

تصفیه خاک‌های آلوده به گازوئیل به روش ازن‌زنی

سمیرا کریم^۱ و نادر مختارانی^{۲*}

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس

^۲ دانشیار دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس

(دریافت: ۹۷/۶/۲۱، پذیرش: ۹۸/۲/۴، نشر آنلاین: ۹۸/۲/۴)

چکیده

نفت خام و مشتقات آن از جمله مهم‌ترین منابع تأمین انرژی در جهان محسوب می‌گردند. آلاینده‌های نفتی از طریق عوامل متعددی همچون دفع غیراصولی فاضلاب و ضایعات صنایع مربوطه، شکستن خطوط انتقال، نشت از مخازن ذخیره و تصادفات تانکرها و نفت‌کش‌ها وارد محیط زیست می‌گردند. هدف از انجام این تحقیق، بررسی اثر عوامل مختلف بر تصفیه خاک ماسه‌ای آلوده به هیدروکربن نفتی، با استفاده از اکسیداسیون شیمیایی به روش ازن‌زنی بوده است. در این مطالعه که در مقیاس آزمایشگاهی انجام پذیرفت تأثیر نرخ ازن‌زنی، مدت زمان فرایند، pH محیط، میزان رطوبت و همچنین غلظت آلودگی اولیه بر راندمان حذف کل هیدروکربن‌های نفتی (TPH) از خاک مورد ارزیابی قرار گرفت. براساس نتایج، رطوبت و pH دو فاکتور مؤثر بر عملکرد ازن‌زنی می‌باشند. همچنین نتایج آزمایش‌ها حاکی از آن است افزایش دبی جرمی ازن تزریقی، سبب افزایش راندمان حذف می‌شود. در این تحقیق حداکثر راندمان حذف TPH از خاک آلوده به ۸۰۰۰ mg/kg گازوئیل، با رطوبت ۸ درصد وزنی و pH خنثی در طول ۳۰ دقیقه ازن‌زنی با نرخ ۲/۵۵ گرم بر ساعت، معادل ۸۴ درصد به‌دست آمد. در این پژوهش همچنین در شرایط بهینه نرخ مصرف ازن به میزان ۰/۳۴۹ میلی‌گرم به ازای هر میلی‌گرم حذف گازوئیل برآورد گردید.

کلیدواژه‌ها: تصفیه خاک، ازن‌زنی، منحنی شکست ازن، نرخ مصرف ازن، گازوئیل.

۱- مقدمه

روش‌های پاکسازی زیرمجموعه‌ای از این سه دسته می‌باشند. لازم به ذکر است که عملیات پاکسازی به‌وسیله هرکدام از این روش‌ها به‌صورت خارج از محل^۱ یا درجا^۲ انجام می‌پذیرد (Scullion, ۲۰۰۶).

طی چند دهه اخیر، استفاده از اکسیدکننده‌های شیمیایی در تصفیه خاک‌های آلوده به ترکیبات آلی در مقایسه با سایر روش‌های متداول موردتوجه بیشتری قرار گرفته است. بخشی از این اقبال ناشی از زودبازده بودن این روش‌ها بوده و بخشی دیگر را می‌توان به سازگاری تکنیک اکسیداسیون شیمیایی با طیف وسیعی از آلاینده‌ها مرتبط دانست. نفت خام منبع بسیاری از ترکیبات آلی بوده که «هیدروکربن‌ها» اصلی‌ترین گروه این ترکیبات می‌باشند. از این‌رو خاک‌های آلوده به نفت خام را می‌توان با اکسیدکننده‌های شیمیایی تصفیه نمود. از ترکیبات شیمیایی متعددی نظیر ازن، هیدروژن پراکسید، معرف فنتون، پتاسیم یا سدیم پرسولفات، سدیم دی‌کرومات و پتاسیم پرمنگنات می‌توان

محصولات نفتی از جمله مواد شیمیایی بسیار پرکاربرد جامعه امروز بشری می‌باشند. با در نظر گرفتن مقدار وسیع سوخت موردنیاز برای حرکت اتومبیل‌ها و گرمایش منازل و تعداد دفعاتی که هر گالن ماده نفتی ذخیره، انتقال یا حمل‌ونقل می‌شود، تصادفات و نشت‌ها در این چرخه امری اجتناب‌ناپذیر می‌باشد (Sarkar و همکاران، ۲۰۰۵). گازوئیل، نفت گاز یا سوخت دیزل به‌عنوان مهم‌ترین آلاینده نفتی، در گزارش‌های زیست‌محیطی مطرح می‌باشد (Taccari و همکاران، ۲۰۱۲). بنا بر گزارش آژانس حفاظت محیط‌زیست ایالات متحده در سال ۲۰۰۶، سهم گازوئیل از کل محصولات نفتی بیش از ۲۰ درصد بوده است (Yu و همکاران، ۲۰۰۷).

برای برطرف نمودن آلاینده‌ها از خاک راه‌حل‌های مختلفی وجود دارد. به‌طورکلی روش‌های رفع آلودگی از خاک به سه دسته فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی تقسیم گردیده به‌طوری که کلیه

2. In Situ

1. Ex Situ

* نویسنده مسئول؛ شماره تماس: ۰۲۱-۸۲۸۸۴۹۲۱

آدرس ایمیل: s.karim@modares.ac.ir (س. کریم)، mokhtarani@modares.ac.ir (ن. مختارانی).

به‌عنوان اکسیدکننده در این خصوص استفاده کرد. (Ojinnaka و همکاران، ۲۰۱۲).

در میان تکنیک‌های تصفیه خاک با قابلیت اعمال در محل، ازن‌زنی از جمله روش‌های پراکنه و امیدبخش تصفیه به‌شمار می‌رود. ازن مولکولی، با تعداد زیادی از آلاینده‌های آلی و معدنی واکنش داده، ترکیبات هدف را مستقیماً نابود و اکسیدهای فلزی موجود در خاک را تجزیه می‌نماید. ازن تزریقی همچنین ممکن است طی واکنشی به اکسیدکننده‌های ثانویه نظیر رادیکال هیدروکسیل تجزیه شود (Rivas و همکاران، ۲۰۰۹). این رادیکال‌ها به نوبه خود توانایی تخریب مواد آلی هالوژن‌دار و قابلیت سمیت‌زدایی را دارا هستند. در این فرایندها افزایش قابلیت تجزیه زیستی با شکسته‌شدن ساختارهای آروماتیک و جدا شدن پیوندهای کربن-هالوژن، پیوندهای تکی و دوگانه کربن-کربن به وقوع می‌پیوندد (Shabani و همکاران، ۲۰۱۴).

امروزه ازن به دلیل قدرت اکسیدکنندگی و گندزدایی بالای خود ($Eh = -2/0.77$)، کاربردهای وسیعی در تصفیه آب، خاک و حتی هوا دارد (Wei و همکاران، ۲۰۱۴).

از مزایای استفاده از ازن، در مقایسه با سایر اکسیدکننده‌های شیمیایی این است که پس از مدت زمان کوتاهی، ازن تزریقی با آلاینده واکنش داده و آن را به مواد ساده‌تر تبدیل می‌نماید. آن بخش از ازن هم که با آلاینده واکنش نداده به اکسیژن تجزیه گردیده و وارد اتمسفر می‌شود. به این معنا که در نتیجه فرایند کامل ازن‌زنی خاک‌های آلوده، هیچ‌گونه ماده سمی در خاک برجای نخواهد ماند (Jung و همکاران، ۲۰۰۵). به‌طور کلی فرایند ازن‌زنی به دلیل خاصیت اکسیدکنندگی خود، منجر به تولید فرآورده‌هایی با میزان سمیت کمتر نسبت به ترکیبات اولیه می‌گردد (Anderson و همکاران، ۲۰۱۱) اما احتمال تشکیل ترکیبات واسطه ناشناخته، پایدارتر و با سمیت بیشتر نیز باید مدنظر قرار گیرد. چنانچه تحقیقات Schmidt و Brauch در سال ۲۰۰۸ حاکی از آن است که ازن‌زنی آب آشامیدنی آلوده به ماده سرطان‌زای N-نیتروزو دی‌متیل‌آمین منجر به تشکیل دی‌متیل‌سولفامید با سمیت بیشتر گردیده است (Hübner و همکاران، ۲۰۱۴).

در سال‌های اخیر پژوهش‌های زیادی در خصوص استفاده از ازن در پالایش خاک‌های آلوده انجام پذیرفته است. Wang و همکاران (۲۰۱۲)، حذف ۴۵ درصدی مواد آلی از خاک آلوده به 27 mg/g نفت خام توسط فرایند ازن‌زنی در مقیاس آزمایشگاهی را گزارش نموده‌اند. Goi و همکاران (۲۰۰۶)، تأثیر ازن‌زنی بر خاک‌های آلوده به روغن ترانسفورماتور و نفت شیل را مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق طی ۵ ساعت ازن‌زنی خاک ماسه‌ای

آلوده به نفت شیل و روغن ترانسفورماتور توسط ازن با غلظت ۵ میلی‌گرم بر لیتر و دبی ۱/۰۱ لیتر بر دقیقه، میزان نفت شیل و روغن ترانسفورماتور موجود در خاک به ترتیب به میزان ۴۰ و ۲۰ درصد میزان اولیه کاهش یافت. Kulik و همکاران (۲۰۰۶)، ازن‌زنی خاک ماسه‌ای آلوده به روغن قطران در ستون شیشه‌ای به ارتفاع ۲۹ سانتی‌متر و قطر ۱/۵ سانتی‌متر را مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق ۱۲۰ دقیقه ازن‌زنی با غلظت 0.3 mg/g موجب حذف ۶۴ درصدی هیدروکربن‌های چندحلقه‌ای آروماتیک از خاک ماسه‌ای با غلظت آلاینده اولیه $1419/5 \text{ mg/kg}$ شد. در پژوهش Jung و همکاران (۲۰۰۵) نیز ۶۰ دقیقه ازن‌زنی خاک آلوده به 3000 mg/kg سوخت دیزل با غلظت ازن 30 mg/L سبب حذف بیش از ۵۰ درصد ترکیبات هیدروکربنی از محیط خاک گردید.

خلاصه‌ای از نتایج مربوط به تحقیقات مختلف در زمینه ازن‌زنی خاک‌های آلوده در جدول (۱) ارائه گردیده است. با توجه به مطالب بیان شده، هدف اصلی از انجام این تحقیق ارزیابی عملکرد تصفیه شیمیایی خاک‌های آلوده به گازوئیل به روش ازن‌زنی انتخاب گردید. بدین منظور تأثیر پارامترهایی نظیر دبی جرمی ازن تزریقی، رطوبت خاک، pH و میزان آلودگی اولیه خاک بر راندمان حذف کل هیدروکربن‌های نفتی (TPH) مورد بررسی قرار گرفته و بهترین شرایط جهت حذف آلاینده از خاک تعیین شد. همچنین به‌منظور برآورد هزینه‌های راهبری فرایندهای مرتبط با ازن‌زنی و نیز زمان تماس ازن و آلاینده، منحنی شکست گاز ازن و همچنین نرخ مصرف ازن تزریقی به محیط خاک در حالت بهینه مورد ارزیابی قرار گرفت.

با توجه به این‌که کشور ما از جمله مناطق نفت‌خیز جهان به‌شمار می‌رود، لذا پژوهش در زمینه کارایی‌سنجی روش‌های زودبازده جهت پاک‌سازی خاک‌های آلوده به مواد نفتی اطراف تأسیسات نفت و گاز امری ضروری به نظر می‌رسد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- روش کار

این پژوهش در مقیاس آزمایشگاهی و راکتوری از جنس پلکسی‌گلاس، با مقطع دایره‌ای شکل به قطر داخلی ۲/۵ سانتی‌متر و ارتفاع ۶۰ سانتی‌متر انجام شد. در تحقیق حاضر از کپسول اکسیژن و دستگاه ژنراتور ازن با نام تجاری ARDA مدل COG-55 با ظرفیت اسمی پنج گرم بر ساعت برای تهیه ازن استفاده شد. همچنین از ازن آنالایزر BMT مدل ۹۶۴ ساخت کشور آلمان برای اندازه‌گیری غلظت ازن تولیدی استفاده گردید.

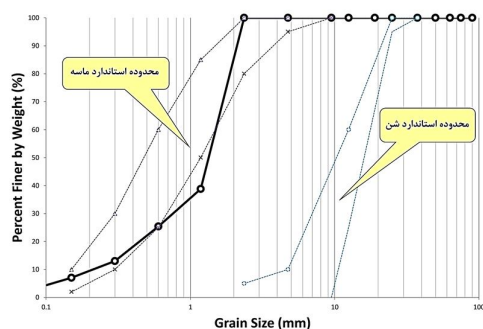
جدول ۱- نتایج تحقیقات مختلف اکسیداسیون شیمیایی خاک به روش ازن زنی

منابع	راندمان حذف (%)	غلظت ازن تزریقی	زمان ازن زنی (min)	غلظت اولیه (mg/kg)	آلاینده
Wang و همکاران، ۲۰۱۲	۴۵/۲	mL/min	۵۰۰	۹۰۰	نفت خام
Chen و همکاران، ۲۰۱۸	>۹۰	L/min	۵	۷۲۰	نفت خام
O'Mahony و همکاران، ۲۰۰۶	۸۵	mg/L	۲۰	۳۶۰	فنانترو
Russo و همکاران، ۲۰۱۲	۸۲	mg/mg	۱۸	۳۲۰	بنزو (آ) پایرن
.Viisimaa و Goi، ۲۰۱۵	۵۰	mg/L	۵	۳۰۰	روغن حاوی PCB*
Chen و همکاران، ۲۰۱۶a	۳۹	mg/L	۲۰	۲۴۰	نفت خام
Luster-Teasley و همکاران، ۲۰۰۹	۸۱-۹۸	mg/mg	۱۶/۲	۲۴۰	پایرن
Chen و همکاران، ۲۰۱۶b	۵۵	mg/L	۲۰	۱۸۰	نفت خام
Kulik و همکاران، ۲۰۰۶	۶۴	mg/mg	۰/۳	۱۲۰	روغن قطران
Mokhtarani و همکاران، ۲۰۱۵	۲۳/۱	mg/mg	۰/۴	۱۲۰	شیرابه
Rodriguez و همکاران، ۲۰۱۷	۹۵	mg/L	۳۲	۱۲۰	فنانترو
Gómez-Alvarez و همکاران، ۲۰۱۲	۱۰۰	mg/L	۱۶	۹۰	آنتراسن
Jung و همکاران، ۲۰۰۵	>۵۰	mg/L	۳۰	۶۰	گازوئیل

* Polychlorinated Biphenyls

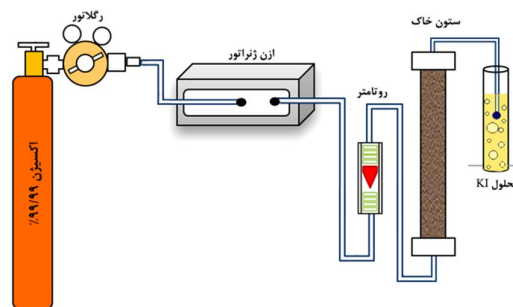
این خاک بر اساس تقسیم‌بندی سازمان کشاورزی ایالات متحده (USDA) از نوع ماسه لومی بوده است.

بر اساس نتایج حاصل از توزین مصالح مانده روی الک، منحنی دانه‌بندی نمونه خاک مورد استفاده در این تحقیق مطابق شکل (۲) رسم گردید. محور افقی منحنی یادشده لگاریتمی و معرف قطر دانه‌ها برحسب میلی‌متر و محور قائم غیرلگاریتمی، و بیانگر درصد عبوری (درصد دانه‌های ریزتر) می‌باشد. شکل S مانند منحنی دانه‌بندی مؤید این مطلب است که اندازه ذرات خاک مورد استفاده در این تحقیق در دامنه وسیعی توزیع شده و خاک «خوب دانه‌بندی‌شده» می‌باشد (Sobhan و Das، ۲۰۱۳). پس از الک کردن ماسه، تهیه رس و انتقال آن به آزمایشگاه، ترکیب یاد شده با استفاده از آب مقطر به‌طور کامل شست‌وشو داده شد. همچنین به‌منظور اطمینان از حذف کامل هرگونه آلاینده احتمالی، خاک موردنظر به مدت ۲۰ دقیقه در کوره با دمای ۵۸۰ درجه سلسیوس حرارت داده‌شد.



شکل ۲- منحنی دانه‌بندی خاک مصرفی

رگلاتور وظیفه تنظیم فشار گاز ورودی (۱ bar) و روتامتر تنظیم دبی ازن تولیدی را بر عهده داشت. به‌منظور جلوگیری از انتشار گاز ازن به محیط نیز جریان خروجی از درون محلول پتانسیم دید ۲ درصد عبور داده شد. شماتیک راکتور مورد استفاده در این مطالعه در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل ۱- شکل شماتیک سیستم ازن زنی

۲-۲- خاک مورد استفاده

از آنجایی که اطلاعات دقیقی در خصوص تاریخچه، نحوه و مدت زمان آلودگی خاک‌های طبیعی آلوده به هیدروکربن‌های نفتی در اختیار نمی‌باشد، در این تحقیق از خاک آلوده شده به آلاینده نفتی به‌صورت مصنوعی استفاده گردید. خاک مورد استفاده در این پژوهش، ترکیب ماسه و رس به نسبت ۹ به ۱ می‌باشد. ماسه یاد شده از مصالح رودخانه‌ای استان تهران تهیه شد که پس از انتقال به آزمایشگاه، اقدام به الک کردن آن گردید. در نهایت، مصالح بین الک‌های استاندارد #۸ (۲/۳۶ میلی‌متر) و #۲۰۰ (۰/۰۷۵ میلی‌متر) به عنوان بخش ماسه استفاده شد. بافت

۲-۴- اندازه‌گیری کل هیدروکربن نفتی (TPH)

از آنجایی که آلاینده مورد استفاده در این تحقیق از فرآورده‌های نفتی می‌باشد، اندازه‌گیری پارامتر کل هیدروکربن نفتی به‌عنوان شاخص ارزیابی میزان کاهش آلاینده مورد استفاده قرار گرفت. بدین منظور، از دستگاه Infracal TOG/TPH Analyzer مدل CVH با دقت ۱۰ ppm در محیط خاک استفاده گردید. آنالایزر یاد شده از این واقعیت استفاده می‌کند که هیدروکربن‌های موجود در آب یا خاک نظیر نفت و روغن می‌توانند با استفاده از یک حلال مناسب از آب یا خاک استخراج و جدا شوند. هیدروکربن‌های استخراج شده انرژی مادن قرمز را در طول موج‌های مخصوصی جذب نموده و مقدار انرژی جذب شده متناسب با غلظت ماده نفتی در حلال است. این دستگاه متناسب با روش‌های EPA ۴۱۳/۲ و EPA ۴۱۸/۱ طراحی شده است. در تحقیق حاضر از تتراکلرواتیلن، تولید شرکت Merck آلمان، با خلوص ۹۹/۹ درصد نیز به‌عنوان حلال استفاده شد.

براساس اطلاعات مندرج در دفترچه راهنمای دستگاه، نمونه خاک به نسبت ۱ به ۱ با حلال تتراکلرواتیلن مخلوط گردید. برای ممانعت از مداخله و تأثیر آب بر روی نتیجه آنالیز، ۵ گرم سولفات سدیم به مخلوط نمونه و حلال افزوده و ترکیب فوق به مدت ۲ دقیقه به‌شدت تکان داده شد تا مواد نفتی موجود در خاک به درون حلال راه یابند. محلول استخراجی را با عبور از سیلیکاژل به داخل یک ظرف تمیز ریخته، سل دستگاه را با محلول استخراجی پر کرده و با قرار دادن آن در دستگاه اقدام به قرائت میزان جذب کل هیدروکربن‌های نفتی نمونه خاک گردید.

به‌منظور ترسیم منحنی کالیبراسیون دستگاه، مطابق روند ذکر شده، اقدام به استخراج کل هیدروکربن نفتی از نمونه خاک‌های استاندارد (نمونه‌های با میزان مشخص گازوئیل) گردید. با اطمینان از قرار داشتن کالیبراسیون دستگاه در حالت Off، میزان جذب هر نمونه قرائت گردید. به‌منظور اطمینان از صحت داده‌ها، TPH هر نمونه استاندارد سه بار اندازه‌گیری گردیده و مقدار متوسط آن در رسم منحنی کالیبراسیون دستگاه مطابق شکل (۳) مورد استفاده قرار گرفت. در گام بعدی، بر اساس منحنی کالیبراسیون دستگاه (شکل (۳)) میزان TPH موجود در خاک بر حسب mgDiesel/KgSoil محاسبه شد.

به‌منظور ترکیب یکنواخت و همگن خاک و آلاینده، هر کیلوگرم خاک پاکیزه با دانه‌بندی یاد شده، با مقدار مشخصی گازوئیل حل شده در ۵۰۰ میلی‌لیتر استن آزمایشگاهی آغشته گردید. در ادامه به ترکیب فوق ۷۲ ساعت زمان داده شد تا استن تبخیر و گازوئیل در خاک تثبیت شود. در نهایت با به‌دست آوردن مقادیر ناچیز تقلیل وزن حرارتی^۴ و TPH خاک این اطمینان حاصل شد که آلاینده افزوده‌شده تنها منبع کربنی موجود در محیط خاک می‌باشد.

۲-۳- مشخصات آلاینده مصرفی

در تحقیق حاضر از گازوئیل به‌عنوان آلاینده نفتی استفاده گردید. مشخصات فیزیکی و شیمیایی گازوئیل مورد استفاده براساس استاندارد ملی ایران (استاندارد شماره ۴۹۰۳) در جدول (۲) ارائه شده است. در این پژوهش، به منظور بررسی میزان تبخیر طبیعی گازوئیل مصرفی ۱۰۰ گرم گازوئیل به یک ارنل مایر ۵۰۰ سی‌سی منتقل و به مدت ۳۳ روز روی شیکر انکوباتور با سرعت ۱۶۰ rpm و دمای ۳۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. سپس در فواصل زمانی مشخص کاهش وزن آن اندازه‌گیری شده و نمودار جرم- زمان گازوئیل ترسیم گردید. همچنین با توزین حجم مشخصی از گازوئیل مصرفی و استفاده از نسبت جرم به حجم اقدام به اندازه‌گیری جرم حجمی گازوئیل مورد استفاده شد.

جدول ۲- ویژگی‌های استاندارد گازوئیل (ISIRI، ۲۰۰۸)

مشخصات	مقدار	روش آزمون
رنگ ASTM حداکثر	۲/۵	استاندارد ملی ۲۰۳
چگالی (kg/m^3) در دمای 15°C	۸۲۰-۸۴۵	استاندارد ملی ۱۹۷
بو	قابل قبول	
عدد ستان، حداقل	۵۱	ASTM D613/ EN ISO 5165
هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای	۱۱	ASTM D1319/ EN 12916
(%m/m) حداکثر	۲-۴/۵	استاندارد ملی ۲۴۰
گرانروی (در دمای 40°C)	۲-۴/۵	استاندارد ملی ۲۴۰
مقدار گوگرد (mg/kg) حداکثر	۵۰	ASTM D5453/ EN ISO 20846/ EN ISO 20847/ EN ISO 20884
کربن باقیمانده (در ده درصد باقیمانده تقطیر) (%m/m) حداکثر	۰/۳۰	ASTM D4530/ EN ISO 10370
مقدار آب (mg/kg) حداکثر	۲۰۰	استاندارد ملی ۱۵۴
الودگی کل (mg/kg)، ذرات جامد، حداکثر	۲۴	EN 12662
خاکستر (%m/m) حداکثر	۰/۰۱	استاندارد ملی ۲۹۴۰
نقطه اشتعال ($^\circ\text{C}$)	بالاتر از ۵۵	استاندارد ملی ۱۱۷۵
پایداری اکسیداسیون (g/m^3) حداکثر	۲۵	ASTM D2274/ EN ISO 12205
مقدار متیل استر چرب (%v/v) حداکثر	۵	EN 14078

حاوی خاک مورد آزمایش می‌باشد. از آنجایی که شیشه بسیار آهسته دچار خوردگی و فرسایش می‌شود و در برابر واکنش‌های آب و حمله‌های شیمیایی پایدار است، به همین دلیل مناسب‌ترین گزینه برای استفاده در راکتور غیرفعال می‌باشد. لازم به ذکر است، به منظور حذف هرگونه ماده مصرف‌کننده از راکتور غیرفعال، خاک شیشه‌ای یاد شده نیز به مدت ۲۴ ساعت در کوره با دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس قرار گرفت. از این رو گاز ازن، به سرعت و تقریباً بدون انجام هیچ‌گونه واکنش سطحی از راکتور غیرفعال عبور می‌کند.

۲-۶- محاسبه نرخ مصرف ازن (OC)^۶

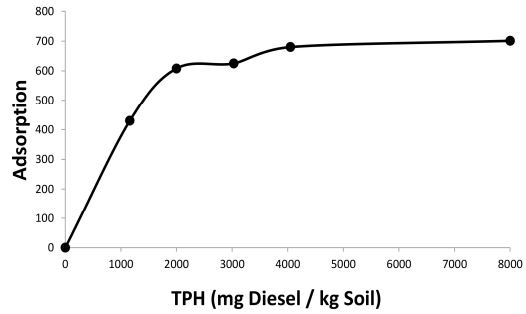
از جمله پارامترهای مهم در برآورد هزینه‌های راهبری فرایندهای مرتبط با ازن‌زنی، نرخ مصرف ازن می‌باشد. طبق تعریف، مقدار ازن مصرفی به ازای جرم COD حذف شده را نرخ مصرف ازن می‌نامند که مطابق رابطه (۳) محاسبه می‌گردد.

$$OC = \frac{Q_G \int_0^t (C_m - C_{out}) dt}{V \cdot COD_0 - COD} \quad (3)$$

در این رابطه، Q_G دبی اکسیژن ورودی (L/min)، V حجم راکتور (L)، C_{in} غلظت ازن ورودی (mg/L)، C_{out} غلظت ازن خروجی (mg/L) و t معادل زمان برحسب دقیقه می‌باشند. COD_0 و COD نیز به ترتیب معرف مقادیر COD ورودی و خروجی سیستم بر حسب (mg/L) است. بنابراین به منظور کاهش هزینه‌ها، باید سیستم در مقادیر پایین OC راهبری شود (Tizaoui و همکاران، ۲۰۰۷). از آنجایی که در تحقیق حاضر از پارامتر TPH به عنوان شاخص ارزیابی میزان کل هیدروکربن نفتی خاک استفاده شده است، لذا در رابطه (۳)، TPH_0 و TPH را به ترتیب جایگزین COD_0 و COD نموده و با اعمال ضریب تبدیل مناسب، رابطه (۳) به صورت رابطه (۴) بازنویسی شده است:

$$OC = \frac{1.106}{1333.3 \times 10^{-3}} \times \frac{Q_G \int_0^t (C_m - C_{out}) dt}{V \cdot TPH_0 - TPH} = 0.8295 \times \frac{Q_G \int_0^t (C_m - C_{out}) dt}{V \cdot TPH_0 - TPH} \quad (4)$$

در رابطه (۴) نیز Q_G دبی اکسیژن ورودی (L/min)، V حجم راکتور (L)، C_{in} غلظت ازن ورودی (mg/L)، C_{out} غلظت ازن خروجی (mg/L) و t معادل زمان برحسب دقیقه می‌باشد. همچنین TPH_0 و TPH براساس منحنی کالیبراسیون، به ترتیب بیانگر مقادیر گازوئیل اولیه و نهایی موجود در سیستم بر حسب (mgDiesel/kgSoil) است. از آنجایی که ازن آنالایزر مورد استفاده در این تحقیق غلظت ازن را بر حسب g/Nm^3 اعلام می‌نماید و غلظت ازن در رابطه (۳) بر حسب mg/L می‌باشد، لذا از ضریب $1/1.06$



شکل ۳- منحنی کالیبراسیون دستگاه Inffracal TOG/TPH Analyzer

در نهایت با استفاده از رابطه (۱) اقدام به محاسبه راندمان حذف TPH از محیط خاک گردید. در این رابطه TPH_i و TPH_f بر اساس منحنی کالیبراسیون (شکل (۳))، به ترتیب بیانگر مقادیر گازوئیل اولیه و نهایی موجود در سیستم بر حسب $mgDiesel/kgSoil$ است (Latinwo و Agarry، ۲۰۱۵).

$$TPH \text{ Removal } (\%) = \frac{TPH_i - TPH_f}{TPH_i} \times 100 \quad (1)$$

۲-۵- منحنی شکست (BTC)^۵ ازن و فاکتور تأخیر (R)^۶

در فرایند ازن‌زنی خاک آلوده به ماده آلی، اغلب تمام ازن تزریق شده به راکتور مصرف نمی‌شود. بنابر این انتظار می‌رود که گاز خروجی از ستون خاک نیز حاوی ازن باشد. به منظور محاسبه میزان ازن مصرف‌شده طی فرایند، ابتدا با اندازه‌گیری غلظت ازن ورودی و خروجی از سیستم، منحنی شکست ازن تزریقی به ستون خاک ترسیم شد. در گام بعدی، فاکتور تأخیر ازن گازی (R) توسط رابطه (۲) محاسبه گردید؛ که در آن R فاکتور تأخیر ازن گازی، t زمان ازن‌زنی، C و C^0 به ترتیب معادل غلظت ازن خروجی و ورودی به راکتور و اندیس‌های t و nt به ترتیب معرف زمان در راکتورهای فعال و غیرفعال می‌باشد (Jung و همکاران، ۲۰۰۵).

$$R = \frac{\int (1 - C_t(t)/C_t^0) dt}{\int (1 - C_{nt}(t)/C_{nt}^0) dt} \quad (2)$$

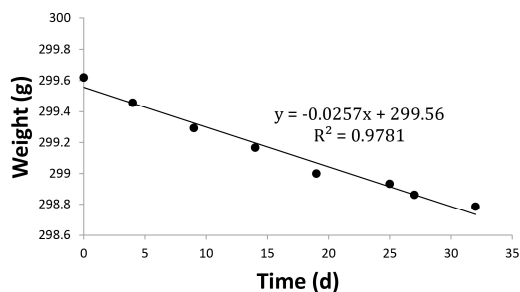
به‌طور کلی مدت زمان لازم برای عبور ازن از ستون خاک آلوده به هیدروکربن نفتی را زمان تأخیر می‌نامند. فاکتور تأخیر (R) نیز معادل با نسبت مدت زمان لازم برای عبور ازن از ستون خاک آلوده به هیدروکربن نفتی (راکتور فعال) به مدت زمان لازم برای عبور ازن از خاک شیشه‌ای (راکتور غیرفعال) می‌باشد. منظور از راکتور غیرفعال، ستون حاوی ذرات از جنس شیشه با دانه‌بندی مشابه خاک مصرفی و منظور از راکتور فعال، ستون

پس از ته نشینی ذرات معلق، pH نمونه با دستگاه pH متر اندازه گیری شد. به منظور افزایش pH خاک، پیش از افزودن رطوبت به محیط، اقدام به اختلاط کامل خاک با پودر کلسیم هیدروکسید گردید. همچنین برای کاهش pH خاک از پودر آلومینیوم سولفات استفاده شد. همچنین کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش از نوع آزمایشگاهی و از طریق شرکت معتبر Merck آلمان تأمین گردید. گفتنی است در کلیه آزمایش‌ها، هنگامی که نتایج حاصل از بررسی هریک از پارامترها طبق الگوی نامشخص پیش رفته است، آزمایش‌ها سه بار تکرار شده و مقدار میانگین به عنوان مبنا گزارش شده است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی تبخیر طبیعی گازوئیل

به منظور بررسی میزان تبخیر طبیعی آلاینده، نمودار جرم-زمان گازوئیل، بر اساس روش ذکر شده در بند ۳-۲ رسم گردید. در شکل (۴)، شیب نمودار جرم-زمان (مشتق معادله خط بر حسب زمان) بیانگر میزان تبخیر گازوئیل به ازای هر روز می‌باشد. مطابق این شکل، متوسط میزان تبخیر گازوئیل در طی دوره آزمایش حدود 0.257 گرم بر روز بوده که با در نظر گرفتن وزن اولیه گازوئیل مورد آزمایش ($100/249$ گرم) مقدار نرخ تبخیر گازوئیل به میزان $2/56 \times 10^{-4}$ گرم بر هر گرم گازوئیل در روز، که مقداری ناچیز است، برآورد گردید. همچنین با توزین حجم مشخصی از گازوئیل مصرفی، چگالی آن معادل 0.815 گرم بر سانتی‌متر مکعب به دست آمد.



شکل ۴- منحنی تغییرات جرم گازوئیل در طی زمان

۳-۲- تعیین زمان رسیدن به حالت پایدار

با توجه به گستره وسیع زمان ازن‌زنی در مطالعات انجام شده، با طراحی آزمایش‌های اولیه اقدام به انتخاب زمان مناسب فرایند ازن‌زنی گردید. لذا خاک آلوده به $3250 \text{ mg Diesel/kg Soil}$ با رطوبت 12% وزنی، pH خنثی، در بازه‌های زمانی متفاوت با دبی جرمی $1/6 \text{ g Ozone/hr}$ ازن‌زنی شد که نتایج آن در شکل (۵) ارائه گردیده است.

برای تبدیل g Ozone/Nm^3 به mg Ozone/L استفاده گردید. گفتنی است با توزین حجم مشخصی از خاک مصرفی در این تحقیق، مقدار وزن مخصوص خشک خاک $1333/3 \text{ kg soil/m}^3$ به دست آمد. لذا $10^3 \times 1333/3$ نیز فاکتور تبدیل kg soil به L می‌باشد.

۳-۲- برآورد هزینه فرایند ازن‌زنی

به منظور ارزیابی هزینه‌های راهبری سیستم ازن‌زنی، ابتدا انرژی لازم برای ازن‌زنی خاک بر اساس رابطه (۵) محاسبه گردید.

$$E = \frac{G \times C_{O_3} \times T \times E_{O_3}}{m} \quad (5)$$

در رابطه (۵)، G دبی جریان گاز ورودی (L/min)، C_{O_3} غلظت ازن ورودی به سیستم ($\text{g O}_3/\text{L}$)، T زمان تصفیه (min)، E_{O_3} انرژی موردنیاز برای تولید ۱ گرم ازن ($E_{O_3} = 0.28 \text{ kWh/g O}_3$) و m جرم خاک (kg) می‌باشد (Goi و Viisimaa، ۲۰۱۵).

در نهایت با در نظر گرفتن بهای برق مصرفی اقدام به برآورد هزینه فرایند ازن‌زنی گردید. در این تحقیق، طبق مصوبه وزارت نیرو، متوسط تعرفه برق مصرفی در بخش تولید (صنعت و معدن) در سال ۹۷، به طور متوسط ۷۹۰ ریال به ازای هر کیلووات ساعت مد نظر قرار گرفته است.

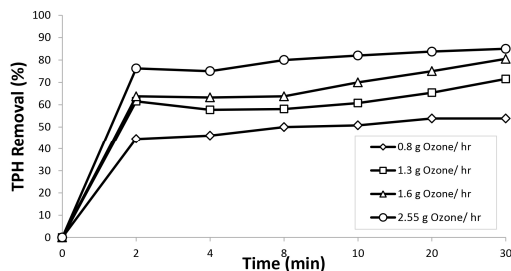
۳-۲-۸- آزمایش‌ها

در این پژوهش، تأثیر دبی جرمی ازن تزریقی، رطوبت، pH و میزان آلودگی اولیه خاک بر راندمان حذف TPH از خاک به روش ازن‌زنی مطابق جدول (۳) مورد ارزیابی قرار گرفته است.

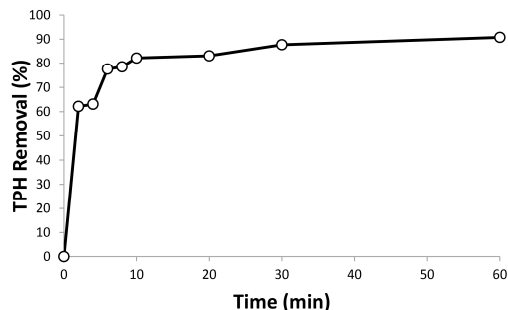
شایان ذکر است محدوده تقریبی سطوح پارامترهای یاد شده با استفاده از نتایج پژوهش سایر محققین تعیین گردیده است (Rivas و همکاران، ۲۰۰۹؛ O'Mahony و همکاران، ۲۰۰۶؛ Mokhtarani و همکاران، ۲۰۱۵). به منظور اندازه‌گیری pH خاک، ابتدا ۴ گرم نمونه خاک با ۱۰ سی‌سی آب مقطر مخلوط گردید (نسبت خاک به آب = $1:2/5$) (Li و همکاران، ۲۰۱۲). سپس مخلوط فوق به مدت ۱۵ دقیقه و با دور ثابت 190 rpm روی شیکر قرار گرفت.

جدول ۳- محدوده پارامترهای مورد بررسی

متغیر	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳	سطح ۴
غلظت آلاینده نفتی (mg Diesel/kg Soil)	۲۰۰۰	۴۰۰۰	۶۰۰۰	۸۰۰۰
رطوبت ($w/w \%$)	۸	۱۲	۲۰	-
pH	۵	۷	۹	۱۱
دبی جرمی ازن تزریقی (g Ozone/hr)	۰/۸	۱/۳	۱/۶	۲/۵۵



شکل ۶- تأثیر دبی جرمی ازن تزریقی بر راندمان حذف هیدروکربن نفتی از خاک (۴۰۰۰ mg Diesel/kg Soil، رطوبت ۱۲٪، pH خنثی)



شکل ۵- راندمان حذف TPH در زمان‌های ماند مختلف (۳۲۵۰ mg Diesel/kg Soil، رطوبت ۱۲٪، pH خنثی، دبی جرمی ازن تزریقی ۱/۶ g Ozone/hr)

با مقایسه راندمان حذف آلاینده پس از ۳۰ دقیقه ازن‌زنی در دبی‌های ۲/۵۵ g Ozone/hr و ۱/۶ g Ozone/hr، ملاحظه می‌شود که با افزایش ۴۰ درصدی دبی جرمی ازن تزریقی، تنها حدود ۵ درصد به راندمان حذف آلاینده افزوده شده است. لذا از انجام آزمایش در دبی‌های بالاتر ازن خودداری گردید. در ادامه، از آنجایی که هدف کلی این تحقیق، تصفیه شیمیایی خاک آلوده به هیدروکربن نفتی به روش ازن‌زنی با بیشترین بازدهی می‌باشد، حداکثر دبی جرمی ازن تزریقی (۲/۵۵ g Ozone/hr) جهت انجام آزمایش‌های بعدی انتخاب گردید.

Rivas و همکاران (۲۰۰۹)، طی ازن‌زنی خاک آلوده به چهارگونه هیدروکربن چندحلقه‌ای آروماتیک دریافتند که افزایش زمان تماس و دبی ازن تزریقی موجب بهبود راندمان حذف آلاینده می‌گردد. نتایج پژوهش Mokhtarani و همکاران (۲۰۱۵) و O'Mahony و همکاران (۲۰۰۶) نیز مؤید این حقیقت است که با افزایش دبی جرمی ازن تزریقی به خاک آلوده، راندمان حذف آلاینده افزایش خواهد یافت.

۳-۴- تعیین pH بهینه

pH یکی دیگر از پارامترهای تأثیرگذار بر فرایند ازن‌زنی هیدروکربن‌های نفتی می‌باشد. به منظور بررسی اثر pH محیط خاک بر راندمان حذف TPH، آزمایش‌ها با خاک با میزان آلودگی ۴۰۰۰ mg Diesel/kg Soil، رطوبت ۱۲٪، توسط ازن با دبی جرمی ۲/۵۵ g Ozone/hr در pH های مختلف و بازه زمانی ۳۰ دقیقه تکرار گردید. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۷)، حداکثر راندمان حذف TPH در pH های اسیدی و خنثی اتفاق افتاده است. همچنین با افزایش قابل توجه pH تا مقدار ۱۱ نیز افزایش راندمان حذف مشاهده می‌شود.

همان‌طور که در شکل (۵) مشاهده می‌شود، بیش از ۶۰٪ راندمان حذف TPH در ۲ دقیقه اول ازن‌زنی حاصل گردیده و در ۵۸ دقیقه آبی تنها حدود ۳۰٪ به راندمان حذف افزوده شده است. چنین رفتاری را می‌توان این‌گونه تفسیر نمود که فاز اول متأثر از واکنش ازن با بخشی از آلاینده که بر روی ذرات ماسه وجود دارند، می‌باشد. در ادامه، بخش دیگری از آلاینده که احتمالاً جذب دانه‌های خاک شده و بالطبع دیرتر و سخت‌تر تجزیه می‌شود با ازن واکنش می‌دهد. مطابق نتایج حاصل می‌توان برای تصفیه شیمیایی به روش ازن‌زنی، دو فاز مختلف به شرح زیر در نظر گرفت: (۱) فاز کاهش سریع غلظت آلاینده (۲ دقیقه اول) (۲) فاز تجزیه آرام آلاینده تا رسیدن به شرایط پایدار (۲ تا ۶۰ دقیقه) (Russo و همکاران، ۲۰۱۲).

شایان ذکر است، اگرچه عمده راندمان حذف TPH در ۱۰ دقیقه ابتدایی آزمایش حاصل شد و در ادامه تغییرات چشم‌گیری در میزان راندمان حذف TPH از خاک ملاحظه نگردید، اما در جهت اطمینان و به منظور بررسی رفتار خاک در ادامه‌ی فرایند ازن‌زنی، زمان ۳۰ دقیقه به عنوان مبنا جهت آزمایش‌های بعدی قرار گرفت.

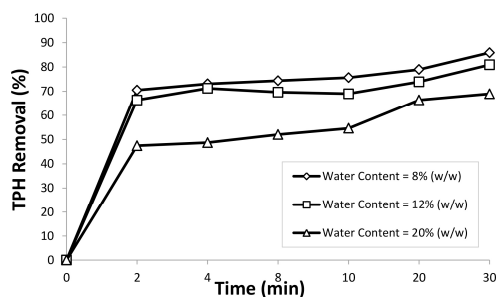
۳-۳- تأثیر دبی جرمی ازن تزریقی

دبی جرمی ازن تزریقی به‌عنوان یکی از پارامترهای مؤثر بر راندمان حذف آلاینده در فرایند ازن‌زنی مطرح می‌باشد. به این منظور، خاک آلوده به ۴۰۰۰ mg Diesel/kg Soil با رطوبت ۱۲٪ وزنی در pH خنثی و بازه زمانی ۳۰ دقیقه، در معرض دبی‌های مختلف جریان ازن قرار گرفت. همان‌طور که در شکل (۶) مشاهده می‌گردد، افزایش دبی جرمی ازن، سبب افزایش راندمان حذف TPH گردیده است.

۳-۵- تأثیر رطوبت بر راندمان فرایند

از جمله عوامل مؤثر بر راندمان حذف آلاینده از خاک به روش ازن زنی، میزان رطوبت محیط می‌باشد. به منظور بررسی تأثیر رطوبت محیط خاک بر راندمان حذف آلاینده به روش ازن زنی، اقدام به ازن زنی نمونه‌های خاک در سه رطوبت وزنی مختلف (۸، ۱۲ و ۲۰ درصد) گردید. گفتنی است در کلیه آزمایش‌های این بخش غلظت هیدروکربن‌های نفتی نمونه‌ها معادل $4000 \text{ mg Diesel/kg Soil}$ ، pH خاک خنثی و غلظت ازن تزریقی $2/55 \text{ g Ozone/hr}$ بوده است. همچنین حداکثر ظرفیت نگهداری آب در نمونه خاک مورد استفاده در این تحقیق معادل ۱۲ درصد وزنی بوده است.

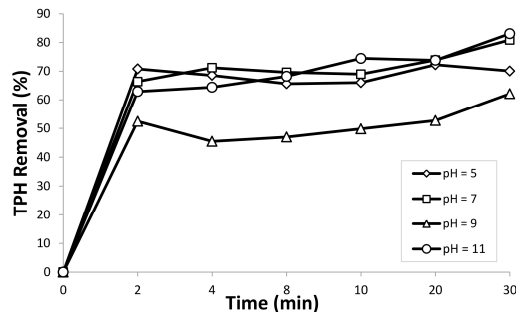
همان‌طور که در شکل (۸) مشاهده می‌شود با کاهش رطوبت محیط خاک از ۲۰٪ به ۱۲٪ راندمان حذف به میزان قابل توجهی افزایش یافته است. اما در ادامه با کاهش بیشتر رطوبت (۸ درصد) افزایش راندمان حذف قابل توجه نبوده است. با در نظر گرفتن رطوبت طبیعی خاک و نیز هزینه‌های مربوط به خشک کردن آن، از انجام آزمایش‌ها بر روی نمونه با رطوبت کمتر صرف نظر گردید و رطوبت ۸٪ وزنی (معادل با ۶۰٪ ظرفیت نگهداری آب در نمونه خاک) به عنوان مینا جهت انجام آزمایش‌های بعدی در این تحقیق انتخاب شد. مطابق نتایج تحقیقات صورت گرفته، آب با تشکیل فیلم نازکی بر روی دانه‌های خاک، از نفوذ مؤثر گاز ازن جلوگیری نموده و سبب کاهش تماس ازن و خاک می‌گردد. با افزایش رطوبت، آب با پر کردن حفرات خاک مانع از دسترسی ازن به هیدروکربن نفتی می‌شود (Gan و همکاران، ۲۰۰۹؛ O'Mahony و همکاران، ۲۰۰۶). از طرف دیگر ازن در فاز گازی پایدارتر از حالت محلول می‌باشد و نیز ازن گازی شکل به مراتب راحت‌تر از ازن محلول در ماتریس خاک جابه‌جا می‌شود. همچنین غلظت قابل دستیابی ازن در فاز گازی بیشتر از مقدار مشابه در حالت محلول است (Choi و همکاران، ۲۰۰۲).



شکل ۸- تأثیر رطوبت بر راندمان هیدروکربن نفتی از خاک

$4000 \text{ mg Diesel/kg Soil}$ ، دبی جرمی ازن تزریقی $2/55 \text{ g Ozone/hr}$

(pH خنثی)



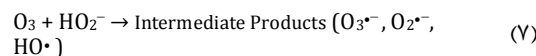
شکل ۷- تأثیر pH بر راندمان حذف هیدروکربن نفتی از خاک

$4000 \text{ mg Diesel/kg Soil}$ ، دبی جرمی ازن تزریقی $2/55 \text{ g Ozone/hr}$

(رطوبت ۱۲٪ وزنی)

به‌طور کلی ازن تزریقی به محیط، با توجه به میزان pH، به روش مستقیم و یا غیرمستقیم با آلاینده‌های موجود در خاک واکنش می‌دهد. در pH‌های اسیدی و خنثی واکنش اصلی تخریب هیدروکربن به شیوه مستقیم است (Haapea و Tuhkanen، ۲۰۰۶). به این معنی که مولکول‌های ازن به حفرات خاک نفوذ نموده و به‌طور مستقیم با آلاینده‌ها واکنش داده و آن‌ها را اکسید می‌کند.

در فرایند ازن زنی به خاک غیر اشباع، معمولاً راندمان حذف آلاینده در محیط‌های قلیایی افزایش می‌یابد. به‌طور کلی ازن تزریقی در شرایط قلیایی مطابق واکنش‌های (۶) و (۷) به ترکیبات ناپایداری نظیر رادیکال هیدروکسیل (HO^\bullet)، سوپر اکسید ($\text{O}_2^{\bullet-}$) و یون‌های ازناید ($\text{O}_3^{\bullet-}$)، که به مراتب قوی‌تر از مولکول ازن هستند، تجزیه می‌شود (Yu و همکاران، ۲۰۰۷).

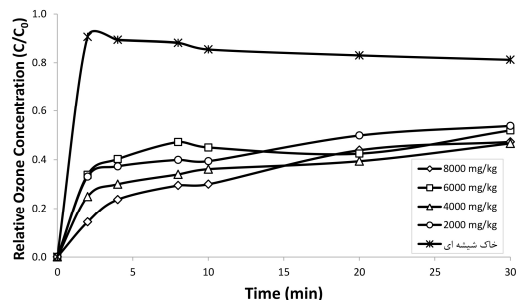


در ادامه این رادیکال‌های تولیدی به‌عنوان اکسیدکننده ثانویه با آلاینده‌های موجود در محیط خاک واکنش داده و آن‌ها را تجزیه می‌کنند (فرایند غیر مستقیم). در تحقیقی مشابه، افزایش راندمان حذف پابرن از خاک آلوده با افزایش pH محیط گزارش شده است (Luster-Teasley و همکاران، ۲۰۰۹). در تحقیق حاضر نیز افزایش راندمان حذف هیدروکربن‌های نفتی از خاک مرطوب در pH برابر ۱۱ را می‌توان به سبب غالب شدن رادیکال هیدروکسیل تولیدی در pH قلیایی و واکنش‌های غیرمستقیم ازن دانست. در نهایت با مقایسه راندمان حذف TPH از محیط خاک مرطوب در زمان بهینه ازن زنی (۳۰ دقیقه)، اختلاف ناچیز راندمان حذف TPH برای pH‌های ۷ و ۱۱ و همچنین در نظر گرفتن هزینه‌ها و دشواری تغییر pH خاک، pH خنثی به‌عنوان مقدار بهینه pH در فرایند ازن زنی خاک آلوده به گازوئیل انتخاب گردید.

همچنین با ادامه ازن‌زنی تا زمان ۳۰ دقیقه، راندمان حذف TPH به ۸۴٪ افزایش یافت که شرایط یادشده به‌عنوان حالت بهینه فرایند ازن‌زنی انتخاب گردید.

۳-۷- منحنی شکست و فاکتور تأخیر ازن در حالت بهینه
منحنی شکست ازن گازی با تغییر نوع و شرایط مواد مورد استفاده در طی فرایند ازن‌زنی، تغییر چشم‌گیری می‌کند (Choi و همکاران، ۲۰۰۲).

به‌منظور رسم منحنی شکست، غلظت ازن ورودی و خروجی هر راکتور اندازه‌گیری و منحنی غلظت نسبی (C/C_0) بر حسب زمان مطابق شکل (۱۰) رسم گردید. همان‌طور که مشاهده می‌شود در دقایق آغازین واکنش، با توجه به غلظت بالای ماده آلی و واکنش سریع ازن با آن‌ها، میزان ازن خروجی از سیستم کم می‌باشد. با گذشت زمان و به‌دنبال حذف آلاینده‌های آلی از محیط خاک و تجمع ترکیبات سخت تجزیه‌پذیر، واکنش‌های ازن کاهش یافته و غلظت نسبی ازن خروجی از راکتور (C/C_0) افزایش می‌یابد.



شکل ۱۰- منحنی شکست گاز ازن در غلظت‌های مختلف هیدروکربن نفتی (رطوبت ۸٪ وزنی، دبی جرمی ازن تزریقی $2/55 \text{ gOzone/hr}$ ، pH خنثی)

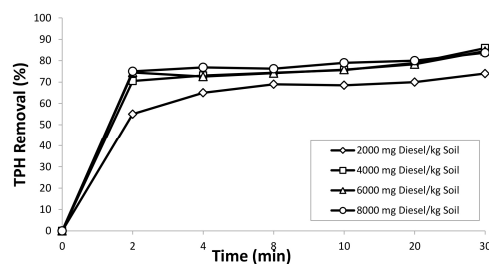
چنانچه در شکل (۱۰) ملاحظه می‌شود، غلظت ازن خروجی در راکتور غیرفعال (خاک شیشه‌ای) نیز کاهش ناچیزی داشته است. پیش‌بینی می‌شود که تجزیه خود به خودی گاز ازن سبب ایجاد چنین کاهش ناخواسته‌ای شده است. در تحقیقی مشابه، کاهش نسبی غلظت ازن خروجی در راکتور غیرفعال به جذب مولکول‌های ازن به سطح ذرات شیشه نسبت داده شده است (Choi و همکاران، ۲۰۰۲). در تحقیق حاضر فاکتور تأخیر ازن (R) گازی مطابق جدول (۴) و به کمک رابطه (۴) محاسبه گردید.

۳-۶- تأثیر غلظت اولیه آلاینده نفتی بر راندمان حذف

کارایی تجزیه کل هیدروکربن‌های نفتی به‌روش ازن‌زنی، به‌میزان قابل‌توجهی متأثر از غلظت اولیه آلاینده یاد شده در محیط خاک می‌باشد (Bavel و همکاران، ۲۰۰۶).

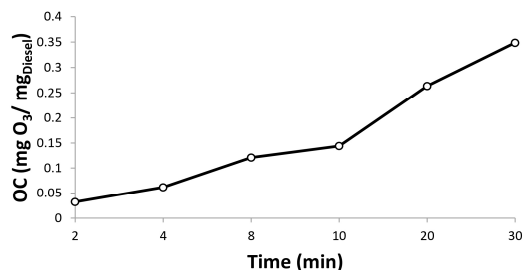
به‌منظور بررسی تأثیر این پارامتر، چهار نمونه خاک با غلظت‌های آلاینده اولیه ۲۰۰۰، ۴۰۰۰، ۶۰۰۰ و mgDiesel/kgSoil ۸۰۰۰، رطوبت ۸٪ وزنی و pH خنثی در معرض جریان ازن با دبی جرمی $2/55 \text{ gOzone/hr}$ قرار گرفت. مطابق شکل (۹) با افزایش غلظت آلاینده در خاک، از ۲۰۰۰ به mgDiesel/kgSoil ۴۰۰۰ راندمان حذف TPH افزایش یافته اما در ادامه، افزایش بیشتر غلظت آلاینده تأثیر معنی‌داری بر افزایش راندمان حذف TPH نداشته است. به‌طور کلی سرعت تجزیه ازن با افزایش میزان ماده آلی طبیعی، فلزات و آلاینده‌های موجود در سطح خاک افزایش می‌یابد (Luster-Teasley و همکاران، ۲۰۰۹). از طرفی با افزایش غلظت اولیه آلاینده در محیط خاک، خلل و فرج خاک از آلاینده اشباع شده و به‌دنبال آن با فراهم آمدن تماس بیشتر آلاینده با جریان ازن، راندمان حذف بیشتر می‌گردد (Mokhtarani و همکاران، ۲۰۱۵؛ Bavel و همکاران، ۲۰۰۶).

مطابق نتایج محققان، جذب ترکیبات آلی به ماتریس خاک تحت رفتاری غیرخطی صورت می‌پذیرد. به‌نظر می‌رسد با افزایش میزان غلظت آلاینده از ۲۰۰۰ به mgDiesel/kgSoil ۴۰۰۰ خلل و فرج خاک از آلاینده هیدروکربنی اشباع گردیده و افزایش مجدد آلاینده تا میزان mgDiesel/kgSoil ۸۰۰۰ تنها موجب بیشتر شدن گازوئیل در محیط خاک گردیده‌است. لذا مطابق نتایج ارائه شده در شکل (۹)، در زمان بهینه ۳۰ دقیقه ازن‌زنی در خصوص نمونه‌های با غلظت‌های ۴۰۰۰، ۶۰۰۰ و mgDiesel/kgSoil ۸۰۰۰ راندمان حذف TPH دارای تفاوت اندکی نسبت به یکدیگر می‌باشد. با توجه به نتایج حاصل، راندمان حذف TPH از خاک آلوده به mgDiesel/kgSoil ۸۰۰۰، با رطوبت ۸٪ وزنی طی ۲ دقیقه ازن‌زنی با دبی جرمی $2/55 \text{ gOzone/hr}$ در pH خنثی به میزان ۷۵٪ به دست آمد.



شکل ۹- تأثیر غلظت اولیه آلاینده بر راندمان حذف هیدروکربن

نفتی از خاک (رطوبت ۸٪ وزنی، دبی جرمی ازن تزریقی $2/55 \text{ gOzone/hr}$ ، pH خنثی)



شکل ۱۱- میزان مصرف ازن در طول زمان در حالت بهینه (۸۰۰۰ mg Diesel/kg Soil، رطوبت ۸٪ وزنی، pH خنثی)

در این فرایند با گذشت زمان، غلظت آلاینده‌های قابل واکنش با ازن کاهش یافته و ترکیبات سخت تجزیه پذیر که میل ترکیبی کمتری با ازن دارند افزایش می‌یابد. بنابراین انتظار می‌رود که با ادامه فرایند ازن زنی و کاهش ترکیبات قابل تجزیه با ازن، به ازای هر میلی گرم ازن مصرفی، کاهش کمتری در حذف TPH از خاک آلوده مشاهده گردد.

۳-۹- برآورد هزینه انرژی مصرفی فرایند

مطابق رابطه (۷)، میزان انرژی مصرفی اکسیداسیون هر کیلوگرم خاک آلوده به گازوئیل با استفاده از ازن در شرایط بهینه به دست آمده از آزمایش‌ها (۸۰۰۰ mg Diesel/kg Soil، رطوبت ۸٪ وزنی، ۳۰ دقیقه ازن زنی به میزان ۲/۵۵ g_{ozone}/hr در pH خنثی) معادل ۰/۰۶۵۲ کیلو وات ساعت می‌باشد. در این حالت دبی جریان گاز ورودی ۱/۱ لیتر بر دقیقه و انرژی مورد نیاز برای تولید ۱ گرم ازن معادل ۰/۰۲۸ کیلو وات ساعت در نظر گرفته شد. همچنین با در نظر گرفتن متوسط تعرفه برق مصرفی در بخش تولید (صنعت و معدن) در سال ۹۷، به میزان ۷۹۰ ریال به ازای هر کیلووات ساعت، هزینه انرژی مصرفی طی فرایند ازن زنی برای هر کیلوگرم خاک آلوده به گازوئیل در شرایط بهینه برابر با ۵۲ ریال برآورد گردید.

۳-۱۰- مقایسه با نتایج سایر محققان

تاکنون تحقیقات بسیاری در زمینه تصفیه خاک‌های آلوده به گازوئیل به روش ازن زنی انجام شده است. مطالب ارائه شده در جدول (۵) به مقایسه نتایج به دست آمده در حالت بهینه تصفیه شیمیایی به روش ازن زنی با نتایج مطالعات سایر محققان می‌پردازد.

جدول ۴- محاسبات زمان تأخیر ازن (Retardation)

فاکتور تأخیر (R)	زمان تأخیر (min)	$1-C_i(t)/C_i^0$	غلظت آلاینده (mg/Soil)	غلظت ازن (g/hr)	pH	رتوبت (%)	ردیف
۳/۸۱۴	۱۶/۷۶۴	-۰/۰۰۷۲±۰/۶۶۶۸	۲۰۰۰	۸	۷	۱	
۴/۲۹۶	۱۸/۸۷۹	-۰/۰۰۶۸±۰/۷۳۱۳	۴۰۰۰	۸	۷	۲	
۳/۷۸۴	۱۶/۶۲۹	-۰/۰۰۴۳±۰/۶۱۸۸	۶۰۰۰	۸	۷	۳	
۴/۳۶۴	۱۹/۱۷۹	-۰/۰۰۶۶±۰/۷۳۸۳	۸۰۰۰	۸	۷	۴	
۲/۵۸۸	۱۱/۳۷۶	-۰/۰۱۵۱±۰/۱۵۷۲	۴۰۰۰	۱۲	۱۱	۵	
۳/۳۱۰	۱۴/۵۴۷	-۰/۰۱۳۴±۰/۲۸۹۹	۴۰۰۰	۱۲	۹	۶	
۳/۰۸۵	۱۳/۵۶	-۰/۰۰۵۴±۰/۵۳۳	۴۰۰۰	۱۲	۷	۷	
۳/۸۹۸	۱۷/۱۳۳	-۰/۰۱۴۹±۰/۳۴۷۶	۴۰۰۰	۱۲	۵	۸	
۱	۴/۳۹۵	۰/۰۰۳۴±۰/۰۹۵۵	راکتور غیرفعال (خاک شیشه‌ای)			۹	

نتایج ارائه شده در جدول (۴) حاکی از آن است که بیشترین زمان تأخیر ازن مربوط به حالت بهینه (۸۰۰۰ mg Diesel/kg Soil، رطوبت ۸٪ وزنی و pH خنثی) می‌باشد. به این معنا که در این حالت به دلیل غلظت بالای آلاینده و رطوبت نسبتاً پایین محیط خاک، انتقال ازن در ستون خاک به کندترین حالت ممکن صورت پذیرفته و ازن گازی مدت زمان بیشتری را در ستون خاک باقی مانده است. زمان تماس ازن و آلاینده در این حالت ۴/۴ برابر مقدار مشابه در راکتور غیرفعال (خاک شیشه‌ای) می‌باشد.

همچنین در غلظت آلاینده و pH یکسان (ردیف ۲ و ۷ در جدول (۴))، با افزایش رطوبت خاک، زمان تأخیر ازن کاهش یافته و ازن با عبور سریع‌تر از ستون خاک، فرصت کمتری برای تماس با آلاینده داشته است. این امر موجب شده که واکنش کمتری میان ازن و آلاینده موجود در محیط خاک صورت پذیرد. این مطلب با کاهش راندمان حذف TPH در نتیجه‌ی افزایش رطوبت محیط خاک (اطلاعات ارائه شده در شکل (۸)) نیز مطابقت دارد.

۳-۸- محاسبه نرخ مصرف ازن در حالت بهینه

تغییرات مصرف ازن در طول زمان و بر اساس رابطه (۶)، برای حالت بهینه (۸۰۰۰ mg Diesel/kg Soil، رطوبت ۸٪ وزنی و pH خنثی) فرایند ازن زنی مطابق نتایج ارائه شده در شکل (۱۱) می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود پس از ۳۰ دقیقه، نرخ مصرف ازن در شرایط بهینه انجام آزمایش‌ها ۰/۳۴۹ میلی گرم به ازای هر میلی گرم گازوئیل حذف شده می‌باشد.

چنانچه در شکل (۱۱) مشاهده می‌شود، تا مدت زمان ۱۰ دقیقه، میزان مصرف ازن تزریقی به ازای جرم واحد گازوئیل با شیب نسبتاً ملایمی همراه بوده اما پس از آن، جهشی در میزان مصرف ازن در فرایند حذف TPH از محیط خاک اتفاق افتاده است (راندمان حذف TPH از ۰/۷۹ در زمان ۱۰ دقیقه به ۰/۸۴ در زمان ۳۰ دقیقه ازن زنی افزایش می‌یابد).

جدول ۵- مقایسه حالت بهینه ازن زنی با مطالعات سایر محققان

آلاینده	غلظت اولیه (mg/kg)	زمان ازن زنی (min)	غلظت ازن تزریقی	راندمان حذف (%)	منابع
گازوئیل	۱۸۰۰۰	۲۸۸۰۰	۱۱/۸ L/min	۹۵	Shin و همکاران، ۲۰۰۵
گازوئیل	۳۵۰۰۰	۱۲۰۰	۱۸۰ mL/min	۹۲	Li و همکاران، ۲۰۱۴
گازوئیل	۱۴۸۵	۸۴۰	۵۰ mL/min	۹۴	Yu و همکاران، ۲۰۰۷
گازوئیل	۸۰۰۰	۳۰	۵۰ mg/L	۸۴	تحقیق حاضر

به منظور حذف باقی مانده آلاینده از خاک مورد استفاده قرار گیرد. مکانیسم فرایند تلفیقی به این صورت خواهد بود که ابتدا با اعمال ازن زنی کوتاه مدت ترکیبات پیچیده‌ای نظیر هیدروکربن‌های بلند زنجیر و آروماتیک‌های چندحلقه‌ای، که اصطلاحاً «قابلیت تجزیه زیستی» پایین‌تری دارند را به مواد ساده‌تر تبدیل نموده و سپس با انجام تصفیه تکمیلی به روش بیولوژیکی، آلاینده نفتی شکسته شده از محیط حذف شود. گفتنی است در شرایط بهینه انجام آزمایش‌ها، نرخ مصرف ازن به میزان ۰/۳۴۹ میلی‌گرم به ازای هر میلی‌گرم حذف گازوئیل برآورد گردید. همچنین هزینه انرژی مصرفی جهت پالایش هر کیلوگرم خاک آلوده به گازوئیل در شرایط بهینه، با احتساب ۷۹۰ ریال به ازای هر کیلووات ساعت برق، حدود ۵۲ ریال خواهد بود.

۵- تشکر و قدردانی

این تحقیق با حمایت مالی دانشگاه تربیت مدرس و در آزمایشگاه محیط زیست دانشکده مهندسی عمران و محیط‌زیست این دانشگاه انجام پذیرفته است. بدین‌وسیله از دانشگاه تربیت مدرس به جهت در اختیار قرار دادن امکانات اجرای این پژوهش تشکر و قدردانی می‌گردد.

۶- مراجع

- Agarry S, Latinwo GK, "Biodegradation of diesel oil in soil and its enhancement by application of bioventing and amendment with brewery waste effluents as biostimulation-bioaugmentation agents", *Journal of Ecological Engineering*, 2015, 16 (2), 82-91.
- Anderson JC, Wiseman SB, Wang N, Moustafa A, Perez-Estrada L, Gamal El-Din M, Martin JW, Liber K, Giesy JP, "Effectiveness of ozonation treatment in eliminating toxicity of oil sands process-affected water to *Chironomus dilutus*", *Environmental science & technology*, 2011, 46 (1), 486-493.
- Bavel BV, "Comparison of Fenton's Reagent and Ozone Oxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aged Contaminated Soils", *Journal of Soils and Sediments*, 2006, 6 (4), 208-214.
- Chen T, Delgado AG, Yavuz BM, Maldonado J, Zuo Y, Kamath R, Westerhoff P, Krajalnik-Brown R, Rittmann BE, "Interpreting Interactions between Ozone and Residual Petroleum Hydrocarbons in

۱۱-۳- میزان TPH باقی مانده در خاک در شرایط بهینه

در استاندارد آلودگی خاک ایران محدوده خاصی برای غلظت TPH در خاک پیش‌بینی نشده است. اما مطابق استاندارد خاک ایالات متحده، حداکثر میزان مجاز TPH برای خاک معادل ۱۰۰ mg/kg می‌باشد (Marks و همکاران، ۱۹۹۳).

چنانچه بیان شد، حداکثر راندمان حذف کل هیدروکربن‌های نفتی (TPH) از خاک آلوده به ۸۰۰۰ mg/kg گازوئیل، با رطوبت ۸ درصد وزنی و pH خنثی در طول ۳۰ دقیقه ازن زنی با دبی جرمی ۲/۵۵ گرم ازن بر ساعت، معادل ۸۴ درصد می‌باشد. با توجه به اینکه مقدار TPH باقی مانده در خاک در این شرایط حدود ۱۳۰۰ mg/kg خواهد بود، لذا فرایند مورد استفاده قادر به کاهش میزان TPH به حدود مجاز نبوده و در این خصوص باید از فرایندهای تکمیلی جهت حذف باقی مانده آلاینده از خاک استفاده نمود.

۴- جمع‌بندی

در این مطالعه که در مقیاس آزمایشگاهی انجام پذیرفت تأثیر دبی جرمی ازن تزریقی، مدت زمان فرایند، pH محیط، میزان رطوبت و همچنین غلظت آلودگی اولیه بر راندمان حذف کل هیدروکربن‌های نفتی (TPH) از خاک مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاکی از آن است که بیش از ۶۰٪ راندمان حذف کل هیدروکربن نفتی در ۲ دقیقه اول ازن زنی حاصل شده و در ۲۸ دقیقه آتی تنها حدود ۲۵٪ به راندمان حذف افزوده می‌شود. بر اساس نتایج به دست آمده، رطوبت و pH دو فاکتور مؤثر بر عملکرد ازن زنی می‌باشند. همچنین پارامترهای غلظت اولیه آلاینده و دبی جرمی ازن تزریقی به خاک رابطه مستقیم با راندمان حذف آلاینده نفتی از محیط خاک دارند.

در این تحقیق خاک ماسه‌ای آلوده به ۸۰۰۰ mg/kg گازوئیل، در رطوبت ۸ درصد وزنی و pH خنثی با نرخ ۲/۵۵ گرم ازن بر ساعت ازن زنی گردید. پس از گذشت ۳۰ دقیقه، حداکثر راندمان حذف TPH از خاک با شرایط یادشده، معادل ۸۴ درصد به دست آمد. میزان TPH باقی مانده در خاک حدود ۱۳۰۰ mg/kg برآورد گردید که بیشتر از مقدار مجاز TPH می‌باشد. لذا پیشنهاد می‌شود روش‌هایی مانند تلفیق فرایند شیمیایی با فرایند بیولوژیکی

- industries", *Electrochimica Acta*, 2012, 85, 228-234.
- Li X, Cao X, Wu G, Temple T, Coulon F, Sui H, "Ozonation of diesel-fuel contaminated sand and the implications for remediation end-points", *Chemosphere*, 2014, 109, 71-76.
- Luster-Teasley S, Ubaka-Blackmoore N, Masten SJ, "Evaluation of soil pH and moisture content on in-situ ozonation of pyrene in soils", *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167 (1), 701-706.
- Marks BJ, McLaughlin PV, Manchon B, "Misapplication of TPH in fuel contamination remedial decisions", In *Petroleum hydrocarbons and organic chemicals in ground water-prevention, detection and restoration: Proceedings. Ground Water Management*, 1993, Book 17.
- Mokhtarani N, Yasrobi SY, Ganjidoust H, "Optimization of Ozonation Process for a Composting Leachate-Contaminated Soils Treatment Using Response Surface Method", *Ozone: Science & Engineering*, 2015, 37 (3), 279-286.
- Ojinnaka C, Osuji L, Achugasim O, "Remediation of hydrocarbons in crude oil-contaminated soils using Fenton's reagent", *Environmental Monitoring and Assessment*, 2012, 184 (11), 6527-6540.
- O'Mahony MM, Dobso AD, Barnes JD, Singleton I, "The use of ozone in the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soil", *Chemosphere*, 2006, 63 (2), 307-314.
- Rivas J, Gimeno O, Ruth G, Beltrán FJ, "Ozone treatment of PAH contaminated soils: operating variables effect" *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 169 (1), 509-515.
- Rodriguez J, García A, Poznyak T, Chairez I, "Phenanthrene degradation in soil by ozonation: Effect of morphological and physicochemical properties", *Chemosphere*, 2017, 169, 53-61.
- Russo L, Rizzo L, Belgiorio V, "Ozone oxidation and aerobic biodegradation with spent mushroom compost for detoxification and benzo (a) pyrene removal from contaminated soil", *Chemosphere*, 2012, 87 (6), 595-601.
- 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", *Environmental Pollution*, 2005, 136 (1), 187-195.
- Scullion J, "Remediating polluted soils", *Naturwissenschaften*, 2006, 93 (2), 51-65.
- Shabani M, Fatehifar E, Baradar Khoshfetrat A, Kahforoushan D, "The Application of Ozonation Process for the Treatment of Landfill Leachate", *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2014, 44 (3), 39-45.
- Shin KH, Jung H, Chan, P, Choi H, Kim KW, "Earthworm toxicity during chemical oxidation of diesel-contaminated sand", *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005, 24 (8), 1924-1929.
- Taccari M, Milanovic V, Comitini F, Casucci C, Ciani M, "Effects of biostimulation and bioaugmentation on diesel removal and bacterial community", *Soil*, *Environmental science & technology*, 2016 a, 51 (1), 506-513.
- Chen T, Delgado AG, Yavuz BM, Proctor AJ, Maldonado J, Zuo Y, Westerhoff P, Krajmalnik-Brown R, Rittmann BE, "Ozone enhances biodegradability of heavy hydrocarbons in soil", *Journal of Environmental Engineering and Science*, 2016 b, 11 (1), 7-17.
- Chen T, Yavuz BM, Delgado AG, Montoya G, Van Winkle D, Zuo Y, Kamath R, Westerhoff P, Krajmalnik-Brown R, Rittmann BE, "Impacts of moisture content during ozonation of soils containing residual petroleum", *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 344, 1101-1108.
- Choi H, Lim HN, Kim J, Hwang TM, Kang JW, "Transport characteristics of gas phase ozone in unsaturated porous media for in-situ chemical oxidation" *Journal of Contaminant Hydrology*, 2002, 57 (1), 81-98.
- Das BM, Sobhan K, "Principles of geotechnical engineering", Cengage learning, 2013, 55-61.
- Gan S, Lau EV, Ng HK, "Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)", *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172 (2), 523-549.
- Goi A, Viisimaa M, "Integration of ozonation and sonication with hydrogen peroxide and persulfate oxidation for polychlorinated biphenyls-contaminated soil treatment", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, 3 (4), 2839-2847.
- Goi A, Kulik N, Trapido M, "Combined chemical and biological treatment of oil contaminated soil" *Chemosphere*, 2006, 63 (10), 1754-1763.
- Gómez-Alvarez M, Poznyak T, Ríos-Leal E, Silva-Sánchez C, "Anthracene decomposition in soils by conventional ozonation", *Journal of Environmental Management*, 2012, 115, 545-551.
- Haapea P, Tuhkanen T, "Integrated treatment of PAH contaminated soil by soil washing, ozonation and biological treatment", *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136 (2), 244-250.
- Hübner U, Seiwert B, Reemtsma T, Jekel M, "Ozonation products of carbamazepine and their removal from secondary effluents by soil aquifer treatment-indications from column experiments", *Water research*, 2014, 49, 34-43.
- Institute of Standards and Industrial Research of Iran (ISIRI), "Petroleum products- Fuel- Gas oil- Specifications", 1st Revision, Iran, 2008.
- Jung H, Ahn Y, Choi H, Kim I S, "Effects of in-situ ozonation on indigenous microorganisms in diesel contaminated soil: Survival and regrowth", *Chemosphere*, 2005, 61 (7), 923-932.
- Kulik N, Goi A, Trapido M, Tuhkanen T, "Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by combined chemical pre-oxidation and bioremediation in creosote contaminated soil", *Journal of Environmental Management*, 2006, 78 (4), 382-391.
- Li F, Guo S, Hartog N, "Electrokinetics-enhanced biodegradation of heavy polycyclic aromatic hydrocarbons in soil around iron and steel

- International Biodeterioration & Biodegradation, 2012, 66 (1), 39-46.
- Tizaoui C, Bouselmi L, Mansouri L, Ghrabi A, "Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems", Journal of Hazardous Materials, 2007, 140 (1), 316-324.
- Wang J, Zhang X, Li G, "Effects of ozonation on soil organic matter of contaminated soil containing residual oil", Journal of Soils and Sediments, 2012, 12 (2), 117-127.
- Wei W, Cheng S, Li G, Wang G, Wang H, "Characteristics of ozone and ozone precursors (VOCs and NOx) around a petroleum refinery in Beijing, China", Journal of Environmental Sciences, 2014, 26 (2), 332-342.
- Yu DY, Kang N, Bae W, Banks MK, "Characteristics in oxidative degradation by ozone for saturated hydrocarbons in soil contaminated with diesel fuel", Chemosphere, 2007, 66 (5), 799-807.

EXTENDED ABSTRACT

Ozone Treatment of Diesel-Fuel Contaminated Soils

Samira Karim, Nader Mokhtarani *

Civil and Environmental Engineering Faculty, Tarbiat Modares University, Tehran 14155-4838, Iran

Received: 13 September 2018; Accepted: 25 April 2019

Keywords:

Soil Remediation, Ozone Treatment, Ozone Breakthrough Curve, Ozonation Consumption Rate, Diesel Fuel.

1. Introduction

The contamination of soil by crude oil and petroleum-based products has become a serious problem that represents a global concern for the potential consequences on the ecosystem and human health. There are many methods for the removal of these pollutants from soils. They involve both physico-chemical and biological approaches. The oxidants widely used for soil remediation include Fenton's reagent, ozone, and permanganate. Ozone is a very strong oxidizer ($E_h = -2.07V$). The decomposition of ozone produces free radicals, such as the hydroxyl radical, which is non-selective and a more powerful oxidant than ozone itself. Moreover, ozone that has not reacted reverts back to atmospheric oxygen and therefore no toxic residues of the oxidant remain in the soil.

2. Materials and methods

2.1. Experimental setup

This research was conducted at a laboratory scale using a Plexiglas reactor with a circular cross-section with an internal diameter of 2.5cm and a height of 60cm. The schematic sketch of the system is shown in Fig. 1. The oxygen cylinder and ozone generator (ARDA-COG 5S, Tehran, Iran) with a nominal capacity of $5g_{Ozone}/h$ were used to produce ozone gas from pure and dry oxygen. A BMT-964 ozone analyzer, Stahnsdorf, Germany, was used to measure ozone concentration. The regulator was responsible for adjusting the inlet gas pressure (1 bar), and a rotameter was also supplied to measure the volume of gaseous ozone injected into the column. In order to prevent the release of gaseous ozone into the environment, the outflow stream was passed through approximately 1 L of 2% KI solution.

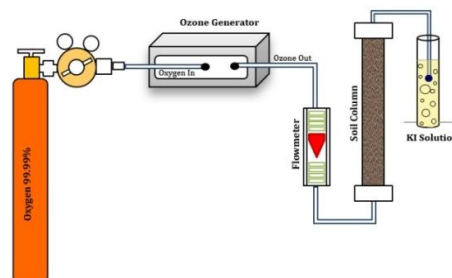


Fig. 1. Schematic sketch of the ozonation system

* Corresponding Author

E-mail addresses: s.karim@modares.ac.ir (Samira Karim), mokhtarani@modares.ac.ir (Nader Mokhtarani).

2.2. Sample preparation

For the soil to be contaminated homogeneously certain amount of diesel fuel was dissolved in 500ml of laboratory acetone, and the soil was added to it under ventilation. Finally, after 72 hours, the acetone evaporated, and the diesel fuel was stabilized on the soil.

2.3. Ozone retardation factor

The retardation factor, R , of gaseous ozone was calculated by equation (1), in which t is ozonation time, C is effluent ozone concentration, and C^0 is influent ozone concentration to the reactor. The subscripts t and nt donating time in active and non-reactive reactors, respectively (Jung et al., 2005).

In general, the time taken to transpose ozone from the contaminated soil column is called "Retardation Time". The retardation factor, R , is equivalent to the ratio of the time required for ozone to cross the soil column (active reactor) and the same time necessary for gaseous ozone to pass through the glass beads column (non-reactive reactor).

The term "non-reactive reactor" refers to the column containing glass beads with the same granularity as the used soil, and the "active reactor" is the column containing the contaminated soil.

$$R = \frac{\int (1-C_t(t)/C_t^0)dt}{\int (1-C_{nt}(t)/C_{nt}^0)dt} \quad (1)$$

2.4. Energy required for ozonation of the soil

The Energy (E) required for soil ozonation was calculated according to (2).

$$E = \frac{G \times C_{O_3} \times T \times E_{O_3}}{m} \quad (2)$$

Where G is the feed-gas flow rate ($L \text{ min}^{-1}$); C_{O_3} is the concentration of gaseous ozone in the feed-gas ($g_{O_3} L^{-1}$), T is the treatment time (min); E_{O_3} is the energy required for the production of 1 g of ozone ($E_{O_3} = 0.028 \text{ kWhg}^{-1} O_3$); and m is the soil mass (ton) (Goi and Viisimaa, 2015).

2.5. Experiments

In this study, the effect of gaseous ozone mass flow rate, moisture content, pH, and soil initial contamination on the efficiency of soil ozonation was evaluated according to the variable listed in Table 1.

Table 1. The range of examined parameters

Variables	Level 1	Level 2	Level 3	Level 4
Oil pollutant concentration ($mg_{\text{Diesel}}/kg_{\text{Soil}}$)	2000	4000	6000	8000
Water content (% wt.)	8	12	20	-
pH	5	7	9	11
Gaseous ozone mass flow rate (g_{Ozone}/hr)	0.8	1.3	1.6	2.55

Since the pollutant used in this research is petroleum based product, Total Petroleum Hydrocarbon (TPH) was used as an indicator for assessing the amount of diesel fuel reduction. An Infracal TOG/TPH Analyzer (CVH), Wilks Enterprise, Inc., was used to measure TPH concentration.

3. Results and discussion

3.1. Effect of ozone mass flow on TPH removal efficiency

Soil contaminated with $4000mg_{\text{Diesel}}/kg_{\text{Soil}}$ with a moisture content of 12% wt. at neutral pH exposed to different ozone concentrations in 30 minutes. The increase in ozone mass flow increases the efficiency of TPH removal. Since the general purpose of this study is the ozone treatment of diesel fuel contaminated soil with the highest efficacy, the maximum ozone mass flow rate ($2.55g_{\text{Ozone}}/hr$) was selected for further experiments.

3.2. Optimized pH

Based on the results of the maximum removal efficiency, TPH has occurred in acidic and neutral pH. Also, with a significant increase in pH to a value of 11, an increase in removal efficiency is observed.

In general, gaseous ozone, depending on the pH of the environment, can react with pollutants in the soil either directly or indirectly; in acidic and neutral pHs, the main reaction is the direct destruction of hydrocarbons (Haapea and Tuhkanen, 2006). Ozone molecules penetrate soil cavities and react directly with the pollutants and oxidize them. Gaseous ozone also decomposes into unstable secondary oxidant compounds such as hydroxyl ($\text{HO}\bullet$), superoxide ($\text{O}_2\bullet$), and ozonide ($\text{O}_3\bullet$) that are much stronger than ozone molecules in alkaline condition (Yu, et al., 2007). Subsequently, these radicals react as secondary oxidants with pollutants in the soil and decompose them (indirect process).

Finally, by comparing the efficiency of removal of TPH from the soil at the optimal time of the ozonation process (30min), the slight difference in TPH removal efficiency for pH 7 and 11, as well as considering the costs and difficulty of soil pH change, neutral pH as optimum pH was selected for ozone treatment of diesel polluted soil.

3.3. Effect of the water content of the soil on TPH removal efficiency

According to the results of the research, the water content, by forming a thin film on the soil particles, prevents the effective penetration of gaseous ozone and reduces the contact between the ozone and the pollutant (Gan et al., 2009). Reducing the moisture content of the soil from 20 %wt. to 12 %wt. resulted in a significant increase in removal efficiency. However, the increase in removal efficiency was not noticeable, with a further decrease in moisture content (8 %wt.).

3.4. Effect of the initial concentration of oil on removal efficiency

In this step, four soil samples with initial concentrations of 2000, 4000, 6000 and 8000 $\text{mg}_{\text{Diesel}}/\text{kg}_{\text{Soil}}$ with a moisture content of 8 %wt. and neutral pH were exposed to gaseous ozone with a mass flow rate of 2.55 $\text{g}_{\text{ozone}}/\text{hr}$. Increasing concentrations of pollutants in the soil, from 2000 to 4000 $\text{mg}_{\text{Diesel}}/\text{kg}_{\text{Soil}}$, the removal efficiency of TPH increased, but the further increase in the concentration of pollutants did not have a significant effect on the TPH removal efficiency.

3.5. Gaseous ozone retardation in the soil column

In the early minutes of the reaction, due to the high concentrations of organic matter and the rapid reaction of ozone with them, the amount of effluent ozone is low. Over time, following the removal of organic pollutants from the soil and the accumulation of severely degradable compounds, ozone reactions are reduced and the relative concentration of ozone from the reactor (C/C^0) increases.

The maximum ozone retardation time is related to the optimal mode (8000 $\text{mg}_{\text{Diesel}}/\text{kg}_{\text{Soil}}$, moisture content of 8%wt., 30 minutes ozonation with 2.55 $\text{g}_{\text{ozone}}/\text{hr}$ flow mass at neutral pH). In this case, due to the high concentration of pollutants and the relatively low moisture content of the soil, gaseous ozone transfer to the soil column slowly, and ozone remains longer in the soil column.

3.6. Ozonation process cost estimation

According to equation (2), the amount of energy required for soil ozonation in optimum condition obtained from experiments (8000 $\text{mg}_{\text{Diesel}}/\text{kg}_{\text{Soil}}$, moisture content of 8%wt., 30 minutes ozonation with 2.55 $\text{g}_{\text{ozone}}/\text{hr}$ flow mass at neutral pH) is equal to 0.0652 kWh. In this case, the flow rate of the inlet oxygen was 1.1 (L min^{-1}) and the energy required to produce 1 gram of ozone equal to 0.028 kWh. Also, considering the average electricity cost in the manufacturing sector (industry and mining) 790 Iranian Rials per kilowatt-hour, the cost of energy consumed during the ozone treatment of each kilogram of diesel fuel contaminated in the optimal conditions is evaluated 52 Iranian Rials in 2018.

4. Conclusions

The purpose of this study was to investigate the effect of different factors on the treatment of the diesel-contaminated soil using the ozonation method. In this study, ozonation of soil contaminated with diesel fuel at different pH of 5, 7, 9 and 11, three different moisture content and four different levels of primary

contamination in the laboratory scale was investigated. The results indicate that moisture content and pH are two factors that affect contaminated soil ozonation efficiency. Under the operating conditions, increasing the mass flow rate as well as the ozone contact time with the soil has increased ozonation efficiency.

Finally, 84% reduction in Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) levels from diesel-contaminated soil was achieved in soil with diesel fuel concentration of $8000 \text{ mg}_{\text{Diesel}}/\text{kg}_{\text{Soil}}$, moisture content of 8 %wt. and neutral pH after 30 minutes ozonation with the mass flow rate of $2.55 \text{ g}_{\text{Ozone}}/\text{hr}$ in sandy soil. Moreover, the cost of energy used for ozone treatment of each kilogram of diesel contaminated soil, in optimal conditions for conducting experiments, will be about 52 Iranian Rials in 2018.

5. References

- Goi A, Viisimaa M, "Integration of ozonation and sonication with hydrogen peroxide and persulfate oxidation for polychlorinated biphenyls-contaminated soil treatment", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, 3 (4), 2839-2847.
- Haapea P, Tuhkanen T, "Integrated treatment of PAH contaminated soil by soil washing, ozonation and biological treatment", *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136 (2), 244-250.
- Jung H, Ahn Y, Choi H, Kim IS, "Effects of in-situ ozonation on indigenous microorganisms in diesel contaminated soil: Survival and regrowth", *Chemosphere*, 2005, 61 (7), 923-932.
- Yu DY, Kang N, Bae W, Banks MK, "Characteristics in oxidative degradation by ozone for saturated hydrocarbons in soil contaminated with diesel fuel", *Chemosphere*, 2007, 66 (5), 799-807.