

اثر افزایش ولتاژ و تنظیم pH در بهبود کارایی روش الکتروکینتیک برای حذف کروژین از خاک آلوده

علی براتی فردین^۱، احمد خدادادی دربان^{۲*}، احمد جمشیدی زنجانی^۳

۱. دانش آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس
۲. استاد گروه فرآوری مواد معدنی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس
۳. استادیار گروه فرآوری مواد معدنی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

*akdarban@modares.ac.ir

تاریخ دریافت: ۹۷/۱۱/۲۹ تاریخ پذیرش: ۹۸/۷/۱۶

چکیده

آلوده شدن خاک به ترکیبات هیدروکربنی در نتیجه حوادث گوناگون و نشت ترکیبات هیدروکربنی به محیط متخلخل جامد خاک آثار اجتناب ناپذیری در محیط زیست از خود به جای خواهد گذاشت. روش‌های پاکسازی متعددی برای خاک آلوده به ترکیبات هیدروکربنی وجود دارد، الکتروکینتیک یکی از روش‌های موثر پاکسازی و مقرون به صرفه از نظر هزینه و زمان برای محیط‌های جامد و متخلخل ریزدانه که ظرفیت جذب بالای رطوبت و همچنین آلاینده‌های آلی را به خود دارند محسوب می‌شود. از جمله ترکیبات هیدروکربنی هیدروکربن با ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی زیان آور بر اکوسیستم و جذب بالا بر محیط آب و خاک به کروژین می‌توان اشاره نمود. این ماده در ترکیب خود دارای هیدروکربن‌های متفاوت بوده و هر ملکول آن به طور متوسط دارای ۱۰ تا ۱۶ اتم کربن است. پایداری و ماندگاری یکی از ویژگی‌های بارز این ترکیب در اکوسیستم از جمله محیط خاک است. خاک استفاده شده در این پژوهش از جنس خاک کائولینیت ریزدانه، با توجه به ماهیت و اثربخشی روش الکتروکینتیک برای محیط متخلخل استفاده شد. در این پژوهش به منظور دستیابی به زمان بهینه، نوع محلول الکترولیت و عامل بهبود دهنده مناسب برای تلفیق با روش الکتروکینتیک ۵ آزمایش شامل استفاده از روش الکتروکینتیک طی مدت زمان ۵ و ۷ روز، روش الکتروکینتیک در مدت ۷ روز به همراه دو نوع محلول الکترولیت متفاوت و عامل‌های بهبود دهنده کنترل pH و افزایش ولتاژ با تلفیق روش الکتروکینتیک در نظر گرفته شدند. درصد حذف کروژین با توجه به مدت زمان ۵ و ۷ روز با استفاده از محلول الکترولیت نیترات پتاسیم به ترتیب برابر ۴۷/۲۴ و ۵۰ بود. با افزایش ۲/۹ برابری جریان الکترولیت در مدت زمان ۴۸ ساعت از ۵ به ۷ روز راندمان حذف کروژین ۲/۷۶ درصد افزایش پیدا کرد. استفاده از آب مقطر به عنوان محلول الکترولیت در مدت ۷ روز راندمان حذف را به ۳۳/۰۲ درصد کاهش داد. اما هنگام استفاده از عوامل بهبود دهنده کنترل pH و افزایش ولتاژ تا ۲ ولت بر هر سانتی متر راندمان حذف کروژین به ترتیب با جریان الکترولیت ۳۷۲ و ۴۵۲ میلی لیتر به ۴۷/۶۹ و ۶۱/۴۳ درصد افزایش پیدا نمود. پس بهترین راندمان حذف کروژین مربوط به استفاده از روش الکتروکینتیک با تلفیق عامل بهبود دهنده افزایش ولتاژ و استفاده از محلول الکترولیت نیترات پتاسیم طی مدت زمان ۷ روز بود.

واژگان کلیدی: الکتروکینتیک، کنترل pH، افزایش ولتاژ، کروژین، عامل‌های بهبوددهنده.

۱- مقدمه

در نتیجه افزایش مداوم توسعه صنعتی و کشاورزی، توجه به مسائل محیط زیستی و توسعه پایدار به طور فزاینده‌ای اهمیت می‌یابد. سالانه قوانین و مقررات سخت‌گیرانه‌تر در مورد دورریزها و باطله‌ها به محیط زیست در نظر گرفته می‌شود، که توجه به مسائل محیط زیستی از جمله اکوسیستم آب، هوا و خاک را تبدیل به یکی از موضوعات کلیدی برای تصمیم‌گیری در زمینه‌های صنعتی، اقتصادی و سیاسی کرده است [1]. بنابراین، دو اصل مهم مطرح در مسائل محیط زیستی کاهش سطوح قرار گیری در معرض آلودگی، جلوگیری از ورود آلودگی متعارف از طریق بهترین روش‌های موجود با کمترین هزینه است [2]. توسعه روزافزون جوامع و صنعتی شدن سبب ورود حجم بالای مقادیر ترکیبات هیدروکربنی به محیط زیست در نتیجه فعالیت‌های مختلف از جمله دورریز پالایشگاه‌ها و پساب‌های صنعتی معادن و دفع نامناسب ضایعات نفتی شده است [3]. با توجه به ماهیت آبگریزی و پایداری ترکیبات هیدروکربنی، ورود آنها به خاک سبب یکی از شایع‌ترین اختلال‌ها در اکوسیستم‌های محیط زیست خواهد شد. خاصیت چربی‌دوستی این ترکیبات موجب شده تا حجم زیادی از آنها در محیط خاک تجمع یافته و سپس به آب منتقل شود. ترکیبات هیدروکربنی می‌توانند از خاک به محیط آبی نشت پیدا کنند؛ پس آلودگی آن‌ها مختص نقطه خاصی نخواهد بود و با گذشت زمان پخش خواهند شد. از این رو ترکیبات هیدروکربنی در خاک‌های با نفوذپذیری پایین قابلیت جذب بالایی به ذرات خاک خواهند داشت و در نتیجه دسترسی زیستی برای تجزیه بیولوژیکی را کاهش خواهند داد [4-6]. کروزین از جمله ترکیبات هیدروکربنی نیمه سبک با مخلوطی از ترکیب هیدروکربن‌های مختلف از جمله ترکیبات آروماتیکی حلقوی، آلکان‌ها، پارافین و سایر ترکیبات به صورت جزئی است [7]. از این رو پاکسازی خاک‌های آلوده به کروزین اهمیت زیادی دارد. فرآیند الکتروکینتیک عبارت است از ایجاد یک جریان الکتریکی مستقیم DC در دو طرف خاک اشباع و نیمه اشباع توسط قرار دادن دو رشته الکترود در

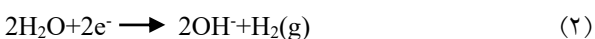
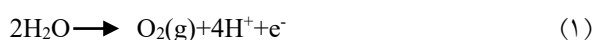
تماس با خاک آلوده. یک‌رشته آند + و یک‌رشته کاتد - باعث عبور جریان مستقیم با شدت کم میان الکترودها می‌شود که تحت گرادیان جریان مستقیم پایین در خاک؛ در مقایسه با یک گرادیان فشار هیدرولیکی، منجر به انتقال آب و آلودگی‌های مختلف تحت نیروهای کولمبی شده و در نتیجه سبب احیای خاک طی سازوکار مختلف این روش خواهد شد [8]. آلاینده‌ها طی سازوکار مختلف در طول خاک آلوده منتقل و حذف می‌شود [9, 10]. این سازوکار عبارتند از:

مهاجرت الکتریکی: حرکت گونه‌های یونی حل شده موجود در مایع میان منفذی به سمت الکترودهای با بار مخالف

الکترواسمز: حرکت آب یا مایع از میان منافذ خاک که حاوی گونه‌های حل شده یونی و غیر یونی (ترکیبات آلی) نسبت به جرم خاک

الکتروفورز: انتقال ذرات باردار شده و آلاینده‌های تجمع شده با اندازه کلئیدی در مایع میان منفذی [11]

سازوکار روش الکتروکینتیک برای پاکسازی طیف وسیعی از آلاینده‌ها بسته به نوع آلاینده متفاوت است. ماهیت غیر یونی و جذب بالای ترکیبات آلی به خاک سبب شده که سازوکار الکترواسمز، سازوکار اصلی و غالب به صورت تنها و یا در تلفیق با دیگر عوامل بهبود دهنده برای پاکسازی این ترکیبات از خاک باشد. سایر سازوکارها در حین انجام فرآیند الکتروکینتیک شامل تشکیل رسوب (به دلیل pH بالا در نزدیکی کاتد) انتشار (انتقال گونه‌های یونی با توجه به تاثیر انتقال جرم در نتیجه گرادیان غلظت)، جذب سطحی (جذب ترکیبات هیدروکربنی روی خاک‌های ریز دانه) و واکنش‌های الکترولیز است. الکترولیز آب سبب تولید یون‌های H^+ و OH^- به ترتیب در آند و کاتد و ایجاد محیط اسیدی و قلیایی در نتیجه واکنش‌های اکسایش و کاهش در محل قرار گیری الکترودها طبق روابط ۱ و ۲ خواهد شد [12, 13].



ویژگی اصلی فرایند الکتروکینتیک حذف آلاینده‌های

موجود خاک در محل است و می‌تواند به عنوان یک گزینه پاکسازی ترجیحی در مقایسه با برخی از فرایندهای تصفیه خارج از محل مانند تثبیت/جامدسازی و شستشوی خاک در نظر گرفته شود. تصفیه الکتروکنتیک برای حذف طیف وسیعی از آلاینده‌ها مانند فلزات سنگین، ترکیبات نفتی/هیدروکربن‌ها، بی‌فیل‌های پلی‌کلرینه ($PCBs$) و آفت‌کش‌ها به کار گرفته شده است [14, 15]. این فرآیند امروزه برای خاک‌های ریز دانه آلوده به انواع آلاینده‌ها از جمله ترکیبات هیدروکربنی (نفت، کروژین، سیانید، PAH، هیدروکربن‌های هالوژنه و آلاینده‌های غیر هالوژنه) [13, 16, 17]، فلزات سنگین [18]، آنیون‌ها، در خاک‌های متراکم و ریزدانه که بیشتر روش‌های پاکسازی دیگر محدود شده بسیار مناسب خواهد بود [19, 20]. به دلیل ویژگی‌های غیر یونی و آبگریزی بالای ترکیبات هیدروکربنی راندمان روش الکتروکنتیک به تنهایی برای خاک‌های ریزدانه بالا نخواهد بود [21]. از پژوهش‌های انجام شده در زمینه پاکسازی خاک‌های آلوده به ترکیبات هیدروکربنی با روش الکتروکنتیک و عامل‌های بهبود دهنده به موارد ذیل می‌توان اشاره نمود:

در پژوهشی پاکسازی خاک آلوده به فنانترون با استفاده از روش الکتروکنتیک و بهره‌گیری از ۳ محلول الکترولیت کمک حلال اتانول، Tween 80 و آب مقطر بررسی شد. در آن پژوهش از عامل کنترل pH در آند برای خاک‌های با ظرفیت بافری اسیدی کم نظیر کائولینیت بهره برده شد. بهترین نتیجه مربوط به استفاده ۳٪ Tween 80 به عنوان محلول شستشودهنده و با استفاده از کنترل pH در آند بود [22]. در پژوهش دیگر خاک کائولینیت آلوده به پنتاکلروفنل با سه محلول شستشودهنده متفاوت آب دیونیزه، محلول الکترولیت (0.006 مولار $NaHCO_3$ ، 0.002 مولار، $CaCl_2$ 0.001 و $MgCl_2$) و محلول بافر الکترولیت در دو ولتاژ متفاوت ۱ و ۲ ولت بر هرسانتی متر خاک به صورت پیوسته و تناوبی بررسی شد. در این پژوهش حذف پنتاکلروفنل در خاک از ۵۲ تا ۷۸٪ با توجه به شرایط آزمایش‌های متفاوت بود. با افزایش ولتاژ مهاجرت الکترواسمز و نرخ انتقال پنتاکلروفنل به سمت کاتد افزایش و در نتیجه نرخ تجزیه آن افزایش پیدا نمود. بالاترین

نرخ حذف پنتاکلروفنل ۷۸٪ مربوط به ولتاژ دائم ۲ ولت بر هر سانتی متر خاک و به‌کارگیری چرخش محلول‌های الکترولیت آند و کاتد بود [17]. راندمان حذف کل ترکیبات هیدروکربنی نفتی (TPH) و فلزات سنگین در پژوهشی دیگر به صورت هم‌زمان در یک سلول ۳ بعدی (ابعاد محفظه خاک در همه جهات یکسان است) بررسی شد. با استفاده از محلول 0.1 مولار KH_2PO_4 در مدت ۲۱ روز در آنولیت راندمان حذف کل ترکیبات آلی هیدروکربنی (TPH) ۹۵٪ و برای آرسنیک و مس تقریباً به ترتیب بیشتر از ۵۰ و ۲۰ درصد حاصل شد. از آنجایی که مقدار آهن خاک 10.56 درصد بود، فرآیند به صورت شبه-فنتون در تلفیق با الکتروکنتیک سبب افزایش راندمان شد [23]. در پژوهش دیگر افزایش سرعت راندمان حذف هگزاکلروبنزن در خاک کائولینیت با روش الکتروکنتیک در دو ولتاژ $1/5$ و ۲ ولت بر سانتی‌متر و اکسیداسیون شیمیایی بررسی شد. محلول الکترولیت در آن پژوهش شامل H_2O_2 به تنهایی و به همراه $FeSO_4$ بود. بالاترین درصد حذف هگزاکلروبنزن ۵۷٪ بدست آمد؛ با این حال واکنش‌های اکسیداسیون در این آزمایش‌ها هیچ وابستگی pH را در محدوده $2/9-5$ نشان نداد [24]. همچنین از دیگر پژوهش‌های مرتبط می‌توان به حذف آلاینده‌های مخلوط فنانترون و سرب به صورت هم‌زمان با تلفیق روش الکتروکنتیک با سورفکتانت Tween 80 و عامل کمپلکس‌ساز EDTA اشاره نمود. درصد حذف آلاینده‌های سرب و فنانترون از خاک رس-ماسه به ترتیب ۷۰ و ۹۰٪ بدست آمد [25]. در پژوهش دیگر راندمان حذف کل ترکیبات هیدروکربنی نفتی (TPH) از خاک‌های رسی با استفاده از محلول‌های الکترولیت $MgSO_4$ و NaOH در مدت زمان ۲ هفته با اعمال پتانسیل الکتریکی ۱ ولت بر سانتی‌متر خاک بررسی شد. بهترین راندمان حذف ترکیبات نفتی مربوط به استفاده از محلول الکترولیت NaOH با اعمال ولتاژ ۱ ولت بر سانتی در مدت زمان ۲ هفته با راندمان حذف ۳۹٪ بود [26]. در پژوهش مرتبط با این تحقیق، حذف ترکیبات هیدروکربنی فنل

۱. Total Petroleum Hydrocarbon

عوامل، سلول به صورت سامان منزوی، ایزوله شد. همچنین برای ایجاد پتانسیل الکتریکی مابین دو الکترود و اندازه‌گیری شدت جریان الکتریکی برقرار شده از منبع تغذیه (مدل DAZHENG) و مولتی‌متر (مدل VC97) استفاده شد. پس از جایگذاری خاک آلوده و الکترودها در محفظه مورد نظر، خاک آلوده شده در سلول متراکم شد و به منظور جلوگیری از ورود ذرات خاک به محفظه‌ها آند و کاتد، کاغذ صافی بین محفظه خاک آلوده و صفحات مشبک قرار داده شد. با توجه به ایجاد محیط اسیدی و قلیایی در آند و کاتد پس از برقرار پتانسیل الکتریکی، برای اندازه‌گیری و تنظیم pH مخازن در حین انجام فرآیند الکتروکیتیک در تمام آزمایش‌ها از pH متر مدل Hanna hi 8424 بهره برده شد. الکترودهای مصرفی در این پژوهش از نوع گرافیت ضد خوردگی (محیط اسیدی) با ضخامت ۵/ و ارتفاع ۱۲ سانتی‌متر در داخل محفظه الکترولیت قرار داده شد. شماتیک سلول الکتروکیتیک و الکترودهای استفاده شده در شکل (۱) نشان داده شده است.

و کروژین و فلزات سنگین کروم، روی، کادمیم و مس از خاک با روش الکتروکیتیک به همراه جذب روی دیوار کربن فعال گرانولار با دو ولتاژ متفاوت ۰/۶ و ۱ ولت بر هر سانتی-متر انجام شد. پس از طی مدت زمان ۲۱ روز با استفاده از دیواره کربن فعال و ولتاژ ۱ میزان حذف فنل و کروژین به ترتیب برابر ۱۰۰ و ۴۹/۸ از خاک بود [27].

با توجه به مطالب ارائه شده می‌توان بیان داشت، اثر کنترل pH، نوع محلول الکترولیت و افزایش ولتاژ در بهبود راندمان پاکسازی ترکیبات هیدروکربنی از خاک‌های متراکم و ریز دانه با استفاده از روش الکتروکیتیک موثر است. از این‌رو در این پژوهش راندمان حذف کروژین به عنوان آلاینده هیدروکربنی که شامل طیف وسیعی از انواع ترکیبات مضر و مخاطره آمیز است، از خاک کائولینیت با استفاده از روش الکتروکیتیک به صورت مجزا و با تلفیق عامل‌های بهبود-دهنده کنترل pH و افزایش ولتاژ بررسی شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مشخصات تجهیزات

با توجه به بررسی پژوهش‌های پیشین، سلول الکتروکیتیک استفاده شده در این پژوهش با هدف انتقال طولی آلاینده در نمونه خاک و با در نظرگیری سایر عوامل تاثیر گذار در انجام آزمایش‌ها طراحی شد. سلول الکتروکیتیک همان‌طور که در شکل (۱) نشان داده شده است، از جنس پلکسی‌گلاس با ابعاد ۲۲×۸×۱۰ (به ترتیب طول، عرض و ارتفاع)، به شکل مکعب مستطیل شامل دو محفظه آنولیت و کاتولیت به طول ۴ سانتی‌متر، محل قرارگیری الکترودها به طول ۱ سانتی‌متر و محل جایگذاری خاک آلوده به طول ۱۲ سانتی‌متر است. به منظور جلوگیری از تماس مستقیم الکترودها با خاک، سهولت انتقال جریان الکترواسمز و ترکیب کروژین از میان خاک؛ دیواره‌های مشبک از جنس پلکسی‌گلاس برای جداسازی خاک آلوده از محفظه‌های آنولیت و کاتولیت طراحی شد. الکترودها در محفظه‌های مشبک پلکسی‌گلاس (به طول ۱ سانتی‌متر) در آنولیت و کاتولیت جایگذاری شدند. برای حفظ اطمینان بیشتر و جلوگیری از تبخیر احتمالی آلاینده و سایر

شکل ۱. شماتیک سلول الکتروکیتیک

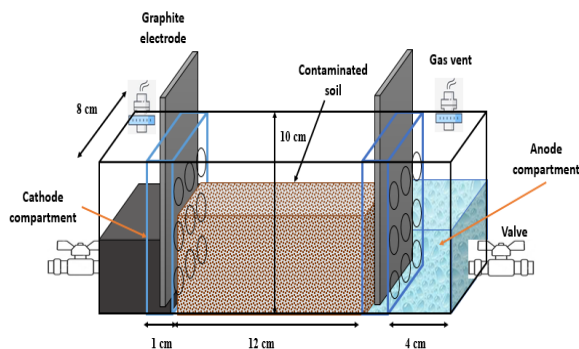


Fig. 1. Electrokinetic cell schematic

۲-۲- مشخصات آلاینده و خاک

در این پژوهش برای آلوده نمودن خاک از کروژین که یک برش از نفت خام محسوب می‌شود، استفاده شد. این ترکیب شامل هیدروکربن‌های مختلف بوده که در ساختار خود هر ملکول دارای ۱۰ تا ۱۶ اتم کربن هستند و در دمای بین ۱۵۰ تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد در برج تقطیر به دست می‌آید کروژین به دلیل فشار بخار پایین پس از جذب روی خاک در سطح ذرات باقی مانده و به راحتی تبخیر نمی‌شود؛ از طرف دیگر

شکل ۲. آزمایش پراش پرتو ایکس خاک (XRD)

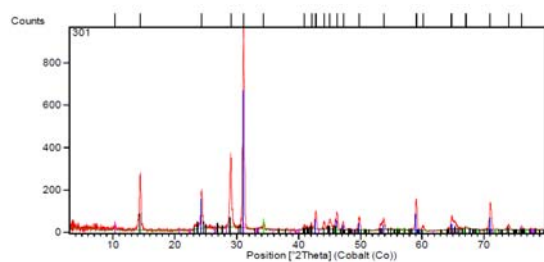


Fig. 2. Soil X-ray diffraction (XRD)

جدول ۲. ترکیب کانی‌های تشکیل دهنده خاک رس کائولینیت با استفاده

از XRD

Mineralogy	
Type of mineral	Mass percentage
Kaolinite	61±2
Major Phase: Quartz	30±2
Major Phase: Calcite	2.5±0.5
Feldspar	-
Other Minerals	6

Table 2. Composition of kaolinite clay soil minerals using XRD

طبق شکل (۳) خاک مصرفی برای آزمایش‌ها با استفاده از آزمایش XRD آنالیز شد. با توجه به پیک‌های نمودار و جدول (۲) ترکیب کانی‌های اصلی خاک مصرفی به ترتیب از نوع کائولینیت، کوارتز و کلسیت بودند. علاوه بر این مطابق آنالیز XRF (ساختار شیمیایی خاک) عناصر اصلی موجود در نمونه خاک، اکسیدهای سیلیس و آلومینیوم با درصدهای ۶۴ و ۲۳ عناصر تشکیل دهنده غالب خاک کائولینیت مصرفی بودند. همچنین مشخصات فیزیکی خاک مصرفی از جمله حد روانی، حد خمیری و شاخص روانی و ظرفیت تبادل کاتیونی خاک مطابق جدول (۳) است.

جدول ۳. مشخصات فیزیکی- شیمیایی و ظرفیت تبادل کاتیونی خاک

Parameters		Value
CEC		18.31 meq/100g
Soil property	Finer than 0.075 mm	100 % (ASTM D422)
Liquid limit		39.60 (ASTM D 4318)
Plastic limit		16.35 (ASTM D 4318)
Plastic index		23.25 (ASTM D 4318)
USCS classification		CL
Low plasticity clay		

Table 3. Physicochemical properties and cation exchange capacity of the soil

افزایش تغییرات دمایی در طول فرآیند الکتروکیتیک در آزمایش‌های مختلف با توجه به ویژگی‌های شیمیایی این ترکیب و ایزوله بودن سلول بر روی تبخیر آن محسوس نیست. دانسیته این ترکیب حدود ۰/۸ گرم بر سانتی‌متر مکعب است؛ که افزایش چگالی آن معرف وجود درصد بیشتری از هیدروکربن‌های نفتی و معطره (آروماتیک) خواهد بود؛ و کیفیت آن بستگی به نوع اجزاء تشکیل‌دهنده و محدوده نقطه‌جوش آن دارد. در جدول (۱) به مشخصات بیشتر این ترکیب اشاره شده است.

جدول ۱. مشخصات شیمیایی و مخاطرات کروژین [28]

specification	
Formula	C10-C16
CAS	8008-20-6
Density	0.8 g/cm ³
Boiling Point	150-300 °C
Vapor Pressure	0.23 mmHg at 20 °C
Solubility	In-soluble
Toxicity	Dangerous

Table 1. Chemical characteristics and toxicity of kerosene [28]

با توجه به جدول (۱) کروژین ترکیبی اشتعال آور بوده و ممکن است در اثر استنشاق باعث خواب آلودگی یا سرگیجه و همچنین باعث تحریک سیستم تنفسی شود. آثار این ترکیب به صورت دراز مدت در تماس با محیط‌های آبی و خاک غیر قابل اجتناب است. بدین منظور حذف این ترکیب از محیط خاک اهمیت ویژه‌ای خواهد داشت. خاک استفاده شده در این پژوهش با توجه به کاربرد روش الکتروکیتیک برای خاک‌های با نفوذپذیری پایین، از نوع خاک میکرونیزه کائولینیت با کد ZWMK1 از شهرستان مرند تهیه شد. شکل (۲) معرف مقدار ترکیبات مختلف در نوع خاک استفاده شده از نظر کانی-شناسی با توجه به آنالیز XRD است، که جزییات دقیق ترکیب کانی‌های متشکل خاک رس مصرفی (کائولینیت) با استفاده از آزمایش پراش پرتو ایکس مطابق جدول (۲) بود.

مولار)، عامل‌های بهبود دهنده کنترل pH و افزایش ولتاژ تا ۲ ولت بر سانتی‌متر مد نظر قرار گرفت. برای کنترل pH در مخازن آند و کاتد به ترتیب از سدیم هیدروکسید ۱ مولار و سیتریک اسید ۱ نرمال استفاده شد. جزئیات بیشتر آزمایش‌های انجام شده با توجه به ماهیت هر کدام مطابق جدول (۴) ارائه شده است.

جدول ۴. مشخصات آزمایش‌های انجام شده با استفاده از روش الکتروکینتیک

Ex. no	Experiment type	Voltage (V)	Electrolyte	Time(day)
1	Without Improvement Technique	18	Tap water	7
2	Without Improvement Technique	18	KNO ₃	7
3	Without Improvement Technique	18	KNO ₃	5
4	pH control	18	KNO ₃	7
5	Increased voltage	24	KNO ₃	7

Table 4. Specifications of experiments performed using electrokinetic method

پس از طی مدت زمان مربوطه برای هر آزمایش خاک در راستای طولی به ۵ قسمت مساوی تقسیم و از روش استاندارد EPA3540 که مناسب برای استخراج ترکیبات هیدروکربنی فرار و نیمه‌فرار از خاک است، برای جداسازی کروژین از خاک آلوده مورد استفاده قرار گرفت [29]. غلظت باقی‌مانده کروژین در خاک بعد از استخراج و فیلتر نمودن، به دستگاه کالیبره شده کروماتوگرافی گازی مدل Boffin 3520A تزریق شد. پس از مشاهده تمام پیک‌ها و کالیبره کردن دستگاه، غلظت باقی‌مانده کروژین در خاک قرائت شد. برای کالیبره نمودن دستگاه کروماتوگرافی گازی ۷ غلظت متفاوت از کروژین (غلظت‌های پایین‌تر و بالاتر از ۵۰۰۰ mg/Kg) در خاک در نظر گرفته شد. با استفاده از روش استاندارد ذکر شده، کروژین از خاک آلوده استخراج و برای کالیبره نمودن به دستگاه تزریق شد.

۳- نتایج و بحث:

۳-۱- جریان الکترواسمز

در ۳ آزمایش اول هدف بررسی زمان و نوع محلول

در جدول (۳) با توجه به توزیع دانه‌بندی ذرات خاک و طبق سیستم طبقه‌بندی یکپارچه خاک (USCS^۲)، خاک را می‌توان به عنوان خاک رس با انعطاف پذیری کم (CL) طبقه‌بندی کرد. همچنین با توجه به مشخصات فیزیکی - شیمیایی خاک در جدول (۳) خاک مورد نظر دارای هدایت هیدرولیکی پایین است. از طرف دیگر با توجه به ماهیت رسی و ریز دانه بودن، خاک دارای ظرفیت تبادل کاتیونی نسبتاً بالا است؛ که توانایی بالایی در نگهداری آب دارد.

۲-۳- برنامه آزمایش‌ها

در این پژوهش ۵ آزمایش متفاوت مطابق جدول (۴) برای بررسی اثر زمان، نوع محلول الکترولیت و عامل‌های بهبود دهنده برای حذف کروژین با روش الکتروکینتیک بررسی شد. رطوبت اولیه خاک به منظور همگن شدن یکسان آلاینده در تمام آزمایش‌ها ۴۰٪ و غلظت آلاینده برابر ۵۰۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم در نظر گرفته شد. برای آلوده نمودن خاک به صورت مصنوعی مقدار لازم از کروژین برای غلظت ۵۰۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک توزین و با نسبت حجمی یکسان با استون و ان-هگزان مخلوط و به خاک اضافه شد، سپس به منظور اختلال کامل خاک و آلاینده به مدت یک هفته زیر هود آمیخته شد؛ همچنین در طول این مدت حلال‌های مصرفی از خاک تبخیر شده و خاک آلوده به کروژین باقی می‌ماند. سپس خاک آلوده با رطوبت اولیه ۴۰٪ درون محفظه سلول الکتروکینتیک برای انجام آزمایش‌ها قرار داده شد. به منظور جلوگیری از ورود ذرات خاک به درون محفظه آنولیت و کاتولیت از فیلتر واتمن شماره ۴۲ بین خاک آلوده و محلول الکترولیت استفاده شد. ابتدا برای بررسی زمان بهینه، حذف کروژین در زمان‌های ۵ و ۷ روز با استفاده از روش الکتروکینتیک بدون عامل بهبود دهنده مد نظر قرار گرفت. سپس در آزمایش بعد بازدهی محلول الکترولیت آب مقطر و نیترات پتاسیم برای حذف کروژین در مدت زمان بهینه تعیین شده با یکدیگر مقایسه شدند. با بدست آمدن زمان بهینه (۷ روز) و محلول الکترولیت مناسب (نیترات پتاسیم ۰/۰۱

2. Unified Soil Classification System

نیترا تپتاسیم بود. با وجود نرخ بالای جریان الکترواسمز در آزمایش اول که از آب مقطر به عنوان محلول الکتروولیت استفاده شد، راندمان حذف کروزین در مقایسه با سایر آزمایش‌ها پایین بود. ماهیت آبگریز آلاینده سبب دستیابی به راندمان حذف بالاتر طی استفاده از محلول الکتروولیت نیترا تپتاسیم شده است.

۳-۲- تغییرات pH مخازن آنولیت و کاتولیت

تغییرات pH در مخازن آنولیت و کاتولیت با توجه به تولید یون‌های H^+ و OH^- طی واکنش الکترولیز آب سبب ایجاد محیط اسیدی و قلیایی به ترتیب در آند و کاتد خواهد شد. همان‌گونه که در شکل (۴) نشان داده شده است، با توجه به نمودار تغییرات pH در مقابل Eh برای الکترولیز آب در محدوده پتانسیل اکسیداسیونی بالاتر از ۱ ولت، سبب اکسایش و تبدیل آب به یون H^+ و گاز O_2 و در محدوده پتانسیل احیایی پایین‌تر از صفر سبب احیا شدن و تولید یون OH^- و گاز H_2 شده است. از این رو تغییرات pH در آند روند نزولی و در کاتد روند افزایشی دارد. با توجه به واکنش‌های الکترولیز آب در آنولیت و کاتولیت همان‌گونه که بیان شد، مطابق شکل (۵) روند تغییرات pH در محفظه آند در آزمایش ۱، ۲، ۳ و ۵ نزولی ($pH=2$) و پایین‌تر) و نشان دهنده ایجاد محیط اسیدی بیشتر در طی مدت زمان بالاتر و محفظه کاتد روند افزایشی ($pH=12$ و بالاتر) در طول زمان و نشان‌دهنده محیط قلیایی در محفظه کاتد است؛ که این روند در پژوهش‌های گذشته نیز دیده شده است [31, 32]. در آزمایش ۱ نسبت به آزمایش‌های ۲، ۳ و ۵ حجم باز منافذ خاک، ایجاد ارتباط بیشتر بین محفظه آند و کاتد در نتیجه محلول الکتروولیت استفاده شده در طول پروفیل خاک سبب شد، که نرخ جریان الکترواسمز (۵۵۵ میلی‌لیتر) و مهاجرت الکتریکی یون‌های H^+ و OH^- به سمت کاتد و آند در نتیجه منافذ باز محیط متخلخل خاک افزایش یابد؛ از این رو مطابق شکل (۵) کاهش کمتر تغییرات pH در محفظه آند و همچنین افزایش کمتر تغییرات pH در محفظه کاتد مشاهده شد. در نتیجه در آزمایش ۱ تغییرات pH در هر دو محفظه نسبت به آزمایش‌های دیگر کمتر تحت تاثیر قرار گرفته است. با توجه به پیشرفت جبهه اسیدی و

الکتروولیت مناسب برای دستیابی به افزایش راندمان حذف کروزین از خاک کاتولینیت بود. حجم تجمعی جریان الکترواسمز در آزمایش‌های ۲، ۱ و ۳ به ترتیب برابر ۵۵۵، ۳۶۷ و ۱۲۶/۵ میلی‌لیتر در مدت زمان ۵ و ۷ روز با استفاده از محلول الکتروولیت آب مقطر و نیترا تپتاسیم مطابق شکل (۳) بوده است. محلول الکتروولیت استفاده شده (آب مقطر) در آزمایش اول سبب افزایش حجم جریان الکترواسمز شد. در آزمایش ۲ و ۳ که از محلول الکتروولیت نیترا تپتاسیم استفاده شده به دلیل اشغال شدن حجم متخلخل خاک با رسوبات نمک مورد استفاده در نزدیکی کاتد حجم جریان الکترواسمز با کاهش مواجه بوده است. در آزمایش ۴ و ۵ از عامل بهبوددهنده کنترل pH و افزایش ولتاژ ۲ ولت بر سانتی‌متر در حضور محلول الکتروولیت نیترا تپتاسیم بهره برده شد. نرخ حجمی جریان الکترواسمز در این دو آزمایش در مدت زمان ۷ روز به ترتیب ۳۷۲ و ۴۵۲ میلی‌لیتر مطابق شکل (۳) بود. استفاده از عوامل کنترل کننده pH سبب گرفتگی و بسته شدن منافذ خاک در طی زمان شد، به ویژه با نزدیک شدن به زمان انتهایی آزمایش نرخ حجمی جریان الکترواسمز با افزایش پتانسیل زتای خاک و پر شدن حجم منافذ با کاهش بیشتری روبرو بود. در آزمایش ۵ با افزایش ولتاژ نرخ سینتیکی واکنش‌های الکترولیز آب در آند و کاتد، سرعت مهاجرت یون‌های محلول و شدت جریان الکتریکی افزایش می‌یابد؛ از این رو آزمایش ۵ در مدت زمان ۷ روز حجم جریان الکترواسمز بیشتر با روند صعودی بالاتری نسبت به آزمایش ۴ با عامل بهبوددهنده کنترل pH تجربه کرده است. با پیشروی جبهه اسیدی در طول زمان pH خاک در بخش‌های نزدیک آند به پایین‌تر از pH_{ZPC} ($pH_{ZPC} = 7/22$) کاهش پیدا نموده، در نتیجه پتانسیل زتای خاک افزایش و ذرات خاک دارای بار مثبت می‌شود. از این رو در انتهای تمام آزمایش‌ها حجم جریان الکترواسمز در مقایسه با شروع آزمایش‌ها کاهش چشم‌گیری داشته است، که این روند در پژوهش‌های گذشته نیز دیده شده است [30]. در آزمایش‌های انجام شده بیشترین نرخ جریان الکترواسمز مربوط به آزمایش ۱ و ۴ بود، که محلول الکتروولیت مورد استفاده در آن‌ها به ترتیب آب مقطر و

ها به سمت الکترودهای با بار مخالف، گرفتگی منافذ و رسوب نمک‌ها، افزایش دما و مقاومت الکتریکی خاک بود. در آزمایش ۱ و ۲ که هدف بررسی نوع محلول الکترولیت آب مقطر و نیترات پتاسیم بود، شدت جریان الکتریکی مطابق شکل (۶) در شروع آزمایش به ترتیب ۱۱ و ۱۵ میلی آمپر بود، و سپس به بیشترین مقدار ۲۹ و ۲۶ میلی آمپر پس از طی مدت زمان ۶۰ و ۴۰ ساعت از شروع آزمایش رسید، پس از آن روند کاهشی تا ۱۸ و ۲۰ میلی آمپر در انتهای آزمایش داشته است. بیشینه شدت جریان الکتریکی در آزمایش ۳ که به بررسی زمان ۵ روز با استفاده از محلول الکترولیت نیترات پتاسیم پرداخت برابر ۳۳ میلی آمپر پس از طی مدت زمان تقریباً ۶۰ ساعت از شروع آزمایش بود. شدت جریان الکتریکی بالاتر مرتبط با توزیع بیشتر یون‌های محلول، حجم باز منافذ خاک، نوع محلول الکترولیت و پتانسیل الکتریکی اعمال شده است. استفاده از عامل‌های بهبود دهنده کنترل pH و افزایش ولتاژ در آزمایش‌های ۴ و ۵ مطابق شکل (۶) سبب بهبود شدت جریان الکتریکی تا ۹۴ و ۴۸ میلی آمپر شد.

استفاده از عوامل کنترل pH (سدیم هیدروکسید و سیتریک اسید) در آند و کاتد سبب توزیع بیشتر یون‌های موجود در محیط و مهاجرت آن‌ها به سمت الکترود با بار مخالف شد، از این‌رو با اضافه نمودن عوامل کنترل کننده pH شدت جریان

قلیایی در خاک آلوده از طرفین سبب ایجاد یک محیط خشی در قسمت دوم و یا سوم خاک از سمت آند شده است. در آزمایش ۴ همان‌گونه که در شکل (۵) نشان داده شده است؛ با کنترل pH محفظه آند و کاتد، pH تقریباً در محدوده خشی نگه داشته شد. با کنترل pH در آزمایش ۴ در هر دو محفظه با توجه به ایجاد شرایط اسیدی و قلیایی در محفظه آند و کاتد نرخ سینتیکی تولید یون‌های H^+ و OH^- به دلیل مقابله با شرایط ایجاد شده سریع‌تر خواهد بود. در نتیجه کاهش و افزایش pH در مخزن آند و کاتد با سرعت بالاتر پس از کنترل pH نسبت به سایر آزمایش‌ها رخ داده است.

۳-۳- شدت جریان الکتریکی

با توجه به شکل (۶) روند تغییرات شدت جریان الکتریکی به طور کلی در ۵ آزمایش ابتدا طبق روند صعودی افزایش یافته، سپس به بیشترین مقدار خود رسیده و پس از آن روند نزولی و یا ثابتی با توجه به ماهیت هر آزمایش تا انتها رقم زده است. روند افزایشی شدت جریان الکتریکی در ابتدای تمام آزمایش‌ها به دلیل وجود و توزیع مناسب یون‌های محلول در دسترس، سرعت واکنش‌های الکترولیز در آند و کاتد، حجم باز منافذ خاک و نوع محلول الکترولیت بود. پس از طی مدت زمان لازم که برای هر آزمایش متفاوت بوده است، با حداکثر توزیع و مهاجرت یون‌ها به سمت الکترود با بار مخالف، واکنش‌های الکترولیز و غلظت آلاینده به بیشترین مقدار خود خواهد رسید. روند نزولی و یا ثابت شدت جریان پس از دستیابی به بیشترین مقدار خود به دلیل کاهش مهاجرت یون-

شکل ۳. نرخ حجمی تجمع یافته جریان الکترولاسمز در کاتولیت

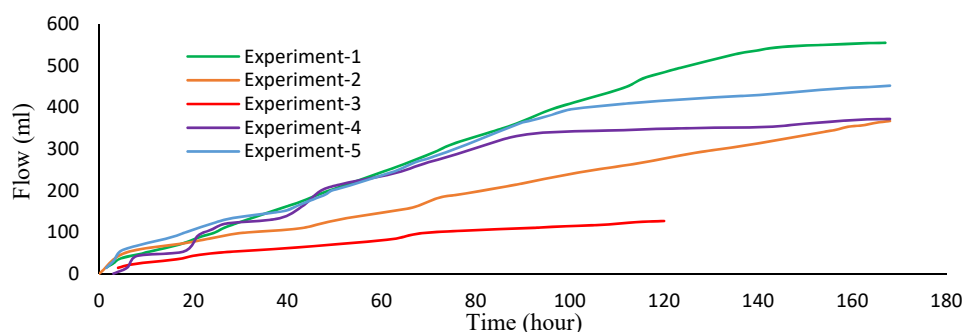


Fig. 3. Cumulative electroosmotic flow in catholyte

قسمت مساوی از سمت آند به کاتد تقسیم شد و تغییرات pH خاک در ۵ قسمت پروفیل خاک از نزدیکترین فاصله به آند تا کاتد اندازه‌گیری شد. همان‌گونه که در شکل (۷) نشان داده شده است، تغییرات pH خاک در بخش اول خاک نزدیک به محفظه آند در ۵ آزمایش در بازه بین ۱-۳ و در نزدیک‌ترین بخش نزدیک به کاتد در بازه بین ۱۱-۱۲ قرار داشت. پایین و بالا بودن pH خاک در نزدیک‌ترین فواصل به مخزن آند و کاتد با توجه به واکنش‌های الکترولیز نشان‌دهنده پیشروی جبهه اسیدی از سمت آند به کاتد و پیشروی جبهه قلیایی از

الکتریکی با مهاجرت یون‌ها حداکثر تا ۹۴ میلی‌آمپر افزایش یافته و پس از مهاجرت آن‌ها دوباره با کاهش همراه بود. از طرف دیگر در آزمایش ۵ با افزایش پتانسیل الکتریکی اعمال شده، نرخ سیستیکی واکنش‌های الکترولیز در آند و کاتد سرعت گرفت. مطابق شکل (۶) بیشترین شدت جریان الکتریکی در این آزمایش ۴۸ میلی‌آمپر بود؛ که با افزایش نرخ سیستیکی واکنش‌های الکترولیز، تولید یون‌های H^+ و OH^- بهبود یافته و در نتیجه انتقال این یون‌ها به سمت کاتد و آند، شدت جریان الکتریکی افزایش یافته است

۳-۴- pH خاک

پس از اتمام زمان آزمایش‌ها خاک در راستای طولی به ۵

شکل ۵. تغییرات pH محفظه آنولیت و کاتولیت در زمان‌های مختلف

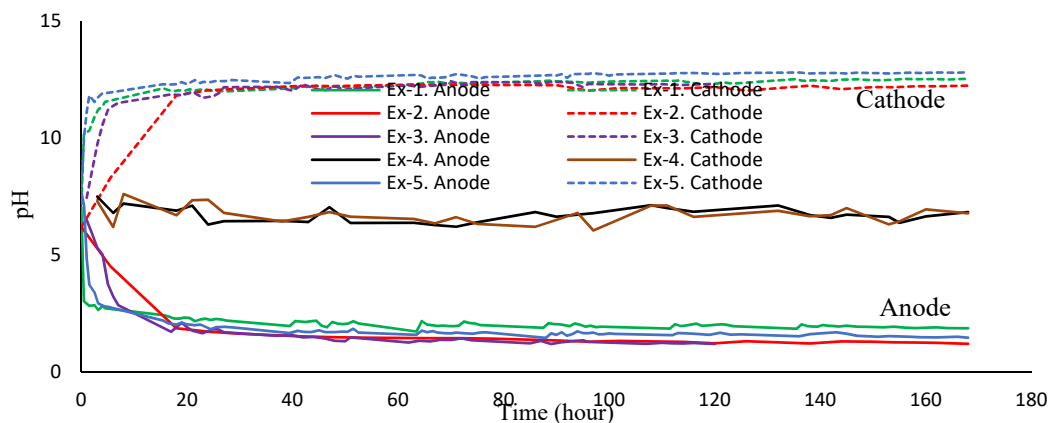


Fig. 5. Anolyte/ catholyte pH compartment changing by the time

شکل ۶. تغییرات شدت جریان الکتریکی (میلی‌آمپر) بر حسب زمان

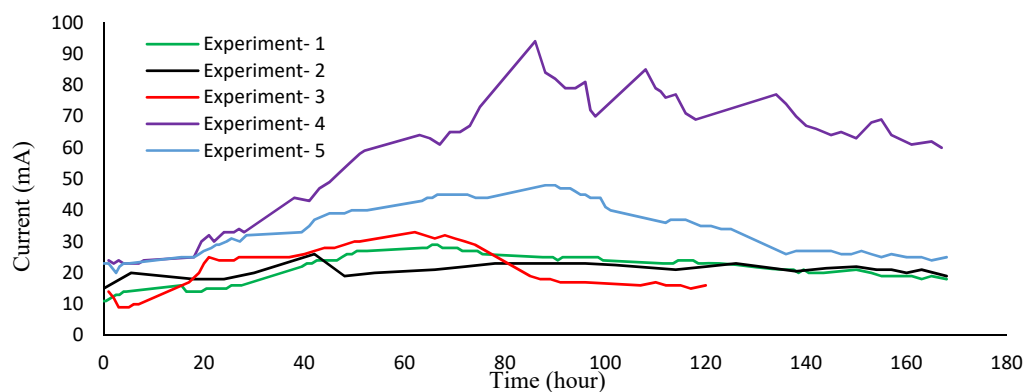


Fig. 6. Changing current intensity (mA) versus time

شکل ۷. تغییرات pH خاک پس از اتمام آزمایش‌ها از نزدیک‌ترین فاصله به آند تا سمت کاتد

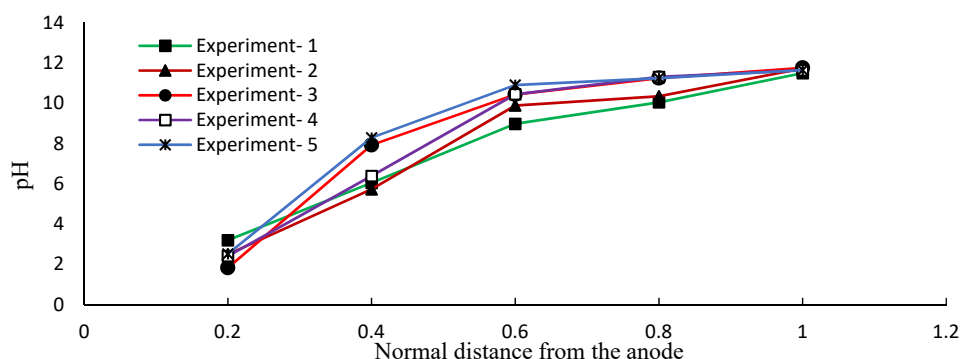


Fig. 7. pH variations of the soil sample after each test from the nearest distance of anode to cathode

سمت قطب مخالف در نتیجه مهاجرت الکتریکی منتقل شدند. با توجه به حجم قابل توجه جریان الکترواسمز در این آزمایش (۴۵۲ میلی‌لیتر) و شدت جریان الکتریکی قابل ملاحظه در نتیجه ولتاژ اعمال شده، نرخ سیستیکی واکنش‌های الکترولیز در آند و کاتد و همچنین مهاجرت یون‌های H^+ و H^- به سمت الکتروود با بار مخالف در نتیجه مهاجرت الکتریکی افزایش پیدا نمود. به طور کلی دلایل اصلی اختلاف pH پروفیل‌های میانی خاک با pH نزدیک‌ترین بخش‌ها به آند و کاتد، پیشرفت مناسب جبهه قلبایی (مهاجرت یون OH^-)، نوع آلاینده، حجم جریان الکترواسمز و ظرفیت بافری نسبتاً بالای خاک بود.

۳-۵- غلظت باقی‌مانده کروژین

در شکل (۸) درصد حذف کروژین در بخش‌های مختلف خاک با استفاده از روش الکتروکیتیک به تنهایی و با استفاده از عامل‌های بهبود دهنده در آزمایش‌های مختلف ارائه شده است. میانگین درصد حذف کروژین در ۳ آزمایش اول که هدف بررسی زمان و نوع محلول الکترولیت بود، به ترتیب برابر ۳۳/۰۲، ۵۰ و ۴۷/۲۴ مطابق شکل (۸) بود. در این آزمایش‌ها غلظت کروژین طی سازوکار اصلی الکترواسمز از فواصل نزدیک به آند کم و در بخش‌های نزدیک به کاتد و بخش میانی خاک افزایش پیدا کرده است. در آزمایش دوم غلظت باقی‌مانده کروژین در خاک با توجه با استفاده از محلول الکترولیت نیترا پتاسیم و مدت زمان ۷ روز به نصف مقدار غلظت اولیه آلاینده در شروع آزمایش رسید.

همچنین در آزمایش ۱ و ۳ به دلیل محلول الکترولیت نامناسب و مدت زمان کمتر این راندمان به ترتیب ۱۶/۹۸ و ۲/۷۶ درصد کمتر از ۵۰ درصد راندمان حذف کروژین در آزمایش ۲ بود. در

سمت کاتد به آند در نتیجه تولید یون‌های H^+ در آند و OH^- در کاتد است. تغییرات pH بخش‌های مختلف خاک با توجه به شکل (۷) در آزمایش ۱، ۲ و ۳ که به بررسی محلول الکترولیت (پتاسیم نیترا و آب مقطر) و زمان بهینه پرداخته شد؛ در نزدیک‌ترین فاصله به آند به ترتیب برابر ۳/۲، ۵/۲ و ۱/۸۳ و در نزدیک‌ترین فاصله به کاتد برابر ۱۱/۵، ۱۱/۷۳ و ۱۱/۷۶ بود. در آزمایش ۱، ۲ و ۳ در قسمت میانی خاک از سمت آند به کاتد تغییرات pH به ترتیب از ۶/۰۵ تا ۱۰/۰۵، ۵/۷۳ تا ۱۰/۳۵ و ۷/۹۳ تا ۱۱/۲۵ بود. تغییرات pH بالاتر پروفیل خاک قسمت میانی آزمایش ۱ ناشی از مهاجرت دائم یون‌های H^+ و OH^- به سمت الکتروود با بار مخالف است. در آزمایش‌های ۴ و ۵ همان‌گونه که در شکل (۷) نشان داده شد، با توجه به استفاده از عامل‌های بهبوددهنده کنترل pH افزایش پتانسیل الکتریکی تا ۲ ولت بر سانتی‌متر، تغییرات pH در نزدیک‌ترین و دورترین فاصله از سمت آند به ترتیب برابر ۲/۴۱، ۲/۵۲ و ۱۱/۶۴، ۱۱/۶۵ بود. برخلاف انتظار در آزمایش ۴ با توجه به استفاده از عامل بهبوددهنده کنترل pH تغییرات در قسمت‌های میانی خاک سبب ایجاد محیط اسیدی بیشتری نسبت به آزمایش ۵ که از عامل افزایش ولتاژ استفاده شد بود. در آزمایش ۴ دلیل کاهش بیشتر pH در نزدیک‌ترین بخش خاک به آند نسبت به آزمایش‌های بدون کنترل pH، سرعت واکنش الکترولیز در آند است که سبب تولید بیشتر H^+ برای مقابله با شرایط قلبایی ایجاد شده است [22]. در آزمایش ۵ با اعمال ولتاژ بالاتر، سرعت واکنش‌های الکترولیز در هر دو محفظه افزایش پیدا کرد و یون‌های تولید شده به

۴- نتیجه گیری

هدف از انجام این پژوهش بررسی راندمان حذف کروزین به عنوان نماینده ترکیبات آلی از یک خاک ریزدانه و با نفوذپذیری پایین مانند کائولینیت با استفاده از روش الکتروکیتیک بود. به طور کلی در این پژوهش ۵ آزمایش برای بررسی محلول الکترولیت، زمان مناسب و نوع عامل بهبوددهنده انجام شد. از آنجایی که روش الکتروکیتیک به تنهایی برای پاکسازی ترکیبات آلی از خاک ریزدانه مناسب نبود، از عامل‌های بهبوددهنده کنترل pH و افزایش ولتاژ تا ۲ ولت بر هر سانتی متر خاک بهره برده شد.

۱- مدت زمان ۷ روز با بهره‌گیری از محلول الکترولیت نیترات پتاسیم، راندمان حذف ۵۰ درصد برای کروزین با استفاده از روش الکتروکیتیک بدون هیچ عامل بهبوددهنده‌ای در پی داشت.

۲- برخلاف انتظار استفاده از عامل بهبوددهنده کنترل pH با وجود نرخ تقریباً بالای جریان الکترواسمز و شدت جریان الکتریکی بالا منجر به کاهش ۲/۳۱ درصدی راندمان حذف کروزین از خاک نسبت به آزمایش بدون کنترل pH با شرایط مشابه شد.

۳- بهره‌گیری از عامل بهبوددهنده افزایش ولتاژ تا ۲ ولت بر سانتی متر خاک در روش الکتروکیتیک، با توجه به حجم قابل ملاحظه جریان الکترواسمز (۴۵۲ میلی‌لیتر)، بیشینه‌ی شدت جریان الکتریکی (۴۸ میلی‌آمپر) و همچنین افزایش نرخ سیستیکی واکنش‌های الکترولیز در آند و کاتد با اختلاف تقریباً ۱۲ درصد، راندمان حذف کروزین برابر ۶۳/۴۳ درصد بود. با توجه به ماهیت هیدروکربنی و جذب بالای کروزین به خاک ریزدانه راندمان حذف کروزین وابسته سازوکارهای مختلف الکتروکیتیک بوده، و از جمله مهم‌ترین آنها سازوکار جریان الکترواسمز است؛ از این رو بیشتر غلظت کروزین از بخش‌های نزدیک به آند در نتیجه بار سطحی ذرات ریز دانه کائولن با جریان الکترواسمز مهاجرت و در فواصل نزدیک به محفظه کاتد و بخش‌های میانی خاک تجمع پیدا کرد. در تمام آزمایش‌ها pH در بخش‌هایی از خاک بالاتر از pH_{ZPC} بوده و جریان الکترواسمز معکوس در نتیجه افزایش پتانسیل زتای

آزمایش ۴ و ۵ میانگین درصد راندمان حذف کروزین همان‌گونه که در شکل (۸) نمایش داده شده است، در تمام بخش‌های خاک با بهره‌گیری از عامل بهبوددهنده کنترل pH و افزایش ولتاژ برابر ۴۷/۶۹ و ۶۱/۴۳ بود. در آزمایش ۴ برخلاف انتظار با به کارگیری عامل بهبوددهنده کنترل pH در هر دو مخزن راندمان حذف کروزین کمتر بود. کنترل pH در روش الکتروکیتیک سبب کاهش راندمان حذف کروزین با توجه به گرفتگی منافذ در نزدیکی کاتد و کاهش انتقال کروزین در نتیجه استفاده از این عامل بهبوددهنده شد. در آزمایش ۵ با اعمال ولتاژ ۲ ولت بر هر سانتی متر، شدت جریان الکتریکی و جریان الکترواسمز بهبود پیدا کرده و ضمن افزایش حجم تخلخل خاک و انتقال کروزین از این منافذ، غلظت باقی‌مانده آن در خاک تقریباً به کمتر از نصف مقدار اولیه در شروع آزمایش رسید. آزمایش چهارم ۱۳/۷۴ درصد راندمان حذف کمتری نسبت به آزمایش ۵ با درصد حذف ۶۱/۴۳ داشته است. بنابراین بالاترین راندمان حذف کروزین متعلق به آزمایش ۲ و ۵ با ۵۰ و ۶۱/۴۳ درصد با استفاده از روش الکتروکیتیک به تنهایی به همراه محلول الکترولیت نیترات پتاسیم و روش الکتروکیتیک به همراه افزایش ولتاژ تا ۲ ولت بر هر سانتی متر خاک و محلول الکترولیت نیترات پتاسیم در مدت زمان ۷ روز بود. ماهیت تمام آزمایش‌های الکتروکیتیک به همراه عوامل بهبوددهنده آن در این پژوهش به همراه درصد حذف کروزین برای هر آزمایش به صورت مجزا در جدول (۵) خلاصه شده است.

جدول ۵. مشخصات آزمایش‌های انجام‌شده به همراه درصد حذف کروزین با تاکید بر نوع آزمایش‌ها

Experiment Number	1	2	3	4	5
Improving Factor	-	-	-	pH Control	Increased voltage
Removal Rate %	33.02	50	47.24	47.69	61.43
Specification	Electrolyte solution: Tap water- 7 Days	Electrolyte solution: KNO ₃ - 7 Days	Electrolyte solution: KNO ₃ - 5 Days	pH Control with citric acid and NaOH- 7 Days	24 V- 7 Days

Table 5. Specifications of the conducted experiments accompanied by the kerosene removal percentage with emphasis on experiments type

- 2017 A review on enhancement techniques of electrokinetic soil remediation. *Pollution*, 3(1), 157–166.
- [10] Virkutyte, J., Sillanpää, M., & Latostenmaa, P. 2002 Electrokinetic soil remediation—critical overview. *Science of the Total Environment*, 289(1–3), 97–121.
- [11] Mao, X., Yang, X., Qin, H., Shao, X., & Zhang, Z. 2018 Mechanisms and Influencing Factors of Electro-Kinetic Enhanced. *Environmental and Analytical Toxicology*, 8, 1–8.
- [12] Acar, Y. B., Gale, R. J., Alshawabkeh, A. N., Marks, R. E., Puppala, S., Bricka, M., & Parker, R. 1995 Electrokinetic remediation: basics and technology status. *Journal of hazardous materials*, 40(2), 117–137.
- [13] Acar, Y. B. & Alshawabkeh, A. N. 1993 Principles of electrokinetic remediation. *Environmental science and technology*, 27(13), 2638–2647.
- [14] Kim, B.-K., Baek, K., Ko, S.-H., & Yang, J.-W. 2011 Research and field experiences on electrokinetic remediation in South Korea. *Separation and purification technology*, 79(2), 116–123.
- [15] Cameselle, C. & Gouveia, S. 2018 Electrokinetic remediation for the removal of organic contaminants in soils. *Current Opinion in Electrochemistry*, 11, 41–47.
- [16] Park, S.-W., Lee, J.-Y., Yang, J.-S., Kim, K.-J., & Baek, K. 2009 Electrokinetic remediation of contaminated soil with waste-lubricant oils and zinc. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1–3), 1168–1172.
- [17] Reddy, K. R., Darko-Kagya, K., & Al-Hamdan, A. Z. 2011 Electrokinetic remediation of pentachlorophenol contaminated clay soil. *Water, Air, and Soil Pollution*, 221(1–4), 35–44.
- [18] Zanjani, A. J., Saeedi, M., & Weng, C.-H. 2012 An Electrokinetic Process Coupled Activated Carbon Barrier for Nickel Removal from Kaolinite. *EnvironmentAsia*, 5(2), 28–35.
- [19] Mulligan, C. N., Yong, R. N., & Gibbs, B. F. 2001 Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering geology*, 60(1–4), 193–207.
- [20] Moghadam, M. J., Moayedi, H., Sadeghi, M. M., & Hajiannia, A. 2016 A review of combinations of electrokinetic applications. *Environmental geochemistry and health*, 38(6), 1217–1227.
- خاک مشاهده نشد. به طور خلاصه استفاده از روش الکتروکینتیک برای پاکسازی خاک آلوده به کروژین با استفاده از محلول الکترولیت و بهره‌گیری روش الکتروکینتیک از عامل بهبوددهنده افزایش ولتاژ در مدت زمان ۷ روز بهترین نتایج راندمان حذف کروژین مابین تمام آزمایش‌های انجام شده در پی داشت.
- ### ۵- مراجع
- [1] Trellu, C., Mousset, E., Pechaud, Y., Huguenot, D., Van Hullebusch, E. D., Esposito, G., & Oturan, M. A. 2016 Removal of hydrophobic organic pollutants from soil washing/flushing solutions: a critical review. *Journal of Hazardous materials*, 306, 149–174.
- [2] Panizza, M. & Cerisola, G. 2009 Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chemical reviews*, 109(12), 6541–6569.
- [3] da Silva, E. B. S., de Lima, M. D., Oliveira, M. M., Costa, E., da Silva, D. R., & Martínez-Huitle, C. A. 2017 Electrokinetic treatment of polluted soil with petroleum coupled to an advanced oxidation process for remediation of its effluent. *International Journal of Electrochemical Science*, 12, 1247–1262.
- [4] Huang, D., Xu, Q., Cheng, J., Lu, X., & Zhang, H. 2012 Electrokinetic remediation and its combined technologies for removal of organic pollutants from contaminated soils. *International Journal of Electrochemical Science*, 7(5), 4528–4544.
- [5] Yeung, A. T. 2010 Remediation technologies for contaminated sites in Advances in environmental geotechnics. *Springer*, 328–369.
- [6] Sharma, H. D. & Reddy, K. R. 2004 Geoenvironmental engineering: site remediation, waste containment, and emerging waste management technologies, *John Wiley and Sons*.
- [7] Marshak, S. 2015 Earth: Portrait of a Planet: 5th International Student Edition, *WW Norton and Company*.
- [8] Shenbagavalli, S. & Mahimairaja, S. 2010 Electrokinetic remediation of contaminated habitats. *African Journal of Environmental Science and Technology*, 4(13), 930–935.
- [9] Jamshidi-Zanjani, A. & Khodadadi Darban, A.

- following a washing process. *CLEAN-Soil, Air, Water*, 38(2), 189–193.
- [27] Lukman, S., Essa, M. H., Mu'azu, N. D., & Bukhari, A. 2013 Coupled electrokinetics-adsorption technique for simultaneous removal of heavy metals and organics from saline-sodic soil. *The Scientific World urnal*, 013, 1-9.
- [28] MSDS from for kerosene 2015 Netherlands.
- [29] EPA, M. 1996 Method 3540C. Soxhlet extraction.
- [30] Lee, H.-H. & Yang, J.-W. 2000 A new method to control electrolytes pH by circulation system in electrokinetic soil remediation. *Journal of Hazardous Materials*, 77(1–3), 227–240.
- [31] Kebria, D. Y., Taghizadeh, M., Camacho, J. V., & Latifi, N. 2016 Remediation of PCE contaminated clay soil by coupling electrokinetics with zero-valent iron permeable reactive barrier. *Environmental Earth Sciences*, 75(8), 699.
- [32] Asadollahfardi, G., Nasrollahi, M., Rezaee, M., & Darban, A. K. 2017 Nickel removal from low permeable kaolin soil under unenbanced and EDTA-enhanced electrokinetic process. *Advances in environmental research*, 6(2), 147–158.
- [21] Comeselle, C., Gouveia, S., Akretche, D. E., & Belhadj, B. 2013 Advances in electrokinetic remediation for the removal of organic contaminants in soils. *Organic Pollutants-Monitoring, Risk and Treatment*, 209–229.
- [22] Saichek, R. E. & Reddy, K. R. 2003 Effect of pH control at the anode for the electrokinetic removal of phenanthrene from kaolin soil. *Chemosphere*, 51(4), 273–287.
- [23] Lee, J.-Y., Kwon, T.-S., Park, J.-Y., Choi, S., Kim, E. J., Lee, H. U., & Lee, Y.-C. 2016 Electrokinetic (EK) removal of soil co-contaminated with petroleum oils and heavy metals in three-dimensional (3D) small-scale reactor. *Process Safety and Environmental Protection*, 99, 186–193.
- [24] Oonnittan, A., Isosaari, P., & Sillanpää, M. 2010 Oxidant availability in soil and its effect on HCB removal during electrokinetic Fenton process. *Separation and purification technology*, 76(2), 146–150.
- [25] Alcántara, M. T., Gómez, J., Pazos, M., & Sanromán, M. A. 2012 Electrokinetic remediation of lead and phenanthrene polluted soils. *Geoderma*, 173, 128–133.
- [26] Jeon, C., Yang, J., Kim, K., & Baek, K. 2010 Electrokinetic removal of petroleum hydrocarbon from residual clayey soil

Effect of Increased Voltage and pH Adjustment to Improve the Efficiency of the Electrokinetic Method to Remove Kerosene from Contaminated Soil

Ali Barati Fardin ¹, Ahmad Khodadadi Darban ^{2*}, Ahmad Jamshidi Zanjani ³

- 1- Master of mining and environment, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University.
- 2- Professor of mineral processing, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University, and Member of the Environmental Research Institute of the Tarbiat Modares University of Tehran.
- 3- Assistant Professor of mineral processing, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University, and Member of the Environmental Research Institute of the Tarbiat Modares University of Tehran.

*akdarban@modares.ac.ir

Abstract

Every year with the expansion and development of industrial and mining activities, millions of tonnes of toxic waste are produced throughout the world. Soil contamination by organic material as a result of various incidents and the leakage of organic compounds into the soil solid porous media will have an adverse effect on the environment. There are several methods for soil remediation contaminated with hydrocarbon compounds. Electrokinetic is one of the effective remediation which includes three main mechanisms for remediation, electroosmotic flow, ionic migration and electrophoresis. Electrokinetic is suitable in terms of cost and time for solid and porous fine-grained environment media that have high adsorption capacity of moisture and also organic pollutants. Kerosene is considered as one of the hydrophobic organic compounds with harmful physical and chemical properties to ecosystems and high adsorption onto the water and soil media. It has different hydrocarbons in its composition, each molecule having an average of 10 to 16 carbon atoms. It is so durable in the ecosystem, including the soil environment. The soil used in this study was fine-grained kaolinite due to the nature and effectiveness of the electrokinetic method for porous media. In this study, five series of experiments were carried out using electrokinetic method and its combination with improved techniques. The parameters including cumulative electroosmotic flow, electrical current intensity, reservoir and soil pH variation and residual kerosene concentrations in soil were studied. The highest electrical current devoted to increased voltage and pH control tests with 48 and 94 mA respectively for a time interval of 80 to 90 hours after the start of the tests were observed. The higher electric current intensity causes faster migration of ionic species to the opposite-electrode, resulting in greater electroosmotic flow transportation. In the present study, the removal percentage of kerosene from kaolinite soil through the different electrokinetic techniques including changing the electrolyte solution (nitrate potassium and tap water), increasing the-voltage (2 volts per cm of soil), and pH control over 5 and 7 days were investigated. Results revealed, using potassium nitrate as electrolyte solution, the the removal efficiency of kerosene was 47.24% and 50%, respectively, according to the remediation time of 5 and 7 days. With an increase of 2.9 times in the electroosmotic flow over a period of 48 hours from 5 to 7 days, the removal efficiency of the kerosene increased by 2.76%. Using distilled water as electrolyte solution despite the volume of 555 milliliters of electroosmotic flow, kerosene removal efficiency decreased to 33.02% in 7 days. The percentage of kerosene removal by pH control and increased voltage up to 2 v/cm, respectively with electroosmotic flow of 372 and 452 was 47.69 and 61.43%. Hence, a higher volume of electroosmotic flow represents a greater removal of kerosene in the soil. According to the obtained results, the best removal efficiency of kerosene (inspite of higher electroosmotic flow in tests with no enhancement technique) was due to the use of electrokinetic method by combining the higher voltage enhancement technique and the use of potassium nitrate electrolyte as solution over a period of 7 days.

Keywords: Electrokinetics, pH control, Increased voltage, Kerosene, Improvement factors.