

بررسی اثر میزان رس کائولینیت و حرارت در پاکسازی خاک ماسه بادی آلوده به گازوئیل از طریق روش استخراج بخارات خاک (SVE)

امین جعفرقلی^(۳)بهجهت رضایی^(۲)محمد رضا صبور^(۱)

چکیده امروزه با توسعه‌ی استفاده از محصولات نفتی بحث افزایش آلودگی خاک و نیاز به پاکسازی آن از مسائل جدی و مطرح می‌باشد. علت فراوانی استفاده از روش SVE (Soil Vapor Extraction) برای پاکسازی خاک آسانی کار، هزینه‌ی مناسب و راندمان خوب آن بوده است. به نظر می‌رسد با توجه به جوان بودن این بحث در کشورمان نیاز است تا با ابعاد مختلف آن بیشتر آشنا شویم و این روش برای پاکسازی خاک‌های آلوده در گذشته و آینده استفاده نماییم. در این مقاله تأثیر نوع خاک و حرارت‌به عنوان دو پارامتر مهم در راندمان روش استخراج بخارات مورد بررسی قرار گرفته است. خاک مورد استفاده ماسه بادی بوده که با درصد‌های مختلف از رس کائولینیت مخلوط گردید. با ساخت پایلوت و انجام آزمایش، نتایج پاکسازی این خاک‌ها از هیدروکربن‌های آلیفاتیک موجود در گازوئیل گزارش شده است. نتایج به دست آمده بیان کننده‌ی این مطلب است که با افزایش میزان رس در خاک ماسه بادی، راندمان پاکسازی به شدت کاهش می‌یابد به طوری که در حالت عدم وجود رس، راندمان پاکسازی بعد از ۲۴ ساعت تا ۷۸٪ پیشرفت داشت. هنگامی که خاک دارای ۲۰٪ رس بود راندمان حنف به ۲۵٪ رسید و در حالت ۴۰٪ رس راندمان به ۲۳٪ رسید. اعمال حرارت در حالت عدم وجود رس تأثیر محسوسی در افزایش راندمان پاکسازی نداشت. در حالت وجود ۲۰٪ رس، حرارت بیشترین تأثیر را داشت و راندمان پاکسازی را به میزان ۲۰٪ افزایش داد. در حالت وجود ۴۰٪ رس تأثیر حرارت دوباره کاهش یافت و به میزان ۱۲٪ رسید. در مجموع نقش بافت خاک پررنگ‌تر از اثر حرارت بود و افزایش درصد رس راندمان پاکسازی را کاهش داد.

واژه‌های کلیدی استخراج بخارات، پاکسازی خاک، رس، هیدروکربن‌های آلیفاتیک، گازوئیل، ماسه‌بادی، حرارت

Investigating the Influence of Clay & Heating in remediation of contaminated soil from Gas-Oil by Soil Vapor Extraction (SVE)

M. R. Sabour B. Rezaie A. Jafargholi

Abstract Utilizing considerable petroleum products, increasing soil contamination and need to its clean-up is one of serious environmental issues. Soil vapor extraction is a common and very wide used method for soil remediation because of its Easy operation, low cost and high efficiency. In this paper, influence of soil type and heating, as two important parameters in efficiency of soil vapor extraction method is examined. The used soil is blown sand, which is mixed with different percentages of kaolinite clay. Establishing pilot and running experiments, the result of soils remediation out of aliphatic hydrocarbons in gas-oil is reported. The results indicate that enhancement of clay percentage leads to great reduction in clean-up efficiency. After 24 hours test running, removal efficiency reached to 78.4% for the soil with 20% clay content, while this efficiency fell down to 23.75% for the soil with 40% of clay content. Having no clay within the soil, soil-heated vapor extraction method did not cause noticeable increasing in clean-up efficiency. However, heating has the most influence and increases clean-up efficiency for 20.6% with presence of 20% clay within the soil, while presence of 40% clay decreases the efficiency to 12.57%.

key Words Clay, Heating, Soil Remediation, Soil Vapor Extraction Method, Gas-Oil.

★ تاریخ دریافت مقاله ۹۰/۱۰/۳ و تاریخ پذیرش آن ۹۲/۱۰/۱ می‌باشد.

(۱) نویسنده‌ی مسؤول: استادیار گروه عمران و محیط‌زیست دانشکده عمران، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی.

(۲) کارشناس ارشد مهندسی عمران محیط‌زیست، دانشکده عمران، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی.

(۳) کارشناس ارشد مهندسی عمران محیط‌زیست، دانشکده عمران، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی.

(بافت خاک)، میزان مواد آلی خاک، درصد رطوبت خاک، فشار بخار آلاینده، فراریت آلاینده، نرخ جریان هوای عبوری و دمای سیستم.

توزیع و آرایش ذرات خاک که در نفوذپذیری آن مؤثرند تأثیر زیادی در اجرای عملیات استخراج بخارات دارد [8]. هرچه نفوذپذیری خاک بیشتر باشد عبور جریان هوا از میان آن آسان‌تر می‌شود و راندمان روش SVE بالاتر می‌رود [9,10]. برای مثال هرچه درصد رس در خاک افزایش یابد نرخ پاکسازی کاهش خواهد یافت [11].

SVE بافت خاک تأثیر زیادی در راندمان پاکسازی دارد. این موضوع می‌تواند به چند علت باشد. نخست آن که ظرفیت جذب سطحی خاک‌های مختلف با هم متفاوت است. در خاک‌های ریزدانه که سطح مخصوص دانه‌های خاک به نسبت خاک‌های درشت‌دانه بیشتر است آلاینده به سختی از سطح آن جدا می‌گردد. دوم آن که نفوذپذیری خاک‌ها با هم تفاوت دارد. در حالتی که نفوذپذیری خاک زیاد باشد (ماشه درشت)، جریان هوا تقریباً تمامی مسیرهای ممکن را در شبکه‌ی خاک می‌پیماید و موجب تبخیر آلاینده می‌شود. حال آن که در خاک ریزدانه جریان هوا تنها مسیرهای محدودی را می‌پیماید و این به علت نفوذپذیری پایین این خاک‌هاست [12,13]. در مقایسه‌ای که بین پارامترهای مؤثر بر بازدهی روش SVE صورت گرفته است، اثر بافت خاک بیش از نوع آلاینده بوده است [14].

یکی از روش‌های کمکی برای افزایش راندمان استخراج بخارات ایجاد حرارت است. راههای مختلفی برای افزایش دمای سیستم وجود دارد: (۱) تزریق هوای گرم (۲) جریان الکتریکی و (۳) امواج رادیویی. مطابق با تحقیقات صورت گرفته افزایش دما هم باعث افزایش نرخ حذف عنصر می‌شود و هم دامنه حذف آن‌ها را گستردۀ‌تر می‌کند. هم‌چنین در صورتی که دمای خاک تا حدی بالا رود که فشار بخار ماده‌ی

مقدمه

آلودگی محیط زیست بر چرخه‌ی طبیعت اثر می‌گذارد و پیامدهای زیان‌باری برای زندگی انسان، حیوان، گیاه و بناها دارد [1]. یکی از انواع آلودگی‌های محیط زیست آلودگی خاک است. از جمله آلاینده‌های خاک، مواد نفتی و مشتقهای آن‌ها است که در اثر حمل و نقل یا ذخیره‌سازی نادرست موجب آلوده شدن خاک می‌شوند [2,3].

استخراج بخارات خاک (SVE) یک روش درجا برای پاکسازی خاک است که با استفاده از آن می‌توان غلطت مواد فرار در محصولات نفتی که توسط قسمت‌های غیراشبع خاک جذب شده است کاهش داد [4]. در این روش با ایجاد خلا، جریانی از هوا در شبکه‌ی خاک به وجود می‌آید. این جریان از طریق گرادیان فشار منفی باعث تبخیر، جدایی مواد از خاک و تغییر فاز آلاینده از حالت مایع به گاز می‌شود و بخارات حاصل به سمت چاههای استخراج حرکت می‌کنند. بخارات خارج شده پس از تصفیه به اتمسفر تخلیه می‌گردند و یا مجدداً به درون خاک تزریق می‌شوند [5,6].

مؤثر بودن این تکنولوژی در کاهش قابل توجه Volatile Organic (VOCs) و برخی از اجزای آلی نیمه‌فعال (Compound Semi Volatile Organic Compound (SVOCs) به خوبی به اثبات رسیده است [7]. مزیت این روش برای پاکسازی خاک نسبت به سایر روش‌ها عبارت است از: (۱) در دسترس بودن تجهیزات، (۲) نصب آسان، (۳) کم‌ترین مزاحمت برای سایر عملکردهای سایت، (۴) زمان کوتاه تصفیه (معمولًا ۶ ماه تا ۲ سال)، (۵) قابلیت ترکیب آسان با سایر تکنولوژی‌های پاکسازی مانند تزریق هوا و در نهایت (۶) قابل رقابت بودن هزینه‌ها [7].

برخی از پارامترهای مهم و تأثیرگذار در عملکرد و راندمان روش SVE عبارتند از تخلخل و نفوذپذیری

لازم است خصوصیات کمی و کیفی مواد مورد استفاده در آن یعنی خاک و آلاینده و همچنین مشخصات پایلوت آزمایشگاهی و روش انجام آزمایش‌ها تا رسیدن به نتایج مورد نیاز معرفی گردد.

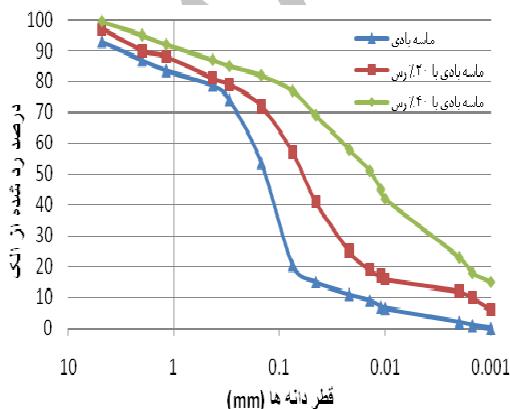
مواد

برای بررسی میزان تأثیر وجود خاک ریزدانه در پاکسازی خاک، ماسه بادی که در جمع‌آوری ریخت و پاش‌های نفتی استفاده فراوانی دارد به عنوان خاک اصلی این آزمایش‌ها مورد انتخاب قرار گرفت. سپس با استفاده از خاک رس کائولینیت [20] دو نمونه‌خاک جدید ساخته شد تا اثر وجود رس در خاک مورد بررسی قرار گیرد:

خاک ماسه بادی با ۲۰٪ رس کائولینیت
خاک ماسه بادی با ۴۰٪ رس کائولینیت

در اختلاط رس و ماسه بادی از یک ظرف ثابت استفاده گردید و به ترتیب ۲۰ و ۴۰ درصد حجمی از این ظرف با رس و مابقی از ماسه‌بادی پر شد. خاک رس کائولینیت مورد استفاده از کارخانه‌ی خاک چینی ایران تهیه گردید. خاک ماسه‌بادی از شرکت ملی پخش فرآورده‌های نفتی ایران تهیه گردید.

دانه‌بندی خاک‌های مورد استفاده در شکل (۱) آمده است.



شکل ۱ دانه‌بندی خاک‌های مورد استفاده

(ASTM-C146 & AASHTO-T27) (الک و هیدرومتری)

موجود در خاک بالاتر از ۷۰ کیلو پاسکال شود، استخراج بخارات قسمت اعظم از آن ماده را از خاک پاکسازی خواهد کرد [15].

استفاده از حرارت در حالتی که خاک آلوده به NAPL‌های (Non aqueous phase liquids) با فشار بخار پایین‌تر باشد مؤثرتر خواهد بود. همچنین باید توجه داشت در صورتی که نرخ جریان هوای عبوری از شبکه‌ی خاک ضعیف باشد، پروسه‌ی گرمایش ممکن است بخارات آلاینده را به خارج از ناحیه‌ی گرم شده بکشاند و در ناحیه‌ای از خاک که گرمایش ندارد آلاینده دوباره چگال شده و در نواحی آلوده نشده پخش گردد [16,17].

در روش گرمایش از طریق امواج رادیویی می‌توان دمای خاک را در کمتر از ۴ دقیقه و با ۸۰۰ وات توان به ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد رساند. پژوهش‌ها نشان می‌دهد این حرارت زیاد در مواردی که آلودگی خاک سنگین باشد بسیار مؤثر خواهد بود. همچنین می‌توان از موادی مانند فیبرکربنی برای تسهیل در تبدیل امواج مایکروویو به انرژی حرارتی در خاک استفاده نمود [18].

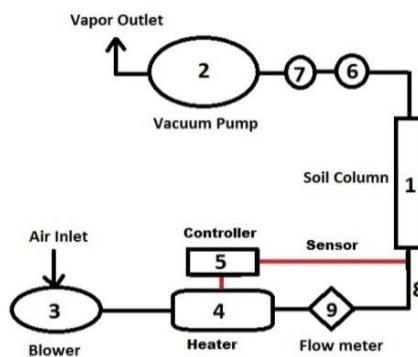
در تمامی پژوهش‌های انجام شده در امریکا در خلال سال‌های ۱۹۸۰ تا ۱۹۹۰، استخراج بخارات سهم عمده‌ی ۲۶ درصدی را به خود اختصاص داده بود [19]. پژوهش‌های متعددی برای بررسی پارامترهای تأثیرگذار بر راندمان استخراج بخارات انجام شده و در حال انجام است. از جمله پارامترهای اساسی و تأثیرگذار در روش SVE بافت خاک و دمای سیستم است که در این پژوهش سعی شده است تا با بررسی خاک ماسه‌بادی با درصد رس‌های متفاوت، اثر میزان رس و حرارت در راندمان پاکسازی خاک از طریق SVE مورد مطالعه قرار گیرد.

مواد و روش‌ها

با توجه به انتخاب روش آزمایشگاهی در این تحقیق،

کترل حرارت، (۶) فشارسنج، (۷) دماسنج، (۸) لوله‌های هوا و (۹) فلومتر بود (شکل ۳).

استوانه خاک از جنس پلکسی گلاس است و ارتفاع آن ۳۰ سانتی‌متر و قطر داخلی آن ۴ سانتی‌متر می‌باشد. دو انتهای این استوانه با درپوش‌های پیچی بسته شده و مسیر ورود و خروج هوا به استوانه بر روی این درپوش‌ها تعییه گردیده است. درون هر کدام از این درپوش‌ها دو عدد صافی و واشرهای پلاستیکی قرار داده شده است تا مانع از خروج ذرات ریز خاک از درون استوانه به لوله‌های هوا گردد و از افت فشار سیستم جلوگیری شود. شفافیت پلکسی گلاس امکان رویت خاک را حین آزمایش فراهم می‌سازد.



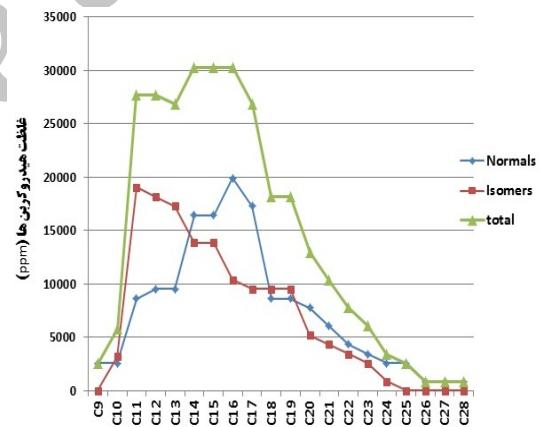
شکل ۳ نمای شماتیک از پایلوت استخراج بخارات

برای استخراج بخارات سیستم از پمپ مکنده‌ی Sparmax مدل TC-63/vd با دبی اسمی ۵۵ لیتر بر دقیقه و خروجی هوا به اتمسفر استفاده شد. روی این پمپ یک فشارسنج و صافی هوا نصب گردید. پمپ مذکور دارای دو خروجی هوا بود. دمنده‌ی مورد استفاده در سیستم ساخت شرکت محک و دارای قابلیت طولانی مدت کار به صورت پیوسته بود. در تمامی آزمایش‌ها دبی عبوری از سیستم ۰/۲۵ مترمکعب بر ساعت بوده است.

برای تنظیم و ثابت نگه داشتن درجه‌ی حرارت سیستم از دستگاه تولید حرارت به همراه کنترل کننده دیجیتال استفاده گردید. این دستگاه شامل یک المتر

مطابق با آزمایش، درصد رطوبت (ASTM D2216) برای هر کدام از خاک‌های ماسه بادی، ماسه بادی با ۲۰٪ رس و با ۴۰٪ رس به ترتیب برابر ۲/۸۵٪ و ۲/۳۲٪ و میزان مواد آلی (ASTM D2974) برای این خاک‌ها به ترتیب ۱/۶٪، ۱/۵۶٪ و ۱/۳۲٪ بود.

یکی از مواد نفتی پرکاربرد گازوئیل است که در این پژوهش به عنوان آلاینده انتخاب شده است. گازوئیل از پالایش نفت خام به دست می‌آید و به لحاظ مصرف در خودرو بعد از بنزین دومین جایگاه را به خود اختصاص داده است. به دلیل پایدار بودن ترکیبات آلودگی‌های نفتی، اثربات و صدمات آن به منابع انسانی، آب و محیط زیست بسیار متفاوت و پیچیده می‌باشد. گازوئیل مورد استفاده در این پژوهش از شرکت ملی پخشفرآوردهای نفتی ایران تهیه گردید. مشخصات هیدروکربن‌های موجود در این گازوئیل در شکل (۲) آمده است.



شکل ۲ هیدروکربن‌های آلیاتیک موجود در نمونه‌ی گازوئیل (کرومتوگرافی گازی)

روش انجام کار

برای انجام پاکسازی در مقیاس آزمایشگاهی و به روش استخراج بخارات، یک پایلوت ساخته شد. پایلوت ساخته شده برای استخراج بخارات شامل قسمت‌های (۱) استوانه خاک، (۲) پمپ مکنده، (۳) دمنده‌ی هوا، (۴) دستگاه Heating و (۵) دستگاه

حجمی ۲۰٪ و (۴۰٪) رس به صورت نمونه‌های کوچک مخلوط شد تا به مقدار مورد نیاز خاک جدید ساخته شود. سپس عملیات آلووده‌سازی مشابه قبل انجام گردید.

در هنگام ساخت نمونه‌های آلووده دقت کافی به عمل آمد که آلووده‌سازی با سرعت زیاد انجام شود تا خاک آلووده فرصت قرار گرفتن در معرض هوای بیرون را نداشته باشد. قرار گرفتن در معرض هوای ممکن است زمانی فرآیند برخی از ترکیبات نمونه را فراموش کند. همچنان بعد از ساخت هر کدام از نمونه‌های ۱۰۰ گرمی، خاک آلووده درون ظرفی قرارداده شد تا مانع از قرار گرفتن خاک آلووده در معرض هوای نور گردد و تعییری در ترکیبات آن رخ ندهد. نکته‌ی قابل توجه دیگر این بود که خاک آلووده شده می‌باشد ۲۴ ساعت درون ظرف نگهداری باقی می‌ماند تا مواد موجود در خاک و فازهای مختلف آن‌ها به حالت تعادل برسند.

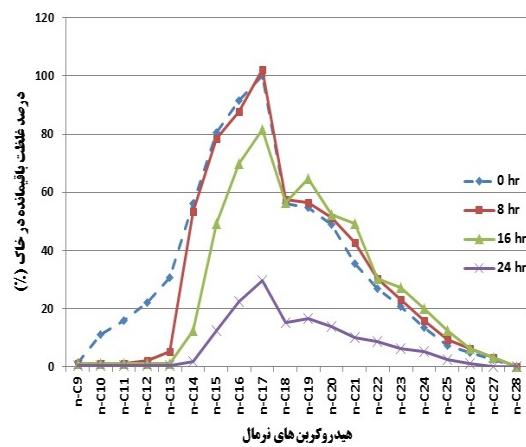
برای شروع آزمایش، ابتدا خاک آلووده در سه مرحله درون استوانه‌ی آزمایش ریخته شد و در هر مرحله با ۵ ضربه (به منظور یکسان‌سازی تمامی نمونه‌ها) کوبیده گردید. سپس در پوش استوانه بسته شد و استوانه بر روی پایه‌ی عمودی خود قرار گرفت و لوله‌های دمش و مکش به ابتداء و انتهای آن متصل گردید. سپس دمای مورد نظر برای آزمایش انتخاب و همزمان پمپ مکنده، دمنده‌ی هوای سیستم کنترل کننده‌ی حرارت روشن گردیدند. با شروع آزمایش فشار و دبی هوای قرائت و در فواصل زمانی مشخص کنترل می‌شد. زمان انتخابی برای آزمایش‌ها ۱۶، ۸ و ۲۴ ساعت بود. با اعمال روش SVE و گذشت زمان، خاک پاک‌سازی می‌شد و غلظت هیدروکربن‌های درون آن خاک کاهش می‌یافت. بعد از ۱۶، ۸ و ۲۴ ساعت، نمونه‌برداری از قسمتی مشخص از استوانه‌ی خاک (در ارتفاع ۱۰ سانتی‌متری از پایین استوانه) انجام گردید. نمونه‌ها در ظروفی مخصوص نگهداری شد و بعد از

تولید حرارت در محفظه‌ی گالوانیزه و همچنان یک کنترل کننده‌ی دیجیتال بود که با استفاده از یک حسگر در مسیر جریان هوای ورودی به استوانه‌ی خاک، دمای هوای ورودی به ستون خاک را تغییر می‌داد و دمای مورد نظر را ثابت نگه می‌داشت. عملکرد کنترل کننده به این صورت بود که در صورت خارج شدن دمای سیستم از یک محدوده‌ی تعیین شده برای دستگاه، المنت را فعال و یا غیرفعال می‌ساخت تا دما همیشه در محدوده‌ی مورد نظر باقی بماند. دمای انتخابی برای همه‌ی آزمایش‌های بررسی اثر رس، ۳۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و برای بررسی اثر حرارت ۴۰، ۳۰ و ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد بود.

به‌منظور کنترل شرایط سیستم آزمایش و ثابت نگاه داشتن شرایط در آزمایش‌ها، دو عدد فشارسنج یکی بر روی ستون خاک و یکی بر روی پمپ مکنده نصب گردید. در این صورت با بروز هرگونه ناپایداری در فشار سیستم در حین یک آزمایش و یا تفاوت فشار بین آزمایش‌های مختلف، آزمایش مربوط متوقف و تکرار می‌گردد تا نتایج نهایی تحت تأثیر قرار نگیرند. برای کنترل مجدد دمای ستون خاک یک دماسنج نیز بر روی ستون خاک نصب گردید تا دمای هوای عبوری از سیستم قبل از ستون خاک و بعد از آن ثبت و کنترل گردد. همچنان یک عدد فلومتر نیز در مسیر جریان هوای قرار داده شد تا دبی عبوری جریان و تعییرات آن کنترل گردد.

پس از تهیه‌ی مواد و لوازم اولیه‌ی مورد نیاز، آماده‌سازی نمونه‌های خاک آغاز می‌گردد. در ابتداء خاک مورد نظر تهیه و در ظروف مخصوص نگهداری شد تا تعییرات رطوبت در آن قابل کنترل باشد. در حالت اول برای ساخت نمونه‌ی ماسه بادی آلووده به گازوئیل به میزان ۵۰۰۰ ppm، هر ۱۰۰ گرم از خاک با ۵ گرم گازوئیل به صورت دستی مخلوط می‌شد. در حالت دوم (و سوم) که ساخت ماسه بادی با ۲۰٪ (و ۴۰٪) رس مورد نیاز بود، ابتداء خاک ماسه بادی با نسبت

ساعت انجام گرفت. به عبارت دیگر در صورتی که پاکسازی در ۸ ساعت پایانی مطابق روند ساعات قبل انجام می‌گرفت راندمان حذف به 20% رسید حال آنکه راندمان حذف در ۸ ساعت پایانی ۳ برابر روند مورد انتظار انجام گرفت. در نهایت راندمان پاکسازی بعد از ۲۴ ساعت تا $78/4\%$ پیشرفت داشت.



شکل ۴ پاکسازی هیدروکربن‌های نرمال از ماسه‌بادی (در شروع آزمایش درصد غلظت هیدروکربن‌ها نسبت به هیدروکربنی که بیشترین غلظت را داراست سنجیده شده است)

همان‌طور که در شکل قابل تشخیص است عمده‌ی هیدروکربن‌های سبک (C-9 تا C-13) با راندمانی بالادر همان ۸ ساعت اول پاکسازی شدند، بنابراین به نظر می‌رسد زمان عملکرد مناسب برای پاکسازی آن‌ها ۸ ساعت باشد. برخی از هیدروکربن‌های سنگین در ۱۶ ساعت اول دارای روندی افزایشی بودند و بعد از آن پاکسازی شدند. به نظر می‌رسد با توجه به تمایل شکست مولکول‌های هیدروکربنی سنگین به مولکول‌های سبک‌تر و رسیدن به حالت پایدار، علت این افزایش غلظت در هیدروکربن‌های سنگین، تبدیلات صورت گرفته هیدروکربن‌ها به هم، به خصوص تبدیل ایزومرها به هیدروکربن‌های نرمال باشد [22,23]. راندمان حذف برای هیدروکربن‌های C-9 تا C-28 به ترتیب برابر با $72, 97, 98, 99, 99, 98, 84, 80, 73, 72, 70, 68, 67, 66, 65, 64, 63, 62, 61, 60, 59, 58, 57, 56, 55, 54, 53, 52, 51, 50, 49, 48, 47, 46, 45, 44, 43, 42, 41, 40, 39, 38, 37, 36, 35, 34, 33, 32, 31, 30, 29, 28, 27, 26, 25, 24, 23, 22, 21, 20, 19, 18, 17, 16, 15, 14, 13, 12, 11, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0$ تا 1 میزان میزان پاکسازی را در فاصله‌ی زمانی ۱۶ ساعت افزایش می‌نماید.

آن برای تعیین غلظت هیدروکربن‌های آلیاتیک قبل و بعد از اعمال استخراج بخارات، آزمایش کرومتوگرافی گازی (GC) بر روی آن‌ها انجام گردید.

برای انجام کرومتوگرافی گازی بر روی هر کدام از نمونه‌ها، حدود ۲ گرم از هر کدام از نمونه‌ها به روش استاندارد استخراج شد و مطابق با روش کرومتوگرافی گازی مورد آزمایش قرار گرفت [21]. دستگاه کرومتوگرام مدل Magnetic 8430 مجهر به آشکارساز یونش شعله‌ای بود. ستون جداسازی از نوع بسته‌ای با طول 3m و قطر 0.32 mm میلی‌متر و دمای ستون و آشکارساز 230°C درجه سانتی گراد بود. گازهای تولید شعله، هوا($270\text{cm}^3/\text{min}$) و هیدروژن ($30\text{cm}^3/\text{min}$) و گاز حامل، نیتروژن بود.

نتایج و بحث

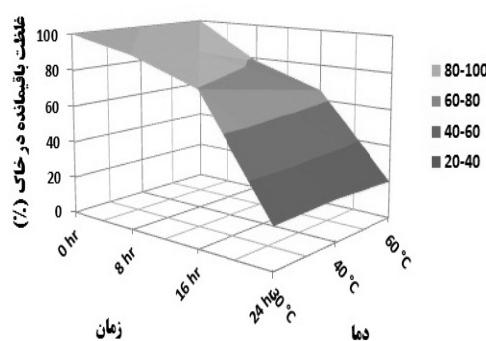
در این بخش نتایج حاصل از آزمایش کرومتوگرافی گازی بر روی نمونه‌های اولیه‌ی الوده و نمونه‌های گرفته شده بعد از ۱۶، ۸ و ۲۴ ساعت از گذشت پاکسازی در سه گروه خاک بیان شده است: (۱) ماسه‌بادی، (۲) ماسه‌بادی با 20% حجمی رس کانولینیت و (۳) ماسه‌بادی با 40% حجمی رس کانولینیت. در آخر راندمان حذف و روند پاکسازی هیدروکربن‌ها در سه خاک و در دماهای $30, 40$ و 60°C درجه سانتی گراد تحت بررسی و مقایسه قرار گرفته است.

ماسه‌بادی

برش‌های هیدروکربنی آلیاتیک قابل تشخیص در خاک الوده به گازوئیل شامل ۲۰ هیدروکربن C-9 تا C-28 بود. روند حذف هر کدام از هیدروکربن‌های نرمال از ماسه‌بادی به صورت مجزا و در یک نمودار در شکل (۴) آمده است.

راندمان حذف آلاینده‌ها در ۸ ساعت ابتدایی $7/7\%$ در ۸ ساعت دوم $13/13\%$ و در ۸ ساعت پایانی $58/58\%$ بود. بیشترین میزان پاکسازی در فاصله‌ی زمانی ۱۶ تا ۲۴ ساعت انجام گرفت.

کل هیدروکربن‌های نرمال و ایزومر (نیز، از روند مشابه هیدروکربن‌های نرمال و ایزومرها در حذف تبعیتمی نمود. تنها تفاوت موجود، سرعت بیشتر حذف ایزومرها در ۸ ساعت ابتدایی نسبت به حذف هیدروکربن‌های نرمال مشابه در همان مدت بود. به طوری که راندمان حذف ایزومرها در پایان ۸ ساعت ۱۴ درصد بیشتر از هیدروکربن‌های نرمال آنها بود. این در حالی است که در این زمان غلظت برخی از هیدروکربن‌های نرمال سنتگین افزایش یافت. این موضوع می‌تواند دلیلی بر تبدیل ایزومرها به هیدروکربن‌های نرمال و افزایش غلظت آنها باشد. با تنظیم دمای هوای ورودی به ستون خاک در حالات ۴۰ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد و اعمال استخراج بخارات، روند حذف مجموع هیدروکربن‌های آلیفاتیک در پایان پاکسازی مطابق نمودار شکل (۷) بود.



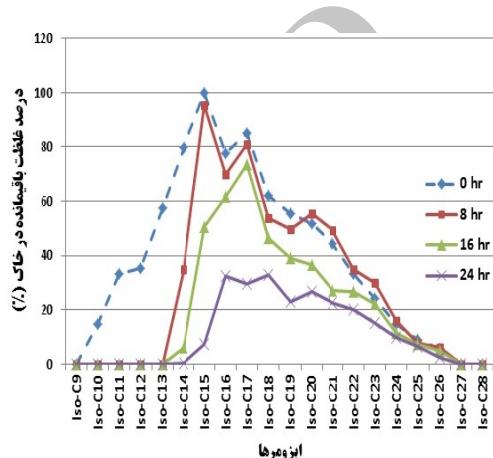
شکل ۷ پاکسازی مجموع هیدروکربن‌های نرمال در دماهای مختلف از ماسه‌بادی

درصد غلظت هیدروکربن‌های باقی‌مانده در ماسه‌بادی در پایان ۲۴ ساعت و در دماهای ۴۰، ۳۰، ۲۰ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب برابر با ۲۱/۵۶، ۲۱/۳۵ و ۲۰/۲۱ درصد بود. نکته‌ی جالب توجه این‌جا است که به نظر می‌رسد در این حالت دمای آزمایش تأثیر محسوسی در افزایش راندمان پاکسازی نداشته است.

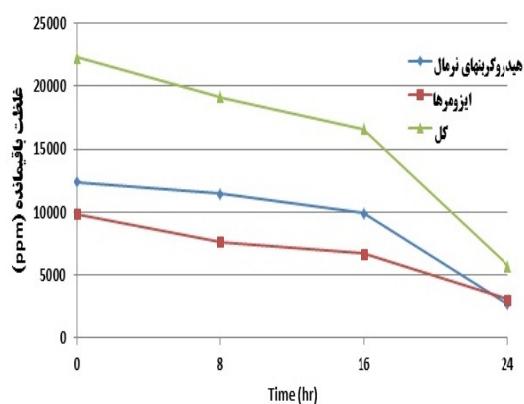
۶۹، ۷۰، ۷۱، ۷۲، ۷۳، ۷۶ و ۱۰۰ درصد بود.

شکل (۵) نشان‌دهنده‌ی تغییرات هر کدام از ایزومرهای هیدروکربنی موجود در خاک ماسه‌بادی آلووده به گازوئیل با گذشت زمان می‌باشد.

در صورت مقایسه‌ی بین روند حذف هیدروکربن‌های نرمال، ایزومرها و کل هیدروکربن‌ها که از مجموع این دو گروه تشکیل شده است شکل (۶) به دست می‌آید.



شکل ۵ پاکسازی ایزومرها از ماسه‌بادی (در شروع آزمایش درصد غلظت هیدروکربن‌ها نسبت به هیدروکربنی که بیشترین غلظت را داراست سنجیده شده است)



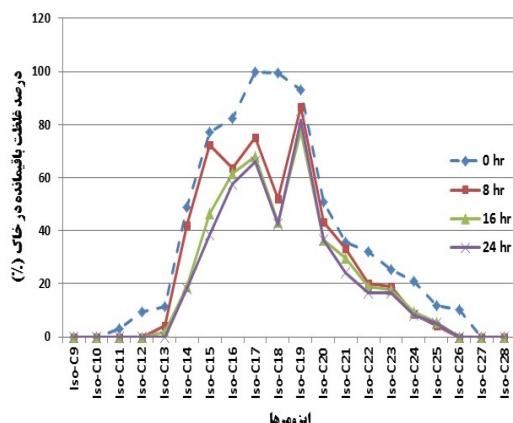
شکل ۶ پاکسازی ماسه‌بادی از هیدروکربن‌های نرمال و ایزومرها

مطابق شکل، تغییرات کلی هیدروکربن‌های نرمال مشابه ایزومرها بود و طبیعتاً روند پاکسازی خاک از

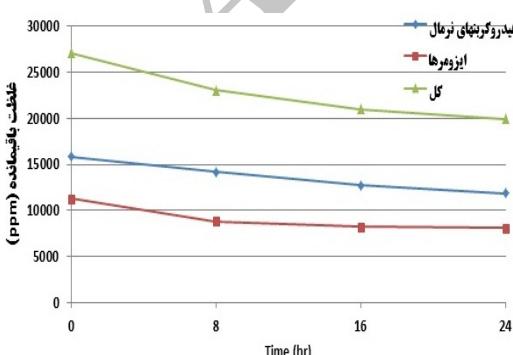
شکل (۹) نشان دهندهٔ تغییرات هر کدام از ایزومرهای هیدروکربنی در حالت ماسه‌بادی با $\% ۲۰$ رس با گذشت زمان می‌باشد.

در صورت مقایسه‌ی بین روند حذف هیدروکربن‌های نرمال، ایزومرها و کل هیدروکربن‌ها که از مجموع این دو گروه تشکیل شده است شکل (۱۰) به دست آمد.

در این حالت نیز سرعت حذف ایزومرها در ۸ ساعت ابتدایی نسبت به حذف هیدروکربن‌های نرمال مشابه در همان مد بیشتر بود. به‌طوری‌که راندمان حذف ایزومرها در پایان ۸ ساعت ۱۲ درصد بیشتر از هیدروکربن‌های نرمال آن‌ها بود.



شکل ۴ پاکسازی ایزومرها از ماسه بادی با ۲۰٪ رس (در شروع آزمایش در صد غلطت هیدروکربن‌ها نسبت به هیدروکربنی که پیش ترین غلطت را داراست سنجیده شده است)

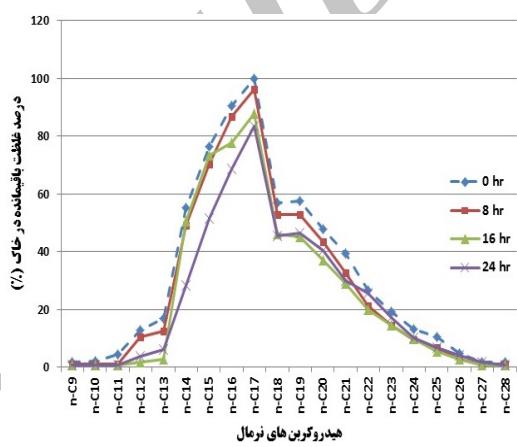


شکل ۱۰ پاکسازی ماسه بادی با ۲۰٪ رسانه هیدرولوگیک

رس ۲۰٪ با بادی سه ماسه

در این حالت روند حذف هر کدام از هیدروکربن‌ها به صورت مجزا و در یک نمودار، مطابق شکل (۸) گردید.

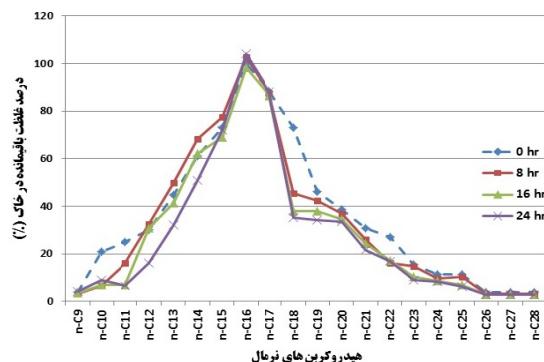
در این میزان اختلاط ماسه بادی با رس، راندمان حذف در ۸ ساعت اول ۱۰٪، در ۸ ساعت دوم ۹٪ و در ۸ ساعت آخر ۶٪ بوده است. در مجموع با وجود رس در ماسه بادی، راندمان حذف در این حالت ۲۰٪ نسبت به ماسه بادی به میزان ۵۳/۱۶٪ کاهش یافت و به رسید. ۲۵/۲۴٪



شکل ۸ پاکسازی هیدروکربن‌های نزمال از ماسه بادی با ۲۰٪ رس (در شروع آزمایش در صد غلظت هیدروکربن‌ها نسبت به هیدروکربنی که بیش ترین غلظت را دارا است سنجیده شده است)

عملدهی پاکسازی هیدرورکربن‌های سنگین C-18 تا
C-28 و همچنان هیدرورکربن‌های سبک C-9 تا
C-13 در ۱۶ ساعت اول به‌وقوع پیوست (زمان
عملکرد مناسب). پاکسازی هیدرورکربن‌های C-14 تا
C-18 در شکل بیان‌کننده‌ی این موضوع است که
بیشترین میزان پاکسازی برای آن‌ها در ۸ ساعت
انتهایی به‌وقوع پیوسته است. راندمان حذف برای
هیدرورکربن‌های C-9 تا C-28 به ترتیب برابر با ۵۰،
۶۰، ۷۰، ۸۱، ۹۱، ۱۰۱، ۱۱۱، ۱۲۱، ۱۳۱، ۱۴۱،
۱۵۱، ۱۶۱، ۱۷۱، ۱۸۱، ۱۹۱، ۲۰۱، ۲۱۱، ۲۲۱، ۲۳۱،
۲۴۱، ۲۵۱، ۲۶۱، ۲۷۱، ۲۸۱، ۲۹۱، ۳۰۱، ۳۱۱، ۳۲۱، ۳۳۱،
۳۴۱، ۳۵۱، ۳۶۱، ۳۷۱، ۳۸۱، ۳۹۱، ۴۰۱، ۴۱۱، ۴۲۱، ۴۳۱، ۴۴۱، ۴۵۱ و ۴۶۱ درصد بود.

۱/۴۹٪ کاهش یافت و به ۷۵/۲۳٪ رسید.



شکل ۱۲ پاکسازی هیدرولکربن های نرمال از ماسه بادی با ۴۰٪ زرس در شروع آزمایش درصد غلظت هیدرولکربن ها نسبت به هیدرولکربنی که بیشترین غلظت را داراست سنجیده شده است)

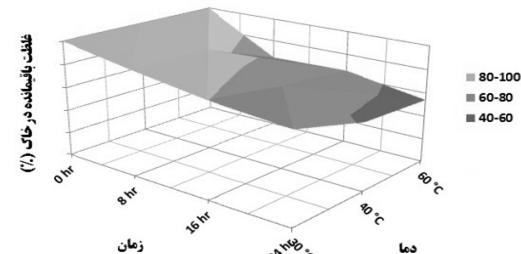
رونده کاهش راندمان نشان‌دهنده‌ی این مطلب است که به نظر می‌رسد مجاری اصلی عبور جریان هوا در خاک ماسه‌بادی، در حالت وجود ۲۰٪ زرس از ریزدانه پرشده و از این درصد به بعد افزایش میزان رس، راندمان حذف را به‌آرامی کاهش داده است. تا قبل از پر شدن مجاری اصلی جریان هوا از ریزدانه، هرگونه تغییر در میزان رس اثر شدیدی بر راندمان پاکسازی خاک به‌کندی تحت تأثیر قرار می‌گیرد.

شکل (۱۳) نشان‌دهنده‌ی تغییرات هر کدام از ایزومرهای هیدرولکربنی در حالت ماسه‌بادی با ۴۰٪ زرس با گذشت زمان می‌باشد.

در صورت مقایسه‌ی بین روند حذف هیدرولکربن های نرمال، ایزومرها و کل هیدرولکربن ها که از مجموع این دو گروه تشکیل شده است، شکل (۱۴) به دست می‌آید.

با تنظیم دمای هوا ورودی به ستون خاک در حالات ۴۰ و ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و اعمال استخراج بخارات، حذف مجموع هیدرولکربن های آلیاتیک در پایان پاکسازی روندی مطابق نمودار شکل (۱۵) را نشان داد.

با تنظیم دمای هوا ورودی به ستون خاک در حالات ۴۰ و ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و اعمال استخراج بخارات، روند حذف مجموع هیدرولکربن های آلیاتیک در پایان پاکسازی مطابق نمودار شکل (۱۱) مشاهده گردید.



شکل ۱۳ پاکسازی مجموع هیدرولکربن های نرمال در دماهای مختلف از ماسه‌بادی با ۴۰٪ زرس

درصد غلظت هیدرولکربن های باقیمانده در ماسه‌بادی با ۴۰٪ زرس در پایان ۲۴ ساعت و در دماهای ۴۰، ۳۰ و ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به ترتیب برابر با ۵۷/۴۶، ۷۴/۷۶ و ۵۴/۱۶ درصد بود. به نظر می‌رسد در حالت وجود ۲۰٪ زرس، اثر وجود حرارت در خلال پاکسازی به خوبی خود را نشان داده و خاک در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به میزان ۶/۲۰٪ بیشتر پاکسازی شده است. نکته‌ی قابل توجه دیگر اختلاف کم درصدی میان راندمان حذف در دماهای ۴۰ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد است.

ماسه‌بادی با ۴۰٪ زرس

در این حالت روند حذف هر کدام از هیدرولکربن های بصریت مجزا و در یک نمودار، مطابق شکل (۱۲) بود. با افزایش درصد رس تا ۴۰٪ درصد، در مقایسه با حالت قبل، پاکسازی در ۸ ساعت ابتدایی دچار اختلال شد و در این مدت خاک تنها ۲٪ پاکسازی گردید. در ساعت‌های بعدی پاکسازی مشابه حالت ۲۰٪ زرس و با سرعت کمتری انجام شد. در این حالت راندمان حذف نسبت به حالت ۲۰٪ زرس، به میزان

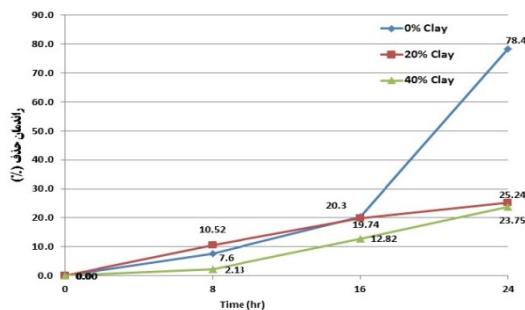
بررسی اثر میزان رس کانولینیت و حرارت در پاکسازی خاک...

سانتی گراد به میزان ۱۲/۵٪ بود. نکهای قابل توجه دیگر افزایش اختلاف میان راندمان حذف در دماهای ۴۰ و ۶۰ درجهی سانتی گراد و رسیدن به ۶/۸۵ درصد است.

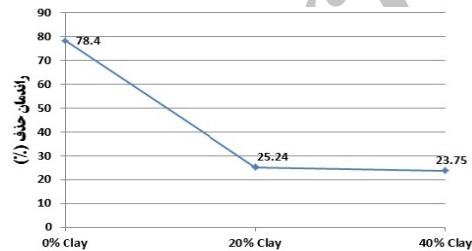
مقایسه‌ی سه خاک

با مقایسه‌ی راندمان پاکسازی کل هیدروکربن‌های خاک در سه حالت ماسه‌بادی، ماسه‌بادی با ۲۰٪ رس و ماسه‌بادی با ۴۰٪ رس و در دمای ۳۰ درجهی سانتی گراد نمودار شکل (۱۶) به دست می‌آید.

با توجه به نتایج به دست آمده، همان‌طور که در شکل (۱۷) نمایان است، تغییرات راندمان حذف با مقادیر مختلف رس، روندی لگاریتمی را دارا بود.



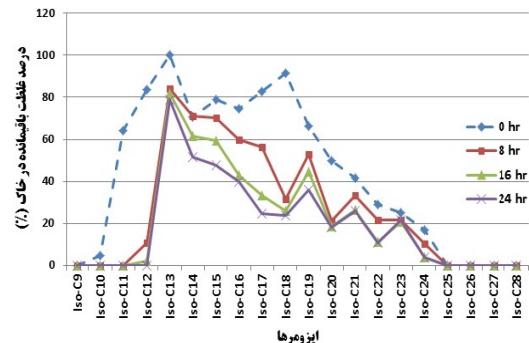
شکل ۱۶ مقایسه راندمان پاکسازی در سه خاک



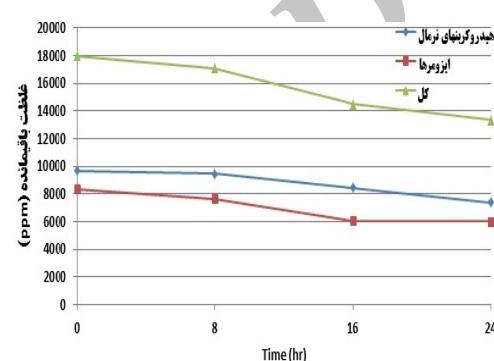
شکل ۱۷ لگاریتمی بودن راندمان حذف با افزایش رس

نتیجه‌گیری

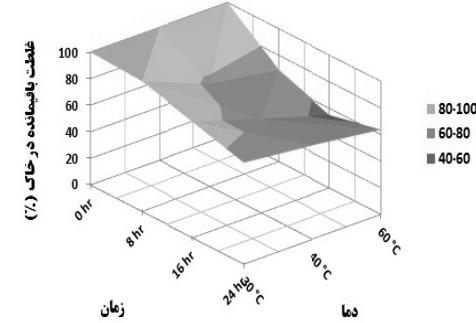
استخراج بخارات خاک به عنوان ابزاری مؤثر در پاکسازی خاک‌های غیر اشباع آلوده شده با VOCs شناخته می‌شود. در این مقاله راندمان پاکسازی SVE در درصدهای مختلف رس موجود در ماسه‌بادی و همچنین در دماهای متفاوت بررسی شد



شکل ۱۳ پاکسازی ایزومرها از ماسه‌بادی با ۴۰٪ رس (در شروع آزمایش درصد غلظت هیدروکربن‌ها نسبت به هیدروکربنی که بیشترین غلظت را داراست سنجدیده شده است)



شکل ۱۴ پاکسازی ماسه‌بادی با ۴۰٪ رس از هیدروکربن‌های ایزومرها



شکل ۱۵ پاکسازی مجموع هیدروکربن‌های نرمал در دماهای مختلف از ماسه‌بادی با ۴۰٪ رس

درصد غلظت هیدروکربن‌های باقی‌مانده در ماسه‌بادی با ۴۰٪ رس در پایان ۲۴ ساعت و در دماهای ۳۰، ۴۰ و ۶۰ درجهی سانتی گراد به ترتیب برابر با ۷۶/۲۵، ۷۶/۵۳، ۶۳/۶۸ و ۷۰/۵۳ درصد بود. در این حالت اثر وجود حرارت در خلال پاکسازی کمتر شد و اختلاف پاکسازی خاک در دماهای ۳۰ و ۶۰ درجهی

میزان پاکسازی برای هیدروکربن‌های سبک بیشتر از سایر هیدروکربن‌ها بوده است. در این حالت به نظر می‌رسد زمان عملکرد مناسب برای پاکسازی هیدروکربن‌های سنگین ۱۶ ساعت می‌باشد و بعد از این زمان عملاً پاکسازی این هیدروکربن‌ها متوقف می‌گردد.

(۲-۳) در حالت وجود ۴۰٪ رس روند پاکسازی برای هیدروکربن‌های سبک نسبت به بقیه‌ی هیدروکربن‌ها با سرعت بیشتری انجام گرفت. هیدروکربن‌های متوسط در ۸ ساعت ابتدایی، استخراج بخارات به دلیل تبدیلات هیدروکربنی، مقداری افزایش داشتند و بعد از آن تا پایان ۲۴ ساعت روندی کاهشی پیش گرفتند. به طوریکه در پایان ۲۴ ساعت نسبت به شروع کار پاکسازی شدند. روند پاکسازی در هیدروکربن‌های سنگین به صورتی ملایم و با سرعتی پایین انجام گرفت.

(۳) نتیجه‌ی جالب توجه دیگر که از مقایسه‌ی پاکسازی هیدروکربن‌های سبک، متوسط و سنگین در سه حالت فوق به دست آمد این است که با افزوده شدن درصد رس در خاک ماسه‌بادی، روند تبدیلات هیدروکربنی به یکدیگر از هیدروکربن‌های سنگین به هیدروکربن‌های با وزن متوسط انتقال یافت.

(۴) روند حذف ایزومرهای هیدروکربنی در هر سه حالت خاک موجود، نشان‌دهنده‌ی این مطلب است که پاکسازی ایزومرها در ۸ ساعت ابتدایی با سرعتی بیشتر نسبت به هیدروکربن‌های نرمال مشابه صورت گرفته است (برای حالت عدم وجود رس ۱۴٪ بیشتر و برای حالت ۲۰٪ رس به میزان ۱۲٪ بیشتر) و این در حالی است که در این ۸ ساعت غلظت برخی از هیدروکربن‌های نرمال سنگین افزایش یافت و این موضوع تأییدی بر تبدیل ایزومرها و شکسته شدن شاخه‌های آن‌ها به هیدروکربن‌های نرمال و در نتیجه افزایش غلظت

که منجر به نتایج ذیل گردید:

(۱) در حالت عدم وجود رس، راندمان پاکسازی بعد از ۲۴ ساعت تا ۷۸/۴٪ پیشرفت داشت. هنگامی که خاک دارای ۲۰٪ رس بود راندمان حذف به میزان ۵۳/۱۶٪ کاهش یافت و به ۲۵/۲۴٪ رسید. با افزایش درصد رس تا ۴۰٪ درصد، راندمان حذف به میزان ۱/۴۹٪ کاهش یافت و به ۲۳/۷۵٪ رسید.

(۲) با تقسیم‌بندی هیدروکربن‌های قابل شناسایی C-۹ تا C-۲۸ به سه گروه هیدروکربن‌های سبک C-۹ تا C-۱۱، هیدروکربن‌های متوسط C-۱۲ تا C-۱۶ و هیدروکربن‌های سنگین C-۱۷ تا C-۲۸ نتایج زیر به دست آمد:

۱-۲- در حالت عدم وجود رس غلظت هیدروکربن‌های سنگین پس از ۸ ساعت افزایش یافت و از غلظت سایر هیدروکربن‌ها کاسته شد. اما در مجموع میزان کاهش غلظت هیدروکربن‌ها بسیار بیشتر از افزایش غلظت‌ها در اثر تبدیلات هیدروکربن‌ها به یکدیگر بود. در این حالت در پایان ۲۴ ساعت خاک به میزان قابل توجهی پاکسازی شد. مطابق با شواهد موجود علت این افزایش غلظت در هیدروکربن‌های سنگین، تبدیلات صورت گرفته‌ی هیدروکربن‌ها به هم، به خصوص تبدیل ایزومرها به هیدروکربن‌های نرمال بود. هم‌چنین با توجه به پاکسازی سریع خاک از هیدروکربن‌های سبک، زمان عملکرد مناسب SVE برای پاکسازی هیدروکربن‌های سبک در این حالت ۸ ساعت بود.

۲-۲- در حالت وجود ۲۰٪ رس تمامی هیدروکربن‌ها به میزانی متوسط پاکسازی شدند. به گونه‌ای که راندمان حذف هیدروکربن‌ها در ۸ ساعت ابتدایی نسبت به حالت عدم وجود رس که در آن هیدروکربن‌های سنگین در حال تبدیل به یکدیگر بودند در مجموع بیشتر بود. در این حالت نیز

هم نداشت.
۳-۵- در حالت ماسه‌بادی با ۴۰٪ رس اثر حرارت نسبت به حالت قبلی کمتر شد و خاک در دمای ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و در پایان ۲۴ ساعت به میزان ۱۲/۵۷ درصد بیشتر از دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد پاکسازی گردید. به نظر می‌رسد با افزایش درصد رس از ۲۰ به ۴۰ درصد و با پررنگ‌تر شدن پارامتر بافت خاک دوباره از اثر حرارت کاسته شده است. نکته‌ی قابل توجه دیگر بیشتر شدن تفاوت میان پاکسازی در دو حالت ۴۰ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد نسبت به حالت قبلی است.

در صورت مقایسه‌ی میان پارامترهای مؤثر در راندمان روش استخراج بخارات که در این مقاله مورد بررسی قرار گرفتند مشخص می‌شود که در هر سه حالت پارامتر بافت خاک با توجه به سهم بیشتر در تغییر راندمان پاکسازی، نقش تعیین کننده‌تری را نسبت به حرارت در پاکسازی به روش استخراج بخارات ایفا می‌کند.

آن‌ها در ۸ ساعت ابتدایی عملکرد پاکسازی می‌باشد.

(۵) روند حذف هیدروکربن‌های آلیاتیک با اعمال حرارت در زمان پاکسازی، نشان‌دهنده‌ی این مطلب است که:

۱-۵- در حالت ماسه‌بادی، تغییر دما اثر محسوسی در روند پاکسازی و راندمان آن نداشت و پاکسازی در هر سه دما با سرعتی بالا و به میزان تقریباً یکسان انجام گرفت. در این حالت به نظر می‌رسد پارامتر بافت خاک نقش اصلی را در راندمان پاکسازی ایفا کرده است.

۲-۵- با افزایش درصد رس به میزان ۲۰٪، اثر حرارت به خوبی خود را نشان داد و خاکدر دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و در پایان ۲۴ ساعت به میزان ۲۰/۶ درصد بیشتر از دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد پاکسازی شد. در این حالت به علت وجود ۲۰٪ رس، پاکسازی کلی خاک به میزان قابل توجهی کاهش یافت اما اثر حرارت نقشی تعیین‌کننده را داشت. البته در این حالت پاکسازی در دمای ۴۰ و ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد اختلاف چندانی با

مراجع

1. Riser-Roberts, Eve. "Remediation of petroleum contaminated soils: Biological, physical and chemical process", s. l. Lewis publisher, (1998) .
2. U. S Environmental Protection Agency (EPA) , Adopted from: http://www.epa.gov/swerust1/pubs/tum_ch13.pdf , (2002)
3. J. S. Thornton, et al. "Removal of gasoline vapor from aquifers by forced venting", Hazardous Material Spills Conference Proceedings Prevention, Behavior, Control and Cleanup of Spills and Waste Sites. pp. 279–285. (1984) .
4. U. S Environmental Protection Agency (EPA) , Technology innovation and Field services division, Adopted from: <http://clu-in.org/techfocus/>. Hazardous Waste Clean-Up Information,(CLU-IN)
5. F. I. Khan, T. Husain, R. Hejazi,"An overview and analysis of site remediation technologies", *Int. J. of Environmental. Management*, 71, pp. 95-122, (2004)
6. Suthersan, Ed. Suthan S. "Soil Vapor Extraction Remediation Engineering: design concepts", Boca Raton: CRC Press LLC, (1999) .
7. U. S Environmental Protection Agency (EPA) , "Soil vapor extraction, treatment technologies for site cleanup". (Oct. 1994) .

8. Manoel M. M. Nobre, Rosane C. M. Nobre, "Soil vapor extraction of chlorinated solvents at an industrial site in Brazil", Departamento de Geociências, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, Brazil. . *Journal of hazardous materials*, s. l. : Elsevier.
9. U. Frank, et al. "Remediation of low permeability subsurface formations by fracturing enhancement of soil vapor extraction", *Int. J. of Hazardous Materials*, 40, pp. 191–201, (1995)
10. J. T. Albergaria, et al. "Remediation efficiency of vapor extraction of sandy soils contaminated with cyclohexane: influence of air flow rate water and natural organic matter content", *Int. J. of Environmental pollution*, 143, pp. 146-152, (2006)
11. P. Fine, B. Yaron,"Outdoor experiments on enhanced volatilization by venting of kerosene component from soil", *Int. J. of contaminant hydrology*,12(4) , pp. 35-374, (April 1993)
12. Qin Chuan-yu, et al. "Study of influencing factors on removal of chlorobenzene from unsaturated zone by soil vapor extraction", *Int. J. of Hazardous Materials*, 176, pp. 294-299, (2010)
13. José Tomas Albergaria, Maria da Conceicao, M. Alvim-Ferraz, Cristina Delerue-Matos,"Soil vapor extraction in sandy soils: Influence of airflow rate", Porto, Portugal: Elsevier, (2008)
14. رضایی، بهجت و صبور، محمد رضا، "بررسی کارایی روش استخراج بخارات از خاک در پاکسازی خاک‌های آلوده به مواد نفتی"، پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد، تهران، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، (۱۳۸۹).
15. Poppendieck, D. G. , Loehr,R. C. , Webster, M. T. , "Predicting hydrocarbon removal from thermally enhanced soil vapor extraction systems", *Int. J. of Hazardous Materials*, B69 ,pp. 81–93, (1999)
16. Webb, S. W. , Phelan, J. M, "Effect of soil layering on NAPL removal behavior in soil-heated vapor extraction", *Int. J. of Contaminant Hydrology*, 27 ,pp. 285-308, (1997)
17. Fleming, D. , "Electrical Resistance Heating for Rapid Remediation of DNAPL", Thermal Remediation Services, Inc. , (April 2003)
18. Dawei, L. , Yaobin, Z. , Xie, Q. , Yazhi, Z. "Microwave thermal remediation of crude oil contaminated soil enhanced by carbon fiber", *Int. J. of Environmental Sciences*, 21, pp. 1290–1295, (2009)
19. Zhou ,Q. X. , Song, Y. F. "Remediation of contaminated soils principles and methods", China: Science Press, (2004).
20. "Definition of clay and clay mineral", *Journal report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees*, Clays and Clay Minerals, pp: 255–256, (1995).
21. مک نایر، الف. ج. ، بونلی، ه. م ، ترجمه‌ی کمالی زاد، ع. ، "مبانی کروماتوگرافی گازی"، چاپ اول، مرکز نشر دانشگاهی، تهران، . (۱۳۶۷)
22. Eugege, R., Weiner,P. h. D. , "Application of Environmental Chemistry", London: Lewis, CRC Press, (2000)
23. Stumm,W. , "Chemistry of the Solid-Water Interface. Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems", New York: John Wiley & Sons Inc. , pp. 448,(1992)