را به لحاظ شیمیایی مقاوم نموده و همچنین تجزیه آن را در طبیعت توسط میکروپها با مشکل مواجه نموده است. از تکنولوژی اکسیداسیون پیشرفته می توان جهت تجزیه شیمیایی این ترکیب استفاده نمود. یون فلوئور، ازن، آب اکسیژنه از بهترین اکسید کننده می باشند. در برخی موارد از مخلوطی از اکسید کننده ها نیز استفاده می شود. تعدادی از روشهای تجزیه MTBE توسط مواد اکسید کننده به شرح ذیل می باشند. [۵]

آب اکسیژنه

این ترکیب توسط نور ماورای بنفش، رادیکال OH یا هیدروکسیل تولید می کند و رادیکال هیدروکسیل با MTBE وارد واکنش شده، تولید آب و یک رادیکال ناپایدار می نماید که در نهایت به CO₂ و آب منتهی می شود.



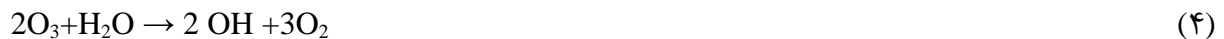
در غلظتهای تا ۲۰۰۰ ppm می توان از این روش استفاده نمود و البته لازم به ذکر است که آلودگی جنبی محیط زیستی نیز باقی نمی گذارد. این روش برای حجمهای کم و متوسط MTBE قابل استفاده بوده و عموماً برای مصارف خاص آب از این روش استفاده می شود. [۵]

ازن

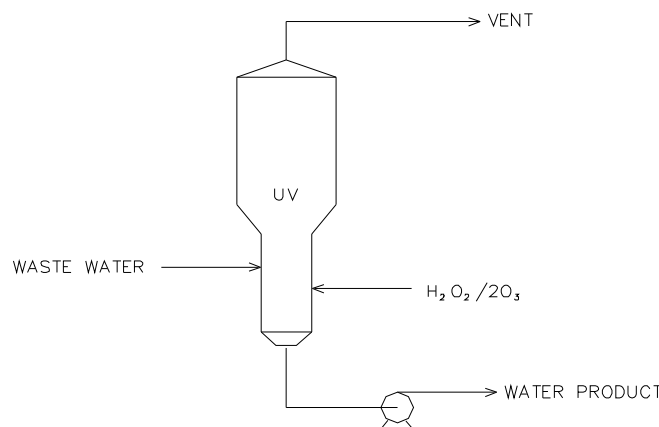
این ترکیب نیز پس از تجزیه به اکسیژن در مقابل اشعه ماورای بنفش، قادر به تجزیه MTBE می باشد.

ازن و آب اکسیژنه

واکنش ذیل در اثر اختلاط این دو ترکیب صورت می گیرد.



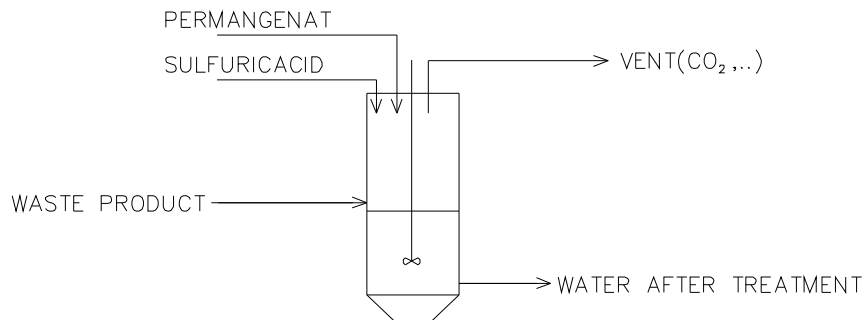
بالتبع فراوانی آب اکسیژنه واکنش را در جهت تولید هیدروکسیل بیشتر سوق می دهد. این روش بسیار ارزان است و جهت پاکسازی آبها، مخصوصاً آب آشامیدنی آلوده به MTBE به کار گرفته می شود. [۵] (شکل ۵)



شکل ۵- حذف متیل ترشیو بوتیل اتر از آب با روش شیمیایی استفاده از مخلوط ازن و آب اکسیژنه [۵]

پرمنگنات و اسید سولفوریک

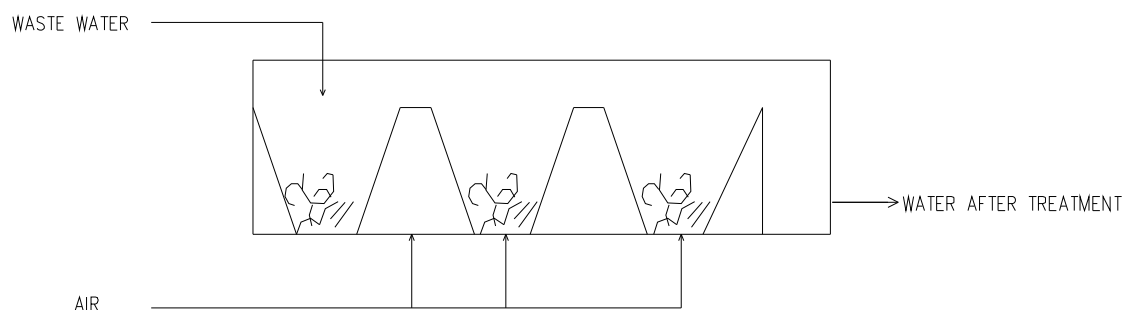
در این روش اکسیژن نوزاد تولید شده، باعث اکسیداسیون و تجزیه MTBE شده و در اثر این واکنش CO_2 و آب تولید می گردد. [۵] (شکل شماره ۶)



شکل ۶- حذف متیل ترشیو بوتیل اتر از آب با روش شیمیایی، استفاده از پرمنگنات و اسیدسولفوریک [۵]

روش بیولوژیک

در این روش که توسط میکروبهای بسیار خاصی انجام می شود و محققین امریکایی آن را در اختیار دارند، از انواع میکروبی که با ترشح آنزیم بخصوص بر غشای بیرونی خود می توانند MTBE را تجزیه و سپس با بلعیدن آن را هضم نمایند، استفاده می شود. میکروبهای مورد استفاده در این فرایند از نوع میکروبهای هوازی می باشند. جهت دستیابی به این قبیل میکروبهای ابتدا بایستی با استفاده از لجن های فعال صنعتی و بخصوص لجن های نفت، میکروبهای را به لحاظ تعداد و قدرت تقویت نمود و سپس از آنها در تجزیه MTBE استفاده نمود. هنگام تقویت این میکروبهای با لجن فعال می توان MTBE را نیز به تدریج به محیط عمل وارد کرد. این روش در موارد تصفیه دائم آب می تواند کاربرد مناسب داشته باشد. [۵] (شکل شماره ۷).



شکل ۷- حذف متیل ترشیو بوتیل اتر از آب به روش بیولوژیک [۵]

زدودن MTBE از خاک آلوده

MTBE یک ترکیب هیدرو کربنی فرار است، بنابراین در خیلی از موارد زدودن آن از خاک مشابه پاکسازی مواد هیدروکربنی نفتی از خاک می باشد. روشهای مناسب برای چنین عملیاتی پر هزینه و پیر در دسر می باشد. لذا سعی در جلوگیری از آلوده شدن خاک بهترین و کم هزینه ترین اقدام می باشد. البته در صورت آلودگی خاک روشهای پاکسازی مناسبی وجود دارد، که می توان به مواردی که در ادامه توضیح داده شده است، اشاره نمود. [۴ و ۶]

شستشوی خاک

پس از شستن خاک آلوده و ورود MTBE از خاک به آب، باید آن را به یکی از روشهایی که قبلاً ذکر شد، از آب دفع نمود.

استخراج توسط بخار و هوا

در صورتی که مقدار زیادی MTBE به زمینی وارد شده باشد، مانند ریختن محتویات یک تانکر و یا نشت از لوله، با حفر تعدادی چاه های دارای قطر کم و وارد کردن هوا و یا بخار با فشار، MTBE از خاک به تدریج زدوده و به چاه مرکزی تخلیه و از آن به هوا تخلیه (Vent) می شود. لازم به ذکر است که در صورت بالا بودن غلظت MTBE در بخارات، بایستی قبل از وارد شدن در محیط مورد تصفیه قرار گیرند. [۵]

دفع خاک

در این روش خاک آلوده در نقطه ای دور ریخته می شود. MTBE این خاک پس از اختلاط با کود به تدریج تجزیه می شود. [۵]

تصفیه بیولوژیک

در این روش با وارد نمودن میکرووب مناسب و ایجاد شرایط مناسب، MTBE را از خاک آلوده حذف می کنند. عیب این روش این است که به نظارت مستقیم و زمان طولانی برای تجزیه MTBE نیاز دارد. [۳ و ۵]

سوزاندن

در محیط مناسب و دور از محیط زیست می توان با سوزاندن، MTBE را از خاک خارج کرد. در مواردی که خاک آلوده محدود باشد این بخش می تواند همزمان با زباله های شهرداری نیز سوزانده شود. [۳ و ۵]

تجزیه با اکسید کننده ها

در این روش با افزودن مقداری از مواد اکسیژن زا به خاک، MTBE مورد تجزیه بیولوژیک قرار می گیرد. MTBE به لحاظ شیمیایی مقاوم بوده ولی از طریق تکنولوژی اکسیداسیون پیشرفته می توان آن را تجزیه نمود. [۵]

نتیجه گیری

روشهای متعددی، جهت زدودن MTBE از آب و خاک آلوده وجود دارد. در آلودگی خاک MTBE ابتدا به آب دفع می گردد وبعد از آب حذف می شود. از بین روشهای فیزیکی که جهت زدودن MTBE مورد استفاده قرار می گیرند، روش عریان سازی و روش جذب با کربن متداولتر می باشد. روش عریان سازی برای حجم های زیاد و غلظت های بالای MTBE مناسب بوده و روش جذب با کربن فعال برای غلظت و حجم کم و همچنین به صورت مکمل روشهای دیگر بخصوص روش عریان سازی، با توجه به خصوصیات آب مصرفی قابل استفاده می باشد. روشهای شیمیایی اکسیداسیون با مواد اکسید کننده و روشهای بیولوژیک نیز در این زمینه به کار برده می شوند. ولی با وجود روشهای مناسب در زدودن MTBE از آب و خاک آلوده، بهترین روش رعایت مسائل زیست محیطی و دقت در حمل و نقل و مصرف MTBE و محصولات محتوی آن می باشد.

منابع و مراجع

1. API Publ.459294 "Odor threshold studies performed with gasoline and environmental sciences" Number 4592 January 1994.
2. R.Mckee, M.Molyneux, B.J.Simpson "The health hazards and exposures associated with gasoline containing MTBE", April 1997, concawe.
3. U.S Enviromental protection Agency (EPA) "MTBE fact sheet#2" Remediation of MTBE contaminated soil and ground water EPA 510-F-97-015-Jan 1998.
4. Hazardous Waste "Soil Treatment" Reference Library Poroxide Application, 1998.
5. EPA "MTBE fact sheet#2" Remediation of MTBE contaminated soil and ground water EPA 510-F-97-015-Jan 1998.
6. Hydroxyl Industrial systems inco "MTBE/BTEXTreatment Technology", 2000.
7. Squillace P.d. Pankow J.F. "Environmental Behavior and fate of MTBE" NOV-05-1998 newsletter@verticalnet.com.