

بررسی کاهش غلظت متیل ترشیری بوتیل اتر (MTBE) از آب با روش فنتون و تعیین تغییرات ناشی از شرایط واکنش در تشکیل محصولات جانبی

احمد خدادادی دربان^۱

آرش شاهمنصوری^۲

حسین گنجی دوست^۳

(دریافت ۸۶/۴/۱۹ پذیرش ۸۸/۳/۵)

چکیده

از سال ۱۹۷۹ در آمریکا برای افزایش عدد اکتان در سوخت به جای آلکیل سرب، متیل ترشیری بوتیل اتر به کار گرفته شد. افزایش مصرف این ماده در سالهای اخیر در کشورهای مختلف موجب آلودگی منابع آبهای سطحی و زیرزمینی گردیده است. روشهای معمول برای تصفیه آبهای آلوده به متیل ترشیری بوتیل اتر عموماً ناکافی و نا کارآمد می باشد. در این تحقیق، تجزیه شیمیایی متیل ترشیری بوتیل اتر با واکنش فنتون با کاتالیزور سولفات آهن و تشکیل ترکیبات جانبی در شرایط مختلف مورد بررسی قرار گرفت. غلظت اولیه محلول مورد آزمایش ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر بود. متغیرهای آزمایش شامل pH محیط، زمان تماس آب آلوده و اکسید کننده و غلظت مواد واکنش اکسیداسیون (شامل پراکسید هیدروژن و آهن دو ظرفیتی) بود. آزمایشها در زمان تماس یک ساعت انجام شد و راندمان حذف تا ۹۹/۹۹ در حالت بهینه به دست آمد. بهترین غلظت‌هایی از سولفات آهن و پراکسید هیدروژن که باعث حذف محلول متیل ترشیری بوتیل اتر با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر شد به ترتیب، برابر ۵/۴ و ۵۵۰ میلی مولار به دست آمد. pH بهینه ۳ و میزان حذف تا غلظت کمتر از ۵۰ میکروگرم در لیتر به دست آمد. بررسی تغییرات غلظت متیل ترشیری بوتیل اتر در طول زمان نشان داد واکنش در ابتدا با سرعت زیاد و پس از چند دقیقه نرخ انجام واکنش بسیار آرام خواهد شد. تغییرات pH در طول زمان برای pHهای مختلف اندازه گیری و بحث شد. اضافه کردن پراکسید هیدروژن، حذف مقادیر محصولات جانبی اندازه گیری شده شامل استون و ترشیاری بوتیل الکل را افزایش داد. نتایج بررسی نشان داد که مقادیر این دو محصول در pH های بالا افزایش می یابد. به طوری که در pH بهینه غلظت ترشیری بوتیل الکل و استون به ترتیب برابر ۳۰ و ۱۲۰ میلی گرم در لیتر و در pH برابر ۷ این مقادیر به ترتیب برابر ۱۵۰ و ۲۵۰ میلی گرم در لیتر به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: متیل ترشیاری بوتیل اتر، اکسیداسیون شیمیایی، واکنش فنتون، محصولات جانبی، محیط آبی.

Fenton Remediation of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) and Effects of Reaction Conditions on the Byproducts Formed

Ahmad Khodadadi Darban¹

Arash Shahmansouri²

Hossein Ganjidosht³

(Received July 10, 2007 Accepted May 26, 2009)

Abstract

Methyl Tertiary Butyl Ether has been used in the United State since 1979 as a gasoline additive. Increased use of this compound has caused pollution in both surface and groundwater. Conventional treatment methods are not successful. In this study, Fenton-reagent based degradation of a high concentration solution (1000Mg/L) of Methyl Tertiary Butyl Ether was investigated on the bench scale using Ferric Sulfate as the Fenton catalyst. Effects of pH, time of reaction, and reaction reagent (Hydrogen peroxide and iron catalysts) concentrations were investigated. Under optimum conditions, the degradation efficiency was 99.995 percent. The optimum concentrations of ferric sulfate and hydrogen peroxide for the complete removal of MTBE were 5.4 Mg/L and 550Mg/L, respectively. The optimum pH was 3, and the remaining concentration of MTBE in the solution under optimum conditions was lower than 50µg/L (Gas Chromatography detection limit). Rate of reaction decreased after a few minutes. Variations in pH over time were measured. It was found that increasing the hydrogen peroxide concentration decreased Methyl Tertiary Butyl Alcohol and Acetone in solution. Concentrations of these by-products increased at high pH levels. Acetone and Tertiary Butyl Alcohol concentrations were 30 and 120 Mg/L, respectively, at pH=3, while they were 150 and 250 Mg/L, respectively, at pH=7.

Keywords: Methyl Tertiary Butyl Ether, Chemical Oxidation, Fenton Reagent, By-Products, Aquatic.

1. Assist. Prof. of Civil Eng., Dept. of Environmental Eng., Tarbiat Modarress University, Tehran
2. M.Sc. of Civil and Environmental Eng., Tarbiyat Modarres University, Tehran, (Corresponding Author) (+98 311) 6683567 Arash.shahmansouri@gmail.com
3. Prof. of Civil Eng., Dept., of Environmental Eng., Tarbiyat Modarres University, Tehran

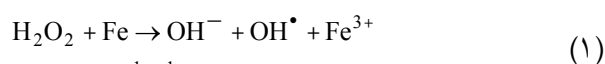
- ۱- استادیار بخش مهندسی عمران، گروه مهندسی محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران
- ۲- کارشناس ارشد مهندسی عمران- محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، (نویسنده مسئول) Arash.shahmansouri@gmail.com (۰۳۱۱) ۶۶۸۳۵۶۷
- ۳- استاد بخش مهندسی عمران، گروه مهندسی محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

زیست آمریکا، MTBE را جزء مواد احتمالاً سرطان‌زا برای انسان قرار داده است [۳].

روشهای معمول برای تصفیه آبهای آلوده به MTBE، ناکافی و ناکارآمد می‌باشند. روش تزریق هوا، روشی مشکل‌ساز بوده و به‌علت پایین بودن ثابت هنری برای این ماده، نسبت بالای هوا به آب مورد نیاز است (بیشتر از ۱ به ۲۰۰ برای حذف ۹۵ درصد) [۴]. همچنین تمایل کم MTBE به جذب روی کربن فعال، این روش را نامناسب و غیر اقتصادی می‌کند [۵]. MTBE در شرایط مختلف بیولوژیکی مقاوم است، به طوری که بسیاری از محققان معتقدند که این ماده به سختی تجزیه می‌گردد و برخی به خاطر نیاز به دوره‌های انطباق طولانی، این ماده را در گروه مقاوم نسبت به تجزیه بیولوژیکی طبقه‌بندی کرده‌اند [۶]. علاوه بر این، باکتری‌هایی که قابلیت تجزیه بیولوژیکی MTBE را دارند، دارای سرعت رشد و پایداری کم می‌باشند. در نتیجه روشهای زیست‌پالایی برای تصفیه آبهای آلوده به MTBE گسترش زیادی پیدا نکرده‌اند [۱].

در تحقیقاتی که در مورد روشهای قابل دوام در تجزیه MTBE از آبهای آلوده صورت گرفته است، کاربرد بسیاری از روشهای اکسیداسیون پیشرفته نتایج بسیار خوبی را نشان داده‌اند [۷-۱۲]. رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده در این واکنش با قدرت اکسیدکنندگی در حدود ۲/۸ ولت در pH برابر ۳ پس از رادیکال‌های فلورین و سولفات، در رده قوی‌ترین اکسیدکننده‌ها قرار می‌گیرد [۱۳]. در اکسیداسیون پیشرفته، تولید رادیکال هیدروکسیل با روشهایی نظیر روش کاتالیست نوری با پرتوافکنی محلول TiO_2 ؛ استفاده از UV و H_2O_2 ، اکسیداسیون با ازن یا ترکیب ازن/پراکسید هیدروژن، پرمنگنات پتاسیم، پرسولفات و واکنش فنتون مورد مطالعه قرار گرفته است.

واکنش فنتون یکی از مشهورترین روشهای اکسیداسیون شیمیایی است. این روش اولین بار توسط فنتون^۳ در سال ۱۸۹۴ طی تحقیقی که در مورد اکسیداسیون اسید تارتاریک به کمک مخلوط پراکسید هیدروژن و نمک‌های آهن انجام شد، معرفی گردید [۱۴]. استفاده از این واکنش در کاربردهای زیست‌محیطی به تازگی مورد توجه قرار گرفته است. در محیط زیست، این واکنش به صورت ساده آن شناخته می‌شود (واکنش ۱) [۱۳].



$$K_1 = 76M^{-1}S^{-1}$$

در مقایسه با دیگر روشها، واکنش فنتون دارای مزیت‌های زیادی می‌باشد. H_2O_2 ماده‌ای دوستدار طبیعت است زیرا به آرامی به اکسیژن و آب تبدیل می‌شود. علاوه بر این، Fe^{2+} که معمول‌ترین

استفاده از متیل ترشیری بوتیل اتر (MTBE)^۱ به‌عنوان خوش‌سوز کننده بنزین، باعث راه‌یابی این ماده به آبهای زیرزمینی از طریق نشت از تانک‌های ذخیره و یا سرریز این ماده می‌شود. این ماده همچنین از طریق ریزشهای جوی وارد خاک شده و چون نمی‌تواند با ذرات خاک پیوندهای قوی ایجاد نماید به سرعت در بین ذرات خاک حرکت کرده و به آبهای زیرزمینی می‌رسد. MTBE به دلیل اندازه مولکولی کوچک و حلالیت زیاد در آب، با سرعتی برابر سرعت آب زیرزمینی، حرکت می‌نماید. از اینرو به همین دلیل پتانسیل زیادی برای آلوده نمودن چاههای آب داشته و باعث ایجاد تغییرات شدید طعم و بو در غلظتهای در حدود ۰/۰۲ میلی‌گرم در لیتر در آب می‌شود [۱]. استنشاق بخارات MTBE در غلظت‌های بالا (در حدود mg/L) باعث ایجاد سردرد و حالت تهوع می‌شود [۲]. به‌طور کلی تماس با این ماده از طریق گوارشی، تنفسی و پوستی رخ می‌دهد. چندین تحقیق در مورد سرطان‌زایی MTBE و متابولیت‌های آن از جمله ترشیری بوتیل الکل (TBA) و فرمالدهید انجام شده است. در سال ۱۹۹۵ بلیوگی^۲ تحقیقاتی بر روی موشها در تماس با این ماده انجام داد. در این تحقیق در خلال چهار روز در هفته طی دو سال و هر بار روغن زیتون حاوی MTBE (۹۹ درصد خالص) با دز ۱۰۰۰ mg/kg.d به موشها داده شد. پس از این مدت، سرطان خون و غدد لنفاوی در موشهای ماده و افزایش تومور در سلول‌های چربی در موشهای نر مشاهده گردید. ارزیابی جامع از تحقیقات در رابطه با تولید مثل نشان می‌دهد که تماس تنفسی با MTBE می‌تواند سبب صدمه به مادر و اثرات معکوس روی رشد جنین داشته باشد. صدمات جنین در موشها نشان می‌دهد که در زمان بارداری، حساسیت به بخارات MTBE استنشاق شده زیاد و مضر است. در غلظت کم، MTBE نمی‌تواند سبب خطرات نسلی و رشدی از راههای تنفسی شود. بنابراین نمی‌تواند خطراتی را برای انسانها داشته باشد [۳]. تماس دو گروه از موشها از طریق تنفسی با MTBE نشان داد که طی شش ساعت تماس در غلظت اتمسفری ۴۰۰۰ تا ۸۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر باعث سختی تنفس، ناهماهنگی حرکتی، ضعف عضلات صوتی، راه رفتن غیر عادی و کاهش قدرت گرفتن اشیاء می‌شود. در حالی که در غلظت ۸۰۰ میلی‌گرم در لیتر هیچ‌گونه اثری مشاهده نگردید [۳]. با توجه به مطالعات انجام شده، اطلاعات مستندی برای سمیت حاد MTBE وجود ندارد. اما در مورد سمیت مزمن و خطرات بهداشتی بالقوه آن اطمینان وجود دارد و به همین دلیل سازمان حفاظت محیط

¹ Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE)

² Belpogy

³ Fenton

آزمایش در ظرفی جداگانه ریخته شد. آزمایش‌ها در دمای اتاق (22 ± 2 درجه سلسیوس) انجام گرفت.

۲-۳- آنالیز

به منظور جمع‌آوری نمونه‌ها، مقدار $7/5$ میلی‌لیتر از نمونه آزمایش شده درون شیشه‌های 9 میلی‌لیتری ریخته شد. و پس از انداختن مگنت $1/2$ سانتی‌متری درون ظروف، درب تفلونی آن گذاشته شده و سپس دور درب‌ها با ورقهای پارافینی آزمایشگاهی عایق‌بندی شد. پس از آن، شیشه‌ها پرس شده و در یخچال نگهداری شد. نمونه‌ها طبق دستورالعمل EPA.2/524، در دمای 4 درجه سلسیوس نگهداری گردید. سعی شد نمونه‌ها قبل از 3 روز، آزمایش شوند، اگرچه حداکثر زمان نگهداری نمونه‌ها تا انجام آزمایش، 6 روز بود [۱۷].

اندازه‌گیری MTBE و محصولات جانبی (استون و ترشیری بوتیل الکل) به روش Head Space با کمک آنالیز دستگاهی با روش گازکروماتوگرافی^۳ انجام شد [۱۷]. به این منظور از روش کروماتوگرافی با دستگاه فیلیپس مدل PU-4410 با دکتور FID استفاده شد. دمای اولیه ستون 40 درجه سلسیوس بود و پس از 2 دقیقه با نرخ $35^\circ\text{C}/\text{min}$ تا دمای 200 درجه بالا رفته و 2 دقیقه در همین دما باقی می‌ماند. دمای تزریق، 200 و دمای شناساگر 250 درجه سلسیوس بود.

برای نمونه‌گیری از شیشه‌ها، هر شیشه به مدت 15 دقیقه در آب گرم با دمای 50 ± 1 قرار گرفت و با دور 8500 بر دقیقه با مگنت به هم زده شد. نمونه‌گیری‌ها با سرنگ 100 میکرولیتری همیلتون^۴ مخصوص اندازه‌گیری گاز از فضای بالای شیشه‌ها انجام گردید. استانداردهای لازم با غلظت‌های مختلف از MTBE، TBA و استون در هر بار به دستگاه تزریق و نمودارهای استاندارد تهیه شد. کمترین غلظت قابل اندازه‌گیری MTBE برابر 50 میکروگرم در لیتر بود. به منظور اندازه‌گیری تغییرات pH، مقدار مورد نیاز برای هر آزمایش در ظرفی جداگانه ریخته شد و توسط pH متر دیجیتالی اندازه‌گیری گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی تاثیر pH در حذف

شکل ۱، نشان می‌دهد که pH بهینه برای اکسیداسیون در این واکنش، 3 می‌باشد. استفاده از سولفات آهن در روش اکسیداسیون شیمیایی پیشرفته با واکنش فنتون دارای این مزیت است که این

فلز به کار رفته در این واکنش است، ماده‌ای فراوان با سمیت کم و تصفیه‌پذیری آسان از آب می‌باشد [۱۳]. تولید محصولات جانبی خطرناک در روش فنتون در مقایسه با روش‌های دیگر اکسیداسیون پیشرفته به طور قابل ملاحظه‌ای کمتر است [۱۵]. همچنین سادگی بهره‌برداری و عدم محدودیت انتقال جرم از مزایای این روش است. با این وجود ایجاد رنگ و تولید کمپلکس‌های آلی آهن از معایب این روش محسوب می‌گردد. همچنین هنگام استفاده از این روش به منظور تصفیه آبهای زیرزمینی، امکان ترسیب مواد جامد و گرفتگی لایه‌های متخلخل وجود دارد. علاوه بر آن، این روش پالایش اثر کمی در زمین‌های با ضریب نفوذپذیری پایین دارد.

هدف کلی در این تحقیق، تجزیه MTBE با غلظت‌های بالا در محیط آبی، در سیستم بسته^۱ به کمک واکنش فنتون می‌باشد [۱۶].

۲- مواد و روشها

۲-۱- مواد

متیل ترشیری بوتیل اتر (99 درصد خالص)، سولفات آهن (II) هفت آب، تیوسولفات سدیم و سود سوز آور از کارخانه مرک^۲ و اسید سولفوریک و پراکسید هیدروژن (با درصد خلوص 35 درصد) تهیه شد. محلول مادر MTBE (1000 میلی‌گرم در لیتر) در دمای 4 درجه سانتی‌گراد نگهداری گردید. محلول سولفات آهن (II) (100 گرم در لیتر) نیز با آب مقطر در هر مرحله آزمایش تهیه و برای مقادیر بالا، از سولفات آهن جامد که با ترازوی دیجیتالی با دقت هزارم گرم وزن می‌گردید، استفاده شد. تیوسولفات سدیم سدیم (10 مولار) نیز تهیه و در دمای 4 درجه سلسیوس نگهداری شد.

۲-۲- روش کار

آزمایش‌ها در ظرفهای درب‌دار تفلونی به حجم 50 میلی‌لیتر انجام گرفت. حجم نهایی محلولهای مورد استفاده $49/5$ میلی‌لیتر بود. برای انجام آزمایش، ابتدا میزان مورد نیاز از محلول MTBE به داخل ظرف ریخته شده، سپس سولفات آهن (II) به صورت محلول و یا جامد در ظرف ریخته شد. پس از این مرحله، pH محلول توسط سود سوز آور یا اسید سولفوریک به میزان دلخواه تنظیم و واکنش با اضافه شدن پراکسید هیدروژن آغاز شد. به منظور اختلاط، از شیکر با دور 120 بر دقیقه استفاده شد. پس از گذشت زمان مورد نیاز آزمایش، با اضافه کردن محلول تیوسولفات، واکنش متوقف گردید. به منظور اندازه‌گیری تغییرات pH، مقدار مورد نیاز برای هر

³ Gas Chromatography (GC)

⁴ Hamilton

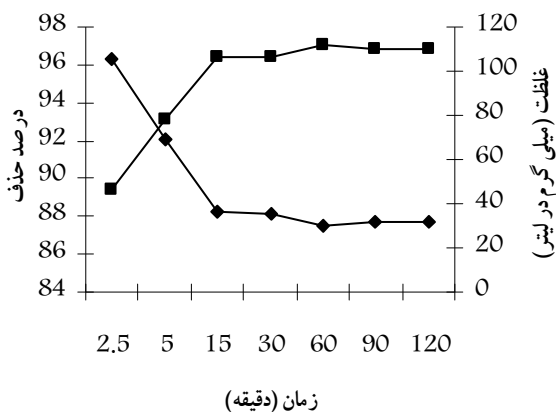
¹ Batch

² Merch

بافری زیاد، روش مناسب و مقرون به صرفه‌ای نباشد. همچنین خاصیت بافری خاک می‌تواند باعث افزایش pH آب زیرزمینی پس از عملیات اکسیداسیون شود. در بقیه آزمایش‌ها pH ۳، در نظر گرفته شد.

۳-۲- بررسی تأثیر زمان واکنش در حذف

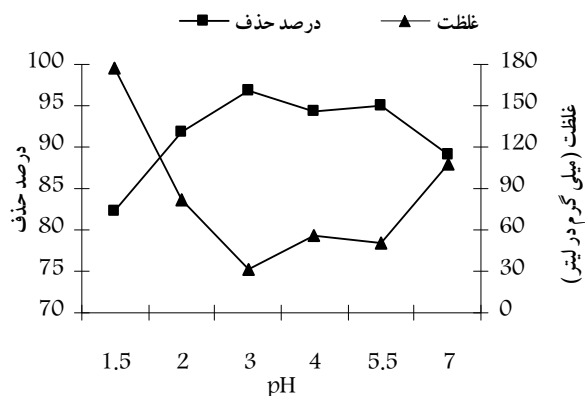
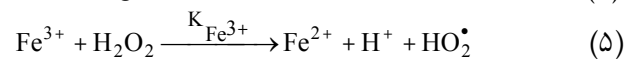
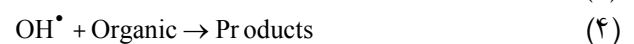
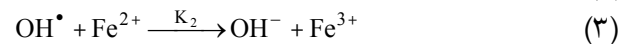
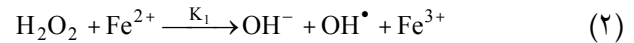
شکل ۲ نشان می‌دهد، میزان حذف از دقیقه ۱۵ تا آخرین دقیقه آزمایش یعنی دقیقه ۶۰، رشد خطی با شیب بسیار آرام داشته است. حذف در بین دقایق اول تا پنجم با شدت بسیار زیاد انجام شد به طوری که بیش از ۹۰ درصد حذف تا قبل از زمان ۲/۵ دقیقه و بیش از ۹۵ درصد از حذف تا قبل از زمان ۵ دقیقه به وقوع پیوست. پس از گذشت زمان ۶۰ دقیقه، تغییری در میزان حذف MTBE دیده نشد. آزمایش با مقادیر بهینه واکنش (که باعث حذف کامل MTBE از محیط شد) نشان دهنده حذف کامل این آلاینده تا قبل از دقیقه ۵ بود.



شکل ۲- بررسی اثر زمان در حذف MTBE در واکنش فنتون با کاتالیزور $FeSO_4$ ($[Fe^{2+}] = 3.6 \text{ mM}$, $[H_2O_2] = 400 \text{ mM}$)

در واکنش‌های اکسیداسیون شیمیایی پیشرفته با روشهایی غیر از فنتون، معمولاً تولید رادیکال OH^\bullet در محیط به صورت مستمر انجام می‌شود. اما در واکنش فنتون، غلظت بالای رادیکال‌های آزاد، در چند دقیقه اول واکنش تولید شده و MTBE را تجزیه می‌کنند. این مسئله را می‌توان با بررسی روند حذف MTBE دریافت. با توجه به واکنش ۶ ملاحظه می‌شود که غلظت رادیکال OH^\bullet را می‌توان با توجه به غلظت MTBE در محیط محلول، با در نظر گرفتن دو فرض ساده‌کننده، به دست آورد. فرض اول آنکه حذف MTBE فقط در اثر واکنش با رادیکال‌های آزاد انجام می‌شود و دوم آنکه واکنش موجود یک واکنش درجه دوم است [۲۰].

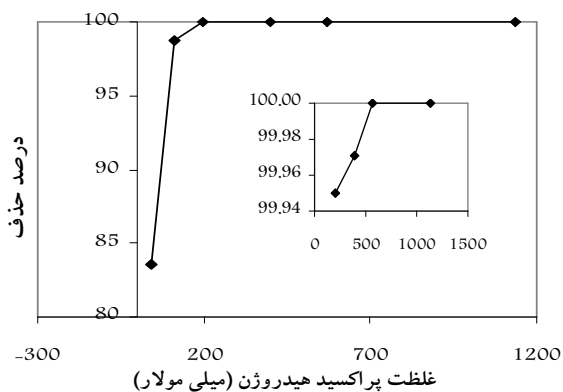
ماده می‌تواند باعث کاهش pH شود. بررسی تغییرات pH در طول زمان نشان دهنده کاهش این عامل با شیب بسیار کم بود. با توجه به واکنش‌های ۲ تا ۵، کاهش pH در طول زمان، به دلیل آزاد شدن H^+ در طول واکنش اسیدی شدن محیط خواهد بود [۱۸].



شکل ۳- تأثیر pH بر حذف MTBE در واکنش فنتون با کاتالیزور $FeSO_4$ ($[Fe^{2+}] = 3.6 \text{ mM}$, $[H_2O_2] = 400 \text{ mM}$)

روند تغییرات در طول زمان، برای pH‌های مختلف متفاوت بود. در pH برابر ۳، در طول انجام واکنش اکسیداسیون، این پارامتر کمتر از ۰/۵ واحد کاهش یافت. در محلولهایی با pH اولیه بالاتر (۵/۵ و ۷)، کاهش شدید pH پس از اضافه شدن پراکسید هیدروژن، به چشم می‌خورد که این مسئله می‌تواند به دلیل تشکیل اسیدهای کربوکسیلیک باشد [۱۹].

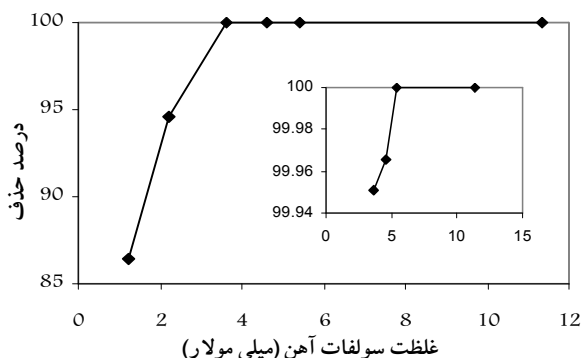
در pH‌های بالاتر از ۴، به دلیل تشکیل کمپلکس آهن به صورت رسوب نامحلول و کم شدن میزان آهن دو ظرفیتی آزاد در محیط، آهن موجود برای واکنش با H_2O_2 کاهش یافته و میزان تجزیه کم می‌شود. علاوه بر آن، پتانسیل اکسیدکنندگی رادیکال‌های OH^\bullet در pH‌های بالا، کاهش می‌یابد به طوری که در pH‌های ۳ و ۷ این پتانسیل به ترتیب برابر با ۲/۸ ~ ۲/۶۵ و ۱/۹ ولت می‌باشد. در pH‌های پایین‌تر از ۲/۵ نیز کمپلکس $[Fe(II)(H_2O)_6]^{2+}$ تشکیل می‌شود، که باعث تولید کمتر رادیکال OH^\bullet می‌شود. pH در اکسیداسیون شیمیایی با روش فنتون در تحقیقات بسیاری با غلظتهای متفاوت MTBE، ۲/۸ تا ۳ به دست آمده است [۴، ۱۸ و ۱۹]. pH پایین لازم به منظور حذف، باعث می‌شود این روش در زمین‌های آهکی و رسوب‌های دارای pH بالا یا دارای ظرفیت



شکل ۳- تأثیر غلظت پراکسید هیدروژن بر حذف MTBE در واکنش فنتون با کاتالیزور FeSO_4 ($[\text{Fe}^{2+}] = 11.4 \text{ mM}$, $[\text{pH}] = 3$)

۳-۴- بهینه‌سازی غلظت آهن

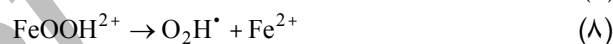
اولین غلظتی از آهن که قادر به حذف کامل MTBE شد، غلظت ۵/۴ میلی‌مولار آهن بود (شکل ۴). همانطور که در شکل ۴ ملاحظه می‌شود، میزان حذف در غلظت نزدیک ۱۱ میلی‌مولار نیز، ۱۰۰ درصد (با دقت اندازه‌گیری ۵۰ ppb) بود. به‌منظور بررسی نقش غلظتهای بالاتر آهن در حذف، آزمایش برای غلظت حدود ۱۰۰ میلی‌مولار نیز انجام شد. جالب آنکه در این حالت، علی‌رغم تشکیل رادیکال‌های بیشتر OH^\bullet ، غلظت MTBE در حدود ۲۴۴ ppb بود. می‌توان این مسئله را ناشی از واکنش رادیکال‌های آزاد با یون‌های آهن اضافی دانست. با توجه به مطالب گفته شده می‌توان نتیجه گرفت که بهترین غلظتهایی از سولفات آهن و پراکسید هیدروژن که باعث حذف محلول ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر MTBE می‌شود، به ترتیب برابر ۵/۴ و ۵۵۰ میلی‌مولار می‌باشد. به این ترتیب بهترین نسبت مولی $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}]$ به‌منظور حذف ۱۱/۳۴ میلی‌مول MTBE در این تحقیق تقریباً برابر $[1]:[100]$ به‌دست آمد و نسبت $[\text{MTBE}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ نیز برابر ۱:۴۹ به‌دست آمد.



شکل ۴- تأثیر غلظت پراکسید هیدروژن بر حذف MTBE در واکنش فنتون با کاتالیزور FeSO_4 ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 550 \text{ mM}$, $[\text{pH}] = 3$)

$$\frac{d[\text{MTBE}]}{dt} = K_{\text{OH}^\bullet - \text{MTBE}} [\text{MTBE}] [\text{OH}^\bullet] \quad (6)$$

با توجه به معلوم بودن $K_{\text{OH}^\bullet - \text{MTBE}}$ و غلظتهای MTBE در طول زمان، تنها مجهول این رابطه غلظت رادیکال‌های OH^\bullet می‌باشد. بررسی مقادیر OH^\bullet در این تحقیق نشان می‌دهد که تا قبل از زمان ۵ دقیقه میزان رادیکال‌های OH^\bullet به شدت کاهش می‌یابد. روند محسوس است. برخی از محققان، واکنش در زمان قبل از این دقایق را به‌صورت واکنش درجه ۱ بیان کرده‌اند [۲۰]. به این ترتیب، واکنش فنتون در دو مرحله انجام خواهد شد. مرحله اول شامل تجزیه MTBE در یک واکنش درجه اول و به‌وجود آمدن محصولات جانبی است. این مرحله دارای فعالیت بالا و زمان کوتاه می‌باشد. تا این مرحله از آزمایش، بیشتر یون‌های آهن دو ظرفیتی و پراکسید هیدروژن مصرف می‌شوند. بعد از این مرحله میزان Fe^{3+} در محیط غالب شده و واکنش شبه-فنتون صورت می‌گیرد. Fe^{3+} تولید شده در مرحله اول، با پراکسید هیدروژن واکنش داده و باعث به‌وجود آمدن Fe^{2+} و $\text{O}_2\text{H}^\bullet$ طی واکنش‌های زیر می‌شود:



رادیکال‌های OH^\bullet و $\text{O}_2\text{H}^\bullet$ ایجاد شده در این مرحله، قادر به تجزیه MTBE می‌باشند. ثابت واکنش Fe^{2+} با پراکسید هیدروژن، برای تولید رادیکال OH^\bullet برابر $53 (\text{M}^{-1}\text{S}^{-1})$ و این ثابت برای واکنش Fe^{3+} با پراکسید هیدروژن به‌منظور تولید Fe^{2+} $0.02 (\text{M}^{-1}\text{S}^{-1})$ می‌باشد [۱۸]. به این ترتیب ملاحظه می‌شود که مرحله دوم واکنش، با افت شدید نرخ تولید رادیکال‌های آزاد نسبت به مرحله اول و در نتیجه کاهش شدید نرخ تجزیه همراه است. بررسی زمان واکنش در تحقیقات دیگر با غلظتهای اولیه متفاوت MTBE، نشان دهنده همین مطلب است [۱۸ و ۱۹]. همچنین اثر رقابتی محصولات جانبی تولید شده در محیط می‌تواند باعث کاهش اکسیداسیون MTBE در این مرحله شود.

۳-۳- بهینه‌سازی غلظت پراکسید هیدروژن

در شکل ۳ تأثیر غلظت پراکسید هیدروژن در حذف، با ثابت نگه داشتن دیگر پارامترها نشان داده شده‌است.

غلظتی از پراکسید هیدروژن که باعث تجزیه MTBE تا کمتر از ۵۰ ppb می‌شود، ۵۵۰ میلی‌مول در لیتر می‌باشد. آزمایش‌ها تا غلظت ۱۱۰۰ میلی‌مولار ادامه پیدا کرد و تغییری در میزان حذف دیده نشد.

۳-۵- بررسی محصولات جانبی واکنش حذف

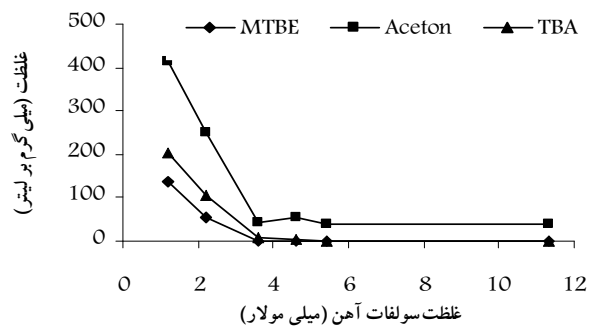
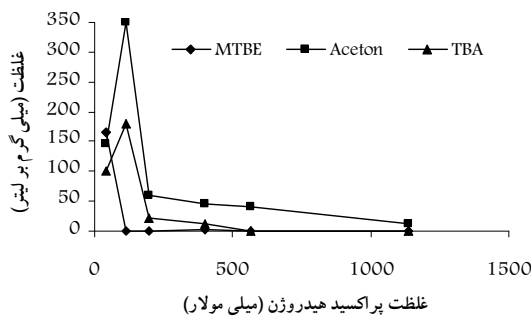
محصولات جانبی شناسایی شده در این تحقیق عبارت‌اند از: ترشیری بوتیل الکل (TBA) و استون که با تهیه استانداردهایی از این مواد، مقادیر این دو محصول به همراه MTBE با استفاده از GC اندازه‌گیری شد. شکل ۵ الف تا د، غلظت این مواد را در حالت‌های مختلف نشان می‌دهد. در هر شکل یکی از پارامترها متغیر و بقیه ثابت می‌باشند. لازم به توضیح است غلظت اولیه MTBE برابر ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر است که به دلیل کاهش زیاد غلظت در ثانیه‌های ابتدایی واکنش، در شکل ۵-ج غلظت MTBE از دقیقه ۲/۵ بر روی گراف آورده شده است.

با اضافه کردن سولفات آهن بیش از ۵ میلی‌مولار، تغییر خاصی در میزان محصولات جانبی ایجاد نشد در حالی که اضافه کردن پراکسید هیدروژن می‌تواند حذف مقادیر محصولات جانبی را بیشتر کند. با توجه به شکل ۵-د، در pH های بالا، میزان استون بیشتر بود. میزان TBA در pH های بالاتر از ۵ زیادتر شد. این می‌تواند به دلیل هیدرولیز ترشیری بوتیل فرمات (TBF) در این pH ها و تشکیل این ماده باشد. اصولاً TBA در محیط واکنش

می‌تواند در اثر تجزیه MTBE و یا هیدرولیز ترشیری بوتیل فرمات به وجود آید.

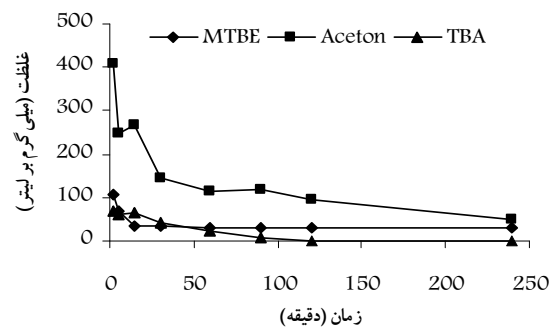
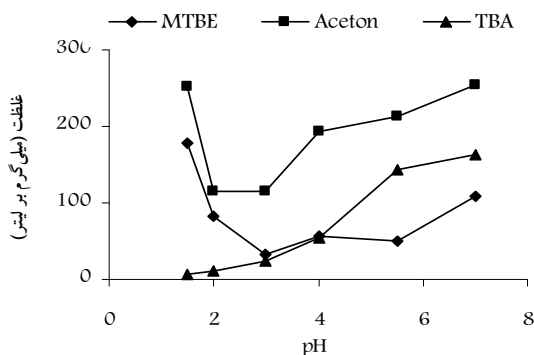
۴- نتیجه‌گیری

غلظت‌های بهینه یون آهن دو ظرفیتی و پراکسید هیدروژن برای حذف غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر از MTBE با واکنش فنتون، به ترتیب ۵/۴ و ۵۵۰ میلی‌مول در لیتر و pH بهینه آزمایش برابر ۳ به دست آمد. استفاده از سولفات آهن به‌عنوان کاتالیزور واکنش فنتون باعث کاهش pH محیط و در نتیجه بالا رفتن راندمان حذف می‌گردد. به دلیل pH کم مورد نیاز، این روش در زمین‌های آهکی، رسوب‌های دارای pH بالا یا دارای ظرفیت بافری زیاد مناسب و مقرون به صرفه نیست. بیش از ۹۰ درصد حذف تا قبل از زمان ۲/۵ دقیقه و بیش از ۹۵ درصد از حذف تا قبل از زمان ۵ دقیقه انجام می‌شود. اضافه کردن پراکسید هیدروژن حذف مقادیر محصولات جانبی را بیشتر می‌کند. تشکیل ترکیبات جانبی TBA و استون با پیشرفت زمان تجزیه (پس از ۵ دقیقه) محدود گردیده و کاهش می‌یابد.



الف- غلظت محصولات جانبی با تغییر غلظت آهن

ب- غلظت محصولات جانبی با تغییر غلظت پراکسید



ج- غلظت محصولات جانبی در طول زمان

د- غلظت محصولات جانبی با تغییر pH

شکل ۵- مقادیر استن و TBA تولید شده در واکنش فنتون با کاتالیزور FeSO₄

- 1-California Department of Health Services, available from <http://www.dhs.ca.gov>.2001, (Jan, 2007).
- 2- Mather, J., Banks, D., Dumpleton, S. and Fermor, M. (1998). Groundwater contaminants and their migration, Geological Society, London.
- 3- USEPA. (1997). Drinking water advisory, consumer acceptability advice and health affects analysis on MTBE, Office of Water, EPA-822-F-97-009-1997, USA.
- 4-Xiang-rong, X., Zhen-ye, Z., Xiao-yan, L., and Ji-Dong G. (2004). "Chemical oxidative degradation of methyl tert-butyl ether in aqueous solution by Fenton's reagent." *Chemosphere*, 55 (1), 73-79.
- 5-Anderson, M. A. (2000). "Removal of MTBE and other organic contaminants from water by sorbing to high silica zeolite." *Environ.Sci.Technol.*, 34 (4),725-727.
- 6- Suflita, J. M., and Mormile, M. R. (1993). "Anaerobic biodegradation of known and potential gasoline oxygenates in the terrestrial subsurface." *Environmental Science and Technology*, 27 (5), 976-978.
- 7-Casero, I., Sicilia, D., Rubio, S., and Perez-Bendito, D. (1997). "Chemical degradation of aromatic amines by Fenton's reagent." *Water Res.*, 31 (8), 1985-1995.
- 8-Chang, P.B.L., and Young, T.M. (2000). "Kinetics of methyl tertbutyl ether degradation and by-product formation during UV/hydrogen peroxide water treatment." *Water Res.*, 34 (8), 2233-2240.
- 9-Barreto, R.D., Anders, K., and Gray, K.A. (1995). "Photocatalytic degradation of methyl tert-butyl ether in TiO₂ slurries: a proposed reaction scheme." *Water Res*, 29 (5), 1243-1248.
- 10-Stefan, M.I., Mack, J., and Bolton, J. R, (2000). "Degradation pathways during the treatment of methyl tert-butyl ether by the UV/H₂O₂ process." *Environ. Sci. Technol.*, 34 (4), 650-658.
- 11-Damm, J.H., Hardacre, C., Kalin, R.M., and Walsh, K.P. (2002). "Kinetics of the oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE) by potassium permanganate." *Water Res.*, 36 (14), 3638-3646.
- 12-Mezyk, S.P., Jones, J., Cooper, W.J., Tobien, T., Nickelsen, M.G., and Adams, J.W. (2004). "Radiation chemistry of methyl tert-butyl ether in aqueous solution." *Environ. Sci. Technol.*, 38 (14), 3994-4001.
- 13-Stanbury, D.M. (1989). "Reduction potentials involving inorganic free radicals in aqueous solution." *Adv. Inorg. Chem*, 33, 70-138.
- 14- Fenton, H. J. H. (1984). "Oxidation of tartaric acid in presence of iron." *J. Chem. Soc.*, 65, 899-910.
- 15-Liang, S., Palencia, L.S., Yates, R., Davis, M.K., Bruno, J.M., and Wolfe, R.L. (1995). "Oxidation of MTBE by ozone and peroxone processes." *J. AWWA.*, 91 (6), 104-114.
- 16-Einarson, M. D., and Mackay, D.M. (2001). "Predicting the impact of groundwater contamination." *Environ. Sci. Technol.*, 35(3), 674-734.
- 17-USEPA. (2004). *Technologies for treating MTBE*, Office of Solid Waste and Emergency Response, EPA.542-R-04-009, USA.
- 18-Wu, T., Cruz, V., Mezyk, S., Cooper, W.J., and O'Shea, K. (2002). "Gamma radiolysis of methyl t-butyl ether: a study of hydroxyl radical mediated reaction pathways." *Radiat. Phys. Chem.*, 65 (4), 335-341.
- 19- Burbano-Arturo, A., Dionysios D. D., Makram, T., Suidan, T., and Richardson, L. (2005). "Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent." *Water Research*, 39 (1), 107-118.
- 20-Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., and Ross, A.B. (1988). "Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (dOH/dO) in aqueous solution." *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17 (2), 513-886.