

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

بهنوش خطایی^۱، نادر مختارانی*^۲، حسین گنجی دوست^۳

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

Mokhtarani@modares.ac.ir*

تاریخ پذیرش ۹۶/۱۰/۰۹

تاریخ دریافت ۹۶/۰۶/۱۵

چکیده

با کاربرد روش بیوالکتروسینتیک در تصفیه آلاینده‌های آلی از خاک‌های ریزدانه، محدودیت‌های هر یک از فرایندهای بیولوژیکی و الکتروسینتیک تنها کاهش می‌یابد. در این روش تلفیقی، فرایند بیولوژیکی در تجزیه آلاینده‌ها و فرایند الکتروسینتیک در تسریع و جهت‌دهی انتقال آلاینده‌ها و میکروارگانیسم‌ها نقش دارند. هدف از انجام این پژوهش، تعیین معادلات و شرایط حاکم بر فرایند بیوالکتروسینتیک در تصفیه خاک رسی آلوده به نفت خام است. بدین منظور، برای مدل‌سازی انتقال و تجزیه زیستی آلاینده در داخل خاک رسی تحت میدان الکتریکی، روش حل عددی تفاضل محدود (FTCS) به کار گرفته شد. به منظور توسعه و درستی‌آزمایی مدل، ابتدا به راه اندازی سیستم تلفیقی بیوالکتروسینتیک در مقیاس آزمایشگاهی پرداخته شد. آزمایش‌های بیوالکتروسینتیک در راکتورهای استوانه‌ای از جنس پلکسی گلاس به طول ۵۵ و قطر ۵ cm و با استفاده از خاک آلوده به نفت خام و اعمال میدان الکتریکی با شدت مشخص، در حضور سویه *Pseudomonas putida* انجام شدند. در این مرحله این نتیجه حاصل شد که در کمترین مقدار گرادیان ولتاژ (۱/۲۵ V/cm) و غلظت اولیه آلاینده (۴۰۰۰ mg/kg) راندمان حذف برابر با ۳۴٪ بدست آمد. درحالی‌که با افزایش ولتاژ به ۱/۵ V/cm و غلظت اولیه آلاینده به ۱۰۰۰۰ mg/kg، حدود ۴۸٪ از آلاینده حذف شد. از سوی دیگر، پس از تعیین و تلفیق معادلات حاکم بر فرایند الکتروسینتیک و سینتیک تجزیه زیستی، با کدنویسی در نرم افزار Matlab حل عددی معادله مورد نظر انجام شد. در ادامه، ضمن مقایسه نتایج حاصل از حل عددی مدل پیشنهادی با نتایج آزمایشگاهی، روند یکسانی در تغییرات غلظت نفت خام بین این دو مشاهده شد. به علت وجود اختلاف بین نتایج مدل و داده‌های آزمایشگاهی و به منظور هماهنگی بیشتر بین این دو، از ضریب اصلاحی مربوط به فاکتور انتقال میکروارگانیسم‌ها تحت میدان الکتریکی استفاده شد. بدین صورت هماهنگی بهتری بین نتایج حل عددی و داده‌های آزمایشگاهی روش تلفیقی مشاهده شد. طبق نتایج حاصل، مدل پیشنهادی توانسته میزان غلظت باقیمانده نفت خام پس از تصفیه به روش بیوالکتروسینتیک را با هماهنگی خوبی پیش‌بینی نماید.

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

1- مقدمه

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

از مهمترین مزایای روش الکتروسینتیک می‌توان به قابلیت کاربرد در خاک‌های با نفوذپذیری پایین، قابلیت تصفیه درجا، کوتاه بودن نسبی زمان تصفیه و کاهش هزینه‌ها اشاره نمود. با این حال، در این خصوص نیز محدودیت‌هایی وجود داشته که از مهمترین آنها تغییرات شدید pH در اطراف الکترودها و همچنین راندمان حذف ناچیز ترکیبات آلی غیرقطبی به دلیل حلالیت و ظرفیت واجذبی کم است [4]. از سوی دیگر، شرط موفقیت تصفیه بیولوژیکی حضور همزمان میکروارگانیسم‌ها، آلاینده‌ها، گیرنده‌های الکترون و مواد مغذی ضروری برای رشد میکروارگانیسم‌ها است [5]. اما در خاک‌های ریزدانه با هدایت هیدرولیکی پایین به دلیل محدودیت در حرکت باکتری و آلاینده و نیز عدم نفوذ اکسیژن در خاک انجام این فرایند معمولا با محدودیت همراه است [3].

برخی پژوهشگران برای کاهش محدودیت‌های روش الکتروسینتیک و بیولوژیکی و بهبود راندمان تصفیه آلاینده‌های مختلف به تلفیق این دو روش پرداخته و به نتایج مطلوبی در مقیاس آزمایشگاهی دست یافته‌اند. به عبارت دیگر دو فرایند مذکور با هدف رساندن میکروارگانیسم‌ها، گیرنده‌های الکترون و مواد مغذی به آلاینده‌ها، یا حرکت دادن آلاینده‌ها به سمت میکروارگانیسم‌ها توسط جریان الکتریکی، در روش تلفیقی بیوالکتروسینتیک همراه شده‌اند. تاکنون، این روش در حذف بسیاری از آلاینده‌ها از جمله دیزل [5, 6]، نفت [7, 8]، هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای¹ [9, 10]، هگزادکان [11]، فناترن [12]، دی کلروفنل [13] و گازوئیل [14] کاربرد داشته است.

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

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

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

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- سیستم استفاده شده

در این پژوهش برای انجام آزمایش‌ها از راکتورهای استوانه‌ای شکل به طول ۵۵ و قطر ۵ cm از جنس پلکسی گلاس، مطابق شکل (۱) استفاده شد. از آنجاکه هدف از انجام این پژوهش مدلسازی یک بعدی فرایند بیوالکتروسینتیک بوده‌است، ابعاد راکتور با ملاحظه یک بعدی بودن مدلسازی فرایند انتخاب شد. در این راکتورها محفظه میانی به طول ۴۰ cm، محل قرارگیری خاک و محفظه‌های طرفین هر یک به طول ۷/۵ cm برای محلول‌های الکترولیت در نظر گرفته شد. همچنین محفظه‌های الکترولیت و محل قرارگیری خاک توسط صفحات دایره‌ای مشبک، از جنس پلکسی گلاس از یکدیگر جدا شدند. به منظور برقراری جریان نیز از الکترودهای مسطح دایره‌ای به قطر ۴/۸ و ضخامت ۱ cm از جنس گرافیت استفاده شد. در این پژوهش کلیه آزمایش‌ها روی خاک حاوی غلظت مشخص از نفت خام با مقدار رطوبت ۲۸٪ انجام گرفت. همچنین از محلول نوترینت براث به عنوان الکترولیت استفاده شد [7].

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

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

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

شکل ۱. شماتیک راکتورهای بیوالکتروسینتیک

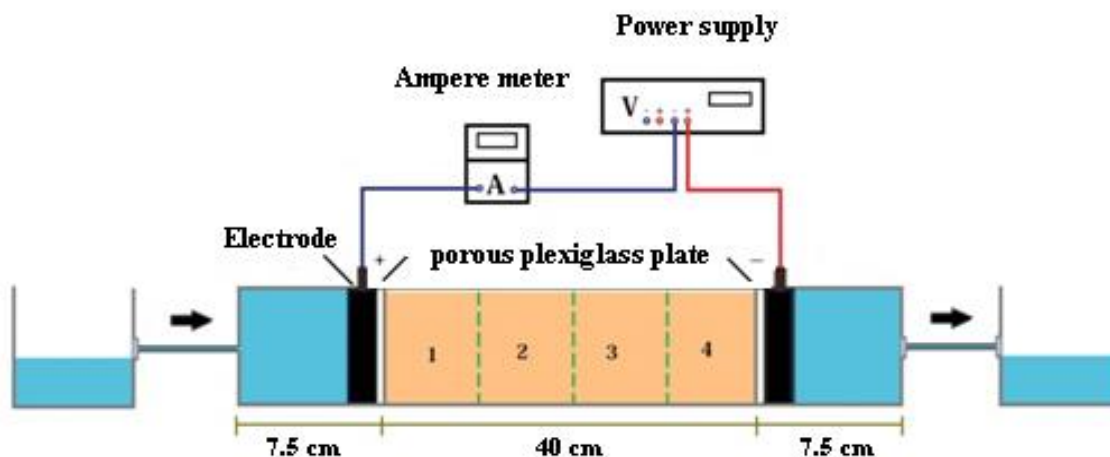


Fig. 1. Schematic of bioelectrokinetic reactors

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

سویه باکتری مورد استفاده در این پژوهش، *Pseudomonas putida* PTCC 1694 بوده که از کلکسیون میکروارگانیسم‌های سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران تهیه شد. محیط کشت انتخاب شده برای این باکتری نوترینت براث، حاوی ۱ gr عصاره گوشت، ۲ gr عصاره مخمر، ۵ gr پپتون و ۵ gr نمک طعام در یک لیتر آب بود. به منظور جلوگیری از ایجاد شوک و از بین رفتن باکتری‌ها در تماس با غلظت بالای نفت خام، ابتدا اقدام به سازگاری آنها با آلاینده نفتی شد. سپس برای به دست آوردن منحنی رشد *Pseudomonas putida*، هشت ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری هریک حاوی ۵۰ میلی‌لیتر محیط کشت نوترینت براث آماده شد و در داخل اتوکلاو استریل شد. پس از آن، زیر هود لامینارفلو، سویه باکتری به هر کدام از ارلن‌ها تلقیح شدند و داخل شیکرانکوباتور در سرعت ۱۸۰ دور بر دقیقه و دمای ۳۷ درجه قرار داده شد. در نهایت نیز با نمونه‌گیری از ارلن‌ها در زمان‌های مشخص، چگالی نوری^۱ در طول موج ۶۰۰ nm با دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه‌گیری و نمودار چگالی نوری نسبت به زمان رسم و زمان بهینه رشد باکتری تعیین شد [29].

۲-۳- روش آنالیز نمونه‌ها

پس از انجام آزمایش‌ها، از بخش‌های مختلف خاک (۴ بخش در جهت طولی راکتور) و نیز الکترولیت‌ها (محفظه‌های آند و کاتد) در زمان‌های مورد نظر نمونه‌برداری و مقادیر pH، درصد رطوبت، کل هیدروکربن‌های نفتی^۲ (TPH) و جمعیت میکروبی اندازه‌گیری شد. در این پژوهش برای اندازه‌گیری TPH از دستگاه Infracal TOG/TPH Analyzer ساخت شرکت WILKS Infracal استفاده شد. به منظور تعیین pH نمونه‌ها، استاندارد ROC EPA NIEA S410.60T [9] و دستگاه pH متر Metrohm مدل ۶۹۱ به کار گرفته شد. برای اندازه‌گیری درصد رطوبت نمونه‌ها نیز مطابق استاندارد ASTM-D-221 عمل شد. در این پژوهش از محیط کشت نوترینت آگار در روند شمارش باکتری و از سرم فیزیولوژی

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

جدول ۱. نتایج آنالیز سرندي

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

Table 1. Results of sieve test

به منظور اعمال جریان الکتریکی از یک منبع تغذیه جریان مستقیم (مدل HY5030E ساخت شرکت رایان نیک) با قابلیت تنظیم اختلاف پتانسیل ۰-۵۰ V و حداکثر شدت جریان ۳۰ A استفاده شد. برای فراهم کردن جریان الکترواسمز پیوسته و جلوگیری از معکوس شدن آن، کاهش سطح الکترولیت در محفظه آند و افزایش سطح آن در محفظه کاتد به طور مرتب کنترل و تنظیم شد. جدول (۲) مشخصات و شرایط انجام آزمایش‌های تلفیقی بیوالکتروسینتیک را نشان می‌دهد. محدوده تغییرات پارامترها بر مبنای تحقیقات مشابه انتخاب شده‌اند. در این پژوهش با انجام تعدادی آزمایش، تاثیر غلظت اولیه آلاینده و اختلاف پتانسیل بر راندمان حذف مورد بررسی قرار گرفت.

جدول ۲. مشخصات آزمایش‌های بیوالکتروسینتیک

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

Table 2. Properties of the bioelectrokinetic experiments

1 Optical Density(OD600)

2 Total Petroleum Hydrocarbons

رابطه (۳) نیز k_{eo} برابر با ضریب نفوذپذیری الکترواسمز و تابعی از پتانسیل زتا، ویسکوزیته سیال، تخلخل و هدایت الکتریکی خاک است [33]. مقدار k_{eo} در مدل‌های الکتروسیتیک متعددی ثابت فرض شده است [35, 34, 31]. شار جرمی کل حاکم بر فرایند الکتروسیتیک از مجموع شارهای جرمی فوق حاصل می‌شود. بیان یک بعدی شار جرمی کل گونه i به صورت رابطه (۴) قابل ارائه است:

$$J_i = -D_i^* \frac{\partial c_i}{\partial x} - c_i(u_i^* + k_{eo}) \frac{\partial E}{\partial x} \quad (4)$$

از طرفی، معادله دیفرانسیل جزئی^۱ توصیف کننده انتقال جرم گذرا گونه‌های i با استفاده از قانون بقای جرم طبق رابطه (۵) بیان می‌شود که در آن R_i یا ضریب تاخیر، میزان تولید خالص گونه‌های i ناشی از جذب را بیان می‌کند [22, 36].

$$n \frac{\partial c_i}{\partial x} = -\nabla J_i + R_i \quad (5)$$

معادله دیفرانسیل جزئی توصیف کننده انتقال گونه i را نیز می‌توان از ترکیب معادلات شار جرمی کل و معادله بقای جرم به دست آورد. بدین ترتیب، از جاگذاری رابطه (۴) در رابطه (۵) معادله یک بعدی زیر به دست می‌آید:

$$n \frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i^* \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + (u_i^* + k_{eo}) \frac{\partial E}{\partial x} \frac{\partial c_i}{\partial x} + R_i \quad (6)$$

۲-۵- روش حل عددی مورد استفاده

در این پژوهش، برای حل عددی معادله دیفرانسیل توصیف کننده انتقال آلاینده (معادله ۶) از روش تفاضل محدود FTCS (Forward-Time Central-Space) استفاده شد. به این منظور، ابتدا به گسسته‌سازی معادله حاکم بر فرایند به روش فوق پرداخته شد [37]. شکل (۲) چگونگی تقسیم‌بندی نقاط شبکه به روش تفاضل محدود را نشان می‌دهد. در این مش‌بندی، هر یک از نقاط شبکه محل‌هایی هستند که حل عددی در آن محاسبه می‌شود. دو پارامتر موجود در این مش‌بندی Δx (فاصله بین گام‌های مکانی) و Δt (فاصله بین گام‌های زمانی) از روابط (۷) و (۸) قابل محاسبه بوده که در آنها L طول کل نمونه خاک، T زمان آزمایش، NX تعداد نقاط در بعد مکان و NT تعداد نقاط در بعد زمان است.

$$\Delta x = \frac{L}{NX - 1} \quad (7)$$

استریل به‌عنوان حلال رقیق‌کننده استفاده شد. در نهایت با در نظر گرفتن تعداد کلونی‌های رشد کرده پس از مدت ۴۸ ساعت انکوباسیون در دمای ۳۷ درجه و فاکتور رقت هر پلیت، تعداد واحدهای تشکیل دهنده کلونی در هر گرم خاک خشک محاسبه شد [30].

۲-۴- تئوری مدل الکتروسیتیک

پیچیدگی‌های فرایند انتقال نیازمند فرضیات ساده‌کننده‌ای است که شبیه‌سازی عددی مناسب را ممکن سازد. فرضیات لحاظ شده در مدلسازی فرایند الکتروسیتیک برای ایجاد و حل تئوری مورد نظر در این پژوهش عبارتند از: بستر خاک اشباع و دارای بافت و ساختار یکسان است؛ شرایط ایزوترم (هم‌دمایی) حاکم و انتقال گرما ناچیز است؛ همه شارها توابع همگن خطی از گرادیان‌های پتانسیل هستند؛ همه اختلاف پتانسیل اعمال شده فقط جهت انتقال آب و گونه‌های شیمیایی مصرف می‌شود؛ هدایت هیدرولیکی، ضریب نفوذپذیری الکترواسمز، ضریب تراکم پذیری خاک و تخلخل در زمان و مکان ثابتند؛ الکتروفورسیز ذرات خاک ریزدانه ناچیز است؛ انحلال الکتروود قابل چشم‌پوشی کردن است؛ هدایت سطحی و پتانسیل جاری شدن ناچیزند؛ ذرات خاک فاقد هدایت الکتریکی هستند؛ رفتار فرایند با مدل یک بعدی قابل توصیف است؛ صرف نظر از چند فاز بودن نفت خام، این ماده به صورت محلول در نظر گرفته شده است.

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

$$J_i^d = D_i^* \nabla(c_i) \quad (1)$$

$$J_i^{em} = u_i^* c_i \nabla(E) \quad (2)$$

$$J_i^{eo} = c_i k_{eo} \nabla(E) \quad (3)$$

در رابطه (۱) J_i^d ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) شار جرمی پخش گونه شیمیایی i D_i^* ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) ضریب پخش مؤثر گونه شیمیایی i و c_i (mol m^{-3}) غلظت گونه شیمیایی i در فاز محلول است [22]. همچنین در رابطه (۲) J_i^{em} ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) شار جرمی مهاجرت گونه شیمیایی i u_i^* ($\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) تحرک یونی مؤثر گونه شیمیایی i و E (V) پتانسیل الکتریکی است [32]. در

شکل ۳. متوسط راندمان حذف در آزمایش‌های بیوالکتروسینتیک

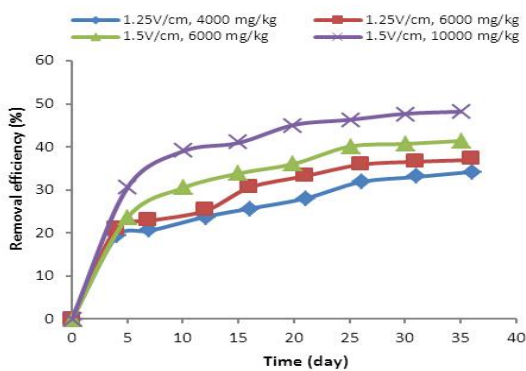


Fig. 3. Pollutant removal efficiency in bioelectrokinetic tests

در ادامه با ثابت نگه داشتن غلظت نفت و افزایش اختلاف پتانسیل به ۱/۵ V/cm راندمان حذف به بیش از ۴۱٪ افزایش یافت. در این حالت با افزایش گرادیان ولتاژ اعمال شده، میدان الکتریکی قویتری شکل گرفته که بر شدت جریان الکترواسمز و مهاجرت الکتریکی اثر مثبت می‌گذارد. از سوی دیگر، این افزایش در راندمان حذف نشان‌دهنده تاثیر بیشتر گرادیان ولتاژ نسبت به غلظت اولیه نفت بر راندمان حذف در این فرایند است. همچنین در گرادیان ولتاژ ثابت (۱/۵ V/cm) با افزایش غلظت نفت به ۱۰۰۰۰ mg/kg، راندمان حذف بیش از ۴۸٪ حاصل شد.

۳-۲- بررسی سینتیک واکنش بیولوژیکی

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

$$\Delta t = \frac{T}{NT - 1} \quad (8)$$

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

شکل ۲. مش‌بندی نقاط شبکه در حل عددی معادله یک بعدی [38]

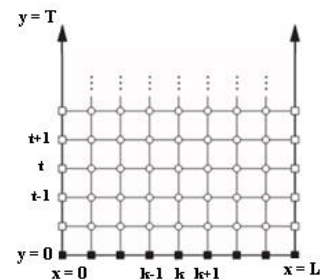


Fig. 2. Mesh on a semi-infinite strip to solve the 1-D equation [38]

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آزمایش‌های بیوالکتروسینتیک

به منظور مقایسه نتایج حاصل از حل عددی مدل پیشنهادی با داده‌های آزمایشگاهی، به انجام تعدادی آزمایش‌های بیوالکتروسینتیک با غلظت‌های مختلف نفت خام (۴۰۰۰-۱۰۰۰۰ mg/kg) در گرادیان‌های ولتاژ ۱/۲۵ و ۱/۵ V/cm پرداخته شد. شکل (۳) راندمان حذف آلاینده در طول زمان را برای آزمایش‌های مذکور نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، پس از ۳۵ روز کمترین راندمان حذف مربوط به اختلاف پتانسیل ۱/۲۵ V/cm و غلظت نفت ۴۰۰۰ mg/kg به میزان ۳۴٪ بوده است. درحالی‌که با افزایش غلظت نفت به ۶۰۰۰ mg/kg، راندمان حذف به حدود ۳۷٪ افزایش یافته است. لازم به ذکر است که در این حالت با افزایش غلظت نفت خام (منبع کربن)، تکثیر و رشد باکتری‌ها بیشتر شده و به تبع آن مقدار بیشتری از نفت خام مورد تجزیه و مصرف قرار می‌گیرد. در مطالعه کیم و همکاران در سال ۲۰۰۵ نیز افزایش راندمان حذف در اثر افزایش غلظت اولیه آلاینده (پنتادکان)، گزارش شده است. افزایش پیوند ضعیف آلاینده با سطح خاک به عنوان علت دیگر بیان شده است [39].

$$n \frac{\partial c_i}{\partial t} = K(D_i^* \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + (u_i^* + k_{eo}) \frac{\partial E}{\partial x} \frac{\partial c_i}{\partial x} + R_i) \quad (14)$$

در این حالت، غلظت آلاینده در مکان k و زمان t (گره (k,t)) در فرایند بیوالکتروسیتیک طبق رابطه (۱۵) برابر با تجزیه بیولوژیکی آلاینده در گره (k,t) با غلظت حاصل از فرایند الکتروسیتیک است:

$$f(k,t)_{BioEK} = f(k,t)_{EK} \times e^{-Kt} \quad (15)$$

که در آن غلظت آلاینده در هر گره با عبارت $f(k,t)$ تعریف می‌شود. لازم به ذکر است که K در این رابطه به کمک معادله سینتیک مرتبه اول در بند ۲-۳ به دست آمده است. پس از گسسته سازی معادله حاکم و تعیین شرایط و پارامترهای مؤثر، حل عددی به روش تفاضل محدود (FTCS) در نرم افزار Matlab انجام شد. همچنین، همگرایی روش تفاضل محدود با توجه به داده‌های ورودی مورد بررسی قرار گرفت [37]. مقادیر پارامترهای مرتبط با راکتور و شرایط آزمایشگاهی مطابق جدول (۳) در نظر گرفته شد. شرایط اولیه و مرزی مورد نیاز در حل عددی نیز، در جدول (۴) آورده شده است.

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

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

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

جدول ۴. شرایط اولیه و مرزی

| Pollutant | Initial condition | Boundary condition in $x=0$ | Boundary condition in $x=1$ |
|-----------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Crude oil | $C_{oil}=2000-10000$ mg/kg | $J_{oil} = C_{oil}J_w$ | $J_{oil} = 0$ |

Table 4. Initial and boundary conditions

لازم به ذکر است که مقدار تحرک یونی برای نفت خام صفر فرض شد. از طرفی، با توجه به ضریب پخش بسیار پایین یون هیدورژن برابر با $9.31 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ [32] و ویسکوزیته بالای نفت خام (مؤثر در پخش نفت خام)، مقدار ضریب پخش نفت خام در این پژوهش برابر با صفر فرض شد. از دیگر

$$\frac{\partial C_{bio}}{\partial t} = KC \quad (9)$$

$$LnC = -Kt + LnC_0 \quad (10)$$

۳-۳- مدل سازی فرایند بیوالکتروسیتیک

برای بررسی شرایط حاکم بر سیستم تصفیه تلفیقی در نقاط مختلف مکان و زمان، مش بندی سیستم مطابق شکل (۲) در نظر گرفته شد. طوری که محور x (بیان کننده طول راکتور) شامل $Nx+1$ گره و محور y (بیان کننده زمان تصفیه) در بردارنده $NT+1$ گره بود (Nx و NT از روابط (۷) و (۸) محاسبه می‌شوند). با تلفیق فرایند الکتروسیتیک (رابطه ۶) و فرایند بیولوژیکی (رابطه ۹)، رابطه (۱۱) حاصل شد. به منظور اعمال تاثیر ترم بیولوژیکی بر ترم‌های مؤثر در فرایند الکتروسیتیک، این فرض در نظر گرفته شد که پس از تغییر غلظت آلاینده بر اثر سازوکار الکتروسیتیک، غلظت باقیمانده (رابطه ۱۲) مورد تجزیه بیولوژیکی با سینتیک مرتبه اول در رابطه (۹) قرار می‌گیرد.

$$n \frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i^* \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + (u_i^* + k_{eo}) \frac{\partial E}{\partial x} \frac{\partial c_i}{\partial x} + R_i + \frac{\partial C_{bio}}{\partial t} \quad (11)$$

$$C = D_i^* \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + (u_i^* + k_{eo}) \frac{\partial E}{\partial x} \frac{\partial c_i}{\partial x} + R_i \quad (12)$$

با جاگذاری روابط (۹) و (۱۲) در رابطه (۱۱)، رابطه (۱۳)

حاصل می‌شود:

$$n \frac{\partial c_i}{\partial t} = (D_i^* \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + (u_i^* + k_{eo}) \frac{\partial E}{\partial x} \frac{\partial c_i}{\partial x} + R_i) + K(D_i^* \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + (u_i^* + k_{eo}) \frac{\partial E}{\partial x} \frac{\partial c_i}{\partial x} + R_i) \quad (13)$$

ترم اول در رابطه فوق معرف سازوکار فیزیکی حاصل از میدان الکتریکی و جذب است. در ترم دوم واکنش بیولوژیکی با ضریب سینتیک K اثر دارد که بر غلظت متاثر از سازوکار فیزیکی مذکور عمل می‌کند. از آنجا که آلاینده نفت خام غیر قطبی و غیر یونی است، اثر سازوکار الکتروسیتیک بر آن در مقایسه با واکنش تجزیه بیولوژیکی بسیار کم است. بنابراین در حاصل جمع این دو ترم در رابطه (۱۳) از ترم اول صرف نظر شد و رابطه نهایی مطابق رابطه (۱۴) حاصل شد. در نتیجه در بیان تغییرات غلظت آلاینده در روش تلفیقی، تجزیه بیولوژیکی غلظت آلاینده حاصل از سازوکار فیزیکی (بر اثر میدان الکتریکی و جذب) در نظر گرفته شد.

همانگونه که پیشتر بیان شد، در روش تلفیقی بیوالکتروسیستیک، فرایند بیولوژیکی به تجزیه آلاینده پرداخته و فرایند الکتروسیستیک نیز انتقال آلاینده و میکروارگانیسم را جهت‌دهی می‌نماید. به علت غیر یونی و غیر قطبی بودن آلاینده (نفت خام) در این پژوهش، حرکت آلاینده از طریق سازوکار الکترواسمز و مهاجرت یونی صورت نمی‌گیرد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که فرایند الکتروسیستیک فقط به حرکت و توزیع میکروارگانیسم‌ها در خاک تحت میدان الکتریکی کمک می‌کند. از سوی دیگر، پارامترهای فرایند الکتروسیستیک لحاظ شده در مدل ریاضی، شامل تحرک یونی، جریان الکترواسمز و نفوذ، در شرایط این تحقیق (خاک رسی و آلاینده نفت خام) مقادیر بسیار کم و یا نزدیک به صفر دارند و ضرایب آنها در مدل ناچیز می‌باشد. درحالی‌که تجزیه بیولوژیکی مؤثر واقع شده و نقش اصلی را در حذف آلاینده از خاک دارد. پس می‌توان نتیجه گرفت با وجود لحاظ نمودن تجزیه بیولوژیکی نفت خام در مدل، انتقال این آلاینده تحت میدان الکتریکی مورد نظر قرار نگرفته است.

فرضیات برای پارامترهای مورد استفاده در مدل می‌توان مقادیر تخلخل، تورتوزیته و چگالی خاک را نام برد که به ترتیب برابر با ۰/۵، ۰/۴۴ و $1/62 \text{ g cm}^{-3}$ در نظر گرفته شده‌اند. برای حل عددی با FTCS، پارامترهای طول خاک، زمان تصفیه، گام مکانی، گام زمانی، غلظت اولیه آلاینده، گرادیان ولتاژ، ضریب پخش و تحرک یونی به عنوان ورودی‌های نرم‌افزار Matlab مقادیر مشخص شدند. سپس خروجی آن به صورت نمودارهای غلظت باقیمانده آلاینده در خاک بر حسب زمان حاصل شد. در شکل (۴) مقایسه حل عددی به روش FTCS با مقادیر حاصل از آزمایش‌های بیوالکتروسیستیک (با غلظت‌های اولیه نفت خام و گرادیان ولتاژهای مختلف) آورده شده‌است. همانگونه که مشاهده می‌شود، با وجود یکسان بودن روند تغییرات غلظت نفت خام پیش‌بینی شده توسط مدل و داده‌های آزمایشگاهی، اختلاف قابل توجهی بین نتایج حل عددی و داده‌های واقعی وجود دارد. پس در ادامه به منظور کاهش اختلاف بین نتایج مدل مورد اصلاح قرار گرفت.

۳-۱-۳- اصلاح مدل

شکل ۴. مقایسه حل عددی مدل پیشنهادی اولیه با نتایج آزمایش‌های بیوالکتروسیستیک

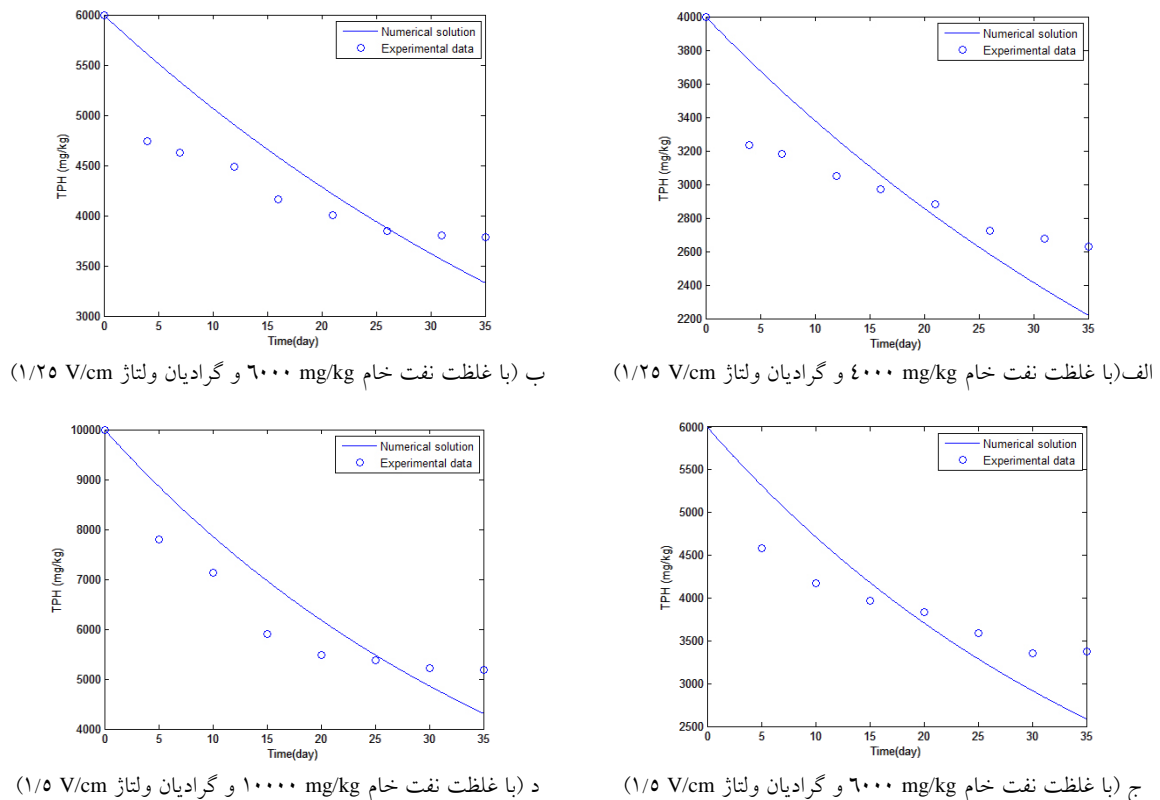


Fig. 4. Comparison of numerical solution of suggested model with the results of bioelectrokinetic tests

$$f(k,t)_{BioEk} = f(k,t)_{Ek} \times e^{-Kt} \times A \quad (17)$$

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

۳-۳-۲- اعتبارسنجی مدل

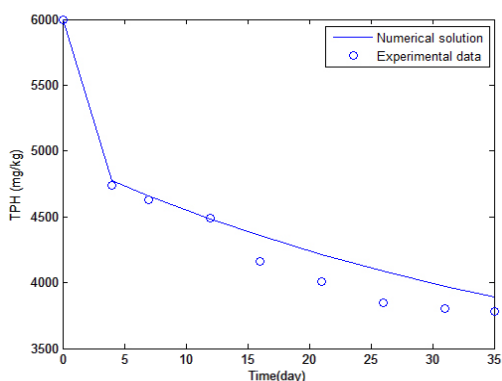
از آنجا که برای اعتبارسنجی و بررسی درستی مدل ریاضی به داده‌های آزمایشگاهی نیاز است [25]، آزمایش‌های دیگر بیوالکتروسیستیک با شرایط متفاوت گرادیان ولتاژ و غلظت اولیه آلاینده نفت خام بررسی شد. بعبارت دیگر مدل ریاضی با در نظر گرفتن شرایط آزمایش‌های مورد نظر حل و نتایج آن با داده‌های آزمایشگاهی مقایسه شد. همانگونه که در شکل (۶) مشاهده می‌شود، در این شرایط نیز انطباق قابل قبولی بین نتایج آزمایشگاهی و مدلسازی وجود داشته که صحت مدل پیشنهادی را تایید می‌نماید.

طبق اظهارات فوق، تنها پارامتر مؤثر در تصفیه روش تلفیقی که در روابط ریاضی لحاظ نشده است، فاکتور انتقال میکروارگانیسم‌ها تحت میدان الکتریکی است. در حقیقت، فرایند الکتروسیستیک با انتقال و توزیع بهتر میکروارگانیسم‌ها، به تجزیه بیولوژیکی نفت خام کمک نموده است. بنابراین می‌توان تفاوت موجود در نتایج حل عددی و داده‌های آزمایشگاهی را به فاکتور انتقال میکروارگانیسم‌ها تحت میدان الکتریکی نسبت داد و آن را به کمک ضریب اصلاح در مدل وارد نمود. با استفاده از برازش میزان اختلاف بین نتایج حل عددی و داده‌های آزمایشگاهی در آزمایش‌های مورد نظر، ضریب اصلاح A مطابق رابطه (۱۶) به دست آمد که در آن t معادل زمان بر حسب روز است [37].

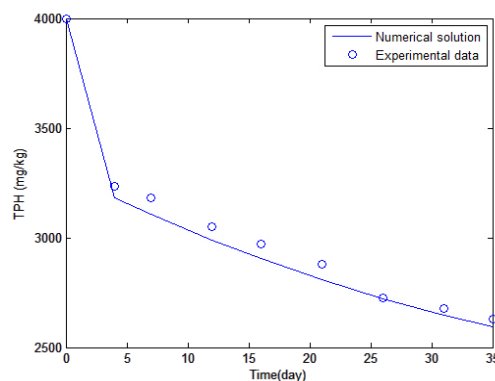
$$A = \frac{1}{-0.01t + 1.21} \quad (16)$$

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

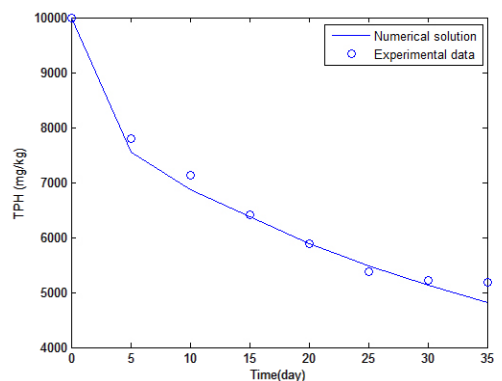
شکل ۵. مقایسه حل عددی اصلاح‌شده با نتایج آزمایش بیوالکتروسیستیک



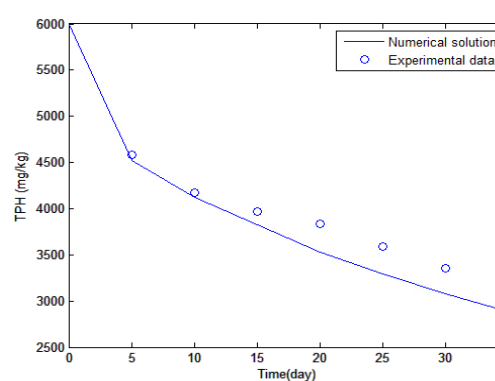
ا) (با غلظت نفت خام ۶۰۰۰ mg/kg و گرادیان ولتاژ ۱/۲۵ V/cm)



ب) (با غلظت نفت خام ۴۰۰۰ mg/kg و گرادیان ولتاژ ۱/۲۵ V/cm)



ج) (با غلظت نفت خام ۱۰۰۰۰ mg/kg و گرادیان ولتاژ ۱/۵ V/cm)



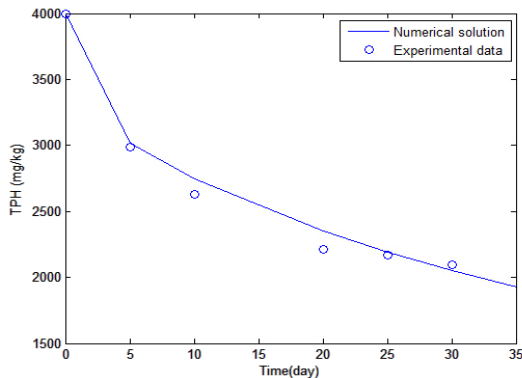
د) (با غلظت نفت خام ۶۰۰۰ mg/kg و گرادیان ولتاژ ۱/۵ V/cm)

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

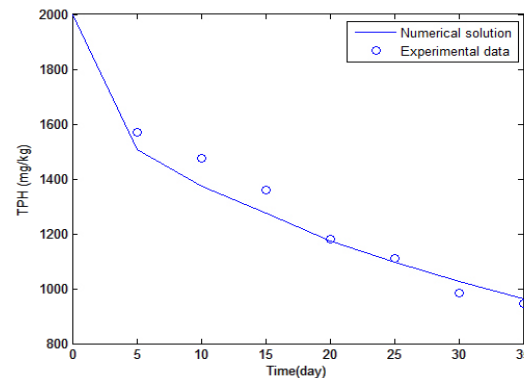
۱/۵ با یکدیگر مقایسه شده‌اند. همانطور که در نتایج حاصل از حل عددی مشاهده می‌شود، با افزایش گرادیان ولتاژ اعمال شده میزان غلظت باقیمانده آلاینده نفت خام کاهش و در واقع راندمان حذف آن افزایش یافته‌است. نتایج بیان شده در بخش آزمایش‌های بیوالکتروسیستیک نیز نحوه تاثیر گرادیان ولتاژ بر میزان حذف آلاینده را با همین روند تایید می‌نماید.

۳-۳-۳- بررسی تغییرات گرادیان ولتاژ و غلظت اولیه آلاینده در حل عددی مدل پیشنهادی
تغییرات در غلظت باقیمانده نفت خام ناشی از تغییر گرادیان ولتاژ اعمال شده در آزمایش‌های بیوالکتروسیستیک با غلظت اولیه نفت خام ۴۰۰۰ mg/kg در شکل (۷-الف) نشان داده شده‌است. در این نمودار تاثیر گرادیان ولتاژ ۱/۲۵ و ۱/۵ V/cm

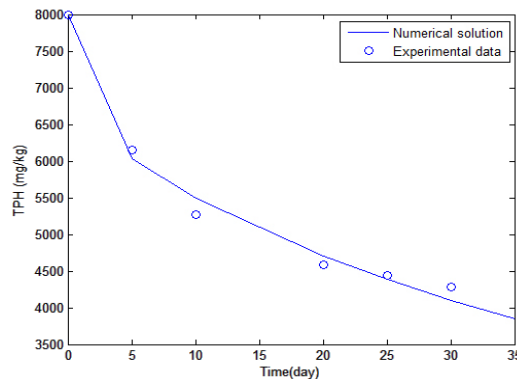
شکل ۶. مقایسه حل عددی اصلاح شده با نتایج آزمایش بیوالکتروسیستیک برای اعتبارسنجی مدل



ب (با غلظت نفت خام ۴۰۰۰ mg/kg و گرادیان ولتاژ ۱/۵ V/cm)



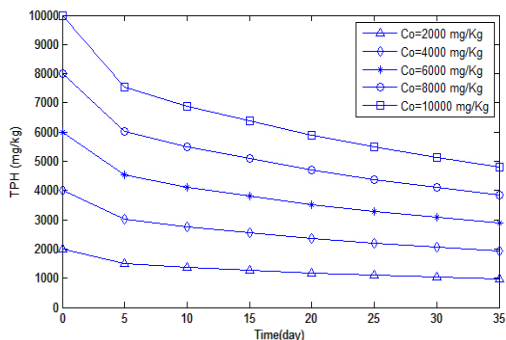
الف (با غلظت نفت خام ۲۰۰۰ mg/kg و گرادیان ولتاژ ۱/۵ V/cm)



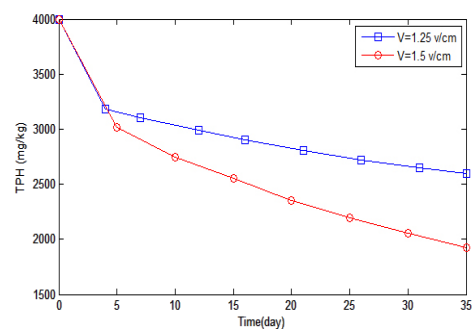
ج (با غلظت نفت خام ۸۰۰۰ mg/kg و گرادیان ولتاژ ۱/۵ V/cm)

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

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



ب (گرادیان ولتاژ ۱/۵ V/cm)



الف (غلظت نفت خام ۴۰۰۰ mg/kg)

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

- [4] Huang D., Xu Q., Cheng J., Lu X. and Zhang H. 2012 Electrokinetic remediation and its combined technologies for removal of organic pollutants from contaminated soils. *Electrochemical Science*, **7**(5), 4528-4544.
- [5] Mena R. E., Camacho J. V., Rodrigo M. A. and Cañizares P. 2015 Combination of bioremediation and electrokinetics for the in-situ treatment of diesel polluted soil: a comparison of strategies. *Science of the Total Environment* **533**, 307-316.
- [6] Mena, E., Villaseñor J., Cañizares P. and Rodrigo M. A. 2016 Effect of electric field on the performance of soil electro-bioremediation with a periodic polarity reversal strategy. *Chemosphere* **146**, 300-307.
- [7] Dousti M. 2005 "Bioelectrokinetic technology for removal of lead and oil from contaminated soil, Ph.D. Thesis, Tarbiat Modares University at Iran, (In Persian).
- [8] Li T., Guo S., Wu B., Li F. and Niu Z. 2010 Effect of electric intensity on the microbial degradation of petroleum pollutants in soil. *Environmental Sciences* **22**(9), 1381-1386.
- [9] Li F., Guo S. and Hartog N. 2012 Electrokinetics-enhanced biodegradation of heavy polycyclic aromatic hydrocarbons in soil around iron and steel industries. *Electrochimica Acta*, **85**, 228-234.
- [10] Li T., Wang Y., Guo S., Li X., Xu Y., Wang Y. and Li X. 2016 Effect of polarity-reversal on electrokinetic enhanced bioremediation of Pyrene contaminated soil. *Electrochimica Acta*, **187**, 567-575.
- [11] Yuan Y., Guo S. H., Li F. M. and Li T. T. Effect of an electric field on n-hexadecane microbial degradation in contaminated soil. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **77**, 78-84.
- [12] Xu W., Wang C., Liu H., Zhang Z. and Sun H. 2010 A laboratory feasibility study on a new electrokinetic nutrient injection pattern and bioremediation of phenanthrene in a clayey soil. *Hazardous Materials*, **184**(1), 798-804.
- [13] Fan X., Wang H., Luo Q., Ma J. and Zhang X. 2007 The use of 2D non-uniform electric field to enhance in situ bioremediation of 2, 4-dichlorophenol-contaminated soil. *Hazardous Materials*, **148**(1), 29-37.
- [14] Yousefi-Kebria, D. 2009 Bioremediation of petroleum hydrocarbons-contaminated soil by non-uniform electrokinetic, Ph.D. Thesis, Environmental engineering, Tarbiat Modares University at Iran, (In Persian).
- [15] Nakhla G. 2003 Biokinetic modeling of in situ bioremediation of BTX compounds—impact of process variables and scaleup implications. *Water Research*, **37**(6), 1296-1307.
- [16] Pala D. M., Carvalho D. D., Pinto J. C. and Sant'Anna G. L. 2006 A suitable model to describe bioremediation of a petroleum-contaminated soil. *International biodeterioration & biodegradation*, **58**(3), 254-260.
- [17] Bai H. J., Zhang Z. M., Yang G. E. and Li B. Z. 2008 Bioremediation of cadmium by growing *Rhodobacter sphaeroides*: kinetic characteristic and mechanism studies. *Bioresource Technology*, **99**(16), 7716-7722.
- [18] Shapiro A. P., Renaud P. C. and Probst R. F. 1989 Preliminary studies on the removal of chemical-species from saturated porous-media by electroosmosis. *Physicochemical Hydrodynamics*, **11**(5-6), 785-802.
- [19] Shapiro A. P. and Probst R. F. 1993 Removal of contaminants from saturated clay by

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

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، سیستم تلفیقی بیوالکتروسیتیک در تصفیه خاک رسی آلوده به نفت خام در مقیاس آزمایشگاهی، برای توسعه و درستی آزمایشی مدل حاکم بر فرایند مورد استفاده قرار گرفت. با بررسی مدل‌های سینتیکی به منظور توصیف تجزیه زیستی هیدروکربن‌های نفتی، مشاهده شد که بیشترین میزان همبستگی حذف نفت خام در این مطالعه، با مدل سینتیکی مرتبه اول است. در ادامه طی روابطی به تلفیق معادلات حاکم بر فرایندهای الکتروسیتیک و تجزیه زیستی پرداخته شد. سپس برنامه مربوط به حل عددی آن به روش تفاضل محدود (FTCS) در نرم افزار Matlab کدنویسی شد. پس از حل عددی مدل پیشنهادی، مشاهده شد که اختلاف قابل توجهی بین نتایج حل عددی و داده‌های واقعی وجود دارد. در این پژوهش، اختلاف موجود به فاکتور انتقال میکروارگانسیم‌ها تحت میدان الکتریکی نسبت داده شد و با اعمال ضریب مربوطه مدل اصلاح و مدل به دست آمده تغییرات غلظت نفت خام در خاک رسی را با اطمینان قابل قبولی پیش‌بینی نمود. به علاوه، افزایش گرادیان ولتاژ و نیز غلظت اولیه آلاینده سبب افزایش میزان حذف شد که با داده‌های آزمایشگاهی هماهنگی خوبی داشت. در بخش آزمایشگاهی مشاهده شد که با افزایش گرادیان ولتاژ از ۱/۲۵ به ۱/۵ V/cm و غلظت اولیه آلاینده از ۴۰۰۰ به ۱۰۰۰۰ mg/kg، راندمان حذف آلاینده حدود ۱۴٪ افزایش می‌یابد.

References

۵- مراجع

- [1] Virkutyte J., Sillanpää M., Latostenmaa P. 2002 Electrokinetic soil remediation—critical overview. *Science of the Total Environment*, **289**, 97-121.
- [2] Khan F.I., Husain T., Hejazi R. 2004 An overview and analysis of site remediation technologies. *Environmental Management*, **71**, 95-122.
- [3] Vidali M. 2001 Bioremediation. an overview, *Pure and Applied Chemistry*, **73**, 1163-1172.

- community. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **66**(1), 39-46.
- [31] Alshwabkeh A. N. 1994 Theoretical and Experimental Modeling of Removing Contaminants From Soils by an Electric Field, LSU Historical Dissertations and Theses, 5773.
- [32] Yeung A. T. and Datla S. 1995 Fundamental formulation of electrokinetic extraction of contaminants from soil. *Canadian Geotechnical Journal*, **32**(4), 569-583.
- [33] Eykholt G. R. 1992 Driving and complicating features of the electrokinetic treatment of contaminated soils. Ph.D. thesis, University of Texas at Austin.
- [34] Alshwabkeh A. N. and Acar Y. B. 1992 Removal of contaminants from soils by electrokinetics: A theoretical treatise. *Environmental Science & Health Part A*, **27**(7), 1835-1861.
- [35] Shapiro A. P. 1990 Electroosmotic purging of contaminants from saturated soils. Ph.D. thesis, Massachusetts Institute of Technology.
- [36] Park J. S., Kim S. O., Kim K. W., Kim B. R. and Moon S. H. 2003 Numerical analysis for electrokinetic soil processing enhanced by chemical conditioning of the electrode reservoirs. *Hazardous Materials*, **99**(1), 71-88.
- [37] Khataei B. 2017 Modelling of bioelectrokinetic process in treatment of petroleum contaminants from soil. Ph.D. thesis, Civil-Environmental Engineering, Tarbiat Modares University at Iran, (In Persian).
- [38] Recktenwald G. W. 2004 Finite-difference approximations to the heat equation. *Mechanical Engineering*, **10**, 1-27.
- [39] Kim S. J., Park J. Y., Lee Y. J., Lee J. Y. and Yang J. W. 2005 Application of a new electrolyte circulation method for the ex situ electrokinetic bioremediation of a laboratory-prepared pentadecane contaminated kaolinite. *Hazardous Materials*, **118**(1), 171-176.
- [40] Agarry S. and Latinwo G. K. 2015 Biodegradation of diesel oil in soil and its enhancement by application of bioventing and amendment with brewery waste effluents as biostimulation-bioaugmentation agents. *Ecological Engineering*, **16**(2), electroosmosis. *Environmental Science & Technology*, **27**(2), 283-291.
- [20] Mitchell J. K. and Yeung A. T. 1990 Electro-kinetic flow barriers in compacted clay. *Transportation Research Record*, 1288.
- [21] Haran B. S., Popov B. N., Zheng G. and White R. E. 1997 Mathematical modeling of hexavalent chromium decontamination from low surface charged soils. *Hazardous materials*, **55**(1-3), 93-107.
- [22] Kim S. O., Kim J. J., Yun S. T. and Kim K. W. 2003 Numerical and experimental studies on cadmium (II) transport in kaolinite clay under electrical fields. *Water, Air, & Soil Pollution*, **150**(1), 135-162.
- [23] Kim S. O., Kim J. J., Kim K. W. and Yun S. T. 2005 Models and experiments on electrokinetic removal of Pb (II) from kaolinite clay. *Separation science and technology*, **39**(8), 1927-1951.
- [24] Al-Hamdan A. Z. and Reddy K. R. 2008 Electrokinetic remediation modeling incorporating geochemical effects. *Geotechnical & Geoenvironmental Engineering*, **134**(1), 91-105.
- [25] Pam, M., Fardi, A. and Khodadadi, A. 2015 Numerical solution of electrokinetic process in soil contaminated with Hg. *Modares Civil Engineering Journal*, **14**(4), 149-158, (In Persian).
- [26] Rezaee M., Fardi A. and Nasrollahi M. 2015 Mathematical modeling of electrochemical soil decontamination. 10th International Congress on Civil Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran.
- [27] Fletcher C.A.J. 1990 Computational techniques for fluid dynamics, Springer-Verlag: Berlin.
- [28] Kellogg C. E. 1993 Soil survey division staff: soil survey manual. *United States Department of Agriculture, Washington*.
- [29] Silva E., Fialho A. M., Sá-Correia I., Burns R. G. and Shaw L. J. 2004 Combined bioaugmentation and biostimulation to cleanup soil contaminated with high concentrations of atrazine. *Environmental science & technology*, **38**(2), 632-637.
- [30] Taccari M., Milanovic V., Comitini, Casucci F. C. and Ciani M. 2012 Effects of biostimulation and bioaugmentation on diesel removal and bacterial

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

Behnoosh Khataei¹, Nader Mokhtarani^{2*}, Hossein Ganjidoust³

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

*Mokhtarani@modares.ac.ir

Abstract:

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

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