



## Remediation of diesel contaminated soil using chemical and biological surfactants

Sahar Mansouri<sup>1</sup>, Nader Mokhtarani<sup>1,2\*</sup> 

<sup>1</sup> Faculty of Civil and Environmental Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Modares Environmental Research Institute, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

### Review History:

Received: May, 02, 2022

Revised: Sep. 19, 2023

Accepted: Apr. 20, 2024

Available Online: Jul. 04, 2024

### Keywords:

Soil Flushing

Bio Surfactant

Chemical Surfactant

Diesel

Soil Pollution

**ABSTRACT:** Today, soil pollution by crude oil and its derivatives is of great importance, and it has become one of the serious environmental challenges in the world. This study aimed to remediate diesel-contaminated soil by enhancing the soil-washing process using chemical and biological surfactants on a laboratory scale. For this purpose, the chemical surfactants of Triton X 100, SDS, and the synthesized natural surfactant of rhamnolipid were used. During this process, carried out in a Plexiglas column with an approximate volume of 400 ml, the effect of parameters such as surfactant concentration, solution pH, soil texture, flow direction, and pollutant concentration as independent variables on soil treatment was investigated. In this study, the maximum total petroleum hydrocarbons removal efficiency of 78% from contaminated soil (containing 10% clay and contaminated with 10,000 diesel) was achieved after 12 hours of soil washing using a combined surfactant of TX100-SDS (mixing ratio of 80:20 and a concentration of 5 g/L) with a flow rate of 1.5 mL/min at a pH of 7.8. Although in this research, rhamnolipid had a lower removal efficiency than other surfactants, due to its biodegradability and lower toxicity compared to other chemical surfactants used, as a potentially sustainable option to achieve efficient application and better effectiveness; it requires more investigation and research.

### 1- Introduction

Today, soil pollution by crude oil and its derivatives has been of great importance so it has become one of the main environmental challenges in the world. Due to the extensive nature of this problem, the cleaning of contaminated soils has priority, and it is necessary to investigate new methods to achieve high efficiency, less energy consumption, and lower cost. In this regard, soil washing is a process that uses a fluid to transfer pollutants to the liquid phase and clean the soil. If, in addition to water, other chemical or biological reagents are used in soil washing to increase pollutant dissolution and thus increase removal efficiency, it is called improved soil washing[1]. Meanwhile, surfactants can be used as a washing solution and emulsifier. It should be noted that emulsifiers help to dissolve hydrophobic substances such as petroleum hydrocarbons in water[2].

Gharibzadeh et al reported a 99% performance of Tween 80 surfactant in the soil washing process to remove phenanthrene from soil[3]. In another research, by making an innovative anionic surfactant called AS-5 and using it to clean soil contaminated with petroleum hydrocarbons, a removal efficiency of 52% to 76% has been reported[4]. Another study positively evaluated the use of a combination of Tween 80 surfactant and bentonite in the remediation of soil contaminated with diesel[5].

Considering the above information and the negative economic, social, and environmental effects of soils contaminated with petroleum compounds, the main purpose of this study was to assess the effectiveness of cleaning diesel fuel-contaminated soils using a surfactant-based washing method.

### 2- Materials and Methods

This research was carried out on a laboratory scale and in a Plexiglas reactor, with a circular cross-section with an inner diameter of 3 cm and a height of 60 cm, the schematic is shown in Figure (1). The contaminated soil was created using a mixture of fine sand, clay, and diesel with different mass ratios. To pump the detergent solution with a specified flow rate to the soil column, peristaltic pumps (model Hei-FLOW Value 01) of Heidolph Company were used.

In each experiment, a filter paper was initially placed at the bottom of the column and covered with coarse sand to prevent the exit of fine particles. Then the cylinder was filled with contaminated soil to a height of 50 cm and compacted by the standard Proctor method. Finally, after adjusting the flow rate of the washing solution, the contaminated soil was washed at room temperature (25-28°C) for a specified time with solutions containing different surfactants. The solution was injected into the column using a peristaltic pump.

\*Corresponding author's email: mokhtarani@modares.ac.ir



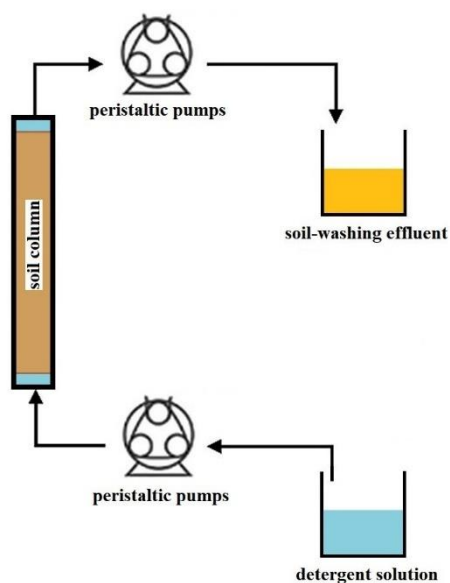


Fig. 1. Schematic of the used system

Subsequently, it passed through the soil column, dissolved the pollutant, and discharged as soil-washing effluent from the reactor. In each experiment, the effluent was analyzed at specific time intervals and the system performance was evaluated. The biosurfactant used in this research (rhamnolipid) was obtained from the Iranian Institute of Chemistry and Chemical Engineering. Other chemical surfactants used in this study (SDS and TritonX100) were also obtained from Merck, Germany.

### 3- Results and Discussion

In this section, at first, the effect of changing the mixing ratio of anionic surfactant SDS and nonionic surfactant TX100 in washing water on the cleaning of soil (clay-to-sand ratio of 1 to 9, contaminated with 10 g diesel / kg) was evaluated in 12 hours. Throughout the experiments conducted in this phase, the surfactant concentration remained constant at 5 g / L, the inlet flow rate was 4 ml/min, and the pH of the detergent solution was maintained at 7.8. The results from these experiments indicated that the increase in the non-ionic to anionic surfactant ratio led to improved process efficiency. Therefore, a mixing ratio of 80% TX100 surfactant to 20% SDS by weight was selected for further experiments. In a similar study, to refine soil contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons, the highest removal efficiency of 36% was achieved using the combination of 80% by weight of TX100 surfactant with 20% by weight of SDS surfactant at a concentration of 5 g / L [6].

In the following, the impact of various parameters (the washing solution flow rate, surfactant type, surfactant concentration, pH of the washing solution, washing duration, washing flow direction, soil pollutant concentration, as well as the change of the soil texture) was examined separately using the OFAT method to evaluate system performance.

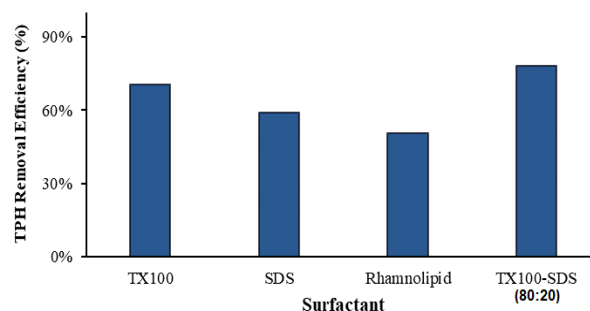


Fig. 2. Comparison of TPH removal efficiency from soil by different used surfactants

(pH= 7.8, surfactant= 5 g/L, diesel= 10 g/kg, Q= 1.5 ml/min, t =12 h, clay-to-sand = 1:9)

According to the findings (Figure 2), the optimal TPH removal efficiency for each surfactant was achieved after 12 hours of soil washing under an upward flow with a flow rate of 1.5 mL / min, pH of 7.8, in soil containing 10% Clay and contaminated with 10 g diesel / kg soil.

As can be seen, at the same conditions, among the surfactants used for soil washing, the combined surfactant TX100-SDS has the highest efficiency of 78% in removing diesel from the soil.

Nevertheless, in choosing the most appropriate detergent agent, it is necessary to consider factors such as the characteristics of the polluted environment, the risk to human health and the environment, pollutant characteristics, and costs, in addition to considering the pollutant removal efficiency. According to the mentioned cases, in this research, although rhamnolipid has a lower removal efficiency compared to other surfactants, due to its biodegradability, ability to be used in a wide range of pH and temperatures, and lower toxicity compared to other chemicals surfactants, as a potentially sustainable option, need more investigation and research to achieve effective application and better effectiveness.

### 4- Conclusion

In the current research, the treatment of soil contaminated with diesel was investigated using the improved soil washing process in a laboratory-scale soil column, by the chemical surfactants SDS and TX100 and the biosurfactant rhamnolipid. Based on the results, with the combination of chemical surfactants TX100 and SDS (mixing ratio of 80:20 %w), during 12 hours of soil washing, under an upward flow rate of 1.5 mL / min, the pollutant concentration in the soil reduced from 10 g / kg to 1.2 g / kg, which was selected as a suitable washing solution due to its high removal efficiency compared to other used surfactants.

However, considering characteristics like environmental compatibility, low risk, and ease of production of biological surfactants, it is necessary to investigate and test rhamnolipid production and consumption cycle to increase its effectiveness

in removing hydrocarbon pollutants from the soil on a larger scale. This study also showed that an improved soil-washing process using surfactants could clean diesel-contaminated soil largely.

### References

- [1] K.R. Reddy, K. Darko-Kagya, A.Z. Al-Hamdan, Electrokinetic remediation of pentachlorophenol contaminated clay soil, *Water, Air, & Soil Pollution*, 221 (2011) 35-44.
- [2] K.A. Vu, C.N. Mulligan, An overview on the treatment of oil pollutants in soil using synthetic and biological surfactant foam and nanoparticles, *International Journal of Molecular Sciences*, 24(3) (2023) 1916.
- [3] F. Gharibzadeh, R.R. Kalantary, S. Nasser, A. Esrafil, A. Azari, Reuse of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminated soil washing effluent by bioaugmentation/biostimulation process, *Separation and Purification Technology*, 168 (2016) 248-256.
- [4] J. Gracida, J. Ortega-Ortega, L.G. Torres B, M. Romero-Avila, A. Abreu, Synthesis of Anionic Surfactant and Their Application in Washing of Oil-Contaminated Soil, *Journal of Surfactants and Detergents*, 20(2) (2017) 493-502.
- [5] C. Liu, J.-H. Kwon, S.M. Prabhu, G.-S. Ha, M.A. Khan, Y.-K. Park, B.-H. Jeon, Efficiency of diesel-contaminated soil washing with different tween 80 surfactant concentrations, pH, and bentonite ratios, *Environmental Research*, 214 (2022) 113830.
- [6] Z. Shi, J. Chen, J. Liu, N. Wang, Z. Sun, X. Wang, Anionic–nonionic mixed-surfactant-enhanced remediation of PAH-contaminated soil, *Environmental Science and Pollution Research*, 22 (2015) 12769-12774.



## پاکسازی خاک آلوده به گازوئیل با استفاده از سورفکتانت‌های شیمیایی و بیولوژیکی

سحر منصوری<sup>۱</sup>، نادر مختارانی<sup>۲\*</sup>

۱-دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

۲-پژوهشکده محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.

### تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۴۰۱/۰۲/۱۲

بازنگری: ۱۴۰۲/۰۶/۲۸

پذیرش: ۱۴۰۳/۰۲/۰۱

ارائه آنلاین: ۱۴۰۳/۰۴/۱۴

### کلمات کلیدی:

خاکشویی

سورفکتانت شیمیایی

سورفکتانت بیولوژیکی

گازوئیل

خاک آلوده

**خلاصه:** امروزه آلودگی خاک توسط نفت خام و مشتقات آن از اهمیت بالایی برخوردار بوده به طوری که به یکی از اصلی‌ترین چالش‌های زیست‌محیطی در سطح جهان تبدیل شده‌است. هدف از این تحقیق، پاکسازی خاک آلوده به گازوئیل توسط فرآیند خاکشویی بهبود یافته توسط سورفکتانت‌های شیمیایی و بیولوژیکی در مقیاس آزمایشگاهی بوده است. بدین منظور از دو سورفکتانت شیمیایی SDS، Triton X100 و ترکیبی از آنها و همچنین سورفکتانت بیولوژیکی سنتز شده رامنولپید استفاده شد. در این تحقیق که در یک ستون خاک از جنس پلکسی گلس با حجم تقریبی ۴۰۰ ml انجام شد، تاثیر پارامترهایی نظیر غلظت سورفکتانت، pH محلول، دانه‌بندی خاک، تغییر جهت جریان شستشو و غلظت آلاینده به عنوان متغیرهای مستقل بر پاکسازی خاک مورد بررسی قرار گرفت. در این پژوهش حداکثر راندمان حذف کل هیدروکربن‌های نفتی از خاک (TPH) حاوی ۱۰٪ رس و آلوده به ۱۰۰۰۰ mg/kg گازوئیل (به میزان ۷۸٪ پس از ۱۲ ساعت، در pH برابر با ۷/۸ و توسط سورفکتانت ترکیبی TX100-SDS) (با نسبت اختلاط ۸۰:۲۰ و غلظت ۵ g/L) و دبی ۱/۵ mL/min حاصل شد. اگرچه در این پژوهش بر اساس نتایج حاصل، رامنولپید نسبت به سایر سورفکتانت‌های مصرفی، راندمان حذف کمتری داشت، اما به دلیل دارا بودن خاصیت زیست تخریب‌پذیری و همچنین سمیت پائین تر در مقایسه با سایر سورفکتانت‌های شیمیایی مورد استفاده به عنوان یک گزینه بالقوه پایدار، برای رسیدن به کاربرد موثر و اثربخشی بهتر، نیازمند بررسی و تحقیقات بیشتری می باشد.

### ۱- مقدمه

زیست‌محیطی در سطح جهان تبدیل شده‌است. خاک به عنوان بدنه‌ای سه بعدی همواره در حال تعامل با محیط‌های دیگر از جمله آب و هوا بوده [۲]، بنابراین آلودگی آن ممکن است به صورت مستقیم به دیگر محیط‌ها انتقال یافته و در صورت پخش شدن، سلامتی انسان، منابع آب، اکوسیستم‌ها و دیگر دریافت‌کننده‌های زیست‌محیطی را به خطر بیندازد. بر اساس گزارشات موجود در کشور آمریکا تعداد ۸۰۰۰۰ مخزن زیرزمینی ذخیره ترکیبات نفتی درحال آلوده‌سازی زمین‌های مجاور بوده و همچنین نرخ جهانی تخلیه نفت خام در محیط‌زیست به میزان ۰/۴ Bt در سال برآورد شده‌است. به دلیل گستردگی ابعاد این مسئله، پاکسازی خاک‌های آلوده دارای اولویت بوده و بررسی روش‌های جدید با هدف رسیدن به راندمان بالا و مصرف انرژی و هزینه کم‌تر ضروری می‌باشد. از میان آلاینده‌های نفتی، گازوئیل، نفت‌گاز یا سوخت دیزل به‌عنوان مهم‌ترین آلاینده نفتی، در گزارش‌های زیست‌محیطی معرفی شده‌اند [۳]. بنابر گزارش آژانس حفاظت محیط‌زیست ایالات متحده در سال ۲۰۰۶، سهم گازوئیل از کل محصولات نفتی آلاینده بیش از ۲۰٪

با گسترش شهرها و فعالیت‌های صنعتی، بحران آلودگی خاک و منابع آبی توجه زیادی را به خود جلب کرده‌است. آلاینده‌های مختلف از جمله رنگزاهای سموم دفع آفات، هیدروکربن‌های نفتی، ترکیبات کلره، فلزات سنگین و دیگر مواد، در صورت ورود به محیط‌زیست، در آن باقی مانده و عواقب زیست‌محیطی زیان‌باری در پیش خواهند داشت. تخلیه مستقیم و ناصحیح این آلاینده‌ها به محیط زیست، به عنوان تهدیدی جدی برای اکوسیستم و سلامتی انسان شناخته شده و به همین منظور توسعه تکنولوژی در فرآیندهای تصفیه امری ضروری می‌باشد [۱].

وابستگی شدید جوامع امروزی به منابع نفتی و توسعه روز افزون صنایع وابسته، هیدروکربن‌های نفتی را به یکی از شایع‌ترین آلاینده‌های زیست‌محیطی تبدیل نموده‌است. آلودگی خاک توسط نفت خام و مشتقات آن از اهمیت بالایی برخوردار بوده بطوری که، به یکی از اصلی‌ترین چالش‌های

\* نویسنده عهده‌دار مکاتبات: mokhtarani@modares.ac.ir



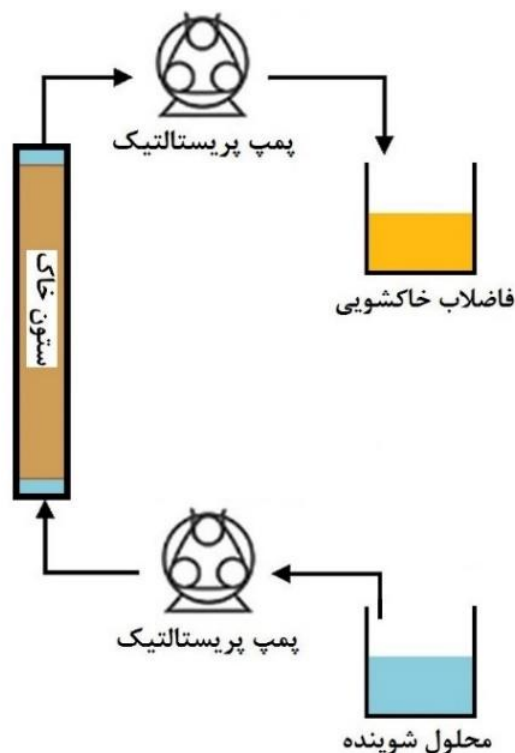
بوده است [۴].

بردن راندمان خاکشویی منجر به کاهش جذب سورفکتانت غیر یونی توسط ذرات خاک و کاهش ترسیب نمک اسیده‌های چرب در محیط می‌شود [۱۲]. غریب‌زاده و همکاران، عملکرد سورفکتانت Tween 80 در فرآیند خاکشویی به منظور حذف فنانترن از خاک را ۹۹٪ گزارش کرده‌اند [۱۳]. در تحقیقی دیگر با ساخت نوعی سورفکتانت آنیونی ابتکاری به نام AS-5 و استفاده از آن در پاکسازی خاک آلوده به هیدروکربن‌های نفتی راندمان حذف ۵۲٪ تا ۷۶٪ گزارش شده است [۱۴]. طی تحقیقی که توسط Hanafiah و همکاران صورت پذیرفت، از چهار سورفکتانت SDS، Triton X100، لوریل بتائین و کوکامیدوپروپیل بتائین با غلظت ۰.۲٪ وزنی به منظور پاکسازی خاک آلوده به هیدروکربن‌های آروماتیک سنگین استفاده شد. خاک مورد آزمایش در این تحقیق دارای بافت ماسه‌ای بوده و از اعماق یک تا پنج متری از سطح یک سایت آلوده صنعتی تهیه گردید. با بررسی نتایج مشخص شد سورفکتانت آنیونی SDS تمایل بیشتری به باقی ماندن در محیط خاک داشته و سورفکتانت لوریل بتائین به دلیل خاصیت زیست‌تجزیه‌پذیری و درصد حذف بیشتر آلاینده از خاک نسبت به دیگر سورفکتانت‌های استفاده شده در این تحقیق مناسب‌تر می‌باشد [۱۵]. در پژوهشی دیگر عملکرد ترکیب سورفکتانت Tween 80 به همراه EDTA و Triton X100 به همراه EDTA در تصفیه خاک آلوده به آنتراسن، فلورن، فلورانتن، نیکل، سرب و روی مورد بررسی قرار گرفت. براساس نتایج این تحقیق که در مقیاس آزمایشگاهی و در یک ستون خاک انجام پذیرفت، ترکیب سورفکتانت TX100 و EDTA با دبی ۰/۵۳۴ mL/min بالاترین راندمان حذف را داشته و توانسته ۵۴٪ آنتراسن، ۴۷٪ فلورن، ۴۰٪ فلورانتن، ۷۵٪ سرب، ۸۵٪ نیکل و ۹۰٪ روی را از خاک حذف نماید [۱۶]. در پژوهشی دیگر کاربرد ترکیبی از سورفکتانت Tween 80 و بنتونیت در شستشوی خاک آلوده به گازوئیل مثبت ارزیابی شده است [۱۷]. در مطالعه‌ای توسط بارباتی و همکاران اثر دو سورفکتانت APG و رامنولیپید در حذف تولوئن و PCE از خاک مورد بررسی قرار گرفت. طی این تحقیق که در مقیاس آزمایشگاهی و با استفاده از یک ستون خاک انجام شد، مشخص گردید رامنولیپید دارای اثربخشی بیشتری بوده و قادر به حذف ۹۲٪ تولوئن و ۹۸٪ PCE از خاک می‌باشد [۱۸].

با در نظر گرفتن مطالب فوق و با توجه به اثرات منفی اقتصادی، اجتماعی و محیط زیستی ناشی از خاک‌های آلوده به ترکیبات نفتی، هدف اصلی از انجام این تحقیق ارزیابی عملکرد تصفیه خاک‌های آلوده به گازوئیل به روش خاکشویی با استفاده از سورفکتانت‌های مختلف تعیین گردید. بدین منظور

خاکشویی فرایندی است که با استفاده از یک سیال، آلاینده‌ها به فاز مایع منتقل و خاک مورد پاکسازی قرار می‌گیرد [۵]. عملکرد شستشوی خاک بر اساس تئوری اتصال آلاینده‌ها به خاک‌های ریزدانه‌ای همچون سیلت و رس که خود مستعد اتصال به خاک‌های درشت دانه هستند، استوار است. بنابراین هدف اصلی شستشوی خاک جداسازی ریزدانه‌های آلوده شده و محلول شستشو از ذرات درشت دانه تمیز، می‌باشد [۵، ۶]. عملکرد این روش به شدت وابسته به شرایط خاک بوده و در خاک‌های درشت دانه، نسبت به خاک‌های ریزدانه تاثیرگذارتر است. همچنین خاک‌هایی که ظرفیت تبادل کاتیونی بالایی دارند، با آلاینده‌ها اتصال محکم‌تری برقرار کرده و در نتیجه فرآیند خاکشویی را محدود می‌کنند. در صورتی که شستشوی خاک تنها توسط آب انجام نشده و به منظور بالا بردن انحلال آلاینده در مایع شستشو و به تبع آن افزایش راندمان از سایر واکنش دهنده‌های شیمیایی یا بیولوژیکی استفاده شود، به آن خاکشویی بهبود یافته گفته می‌شود [۷]. در این حالت، آلاینده‌های موجود در خاک از طریق تبادل یونی، رسوب‌گذاری، جذب و شلاته‌سازی، از فاز جامد خاک به فاز مایع منتقل شده و سپس توسط پساب تولیدی از محیط خارج می‌شوند [۸].

در این میان سورفکتانت‌ها می‌توانند هم به عنوان محلول شستشو و هم به عنوان امولسیفایر مورد استفاده قرار گیرند. امولسیفایرها به انحلال مواد آب‌گریز مانند هیدروکربن‌های نفتی در آب کمک می‌کنند [۹]. از این رو می‌توان انتظار داشت استفاده از سورفکتانت‌ها به منظور حذف آلاینده‌های روغنی و نفتی از خاک، موثر باشد. تاکنون روش‌های مختلفی جهت پاکسازی خاک‌های آلوده به هیدروکربن‌های نفتی مورد استفاده قرار گرفته که از میان آن‌ها، فرآیند خاکشویی بهبود یافته توسط سورفکتانت به دلیل راندمان بالا و مصرف انرژی و هزینه کمتر، به صورت ویژه مورد توجه قرار گرفته است [۱۰]. در پژوهشی که توسط Huguenot و همکاران بر روی خاک‌های طبیعی آلوده به گازوئیل انجام شد، مشخص گردید که سورفکتانت Tween 80 تنها قادر به حذف ۱٪ از این آلاینده در خاک می‌باشد. از آنجایی که خاک مورد استفاده از سایت‌های آلوده شهری جمع‌آوری شده بود، پژوهشگران این تحقیق یکی از دلایل عملکرد ضعیف سورفکتانت در حذف گازوئیل را بالا بودن سن آلودگی خاک جمع‌آوری شده دانسته و استفاده مجدد از این سورفکتانت را در فرآیند خاکشویی شبیه‌سازی شده در آزمایشگاه توصیه نموده‌اند [۱۱]. Sales و Fernandez ثابت کردند که مخلوط یک سورفکتانت آنیونی با یک سورفکتانت غیر یونی علاوه بر بالا



شکل ۱. شماتیک پایلوت مورد استفاده

Fig. 1. Schematic of the utilized system

به هیدروکربن‌های نفتی در اختیار نبود، در این تحقیق از مخلوط ماسه ریزدانه، رس و گازوئیل با نسبت‌های مختلف به عنوان خاک آلوده استفاده شد. به منظور پمپاژ محلول شوینده با دبی مشخص به ستون خاک و خارج کردن فاضلاب خاکشویی از سیستم، پمپ‌های پرستالتیک مدل Hei-FLow Value 01 شرکت Heidolph مورد استفاده قرار گرفت.

در هر آزمایش در ابتدا به منظور جلوگیری از خروج ذرات ریزدانه، در کف ستون کاغذ صافی قرار داده و روی آن با ذرات درشت‌دانه پوشانده شد. سپس استوانه تا ارتفاع ۵۰ cm از خاک آلوده پر شده و به روش پراکتور استاندارد متراکم گردید. در نهایت نیز پس از تنظیم دبی جریان محلول شستشو، خاک آلوده در دمای اتاق ( $25-28^{\circ}C$ ) برای مدت زمان مشخص مورد شستشو قرار گرفت. بدین منظور محلول شوینده توسط پمپ پرستالتیک از پایین وارد راکتور شده و پس از تماس با ستون خاک و حل شدن آلاینده در آن به عنوان پساب خاکشویی از قسمت بالایی راکتور تخلیه شد. در هر یک از آزمایشات انجام شده در این پژوهش در بازه‌های زمانی مشخص پساب

تأثیر پارامترهایی نظیر غلظت سورفکتانت، pH محلول، دانه‌بندی خاک، تغییر جهت جریان شستشو و میزان آلودگی اولیه خاک بر راندمان حذف کل هیدروکربن‌های نفتی<sup>1</sup> (TPH) مورد بررسی قرار گرفته و بهترین شرایط جهت حذف آلاینده از خاک تعیین شد. لازم به ذکر است در این پژوهش علاوه بر استفاده از بیوسورفکتانت سنتز شده، برای اولین بار میزان تأثیر ترکیب سورفکتانت‌ها و تغییر دبی پمپاژ در حذف گازوئیل از خاک به روش خاکشویی در محل، مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- روش کار

این پژوهش در مقیاس آزمایشگاهی و در راکتوری از جنس پلکسی گلس، با مقطع دایره‌ای شکل به قطر داخلی ۳ cm و ارتفاع ۶۰ cm که شماتیک آن در شکل (۱) نشان داده شده انجام شد. از آنجایی که اطلاعات دقیقی در خصوص تاریخچه، نحوه و مدت زمان آلودگی خاک‌های طبیعی آلوده

1 Total Petroleum Hydrocarbons

شد که آلاینده افزوده شده تنها منبع کربنی موجود در محیط خاک می‌باشد. پس از انجام مراحل ذکر شده خاک آلوده در ظروف درپوش‌دار تمیز تخلیه و پس از آن در محلی خشک با دمای طبیعی اتاق و دور از نور و حرارت، تا قبل از انجام آزمایشات نگهداری شد.

### ۲-۳- سورفکتانت‌های مورد استفاده

بیوسورفکتانت مورد استفاده در این تحقیق از پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران تامین گردید. به منظور تعیین ساختار بیوسورفکتانت مورد استفاده آنالیز FTIR بر روی نمونه انجام شد. همچنین ساختار شیمیایی بیوسورفکتانت توسط آنالیز کروماتوگرافی مایع-طیف‌سنج جرمی دوگانه (LC-MS) مشخص گردید. سایر سورفکتانت‌های شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش نیز از شرکت Merck آلمان تهیه شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- آنالیز بیوسورفکتانت مصرفی

همانطور که اشاره شد، به منظور تعیین ساختار بیوسورفکتانت مورد استفاده از آنالیز FTIR استفاده شد، که نتایج حاصل از آن در شکل (۲) آورده شده‌است. در شکل (۲) گروه‌های عاملی تشکیل دهنده بیوسورفکتانت سنتز شده توسط آنالیز طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه مشخص گردیده‌است. با توجه به نتایج آنالیز، مهم‌ترین پیوندهای جذب سطحی در  $2856/8 \text{ cm}^{-1}$  و  $2928/2 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده شده که مربوط به ارتعاشات کششی C-H در گروه آلکیلی زنجیره هیدروکربنی است. همچنین در  $3389 \text{ cm}^{-1}$  یک قله‌ی تیز مشاهده شده که مربوط به ارتعاشات کششی O-H از گروه‌های هیدروکسید یا آمینه موجود در بیوسورفکتانت می‌باشد. پیوندهای کششی -COO، C=O و C-O-C نیز به ترتیب در  $1559/5 \text{ cm}^{-1}$ ،  $1739/5 \text{ cm}^{-1}$  و  $1126/5 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند. با توجه به استدلالات بیان شده بیوسورفکتانت تولید شده از نمونه باکتری سودوموناس آروگینوسا به بیوسورفکتانت با گونه گلیکولیپیدی دارای زنجیره‌ی بلند هیدروکربنی نسبت داده می‌شود. بررسی نتایج حاصل از تعیین ساختار شیمیایی بیوسورفکتانت نیز حاکی از حضور نه ماده هم‌نوع در ساختار آن بود. با توجه به این شواهد و مطالعات انجام شده مشخص گردید بیوسورفکتانت تولید شده مخلوطی از مونو و دی رامنولیپید می‌باشد که ساختار آن در جدول (۱) آورده شده است.

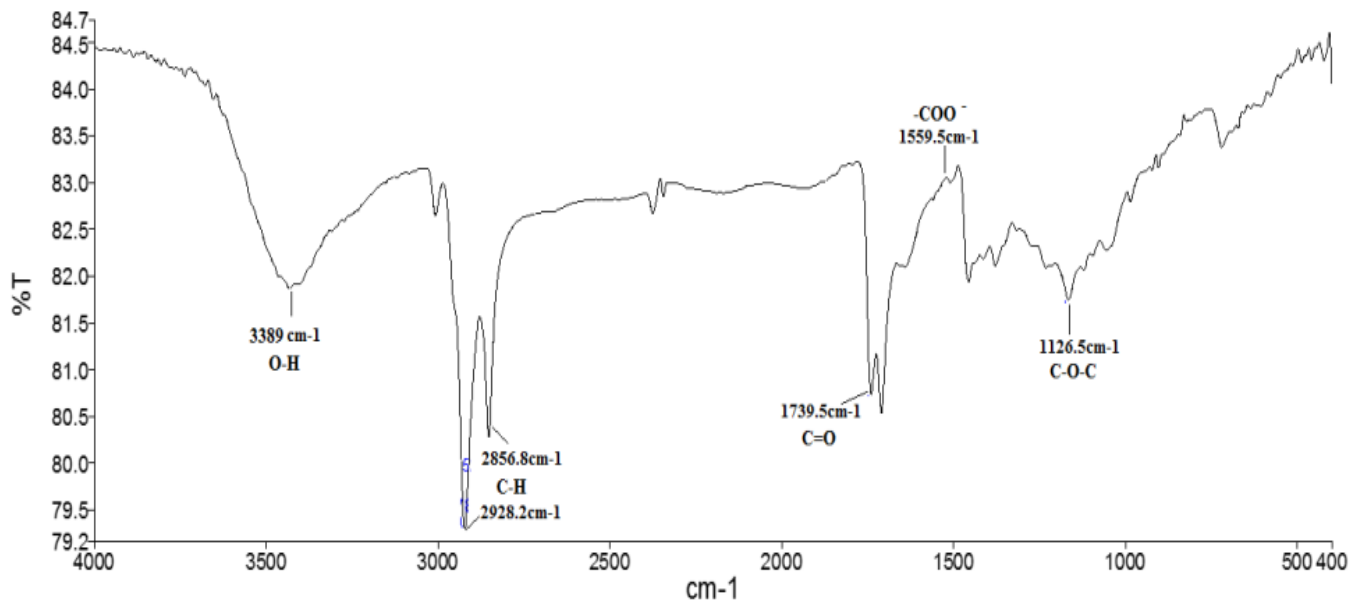
خاکشویی مورد آنالیز قرار گرفته و میزان آلاینده موجود در آن تعیین و عملکرد سیستم مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

از آنجایی که آلاینده مورد استفاده در این تحقیق از فرآورده‌های نفتی می‌باشد، اندازه‌گیری پارامتر "کل هیدروکربن‌های نفتی" به‌عنوان شاخص ارزیابی عملکرد سیستم مورد استفاده قرار گرفت. بدین منظور از یک دستگاه Infracal TOG/TPH Analyzer مدل CVH ساخت شرکت Wilks Enterprise (دقت ۱۰ ppm در محیط خاک) استفاده شد. همچنین جهت استخراج آلاینده از محیط خاک تتراکلرواتیلن (خلوص ۹۹/۹٪ و فاقد هیدروکربن) به عنوان حلال مورد استفاده قرار گرفت.

در این پژوهش، تأثیر نسبت اختلاط سورفکتانت، تغییر دبی جریان، غلظت سورفکتانت، تغییر جهت جریان، زمان، pH و تغییر بافت خاک بر راندمان حذف TPH از خاک به‌روش خاکشویی مورد ارزیابی قرار گرفت. شایان ذکر است محدوده تقریبی سطوح پارامترهای یاد شده با استفاده از نتایج پژوهش سایر محققین تعیین گردید [۱۹، ۲۰]. همچنین کلیه آزمایش‌ها حداقل سه بار تکرار و متوسط نتیجه بدست آمده در تجزیه و تحلیل‌ها مورد استفاده قرار گرفت.

#### ۲-۲- آماده‌سازی خاک

همانطور که قبلاً نیز بدان اشاره گردید، در این تحقیق از خاک با ترکیب ماسه ریزدانه و رس با نسبت‌های مختلف استفاده شد. ماسه یاد شده از مصالح رودخانه‌ای استان تهران بوده که پس از انتقال به آزمایشگاه، ذرات بین الک‌های استاندارد #۱۶ (۱/۱۸ mm) و #۲۰۰ (۰/۰۷۵ mm) به عنوان بخش ماسه مورد استفاده قرار گرفت. رس مورد استفاده در این تحقیق نیز از نوع بنتونیت بوده که از شرکت زمین‌کاو تهیه شد. پس از اختلاط رس و ماسه با نسبت‌های مختلف، ترکیب یاد شده با استفاده از آب مقطر به‌طور کامل شست‌وشو داده شد. به‌منظور اطمینان از حذف کامل هرگونه آلاینده احتمالی و حذف رطوبت اولیه، خاک مورد نظر ۲۴ ساعت در محیط آزمایشگاه قرار گرفته و سپس به مدت ۲۰ دقیقه در کوره با دمای  $580^{\circ}\text{C}$  قرار گرفت. جهت ترکیب یکنواخت و همگن خاک با آلاینده، هر کیلوگرم خاک خشک و تمیز با مقدار مشخص گازوئیل حل شده در ۲۰۰ mL نرمال-هگزان آزمایشگاهی آغشته گردید. در ادامه ترکیب تهیه شده به مدت ۲ ساعت زیر هود قرار گرفت تا حلال تبخیر و گازوئیل در خاک تثبیت شود. در نهایت نیز با اندازه‌گیری مقدار TPH خاک، این اطمینان حاصل



شکل ۲. نمودار طیف FTIR بیوسورفکتانت مصرفی (پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۱۳۹۷)

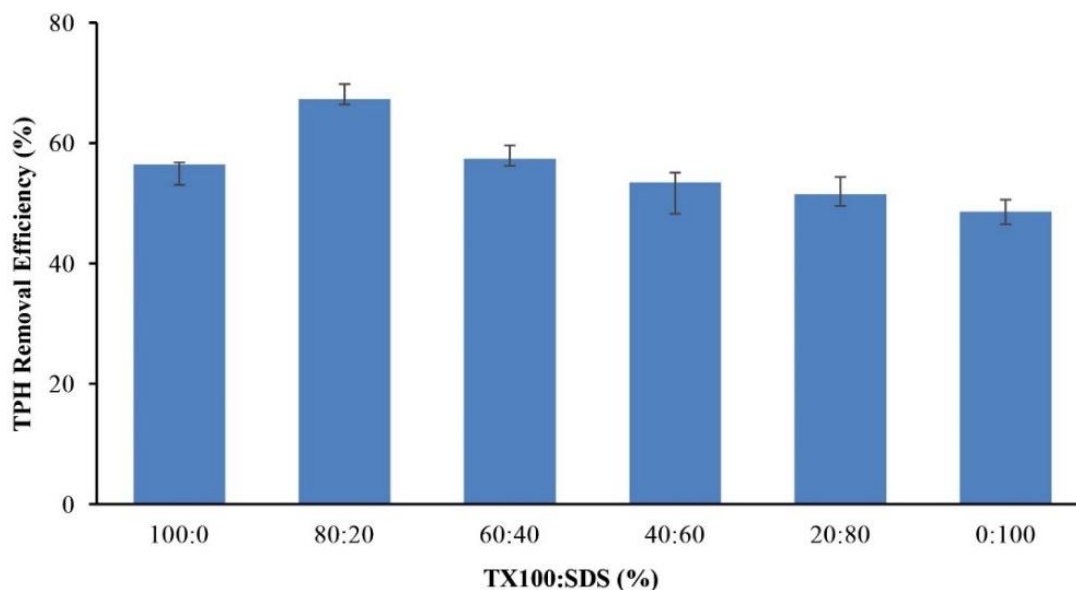
Fig. 2. FTIR spectrum chart of biosurfactant used (Provided by: the Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran)

جدول ۱. ساختار بیوسورفکتانت مورد استفاده (پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۱۳۹۷)

Table 1. Structure of the biosurfactant used (provided by: the Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran)

ترکیبات	میزان (%)	درصد نسبی (%)
RhC10:2 (mono-ramonose)	۱/۶۴	۱/۹۵*۱۰ <sup>۵</sup>
Rha-Rha-C8-C10,Rha-Rha-C10-C8 (di-ramonose)	۴/۰۷	۴/۸۵*۱۰ <sup>۵</sup>
Rha-C10-C8, Rha-C10-C8 (mono-ramonose)	۲/۸	۳/۳۴*۱۰ <sup>۵</sup>
Rha-C10-C10 (mono-ramonose)	۴۵/۸۴	۵/۴۶*۱۰ <sup>۶</sup>
Rha-Rha-C10-C12:1-C10 (di-ramonose)	۴/۰۵	۴/۸۳*۱۰ <sup>۵</sup>
Rha-C10-C10 (mono-ramonose)	۲۳/۸۴	۲/۸۴*۱۰ <sup>۶</sup>
Rha-Rha-C10-C12, Rha-Rha-C10-C12 (di-ramonose)	۵/۶	۶/۶۷*۱۰ <sup>۵</sup>
Rha-C10-C12:1, Rha-C12:1-C10 (mono-ramonose)	۲/۱۱	۲/۵۲*۱۰ <sup>۵</sup>
Rha-C10-C12, Rha-C12-C10 (mono-ramonose)	۱/۳۹	۱/۶۶*۱۰ <sup>۵</sup>





شکل ۳. راندمان حذف گازوئیل از خاک در حضور نسبت‌های متفاوت از ترکیب سورفکتانت‌ها

(pH= 7.8, surfactant= 5 g/lit, diesel= 10 g/kg, Q= 4.0 ml/min, flow direction= up flow, t=12 h, clay-to-sand= 1:9)

Fig. 3. Diesel removal efficiency from soil in the presence of different proportions of surfactants

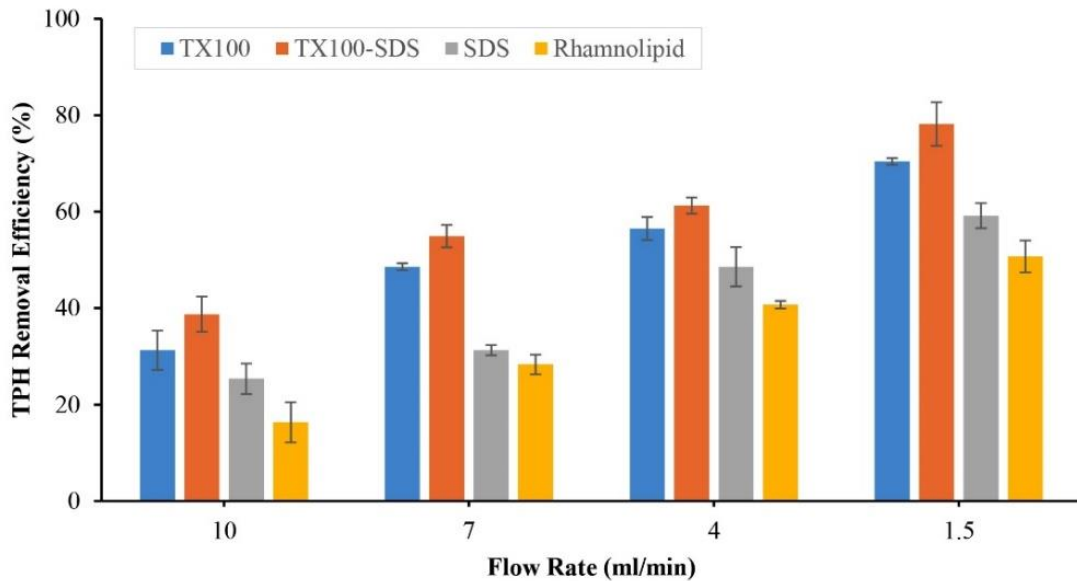
(pH= 7.8, surfactant= 5 g/lit, diesel= 10 g/kg, Q= 4.0 ml/min, flow direction= up flow, t=12 h, clay-to-sand= 1:9)

میسل و بالا رفتن نقطه ابری می‌گردد. ترکیب یک سورفکتانت آنیونی با سورفکتانت غیریونی ممکن است باعث کاهش واکنش‌پذیری سورفکتانت آنیونی با الکترولیت‌های دوظرفیتی مانند منیزیم و کلسیم شده و احتمال ترسیب آن را در خاک کاهش دهد [۲۰].

با توجه به شکل (۳) مشاهده می‌شود که استفاده از سورفکتانت‌های SDS و TX100 به صورت مخلوط، در حذف گازوئیل از خاک نسبت به استفاده آن‌ها به صورت مجزا، راندمان بالاتری را می‌دهد. نتایج بدست آمده از این آزمایش‌ها نشان داد که هرچه نسبت سورفکتانت غیریونی به آنیونی بیشتر باشد، فرآیند راندمان بالاتری خواهد داشت. بنابراین در این مرحله با توجه به اطلاعات موجود نسبت اختلاط ۸۰ به ۲۰ درصد وزنی سورفکتانت TX100 به SDS، به عنوان مبنا جهت ادامه آزمایش‌ها انتخاب شد. در تحقیقی مشابه به منظور پالایش خاک آلوده به هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای بیشترین راندمان حذف به میزان ۳۶٪ با استفاده از ترکیب ۸۰ درصد وزنی سورفکتانت TX100 با ۲۰ درصد وزنی سورفکتانت SDS در غلظت ۵ گرم بر لیتر، حاصل شده است [۲۲].

### ۳-۲- تعیین نسبت اختلاط سورفکتانت SDS و Triton X100

بالا بودن غلظت بحرانی تشکیل میسل در سورفکتانت‌های آنیونی و جذب شدن سورفکتانت‌های غیریونی توسط ذرات خاک، توجه پژوهشگران را به ترکیب سورفکتانت‌ها باهم معطوف نموده‌است. استفاده از ترکیب مناسبی از سورفکتانت‌ها با یکدیگر ممکن است راندمان فرآیند خاکشویی را بالا برده و همچنین برخی از محدودیت‌های موجود در انتخاب سورفکتانت‌ها را کاهش دهد [۲۱]. به منظور بررسی این موضوع، در این تحقیق با ثابت گرفتن پارامترهای غلظت سورفکتانت، pH محلول شستشو، غلظت آلاینده، دانه‌بندی خاک، زمان فرآیند و دبی جریان ورودی، سورفکتانت آنیونی SDS و سورفکتانت غیریونی TX100 با نسبت‌های مختلف ترکیب شده که شکل (۳) تاثیر تغییر نسبت اختلاط آن‌ها را بر راندمان فرآیند نشان می‌دهد. همانگونه که ملاحظه می‌شود، راندمان حذف گازوئیل از خاک در نسبت‌های اختلاط ۱۰۰:۰، ۸۰:۲۰، ۶۰:۴۰، ۴۰:۶۰، ۲۰:۸۰ و ۰:۱۰۰ به ترتیب ۵۶٪، ۶۷٪، ۵۷٪، ۵۳٪، ۵۱٪ و ۴۸٪ بوده‌است. افزودن نسبت مشخصی از سورفکتانت‌ها با هم منجر به افزایش انحلال‌پذیری محلول شستشو، کم شدن کشش سطحی، پایین آمدن غلظت بحرانی تشکیل



شکل ۴. تاثیر دبی جریان ورودی در راندمان حذف گازوئیل از خاک

(pH= 7.8, surfactant= 5 g/lit, diesel= 10 g/kg, TX100:SDS= 80:20, flow direction= up flow, t=12 h, clay-to-sand= 1:9)

Fig. 4. Effect of inlet flow rate on diesel removal efficiency from soil

(pH= 7.8, surfactant= 5 g/lit, diesel= 10 g/kg, TX100:SDS= 80:20, flow direction= up flow, t=12 h, clay-to-sand= 1:9)

در تحقیق خود اختلاف راندمان فرآیند خاکشویی در پاکسازی خاک آلوده به لندین در دو دبی ۱ mL/min و ۰/۸ mL/min را مورد بررسی قرار دادند. مطابق نتایج حاصل، راندمان فرآیند خاکشویی توسط سورفکتانت SDS با دبی پمپاژ ۰/۸ mL/min حدوداً ۰/۷٪ بیشتر از شستشو با دبی ۱ mL/min گزارش شده است [۲۳].

### ۳-۴ اثر غلظت سورفکتانت در محلول شستشو بر راندمان خاکشویی

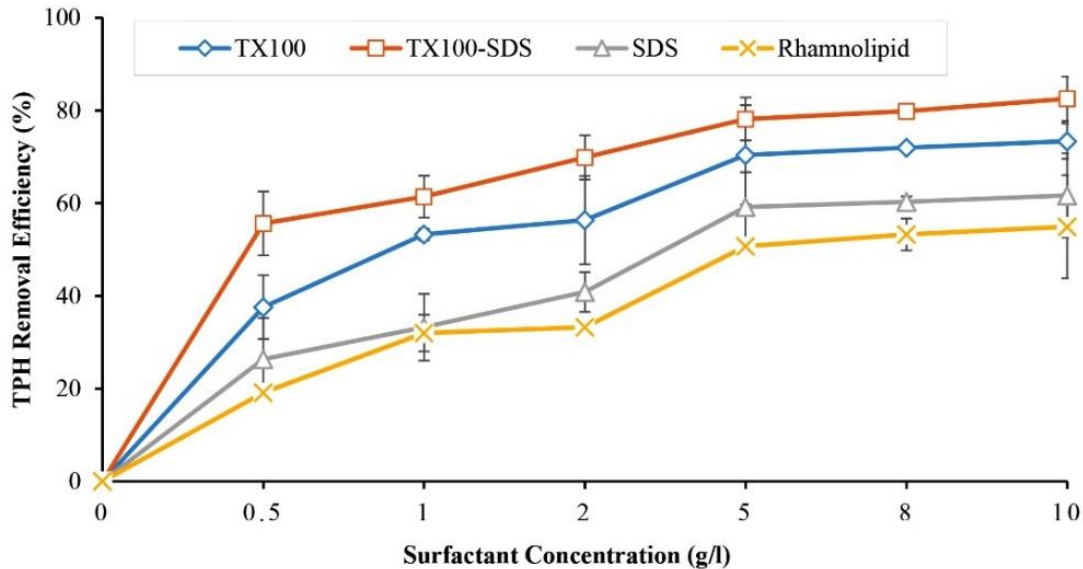
در این بخش تاثیر غلظت‌های صفر (آب شیر)، ۰/۵، ۱، ۲، ۵، ۸ و ۱۰ g/L از سورفکتانت‌های مصرفی بر راندمان فرآیند خاکشویی مورد بررسی قرار گرفت. روند حذف گازوئیل به وسیله خاکشویی با استفاده از غلظت‌های مختلف از سورفکتانت‌های یاد شده در شکل (۵) آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، آب بدون حضور سورفکتانت قادر به شستن گازوئیل از خاک نبوده و افزودن سورفکتانت به محلول شستشو لازمه پاکسازی است.

طبق نتایج بدست آمده پس از افزایش غلظت سورفکتانت‌ها در محلول شستشو به میزان ۰/۵ g/L راندمان حذف گازوئیل در فرآیند خاکشویی حاوی سورفکتانت TX100، TX100-SDS، SDS و رامنولپید به ترتیب ۰/۴۶٪، ۰/۳۸٪، ۰/۲۶٪ و ۰/۱۹٪ بوده که با افزایش غلظت به ۱۰ گرم بر لیتر،

### ۳-۳ بررسی اثر تغییر دبی بر راندمان خاکشویی

به منظور تعیین اثر دبی جریان بر عملکرد فرآیند، آزمایش‌ها در چهار دبی ۱/۵، ۴، ۷ و ۱۰ میلی‌لیتر بر دقیقه تکرار شد. همانطور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود، هرچه دبی جریان ورودی کاهش یابد، زمان تماس محلول شوینده با خاک افزایش یافته و در نتیجه میزان آلاینده بیشتری از خاک حذف می‌شود. به عبارت دیگر، در صورت بالا رفتن دبی جریان ورودی، به منظور بالا بردن راندمان خاکشویی به محلول شوینده بیشتری نیاز بوده و این در حالی است که با کاهش دبی، میزان شوینده مصرفی کاهش و زمان فرآیند افزایش می‌یابد.

با کاهش دبی از ۱۰ به ۷ میلی‌لیتر بر دقیقه راندمان فرآیند خاکشویی برای سورفکتانت‌های TX100، TX100-SDS، SDS و رامنولپید به ترتیب از ۰/۳۹٪، ۰/۳۱٪، ۰/۲۵٪ و ۰/۱۶٪ به ۰/۵۵٪، ۰/۴۹٪، ۰/۳۱٪ و ۰/۲۸٪ افزایش یافته و در نهایت در دبی برابر با ۱/۵ mL/min به ۰/۷۸٪، ۰/۷۰٪، ۰/۵۹٪ و ۰/۵۱٪ می‌رسد. با بررسی نتایج حاصل، می‌توان نتیجه گرفت که با کاهش دبی در اثر افزایش سطح و زمان تماس ذرات آلوده، میزان آلاینده بیشتری با یک بار شستشو از خاک حذف می‌شود. با توجه به اختلاف قابل ملاحظه راندمان در دبی پایین و نیاز به مصرف سورفکتانت کمتر، دبی ۱/۵ mL/min به عنوان دبی پمپاژ انتخاب گردید. Munoz-Morales و همکاران



شکل ۵. راندمان حذف گازوئیل از خاک در اثر تغییر غلظت سورفکتانت‌ها

(pH= 7.8, diesel= 10 g/kg, Q= 1.5 ml/min, TX100:SDS= 80:20, flow direction= up flow, t=12 h, clay-to-sand= 1:9)

Fig. 5. Effect of surfactants concentration on the diesel removal efficiency from soil

(pH= 7.8, diesel= 10 g/kg, Q= 1.5 ml/min, TX100:SDS= 80:20, flow direction= up flow, t= 12 h, clay-to-sand= 1:9)

سورفکتانت بیولوژیکی رامنولپید کمترین راندمان حذف را از خود نشان داده است. هرچه غلظت بحرانی تشکیل میسر یک سورفکتانت پایین تر باشد، در شرایط یکسان قادر به حل آلاینده بیشتری در خود می‌باشد. ترکیب دو سورفکتانت آنیونی و غیریونی منجر به کاهش غلظت بحرانی تشکیل میسر شده بنابراین همانطور که انتظار می‌رفت سورفکتانت ترکیبی استفاده شده عملکرد بهتری نسبت به استفاده سورفکتانت‌ها به صورت تکی از خود نشان داده است. غلظت بحرانی تشکیل میسر در سورفکتانت‌های غیر یونی به مراتب کمتر از سورفکتانت‌های آنیونی بوده که کمتر بودن راندمان حذف محلول SDS نسبت به TX100 بیانگر صحت این استدلال می‌باشد [۹].

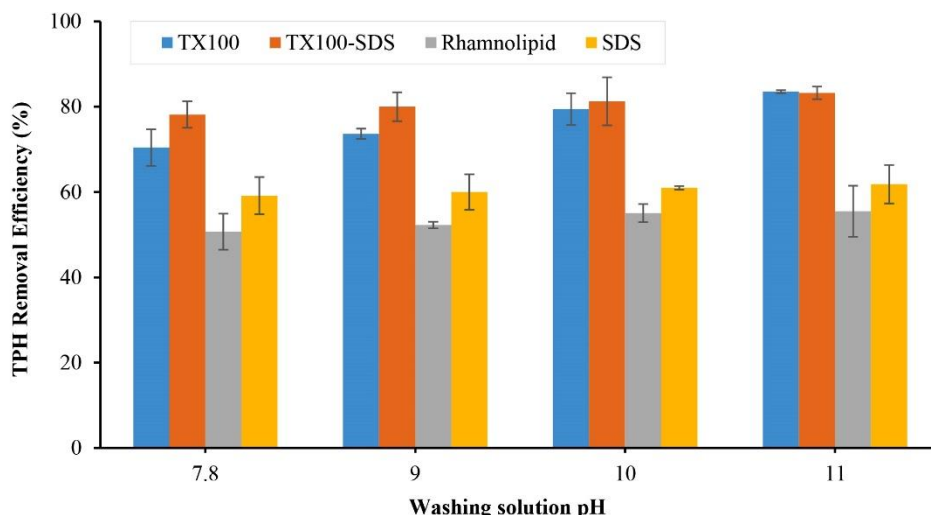
### ۳-۵- اثر pH محلول شستشو بر راندمان خاکشویی

از آنجاییکه با انحلال سورفکتانت در محلول‌های قلیائی، ماده شوینده عملکرد بهتری در جداسازی آلاینده از خود نشان می‌دهد، بنابراین در این پژوهش عملکرد سورفکتانت‌های مورد استفاده در چهار pH مختلف در محدوده قلیائی مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل (۶) مشاهده می‌شود با افزایش pH، راندمان فرآیند خاکشویی نیز افزایش یافته به طوری که در pH برابر ۱۱ بالاترین راندمان حذف برای هر ۴ سورفکتانت مورد

راندمان حذف برای هر کدام به ترتیب به ۰.۸۲٪، ۰.۷۳٪، ۰.۶۲٪ و ۰.۵۵٪ افزایش یافته است. افزایش غلظت سورفکتانت، آلاینده‌های جذب شده به کلوئیدهای خاک را وادار به جدا شدن کرده و آن‌ها را به همراه محلول شستشو از خاک خارج می‌نماید. بنابراین حذف آلاینده از خاک به طور تقریباً خطی با افزایش غلظت سورفکتانت افزایش می‌یابد [۲۴].

لازم به ذکر است در محیط خاک، دوز سورفکتانت مورد نیاز برای تشکیل میسر به دلیل خاصیت آمفیپاتیک سورفکتانت‌ها و تمایل به پخش شدن آنها بر روی سطح خاک، افزایش می‌یابد [۲۵]. اگرچه مطابق شکل (۵)، غلظت ۱۰ g/L سورفکتانت بالاترین راندمان حذف را دارا بوده اما از آنجاییکه افزایش راندمان در غلظت‌های بیش از ۵ g/L ناچیز بوده بنابراین با توجه به ملاحظات اقتصادی و زیست‌محیطی، برای کلیه سورفکتانت‌های مورد استفاده غلظت ۵ g/L به عنوان مبنای جهت انجام آزمایش‌های بعدی انتخاب شد.

مقایسه عملکرد سورفکتانت‌ها در شرایط یکسان، به انتخاب شوینده مناسب در حذف هیدروکربن‌های نفتی از خاک کمک می‌کند. همانطور که در شکل (۵) مشاهده می‌شود، در شرایط یکسان بیشترین راندمان حذف گازوئیل از خاک مربوط به سورفکتانت ترکیبی TX100-SDS بوده و



شکل ۶. تاثیر pH محلول شوینده در راندمان حذف گازوئیل از خاک

(Surfactant= 5 g/lit, diesel= 10 g/kg, Q= 1.5 ml/min, TX100:SDS= 80:20, flow direction= up flow, t=12 h, clay-to-sand= 1:9)

Fig. 6. Effect of detergent solution pH on diesel removal efficiency from soil

(Surfactant= 5 g/lit, diesel= 10 g/kg, Q= 1.5 ml/min, TX100:SDS= 80:20, flow direction= up flow, t=12 h, clay-to-sand= 1:9)

آب‌گریز سورفکتانت شده و ازین رو به منظور دستیابی به عملکرد مناسب، pH های برابر و یا بیشتر از ۷ برای این منظور توصیه شده است [۲۶].

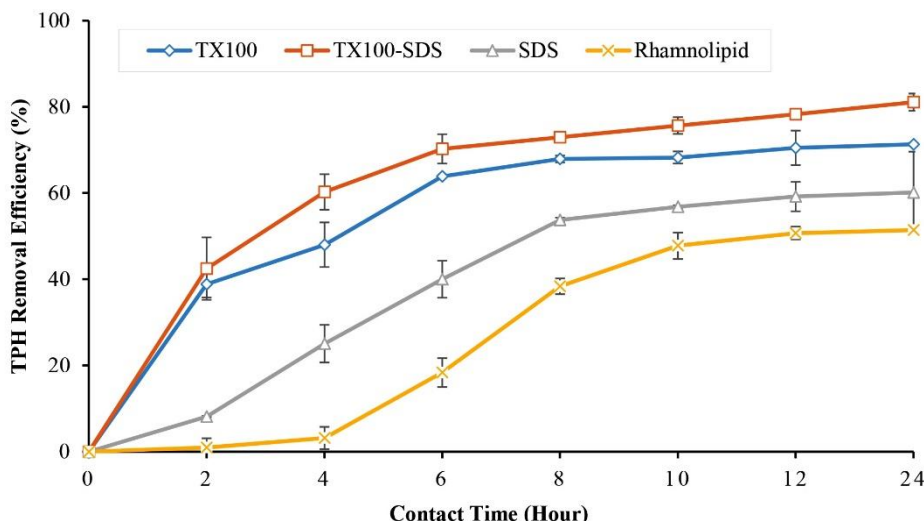
### ۳-۶- بررسی اثر زمان بر راندمان خاکشویی

به منظور بررسی تاثیر زمان فرایند بر راندمان حذف، تعدادی آزمایش در بازه‌های زمانی ۲۴ ساعته انجام و در هر آزمایش در فاصله‌های زمانی مشخص از سیستم نمونه‌گیری بعمل آمد. همانطور که در شکل (۷) مشاهده می‌شود، در ساعات اولیه فرآیند کمترین میزان حذف آلاینده وجود داشته اما با گذشت زمان راندمان حذف افزایش یافته است. در ادامه با گذشت ۸ ساعت از شروع فرآیند، شاهد کاهش رشد میزان حذف آلاینده بوده به طوری که با مقایسه نتایج حاصل از خاکشویی در زمان‌های ۱۲ و ۲۴ ساعت برای هر چهار نوع سورفکتانت مورد استفاده تغییرات راندمان حذف قابل چشم پوشی بوده است. بنابراین در این تحقیق زمان ماند ۱۲ ساعت به عنوان زمان بهینه برای انجام آزمایشات بعدی انتخاب شد.

در تحقیقی مشابه راندمان حذف گازوئیل از خاک آلوده با استفاده از سورفکتانت SDS پس از ۴ ساعت از شروع فرایند آغاز و در زمان ۱۵ ساعت به اوج خود رسیده است [۲۷].

آزمایش، حاصل شده است. سورفکتانت‌های TX100، SDS، مخلوط TX100-SDS و رامنولپید، در pH طبیعی آب به ترتیب قادر به حذف ۷۰٪، ۵۹٪، ۷۸٪ و ۵۱٪ درصد از آلاینده موجود در خاک بوده‌اند که با افزایش pH محلول به ۱۱ راندمان حذف به ترتیب به ۷۷٪، ۶۲٪، ۸۳٪ و ۵۵٪ افزایش یافته است.

طبق مطالعات انجام شده می‌توان نتیجه گرفت که افزایش pH محلول با ایجاد پدیده صابون‌سازی منجر به افزایش سطح تماس سورفکتانت با آلاینده شده و در نتیجه محلول شستشو قادر به انحلال مقدار بیشتری از آلاینده در خود خواهد شد [۲۰]. از این رو به منظور بالا بردن راندمان خاکشویی در پالایش خاک‌های آلوده به هیدروکربن‌های نفتی، از محلول شوینده در حالت قلیایی استفاده می‌شود. اگرچه در تحقیق حاضر با افزایش pH راندمان فرآیند افزایش یافته، اما از آنجایی که این اختلاف راندمان معنی‌دار نبوده و همواره ترجیح داده می‌شود از pH اولیه و بدون افزودن مواد شیمیایی استفاده شود، در این پژوهش نیز، pH طبیعی آب به عنوان مبنای جهت آزمایش‌های بعدی انتخاب شد. Radulovic و همکاران با بررسی عملکرد سورفکتانت TX100 در pH های اسیدی، دریافته‌اند که افزودن اسید به محلول شوینده منجر به کاهش زاویه تماس و پولاریزه شدن ناحیه



شکل ۷. تاثیر زمان شستشو بر میزان حذف گازوئیل از خاک

(pH= 7.8, surfactant= 5 g/lit, diesel= 10 g/kg, Q= 1.5 ml/min, TX100:SDS= 80:20, flow direction= up flow, clay-to-sand= 1:9)

Fig. 7. Effect of washing time on diesel removal efficiency

(pH= 7.8, surfactant= 5 g/lit, diesel= 10 g/kg, Q= 1.5 ml/min, TX100:SDS= 80:20, flow direction= up flow, clay-to-sand= 1:9)

در اثر این پدیده ضمن کاهش زمان تماس محلول شوینده با خاک ممکن است حتی کل خاک به صورت یکپارچه مورد شستشو قرار نگیرد. بنابر این مقدار بیشتری از آلاینده در خاک باقی مانده که منجر به کاهش راندمان فرآیند می‌شود. در تحقیقی که توسط Mathlouti و همکاران به منظور پاکسازی چند نمونه خاک آلوده به فلزات سنگین انجام شد، تاثیر تغییر جهت جریان ورودی ماده شوینده به ستون خاک در میزان حذف آلاینده مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج این پژوهش کاهش راندمان حذف در هنگام استفاده از جریان بالا به پایین به ناهمگن بودن جریان در ستون و احتمال بروز پدیده کانال زنی<sup>۳</sup> یا بای پس در نواحی متخلخل مرتبط گردیده است [۲۸].

### ۳-۸- تاثیر غلظت آلاینده در خاک

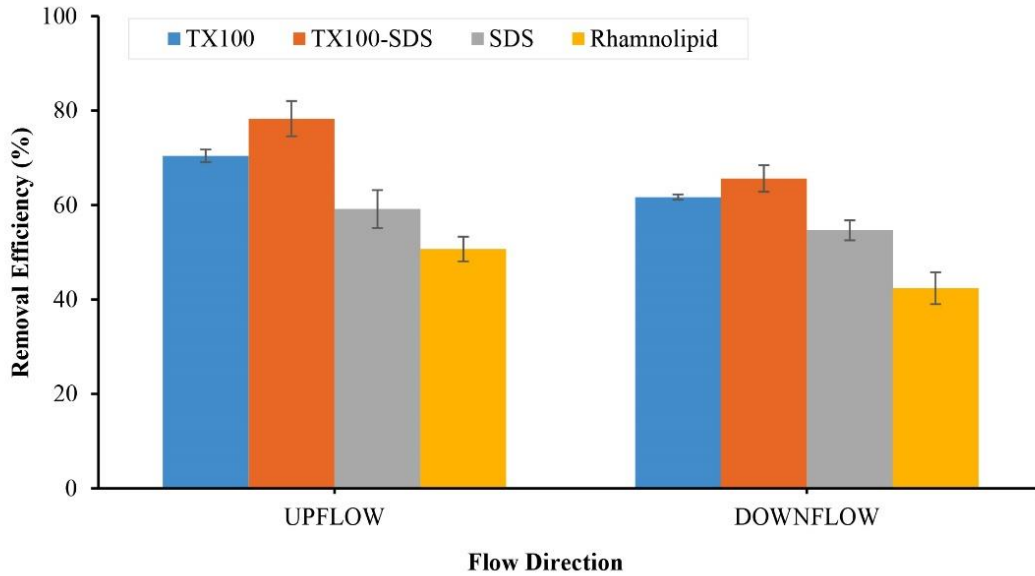
به منظور بررسی عملکرد سورفکتانت‌های مورد مطالعه در خاک‌هایی با غلظت آلودگی مختلف، آزمایش‌ها با خاک‌های آلوده به ۴، ۱۰ و ۵۰ گرم گازوئیل بر کیلوگرم خاک، مجدداً در شرایط مشابه تکرار شد. شکل (۹) نتایج حاصل از این آزمایش‌ها را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود با کم

### ۳-۷- تاثیر تغییر جهت جریان ورودی

در مراحل قبل، محلول شستشو توسط پمپ از پایین به محفظه خاک تزریق شده و جریان به صورت بالا رونده<sup>۱</sup> بود. در این مرحله به منظور بررسی تاثیر جهت جریان در فرآیند شستشوی خاک، با تزریق محلول از بالا به درون محفظه نگهداری خاک آلوده، یک جریان پایین رونده<sup>۲</sup> با دبی مشخص ۱/۵ mL/min به سیستم اعمال شد. در شکل (۸) مقایسه نتایج حاصل از این دو حالت آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود عملکرد سیستم در حالتی که محلول شوینده از بالا به راکتور تزریق شده دچار اختلال گردیده به طوری که راندمان حذف برای هر یک از سورفکتانت‌های TX100، TX100-SDS، SDS و رامنولپید به ترتیب ۱۷٪، ۵٪، ۵٪ و ۸٪ کاهش یافته است.

با ثابت نگه داشتن حجم محلول شوینده، در حالتی که تزریق محلول از بالا به پایین انجام شد، زمان خاکشویی از ۱۲ ساعت به ۸ ساعت کاهش یافت. این میزان افت در عملکرد خاکشویی را می‌توان ناشی از تخلخل محیط دانست. به عبارت دیگر، با ورود محلول شوینده از بالا به ستون خاک، مایع بهترین مسیر عبور را انتخاب و به صورت ثقیلی از ستون خارج می‌شود.

- 1 Upflow
- 2 Downflow

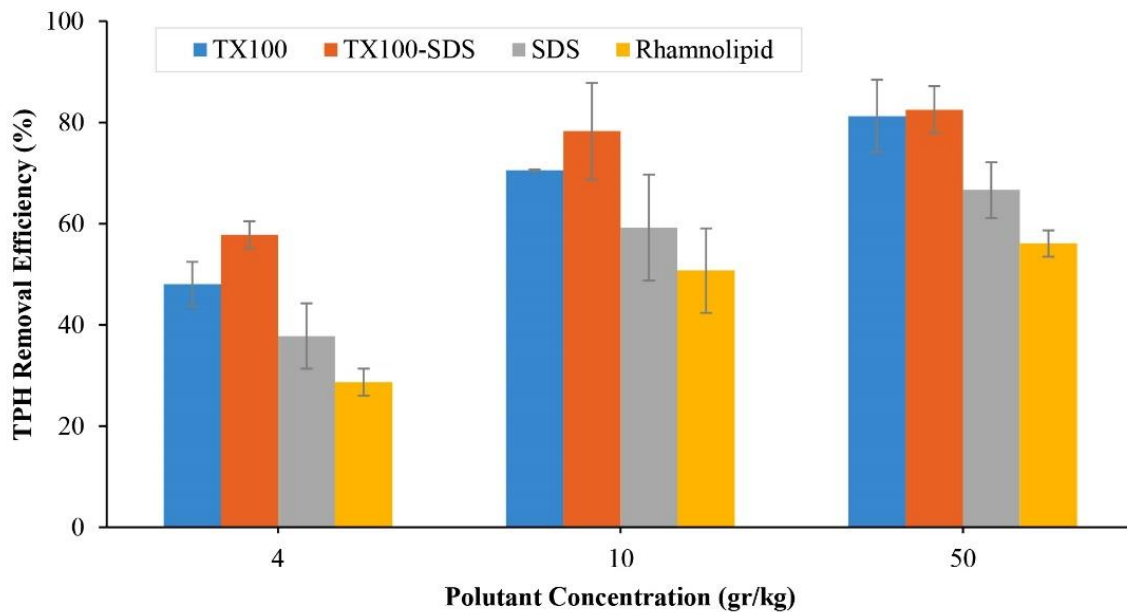


شکل ۸. مقایسه میزان تغییر راندمان حذف گازوئیل از خاک با تغییر جهت جریان

(pH= 7.8, surfactant= 5 g/lit, diesel= 10 g/kg, Q= 1.5 ml/min, TX100:SDS= 80:20, clay-to-sand= 1:9, t=12 h)

Fig.8. Effect of washing solution flow direction on diesel removal efficiency

(pH= 7.8, surfactant= 5 g/lit, diesel= 10 g/kg, Q= 1.5 ml/min, TX100:SDS= 80:20, clay-to-sand= 1:9, t=12 h)

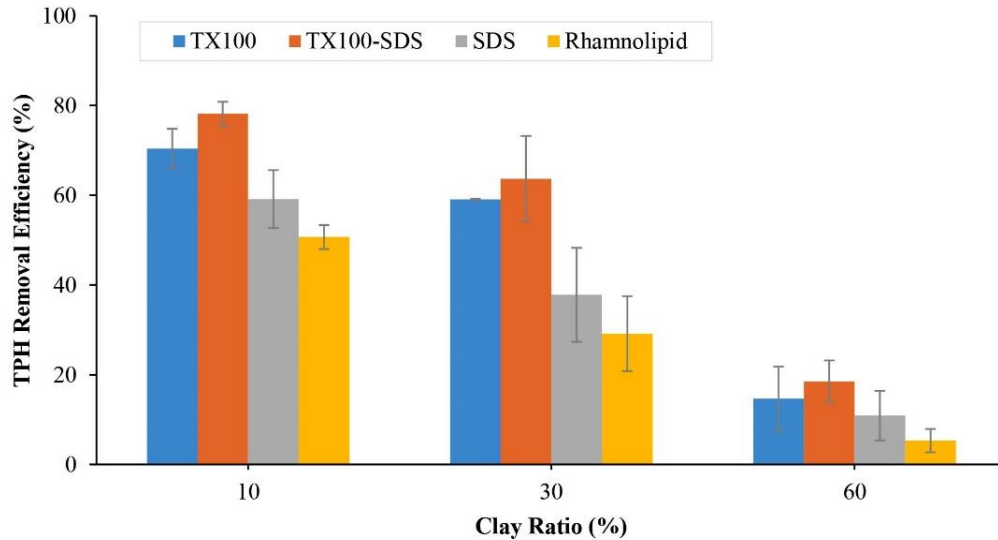


شکل ۹. بررسی راندمان حذف گازوئیل از خاک در اثر تغییر غلظت اولیه آلاینده

(pH= 7.8, surfactant= 5 g/lit, Q= 1.5 ml/min, TX100:SDS= 80:20, flow direction= up flow, clay-to-sand= 1:9, t=12 h)

Fig.9. Effect of initial pollutant concentration on diesel removal efficiency

(pH= 7.8, surfactant= 5 g/lit, Q= 1.5 ml/min, TX100:SDS= 80:20, flow direction= up flow, clay-to-sand= 1:9, t=12 h)



شکل ۱۰. تاثیر تغییر دانه بندی خاک در میزان حذف گازوئیل از خاک

(pH= 7.8, surfactant= 5 g/lit, diesel= 10 g/kg, Q= 1.5 ml/min, TX100:SDS= 80:20, flow direction= up flow, t=12 h)

Fig.10. Effect of soil texture on diesel removal efficiency

(pH= 7.8, surfactant= 5 g/lit, diesel= 10 g/kg, Q= 1.5 ml/min, TX100:SDS= 80:20, flow direction= up flow, t=12 h)

با کاهش قابل توجهی همراه بوده به گونه‌ای که راندمان سیستم برای سورفکتانت‌های TX100، TX100-SDS و SDS و رامنولپید به ترتیب ۱۵٪، ۲۱٪، ۲۲٪ کاهش می‌یابد.

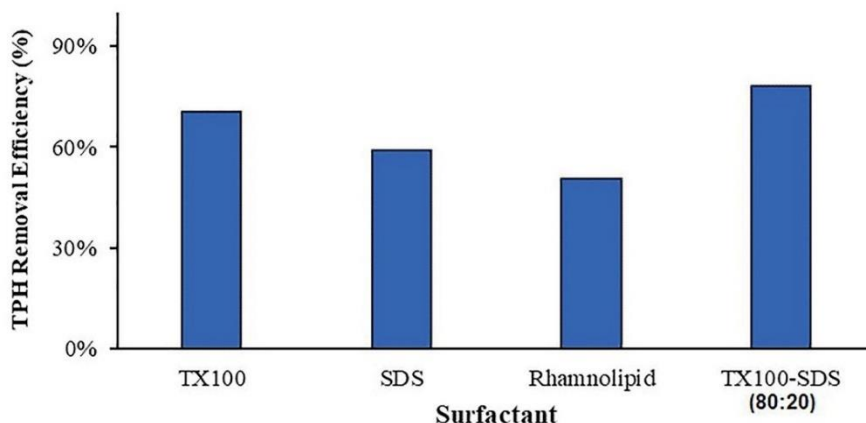
نتایج تحقیقات نشان می‌دهد که فرایند خاکشویی در محل، در خاک‌هایی با نفوذپذیری متوسط تا زیاد (هدایت هیدرولیکی  $10^{-2}$  cm تا  $10^{-1}$  cm سانتی متر در ثانیه) دارای کاربرد می‌باشد [۳۰]. علاوه بر این بسته به نوع سورفکتانت مصرفی و بافت خاک آلوده، ممکن است با افزایش درصد رس، مقادیر زیادی از سورفکتانت‌ها جذب خاک شده که در این حالت نیاز به استفاده از سورفکتانت بیشتری برای رسیدن به هدف ترمیم خواهد بود [۲۵]. همچنین این پدیده گاهی می‌تواند ناشی از جذب شدن آلاینده توسط ذرات ریزدانه و در نتیجه کم شدن سطح تماس با سورفکتانت‌ها نیز باشد [۲۰].

در تحقیقی به منظور حذف هیدروکربن‌ها از خاک توسط سورفکتانت‌های ween20، TX100، CTAB، Dodec-MNS، NPS-10 به روش خاکشویی با افزایش رس از صفر تا ۱۰۰٪، ضمن کاهش نفوذپذیری خاک، میزان شوینده مورد نیاز به منظور حذف آلاینده افزایش قابل توجهی داشته است [۳۱].

شدن غلظت اولیه آلاینده موجود در خاک، راندمان حذف با استفاده از تمامی سورفکتانت‌های مورد استفاده کاهش یافته است. این کاهش راندمان حذف ناشی از پایین آمدن سطح تماس آلاینده با سورفکتانت بوده که منجر به کم شدن قدرت حلالیت شوینده می‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت استفاده از روش خاکشویی در محل برای خاک‌هایی با میزان آلودگی‌های پایین کارآمد نیست [۲۰]. در پژوهشی مشابه با افزایش غلظت آلاینده از  $10000$  mg/kg به  $20000$  mg/kg، افزایش ۱۰٪ راندمان فرایند خاکشویی در حضور سورفکتانت SDS گزارش شده است [۲۹].

### ۳-۹- تاثیر تغییر بافت خاک

دانه بندی خاک، به بیان دیگر نسبت رس و ماسه، از جمله مهم‌ترین پارامترهای تاثیرگذار در عملکرد شوینده‌ها در فرایند خاکشویی است. به منظور بررسی تاثیر دانه بندی خاک بر راندمان فرایند خاکشویی، آزمایش‌ها با استفاده از خاک حاوی ۱۰٪، ۳۰٪ و ۶۰٪ رس تکرار شد. شکل (۱۰) رفتار هر یک از شوینده‌ها در خاک با دانه بندی متفاوت را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش نسبت رس از ۱۰٪ به ۳۰٪، راندمان سیستم



شکل ۱۱. مقایسه راندمان حذف سورفکتانت‌های مصرفی

(pH= 7.8, surfactant= 5 g/lit, diesel= 10 g/kg, Q= 1.5 ml/min, flow direction= up flow, t =12 h, clay-to-sand = 1:9)

Fig.11. Comparison of TPH removal efficiency from soil by different surfactants

(pH= 7.8, surfactant= 5 g/lit, diesel= 10 g/kg, Q= 1.5 ml/min, flow direction= up flow, t =12 h, clay-to-sand = 1:9)

زیادی برای انسان و محیط زیست ایجاد کنند. در تحقیق حاضر تصفیه خاک آلوده به گازوئیل به عنوان یکی از آلاینده‌های نفتی، با استفاده از فرایند خاکشویی بهبود یافته در ستون خاک در مقیاس آزمایشگاهی، توسط سورفکتانت‌های شیمیایی SDS و TX100 و سورفکتانت بیولوژیکی رامنولپید بررسی شد. عوامل متعددی در عملکرد خاکشویی خاک‌های آلوده به گازوئیل اثر داشته که در این مطالعه تأثیر غلظت سورفکتانت‌ها، pH محلول، دانه‌بندی خاک، تغییر جهت جریان شستشو و غلظت آلاینده بر راندمان حذف گازوئیل از خاک مورد ارزیابی قرار گرفت. بر اساس نتایج حاصل با ترکیب سورفکتانت‌های شیمیایی SDS و TX100 به نسبت ۸۰:۲۰ درصد وزنی، در طی ۱۲ ساعت خاکشویی تحت جریان بالارونده با دبی ۱/۵ mL/min، مقدار غلظت آلاینده در خاک از ۱۰ g/kg به ۲/۱ g/kg کاهش یافته که با توجه به راندمان عملکردی بالا نسبت به سایر سورفکتانت‌های مورد استفاده، به عنوان محلول شستشوی مناسب در این فرایند انتخاب شد. با این حال با توجه به خصوصیات سازگاری با محیط زیست، کم خطر بودن و سهولت تولید سورفکتانت‌های بیولوژیکی، لازم است تا چرخه تولید و مصرف رامنولپید جهت بالا بردن میزان اثربخشی این عامل در حذف آلاینده‌های هیدروکربنی از خاک، از جنبه‌های مختلف در مقیاس بزرگ‌تری مورد بررسی و آزمایش قرار گیرد. نتایج پژوهش حاضر همچنین نشان داد فرآیند خاکشویی بهبود یافته توسط سورفکتانت‌های مورد استفاده تا حد زیادی توان پاکسازی خاک‌های آلوده به گازوئیل را دارا می‌باشد.

### ۳-۱۰- مقایسه عملکرد سورفکتانت‌های مورد استفاده

عملکرد سورفکتانت‌های مصرفی در این تحقیق در شرایط بهینه در شکل (۱۱) با یکدیگر مقایسه شده‌اند. با بررسی و مقایسه نتایج بدست آمده در خصوص سورفکتانت‌های مصرفی مشخص شد که در شرایط یکسان، خاکشویی بهبود یافته توسط سورفکتانت ترکیبی TX100-SDS بالاترین راندمان برابر با ۷۸٪ را در حذف گازوئیل از خاک دارد. با این وجود، در انتخاب مناسب‌ترین عامل شوینده لازم است تا علاوه بر در نظر گرفتن راندمان حذف آلاینده، به عواملی چون ویژگی‌های محیط آلوده، خطر برای سلامت انسان و محیط زیست، ویژگی‌های آلاینده، هزینه‌ها، الزامات نظارتی و محدودیت‌های زمانی نیز توجه داشت. با توجه به موارد ذکر شده، در این تحقیق اگرچه رامنولپید نسبت به سایر سورفکتانت‌های مصرفی، راندمان حذف کمتری داشته، اما به دلیل زیست تخریب پذیری، قابلیت استفاده در محدوده وسیعی از pH و دما، سمیت پایین‌تر در مقایسه با سایر سورفکتانت‌های شیمیایی، به عنوان یک گزینه بالقوه پایدار، برای رسیدن به کاربرد موثر و اثربخشی بهتر، نیازمند بررسی و تحقیقات بیشتری می‌باشد.

### ۴- جمع بندی

سوخت‌های نفتی به دلیل کاربرد گسترده به یکی از شایع‌ترین آلاینده‌های خاک تبدیل شده و در صورت عدم پاکسازی می‌تواند مشکلات



of oil pollutants in soil using synthetic and biological surfactant foam and nanoparticles, *International Journal of Molecular Sciences*, 24(3) (2023) 1916.

- [10] C.F. da Rosa, D.M. Freire, H.C. Ferraz, Biosurfactant microfoam: Application in the removal of pollutants from soil, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(1) (2015) 89-94.
- [11] D. Huguenot, E. Mousset, E.D. van Hullebusch, M.A. Oturan, Combination of surfactant enhanced soil washing and electro-Fenton process for the treatment of soils contaminated by petroleum hydrocarbons, *Journal of environmental management*, 153 (2015) 40-47.
- [12] P.S. Sales, M.A. Fernández, Synergism in the desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from soil models by mixed surfactant solutions, *Environmental Science and Pollution Research*, 23 (2016) 10158-10164.
- [13] F. Gharibzadeh, R.R. Kalantary, S. Nasser, A. Esrafil, A. Azari, Reuse of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminated soil washing effluent by bioaugmentation/biostimulation process, *Separation and Purification Technology*, 168 (2016) 248-256.
- [14] J. Gracida, J. Ortega-Ortega, L.G. Torres B, M. Romero-Avila, A. Abreu, Synthesis of Anionic Surfactant and Their Application in Washing of Oil-Contaminated Soil, *Journal of Surfactants and Detergents*, 20(2) (2017) 493-502.
- [15] S.A. Hanafiah, M.A. Mohamed, S. Caradec, N. Fatin-Rouge, Treatment of heavy petroleum hydrocarbons polluted soil leachates by ultrafiltration and oxidation for surfactant recovery, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2) (2018) 2568-2576.
- [16] M. Saeedi, L.Y. Li, J.R. Grace, Simultaneous removal of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals from natural soil by combined non-ionic surfactants and EDTA as extracting reagents: Laboratory column tests, *Journal of environmental management*, 248 (2019) 109258.
- [17] C. Liu, J.-H. Kwon, S.M. Prabhu, G.-S. Ha, M.A. Khan, Y.-K. Park, B.-H. Jeon, Efficiency of diesel-contaminated soil washing with different tween 80 surfactant

## تشکر و قدردانی

این تحقیق با حمایت مالی دانشگاه تربیت مدرس و در آزمایشگاه محیط زیست دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست این دانشگاه انجام پذیرفته است. همچنین از پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران به جهت در اختیار قرار دادن بیوسورفکتانت مورد نیاز این تحقیق تشکر و قدردانی می‌شود.

## منابع

- [1] D. Hillel, J.L. Hatfield, D. Powelson, C. Rosenzweig, K. Scow, M. Singer, *Encyclopedia of Soils in the Environment*, 4 vols, (2005).
- [2] H.D. Sharma, K.R. Reddy, *Geoenvironmental engineering: site remediation, waste containment, and emerging waste management technologies*, John Wiley & Sons, 2004.
- [3] M. Taccari, V. Milanovic, F. Comitini, C. Casucci, M. Ciani, Effects of biostimulation and bioaugmentation on diesel removal and bacterial community, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 66(1) (2012) 39-46.
- [4] Z. Yao, J. Li, H. Xie, C. Yu, Review on remediation technologies of soil contaminated by heavy metals, *Procedia Environmental Sciences*, 16 (2012) 722-729.
- [5] P. Gong, B.-M. Wilke, E. Strozzi, S. Fleischmann, Evaluation and refinement of a continuous seed germination and early seedling growth test for the use in the ecotoxicological assessment of soils, *Chemosphere*, 44(3) (2001) 491-500.
- [6] D.H. Moon, Y.-Y. Chang, M. Lee, A. Koutsospyros, I.-H. Koh, W.H. Ji, J.-H. Park, Assessment of soil washing for heavy metal contaminated paddy soil using FeCl<sub>3</sub> washing solutions, *Environmental Geochemistry and Health*, 43 (2021) 3343-3350.
- [7] K.R. Reddy, K. Darko-Kagya, A.Z. Al-Hamdan, Electrokinetic remediation of pentachlorophenol contaminated clay soil, *Water, Air, & Soil Pollution*, 221 (2011) 35-44.
- [8] G.M. Cole, *Assessment and remediation of petroleum contaminated sites*, CRC Press, 2018.
- [9] K.A. Vu, C.N. Mulligan, *An overview on the treatment*

- Remediation of polychlorinated biphenyl-contaminated soil by soil washing and subsequent TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation, *Journal of soils and sediments*, 12 (2012) 1371-1379.
- [25] W. Ji, C. Abou Khalil, M.P. Jayalakshamma, L. Zhao, M.C. Boufadel, Behavior of surfactants and surfactant blends in soils during remediation: A review, *Environmental Challenges*, 2 (2021) 100007.
- [26] J. Radulovic, K. Sefiane, M.E. Shanahan, Investigation of spreading of surfactant mixtures, *Chemical engineering science*, 64(14) (2009) 3227-3235.
- [27] R. Khalladi, O. Benhabiles, F. Bentahar, N. Moulai-Mostefa, Surfactant remediation of diesel fuel polluted soil, *Journal of Hazardous Materials*, 164(2-3) (2009) 1179-1184.
- [28] C. Mathlouthi, M. Kacem, Z. Mesticou, P. Dubujet, Polluted soil leaching: unsaturated conditions and flow rate effects, *Eurasian Journal of Soil Science*, 6(2) (2017) 161-167.
- [29] E.Salehian, A. Khodadadi, h. Gangidoust, Feasibility of remediation of diesel contaminated soils using surfactants by use of experimental pilot, *Journal of Environmental Sciences and Technology*, 14 (2012) 73-82. (in Persian)
- [30] A. Karthick, B. Roy, P. Chattopadhyay, A review on the application of chemical surfactant and surfactant foam for remediation of petroleum oil contaminated soil, *Journal of environmental management*, 243 (2019) 187-205.
- [31] G. Li, S. Guo, J. Hu, The influence of clay minerals and surfactants on hydrocarbon removal during the washing of petroleum-contaminated soil, *Chemical Engineering Journal*, 286 (2016) 191-197.
- concentrations, pH, and bentonite ratios, *Environmental Research*, 214 (2022) 113830.
- [18] B. Barbati, L. Lorini, N. Amanat, M. Bellagamba, L. Galantini, M.P. Papini, Enhanced solubilization of strongly adsorbed organic pollutants using synthetic and natural surfactants in soil flushing: column experiment simulation, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(5) (2023) 110758.
- [19] M.A. Lominchar, D. Lorenzo, A. Romero, A. Santos, Remediation of soil contaminated by PAHs and TPH using alkaline activated persulfate enhanced by surfactant addition at flow conditions, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 93(5) (2018) 1270-1278.
- [20] A.A. Befkadu, C. Quanyuan, Surfactant-enhanced soil washing for removal of petroleum hydrocarbons from contaminated soils: a review, *Pedosphere*, 28(3) (2018) 383-410.
- [21] P. Parekh, A. Parmar, S. Chavda, P. Bahadur, Modified calcium alginate beads with sodium dodecyl sulfate and clay as adsorbent for removal of methylene blue, *Journal of dispersion science and technology*, 32(10) (2011) 1377-1387.
- [22] Z. Shi, J. Chen, J. Liu, N. Wang, Z. Sun, X. Wang, Anionic–nonionic mixed-surfactant-enhanced remediation of PAH-contaminated soil, *Environmental Science and Pollution Research*, 22 (2015) 12769-12774.
- [23] M. Muñoz-Morales, M. Braojos, C. Sáez, P. Cañizares, M. Rodrigo, Remediation of soils polluted with lindane using surfactant-aided soil washing and electrochemical oxidation, *Journal of hazardous materials*, 339 (2017) 232-238.
- [24] X. Zhu, D. Zhou, Y. Wang, L. Cang, G. Fang, J. Fan,

چگونه به این مقاله ارجاع دهیم

S. Mansouri, N. Mokhtarani, Remediation of diesel contaminated soil using chemical and biological surfactants, *Amirkabir J. Civil Eng.*, 56(7) (2024) 827-844.

DOI: [10.22060/ceej.2024.21362.7697](https://doi.org/10.22060/ceej.2024.21362.7697)

