

افزایش تجزیه پذیری بیولوژیکی محلولهای مائی متیل ترشیری - بوتیل اتر (MTBE) به وسیله اکسیداسیون پیشرفته

مهربان صادقی^۱ علیرضا مصداقی نیا^۲ احمد بادکوبی^۳ رامین نبی زاده^۴

(دریافت ۸۵/۱/۱۴ پذیرش ۸۵/۴/۱۵)

چکیده

تأثیر تصفیه ازنی روی افزایش تجزیه پذیری بیولوژیکی آلاینده‌های مقاوم به تجزیه، به وسیله تحقیق بر روی واکنش ازناسیون متیل ترشیری - بوتیل اتر (MTBE) به عنوان یک ترکیب اکسیژنه بنزین که مقاوم به تجزیه بیولوژیکی است، مورد آزمایش قرار گرفته است. این تحقیق در مقیاس آزمایشگاهی، در درجه حرارت اتاق و به وسیله حباب‌زایی به مدت ۱۲۰ دقیقه، بر روی هوای حاوی ازن (۳/۴ ppm/min) در داخل ۳ لیتر از یک محلول مائی قلیایی (pH=۱۱/۵) حاوی ۱۰۰ میلی گرم در لیتر MTBE انجام گرفت. نتایج تجربی نشان داد که در طول ازناسیون، MTBE در مدت ۱۰۰ دقیقه به طور کامل تجزیه شد و پس از این زمان، ازن با روند بسیار کندی مصرف شد. در پایان ازناسیون پس از ۱۰۰ دقیقه شاخصهای تجزیه پذیری بیولوژیکی محلول MTBE که به صورت کاهش در COD و تغییر در نسبت (BOD₅/COD) تعریف شد، نشان داد که میزان COD اولیه از ۲۵۶ میلی گرم اکسیژن در لیتر به ۹۸ میلی گرم در لیتر کاهش یافت (حذف نسبی حدود ۶۲ درصد) و نسبت (BOD₅/COD) در طول ۹۰ دقیقه اول به طور منظم، از کمترین حد خود (۰/۱) تا حداکثر ۰/۶۸ افزایش یافت که مصرف ۱/۲۵ میلی گرم ازن به ازای هر میلی گرم COD اولیه موجود در محلول را باعث شد. این تحقیق نشان داد که تجزیه ناقص MTBE در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته منجر به افزایش تجزیه پذیری بیولوژیکی آن می شود، اما اکسیداسیون بیشتر، نسبتهای پایینی از BOD₅/COD را نتیجه می دهد. همچنین تحقیق نشان داد که برای ایده آل سازی شرایط اکسیداسیون شیمیایی MTBE به ۶۶-۶۸ درصد کاهش در COD قبل از تجزیه بیولوژیکی نیاز است. نتایج تجربی برای تعیین میزان MTBE حذف شده به واسطه فراریت به هوا نشان داد که حدود ۱۴ درصد از MTBE پس از یک ساعت حباب‌زایی با گاز اکسیژن از محیط خارج شد. مقدار MTBE اکسید شده و یا خارج شده از محیط، وقتی همزمان در همان مدت ازناسیون نیز صورت گرفت، به حدود ۲۸ درصد (pH=۷) و ۷۰ درصد (pH=۱۱/۵) افزایش یافت.

واژه‌های کلیدی: متیل ترشیری - بوتیل اتر (MTBE)، ازناسیون، تجزیه پذیری بیولوژیکی، اکسیداسیون پیشرفته.

Enhancement of the Biodegradability of Methyl tert- Butyl Ether (MTBE) by Advanced Oxidation

Mehraban Sadeghi¹, Alireza Mesdaghinia², Ahmad Badkoobi³, Ramin Nabizadeh⁴

(Received Apr. 3, 2006 Accepted Jul. 6, 2006)

Abstract

The effectiveness of ozone treatment for improving the biodegradability of recalcitrant pollutants has been proved by investigating the ozonation reaction of Methyl tert-Butyl Ether (MTBE) as a bioresistant gasoline oxygenate. Laboratory scale experiments have been carried out at room temperature by bubbling for 120 minutes ozonated air (3.4 ppm/min) into 3 liter of an alkaline (pH=11.5) aqueous solution (100 mg/L) of MTBE. The experimental results indicated that during the ozonation, complete MTBE degradation occurs in 100 minutes and after this time, ozone consumption goes on very slowly. At the end of the ozonation, after 100 minutes, the initial value of COD (256 mg O₂/L) is 98 and corresponds to a relative removal of about 62%. As for MTBE solution biodegradability expressed as (BOD₅) / (COD) ratio, during the first 90 minutes, its value regularly increases from lowest 0.01 up to a maximum of 0.68 that corresponds to an ozone consumption of 1.25 mg per each mg of COD initially present in the solution. The research showed that partial degradation of MTBE in the advanced oxidation processes results an increase in its biological degradation. But more oxidation results lower (BOD₅) / (COD) ratio. Also the research showed that for idealization of the chemical oxidation conditions of MTBE, it needs to decrease COD to 46-68% before the biological degradation. The experimental results for determining the rate of MTBE removal due to stripping showed that about 14% of MTBE strips out after an hour of sparging with oxygen gas. The fraction of MTBE oxidized and/or striped increases to about 28% (in pH=7) and 70% (in pH=11.5) with ozonation over the same time period.

Keywords: Methyl tert-Butyl Ether (MTBE), Ozonation, Biodegradability, Advanced Oxidation.

1- Assistant Prof., Department of Health, Shahrekord University of Medical Sciences, sadeghilir@yahoo.com

2- Prof., Center for Environmental Research, Tehran University of Medical Sciences

3- Assistant Prof., Department of Environmental Engineering, School of Engineering, Tarbiat Modarres University, Tehran

4- Assistant Prof., Department of Health, Tehran University of Medical Sciences

۱- استادیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد sadeghilir@yahoo.com

۲- استاد دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

۳- استادیار گروه مهندسی محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

۴- استادیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

ولی امروزه تلفیق فرآیندهای تصفیه شیمیایی و بیولوژیکی به عنوان یک روش اقتصادی در تصفیه فاضلابهای حاوی ترکیبات مقاوم مطرح است. فرآیند شیمیایی می‌تواند به منظور افزایش تجزیه پذیری بیولوژیکی فاضلابها به عنوان پیش تصفیه مورد استفاده قرار گیرد. در این گونه فرآیندهای ترکیبی، چنانچه ما بخواهیم تغییر تجزیه پذیری بیولوژیکی را به عنوان تابعی از شرایط واکنش شیمیایی (زمان پیش تصفیه، غلظت عامل اکسیدکننده، درجه حرارت و غیره) تعیین نمایم، تست تجزیه پذیری بیولوژیکی مورد نیاز خواهد بود. روشهایی که برای اندازه گیری تجزیه پذیری بیولوژیکی در این گونه سیستم‌ها به کار می‌رود و به وسیله برخی از محققان پیشنهاد شده است، اندازه گیری BOD / COD, BOD یا BOD/TOC می‌باشد [۱۵-۱۲]. همچنین از سایر روشهای اندازه گیری تجزیه پذیری بیولوژیکی مثل کاهش سوبسترا، میزان جذب اکسیژن، اندازه گیری میزان سمیت EC_{50} ، محاسبه رشد سلول‌ها و سطح تراز ATP درون سلولی نیز استفاده شده است [۱۶].

در گروهی از فرآیندهای اکسیداسیون شیمیایی، از ناسیون یکی از روشهایی است که نتایج بهتری را در اکسیداسیون آلاینده‌های مقاوم به تجزیه از خود نشان می‌دهد [۱۴، ۱۷ و ۱۸]. ترکیبات مقاوم به تجزیه، آن دسته از ترکیباتی هستند که در مقابل تصفیه میکروبی هوازی فاضلابها تحت شرایط محیطی مطلوب، مقاوم هستند و تجزیه نمی‌شوند. ترکیبات مناسب برای شکست ازنی شامل آن دسته از ترکیباتی هستند که دارای باندهای دو گانه $C=C$ ، گروه های خاص (نظیر OH ، CH_3 ، OCH_3) و اتم‌های با بار الکتریکی منفی (S, O, P, N) و کربن‌های نوکلئوفیلک می‌باشند [۱۴] که از ناسیون آنها در آب معمولاً ترکیبات آلی اکسیژنه و اسیدهای با وزن مولکولی کم و با تجزیه پذیری بیشتر نسبت به ترکیب اصلی تولید می‌کند [۱۳، ۱۴، ۲۱-۱۹].

تا به حال مطالعات زیادی در دنیا (به استثنای چند مورد) در ارتباط با اکسیداسیون تلفیقی شیمیایی و بیولوژیکی فاضلابها که نشان دهنده اثر پیش تصفیه شیمیایی بر روی نحوه کار راکتور بیولوژیکی باشد، انجام نگرفته است [۱۹، ۲۲ و ۲۳]. بنابراین در این تحقیق سعی شده است، تا اثر از ناسیون به عنوان پیش تصفیه بر روی تجزیه پذیری بیولوژیکی محلولهای مائی حاوی MTBE مورد مطالعه قرار گیرد.

نتایج این پژوهش می‌تواند در تعیین مبانی طراحی فرآیندهای تلفیقی جهت تصفیه فاضلابهای دارای ترکیبات مقاوم به تجزیه، مثل فاضلابهای ترمینال‌های مسافری، پالایشگاه‌های نفت، پتروشیمی و سایر فاضلابهای حاوی غلظتهای بالای ترکیبات

تجزیه پذیری بیولوژیکی و سمیت ترکیبات آلی، فاکتورهای مهمی برای تعیین رفتار آنها در یک محیط طبیعی بوده و به همین سبب درجه تجزیه پذیری بیولوژیکی آنها در تصفیه فاضلابهای حاوی ترکیبات آلی که به سرعت قابل تجزیه بیولوژیکی هستند، به وسیله بسیاری از محققان مورد مطالعه قرار گرفته است [۱]. اما، در خصوص ترکیباتی که از نظر بیولوژیکی به سختی تجزیه پذیرند به ویژه ترکیبات با باندهای اتری مثل متیل ترشیری- بوتیل اتر (MTBE) نیاز به مطالعه بیشتری است [۲].

MTBE معمولاً به بنزین اضافه می‌شود و تا کنون به مدت دو دهه است که مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳]. سرنوشت محیطی MTBE موضوعی است که به دلیل کاربرد فراوانش به عنوان اکسیژنه بنزین نیاز به مطالعه آن را ضروری تر کرده است [۴]. MTBE به وسیله منابع مختلف به داخل محیط‌های مائی انتشار می‌یابد. نشت از مخازن ذخیره سازی زیرزمینی، پسابهای صنایع شیمیایی، مراکز تولید و توزیع بنزین و استفاده از قایقهای تفریحی بر روی دریاچه‌ها از جمله مهم ترین منابع نقطه‌ای انتشار MTBE به داخل محیط می‌باشند [۵ و ۴]. پدیدار شدن MTBE در چرخه آب و اثر آن به عنوان یک منبع غیر نقطه‌ای آلوده کننده در چندین مطالعه مورد تحقیق قرار گرفته است [۶ و ۷].

تصفیه بیولوژیکی فاضلابها، آبهای زیرزمینی و مواد زائد مایع خطرناک در مقایسه با سایر گزینه‌های تصفیه اغلب به عنوان اقتصادی ترین گزینه مطرح می‌باشد. توانایی یک ترکیب برای تجزیه بیولوژیکی به فاکتورهای گوناگونی از جمله غلظت، ساختار شیمیایی، استخلافهای ترکیب هدف، pH و حضور ترکیبات بازدارنده بستگی دارد. هر چند بسیاری از مولکولهای آلی سریعاً قابل تجزیه می‌باشند، بسیاری دیگر که یا به صورت طبیعی به شکل مولکولهای آلی هستند و یا به صورت سنتزی به وجود می‌آیند، مثل MTBE نسبت به تجزیه بیولوژیکی از خود مقاومت نشان می‌دهند [۹، ۱۰ و ۱۱].

در حال حاضر روش جدیدی با عنوان «فرآیند های تلفیقی» مطرح می‌باشد که به منظور استفاده ترکیبی از روشهای تصفیه فیزیکی- شیمیایی و بیولوژیکی طراحی شده است تا تجزیه این گونه ترکیبات را به طور افزایشی تحت تأثیر قرار دهد [۱۱]. فرآیندهای شیمیایی گوناگونی برای تثبیت کامل بسیاری از ترکیبات شیمیایی آلی سنتزی به کار برده شده است، که در آنها از عوامل اکسیدکننده نظیر ازن، پراکسید هیدروژن و غیره استفاده می‌شود. اما، هزینه‌های مربوط به کاربرد روشهای اکسیداسیون شیمیایی به عنوان تنها عامل تجزیه کننده، اغلب ممکن است منجر به عدم استقبال از این گونه فرآیندها برای تصفیه فاضلابها شود.

آلی VOCs، TDS، سموم و آلاینده‌های خاص، مورد کاربرد قرار گیرد.

۲- مواد و روشها

ازن از گاز اکسیژن به وسیله یک ازنا تور مدل OZN5R تولید شد. MTBE با درجه آزمایشگاهی ($99/9\%$ ، $MW=88/15$) از شرکت مرک^۱ تأمین شد و آب دیونیزه شده (با مقاومت کمتر از ۵ میکرواوم بر سانتی‌متر) در کلیه آزمایشها مورد استفاده قرار گرفت. پتاسیم ایندیگو تری سولفونات $C_{16}H_7N_2O_{11}S_3K_3$ (با درصد خلوص ۱۰۰ درصد) از شرکت اروس^۲ آمریکا خریداری شد. سایر ترکیبات شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه با درجه آزمایشگاهی بودند و از شرکت مرک تأمین شدند.

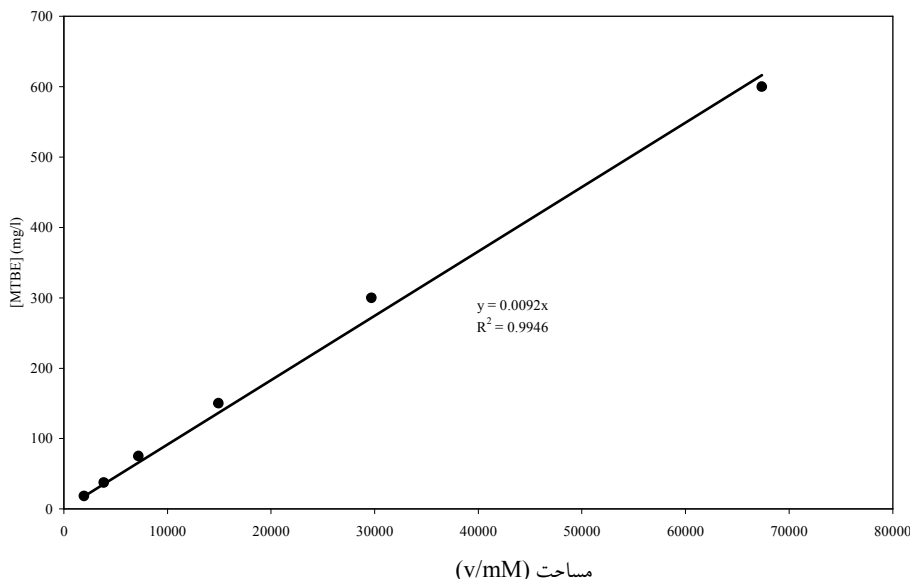
غلظت متیل ترشیری - بوتیل اتر و مجموعه محصولات میانی اکسیداسیون با استفاده از کروماتوگرافی گازی مجهز به شناساگر^۳ یونیزاسیون شعله (GC-FID, PU 4410- PHILIPS) و همراه با ستون SE30 اندازه‌گیری شد. شکل ۱ منحنی کالیبراسیون دستگاه GC برای اندازه‌گیری غلظت MTBE در فاز مائی را نشان می‌دهد. پس از تزریق محلولهای استاندارد و کالیبراسیون دستگاه برنامه مناسب آنالیز نمونه‌ها شامل: دمای شناساگر برابر $250^{\circ}C$ ، دمای تزریق کننده^۴ برابر $200^{\circ}C$ ، دمای ستون برابر $55^{\circ}C$ و حجم تزریق

- ¹ Merck
- ² Acros
- ³ Detector
- ⁴ Injector

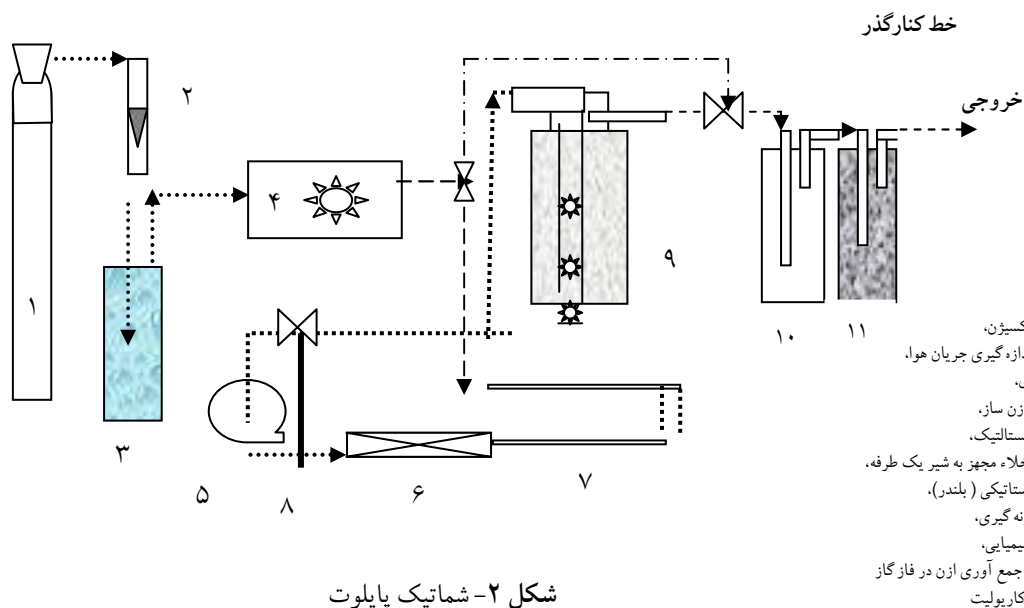
نمونه برابر ۲ میکرولیتر تنظیم شد. غلظت ازن باقیمانده در راکتور شیمیایی و متوسط غلظت ازن در گاز خروجی از راکتور (با ۲ درصد خطا در نمونه برداری) به ترتیب به وسیله روشهای رنگ سنجی ایندیگو با استفاده از اسپکتروفتومتر در طول موج 600 ± 5 نانومتر و یدومتری (روشهای استاندارد، بخشهای 4500-cl و 4500-O₃ B) اندازه‌گیری شد [۲۴]. برای اندازه‌گیری pH از یک الکتروود pH، pH/T^oc مدل ORION 520A استفاده شد. الکتروود pH از نقطه نظر صحت در قرائت قبل از هر مرحله آزمایش، امتحان شد. BOD₅ مطابق با رویه‌های ذکر شده در روشهای استاندارد [۲۵] بخش B 5210 اندازه‌گیری شد و از لجن بیولوژیکی پالایشگاه نفت و تصفیه‌خانه شهری در اصفهان به عنوان تأمین میکروارگانیسم در تست‌های BOD₅ استفاده شد. اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) نیز مطابق با هضم راکتوری دی کرومات (روش Hach 8000) به وسیله ریجنت^۵های قابل کاربرد برای CODهای پایین اندازه‌گیری شد.

یک راکتور ۳ لیتری در مقیاس پایلوت از جنس شیشه ساخته شد و در دو حالت منقطع و پیوسته به ترتیب نسبت به MTBE و ازن مورد بهره برداری قرار گرفت (شکل ۲). مایع از طریق یک پمپ پرستالتیک با جریانی معادل ۹ لیتر در ساعت در گردش قرار گرفت. گاز ازن با میزان ثابت ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر همراه با اکسیژن با جریان ۱ لیتر بر ساعت به وسیله لوله دیفیوژری شیشه‌ای

⁵ Reigent



شکل ۱- منحنی کالیبراسیون GC برای اندازه‌گیری غلظت MTBE



شکل ۲- شماتیک پایلوت

می‌دهد. کاهش COD پس از تجزیه کامل MTBE نشان می‌دهد که پس از تجزیه MTBE، ازن به واکنش با برخی محصولات جانبی اولیه حاصل از تجزیه MTBE ادامه می‌دهد. منحنی تخریبی MTBE نشان می‌دهد که علی‌رغم اینکه MTBE در ۱۰۰ دقیقه از ناسیون به طور کامل تجزیه می‌شود، ولی کاهش COD با روند کندی ادامه می‌یابد (شکل ۳).

شکل ۴ تغییرات غلظت MTBE و pH را در طول از ناسیون نشان می‌دهد. نتایج حاکی از آن است که با اضافه کردن ازن به مخلوط واکنش، میزان تجزیه تسریع شده و میزان pH بیشتر از یک واحد در طول آزمایش کاهش یافته است. البته، چنین کاهش‌هایی در pH نشان دهنده تشکیل محصولات جانبی اسیدی می‌باشد.

شکل ۵ مجموع محصولات میانی تولید شده ناشی از تجزیه MTBE و غلظت ازن در مخلوط مائی و گاز خروجی از راکتور را نسبت به زمان از ناسیون نشان می‌دهد. کل مقدار ازن خارج شده از راکتور به وسیله اینتگرسیون پروفیل در شکل ۵ محاسبه شده است که معادل ۴۴/۸۶ میلی‌گرم ازن می‌باشد. بر این اساس، TE (راندمان انتقال) و TD (دوز انتقال یافته) با استفاده از رابطه‌های ۱ و ۲ به ترتیب برابر ۴۴ درصد و ۱۰۰/۴ میلی‌گرم بر لیتر محاسبه شد.

(۱)

$$TE = \frac{[ازن خروجی (میلی‌گرم) - ازن به کار رفته (میلی‌گرم)]}{ازن به کار رفته (میلی‌گرم)} \times 100 \quad (\text{درصد})$$

(۲)

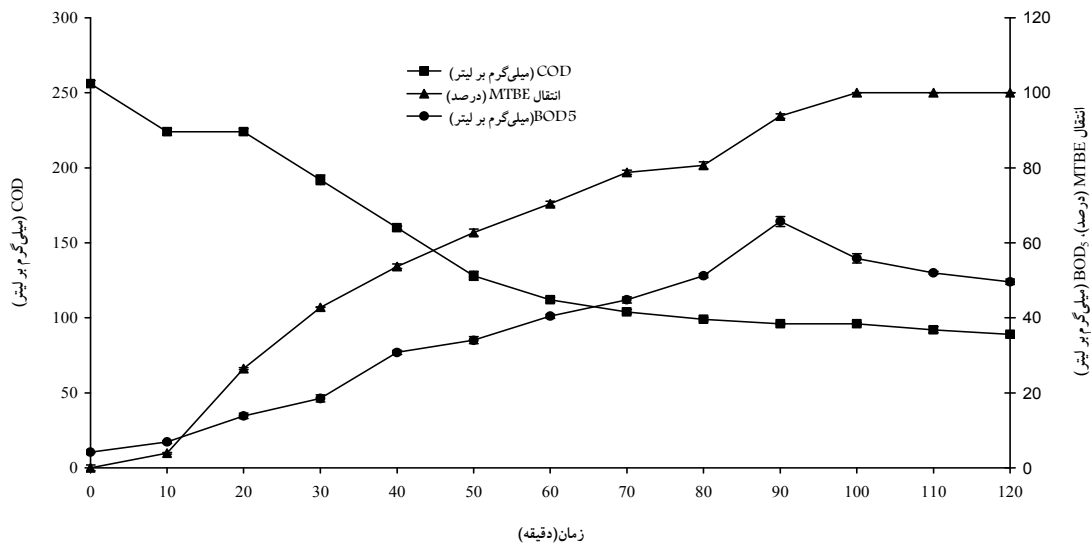
$$TD = \frac{\text{زمان آزمایش (دقیقه)} \times [\text{دقیقه/ازن خروجی (میلی‌گرم)} - (\text{دقیقه/ازن مصرفی (میلی‌گرم)})]}{\text{حجم راکتور (لیتر)}} \quad (\text{میلی‌گرم بر لیتر در دقیقه})$$

(شیشه پیرکس^۱) دمیده شد. تماس گاز و مایع با یک تزریق کننده و نتوری شکل با طراحی خاص برای اختلاط هیدرولیکی که به تماس و انتقال جرم ازن از فاز گازی به فاز مائی کمک می‌کرد صورت گرفت. راکتور با محلول مائی ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر (۱/۱۳ میلی مول بر لیتر) MTBE پر شد. pH محلول واکنش در ۱۱/۵ تنظیم شد [۲۴ و ۲۵]. تمامی آزمایشها در درجه حرارت ۵ ± ۲۴ °C انجام گرفت. نمونه‌ها به طور متوالی (در فاصله زمانی ۱۰ دقیقه تا ۱۲۰ دقیقه در هر مرحله) برای اندازه‌گیری pH، GC، COD، BOD₅ و ازن باقیمانده جمع‌آوری شد. برای تعیین غلظت ازن در فاز گازی، گاز خروجی از راکتور از طریق دو بطری گاز شور (در حالت متوالی) که هر کدام با ۲۰۰ میلی لیتر از محلول یدید پتاسیم ۲ درصد پر شده بود در مدت ۱۰ دقیقه عبور داده شد و نمونه های جمع آوری شده مطابق روشهای ذکر شده مورد آزمایش قرار گرفت. در مراحل از ناسیون، ازن باقیمانده در فاز مائی با تیوسولفیت سدیم یک نرمال خنثی شد.

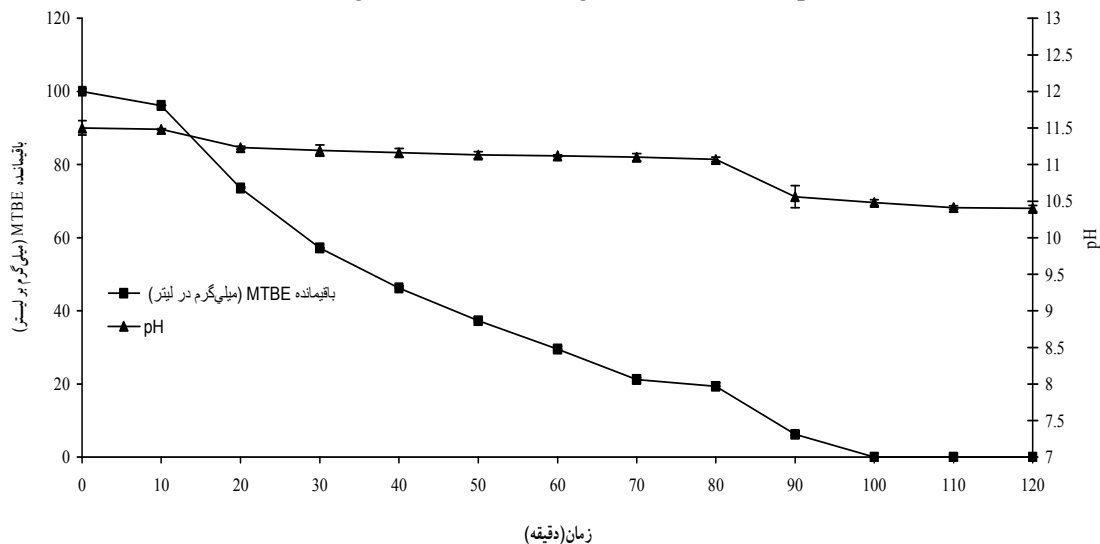
۳- نتایج و بحث

انتقال MTBE و تغییر COD و BOD₅ در طول از ناسیون در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که متناسب با افزایش انتقال MTBE، COD کاهش یافت و BOD₅ ابتدا افزایش و سپس کاهش پیدا کرد. حداکثر میزان BOD₅ ۶۵/۷ میلی‌گرم بر لیتر بود که ۹۰ دقیقه پس از شروع واکنش حاصل شد. نتایج همچنین کاهش معنی‌داری را در COD پس از ۶۰ دقیقه از ناسیون نشان

¹ Pyrex



شکل ۳- ارزیابی COD و BOD₅ همراه با انتقال MTBE در طول ازناسیون
 MTBE = 100 mg/l, [O₃]=7 ± 0.2 mg/l, T= 24±0.5 ° c, pH= 11.5



شکل ۴- تغییرات MTBE و pH در مخلوط مائی همراه با ازناسیون
 MTBE = 100 mg/l, [O₃]=7 ± 0.2 mg/l, T= 24±0.5 ° c, pH= 11.5

از ۹۰ دقیقه ازناسیون به دست می‌آید. همان طور که شکل ۶ نشان می‌دهد شاخص تجزیه پذیری بیولوژیکی در مراحل اولیه ازناسیون به آهستگی افزایش یافته (به دلیل تولید محصولات جانبی اولیه) اما متناسب با پیشرفت ازناسیون، این شاخص نیز (به دلیل تولید محصولات جانبی ثانویه) با سرعت بیشتری افزایش یافته است.

مقادیر BOD₅ اولیه برای MTBE بدون ازناسیون، در کمترین حد خود (۴ میلی‌گرم بر لیتر) قرار داشت که بیانگر طبیعت مقاوم MTBE نسبت به تجزیه بیولوژیکی می‌باشد. هر چند متناسب با پیشرفت ازناسیون BOD₅ افزایش پیدا کرد که نشانگر تجزیه پذیری بیولوژیکی بیشتر محلول ازن زنی می‌باشد. افزایش نسبت‌های

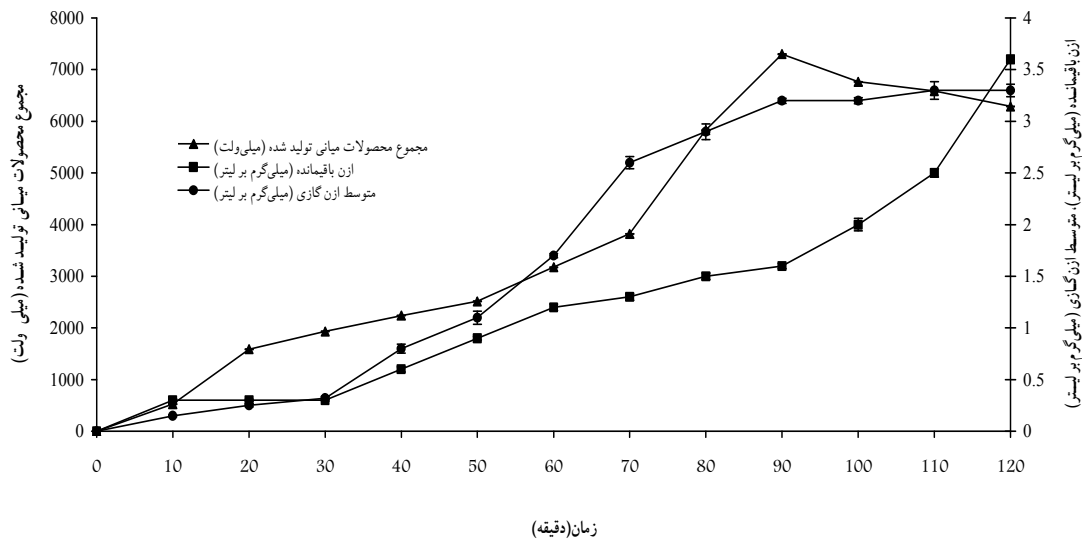
تجزیه پذیری بیولوژیکی محصولات میانی تشکیل شده در سرتاسر ازناسیون به وسیله BOD₅ در مقایسه با COD نمونه‌هایی که به صورت متوالی گرفته شد، اندازه گیری شد. شکل ۶ نسبت‌های BOD₅ به COD نمونه‌ها را نشان می‌دهد. از نقطه نظر تکنولوژیکی، با فرض اینکه نسبت (BOD₅/COD) به عنوان شاخص تجزیه پذیری بیولوژیکی محلول در نظر گرفته شود و با مشاهده شکل ۶ یعنی نموداری که چنین نسبتی را در مقابل مقدار ازن مصرف شده به ازای هر میلی‌گرم اکسیژن مورد نیاز شیمیایی اولیه (COD^o) در طول ازناسیون نشان می‌دهد، مشخص می‌شود که حداکثر گسترش تجزیه پذیری بیولوژیکی [BOD₅ / COD] پس

نتایج حاصل از آزمایشهای انجام گرفته برای تعیین اثر حباب زایی و از ناسیون^۱ بر روی میزان حذف MTBE از محلول مائی که در شکل ۷ آورده شده است نشان داد که حدود ۱۴ درصد از MTBE پس از یک ساعت حباب زایی با گاز اکسیژن از محیط خارج شد. بخش MTBE اکسید شده و یا خارج شده از محیط به سبب فراریت به ترتیب به حدود ۲۸ درصد و ۷۰ درصد همراه با واکنشهای مستقیم و غیر مستقیم از ناسیون در همان مدت زمان رسید. به عبارت دیگر غلظت MTBE با بزرگی ۲ برابر پس از ۴۰ دقیقه از ناسیون در

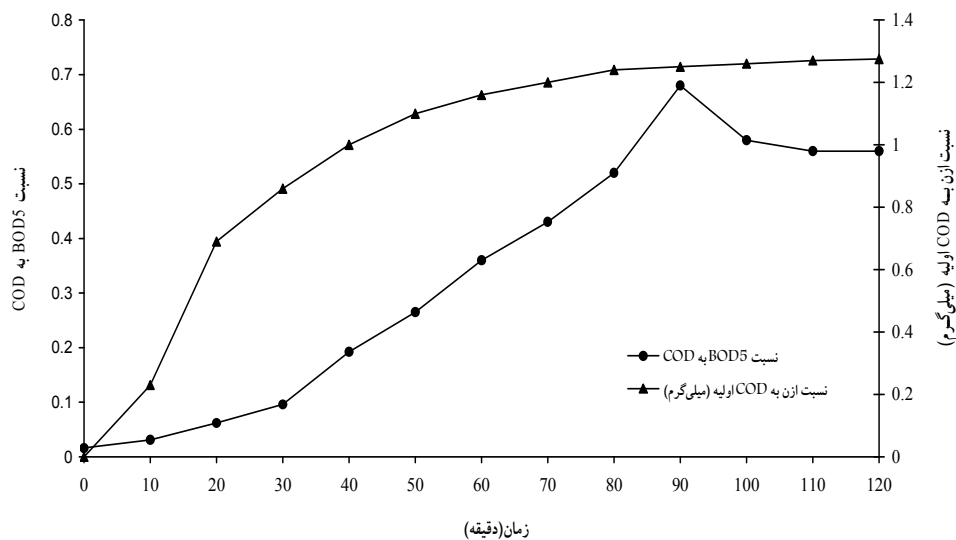
BOD₅ به COD، افزایشی را در طبیعت تجزیه پذیری بیولوژیکی محلولهای ازن زنی شده نشان داد.

برای فاضلابهای قابل تجزیه بیولوژیکی، مقادیر نوعی BOD₅ حدود ۶۰-۷۰ درصد BOD نهایی (BOD_u) می باشد که محدوده بالایی آن برای فاضلابهایی که به آسانی قابل تجزیه بیولوژیکی هستند، تقریباً نزدیک به COD می باشد. بنابراین در ۷۰ دقیقه زمان از ناسیون، نسبت BOD₅ به COD برابر ۰/۶۸ به دست آمد که در این شرایط محلول قابل تصفیه بسیار مستعد تجزیه بیولوژیکی بود.

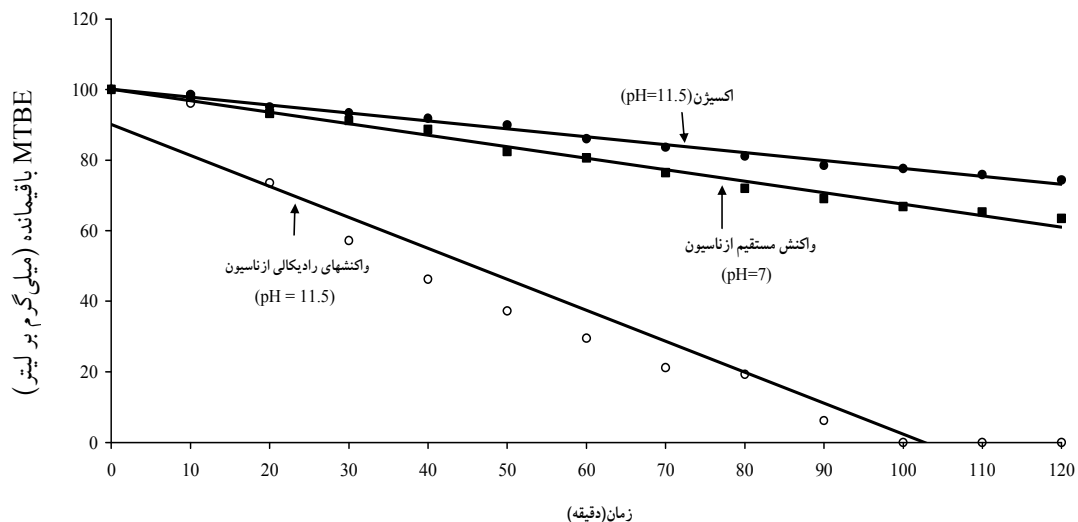
1 Sparging and Ozonation



شکل ۵- تغییرات مجموع محصولات میانی تولیدی، ازن باقیمانده در مخلوط مائی و گاز خروجی از راکتور (با ۲٪ خطای منفی) نسبت به زمان از ناسیون
 $MTBE = 100 \text{ mg/L}, [O_3] = 7 \pm 0.2 \text{ mg/L}, T = 24 \pm 0.5 \text{ } ^\circ\text{C}, \text{pH} = 11.5$



شکل ۶- تغییرات در تجزیه پذیری بیولوژیکی (اندازه گیری شده بر اساس نسبت های BOD₅/COD) محصولات میانی حاصل از از ناسیون MTBE متناسب با ازن مصرفی به ازای COD اولیه در زمانهای مختلف واکنش
 $MTBE = 100 \text{ mg/L}, [O_3] = 7 \pm 0.2 \text{ mg/L}, T = 24 \pm 0.5 \text{ } ^\circ\text{C}$



شکل ۷- پروفیل زمانی تخریب MTBE در مخلوط مائی به وسیله فراریت به هوا و ازناسیون
 $MTBE=100\text{ mg/l}$, $[O_3]=7 \pm 0.2\text{ mg/l}$, $T=24 \pm 0.5\text{ }^\circ\text{C}$

ترکیبات مقاوم را به طور کامل تجزیه نماید (سایر مطالعات)، ترکیبی از اکسیداسیون شیمیایی و سپس فرآیند بیولوژیکی ممکن است هم از لحاظ فناوری و هم از نظر اقتصادی مفیدتر باشد.

۵- قدردانی

نویسندگان بر خود لازم می‌دانند از جناب آقای دکتر مرتضوی (مدیر محترم گروه بهداشت حرفه ای و محیط دانشگاه تربیت مدرس)، آقایان دکتر خوانین، دکتر اصیلیان و دکتر رضایی (اعضای محترم هیئت علمی دانشگاه تربیت مدرس) و آقای مهندس سلیمانان (کارشناس آزمایشگاه آنالایزر گروه بهداشت حرفه ای و محیط دانشگاه تربیت مدرس) که در انجام این تحقیق ما را یاری نمودند کمال تشکر و سپاس را بنمایند.

حضور یون‌های هیدروکسید کاهش یافت. بنابراین چنین کاهشی، واکنش با رادیکال‌های هیدروکسیل را به اثبات می‌رساند. صفارزاده و همکاران در سال ۲۰۰۰ گزارش کردند که MTBE حذف شده از مخلوط مائی پس از یک ساعت هوادهی با گاز اکسیژن و ازناسیون (در pH خنثی) به ترتیب ۱۰ درصد و ۳۰ درصد بوده است.

۴- نتیجه گیری

نتایج این مطالعه به طور کلی عبارت‌اند از: برای توسعه تجزیه پذیری بیولوژیکی MTBE تا حدی که محصولات میانی حاصل قابل تجزیه بیولوژیکی باشند به زمان ۶۰-۷۰ دقیقه ازناسیون نیاز است. اگرچه ازناسیون قادر است در صورت کافی بودن زمان واکنش،

۶- مراجع

- 1- Michael, H. (1999). *Final report: Aerobic cometabolism of ether-bonded compounds*, Banner for US EPA, National Center for Environmental Research (NCER).
- 2- Junzo, S., Keiko, H., and Shizuo, S. (1978). "Effect of ozone treatment upon biodegradability of water and wastewater-soluble polymers." *J. Environ. Sci. Technol.*, 11, 1180-1184.
- 3- Safari, A. (2001). "O₃ / H₂O₂ treatment of Methyl-tert-Butyl Ether (MTBE) in contaminated water." *J. Water Research*, 35, 3706-3714.
- 4- Clinton, D.C., Lorne, M.I., James, F.P., Donna, L.R., and Paul, G.T. (1997). "Method for determination of Methyl tert-Butyl Ether and its degradation products in water." *J. Environ. Sci. Technol.*, 31, 3723-3726.

- 5- Christine, A., Axel, K., and Wilhelm, P. (2002). "Methyl tert-Butyl Ether (MTBE) in river and wastewater in Germany." *J. Environ. Sci. Technol.*, 36, 3652-3661.
- 6- Boughton, C.J., and Lico, M.S. (1998). *Volatile organic compounds in Lake Tahoe, Nevada and California*, Fact Sheet FS-055-98, US Geological Survey.
- 7- Delzer, G.C., Zogorski, J.S., Lopes, T.J., and Bosshart, R.L. (1996). *Occurrence of the gasoline oxygenate MTBE and BTEX compounds in urban storm water in the United States*, Water Resources Investigation Report, US Geological Survey, 4145.
- 8- Clawges, R., Zogorski, J., and Bender, D. (2000). "Key MTBE findings based on National Water Quality Monitoring." *US Geological Survey*, <<http://www.sd.cr.usgs.gov/naqua/vocns/>>
- 9- Contreras, S., Rodriguez, M., Almomani, F., Sans, C., and Esplugas, S. (2003). "Contribution of the ozonation pre-treatment to the biodegradation of aqueous 2,4- dichlorophenol." *J. Water Research*, 37, 3164-3171.
- 10- Adams, C.D., Cozzens, R.A., and Kim, B.J. (1997). "Effects of ozonation on the biodegradability of substituted phenols." *J. Water Research*, 31, 2655-2663.
- 11- Hui-Ming, H., Joon-Wun, K., and Michael, R.H. (2002). "The sonolytic destruction of Methyl tert-Butyl Ether present in contaminated groundwater." *J. Water Environment Research*, 74 (6), 1735-1742.
- 12- Chamarro, E., Marco, A. and Esplugas, S. (2001). "Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability." *J. Water Research*, 35, 1047-1051.
- 13- Gilbert, E.(1987). "Biodegradability of ozonation products as a function of COD and DOC elimination by example of substituted aromatic substances ." *J. Water Research*, 21, 1273-1278.
- 14- Marco, A., Esplugas, S., and Saum, G. (1997). "How and why to combine chemical and biological processes for wastewater treatment." *J. Water Sci. Technol.*, 35, 321-327.
- 15- Langlais, B., Reckhow, D.A., and Brink, D.R.(1991). *Ozone in water treatment: Application and engineering*, Chelsea: Lewis Publishers.
- 16- Scott, J.P., and Oills, D.F. (1995). "Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: Review and recommendations." *J. Environmental Progress*, 14, 88-103.
- 17- Beltran, F.J., Encinar, J.M., and Alonso, M.A. (1998). "Nitroaromatic hydrocarbon ozonation in water 1 single ozonation." *J. Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 25-31.
- 18- Contreras, S., Rodriguez, M., Chamarro, E., Esplugas, S., and Casado, J. (2001). "Oxidation of nitrobenzene by O₃ / UV: The influence of H₂O₂ and Fe(III) experiences in a pilot plant." *J. Water Sci. Technol.*, 44, 39-46.
- 19- Beltran, F.J., Garcia-Araya, J.F., and Alvarez, P.M. (2000). "Continuous flow integrated chemical (ozone)-activated sludge system treating combined agroindustrial-domestic wastewater." *J. Environmental Progress*, 19, 28-35.
- 20- Beltran, F.J., Garcia-Araya, J.F., Frades, J., Alvares, P., and Gimeno, O. (1999). "Effects of single and combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation on the chemical degradation and biodegradability of debittering table olive industrial wastewater." *J. Water Research*, 33, 723-732.
- 21- Ledakowicz, S.(1998). "Integrated processes of chemical and biological oxidation of wastewaters." *J. Environmental Protect Engineering*, 24, 35-47.
- 22- Adams, C.D., Spitzer, S., and Cowan, R.M. (1996). "Biodegradation of nonionic surfactants and effects of oxidative pretreatment." *J. Environ. Eng.*, 122, 477-483.
- 23- Sarria, V., Parra, S., Invernizzi, M., Peringer, P., and Pulgarin, C. (2001). "Photochemical-biological treatment of a real industrial biorecalcitrant wastewater containing 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone." *J. Water Sci. Technol.*, 44, 93-103.
- 24- Greenberg, A.E., Clesceri, L.S., and Eaton, A.D. (1992). *Standard methods for examination of water and wastewater*, in Chapter 2, Page 41, in Chapter 5, Page 10, 18th Ed., American Public Health Association, USA.

۲۵- صادقی، م.، مصداقی نیا، ع.، بادکوبی، ا.، نبی زاده، ر.، و سلیمانیان، ا. (۱۳۸۳). "کارآیی اکسیداسیون پیشرفته و فن آوری هیدروکسیل در تجزیه متیل ترشیری- بوتیل اتر (MTBE)". *م. دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد*، ۶ (۴)، ۱۹-۲۴.