مجله علمی – پژوهشی مهندسی عمران مدرس دوره نوزدهم، شماره ۱، سال ۱۳۹۸



## حل عددی معادله حاکم بر فرایند بیوالکتروسینتیک در تصفیه خاک رسی آلوده به نفت خام

بهنوش خطایی'، نادر مختارانی\*<sup>۲</sup>، حسین گنجی دوست<sup>۳</sup>

- ۱- دکتری مهندسی عمران-محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس
  - ۲- استادیار، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس
    - ۳- استاد، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس

Mokhtarani@modares.ac.ir\*

تاریخ دریافت ۹٦/٠٦/١٥

تاريخ پذيرش ٩٦/١٠/٠٩

#### چکیدہ

با کاربرد روش بیوالکتروسیتیک در تصفیه آلاینده های آلی از خاکهای ریزدانه، محدودیت های هر یک از فرایندهای بیولوژیکی و الکتروسیتیک تنها کاهش می یابد. در این روش تلفیقی، فرایند بیولوژیکی در تجزیه آلاینده او فرایند الکتروسیتیک در تسریع و جهت دهی انتقال آلاینده ها و میکروارگانیسمها نقش دارند. هدف از انجام این پژوهش، تعیین معادلات و شرایط حاکم بر فرایند بیوالکتروسیتیک در تصفیه خاک رسی آلوده به نفت خام است. بدین منظور، برای مدلسازی انتقال و تجزیه زیستی آلاینده در داخل خاک رسی تحت میدانالکتریکی، روش در معدی تفاضل محدود (FTCS) به کار گرفته شد. به منظور توسعه و درستی آزمایی مدل، ابتدا به راه اندازی سیستم تلفیقی بیوالکتروسیتیک در مقیاس آزمایشگاهی پرداخته شد. آزمایش های بیوالکتروسیتیک در راکتورهای استوانه ای از جنس پلکسی گلاس به طول ۵۰ و قط cm ۵ با استفاده از خاک آلوده به نفت خام و اعمال میدان الکتریکی با شدت مشخص، در حضور سویه گلاس به طول ۵۰ و قط cm ۵ و مرحله این نتیجه حاصل شد که در کمترین مقدار گرادیان ولتاژ (۱۲۵۷ میا) و غلظت اولیه آلاینده (ویاد سیمی یاکسی) راندمان حذف برابر با ۳٪ بندست آمد. درحالیکه با افزایش ولتاژ به ۲۷ ۷۵ و میدان گرادیان ولتاژ (۱۲۵ ۷۲۰) و غلظت اولیه آلاینده (وند یکسانی در مفاید از سوی دیگر، پس انجام شد. در ادامه، ضمن مقدار گراییان ولتاژ (۲۰۰ ۷۲۵) و غلظت اولیه آلاینده و الامان حذف برابر با ۳٪ بعین و تلفیق معادلات حاکم بر فرایند الکتروسیتیک و سیتیک تجزیه زیستی، با کدنویسی در نرم افزار Math کر حدی معادله مورد نظر از تعیین و تلفیق معادلات حاکم بر فرایند الکتروسیتیک و سیتیک تجزیه زیستی، با کدنویسی در نرم افزار Math کر حدی معادله مورد نظر بین این دو مشاهده شد. به علت وجود اختلاف بین نتایج مدل و داده ای آزمایشگاهی و به منظور هماهنگی بیشتر بین این دو، از ضریب بین این دو مشاهده شد. به علت وجود اختلاف بین نتایج حاصل و داده ای آزمایشگاهی و به منظور هاهنگی بیشتر بین این دو، از ضریب اصلاحی مربوط به فاکتور انتقال میکروارگانیسمها تحت میدان الکتریکی استفاده شد. بدین صورت هماهنگی بیشتر بین این دو، از ضریب دادهای آزمایشگاهی روش تلفیقی مشاهده شد. طبق نتایج حاصل، مدل پیشنهادی توانسته میزان غلظت بقیمانده نفت خام پس از تصفیه به

واژگان کلیدی: نفت خام، خاک رسی، روش بیوالکتروسینتیک، مدلسازی، حل عددی

#### ۱- مقدمه

عموما فرایندهای برداشت، تصفیه، انتقال و مصرف مواد نفتی پتانسیل آلایندگی شدیدی دارند و در صورت تخلیه به محیط سبب آلودگی خاک، هوا، آبهای سطحی و زیرزمینی می شوند. سمیت هیدروکربنهای نفتی برای میکروارگانیسمها، گیاهان، حیوانات و انسان ثابت شده است. در این قرن، حذف این آلاینده از طریق روشهای مختلف چون روش الکتروسینتیک [1] و روش بیولوژیکی [3, 2] مورد توجه قرار گرفته است.

از مهمترین مزایای روش الکتروسینتیک می توان به قابلیت کاربرد در خاکهای با نفوذپذیری پایین، قابلیت تصفیه درجا، کوتاه بودن نسبی زمان تصفیه و کاهش هزینهها اشاره نمود. با این حال، در این خصوص نیز محدودیتهایی وجود داشته که از مهمترین آنها تغییرات شدید PH در اطراف الکترودها و همچنین راندمان حذف ناچیز ترکیبات آلی غیرقطبی بهدلیل حلالیت و ظرفیت واجذبی کم است [4]. از سوی دیگر، شرط موفقیت تصفیه بیولوژیکی حضور همزمان میکروارگانیسمها، آلایندهها، گیرندههای الکترون و مواد مغذی ضروری برای رشد هیدرولیکی پایین بهدلیل محدودیت در حرکت باکتری و آلاینده و نیز عدم نفوذ اکسیژن در خاک انجام این فرایند معمولا با محدودیت همراه است [3].

برخی پژوهشگران برای کاهش محدودیتهای روش الکتروسینتیک و بیولوژیکی و بهبود راندمان تصفیه آلایندههای مختلف به تلفیق این دو روش پرداخته و به نتایج مطلوبی در مقیاس آزمایشگاهی دست یافتهاند. به عبارت دیگر دو فرایند مذکور با هدف رساندن میکروارگانیسمها، گیرندههای الکترون و مواد مغذی به آلایندهها، یا حرکت دادن آلایندهها به سمت میکروارگانیسمها توسط جریان الکتریکی، در روش تلفیقی بیوالکتروسینتیک همراه شدهاند. تاکنون، این روش در حذف بسیاری از آلایندهها از جمله دیزل [6, 5]، نفت [8, 7]، هیدروکربنهای آروماتیک چندحلقهای<sup>'</sup> [01, 9]، هگزادکان [11]، فنانترن [12]، دی کلروفنل [13] و گازوییل [14] کاربرد داشته است.

با انجام مدلسازی و تعیین سینتیک فرایند تصفیه میتوان غلظت آلاینده های مختلف از جمله مواد نفتی را در سایت های آلوده مرتبط به صنایع نفت، در هر زمان پیش بینی نمود. همچنین می توان زمان لازم برای رسیدن به راندمان حذف مطلوب را تخمین زد. از سوی دیگر، تعیین سینتیک تجزیه زیستی مواد نفتی در شرایط مختلف محیطی برای تشخیص پتانسیل سرنوشت مواد آلاینده، تعیین میزان بازدهی و برنامه-ریزی مناسب برای افزایش میزان تجزیه بسیار مهم است. در این راستا در پژوهشی، اثر سه پارامتر سرعت آب زیرزمینی، نسبت جرمی اکسیژن به زایلن و غلظتهای بنزن، تولوئن و زایلن با استفاده از سینتیک درجه اول در مقیاس پایلوت مورد ارزیابی قرار گرفته است [15]. در پژوهش دیگری، در ارزیابی تجزیه بیولوژیکی خاک رس آلوده به نفت همبستگی خوبی بین مقادیر واقعی و پیش بینی شده توسط مدل سینتیکی مرتبه اول گزارش شده است [16]. همچنین، سازوکار و ویژگیهای سینتیک حذف کادمیم با استفاده از Rhodobacter sphaeroides توسط معادلات شبه درجه اول و شبه درجه دوم در پژوهشی دیگر مورد بررسی قرار گرفته است [17].

در زمینه مدلسازی یک بعدی فرایند الکتروسینتیک نیز مطالعات متعددی روی حذف یون های فلزی و غیر فلزی صورت پذیرفته است. در سالهای ۱۹۸۹ و ۱۹۹۳ در دو پژوهش جداگانه دو مدل یک بعدی برای محاسبه انتقال گونه-های مختلف شامل یون،های استات، هیدروژن، هیدروکسید، سديم و كلسيم تحت ميدان الكتريكي معرفي شده است[18,19]. برای بررسی امکانپذیری استفاده از گرادیانهای الکتریکی در تاخیر یا توقف مهاجرت آلایندهها در میان موانعخاکی نیز مدل دیگری پیشنهاد شده که بهطور مطلوب انتقال یون،های سدیم و کلرید را پیش بینی نموده است [20]. همچنین در سال ۱۹۹۷، مدل یک بعدی دیگری برای استخراج کروم از خاک تحت میدان الکتریکی ارائه شده است [21]. در سال ۲۰۰۳، برای شبیهسازی انتقال کادمیم (II) تحت میدان الکتریکی با استفاده از معادله همرفت- پخشیدگی از یک مدل یک بعدی استفاده شده است[22]. در پژوهش دیگری، هماهنگی خوبی بین نتایج حل عددی مدل یک بعدی و مطالعه آزمایشگاهی در حذف سرب گزارش شده است [23]. همچنین

1 PAH

مجله علمي – پژوهشي مهندسي عمران مدرس

دوره نوزدهم / شماره ۱ / سال ۱۳۹۸

برای پیش بینی انتقال و جداسازی کروم، نیکل و کادمیم در خاک با روش الکتروسینتیک به صورت تابعی از زمان و مکان از یک مدل انتقال یک بعدی استفاده شده است [24]. در سال ۲۰۱۵، هماهنگی خوب نتایج آزمایشگاهی با مدل یک بعدی انتقال– انتشار برای فرایند الکتروسینتیک در خاک آلوده به جیوه گزارش شده است [25]. رضایی و همکاران نیز به حل عددی روش الکتروسینتیک در تصفیه کادمیم از خاک پرداخته و به نتایج مشابهی دست یافتهاند [26].

لازم به ذکر است که معادلات دیفرانسیل جزئی، پایه بسیاری از مدلهای موجود در پدیدههای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی بوده و روش تفاضل محدود یکی از تکنیکهای رایج حل عددی این معادلات است [27].

با انجام جستجوهای گسترده در مطالعات سایر پژوهشگران مشاهده شد که تاکنون در زمینه مدلسازی روش تلفیقی بیوالکتروسینتیک مطالعهای صورت نگرفته است. بنابراین هدف اصلی این تحقیق، حل عددی معادله حاکم بر فرایند بیوالکتروسینتیک در حذف آلایندههای نفتی از محیط خاک انتخاب شد. بدین منظور، ابتدا تعدادی آزمایش بیوالکتروسینتیک روی خاک رسی آلوده به نفت خام انجام و اثر پارامترهایی چون غلظت اولیه آلاینده و اختلاف پتانسیل ارزیابی شد. سپس با بررسی پارامترهای مؤثر بر فرایند تصفیه بیوالکتروسینیتک در مدل پیشنهادی، حل عددی آن به روش تفاضل محدود صورت گرفت. در ادامه با مقایسه نتایج حاصل

از حل عددی مدل و دادههای آزمایشگاهی، به اصلاح مدل و اعتبارسنجی آنپرداخته شد.

## ۲- مواد و روشها ۲-۱- سیستم استفاده شده

در این پژوهش برای انجام آزمایش ها از راکتورهای استوانه ای شکل به طول ۵۵ و قطر cm ۵ از جنس پلکسی گلاس، مطابق شکل (۱) استفاده شد. از آنجاکه هدف از انجام این پژوهش مدلسازی یک بعدی فرایند بیوالکتروسینتیک بوده است، ابعاد راکتور با ملاحظه یک بعدی بودن مدلسازی فرایند انتخاب شد. در این راکتورها محفظه میانی به طول ۲۰۳۵، محل قرارگیری خاک و محفظه های طرفین هر یک به طول cm ۵/۷ برای محلول های الکترولیت در نظر گرفته شد. همچنین محفظه های الکترولیت و محل قرارگیری خاک توسط صفحات دایره ای مشبک، از جنس پلکسی گلاس از یکدیگر جدا شدند. به منظور برقراری جریان نیز از الکترودهای مسطح دایره ای به قطر ۸/٤ و ضخامت ۱ cm

در این پژوهش کلیه آزمایش ها روی خاک حاوی غلظت مشخص از نفت خام با مقدار رطوبت ۲۸٪ انجام گرفت. همچنین از محلول نوترینت براث به عنوان الکترولیت استفاده شد [7].

**شکل ۱**. شماتیک راکتورهای بیوالکتروسینتیک



Fig. 1. Schematic of bioelectrokinetic reactors

مجید احسانی و همکاران

پس از قرار دادن خاک آلوده در داخل سلول، الکترودها در دو طرف آن جا گرفته و محلول الکترولیت در محفظههای آنـد و کاتد ریخته شد. در نهایت با برقراری جریان برق مسـتقیم بـا اختلاف پتانسیل ثابت توسط منبع تغذیه، فرایند آغاز شد.

Size limits (µm)	Weight percent	Cumulative retained (%)	Cumulative passing (%)
+300	1.20	1.20	98.80
+212-300	13.11	14.31	85.69
+150-212	7.14	21.45	78.55
+106-150	2.35	23.80	76.20
+75-106	0.52	24.32	75.68
+25-75	1.10	25.42	74.58
-25	74.58	100	-
Sum	100		

جدول ۱. نتایج آنالیز سرندی

Table 1. Results of sieve test

به منظور اعمال جریان الکتریکی از یک منبع تغذیه جریان مستقیم (مدل HY5030E ساخت شرکت رایان نیک) با قابلیت تنظیم اختلاف پتانسیل ۷ ۵۰- و حداکثر شدت جریان ۸ ۳۰ استفاده شد. برای فراهم کردن جریان الکترواسمز پیوسته و جلوگیری از معکوس شدن آن، کاهش سطح الکترولیت در محفظه آند و افزایش سطح آن در محفظه کاتد به طور مرتب کنترل و تنظیم شد. جدول (۲) مشخصات و شرایط انجام آزمایشهای تلفیقی بیوالکتروسینتیک را نشان میدهد. محدوده تغییرات پارامترها بر مبنای تحقیقات مشابه انتخاب شدهاند. در این پژوهش با انجام تعدادی آزمایش، تاثیر غلظت اولیه آلاینده و اختلاف پتانسیل بر راندمان حذف مورد بررسی قرار گرفت.

Test	Oil conc. (mg/kg)	Voltage gradient (V/cm)	Time (day)
1	4000	1.25	35
2	6000	1.25	35
3	2000	1.5	35
4	4000	1.5	35
5	6000	1.5	35
6	8000	1.5	35
7	10000	1.5	35

Table 2. Properties of the bioelectrokinetic experiments

 ۲-۲ سازگاری گونه میکروبی با نفت خام و تعیین زمان بهینه رشد آن

سویه باکتری مورد استفاده در این پـ ژوهش، Pseudomonas putida PTCC 1694 بون وده که از کلکسیون میکروارگانیسمهای سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایـران تهیه شد. محیط کشت انتخاب شده برای این باکتری نوترینت براث، حاوی ۱ gr عصاره گوشت، ۲ gr عصاره مخمر، gr ٥ پیتون و gr ٥ نمک طعام در یک لیتر آب بود. به منظور جلوگیری از ایجاد شوک و از بین رفتن باکتریها در تماس با غلظت بالای نفت خام، ابتدا اقدام به سازگاری آنها با آلاینده نفتی شد. سپس برای به دست آوردن منحنی رشد Pseudomonas putida، هشت ارلن ۲۵۰ میلی لیتری هریک حاوی ۵۰ میلی لیتر محیط کشت نوترینت براث آماده شـد و در داخل اتوكلاو استريل شد. يس از آن، زير هود لامينارفلو، سويه باکتری به هر کدام از ارلین ها تلقیح شدند و داخل شیکرانکوباتور در سرعت ۱۸۰ دور بر دقیقه و دمای ۳۷ درجه قرار داده شد. در نهایت نیز با نمونه گیری از ارلن ها در زمان-های مشخص، چگالی نوری در طول موج ۳۰۰ m با دستگاه اسیکتروفتومتر اندازهگیری و نمودار چگالی نوری نسبت به زمان رسم و زمان بهینه رشد باکتری تعیین شد [29].

۲–۳– روش آنالیز نمونهها

پس از انجام آزمایش ها، از بخش های مختلف خاک (٤ بخش در جهت طولی راکتور) و نیز الکترولیت ها (محفظه های آند و کاتد) در زمان های مورد نظر نمونه برداری و مقادیر pH، درصد رطوبت، کل هیدرو کربن های نفتی<sup>۲</sup> (TPH) و جمعیت میکروبی اندازه گیری شد. در این پژوهش برای اندازه گیری TPH از دستگاه Infracal TOG/TPH Analyzer ساخت شرکت Infracal TOG/TPH استفاده شد. به منظور تعیین HP نمونه ها، استاندارد WILKS Infracal ساخت نمونه ها، استاندارد S410.60T استفاده شد. به کار گرفته شد. برای اندازه گیری درصد رطوبت نمونه ها نیز مطابق استاندارد اندازه گیری در این پژوهش از محیط کشت نوترینت آگار در روند شمارش باکتری و از سرم فیزیولوژی

<sup>1</sup> Optical Density(OD600)

<sup>2</sup> Total Petroleum Hydrocarbons

استریل به عنوان حلال رقیق کننده استفاده شد. در نهایت با در نظر گرفتن تعداد کلونی های رشد کرده پس از مدت ٤٨ ساعت انکوباسیون در دمای ۳۷ درجه و فاکتور رقت هر پلیت، تعداد واحدهای تشکیل دهنده کلونی در هر گرم خاک خشک محاسبه شد [30].

### ۲-۴- تئوري مدل الكتروسينتيك

پیچیدگی های فرایند انتقال نیازمند فرضیات سادهکنندهای است که شبیه سازی عددی مناسب را ممکن سازد. فرضیات لحاظ شده در مدلسازی فرایند الکتروسینتیک برای ایجاد و حل تئوری مورد نظر در این پژوهش عبارتند از: بستر خاک اشباع و دارای بافت و ساختار یکسان است؛ شرایط ایزوترم (همدمایی) حاکم و انتقال گرما ناچیز است؛ همه شارها توابع همگن خطی از گرادیانهای پتانسیل هستند؛ همه اختلاف پتانسیل اعمال شده فقط جهت انتقال آب و گونه های شیمیایی مصرف مى شود؛ هدايت هيدروليكي، ضريب نفوذيـذيري الكترواسـمز، ضریب تراکم پذیری خاک و تخلخل در زمان و مکان ثابتند؛ الكتروفورسيز ذرات خاك ريزدانه ناچيز است؛ انحلال الكتـرود قابل چشمپوشی کردن است؛ هدایت سطحی و پتانسیل جاری شدن ناچيزند؛ ذرات خاک فاقد هدايت الکتريکي هستند؛ رفتار فرایند با مدل یک بعدی قابل توصیف است؛ صرف نظر از چند فازی بودن نفت خام، این ماده به صورت محلول در نظر گرفته شدەاست.

شارهای جرمی تاثیرگذار در فرایند الکتروسینتیک شامل شارهای جرمی پخششونده انتقال جرم به دلیل گرادیان شیمیایی، شار جرمی مهاجرتی ناشی از گرادیان پتانسیل الکتریکی [31] و شار جرمی همرفت الکترواسمزی [19] هستند که در روابط (۱) تا (۳) آورده شدهاند.

$$J_i^d = D_i^* \nabla(c_i) \tag{1}$$

$$J_{i}^{en} = u_{i}^{*}c_{i}\nabla(E)$$

$$I_{i}^{eo} = c_{i}k_{i}\nabla(E)$$

$$(\Upsilon)$$

$$J_i^{eo} = c_i k_{eo} \nabla(E)$$
 (۳)  
در رابطه (۱)  $J_i^d$  (۱) شار جرمی پخش گونه  
شیمیایی i  $D_i^*$  (i) ضریب پخش مؤثر گونه شیمیایی i و

ستایی (mol m<sup>-3</sup>) در فاز محلول است (mol m<sup>-3</sup>) در فاز محلول است (mol m<sup>-3</sup>) در فاز محلول است  $I_i$  (mol m<sup>-3</sup>) در ابطه ( $I_i$ )  $I_i^{em}$  ( $I_i$ ) همچنین در رابطه ( $I_i$ )  $I_i^{em}$  ( $I_i$ ) شار جرمی (mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>)  $I_i^{em}$  ( $I_i$ ) شار جرمی مهاجرت گونه شیمیایی  $I_i$  ( $I_i$ )  $I_i$  ( $I_i$ )  $I_i$  (mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>)  $I_i$  ( $I_i$ )  $I_i$ 

رابطه (۳) نیز  $k_{eo}$  براب ب ضریب نفوذ پذیری الکترواسمز و تابعی از پتانسیل زتا، ویسکوزیته سیال، تخلخل و هدایت الکتریکی خاک است [33]. مقدار  $k_{eo}$  در مدل های الکتروسینتیک متعددی ثابت فرض شده است [35, 34, 31]. شار جرمی کل حاکم بر فرایند الکتروسینتیک از مجموع شار جرمی کل حاکم بر فرایند الکتروسینتیک از مجموع شار عرمی فوق حاصل می شود. بیان یک بعدی شار جرمی کل گونه i به صورت رابطه (٤) قابل ارائه است:  $J_i = -D_i^* \frac{\partial c_i}{\partial x} - c_i (u_i^* + k_{eo}) \frac{\partial E}{\partial x}$ 

(2)  $J_{i} = -D_{i} \frac{\partial}{\partial x} - c_{i}(u_{i} + \kappa_{eo}) \frac{\partial}{\partial x}$  (2) از طرفی، معادله دیفرانسیل جزئی <sup>'</sup> توصیف کننده انتقال جرم گذرا گونههای i با استفاده از قانون بقای جرم طبق رابطه جرم گذرا گونههای i با استفاده از قانون بقای جرم طبق رابطه (٥) بیان می شود که در آن R<sub>i</sub> یا ضریب تاخیر، میزان تولید خالص گونههای i ناشی از جذب را بیان می کند [26, 22]. (٥) میان می فرنههای i ناشی از جذب را بیان می کند [26, 22]. (٥) معادله دیفرانسیل جزئی توصیف کننده انتقال گونه i را نیز معادله دیفرانسیل جزئی توصیف کننده انتقال گونه i را نیز

میتوان از ترکیب معادلات شار جرمی کل و معادله بقای جرم به دست آورد. بدین ترتیب، از جاگذاری رابطه (٤) در رابطه (٥) معادله یک بعدی زیر به دست میآید:

$$n\frac{\partial c_{i}}{\partial t} = D_{i}^{*}\frac{\partial^{2}c_{i}}{\partial x^{2}} + (u_{i}^{*} + k_{eo})\frac{\partial E}{\partial x}\frac{\partial c_{i}}{\partial x} + R_{i}$$
(7)

#### ۲-۵- روش حل عددی مورد استفاده

در این پژوهش، برای حل عددی معادله دیفرانسیل توصیف Stitce انتقال آلاینده (معادله ۲) از روش تفاضل محدود FTCS (Forward-Time Central-Space) استفاده شد. به این منظور، ابتدا به گسسته سازی معادله حاکم بر فرایند به روش فوق پرداخته شد [37]. شکل (۲) چگونگی تقسیم بندی نقاط شبکه به روش تفاضل محدود را نشان میدهد. در این مشربندی، هر یک از نقاط شبکه محله ایی هستند که حل مشربندی در آن محاسبه می شود. دو پارامتر موجود در این عددی در آن محاسبه می شود. دو پارامتر موجود در این گامهای زمانی ) از روابط (۷ و ۸) قابل محاسبه بوده که در آنها یعد مکان و TK تعداد نقاط در بعد زمان است.

$$\Delta x = \frac{L}{NX - 1} \tag{V}$$

1 Partial Differential Equation

حل عددی معادله حاکم بر فرایند بیوالکتروسینتیک در تصفیه ...

 $\Delta t = \frac{1}{NT - 1}$ 

#### مجید احسانی و همکاران



Fig. 3. Pollutant removal efficiency in bioelectrokinetic tests

در ادامه با ثابت نگهداشتن غلظت نفت و افزایش اختلاف پتانسیل به ۷/۵۳ / راندمان حذف به بیش از ٤١٪ افزایش یافت. در این حالت با افزایش گرادیان ولتاژ اعمال شده، میدان الکتریکی قویتری شکل گرفته که بر شدت جریان الکترواسمز و مهاجرت الکتریکی اثر مثبت میگذارد. از سوی دیگر، این افزایش در راندمان حذف نشاندهنده تاثیر بیشتر گرادیان ولتاژ نسبت به غلظت اولیه نفت بر راندمان حذف در این فرایند است. همچنین در گرادیان ولتاژ ثابت (۱/۵ V/cm) با افزایش غلظت نفت به mg/kg، راندمان حذف بیش از ۸۸٪

۲-۲- بررسی سینتیک واکنش بیولوژیکی

برای تعیین سینتیک واکنش بیولوژیکی از داده های مربوط به آزمایش بیولوژیکی تنها با غلظت اولیه نفت خام ۸۰۰۰ mg/kg و طی ۳۵ روز استفاده شد. در این تحقیق مدل های سینتیکی مرتبه صفر، یک و دو به منظور توصیف تجزیه زیستی هیدروکربن های نفتی مورد استفاده قرار گرفت. با مقایسه ضرایب همبستگی داده های آزمایش با مدل های سینتیکی مشاهده شد که بیشترین میزان همبستگی حذف هیدروکربن نفتی با مدل سینتیکی مرتبه اول و مطابق با رابطه (۹) است. سپس با حل رابطه مذکور مقدار ضریب واکنش بیولوژیکی K در رابطه (۱۰)، به کمک شیب خط برازش شده از نمودار InC برحسب زمان (1) به دست آمد (اطلاعات در این مقاله نشان داده نشده است). گفتنی است استفاده از مدل مرتبه اول در توصیف نرخ تجزیه زیستی در مدل های انتقال و سرنوشت آلاینده در محیط زیست امری متداول است [40].

(A)

سپس، برای شرایط اولیه و مرزی مدل مقادیری مد نظر قرار گرفت. ضمن اینکه برخی پارامترهای مربوط به راکتور، خاک، آلاینده و شرایط آزمایشگاهی ثابت در نظر گرفته شد. پس از کدنویسی در نرمافزار Matlab و حل عددی معادله حاکم بر فرایند، نتایج مدل با نتایج آزمایشگاهی مقایسه شد.





Fig. 2. Mesh on a semi-infinite strip to solve the 1-D equation [38]

۳- نتایج و بحث ۳-۱- آزمایش های بیوالکتر وسینتیک به منظور مقایسه نتایج حاصل از حل عددی مدل پیشنهادی با داده های آزمایشگاهی، به انجام تعدادی آزمایش های بيوالكتروسينتيك با غلظتهاي مختلف نفت خام (mg/kg ۱۰۰۰۰ – ٤۰۰۰) در گرادیان های ولتاژ ۱/۲۵ و ۱/۲۵ ا يرداخته شد. شکل (۳) راندمان حذف آلاينده در طول زمان را برای آزمایش های مذکور نشان میدهد. همان گونه که مشاهده می شود، یس از ۳۵ روز کمترین راندمان حذف مربوط به اختلاف يتانسيل ١/٢٥ V/cm و غلظت نفت ٤٠٠٠ mg/kg بـه میزان ۳٤٪ بوده است. درحالی که با افزایش غلظت نفت به ۲۰۰۰ mg/kg، راندمان حذف به حدود ۳۷٪ افزایش یافته است. لازم به ذکر است که در این حالت با افزایش غلظت نفت خام (منبع کربن)، تکثیر و رشد باکتریها بیشتر شده و به تبع آن مقدار بیشتری از نفت خام مورد تجزیه و مصرف قرار می-گیرد. در مطالعه کیم و همکاران در سال ۲۰۰۵ نیز افزایش راندمان حذف در اثر افزایش غلظت اولیه آلاینده (پنتادکان)، گزارش شده است. افزایش پیوند ضعیف آلاینده با سطح خـاک به عنوان علت دیگر بیان شدهاست [39].  $n\frac{\partial c_{i}}{\partial t} = K(D_{i}^{*}\frac{\partial^{2}c_{i}}{\partial x^{2}} + (u_{i}^{*} + k_{eo})\frac{\partial E}{\partial x}\frac{\partial c_{i}}{\partial x} + R_{i}) \quad (12)$ در این حالت، غلظت آلاینده در مکان k و زمان (گره (k,t))) در فرایند بیوالکتروسینتیک طبق رابطه (10) برابر با تجزیه بیولوژیکی آلاینده در گره (k,t) با غلظت حاصل از فرایند الکتروسینتیک است:

(۱۵)  $f(k,t)_{BioEk} = f(k,t)_{Ek} \times e^{-Kt}$  (۱۵)  $\Sigma$  در آن غلظت آلاینده در هر گره با عبارت (f(k,t) تعریف میشود. لازم به ذکر است که K در این رابطه به کمک معادله سینتیک مرتبه اول در بند ۲- ۳ به دست آمده است. پس از گسسته سازی معادله حاکم و تعیین شرایط و پارامترهای مؤثر، حل عددی به روش تفاضل محدود (FTCS) در نرم افزار Matlab انجام شد. همچنین، همگرایی روش تفاضل محدود با توجه به داده های ورودی مورد بررسی قرار گرفت [37]. مقادیر پارامترهای مرتبط با راکتور و شرایط آزمایشگاهی مطابق جدول (۳) در نظر گرفته شد. شرایط اولیه و مرزی مورد نیاز در حل عددی نیز، در جدول (٤) آورده شده است.

جدول (۳) مقادیر پارامترهای مرتبط با راکتور و شرایط آزمایشگاهی

Parameter	Amount	
Length	40 cm	
Time	35 day	
Spatial step	1 cm	
Time step	1 min	
Voltage gradient	1-2 V/cm	
Initial oil conc	2000-10000 mg/kg	

 
 Table 3. The amount of parameters related to reactor and laboratory conditions

جدول ٤. شرايط اوليه و مرزى

Pollutant	Initial condition	Boundary condition in x=0	Boundary condition in x=l
Crude oil	C <sub>=2000-10000</sub> mg/kg	$J_{oil} {=} C_{oil} J_{\rm w}$	$J_{oil}\!=\!0$

#### **Table 4.** Initial and boundary conditions

لازم به ذکر است که مقدار تحرک یونی برای نفت خام صفر فرض شد. از طرفی، با توجه به ضریب پخش بسیار پایین یون هیدورژن برابر با m<sup>2</sup>/s <sup>9-101×10</sup>[23] و ویسکوزیته بالای نفت خام (مؤثر در پخش نفت خام)، مقدار ضریب پخش نفت خام در این پژوهش برابر با صفر فرض شد. از دیگر مجله علمي – پژوهشي مهندسي عمران مدرس

$$\frac{\partial C_{bio}}{\partial t} = KC \tag{9}$$

$$LnC = -Kt + LnC_0 \tag{1.1}$$

۳-۳- مدلسازي فرايند بيوالكتروسينتيك

برای بررسی شرایط حاکم بر سیستم تصفیه تلفیقی در نقاط مختلف مکان و زمان، مشبندی سیستم مطابق شکل (۲) در نظر گرفته شد. طوری که محور x (بیان کننده طول راکتور) شامل 1+NX گره و محور y (بیان کننده زمان تصفیه) دربردارنده 1+NT گره بود (XX و TN از روابط (۷) و (۸) محاسبه می شوند). با تلفیق فرایند الکتروسینتیک (رابطه ۲) و فرایند بیولوژیکی (رابطه ۹)، رابطه (۱۱) حاصل شد. به منظور اعمال تاثیر ترم بیولوژیکی بر ترمهای مؤثر در فرایند الکتروسینتیک، این فرض در نظر گرفته شد که پس از تغییر غلظت آلاینده بر اثر سازوکار الکتروسینتیک مرتبه اول در (رابطه (۹) قرار می گیرد.

$$\begin{split} n\frac{\partial c_{i}}{\partial t} &= D_{i}^{*}\frac{\partial^{2}c_{i}}{\partial x^{2}} + (u_{i}^{*} + k_{eo})\frac{\partial E}{\partial x}\frac{\partial c_{i}}{\partial x} + R_{i} + \frac{\partial \mathcal{C}_{bio}}{\partial t} \quad (11)\\ C &= D_{i}^{*}\frac{\partial^{2}c_{i}}{\partial x^{2}} + (u_{i}^{*} + k_{eo})\frac{\partial E}{\partial x}\frac{\partial c_{i}}{\partial x} + R_{i} \quad (11) \end{split}$$

$$n\frac{\partial c_{i}}{\partial t} = (D_{i}^{*}\frac{\partial^{2}c_{i}}{\partial x^{2}} + (u_{i}^{*} + k_{eo})\frac{\partial E}{\partial x}\frac{\partial c_{i}}{\partial x} + R_{i}) + K(D_{i}^{*}\frac{\partial^{2}c_{i}}{\partial x^{2}} + (u_{i}^{*} + k_{eo})\frac{\partial E}{\partial x}\frac{\partial c_{i}}{\partial x} + R_{i})$$
(17)

ترم اول در رابطه فوق معرف سازو کار فیزیکی حاصل از میدان الکتریکی و جذب است. در ترم دوم واکنش بیولوژیکی با ضریب سینتیک K اثر دارد که بر غلظت متاثر از سازوکار فیزیکی مذکور عمل میکند. از آنجا که آلاینده نفت خام غیر قطبی و غیر یونی است، اثر سازوکار الکتروسینتیک بر آن در مقایسه با واکنش تجزیه بیولوژیکی بسیار کم است. بنابراین در حاصل جمع این دو ترم در رابطه (۱۳) از ترم اول صرف نظر شد و رابطه نهایی مطابق رابطه (۱۲) حاصل شد. درنتیجه در بیان تغییرات غلظت آلاینده در روش تلفیقی، تجزیه بیولوژیکی غلظت آلاینده حاصل از سازوکار فیزیکی (بر اثر میدان مجید احسانی و همکاران

فرضیات برای پارامترهای مورد استفاده در مدل می توان مقادیر تخلخل، تورتوزیته و چگالی خاک را نام برد که به ترتیب برابر با ۰/۵، ٤٤، ۴/٤ و ۱/٦٢ g cm<sup>-3</sup> در نظر گرفته شدهاند. برای حل عددی با FTCS، پارامترهای طول خاک، زمان تصفیه، گام مكاني، گام زماني، غلظت اوليه آلاينده، گراديان ولتاژ، ضريب پخش و تحرک یونی به عنوان ورودی های نرمافزار Matlab مقداردهی شدند. سیس خروجی آن به صورت نمودارهای غلظت باقیمانده آلاینده در خاک بر حسب زمان حاصل شد. در شکل (٤) مقایسه حل عددی به روش FTCS با مقادیر حاصل از آزمایش های بیوالکتروسینتیک (با غلظتهای اولیه نفت خام و گرادیان ولتاژهای مختلف) آورده شدهاست. همانگونه که مشاهده می شود، با وجود یکسان بودن روند تغییرات غلظت نفت خام پیش بینی شده توسط مـدل و داده ای آزمایشگاهی، اختلاف قابل توجهي بين نتايج حل عـددي و دادههـاي واقعـي وجود دارد. پس در ادامه به منظور كاهش اختلاف بين نتايج، مدل مورد اصلاح قرار گرفت.

همانگونه که پیشتر بیان شد، در روش تلفیقی بیوالکتروسینتیک، فرایند بیولوژیکی به تجزیه آلاینده پرداخته و فرایند الکتروسینتیک نیز انتقال آلاینده و میکروارگانیسم را جهتدهی می نماید. به علت غیر یونی و غیر قطبی بودن آلاینده (نفت خام) در این پژوهش، حرکت آلاینده از طریق سازوکار الکترواسمز و مهاجرت یونی صورت نمی گیرد. بنابراین می توان نتیجه گرفت که فرایند الکتروسینتیک فقط به حرکت و توزیع میکروارگانیسمها در خاک تحت میدان الکتریکی کمک می کند.

از سوی دیگر، پارامترهای فرایند الکتروسینتیک لحاظ شده در مدل ریاضی، شامل تحرک یونی، جریان الکترواسمز و نفوذ، در شرایط این تحقیق (خاک رسی و آلاینده نفت خام) مقادیر بسیار کم و یا نزدیک به صفر دارند و ضرایب آنها در مدل ناچیز میباشد. درحالیکه تجزیه بیولوژیکی مؤثر واقع شده و نقش اصلی را در حذف آلاینده از خاک دارد. پس میتوان نتیجه گرفت با وجود لحاظ نمودن تجزیه بیولوژیکی مورد نظر قرار در مدل، انتقال این آلاینده تحت میدان الکتریکی مورد نظر قرار نگرفته است.

۳-۳-۱-۱ اصلاح مدل





Fig. 4. Comparison of numerical solution of suggested model with the results of bioelectrokinetic tests

مجله علمي – پژوهشي مهندسي عمران مدرس

طبق اظهارات فوق، تنها پارامتر مؤثر در تصفیه روش تلفیقی که در روابط ریاضی لحاظ نشده است، فاکتور انتقال میکروارگانیسمها تحت میدان الکتریکی است. در حقیقت، فرایند الکتروسینتیک با انتقال و توزیع بهتر میکروارگانیسمها، به تجزیه بیولوژیکی نفت خام کمک نموده است. بنابراین می-توان تفاوت موجود در نتایج حل عددی و داده های آزمایشگاهی را به فاکتور انتقال میکروارگانیسمها تحت میدان الکتریکی نسبت داد و آن را به کمک ضریب اصلاح در مدل وارد نمود. با استفاده از برازش میزان اختلاف بین نتایج حل عددی و داده های آزمایشگاهی در آزمایشهای مورد نظر، ضریب اصلاح A مطابق رابطه (۱۲) به دست آمد که در آن معادل زمان بر حسب روز است [37].

$$A = \frac{1}{-0.01t + 1.21} \tag{17}$$

با اعمال ضریب A در معادله فرایند بیوالکتروسینتیک (رابطه ۱۵)، مدل اصلاح شده حاکم بر فرایند تلفیقی به صورت رابطه (۱۷) حاصل شد.

$$f(k,t)_{BioEk} = f(k,t)_{Ek} \times e^{-Kt} \times A$$
(1V)

در شکل (۵) نتایج حاصل از حل عددی مدل اصلاح شده و دادههای آزمایشگاهی ارائه شده است. همانگونه که مشاهده میشود با اعمال ضریب A هماهنگی بیشتری بین نتایج مدل و دادههای آزمایشگاهی حاصل شده است.

#### ۳-۳-۲- اعتبارسنجی مدل

از آنجا که برای اعتبارسنجی و بررسی درستی مدل ریاضی به دادههای آزمایشگاهی نیاز است [25]، آزمایشهای دیگر بیوالکتروسینتیک با شرایط متفاوت گرادیان ولتاژ و غلظت اولیه آلاینده نفت خام بررسی شد. بعبارت دیگر مدل ریاضی با در نظر گرفتن شرایط آزمایشهای مورد نظر حل و نتایج آن با دادههای آزمایشگاهی مقایسه شد. همانگونه که درشکل (٦) مشاهده می شود، در این شرایط نیز انطباق قابل قبولی بین نتایج آزمایشگاهی و مدلسازی وجود داشته که صحت مدل پیشنهادی را تابید می نماید.

**شکل 0**. مقایسه حل عددی اصلاحشده با نتایج آزمایش بیوالکتروسینتیک



Fig. 5. Comparison of numerical solution of modified model with the results of bioelectrokinetic tests

۱/۵ با یکدیگر مقایسه شدهاند. همانطور که در نتایج حاصل از حل عددی مشاهده می شود، با افزایش گرادیان ولتاژ اعمال شده میزان غلظت باقیمانده آلاینده نفت خام کاهش و در واقع راندمان حذف آن افزایش یافته است. نتایج بیان شده در بخش آزمایش های بیوالکتروسینتیک نیز نحوه تاثیر گرادیان ولتاژ بر میزان حذف آلاینده را با همین روند تایید می نماید. ۳-۳-۳ بررسی تغییرات گرادیان ولتاژ و غلظت اولیه آلاینده در حل عددی مدل پیشنهادی تغییرات در غلظت باقیمانده نفت خام ناشی از تغییر گرادیان ولتاژ اعمال شده در آزمایشهای بیوالکتروسینتیک با غلظت اولیه نفت خام ۲۰۰۹ هر شکل (۷–الف) نشان داده شدهاست. در این نمودار تاثیر گرادیان ولتاژ ۱/۲۵ و V/cm



شکل ٦. مقایسه حل عددی اصلاحشده با نتایج آزمایش بیوالکتروسینتیک برای اعتبارسنجی مدل

Fig. 6. Comparison of numerical solution of modified model with the results of bioelectrokinetic tests



شکل ۷. اثر (الف) گرادیان ولتاژ اعمال شده و (ب) غلظت اولیه آلاینده بر حل عددی روش بیوالکتروسینتیک

Fig. 7. The effect of (a) applied voltage gradient and (b) initial concentration of pollutant on numerical solution of bioelectrokinetic method

[4] Huang D., Xu Q., Cheng J., Lu X. and Zhang H. 2012 Electrokinetic remediation and its combined technologies for removal of organic pollutants from contaminated soils. *Electrochemical Science*, **7**(5), 4528-4544.

[5] Mena R. E., Camacho J. V., Rodrigo M. A. and Cañizares P. 2015 Combination of bioremediation and electrokinetics for the in-situ treatment of diesel polluted soil: a comparison of strategies. *Science of the Total Environment* **533**, 307-316.

[6] Mena, E., Villaseñor J., Cañizares P. and Rodrigo M.
A. 2016 Effect of electric field on the performance of soil electro-bioremediation with a periodic polarity reversal strategy. *Chemosphere* 146, 300-307.
[7] Dousti M. 2005 "Bioelectrokinetic technology for

[7] Dousti M. 2005 "Bioelectrokinetic technology for removal of lead and oil from contaminated soil, Ph.D. Thesis, Tarbiat Modares University at Iran, (In Persian).
[8] Li T., Guo S., Wu B., Li F. and Niu Z. 2010 Effect of electric intensity on the microbial degradation of petroleum pollutants in soil. *Environmental Sciences* 22(9), 1381-1386.

[9] Li F., Guo S. and Hartog N. 2012 Electrokineticsenhanced biodegradation of heavy polycyclic aromatic hydrocarbons in soil around iron and steel industries. *Electrochimica Acta*, **85**, 228-234.

[10] Li T., Wang Y., Guo S., Li X., Xu Y., Wang Y. and Li X. 2016 Effect of polarity-reversal on electrokinetic enhanced bioremediation of Pyrene contaminated soil. *Electrochimica Acta*, **187**, 567-575.

[11] Yuan Y., Guo S. H., Li F. M. and Li T. T. Effect of an electric field on n-hexadecane microbial degradation in contaminated soil. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **77**, 78-84.

[12] Xu W., Wang C., Liu H., Zhang Z. and Sun H. 2010 A laboratory feasibility study on a new electrokinetic nutrient injection pattern and bioremediation of phenanthrene in a clayey soil. *Hazardous Materials*, **184**(1), 798-804.

[13] Fan X., Wang H., Luo Q., Ma J. and Zhang X. 2007 The use of 2D non-uniform electric field to enhance in situ bioremediation of 2, 4-dichlorophenol-contaminated soil. *Hazardous Materials*, **148**(1), 29-37.

[14] Yousefi-Kebria, D. 2009 Bioremediation of petroleum hydrocarbons-contaminated soil by non-uniform electrokinetic, Ph.D. Thesis, Environmental engineering, Tarbiat Modares University at Iran, (In Persian).

[15] Nakhla G. 2003 Biokinetic modeling of in situ bioremediation of BTX compounds—impact of process variables and scaleup implications. *Water Research*, **37**(6), 1296-1307.

[16] Pala D. M., Carvalho D. D., Pinto J. C. and Sant'Anna G. L. 2006 A suitable model to describe bioremediation of a petroleum-contaminated soil. *International biodeterioration & biodegradation*, **58**(3), 254-260.

[17] Bai H. J., Zhang Z. M., Yang G. E. and Li B. Z. 2008 Bioremediation of cadmium by growing Rhodobacter sphaeroides: kinetic characteristic and mechanism studies. *Bioresource Technology*, **99**(16), 7716-7722.

[18] Shapiro A. P., Renaud P. C. and Probstein R. F. 1989 Preliminary studies on the removal of chemicalspecies from saturated porous-media by electroosmosis. *Physicochemical Hydrodynamics*, **11**(5-6), 785-802.

[19] Shapiro A. P. and Probstein R. F. 1993 Removal of contaminants from saturated clay by

برای بررسی غلظت اولیه نفت خام بر میزان تصفیه در حل عددی، غلظتهای ۲۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰ Mg/kg آلاینده با گرادیان ولتاژ ۷/cm ۱/۵ ۷/cm بررسی شد. همانطور که در شکل (۷-ب) مشاهده می شود با افزایش غلظت اولیه آلاینده، میزان کاهش غلظت پس از ۳۵ روز بیشتر شده و راندمان حذف آلاینده افزایش مییابد. نتیجه حاصل از تغییرات این پارامتر نیز با نتایج آزمایشهای بیوالکتروسینتیک (بند ۳-۱) دارای هماهنگی است.

٤-نتيجه گيري

در این پژوهش، سیستم تلفیقی بیوالکتروسینتیک در تصفیه خاک رسی آلوده به نفت خام در مقیاس آزمایشگاهی، برای توسعه و درستی آزمایی مدل حاکم بر فرایند مورد استفاده قـرار گرفت. با بررسی مدل های سینتیکی به منظور توصیف تجزیه زیستی هیدروکربن های نفتی، مشاهده شد که بیشترین میزان همبستگی حذف نفت خام در این مطالعه، با مدل سینتیکی مرتبه اول است. در ادامه طي روابطي به تلفيق معادلات حاكم بر فرایندهای الکتروسینتیک و تجزیه زیستی پرداخته شد. سپس برنامه مربوط به حل عددي آن به روش تفاضل محدود (FTCS) در نرم افزار Matlab کدنویسی شد. یس از حل عددي مدل پيشنهادي، مشاهده شد كه اختلاف قابل تـوجهي بین نتایج حل عـددی و دادههای واقعـی وجـود دارد. در ایـن يژوهش، اختلاف موجود به فاكتور انتقال ميكروار گانيسمها تحت میدان الکتریکی نسبت داده شد و با اعمال ضریب مربوطه مدل اصلاح و مدل به دست آمده تغییرات غلظت نفت خام در خاک رسی را با اطمینان قابل قبولی پیشبینی نمود. بهعلاوه، افزایش گرادیان ولتاژ و نیز غلظت اولیه آلاینده سبب افزایش میزان حذف شد که با دادهای آزمایشگاهی هماهنگی خوبی داشت. در بخش آزمایشگاهی مشاهده شد که با افزایش گرادیان ولتاژ از ۱/۲۵ به V/cm و غلظت اولیه آلاینده از ۲۰۰۰ یه mg/kg ، ۱۰۰۰۰ راندمان حذف آلاینده حدود ۱٤٪ افزايش مييابد.

#### References

[1] Virkutyte J., Sillanpää M., Latostenmaa P. 2002 Electrokinetic soil remediation—critical overview. *Science of the Total Environment*, **289**, 97-121.

[2] Khan F.I., Husain T., Hejazi R. 2004 An overview and analysis of site remediation technologies. *Environmental Management*, **71**, 95-122.

[3] Vidali M. 2001 Bioremediation. an overview, *Pure and Applied Chemistry*, **73**, 1163-1172.

٥- مراجع

community. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **66**(1), 39-46.

[31] Alshawabkeh A. N. 1994 Theoretical and Experimental Modeling of Removing Contaminants From Soils by an Electric Field, LSU Historical Dissertations and Theses, 5773.

[32] Yeung A. T. and Datla S. 1995 Fundamental formulation of electrokinetic extraction of contaminants from soil. *Canadian Geotechnical Journal*, **32**(4), 569-583.

[33] Eykholt G. R. 1992 Driving and complicating features of the electrokinetic treatment of contaminated soils. Ph.D. thesis, University of Texas at Austin.

[34] Alshawabkeh A. N. and Acar Y. B. 1992 Removal of contaminants from soils by electrokinetics: A theoretical treatise. *Environmental Science & Health Part A*, **27**(7), 1835-1861.

[35] Shapiro A. P. 1990 Electroosmotic purging of contaminants from saturated soils. Ph.D. thesis, Massachusetts Institute of Technology.

[36] Park J. S., Kim S. O., Kim K. W., Kim B. R. and Moon S. H. 2003 Numerical analysis for electrokinetic soil processing enhanced by chemical conditioning of the electrode reservoirs. *Hazardous Materials*, **99**(1), 71-88.

[37] Khataei B. 2017 Modelling of bioelectrokinetic process in treatment of petroleum contaminants from soil. Ph.D. thesis, Civil-Environmental Engineering, Tarbiat Modares University at Iran, (In Persian).

[38] Recktenwald G. W. 2004 Finite-difference approximations to the heat equation. *Mechanical Engineering*, **10**, 1-27.

[39] Kim S. J., Park J. Y., Lee Y. J., Lee J. Y. and Yang J. W. 2005 Application of a new electrolyte circulation method for the ex situ electrokinetic bioremediation of a laboratory-prepared pentadecane contaminated kaolinite. *Hazardous Materials*, **118**(1), 171-176.

[40] Agarry S. and Latinwo G. K. 2015 Biodegradation of diesel oil in soil and its enhancement by application of bioventing and amendment with brewery waste effluents as biostimulation-bioaugmentation agents. *Ecological Engineering*, 16(2).

electroosmosis. *Environmental Science & Technology*, **27**(2), 283-291.

[20] Mitchell J. K. and Yeung A. T. 1990 Electro-kinetic flow barriers in compacted clay. *Transportation Research Record*, 1288.

[21] Haran B. S., Popov B. N., Zheng G. and White R.
E. 1997 Mathematical modeling of hexavalent chromium decontamination from low surface charged soils. *Hazardous materials*, 55(1-3), 93-107.
[22] Kim S. O., Kim J. J., Yun S. T. and Kim K. W.

[22] Kim S. O., Kim J. J., Yun S. T. and Kim K. W. 2003 Numerical and experimental studies on cadmium (II) transport in kaolinite clay under electrical fields. *Water, Air, & Soil Pollution*, **150**(1), 135-162.

[23] Kim S. O., Kim J. J., Kim K. W. and Yun S. T. 2005 Models and experiments on electrokinetic removal of Pb (II) from kaolinite clay. *Separation science and technology*, **39**(8), 1927-1951.

[24] Al-Hamdan A. Z. and Reddy K. R. 2008 Electrokinetic remediation modeling incorporating geochemical effects. *Geotechnical &* Geoenvironmental *Engineering*, **134**(1), 91-105.

*Engineering*, **134**(1), 91-105. [25] Pam, M., Fardi, A. and Khodadadi, A. 2015 Numerical solution of electrokinetic process in soil contaminated with Hg. *Modares Civil Engineering Journal*, **14**(4), 149-158, (In Persian).

[26] Rezaee M., Fardi A. and Nasrollahi M. 2015 Mathematical modeling of electrochemical soil decontamination. 10<sup>th</sup> International Congress on Civil Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

[27] Fletcher C.A.J. 1990 Computational techniques for fluid dynamics, Springer-Verlag: Berlin.

[28] Kellogg C. È. 1993 Soil survey division staff: soil survey manual. United States Department of Agriculture, Washington.

[29] Silva E., Fialho A. M., Sá-Correia I., Burns R. G. and Shaw L. J. 2004 Combined bioaugmentation and biostimulation to cleanup soil contaminated with high concentrations of atrazine. *Environmental science & technology*, **38**(2), 632-637.

[30] Taccari M., Milanovic V., Comitini, Casucci F. C. and Ciani M. 2012 Effects of biostimulation and bioaugmentation on diesel removal and bacterial

# Numerical solution of the equation governing on bioelectrokinetic process in remediation of clayey soil contaminated with crude oil

## Behnoosh Khataei<sup>1</sup>, Nader Mokhtarani<sup>2\*</sup>, Hossein Ganjidoust<sup>3</sup>

- 1- Ph.D., Civil and Environment Eng. Faculty, Tarbiat Modares University
- 2- Assistant Professor, Civil and Environment Eng. Faculty, Tarbiat Modares University
- 3- Full Professor, Civil and Environment Eng. Faculty, Tarbiat Modares University

## Abstract:

#### \*Mokhtarani@modares.ac.ir

Removal of petroleum hydrocarbons from soil using electrokinetic method or biological processes has been considered in recent century. The most limiting factors in the electrokinetic process are extreme changes in pH around the electrodes and non-polarity of some pollutants. On the other hand, the key factor of biological treatment is simultaneous presence of microorganisms, pollutants, electron acceptors, and essential nutrients for microorganisms' growth. But in fine-grained soils with low permeability, it is difficult to uniformly distribute bacteria, electron acceptors and nutrients, or making pollutants available for microorganisms. To solve these problems, bioelectrokinetic method is used to eliminate the limitations of both biological and electrokinetic processes in treatment of fine-grained soil contaminated with organic compounds. The aim of this study is determining the equations and conditions governing on bioelectrokinetic process in removal of crude oil from clayey soil. For this reason, the numerical method of FTCS finite-difference was applied for modeling the pollutant biodegradation and transmission in clayey soil under electric field. In order to develop and validate the model, the first step was to set up a bioelectrokinetic system in a laboratory scale. In this study, each test was conducted in cylindrical cell made of Plexiglas with the length and diameter equal to 55 and 5 cm respectively, for 35 days. They were performed in various conditions of pollution amount and electric field intensity in the presence of *Pseudomonas putida* strain. Experimental results showed the removal efficiency was obtained about 34% in minimum voltage gradient (1.25 V/cm) and initial concentration of oil (4000mg/kg). While, increasing the voltage gradient and oil initial concentration respectively to 1.5 V/cm and 10000 mg/kg could remove about 48% of pollutant. After determining and combining the governing equations on the electrokinetic and biodegradation system, the numerical solution of the equation was coded using Mat-lab software. In suggested mathematical model, the parameters like initial concentration of crude oil, voltage gradient, time step and spatial step were assumed as variables and parameters related to reactor, soil and pollutant such as the length of reactor, soil porosity and tortuosity, ion mobility, diffusion coefficient and electroosmosis permeability coefficient were considered as constants. In continue, by comparison the result of numerical solution of the suggested model with the experimental results, the same trend was observed in changes in crude oil concentration between the two. Because of differences between the model results and laboratory data and to make more accordance between the two, the modifying factor was used as the factor of microorganism transfer under electric field. In this way, a better accordance between them was observed and this difference reduced to minimum. Modeling results showed that electroosmosis, diffusion and electromigration mechanisms, unlike biodegradation, had little impact on the transmission and removal of crude oil from soil. According to the numerical solution, similar to bioelectrokinetic data, increasing the initial concentration of crude oil and voltage gradient caused the increase in removal efficiency of crude oil. In addition, the model has been able to predict the residual crude oil concentration after bioelectrokinetic treatment with a good accordance.

Keywords: Crude oil, Clayey soil, Bioelectrokinetic method, Modeling, Numerical solution.