

## حذف نفت خام از خاک به کمک شوینده زیستی

سیدنوید سیدرضوی<sup>۱</sup>، احمدخدادادی<sup>۲</sup>، حسین گنجی دوست<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی عمران، محیط زیست دانشگاه تربیت مدرس razavi.navid@gmail.com

۲- دانشیار مهندسی عمران، محیط زیست دانشگاه تربیت مدرس

۳- استاد مهندسی عمران، محیط زیست دانشگاه تربیت مدرس h-ganj@modares.ac.ir

تاریخ دریافت: ۸۹/۱/۳۱ تاریخ پذیرش: ۹۰/۴/۱۲

### چکیده

آلودگی خاک به مواد نفتی به دلیل دارا بودن مواد شیمیایی و خطرناک از دغدغه‌هایی است که محیط زیست انسان و سایر موجودات زنده را با مشکل مواجه کرده است و یافتن روشهای مقابله با آن از اهمیت زیادی برخوردار است. امروزه روشهای زیادی برای رفع آلودگی در خاک ابداع و ارائه شده است که یکی از مهمترین این روشها خاکشویی است. در این تحقیق تأثیر شوینده زیستی Saponin بر حذف نفت خام از خاک با غلظت‌های آلودگی ۳۰۰۰۰ ppm و ۱۰۰۰۰ ppm، در ستونی از خاک به ارتفاع ۱۵ سانتیمتر و قطر ۹ سانتیمتر پس از ۷۲ ساعت مورد بررسی قرار گرفته است. مشخصه‌های آزمایشگاهی و مقادیر مختلف موادی که در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفته‌اند عبارتند از: غلظت محلول شوینده (۰/۵، ۰/۱، ۰/۲ درصد وزنی)؛ pH (۴، ۷، ۹، ۱۱)؛ نمک NaOH و پلیمر XanthanGum نیز در مقادیر به ترتیب (۰/۶ و ۰/۱ درصد وزنی) و (۰/۷ و ۰/۲ درصد وزنی) به عنوان مواد افزودنی برای حالات بهینه، برای بررسی امکان افزایش بازده حذف، مورد آزمایش قرار گرفتند. نتایج نشان داد حالات بهینه حذف برای هر دو غلظت آلاینده در pH=11 روی داده و غلظت محلول شوینده بهینه برای غلظت آلودگی ۱۰۰۰۰ ppm، ۰/۱ درصد وزنی و برای ۳۰۰۰۰ ppm، ۰/۲ درصد وزنی و بازده حذف نفت خام از خاک نیز به ترتیب ۶۹٪ و ۷۲٪ است. نمک و پلیمر نیز در مقادیر ۰/۷ و ۰/۲ درصد وزنی (به ترتیب برای NaOH و XanthanGum) موجب افزایش نسبی بازده حذف تا ۷۱٪ و ۷۵٪ شدند.

### کلید واژه

آلودگی نفتی، حذف نفت خام، شوینده‌های زیستی، خاکشویی، خاک آلوده

### سر آغاز

آب‌گریز به سمت آلاینده متمایل و به آن متصل می‌شود و قسمت آب‌دوست با آب پیوند هیدروژنی برقرار کرده و باعث جدا شدن آلاینده از سطح آلودگی و در نتیجه حذف آلاینده می‌شود (Mulligan, 2001; Elvers, et al., 1994). البته کارایی شوینده به عواملی مانند زمان، دما و غلظت نیز بستگی دارد (Holmberg, 2002). کاربرد اصلی شوینده‌ها افزایش حلالیت ترکیبات روغنی و نفتی مایع نامحلول در آب<sup>۵</sup> است. این عمل بوسیله کاهش کشش سطحی<sup>۶</sup> و کشش بین سطحی<sup>۷</sup> در لایه حد فاصل هوا با آب و نیز آب با ترکیبات نفتی انجام می‌گیرد. با کاهش کشش بین سطحی و افزایش غلظت شوینده‌ها، مونومرهای رشته‌ای تشکیل می‌شوند. غلظتی از شوینده‌ها که در آن اولین رشته‌های مونومرهای فوق تشکیل می‌شوند، بنام غلظت بحرانی<sup>۸</sup> (CMC) شناخته می‌شود که در واقع نقطه‌ای است که در آن اولین بار پایین‌ترین میزان

شوینده‌ها<sup>۱</sup> ترکیبات دوگانه‌دوستی<sup>۲</sup> هستند، که انرژی آزاد سیستم را توسط جایگزین کردن مولکول‌های بزرگ با انرژی بالا، در سطح بالا می‌برند. شوینده‌ها به علت توانایی بالایشان در انتقال آلودگی‌ها، در شست‌وشوی خاک به کار می‌روند. شوینده در لایه مرزی بین آلاینده و محلول عمل می‌کند. هر مولکول شوینده دارای یک بخش آب‌گریز<sup>۳</sup> و یک بخش آب‌دوست<sup>۴</sup> است. در حال حاضر استفاده از شوینده‌ها، کاربرد وسیعی در صنعت پیدا کرده است. در مصارف صنعتی اغلب شوینده‌ها بر اساس باری که هنگام انحلال در آب در pH خنثی دارند، طبقه‌بندی می‌شوند. که این طبقه‌بندی شامل شوینده‌های آنیونی، کاتیونی، غیریونی و آمفوتری است (Mulligan, 2005; Holmberg, 2002; Elvers, et al., 1994) شوینده در لایه مرزی بین محلول و آلاینده عمل می‌کند. قسمت

### خاکشویی

با توجه به افزایش روزافزون کاربرد شوینده‌ها در اصلاحات زیستی و مسائل زیست محیطی، مطالعات متعددی در زمینه حذف هیدروکربن‌ها و مواد نفتی از خاک بوسیله فرایند خاکشویی و توسط شوینده‌های مختلف صورت گرفته و این نتیجه حاصل شده است که ارزیابی ویژگی‌های خاک از قبیل توزیع اندازه ذرات خاک و محتویات آلی و غیرآلی خاک مهم است.

شوینده‌ها طی دو مکانیسم اصلی به حرکت درآوردن ذرات نفتی<sup>۱۱</sup> (تحریک ذرات) و انحلال ترکیبات نفتی در آب<sup>۱۲</sup> باعث تقویت حذف ترکیبات نفتی از خاک می‌شوند (Bordoloi, et al., 2009). مکانیسم تحریک معمولاً در غلظت‌های کمتر از غلظت بحرانی تشکیل میسل (CMC)، رخ می‌دهد.

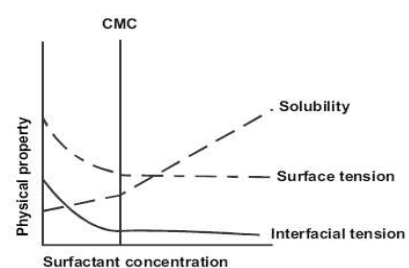
در این مکانیسم، پدیده‌های کاهش کشش سطحی و کشش بین سطحی، کاهش نیروی موئینگی، رطوبت پذیری و افزایش زاویه تماس بوجود می‌آیند. در غلظت‌های کمتر از CMC، شوینده‌ها باعث کاهش کشش سطحی و بین سطحی بین فازهای هوا-آب، نفت-آب و خاک-آب می‌شوند. شوینده‌هایی که با سطح بین دو فاز خاک و نفت در تماس هستند، زاویه تماس را افزایش داده و از سوی دیگر باعث کاهش نیروی کشش بین سطوح خاک و نفت می‌شوند. بنابراین عامل اصلی چسبیدن ذرات خاک به نفت (نیروی موئینگی) تقلیل می‌یابد.

پدیده دوم (حلالیت)، در اثر توزیع و منتقل شدن ذرات آلاینده به داخل بخش آب‌گریز میسل‌های شوینده انجام می‌گیرد. هر اندازه تعداد میسل‌ها در محلول شست‌وشو افزایش یابد، قدرت حلالیت آن نیز افزایش می‌یابد (pH قلیایی نیز به این افزایش قدرت حلالیت کمک می‌کند).

بنابراین غلظت بالای CMC، جهت محلول‌های شست‌وشوی با قدرت حلالیت زیاد ضروری است. در واقع در این پدیده، عمده استخراج آلاینده، بعد از غلظت CMC حاصل می‌شود (Bordoloi, et al., 2009, Urum al., 2004).

شوینده‌های مصنوعی تأثیرات منفی بسزایی بر فعالیت‌های زیستی، اکوسیستم و محیط پیرامونی ما دارند. گرچه اثر شوینده‌های مختلف، متفاوت است ولی تأثیر منفی و سمی بودن این مواد برای سلول‌های زنده محرز است. مواد نامحلول در آب بر روی این شوینده‌ها سوار شده و به طرف ارگان‌های حیاتی بدن می‌روند.

کشش سطحی روی می‌دهد. غلظت بحرانی، یکی از مشخصه‌های مهم شوینده‌هاست که بسیاری از خواص فیزیکی شوینده‌ها مانند تشکیل امولسیون، انحلال ترکیبات روغنی و نفتی، کف کردن و کشش‌های سطحی و بین سطحی به آن بستگی دارد. این خواص برای تعیین شوینده‌های مناسب در فرایند خاکشویی ملاک‌های مهمی بشمار می‌روند. در مورد CMC شوینده، طول هیدروکربن و نوع شوینده بر میزان آن اثر می‌گذارد. شوینده‌های آنیونی و غیرانیونی نسبت به شوینده‌های کاتیونی کمتر جذب خاک می‌شوند. شوینده‌های یونی نیز ممکن است رسوب کنند. ترکیب این شوینده‌ها با شوینده‌های غیرانیونی می‌تواند میزان رسوب‌گذاری را کاهش دهد. البته هنوز نگرانی‌هایی در این رابطه وجود دارد. به عنوان نمونه برخی از محققان مشکلاتی مانند گرفتگی حفرات توسط شوینده را گزارش کرده‌اند. کاهش نفوذپذیری از جمله مشکلات اساسی در امر پاکسازی خاک است. زیرا کاهش نفوذ مواد شوینده و افزایش زمان پاکسازی را در پی دارد. شکل شماره (۱) اثر غلظت شوینده را بر کشش‌های سطحی و بین سطحی و حلالیت نشان می‌دهد (Mulligan, 2005). شوینده‌های طبیعی بیوسورفکتنت<sup>۱۳</sup> نامیده می‌شوند. این شوینده‌ها در مقایسه با شوینده‌های مصنوعی دارای فعالیت سطحی فوق‌العاده‌ای هستند و به علت این که از ارگانیک‌های زنده تولید می‌شوند، دارای تجزیه‌پذیری بیشتر و سمیت کمتری هستند (Francy, 1991)؛ (VanDyke, 1993). بسیاری از این شوینده‌ها توسط مخمرها یا باکتری‌ها از مواد مغذی مانند شکر و زباله به دست می‌آیند. غلظت بحرانی شوینده‌های زیستی به‌طور کلی از ۱ تا ۲۰۰ mg/l و جرم مولکولی آنها از ۵۰۰ تا ۱۵۰۰ دالتون است. شوینده‌های زیستی بر اساس نوع میکروارگانیک‌های تولیدکننده آنها به چند دسته اصلی گلایکولپیدها، لیپوپپتیدها، شوینده‌های زیستی پلیمری، فسفولیپیدها و چربی‌های خنثی و اسیدهای چرب هیدروکسیلاته تقسیم می‌شوند (Mulligan, 2001 ; Magdalena , et al., 2011).



شکل شماره (۱): اثر غلظت شوینده بر خواص فیزیکی

(Mulligan, 2005)

پارامترهای گوناگون انجام شده است. مطالعات انجام شده توسط Urum در سال ۲۰۰۴ نشان داد که پاکسازی خاکهای آلوده به ترکیبات نفتی با میزان آلودگی کمتر و ذرات درشت دانه‌تر در شرایط یکسان بازده بیشتری نسبت به پاکسازی خاکهای دارای آلودگی بیشتر و ذرات ریزدانه‌تر دارد (Urum, et al., 2004).

Calvo و همکارانش در سال ۲۰۰۴ توانستند نفتالین را بعنوان منبع کربن مصرف کنند. نتایج آن آزمایش‌ها کارایی شوینده‌های زیستی را در فرایند اصلاح زیستی خاکهای آلوده به ترکیبات نفتی تأیید نمود. (Calvo, et al, 2004).

Rahman و همکارانش در سال ۲۰۰۲ تقویت احیای زیستی خاکهای آلوده به بنزین را در مدت ۹۰ روز بوسیله شوینده زیستی بررسی کردند. نتایج نشان داد که در ۶۰ روز اولیه تا حدود ۸۰ درصد از هیدروکربن‌ها به صورت هوازی حذف شدند. بیشترین حذف مربوط به راکتوری بود که رامنولپید<sup>۱۲</sup> با غلظت ۱٪ به آن افزوده شده بود (Rahma, et al., 2002).

در تحقیقاتی که توسط Mulligan در سال ۲۰۰۳ صورت پذیرفت، خاک ماسه‌ای با میزان آلودگی اولیه ۱۰۰۰ ppm با میزان ۲۰ برابر حجم خالی، توسط شوینده آبیونی JBR425 مورد شست‌وشو قرار گرفته و بازده پاکسازی تا این میزان ورود شوینده ۶۷ درصد گزارش شد (Mulligan, et al., 2003) همچنین مطالعاتی که در سال ۲۰۰۴ توسط Lee بر روی ستونی از خاک ماسه‌ای آلوده به PCE<sup>۱۳</sup> به ارتفاع ۱۵ سانتیمتر و قطر ۵ سانتیمتر انجام گرفت، بازده پاکسازی در میزان عبور ۷۵۰ میلی‌لیتر محلول شوینده، برای شوینده آبیونی ۴۴ درصد، برای شوینده غیریونی ۴۲ درصد و برای ترکیبی از شوینده‌ها ۷۵ درصد گزارش شد (Le, et al., 2004).

Urum و همکارانش در سال ۲۰۰۳ در تحقیقاتی گسترده شرایط بهینه شست‌وشوی خاک آلوده به نفت خام با محلول‌های شوینده زیستی را بررسی کردند. در آزمایش‌هایی که توسط آنها انجام شد، مشخصه‌ها و موارد مختلفی از قبیل دما، غلظت محلول شوینده، حجم محلول شوینده، سرعت اختلاط و مدت زمان شست‌وشو مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که در کلیه حالات، شرایط بهینه در دمای ۵۰ سانتیگراد و زمان شست‌وشوی ۱۰ دقیقه حاصل شده است. همچنین شوینده مصنوعی SDS<sup>۱۴</sup>، شوینده میکروبی Rhamnolipid و شوینده زیستی Saponin بازده حذف بیشتر از ۷۹ درصد داشتند (Urum, et al.,

از آنجا که این مواد برای سلول‌ها سمی هستند، جذب این مواد توسط بدن، ممکن است باعث ضایعات جانبی شود. استفاده زیاد از این شوینده‌ها باعث انتشار گسترده آنها در محیط، و ایجاد آلودگی در رودخانه‌ها و دریاها می‌شود. وجود این شوینده‌ها در محیط و مصرف آنها توسط خزها و رشد بی‌رویه آنها، باعث مصرف اکسیژن مورد نیاز ماهی‌ها و دیگر جانداران گشته و باعث اختلال در اکوسیستم رودخانه و دریا خواهد شد. یکی از جایگزین‌های مناسب این شوینده‌ها، که خواصی مشابه شوینده‌های مصنوعی دارند و تأثیرات منفی آنها بسیار پایین است، شوینده‌های زیستی هستند. مهمترین مزایای شوینده‌های زیستی که از دلایل استفاده از آنها در این مقاله است، عبارتند از (Urum, et al., 2003):

- سهولت تهیه از منابع طبیعی تجدیدپذیر؛
  - سمیت کمتر نسبت به انواع مصنوعی؛
  - زیست تخریب‌پذیری؛
  - فعالیت سطحی بسیار عالی نسبت به شوینده‌های مصنوعی؛
  - سازگاری با محیط زیست پس از تخلیه پساب حاصل از فرآیند شست‌وشوی خاک به محیط؛
  - فعالیت و توانایی در pH و دمای بالا و
  - توانایی در تحمل غلظت بالای نمک محلول در آب.
- با توجه به مطالب بالا، در این پژوهش از روش خاکشویی بوسیله یک نوع از شوینده‌های زیستی استفاده شد. هدف اصلی این پژوهش تعیین میزان بازده حذف نفت خام از خاک مصنوعی آلوده شده به روش خاکشویی با شوینده زیستی است.

با توجه به این هدف اصلی، اهداف فرعی این مطالعه عبارتند از:

- ۱- بررسی تغییرات نفوذپذیری خاک در طول آزمایش؛
- ۲- تعیین pH بهینه محلول شست‌وشو؛
- ۳- تعیین مقدار غلظت بهینه شوینده در آلودگی‌های مختلف اعمال شده؛
- ۴- بررسی نقش عوامل افزودنی دیگر مانند نمک و پلیمر در عملکرد خاکشویی.

### مطالعات انجام شده

شست‌وشوی خاک توسط شوینده‌ها برای پاکسازی خاکهای آلوده به هیدروکربن‌های نفتی ابداع شد. به همین دلیل تاکنون مطالعات و آزمایش‌های فراوانی در حالت‌های مختلف و با

### خواص شوینده

شوینده مورد آزمایش که دارای غلظت بحرانی برابر با ۰/۱ بود در غلظت‌های مختلف ۰/۵، ۰/۱ و ۰/۲ درصد وزنی مورد بررسی قرار گرفت که یک غلظت زیر مقدار غلظت بحرانی، یک غلظت بالای غلظت بحرانی و یک غلظت خود غلظت بحرانی شوینده انتخاب شدند.

### نفت خام

برای آلوده‌سازی خاک، نفت خام به چگالی ۸۱۲ g/lit مورد استفاده قرار گرفت، که مستقیماً از پالایشگاه تهران تهیه شد. ستون خاک به میزان ۱۰۰۰۰ ppm و ۳۰۰۰۰ ppm توسط نفت خام آلوده شد.

### مواد افزودنی

برای بررسی اثر مواد افزودنی بر بازده پاکسازی نفت خام از خاک، اثر دو ماده نمک و پلیمر مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور از نمک NaOH و بیوپلیمر XanthanGum در آزمایش‌ها استفاده شد.

مقادیر این دو ماده، (۰/۶ و ۰/۱) درصد وزنی و (۰/۷ و ۰/۲) درصد وزنی به ترتیب برای نمک و پلیمر با توجه به مقالات و مطالعات انتخاب شدند (Nedjhioui, et al., 2005). اثر این مواد افزودنی در مورد حالات بهینه برای دو غلظت آلودگی ۱۰۰۰۰ ppm و ۳۰۰۰۰ ppm مورد بررسی قرار گرفتند.

### خاک

خاک مورد استفاده در آزمایش‌ها، خاک عبور داده شده از الک ۴۰ و مانده روی الک ۲۰۰ انتخاب شد تا حد معقولی از دانه‌بندی خاک لحاظ شده باشد. زیرا درشت‌دانه بودن خاک، سبب عبور مایع و شوینده از میان ذرات خاک خواهد شد، که در این حالت خاکشویی چندان معنایی نخواهد داشت.

همچنین ریزدانه بودن زیاد خاک (وجود رس بیشتر) باعث می‌شود مایع و شوینده از میان ذرات خاک عبور نکرده و جذب ذرات رس و ریزدانه موجود در خاک شوند (به علت سطح مخصوص بالا)، و به همین دلیل عملیات خاکشویی در هر دو حالت با مشکل مواجه خواهد شد (خسروی، ۱۳۸۶).

منحنی دانه‌بندی خاک استفاده شده در نمودار شماره (۱) آورده شده است.

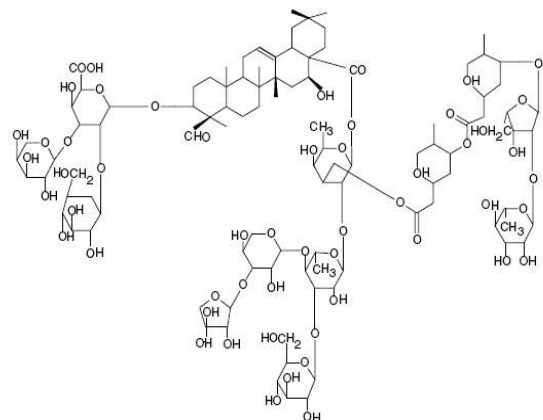
همچنین جدول شماره (۱) کلیه مشخصات خاک را نشان می‌دهد.

در مورد نقش و تأثیر مواد افزودنی و اضافی در حذف نفت خام به کمک شوینده‌ها در پروسه خاکشویی Nedjhioui و همکارانش در سال ۲۰۰۵ نقش دو عامل سودسوزآور و پلیمرها را بررسی کردند. در این آزمایش‌ها که از NaOH به‌عنوان سودسوزآور و XanthanGum به‌عنوان بیوپلیمر حل شونده در آب به همراه دو شوینده آنیونی SDS و MarlonARL استفاده شده است مقادیر ۰/۷ درصد و ۰/۲ درصد وزنی به ترتیب برای سودسوزآور و پلیمر بهترین مقادیر افزودن آنها برای هر دو شوینده بوده است، و نسبتاً برای حالات مشابه، SDS بازده حذف بیشتری داشته است (Nedjhioui, et al., 2005). در زمینه مطالعات داخلی می‌توان به مطالعه احسان صالحیان در سال ۱۳۸۶ اشاره داشت که پاکسازی خاک آلوده به گازوئیل را در ستونی به قطر ۴ و ارتفاع ۱۵ سانتیمتر بوسیله شوینده مصنوعی دودسیل سولفات (SDS) مورد آزمایش قرار داد و مقدار pH و غلظت محلول شوینده بهینه را برای حداکثر بازده بدست آورد. بیشترین میزان حذف گازوئیل در این آزمایش‌ها مربوط به غلظت ۲۰۰۰۰ ppm آلاینده، pH=۱۱، مقدار شوینده ۰/۱ و برابر با ۴۵ درصد حاصل شد (صالحیان، ۱۳۸۶).

### مواد و روش بررسی

#### شوینده

شوینده زیستی مورد نظر در انجام آزمایش‌ها Saponin است. این شوینده غیریونی به‌دست آمده از quillijabark با درجه خلوص ۱۰٪، تهیه شده توسط شرکت شیمیایی Sigma Aldrich آمریکا است. این شوینده به همان صورت تهیه شده و بدون هرگونه خالص‌سازی بعدی مورد استفاده قرار گرفته است. ساختار شیمیایی Saponin در شکل شماره (۲) نشان داده شده است.



شکل شماره (۲): ساختار شیمیایی Saponin

(Mulligan, 2001)

آزمایش‌ها ۱۵ سانتیمتر بود. بعد از ریختن خاک مورد نظر در ستون، اختلاط خاک با نفت خام به مقدار آلودگی مشخص، که در این پژوهش مقادیر ۱۰۰۰۰ ppm و ۳۰۰۰۰ ppm بود، انجام گرفت. نحوه آلوده‌سازی به این ترتیب بود که مقدار نفت خام لازم برای آلوده‌سازی خاک بر حسب مقدار حجمی به دست آمده، سپس با توجه به چگالی، نفت خام لازم برای آلوده‌سازی خاک بر حسب گرم توسط ترازو اندازه‌گیری شد و با مقدار خاک لازم داخل هر ستون (۱۵ سانتیمتر از ستون)، مخلوط شد.



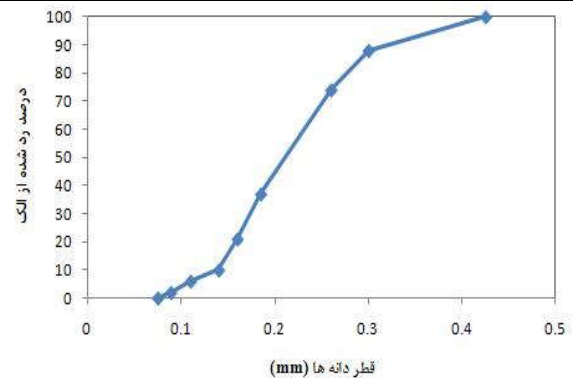
شکل شماره (۳): پایلوت آزمایش و شیرهای نمونه‌گیری

### روش کار

بعد از آلوده‌سازی، ستون خاک به مدت ۳ روز (۷۲ ساعت) باقی ماند تا فرصت کافی جهت اختلاط و انجام واکنش‌ها بین خاک و نفت خام داده شده باشد و پس از ۳ روز عملیات شست‌وشو انجام گرفت.

با توجه به شرایط تعریف شده در پژوهش، برای آزمایش‌ها علاوه بر دو میزان غلظت آلاینده ۱۰۰۰۰ ppm و ۳۰۰۰۰ ppm، مقادیر pH ۷، ۹ و ۱۱ که در محدوده بازی قرار داشتند و با توجه به مقالات و مطالعات صورت گرفته، بهینه‌ترین مقادیر pH برای انجام آزمایش‌ها بودند، در نظر گرفته شدند. همچنین ۳ درصد وزنی ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۲ برای محلول شست‌وشو در نظر گرفته شد.

برای بررسی تأثیر مواد افزودنی بر بازده عملیات، ۲ غلظت مختلف از مواد افزودنی که نمک NaOH و یک نوع بیوپلیمر به نام Xanthan Gum بودند در آزمایش‌ها منظور شد. برای بررسی میزان تأثیر شوینده بر عملیات شست‌وشو، شست‌وشو با آب (محلول شاهد) نیز تکرار شد. قبل از شروع عملیات خاکشویی، محلول‌های شست‌وشو با مقادیر مورد نظر از شوینده، pH و مواد افزودنی برای



نمودار شماره (۱): منحنی دانه‌بندی خاک

جدول شماره (۱): مشخصات خاک مصرفی

ماسه‌ای	نوع خاک
۰/۸۵	تخلخل (e)
۰/۴۶	پوکی (n)
۱/۴	دانشیته خشک خاک $\gamma_d$ (g/cm <sup>3</sup> )
۹	pH
۲/۶۵	Gs
۰/۱۶۹	هدایت الکتریکی (dS/m)

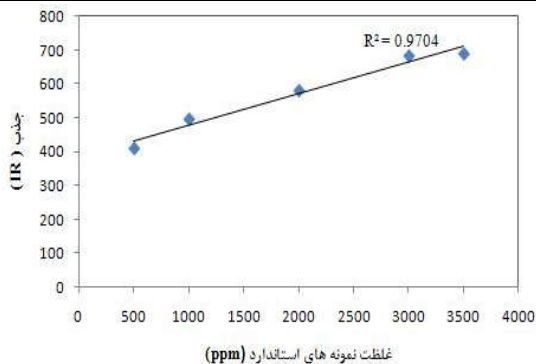
### پایلوت آزمایش

پایلوت شامل دو ستون به ارتفاع ۶۰ و قطر ۹ سانتیمتر ساخته شده از پرکسی گلاس بود که یک شیر برای تخلیه محلول شست‌وشو در قسمت انتهایی و تحتانی برای هر ستون تعبیه شده بود.

در شکل شماره (۳) نمای از انتهای ستون‌های حاوی خاک و شیرهای نمونه‌گیری آورده شده است. دو محفظه نیز برای قرارگیری محلول شست‌وشو تعبیه شدند، که هر کدام توسط شیلنگی به یکی از دو ستون متصل شدند.

از آنجایی که در هنگام آزمایش تغییرات نفوذپذیری نیز اندازه‌گیری می‌شد و لازمه اندازه‌گیری میزان تغییرات نفوذپذیری در آزمایش‌ها داشتن هد ثابت است، در قسمت اتصال شلنگ‌ها به هر ستون، نوعی شناور ساخته شد تا میزان هد محلول شست‌وشو در ستون‌ها را ثابت نگه دارد.

همچنین یک توری به اندازه روزنه ۰/۰۷۵ میلی‌متر به شکل دایره‌ای مقطع ستون، که به اندازه قطر کوچک‌ترین ذرات خاک بود، در انتهای ستون قرار گرفت تا مانع از ورود ذرات خاک به شیر نمونه‌گیری واقع در انتهای ستون شود. ارتفاع خاک برای انجام



نمودار شماره (۳): منحنی استاندارد بین جذب ۴۰۹ تا ۶۹۰

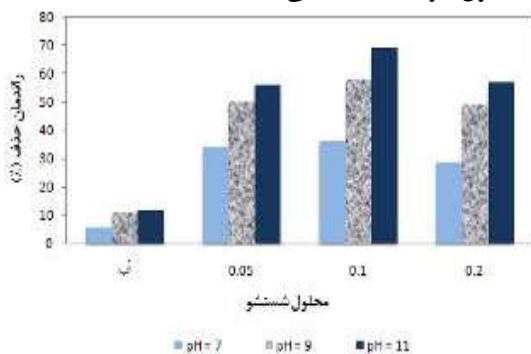
### نتایج

#### نتایج حذف نفت خام

غلظت اولیه این حالات آزمایش ppm ۱۰۰۰۰ بود که در حالات مختلف pH و غلظت محلول شوینده مورد آزمایش قرار گرفت. نمودار شماره (۴) بازده حذف نفت خام را به ازای مقادیر مختلف pH و غلظت محلول شوینده و همچنین آب (بعنوان محلول شاهد) نشان می‌دهد.

با توجه به نمودار شماره (۴) مشخص می‌شود که بیشترین میزان حذف آلاینده در pH=۱۱ و در غلظت محلول شوینده ۰/۱ درصد وزنی، که همان CMC شوینده است به دست آمده. بدین معنی که در غلظت آلودگی کم، بیشترین بازده حذف در CMC شوینده حاصل شده است و در بالاترین میزان خود به نزدیکی ۷۰٪ رسیده است. مقادیر حذف آلاینده در غلظت های ۰/۰۵ و ۰/۲ کمتر از ۰/۱ است ملاحظه می‌شود که با وجود افزایش مقدار شوینده از ۰/۱ به ۰/۲ بازده حذف کاهش می‌یابد.

پاکسازی خاکهای آلوده به وسیله خاکشویی، روندی است که نتیجه آن در اثر تعادل بین ۳ عامل اصلی غلظت آلاینده، pH و غلظت محلول شوینده به دست می‌آید.



نمودار شماره (۴): بازده شست‌وشو در آلودگی ppm ۱۰۰۰۰

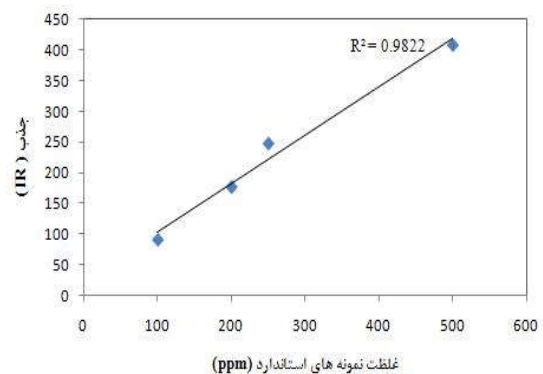
با تاکید بر غلظت شوینده

انجام هر آزمایش تهیه شد. بعد از گذشت ۳ روز از زمان اختلاط خاک و آلاینده، عملیات شست‌وشو آغاز شده و محلول شست‌وشوی مورد نظر در محفظه بالای ستون‌ها قرار گرفت تا به درون ستون خاک ریخته شود و پاکسازی آلاینده از خاک انجام پذیرد. پاکسازی تا مقدار 10PV<sup>15</sup> (حجم فضای خالی درون ستون) ادامه یافت و محلول خروجی در مقادیر ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ پوروالیوم اندازه‌گیری شد.

نمونه خروجی برای اندازه‌گیری TPH<sup>16</sup>، به درون کاوت (ظرف مخصوص دستگاه) ریخته شد. عدد قرائت شده توسط دستگاه، میزان جذب را نشان می‌دهد و برای به دست آوردن میزان غلظت نمونه خروجی، باید دستگاه کالیبره می‌شد تا با توجه به منحنی کالیبراسیون و مقدار جذب قرائت شده از دستگاه، غلظت نمونه گرفته شده مشخص شود.

منحنی کالیبراسیون که در آن محور عمودی مقدار جذب، و محور افقی میزان غلظت بر حسب ppm هستند، در محدوده ۰ تا ۳۰۰۰ ppm بدست آمد. غلظت‌های پایین به دقت بیشتری احتیاج داشتند ضمن این که برای به دست آوردن مقدار جذب آنها پروسه رقیق‌سازی انجام گرفت. برای به دست آوردن منحنی کالیبراسیون محلول با غلظت‌های ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰، ۲۰۰۰، ۳۰۰۰ و ۳۵۰۰ ppm تهیه، و میزان جذب آنها توسط دستگاه به دست آمد.

با توجه به غلظت‌های محلول تهیه شده و میزان جذب به دست آمده برای آنها مشخص می‌شود که نقاط در دو بخش ۰ تا ۴۰۹ و ۴۰۹ تا ۶۹۰ دارای همبستگی بیشتری هستند. به همین جهت منحنی کالیبراسیون را می‌توان برای این دو بخش به صورت جداگانه تهیه و ترسیم کرد. نمودارهای شماره (۲) و (۳) منحنی کالیبراسیون دستگاه را نشان می‌دهند.



نمودار شماره (۲): منحنی استاندارد بین جذب ۴۰۹ تا ۶۹۰

دلیل این پدیده افزایش میسل‌ها و در نتیجه افزایش قدرت حلالیت شوینده بوده است. در مورد آلودگی‌های نفتی، چون افزایش pH باعث ایجاد پدیده صابون‌سازی می‌شود و در حلالیت آلاینده در محلول شست‌وشو تأثیر مثبت دارد، برای افزایش کارایی خاکشویی معمولاً از محلول شست‌وشو در حالت قلیایی استفاده می‌شود. در این آزمایش‌ها نیز افزایش pH سبب حلالیت بیشتر شوینده و در نتیجه جداسازی بیشتر آلاینده از خاک شده است.

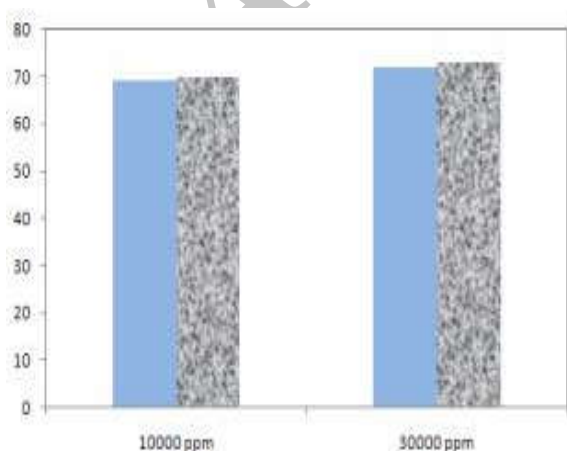
با توجه به نمودار مشخص است که با افزایش pH بازده حذف نفت خام نیز افزایش یافته است، به طوری که بیشترین میزان حذف نفت خام در هر دو حالت، در pH=۱۱ اتفاق افتاده است. با توجه به نمودار شماره (۵) مشخص است که مانند حالت قبلی (غلظت آلودگی ۱۰۰۰۰ ppm)، با افزایش pH بازده حذف نفت خام نیز افزایش یافته است و در بالاترین میزان خود به ۷۲٪ رسیده است.

#### اثر مواد افزودنی بر بازده حذف

همان‌طور که در توضیحات آورده شد، اثر دو ماده افزودنی نمک NaOH و بیوپلیمر Xanthan Gum بر بازده فرایند خاکشویی مورد بررسی قرار گرفت.

این دو ماده با هم به محلول شست‌وشو اضافه شدند. مقدار انتخاب شده برای این دو ماده، (۰/۶ و ۰/۱) درصد وزنی و (۰/۷ و ۰/۲) درصد وزنی به ترتیب برای نمک و پلیمر با توجه به مقالات و مطالعات بودند.

نتایج به دست آمده در نمودارهای شماره (۶ و ۷) ارائه شده‌اند.



نمودار شماره (۶): افزایش بازده شست‌وشو با افزودن (۰/۱)

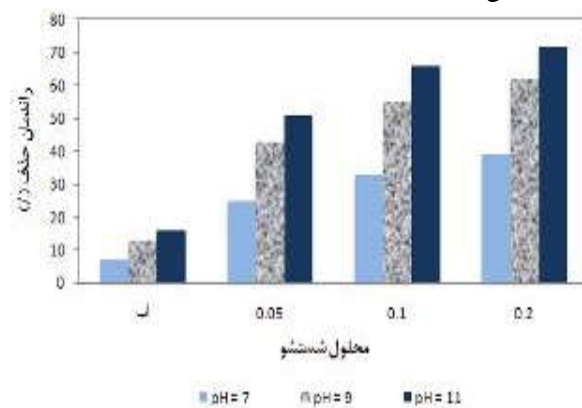
و (۰/۶) پلیمر و نمک

در واقع در این حالت (غلظت شوینده ۰/۲)، غلظت شوینده از حالت بهینه عبور کرده و در اثر واکنش‌های اضافی بین شوینده و آلاینده و ذرات خاک، جداسازی آلاینده از خاک میسر نشده است. می‌توان این‌گونه نتیجه‌گیری کرد که احتمالاً حذف نفت خام از خاک در غلظت آلودگی ۱۰۰۰۰ ppm، در اثر مکانیسم تحریک ذرات نفتی روی داده است که در این پدیده و در غلظت CMC، نیروهای کشش سطحی و بین‌سطحی به کمترین مقدار خود می‌رسند.

نمودار شماره (۵) بازده حذف نفت خام را به ازای مقادیر مختلف pH و غلظت محلول شوینده و همچنین آب (به عنوان محلول شاهد) در غلظت آلودگی ۳۰۰۰۰ ppm نشان می‌دهد. با توجه به این نمودار مشخص می‌شود که بیشترین میزان حذف آلاینده مانند حالت قبلی (۱۰۰۰۰ ppm)، در pH=11 و این بار در غلظت محلول شوینده ۰/۲ درصد وزنی، که غلظتی بالای CMC شوینده است، به دست آمده است.

بدین معنی که در غلظت آلودگی بالا، بیشترین بازده حذف در غلظت‌های بیشتر از CMC شوینده حاصل شده است و در بالاترین میزان خود به ۷۲٪ رسیده است.

مقادیر حذف آلاینده در غلظت‌های ۰/۵ و ۰/۱ کمتر از ۰/۲ است و مشاهده می‌شود که نمودار حالت صعودی داشته و با افزایش مقدار شوینده از ۰/۵ به ۰/۲ بازده حذف افزایش داشته است. یعنی در این حالت (غلظت آلودگی بالا)، تعادل بین ۳ عامل اصلی غلظت آلاینده، pH و غلظت محلول شوینده باعث شده است که حالت بهینه خاکشویی در غلظت بیشتر از CMC شوینده روی دهد. حذف نفت خام از خاک در این غلظت آلودگی بالاتر، در اثر مکانیسم حلالیت اتفاق افتاده است.



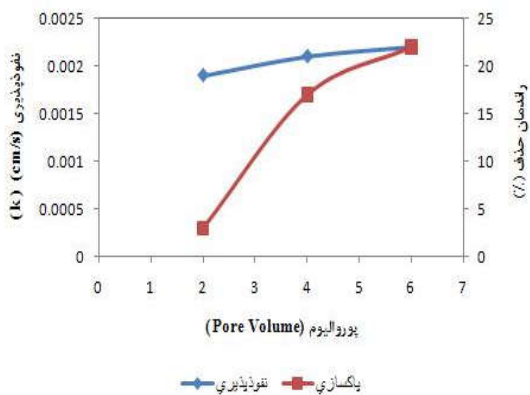
نمودار شماره (۵): بازده شست‌وشو در آلودگی ۳۰۰۰۰ ppm

با تأکید بر شوینده

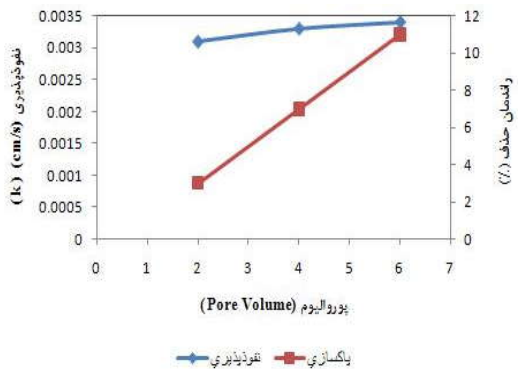


۳۰۰۰۰ عدد ۷۲/۱۴ درصد حاصل شد. حال با بررسی روی مقدار و تغییرات نفوذپذیری در هر حالت آزمایش، به دنبال حالت‌هایی هستیم که با توجه به نفوذپذیری مناسب، از بازده خوبی نیز برخوردار باشند. ذکر این نکته ضروری است که بازده حذف نهایی برای هر آزمایش، به ازای عبور مقدار ۱۰ برابر حجم فضای خالی محلول شوینده از ستون خاک به دست آمده و نفوذپذیری هر حالت، با توجه به این که می‌باید هد ثابت می‌ماند، تا میزان عبور ۶ برابر حجم فضای خالی محلول شست‌وشو اندازه‌گیری شده است. در نتیجه میزان حذف آلاینده نیز براساس عبور تا مقدار ۶ برابر حجم فضای خالی، رسم شده است. به این ترتیب که نمودارهای روند تغییرات نفوذپذیری و بازده حذف در حین هر حالت آزمایش، رسم شده و سپس نتیجه هر حالت آزمایش، مورد بررسی قرار می‌گیرد.

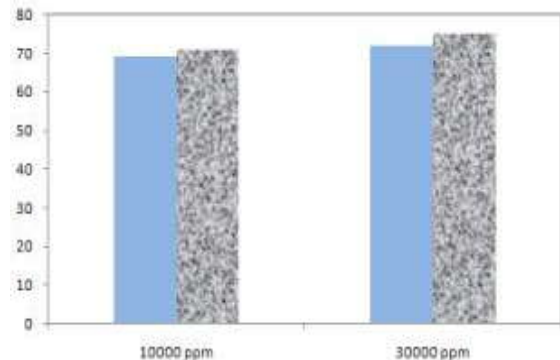
برای نمونه نمودارهای شماره (۸ و ۹)، دو نمونه از روند تغییرات نفوذپذیری در حین پاکسازی مربوط به آلودگی‌های ۱۰۰۰۰ ppm و ۳۰۰۰۰ ppm، در غلظت محلول شست‌وشوی ۰/۰۵ را در pH=۱۱ نشان می‌دهند.



**نمودار شماره (۸): تغییرات نفوذپذیری و پاکسازی در آلودگی ۱۰۰۰۰ ppm برای شوینده ۰/۰۵ و pH=۷**



**نمودار شماره (۹): تغییرات نفوذپذیری و پاکسازی در آلودگی ۳۰۰۰۰ ppm برای شوینده ۰/۰۵ و pH=۷**



**نمودار شماره (۷): افزایش بازده شست‌وشو با افزودن نمک (۰/۷ و ۰/۲) پلیمر**

اثر این مواد افزودنی در مورد حالات بهینه برای دو غلظت آلودگی ۱۰۰۰۰ ppm و ۳۰۰۰۰ ppm مورد بررسی قرار گرفتند. به این صورت که دو مقدار انتخاب شده برای نمک و پلیمر یک‌بار برای حالت بهینه آلودگی ۱۰۰۰۰ ppm، که عبارت بود از غلظت محلول شوینده ۰/۱ درصد وزنی و pH=۱۱ و بار دیگر برای حالت بهینه آلودگی ۳۰۰۰۰ ppm که عبارت بود از غلظت محلول شوینده ۰/۲ درصد وزنی و pH=۱۱ تکرار شدند.

مشاهده می‌شود که افزودن مقدار ۰/۲ درصد وزنی پلیمر و ۰/۷ درصد وزنی نمک، باعث افزایش بیشتر بازده خاکشویی شده و بازده دو حالت آلودگی ۱۰۰۰۰ ppm و ۳۰۰۰۰ ppm به ترتیب به مقادیر تا ۷۱٪ و ۷۵٪ افزایش یافته است. در حالی که با افزودن ۰/۱ و ۰/۶ درصد وزنی از پلیمر و نمک این میزان افزایش بازده تا ۷۰٪ و ۷۳٪ افزایش یافته بود. دلیل این افزایش بازده خاکشویی، کاهش کشش سطحی و کشش بین سطحی به سبب حضور نمک و پلیمر است. با توجه به این که تاکنون آزمایش‌های صورت گرفته در رابطه با حذف آلاینده‌ها از جمله مواد نفتی، در حالات مختلف و با متغیرها و پارامترهای گوناگون مورد بررسی و آزمایش قرار گرفته‌اند، نتیجه این تحقیق و آزمایش‌ها در ادامه سایر مطالعات انجام شده، اثربخشی بالای شوینده‌های زیستی در حذف نفت خام از خاک را تأیید می‌کند و با توجه مشخصه‌های در نظر گرفته شده در این آزمایش‌ها، میزان آلاینده حذف شده قابل قبول و مناسب به نظر می‌رسد.

### نتایج نفوذپذیری

طبق بررسی نتایج بازده حذف، بیشترین مقدار حذف برای آلودگی ۱۰۰۰۰ ppm برابر ۶۹/۳۱ درصد و برای آلودگی



۰/۲ و pH=۹ و pH=۱۱ و برابر با ۰/۰۰۳۱cm/s اندازه‌گیری شد. کمترین مقدار نفوذپذیری برای آلودگی ppm ۱۰۰۰۰ در غلظت شوینده ۰/۲ و pH=۹ و برابر با ۰/۰۰۰۹cm/s و در آلودگی ppm ۳۰۰۰۰ در غلظت شوینده ۰/۱ و pH=۹ و برابر با ۰/۰۰۱۱cm/s به دست آمد.

#### یادداشت‌ها

- 1-Surfactants
- 2-Amphiphilic
- 3-Hydrophobic
- 4-Hydrophilic
- 5-NAPL (nonaqueous phase liquid)
- 6-Surface Tension
- 7-Interfacial Tension
- 8-Critical Micelle Concentration
- 9-Biosurfactants
- 10-Mobilization
- 11-Solubilization
- 12-Rhamnolipid
- 13-Polychlorinated Biphenyls
- 14- Sodium dodecyl sulfate
- 15-Pore volume
- 16-Total Petroleum Hydrocarbons

این بررسی در مورد همه حالات شست‌وشو در غلظت‌های آلودگی و غلظت محلول شوینده و pHهای مختلف، تکرار شد که در بخش نتیجه‌گیری به حالات بهینه آن اشاره شده است.

#### بحث و نتیجه‌گیری

در خاک با میزان آلودگی ppm ۱۰۰۰۰ بیشترین بازده حذف نفت خام برای شوینده به غلظت ۰/۱ درصد وزنی، در pH=۱۱ و برابر ۶۹/۳۱ درصد به دست آمد. در خاک با میزان آلودگی ppm ۳۰۰۰۰ بیشترین بازده حذف نفت خام برای شوینده به غلظت ۰/۲ درصد وزنی، در pH=۱۱ و برابر ۷۲/۱۴ درصد به دست آمد. بازده حذف برای شست‌وشو با آب بسیار کمتر است. مواد افزودنی سبب افزایش بازده حذف شدند. به طوری که در غلظت‌های ۰/۲ و ۰/۷ درصد وزنی به ترتیب برای پلیمر و نمک، مقادیر رانمان حذف تا ۷۱/۴۷ و ۷۵/۱۱ درصد افزایش یافت. در کلیه حالات بیشترین بازده حذف در pH=۱۱ اتفاق افتاد و به طور کلی با افزایش pH و تمایل بیشتر به سمت pH قلیایی، بازده حذف افزایش یافت. بیشترین مقدار نفوذپذیری برای آلودگی ppm ۱۰۰۰۰ در غلظت شوینده ۰/۱ و pH=۱۱ و در غلظت شوینده ۰/۰۵ و pH=۱۱ و برابر با ۰/۰۰۳۳cm/s و برای آلودگی ppm ۳۰۰۰۰ در غلظت شوینده

#### منابع مورد استفاده

خسروی، م. ۱۳۸۶. شیمی نفت، چاپ پنجم، انتشارات دانشگاه تهران

صالحیان، ا. ۱۳۸۶. پاکسازی خاک‌های آلوده به گازوئیل به کمک شوینده‌ها - پایان نامه کارشناسی ارشد - مهندسی عمران (محیط زیست) - دانشکده فنی مهندسی - دانشگاه تربیت مدرس

Bordoloi, N.K.; B.K.; Konwar. 2009. Bacterial biosurfactant in enhancing solubility and metabolism of petroleum hydrocarbons - Journal of Hazardous Materials 170: 495-505

Calvo, C.; F.L.; Toledo, J.G.; Lopez. 2004. Surfactant Activity of a Naphthalene Degrading Bacillus Pumilus Strain Isolated from Oil Sludge - Journal of Biotechnology - 109 (3): 255-62

Deshpande, S., et al. 1999. Surfactant Selection for Enhancing Ex-situ Soil Washing - Wat. Res. - Vol. 33 - No. 2 - pp. 351-361

Elvers, B., S., Hawkins, W., Russey. 1994. Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry - VCH, Weinheim - Vol. A25

Francy, D.S., et al. 1991. Emulsification of Hydrocarbons by Subsurface Bacteria - J. Ind. Microbiol 8 - pp. 237-246

Holmberg, K. 2002. Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry - John Wiley - Vol. 1 -

Lee, D., H., Chang, R.D., Cody. 2004. Synergism Effect of mixed Surfactant Solutions in Remediation of Soil Contaminated with PCE - Geosciences Journal - 8 (3): 319-32

- Mulligan, C.N., R.N., Yong, B.F., Gibbs .2001. Surfactant Enhanced Remediation of Contaminated Soil: a review” – Engineering Geology 60–pp. 371-382
- Mulligan, C.N., F., Eftekhari .2003. Remediation with Surfactant Foam of PCP Contaminated Soil – Engineering Geology – 70 (3-4):269-27
- Mulligan, C.N. 2005. Environment Application for Biosurfactants: Environmental Pollution – Vol. 133 – pp. 183-198
- Magdalena, P.P., et al .2011. Environmental Applications of Biosurfactants: Recent Advances, Int. J. Mol. Sci. 2011, 12, 633-654; doi: 10.3390/ijms12010633
- Nedjhioui, M.; et al. 2005. Combined Effects of Polymer/Surfactant/Oil/Alkali on Physical Chemical Properties – Elsevier Science – Desalination - 185 (1-3): 543-550
- Rahman, K.S.M., et al .2002. Bioremediation of Gasoline Contaminated Soil by a Bacterial Consortium Amended with poultry litter, Litter Coir Pith Rhamnolipid Biosurfactant – Bioresource Technology – 81 (1):25-32
- Urum, K., Y., Pekdemir, M., Çopur .2003. Optimum Conditions for Washing of Crude Oil Contaminated Soil with Biosurfactants Solutions – Trans IChemE – Vol. 81
- Urum, K., T., Pekdemir, B.F., Gibbs .2004. Evaluation of Biosurfactants for Crude Oil Contaminated Soil Washing – Chemosphere 55 –pp. 113-115
- Van Dyke, M.I., et al. 1993. Pseudomonas Aeruginosa Rhamnolipid Biosurfactants: Structural Characterization and Their Use in Removing Hydrophobic Compounds from Soil – Can. J. Microbial. 39 (11) – pp. 1071-1079

Archive of SID