

بررسی تاثیر جنس خاک در حذف هیدروکربن‌ها از خاک‌های رسی آلوده با استفاده از الکتروکینتیک

نادر شریعتمداری و امین فلامکی

چکیده: یکی از روش‌های مورد توجه در رفع آلودگی از خاک‌های رسی فرایند الکتروکینتیک است. نتیجه فرایند الکتروکینتیک در خاک حرکت آب، یون‌ها و ذرات باردار در اثر اعمال میدان الکتریکی می‌باشد. در این تحقیق دو آزمایش بر روی دو رس با نام تجاری کائولن انجام گرفت. نمونه‌ها با فنل آلوده شده تا بازدهی فرایند در حذف آن از خاک تعیین گردد. تأثیر میدان‌های الکتریکی بر روی رس در شرایط جریان ثابت بررسی شد. آزمایش‌ها کوتاه‌مدت بوده و زمان آنها حدود ۵۰ ساعت بود. تغییرات pH، گرادیان الکتریکی، جریان الکترواسمز و غلظت فنل در آند و کاتد و در طول نمونه اندازه‌گیری شد. فنل در خاک حرکت کرده و در یکی از آزمایش‌ها تا بیش از ۸۰ درصد از خاک استخراج گردید. با توجه به نتایج فرایند الکتروکینتیک در کوتاه‌مدت روش مؤثری است، هم‌چنین به‌منظور بررسی حرکت هیدروکربن‌های نفت در خاک‌های رسی آلوده به مواد نفتی، نمونه‌های طبیعی از منطقه پالایشگاه تهران تهیه و تحت میدان الکتریکی قرار گرفت. نتایج نشان داد که هیدروکربن‌های نفت به دلیل حلالیت کم، غیر قطبی بودن و جذب به خاک تحت تأثیر جریان الکترواسمز و مهاجرت یونی قرار نمی‌گیرند. تزریق متانول به سلول آند یا به درون خاک در افزایش بازدهی تأثیر کمی دارد.

واژه‌های کلیدی: الکتروکینتیک، الکترواسمز، هدایت الکتریکی

۱. مقدمه

۱-۱. پدیده الکتروکینتیک

در اثر اعمال یک گرادیان الکتریکی در امتداد یک توده خاک رس اشباع، بارهای مثبت به سمت قطب منفی (کاتد) و بارهای منفی به سمت قطب مثبت (آند) جذب می‌شوند. در اثر حرکت یون‌ها به سمت قطب‌های غیرهمنام، مولکول‌های آب نیز در اثر نیروی اصطکاک با آن‌ها به حرکت در می‌آیند. از سوی دیگر به‌علت وجود بار منفی در سطح ذرات رسی، حرکت یون‌های مثبت و در نتیجه

مولکول‌های آب به سمت قطب منفی (کاتد) به‌صورت جریان حاکم مشاهده می‌گردد. این جریان را جریان الکترواسمز می‌نامند. واکنش‌های به‌عمل آمده در این روش به‌طور شماتیک در شکل ۱ مشاهده می‌شود. مطابق شکل در اثر اعمال میدان الکتریکی آب حفره‌ای به دلیل پدیده الکترواسمز به کاتد حرکت می‌کند. در خاک‌های ریزدانه سرعت حرکت آب به میدان الکتریکی، مقاومت خاک در برابر جریان و اصطکاک یونها و مولکول‌های آب بستگی دارد. دبی جریان الکترواسمز از رابطه تجربی زیر به‌دست می‌آید [1,2]:

$$q_e = k_e i_e A = k_i I \quad (1)$$

که k_e نفوذپذیری الکترواسمز، k_i بازدهی الکترواسمز برای انتقال آب، I جریان الکتریکی (A)، i_e گرادیان الکتریکی و A سطح مقطع می‌باشند. مقادیر k_e مستقل از ابعاد حفره‌ها و توزیع آنها در خاک بوده و بین 1×10^{-5} تا 10×10^{-5} cm^2/Vs متغیر می‌باشد. پارامتر k_i بیان‌گر بازدهی روش الکترواسمز می‌باشد (حجم آب منتقل شده به ازای واحد بار الکتریکی عبور یافته).

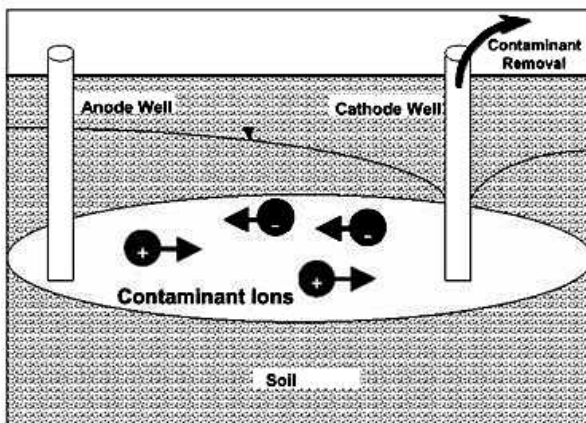
الکتروکینتیک می‌تواند ناشی از مهاجرت ذرات یونی در اثر اعمال میدان الکتریکی نیز باشد. به‌طور کلی در یک توده خاک اعمال

نسخه اصلی مقاله در تاریخ ۱۳۸۲/۸/۲۷ واصل، و پس از بازنگری‌های لازم، در تاریخ ۱۳۸۳/۲/۲۶ به تصویب نهایی رسیده است.

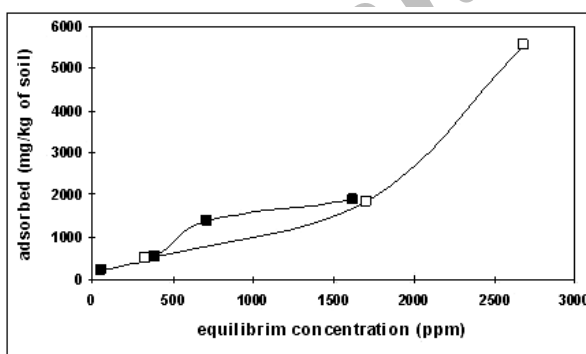
دکتر نادر شریعتمداری، (استادیار، دانشیار، استاد) دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه علم و صنعت ایران، shariatmadari@iust.ac.ir.

امین فلامکی، دانشجوی دکتری مهندسی عمران، دانشگاه علم و صنعت ایران، عضو هیات علمی دانشگاه آزاد باسوج، afalamaki@civileng.iust.ac.ir

مثل Sr، Cs، Co، Pb، Hg، Cd، As و U و هیدروکربن‌های کلرینه شده را به روش الکتروکنتیک بررسی شد [5]. در ۱۹۹۶ بازدهی روش بر روی کاتولینیت آلوده به روی و انرژی مصرف شده و اعمال روش-هایی برای بهینه‌سازی و افزایش بازدهی مکانیزم رفع آلودگی بررسی گردید [6]. در سال ۱۹۹۷ گزارشی درباره تزریق هم‌زمان آمونیم از آندوسولفات از کاتد به خاک ماسه ریزدانه و رس ارائه شد [7]. در این تحقیق انتقال آمونیم از آند به عنوان مواد مغذی و سولفات از کاتد به عنوان گیرنده الکترون تحت میدان الکتریکی، به منظور کاربرد در فرایند اصلاح زیستی بررسی شد. یکی دیگر از تحقیقاتی که در این زمینه انجام شد تزریق مواد مغذی به خاک‌های رسی با استفاده از الکتروکنتیک در سال ۱۹۹۸ می‌باشد [8]. در سال ۲۰۰۳ ردی و سایچک [9] ترکیبات PAHs را به کمک فعال‌کننده‌های سطحی از کاتولین دفع نمودند. در همین سال در گزارش دیگری از ونگ [10] TCE با بیش از ۸۶ درصد بازدهی از خاک رسی آلوده حذف گردید.



شکل ۱. شماتیک فرایند الکتروکنتیک [۱۱]



شکل ۲. ظرفیت جذب رس سفید و زرد [۱۱]

هدف اصلی از انجام این مطالعه بررسی امکان‌پذیری حرکت هیدروکربن‌ها در خاک‌های رسی و بازدهی رفع این گونه از آلودگی‌ها با استفاده از روش الکتروکنتیک در مقیاس آزمایشگاهی می‌باشد. با توجه به کثرت مطالعات انجام شده در زمینه حذف فلزات از خاک-های رسی با روش الکتروکنتیک، این تحقیق بر روی حذف

گرادپان‌های شیمیایی، الکتریکی و سیالی سبب ایجاد جریان یا شار متناسب با نیروی عامل آن خواهد شد [1]. از سوی دیگر در بیشتر موارد اعمال یک گرادپان، باعث ایجاد هم‌زمان جریان‌های دیگر خواهد شد. برای مثال اگر در اثر گرادپان هیدرولیکی آب حفره‌ای محتوی مواد شیمیایی جریان یابد، مواد شیمیایی نیز در خاک جریان می‌یابند. این انتقال مواد شیمیایی را "Advection" نامند. در خاک-های ریزدانه که سرعت جریان هیدرولیکی بسیار پائین است انتقال شیمیایی توسط «انتشار» صورت می‌گیرد. منظور از انتشار انتقال مواد در اثر گرادپان شیمیایی است. با اعمال جریان مستقیم الکتریکی به وسیله الکترودهای زیر آب در آند اکسیداسیون ایجاد شده و یک جبهه اسیدی تشکیل می‌گردد. در حالی که در کاتد جبهه بازی ایجاد می‌شود:



وقتی که آب الکترولیز می‌شود pH در آند ممکن است به کمتر از ۲ کاهش یافته و در کاتد به بیش از ۱۲ افزایش می‌یابد. جبهه اسیدی تولید شده در آند در حین فرایند به سمت کاتد مهاجرت می‌کند. اگر ظرفیت بافری خاک باعث تأخیر انتقال جبهه اسیدی نشود انتقال یون هیدروژن در عرض نمونه حالت اسیدی را حکم‌فرما می‌نماید. ظرفیت تبادل کاتیون کانی و دست‌رسی مواد آلی و نمکی که با اسید واکنش می‌دهند ظرفیت بافری خاک را افزایش می‌دهد. رس‌های کاتولینیتی در مقایسه با دیگر کانی‌ها مثل ایلیت و مونت موریلینیت ظرفیت بافری پائین‌تری دارند که به دلیل ظرفیت تبادل کاتیون کم‌تر آن‌ها می‌باشد.

افزایش غلظت یون هیدروژن در استخراج فلزات مفید است زیرا یونهای هیدروژن تمایل به جایگزینی با فلزات چسبیده به سطوح رسی داشته و با پائین آوردن pH نیز از رسوب فلزات جلوگیری کرده و آنها را وادار به مهاجرت می‌نمایند. در رفع آلودگی مواد آلی احتمالاً اندازه مولکولها و تمایل به انباشتگی یا جذب به سطح خاک عوامل اصلی کنترل بهبود خاک توسط الکتروکنتیک می‌باشند. در غلظت بالای ذرات یونی واکنشهای الکتروشیمی، مهاجرت الکترولیت و انتقال آب در اثر اصطکاک بین یونها و آب عوامل مؤثر می‌باشند. پتانسیل کاربرد این فن‌آوری برای رفع آلودگی طی چند تحقیق در ۱۹۸۶ مشخص گردید [3]. در این آزمایش‌ها پتانسیل مهاجرت الکتریکی مس از آب زیرزمینی بررسی شد. در ۱۹۹۱ حذف سرب از کاتولینیت بررسی شد. تحقیقات نشان داد که حذف به دلیل مهاجرت در اثر گرادپان الکتریکی صورت گرفته است. در ۱۹۹۲ کاربرد الکترواسمز در رفع هیدروکربن‌ها از رس مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج به دست آمده، پتانسیل رفع هیدروکربن‌ها و محلول‌های کلرینه از خاک‌های ریزدانه توسط جریان الکترواسمز مورد تأیید قرار داد اما برای کاربرد صحرایی این روش نیاز به تحقیقات بیشتری است [4]. در ۱۹۹۴ امکان‌پذیری رفع آلودگی ترکیبی از فلزات سنگین و موادی

دیده می‌شود. درصد رطوبت طبیعی این خاک ۲۶ درصد بود. خاک به رنگ قهوه‌ای تیره بوده که قسمت‌هایی از آن به دلیل وجود نفت کاملاً سیاه شده بود.

هیدروکربن‌ها متمرکز شد. در این تحقیق عواملی مثل جذب، هدایت الکتریکی، رفتار اسیدی - بازی و جریان الکترواسمز بررسی شد. همچنین تغییرات پتانسیل، بار الکتریکی و انرژی مصرفی نیز محاسبه گردید.

جدول ۱. مشخصات رس زرد و سفید

نوع ترکیب	درصد در رس زرد	درصد در رس سفید
SiO ₂	۵۸.۴۵	۶۷.۹۲
Al ₂ O ₃	۲۶.۰۲	۲۹.۶۹
Fe ₂ O ₃	۱.۳۱	۰.۳۳۸
TiO ₂	۱.۲۴	۰.۵۸۷
CaO	۰.۶۳	۰.۶۷۳
MgO	۰.۲۵	--
K ₂ O	۰.۴۷	۰.۲۰۶
Na ₂ O	۰.۰۷۳	--
SO ₃ -	۰.۶۶	--
نمک‌های محلول	۱.۶۱	--
L.O.I	۱۰.۸۸	--

۲. روش تحقیق و برنامه آزمایشها

۲-۱. مصالح مصرفی

بازدهی الکترواسمز با افزایش درصد رطوبت و کاهش فعالیت خاک افزایش می‌یابد [1]. برای بررسی بازدهی الکترواسمز در حذف فنل از دو نوع خاک کائولینیت تجاری استفاده شد. در جدول ۱ خصوصیات این دو نوع کانی دیده می‌شود. خاک‌ها به رنگ سفید و زرد می‌باشد. با توجه به جدول، فلزات رس زرد مخصوصاً آهن و تیتانیم آن بسیار بیشتر از رس سفید است. این خاک دارای نمک‌های محلول نیز است که موجب افزایش هدایت الکتریکی آن نسبت به رس سفید می‌شود. زیرا این نمک‌ها در محلول به شکل آنیون و کاتیون در می‌آیند. وجود این عناصر فلزی در رفتار این دو رس نسبت به جریان الکتریکی، تأثیر زیادی دارد. پیش‌بینی می‌شود که رس سفید به دلیل اختلاف زیاد در آنیون و کاتیون جریان الکترواسمز بیشتری داشته باشد.

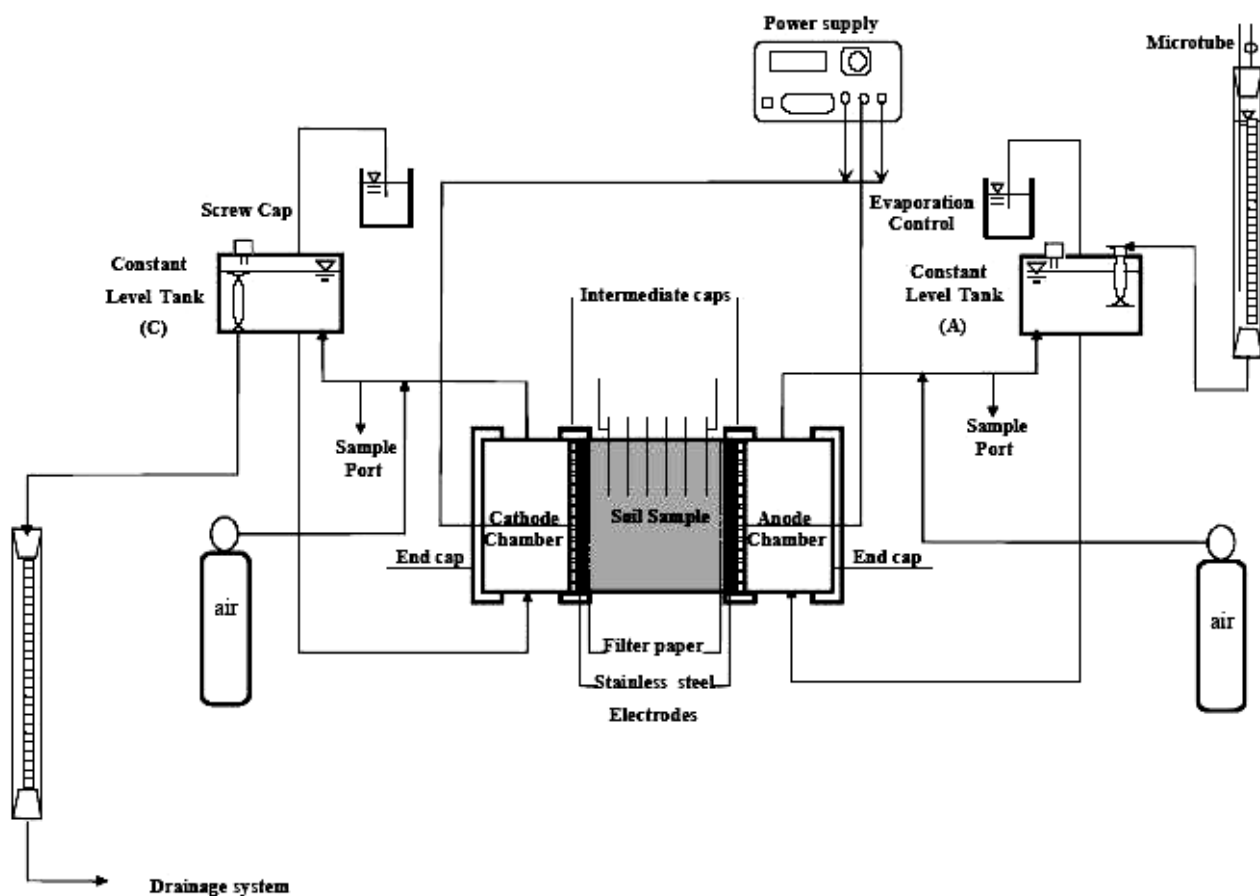
ظرفیت تبادل یون که بیان‌گر ظرفیت جذب خاک برای یک یون مشخص است، معمولاً به واحد شکل میلی اکیوالان به ازای ۱۰۰ گرم خاک خشک بیان می‌شود. برای تعیین ظرفیت تبادل فنل برای این دو رس در آزمایشگاه، ابتدا 25 cc محلول‌های فنل و آب مقطر در غلظت ۱۰۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر با ۵ گرم خاک خشک در لوله‌های سانتریفوژ مخلوط گردید. نمونه‌ها به مدت ۴۸ ساعت در این لوله‌ها گذاشته شده و به مدت بیش از ۱ ساعت مرتعش گردید. سپس به مدت ۱۵ دقیقه با سرعت بیش از 5700 rpm سانتریفوژ شده تا فاز مایع و جامد جدا شود. فاز مایع با استفاده از رنگ‌سنجی برای تعیین غلظت فنل آنالیز شد. تفاوت غلظت اولیه و غلظت مایع به تعادل رسیده بیان‌گر مقدار جذب شده به خاک است. در شکل ۲ نمودار مقدار جذب شده فنل نسبت به غلظت به تعادل رسیده در رس دیده می‌شود. بر اساس نتایج به دست آمده مقدار جذب رس سفید حدود ۲۰۰۰ و مقدار جذب رس زرد بیش از ۶۰۰۰ به ازای هر گرم خاک خشک است [۱۱]. ظرفیت جذب کائولینیت برای عناصر مختلف حدود ۱۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰ در هر گرم خاک گزارش شده است [6].

فنل مورد استفاده به‌عنوان آلودگی به شکل بلوری بوده که درجه خلوص آن بسیار بالا می‌باشد مولکول این ماده قطبی بوده و قابلیت حل آن در آب نسبتاً بالا می‌باشد (۸/۲ گرم در ۱۰۰ گرم آب).

برای بررسی حذف مواد نفتی از خاک رسی مقداری از خاک رس منطقه پالایشگاه تهران که آلوده به ترکیبات نفتی است تهیه شد. این خاک از کنار مخزن سولفور پالایشگاه گرفته شد. رس این منطقه به شدت آلوده به مواد نفتی بوده به شکلی که توده‌های سیاه نفت در آن

۲-۲. دستگاه آزمایش

در شکل ۳ سلول الکتروشیمی مورد استفاده نشان داده شده است. این مجموعه دارای ۳ استوانه به قطر 152 mm است. دو استوانه انتهایی به طول 72.2 mm می‌باشند و سیال کاتد و آند در این دو قرار می‌گیرد. استوانه میانی به طول 152 mm است و نمونه خاک در آن قرار می‌گیرد. در دو طرف این استوانه الکترودها واقع می‌شوند. به‌منظور جلوگیری از عبور ذرات رس به داخل مخازن آند و کاتد و گرفتنی سوراخ‌های الکترودها از کاغذ صافی در دو انتهای نمونه خاک استفاده شد. جنس کل مجموعه به جز الکترودها "Plexiglass" است. برای اینکه محلول مخازن و استوانه‌ها یکنواخت شود در مسیر لوله‌های ارتباطی آنها لوله‌هایی وجود دارد که به پمپ هوا متصل است. هوا وارد مسیر شده و محلول را در این مخازن و استوانه‌ها به گردش وامی‌دارد. در همه آزمایش‌ها از صفحات متخلخل فولادی ضد زنگ به‌عنوان آند و ورقه‌های فولاد ضد زنگ مشبک به‌عنوان کاتد استفاده شد (الکترو آند دارای تخلخل بوده به شکلی که آب به راحتی از آن عبور می‌کند مانند سنگ متخلخل) اما الکترو آند ورقه فلزی بوده که بر روی آن شبکه‌ای از حفره‌ها به قطر 2.5 mm ایجاد شده است. این الکترودها به شکلی است که ذرات سیال حفره‌ای از درون آن عبور کرده و وارد استوانه‌ها می‌شود. فاصله سوراخ‌های الکترو آند 6.25 mm می‌باشد تا جریان یکنواختی از سلول عبور نماید. در سه آزمایش از یک منبع تغذیه غیر کارخانه‌ای برای اعمال جریان الکتریکی استفاده شد. حداکثر ظرفیت این دستگاه یک آمپر و ۹۰ ولت است.



شکل ۳. سلول الکتروشیمی مورد استفاده [۱۱]

۲-۳. نمونه سازی

در آزمایش‌های رس آلوده به فنل (آزمایش شماره ۱ و ۴، جدول ۲)، مقدار مشخصی فنل در آب حل شده و سپس به ۵ کیلوگرم خاک اضافه شد. محلول به شکلی تهیه می‌شد که غلظت فنل در خاک 950 g به ازای هر کیلوگرم خاک خشک باشد. نمونه حدود ۱ ساعت هم زده شده تا کاملاً یکنواخت گردد. سپس بین ۳ تا ۵ ساعت برای ایجاد رطوبت و توزیع یکنواخت آلودگی در ظروف در بسته قرار می‌گرفت. از محلول اولیه و خاک برای تعیین غلظت فنل و درصد رطوبت نمونه‌هایی تهیه می‌شد.

باید یادآوری کرد که روش استاندارد و تعریف شده‌ای برای نمونه‌سازی وجود ندارد. نکته مهم در نمونه‌سازی ساختن یک خمیر یکنواخت با درجه اشباع بالا است. برای ایجاد نمونه یکنواخت از هم‌زن استفاده گردید. سپس این خمیر با دست به قطعات کوچک تقسیم شده و درون سلول اصلی قرار می‌گرفت. از مشکلات این بخش وجود هوا در حین قرار دادن نمونه در استوانه است. این هوا باعث کاهش بازدهی می‌باشد. در حین نمونه‌سازی سعی شد که حتی‌الامکان از این حباب‌های هوا در نمونه اجتناب شود که تقریباً غیر ممکن بود. در حین نمونه‌سازی با استفاده از یک استوانه که

حجم آن مشخص بود نمونه‌هایی تهیه شده تا وزن خشک و درصد رطوبت و نشانه‌ی خلأ محاسبه شود. این مشخصات در جدول ۲ دیده می‌شود. برای نمونه‌سازی یکنواخت از خاک پالایشگاه، ابتدا خاک که به شکل کلوخ بود خرد و الک گردید. آن‌گاه مخلوط مطابق روش گفته شده درون سلول قرار گرفت. در آزمایش شماره ۷ (جدول ۲) محلول آب مقطر - متانول با ۲۵ درصد حجمی در ابتدای آزمایش در سلول آند و استوانه‌ی شیشه‌ای و منبع ریخته شد تا در حین فرایند و در اثر جریان الکترواسمز متانول درون خاک تزریق شود و تأثیر آن در بازدهی بررسی گردد. در آزمایش شماره ۸ (جدول ۲) ابتدا مقدار مشخصی محلول آب مقطر - متانول با مقدار مشخصی خاک مخلوط شده به طوری که مقدار متانول 100 cc به ازای هر کیلوگرم خاک خشک باشد. آنگاه نمونه درون سلول قرار داده شد.

۲-۴ برنامه آزمایش‌ها

به منظور بررسی تأثیر نوع خاک در بازدهی دو آزمایش در شرایط یکسان بر روی نمونه‌های رس سفید و زرد انجام شده است. جریان الکتریکی با شدت ۱۸۰ میلی‌آمپر به هر دو نمونه خاک اعمال شد. در جدول ۲ زمان آزمایش، انرژی اعمال شده، حجم جریان و سایر

جدول ۲- خلاصه‌ای از وضعیت آزمایش‌ها

شماره آزمایش					مشخصات آزمایش
8	7	6	4	1	
طبیعی	طبیعی	طبیعی	زرد	سفید	نوع خاک رسی
مواد نفتی	مواد نفتی	مواد نفتی	فنل	فنل	نوع آلودگی
b	b	a	a	a	نوع الکتروود آند
b	b	b	b	b	نوع الکتروود کاتد
0.180	0.180	0.180	0.180	0.180	شدت جریان اعمال شده (A)
1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	دانسیته جریان (mA/cm^2)
1814	1862	1822	1648	1950	دانسیته (kg/m^3)
1300	1370	1350	1100	1598	دانسیته خشک (kg/m^3)
40	36	35	50	22	درصد رطوبت (%)
1.08	0.97	1.0	1.45	0.69	نشانه خلا
100	100	95	93	87	درجه اشباع (%)
0.52	0.49	0.5	0.59	0.47	تخلخل
1434	1351	1379	1627	1296	حجم حفره‌ای (cc)
49	42	60	46	45	مدت زمان آزمایش (h)
189	317	122	55	227	انرژی مصرفی (kwh/m^3)
28000	28000	64000	950	950	غلظت اولیه (ppm)
859	557	735	123	420 ^c	جریان کل (cc)
0.60	0.41	0.61	0.076	0.324	جریان کل نسبت به حجم حفره‌ای
c جریان پس از ۳۰ ساعت					a صفحه متخلخل فولادی ضدزنگ
					b صفحه مشبک فولادی ضدزنگ

خاک با 25 cc آب مقطر در لوله‌های سانتریفوژ قرار داده و به مدت ۱ ساعت مرتعش شد. سپس نمونه‌ها به مدت ۵۰ دقیقه با سرعت 5700 rpm سانتریفوژ گردید. با استفاده از رنگ‌سنجی فنل محلول استخراج شده اندازه‌گیری شد. در پایان مقدار دقیق فنل با توجه به حجم رفیق شده آن و درصد رطوبت خاک محاسبه گردید. طی ۵ آزمایش انجام شده، جریان ثابت ۱۸۰ میلی آمپر به مدت ۵۰ ساعت به خاک اعمال گردید. در فواصل زمانی مختلف اختلاف پتانسیل دو سر الکتروود با استفاده از یک ولت‌متر اندازه‌گیری شد. نمونه‌هایی از محلول‌های کاتد و آند در زمان‌های مختلف تهیه و با استفاده از این نمونه‌ها تغییرات pH و هدایت الکتریکی به دست آمد. غلظت فنل در نمونه محلول‌های گرفته شده به روش رنگ‌سنجی تعیین گردید. این روش بر اساس دستورالعمل ASTM D1783-91 بوده و بر اساس واکنش فنل تقطیر شده در آب با ۴ آمینو آنتی پیرین در مجاورت فروسینات پتاسیم می‌باشد. رنگ حاصل از آنتی پیرین با کلروفورم استخراج شده و با فتومتر در طول موج 460 nm قرائت می‌شد و غلظت بر حسب mg/l برای فنل به دست می‌آمد. مقدار مواد نفتی در آزمایش‌های دسته سوم و چهارم بر اساس دستورالعمل ASTM D5368-97 تعیین شد. بر اساس این دستورالعمل ابتدا حجم مشخصی از محلول را در 100cc تا 300 cc حلال در دو مرحله ترکیب کرده و به مدت ۲۰ دقیقه تکان داده شد.

مشخصات ارائه شده است. هر دو نمونه به شکلی ساخته شده که غلظت اولیه فنل در خاک حدود 950 mg به ازای هر کیلوگرم خاک خشک می‌باشد. درصد رطوبت اولیه نمونه‌ها بین ۲۲ تا ۵۰ درصد است. زمان آزمایش‌ها تقریباً یکسان و حدود ۴۵ ساعت در نظر گرفته شد تا بازدهی بر اساس انرژی اعمال شده مشخص شود. سه آزمایش بر روی نمونه‌های تهیه شده از پالایشگاه تهران انجام شد. در هر سه آزمایش جریان ثابت 180 mA اعمال گردید. در یک آزمایش به منظور افزایش بازدهی متانول به عنوان حلال مواد نفتی از سلول آند به میزان ۸۵ درصد حجمی محلول با آب در حین فرآیند به خاک تزریق شد. در آزمایش دیگر متانول در حین نمونه‌سازی به خود خاک اضافه گردید. مقدار متانول در خاک 100 cc به ازای هر کیلوگرم خاک خشک در نظر گرفته شد علت انتخاب متانول به شرح زیر است: ۱- حلال مواد نفتی است. ۲- در آب محلول است. ۳- خطر محیط زیستی ندارد. ۴- با توجه به اینکه از روش حرارتی برای اندازه‌گیری نفت در خاک استفاده می‌شود متانول که نقطه تبخیر پائینی دارد انتخاب گردید تا در حین اعمال حرارت متانول تبخیر شده و به عنوان یک هیدروکربن مزاحم در اندازه‌گیری نفت خاک وجود نداشته باشد (نقطه تبخیر متانول ۸۰ درجه سانتی‌گراد است). در انتهای آزمایش نمونه خاک از سلول خارج و به ۶ قسمت تقسیم گردید. درصد رطوبت هر قسمت و میزان فنل یا مواد نفتی درون خاک اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری فنل موجود در خاک ابتدا 25 g از

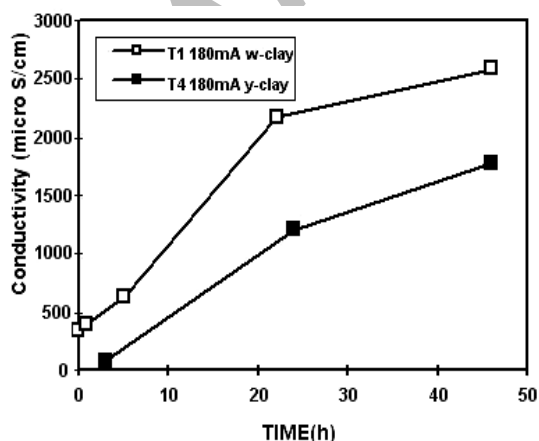
همچنین جدول ۲ از غلظت یونی کمتری برخوردار است. بنابراین جریان الکترواسمز در آن بیشتر است. در واقع نتایج تجربی و تحلیلی این مسأله نیز تأیید کرده‌اند.

همانطور که در اشکال ۶ و ۷ دیده می‌شود تغییرات pH برای دو نمونه نسبت به زمان در سلول آند و کاتد رسم شده است. قدرت انتقال در شدت جریان بالا در رس سفید مانع از تغییرات pH در سلول آند نسبت به زمان شده است. چون جریان به سمت کاتد است و تعداد کاتیون‌ها بیشتر است تغییرات pH در کاتد سریع بود و به حدود ۱۲ افزایش یافته و با گزارشات موجود مطابقت دارد.

ب- گرادیان الکتریکی، مقاومت خاک، انرژی مصرفی و بازدهی

در شکل ۸ گرادیان الکتریکی در آزمایش ۱ و ۴ ترسیم شده است. آزمایش ۱ که نمونه رس سفید است گرادیان پس از ۲۷ ساعت که جریان الکترواسمز نیز به شدت کاهش یافته به 6 V/cm رسیده و ثابت مانده است. در حالی که در رس زرد گرادیان در پایان آزمایش حدود 1.5 V/cm می‌باشد. علت ثابت ماندن گرادیان در رس سفید (که غلظت یونی آن کم است) این است که جریان الکترواسمز قطع شده و هدایت سطح خاک به مرور افزایش یافته و جریان الکتریکی را سطح خاک عبور می‌دهد. در نتیجه نمونه به یک حالت ماندگار رسیده است [12]. اما در رس زرد به دلیل بالا بودن یون‌های فلزی، گرادیان با سرعت کمتری افزایش می‌یابد. بنابراین مقاومت آن نیز کمتر از رس سفید بوده و تغییرات آن کندتر می‌باشد. حضور یون‌های زیاد در رس زرد مانع از رسیدن نمونه به مقاومت نهایی پس از ۵۰ ساعت شده است.

هر چه گرادیان الکتریکی بزرگ‌تر باشد انرژی مصرف شده بیشتر خواهد بود. بنابراین مطابق شکل ۹ انرژی مصرفی در آزمایش ۱ بیش‌تر از ۴ می‌باشد، زیرا گرادیان آن در طول بزرگ‌تر است.



شکل ۵. تغییرات هدایت الکتریکی نسبت به زمان، در سلول کاتد

سپس در هر مرحله فاز آبی و حلال آلی جدا گردیده و در حمام بخار قرار می‌گرفت تا حلال (که نقطه جوش آن حدود 80°C است) تبخیر شده و مواد نفتی در ظرف باقی بماند و سپس باقیمانده وزن گردید. نوع حلال به کار رفته در این آزمایش light SRG بود.

۳. تحلیل نتایج آزمایش

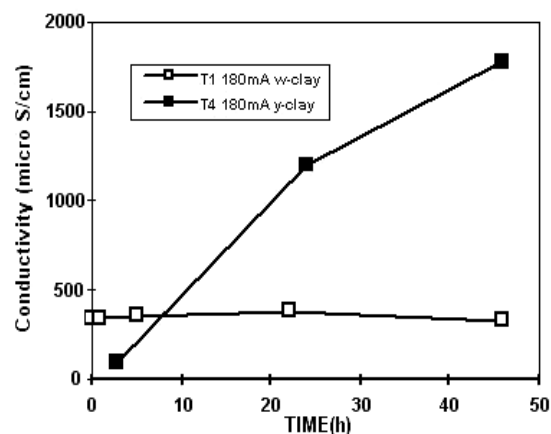
۳-۱. مقایسه نتایج رس سفید و رس زرد

الف - جریان الکترواسمز

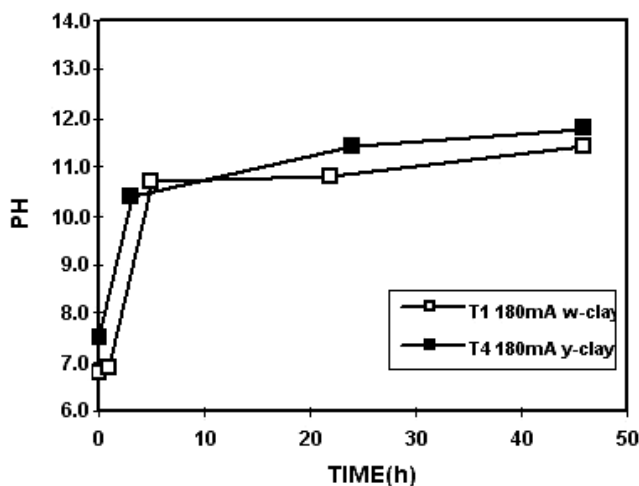
حدود ۲۴ ساعت پس از شروع آزمایش ۱ جریان الکترواسمز قطع گردید. اما در آزمایش ۴ با وجود اینکه عناصر فلزی رس زرد بیشتر است جریان الکترواسمز حتی در پایان فرایند ادامه دارد. درصد رطوبت نمونه‌های رس سفید و زرد در این آزمایش‌ها به ترتیب ۲۲ و ۵۰ درصد و نشانه خلأ به ترتیب ۰/۶ و ۱/۴۵ می‌باشد. نشانه خلأ کوچک‌تر در خاک سفید به معنی کوچک بودن حفره‌ها و کاهش حجم حفره‌ای کل نمونه نسبت به خاک زرد است. شاید یکی از دلایل قطع سریع جریان الکترواسمز در خاک سفید کوچک بودن این حفره‌ها باشد. زیرا یون‌های فلزی نزدیک کاتد که خاک نزدیک به آن دارای خاصیت بازی است رسوب کرده و این رسوب به سرعت حفره‌های کوچک خاک سفید را پر نموده و مانع از انتقال جریان الکترواسمز می‌شوند.

تغییرات pH و هدایت الکتریکی در سلول کاتد و آند در شکل ۴ و ۵ تغییرات هدایت الکتریکی نسبت به زمان، در سلول آند و کاتد برای رس سفید و زرد دیده می‌شود. با توجه به اینکه درصد یون رس زرد نسبت به سفید بیشتر است، تغییرات هدایت در آزمایش ۴ بزرگ‌تر از آزمایش ۱ است.

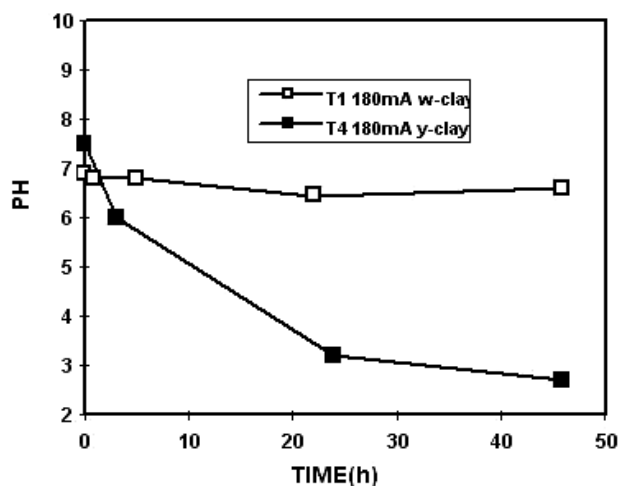
اگر به جدول ۲ مراجعه شود، حجم جریان کل در رس سفید در طی ۳۰ ساعت، بیش‌تر از حجم جریان کل رس زرد در طی ۴۶ ساعت است. بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری کرد که جریان الکترواسمز برای دو نمونه متفاوت اما با دانسیته الکتریکی یکسان، با کاهش غلظت یونی خاک افزایش می‌یابد. رس سفید با توجه به شکل‌های ۴ و ۵



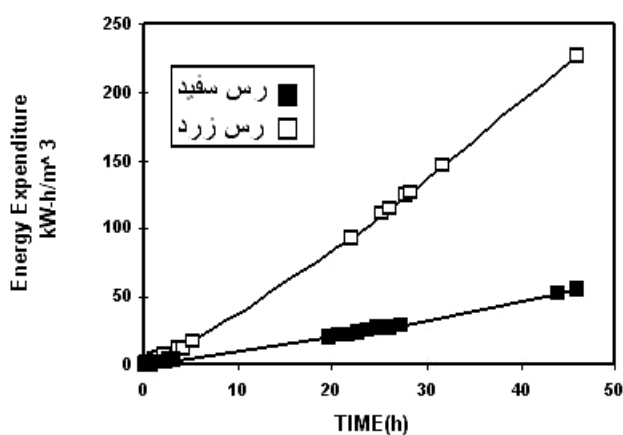
شکل ۴. تغییرات هدایت الکتریکی نسبت به زمان، در سلول آند



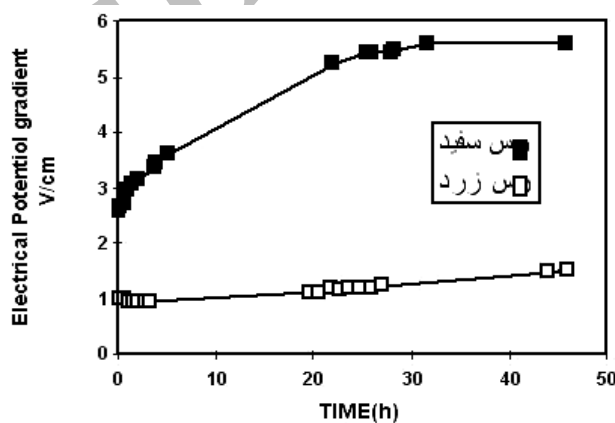
شکل ۷. تغییرات pH نسبت به زمان، در سلول کاتد



شکل ۸. تغییرات pH نسبت به زمان در سلول آند



شکل ۹. تغییرات انرژی مصرفی نسبت به زمان



شکل ۱۰. تغییرات گرادیان الکتریکی نسبت به زمان

باقی مانده است در حالی که در رس سفید فقط ۲۰ درصد فنل از آن خارج نشده است.

یکی دیگر از عوامل مؤثر در رفع آلودگی به روش الکتروکینتیک ظرفیت جذب یونی خاک است. ظرفیت جذب یون رس سفید حدود 2000 mg/kg است. در حالی که برای رس زرد بیش از 6000mg/kg می‌باشد. بنابراین فنل به سختی از رس زرد استخراج می‌شود. ظرفیت بافری خاک از دیگر عوامل مؤثر می‌باشد. اما چون ظرفیت بافری این دو خاک به هم شبیه است، بنابراین در اینجا اهمیت چندانی ندارد.

رفع فنل از رس زرد به آزمایش‌های طولانی مدت نیاز دارد تا انرژی مصرفی و حجم عبوری جریان الکترواسمز افزایش یابد. هم‌چنین حرکت فنل در اثر مهاجرت الکتریکی نیز بررسی گردد. در حین موازنه جرم در آزمایش‌های دسته اول و دوم تا ۲۴ درصد خطا به دست آمد. منشأ این خطا سه عامل زیر است:

۱- در حین نمونه‌سازی و هنگام تخلیه در پایان آزمایش مقداری از فنل تبخیر شده است.

در شکل ۱۰ تغییرات غلظت فنل در سلول کاتد نسبت به زمان نشان داده شده است. اختلاف زیادی در استخراج فنل از رس سفید و زرد در شرایط یکسان دیده می‌شود. با توجه به شکل ۱۱ که درصد غلظت فنل در قطعات مختلف را نشان می‌دهد، بیش از ۸۰ درصد از فنل در رس سفید از خاک خارج و به سلول کاتد جذب شده، در حالی که در رس زرد فقط ۲۰ درصد فنل از خاک خارج شده است. بنابراین در رس سفید که غلظت کاتیونها کم است جریان الکترواسمز سهم قابل توجهی در فرایند رفع آلودگی دارد. این مسأله به خصوص در شکل ۱۰ قابل مشاهده است، زیرا بعد از قطع جریان الکترواسمز غلظت در سلول کاتد با سرعت کمی افزایش می‌یابد یا ثابت مانده است. تحقیقات اخیر نیز نشان داده‌اند که در غلظت کم کاتیونها، جریان الکترواسمز در رفع آلودگی نقش اصلی را به عهده دارد [12].

در غلظت‌های بالای ذرات یونی (مانند رس زرد) واکنش‌های الکتروشیمیایی و مهاجرت الکتریکی مؤثرتر از الکترواسمز است [12]. در شکل ۱۲ تغییرات فنل در طول نمونه رس سفید و زرد در انتهای فرایند دیده می‌شود. مقدار زیادی از فنل (۸۰ درصد) در رس زرد

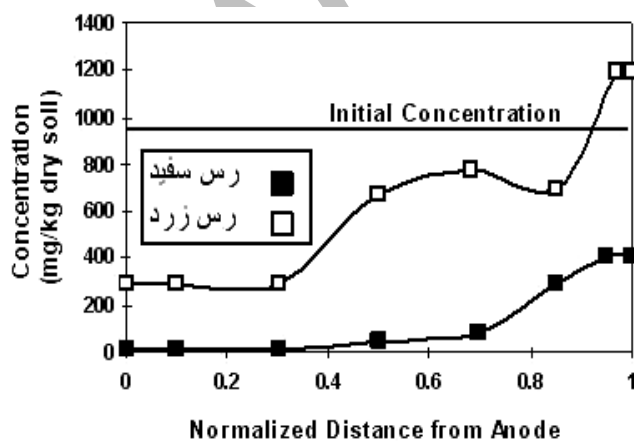
حدی قطبی است. از طرفی چون این ماده مانند یک فعال کننده سطحی عمل می کند، میزان تحرک یون ها را افزایش می دهد. این تحرک می تواند موجب افزایش جریان الکترواسمز گردد.

ج- انرژی مصرفی و بازدهی

در شکل ۱۵ مقدار انرژی مصرفی به ازای واحد حجم خاک نسبت به زمان ترسیم شده است. انرژی مصرفی در انتهای آزمایش ۶، ۷ و ۸ به ترتیب ۳۰۸، ۳۱۷ و ۱۸۹ کیلو وات ساعت به ازای واحد حجم خاک می باشد. در هر سه آزمایش با افزایش زمان سرعت مصرف انرژی نیز بیش تر شده است. در شکل ۱۶ غلظت نفت در طول نمونه در پایان آزمایش ۶ دیده می شود. غلظت اولیه 64000 mg/kg بود. با توجه به شکل دیده می شود که بازدهی بسیار کم است. علت پائین بودن بازدهی، قدرت جذب مواد نفتی به خاک می باشد. هیدروکربن های نفت به شدت جاذب خاک هستند. از طرفی چون این مواد حلالیت کمی در آب دارند، جریان الکترواسمز قادر به حرکت چنین موادی در خاک نیست. این هیدروکربن ها اکثراً غیرقطبی بوده و میدان الکتریکی نمی تواند آنها را مهاجرت دهد.

تحقیقات نشان داده که الکتروکینتیک برای رفع آلودگی مواد آلی با شدت جاذبه کم روش مؤثری است. ذرات غیر یونی مانند ترکیبات آلی زمانی در خاک حرکت می کنند که جریان الکترواسمز بتواند آنها را حرکت دهد. این ترکیبات نباید جاذب باشند [12].

در شکل ۱۶ غلظت نفت در طول نمونه در پایان آزمایش ۷ و ۸ دیده می شود. در آزمایش ۷ که محلول آب مقطر - متانول در سلول آند ریخته شده بازدهی پائین است. در واقع متانول تأثیری در افزایش بازدهی نداشته است. احتمالاً علت آن تزریق کم متانول از سلول آند به درون نمونه خاک می باشد. با توجه به جدول ۲ کل جریان الکترواسمز نسبت به حجم حفره ای در آزمایش ۷، ۴۱ درصد است. این رقم پائین بیانگر تزریق کم متانول به خاک می باشد.



شکل ۱۱. غلظت فنل در قطعات مختلف

۲- خاک به ۶ قسمت تقسیم شده و مقدار فنل در انتهای آزمایش در نمونه خاک به روش متوسط وزنی محاسبه شده است.

۳- برای اندازه گیری فنل در خاک با توجه استاندارد گفته شده فاز محلول موجود در خاک استخراج و میزان فنل در آن تعیین شد. از اندازه گیری فنل در فاز جامد خاک صرف نظر گردید. با توجه به اینکه نمونه های سلول کاند به شکل محلول بوده و اندازه گیری بر روی آن محلول از دقت بالایی برخوردار است، مقادیر ارائه شده استخراج فنل از خاک از دقت خوبی برخوردار می باشد.

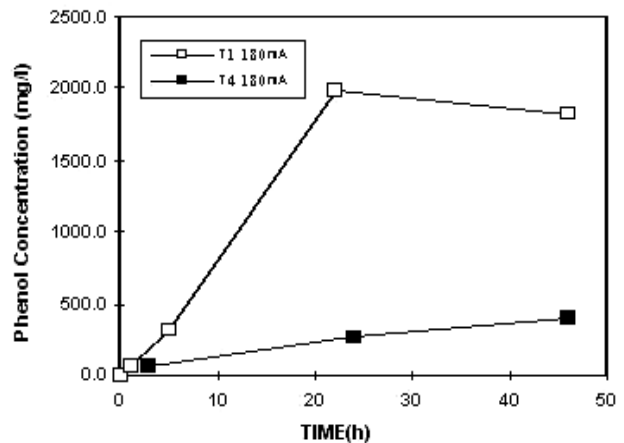
۲-۳. نتایج آزمایش رس طبیعی، آلوده به مواد نفتی

الف- جریان الکترواسمز

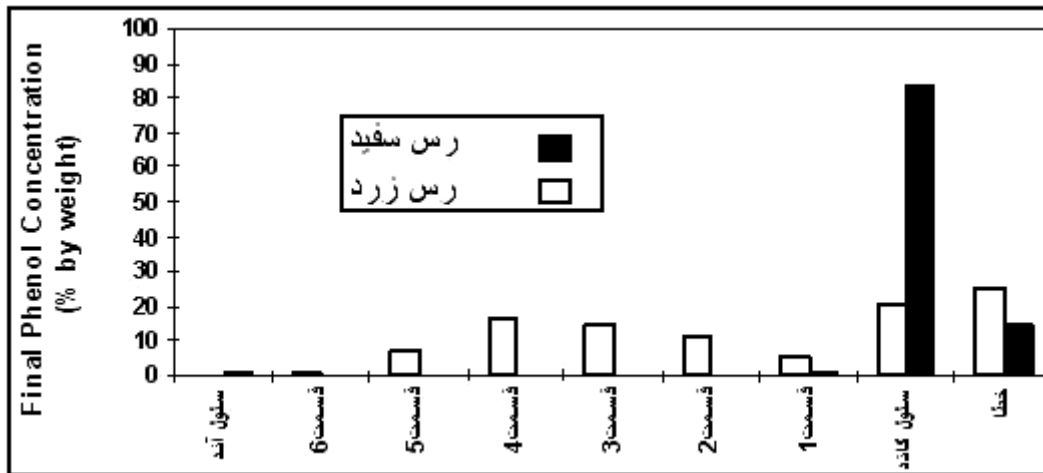
در شکل ۱۳ حجم کل جریان الکترواسمز در هر سه آزمایش که از قسمت آند به خاک جریان یافته دیده می شود. حجم کل جریان در آزمایش ۶ پس از حدود ۵۵ ساعت 725 cc می باشد. این حجم معادل ۵۳ درصد حجم حفره ای نمونه است. جریان الکترواسمز در این آزمایش به مرور زمان کاهش می یابد.

در آزمایش ۷ به دلیل نشت دستگاه اندازه گیری جریان از دقت بالایی برخوردار نبود. نکته قابل توجه این است که در اثر عبور جریان الکترواسمز محلول آب مقطر - متانول از سلول آند به درون خاک تزریق می شود. جریان کل نسبت به حجم حفره ای حدود ۴۱ درصد بود. این کمیت بیانگر این است که مقدار کمی از متانول به درون بافت خاک وارد شده است. بنابراین نباید انتظار داشت که بازدهی افزایش یابد. به دلیل این انتقال کم متانول از سلول آند به خاک، تصمیم گرفته شد که متانول در حین نمونه سازی به درون خاک ریخته شده و به این منظور آزمایش ۸ انجام گرفت.

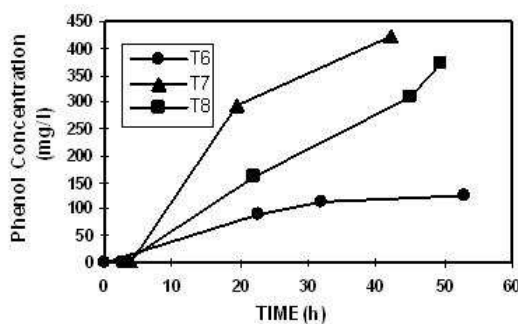
حجم کل جریان در انتهای آزمایش ۸ پس از ۴۹ ساعت حدود 859 cc بود. این حجم معادل ۶۰ درصد حجم حفره ای است. در انتهای این آزمایش جریان الکترواسمز ادامه داشت. شاید یک دلیل افزایش حجم جریان الکترواسمز در آزمایش ۸ نسبت به دو آزمایش قبل وجود متانول در خاک باشد. متانول یک الکل بوده که مولکول آن تا



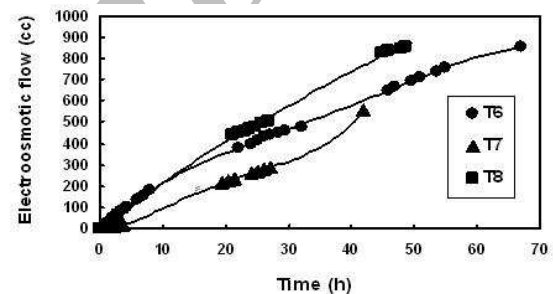
شکل ۱۰. تغییرات غلظت فنل در سلول کاند نسبت به زمان



شکل ۱۲. غلظت نهایی به غلظت اولیه در سلول الکترو شیمی و موازنه جرم



شکل ۱۴. تغییرات غلظت نفت در سلول کاتد با زمان



شکل ۱۳. تغییرات حجم کل جریان الکترواسمز با زمان

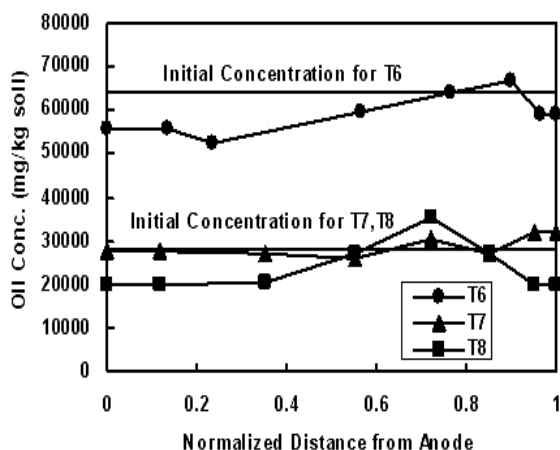
سهم قابل توجهی در فرایند رفع آلودگی دارد. فنل که یک ماده قطبی قابل حل در آب می‌باشد، توسط جریان الکترواسمز از آن خارج می‌شود. رسوب یون‌های فلزی نزدیک کاتد موجب قطع جریان الکترواسمز و مانع از حذف کامل فنل از خاک می‌شود. با توجه به غلظت کم یون‌های این خاک‌ها مقاومت آن‌ها بیشتر است و نمونه سریع به مقاومت نهایی خود می‌رسد. با کاهش غلظت یونی در خاک هدایت سطح خاک افزایش یافته و الکتروسیسته توسط آنها عبور می‌کند. در این شرایط نمونه به یک حالت ماندگار می‌رسد. در خاک‌هایی که غلظت کاتیون‌ها زیاد است، جریان الکترواسمز سرعت بسیار کمتری داشته و عوامل مؤثر در رفع آلودگی، واکنش‌های الکتروشیمی و مهاجرت یونی می‌باشد. رسوب در این خاک‌ها نیز وجود دارد. اما زمان قطع جریان الکترواسمز در اثر رسوب طولانی‌تر است. چون غلظت یون‌ها بالا است مقاومت آنها کم‌تر بوده و نسبت به خاک‌هایی که غلظت یونی کمتری دارند تغییرات هدایت در سلول آند و کاتد بیش‌تر می‌باشد.

از دیگر عوامل مؤثر در رفع آلودگی، ظرفیت جذب یونی خاک است. رس زرد که ظرفیت جذب بیش‌تری نسبت به رس سفید دارد بازدهی کم‌تری نشان می‌دهد.

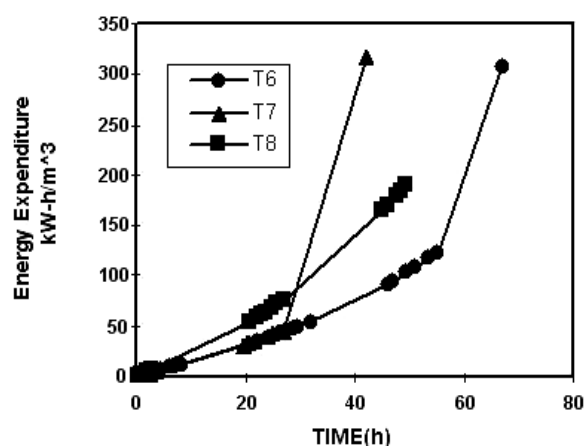
با توجه به شکل ۱۶ در آزمایش ۸ که متانول به درون خاک در حین نمونه‌سازی (به میزان 100 cc به ازای هر کیلوگرم خاک خشک ریخته شده است) دیده می‌شود که در ۴۰ درصد از طول نمونه بیش از ۳۰ درصد از مواد نفتی حرکت کرده و در مناطق نزدیک به کاتد تجمع یافته است. بنابراین بازدهی افزایش یافته اما هنوز مقدار آن کم می‌باشد. در شکل ۱۷ غلظت نهایی به غلظت اولیه در سلول الکتروشیمی و موازنه جرم برای هر سه آزمایش دیده می‌شود. مطابق شکل مقدار نفت خارج شده از خاک و انتقال یافته به سلول کاتد بسیار کم است.

۴. بحث و نتیجه‌گیری

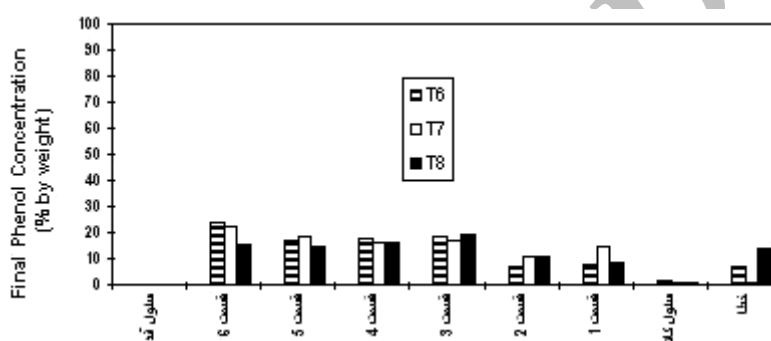
در این تحقیق امکان‌پذیری حرکت فنل و حذف آن از خاک‌های رس بررسی شد. نتایج چند آزمایش با شدت جریان ثابت در زمان تقریباً مساوی (حدود ۵۰ ساعت) بررسی و ارائه گردید و بازدهی روش الکتروکینتیک در هر آزمایش بررسی شد. با توجه به نتایج مشاهده شد بازدهی تابعی از نوع کانی، دانسیته شدت جریان و انرژی اعمال شده می‌باشد. مشارکت نسبی هر کدام از فرایندهای الکترواسمز و مهاجرت یونی در رفع آلودگی مشخص نشده است. نتایج نشان داد که در خاک‌هایی که غلظت کاتیون‌ها کم باشد، جریان الکترواسمز



شکل ۱۶. تغییرات غلظت نفت در سلول کاتد



شکل ۱۵. تغییرات انرژی مصرفی نسبت به زمان



شکل ۱۷. غلظت نهایی به غلظت اولیه در سلول الکترود شیمی و موازنه جرم

الکترواسمز وابسته است. در خاک‌هایی که غلظت یونی زیاد است مهاجرت الکتریکی و واکنش‌های الکتروشیمی نقش مهم‌تری نسبت به جریان الکترواسمز دارند. ۷- در خاک‌هایی که غلظت یونی آن‌ها کم‌تر است گرادیان الکتریکی سریع‌تر افزایش یافته و مقدار آن برای یک شدت جریان یکسان بزرگ‌تر است. این گرادیان پس از اینکه مقاومت به مقدار ثابتی رسید، ثابت می‌ماند. ۸- دانسیته شدت جریان $0/42$ برای رفع فنل از رس سفید کم می‌باشد. با دانسیته جریان $1/02$ بیش از ۸۰ درصد فنل در زمان کوتاهی از خاک سفید خارج گردید. ۹- در رس زرد که غلظت یون آن بالا است دفع فنل نیاز به زمان طولانی‌تری دارد. با دانسیته جریان $1/7$ فقط ۴۰ درصد از فنل از خاک خارج شد. برای درک بهتر از رفتار این خاک نیاز به آزمایش با مدت طولانی‌تر است.

هم‌چنین در این قسمت امکان‌پذیری حرکت مواد نفتی و حذف آن از خاک‌های رسی بررسی گردید. آزمایش بر روی رس طبیعی آلوده به مواد نفتی صورت گرفت. نتایج نشان داد علی‌رغم وجود جریان الکترواسمز حرکت مواد نفتی در خاک کم می‌باشد. علت آن قطبی نبودن و حلالیت پائین هیدروکربن‌های نفت در آب است. در ضمن چون این مواد به شدت به خاک جذب می‌شوند، بازدهی پائین است. افزایش متانول به سلول آند تأثیری در بازدهی نداشت. اما افزایش متانول به درون خود خاک بازدهی را به مقدار جزئی افزایش می‌دهد.

نتایج آزمایش‌ها به طور خلاصه به شرح زیر است: ۱- در همه آزمایش‌ها در کاتد در زمان کوتاه بعد از شروع آزمایش OH^- آزاد شده و pH را به حدود ۱۲ افزایش داده است. ۲- در همه آزمایش‌ها در آند H^+ آزاد شده است. در رس سفید که غلظت یون‌های آن کم‌تر است در دانسیته جریان بیش از $0/57$ ، pH در سلول آند کاهش چندانی نداشته اما برای کم‌تر از این مقدار pH به حدود ۲ رسیده است. در رس زرد pH در آند به حدود ۲ کاهش می‌یابد.

۳- هدایت الکتریکی خاک به نوع کانی و غلظت یون‌های آن بستگی دارد. با افزایش حرکت این یون‌ها و تجمع آنها در سلول کاتد و آند و در خاک نزدیک الکترودها، مقاومت خاک افزایش می‌یابد. در هر دو نوع خاک پس از اینکه مقاومت به حد نهایی خود رسید، ثابت می‌ماند. یعنی بار الکتریکی بیش‌تر توسط سطح ذرات رس منتقل می‌شود. ۴- حجم جریان الکترواسمز به نوع کانی بستگی داشته و برای دو نمونه رسی در شرایط یکسان (بار الکتریکی و زمان یکسان) با افزایش غلظت یونی خاک، حجم جریان الکترواسمز کاهش می‌یابد. ۵- انرژی مصرفی وابسته به غلظت یونی کانی است و هر چه غلظت یونی بیش‌تر باشد انرژی کم‌تری مصرف می‌شود. این انرژی به هدایت الکتریکی نمونه نیز وابسته است و با افزایش آن انرژی کم‌تری مصرف می‌شود. ۶- با افزایش ظرفیت جذب کانی بازدهی کاهش می‌یابد. در خاک‌هایی که غلظت یونی کم‌تری دارند بازدهی به جریان

[7] Acar Y. B., Fazle Rabbi M., "Electrokinetic Injection of Ammonium and Sulfate Ions into sand Kaolinite Beds", Journal of Geotechnical Eng. ASCE, Vol. 123, No.3, 1997.

[8] Thevanayagam S., Rishindran T., "Injection of Nutrients and TEAs in Clayey Soils", Journal of Geotechnical Eng. ASCE, Vol. 124, No. 4, 1998.

[9] Reddy K. R., Saichek Richard E., "Effect of Soil Type on Electrokinetic Removal of Phenanthrene using Surfactants and Cosolvents", Journal of Environmental Engineering, Vol. 129, No. 4, April 2003, pp. 336-346.

[10] Weng C., Yuan C. and Tu H., "Removal of Trichloroethylene from Clay Soil by Series-Electrokinetic Process Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management", Vol. 7, No. 1, January 2003, pp. 25-30.

[۱۱] فلامکی امین، رفع آلودگی از خاک‌های رسی با استفاده از جریان الکتریکی، پایان نامه کارشناسی ارشد، ۱۳۷۸.

[12] Pamukcu S., Wittle J. K., *Electrokinetically Enhanced In Situ Decontamination*, Environmental Science and Pollution Control Series, New York, 1994, PP 245-298.

به‌منظور افزایش بازدهی نیاز به تحقیقات و استفاده از مواد دیگری شبیه متانول می‌باشد.

مراجع

[1] Mitchell J. K., *Fundamentals of Soil Behaviour*, John Wiley, New York, 1993.

[2] Donnan F. G., "The Theory of Membrane Equilibrium", Chemical Review, Vol. 1, 1924, PP 73-90.

[3] Runnels D. D., Larson J. L., *A Laboratory Study of Electromigration As a Possible Field Technique for the Removal of Contaminants from Ground Water*, Ground Water Monit. Rev., vol. 6, No. 3, summer, 1986, pp. 85-91.

[4] Clifford J. B., Burton A. S. and Matthew T. W., "Electroosmotic Removal of Gasoline Hydrocarbons and TCE from Clay", Journal of Geotechnical Eng. ASCE, Vol. 118, No 1, 1992.

[5] Pamukcu S., Wittle J. K., *Remediation of Hazardous Waste Contaminated Soils*, Marcel Dekker, Inc., 1994, PP 245-298.

[6] Shariatmadari N., "Decontamination of Zinc Polluted Kaolinite With Electrokinetic Process", Ph. D Dissertion, University of Ottawa, 1996.

Archive of SID