

استفاده از فرآیند الکتروپروکسن برای رفع آلودگی از خاک تثبیت شده

الهه فقیه نصیری^۱، فرهاد قادری^{۱*} و مصطفی رحمانی نژاد^۲

^۱ گروه مهندسی عمران دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل

^۲ گروه مهندسی عمران دانشگاه تگزاس ریو گرند ولی

دریافت: ۱۴۰۲/۵/۱۹، بازنگری: ۱۴۰۲/۸/۲۳، پذیرش: ۱۴۰۲/۹/۱۲، نشر آنلاین: ۱۴۰۲/۹/۱۲

چکیده

پاکسازی خاک های آلوده برای بهبود کیفیت محیط زیست انسان و موجودات زنده امری ضروری است. در این پژوهش برای پاکسازی آلاینده از خاک از سیستم الکتروپروکسن استفاده شد. در این سیستم در کنار فرآیند ازن زنی، تولید الکتروشیمیایی هیدروژن پراکسید با استفاده از الکتروکربنی صورت گرفت که از این طریق نگرانی های مربوط به حمل و نقل و نگهداری از این ماده رفع می شود. آزمایشات با استفاده از روش سطح پاسخ (Response Surface Methodology) و در سه سطح با دوز ازن برابر با ۴ تا ۸ l/hr، غلظت اولیه آلاینده ۲۰ تا ۵۰ mg/kg و در مدت زمان ۷ تا ۱۴ روز طراحی شد و راندمان حذف فنل در محیط مورد بررسی قرار گرفت. در تمامی آزمایش ها ولتاژ ثابت ۲ v/cm به نمونه خاک اعمال شد. نتایج آزمایشات نشان می دهد غلظت اولیه آلاینده تاثیر معکوس و ازن مصرفی و زمان اثر مستقیم بر حذف آلاینده دارند بطوریکه بیشترین راندمان حذف آلاینده در آب سمت کاتد در مدت زمان ۱۴ روز با دوز ازن ۸ l/hr و غلظت آلاینده ۲۰ mg/kg حاصل گردید که برابر با ۹۲/۵۹ درصد بود و کمترین راندمان برابر با ۶۸/۸۶ درصد در مدت زمان ۷ روز با دوز ازن ۴ l/hr و غلظت آلاینده برابر با ۵۰ mg/kg بدست آمد. بر اساس نتایج این تحقیق، استفاده از سیستم الکتروپروکسن نشان می دهد که می تواند یک استراتژی پایدار، سازگار با محیط زیست و کم هزینه برای پالایش آلودگی خاک باشد.

کلیدواژه ها: هیدروژن پراکسید، ازن، فنل، رس، الکتروپروکسن.

۱- مقدمه

رس های با خاصیت خمیری بالا
Chen, Hossain, Latifi و همکاران، ۲۰۱۸؛
Lin, ۲۰۰۹).

در طول دهه گذشته، مکان های آلوده به عنوان یک نگرانی بزرگ زیست محیطی شناخته شده اند (Song و همکاران، ۲۰۱۷؛ Thome و همکاران، ۲۰۱۸). فنل نیز از جمله آلاینده ها و مشتق های هیدروکسی بنزن بوده که در پساب صنایع پتروشیمی و دارویی، آب های طبیعی و نیز تولید پلاستیک و رزین یافت می شود و اهمیت بالایی دارد. در جهان بیش از ۷۰۰ پالایشگاه وجود دارد که روزانه در حدود ۱۰۰ میلیون بشکه نفت در آنها تبدیل به فرآورده می گردد و خاک محل احداث تمامی این پالایشگاه ها آلوده به فنول است. ایران با بیش از ۱ قرن سابقه در تولید فرآورده های نفتی در دهمین رتبه از این طبقه بندی قرار دارد و ظرفیت پالایشی آن برابر با ۳/۲ میلیون بشکه در روز است و به شدت در معرض آلوده شدن خاک به فنول به عنوان یکی از آلاینده های نفتی قرار دارد (Wang و همکاران، ۱۹۹۹). در نتیجه، فناوری های مختلفی برای اصلاح آلودگی خاک و آب های زیرزمینی توسعه یافته است. (El-Eswed و همکاران،

موجب مسایلی چون ظرفیت باربری کم، تورم و تراکم پذیری بالا می گردند، در نتیجه مشکلات بسیاری در پروژه های عمرانی ایجاد می کند. وجود بسترهای سست، غیرمتراکم و رسی، مهندسان را به سمت بهسازی خاک سوق داده است. بهسازی خاک در پروژه های عمرانی یکی از مهمترین مسائل در زمینه مهندسی ژئوتکنیک می باشد (Firoozi و همکاران، ۲۰۱۷، Talluri و همکاران، ۲۰۲۰).

مطالعات بسیاری در زمینه استفاده از تثبیت-کننده های جدید همچون خاکستر زیتون سوخته، خاکستر پوسته برنج، باقیمانده کاربید کلسیم و خاکستر لجن فاضلاب صورت گرفته که در نهایت موجب کاهش رد پای کربنی می گردند (Anwar

* نویسنده مسئول؛ شماره تماس: ۰۹۱۲۸۱۴۴۶۰۹

آدرس ایمیل: f.qaderi@nit.ac.ir (ف. قادری).

در حضور O_3 و H_2O_2 ، سیستم تولید رادیکال هیدروکسیل را که اکسیدان‌های بسیار قدرتمندی هستند به طور پیوسته به همراه داشته و موجب افزایش کارایی فرآیند حذف آلاینده از محیط می‌گردد (Yao و همکاران، ۲۰۱۶؛ Gunten، ۲۰۰۳).

در پژوهشی مقایسه فرآیند الکتروپروکسن در تصفیه شیرابه با سایر روش‌ها مورد بررسی قرار گرفت که نشان می‌دهد این فرآیند بسیار قوی‌تر از فرآیند ازن زنی، الکترولیز و هیدروژن پراکسید عمل می‌کند بطوریکه میزان حذف در سه فرآیند یاد شده در مدت ۶ ساعت به ترتیب ۲۰٪، ۳۱٪ و ۵۵٪ بوده است و در فرآیند الکتروپروکسن به حدود ۹۲٪ رسیده است (Li و همکاران، ۲۰۱۳). در سال ۲۰۱۶ مقایسه تاثیر دو فرآیند الکتروپروکسن و ازن زنی بر حذف فاضلاب دارویی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج حاصل نشان داد که تاثیر الکتروپروکسن به مراتب بیش از فرآیند ازن زنی می‌باشد. و میزان حذف از ۴۰٪ به بیش از ۹۰٪ رسیده است (Yao و همکاران، ۲۰۱۶). در پژوهش دیگری حذف پنتاکلروفنول (PCP) در خاک‌های رسی با اعمال جریان الکتریکی صورت گرفت و میزان حذف از ۵۲٪ تا ۷۸٪ بسته به ولتاژ اعمالی متغیر بوده است. خواص فاز آبی مانند pH و قدرت یونی در فرآیند تصفیه تاثیر داشته است. (Reddy و همکاران، ۲۰۱۱).

لازم به ذکر است که در این تحقیق حاضر، از فرآیند الکتروپروکسن برای حذف آلودگی از خاک استفاده شده است به این صورت که پس از تثبیت خاک با کلرید فریک، اگر خاک تثبیت شده، آلوده گردد باید حذف آلودگی از این خاک مورد بررسی قرار گیرد و نوآوری این تحقیق حذف آلودگی از چنین خاک‌های آلوده و تثبیت شده است. لازم به ذکر است که این نوع خاک در محل احداث واحدهای پتروشیمی و سایر کارخانجات صنعتی تولید کننده آلاینده‌ای نفتی یافت می‌شوند زیرا در پروسه ساخت کارخانه و واحد صنعتی، خاک منطقه تثبیت شده و سپس در حین بهره برداری از واحد صنعتی این خاک تثبیت شده آلوده می‌شود و پس از اتمام عمر مفید واحد صنعتی، لازم است ابتدا این آلودگی از خاک تثبیت شده حذف گردد تا بتوان از این محل برای سایر کاربردها استفاده نمود.

در این پژوهش از یک سیستم نوین الکتریکی بر مبنای تولید H_2O_2 در محل جهت حذف فنل در خاک

۲۰۱۵؛ Xu و همکاران، Katsou و Malamis، ۲۰۱۳؛ Xu و همکاران، ۲۰۱۴). رفع آلودگی خاک به روش فیزیکی با اعمال میدان الکتریکی به دلیل سهولت اجرا، برای حذف و یا به کمینه رساندن غلظت آلاینده در شرایط درجا از خاک بسیار مورد توجه قرار گرفته است (Guedes و همکاران، ۲۰۱۴؛ Annamalai و همکاران، ۲۰۱۴). در این روش با اعمال میدان الکتریکی، پدیده الکترولیز اتفاق می‌افتد که آب در سمت آند به O_2 و $4H^+$ تبدیل و در سمت کاتد به H_2 و $2OH^-$ تبدیل می‌گردد. آلاینده‌ها با سه فرآیند مهاجرت الکتریکی، الکترواسمز و الکتروفورز به حرکت درمی‌آیند. در خاک‌های رسی متراکم یون‌های با بار مثبت با فرآیند الکترواسمز به سمت کاتد حرکت می‌کنند (Guarena و همکاران، ۲۰۲۲).

آزن از قابلیت اکسیدکنندگی بالایی برخوردار است. از مزایای این روش این است که ترکیبات خطرناک واسطه تولید نمی‌شوند (Wang و همکاران، ۲۰۱۵؛ Ikehata و همکاران، ۲۰۰۶). این ماده یا به صورت مستقیم با آلاینده واکنش می‌دهد یا از طریق هیدروکسیل (OH^\bullet) تولید شده با آلاینده وارد واکنش می‌گردد. این ماده روی سطح خاک تجزیه و (OH^\bullet) تولید می‌کند (Eckenfelder، ۲۰۰۹؛ Glaze، ۱۹۰۴). زمانی که غلظت ازن زیاد باشد و یا شرایط اسیدی باشد، واکنش با آلاینده به صورت مستقیم بوده و زمانی که pH بیشتر از ۸ باشد واکنش غیرمستقیم و با رادیکال هیدروکسیل تولیدی رخ داده و فرآیند اکسیداسیون پیشرفته است (Bryant و همکاران، ۱۹۹۲؛ Rubin و همکاران، ۲۰۰۱). برای بهبود این فرآیند از سایر روش‌ها مانند هیدروژن پراکسید، الکترولیز و اشعه UV و ... استفاده می‌گردد.

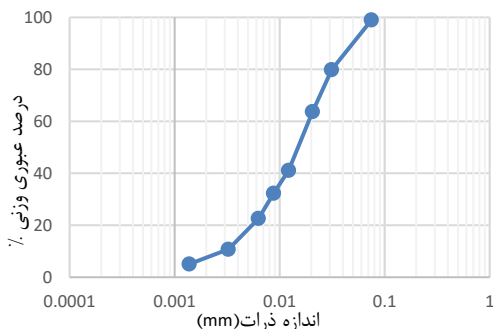
هیدروژن پراکسید به صورت الکتروشیمیایی از احیای اکسیژن (واکنش ۱) محلول در آب بر روی سطح الکتروکاتد از جنس کربن با اعمال پتانسیل مناسب تولید می‌گردد (Yuan و همکاران، ۲۰۱۳).



با استفاده از سیستم تولید الکتروشیمیایی هیدروژن پراکسید در کنار فرآیند ازن زنی، فرآیند ترکیبی الکتروپروکسن حاصل می‌گردد. مولد ازن تمامی اکسیژن را نمی‌تواند به ازن تبدیل کند و مخلوط گاز O_3 و O_2 به سیستم وارد می‌گردد (Wang و همکاران، ۲۰۱۹). در این فرآیند اکسیژن اضافی خروجی از دستگاه ازن در تولید هیدروژن پراکسید بکار می‌رود (Bakheet و همکاران، ۲۰۱۳).

صورت دستی هم زده شد و به مدت ۲۴ ساعت در کیسه پلاستیکی جهت جلوگیری از دست دادن رطوبت قرار داده شد. سپس خاک برای ساخت نمونه آلوده خشک شد. به منظور آلوده سازی خاک از استون به عنوان حلال استفاده شد و محلول استون و فنل جهت آلوده سازی به آرامی به ۲۵۰ گرم خاک اضافه شد و مورد اختلاط کامل قرار گرفت محلول به شکلی تهیه شد تا غلظت فنل در خاک ۲۰ تا ۵۰ میلیگرم به ازای هر کیلوگرم خاک باشد. نمونه خاک در درون سلول پلکسی گلاس به صورت استاتیکی متراکم شد. از یک منبع تغذیه جریان مستقیم مدل Dazheng PS-33D با ظرفیت حداکثر هر خروجی، ۳۰ ولت و ۵ آمپر جهت اعمال اختلاف پتانسیل بین دو الکترود کربنی در پایلوت استفاده گردید. با در نظر گرفتن گرادیان ولتاژ 2 v/cm ، جریان برق ۱۵ ولت مستقیم DC برای تمام آزمایش ها اعمال شد. ازن در بازه ۴ تا 8 l/hr از طریق دستگاه ازن ژنراتور مدل PO satia در محفظه کاتد پمپ شد. و فاصله زمانی ۷ تا ۱۴ روز برای نمونه برداری در نظر گرفته شد. شکل (۲) شمای کلی سیستم مورد استفاده در این آزمایش را نشان می دهد.

روش های مختلفی برای طراحی آزمایش در تحقیقات تجربی وجود دارد (Taghizadeh و همکاران ۲۰۲۰). یکی از روش های طراحی آزمایش که جنبه های مختلف اثرات متغیرهای مستقل بر متغیر وابسته را بررسی می کند و امروزه بسیار رایج بوده روش سطح پاسخ (Response Surface Methodology) (RSM) است (Tavakoli Moghadam و Qaderi ۲۰۱۹). آزمایش های لازم برای بررسی اثر متغیرهای مستقل بر متغیر وابسته در این تحقیق بر اساس روش سطح پاسخ طراحی گردید و آزمایش های حاصل در جدول ۴ ارائه شده است.



شکل ۱: منحنی های توزیع اندازه ذرات خاک

های آلوده تحکیم شده استفاده گردید. درصدهای متفاوتی از آلاینده و غلظت ازن با اعمال جریان الکتریکی در طول زمان مورد بررسی قرار گرفت تا کارایی این فرآیند ارزیابی گردد. نتایج حاصل از آزمایشات استفاده از الکتروپروکسن را به عنوان روشی نوین برای رفع آلودگی خاک به صورت درجا ارایه می کند.

۲- مواد و روش ها

۲-۱- مصالح

خاک مورد استفاده در این تحقیق از شهرستان آمل واقع در شمال ایران تهیه شده است. جدول ۱ مشخصات فیزیکی خاک را نشان می دهد. تجزیه و تحلیل اندازه ذرات برای خاک رس آمل بر اساس استاندارد ASTM D7928 (۲۰۱۷) انجام شده است (شکل ۱). در یک سیستم طبقه بندی خاک یکپارچه بر اساس ASTM D2487 (۲۰۱۱)، این خاک به عنوان CH (رس با پلاستیسیته بالا) طبقه بندی می شود. در جدول ۲ مشخصات شیمیایی خاک رس نشان داده شده است. ماده تثبیت کننده خاک در این مطالعه از شرکت مرک تهیه گردیده است و در این مطالعه به صورت محلول مورد استفاده قرار گرفته است. خواص کلی کلروفریک هیدراته مورد استفاده در این مطالعه در جدول ۳ ارائه شده است. برای ساخت نمونه های مصنوعی خاک آلوده، از فنل با فرمول شیمیایی C_6H_5OH ساخت شرکت مرک آلمان استفاده شد. سدیم هیدروکسید 0.1 M و هیدروکلریک اسید 0.1 M ساخت شرکت مرک آلمان نیز جهت تنظیم pH مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲- آماده سازی نمونه

نمونه ها با استفاده از نتایج تست تراکم استاندارد ASTM D698 (۲۰۱۲) در رطوبت بهینه و 0.95 درصد حداکثر وزن واحد خشک تهیه شد. بدین منظور ابتدا خاک که از الک 475 میکرومتر (شماره ۴۰) عبور می کند، با مقدار مشخصی از کلروفریک $2/5\%$ که به صورت محلول درآمده، مخلوط گردید (در پژوهش های پیشین این مقدار کلروفریک به عنوان درصد بهینه جهت تثبیت خاک و افزایش مقاومت تک محوری بدست آمده است (Faghieh Nasiri و همکاران ۲۰۲۳)) و سپس مقادیر مورد نیاز آب برای رسیدن به رطوبت مورد نظر به مخلوط اضافه شد. مخلوط خاک و کلروفریک و آب تا زمانیکه کاملاً یکنواخت گردد، به

جدول ۱: مشخصات فیزیکی خاک

پارامتر	درصد ماسه ($>0.074\text{mm}$)	درصد رس یا سیلت ($<0.074\text{mm}$)	%LL	%PL	%PI	حداکثر وزن خشک (KN/M^3)	رطوبت بهبینه %	چگالی	pH
استاندارد	ASTM D6913 (۲۰۰۹)	ASTM D7928 (۲۰۱۷)	ASTM D4318 (۲۰۱۰)			(۲۰۱۲, ASTM B698)		ASTM D854 (۲۰۱۴)	ASTM D4972 (۲۰۱۳)
مقدار	۳	۹۷	۵۶	۲۴	۳۲	۱۵/۷۲	۲۲/۸۶	۲/۷۲	۷/۶۶

جدول ۲: مشخصات شیمیایی خاک رس

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	MnO
%۵۶/۴۵	%۱۷/۸۹	%۶/۹۲	%۳/۰۵	%۱/۴۵	%۱/۱۶	%۱/۷۶	%۱/۴۲	%۰/۲

جدول ۳: مشخصات کلروفریک

فرمول مولکولی	وزن مولکولی (gr/mol)	دانسیته (gr/cm ³)	نقطه ذوب (°C)	نقطه جوش (°C)	قابلیت حل شدن در آب (gr/100ml)	رنگ	ماده
FeCl ₃ .6H ₂ O	۳/۲۷۰	۸۲/۱	۳۷	در ۲۸۰ °C	۹۰ (در ۲۰ °C)	پودر زرد رنگ محلول قهوه‌ای	کلروفریک هیدراته

تجزیه به FeCl₂ + Cl₂

جدول ۴: آزمایش های طراحی شده با استفاده از روش سطح پاسخ

شماره آزمایش	اژن (l/hr)	زمان (روز)	غلظت فنل (mg/kg)
۱	۶	۱۰/۵	۳۵
۲	۶	۱۰/۵	۳۵
۳	۸	۷	۲۰
۴	۸	۱۴	۲۰
۵	۸	۱۴	۵۰
۶	۸	۷	۵۰
۷	۶	۴/۶۱۳۷۳	۳۵
۸	۶	۱۰/۵	۶۰/۲۲۶۹
۹	۶	۱۰/۵	۳۵
۱۰	۴	۱۴	۵۰
۱۱	۶	۱۰/۵	۳۵
۱۲	۲/۶۳۶۴۱	۱۰/۵	۳۵
۱۳	۶	۱۰/۵	۳۵
۱۴	۶	۱۶/۳۸۶۳	۳۵
۱۵	۶	۱۰/۵	۳۵
۱۶	۹/۳۶۳۵۹	۱۰/۵	۳۵
۱۷	۴	۷	۵۰
۱۸	۶	۱۰/۵	۹/۷۷۳۱۱
۱۹	۴	۷	۲۰
۲۰	۴	۱۴	۲۰

۳-۲- انجام آزمایش

تعیین pH تحت استاندارد (ASTM D4972 (2013) انجام شد. نمونه معرف از خاک مورد آزمایش گرفته شد. نمونه با قرار گرفتن در معرض هوا خشک و روی الک ۲/۰۰ میلی متر غربال شده است. نمونه های آزمایش با جرم ۱۰ گرم که از نمونه معرف به دست آمد، با ۱۰ میلی لیتر آب مقطر مخلوط شده و به مدت یک ساعت باقی ماند. دمای دوغاب در زمان تعیین pH در دمای اتاق بود. سپس pH فاز آبی با استفاده از pH متر تعیین شد (ASTM D4972, ۲۰۱۳). برای تعیین غلظت فنل در پایان آزمایش ۲ گرم از خاک درون پایلوت را با ۱۰ میلیلیتر اتانول مخلوط شد. سوسپانسیون به مدت ۵ دقیقه تکان داده شد و به مدت ۱۵ دقیقه در التراسونیک قرار گرفت و سپس با سرعت ۸۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ شد. بعد از آن، مایع رویی جمع آوری و با استفاده از روش رنگ‌سنجی مستقیم با معرف ۴-آمینوآنتی‌پیرین در طول موج ۵۰۰ نانومتر مطابق با روش EPA 9065 در دستگاه اسپکتروفتومتر مدل UV/Vis S 2100 ساخت شرکت یونیکو کشور آمریکا انجام شد (EPA9065, ۱۹۸۶).



شکل ۲: نمای کلی سیستم الکتروپروکسن

۳- نتایج و بحث

در این قسمت نتایج حاصل از آزمایش ها و همچنین تحلیل نتایج ارائه شده است. هدف از این تحقیق بررسی امکان حذف آلودگی از خاک تثبیت شده با فرایند الکتروپروکسن می باشد و تغییر در میزان آلودگی در خاک تثبیت شده آلوده شده هنگام استفاده از فرایند الکتروپروکسن را بررسی می کند. لازم به ذکر است که هر چند تحقیق حاضر در زمینه تاثیر آلودگی بر پارامترهای مکانیکی خاک نیست اما در پژوهش های مشابه ای که در زمینه تاثیر آلودگی بر میزان تحکیم انجام شده است بسته به نوع آلودگی خاک، تحکیم خاک در درصدهای متفاوتی کاهش پیدا می کند (زنجرانی فراهانی و حمیدی، ۱۳۹۳). همچنین در مورد تاثیر فرایند الکتروپروکسن بر خواص مکانیکی خاک می توان گفت بر

اساس نتایج تحقیقات پیشین برقراری جریان الکتریکی و پدیده الکترواسمز باعث کاهش پراکندگی خاک و تثبیت آن می گردد (Vakili و همکاران ۲۰۱۸).

۳-۱- تاثیر متغیرهای ازن، غلظت آلاینده و زمان بر میزان حذف فنل

شکل ۳ اثر همزمان متغیرهای مستقل بر میزان حذف فنل در خاک نزدیک آند را نشان می دهد. شکل ۳a نشان می دهد که با گذشت زمان و کاهش غلظت آلاینده راندمان حذف افزایش می یابد بطوریکه در روز چهاردهم و با غلظت اولیه ۲۰ mg/kg بیشترین راندمان حذف برابر با ۵۷٪ حاصل شد. بنابراین زمان اثر مستقیم و غلظت اولیه آلاینده اثر معکوس بر راندمان حذف دارد.

شکل ۳b و ۳c به ترتیب اثر همزمان دوز ازن با غلظت اولیه آلاینده و زمان را نشان می دهد. از آنجاییکه ازن زنی در مخزن کاتد صورت می گیرد، تاثیر این پارامتر بر فرآیند حذف آلاینده در خاک نزدیک آند ناچیز بوده و بیشترین میزان حذف در کمترین غلظت اولیه آلاینده رخ داده و حدود ۵۳٪ (شکل 3b) و در بیشترین مدت زمان یعنی ۱۴ روز، حذف حدود ۵۴٪ بوده است. (شکل ۳c) نتایج پژوهش دیگران بر صحت این مساله تاکید دارد (Andrade و همکاران، ۲۰۲۰).

شکل ۴ نشان می دهد پارامترهای مستقل بر یکدیگر اثر متقابل دارند و می توانند باعث تشدید اثر یکدیگر شوند و یا با عملکردشان اثر کاهنده بر یکدیگر داشته باشند. شکل ۴a اثر متقابل زمان و غلظت آلاینده را جهت حذف فنل نشان می دهد. کاهش غلظت آلاینده موجب افزایش راندمان حذف می گردد. از سوی دیگر با افزایش سطح زمان از ۷ به ۱۴ میزان حذف آلاینده افزایش می یابد بنابراین افزایش زمان تاثیر مثبت بر حذف آلاینده دارد. با افزایش سطح شیب تغییرات راندمان نیز افزایش می یابد بنابراین زمان و غلظت اولیه آلاینده اثر افزایش بر یکدیگر دارند.

شکل ۴b اثر متقابل دوز ازن بر غلظت اولیه آلاینده را نشان می دهد. با توجه به افزایش سرعت راندمان با افزایش سطح ازن از ۴ به ۸ اثر این متغیر بر غلظت آلاینده افزایش می یابد.

شکل ۴c راندمان حذف در غلظت اولیه آلاینده برابر با ۳۵ mg/kg را نشان می دهد که با افزایش زمان و افزایش سطح ازن راندمان حذف افزایش می یابد اما سرعت

تغییرات راندمان با افزایش سطح ازن کاهش می یابد. بنابراین اثر ازن بر زمان کاهنده بوده است.

شکل ۵ اثر همزمان متغیرهای مستقل بر روی درصد حذف آلاینده در مخزن کاتد را نشان می دهد.

شکل ۵a بیشترین حذف فنل حدود ۸۸٪ را در بیشترین زمان و کمترین غلظت اولیه نشان می دهد.

کمترین میزان حذف آلاینده در حدود ۷۱ درصد و در ۷ روز و در بیشترین غلظت اولیه آلاینده بوده است.

شکل ۵b اثر همزمان ازن و غلظت اولیه آلاینده را بر درصد حذف فنل نشان می دهد.

درصد حذف فنل با غلظت اولیه اثر معکوس و با دوز ازن اثر مستقیم دارد. بطوریکه در دوز ۸ l/hr ازن و با کمترین غلظت اولیه آلاینده در مدت زمان ۱۰ روز حدود ۸۶٪ می باشد.

اثر همزمان زمان و دوز ازن در شکل ۵c نشان داده شده است.

اثر هر دو پارامتر بر حذف فنل مستقیم است و با افزایش میزان این متغیرهای مستقل، درصد حذف آلاینده نیز افزایش یافته و به ۸۹٪ می رسد.

با افزایش pH تجزیه خود به خودی ازن اتفاق می افتد بطوریکه باعث تولید رادیکال های آزاد واکنش پذیر مانند رادیکال هیدروکسیل می گردد.

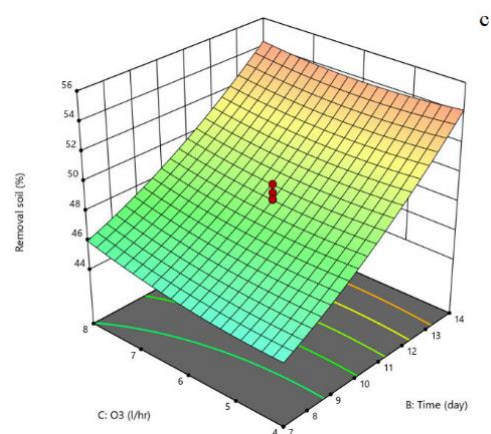
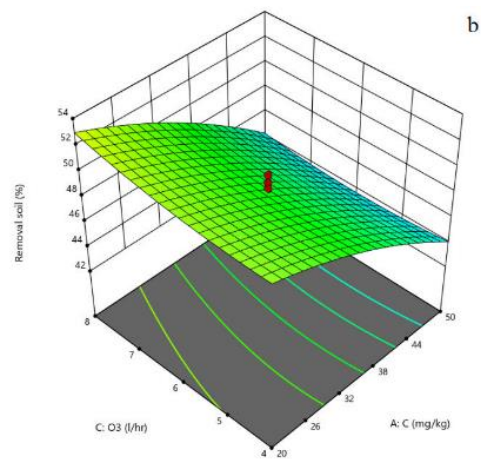
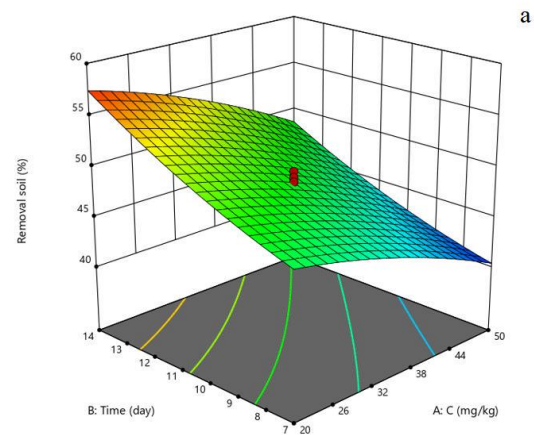
این رادیکال ها با توانایی اکسیدکنندگی بالا با مولکول های آلاینده واکنش داده و باعث تخریب آلاینده می شوند. (Porter, ۲۰۰۰) در پژوهش های دیگر نیز نتایج مشابهی حاصل شد (Hou و همکاران، ۲۰۱۶؛ Dubey و همکاران، ۲۰۲۱).

شکل ۶a اثر متقابل زمان و غلظت آلاینده را در دوز ازن برابر با ۶ l/hr در مخزن کاتد جهت حذف فنل نشان می دهد.

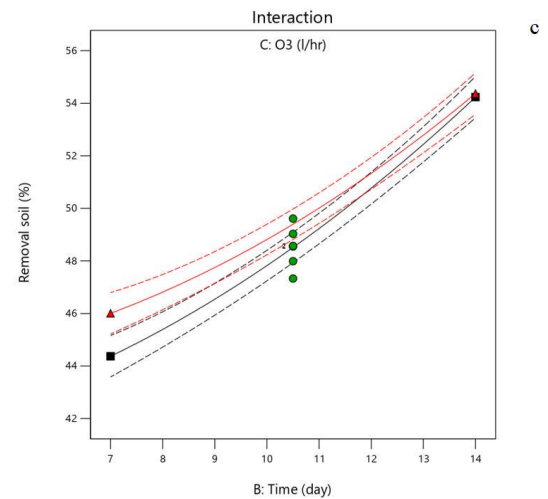
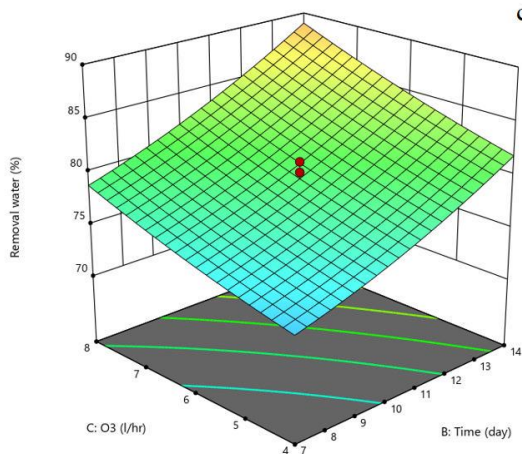
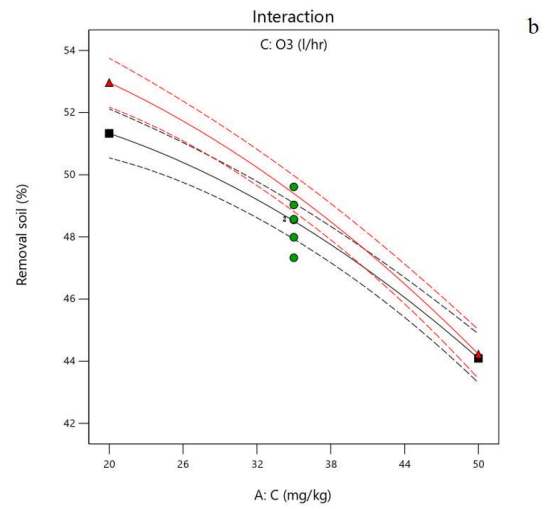
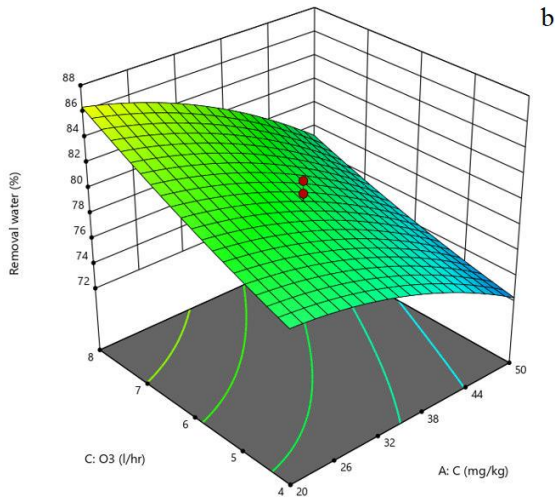
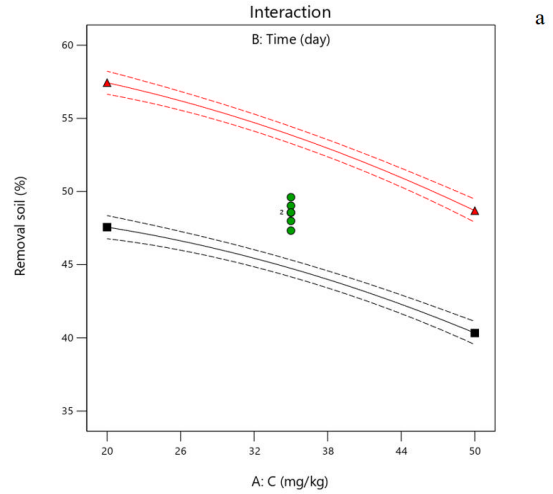
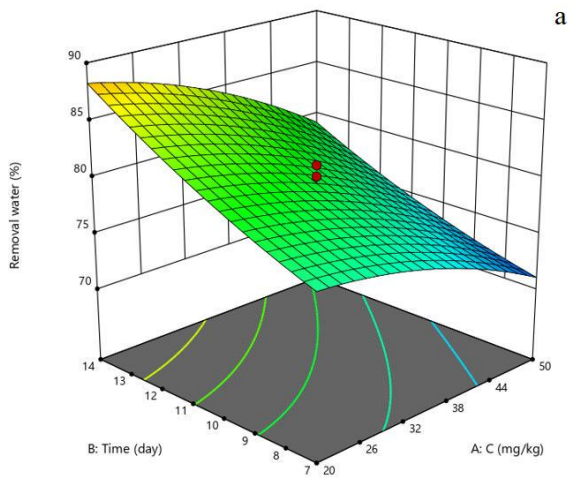
افزایش سرعت تغییرات حذف فنل در سطح بالای زمان برابر با ۱۴ نشان از اثر افزایشده متغیر زمان و غلظت اولیه آلاینده بر یکدیگر دارد.

شکل ۶b و ۶c اثر متقابل ازن با غلظت اولیه آلاینده و زمان را به ترتیب نشان می دهد.

افزایش شیب تغییرات راندمان در سطح بالای ازن در شکل ۶b زمانیکه ازن از سطح ۴ به ۸ می رسد نشان از اثر افزایشده این متغیر بر غلظت اولیه آلاینده دارد. کاهش سرعت تغییرات راندمان در سطح بالای ازن در شکل ۶c نیز نشان از اثر افزایشده دوز ازن بر زمان دارد.



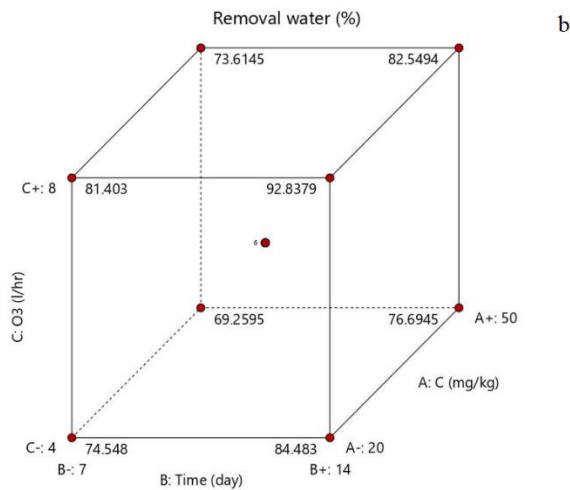
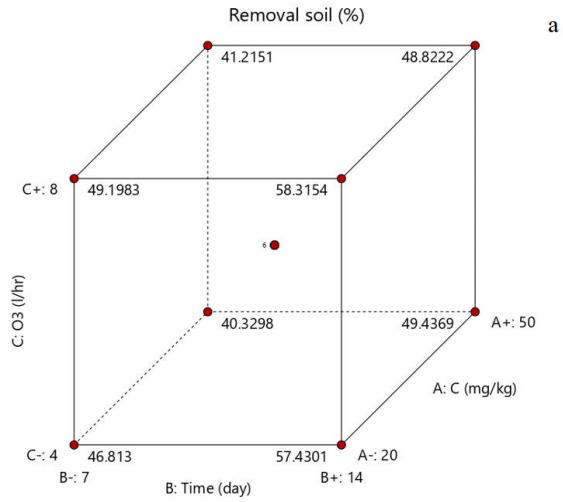
شکل ۳: اثر همزمان متغیرهای مستقل بر متغیر وابسته الف) اثرات همزمان غلظت آلاینده و زمان در حذف فنل ب) اثرات همزمان غلظت آلاینده و ازن در حذف فنل ج) اثرات همزمان ازن و زمان در حذف فنل



شکل ۵: اثر همزمان متغیرهای مستقل بر متغیر وابسته الف) اثرات همزمان غلظت آلاینده و زمان در حذف فنل ب) اثرات همزمان غلظت آلاینده و ازن در حذف فنل ج) اثرات همزمان ازن و زمان در حذف فنل

شکل ۴: نمودار اثر متقابل پارامترهای مستقل الف) اثر متقابل زمان و غلظت آلاینده در حذف فنل ب) اثر متقابل ازن و غلظت آلاینده در حذف فنل ج) اثر متقابل ازن و زمان در حذف فنل

زمان ۱۴ روز با دوز ازن ۸ l/hr و غلظت ۲۰ kg/mg در خاک برابر با ۵۸/۳۲٪ و در مخزن کاتد ۹۲/۸۴٪ می باشد.

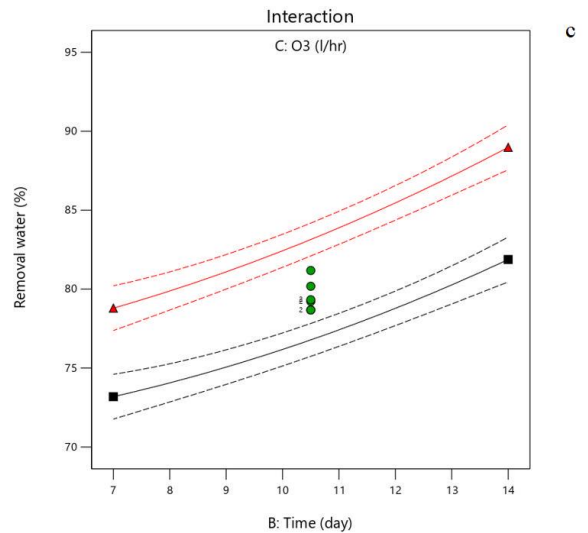
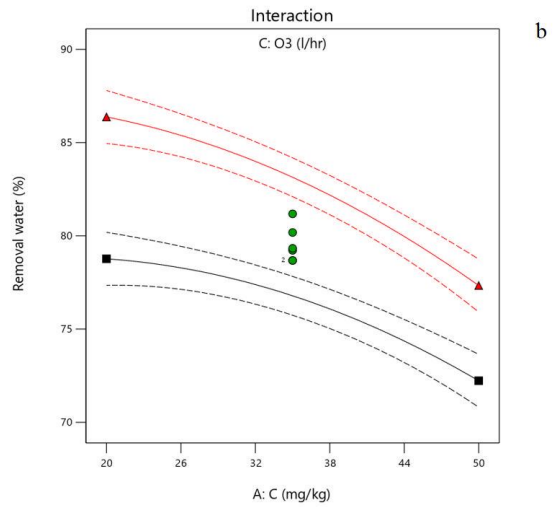
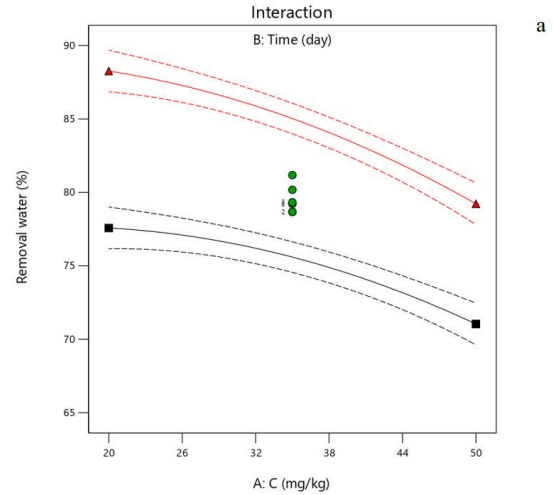


شکل ۷: بهینه سازی سه بعدی جهت افزایش راندمان حذف آلاینده در الف) خاک سمت آند ب) مخزن کاتد

۲-۳- تغییرات pH

پس از شروع آزمایش به دلیل پدیده الکترولیز در محفظه آند و کاتد مقادیر زیادی H^+ و OH^- به ترتیب در محفظه آند و کاتد تولید شده و pH محفظه آند اسیدی و pH محفظه کاتد به شدت بازی می گردد.

این یون ها به سمت قطب های مخالف خود حرکت کرده و pH خاک را تحت تأثیر قرار میدهند. شکل ۸ تغییرات pH در بخش های مختلف پایلوت را نشان می دهد. به این صورت که خاک نزدیک به محفظه آند با کاهش pH و خاک مجاور محفظه کاتد با افزایش pH رو به



شکل ۶: نمودار اثر متقابل پارامترهای مستقل الف) اثر متقابل زمان و غلظت آلاینده در حذف فنل ب) اثر متقابل ازن و غلظت آلاینده در حذف فنل ج) اثر متقابل ازن و زمان در حذف فنل

شکل ۷a و ۷b تأثیر همزمان سه متغیر بر راندمان حذف فنل را نشان می دهد که بیشترین مقدار برای مدت

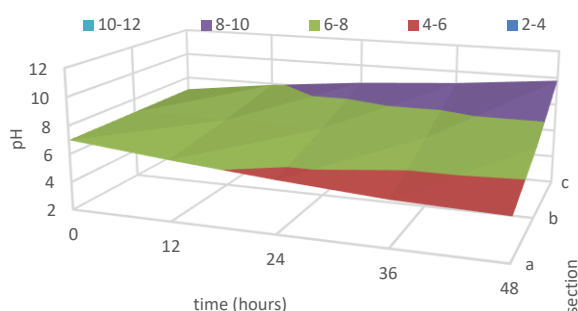
بررسی صحت نتایج آزمایش‌ها در چارچوب مدل پیشنهادی و معنی دار بودن تاثیر پارامترهای مستقل بر پارامتر وابسته را به وسیله جدول آنالیز واریانس فراهم می‌کند، بنابراین نتایج تحلیل واریانس آزمایش‌های صورت گرفته در جدول ۵ ارائه شده است. در این تحقیق مدل quadratic برای پیش بینی نتایج پیشنهاد گردید. با توجه به جدول شماره ۵ و تحلیل واریانس، مقدار P کمتر از ۰/۰۵ نشان از معنادار بودن مدل می‌باشد. همچنین با توجه به مقدار P، تاثیر تمامی متغیرهای مستقل بر متغیر وابسته معنی‌دار بوده‌اند. مقدار ضریب همبستگی (R^2) برای مدل quadratic به عنوان مدل پیشنهادی جهت حذف فنل در محیط خاک برابر با ۰/۹۹۳۵ و در محیط آبی (مخزن کاتد) ۰/۹۸۴۲ بدست آمد که نشان از میزان تاثیر بالای متغیرهای مستقل بر متغیرهای وابسته و قابلیت اعتماد قابل قبول نتایج می‌باشد.

۴-۳- مقایسه روش پیشنهادی با سایر روش‌های رایج

از مزایای روش پیشنهادی در این تحقیق، تولید هیدروژن پر اکسید در محل بوده و خطرات و هزینه‌های ناشی از حمل و نقل این ماده کاهش می‌یابد و مهمترین مزیت آن عدم تولید لجن می‌باشد (Darvishi و همکاران، ۲۰۱۳؛ Li و همکاران، ۲۰۱۳). این مزایا باعث شده که در کنار قدرت اکسایش قوی از (Qaderi و همکاران، ۲۰۱۵)، این روش به لحاظ اقتصادی از سایر روش‌های تصفیه خاک مقرون به صرفه تر گردد. توضیح این مقایسه به این صورت است که روش‌های فیزیکی صرفا آلاینده را از محیطی به محیط دیگر منتقل می‌کنند و بنابراین به لحاظ زیست محیطی مطلوبیت کافی ندارند و روش‌های بیولوژیکی نیز به علت زمان نسبتا زیاد و هزینه مرتبط با کنترل شرایط لازم برای زنده ماندن ارگانیسم-های تصفیه کننده آلاینده؛ از نظر اقتصادی و اجرایی مطلوبیت مناسبی ندارند از (Qaderi و همکاران، ۲۰۱۲). از طرفی در بین روش‌های شیمیایی به ندرت عامل اکسایشنده ای با قدرت ازن می‌توان یافت از (Qaderi و همکاران، ۲۰۱۵). در روش الکتروپروکسن با استفاده از سیستم تولید الکتروشیمیایی هیدروژن پراکسید در کنار فرآیند ازن زنی، فرآیند الکتروپروکسن قدرت مضاعفی نسبت به ازن زنی خواهد داشت و به لحاظ اجرایی و اقتصادی برای آلاینده‌های سخت تجزیه پذیر مطلوب خواهد بود.

رو خواهند شد. مطالعات پیشین نیز به نتایج مشابهی دست یافتند (Wen و همکاران، ۲۰۲۱).

در فرایند مورد استفاده در این تحقیق، اولین فرآیندی که با اعمال جریان الکتریکی صورت می‌گیرد الکترولیز است. بدین صورت که آب سمت آند به O_2 و $4H^+$ تبدیل شده که O_2 از محیط خارج می‌گردد و آب سمت کاتد به H_2 و $2OH^-$ تبدیل و H_2 از محیط خارج می‌گردد. بنابراین در خاک یون ایجاد می‌شود و در این مرحله، فرآیند بعدی یعنی مهاجرت الکتریکی (electromigration) صورت می‌گیرد که در صورتی که خاک متراکم نباشد باعث می‌شود آب حرکت کند. فرآیند بعدی الکترواسمز است که باعث حرکت یون‌های مثبت به سمت کاتد و یون‌های منفی به سمت آند می‌گردد. برای تهیه نمونه‌ها، خاک را باید متراکم کرد زیرا خاک در محیط طبیعی نیز اینگونه است و هرچه خاک متراکم تر باشد خلل و خرج ریزتر هستند و آبی که در این خلل و خرج وجود دارد راحت تر تحت تاثیر حرکت یون ها قرار می‌گیرد (Li و همکاران، ۱۹۹۷).



شکل ۸: تغییرات pH در قسمت‌های مختلف پایلوت (a) خاک

نزدیک آند (b) خاک قسمت میانی (c) خاک نزدیک کاتد

اگر خلل و خرج بزرگ باشند، یون‌ها نمی‌توانند آب را حرکت دهند. بنابراین در خاک ماسه‌ای الکترواسمز رخ نمی‌دهد و فقط مهاجرت الکتریکی (electromigration) صورت می‌گیرد (Li و همکاران، ۱۹۹۷).. بنا بر توضیحات ارائه شده و نظر به اینکه در این تحقیق با تکیه بر فرآیند الکترواسمز، حرکت یون‌ها در خاک رسی متراکم به سمت کاتد مورد بررسی قرار گرفته است، بنابراین خاک ماسه‌ای انتخاب مناسبی برای این تحقیق نیست.

۳-۳- تحلیل واریانس نتایج حاصل از حذف فنل

با توجه به اینکه در این تحقیق از روش سطح پاسخ برای تعیین آزمایش‌ها استفاده شد و این روش امکان

جدول ۵: تحلیل واریانس نتایج حذف فنل در محیط آبی و خاکی

مقدار P	مقدار F	میانگین مربعات	درجه آزادی	مجموع مربعات	منبع	محیط	
>0.0001	170/85	58/94	9	530/49	مدل اصلاح شده	خاک	
>0.0001	631/48	217/87	1	217/87	غلظت (A)		
>0.0001	821/68	283/48	1	283/48	زمان (B)		
0.0193	7/76	2/68	1	2/68	ازن (C)		
0.0991	3/3	1/14	1	1/14	AB		
0.1011	3/26	1/13	1	1/13	AC		
0.1011	3/26	1/13	1	1/13	BC		
		0.345	10	3/45	باقیمانده		
>0.0001	69	77/13	9	694/13	مدل اصلاح شده		آب
>0.0001	185/29	207/11	1	207/11	غلظت (A)		
>0.0001	271/91	303/93	1	303/93	زمان (B)		
>0.0001	123/36	137/88	1	137/88	ازن (C)		
0.1255	2/8	3/13	1	3/13	AB		
0.1255	2/8	3/13	1	3/13	AC		
0.3394	1/01	1/13	1	1/13	BC		
		1/12	10	11/18	باقیمانده		

مشتقات نفتی. زمین شناسی نفت ایران، ۱۳۹۳: ۴(۸): ۱-۱۵.

۱۵.

Andrade, D.C. and dos Santos, E.V., 2020. Combination of electrokinetic remediation with permeable reactive barriers to remove organic compounds from soils. *Current Opinion in Electrochemistry*, 22, pp.136-144.

Annamalai, S., Santhanam, M., Sundaram, M. and Curras, M.P., 2014. Electrokinetic remediation of inorganic and organic pollutants in textile effluent contaminated agricultural soil. *Chemosphere*, 117, pp.673-678.

Anwar Hossain, K.M., 2011. Stabilized soils incorporating combinations of rice husk ash and cement kiln dust. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 23(9), pp.1320-1327.

ASTM Standard D2487, 2011. Standard practice for classification of soils for engineering purposes. ASTM International, West Conshohocken, PA.

ASTM Standard D4318, 2010. Standard test methods for liquid limit, plastic limit, and plasticity index of soils. ASTM International, West Conshohocken, PA.

ASTM Standard D4972, 2013. Standard test methods for pH of soils. ASTM International, West Conshohocken, PA.

ASTM Standard D6913, 2009. Standard test methods for particlesize distribution (gradation) of soils using sieve analysis. ASTM International, West Conshohocken, PA.

ASTM Standard D698, 2012. Standard test methods for laboratory compaction characteristics of soil using standard effort. ASTM International, West Conshohocken, PA.

۴- نتیجه گیری

استفاده از روش الکتروپروکسن روشی نوین برای حذف آلاینده ها به صورت درجا می باشد. در این روش نگرانی ها و هزینه های مربوط به ایمنی در طول حمل و نقل و نگهداری هیدروژن پراکسید از بین می رود و رادیکال های هیدروکسیل بطور مداوم در مجاورت کاتد تولید می گردد.

نتایج حاصل از آزمایشات به روش سطح پاسخ نشان می دهد راندمان حذف فنل با افزایش غلظت آلاینده رابطه معکوس و با افزایش زمان و دوز ازن رابطه مستقیم دارد و بیشترین میزان حذف آلاینده در غلظت 20 mg/kg و دوز ازن 8 l/hr و زمان 14 روز بدست آمد.

همچنین به دلیل پدید الکترولیز در مخازن الکترولیت، pH بشدت تحت تاثیر قرار گرفته بطوریکه با افزایش یون H⁺ در محفظه آند و افزایش یون OH⁻ در محفظه کاتد pH این دو ناحیه به ترتیب اسیدی و بازی می شود.

۵- مراجع

زنجرانی فراهانی معصومه، حمیدی امیر. بررسی رفتار و پارامتر های تحکیمی خاک رس کائولینیت آلوده به

- degradation mechanisms. *Journal of Hazardous materials*, 319, pp.61-68.
- Ikehata, K., Jodeiri Naghashkar, N. and Gamal El-Din, M., 2006. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review. *Ozone: Science and Engineering*, 28(6), pp.353-414.
- Latifi, N., Vahedifard, F., Ghazanfari, E. and Rashid, A.S.A., 2018. Sustainable usage of calcium carbide residue for stabilization of clays. *J. Mater. Civ. Eng.*, 30(6), p.04018099.
- Li, Z., Yuan, S., Qiu, C., Wang, Y., Pan, X., Wang, J., Wang, C. and Zuo, J., 2013. Effective degradation of refractory organic pollutants in landfill leachate by electro-peroxone treatment. *Electrochimica Acta*, 102, pp.174-182.
- Li, Z., Yu, J.W., Neretnieks, I., 1997. Removal of Pb (II), Cd (II) and Cr (III) from sand by electromigration. *Journal of Hazardous Materials*; 55(1): pp. 295-304.
- Malamis, S. and Katsou, E., 2013. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. *Journal of hazardous materials*, 252, pp.428-461.
- Phenolics (Spectrophotometric, Manual 4-AAP with distillation), 1986; Method, 9065. Environmental Protection Agency.
- Porter, P., 2000. A comparison of ozonation systems with respect to disinfection by-product formation and microbial inactivation (Doctoral dissertation).
- Qaderi F., Ayati B., Ganjidoust H., 2012, Comparison the efficiency of MBBR and SBR in treating wastewater containing formaldehyde. *Amirkabir journal of civil engineering*, 43 (2), pp. 43-50.
- Qaderi F., Ayati B., Ganjidoust H., Sarraf-Mamoory R., 2015, Investigation of kinetic and intermediate products of acid orange 7 removal by hybrid ozonation/photocatalytic processes. *Modares Journal of Civil Engineering*, 15(2), pp. 79-89.
- Reddy, K.R., Darko-Kagya, K. and Al-Hamdan, A.Z., 2011. Electrokinetic remediation of chlorinated aromatic and nitroaromatic organic contaminants in clay soil. *Environmental Engineering Science*, 28(6), pp.405-413.
- Rubin, M.B., 2001. The history of ozone. The Schönbein period, 1839–1868. *Bull. Hist. Chem*, 26(1), pp.40-56.
- Song, B., Zeng, G., Gong, J., Liang, J., Xu, P., Liu, Z., Zhang, Y., Zhang, C., Cheng, M., Liu, Y. and Ye, S., 2017. Evaluation methods for assessing effectiveness of in situ remediation of soil and sediment contaminated with organic pollutants and heavy metals. *Environment international*, 105, pp.43-55.
- Talluri, N., Puppala, A.J., Congress, S.S. and Banerjee, A., 2020. Experimental studies and modeling of high-sulfate soil stabilization. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 146(5), p.04020019.
- Taghizadeh M., Kebria D.Y., Qaderi F., 2020, Effect of biosurfactant as a novel draw solution on ASTM Standard D7928, 2017. Standard test method for particle-size distribution (gradation) of fine-grained soils using the sedimentation (hydrometer) analysis. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- ASTM Standard D854, 2014. Standard test methods for specific gravity of soil solids by pycnometer. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- Bakheet, B., Yuan, S., Li, Z., Wang, H., Zuo, J., Komarneni, S. and Wang, Y., 2013. Electro-peroxone treatment of Orange II dye wastewater. *Water research*, 47(16), pp.6234-6243.
- Bryant, E.A., Fulton, G.P. and Budd, G.C., 1992. Disinfection alternatives for safe drinking water.
- Chen, L. and Lin, D.F., 2009. Stabilization treatment of soft subgrade soil by sewage sludge ash and cement. *Journal of Hazardous Materials*, 162(1), pp.321-327.
- Darvishi Cheshmeh Soltani, R., Rezaee, A. and Khataee, A., 2013. Combination of carbon black-ZnO/UV process with an electrochemical process equipped with a carbon black-PTFE-coated gas-diffusion cathode for removal of a textile dye. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(39), pp.14133-14142.
- Dubey, S., Joshi, A., Trivedi, R., Pal, D. and Prajapati, A.K., 2021. Electro-peroxone treatment of rice grain based distillery biodigester effluent: COD and color removal. *Water Resources and Industry*, 25, p.100142.
- Eckenfelder, W.W., Ford, D.L. and Engle, A.J., 2009. *Industrial water quality*. McGraw-Hill Education.
- El-Eswed, B.I., Yousef, R.I., Alshaaer, M., Hamadneh, I., Al-Gharabli, S.I. and Khalili, F., 2015. Stabilization/solidification of heavy metals in kaolin/zeolite based geopolymers. *International journal of mineral processing*, 137, pp.34-42.
- Faghih Nasiri, E., Qaderi, F. and Rahmaninezhad, S. M., 2023. Modification of expansive Clay Behavior by Using of the Filtration Effluent of the Water Treatment Plant. *Iranian Journal of Science and Technology, Transaction and Civil Engineering*. 47, 3763-3771
- Firoozi, A.A., Guney Olgun, C., Firoozi, A.A. and Baghini, M.S., 2017. Fundamentals of soil stabilization. *International Journal of Geo-Engineering*, 8, pp.1-16.
- Glaze, W.H., 1986. Reaction products of ozone: a review. *Environmental Health Perspectives*, 69, pp.151-157.
- Guarena N, Dominijanni A, Manassero M., 2022. The role of diffusion induced electro-osmosis in the coupling between hydraulic and ionic fluxes through semipermeable clay soils. *Soils and foundations*. Aug 1;62(4):101177.
- Guedes, P., Mateus, E.P., Couto, N., Rodríguez, Y. and Ribeiro, A.B., 2014. Electrokinetic remediation of six emerging organic contaminants from soil. *Chemosphere*, 117, pp.124-131.
- Hou, M., Chu, Y., Li, X., Wang, H., Yao, W., Yu, G., Murayama, S. and Wang, Y., 2016. Electro-peroxone degradation of diethyl phthalate: cathode selection, operational parameters, and

- photocatalytic treatment and desalination of produced water by different forward osmosis membranes, *Water Supply*, 20 (1), pp. 240-250.
- Tavakoli Moghadam M., Qaderi F., 2019, Modeling of petroleum wastewater treatment by Fe/Zn nanoparticles using the response surface methodology and enhancing the efficiency by scavenger, *Results in Physics*, 15, 102566.
- Thomé, A., Reginatto, C., Vanzetto, G. and Braun, A.B., 2019. Remediation technologies applied in polluted soils: new perspectives in this field. In *Proceedings of the 8th International Congress on Environmental Geotechnics Volume 1: Towards a Sustainable Geoenvironment 8th* (pp. 186-203). Springer Singapore.
- Vakili AH, Kaedi M, Mokhberi M, bin Selamat MR, Salimi M. 2018. Treatment of highly dispersive clay by lignosulfonate addition and electroosmosis application. *Applied Clay Science*;152:1-8.
- Von Gunten, U., 2003. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water research*, 37(7), pp.1443-1467.
- Wang, H., Mustafa, M., Yu, G., Östman, M., Cheng, Y., Wang, Y. and Tysklind, M., 2019. Oxidation of emerging biocides and antibiotics in wastewater by ozonation and the electro-peroxone process. *Chemosphere*, 235, pp.575-585.
- Wang, H., Bakheet, B., Yuan, S., Li, X., Yu, G., Murayama, S. and Wang, Y., 2015. Kinetics and energy efficiency for the degradation of 1, 4-dioxane by electro-peroxone process. *Journal of hazardous materials*, 294, pp.90-98.
- Wang, K.-H. Hsieh Y.-H., Chou, M.-Y. and Chang, C.-Y., 1999. Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution. *Applied Catalysis B Environmental*, vol. 21, no. 1, pp. 1-8, 1999.
- Wen, D., Fu, R. and Li, Q., 2021. Removal of inorganic contaminants in soil by electrokinetic remediation technologies: A review. *Journal of hazardous materials*, 401, p.123345.
- Xu, S., Guo, S., Wu, B., Li, F. and Li, T., 2014. An assessment of the effectiveness and impact of electrokinetic remediation for pyrene-contaminated soil. *Journal of Environmental Sciences*, 26(11), pp.2290-2297.
- Yao, W., Wang, X., Yang, H., Yu, G., Deng, S., Huang, J., Wang, B. and Wang, Y., 2016. Removal of pharmaceuticals from secondary effluents by an electro-peroxone process. *Water research*, 88, pp.826-835.
- Yuan, S., Li, Z. and Wang, Y., 2013. Effective degradation of methylene blue by a novel electrochemically driven process. *Electrochemistry Communications*, 29, pp.48-51.