

استفاده از روش الکتروکینتیک در پاکسازی یک خاک رسی آلوده به MTBE

علی تابع بردبار^۱، علی رئیسی استبرق^{۲*} و فاطمه غازیانی^۳

^۱ دانشجوی دکتری سازه‌های آبی، گروه مهندسی آبیاری و آبادانی، دانشگاه تهران

^۲ دانشیار گروه مهندسی آبیاری و آبادانی، دانشگاه تهران

^۳ استادیار گروه علوم دامی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران

چکیده

MTBE (متیل ترشیو بوتیل اتر) یک ماده آلی اکسیژن‌دار است که امروزه به صورت گسترده در بسیاری از کشورهای جهان به عنوان جایگزین سرب در سوخت اتومبیل‌ها جهت کاهش آلودگی ناشی از وجود سرب استفاده می‌شود. اما علی‌رغم مزایای استفاده از این ماده، با توجه به استفاده بیش از حد MTBE و همچنین جذب خیلی سریع این ماده توسط آب و خاک، این آلاینده تبدیل به یکی از آلوده‌کننده‌ترین مواد در خاک‌ها و منابع آب زیرزمینی شده است. یکی از تکنیک‌های مؤثر در حذف آلاینده‌ها، روش الکتروکینتیک می‌باشد که ضمن داشتن هزینه کم و راندمان پاکسازی قابل توجه، از نظر زمانی نیز مقرون به صرفه است. در تحقیق حاضر، پاکسازی یک نمونه خاک رسی آلوده به MTBE، به روش الکتروکینتیک مورد بررسی قرار گرفته است. بدین منظور نمونه‌های خاک آلوده به MTBE تهیه شدند و در یک سلول ساخته شده قرار گرفتند و در آن از آب مقطر و محلول کمپلکس‌ساز EDTA (که تا کنون بیشتر برای حذف فلزات سنگین و آلاینده آلی قطبی استفاده شده است)، به عنوان الکترولیت استفاده گردید. آزمایشات تحت اختلاف پتانسیل الکتریکی و مدت زمان‌های مختلف انجام شد. نتایج نشان دادند که راندمان پاکسازی خاک تابعی از نوع الکترولیت، گرادیان پتانسیل الکتریکی و مدت زمان آزمایش می‌باشد. همچنین در نهایت مشخص گردید که استفاده از EDTA به عنوان الکترولیت به منظور حذف MTBE (به عنوان نماینده آلاینده آلی غیر قطبی) از خاک رس کائولینیت، علی‌رغم ارتقاء بازده پاکسازی نسبت به استفاده از آب مقطر، گزینه ایده‌آلی نمی‌باشد و تحقیقات بیشتری به منظور ارتقاء بازده پاکسازی خاک آلوده به MTBE با استفاده از شوینده‌ها و الکترولیت‌های مناسب نیاز می‌باشد.

واژگان کلیدی: MTBE، رس کائولینیت، الکتروکینتیک، اختلاف پتانسیل الکتریکی، EDTA.

۱- مقدمه

استفاده از MTBE به عنوان افزودنی به بنزین در آمریکا و اروپا از سال ۲۰۰۳، به دلیل سرطان‌زا بودن آن [۶]، ممنوع شده است [۷]. اما هنوز در در بسیاری از کشورهای جهان به خصوص ایران از مقدار زیادی (۶/۹ تا ۱۰٪) MTBE به عنوان افزودنی به بنزین استفاده می‌گردد [۸].

مطالبی که در بالا ذکر گردید، اهمیت بسیار زیاد حذف MTBE از خاک آلوده (همانند اهمیت بالای حذف MTBE از آب آلوده) را نشان می‌دهد. اولین کاری که برای تصفیه آلودگی‌ها از یک منطقه وجود دارد این است که خطراتی که محیط زیست را تهدید می‌کنند باید حذف گردند. مدیریت آلودگی‌ها شامل موارد زیر می‌باشد [۹]:

جابه‌جایی کل آلاینده‌ها، کاهش غلظت آلاینده‌ها به یک سطح زیر بحرانی و تثبیت کردن آلاینده‌ها.

به منظور حذف آلودگی از خاک‌های آلوده، تا کنون روش‌های متعددی ارائه شده است که بیش از نیمی از آن‌ها از نوع فرایندهای درجا هستند. این روش‌ها که علاوه بر صرفه‌جویی اقتصادی، از انتشار آلودگی نیز پیشگیری می‌کنند عبارتند از

متیل ترشیو بوتیل اتر (MTBE) با فرمول $C_4H_9OCH_3$ یک ترکیب شیمیایی سمی و ماده آلی اکسیژن‌دار است که استفاده از آن به عنوان یک افزودنی در سوخت اتومبیل‌ها جایگزین TEL^۱ از دهه ۱۹۷۰ رایج شده است [۱]. این ماده با اضافه شدن به بنزین، سبب افزایش عدد اکتان آن شده و بازده فرایند احتراق سوخت را بهبود می‌دهد و لذا سبب کاهش مواد منتشر شده زیان‌آور موجود در گازهای حاصل از احتراق می‌گردد [۲].

به علت استفاده گسترده از MTBE در تمام نقاط جهان و در نتیجه افزایش نشت آن از مخازن ذخیره، خطوط لوله و سیستم‌های دیگر انتقال، این ماده به یکی از جدی‌ترین آلاینده‌های شناخته شده موجود برای خاک و آب‌های زیرزمینی تبدیل شده است [۱، ۳، ۴].

لذا MTBE به عنوان یکی از جدی‌ترین مشکلات آلودگی در خاک‌ها و آب‌های زیرزمینی مناطق شهری در سراسر نقاط جهان، شناخته شده است [۵].

1- Tetra Etyel Lead

جبههٔ اسیدی تولید شده در آند در حین فرایند به سمت کاتد مهاجرت می‌کند. افزایش غلظت یون هیدروژن در جداسازی فلزات مفید است. زیرا یون‌های هیدروژن تمایل به جایگزینی با فلزات چسبیده به سطوح رسی داشته و با کاهش pH نیز از رسوب فلزات جلوگیری کرده و آن‌ها را وادار به مهاجرت می‌نمایند. در رفع آلودگی مواد آلی احتمالاً اندازهٔ مولکول‌ها و تمایل به انباشتگی یا جذب آن‌ها به سطح خاک عوامل اصلی کنترل بهبود خاک توسط الکتروکینتیک می‌باشند. در غلظت بالای ذرات یونی، واکنش‌های الکتروشیمی، مهاجرت الکتروولت و انتقال آب در اثر اصطکاک بین یون‌ها و آب از عوامل مؤثر می‌باشند [۱۴].

از محدودیت‌های اصلی روش الکتروکینتیک در حذف فلزات سنگین از خاک الوده، افزایش pH در خاک نزدیک به کاتد و به دنبال آن رسوب کردن فلزها در این محدوده است. این پدیده زمانی آغاز می‌شود که مقدار زیادی یون OH^- در کاتد تولید شده و محیط اطراف کاتد به شدت قلیایی شده و یون‌های با یون‌های فلزات سنگین موجود در آب خروجی در سمت کاتد تشکیل رسوب دهند. این مشکل برای خاک‌های آلوده به آلاینده‌های آلی، به دلیل مقدار ناچیز فلزات سنگین موجود در خاک، بسیار کمتر است [۱۵]. تاکنون تحقیقات بسیار زیادی توسط محققین در زمینه حذف فلزات سنگین (به ویژه سرب، روی، کروم و مس) از خاک‌های آلوده با بازده پاک‌سازی بالا انجام شده است [۱۶-۱۹].

برخلاف بازده بالای حذف مواد معدنی از خاک آلوده، در زمینه حذف مواد آلی از خاک آلوده تحقیقات بسیار اندک و حتی انگشت شمار می‌باشند که دلیل آن محدود شدن روش الکتروکینتیک در حذف مواد آلی به دلیل حلالیت کم مواد آلی در آب، طبیعت غیر یونی بودن مواد آلی و جذب بالای مواد آلی به خاک می‌باشد [۲۰].

به منظور ارتقاء بازده پاک‌سازی خاک آلوده به مواد آلی، تاکنون از روش‌های مختلفی همانند الکتروکینتیک غیر یکنواخت، استفاده از شوینده‌ها و کمک‌حلال‌ها و روش‌های بیولوژیکی نیز استفاده شده است [۲۱].

بررسی منابع نشان می‌دهد که تاکنون تحقیقاتی در خصوص پاک‌سازی آب‌های آلوده به MTBE صورت پذیرفته است. لیکن در مورد پاک‌سازی خاک آلوده به MTBE تحقیقی انجام نشده است. لذا در این تحقیق به منظور پاک‌سازی خاک آلوده به MTBE از عامل کمپلکس‌ساز EDTA (در مقایسه با آب مقطر) استفاده گردید که تا کنون در تحقیقات متعددی در ارتقاء بازده

خاکشویی (به عنوان یک روش فیزیکی)، جامدسازی/ تثبیت (به عنوان یک روش شیمیایی)، احیای الکتروکینتیکی (به عنوان یک روش فیزیکوشیمیایی) و احیای بیولوژیکی (به عنوان یک روش زیستی). در دو دهه اخیر استفاده از روش الکتروکینتیک به دلیل بازده بالای حذف آلاینده‌ها (به ویژه بازده بالا در حذف فلزات سنگین)، جامع بودن، سادگی و کم هزینه بودن و مقرون به صرفه بودن آن از نظر زمانی استفاده فراوان شده است. فرآیند الکتروکینتیک عبارت است از ایجاد میدان الکتریکی در خاک با قرار دادن دو رشته الکتروود درون خاک (یک رشته آند و یک رشته کاتد) و عبور جریان مستقیم با شدت کم از آن‌ها. در طی فرایند الکتروکینتیک، آلاینده‌ها تحت دو فرایند انتقال یون‌ها و ذرات باردار و انتقال آب میان حفره‌ای خاک، به سمت الکتروودها حرکت می‌کنند [۱۰، ۱۱].

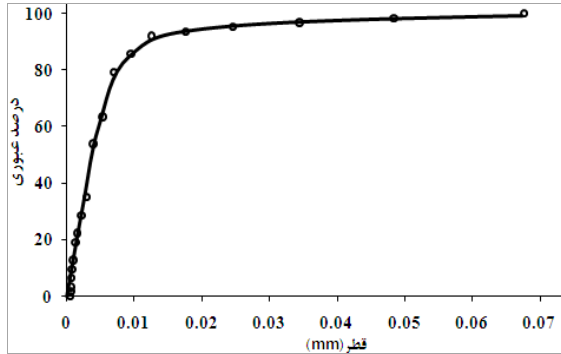
در اثر اعمال یک گرادیان الکتریکی در امتداد یک تودهٔ خاک رس اشباع، بارهای مثبت به سمت قطب منفی (کاتد) و بارهای منفی به سمت قطب مثبت (آند) جذب می‌شوند (مهاجرت الکتریکی یون‌ها). در اثر حرکت یون‌ها به سمت قطب‌های غیرهمنام، مولکول‌های آب نیز در اثر نیروی اصطکاک با آن‌ها به حرکت در می‌آیند. از سوی دیگر به علت وجود بار منفی در سطح ذرات رسی، حرکت یون‌های مثبت و در نتیجه مولکول‌های آب به سمت قطب منفی (کاتد) به صورت جریان حاکم مشاهده می‌گردد. این جریان را جریان الکترواسمز می‌نامند که با دبی خروجی (q_e) از قسمت کاتد جریان می‌یابد و طبق رابطه شماره (۱) مقدار آن محاسبه می‌شود [۱۲، ۱۳]. در رابطه شماره (۱)، k_e نفوذپذیری الکترواسمز، i_e گرادیان الکتریکی و A سطح مقطع خاک می‌باشد.

$$q_e = k_e \cdot i_e \cdot A \quad (1)$$

همچنین اعمال یک گرادیان الکتریکی موجب الکتروولیز آب در قطب آند و کاتد شده که باعث تولید یون هیدروژن در قطب آند، سبب ایجاد شرایط اسیدی در نزدیکی آند و تولید یون هیدروکسید در نزدیکی کاتد، سبب ایجاد شرایط بازی در نزدیکی کاتد می‌گردد. وجود شرایط اسیدی در قطب آند و شرایط بازی در قطب کاتد، یک جبهه اسیدی را در فضای بین این دو قطب ایجاد می‌کند که تغییرات pH در طول نمونه خاک را باعث می‌شود [۱۲، ۱۳].

وقتی که آب الکتروولیز می‌شود، pH در آند ممکن است به کمتر از دو کاهش یافته و در کاتد به بیش از ۱۲ افزایش یابد.

داده شده است. همچنین MTBE مورد استفاده در این تحقیق از محصولات معتبر شرکت مرک آلمان با مشخصات جدول (۳) تهیه شده است.



شکل ۱- نمودار دانه بندی خاک کائولینیت مورد استفاده در آزمایشات

پاکسازی خاک آلوده به فلزات سنگین [۲۲-۲۴] و مواد آلی قطبی همانند فنول [۲۵] و روغن موتور [۲۶] بسیار مثر ثمر بوده است. همچنین اثر پارامترهای مختلف مانند اختلاف پتانسیل الکتریکی و زمان آزمایش بر راندمان فرایند الکتروکینتیک نیز در این تحقیق مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲- مواد و روشها

خاک، EDTA و MTBE مواد اصلی مورد استفاده در آزمایشات این تحقیق بوده‌اند. خصوصیات شیمیایی، فیزیکی و مکانیکی این مواد در ادامه ارائه شده‌اند.

خاک کائولینیت مصرفی از منطقه نوز تبریز با نام کائولینیت SZWMK1 تهیه شده است. مشخصات فیزیکی و مکانیکی خاک کائولینیت مصرفی بر اساس استاندارد ASTM در جدول (۱) ارائه شده است. نتایج آزمایش کانی‌شناسی پرتو ایکس XRD و دانه‌بندی به ترتیب در جدول (۲) و شکل (۱) نشان

جدول ۱- نتایج آزمایشات تعیین مشخصات فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی خاک کائولینیت

مشخصات	PI (%)	LL (%)	PL (%)	γ_{dmax} (gr/cm ³)	W _{opt} (%)	Gs	طبقه‌بندی
مقدار	۲۹/۱	۴۴/۵	۱۵/۴	۱/۷۵	۱۷/۵	۱/۷۱	CL

جدول ۲- نتایج آزمایش کانی‌شناسی پرتو ایکس XRD

مشخصات	L.O.I	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₄	کائولینیت	کوارتز	کلسیت	سایر
مقدار %	۹	۶۳	۲۴	۰/۵۵	۰/۰۴	۱/۲	۰/۵۵	۰/۴	۰/۳	--	۶۴	۲۷	۲/۵	۶

جدول ۳- مشخصات فیزیکی و شیمیایی MTBE

مشخصات	وزن مخصوص (gr/cm ³)	ثابت دی الکتریک	حلالیت در آب (gr/lit)	دمای جوش (C°)	وزن مولکولی gr/mol	نام شیمیایی	Product.Nu
مقدار	۰/۷۴	۲/۶	۲۶ (in 20° C)	۵۵	۸۸/۱۵	C ₅ H ₁₂ O	۱۰۱۸۴۹

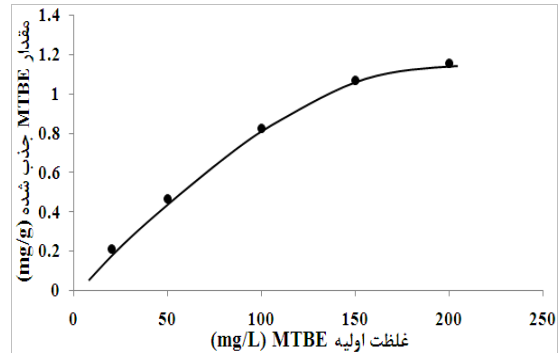
خاک می‌باشد. با استفاده از آزمایش جذب^۱ و تأثیر دادن پارامترهای غلظت خاک، غلظت MTBE، pH محلول و زمان تماس مختلف در نهایت حداکثر ظرفیت جذب MTBE توسط خاک تعیین گردید. همان طوری که در شکل (۲) نشان داده شده است، حداکثر ظرفیت جذب برای کائولینیت برابر با ۱/۱۵ گرم MTBE در هر کیلوگرم خاک می‌باشد. بنابر این در این تحقیق از غلظت ۰/۵ گرم MTBE بر کیلوگرم خاک در آزمایشات استفاده گردید.

از آن‌جا که آلودگی MTBE در خاک وجود نداشت، خاک به طور مصنوعی به این آلاینده‌ها آلوده گردید. به این ترتیب که در

اتیلن دی‌آمین تتراستیک اسید (EDTA) یک ماده کمپلکس‌ساز قوی به صورت لیگاند شش دندانه است که توانایی تشکیل کمپلکس‌های محلول و پایدار را دارد. EDTA در مقایسه با اسیدها کمترین اثر را روی ویژگی‌های خاک دارد ولی نسبتاً گران می‌باشد. با توجه به این که در تحقیقات قبل [۲۶، ۲۵] به منظور حذف مواد آلی از خاک غلظت ۰/۱ مولار EDTA بالاترین بازده پاکسازی را داشته است. لذا در این تحقیق از همین غلظت EDTA در آزمایشات استفاده شده است. به منظور تهیه نمونه خاک آلوده در آزمایشگاه قبل از انجام هر آزمایش، نیاز به تعیین حداکثر ظرفیت جذب MTBE توسط

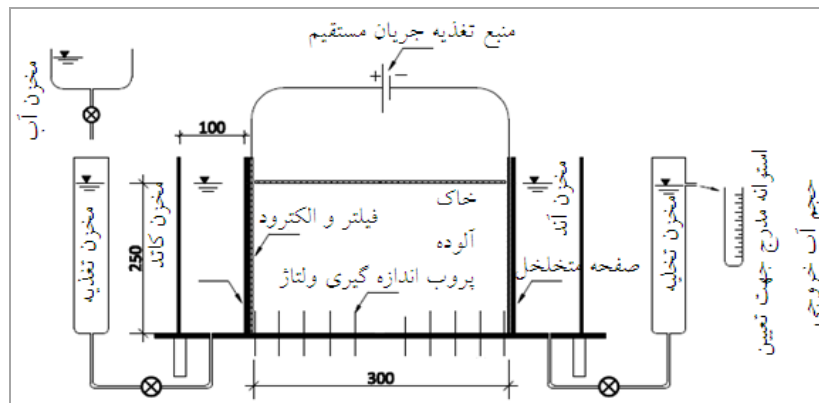
برای سهولت عبور محلول الکترولیت تعداد و فاصله سوراخ‌های الکترودها در حین ساخت بر صفحه‌های مشبک میانی سلول آزمایش منطبق گردید. در دو بخش انتهایی سلول نیز منافذی برای ورود و خروج الکترولیت تعبیه گردید. خاک به صورت لایه لایه در داخل سلول قرار گرفته و پس از گذاشتن هر بخش، به منظور تراکم بیشتر و خروج حباب‌های هوا، به خوبی متراکم شد. پس از قرار دادن الکترودها در دو طرف خاک، محلول الکترولیت در محفظه‌های آند و کاتد ریخته شد. جریان برق با اختلاف پتانسیل مورد نظر از منبع تغذیه به الکترودها وصل شد. در طول انجام هر آزمایش میزان شدت جریان عبوری، pH و EC آنولیت و کاتولیت در فواصل زمانی مختلف مرتباً اندازه‌گیری گردید. همچنین برای فراهم کردن جریان پیوسته الکترواسمز و جلوگیری از وقوع جریان معکوس، در فواصل زمانی مشخص تغییرات سطح الکترولیت در محفظه آند و کاتد کنترل و تعدیل شد. در تحقیق حاضر، شش آزمایش مختلف طبق جدول (۴) برنامه‌ریزی گردید. در این آزمایش‌ها از محلول حاوی EDTA و آب مقطر به عنوان الکترولیت در آند و کاتد استفاده شد. همچنین اثر تغییر اختلاف پتانسیل اعمال شده و زمان بر راندمان حذف MTBE، بررسی گردید.

هر آزمایش برای سهولت کار ۸ کیلوگرم خاک مورد آزمایش به ۸ قسمت ۱ کیلوگرمی تقسیم شد و هر قسمت با ۴۸۰ سی‌سی آب آلوده به MTBE به خوبی مخلوط و به حالت یکنواخت رسید و رطوبت آن‌ها معادل ۴۸٪ (حالت اشباع) گردید.



شکل ۲- حداکثر ظرفیت جذب MTBE توسط خاک کائولینیت

سلول الکتروشیمیایی مورد استفاده از جنس پلکسی گلاس بوده که خاک آلوده در بخش میانی این سلول قرار گرفته است. در دو طرف آن محفظه‌های آنولیت و کاتولیت قرار دارند که با صفحه‌های مشبک از بخش میانی جدا شده‌اند (شکل (۳)). الکترودها به صورت مشبک و از جنس فولاد ضد زنگ می‌باشند.

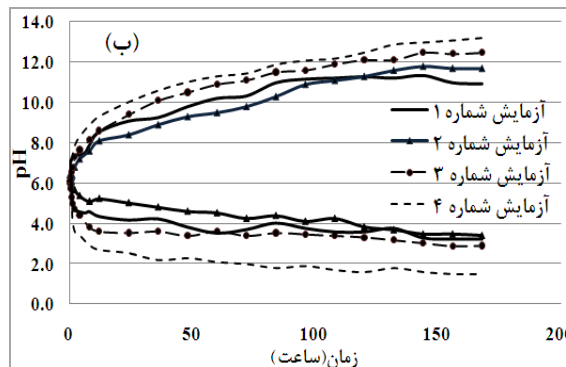
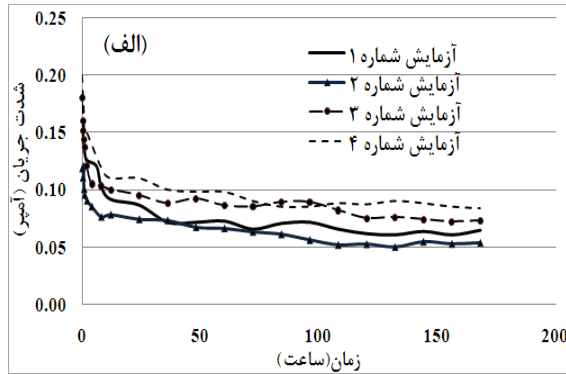


شکل ۳- شماتیک سلول آزمایش مورد استفاده در این تحقیق

جدول ۴- مشخصات آزمایش‌ها

شماره آزمایش	محلول آند	محلول کاتد	گرادیان ولتاژ (ولت بر سانتی‌متر)	مدت آزمایش (روز)
۱ (شاهد)	آب مقطر	آب مقطر	۲	۷
۲	EDTA غلظت ۰/۱ مولار	آب مقطر	۱	۷
۳	EDTA غلظت ۰/۱ مولار	آب مقطر	۱/۵	۷
۴	EDTA غلظت ۰/۱ مولار	آب مقطر	۲	۷
۵	EDTA غلظت ۰/۱ مولار	آب مقطر	۲	۱۴
۶	EDTA غلظت ۰/۱ مولار	آب مقطر	۲	۲۱

کاهش و در کاتد، این روند افزایشی می‌باشد. همچنین با افزایش ولتاژ سرعت واکنش‌های شیمیایی افزایش یافته و محیط زودتر اسیدی و بازی می‌شوند و انتقال یون‌ها و جریان با سرعت بیشتری اتفاق می‌افتد. در تحقیقات گذشته نیز مشابه این روند دیده شده است [۲۵، ۲۸، ۲۹]



شکل ۴- تغییرات زمانی: (الف) شدت جریان، (ب) pH برای آزمایشات مربوط به تأثیر اختلاف پتانسیل الکتریکی

با مقایسه نمودارهای مربوط به آزمایشات شاهد ۱ و ۴ نشان داده شده در شکل (۴) می‌توان بیان کرد که استفاده از EDTA به عنوان الکترولیت به عنوان جایگزین آب مقطر باعث افزایش سرعت واکنش‌های شیمیایی الکترولیز در آند و کاتد گشته که نشان دهنده انتقال بیشتر یون‌ها به سمت کاتد بوده (با توجه به جریان غالب الکترواسمزی به سمت کاتد) و همچنین استفاده از EDTA در سمت کاتد موجب شده که از ترسیب یون‌ها که مانعی در برابر جریان الکترواسمزی بوده‌اند کاسته شود و در نتیجه مقاومت جریان کاهش یافته و شدت جریان عبوری و جریان الکترواسمزی (شکل (۵)) افزایش یابد.

در تمامی آزمایش‌ها حجم جریان الکترواسمز خارج شده از سمت کاتد با گذشت زمان افزایش یافته و جریان الکترواسمز معکوس مشاهده نگردیده.

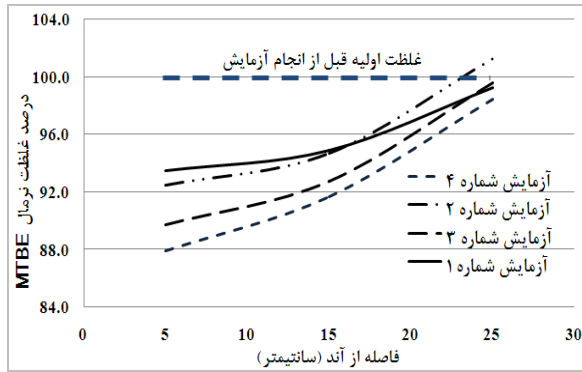
با اتمام هر آزمایش، پس از تخلیه آنولیت و کاتولیت، خاک از سلول خارج گشت و در راستای طولی به پنج قسمت مساوی تقسیم شد. از هر بخش خاک به صورت یک‌نواخت نمونه‌گیری انجام شد و میزان MTBE نمونه‌های خاک اندازه‌گیری شد. به منظور تعیین مقدار MTBE در هر نمونه خاک ابتدا بر اساس استاندارد حفاظت از محیط زیست آمریکا [۲۷]، از حلال‌های مختلف استفاده گردید و محلول حاصله به دستگاه کروماتوگرافی گاز (GC) تزریق گردید، اما منحنی کالیبره با دقت مناسب جهت تعیین غلظت MTBE قابل تعیین نبود. در نهایت با استفاده از مکش نمونه خاک آلوده و تزریق محلول استخراج شده به دستگاه GC و تعیین منحنی کالیبره دقت مناسب مشاهده گردید، همچنین با کنترل و واسنجی مشخص شد که منحنی کالیبره از دقت مناسبی برخوردار می‌باشد.

۳- نتایج و بحث

طی آزمایشات انجام شده اثر تغییر الکترولیت، تغییر اختلاف پتانسیل اعمال شده و مدت زمان پاکسازی بررسی شد. برای بررسی تأثیر الکترولیت دو آزمایش (شماره ۱ و ۴) در مدت زمان هفت روز تحت اختلاف پتانسیل ثابت دو ولت بر سانتی‌متر با الکترولیت‌های آب مقطر و محلول EDTA با غلظت 0.1M انجام گرفت. آزمایش‌های ۲، ۳ و ۴ به منظور تعیین تأثیر اختلاف پتانسیل اعمال شده (به ترتیب ۱، ۱/۵ و ۲ ولت بر سانتی‌متر) بر بازده پاکسازی خاک آلوده انجام پذیرفت. در نهایت به منظور بررسی تأثیر مدت زمان علاوه بر آزمایش شماره ۴، آزمایش‌های شماره ۵ و ۶ نیز انجام پذیرفتند. در ادامه نتایج حاصل از این آزمایش‌ها با رسم نمودارهای مربوطه آورده شده است.

۳-۱- تعیین اثر اختلاف پتانسیل الکتریکی

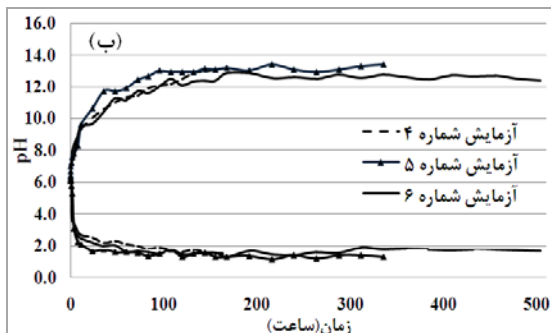
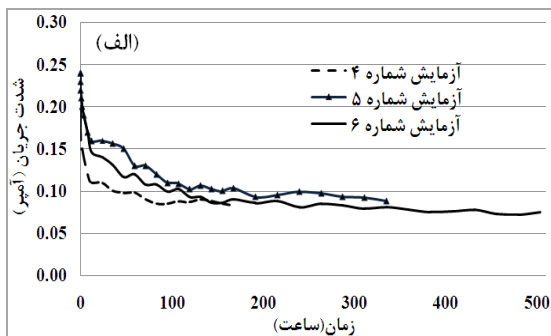
در طول انجام هر آزمایش در فواصل زمانی مختلف، شدت جریان عبوری به کمک مولتی‌متر اندازه‌گیری شد. همان‌طور که در شکل (۴) نشان داده شده است، در هر آزمایش با گذشت زمان در اثر رسوب یون‌ها و کاهش رطوبت، مقاومت الکتریکی خاک افزایش یافته که به علت ثابت بودن ولتاژ در هر آزمایش شدت جریان کاهش می‌یابد. همچنین با افزایش اختلاف پتانسیل از ۱ تا ۲ ولت بر سانتی‌متر، همانند تحقیقات گذشته بیشینه شدت جریان در طول آزمایش افزایش می‌یابد [۲۵، ۲۸]. تغییرات pH در محفظه‌های آند و کاتد در طول آزمایش‌های شماره ۱ تا ۴ در شکل (۴) ارائه شده است. مطابق نمودارهای رسم شده، روند تغییرات مشابه بوده و تغییرات آن در آند، روند



شکل ۶- تغییرات درصد غلظت نرمال MTBE در نقاط مختلف خاک پس از اتمام آزمایشات مربوط به تأثیر اختلاف پتانسیل الکتریکی

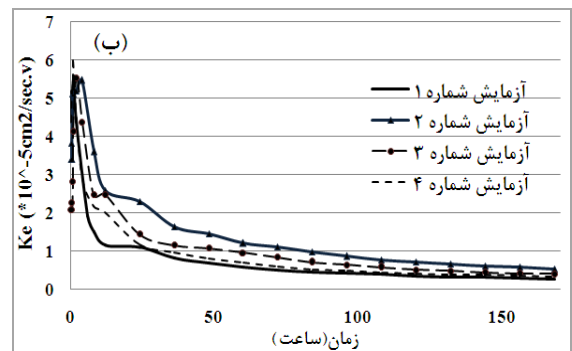
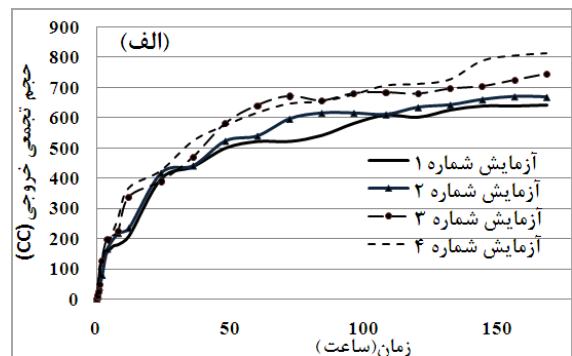
۳-۲- تعیین اثر مدت زمان آزمایش

با انجام آزمایش‌های ۱ تا ۴ مشاهده شد که آزمایش ۴ نتایج بهتری در حذف آلاینده MTBE داشت. در ادامه روند انجام تحقیق، دو آزمایش ۵ و ۶ مشابه آزمایش شماره ۴ با مدت زمان‌های ۱۴ و ۲۱ روز اجرا شدند. روند تغییرات شدت جریان الکتریکی، pH در محفظه آند و کاتد، حجم جریان الکترواسمزی و درصد غلظت نرمال MTBE در نقاط مختلف از آند تا کاتد اندازه‌گیری شدند که نتایج در شکل‌های (۷) و (۸) ارائه شده‌اند.



شکل ۷- تغییرات: (الف) شدت جریان، (ب) pH برای آزمایشات مربوط به تأثیر زمان آزمایش

همان طور که از نتایج نشان داده شده در شکل (۵) پیداست، با افزایش ولتاژ اعمال شده، میدان الکتریکی با شدت بیشتری شکل گرفته و باعث مهاجرت بیشتر یون‌ها و در نتیجه افزایش جریان الکترواسمزی می‌شود که این نتایج با نتایج برخی محققین هماهنگی دارد [۲۵، ۲۸]. همچنین افزایش نفوذپذیری الکترواسمزی در آزمایش ۴ نسبت به آزمایش شاهد ۱ در شکل (۵)، نشان‌دهنده افزایش جریان الکترواسمزی در هنگام استفاده از EDTA به عنوان الکترولیت به عنوان جایگزین آب مقطر می‌باشد.



شکل ۵- تغییرات زمانی: (الف) حجم جریان، (ب) ضریب نفوذپذیری الکترواسمزی برای آزمایشات مربوط به تأثیر اختلاف پتانسیل الکتریکی

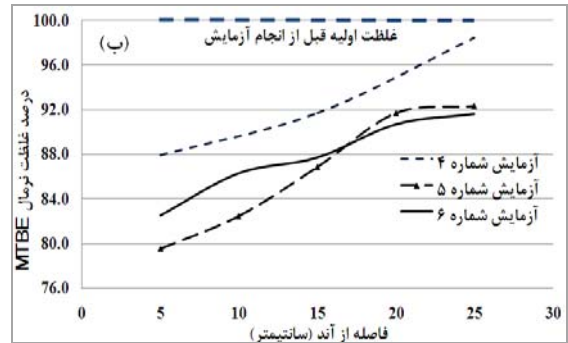
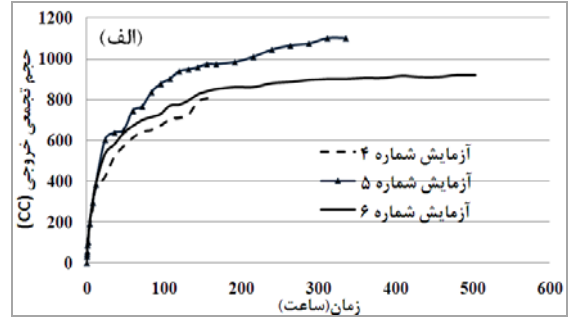
شکل (۶) درصد غلظت نرمال MTBE در نقاط مختلف از آند تا کاتد را تحت تأثیر اعمال گرادیان پتانسیل و الکترولیت مختلف نشان می‌دهد. همان طور که در این شکل مشخص است در جهت جریان الکترواسمزی همواره در تمام آزمایشات پاکسازی بیشتری در سمت آند نسبت به سمت کاتد اتفاق افتاده است. همچنین بیشترین مقدار پاکسازی مربوط به آزمایش شماره ۴ بوده که در نزدیک آند ۱۲/۱٪ و نزدیک کاتد ۱/۶٪ پاکسازی رخ داده است.

گردیده است. این امر می‌تواند به دلیل افت بیشتر ولتاژ در مدت زمان بیشتر باشد که توسط الکترودها و به خصوص واکنش اکسایش اتفاق افتاده در قطب آند باشد که باعث می‌شوند که بازده اعمال اختلاف پتانسیل با گرا دیان ۲ ولت بر سانتی‌متر در نمونه خاک کاهش یابد.

همچنین اعمال جریان در مدت زمان بیشتر باعث اعمال میزان انرژی بیشتر به خاک گردیده که باعث کاهش بیشتر رطوبت خاک گشته و در نتیجه مقاومت در برابر جریان الکترواسمزی افزایش می‌یابد. در نهایت در آزمایش شماره ۶ بازده پاکسازی در نزدیکی قطب آند برابر با ۱۷٪ بوده است که کمتر از همین مقدار پاکسازی در آزمایش شماره ۵ با مدت زمان آزمایش ۱۴ روزه می‌باشد.

۴- نتیجه‌گیری

از MTBE (متیل ترشیو بوتیل اتر) امروزه به صورت گسترده در بسیاری از کشورهای جهان به عنوان جایگزین سرب در سوخت اتومبیل‌ها استفاده می‌شود. با توجه به جذب سریع MTBE به خاک، آلودگی خاک بسیاری به دلیل استفاده بیش از حد این ماده، آلودگی زیادی در خاک ایجاد می‌گردد. در تحقیق حاضر، پاکسازی یک خاک رسی آلوده به MTBE، به روش الکتروکینتیک مورد بررسی قرار گرفت که در آن از آب مقطر و محلول کمپلکس‌ساز EDTA (که تا کنون بیشتر برای حذف فلزات سنگین و آلاینده آلی قطبی استفاده شده است)، به عنوان الکترولیت استفاده گردید. اثر پارامترهای مختلف مانند اختلاف پتانسیل الکتریکی و زمان آزمایش بر راندمان فرایند الکتروکینتیک نیز در این تحقیق مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج نشان دادند که استفاده از EDTA با غلظت ۰/۱ مولار به عنوان الکترولیت، حجم جریان الکترواسمزی و بازده پاکسازی را، نسبت به استفاده از آب مقطر به عنوان الکترولیت، افزایش می‌دهد. همچنین با افزایش اختلاف پتانسیل الکتریکی اعمال شده، راندمان پاکسازی MTBE تا ۱۲٪ در مدت زمان ثابت ۷ روز افزایش می‌یابد. با افزایش زمان آزمایش تا ۱۴ روز، میزان بیشتری از MTBE در حدود ۲۱٪ حذف گردید ولیکن راندمان پاکسازی در آزمایش الکتروکینتیک با مدت زمان ۲۱ روزه کاهش یافت. در نهایت مشخص گردید که استفاده از EDTA به عنوان الکترولیت به منظور پاکسازی MTBE (به عنوان نماینده آلاینده آلی غیر قطبی) از خاک رس کائولینیت گزینه ایده آلی نمی‌باشد و تحقیقات بیشتری به منظور ارتقاء بازده پاکسازی با استفاده از شوینده‌ها و الکترولیت‌های مناسب مورد نیاز است.



شکل ۸- تغییرات: (الف) حجم جریان الکترواسمزی نسبت به زمان، (ب) درصد غلظت نرمال MTBE در نقاط مختلف خاک در آزمایشات مربوط به تأثیر زمان آزمایش

همان‌طور که در شکل‌های (۷) و (۸) مشخص می‌باشد، روند تغییرات هر یک از منحنی‌های حاصل شده برای هر آزمایش مربوط به بررسی تأثیر زمان آزمایش همانند روند تغییرات منحنی‌های آزمایشات مربوط به تأثیر اختلاف پتانسیل الکتریکی می‌باشد. با افزایش زمان انجام آزمایش از ۷ به ۱۴ روز، سرعت واکنش‌های شیمیایی افزایش یافته و محیط زودتر اسیدی و بازی می‌شوند و انتقال یون‌ها و جریان با سرعت بیشتری اتفاق می‌افتد که باعث افزایش جریان الکترواسمزی (شکل ۸) می‌شود این امر به دلیل افزایش شدت جریان عبوری از خاک با توجه به شکل (۷) می‌باشد. در نتیجه با افزایش مدت زمان انجام آزمایش از ۷ روز به ۱۴ روز راندمان پاکسازی MTBE نیز افزایش یافته است (شکل شماره ۸) که با نتایج ارائه شده توسط محققین مختلف مطابقت دارد [۲۵، ۲۶ و ۳۰].

حداکثر راندمان پاکسازی در آزمایش ۱۴ روزه برابر با ۲۱٪ در نزدیکی آند و ۸٪ در نزدیکی کاتد می‌باشد. در آزمایش شماره ۶ با افزایش دوباره زمان آزمایش به ۲۱ روز همان‌طور که در شکل‌های (۷) و (۸) مشخص می‌باشد، نسبت به آزمایش شماره ۵ با مدت زمان ۱۴ روزه، سرعت واکنش‌های شیمیایی کاهش یافته و انتقال یون‌ها با سرعت کمتری اتفاق افتاده که باعث کاهش شدت جریان و جریان الکترواسمزی عبوری از نمونه خاک

۵- مراجع

- Unsaturated Soil: 1. Theory, Model Development, and Testing", *Journal of Contaminant Hydrology*, 2002, 54, 99-120.
- [12] Mitchell, J. K., "Fundamentals of Soil Behaviour", John Wiley and Sons, New York, 1993.
- [13] Donnan, F. G., "The Theory of Membrane Equilibrium", *Journal of Chemical Review*, 1924, 1, 73-90.
- [۱۴] شریعتمداری، ن.، فلامکی، ا.، "استفاده از الکتروکینتیک در حذف هیدرو کربن‌ها از خاک‌های رسی آلوده"، اولین کنگره ملی مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران، ۱۳۸۳.
- [۱۵] دوستی، م. ر.، بادکوبی، ا.، گنجی‌دوست، ح.، شریعتمداری، ن.، "تأثیر فعالیت میکروبی در افزایش راندمان حذف سرب و موند نفتی از خاک‌های آلوده به وسیله فرایند الکتروکینتیک"، نشریه مهندسی عمران تربیت مدرس، ۱۳۸۳، ۲۳، ۵۳-۶۵.
- [16] Hamed, J., Acar, Y. B., Gale, R. J., "Pb (II) Removal from Kaolinite using Electrokinetics", *Journal of Geotechnical Engineering (ASCE)*, 1991, 112 (2), 241-271.
- [17] Coletta, T. F., Bruell, C. J., Ryan, D. K., Inyang, H. I., "Cation-Enhanced Removal of Lead from Kaolinite by Electrokinetics", *Journal of Environmental Engineering (ASCE)*, 1997, 123 (12), 1227-1233.
- [18] Ottosen, L. M., Hansen, H. K., Ribeiro, A. B., Villumsen, A., "Removal of Cu, Pb and Zn in an Applied Electric Field in Calcareous and Non-Calcareous Soils", *Journal of Hazardous Material*, 2001, 85, 291-299.
- [19] Kaya, A., Yukselen, Y., "Zeta Potential of Clay Minerals and Quartz Contaminated by Heavy Metals", *Canadian Geotechnical Journal*, 2005, 42, 1280-1289.
- [20] Comeselle, C., Gouveia, S., Akretche, D. E., Belhadj, B., "Advances in Electrokinetic Remediation for the Removal of Organic Contaminants in Soils", In Nageeb Rashed M, Editor. *Advances in Electrokinetic Remediation for the Removal of Organic Contaminants in Soils, Organic Pollutants-Monitoring, Risk and Treatment*, Published by InTech Janeza Trdine, 2013, pp 209-229.
- [21] Deqian, H., Quan, X., Jinongjia, C., Xiaocheng, L., Hong, Z., "Electrokinetic Remediation and Its Combined Technologies for Removal of Organic Pollutants from Contaminated Soils", *International Journal of*
- [1] Deeb, R. A., Chu, K. H., Shih, T., Linder, S., Suffet, I., Kavanaugh, M. C., Alvarez-Cohen, L., "MTBE and Other Oxygenates: Environmental Sources, Analysis, Occurrence and Treatment", *Journal of Environmental Engineering and Science*, 2003, 20, 433-447.
- [2] Mortazavi, S., Nikpey, A., Rezaee, A., Asilian, H., Khavanin, A., Kazemian, H., "Methyl Tert-Butyl Ether (MTBE) Degradation by a Microbial Consortium", *American Journal of Environmental Sciences*, 2005, 1, 69-73.
- [3] Klinger, J., Stieler, C., Sacher, F., Branch, H. J., "MTBE (Methyl Tertiary-Butyl Ether) in Groundwaters: Monitoring Results from Germany", *Journal of Environmental Monitoring*, 2002, 4, 276-279.
- [4] An, Y. J., Kampbell, D. H., Sweell, G. W., "Water Quality at Five Marians in Lake Texoma as Related to Methyl Tert-Butyl Ether (MTBE)", *Journal of Environmental Pollution*, 2002, 118, 331-336.
- [5] Franklin, P. M., Koshland, C. P., Lucas, D., Sawyer, R. F., "Clearing the Air: Using Scientific Information to Regulate Reformulated Fuels", *Journal of Environmental Science & Technology*, 2000, 34, 3857-3863.
- [6] Environmental Protection Agency (EPA), "Recent Development for In-situ Treatment of Metal Contaminated Soils", 1997.
- [7] Atienza, J., Aragon, P., Herrero, M. A., Puchades, R., Maquieira, A., "State of the Art in the Determination of MTBE in natural Waters and Soil", *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2005, 35, 317-337.
- [8] Ghadiri, S. K., Nabizadeh, R., Mahvi, A. H., Nasser, S., Kazemian, H., Mesdaghinia, A. R., Nazmara, S., "Methyl Tertiary-Butyl Ether Adsorption on Surfactant Modified Natural Zeolites", *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 2010, 7 (3), 241-252.
- [۹] دبیری، م.، "آلودگی محیط زیست: هوا-آب-خاک-صوت"، انتشارات اتحاد، ۱۳۸۹.
- [10] Darmawan, S., Wada, I., "Effect of Clay Mineralogy on the Feasibility of Electrokinetic Soil Decontamination Technology", *Journal of Applied Clay Science*, 2002, 20, 283-293.
- [11] Mattson, E. D., Bowman, R. S., Lindgren, E. R., "Electrokinetic Ion Transport through

- Electrochemical Science. 2012, 7, 4528-4544.
- [22] Amrate, S., Akretche, D. E., "Modeling EDTA Enhanced Electrokinetic Remediation of Lead Contaminated Soils", Journal of Chemosphere, 2005, 60, 1376-1383.
- [23] Kornilovich, B., Mishchuk, N., Abbruzzese, K., Pshinko, G., Klishchenko R., "Enhanced Electrokinetic Remediation of Metals-Contaminated Clay", Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005, 265, 114-123.
- [24] Zhou, D. M., Deng, C. F., Cang, L., "Electrokinetic Remediation of a Cu Contaminated Red Soil by Conditioning Catholyte pH with Different Enhancing Chemical Reagents", Journal of Chemosphere, 2004, 56, 265-273.
- [25] Saeedi, M., Khataei, B., "Effect of Voltage Gradient on Electrokinetic Remediation of Cr (VI) and Phenol Contaminated Soil using EDTA", Environmental Management and Engineering Conference, Alberta, Canada, 2011.
- [26] Hyoyeol, H., You-Jin, L., Seong-Kye, K., Ji-Won, Y., "Electrokinetic Remediation of Soil Contaminated with Diesel Oil Using EDTA-Cosolvent Solutions", Journal of Separation Science and Technology, 2009, 44, 2437-2454.
- [27] Environmental Protection Agency (EPA), "Ultrasonic Extraction Method 3550c", Revision 3, 2007.
- [28] Rittirang, A., Douglas, R. S., Shang, J. Q., Lee, E. C., "Electrokinetic Improvement of Soft Clay using Electrical Vertical Drains", International, Journal of Geosynthetics 2008, 5 (5), 369-381.
- [29] Mohamedelhassan, E., Shang, J. Q., "Effect of Electrode Materials and Current Intermittence in Electro-Osmosis", Proceedings of the ICE, Ground Improvement, 2001, 5 (1), 3-11.
- [30] Pazos, M., Iglesias, O., Gomez, J., Rosales, E., Sanroman, M. A., "Remediation of Contaminated Marine Sediment using Electrokinetic-Fenton technology", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2013, 19, 932-937.

EXTENDED ABSTRACT

Removal of MTBE Contaminated Clayey Soil by Electro Kinetic Process

Ali Tabe Bordbar ^a, Ali Raeesi Estabragh ^{a,*}, Fatemeh Ghaziani ^b

^a *Department of Irrigation and Reclamation Engineering, University of Tehran*

^b *Animal Science Department, College of Agriculture & Natural Resources, University of Tehran*

Received: 23 June 2014; **Accepted:** 12 February 2015

Keywords:

MTBE, Kaolinite clay, Electrokinetic, Electrical potential difference, EDTA

1. Introduction

There are many techniques for the remediation of contaminated soil. One of these methods is electrokinetics. The electrokinetics technique is comprised of three major processes such as: electro-osmosis, electro osmosis and electrolysis. Electrophoresis is referred to the process that causes the movement of colloid sized particles under an electrical field within the soil moisture. Electro-osmosis is the process of movement soil moisture from anode to cathode. The electrolysis is only due to the movement of ions and ion complexes in soil. The electrokinetics method is recognized as an effective technique in remediation of metal contaminated soils. Recently researchers showed that showed that it is possible to use this technique to remove a range of water soluble organic contaminates from soil. A review of the literature shows that the treatment of soils contaminated with MTBE has not been studied. Therefore, the aim of this work is to investigate the remediation of a soil contaminated with MTBE using the electrokinetic method

2. Materials and Methodology

2.1. Materials

The soil that was used in this work was kaolin. This soil was located in an area around Tabriz city. MTBE that was used in this work was a clear and colourless liquid with an ether-like odour. It was a production of Merk company. Distilled water and EDTA were used as electrolyte in this work. EDTA (ethylenediaminetetra acetic acide) is a member of the aminopolycarboxylic acid family of ligands. Its molecular formula and density are $C_{10}H_{16}N_2O_8$ and 292.24 g/mol respectively. In this research the behaviour of this ligand agent and its effect on breaking of persistent organics (to aid their removal from the contaminated soil) is investigated.

2.2. Methodology

For each test, about 8 kg of natural soil was selected and this soil was divided into 8 portions, each with a mass of 1 kg. Each portion was mixed with 480 cm³ water containing MTBE and the mixture was changed to slurry form. It was stirred by hand for about 30 minutes to allow the MTBE distribution to equilibrate between the solid and liquid phases. The water content of the prepared mixture was 48%. The prepared slurry was poured into the main cell of apparatus (Fig.1) in several layers, and by shaking, the cell air was removed and compaction was uniform. The tests carried out in this research were divided into two groups; for the first group the fluid in anode and cathode reservoirs was distilled water and in the second group the anode reservoir was filled, by EDTA solution with the concentration of 0.2 molar and cathode with distilled water. The tests were conducted at different times and under different gradients of voltage as shown in Table 1.

* Corresponding Author

E-mail addresses: alitabe@ut.ac.ir (Ali Tabe Bordbar), raeesi@ut.ac.ir (Ali Raeesi Estabragh), ghaziani@ut.ac.ir (Fateme Ghaziani).

After finishing the test the anode and cathode reservoirs were emptied of the fluid and 5 samples were taken from the middle section of soil in the main cell (by removing the upper layer of it) in the longitudinal direction, at the same distance from the anode reservoir. The concentration of MTBE for each sample was determined by GC (gas chromatography) apparatus [1].

Table 1. Electro kinetic testing program

Test No.	Anode solution	Cathode solution	Voltage gradient (VDC/cm)	Test Duration (Days)
1	Distilled water	Distilled water	2	7
2	EDTA-0.1M	Distilled water	1	7
3	EDTA-0.1M	Distilled water	1.5	7
4	EDTA-0.1M	Distilled water	2	7
5	EDTA-0.1M	Distilled water	2	14
6	EDTA-0.1M	Distilled water	2	21

3. Results and discussion

3.1. Effect of electrical potential gradient

Fig. 1a shows the variation of k_e (electro-osmosis permeability) for different tests (1, 2, 3 and 4). The results show that, at the same gradient of voltage, the values of k_e for distilled water and EDTA as electrolyte are 0.131 and $0.159 \text{ cm}^2 \cdot 10^{-5} / \text{v} \cdot \text{sec}$ respectively. It is resulted that the value of k_e is dependent on the type of electrolyte. It is obvious from this figure that by decreasing the gradient of voltage the value of k_e is increased. In other words, the value of k_e is dependent on the value of applied voltage, Fig. 1b shows the cumulative discharge from the sample for different tests. As shown in this figure, the volume of discharge at the end of test 1 is 335 cm^3 and for test 2, it is changed to 406 cm^3 , showing an increase of about 21.2%. This shows the significance of the type of electrolyte in the behaviour of soil during the test.

Fig. 2. shows the results of remediation of the soil contaminated with MTBE. The results of test 1 show that in the first point near, the anode the percent of remediation is 93.51% but for test 2 at this point, it is changed to the 87.91%. This indicates that EDTA is effective in removing MTBE from the soil. Comparing the results of tests 3 and 4 shows that the reduction in gradient of voltage can cause reduction in remediation of soil. Hence, for the 2 volt/cm gradient, the amount of MTBE removed near the anode is 89.72% for test 3 and 92.51% for test 4. It is resulted that increasing voltage is effective in remediation of soil. These findings are consistent with the results that were reported by [2].

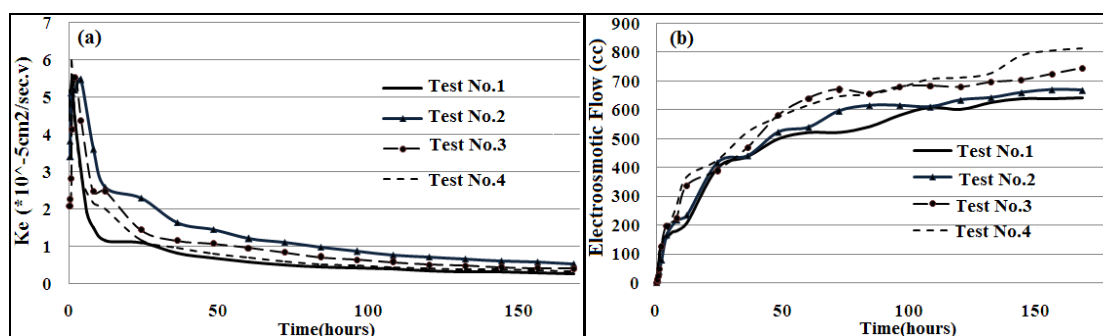


Fig. 2. Effect of electrolyte and voltage gradient on (a) K_e and (b) electroosmotic flow

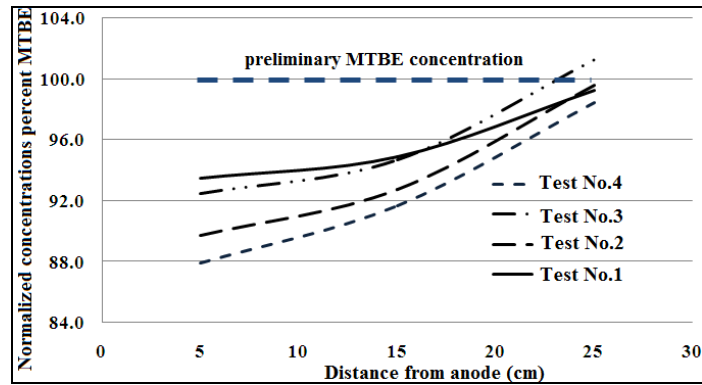


Fig. 3. Effect of electrolyte and voltage gradient on final residual MTBE in kaolin soil after electrokinetic

3.2. Effect of removal time

Fig. 3a shows the variations of cumulative discharge from the cathode reservoir. It shows that for increasing the time of the test from 7 to 14 days, the increase in the volume of discharge is about 35.3 and 13.3 % for tests 5 and 6 in comparison with test 2. Fig. 3b shows the percent of removal of MTBE from the soil for different tests. As it is shown in this figure, the greatest percent of removal of MTBE is near the anode and by increasing the distance from anode the percent of removal is decreased. Comparing the results of tests 4, 5 and 6 shows that the percent of removal of MTBE near the anode is 87.91, 74 and 82.49% respectively. It shows that the test with the duration of 14 days is effective in removing the MTBE from the soil in comparison with the test with durations of 21 or 7 days. These results are in agreement with the findings that were reported by [3].

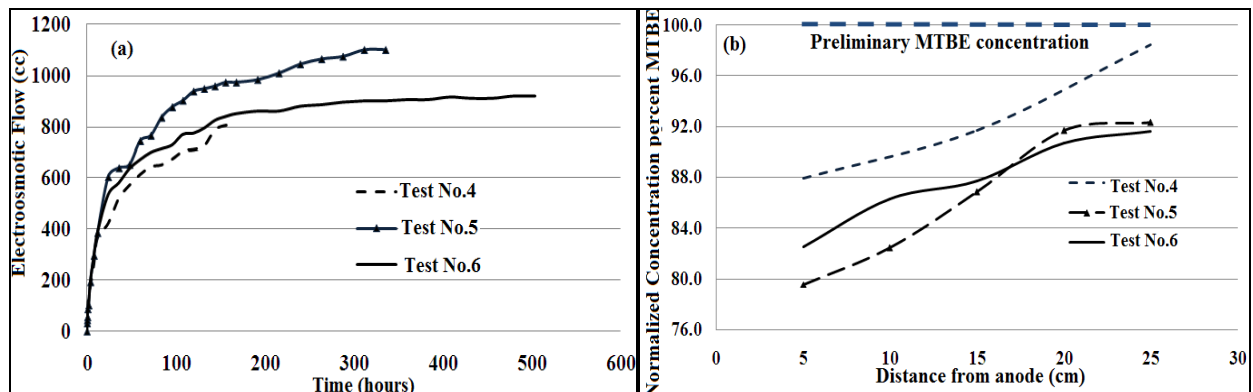


Fig. 4. Effect of removal time on (a) electroosmotic flow and (b) final Residual MTBE in kaolin soil after electrokinetic

4. Conclusions

An experimental program was designed and carried out to investigate the remediation of a clay soil contaminated with MTBE. The tests were conducted with two types of electrolyte: distilled water and EDTA solutions. In addition, tests were conducted with different voltage gradients and times. It is resulted from this work that:

EDTA as electrolyte is effective in remediation of soil contaminated with MTBE. Decreasing voltage gradient at constant time has less influence on remediation of contaminated soil. At constant voltage gradient, increasing time does not have a uniform trend in remediation of contaminated soil. Maximum remediation is achieved after duration of 14 days.

5. References

[1] Environmental Protection Agency (EPA), "Ultrasonic Extraction method 3550c", Revision 3, 2007.