

تصفیه آب آلوده به MTBE با استفاده از فرآیند جذب توسط کربن فعال دانه‌ای

نادر مختارانی^{۱*}، الهام شفیعی^۲

تاریخ پذیرش: ۱۳-۰۹-۱۳۹۸

صص: ۹-۲۲

تاریخ دریافت: ۳۱-۰۵-۱۳۹۶

چکیده

امروزه، تولید و استفاده از مواد شیمیایی در صنایع مختلف، آلودگی منابع زیست‌محیطی را به همراه داشته است. یکی از ترکیباتی که می‌تواند باعث آلودگی گسترده‌ی منابع طبیعی گردد، متیل ترشیوبوتیل اتر (MTBE) می‌باشد. این ترکیب آلی که در صنایع پتروشیمی تولید می‌شود؛ در بنزین کشورهای مختلف جهان از جمله ایران جایگزین تترااتیل سرب شده است. با توجه به اثبات اثرات سوء MTBE بر محیط زیست و سلامت بشر، پاکسازی منابع آلوده به آن دارای اهمیت فوق‌العاده‌ای می‌باشد. در این مقاله پالایش آب‌های آلوده به MTBE با استفاده از فرآیند جذب سطحی بر کربن فعال دانه‌ای مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج بررسی‌ها نشان می‌دهد که ظرفیت جذب کربن فعال تا حد زیادی تابع pH و زمان تماس می‌باشد. براین اساس بیشینه‌ی راندمان حذف COD در pH معادل ۸ و پس از ۴۵ دقیقه به میزان ۶۲ درصد حاصل گردید. در ادامه مطابقت داده‌های تجربی فرآیند جذب با ایزوترم‌های فرن‌دلیچ و لانگمایر بررسی شد. براساس نتایج حاصل، ضریب همبستگی ایزوترم‌های جذب فرن‌دلیچ و لانگمایر به ترتیب برابر ۰/۸۴۶ و ۰/۹۲۲ حاصل گردید که نشان‌دهنده‌ی تطابق بیشتر فرآیند مورد نظر با ایزوترم لانگمایر می‌باشد. همچنین طبق نتایج، حداکثر ظرفیت جذب برای جذب مورد مطالعه در حدود ۶۷ میلی‌گرم COD به‌ازای هر گرم کربن فعال دانه‌ای برآورد گردید.

کلمات کلیدی: MTBE، جذب سطحی، کربن فعال دانه‌ای، ایزوترم

^۱ استادیار دانشکده عمران و محیط زیست؛ دانشگاه تربیت مدرس

^۲ دانش آموخته کارشناسی ارشد مهندسی محیط زیست دانشکده عمران و محیط زیست؛ دانشگاه تربیت مدرس

* نویسنده مسؤل مقاله: mokhtarani@modares.ac.ir

مقدمه

امروزه رشد چشمگیر فعالیت‌های صنعتی و لزوم تولید و استفاده از مواد شیمیایی در ابعاد گسترده، آلودگی منابع زیست‌محیطی را به همراه داشته است. نظر به اهمیت این منابع، پیشگیری از آلوده شدن آن‌ها و نیز جبران آلودگی‌ها از طریق حذف آلاینده و یا کاهش میزان آلودگی تا مقادیر مورد تأیید، از اهداف مهمی است که در علم مهندسی محیط زیست مطرح می‌باشد.

یکی از ترکیباتی که بعلت ویژگی‌های خاص خود می‌تواند باعث آلودگی منابع طبیعی گردد، متیل ترشیو- بوتیل اتر^۱ است که در سال‌های اخیر در بنزین کشورهای مختلف جهان جایگزین تترائیل سرب شده است. فرمول شیمیایی این ترکیب $C_5H_{12}O$ بوده و در شرایط استاندارد مایعی بی‌رنگ و معطر است (ATSDR, 2011). طعم این ماده تلخ و تهوع آور و بوی آن مشابه بوی الکل گزارش شده است (Winterberg et al., 2010). MTBE دارای حلالیت بالایی در آب، الکل‌ها و اترها بوده و ثابت هنری و لگاریتم ضریب جزئی اکتانول-آب^۲ آن پایین می‌باشد. لازم به ذکر است که تمایل کم این ترکیب برای جذب توسط جامدات حذف آن از محیط‌های آبی آلوده را به یک چالش تبدیل کرده است (Richards, 1999; Tawabini, and Makkawi, 2017). این ترکیب به دلایلی چون دارا بودن پیوند غیر-فعال اتری و گروه حجیم ترشیاری بوتیل که با ایجاد ممانعت فضایی مانع از دسترسی راحت میکروبه‌ها به پیوند اتری می‌شود، در گروه آلاینده‌های مقاوم در برابر تجزیه‌ی بیولوژیکی قرار گرفته است (Nikpey et al., 2005). برخی از مهمترین مشخصات فیزیکی و شیمیایی MTBE در جدول ۱ ارائه شده است.

گسترده‌ترین کاربرد MTBE در پتروشیمی و بعنوان یک افزودنی اکسیژن دهنده^۳ در تهیه‌ی بنزین می‌باشد. این ترکیب با افزایش عدد اکتان، عامل بهبود فرایند احتراق در وسایل نقلیه بوده و از این طریق باعث کاهش انتشار آلاینده‌ها می‌شود (Cheremisinoff and Rosenfeld, 2009; Levchuk et al., 2014). تولید MTBE در سال ۱۹۷۳ در اروپا و در ۱۹۷۹ در آمریکا آغاز شد (Kraye et al., 2002). در سال ۱۹۹۰ یک خبرنامه‌ی معتبر صنایع شیمیایی^۴، MTBE را پررشدترین ترکیب شیمیایی جهان

اعلام کرد (McGarity, 2004). این ترکیب در ایران برای اولین بار بطور آزمایشی در سال ۱۳۷۹ مورد استفاده قرار گرفت و از سال ۱۳۸۱ بنزین سراسر کشور حاوی ۱۰ تا ۱۵ درصد حجمی MTBE بوده و کل مصرف آن معادل ۷۰۰ هزار تن در سال برآورد شده است (Mehrazma, 2003). لازم به ذکر است که مصرف MTBE در سال ۱۳۸۴ به ۹۰۰ هزار تن در سال رسیده است (Nikpey et al., 2005).

جدول ۱- مشخصات فیزیکی و شیمیایی MTBE (ATSDR 2011)

ردیف	مشخصه	مقدار
۱	جرم مولکولی gr/mol	۸۸/۱۵
۲	نقطه‌ی ذوب °C	-۱۰۹
۳	نقطه‌ی جوش °C	۵۵/۲
۴	دمای احتراق °C	۲۲۴
۵	دمای اشتعال °C	-۲۸
۶	جرم مخصوص، °C ۲۰	۰/۷۴
۷	حلالیت در آب، °C ۲۵	۵۱/۲۶
۸	فشار بخار، °C ۲۵، mm	۲۴۵
۹	لگاریتم ضریب جزئی	۰/۹۴ - ۱/۳
۱۰	ثابت هنری، °C ۲۵ atm.m ³ /mol	۵/۸۷×۱۰ ^{-۴}

اگر چه MTBE با کمک به احتراق کامل سوخت، سبب کاهش تولید آلاینده‌ها می‌گردد و از این نظر دوست-دار محیط زیست محسوب می‌شود، اما متاسفانه ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی خاص آن باعث آلودگی بسیاری از منابع طبیعی جهان در دوره‌ی مصرف این ترکیب شده است. امروزه این ترکیب در گروه آلاینده‌های آلی محیط زیست طبقه بندی شده و استفاده از آن در مقادیر زیاد منع گردیده است (Kraye et al., 2002). یکی از معروفترین موارد آلودگی ناشی از MTBE مربوط به آلودگی آب آشامیدنی در کالیفرنیا می‌باشد. در سال ۱۹۹۵ در کالیفرنیا، منبع آبی که بیش از ۵۰ درصد از نیاز آب شرب ایالت کالیفرنیا از آن تامین می‌شد، به دلیل نشت مخازن، آلوده به MTBE گردید (McGarity, 2004). در ایران نیز واژگونی تانکر حامل MTBE در اسفند ۱۳۸۳ باعث آلودگی سد وحدت سنجندج شد. این حادثه علاوه بر

³ Oxygenate

⁴ IHS Chemical Week

¹ MTBE

² Log K_{ow}

MTBE توسط دو جاذب nano- γ -alumina^۵ و nano-^۶boehmite مورد بررسی قرار گرفته و حداکثر ظرفیت جذب هریک از جاذب‌های مذکور به ترتیب برابر ۴۶ و ۴۴ میلی‌گرم MTBE بر گرم جاذب برآورد شده است (Dehghani et al., 2016). در پژوهشی دیگر نیز جذب MTBE توسط نانوذرات رس مثبت ارزیابی گردیده است (Naser-Sheykhaoleslami et al., 2016).

با عنایت به تاثیرات سوء این آلاینده بر محیط زیست و سلامتی انسانها، پاکسازی منابع آب آلوده به MTBE به عنوان هدف اصلی این پژوهش انتخاب گردیده است. حذف MTBE از آب به دلیل خصوصیتی چون حلالیت بالا، ضریب هنری پایین و مقاوم بودن در برابر تجزیه‌ی زیستی، مشکل و پر هزینه می‌باشد. لذا در این تحقیق کارایی فرایند جذب سطحی در حضور کربن فعال دانه‌ای با در نظر گرفتن تاثیر عواملی چون pH و زمان تماس مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

سامانه مورد استفاده

این تحقیق در مقیاس آزمایشگاهی و با استفاده از فاضلاب مصنوعی انجام پذیرفته است. جهت انجام فرایند، ۱۵۰ میلی‌لیتر فاضلاب حاوی MTBE با غلظت ۱۱۰ میلی‌گرم بر لیتر (COD \approx 300 mg/L)، با مقادیر مشخص از کربن فعال دانه‌ای^۷ (GAC) داخل یک ظرف در بسته و در دمای ثابت محیط مطابق با شکل ۱ در تماس قرار گرفته و با نمونه‌برداری در زمانهای مختلف، میزان حذف بار آلی بررسی شد. به منظور افزایش تماس بین جاذب و آلاینده از همزن مغناطیسی با دور ۱۲۰rpm استفاده گردید. همانطور که قبلاً نیز بدان اشاره گردید در این تحقیق تاثیر زمان تماس و میزان pH محلول مورد بررسی قرار گرفته و ظرفیت جذب کربن فعال تعیین گردید. در ادامه نیز تطابق فرایند با ایزوترم‌های فرنلیچ و لانگمایر مورد بررسی قرار گرفت.

هزینه‌های زیادی که به کشور تحمیل نمود، باعث قطعی آب شرب منطقه تا ماه‌ها گردید. متأسفانه علیرغم منع و محدودیت مصرف MTBE در بسیاری از کشورهای دنیا، در حال حاضر در ایران سالانه حدود یک میلیون و یک صد هزار تن از این ماده تولید می‌شود (Fardi et al., 2010). یکی از فرایندهای فیزیکی متداول برای حذف MTBE، فرایند جذب است. جاذب‌های متداول شامل کربن فعال دانه‌ای یا پودری، رس اصلاح شده، جاذب‌های مصنوعی پلیمری، سیلیکاتها، رزین‌ها و ژئولیت‌ها می‌باشند (Ghadiri, 2010). نتایج تحقیقات مختلف نشان می‌دهند که کربن فعال و جاذب‌های مصنوعی مانند سیلیکات‌ها برای جذب MTBE بخصوص در غلظت‌های پائین مناسب‌تر هستند. در سال ۲۰۰۸، Lu و همکاران، جذب سطحی MTBE بر روی دو جاذب مختلف، S/FAC^۱ و S/D^۲ در یک سیستم ناپیوسته را مورد بررسی قرار داده و قابلیت این دو جاذب برای جذب آلاینده را مطلوب گزارش کرده‌اند. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که حداکثر جرم ماده‌ی جذب شده در واحد جرم جاذب، برای S/FAC تقریباً دو برابر بیشتر از S/D بوده که این مسئله به دلیل محتوای سیلیکات بیشتر آن است (Lu, 2008). قدیری و همکاران نیز در سال ۲۰۱۰، کارایی ژئولیت برای جذب MTBE را مورد بررسی قرار داده‌اند، در این تحقیق بین توانایی جذب یک نمونه ژئولیت اصلاح نشده (NMZ^۳) و یک نمونه ژئولیت اصلاح شده با سورفکتانت (SMZ^۴)، در یک سیستم ناپیوسته مقایسه صورت گرفته است. نتایج این تحقیق نشان داده است که با افزایش میزان جاذب، افزایش زمان تماس و کاهش pH راندمان افزایش یافته و در تمامی شرایط نیز قابلیت جاذب اصلاح شده بسیار بیشتر از نمونه‌ی اصلاح نشده بوده است (Ghadiri et al., 2010). در تحقیق دیگری ظرفیت جذب کربن فعال گرانوله برای جذب MTBE از آب آلوده ۵/۵ میلی‌گرم بر هر گرم کربن فعال گزارش شده است (Inal et al., 2009).

در مقابل جاذب‌های ذکر شده، استفاده از رس‌های اصلاح شده بعلا پائین بودن نرخ جذب و نیاز به انرژی زیاد برای اصلاح رس، غیر اقتصادی گزارش گردیده است (Songolzadeh et al., 2013). در تحقیقی دیگر جذب

^۵ nano-PFOAL_G

^۶ nano-PFOAL_B

^۷ Granular Activated Carbon

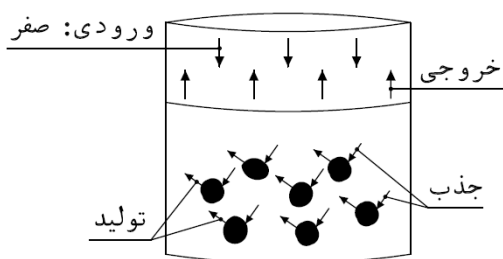
^۱ Silicalite-1/Fly Ash Cenosphere

^۲ Silicalite-1/Diatomite

^۳ Non-Modified Zeolite

^۴ Surfactant-Modified Zeolite

روابط استفاده شده است.



شکل ۲- حجم کنترل مورد استفاده برای موازنه جرم

$$(C_A - C_0)(V_t) = (0)(V_t) - (C_0 - C_c)(V_t) - (C_s)(V_t) + (C_s)(V_t) \quad (1)$$

$$C_F = C_B + C_C - C_A \quad (2)$$

$$C_a = C_0 - C_F \quad (3)$$

$$q \cdot m = (C_0 - C_a) \cdot V \quad (4)$$

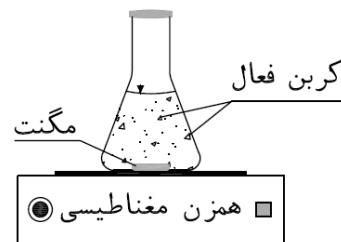
$$q = \frac{[(C_0 - C_a) \cdot V]}{m} \quad (5)$$

مواد مورد استفاده

مواد اولیه‌ی اصلی مورد نیاز جهت انجام این تحقیق شامل MTBE و کربن فعال دانه‌ای بوده است. MTBE با خلوص بیش از ۹۹٪، جرم مولکولی ۸۸/۱۵ gr/mol و جرم مخصوص ۰/۷۴ g/L از شرکت مرک آلمان تهیه گردید. GAC با نام تجاری^۱ GAC-F300 که از قیر زغال سنگی ساییده و آگلومره شده، تولید و توسط بخار فعالسازی گردیده نیز به عنوان جاذب مورد استفاده قرار گرفت.

برای تعیین چگالی واقعی GAC مورد استفاده، حجم آب خروجی، در اثر ورود جرم مشخصی کربن به داخل ظرفی کاملاً پر از آب، اندازه گیری شد. برای تعیین درصد خاکستر کربن فعال مطابق ASTM D2866، نمونه‌ها تا زمانیکه به وزن ثابتی برسند، در کوره‌ای با دمای ۶۵۰ درجه سلسیوس حرارت داده شد. در ادامه درصد خاکستر با تقسیم نمودن وزن خاکستر به وزن کربن اولیه محاسبه گردید.

pH کربن فعال مورد استفاده نیز طبق استاندارد ASTM D 3838، تعیین گردید. در این روش ۱۰ گرم کربن فعال با ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر مخلوط و سپس تا



شکل ۱- طرح شماتیک رآکتور مورد استفاده

جهت تحلیل بهتر نتایج این فرآیند از سه سری نمونه (A,B,C) استفاده شد. سری اول حاوی جاذب و آب آلوده به MTBE بعنوان نمونه‌ی اصلی (سری A)، سری دوم حاوی جاذب بهمراه آب مقطر به منظور اندازه گیری میزان نشت احتمالی آلاینده از کربن فعال به محیط آب بعنوان شاهد (سری B) و سری آخر شامل نمونه‌های آب آلوده فاقد جاذب به منظور تعیین کاهش COD ناشی از تبخیر و جذب به دیواره‌های سیستم (سری C) بوده‌اند. میزان آلاینده‌ی موجود در این سیستم با استفاده از موازنه جرم مطابق شکل ۲ تعیین گردید. با توجه به این شکل، موجودی سیستم در هر لحظه برابر با مجموع ورودی و تولید منهای مقادیر خروجی و حذف در اثر جذب می‌باشد. در این موازنه‌ی جرم میزان موجودی سیستم (Ca) برابر با تفاضل غلظت اولیه (C0) از غلظت اندازه‌گیری شده در نمونه‌های سری A (CA) در هر لحظه بوده و میزان ورودی سیستم نیز صفر در نظر گرفته شده است. میزان خروجی در این سیستم نیز برابر با تفاضل غلظت اولیه از مقدار اندازه گیری شده در نمونه‌های سری C (CC) در هر لحظه است. از طرف دیگر غلظت اندازه گیری شده در نمونه‌های سری B (CB)، بیانگر میزان تولید در سیستم است و در نهایت میزان حذف، همان میزان مورد نظر در طی این آزمایشات بوده که برابر با جذب سطحی آلاینده توسط کربن فعال دانه‌ای (CF) می‌باشد.

روابط ۱ تا ۵ نیز از توضیحات فوق مشتق شده است، در این روابط V برابر با حجم فاضلاب در سیستم برحسب لیتر، C غلظت برحسب میلی‌گرم بر لیتر، q جرم آلاینده جذب شده در واحد جرم جاذب برحسب میلی‌گرم بر گرم و m نیز جرم جاذب بر حسب گرم می‌باشد. لازم به ذکر است که در این تحقیق جهت محاسبه‌ی غلظت آلاینده در نمونه و ظرفیت جذب کربن فعال در حالت تعادل از این

^۱ Filtrasorb 300

درجه ی سلسیوس قرار گرفت. در نهایت نیز پس از خنک شدن کربن فعال در دمای اتاق نمونه ها در ظروف در بسته و به دور از رطوبت نگهداری گردید.

در این تحقیق، آلودگی فاضلاب با استفاده از آزمایش COD طبق Standard Methods (5220) تعیین گردید. همچنین رابطه ی غلظت MTBE در آب و میزان اکسیژن مورد نیاز شیمیایی با آماده سازی محلول مادر با غلظت معین از MTBE و رقیق سازی و تهیه ی نمونه هایی با غلظت های مختلف و انجام آزمایش COD قبل از شروع فرایندهای اصلی تعیین شد (Greenberg et al., 1992).

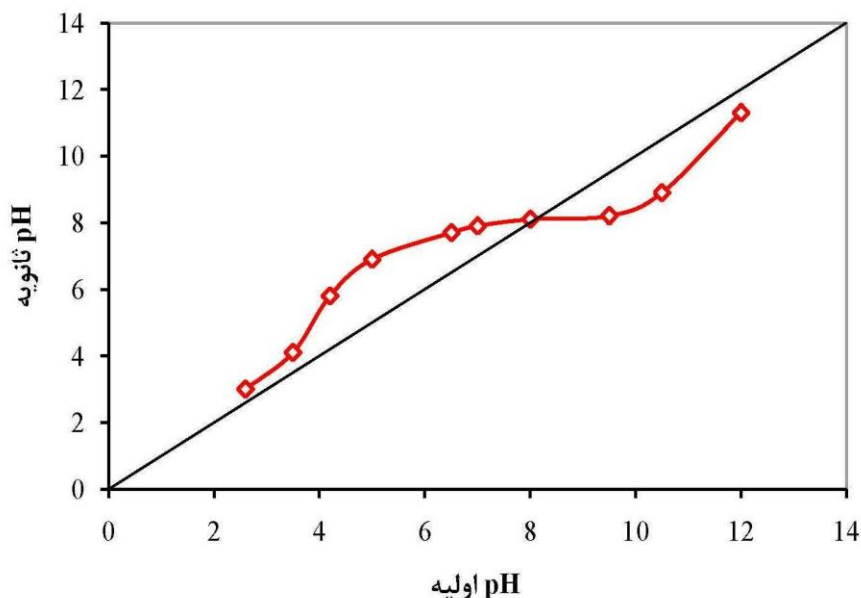
نتایج و بحث

تعیین مشخصات GAC

همانطور که قبلا نیز بدان اشاره گردید جهت تعیین pHpzc از آزمایش pH-drift استفاده شد. نتایج مربوط به انجام این آزمایش در شکل ۳ آورده شده است. همانطور که مشاهده می شود pHpzc کربن فعال مصرفی که از تلاقی منحنی با خط نیمساز (pH اولیه = pH نهایی) حاصل می شود، در حدود ۸ می باشد.

نقطه جوش حرارت داده شد و به مدت ۹۰۰ ثانیه در این شرایط نگهداری گردید. در ادامه با استفاده از کاغذ صافی، ذرات ریز کربن جدا سازی شده و محلول تا رسیدن به دمای ۵۰ درجه سلسیوس خنک و سپس pH سیال اندازه گیری گردید.

ساختار شیمیایی سطح کربن فعال به وسیله ی خواص اسیدی و بازی سطح آن تعیین می شود. یکی از خواص مهم کربن فعال که ساختار شیمیایی سطح آن را مشخص می کند، pH_{pzc} می باشد. در این تحقیق جهت تعیین pH_{pzc} از آزمایش pH-drift استفاده شد. در این آزمایش ابتدا محلول ۰/۰۱ مولار NaCl تهیه و سپس با افزودن HCl و NaOH ۰/۱ نرمال، ۱۰ نمونه با pH اولیه بین ۲ تا ۱۲ تهیه گردید. بعد از آن ۰/۱۵ گرم GAC به ۵۰ میلی لیتر از محلول نمک اضافه و پس از گذشت ۴۸ ساعت pH مجددا اندازه گیری شد. در نهایت نیز منحنی pH اولیه نسبت به pH نهایی رسم گردید. محل تلاقی منحنی با خط نیمساز (pH اولیه = pH نهایی) معرف pH_{pzc} می باشد. لازم به ذکر است که قبل از انجام هر آزمایش، GAC مورد استفاده ابتدا با آب مقطر شستشو داده شده و در ادامه به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۱۰۵-۱۰۳



شکل ۳- منحنی pH-drift جهت تعیین pH_{pzc}

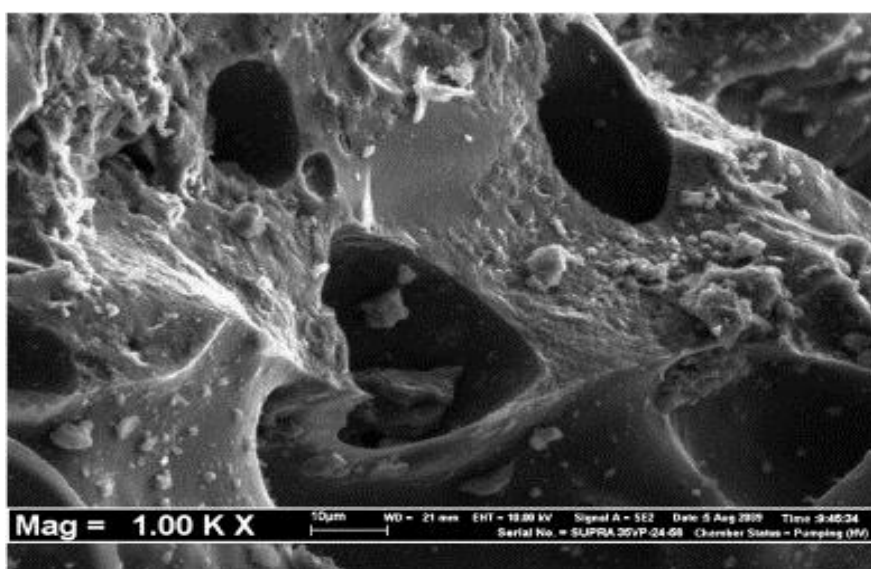
که توسط میکروسکوپ الکترونی با بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر تهیه شده ارائه گردیده است.

مشخصات GAC مورد استفاده طبق آزمایشات انجام شده و برگه مشخصات فنی ارائه شده توسط سازنده در جدول ۲ ارائه شده است. در شکل ۴ نیز ساختار داخلی آن

¹ Point of Zero Charge

جدول ۲- مشخصات کربن فعال مصرفی

ردیف	پارامتر	مقدار	واحد
۱	اندازه ذرات	۲/۳۶ تا ۰/۶	mm
۲	چگالی واقعی	۸۰۰	kg / m ³
۳	چگالی ظاهری	۴۷۰	kg / m ³
۴	عدد یدی	۹۵۰	---
۵	سطح مخصوص	۹۵۰	m ² /gr
۶	خاکستر	۱۰	%
۷	رطوبت	۵	%
۸	عدد سایش	۷۵	---
۹	pH	۷/۷	---
۱۰	pH _{pzc}	۸	---



شکل ۴- میکروگراف SEM کربن فعال دانه‌ای مورد استفاده (بزرگنمایی: ۱۰۰۰ ×)

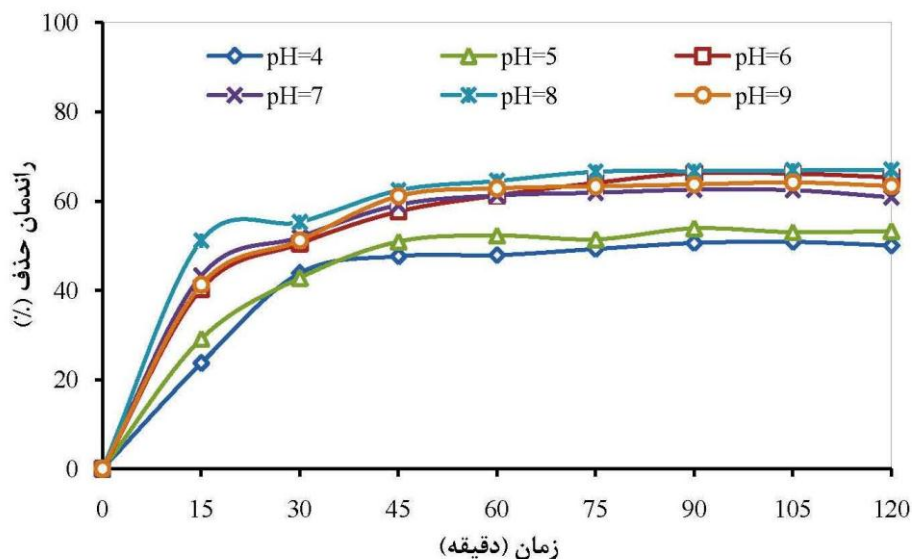
آلوده تعیین شد (نتایج در این مقاله ارائه نشده است).

تعیین مقدار GAC

میزان مناسب جاذب در فرایند جذب سطحی تا حد زیادی به نوع جاذب، آلایندگی هدف، شرایط و نحوه اجرای فرایند جذب و خصوصاً میزان غلظت اولیه محلول آلوده بستگی دارد. مقادیر گزارش شده برای راندمان حذف آلایندگی بازای مقادیر مشخصی از جاذب، در تحقیقات مختلف، متفاوت بوده که این امر ناشی از تاثیر پارامترهای ذکر شده است. در این تحقیق، میزان جاذب مورد نیاز پس از انجام آزمایشات متعدد بر روی ۱۵۰ میلی لیتر آب آلوده به MTBE در حضور مقادیر مختلف کربن فعال (در محدوده ۰/۲۵ تا ۲۰ گرم به ازای هر ۱۵۰ میلی لیتر)، به میزان ۰/۵ گرم GAC به ازای هر ۱۵۰ میلی لیتر آب

اثر pH بر کارایی فرایند

یکی از پارامترهای مهم در کنترل فرایند جذب سطحی، pH می‌باشد. در این تحقیق به منظور بررسی اثر pH، آزمایشات جذب سطحی برای ۱۵۰ میلی لیتر آب آلوده، در حضور ۰/۵ گرم جاذب برای محدوده‌ی pH ۴ تا ۹ به مدت ۲ ساعت و در دمای محیط آزمایشگاه انجام شد. شکل ۵ نتایج این بررسی را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که اثر تغییرات COD در نمونه‌های شاهد سری C، و همچنین حضور کربن فعال در آب مقطر به عنوان نمونه شاهد (سری B) در کلیه آزمایش‌ها لحاظ گردیده است.



شکل ۵- تغییرات راندمان حذف COD در pH های

مختلف بر حسب زمان (GAC= 0.5 gr, COD₀=300 mg/L, V=150 mL)

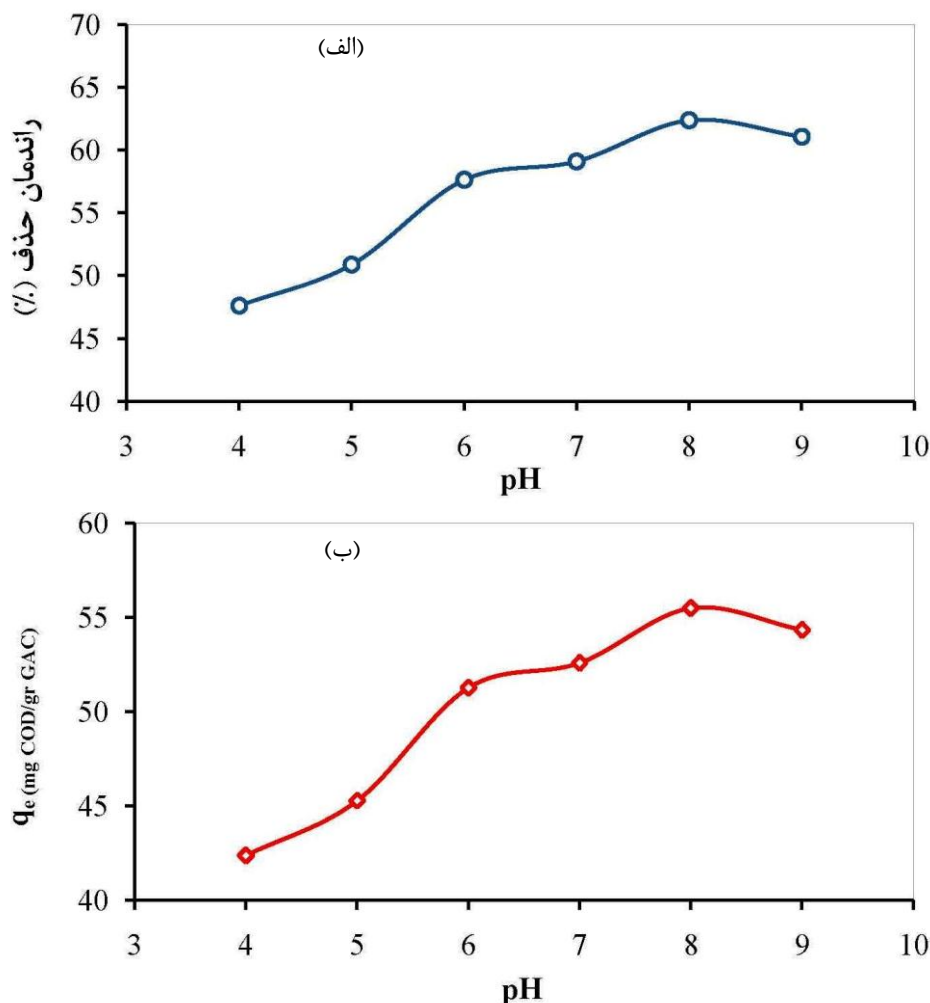
آلاینده‌هایی چون MTBE و BTEX را عنوان نموده- اند (Creek and Davidson, 2000).

با توجه به شکل ۶، تغییرات راندمان در اثر تغییرات pH را می‌توان اینگونه توجیه نمود که با کاهش pH، غلظت یون هیدروژن در نمونه افزایش یافته و تمایل جذب آن با گروه‌های فعال کربوکسیل موجود بر روی سطح جاذب که دارای بار منفی می‌باشند، افزایش می‌یابد و بدین ترتیب احتمالاً یون هیدروژن جذب شده بر سطح کربن فعال از میزان مکان‌های موجود برای جذب MTBE می‌کاهد (Ghafar, 2004). از طرف دیگر نیز با افزایش بیش از حد pH و به دنبال آن افزایش غلظت یون هیدروکسید در محلول از نرخ جذب سطحی کاسته می‌شود (Shukla et al., 2005).

در این تحقیق در pH بهینه در زمان تعادل، راندمان حذف COD ناشی از فرایند جذب برابر ۶۲ درصد بوده که از این مقدار ۵۰ درصد جذب در ۱۵ دقیقه اول اتفاق افتاده است. در این شرایط میزان جذب بر حسب COD در حالت تعادل (qe) نیز حدود ۵۵ mg/gr اندازه گیری شده است.

همانطور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود کلیه نمونه‌ها پس از حدود ۴۵ دقیقه از شروع آزمایش به تعادل رسیده‌اند. راندمان حذف COD در ۱۵ دقیقه‌ی اول بیشتر بوده و با گذشت زمان شیب نمودارها کاهش یافته است. این مورد را می‌توان با بالا بودن غلظت آلاینده در ابتدای آزمایش و زیاد بودن گرادیان غلظت بین سطح جاذب و محلول توجیه نمود.

جهت تعیین pH بهینه، تغییرات راندمان حذف COD و نیز ظرفیت جذب کربن فعال در حالت تعادل (qe) برای مقادیر مختلف pH، در شکل ۶ با یکدیگر مقایسه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود در pH حدود ۸ بیشترین راندمان حذف و همچنین بیشترین ظرفیت جذب کربن فعال حاصل گردیده است. نتایج حاصل از مطالعات دیگر نیز نشان می‌دهد که در pH قلیایی قابلیت جذب کربن بیش از pH اسیدی می‌باشد (Faria et al., 2007; Nasiri et al., 2012). در این تحقیق اختلاف بین بیشترین و کمترین راندمان حذف COD در اثر تغییرات pH در حدود ۱۵ درصد بوده است. کریک و دیویدسن نیز در سال ۲۰۰۰، کم بودن تاثیر pH در فرایند جذب سطحی برای



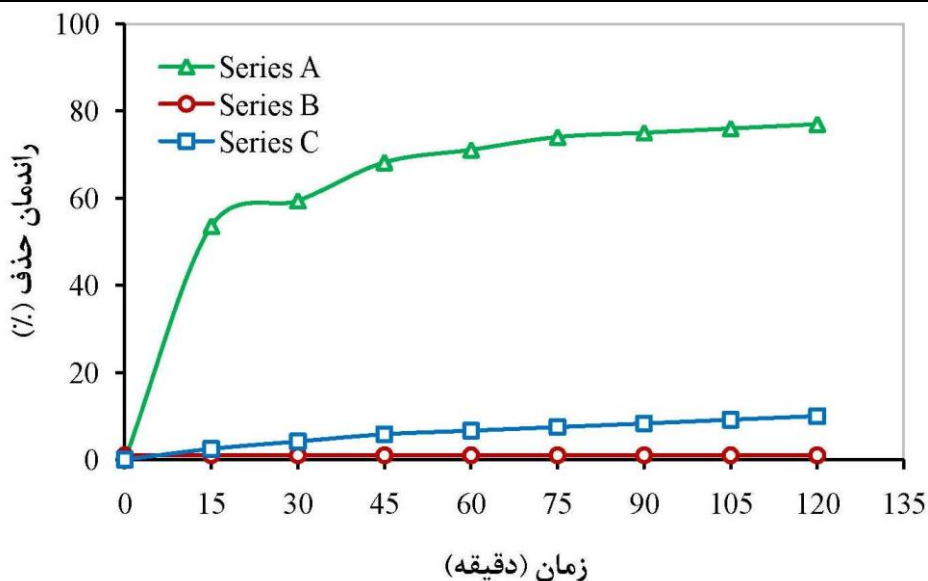
شکل ۶- تعیین pH بهینه در زمان تعادل

الف. تغییرات راندمان حذف COD، ب. تغییرات جذب در حالت تعادل برحسب COD
(GAC= 0.5 gr, COD₀=300 mg/L, t=45 min, V=150 mL)

تاثیر قابل توجهی در نرخ حذف نداشته‌اند و اثر نمونه‌های سری C نیز در مدت زمان ۲ ساعت، کمتر از ۱۰ درصد بوده است.

لازم به ذکر است که برای تعیین اثر زمان بر نرخ حذف COD در pH بهینه، آزمایش جذب تا ۷ ساعت ادامه یافت. نتایج حاصل نشان داد که پس از گذشت زمان تعادل، افزایش زمان تماس باعث افزایش قابل توجهی در نرخ حذف نمی‌گردد، بنابراین زمان ۴۵ دقیقه به عنوان زمان تعادل در این فرایند مد نظر قرار گرفت.

برای مشخص شدن اثر نمونه‌های شاهد در فرایند مورد بررسی، راندمان حذف COD، مربوط به هر سه سری نمونه، در pH بهینه و بدون در نظر گرفتن موازنه‌ی جرم، در شکل ۷ آورده شده است. در این نمودار منظور از سری A، نمونه‌ی اصلی حاوی جاذب و آب آلوده به MTBE، سری B، نمونه‌های حاوی جاذب به همراه آب مقطر به منظور اندازه‌گیری میزان افزایش احتمالی COD ناشی از کربن فعال و سری C آب آلوده فاقد جاذب به منظور تعیین کاهش احتمالی COD ناشی از تبخیر و جذب به دیواره‌های سیستم بوده است. با توجه به شکل ۷، نمونه‌های سری B

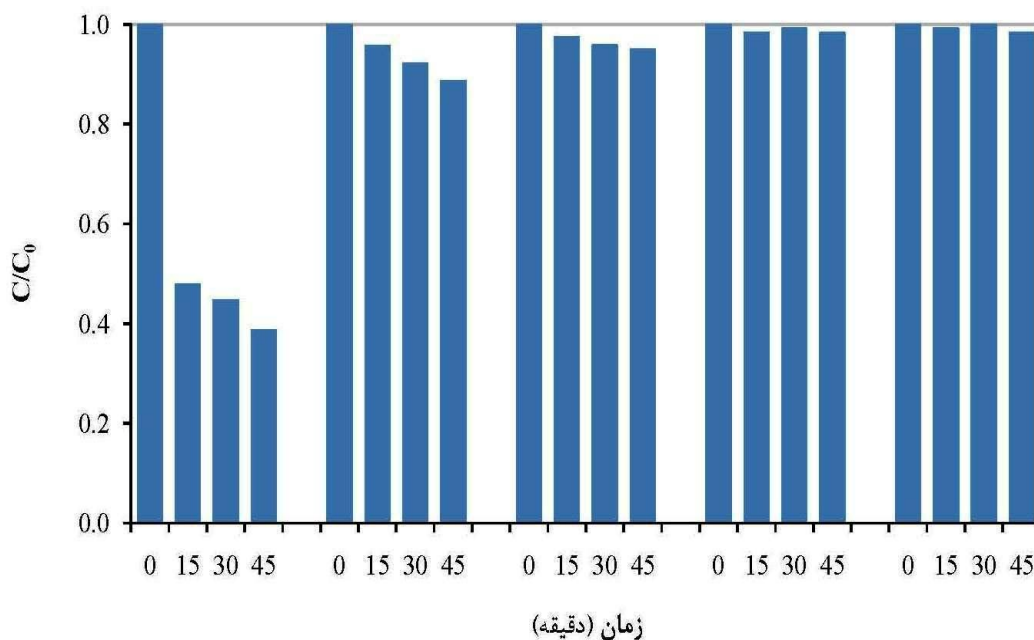


شکل ۷- اثر نمونه‌های شاهد در فرایند جذب
(GAC= 0.5 gr, COD₀=300 mg/L, pH=8, V=150 mL)

راندمان حذف COD پس از مرحله‌ی سوم تقریباً به صفر می‌رسد و کاهش جزئی نرخ حذف در مراحل پایانی نیز ممکن است به دلیل خطاهای دستگاهی و یا ناشی از پدیده‌ی واجذب^۱ باشد (Nasiri et al., 2012). با توجه به نتایج حداکثر ظرفیت جذب برای جاذب مورد مطالعه در حدود ۷۰ میلی‌گرم COD به‌ازای هر گرم کربن فعال دانه-ای برآورد گردیده است.

تعیین حداکثر ظرفیت جاذب

جهت تعیین حداکثر ظرفیت جاذب، کربن فعال مورد استفاده، در شرایط بهینه (pH حدود ۸ و به مدت زمان ۴۵ دقیقه) در تماس با آب آلوده به MTBE با COD اولیه ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر قرار گرفته و این چرخه ۵ مرتبه تکرار گردید. همانطور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود



شکل ۸- تعیین زمان اشباع GAC مصرفی
(GAC= 0.5 gr, COD₀=300 mg/L, pH=8, t=45 min, V=150 mL)

¹ Desorption

و ۰/۸۴۶ برآورد گردیده است. مقدار حاصل برای ضریب همبستگی بیانگر آن است که جذب مصرفی تا حدودی از ایزوترم فرندلیچ پیروی می‌کند.

ایزوترم لانگمایر نیز از دیگر معادلاتی است که برای جذب تک لایه بر روی سطوح جذب محدود و یکسان معتبر می‌باشد. شکل خطی این ایزوترم مطابق رابطه‌ی (۷) بیان می‌گردد.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{m}{X} = \frac{1}{bK_L C_e} + \frac{1}{K_L} \quad (7)$$

این رابطه، جرم ماده جذب شده در واحد جرم جاذب (qe برحسب mg/gr) را با غلظت تعادلی مایع (Ce برحسب mg/L) مرتبط می‌سازد. در این رابطه K_L و b ثابت‌های لانگمایر بوده و به ترتیب معرف حداکثر ظرفیت جذب فاز جامد و انرژی وابسته به حرارت جذب می‌باشند. در این تحقیق مطابق شکل ۱۰، K_L و b و R^2 برای ایزوترم لانگمایر به ترتیب برابر ۷۴/۰۷۴ و ۰/۰۲۲ و ۰/۹۲۲ برآورد گردیده است.

میزان ضرایب همبستگی محاسبه شده بیانگر آنست که تطابق فرایند با ایزوترم لانگمایر بیشتر از ایزوترم فرندلیچ می‌باشد. همچنین با توجه به نتایج حاصل حداکثر ظرفیت جذب برای جاذب مورد مطالعه ($C_e = C_0 = 300$) mg/L با استفاده از ایزوترم لانگمایر حدود ۶۷ میلی‌گرم COD به‌ازای هر گرم کربن فعال دانه‌ای برآورد گردیده است. همانطور که ملاحظه می‌شود حداکثر ظرفیت جذب محاسبه شده با تقریب نسبتاً خوبی با نتایج آزمایشگاهی مطابقت دارد.

اگرچه پس از فرایند جذب تحت شرایط بهینه میزان سمیت پساب بیش از ۶۰ درصد کاهش یافته اما همچنان مقدار قابل توجهی از MTBE در محیط آب باقی‌مانده که باید قبل از تخلیه به محیط‌های پذیرنده توسط فرایندهای تکمیلی از پساب حذف شود.

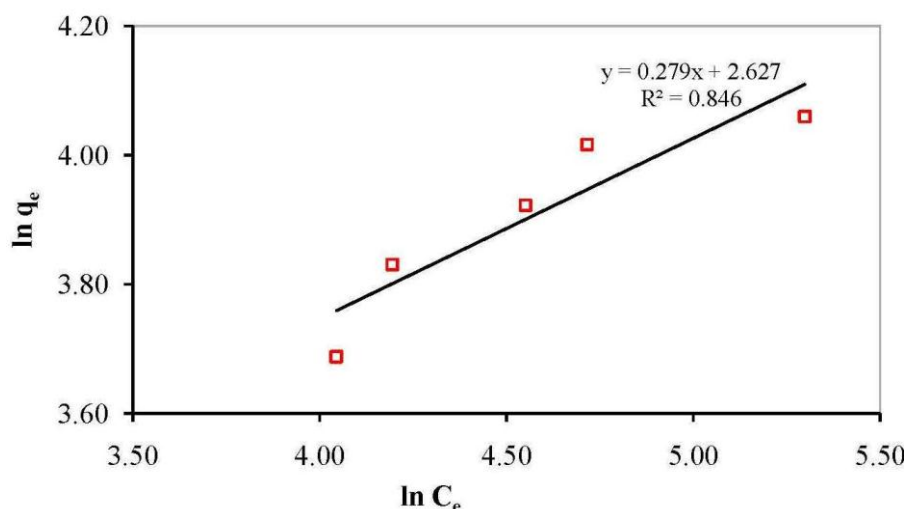
بررسی ایزوترم‌های جذب

در طراحی سیستم‌هایی که به روش جذب عمل می‌کنند، تعیین ایزوترم جذب دارای اهمیت ویژه‌ای است. زیرا از این طریق ظرفیت جذب جاذب در حالت تعادل با کمک ثابت‌های ویژه‌ای که بیانگر خصوصیات سطح و تمایل جاذب برای جذب آلاینده می‌باشد، بیان می‌گردد (Xiaohui, 2010). دو نمونه از ایزوترم‌هایی که در تصفیه‌ی آب و فاضلاب متداول تر هستند، ایزوترم‌های فرندلیچ و لانگمایر می‌باشند.

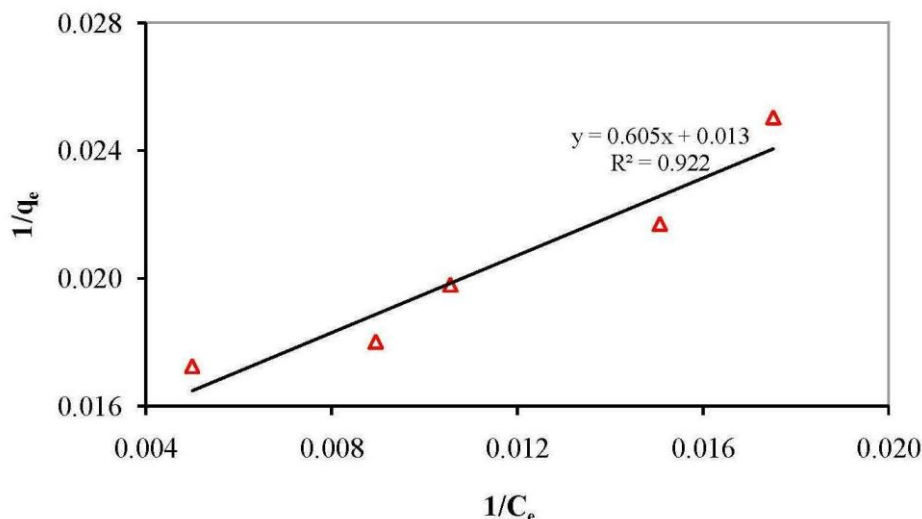
رابطه‌ی فرندلیچ یک رابطه‌ی تجربی بر اساس جذب سطحی بر سطوح غیرهمگن بوده که فرم خطی آن به شکل رابطه‌ی (۶) بیان می‌شود.

$$\ln q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

در این رابطه qe ظرفیت جذب آلاینده توسط جاذب در زمان تعادل بر حسب mg/gr و Ce غلظت باقیمانده‌ی آلاینده در لحظه‌ی تعادل بر حسب mg/L می‌باشد. n و k نیز ثابت‌های فرندلیچ بوده که با رسم نمودار $\ln q_e$ در مقابل $\ln C_e$ قابل محاسبه می‌باشند. در این تحقیق میزان k و $1/n$ و R^2 مطابق شکل ۹ به ترتیب برابر ۱۳/۸۳۵ و ۰/۲۸۰



شکل ۹- بررسی ایزوترم فرندلیچ در جذب سطحی MTBE بر کربن فعال دانه‌ای



شکل ۱۰- بررسی ایزوترم لانگمایر در جذب سطحی MTBE بر کربن فعال دانه‌ای

کمتر از سایر آلاینده‌ها می‌باشد، اما با توجه به نتایج و از آنجائیکه کربن فعال مصرفی نیز یک نمونه‌ی بازی است، pH حدود ۸ به عنوان pH بهینه جهت انجام آزمایشات جذب انتخاب گردید. حداکثر راندمان حذف COD در این فرایند در pH بهینه و پس از گذشت ۴۵ دقیقه به میزان ۶۲ درصد حاصل شد. داده‌های آزمایشگاهی به دست آمده با دو مدل فرندلیچ و لانگمایر مطابقت و میزان ضریب همبستگی برای هر یک از ایزوترم‌های مذکور به ترتیب برابر ۰/۸۴۶ و ۰/۹۲۲ حاصل گردید. این مقادیر بیانگر آنست که جذب مورد استفاده از ایزوترم لانگمایر تاحدودی بیشتر از ایزوترم فرندلیچ پیروی می‌نماید. همچنین، حداکثر ظرفیت جذب برای جذب مورد مطالعه مطابق ایزوترم لانگمایر حدود ۶۷ میلی‌گرم COD بازی هر گرم کربن فعال دانه‌ای برآورد گردیده که با تقریب نسبتاً خوبی با نتایج آزمایشگاهی مطابقت داشت. بطور کلی می‌توان کارایی ساده و عدم نیاز به مواد اولیه و تجهیزات پرهزینه را از مهمترین مزیت‌های سیستم جذب سطحی با کربن فعال برای پاکسازی آبهای آلوده به MTBE دانست. اما این سیستم معایبی چون نیاز به احیا و تعویض جاذب‌ها پس از اشباع را نیز دارد که سبب می‌گردد اغلب از آن بعنوان مکمل روشهای دیگر استفاده شود. با توجه به نتایج ارائه شده در این تحقیق، فرایند جذب سطحی تا حدودی قادر به حذف آلاینده از محیط آبی بوده است. اما چنانچه استفاده از فرایند ترکیبی باعث افزایش راندمان و دستیابی به حذف کامل آلاینده و نیز کاهش میزان جاذب مصرفی و هزینه‌های تعویض و احیای جاذب اشباع شده گردد،

در تحقیقی مشابه ظرفیت جذب کربن فعال دانه‌ای (Norit GAC 1240) در جذب MTBE از آب آلوده در زمان تعادل ۵/۵ میلی‌گرم بر گرم گزارش شده است. در این تحقیق همچنین میزان ضریب همبستگی برای ایزوترم لانگمایر ۰/۹۱۶ و برای ایزوترم فرندلیچ ۰/۷۷۸ برآورد گردیده است (Inal et al., 2009). در سال ۲۰۱۰، چن و همکاران در استفاده از فرایند جذب سطحی برای حذف MTBE، ظرفیت جذب کربن فعال مصرفی را mg/g ۲۰۴/۱ و میزان R² برای ایزوترم‌های لانگمایر و فرندلیچ را به ترتیب ۰/۹۷۲ و ۰/۹۶۳ گزارش نموده‌اند (Chen et al., 2010). در تحقیقی دیگر نیز تطابق خوب ایزوترم لانگمایر با فرایند جذب MTBE توسط جاذب‌های مختلف گزارش شده است (Adebayo et al., 2016). اختلاف بین مقادیر ظرفیت جذب کربن فعال گزارش شده در تحقیقات مختلف را می‌توان به تفاوت در نوع کربن فعال مورد استفاده و همچنین تفاوت در نوع و میزان آلاینده در فاضلاب ارتباط داد.

نتیجه گیری

در این تحقیق تصفیه‌ی آب آلوده به MTBE با بهره گیری از جذب سطحی بر ذرات کربن فعال دانه‌ای در سامانه ناپیوسته و در مقیاس آزمایشگاهی مورد مطالعه قرار گرفت. مقدار جاذب مورد نیاز پس از انجام آزمایشات متعدد، به میزان ۰/۵ گرم کربن فعال دانه‌ای برای هر ۱۵۰ میلی لیتر آب آلوده در نظر گرفته شد. طبق نتایج آزمایشات و مطالعات صورت گرفته، تاثیر تغییرات pH بر فرایند جذب سطحی در مورد آلاینده‌هایی مانند MTBE

108, 50-55.

14) Ghadiri, S.K., Nabizadeh, R., Mahvi, A.H., Nasser, S., Kazemian, H., Mesdaghinia, A.R., Nazmara, Sh. (2010). "Methyl Tert-Butyl Ether Adsorption on Surfactant Modified Natural Zeolites." *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.* 7(3), 241-252.

15) Inal, F., Yetgin, S., Aksu, G.T., Simsek, S., Sofuoglu, A., Sofuoglu, S.C. (2009). "Activated Carbon Adsorption of Fuel Oxygenates MTBE and ETBE from Water." *Water Air Soil Pollut.* 204, 155-163.

16) Songolzadeh, M., Soleimani, M., Behnood, R. (2013). "Removal of methyl tert-butyl ether (MTBE) from contaminated air and water." *Research Journal of Chemistry and Environment.* 17 (1), 76-83.

17) Dehghani, A., Ebadi, A., Shafiei, S., Aghaeinejad-Meybodi, A. (2016) "Synthesis, characterization, and application of nano-perfluorooctyl alumina for adsorption of methyl tertiary-butyl ether (MTBE) from aqueous medium" *Desalination and Water Treatment*, 57(25), 11807-11819

18) Naser-Sheykhaoleslami, N. S., Irani, M., Gholamian, R., Aliabadi, M. (2016) "Removal of MTBE from aqueous solution using natural nanoclays of Iran" *Desalination and Water Treatment*, 57(56), 27259-27268.

19) Greenberg, A.E., Clesceri, L.S., Eaton, A.D. (1992). *Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater*, 18th Edition., American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF), Washington, US.

20) Faria, P.C.C., Orfao, J.J.M., Pereira, M.F.R. (2007). "Ozonation of aniline promoted by activated carbon." *Chemosphere.* 67, 809-815.

21) Nasiri, A., Mokhtarani, N., Ganjidoost, H. (2012). "Post Treatment of Composting Leachate by Means of Ozonation and Granular Activated Carbon Adsorption." *Modares Civil Engineering Journal.* 12(1), 85-95.

22) Creek, D., Davidson, J. (2000). *Treatment Technologies for Removal of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) from Drinking Water*, Chapter 4: Granular Activated Carbon, Center for Groundwater Restoration and Protection National Water Research Institute, California.

23) Ghafar, F. (2004). "Adsorption Studied of Aromatic Compounds in Aqueous Solution onto Activated Carbons." MS. Thesis, Universiti Sains Malaysia, Penang, Malaysia.

24) Shukla, S.S., Yu, L.J., Dorris, K.L., Shukla, A. (2005) "Removal of Nickel from aqueous solutions by sawdust." *Journal of Hazardous Materials.* 121, 243-246.

25) Xiaohui, L. (2010). "Removal of Humic Substances from Water Using Solar Irradiation and Granular Activated Carbon Adsorption." PhD. Thesis, University College London, London, UK.

استفاده از این روشها نسبت به فرایند جذب سطحی به تنهایی در ارجحیت می‌باشد.

منابع

1) ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2011). *Toxic Substances Portal. Methyl tert-Butyl Ether*, ATSDR, Atlanta.

2) Winterberg, M., Schulte-Korne, E., Peters, U., Nierlich F. (2010). "Methyl Tert-Butyl Ether" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim.

3) Richards, S.A. (1999). "Removal of Methyl tert-Butyl Ether (MTBE) over a Solid Acid Catalyst." MS. Thesis, Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania.

4) Tawabini, B., Makkawi, M. (2017) "Remediation of MTBE-contaminated groundwater by integrated circulation wells and advanced oxidation technologies" *Water Science & Technology*, 17(4) Available Online 21 June 2017, DOI: 10.2166/ws.2017.128

5) Nikpey, A., Mortazavi, B., Asilian, H., Khavanin, A., Rezai, A., Soleimanian, A., Kazemian, H. (2005). "Catalytic hydrolysis respectively methyl butyl ether (MTBE) in ground water." *Journal of Chemistry and Chemical Engineering.* 24(1), 73-81.

6) Cheremisinoff, N.P., Rosenfeld, P.E. (2009). *Handbook of Pollution Prevention and Cleaner Production*, Volume 1., Best Practices in The Petroleum Industry, Elsevier, UK.

7) Levchuk, I., Bhatnagar, A., Silla npää, M. (2014) "Overview of technologies for removal of methyl tert-butyl ether (MTBE) from water." *Sci. Total Environ.*, 476-477, pp. 415-433.

8) Krayner, M., Krauss, V., Harremoës Paul, M. (2002). *Late lessons from early warnings: the precautionary principle 1896–2000*, Chapter 11: MTBE in petrol as a substitute for lead, European Environment Agency, Denmark.

9) McGarity, T.O. (2004) "MTBE: A Precautionary Tale." *Harvard Environmental Law Review.* 28, 281-342.

10) Mehrazma, I. (2003). *Investigation of various aspects of MTBE in gasoline*, Majlis Research Center.

11) Fardi, Gh., Khodadadi, A., Yaghoobi, M. (2010). "Parametric study of the transition from MTBE to the fuel tanks and underground water sources in Tehran." *Iran Water Resources Research.* 6(3), 1-11.

12) Ghadiri, K. (2010). "Removal of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) from contaminated water using nano-zeolites and zeolite modified with surfactants." M. Thesis, University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

13) Lu, J., Xu, F., Cai, W. (2008). "Adsorption of MTBE on nano zeolite composites of selective supports." *Microporous and Mesoporous Materials.*

- 26) Chen, D.Z., Zhang, J. X., Chen, J. M. (2010) "Adsorption of methyl tert-butyl ether using granular activated carbon: Equilibrium and kinetic analysis." *Int. J. Environ. Sci. Tech.* 7 (2), 235-242.
- 27) Adebayo, S.B., Tawabini, B.S., Atieh, M.A., Abuilawi, F.A., Alfadul, S. (2016) "Investigating the removal of methyl tertiary butyl ether (MTBE) from water using raw and modified fly ash waste materials" *Desalination and Water Treatment*, 57, 26307–26312.

