

بررسی تأثیر دما و غلظت محلول ۳-مرکاپتوپروپانوتیک اسید در درصد حذف آلاینده‌های جیوه و کروم از خاک آلوده به روش خاکشویی (مطالعه موردی: محدوده پالایشگاه نفت تهران)

هومن غلامپور اربابستان^{۱*}، سعید گیتی‌پور^۲، محمدعلی عبدلی^۳، میلاد کاردرگر^۴

۱. دانشجوی دکتری مهندسی محیط‌زیست، دانشکده محیط‌زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

۲. استادیار گروه مهندسی محیط‌زیست، دانشکده محیط‌زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۳. استاد گروه مهندسی محیط‌زیست، دانشکده محیط‌زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۴. کارشناس ارشد مهندسی عمران، مهندسی و مدیریت ساخت، دانشکده عمران و محیط‌زیست، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۵/۲/۲۷

تاریخ وصول مقاله: ۱۳۹۴/۲/۷

چکیده

از ابتدای دهه ۱۳۵۰ شمسی نشت مواد نفتی از استخرهای تبخیر، مخازن ذخیره و لوله‌های زیرزمینی در پالایشگاه نفت تهران (واقع در شهر ری)، سبب ایجاد آلودگی‌های گسترده خاک و آب‌های زیرزمینی این ناحیه شده است. با انجام نمونه‌گیری و تعیین غلظت‌های فلزات سنگین جیوه و کروم در نمونه‌های خاک منطقه مشخص شد که میزان این فلزات از حدود مجاز فراتر است و انجام تحقیقات برای انتخاب روشی مناسب به منظور پالایش خاک این منطقه ضروری به نظر می‌رسد. هدف این تحقیق، بررسی تأثیر میزان غلظت و دمای محلول ۳-مرکاپتوپروپانوتیک اسید در درصد حذف فلزات جیوه و کروم از خاک آلوده محدوده پالایشگاه نفت تهران به روش خاکشویی است. برای تعیین تأثیر میزان این دو پارامتر در بازده حذف فلزات نمونه‌ها از طریق محلول ۳-مرکاپتوپروپانوتیک با غلظت‌های ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۱۵ و ۰/۲ نرمال در دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی‌گراد شستشو شدند نتایج آزمایش‌ها نشان می‌دهد که بیشینه بازده حذف جیوه و کروم با اعمال غلظت ۰/۲ نرمال محلول شستشو در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد به ترتیب برابر ۸۷/۹۰ و ۷۵/۲۱ درصد و با اعمال غلظت ۰/۲ نرمال محلول شستشو در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به ترتیب برابر ۸۳/۵۳ و ۶۳/۳۵ درصد بوده است.

کلیدواژه

جیوه خاکشویی، کروم، ۳-مرکاپتوپروپانوتیک اسید.

۱. سوابق

درصد منابع نفتی دنیا، تولید ۳۵ میلیون تن محصولات پتروشیمی و بیش از ۲۰ هزار کیلومتر خط لوله انتقال، به شدت در معرض آلودگی از طریق مواد نفتی قرار دارد (Gitipour, et al., 2013). از ابتدای دهه ۱۳۵۰ شمسی نشت مواد نفتی از استخرهای تبخیر، مخازن ذخیره و لوله‌های زیرزمینی در پالایشگاه نفت تهران (شهر ری)،

تولید رو به گسترش مواد سوختی، داروها، کودها، مواد شیمیایی و خطرناک، سبب آلودگی بالای محیط‌زیست شده است. در این میان آلودگی خاک و آب‌های زیرزمینی به واسطه نشت‌های تصادفی یا ذخیره نامناسب مواد نفتی، از موارد متداول بوده است. ایران به دلیل داشتن ۸/۵۸

۲. معرفی آلاینده تحت بررسی

۱.۲. جیوه

جیوه عنصر سنگین بلوک D جدول تناوبی و تنها فلزی است که در شرایط استاندارد دما و فشار، به شکل مایع یافت می‌شود. جیوه با دمای ذوب $273/15^{\circ}\text{C}$ و نقطه جوش $356/73^{\circ}\text{C}$ درجه سانتی‌گراد دارای طولانی‌ترین بازه مایعی در میان فلزات است (Norby, 1991). فلز جیوه در ساخت دماسنج‌ها، بارومترها، مانومترها، فشارسنج‌های پزشکی، کلیدهای جیوه‌ای، شیرهای شناور، رله‌های جیوه‌ای، لامپ‌های فلورسنت و دیگر ابزارها استفاده می‌شود (Lide, 2005). این فلز و اکثر ترکیبات آن به شدت سمی‌اند و باید با دقت زیادی جابه‌جا و حمل و نقل شوند. جیوه می‌تواند از طریق پوست و غشاهای مخاطی جذب و بخارهای آن نیز ممکن است استنشاق شود.

۲.۲. کروم

غلظت کروم در خاک بین ۱ تا ۳۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم، در دریا تا ۸۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و در رودخانه و دریاچه‌ها بین ۵ تا ۲۶ میلی‌گرم بر لیتر است (Emsley, 2001). کروم، فلزی سخت، براق و خاکستری رنگ با جلاپذیری و نقطه جوش و مقاومت بالا در برابر زنگ‌زدگی و تیرگی است. از زمانی که به اهمیت افزودن کروم به فولاد و تأثیر آن در جلوگیری از فرسایش و تیرگی فولاد پی برده شد، اهمیت این فلز دو چندان شد. امروزه حدود ۸۵ درصد مصرف کروم دنیا برای ساخت فولاد ضدزنگ (که حداقل ۱۰/۵ درصد حجم آن را کروم تشکیل می‌دهد) و آبکاری با کروم استفاده می‌شود (احمدی و همکاران، ۱۳۸۹). ایران با داشتن ۴ درصد از ذخایر کروم دنیا از عمده‌ترین تولیدکنندگان این فلز به شمار می‌آید (Papp, 2002). عمده کاربرد کروم در تولید آلیاژی‌هایی مانند فولاد ضد زنگ، مواد مقاوم در برابر حرارت، صنعت رنگ‌آمیزی و دباغی است (Gettens, 1966). از مشکلاتی که به واسطه مراجعه با کروم برای سلامتی ایجاد می‌شود می‌توان به خارش شدید

سبب ایجاد آلودگی‌های گسترده خاک و آب‌های زیرزمینی این ناحیه شده است (Gitipour, et al., 2011). نیاز بشر به فلزات سنگین به دلیل نقش انکارناپذیر آن‌ها در فعالیت‌های شیمیایی، تأمین مایحتاج اولیه و روزمره زندگی انسان و حوزه‌هایی همانند صنعت اتومبیل‌سازی، صنایع هوایی، راکتورهای هسته‌ای، نیروگاه‌های تولید برق، انواع علف‌کش‌ها، صنایع رنگ، نساجی، فولاد، ساخت وسایل پزشکی، تولید وسایل آرایشی-بهداشتی، اجتناب‌ناپذیر است (Magdi Selim & Sparks, 2001).

از طرفی، فلزات سنگین از سمی‌ترین آلاینده‌ها در محیط‌زیست به شمار می‌روند به طوری که از منابع مختلفی مانند مواد زائد معادن، شیرابه اماکن دفن بهداشتی، فاضلاب‌ها و رواناب‌های شهری، همچنین فاضلاب‌های صنعتی متفاوت (به خصوص آبکاری)، الکترونیک و صنایع فلزی به محیط‌زیست وارد می‌شوند. این فلزات می‌توانند عوارضی نظیر مسمومیت، سرطان و آثار ژنتیکی کوتاه‌مدت و بلندمدت را ایجاد کنند.

از ویژگی‌های عمومی فلزات سنگین می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱. تجمع‌پذیری در بافت‌ها؛
 ۲. تجزیه‌ناپذیری؛
 ۳. مقاومت در برابر تغییرات بیولوژیکی در محیط‌زیست.
- عوامل نامبرده بالا سبب ورود آن‌ها به چرخه حیات و زنجیره غذایی، تجمع در بافت‌های چرب و تغییر در بافت‌های بدن انسان و حیوانات می‌شود (Rustad, 1987) (Norby, 1991). از مهم‌ترین فلزات سنگین می‌توان به سرب، آرسنیک، کادمیوم، جیوه و کروم اشاره کرد که به دلیل تمرکز این تحقیق بر دو مورد آخر، در ادامه مشخصات هر یک بررسی شده است.

۱.۳. روش خاک‌شویی خارج از محل

این روش، به دو سیستم خاک‌شویی متحرک و کاهش حجم اجرا می‌شود. در روش خاک‌شویی خارج از محل، پس از غربال‌کردن ابتدایی خاک و جداسازی دانه‌های بزرگ‌تر و نخاله‌ها، باقیمانده خاک وارد یک درام شوینده می‌شود. این درام که محتوی آب و بعضاً مقداری مواد شوینده است، با ایجاد حرکات چرخشی، امکان تماس آب و شوینده‌ها را با خاک آلوده فراهم می‌آورد. پس از شسته‌شدن خاک، با ایجاد یک حوضچه ته‌نشینی ساده، آب حاصل از شستشوی خاک از آن جدا و پس از تصفیه مجدد استفاده می‌شود. در نهایت، خاک پاک‌شده به محل برگردانده می‌شود (Griffiths, 1995). در شکل ۱ نمای شماتیک یک سیستم خاک‌شویی خارج از محل مشاهده می‌شود.

۲.۳. خاک‌شویی در محل

به طور کلی، این روش به دو دسته جداسازی فیزیکی و استخراج شیمیایی تقسیم می‌شود. حالت جدایش فیزیکی با استفاده از خواص فیزیکی متفاوت دانه‌ها مانند اندازه، چگالی، خواص مغناطیسی و آب‌گریزی سطحی، حجم کوچک‌تری از خاک را که حاوی حجم بیشتر آلاینده‌هاست، از مابقی خاک جدا می‌کند. از طرف دیگر، استخراج شیمیایی، به مجموعه فناوری‌هایی اطلاق می‌شود که با حل کردن آلاینده‌ها در فاز مایع و استخراج آن، غلظت آلاینده‌ها را کاهش می‌دهد. در این بخش ممکن است از مواد بهبوددهنده‌ای مانند اسیدها، شوینده‌ها یا کمک‌حلال‌ها نیز استفاده شود (Gosselin, et al., 1999).

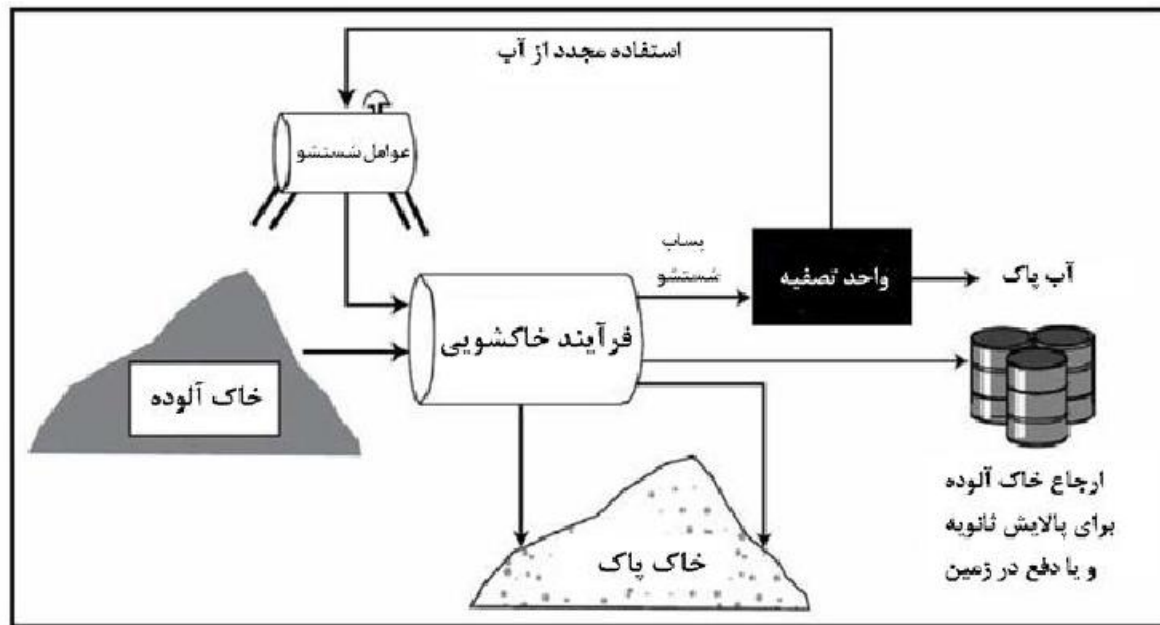
روش خاک‌شویی در محل که برای پاک‌سازی خاک و آب زیرزمینی آلوده به کار می‌رود، با استفاده از تزریق یک محلول آبی به درون خاک آلوده انجام می‌شود. این تزریق به وسیله چاهک‌های عمودی انجام می‌شود و می‌تواند به درون محدوده خاک غیراشباع (بالای سطح ایستایی) یا محدوده خاک اشباع تزریق شود.

پوست، زخم معده، تضعیف سیستم ایمنی بدن، مشکلات تنفسی، آسیب‌های کبد و کلیه، ایجاد مشکلات ژنتیکی، سرطان ریه و در نهایت مرگ اشاره کرد (Katz & Salem, 1992).

۳. معرفی روش خاک‌شویی

سازمان حفاظت از محیط‌زیست امریکا، روش‌های متعددی به منظور پاک‌سازی زمین‌های آلوده به فلزات سنگین که بازدهی آن‌ها اثبات شده است، معرفی می‌کند. تعدادی از این روش‌ها عبارت‌اند از: محدودسازی، واجدبی حرارتی، الکتروکیتیک، شیشه گون نمایی، تثبیت و بی‌حرکت‌سازی، خاک‌شویی با جریان تحت فشار، جامدسازی، استخراج بخارات از خاک، گیاه‌پالایی و خاک‌شویی (Marquez, et al., 2009).

به طور کلی خاک‌شویی به فرایندی گفته می‌شود که در آن، با پالایش بخشی از خاک که تمرکز آلاینده‌ها در آن بیشتر است (مانند ریزدانه‌ها)، درصد آلودگی خاک به زیر مقادیر مجاز کاهش می‌یابد. به منظور جداسازی بخش ریزدانه از کل خاک آلوده، از الک شماره ۲۰۰ که وجه تمایز خاک ریزدانه و درشت‌دانه است، استفاده شده است. در گام بعد خاک عبوری از این الک، وارد یک استوانه چرخنده می‌شود. داخل ظرف مخصوص خاک‌شویی، خاک آلوده با آب و مواد شوینده مخلوط و شسته می‌شود. این روش دارای معایبی نظیر نیاز به تصفیه محلول شستشو و پالایش زائدات تولیدشده ناشی از فرایند خاک‌شویی است. از مزایای روش خاک‌شویی می‌توان به هزینه مناسب، بازده بالا، استفاده مجدد از خاک پاک‌شده در محل، سرعت بالا، امکان حذف طیف گسترده‌ای از آلاینده‌ها، همچنین امکان کنترل دما و میزان pH محلول شستشو اشاره کرد (Dermon, et al., 2007). روش خاک‌شویی به دو دسته خاک‌شویی خارج از محل و خاک‌شویی در محل تقسیم می‌شود:



شکل ۱. نمای شماتیک استفاده از روش خاکشویی خارج از محل

اراضی مجاور پالایشگاه تهران با ملزومات به کارگیری روش خاکشویی، این روش برای پاکسازی خاک مذکور بررسی شده است. از دیگر دلایل استفاده از این روش، می‌توان به سادگی عملیات پالایش، هزینه اجرایی مناسب، سرعت بالا، مطابقت با مشخصات و بافت خاک منطقه (خاک درشت‌دانه)، امکان بازیابی ترکیبات فلزی موجود در خاک، همچنین بازده حذف بسیار بالا اشاره کرد. به منظور بررسی میزان تأثیر غلظت و دمای محلول ۳- مرکاپتوپروپانوتیک اسید در درصد حذف فلزات جیوه و کروم نمونه‌های خاک آلوده در شرایط متفاوت دما و غلظت شستشو شدند.

۴. مواد و روش بررسی

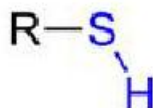
نبود مدیریت دقیق و درست پسماندهای نفتی حاصل از فرایندهای انجام شده در محدوده پالایشگاه نفت تهران، سبب ایجاد آلودگی در منطقه وسیعی از خاک اطراف این پالایشگاه از طریق فلزات سنگین جیوه و کروم شده است. به منظور بررسی غلظت اولیه فلزات جیوه و کروم موجود در خاک آلوده، سه نمونه ۱ تا ۲ گرمی به صورت تصادفی

این محلول از درون محدوده آلوده می‌گذرد و به درون جریان آب زیرزمینی وارد می‌شود. جریان خروجی از پایین دست محل آلوده مجدداً استخراج و برای دفع یا باز-تزیق، تصفیه می‌شود (Strbak, 2000). شایان یادآوری است که محلول تزریقی می‌تواند شامل سورفکتانت‌ها، کمک-حلال‌ها یا آب زیرزمینی تصفیه شده باشد.

محلول‌های مختلفی با افزودنی یا بدون آن، برای استخراج آلاینده‌ها از خاک استفاده می‌شوند. از آنجا که محلولیت در آب اصلی‌ترین عامل تعیین‌کننده بازده حذف محسوب می‌شود، از افزودنی‌ها برای بهبود بازده و کاهش زمان حذف استفاده می‌شود. این افزودنی‌ها می‌توانند شامل سورفکتانت‌ها، اسیدهای آلی و غیرآلی، هیدروکسید سدیم (که توانایی حل کردن محتوی آلی خاک را دارد)، حلال‌های محلول در آب مانند متانول، ترکیبات کیلیت‌ساز، صابون‌سازها، عوامل کمپلکس‌ساز مانند اتیلن‌دی‌آمین‌تترااستیک اسید (EDTA) و اسیدهای همراه عوامل کمپلکس‌ساز و ترکیبات اکسنده/کاهنده باشند (Mulligan, 2001).

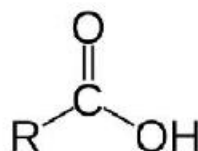
به دلیل انطباق دانه‌بندی به دست آمده از خاک آلوده

کربن است. در شکل ۳ نمای شماتیک این ترکیب نشان داده شده است.



شکل ۳. نمای شماتیک ترکیب تیول

کربوکسیلیک اسید ترکیبی آلی است که شامل گروه کربوکسیلی (C(O)OH) است. فرمول اصلی و جامع کربوکسیلیک اسیدها به صورت (C(O)OH-R) است که در آن R به شاخه کربنی اطلاق می‌شود. کربوکسیلیک اسیدها ترکیباتی قطبی‌اند، اما اگر شاخه آلی آن‌ها طولانی شود، از میزان حلالیت آن کاسته خواهد شد. همچنین، کربوکسیلیک اسیدهای با شاخه‌های کربنی کوچک‌تر (۱ تا ۵ کربن) در آب محلول‌اند. در شکل ۴ نمای شماتیک این ترکیب نشان داده شده است.



شکل ۴. نمای شماتیک کربوکسیلیک اسیدها

۲.۴. آماده‌سازی محلول شستشو

به منظور شستشوی خاک آلوده با محلول بالا، محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۱۵ و ۰/۲ نرمال ساخته شدند. شستشو از طریق این محلول‌ها در ۳ دمای متفاوت شامل دمای اتاق، دمای ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد. مراحل ساخت محلول‌هایی با غلظت مطلوب به شرح زیر است.

برای ساخت 400 ml از محلول‌های شستشو با غلظت‌های موردنظر، ابتدا از طریق فرمول‌های زیر میزان حجم اسید موردنیاز محاسبه شد:

$$N^* = \frac{10ab}{m} \quad (1)$$

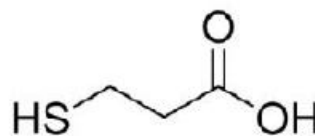
که در آن N^* نرمالیت اسید موردنظر، a : درصد

از خاک آلوده انتخاب و پس از هضم به روش EPA 3050B با روش آنالیز غلظت ICP-MS میزان غلظت اولیه جیوه و کروم در خاک آلوده مشخص شد. آزمایش تعیین غلظت ICP-MS یا (پلاسمای جفت‌شده القایی) از جمله روش‌های طیف‌سنجی نشری است که اتم‌سازی در آن به کمک پلاسمای تولیدشده از طریق یک گاز بی‌اثر (عمدتاً آرگون) شکل می‌گیرد. از این روش برای آنالیز عنصری بیشتر عناصر به جز آرگون (گاز بی‌اثر) استفاده می‌شود. طیف‌سنجی پلاسمای جفت‌شده القایی، از جمله روش‌های طیف‌سنجی اتمی است که در آن اتمی شدن عناصر به کمک محیط گرم پلاسمای صورت می‌گیرد (Shenghong, et al., 2009).

۱.۴. مرکاپتوپروپانولیک اسید

این ماده و مشتقات آن از مواد اصلی ساخت پایدارسازهای پلی‌وینیل کلراید است و در کاتالیست‌های تبادل یونی، عوامل اتصال و در فرمولاسیون ایجادشونده با اشعه فرابنفش نیز کاربرد دارد. ۳-مرکاپتوپروپانولیک اسید کاربردهای مختلف دیگری نیز دارد که از آن جمله می‌توان به استفاده به‌منزله کاتالیست در ساخت بیسفنول‌آ (ماده خام مهم در تولید پلی‌کربنات)، افزایش بازده فرایند، استفاده دارویی و ساخت مواد شیمیایی استفاده‌شده در کشاورزی اشاره کرد.

این ماده از ترکیب دو گروه از ترکیبات شیمیایی به نام‌های گروه تیول و گروه کربوکسیلیک اسید ایجاد شده است. در شکل ۲ نمای شماتیک این ترکیب مشاهده می‌شود.



شکل ۲. نمای شماتیک ۳-مرکاپتوپروپانولیک اسید

در شیمی آلی، تیول ترکیبی گوگردی و آلی است، این ترکیب شامل پیوند کربن یا شاخه کربنی با هیدریل گوگرد است. ساختار گروه تیول، به صورت (R-SH) یا (C-SH) است که در آن R نشانگر آلکان‌ها و گروه‌های حاوی اتم

خلوص، δ دانسیته یا چگالی اسید موردنظر و m جرم مولکولی اسید است.

سپس با استفاده از فرمول ۲ میزان برداشت از اسید غلیظ مشخص شد:

$$N^*V^* = N_1V_1 \quad (2)$$

که در رابطه بالا N^* : مقدار به دست آمده برای اسید موردنظر، V^* : حجم اسید غلیظ موردنیاز برای ساخت محلول‌های رقیق‌تر، N_1 : غلظت موردنیاز برای آزمایش و V_1 : حجم اسید رقیق موردنیاز، (با توجه به نیاز به ۴۰۰ ml از بالون ۵۰۰ استفاده شد) خواهد بود. با حل معادله بالا میزان V^* به دست خواهد آمد. سپس، مقادیر بالا از طریق پیبت مخصوص از اسید غلیظ خارج و در بالون‌های ۵۰۰ ml ریخته و از طریق آب مقطر به حجم رسانیده شد. به دلیل انتخاب نمونه‌های ۲۰ گرمی، برای هر عمل شستشو نیاز به ۴۰۰ ml محلول شستشو داشتیم به همین دلیل از طریق استوانه مدرج حجم ۱۰۰ ml از محلول ساخته شده خارج و مابقی آن استفاده شد.

۳.۴. شستشوی خاک آلوده با محلول شستشوی ۳- مرکاپتوپروپانوتیک اسید در شرایط مختلف دما

به منظور بررسی تأثیر دمای محلول ۳-مرکاپتوپروپانوتیک اسید در درصد‌های حذف جیوه و کروم از خاک آلوده، نمونه‌های خاک آلوده از طریق این محلول در دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی‌گراد شسته شدند. لذا نمونه‌های ۲۰ گرمی از خاک آلوده از طریق ۴۰۰ ml محلول ۳-مرکاپتوپروپانوتیک اسید (علت انتخاب ۱ به ۲۰، نسبت‌های توصیه شده از طریق TCLP است) در شرایط متفاوت دما و در غلظت ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۱۵ و ۰/۲ نرمال به مدت ۴ ساعت شستشو شدند. مخلوط آب و خاک نیز از طریق همزن مکانیکی با سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه هم زده شد. در کلیه مراحل شستشو دمای محلول شستشو از طریق گرمکن ایجاد و از طریق دماسنج کنترل و برای کاهش میزان خطا یا اشتباه در نتایج به دست آمده، هر کدام از شرایط آزمایش ۳ بار تکرار شد.

۳.۴. شستشوی خاک آلوده با محلول شستشوی ۳- مرکاپتوپروپانوتیک اسید در شرایط مختلف غلظت

به منظور بررسی تأثیر غلظت محلول ۳-مرکاپتوپروپانوتیک اسید در درصد‌های حذف جیوه و کروم از خاک آلوده، خاک به وسیله محلول‌های شستشو با غلظت‌های ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۱۵ و ۰/۲ در دمای اتاق شسته شد. در این شرایط، نمونه‌های ۲۰ گرمی از خاک آلوده با ۴۰۰ ml محلول شستشو (علت انتخاب ۱ به ۲۰ نسبت‌های توصیه شده از طریق TCLP است) در شرایط متفاوت غلظت به مدت ۴ ساعت شستشو شدند. به جهت اختلاط بهتر و افزایش بازده حذف، مخلوط خاک و محلول ۳-مرکاپتوپروپانوتیک اسید از طریق همزن مکانیکی با سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه هم زده شد. برای جلوگیری از ایجاد خطا در نتایج به دست آمده، هر کدام از شرایط آزمایش ۳ بار تکرار و در نهایت، پس از حذف داده‌های خلاف منطقی علمی تحقیق، میانگین ارقام به دست آمده از آزمایش‌های انجام شده، به منزله نتایج نهایی استخراج شد.

۵.۴. بررسی غلظت‌های آلاینده‌های جیوه و کروم در خاک شسته شده

به منظور جداسازی نمونه‌های شسته شده در مرحله قبل طبق استاندارد ASTM D422، ابتدا مخلوط آب و خاک از طریق کاغذ صافی و الک نمرة ۲۰۰ از یکدیگر جدا، سپس نمونه‌های شسته شده به مدت ۱ شبانه‌روز در دمای اتاق خشک شدند. ۱ تا ۲ گرم از خاک خشک شسته شده توزین و از طریق روش استاندارد EPA 3050B هضم و آماده انجام آزمایش تعیین غلظت شد. این روش در مقایسه با دیگر روش‌ها، دارای حساسیت و دقت بالاتری است. نتایج این آزمایش‌ها در بخش بعد تحلیل و بررسی شده است.

۵. نتایج و بحث

از آنجا که نتایج آزمایش‌های تعیین غلظت JCP-MS بیانگر مقادیر جیوه و کروم موجود در محلول هضم شده

با توجه به اینکه مقادیر مجاز این دو فلز در خاک طبق روش مشخصه نشت سمیت یا TCLP به ترتیب ۰/۲ ppm و ۵ ppm برای جیوه و کروم گزارش شده است، طبق نتایج اشاره شده در جدول ۱ می توان گفت که خاک منطقه پالایشگاه نفت تهران آلوده به این دو فلز سنگین سمی و خطرناک و انجام عملیات پالایش اجتناب ناپذیر است.

۲.۵. نتایج آزمایش های تعیین تأثیر میزان غلظت محلول ۳-مرکاپتوپروپانوتیوک اسید در درصد حذف جیوه و کروم از خاک آلوده
 میزان غلظت های جیوه موجود در خاک شسته شده از طریق محلول ۳-مرکاپتوپروپانوتیوک اسید در شرایط مختلف غلظت در جدول ۲ درج شده است.

۱۰۰ میلی لیتری بودند، این نتایج پس از اعمال ضرایب و تبدیل به مقادیر موجود در خاک در این بخش ذکر شدند.

۱.۵. نتایج آزمایش های تعیین غلظت اولیه جیوه و کروم در خاک آلوده

با انجام آزمایش های ICP-MS روی نمونه های خاک آلوده، غلظت اولیه فلزات سنگین جیوه و کروم در آن، به صورت میانگین در (جدول ۱) گزارش شده است.

جدول ۱. غلظت اولیه فلزات جیوه و کروم در خاک مورد آزمایش

میزان برحسب ppm	فلزات سنگین موجود در خاک منطقه
۱۵۵/۷۳	کروم (Cr)
۲۷/۲۰	جیوه (Hg)

جدول ۲. میزان غلظت ها و درصد های حذف جیوه از خاک آلوده در شرایط تغییر غلظت محلول ۳-مرکاپتوپروپانوتیوک اسید

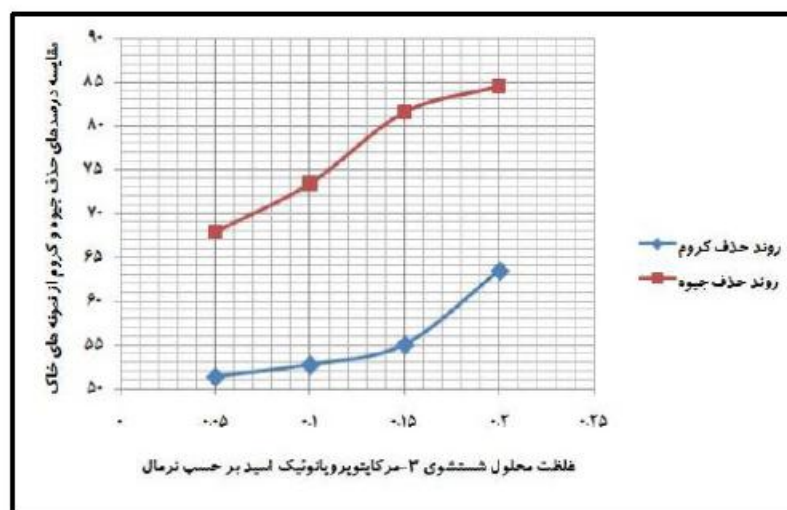
میانگین درصد حذف جیوه از خاک آلوده	درصد حذف جیوه از خاک	میزان جیوه باقی مانده در خاک (ppm)	میزان جیوه حذف شده از خاک (ppm)	غلظت محلول ۳-مرکاپتوپروپانوتیوک اسید برحسب نرمال
۶۷/۸۸	۶۸/۱۶	۸۷	۱۸۵	غلظت = ۰/۰۵
	۶۸/۱۹	۸۶	۱۸۶	(غلظت ۰/۲۴ درصد حجمی)
	۶۷/۲۸	۸۹	۱۸۳	
۷۳/۳۹	۷۳/۳۶	۷۳	۱۹۹	غلظت = ۰/۱
	۷۲/۷۹	۷۴	۱۹۸	(غلظت ۰/۸۸ درصد حجمی)
	۷۴/۰۱	۷/۱	۲۰/۱	
۸۱/۵۷	۸۱/۲۲	۵/۱	۲۲/۱	غلظت = ۰/۱۵
	۸۲/۰۹	۲/۹	۲۲/۳	(غلظت ۱/۳۳ درصد حجمی)
	۸۱/۴۱	۵/۱	۲۲/۱	
۸۴/۵۳	۸۴/۳۷	۴/۲	۲۳/۰	غلظت = ۰/۲
	۸۵/۱۵	۲/۰	۲۳/۷	(غلظت ۱/۷۷ درصد حجمی)
	۸۴/۰۷	۴/۳	۲۲/۹	

مختلف غلظت در جدول ۳ ارائه شده است.

میزان غلظت های کروم موجود در خاک شسته شده از طریق محلول ۳-مرکاپتوپروپانوتیوک اسید در شرایط

جدول ۳. میزان غلظت‌ها و درصدهای حذف کروم از خاک آلوده در شرایط تغییر غلظت محلول ۳-مرکاپتوپروپانوتیک اسید

غلظت محلول ۳-مرکاپتوپروپانوتیک اسید بر حسب نرمال	میزان کروم حذف‌شده از خاک (ppm)	میزان کروم باقی‌مانده در خاک (ppm)	درصد حذف کروم از خاک	میانگین درصد حذف کروم از خاک آلوده
غلظت = ۰/۰۵ (غلظت ۰/۴۴ درصد حجمی)	۸۰/۸	۷۴/۹	۵۱/۹۱	۵۱/۳۷
	۷۹/۹	۷۵/۸	۵۱/۳۳	
	۷۹/۲	۷۶/۵	۵۰/۸۷	
غلظت = ۰/۱ (غلظت ۰/۸۸ درصد حجمی)	۸۲/۲	۷۳/۶	۵۲/۷۶	۵۲/۷۳
	۸۱/۵	۷۴/۲	۵۲/۳۲	
	۸۲/۷	۷۳/۱	۵۳/۱۱	
غلظت = ۰/۱۵ (غلظت ۱/۳۳ درصد حجمی)	۸۵/۹	۶۹/۹	۵۵/۱۲	۵۵/۰۱
	۸۵/۶	۷۰/۱	۵۴/۹۶	
	۸۵/۶	۷۰/۱	۵۴/۹۳	
غلظت = ۰/۲ (غلظت ۱/۷۷ درصد حجمی)	۹۹/۲	۵۶/۵	۶۳/۷۳	۶۳/۴۵
	۹۷/۶	۵۷/۱	۶۳/۳۱	
	۹۷/۴	۵۷/۳	۶۳/۲۱	



شکل ۵. مقایسه درصدهای حذف جیوه و کروم از خاک آلوده با اعمال تغییر غلظت محلول ۳-مرکاپتوپروپانوتیک اسید

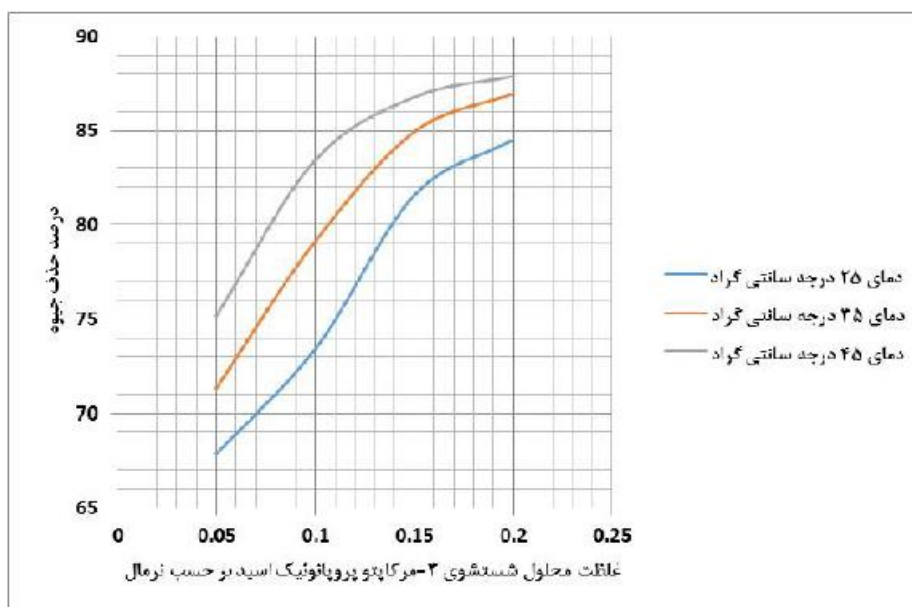
خاک آلوده در زمان استفاده از محلول ۳-مرکاپتوپروپانوتیک اسید با اعمال تغییر غلظت، در استفاده از این محلول با غلظت ۰/۲ نرمال رخ داده است. با شستشوی خاک آلوده از طریق محلول

همان‌گونه که در (جدول ۲ و ۳) اشاره شد، افزایش میزان غلظت محلول ۳-مرکاپتوپروپانوتیک اسید، سبب افزایش درصد حذف جیوه و کروم از خاک آلوده شده است. در نتیجه، بالاترین درصد حذف جیوه و کروم از

نمونه‌های شسته‌شده در شرایط اعمال همزمان تغییر غلظت و دمای محلول شستشوی ۳-مرکاپتوپروپانوتیک اسید نشانگر این مهم است که افزایش میزان دمای محلول ۳-مرکاپتوپروپانوتیک اسید همراه افزایش غلظت، سبب افزایش درصد حذف جیوه و کروم از خاک آلوده می‌شود. بنابراین، بالاترین درصد حذف جیوه از خاک آلوده در زمان استفاده از محلول ۳-مرکاپتوپروپانوتیک اسید با اعمال تغییر دما و غلظت‌های متفاوت، در استفاده از این محلول با دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد و غلظت ۰/۲ نرمال رخ داده است. با شستشوی خاک آلوده از طریق ۳-مرکاپتوپروپانوتیک اسید ۰/۲ نرمال با دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد، درصد حذف جیوه از خاک به ۸۷/۹۰ درصد رسید که این میزان، بیانگر افزایش ۲۰/۲ درصدی میزان حذف جیوه از خاک آلوده، نسبت به استفاده از محلول ۳-مرکاپتوپروپانوتیک اسید ۰/۰۵ نرمال با دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد است. در شکل ۶ روند تغییر درصد حذف جیوه با اعمال تغییر دمای محلول شستشو نشان داده شده است.

۳-مرکاپتوپروپانوتیک اسید با غلظت ۰/۰۵ نرمال، درصد حذف جیوه از خاک ۶۷/۸۸ درصد گزارش شد که این میزان در زمان استفاده از محلول ۳-مرکاپتوپروپانوتیک اسید با غلظت ۰/۲ نرمال، به ۸۴/۵۳ درصد افزایش یافته که این مهم، نشان‌دهنده بهبود ۱۶/۶۵ درصد بازده حذف آزمایش است. در خصوص فلز کروم نیز، با شستشوی خاک آلوده از طریق محلول ۳-مرکاپتوپروپانوتیک اسید با غلظت ۰/۰۵ نرمال، درصد حذف کروم از خاک ۵۱/۳۷ درصد گزارش شد که این میزان در زمان استفاده از محلول ۳-مرکاپتوپروپانوتیک اسید با غلظت ۰/۲ نرمال، به ۶۳/۴۵ درصد افزایش یافت که این اختلاف نشانگر افزایش ۱۲/۰۸ درصدی بازده حذف است. در شکل ۵ روند تغییر درصد حذف فلزات جیوه و کروم از خاک آلوده با اعمال تغییرات در غلظت محلول شستشوی حاوی ۳-مرکاپتوپروپانوتیک اسید مشاهده می‌شود.

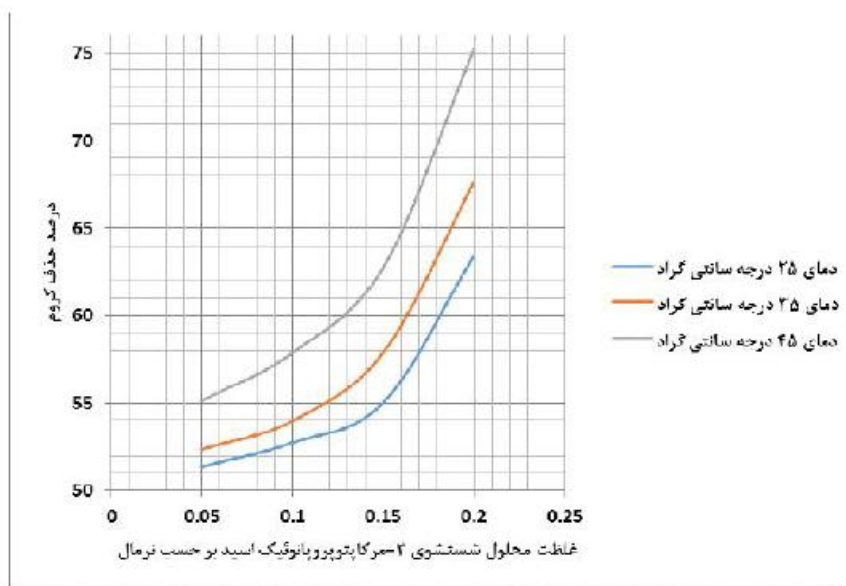
۳.۵. نتایج آزمایش‌های تعیین تأثیر دمای محلول ۳-مرکاپتوپروپانوتیک اسید در درصد حذف جیوه و کروم از خاک آلوده
نتایج آزمایش‌های تعیین غلظت فلزات جیوه و کروم، در



شکل ۶. تغییرات درصد حذف جیوه از خاک آلوده با اعمال تغییر دما و غلظت محلول شستشو

دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، درصد حذف کروم از خاک با افزایش ۲۳/۸۴ درصدی نسبت به حالت استفاده از محلول ۳-مرکاپتوپروپانوتیک اسید ۰/۰۵ نرمال با دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، به ۷۵/۲۱ درصد افزایش یافته است. در شکل ۷ روند تغییر درصد حذف کروم با اعمال تغییر دمای محلول شستشو نشان داده شده است.

همچنین، با توجه به نتایج بالا این نکته شایان یادآوری است که بالاترین درصد حذف کروم از خاک آلوده در زمان استفاده از محلول ۳-مرکاپتوپروپانوتیک اسید با اعمال تغییر دما و غلظت‌های متفاوت، در استفاده از این محلول با دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد و غلظت ۰/۲ نرمال رخ داده است. نتایج بیانگر آن است که با شستشوی خاک آلوده از طریق محلول ۳-مرکاپتوپروپانوتیک اسید ۰/۲ نرمال با



شکل ۷. تغییرات درصد حذف کروم از خاک آلوده با اعمال تغییر دما و غلظت محلول شستشو

واکنش‌های جداسازی جیوه و کروم از ترکیبات موجود در خاک، افزایش دمای اختلاط می‌تواند کمک شایانی به انجام عملیات پالایش کند و بازده حذف را افزایش دهد. با توجه به مطالب بالا با اعمال شرایط یکسان پالایش، میزان حذف ترکیبات جیوه نسبت به کروم مقادیر بالاتری را به خود اختصاص می‌دهد. حذف بیش از ۷۵ درصد از کروم موجود و پالایش ۸۷ درصدی جیوه از خاک آلوده محدودۀ پالایشگاه نفت تهران با استفاده از روش بالا، می‌تواند نقش مؤثری در جهت حذف این آلاینده‌ها از خاک این منطقه ایفا کند.

۶. نتیجه‌گیری

نتایج آزمایش‌ها نشان می‌دهد که بیشینه بازده حذف جیوه و کروم با اعمال غلظت ۰/۲ نرمال محلول شستشو در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد به ترتیب برابر ۸۷/۹۱ و ۷۵/۲۱ درصد و با اعمال غلظت ۰/۲ نرمال محلول شستشو در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به ترتیب برابر ۸۴/۵۳ و ۶۳/۴۵ درصد بوده است. با توجه به اینکه محلول ۳-مرکاپتوپروپانوتیک اسید دارای ترکیبات جاذب جیوه (تیول) است، پس از شستشوی خاک با این محلول، ترکیبات گوگردی موجود در محلول شستشو، پیوند بین جیوه و مواد موجود در خاک را می‌شکنند و آن را از خاک آلوده جدا می‌کنند. همچنین، به علت گرماگیر بودن اکثر

۷. منابع

- احمدی، س.، گیتی پور، س.، ارdestانی، م. ۱۳۸۹. «حذف فلزات سنگین کروم و کادمیوم به روش شستشوی خاک از محوطه پالایشگاه تهران»، پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی محیط زیست، دانشگاه تهران.
- Dermon, G., Bergeron, M., Mercier, G. and Richer-Laf'èche, M. 2007. Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications, *Journal of Hazardous Materials* Vol 36, pp. 175-189
- Emsley, J. 2001. *Chromium Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*. Oxford, England, UK: Oxford University Press. pp. 495-498.
- Gettens, R.J. 1966. *Chrome yellow Painting Materials: A Short Encyclopedia*. Courier Dover Publications, pp. 105-106.
- Gitipour, S., Ahmadi, S., Madadian, E. and Ardestani, M. 2011. Soil washing of chromium and cadmium contaminated sludge using acids and ethylenediaminetetra acetic acid chelating agent, *Environmental Technology*
- Gitipour, S., Hedayati, M. and Madadian, E. 2013. Soil Washing for Reduction of Aromatic and Aliphatic Contaminants in Soil, *Clean Soil Air Water*
- Gosselin, A., Blackburn, D., Bergeron, M., Assessment Protocol of the Applicability of Ore-Processing Technology to Treat Contaminated Soils, Sediments and Sludges, prepared for Eco-Technology Innovation Section Technology Development and Demonstration Program, Environment Canada, 1999
- Griffiths, R. A., *Soil Washing Technology ; Practice*, 1995, *Journal of Hazardous Materials*, Vol 40, pp. 175-189
- Katz, S.A. and Salem, H. 1992. The toxicology of chromium with respect to its chemical speciation: A review. *Journal of Applied Toxicology* 13 (3): 217-224.
- Lide, D. R., ed. 2005. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (86th ed.). Boca Raton (FL): CRC Press. pp. 4.125-4.126.
- Magdi Selim, H., Sparks, D.L. 2001. *Heavy Metals Release in soil*. CRC Press, Taylor and Francis group.
- Marquez, A., Rangel, A. and Castro, P. 2009. Remediation of Heavy Metal Contaminated Soils: Phytoremediation as a Potentially Promising Clean-Up Technology, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, pp: 622- 654.
- Mulligan, C.N., Yong, R.N., Gibbs, B.F., 2001, Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review, *Engineering geology* 60, pp. 371-380
- Norrby, L.J. 1991. Why is mercury liquid? Or, why do relativistic effects not get into chemistry textbooks. *Journal of Chemical Education*, 68, 110-113.
- Papp, J.F. 2002. *Chromium*. Mineral Yearbook. United States Geological Survey.
- Rustad, D. S., 1987, How soft is mercury?, *Journal of Chemical Education*, 64, 470.
- Shenghong, H. et al., 2009, A New Strategy for Highly Sensitive Immunoassay Based on Single-Particle Mode Detection by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, June 2009, Volume 20, Issue 6, pp 1096-1103
- Strbak, L., "In-Situ flushing with surfactants and cosolvents", US EPA, office of solid waste and emergency response, July 2000