

یادداشت پژوهشی

# ارزیابی و مقایسه عملکرد کربن فعال گرانول برای حذف MTBE از آب چاه‌های آلوده با دو روش آزمایشگاهی RSSCT و نیمه صنعتی

پژوهش‌نفت

سال هجدهم  
شماره ۵۸  
صفحه ۷۶-۷۱، ۱۳۸۷

محمد مهدی اصفهانی و رفعت کاوه آهنگر  
پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده حفاظت صنعتی و محیط زیست  
Esfahanimm@ripi.ir

## مقدمه

ماده MTBE<sup>۱</sup> در سال‌های اخیر در ایران به عنوان بالا برنده عدد اکتان بنزین، جانشین تترا اتیل سرب شده است. این ماده اواخر دهه ۷۰ اولین بار در آمریکا استفاده و بسیار مقرون به صرفه ارزیابی شد [۱].

تا سال ۱۹۹۸ این ماده چهارمین ترکیب آلی تولیدی در آمریکا بوده است [۲]. حوادث ناشی از حمل و نقل این ماده، ریختن بنزین در جایگاههای توزیع و نشت از مخازن ذخیره بنزین و خطوط لوله بر آلوده شدن آب‌های زیرزمینی تأثیرگذارند. حذف این ماده از آب چاه‌های آلوده با توجه به خواص فیزیکی شیمیایی آن مانند حلالیت زیاد و ثابت هنری کم مشکل است. غلظت آستانه بویایی MTBE ۱۵ µg/l است [۳]. بخش خدمات بهداشتی ایالت کالیفرنیا غلظت قابل قبول آن را در آب آشامیدنی حدود ۵ µg/l پیشنهاد کرده که این محدودیت حساسیت فرایند تصفیه را افزایش می‌دهد.

MTBE از آب آشامیدنی با فرایندهای مختلفی مانند عریان کننده هوا، اکسیداسیون پیشرفته، جدا کردن با غشا و جذب با کربن فعال حذف می‌شود [۴ و ۱۵].

## چکیده

مصرف روز افزون MTBE به عنوان بالا برنده عدد اکتان بنزین می‌تواند یکی از عوامل آلودگی آب‌های زیرزمینی (با توجه به حلالیت زیاد آن در آب) باشد. حمل و نقل، شکستگی خطوط لوله انتقال بنزین و ریختن بنزین در جایگاه‌های توزیع سبب نشت این ماده می‌شود. غلظت MTBE در آب چاه مورد نظر ۵۰ ppb بوده است. تصفیه این آب با فرایند جذب کربن فعال گرانول F-600 filtratorb که مکان‌های جذب پر انرژی دارد، با دو روش RSSCT و مطالعه پایلوتی مطالعه و مقایسه شده است. سیستم RSSCT طوری طراحی شده که مقدار EBCT = ۱۰ min را در مقیاس پایلوتی مشابه‌سازی کند. مطابق نتایج، زمان عملکرد محاسبه شده با روش RSSCT با مقدار عملی آن در مطالعات پایلوتی کاملاً مشابه است.

واژه‌های کلیدی: کربن فعال گرانول، فرآیند جذب، مطالعه پایلوتی، نقطه شکست

1. Methyl Tertiary-Butyl Ether

منحنی شکست<sup>۱</sup> کربن فعال گرانول از تغییرات غلظت خروجی از ستون (نسبت غلظت خروجی به ورودی ستون) بر حسب زمان یا حجم آب تصفیه شده و یا معادل تعداد حجم بستر به دست می‌آید. زمان تماس<sup>۲</sup> EBCT<sup>۳</sup> مهمترین پارامتر در طراحی یک سیستم جاذب محسوب می‌شود که مقدار مناسب آن سبب می‌شود تمام ظرفیت ستون کربن فعال استفاده شود.

زمان تماس بهینه به طول ناحیه انتقال<sup>۴</sup> و در نتیجه بار هیدرولیکی، ماتریس آب<sup>۱</sup>، خصوصیات فیزیکی کربن فعال و نوع مواد آلی که باید جذب شوند ارتباط دارد [۱۰]. انتخاب زمان تماس مناسب سبب می‌شود که از تمام ظرفیت GAC استفاده شود و در نتیجه بر عمر بستر و یا مقدار مصرف GAC تأثیر بگذارد. با افزایش زمان تماس، مقدار مصرف GAC کاهش می‌یابد و به حداقل می‌رسد و از طرف دیگر عمر بستر افزایش می‌یابد و به حداکثر می‌رسد [۱۴].

مواد آلی طبیعی NOM<sup>۵</sup> موجود در منابع آب (سطحی یا زیرزمینی) نیز بر کینتیک و ظرفیت جذب یک ماده خاص روی کربن فعال اثر می‌گذارد که پیش‌بینی این اثر به انجام آزمایش‌های خاص نیاز دارد.

حضور این مواد تأثیر قابل توجهی بر فرایند جذب کربن برای یک ماده خاص مانند MTBE دارد و سبب می‌شود ستون کربن فعال گرانول سریعتر به نقطه شکست برسد. NOM از سه راه ظرفیت جذب را کاهش می‌دهد:

- ۱- رقابت در جذب با ماده مورد نظر مکان‌های جذب کربن فعال گرانول را کاهش می‌دهد؛
- ۲- حفره‌های کربن فعال را مسدود می‌کند؛
- ۳- جذب برگشت ناپذیر مواد آلی طبیعی روی مکان‌های جذب GAC سبب از بین رفتن همیشگی این مکانها می‌شود.

علاوه بر این، غلظت ماده مورد نظر بر عملکرد GAC بسیار اثر می‌گذارد. بررسی تصفیه آب چاه آلوده به MTBE

چون این ماده در آب بسیار محلول (۴۳۰۰۰-۵۴۳۰۰ mg/l) و عدد ثابت هنری آن نیز بسیار کم (۰/۰۲۳-۰/۱۲۵) است، در فرایند جریان‌سازی نسبت لازم هوا به آب برای تصفیه آب آلوده به MTBE شش برابر بیشتر از دیگر هیدروکربن‌های نفتی است [۵]. روش‌های غشایی نیز برای این منظور بسیار گران‌اند. روش اکسیداسیون پیشرفته شامل به‌کار بردن ازون و پراکساید مؤثر است ولی سبب تولید محصولات جانبی گاه خطرناک و غیرقابل تجزیه بیولوژیکی می‌شود که قبل از مصرف باید از آب آشامیدنی حذف شوند.

جذب سطحی روی کربن فعال گرانول خاص (GAC) یک فرایند مناسب برای تصفیه آب آلوده به بسیاری از مواد آلی طبیعی و مصنوعی است [۶، ۷] که می‌تواند برای حذف MTBE نیز به کار رود. تصفیه آب‌های زیرزمینی، برحسب اینکه عملیات تصفیه در داخل چاه انجام شوند و یا آب چاه پس از انتقال به سطح زمین با پمپ تصفیه شود، به دو دسته in-situ و ex-situ تقسیم می‌شود که در این بررسی روش ex-situ انتخاب شده است.

کربن‌های فعال گرانول متعارف مکان‌هایی کم انرژی دارند و در حذف MTBE چندان مؤثر نیستند. لذا اخیراً نوع جدیدی از کربن‌های گرانول با مکان‌های پرانرژی در شرکت‌های مختلف ساخته شده است که می‌توانند به خوبی این ماده را با غلظت کم در آب‌های آلوده جذب کنند. انتخاب و ارزیابی یک کربن خاص برای جذب یک ماده خاص و پیش‌بینی عملکرد آن به بررسی‌های آزمایشگاهی<sup>۱</sup> و پایلوتی<sup>۲</sup> نیاز دارد. مطالعات پایلوتی زمان‌بر و هزینه‌برند؛ لذا روش‌های ایزوترم<sup>۳</sup> و RSSCT<sup>۴</sup> که سریعتر و ارزاترند، می‌توانند برای پیش‌بینی عملکرد GAC مفید باشند.

به کمک روش ایزوترم می‌توان اطلاعات مفیدی از عملکرد GAC به دست آورد اما، به دلیل ایستا بودن، محدودیت‌هایی برای بسط این اطلاعات و تخمین پارامترهای عملیاتی یا کینتیکی به وجود می‌آیند. روش RSSCT یک آزمایش پویا<sup>۵</sup> است که با آن می‌توان رابطه منحنی‌های شکست ستون‌های در مقیاس بزرگ<sup>۶</sup> و کوچک<sup>۷</sup> را تعیین کرد [۸، ۹].

- |                                  |                                 |
|----------------------------------|---------------------------------|
| 1. Bench Scale                   | 8. Break Through                |
| 2. Pilot Scale                   | 9. Empty Bed Contact Time       |
| 3. Isotherm                      | 10. Length of the Mass Transfer |
| 4. Rapid Small Scale Column Test |                                 |
| 5. Dynamic Test                  | 11. Back Ground Water matrix    |
| 6. Full Scale                    | 12. Natural Organic Matter      |
| 7. Small Scale                   |                                 |

بعد از مطالعات اولیه و بررسی‌های لازم برای آنالیز این نوع نمونه‌ها از یک دستگاه GC مدل 3400 شرکت وارین مجهز به ستون Fused Silica به طول ۵۰ m با فاز مایع نیمه پلار، آشکارساز FID، دستگاه Purge & Trap مدل LSC 2000 ساخت شرکت Plotter printer Tekmar و مدل 4400 شرکت وارین استفاده شد. کلیه نمونه‌ها در ظروف شیشه‌ای کاملاً پر با درپوش تفلون جمع‌آوری و در دمای ۴ °C نگهداری شدند.

**تجهیزات، مواد و روش کار شیوه‌آزمایشگاهی RSSCT**  
این آزمایش در شرایط آزمایشگاه و در دمای ۲۱ °C انجام شد. تمام تجهیزات از جنس فولاد ضدزنگ، تفلون و شیشه بودند تا جذب مواد آلی به حداقل برسد. در این آزمایش از یک ستون فولادی به قطر ۰/۴۶ cm و طول ۱۷/۷ cm استفاده شده است. مقدار جریان ورودی ۷/۱۷ cm<sup>3</sup>/min با پمپ HPLC<sup>۵</sup> تأمین شده است. ۱/۵۷۵ گرم کربن پس از آسیاب کردن و عبور از غربال‌های ۶۰×۸۰ با اندازه ذرات ۰/۱۷۷ mm × ۰/۲۵ و دانسیته ۵۳۰ kg/m<sup>3</sup> در ستون قرار گرفت. در این آزمایش ضریب نفوذ داخلی<sup>۶</sup> ثابت فرض شده است که برای MTBE صدق می‌کند [۱۱]. این سیستم به گونه‌ای طراحی شده است که EBCT=۱۰min را در مقیاس پایلوتی یا صنعتی مشابه‌سازی می‌کند.

**تجهیزات، مواد و روش کار در بررسی پایلوتی**  
این واحد از ۳ ستون شیشه‌ای به قطر ۰/۰۵ m و ارتفاع ۱/۲ m تشکیل (شکل ۱) و مطابق روش اکفیلدر<sup>۷</sup> طراحی و ساخته شده است [۱۲].

ارتفاع بستر کربن در هر ستون ۱ m و در نتیجه ارتفاع ستون کربن ۳ m است. انتخاب مقادیر جریان‌های عبوری و سرعت‌های خطی<sup>۸</sup> (VF) آب از واحدهای مختلف بر اساس اطلاعات شرکت‌های سازنده کربن بود و مقدار آن

نشان داده که مقدار مصرف GAC در غلظت‌های بالاتر (۱۹۵۰ و ۱۹۶۴ μgr/lit) چهار برابر بیشتر از غلظت‌های پایین‌تر (۲۰ μgr/lit) است [۱۰]. در بررسی دیگر برای حذف MTBE از آب چاه از دو نوع Filtrosorb استفاده شد (F-400 و F-600) و نتایج نشان دادند که همیشه ظرفیت نقطه شکست و ظرفیت نهایی F-600، ۱/۵ تا ۲/۲ برابر بیشتر از F-400 است [۱۱]. بنابراین در این بررسی از نوع F-600 استفاده شد. در این بررسی غلظت MTBE آب ورودی به واحد نیمه‌صنعتی حدود ۵۰ ppb و هدف رسیدن به غلظت خروجی ۵ ppb بوده است.

### روش تحقیق

#### نحوه اندازه‌گیری غلظت MTBE

در این روش حجم معینی از نمونه مایع به Spurger وارد می‌شود و بعد از دمیدن یک گاز بی اثر در آن با یک پیروید زمانی معین، ترکیبات آلی فرار (MTBE و اجزای موجود در بنزین) از مایع خارج می‌شوند و روی یک جاذب مناسب به دام می‌افتند. این اجزا با روش دفع حرارتی<sup>۱</sup> با یک خط انتقال<sup>۲</sup> برای جدا شدن به ستون GC منتقل می‌شوند و با آشکارسازکننده‌ای از نوع FID ماده MTBE اندازه‌گیری می‌شود. برای تدوین روش آزمایش تعیین غلظت MTBE در آب مراحل زیر انجام شده‌اند:

- ۱- مطالعات کتابخانه‌ای؛
- ۲- بررسی ستون از نظر اندازه (قطر داخلی و طول)، جنس، نوع فاز مایع و ضخامت فاز مایع؛
- ۳- بررسی جاذب مناسب برای به دام انداختن MTBE و کاهش ماتریکس؛
- ۴- تعیین شرایط بهینه برای جدا کردن MTBE از سایر اجزا؛
- ۵- تعیین شرایط بهینه دستگاه Purge & Trap از نظر زمان دمیدن<sup>۳</sup>، زمان دفع<sup>۴</sup>، زمان تزریق، درجه حرارت خط انتقال، درجه حرارت برای رفع آلودگی از ستون (bake) و...؛
- ۶- تهیه محلول‌های استاندارد با غلظت‌های مختلف MTBE برای رسم منحنی کالیبراسیون؛
- ۷- بررسی دقت روش اندازه‌گیری.

1. Thermal Desorption  
2. Transfer Line  
3. Purge  
4. Desorb  
5. High Performance Liquid Chromatography  
6. Internal Diffusion Coefficient  
7. Eckenfelder  
8. Superficial velocity

$$\frac{EBCT_{SC}}{EBCT_{LC}} = \frac{T_{SC}}{T_{LC}}$$

$$EBCT_{SC} = \frac{\text{حجم بستر آکنده}}{\text{مقدار جریان}}$$

زمان رسیدن به نقطه شکست در روش

$$T_{SC} = RSSCT$$

زمان رسیدن به نقطه شکست در روش

$$T_{LC} = \text{پایلوتی}$$

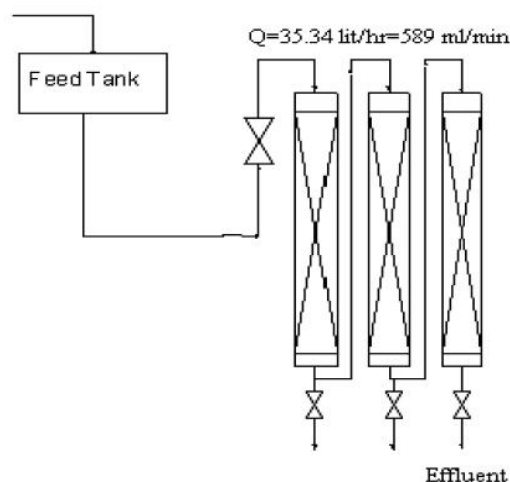
$$EBCT_{SC} = \frac{294}{7/14} = 0/41 \text{ min}$$

$$T_{SC} = 11/5 \text{ hr}$$

$$\frac{0/41}{10} = \frac{11/5}{T_{LC}} \Rightarrow T_{LC} = 280/48 \text{ hr}$$

مقدار زمان عملکرد یا نقطه شکست در بررسی پایلوتی برابر ۱۱/۷۲ روز یا ۲۸۱/۲۸ ساعت به دست آمد (شکل ۳) که تقریباً برابر مقدار پیش‌بینی شده با سیستم RSSCT (۲۸۰/۴۸ ساعت) بود.

ارزیابی کربن فعال گرانول با روش پایلوتی هزینه‌بر و زمان‌بر است؛ لذا در این بررسی از روش کوتاه مدت RSSCT نیز استفاده شد. نتایج نشان دادند که با انجام همزمان این دو روش نتایج یکسانی به دست می‌آیند؛ بنابراین می‌توان روش اخیر را جایگزین روش پایلوتی کرد.



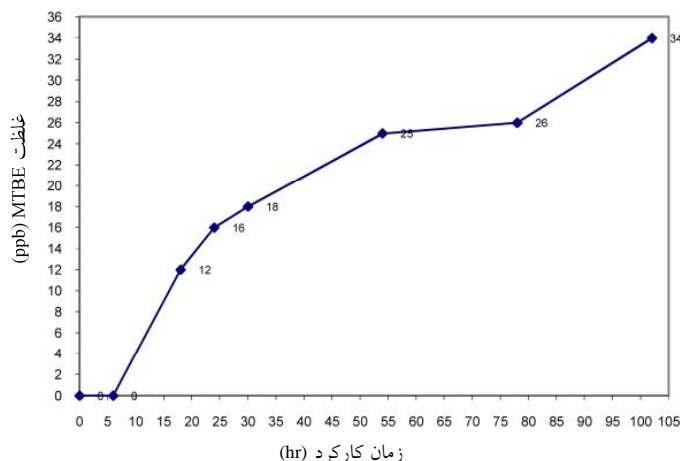
شکل ۱- پایلوت ستون‌های کربن فعال گرانول

حدود ۲۰-۵ m/hr پیشنهاد شده است.

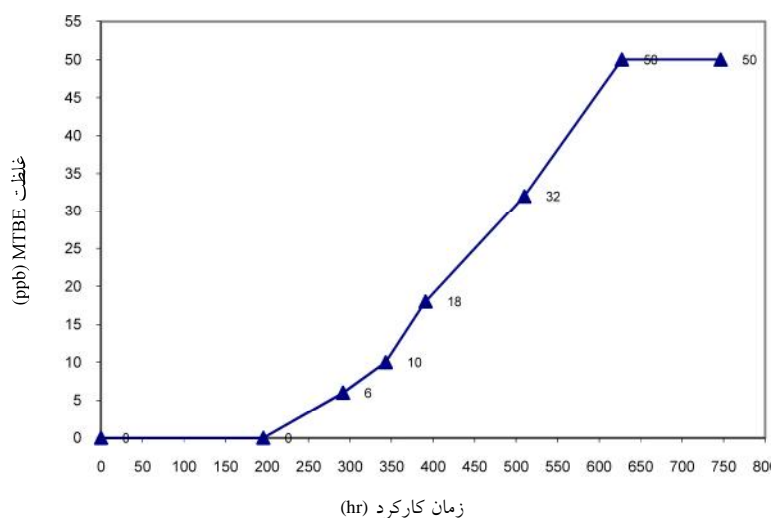
### نتایج و بحث

در این مطالعات مقدار غلظت MTBE در آب چاه در حدود ۵۰ ppb بوده است و تغییرات غلظت آن در خروجی سیستم‌های RSSCT و پایلوتی به ترتیب در شکل‌های ۲ و ۳ نمایش داده شده‌اند. با توجه به این که حد قابل قبول غلظت MTBE خروجی از سیستم ۵ ppb در نظر گرفته شده است، زمان کارکرد ستون RSSCT برابر با ۱۱/۵ ساعت (EBCT=۱۰min) به دست آمد (شکل ۲).

با محاسبات زیر می‌توان زمان کارکرد ستون پایلوت را پیش‌بینی [۱۳] و با مقدار عملی به دست آمده آن در این بررسی مقایسه کرد:



شکل ۲- منحنی شکست F-600 در روش RSSC پایلوت



شکل ۳- منحنی شکست F-600 در روش پایلوتی

#### منابع

- [1] Keller A.A., Sandall O.C., Rinker R.G. & etal. "Health and environment assessment of MTBE, risk assessment, explore assessment, water treatment and cost benefit analysis", *Report to Governor and legislature of the state of California as sponsored by SB 221*, Vol. 5, pp. 1-35, 1998.
- [2] Lington A.R., *Chemical industry statistical handbook: Chemical manufacturers Association*, VA. USA, 1999.
- [3] Stocking A., Suffet I.H., MC Guire M.J. & Karanaugh M. "Implication of MTBE consumer threshold odor study for drinking water standard setting", *Am. water works Assoc.*, Vol. 93, No.3, pp. 95-105, 2001.
- [4] Shih T., Khan E., Rong W., Wangpaichitr M., Kong J. & Suffet I.H. "Sorption for removing MTBE from drinking water", *American water works Association National Conference Proceeding*, Chicago. IL, June 1999.
- [5] Sevilla A., Beaver P. & Cherry P. "Effect of MTBE on the treatability of petroleum hydrocarbons in water", *21<sup>th</sup> National Meeting of the American Chemical Society, Division of Environmental Chemistry*, Vol. 37, No.1, pp.407-09, 1994.
- [6] Crittenden J.C. & etal. "Design consideration for GAC treatment of organic chemicals", *J. Am. water works Assoc.*, Vol. 79, No. 1, pp. 74-81, 1987.
- [7] Suffet I.H. & wable O. "Removal of taste and odor compounds by activated carbon, Advances in Taste-and-odor treatment and control denver", *American water works research foundation*, pp. 151-200, 1995.
- [8] Crittenden J.C. & etal. "Prediction of GAC performance using rapid small-scale column test. Denver", *American water works association*, 1989.
- [9] Hand D.W. & etal. "Design of fixed bed adsorbers to remove multicomponent mixtures of volatile and synthetic organic chemicals", *J. Am. water works Assoc.*, vol. 81, No. 1, pp. 67-77, 1989.

- [10] Iagreg M.D., Buckingham P.L. & Evans J.C., *Hazardous waste management*, 1994.
- [11] Sutherland J., Adams C. & Kekobad J. "Treatment of MTBE by air stripping, carbon adsorption and advanced oxidation: Technical and economic comparison for five groundwaters", *water research*, Vol. 38, pp. 193-205, 2004.
- [12] Eckenfelder W.W., *Industrial water pollution control*, McGraw-Hill, 1989.
- [13] Bale J., Brandewie C., Epoch M. & Half T. "Arsenic treatment for small domestic water system", *The Ohio state university, Environment Engineering Design Team*.
- [14] Sutherland J., Adams C. & Kekobad J. "Treatment of MTBE by air stripping, Carbon adsorption and advanced oxidation: Technical and economic comparison for five ground waters", *Water research*, Vol. 38, pp. 193-205, 2004.
- [15] Shih T.C., Wangpaichitr M. & Suffet M. "Evaluation of granular activated carbon technology for the removal of methyl tertiary butyl ether (MTBE) from drinking water", *Water research*, Vol. 37, pp. 375-385, 2003.