

بررسی فرآیند حذف فنانترین از خاک با استفاده از فرآیند الکتروکینتیک_فتون

سجاد ادهمی^۱، احمد جمشیدی زنجانی^{۲*}، احمد خدادادی دربان^۳

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده فنی - مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس تهران

۲*. ستادیار دانشکده فنی - مهندسی، بخش معدن، گروه فرآوری موادمعدنی، دانشگاه تربیت مدرس تهران،

۳. استاد دانشکده فنی - مهندسی، بخش معدن، گروه فرآوری موادمعدنی، دانشگاه تربیت مدرس تهران

ajamshidi@modares.ac.ir

تاریخ دریافت ۹۸/۰۵/۱۰ تاریخ پذیرش ۹۹/۰۲/۱۷

چکیده

تصفیه و پاکسازی خاک‌های آلوده به مواد هیدروکربنی به دلیل ارتباط با چرخه غذایی امری مهم است. روش‌های متنوعی برای حذف این نوع از آلاینده‌ها مورد استفاده قرار گرفته است که هریک دارای نقاط قوت و ضعف متعددی هستند. از جمله این روش‌ها، روش الکتروکینتیک است که در سال‌های اخیر به دلیل سادگی، هزینه پایین، عدم تولید پسماند ثانویه و توانایی حذف چند نوع آلاینده از خاک مورد توجه قرار گرفته است. در این پژوهش به منظور حذف آلاینده آلی فنانترین از خاک رسی از روش الکتروکینتیک در دو بازه زمانی هفت و ده روزه بهره گرفته شده است و تأثیر مدت زمان فرآیند در حذف فنانترین از خاک در مقیاس آزمایشگاهی بررسی شده است. غلظت فنانترین در خاک در فرآیند هفت روزه از 1000 mg / Kg به 600 mg / Kg کاهش یافته است و با افزایش مدت زمان فرآیند به ده روز غلظت آلاینده به 580 mg / Kg رسیده، که برابر با ۲ درصد افزایش است. در ادامه به منظور بهبود فرآیند از تلفیق الکتروکینتیک با تکنیک فتون، که یک تکنیک اکسیدکننده است، استفاده شده است. تلفیق فتون و الکتروکینتیک در مدت پنج روز غلظت آلاینده را در خاک به ۵۰ درصد یعنی 500 mg / Kg کاهش داده است و در مدت زمان ده روز این مقدار به کمتر از ۴۶ درصد یعنی 460 mg / Kg رسیده است.

واژگان کلیدی: الکتروکینتیک، فتون، فنانترین، پاکسازی خاک

مقدمه

حلقه بنزنی هستند. این ترکیب‌ها در اثر سوختن ناقص یا پیرولیز مواد آلی تولید می‌شوند. این هیدروکربن‌ها آبگریز بوده و به سرعت جذب مواد می‌شوند به همین دلیل به وفور در خاک، رسوب‌ها و مواد دارای چربی یافت می‌شوند. برخی از

هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای یک گروه از آلاینده‌های آلی پایدار محسوب می‌شوند که دارای دو یا چند

دو گروه آلاینده آلی و فلزات سنگین را به طور مطلوب حذف نمی‌کند. درحالیکه استفاده ثانویه Tween80 با اسید سیتریک ۱ مولار، باعث حذف ۹۰ درصد آلاینده فنانترن و ۷۰ درصد سرب و نیکل از خاک شد [5].

در مطالعات انجام گرفته پیرامون تلفیق روش‌های الکتروکینتیک و فنتون می‌توان به پژوهش انجام گرفته توسط سو سام کیم و همکاران که در سال ۲۰۰۵ انجام شده است نیز اشاره کرد. آن‌ها با استفاده از روش الکتروکینتیک - فنتون اقدام به حذف فنانترن از کائولن کرده‌اند. در آن آزمایش‌ها تأثیر پارامترهای مختلف از جمله پایداری هیدروژن پراکسید، نوع مایع اصلاح کننده و مایع کنترل کننده pH در روند تصفیه مورد بررسی قرار گرفته است. در مجموع ۷ آزمایش به منظور بررسی این اثر طراحی و اجرا شده است که در تمامی آن‌ها اختلاف پتانسیل الکتریکی ۳۰ ولت و دمایی ۲۵ درجه سانتی گراد یکسان بوده است. طبق گزارش ارائه شده از این پژوهش بهترین نتیجه مربوط به تلفیق روش الکتروکینتیک - فنتون همراه با استفاده از اسیدسولفوریک و هیدروژن پراکسید ۷ درصد و در مدت زمان ۳۱۲ ساعت بوده است. سو به این موضوع اشاره کرده است که هرچه میزان اسید استفاده شده در این روش بیشتر باشد راندمان حذف نیز افزایش خواهد یافت.

فنانترن از جمله آلاینده‌های آلی است که به دلیل مخاطرات آن، حذف آن از خاک حائز اهمیت است. به همین دلیل در تحقیق حاضر با توجه به کارایی تلفیق روش فنتون با الکتروکینتیک، حذف فنانترن از خاک با استفاده از روش الکتروکینتیک - فنتون مورد بررسی قرار گرفته است. از این رو، با استفاده از روش الکتروکینتیک در دو بازه زمانی، اقدام به حذف فنانترن از خاک شده است. در ادامه نیز با استفاده از تکنیک فنتون که یک فرآیند اکسیداسیون پیشرفته است سعی شده تا با تغییر نوع الکترود، راندمان حذف فنانترن از خاک افزایش یابد و زمان حذف آلاینده کاهش پیدا کند. در حین انجام روند هر آزمایش خصوصیت‌های مؤثر در راندمان حذف آلاینده از خاک اندازه‌گیری و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است.

این ترکیب‌ها به عنوان مواد جهش‌زا، سرطان‌زا و آسیب‌زا برای جنین شناخته شده‌اند. فنانترن یک نوع هیدروکربن آروماتیک تشکیل شده از سه حلقه بنزن است که از اثرات شناخته شده آن می‌توان به اثر محرک آن و ایجاد حساسیت پوست به نور را اشاره کرد [1].

روش‌های گوناگونی به منظور حذف آلودگی‌های آروماتیک از خاک و رسوبات رسی در سال‌های اخیر مورد توجه صنعت-گران و پژوهش‌گران قرار گرفته است. استفاده از میکروارگانیزم-ها، سوزاندن، تثبیت و استفاده از مواد شیمیایی روش‌های معمولی است که به منظور به حداقل رساندن آسیب‌های این نوع آلودگی به محیط‌زیست مورد استفاده قرار می‌گیرد، اما به دلیل راندمان پایین، هزینه بالا و تولید پسماند ثانویه نیاز به روشی نوین در تصفیه این نوع از خاک‌های آلوده احساس می‌شود [2-4].

الکتروکینتیک از جمله روش‌های پاک‌سازی خاک از انواع آلاینده‌ها محسوب می‌شود که به دلیل قابلیت تلفیق با بسیاری از روش‌های دیگر، علاقه پژوهشگران زیادی را به خود جلب کرده است. این روش قابلیت تلفیق با روش فنتون جهت بهبود راندمان حذف آلاینده‌ها را دارد. در پژوهشی که الویرا بوکوس و همکاران انجام دادند از چهار اسید، به منظور بهبود شرایط فرایند الکتروکینتیک - فنتون برای تصفیه خاک‌های آلوده به آلاینده‌های هیدروکربنی استفاده کردند. طبق نتایج گزارش شده از آن پژوهش، سیتریک اسید بهترین گزینه از میان سایر گزینه‌ها بود که با استفاده از آن پس از ۲۷ روز تمامی آلاینده‌ها از خاک حذف شد. سیتریک اسید ۰/۱ مولار pH فرآیند را در محدوده ۵ کنترل کرده و مانع از رسوب دادن فلزات در سلول الکتروکینتیک شده و از طرفی pH معادل ۵ بهترین pH برای تکمیل فرآیند فنتون است [3].

ماتوری و همکاران (۲۰۰۸)، قابلیت عوامل مختلف شامل سورفکتانت (Tween80 و Igepal720)، شبه‌حلال (n-بوتیل آمین)، کیلیت‌کننده (DTPA و EDTA)، اسید (اسیدسیتریک و اسیدفسفریک) و سیکلودکسترین (HPCD) را در حذف فنانترن، سرب و روی از خاک آلوده اطراف کارخانه تولید گاز را با روش الکتروکینتیک بررسی کردند.

آن‌ها دریافتند که هیچ یک از واکنشگرهای انتخابی هر

۲. مواد و روش

۲-۱. سلول الکتروکیتیک:

سلول الکتروکیتیک مورد استفاده در این پژوهش مطابق سلول‌های استفاده شده در سایر پژوهش‌ها و با کمی تغییر به منظور سهولت انجام آزمایش‌ها بوده است. از آنجایی که هدف انتقال طولی آلایند مدنظر بوده گسترش عرضی مورد بررسی قرار نمی‌گیرد. ابعاد سلول در این پژوهش $22 \times 10 \times 8$ سانتی‌متر و از جنس پلکسی گلاس بوده است. قسمت میانی سلول که نمونه خاک آلوده در آن قرار می‌گیرد 12 سانتی‌متر، محفظه آنولیت و کاتولیت هر کدام 4 سانتی‌متر است. به منظور سهولت جریان الکترواسمز و جای گذاری الکترودها به فاصله 1 سانتی‌متری از هر دو محفظه آنولیت و کاتولیت صفحات مشبک با ارتفاع 10 سانتی‌متر و عرض 8 سانتی‌متر به فاصله 1 سانتی‌متر دو صفحه مشبک از یکدیگر قرار داده شد. در جدار بیرونی دو محفظه در فاصله 3 سانتی‌متری از کف روزنه‌ای به قطر 6 میلی‌متر تعبیه شده است. برای جلوگیری از ورود خاک به داخل مخزن آند و کاتد در محل قرارگیری الکترودها (بین صفحات مشبک) دولایه فیلتر واتمن 42 قرار داده شد لازم به ذکر است که قرارگیری این فیلترها اختلالی در جریان الکترواسمز ایجاد نخواهد کرد. شکل ۱ نمایشی از سلول الکتروکیتیک مورد استفاده در این پژوهش را نمایش می‌دهد.

شکل ۱. نمایشی از سلول الکتروکیتیک

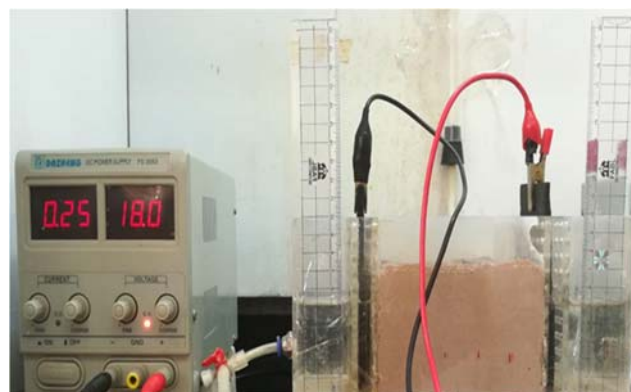


Fig 1. View of the electrochemical cell

۲-۲. آلوده سازی خاک

خاک مورد استفاده در این پژوهش از شرکت ملی حفاری ایران تهیه شده است. چگالی خشک این خاک برابر با 1.59 gr/cm^3 است و با افزودن 30 درصد رطوبت این مقدار به 3.47 gr/cm^3 می‌رسد.

رسد. با استفاده از روش ASTM D 4318 حد روانی خاک برابر با $37/30$ و حد خمیری آن برابر با $19/65$ درصد مشخص شده است. با استفاده از روش ASTM D 422-63 دانه‌بندی خاک مورد استفاده در این پژوهش مطابق با شکل ۲ است. ظرفیت تبادل کاتیونی خاک مطابق روش ارائه شده در نشریه فنی شماره 1024 اندازه‌گیری شد که مقدار آن برابر با $20/33 \text{ mq}$ به دست آمد.

به منظور بررسی دقیق ترکیب خاک و شناسایی کانی‌های موجود در آن از آزمایش‌های XRF و XRD استفاده شده است که نتایج آن‌ها در جدول ۱ و شکل ۳ ارائه شده است.

جدول ۱. نتایج آنالیز فلورسانس اشعه ایکس (XRF)

8.5	L.O.I	XRF
17	SiO ₂	
30.5	Ba	
9	Al ₂ O ₃	
8.5	SO ₃	
6	Fe ₂ O ₃	
2.5	CaO	
1	Na ₂ O	
0.5	Cl	

Table 1. X-ray Fluorescence Analysis (XRF)

مطابق شکل (۲) وجود پنج ترکیب کربنات کلسیم، کوارتز، باریت، هماتیت و دولومیت در این طیف مشخص است. در این شکل صفحات مربوط به هر پراش نمونه مشخص شده است. وجود ترکیبات کربنات کلسیم و دی اکسید سیلیسیم، اکسید آهن و عناصری همچون باریم، منیزیم و استرانسیوم توسط آزمون XRF که نتایج آن در جدول ۱ بیان شده است نیز اثبات شده بود که در این آزمون وجود این عناصر تایید گردید. در نتیجه خاک مورد استفاده در این پژوهش شامل سه جزء اصلی BaSO_4 ، SiO_2 و $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ با درصد هر کدام به ترتیب برابر 46 ، $8/5$ و $23/5$ است. نکته قابل توجه در ترکیب خاک مورد آزمایش وجود 6 درصد هماتیت است. آهن به عنوان عامل کاتالیزور در فرآیند فتون نقش مهمی دارد، که برای تکمیل این فرآیند باید در تماس با هیدروژن پراکسید قرار گیرد. به دلیل درصد مناسب هماتیت در خاک نیازی به افزودن

شکل ۲. نمودار توزیع اندازه دانه

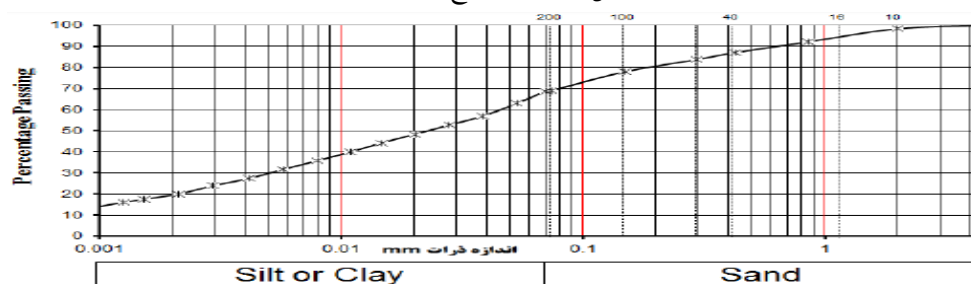


Fig 2 Grain Size Distribution Curve

شکل ۳. نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)

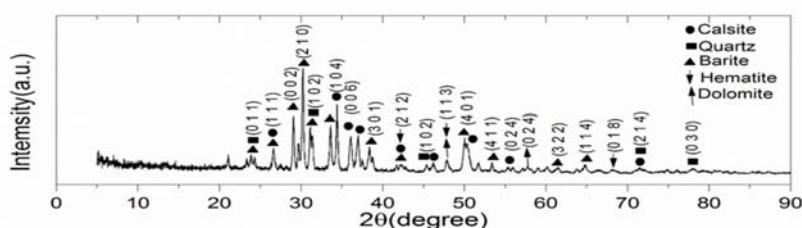


Fig 3. X-ray diffraction analysis (XRD)

کامل کننده چرخه فرآیند فنتون باشد.

فنانترن یک ترکیب هیدروکربنی آروماتیک چند حلقه‌ای متشکل از سه حلقه‌ی بنزن با فرمول شیمیایی $C_{14}H_{10}$ است. در تحقیق حاضر این ماده با خلوص ۹۸ درصد از شرکت مرک آلمان تهیه شد. این آلاینده دارای دمای ذوب 101°C درجه سلسیوس و دمای جوش 332°C درجه است. فنانترن تقریباً در آب نامحلول است ولی در اغلب حلال‌های آلی دارای قطبیت کم مانند تولوئن، کربن تتراکلرید، اتر، کلروفرم، اسید استیک، بنزن، نرمال هگزان و متانول حل می‌شود.

هیدروژن پراکسید به عنوان عامل اکسیدکننده در فرآیند فنتون به کار می‌رود. به منظور حذف فنانترن از خاک با استفاده از فرآیند الکتروکیتیک- فنتون از هیدروژن پراکسید با فرمول شیمیایی H_2O_2 با خلوص ۳۰ درصد از شرکت مرک آلمان تهیه شده است و با غلظت ۱۰ درصد به مخزن آند تزریق شده است.

به منظور آلوده کردن خاک به فنانترن، از حلال نرمال هگزان مرک آزمایشگاهی با فرمول شیمیایی C_6H_{14} استفاده شده است [6]. برای آلوده کردن خاک به فنانترن با غلظت ۱۰۰۰ ppm ابتدا ۴۰۰ گرم آب به یک کیلوگرم خاک اضافه شده است و به وسیله قاشقک استیل همزده شد تا کاملاً همگن

شود. پس از آن $1/0.2$ گرم فنانترن با درصد خلوص ۹۸ درصد در ۱۰۰ میلی‌لیتر نرمال هگزان حل شد و به گل اضافه شده است. ظرف حاوی نمونه زیر هود قرار گرفت و هر یک ساعت به مدت ۱۵ دقیقه با قاشقک همزده شده است تا نمونه کاملاً همگن شود. بعد از ۹ ساعت نمونه به مدت ۲۴ ساعت زیر هود قرار گرفت تا نرمال هگزان موجود در آن به صورت کامل تبخیر شود. در پایان فرآیند الکتروکیتیک به منظور استخراج فنانترن از خاک و اندازه‌گیری غلظت آن از دو محلول متانول و استون استفاده شده است. متانول با فرمول شیمیایی CH_4O و استون با فرمول شیمیایی CH_3COCH_3 از شرکت مرک آلمان تهیه شده است.

بعد از اتمام هر آزمایش غلظت آلاینده باقی‌مانده در بخش-ها مختلف خاک اندازه‌گیری شده است. برای این کار در پایان هر آزمایش خاک موجود در سلول الکتروکیتیک به پنج بخش مساوی تقسیم شد و خاک هر بخش به طور جداگانه مخلوط شد. بعد از همگن شدن خاک مقدار $2/5$ گرم از هر بخش درون لوله‌های آزمایش از جنس بروسلیکات ریخته شد و به مقدار ۵ میلی‌لیتر متانول و استون با نسبت مساوی به لوله‌ها اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت در شیکر با ۳۰۰ دور در دقیقه گذاشته شدند. بعد از آن لوله‌های خاک آلوده و حلال‌ها برای

بررسی و اندازه‌گیری قرار گرفته است.

در این پژوهش پنج آزمایش طراحی شد. در آزمایش شماره ۱ و ۲ از روش الکتروکیتیک ساده به منظور بررسی روند حذف فنانترن از خاک استفاده شده است. مدت زمان انجام آزمایش در آزمایش ۱، هفت روز و در آزمایش ۲، ده روز در نظر گرفته شد. هدف از این دو آزمایش بررسی اثر مدت زمان اعمال جریان است. در آزمایش‌های شماره ۳ و ۴ از ده درصد هیدروژن پراکسید در مخازن آند استفاده شده است مدت زمان اعمال جریان الکتریکی به خاک در آزمایش ۳، پنج روز و در آزمایش ۴، ده روز است. هدف از دو آزمایش ۳ و ۴ بررسی تأثیر استفاده از تکنیک فتون و مدت زمان اعمال جریان بر روند حذف فنانترن از خاک است. در آزمایش ۵ مقدار هیدروژن پراکسید به ۱۵ درصد افزایش یافته است و از الکتروکود آهن به عنوان آند استفاده شده است. در این آزمایش اثر جنس الکتروکود مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۳. تئوری

الکتروکیتیک به عنوان یک روش نوین در سال‌های اخیر به منظور تصفیه و پاک‌سازی خاک از آلاینده‌های هیدروکربنی و فلزات سنگین مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است [8]. بهسازی الکتروکیتیک یک تکنیک زیست‌محیطی توسعه یافته جهت حذف آلودگی در خاک، رسوبات و مواد لجنی است. این روش می‌تواند در هر نوع مصالح متخلخل جامد نیز به کار گرفته شود. نتیجه فرآیند الکتروکیتیک در خاک، حرکت آب، یونها و ذرات باردار در اثر اعمال میدان الکتریکی است. به عبارت دیگر اصلاح الکتریکی خاک‌ها شامل عبور دادن جریان مستقیم از میان خاک در بین الکترودهایی که به نحوه مناسبی جایگذاری و توزیع شده‌اند است [9]. در فرایند الکتروکیتیک دو رشته الکتروکود (آند و کاتد) درون نمونه قرار می‌گیرد که با عبور جریان مستقیم با شدت کم یک میدان الکتریکی در خاک ایجاد می‌شود که در آن آب، یونها، مواد آلی قطبی شده و ذرات باردار توسط دو مکانیسم اصلی انتقال یونها و ذرات باردار و همچنین انتقال آب میان حفره‌ای به سمت الکتروکود با بار مخالف حرکت می‌کنند [8]. الکترودهای اصلی، آند و کاتد، که درون خاک فرو برده شده‌اند،

تفکیک فاز جامد از مایع به مدت ۱۵ دقیقه درون دستگاه ساتریفیوژ با ۴۰۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفتند. محلول تفکیک شده از خاک به دستگاه GC تزریق شده است [7].

در این پژوهش به منظور اندازه‌گیری غلظت آلاینده از دستگاه کروماتوگرافی گازی با دتکتور یونیزاسیون شعله‌ای مدل Boffin 3420 A با ستون BP-5 با قطر داخلی ۰/۱۸ تا ۰/۳۲ میلی‌متر و طول ۳۰ متر استفاده شده است. پس از استخراج آلودگی از خاک مقدار 10^{-6} لیتر از محلول حاوی آلودگی به دستگاه تزریق شده است.

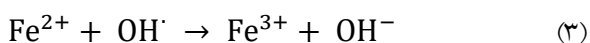
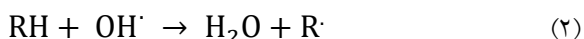
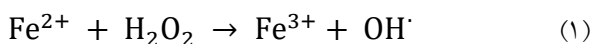
برای اندازه‌گیری pH از یک دستگاه pH متر مدل hi8424 شرکت hanna استفاده شده است. به منظور اندازه‌گیری pH الکترولیت، نازل دستگاه در مخزن‌های الکتروکود قرار می‌گرفت و بعد از ۳۰ ثانیه مقدار pH ثبت می‌شد. در پایان آزمایش‌ها به منظور بررسی pH خاک در هریک از ۵ بخش از روش استاندارد EPA-SW-846 استفاده شده است. برای این کار ۱۰ گرم خاک در یک بشر حاوی ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر ریخته می‌شد و به مدت ۱۵ دقیقه درون شیکر قرار می‌گرفت، بعد از آن نمونه‌ها از شیکر خارج می‌شود و به مدت ۱۵ دقیقه ساکن می‌ماند و پس از ته‌نشینی pH به وسیله دستگاه pH متر اندازه‌گیری می‌شد.

برای اندازه‌گیری شدت جریان از یک دستگاه مولتی‌متر دیجیتال مدل vector vc97 استفاده شده است. برای اندازه‌گیری شدت جریان عبوری از نمونه در هر نوبت اندازه‌گیری مولتی‌متر به صورت سری در مدار قرار می‌گرفت.

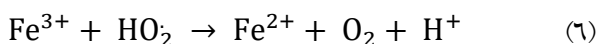
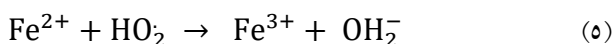
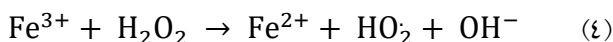
۲-۳. طرح آزمایش‌ها

در تمامی آزمایش‌ها اختلاف پتانسیل ۱۸ ولت بین دو الکتروکود اعمال شده است. در ابتدا و قبل از اعمال اختلاف پتانسیل pH در مخزن آند و کاتد اندازه‌گیری شد. پس از اتصال جریان برق به الکتروکودها در ساعت‌های اولیه به دلیل تغییرات زیاد پارامترهای pH در مخزن کاتد و آند، شدت جریان و نرخ جریان الکترواسمز در بازه‌های زمانی کوتاه مدت اندازه‌گیری و با گذشت زمان بازه‌های زمانی اندازه‌گیری پارامترها طولانی‌تر شده است. در پایان هر آزمایش، خاک درون سلول الکتروکیتیک به ۵ بخش مساوی تقسیم شد. پس از مخلوط کردن خاک هر بخش به منظور همگن شدن pH، درصد رطوبت و غلظت آلاینده در هر بخش مورد

عوامل اکسایش و کاهش به منظور تغییر دادن ویژگی‌های شیمیایی و میکروبیولوژی درجای خاک به آن اضافه می‌شود و از طریق واکنش‌های اکسایش-کاهش باعث بهبود استخراج آلاینده‌ها یا کاهش سمیت آن‌ها می‌شود. عوامل اکسایش می‌تواند شامل هوا یا اکسیژن، یا اکسندهای شیمیایی (مانند پراکسید هیدروژن، پرمنگنات سدیم یا پتاسیم، ازن، کلر، یا ترکیبات اکسیژنده) باشد. از طرف دیگر، Fe^0 ، Fe^{2+} ، پلی سولفید کلسیم، و دیتیونیت سدیم به عنوان عوامل کاهش کاربرد دارند [14]. فتون یکی از زیرمجموعه‌های روش‌های اکسایش-کاهش است که در چند سال گذشته به منظور حذف آلاینده‌ها از خاک مورد توجه محقق‌ها قرار گرفته است [15]. تمامی پروسه‌های واکنش بین هیدروژن پراکسید و یون Fe^{2+} را می‌توان به عنوان فرآیند فتون نام‌گذاری کرد. به طور کلی فرآیند فتون شامل دو مرحله است: مرحله اول اکسیداسیون یون Fe^{2+} به یون Fe^{3+} با تجزیه هیدروژن پراکسید و تولید رادیکال‌های هیدرواکسیل (طبق واکنش شماره ۱) و در مرحله دوم تخریب آلاینده‌های آلی توسط رادیکال-های هیدرواکسیل از طریق اکسیداسیون (طبق واکنش شماره ۲ و ۳).



اگر چه معادله (۱) اغلب به عنوان واکنش فتون نامیده می‌شود، اما واکنش‌های مهم دیگر مانند وقوع چرخه کاتالیز فتون (رابطه‌های ۴ تا ۶) نیز به شرح زیر رخ می‌دهد:



آهن در فرآیند فتون نقش کاتالیزور را دارد. رادیکال‌های هیدرواکسیل، اکسیدکننده‌های قوی تولید می‌کند که با اکثر آلاینده‌های آلی واکنش نشان می‌دهند. بنابراین فرآیند فتون به‌طور گسترده برای تخریب آلاینده‌های آلی از قبیل بنزن، فنل‌ها، کلروفل-ها و هیدروکربن‌ها به کار می‌رود [14]. در شکل ۵ شماتیک کلی فرآیند الکتروکیتیک-فتون و مهاجرت گونه‌های یونی موجود در خاک در نشان داده شده است.

معمولاً درون یک محفظه که با آب و یا حلال مناسب پر شده‌اند قرار داده می‌شوند تا حذف آلاینده‌ها را بهبود دهد. آلاینده‌ها معمولاً با چند مکانیزم انتقال به خارج از خاک منتقل می‌گردند، که این مکانیزم‌ها در اثر میدان الکتریکی ایجاد می‌شوند. این مکانیزم‌ها به شرح زیر است [10]:

الکترواسمز جریان خالص آب و یا مایع میان بافتی ایجاد شده توسط میدان الکتریکی است، مهاجرت الکتریکی که به‌صورت انتقال یون‌های موجود در آب میان بافتی در توده خاک به سمت الکتروود با بار مخالف تعریف می‌شود و الکتروفورز که انتقال ذرات باردار با اندازه کلئیدی و آلودگی‌های چسبیده به هم به علت اعمال جریان مستقیم پایین و یا گرادیان ولتاژ نسبت به سیال حفره‌ای ساکن است [11].

در شکل ۴ شماتیک مکانیزم‌های حذف آلاینده‌ها در فرآیند الکتروکیتیک نشان داده شده است.

شکل ۴: مکانیزم‌های استخراج آلاینده با روش الکتروکیتیک [12]

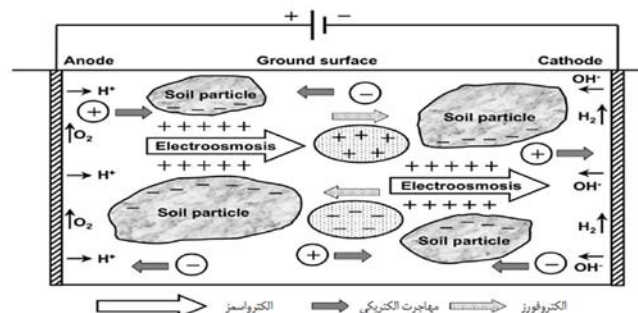


Fig 4. Electrochemical methods of contaminating extraction [11]

با در نظر گرفتن خصوصیات فیزیکوشیمیایی آلاینده‌های آلی نسبت به خصوصیات فلزات سنگین، مشخص است که شرایط اجرای بهسازی الکتروکیتیک و بهسازی شیمیایی نسبت به خاک-هایی که با فلزات سنگین آلوده شده‌اند متفاوت است. به منظور دستیابی به حذف مؤثر و یا از بین بردن آلاینده‌های آلی از خاک‌ها، بایستی قابلیت حلالیت آن‌ها با استفاده از حلال کمکی، مواد فعال در سطح و یا هرگونه عامل شیمیایی دیگری بهبود بخشید. بنابراین حذف و یا از بین بردن آلاینده‌های آلی را می‌توان با ترکیب تکنیک-های الکتروکیتیک و یا سایر روش‌های بهسازی مانند اکسیداسیون-کاهش شیمیایی، موانع واکنش‌پذیر نفوذپذیر، موانع واکنش‌پذیر الکترولیتی و یا بهسازی حرارتی، انجام داد [13].

شکل ۵. نمایی از فرآیند الکتروکینتیک-فتون [16]

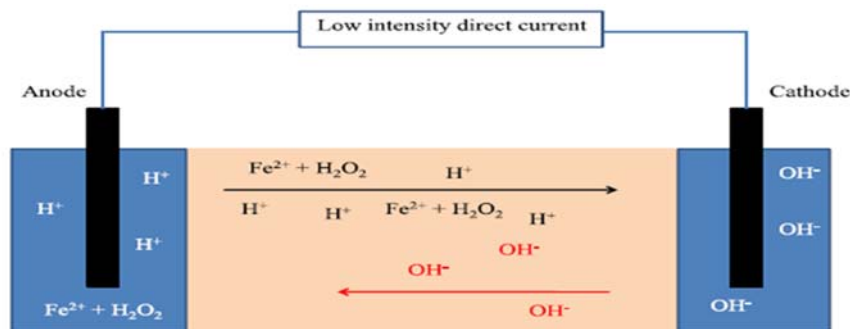
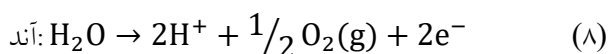
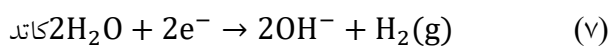


Fig 5. A View of the Electrokinetic-Fenton Process [16]

۴. نتایج و بحث

۴-۱. تغییرات pH

با توجه به انجام واکنش الکترولیز آب در مخزن‌های الکترولیت و تولید یون هیدروکسیل در کاتد و واکنش ۷ و یون هیدرونیوم در آند واکنش ۸ و حرکت این یون‌ها در اثر پدیده مهاجرت یونی در طول نمونه خاک pH در نمونه خاک نیز تغییر می‌کند [17].



بعد از قرار گرفتن نمونه خاک آلوده و محلول آنولیت و کاتولیت در سلول الکتروکینتیک و قبل از اتصال جریان الکتریکی به الکترودها pH محلول در هر دو مخزن کاتد و آند اندازه‌گیری شده است. بعد از اتصال جریان برق به الکترودها نیز pH در این دو مخزن در فاصله‌های زمانی مشخص اندازه‌گیری شده است که نتایج به دست آمده مطابق شکل ۵ است.

شکل ۶. pH مخزن‌های آند

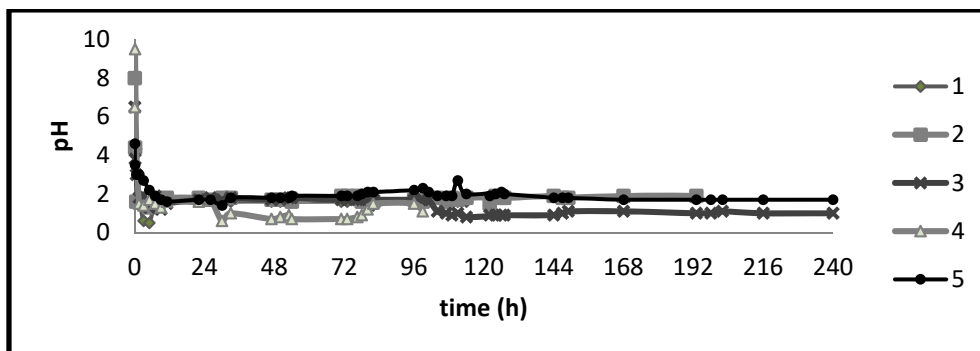


Fig 6 pH In Anodes tanks

شکل ۷. pH مخزن‌های کاتد

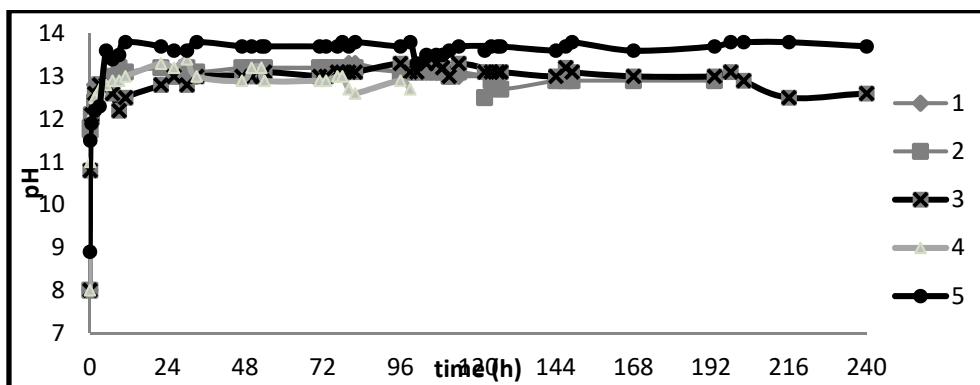


Fig 7. pH In cathode tanks

دو جبهه اسیدی و بازی در این بخش است. با برخورد جبهه اسید و باز در بخش سوم خاک که منجر به تولید نمک‌ها و رسوب آن‌ها در این بخش می‌شود نرخ جریان الکترواسمز کاهش می‌یابد و باعث کاهش درصد رطوبت در این بخش می‌شود [20].

۳-۴. تغییرات شدت جریان

شکل ۹ مربوط به نرخ شدت جریان نسبت به زمان را در پنج آزمایش انجام شده است، که نشان می‌دهد شدت جریان در همه آزمایش‌ها در ۱-۲۰ ساعت شروع هر آزمایش به سرعت افزایش می‌یابد و به اوج خود یعنی حدود ۸۱۰ میلی‌آمپر می‌رسد، پس از آن کاهش پیدا می‌کند و تقریباً ثابت می‌شود.

دلیل افزایش سریع شدت جریان در ساعت‌های اولیه شروع آزمایش که در تحقیق سایر محقق‌ها نیز دیده شده است، وجود نمک‌ها و یون‌های فلزی در آب میان‌بافتی خاک است که موجب ایجاد هدایت الکتریکی بالا در خاک می‌شود. با گذشت زمان به دلیل مهاجرت الکتریکی این یون‌ها به سمت مخزن‌های الکترولیت و خروج آن‌ها از خاک و همچنین رسوب یک لایه نارسا بر روی سطح الکترودها شدت جریان بعد از ۲۰ ساعت کاهش می‌یابد. بعد از این نوسان شدید که در آغاز رخ می‌دهد شیب کاهش شدت جریان بسیار کم می‌شود و تا انتهای زمان آزمایش با سرعت کمتری، کاهش می‌یابد و به کمتر از ۲۰ میلی‌آمپر می‌رسد. دلیل این امر، کاهش میزان آب منفذی و همچنین رسوب نمک‌هایی است که به دلیل برخورد دو جبهه اسیدی و بازی در خاک ایجاد می‌شود [21].

بیش از شروع آزمایش pH مخازن در حالت خنثی قرار دارد. با اتصال جریان الکتریسته به الکترودها pH با سرعت زیاد شروع به تغییر می‌کند. در شکل ۶ و ۷ تغییرات pH در دو مخزن الکترولیت نشان دهنده این است که با شروع اعمال جریان الکتریکی به الکترودها فرآیند الکترولیز نیز آغاز می‌شود. با شروع فرآیند الکترولیز در مخزن‌های الکترولیت، یون H^+ در آند و یون OH^- در کاتد تولید می‌شود و به همین دلیل است که pH در مخزن آند اسیدی و در مخزن کاتد قلیایی می‌شود [18]. این تغییر pH مخزن‌ها در تحقیق‌های سایر پژوهشگرها که از روش الکتروکیتیک برای حذف آلاینده‌ها از خاک استفاده کرده‌اند نیز گزارش شده است [۱۹].

۲-۴. تغییرات رطوبت خاک:

شکل ۸ نشان دهنده درصد رطوبت خاک هریک از بخش‌های آزمایش‌ها است که تغییر درصد رطوبت در هر بخش محسوس است. این تغییر درصد رطوبت در هر بخش به دلیل جریان الکترواسمز است. خاک موجود در بخش ۱ و ۵ که در مجاور مخزن آند و کاتد قرار دارد، به دلیل نزدیکی این قسمت‌ها به محفظه الکترولیت دارای بیشترین درصد رطوبت است. دلیل کمتر بودن درصد رطوبت در بخش‌های میانی خاک کمتر بودن نرخ جریان الکترواسمز در این بخش‌ها است. درصد رطوبت اولیه رطوبت برابر ۳۰ درصد بوده است و این میزان بعد از انجام آزمایش‌ها از ۲۵ تا ۳۵ درصد در بخش‌های مختلف خاک بوده است. در هر چهار آزمایش کمترین درصد رطوبت خاک مربوط به بخش سوم خاک است که این امر به دلیل تقابل

شکل ۸ رطوبت خاک در پنج بخش مختلف هر آزمایش

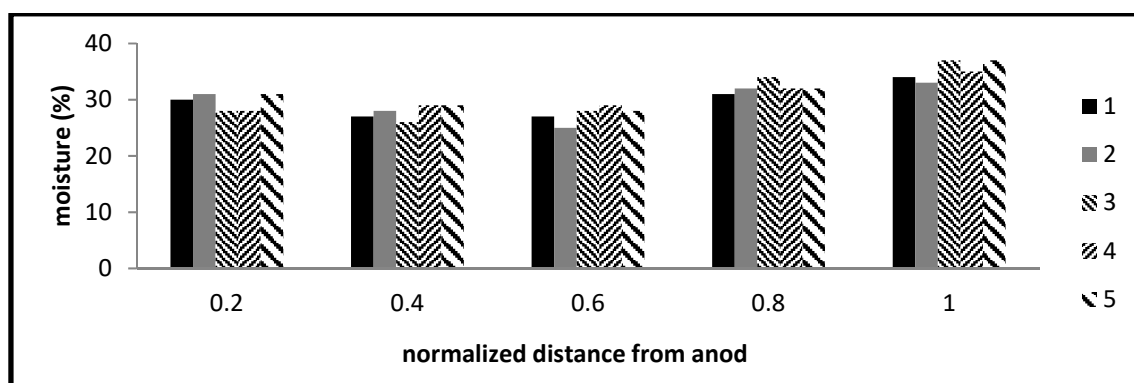


Fig 8. Soil moisture in five different sections of each test

شکل ۹. نرخ شدت جریان الکتریکی

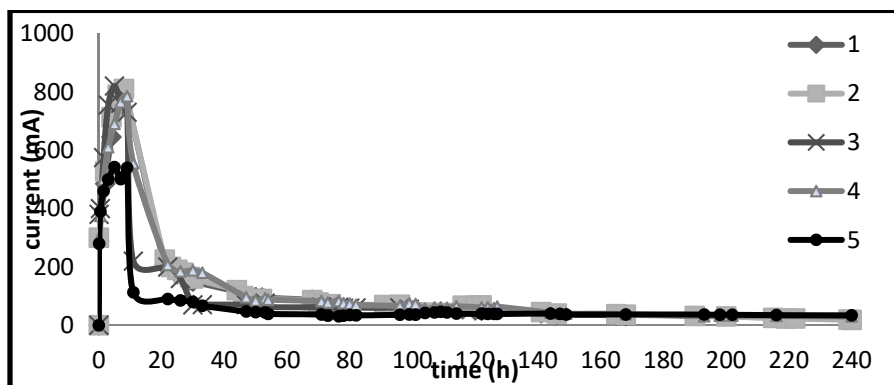


Fig 9. Electric current intensity

شکل ۱۰. نرخ جریان الکترواسمزی

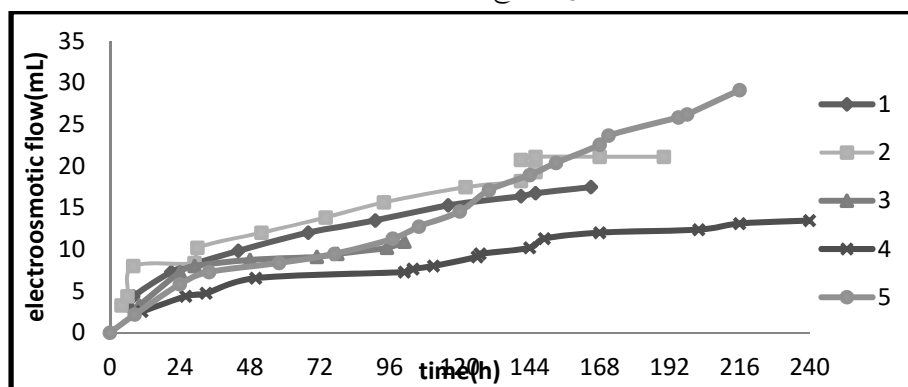


Fig 10. Electrostatic flow rate

۴-۴. تغییرات جریان الکترواسمز:

در حذف آلاینده‌های آلی از خاک به وسیله فرآیند الکتروکینتیک، مکانیزم الکترواسمز اصلی‌ترین عامل است. جریان الکترواسمز به عوامل متعددی ولتاژ، شدت جریان و پتانسیل زتای خاک وابسته است. شکل ۸ نشان‌دهنده نرخ حجمی جریان الکترواسمز تجمع یافته در مخزن کاتد است. در تمامی آزمایش‌ها نرخ جریان الکترواسمز از سمت آند به طرف کاتد است که دلیل آن پتانسیل زتا خاک و نرخ مثبت جریان الکتریکی است. در آزمایش ۳ و ۴ و با استفاده از تکنیک فتون نرخ جریان الکترواسمز به دلیل رسوب ذرات کاتالیزور در خاک کاهش یافته است. با وجود کاهش نرخ جریان الکترواسمز یک اما درصد حذف آلاینده از خاک افزایش یافته است، که این افزایش حذف به دلیل تجزیه آلاینده به ترکیبات ساده طی تکنیک فتون است که در ادامه به آن پرداخته خواهد شد [22].

با توجه به شکل ۱۰ جریان الکترواسمز در آزمایش‌های ۱ و ۲ روند افزایشی دارد، این موضوع نشان می‌دهد که آزمایش باید

ادامه پیدا کند و هنوز فرآیند حذف باید ادامه یابد که این امر مستلزم صرف زمان و مصرف انرژی بیشتری است. اما در آزمایش‌های ۳ و ۴ روند افزایشی متوقف شده است که یکی از دلایل کافی بودن زمان فرایند حذف در این آزمایش است بنابراین تلفیق الکتروکینتیک با فتون سبب صرفه‌جویی در زمان حذف و مصرف انرژی شده است. در آزمایش ۵ استفاده از الکتروود آهن و مقدار بیشتر هیدروژن پراکسید باعث افزایش مقدار جریان الکترواسمز در سیستم شده است. افزایش جریان الکترواسمز افزایش حذف آلاینده از خاک را به همراه دارد.

۴-۵. تغییرات غلظت فنانترون:

پس از اتمام هر آزمایش، آلاینده موجود در هر یک از پنج بخش خاک به صورت جداگانه استخراج و غلظت آن مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج این بررسی در شکل ۹ نمایش داده شده است.

شکل ۱۱. درصد حذف فنانترون در بخش‌های مختلف خاک بعد از تصفیه

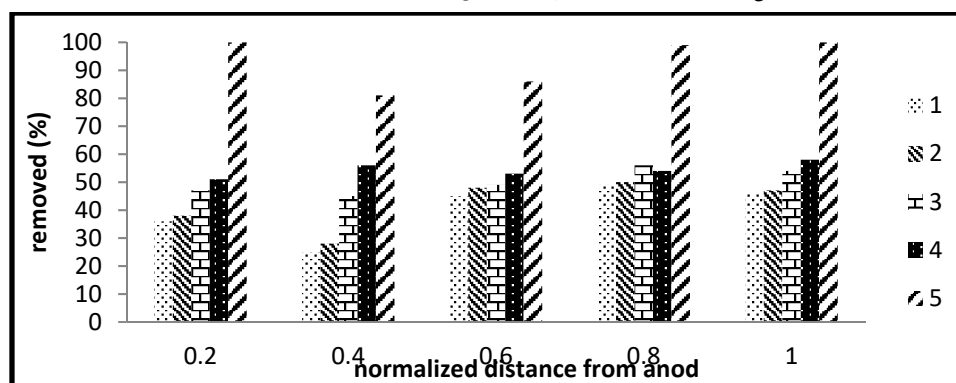


Fig 11. Percentage of removal of phenanthrene in different parts of the soil after treatment

Kg کاهش یافته است و این یعنی ۵۰ درصد از فنانترون موجود در خاک از آن حذف شده است. با افزایش مدت زمان فرآیند الکتروکیتیک-فتتون به ده روز غلظت آلاینده از 1000 mg / Kg به 460 mg / Kg کاهش یافته است که این کاهش غلظت برابر ۵۴ درصد است. با مقایسه آزمایش‌های دو و چهار می-توان تأثیر استفاده از تکنیک بهبود دهنده فتتون را در فرآیند حذف فنانترون از خاک با روش الکتروکیتیک را مورد بررسی قرار داد. با اضافه کردن ۱۰ درصد هیدروژن پراکسید به مخزن آند در مدت زمان مشابه درصد حذف آلاینده ۱۲ واحد افزایش یافته است. این افزایش حذف به دلیل اکسیداسیون فنانترون در اثر فرآیند فتتون رخ می‌دهد.

در آزمایش ۵ با استفاده از ۱۵ درصد هیدروژن پراکسید و الکتروکیتیک آهن غلظت آلاینده از 1000 mg / Kg به 70 mg / Kg کاهش یافته است. استفاده از مقدار بیشتر ماده اکسیدکننده باعث پایداری بیشتر رادیکال‌های هیدراکسیل در محیط می-شود. همچنین استفاده از الکتروکیتیک فلزی در سیستم الکتروکیتیک به دلیل مقاومت الکتریکی کمتر باعث افزایش شدت جریان الکتریکی و در نتیجه افزایش نرخ جریان الکترواسمز عبور کننده از خاک می‌شود که این دو باعث حذف بیشتر آلاینده‌ها از خاک می‌شود. مزیت دیگر استفاده از الکتروکیتیک آهن انجام فرآیند فتتون در مخزن آنولیت است که این امر باعث اکسید شدن بیشتر آلاینده‌های موجود در بخش‌های نزدیک به این مخزن می‌شود.

توجه به شکل ۱۱ در آزمایش ۱ و ۲ که از روش الکتروکیتیک به تنهایی استفاده شده است بیشترین مقدار حذف در بخش‌های ۳ و ۴ انجام گرفته است. این امر نشان دهنده قالب بودن مکانیزم الکترواسمز در روند حذف آلاینده از خاک است. در آزمایش ۳ و ۴ با تلفیق تکنیک فتتون با روش الکتروکیتیک میزان حذف در سه بخش نزدیک به آند، افزایش قابل توجهی را نشان می-دهد. دلیل این افزایش حذف آلاینده‌ها در اثر فرآیند اکسایش است.

به طور کلی با توجه به نتایج به دست آمده روش الکتروکیتیک ساده در مدت زمان هفت روز غلظت آلاینده را از 1000 mg / Kg به 600 mg / Kg کاهش داده است. کمترین میزان حذف در این آزمایش است که معادل با ۴۰ درصد حذف است. با افزایش مدت زمان به ده روز مقدار فنانترون در خاک از 1000 mg / Kg به 580 mg / Kg رسیده است که معادل با ۴۲ درصد حذف است. این افزایش حذف به دلیل اعمال اختلاف پتانسیل به مدت سه روز بیشتر از آزمایش یک است اما به دلیل پایین بودن شدت جریان این اختلاف چندان محسوس نیست. در بخش‌های نزدیک به مخزن کاتد راندمان حذف آلاینده بیشتر از بخش‌های نزدیک به آند بوده است که این موضوع به دلیل بیشتر بودن جریان الکترواسمز در بخش‌های نزدیک به کاتد است.

در آزمایش چهار که با استفاده از تکنیک بهبود دهنده فتتون در مدت پنج روزه و با ۱۰ درصد هیدروژن پراکسید انجام گرفته است غلظت آلاینده در خاک از 1000 mg / Kg به 500 mg / Kg

$$E_u = \frac{P}{V_s} = \frac{1}{V_s} \int VI \, dt \quad (9)$$

در رابطه ۹، E_u معادل انرژی مصرفی برحسب وات-ساعت، V_s حجم خاک برحسب مترمکعب، V ولتاژ اعمال شده برحسب ولت، I جریان بر حسب آمپر و t زمان برحسب ساعت است. انرژی مصرفی در روش الکتروکیتیک طبق رابطه ۹ تابعی از اختلاف پتانسیل اعمال شده به سیستم و شدت جریان عبوری از خاک است. شکل ۱۰ نشان دهنده مقدار انرژی مصرف شده در هر آزمایش بر حسب کیلووات ساعت به ازاء هر یک مترمکعب خاک است. با توجه به اینکه اختلاف پتانسیل در

با بررسی روند حذف آلاینده از خاک می‌توان این نتیجه رسید که بیشترین مقدار آلاینده در روزهای اول انجام آزمایش از محیط خاک خارج می‌شود. دلیل این امر نرخ زیاد جریان الکترواسمز و شدت جریان بالا در مدت زمان ابتدای انجام فرآیند است. با گذشت زمان و با کاهش شدت جریان، نرخ جریان الکترواسمز نیز کاهش می‌یابد در نتیجه روند حذف آلاینده کاهش یافته است.

۶-۴. انرژی مصرفی:

مقدار انرژی مصرفی در فرایند الکتروکیتیک به دلیل تأثیرگذاری در قیمت تمام شده فرآیند، اهمیت ویژه‌ای دارد و با استفاده از رابطه ۹ محاسبه می‌شود [23]:

شکل ۱۲. انرژی مصرفی در هر آزمایش بر حسب کیلووات ساعت به ازاء یک مترمکعب خاک

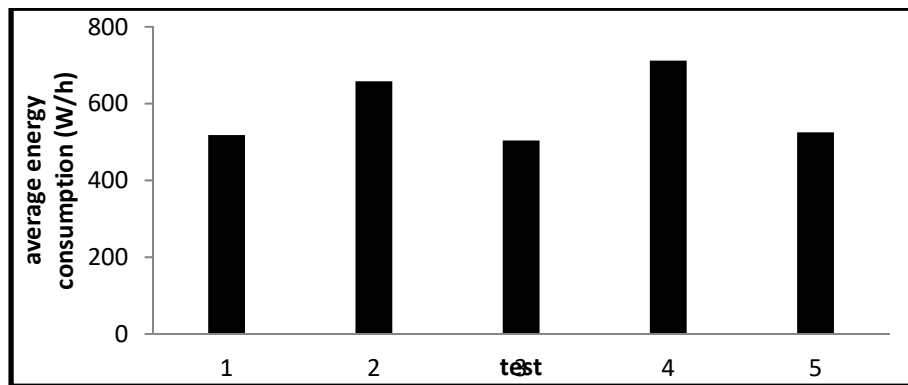


Fig 12. Energy consumption per test in kilowatt hours per one cubic meter of soil

طول انجام فرآیند پاک‌سازی را کاهش می‌دهد.

۵. نتیجه‌گیری

در این تحقیق کارایی روش الکتروکیتیک به منظور حذف آلاینده فنانترن از خاک در دو بازه زمانی هفت و ده روز مورد بررسی قرار گرفت. پس از آن به منظور بهبود عملکرد روش الکتروکیتیک، این روش با تکنیک فنتون تلفیق شده است و در بازه‌های زمانی پنج و ده روز نتیجه مورد بررسی قرار گرفته است. در آزمایش الکتروکیتیک هفت روزه ۴۰ درصد از فنانترن موجود در خاک از آن خارج شده است و با افزایش مدت زمان به ده روز میزان حذف به ۴۲ درصد رسید است، این افزایش کم راندمان طی سه روز نشان دهنده این است که بیشترین مقدار حذف آلاینده از محیط خاک در ساعات اولیه انجام فرآیند انجام می‌شود. با استفاده از تکنیک فنتون میزان

همه آزمایش‌ها ۱۸ ولت است، در ساعت‌های اول شروع آزمایش به دلیل شدت جریان بالا مقدار انرژی مصرفی بیشتر از ساعت‌های بعدی است. بر اساس شکل ۱۰ انرژی مصرفی در روش الکتروکیتیک با تلفیق این روش با تکنیک فنتون کاهش محسوس دارد. با تلفیق این روش انرژی مصرف شده به نصف میزان آن در روش الکتروکیتیک ساده رسیده است، در صورتی که حذف آلاینده ۸ درصد افزایش یافته است. این موضوع نشان دهنده افزایش بیش از ۵۰ درصدی راندمان حذف در اثر تلفیق روش الکتروکیتیک و فنتون است، که موجب کاهش هزینه‌های اجرایی این روش خواهد شد. در آزمایش ۵ با استفاده از الکترودهن ۹۳ درصد حذف آلاینده از خاک به ۹۳ درصد رسیده است اما مقدار انرژی مصرفی در این آزمایش کمتر از سایر آزمایش‌ها بوده است. استفاده از الکترودهن‌های فلزی به دلیل مقاومت الکتریکی کمتر مقدار انرژی مصرفی در

- [3] E. Bocos, C. Fernandez-Costas, M. Pazos, and M. A. Sanroman, 'Removal of PAHs and pesticides from polluted soils by enhanced electrokinetic-Fenton treatment', *Chemosphere*, vol. 125, pp. 168–174, 2015.
- [4] A. Yeung, Y. G.-J. of hazardous Materials, and U. 2011, 'A review on techniques to enhance electrochemical remediation of contaminated soils', *Elsevier*.
- [5] K. Maturi, A. P. Khodadoust, and K. R. Reddy, 'Comparison of Extractants for Removal of Lead, Zinc, and Phenanthrene from Manufactured Gas Plant Field Soil', *Pract. Period. Hazardous, Toxic, Radioact. Waste Manag.*, vol. 12, no. 4, pp. 230–238, Oct. 2008.
- [6] S. S. Kim, J. H. Kim, and S. J. Han, 'Application of the electrokinetic-Fenton process for the remediation of kaolinite contaminated with phenanthrene', *J. Hazard. Mater.*, vol. 118, no. 1–3, pp. 121–131, 2005.
- [7] K. R. Reddy and R. E. Saichek, 'Enhanced Electrokinetic Removal of Phenanthrene from Clay Soil by Periodic Electric Potential Application', *J. Environ. Sci. Heal. Part A*, vol. 39, no. 5, pp. 1189–1212, Dec. 2004.
- [8] Jamshidi-Zanjani and A. Khodadadi, 'A review on enhancement techniques of electrokinetic soil remediation', *Pollution*, vol. 3, no. 1, pp. 157–166, 2017.
- [9] Y. B. Acar and A. N. Alshawabkeh, 'Principles of electrokinetic remediation', *Environ. Sci. Technol.*, vol. 27, no. 13, pp. 2638–2647, Dec. 1993.
- [10] A. N. Alshawabkeh *et al.*, 'Electrokinetic remediation: Basics and technology status', *J. Hazard. Mater.*, vol. 40, no. 2, pp. 117–137, 2002.
- [11] C. Cameselle, S. Gouveia, D. Eddine, and B. Belhadj, 'Advances in Electrokinetic Remediation for the Removal of Organic Contaminants in Soils', in *Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment*, 2013.
- [12] A. T. Yeung, 'Contaminant Extractability by Electrokinetics', *Environ. Eng. Sci.*, vol. 23, no. 1, pp. 202–224, Jan. 2006.
- [13] K. R. Reddy, K. Darko-Kagya, and A. Z. Al-Hamdan, 'Electrokinetic Remediation of Pentachlorophenol Contaminated Clay Soil', *Water, Air, Soil Pollut.*, vol. 221, no. 1–4, pp. 35–44, Oct. 2011.
- [14] A. T. Yeung and Y. Y. Gu, 'A review on techniques to enhance electrochemical remediation of contaminated soils', *Journal of Hazardous Materials*, vol. 195, pp. 11–29, 2011.

حذف آلاینده در مدت پنج روز ۵۰ درصد و در مدت ده روز برابر ۵۴ بوده است. تلفیق این دو روش باعث افزایش ۱۲ درصدی حذف فنانترن از خاک در مدت زمان مشابه ده روز شده است. با استفاده از الکتروود آهن و مقدار بیشتر ماده اکسیدکننده، راندمان حذف به ۹۳ درصد رسیده است.

در مجموع می‌توان گفت روش الکتروکیتیک به دلیل سازگاری با محیط زیست، توانایی در حذف همزمان چندین نوع آلودگی، هزینه و پیچیدگی کمتر نسبت به سایر روش‌ها و عدم نیاز به استفاده از مواد شیمیایی که منجر به تولید پسماند ثانویه می‌شود روش مناسبی جهت تصفیه خاک‌های آلوده اشباع و نیمه اشباع است. اما یکی از نقاط ضعف روش الکتروکیتیک در تصفیه آلودگی‌های آلی از خاک است. به منظور پوشش این ضعف تکنیک فنتون گزینه‌ی مناسبی است. در تحقیق حاضر با تلفیق روش الکتروکیتیک و فنتون به دلیل افزایش شدت جریان الکتریکی عبوری از خاک و همچنین تجزیه آلاینده‌ها باعث افزایش راندمان حذف و کاهش مدت زمان انجام فرآیند تصفیه می‌شود. مقدار بیشتر ماده اکسیدکننده و همچنین استفاده از الکتروود آهن باعث حذف بیشتر آلاینده‌ها از محیط خاک شده است.

این نتایج نشان دهنده کارآمدی روش تلفیقی الکتروکیتیک-فنتون در حذف آلاینده‌های آروماتیک از خاک است. با وجود این به منظور عملیاتی شدن این روش در مقیاس پایلوت نیاز به بررسی پارامترهای دیگری از جمله تأثیر نوع و غلظت اکسیدکننده و کاتالیزور، کنترل pH، اختلاف پتانسیل و دما است.

منابع

- [1] R. E. Saichek and K. R. Reddy, 'Effect of pH control at the anode for the electrokinetic removal of phenanthrene from kaolin soil', *Chemosphere*, vol. 51, no. 4, pp. 273–287, 2003.
- [2] M. Chen, P. Xu, G. Zeng, C. Yang, D. Huang, and J. Zhang, 'Bioremediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons, petroleum, pesticides, chlorophenols and heavy metals by composting: Applications, microbes and future research needs', *Biotechnol. Adv.*, vol. 33, no. 6, pp. 745–755, Nov. 2015.

- [20] S. Yuan, M. Tian, and X. Lu, 'Electrokinetic movement of hexachlorobenzene in clayed soils enhanced by Tween 80 and β -cyclodextrin', *J. Hazard. Mater.*, vol. 137, no. 2, pp. 1218–1225, Sep. 2006.
- [21] S. S. Kim, J. H. Kim, and S. J. Han, 'Application of the electrokinetic-Fenton process for the remediation of kaolinite contaminated with phenanthrene', *J. Hazard. Mater.*, vol. 118, no. 1–3, pp. 121–131, 2005.
- [22] J. H. Kim, S. J. Han, S. S. Kim, and J. W. Yang, 'Effect of soil chemical properties on the remediation of phenanthrene-contaminated soil by electrokinetic-Fenton process', *Chemosphere*, vol. 63, no. 10, pp. 1667–1676, 2006.
- [23] C.-H. Weng, Y.-T. Lin, T. Y. Lin, and C. M. Kao, 'Enhancement of electrokinetic remediation of hyper-Cr(VI) contaminated clay by zero-valent iron', *J. Hazard. Mater.*, vol. 149, no. 2, pp. 292–302, Oct. 2007.
- [15] M. Pazos, O. Iglesias, J. Gómez, E. Rosales, and M. A. Sanromán, 'Remediation of contaminated marine sediment using electrokinetic-Fenton technology', *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 19, no. 3, pp. 932–937, 2013.
- [16] Y. S. Ng, B. Sen Gupta, and M. A. Hashim, 'Stability and performance enhancements of Electrokinetic-Fenton soil remediation', *Rev. Environ. Sci. Bio/Technology*, vol. 13, no. 3, pp. 251–263, Sep. 2014.
- [17] M. Saeedi, A. Jamshidi, N. Shariatmadri, and A. Falamaki, 'An investigation on the efficiency of electro kinetic coupled with carbon active barrier to remediate nickel contaminated Clay', *Int. J. Environ. Res.*, vol. 3, no. 4, pp. 629–636, 2009.
- [18] K. R. Reddy and R. E. Saichek, 'Effect of Soil Type on Electrokinetic Removal of Phenanthrene Using Surfactants and Cosolvents', *J. Environ. Eng.*, vol. 129, no. 4, pp. 336–346, Apr. 2003.
- [19] A. J. Zanjani, M. Saeedi, and C. H. Weng, 'An electrokinetic process coupled activated carbon barrier for nickel removal from kaolinite', *EnvironmentAsia*, vol. 5, no. 2, pp. 28–35, 2012.

Investigation of phenanthrene removal from contaminated soil using elektokinetic combined with fenton

Sajjad adhami ¹, Ahmad Jamshidi-Zanjani ^{2*}, Ahmad Khodadadi Darban³

1. Masters student in mining engineering Tarbiat Modares University.

2. Faculty of Engineering, Department of Mining, Tarbiat Modares University

3. Professor of mineral processing, Tarbiat Modares University

ajamshidi@modares.ac.ir

Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons are hydrocarbons that composed of two or more benzene rings. These compounds are produced by incomplete burning or pyrolysis of organic matter. Phenanthrene is a type of aromatic hydrocarbon composed of three benzene rings, whose known effects can be attributed to its stimulating effect and skin sensitivity. The remediation of contaminated soil with hydrocarbon pollutants is crucial issue due to the soil connection with the food cycle. There are several methods for contaminated soil remediation. Electrokinetic (EK) is considered as one of the innovative technique that capable to remove both heavy metals and hydrocarbon contaminant from the soil matrix. The oxidation and reduction agents are added to change the chemical and microbiological properties of the soil that improve the extraction of pollutants or reduce their toxicity through the oxidation-reduction reactions. Oxidation agents can include air or oxygen, or chemical oxidants (such as hydrogen peroxide, sodium or potassium permanganate, ozone, chlorine, or oxygenated compounds). On the other hand, Fe^{2+} , Fe^0 , Calcium Polysulfide, and Sodium Ditionite are used as reducing agents. Fenton is one of the subsets of oxidation-reduction methods that has been considered by researchers for the last few years to remove pollutants from the soil. In the present study, the capability of EK combined with the Fenton was investigated to remove phenanthrene from contaminated soil. The effect of soil remediation time was studied for the EK only and EK combined with Fenton. The applied soil was characterized through the XRF and XRD. Based on the XRF, BaSO_4 , SiO_2 , $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ are the most prevalent component. Noteworthy is the presence of 6% hematite in the soil composition tested. Iron as a catalyst in the Fenton process plays an important role, which should be in contact with hydrogen peroxide to complete this process. Because of the proper percentage of hematite in the soil, it is not necessary to add iron from the outside of the system to complete the Fenton process. Based on the obtained results, the intensity of the electric current in all experiments rises rapidly at 1 to 20 hours of each test, reaching its peak of about 810 mA, then decreases and becomes almost constant. The reason for the rapid increase in the intensity of electric current in the early hours of the experiment, which was also observed in other researches, is the presence of metal salts and ions in the pore-water of the soil, which causes high electrical conductivity in the soil. With the increasing of the time, due to the electrical migration of these ions to the electrolyte reservoirs and the precipitation of a non-conducting layer on the surface of the electrodes, the intensity of the current decreases after 20 hours. In all experiments, the electroosmosis flow was from the anode to the cathode is due to the positive zeta potential of the soil. In experiments 3 and 4, using the Fenton technique, the rate of electroosmosis flow decreased due to the precipitation of the catalyst particles in the soil. Despite the reduction of the electroosmosis flow rate (test 3 and 4), the percentage of phenanthrene removal from soil has increased, which is due to the decomposition of pollutants into simple compounds during the Fenton technique. Overall, results revealed that, when the EK without any enhancement was applied in the seven days the phenanthrene concentration was decreased from 1000 to 600 mg/Kg. However, with the increasing time to 10 days, the phenanthrene concentration was decreased to 580 mg/Kg. When the EK combined with Fenton was conducted, the phenanthrene concentration was reduced to 500 mg/Kg after 5 days. However, with the increasing time to 10 days, the phenanthrene removal was increased to 540 mg/Kg. Moreover, the energy consumed in experiment 3, where 50% of the pollutant was removed from the soil environment, was the lowest. Also, experiment 4 has eliminated 54% of the phenanthrene in the soil, had the most energy during the process.

Keywords: Electrokinetic, Fenton, Phenanthrene, Soil remediation