

پاک‌سازی آلاینده‌های نفتی از خاک با بهره‌گیری از روش اکسایش پیشرفته ترکیبی فنتون و سولفات رادیکال (مطالعه موردی: مسجد سلیمان)

الهام عظیمیان*^۱، علی کدخدایی^۲، مجید بغدادی^۳، اصغر اصغری مقدم^۴، رضا مرادی^۵

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد زمین‌شناسی زیست‌محیطی، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز

kadkhodaie_ali@tabrizu.ac.ir

۲. استادیار گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم طبیعی دانشگاه تبریز

m.baghdadi@ut.ac.ir

۳. استادیار گروه عمران، دانشکده محیط‌زیست دانشگاه تهران

moghadam@tabrizu.ac.ir

۴. دانشیار گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز

Remoradi58@gmail.com

۵. کارشناسی ارشد زیست‌محیطی، دانشگاه چمران

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۲/۱۲/۸

تاریخ وصول مقاله: ۱۳۹۲/۸/۲۶

چکیده

آلودگی خاک مناطقی که روی میدان‌های نفتی واقع شده‌اند، از بزرگ‌ترین مشکلات زیست‌محیطی است، زیرا این مناطق همواره تحت تأثیر آلاینده‌های نفتی قرار دارند. از آنجا که کشور ما دارای منابع فراوان نفتی و گازی است، شهرهای جنوبی و به خصوص حاشیه خلیج فارس، تحت تأثیر این معضل بوده‌اند. فرایند اکسایش پیشرفته از مهم‌ترین تکنولوژی‌ها، برای اکسید و تخریب طیف وسیعی از آلاینده‌های آلی در خاک و آب در مدت کوتاه با بازدهی بالاست. هدف از این تحقیق بررسی تأثیر حذف آلاینده‌های نفتی از طریق فرایند اکسایش پیشرفته در خاک‌های آلوده شده در شهرستان مسجد سلیمان است که به وسیله چشمه‌های نفتی در مناطق مسکونی مانند سی برنج و نفتون آلوده شده‌اند. در این راستا با مطالعات خاک‌شناسی و زمین‌شناسی اولیه برای حذف ترکیبات نفتی از خاک، از اکسیدکننده‌های پراکسید هیدروژن و پتاسیم پرسولفات استفاده شده است. استخراج ترکیبات نفتی از خاک به روش سوکسله انجام شد. میزان ترکیبات نفتی در خاک نمونه‌برداری شده از طریق روش وزن سنجی ۶/۸ درصد تعیین شد. با توجه به بهینه‌کردن هیدروژن پراکسید و پتاسیم پرسولفات مناسب‌ترین نرخ حذف در نسبت ۰/۰۵:۱ به دست آمده است. این مقادیر در حضور مقدار احتمالی آهن در خاک، که برابر ۲/۸ درصد است، به خاک اضافه شده است. در این آزمایش مشخص شده اضافه کردن مرحله‌ای عوامل مؤثر در اکسایش پیشرفته سبب افزایش راندمان حذف شده است. تحت شرایط بهینه و مرحله‌ای افزودن پراکسید هیدروژن و پتاسیم پرسولفات طی این فرایند، در حدود ۵۰ درصد ترکیبات نفتی از خاک حذف شده است.

کلیدواژه

آلاینده‌های نفتی، اکسایش پیشرفته، خاک، مسجد سلیمان.

۱. سرآغاز

زیست‌محیطی است (Coelho, et al., 2006). این معضل امروزه توجه بسیاری از سازمان‌های حمایت از محیط‌زیست و کشورهای پیشرفته را به خود جلب کرده است.

هیدروکربن‌ها از آلودگی‌های رایج در خاک و آب‌های زیرزمینی به شمار می‌روند که ناشی از فعالیت‌های صنعتی‌اند. بزرگ‌ترین نگرانی در خصوص آلودگی‌های

صنعت نفت در مدت اکتشاف پیشرفت‌های بسیاری داشته است (Rajesh, et al., 2009). با توجه به جایگاه نفت در سوخت و انواع لوازمی که مایحتاج زندگی بشری را شامل می‌شود به منزله ماده‌ای باارزش در زندگی انسان جا باز کرده است، اما علاوه بر این به علت بی‌توجهی و سهل‌انگاری انسان اکثراً توأم با آثار و پیامدهای ناسازگار

تاکنون روش‌های متعددی برای حذف آلاینده‌های نفتی توسعه یافته است که از جمله می‌توان به روش‌های زیستی، شستشوی خاک به وسیله سورفکتانت‌ها، سوزاندن و غیره اشاره کرد. نتایج به‌دست‌آمده از هر کدام از این روش‌ها تأثیرات مختلفی در حذف آلاینده‌ها داشته‌اند (Kostecki, et al., 1989). با این حال با توجه به اهمیت مسائل زیست‌محیطی مطالعه روی روش‌های ساده، سریع و ارزان‌قیمت ضروری است.

ترکیبات زیست‌تخریب‌ناپذیر از جمله نفت خام، گازوئیل و دیزل اغلب به سختی از محیط حذف می‌شوند، زیرا زنجیره‌های بلندی از ترکیبات آلیفاتیک‌ها و فنلیک‌ها دارند. روش‌های اکسیداسیون به صورت درجا و خارج از محل می‌توانند سبب اکسید و مینرال‌شدن آلاینده‌های سمی و زیست‌تخریب‌ناپذیر شوند (Tsai, et al., 2009). این در حالی است که بسیاری از روش‌های پاک‌سازی زیستی فقط به صورت درجا انجام می‌شوند و در پاک‌سازی آلاینده‌های زیست‌تخریب‌ناپذیر دارای محدودیت‌اند. از این رو آلاینده‌ها برای زمان طولانی در محیط باقی می‌مانند. به همین علت استفاده از روش‌های زیستی برای حذف آلاینده‌ها از یک منطقه محدود خواهد شد. اکسایش پیشرفته روشی معرفی شده است که هم به‌منزله درمان و هم پیش‌درمان می‌تواند استفاده شود. همچنین، این روش قادر است بسیاری از ترکیبات خطرناک را به ترکیباتی با خطر کمتر تبدیل کند که از طریق محیط تجزیه‌پذیر باشند (Watts, et al., 2002). از این رو می‌تواند سبب افزایش پاک‌سازی‌های زیستی از طریق میکروارگانیسم‌های بومی در محیط شود (Miller, et al., 1995). محققان با تلفیق دو روش اکسایش پیشرفته و زیستی از آن به‌منزله یک تکنولوژی موفق برای حذف آلاینده‌های نفتی در خاک استفاده می‌کنند (Goi, et al., 2006) (Lu, et al., 2010).

تکنولوژی اکسایش پیشرفته مبتنی بر تولید گونه‌های اکسیدکننده قوی از قبیل رادیکال‌های هیدروکسیل و سولفات است که در دهه‌های اخیر به طور گسترده‌ای برای

ایجادشده از طریق هیدروکربن‌ها، ایجاد جهش‌زایی، سرطان‌زا بودن و سمیت ناشی آن‌هاست. از سوی دیگر، میزان انتشار آلاینده‌های زیست‌محیطی در خاک، به ترکیب شیمیایی، غلظت آلاینده و خواص خاک بستگی دارد (Caravaca, et al., 2003) (Fine, et al., 1997). نفت خام شامل بسیاری از ترکیبات سمی با غلظت‌های نسبتاً بالاست که از لحاظ فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی برای میکروارگانیسم‌های خاک مضر است (Gogoi, et al., 2003). در کشورهای نفت‌خیز، نفت خام به‌منزله عامل مهم آلودگی خاک محسوب می‌شود که اغلب به صورت نشت نفت از خطوط لوله‌های انتقال، پالایشگاه‌ها، تانکرهای ذخیره نفت و چشمه‌های نفتی بوده است. در ایران نیز با وجود میدان‌های نفتی بسیار در مناطق جنوبی و جنوب غربی کشور حضور آلاینده‌های نفتی بیشتر مشهود است. همچنین، با توجه به جایگاه ویژه صنعت نفت در ایران، توجه به این مسئله ضروری است.

در حال حاضر سرنوشت و آثار نشت و نفوذ نفت‌های راه‌یافته در خاک موضوع بسیاری از مطالعات است که نشان‌دهنده علاقه بسیاری از محققان زیست‌محیطی به اندازه‌گیری اختلالات در خواص خاک است (Al-Mutairi, et al., 2008) (Guo, et al., 2011).

با مطالعه و بررسی نقشه‌های زمین‌شناسی و شواهد حاصل از نشت نفت در منطقه مسجد سلیمان مشخص شد که در این منطقه، عمده آلودگی متوجه بخش‌های مسکونی شهر، به خصوص بخش‌هایی نظیر نفتون، سی برنج و دره خرسان است. به همین علت این معضل فقط مربوط به بخش‌های مسکونی است و برای هرگونه برنامه‌ریزی باید در قالب جابه‌جایی بخش‌هایی از شهر سرمایه‌گذاری شود که دارای خطرهای بسیار بالایی است. با توجه به زمین‌شناسی ساختاری و تکنیک منطقه، همواره همراه چشمه‌های آبی، نفت و گاز نیز به سطح زمین راه یافته است که نه تنها معضلاتی برای ساکنان این منطقه همراه داشته، بلکه سبب آلودگی خاک نیز شده است (صفری، ۱۳۸۷).

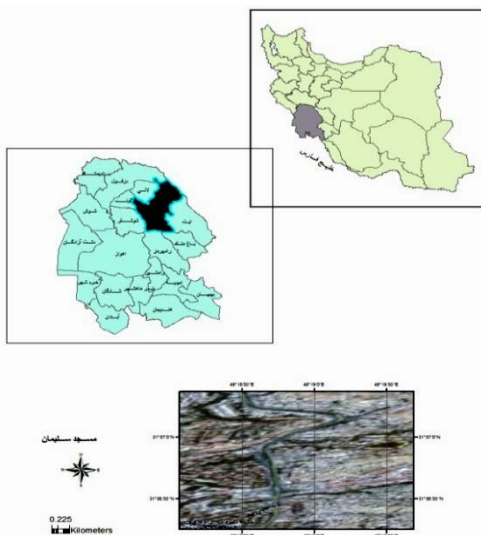
رادیکال‌های سولفات را با ترکیبات پایدار فراهم کند. در نهایت ترکیب هیدروژن پراکسید و پرسولفات به مکانیسم چندگانه در تخریب ترکیبات منجر می‌شود که این امر سبب راندمان بالاتر در تخریب آلاینده‌ها می‌شود.

به طور کلی، هدف از این تحقیق، کاهش ترکیبات نفتی از خاک آلوده به واسطه چشمه نفتی واقع در مسجد سلیمان، با استفاده از تکنیک اکسایش پیشرفته ترکیبی فنتون و سولفات رادیکال است. برای دستیابی به مشخصات اولیه خاک، از خاک‌های غیرآلوده محدوده مورد مطالعه استفاده شده است.

۲. مواد و روش بررسی

۱.۲. موقعیت منطقه مطالعاتی

محدوده مطالعه در جنوب غرب کشور، در ۱۵۴ کیلومتری استان اهواز و شهرستان مسجد سلیمان واقع شده است. منطقه مسجد سلیمان از نظر موقعیت جغرافیایی، بین مختصات $26^{\circ} 04' 49''$ تا $39^{\circ} 34' 39''$ طول شرقی و $48^{\circ} 40' 31''$ تا $43^{\circ} 11' 32''$ عرض شمالی قرار دارد. شکل ۱ موقعیت منطقه مورد مطالعه را نشان می‌دهد.



شکل ۱. موقعیت منطقه مورد مطالعه

مسجد سلیمان منطقه‌ای کوهستانی است و چندین رشته کوه گچی، سنگی و خاکی در سراسر آن کشیده شده است (داوودی، ۱۳۸۷). بررسی ژئومرفولوژیکی منطقه

حذف آلاینده‌های پایدار در آب و خاک استفاده شده است (Pignatello, et al., 2006) (Malato, et al., 2009).

در بین روش‌های اکسایش پیشرفته به واکنشگر فنتون توجه ویژه‌ای شده است. در این روش، هیدروژن پراکسید در حضور یک کاتالیست مثل نمک‌ها یا اکسیدهای آهن به رادیکال‌های هیدروکسیل تبدیل می‌شود که به منزله قوی‌ترین اکسیدکننده شناخته شده است. این روش می‌تواند برای تخریب محدوده وسیعی از ترکیبات آلی پایدار استفاده شود (Wang, 2008).

هیدروژن پراکسید بسیار واکنش‌پذیر و قادر است محدوده وسیعی از آلاینده‌ها را اکسید کند، اما محدودیت آن ناپایداری در بافت خاک است که به سرعت تجزیه می‌شود و کارایی آن را پایین می‌آورد. از طرف دیگر، انواعی از فعال‌کننده‌های واکنش وجود دارند که از رایج‌ترین آن‌ها رادیکال‌های پرسولفات است که به تازگی به منزله اکسیدکننده‌های قوی در صنایع به منظور واکنش‌های پلیمریزه‌کننده امولسیون پا به عرصه گذاشته‌اند. پرسولفات‌ها از انواع نمک‌های سدیم، پتاسیم و آمونیوم تهیه شده‌اند. آنیون‌های پرسولفات از اکسیدکننده‌های خانواده پراکسید قوی‌ترند و در پاک‌سازی‌ها استفاده می‌شوند. از سوی دیگر، پرسولفات کمترین وابستگی را برای مواد اورگانیکی خاک و بیشترین تأثیر را در مواد خاک‌هایی با مواد اورگانیکی بالا دارد (Block, Brown, 2003, 2004).

یک سیستم دوتایی متشکل از هیدروژن پراکسید و پتاسیم پرسولفات با داشتن واکنش‌پذیری پراکسید و پایداری پرسولفات می‌تواند به افزایش راندمان حذف منجر شود. احتمالاً هیدروژن پراکسید و پرسولفات چندین اثر سینرژیک داشته باشند. نخست اینکه، رادیکال‌های هیدروکسیل می‌توانند رادیکال‌های سولفات و رادیکال‌های سولفات رادیکال‌های هیدروکسیل را تشکیل دهند. دوم اینکه، هیدروژن پراکسید می‌تواند با بخش زیادی از آلاینده‌های واکنش‌پذیر واکنش دهد و امکان واکنش

۲.۲. زمین شناسی و خاک شناسی منطقه مورد مطالعه
منطقه مسجد سلیمان در کمربند چین خورده زاگرس قرار گرفته است که در بخش غربی (غرب گسل ایذه) واقع می شود. به واسطه عدم رخنمون سازند آسماری و عمیق شدن ناگهانی پی سنگ، جزء فروافتادگی دزفول محسوب می شود. فروافتادگی دزفول بین ۳۰۰۰-۶۰۰۰ متر است.

مسجد سلیمان با جهت شمال غرب- جنوب شرق به ترتیب روی سازند آجاجاری (پلیوسن)، سازند میشان (میوسن آغازی تا میانی) و سازند گچساران (میوسن آغازی) قرار گرفته است. از نظر سنگ شناسی سازندهای تشکیل دهنده شهر به ترتیب شامل، سازند میشان، مارن های خاکستری و آهک های صدفی است. سازند آجاجاری نیز از نظر سنگ شناسی از ماسه سنگ های آهکی قهوه ای تا خاکستری و مارن های قرمز ژیبس دار، همچنین سیلستون تشکیل شده است. سازند تبخیری گچساران یک واحد سنگی با رفتار شکل پذیر است و به علت ماهیت ژیبسی نمکی، در سطح زمین برش کامل ندارد. سازند گچساران را می توان غالب بستر طبیعی شهر دانست. این سازند روی آسماری قرار گرفته است (آقناباتی، ۱۳۸۵) (مهندسان مشاور زیستا، ۱۳۶۹).

مخزن آسماری مسجد سلیمان طاقدیسى نامتقارن است که عمدتاً از سنگ های کربناته تشکیل شده است. سن این سازند الیگوسن تا میوسن زیرین است. سازند آسماری کم عمق ترین افق تولید نفت در جنوب غربی ایران محسوب می شود که ۴۰ میدان کوچک و بزرگ را تشکیل می دهد (مطیعی، ۱۳۷۴).

سازند آسماری در ناحیه فروافتادگی دزفول دارای حداکثر گسترش است. مهم ترین ویژگی مخزن آسماری سیستم های شکستگی توسعه یافته در آن است که سبب بهره وری فوق العاده چاه ها به رغم تخلخل کم (حدود ۱۰ درصد) آنها شده است.

میدان نفتی مسجد سلیمان با قدمتی ۱۰۰ ساله به منزله

حکایت از قرارگیری این منطقه در حد فاصل منطقه کوهستانی و کوهپایه ای دارد.

محدوده شهرستان مسجد سلیمان دقیقاً روی میدان های هیدروکربنی واقع است که چاه ها، چشمه ها و نشت های هیدروکربنی مبین این واقعیت است. در این شهرستان ۱۴ چاه نفتی و گازی فعال و تعداد زیادی چشمه های نفتی وجود دارد که به منزله عاملی برای آلودگی این مناطق شده اند (Goi, et al., 2008) (Moosavi, et al., 2009). نمونه برداری از خاک بر اساس استاندارد و بر مبنای برنامه های نمونه برداری و تحلیلی تطبیقی (ASAPs) انجام شده است. نمونه ها شامل دو نوع خاک آلوده به ترکیبات نفتی و غیر آلوده بوده است. این نمونه برداری به صورت تصادفی از خاک های اطراف چشمه های نفتی صورت گرفته است. نمونه برداری از خاک غیر آلوده به گونه ای انجام شده است که کمترین فاصله را با خاک آلوده و بیشترین شباهت را از نظر بافت و دیگر ویژگی ها با یکدیگر داشته باشد. موقعیت نمونه برداری در شکل ۲ آمده است. محدوده نمونه برداری و خاک های آلوده در منطقه سی برنج است. شایان یادآوری است که در این منطقه از طرف شرکت نفت مسجد سلیمان حوضچه ای برای جمع آوری ترکیبات نفتی، در بخش پایین دست چاه ها احداث شده است. همچنین، چاه های نفت این منطقه هنگام نمونه برداری غیرفعال و فقط چشمه های نفتی که در مناطق نفتون و سی برنج بوده اند سبب آلودگی در سطح شهر شده اند.



شکل ۲. موقعیت نمونه برداری

نمونه‌ها در شیشه‌های کدر آزمایشگاهی ریخته شده و در یخچال در دمای ۰-۴ درجه سانتی‌گراد قرار گرفته‌اند. پس از انتقال خاک به آزمایشگاه، در معرض هوا خشک شده است. خاک پس از خرد کردن برای همگن شدن از الک ۴۰ عبور داده شده است. خصوصیات همچون مقدار کربن آلی (Walkly and Black, 1934)، کربنات کلسیم خاک معادل به روش تیتراسیون با استفاده از دستگاه برنارد (Martin, at el., 1955, Skinner, at el., 1958)، pH، خاک به روش عصاره اشباع به وسیله pH متر (Nelson, et al., 1982) و بافت خاک به روش هیدرومتری (Gee and Bauder, 1986) اندازه‌گیری شده است. شایان یادآوری است بافت خاک لومی از نوع لومی سیلتی (لومی شنی) است که در طبقه‌بندی کلی کلاس‌های بافت خاک جز خاک‌های دارای بافت متوسط محسوب می‌شود. اکثر ذرات تشکیل‌دهنده خاک دارای اندازه بین ۰/۰۰۳۹-۱ میلی‌متر بوده است. از طرفی با توجه به وجود رس با خصوصیات جذب سطحی آن این امر سبب شده است تا ترکیبات نفتی جذب رس شوند. البته علت اصلی حضور ترکیبات نفتی اضافه شدن ترکیبات به طور تقریباً مداوم به واسطه حضور چشمه‌های نفتی بوده که سبب آلودگی محیط شده است. با توجه به اینکه برای هر نمونه دو بار آزمایش تکرار شده مقادیر میانگین آن‌ها در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲. مقادیر میانگین حاصل از آزمایش‌های تعیین

خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک منطقه

مقادیر به دست آمده	مشخصات اولیه
۱/۹۹ درصد	مقدار ماده آلی
۷/۴۵ درصد	درصد کربنات کلسیم
۱۷ درصد	درصد رطوبت خاک
۷/۷۵	PH
۲/۸ درصد	Fe ⁺²
۵/۲ درصد	درصد رس
۸۴ درصد	درصد سیلت
۱۰/۴ درصد	درصد ماسه
لومی شنی	بافت

اولین مخزن نفتی با پتانسیل اقتصادی در منطقه خاورمیانه اکتشاف شده است. این میدان از کم عمق ترین مخازن جنوب غرب ایران (ناحیه خوزستان) است. شکسته بودن پوش سنگ و عمق کم مخزن موجب نشست‌های زیادی شده که بر اساس آن‌ها نیز میدان نفتی مسجد سلیمان شناسایی شده است. به علت برداشت طولانی مدت نفت از مخزن آسماری در منطقه مسجد سلیمان، ضخامت کلاهک گازی بخش بالایی مخزن افزایش یافته است. از این رو، در محل‌هایی که قبلاً تراوش نفت خام یا قیر وجود داشته، در حال حاضر تبدیل به محل‌هایی برای نشست گاز نیز شده، اغلب همراه چشمه‌های آب که در مجاورت این شکستگی‌ها وجود دارند نشست نفت یا قیر نیز وجود دارد (صفری، ۱۳۸۷).

۳.۲. هواشناسی و منطقه مورد مطالعه

عوامل آب و هوایی (درجه حرارت، بارندگی و درصد رطوبت) می‌توانند در شرایط محیطی هر منطقه تأثیرگذار باشند. به منظور بررسی این عوامل بر منطقه مورد مطالعه، از آمار هواشناسی ایستگاه سینوپتیک مسجد سلیمان استفاده شده است. بر اساس مشخصات به دست آمده در جدول ۱ و اقلیم نمای آمبرژه، اقلیم منطقه در محدوده خشک سرد قرار گرفته است (علیزاده، ۱۳۸۶).

جدول ۱. مشخصه‌های هواشناسی منطقه مورد مطالعه

مشخصه‌ها	واحد	محل ایستگاه		
دما	سانتی‌گراد	حداقل	حداکثر	میانگین
		دما	دما	میانگین
		-۱/۴	۵۰	۲۵/۳
		۳۵۴		
بارش	میلی‌متر	۳۹		
رطوبت	درصد			

۴.۲. بررسی خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاک منطقه

نمونه برداری از خاک غیرآلوده به صورت تصادفی و از طریق بیلچه از عمق ۰-۳۰ سانتی‌متری انجام شده است.

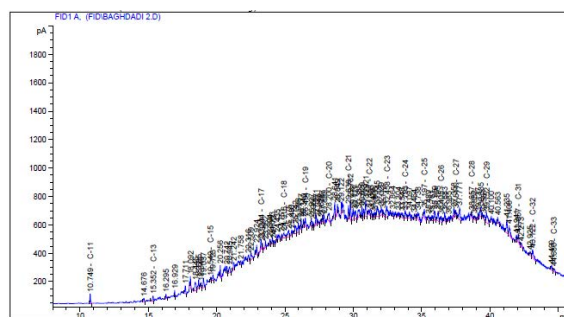
۳. بهینه‌کردن عوامل مؤثر در فرایند پاک‌سازی

به منظور پیدا کردن شرایط بهینه در این مطالعه، سوسپانسیون ۴ گرم خاک در ۴۰ میلی‌لیتر محلول آبی تهیه و اثر پارامترهای مختلف روی حذف ترکیبات نفتی بررسی شد. این پارامترها شامل محلول هیدروژن پراکسید، پتاسیم پرسولفات، پتاسیم پرسولفات و هیدروژن پراکسید بوده است. در بین این سه پارامتر پتاسیم پرسولفات و هیدروژن پراکسید بیشترین تأثیر را داشته‌اند. آزمایش بر همین اساس طراحی شده است. همچنین، به ازای هر گرم خاک مخلوطی از آب و هیدروژن پراکسید به خاک اضافه شده است (Goi, et al., 2006). برای به دست آوردن شرایط بهینه پاک‌سازی آلاینده‌ها از خاک یک سری آزمایش‌ها انجام شده است، زیرا در سطح‌های بالایی از آلودگی نمی‌توان انتظار داشت که با یک واحد مشخص از هیدروژن پراکسید و پرسولفات به طور کامل آلودگی حذف‌شده است (Lu, et al., 2010). از این رو مقادیر مختلفی از هیدروژن پراکسید و پرسولفات آزمایش شده‌اند. طی این آزمایش‌ها غلظت‌های مختلفی از پراکسید هیدروژن و پتاسیم پرسولفات به نمونه‌های ۴ گرم از خاک اضافه شده است (جدول ۳). سپس، به مدت ۱۴ ساعت در آن در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شده‌اند. پس از پاک‌سازی نمونه‌ها برای اندازه‌گیری مقدار مواد آلی، به نمونه‌های تهیه‌شده، ۱۰ میلی‌لیتر پتاسیم دی‌کرومات و ۲۰ میلی‌لیتر اسیدسولفوریک اضافه شده است. سپس، آن‌ها به مدت ۳ دقیقه در سانتریفیوژ با ۴۰۰۰ دور در دقیقه قرار داده شده‌اند. آنالیز نمونه‌ها از طریق دستگاه اسپکتروفتومتر با طول موج ۶۲۰ نانومتر انجام شده است. پس از این آزمایش‌ها بهینه‌ترین مقادیر هیدروژن پراکسید و پتاسیم پرسولفات انتخاب شده است. ادامه آزمایش مذکور با شرایط ثابتی چون مقدار احتمالی اکسیدهای آهن در خاک، دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد و شرایط اسیدیته خنثی انجام شده است.

استخراج ترکیبات نفتی از خاک به روش سوکسله و اندازه‌گیری به روش وزن‌سنجی انجام شد.

ابتدا نمونه خاک در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد خشک و استخراج از طریق حلال دی‌کلرومتان در ۸ ساعت انجام گرفت. بعد از تبخیر حلال در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد، کل مواد قابل استخراج از طریق دی‌کلرومتان، به روش وزن‌سنجی اندازه‌گیری شدند.

همچنین، به منظور تعیین ترکیبات نفتی در خاک، آنالیز با دستگاه کروماتوگرافی گازی مجهز به آشکارساز یونش شعله‌ای (GC-FID) مدل ۶۸۹۰N انجام شد. نمودار کروماتوگرام به دست آمده در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳. کروماتوگرام مربوط به آنالیز خاک آلوده مسجد سلیمان

همان‌طور که مشاهده می‌شود کروماتوگرام فاقد پیک‌های مجزاست که نشان‌دهنده حضور طولانی مدت ترکیبات نفتی در خاک است که به شدت تحت تأثیر فرایندهای محیطی قرار گرفته‌اند. به همین علت بدون کروماتوگرافی گازی قادر به اندازه‌گیری ترکیبات نفتی نخواهیم بود که با توجه به مقدار بالای ترکیبات نفتی در خاک منطقه روش وزن‌سنجی ترجیح داده شده است.

مواد مختلفی که در مراحل مختلف این پژوهش استفاده شده‌اند عبارت بوده‌اند از: پراکسید هیدروژن (۳۵ درصد)، پتاسیم پرسولفات، پتاسیم دی‌کرومات و اسید سولفوریک از شرکت مرک آلمان. دستگاه‌های استفاده‌شده در این روش شامل اسپکتروفتومتر نوری مدل (GBC, UV/VIS911)، التراسونیک مدل (PAWERSONIC420) و سانتریفیوژ بوده است.

۵. نتایج و بحث

مطالعات کمی در خصوص حذف هیدروکربن‌هایی نفتی همچون نفت خام و دیزل با استفاده از پرسولفات همراه هیدروژن پراکسید و یون آهن انجام شده است. هانگ و همکاران و انیپستاکیس هر کدام در پژوهش‌های جداگانه حضور هیدروژن پراکسید و پرسولفات را به‌منزله اکسیدکننده‌های مؤثر در حذف آلاینده‌های محیط‌زیست داشته‌اند (Huang, et al., 2009; Anipsitakis, et al., 2004). در این زمینه نیز فرانسیس و همکاران تأثیر این فرایند را در حذف آلاینده‌های نفتی (PAHs) از خاک به اثبات رسانده‌اند (Fernasese, et al., 2008). فانگ و همکاران نشان داده‌اند که رادیکال‌های پرسولفات به‌منزله فرایندی از اکسایش پیشرفته، می‌توانند در حذف آلاینده‌های کلرید در خاک و آب زیرزمینی مؤثر باشند (Fang, et al., 2012). تسای و همکاران در پژوهشی با استفاده از پراکسید هیدروژن و اکسید آهن در حکم کاتالیزور در خاک توانسته‌اند، آلاینده‌های دیزل و سوخت نفتی را طی ۴۰ ساعت واکنش تا حدود ۸۰ درصد حذف کنند (Tsai, et al., 2009). همچنین، یان اثبات کرده است که استفاده از پرسولفات همراه هیدروژن پراکسید در خاک‌های آلوده به دیزل و سوخت می‌تواند سبب حذف ۶۰ درصدی آلاینده طی ۱۵۰ روز واکنش شود (Yen, et al., 2011).

نتایج نشان می‌دهند که نفت خام می‌تواند به طور مؤثری بدون افزودن یون‌های آهن خارجی به محیط از طریق فرایند اکسایش پیشرفته حذف شود. این امر محتمل شده است از: ۱. قدرت اکسیدکنندگی بالای اکسیدکننده‌ها ۲. تولید رادیکال‌های آزاد به صورت فعال با آهن‌های درجا و احتمالی در خاک منطقه که برابر با ۲/۸ درصد اندازه‌گیری شده است. با توجه به اینکه دمای منطقه مورد مطالعه تقریباً بالا بوده است به همین علت شرایط دمایی در این آزمایش به صورت کنترل‌شده در حدود ۵۰ درجه سانتی‌گراد است که تقریباً متناسب با حداکثر دمای منطقه مورد مطالعه بوده است. همچنین، pH در حالت خستی بوده است.

جدول ۳. مقادیر آزمایشی برای بهینه‌کردن دو پارامتر هیدروژن پراکسید و پتاسیم پرسولفات

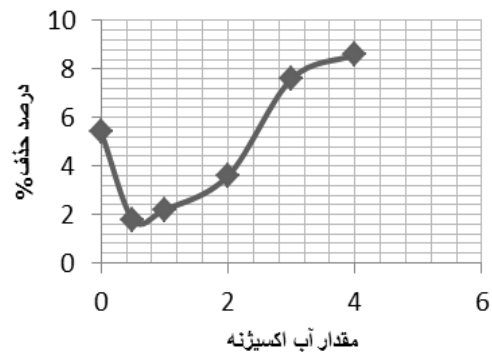
مقدار پتاسیم پرسولفات (gr)	مقدار هیدروژن پراکسید مصرفی (ml)
۰	۱
۰/۰۵	۲
۰/۱	۴
۰/۲	۶
۰/۴	۸
۰/۶	۱۰

۴. بهینه‌کردن درصد حذف آلاینده‌ها از خاک

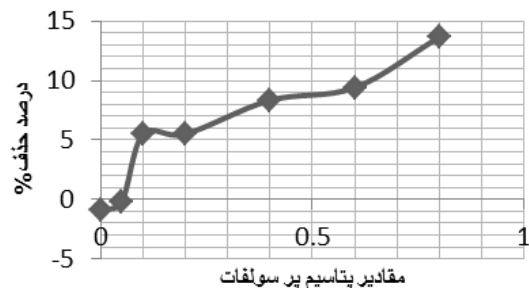
در این بخش برای به دست آوردن درصدهای بالایی از حذف ترکیبات نفتی از خاک، آزمایش به صورت مرحله‌ای طراحی شده است. طی این فرایند مقادیر بهینه‌شده از پراکسید هیدروژن و پتاسیم پرسولفات در ۳ مرحله و طی ۳ روز به ۶ نمونه ۴ گرمی خاک آلوده اضافه شده است. در این آزمایش به ترتیب ابتدا ۰/۰۵ گرم پتاسیم پرسولفات با ۵ سی‌سی آب مقطر با خاک مخلوط و به صورت قطره‌ای و به آهستگی ۱/۳ میلی‌لیتر هیدروژن پراکسید طی ۵ دقیقه به آن اضافه شده است. سپس، ۳-۴ دقیقه نیز همزده شده‌اند تا سوسپانسیون یکنواختی به دست آید (Flores, et al., 2007). پس از آن نمونه‌ها در آون در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شده‌اند تا ادامه واکنش در این دما انجام گیرد. پس از گذشت ۲۴ ساعت ۲ نمونه برای انجام آنالیز آماده شده‌اند و به ۴ نمونه باقی‌مانده مجدداً ۰/۰۵ پرسولفات و ۱/۳ میلی‌لیتر پراکسید هیدروژن با همان شرایط آزمایش مرحله اول اضافه شده است. در مرحله دوم و سوم به نمونه‌ها آب اضافه نشده است. در مرحله سوم نیز به ۲ نمونه باقی‌مانده مقادیر انتهایی پتاسیم پرسولفات و پراکسید هیدروژن، مشابه مراحل قبلی اضافه شده است. طی آزمایش پس از انجام هر یک از مراحل پاک‌سازی دو نمونه خاک برای انجام آنالیز و تعیین مقدار حذف آلاینده‌های نفتی از خاک انتخاب شدند.

با توجه به نتایج حاصل از خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاک، بافت خاک منطقه مورد مطالعه به صورت لومی سیلتی و از جنس ترکیبات آهکی بوده است. در این راستا بهترین روش استفاده از روش مرحله‌ای، برای افزایش راندمان و تأثیر بیشتر عوامل مؤثر در فرایند اکسایش پیشرفته بوده است. طی این فرایند رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده، فرصت بیشتری برای حذف آلاینده‌های نفتی خواهند داشت. به این ترتیب روند آزمایش به گونه‌ای بوده است که ابتدا مواد آلی خاک مانند ترکیبات آهکی و برگ و ریشه‌ها را که از الک عبور کرده‌اند را تحت تأثیر قرار داده است. سپس، ترکیبات آلی نفتی در خاک را حذف کند. از طرف دیگر، تقسیم کردن مقدار بهینه پراکسید هیدروژن و پرسولفات و افزودن آن در سه مرحله به خاک سبب حفظ بافت خاک و حضور مواد آلی همچون ریشه‌ها در انتهای فرایند پاک‌سازی خاک بوده است. در این پژوهش حضور رادیکال سولفات به‌منزله فعال‌کننده همراه هیدروژن پراکسید سبب افزایش بازدهی این فرایند شده است. این فعال‌کننده نه تنها با تولید رادیکال سولفات نقش اکسیدکننده را داشته، بلکه تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل را القا کرده است. این امر سبب شده است تا واکنش انجام شده فراتر از واکنش فتون شود و عملکرد روش اکسایش پیشرفته به روش فتون را افزایش دهد. در جدول ۴ نتایج طراحی آزمایش مرحله‌ای روی ۶ نمونه طی ۳ روز نشان داده شده است. در هر مرحله از فرایند پاک‌سازی درصدهای مختلفی از حذف به دست آمده است. طی آزمایش مقادیر حذف با یک نمونه که هیچ‌گونه فرایند پاک‌سازی روی آن انجام نشده و به‌منزله شاهد معرفی شده است مقایسه می‌شوند. آنالیز نمونه‌ها در هر مرحله نشان‌دهنده روند افزایشی در پاک‌سازی است، به طوری که در روز اول درصد میانگین حذف از هر دو نمونه برابر با ۱۹/۶ درصد و در مراحل بعدی آنالیز از طریق دستگاه اسپکتروفتومتری، درصدهای میانگین حذف معادل ۴۵/۴۲ و ۴۸/۶۲ بوده است. نتایج آزمایش نشان می‌دهد که فرایند اکسایش پیشرفته قادر به حذف ترکیبات نفتی در حدود ۵۰ درصدی ۶/۸ درصد ترکیبات نفت از خاک‌های مورد مطالعه است.

شکل ۴ و ۵ به ترتیب بهینه‌ترین مقادیر از هیدروژن پراکسید و پتاسیم پرسولفات را نشان می‌دهند. همان‌طور که در شکل نشان داده شده مناسب‌ترین مقدار برای هیدروژن پراکسید بر اساس آزمایش بهینه‌سازی ۴ میلی‌لیتر به دست آمده است. بیشترین درصد حذف آلاینده نیز در این مقادیر بوده که با انجام تناسبی ساده به ازای هر گرم خاک، ۱ سی سی هیدروژن پراکسید به آن اضافه شده است. شکل ۴ مربوط به غلظت‌های مختلف پتاسیم پرسولفات بوده است. با توجه به تأثیر یکنواخت افزایش مقادیر حضور پتاسیم پرسولفات، نسبت به نبود آن، مقدار ۰/۱۵ گرم در این آزمایش انتخاب شده است. بنابراین، با توجه به مقادیر به دست آمده می‌توان نتیجه گرفت که مناسب‌ترین نرخ حذف در نسبت ۰/۰۵: ۱ هیدروژن پراکسید به پرسولفات در حضور مقدار احتمالی آهن درجا در خاک بوده است. طی این فرایند برای جلوگیری از غرقاب شدن خاک تنها در مرحله اول معادل مقدار هیدروژن پراکسید به خاک آب اضافه شده است.



شکل ۴. مقدار بهینه برای هیدروژن پراکسید با توجه به درصد حذف



شکل ۵. نتایج بررسی مقدار بهینه برای پتاسیم پرسولفات در آزمایش

جدول ۴. نتایج آزمایش به صورت سه مرحله‌ای اصلی

دما C°	مقدار H ₂ O ₂	مقدار per sulfate	میانگین حذف	درصد حذف	مقدار قرائت با دستگاه طیف‌سنج نوری	آزمایش مرحله‌ای
۵۰	۱/۳	۰/۰۵	۱۹/۶۴۵	۲۱/۵۵	۱۴۶	روز اول
۵۰	۱/۳	۰/۰۵		۱۷/۷۴	۱۵۳	روز اول
۵۰	۲/۶	۰/۱	۴۵/۴۲۵	۴۷/۸۴	۹۷	روز دوم
۵۰	۲/۶	۰/۱		۴۳/۰۱	۱۰۶	روز دوم
۵۰	۳/۹	۰/۱۵	۴۸/۶۴۵	۵۱/۶	۹۰	روز سوم
۵۰	۳/۹	۰/۱۵		۴۵/۶۹	۱۰۱	روز سوم
۵۰	۰	۰	۰	۰	۱۸۶	شاهد

۶. نتیجه‌گیری

بیشتر و راندمان حذف نیز به این ترتیب افزایش یافته است.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از همکاری شرکت نفت مناطق نفت خیز جنوب و واحد حراست شرکت نفت مسجد سلیمان برای فراهم کردن نمونه‌های نفتی در این تحقیق تشکر و قدردانی می‌شود.

یادداشت‌ها

1. In- Situ
2. Ex-Situ
3. Adaptive sampling and analysis program
4. Total Petroleum Hydrocarbons
5. Flame Ionization 2-Detector
6. Oklahoma department of environmental Quality
7. Gas chromatogtaph

نتایج آزمایش نشان می‌دهد که طی فرایند اکسایش پیشرفته ترکیبی فنتون رادیکال‌های سولفات، آلاینده‌های نفتی از خاک حذف خواهند شد. ترکیبات نفتی در این خاک به وسیله غلظت‌های مختلفی از پراکسید هیدروژن و پتاسیم پرسولفات تجزیه شده‌اند. به وسیله آزمایش بهینه‌سازی، مناسب‌ترین مقادیر برای آن‌ها شناسایی شده است. آزمایش نشان داده است، پتاسیم پرسولفات و هیدروژن پراکسید با یکدیگر سبب افزایش حذف آلاینده‌های نفتی از خاک می‌شوند. این در حالی است که طی این آزمایش از شرایط ثابتی از دما و pH خنثی و مقدار اولیه اکسیدهای آهن در خاک استفاده شده است. با مرحله‌ای افزودن پراکسید هیدروژن و پتاسیم پرسولفات، رادیکال‌های هیدروکسیل

منابع

- آقائباتی، ع. ۱۳۸۵. زمین‌شناسی ایران، وزارت صنایع و معادن، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور.
- داوودی، م. ۱۳۸۷. کمیته پژوهشی انجمن دوستان میراث فرهنگی مسجد سلیمان.
- صفری، ح. ۱۳۸۷. تهیه نقشه پهنه‌بندی خطر بالقوه نشت گاز در منطقه مسجد سلیمان، شرکت مهندسی و معدن خوزستان.
- علیزاده، الف. ۱۳۸۶. اصول هیدرولوژی کاربردی، انتشارات آستان قدس رضوی، صفحه ۴۵۰.

مهندسان مشاور زیستا. ۱۳۶۹. طرح جامع شهر مسجد سلیمان گزارش، تهران.

مطیعی، ه. ۱۳۷۴. زمین شناسی ایران، چینه شناسی زاگرس، طرح تدوین کتاب زمین شناسی، ص ۵۳۶.

Al-Mutairi, N. Bufarsan, A. Al-Rukaibik, F. 2008. Ecorisk evaluation and treatability potential of soils contaminated with petroleum hydrocarbon-based fuels, *Chemosphere* 74, 142–148.

Anipsitakis, G.P. Dionysiou, D.D. 2004. Transition metal/UV-based advanced oxidation technologies for water decontamination, *Appl. Catal. B: Environ.* 54, 155–163.

Block, P.A. Brown, R.A. Robinson, D. 2004. Novel Activation Technologies for Sodium Persulfate In Situ Chemical Oxidation, Proceedings of the Fourth International Conference on the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds.

Brown, R.A. Robinson, D. Skladany, G. 2003. Response to Naturally Occurring Organic Material: Permanganate versus Persulfate, *ConSoil 2003*, Ghent Belgium

Caravaca, F. Roldan, A. 2003. Assessing changes in physical and biological properties in a soil contaminated by oil sludges under semiarid Mediterranean conditions, *Geoderma* 117 (2003) 53–61.

Coelho. A. Castro, A.V. Dezotti, M. Sant Annajr, G. L. 2006. Treatment of petroleum refinery sour water by advanced oxidation processes. *Hazard Mater*, 137:178–184.

Fang, G.D. Dionysiou, D.D. Wang, Y. Al-Abed, S.R. Zhou D.M. 2012. Sulfate radical-based degradation of polychlorinated biphenyls: Effects of chloride ion and reaction kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, 227–228, 394–401.

Ferrarese, E. Andreottola. G. Oprea, I. A. 2008. Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation, *J. Hazard. Mater.* 152, 128–139.

Fine, P. Graber, E.R. Yaron, B. 1997. Soil interactions with petroleum hydrocarbons: abiotic processes. *Soil Technology* 10, 133–153.

Flores. R. Blass G. Dominguez, V. 2007. Soil remediation by an advanced oxidative method assisted with ultrasonic energy, *Journal of Hazardous Materials* 140, 399–402

Gee, G.W. Bauder, J.W. 1986. Particle size analysis. In: Klute A. (Ed.). *Methods of soil analysis. Part 1. Physical and mineralogical methods.* Agronomy, Madison, WI. pp. 383–411.

Gogoi, B.K. Dutta, N.N. Goswami, P. Mohan, T.R.K. 2003. A case study of bioremediation of petroleum-hydrocarbon contaminated soil at a crude oil spill site. *Adv. Environ. Res.* 7, 767–782.

Goi, A. Kulik, N. Trapido, M. 2006. Combined chemical and biological treatment of oil contaminated soil, *Chemosphere* 63, 1754–1763.

Guo, H. Yao Cai, M. Qian, Y. Guo, Y. Richnow. H. Blake, R. Doni. S. Ceccanti, B. 2011. Effects of petroleum contamination on soil microbial numbers, Metabolic activity and urease activity, *Chemosphere* 87, 1273–1280.

Huang, Y.F. Huang, Y. H. 2009. Identification of produced powerful radicals involved in the mineralization of bisphenol A using a novel UV-Na₂S₂O₈/H₂O₂-Fe(II,III) two stage oxidation process, *J. Hazard. Mater.* 162, 1211–1216.

Kostecki, P.T. Calabrese, E. J. 1989, *Petroleum contaminated soils: remediation techniques, environmental fate, risk assessment.* Chelsea, MI: Lewis Publishers.

Lu, M. Zhang, Z. Qiao, W. Wei, X. Guan, Y. Maa, Q. Guan, Y. 2010. Remediation of petroleum-contaminated soil after composting by sequential treatment with Fenton-like oxidation and biodegradation, *Bioresour. Technol.* 101, 2106–2113.

Malato, S. Fernández-Ibáñez, P. Maldonado, M.I. Blanco J. Gernjak, W. 2009. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends *Catal. Today*, 147 1–59.

Martin, A. E. and Reeve R. 1955. A rapid manometric method for determining soil carbonate. *Soil Sci.* 79: 187–197.

Miller, C.M. Valentine, R.L. 1995. Hydrogen peroxide decomposition and quinoline degradation in the presence of aquifer material. *Water Res.* 29, 2353–9.

- Moosavi, M.H. Zarasvandi, A. 2009. Geochemistry of Urban soils in the Masjed-i- Soleiman(MIS) city, Khuzestan province, Iran: environmental marks, research journal of environmental Sciences3(3), 392-399.
- Nelson, D.W. Sommers, L.E. 1982. Total carbon, organic carbon, and organic matter, in: A.L. Page, R.H. Miller, D.R. Keeney (Eds.), Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties. Agronomy Monograph 9, 2nd ed. Agronomy Society of America and Soil Science Society of America, Madison, WI, USA, pp. 539-577.
- Pignatello, J.J. Oliveros, E. MacKay, A. 2006. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry, Crit. Rev. Anal. Chem., 36 1-84.
- Rajesh, D. Sunil, C. Lalita, R. and Sushila, S. 2009. Impact assessment of soils treated with refinery effluent, Soil Biology, 45, 459- 465.
- Skinner, S.I.M. Halstead, R.L. 1958. Note on rapid method for determination of carbonates in soils. Can. J. Soil. Sci. 38: 187-188.
- Tsai, T.T. Kao, C.M. 2009. Treatment of petroleum-hydrocarbon contaminated soils using hydrogen peroxide oxidation catalyzed by waste basic oxygen furnace slag, Journal of Hazardous Materials 170, 466-472.
- Walkly, A. Black, I.A. 1934. An examination of degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. Soil Science 37.29-38.
- Watts, R.J. Stanton, P.C. Howsawkung, J. Teel, A.L. 2002. Mineralization of a sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon in two soils using catalyzed hydrogen peroxide, Water Research 36, 4283-4292.
- Wang, S.B. 2008. A comparative study of fenton and fenton like reaction kinetics in decolourisation of waste water. Dy es Pigm. 76, 714-720.
- Yen, C.H. Chen, K.F. Kao, C.M. Liang, S.H. Chen, T.Y. 2011. Application of persulfate to remediate petroleum hydrocarbon-contaminated soil: Feasibility and comparison with common oxidants, Journal of Hazardous Materials 186, 2097-2102.