Archive of SID

بررسی پالایش خاکهای آلوده به متیل‌ترشیوبوتیل‌اتر با فرایند خاکشویی

الهام شفیعی نیستانک[۱]، نادر مختارانی[۲]
دانشکده عمران و محیط زیست دانشگاه تربیت مدرس
e_shafiee_n@yahoo.com

چکیده

امروزه، تولید و استفاده از مواد شیمیایی در صنایع مختلف، آلودگی منابع زیست‌محیطی را به‌همراه داشته است. یکی از ترکیباتی که می تواند باعث آلودگی گسترده‌ی منابع طبیعی گردد، متیل ترشیو بوتیل اتر (MTBE) می‌باشد. این ترکیب آلی در صنایع پتروشیمی تولید می‌شود و در بنزین کشورهای مختلف جهان از جمله ایران جایگزین تتراتیل‌سرب شده است. باتوجه به اثرات سوء MTBE بر محیط زیست و سلامت بشر، پاکسازی منابع آلوده به آن اهمیت فوق العاده ای می‌یابد. در این مقاله پالایش خاک های آلوده به MTBE با استفاده از فرایند خاکشویی بررسی شده است. در این آزمایشات از خاکهای ماسه‌ای و رسی استفاده شده است و طبق نتایج، هرچه محیط خاک درشت دانه‌تر باشد، راندمان این فرایند بیشتر خواهد بود. هرچه میزان رس در خاک افزایش یافته است، با کاهش تحرک آلاینده در محیط، سرعت فرایند کمتر شده است و مقدار کمتری از آلاینده در آب حل گردیده و از سیستم خاک خارج گشته است. همچنین بررسی تاثیر غلظت آلودگی بر حجم آب موردنیاز، نشان داده است که با افزایش غلظت تا ۳ برابر، حجم مورد نیاز آب برای پالایش خاک افزایش قابل توجهی نداشته، اما با افزایش رس، در اثر جذب سطحی آلاینده به ذرات رس، راندمان فرایند کاهش یافته است. بطور کلی با توجه به نتایج آزمایشات انجام شده و بعلت حلالیت بالای این آلاینده در آب، فرایند خاکشویی بدون افزودن هرگونه حلال جانبی به آب، روش مناسبی برای پالایش خاک‌های آلوده به MTBE به نظر می‌رسد. اما با توجه به اینکه حرکت MTBE در محیط خاک به شدت به مشخصات فیزیکی و شیمیایی خاک وابسته است، کارایی این روش به خاک‌هایی که عمدتا از جنس ذرات درشت دانه و غیر چسبنده مانند ماسه باشند، محدود میگردد.

کلمات کلیدی: متیل ترشیو بوتیل اتر، خاکشویی، آلودگی خاک، بنزین

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد محیط زیست، دانشکده عمران و محیط زیست دانشگاه تربیت مدرس
۱۲- استادیار گروه محیط زیست، دانشکده عمران و محیط زیست دانشگاه تربیت مدرس

www.SID.ir

Archive of SID

۱- 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 تائید، از اهداف مهمی است که در علم مهندسی محیط زیست مطرح می‌باشد. یکی از ترکیباتی که به علت ویژگی‌های خاص خود می‌تواند باعث آلودگی گسترده‌ی منابع زیست‌محیطی گردد، متیل‌ترشیوبوتیل‌اتر است. این ترکیب آلی در صنایع پتروشیمی تولید می‌شود و در سال‌های اخیر در بنزین کشورهای مختلف جهان ازجمله ایران جایگزین تتراتیل‌سرب شده‌است.

تا قبل از دهه ۷۰ میلادی وسایل نقلیه موتوری از سوخت‌هایی استفاده می‌کردند که برای افزایش عدد اکتان در آن‌ها از تتراتیل‌سرب استفاده شده بود. این سوختها منشأ مهمی برای انتشار اکسیدهای نیتروژن، گوگرد، ذرات معلق، مونوکسیدکربن، سرب و ... به شمار می‌آمدند. با کاهش کیفیت هوا در مناطق مصرف کننده این سوخت‌ها و مطرح شدن مسائلی چون گرمایش جهانی، تخریب لایه‌یازن و ... مطالعاتی پیرامون کنترل انتشارات ناشی از سوخت صورت گرفت. در سال ۱۹۷۳ میلادی، موسسه‌ی حفاظت از محیط زیست ایالات متحده (EPA) با صدور استانداردهای کاهش میزان سرب در سوخت، برنامه‌ای تدوین نمود که براساس آن میزان استفاده از سرب در هر گالن سوخت تا سال ۱۹۸۶ میلادی به ۰/۱ گرم برسد، اما از آنجائیکه کاهش تتراتیل‌سرب، کاهش عدد اکتان را به همراه داشت، لازم بود در این برنامه جایگزینی برای آن درنظرگرفته شود که علاوه بر افزایش عدد اکتان از نظر زیست‌محیطی نیز قابل قبول باشد [۳].

بعد از مدت‌ها پژوهش و بررسی، MTBE به‌عنوان جانشینی برای تتراتیل‌سرب انتخاب شد و استفاده از ماده در بنزین ایالات متحده شروع گردید. این ترکیب در بنزین‌های معمولی به میزان کم‌تر از ۱ درصد حجمی و در بنزین‌های سوپر، به میزان ۲ تا ۹ درصد حجمی به کار می‌رفت. تحقیقات نشان داد تولید این ماده در مقایسه با دیگر مواد از لحاظ اقتصادی و فنی توجیه بیشتری دارد و با افزایش عدد اکتان بنزین و در نتیجه به سوزی بنزین، راندمان موتور خودروها را افزایش خواهد داد. در این صورت گازهای خروجی از اگزوز اتومبیل ها مانند مونواکسیدکربن، هیدروکربورهای نسوخته و ... به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد. به همین دلیل غلظت این ماده در بنزین به تدریج افزایش یافت و مصرف این ماده در جهان افزایش زیادی پیدا کرد، بطوریکه طبق آمار در سال ۲۰۰۰ میلادی حدود ۸۷ درصد از بنزینی که در ایالات متحده امریکا به فروش رسید، حاوی MTBE بوده است [۶].

این ترکیب شیمیایی از واکنش متانول و ایزوبوتیلن در صنایع پتروشیمی تولید می‌شود و فرمول شیمیایی آن $C_5H_{12}O$ می‌باشد. MTBE در شرایط استاندارد مایعی بی‌رنگ، قابل اشتعال و به شدت معطر می‌باشد. جرم مولکولی آن ۸۸/۱۵ گرم بوده و دارای نقطه ذوب ۱/۹- درجه سلسیوس و نقطه جوش ۵۵/۲ - ۵۳/۶ درجه سلسیوس است [۱۰]. جذب MTBE به ذرات خاک ضعیف بوده و حلالیت آن در آب بسیار بالا است. بنابراین به راحتی و بسیار سریع‌تر از سایر مشتقات بنزین، در خاک به همراه آب به سمت پایین حرکت کرده و در نهایت آب‌های زیر زمینی را آلوده می‌نماید. بنابراین وقتی بنزین در منابع آب وارد می‌شود، این ترکیب با سرعت بیشتری نسبت به سایر ترکیبات بنزین، در آب پخش شده و ممکن است باعث آلودگی گسترده آب های سطحی و زیرزمینی گردد [۲]. طعم و بوی آب آلوده به این ماده، بسته به میزان این آلودگی، همان طعم و بویی است که موادی مانند الکل و تربانتین در آب ایجاد می‌کنند [۱۱].

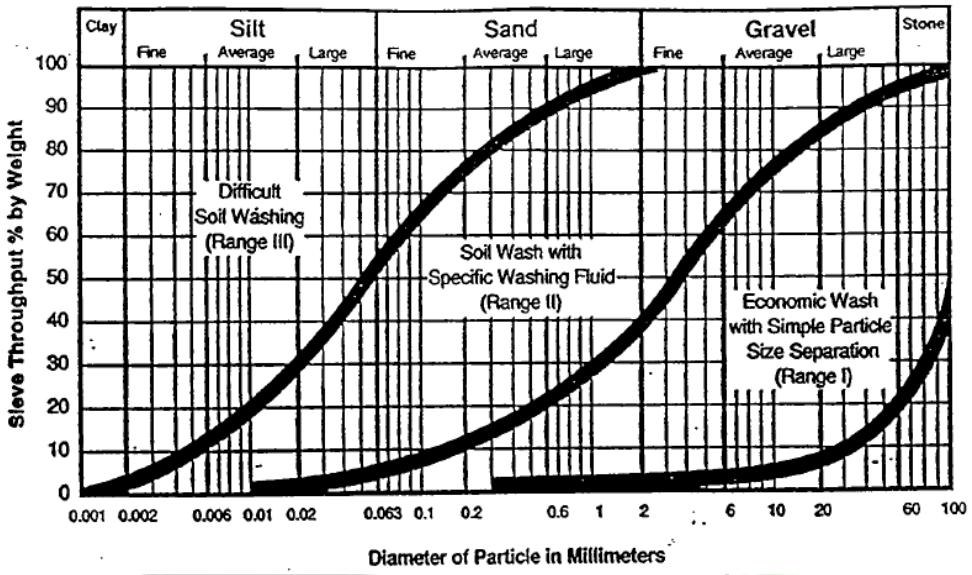
طبق مطالعات صورت گرفته در سال‌های اخیر عواملی چون نشت از مخازن، تانکرها، اتصالات، جایگاه‌های سوخت گیری، رواناب‌های سطحی آلوده به بنزین و ... باعث ورود این ماده به منابع طبیعی گشته است. مطالعاتی که پیرامون تاثیرات زیست محیطی این ماده صورت گرفته است، نشانگر اثرات سوء آن بر محیط زیست و سلامت بشر می‌باشد. با توجه به حلالیت بالای این ماده، پاکسازی خاک‌های آلوده به آلاینده فوق از لحاظ جلوگیری از گسترش آلودگی و منع ورود آلاینده به منابع آب اهمیت فوق العاده ای دارد [۵]. هدف از این مقاله بررسی پالایش خاک های آلوده به MTBE و خارج نمودن آلاینده از خاک به منظور تصفیه ثانویه‌ی آن در فاضلاب است و با توجه به حلالیت بالای MTBE در آب، از میان روش‌هایی که تاکنون برای پالایش خاک‌های آلوده به مواد آلی به کار گرفته شده است، فرایند خاکشویی انتخاب شده است.

www.SID.ir

Archive of SID

فرایند خاکشویی یک فرایند فیزیکی است که در طی آن آلاینده ها از طریق عبور آب از تـوده‌ی آلـوده، از محـیط خـارج می‌گردند. آبی که در این فرایند مورد استفاده قرار می‌گیرد ممکن است شامل مواد افزودنی از قبیل اسیدها، بازها، حلال‌ها و ... باشد که در این صورت فرایند خاکشویی یک روش فیزیکوشیمیایی محسوب می‌گردد. هدف از افزودن این مواد، افـزایش بـازده خروج آلاینده ها از محیط خاک است [۱]. برای آلاینده‌هایی که حلالیت قابل توجهی در آب دارند، مانند MTBE، خاکشویی با آب مقرون به صرفه تر از استفاده از حلال‌ها و افزودنی‌های جانبی است، زیرا این ترکیبات و محصولات جـانبی تولیـد شـده در طول فرایند ممکن است خود عامل سمیت، اشتعال زایی و ... باشند و نیز نیاز به بازیابی مجدد و تصفیه دارند [۴و۹].

از آنجائی‌که دانه بندی خاک آلوده در کارایی این فرایند نقش مهمی را ایفا می کند، باید قبل از انتخاب این فرایند بـرای خاک های آلوده، اندازه و جنس ذرات خاک شناسایی گردد. نمودار ۱ کارایی فرایند خاکشویی را برای دانه بندی های مختلـف خاک نشان داده است.



نمودار ۱. کارایی فرایند خاکشویی با توجه به نوع خاک [۴]

ترکیبات شیمیایی تمایل بیشتری برای جذب به خاکهای ریزدانه مانند سیلت و رس نسبت به خاکهای درشت دانه ماننـد شن و ماسه نشان می‌دهند. بنابراین بازدهی این فرایند برای خاکهایی است کـه درصـد ذرات درشـت دانـه در آنهـا نسـبت بـه ریزدانه ها بیشتر باشد. بهترین بازدهی فرایند زمانی است که حداقل ۵۰ تا ۷۵ درصد از خاک، درشت دانه باشد و عمومـا بـرای خاکهایی با بیش از ۵۰ درصد رس و سیلت این فرایند کارایی قابل توجهی ندارد و از نقطه نظر اقتصادی نیز مقـرون بـه صـرفه نمی‌باشد [۷ و ۸].

۲- مواد و روش ها

آلاینده‌ی مورد بررسی در این مقاله، متیل ترشیو بوتیل اتر با فرمول شیمیایی $(CH_3)_3COCH_3$ و خلوص ۹۹٪ مـی‌باشـد که از شرکت مریک کیمیا نوین، نماینده‌ی شرکت مرک آلمان در ایران، تهیـه شـده اسـت. ماسـه‌ی مـورد اسـتفاده در فراینـد خاکشویی، ماسه گرید 171 شرکت ماسه ریخته گری ایران و از جـنس سـیلیس بـوده کـه از معـدن سـنگ سـیلیس فیروزکـوه استخراج گردیده است. رس مورد استفاده نیز از جنس رس ویژه با اندازه ذرات کوچکتر از ۵ میکرون و دانسـیته‌ی $2/58\ gr/cm^3$ بوده است.

فرایند خاکشویی در سه مرحله کلی انجام شده است. در مرحله‌ی اول خاکهای موردنظر تهیه شده و ۵ نمونـه مطـابق بـا آنچه در جدول ۱ آورده شده، آماده گردیده است.

www.SID.ir

Archive of SID

جدول ۱- مشخصات نمونه های خاک مورد بررسی

شماره نمونه	وزن نمونه (گرم)	میزان ماسه (درصد)	میزان رس (درصد)
۱	۱۰۰	۱۰۰	۰
۲	۱۰۰	۹۰	۱۰
۳	۱۰۰	۸۰	۲۰
۴	۱۰۰	۷۰	۳۰
۵	۱۰۰	۶۰	۴۰

سپس شرایط آلودگی به صورت مصنوعی و با افزودن مقادیر مشخصی از آلاینده در هر ۱ کیلوگرم از نمونه‌های آماده شده، ایجاد شده است. به منظور جلوگیری از انتشار MTBE در هوا طی آزمایشات، نمونه ها در ظروف در بسته نگهداری شده اند و جهت ایجاد شرایط یکنواخت، خاک و آلاینده به طور کامل مخلوط شده اند.

در مرحله‌ی بعد خاک آلوده با مقادیر مشخصی از آب مقطر شستشو گردیده است. در فرایند خاکشویی تماس مایع شوینده با ذرات آلوده‌ی خاک باعث می‌شود آلاینده ها از ذرات خاک جدا شده، در مایع شستشو حل شوند. هم زدن مخلوط خاک و آب از طریق دستگاه‌های لرزاننده باعث اختلاط بهتر و درنتیجه افزایش راندمان فرایند می‌گردد، به همین منظور در طول فرایند خاکشویی از دستگاه همزن استفاده شده است. بعد از اینکه زمان تماس کافی به مخلوط داده شد، خاک تصفیه شده از آب آلوده جدا گردیده است. برای جداسازی ذرات از فیلتراسیون و سانتریفیوژ استفاده شده است. در مرحله سوم که آخرین مرحله به حساب می‌آید، نمونه‌های آب خروجی برای اندازه گیری میزان آلاینده مورد آزمایش قرار گرفته و با تعیین میزان آلودگی فاضلاب، میزان آلاینده‌ی باقیمانده در محیط خاک تعیین شده است. در انتها نیز خروجی فرایند با فرایندهای تصفیه فاضلاب پاکسازی شده است.

فرایند مورد بررسی در این تحقیق در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت غیر پیوسته (Batch) انجام شده و به منظور تعیین آلودگی محیط فاضلاب از آزمایش COD استفاده گردیده است. لازم به ذکر است که رابطه غلظت MTBE و میزان اکسیژن موردنیاز شیمیایی با آماده سازی محلول‌هایی با مقادیر متفاوت از آلاینده و انجام آزمایش COD قبل از شروع فرایند مورد بررسی تعیین گردیده است.

۳- نتایج

۳-۱- اثر درصد رس

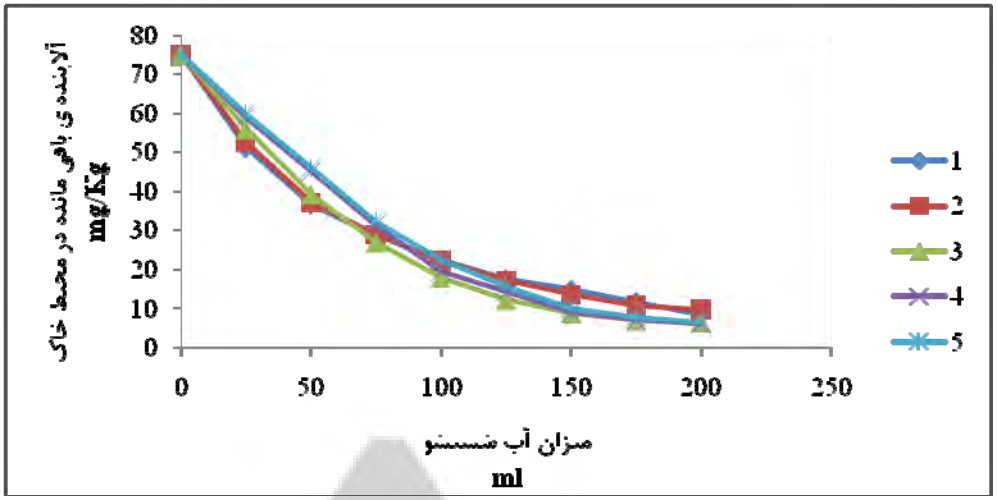
در مرحله اول آزمایشات، میزان آلودگی اولیه ۷۵ میلی گرم آلاینده در هر ۱ کیلوگرم خاک بوده است. در این مرحله هر پنج نمونه با ۲۵ میلی لیتر آب مقطر شستشو داده شده اند و بعد از نمونه برداری از آب خروجی، عمل شستشو در نمونه‌ها ادامه یافته است. همانطور که در نمودار ۲ مشاهده می گردد، برای آلودگی اولیه ۷۵ mg/kg، ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر مورد نیاز بوده است تا خاک آلوده به میزان قابل قبولی پاکسازی گردد [۱۲].

۳-۲- اثر غلظت آلودگی اولیه

در مرحله‌ی بعدی به منظور تعیین اثر غلظت آلودگی اولیه بر میزان آب موردنیاز برای شستشو، آزمایشات خاکشویی برای غلظت های اولیه‌ی ۱۵۰و ۲۲۵ میلی گرم آلاینده در هر ۱ کیلوگرم خاک تکرار شد. نتایج این آزمایشات در نمودار ۳ آورده شده است.

www.SID.ir

Archive of SID



نمودار ۲. بررسی تاثیر میزان رس بر آلاینده‌ی شسته شده از محیط خاک

۴- بحث

فرایند خاکشویی همچون تمامی فرایندهای تصفیه معمول، مزیت‌ها و محدودیت‌های خاص خود را داراست. شستشوی خاک می تواند مواد آلی و غیر آلی را طی یک فرایند مشابه در یک سیستم حذف گرداند، اکثر روش‌های شستشوی خاک می-تواند طیف گسترده ای از آلاینده‌های ریز را حذف نماید و بسته به ویژگی های خاک، می توان ذرات درشت دانه تصفیه شده را با هزینه کمی دوباره به محیط برگرداند، بعد از انجام این کار، حجم کمتری از خاک نیاز به پاکسازی توسط روش های دیگر را دارد و بنابراین هزینه پاکسازی خاک و دفع مواد آلوده کننده کاهش می یابد.

بعد از انجام فرایند خاکشویی ممکن است نیاز به به کارگیری روش های تصفیه تکمیلی برای پالایش حجم کمی از خاکی که آلوده مانده و فاضلاب حاصله باشد، این فرایند برای خاکهایی با بیش از ۵۰ درصد سیلت و رس از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نمی باشد، وجود عواملی چون اسید هیومیک[۱] و ... می تواند روند کار را دچار اختلال نماید.

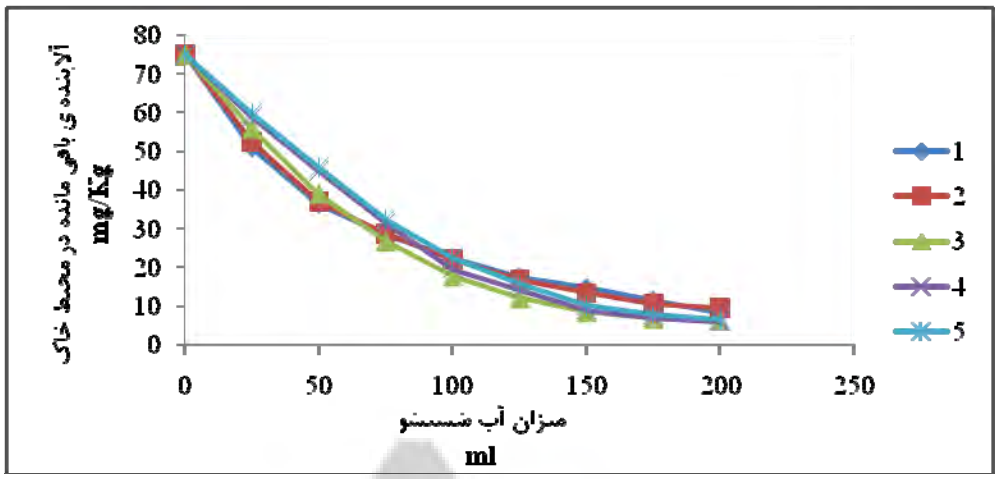
نحوه حرکت MTBE در خاک آلوده، وابسته به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک می‌باشد. از مهمترین خصوصیات فیزیکی خاک که در این حرکت موثر است، تخلخل، نفوذ پذیری، بافت، ساختمان و عمق خاک می‌باشند. بافت سبک و تخلخل بالا با افزایش نفوذپذیری خاک حرکت این ماده را در خاک تسهیل می‌نماید. در مورد خصوصیات شیمیائی خاک، جذب سطحی و دفع از مهمترین این خصوصیات می باشند که حرکت آلاینده‌های آلی را در خاک تحت تاثیر قرار می‌دهد. در نمونه های بررسی شده در این مقاله، ذرات رس عوامل اصلی جذب سطحی MTBE می باشند و همانطور که در نتایج دیده می‌شود، هرچه درصد ذرات رس در نمونه‌های خاک بیشتر شده است، تحرک آلاینده در خاک کمتر گردیده است.

همانطور که در نمودار شماره ۲ مشاهده می‌گردد، هرچه میزان رس در نمونه های خاک افزایش یافته است، شیب نمودار که نشانگر سرعت فرایند خاکشویی می‌باشد، کمتر شده است و نیز در دفعات اول شستشوی خاک آلوده، مقدار کمتری از آلاینده در آب حل شده و از سیستم خاک خارج گردیده است. در نمودار شماره ۳ اثر افزایش غلظت آلاینده بر میزان حلالیت آن در مقادیر ثابت آب مورد استفاده در شستشوی خاک، بررسی شده است.این نمودار نشان دهنده‌ی این موضوع است که با افزایش غلظت آلاینده تا ۳ برابر میزان اولیه، آب مورد نیاز برای پالایش خاک تغییر ننموده است، و مجددا در خاک هایی با رس بیشتر، راندمان فرایند کاهش یافته است و شیب نمودار کمتر شده است.

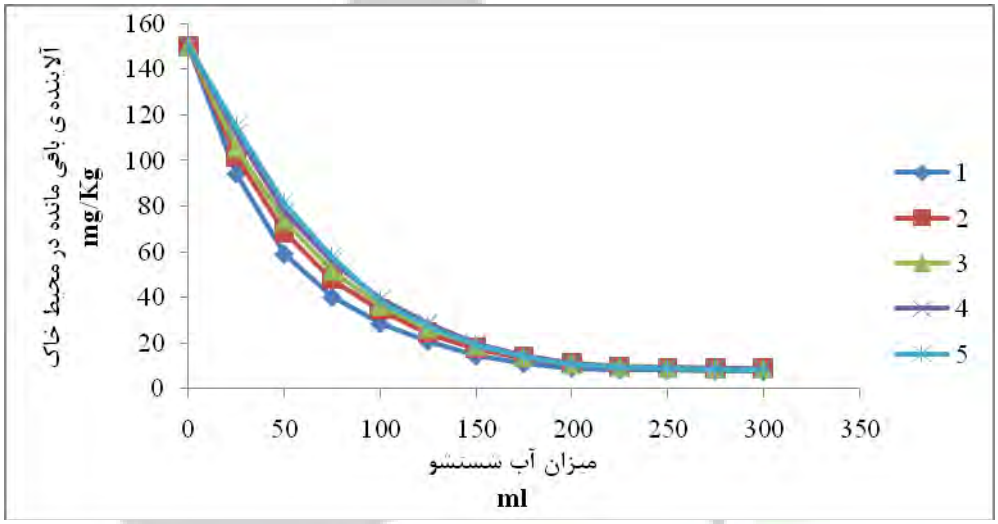
۱- این مواد در اثر فعل و انفعالات صورت گرفته بر روی باقی مانده بدن حیوانات و یا گیاهان متلاشی شده در خاک تشکیل می شوند.

www.SID.ir

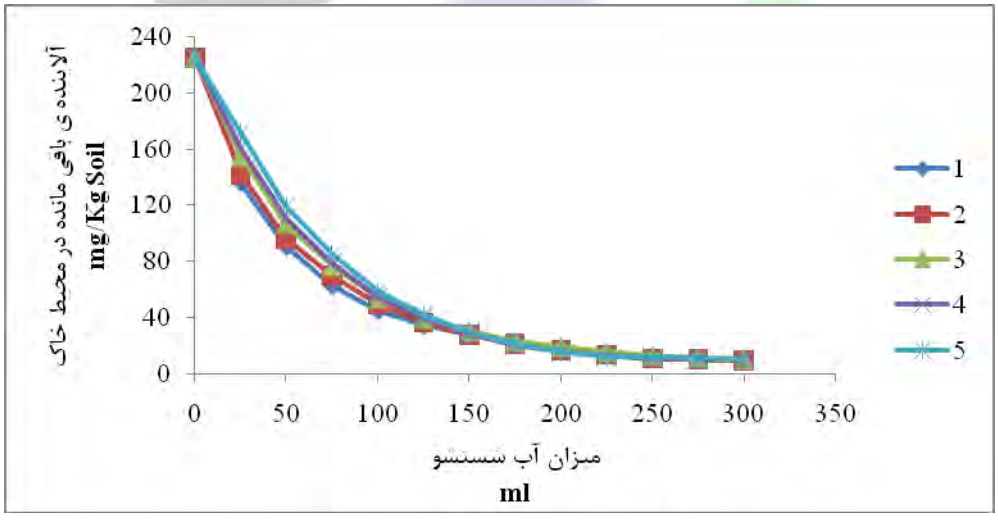
Archive of SID



الف: غلظت اولیه: ۷۵ میلی گرم MTBE در ۱ کیلوگرم خاک



ب. غلظت اولیه: ۱۵۰ میلی گرم MTBE در ۱ کیلوگرم خاک



ج. غلظت اولیه: ۲۲۵ میلی گرم MTBE در ۱ کیلوگرم خاک

نمودار ۳. بررسی غلظت آلودگی اولیه بر میزان آب موردنیاز در شستشو

به طور کلی می توان گفت بعلت حلالیت بالای MTBE در آب، فرایند خاکشویی بدون افزودن هرگونه حلال جانبی به آب، روش مناسبی برای پالایش خاک‌های آلوده به MTBE به نظر می‌رسد. اما با توجه به اینکه حرکت MTBE در محیط

www.SID.ir

Archive of SID

خاک به شدت به مشخصات فیزیکی و شیمیایی خاک وابسته است، کارایی این روش به خاک‌هایی کـه عمـدتا از جـنس ذرات درشت دانه و غیر چسبنده مانند ماسه باشند، محدود میگردد. در واقع هرچه محیط خاک درشت دانـه‌تـر باشـد، رانـدمان ایـن فرایند بیشتر خواهد بود و هرچه میزان رس در خاک افزایش یابد، در اثر جذب سطحی آلاینده به ذرات رس و کـاهش تحـرک آن در محیط، سرعت فرایند کمتر شده و مقدار کمتری از آلاینده در آب حل می گـردد و از سیسـتم خـاک خـارج مـی شـود. بنابراین قبل از انتخاب این فرایند برای پاکسازی خاک های آلوده به MTBE باید جنس و ساختمان توده‌ی آلوده مورد بررسـی قرار گیرد.

مراجع

[۱] زینلی محمد، پاکسازی خاک های آلوده به گازوئیل با استفاده از روش خاکشـویی، پایـان نامـه دوره کارشناسـی ارشـد مهندسـی عمران گرایش خاک و پی دانشگاه خواجه نصیرالدین طوسی، ۱۳۹۰

[۲] احتشامی، مجید و شریفی، علی، ارزیابی مدل کیفی آبخوان شهر ری، مجله علوم و تکنولوژی محـیط زیسـت، دوره هشـتم، شـماره ۴، ۱۳۸۵

[3] David A. Torres, Evaluation of Fuel Oxygenate Degradation in the Vadose Zone, Thesis For the Degree of Master of Science, Air Force Institute of Technology, Air University, 2005

[4] Ramesh Krishnan, Electrode Assisted Soil Washing, Thesis For the Degree of Master of Science In Chemical Engineering, Texas Tech University, 1993

[5] Pasi M. Nieminen, Environmental Protection Standards at Petrol Stations, Thesis For the Degree of Doctor of Technology, Tampere University, 2005.

[6] Thomas O. McGarity, MTBE: A Precautionary Tale, Harvard Environmental Law Review, Vol. 28, 2004

[7] Mike Pearl, Marc Pruijn and Jan Bovendeur, The application of soil washing to the remediation of contaminated soils, Land Contamination & Reclamation, 14 (3), 2006

[8] A. Bhandari, J.T. Novak, and D.C. Dove, Effect Of Soil Washing on Petroleum Hydrocarbon Distribution on Sand Surfaces, Journal of Hazardous Substance Research, No. 07, 2000

[9] Environmental Protection Agency (EPA), A Citizen's Guide to Soil Washing, 2001

[10] Flynn,Aaron, The Safe-Harbor Provision for Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE), CRS Congress, www.law.umaryland.edu, 2005

[11] Daniels M, Methyl Tertiary-Butyl Ether (MTBE), Indiana Department of Environmental Management, www.idem.IN.gov, 2010

[12] www.EPA.gov

www.SID.ir