

تأثیر محتوای رطوبتی خاک و شیب ولتاژ بر حذف الکتروسینتیک سرب، روی و کادمیوم از یک خاک آهکی آلوده

حسین بیرامی^{۱*}، محمدرضا نیشابوری^۲ و شاهین اوستان^۳

تاریخ دریافت: ۸۸/۲/۱۴ تاریخ پذیرش: ۸۸/۳/۳۰

۱- دانشجوی دکتری گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

۲ و ۳- به ترتیب استاد و استادیار گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

* مسئول مکاتبه E-mail:beyrami.h@hotmail.com

چکیده

حذف الکتروسینتیک فلزات سنگین از خاک‌های آلوده یک روش ابتکاری جهت اصلاح آنها می‌باشد. این شیوه کارایی بالایی به ویژه از نظر کاهش زمان لازم برای حذف فلزات سنگین از خاک‌هایی با گذرپذیری کم در مقایسه با روشهای آبشویی متداول دارد. در این پژوهش اصلاح الکتروسینتیک یک خاک آهکی آلوده به سه فلز سنگین ($Zn = 140 \text{ mg kg}^{-1}$ ، $Pb = 250 \text{ mg kg}^{-1}$ و $Cd = 15 \text{ mg kg}^{-1}$) ناشی از رهاسازی فاضلاب صنایع معدنی اطراف شهرستان زنجان در شمال غرب ایران با استفاده از ستونهای خاک دست‌خورده بررسی شد. تیمارهای آزمایش شامل سه سطح رطوبتی (اشباع، FC و $0.1/FC$) و دو شیب ولتاژ ($1/33$ و $2/66$ ولت بر سانتی‌متر ستون خاک) بودند. تأثیر سه الکترولیت (آب مقطر، اسید استیک و EDTA)، گردش الکترولیت و جابجایی آند بر کارایی حذف فلزات سنگین نیز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایشات نشان داد که کارایی حذف فلزات سنگین از خاک آلوده با افزایش رطوبت خاک و شیب ولتاژ اعمال شده، بطور چشمگیری افزایش می‌یابد. افزایش شیب ولتاژ و محتوای رطوبتی موجب افزایش مهاجرت یونی و در نتیجه افزایش حذف فلزات گردید. حذف فلزات سنگین در سطح رطوبتی اشباع بالاترین مقدار را داشت، بطوریکه $32/6$ درصد Cd ، $31/3$ درصد Zn و $18/8$ درصد Pb بعد از ۱۰ روز اعمال جریان الکتریکی حذف شدند. با کاهش رطوبت به $0.1/FC$ ، میانگین درصد حذف برای سه فلز سنگین بترتیب به 21 ، $18/4$ و $12/3$ درصد رسید. در بین سه فلز سنگین مورد نظر، Cd بیشترین مقدار حذف از خاک را داشت و Zn و Pb از نظر میانگین درصد حذف در مراتب بعدی قرار داشتند.

واژه‌های کلیدی: اصلاح الکتروسینتیک، آلودگی‌زدایی، رطوبت خاک، شیب ولتاژ، Zn ، Pb ، Cd

Effects of Moisture Content and Voltage Gradient on the Removal of Cd, Pb and Zn From a Calcareous Contaminated Soil

H Beyrami^{1*}, MR Neyshabouri², Sh Oustan³

¹PhD Student, Soil Science Department, University of Tabriz, Tabriz, Iran

^{2,3}Professor and Assistant Professors, Soil Science Department, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran

*Corresponding author: E-mail: beyrami.h@hotmail.com

Abstract

Electrokinetic removal of heavy metals from the contaminated soils seems an innovative approach for their remediation. This technique may require much less time for the removal particularly in the soil with lower permeability comparing to the conventional leaching methods. In the current study electrokinetic remediation of a calcareous soil contaminated by three heavy metals ($Zn=1400 \text{ mg kg}^{-1}$, $Cd=15 \text{ mg kg}^{-1}$ and $Pb=250 \text{ mg kg}^{-1}$) due to the release of sludge's from mining industry around Zanjan city north west of Iran, was investigated in disturbed soil columns. Treatments imposed during the experiment were three moisture contents (saturated, FC and 0.7 FC), and two voltage gradients (1.3 and 2.66 volts per cm of the column length). Effects of three electrolytes (distilled water, Acetic acid, EDTA), electrolyte circulation and anodes displacement on the removal efficiency were also studied. Experimental data showed that raising voltage gradient and water content both enhanced ion migration through the column and thus led to considerably grater removal. After 10 days imposing the above voltage gradient under saturation condition, the removal of Cd, Zn and Pb achieved to 32.6%, 31.3% and 18.9%, respectively. Reducing water content to 0.7 FC reduced the removal percents to 21%, 18.4% and 12.3%, respectively. The largest removal belonged to Cd; with Zn and Pb being the second and third in this respect.

Keyword: Decontamination, Electrokinetic remediation, Soil moisture, Voltage gradient, Cd, Pb, Zn

مقدمه

فناوری پیشرفته است که هدف آن جداسازی و استخراج فلزات سنگین، رادیو نوکلیدها و آلاینده‌های آلی از خاکها، لجن، رسوبات و آبهای زیرزمینی می‌باشد (کیم و همکاران ۲۰۰۹). اساس اصلاح الکتروسینتیک بر مبنای مهاجرت یون‌های آلاینده تحت تأثیر یک میدان الکتریکی اعمال شده از طریق الکترودهای آند (قطب مثبت) و کاتد

در بین فناوری‌هایی که جهت احیای خاک‌های آلوده به فلزات سنگین توسعه یافته‌اند، اصلاح الکتروسینتیک^۱ به عنوان شیوه‌ای مناسب، به ویژه در خاک‌های با هدایت هیدرولیکی پایین، شناخته شده است (دارماوان و وادا ۲۰۰۲، بیک و همکاران ۲۰۰۹). الکتروسینتیک یک

¹ Electrokinetic remediation

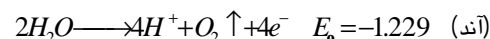
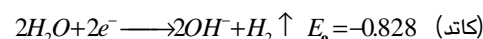
طی فرایند الکتروسینتیک غالب می‌باشد (لی و یانگ ۲۰۰۰).

در سالهای اخیر محققان زیادی برای اصلاح آلودگی فلزات سنگین از روش مذکور استفاده نموده‌اند. ردی و همکاران (۲۰۰۴) با استفاده از این روش ۶۲ تا ۱۰۰ درصد کادمیوم، کروم و نیکل را از خاک حذف نمودند. وانگ و همکاران (۲۰۰۷) طی شش روز اعمال جریان الکتریکی در خاک با استفاده از روش الکتروسینتیک ۶۲ و ۳۵ درصد Cu و Pb خاک را حذف نمودند. محققان دیگری مانند ساج و چن (۱۹۹۸)، کیم و همکاران (۲۰۰۱)، جیانیس و همکاران (۲۰۰۵) نیز در حذف فلزات سنگین Cd و Pb نتایج موفقیت‌آمیزی گزارش نموده‌اند. مطالعات متعدد آزمایشگاهی و صحرایی انجام شده بیانگر این است که متغیرهای متعددی از جمله فرایندهای شیمیایی در الکترودها، مقدار رطوبت خاک، ساختمان خاک، pH و شیب pH، نوع و غلظت مواد شیمیایی در خاک، ولتاژ و شدت جریان اعمال شده، نوع الکترولیت بکار رفته و سایر شرایط نمونه در حذف آلاینده‌ها دخیل هستند (ویرکوتیت و همکاران ۲۰۰۲). شدت جریان الکتریکی عبوری از خاک به متغیرهای متعدد همچون مقدار آب خاک، خصوصیات الکتروده، هدایت الکتریکی محلول الکترولیت یا غلظت گونه‌های یونی در محلول منفذی وابسته می‌باشد (یوان و همکاران ۲۰۰۹، ال‌همدان و ردی ۲۰۰۸). اهداف این پژوهش بررسی تأثیر افزایش شیب ولتاژ در تیمارهای مختلف بر کارایی اصلاح الکتروسینتیکی و تأثیر محتوای اولیه رطوبتی خاک در سه سطح اشباع^۷، FC^۸ و %VFC بر حذف Cd، Zn و Pb در یک خاک آلوده به این فلزات بود.

مواد و روش‌ها

نمونه خاک از عمق صفر تا ۱۵ سانتی‌متری از یک خاک لوم رسی آلوده به فلزات سنگین Zn، Cd و Pb با

(قطب منفی) مستقر شده در خاک است. این پدیده زمانی رخ می‌دهد که خاک با برقراری یک جریان الکتریکی با ولتاژ پائین باردار شده باشد (راورا و همکاران ۲۰۰۶، آل‌همدان و ردی ۲۰۰۸). بطور کلی الکتروسینتیک در برگیرنده^۲ سه فرایند مهاجرت الکتریکی یون^۳، الکترواسمز^۴ و الکتروفورز^۵ است. این روش می‌تواند برای حذف یک یا چند آلاینده بطور همزمان در خاکهای اشباع و غیر اشباع استفاده شود (تورر و جنس ۲۰۰۵). اصلاح الکتروسینتیکی خاک یک روش بسیار امیدوارکننده آلودگی‌زدایی خاک است که کارایی بالایی در حذف فلزات سنگین از خاک‌های با ضریب آبدردی کم مثل خاکهای رسی دارد. از دیگر پدیده‌های غالب و مهم در این شیوه^۶ اصلاح خاک، الکترولیز آب در مجاورت الکترودها می‌باشد. در مجاورت آند^۶ آب اکسید شده و با تولید گاز اکسیژن و یون‌های هیدروژن یک جبهه اسیدی ایجاد می‌شود، همزمان در مجاورت کاتد^۷ کاهش آب منجر به تولید گاز هیدروژن و یونهای هیدروکسید شده و یک جبهه بازی تشکیل می‌شود (لی و یانگ ۲۰۰۰، کیم و هان ۲۰۰۳، تورر و جنس ۲۰۰۵، ردی و همکاران ۲۰۰۱، وازکوئز و همکاران ۲۰۰۹، پوپوو و همکاران ۲۰۰۸). واکنش دو فرایند مذکور به شرح زیر ارائه شده است:



واکنشهای دیگری نیز در این شرایط انجام می‌یابند که وابسته به غلظت گونه‌های موجود و پتانسیل الکتروشیمیایی آنها می‌باشد. گرچه واکنش‌های ثانویه ممکن است به علت پتانسیل الکتروشیمیایی کم آنها در کاتد ارجح‌تر باشند، اما نیم واکنش کاهش آب (H₂O/H₂)

² Ion electromigration

³ Electroosmosis

⁴ Electrophoresis

⁵ Anode

⁶ Cathode

⁷ Saturation

⁸ Field Capacity

الکترو کاتد ثابت بوده و الکترو د انتهایی و یا یکی از دو الکترو د میانی در دوره‌های زمانی ۲۴ ساعته به عنوان آند بکار گرفته شد و دو الکترو د دیگر خارج از مدار جریان الکتریکی قرار داشتند. در هر دوره پنج روزه، در روزهای اول، سوم و پنجم الکترو د آند انتهایی به عنوان آند در مدار قرار داشت و در روز دوم الکترو د میانی اول و در روز چهارم الکترو د میانی دوم در مدار قرار گرفت. هدف از این کار انتقال منطقه تولید جبهه اسیدی به قسمتهای میانی ستون خاک بود تا تأثیر آن بر افزایش کارایی فلزات سنگین مورد نظر بررسی شود.

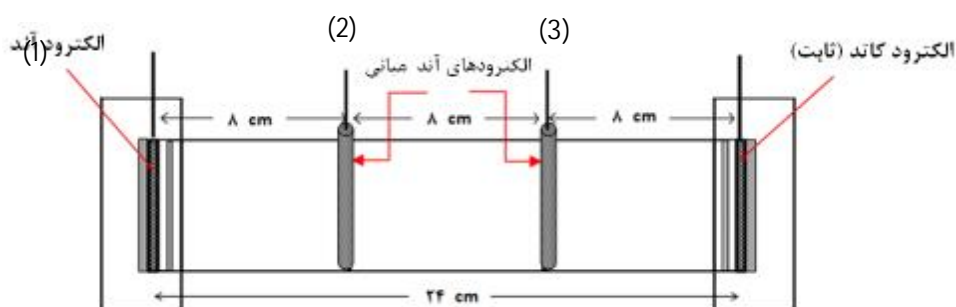
سیستم جریان گردشی (T_s) با هدف تعدیل pH الکترو لیت و افزایش کارایی حذف فلزات سنگین استفاده گردید. در این سیستم نیز از محلول آب مقطر به عنوان الکترو لیت استفاده شد. این سیستم شامل استفاده از یک پمپ گردشی برای برقراری جریان از مخزن کاتولیت به آنولیت (شکل ۲) بود. این پمپ جریانی از محلول الکترو لیت آب مقطر با دبی (ml/min) ۰/۳ را فراهم نمود. این دبی با توجه به متوسط هدایت هیدرولیکی خاک قبل از شروع آزمایش در ستونهای مشابه، تعیین شد. برای جلوگیری از انتقال فلزات سنگین توسط جریان الکترو لیت از مخزن کاتولیت به مخزن آنولیت و ورود این فلزات به درون خاک، در انتهای ستون خاک در سمت کاتد از فیلتری که حاوی ژئولیت و زغال فعال بود به عنوان ماده جاذب استفاده شد (شکل ۲). برای برقراری جریان الکتریکی دو منبع تغذیه جریان مستقیم با اختلاف پتانسیل ۳۲ و ۶۴ ولت بکار گرفته شدند.

خصوصیات ذکر شده در جدول ۱ از مزرعه‌ای در مجاورت کارخانه سرب و روی زنجان تهیه شد. خاک مورد نظر پس از هوا خشک شدن و عبور از الک ۲ میلی- متر جهت تهیه ستونهای خاک با چگالی ظاهری ۱/۳ گرم بر سانتی متر مکعب بکار گرفته شد. ستونهای خاک از جنس PVC و الکترو دهای مورد استفاده در دو انتهای ستون، از جنس گرافیت با قطر ۶/۲ سانتی متر و ضخامت ۵ میلی متر بودند. برای ممانعت از خروج خاک از ستونها از دو فیلتر پارچه‌ای و کاغذ صافی در انتهای ستونها استفاده شد. همچنین سطح پشتی الکترو دها نیز با استفاده از یک ماده پلاستیکی فشرده، عایق شد. در این پژوهش دو سری آزمایش انجام یافتند.

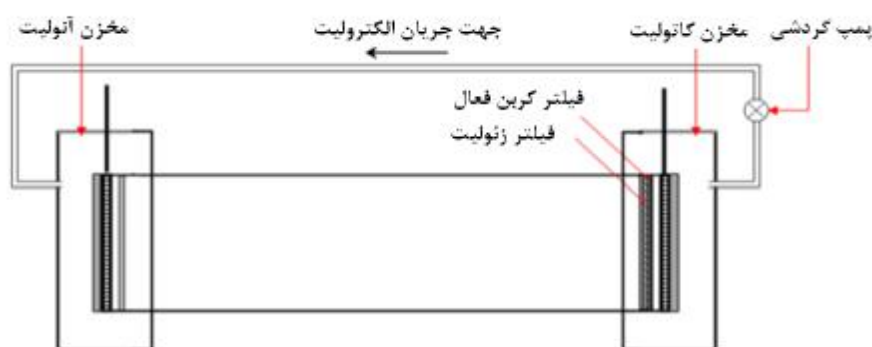
در سری اول آزمایشات اثر دو شیب ولتاژ ۱/۳۳ و ۲/۶۶ ولت بر سانتی متر بر اصلاح الکترو سینتیکی در ستونهای خاک با قطر داخلی ۶/۲ سانتی متر و طول ۲۲ سانتی متر و با بکارگیری سه محلول الکترو لیت شامل، آب مقطر (D. water)، اسید استیک (Acetic acid) ۰/۰۱ مولار و EDTA^۹ ۰/۰۱ مولار و دو سیستم جابجایی آند (A. anodes) و گردش الکترو لیت (C. Flow) در دوره زمانی پنج روز (۱۲۰ ساعت) بررسی شد. ستونهای خاک قبل از برقراری جریان الکتریکی، ابتدا با هر کدام از محلولهای مورد نظر اشباع شدند و در طول آزمایش نیز به حالت اشباع نگه‌داری شدند. برای این منظور در این تیمارها بین ستون خاک و الکترو دها ۱ cm فاصله وجود داشت که با توجه به وجود حالت اشباع کامل در طی آزمایش خللی در برقراری جریان الکتریکی ایجاد نگردید (شکل ۱ و ۲).

در سیستم جابجایی آند (آندهای نزدیک شونده) محلول الکترو لیت آب مقطر بود. در این سیستم علاوه بر دو الکترو د انتهایی، دو الکترو د استوانه شکل به قطر ۲۰ و طول مؤثر ۴۸ میلی متر با فاصله ۸ سانتی متر از هم در میانه ستونها قرار گرفتند (شکل ۱). در این سیستم

⁹ Ethylene diamine tetra acetic acid



شکل ۱- محل قرارگیری الکتروودها در سیستم جابجایی آند (بیرامی ۱۳۸۸)

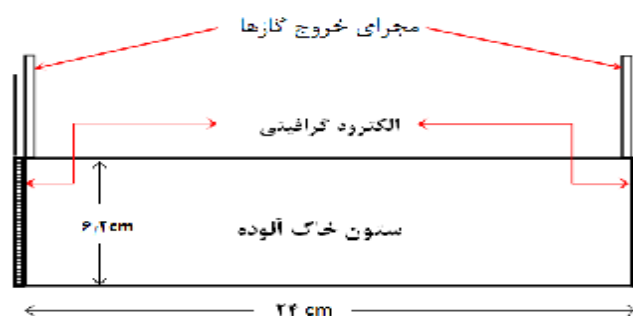


شکل ۲- طرح شماتیک سیستم جریان گردشی (بیرامی ۱۳۸۸)

قرارگیری الکتروودها تعبیه شد تا از تجمع حبابهای هوا که عایق شدیدی برای جریان الکتریکی بودند، جلوگیری شود (شکل ۳). در طی آزمایش در بازه زمانی ۲۴ ساعت، ولتاژ و شدت جریان الکتریکی برای هر دو سری آزمایشات توسط یک مولتی متر و pH محلولهای مخازن کاتولیت و آنولیت سری اول آزمایشات به وسیله pH متر اندازه گیری شد. همچنین در پایان هر دوره، ستونهای خاک از سیستم جدا و به قطعات ۲ سانتی-متری برش داده شدند و پس از هواخشک شدن با روش اسید نیتریک ۴ مولار (اسپوزیتو و همکاران ۱۹۸۲)، مقدار کل Zn، Cd و Pb خاک استخراج و با دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد. همچنین برای بررسی تغییرات pH در طول ستون خاک، pH در نسبت ۱ : ۲/۵ (آب : خاک) در قطعات برش داده شده اندازه گیری شد.

سری دوم آزمایشات جهت بررسی تأثیر محتوای رطوبتی خاک بر کارایی حذف فلزات سنگین صورت گرفت. پس از اینکه خاک با استفاده از آب مقطر به رطوبت معینی (اشباع، FC و ۰/۷FC) رسانده شد، ستونهای خاک با طول ۲۴ سانتی متر و قطر داخلی ۶/۲ سانتی متر تهیه شدند (تیمار اشباع پس از پر نمودن خاک هواخشک در ستون ایجاد شد). در این ستونها الکتروود گرافیتی مستقیماً با خاک در تماس بوده و جریان الکتریکی با اختلاف پتانسیل ۱/۳۳ ولت بر سانتی متر، در دو دوره زمانی ۵ و ۱۰ روز (۱۲۰ و ۲۴۰ ساعت) در ستونها برقرار شد (شکل ۳).

در هر دو سری آزمایشات، برای خروج گازهای ناشی از الکترولیز لوله های باریکی در بالای ناحیه



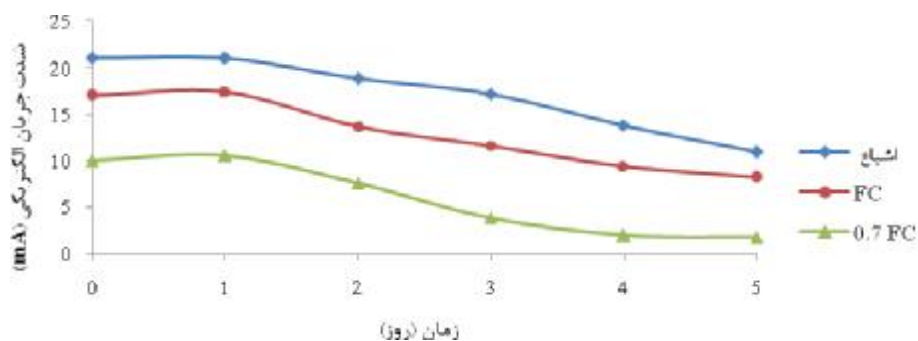
شکل ۳- طرح شماتیک سیستم الکتروسیتیک در سطوح رطوبتی مورد نظر (بیرامی ۱۳۸۸)

نتایج و بحث

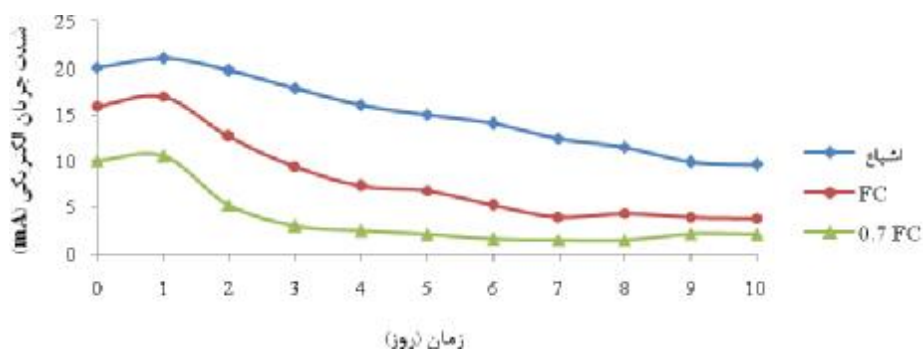
شکل‌های ۴ و ۵ نشان دهنده تغییرات شدت جریان الکتریکی در طی آزمایش در تیمارهای رطوبتی اشباع، FC و ۰/۷FC می‌باشند. با کاهش رطوبت از حالت اشباع به سمت ۰/۷FC با افزایش مقاومت الکتریکی مسیر (کاهش سطح مقطع انتقال جریان الکتریکی)، شدت جریان الکتریکی عبوری از ستون خاک کاهش یافته است. در روز اول به علت انحلال یونها ناشی از تولید H^+ (اسید) در سمت آند توسط الکترولیز آب و افزایش یونهای محلول، هدایت الکتریکی مسیر افزایش جزئی یافته و شدت جریان عبوری قدری بیشتر شده است. با گذشت زمان انتقال یونها به سمت الکتروده با بار مخالف در اثر پدیده مهاجرت یونی، تخلیه یونها و کاهش هدایت الکتریکی مسیر را در پی داشته و همچنین با انتقال رطوبت بر اثر پدیده الکترواسمز از سمت آند به کاتد که موجب افزایش مقاومت مسیر در سمت آند می‌شود. دلایل فوق شدت جریان الکتریکی عبوری را در هر سه سطح رطوبتی کاهش داده است. چنین دلایلی توسط التائی و همکاران (۲۰۰۸) و یوان و همکاران (۲۰۰۹) و الهمدان و ردی (۲۰۰۸) نیز بیان شده است.

جدول ۱- خصوصیات عمومی و غلظت Zn، Cd و Pb در خاک مورد آزمایش

| | |
|---------------------------------------------------------|---------|
| رس (%) | ۳۷ |
| سیلت (%) | ۳۶٫۹ |
| شن (%) | ۲۶٫۱ |
| کلاس بافت خاک | لوم رسی |
| رطوبت FC (معادل ۳۰ kPa) درصد وزنی | ۲۲٫۳ |
| EC عصاره ۲/۵ : ۱ (آب : خاک) ($\mu\text{S}/\text{cm}$) | ۲۸۸ |
| EC عصاره اشباع ($\mu\text{S}/\text{cm}$) | ۷۹۳ |
| pH عصاره ۲/۵ : ۱ (آب : خاک) | ۸٫۱۹ |
| pH گل اشباع | ۷٫۸۸ |
| CEC (cmol/kg) | ۲۴٫۸۳ |
| کربنات کلسیم معادل (%) | ۲۳ |
| ماده آلی (%) | ۳٫۴۷ |
| غلظت کل فلزات سنگین (mg/kg) | |
| - روی (Zn) | ۱۳۹۲ |
| - سرب (Pb) | ۲۴۷٫۹۰ |
| - کادمیوم (Cd) | ۱۵٫۳۶ |



شکل ۴- تغییرات شدت جریان الکتریکی در طی آزمایش دوره ۵ روز با شیب ولتاژ ۱/۳۳ V/cm در سه سطح رطوبتی (آزمایش سری دوم)



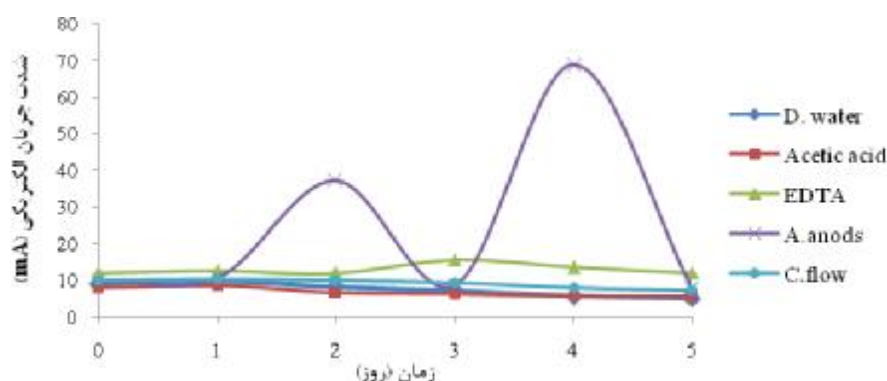
شکل ۵- تغییرات شدت جریان الکتریکی در طی آزمایش دوره ۱۰ روز با شیب ولتاژ ۱/۳۳ V/cm در سه سطح رطوبتی (آزمایش سری دوم)

۱/۳۳ می‌باشد. ال‌همدان و ردی ۲۰۰۸ دلیل افزایش شدت جریان الکتریکی در ساعات اولیه آزمایش را ناشی از تولید یونهای H^+ در اثر الکترولیز و انتقال این یونها بصورت مهاجرت الکتریکی به سمت کاتد دانسته‌اند که با ایجاد pH پایین موجب شده تا اکثر آلاینده‌ها در حالت یونی باشند. در بین تمامی تیمارها، تیمار جابجایی آند (شکل ۶ و ۷) دارای نوسانات زیادی است که این نوسانات بر اثر نزدیک شدن الکتروود آند در انتهای روزهای دوم و چهارم با مدار قرار گرفتن الکترودهای میانی دوم و سوم بوده است. با توجه به اینکه ولتاژ ورودی ثابت است با نزدیک شدن آند به

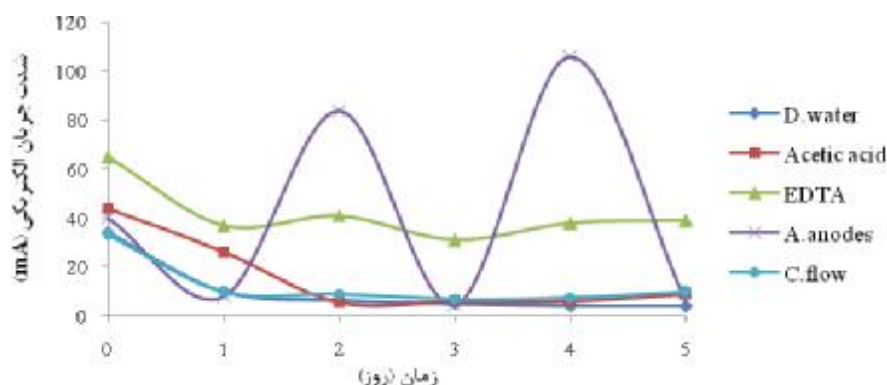
شکل‌های ۶ و ۷ بترتیب تغییرات شدت جریان الکتریکی در تیمارهای مختلف در دوره زمانی ۵ روز در دو شیب ولتاژ ۱/۳۳ و ۲/۶۶ (V/cm) را نشان می‌دهند. در هر دو شیب ولتاژ در تمامی تیمارها (الکترولیتها) به استثنای تیمار جابجایی آند، شدت جریان الکتریکی با زمان تقریباً ثابت بوده یا کاهش جزئی داشته است. این کاهش در شیب ولتاژ ۲/۶۶ (V/cm) در ۲۴ ساعت اول قابل توجه می‌باشد زیرا شدت انتقال یونها در این شیب ولتاژ بیشتر بوده است. در شیب ولتاژ مذکور در زمانهای یکسان بخصوص در ۲۴ ساعت اول همواره شدت جریان الکتریکی بیشتر از شیب ولتاژ (V/cm)

است. یوان و چیانق (۲۰۰۸) بیان نموده‌اند که شدت جریان الکتریکی در ستون خاک متناسب با غلظت یونهای آزاد یا متحرک می‌باشد، این یونهای آزاد دو نوع هستند: (۱) یونهای H^+ و OH^- که بر اثر الکترولیز تولید می‌شوند و (۲) گونه‌هایی که در خود خاک وجود دارند و بر اثر مکانیسمهایی مثل تبادل یون، واجذب، انحلال و غیره در خاک آزاد می‌شوند. زمانی که در خاک گونه‌های آزاد یونی وجود نداشته باشند شدت جریان الکتریکی کاهش خواهد یافت.

سمت کاتد و کوتاه شدن مسیر، شدت جریان الکتریکی سریعاً افزایش یافته است. در انتهای روزهای اول، سوم و پنجم چون الکترود انتهایی به عنوان آند می‌باشد شدت جریان کاهش یافته است. به استثنای تیمار جابجایی آند در هر دو شیب ولتاژ در بین چهار تیمار دیگر تیمار EDTA دارای شدت جریان الکتریکی بیشتری نسبت به دیگر تیمارها است. بالا بودن شدت جریان در تیمار EDTA توسط جیانیس و همکاران (۲۰۰۸) و نوسانات شدت جریان الکتریکی توسط محققان دیگر (یوان و چیانق ۲۰۰۸، یوان و همکاران ۲۰۰۹) نیز گزارش شده



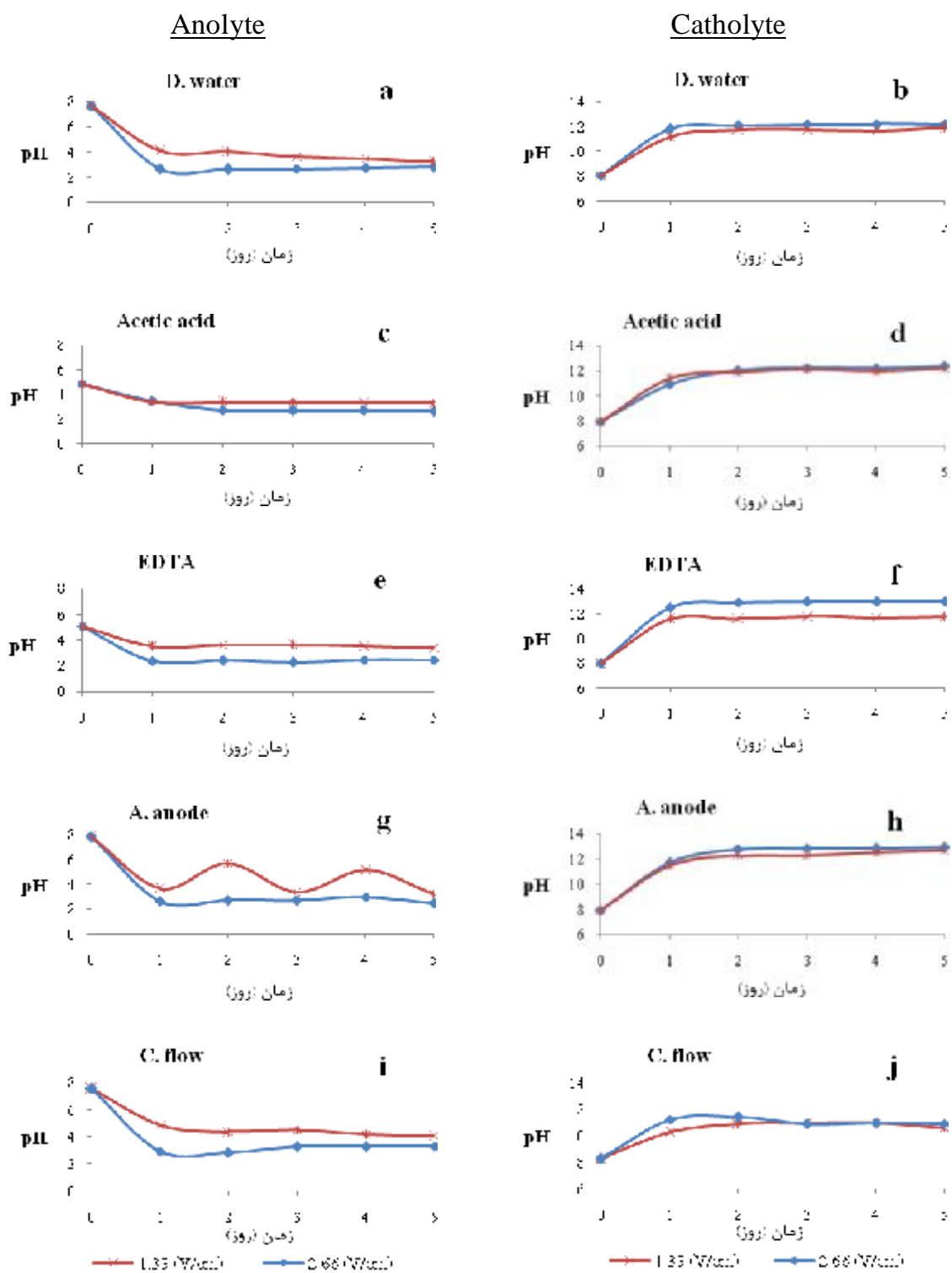
شکل ۶- تغییرات شدت جریان الکتریکی در طی آزمایش دوره ۵ روز با شیب ولتاژ $1/33$ V/cm (در آزمایشات سری ۱) (A.)
anodes: تیمار آندهای نزدیک شونده، C. flow: تیمار جریان گردشی)



شکل ۷- تغییرات شدت جریان الکتریکی در طی آزمایش دوره ۵ روز با شیب ولتاژ $2/66$ V/cm (در آزمایشات سری ۱) (A.)
anodes: تیمار آندهای نزدیک شونده، C. flow: تیمار جریان گردشی)

کاتولیت به سمت مخزن آنولیت وجود داشته است pH الکترولیت تا حدودی کنترل شده و کاهش pH آنولیت و افزایش pH کاتولیت نسبت به بقیه تیمارها کمتر بوده است (شکل ۸i و ۸j). در این تیمار با توجه به بالا بودن شدت جریان الکتریکی در شیب ولتاژ (V/cm) ۲/۶۶ ویژه در روزهای ابتدایی، همانگونه که در شکل‌های ۶ و ۷ دیده شد، توانایی سیستم گردش الکترولیت در کنترل pH آنولیت و کاتولیت کمتر از تیمار با شیب ولتاژ (V/cm) ۱/۳۳ بوده است. در تیمار EDTA با افزایش شیب ولتاژ و افزایش شدت جریان (شکل ۶ و ۷)، شاهد کاهش pH آنولیت و افزایش pH کاتولیت با شدت بیشتری بوده‌ایم. تغییرات مشابهی در مورد تغییرات pH آنولیت و کاتولیت توسط دیگر پژوهشگران مانند جیانیس و همکاران (۲۰۰۸) و یوان و چیانق (۲۰۰۸) و یوان و همکاران (۲۰۰۹)، التائی و همکاران (۲۰۰۸) ارائه شده و به دلایل آن نیز در مورد تعدیل تغییرات pH آنولیت و کاتولیت اشاره گردیده است. چنین تغییراتی در pH مخازن کاتولیت و آنولیت بر روی pH خاک تأثیر می‌گذارند که در نهایت بر کارایی جذب فلزات اثر بخش خواهند بود.

شکل ۸ (a تا j) نشان دهنده تغییرات pH آنولیت و کاتولیت در تیمارهای مختلف در شیب‌های ولتاژ ۱/۳۳ و ۲/۶۶ (V/cm) می‌باشند. در تمام تیمارها pH آنولیت بعد از کاهش سریع در روز نخست از آن به بعد دارای روند تقریباً ثابتی است و در اکثر تیمارها بین ۲ و ۴ قرار دارد. pH کاتولیت بر عکس آنولیت در تیمارهای مختلف بعد از افزایش سریع در روز اول در روزهای بعد بین ۱۲-۱۳ نوسان دارد. علت کاهش pH آنولیت و افزایش pH کاتولیت بترتیب ناشی از تولید H^+ و OH^- در اثر الکترولیز آب می‌باشد. در بین تیمارها، pH آنولیت در تیمار آندهای نزدیک شونده دارای نوسانات متناوبی است که علت این نوسانات انتقال آند به الکترودهای مرکزی در انتهای روز دوم و چهارم بوده که با دور شدن مرکز تولید H^+ از مخزن آنولیت شاهد افزایش pH در این روزها بوده‌ایم. در این تیمار در شیب ولتاژ (V/cm) ۲/۶۶ با افزایش شدت جریان الکتریکی و کاهش بیشتر pH علیرغم دور شدن از مرکز تولید پروتون، اثر خود را تا حدودی در pH آنولیت گذاشته و افزایش pH در انتهای روزهای دوم و چهارم کمتر از تیمار با شیب ولتاژ (V/cm) ۱/۳۳ بوده است (شکل ۸g). در تیمار جریان گردشی به علت جریانی که از سمت مخزن



شکل ۸- تغییرات pH آنولیت و کاتولیت تیمارهای مختلف طی آزمایش در دوره ۵ روز با شیب ولتاژ ۱/۳۳ و ۲/۶۶ (V/cm) (آزمایش سری ۱)

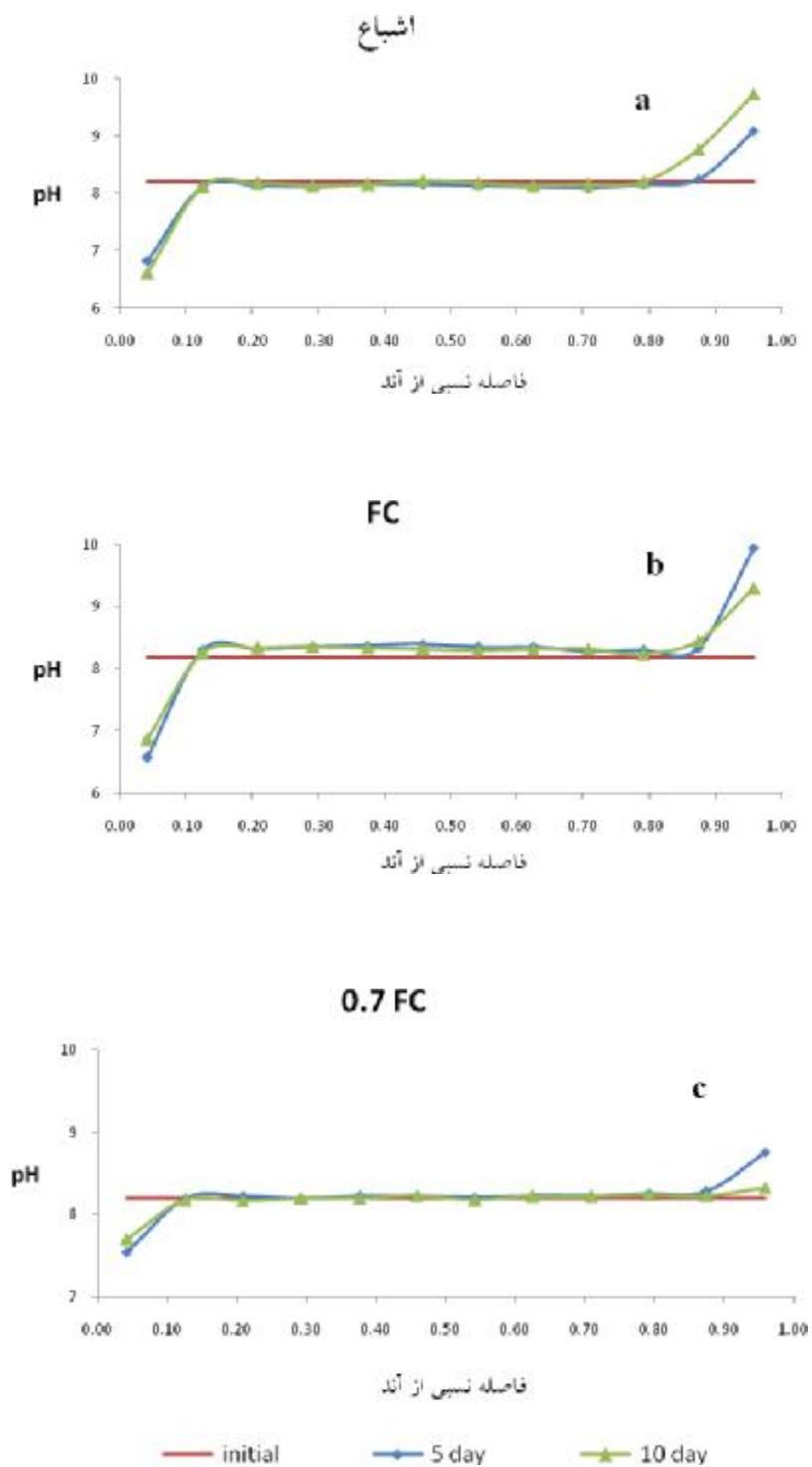
تغییرات چندان زیادی مشاهده نشد (شکل ۱۰a و ۱۰b). تیمار EDTA با توجه به اینکه شدت جریان بالاتری نسبت به بقیه تیمارها داشت، تغییرات در pH خاک بیشتر بوده است که ناشی از افزایش شدت الکترولیز و تولید یونهای H^+ و OH^- و انتقال سریعترا آنها بوده است. با این وجود به علت خاصیت بافری EDTA کاهش pH در سمت آند در شیب ولتاژ $1/33$ (V/cm) چندان قابل توجه نیست ولی با افزایش شیب ولتاژ به $2/66$ (V/cm)، کاهش pH خاک در سمت آند قابل توجه بوده است.

در تیمار جابجایی آند با توجه به انتقال آند به الکترودهای مرکزی در روزهای دوم و چهارم یا به عبارت دیگر انتقال مرکز تولید پروتون شاهد وجود دو ناحیه با pH حداقل در میانه ستون هستیم (شکل ۱۰d). شدت جریان الکتریکی بالا در این تیمار همانگونه که در شکل‌های ۶ و ۷ دیده می‌شود موجب گسترش جبهه بازی در ستون خاک شده است ولی در سمت آند همانگونه که در مورد pH آنولیت (شکل ۸g) دیدیم، افزایش pH در روزهای دوم و چهارم مانع کاهش شدید pH و توسعه جبهه اسیدی در ستون خاک شده است.

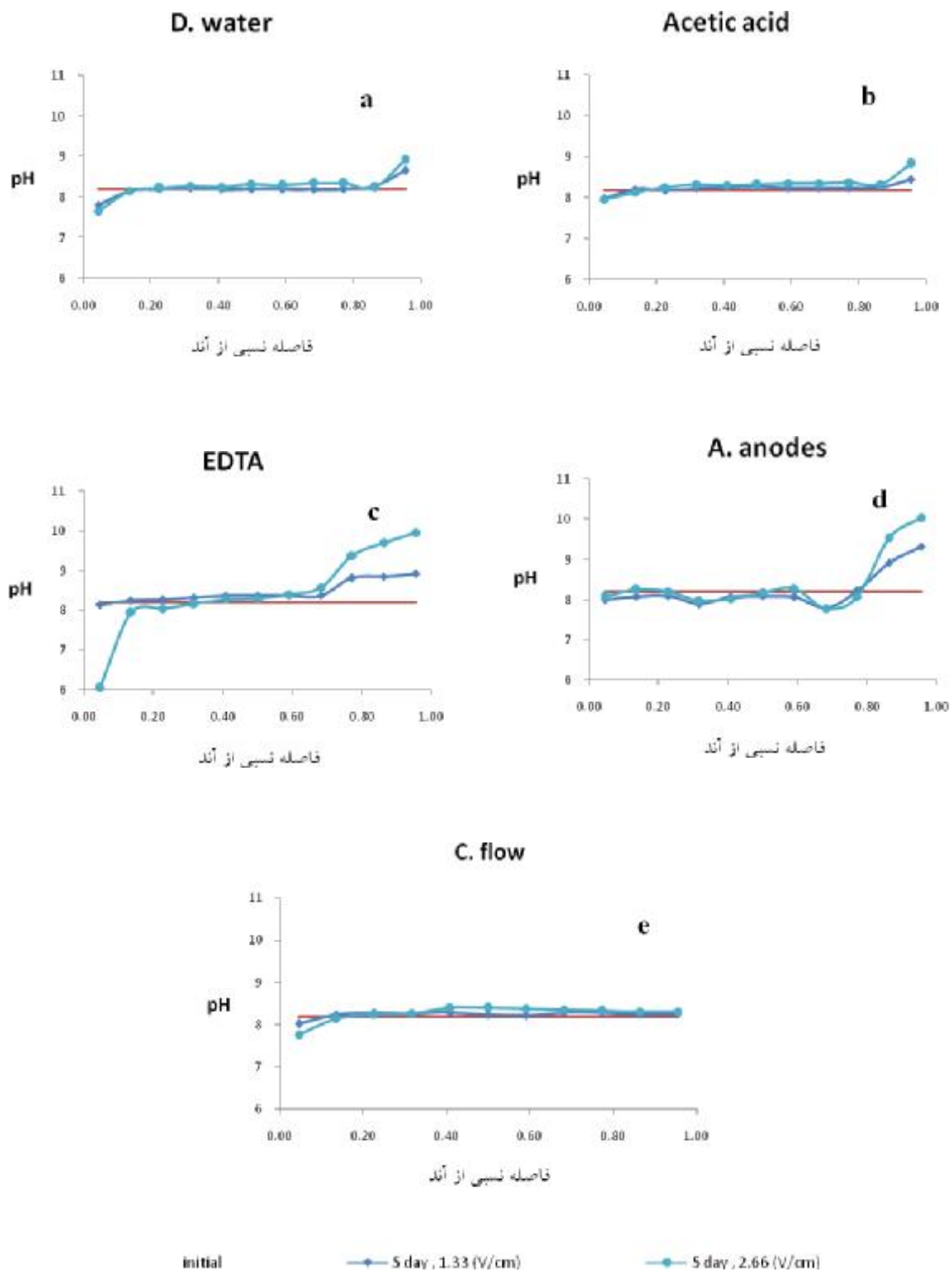
در تیمار جریان گردشی تعدیل pH توسط گردش الکترولیت مانع تغییرات قابل توجه در pH خاک شده و تنها در شیب ولتاژ $2/66$ (V/cm) شاهد کاهش pH در سمت آند بودیم که این کاهش نیز چندان قابل توجه نبود.

شکل ۹ (a, b و c) نشان دهنده تغییرات pH خاک ستون‌های آزمایشی در فواصل نسبی از آند در سه سطح رطوبتی (آزمایش سری دوم) می‌باشند. همانگونه که دیده می‌شود pH خاک در سمت آند کمترین مقدار را دارد و سپس سرعت افزایش یافته و به حدود مقدار اولیه خاک می‌رسد و روند ثابتی پیدا می‌کند تا اینکه دوباره در مجاورت کاتد pH خاک افزایش سریعی دارد. یوان و چیانق (۲۰۰۸) علت تغییرات مذکور در pH را ناشی از الکترولیز آب دانسته‌اند. مهاجرت یونهای H^+ و OH^- به سمت الکترودهای با بار مخالف، موجب ایجاد جبهه اسیدی و بازی شده و در طی فرایند الکترو سینتیک تا حدودی pH خاک را تحت تأثیر قرار می‌دهد. این روند افزایش و کاهش pH توسط محققان دیگر از جمله یوان و همکاران (۲۰۰۹) و التائی و همکاران (۲۰۰۸) و الهمدان و ردی (۲۰۰۸) نیز گزارش شده است.

شکل ۱۰ (a تا e) نشان دهنده تغییرات pH خاک ستونهای آزمایشی در فواصل نسبی از آند در تیمارهای مختلف آزمایشات سری اول (در حضور محلولهای الکترولیتی مختلف) می‌باشند. در تیمارهایی مانند EDTA و سیستم جابجایی آند، شدت جریان الکتریکی بالا بوده است و با شدت یافتن فرایند الکترولیز و مهاجرت یونهای پروتون و هیدروکسیل، تغییرات pH خاک بیشتر بوده است. آب مقطر و اسید استیک نتایج تقریباً مشابهی داشته‌اند و بجز نواحی نزدیک آند و کاتد که کاهش و افزایش جزئی در pH خاک دیده می‌شود



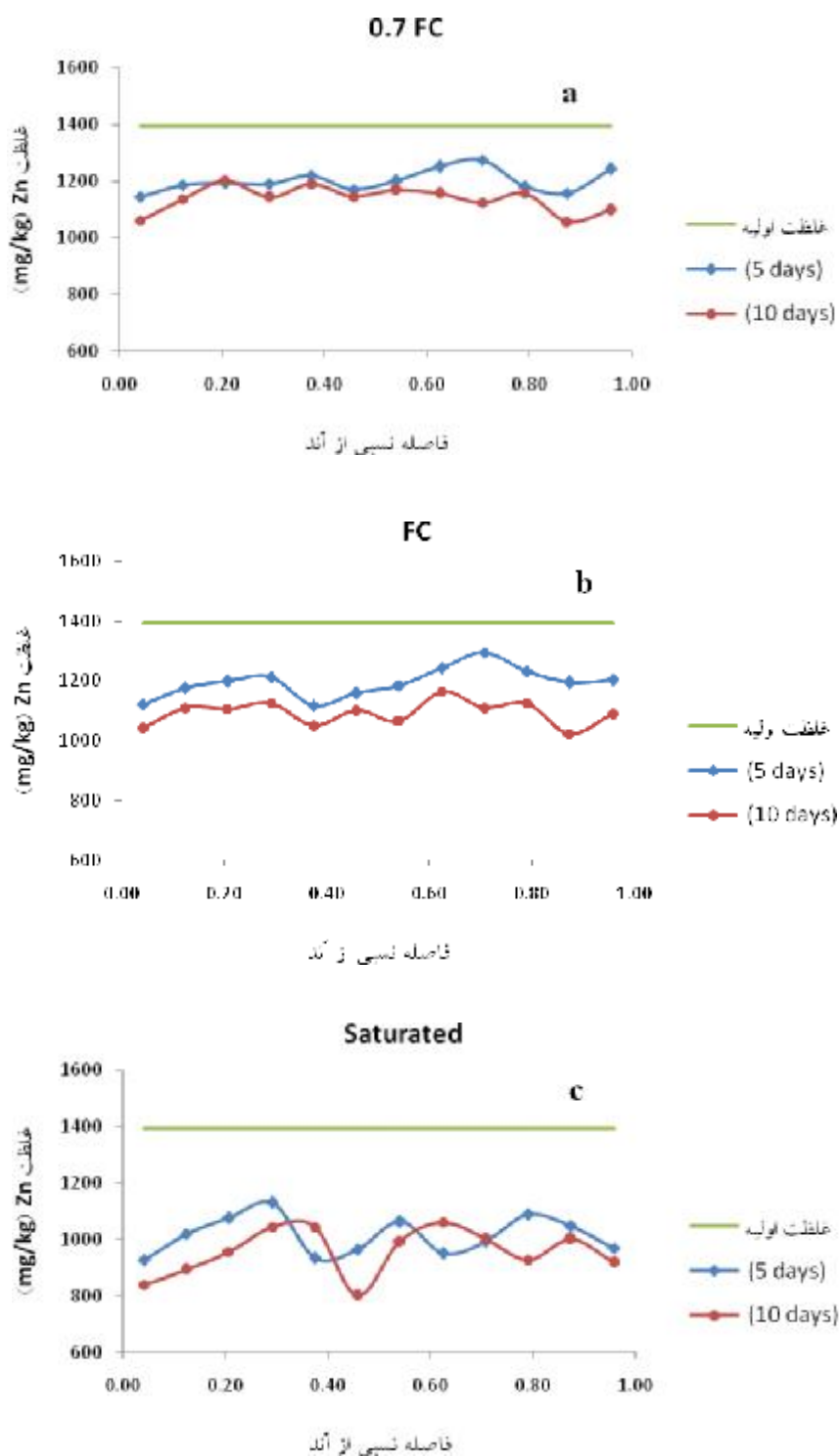
شکل ۹- تغییرات pH در طول ستون خاک در سطوح مختلف رطوبتی در انتهای هر دوره اعمال جریان الکتریکی



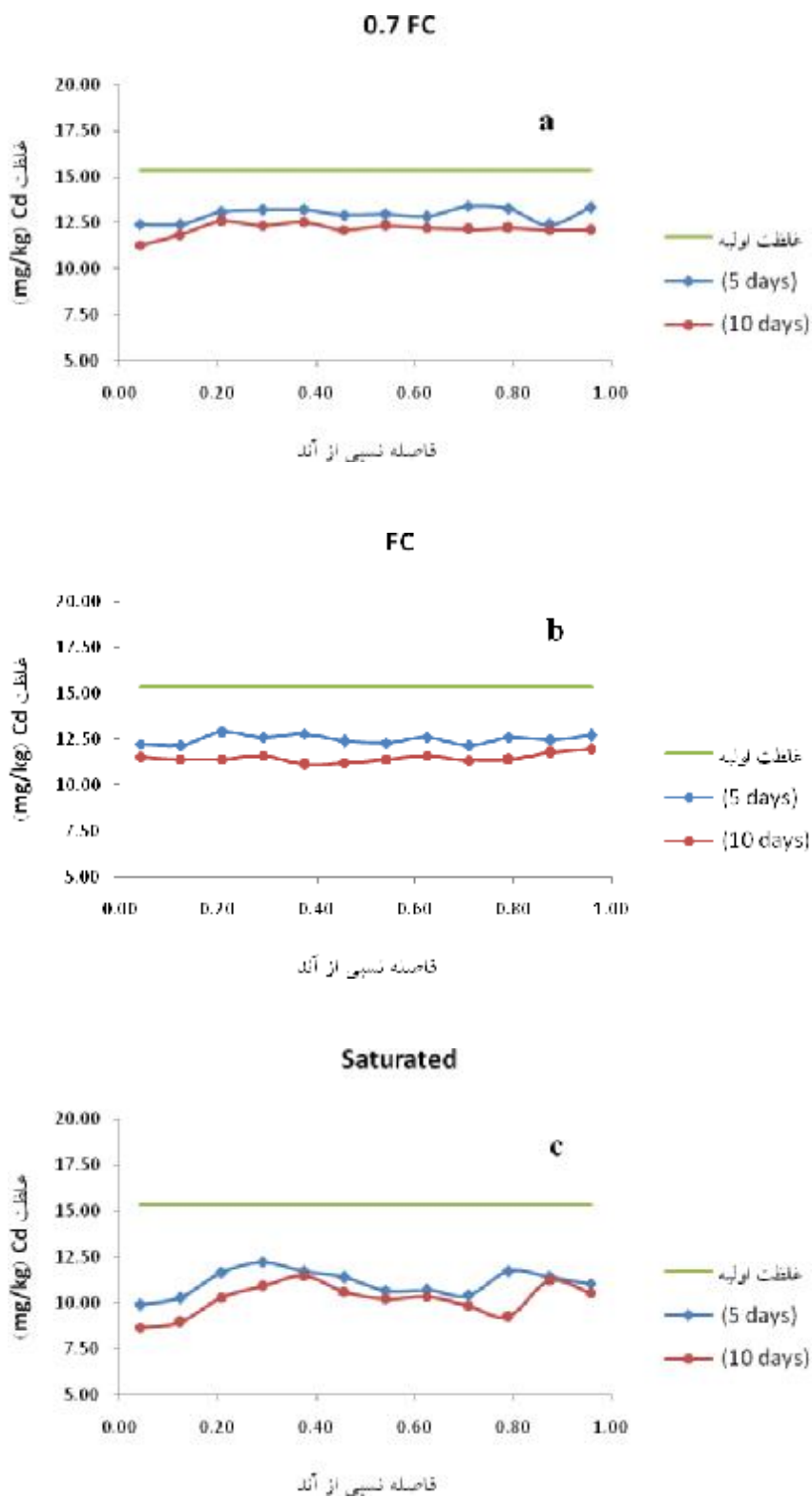
شکل ۱۰- تغییرات pH خاک در طول ستون خاک در تیمارهای مختلف در انتهای هر دوره اعمال جریان الکتریکی

می‌باشد. در بین فلزات سنگین مورد نظر نیز در رطوبتهای مختلف، Cd دارای بیشترین میانگین درصد حذف بوده و بعد از آن Zn و سپس Pb قرار می‌گیرند. دوره ۱۰ روز اعمال جریان الکتریکی در مقایسه با دوره ۵ روز، بترتیب موجب افزایش ۴، ۵ و ۳ درصدی حذف فلزات مذکور در سطح رطوبتی اشباع شد. در تیمارهای FC و ۰/VFC این افزایش حذف بین دو دوره بیشتر شد، ولی با این حال درصد حذف در تیمار اشباع در هر دو دوره ۵ و ۱۰ روز بیشتر از دو تیمار رطوبتی دیگر بود. علت افزایش جزئی در میانگین درصد حذف در تیمار اشباع در دوره ۱۰ روز نسبت به دوره ۵ روز به علت انتقال رطوبت توسط الکترواسمز به سمت کاتد و کاهش رطوبت از مقدار بهینه و در نتیجه افزایش مقاومت مسیر در مجاورت آنند دانست. کاهش رطوبت در مجاورت آنند می‌تواند به کاهش سطح مقطع مسیر حرکت یونها و نیز افزایش کج و معوجی مسیر حرکت و در نتیجه افزایش مقاومت مسیر منتهی گردد. در تیمار FC و ۰/VFC با توجه به اینکه رطوبت خاک از ابتدا کم بود، در دوره ۵ روز با درصد پائینی از میانگین حذف برای سه فلز مواجه شدیم. در این تیمارها در دوره ۱۰ روز نسبت افزایش مقاومت کمتر بوده و در نتیجه با توجه به مقدار درصد حذف دوره ۵ روز، افزایش بیشتری در درصد حذف در دوره ۱۰ روز داشتیم.

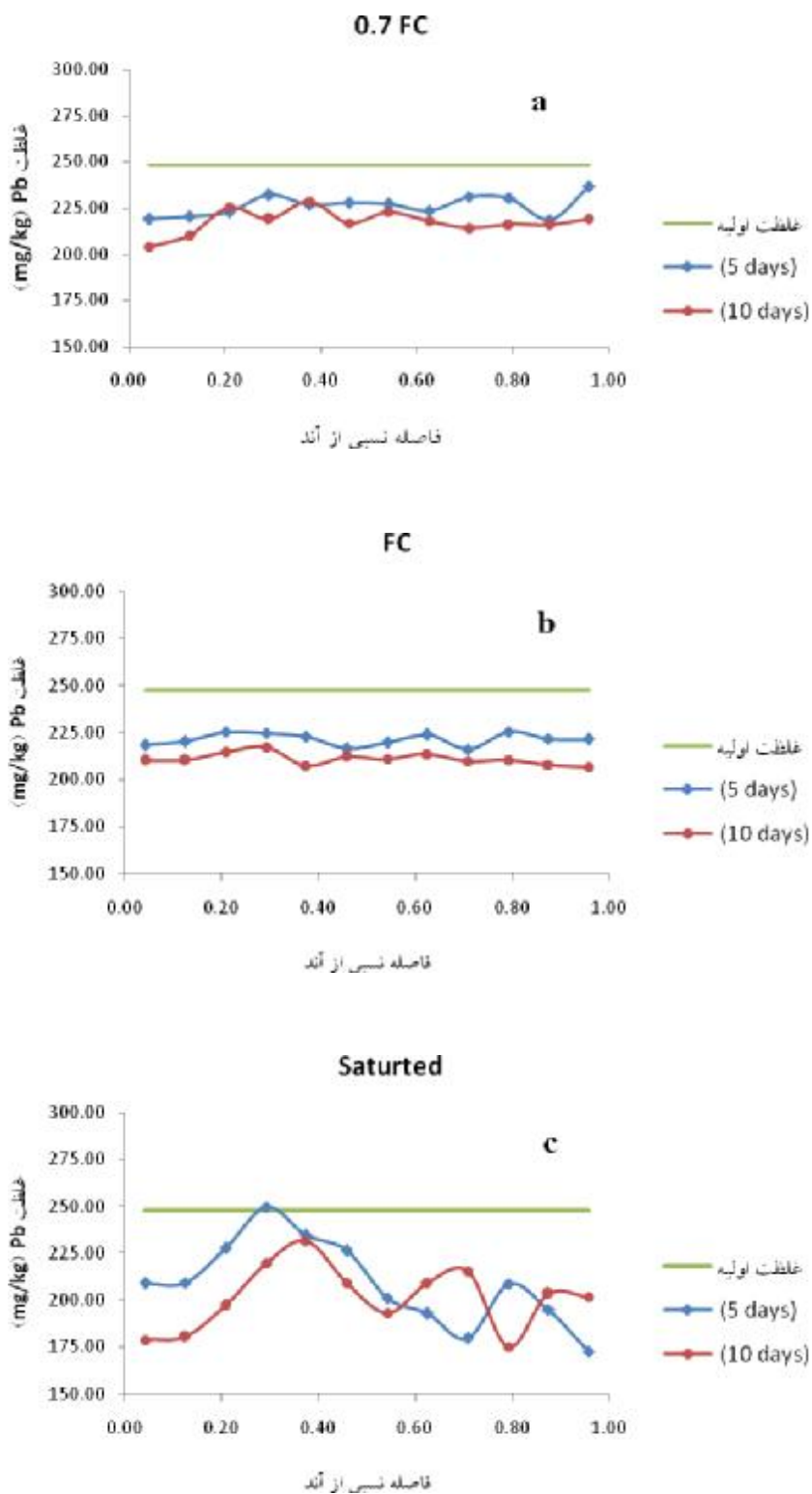
شکل‌های ۱۱، ۱۲ و ۱۳ بترتیب نشان‌دهنده غلظت باقیمانده Zn، Cd و Pb در تیمارهای رطوبتی ۰/VFC، FC و اشباع می‌باشند. کاهش غلظت باقیمانده هر فلز به معنی بالا رفتن میزان حذف آن است. با افزایش رطوبت خاک در هر دو دوره زمانی ۵ و ۱۰ روز، مقدار حذف هر سه فلز از خاک افزایش یافته است. افزایش رطوبت خاک موجب افزایش شدت جریان الکتریکی عبوری از ستون خاک (شکل‌های ۴ و ۵) و افزایش مقدار حذف بیشتر فلز شده است. به این علت تیمار اشباع بیشترین میانگین درصد حذف را داشت (درصد حذف، نسبت فلز حذف شده بر مقدار اولیه فلز در خاک است که بصورت درصد بیان می‌شود. بعد از میانگین درصد حذف فلزات سنگین در قطعات دو سانتیمتری برش داده شده هر ستون به عنوان درصد حذف فلز از کل ستون خاک منظور شد). در انتهای ۱۰ روز اعمال جریان الکتریکی میانگین درصد حذف Zn، Cd و Pb در تیمار مذکور بترتیب به ۳۱/۳۳، ۳۳/۶۲ و ۱۸/۸۲ درصد رسید. با کاهش رطوبت به ۰/VFC، درصد حذف سه فلز مذکور به کمترین مقدار خود یعنی ۱۸/۴۴، ۲۰/۹۷ و ۱۲/۲۵ درصد در دوره ۱۰ روز رسید. تیمار اشباع دارای نوسانات بیشتری در منحنی غلظت باقیمانده فلزات سنگین است که این امر دلیلی بر شدت بالای جریان الکتریکی و همچنین شدت بیشتر مهاجرت الکتریکی یونهای فلزات سنگین در این تیمار نسبت به دو تیمار رطوبتی دیگر



شکل ۱۱- غلظت باقیمانده Zn خاک در سطوح مختلف رطوبتی بعد از اعمال جریان الکتریکی با شیب ولتاژ (V/cm) ۱/۳۳



شکل ۱۲- غلظت باقیمانده Cd خاک در سطوح مختلف رطوبتی بعد از اعمال جریان الکتریکی با شیب ولتاژ (V/cm) ۱/۳۳



شکل ۱۳- غلظت باقیمانده Pb خاک در سطوح مختلف رطوبتی بعد از اعمال جریان الکتریکی با شیب ولتاژ (V/cm) ۱/۳۳

اثر موادی مانند کربنات کلسیم و گچ در کاهش کارایی حذف در تیمارهای اسیدی اشاره نموده‌اند.

تیمار EDTA در بین تیمارهای مختلف دارای بیشترین کارایی حذف در هر دو شیب ولتاژ می‌باشد. این افزایش کارایی حذف را می‌توان به خاصیت کمپلکس‌کنندگی بالای EDTA مربوط دانست. یوان و چیانق (۲۰۰۸) نیز، تیمار EDTA را به علت خاصیت کمپلکس‌کنندگی بالای EDTA و توانایی بالای آن در استخراج فلزات سنگین بدون اسیدی نمودن شدید محیط یک تقویت‌کننده مناسب در اصلاح الکتروسینتیکی فلزات سنگین گزارش نموده‌اند. در تیمار EDTA بیشترین مقدار حذف در سمت آند دیده می‌شود. در این ناحیه به علت pH پایین، انحلال و واجذب فلزات سنگین بیشترین مقدار را داشته است. همچنین در سمت کاتد نیز با افزایش pH رسوب فلزات سنگین رخ داده است.

در تیمار جابجایی آند (شکل‌های ۱۴d، ۱۵d و ۱۶d) دو ناحیه با کمترین درصد غلظت باقیمانده در طول ستون خاک دیده می‌شود. این دو ناحیه محل استقرار الکترودهای مرکزی می‌باشند. استفاده از آنها به عنوان آند در این دو ناحیه باعث تولید H^+ و گسترش جبهه اسیدی در این نواحی و حذف بیشتر فلزات سنگین شده است. گسترش جبهه اسیدی در این دو ناحیه با توجه به منحنی‌های تغییرات pH ستون خاک (شکل ۱۰d) نیز قابل تشخیص است.

تیمار جریان گردشی با تعدیل جزئی pH الکترولیت موجب شده تا در شیب ولتاژ $1/33$ (V/cm) افزایش درصد حذف در مورد هر سه فلز نسبت به تیمار آب مقطر را داشته باشیم ولی با افزایش شیب ولتاژ به $2/66$ (V/cm) به علت اینکه جریان محلول الکترولیت از محفظه کاتولیت به محفظه آنولیت دارای دبی کمی بوده قادر به کنترل pH نبوده و در نتیجه افزایش قابل توجهی در میانگین درصد حذف حاصل نشده است. جریان گردشی با جلوگیری از کاهش جریان الکترواسمزی به دلیل حضور غلظت بالای H^+ در سمت آند و ممانعت از

شکل‌های ۱۴ تا ۱۶ تغییرات غلظت باقیمانده Zn، Cd و Pb در تیمارهای مختلف تحت دو شیب ولتاژ $1/33$ و $2/66$ ولت بر سانتی‌متر را نشان می‌دهند. با افزایش شیب ولتاژ در تمامی تیمارها شدت حذف فلزات سنگین افزایش یافته است ولی مقدار افزایش در تیمارهای متلف یکسان نمی‌باشد.

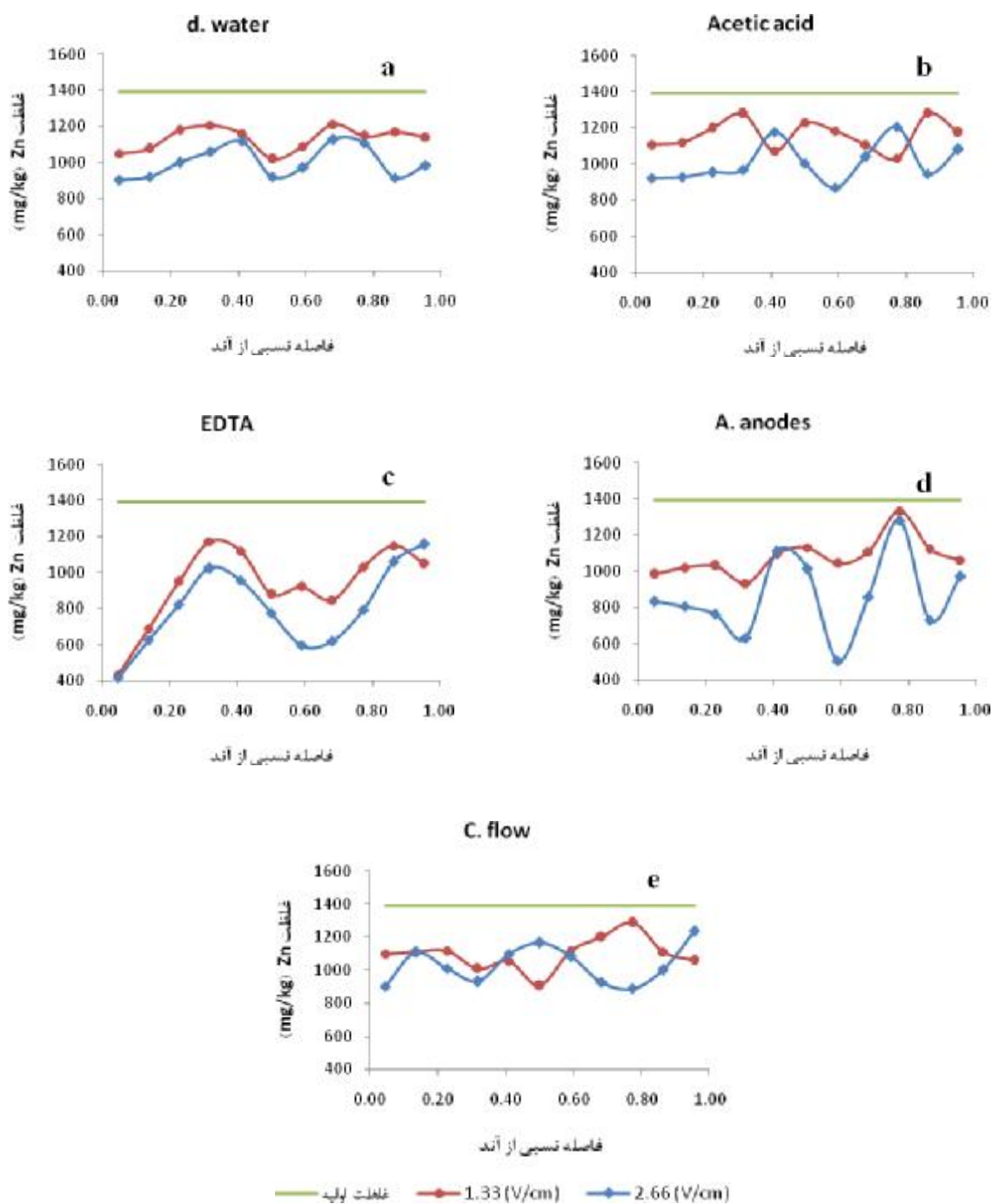
در تیمارهای آب مقطر و اسید استیک، با افزایش شیب ولتاژ مقدار میانگین درصد حذف Zn، Cd و Pb نسبت به تیمارهای دیگر افزایش کمتری داشت. تیمار EDTA دارای کارایی بالایی در حذف فلزات سنگین مورد نظر بود و با افزایش شیب ولتاژ میانگین درصد حذف فلزات Zn، Cd و Pb از $33/17$ ، $33/01$ و $18/55$ درصد در شیب ولتاژ $1/33$ (V/cm) به $40/11$ ، $43/10$ و $24/07$ درصد در شیب ولتاژ $2/66$ (V/cm) رسید (شکل‌های ۱۴c، ۱۵c و ۱۶c).

تیمار جابجایی آند بعد از تیمار EDTA دارای بیشترین کارایی حذف در هر دو شیب ولتاژ بود، در این تیمار با افزایش شیب ولتاژ میانگین درصد حذف سه فلز مذکور بترتیب از $22/53$ ، $22/37$ و $12/12$ درصد به $37/95$ ، $37/74$ و $23/60$ درصد افزایش یافت. در این تیمار افزایش درصد حذف با افزایش شیب ولتاژ نسبت به تمامی تیمارها بیشتر بود (شکل‌های ۱۴d، ۱۵d و ۱۶d).

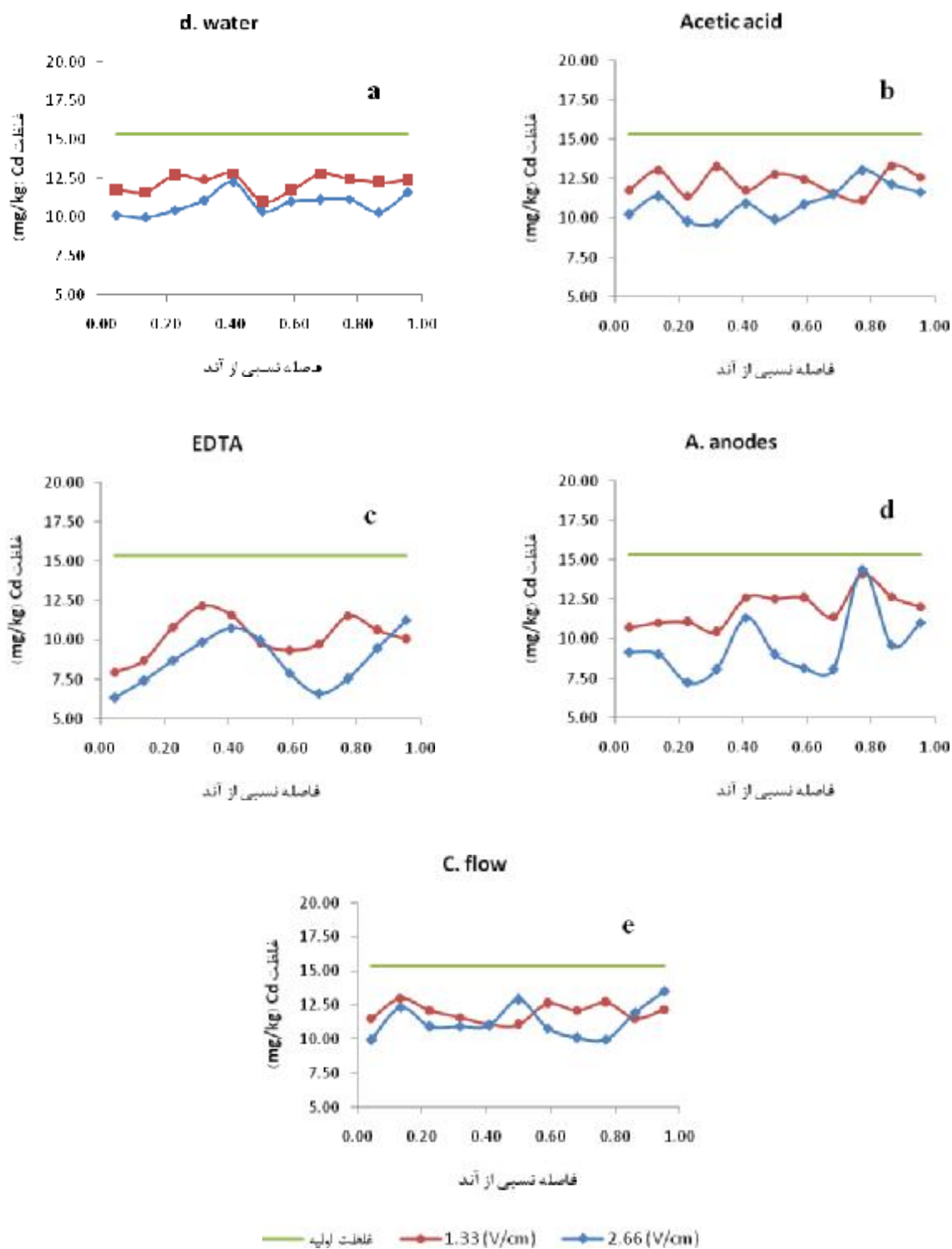
در تیمار جریان گردشی، افزایش شیب ولتاژ موجب افزایش قابل ملاحظه‌ای در درصد حذف فلزات سنگین نشد و افزایش جزئی در مقدار میانگین درصد حذف Zn، Cd و Pb این تیمار با افزایش شیب ولتاژ، مشاهده شد (شکل‌های ۴۳، ۱۵e و ۱۶e). استفاده از اسید استیک به عنوان یک ماده اسیدی جهت افزایش حلالیت و واجذب فلزات سنگین نسبت به تیمار آب مقطر در افزایش کارایی حذف چندان موفقیت آمیز نبوده است. دلیل این امر را می‌توان به حضور مقدار بالای کربنات کلسیم معادل در خاک (۲۳ درصد) مربوط دانست. محققان دیگری مانند آلتین و دگیرمنسی (۲۰۰۵) نیز به

الکتروسیتیکی توسط لی و یانگ (۲۰۰۰)، سایچک و ردی (۲۰۰۳) و ژوو و همکاران (۲۰۰۵) نیز گزارش شده است.

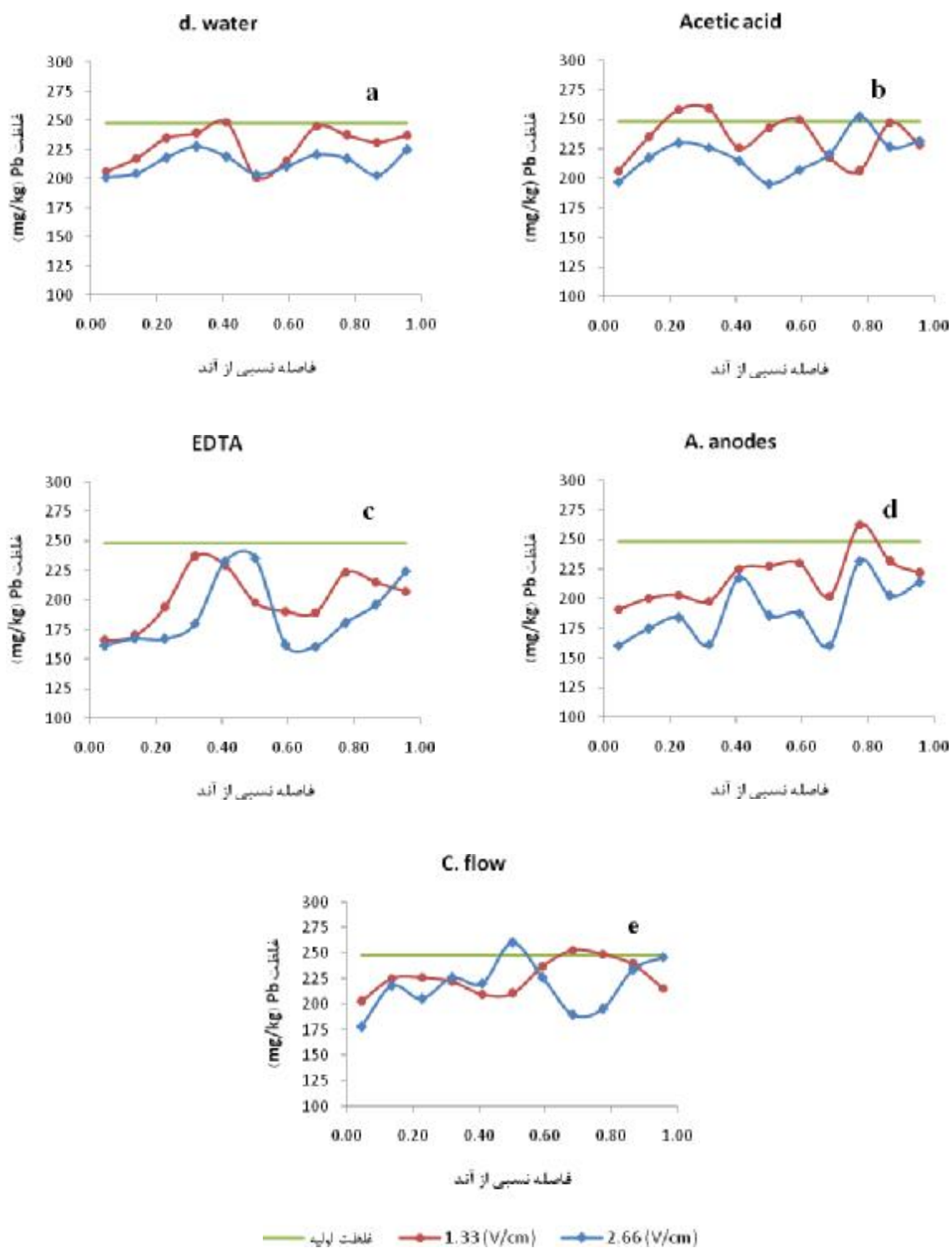
رسوب فلزات سنگین در سمت کاتد موجب افزایش کارایی حذف فلزات سنگین می‌شود (لی و یانگ ۲۰۰۰).
تأثیر تعدیل pH الکتروولیت با روش‌های مختلف بر افزایش کارایی حذف فلزات سنگین به روش



شکل ۱۴- غلظت باقیمانده Zn در خاک در تیمارهای مختلف بعد از ۵ روز اعمال جریان الکتریکی با دو شیب ولتاژ ۱/۳۳ و ۲/۶۶ (V/cm)



شکل ۱۵- غلظت باقیمانده Cd در خاک در تیمارهای مختلف بعد از ۵ روز اعمال جریان الکتریکی با دو شیب ولتاژ ۱/۳۳ و ۲/۶۶ (V/cm)



شکل ۱۶- غلظت باقیمانده Pb در خاک در تیمارهای مختلف بعد از ۵ روز اعمال جریان الکتریکی با دو شیب ولتاژ ۱/۳۳ و

۲/۶۶(V/cm)

نتیجه‌گیری

- 1- کارایی حذف فلزات سنگین در رطوبت اشباع نسبت به رطوبتهای دیگر بالاتر بوده و با کاهش رطوبت، درصد حذف فلزات سنگین کاهش می‌یابد.
- 2- تأثیر افزایش شیب ولتاژ در تیمارهای مختلف بر کارایی حذف فلزات سنگین نتایج متفاوتی دارد و در تیمار آندهای نزدیک شونده و تیمار EDTA افزایش شیب ولتاژ بالاترین افزایش در کارایی حذف فلزات سنگین را دارد.
- 3- موادی مانند EDTA به علت قدرت کمپلکس‌کنندگی بالا کارایی حذف فلزات سنگین توسط روش الکتروسینتیکی را تا حد قابل توجهی افزایش می‌دهند.
- 4- استفاده از مواد اسیدی در خاکهای آهکی در افزایش کارایی حذف فلزات سنگین چندان مؤثر نمی‌باشد.
- 5- استفاده از سیستم جریان گردشی به عنوان تعدیل‌کننده pH در خاکهایی که ضریب آب‌گذری پایینی دارند در شیبهای ولتاژ بالا در افزایش کارایی حذف فلزات سنگین چندان موفقیت آمیز نمی‌باشد.

منابع مورد استفاده

- بیرامی ح، ۱۳۸۸، اصلاح الکتروسینتیکی یک خاک آلوده به Pb، Cd و Zn و راهکارهای افزایش کارایی آن، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز.
- Al-Hamdan AZ and Reddy KR, 2008. Transient behavior of heavy metals in soils during electrokinetic remediation. *Chemosphere* 71:860–871.
- Altaee A, Smith R and Mikhalovsky S, 2008. The feasibility of decontamination of reduced saline sediments from copper using the electrokinetic process. *Journal of Environmental Management* 88:1611–1618.
- Altin A, Degirmenci M, 2005. Lead (II) removal from natural soils by enhanced electrokinetic remediation. *Science of the Total Environment* 337:1-10.
- Baek K, Kim D, Park S, Ryu B, Bajargal T and Yang J, 2009. Electrolyte conditioning-enhanced electrokinetic remediation of arsenic-contaminated mine tailing. *Journal of Hazardous Materials* 161:457–462.
- Darmawan and Wada SI, 2002. Effect of clay mineralogy on the feasibility of electrokinetic soil decontamination technology. *Applied Clay Science* 20:283-293.
- Giannis A, Gidaracos E and Skouta A, 2008. Transport of cadmium and assessment of phytotoxicity after electrokinetic remediation. *Journal of Environmental Management* 86:535–544.
- Kim D, Jeon C, Baek K, Ko S and Yang J, 2009. Electrokinetic remediation of fluorine-contaminated soil: Conditioning of anolyte. *Journal of Hazardous Materials* 161:565–569.
- Kim SO, Moon SH and Kim KW. 2001. Removal of heavymetals from soils using enhanced electrokinetic soil processing. *Water, Air, and Soil Pollution* 125:259-272.

- Kim SS and Han SJ, 2003. Application of an enhanced electrokinetic ion injection system to bioremediation. *Water, Air, and Soil Pollution* 146:365–377.
- Lee HH, and Yang JW, 2000. A new method to control electrolytes pH by circulation system in electrokinetic soil remediation. *Journal of Hazardous Materials* B77:227-240.
- Popov K, Glazkova I, Yachmenev V and Nikolayev A, 2008. Electrokinetic remediation of concrete: Effect of chelating agents. *Environmental Pollution* 153:22-28.
- Ravera M, Ciccarelli C, Gastaldi D, Rinaudo C, Castelli C and Osella D, 2006. An experiment in the electrokinetic removal of copper from soil contaminated by the brass industry. *Chemosphere* 63:950–955.
- Reddy KR, Saichek RE, Maturi K and Ala P, 2002. Effects of soil moisture and heavy metal concentrations on electrokinetic remediation. *Indian Geotechnical Journal* 32(2):258- 288.
- Reddy KR, Xu CY and Chinthamreddy S, 2001. Assessment of electrokinetic removal of heavy metals from soils by sequential extraction analysis. *Journal of Hazardous Materials* B84:279–296.
- Reddy KR, Danda S and Saichek RE, 2004. Complicating factors of using ethylenediamine tetraacetic acid to enhance electrokinetic remediation of multiple heavy metals in clayey soils. *Journal of Environmental Engineering* 130(11):1357-1366.
- Sah JG and Chen JY, 1998. Study of the electrokinetic process on Cd and Pb spiked soils. *Journal of Hazardous Materials* 58:301-315.
- Saichek RE, Reddy KR, 2003. Effect of pH control at the anode for the electrokinetic removal of phenanthrene from kaolin soil. *Chemosphere* 51:273–287.
- Sposito G, Lund LJ and Chang AC, 1982. Trace metal chemistry in arid-zone fields soil amended with sewage sludge. 1. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46:260-264.
- Turer D and Genc A, 2005. Assessing effect of electrode configuration on the efficiency of electrokinetic remediation by sequential extraction analysis. *Journal of Hazardous Materials* B119:167–174.
- Vázquez MV, Vasco DA, Hernández-Luis F, Grandoso D, Lemus M, Benjumea DM and Arbelo CD, 2009. Electrokinetic study of the buffer capacity of some soils from Tenerife. Comparison with a volumetric technique. *Geoderma* 148:261–266.
- Virkutyte J, Sillanpää M and Latostenmaa P, 2002. Electrokinetic soil remediation - critical overview. *The Science of the Total Environment* 289:97-121.
- Wang JY, Huang XJ, Kaob JCM and Stabnikova O, 2007. Simultaneous removal of organic contaminants and heavy metals from kaolin using an upward electrokinetic soil remediation process. *Journal of Hazardous Materials* 144:292-299.
- Yuan S, Wu C, Wan J and Lu X, 2009. In situ removal of copper from sediments by a galvanic cell. *Journal of Environmental Management* 90:421-427.
- Yuan C and Chiang T, 2008. Enhancement of electrokinetic remediation of arsenic spiked soil by chemical reagents. *Journal of Hazardous Materials* 152:309–315.
- Zhou DM, Deng CF, Alshawabkeh AN and Cang L, 2005. Effects of catholyte conditioning on electrokinetic extraction of copper from mine tailings. *Environment International* 31:885 – 890.