نشریه حفاظت منابع آب و خاک، سال پنجم ، شماره اول، پاییز ۱۳۹۴

ISSN 2251-7480

پایش انتقال نفت سفید و آب عبوری از خاک سبک حاوی نانورس مونت‌موریلونایت

شکوفه فضل‌علی[۱]، سهیلا ابراهیمی[۲*]، مهدی ذاکری نیا[۳] و سید علیرضا موحدی نائینی[۴]

۱) دانش آموخته کارشناسی ارشد؛ گروه مهندسی علوم خاک؛ دانشکده خاک و آب؛ دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان؛ گرگان؛ ایران

۲*) استادیار؛ گروه مهندسی علوم خاک؛ دانشکده خاک و آب؛ دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان؛ گرگان؛ ایران

*نویسنده مسئول مکاتبات: sohebrahimi@gmail.com

۳) استادیار؛ گروه مهندسی آب؛ دانشکده خاک و آب؛ دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان؛ گرگان؛ ایران

٤) دانشیار؛ گروه مهندسی علوم خاک؛ دانشکده خاک و آب؛ دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان؛ گرگان؛ ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹٤/۰۱/۲۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹٤/۰۹/۳۰

چکیده

انتقال آب و آلاینده‌های آلی در محیط متخلخل خاک به‌خصوص در خاک‌های سبک بافت به علت توانایی ترابری بالا و ایجاد منابع ثانویه آلودگی اهمیت ویژه‌ای دارد. هدف از انجام این پژوهش، بررسی انتقال نفت سفید و آب از یک خاک سبک بافت حاوی تیمارهای مختلف نانورس مونت‌موریلونایت بود. بدین منظور تیمارهای وزنی صفر، ۲، ۴ و ۶درصد از نانورس مونت‌موریلونایت – خاک شنی در سیستم قیف‌های حاوی کاغذ صافی مستقر اعمال گردیده، سپس تحت عبور نفت سفید و آب (۴ حجم منفذی متناوب) قرار گرفت. بررسی منحنی‌های رخنه نشان داد، عبور آب با لختی (ماند) بیشتر، سرعت کمتر و شیب آرام‌تر صورت گرفته، لذا حجم نهایی خروجی آن در مقایسه با نفت سفید کمتر بود. به نظر می‌رسد مولکول‌های آب باقطری کمتر از ۰/۳ نانومتر به خوبی در فضای بین لایه‌ای کوچک نانورس قرار گرفته و ازسوی دیگر با پیوند هیدروژنی قوی نگهداشته می‌شوند. نفت سفید بدلیل دارا بودن هیدروکربورهایی با مولکول‌هایی دارای ۱۱ تا ۱۵ اتم کربن، که بسیار درشت‌تر از آب بوده و از سوی دیگر با دانسیته ۰/۷۸ تنها جذب مکان‌های سطحی شده و عبور بیشتری را از محیط متخلخل خاک داشته‌اند. در هر دو سیال عبوری، با افزایش درصد نانورس، نگهداشت نفت سفید و آب افزایش یافت. نتایج حاصل از پراش اشعه ایکس نیز نشان داد که فاصله لایه‌ای نانورس از ۱۴/۰۴ آنگستروم به ۲۴/۷۷ آنگسترم در حالت افزودن آب افزایش یافت.

کلید واژه‌ها: آب؛ منحنی رخنه؛ نانورس؛ نفت سفید

مقدمه

نشت هیدروکربن در طول ذخیره سازی در مخازن، پرکردن نفت کش‌ها و تصادف کانتینرهای حامل در جاده-ها یک رویداد متداول محسوب می‌شود. آلودگی خاک‌ها به هیدروکربن‌های نفتی از یک سو آلودگی زیست‌محیطی و نشر به آب‌های زیر زمینی را در پی داشته و از سوی دیگر پتانسیل بالفعل خاک را در تولید محصول و کشت و کار بسیار کاهش می‌دهد. در این میان با وجودی که نشت‌های عظیم نفتی سهم کمی از آلودگی را به خود اختصاص می‌دهد، اما به دلیل خسارات زیادی که به محیط زیست وارد می‌کند مورد توجه بسیار است. بدینسان، افزایش روزافزون نگرانی در مورد آلودگی محیط زیست تمهیدات زیست محیطی و صنعتی خاص را می‌طلبد و نیازمند جستجو و یافتن تکنیک‌های جدید

حذف یا کاهش آن‌هاست (Inam., 2005). بررسی منابع نشان داد، در سال ۱۹۷۵ در کارولنیای جنوبی از یک مخزن نفت‌خام در حدود هزار گالن نفت به آب دریا نشت کرد. در سال ۱۹۸۸، نشت بنزین از یک پایانه نفتی در ایندیانای آمریکا گزارش شد که این پایانه با گنجایش ۵۰-۱۰۰ هزار بشکه بر روی یک سفره آب زیرزمینی با رسوبات ماسه و شن ریز که تامین کننده آب شهری بود، بنا شده بود. در همین سال، آژانس حفاظت محیط زیست تخمین زد که حدود ۳ تا ۵ میلیون مخزن زیرزمینی سوخت در ایالت متحده وجود دارد که هر ساله نشت از آن‌ها ۰/۰۱ افزایش می‌یابد (ابراهیمی و همکاران، ۱۳۸۸). بررسی پایگاه داده بین المللی نشت نفتی، نشان داد که حدود ۱.۱٤ میلیون متر مکعب نفت به داخل آب‌های دریایی ایالت متحده آمریکا نشت کرده که این مساله ناشی از ۸۲٦ حادثه در برگیرنده تانکرها، بشکه‌ها و وسایل انتقال بوده است. از سویی حدود ۰.۷٦ میلیون متر مکعب نفت در اثر نشت از لوله‌های انتقال نفت، آلودگی خاک‌ها را موجب گردید (ابراهیمی و همکاران، ۱۳۸۸). ایران از کشورهای نفت خیز جهان محسوب می‌شود و عوارض ظهور و بروز آلودگی‌های آب و خاک در آن، به‌خصوص در دهه اخیر به شدت آشکار گردیده است. در سال ۱۹۹۱ بیش از ۵ تن نفت‌خام در آب‌های خلیج فارس ریخته شد که سبب نابودی گیاهان و اکوسیستم‌های ساحلی خلیج فارس شد. خلیج فارس به دلیل تردد کشتی‌های نفت‌کش، حفر چاه‌های متعدد و استخراج نفت در آن، سالانه حدود ۱٦۰ هزار تن نفت و مواد نفتی را در خود جای می‌دهد و به عنوان یکی از آلوده‌ترین دریاهای جهان شناخته می‌شود (ابراهیمی، ۱۳۸۸). در دی ماه ۱۳۸۸ یک چاه نفت در منطقه مارون خوزستان نشت کرد و در اثر آن حدود ۲۰ هزار بشکه نفت وارد منطقه شد و بیش از ۱۰۰ هزار هکتار زمین را آلوده کرد (راه‌پیما سروستانی، ۱۳۸۹). به‌خصوص بنزین و نفت خام که در اماکن عمومی تخلیه می‌شوند، تاثیر بسیاری بر جنبه‌های گوناگون زندگی، سلامت و محیط زیست دارند (ارشادی و همکاران، ۱۳۸۹). روش‌هایی که در ابتدا برای کنترل آلودگی نفتی خاک به کار می‌رفت، اغلب شامل حفاری و جداسازی خاک آلوده از محل و دفن آن در یک مدفن زباله بود، اما بعدها نیاز به فضا و انتشار مواد موجود در این مدفن‌ها باعث شد که روش‌های موقت دفع آلودگی، نامناسب شناخته شوند (مینایی، ۱۳۸۹). امروزه با رشد فزاینده آلودگی‌های زیست بوم و لزوم برنامه ریزی مدیریتی دقیق پاکسازی زیست محیطی، روش‌های متعددی برای تصفیه خاک‌های آلوده به هیدروکربن‌های نفتی مورد توجه قرار گرفته است. نانو فناوری، یک فناوری نوظهور است که در زمینه‌های مختلف علوم و صنایع، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. به نظر می‌رسد، نانو مواد موثر مختلف، آلودگی‌های زیست محیطی متعدد را با روش‌های پایدارتر و سرعت بیشتری برطرف کند. واژه نانوذره به ذره بسیار کوچک با ابعاد کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر اطلاق می‌شود (احدیان و همکاران، ۱۳۹۰). اندازه کوچک و نسبت سطح به حجم بالا از مشخصاتی است که می‌تواند در بازسازی مناطق آلوده به ضایعات خطرناک و کاهش آلودگی مفید باشد (Cook., 2009). نانوذرات رس، مواد معدنی مهمی هستند که به واسطه خصوصیات جذب سطحی فوق العاده، به طور گسترده در کاربردهای محیطی استفاده می‌شوند (Lee *et al.*, 2003). کانی‌های رسی از مهم‌ترین اجزای معدنی خاک هستند که با داشتن CEC بالا و با توجه به قدرت جذب قابل توجه، به طور گسترده‌ای در برنامه‌های کاربردی محیط زیست مورد توجه قرار می‌گیرند(Lee *et al.*, 2003). مونت‌موریلونایت یک کانی رسی با خواص جانشینی ایزومورفیک ذاتی است. تبادل کاتیون‌ها در لایه‌های ۲:۱ بارهای منفی را با جانشینی ایزومورفیک متعادل می‌کند. نانو رس‌ها نیز موادی با ماهیت رس‌های طبیعی هستند که از سیلیکات‌های آلومینیوم ساخته شده و دارای ساختاری با صفحات کوچک و منظم در حدود یک نانومتر و قطر

چند صد نانومتری می‌باشند. ساختار کریستالی آن‌ها سبب حفظ رطوبت، افزایش استحکام و ثبات ابعادی در ذره می‌شود (Kananizadeh *et al.*, 2011). از آنجایی که این ذرات زیست تخریب پذیر بوده و از منابع طبیعی ایجاد می‌شوند، ادعا شده است که اثر سوء ناچیز بر محیط زیست و سلامتی بشر خواهند داشت (Sharafi Masooleh *et al.*, 2010). یک روش مهم بررسی چگونگی ترابری آلاینده‌ها در محیط متخلخل، بررسی منحنی رخنه[1] است. بدین‌سان با تزریق مایعی با غلظت و ترکیب متفاوت از محلول خاک به حجمی از خاک و جمع آوری زهاب خروجی، اگر مقدار املاح خروجی به عنوان تابعی از زمان یا مسافت یا شدت جریان تجمعی رسم شود، منحنی بدست آمده، منحنی رخنه یا عطف خواهد بود (حاج عباسی، ۱۳۸٦). از آنجایی‌که ایران یکی از کشورهای مهم نفت خیز جهان بوده و همواره در معرض آلودگی‌های نفتی قرار دارد، شناخت دقیق چگونگی متاثر شدن و رفتار خاک به هنگام آلوده شدن در مراحل ابتدایی و انتقال جریان آلاینده‌ها در خاک و میزان نگهداشت خاک‌های مختلف، به‌ویژه خاک‌های سبک بافت به علت توانایی ترابری بالا، برای آلاینده‌های هیدروکربنی در یک محیط متخلخل اولیه اهمیت بسیار دارد. در این راستا، در این پژوهش، خاک سبک بافت با نسبت‌های مختلف نانو ذرات رس مونت موریلونایت تحت عبور نفت سفید و آب قرار گرفت، سپس رفتار آب و آلاینده در طی عبور از سیستم خاک- نانوذره پایش گردید.

مواد و روش‌ها

در این پژوهش که در سال ۱۳۹۲ در آزمایشگاه خاکشناسی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان صورت گرفت، یک نمونه خاک سبک بافت از اطراف رودخانه روستای زیارت شهر گرگان برداشت و پس از هوا خشک شدن از الک دو میلیمتری عبور داده شد. برخی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مانند بافت خاک به روش هیدرومتری (Carter., 1993)، جرم مخصوص ظاهری به روش سیلندر برای خاک شنی (Brasher *et al.*, 1966) و جرم مخصوص حقیقی به روش پیکنومتر، pH عصاره اشباع خاک توسط دستگاه pH متر، هدایت الکتریکی عصاره اشباع توسط دستگاه هدایت سنج (Page *et al.*, 1987)، درصد تخلخل خاک (معادل با یک حجم منفذی) با استفاده از جرم مخصوص ظاهری و حقیقی خاک ($f=1-\rho_b/\rho_s$) اندازه گیری شد. آلاینده هیدروکربنی در این پژوهش، نفت سفید انتخاب شد که به دلیل فراوانی و پرمصرف بودن این آلاینده در کشور ایران بوده است. نفت سفید یا کروزن، برشی از نفت خام است که حدود نقطه جوش آن، ۱۸۰ تا ۲۷۵ درجه سلسیوس می‌باشد. قسمت اعظم نفت سفید شامل هیدروکربورهایی است که مولکول آن‌ها دارای ۱۱ تا ۱۵ اتم کربن است (فلاح و همکاران، ۱۳۹۲). چگالی نفت سفید از آب کمتر بوده ودر محدوده ۰/۸۱-۰/۷۸ می‌باشد. این مطالعه بصورت پایلوت و در محیط آزمایشگاه صورت گرفت. برای آلوده سازی محیط متخلخل خاک، قیف‌هایی تهیه و سطح داخلی آن با کاغذ صافی شماره ٤۰ به‌عنوان فیلتر پوشش داده شد. سپس حجم‌های ۲۰۰ گرمی خاک با درصدهای وزنی صفر، ۲، ٤ و ٦ از نانو پودر رس مونت‌موریلونایت به طور کاملا همگن مخلوط و در ۳ تکرار به قیف‌ها منتقل شد. آلاینده‌های مورد استفاده نفت سفید خالص و آب خالص بود که از هرکدام به میزان ٤ حجم منفذی به محیط خاک منتقل شد. به - طوریکه هر یک حجم منفذی به طور تدریجی از بالا به خاک اضافه شده و سپس فرصت داده شد تا کاملا از محیط خاک عبور کرده و زهاب خروجی جمع آوری گردید و پس از آن حجم منفذی بعدی اضافه شد. به همین ترتیب هر ٤ حجم منفذی آلاینده به تناوب به تیمارها افزوده و زهاب خروجی آن‌ها جمع آوری شد.

[1] Breakthrough Curve (BTC)

پس از جمع آوری زهاب حجم آن‌ها اندازه گیری و میانگین سه تکرار در هر تیمار نانورس محاسبه شد. منحنی رخنه ترسیم گردید. نمونه‌های خاک حاوی تیمار ٦ درصد نانورس، پس از انتقال سیالات مذکور برداشت گردیده و پس از جداسازی رس به شیوه ترسیب، به همراه نانورس اولیه تحت پراش اشعه ایکس[۲] قرار گرفته و منحنی حاصله ترسیم و پیک‌های حاصله مورد ارزیابی قرار گرفت.

نتایج و بحث

ویژگی‌های خاک مورد آزمایش

نتایج اندازه‌گیری خصوصیات خاک مورد مطالعه، در جدول ۱ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، خاک مورد نظر دارای بافت لوم شنی بود. با توجه به جرم مخصوص ظاهری و حقیقی به صورت خاک سبک بافت و از نظر اسیدیته در محدوده خنثی بود. تخلخل خاک ۵۲ درصد بوده، همچنین هدایت الکتریکی خاک نشان داد که این خاک شوری کمی داشته و در محدوده خاک‌های شور نبود.

جدول۱. برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه

ویژگی	مقدار
شن(درصد)	۷۲
سیلت(درصد)	۲۰
رس(درصد)	۸
جرم مخصوص حقیقی(گرم بر سانتی متر مکعب)	۲/٦٤
جرم مخصوص ظاهری(گرم بر سانتی متر مکعب)	۱/۲۸
هدایت الکتریکی(دسی زیمنس بر متر)	۱/۱۷
pH	٦/۷۲

برخی ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی نانورس

نتایج برخی ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی نانورس به‌کار برده شده در این پژوهش در جدول ۲ و مشخصات آنالیز شیمیایی نانورس (مونت‌موریلونایت) در جدول ۳ آمده است.

جدول۲. ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی نانورس (مونت‌موریلونایت)

ویژگی	مقدار
چگالی (gr/cm^3)	۵-۷
اندازه ذرات (nm)	۱-۲
مساحت سطح ویژه (m^2/gr)	۵۰۰-۷۵۰
ضریب تبادل یونی (mg/100gr)	٤۸
pH	۷/۳-۷/۳٦
فاصله خالی بین ذرات (آنگستروم)	٦۰
رطوبت (درصد)	۱-۲

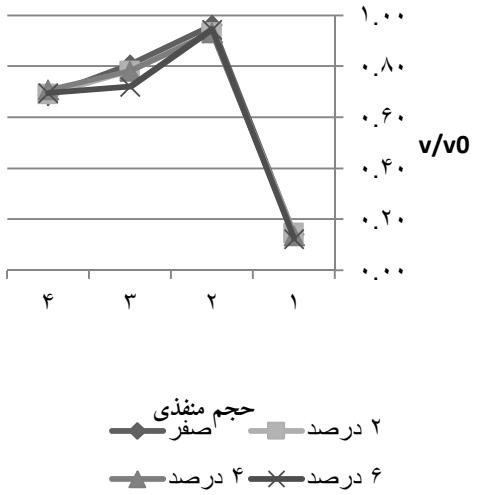
جدول۳. مشخصات آنالیز شیمیایی نانورس (مونت‌موریلونایت)

ردیف	علائم	٪
۱	Na_2o	۰/۹۸
۲	Mgo	۳/۲۰
۳	Al_2o_3	۱۹/٦۰
٤	Sio_2	۵۰/۹۵
۵	K_2o	۰/۸٦
٦	Cao	۱/۹۷
۷	Tio_2	۰/٦۲
۸	Fe_2o_3	۵/٦۲

نتایج مربوط به انتقال آب از خاک لوم شنی

نتایج انتقال آب از خاک سبک بافت با درصدهای مختلف نانورس در شکل ۱ نشان داده شده است. که در محور افقی حجم‌های منفذی و در محور عمودی نسبت حجم آب خروجی به ورودی نمایانده شده است.

[۲] X Rey Diffraction (XRD)



شکل ۱. منحنی حجم عبوری آب از خاک لوم شنی در تیمارهای مختلف نانورس

با عبور یک حجم منفذی از تیمارهای حاوی صفر تا شش درصد نانورس مشاهده شد که به‌دلیل کوچک بودن مولکول‌های آب و همچسبی شدید بدلیل پیوندهای هیدروژنی قوی موجود، قسمت عمده‌ای از آب اضافه شده در بدنه خاک‌های مذکور به‌خصوص در مکان های سطحی و فضای ین لایه‌ای نانورس‌های مذکور باقی ماند. دلیل این امر کوچک بودن مولکول‌های آب و جای‌گیری آن‌ها در جایگاهای بین لایه‌های رسی و خلل و فرج خاک نیز هست. بدینسان رها سازی آن‌ها و به‌عبارتی واجذبی کندتری را نیز سبب خواهد شد. به همین دلیل، خروج آب از تیمار حاوی نانورس بسیار آهسته تر و در زمان طولانی‌تری انجام شد. نسبت میزان آب خروجی به آب ورودی (یک حجم منفذی) از انتهای قیف‌ها از ۰/۱۴۱ در تیمار فاقد نانورس تا ۰/۱۲۵ در تیمار حاوی ٦٪ نانورس تغییر داشت.

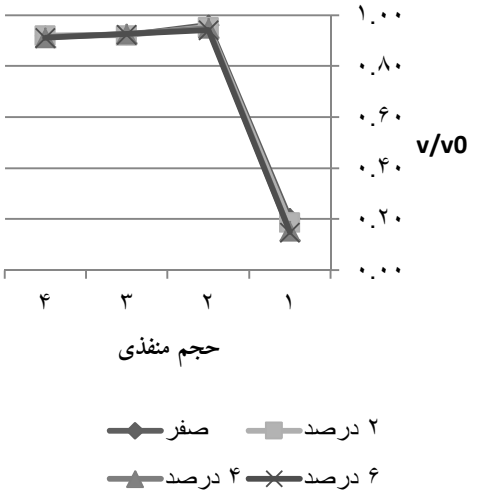
با اضافه کردن دومین حجم منفذی (بعد از خروج اولین حجم منفذی اعمال شده) در تمامی تیمارهای مذکور اشباع بدنه خاک با آب انجام و میزان خروج آن از تیمار اول به آخر ۲٪ کاهش یافت.

پس از عبور سومین حجم منفذی (۲٤ ساعت بعد از خروج حجم دوم) میزان نسبت آب خروجی به ورودی از ۰/۸۰ در تیمار فاقد نانورس تا ۰/۷۲ در تیمار حاوی ٦٪ نانورس کاهش یافت، که بیشترین کاهش را نشان می‌دهد و به عبارت دیگر بیشترین نگهداشت آب در تیمارهای حاوی ٦٪ نانورس می‌باشد. به نظر می‌رسد جای‌گیری مولکول‌های آب در این مرحله بیشترین حد را دارا بوده است.

با عبور حجم منفذی چهارم (۲٤ ساعت بعد از خروج حجم سوم)، تفاوت زیادی در میزان نسبت آب خروجی به ورودی نسبت به تیمار سوم مشاهده نشد.

نتایج مربوط به انتقال نفت سفید از خاک لوم شنی

نتایج انتقال آلاینده نفت سفید از خاک سبک بافت با درصدهای مختلف نانورس در شکل ۲ نشان داده شده است. که در محور افقی حجم‌های منفذی و در محور عمودی نسبت حجم نفت سفید خروجی به ورودی نمایانده شده است.



شکل ۲. منحنی حجم عبوری نفت سفید از خاک لوم شنی در تیمارهای مختلف نانورس

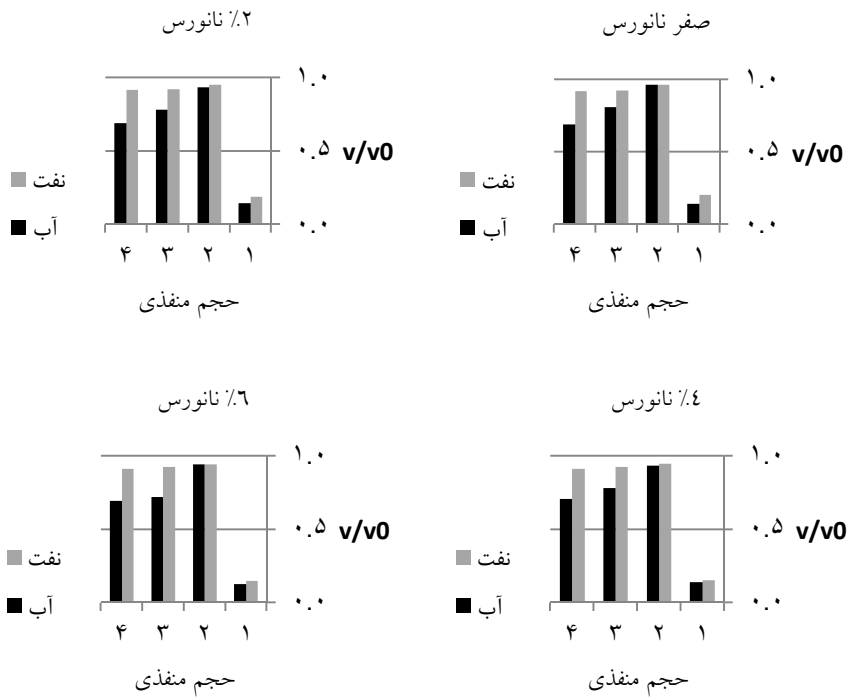
با عبور یک حجم منفذی از تیمارهای حاوی صفر تا شش درصد نانورس مشاهده گردید که به علت خشک بودن خاک اولیه قسمتی از نفت سفید اضافه شده در بدنه

خاک‌های مذکور باقی ماند. با عبور حجم اول تخلخل نفت سفید از خاک حاوی تیمارهای نانورس از تیمار یک به چهار (تیمار ۰ تا ٦٪ نانو رس) میزان نفت سفید خروجی به ورودی ۵٪ کاهش یافت که نمایانگر نگهداشت نفت سفید در تیمار واجد بیشترین نانورس بود.

با عبور حجم منفذی دوم، سوم و چهارم روند کاهشی با شیبی کند، از تیمار اول به تیمار چهارم مشاهده شد. بطوریکه بیشترین کاهش در تیمار حاوی ٦٪ نانورس بود. که این تیمار کندترین حرکت نفت سفید را در بین همه‌ی تیمارهای نفت سفید نشان داد.

منحنی‌های مقایسه‌ای حجم خروجی نفت سفید و آب

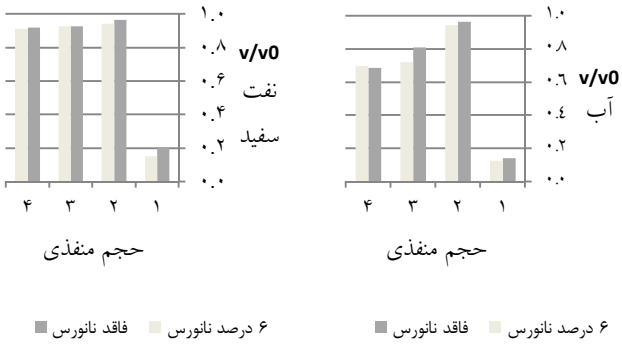
روند خروج نفت سفید و آب در تیمارهای مختلف نانورس به تفکیک در شکل ۳ ارائه شده است.



شکل۳. مقایسه حجم نفت سفید و آب خروجی از خاک‌های با تیمارهای متفاوت نانورس

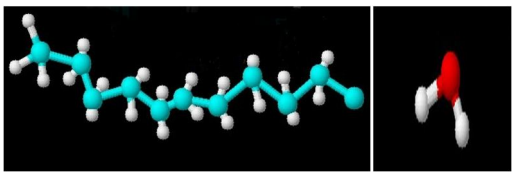
همان‌طوری‌که در شکل مشاهده می‌شود حجم زهاب خروجی از حجم منفذی اول نسبت به حجم‌های بعدی کمتر بود که به دلیل اضافه شدن این حجم به خاک خشک بوده که مقداری از آن صرف اشباع شدن خاک شده است. در حجم‌های منفذی بعدی مشاهده می‌گردد که با گذشت زمان حجم زهاب خروجی از تمامی تیمارها کاهش یافت. از سویی در روند مطالعات مشاهده شد که خروج زهاب از تیمارهای با ٦٪ نانورس دیرتر از سایر تیمارها آغاز و به مدت بیشتری نیز ادامه یافت. یعنی روند خروج نفت سفید و آب از تیمار با بیشترین درصد نانورس آهسته‌تر از سایر تیمارها و نگهداشت آن بیشتر بوده است. همانطور که مشاهده می‌شود به طور کلی حجم نفت سفید خروجی از تمامی تیمارها نسبت به آب بیشتر بود که این امر مدلول درشت بودن هیدروکربورهای موجود در نفت سفید نسبت به آب بوده که توانایی کمتری در نفوذ به فضای بین لایه‌ای نانورس داراست. از سوی دیگر با دانسیته ۰/۷۸ دارای تقابل و واکنشگری کمتر با خاک به‌خصوص نانوذرات بوده و با نیروی

کمتری نگهداشته می‌شوند و عبور بیشتری را از محیط متخلخل خاک داشته اند. نتایج نشان داد که نرخ خروج نفت سفید در خاک بیشتر بوده و در مدت کوتاهی حجم بیشتری آلاینده را از خود عبور داد در حالیکه عبور آب از خاک در زمان طولانی‌تر و به شکل تدریجی‌تری اتفاق افتاد و حجم نهایی خروجی آن نیز کمتر می‌باشد. با خروج حجم‌های منفذی بیشتر آب و نفت سفید از خاک، این اختلاف بیشتر نمودار بود.



شکل ٤. مقایسه حجم نفت سفید و آب خروجی از خاک‌های با تیمار٦٪ نانورس و تیمار فاقد نانورس

خاک حاوی نانورس در مقایسه با خاک شاهد نگهداشت بیشتری در مورد نفت سفید و آب داشت، اما این نگهداشت و کاهش خروجی در مورد آب بیشتر از نفت سفید بود و اختلاف بیشتری نشان داد (شکل ٤). نفت سفید با داشتن مولکول‌های با ۱۱ تا ۱۵ اتم کربن در مقایسه با مولکول‌های آب (شکل ۵)، که دارای قطری در حدود ۰/۳ نانومتر می‌باشند، بسیار درشت‌تر بوده و توانایی کمتری برای جای‌گیری در بین لایه‌های نانورس داشته و بیشتر جذب آن در مکان‌های سطحی صورت می‌گیرد. مولکول‌های آب علاوه بر جذب سطحی، با قطر کمتر از یک نانومتر، به مقدار بیشتر در بین لایه‌های نانورس مونت‌موریلونایت نفوذ کرده و با پیوندهای هیدروژنی قوی، نگهداشت بیشتری نیز دارا هستند. نانورس‌ها دارای حفراتی در محدوده چند نانومتر بوده و تنها چند لایه مولکولی از آب می‌تواند به صورت فشرده میان این سطوح صفحه‌ای قرار گیرد. (عباسی، ۱۳۹۱). در واقع بیشتر فرایند جذب مولکول‌های آب از طریق نفوذ آن‌ها بین لایه‌های نانورس و تورم کانی صورت می‌گیرد و مولکول‌های نفت سفید، بیشتر جذب سطوح خارجی نانورس‌ها می‌شوند.



(ب) (الف)

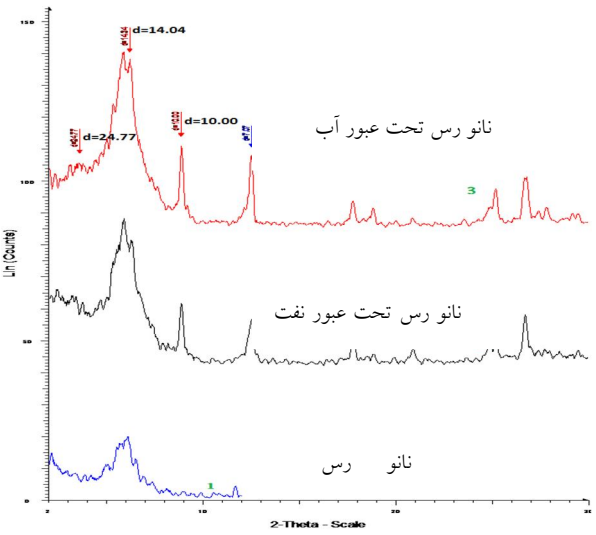
شکل۵. الف. ساختار مولکولی آب، ب. ساختار مولکولی نفت سفید

تقریبا ۸۰٪ مکان‌های جذب کانی مونت‌مرریلونایت داخلی بوده که مولکول‌های آب با توجه به اندازه بسیار کوچک در مقایسه با نفت سفید توانایی بیشتری در قرارگیری بر این مکان‌ها دارند. نفوذ آب به سطوح جذب داخلی تا تورم کامل کانی ادامه می‌یابد. تورم اولیه مونت-موریلونایت در آب ممکن است فاصله بین لایه‌های رس را که در حالت خشک ۰/۹٦ نانومتر است، به ۱/۳ نانومتر افزایش دهد (خوئینی و همکاران، ۱۳۸٦). بیشتر بودن سطوح جذب داخلی توام با کوچکتر بودن مولکول‌های آب منجر به موفقیت بیشتر مولکول‌های آب نسبت به

نفت سفید، در جذب توسط نانورس‌ها میگردد. در ساختار کریستالی مونت موریلونایت‌ها لایه هشت وجهی بین دو لایه چهار وجهی محبوس بوده و تنها نیروی موجود، نیروهای ضعیف واندوالس است. به‌این خاطر در هنگام تماس با آب، ساختار کریستالی مونت موریلونیت‌ها به راحتی مولکول‌های آب را جذب و تا شش برابر حجم اولیه خود متورم می‌شوند. عبور آهسته‌تر آب از خاک‌های حاوی نانورس و نگهداشت بیشتر آن‌ها بدلیل خاصیت تخلخل[3] و ماهیت ذره‌ای خاک و نانورس-های موجود در آن، کوچک بودن مولکول‌های آب و جای‌گیری در لابه‌لای ذرات خاک به‌خصوص نانورس-های مذکور، دگردوستی و همدوستی شدید با پیوندهای هیدروژنی قوی و چگالی بالاتر آن‌ها بوده است.

نتایج مربوط به پراش اشعه ایکس

نانو پودر مونت‌موریلونایت اولیه و نانو رس موجود پس از عبور نفت سفید و نانورس موجود پس از عبور آب، تحت تابش اشعه ایکس قرار گرفت. برای آماده سازی نمونه‌ها، نانورس‌های موجود در خاک‌ها پس از اعمال تیمارهای آب و نفت سفید به روش ترسیب جدا شد. سپس تحت اعمال اشعه ایکس قرار گرفت. نتایج حاصل در شکل ٦ آورده شده است.



شکل٦. منحنی حاصل ازپراش اشعه ایکس

الگوی پایین مربوط به پودر نانورس مونت موریلونایت اولیه می‌باشد و همانگونه که مشاهده می‌شود پیک ١٤ آنگستروم نشان داده، که کانی‌های گروه اسمکتایت در همین محدوده قرار می‌گیرند. الگوی وسط مربوط به نانورس تحت عبور نفت سفید و الگوی بالا، مربوط به نانورس تحت عبور آب می‌باشد.

مشاهده می‌شود افزایش دامنه پیک حاصله در شکل شماره ٦ (بالاترین منحنی) از ١٤/٠٤ آنگستروم به ٢٤/٧٧ آنگستروم، مدلول نفوذ مولکول‌های آب بین صفحات ساختمانی کانی مونت‌موریلونایت بوده که خود سبب انبساط و تورم آن گردیده است.

در حالیکه در منحنی وسط، مربوط به تیمار نفت سفید، کانی انبساط چندانی نیافته است. می‌توان گفت مولکول‌های آب بسیار بیشتر از مولکول‌های نفت سفید توانسته‌اند در بین لایه‌های رس قرار گیرند. پیک ١٠ آنگستروم می‌تواند مربوط به میکای موجود در خاک اولیه باشد.

نتایج مقایسه میانگین

[3] Porosity

نتایج مقایسه میانگین دانکن اختلافات معنی داری را در سطح آماری ۵ درصد، بین تیمارهای نانورس و حجم منفذی در مقدار نسبت نفت سفید خروجی به ورودی و نسبت آب خروجی به ورودی نشان داد، که در جدول ٤ آورده شده است.

اعداد هر ستون که دارای حداقل یک حرف مشترک‌اند، فاقد اختلاف معنی‌دار آماری در سطح ۵ درصد می‌باشند.

جدول٤. مقایسه میانگین خصوصیات مورد مطالعه

نانو ذرات	شاخص فیزیکی	خروجی به ورودی نفت (سی سی)				خروجی به ورودی آب (سی سی)			
	حجم منفذی	۱	۲	۳	٤	۱	۲	۳	٤
صفر		d ۰/۱٤	a ۰/۹٦	b ۰/۸	c ۰/٦۸۷	b ۰/۱۸	a ۰/۹۳	a ۰/۹۲	a ۰/۹
۲٪		c ۰/۱٤٥	a ۰/۹۳	a b ۰/۷۸	b ۰/٦۹	c ۰/۱٦٦	a ۰/۹٥٤	b ۰/۹۲	b ۰/۹۱
٤٪		c ۰/۱۳۷	a ۰/۹۳	b ۰/۷۸	b ۰/۷۰	b ۰/۱۷۹	a ۰/۹٥	a ۰/۹۳۷	a ۰/۹۳۳
٦٪		d ۰/۱۲٥	a ۰/۹٤	b ۰/۷۲	c ۰/٦۹	b ۰/۱٥	a ۰/۹۲٥	a ۰/۹٤٥	a ۰/۹۱۲

نتیجه‌گیری

نتایج انتقال نفت سفید و آب عبوری از یک خاک سبک بافت (لوم شنی) حاوی نانورس مونت‌موریلونایت نشان داد، تیمارهای خاک حاوی نانورس تاثیر چشمگیری بر انتقال نفت سفید نداشت. با افزایش میزان نانورس نگهداشت نفت سفید در خاک‌ها افزایشی جزئی داشته، چراکه شامل هیدروکربورهایی با مولکول‌هایی بسیار درشت تر از آب بوده و با دانسیته ۰/۷۸ واکنشگری کمتر با خاک به‌خصوص نانوذرات داشته و عبور یبیشتر را سبب گردیده است. از سویی دیگر رفتار آب عبور یافته از خاک‌های واجد نانورس با لختی بیشتر، سرعت کمتر و شیب آرام‌تر و حجم خرروجی کمتر بود. در این مورد کاهش معادل ۹٪ نسبت به حجم منفذی دوم نشان داد. مولکول‌های کوچک آب، علاوه بر جذب در مکان‌های سطحی، به فضای بین لایه‌ای نفوذ کرده و در آنجا با پیوندهای هیدروژنی قوی نگهداشته شده که آزاد سازی آن را در مقایسه با مولکول‌های نفت سفید که فقط جذب مکان‌های سطحی می‌شوند بسیار مشکل‌تر می‌سازند که با خروج حجم‌های منفذی بیشتر، این اختلاف بیشتر بوده است. اما به هر حال نگهداشت نفت سفید و آب در خاک حاوی نانورس از خاک فاقد نانورس بیشتر بوده و وجود نانورس توانایی خاک را در نگهداری هر دو سیال افزایش داده است. منحنی‌های حاصل از نتایج پراش اشعه ایکس، نیز موید نگهداشت بیشتر آب نسبت به نفت سفید در بین لایه‌های نانورس مونت‌موریلونایت بود. به نظر می‌رسد در سیستم‌های خاکی در محیط طبیعی غیراشباع، انتقال آلاینده‌های هیدروکربنی با حضور آب و مقادیر مختلف آب خاک، رفتار متفاوتی از خود نشان داده و میزان آب

خاک کاملا بر رفتار آلاینده عبوری و ترجیح عبور سیال موثر خواهد بود.

در اکوسیستم‌های طبیعی غیر اشباع آلوده شده به ترکیبات آلی نفتی کاربرد نانورس مونت‌موریلونایت سبب افزایش نگهداشت آب و تسهیل خروج آلاینده آلی می‌گردد، بدینسان ممکن است در اصلاح محیط خاکی غیر اشباع آلوده به ترکیبات نفتی، کاربرد نانورسها سبب شود که سیستم مورد نظر با سرعت و راحتی بیشتر از آلاینده تهی گردد.

سپاسگزاری

بدین وسیله از همکاری آقای دکتر فرهاد خرمالی به جهت انجام مطالعات پراش اشعه ایکس (XRD) صمیمانه سپاس گزاری می‌شود.

فهرست منابع

ابراهیمی، س. ۱۳۸۸. بررسی مکانی – زمانی رفتار برخی آلاینده‌های هیدروکربوری و حلال‌های شیمیایی در محیط متخلخل خاک. رساله دکتری دانشگاه تربیت مدرس. دانشکده مهندسی کشاورزی، ۱۵۰ صفحه.

ابراهیمی، س.، لادن، ش.، ملکوتی، م. ج. ۱۳۸۸. امکان سنجی پایش انواع آلاینده‌های نفتی در خاک و ارائه الگوریتم بر اساس نوع آلاینده. یازدهمین کنگره علوم خاک ایران، گرگان، ۲۱-۲۳.

احدیان، ج.، سالم‌نیا، ا. و کریمی، م. ۱۳۹۰. بررسی تأثیر مقدار رطوبت و درصد تراکم اولیه بر مقاومت فشاری و مدول الاستیسیته دو نوع خاک رسی و رس ماسه‌ای. نشریه حفاظت منابع آب و خاک، ۱ (۲): ۲۹-۵۰.

ارشادی، ل.، عبادی، ت.، ربانی، ا.، و ارشادی، و. ۱۳۸۹. استفاده از واکنشگر فنتون و نانو ذرات آهن برای حذف آلودگی نفتی(TPH) از خاک پالایشگاه تهران. اولین همایش ملی انرژی و محیط زیست، دانشگاه شهید باهنر کرمان، ٤ صفحه.

حاج عباسی، م. ۱۳۸٦. فیزیک خاک. انتشارات دانشگاه، ایران، تهران، ۵۲۳ صفحه.

خوئینی، م.، بازگیر، س.، تمیزی فر، م.، و ارزانی، ک. ۱۳۸٦، تهیه نانورس اصلاح شده برای استفاده در نانوکامپوزیتهای اپوکسی-رس. فصلنامه سرامیک ایران، ۱۱: ٤۳-۵۰.

راه پیما سروستانی، ن. ۱۳۸۹. فناوری زیست پالایی برای حذف آلودگی های نفتی در خاک و آب. ماهنامه نفت پارس، سال هفتم. ۸۲ : ۱۲-۱۵.

عباسی، ع. ۱۳۹۱. فناوری نانو در تصفیه آب. مجموعه گزارش‌های رصد فناوری نانو، ستاد ویژه توسعه فناوری نانو، ایران، تهران، ۱۷۲صفحه : ٦۲.

فلاح، م.، ابراهیمی، س.، و شعبانپور، م. ۱۳۹۲انتقال آلاینده‌های هیدروکربوری در حالت ضربه و شرایط پایلوت در محیط متخلخل خاک اشباع. نشریه پژوهش‌های حفاظت آب و خاک، ۲۰ (۱): ۲۲۷-۲٤۰.

مینایی، ح. ۱۳۸۹. مروری بر روشهای پاکسازی آلودگی نفتی خاک. نشریه کارکنان صنعت نفت ایران، مشعل، ٤۷۸: ۵.

Brasher, B. R., Franzmeier, D. P., Valassis, V., and Davidson, S. E. 1966. Use of Saran resin to coat natural soil clods for Bulk-density water retention measurements. Journal of Soil Science, 101(2): 108-115.

Carter, M. R. 1993. Soil sampling and methods of analysis. CSSS, Canadian society of soil science, Lewis publishers, Boca raton, FA.30:215-225.

Inam, D. 2005. Organoclay Preparation for Anionic Contaminant Removal from Water. Thesis submitted to the graduate school of natural and applied sciences of Middle East Technical University. 120pp.

Kananizadeh, N., Khoshniat, A., Ebadi, T., Mousavi Rizi, E. 2011. Behavior of nanoclay as an additive in order to reduce Kahrizak Landfill clay permeability. 2nd International Conference on Environmental Science and Technology, IACSIT Press Singapore. 6: 55-59.

Lee, S.Y., Kim, S. J., Chung S. Y., Jeong, C. H. 2003. Sorption of hydrophobic organic compounds onto organoclays. Journal of Chemosphere (Oxford), 55: 781-785.

M. Cook, s. 2009. Assessing the Use and Application of Zero-Valent Iron Nanoparticle Technology for Remediation at Contaminated Site. For U.S. Environmental Protection Agency Office of Solid Waste and Emergency Response Office of Superfund Remediation and Technology Innovation Washington, DC. 28:1-7.

Page, M. C., Sparks, D. L., Noll, M. R., and Hendricks, G. J. 1987. Kinetics and mechanisms of potassium release from sandy middle atlantic coastal plain soils. Soil science society. American journal. 51: 1460-1465.

Sharafi Masooleh, M., Bazgir, s., Tamijzifar, M., Nemati, A. 2010. Adsorption of petroleum hydrocarbons on organoclay. Journal of Applied Chemical Researchers, 4 (14): 19-23.

نشریه حفاظت منابع آب و خاک
ISSN 2251-7480

Monitoring of the Transfer of Kerosene and Water through the Light Soil Contains Montmorillonite Nanoclay

Shokufe Fazlali[1], Soheila Ebrahimi[2*], Mehdi Zakerinia[3] and Sayyed Alireza Movahedi Naeini[4]

1) M.Sc Graduated, Department of Soil Science, Faculty of Soil and Water, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran
2*) Assistant Professor, Department of Soil Science, Faculty of Soil and Water, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran
*Corresponding author email: sohebrahimi@gmail.com
3) Assistant Professor, Department of Water Engineering, Faculty of Soil and Water, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran
4) Associate Professor, Department of Soil Science, Faculty of Soil and Water, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran

Received: 18-04-2015 Accepted: 21-12-2015

Abstract

Water and organic contaminant transport in soil porous media, particularly in light textured soils due to high transmission capacity and create a secondary sources of pollution is very important. The aim of this study was kerosene and water transport in a light texture soil system containing different treatments of montmorillonite nanoclay. For this purpose, treatments including 0, 2, 4 and 6 wt% of nano clay- sandy soil in a funnel containing filter paper based system was applied. Then kerosene and water (4 pore volumes alternatively) were passed into soils. The breakthrough curves showed that the water passes through soils was slower and gentler slope, so the volume output was lower compared to kerosene. It seems that water molecules with a diameter of less than 3.0 nm fitted well in the small spaces between the layer of nanoclay, which are held with strong hydrogen bonds. Kerosene, with a density equals 0.78, only attract surface places, therefore, pass from porous soil surface well due to having molecules with 11 to 15 carbon atoms, which are larger than the density of water. In both fluids, the more percentage of nanoclay there is, the more retention of kerosene and water would be expected. The results of X-ray showed that the distance of nanoclay increased from 14.4 to 24.77 Å with addition of water.

Keywords: breakthrough curve, kerosene, nanoclay, water