Original article

Evaluation of the Removal of Hydrocarbons from Soil Media Using Persulfate Oxidation in the Presence of Mineral Siderite

Farzad Mohammadi[1]
Mahmood Alimohammadi[2*]
Amir Hossein Mahvi[3,4]
Shahrokh Nazmara[5]
Sajad Mazloomi[6]
Masoomeh Askari[5]

1- Graduate Student, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
2- Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
3- Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
4- Center for Solid Waste Research, Institute for Environmental Research, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
5- Graduate Student, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
6- PhD, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Ilam University of Medical Sciences, Ilam, Iran

***Corresponding author:** Mahmood Alimohammadi, Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

Email: m_alimohammadi@tums.ac.ir

Received: 17 March 2016
Accepted: 30 June 2016

ABSTRACT

Introduction and purpose: Soil contamination by petroleum is mostly resulted from oil exploration, refining processes, leaking of oil products from storage tanks, leaking from pipelines due to pipe friction and decay, refinery wastewater discharge and agricultural irrigation with such materials. Sodium persulfate ($Na_2S_2O_8$), which is a chemical oxidant, could be activated in the presence of ferrous (Fe^{2+}) and, leading to the treatment of a wide range of soil contaminants. Therefore, this study aimed to evaluate the removal of hydrocarbons from soil media using persulfate oxidation in the presence of mineral siderite.

Methods: Initially, oil-contaminated soil was prepared in the form of two separate samples, including silt-clay and sandy-loam soils, which were orderly spiked with 5000 mg fuel oil per kilogram of dry soil. Following that, the effects of various factors, such as different concentrations of persulfate (100-500 mmol/L) and siderite (0.1-0.5 g/L), pH (3-9) and temperature (20-60°C) and the removal of petroleum hydrocarbon were assessed.

Results: In this study, the optimum condition for degeneration of total petroleum hydrocarbon in silt-clay soils was reported, as follows: temperature: 60°C, pH: 3, and persulfate/siderite molar ratio of 400 mmol/L to 4.0 g/L. Meanwhile, the optimum condition for the removal of hydrocarbon from sandy-loam soils was pH: 3, temperature: 60°C and persulfate/siderite molar ratio of 300 mmol/L to 3.0 g/L.

Conclusion: According to the results of this study, the optimal amount of persulfate and siderite could be used to remove hydrocarbons from contaminated soils.

Keywords: Contaminated soil, Persulfate oxidation, Removal of petroleum hydrocarbons, Siderite mineral

▶ **Citation**: Mohammadi F, Alimohammadi M, Mahvi AH, Nazmara Sh, Mazloomi S, Askari M. Evaluation of the Removal of Hydrocarbons from Soil Media Using Persulfate Oxidation in the Presence of Mineral Siderite. Journal of Health Research in Community. Summer 2016;2(2): 20-29.

[Downloaded from jhc.mazums.ac.ir on 2025-12-12]
[DOR: 20.1001.1.24236772.1395.2.2.3.6]

مقاله پژوهشی

بررسی کارایی اکسیداسیون پرسولفات با کانی سیدریت در حذف ترکیبات نفتی از خاک‌های آلوده

فرزاد محمدی[1]
محمودعلی محمدی[2*]
امیرحسین محوی[2,3]
شاهرخ نظم‌آرا[5]
سجاد مظلومی[6]
معصومه عسکری[5]

۱. دانشجوی کارشناسی‌ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی-درمانی تهران، تهران، ایران
۲. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی-درمانی تهران، تهران، ایران
۳. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی-درمانی تهران، تهران، ایران
۴. مرکز تحقیقات مواد زائد جامد، پژوهشکده محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی-درمانی تهران، تهران، ایران
۵. کارشناسی‌ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی-درمانی تهران، تهران، ایران
۶. دکترا، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی-درمانی ایلام، ایران

* نویسنده مسئول: محمودعلی محمدی، دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی-درمانی تهران، تهران، ایران

Email: m_alimohammadi@tums.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۳/۱۷
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۶/۳۰

چکیده

مقدمه و هدف: آلودگی خاک توسط ترکیبات نفتی از طریق بهره‌برداری نفت، مراحل تصفیه شدن در پالایشگاه‌ها، نشت آلاینده‌های نفتی از مخازن نگهداری، نشت از خطوط انتقال به‌دلیل پوسیدگی و خرابی لوله‌های مربوطه، تخلیه فاضلاب‌های نفتی و آبیاری مزارع کشاورزی با این‌گونه فاضلاب‌ها اتفاق می‌افتد. پرسولفات سدیم ($Na_2S_2O_8$) یکی از اکسیدان‌های شیمیایی است که می‌تواند در کنار فلزاتی مثل آهن دوظرفیتی فعال شود و دامنه وسیعی از آلاینده‌های آلی را در خاک‌های آلوده تجزیه کند؛ بنابراین هدف از مطالعه حاضر، کارایی اکسیداسیون پرسولفات با کانی سیدریت در حذف ترکیبات نفتی از خاک‌های آلوده می‌باشد.

روش کار: ابتدا جهت تهیه خاک آلوده به نفت، دو نمونه خاک رسی-سیلتی و خاک لومی-ماسه‌ای به‌طور جداگانه با نسبت ۵۰۰۰ میلی‌گرم در هر کیلوگرم نفت کوره آمیخته شدند. سپس تأثیر پارامترهای مختلف از جمله: غلظت‌های مختلف پرسولفات (۵۰۰-۱۰۰میلی‌مولار)، سیدریت (۰/۵-۰/۱ گرم در لیتر)، pH (۹-۳) و درجه حرارت (۶۰-۲۰ درجه سانتی‌گراد) جهت حذف هیدروکربن‌های نفتی مورد بررسی قرار گرفتند.

یافته‌ها: شرایط بهینه برای تجزیه هیدروکربن‌های نفتی در نمونه‌های خاک رسی-سیلتی: pH:۳، دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و نسبت پرسولفات به سیدریت ۴۰۰ میلی‌مول بر لیتر به ۰/۴ گرم بر لیتر و در خاک لومی-ماسه‌ای: pH:۳، دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و نسبت پرسولفات به سیدریت ۳۰۰ میلی‌مول بر لیتر به ۰/۳ گرم بر لیتر حاصل گشت.

نتیجه‌گیری: با توجه به نتایج حاصل از مطالعه حاضر، می‌توان از میزان بهینه پرسولفات و سیدریت جهت تصفیه خاک آلوده به ترکیبات نفتی استفاده کرد.

کلمات کلیدی: اکسیدان پرسولفات، حذف هیدروکربن‌های نفتی، خاک آلوده، سیدریت

◄ **استناد:** محمدی، فرزاد؛ محمدی، محمودعلی؛ محوی، امیرحسین؛ نظم آرا، شاهرخ؛ مظلومی، سجاد؛ عسکری، معصومه. بررسی کارایی اکسیداسیون پرسولفات با کانی سیدریت در حذف ترکیبات نفتی از خاک‌های آلوده. مجله تحقیقات سلامت در جامعه، تابستان ۱۳۹۵؛۲(۲): ۲۹-۲۰.

مقدمه

هیدروکربن‌های نفتی ترکیبات پیچیده‌ای هستند که از مواد متنوعی تشکیل شده‌اند. این ترکیبات عمدتاً شامل هیدروکربن‌های اشباع‌شده، ترکیبات آروماتیک، آسفالتن و رزین هستند که به‌طور تصادفی یا عمدی به داخل محیط زیست رها می‌شوند و منجر به مشکلات جدی زیست‌محیطی می‌گردند. هیدروکربن‌های نفتی خاصیت آبگریزی دارند و در زنجیره مواد غذایی تجمع پیدا می‌کنند و از این طریق اثرات سمی بر روی سلامتی انسان می‌گذارند. این ترکیبات در محیط، از طریق نشت از خاک به آب زیرزمینی راه پیدا می‌کنند، بخشی در محیط انتشار

[Downloaded from jhc.mazums.ac.ir on 2025-12-12]
[DOR: 20.1001.1.24236772.1395.2.2.3.6]

پیدا می‌کنند و بخش بیشتری جذب و تجزیه زیستی می‌شوند [۱]. آلودگی ناشی از هیدروکربن‌های نفتی به‌دلیل ظرفیت جذب بالا، حرکت‌پذیری اندک، پایداری بالا، حلالیت کم و آبگریزی بالا یکی از مشکلات عمده زیست‌محیطی می‌باشد [۲،۳].

براساس آمار و اطلاعات آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا (USEPA)، مطالعه مکان‌های آلوده‌شده به هیدروکربن‌های نفتی نشان داده است که این ترکیبات، ۳۴ درصد از طریق تانک‌های ذخیره‌سازی زیرزمینی و حدود ۶۹ درصد به‌وسیله محصولات نفتی (مانند شکستگی لوله‌ها و تجهیزات انتقال سوخت) به محیط زیست رها می‌شوند [۴]. آلودگی خاک توسط ترکیبات نفتی از طریق بهره‌برداری نفت، مراحل گداخته شدن و نیز انتقال نفت، تخلیه فاضلاب‌های نفتی و آبیاری مزارع کشاورزی با این‌گونه فاضلاب‌ها و همچنین احتراق ناقص محصولات نفتی و... اتفاق می‌افتد [۵]. شایع‌ترین علل آلودگی خاک، انتشار ترکیبات نفتی از خطوط لوله و مخازن ذخیره‌سازی می‌باشد [۶].

چندین روش اصلاح خاک‌های آلوده به ترکیبات نفتی وجود دارد. برخی از روش‌ها عبارتند از: استفاده از انرژی مایکروویو در محل، زیست پالایی، اکسیداسیون شیمیایی با استفاده از پراکسید هیدروژن و پرسولفات. روش‌های تصفیه فیزیکی، شیمیایی و زیستی بسیاری در محل برای این ترکیبات مورد استفاده قرار می‌گیرند که هزینه مهندسی بالا دارند و نیز نیازمند به صرف زمان زیادی هستند [۳،۷-۱۳]. قبل از تصفیه خاک در محل و در مقیاس بزرگ، تکنیک مورد استفاده باید در شرایط آزمایشگاهی به‌منظور سازگارشدن با شرایط محیطی آزمایش شود. تصفیه خاک آلوده به هیدروکربن‌های نفتی می‌تواند با شستشوی سریع خاک انجام شود. این تکنیک از آنجایی که نیاز به حفاری خاک ندارد و از روش‌های تصفیه‌ی خارج از محل، مقرون به صرفه‌تر است، هنوز در برخی کشورها برای تصفیه خاک آلوده به هیدروکربن‌های نفتی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۴].

پرسولفات سدیم ($Na_2S_2O_8$) یک ماده اکسیدکننده جدید برای حذف آلاینده‌های آلی در محیط می‌باشد. آنیون پرسولفات با پتانسیل اکسیداسیون بالا (۲/۰۱ v) می‌تواند به واسطه گرما، نور، اولتراسون و یا در کنار فلزاتی مثل آهن دوظرفیتی فعال شود و دامنه وسیعی از آلاینده‌های آلی را در خاک‌های آلوده تجزیه کند. در معادله ۱ و ۲ برخی روش‌های فعال‌سازی (activation) پرسولفات آمده است [۱۵].

$$S_2O_8^{-2} \xrightarrow{\text{گرما/اولتراسون UV اشعه +}} 2\,SO_4^{-} \quad (1)$$

$$S_2O_8^{-2} + Fe^{+2} \longrightarrow SO_4^{-} + Fe^{+3} + SO_4^{2} \quad (2)$$

اکسیداسیون تترا کلرواتیلن به‌وسیله فعال‌سازی حرارتی پرسولفات سدیم توسط Costanza و همکاران (۲۰۱۰) در آب زیرزمینی و مظلومی و همکاران (۲۰۱۶) در خاک مورد بررسی قرارگرفت. همچنین Huang و همکاران (۲۰۰۵)، تخریب ترکیبات آلی فرار با پرسولفات به‌واسطه فعال‌سازی حرارتی را مطالعه نمودند [۱۶-۱۸]. پرسولفات فعال‌شده با Fe^{+2} در حذف ترکیبات مختلفی مانند: بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و گزیلن (Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylenes: BTEX) از محیط آبی به‌کار رفته است [۱۹]. Teel و همکاران نشان دادند که فعال‌سازی پرسولفات در حضور کبالتیت (Cobaltite)، ایلمنیت (Ilmenite)، پیریت (Pyrite) و سیدریت (Siderite) افزایش قابل توجهی خواهد داشت [۲۰]. همچنین در مطالعه‌ای در سال ۲۰۱۳ از سیدریت و پرسولفات به‌عنوان کاتالیزور برای حذف تری کلرواتیلن استفاده شد [۲۱،۲۲]. خصوصیات بافت خاک مانند ظرفیت بافری آن، عناصر معدنی خاک و نوع خاک می‌تواند در فعال‌سازی پرسولفات نقش مهمی داشته باشد. با توجه به قدرت بالای پرسولفات در اکسیداسیون ترکیبات آلی خاک، می‌توان از آن به همراه عوامل فعال‌ساز جهت حذف برخی آلاینده‌های نسبتاً مقاوم به اکسیدان‌ها نیز استفاده کرد [۲۳]. سیدریت با فرمول شیمیایی $FeCO_3$ نیز، یکی از مواد معدنی حاوی آهن (II) است که قدرت چشمگیری در زمینه حذف آرسنیک از آب نشان داده است [۲۴].

هدف از مطالعه حاضر، تعیین بازده فعال‌سازی پرسولفات

[Downloaded from jhc.mazums.ac.ir on 2025-12-12]

[DOR: 20.1001.1.24236772.1395.2.2.3.6]

با سیدریت برای تجزیه هیدروکربن‌های نفتی و نسبت بهینه پرسولفات به سیدریت در محیط‌های خاکی تحت تأثیر شرایط pH قلیایی، خنثی و اسیدی (۹، ۶ و ۳) و همچنین تحت شرایط دمایی (۲۰، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد) می‌باشد.

روش کار

مواد شیمیایی

نفت کوره از مخازن پالایشگاه تهران، پرسولفات سدیم ($Na_2S_2O_8$) با درجه خلوص ۹۹ درصد از شرکت مرک آلمان، کانی سیدریت ($FeCO_3$) از شرکت زمین توانا تجهیز خریداری شدند.

روش تهیه خاک آلوده

برای تهیه خاک آلوده درآزمایشگاه، ابتدا نمونه‌های خاک (رسی- سیلتی و لومی- ماسه‌ای) با کیفیت مشابه خاک مناطق نفت‌خیز جنوب و جنوب غربی ایران بدون آلودگی نفتی قبلی تهیه و به‌طور جداگانه با استفاده از الک دو میلی‌متری غربال شدند. نمونه‌های خاک به‌صورت دستی با غلظت ۵۰۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم نفت مازوت آلوده شد. با توجه به اینکه متوسط دانسیته مخلوط سوخت نفتی (مازوت) برابر با ۰/۹۷۱ می‌باشد؛ در نتیجه حجم ۵/۱۴۹ میلی‌لیتر از آن برداشت شد و به حجم یک کیلوگرم خاک اضافه شد. جهت اختلاط کامل ترکیبات نفتی با خاک، محلول ان- هگزان و استون با نسبت حجمی (۱/۱) همراه با نفت کوره به نمونه‌های خاک اضافه شدند. سپس نمونه‌های خاک آلوده شده به کمک یک شیکر در زیر هود به‌هم زده شدند. در پایان پس از تبخیر حلال‌های ان- هگزان و استون، نمونه مخلوط خاک و ترکیبات نفتی با مقدار ۵۰۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم ساخته شد (معادله ۳).

معادله ۳: میلی‌گرم بر کیلوگرم ۵۰۰۰ =(کیلوگرم/۱)۱۰۰۰×((میلی‌گرم بر کیلوگرم)۰/۹۷۱/ (میلی‌لیتر) ۵/۱۴۹) [۲۵].

تعیین خصوصیات خاک و سیدریت

جدول ۱ پارامترهای فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های خاک مورد استفاده در این مطالعه را نشان می‌دهد. تمامی تجزیه و تحلیل‌های به‌کار رفته برای دو نمونه خاک براساس استاندارد ASTM (American Society for Testing and Materials) صورت گرفت [۲۶].

در جدول ۲ مشخصات عنصری نمونه‌های خاک و کانی سیدریت، نشان داده شده است. عناصر نمونه‌های خاک و کانی سیدریت توسط فلورسانس اشعه ایکس (X ray fluorescence: XRF)

جدول ۱: پارامترهای فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های خاک (رسی- سیلتی و لومی- ماسه‌ای)

پارامترها	خاک رسی-سیلتی	خاک لومی-ماسه‌ای
مواد آلی خاک (درصد)	۲/۵	۰/۱۱۶
هدایت الکتریکی ($dS\ m^{-1}$)	۲۰۴۰	۲۲۹
pH	۷/۸	۸/۳
کل کربن آلی	۰/۸۲	۰/۳۹

جدول۲: مشخصات عنصری نمونه‌های خاک (رسی-سیلتی و لومی-ماسه‌ای) و کانی سیدریت توسط فلورسانس اشعه ایکس (XRF)

نمونه	نوع ترکیب	مقادیر عناصر (درصد)										
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	MgO	TiO_2	MnO	P_2O_5	S	L.O.I
۱	سیدریت	۱۳/۵۹	۰/۳۱	۷۳/۱۶	۰/۲۸	۰/۰۲	۰/۰۳	۰/۴۸	۰/۰۶۸	۳/۰۲۱	۰/۰۰۵	۰/۰۰۸	۸/۷۶
۲	رسی-سیلتی	۴۳/۵۶	۹/۹۸	۵/۸۶	۱۳/۸۲	۰/۲۶	۱/۸۷	۵/۲۴	۰/۵۶۳	۰/۱۲۴	۰/۱۱۲	۰/۰۹۶	۱۸/۲۶
۳	لومی-ماسه	۳۸/۵۲	۵/۲۴	۲/۶	۲۴/۹۱	۰/۳۴	۰/۸۹	۳/۸۶	۰/۲۵۹	۰/۰۸۷	۰/۰۷۱	۰/۰۰۸	۲۲/۷۳

[Downloaded from jhc.mazums.ac.ir on 2025-12-12]

[DOR: 20.1001.1.24236772.1395.2.2.3.6]

تعیین‌شده‌اند.

روش آزمایش

برای تعیین مقدار هیدروکربن‌های نفتی روش شماره ۱۰۰۵ (Texas Natural Resource Conservation Commission: TNRCC) که یکی از روش‌های متداول برای تعیین هیدروکربن‌ها در نمونه‌های خاک است، مورد استفاده قرار گرفت [۲۵].

طبق این روش، ۲/۵ گرم از نمونه‌های خاک آلوده با ۷/۵ میلی‌لیتر پرسولفات سدیم در غلظت‌های ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ میلی‌مولار جهت به‌دست آوردن مقدار بهینه پرسولفات و میزان ثابت سیدریت (۰/۲ گرم در ۷/۵ میلی‌لیتر آب مقطر) آزمایش شدند. پس از تعیین مقدار بهینه پرسولفات، در مرحله دوم با تغییر غلظت‌های سیدریت ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ و ۰/۵ گرم بر لیتر، کانی سیدریت بهینه گردید. در مرحله سوم با تغییر pH با استفاده از اسید نیتریک غلیظ و هیدروکسید سدیم یک نرمال، میزان pH بهینه شد و در گام نهایی جهت تعیین دمای بهینه، بطری‌های حاوی نمونه در انکوباتور شیکردار (Innova 4048، آمریکا) که دارای تنظیم دما بود، به‌مدت دو ساعت در دماهای ۲۰، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد در ۱۷۰ دور در دقیقه قرار داده شدند. قبل از آنالیز، نمونه‌ها در یخچال نگهداری شدند و همه آزمایشات با دوبار تکرار صورت گرفت.

روش آنالیز ترکیبات نفتی

قبل از شروع آنالیز، ۱۰ میلی‌لیتر از محلول N-پنتان جهت استخراج هیدروکربن‌ها به راکتورها اضافه شد. ۰/۶ میکرولیتر از نمونه مایع استخراج‌شده با استفاده از سرنگ میکرولیتری به دستگاه کروماتوگرافی گازی (مدل CP-3800، Holland، VARIAN) مجهز به آشکارساز یونیزاسیون شعله و ستون موئین (مدل ستون CP-SIL 8 CB، ۰/۳۲ m x ۳۰ میلی‌متر، ضخامت فیلم ۰/۲۵ میکرومتر، Holland، VARIAN) جهت آنالیز نمونه‌ها تزریق شد.

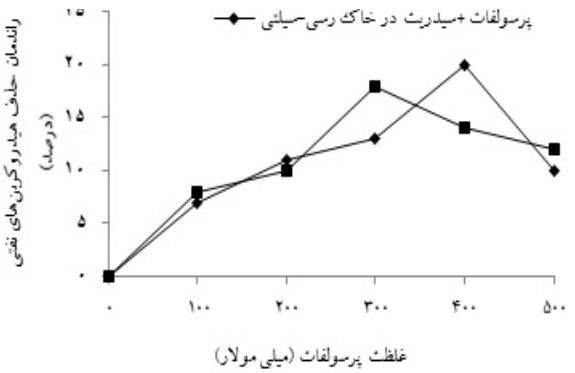
به‌منظور تجزیه و تحلیل داده‌های به‌دست آمده در این تحقیق و همچنین رسم نمودارهای مورد نیاز، از نرم‌افزار Excel 2010 استفاده گردید.

یافته‌ها

تأثیر غلظت پرسولفات

در این مطالعه برای تعیین توانایی اکسیداسیون و غلظت بهینه پرسولفات در حذف هیدروکربن‌های نفتی در خاک‌های رسی- سیلتی و لومی- ماسه‌ای، غلظت‌های مختلف پرسولفات (۵۰۰-۱۰۰ میلی‌مولار) با غلظت ثابت ۰/۲ گرم بر لیتر برای سیدریت در نقش فعال‌کننده پرسولفات در دمای ثابت ۱±۲۰ درجه سانتیگراد مورد استفاده قرارگرفته شد (نمودار ۱).

بالاترین بازده حذف هیدروکربن‌های نفتی، ۲۰ درصد در غلظت اولیه ۴۰۰ میلی‌مولار پرسولفات در خاک رسی- سیلتی به‌دست آمد. همچنین در خاک لومی- ماسه‌ای در غلظت اولیه ۳۰۰ میلی‌مولار پرسولفات، بالاترین بازده حذف هیدروکربن‌های نفتی



نمودار ۱: بازده حذف هیدروکربن‌های نفتی با غلظت ۵۰۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم در غلظت‌های مختلف پرسولفات برای خاک رسی-سیلتی و لومی-ماسه‌ای در دمای ۱±۲۰ درجه سانتی‌گراد

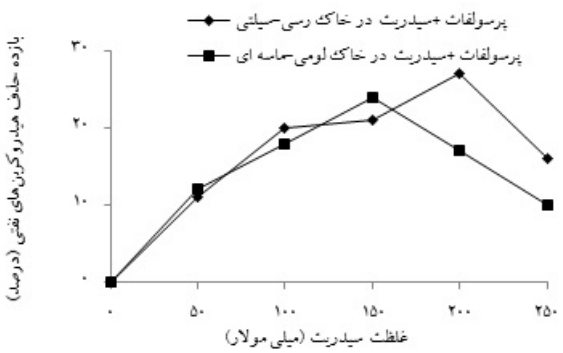
[Downloaded from jhc.mazums.ac.ir on 2025-12-12]

[DOR: 20.1001.1.24236772.1395.2.2.3.6]

۱۸ درصد حاصل شد. باتوجه به حصول بازده حذف بالا در غلظت اولیه ۴۰۰ و ۳۰۰ میلی‌مولار پرسولفات، این غلظت‌ها به‌عنوان غلظت بهینه در نظر گرفته شدند.

تأثیر غلظت‌های مختلف سیدریت بر عملکرد پرسولفات

پس از تعیین مقدار بهینه پرسولفات در نمونه‌های خاک رسی- سیلتی (۴۰۰ میلی‌مولار) و لومی- ماسه‌ای (۳۰۰ میلی‌مولار)، بازده حذف هیدروکربن‌های نفتی در غلظت‌های مختلف سیدریت (۰/۵-۰/۱ گرم بر لیتر) برای تعیین غلظت سیدریت بهینه در دمای ۱±۲۰ درجه سانتی‌گراد مورد مطالعه قرارگرفت (نمودار ۲). براساس نمودار ۲، بالاترین بازده حذف هیدروکربن‌های نفتی در غلظت ۰/۴ گرم بر لیتر سیدریت برای خاک رسی- سیلتی

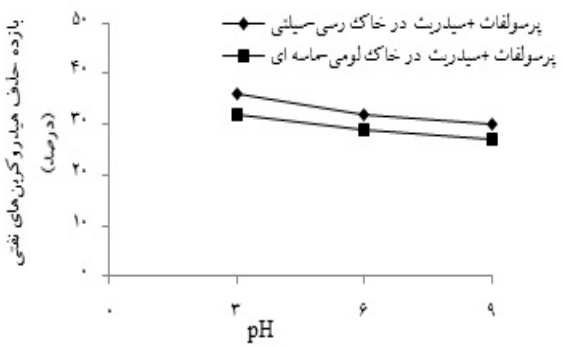


نمودار ۲: بازده حذف هیدروکربن‌های نفتی با غلظت ۵۰۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم در غلظت‌های مختلف سیدریت (۰/۴ گرم بر لیتر برای خاک رسی- سیلتی و ۰/۳ گرم بر لیتر برای خاک لومی- ماسه‌ای) در دمای ۱±۲۰ درجه سانتی‌گراد

تأثیر pH

نمودار ۳ تأثیر pH را بر بازده حذف هیدروکربن‌های نفتی با افزودن پرسولفات و سیدریت بهینه در نمونه‌های خاک (رسی- سیلتی و لومی-ماسه‌ای) در دمای ۱±۲۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد.

با توجه به نمودار ۳، بازده حذف هیدروکربن‌های نفتی در pH:۳

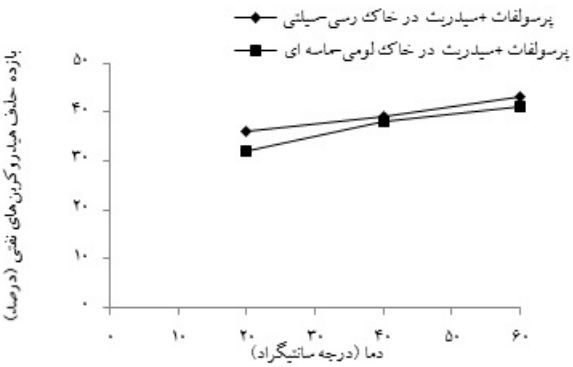


نمودار ۳: تأثیر pH بر اکسیدان پرسولفات در حذف هیدروکربن‌های نفتی با غلظت ۵۰۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم، نسبت پرسولفات بهینه به سیدریت بهینه در خاک رسی- سیلتی ۰/۴ گرم بر لیتر/۴۰۰ میلی‌مولار و لومی- ماسه‌ای ۰/۳ گرم بر لیتر/۳۰۰ میلی‌مولار در دمای ۱±۲۰ درجه سانتی‌گراد

و ۰/۳ گرم بر لیتر سیدریت برای خاک لومی- ماسه‌ای به‌دست آمد. برای خاک رسی- سیلتی، حدود ۴۰ درصد و برای خاک لومی- ماسه‌ای، حدود ۳۵ درصد به‌دست آمد. در pH:۶ و pH:۹، در هر دو نوع خاک (رسی- سیلتی و لومی- ماسه‌ای)، کاهش بازده حذف هیدروکربن‌های نفتی مشاهده شد.

تأثیر دما بر عملکرد پرسولفات

نمودار ۴ تأثیر دما را بر عملکرد پرسولفات در حضور غلظت



نمودار ۴: تأثیر دما بر اکسیدان پرسولفات در حذف هیدروکربن‌های نفتی با غلظت ۵۰۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم، نسبت پرسولفات بهینه به سیدریت بهینه در خاک رسی- سیلتی ۰/۴ گرم بر لیتر/۴۰۰ میلی‌مولار و لومی- ماسه‌ای ۰/۳ گرم بر لیتر/۳۰۰ میلی‌مولار، pH:۳

[Downloaded from jhc.mazums.ac.ir on 2025-12-12]

[DOR: 20.1001.1.24236772.1395.2.2.3.6]

بهینه سیدریت و پرسولفات در خاک‌های (رسی- سیلتی و لومی- ماسه‌ای) نشان می‌دهد. مطابق نمودار ۴، با افزایش دما از ۲۰ به ۶۰ درجه سانتی‌گراد، بازده حذف هیدروکربن‌های نفتی در هر دو نوع خاک رسی- سیلتی و لومی- ماسه‌ای افزایش یافته است؛ به‌طوری که بازده حذف هیدروکربن‌های نفتی از حدود ۳۵ درصد در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد، به حدود ۴۵ درصد در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد رسید.

بحث و نتیجه‌گیری

نتایج به‌دست آمده از مطالعه حاضر نشان داد که میزان حذف هیدروکربن‌های نفتی در خاک رسی- سیلتی نسبت به خاک‌های لومی- ماسه‌ای اندکی بالاتر است که این می‌تواند به‌دلیل حضور اکسیدان‌های فلزی موجود در بافت خاک رسی- سیلتی که در واکنش با پرسولفات شرکت می‌کنند، باشد. به تازگی، اثر اکسیدهای فلزی در اصلاح خاک آلوده به سوخت دیزل با استفاده از یون آهن و اکسید منگنز در فعال‌سازی پرسولفات مورد بررسی قرار گرفته است که بالاترین بازده حذف سوخت دیزل، حدود ۳۸ درصد مشاهده شد؛ بنابراین محققین به این نتیجه رسیدند که عامل فعال‌سازی پرسولفات، بایستی تراکم بالای یون آهن در ترکیب با اکسید منگنز باشد [۲۷]. با توجه به مطالعه Satapanajaru و همکاران، شرایط بهینه برای حذف رنگ راکتیو بلک ۵، در حضور پرسولفات و آهن دوظرفیتی به‌عنوان عامل فعال‌ساز در محلول‌های آبی به‌دست آمد [۲۸]. همچنین در مطالعه Yen و همکاران، افزایش تجزیه هیدروکربن‌های نفتی وابسته به نسبت پرسولفات/آهن دوظرفیتی بود [۲۹]. براساس مطالعات صورت گرفته توسط Do و همکاران در سال ۲۰۰۹، با استفاده از کلرید آهن ($FeCl_2$) در فعال‌سازی پرسولفات، بازده حذف در حدود ۱۹ درصد مشاهده شد [۲]. نتایج این مطالعه نشان داد که با افزایش غلظت پرسولفات، میزان تولید رادیکال سولفات نیز بیشتر می‌شود که این امر به اکسید کردن بیشتر ترکیبات نفتی کمک می‌کند. همچنین با افزایش یون‌های دوظرفیتی، پتانسیل تولید رادیکال‌های فعال از جمله رادیکال سولفات افزایش می‌یابد که این امر سبب پتانسیل بیشتر حذف ترکیبات نفتی می‌شود. در مطالعه حاضر، نسبت پرسولفات بهینه به سیدریت بهینه در خاک رسی- سیلتی ۰/۴ گرم بر لیتر/۴۰۰ میلی‌مولار و لومی- ماسه‌ای ۰/۳ گرم بر لیتر/۳۰۰ میلی‌مولار با بازده حذف به‌ترتیب ۲۷ درصد و ۲۴ درصد به‌دست آمد. بازده حذف برای خاک رسی- سیلتی بالاتر از خاک لومی-ماسه‌ای مشاهده شد که می‌تواند به‌علت درگیر شدن اکسیدهای فلزی موجود در بافت خاک رس (مواد معدنی و مواد آلی نامحلول) باشد که باعث اثر سینرژیستی در فعال کردن پرسولفات و در نتیجه افزایش فعال‌سازی آن می‌شود [۲۷]. یافته‌های Huling نیز نشان داد که یون‌های آهن می‌توانند پرسولفات را فعال کنند. از طرف دیگر، یون‌های آهن بیش از حد، ممکن است بازده حذف آلاینده را کاهش دهد. این امر به‌دلیل ترکیب مجدد کاتیون‌های آهن فعال می‌باشد. از این رو، برای به حداقل رساندن اثرات نامطلوب یون‌های آهن بر تولید رادیکال سولفات باید غلظت یون‌های آهن کنترل شود. همچنین یافته‌ها نشان داد که اگر سیدریت از یک مقدار آستانه خاص تجاوز کند می‌تواند اثرات منفی بر روی رادیکال پرسولفات بگذارد و باعث کاهش بازده حذف ترکیبات آلی شود [۲۱]. نتایج حاصل از مطالعه حاضر با نتایج این محققین مناسبت دارد و به‌نظر می‌رسد که غلظت‌های بالاتر یون‌های آهن، سبب مصرف رادیکال‌های سولفات و در نتیجه اثر منفی سیدریت بر حذف هیدروکربن‌های نفتی می‌شود.

تعیین میزان دوز آهن بهینه به‌دلیل به دام افتادن و یا به دام نیفتادن رادیکال‌های آزاد و تأثیر بر روی میزان فعال‌سازی پرسولفات بسیار حائز اهمیت است. در کاربرد فلزات فعال‌کننده، آهن دوظرفیتی (FeII) و سه‌ظرفیتی (FeIII) متداول‌ترین عوامل فعال‌ساز هستند که به‌طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳۰]. Rastogi و

[Downloaded from jhc.mazums.ac.ir on 2025-12-12]

[DOR: 20.1001.1.24236772.1395.2.2.3.6]

همکاران نشان دادند که نسبت بهینه آهن دوظرفیتی/پرسولفات برای حذف ۲ کلرو بی فنیل ۱به ۱ بوده است که توانستند به بازده ۹۰ درصد حذف ترکیبات بی فنیل‌های پلی کلرینه در محیط آبی دست یابند [۳۱].

در مطالعه حاضر برای دو نوع خاک، بازده حذف هیدروکربن‌های نفتی براساس تغییرات pH در خاک رسی- سیلتی کمی بالاتر از خاک لومی- ماسه‌ای بود که نشان می‌دهد که خاک رسی- سیلتی در مقایسه با خاک لومی- ماسه‌ای بیشتر تحت تأثیرتغییرات pH قرار می‌گیرد. Huang و همکاران (۲۰۰۲) در تجزیه حرارتی (فعال‌سازی حرارتی) پرسولفات دریافتند که این فرآیند به شدت وابسته به pH است. آن‌ها همچنین پیشنهاد کردند که تحت شرایط بسیار اسیدی (با pH<۲)، پرسولفات ممکن است بدون تولید رادیکال سولفات تجزیه شود که در نتیجه می‌تواند در کاهش واکنش‌پذیری پرسولفات با آلاینده‌های هدف در طول برنامه اصلاح و تصفیه در محل منجر شود [۳۲]. همچنین Liang و همکاران نشان دادند که حداکثر حذف تری کلرو اتیلن توسط پرسولفات در pH خنثی (pH: ۶) بود و بازده حذف این ماده در pH پایین‌تر نسبت به pH بالاتر بیشتر مشاهده شد [۳۳] . Satapanajaru و همکاران گزارش دادند که کاهش pH از ۱۱ به ۵، سبب افزایش بازده تخریب رنگ راکتیو بلاک ۵ می‌شود. در pH بالاتر، به‌دلیل تبدیل Fe^{+2} به اکسید آهن، از واکنش بیشتر Fe^{+2} با پرسولفات ممانعت می‌شود [۳۴]. در تصفیه آب‌های زیرزمینی آلوده، شرایط بازی یکی از روش‌های فعال‌سازی پرسولفات است که به‌طور گسترده استفاده می‌شود. هر دو رادیکال هیدروکسیل (OH^{+}) و رادیکال سولفات (SO_4^{+2}) در شرایط بازی (pH:۹)، تشکیل می‌شوند؛ اما در این pH، حذف عمدتاً به‌دلیل تولید رادیکال سولفات رخ می‌دهد که بازده حذف بالاتر نسبت به pH:۶ نیز ممکن است به‌دلیل تشکیل این دو عامل باشد. بازده کمتر pH:۹ نسبت به pH: ۶، می‌تواند در نتیجه تجزیه سریع رادیکال‌های سولفات باشد؛ به عبارت دیگر در شرایط اسیدی پتانسیل تولید رادیکال سولفات بیشتر است [۳۵]. در مطالعه حاضر روند حذف نزولی با افزایش pH، ممکن است ناشی از کاهش تشکیل رادیکال سولفات باشد [۳۶].

درجه حرارت بالا نیز به‌عنوان یکی دیگر از فرآیندهای مهم و کارآمد فعال‌سازی پرسولفات توسط Liang گزارش شده است [۳۷]. همان‌طور که در مطالعه حاضر مشاهده می‌شود، بازده حذف هیدروکربن‌های نفتی در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد اندکی بالاتر از درجه حرارت‌های دیگر بوده است که نشان‌می‌دهد میزان واکنش شیمیایی و در نتیجه میزان حذف با افزایش دما افزایش می‌یابد. تعیین درجه حرارت بهینه در هر سیستم براساس حضور نوع ترکیب آلاینده و اینکه چه دمایی مؤثرتر است، ممکن است متفاوت باشد؛ بنابراین تعیین درجه حرارت بهینه برای یک نوع آلاینده خاص در تصفیه بسیار حائز اهمیت است [۳۰]. افزایش تجزیه پرسولفات به رادیکال سولفات (فعال‌سازی)، می‌تواند در دمای بالا انجام شود. اگر چه حذف هیدروکربن‌های نفتی در دماهای پایین (۲۰ درجه سانتی‌گراد) رخ می‌دهد؛ اما فعالیت بیشتر پرسولفات در دمای بالاتر از ۴۰ درجه سانتی‌گراد انجام می‌شود. تغییر در میزان فعال‌سازی حرارتی یکی از راه‌های کنترل تولید رادیکال‌های آزاد سولفات می‌باشد [۳۷].

یافته‌های مطالعه حاضر نشان داد که سیدریت می‌تواند به‌عنوان یک عامل در جهت فعال‌سازی پرسولفات برای حذف هیدروکربن‌های نفتی از خاک آلوده مورد استفاده قرار گیرد. با توجه به نتایج حاصل از این مطالعه، جهت تعیین میزان بهینه سیدریت و پرسولفات، می‌توان از آن به‌عنوان یک روش امیدوارکننده جهت تصفیه خاک آلوده به ترکیبات نفتی استفاده کرد.

قدردانی

این تحقیق حاصل بخشی از طرح تحقیقاتی با عنوان بررسی حذف ترکیبات نفتی از محیط‌های خاکی با استفاده از اکسیدان

[Downloaded from jhc.mazums.ac.ir on 2025-12-12]

[DOR: 20.1001.1.24236772.1395.2.2.3.6]

پرسولفات فعال شده با کانی سیدریت مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی- درمانی تهران در سال ۱۳۹۳ به کد ۲۵۷۰۸ می‌باشد که با حمایت پژوهشکده محیط زیست دانشگاه علوم پزشکی تهران اجرا شده است.

References

1. Kaimi E, Mukaidani T, Miyoshi S, Tamaki M. Ryegrass enhancement of biodegradation in diesel-contaminated soil. Environ Exp Bot 2006; 55(1):110-9.
2. Do SH, Jo JH, Jo YH, Lee HK, Kong SH. Application of a peroxymonosulfate/cobalt (PMS/Co (II)) system to treat diesel-contaminated soil. Chemosphere 2009; 77(8):1127-31.
3. Tsai TT, Kao CM. Treatment of petroleum-hydrocarbon contaminated soils using hydrogen peroxide oxidation catalyzed by waste basic oxygen furnace slag. J Hazard Mater 2009; 170(1):466-72.
4. Tomlinson P, Ruby MV. State and federal cleanup levels for petroleum hydrocarbons in soil: state of the states and implications for the future. Hum Ecol Risk Assess 2016; 22(4):911-26.
5. Tang J, Lu X, Sun Q, Zhu W. Aging effect of petroleum hydrocarbons in soil under different attenuation conditions. Agr Ecosyst Environ 2012; 149:109-17.
6. Sarkar D, Ferguson M, Datta R, Birnbaum S. Bioremediation of petroleum hydrocarbons in contaminated soils: comparison of biosolids addition, carbon supplementation, and monitored natural attenuation. Environ Pollut 2005; 136(1):187-95.
7. Chien YC. Field study of in situ remediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil on site using microwave energy. J Hazard Mater 2012; 199-200:457-61.
8. Namkoong W, Hwang EY, Park JS, Choi JY. Bioremediation of diesel-contaminated soil with composting. Environ Pollut 2002; 119(1):23-31.
9. Wang J, Zhang Z, Su Y, He W, He F, Song H. Phytoremediation of petroleum polluted soil. Petroleum Sci 2008; 5(2):167-71.
10. Wang Zh, Xu Y, Zhao J, Li F, Gao D, Xing B. Remediation of petroleum contaminated soils through composting and rhizosphere degradation. J Hazard Mater 2011; 190(1-3):677-85.
11. Yen CH, Chen KF, Kao CM, Liang SH, Chen TY. Application of persulfate to remediate petroleum hydrocarbon-contaminated soil: Feasibility and comparison with common oxidants. J Hazard Mater 2011; 186(2-3):2097-102.
12. Reddy MV, Devi MP, Chandrasekhar K, Goud RK, Mohan SV. Aerobic remediation of petroleum sludge through soil supplementation: microbial community analysis. J Hazard Mater 2011; 197:80-7.
13. Karamalidis AK, Evangelou AC, Karabika E, Koukkou AI, Drainas C, Voudrias EA. Laboratory scale bioremediation of petroleum-contaminated soil by indigenous microorganisms and added Pseudomonasaeruginosa strain Spet. Bioresource Technol 2010; 101(16):6545-52.
14. Huguenot D, Mousset E, van Hullebusch ED, Oturan MA. Combination of surfactant enhanced soil washing and electro-Fenton process for the treatment of soils contaminated by petroleum hydrocarbons. J Environ Manage 2015; 153:40-7.
15. Chen CF, Binh NT, Chen CW, Dong CD. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from sediments using sodium persulfate activated by temperature and nanoscale zero-valent iron. J Air Waste Manage Assoc 2015; 65(4):375-83.
16. Costanza J, Otano G, Callaghan J, Pennell KD**.** PCE oxidation by sodium persulfate in the presence of solids. Environ Sci Technol 2010; 44(24):9445-50.
17. Huang KC, Zhao Z, Hoag GE, Dahmani A, Block PA. Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation. Chemosphere 2005; 61(4):551-60.
18. Mazloomi S, Nasseri S, Nabizadeh R, Yaghmaeian K, Alimohammadi M, Nazmara S, et al. Remediation of fuel oil contaminated soils by activated persulfate in the presence of MnO_2. Soil Water Res 2016; 11:131-8.
19. Liang C, Huang CF, Chen YJ. Potential for activated persulfate degradation of BTEX contamination. Water Res 2008; 42(15):4091-100.
20. Teel AL, Ahmad M, Watts RJ. Persulfate activation by naturally occurring trace minerals. J Hazard Mater 2011; 196:153-9.
21. Yan N, Liu F, Huang W. Interaction of oxidants in siderite catalyzed hydrogen peroxide and persulfate system using trichloroethylene as a target

[Downloaded from jhc.mazums.ac.ir on 2025-12-12]

[DOR: 20.1001.1.24236772.1395.2.2.3.6]

contaminant. Chem Eng J 2013; 219:149-54.
22. Huang W, Liu F, Yan N, Lu A, Chen H, Chen L, et al. Removal of trichloroethylene in groundwater with two oxidants: siderite catalyzed hydrogen peroxide and sodium persulfate. Water Sci Technol 2012; 13(1):36-43.
23. Yukselen-Aksoy Y, Reddy KR. Effect of soil composition on electrokinetically enhanced persulfate oxidation of polychlorobiphenyls. Electrochim Acta 2012; 86:164-9.
24. Guo H, Rent Y, Liu Q, Zhao K, Li Y. Enhancement of arsenic adsorption during mineral transformation from siderite to goethite: mechanism and application. Environ Sci Technol 2013; 47(2):1009-16.
25. TNRCC-Method 1005, Total petroleum hydrocarbons. Texas: Texas Natural Resource Conservation Commission; 2001.
26. ASTM D422-63, Standard Test Method for Particle-size Analysis of Soils. West Conshohocken, PA: ASTM International; 1998.
27. Do SH, Kwon YJ, Kong SH. Effect of metal oxides on the reactivity of persulfate/Fe (II) in the remediation of diesel-contaminated soil and sand. J Hazard Mater 2010; 182(1-3):933-6.
28. Satapanajaru T, Yoo-iam M, Bongprom P, Pengthamkeerati P. Decolorization of Reactive Black 5 by persulfate oxidation activated by ferrous ion and its optimization. Desalination Water Treat 2015; 56(1):121-35.
29. Yen CH, Chen KF, Kao CM, Liang SH, Chen TY. Application of persulfate to remediate petroleum hydrocarbon-contaminated soil: feasibility and comparison with common oxidants. J Hazard Mater 2011; 186(2-3):2097-102.
30. Tsitonaki A, Petri B, Crimi M, Mosbaek H, Siegrist RL, Bjerg PL. In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: a review. Crit Rev Environ Sci Tecnol 2010; 40(1):55-91.
31. Rastogi A, Al-Abed SR, Dionysiou DD. Sulfate radical-based ferrous–peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems. Appl Catal B Environ 2009; 85(3):171-9.
32. Huang KC, Hoag GE, Chheda P, Woody BA, Dobbs GM. Kinetics and mechanism oxidation of tetrachloroethylene with permanganate. Chemosphere 2002; 46(6):815-25.
33. Liang C, Wang ZS, Bruell CJ. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures. Chemosphere 2007; 66(1):106-13.
34. Satapanajaru T, Yoo-iam M, Bongprom P, Pengthamkeerati P. Decolorization of Reactive Black 5 by persulfate oxidation activated by ferrous ion and its optimization. Desalin Water Treat 2015; 56(1):121-35.
35. Liang C, Su HW. Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate. Ind Eng Chem Res 2009; 48(11):5558-62.
36. Corbin III JF. Mechanisms of base, mineral, and soil activation of persulfate for groundwater treatment. [Doctoral Dissertation]. Pullman, WA, USA: Washington State University; 2008.
37. Zhang YQ, Huang WL, Fennell DE. In situ chemical oxidation of aniline by persulfate with iron (II) activation at ambient temperature. Chinese Chem Lett 2010; 21(8):911-3.

[Downloaded from jhc.mazums.ac.ir on 2025-12-12]

[DOR: 20.1001.1.24236772.1395.2.2.3.6]