

حذف نفت خام از خاک با استفاده از روش الکتروکینتیک بهبودیافته با سورفکتانت‌ها

به‌نوش خطایی (دانشجوی دکتری)

نادر مختارانی* (استادیار)

حسین گنجی‌دوست (استاد)

دانشکده‌ی همدسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس

مهندسی عمران شریف، تابستان ۱۳۹۶ (۱۳۹۶)
دوره‌ی ۲، شماره ۱، ص. ۱۰۷-۱۱۳، (پادداشت نفتی)

در پژوهش حاضر، تصفیه‌ی خاک آلوده به نفت خام (آلودگی اولیه‌ی 6000 mg/Kg) با استفاده از روش الکتروکینتیک بهبودیافته با سورفکتانت‌های SDS و Saponin در مقیاس آزمایشگاهی بررسی شده است. آزمایش‌ها در سلول الکتروکینتیک از جنس پلاستیکی گلاس به ابعاد $5 \times 6 \times 3 \text{ cm}$ در مدت ۷ روز انجام شده‌اند. در پژوهش حاضر، اثر غلظت سورفکتانت (غلظت SDS برابر با 0.1 و 0.2 و 0.3 و غلظت Saponin برابر با 0.5 ، 0.1 و 0.2 درصد وزنی) و ولتاژ (1 و 2 ولت بر سانتی‌متر) در میزان حذف نفت از خاک ارزیابی شده است. طبق نتایج حاصل، با کاربرد Saponin در ولتاژ 1 V/cm ، بیشترین میزان حذف در غلظت بحرانی (0.1 ٪) برابر با 18.35 ٪ به دست آمده است؛ در حالی که SDS توانسته است 26.14 ٪ از نفت خام را در بیشترین غلظت سورفکتانت (0.3 ٪) حذف کند. از طرفی با افزایش ولتاژ به 2 V/cm در آزمایش‌های با غلظت بحرانی سورفکتانت‌ها، راندمان حذف حدود $4-6$ درصد بهبود یافته است.

واژگان کلیدی: تصفیه‌ی خاک، آلودگی نفتی، الکتروکینتیک، سورفکتانت‌ها، Saponin، SDS

۱. مقدمه

آلودگی محیط زیست به انواع آلاینده‌ها از جمله فلزات سنگین، رادیونوکلوئیدها، و ترکیبات آلی خطرناک هر ساله رو به افزایش است؛ و در نهایت، منجر به خطرات جدی برای سلامتی انسان، جانوران، و گیاهان خواهد شد. آلودگی‌های نفتی به علت افزایش وابستگی به محصولات نفتی در سراسر جهان، یکی از نگرانی‌های اصلی زیست‌محیطی در دهه‌های گذشته بوده‌اند.^[۱] با افزایش تولید نفت و نشت از تانک‌های ذخیره، آلودگی خاک به هیدروکربن‌های نفتی ادامه دارد. طبق گزارش US EPA در سال ۲۰۱۳، بیش از 510 هزار تانک ذخیره‌ی زیرزمینی در آمریکا نشت داشته‌اند و بیشترین آن شامل هیدروکربن‌ها بوده است.^[۲] به دلیل افزایش آلودگی محیط زیست، مطالعات بسیاری برای مناسب‌ترین و کاراترین روش پاک‌سازی آلاینده‌ها، که دوستدار محیط زیست نیز باشد، صورت گرفته و از روش‌های مختلفی برای پاک‌سازی مناطق آلوده استفاده شده است.^[۳-۴]

از جمله روش‌های تصفیه‌ی خاک می‌توان به روش الکتروکینتیک اشاره کرد، که کارایی مناسبی در حذف بسیاری از آلاینده‌ها به‌خصوص آلاینده‌های باردار از خاک و رسوبات دارد. در روش مذکور، جریان الکتریسیته با شدت کم از بین الکترودهای قرارگرفته در خاک عبور می‌کند. به این ترتیب آلاینده‌ها از طریق پدیده‌های

* نویسنده مسئول

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۳/۱۱، اصلاحیه ۱۳۹۴/۷/۱۲، پذیرش ۱۳۹۴/۸/۳.

در حذف آلاینده‌های آلی به روش الکتروکینتیک، جریان الکترواسمز مهم‌ترین مکانیسم انتقال است. از طرفی به علت حلالیت کم آلاینده‌های آلی در آب، معمولاً روش الکتروکینتیک با دیگر روش‌ها از جمله فلاشینگ و یا شستشوی خاک ترکیب می‌شود.^[۳]

از جمله موادی که در شستشوی خاک کاربرد دارند، سورفکتانت‌ها هستند. سورفکتانت‌ها، ترکیبات آمفیپاتیک^۱ شامل هر دو گروه آب‌دوست^۲ و آب‌گریز^۳

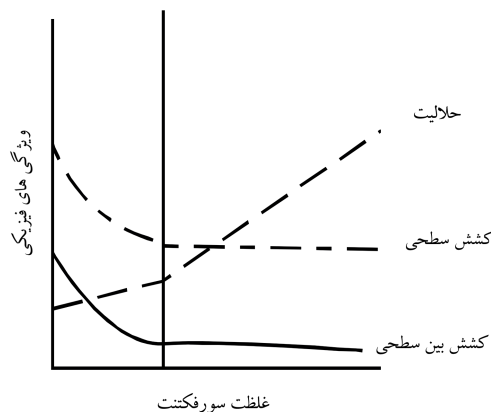
هستند. این ترکیبات هم به صورت طبیعی و هم به صورت مصنوعی کاربرد دارند.^[۱۴] سورفکتانت‌ها طی دو مکانیسم اصلی به حرکت درآوردن ذرات نفتی (تحریک نفت) و انحلال ترکیبات نفتی در آب باعث بهبود حذف ترکیبات نفتی از خاک می‌شوند. در مکانیسم تحریر، پدیده‌های کاهش کشش سطحی و کشش بین‌سطحی، کاهش نیروی مویینگی، رطوبت‌پذیری، و افزایش زاویه تماس به وجود می‌آیند. در حالی که پدیده‌ی حلالیت، در اثر توزیع و انتقال ذرات آلاینده به داخل بخش آب‌گریز میسل‌های سورفکتانت انجام می‌شود.^[۱۵] میسل‌ها در واقع از به هم پیوستن چند مونومر تشکیل می‌شوند و به شکل کره‌یی با هسته‌ی آب‌گریز و سطح خارجی آب‌دوست هستند. غلظتی از شوینده، که در آن میسل‌ها شروع به شکل‌گیری می‌کنند، غلظت بحرانی میسل (CMC)^۴ نامیده می‌شود. هنگامی که غلظت شوینده افزایش می‌یابد (بیشتر از CMC)، تغییرات در غلظت مونومرها قابل صرف‌نظر است؛ به عبارت دیگر، برای شوینده‌هایی که تشکیل میسل می‌دهند، CMC میزان انحلال مونومرها را نشان می‌دهد. میزان CMC در شوینده‌های آنیونی و غیرآنیونی تفاوت زیادی با هم دارند و در شوینده‌های آنیونی بیشتر است. از جمله عوامل مطلوب سورفکتانت‌ها می‌توان بهبود انحلال‌پذیری، کاهش کشش سطحی، غلظت میسل بحرانی، توانایی مرطوب‌کنندگی، و کف‌سازی را نام برد.^[۱۶] بیشترین غلظت مونومرهای سورفکتانت در آب و متأثر از pH، دما و مقاومت یونی است. شکل ۱ نشان می‌دهد که چگونه غلظت سورفکتانت در پارامترهایی چون کشش سطحی و بین‌سطحی و حلالیت اثر می‌گذارد. هر چه CMC سورفکتانت کمتر باشد، سورفکتانت مناسب‌تر و مؤثرتر است، زیرا غلظت کمتری از آن برای کاهش کشش سطحی مورد نیاز است.^[۱۷]

جهت انتخاب سورفکتانت مناسب در تصفیه‌ی الکتروکینتیک، عوامل مختلفی نظیر: راندمان و کارایی سورفکتانت در تصفیه‌ی آلاینده‌ها، قابلیت تجزیه‌زیستی سورفکتانت و محصولات تجزیه، سمیت سورفکتانت و محصولات تجزیه برای انسان‌ها، گیاهان، جانوران، و اکولوژی، قابلیت بازیافت و بازیابی، و استفاده‌ی مجدد، عملکرد سورفکتانت در pH‌های مختلف، بارهای الکتریکی قابل حمل توسط سورفکتانت، و هزینه را می‌توان در نظر گرفت.^[۱۸] به‌طور کلی، تجزیه‌پذیری زیستی، سمیت کم، انحلال در آب زیرزمینی در دماهای طبیعی، جذب کم به ذرات خاک، کارایی در غلظت کمتر از ۰.۳٪، پخشیدگی کم خاک، کشش سطحی کم، و غلظت میسل بحرانی از جمله ویژگی‌های مطلوب سورفکتانت برای تصفیه‌ی

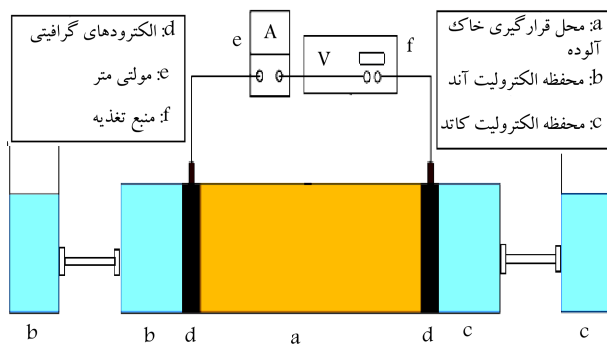
خاک هستند.^[۱۹] بسیاری از پژوهشگران از انواع سورفکتانت‌ها برای شستشوی خاک‌های آلوده به مواد آلی استفاده کرده‌اند. در سال ۲۰۱۱، با کاربرد سورفکتانت Saponin به شستشوی خاک آلوده به نفت خام پرداخته شده و به راندمان حذف ۷۲٪ رسیده‌اند.^[۱۵] همچنین در پژوهش دیگری در همان سال با بررسی کارایی سورفکتانت‌های Brij ۳۵ و Tween ۸۰ در حذف گازوئیل به ترتیب درصد حذف ۶۰-۶۵ و ۷۰-۸۰ گزارش کرده‌اند.^[۱۸] همچنین در سال ۲۰۰۹، حین شستشوی خاک آلوده به سوخت دیزل با کاربرد سورفکتانت SDS با غلظت ۸ mM، راندمان حذف ۹۷٪ حاصل شده است.^[۲۰] در سال ۲۰۱۱ نیز، برای حذف PAH از خاک از سورفکتانت‌های Tween ۸۰ و Triton X-۱۰۰ استفاده شده و توانسته‌اند در سرعت همزن ۲۵۰ rpm، غلظت سورفکتانت ۵ g/L، نسبت مایع به جامد ۱۰ به ۱ و زمان شستشوی ۳۰ و ۶۰ دقیقه به حذف ۷۹ و ۸۳ درصدی به ترتیب برای سورفکتانت‌های مذکور دست یابند.^[۲۱] تلفیق کاربرد سورفکتانت‌ها با روش الکتروکینتیک نیز در مطالعات دیگر استفاده شده است. برای مثال، در مطالعه‌یی در سال ۲۰۱۴، برای بهبود حذف PCBها^۶ از خاک آلوده به روش الکتروکینتیک، از Igepal CA-۷۲۰ و پرسولفات به ترتیب به‌عنوان سورفکتانت و اکسیدکننده استفاده و راندمان حذف ۳۸٪ حاصل شده است.^[۱۲] همچنین در سال ۲۰۰۵، سورفکتانت Igepal CA-۷۲۰ را برای بهبود کارایی روش الکتروکینتیک در حذف فناترین (به‌عنوان نماینده‌ی PAHها^۷) از خاک ناهمگن به کار گرفته‌اند.^[۲۲] همچنین در سال ۲۰۱۰، روش الکتروکینتیک بهبود یافته با سورفکتانت X-۱۰۰ Triton در تلفیق با دیواره‌های واکنشی نفوذپذیر (مشکل از Pd/Fe در مقیاس میکرو) برای تصفیه‌ی خاک آلوده به HCB^۸ ارزیابی و راندمان حذف از ۱۳٪ (برای فقط الکتروکینتیک) به ۶۰٪ رسانده شده است.^[۲۳] در پژوهش انجام شده‌ی دیگری در سال ۲۰۱۴، کاربرد متوالی عامل کی‌لیت‌کننده (اسید سیتریک) به همراه سورفکتانت‌های غیرآنیونی در تصفیه‌ی الکتروکینتیک PAHها مورد بررسی قرار گرفته و توانسته‌اند با به‌کارگیری دو سورفکتانت Poloxamer ۴۰۷ و Nonidet P۴۰ به ترتیب به میزان حذف ۴۳٪ و ۴۸٪ دست یابند.^[۲۴] همچنین در سال ۲۰۰۹، از دو حلال اتانول و متیل بتاسیکلودکستین در روش الکتروکینتیک جهت بهبود تصفیه‌ی رسوبات واقعی آلوده به HCB استفاده شده است.^[۲۵] همچنین در سال ۲۰۰۷، راندمان تصفیه‌ی فناترین از خاک رس کائولن به روش الکتروکینتیک با کاربرد ۳ نوع سورفکتانت APG^۹، Brij ۳۰ و SDS بهبود یافته و پس از ۴ هفته به راندمان تقریبی ۷۵٪ رسیده‌اند.^[۲۶] در پژوهش صورت‌گرفته‌ی دیگری در سال ۲۰۰۷ نیز ۲ سورفکتانت Tween ۸۰ و SDBS در تصفیه‌ی DDT استفاده شده است.^[۲۷]

از جمله سورفکتانت‌های کاربردی می‌توان Saponin را نام برد، که یک سورفکتانت زیستی و غیرآنیونی است. ساختار آن در شکل ۲ ارائه شده است. در مقابل، SDS یک سورفکتانت مصنوعی با ساختار شیمیایی در شکل ۳ نشان داده شده است. طبق مطالعات انجام‌شده، مقدار CMC برای سورفکتانت‌های SDS و Saponin به ترتیب برابر با ۰/۲ و ۰/۱ درصد وزنی بوده است.^[۲۸] در پژوهش حاضر، به منظور بهبود فرایند حذف به روش الکتروکینتیک از دو سورفکتانت Saponin و SDS به‌عنوان الکترولیت استفاده شده است. در واقع هدف از انجام این پژوهش، افزایش کارایی روش الکتروکینتیک در تصفیه‌ی خاک آلوده به نفت خام، از طریق تلفیق روش مذکور با روش فلاشینگ و کاربرد سورفکتانت‌ها بوده است. همچنین اثر دو پارامتر غلظت سورفکتانت‌ها و ولتاژ اعمال‌شده در میزان خروج نفت خام از خاک و راندمان تصفیه مورد بررسی قرار گرفته است.

غلظت بحرانی میسل



شکل ۱. کشش سطحی، کشش بین‌سطحی، و حلالیت به‌عنوان تابعی از غلظت سورفکتانت.^[۱۷]



شکل ۴. شماتیک راکتور الکتروکینتیک.

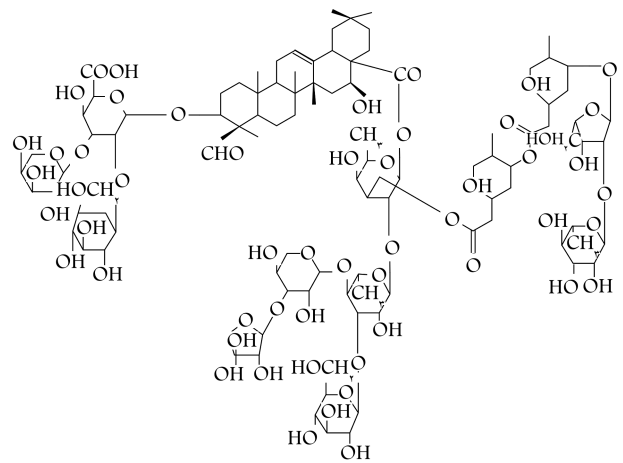
جدول ۱. مشخصات آزمایش‌های طراحی شده با دوره‌ی آزمایش ۷ روزه.

هدف	آزمایش سورفکتانت	غلظت سورفکتانت (درصد وزنی)	ولتاژ اعمال شده (V/cm)
شاهد	۱	--	۱
بررسی اثر نوع و غلظت سورفکتانت	۲	SDS ۰٫۱	۱
	۳	SDS ۰٫۲	۱
	۴	SDS ۰٫۳	۱
	۵	Saponin ۰٫۰۵	۱
	۶	Saponin ۰٫۱	۱
	۷	Saponin ۰٫۲	۱
	بررسی اثر ولتاژ	۸	SDS ۰٫۲
۹		Saponin ۰٫۱	"

و جریان الکترواسمز) به طور مداوم کنترل شده است. همچنین در همه‌ی آزمایش‌ها از الکترودهای مسطح مستطیلی شکل از جنس گرافیت، به ابعاد $6 \times 5 \times 1$ cm استفاده شده است. برای سهولت عبور محلول الکترولیت، ابعاد الکترودها اندکی کمتر از ابعاد داخلی سلول انتخاب شده است. پیش‌بینی می‌شود الکترودهای قرارگرفته در آند به علت تشکیل محیط اسیدی به مرور دچار خوردگی شوند، که در صورت بروز این مشکل، با جایگزین کردن الکترودهای جدید، دقت آزمایش افزایش خواهد یافت. به منظور اعمال جریان از یک منبع تغذیه‌ی جریان مستقیم با قابلیت تنظیم اختلاف پتانسیل ۰-۵۰ ولت و با پیشینه‌ی شدت جریان ۳۰ آمپر استفاده شده است. در پژوهش حاضر برای اندازه‌گیری pH از دستگاه pH متر Metrohm مدل ۶۹۱ استفاده شده است. همچنین برای خشک کردن نمونه‌های خاک و اندازه‌گیری درصد رطوبت، آن ۵۵ لیتری دیجیتالی ساخت شرکت آرا طب فن و نیز برای استخراج TOG/TPH Analyzer و آنالیز نمونه‌های نفتی و تعیین غلظت آن نیز دستگاه ساخت شرکت InfraCal استفاده شده است.

۲.۲. طراحی آزمایش‌ها و روش انجام کار

در پژوهش حاضر، آزمایش‌هایی طبق جدول ۱ طراحی شده‌اند، که در آن‌ها برای هر سورفکتانت، ۳ غلظت (غلظت بحرانی میسل، غلظت‌های کمتر، و بیشتر از آن) مد نظر قرار گرفته است. در آزمایش‌های مذکور، گرادیان ولتاژ برابر با 1 V/cm انتخاب شده است. سپس دو آزمایش در غلظت بحرانی سورفکتانت‌ها در ولتاژ 2 V/cm نیز انجام شده است. لازم به ذکر است در تمام آزمایش‌ها غلظت نفت خام برابر با 6000 mg/Kg و مدت زمان انجام آزمایش‌ها برابر با ۷ روز بوده است.



شکل ۲. ساختار شیمیایی Saponin. [۲۹]



شکل ۳. ساختار شیمیایی SDS. [۳۰]

۲. مواد و روش‌ها

۲.۱. مواد و تجهیزات مورد استفاده

در پژوهش حاضر، آزمایش‌ها بر روی خاک رس کائولن و ماسه ریزدانه انجام شده است. خاک رس با کد AWNK1-T از کارخانه‌ی صنایع خاک چینی ایران واقع در شهرستان مرند و نفت خام مورد نیاز نیز با چگالی 775 gr/lit ، از شرکت بهره‌برداری نفت و گاز آقاجاری تهیه شده است.

با توجه به مطالعات انجام‌شده در زمینه‌ی خاک‌شویی خاک‌های آلوده به مواد نفتی، دو سورفکتانت Saponin و SDS انتخاب شده و در آزمایش‌های الکتروکینتیک به عنوان محلول الکترولیت به کار رفته‌اند. سورفکتانت SDS از شرکت Merck و سورفکتانت Saponin به دست آمده از quillaja brak، از شرکت Sigma Aldrich تهیه شده است. از حلال استن برای اختلاط همگن نفت و خاک، و از حلال تتراکروتیلن، سیلیکاتل، و سولفات سدیم خشک برای استخراج نفت خام و اندازه‌گیری غلظت آن استفاده شده است.

در پژوهش حاضر از یک سلول الکتروکینتیک به شکل مکعب مستطیل از جنس پلکسی‌گلاس و به ابعاد $5 \times 6 \times 30$ cm مطابق شکل ۴ استفاده شده است. در سیستم مذکور، محفظه‌ی میانی به طول ۱۸ سانتی‌متر، محل قرارگیری خاک و محفظه‌های طرفین جهت ریختن محلول‌های الکترولیت هستند. محفظه‌ی الکترولیت‌ها و محل قرارگیری خاک توسط صفحات مشبک از جنس پلاستیک از یکدیگر جدا شده‌اند. مشبک بودن صفحات، امکان عبور جریان الکترواسمز در طول آزمایش را فراهم می‌سازد. در جدار خارجی محفظه‌ی الکترولیت‌ها و در ارتفاع ۳ سانتی‌متری، منافذی به قطر ۵ میلی‌متر جهت ورود سیال به محفظه‌ی آند و خروج سیال از محفظه‌ی کاتد تعبیه شده است. برای جلوگیری از نشست سیال، اطراف این اتصالات و دو انتهای سلول با دقت آب‌بندی شده است. با توجه به حرکت محلول‌های الکترولیت و تغییر ارتفاع در اثر جریان الکترواسمز، سطح الکترولیت در محفظه‌های آند و کاتد (برای جلوگیری از اثرگرادیان هیدرولیکی در مهاجرت الکتریکی

مراحل استخراج TPH و تعیین غلظت آن، طبق دستورالعمل دستگاه TPH متر انجام شده است.^[۲۱]

۳. نتایج و بحث

ابتدا یک آزمایش با عنوان آزمایش شاهد با کاربرد آب به عنوان الکترولیت در سیستم الکترودینامیک انجام شده است. پس از آنالیز خاک مورد آزمایش، میزان حذف نفت خام از خاک، بسیار کم و در حدود ۵٪ به دست آمده است. این نتیجه نشان می‌دهد که مقدار خیلی کمی از نفت توانسته است با روش فقط الکترودینامیک از خاک خارج شود. بنابراین در سایر آزمایش‌ها از سورفکتانت‌های مختلف به عنوان الکترولیت در آند استفاده شده است، تا با کاهش نیروی کشش سطحی، بتواند نفت خام را از طریق جریان الکترولیت از طرف آند به کاتد منتقل و از محیط خاک خارج کند.

طبق تئوری Helmholtz-Smoluchowski، نرخ جریان الکترولیت متناسب با پتانسیل زتا و شدت میدان الکتریکی است بنابراین اگر چگالی جریان فرایند الکترودینامیک پایین باشد، مقدار جریان الکترولیت ناچیز است. از طرفی جهت جریان الکترولیت براساس پتانسیل زتا تعیین می‌شود، که به ماهیت و ویژگی‌های خاک وابسته است. در بیشتر حالات، در مقادیر پایین pH، پتانسیل زتا مثبت و جهت جریان الکترولیت به سمت آند بوده است.^[۲۲]

لازم به ذکر است که در آزمایش‌های انجام شده، pH اولیه در حدود ۷٫۵ ثابت بوده است. پس از اتمام هر آزمایش و با اندازه‌گیری pH در بخش‌های مختلف خاک مشاهده شده است که این پارامتر از حدود ۳ در مجاورت آند به حدود ۱۲ در مجاورت کاتد تغییر یافته است. همچنین درصد رطوبت اولیه در طول خاک در ابتدای هر آزمایش ثابت و برابر با ۲۸٪ در نظر گرفته شده است. در پژوهش حاضر، به دلیل برقراری دائم جریان الکترولیت در داخل منافذ خاک و نیز پوشاندن سطح خاک به منظور جلوگیری از اتلاف رطوبت، کاهش میزان رطوبت خاک در انتهای آزمایش‌ها ناچیز (به طور تقریبی ۳-۴ درصد) بوده است.

مقدار جریان الکترولیت نسبت به زمان برای آزمایش‌های مختلف با هر دو سورفکتانت در شکل ۵ نشان داده شده است. در تمامی آزمایش‌ها حجم جریان الکترولیت با گذشت زمان افزایش یافته است. طبق شکل مذکور، در آزمایش ۱ (بدون سورفکتانت) که آزمایش پایه بوده و عامل بهبوددهنده در آن به کار نرفته است، کمترین حجم جریان الکترولیت مشاهده شده است. در حالی که با کاربرد هر یک از سورفکتانت‌ها، میزان جریان الکترولیت افزایش یافته است. از سوی دیگر، با افزایش

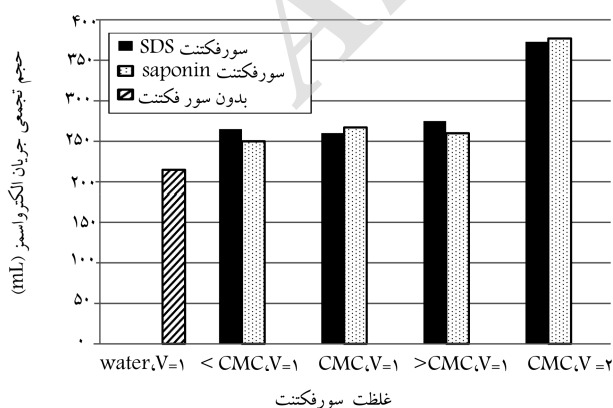
پس از انجام آزمایش‌های اولیه با فقط خاک رس (نتایج این آزمایش‌ها در این نوشتار ارائه نشده است) و اندازه‌گیری میزان کم جریان الکترولیت، تصمیم به تغییر در بافت خاک مورد آزمایش گرفته شده است. بدین منظور از ترکیب خاک رس و ماسه با نسبت ۳ به ۱ در سیستم تصفیه استفاده شده است. پس از انجام آزمایش‌های مرتبط و مشاهده افزایش قابل قبول جریان الکترولیت، انجام سایر آزمایش‌ها با این ترکیب خاک ادامه یافته است.

از آنجا که خاک رس اولیه، توده‌های به هم چسبیده داشته است، ابتدا خاک به خوبی کوبیده شده و از الک ۲ میلی‌متری (الک شماره ۱۰) عبور داده شده است. سپس به منظور افزایش جریان الکترولیت در سیستم، ۷۵۰ گرم از رس با ۲۵۰ گرم ماسه عبوری از الک شماره ۱۰ مخلوط و به داخل راکتور منتقل شده است. جهت جلوگیری از تبخیر از سطح خاک در راکتور پس از قراردادن خاک آلوده روی آن، ابتدا با روکش پلاستیکی و سپس با درپوش از جنس پلیکسی‌گلاس پوشانده شده است؛ تا مانع تبخیر احتمالی رطوبت از سطح خاک شود.

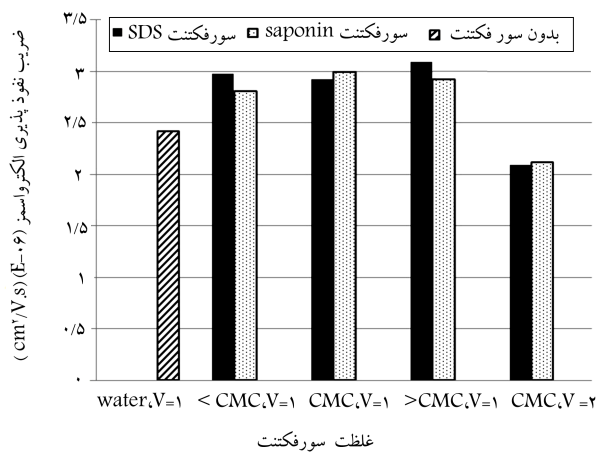
برای رسیدن به غلظت‌های ۶۰۰۰ mg/Kg نفت و نیز درصد رطوبت ۲۸٪، ۶ گرم نفت خام و ۴۰۰ cc آب شهری به خاک اضافه شده است. لازم به ذکر است به علت غیرقطبی و نامحلول بودن نفت خام در آب، نیاز به حلال استن برای اختلاط نفت با خاک است. از آنجایی که آلودگی نفتی در خاک وجود نداشته است، خاک به طور مصنوعی به نفت خام آلوده شده است. بدین منظور پس از حل کردن مقدار مورد نظر از نفت خام در استن، طی چند مرحله، این محلول به همراه آب به خاک اضافه شده است. پس از اختلاط کامل و به دست آمدن مخلوط یکنواخت، این نمونه در مجاورت هوا قرار گرفته تا استن مصرفی تبخیر و حذف شود. پس از قراردادن خاک تهیه شده در داخل سلول، الکترودها در دو طرف آن جا گرفته‌اند. در نهایت، محلول الکترولیت در محفظه‌های آند و کاتد ریخته شده و با برقراری جریان برق با اختلاف پتانسیل ثابت توسط منبع تغذیه واکنش‌ها آغاز شده است. لازم به ذکر است که برای فراهم کردن جریان پیوسته الکترولیت و جلوگیری از جریان الکترولیت معکوس، به طور مرتب کاهش سطح الکترولیت در محفظه‌های آند و افزایش سطح آن در محفظه‌های کاتد کنترل و تعدیل شده است.

به منظور آنالیز عوامل مختلف پس از انجام آزمایش، خاک داخل سلول در راستای طولی به ۳ قسمت تقسیم شده است. از هر قسمت، خاک به مقدار کافی برای اندازه‌گیری pH، درصد رطوبت، استخراج TPH و تعیین غلظت آن برداشته شده است. محلول‌های الکترولیت نیز برای تعیین pH و غلظت TPH مورد آنالیز قرار گرفته است. pH نمونه با استفاده از روش استاندارد NIEA S 410/60 T ROC EPA، با دستگاه pH متر اندازه‌گیری شده است. طبق آن مقدار ۴ گرم خاک در داخل بشر حاوی ۱۰ cc آب مقطر ریخته شده و مخلوط آب و خاک به مدت ۱۵ دقیقه با همزن به خوبی هم‌زده شده است. پس از گذشت ۱۰ دقیقه و ته‌نشینی خاک در بشر، pH نمونه با دستگاه pH متر اندازه‌گیری شده است. طبق این استاندارد نسبت خاک به آب برابر با ۱ به ۲٫۵ در نظر گرفته شده است. اندازه‌گیری درصد رطوبت نمونه‌ها نیز طبق استاندارد ASTM-D-221 انجام شده است. پس از نمونه‌گیری از هر بخش، مقدار ۵ گرم خاک درون بوتله چینی قرار گرفته و وزن آن اندازه‌گیری شده است. سپس نمونه‌های خاک به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس در آون نگهداری شده‌اند. پس از گذشت این زمان، نمونه‌ها مجدداً توزین و درصد رطوبت هر کدام طبق رابطه‌ی ۱ محاسبه شده است:

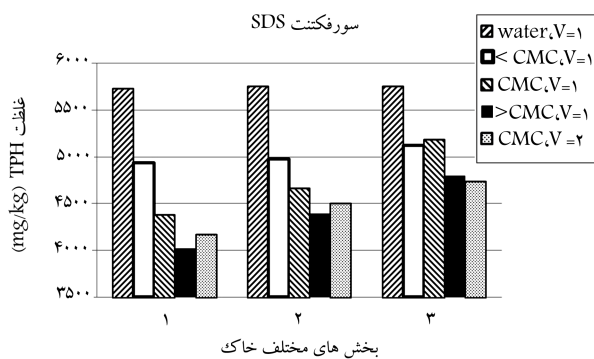
$$(1) \quad 100 \times \frac{(\text{وزن مرطوب}) - (\text{وزن خشک})}{\text{وزن مرطوب}} = \text{درصد رطوبت}$$



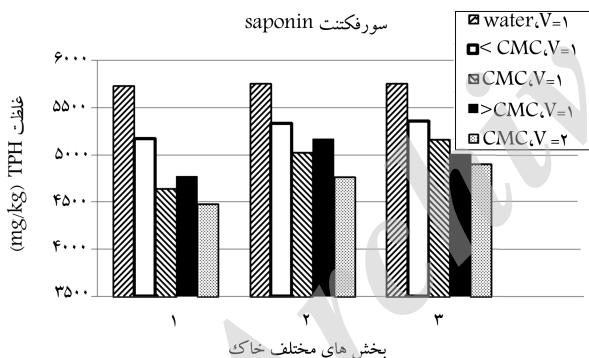
شکل ۵. حجم تجمعی جریان الکترولیت در آزمایش‌های مختلف.



شکل ۶. ضریب نفوذپذیری الکترواسمز در آزمایش‌های مختلف.



شکل ۷. غلظت TPH در بخش‌های مختلف خاک با کاربرد غلظت‌های مختلف سورفکتانت SDS در ولتاژهای ۱ و ۲ V/cm.



شکل ۸. غلظت TPH در بخش‌های مختلف خاک با کاربرد غلظت‌های مختلف سورفکتانت Saponin در ولتاژهای ۱ و ۲ V/cm.

افزایش و در بخش سوم در مجاورت کاند کاهش یافته است. پس از محاسبه‌ی میزان راندمان حذف، مقادیر ۱۲٫۷۷، ۱۸٫۳۵ و ۱۷٫۸۳ درصد به ترتیب برای غلظت سورفکتانت از ۰٫۵ تا ۰٫۲ درصد حاصل شده است. این نتیجه نشان می‌دهد که با کاربرد سورفکتانت Saponin، بیشترین راندمان حذف در غلظت میسل بحرانی این سورفکتانت به دست آمده است. در پژوهش انجام شده‌ی در سال ۲۰۱۱ از سورفکتانت saponin برای خاک شویی و حذف نفت خام استفاده شده،^[۱۵] و این نتیجه به دست آمده است که با وجود افزایش غلظت سورفکتانت از ۰٫۱ به ۰٫۲، راندمان حذف کاهش یافته و بیشترین آن در CMC سورفکتانت حاصل شده است. با کاربرد غلظت سورفکتانت ۰٫۲، این غلظت از غلظت میسل بحرانی عبور

ولتاژ اعمال شده، این میزان افزایش قابل توجهی داشته است، که از تشکیل میدان الکتریکی قوی تر ناشی می‌شود. از طرفی به نظر نمی‌رسد که حرکت محلول الکترولیت ناشی از تفاوت هد هیدرولیکی اثری در تغییر حجم محلول‌های آنولیت و کاتولیت داشته باشد، زیرا برای جلوگیری از اثر گرادیان هیدرولیکی، راکتورهای آزمایشگاهی به شکل افقی ساخته و استفاده شده‌اند. همچنین در همه‌ی آزمایش‌ها، حجم بالای الکترولیت جمع شده در محفظه‌ی کاتد در انتهای آزمایش‌ها، نشان دهنده‌ی جهت جریان الکترولاسمز به سمت کاتد است.

با اندازه‌گیری حجم جریان الکترواسمز، ضریب نفوذپذیری الکترواسمز طبق رابطه‌ی ۲ محاسبه می‌شود:

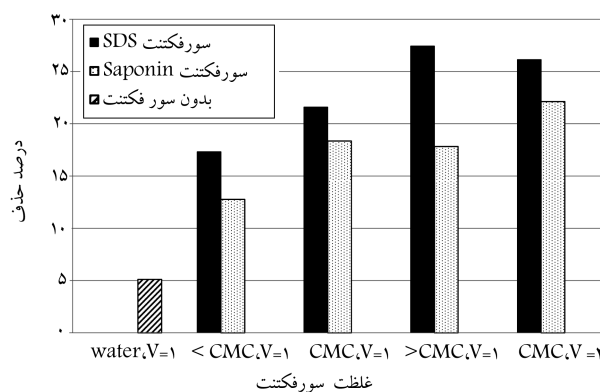
$$K_e = Q_e / (i_e \times A) \quad (2)$$

که در آن، K_e ضریب نفوذپذیری الکترواسمز ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)؛ Q_e میزان جریان الکترواسمز (mL/d)؛ i_e گرادیان الکتریکی (V/cm) و A سطح مقطع نمونه (cm^2) است. مقدار این ضریب در آزمایش شاهد برابر با 2.4×10^{-6} و در آزمایش‌های بهبود یافته با سورفکتانت در ولتاژ $1 \text{ V}/\text{cm}$ در بازه‌ی $2.8 - 3.1 \times 10^{-6}$ سانتی متر مربع بر ولت ثانیه به دست آمده است. در حالی که با افزایش ولتاژ اعمال شده، ضمن افزایش حجم جریان الکترواسمز، ضریب نفوذپذیری الکترواسمز به 2.1×10^{-6} رسیده است. برای مقایسه‌ی بهتر ضریب نفوذپذیری الکترواسمز در آزمایش‌های مختلف، میزان پارامتر مذکور در شکل ۶ با یکدیگر مقایسه شده است.

شکل ۷، نتایج حاصل از ۳ آزمایش بررسی غلظت سورفکتانت SDS در حذف مواد نفتی از خاک و نیز افزایش ولتاژ الکتریکی را نشان می‌دهد. در این آزمایش‌ها، ابتدا SDS با درصد وزنی ۰٫۱، ۰٫۲ و ۰٫۳ تحت گرادیان ولتاژ $1 \text{ V}/\text{cm}$ استفاده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در بخش ۱ طول خاک (مجاورت آند) و نیز بخش میانی با افزایش غلظت سورفکتانت، غلظت نفت خام موجود در خاک کاهش یافته است. در حالی که در بخش ۳، طول خاک (مجاورت کاتد) در غلظت میسل بحرانی، غلظت نفت باقیمانده افزایش یافته است. به طوری که برای غلظت‌های سورفکتانت از ۰٫۱ تا ۰٫۳ درصد، میزان حذف نفت خام از خاک به ترتیب برابر با ۱۷٫۳۱، ۲۱٫۶ و ۲۷٫۴۴ درصد حاصل شده است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش غلظت SDS به بیش از غلظت میسل بحرانی، میزان راندمان حذف افزایش داشته است، که در پژوهش انجام شده‌ی در سال ۲۰۱۲، نیز چنین روندی مشاهده شده است.^[۳۳] در پژوهش مذکور برای حذف گازویل از خاک توسط روش خاک شویی، از سورفکتانت SDS استفاده شده است.

در ادامه، اثر افزایش ولتاژ اعمال شده در راندمان حذف نفت خام مورد بررسی قرار گرفته است. بدین منظور در آزمایش با غلظت میسل بحرانی سورفکتانت، گرادیان ولتاژ از $1 \text{ V}/\text{cm}$ به $2 \text{ V}/\text{cm}$ افزایش یافته است. به این ترتیب با ثابت ماندن بقیه‌ی شرایط آزمایش، میدان الکتریکی قوی‌تری بر سیستم حاکم شده است. همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، با افزایش ولتاژ، مقدار TPH باقیمانده در بخش‌های مختلف خاک کاهش یافته و راندمان حذف از ۲۱٫۶٪ (در آزمایش ۳) به ۲۶٫۱۴٪ (در آزمایش ۸) رسیده است.

در شکل ۸، مقدار غلظت نفت خام باقیمانده پس از انجام آزمایش‌هایی با سورفکتانت Saponin با درصد‌های وزنی ۰٫۵، ۰٫۱ و ۰٫۲ تحت ولتاژ الکتریکی $1 \text{ V}/\text{cm}$ و سپس $2 \text{ V}/\text{cm}$ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در بخش‌های مختلف خاک با افزایش مقدار سورفکتانت از کمتر از غلظت بحرانی به غلظت بحرانی (۰٫۱٪)، مقدار TPH باقیمانده کاهش یافته است؛ در حالی که با تغییر غلظت به بیش از غلظت بحرانی در بخش‌های مجاور آند و میانی، مقدار TPH



شکل ۹. میزان راندمان حذف در آزمایش‌های مختلف.

کرده و به علت واکنش‌های اضافی بین سورفکتانت، آلاینده و خاک، آلاینده به راحتی از خاک جدا نشده است. این احتمال وجود دارد که به علت تحریک ذرات نفتی در غلظت آلودگی مذکور، نیروهای کشش سطحی و بین سطحی به کمترین مقدار خود می‌رسند.^[۱۵]

در پژوهش حاضر، اثر افزایش ولتاژ در آزمایش با سورفکتانت Saponin نیز بررسی شده است. بدین منظور آزمایش با غلظت میسل بحرانی سورفکتانت در گرادیان ولتاژ ۲ V/cm تکرار شده است. نتایج حاصل (آزمایش‌های ۶ و ۹) در شکل ۸ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نتیجه‌ی قبل تکرار شده و با افزایش ولتاژ، میزان حذف نفت خام به میزان ۴٪ (از ۱۸/۳۵ به ۲۲/۱۲ درصد) افزایش یافته است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش ولتاژ و قوی‌تر شدن میدان الکتریکی حاکم، میزان جریان الکترواسمز افزایش یافته و مقدار بیشتری از نفت خام توانسته است از خاک خارج شود.

در شکل ۹، راندمان حذف نفت خام در تمام آزمایش‌ها ارائه شده است. همان‌طور که قبلاً بیان شده است، برای هر یک از سورفکتانت‌ها غلظت میسل بحرانی، غلظت کمتر و نیز غلظت بیشتر از آن در نظر گرفته شده است. این آزمایش‌ها به مدت ۷ روز و تحت ولتاژ ۱ V/cm انجام و در ادامه، برای بررسی اثر تغییر ولتاژ، آزمایش‌های با غلظت میسل بحرانی در ولتاژ ۲ V/cm تکرار شده‌اند.

همان‌طور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود، به ترتیب در آزمایش‌های سورفکتانت SDS، با افزایش غلظت سورفکتانت و نیز افزایش ولتاژ از ۱ به ۲ ولت بر سانتی‌متر، بیشترین میزان خروج مواد نفتی از خاک (به ترتیب برابر با ۱۷/۳۱، ۲۱/۶، ۲۷/۴۴ و ۲۶/۱۴ درصد) حاصل شده است. در حالی‌که با کاربرد سورفکتانت Saponin، بیشترین میزان حذف در غلظت بحرانی آن (۱ درصد وزنی) برابر با ۱۸/۳۵ به دست آمده است. در ۲ آزمایش دیگر نیز با کاهش و افزایش غلظت سورفکتانت، راندمان حذف برابر با ۱۲/۷۷ و ۱۷/۸۳ درصد حاصل شده است. همچنین مشاهده

شده است که با افزایش ولتاژ و ثابت نگه‌داشتن غلظت سورفکتانت معادل ۰/۱ درصد وزنی، راندمان حذف به میزان ۶٪ افزایش یافته است.

لازم به ذکر است که در کاربرد سورفکتانت SDS (در آزمایش با غلظت میسل بحرانی سورفکتانت) با افزایش غلظت از ۲/۰ به ۳/۰ درصد وزنی، راندمان حذف به میزان ۶٪ افزایش یافته است؛ در حالی‌که افزایش ولتاژ از ۱ به ۲ ولت بر سانتی‌متر، باعث افزایش ۵ درصدی راندمان حذف شده است. در این حالت ۲ پارامتر مورد بررسی، اثر تقریباً یکسانی در راندمان حذف گذاشته‌اند. از طرفی با کاربرد سورفکتانت Saponin، با افزایش غلظت از ۱/۰ به ۲/۰ درصد وزنی، راندمان حذف اندکی کاهش یافته است؛ در حالی‌که با افزایش ولتاژ اعمال شده راندمان حذف به میزان ۴٪ افزایش یافته است. در واقع با افزایش غلظت Saponin به بیش از CMC، راندمان حذف تغییر چندانی نداشته و بیشترین راندمان در CMC به دست آمده است. ولی در اثر اعمال ولتاژ بیشتر، میدان الکتریکی قوی‌تری ایجاد شده و جریان الکترواسمز از آند به کاتد را افزایش داده است. بنابراین تأثیر ولتاژ، بیشتر و بهتر از تأثیر غلظت Saponin مشاهده می‌شود.

۴. نتیجه‌گیری

در مطالعه‌ی حاضر، بهبود روش الکتروکیتیک با کاربرد سورفکتانت‌های SDS و Saponin به منظور تصفیه‌ی خاک آلوده به نفت خام بررسی شده است. به علت حلالیت کم نفت خام در الکترولیت آب، این آلاینده بیشتر جذب سطح ذرات خاک می‌شود و از طریق جریان الکترواسمز از محیط خاک خارج نمی‌شود. از سوی دیگر، کاربرد سورفکتانت‌ها می‌تواند با کاهش نیروی کشش سطحی، میزان ورود آلاینده را به محلول الکترولیت و در واقع جریان الکترواسمز افزایش دهد. با انجام آزمایش‌های طراحی شده، بیشترین راندمان حذف نفت خام در ولتاژ ۱ V/cm با کاربرد سورفکتانت Saponin در CMC برابر با ۰/۱ درصد وزنی به دست آمده است. در حالی‌که با کاربرد سورفکتانت SDS، با غلظت بیش از CMC، بیشترین راندمان حذف حاصل شده است. در این نوشتار، اثر ولتاژ اعمال شده نیز در میزان خروج نفت خام از خاک بررسی شده است. با انجام آزمایش در ولتاژ ۱ V/cm در مقایسه با ولتاژ ۱ V/cm مشاهده شده است که با کاربرد سورفکتانت‌های SDS و Saponin راندمان حذف به ترتیب حدود ۴ و ۶ درصد افزایش یافته است. به‌طور کلی می‌توان این‌گونه نتیجه گرفت که با کاربرد SDS، افزایش دو پارامتر ولتاژ و غلظت سورفکتانت به بیش از CMC، تقریباً به یک میزان در راندمان حذف اثر گذاشته و آن را بهبود داده‌اند. از طرفی با کاربرد Saponin، اثر افزایش ولتاژ بر راندمان حذف بیشتر بوده است؛ در حالی‌که با افزایش غلظت سورفکتانت به بیش از CMC، راندمان حذف تغییر چندانی نداشته و حتی اندکی کاهش یافته است.

پانویس‌ها

1. Amphiphilic
2. hydrophilic
3. hydrophobic

4. critical micelle concentration
5. dodecyl sulfate sodium salt
6. poly chlorinated biphenyls
7. poly cyclic aromatic hydrocarbons
8. hexa chloro benzene
9. alkyl poly glucoside

منابع (References)

- Lu, M., Zhang, Z., Sun, S., Wei, X., Wang, Q. and Su, Y. "The use of Goosegrass (*Eleusineindica*) to remediate soil contaminated with petroleum", *J. Water Air Soil Pollut.*, **209**(1), pp. 181-189 (2009).
- Xu, Y. and Lu, M. "Bioremediation of crude oil-contaminated soil: Comparison of different biostimulation and bioaugmentation treatments", *J. Hazardous Materials*, **183**(1-3), pp. 395-401 (2010).
- U.S. Environmental Protection Agency, *Leaking Underground Storage Tank (LUST) Trust Fund*, (2014). <http://www.epa.gov/oust/ltfacts.htm>.
- Lecomte, P., *The Polluted Sites: Treatment of Soil and Groundwater*, Ed. Tec & Doc, Lavoisier (1995).
- Chilingar, G.V., Loo, W.W., Khilyouk, L.F. and Katz, S.A. "Electrobioremediation of soils Contaminated with hydrocarbon sand metals: Progress report", *Energy Sources*, **19**, pp. 129-146 (1997).
- Gan, S., Lau, E.V. and Ng, H.K. "Remediation of soils contaminated with polycyclic Aromatic hydrocarbons (PAHs)", *J. Hazard. Mater.*, **172**(2-3), pp. 532-549 (2009).
- Megharaj, M., Ramakrishnan, B., Venkateswarlu, K., Sethunathan, N. and Naidu, R. "Bioremediation approaches for organic pollutants: A critical perspective", *Environ. Int.*, **37**(8), pp. 1362-1375 (2011).
- Acar, Y.B. and Alshawabkeh, A.N. "Principles of electrokinetic remediation", *Environ. Sci. Technol.*, **27**(13), pp. 2638-2647 (1993).
- Reddy, K.R. and Cameselle, C., *Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils, Sediments and Groundwater*, Wiley (2009).
- Virkutyte, J., Sillanpaa, M. and Latostenmaa, P. "Electrokinetic soil remediation, critical review", *Sci. Total Environ.*, **289**(1-3), pp. 97-121 (2002).
- Yeung, A.T. "Contaminant extractability by electrokinetics", *Environ. Eng. Sci.*, **23**(1), pp. 202-224 (2006).
- Yeung, A.T. "Remediation technologies for contaminated sites", in: Chen Y., Tang X., Zhan L. (Eds.), *Advances in Environmental Geotechnics, Proceedings of the International Symposium on Geoenvironmental Engineering in Hangzhou, China* pp. 328-369 (2009).
- Fan, G., Cang, L., Fang, G. and Zhou, D. "Surfactant and oxidant enhanced electrokinetic remediation of a PCBs polluted soil", *Separation and Purification Technology*, **123**, pp. 106-113 (2014).
- Lin, S.C. "Biosurfactants: Recent advances", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **66**(2), pp. 109-120 (1996).
- Seyed Razavi, S.N., Khodadadi, A. and Ganjidoust, H. "Removal of crude oil from soil by biosurfactant", *Treatment of Soil Contaminated With Crude - Oil Using Biosurfactants*, **37**(60), pp. 107-116 (2011).
- Mulligan, C.N., Yong, R.N. and Gibbs, B.F. "Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: An evaluation", *Engineering Geology*, **60**(1-4), pp. 193-207 (2001).
- Mulligan, C.N. "Environment application for biosurfactants", *Environmental Pollution*, **133**(2), pp. 183-198 (2005).
- Mehrasbi, M., Bazayar, M., Nadafi, K., Mohamadian Fazli, M. and Asadi, A. "Evaluation of the efficiency of Brij 35 and Tween 80 surfactants in treatment of soil contaminated with gas oil", *Health and Environment*, **6**(2), pp. 211-220 (2013).
- Sabatini, D.A., Knox, R.C. and Harwell, J.H. "Emerging technologies in surfactant-enhanced subsurface remediation", In: D.A. Sabitini, R.C. Knox, J.H. Harwell (Eds.), *Surfactant-enhanced Subsurface Remediation: Emerging Technologies*, ACS Symposium Series 594, American Chemical Society, Washington, DC, pp. 1-8 (2009).
- Khalladi, R., Benhabiles, O., Bentahar, F. and Moulai-Mostefa, N. "Surfactant remediation of diesel fuel polluted soil", *Hazardous Materials*, **164**(2-3), pp. 1179-1184 (2009).
- Peng, S., Wu, W. and Chen, J. "Removal of PAHs with surfactant-enhanced soil washing: Influencing factors and removal effectiveness", *Chemosphere*, **82**(8), pp. 1173-1177 (2011).
- Saichek, R.E. and Reddy, K.R. "Surfactant-enhanced electrokinetic remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons in heterogeneous subsurface environments", *Environ. Eng. Sci.*, **4**(5), pp. 327-339 (2005).
- Wan, J., Li, Z., Lu, X. and Yuan, S. "Remediation of a hexachlorobenzene-contaminated soil by surfactant-enhanced electrokinetics coupled with microscale Pd/Fe PRB", *Hazardous Materials*, **184**(1-3), pp. 184-190 (2010).
- Hahladakis, J.N., Lekkas, N., Smponias, A. and Gidaracos, E. "Sequential application of chelating agents and innovative surfactants for the enhanced electroremediation of real sediments from toxic metals and PAHs", *Chemosphere*, **105**, pp. 44-52 (2014).
- Wan, J., Yuan, S., Chen, J., Li, T., Lin, L. and Lu, X. "Solubility-enhanced electrokinetic movement of hexachlorobenzene in sediments: A comparison of cosolvent and cyclodextrin", *J. Hazard. Mater.*, **166**(1), pp. 221-226 (2009).
- Park, J.Y., Lee, H.H., Kim, S.J., Lee, Y.J. and Yang, J.W. "Surfactant-enhanced electrokinetic removal of phenanthrene from kaolinite", *J. Hazard. Mater.*, **140**(1-2), pp. 230-236 (2007).
- Karagunduz, A., Gezer, A. and Karasuloglu, G. "Surfactant enhanced electrokinetic remediation of DDT from soils", *Sci. Total Environ.*, **385**(1-3), pp. 1-11 (2007).

28. Urum, K., Pekdemir, Y. and Copur, M. "Optimum conditions for washing of crude oil contaminated soil with biosurfactants solutions", *Trans. IChemE.*, **81B**(3), pp. 203-209 (2003).

29. Urum, K., Grigson, S., Pekdemir, T. and McMenamy, S. "A comparison of the efficiency of different surfactants for removal of crude oil from contaminated soils", *Chemosphere*, **62**(9), pp. 1403-1410 (2006).

30. http://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_dodecyl_sulfate.

31. www.wilksIR.com

32. Asadi, A., Huat, B.B.K., Hassim, M.M., Mohamed, T.A.M., Hanafi, M.M., Shriatmadari, N. "Electroosmotic phenomena in organic soils", *Am. J. Environ. Sci.*, **5**(3), pp. 310-314 (2009).

33. Salehian, E., Khodadadi, A. and Ganjidoust, H. "Remediation possibility of soil contaminated with gas oil by surfactants using experimental pilot", *Environmental Science and Technology*, **4**(1), pp. 73-82 (2012).

Archive of SID