


## Remediation of a Clay Soil Contaminated with Dimethyl Phthalate using Electrokinetic Method

Research Article

Hesam Fathali<sup>1</sup>, Ali Raeesi Estabragh<sup>2</sup> , Keramatollah. Rezaei Tireh Shabankareh<sup>3</sup>, Abdolhossein Hoorfar<sup>4</sup>

DOI: [10.22067/jfcej.2023.79475.1188](https://doi.org/10.22067/jfcej.2023.79475.1188)

### 1. Introduction

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are organic contaminants that are formed of carbon and hydrogen that are composed of multiple aromatic rings. They are nonpolar and insoluble in water, persistent in soil and many of them are recognized as carcinogenic. The source of them is usually oil production and petrochemical complex industry. Dimethyl phthalate (DMP) is a chemical matter from PAHs group that is commonly found in soil through industrial activities and causes contamination of soil. Electrokinetic method is among the methods used for remediation of contaminated soil. It comprises of four major processes namely electrophoresis, electroosmosis, electromigration, and electrolysis. Electrophoresis describes the transport of large colloidal or other charged material through soil mass. Electroosmosis is the main mechanism of water flow through fine-grained porous media under the influence of an electric field. Electro-migration explains the movement of ionic species in pore fluid toward oppositely charged electrodes.

Electrokinetic is a low cost process for remediation of contaminated soil but suffers from several disadvantages such as generation of gases and acid at the anode that reduce the efficiency of the process. Some studies reported that the electrokinetic technique can successfully remove heavy metals and organic matters from contaminated soil. The removal of PAHs from contaminated soil is rather complex because of their low solubility and their tendency to remain attached to soil particles and organic matters in soil. Several methods have been proposed for remediation of soil contaminated with this kind of organic contaminant. Electrokinetic technique has been suggested for the removal of PAHs from soil. Due to the low water solubility of most organic contaminants and the neutrality of their molecules, it is not possible to remove hydrophobic organics from the soil by electrokinetic technique. In order to overcome these limitations, the degree of solubility of organics can be increased by the use of surfactants as flushing solution in anode and/or cathode. Reviewing the literature shows that investigation on the removal of DMP from a contaminated soil is relatively rare. Therefore, the

aim of this work is to investigate the applicability of electrokinetic in soil flushing with NaOH solution and non-ionic surfactant (Tween 80) to remove DMP from a clay contaminated soil. The tests were conducted with voltage of 50 at times of 7 days. The results were analyzed and compared with a reference test and with each other.

### 2. Materials and methods

The soil used in this experimental work was a clay. It was composed of 2% sand, 45% silt, and 53% clay. It had a liquid limit of 43.0% and plastic limit of 25.0 %. The maximum dry unit weight and optimum water content of the soil were determined from standard compaction test as 17.71 kN/m<sup>3</sup> and 17.9%, respectively. The specific gravity of solids ( $G_s$ ) was 2.70. According to the Unified Soil Classification System (USCS), the soil can be classified as clay with low plasticity (CL).

DMP is a chemical substance from PAHs (Polycyclic aromatic hydrocarbons) group with chemical formula  $C_{10}H_{10}O_4$  and molecular weight and density equal to 194.18 g/mol and 4000 mg/L, respectively. The major application of DMP is in production of dyes, plastics, and pesticides.

Tween 80 was selected as non-ionic surfactant in this work with chemical formula  $C_{64}H_{124}O_{26}$  and average molecular weight of 1310 g/mol. The solution of 0.1 M NaOH and the above surfactant were used to increase the efficiency of remediation of contaminated soil.

For preparing samples of soil contaminated with Dimethyl phthalate, the ratio of 0.04 mg (DMP)/g (soil) was considered, the amount of 360 mg DMP was mixed with 1800 ml distilled water then this mixture was mixed as spray with 9 kg soil. Then the water of this mixture was increased until it reached to the liquid limit and it was kept in a seal container for five days for uniform distribution of moisture. The prepared soil was then poured into the main cell of apparatus in several layers and each layer was tamped in the cell so that the entrapped air could go out. After the soil was placed in the main cell, the apparatus was assembled and other accessories were connected to it. The anode and cathode reservoirs were then filled with

\*Manuscript received: November 6, 2022, Revised, January 23, 2023, Accepted, February 28, 2023.

<sup>1</sup>. PhD Candidate in Hydraulic Structures, Irrigation and Reclamation Department, University of Tehran.

<sup>2</sup>. Corresponding author. Professor in Geotechnical Engineering, Irrigation and Reclamation Department, University of Tehran.

Email: [raeesi@ut.ac.ir](mailto:raeesi@ut.ac.ir)

<sup>3</sup>. Professor, Food science Department, University of Tehran.

<sup>4</sup>. Professor, Irrigation and Reclamation Department, University of Tehran.

desired solution so that the level of fluid in the reservoirs was the same as the level of soil in the main cell. Three tests were designed to perform. Test 1 was considered as the reference test in which the anode and cathode reservoir were filled with distilled water. For the rest tests the anode reservoir was filled with solution of 0.1 N NaOH or 3% solution of Tween 80. During conducting each tests, the pH and EC of anode and cathode reservoirs and out-flow of fluid from cathode reservoir were measured. At the end of each test, soil samples were extracted at certain distance from anode (4, 12, 19 and 26cm) for measuring pH, EC and the remediation of it. For determining the remediation, the procedure of preparing sample was done according to EPA-3540 standard. The liquid that was extracted according to this standard was injected to the GC (Gas Chromatography) apparatus for determining the percent remediation of the soil.

### 3. Results and discussion

Figure 1 shows the cumulative outflow of fluid from the cathode reservoir for different tests. For the test with anode reservoir filled with NaOH solution was nearly 20% more than the solution of Tween 80 and distilled water. The difference in the volume of fluid discharge for the cases of distilled water or Tween 80 as anode fluid can be explained through the interaction of the NaOH with soil particles. This interaction leads to the modification of the soil structure and zeta potential that is an important factor for the outflow of fluid from cathode.

Figure 2 shows the results of remediation soil at different distances (4, 12, 19, and 26 cm) from anode. As seen in this figure, the percentage of remediation for all tests is reduced by increasing the distance from anode. It can be seen in this figure that the percentage of remediation for Tween 80 around the anode and cathode are 53.88% and 16.5%, respectively but for NaOH solution they are 50.82% and 23.36%. The results indicated that the removal of DMP from the soil depends on the volume of fluid discharge from sample and solubility of contaminated with the used solutions. As Figure 1 shows, with NaOH solution the volume of outflow fluid is increased in comparison with distilled water and solution of Tween 80. Therefore, NaOH solution can be an acceptable candidate for the remediation of soil from DMP.

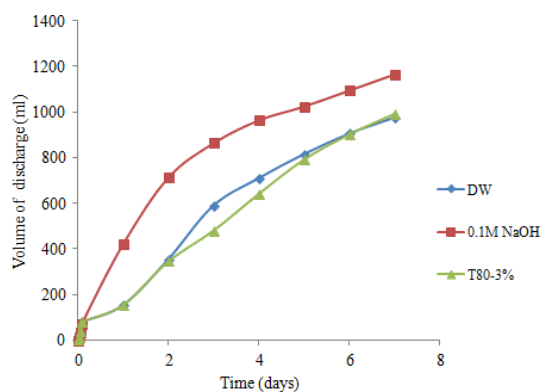


Figure 1. Volume of fluid discharge

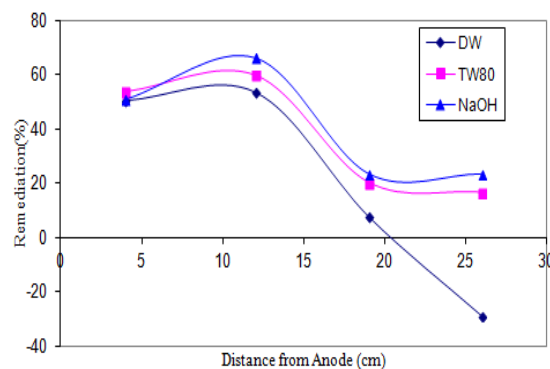


Figure 2. Percentage of remediation

### 4. Conclusion

The remediation of DMP from a clay soil was studied through experimental tests using distilled water or NaOH solution and Tween 80 as anode reservoir fluid. The tests were conducted under constant voltage and time. The results showed that the distilled water is not effective for removing DMP from contaminated soil. The addition of the NaOH solution increases the outflow of fluid from cathode. By using NaOH solution the rate of remediation of contaminated soil increases. The percentage of removing DMP from the soil decreases when the distance from anode increases. However, NaOH solution and Tween 80 improve the contaminant DMP removal efficiency.



## پاکسازی یک خاک رسی آلوده به ماده دی متیل فتالات با استفاده از روش الکتروکینتیک

مقاله پژوهشی

عبدالحسین هورفر<sup>(۴)</sup>

کرامت الله رضایی تیره شبانکاره<sup>(۳)</sup>

علی رئیسی استبرق<sup>(۳)</sup>

حسام فتحعلی<sup>(۱)</sup>

DOI: 10.22067/jfcej.2023.79475.1188

**چکیده** در این کار تحقیقاتی پاکسازی یک خاک رسی آلوده به ماده آلاینده دی متیل فتالات از روش الکتروکینتیک مورد مطالعه قرار گرفت. ابتدا میزان حداکثر جذب این ماده به وسیله خاک مورد نظر تعیین گردید. پس از آن خاک آلوده با نسبت  $0.04 \text{ mg/g}$  تهیه و به دستگاه الکتروکینتیک انتقال یافت. برای افزایش راندمان پاکسازی از محلولهای  $\text{NaOH}$  و  $\text{Tween80}$  در مخزن آند استفاده گردید. علاوه بر آن یک آزمایش با آب مقطر به عنوان آزمایش مرجع هم انجام شد. مقادیر  $\text{pH}$  و  $\text{EC}$  مخازن آند و کاتد و حجم آب خروجی از خاک در طول آزمایش اندازه گیری گردید. نتایج نشان داد که در انتهای آزمایش  $\text{pH}$  در مخزن آند برابر با  $4/8$ ،  $3/27$  و  $2/6$  برای محلولهای  $\text{NaOH}$  و  $\text{Tween80}$  و آب مقطر می باشد و حجم مایع خروجی برای  $\text{NaOH}$   $1165$  میلی لیتر بود که برای سایر محلولها  $20$  درصد کمتر از آن بود. مقاومت خاک هم با افزایش فاصله از آند افزایش یافته و مقدار آن در اطراف کاتد  $14$  کیلو پاسکال برای  $\text{NaOH}$  حاصل گردید که نسبت به محلولهای آب مقطر و  $\text{Tween80}$  به میزان  $50$  و  $57$  درصد بیشتر بود. نتایج پاکسازی نشان داد که درصد پاکسازی در کاتد کمتر از آند است. پاکسازی برای  $\text{Tween80}$  در اطراف آند و کاتد به ترتیب  $53/88$  و  $16/5$  درصد می باشد. لیکن برای محلول  $\text{NaOH}$  این مقادیر به  $50/82$  و  $23/26$  درصد می رسد. از طرفی برای آب مقطر انباشته شدن آلاینده به میزان  $28/85$  درصد در کاتد مشاهده می گردد. نتایج مشخص نمودند اثر پاکسازی  $\text{NaOH}$  بیشتر از سایر محلولها می باشد.

**واژه های کلیدی** الکتروکینتیک، خاک رسی، دی متیل فتالات، پاکسازی.

### Remediation of A Clay Soil Contaminated With Dimethyl Phthalate By Using Electrokinetic Method

Hesam Fathali

Ali Raeesi Estabragh

Keramatollah.Rezaei Tیره Shabankareh

Abdolhossein Hoorfar

**Abstract** In this research work, the remediation of a clay soil contaminated with dimethyl phthalate was studied by using electrokinetic method. Contaminated soil was made with the ratio of  $0.04 \text{ mg/g}$ . Non-ionic ( $\text{Tween 80}$ ) surfactant and solution of  $0.1 \text{ M NaOH}$  were used as anolyte. A reference test was also considered with distilled water as anolyte and catholyte.  $\text{pH}$  and  $\text{EC}$  and volume of flow out fluid were measured during the tests in both electrode reservoirs. At the end of each test the shear strength,  $\text{pH}$ ,  $\text{EC}$  and degree of remediation of soil was measured at different distance from anode. The removal of contaminated was measure by a GC (Gas Chromatography) apparatus. The results showed that the amount of flow out fluid for  $\text{NaOH}$  was nearly  $20\%$  more than the solution of  $\text{Tween 80}$  and distilled water. The results also indicated that the strength of soil for different solution is increased by increasing the distance from anode. The value of it around the cathode for solution of  $\text{NaOH}$  was  $14 \text{ kPa}$  that was about  $50$  and  $57\%$  more than the distilled water and  $\text{Tween 80}$ . It was found that the degree of remediation at cathode is less than anode. The percentage of remediation for  $\text{Tween 80}$  solution around the anode and cathode were  $53.88$  and  $16.5\%$  respectively but for  $\text{NaOH}$  they changed to  $50.82$  and  $23.26$  near anode and cathode reservoir. It was resulted that the effectiveness of  $\text{NaOH}$  solution in remediation of soil was more than the other used solutions.

**Keyword** Electrokinetic, Clay soil, Dimethyl phthalate, Remediation

\* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۱/۸/۱۵ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۱/۱۲/۹ می باشد

(۱) دانشجوی دکتری سازه های آبی، گروه آبیاری و آبادانی، دانشکده مهندسی و فناوری، دانشگاه تهران.

(۲) نویسنده مسئول، استاد، گروه آبیاری و آبادانی، دانشکده مهندسی و فناوری، دانشگاه تهران.

**Email:** raeesi@ut.ac.ir

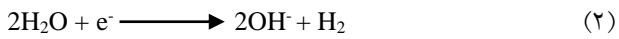
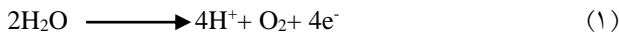
(۳) استاد، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده مهندسی و فناوری، دانشگاه تهران.

(۴) استاد، گروه آبیاری و آبادانی، دانشکده مهندسی و فناوری، دانشگاه تهران.

## مقدمه

منشا آلودگیهای زیست محیطی، معمولاً آلی یا غیر آلی می باشند. آلودگیهای با منشا آلی معمولاً از فعالیتهای صنایع نفت و مجتمعهای پتروشیمی تولید می گردند. در طول زمان بهره برداری از این صنایع، ترکیبات آلاینده آلی متنوع شامل هیدروکربنهای آلیفاتیک و پلی آروماتیک (PAHs) که دارای ترکیبات سمی می باشند وارد محیط و از جمله خاک می گردند که موجب آلودگی و خطرات زیست محیطی برای انسان و سایر موجودات می شوند. بنابراین آنها منشأ خطر بسیار بزرگی جهت آلودگی آبهای زیرزمینی و اکوسیستم محسوب می شوند [1]. تاکنون روشهای مختلفی به منظور پاکسازی خاکهای آلوده به مواد آلی و غیر آلی پیشنهاد شده است مانند روش حرارتی، زیست محیطی، تثبیت و جامدسازی و الکتروکیتیک. در بین آنها روش الکتروکیتیک دارای راندمان بیشتری به خصوص در پاکسازی خاکهای رسی آلوده با نفوذپذیری کم می باشد [2]. در این روش با نصب الکتروده در خاکهای آلوده و اعمال جریان مستقیم الکتریسیته موجب جابه جایی و انتقال مواد آلاینده در فضای بین ذرات خاک و انتقال آنها به سمت الکترودها و خارج نمودن از محیط می شود. این روش تاکنون برای پاکسازی خاکهای آلوده با نفوذپذیری کم به مواد آلاینده آلی همچون هیدروکربنهای نفتی و غیر آلی مانند فلزات سنگین صورت پذیرفته است. حداقل الکترودهای مورد استفاده در این روش دو عدد می باشد که یک عدد آن در آند و دیگری در کاتد می باشد به طوری که آند دارای بار مثبت و جاذب آلاینده با بار منفی و کاتد دارای بار منفی و جذب کننده آلاینده با بار مثبت می باشد. مکانیزمهای اصلی پاکسازی خاکهای آلوده به روش الکتروکیتیک شامل الکترواسمز، الکترومیگریشن، الکتروفورز و الکترولیز می باشد [3]. الکترواسمز موجب انتقال آب یا مایع از آند به کاتد می شود. در فرایند الکترومیگریشن یونهای موجود در محیط به سمت الکترودهای با بار مخالف به حرکت درمی آیند. معمولاً این جابه جایی تابعی از غلظت، ظرفیت و قدرت تحرک پذیری آنها می باشد [4]. در مرحله الکتروفورز، کلئیدهای باردار به سمت الکترودهای مشابه حالت الکترومیگریشن حرکت می کنند. لیکن این پدیده در خاکهای تراکم یافته اهمیتی ندارد. زیرا از نظر فیزیکی فضاهای تراکم یافته خاک مانع از جابه جایی آنها می گردد [5]. الکترولیز نیز از جمله فرایندهای است که در هنگام اعمال جریان الکتریسیته به وقوع می پیوندد به طوری که در آند یون  $H^+$  و گاز اکسیژن و در کاتد یون  $OH^-$

و گاز هیدروژن تولید می شود. این فرایند سبب تشکیل یک جبهه اسیدی در نزدیکی آند و یک جبهه بازی در نزدیکی کاتد می گردد. به طوری که فرایند مذکور به شرح ذیل می باشد [3]:



که  $e^-$  در آن نماد الکترون می باشد. ذرات خاکهای رسی حاوی بار منفی می باشند. زمانی که آب به خاک اضافه می گردد، در اطراف آنها لایه ای از آب که حاوی مجموعه ای از آنیونها و کاتیونها است تشکیل می شوند که لایه مضاعف نامیده می شود. با اعمال جریان الکتریسیته در طول پاکسازی خاک، انتقال آب از آند به کاتد صورت می پذیرد. حرکت آب در لایه مضاعف تحت این فرایند تحت تأثیر پتانسیل زتا می باشد. پتانسیل زتا معمولاً بین بخش ثابت و متحرک این لایه پدید می آید [3]. مقدار پتانسیل زتا برای خاکهای رسی اشباع معمولاً منفی می باشد و اگر مقدار آن مثبت شود، جهت جریان مایع برعکس می شود و از کاتد به آند خواهد بود [6].

اولین کاربرد این روش را می توان در خصوص انتقال املاح و همچنین مواد قلیایی از خاک و پاکسازی آن از این مواد نام برد [7]. کاربرد این روش برای پاکسازی خاک آلوده به فلزات سنگین به اوایل سال ۱۹۸۰ میلادی برمی گردد [8]. محققانی همچون سگال و همکاران [9] و لاگمن و همکاران [10] با انجام آزمایشهای مختلف به این نتیجه دست یافتند که این روش پتانسیل پاکسازی خاکهای آلوده به آلاینده های آلی از جمله هیدروکربنهای آروماتیک را هم داراست. پس از آن تحقیقات گسترده ای به وسیله محققانی همچون پروئل و همکاران [11]، پاماکو و وایت [12] و آکار و همکاران [2] در خصوص پاکسازی خاک آلوده به مواد آلاینده مختلفی انجام گردید. آنها نتیجه گیری کردند که فرایند پاکسازی به وسیله این روش مطلوب و قابل قبول می باشد. اخیراً به منظور افزایش درجه پاکسازی خاک از مواد آلی آلاینده غیرقطبی استفاده از محلولهای پاک کننده جهت افزایش میزان مایع خروجی از محیط آلوده پیشنهاد شده است [13]. محققان دیگری مانند آکار و الشاویکه [14] و لانسوت و همکاران [15]، استفاده از سورفکتنتها را برای افزایش پاکسازی آلاینده های آلی مانند هیدروکربنهای نفتی و هگزاکلروبوئادین پیشنهاد کرده اند. سایچک و ردی [16]، آکانترا و همکاران [17] و هان و

در مورد آنها بحث کافی صورت پذیرفت.

### مواد و روشها

مواد مورد استفاده در این تحقیق عبارتند از خاک، دی متیل فتالات، آب، سدیم هیدروکسید و توپین ۸۰ که در مورد خصوصیات و خواص هر کدام از آنها به طور مختصر به شرح زیر توضیح داده می‌شود.

**خاک مورد استفاده.** در این پژوهش از یک خاک رسی که تحت عنوان کائولینیت تلقی می‌گردد، استفاده شد. این خاک مشابه خاکهایی است که قبلاً در تحقیقات به روش الکتروکیتیک مورد استفاده محققان دیگر قرار گرفته است [6]. خواص فیزیکی و مکانیکی خاک مطابق استاندارد ASTM تعیین شدند. نتایج حدود آتربرگ نشان داد که حدود روانی و خمیری این خاک معادل ۴۸ و ۲۵ درصد می‌باشند. بر اساس نتیجه دانه‌بندی مشخص شد که این خاک متشکل از ۲ درصد ماسه، ۴۵ درصد سیلت و ۵۳ درصد رس است. مقدار Gs آن نیز معادل ۲/۷۴ تعیین گردید. مطابق سامانه طبقه‌بندی یونیفاید این خاک از نوع رسی با پلاستیسیته کم (CL) طبقه‌بندی شد. آزمایش تراکم استاندارد هم نشان داد که رطوبت بهینه ( $W_{opt}$ ) و وزن واحد حجم ماکزیمم ( $\gamma_{dmax}$ ) آن برابر با ۱۷/۹ درصد و  $KN/m^3$  است. جدول (۱) نیز خواص شیمیایی خاک مورد استفاده را نشان می‌دهد.

جدول ۱ پارامترهای شیمیایی خاک مورد بررسی

PH	۸
EC (ms/cm)	۰/۰۱۰۷
Ca <sup>2+</sup> (meq/L)	۲۴
K <sup>+</sup> (meq/L)	۰/۳۳
Cl <sup>-</sup> (meq/L)	۶۰
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (meq/L)	۸۳
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (meq/L)	۰/۶
CaCO <sub>3</sub> (%)	۱۰/۲
Mg <sup>2+</sup> (meq/L)	۱۰
OC* (%)	۰/۱۱

\*Organic Content

**آلاینده مورد بررسی.** آلاینده دی متیل فتالات با فرمول شیمیایی C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> که از گروه استرهای فتالاتی بوده مورد

همکاران [18] پاکسازی یک خاک رسی آلوده به فناترن را با استفاده از روش الکتروکیتیک و با مواد حلال کمکی انجام دادند و نتایج قابل قبولی گزارش کردند. محققان دیگری همچون ما و همکاران [19]، استبرق و همکاران [20]، وی و همکاران [21] و استبرق و همکاران [22] با انجام آزمایشهای مختلف نتیجه-گیری کردند که برای افزایش کارایی روش الکتروکیتیک استفاده از سورفکتنتها ضروری می‌باشد. محققانی مانند لی و جیانگ [23]، فردین و همکاران [24]، بیابانکی و همکاران [25] و جیدودو و همکاران [26] با استفاده از روش الکتروکیتیک اقدام به پاکسازی خاک آلوده به نفت و گازوئیل نمودند و دریافتند که این روش در پاکسازی مواد آلاینده آلی بسیار مؤثر است.

### هدف تحقیق

دی متیل فتالات از مواد شیمیایی آلی می‌باشد که در صنایع مختلفی مانند تولید رنگ، پلاستیک، سموم کشاورزی و... کاربرد فراوان دارد. بر اساس گستردگی کاربرد آن، آلودگی زیست‌محیطی را تولید می‌نماید که برای سلامت انسان بسیار مضر است. سازمانهای ملی و بین‌المللی این ماده را از گروه مواد آلاینده پرخطر برای محیط زیست و سلامت انسان اعلام نموده‌اند [27]. یانگ و همکاران [28] گزارش نمودند که این آلاینده در اکثر رسوبات موجود در سرتاسر جهان یافت می‌شود. مصطفی‌لو و همکاران [29] نیز گزارشی مبنی بر وجود دی متیل فتالات در رسوبات تالاب انزلی ارائه کردند. بنابراین برای حفاظت از محیط زیست و منابع آب و در نهایت چرخه زندگی انسان پاکسازی خاکهای آلوده به این ماده امری ضروری به نظر می‌رسد. بررسی منابع موجود نشان می‌دهد که تاکنون تحقیقاتی در خصوص پاکسازی خاکهای رسی آلوده به آن از روش الکتروکیتیک انجام نگرفته است. در این کار تحقیقاتی در ابتدا میزان جذب این ماده به وسیله یک خاک رسی تعیین گردید. سپس با توجه به نتایج جذب، پاکسازی آن به روش الکتروکیتیک در حالت معمولی (مخازن آند و کاتد پرشده از آب مقطر)، شرایط افزودن محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید (NaOH) و محلول ۳ درصد سورفکتنت توپین ۸۰ (Tween80) در مخزن آند مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج به دست آمده در حالات مختلف در خصوص میزان پاکسازی و تغییرات پارامترهای فیزیکی و مکانیکی خاک مورد مقایسه قرار گرفت و

درصد Tween80 به علت تجزیه پذیری در محیط زیست و درجه سمیت کم ماده در مخزن آند استفاده گردید [31]. تعدادی از محققان از جمله فردین و همکاران به منظور افزایش کارایی روش الکتروکیتیک از آن استفاده کردند [24].

**دستگاه مورد استفاده.** دستگاه الکتروکیتیک موجود در آزمایشگاه برای انجام این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت و مقطعی از آن در شکل (۱) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌گردد این دستگاه متشکل از یک محفظه اصلی مکعب مستطیلی شکل به ابعاد  $10 * 30 * 30$  سانتی‌متر ساخته شده از پلکسی به ضخامت ۱ سانتی‌متر می‌باشد که به محفظه اصلی موسوم است. در دو طرف آن دو مخزن که تحت عنوان مخازن آند و کاتد نامیده می‌شود تعبیه شده است. درون این مخازن صفحات فولادی مشبکی که آند و کاتد می‌باشد، قرار دارند. جنس این صفحات از فولاد ضد زنگ می‌باشد. همچنین با استفاده از متعلقات جانبی دیگر سطح مایع در داخل این دو مخزن قابل کنترل است. در قسمت بالای محفظه اصلی دستگاه یک صفحه فلزی قرار دارد. از طریق این صفحه بار لازم به خاک موجود در محفظه اصلی دستگاه اعمال می‌گردد. بالای این صفحه یک گیج قرار دارد. تغییر شکل خاک در زمانهای مختلف به وسیله قرائت گیج امکان‌پذیر است. در کف محفظه اصلی این دستگاه تعدادی پروب از جنس مس که یک رسانای قوی است نصب شده است. این پروبهای مسی اندازه‌گیری پتانسیل الکتریکی در طول نمونه خاک در حین انجام آزمایش را امکان‌پذیر می‌کنند.

### روش انجام آزمایش

آزمایشهای مورد نظر در این کار به دو گروه الف) آزمایش جذب و ب) آزمایشهای اصلی تقسیم می‌شوند که در ادامه توضیح داده می‌شوند:

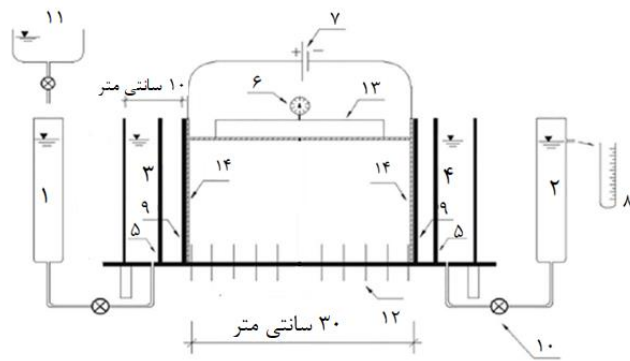
**الف) آزمایش جذب.** بر اساس پیشنهاد هانتر و همکاران در سال ۲۰۰۰، محلول کلسیم کلرید  $0.05/0$  مولار برای تعیین مقدار جذب مورد استفاده قرار گرفت [32]. محلولهایی با حجم حلال ۱۲۰ میلی‌لیتر و با غلظتهای مختلف از آلاینده ساخته شد و با ۵ گرم خاک خشک (با نسبت محلول/۲۴/ خاک ۱) به مدت ۴۸ ساعت با سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه توسط همزن برقی مخلوط گردید.

بررسی در این پژوهش می‌باشد. استرهای فتالات (PAEs) نام رایج دی‌الکیل یا دی‌الکیل اریل استر فتالیک اسید است که در تهیه موادی مانند چسبها، رنگها، لوازم بازی کودکان، واکسها، صنایع کاغذ و مقواسازی، ترکیبات دارویی، حشره‌کشها و دفع آفات به کار می‌روند. همچنین از این ماده به عنوان نرم‌کننده در لوازم پلاستیکی استفاده می‌شود. این ماده از شرکت مرک آلمان تهیه گردید و بر اساس اطلاعات اخذ شده از تولید کننده این ماده آلی به صورت مایعی بی‌رنگ به جرم مولکولی  $194/18$  گرم بر مول و دانسیته  $1/189$  گرم بر سانتی‌متر مکعب می‌باشد. نقطه ذوب و جوش و میزان حلالیت آن در آب به ترتیب برابر با ۲ و ۲۸۴ سانتی‌گراد و  $4000$  میلی‌گرم بر لیتر گزارش شده است.

**آب مورد استفاده.** آب مورد استفاده در این پژوهش جهت پاکسازی خاک آلوده، آب مقطر انتخاب گردید و pH آن ۷ و میزان EC آن برابر با  $0.067$  میلی‌زیمنس بر سانتی‌متر می‌باشد. علت استفاده از آب مقطر به این علت بود که اثر وجود یونهای طبیعی در کارایی آزمایش الکتروکیتیک به حداقل برسد و نتایج حاصل شده مستقل از اثر یونهای موجود در آن باشد.

**سدیم هیدروکسید (NaOH).** سدیم هیدروکسید ماده جامد سفید رنگ با فرمول شیمیایی NaOH، یک باز قوی می‌باشد و از شرکت نوترون شیمی تهیه گشته است. این ماده به راحتی در آب قابل حل می‌باشد و پس از ترکیب با آب گرمای قابل توجهی تولید می‌کند. همان طور که قبلاً بیان گردید، در مخزن آند به علت تولید یون  $H^+$  محیط اسیدی می‌شود. اسیدی شدن محیط سبب کاهش پتانسیل زتا (از لحاظ جبری) و در نتیجه کاهش سرعت جریان الکترواسمزی می‌شود. به همین علت پژوهشگران بسیاری حین فرایند الکتروکیتیک از یک ماده کنترل‌کننده pH استفاده می‌کنند. در این پژوهش نیز از محلول سدیم هیدروکسید  $0.1$  مولار مشابه پژوهش جنون و همکاران استفاده گردید [30].

**Tween80.** توین ۸۰ (Tween80) یک سورفکتانت شیمیایی غیر یونی با فرمول  $C_{64}H_{124}O_{26}$  می‌باشد که از شرکت مرک آلمان تهیه گردید. سورفکتانتهای غیر یونی و آنیونی به علت کارایی بالاتر و جذب کمتر توسط خاک توسط بسیاری از محققان مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این تحقیق از محلول ۳



شکل ۱ دستگاه مورد استفاده در آزمایش الکتروکینتیک

که در آن به ترتیب :

مخزن تغذیه (۱)	مخزن تخلیه (۲)	مخزن آند (۳)
مخزن کاتد (۴)	الکترودها (۵)	گیج اندازه‌گیری نشست (۶)
منبع تغذیه (۷)	مخزن مدرج اندازه‌گیری جریان خروجی (۸)	صفحه متخلخل (۹)
شیر (۱۰)	مخزن ورودی (۱۱)	پروپهای اندازه‌گیری ولتاژ (۱۲)
صفحه بارگذاری شده (۱۳)	ژئوتکستایل (۱۴)	

پس از آن مخلوط در محل ثابت قرار داده شد و پس از ته‌نشین شدن ذرات جامد از قسمت فوقانی آن اقدام به اخذ نمونه به حجم ۱۰ میلی لیتر گردید. نمونه برداشت شده با ۱۰ میلی لیتر هگزان نرمال مخلوط و به مدت ۳ دقیقه در دستگاه لرزه قرار داده شد. سپس نمونه‌ها به دستگاه کروماتوگرام گازی (GC) تزریق گشت و با استفاده از رابطه (۳) میزان جذب آلاینده به وسیله خاک تعیین گردید [3].

$$q = \frac{(C_i - C_e)V}{M} \quad (3)$$

که در آن  $q$  میزان جذب آلاینده به وسیله خاک (mg/g)،  $C_i$  میزان غلظت اولیه آلاینده در محلول (mg/l)،  $C_e$  میزان غلظت باقی مانده آلاینده در محلول (mg/l)،  $V$  و  $M$  به ترتیب حجم حلال مورد استفاده (l) و جرم خاک (g) می‌باشد. بنابراین آزمایشهای متعددی با غلظتهای مختلف محلول صورت پذیرفت و اقدام به محاسبه میزان جذب با استفاده از رابطه (۳) گردید. در نتیجه حداکثر جذب دی متیل فتالات توسط خاک رسی موجود برابر با ۰/۰۸۷ mg/g تعیین شد و بر همین اساس میزان ۰/۰۴ mg/g به عنوان غلظت آلاینده در آزمایش الکتروکینتیک مورد استفاده قرار گرفت.

ب) آزمایشهای اصلی. برای انجام آزمایشهای اصلی نیز مراحل زیر صورت پذیرفت:

**تهیه نمونه خاک.** به منظور تهیه نمونه خاک آلوده، ابتدا ۳۶۰ میلی گرم دی متیل فتالات با ۱۸۰۰ میلی لیتر آب مخلوط گردید و با درپوش به مدت یک روز در محل بی حرکت قرار داده شد تا مکانیزم حل به صورت کامل صورت پذیرد. سپس این مجموعه با ۹ کیلوگرم خاک خشک رسی به طور اسپری مخلوط گردید. این مخلوط به مدت ۳۶ ساعت در یک ظرف دارای درب نگهداری شد تا واکنشهای شیمیایی لازم بین آلاینده و خاک رخ دهد و نیز توزیع یکنواخت آلاینده صورت پذیرد. سپس این مخلوط با استفاده از ۳۰۰۰ میلی لیتر آب مقطر به رطوبت بیشتر از رطوبت حد روانی رسید و به طور کامل مخلوط شد. سپس به مدت پنج روز مخلوط آب و خاک و آلاینده در ظرف فلزی پوشیده شده با درپوش نگهداری شد تا توزیع یکنواخت رطوبت صورت پذیرد. سپس مخلوط مذکور به بخش اصلی دستگاه الکتروکینتیک انتقال پیدا کرد. تعداد آزمایشهای مورد نظر در جدول (۴) آورده شده است. در آزمایش نخست، مخازن آند و کاتد دو طرف خاک با آب مقطر پر گردیدند. همچنین سطح آب در دو طرف خاک تنظیم شد تا از پدید آمدن جریان ناشی از بار هیدرولیکی جلوگیری به عمل آید. سپس بر روی نمونه داخل محفظه سرباری به میزان ۱ کیلوپاسکال قرار داده شد تا به خاک اعمال گردد و متعاقب آن

پس از آن به طور مجدد به دستگاه لرزش انتقال یافت که طول مدت آن نیز ۱۰ دقیقه بود. پس از آن ۱۰ میلی لیتر از بالای هر نمونه توسط پیپت برداشت گردید و به این مجموعه ۲ گرم نمک سولفات سدیم افزوده شد. علت افزودن نمک سولفات سدیم آن بود که تمامی آب و رطوبت باقی مانده در محلول حذف شود؛ زیرا ورود آب به دستگاه GC سبب آسیب رساندن به آن می‌گردد. سپس ترکیب فوق را به مدت ۱۵ دقیقه و با سرعت ۳۵۰۰ دور بر دقیقه ساترفیوژ و سپس به ویالهایی مخصوص جهت تزریق به دستگاه GC منتقل گردید. به منظور تعیین غلظت نیز چند نمونه دی متیل فتالات با غلظت‌های مشخص به دستگاه تزریق گردید تا بر اساس آن بتوان رابطه بین غلظت و سطح زیر پیک در نمونه‌های خاک پاکسازی شده تعیین گردد.

**آزمایشهای فیزیکی و مکانیکی.** بعد از انجام آزمایش و برداشت و حذف لایه بالایی روی خاک در داخل محفظه، در لایه وسط از نقاط مختلف با فواصل مشخص از آند اقدام به تعیین مقاومت برشی خاک با استفاده از دستگاه برش پره شد و سپس از همان فواصل از آند اقدام به اخذ نمونه جهت تعیین pH و EC خاک گردید. آزمایشهای مذکور بر اساس استانداردهای ASTM صورت پذیرفت. در ادامه به ترتیب نتایج حاصل شده از میزان نشست، pH و EC مخازن آند و کاتد، حجم آب خروجی روزانه، ضریب الکترواسمزی، شدت جریان در آند و مقاومت برشی در پایان هر آزمایش ارائه شده است. همچنین pH و EC خاک و درصد آلاینده باقی مانده در فواصل مشخص آند آورده شده است و در رابطه با آنها بحث کافی صورت می‌پذیرد.

**نشست.** شکل شماره (۲) تغییرات نشست را با زمان برای ۳ آزمایش نشان می‌دهد. پس از نشست ناشی از سربار (بدون اعمال جریان الکتریسیته)، این شکل نشست تحت اثر اعمال جریان الکتریسیته را نشان می‌دهد. از این شکل نتیجه‌گیری می‌شود که سرعت افزایش نشست در زمان اولیه انجام آزمایشها برای هر سه محلول زیاد است. پس از آن از شدت این تغییرات مخصوصاً برای Tween80 و آب مقطر کاسته می‌گردد. نتایج نشان می‌دهد به طور کلی نشست ناشی از محلول NaOH به

نشست خاک شروع گردید [22]. این روند تا هفت روز به طول انجامید و مقدار نشست خاک روزانه توسط گیج اندازه‌گیری و ثبت گردید. این آزمایش در دو تکرار دیگر با تغییر مایع درون مخزن آند هم انجام شد. در آزمایش شماره (۲) در مخزن آند محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید و در آزمایش شماره (۳) مخزن آند توسط محلول ۳ درصد توین ۸۰ مطابق جدول (۲) پر گردید. در تمامی آزمایشها مخزن کاتد از آب مقطر پر گردید. سپس در ادامه جریان الکتریسیته مستقیم به شدت ۵۰ ولت مطابق پیشنهاد میچل و سوگا توسط منبع تغذیه به مخازن آنولیت و کاتولیت اعمال گردید [33].

جدول ۲ لیست آزمایشهای انجام شده

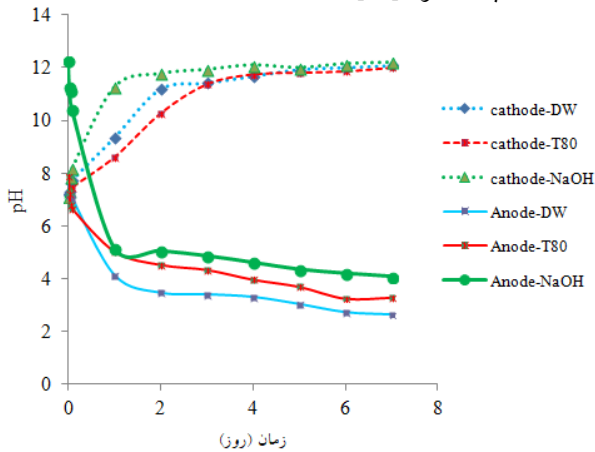
شماره آزمایش	آنولیت	کاتولیت
۱	آب مقطر	آب مقطر
۲	محلول ۰/۱ مولار NaOH	آب مقطر
۳	محلول ۳٪ توین ۸۰	آب مقطر

در مراحل اولیه پس از اعمال جریان الکتریسیته در زمانهای ۰، ۰/۵ ساعت، ۱ ساعت و ۲ ساعت میزان شدت جریان در نزدیک آند و اختلاف پتانسیل در پروبهای مسی موجود در کف محفظه اصلی دستگاه، میزان نشست و میزان حجم مایع خروجی اندازه‌گیری شد و مقادیر pH و EC (هدایت الکتریکی) مخازن آنولیت و کاتولیت ثبت شد. این عمل تا پایان هر آزمایش که هفت روز بود، ادامه یافت.

**آزمایش آبشویی.** پس از انجام آزمایش، اتصالات مربوط از دستگاه اصلی جدا گردید. بخش بالای سطح خاک حذف شد. به طوری که از لایه وسط از فواصل ۴، ۱۲، ۱۹ و ۲۶ سانتی متری از آند اقدام به برداشت نمونه گردید. نمونه‌ها در هوای آزاد خشک شدند و سپس نرم و از الک نمره ۱۰ عبور داده شدند. مراحل تهیه نمونه لازم جهت تزریق به دستگاه GC مطابق استاندارد EPA8061-A (1996) انجام گردید به طوری که از خاک الک شده ۱۰ گرم انتخاب و با ۱۵ میلی لیتر هگزان و ۱۵ میلی لیتر استون (نسبت ۱:۱) اختلاط یافت [34]. مخلوط مذکور به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه لرزه قرار گرفت و سپس در دستگاه اولتراسونیک تحت ماکزیمم قدرت خود قرار داده شد.



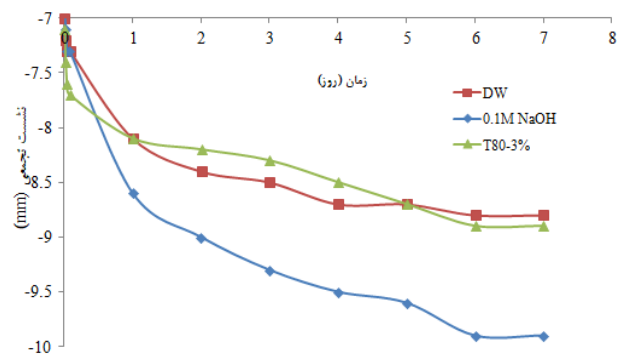
است که محلول NaOH در ایجاد جبهه قلیایی از سرعت بیشتری نسبت به محلولهای دیگر برخوردار است. این نتایج با پژوهشهای محققان بسیاری از جمله استبرق و همکاران (۲۰۱۸) مطابقت دارد [31].



شکل ۳ تغییرات pH در مخازن آند و کاتد در آزمایشهای مختلف

**تغییرات EC** شکل (۴) تغییرات EC اندازه‌گیری شده در مخازن آند و کاتد برای محلولهای مورد استفاده را در زمانهای مختلف نشان می‌دهد. همان طوری که در این شکل ملاحظه می‌گردد مقدار EC با گذشت زمان در مخزن آند برای محلولهای مختلف نسبت به مقدار اولیه آن افزایش می‌یابد. لیکن این افزایش برای محلولهای مختلف یکسان نمی‌باشد. در انتهای آزمایش مقدار آن برای آب مقطر ۴/۴۲ میلی‌زیمنس بر سانتی‌متر و برای NaOH و Tween80 مقدار آن معادل ۱۸/۱ و ۶۵ درصد نسبت به آب مقطر کاهش می‌یابد. این اطلاعات نشان می‌دهد که مقدار EC برای Tween80 کمتر از سایر محلولهای مورد استفاده می‌باشد. بنابراین تغییرات مقدار EC به نوع محلول مورد استفاده بستگی دارد. شکل شماره (۴) تغییرات مقدار EC را در کاتد نیز نشان می‌دهد، به طوری که روند تغییرات آن مشابه تغییرات در آند است. لیکن سرعت تغییرات نسبت به آند بسیار زیاد است. به طوری که دسته منحنیهای مربوط به تغییرات آن در کاتد در قسمت بالای دسته منحنیهای مربوط به آند قرار دارند. همان طوری که ملاحظه می‌گردد مقادیر EC در کاتد برای آب مقطر در انتهای آزمایش ۱۲/۶۱ و برای NaOH و Tween80 معادل ۱۱/۷۵ و ۸/۱ میلی‌زیمنس بر سانتی‌متر می‌باشد. به عبارتی کاهش آنها ۶/۸۲ و ۳۵/۷۶ درصد نسبت به آب مقطر است. به هر حال نتایج نشان

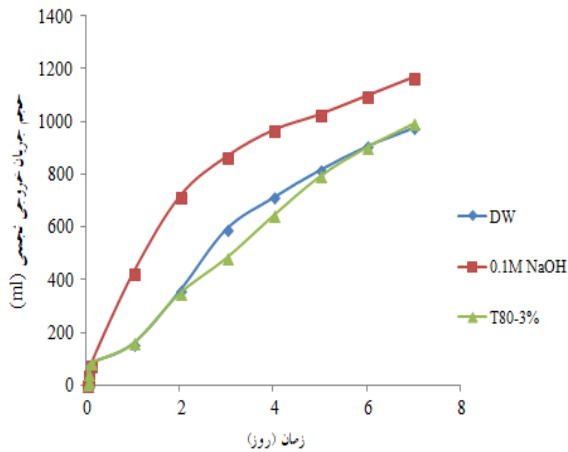
اندازه ۱۱/۲۳ و ۱۲/۵ درصد بیشتر از Tween80 و آب مقطر است. علت این امر را می‌توان اینگونه بیان نمود که وجود  $Na^+$  در محلول NaOH پس از ورود به خاک، سبب فولوکوله شدن ساختار خاک شده و در نتیجه باعث می‌شود میزان نشست خاک نسبت به دو آزمایش دیگر بیشتر باشد.



شکل ۴ نشست ناشی از جریان الکتریسته در آزمایشهای مختلف (DW = آب مقطر و T80 = تویین ۸۰)

**تغییرات pH** مقادیر pH اندازه‌گیری شده در طول اجرای هر آزمایش در مخازن آند و کاتد برای محلولهای مختلف مورد استفاده در شکل شماره (۳) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌گردد مقادیر pH در آند دارای روند کاهشی نسبت به مقدار اولیه خود هستند و موجب اسیدی شدن محیط و تولید جبهه اسیدی در اطراف آند می‌شوند. مقادیر آن در انتهای آزمایش در مخزن آند برابر با ۴/۰۸، ۳/۲۷ و ۲/۶۸ برای محلولهای NaOH، Tween80 و آب مقطر می‌باشد، به طوری که میزان کاهش در مقدار pH نسبت به NaOH، برای Tween80 و آب مقطر معادل ۱۹/۸۵ و ۳۵/۸ درصد می‌باشد. این داده‌ها نشان دهنده آن است که آب مقطر در ایجاد جبهه اسیدی اثر بیشتری نسبت به محلولهای دیگر دارد. این شکل تغییرات مقدار pH در کاتد جهت زمانهای مختلف برای محلولهای مختلف را نیز نشان می‌دهد. همان طوری که ملاحظه می‌گردد مقادیر pH برای محلولهای مورد استفاده روند افزایش را نسبت به مقادیر اولیه خود دارند. سرعت این تغییرات افزایش در روزهای اولیه آزمایش (معمولاً ۲ روز اولیه) برای محلولهای مختلف مخصوصاً NaOH زیاد است. پس از آن این تغییرات با سرعت کمتری برخوردار است. در انتهای آزمایشها مقادیر pH معادل ۱۲/۰۹، ۱۲ و ۱۲/۲ برای آب مقطر، Tween80 و NaOH اندازه‌گیری شده است. این نتایج بیانگر آن

$\text{Na}^+$  تولید شده ممکن است ساختار خاک را تغییر دهد و به حالت فولوکوله با فضاهای نسبتاً بزرگی تبدیل نماید که در نتیجه خروج مایع از فضای بین ذرات به آسانی صورت می‌پذیرد و در مورد سایر آزمایشها شاید تغییرات قابل توجهی بر روی ساختار خاک روی ندهد و حجم مایع خروجی نسبت به محلول NaOH کمتر است.



شکل ۵ حجم جریان خروجی در آزمایشهای مختلف

**تغییرات ضریب الکترواسمزی ( $K_0$ )**. با توجه به اطلاعات ثبت شده، میزان ضریب الکترواسمزی توده خاک در زمانهای مختلف با استفاده از رابطه (۴) محاسبه گردید [33]:

$$K_0 = \frac{A\Delta V_e}{QL} \quad (4)$$

که در آن

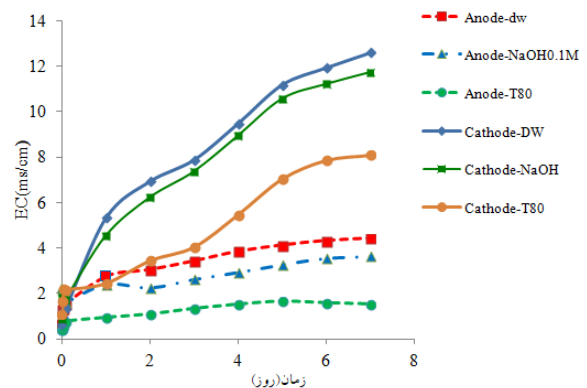
$K_0$  ضریب الکترواسمزی خاک بر حسب  $\text{cm}^2/\text{sec} \cdot \text{v}$  سطح مقطع عبوری جریان بر حسب مترمربع ( $\text{m}^2$ )،  $L$  طول نمونه خاک بر حسب متر ( $\text{m}$ ) و  $Q$  دبی عبوری جریان بر حسب  $\text{m}^3/\text{sec}$  می‌باشد.  $\Delta V_e$  اختلاف پتانسیل الکتریکی مؤثر بوده که مطابق رابطه ذیل محاسبه می‌شود [35]:

$$\Delta V_e = \Delta V - (\Delta V_C + \Delta V_A) \quad (5)$$

که در آن

$\Delta V$  اختلاف پتانسیل اعمال شده بر حسب ولت،  $\Delta V_C$  پتانسیل ایجاد شده در مجاورت کاتد و  $\Delta V_A$  پتانسیل ایجاد شده در مجاورت آنود می‌باشد. مقادیر آنها توسط پروبهای موجود در کف دستگاه اندازه‌گیری شدند. همان طور که بیان شد  $K_0$

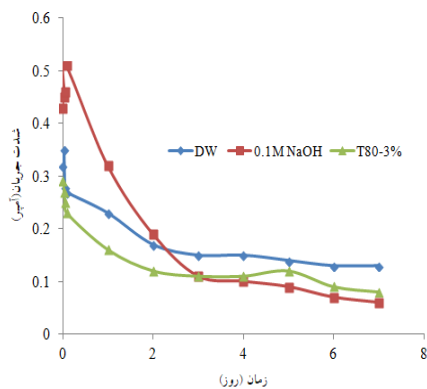
می‌دهد که مقادیر EC برای یک محلول مشخص در کاتد بیشتر از آنود است. همان طوری که بیان گردید، اثر Tween80 در کاهش EC در مخزن کاتد نسبت به محلولهای دیگر بسیار زیاد است. می‌توان گفت که Tween80 یک ماده غیر یونی است و موجب واکنش خاصی نمی‌شود اما امکان دارد تعدادی از یونهای آزاد شده را در شبکه خود نگهداری کند که در کاهش EC مؤثر است. کاهش EC با استفاده از محلول NaOH هم مشاهده می‌گردد که علت آن ناشی از آن می‌باشد که یونهای  $\text{OH}^-$  تولید شده با سایر یونهای آزاد در محیط ممکن است تولید نمک کند که در کاهش تعداد یونها و نیز EC مؤثر است. در کاتد مقدار EC مربوط به آب مقطر بیشتر از سایر آزمایشها است زیرا بسیاری از یونهای آزاد در فضای بین ذرات و همین طور یونهای ناشی از نمکهای موجود در خاک به سمت کاتد مهاجرت نموده و باعث افزایش EC نسبت به آزمایشهای دیگر می‌شود.



شکل ۴ تغییرات EC در مخازن آنود و کاتد در آزمایشهای مختلف

**تغییرات حجم مایع خروجی**. تغییرات حجم مایع خروجی از توده خاک آلوده برای محلولهای مختلف مورد استفاده در شکل شماره (۵) نشان داده شده است. همان طوری که مشاهده می‌گردد حجم مایع خروجی برای هر سه محلول مورد استفاده در روزهای اولیه آزمایش زیاد می‌باشد. لیکن با گذشت زمان در مقدار آن کاهش روی می‌دهد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که حجم مایع خروجی برای محلول NaOH معادل ۱۱۶۵ میلی-لیتر و برای محلول Tween80 و آب مقطر برابر با ۹۹۰ و ۹۷۵ میلی‌لیتر اندازه‌گیری شده است که کاهشی حدود ۲۰ درصد نسبت به NaOH را نشان می‌دهد. علت افزایش حجم مایع خروجی با استفاده از محلول NaOH ناشی از آن است که یون

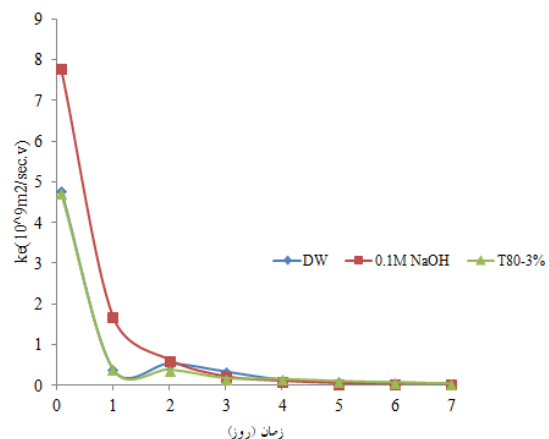
مقدار افت در مقادیر آنها روند کاهشی دارد. به طوری که برای آب مقطر و Tween80 بعد از سپری شدن سه روز از زمان آزمایش مقادیر آنها به مقدار نسبتاً ثابتی می‌رسد. لیکن برای محلول NaOH در طول این مدت افت کمی در شدت جریان مشاهده می‌شود. علت آن است که NaOH به  $\text{Na}^+$  و  $\text{OH}^-$  تجزیه می‌شوند. همان طور که بیان شد  $\text{OH}^-$  تعدادی از یونهای  $\text{H}^+$  را خنثی می‌کند و  $\text{Na}^+$  تحت فرایند الکترومیگیشن به سمت کاتد حرکت می‌کند و موجب افزایش جریان نسبت به دو آزمایش دیگر می‌شود. همان طور که مشهود است، Tween80 دارای شدت جریان کمتری نسبت به آزمایش با آب مقطر به علت غیر یونی بودن می‌باشد. در انتها کاهش شدت جریان برای Tween80 و NaOH بیشتر از آب مقطر است. زیرا یونهای مهاجرت کرده به کاتد ممکن است تولید نمک و یا ترکیبات شیمیایی خاصی نمایند که سبب ایجاد مقاومت در برابر عبور جریان می‌شود.



شکل ۷ شدت جریان در آند در آزمایشهای مختلف

**مقاومت برشی زهکشی نشده.** پس از انجام هر آزمایش مقاومت برشی خاک در فواصل ۴، ۱۲، ۱۹ و ۲۶ سانتی متر در طول نمونه از آند مطابق استاندارد ASTM اندازه‌گیری گردید. شکل (۸) نتایج آن را برای محلولهای مختلف نشان می‌دهد. همان طوری که مشاهده می‌شود با افزایش فاصله از آند مقاومت خاک برای محلولهای مختلف افزایش می‌یابد. مقاومت برای آنها در فاصله ۲۶ سانتی متری از آند یا در مجاورت کاتد به حداکثر خود می‌رسد. برای محلول NaOH مقاومت در فواصل ۴، ۱۲، ۱۹ و ۲۶ سانتی متری معادل ۱، ۱/۵، ۲/۵ و ۱۴ کیلوپاسکال است. مشابه این روند تغییرات برای سایر محلولها

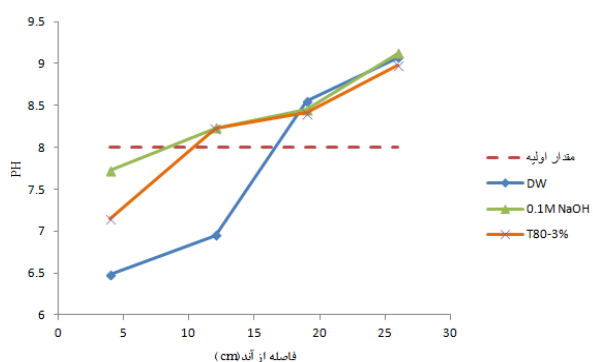
ضریب الکترواسمز می‌باشد که میزان مایع خروجی از نمونه را نشان می‌دهد و مانند ضریب هدایت هیدرولیکی برای ارزیابی مقدار عبوری جریان آب در داخل توده خاک استفاده می‌شود. همان طوری که در شکل شماره (۶) مشاهده می‌گردد، مقادیر اولیه  $K_0$  برای محلولهای NaOH و Tween80 و آب مقطر معادل  $10^{-9} \times 7/8$ ،  $4/73$  و  $4/79$  می‌باشد. این مقادیر نشان می‌دهد که مقدار  $K_0$  اولیه برای NaOH بسیار بیشتر از دو محلول دیگر است. با گذشت زمان یک افت شدید در مقادیر آنها مشاهده می‌شود. به طوری که پس از گذشت زمان یک روز از زمان آزمایش مقادیر آنها برای NaOH، Tween80 و آب مقطر معادل  $10^{-9} \times 1/68$ ،  $0/41$  و  $0/39$  می‌گردد. نتیجه‌گیری می‌گردد که مقدار  $K_0$  مربوط به NaOH مقدار بیشتری نسبت به دو محلول دیگر دارد. لیکن با گذشت زمان از تغییرات آنها کاسته می‌شود و به ترتیب به مقدار  $9^{-9} \times 10$ ،  $0/042$ ،  $0/050$  و  $0/041$  برای محلولهای مذکور می‌رسد. در زمان و ولتاژ ثابت حجم مایع خروجی از نمونه بستگی به  $K_0$  دارد. همان طور که از شکل شماره (۶) مشخص است،  $K_0$  برای دو آزمایش آب مقطر و Tween80 تقریباً یکسان است.



شکل ۶ ضریب الکترواسمزی در آزمایشهای مختلف

**تغییرات شدت جریان.** هنگام اجرای آزمایشهای اصلی شدت جریان الکتریکی اعمال شده در دستگاه نیز اندازه‌گیری گردید و نتایج آن در شکل شماره (۷) نشان داده شده است. همان طوری که مشاهده می‌شود شدت جریان اولیه دارای مقدار حداکثری معادل  $0/51$ ،  $0/35$  و  $0/29$  آمپر برای محلولهای NaOH، آب مقطر و Tween80 می‌باشد. با گذشت زمان اولیه افت شدیدی در مقادیر اولیه آنها دیده می‌شود. پس از آن با افزایش زمان

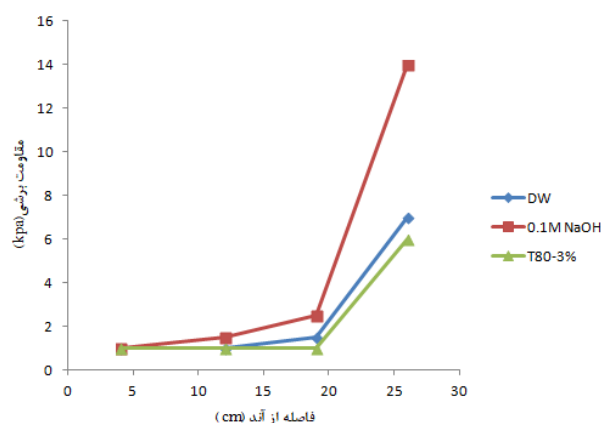
برای آب مقطر، محلول NaOH و Tween80 معادل ۶/۴۸، ۷/۱۵ و ۷/۷۲ است. با افزایش فاصله از آند از شدت جبهه اسیدی کاسته شده و به تدریج جبهه قلیایی پدیدار می‌گردد. همان طور که ملاحظه می‌شود (شکل شماره ۹) ایجاد جبهه قلیایی برای آب مقطر در حدود فاصله ۱۶ سانتی متری و برای سایر محلولها در فاصله ۱۰ سانتی متری از آند رخ می‌دهد که نشان دهنده تغییرات و کاهش جبهه اسیدی در مقایسه با آب مقطر است. این نتایج با نتایج ارائه شده توسط بیابانکی و همکاران مطابقت دارد [25].



شکل ۹ pH خاک در پایان آزمایشهای مختلف

**EC خاک.** شکل شماره (۱۰) مقادیر EC اندازه‌گیری شده خاک را در مجاورت نقاط اندازه‌گیری pH (۴، ۱۲، ۱۹ و ۲۶ سانتی-متر از آند) نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که تغییرات EC در طول نمونه خاک برای محلولهای مختلف از روند مشابه و یکسانی پیروی نمی‌کند. بلکه بستگی به نوع محلول مورد استفاده دارد. مقدار EC برای آب مقطر در فاصله ۴ سانتی متر از آند برابر با ۱/۴۳ میلی‌زیمنس بر سانتی متر و در فاصله ۲۶ سانتی متری ۲/۶۵ میلی‌زیمنس بر سانتی متر اندازه‌گیری شده است. این مقادیر نشان می‌دهد که EC دارای روند افزایشی است. نتایج نشان می‌دهد که این تغییرات در این فواصل مختلف از طول نمونه خاک برای محلول NaOH ناچیز است. اما برای Tween80 در فاصله ۴ تا ۱۲ سانتی متری تغییرات صعودی است و بعد از آن از مقدار ثابتی برخوردار است. نتایج حاصل شده در مطالعه حاضر با نتایج لی و جیانگ در سال ۲۰۲۱ همخوانی داشته است [23].

مشاهده می‌شود. بنابراین بر اساس نتایج به دست آمده مقاومت برای محلول NaOH در مجاورت کاتد ۱۴ کیلوپاسکال است که نسبت به محلولهای آب مقطر و Tween80 دارای افزایش معادل ۵۰ و ۵۷ درصد می‌باشد. محققانی همچون ریتیرونگ و همکاران [35] و استبرق و همکاران [36] نتایجی مشابه نتایج به دست آمده برای مقاومت برشی ارائه دادند. آنها علت افزایش مقاومت در مجاورت کاتد را ناشی از مهاجرت یک سری از یونهای تولید شده از آند به سمت کاتد ذکر کرده‌اند که در حوالی کاتد به علت جبهه قلیایی با سایر یونها و املاح واکنش شیمیایی انجام می‌دهند و تولید مواد سیمانته کننده می‌نمایند که در چسباندن ذرات به یکدیگر و افزایش مقاومت تأثیرگذار هستند.



شکل ۸ مقاومت برشی در پایان آزمایشهای مختلف

**pH خاک.** پس از اندازه‌گیری مقاومت برشی از نقاط مذکور خاک پاکسازی شده اقدام به اخذ نمونه گردید و نمونه‌ها در محیط طبیعی به مدت ۱۰ روز جهت خشک شدن در هوای آزاد نگهداری و پس از آن نرم شدند. ۱۰ گرم خاک رد شده از الک نمره ۱۰ با ۱۰ میلی لیتر آب مخلوط گردید و به مدت ۳ ساعت نگهداری شدند تا به تعادل برسند. سپس مقادیر pH برای نمونه‌ها در فواصل ۴، ۱۲، ۱۹ و ۲۶ سانتی متری از آند در طول نمونه خاک تعیین گردید. شکل شماره (۹) تغییرات pH را در طول نمونه خاک برای محلولهای مختلف نشان می‌دهد. مشاهده می‌گردد در ابتدای نمونه خاک (مجاورت آند) جبهه اسیدی حاکم است. لیکن شدت و درجه آن بستگی به نوع محلول مورد استفاده دارد. در فاصله ۴ سانتی متری از آند، مقادیر آن

در مجاورت کاتد معادل ۲۳/۳۶ درصد و ۱۶/۶۵ درصد برای محلولهای NaOH و Tween80 می‌باشد، اما برای آب مقطر افزایش آلاینده در کاتد مشاهده می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که علاوه بر فاصله از آند، نوع محلول مورد استفاده هم در پاکسازی نقش مهمی دارند. همان طوری که ملاحظه گردید هنگام استفاده از آب مقطر در اطراف کاتد پاکسازی صورت نپذیرفته است. سایچک و ردی [16] و استبرق و همکاران [22] نتایج مشابهی در خصوص پاکسازی یک خاک رسی آلوده به فنانترو و آنتراسن گزارش کردند.

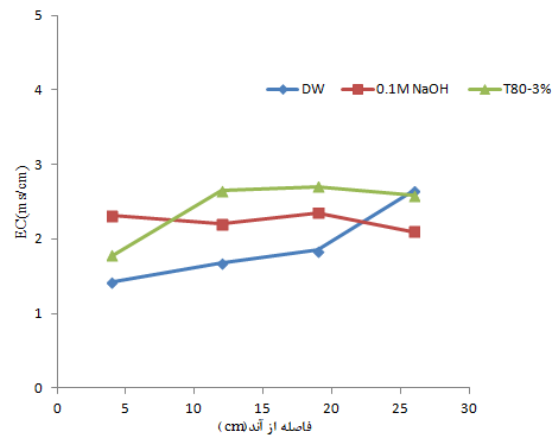
### نتیجه‌گیری

در این کار تحقیقاتی پاکسازی و خواص مکانیکی یک خاک رسی آلوده به دی متیل فتالات با انجام آزمایشهای آزمایشگاهی و نیز کاربرد آب مقطر، محلول ۰/۱ مولار NaOH و محلول ۳ درصد Tween80 مورد بررسی قرار گرفت. آزمایشها تحت ولتاژ و زمان ثابت انجام گرفت. نتایج به دست آمده از این تحقیق به شرح ذیل خلاصه می‌گردد:

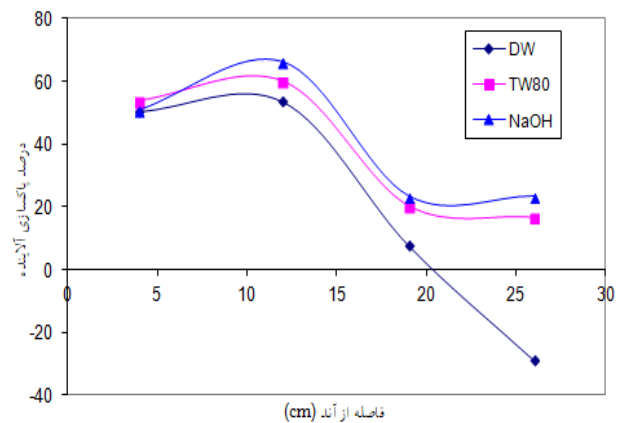
تغییرات PH و EC در مخازن آند و کاتد و نیز حجم مایع خروجی بستگی به محلول مورد استفاده در مخزن آند دارد. مقدار نهایی pH در آند برای محلولهای Tween80 و آب مقطر نسبت به محلول NaOH دارای کاهشی معادل ۱۹/۸۵ و ۳۵/۸ درصد می‌باشد. مقدار EC هم در آند برای محلولهای Tween80 و NaOH کاهشی معادل ۱۹/۸۵ و ۱۸/۱ درصد نسبت به آب مقطر دارا می‌باشد. حجم مایع خروجی برای محلول NaOH در حدود ۲۰ درصد بیشتر از سایر محلولها می‌باشد.

مقاومت برشی با افزایش فاصله از آند افزایش می‌یابد و مقدار آن در کاتد برای محلول NaOH در حدود ۵۰ و ۵۷ درصد بیشتر از محلولهای آب مقطر و Tween80 می‌باشد.

درصد پاکسازی خاک برای محلولهای مختلف یکسان نمی‌باشد و نیز درصد پاکسازی در کاتد نسبت به آند کاهش می‌یابد. برای محلولهای Tween80 و NaOH مقادیر آن در آند معادل ۵۳/۸۸ و ۵۰/۸ درصد است اما در مجاورت کاتد مقدار آن برای محلولهای مذکور ۱۶/۶۵ و ۲۳/۳۶ درصد می‌باشد.



شکل ۱۰ EC خاک در پایان آزمایشهای مختلف



شکل ۱۱ درصد آلاینده پاکسازی شده در پایان آزمایشهای مختلف

درصد آلاینده باقی‌مانده در خاک. از نتایج به دست آمده از دستگاه GC میزان درصد آلاینده باقی‌مانده یا پاکسازی شده از خاک را در فواصل مختلف از طول نمونه (۴، ۱۲، ۱۹ و ۲۶ سانتی‌متر از آند) تعیین گردید. نتایج حاصل از پاکسازی خاک رسی در شکل شماره (۱۱) نشان داده شده است. نتایج مربوط به محلولهای مختلف نشان می‌دهد که بیشترین درصد پاکسازی در اطراف آند رخ داده است و نیز با افزایش فاصله از آن مقدار آن کاسته می‌شود. برای محلول Tween80 در مجاورت آند درصد پاکسازی ۵۳/۸۸ درصد اما در مجاورت کاتد ۱۶/۶۵ درصد می‌باشد. مقایسه نتایج محلول Tween80 و NaOH و آب مقطر نشان می‌دهد که درصد پاکسازی در نقاط مشخص از خاک برای آنها یکسان نمی‌باشد، به طوری که درصد پاکسازی

## مراجع

- [1] D. Reed, Structural adjustment, *the environment and sustainable development*. Routledge, 2013.
- [2] Y. B. Acar, R. J. Gale, A. N. Alshwabkeh, R. E. Marks, S. Puppala, M. Bricka, and R. Parker, "Electrokinetic remediation: basics and technology status," *Journal of hazardous materials*, vol. 40, no. 2, pp. 117-137, 1995.
- [3] H. D. Sharma, K. R. Reddy, *Geoenvironmental engineering: site remediation, waste containment, and emerging waste management technologies*, John Wiley & Sons, 2004.
- [4] A. Altaee, R. Smith, and S. Mikhalovsky, "The feasibility of decontamination of reduced saline sediments from copper using the electrokinetic process," *Journal of environmental management*, vol. 88, no. 4, pp. 1611-1618, 2008.
- [5] S. Pamukcu, J. K. Wittle, "Electrokinetic removal of selected heavy metals from soil," *Environmental Progress*, vol. 11, no. 3, pp. 241-50, 1992.
- [6] K. R. Reddy, R. E. Saichek, "Enhanced electrokinetic removal of phenanthrene from clay soil by periodic electric potential application," *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, vol. 39, no. 5, pp. 1189-1212, 2004.
- [7] H. S. Gibbs, "Soils and their utilization in the Wellington district," *InProc. NZ Soc, Soil Sci*, vol. 4, pp. 4-12, 1960.
- [8] R. Hammett, *A study of the process involved in electroreclamation of contaminated soils*, MSc thesis, The University of Manchester, Manchester, UK, 1980.
- [9] B. A. Segall, "Practical considerations in the use of electro-kinetics. InProceed- 746 ings of the Workshop Electro-kinetic Treat. Its Appl," *Environ.-Geotech. Engrg*, vol. 747, pp. 1-9, 1986.
- [10] R. Lageman, W.Pool and G.Seffinga, "Electro-reclamation: theory and practice," *Chemistry and Industry*, vol. 18, pp. 585-590, 1989.
- [11] C. J. Bruell, B. A. Segall, and M. T. Walsh, "Electroosmotic removal of gasoline hydrocarbons and TCE from clay," *Journal of Environmental Engineering*, vol. 118, no. 1, pp. 68-83, 1992.
- [12] S. Pamukcu, J. K. Wittle, D. L. Wise, And D. J. Trantolo, "Remediation of Hazardous Waste Contaminated Soils," pp. 245-298, 1994.
- [13] A. P. Shapiro, R. F. Probstein, "Removal of contaminants from saturated clay by electroosmosis," *Environmental Science & Technology*, vol. 27, no. 2, pp. 283-91, 1993.
- [14] Y. B. Acar, A. N. Alshwabkeh, "Principles of electrokinetic remediation," *Environmental science & technology*, vol. 27, no. 13, pp. 2638-47, 1993.
- [15] F. Lancelot, H. Londiche, and G. De Marsily, "Experimental results on the influence of electric fields on the migration of oil, ionic species and water in porous media," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 4, no. 1, pp. 67-74, 1990.
- [16] 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*, vol. 35, no. 2, pp. 115-192, 2005.
- [17] T. Alcántara, M. Pazos, S. Gouveia, C. Cameselle, and M. A. Sanromán, "Remediation of phenanthrene from contaminated kaolinite by electroremediation-Fenton technology," *Journal of Environmental Science and Health*,

- part A, vol. 43, no. 8, pp. 901-906, 2008.
- [18] H. Han, Y. J. Lee, S. H. Kim, and J. W. Yang, "Electrokinetic remediation of soil contaminated with diesel oil using EDTA-Cosolvent solutions," *Separation Science and Technology*, vol. 44, no. 10, pp. 2437-2454, 2009.
- [19] F. Ma, B. Wu, Q. Zhang, D. Cui, Q. Liu, C. Peng, F. Li And Q. Gu, "An innovative method for the solidification/stabilization of PAHs-contaminated soil using sulfonated oil," *Journal of hazardous materials*, vol. 344, pp.742-748, 2018.
- [20] A. R. Estabragh, A. T. Bordbar, F. Ghaziani, and A.A. Javadi, "Removal of MTBE from a clay soil using electrokinetic technique," *Environmental Technology*, vol. 37, no. 14, pp. 1745-1756, 2016.
- [21] W. Du, H. Zou, Y. C. Sun, R. Zhu, and G. S. Zhang, "Surfactant-enhanced electrokinetic remediation of chromium and phenanthrene cross-polluted soils," *Environmental Engineering Science*, vol. 34, no. 12, pp. 908-916, 2017.
- [22] A. R. Estabragh, M. Lahoori, A. A. Javadi, and J. Abdollahi, "Effect of a surfactant on enhancing efficiency of the electrokinetic method in removing anthracene from a clay soil," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 7, no. 5, 2019.
- [23] Y. Li, L. Jiang, "Comparison of the crude oil removal effects of different surfactants in electrokinetic remediation of low-permeability soil," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, no. 4, pp. 105190, 2021.
- [24] A. B. Fardin, A. J. Zanjani, and A. K. Darban, "Application of enhanced electrokinetic remediation by coupling surfactants for kerosene-contaminated soils: Effect of ionic and nonionic surfactants," *Journal of Environmental Management*, vol. 277, no. 1, pp. 111422, 2021.
- [25] F. Biabanaki, J. Neshati, and M. Ehteshami, "Using the electrokinetic remediation (EKR) technique for the soil remediation from the contaminants," *Geosystem Engineering*, pp. 1-9, 2022.
- [26] B. Gidudu, E. M. Chirwa, "The Role of pH, Electrodes, Surfactants, and Electrolytes in Electrokinetic Remediation of Contaminated Soil," *Molecules*, vol. 27, no. 21, pp. 7381, 2022.
- [27] P. Ventrice, D. Ventrice, E. Russo, and G. De Sarro, "Phthalates: European regulation, chemistry, pharmacokinetic and related toxicity," *Environmental toxicology and pharmacology*, vol. 36, no. 1, pp. 88-96, 2013.
- [28] J. Yang, Y. Li, Y. Wang, J. Ruan, J. Zhang, and C. Sun, "Recent advances in analysis of phthalate esters in foods," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 72, pp. 10-26, 2015.
- [29] M. Mostafa Lu, F. Shariati, and S. Shariati, "Investigation of phthalates in Anzali lagoon sediments, Iran," *Wetland Ecobiology Journal*, vol. 10, no. 37, pp. 37-47, 2017. (in persian).
- [30] C.S. Jeon, J. S. Yang, K. J. Kim, and K. Baek, "Electrokinetic removal of petroleum hydrocarbon from residual clayey soil following a washing process," *CLEAN-Soil, Air, Water*, vol. 38, no. 2, pp.189-193, 2010.
- [31] A. R. Estabragh, A. T. Bordbar, And A. A. Javadi, "Effect of Quality Electrolyte Fluid on Removing MTBE from a Clay Soil Using Electrokinetic Technique," *American Society of Civil Engineers*, vol. 144, 2018.
- [32] J. G. Hunter, CG. Uchrin, "Adsorption of pHthalate esters on soil at near saturation conditions," *Journal of Environmental Science & Health, Part A*, vol. 35, no. 9, pp. 1503-1515, 2000.
- [33] J. K. Mitchell, K. Soga, *Fundamentals of soil behavior*, New York: John Wiley & Sons, pp. 280-304, 2005.
- [34] EPA (U.S. Environmental Protection Agency), *Phthalate Esters By Gas Chromatography With Electron Capture*

*Detection (GC/ECD)*, Washington, D.C, 1996.

- [35] A. Rittirong, R. S. Douglas, J. Q. Shang, and E. C. Lee, "Electrokinetic improvement of soft clay using electrical vertical drains," *Geosynthetics International*, vol. 15, no. 5, pp. 369-81, 2008.
- [36] A. R. Estabragh, M. Naseh, and A. A. Javadi, "Improvement of clay soil by electro-osmosis technique," *Applied Clay Science*, vol. 95, pp. 32-36, 2014.