

# مطالعه سینتیکی حذف متیل ترشیوبوتیل اتر از آب به روش عاری سازی

مریم ملک حسینی<sup>۱</sup> و وحید مهدوی<sup>۲</sup>

(دریافت ۹۱/۱۰/۲۲ پذیرش ۹۲/۳/۱۹)

## چکیده

متیل ترشیوبوتیل اتر ماده افزودنی به بنزین برای افزایش عدد اکتان است. این ماده دارای حلالیت بالایی در آب است. هدف اصلی این مقاله ارزیابی تأثیر این ماده بر میزان حلالیت بنزین در آب، مقدار COD و مطالعه سینتیک حذف متیل ترشیوبوتیل اتر از آب بود. سینتیک حذف این ماده به روش عاری سازی در تماس با هوا در دمای ثابت در راکتور ساکن دارای همزن، با آنالیز نمونه‌ها در فواصل زمانی مناسب، انجام شد. نتایج نشان داد سینتیک حذف این ماده مرتبه اول است. ثابت‌های سرعت  $0.0055 \text{ min}^{-1}$  و  $0.0074 \text{ min}^{-1}$  بر دقیقه به ترتیب در سرعت‌های هم‌زدن ۱۰۰ و ۲۵۰ دور بر دقیقه به دست آمد. در سرعت هم‌زدن کم، COD با زمان به‌طور خطی کاهش یافت، اما در سرعت هم‌زدن زیاد، کاهش COD با زمان تابع نمایی شد. در این پژوهش حلالیت بنزین حاوی متیل ترشیوبوتیل اتر، اتانول و متانول در آب بررسی شد. حلالیت بنزین در آب در حضور اتانول و متانول در مقایسه با بنزین خالص کاهش داشت و به ترتیب از ۹۰ به ۸۰ و ۶۹ میلی گرم در لیتر رسید. در صورتی که حلالیت بنزین در آب در حضور ماده متیل ترشیوبوتیل اتر به ۷۷۸ میلی گرم در لیتر افزایش یافت. نتایج نشان داد حضور این ماده، حلالیت بنزین در آب را ۸ برابر افزایش می‌دهد.

**واژه‌های کلیدی:** متیل ترشیوبوتیل اتر، روش عاری‌سازی، حلالیت بنزین در آب

## Kinetic Study of MTBE Removal from Water by Stripping Method

M. Malekhosseini<sup>1</sup> V. Mahdavi<sup>2</sup>

(Received Jan. 11, 2013 Accepted June 9, 2013)

### Abstract

Methyl tertiary-butyl ether (MTBE) is a gasoline additive used to enhance gasoline octane. It is highly soluble in water and is known for its carcinogenicity; hence its high risk of groundwater contamination. The present study was mainly designed to investigate MTBE effect on gasoline solubility in water, determine the associated COD value, and identify the kinetics of MTBE elimination from water by the stripping method. The results show that the kinetics of MTBE elimination from water can be expressed by a first order equation with the rate constants obtained as  $0.0055 \text{ min}^{-1}$  and  $0.0074 \text{ min}^{-1}$  at the two stirring rates of 100 rpm and 250 rpm, respectively. These rate constants are evidently high and are indicative of the effectiveness of the stripping method in MTBE removal from water. A linear function was established between COD reduction with respect to time at room temperature at low stirring rates (100 rpm) but an exponential function at high stirring rates (250 rpm). The solubility of gasoline with different additives (MTBE, ethanol, methanol) in water was also investigated. The results revealed that gasoline solubility decreased from 90 mg/l to 80mg/l and 69 mg/l, respectively, in the presence of ethanol and methanol. This is while the solubility of MTBE-containing gasoline in water rose from 90 mg/l to 778 mg/l, which shows an 8-fold increase in solubility in water.

**Keywords:** MTBE, Stripping Method, Solubility of Gasoline.

1- MSc of Physical Chemistry, Central Lab. of Water, Arak Water and Wastewater Co, Arak, Iran (Corresponding Author) (+98 86) 32784090 mmalekhosseini@gmail.com  
2- Assist. Prof of Chemistry, Surface Chemistry and Catalytic Denivision, Faculty of Sciences, Arak University, Arak, Iran

۱- کارشناس ارشد شیمی فیزیک، آزمایشگاه مرکزی آب، شرکت آب و فاضلاب استان مرکزی، اراک، ایران (نویسنده مسئول) (+98 86) 32784090 mmalekhosseini@gmail.com  
۲- استادیار گروه شیمی، بخش شیمی سطح و کاتالیست، دانشکده علوم پایه، دانشگاه اراک، اراک، ایران

آن در محدوده ۰/۲ تا ۲۳ میکروگرم در لیتر است؛ اما تا غلظت ۷۷۰ میکروگرم در لیتر نیز گزارش شده است [۴]. سازمان حفاظت از محیط زیست آمریکا، متیل ترشیوبوتیل اتر را به عنوان یک ماده مضر و سرطان زا طبقه بندی نموده است؛ لذا با تأکید بر پتانسیل سرطان زا بودن آن، حداکثر مقدار مجاز آن در آب آشامیدنی حدود ۱۰۰ میکروگرم در لیتر پیشنهاد شده است [۵].

راههای مختلفی برای حذف متیل ترشیوبوتیل اتر از آب بررسی شده است که از آن جمله می توان به جذب آن توسط مواد جاذب هیدروفوبیک، تجزیه توسط فتوکاتالیست ها، تجزیه توسط کاتالیست های جامد اسیدی، تجزیه توسط معرف فنتون، تجزیه بیولوژیکی، تجزیه به کمک کاتالیزورهای غیر همگن، پلیمرها و تابش UV، تجزیه اکسیداسیونی متیل ترشیوبوتیل اتر محلول در آب با استفاده از اولتراسونیک، حذف توسط بیوفیلترها، جذب توسط زئولیت های اصلاح شده و حذف به روش عاری سازی با جریان هوا اشاره نمود [۲۰-۶]. روش عاری سازی در مقایسه با روشهای ذکر شده، نیاز به مواد شیمیایی، کاتالیزور، جاذب و یا مواد تجزیه کننده بیولوژیکی ندارد و با به کارگیری فناوری ساده تر، از نظر اقتصادی به صرفه است.

در این مقاله با به کارگیری روش عاری سازی، ثابت سرعت حذف متیل ترشیوبوتیل اتر اندازه گیری شد. در این روش به جای دمیدن هوا، با هم زدن آب، امکان تماس مولکول های آب با مولکول های هوا ایجاد شده و اثر سرعت چرخش محلول بر مقدار ثابت سرعت حذف مورد بررسی قرار گرفت. همچنین تأثیر مواد افزودنی مختلف (متیل ترشیوبوتیل اتر، اتانول و متانول) بر میزان حلالیت بنزین در آب و ارتباط غلظت این ماده با مقدار COD مورد مطالعه قرار گرفت.

## ۲- مواد و روش ها

مواد شیمیایی مورد استفاده در این مقاله عبارت اند از: متیل ترشیوبوتیل اتر با درجه خلوص ۹۹/۹ درصد از شرکت مرک<sup>۳</sup>، آب مقطر و ویال یا محلول های هاضم برای اندازه گیری COD از شرکت هچ<sup>۴</sup>.

دستگاهها و وسایل مورد استفاده در این مقاله عبارت اند از: دستگاه گاز کروماتوگرافی GC ساخت شرکت شیمادزو<sup>۵</sup> مدل 6A مجهز به ستون کاپیلاری و دتکتور FID<sup>۶</sup> برای آنالیز متیل ترشیوبوتیل اتر، راکتور آزمایش COD ساخت شرکت هچ مدل

امروزه یکی از مشکلات محیط زیستی، آلودگی آب های زیرزمینی با مواد نفتی است. این آلودگی ها، بیشتر هنگام ذخیره سازی مواد نفتی و نشت این مواد از مخازن آنها و یا به هنگام انتقال این مواد به پمپ های بنزین ایجاد می شود. فاکتورهای زیادی نظیر نوع و غلظت مواد نفتی، سرعت جریان آب های زیرزمینی و غیره بر کیفیت آب های زیرزمینی اثر می گذارد. قابلیت حلالیت این مواد در آب تحت تأثیر مواد افزودنی نیز قرار می گیرد. به عنوان مثال حلالیت بنزین در آب در محدوده وسیعی از ۵۰ تا ۵۰۰ میلی گرم در لیتر تغییر می کند [۱]. این حلالیت به مقدار زیادی به وجود مواد آروماتیک نظیر بنزوئیل در بنزین وابسته است. حلالیت بنزین در آب، همچنین می تواند توسط برخی مواد افزودنی نظیر متیل ترشیوبوتیل اتر<sup>۱</sup> که تا حدود ۱۵ درصد حجمی به بنزین اضافه می شود، شدت یابد.

از متیل ترشیوبوتیل اتر به عنوان ماده افزودنی به بنزین استفاده می شود تا عدد اکتان بنزین افزایش یابد و همچنین به عنوان سوخت حاوی اکسیژن کیفیت آن را بهبود بخشیده و با بهسوزی بنزین، میزان گازهای منواکسید کربن را در خروجی آگروز کاهش دهد.

متیل ترشیوبوتیل اتر اولین بار در ایالات متحده در اواخر دهه ۱۹۷۰ مورد استفاده قرار گرفت. در حدود ۹۵ درصد کل MTBE تولیدی در جهان به عنوان بالا برنده عدد اکتان در بنزین استفاده می شود. در حقیقت این ماده به عنوان جایگزین تتر ایل سرب به بنزین اضافه شده و سبب کاهش تولید منواکسید کربن و ازن اتمسفری می شود.

متیل ترشیوبوتیل اتر اولین بار در ایران در سال ۲۰۰۱ به عنوان تقویت کننده عدد اکتان بنزین با درصد حجمی ۱۱ تا ۱۵ درصد به کار برده شد [۲].

متیل ترشیوبوتیل اتر دارای حلالیت بالایی در آب است (۴۸ گرم در لیتر)، و لذا خطر آلودگی آب های زیرزمینی توسط این ترکیب در سوانح مختلف ناشی از بنزین زیاد است. با طولانی تر شدن زمان تماس آب و بنزین، مقدار بیشتری از این ماده در آب وارد می شود. بنابراین ضروری است آلوده شدن آب های زیرزمینی توسط بنزین از نقطه نظر حضور متیل ترشیوبوتیل اتر که آلودگی کلی مواد آلی در آب را تشدید می نماید، مورد بررسی قرار گیرد [۳].

آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا<sup>۲</sup> گزارش نموده است که متیل ترشیوبوتیل اتر در منابع آب های زیرزمینی حدود ۱۴ ایالت از ۳۳ ایالت آمریکا مشاهده شده است و در بیشتر ایالت ها، غلظت

<sup>3</sup> Merck

<sup>4</sup> HACH

<sup>5</sup> Shimadzo

<sup>6</sup> Flame Ionization Detector

<sup>1</sup> Methyl Tertiary-Butyl Ether (MTBE)

<sup>2</sup> United States Environmental Protection Agency (USEPA)

استاندارد<sup>۲</sup> EPA5030 و SM6200<sup>۳</sup> مشخص شد [۲۱ و ۲۲]. سپس روش‌های آماری لازم برای تصدیق و صحت‌گذاری روش مورد نظر به‌کار گرفته شد.

**جدول ۲-** مقادیر متیل ترشیوبوتیل اتر و COD در زمان‌های مختلف، با دمای ۲۵ درجه سلسیوس و سرعت چرخش محلول ۲۵۰ دور بر دقیقه

Time (min)	MTBE (mg/L)	COD (mg/L)
.	۷۷۵	۲۵۰۰
۲۵	۶۲۰	۱۸۹۰
۶۰	۴۸۰	۱۵۸۵
۸۲	۴۱۰	۱۳۴۰
۱۲۰	۳۱۶	۸۷۳
۱۸۰	۲۰۵	۷۰۳
۲۴۰	۱۲۵	۴۹۹
۳۰۰	۷۶	۳۴۳
۳۶۰	۵۲	۱۲۰

برای بررسی سینتیک حذف و عاری‌سازی متیل ترشیوبوتیل اتر از آب در دمای ثابت ۲۵ درجه سلسیوس، ابتدا این محلول در آب با غلظت ۷۷۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه شد. سپس در زمان‌های مندرج در جدول‌های ۱ و ۲، در حالی که محلول توسط همزن با سرعت ۱۰۰ دور بر دقیقه و یا ۲۵۰ دور بر دقیقه همزده می‌شد، نمونه‌برداری انجام شد و با تزریق به دستگاه گاز کروماتوگرافی، غلظت متیل ترشیوبوتیل اتر باقیمانده در زمان‌های مختلف اندازه‌گیری شد. نتایج این آزمایش‌ها در جدول‌های ۱ و ۲ آورده شده است.

**۲-۳- بررسی اثر متیل ترشیوبوتیل اتر بر میزان حلالیت بنزین در آب**

در این آزمایش، حلالیت بنزین حاوی مواد افزودنی مختلف در آب مورد بررسی قرار گرفت. حلالیت بنزین خالص در آب، حلالیت مخلوط بنزین و ۷ درصد حجمی متیل ترشیوبوتیل اتر در آب، حلالیت مخلوط بنزین و ۱۰ درصد حجمی اتانول در آب و سرانجام حلالیت مخلوط بنزین و ۱۰ درصد حجمی متانول در آب اندازه‌گیری شد. نتایج این آزمایش در جدول ۳ آورده شده است.

**جدول ۳-** بررسی اثر مواد افزودنی مختلف بر میزان حلالیت بنزین در آب

محل مورد آزمایش	حلالیت در آب (mg/L)
بنزین خالص	۹۰
مخلوط ۷ درصد حجمی MTBE در بنزین	۷۷۸
مخلوط ۱۰ درصد حجمی EtOH در بنزین	۸۰
مخلوط ۱۰ درصد حجمی MeOH در بنزین	۶۹

DRB200، همزن مغناطیسی ساخت شرکت جنوی<sup>۱</sup> مدل ۱۰۰۰ و دستگاه اسپکتروفتومتر مدل DR4000 محصول شرکت هچ. در این پژوهش متغیرهای مؤثر عبارت بودند از: دما، سرعت چرخش محلول، غلظت اولیه محلول و شکل و اندازه ظرف حاوی محلول. ظرف حاوی محلول یک ارلن مایر ۲۵۰ میلی‌لیتری بود و دما در ۲۵ درجه سلسیوس ثابت نگه داشته شد. سرعت چرخش محلول در دو حالت ۱۰۰ دور بر دقیقه (دور پایین) و ۲۵۰ دور بر دقیقه (دور بالا) تنظیم شد. غلظت اولیه محلول متیل ترشیوبوتیل اتر در آب نیز حدود ۷۷۰ میلی‌گرم در لیتر بود.

**۲-۱- اندازه‌گیری COD**

اندازه‌گیری COD محلول متیل ترشیوبوتیل اتر در آب، در حالی که سرعت چرخش محلول در دو حالت ۱۰۰ دور بر دقیقه و ۲۵۰ دور بر دقیقه ثابت نگه داشته شده بود و در دمای ثابت ۲۵ درجه سلسیوس، انجام شد. ابتدا محلول متیل ترشیوبوتیل اتر در آب با غلظت ۷۷۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه شد. سپس در زمان‌های مندرج در جدول‌های ۱ و ۲، در حالی که محلول توسط همزن در حال هوادهی بود، نمونه‌برداری انجام شد. حجم معینی از نمونه برداشته شده به داخل ویال‌های حاوی محلول هاضم COD اضافه شد. در ادامه ویال‌های مربوطه به مدت دو ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس برای کامل شدن واکنش درون راکتور قرار گرفت. پس از کامل شدن واکنش، در دمای محیط توسط دستگاه اسپکتروفتومتر مقادیر COD برحسب میلی‌گرم در لیتر اکسیژن اندازه‌گیری شد. نتایج این آزمایش‌ها در جدول‌های ۱ و ۲ آورده شده است.

**جدول ۱-** مقادیر متیل ترشیوبوتیل اتر و COD در زمان‌های مختلف، و در دمای ۲۵ درجه سلسیوس

Time (min)	MTBE (mg/L)	COD (mg/L)
.	۷۷۵	۲۵۰۰
۱۵	۶۸۷	۲۴۲۰
۴۰	۵۹۳	۲۳۶۰
۹۰	۴۵۰	۲۲۶۰
۱۲۰	۳۸۰	۲۰۴۰
۱۸۰	۲۷۳	۱۹۶۰
۲۴۰	۱۸۹	۱۸۱۰
۳۰۰	۱۳۳	۱۷۰۰
۳۶۰	۱۱۷	۱۵۸۵

**۲-۲- اندازه‌گیری غلظت متیل ترشیوبوتیل اتر و بررسی سینتیک حذف آن از آب**

برای اندازه‌گیری غلظت متیل ترشیوبوتیل اتر به‌کمک دستگاه گاز کروماتوگرافی، ابتدا روش مناسب با استفاده از کتاب روش‌های

<sup>2</sup> Environmental of Protection Agency

<sup>3</sup> Standard method for the examination of water and wastewater

<sup>1</sup> Jenway

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- تغییرات COD محلول متیل ترشیوبوتیل اتر در آب با زمان،

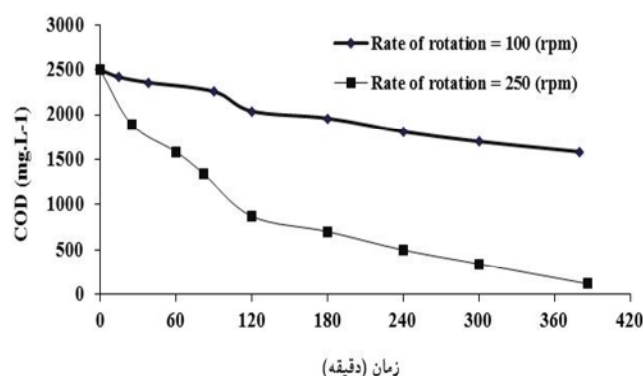
##### در روش عاری سازی

COD معیار و شاخصی از مقدار مواد آلی موجود در آب است که می تواند توسط اسید کرومیک، اکسید شده و به صورت گاز دی اکسید کربن آزاد شود. واضح است که این شاخص، هم معرف مواد آلی قابل تجزیه و هم غیر قابل تجزیه با باکتری ها است. لذا بررسی تغییرات COD با زمان در روش عاری سازی، حائز اهمیت است و از نتایج این بررسی ها می توان برای پایش و کنترل کیفیت منابع آب استفاده نمود.

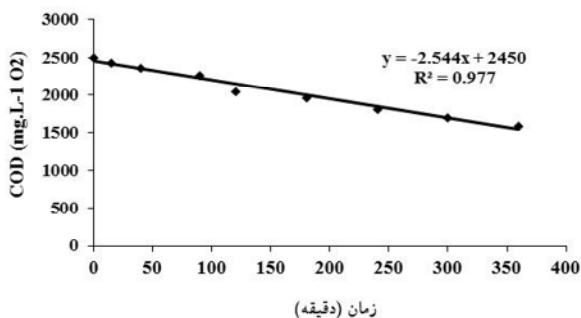
نتایج اندازه گیری COD برحسب میلی گرم در لیتر اکسیژن در زمان های مختلف در جدول های ۱ و ۲ آورده شده است. همان طوری که از بررسی نتایج جدول های ۱ و ۲ مشخص است، با گذشت زمان در فرایند هوادهی، مقدار COD کاهش می یابد و این روند تغییرات، با افزایش سرعت چرخش محلول از ۱۰۰ به ۲۵۰ دور بر دقیقه، شتاب بیشتری می گیرد.

با استفاده از داده های جدول های ۱ و ۲ منحنی تغییرات COD برحسب زمان در شکل ۱ نشان داده شده است. شکل ۱ به طور واضح نشان می دهد که میزان افت COD در محلولی که دارای سرعت چرخش بالاتری است، بیشتر است. برای تحلیل داده ها و برقراری یک ارتباط کمی بین مقدار COD و مدت زمان عاری سازی، در شکل های ۲ و ۳ نمودار تغییرات COD برحسب زمان رسم شده است. با توجه به شکل ۲، بستگی COD با زمان، در سرعت چرخش پایین (۱۰۰ دور بر دقیقه)، با ضریب تعیین  $R^2 = 0.9775$  کاملاً خطی است و معادله خط به صورت زیر است

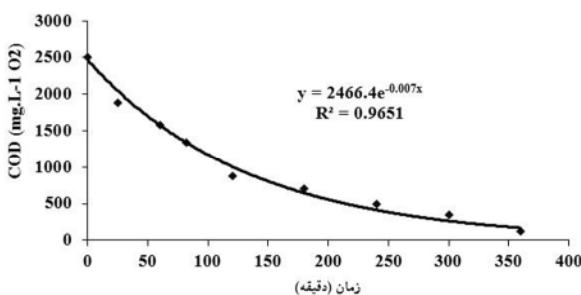
$$Y = 2450.8 - 2.5443X \quad (1)$$



شکل ۱- منحنی های تغییرات COD برحسب زمان در دمای ثابت ۲۵ درجه سلسیوس و در سرعت چرخش ۱۰۰ و ۲۵۰ دور بر دقیقه



شکل ۲- تغییرات COD برحسب زمان در دمای ثابت ۲۵ درجه سلسیوس و در سرعت چرخش ۱۰۰ دور بر دقیقه



شکل ۳- تغییرات COD برحسب زمان در دمای ثابت ۲۵ درجه سلسیوس و در سرعت چرخش ۲۵۰ دور بر دقیقه

اما با توجه به شکل ۳، ملاحظه می شود که وابستگی COD با زمان در سرعت چرخش بالا (۲۵۰ دور بر دقیقه)، برخلاف حالت قبلی غیرخطی بوده و دارای رابطه نمایی است. داده های تجربی با منحنی نمایی گذرانده شده با ضریب تعیین  $R^2 = 0.9651$  کاملاً مطابقت دارد. معادله مربوطه به صورت زیر است

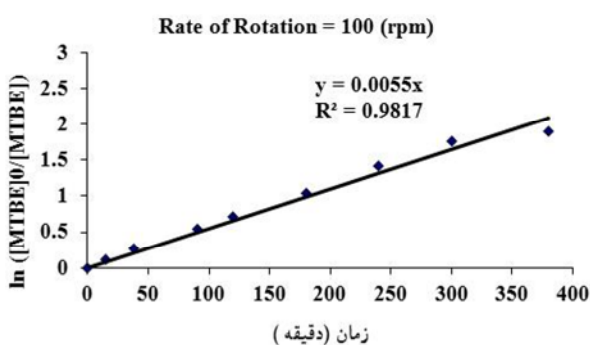
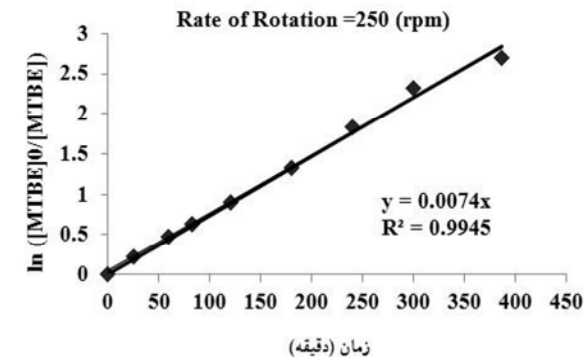
$$Y = 2466.4 \exp(-0.0075X) \quad (2)$$

#### ۳-۲- بررسی سینتیک حذف متیل ترشیوبوتیل اتر از آب

سینتیک عاری سازی متیل ترشیوبوتیل اتر از آب به روش هم زدن محلول و تماس آن با هوا، در دمای ثابت ۲۵ درجه سلسیوس مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج این آزمایش ها در جدول های ۱ و ۲ آورده شده است. همانطور که از بررسی نتایج جدول های ۱ و ۲ مشخص است با گذشت زمان، مقدار این ماده در آب کاهش می یابد به طوری که با افزایش سرعت چرخش محلول از ۱۰۰ به ۲۵۰ دور بر دقیقه، مقدار بیشتری از متیل ترشیوبوتیل اتر محلول در آب حذف می شود.

با استفاده از داده های جدول های ۱ و ۲، منحنی تغییرات این ماده برحسب زمان در شکل ۴ نشان داده شده است. با توجه به شکل

۰/۰۰۰۱۱۹ است. نتایج آنالیز آماری در جدول ۴ گزارش شده است.



شکل ۵- تغییرات  $\ln([MTBE]_0/[MTBE])$  برحسب زمان در دمای ثابت ۲۵ درجه سلسیوس و در سرعت چرخش ۱۰۰ و ۲۵۰ دور بر دقیقه

ثابت سرعت در واکنش‌های مرتبه اول، تابع دما و ماهیت مواد واکنش دهنده است. در اینجا دما ثابت است اما با تغییر سرعت هم‌زدن محلول، شیب خط و یا همان ثابت سرعت نیز تغییر می‌کند. لذا ثابت سرعت و واکنش، تابع سرعت چرخش محلول است. یعنی با افزایش سرعت چرخش محلول، سرعت عاری‌سازی و در نتیجه ثابت سرعت افزایش می‌یابد. به نظر می‌رسد با افزایش سرعت هم‌زدن محلول، تماس مولکول‌های متیل ترشیوبوتیل اتر با مولکول‌های هوا بیشتر شده و در نتیجه میزان فرآریت آن افزایش می‌یابد.

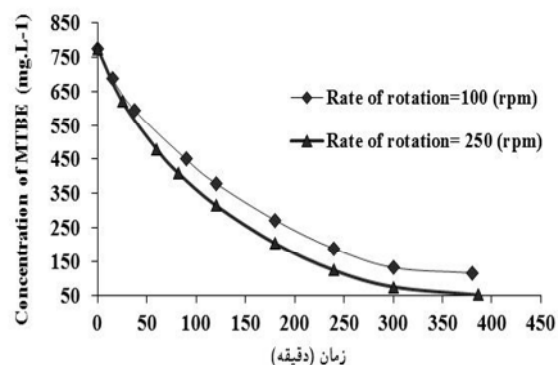
با استفاده از رابطه  $t_{1/2} = 0.693/k$  می‌توان زمان نیمه عمر فرایند را محاسبه کرد. به این ترتیب زمان نیمه عمر در فرایند

جدول ۴- برازش آماری داده‌ها توسط تابع رگرسیون خطی LINEST

SS <sub>resid</sub>	R <sup>2</sup>	خطا در تعیین k	ثابت سرعت k (min <sup>-1</sup> )	معادله خط	سرعت چرخش محلول (rpm)
۰/۰۷۲۳	۰/۹۹۳۲	۰/۰۰۰۱۶۱	۰/۰۰۵۵	Y = 0.0055 X	۱۰۰
۰/۰۷۰۷	۰/۹۹۷۹	۰/۰۰۰۱۱۹	۰/۰۰۷۴	Y = 0.0074 X	۲۵۰

۴ به‌طور واضح مشخص است که غلظت باقیمانده متیل ترشیوبوتیل اتر در محلولی که دارای سرعت چرخش بالاتری است، کمتر است. برای تحلیل داده‌ها و به‌دست آوردن عبارت سینتیکی فرایند عاری‌سازی، با استفاده از داده‌های جداول ۱ و ۲، و یا داده‌های شکل ۴، نمودار تغییرات  $\ln\left(\frac{[MTBE]_0}{[MTBE]}\right)$  برحسب زمان در شکل ۵ رسم شده است. با توجه به خطی شدن تغییرات در شکل ۵، واکنش عاری‌سازی متیل ترشیوبوتیل اتر از عبارت سرعت مرتبه اول تبعیت می‌نماید و از شیب خط، ثابت سرعت و واکنش به‌دست می‌آید.

$$\ln\left(\frac{[MTBE]_0}{[MTBE]}\right) = kt \quad (3)$$



شکل ۴- تغییرات غلظت متیل ترشیوبوتیل اتر برحسب زمان در دمای ثابت ۲۵ درجه سلسیوس و در سرعت چرخش ۱۰۰ و ۲۵۰ دور بر دقیقه با توجه به شکل ۵، در سرعت چرخش پایین (۱۰۰ دور بر دقیقه)، معادله خط با ضریب تعیین  $R^2 = 0.981$  برابر با  $Y = 0.0055 X$  و در سرعت چرخش بالا (۲۵۰ دور بر دقیقه)، معادله خط با ضریب تعیین  $R^2 = 0.994$  به‌صورت  $Y = 0.0074 X$  است. بنابراین مقدار ثابت‌های سرعت در فرایند عاری‌سازی با سرعت چرخش محلول ۱۰۰ و ۲۵۰ دور بر دقیقه، به‌ترتیب برابر با ۰/۰۰۵۵ و ۰/۰۰۷۴ بر دقیقه است. از آنالیز آماری داده‌ها، خطا در تعیین ثابت سرعت در دو حالت با سرعت هم‌زدن پایین و سرعت هم‌زدن بالا به‌ترتیب ۰/۰۰۰۱۶۱ و

عاری سازی در سرعت های چرخش محلول ۱۰۰ و ۲۵۰ دور بر دقیقه، به ترتیب برابر با ۱۲۶ و ۹۳ دقیقه است.

در آزمایش حذف متیل ترشیوبوتیل اتر از آب به روش عاری سازی، نتایج نشان داد که ثابت سرعت نسبتاً بزرگ و زمان نیمه عمر کوچک است. در حقیقت روش عاری سازی با تماس هوا، روشی مؤثر در جهت حذف این ماده از آب است. این روش در مقایسه با روش های دیگر نظیر تجزیه متیل ترشیوبوتیل اتر به کمک کاتالیزورهای جامد اسیدی، معرف فنتون، فتوکاتالیست ها، کاتالیست های پلیمری، به کارگیری جاذبه های هیدروفوبیک و تجزیه بیولوژیکی، از نظر بعد زمانی، روشی سریع و با راندمان بالای حذف است؛ و از نظر اقتصادی روش کم هزینه، مناسب و به راحتی قابل توسعه و کاربرد در مقیاس صنعتی است. همچنین ادامه این روش، تا حد سالم سازی آب نیز، هزینه آن را به مقدار زیاد افزایش نمی دهد. حد مجاز برای غلظت متیل ترشیوبوتیل اتر بر اساس استاندارد ملی ایران شماره ۱۰۵۳، ۱۵ میکروگرم در لیتر است [۲۳]. اگر غلظت این ماده در نمونه آب آلوده ۱۰ برابر حد مجاز یعنی ۱۵۰ میکروگرم در لیتر باشد، با توجه به نتایج به دست آمده، سینتیک حذف آن در این روش مرتبه اول بوده و ثابت سرعت نیز حداقل  $0.0055 \text{ min}^{-1}$  است، بنابراین

$$\ln\left(\frac{[MTBE]_0}{[MTBE]}\right) = kt$$

$$\ln(150/15) = 0.0055 \times t$$

$$t = 418 \text{ min} = 7 \text{ h}$$

یعنی تقریباً در طی ۷ ساعت مقدار متیل ترشیوبوتیل اتر به حد مجاز می رسد. لذا با ادامه این روش امکان سالم سازی آب وجود دارد و فقط نیاز به زمان بیشتری است.

### ۳-۳- بررسی اثر متیل ترشیوبوتیل اتر بر میزان حلالیت بنزین در آب

در این آزمایش، حلالیت بنزین حاوی مواد افزودنی مختلف در آب مورد بررسی قرار گرفت. جدول ۳ نتایج این آزمایش را نشان می دهد. همانطور که از جدول ۳ مشخص است، حضور مواد افزودنی متانول و یا اتانول، حلالیت بنزین در آب را در مقایسه با بنزین خالص به مقدار کمی کاهش می دهد؛ به طوری که حلالیت از ۹۰ به ۶۹ و ۸۰ میلی گرم در لیتر رسید. در صورتی که حلالیت بنزین در حضور متیل ترشیوبوتیل اتر به ۷۷۸ میلی گرم در لیتر

افزایش یافت. اتانول و متانول به علت تشکیل پیوند هیدروژنی با مولکول های آب، به راحتی در آب حل می شوند و مانع از حل شدن مولکول های غیر قطبی بنزین در آب می شوند، لذا حلالیت بنزین در آب در حضور اتانول و متانول کاهش می یابد. اما مولکول های متیل ترشیوبوتیل اتر به علت ساختار مولکولی بزرگ تر و وجود پیوند اتری همانند یک کاتالیزور انتقال فاز، رفتار نموده و سبب انتقال و حل شدن مولکول های غیر قطبی بنزین در حلال آب می شوند. به طوری که حلالیت بنزین در آب در حضور این ماده حدود ۸ برابر افزایش می یابد. این نتایج نشان می دهد که متیل ترشیوبوتیل اتر نقش مؤثری در حل شدن مواد نفتی در آب های زیرزمینی و آلوده شدن آنها دارد.

### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش حذف متیل ترشیوبوتیل اتر از آب به روش عاری سازی در یک راکتور استاتیک و در دمای ثابت مورد بررسی قرار گرفت. همچنین تأثیر آن بر میزان COD و حلالیت بنزین در آب بررسی شد. با توجه به نتایج به دست آمده حضور این ماده در بنزین، حلالیت بنزین در آب را به شدت (حدود ۸/۶ برابر) افزایش می دهد. لذا نشت بنزین از مخازن، پتانسیل بالایی در جهت آلوده شدن آب های زیرزمینی دارد. نتایج نشان می دهد با کاهش غلظت متیل ترشیوبوتیل اتر، مقدار COD نیز کاهش می یابد و در سرعت چرخش پایین (۱۰۰ دور بر دقیقه)، مقدار COD با زمان به طور خطی کاهش می یابد. در صورتی که در سرعت چرخش بالا (۲۵۰ دور بر دقیقه)، کاهش COD با زمان، تابع نمایی است. با توجه به ثابت سرعت بزرگ و زمان نیمه عمر کوچک حذف متیل ترشیوبوتیل اتر از آب، روش عاری سازی با تماس هوا، روشی مؤثر در جهت حذف آن از آب است.

این روش در مقایسه با سایر روش ها، روشی سریع و با راندمان بالا است و از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه است و ادامه این روش تا حد سالم سازی آب نیز هزینه آن را به مقدار زیاد افزایش نمی دهد.

در روش عاری سازی با تماس هوا، مولکول های متیل ترشیوبوتیل اتر تجزیه نمی شوند، بلکه به صورت گازی وارد هوا می شوند و آلودگی هوا را افزایش می دهند که این مورد از معایب این روش است.

### ۵- مراجع

1. Grünwald, A. (1978). "Solubility of petroleum products in water." *Aqua*, 4, 105-107.
2. Nikpay, A., Nikpay, M., and Kazemian, H. (2006). "Removal of methyl tertiary butyl ether (MTBE) vapour from contaminated air streams using different bacterial cultures in biotrickling filters." *Iran. J. Environ.*

- Health. Sci. Eng.*, 3, (2), 117-122.
3. Grünwald, A., and Stastny, B. (1998). "Risk of water contamination by petroleum products." *Proc. Conf. New Requirements for Materials and Structure*, Prague, 29-30, 53-58.
  4. USEPA. (1996). *Q's and A's fact sheet on MTBE in water*, Office of Water, U.S. Environmental Agency, Washington, D.C. 7-9.
  5. Hartley, W. R., Englande, A. J. Jr., and Harrington, D.J. (1999). "Health risk assessment of groundwater contaminated with methyl tertiary butyl ether." *Water Sci. Conf.*, 89 (10-11), 305-410.
  6. Erdem-S., Bergendahl, A., Giaya, J. A., Arjan, T., and Robert W. (2004). "Adsorption of methyl tertiary butyl ether on hydrophobic molecular sieves." *Environ. Eng. Sci.*, 21(6), 722-729.
  7. Anderson, M. A. (2000). "Removal of MTBE and other organic contaminants from water by sorption to high silica zeolites." *Environ. Sci. Technol.*, 34 (4), 725-727.
  8. Bertelli, M., and Selli, E. (2004). "Kinetic analysis on the combined use of photocatalysis, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photolysis, and sonolysis in the degradation of methyl tert-butyl ether." *Appl. Catal. B: Environ.*, 52, 205-212.
  9. Gonzalez-Olmos, R., Roland, U., Toufar, H., Kopinke, F. D., and Georgi, A. (2009). "Fe-zeolites as catalysts for chemical oxidation of MTBE in water with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>." *Appl. Catal. B: Environ.*, 89, 356-364.
  10. Ray Asim, B., Selvakumar, A., and Tafuri Anthony, N. (2003). *Treatment of methyl tertiary-butyl ether (MTBE) contaminated waters with fenton's reagent*, EPA. 600, 117.
  11. Siedlecka, E.M., and Stepnowski, P. (2006). "Decomposition rates of methyl tert-butyl ether and its by-products by the Fenton system in saline wastewaters." *Separation and Purification Technol.*, 52, 317-324.
  12. Cundy, A. B., Hopkinson, L., and Whitby, R. L. D. (2008). "Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation." *A Review, Science of the Total Environment*, 400, 42-51.
  13. Liu, Sh. J., Jiang, B., Huang, G. Q., and Li, X. G. (2006). "Laboratory column study for remediation of MTBE-contaminated groundwater using a biological two-layer permeable barrier." *Water Research*, 40, 3401-3408.
  14. Centi, G., and Perathoner, S. (2003). "Remediation of water contamination using catalytic technologies." *Appl. Catal. B: Environ.* 41, 15-29.
  15. Lien, S. L., and Zhang, W. X. (2007). "Removal of methyl tert-butyl ether (MTBE) with Nafion." *J. of Hazardous Materials*, 144 (1-2), 194-199.
  16. Cater, S.R., Stefan, M.I., Bolton, J.R., and Safarzadeh-Amiri, A. (2000). "UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment of methyl tert-butyl ether in contaminated waters." *Environ. Sci. Technol.*, 34(4), 659-662.
  17. Kim Duk, K., O'Shea, K. E., and Cooper, W. J. (2012). "Oxidative degradation of alternative gasoline oxygenates in aqueous solution by ultrasonic irradiation: Mechanistic study." *Science of the Total Environment*, 430, 246-259.
  18. Lin Chi, W., and Li, J. H. (2006). "Performance of a biofilter in MTBE removal." *J. of Science and Engineering Technology*, 2 (2), 37-42.
  19. Ghadiri, S. K., Nabizadeh, R., Mahvi, A.H., Nasser, S., Kazemian, H., Mesdaghinia, A. R., and Nazmara, Sh. (2010). "Methyl tert-butyl ether adsorption on surfactant modified natural zeolites." *Iran. J. Environ. Health Sci. Eng.*, 7 (3), 241-252.
  20. California MTBE Research Partnership. (2006). "Removal of MTBE from drinking water using air stripping." case studies, The National Water Research Institute.
  21. USEPA. (2003). "Purge-and-trap for aqueous samples." Office of Water & drinking water, <www.epa.gov/testmethods.> (May 2013).
  22. Clesceri, L.S., Greenberg, A.E., and Trussell, R.R. (2005). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 21<sup>th</sup> Ed., Washington, D.C.
  23. ISIRI 1053. (2009). *Drinking water - Physical and chemical specifications*, 5<sup>th</sup> Ed., Institute of Standards and Industrial Research of Iran, Tehran. (In Persian)