



دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال هفتم، شماره‌ی ۲۷
تابستان ۱۳۹۵، صفحات ۱۶-۹

حذف MTBE از آب‌های آلوده توسط کربن فعال و Organoclay

کبری صالحی

گروه مهندسی شیمی، واحد داراب، دانشگاه آزاد اسلامی، داراب، ایران

salehi.salehi@gmail.com

فاطمه السادات حسینی

باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد داراب، دانشگاه آزاد اسلامی، داراب، ایران

polytak2000@gmail.com

یحیی آبسالان

باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد داراب، دانشگاه آزاد اسلامی، داراب، ایران

چکیده

استفاده از MTBE به‌عنوان افزودنی بنزین به‌منظور بالا بردن عدد اکتان و در نتیجه بهبود سوختن بنزین، باعث کاهش آلودگی ناشی از سوختن ناقص بنزین شده است. از سوی دیگر این ماده به‌راحتی در آب حل شده و نیز به‌سرعت تبخیر می‌گردد. همچنین، اگر MTBE روی خاک ریخته شود، مقداری از آن می‌تواند به آب‌های زیرزمینی نفوذ کند که در این صورت می‌تواند سال‌های زیادی بدون تغییر باقی بماند. در این تحقیق حذف این ماده با استفاده از جذب روی کربن فعال و organo clay مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایشگاهی نشان داد که کربن فعال (۹۹٪ حذف) جاذب مناسب‌تری نسبت به ارگانوکلی (۹۵-۹۶٪ حذف) بوده، همچنین ایزوترم‌های جذب روی هر دو نوع جاذب خطی هستند.

کلید واژه: آب‌های آلوده، کربن فعال، متیل ترشیو بوتیل اتر، ارگانوکلی

مقدمه

سالیان زیادی ترکیبات سرب‌دار مانند تترا متیل و تترا اتیل سرب به‌عنوان مواد افزودنی به بنزین جهت بالا بردن عدد اکتان و در نتیجه افزایش بهسوزی آن استفاده می‌گردید، اما تحقیقات نشان داد که انتشار ترکیبات مختلف نمک‌های سرب در هوا باعث تجمع این مواد در کبد و در سیستم‌های عصبی انسان می‌شود. همچنین این ماده تهدیدی جدی برای سلامتی کودکان است، زیرا وجود ۱۰ تا ۱۵ میکروگرم سرب در ۱۰۰ میلی‌گرم از خون کودکان سبب کاهش بهره‌ی هوشی، قدرت رشد و بلوغ در آنان می‌گردد [۱].

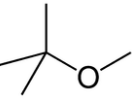
از این‌رو از سال ۱۹۷۰ ماده آلی اکسیژن‌دار متیل ترشیو بوتیل اتر (MTBE) برای بهسوزی بنزین به‌جای سرب مورد استفاده قرار گرفت. در ابتدا این ماده تنها به میزان ۸٪ به بنزین افزوده می‌شد اما در سال ۱۹۹۰ این مقدار به ۱۵-۱۱٪ افزایش یافت [۲]. در کشور ما نیز تحقیقات در این زمینه از سال ۱۳۷۹ شمسی آغاز گردید و در سال ۱۳۸۱ به‌طور رسمی وارد سیستم سوخت کشور شد.

MTBE که از ترکیب متانول و ایزوبوتن تهیه می‌شود، ماده‌ای است فرار، در دمای اتاق بی‌رنگ، زلال و دارای بویی شبیه به ترپانتین بوده و بسیار قابل اشتعال و انفجار است. بخارات این ماده ممکن است مخلوط قابل انفجاری را با هوا تشکیل دهد اما به‌طور خودبه‌خود اکسید نمی‌شود. از لحاظ شیمیایی خنثی است و اسیدها و بازهای ضعیف بر روی آن تاثیری ندارد [۳-۴]. خصوصیات فیزیکی شیمیایی این ماده در جدول (۱) آمده است.

MTBE به‌علت دارا بودن اکسیژن در ساختار مولکولی، محتوای اکسیژن بنزین را که به‌طور متوسط ۰/۵ درصد وزنی است به حدود ۲/۷ درصد وزنی می‌رساند. به این ترتیب احتراق سوخت کامل شده و از انتشار آلاینده‌هایی مانند مونوکسید کربن، دی‌اکسید کربن، ازن و به‌ویژه سرب به‌شدت کاسته می‌شود [۵] و باعث کاهش ذرات سیاه در

مناطق پرترافیک شهرهای آلوده می‌گردد [۱] اگرچه طرفی می‌تواند به‌عنوان یک عامل درمانی برای تجزیه *in vivo* سنگ کلسترول کیسه صفرا در انسان استفاده شود [۳]. با وجود مزایای بسیار زیاد این ماده نسبت به سرب و بهبود نسبی وضعیت هوای شهرها و پس از گذشت چند سال از مصرف MTBE، محققین به تاثیر مضر این ماده بر بدن انسان و محیط‌زیست پی بردند. در فعل و انفعالاتی که در موتور اتومبیل در اثر مصرف بنزین حاوی MTBE رخ می‌دهد ترکیب بسیار سمی متیل نیتريت تولید می‌گردد [۱] که انتشار آن در هوا می‌تواند تاثیر خطرناک بر بدن جانداران داشته باشد.

جدول ۱- خواص فیزیکی‌شیمیایی متیل ترشیو بوتیل اتر [۳]

	ساختار شیمیایی
۱۰۹- درجه سانتی‌گراد	نقطه انجماد
۵۵/۲ درجه سانتی‌گراد	نقطه جوش
۸۸/۱۵	وزن مولکولی
۰/۷۴۰۴ g/cm ³	چگالی
۲۴۵ mmHg در ۲۵ درجه سانتی‌گراد	فشار بخار
۱۱۰	عدد اکتان
۵۰ g/L در ۲۵ درجه سانتی‌گراد	حلالیت در آب

در واقع تاثیرات این ماده بر روی بدن به دو صورت سرطانی و غیره سرطانی تقسیم می‌شود.

از عوارض غیر سرطانی این ماده، سردرد، سرگیجه، تهوع، آلرژی و مشکلات تنفسی است [۳]، به‌طوری که مدارک اپیدمیولوژی نشان می‌دهد که بین مصرف سوخت‌های حاوی MTBE و میزان شیوع آسم در سنین مختلف به‌خصوص در بین کودکان رابطه مستقیمی وجود دارد [۱]. عوارض سرطان‌زایی این ماده نیز در موش‌ها به اثبات رسیده

است بدین ترتیب که در اثر بلعیدن MTBE به مقدار ۱۰۰۰ میلی گرم به ازاء هر کیلوگرم وزن بدن در روز در طی یک دوره ۱۰۴ روزه موش های رات ماده به سرطان خون مبتلا شدند [۳]. برای انسان نیز MTBE از طرف آژانس بین المللی تحقیقات سرطان IARC به عنوان ترکیب احتمالا سرطانزا در رده C قرار گرفته است.

از راه های ورود ماده مذکور به محیط زیست می توان به: سرریز شدن و چکه کردن از منابع ذخیره و خطوط انتقال سوخت، نشت ناشی از تصادفات تانکرهای حاوی سوخت، بارگیری و تخلیه بار تانکرهای حاوی سوخت با MTBE، سوخت گیری وسایط نقلیه موتوری در ایستگاه های پمپ بنزین و مواردی از این قبیل اشاره کرد [۶].

این ماده به علت نفوذپذیری زیاد، حلالیت بالا در آب، ثابت هنری پایین، به راحتی در خاک نفوذ کرده و به آب های زیرزمینی می رسد [۴]. از این رو خوردن یا آشامیدن آب آلوده به MTBE مهم ترین راه تهدید کننده سلامت انسان محسوب می شود.

حد آستانه چشایی و بویایی MTBE به ترتیب ۲/۵ و ۲ میکروگرم در لیتر است، از این رو، MTBE در غلظت های بسیار پایین هم مصرف آب شرب را از نظر احساسی، نامطلوب می سازد. سازمان حفاظت محیطی EPA حد مجاز توصیه ای ۲۰ تا ۴۰ میکروگرم در لیتر را بر مبنای حدود آستانه بویایی و چشایی MTBE ارایه کرده است. اعتقاد بر این است که در این غلظت، بو و مزه نامطلوب MTBE احساس نخواهد شد و فاصله ایمنی مناسبی از اثرهای سرطانزایی بالقوه MTBE ایجاد خواهد شد [۵].

برای حذف MTBE از آب های آلوده روش های زیادی ارائه گردیده که به طور کلی می توان به صورت زیر دسته بندی کرد:

الف) عریان سازی توسط هوا [۲]

ب) اکسیداسیون توسط ازن و پراکسیدها [۲-۶]

ج) استفاده از سیستم های غشایی [۲]

د) تخریب بیولوژیکی [۶]

و) فرآیندهای جذبی [۲]

در فرآیند جذب به منظور حذف MTBE از آب، معمولا از جاذب کربن فعال استفاده می شود. اگرچه جاذب های دیگری که با استفاده از رزین های پلیمری و غربال های مولکولی ساخته می شوند که به علت تشابه ساختمان شیمیایی آن ها با ترکیبات آلی می توانند به طور منحصر به فردی ترکیبات آلوده را از آب جدا کنند. از مزایای روش جذب بازدهی بالای آن حتی زمانی است که تغییرات ناگهانی در غلظت و دبی حجمی ایجاد می شود؛ اما این مواد جاذب تمایل به جذب مواد آلی دیگر نسبت به MTBE دارند و این باعث می گردد در صورت وجود آلودگی های دیگر، مکان-های جذب توسط دیگر مواد پر گردد و بازدهی را کاهش دهد. هدف از این تحقیق بررسی کارایی دو جاذب کربن فعال و ارگانوکلای در جذب MTBE از آب های آلوده به این ماده می باشد.

مواد و روش ها

خالص سازی خاک رس داراب فارس

یکی از خاک های مورد استفاده برای تهیه ارگانو کلای، خاک رس معدن کارخانه سیمان داراب است که دارای ترکیب درصد جدول (۲) می باشد.

درصد خاک رس در خاک اولیه به روش هیدرومتر و با استفاده از محلول کلگان ۳۱٪ تخمین زده شد [۷].

برای خالص سازی خاک رس، از فرآیند ته نشینی^۱ استفاده گردید. بدین ترتیب که سوسپانسیون ۵٪ از خاک را آماده کرده و به مدت یک شبانه روز ساکن نگه می داریم تا بافت خاک به طور کامل باز گردد. سپس به مدت ۳۰ دقیقه کاملا آن را بهم می زنیم تا رس های موجود در خاک کاملا در سوسپانسیون پخش گردد، سپس مایع شفاف را جدا کرده آن را به مدت ۱۲-۱۰ ساعت در دمای محیط قرار

مصرفی به ازای ۲۰۰ میلی گرم خاک رس و نیز به ازای ۱۰۰ گرم خاک رس محاسبه می‌گردد. این عدد برحسب $\text{mmol}/100 \text{ gr clay}$ همان CEC می‌باشد. CEC خاک رس معدن خالص شده داراب برابر با $24 \text{ mmol}/100 \text{ g clay}$ محاسبه گردید.

تهیه ارگانو کلی از خاک رس داراب و Cloisite Na⁺ [۱۳-۱۸]

خاک رس داراب مطابق مراحل فوق آماده گردیده و مونت موریلونیت تجاری شرکت Southern Clay Products تحت نام Cloisite Na⁺ با CEC برابر با ۹۲/۶ (ذکر شده توسط شرکت مذکور) خریداری گردید. سوسپانسیون ۵٪ از هر کدام از خاک رس‌ها را به مدت یک شبانه‌روز به هم زده تا ذرات خوب پراکنده گردد. سپس ۵ برابر CEC هر کدام از خاک‌های رس از محلول ۰/۱ مولار تترامتیل آمونیوم کلراید اضافه شده و به مدت ۱۲ ساعت در دمای محیط به هم زده شد. ارگانو کلی حاصل از این فرآیند با آب مقطر خوب شستشو شده تا کلر آن کاملاً حذف گردد، سپس در دمای ۳۵°C خشک و آسیاب شده و از الک مش ۱۰۰ عبور داده شد.

آزمایش‌های جذب MTBE

آزمایش‌های جذب در دو مرحله انجام گرفت. ابتدا تاثیر pH بر جذب MTBE روی کربن فعال Cloisite Na اصلاح شده مورد بررسی قرار گرفت، زیرا pH نه تنها بر بار سطحی روی ذرات موثر است بلکه بر میزان یونیزاسیون ترکیبات و در نتیجه جذب نیز تاثیر می‌گذارد [۱۹].

برای این منظور محلول ۵۰۰ ppm از MTBE تهیه گردیده و هر ۱۰ cc از این محلول در pH معین با ۰/۱ g جذب به مدت ۶ دقیقه در حمام اولتراسونیک و ۲۴ ساعت در دمای محیط اثر داده شد و بعد از صاف کردن توسط کاغذ صافی واتمن ۴۲، MTBE محلول‌ها با اتیل استات استخراج و غلظت آن با دستگاه GC (3 m length column packed

می‌دهیم تا رس‌های معلق در آب کاملاً ته‌نشین گردد و آب زلال روی آن را جدا می‌کنیم. سپس خاک را خشک می‌کنیم [۸-۹]. برای خالص‌سازی بیش‌تر و نیز تهیه Na-MMT می‌توان از محلول ۱ نرمال NaCl استفاده نمود [۱۰].

جدول ۲- آنالیز نمونه خاک رس معدن سیمان داراب

ترکیب	درصد وزنی
اکسید آلومینیم	۸/۳
اکسید سیلیس	۳۱/۶۶
اکسید آهن	۳/۸۸
اکسید کلسیم	۲۹/۶۸
اکسید منیزیم	۲
سولفات	۰/۱
کلر	۰/۰۴
اکسید پتاسیم	۰/۷۴
اکسید سدیم	۰/۲۴
مواد آلی و رطوبت	۲۳/۳

تعیین ظرفیت تبادل یونی خاک رس داراب

به منظور تهیه ارگانو کلی باید میزان مناسبی از نمک الکیل آمونیوم یا هر سورفکتنت دیگر مورد استفاده قرار گیرد که بدین منظور CEC یا ظرفیت تبادل یونی خاک رس باید محاسبه شود. در این تحقیق برای تعیین CEC از کمپلکس یون مس با تری اتیلن تترامین استفاده گردید. بدین ترتیب که ۲۰۰ میلی گرم خاک رس را در ۵۰ سی سی آب مقطر به مدت ۱۲ ساعت با همزن مغناطیسی به طور کامل پراکنده می‌کنیم سپس ۱۰ میلی لیتر از محلول کمپلکس مس ۰/۰۱ مولار را به آن اضافه کرده، به مدت ۵ دقیقه تا ۱۰ دقیقه با استفاده از همزن مغناطیسی، به هم زده می‌شود. سپس آن را از کاغذ صافی عبور داده و غلظت یون مس در مایع زیر کاغذ صافی را در طول موج ۶۲۰ نانومتر اندازه‌گیری می‌کنیم. با مقایسه غلظت اولیه و غلظت ثانویه مقدار مول

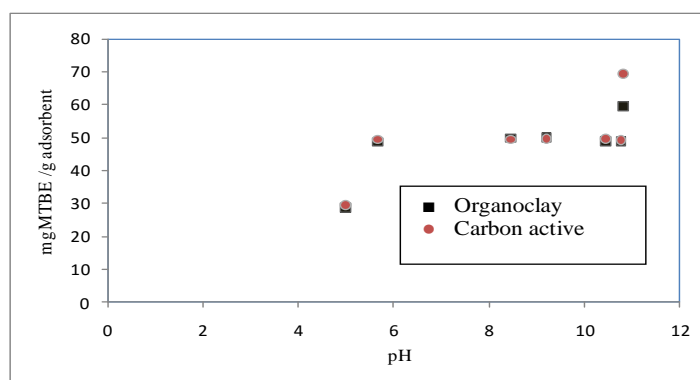
۹۵ تا ۹۶٪ و توسط کربن فعال بیش از ۹۹٪ است. این مسئله می تواند به دلیل سطح زیاد کربن فعال (ناشی از خلل و فرج زیاد در سطح این جاذب) و در نتیجه قابلیت دسترسی بیش تر به سایت های فعال و موثر در جذب این ماده باشد.

with DC-200 stationary phase) اندازه گیری و محاسبه گردید.

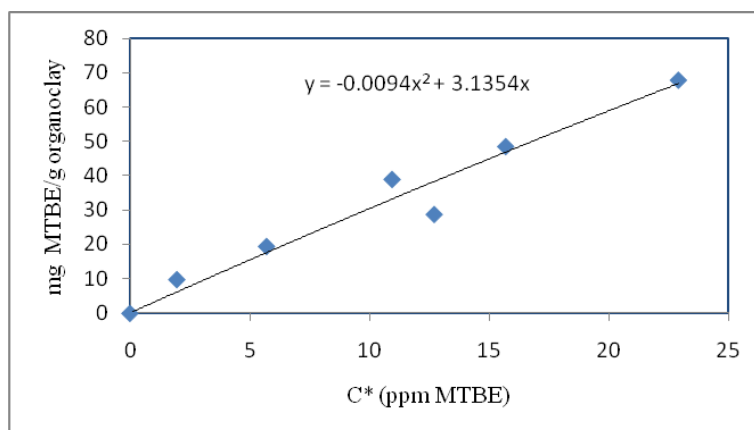
در شکل (۱) همچنان که مشاهده می گردد در pH های کم تر از ۶ و بیش تر از ۱۰/۸ با افزایش pH میزان جذب افزایش می یابد (دلیل این امر قبلا ذکر گردید).

در مرحله دوم سه سری از محلول های ۱۰ cc با ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ ppm از MTBE در آب تهیه شده و به یک سری از این محلول ها مقدار ۰/۱ گرم ارگانوکللی تهیه شده از Cloisite Na و به سری دوم ۰/۱ گرم ارگانوکللی تهیه شده از خاک رس داراب و به سری سوم ۰/۱ گرم کربن فعال اضافه شده و بعد از قرار دادن هر یک از محلول ها در حمام اولتراسونیک به مدت ۶ دقیقه، مدت زمان ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار داده شد تا فرآیند جذب به تعادل برسد. نمونه های مذکور تحت عمل استخراج با اتیل استات قرار گرفته و غلظت MTBE با دستگاه GC (3 m length column packed with DC-200 stationary phase) اندازه گیری شد. اشکال (۲)، (۳) و (۴) مقدار MTBE جذب شده بر واحد جرم ارگانوکللی و کربن فعال را برحسب غلظت تعادلی MTBE در محلول نهایی (آیزوترمهای جذب) نشان می دهد.

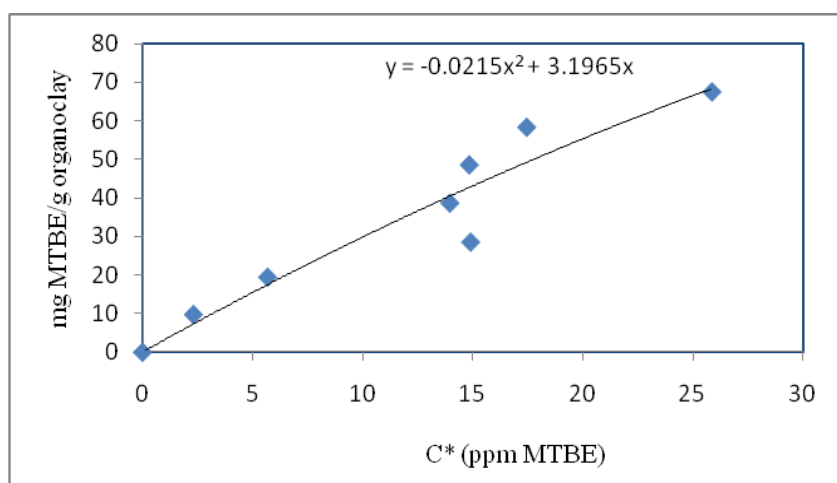
چنان که در اشکال (۲) و (۳) و (۴) مشاهده می گردد اولاً آیزوترم جذب MTBE روی ارگانوکللی و کربن فعال تقریباً خطی است و ثانياً کربن فعال نسبت به ارگانوکللی کارایی بیشتری در جذب MTBE از خود نشان می دهد به طوری که درصد جذب این ماده توسط ارگانوکللی بین



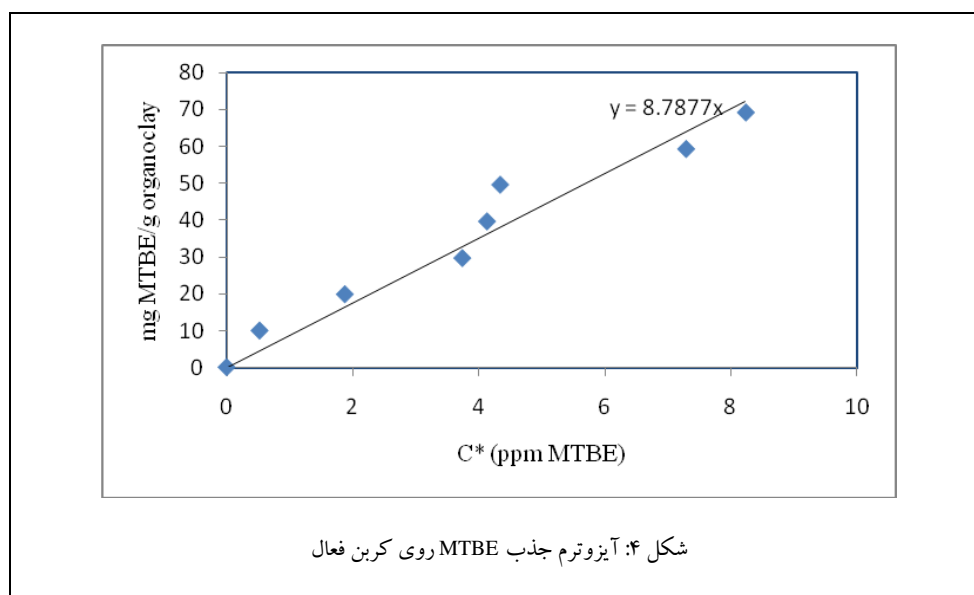
شکل ۱: تاثیر pH بر جذب MTBE روی ارگانو کلی (دما ۲۹ OC، غلظت اولیه ۵۰۰ ppm MTBE)



شکل ۲: آیزوترم جذب MTBE روی ارگانو کلی (Cloisite اصلاح شده)



شکل ۳: آیزوترم جذب MTBE روی ارگانو کلی (خاک رس اصلاح شده داراب)



نتیجه گیری

تحقیقات نشان می‌دهد که در سال‌های اخیر استفاده از ارگانوکلای در تصفیه پساب‌های صنعتی رو به افزایش است به طوری که این جاذب در حال جایگزین شدن برای جاذب صنعتی کربن فعال می‌باشد. نتایج حاصل از این تحقیق نشان می‌دهد کربن فعال که سال‌هاست برای تصفیه آب‌های آلوده مورد استفاده قرار می‌گیرد، ماده جاذب مناسبی برای حذف MTBE از آب‌های آلوده نسبت به ارگانوکلای می‌باشد؛ زیرا همچنان که از اشکال فوق مشاهده می‌گردد اولاً میزان جذب این ماده روی کربن فعال نسبت به ارگانوکلای بیش‌تر است و ثانیاً از نظر اقتصادی استفاده از کربن فعال بسیار مقرون به صرفه‌تر می‌باشد. همچنین کربن فعال نسبت به ارگانوکلای دارای پروسه ساده‌تر تولید است.

منابع

- [۱] مسعودی نژاد، محمدرضا؛ خطیبی، مجتبی، ۱۳۸۴، بررسی احتمالی آلودگی آب‌های زیرزمینی شهر تهران به متیل ترشیو بوتیل اتر MTBE در سال ۱۳۸۱، مجله پژوهنده، سال ۱۰، شماره ۴۳، صفحات ۷-۱۱.
- [۲] پور عبدالله، کبری؛ امید خواه، محمدرضا، ۱۳۸۵، بررسی روش‌های حذف MTBE از آب‌های سطحی و زیرزمینی) هفتمین همایش ملی دانشجویی مهندسی شیمی ایران، شیراز، ایران.
- [۳] شمیلی، سیروس و همکاران، ۱۳۸۵، اثر MTBE بر ریه موش سوری، مجله علمی-پژوهشی علوم تشریح ایران، سال چهارم، شماره ۳، صفحات ۲۵۳-۲۴۱.
- [۴] گیتی‌پور، سعیده و همکاران، ۱۳۸۷، امکان‌سنجی جذب MTBE از آب‌های زیرزمینی با استفاده از رس‌های اصلاح شده) مجله علوم و تکنولوژی محیط‌زیست، دوره دهم، شماره یک.
- [۵] نیک‌پی، احمد و همکاران، ۱۳۸۴، آبکافت کاتالیستی متیل ترشیو بوتیل اتر MTBE در آب‌های زیرزمینی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، دوره ۲۴، شماره ۱، صفحات ۸۱-۷۳.
- [۶] یزدان بخش، احمدرضا، ۱۳۸۴، راهنمای کنترل متیل ترشیاری بوتیل اتر MTBE در آب آشامیدنی مرکز سلامت محیط و کار وزارت بهداشت درمان و آموزش پزشکی.

[7] Floate, M. J. S., 1965, The sedimentation times used in the hydrometer method for mechanical analysis of soils, Can. J. Soil Sci, 45: 357-9.

- [8] Patel, H. A., et al., 2007, Synthesis and characterization of organic bentonite using Gujarat and Rajasthan clay , *Current Science*, Vol. 92, NO. 7 pp 10.
- [9] Carrado, K. A., et al., 2006, *Handbook of Clay Science*, Chapter 4, Synthetic clay minerals and purification of natural clays, Edited by F. Bergaya, B.K.G. Theng and G. Lagaly, *Developments in Clay Science*, 1, Elsevier Ltd. All rights reserved.
- [10] Arroyo, L. J., et al., 2005, Simple method for partial purification of reference clays, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 53, No. 5 .pp 512-520.
- [11] Kauffhold, S., 2006, Comparison of methods for the determination of the layer charge density (LCD) of montmorillonites, *Applied Clay Science* 34 .pp 14-21
- [12] Meier, L. P., Guenter Kahr, 1999, Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper (II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 47No. 3 pp 386-388.
- [13] Shen, Y. H., 2001, Preparations of organobentonite using nonionic surfactants, *Chemosphere* 44 pp 989-995.
- [14] Evans, J. C., Pancoski, S. E., 1989, *Organically Modified Clays*, Preprint: Transportation Research-Board. 68th Annual Meeting, Pancoski, StephenE, "Stabilization of Petroleum Sludge," Master's Thesis, Bucknell University.
- [15] Alther, G. R., Evans, J. C., Pancoski, S. E., 1988, *Organically Modified Clays for Stabilization of Organic Hazardous Wastes*, *Proceedings of Superfund*, 88 pp 440-445.
- [16] Fusova, L., 2009, Modification of the structure of Ca-Montmorillonite modifikace struktury Ca- Montmorillonitu, Volume LV .pp 27-32, ISSN 1802-5420.
- [17] de Paiva, L. B., 2008, *Organoclays: Properties, preparation and applications*, *Applied Clay Science* 42 .pp 8-24
- [18] El-Nahhal, Y. Z., Safi, M., 2004, Adsorption of phenanthrene on organoclays from distilled and saline water, *Journal of Colloid and Interface Science* 269 .pp 265-273.
- [19] Ahmead, A. L., Sumathi, S., Hameed, B. H., 2005, Residual oil and suspended solid removal using natural adsorbents; chitosan, bentonite and activated carbon: A comparative study, *Chemical Engineering J.* 108 .pp 179-185.