

بررسی حذف کروم شش ظرفیتی Cr(VI) از خاک رس آلوده با استفاده از ترکیب همزمان الکتروکیتیک و نانو ذرات آهن به عنوان دیواره واکنش زای نفوذپذیر (PRB)

نادر شریعتمداری^۱

محسن سعیدی^۲

حسام دریائی^{۳*}

Hesam.Daryae@civileng.iust.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۸۷/۶/۱۵

تاریخ دریافت: ۸۷/۱/۲۰

در سال های اخیر طیف وسیعی از خاک های آلوده به فلزات سنگین، مانند کروم شش ظرفیتی Cr(VI)، در مراکز صنعتی یافت شده است. این نوع از خاک های آلوده به صورت وسیعی در دنیا گسترش می یابد و در حال حاضر به یک عامل خطرناک برای محیط زیست تبدیل شده است. کروم شش ظرفیتی که به عنوان یک عامل سرطان زا و مخرب برای بافت های زنده شناخته می شود، در چرم سازی، آبکاری و دیگر صنایع مورد استفاده قرار می گیرد. وجود خاک های آلوده به کروم را عمدتاً نتیجه دفع نامناسب آلاینده و نشت از محل های ذخیره باید دانست. براین اساس، یافتن روش های موثر برای حذف کروم شش ظرفیتی از خاک های آلوده که بازده بالایی را تامین کند، توجه بسیاری از سازمان های دولتی را به منظور حفاظت از سلامت عمومی و محیط زیست به خود معطوف کرده است. این مطالعه تاثیر قراردادی نانو ذرات آهن در فرآیند الکتروکیتیک جهت تصفیه خاک رس آلوده به کروم شش ظرفیتی با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم را مورد بررسی قرار داده است. آزمایش های الکتروکیتیک بر روی نمونه ۸ سانتی متری با گرا دیان الکتریکی ۲ ولت بر سانتی متر و به مدت ۲۴ ساعت صورت پذیرفت. نتایج به دست آمده از آزمایش پایه نشان از حرکت و تجمع بخش عمده کروم شش ظرفیتی موجود در خاک در نزدیکی مخزن آند داشت. بر پایه این نتایج یک مانع واکنش زا از نانو ذرات آهن و ماسه سیلیکاتی به نسبت وزنی ۱ به ۲/۵ در فاصله ۲ سانتی متری از الکترو آند تعبیه گردید. بازده احیا و حذف کروم شش ظرفیتی از خاک در فرآیند با تعبیه دیواره واکنش زا به ترتیب ۸۸٪ و ۱۹٪ به دست آمد. در تلاشی دیگر کنترل pH مخازن آند و کاتد در عدد ۶/۳ در ترکیب با قرارگیری

۱- دانشیار گروه خاک و پی، دانشکده مهندسی عمران دانشگاه علم و صنعت ایران

۲- دانشیار گروه آب و محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران دانشگاه علم و صنعت ایران

۳- مدرس مدعو دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد همدان* (مسئول مکاتبات)

دیواره واکنش را در نزدیکی آند به منظور تاثیر این پدیده بر فرآیند حذف مورد ملاحظه قرار گرفت. از آن جایی که کنترل pH در مخازن باعث ارتقای دفع سطحی کروم شش ظرفیتی از خاک و تداخل بیشتر آن با دیواره واکنش را می شود، در نتیجه میزان حذف کروم از خاک و احیای آن از کروم شش به کروم سه ظرفیتی به ۴۲٪ و ۸۹/۳٪ افزایش پیدا کرد.

واژه های کلیدی: کروم، الکتروکینتیک، نانو ذرات آهن، دیواره نفوذپذیر واکنش زا، تصفیه خاک.

مقدمه

اجرای مورد استفاده قرار می گیرد. این فرآیند در اکثر موارد با احیای شیمیایی (۴، ۵) یا بیولوژیکی (۶) کروم شش به کروم سه ظرفیتی همراه خواهد بود. لازم به ذکر است که موارد ذکر شده توانایی پایینی در حذف کروم از خاک های با نفوذ پذیری پایین مانند رس دارند. فرآیند الکتروکینتیک به عنوان یکی از روش های موثر در تصفیه خاک های آلوده و با نفوذ پذیری کم شناخته می شود. این روش بر پایه اعمال جریان الکتریکی مستقیم (DC) به خاک اشباع و نیمه اشباع قرار دارد. سازوکارهای عمده حذف آلاینده در این فرآیند بر پایه ایجاد جریان الکترواسمز در اثر اعمال جریان الکتریکی به خاک و حرکت سیال بین حفره ای از قطب آند به سمت قطب کاتد در طول نمونه و همچنین حرکت یون ها به سمت قطب های مخالف در اثر پدیده مهاجرت یونی است (۷). براساس مطالعات انجام یافته روش الکتروکینتیک به عنوان یکی از فن آوری های موفق و مقرون به صرفه در تصفیه آلاینده های آلی (۸، ۹ و ۱۰) و غیر آلی (۷، ۱۱ و ۱۲) از خاک های با نفوذپذیری کم شناخته می شود. همچنین مطالعات زیادی در مورد توانایی روش الکتروکینتیک در حذف کروم از خاک های رسی صورت پذیرفته است (۲۰-۱۳). اکثر مطالعات انجام گرفته در این زمینه عمده تمرکز خود را بر تاثیر نوع خاک، ترکیب آلاینده ها، نوع سیال استفاده شده در مخزن آند و کاتد، زمان انجام آزمایش و میزان جریان الکتریکی اعمالی به خاک معطوف کرده اند.

اگرچه استفاده از روش تصفیه الکتروکینتیک در دو دهه اخیر روند رو به رشدی به خود گرفته است، اما مطالعات بسیار اندکی در زمینه ترکیب این فن آوری با دیواره واکنش زایی از ذرات آهن صفر ظرفیتی (Zero-valent iron)

کروم به عنوان یک آلاینده قوی در اکثر مناطق آلوده، مناطق مسکونی و مراکز صنعتی مانند کارخانجات آبکاری، چرم سازی و عمل آوری چوب یافت می شود. علت پیدایش این آلاینده در محیط زیست را می توان در نتیجه دفع نا صحیح آلاینده های خطرناک و یا نشت آن ها از مراکز دفن دانست. کروم اساساً در دو حالت کروم سه ظرفیتی $Cr(III)$ و شش ظرفیتی $Cr(VI)$ یافت می شود. کروم شش ظرفیتی عمدتاً به صورت یون های هیدروکرومات ($HCrO_4^-$)، کرومات (CrO_4^{2-}) و دی کرومات ($Cr_2O_7^{2-}$) در خاک و محیط های زیر سطحی یافت می شود. کروم سه ظرفیتی به علت جذب سطحی بالا به سطح ذرات خاک و تشکیل هیدروکسید کروم غیرقابل حل در آب، سمیت و تحرک کمتری نسبت به کروم شش ظرفیتی دارد. آنیون کروم شش ظرفیتی به علت تحرک بالا در محیط های زیرسطحی و همچنین خاصیت سرطان زایی و مخربی که برای بافت های زنده دارد، توجه زیادی را در چند سال اخیر به خود معطوف کرده است. از این رو پاک سازی مناطق آلوده به این آلاینده در اکثر کشورها از اولویت های سازمان های ذریبط خواهد بود (۱).

تصفیه خارج از محل مناطق آلوده به کروم عمدتاً بر پایه حفاری خاک آلوده و شستشوی آن قرار دارد. اگر چه این فرآیند به عنوان یکی از فن آوری های موثر در تصفیه خاک شناخته می شود. اما تصفیه مجدد سیال آلوده به دست آمده از شستشوی خاک و همچنین بازیافت خاک تصفیه شده از دلایلی هستند که باعث غیر اقتصادی شدن این فرآیند می شوند. علاوه بر این فرآیند شستشوی خاک شدیداً تحت تاثیر نوع خاک و مایع شیمیایی مورد استفاده قرار داد (۲، ۳). از این رو تصفیه در راستای کاهش اثرات مخرب زیست محیطی و هزینه های

کروم از خاک، یک آزمایش در جهت افزایش بازده حذف و با کنترل pH مخازن آند و کاتد نیز انجام گرفت. امید می رود نتایج به دست آمده از این تحقیق، اطلاعات مفیدی در زمینه تصفیه کروم از خاک آلوده ارائه دهد.

روش بررسی

۱- نمونه خاک

جهت تهیه خاک آلوده به کروم مقدار مشخصی دی کرومات پتاسیم ($K_2Cr_2O_7$) در آب حل شده و به ۱ کیلوگرم خاک کائولن اضافه گردید. مشخصات خاک کائولن مورد استفاده در آزمایش ها در جدول ۱ آورده شده است. محلول به شکلی تهیه می شد که غلظت کروم در خاک ۱۰۰ میلی گرم به ازای هر کیلوگرم خاک خشک باشد. جهت نیل به این مقصود ۳۰۰ میلی گرم دی کرومات پتاسیم در ۴۵۰ گرم آب مقطر حل گردیده و به ۱ کیلوگرم خاک رس کائولن اضافه شد. لازم به ذکر است که روش استاندارد و تعریف شده ای برای نمونه سازی وجود ندارد. نکته مهم در نمونه سازی ساختن یک خمیر یکنواخت با درجه اشباع بالاست. از این رو نمونه خاک به مدت ۳ ساعت همزده شد تا کاملاً یکنواخت شود. سپس نمونه به مدت یک روز جهت توزیع یکنواخت آلودگی در ظرف در بسته قرار گرفت. جهت اطمینان از یکنواخت بودن میزان رطوبت و غلظت آلاینده، ۳ نمونه از نقاط مختلف خاک گرفته شد و مورد آزمایش قرار گرفت. خوشبختانه نتایج حاکی از موثر بودن روش انتخاب شده در توزیع یکنواخت آلاینده ($5 \pm$) ۱۰۰ میکروگرم بر گرم) و درصد رطوبت (3 ± 45) مورد نظر بود.

صورت پذیرفته است (۲، ۳، ۲۱). ZVI به عنوان یکی از احیا کننده های بسیار قوی کروم شش ظرفیتی Cr(VI) و آلاینده های آلی کلرینی در اکثر دیواره های واکنش زا مورد استفاده قرار می گیرد (۲۸-۲۲). در سال ۲۰۰۳، Liu و همکاران با انجام آزمایش هایی بر روی آب زیرزمینی آلوده به کروم و با غلظت ۳۰-۵ میلی گرم بر لیتر در pH بین ۸/۵-۶/۳، مدت زمان لازم برای احیا ۹۹٪ کروم به وسیله Fe(0) را ۶ دقیقه اعلام کردند. همچنین Power و همکاران در سال ۱۹۹۸ این زمان را در مورد ترکیب آهن صفر ظرفیتی و ماسه نیم ساعت اعلام کردند. لازم به ذکر است که این زمان در مورد نانو ذرات آهن بسیار کمتر می باشد و دلیل عمده آن را باید در سطح ویژه بالای آن دانست. در این مطالعه نتایج بازده حذف کروم شش ظرفیتی Cr(VI) با غلظت پایین از خاک آلوده رسی (۱۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم) به وسیله ترکیب دو فرایند مدرن الکتروکینتیک و نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی (nZVI) به عنوان دیواره واکنش زای نفوذ پذیر (Permeable Reactive Barrier) ارائه خواهد گردید. از آن جایی که میزان غلظت آلاینده موجود در خاک تاثیر به سزایی در بازده حذف به روش الکتروکینتیک دارد و در راستای مقایسه نتایج حاصل با بازده حذف به دست آمده از آزمایش ها باغلظت های متوسط (۱۱۵۰ میلی گرم بر کیلوگرم) و بالای کروم شش ظرفیتی Cr(VI) (۲۴۹۷ میلی گرم بر کیلوگرم) (۲، ۳)، غلظت کروم موجود در خاک به میزان ۱۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم انتخاب گردید. لازم به ذکر است که انتخاب غلظت پایین آلاینده باعث کاهش زمان انجام آزمایش خواهد گردید. با توجه به نتایج به دست آمده از آزمایش های انجام یافته و پایین بودن بازده حذف (استخراج)

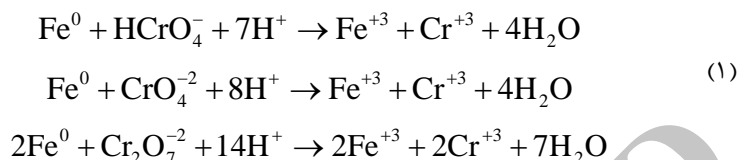
جدول ۱- مشخصات کائولن مورد استفاده در آزمایش ها

اجزای کائولینیت	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
میزان %	۶۴-۶۳	۲۳-۲۲	۰/۵۵	۰/۰۴	۱/۵	۰/۳۵	۰/۴	۰/۲۵

۲- دیواره واکنش زا

ولت گزارش شده اند. این ماده به عنوان یک احیاگر بسیار قوی کروم شش ظرفیتی Cr(VI) به کروم سه ظرفیتی Cr(III) شناخته می شود. در زیر روند احیاء کروم به وسیله این ماده آورده شده است.

نانوذرات آهن مورد استفاده در این تحقیق از Lehigh Nanotech.Inc کشور ایالات متحده آمریکا خریداری گردید. اندازه ذرات این ماده ۱۰۰-۱۰ نانومتر، سطح ویژه ۵۰-۱۰ متر مربع بر گرم و زتا پتانسیل ۱۰ تا ۳۰- میلی



این فرآیند ادامه یابد. علت انتخاب نسبت وزنی یادشده بالا را می توان در دو مورد زیر مشاهده کرد:

۱- تامین ضخامت مورد نیاز دیواره جهت افزایش زمان ماند

کروم و اطمینان از صورت پذیرفتن واکنش احیا.

۲- متمرکز کردن تمامی ذرات نانو آهن بر روی سطوح ماسه

و جلوگیری از حرکت آن ها در طول نمونه خاک.

میزان نانو آهن مورد نیاز برای احیاء کامل کروم شش ظرفیتی براساس رابطه پیشنهادی توسط Weng و همکاران (۲، ۳) به صورت زیر پیشنهاد شده است.

$$\begin{aligned} [\text{Cr(VI)}]_{\text{initial}} \times W_{\text{soil}} \times M_{\text{Fe}}/M_{\text{Cr}} = \\ 100\text{mg} / \text{kg} \times 0.123(\text{kg}) \times 56(\text{g} / \text{mol}) / 52(\text{g} / \text{mol}) \div 1000(\text{g} / \text{mg}) = 0.013\text{g} \end{aligned} \quad (2)$$

میزان کافی در نظر گرفته شود. این ضخامت براساس رابطه پیشنهاد شده توسط Weng و همکاران در سال ۲۰۰۶ و ۲۰۰۷ (۲ و ۳) بدین صورت محاسبه خواهد گردید:

$$T_{\text{barrier}} = K_e \times i_e \times t_{\text{Cr}} \quad (3)$$

که $K_e(\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s})$ میزان ضریب الکترواسمز، $i_e(\text{V}/\text{cm})$ گرادیان پتانسیل الکتریکی و $t_{\text{Cr}}(\text{s})$ زمان لازم برای تبدیل کروم شش به کروم سه ظرفیتی به وسیله آهن نانو را نشان می دهند. لازم به ذکر است که زمان انجام واکنش درمورد نانو

در این مطالعه از ترکیب نانو ذرات آهن و ماسه سیلیکاتی (ماسه شکسته فیروزکوه) با نسبت وزنی ۱ به ۲/۵ به عنوان دیواره واکنش زا استفاده شد. علت اصلی در استفاده از ماسه سیلیکاتی، افزایش زمان ماند کروم شش در دیواره در جهت انجام واکنش احیاء مورد نظر است. لازم به ذکر است که ماسه مورد استفاده، در سیستم طبقه بندی ASTM C778 (ماسه اتاوا؛ عبوری از الک ۳۰ و مانده بر روی الک ۴۰) قرار دارد. بدین منظور نانو آهن مرطوب پس از خشک شدن مجدداً کوبیده شده و سپس در ظرف جداگانه ای با ماسه سیلیکاتی مخلوط گردید. از آن جا که روش استاندارد در ترکیب این دو ماده وجود ندارد سعی شد تا پوشیده شدن تمام سطوح ماسه

که $[\text{Cr(VI)}]_{\text{initial}}$ میزان غلظت کروم در خاک، W_{soil} وزن خاک موجود در سلول و $M_{\text{Fe}}/M_{\text{Cr}}$ نسبت مولاریته آهن به کروم هستند. جهت اطمینان از کافی بودن میزان نانو آهن موجود در دیواره و به صورت محافظه کارانه، ۱ گرم به عنوان مینا انتخاب گردید.

۳- ضخامت دیواره واکنش زا

در راستای حصول اطمینان از زمان ماند کافی کروم شش ظرفیتی Cr(VI) در دیواره واکنش زا جهت احیاء به کروم سه ظرفیتی Cr(III)، ضخامت دیواره واکنش زا باید به

کلوخه شدن در دیواره، این زمان نیم ساعت در نظر گرفته شد.

ذرات آهن بسیار اندک می باشد، اما جهت لحاظ کردن اثر

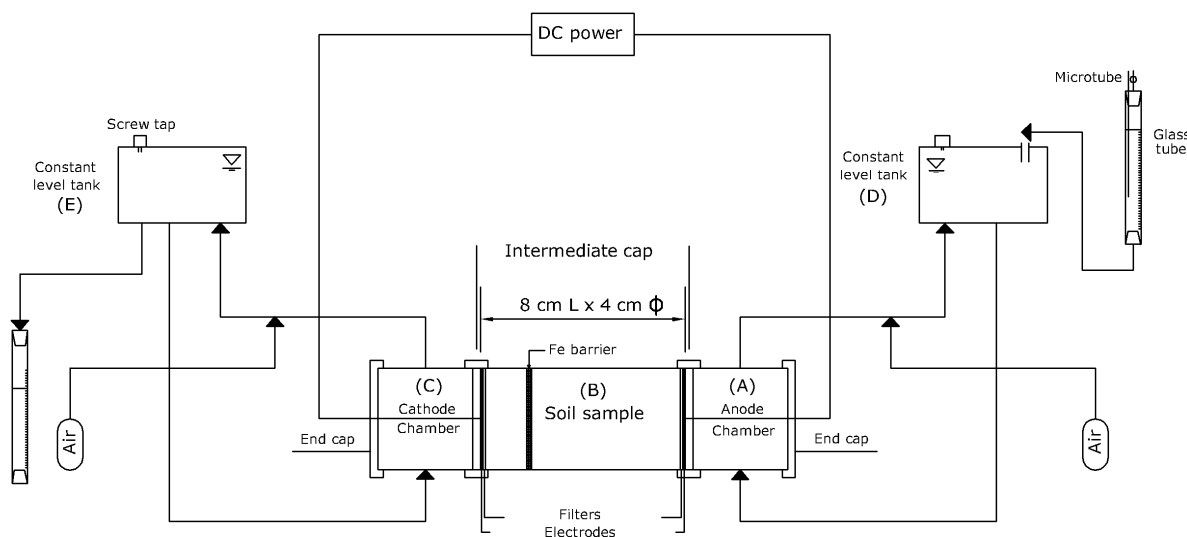
$$T_{\text{Barrier}} = 3.14 \times 10^{-5} \text{ Cm}^2 / \text{V.s} \times 2 \text{ V/cm} \times 0.5 \text{ h} \times 3600 \text{ s/h} = 0.11 \text{ cm}$$

ارتباطی به سلول های آند و کاتد متصل شده اند. با دمیدن هوا به داخل لوله های ارتباطی از طریق پمپ هوا، امکان چرخش و یکنواخت شدن سیال موجود در سلول ها و مخازن ایجاد شده و فرآیند کنترل و اندازه گیری pH مخازن، غلظت کروم، حجم جریان الکترواسمز و کنترل هد هیدرولیکی در طول زمان آزمایش از طریق مخازن (D,E) به سادگی صورت پذیرفت. در هر یک از آزمایش های انجام گرفته حدوداً 2 ± 125 گرم خاک (حاوی $12/5$ میلی گرم کروم) در داخل استوانه میانی قرار گرفته و توسط دو الکتروود آلومینیومی که در انتها به آن متصل می شدند به مدت ۲۴ ساعت تحت گرادیان ۲ ولت بر سانتی متر واقع شد. در جدول ۲ مشخصات آزمایش های صورت گرفته آورده شده اند.

در این مطالعه با انتخاب نسبت وزنی ۱ (نانو آهن) و ۲/۵ (ماسه سیلیکاتی) ضخامت دیواره مورد نظر تأمین گردید.

۴- آزمایش های الکتروکینتیک

سلول الکتروشیمی مورد استفاده در این تحقیق به صورت شماتیک در شکل ۱ آورده شده است. این مجموعه از سه استوانه (A, B, C) به قطر ۴ سانتی متر و از جنس Plexiglass تشکیل شده است. استوانه با طول ۸ سانتی متر (B) برای قرار گیری نمونه خاک آلوده و دو استوانه به طول ۴ سانتی متر به عنوان سلول های آند و کاتد (A, C)، مورد استفاده قرار گرفتند. استوانه میانی (نمونه خاک) از طریق ارینگ (Oring) از استوانه های کناری جدا شده است. علاوه بر موارد ذکر شده دو مخزن (D, E) نیز از طریق لوله های



شکل ۱- سلول الکتروشیمی به کار رفته در تحقیق

جدول ۲- مشخصات آزمایش های انجام شده

Position of barrier	Processing time (hr)	Electric gradient (V/cm)	Initial soil Cr(VI) (mg/kg)	شماره آزمایش
None	۲۴	۲	۱۰۰	۱
2 cm away from anode	۲۴	۲	۱۰۰	۲
2 cm away from anode and pH control	۲۴	۲	۱۰۰	۳

صورت هیدروکسید پتاسیم به شدت کاهش یافته و با اعمال جریان الکتریکی به خاک افزایش مقاومت کمتری در نتیجه رسوب Cr(III) به وقوع پیوسته و بازده حذف افزایش خواهد یافت (۲۰ و ۳۱).

از آن جایی که با تعبیه دیواره واکنش زا در نمونه خاک شاهد احیای کروم شش به کروم سه ظرفیتی هستیم، پس فراهم آوردن محیطی که هم امکان افزایش دفع سطحی کروم شش ظرفیتی موجود در نمونه خاک و حرکت آن به سمت دیواره واکنش زا را فراهم آورد (محیط بازی) و همچنین پتانسیل کمتری برای رسوب کروم سه ظرفیتی (محیط اسیدی) ایجاد نماید، مد نظر بوده و افزایش بازده را منتج خواهد شد. از این رو با ثابت نگه داشتن pH مخازن در عدد ۶/۳ اجازه حرکت جبهه اسیدی و بازی ایجاد شده در مخازن آند و کاتد سلب شده و محیطی نسبتاً خنثی در خاک ایجاد گردید تا هر دو هدف بالا به صورت نسبی برآورده شود.

در طول مدت انجام آزمایش میزان شدت جریان اعمالی به نمونه خاک، حجم جریان الکترواسمز، pH مخازن آند و کاتد و غلظت کروم کل اندازه گیری شدند. پس از پایان زمان آزمایش نمونه خاک از سلول خارج شده و برای آنالیز به ۴ قسمت مساوی تقسیم گردید. در این مرحله غلظت کروم سه و شش ظرفیتی و pH در طول نمونه خاک تعیین گردید.

۵- آنالیز کروم

Cr(VI) موجود در محلول براساس واکنش محلول با دی فنیل کاربوهایدرازید و براساس میزان جذب در طول موج

از آن جایی که در آزمایش پایه (بدون دیواره واکنش زا) و با شروع اعمال جریان الکتریکی به نمونه خاک شاهد حرکت بخش عمده یون آنیون کروم شش ظرفیتی Cr(VI) به سمت قطب آند و تجمع آن در نزدیکی این مخزن هستیم، پس دیواره واکنش زا در فاصله ۲ سانتی متری از مخزن آند تعبیه شد تا تداخل یون های مهاجر با این دیواره و بازده احیای کروم به بیشترین مقدار خود برسد. با مشاهده نتایج به دست آمده از آزمایش ۲ و پایین بودن بازده حذف (استخراج کروم) از خاک آلوده تلاش شد تا اثر کنترل pH در مخازن آند و کاتد نیز مورد بررسی قرار گیرد. با توجه به مطالعات اندک انجام گرفته در زمینه کنترل pH مخازن در آزمایش الکتروکینتیک (۱۹، ۲۰ و ۳۱) و عدم گزارش pH بهینه در مورد حذف کروم از خاک، میزان pH مخازن براساس مطالعات قبلی انجام گرفته، نتایج آزمایش های ۱ و ۲ در عدد ۶/۳ ثابت نگه داشته شد. دلایل انتخاب این عدد را می توان به صورت زیر خلاصه نمود:

۱- از آن جایی که محیط های با pH بازی باعث افزایش دفع سطحی کروم شش ظرفیتی Cr(VI) از خاک رس می شود (۱۹) پس می توان نتیجه گرفت که با فراهم آوردن محیط بازی در داخل نمونه به وسیله جلوگیری از افت pH در سلول آند بازده خروج کروم شش ظرفیتی Cr(VI) از خاک افزایش پیدا خواهد کرد.

۲- عکس مورد بالا در مورد کاتیون کروم سه ظرفیتی Cr(III) صادق خواهد بود. به نحوی که با کاهش pH محیط پتانسیل رسوب کروم سه ظرفیتی Cr(III) به

با گذشت زمان و کاهش هدایت الکتریکی خاک، کاهش شدت جریان اعمالی به خاک به وقوع می پیوندد. این کاهش جریان به علت افزایش مقاومت الکتریکی خاک تا انتهای زمان آزمایش مشاهده می شود. چنین روندی در دیگر تحقیقات صورت گرفته نیز مشاهده شده است. این کاهش در هدایت الکتریکی را می توان در نتیجه رسوب یون های موجود در خاک در نزدیکی کاتد و آند دانست. همان طور که از شکل پیداست با تعبیه دیواره واکنش زا در نمونه خاک میزان چگالی عبوری از خاک کاهش می یابد. از آن جایی که در این فرآیند احیای کروم شش به کروم سه ظرفیتی و رسوب آن در طول نمونه اتفاق می افتد، افت شدت جریان قابل ملاحظه تر خواهد بود. در آزمایش ۳ و با کنترل pH مخازن شاهد آن هستیم که بعد از شروع آزمایش افت جریان متوقف شده و شدت جریان اعمالی به خاک روند رو به رشدی به خود می گیرد. با افزایش جریان میزان انرژی مصرفی نیز افزایش یافته و بازده حذف نسبت به آزمایش ۲ بیشتر خواهد شد.

با اعمال گرادیان الکتریکی در امتداد یک توده خاک رس اشباع، بارهای مثبت به سمت قطب منفی (کاتد) و بارهای منفی به سمت قطب مثبت (آند) جذب می شوند. از آن جا که تعدادی بار مثبت اضافی بر روی سطح باردار خاک وجود دارند و به سمت قطب منفی حرکت می کنند، شاهد حرکت آب در اثر نیروی اصطکاک با این ذرات و در جهت مشابه خواهیم بود.

۵۴۰ نانومتر توسط دستگاه اسپکتوفتومتر HACH DR 4000U به دست می آید (۲۹). غلظت کروم کل نیز به وسیله دستگاه جذب اتمی Buck scientific 210VGP تعیین گردید. میزان اختلاف بین کروم کل و کروم شش ظرفیتی، میزان کروم سه ظرفیتی موجود در محلول را نشان می دهد. غلظت کروم کل موجود در خاک از طریق استخراج اسیدی تعیین می گردد. در این روش به نمونه های خاک تغلیظ شده با تیزاب، اسید پرکلریک اضافه شده و تا پایان مدت استخراج در حدود ۸۰-۶۰ درجه سانتی گراد حرارت داده می شود.

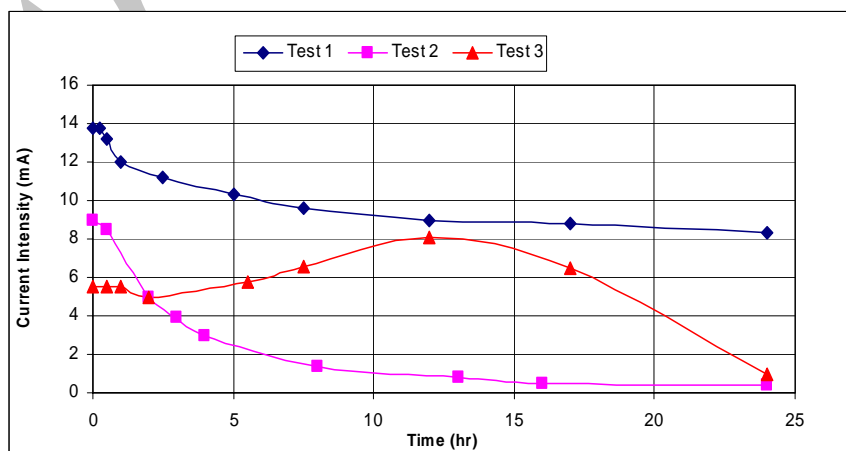
غلظت کروم شش ظرفیتی Cr(VI) موجود در نمونه های خاک با استفاده از روش استخراج بازی و براساس SW846-3060A (۳۰) انجام می گیرد. در این فرآیند نمونه های خاک در محلول $0.28M Na_2CO_3/0.5M NaOH$ به مدت ۱ ساعت و در دمای ۹۵-۹۰ درجه سانتی گراد حرارت می بیند. میزان غلظت کروم سه ظرفیتی Cr(III) نیز از تفاوت دو غلظت کروم کل و کروم شش ظرفیتی Cr(VI) به دست می آید.

یافته ها

۱- شدت جریان اعمالی و ضریب نفوذ پذیری

الکترواسمز

به محض اعمال پتانسیل ۲ ولت بر سانتی متر شاهد اعمال جریان الکتریکی به نمونه های خاک هستیم (نمودار ۱).



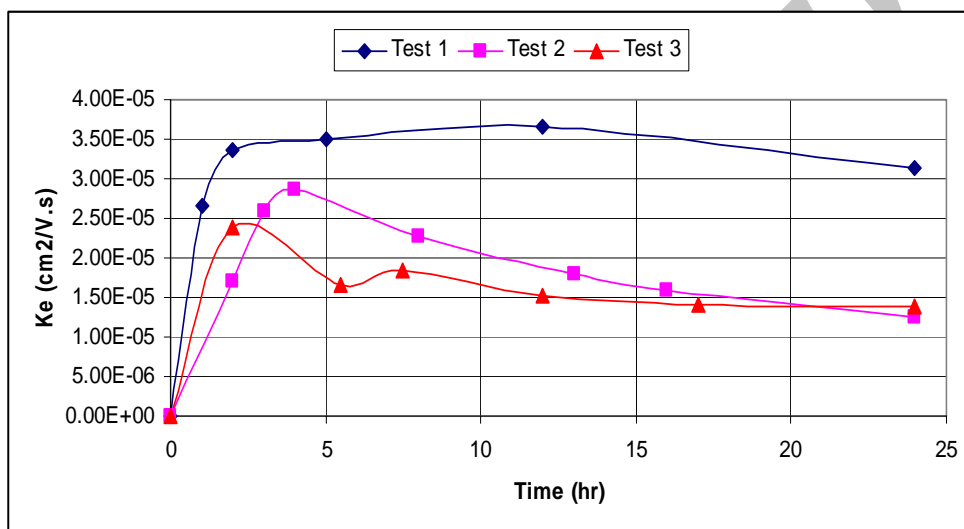
نمودار ۱- تغییرات شدت جریان نسبت به زمان در مدت انجام آزمایش

در نمودار ۲ ضریب نفوذ پذیری اندازه گیری شده در طول زمان آزمایش براساس رابطه ۴ محاسبه شده و رسم گردیده است.

$$K_e = Q_e / (i_e \times A) \quad (۴)$$

که Q_e میزان جریان الکترواسمز (mL/d)، i_e گرادیان الکتریکی (V/cm) و A سطح مقطع نمونه (cm^2) است.

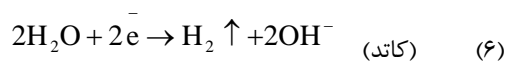
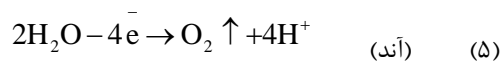
این جریان را جریان الکترواسمز می نامند. لازم به ذکر است که چنین جریانی به طرف قطب مثبت نیز وجود دارد، اما چون کوچک تر از حالت قبل است پدیده غالب نخواهد بود. در سلسله آزمایش ها انجام گرفته، حجم جریان الکترواسمز به منظور محاسبه ضریب نفوذ پذیری الکترواسمز در مخزن کاتد در طول زمان انجام آزمایش اندازه گیری گردید. از آن جایی که حجم جریان الکترواسمز رابطه مستقیمی با شدت جریان اعمالی به خاک دارد می توان نتیجه گرفت که با گذر زمان و افزایش مقاومت الکتریکی خاک حجم جریان نیز کاهش یابد.



نمودار ۲- تغییرات ضریب نفوذپذیری الکترواسمز نسبت به زمان در مدت انجام آزمایش

کاهش pH و خاک نزدیک کاتد با افزایش pH مواجه خواهند شد.

جهت ثابت نگه داشتن pH سیال داخل آند و کاتد در آزمایش ۳، از محلول بافر قوی ساخته شده با ترکیب $0.1\text{MNaH}_2\text{PO}_4/0.1\text{MNaOH}$ استفاده شد. لازم به ذکر است که در آزمایش ۳ نیز pH مخازن به طور مستمر اندازه گیری گردید، اما به علت پایین بودن شدت جریان عبوری تغییری در pH مخازن مشاهده نشد.



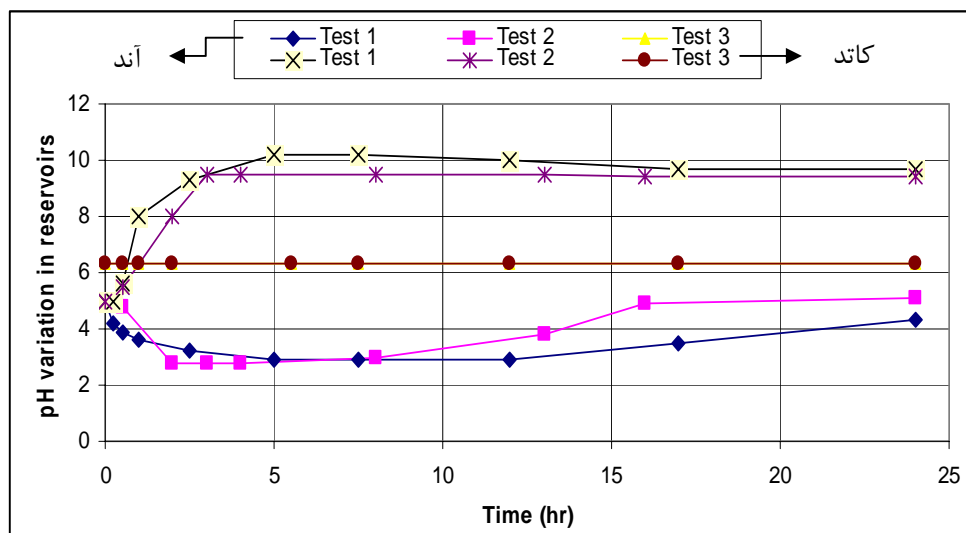
لازم به ذکر است که مقادیر ضریب نفوذ پذیری الکترواسمز محاسبه شده تطابق خوبی با اعداد گزارش شده در ادبیات فنی دارند ($1 \times 10^{-7} - 4 \times 10^{-5} \text{Cm}^2/\text{V.s}$).

۲- تغییرات pH در مخازن آند و کاتد و نمونه خاک

با شروع آزمایش و برقرار شدن جریان الکتریکی، پدیده الکترولیز در مخازن آند و کاتد اتفاق می افتد. در سلول آند اکسیداسیون رخ داده و pH محیط به مرور اسیدی می شود، این در حالی است که در مخزن کاتد شاهد پدیده احیاء و بازی شدن محیط هستیم. جبهه های ایجاد شده در مخازن به سمت قطب های مخالف حرکت کرده و pH اولیه خاک را تحت تاثیر قرار می دهد، به نحوی که خاک مجاور سلول آند با

و نمونه ها به نسبت ۱ به ۱ و اندازه گیری محلول حاصل تعیین گردید (EPA-SW846).

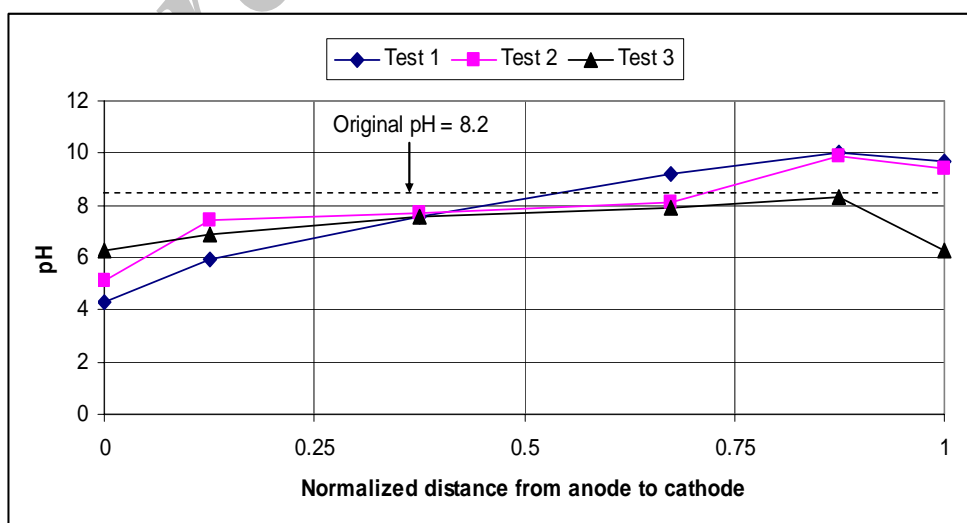
در نمودارهای ۳ و ۴ روند تغییرات pH در مخازن آند و کاتد در طول مدت انجام آزمایش و پروفیل pH خاک پس از انجام آزمایش آورده شده است. pH خاک از طریق ترکیب آب مقطر



نمودار ۳- تغییرات pH مخازن آند و کاتد در مدت انجام آزمایش

کاهش غلظت آن ها جستجو کرد. اگر چه کاهش شدت جریان اعمالی به خاک و عدم تولید یون های یادشده نیز از دلایل تاثیر گذار می تواند باشد. براساس نمودار ۴ پیداست با کنترل pH در مخازن پروفایل تغییرات pH در نزدیکی مخزن کاتد نسبت به آزمایش ۲ کاهش یافته است، اگر چه این تغییر در نزدیکی مخزن آند چشمگیر نمی باشد.

همان طور که از نمودار ۳ پیدا است، با شروع آزمایش های ۱ و ۲ و الکترولیز سیال موجود در مخازن (آب مقطر) pH مخزن کاتد افزایش یافته و pH مخزن آند کاهش می یابد. اگر چه در ادامه آزمایش روند بر عکس شده و مقداری به pH آند اضافه شده و از pH کاتد کاسته می شود. دلیل این امر را می توان در حرکت یون های H^+ و OH^- موجود در مخازن و



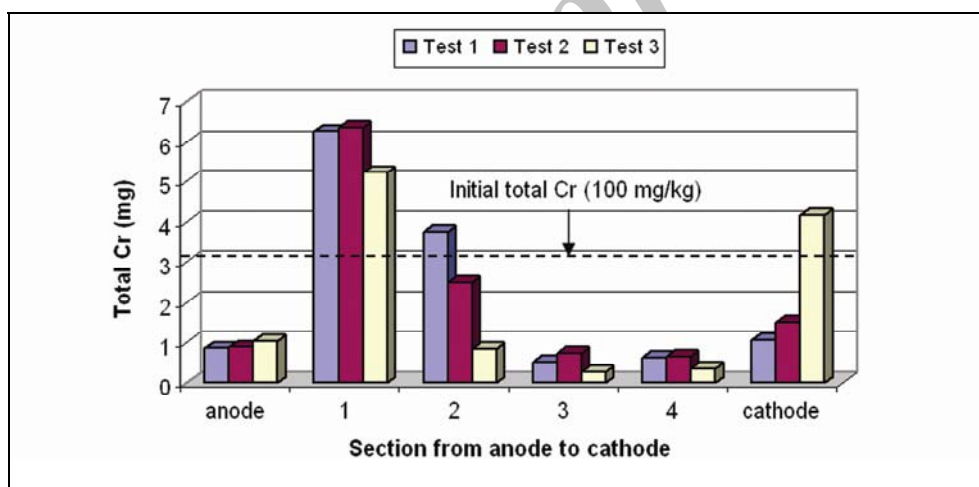
نمودار ۴- تغییرات pH خاک در طول نمونه بعد از انجام آزمایش

کروم شش ظرفیتی به سمت قطب آند حرکت کرده و در نزدیکی مخزن آند با نانو آهن موجود در دیواره واکنش زا واکنش داده و به کروم سه ظرفیتی تبدیل می شود. با تبدیل کروم شش به کروم سه ظرفیتی روند و جهت حرکت یون ها بر عکس شده و شاهد حرکت یون کروم سه ظرفیتی به سمت قطب منفی هستیم. این یون در نزدیکی مخزن کاتد و به علت شرایط بازی محیط رسوب کرده و بازده حذف را به میزان زیادی کاهش می دهد. بازده کلی مد نظر در این آزمایش ها را می توان به دو دسته زیر طبقه بندی نمود:

- ۱- بازده روش در احیای کروم شش به کروم سه ظرفیتی و کاهش سمیت آن
- ۲- بازده روش در استخراج کروم از خاک آلوده

۳- تغییرات غلظت کروم در مخازن آند و کاتد و در طول نمونه خاک :

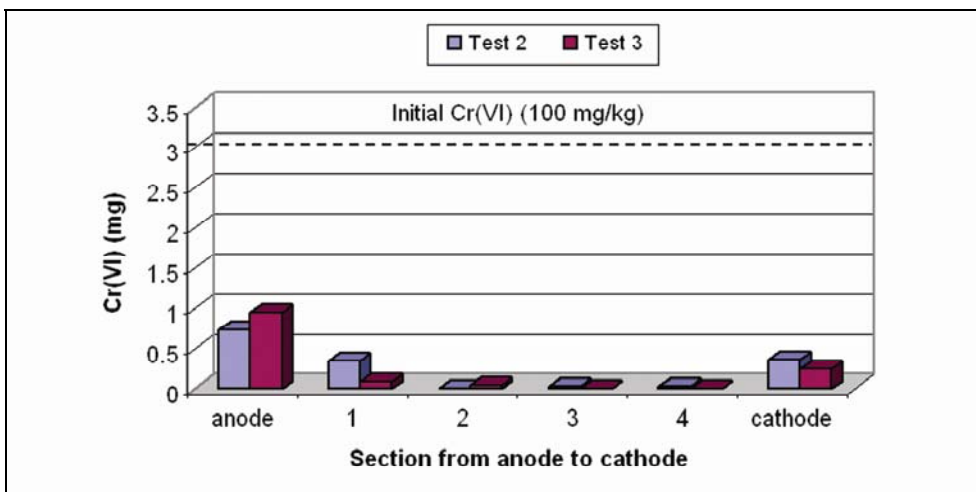
در نمودارهای ۵، ۶ و ۷ نحوه توزیع کروم کل، کروم شش و کروم سه ظرفیتی در طول نمونه خاک و در مخازن آند و کاتد رسم شده است. پدیده مهاجرت یونی را می توان سازوکار غالب در حذف فلزات سنگین از جمله کروم از خاک های رسی دانست. در این سازوکار یون های موجود در خاک به سمت قطب های مخالف حرکت می کنند. در اکثر مطالعات انجام گرفته حرکت یون آنیون کروم شش ظرفیتی $Cr(VI)$ به سمت قطب آند گزارش شده است (۲۴-۱۷). از طرف دیگر یون کاتیون کروم سه ظرفیتی نیز در اثر مهاجرت یونی به سمت قطب منفی حرکت می کند. در آزمایش هایی که تعبیه دیواره واکنش را در نمونه خاک صورت می گیرد، ابتدا یون های آنیون



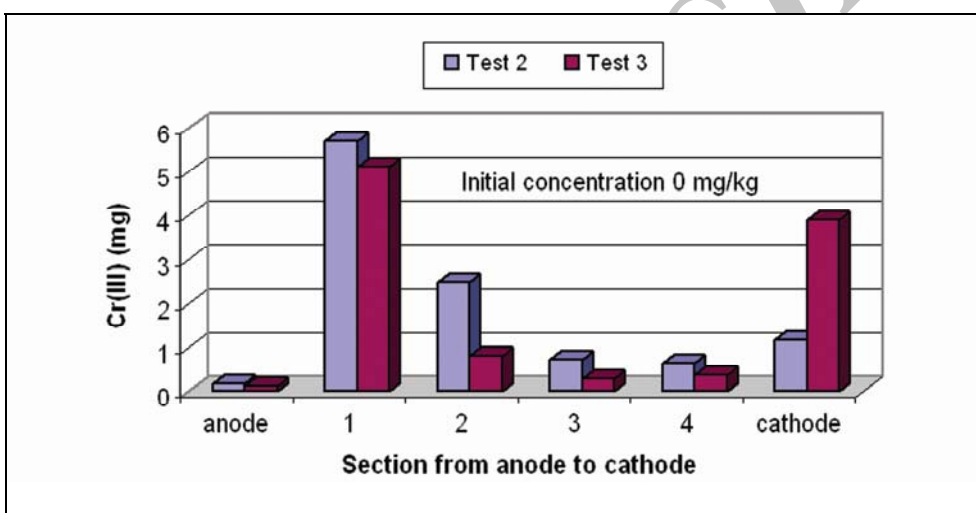
نمودار ۵- توزیع کروم کل در مخازن و طول نمونه خاک پس از انجام آزمایش

دارای اهمیت بوده است و در این خصوص قوانینی تدوین گردیده است.

همان طور که در نمودار ۴ مشخص است صدای ناشی از منابع آلاینده مخصوصاً خودروها برای بسیاری از کشورها



نمودار ۶- توزیع کروم شش ظرفیتی Cr(VI) در مخازن و طول نمونه پس از انجام آزمایش



نمودار ۷- توزیع کروم سه ظرفیتی Cr(III) در مخازن و طول نمونه پس از انجام آزمایش

آزمایش ۲ افزایش قابل توجهی داشته است، اگر چه میزان احیای کروم شش ظرفیتی تغییر زیادی نداشته است. پس می توان گفت که کنترل pH مخازن روش قابل قبولی در افزایش بازده استخراج خواهد بود (جدول ۳).

۴- انرژی مصرفی

میزان انرژی مصرفی به ازای واحد حجم خاک از رابطه زیر به دست می آید:

$$E_u = \frac{1}{V_s} \int V I dt \quad (7)$$

همان طور که از نمودارها پیداست اکثر کروم شش ظرفیتی موجود در خاک به سمت قطب آند حرکت کرده و بخش اعظم آن پس از احیا به کروم سه ظرفیتی در نیمه نزدیک به قطب آند رسوب کرده است. از آن جایی که خاک مورد استفاده عاری از مواد آلی و Fe(II) است، پس می توان انتظار داشت که در آزمایش پایه فرآیند احیاء به وقوع نپیوندد.

براساس نتایج به دست آمده قسمت عمده کروم شش ظرفیتی Cr(VI) موجود در خاک به کروم سه ظرفیتی Cr(III) احیاء شده است و روش انتخاب عملکرد خوبی در کاهش سمیت خاک آلوده دارد. در آزمایش با کنترل pH، میزان کروم سه ظرفیتی Cr(III) در مخزن کاتد نسبت به

جدول ۳- نتایج نهایی آزمایش ها

شماره آزمایش	Total reduction(%)	Removal efficiency(%)	Power consumption (Kwh/m ³)	Mass balance(%)
۱	-	۱۴/۷۸	۳۵/۹	۱۰۳/۱۱
۲	۸۸	۱۹	۶/۷	۹۸
۳	۸۹/۳	۴۲	۲۴/۵	۹۶/۵۱

این اساس و با اطلاعات به دست آمده از این تحقیق می توان نتیجه گیری کرد که اگر چه بازده احیای به دست آمده از این روش از درصد قابل قبولی برخوردار است، ولی با توجه به پایین بودن غلظت آلاینده و نوع خاک نمی توان انتظار بالایی در استخراج کروم از خاک داشت.

بحث و نتیجه گیری

در این مطالعه تاثیر عملکرد دو پدیده الکتروکینتیک و نانو ذرات آهن به عنوان دیواره واکنش زا در تصفیه خاک رس آلوده به کروم شش ظرفیتی Cr(VI) مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج به دست آمده از این مطالعه را می توان به صورت زیر خلاصه نمود:

- ۱- ترکیب هم زمان الکتروکینتیک و نانو ذرات آهن به عنوان دیواره واکنش زا تاثیر به سزایی در احیای کروم شش Cr(VI) به کروم سه ظرفیتی Cr(III) و در نتیجه کاهش سمیت خاک دارد.
- ۲- براساس نتایج به دست آمده میزان بازده استخراج در غلظت های پایین آلاینده قابل توجه نمی باشد.
- ۳- غلظت آلاینده تاثیر به سزایی در تعیین بازده حذف به روش الکتروکینتیک ایفا می کند.
- ۴- کنترل pH در مخازن آند و کاتد روشی مناسب برای افزایش بازده روش پیشنهادی می باشد.

که E_u میزان انرژی مصرفی در واحد حجم خاک V_s , $(W.h/m^3)$ حجم نمونه خاک V , ولتاژ اعمالی، I شدت جریان اعمالی و t زمان گذشته از شروع آزمایش (hr) است. میزان انرژی مصرفی برای آزمایش های انجام یافته در نتایج نهایی جدول ۳ آورده شده است.

نتایج نهایی

در جدول ۳ نتایج کلی تمامی آزمایش های صورت گرفته آمده است. با رجوع به این جدول، دید کافی در مورد بازده روش ها در زمینه حذف و احیای کروم شش ظرفیتی به دست خواهد آمد. براساس نتایج به دست آمده می توان به این نتیجه رسید که با تعبیه دیواره واکنش زا بازده قابل قبولی از احیای کروم به دست خواهد آمد. در آزمایش با کنترل pH مشاهده می شود که میزان انرژی مصرفی به میزان قابل ملاحظه ای افزایش یافته که منتج به افزایش بازده استخراج کروم از خاک شده است.

تنها مطالعات انجام گرفته در زمینه ترکیب الکتروکینتیک و ZVI در رفع آلودگی از خاک آلوده به کروم Cr(VI) در سال های ۲۰۰۶ و ۲۰۰۷ (در مقیاس آزمایشگاهی) توسط Weng و همکاران (۲ و ۳) انجام گرفته است. این رشته از مطالعات در تعیین بازده حذف و احیای کروم شش ظرفیتی با غلظت های متوسط (۱۱۵۰ میلی گرم بر کیلوگرم) و بالا (۲۴۵۰ میلی گرم بر کیلوگرم) صورت پذیرفته است. در مورد غلظت متوسط بیشترین بازده احیاء و استخراج کروم به ترتیب ۱۰۰ و ۷۰٪ گزارش شده است. در مورد غلظت بالای کروم این اعداد به ترتیب ۸۵ و ۹۲٪ بوده اند. بر

- 118(11), pp.1837-1852
- منابع
9. Ho, V.S., 1999. The lasagna technology for in-situ soil remediation: small field test. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 33(7), pp.1086-1091
 10. Weng, C.H., Yaun, C., Tu, H.H., 2003. Removal of trichloroethylene fro clay soil by series-electrokinetic process. *Practical Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, Vol. 7(1), pp.25-30
 11. Coletta, T.F., Bruell, C.F., Ryan, D.K., 1997. Cation-enhance removal of lead from kaolinite by electrokinetics. *Environ. Eng.*, Vol. 123(12), pp.1227-1233
 12. Sah, J.G., Lin, L.Y., 2000. Electrokinetic study on copper contaminated soil. *J. Environ. Sci. Health*, Vol. 35(7), pp.1117-1139.
 13. Haran, B.S., Popov, B.N., Zheng, G., White, R.E., 1996. Development of a new electrokinetic technique for decontamination of hexavalent chromium from low surface charged soils. *Environ. Prog.*, Vol. 15(3), pp.166-172
 14. Bala, S.H., Popov, B.N., Zheng, G., White, R.E., 1997. Mathematical modeling of hexavalent chromium decontamination from low surface charged soils. *J. Hazard. Mater.*, Vol. pp.55, 295-304.
 15. Reddy, K. R., Xu, C.Y., Chinthamreddy, S., 2001. Assessment of electrokinetic removal of heavy metals from soils by sequential extraction analysis. *J. Hazard. Mater.*, Vol. B84, pp.279-296.
 16. Reddy, K.R., Chinthamreddy, S. 2003. Effect of initial form of chromium on electrokinetic remediation in clays. *Adv. Environ. Res.*, Vol. 7, pp.353-
 1. Stepniewska, Z., Bucior, K., 2001. Chromium contamination of soils, water, and plants in the vicinity of a tannery water lagoon. *Environ. Geochem. Health*, Vol. 23(3), pp.241-245.
 2. Weng, C.H., Lin, Y.T., Kao, C.M., 2007. Enhancement of electrokinetic remediation of hyper-Cr(VI) contaminated clay by zero-valent iron. *J. Hazardous Materials*, Vol. 149(2), pp.292-302.
 3. Weng, C.H., Lin, Y.T., Chu, S.H., Yuan, C., 2006. Laboratory-scale evaluation of Cr(VI) removal from clay by electrokinetics incorporated with Fe(0) barrier. *Practical Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, Vol. 10(3), pp.171-178
 4. He, Y.T., Trania, S.J., 2005. Cr (VI) reduction and immobilization by magnetic under alkaline pH conditions. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 39(12), pp.4499-4504
 5. James, B., 2001. Remediation by reduction strategies for chromate contaminated soils. *Environ. Geochem. Health*, Vol. 23(3), pp.175-179
 6. Smith, W.L., 2001. Hexavalent chromium reduction and precipitation by sulphate-reducing bacteria biofilms. *Environ. Geochem. Health*, Vol. 23(3), pp.297-300
 7. Alshwabkeh, A.N., Yeung, A.T., Bricka, M. R., 1999. Practical aspects of in-situ electrokinetic extraction. *J. Environ. Eng.* Vol. 125(1), pp.27-35
 8. Yalcin, B., Li, H., Gale, R.J., 1992. Phenol removal from kaolinite by electrokinetics. *J. Geotech. Eng.*, Vol.

24. Puls, R.W., Paul, C.J., Powell, R.M., 1999. The application of in-situ permeable reactive (zero-valent iron) barrier technology for the remediation of chromate contaminated groundwater: a field test. *Appl. Geochem*, Vol. 14(8), pp.989-1000.
25. Morrison, S.J., Metzler, D.R., Carpenter, C.E., 2001. Uranium precipitation in a permeable reactive barrier by progressive irreversible dissolution of Zero-valent iron. *Environ. Sci. Tech*, Vol. 35(2), pp.385-390.
26. Philips, D.H., Watson, D.B., Roh, Y., Gu, B., 2003. Mineralogical characteristics and transformations during long-term operation of a zero-valent iron reactive barrier. *J. Environ. Qual*, Vol. 32, pp.2033-2045.
27. Kamolpornwjit, W., Liang, L., Moline, G.R., Hart, T., West, O.R., 2004. Identification and qualification of mineral precipitation in Fe₀ fillings from a column study. *Environ. Sci. Technol*, Vol. 38(21), pp.5757-5765.
28. Wilkin, R.T., Su, C., Ford, R.J., Paul, C.J., 2005. Chromium removal processes during groundwater remediation by a zero-valent iron permeable reactive barrier. *Environ. Sci. Technol*, Vol. 39(12), pp.4599-4605
29. United State Environmental Agency (USEPA). 1992. Chromium hexavalent: SW-846, Test method for evaluation solid wastes physical/chemical methods, 7196A1-7196A6.
30. United State Environmental Agency (USEPA). 1996. Alkaline digestion for hexavalent chromium: SW-846, Test method for evaluation solid wastes 365.
17. Sanjay, K., Arora, A., Shekhar, R., Das, P., 2003. Electroremediation of chromium contaminated soils : Kinetics and energy efficiency, *Colloids surface. Physicochem. Eng*, Vol. 222, pp.253-259.
18. Weng, C.H., Huang, C.P., 2004. Preliminary study on treatment of soil enriched in chromate ore processing residue by electrokinetics. *Practical Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, Vol. 8(2), pp.67-72.
19. Swada, K., Mori, K., Tanaka, S., 2004. Removal of chromium from contaminated soil by electrokinetic remediation. *Waste. Manage*, Vol. 24(5), pp.483-490.
20. Gent, S.B., Bricka, R.M., Alshwabkeh, A.N., Larson, S.L., 2004. Bench and field scale evaluation of chromium and cadmium extraction by by electrokinetics. *J. Hazard. Mater*, Vol. 110, pp.53-62.
21. Chang, J.H., Cheng, S.F., 2006. The remediation performance of a specific electrokinetics integrated with zero-valent metals for perchlorethylene contaminated soils. *J. Hazard. Mater*. Vol. B131, pp.153-162.
22. Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Jambor, J.L., 1997. In-situ remediation of Cr(VI) contaminated groundwater using permeable reactive barrier walls: laboratory study. *Environ. Sci. Technol*, Vol. 31(12), pp.3348-3357.
23. Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Benner, S.G., McRae, C.W.T., Bennet, T.A., Puls, R.W., 2000. Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers. *J. Contam. Hydrol*, Vol. 45, pp.123-137.

of Cr (III) from clay soils by electrokinetics. Environ. Geochem. Health, Vol. 23(3), pp.281-285.

physical/chemical methods, 3060A1-3060A15.

31. Weng, C.H., Yuan, C., 2003. Removal

Archive of SID