

## اثر کنترل pH بر اصلاح الکتروسینتیکی یک خاک ریزبافت آلوده به نفت خام

محسن فرحبخش<sup>۱\*</sup>، هادی شیخ پوری<sup>۲</sup>، مهرا ن کیانی راد<sup>۳</sup>

۱. دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد سابق گروه علوم و مهندسی خاک، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران

۳. هیئت علمی سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۹/۱۲ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۶/۲/۲۶ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۶/۸/۱۲)

### چکیده

امروزه آلودگی خاک‌های حاوی هیدروکربن‌های نفتی از مهم‌ترین مشکلات زیست‌محیطی به شمار می‌رود. به‌منظور حذف این ترکیبات از خاک راهکارهای مختلف از جمله استفاده از فرایند الکتروسینتیک بکار می‌رود. نتیجه فرایند الکتروسینتیک در خاک حرکت آب، یون‌ها و ذرات باردار در اثر ایجاد اختلاف پتانسیل الکتریکی می‌باشد. در این پژوهش اثر کنترل pH در کاتولیت و آنولیت بر فرایند اصلاح الکتروسینتیکی یک خاک رسی آلوده به هیدروکربن‌های نفتی به طول ۳۰ سانتی‌متر، مورد ارزیابی قرار گرفت. بدین منظور دو آزمایش با شرایط بدون کنترل pH و با کنترل pH (در محدوده ۶ تا ۹) در الکترولیت آب مقطر انجام شد. غلظت اولیه هیدروکربن‌های نفتی در خاک، پنج درصد در نظر گرفته شد. اندازه‌گیری مقدار و نوع هیدروکربن‌های نفتی در خاک با استفاده از دستگاه GC/MS انجام شد. نتایج این بررسی نشان داد در هر دو آزمایش پس از ۳۰ روز با اعمال اختلاف پتانسیل یک  $V_{cm}^{-1}$ ، بیشترین درصد خروج مربوط به نواحی مجاور آند و کمترین جابجایی در میانه ستون مشاهده گردید. میانگین حذف هیدروکربن‌های نفتی از ستون آزمایش اول ۱۶/۶۷ درصد و در آزمایش دوم، ۳۱/۵ درصد مشاهده شد که بیانگر اهمیت نقش تنظیم pH در فرایندهای اصلاح الکتروسینتیک است. همچنین در آزمایش دوم، بطور میانگین ۲۶٪ از هیدروکربن‌های پارافینی و ۳۷٪ از هیدروکربن‌های آروماتیک نفتالینی از کل ستون خاک خارج شدند.

واژه‌های کلیدی: الکتروسینتیک؛ آلودگی نفتی؛ هیدروکربن‌های نفتی؛ کنترل pH، کاتولیت و آنولیت

### مقدمه

امروزه آلودگی محیط‌زیست به‌عنوان یکی از مباحث بسیار مهم در زندگی بشر مطرح است. رشد روزافزون جمعیت و توسعه شهرها، گسترش صنایع و بهره‌برداری نامحدود از منابع طبیعی، از عوامل مهم فزاینده آلاینده‌ها به حساب می‌آیند (Reilley *et al.*, 1996). از میان آلاینده‌ها، هیدروکربن‌های نفتی از رایج‌ترین آلوده‌کننده‌های آب و خاک محسوب می‌شوند (USEPA, 2000). انباشته شدن این مواد در طبیعت به ویژه در خاک به سبب سمیت آنها نگران‌کننده است. سمیت این مواد به علت ویژگی‌هایی مثل سرطان‌زا بودن، جهش‌زایی و تجمع آنها در اندام‌ها و از سوی دیگر کاهش پتانسیل بالفعل این خاک‌ها جهت استفاده بهینه در کشاورزی و تولید محصول مورد توجه قرار گرفته است. با توجه به مشکلات ذکر شده و توجه به اصل حفظ بهداشت و سلامت جامعه، لزوم پاک‌سازی محیط‌زیست از این آلاینده‌ها امری ضروری است (Berg and Webster, 1998).

اصلاح خاک‌های آلوده به هیدروکربن‌های نفتی، به علت ناهمگنی خاک و حجم بالای موادی که باید اصلاح شوند، بسیار پرهزینه و وقت‌گیر است و اکثر روش‌های بکار رفته برای اصلاح این خاک‌ها فاقد کارایی لازم بوده است. سرعت بالا، هزینه مورد نیاز و قابلیت کاربری زمین در آینده سبب شده است تا روش اصلاح الکتروسینتیکی مورد توجه قرار گیرد (Pamukcu and Wittle, 1994). در حال حاضر با توجه به سهولت استفاده از این روش، تحقیقات در دنیا به این روش اختصاص یافته است (Saichek and Reddy, 2005).

الکتروسینتیک روشی فیزیکی برای استخراج آلاینده‌ها اعم از ترکیبات شیمیایی آلی و معدنی از مکان‌های آلوده مانند خاک، رسوبات، لجن و آبهای زیرزمینی می‌باشد. نتیجه فرآیند الکتروسینتیک در خاک، حرکت آب، یونها و ذرات باردار در اثر اعمال پتانسیل الکتریکی است. اعمال پتانسیل الکتریکی سبب انتقال آلاینده‌ها از طریق مکانیسم‌های مختلفی مانند مهاجرت الکتریکی (electromigration)، الکترواسمز (electroosmosis) و الکتروفورز (electrophoresis) (شکل ۱) می‌شود (Acar and

ناحیه می‌شود. سرعت حرکت یون‌های هیدروژن تقریباً دو برابر یون‌های هیدروکسیل می‌باشد و در صورتی که ظرفیت بافری خاک باعث تأخیر در انتقال جبهه اسیدی نشود، حرکت یون‌های هیدروژن در طول ستون خاک، حالت اسیدی را حکمفرما می‌کند (Reddy and Saichek, 2003).

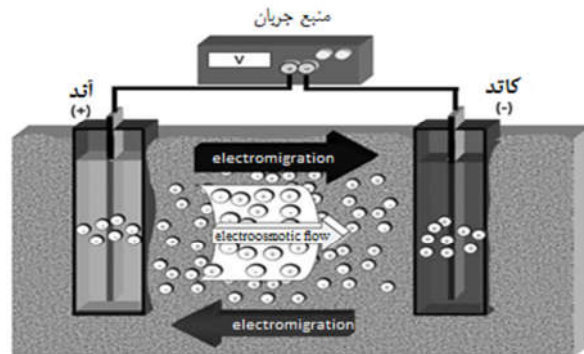
برخی از آلاینده‌های آلی به دلیل حلالیت در آب و یا به علت قطبی بودن، از سطح خاک جدا شده و بوسیله جریان الکترواسمز در خاک به حرکت در می‌آیند و در انتهای مسیر خود می‌تواند از کاتولیت خارج شوند. بدیهی است که بازدهی سامانه الکتروسینتیک در حذف آلاینده‌های آلی به میزان حلالیت و یا قطبی بودن آنها بستگی دارد (Pamukcu *et al.*, 1997).

از مزایای فرآیند الکتروسینتیک می‌توان به درجا بودن روش، قابلیت استفاده در خاک‌های با غلظت بالای آلاینده‌های آلی و معدنی، قابل کاربرد در خاک‌های با نفوذپذیری کم، خاک-های اشباع و غیراشباع و همچنین رسوبات دریایی و لجن‌ها اشاره کرد. از معایب عمده آن نیز می‌توان به تغییرات شدید pH در طی فرآیند و کارایی پایین در خاک‌های با رطوبت کم اشاره کرد که می‌توان با استفاده از عوامل کنترل‌کننده pH کارایی فرآیند را بهبود بخشید (Acar and Alshwabkeh, 1993; Saichek and Reddy, 2003).

روش الکتروسینتیک نخستین بار در سال ۱۸۰۸ در یک سیستم آب-رس گزارش شد. در سال‌های اخیر مطالعات در مقیاس آزمایشگاهی، کارایی روش الکتروسینتیک برای حذف آلاینده‌های مختلف مانند فلزات سنگین (Bahemmat *et al.*, 2011) و آلاینده‌های آلی از خاک را نشان داده است (Saichek and Reddy, 2005). در تحقیقات صورت گرفته کارایی این روش برای حذف هیدروکربن‌های نفتی بخصوص بنزین در خاک بررسی و نتیجه‌گیری شد که برخی از مشتقات نفتی به‌وسیله این فرآیند قابل حذف، اما برخی از آنها بخوبی حذف نمی‌شوند. نقش مکانیسم الکترواسمز طی اصلاح الکتروسینتیک در حذف هیدروکربن‌های نفتی در یک خاک رسی مورد تأیید قرار گرفت (Eykholt and Daniel 1994, Li and Chen, 2002).

با توجه به قابلیت روش الکتروسینتیک در حذف انواع آلاینده‌های آلی، اغلب تحقیقات به سمت بهینه‌سازی و رفع محدودیت‌های آن سوق یافته است. همان‌طور که ذکر شد، تغییرات شدید pH در الکترولیت‌ها، بیشترین اثر را بر فرآیند اصلاح الکتروسینتیک خاک دارد. از جمله می‌توان به تأثیر pH بر جریان منفذی و جهت جریان الکترواسمز، جذب و واجذب آلاینده‌ها از سطوح ذرات خاک، تشکیل کمپلکس و رسوب

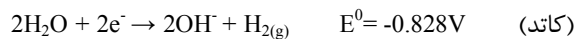
(Alshwabkeh, 1993). مهاجرت الکتریکی، انتقال یون‌ها و مولکول‌های قطبی تحت تأثیر میدان الکتریکی به سمت الکتروود با بار مخالف، الکترواسمز جریان سیال یونی تحت تأثیر میدان الکتریکی نسبت به یک سطح باردار و الکتروفورز، حرکت کلونید باردار مانند رس به سمت الکتروود با بار مخالف در یک میدان الکتریکی است. حرکت از طریق الکتروفورز در سیستم خاک بسیار جزئی است.



شکل ۱. مکانیسم‌های فرآیند الکتروسینتیک (Pazos *et al.*, 2010)

در اثر حرکت یون‌ها و ذرات باردار به سمت قطب‌های غیرهمنام، مولکول‌های آب همراه با آنها به حرکت در می‌آید. از سوی دیگر به علت وجود بار منفی در سطح ذرات رس، حرکت یونهای مثبت و در نتیجه مولکول‌های آب به سمت کاتد، به‌صورت جریان حاکم مشاهده می‌گردد (Acar *et al.*, 1995). الکترواسمز فرآیند غالب انتقال آلاینده‌های آلی است که به‌صورت محلول، سوسپانسیون، امولسیون و یا شکل‌های مشابه دیگر وجود دارند (Shapiro and Probst, 1993).

الکترولیز نیز از واکنش‌های شیمیایی تأثیرگذار است که در فرآیند الکتروسینتیک در مجاورت الکتروود رخ می‌دهد. در اثر ایجاد شرایط اکسیداسیون در آند، اکسیژن و یون هیدروژن و در نتیجه شرایط کاهش در کاتد، هیدروژن و یون هیدروکسیل تولید می‌شود (Acar and Alshwabkeh, 1993).



در نتیجه تولید یون‌های هیدروژن در آند و هیدروکسیل در کاتد، pH در مخزن آنولیت به کمتر از دو کاهش و در مخزن کاتولیت به بیش از ۱۲ افزایش می‌یابد. در مجاورت آند، یک جبهه اسیدی تولید می‌شود که با حرکت این جبهه همراه با جریان الکترواسمز، وارد محیط خاک شده و در طول ستون خاک به سمت کاتد حرکت می‌نماید، در حالی که در مجاورت کاتد در نتیجه فرآیند کاهش و تولید یون هیدروکسیل، جبهه بازی ایجاد شده که باعث رسوب یونها و سایر آلاینده‌ها در این

خاک پس از آلوده شدن دو هفته در شرایط آزمایشگاه در طرف درب بسته قرار داده شد و پس از این مدت مخلوط تهیه شده در فضای باز خوب هم‌زده شد تا حلال به‌طور کامل از خاک تبخیر گردد. با توجه به اینکه امکان دارد بخش کوچکی از هیدروکربن‌های نفتی در زمان هم‌زدن خاک، همراه حلال از خاک خارج شوند، پس از تبخیر کامل حلال، غلظت هیدروکربن‌های نفتی موجود در خاک دوباره اندازه‌گیری شد.

برای اجرای فرآیند الکترواستاتیکی، مخزنی از جنس پلکسی‌گلس به ابعاد  $20 \times 10 \times 5$  سانتیمتر که توسط دو صفحه مشبک به سه قسمت تقسیم شده بود ساخته شد. برای جلوگیری از ورود خاک آلوده از ستون خاک به درون مخزن‌ها، از کاغذ صافی استفاده گردید. جهت ورود و خروج مایع پیش برنده در طول ستون و نگاهداشتن خاک در شرایط اشباع، شیرهایی در دو طرف مخزن تعبیه و به منظور ثابت نگاهداشتن رطوبت خاک در طول ستون، از بطری ماریوت استفاده گردید (شکل ۲).

ولتاژ مورد نظر توسط یک منبع جریان الکتریکی از طریق دو الکتروود موجود در آنولیت و کاتولیت، به نمونه خاک اعمال شد و توسط یک مولتی‌متر به‌صورت روزانه کنترل گردید. الکترودهای بکار رفته از جنس گرافیت، به ابعاد  $1 \times 5 \times 10$  سانتی متر بود که توسط پایه در مخزن‌های آنولیت و کاتولیت نگه داشته شدند.

ویژگی‌های سیستم مورد استفاده در تحقیق در جدول (۲) ارائه شده است.

رسبی	بافت خاک
نفت خام	نوع آلاینده
۵٪	غلظت اولیه هیدروکربن‌های نفتی
گرافیت	نوع الکتروود
$1 \text{ Vcm}^{-1}$	ولتاژ
۳۰ روز	مدت زمان آزمایش

به منظور بررسی میزان تأثیر pH بر کارایی حذف هیدروکربن‌های نفتی از خاک توسط فرآیند الکترواستاتیکی دو آزمایش، یکی بدون کنترل pH و دیگری همراه با کنترل pH انجام گرفت (جدول ۳). در آزمایش دوم به‌منظور کنترل pH در آنولیت و کاتولیت، به ترتیب از سود نیم نرمال و اسید نیتریک نیم نرمال استفاده گردید. پس از شروع آزمایش و برقراری جریان الکتریکی، تغییرات pH توسط دستگاه pH متر (مدل Metrohm 744) به‌طور روزانه اندازه‌گیری و کنترل pH برای تیمار مربوطه انجام گرفت.

گونه‌های شیمیایی و غیره اشاره کرد. محققین زیادی نشان دادند وقتی که  $\text{H}^+$  تولید شده در آنولیت وارد خاک شود باعث کاهش جریان الکترواستاتیکی شده و یون  $\text{OH}^-$  نیز با تشکیل هیدروکسیدهای نامحلول فلزی باعث رسوب آلاینده‌ها در مجاور کاتد می‌شود (Shapiro and Probst, 1995؛ Acar et al., 1995). بنابراین کنترل pH در کاتولیت و آنولیت، محیط مناسبی را برای محلول نگه‌داشتن آلاینده‌ها فراهم می‌آورد و با تنظیم pH در این دو الکتروود، کارایی سامانه را می‌توان افزایش داد (Saichek and Reddy, 2003).

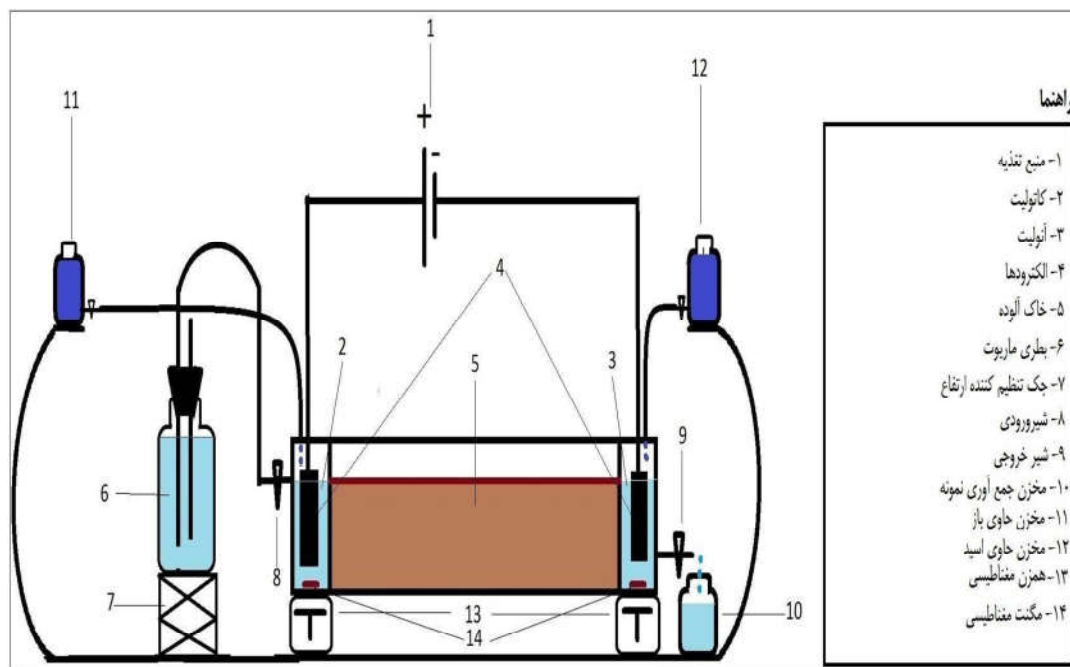
هدف تحقیق حاضر، ارزیابی تأثیر کنترل pH در کاتولیت و آنولیت جهت افزایش کارایی اصلاح یک خاک ریزبافت آلوده به هیدروکربن‌های نفتی در مقیاس آزمایشگاهی می‌باشد.

### مواد و روش‌ها

با توجه به هدایت هیدرولیکی پایین و جذب بالای آلاینده‌های آلی در سطح ذرات رس، یک خاک ریزبافت از عمق ۳۰ سانتی‌متری اطراف پالایشگاه نفت تهران برای این تحقیق انتخاب شد. خاک نمونه‌برداری شده پس از هوا خشک شدن از الک دو میلی‌متری عبور داده شد. به‌منظور آگاهی از مشخصات اولیه خاک، برخی از ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی خاک به روش‌های مرسوم اندازه‌گیری شد که نتایج آن در جدول (۱) ارائه شده است (Nelson, 1982؛ Bouyoucos, 1962؛ Nelson, 1996 and Sommers, 1996). شوری خاک مورد استفاده زیاد بود و در این حالت به دلیل حضور یون کلراید احتمال خطای مثبت در اندازه‌گیری کربن آلی وجود دارد.

۲۰	شن (%)
۳۶	سیلت (%)
۴۴	رس (%)
$18/48$	ظرفیت تبادل کاتیونی ( $\text{cmolc kg}^{-1}$ )
$47/2$	قابلیت هدایت الکتریکی ( $\text{dS m}^{-1}$ )
$1/3$	کربن آلی (%)
$11/25$	کربنات کلسیم معادل (%)
$38/7$	رطوبت اشباع (%)
$7/56$	pH گل اشباع

به‌منظور آلوده نمودن خاک در سطح ۵٪، از نفت خام پالایشگاه تهران استفاده گردید. جهت آلوده کردن بهتر خاک از حلال پترولیوم اتر که حلال بسیار مناسبی برای نفت بوده و پس از اختلاط با خاک کاملاً از محیط خاک تبخیر می‌شود، استفاده شد.



شکل ۲. سیستم اجرایی الکتروسینتیک در تحقیق انجام شده

جدول ۳. شرایط آزمایش‌های انجام شده

اشباع کننده خاک	محلول کاتولیت	محلول آنولیت
آب مقطر	-	-
آب مقطر	HNO <sub>3</sub> 0.5 N	NaOH 0.5 N

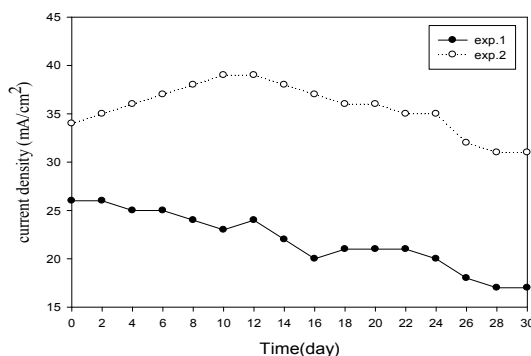
### نتایج و بحث

در اثر اعمال پتانسیل الکتریکی به خاک، ویژگی‌های خاک از قبیل pH، دما، درصد رطوبت خاک و سرعت و شدت جریان الکترواسمز تغییر خواهد کرد.

همان‌طور که اشاره شد در طی فرآیند الکتروسینتیک، در نتیجه الکترولیز آب و تولید یون‌های هیدروژن در آنولیت، با گذشت زمان غلظت H<sup>+</sup> افزایش یافته و در نتیجه pH این ناحیه کاهش می‌یابد، در مقابل در کاتد، به علت تشکیل یون‌های هیدروکسید، pH این ناحیه، به شدت افزایش خواهد یافت. در آزمایش اول که کنترل pH صورت نگرفت، تغییرات pH بسیار چشمگیر بود. با افزایش غلظت H<sup>+</sup> و OH<sup>-</sup> به ترتیب در آنولیت و کاتولیت، یک جبهه اسیدی از سمت آند و یک جبهه بازی از سمت کاتد به درون خاک حرکت کرده و با توجه به اینکه تحرک یونی پروتون ۱/۸ برابر تحرک یون هیدروکسید است (Saichek and Reddy, 2003)، لذا جبهه اسیدی با سرعت بیشتری نسبت به جبهه بازی در امتداد ستون خاک پیشروی کرده و در ناحیه نزدیک به کاتد (۲۰ تا ۲۵ سانتیمتری از سمت آند)، این دو جبهه به هم رسیدند. لذا در بیشتر طول ستون خاک شرایط اسیدی حاکم بود. در مقابل در مجاورت کاتد، مقدار pH به شدت افزایش یافت و با رسوب فلزات و سایر آلاینده‌ها در این ناحیه، یک لایه متراکم تشکیل شد که این لایه از سرعت جریان

پس از پایان کار، از فواصل پنج سانتی‌متری از ستون خاک نمونه‌برداری انجام و pH و مقدار رطوبت در این شش نمونه اندازه‌گیری شد و هیدروکربن‌های نفتی از نمونه‌های خاک استخراج گردید (Schwab *et al.*, 1999). برای این منظور به دو گرم خاک هوا خشک آلوده به هیدروکربن‌های نفتی، ۱۰ میلی-لیتر حلال دی‌کلرومتان/استون (نسبت حجمی ۱:۱) اضافه و به مدت یک ساعت در دور ۱۲۰ دور در دقیقه در تکان‌دهنده رفت و برگشتی قرار داده شد. سپس نمونه به مدت ۱۰ دقیقه در ۱۰۰۰۰ دور در دقیقه، سانتریفیوژ و محلول رویی با احتیاط جمع‌آوری شد و پس از سه بار انجام مراحل بالا، محلول در ظرف سر بسته تا زمان قرائت در یخچال نگهداری شد. به منظور اندازه‌گیری مقدار و نوع هیدروکربن‌های نفتی خطی، نفتالن و غیره در عصاره‌های استخراج شده از خاک، از دستگاه کروماتوگراف گازی-طیف سنج جرمی (GC/MS) Agilent مدل‌های 6890N و 5973N با ستونی به طول ۳۰ متر و قطر داخلی ۰/۲۵ میلی‌متر در محدوده دمایی ۶۰ تا ۳۲۵ درجه سانتی‌گراد استفاده شد.

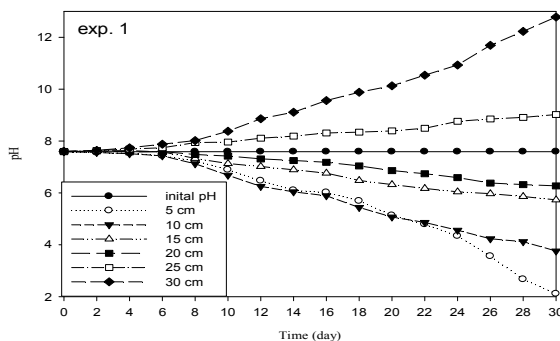
هیدروکسیدهای فلزی تشکیل شده تا حدود زیادی مانع عبور جریان الکتریکی گردید (Reddy and Saichek, 2003). نتایج حاصل از آزمایش نشان داد که در شرایط مختلف اعمال میدان الکتریکی، شدت جریان در طول نمونه خاک متفاوت می‌باشد. در آزمایش اول با توجه به تشکیل رسوب فلزات و آلاینده‌های آلی در مجاورت کاتد و همچنین حرکت معکوس جریان الکترواسمز به علت pH پایین در مجاورت آنند، شدت جریان الکتریکی ضعیف‌تری نسبت به آزمایش دوم مشاهده شد. همچنین با توجه به اینکه در آزمایش دوم از محلول‌های سدیم هیدروکسید و اسید نیتریک به منظور کنترل pH استفاده شد، این محلول‌ها به‌طور مستقیم باعث افزایش شدت جریان الکتریکی در طول ستون خاک شده و در نتیجه، شدت جریان در آزمایش دوم بیشتر از آزمایش اول بدست آمد. همچنین با توجه به اینکه در پایان دوره، از غلظت سایر یون‌های موجود در خاک به علت خروج آنها از محلول خاک و یا رسوب در مجاورت کاتد کاسته شد، در اواخر دوره شدت جریان الکتریکی کاهش یافت (شکل ۴).



شکل ۴. تغییرات شدت جریان الکتریکی در طول ستون خاک در طی فرآیند الکترواستاتیکی

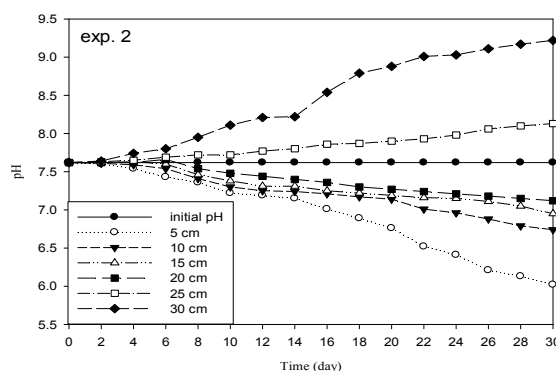
از دیگر پیامدهای اعمال پتانسیل الکتریکی به خاک، تغییر دمای محیط خاک می‌باشد. دما می‌تواند بر قابلیت هدایت الکتریکی، تحرک یونی، سرعت و شدت جریان الکترواسمز و همچنین واکنش‌های جذب اثر گذاشته و ممکن است خروج آلاینده‌ها را افزایش دهد و یا به تأخیر بیاندازد (Eykholt and Daniel, 1994). در این تحقیق بیشترین تغییرات دمایی، مربوط به آزمایش اول بود. در نتیجه فرآیند الکترواسمز در مجاورت آنند، با توجه به اینکه این واکنش گرمازا بوده، بخشی از افزایش دما را سبب گردید و بخشی دیگر نیز مربوط به عبور جریان الکتریکی از خاک بود که در آزمایش اول به دلیل مقاومت بیشتر خاک در مقابل جریان، گرمای بیشتری تولید شده و دمای خاک را بالا

الکترواسمزی که به سمت کاتد در حرکت بود، کاسته و باعث کاهش کارایی جابجایی هیدروکربن‌های نفتی در طول ستون خاک شد (شکل ۳ الف). در مجاورت آنند نیز به علت کاهش شدید pH جریان الکترواسمز به‌صورت معکوس اتفاق افتاده و کارایی حذف هیدروکربن‌های نفتی از خاک را کاهش داد.



شکل ۳ الف. تغییرات pH در طول ستون خاک بدون کنترل pH در فرآیند الکترواستاتیکی

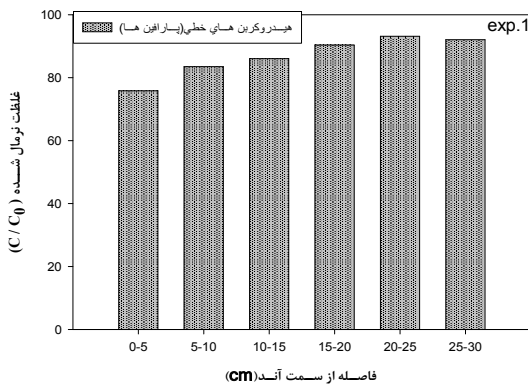
اما زمانی که کنترل pH صورت گرفت، از تغییرات pH در طول ستون خاک جلوگیری شد، لذا در آنند تا حد زیادی از وقوع جریان الکترواسمز به‌صورت معکوس، جلوگیری شد و در کاتد نیز تشکیل لایه متراکم به تعویق افتاد و در نهایت کارایی حذف هیدروکربن‌های نفتی در طول ستون خاک نسبت به آزمایش اول، بالاتر بود (شکل ۳ ب).



شکل ۳ ب. تغییرات pH در طول ستون خاک همراه با کنترل pH در فرآیند الکترواستاتیکی

در طول آزمایش ولتاژ بکار رفته ثابت بود ولی اختلاف پتانسیل در نقاط مختلف خاک به‌طور قابل توجهی متغیر و تا حدود زیادی غیر قابل کنترل بود. علت این تغییرات واکنش‌های حاکم در زمان برقراری میدان الکتریکی در دو سر الکترودها بود که موجب حرکت یونها و جریان منفذی درون خلل و فرج خاک می‌شد و در نتیجه، خاک مقاومت‌های متغیری نشان می‌داد. همچنین به علت افزایش pH در مجاورت کاتد، رسوبات

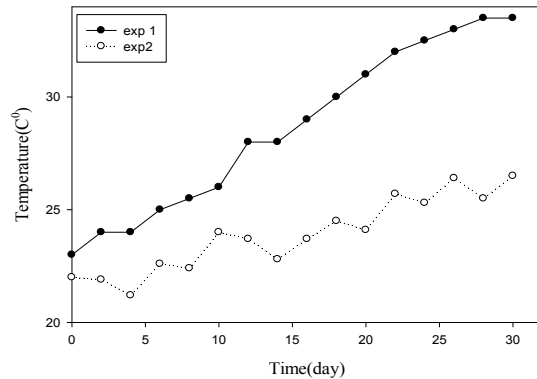
در آزمایش اول با توجه وقوع الکترولیز در الکترولیت‌ها و عدم کنترل pH، غلظت یون  $H^+$  در آند افزایش یافته و pH به شدت اسیدی شد. همچنین در مجاورت کاتد، به علت تولید یون‌های هیدروکسیل، pH به شدت افزایش یافت و از آنجا که سرعت جریان الکترواسمز تابع تغییرات pH می‌باشد، لذا در آغاز فرآیند الکتروسینتیک، با توجه به اینکه شدت جریان الکتریکی نسبتاً بالا است در نتیجه سرعت جریان الکترواسمز نیز بالا بود و آن مقدار از آلاینده‌ها که وارد فاز محلول شده بودند همراه جریان منفذی از خاک خارج شد. با گذشت زمان و رسوب آلاینده‌ها در مجاور کاتد و فشرده شدن این ناحیه، از شدت جریان الکتریکی کاسته شده و لذا سرعت جریان الکترواسمز نیز کاهش یافته و لذا رسوب هیدروکربن‌های نفتی در این ناحیه نیز بیشتر بود. نتایج نشان داد که کارایی جابجایی هیدروکربن‌ها در مجاورت آند بالاتر از بقیه نقاط بوده و با پیشروی به سمت کاتد، مقدار خروج این آلاینده‌ها کمتر شده و در فاصله ۲۰ سانتیمتری از سمت آند تا ناحیه مجاور کاتد، حداقل جابجایی بدست آمد. به‌طور میانگین کارایی خروج هیدروکربن‌های پارافینی از کل ستون خاک، ۱۳/۹ درصد به دست آمد و بیشترین جابجایی مربوط به ناحیه ۵ سانتیمتری (با ۲۴/۷ درصد) از سمت آند بود (شکل ۷- الف).



شکل ۷ الف. غلظت هیدروکربن‌های خطی (پارافین‌ها) در طول ستون خاک در آزمایش اول (بدون کنترل pH)

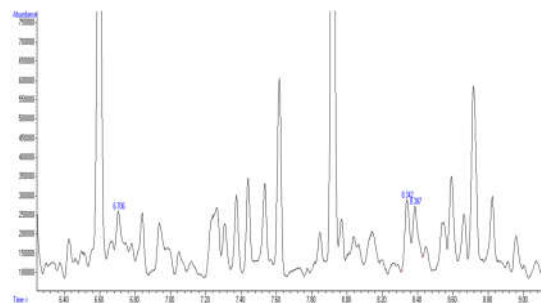
همچنین با توجه به حلالیت بالاتر هیدروکربن‌های آروماتیک نسبت به هیدروکربن‌های آلیفاتیک، کارایی این ترکیبات، بیشتر بوده و به‌طور میانگین ۱۹/۴۴ درصد ترکیبات از کل ستون خاک خارج شدند و باز بیشترین مقدار خروج (با ۳۱/۴ درصد)، مربوط به ناحیه مجاور آند بود (شکل ۷ ب).

می‌برد. همچنین با افزایش pH در کاتد و رسوب آلاینده‌ها در این ناحیه، سرعت جریان الکترواسمز متوقف شده و لذا با توجه به مقاومت بیشتر در برابر جریان الکترواسمز، در این ناحیه بیشترین افزایش دما مشاهده شد. در آزمایش دوم با توجه به کنترل نسبی تغییرات pH، تغییرات دمایی در طول ستون خاک کمتر مشاهده شد. در هر دو آزمایش، بیشترین دمای ثبت شده مربوط به پایان دوره و در مجاورت کاتد بود (شکل ۵).



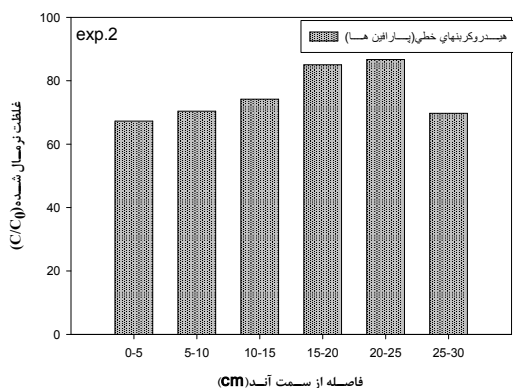
شکل ۵. تغییرات دمایی در طول ستون خاک در فرآیند الکتروسینتیک

پس از جدا کردن برش‌های سنگین مانند آسفالتین و رزین‌ها از نفت خام با توجه به نتایج حاصل از آنالیزهای صورت گرفته روی نفت خام سبک، بیشترین ترکیبات باقیمانده موجود در نفت خام، هیدروکربن‌های آلیفاتیک از نوع پارافین‌ها با فرمول  $C_nH_{2n+2}$  بود. از این ترکیبات می‌توان به ان-هگزان ( $C_6H_{14}$ )، ان-دودکان ( $C_{12}H_{26}$ )، هگزا دکان ( $C_{16}H_{34}$ )، ای‌کوزان ( $C_{20}H_{42}$ ) اشاره کرد. همچنین مقدار کمی از فلزات سنگین از جمله سرب، آهن، منگنز، نیکل، کادمیوم مشاهده شد. علاوه بر موارد بالا، سهم کوچکی از غلظت کل هیدروکربن‌های نفتی موجود در خاک، به هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای از نوع مشتقات نفتالین اختصاص یافته بود و سایر ترکیبات هیدروکربنی آروماتیک چند حلقه‌ای بسیار ناچیز بودند. شکل (۶) پیک‌های بدست آمده در یکی از نمونه‌ها را که محل نفتالین در آن مشخص شده است را نشان می‌دهد.

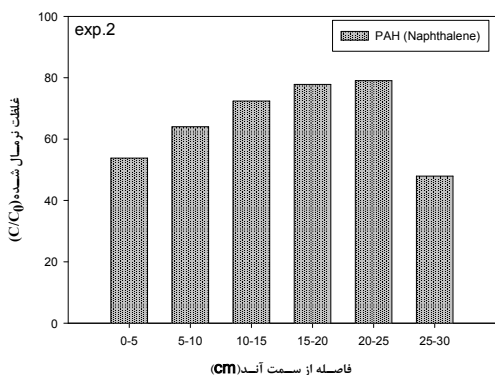


شکل ۶. پیک‌های نفتالین بدست آمده از دستگاه GC/MS

کیلوگرم بود، با کاربرد سود ۰/۱ و ۰/۰۱ مولار در آند و آب در کاتد به عنوان عامل ارتقاء دهنده، با ایجاد جریان الکتریکی یک دو ولت بر سانتی متر، توانستند ۹۰٪ هیدروکربن‌های آروماتیک را با استفاده از جریان دوره‌ای دو ولت بر سانتی متر از خاک حذف کنند. با توجه به نتایج بدست آمده در تحقیق حاضر، درصد خروج هیدروکربن‌های خطی در میانه ستون پایین‌تر از نقاط دیگر بود که از دلایل آن می‌توان به ضعیف بودن جریان الکترواسمز در این نواحی و همچنین جذب سطحی دوباره هیدروکربن‌هایی که از سایر نقاط خاک همراه با جریان الکترواسمز در طول ستون خاک حرکت می‌کنند، اشاره کرد. در این آزمایش نیز به طور میانگین، ۲۶٪ از هیدروکربن‌های خطی (پارافین‌ها) از ستون خاک خارج شد. همچنین میانگین حذف هیدروکربن‌های آروماتیک نفتالینی از کل ستون خاک، ۳۷٪ بود.



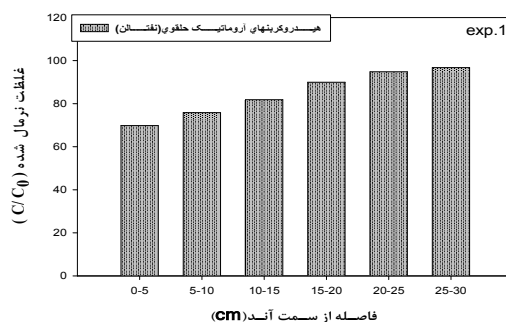
شکل ۸ الف. غلظت هیدروکربن‌های خطی در طول ستون خاک در آزمایش دوم (همراه با کنترل pH)



شکل ۸ ب. غلظت هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی (نفتالین) در طول ستون خاک در آزمایش دوم (همراه با کنترل pH)

#### نتیجه‌گیری کلی

کنترل pH برای بالا بردن کارایی حذف آلاینده‌های آلی از خاک به روش الکترواستاتیکی بسیار مهم است. در این تحقیق با کنترل pH در الکترواستاتیکی تا حد زیادی کارایی حذف



شکل ۷ ب. غلظت هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی (نفتالین) در طول ستون خاک در آزمایش اول (بدون کنترل pH)

در آزمایش دوم نتایج حاصل از فرآیند اصلاح الکترواستاتیکی همراه با کنترل pH در خاک‌های آلوده نشان داد که با توجه به کنترل pH و جلوگیری از تغییرات شدید آن در طول ستون خاک، درصد قابل توجهی از هیدروکربن‌های نفتی همراه با جریان الکترواسمز از ستون خاک خارج شدند. همچنین در این آزمایش با توجه به کنترل pH در الکترواستاتیکی و جلوگیری از افزایش آن در مجاورت کاتد از رسوب آلاینده‌ها در این ناحیه تا حد زیادی جلوگیری شد و کارایی حذف هیدروکربن‌ها در مجاورت کاتد، نسبت به آزمایش اول افزایش یافت. همچنین در این آزمایش نیز، درصد بیشتری از ترکیبات آروماتیک همراه با جریان الکترواسمز از ستون خاک خارج شد. با توجه به اینکه ترکیبات پارافینی بیشتر به صورت خطی اند و حلالیت آنها نسبت به هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی پایین‌تر است، لذا درصد کمتری از این ترکیبات از ستون خاک خارج شدند. راندمان خروج این ترکیبات در نواحی مجاور الکترودها بیشتر از سایر نقاط بوده و با توجه به نزدیکی این نقاط به الکترودها و کنترل تغییرات pH در این نواحی، جریان الکترواسمز نیز در این نقاط بیشتر بوده و آلاینده‌هایی که با قدرت کمتری جذب سطح ذرات خاک شده بودند، همراه با جریان الکترواسمز از این نقاط خارج شدند.

شکل‌های (۸ الف و ب)، توزیع میانگین غلظت هیدروکربن‌های نفتی پارافینی و مشتقات نفتالینی در نقاط مختلف ستون خاک در طی فرآیند الکترواستاتیکی را نشان می‌دهد.

برای حذف هیدروکربن‌های نفتی از خاک مطالعات متعددی صورت گرفته است، نتایج بیانگر آن است که به وسیله این فرآیند برخی مشتقات نفتی قابل حذف می‌باشند اما بسیاری از آنها به خوبی حذف نمی‌گردند (Lambert, et al., 2001, Lu, et al., 2006, Marchal, et al., 2003, Reddy and Saichek, 2004)، در خاک‌های کائولینی آلوده به هیدروکربن‌های آروماتیک، که در آن غلظت هیدروکربن‌ها ۵۰۰ میلی‌گرم بر

در مجاور آند، بیشتر از سایر نواحی ستون خاک بود. با توجه به حلالیت پایین آلاینده‌های آلی مخصوصاً هیدروکربن‌های نفتی، جهت افزایش کارایی این روش اصلاحی، برای افزایش حلالیت و واجذب این آلاینده‌ها از سطح ذرات، از عوامل ارتقاءدهنده مانند سورفکتانت‌ها و نیز ادغام فرآیند الکتروسینتیک با سایر روشهای اصلاحی می‌توان استفاده کرد.

هیدروکربن‌ها از خاک افزایش یافت. با استفاده از اسید نیتریک ۰/۵ نرمال در محفظه کاتد و جلوگیری از تغییرات pH در این ناحیه تا حد زیادی از رسوب آلاینده‌ها و تشکیل لایه متراکم جلوگیری شد. همچنین در آنولیت با استفاده از سود ۰/۵ نرمال تا حد زیادی از کاهش pH و عکس‌شدن جریان الکترواسمز در این ناحیه جلوگیری شد و مقدار جابجایی و حذف هیدروکربن‌ها

## REFERENCES

- Acar, Y. B. and Alshawabkeh, A. N. (1993). Principles of electrokinetic remediation. *Environmental Science and Technology*, 27(13), 2638-2647.
- Acar, Y. B., Alshawabkeh, A., Marks, R., Puppala, S., Bricka, M. and Parker, R. (1995). Electrokinetic remediation: basics and technology status. *Journal of Hazardous Materials*, 40, 117-137.
- Bahemmat, M., Farahbakhsh, M. and Kianirad, M. (2011). Electrokinetically enhanced remediation of contaminated soil with Ni by use of humic acid and fulvic acid. In: *Proceedings of 12th Iranian Soil Science Congress*, 3-8 September, Tabriz University, Tabriz. Iran. (In Farsi)
- Berg, M. S and Webster, M. T. (1998). Release of petroleum hydrocarbon from bioremediated soil. *Journal of Soil Contamination*, 7, 675-695.
- Bouyoucos, C. J. (1962). Hydrometer method improved for making particle-size analysis of soil. *Agron. J.*, 54, 464-465.
- Eykholt, G. R. and Daniel, D. E. (1994). Impact of system chemistry on electroosmosis in contaminated soil. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 120(5), 797-815.
- Lambert, P., Fingas, M., Goldthorp, M. (2001). An Evaluation of Field Total Petroleum Hydrocarbon-Contaminated Soil by Composting in biopiles, *Environ. Pollut.* 409-411.
- Li, J. L. and Chen, B. H. (2002). Solubilization of model polycyclic aromatic hydrocarbons by nonionic surfactants. *Chemical Engineering Science*, 57(14), 2825-2835.
- Lu, S.j., Wang, H.Q., and Yao, Z.H. (2006). Isolation and characterization of gasoline-degrading bacteria from gas station leaking-contaminated soils, *Journal of Environmental Sciences*. 18: 969-972.
- Marchal, R., Penet, S., Solano-Serena, F., and Vandecasteele, J.P. (2003). Gasoline and Diesel Oil Biodegradation, *Oil & Gas Science and Technology*. 58 (4): 41-448.
- Nelson, R.E. (1982). Carbonate and gypsum. In A. L. Page (Ed.) *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties* (2nd ed.). (pp. 181-196). SSSA and ASA, Madison, WI.
- Nelson, D.W. and L.E. Sommers. (1996). Total carbon, organic carbon and organic matter. In A. L. Page (Ed.) *Methods of soil analysis, Part 2, Chemical and microbiological properties* (2nd ed.). (p.p. 539-580). SSSA and ASA, Madison, WI.
- Pamukcu, S. and Wittle, J. K. (1994). Electrokinetically enhanced in situ soil decontamination. In D. L. Wise and D. J. Trantolo (Eds.) *Remediation of Hazardous Waste Contaminated Soils* (p.p. 245-298). Marcel Dekker, New York.
- Pamukcu, S., Weeks, A. and Wittle, J. K. (1997). Electrochemical separation and stabilization of selected inorganic species in porous media. *Journal of Hazardous Materials*, 55, 305-318.
- Pazos, M., Rosales, E., Alcántara, T., Gómez, J. and Sanromán, M. A. (2010). Decontamination of soils containing PAHs by electroremediation: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 1-11.
- Reddy, K.R. and Saichek, R.E. (2004). Enhanced electrokinetic removal of phenanthrene from clay soil by periodic electric potential application. *Journal of Environmental Science and Health part A Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*. 39(5): 1189-1212.
- Reddy, K. R. and Saichek, R. E. (2003). Effect of soil type on electrokinetic removal of phenanthrene using surfactants and cosolvents. *Journal of Environmental Engineering*, 129(4), 336-346.
- Reilley, K. A., Banks, M. K. and Schwab, A. P. (1996). Organic chemicals in the environment: dissipation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the rhizosphere. *Journal Environmental Quality*, 25, 212-219.
- Rhoades, J. D. (1996). Salinity: Electrical conductivity and total dissolved solids. In Sparks, D. L. et al. (Eds.), *Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods* (2nd ed.). (p.p. 417-436). SSSA and ASA, Madison, WI.
- Saichek, R. E. and Reddy, K. R. (2003). Effect of pH control at the anode for the electrokinetic removal of phenanthrene from kaolin soil. *Chemosphere*, 51, 273-287.
- Saichek, R.E. and Reddy, K.R. (2005). Electrokinetically enhanced remediation of hydrophobic organic compounds in soils: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 35(2), 115-119.
- Schwab, A. P., SU, J., Wetzel, S., Pekarek, S. and Banks, M. K. (1999). Extraction of petroleum hydrocarbons from soil by mechanical shaking. *Environmental Science and Technology*, 33, 1940-1945.
- Shapiro, A. P. and Probst, R. F. (1993). Removal of



contaminant from saturated clay by electroosmosis *Environmental Science and Technology*, 27(2), 283-291.

USEPA (2000). A resource for MGP site characterization and remediation. EPA/542-R-00-005, Washington, DC. from <http://www.nepis.epa.gov/Exe>.