مجله علمی – پژوهشی
عمران مدرس
دوره پانزدهم، شماره یک، بهار ۱۳۹۴

رفع آلودگی از خاک‌های کائولینیتی آلوده به BTEX با استفاده از فناوری دیواره‌های تراوای واکنش‌زا (PRB) و نانوذرات آهن (nZVI)

نادر شریعتمداری*[۱]، ناصر اسدی صیفار[۲]، سعید سعیدی جم[۳]، علی اکبر حشمتی[۴]

۱- استاد دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه علم و صنعت ایران
۲- کارشناس ارشد مکانیک خاک و پی، دانشگاه علم و صنعت ایران
۳- استادیار گروه خاک و پی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد همدان
۴- استادیار دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه علم و صنعت ایران

shariatmadari@iust.ac.ir

تاریخ دریافت: [۱۳۹۲/۹/۹] تاریخ پذیرش: [۱۳۹۳/۳/۱]

چکیده– آلاینده‌های خانواده BTEX (شامل بنزن، تولوئن، اتیل‌بنزن و زایلین) از آلاینده‌های زیست محیطی مونوآروماتیک بسیار مهم است، ترکیب BTEX در گازوئیل، بنزین و دیگر محصولات صنایع پتروشیمی یافت می‌شوند، این ترکیبات که بخش عمده‌ای از محصولات نفتی را تشکیل می‌دهند بسیار سمی بوده، و علاوه بر آثار بسیار زیان‌آور بر سلامتی انسان، سبب صدمه شدید به کلیه اشکال حیات می‌شوند.

در این پژوهش با به کار بردن نانو ذرات آهن در یک دیواره تراوای واکنش‌زا (PRB) اثر این نانوذرات به عنوان عامل واکنش‌زای به کار رفته در PRB، در رفع آلودگی از خاک‌های اشباع کائولینیتی آلوده به BTEX به صورت کمی بررسی شده است.
در این آزمایش‌ها مشاهده شد غلظت آلاینده‌های BTEX موجود در آب، در اثر عبور از لایه‌های PRB قرار گرفته در سلول مورد آزمایش، تا ۶۰٪ غلظت اولیه کاهش یافته است. یکی دیگر از مسائلی که در این پژوهش بررسی شده مقدار بهینه نانو آهن به کار رفته در لایه‌های واکنش‌زا است، در این پژوهش در چند مرحله آزمایش، برای آلاینده‌های مورد مطالعه مقادیری به عنوان مقادیر بهینه نانو آهن در هر لایه ارائه شده است. در آزمایش‌های انجام شده در این مطالعه پارامتر دما به عنوان یکی از عوامل تاثیرگذار بر فرایندهای رفع آلودگی، به صورت کنترل شده و هدفمند تغییر داده شده تا امکان بررسی اثر دما روی نتایج آزمایش‌ها وجود داشته باشد. نتایج به دست آمده از این پژوهش می‌تواند در طراحی سیستم‌های رفع آلودگی از آب‌های زیر زمینی استفاده شود.

کلمات کلیدی : نانو ذرات آهن، دیواره‌های واکنش‌زای تراوا، رفع آلودگی از خاک، آب زیرزمینی، آلاینده‌های زیست محیطی مونوآروماتیک

۱. مقدمه

بنزن، تولوئن، اتیل‌بنزن و زایلین‌ها که معمولا به اختصار به آنها BTEX گفته می‌شود از آلاینده‌های زیست‌محیطی مونوآروماتیک بسیار مهم است، این ترکیبات که بخش عمده‌ای از محصولات نفتی را تشکیل می‌دهند بسیار سمی بوده، و آثار زیان آوری بر سلامتی انسان و نیز سایر گونه‌های حیات دارند. قابلیت حل شدگی BTEX در آب بسیار بالا و این نوع آلودگی در محیط‌های آبی با سرعت بسیار بالایی منتشر می‌شود. آلودگی آب و خاک ناشی از BTEX معمولا در نزدیکی پالایشگاه های نفت و گاز طبیعی، پمپ بنزین‌ها و جاهایی که مخازن زیرزمینی و یا سطحی فراورده‌های نفتی وجود دارد رخ می‌دهد. خانواده BTEX بخش بسیار چشمگیری از محصولات نفتی را تشکیل می‌دهند. آلودگی BTEX در

ایران نیز که کشوری نفت خیز و دارنده صنایع نفت و گاز و پتروشیمی گسترده‌ای است به وفور رخ می‌دهد [۱].

دیواره‌های تراوای واکنش‌زا[۱] (PRB) مناطقی متشکل از موادی واکنش‌زا و طراحی شده با روش‌های مهندسی است که به منظور رفع آلودگی آب‌های‌زیرزمینی، در زیر سطح خاک و در مسیر حرکت ابر آلودگی قرار می‌گیرند. در این روش، پروسه رفع آلودگی در حین عبور جریان آب آلوده از درون ناحیه واکنش‌زا و از طریق اندرکنش آب و ناحیه واکنش‌زا انجام می‌شود. این شرایط با قرار دادن مواد واکنش‌زا با نفوذپذیری زیاد در مسیر جریان آب‌های زیرزمینی آلوده ایجاد می‌شود. این مواد واکنش‌زا با ایجاد واکنش‌های شیمیایی (بیولوژیکی و یا غیربیولوژیکی) و یا جذب آلاینده‌ها به سطح خود سبب از حرکت باز داشتن و یا حذف آلاینده‌های موجود در آب زیرزمینی می‌شوند.

در گذشته ذرات آهن (در ابعاد ماکرو و میکرو) به شکل کاملا موفقیت‌آمیزی در رفع و کاهش آلودگی‌های مختلف در خاک و آب‌های زیرزمینی به کار رفته‌اند. نانوذرات آهن[۲] (nZVI) ذرات آهنی هستند که به سرعت، بسیاری از آلاینده‌های زیست محیطی را به موادی بی‌خطر تبدیل می‌کنند. به علت فعالیت بسیار بالاتر و اندازه ذرات کوچکتر انتظار می‌رود نانو ذرات آهن (nZVI) از دیگر انواع آهنی که در ۱۵ سال گذشته در رفع و احیاء درمحل آلودگی خاک و آب‌های زیرزمینی به کار می‌رفته‌اند بسیار موثر شود.

۲. مواد و روش‌ها در مطالعات آزمایشگاهی

۱-۱- مشخصات مصالح مورد استفاده

خاک استفاده شده در این پژوهش رس کائولین خریداری شده از شرکت صنایع خاک چینی ایران است. مشخصات این خاک در جداول ۱و ۲ ارائه شده است. برای تعیین میزان رطوبت خاک، از استاندارد ASTM D2216 [۴] استفاده شد. حد روانی (LL) و حد خمیری (PL) طبق استاندارد ASTM D4318 [۳]، تعیین شده و در پایان برای تعیین pH و EC نمونه، از روش ۹۰۴۵ (SW846) استاندارد EPA برای خاک‌های غیر آهکی، استفاده شده است.

جدول ۱ – نتایج آنالیز مینرالی و شیمیایی خاک به کار رفته

آنالیز مینرالی (برحسب درصد)							
کائولینیت		کوارتز		کلسیت		سایر	
۶۰		۳۱		۲/۵		۶/۵	
آنالیز شیمیایی (برحسب درصد)							
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
٦٥	٢٢/٥	٠/٨٠	٠/٠٥	١/٧	٠/٤٠	٠/٤٠	٠/٣٠

۱-۲- دستگاه به کار رفته در آزمایش

در ساخت و طراحی این دستگاه از الگوی متداول در انجام آزمایش استوانه[۳] استفاده شده است[۴]. در این آزمایش از یک استوانه که روی آن تعدادی درگاه برای نمونه‌گیری گذاشته شده است استفاده می‌شود. جنس این

جدول ۲ – خواص و مشخصات رفتاری خاک کائولین

PI	٪۲۰	EC (µS/cm)	۸۷۸
PL	٪۳۲	pH	۸/۱–۸/۳
LL	٪۵۲	G_S	۲/۶۸
رس	٪۴۰	نفوذپذیری (m/s)	$۶/۳۲\times۱۰^{-۸}$
لای	٪۶۰	γ (kg/m³)	۱۶۰۰
ماسه	۰	رطوبت	٪۸

استوانه از پلِکسی گلس[۴] انتخاب شده؛ کلیه اتصالات و نیز شلنگ‌ها و لوله‌های سیستم نیز از تفلون، شیشه و یا فولاد ضد زنگ است. آب ورودی نیز درون مخزنی بسته از جنس پلکسی گلس پر شده است، این مخزن دارای سوپاپ بوده تا پس از خالی شدن آن، فشار منفی درون

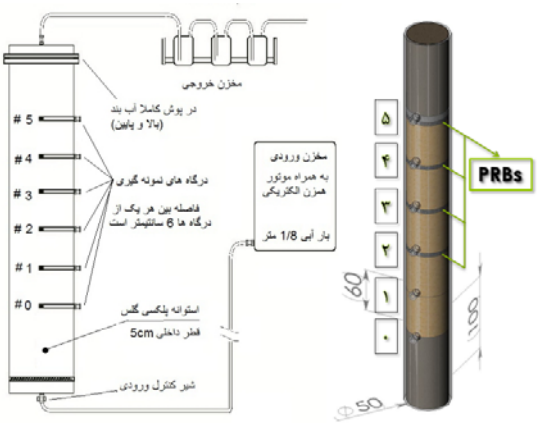
۱. Permeable Reactive Barriers

۲. Nano zero Valent Iron

۳. Column Test

۴. Plexiglas

نمونه ایجاد نشود. درگاه‌های نمونه‌گیری گفته شده نیز به صورت کاملاً آب‌بند بر روی استوانه گذاشته شده‌اند. در شکل ۱ طرح‌واره دستگاه به کار رفته در این پژوهش نشان داده شده است.



شکل ۱ – طرح‌واره دستگاه به کار رفته

۱-۳- آلاینده مورد استفاده

همان‌گونه که گفته شد آلاینده مورد مطالعه قرار گرفته در این پژوهش هیدروکربن‌های خانواده BTEX (شامل بنزن، تولوئن، اتیل‌بنزن و زایلین) است. کلیه مواد شیمیایی به کار رفته در این آزمایش دارای غلظت کمینه ۹۹/۸٪ بوده که به وسیله‌ی شرکت مرک[۵] آلمان برای استفاده در پروژه‌های پژوهشی تولید شده‌اند. در انجام این آزمایش از دو غلظت مختلف BTEX، در دماهای مختلف استفاده شده است. در جدول ۳ غلظت اجزای مختلف BTEX اعمال شده به تفکیک کد آزمایش‌ها ارائه شده است.

جدول ۳ – کد گذاری و مشخصات آزمایش‌های اصلی(مقادیر بر حسب ppm)

دما		30°c		15°c	
کد آزمایش		T30-1810	T30-2700	T15-2700	T15-1810
غلظت‌های آلاینده اعمال شده	بنزن	۸۵۰	۱۵۰۰	۱۵۰۰	۸۵۰
	تولوئن	۲۸۰	۴۵۰	۴۵۰	۲۸۰
	اتیل‌بنزن	۱۳۰	۱۵۰	۱۵۰	۱۳۰
	زایلین	۵۵۰	۶۰۰	۶۰۰	۵۵۰
	مجموع	۱۸۱۰	۲۷۰۰	۲۷۰۰	۱۸۱۰

۱-۴- مشخصات نانو آهن به کار رفته

در این پژوهش از نانو ذرات آهن تولید شده توسط شرکت نانو تکنولوژی لی‌های[۶] استفاده شده که مشخصات آن در جدول ۴ ارائه گشته است.

جدول ۴ – مشخصات نانو آهن به کار رفته

محدوده اندازه ذرات	10 ~ 100 nm
میانگین اندازه ذرات	60 ± 15 nm
سطح مخصوص	10 ~ 50 m^2/g
پتانسیل زتا	-10 ~ -30 mV

۱-۵- آماده سازی نمونه خاک، نواحی واکنش‌زا و قرار دادن آن‌ها

عامل واکنش‌زای به کار رفته نانو ذرات آهن است که مشخصات آن در جدول ۴ ارائه شد. در این پژوهش از ۸ لایه واکنش‌زا که هر کدام از این لایه‌ها محتوی مقادیر مشخصی نانو آهن و ماسه سیلیکاتی شسته شده بوده‌اند، در هرکدام از درگاه‌های نمونه گیری ۲ تا ۵ از دو لایه حاوی عامل واکنش‌زا استفاده شده است. برای ماسه مورد استفاده نیز دانه بندی یکنواخت، به صورت مانده روی الک شماره ۲۰ و رد شده از الک شماره ۱۶، انتخاب شده است. نسبت نانو آهن و ماسه به کار رفته در هر کدام از لایه‌ها در جداول ۵ و ۶ درج شده است. ترتیب شماره‌گذاری درگاه‌های نمونه‌گیری نیز در شکل ۱ قابل

۵. MERCK

۶. Lehigh Nanotechnology Inc.

مشاهده است.

پس از توزین با دقیق مواد تشکیل دهنده لایه‌ها، مخلوط خشک و کاملاً یکنواخت نانو آهن و ماسه درون پاکت‌هایی به شکل دایره، ساخته شده از کاغذ پرشده و درب آن منگنه شده است، قطر هرکدام از این دایره‌ها ۵ سانتی‌متر (برابر قطر داخلی استوانه پلکسی گلس) و ضخامت هر یک در حدود ۳ میلی‌متر بوده است.

به منظور ایجاد توزیع جریان مناسب در بالا و پایین استوانه لازم است [۵] دو لایه ماسه کاملاً نفوذپذیر در بالا و پایین استوانه قرار داده شود، ضخامت این دو لایه ۱۰ سانتی‌متر است. در انجام این مطالعه از رس کائولین با رطوبت ۹۰٪ استفاده شده است. بدین منظور مقدار ۷۰۰ گرم خاک با ۶۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر به مدت زمان ۱ ساعت مخلوط شده سپس مخلوط کاملاً روان با استفاده از قیف تا لبه اولین درگاه نمونه‌گیری تعبیه شده درون استوانه ریخته شده، سپس با اعمال لرزش کلیه هوای محبوس خارج می‌شود. پس از این کار ۲ عدد پاکت دایروی حامل ماسه و نانو آهن با دقت و به صورت کاملاً افقی به درون استوانه رانده شده تا کاملاً روی سطح لایه رسی بنشیند. پس از قرار گیری نواحی واکنش‌زا دوباره مخلوط رسی تا لبه درگاه بعدی به درون استوانه ریخته شده و به همین ترتیب کلیه لایه‌های رسی و دیواره‌های واکنش‌زای سیستم به ترتیب درون استوانه قرار داده شده‌اند. در پایان لایه بالایی ماسه نیز درون استوانه قرار داده شده و درب استوانه محکم بسته می‌شود.

آب ورودی درون مخزنی بسته از جنس پلکسی‌گلس پر شده است، جهت جریان نیز از پایین به بالا خواهد بود تا مقاومت هوای محبوس در برابر جریان کمینه شود. به منظور برقراری شرایط یکنواخت و پایدار لازم است قبل از نمونه‌گیری مقداری آب از نمونه عبور داده شود. بدین منظور پس از قرار دادن خاک رس و لایه‌های واکنش‌زا درون استوانه، مجموعه به مخزن اصلی آب (بدون حضور آلاینده) وصل شده تا تحت بار آبی ۱/۸ متری قرار گیرد. پس از این به مجموعه ۲۴ ساعت فرصت داده می‌شود که حجم آبی در حدود ۴۰۰ میلی‌لیتر از آن عبور کند. پس از سپری شدن ۲۴ ساعت، آب درون مخزن ورودی و نیز شیلنگ‌های دستگاه تخلیه شده و مخزن با آب آلوده پر و هواگیری می‌شود. در این مرحله دوباره به سیستم ۲۴ ساعت برای عبور جریان مهلت داده می‌شود. علاوه بر این با توجه به این که یکی از آلاینده‌ها (زایلین) قابلیت حل شدن در آب را نداشته و خروجی مخزن در کف آن قرار دارد، مخزن مرتب با استفاده از یک موتور الکتریکی که در بالای آن قرار داده شده است هم زده می‌شود تا آلاینده‌ها به طور یکنواخت به درون نمونه خاک رانده شوند.

۱-۶- عملیات نمونه‌گیری

۲۴ ساعت پس از اعمال آب آلوده به نمونه خاک مشاهده می‌شود که حجمی در حدود ۴۰۰ میلی‌لیتر از درون نمونه عبور کرده است. در این مرحله نمونه‌گیری با برداشت مقدار تقریبی ۳۰ میلی‌لیتر آب از طریق شیرهای قرارگرفته روی درگاه‌ها و ذخیره آن‌ها درون ویال‌هایی تمیز که به دقت به وسیله‌ی آب مقطر شسته و خشک شده‌اند انجام می‌شود.

۱-۷- روش آنالیز نمونه‌ها و اندازه‌گیری غلظت BTEX

نمونه‌های برداشت شده در این مطالعه با استفاده از روش کروماتوگرافی گازی[۷] با استفاده از دستگاه ساخته شده به وسیله‌ی شرکت اجیلنت[۸] آنالیز شده‌اند. جدول ۷ به ارائه مشخصات اصلی دستگاه به کار رفته در آنالیز نمونه‌ها اختصاص دارد. دقت اندازه گیری آلاینده‌های BTEX تحت شرایط گفته شده در دستورالعمل‌های مربوطه در حدود ۱/۵ میکروگرم بر لیتر (μg/L) است[۶].

۲. بحث و بررسی

۷. Gas chromatography

۸. Agilent Technologies

۲-۱- الگوی جذب BTEX در خاک کائولین و تخمین مقدار جذب شده به وسیله‌ی خاک

در جدول ۸ مقادیر غلظت بنزن، تولوئن، اتیل‌بنزن و زایلین اندازه‌گیری شده در هر یک از درگاه‌های نمونه‌گیری دستگاه به تفکیک سری آزمایش انجام گرفته، شماره‌گذاری این درگاه‌ها در شکل ۱ قابل مشاهده است.

جدول ۵ – نسبت نانوآهن به ماسه در هرکدام از نواحی واکنش‌زا در آزمایش‌های 30°c(بر حسب گرم)

درگاه	لایه	T30-1810			T30-2700		
		ماسه	نانو آهن	نسبت	ماسه	نانو آهن	نسبت
۲	I	۵	۳	۰/۵۵	۵	۳	۰/۶
	II	۵	۲/۵		۵	۳	
	Total	۱۰	۵/۵		۱۰	۶	
۳	I	۵	۲/۵	۰/۴۵	۵	۲/۵	۰/۵
	II	۵	۲		۵	۲/۵	
	Total	۱۰	۴/۵		۱۰	۵	
۴	I	۵	۲	۰/۳۵	۵	۲	۰/۴
	II	۵	۱/۵		۵	۲	
	Total	۱۰	۳/۵		۱۰	۴	
۵	I	۵	۱/۵	۰/۲۵	۵	۱/۵	۰/۳
	II	۵	۱		۵	۱/۵	
	Total	۱۰	۲/۵		۱۰	۳	

جدول ۶ – نسبت نانوآهن به ماسه در هرکدام از نواحی واکنش‌زا در آزمایش‌های 15°c(بر حسب گرم)

درگاه	لایه	T15-1810			T15-2700		
		ماسه	نانو آهن	نسبت	ماسه	نانو آهن	نسبت
۲	I	۵	۳	۰/۵۵	۵	۳	۰/۶
	II	۵	۲/۵		۵	۳	
	Total	۱۰	۵/۵		۱۰	۶	
۳	I	۵	۲/۵	۰/۴۵	۵	۲/۵	۰/۵
	II	۵	۲		۵	۲/۵	
	Total	۱۰	۴/۵		۱۰	۵	
۴	I	۵	۲	۰/۳۵	۵	۲	۰/۴
	II	۵	۱/۵		۵	۲	
	Total	۱۰	۳/۵		۱۰	۴	
۵	I	۵	۱/۵	۰/۲۵	۵	۱/۵	۰/۳
	II	۵	۱		۵	۱/۵	
	Total	۱۰	۲/۵		۱۰	۳	

جدول ۷ – مشخصات اصلی دستگاه GC به کار رفته

دستگاه	Varian 3800 GC with FID
تکنیک تزریق	Varian 1093 (SPI) on-column injector
ستون	Varian CP-Sil 5CB (pn: CP8770)

جدول ۸ – غلظت‌های اندازه‌گیری شده در درگاه‌های نمونه‌گیری

آزمایش	T30-1810				
port #	بنزن	تولوئن	اتیل‌بنزن	زایلین	BTEX
مخزن	۸۵۰	۲۸۰	۱۳۰	۵۵۰	۱۸۱۰
۰	۸۴۷	۲۷۱	۱۳۰	۵۳۰	۱۷۷۸
۱	۸۰۰	۲۶۰	۱۲۰	۵۰۰	۱۶۸۰
۲	۵۵۰	۱۸۰	۱۰۰	۲۴۷	۱۰۷۷
۳	۳۰۰	۱۵۰	۷۰	۱۸۰	۷۰۰
۴	۱۲۰	۸۰	۵۰	۸۶	۳۳۶
۵	۶۷	۴۶	۳۱	۱۸	۱۶۲
	T30-2700				
مخزن	۱۵۰۰	۴۵۰	۱۵۰	۶۰۰	۲۷۰۰
۰	۱۴۹۰	۴۴۷	۱۴۷	۵۷۶	۲۶۶۰
۱	۱۴۳۷	۴۲۹	۱۳۶	۵۴۱	۲۵۴۳
۲	۱۰۱۶	۳۳۶	۱۱۴	۲۴۴	۱۷۱۰
۳	۶۴۹	۲۷۷	۸۳	۱۷۸	۱۱۸۷
۴	۲۷۷	۱۸۸	۶۳	۱۰۱	۶۲۹
۵	۱۶۹	۱۱۷	۴۳	۴۸	۳۷۷

port #	T15-1810				
مخزن	۸۵۰	۲۸۰	۱۳۰	۵۵۰	۱۸۱۰
۰	۸۴۴	۲۷۴	۱۲۷	۵۴۲	۱۷۸۷
۱	۸۱۳	۲۶۸	۱۲۳	۵۲۱	۱۷۲۵
۲	۶۱۱	۲۱۱	۱۰۶	۳۳۶	۱۲۶۴
۳	۳۶۷	۱۸۳	۸۴	۲۷۶	۹۱۰
۴	۱۶۹	۱۴۳	۶۵	۱۷۳	۵۵۰
۵	۱۱۳	۱۱۲	۵۰	۱۰۵	۳۸۰
	T15-2700				
مخزن	۱۵۰۰	۴۵۰	۱۵۰	۶۰۰	۲۷۰۰
۰	۱۴۹۷	۴۴۴	۱۴۵	۵۹۱	۲۶۷۷
۱	۱۴۵۳	۴۳۷	۱۴۱	۵۶۹	۲۶۰۰
۲	۱۱۸۳	۳۷۷	۱۲۹	۳۷۱	۲۰۶۰
۳	۹۱۹	۳۳۶	۱۰۹	۳۰۹	۱۶۷۳
۴	۶۰۷	۲۷۲	۸۹	۲۳۰	۱۱۹۳
۵	۴۴۸	۲۰۳	۷۱	۱۴۹	۸۷۱

در انجام این آزمایش، لایه‌های PRB ساخته شده از نانوذرات آهن در درگاه‌های ۲، ۳، ۴ و ۵ قرار داده شده‌اند، با توجه به این مساله که در فاصله بین درگاه ۰ و ۱ هیچ‌گونه عامل واکنش‌زایی وجود ندارد می‌توان فرض کرد که در شرایط خاص این آزمایش (سرعت جریان، دمای محیط، نوع خاک، مشخصات هندسی مسیر، سیال حامل و ...) در هر ۶ سانتی‌متر (فاصله بین دو درگاه ۰ و ۱) مقدار مشخصی از BTEX جذب خاک درون استوانه می‌شود که این مقدار برابر اختلاف غلظت BTEX مشاهده شده در درگاه ۰ و ۱ است. این اختلاف غلظت‌ها در جدول ۹ ارائه شده‌اند. با بررسی مقادیر ارائه شده در این جدول مشاهده می‌شود که با وجود تغییرات زیاد اعمال شده در غلظت ورودی آلاینده‌ها، در هر یک از دو دمای ۱۵ و ۳۰ درجه سلسیوس بیشینه اختلاف در میزان جذب BTEX در خاک کائولین موجود در استوانه، در دو سری آزمایش صورت گرفته، در دو دمای ۱۵ و ۳۰ درجه به ترتیب برابر 13ppm (مربوط به بنزن) و 7ppm (مربوط به تولوئن) است که این مطلب نشان دهنده دقت نسبتا مناسب فرض صورت گرفته مبنی بر استقلال نسبی میزان جذب BTEX در خاک کائولین تحت شرایط خاص این آزمایش، مخصوصا در این محدوده از غلظت‌های آلاینده است.

جدول ۹ – مقادیر جذب بین درگاه‌های ۰ و ۱ (ppm)

آزمایش	بنزن	تولوئن	اتیل‌بنزن	زایلین	BTEX
T30-1810	۴۷	۱۱	۱۰	۳۰	۹۸
T30-2700	۵۳	۱۸	۱۱	۳۵	۱۱۷
T15-1810	۳۱	۶	۴	۲۱	۶۲
T15-2700	۴۴	۷	۴	۲۲	۷۷

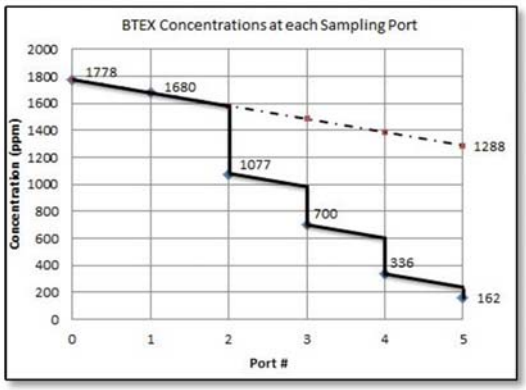
فرضیه بالا منجر به در نظر گرفتن مدلی یکنواخت برای جذب BTEX به خاک کائولین قرار گرفته درون دستگاه خواهد شد، با فرض مدلی یکنواخت برای جذب BTEX در خاک کائولین، نمودار تغییرات غلظت در طول نمونه خاک مورد بررسی، به صورت نموداری با شیب ثابت که در نقاط متناظر با لایه‌های واکنش‌زای نانو آهن به کار رفته دچار شکستگی‌هایی است، به دست خواهد آمد.

۲-۲- نتایج آزمایشات زوال BTEX

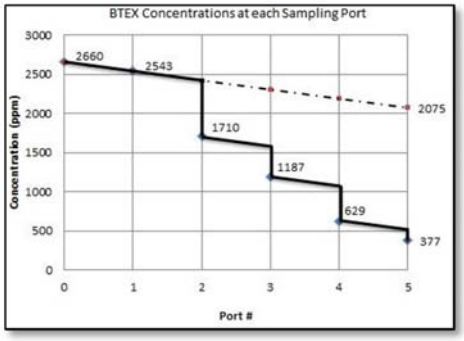
در این بخش نمودارهای تغییرات غلظت چهار آلاینده خانواده BTEX به صورت مجزا ارائه شده‌اند. در این بخش خواهیم دید که استفاده از نانو ذرات آهن به عنوان عامل واکنش‌زا در PRB بیشترین راندمان را در رفع آلاینده‌های بنزن و زایلین داشته و در رفع آلاینده‌های تولوئن و اتیل‌بنزن از راندمان کمتری برخوردار است.

در شکل‌های ۲ تا ۵ نمودار تغییرات غلظت BTEX در چهار آزمایش اصلی انجام شده نشان داده شده است.

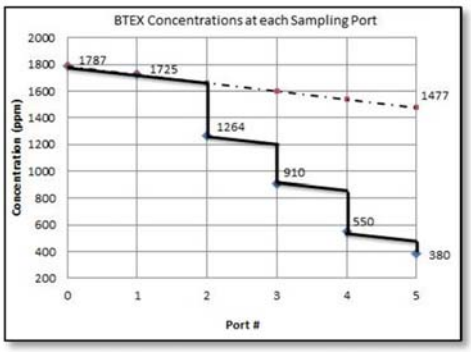
همان‌گونه که در این نمودارها مشاهده می‌شود کاربرد نانو آهن به شکل بسیار موثری سبب کاهش غلظت آلاینده در آب خروجی از استوانه شده است. مقادیر این کاهش غلظت به همراه راندمان روش در رفع آلودگی در جداول ۱۰ ارائه شده است. در این جدول C_0 و C_5 غلظت در درگاه‌های ۰ و ۵، $C_0 - C_5$ کل آلاینده حذف شده بین درگاه‌های ۰ و ۵ ، $(C_0 - C_5)_{nZVI}$ مقدار آلاینده حذف شده بین درگاه‌های ۰ و ۵ توسط لایه‌های واکنش‌زا است. ستون آخر جدول ۱۰ نیز درصد آلاینده رفع شده به وسیله‌ی لایه های PRB نمایش داده شده است.



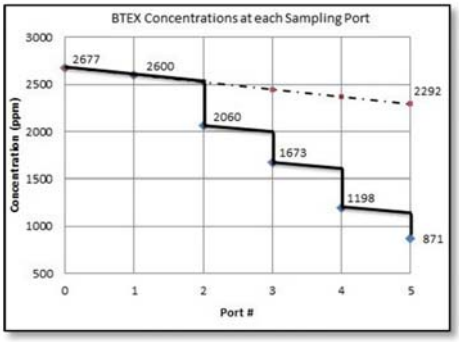
شکل۲– تغییرات غلظت BTEX در طول نمونه (آزمایش-T30 1810)



شکل ۳ – تغییرات غلظت BTEX در طول نمونه (آزمایش T30-2700)



شکل ۴ – تغییرات غلظت BTEX در طول نمونه (آزمایش T15-1810)



شکل ۵ – تغییرات غلظت BTEX در طول نمونه (آزمایش T15-2700)

جدول ۱۰ – مقادیر کاهش غلظت آلاینده‌هاو راندمان‌ها

آزمایش	آلاینده	C_0	C_5	$C_0 - C_5$	$(C_0 - C_5)_{nZVI}$	$\frac{(C_0 - C_5)_{nZVI}}{C_0}$
T30-1810	بنزن	۸۴۷	۶۷	۷۸۰	۵۴۵	٪۶۴/۳
	تولوئن	۲۷۱	۴۶	۲۲۵	۱۷۰	٪۶۰/۷
	اتیل‌بنزن	۱۳۰	۳۱	۹۹	۴۹	٪۳۷/۷
	زایلین	۵۳۰	۱۸	۵۱۲	۳۶۲	٪۶۸/۳
	BTEX	۱۷۷۸	۱۶۲	۱۶۱۶	۱۱۲۶	٪۶۳/۳
T30-2700	بنزن	۱۴۹۰	۱۶۹	۱۳۲۱	۱۰۵۶	٪۷۰/۹
	تولوئن	۴۴۷	۱۱۷	۳۳۰	۲۴۰	٪۵۳/۷
	اتیل‌بنزن	۱۴۷	۴۳	۱۰۴	۴۹	٪۳۳/۳
	زایلین	۵۷۶	۴۸	۵۲۸	۳۵۳	٪۶۱/۳
	BTEX	۲۶۶۰	۳۷۷	۲۲۸۳	۱۶۹۸	٪۶۳/۸

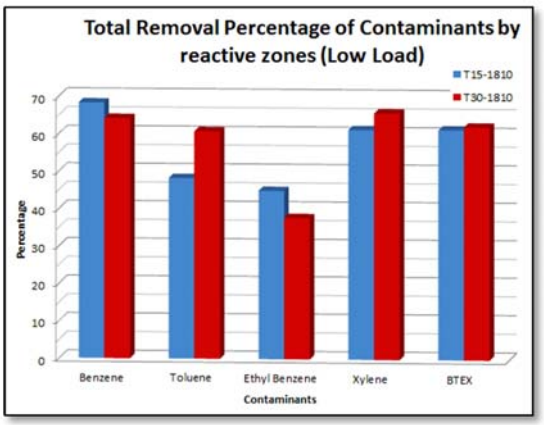
جدول ۱۰ – ادامه از صفحه قبل

آزمایش	آلاینده	C_0	C_5	$C_0 - C_5$	$(C_0 - C_5)_{nZVI}$	$\frac{(C_0 - C_5)_{nZVI}}{C_0}$
T15-1810	بنزن	۸۴۴	۱۱۳	۷۳۱	۵۷۶	٪۶۸/۲
	تولوئن	۲۷۴	۱۱۲	۱۶۲	۱۳۲	٪۴۸/۲
	اتیل‌بنزن	۱۲۷	۵۰	۷۷	۵۷	٪۴۴/۹
	زایلین	۵۴۲	۱۰۵	۴۳۷	۳۳۲	٪۶۱/۳
	BTEX	۱۷۸۷	۳۸۰	۱۴۰۷	۱۰۹۷	٪۶۱/۴
T15-2700	بنزن	۱۴۹۷	۴۴۸	۱۰۴۹	۸۲۹	٪۵۵/۴
	تولوئن	۴۴۴	۲۰۳	۲۴۱	۲۰۶	٪۴۶/۴

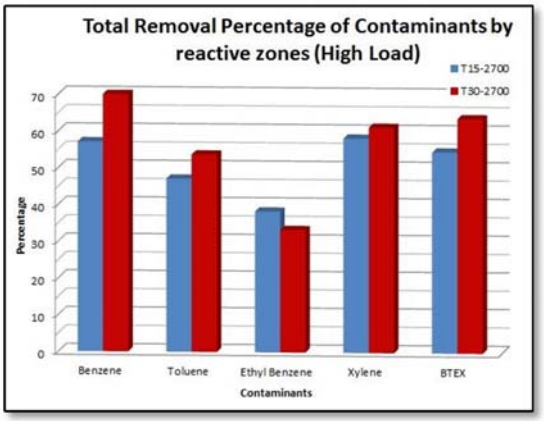
اتیل‌بنزن	۱۴۵	۷۱	۷۴	۵۴	٪۳۷/۲
زایلین	۵۹۱	۱۴۹	۴۴۲	۳۳۲	٪۲٫۵۶
BTEX	۲۶۷۷	۸۷۱	۱۸۰۶	۱۴۲۱	٪۵۳/۱

۲-۳- جمع بندی نتایج آزمایشات زوال آلاینده-های خانواده BTEX

در این بخش نتایج ارائه شده در جدول ۱۰ و نمودارهای نشان داده شده در اشکال ۲ تا ۵ جمع‌بندی و ارائه شده است؛ با استفاده از داده‌های درج شده در این جدول می‌توان نمودارهای ستونی درصد رفع کلی آلاینده‌های مختلف را رسم کرد. در شکل ۶ نمودار مقایسه‌ای به دست آمده از آزمایش‌های T15-1810 و T30-1810 که هر دو دارای غلظت‌های اولیه برابر ولی با دماهای متفاوت نشان داده شده است، در شکل ۷ نیز نمودار به دست آمده از آزمایش‌های T15-2700 و T30-2700 ارائه شده، با مقایسه این دو دسته نمودار مشاهده می‌شود که تغییر غلظت اولیه آلاینده‌ها از 1810ppm به 2700ppm به طور کلی سبب تغییر چندانی در شرایط فعل و انفعالات صورت گرفته بین نانو آهن و آلاینده‌های مورد بررسی قرار گرفته نمی‌شود. البته در شکل ۶ مشاهده می‌شود که بنزن در دمای پایین‌تر با راندمان بالاتری برطرف شده است، با توجه به عدم تایید این رفتار در نمودار شکل ۷ به سختی می‌توان این مساله را به عنوان رفتار طبیعی بنزن در برخورد با نانو ذرات آهن در نظر گرفت. علاوه بر این مشاهده می‌شود که عامل واکنش‌زای به کار رفته، در آزمایش‌های انجام شده با غلظت کمتر به طور کلی راندمان بهتری در رفع آلاینده-های خانواده BTEX از خود نشان داده است. البته بنزن از این قاعده مستثنی بوده و در نمودار نشان داده شده در شکل ۷ مشاهده می‌شود برطرف سازی آن در حالت دمای ۳۰ درجه راندمان از راندمان بسیار بالایی برخوردار است. این مساله را به فراریت بسیار بالای بنزن و حساسیت زیاد این ترکیب نسبت به تغییرات دمایی نسبت داد.



شکل ۶ – مقایسه عملکرد کلی لایه‌های نانو آهن در رفع آلاینده‌های مورد مطالعه (بار آلودگی کمتر)



شکل ۷ – مقایسه عملکرد کلی لایه‌های نانو آهن در رفع آلاینده‌های مورد مطالعه (بار آلودگی بیشتر)

مساله قابل توجه دیگر در این دو نمودار راندمان‌های رفع آلودگی اتیل‌بنزن است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود در دو نمودار نشان داده شده در شکل‌های ۶ و ۷ راندمان کلی رفع این آلاینده در دو آزمایش صورت گرفته، در دمای ۱۵ درجه، بالاتر از دو آزمایش صورت گرفته در دمای ۳۰ درجه است، با توجه به این که این وضعیت در تمام آزمایشات انجام شده تکرار شده به سختی می‌توان این مساله را به خطای آزمایش نسبت داد و منطقی‌تر است که این رفتار را به عنوان رفتار حقیقی این ترکیب در برابر نانو ذرات آهن و تحت شرایط این آزمایش در نظر گرفت.

۲-۴- بررسی رابطه میزان نانو آهن به کار رفته در نواحی واکنش‌زا و میزان رفع آلاینده بنزن در هر لایه PRB

همان‌گونه که در بخش ۲-۵ بیان کردیم، در هر یک از لایه‌های عامل واکنش‌زای قرار داده شده در دستگاه، نسبت‌های متفاوتی از آهن و ماسه به کار رفته است، هدف از این کار بررسی اثر میزان نانو آهن به کار رفته در هر لایه با مقدار آلاینده رفع شده در آن لایه است. در این بخش نمودارهای مقایسه‌ای درصد آلاینده رفع شده در هر لایه در برابر میزان آهن به کار رفته در آن لایه، در دو دمای ۱۵ و ۳۰ درجه سلسیوس ارائه می‌شود.

۲-۴-۱- چگونگی محاسبه درصد رفع شده آلاینده‌ها در هر کدام از لایه‌های PRB

در جدول ۸ غلظت‌های اندازه‌گیری شده برای هرکدام از آلاینده‌های خانواده BTEX به تفکیک آزمایش و نیز درگاه نمونه‌گیری ارائه شده‌اند، با استفاده از این داده‌ها و رابطه زیر مقدار آلاینده رفع شده فقط به وسیله‌ی نانو آهن به کار رفته در هر کدام از لایه‌ها را محاسبه می‌شود.

$$eff = \frac{C_{in}-C_{out}-C_s}{C_{in}-C_s}$$

در رابطه بالا:

eff: میزان راندمان در هر یک از لایه‌های واکنش‌زا

C_{in}: غلظت آلاینده پس از عبور از لایه قبلی

C_{out}: غلظت آلاینده پس از عبور از لایه مورد نظر

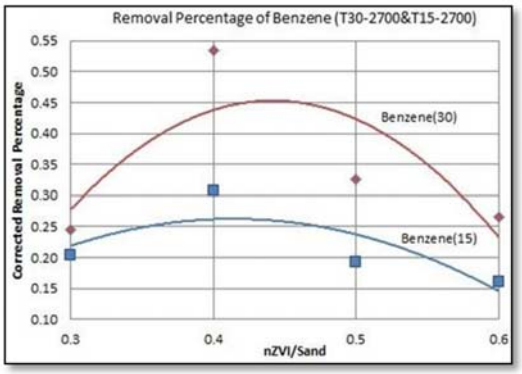
C_s: متوسط غلظت آلاینده جذب شده بین لایه قبلی و لایه مورد نظر

با استفاده از این رابطه مقادیر راندمان رفع آلودگی در هرکدام از لایه‌های واکنش‌زای به کار رفته محاسبه شده‌اند. از مقادیر به دست آمده بدین روش برای رسم منحنی راندمان در برابر نسبت نانو آهن به کار رفته در هر لایه استفاده می‌شود.

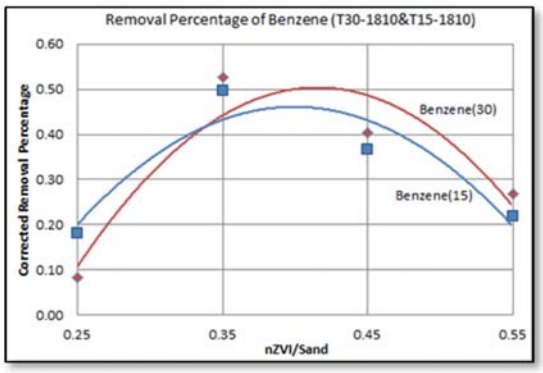
در شکل‌های ۸ و ۹ نمودارهای راندمان رفع آلاینده بنزن در هر لایه در مقابل میزان نانو آهن به کار رفته در لایه‌ها رسم شده است.

آزمایش‌های T30-2700 و T15-2700: با بررسی نمودارهای ارائه شده در شکل ۸ مشاهده می‌شود برای آلاینده بنزن، در هر چهار سری آزمایش، با افزایش میزان نانو آهن به کار رفته در هر لایه در ابتدا راندمان رفع آلودگی افزایش می‌یابد، این روند تا رسیدن نسبت وزنی نانو آهن به ماسه ۰/۴۵ ادامه پیدا کرده ولی پس از عبور از این نقطه، راندمان شروع به کاهش خواهد نمود. علاوه بر این مشاهده می‌گردد میزان راندمان در حالت ۱۵ درجه به طور کلی کمتر از راندمان در حالت ۳۰ درجه است. با استفاده از منحنی برازش شده بین نقاط رسم شده می‌توان نسبت نانو آهن به ماسه برابر ۰/۴۵ را به عنوان بهینه مقدار نانو آهن به کار رفته در لایه‌های PRB در نظر گرفت.

آزمایش‌های T30-1810 و T15-1810: شکل ۹ نشان دهنده تغییرات راندمان رفع آلودگی بنزن در دو آزمایش T15-1810 و T30-1810 است. همان‌گونه که در دو منحنی نشان داده شده در شکل ۹ مشاهده می‌شود اندرکنش بنزن و نانو آهن به کار رفته در لایه‌های PRB از هر نظر مشابه است. البته فاصله عرضی دو نمودار رسم شده در این شکل بسیار کمتر از فاصله عرضی مشاهده شده در نمودارهای رسم شده در شکل ۸ است و کاهش دما در غلظت‌های آلاینده کمتر اثر چندانی روی راندمان رفع آلودگی بنزن یه وسیله‌ی نانو آهن ندارد.



شکل ۸ – درصد رفع آلاینده بنزن در هر لایه در مقابل نسبت نانو آهن به ماسه به کار رفته در آن لایه
(T30-2700 و T15-2700)



شکل ۹ – درصد رفع آلاینده بنزن در هر لایه در مقابل نسبت نانو آهن به ماسه به کار رفته در آن لایه (T30-1810و T15-1810)

۴. نتیجه گیری

در این پژوهش آزمایشگاهی مشخص شد تغییر غلظت اولیه آلاینده‌های خانواده BTEX در بازه 1810ppm تا 2700ppm اثر چندانی بر روی رفتار کلی آلاینده‌های تولوئن، اتیل‌بنزن و زایلین نخواهد داشت. البته در مورد بنزن نمی‌توان با قطعیت چنین نظری داد زیرا در تعدادی از آزمایش‌ها مشاهده شد با تغییر غلظت ورودی از 1500ppm به 850ppm بنزن رفتار متفاوتی را در دماهای ۱۵ و ۳۰ درجه سانتی‌گراد از خود نشان داده است. علاوه بر این در آزمایش‌های صورت گرفته مشاهده کردیم که افزایش دمای آزمایش از ۱۵ درجه به ۳۰ درجه سلسیوس، می‌تواند راندمان متوسط رفع آلودگی BTEX به وسیله‌ی نانو آهن را تا۱۰٪ افزایش دهد.

در این مطالعه آزمایشگاهی، به طور کمی دیدیم که نانو آهن به کار رفته در نواحی واکنش‌زای سلول PRB ، بیشترین اثر بخشی را در رفع آلودگی بنزن و کمترین اثر بخشی را در رفع اتیل‌بنزن داشته است.

منابع:

[1] Massoudi Nejad, M. R. ; Motesadi, S.; Azari, M. R. " a New Sampler and Analysis Method for BTEX in Ambient Air," Tanaffos; vol. 7(3), 2008, pp. 47-52.

[2] ASTM, "Standard Test Methods for Laboratory Determination of Water (Moisture) Content of Soil and Rock by Mass," D2216 - 10,.

[3] ASTM, "Standard Test Methods for Liquid Limit, Plastic Limit, and Plasticity Index of Soils ," D4318 - 10,.

[4] de Campos, T. M. P.; Nobre, M. M. M.; Vargas Jr, E. A.; Gusmão, A. D.; "Laboratory tests for reactive barrier design," Journal of Hazardous Materials; vol. 110, 2004, pp. 105–112,.

[5] Baghel, P. D.; Eykholt, S. S.; Horney, G. R.; Salvo, D. P.; Sivavec, J. J.; MacKenzie, T. M.; "Pilot scale demonstration of chlorinated ethene reduction by iron metal: Factors affecting iron lifetime," Emerging Technologies in Hazardous Waste Management VII, Special Symposium of the American Chemical Society; 1995.

[6] Vassalli, G. "Analysis of BTEX in natural water with SMPE," *Application Note SI-01251*.: Varian, Inc., 2008.

[7] Gallinatti, F. S.; Warner, J. D.; Yamane, S. D.; Hankins, C. L.; Vogan, D. A. ; Szerdy, J. L. ; "In situ groundwater treatment by granular zero-valent iron: Design, construction, and operation of an in situ treatment wall," Geomatrix Consultants, San Francisco, CA; 1996.

[8] Blowes, C. W.; Ptacek, D. W. ; McRae, C. ; "Laboratory-scale investigation of remediation of As and Se," Sixth Symposium and Exhibition on Groundwater and Soil Remediation; 1997.