

پالایش خاک آلوده به روی (Zn) با استفاده از فناوری الکتروسینتیک در شرایط مزرعه‌ای

شهرام شاه‌محمدی کلالق^{۱*}، حسین بیرامی^۲، حبیب رمضان‌زاده^۳

تاریخ دریافت: ۹۲/۱۲/۰۷ تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۵/۳۰

۱- استادیار گروه علوم و مهندسی آب، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات آذربایجان شرقی

۲- دانشجوی دکتری علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

۳- دانشجوی سابق کارشناسی ارشد علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

*مستول مکاتبات، پست الکترونیکی: shahmohammadi_sh@yahoo.com

چکیده

حذف الکتروسینتیک فلزات سنگین از خاک‌های آلوده (به‌ویژه در خاک‌های با هدایت هیدرولیکی پایین) یک روش ابتکاری برای اصلاح آن‌ها است. در این پژوهش اصلاح خاک لوم رسی که با روی (Zn) به‌صورت مصنوعی آلوده شده بود به‌روش الکتروسینتیک در سه عمق صفر، ۱۵ و ۳۰ سانتی‌متری در ۴ کرت در شرایط مزرعه‌ای بررسی و ارزیابی گردید. آزمایش‌ها با اعمال شیب ولتاژ یک ولت بر سانتی‌متر در سه دوره زمانی دو، چهار و شش روز در مزرعه‌ای در اطراف شهرستان مرند در استان آذربایجان شرقی انجام گردید. خاک موردنظر پس از آلوده شدن، دارای غلظت بالایی از فلز سنگین Zn (۱۵۷۵، ۸۲۸ و ۹۶۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم به‌ترتیب در سه عمق صفر، ۱۵ و ۳۰ سانتی‌متری) بود. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که کارایی حذف روی از خاک آلوده با افزایش مدت‌زمان اعمال جریان الکتریکی به‌طور چشم‌گیری افزایش یافت. به‌عنوان مثال، افزایش مدت‌زمان اعمال جریان الکتریکی از ۲ روز به ۴ روز منجر به افزایش ۶۰/۲۶، ۷۰/۷۴ و ۶۷ درصدی میانگین حذف روی به‌ترتیب در عمق‌های صفر، ۱۵ و ۳۰ سانتی‌متر گردید. بیشینه کارایی حذف Zn برای سه عمق صفر، ۱۵ و ۳۰ سانتی‌متری به‌ترتیب برابر ۱۹/۱، ۲۱/۹ و ۲۳/۸ درصد بود. افزون بر این، تغییرات pH در طول کرت‌های آزمایشی نشان‌دهنده روند افزایشی آن از آند به کاتد بود.

واژه‌های کلیدی: اصلاح الکتروسینتیک، خاک، روی (Zn)، شرایط مزرعه‌ای، فلز سنگین

Electrokinetic Remediation of Zn Contaminated Soil under Field Condition

ShShahmohammadi-Kalalagh^{1*}, HBeyrami², H Ramezanzadeh³

Received: 26 February 2014 Accepted: 21 August 2014

¹Assist. Prof., Dept., of Water Sciences and Engin., East Azarbaijan Science and Research Branch, Islamic Azad Univ., Tabriz, Iran

²Ph.D. Student, Soil Science Dept., Faculty of Agriculture, Univ., of Tabriz, Iran

³Former M.Sc. Students, Soil Science Dept., Univ., of Tabriz, Tabriz, Iran

*Corresponding Author, Email:shahmohammadi_sh@yahoo.com

Abstract

Electrokinetic removal of heavy metals from contaminated soils (especially in soils with low hydraulic conductivity) is an innovative approach for their remediation. In this research, electrokinetic remediation of clayey loam soil spiked with Zn was evaluated in three depths 0, 15 and 30 cm at field-scale. All experiments were imposed with a constant voltage gradient of 1 Vcm^{-1} in three time periods of 2, 4 and 6 days at a field in Marand area, North West of Iran. The soil contained large amount of Zn ($1575, 828, 965 \text{ mg kg}^{-1}$ in 0, 15 and 30 cm depths respectively). The results indicated that the removal efficiencies for Zn were significantly influenced by time duration. For instance, the increment of the applied electrical current duration from 2 to 4 days increased the mean removal of Zn at 0, 15 and 30 cm depths 60.26%, 70.74% and 67%, respectively. The maximum metal removal efficiencies of Zn for the three depths of 0, 15 and 30 cm were 19.1%, 21.9% and 23.8% respectively. In addition, the pH changes along the soil plots showed an increasing trend of pH amount from the anode to the cathode.

Keywords: Electrokinetic remediation, Field condition, Heavy metal, Soil, Zinc

مقدمه

الکتروشیمیایی یا مهاجرت الکتریکی بیان نموده‌اند. به‌طور کلی الکتروسینتیک مستلزم نصب الکترودهایی در زیر سطح ناحیه آلوده هست. بعد از قرارگیری الکترودها، یک پتانسیل الکتریکی کوچک بین آند (الکترو د مثبت) و کاتد (الکترو د منفی) اعمال می‌شود. در نتیجه برقراری پتانسیل الکتریکی بین دو الکترو د در خاک، واکنش‌های مختلف فیزیکی - شیمیایی روی داده و انتقال آلاینده‌ها تحت سازوکارهای متفاوت درون خاک و آب‌های زیرزمینی انجام می‌پذیرد (ردی و چینتامردی

در سال‌های اخیر توجه به فن‌آوری اصلاح الکتروسینتیک به‌عنوان یک روش اصلاح درجا بیشتر شده و تلاش برای به‌کارگیری آن را با شیوه‌های جدید، ابتکاری و مقرون‌به‌صرفه افزایش داده است (لی و یانگ ۲۰۰۰). محققان محیط‌زیست این فناوری را تحت عناوینی مانند اصلاح الکتروسینتیک، اصلاح الکتریکی، احیاء الکتریکی، بازیافت الکتریکی، آلودگی‌زدایی

فلز سنگین سرب، روی و کادمیوم را در خاکی که از اطراف کارخانه سرب و روی زنجان نمونه‌برداری شده بود، بررسی نمودند. نتایج بیان‌گر این بود که کارآیی حذف فلزات سنگین با افزایش رطوبت خاک و شیب ولتاژ اعمال‌شده به‌طور قابل‌توجهی افزایش یافته است. همچنین بیش‌ترین کارآیی حذف در بین سه فلز متعلق به کادمیوم بود و روی و سرب در مراتب بعدی قرار داشتند. همچنین بیرامی و همکاران (۱۳۸۸b) در تحقیق دیگری تأثیر تیمارهای مختلف و زمان را بر حذف فلزات سنگین مورد مطالعه قرار دادند. نتایج آنان بیان‌گر این بود که با افزایش زمان اعمال جریان الکتریکی در تیمارهای مختلف حذف فلزات سنگین افزایش یافته بود. باهمت و همکاران (۱۳۹۰) اصلاح الکتروسینتیکی خاک آلوده به فلزات سنگین (سرب، روی، نیکل و کادمیوم) و تأثیر آن بر کربن زیست‌توده و ضریب میکروبی را در مقیاس آزمایشگاهی مورد مطالعه قرار دادند. نتایج نشان داد بعد از ۲۰ روز اعمال اختلاف پتانسیل ۳۰ ولت، بیش از ۳۰ درصد فلزات سنگین در نزدیکی آن خارج شد، درحالی‌که درصد خروج در ۲۴ سانتی‌متری کاتد در مورد برخی از فلزات (کادمیوم و سرب) منفی بود. به‌علاوه، میزان کربن زیست‌توده میکروبی و ضریب میکروبی کاهشمعنی‌داری ($P < 0.01$) را نشان داد. بیش‌ترین کاهش در نزدیکی کاتد که فلزات سنگین تجمع یافته بود مشاهده شد. عدم کنترل pH و روند افزایشی آن از آنند به کاتد، بیش‌ترین تأثیر منفی را در این زمینه داشت.

غلظت روی کل در خاک‌ها بین ۱۰ تا ۳۰۰ و مقدار متوسط آن ۵۰ و حد بحرانی آن ۱۲۵ تا ۱۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم هست (گیلمور و کیتریک ۱۹۷۹) و مقدار غلظت روی به‌خصوص در خاک‌های اطراف کارخانه‌های صنعتی تولید فلز روی کشورمان معمولاً در دامنه بحرانی گزارش شده است (دیانی و همکاران ۱۳۸۸، شاکری و همکاران ۱۳۸۸، مر و کارگر ۱۳۹۰، بیجنوند و همکاران ۱۳۹۰، نیمروزی و معاف

۱۹۹۹). جریان الکتریکی (یا اختلاف پتانسیل الکتریکی) به‌کاررفته منتهی به واکنش‌های الکترولیز در مجاورت الکترودها، توزیع اسید - باز تحت تأثیر اختلاف پتانسیل‌های شیمیایی، الکتریکی، هیدرولیکی، جذب و واجذب، واکنش‌های رسوب و انحلال، انتقال سیال منفذی و یونها و نیز ته‌نشینی الکتریکی می‌شود (آکار و الشوابکه ۱۹۹۶، گومز و همکاران ۲۰۱۲). همچنین با اعمال میدان‌های الکتریکی در خاک آلوده، جابجایی یون‌های باردار (مانند یون‌های فلزات سنگین) اتفاق می‌افتد. یون‌های با بار مثبت به سمت کاتد و یون‌های با بار منفی به سمت آنند مهاجرت می‌کنند (ویرکولیت و همکاران ۲۰۰۲). با مهاجرت یون‌های فلزات سنگین به سمت الکتروده می‌توان آن‌ها را به شیوه‌های مختلف از خاک خارج نمود. بر اساس مطالعات متعدد، افزایش شدید pH موجب کاهش کارآیی این فرآیند در حذف فلزات سنگین می‌گردد، زیرا، وقتی فلزات سنگین وارد محیط قلیایی (ناشی از تولید OH طی فرآیند الکترولیز در اطراف کاتد) می‌گردند، جذب ذرات خاک شده یا به‌صورت هیدروکسید و غیره رسوب می‌کنند. شرایط اسیدی می‌تواند موجب واجذب، انحلال، جابجایی یون‌های فلزات سنگین و افزایش کارآیی اصلاح الکتروسینتیکی شود (چانگ و کنگ ۱۹۹۹، ژوو و همکاران ۲۰۰۵a).

جهت حذف فلزات سنگین مطالعات مختلفی در ایران نیز در شرایط آزمایشگاهی صورت گرفته است. بیرامی و همکاران (۱۳۸۷) کارآیی روش الکتروسینتیک در حذف فلز سنگین روی (Zn) را در یک خاک رسی که به‌صورت مصنوعی آلوده شده بود بررسی نمودند. آنان در شرایط آزمایشگاهی تأثیر استفاده از چهار الکترولیت مختلف (اسید استیک، اسید نیتریک، EDTA و آب مقطر) بر کارآیی حذف فلز سنگین روی را بررسی کرده و مشاهده نمودند که تیمار EDTA بیش‌ترین کارآیی (حدود ۵۵ درصد) را داشته است. همچنین بیرامی و همکاران (۱۳۸۸a) تأثیر محتوای رطوبتی خاک و شیب ولتاژ اعمال‌شده در شیوه الکتروسینتیک بر حذف سه

ذرات خاک ایجاد شود. پس از ۱۰ روز آزمایش شروع و جریان الکتریکی بین الکترودها اعمال شد. برای اعمال جریان الکتریکی با شیب ولتاژ 1 Vcm^{-1} از منبع تغذیه جریان الکتریکی مستقیم استفاده شد. با توجه به مطالعات انجام‌یافته به دلیل بالا بودن کارایی روش الکتروسینتیک در حذف فلزات سنگین در خاک دارای سطح رطوبتی نزدیک اشباع، خاک موردنظر در طی اعمال جریان الکتریکی همواره توسط آبیاری (با آب معمولی) در حد رطوبت اشباع نگه‌داشته شد.

شرح سامانه الکتروسینتیک

در این تحقیق الکترودهای گرافیتی برای آند و کاتد به‌کار گرفته شد تا نسبت به الکترودهای فلزی از تولید ترکیبات ناشی از خوردگی فلزات که ممکن است در زمان طولانی در طی آزمایش و اندازه‌گیری‌های بعدی دشواری‌ها و خطاهایی در برداشته باشد جلوگیری شود (تورر و جنس و ۲۰۰۵، هیستر و همکاران ۲۰۰۵). اعمال جریان الکتریکی (شیب ولتاژ یک ولت بر سانتی‌متر) با استفاده از منبع تغذیه جریان مستقیم در کرت‌های یک مترمربعی با استفاده از الکترودهای میله-ای گرافیتی به‌طول ۳۰ سانتی‌متر و قطر ۳ سانتی‌متر انجام شد. شکل ۱ سامانه الکتروسینتیک استفاده‌شده جهت حذف فلزات سنگین را به‌صورت شماتیک نشان می‌دهد. جهت خروج محلول کاتدی حاوی رسوب فلز سنگین روی از یک پمپ کوچک در قسمت قرارگیری الکترود کاتد استفاده شد.

برای تعیین غلظت اولیه Zn کل در خاک آلوده‌شده جهت اصلاح الکتروسینتیک، در شروع آزمایش در نقاط مشخص بین الکترودها و در عمق‌های مشخص (صفر، ۱۵ و ۳۰ سانتی‌متر) نمونه‌برداری انجام شد. بدین ترتیب که با یک مته تا عمق ۳۱ سانتی‌متری نمونه‌برداری انجام‌شده و مقدار غلظت Zn اندازه‌گیری

پوریان ۱۳۹۱). لذا انجام چنین تحقیقاتی در راستای حذف این فلز سنگین از خاک‌ها ضروری به‌نظر می‌رسد. همچنین با توجه به کارایی بالایی که روش الکتروسینتیک جهت حذف فلزات سنگین در مطالعات گوناگون نسبت به دیگر روش‌ها مانند گیاه‌پالایی و زیست‌پالایی نشان داده است (ردی و چیتامردی ۱۹۹۹، لی و یانگ ۲۰۰۰، گیل و همکاران ۲۰۱۴، سروتی و همکاران ۲۰۱۴)، جهت کاربردی نمودن این روش، نیاز به بررسی کارایی مزرعه‌ای آن در حذف فلزات سنگین نیز هست. لذا جهت نیل به این هدف، در تحقیق حاضر کارایی روش الکتروسینتیک جهت پالایش خاک لوم رسی آلوده به فلز سنگین روی (Zn) در مقیاس مزرعه-ای بررسی و ارزیابی گردید.

مواد و روش‌ها

ویژگی‌های خاک و شرح آزمایش

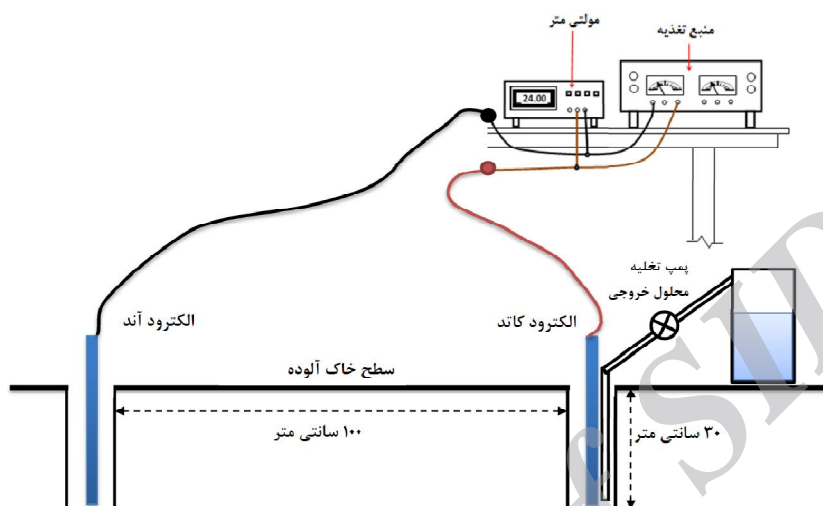
با توجه به اهداف تحقیق، خاک بخشی از مزرعه-ای در اطراف شهرستان مرند (با مختصات جغرافیایی $38^{\circ} 25' 16''/87^{\circ} 45' 30''$ شمالی و $30^{\circ} 30' 47''$ شرقی) به وسعت چهار مترمربع با فلز سنگین Zn توسط محلول نیترات روی با غلظت ۵ گرم بر لیتر آلوده شد. مقدار آب مورد استفاده جهت آلوده نمودن خاک با توجه به رطوبت پیشین خاک و رطوبت ظرفیت مزرعه‌ای با استفاده از معادله زیر به‌دست آمد تا خاک موردنظر تا عمق ۳۰ سانتی‌متری آلوده گردد:

$$d = D (\theta_{fc} - \theta_i) \quad [1]$$

که در آن، d ارتفاع آب آبیاری (cm)، D عمق خاک (cm)، θ_{fc} و θ_i به‌ترتیب رطوبت ظرفیت مزرعه‌ای و رطوبت اولیه خاک می‌باشند. پس از آلوده نمودن خاک، کرت آلوده‌شده به مدت ۱۰ روز (ساح و چن ۱۹۹۸، ناگوئرا و همکاران ۲۰۰۷) به‌طور متناوب با آب بدون نیترات روی (تا رسیدن به حد ظرفیت مزرعه‌ای) آبیاری گردید تا تعادل در خاک برای جذب فلز سنگین روی

بردارای جهت تعیین غلظت فلزات سنگین در کرت‌های آزمایشی را نشان می‌دهد.

شده در عمق‌های ۰-۲، ۱۶-۱۴ و ۲۹-۳۱ سانتی‌متری به‌ترتیب به‌عنوان غلظت روی در عمق‌های صفر، ۱۵ و ۳۰ سانتی‌متر در نظر گرفته شد. شکل ۲ نقاط نمونه-

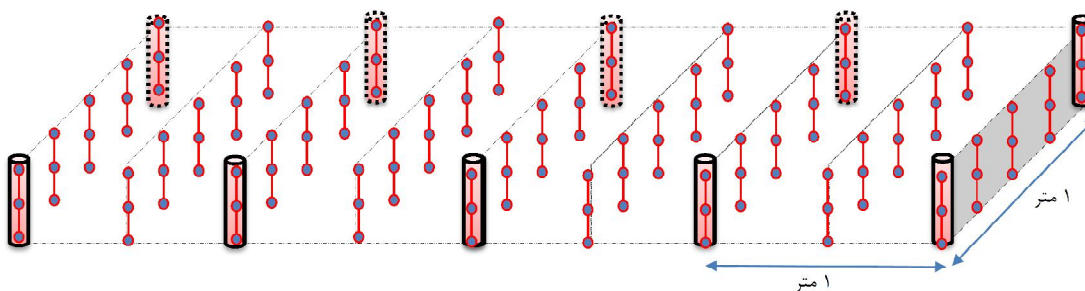


شکل ۱- شکل شماتیک سامانه الکتروسینتیک حذف فلزات سنگین در شرایط مزرعه‌ای.

غربال ۰/۵ میلی‌متر عبور داده شد. این مقدار خاک درون یک بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری انتقال داده‌شده و ۲۵ میلی‌لیتر HNO_3 چهار نرمال به آرامی به آن اضافه‌شده و سپس جهت هضم به مدت ۱۶ ساعت روی حمام آبی در دمای ۸۰ درجه سلسیوس قرار گرفت. سپس در محلول صاف‌شده غلظت فلزسنگین Zn با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. درنهایت با توجه به غلظت اولیه Zn در خاک آلوده‌شده و غلظت نهایی Zn حاصل‌شده، کارآیی حذف الکتروسینتیک مطابق رابطه زیر به‌دست آمد:

$$[۲] \quad \text{درصد حذف} = \frac{\text{غلظت باقیمانده} - \text{غلظت اولیه}}{\text{غلظت اولیه}} \times ۱۰۰$$

اعمال جریان الکتریکی در کرت‌های فوق‌الذکر در دوره شش روزه صورت گرفت. در طول مدت آزمایش جهت تعیین غلظت Zn کل در فواصل مختلف از الکتروود و در عمق‌های مختلف در روزهای دوم، چهارم، و ششم از شروع اعمال جریان الکتریکی نمونه‌برداری انجام شد. پس از اتمام آزمایش غلظت Zn کل در نمونه‌های موجود با استفاده از روش اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲)، اصلاح‌شده توسط تورر و جنس (۲۰۰۵)، و همچنین pH و EC کرت‌های مذکور اندازه‌گیری شد. غلظت Zn باقیمانده در خاک مطابق روش اسپوزیتو و همکاران (۱۹۸۲)، اصلاح‌شده توسط تورر و جنس (۲۰۰۵)، در نمونه‌های خاک برداشته‌شده پس از عصاره‌گیری طی مراحل زیر به‌دست آمد. بدین‌صورت که مقدار ۵ گرم خاک هوا خشک‌شده از برش‌ها از



شکل ۲- شکل شماتیک سری‌های نمونه‌برداری، نقاط نمونه‌برداری و محل قرارگیری الکترودها.

گل اشباع‌تهیه‌شده اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری pH از دستگاه pH متر مدل EYE استفاده گردید.

نتایج و بحث

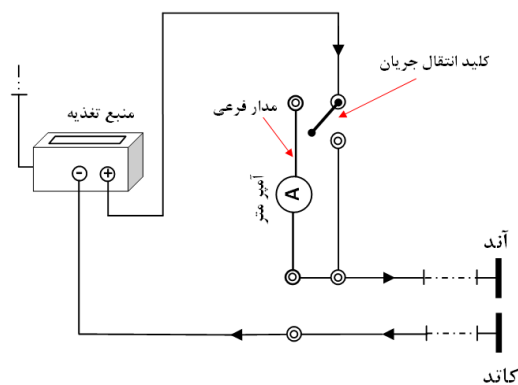
ویژگی‌های عمومی خاک

ویژگی‌های عمومی خاک مورد آزمایش در جدول ۱ آورده شده است. مطابق جدول فوق، خاک مورد آزمایش دارای بافت لوم رسی بوده و با توجه به غلظت Zn اضافه‌شده به آن در عمق‌های مختلف دارای غلظتی بیش از دامنه بحرانی بوده و شدیداً به این فلز آلوده گشته است.

تغییرات شدت جریان الکتریکی

تغییرات شدت جریان الکتریکی در طی آزمایش در پنج سری الکترودها مورد استفاده در شکل ۴ نشان داده شده است. در روز اول به علت تولید H^+ (اسید) در سمت آند توسط الکترولیز آب و انحلال یون‌ها و توسعه جبهه اسیدی در ستون خاک به سمت کاتد و افزایش یون‌های محلول، هدایت الکتریکی مسیر بیشتر بوده و شدت جریان عبوری بالاتری مشاهده می‌شود. ولی با گذشت زمان، با انتقال یون‌ها به سمت الکترودها با بار مخالف در اثر پدیده مهاجرت یونی (تخلیه یون‌ها) کاهش هدایت الکتریکی مسیر رخ داده و با کاهش شدت جریان الکتریکی مواجه می‌شویم.

برای اندازه‌گیری ویژگی‌های الکتریکی (اختلاف پتانسیل و شدت جریان الکتریکی) در سامانه الکتروسینتیک در طول آزمایش از یک مولتی‌متر دیجیتال استفاده شد. اختلاف پتانسیل الکتریکی بین الکترودها کاتد و آند و همچنین شدت جریان الکتریکی در هر ۲۴ ساعت یکبار اندازه‌گیری شدند. همچنین با توجه به استفاده از یک دستگاه مولتی‌متر برای اندازه‌گیری شدت جریان الکتریکی در تمام کرت‌ها، از یک سری مدار فرعی (که شامل مولتی‌متر بود) استفاده گردید تا در حین اندازه‌گیری، قطع جریان الکتریکی حتی برای مدت کوتاهی نیز رخ ندهد. شکل ۳ یکی از این سری مدارهای الکتریکی را به صورت شماتیک نشان می‌دهد.



شکل ۳- مدار استفاده‌شده جهت ممانعت از قطع جریان الکتریکی در زمان اندازه‌گیری ویژگی‌های الکتریکی.

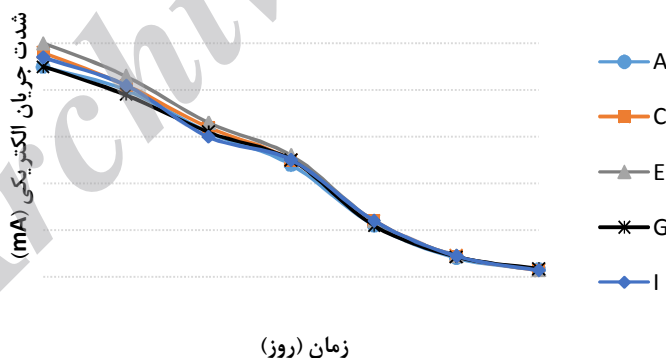
pH و EC نمونه‌های برداشته‌شده پس از اتمام آزمایش الکتروسینتیک، به ترتیب در گل اشباع و عصاره

اولیه خاک بر شدت جریان الکتریکی عبوری از خاک مؤثر هست و با افزایش رطوبت خاک شدت جریان عبوری افزایش می‌یابد. افزایش رطوبت خاک علاوه بر افزایش آب‌پوشی یون‌ها و میزان یون‌های آزاد در محلول خاک، موجب افزایش ضخامت لایه دوگانه پخشیده می‌شود (ردی و همکاران ۲۰۰۲). با توجه به این‌که در این تحقیق سعی بر این بود که با آبیاری روزانه، خاک همواره در حالت اشباع باقی بماند، لذا عامل اصلی کاهش شدت جریان الکتریکی پدیده مهاجرت یونی هست. شدت جریان الکتریکی عبوری به-تدریج در هر پنج سری کاهش یافته و به‌طور متوسط از ۴۷۰ میلی‌آمپر در شروع آزمایش به حدود ۱۵ میلی‌آمپر در انتهای روز ششم رسیده است. تغییرات موجود در نمودارهای شدت جریان الکتریکی توسط التائی و همکاران (۲۰۰۸)، یوان و چیانق (۲۰۰۸)، ال‌همدان و ردی (۲۰۰۸)، یوان و همکاران (۲۰۰۹)، لی و همکاران (۲۰۱۰) و کیم و همکاران (۲۰۱۱) نیز گزارش شده است.

جدول ۱- ویژگی‌های عمومی و غلظت روی (Zn) در خاک مورد آزمایش.

ویژگی	مقدار
رس	٪ ۳۰
سیلت	٪ ۲۸
شن	٪ ۴۲
رطوبت FC (معادل مکش ۳۰ kPa) درصد وزنی	٪ ۲۴
EC عصاره اشباع (dSm^{-1})	۱,۳۰
pH گل اشباع	۷,۸۰
CEC (cmol.kg^{-1})	۲۱,۲
کربنات کلسیم معادل	٪ ۱۳
ماده آلی	٪ ۱,۸۶
روی (Zn) کل (mg.kg^{-1}) عمق ۰-۲ سانتی‌متر	۱۵۴۳
روی (Zn) کل (mg.kg^{-1}) عمق ۱۶-۱۴ سانتی‌متر	۸۳۱
روی (Zn) کل (mg.kg^{-1}) عمق ۲۹-۲۱ سانتی‌متر	۹۰۷

از دلایل دیگر کاهش شدت جریان الکتریکی با گذشت زمان، انتقال رطوبت موجود در خاک در اثر پدیده الکترواسمز از سمت آند به کاتد هست که موجب افزایش مقاومت مسیر در سمت آند می‌شود. رطوبت



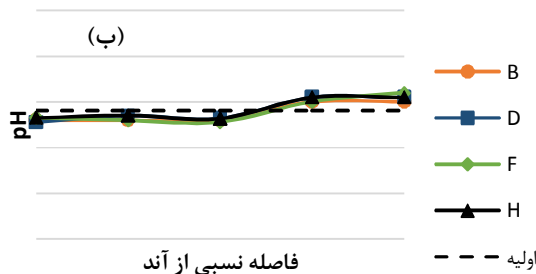
شکل ۴- تغییرات شدت جریان الکتریکی در طول آزمایش با شیب ولتاژ 1 Vcm^{-1} در ۵ سری الکتروود.

مقدار را دارد و سپس به‌سرعت افزایش یافته و به حدود مقدار اولیه خاک می‌رسد و روند ثابتی پیدا می‌کند تا اینکه در مجاورت کاتد pH خاک دوباره افزایش سریعی دارد. این افزایش و کاهش pH به‌علت وجود شدت جریان الکتریکی بالا و در نتیجه افزایش شدت تولید یون‌های پروتون و هیدروکسیل به‌ترتیب در آند و کاتد

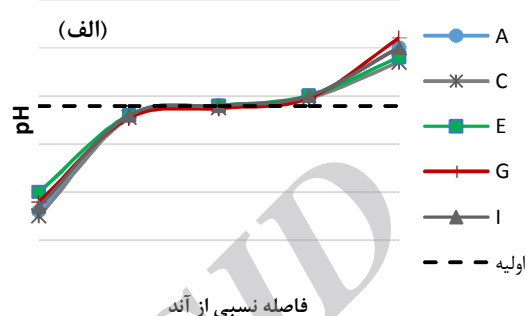
تغییرات pH خاک

تغییرات pH خاک کرت‌های آزمایشی در فواصل نسبی از آند در ۵ سری نمونه‌برداری منطبق بر محل قرارگیری الکتروودها بعد از اعمال جریان الکتریکی در شکل ۵-الف نشان داده شده است. همان‌طوری که از شکل مشخص است pH خاک در سمت آند کمترین

چندانی در pH خاک در ابتدا و انتهای سری‌ها مشاهده نمی‌شود (شکل ۵-ب).



ناشی از الکترولیز آب در مجاورت الکترودها هست. در سری‌های نمونه‌برداری بین الکترودها (H و F، D، B) با توجه به دوری از منبع تولید یون‌های پروتون و هیدروکسیل ناشی از الکترولیز آب کاهش و افزایش



شکل ۵- تغییرات pH در کرت‌های آزمایشی در انتهای دوره شش روز اعمال جریانی الکتریکی، الف: نمونه خاک مجاور محل قرارگیری سری الکترودها، ب: نمونه خاک بین سری الکترودها.

Zn افزایش یافته است، اما مقدار افزایش کارایی حذف به-تدریج سیر نزولی خود می‌گیرد. بدین معنی که با اعمال جریان الکتریکی به مدت دو روز میانگین کارایی حذف فلز سنگین Zn در سه عمق صفر، ۱۵ و ۳۰ سانتی‌متر به ترتیب برابر ۹/۱، ۱۴/۳ و ۱۴/۲ درصد بود و به ترتیب با افزایش ۶، ۴/۵ و ۵/۵ واحدی به کارایی حذف ۱/۱۵، ۱۸/۸ و ۱۹/۷ درصدی پس از چهار روز اعمال جریان الکتریکی رسید. در حالی که درصد کارایی حذف Zn پس از شش روز اعمال جریان الکتریکی با افزایش ۴/۱، ۳/۱ و ۴/۱ واحدی نسبت به دوره چهارروزه به ترتیب به ۱۹/۱، ۲۱/۹ و ۲۳/۸ درصد در عمق‌های فوق‌الذکر رسید. دلیل این تغییرات را می‌توان به کاهش شدت جریان الکتریکی با افزایش مدت‌زمان اصلاح الکتروسینتیک که در شکل ۴ نیز قابل مشاهده است ربط داد. بیرامی و همکاران (۱۳۸۸a,b)، ردی و همکاران (۲۰۰۲)، لی و همکاران (۲۰۱۰)، کیم و همکاران (۲۰۱۱) نتایج مشابهی در مورد حذف فلزات سنگین (به خصوص روی (Zn)) به طریق الکتروسینتیک در مطالعات خود گزارش نمودند.

تغییرات غلظت باقیمانده Zn در کرت‌های آزمایشی در سری‌های نمونه‌برداری A و B پس از

ردی و همکاران (۲۰۰۲)، یوان و چیانق (۲۰۰۸) علت تغییرات مذکور در pH را به الکترولیز آب ربط داده‌اند. بدین ترتیب که مهاجرت یون‌های H^+ و OH^- حاصل از الکترولیز آب به سمت الکترودهای با بار مخالف، موجب ایجاد جبهه اسیدی و بازی به ترتیب در سمت آند و کاتد شده و تا حدودی pH خاک در طی فرآیند الکتروسینتیک را تحت تأثیر قرار می‌دهد. این روند افزایش و کاهش pH توسط محققان دیگر از جمله التائی و همکاران (۲۰۰۸)، ال‌همدان و ردی (۲۰۰۸)، یوان و همکاران (۲۰۰۹)، ریو و همکاران (۲۰۱۰)، لی و همکاران (۲۰۱۰) و کیم و همکاران (۲۰۱۱) نیز گزارش شده است. همچنین جیانیس و همکاران (۲۰۰۸) بیان کرده‌اند که تغییرات pH رخ داده در خاک طی اصلاح الکتروسینتیک بر کارایی حذف فلزات سنگین مؤثر هست.

غلظت باقی‌مانده Zn در خاک

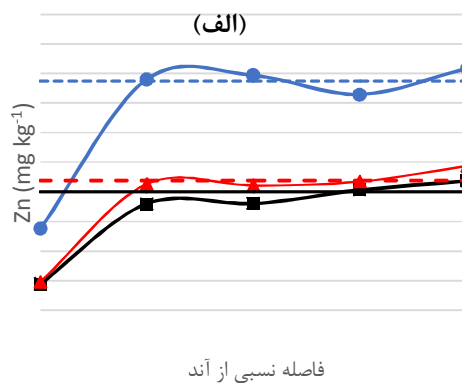
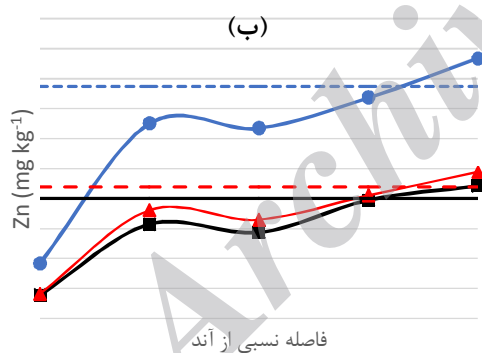
میانگین درصد حذف Zn در عمق‌های متفاوت، پس از گذشت دوره‌های زمانی دو، چهار و شش روز اصلاح الکتروسینتیک، در جدول ۲ آمده است. چنان‌که از جدول مذکور مشخص است، با افزایش مدت‌زمان اعمال جریان الکتریکی در تمام سری‌ها کارایی حذف

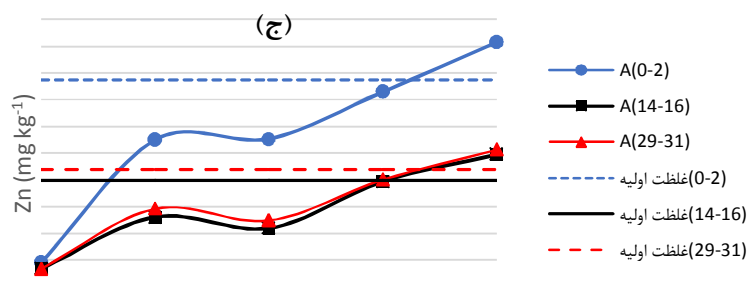
Zn در سری B به‌عنوان نمونه آورده شده است (شکل ۷). همان‌طوری که از شکل‌های مذکور مشخص است در عمق‌های مختلف، غلظت‌های اولیه متفاوتی مشاهده گردید. دلیل این امر می‌تواند جذب شدید Zn در لایه‌های بالایی هنگام اضافه کردن محلول حاوی Zn جهت آلوده‌سازی مصنوعی خاک باشد.

اعمال جریان الکتریکی به مدت دو، چهار و شش روز به ترتیب در شکل‌های ۶ و ۷ نشان داده شده است. با توجه به اینکه روند تغییرات غلظت Zn در سری‌های منطبق بر محل قرارگیری الکترودها تقریباً مشابه بود نمودار A به‌عنوان نمونه‌ای از این سری‌ها در شکل ۶ آورده شده است. برای سری‌های بین الکترودها نیز نمودار تغییرات

جدول ۲- میانگین کارایی حذف روی (Zn) در عمق‌های مختلف پس از مدت‌زمان‌های مختلف اعمال جریان الکتریکی.

مدت‌زمان اعمال جریان الکتریکی (روز)	عمق نمونه‌برداری (cm)	میانگین کارایی حذف روی (Zn) (%)
۲	صفر	۹٫۱
	۱۵	۱۳٫۳
	۳۰	۱۳٫۲
۴	صفر	۱۵٫۱
	۱۵	۱۸٫۸
	۳۰	۱۹٫۷
۶	صفر	۱۹٫۱
	۱۵	۲۱٫۹
	۳۰	۲۳٫۸



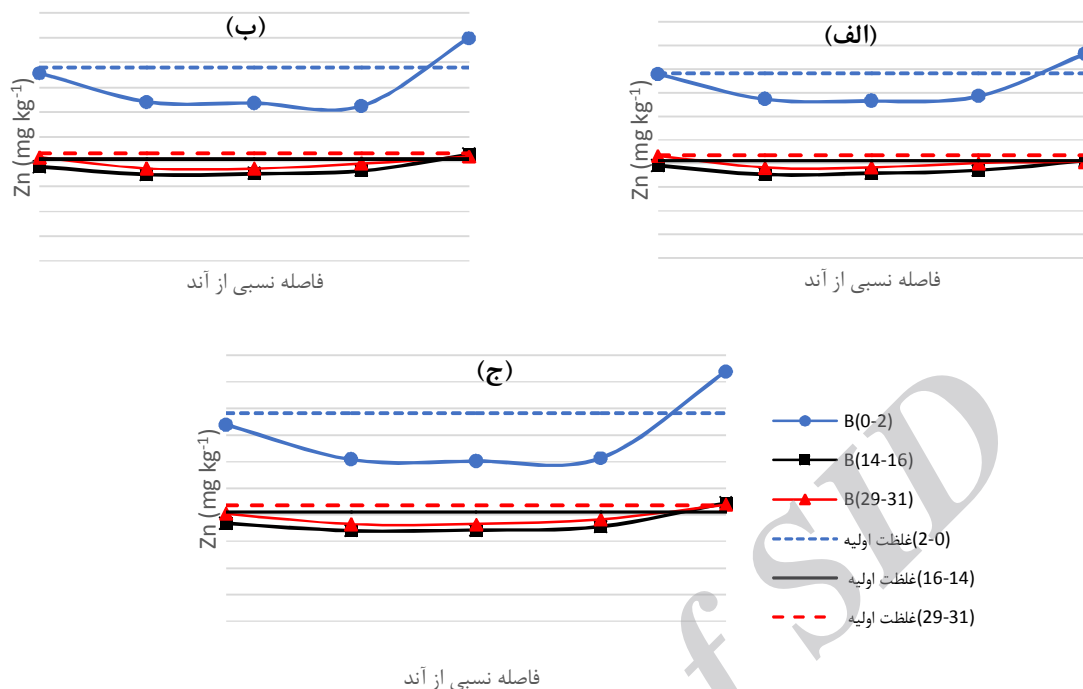


فاصله نسبی از آند

شکل ۶- غلظت باقی‌مانده Zn خاک در عمق‌های مختلف بعد از اعمال جریان الکتریکی با شیب ولتاژ (Vcm^{-1}) در سری A، الف: روز دوم، ب: روز چهارم، ج: روز ششم.

حذف فلزات سنگین از سری‌های منطبق با محل قرارگیری الکترودها (سری‌های A, C, E, G و I) و سری‌های مابین الکترودها (سری‌های B, D, F و H) وجود دارد. مقدار کارآیی کل حذف نیز در این سری‌ها متفاوت از یکدیگر است. در سری‌های بین الکترودها به علت عدم تولید H^+ در ابتدای کرت شاهد کارآیی بالای حذف فلز سنگین Zn همانند سری‌های منطبق بر محل قرارگیری الکترودها نیستیم و بیش‌ترین مقدار حذف در این سری‌ها مربوط به میانه‌های کرت هست. تغییرات موجود در منحنی‌های حذف فلزات سنگین در فواصل مختلف از الکترودها توسط بیرامی و همکاران (۱۳۸۷)، ریو و همکاران (۲۰۱۰) و کیم و همکاران (۲۰۱۱) نیز گزارش شده است. نکته بعدی که در شکل‌های ۶ و ۷ قابل‌مشاهده است، افزایش حذف فلزات سنگین با افزایش زمان اعمال جریان الکتریکی است.

فاصله بین منحنی غلظت اولیه و غلظت باقی‌مانده در شکل‌های مذکور در واقع مقدار حذف را نشان می‌دهد. با افزایش مدت اعمال جریان الکتریکی، مقدار حذف فلز سنگین Zn از خاک افزایش یافته است. همان‌طور که در شکل‌ها مشاهده می‌گردد بیش‌ترین حذف در نزدیک آند روی داده است و در مجاورت کاتد شاهد افزایش غلظت فلز سنگین Zn هستیم. کاهش pH خاک در سمت آند در اثر تولید H^+ ناشی از الکترولیز می‌تواند واجذب فلزات سنگین را افزایش داده و برعکس افزایش pH در سمت کاتد در اثر تولید OH می‌تواند موجب رسوب فلزات سنگین گردد (جیانیس و همکاران ۲۰۰۸). بیرامی و همکاران (۱۳۸۷)، ژوو و همکاران (۲۰۰۵b)، کیم و همکاران (۲۰۱۱) نتایج مشابهی در مورد تأثیر تغییرات pH در مجاورت آند و کاتد بر حذف فلزات سنگین گزارش نموده‌اند. همچنان‌که در شکل‌های ۶ و ۷ دیده می‌شود، تفاوت قابل‌توجهی بین شکل‌های مربوط به



شکل ۷- غلظت باقی‌مانده Zn خاک در عمق‌های مختلف بعد از اعمال جریان الکتریکی با شیب ولتاژ (Vcm⁻¹) در سری B، الف: روز دوم، ب: روز چهارم، ج: روز ششم.

- اصلاح الکتروسینتیک موجب تغییراتی در pH خاک به‌خصوص در نزدیکی‌های الکتروود آند و کاتود گردید.

سپاسگزاری

این مقاله از طرح تحقیقاتی که با بودجه پژوهشی و حمایت مالی دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات آذربایجان شرقی به انجام رسیده است استخراج شده است. نویسندگان مقاله از پشتیبانی و راهنمایی‌های مسئولین محترم پژوهشی دانشگاه کمال تشکر را دارند.

نتیجه‌گیری کلی

نتایج کلی این مقاله را می‌توان به‌صورت زیر خلاصه نمود:

- اصلاح الکتروسینتیک در شرایط مزرعه‌ای دارای کارایی خوبی جهت حذف فلزات سنگین هست، به‌طوری‌که در تحقیق حاضر در مجموع باعث حذف ۱۷/۳ درصدی روی از خاک گردید.
- افزایش مدت‌زمان اعمال جریان الکتریکی موجب افزایش حذف Zn از خاک گردید، اما روند افزایش کارایی حذف سیر نزولی داشته است.
- اصلاح الکتروسینتیک خاک آلوده به Zn در عمق‌های پایین‌تر کارایی بیشتری نسبت به سطح داشت.

منابع مورد استفاده

باهمت م، فرحبخش م، پوربابایی اع و ثواقبی غ، ۱۳۹۰. اصلاح الکتروسینتیک خاک آلوده به فلزات سنگین و تأثیر آن بر کربن زیست‌توده و ضریب میکروبی. مجله تحقیقات آب‌و‌خاک ایران، جلد ۴۲، شماره ۲، صفحه‌های ۲۴۹ تا ۲۵۵.

بیجوند و، پری زنگینه ع، زمانی ع و حاج ابولفتح ع، ۱۳۹۰. تعیین غلظت، پراکنش و پهنه‌بندی فلزات سنگین سرب، روی، مس و آهن در خاک‌های سطحی دهستان بناب، استان زنجان. پانزدهمین همایش انجمن زمین‌شناسی ایران. ۲۳ تا ۲۴ آذرماه، دانشگاه تربیت‌معلم تهران.

بیرامی ح، نیشابوریمر، اوستان ش و رمضان زاده ح، ۱۳۸۷. تأثیر تیمارهای مختلف بر کارایی حذف الکتروسیتیتیکیروی (Zn) از یک خاک رسی آلوده. مجله دانش کشاورزی، جلد ۱۸، شماره ۴، صفحه‌های ۵۳ تا ۶۴.

بیرامی ح، نیشابوریمر و اوستان ش، ۱۳۸۸a. تأثیر محتوای رطوبتی خاک و شیب ولتاژ بر حذف الکتروسیتیتیکی سرب، روی و کادمیوم از یک خاک آهکی آلوده. مجله دانش آب‌و خاک، جلد ۱۹، شماره ۲، صفحه‌های ۱۷۷ تا ۱۹۹.

بیرامی ح، نیشابوریمر و اوستان ش، ۱۳۸۸b. تأثیر تیمارهای مختلف و زمان‌برکارایی حذف الکتروسیتیتیکی Cd، Zn و Pb از یک خاک آهکی آلوده. صفحه‌های ۲۰۴۸ تا ۲۰۵۰. مجموعه مقالات یازدهمین کنگره علوم خاک ایران. ۲۱ تا ۲۴ تیرماه، گرگان.

دیانی م، محمدی ج و نادری م، ۱۳۸۸. تجزیه و تحلیل زمین‌آماری غلظت سرب، روی و کادمیوم در خاک‌های حومه سپاهان‌شهر واقع در جنوب اصفهان. نشریه آب‌و خاک (علوم و صنایع کشاورزی)، جلد ۲۳، شماره ۴، صفحه‌های ۶۷ تا ۷۶.

شاگری ع، مدبری س، قاسمی م و سیاره ع، ۱۳۸۸. آلودگی و پراکنندگی فلزات سنگین در خاک‌های منطقه هشتگرد، شمال غرب تهران. صفحه‌های ۱ تا ۵. بیست و هفتمین گردهمایی علوم زمین سیزدهمین همایش انجمن زمین‌شناسی، ۱۹ تا ۲۱ بهمن‌ماه، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، تهران.

مرف و کارگر س، ۱۳۹۰. آلودگی خاک جزیره قشم به فلزات سنگین در اثر فعالیت کارخانه نوب روی. پانزدهمین همایش انجمن زمین‌شناسی ایران، ۲۳ تا ۲۴ آذرماه، دانشگاه تربیت‌معلم تهران.

نیمروزی ع و معاف پوریان ع، ۱۳۹۱. بررسی پراکنندگی فلزات سنگین در خاک شهرک صنعتی آب باریک شیراز. صفحه‌های ۱ تا ۷. سی و یکمین گردهمایی علوم زمین، ۲۹ تا ۳۰ بهمن‌ماه، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، تهران.

Acar YB and Alshwabkeh AN, 1996. Electrokinetic remediation I: Pilot scale tests with lead-spiked Kaolinite. *Journal of Geotechnical Engineering* 122(3):173-185.

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.

Chung HI and Kang BH, 1999. Lead removal from contaminated marine clay by electrokinetic soil decontamination. *Engineering Geology* 53:139-150.

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.

Gill RT, Harbottle MJ, Smith JWN, and Thornton SF, 2014. Electrokinetic-enhanced bioremediation of organic contaminants: A review of processes and environmental applications. *Chemosphere* 107:31-42.

Gilmer JT and Kittrick JA, 1979. Solubility and equilibria of zinc in a flooded soil. *Soil Science Society of America Journal* 43: 890-892.

Gomes HI, Dias-Ferreira C, and Ribeiro AB, 2012. Electrokinetic remediation of organochlorines in soil: Enhancement techniques and integration with other remediation technologies. *Chemosphere* 87:1077-1090.

Heister K, Kleingeld PJ, Keijzer TJS and Loch JPG, 2005. A new laboratory set-up for measurements of electrical, hydraulic, and osmotic fluxes in clays. *Engineering Geology* 77:295-303.

Kim KJ, Kim DH, Yoo JC and Baek K, 2011. Electrokinetic extraction of heavy metals from dredged marine sediment. *Separation and Purification Technology* 79:164-169.

Lee HH and Yang JW, 2000. A new method to control electrolytes pH by circulation system in electrokinetic soil remediation. *Journal of Hazardous Materials B* 77:227-240.

- Li T, Yuan S, Wan J and Lu X, 2010. Hydroxypropyl- β -cyclodextrin enhanced electrokinetic remediation of sediment contaminated with HCB and heavy metals. *Journal of Hazardous Materials* 176:306–312.
- Nogueira MG, Pazos M, Sanroman MA and Cameselle C, 2007. Improving on electrokinetic remediation in spiked Mn kaolinite by addition of complexing agents. *Electrochimica Acta* 52:3349–3354.
- Reddy KR and Chinthamreddy S, 1999. Electrokinetic remediation of heavy metal-contaminated soils under reducing environments. *Waste Management* 19:269-282.
- 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.
- Ryu BG, Yang JS, Kim DH, and Baek K, 2010. Pulsed electrokinetic removal of Cd and Zn from fine-grained soil. *Journal of Applied Electrochemistry* 40:1039–1047.
- Sah, JG, and Chen, JY, 1998. Study of the electrokinetic process on Cd and Pb spiked soils. *Journal of Hazardous Materials* 58:301-315.
- 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 Science Society of America journal* 46:260-264.
- Sruthy OA, and Jayalekshmi S, 2014. Electrokinetic remediation of heavy metal contaminated soil. *International journal of Structural and Civil Engineering Research* 3(1):103-111.
- 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 B* 119:167–174.
- Virkutyte J, Sillanpää M and Latostenmaa P, 2002. Electrokinetic soil remediation- critical overview. *The Science of the Total Environment* 289:97-121.
- Yuan Cand Chiang T, 2008. Enhancement of electrokinetic remediation of arsenic spiked soil by chemical reagents. *Journal of Hazardous Materials* 152:309–315.
- Yuan S, Zheng Z, Chen J and Lu X, 2009. Use of solar cell in electrokinetic remediation of cadmium-contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials* 162:1583–1587.
- Zhou DM, Deng CF, Alshwabkeh AN and Cang L, 2005a. Effects of catholyte conditioning on electrokinetic extraction of copper from mine tailings. *Environment International* 31:885 – 890.
- Zhou DM, Deng CF, Cang L and Alshwabkeh AN, 2005b. Electrokinetic remediation of a Cu–Zn contaminated red soil by controlling the voltage and conditioning catholyte pH. *Chemosphere* 61:519–527.

Archive of SID