

کاربرد روش الکتروکنتیک توسعه یافته با سورفکتانتها به منظور پاکسازی خاکهای آلوده به مواد نفتی

رضا فولادی فرد* (نویسنده مسئول)

اصغر ابراهیمی**

* کارشناس ارشد عمران گرایش مهندسی محیط زیست - مسئول محیط زیست شرکت حفاری شمال - تلفن: ۰۱۵۲۵۵۲۲۵۴۲

- موبایل: ۰۹۱۱۹۵۲۵۵۲۵ - ایمیل: rezafd@yahoo.com

** دانشجوی دکتری بهداشت محیط دانشگاه تهران - عضو هیئت علمی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی یزد

- موبایل: ۰۹۱۳۲۶۷۹۶۴۱ - ایمیل: rezafd@yahoo.com

چکیده:

آلودگی خاکها با مواد نفتی طی فرایند های صنعتی و حمل و نقل یکی از معضلات زیست محیطی در صنایع نفت است . روشهای مختلفی جهت پاکسازی خاکهای آلوده به مواد نفتی تا کنون از جمله سوزاندن ، خاک شویی ، جداسازی با حلال ، کمپوستینگ و تصفیه در فاز دوغابی ، جداسازی تبخیری ، شستن خاک با فشار آب ، اکسیداسیون های شیمیایی و روشهای بیولوژیکی بکار برده شده است یکی از روشهای دیگری که در این خصوص مطالعات زیادی روی آن انجام گرفته فرایند های الکتروکنتیک است که فرآیند احیای خاکهای آلوده با استفاده از میدان الکتریکی است و مزایای زیادی در مقایسه با دیگر روشها دارد. افزایش کارایی این روش با استفاده از سورفکتانتها می تواند نتایج مطلوبی را جهت حذف مواد آلی از جمله ترکیبات نفتی بدست دهد. در این مقاله در مورد مفاهیم پایه ، فرایند ، طراحی ، متد های بکارگیری ، کارایی آن جهت حذف مواد نفتی از خاکهای آلوده و ارزیابی اقتصادی آن با توجه به مطالعات گذشته بحث و نتیجه گیری شده است.

واژگان کلیدی : الکترو کنتیک ، سورفکتانتها ، مواد نفتی، خاک

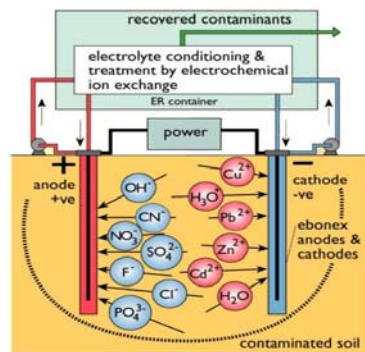
نفت یکی از آلاینده‌های سمی متداول در محیط زیست می‌باشد. آلودگی خاکها با نفت مشتقات نفتی اغلب از طریق تصادفات ترافیکی، نفت ریزی در طول فرایندهای اکتشاف، حفاری، تولید و انتقال نفت آلوده می‌شوند. لذا گسترش روشهای موثر جهت پاکسازی خاکهای آلوده به نفت و مشتقات آن از مسائل حال حاضر می‌باشد که فرایندهای الکتروکنتیک (EK¹) یکی از آن روشها می‌باشد. این روش به صورت گسترده‌ای جهت پاکسازی خاکها به موادی همچون فلزات، مواد آلی کلره و دیگر مواد سمی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۴-۱].

سرنوشت هیدروکربنهای نفتی و فراورده‌های حاصله از سوخت و ساز میکروبی در محیط خاک می‌تواند شامل: تبخیر شدن در هوا، تجزیه بیولوژیکی، انتقال به میکروارگانیسمها، جذب روی سطح ذرات خاک و انتقال به آبهای زیرزمینی، مبادله با عامل هیدروکسیل و سایر گروهها از خاک رسی، واکنش با اجزاء آلی مثل اسیدهای هیومیک، واکنش با محلولهای آلی اجزای خاک که موجب تشکیل رسوب و نامحلول شدن مشتقات آلاینده‌ها می‌باشد [۵-۷].

تحقیقات زیادی در خصوص استفاده از انواع روشهای مختلف تصفیه خاکهای آلوده به مواد نفتی انجام شده که تا حدودی نتایج مناسبی حاصل شده است. در حال حاضر روشهای بیولوژیک و الکتروکنتیک (به طور کمتر) برای پاکسازی خاکهای آلوده استفاده می‌شوند و تا کنون کاربرد وسیعی پیدا نکرده‌اند. هر دو روش قابلیت اجرا در محل های آلوده را دارند و به حفاری و خاکبرداری خاک آلوده و انتقال به محل دیگر نیازی ندارند و به سختی به راندمان رضایت بخشی در حذف آلاینده می‌رسند. همچنین نیاز به صرف ماهها و حتی سالها زمان برای تکمیل فرایند دارند [۲۳]. فرایند پاکسازی خاکهای آلوده به دو روش کلی «در محل» و «خارج از محل» تقسیم می‌شوند. به صورت کلی روشهای خارج از محل شامل: سوزاندن، خاک شویی، جداسازی با حلال، کمپوستینگ و تصفیه در فاز دوغابی و روشهای در محل شامل: جداسازی تبخیری (SVE)، شستن خاک با فشار آب (Soil Flushing)، فرایند های الکتروکنتیک، اکسیداسیون های شیمیایی و روشهای بیولوژیکی است [۹ و ۸]. تکنولوژیهای در محل برای خاکهای یکنواخت و نفوذ پذیر کارایی بهتری داشته و استفاده آنها جهت سطوح غیر همگن و غیر نفوذ پذیر مشکل می‌باشد [۸].

۲- مفاهیم اولیه و تاریخچه فرآیند الکتروکنتیک

فرآیند احیای خاکهای آلوده با استفاده از میدان الکتریکی که آنرا به اصطلاح الکتروکنتیک می‌نامند همچنین با عباراتی نظیر فرآیند الکتروکنتیک خاک، تجدید حیات الکتروشیمیایی، رفع آلودگی الکتروشیمیایی و نیز احیای الکتروشیمیایی نیز از آن یاد می‌شود می‌تواند برای استخراج رادیونوکلیدها، فلزات و بعضی از انواع زایدات آلی از خاکهای اشباع و غیر اشباع، رسوبات و مواد دوغابی شکل مثل لجن بکار رود [۹].



شکل شماره (۱) شماتیک کلی از یک سیستم الکتروکنتیک

این تکنیک شامل استفاده از پتانسیل الکتریکی از میان الکترودهایی بوده که در خاک آلوده قرار گرفته‌اند. اگر آلودگی‌ها شامل ترکیبات یونی باشند، آنها می‌توانند از طریق فرایند مهاجرت الکتریکی (Electromigration) به الکترودهی که با بار مخالف شارژ شده انتقال یابند. علاوه بر این، فرایند شارش الکترواسموتیک (Electroosmotic flow (EO) هم نیروی رانشی را جهت حرکت آلاینده‌ها فراهم می‌کند. بنابر این آلاینده‌های محلول نیز می‌توانند توسط فرایند EO حذف شوند.

به هر حال این بکار بردن روش الکتروکنتیک جهت حذف آلاینده‌های آبگریز بخصوص در خاکهایی با نفوذ پذیری پایین

همچون خاکهای رسی مشکل بوده در این موارد استفاده از مواد انحلالی همچون سورفکتانتها و کمک حلال جهت افزایش کارایی حذف استفاده می‌شود [۱۰ و ۱۱].

¹ Electrokinetic

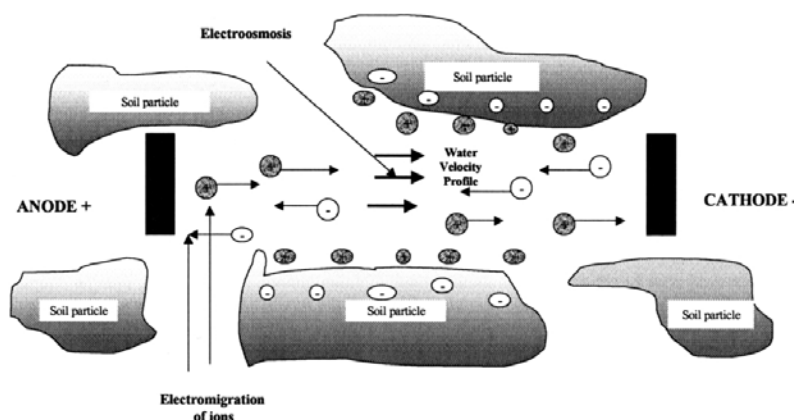
در فرایند حذف الکتروکنتیکی مواد هدف تحت تاثیر فرایندهای Electrophoresis، Electroosmosis و Electromigration هستند این سه فرایند به طور خلاصه به شرح ذیل می باشند:

Electroosmosis: شامل حرکت رطوبت خاک یا آب زیر زمینی از قطب آند به قطب کاتد در یک سلول الکتریکی می باشد. **Electromigration:** انتقال یونها و ترکیبات یونی به الکتروود حاوی بار مخالف می باشد. این پدیده هنگامی رخ می دهد که گونه های غیر آلی یونی باحلالیت بالا همچون کاتیونهای فلزی، کلرایدها، نیتراتها و فسفاتها در محیطهایی خاکی مرطوب حضور داشته باشند. حذف الکتروکنتیکی یک روش منحصر به فرد بوده چراکه می تواند حتی در خاکهای با نفوذ پذیری پایین هم عمل جذب را انجام دهد.

Electrophoresis: انتقال ذرات یا کلویید های شارژ شده تحت تاثیر میدان الکتریکی بوده که در این حالت آلاینده هایی که با ذرات متحرک باند شده می توانند انتقال یابند.

این پدیده ها هنگامی رخ می دهند که خاک با جریان مستقیم و ولتاژ پایین شارژ شود. این پروسه می تواند با استفاده از سورفکتانتها و یا برخی معرف ها جهت افزایش نرخ حذف آلاینده ها در الکتروودها توسعه یابد. در پی این انتقال به سمت الکتروودها، آلاینده ها می توانند تحت فرایندهایی همچون برق کافت (Electroplating)، ترسیب، پمپ و انتقال مواد از کنار الکتروودها و یا ترکیب با رزین های تبادل یونی مورد حذف قرار گیرند

دیگر مکانیزمها که فرایند حذف الکتروکنتیکی را تحت تاثیر قرار می دهند شامل الکترواسموز همراه با جذب، واکنشهای ترسیب و انحلال می باشد [۱۲].



شکل شماره (۲) شماتیک فرایندهای Electromigration و Electroosmosis

تکنولوژی های الکتروکنتیک به نظر می رسد که یک روش مناسب جهت حذف آلاینده ها در خاک باشد از امتیازات این روش کم هزینه بودن، نداشتن خواص مضر، قابلیت کاربرد برای گستره وسیعی از آلاینده ها و عدم حساسیت به اندازه منافذ خاک که آن را جهت خاکهای ریز دانه هم مناسب می سازد. اما به هر حال تحقیقات گذشته رابطه مستقیم بین راندمان حذف و خصوصیات خاک را نشان داده همچون، اندازه دانه ها پ هاش و مواد آلی و میزان کربنات [۱۳].

تاریخچه فرایند الکتروکنتیک را می توان به ترتیب در موارد ذیل خلاصه نمود:

- اولین پدیده الکتروکنتیک در اوایل قرن ۱۹ وقتی Reuss یک جریان مستقیم را در یک سیستم مخلوط آبی رسی استفاده کرد دیده شد [۱۲].

- تئوری ای وابسته به سرعت الکترو اسموتیک (electroosmotic) و پتانسیل زتا پیشنهاد شد و معادله Helmholtz & Smoluchowski ارائه شد

- نمکهای ناخواسته از خاک های کشاورزی با این روش حذف شد. (1930s)

- لجنها و خاک آب زدایی شد. (1939)

- تغلیظ فلزات و اکتشاف جهت مواد معدنی در عمق خاک (1970s)

- جداسازی آلاینده ها و فلزات سنگین از خاک (1980s) [۸].

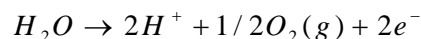
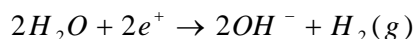
امتیازات روش الکتروکنتیک این است که می تواند برای هر موقیتی اعمال شود چراکه عمل تصفیه فقط مابین دو الکتروود اتفاق می افتد، بدون نیاز به عملیات حفاری و برداشتن خاک می تواند عمل تصفیه را انجام دهد، در خاکهای رسی به علت بار سطحی منفی و در خاکهای با هدایت هیدرولیکی پایین بسیار موثر است، بالقوه در هر دو گونه خاکهای اشباع و غیر اشباع موثر است، قادر است آلاینده های ارگانیک و غیر ارگانیک را مورد تصفیه قرار دهد و روش الکتروکنتیک توانایی حذف آلاینده ها در مخازن طبیعی ناهمگون را دارد.

علی رغم مزیت های فوق این روش محدودیت هایی از قبیل موارد ذیل را دارد: پ هاش خاک می تواند در حلالیت آلاینده ها موثر بوده و باید کنترل شود، می بایست مواد افزاینده خاصی به خاک زده شود، وقتی ولتاژ بالا در خاک مورد استفاده قرار گیرد کارایی حذف به علت بالارفتن دما کاهش می یابد و کارایی حذف در این روش در خاکهایی که حاوی کربنات و همتایت هستند کاهش می یابد و همچنین در مکانهای که دارای گراول ها و یا تخته سنگ های بزرگ هستند [۱۲].

۳- ملاحظات طراحی و فرایند

جهت دستیابی به نتایج موثر و منطقی، حذف الکتروکنتیکی از خاک می بایست تحت شرایط پایا (Steady-state) انجام شود. در طی این فرایند دیگر واکنشها همچون انتقال و جذب، ترسیب و انحلال هم بر پروسه زدایش اثر میگذارند. نشانه های زیادی دال بر اهمیت دما، تولید گاز در الکتروودها، جذب آلاینده ها بر سطح ذرات خاک و ترسیب آلاینده ها طی فرایند الکتروکنتیک وجود دارد. خصوصیات مختلف فیزیکوشیمیایی خاک میتواند بر نرخ زدایش اثر بگذارد همچون مقدار پ هاش، هیدرولیز اکسیداسیون و احیا. همچنین تکنیکهای آزمایشگاهی مختلفی جهت خاکهای درشت دانه و روشهای تصفیه الکتروکنتیکی در محل جهت خاکهای با نفوذ پذیری پایین وجود دارد. روش الکتروکنتیک در محلهای با هدایت هیدرولیکی پایین و همچنین با محتوای بالای رسی نیز قابلیت کاربرد دارد [۱۲].

تصفیه خاک با روش الکتروکنتیک بر مکانیزمهای متقابل مختلفی استوار است از جمله فرایند فرابرد (Advection) که تحت جریان الکترو اسموتیک و گرادیان هیدرولیکی خارجی بوجود می آید، و مهاجرت کاتیونها و آنیونها به سمت الکتروودهای متقابل از آنجمله اند. مهمترین و غالبترین واکنش انتقال الکترون که طی فرایند الکتروکنتیک مابین الکتروودها اتفاق می افتد الکتروولیز آب است که به شرح معادلات زیر می باشد.



یونهای هیدروژن تولیدی در نزدیکی الکتروود باعث کاهش پ هاش می شود. در همان زمان در نزدیک الکتروود کاتد افزایش یون هیدروکسید باعث افزایش پ هاش می شود [۱۲].

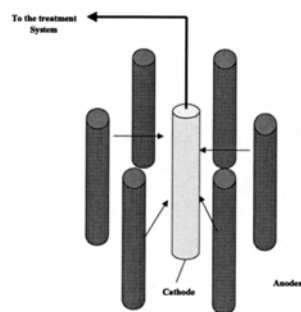
آلاینده های قابل جداسازی در فرایند الکترو کنتیک شامل فلزات سنگین (Pb, Cd, As, Cr, Hg, Zn, Cu, Co, ...)، عناصر رادیو اکتیو (Cs137, Sr90, Co60, U)، آنیونهای سمی (نیترات و سولفات)، مایعات فاز غیر آبی چگال همچون سوخت ها روغنها و غیره (DNAPLs (Dense, non-aqueous-phase liquids)، سیانیدها، هیدروکربورهای نفتی (diesel fuel, gasoline، kerosene, lubricating oils)، مواد منفجره، آلاینده های مخلوط آلی /یونی، هیدروکربهای هالوژنه، هیدروکربهای آروماتیک چند هسته ای (PAHs) می باشند [۱۲و۸].

۳-۱- ولتاژ و جریان الکتریکی

شدت جریان مورد استفاده در اغلب مطالعات در حد چند آمپر بر متر مربع گزارش شده است. در صورتیکه از جریان بالا استفاده شود باعث افزایش تولید اسید در فرایند شده که باعث افزایش غلظت کل یونی و لذا باعث کاهش جریان الکترواسموتیک خواهد شد. انتخاب بهترین شدت جریان و ولتاژ مناسب بستگی به خصوصیات الکتروشیمیایی خاک و بخصوص هدایت الکتریکی، جاگذاری الکترودها و زمان مورد نیاز فرایند دارد. گرادیان ولتاژی در حدود ۱۰۰ ولت بر متر می تواند در یک فرایند پایه تخمین زده بشود [۱۴].

۳-۲- تمهیدات الکترودها

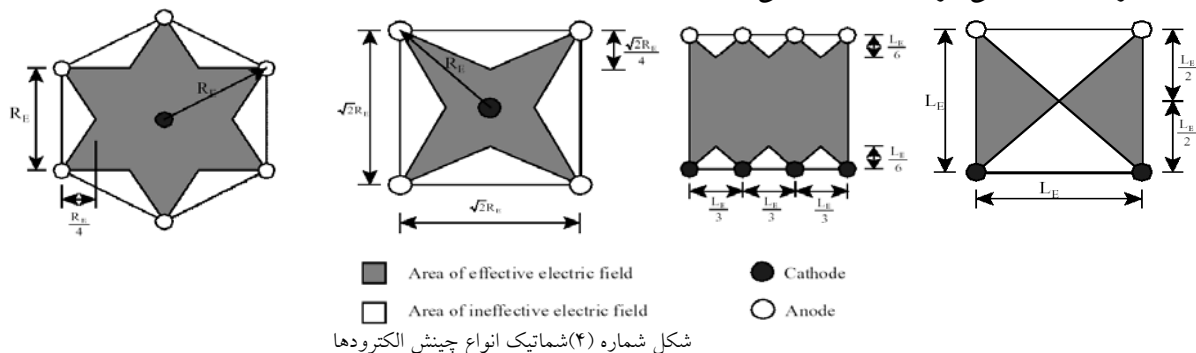
اگر تولید اسید در قسمت آند کنترل شده نباشد الکترودهای بی اثر همچون گرافیت یا تیتانیوم پوشش داده شده می بایست جهت جلوگیری از انحلال الکتروود و تولید مواد نامطلوب خورنده در محیط اسیدی مورد استفاده قرار بگیرند. هر ماده هادی ای که در محیط های پایه یا خنثی خورده نشود می تواند به عنوان کاتد استفاده شود. مهمترین ملاحظاتی که جهت انتخاب ماده الکترودها باید مد نظر قرار گیرند شامل ۱- خصوصیت هدایت الکتریکی ماده، ۲- در دسترس بودن ماده، ۳- آسانی ساخت جهت فرایند های خاص، ۴- آسانی نصب در محل و ۵- هزینه های ماده، ساخت و نصب هستند. الکترودها می توانند به صورت افقی یا عمودی نصب شوند [۱۴].



به منظور افزایش کارایی فرایند حذف الکتروکنتیکی استفاده از سیستمی با چندین آند نیز پیشنهاد گردیده که در شکل شماره ۳ نشان داده شده است (Multiple anodes system US EPA, 1998) [۱۲].

شکل شماره (۳) شماتیک سیستم چند آندی

تعداد الکتروود های لازم جهت کاربری تک بعدی به فضای مابین الکترودهایی دارد که قطبیت یکسانی دارند (مثلا آند - آند یا کاتد - کاتد). کاهش فضای مابین الکترودهایی که قطبیت یکسانی دارند محدوده میدان الکتریکی غیر فعال را کاهش می دهد. اما هزینه های فرایند را افزایش می دهد. چنین شرایطی هم برای کاربرد دو بعدی هم اتفاق می افتد. عموماً هدف کاربرد فرایند دو بعدی دستیابی به جریان شعاعی به سمت مرکز الکتروود می باشد. الکتروود ها می توانند به صورت مربعی و چند وجهی به دور هم قرار بگیرند در شکل شماره ۴ انواعی از چینش الکترودها نمایش داده شده که قسمتهای بی رنگ محدوده اثر میدان الکتریکی و قسمتهای خاکستری محدوده بی اثر میدان را نشان می دهند [۱۴].



شکل شماره (۴) شماتیک انواع چینش الکترودها

آزمایشات نشان داده که با فاصله میانی ۱ تا ۱.۵ متر مابین الکتروود ها انرژی ای در حدود 500 kW h/m^3 نیاز است نرخ مهاجرت آلاینده ها از میان ماتریس خاک تقریباً ۲-۳ سانتی متر در روز می باشد. اگر فاصله بین الکتروودها ۲ تا ۳ متر باشد زمان لازم جهت زدایش موفق آلاینده ها بیش از ۱۰۰ روز خواهد شد. با این حال استفاده از غشاهای انتخابی کاتیونی پر یود حذف را تا ۱۰ الی ۲ روز کاهش می دهد. آزمایشاتی که در موقیتهای «در محل» صورت می گیرند اندکی متفاوت تر می باشند [۱۵ و ۱۲].

۳-۳- روشهای قابل تلفیق با فرایند الکتروکنتیک

متدهای که قابل تلفیق با فرایند الکتروکنتیک جهت بالابردن کارایی آن هستند شامل موارد ذیل هستند:

۳-۳-۱- آماده سازی و افزایش کارایی (Enhancement and Conditioning)

آماده سازی و بالابردن راندمان با افزایش موادی همچون مواد چیلاته و اسیدی (در سمت کاتد) و مواد بازی (در سمت آند) و چرخش الکترولیتی به منظور اینکه فرایند با انسداد زود هنگام یونی مواجه نشود.

۳-۳-۲- استفاده از غشاء انتخابی کاتیونی (Use of Cation-Selective membrane)

استفاده از غشاء انتخابی کاتیونی که در مقابل کاتد و جهت نگهداری پ هاش پایین خاک استفاده می شود

۳-۳-۳- فرایند Lasagna™

این فرایند که ابتدا در سال ۱۹۹۵ در کنتاکی امریکا توسعه و بکار برده شده و شامل ایجاد چندین محل تصفیه بوده و افزودن جاذب ها ، عوامل کاتالیستی ، بافرها عوامل اکسیدایزر و غیره در ماتریس زمینه آن بوده و با استفاده از میدان الکتریکی و فرایند الکتروکنتیک الاینده ها به این محل جهت تصفیه انتقال می یابند.

۳-۳-۴- روش جداسازی الکتریکی Electro-Klean™

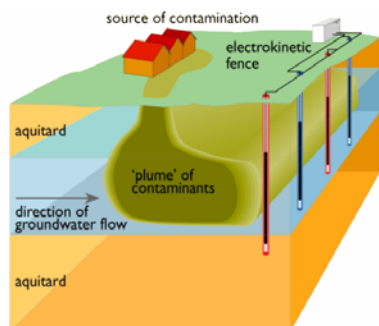
در این روش از دو الکتروود جهت هدایت جریان DC به طور مستقیم در داخل خاک آلوده استفاده می شود و جهت بهبود کارایی

فرایند حذف از محلولهای افزودنی و اغلب اسیدی به خاک اضافه می شود.

۳-۳-۵- فنس های الکتروکنتیک (Electrokinetic Fence)

که با دیواره ای از الکترودهایی از انتقال آلودگی جلوگیری و جهت زدایش اقدام می شود

(شکل شماره ۵)



شکل شماره (۵) شماتیک روش Electrokinetic Fence

۳-۳-۶- الکتروکنتیک با حذف زیستی (Electrokinetic Bioremediation)

حذف بیولوژیکی با فرایند الکتروکنتیک جهت پخش و حضور ارگانیزمها به صورت فعال و تامین و پخش مواد مغذی ، دما ،

میکرو المنت ها و غیره

۳-۳-۷- روش ژئواکسیداسیون الکتروشیمیایی (Electrochemical geooxidation)

این روش که ابتدا در آلمان به کار برده شده و جهت کاهش آلاینده ها در خاک و آب اعم از ارگانیک و غیر ارگانیک به کار برده

می شود و شامل کاربرد یک جریان الکتریکی از پروبهای است که داخل زمین فرورفته اند. جریان به کار برده شده شرایط مناسبی

را جهت واکنشهای اکسیداسیون و احیا را فراهم می کند

۳-۳-۸- روش تعویض یونی الکتروکنتیکی (Electrochemical ion exchange)

این تکنولوژی از یکسری الکترودهایی که در قالبهای منفذ دار قرار دارند استفاده می شود و الکترولیتهایی نیز در سیستم به

چرخش در می آیند. آلاینده های یونی در این الکترولیت ها به دام افتاده و به سطح پمپ می شوند که در آنجا از میان یک دستگاه

تعویض یون الکتروشیمیایی گذر داده می شوند

۳-۳-۹- روش Electrosorb™

این روش که اغلب در Louisiana امریکا به کار رفته است از الکترودهای سیلندری شکلی که با مواد پلیمری طراحی شده خاصی

پوشش داده شده اند استفاده می شود که این پلیمر حاوی مواد شیمیایی است که از تغییر ناگهانی پ هاش جلوگیری می کند. [۱۲و۸].

۳-۳-۱۰- حذف الکتروکنتیکی افزایش یافته با سورفکتانتها (Surfactant-aided electrokinetic (SAEK)

در ابتدا کاربرد های روش الکتروکنتیک بیشتر در جهت پاکسازی سایت‌هایی با آلاینده های فلزی و رادیو اکتیو بوده و بیشتر تحت فرایندهای شناخته شده ای چون Lagsana و ElectroKlean انجام می شده است. آلاینده های آب گریز و آلی به عنوان مثال NAPL^۳ (مایعات در فاز غیر محلول آبی همچون ترکیبات نفتی) عموماً به عنوان ترکیبات هدف در پروسه های الکتروکنتیک نبوده اند ولی با استفاده از سورفکتانتها همچون نمکهای سولفونیک اسید، نمکهای کربوکسیلیک اسید و استرها فسفریک اسید این موضوع تغییر کرد. اضافه شدن سورفکتانتها باعث حل کردن آلاینده های ارگانیک (که اصولاً آبگریز هستند) شده و لذا باعث افزایش حلالیت آنها در آب و در نتیجه افزایش حرکت آنها در یک میدان الکتریکی می شوند [۱۶، ۱۷، ۸، ۱۲].

۳-۴- سورفکتانتها

کلمه سورفکتانت (surfactant) اختصار کلمات surface-active agent به معنای عامل فعال سطحی بوده که این اصطلاح از رفتار این نوع مواد شیمیایی نشأت گرفته که عمیقاً بر کشش سطحی ولایه ای اثر می گذارد سورفکتانتها در صنایع مختلفی و برای کاربرد های زیادی تولید می شوند در جنت ها، امولسیون سازها (emulsifiers)، لیزکننده ها (lubricants)، عوامل مرطوب کننده و ترکیبات دارویی سورفکتانتها از لحاظ ساختاری به دو قسمت تقسیم می شوند قسمت سر و دم که قسمت سر آبدوست و دم آبگریز است نوع بار الکتریکی قسمت سر جهت نامگذاری سورفکتانتها به کار می روند که شامل آنیونی (منفی)، کاتیونی (مثبت)، زویتریونی^۴ (مثبت و منفی - دارای دو بار) و غیر یونی (بدون بار) می شود. سورفکتانتها بر اساس میزان بالانس مولکولی قسمتهای آبدوست و آبگریز کلاس بندی می شوند یک ماده چربی دوست ماده ای است که تمایل زیادی به مواد روغنی یا مواد ارگانیک دارند که اسولاً اینها مواد آبگریز هستند. سورفکتانتها با بالانس بالا بسیار در آب قابل حل هستند و بالانس پایین ها در مواد و محلولهای ارگانیک بسیار قابل حل می باشند [۱۸].

۴- کاربرد روش الکتروکنتیک در حذف ترکیبات نفتی

اخیراً مطالعات زیادی بر روی روشهای الکترو کنتیک (اعم از توسعه یافته با سورفکتانتها) جهت حذف آلاینده ها یی همچون ترکیبات نفتی (و سایر آلودگی ها) از خاک به عمل آمده که در ذیل به برخی از آنها اشاره شده است. Romanuha و Korolev (۲۰۰۶-۲۰۰۴) در مطالعات اخیر خود کارایی بالای روش الکتروکنتیک را جهت تصفیه خاکهای آلوده نشان داده اند [۱۹-۲۳].

جدول شماره ۱ به طور خلاصه به مقایسه حذف الکتروکنتیکی در دو نوع خاک آلوده با گازوییل را نشان می دهد [۸].

جدول شماره ۱- مقایسه حذف در دو نوع خاک

ITEMS	UNIT	Site information and investigation	Site closing
Particle distribution	%	sand : 25% silt : 29.5% clay : 45.5%	sand : 28.3% silt : 30.2% clay : 41.5%
Water content	%	21.3	23.1
Initial concentration	mg/kg	TPH : av.10,169 BTEX : av.185	TPH : av. <10 BTEX : av. <100
Removal	%	TPH : av. 90%	BTEX : av. 94%
Duration	day	60 (72)	
Power consumption	Kw	220V×10mA×16hr×60day×1.2 = 2,534Kw	
H ₂ O ₂ injection	ton	13.9	

Park و همکاران (۲۰۰۷) در تحقیقی که بر روی حذف آلاینده های آلی آب گریز - همچون ترکیبات نفتی - (به طور نمونه phenanthrene) از خاک (رس Kaolinite) توسط روش الکتروکنتیک توسعه یافته با کمک شوینده های سورفکتانت (APG (alkyl (polyglucoside), Brij30 (polyoxyethylene-4-lauryl ether), and SDS (sodium dodecyl sulfate) انجام دادند کارایی افزودن

³ Non aqueous phase liquids

⁴ zwitterionic

سورفکتانت در حذف آلاینده را نشان داده که این میان APG بیشترین کارایی را در پاکسازی آلاینده از خاک از خود نشان داده است در این مطالعه خاک رسی کائولینیت (کوچکتر از ۱۵۰ میکرومتر) به عنوان مدل مورد مطالعه قرار گرفته است. مقدار آلودگی ۶۰۰ تا ۷۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم خاک خشک مورد مطالعه قرار گرفته است. ستون آزمایشگاهی به ابعاد ۱۰ سانتی متر طول و ۴ سانتی متر عرض مورد مطالعه قرار گرفته است. جریان مورد استفاده در این ستون ۰.۸ میلی آمپر بر سانتی متر مربع بوده که به ازای ابعاد ستون جریان ۱۰ آمپر استفاده شده است منبع تغذیه مورد استفاده با حداکثر ولتاژ ۲۲۰ ولت بوده است. الکتروود های مورد استفاده برای آند و کاتد از جنس گرافیت بوده است. محلول سورفکتانت (با غلظت ۵ گرم بر لیتر) به صورت مداوم از طریق تانک آند به سیستم تزریق شده است [۲۴].

Reddy و همکاران (۲۰۰۶) در تحقیقی که بر روی پاکسازی خاک های آلوده در کارخانجات فراوری گاز (PAHs و فلزات سنگین) توسط روش الکتروکنتیک توسعه یافته (با کمک عوامل سورفکتانت جهت شستشو) انجام دادند کارایی این روش جهت حذف آلاینده ها را نشان دادند [۱۱].

در مطالعه ای که Sriranjani و همکاران (۲۰۰۶) در اثر حذف الکتروکنتیکی مواد هیدروکربنی ناشی از سوخت دیزل انجام دادند اضافه نمودن مواد cationic surfactant در فرایند را باعث به تاخیر انداختن حرکت آلاینده ها نشان دادند [۲۵].

Korolev و همکاران (۲۰۰۷) در مطالعات خود نشان دادند که روش الکتروکنتیک به تنهایی توانایی حذف آلودگی نفتی در خاکها را تا ۷۰ درصد دارد اما با کمک و استفاده از محلولهای قلیایی جهت شستن و استخراج نفت این روش تا ۹۳ درصد هم راندمان نشان داده است [۲۶].

Keong و همکاران (۲۰۰۵) در مطالعه ای که بر روی پاکسازی آلاینده های مایع فاز غیر آبی چگال (DNAPL همچون سوخت ها روغنها و ...) در خاک توسط روش الکتروکنتیک توسعه یافته با سورفکتانت (sodium dodecyl sulphate(SDS)) نشان دادند که با بالاتر بردن ولتاژ تا حد خاصی میزان حذف را افزایش می دهد یعنی افزایش ولتاژ از ۳ تا ۱۲ ولت باعث افزایش جذب شده اما افزایش ولتاژ تا ۱۸ افزایش جذب چشمگیری را نشان نداده است [۲۷].

Saichek و Reddy (۲۰۰۵) در مقاله خود عنوان نمودند که اخیرا استفاده از محلولهای سورفکتانت به نظر می رسد که یکی از موثرترین روشها و ایمن از لحاظ محیط زیست است که در افزایش و توسعه حذف الکتروکنتیکی برای حذف مواد PAH در غلظت های بالا در مناطقی همچون سایتهای فراوری نفت و گاز میباشد [۱۸].

Yang در بررسی خود نشان داد که در خاکی با ترکیباتی همچون ۲۵ درصد ماسه ، ۳۰ درصد سیلت و ۴۵ درصد رس با حدود ۲۱ درصد آب با فرایند الکتروکنتیک تحت ۲۲۰ ولت و ۱۰ آمپر در مدت حدود ۴۰ روز با افزایش H_2O_2 در حدود ۹۰ درصد TPH و ۹۴ درصد BTEX راندمان حذف وجود دارد [۸].

Fava و همکاران (۲۰۰۲) در تحقیق خود نشان دادند که با توجه به اثر و کارایی افزودن سورفکتانتها در روش الکتروکنتیک جهت حذف ترکیبات نفتی ، سورفکتانت های آنیونی را جهت حذف مواد نفتی در نتایج خود پیشنهاد نمودند [۲۸].

Korolev و همکاران (۲۰۰۸) بر روی پاکسازی خاکهای آلوده به مواد نفتی نشان داد که روش الکتروکنتیک با دو روش «ثابت» و «جریان دار» راندمان زیادی در حذف مواد نفتی داشته و بخصوص در روش جریان دار با اضافه کردن مواد قلیایی (۰.۱ تا ۰.۲ نرمال) این راندمان تا ۹۵ درصد نیز رسیده است. ایشان در مقاله خود نتایج و جمع بندی تحقیق را چنین بیان می دارد :

- تکنیک الکتروکنتیک یک روش با کارایی بالا جهت پاکسازی خاکهای آلوده به آلاینده های مختلف نفتی است.

- این تکنیک امتیازاتی از قبیل موارد ذیل نسبت به دیگر روشها دارد: - قابلیت پاکسازی خاکها و زمینهایی با عمق زیاد ، - درجه بالای حذف و کارایی بالا ، - رنج وسیعی از تولیدات نفتی توسط این تکنیک قابل حذف از خاک هستند ، - هزینه پایینی در نسبت با دیگر روشها دارند (در مقایسه با حذف بیولوژیکی و دیگر روشها) ، - نرخ نسبتا بالای فرایند جداسازی ، - امکان تلفیق با دیگر روشها جهت بالاتر بردن کارایی.

- دورنمای توسعه این روش ضرورت بررسی های عمیقتر بر روی فاکتورهای جزئی موثر بر فرایند جداسازی و همچنین انتخاب عوامل جداسازو شستشو دهنده جهت کارایی بیشتر این روش را مشخص می کند [۲۹].

۵- ارزیابی اقتصادی

فاکتورهای مختلفی وجود دارد که هزینه های فرایند الکتروکنتیک را تحت تاثیر قرار می دهد که شامل خصوصیات خاک و محتوای رطوبت آن، غلظت آلاینده ها، غلظت یونهای غیر هدف و هدایت الکتریکی آب موجود در منافذ، عمق خاک مورد تصفیه، امکانات و تجهیزات مورد نیاز سایت و بالاخره هزینه کارگر و برق مصرفی می باشند. به منظور جلوگیری از گرم شدن بیش از حد خاک و کاهش بازه زمانی تصفیه فاصله اپتیمم اقتصادی بین الکترودها میبایست بین ۳ تا ۶ متر نگهداری شود. هزینه ساخت و راه اندازی الکترودها تا ۴۰ درصد از کل هزینه ها را به خود اختصاص می دهد. دیگر هزینه های فرایند به شرح ذیل هستند

۱۰-۱۵٪ جهت نیروی الکتریکی، ۱۷٪ برای نیروی کار، ۱۷٪ برای مواد و تجهیزات و تا ۱۶٪ برای پروانه ها و گواهی ها و دیگر هزینه ها [۳۰-۳۲].

Virkutyte (۲۰۰۲) در مقاله خود در مقایسه سود و هزینه، روش الکتروکنتیک را به صرفه عنوان کرده و عنوان نمود که به طور معمول هزینه این روش $50-120 \text{ USD/m}^3$ بوده که در مقایسه با روشهای گرما دهی و جدا سازی دمایی و تبخیر (۶۵-۱۲۳ USD/yd^3) و روشهای اکسیداسیون شیمیایی (۱۳۰-۲۰۰ $\text{US}\$/\text{m}^3$) اقتصادی تر می باشد [۱۲].

۶- جمع بندی

الکتروکنتیک فرایند احیای خاکهای آلوده با استفاده از میدان الکتریکی بوده و با توجه به مزایایی از قبیل کارایی در اکثر مکانها و موقعیتها، عدم نیاز به عملیات خاکبرداری، کارایی برای خاکهای رسی و با هدایت هیدرولیکی پایین و خاکهای اشباع و غیر اشباع و کارایی آن برای مواد ارگانیک و غیرارگانیک می توان از آن در پاکسازی خاکهای آلوده به مواد غیر آلی همچون فلزات سنگین و مواد شیمیایی و همچنین خاکهای آلوده به مواد آلی همچون مواد و ترکیبات نفتی با افزایش کارایی آن با استفاده سورفکتانتها بخصوص در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی بهره برد. این روش در مکانها و صنایعی که احتمال آلودگی مستمر را به همراه دارند گزینه مناسبی بوده و انجام مطالعات آزمایشگاهی و پایلوت در صنایع مذکور جهت محاسبه پارامترهای طراحی در هر صنعت می بایست مورد توجه قرار گرفته شود.

۶- منابع

- [1] Korolev, V.A.; Nekrasova, M.A. The electrochemical remediation of soils. Proc. of 31st Internat. Geological Congress, Sess.22-3 (August6-17, 2000, Rio-de-Janeiro). Brazil, 2000, (CD- ROM).
- [2] Korolev, V.A. Laws of the electrochemical soils remediation from petroleum pollution. EREM 2001. 3rd Symposium and Status Report on Electrokinetic Remediation. Schriftenreihe Angewandte Geologie Karlsruhe, 2001, 63, 19 (1-12).
- [3] Korolev, V.A. The Cleaning of Soils from Pollution. Moscow, MAIK/ Interperiodica publishing house, 2001, 1-365 [in Russian].
- [4] Lageman, R. Electroreclamation. Environ. Sci. Technol. 1993, 27, 2648-2650.
- [5] J.A. Somers, The fate of spilled oil in the soil, Hydrological Sciences, 1974, 501-521
- [6] Cerniglia, C.E., 1992. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. Biodegradation 3, 351-368.
- [7] Jones KC, Alcock RE, Johnson DL, Northport GL, Semple KT and Woolgar PJ: Organic Chemicals in Contaminated Land: Analysis, Significance and Research Priorities. Contamination & Reclamation, 1996, 4 (3):189-197.
- [8] Yang, Ji-Won. Electrokinetic Remediation Research Status & Case Study. Environmental Remediation Engineering Laboratory. Korea Advanced Institute of Science and Technology.
- [9] Van, C.I., 1997. Electrokinetic, Ground Water Remediation Technologies Analysis Center. Technology Overview Report, To-97-03.

- [10] Maturi, K., Enhanced electrokinetic remediation of soils contaminated with co-existing PAHs and heavy metals. M.S.Thesis, 2004. University of Illinois, Chicago, Illinois.
- [11] Krishna R. Reddy , Prasanth R. Ala , Saurabh Sharma , Surendra N. Kumar. Enhanced electrokinetic remediation of contaminated manufactured gas plant soil. *Engineering Geology* 85 (2006) 132–146.
- [12] J. Virkutytea, M. Sillanp, P. Latostenmaa. Electrokinetic soil remediation _ critical overview. *The Science of the Total Environment* 289(2002) 97_121.
- [13] Lobo, M.C. Sustainable soil remediation. The use of combined technologies. 6th Symposium on Electrokinetic Remediation Plenary Lecture. EREM 2007 PL1.
- [14] A. N. Alshwabkeh, Basics and applications of electrokinetic remediation, Short course universidade federal do rio de janeiro (coppe-ufrrj) federal university of rio de janeiro
- [15] L. van Cauwenberghe, Electrokinetics: Technology Overview Report. Groundwater Remediation Technologies Analysis Centre, 1997:1-17.
- [16] (18). Y. Keong, K. Hidajat , M. S. Uddin, Surfactant enhanced electro-kinetic remediation of contaminated soil, *Journal of the institution of engineers, Singapor*, Vol. 45 Issue 6 2005.
- [17] Baraud, F, Tellier, S. and Astruc, M. Temperature effect on ionic transport during soil electrokinetic treatment at constant pH. *Journal of Hazardous Materials. B*:64, pp 263- 281, 1999.
- [18] R. E. Saichek and K. R. Reddy. Electrokinetically Enhanced Remediation of Hydrophobic Organic Compounds in Soils: A Review *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 35:115–192, 2005.
- [19] Korolev, V.A.; Romanuha, O.V. Research of factors of the electrokinetic clearing petropolluted soil. *Mat-Is of VII Intern. Conf. "New Ideas in the Ground Sciences," Moscow, 2005, 4, 21 [in Russian]*.
- [20] Korolev, V.A.; Romanuha, O.V. The electrokinetic clearing of soils from hydrocarbons as the factor of improvement of a resource quality of geological space of the urbanized territories. *Sergeev readings; Materials of year session of scientific advice of the RAS on problems of geoecology, engineering geology and hydrogeology. Moscow, 2006, 8, 128–131 [in Russian]*.
- [21] Korolev, V.A.; Romanuha, O.V. The oil pollution of soils and electrokinetic clearing of soil. *Mat-Is all-Russian scientifically practical Conf. Ecologically-geological problems of the urbanized territories, Ekaterinburg, December 19th–20th, 2006, 27–29 [in Russian]*.
- [22] Romanuha, O.V. The electrochemical cleaning of soils from oil pollution. *Mat-Is of Intern. Conf. Ecology-2004, St.-Petersburg, May, 16th– 18 th, StPbSU. 2006, 30–31 [in Russian]*.
- [23] Romanuha, O.V.; Abyzova, A.M. The Electrokinetic clearing of soils from oil pollution. *Mat-Is of Intern. Conf. Ecology-2006, St.-Petersburg, May, 29th–June, 2nd. - StPbSU. 2006, 155–156 [in Russian]*.
- [24] Ji-Yeon Park , Hyun-Ho Lee , Sang-Joon Kim, You-Jin Lee , Ji-Won Yang. Surfactant-enhanced electrokinetic removal of phenanthrene from kaolinite. *Journal of Hazardous Materials* 140 (2007) 230–236.
- [25] R. SRI Ranjan, Y. Qian and M. Krishnapillai. effects of electrokinetics and cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide [CTAB] on the hydrocarbon removal and retention from contaminated soils. *Environmental Technology*, Vol. 27. pp 767-776 Selper Ltd., 2006.
- [26] V. A. Korolev & O.V. Romanyukha. Remediation of oil-polluted soils by the electrochemical lixiviation. 6th Symposium on Electrokinetic Remediation EREM 2007.
- [27] M. Y. Keong, K. Hidajat and M. S. Uddin. surfactant enhanced electro-kinetic remediation of contaminated soil. *Journal of The Institution of Engineers, Singapore* Vol. 45 Issue 6 2005
- [28] F. Gabriele; F. Romeo; R. Maria Letizia; S. Daniela .Surfactant effects on electrokinetic processes in clay-rich soils remediation. *Volume 92, Issue 10 (October, 2002)*, pp955-962.
- [29] V. A. Korolev, O. V. Romanyukha and A. M. Abyzova. Electrokinetic remediation of oil-contaminated soils. *Journal of Environmental Science and Health Part A* (2008) 43, 876–880.
- [30] Ho SV, Athmer CJ, Sheridan PW, Shapiro AP. Scale-up aspects of the Lasagna™ process for in situ soil decontamination. *J Hazard Mater* 1997;55:39-60.
- [31] Lageman R. Electroreclamation: application in the Netherlands. *Environ Sci Technol* 1993;27(13)2648-2650.
- [32] Ho SV, Athmer Ch, Sheridan PW, Hughes BM, Orth R, McKenzie D, Brodsky PH, Shapiro A, Thornton R, Salvo J, Schultz D, Landis R, Griffith R, Shoemaker S. The Lasagna technology for in situ soil remediation. 1. Small field test. *Environ Sci Technol* 1999;33:1086-1091.