





دانشگاه رازی

دانشکده فنی مهندسی

گروه مهندسی شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی
گرایش پیشرفته

حذف متیل ترشیری بوتیل اتر از خاک‌های آلوده با استفاده از روش‌های بیولوژیکی

استاد راهنما:

دکتر فرشاد رحیم‌پور

استاد مشاور:

دکتر فرهاد احمدی

نگارش:

ماهرخ ابراهیمی

بهمن ماه ۱۳۹۰

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و

نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه

متعلق به دانشگاه رازی است.

تقدیر و سپاس

سپاس خداوند متعال را که منت نهاده و توفیق انجام این پروژه را به اینجانب ارزانی فرموده است. اکنون که بایاری و استعانت خداوند متعال این پایان نامه به انجام رسیده، شایسته است از استاد راهنمای محترم و بزرگوارم جناب آقای دکتر فرهاد رحیم پور که با راهنمایی های ارزشمند خویش بنده را در تهیه این پروژه یاری فرموده اند تقدیر و تشکر نمایم، همچنین از پدر و مادر عزیزم، این دو موبست الهی، این دو همراه همیشگی، که همواره پشتیبان و یاور من بوده اند بی نهایت سپاسگزارم.

شایسته است که از استاد بزرگوار جناب آقای دکتر محبتی تاران که حمایت ها و راهنمایی های خود را از من دریغ نفرمودند، نیز کمال تشکر و قدردانی را داشته باشم.

ماهرخ ابراهیمی

بهمن ۱۳۹۰

به گمانم یادت پنجره احساسم رامی گوید

چراکه دردم هوای دگنگی به پاست... .

بیادی از همکلاسی عزیزمان

مهندس محبوبه ربخبرفرد

روحش شاد و یادش گرامی

پدر و مادر عزیزم

ایناک که در سایه پروردگار و به لطف اینار و مهربانی های شما، مرحله ای دیگر از که زرگاہ پرفراز و نشیب زندگی را پشت سر می-
گذارم، خداوند بزرگ را شاکرم و بوسه سپاس بردستان کرمتان می زنم و این تحفہ ناچیز را به پاس زحمات بیکرانگی که در این راه به
جان خریدید تقدیم وجود پر مهرتان می کنم.

چکیده

در این پروژه، دو نمونه خاک آلوده و یک نمونه پساب پتروشیمی، در محیط کشت BSM با حضور MTBE به عنوان تنها منبع کربنی کشت داده شده و کنسرسیومی با بازده کم زیست توده، حاصل آمد. جهت تکثیر بهتر سلول-ها، منابع کربنی متفاوتی به عنوان منبع کربنی مکمل در کنار MTBE آزمایش گردیده و در نهایت با توجه به میزان کدورت محیط غنی حاصل، نرخ تجزیه MTBE در فرایند کومتابولیسم موجود و تشابه محیط کشت مورد استفاده به نمونه آلوده واقعی، BTEX تحت عنوان منبع کربنی مکمل، برای ادامه آزمایشات انتخاب شد. از کنسرسیوم مذکور، بر اساس دانسیته سلولی و میزان تجزیه MTBE توسط سلول‌های در حال رشد، یک سویه انتخاب شده و قابلیت تجزیه MTBE توسط سلول‌های در حال رشد و استراحت آن بررسی گردید. سلول‌های در حال رشد این سویه توانستند ۳۰۰ mg/L MTBE را در حضور ۱۰۰ mg/L BTEX، ظرف مدت ۱۰ روز، به ۴۵ mg/L کاهش دهند. فعالیت سلول‌های فاز استراحت این سویه بسیار بیشتر از سلول‌های در حال رشد آن بود. این سلول‌های اسید دوست و مزوفیل توانستند غلظت‌های زیاد MTBE (تا ۴۰۰ mg/L) را به سرعت تجزیه کنند. بهترین شرایط عملیاتی سلول‌های فاز استراحت، دمای ۳۰°C، pH برابر ۶ و غلظت MTBE برابر ۳۷۴ mg/L تعیین گردید. این محاسبات توسط روش آماری سطوح پاسخ، و با استفاده از نرم‌افزار MODDE 8.0 انجام گرفت. تحت این شرایط، درصد حذف MTBE پیش‌بینی شده توسط نرم‌افزار و همچنین به دست آمده از آزمایشات در ۷ ساعت اول فرایند، به ترتیب ۹۷/۴۴٪ و ۹۷/۷۶٪ بود. سلول‌های در فاز استراحت سویه جداسازی شده، توانستند در مدت ۸ ساعت، ۹۷/۹۴٪ از ۳۷۴ mg/L MTBE موجود در محیط را تجزیه کنند.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول: معرفی MTBE و بررسی روش‌های حذف آن	۱
۱-۱- مقدمه.....	۲
۲-۱- معرفی MTBE.....	۲
۳-۱- مضرات MTBE.....	۴
۴-۱- حذف غیر بیولوژیکی MTBE.....	۵
۱-۴-۱- فرایند اکسیداسیون پیشرفته.....	۵
۱-۴-۱-۱- فرایند اکسیداسیون UV/H_2O_2	۶
۲-۴-۱-۱- فرایند O_3/H_2O_2	۶
۲-۴-۱- فرایند جذب.....	۶
۱-۴-۱-۲- کربن فعال گرانولی.....	۷
۲-۴-۱-۲- رزین‌های مصنوعی.....	۷
۳-۴-۱- عریان سازی.....	۷
۴-۴-۱- غشاهای با فیبر متخلخل.....	۷
۵-۱- حذف بیولوژیکی MTBE.....	۸
۱-۵-۱- حذف بیولوژیکی بی‌هواری.....	۹
۲-۵-۱- حذف بیولوژیکی هواری.....	۱۱
۱-۲-۵-۱- مسیر متابولیکی حذف MTBE.....	۱۲
۲-۲-۵-۱- حذف بیولوژیکی هواری توسط کنسرسيوم.....	۱۵
۳-۲-۵-۱- حذف بیولوژیکی هواری توسط کشت‌های خالص.....	۱۵
۴-۲-۵-۱- کومتابوليسم با اکسید کننده‌های آلکان‌ها.....	۱۶
فصل دوم: طراحی آزمایشات	۲۱
۱-۲- مقدمه.....	۲۲
۲-۲- روش سطوح پاسخ.....	۲۲
۳-۲- طراحی ترکیبی مرکزی (CCD).....	۲۵
۴-۲- قدرت پیشگویی مدل.....	۲۶
۵-۲- آنالیز مدل با استفاده از جدول ANOVA.....	۲۷

عنوان	صفحه
۶-۲- به دست آوردن نقاط بهینه متغیرها.....	۲۹
فصل سوم: مواد و روش ها	
۱-۳- مقدمه.....	۳۳
۲-۳- مواد و دستگاه ها.....	۳۳
۳-۳- غنی سازی یک کنسرسیون میکروبی رشد کننده بر روی MTBE.....	۳۴
۱-۳-۳- انتخاب نمونه های آلوده.....	۳۴
۲-۳-۳- محیط نمک معدنی BSM.....	۳۴
۳-۳-۳- تکثیر میکروارگانیسم های موجود در نمونه ها.....	۳۵
۴-۳- یافتن منبع کربنی مکمل مناسب برای رشد بهتر میکروارگانیسم ها.....	۳۶
۵-۳- جداسازی سویه های موجود در بهترین کنسرسیون به دست آمده.....	۳۷
۱-۵-۳- کشت آمیخته.....	۳۷
۲-۵-۳- کشت خطی.....	۳۸
۶-۳- رسم منحنی رشد میکروبی.....	۳۹
۷-۳- سلول های فاز استراحت.....	۴۰
۱-۷-۳- انتخاب پارامترهای تأثیرگذار بر فعالیت سویه.....	۴۱
۲-۷-۳- تعیین غلظت میکروبی (دانسیته نوری) با استفاده از اسپکتروفوتومتر.....	۴۱
۳-۷-۳- محلول نمکی بافر فسفات.....	۴۲
۴-۷-۳- آماده سازی محیط های واکنش زیستی.....	۴۲
۵-۷-۳- آنالیز نمونه ها توسط کروماتوگرافی گازی.....	۴۳
فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری	
۱-۴- غنی سازی کنسرسیون رشد کرده در حضور MTBE.....	۴۵
۲-۴- یافتن منبع کربنی مکمل مناسب برای رشد بهتر میکروارگانیسم ها.....	۴۷
۳-۴- جداسازی سویه های موجود در بهترین کنسرسیون به دست آمده.....	۵۲
۴-۴- تعیین بهترین سویه حذف کننده MTBE.....	۵۹
۵-۴- فعالیت سلول های فاز استراحت.....	۶۱
۶-۴- به دست آوردن شرایط بهینه.....	۷۶

صفحه

عنوان

۷۷

فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات

۸۰

مراجع

فهرست شکل ها

عنوان	صفحه
شکل (۱-۱) - غشاء با فیبر متخلخل [۱۱].....	۸
شکل (۲-۱) - مسیر متابولیکی تجزیه MTBE [۱].....	۱۴
شکل (۳-۱) - انواع بیوراکتورهای مورد استفاده برای حذف بیولوژیکی MTBE [۵۴].....	۲۰
شکل (۱-۲) - طراحی ۳ فاکتوری روش CCF (سمت چپ) و روش CCC (سمت راست).....	۲۶
شکل (۲-۲) - شکل مینیمدار پاسخ سطحی (سمت چپ) و نمودار کانتور مربوط به آن (سمت راست) [۵۷].....	۳۰
شکل (۳-۲) - شکل ماکزیممدار پاسخ سطحی (سمت چپ) و نمودار کانتور مربوط به آن (سمت راست) [۵۷].....	۳۰
شکل (۴-۲) - شکل زین اسبی پاسخ سطحی (سمت چپ) و نمودار کانتور مربوط به آن (سمت راست) [۵۷].....	۳۱
شکل (۱-۳) - توالی رقت به همراه کشت آمیخته.....	۳۸
شکل (۲-۳) - کشت خطی.....	۳۹
شکل (۱-۴) - منحنی استاندارد MTBE.....	۴۸
شکل (۲-۴) - مقایسه حذف MTBE در حضور BTEX، با حذف آن به عنوان تنها منبع کربنی در محیط.....	۴۹
شکل (۳-۴) - مقایسه حذف MTBE در حضور اتانول، با حذف آن به عنوان تنها منبع کربنی در محیط.....	۵۰
شکل (۴-۴) - مقایسه حذف MTBE در حضور n-هگزان، با حذف آن به عنوان تنها منبع کربنی در محیط.....	۵۰
شکل (۵-۴) - مقایسه حذف MTBE در حضور عصاره مخمر، با حذف آن به عنوان تنها منبع کربنی در محیط.....	۵۱
شکل (۶-۴) - نمایی از کشت خطی یکی از سویه های جداسازی شده.....	۵۳
شکل (۷-۴) - دانسیته نوری اولین سویه در مقابل زمان.....	۵۷
شکل (۸-۴) - دانسیته نوری دومین سویه در مقابل زمان.....	۵۸
شکل (۹-۴) - دانسیته نوری سومین سویه در مقابل زمان.....	۵۸
شکل (۱۰-۴) - دانسیته نوری چهارمین سویه در مقابل زمان.....	۵۸
شکل (۱۱-۴) - مقایسه منحنی رشد چهار سویه جداسازی شده.....	۵۹
شکل (۱۲-۴) - فعالیت سلول های در حال رشد سویه چهارم.....	۶۱
شکل (۱۳-۴) - رابطه بین دانسیته سلولی و دانسیته نوری (OD ₆₀₀).....	۶۳
شکل (۱۴-۴) - اثر پارامترهای مختلف و برهمکنش های آن ها بر حذف MTBE.....	۶۶
شکل (۱۵-۴) - مقایسه بین داده های مشاهده شده و پیش بینی شده.....	۶۷
شکل (۱۶-۴) - نمودار توزیع نرمال.....	۶۸
شکل (۱۷-۴) - نمودار پاسخ سطحی تأثیرات دما و pH بر درصد حذف MTBE در غلظت ثابت MTBE برابر ۴۰۰ mg/L.....	۶۹

- شکل (۴-۱۸) - نمودار کانتور تأثیرات دما و pH بر درصد حذف MTBE در غلظت ثابت MTBE برابر
 ۷۰ ۴۰۰ mg/L
- شکل (۴-۱۹) - نمودار پاسخ سطحی تأثیرات دما و غلظت MTBE بر درصد حذف MTBE در pH=۶
 ۷۱ pH=۶
- شکل (۴-۲۰) - نمودار کانتور تأثیرات دما و غلظت MTBE بر درصد حذف MTBE در pH=۶
 ۷۱ pH=۶
- شکل (۴-۲۱) - نمودار پاسخ سطحی تأثیرات pH و غلظت MTBE بر درصد حذف MTBE در $T=30^{\circ}\text{C}$
 ۷۳ $T=30^{\circ}\text{C}$
- شکل (۴-۲۲) - نمودار کانتور تأثیرات pH و غلظت MTBE بر درصد حذف MTBE در $T=30^{\circ}\text{C}$
 ۷۳ $T=30^{\circ}\text{C}$
- شکل (۴-۲۳) - تأثیر تغییرات pH بر حذف MTBE
 ۷۴ MTBE
- شکل (۴-۲۴) - تأثیر تغییرات دما بر حذف MTBE
 ۷۴ MTBE
- شکل (۴-۲۵) - تأثیر تغییرات غلظت MTBE بر حذف آن
 ۷۵ آن
- شکل (۴-۲۶) - نمودار برهمکنش دما×غلظت MTBE
 ۷۵ MTBE
- شکل (۴-۲۷) - فعالیت سلول‌های فاز استراحت
 ۷۶ فاز استراحت

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
۴	جدول (۱-۱) - خواص MTBE [۵].....
۴	جدول (۲-۱) - مناطق آلوده به MTBE و هزینه‌های تخمین زده شده برای پاکسازی [۵].....
۱۱	جدول (۳-۱) - خلاصه‌ای از گزارشات حذف MTBE تحت شرایط بی‌هوازی [۲۱].....
۱۷	جدول (۴-۱) - گونه‌های خالص حذف کننده MTBE.....
۱۸	جدول (۵-۱) - حذف کومتابولیک MTBE توسط باکتری‌های خالص.....
۲۷	جدول (۱-۲) - جدول تحلیل ANOVA.....
۳۴	جدول (۱-۳) - محیط نمک معدنی BSM.....
۴۲	جدول (۲-۳) - ترکیبات موجود در محلول نمکی بافر فسفات.....
۵۲	جدول (۱-۴) - غلظت MTBE باقی‌مانده در محیط کشت‌های با سوبستراهای آلی مختلف.....
۵۷	جدول (۲-۴) - دانسیته نوری سویه‌ها در مقابل زمان.....
۶۰	جدول (۳-۴) - غلظت MTBE باقی‌مانده پس از ۱۰ روز.....
۶۰	جدول (۴-۴) - نرخ تجزیه MTBE توسط سویه چهارم در حال رشد.....
۶۲	جدول (۵-۴) - محدوده آزمایشی انتخاب شده برای سنجش فعالیت سلول‌های فاز استراحت.....
۶۳	جدول (۶-۴) - دانسیته سلولی در مقابل دانسیته نوری.....
۶۴	جدول (۷-۴) - نتایج آزمایشات طراحی شده توسط نرم‌افزار MODDE به روش CCF.....
۶۵	جدول (۸-۴) - ضرایب رگرسیون و P برای مدلسازی حذف.....
۶۶	جدول (۹-۴) - جدول تحلیل ANOVA.....
۶۸	جدول (۱۰-۴) - مقایسه داده‌های مشاهده شده و پیش‌بینی شده.....
۷۶	جدول (۱۱-۴) - فعالیت سلول‌های فاز استراحت.....

فصل اول

معرفی MTBE و بررسی روش‌های حذف آن

۱-۱- مقدمه

ترکیبات نفتی گسترده‌ترین ترکیبات شیمیایی مورد استفاده در جهان بوده و نیازمند تجهیزات متنوع انتقال و ذخیره می‌باشند. این قبیل استفاده‌های گسترده و شدید منجر به نشت این مواد می‌شود، که آلودگی آب‌های زیرزمینی را در پی دارد. ترکیبات نفتی و از جمله آن‌ها، بنزین از بیشترین آلاینده‌های آب‌های زیرزمینی می‌باشند (مصرف جهانی در سال ۲۰۰۳-۲۰۰۴ برابر ۱۱۶۷۵ Mt بوده است). بنزین مخلوطی از ترکیبات شیمیایی بسیار متنوع است. دیگر مواد شیمیایی، به‌منظور نیازهای ویژه به آن اضافه می‌شوند. برای مثال، تترااتیل سرب به مدت ۵۰ سال به منظور بهبود عدد اکتان به بنزین اضافه می‌شد. در سال ۱۹۷۰ به دلیل اثرات مضر سرب بر روی مبدل کاتالستی قرار داده شده در لوله اگزوز و همچنین اثرات نامطلوب بر سلامتی و محیط زیست، این ترکیب از فرمول بنزین حذف شد. پس از آن، اکسیژنات‌ها به دلیل دارا بودن عدد اکتان بالا، جایگزین سرب شدند [۱].

اکسیژنات‌های مورد استفاده به‌عنوان افزودنی بنزین، شامل اترها از جمله متیل ترشیری بوتیل اتر^۱، اتیل ترشیری بوتیل اتر^۲، ترشیری آمیل متیل اتر^۳ و الکل‌ها مثل متانول، اتانول و ترشیری بوتیل الکل^۴ می‌باشند. اترها به‌طور کلی به الکل‌ها ترجیح داده می‌شوند، بدین دلیل که الکل‌ها برای بعضی مواد مورد استفاده در موتورها خورنده بوده و همچنین منجر به مشکلات جداسازی فاز هنگام ترکیب شدن با هیدروکربن‌ها می‌شوند. از نقطه نظر فیزیکی-شیمیایی و به‌عنوان بهبود دهنده عدد اکتان، MTBE، TAME و ETBE دارای خواص مشابهی هستند اما MTBE به دلیل دارا بودن عدد اکتان بالا، هزینه کم تولید، امتزاج پذیری آسان با بنزین و سهولت انتقال و توزیع، بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲].

۱-۲- معرفی MTBE

متیل ترشیری بوتیل اتر یا ۲-متوکسی-۲-متیل پروپان، برای اولین بار در سال ۱۹۰۴ سنتز و تهیه شد. مطالعات گسترده‌ای که توسط آمریکایی‌ها در طی جنگ جهانی دوم صورت گرفت بیانگر این بود که MTBE می‌تواند نقش بسیار مهمی در بالا رفتن عدد اکتان و در نتیجه بهسوزی فرآورده‌های سوختی داشته

¹ MTBE: Methyl tert-butyl ether

² ETBE: Ethyl tert-butyl ether

³ TAME: Tert-amyl methyl ether

⁴ TBA: Tert-butyl alcohol

باشد. با این وجود تا سال ۱۹۷۳ که اولین کارخانه‌های تجاری تولید MTBE به‌طور رسمی در ایتالیا به جریان افتاد، از MTBE برای بالا بردن میزان بهسوزی استفاده نمی‌شد. کاهش دادن میزان سرب موجود در بنزین در خلال سال‌های ۱۹۷۰ منجر به افزایش سریع تقاضا برای پیدا کردن ماده‌ای به‌عنوان بهبود دهنده عدد اکتان شد و همین عامل باعث شد تا عرضه MTBE افزایش چشمگیری یابد. در حال حاضر MTBE از واکنش میان ایزوبوتان و متانول تولید می‌شود [۳]. در سال ۱۹۸۷، MTBE با تولید ۱۱۰۰۰ تن در سال، در رتبه ۳۲ تولید مواد شیمیایی در آمریکا قرار گرفت، که نشان دهنده رشد سریع تولید MTBE در سراسر جهان بود. همچنین تصمیمات سیاسی اتخاذ شده در مورد کیفیت بنزین مانند محدودیت ترکیبات آروماتیک و محدودیت فشار بخار، نقش مهمی در افزایش تقاضا برای MTBE داشته است. در ایالات متحده، افزودن MTBE به بنزین بعد از اصلاحات قانون هوای پاک در سال ۱۹۹۰ و دستور به استفاده از بنزین دوباره فرمول‌بندی شده و اکسیژن‌دار در شهرهای مشخص به منظور کاهش آلودگی هوا، افزایش یافت (غلظت ۱۱٪ تا ۱۵٪ حجمی در بنزین) [۴].

ظرفیت جهانی تولید MTBE در سال ۱۹۹۹ در حدود ۲۵ میلیون تن بود. هرچند MTBE به‌صورت جهانی استفاده می‌شد، اما آمریکا اصلی‌ترین منطقه تولید (۴۴٪ ذخیره جهانی) و مصرف (۶۱٪ نیاز جهانی) این ماده بود [۲]. در ایالت متحده، این ماده به دستیابی به کاهش قابل ملاحظه آلاینده‌های سمی کمک می‌کرد، اما از طرفی باعث آلودگی در ذخایر آب آشامیدنی، به‌علت نشت از مخازن ذخیره‌سازی بنزین می‌گردید. حلالیت MTBE در آب (جدول (۱-۱)) و جذب کم آن به مواد آلی خاک، باعث حرکت آن در آب‌های زیرزمینی، با سرعتی برابر با سرعت آب می‌شود. علاوه بر این، MTBE می‌تواند به‌علت آستانه بویایی (۴۰-۱۵ ppb) و چشایی کم (۱۴۰-۴۰ ppb) به آسانی شناسایی شود؛ که این امر پتانسیل آلودگی عظیمی را به آن عطا می‌کند، به‌طوری‌که یک گرم از این ماده می‌تواند 25 m^3 آب را آلوده نماید [۵].

طعم و بوی MTBE یک مسئله مهم می‌باشد زیرا مصرف کنندگان می‌توانند این ماده را در سطح‌های بسیار کم در آب زیرزمینی با آستانه چشایی $2/5 \mu\text{g/L}$ تا $680 \mu\text{g/L}$ و بویایی $2 \mu\text{g/L}$ تا $190 \mu\text{g/L}$ شناسایی کنند. MTBE دارای طعم ترابانتین بوده و تلخ و تهوع‌آور است. با توجه به اهمیت طعم و بوی این ماده، سازمان حفاظت از محیط زیست آمریکا سطح مشورتی ۲۰ تا $40 \mu\text{g/L}$ را برای آب آشامیدنی تصویب کرد. ایالت‌های متعددی در آمریکا، استاندارد ۵ تا $70 \mu\text{g/L}$ را برای آب آشامیدنی تنظیم کردند [۲].

جدول (۱-۱) - خواص MTBE [۵]

مقدار	خواص
C ₅ H ₁₂ O	فرمول شیمیایی
۸۸/۱۵ (g/mol)	جرم مولکولی
۰/۷۴۱ (g/cm ³)	دانسیته
-۱۰۹ °C	نقطه ذوب
۵۵/۲ °C	نقطه جوش
-۲۸ °C	نقطه اشتعال
۵۰/۱ (g/L)	حلالیت در آب
۱/۳۷	ضریب شکست
۰/۰۲	ثابت هنری (°C)

بر طبق مطالعات منتشر شده توسط انستیتوی نفت آمریکا در سال ۲۰۰۵، ۶۶۰۰۰ منطقه آلوده در ایالات متحده وجود داشت که نیازمند پاکسازی با هزینه‌ای بالغ بر یک میلیارد دلار بودند. جدول (۱-۲) هزینه‌های متوسط مربوط به پاکسازی چاه‌های آب و مخازن ذخیره زیرزمینی دارای نشتی را نشان می‌دهد [۵].

جدول (۱-۲) - مناطق آلوده به MTBE و هزینه‌های تخمین زده شده برای پاکسازی [۵]

هزینه (متوسط تخمین زده شده)	سایت‌های درگیر	طبقه‌بندی
۰/۲۲ میلیارد دلار	۱۲۵۲	مخازن ذخیره زیرزمینی
۰/۵۵ میلیارد دلار	۱۰۶۹	چاه‌های عمومی
۰/۲۴ میلیارد دلار	۸۵۰۰۰-۴۲۵۰۰	چاه‌های اختصاصی
۱ میلیارد دلار	۶۶۰۷۱	کل

۱-۳- مضرات MTBE

اثرات سمی MTBE بر روی ارگانسیم‌های آبی، تنها در غلظت‌های بالای این ماده مشاهده شد. سرطان‌زایی MTBE در انسان‌ها، هنوز موضوع بسیاری از مباحث می‌باشد. پس از استنشاق MTBE توسط حیوانات، این ماده در مغز، کلیه و کبد توزیع می‌شود و متعاقباً به TBA و فرمالدهید تجزیه می‌شود. مطالعات انجام شده بر روی خرگوش و موش‌های آزمایشگاهی پس از قرار دادن آن‌ها در معرض غلظت بالای MTBE، نشان دادند که این ماده برای حیوانات سرطان‌زا است. هرچند، پتانسیل سرطان‌زایی این ماده موضوع داغی می‌باشد؛ تقسیم‌بندی آن در گروه مواد سرطان‌زای انسانی هنوز قطعی نشده، زیرا مکانیسم تولید سرطان در جوندگان و انسان متفاوت است [۲]. دیگر اثرات نامطلوب این ماده بر سلامتی شامل اختلالات عصبی (سردرد، اضطراب، افسردگی، سرگیجه، بی‌خوابی و عدم تمرکز حواس)، مشکلات تنفسی

(تنگی نفس، برونشیت، آسم و مشکلات متنوع تنفسی) و بیماری‌های آلرژیک (مشکلات سینوس) گزارش شده‌اند [۶].

باتوجه به حضور گسترده MTBE در آب‌های زیرزمینی و اثرات نامطلوب آن بر سلامتی انسان، محققان درصدد برآمدند که این ترکیب را با روش‌های متفاوت از آب زیرزمینی حذف کنند. در زیر به شرح چند نمونه از روش‌های حذف می‌پردازیم.

۱-۴- حذف غیر بیولوژیکی MTBE

حذف غیر بیولوژیکی شامل فرایندهایی است که در آن‌ها از حضور میکروارگانیسم‌ها استفاده نمی‌شود. به دلیل خصوصیات ویژه MTBE، این فرایندها مستلزم صرف هزینه زیاد می‌باشند. در زیر به شرح برخی از این فرایندها می‌پردازیم.

۱-۴-۱- فرایند اکسیداسیون پیشرفته

فرایند اکسیداسیون پیشرفته^۱ شامل تولید رادیکال‌های هیدروکسیل، برای تجزیه آلاینده‌های آلی از جمله MTBE می‌باشد. MTBE حل شده در آب زیرزمینی، از طریق فرایند اکسایشی رادیکال هیدروکسیل حذف می‌شود. در تکنولوژی‌های موجود، رادیکال هیدروکسیل لازم توسط برهمکنش تابش نور UV یا ازن با هیدروژن پراکساید مایع^۲ به وجود می‌آید. تکنولوژی‌های جدید، با استفاده از تابش پرتو الکترونی با انرژی بالا، ماوراءصوت و خلاءسازی هیدرودینامیکی یا کاتالیز دی‌اکسید تیتانیوم^۳، قادر به تولید رادیکال هیدروکسیل می‌باشند. در حالت ایده‌آل، پس از تولید رادیکال هیدروکسیل کافی، MTBE محلول در آب، به‌طور کامل تجزیه می‌شود [۷]. رادیکال‌های هیدروکسیل برای عملیات بر روی غلظت‌های کم آلاینده‌های آلی در آب زیرزمینی آلوده مفید هستند، ازین‌رو آن‌ها پتانسیل اکسید کردن کامل هر ترکیب آلی به دی-اکسید کربن را دارند [۸]. هنگامی که رادیکال هیدروکسیل کافی نباشد، محصولات جانبی اکسیداسیون ناقص به وجود می‌آیند. رقابت اجزاء موجود در آب مانند مواد آلی غیرهدف، کربنات‌ها و ترکیبات آهن‌دار برای واکنش با رادیکال هیدروکسیل می‌تواند منجر به حذف ناکارای MTBE شود. به علاوه، رادیکال‌های هیدروکسیل ترجیحاً به برهمکنش با ترکیبات آروماتیک مثل BTEX تمایل داشته، که این امر سبب کاهش ظرفیت رادیکال هیدروکسیل برای حذف MTBE می‌گردد. فرایندهای معمول تر اکسیداسیون پیشرفته، شامل UV/H_2O_2 و O_3/H_2O_2 به‌طور خلاصه توضیح داده می‌شوند. هر دو فرایند نیازمند ذخیره در محل و کنترل H_2O_2 ، یک ترکیب شیمیایی خطرناک می‌باشند. فرایندهای بر پایه ازن نیازمند تولید در محل و کنترل O_3 ،

^۱ AOP: Advanced oxidation process

^۲ H_2O_2

^۳ TiO_2

یک گاز خطرناک می‌باشند. هرچند مطالعات آزمایشگاهی و پایلوت، کارایی AOPs را برای حذف ترکیبات آلی ثابت کرده‌اند، اما استفاده از این فرایندها در مقیاس بزرگ همراه با محدودیت است.

۱-۴-۱-۱- فرایند اکسیداسیون UV/H_2O_2

در این فرایند، رادیکال هیدروکسیل با افزودن H_2O_2 به ورودی کانتکتور تابش UV تشکیل می‌شود. زمان نگهداری برای MTBE نسبت به زمان مورد نیاز برای ترکیبات آلی رایج مانند VOCs بیشتر است، بنابراین عملیات بر روی این ماده نیازمند کانتکتور بزرگتر می‌باشد. متغیرهای اصلی طراحی، قدرت UV تابش شده برحجم آب مورد عملیات و غلظت H_2O_2 می‌باشند.

۱-۴-۱-۲- فرایند O_3/H_2O_2

در این فرایند، رادیکال هیدروکسیل توسط برهمکنش ازن و هیدروژن پراکساید به وجود می‌آید. برای تولید بهینه رادیکال هیدروکسیل، نسبت O_3/H_2O_2 برابر با ۳:۱ مورد نیاز است [۷]. از مزایای فرایند اکسیداسیون پیشرفته این است که چون MTBE تخریب می‌شود، بنابراین نیازی به تصفیه هوا یا انهدام مواد زائد خطرناک نیست. فرایند اکسیداسیون پیشرفته چندین دهه در اروپا برای تصفیه آب استفاده می‌شده است. استفاده از این روش می‌تواند هزینه کلر زدن به آب آشامیدنی تحت عملیات برای حذف MTBE را کاهش دهد [۹].

متأسفانه تشکیل محصولات میانی اکسیداسیون، به‌علاوه دیگر ترکیبات اکسیده مانند برمات، مشکلات قابل توجهی را بر سلامتی به وجود می‌آورند. تاکنون آزمایش‌های محدودی با اکسیداسیون MTBE در مقیاس پایلوت انجام شده و به علت تولید محصولات جانبی زیاد، نتایج نامطلوبی به دست آمده است [۹].

۱-۴-۲- فرایند جذب

فرایند جذب، یک تکنولوژی عملیاتی نسبتاً آسان و شناخته شده برای حذف ترکیبات آلی شامل MTBE از آب زیرزمینی می‌باشد. در این فرایند، آب آلوده از روی بستری شامل مواد جاذب عبور کرده و آلاینده‌ها به صورت فیزیکی جذب می‌شوند. فرایند جذب تا زمانی که تمام سایت‌های جذب موجود بر روی مواد جاذب اشغال شوند و میزان جذب به حالت اشباع برسد، ادامه می‌یابد [۷]. از معایب این فرایند برای حذف MTBE، می‌توان به حضور دیگر ترکیبات آلی که نسبت به MTBE تمایل بیشتری به مواد جاذب دارند اشاره کرد، که منجر به کاهش بازده حذف MTBE می‌شوند [۹]. مواد جاذب مورد استفاده در این فرایند عبارتند از: کربن فعال گرانولی^۱ و رزین‌های مصنوعی.

^۱ GAC: Granular activated carbon

۱-۲-۴-۱- کربن فعال گرانولی

منبع اصلی کربن‌های فعال، ذغال‌سنگ و پوست نارگیل می‌باشند. میزان جذب توسط کربن فعال یا درصد وزنی آلاینده‌های جذب شده، به نوع ترکیب و غلظت ورودی آلاینده بستگی دارد. GAC برای تصفیه آب زیرزمینی با مقدار کم MTBE (مثلاً ۰/۵ mg/L) بسیار مؤثر است.

۱-۲-۴-۲- رزین‌های مصنوعی

رزین‌ها، جاذب‌های ساختگی می‌باشند که به صورت دانه‌های کروی، شکل داده شده‌اند. از مزایای رزین‌ها نسبت به کربن‌های فعال می‌توان به امکان ساخت برای آلاینده‌های ویژه، امکان احیا توسط بخار و ریزموج و ظرفیت جذب بیشتر MTBE اشاره نمود [۷].
به طور کلی فرایند جذب، برای غلظت و حجم‌های کم MTBE قابل استفاده است. این روش همچنین با توجه به خصوصیات آب مصرفی، به صورت مکمل روش‌های دیگر مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۰].

۱-۳-۴-۱- عریان سازی^۱

MTBE یک ترکیب فرار است. یکی از روش‌های مطلوب برای حذف این ترکیب از آب، تزریق هوا به توده مایع می‌باشد. با تزریق هوا به آب، حلالیت MTBE در آب کاهش یافته و به همراه هوا خارج می‌شود. زمان عملیات و درجه حرارت بالای فرایند، اثر مستقیم بر راندمان عریان‌سازی و کاهش MTBE دارد [۱۰].
چون هوادهی شامل تنها انتقال جرم از آب به فاز هوا می‌باشد، عملیات اضافی بر روی هوای آلوده خروجی لازم است. برای عملیات بر روی هوای منتشر شده، تکنولوژی‌های متعددی وجود دارند که شامل موارد ذیل می‌باشند: جذب با کربن فعال، اکسیداسیون کاتالستی، اکسیداسیون حرارتی، بیوفیلتراسیون و اکسیداسیون فاز بخار با استفاده از UV، ازن یا ازن/UV. استفاده از کربن فعال گرانولی معمول‌ترین روش برای حذف ترکیبات آلی فرار از جریان هوای خروجی می‌باشد [۹].
آخرین مقادیر MTBE باقی‌مانده در آب را نیز می‌توان به وسیله جذب با کربن فعال جدا نمود. روش عریان سازی برای حجم‌های زیاد و غلظت‌های بالا مناسب است [۱۰].

۱-۴-۴-۱- غشاء‌های با فیبر متخلخل^۲

غشاء‌های با فیبر متخلخل آب‌گریز، یک فرصت منحصربفرد را برای حذف MTBE و دیگر ترکیبات آلی با حلالیت بالا، از آب آلوده فراهم می‌کنند. غشاء‌های با فیبر متخلخل، برای بهتر رساندن اکسیژن به سیستم‌های عملیاتی هوادهی و برای تهی کردن آب از ترکیبات آلی فرار توسعه یافته‌اند. این فیبر از یک

¹ Aeration

² HFM: Hollow fiber membranes