

بررسی بازدهی روش الکتروکینتیک در حذف جیوه از خاک رس آلوده

آرش کیایی^۱

محمد رضا توکلی محمدی^{۲*}

mr.tavakolimohammadi@modares.ac.ir

احمد خدادادی^۳

تاریخ پذیرش: ۹۰/۸/۲۲

تاریخ دریافت: ۹۰/۴/۱۸

چکیده

زمینه و هدف: به روش احیای خاک‌های آلوده با استفاده از میدان الکتریکی، الکتروکینتیک گفته می‌شود که بیشتر برای آلاینده زدایی فلزات سنگین، آنیون‌ها و ترکیبات آلی قطبی از خاک استفاده می‌شود. در این مطالعه به بررسی بازدهی حذف جیوه از خاک رس (با نسبت وزنی کائولن به ماسه ۲ به ۱) با اعمال این روش و تعیین شرایط حذف بهینه پرداخته شده است. کائولن به علت جذب شدید آلاینده و شبیه سازی مناسب سایت آلوده، شرایط مناسبی برای ارزیابی بازدهی روش الکتروکینتیک فراهم می‌کند.

روش بررسی: در این تحقیق، غلظت جیوه کل خاک ۸۰۰ mg/kg و مدت زمان آزمایش‌ها ۳۲ روز در نظر گرفته شدند. آزمایش‌ها در دو گرادیان ولتاژ ۱ و ۱/۵ VDC/cm و به ازای به کارگیری محلول‌های ۰/۱ مول Na-EDTA، ۰/۱ و ۰/۴ مول KI و آب مقطر به عنوان کاتولیت انجام شدند.

بحث و نتیجه گیری: نتایج نشان دادند که بهترین بازدهی (۹۹/۰۳٪) زمانی به دست آمد که محلول ۰/۴ مول KI با گرادیان ولتاژ ۱ VDC/cm به کار گرفته شد. در ادامه پروفیل‌های جریان الکتریکی، pH مخازن کاتد و آند و pH، رطوبت و هدایت الکتریکی خاک ترسیم شدند و مورد بحث قرار گرفتند.

واژه‌های کلیدی: پالایش الکتروکینتیک، خاک آلوده، جیوه، KI، Na-EDTA

۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد مهندسی عمران، دانشگاه تربیت مدرس.

۲- عضو هیات علمی جهاد دانشگاهی تربیت مدرس، پژوهشکده فرآوری مواد معدنی، تهران، * (مسئول مکاتبات)

۳- دانشیار مهندسی محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس.

مقدمه

فلزات سنگین از آلاینده های پایدار و بادوام محیط زیست به شمار می آیند، چون از بین نرفته و تجزیه نمی شوند. بنابراین اگرچه بسیاری از این فلزات برای حیات ضروری هستند، اما زمانی که مقدار آن‌ها از حد مجاز فراتر رود باعث تجمع زیستی‌شان در زنجیره غذایی شده و خطرات زیادی را به ویژه برای سلامت انسان‌ها به دنبال دارند (۱).

از میان چهار فلز سنگین جیوه، سرب، کادمیوم و آرسنیک که با توجه به حد مجاز پایین آن‌ها در محیط زیست، خطرناک-

ترین فلزات سنگین محسوب می شوند، جیوه تنها فلزی است که تجمع و تغلیظ آن در امتداد یک زنجیره غذایی به‌طور مسلم تایید شده است (۲). این خصیصه همراه با ویژگی هایی از قبیل سمیت بسیار بالا، قابلیت اختلال در اکوسیستم خاک و آلاینده‌گی بالای سفره های آب زیر زمینی، جیوه را به خطرناک-ترین فلز سنگین تبدیل کرده است (۳). مقادیر آمده در جداول (۱) و (۲) سمیت بالاتر جیوه را نسبت به سه عنصر مذکور نشان می دهد:

جدول ۱- استاندارد آب آشامیدنی برای فلزات سنگین بر حسب ppb (۴)

فلز	سازمان محیط زیست آمریکا	کانادا	سازمان بهداشت جهانی
جیوه	۲	۱	۱
آرسنیک	۲	۲۵	۱۰
کادمیوم	۵	۵	۵
سرب	۲۰	۱۰	۱۰

جدول (۲) استاندارد خروجی فاضلاب برای فلزات سنگین بر حسب ppb (۴)

فلز	تخلیه به آب های سطحی	تخلیه به چاه	مصارف کشاورزی و آبیاری
جیوه	ناچیز	ناچیز	ناچیز
آرسنیک	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
کادمیوم	۱۰۰	۱۰۰	۵۰
سرب	۱۰۰۰	۱۰۰۰	۱۰۰۰

از این رو، اگرچه از سالیان بسیار دور از اشکال مختلف جیوه (به علت ویژگی های جالب و منحصر به فردشان) در موارد مختلف استفاده شده است، ولی امروزه به علت وضع قوانین سختگیرانه

زیست محیطی، این ترکیبات در بسیاری از این کاربردها مطابق جدول (۳) جایگزین شده اند.

جدول (۳) گزینه های موجود برای جایگزینی با جیوه (۵)

کاربردها	جایگزین ها	قیمت نسبت به تکنولوژی حاضر
استفاده از سلول های جیوه برای تولید کلر، هیدروکسید سدیم، هیدروکسید پتاسیم	بهترین تکنولوژی در دسترس استفاده از سلول های غشایی می باشد	هزینه های سرمایه گذاری برای تبدیل به فرآیندهای دیگر قابل توجه است، اما برق و هزینه مواد اولیه برای فرآیند غشاء و فرآیندهای غشایی و نیز هزینه های دفع و انهدام به مراتب کمتر از فرآیند سلول جیوه می باشد.
آمالگام دندانپزشکی	در نتیجه پیشرفت های فن آوری در سال های اخیر، انواع جدیدتر مواد شامل گالیوم، سرامیک، پرسن، پلیمر، کامپوزیت و غیره جایگزین آمالگام جیوه به صورت تجاری شده است.	برخی جایگزین ها دارای هزینه تولید کمتر و برخی دارای هزینه تولید بالاتر از آمالگام جیوه هستند و نیز برخی دارای قابلیت کاربرد ساده تر و برخی مشکل تر هستند، اما هیچ کدام از آنها نیازمند داشتن سیستم ویژه تصفیه فاضلاب در مراکز دندانپزشکی نمی باشند.
باتری های اکسید جیوه و جیوه- روی	باتری های روی بدون جیوه جایگزین های مناسب می باشند اما هم چنان تا ۱۰ میلی گرم جیوه در آن ها استفاده می شود.	هزینه تولید این جایگزین ها از باتری های اکسید جیوه و جیوه- روی بیشتر می باشد، ولی در مقابل شهرداری ها از پرداخت هزینه های بالا جهت جمع آوری و انهدام تحت شرایط خاص معاف می گردند.
دیگر باتری ها	در حال حاضر اکثر باتری ها فاقد عناصر جیوه و کادمیم می باشند.	در کل هزینه تولید باتری های جدید بیشتر از باتری های حاوی جیوه و کادمیم می باشد، اما در دراز مدت و از نظر کاربرد بسیار بهتر و برتر از باتری های جیوه می باشد.

روش های گوناگونی برای پالایش جیوه به کار گرفته شده و یا در حال توسعه می باشد که برخی از آنها در جدول (۴) آمده است.

با وجود این، به دلیل فعالیت های گذشته و اخیر، مقادیر و اشکال متفاوتی از جیوه در محیط زیست انتشار یافته اند که می توانند انسان و اکولوژی را در معرض خطر قرار دهند. لذا

جدول (۴) انواع تکنولوژی های پالایش جیوه

انواع تکنولوژی های پالایش	زیر بخش ها	مراجع قابل استفاده
حفاری و تصفیه خارج از محل	جداسازی فیزیکی	(۷و۶)
	تصفیه گرمایی (حرارتی)	(۷، ۸، ۹ و ۱۰)
	تصفیه به روش هیدرومتالورژی	(۱۱)
باز یافت در محل	استخراج بخار از خاک به همراه حرارت دادن به خاک	(۱۲ و ۱۳)
	دیواره های واکنش پذیر تراوا	(۱۴ و ۱۵)
	شستشو در محل و استخراج	(۸ و ۱۴)
	جداسازی به روش الکتروکینتیک	(۷، ۱۶، ۱۷ و ۱۸)

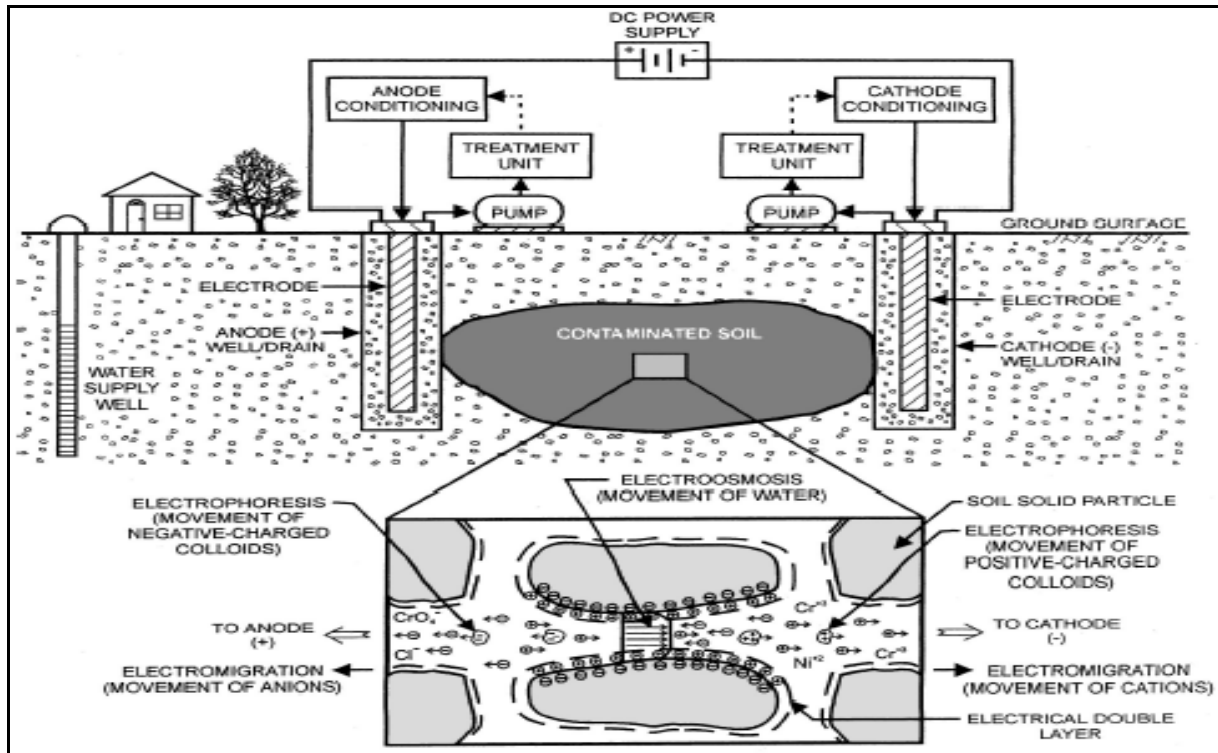
(۸)	تکنولوژی های پالایشی الکتروشیمیایی	محدود نگه داشتن
(۸)	سیستم های جداساز	
(۸)	پالایش توسط گیاهان	
(۱۹)	پالایش غیر فعال - نيزارها	
(۸)	پمپاژ و تصفيه	
(۱۴)	دیواره های ناتراوا، آب بندی سطوح و زهکش ها	
(۱۴و۸)	تثبیت و جامدسازی	
(۲۰)	اندود سازی رسوب	

فرآیند الکتروکینتیکی خاک، تجدید حیات الکتریکی، رفع آلودگی الکتروشیمیایی و احیای الکتریکی نیز از آن یاد می‌شود (۲۱). این روش به طور جزئی به وسیله Lageman توصیف شده است (۱۸). در این سیستم (شکل ۱)، به منظور اعمال چندین میلی آمپر بر هر سانتی متر مربع خاک بین الکترودها، از جریان مستقیم در حد کم استفاده می‌شود. بدین ترتیب پتانسیل الکتریکی به مقدار چند ولت بر سانتی متر خاک بین دو الکتروده اعمال می‌شود. برای عملکرد موثر این سیستم نیاز است که آب حفره ای خاک بتواند از پتانسیل الکتریکی بین الکترودها نگه داری کند (۲۲).

از میان تکنولوژی های موجود، روش‌هایی مانند حفاری و تصفیه خارج از محل خاک‌های آلوده و اقدامات محصور نگه داشتن، کاربرد گسترده‌ای دارند و به درستی درک شده اند، هر چند این روش‌ها اغلب دارای صرفه اقتصادی نیستند یا این‌که از لحاظ فنی آسان نمی‌باشند. در مقابل، روش های در محل اضطراری مانند دیواره های واکنش دهنده تراوا و شستشو ممکن است برای بسیاری از سایت های آلوده به جیوه مناسب تر باشند.

۲- اصول روش الکتروکینتیک

به فرآیند احیای خاک های آلوده با استفاده از میدان الکتریکی الکتروکینتیک گفته می‌شود که با عباراتی نظیر



شکل (۱) پالایش خاک به وسیله الکتروکینتیک (۲۳)

الکترودها، ترسیب یا هم رسوبی آلودگی در الکترودها یا تشکیل کمپلکس با رزین های تعویض یونی حذف شوند (۲۵).
 مطالعات صورت گرفته در زمینه پالایش خاک های آلوده به جیوه با این روش اندک می باشد. Cox در سال ۱۹۹۶ محلول شستشوی یداین (I_2) / یداید (I^-) قرار گرفته در کاتد را به منظور پالایش خاک های آلوده به HgS توسط این روش مورد بررسی قرار داد. هدف از این مطالعه، استفاده از محلول شستشوی برای اکسید کردن ترکیبات HgS در خاک بود. این عمل باعث می شد که جیوه به شکل کمپلکس محلول HgI_4^{2-} آزاد شود. سپس این کمپلکس آنیونی به سمت مخزن آند که در آن جا می توانست حذف شود، حرکت می کرد. نتایج بررسی های Cox نشان داد که به سبب حلالیت کم ترکیبات جیوه در بیشتر خاک های طبیعی، پالایش به روش الکتروکینتیک خاک های آلوده به جیوه مشکل است (۲۶). تحقیق دیگر صورت گرفته در این زمینه مرتبط با مطالعات انجام شده توسط Reddy و همکارانش در سال ۲۰۰۳ بود. آن ها نیز به بررسی حذف جیوه توسط محلول شستشوی KI روی دو نوع خاک

با اعمال جریان در سیستم خاک - آب در شرایط اشباع یا غیر اشباع نتایج زیر حاصل می شود:

۱. گونه های یونی موجود در آب حفره های خاک به سمت الکترودها با بار مخالف حرکت می کنند (پدیده مهاجرت الکتریکی).
۲. ذرات باردار موجود در آب حفره های خاک به سمت الکترودها با بار مخالف حرکت می کنند.
۳. توده آب به سمت کاتد حرکت می کند (پدیده الکترواسمز).
۴. واکنش الکترولیز در الکترودها رخ می دهد (۲۴).

ترکیب این پدیده ها، جابه جایی آلاینده های یونی به سمت الکترودها را نتیجه می دهد. جهت و میزان حرکت، به بار یون ها (هم بزرگی و هم نوع)، درجه جذب یون ها به ذرات خاک و مقدار سرعت جریان الکترواسمز بستگی دارد. آلاینده هایی که به الکترودها می رسند می توانند توسط استخراج آب موجود در خلل و فرج خاک در نزدیک الکترودها، جذب آلاینده ها روی

خاک در جدول (۵) آمده است. کاتولینیت نوعی رس است که علاوه بر ریز دانه بودن دارای خاصیت بافوری کم نیز می باشد و لذا شرایط مناسبی را از نظر سهولت فعالیت الکتروکینتیک فراهم می سازد. ماسه مورد استفاده نیز هم به صورت عبوری از الک شماره ۴۰ (۰/۴۲۰ میلی متر) و هم مانده روی الک شماره ۲۰۰ (۰/۰۷۵ میلی متر) بود که پس از قرار گرفتن در اسید سولفوریک ۲٪ به مدت ۲۴ ساعت، با آب شستشو داده شد. این خاک به طور مصنوعی به ۸۰۰ میلی گرم Hg (II) بر کیلوگرم خشک خاک آلوده شد.

کاتولین و glacial till پرداختند (۲۳). در این مطالعه، در راستای توسعه تحقیقات صورت گرفته در این زمینه، به بررسی میزان بازدهی حذف جیوه از خاک آلوده مصنوعی با این روش در حضور کاتولیت های آب مقطر، ۰/۱ مولار Na-EDTA، ۰/۱ مولار KI و ۰/۴ مولار KI پرداخته شده است.

۳- مواد و تجهیزات

۳-۱- خاک مورد استفاده

در این پژوهش از خاکی با نسبت وزنی ۲ به ۱ کاتولینیت به ماسه استفاده شده است. مشخصات فیزیکی و شیمیایی این

جدول (۵) مشخصات خاک مخلوط کاتولینیت و ماسه

۷/۹۲	pH	۲۵	رطوبت بهینه (%)	۶۵	حد روانی (%)
۷۶۸۰	هدایت الکتریکی (μS/cm)	۱/۶۲	دانسیته خشک خاک (g/cm ^۳)	۱۸	حد خمیری (%)

متر) می باشد. برای تخلیه گازهای اکسیژن و هیدروژن که به ترتیب در آند و کاتد تولید می شوند، در قسمت فوقانی محفظه ها و روی در هر سلول درجه های کوچکی تعبیه گردید. برای هر سلول نیز دو مخزن استوانه ای شکل با حجم بیش از ۷۰۰ CC در نظر گرفته شد که از طریق دو لوله پلاستیکی به سلول متصل شدند. این مخازن محل نگه داری محلول های آنولیت و کاتولیت می باشند. در هر مخزن، لوله سر ریز در جایی قرار داده شد که مقدار مایع درون مخزن استوانه ای دارای حجمی برابر ۷۰۰ میلی لیتر و ارتفاع ۱۰ سانتی متر باشد. به منظور جلوگیری از ورود دانه های خاک و یا ذرات جدا شده از الکترودها به سایر بخش ها، در حد فاصل بین محل نصب الکترودها و قسمت میانی، از یک لایه فیلتر از جنس فایبرگلاس به ضخامت ۱/۴ میلی متر و قطر منافذ ۶ میکرون استفاده شد. الکترودهای مصرفی در این پژوهش از جنس گرافیت با مقطع ۲۳ در ۱۵ و ارتفاع ۴۰ میلی متر بودند. هر الکتروده در یک محفظه آب بندی شده قرار داشت که یک سر آن به مخازن و طرف دیگر آن به خاک متصل بود. این الکترودها به وسیله سیمی از جنس مس با قطر ۳ میلی متر به منبع تغذیه متصل

۳-۲- مواد شیمیایی

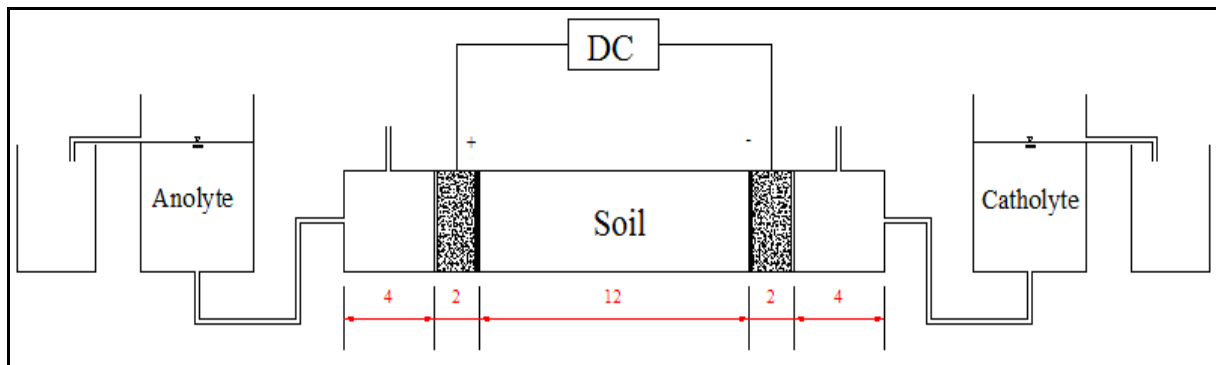
برای تولید خاک آلوده به جیوه از کلرید جیوه (HgCl_۲) استفاده شد. یکی از مواد استخراج کننده در مخزن، کاتد یدید پتاسیم (KI) بود که در دو غلظت ۰/۱ و ۰/۴ مولار به کار رفت. ماده استخراج کننده دیگر دی سدیم اتیلن دی آمین تترا استات (Na-EDTA) بود که با غلظت ۰/۱ مولار استفاده گردید. جهت شستشوی ماسه و سلول ها نیز اسیدهای سولفوریک و نیتریک به کار گرفته شد.

۲-۴- مشخصات پایلوت آزمایشگاهی

شکل (۲) سیستم مورد استفاده در این پژوهش را نشان می دهد. مطابق این شکل، چهار پایلوت از جنس پلکسی گلاس به شکل یک مکعب مستطیل با مقطع داخلی ۴ در ۴ سانتی متر و طول کل ۲۶/۴ سانتی متر ساخته شد. هر پایلوت از سه قسمت تشکیل شده است. قسمت میانی به طول ۱۲ سانتی متر، محل قرارگیری نمونه خاک متراکم شده و دو قسمت انتهایی نیز محل نصب الکترودها (به طول ۲ سانتی متر) و ذخیره الکترولیت ها (محلول های آنولیت و کاتولیت به طول ۴ سانتی

نخستین انتخاب شد. برای تامین میدان الکتریکی و سنجش ولتاژ و آمپراژ نیز به ترتیب از یک منبع تغذیه با جریان مستقیم و ولتاژ ثابت ۱۲ و ۱۸ ولت و یک مولتی متر بسیار دقیق دیجیتالی استفاده گردید.

شدند. دانسیته جریان به کار گرفته شده در این تحقیق ۰/۵ ma/cm^2 بود که بر اساس بهترین نتایج مطالعات قبلی انتخاب گردید. گرادیان‌های ولتاژ اعمالی به خاک مورد آزمایش نیز ۱ و ۱/۵ VDC/cm بودند که اولی به سبب مناسب ذکر شدن در مطالعات قبلی و دومی جهت مقایسه با گرادیان ولتاژ



شکل (۲) سیستم مورد استفاده در آزمایش الکتروکینتیک

۴- نتایج و بحث

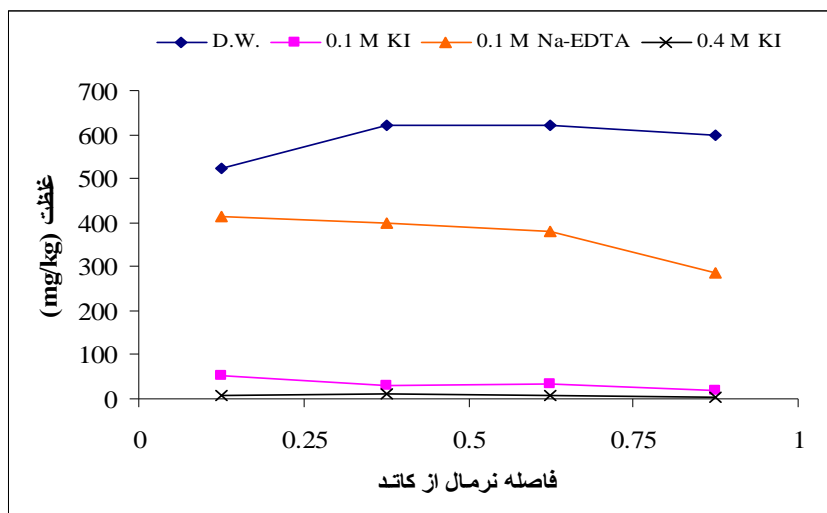
۴-۱- حذف جیوه

ذرات آن به راحتی قابلیت واچذبی نداشت و حذف آن از خاک به وسیله شستشو با آب میسر نبود. بنابراین کاهش غلظت جیوه در خاک بیانگر کارایی بالای فرایند الکتروکینتیک در حذف آلاینده بود.

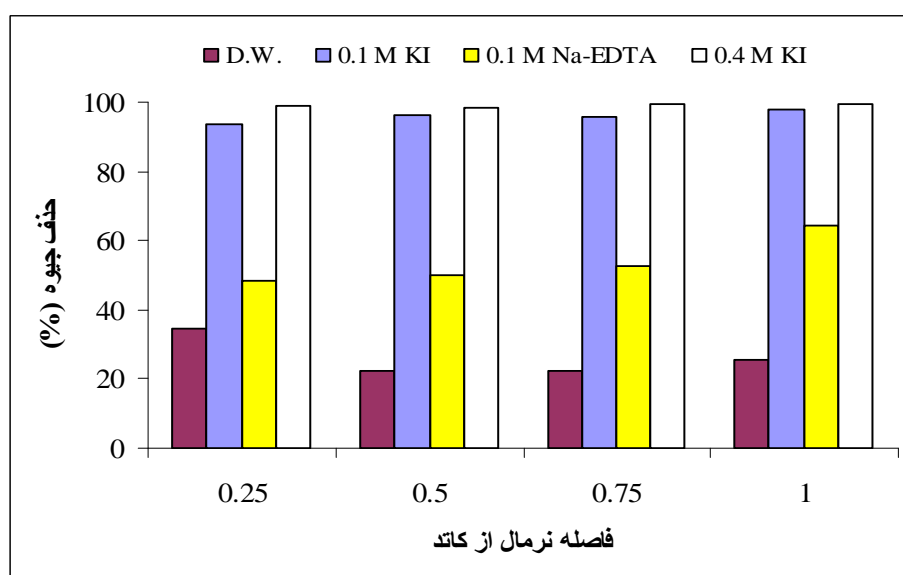
هدف از انجام این پژوهش، بررسی بازدهی حذف جیوه از خاک آلوده مصنوعی به روش الکتروکینتیک و تعیین شرایط حذف بهینه بود. از این رو برای بررسی میزان کارایی این روش در حذف جیوه از کائولینیت استفاده شد. کائولینیت نوعی رس است که دارای قابلیت زیادی برای جذب کاتیون‌هاست. هم چنین دانه های آن بسیار ریز بوده و سطح ویژه نسبتاً بالایی دارد. بنابراین آلاینده مورد آزمایش Hg(II) پیوندهای محکمی با سطح منفی آن تشکیل داده و به شدت جذب ذرات ریز آن شد. به عبارت دیگر آلاینده پس از جذب شدن به سطح

۴-۱-۱- در گرادیان ولتاژ ۱ VDC/cm

اشکال (۳) و (۴) به ترتیب غلظت باقیمانده جیوه و درصد حذف آن را از خاک آلوده مصنوعی پس از عملیات پالایش به روش الکتروکینتیک با اعمال ولتاژ ۱۲ ولت به دو سر سلول‌ها نشان می‌دهند.



شکل (۳) غلظت جیوه موجود در خاک آلوده مصنوعی با گرادیان ولتاژ ۱ VDC/cm



شکل (۴) درصد حذف جیوه از خاک آلوده مصنوعی با گرادیان ولتاژ ۱ VDC/cm

به عنوان کاتولیت بازدهی بین ۴۸ تا ۶۴ درصد به همراه داشت که بیشترین بازده متعلق به خاک نزدیک آند بود. $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ در اثر هیدرولیز به HY^{2-} ، H_2Y^{2-} و Y^{4-} تبدیل می‌شود و مقدار Y^{4-} در pH های بالاتر افزایش می‌یابد. در اثر ترکیب $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ با جیوه دو ظرفیتی و هیدرولیز شدن آن، ترکیبات HgHY^- ، HgHY^{2-} و HgY^{2-} تشکیل می‌شوند که درصد هر کدام از این ترکیبات به مقدار pH محیط بستگی دارد. در

از بررسی این نمودارها دریافت می‌شود که انجام این روش با استفاده از آب مقطر به عنوان شاهد در مخزن کاتد بازده نسبتاً کمی دارد. علت این امر حلالیت کم ترکیبات جیوه در بیشتر خاک‌ها می‌باشد. نتایج هم چنین نشان می‌دهند که به علت مثبت بودن بار جیوه (Hg^{2+})، راندمان حذف آن در خاک مجاور کاتد بیشتر می‌باشد.

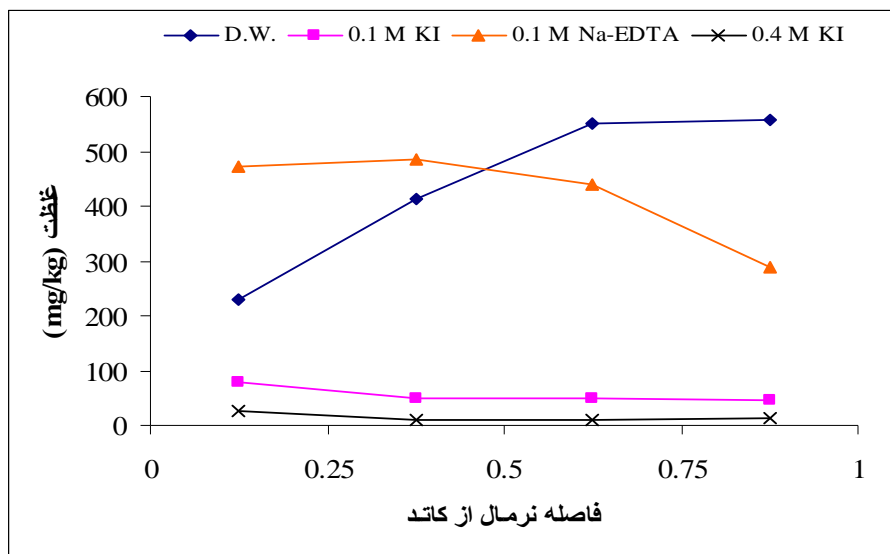
استفاده از محلول ۰/۱ مولار Na-EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$)

بود. این افزایش بازیابی به علت غلظت بالاتر یداید در پایلوت و افزایش احتمال ترکیب جیوه با آن بود. بدین ترتیب مقدار بیشتری از جیوه به فرم HgI_4^{2-} تبدیل شد و این امر افزایش راندمان حذف را به دنبال داشت. در این حالت نیز به علت بیشتر بودن نیروی جذب در نزدیکی آند (با بار مثبت)، راندمان حذف در نزدیکی آن بیشتر از دیگر قسمت‌ها بود.

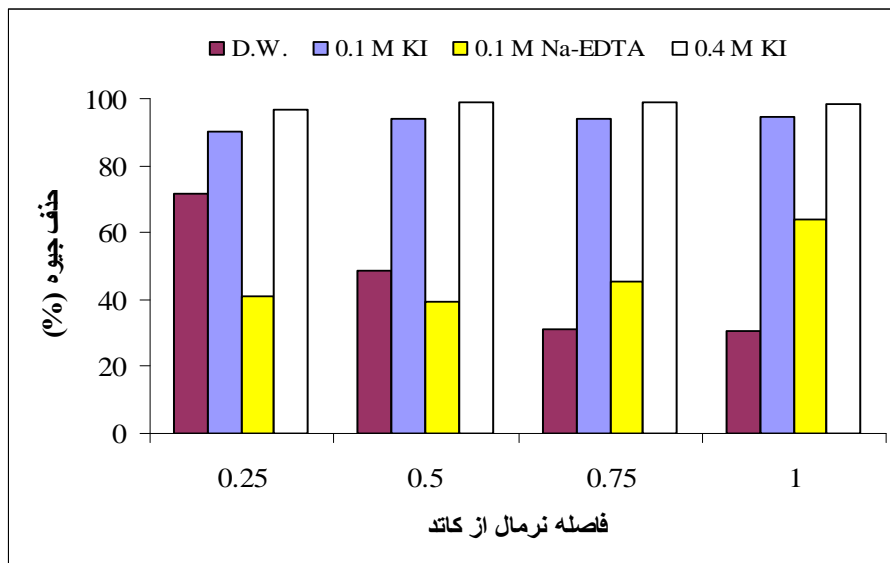
۴-۱-۲- در گرادیان ولتاژ ۱/۵ VDC/cm

اشکال (۵) و (۶) به ترتیب غلظت باقیمانده جیوه و درصد حذف آن را از خاک آلوده مصنوعی پس از عملیات پالایش به روش الکتروکینتیک با اعمال ولتاژ ۱۸ ولت به دو سر سلول‌ها نشان می‌دهند.

این پژوهش به علت پایین بودن pH خاک داخل سلول، بازدهی حذف جیوه چندان بالا نبود. هم‌چنین به دلیل مثبت بودن بار آند و منفی بودن بار مقداری از کمپلکس تشکیل شده، راندمان حذف در خاک نزدیک آند بالاتر از سایر قسمت‌ها بود. با استفاده از محلول ۰/۱ مولار KI در مخزن کاتد به عنوان کاتولیت، بازدهی بین ۹۳/۶۲ تا ۹۷/۶۲ درصد به دست آمد. نمک یدید پتاسیم (KI) در ترکیب با $Hg(II)$ کمپلکس پایدار HgI_4^{2-} را تشکیل داد و با حرکت به سمت آند (قطب مثبت) از خاک مورد پاک‌سازی قرار گرفته خارج شد. دستیابی به این راندمان بالا به علت حلالیت کامل کمپلکس HgI_4^{2-} در خاک برخلاف جیوه بود. در نتیجه با ورود یداید (I^-) به خاک جیوه از ماتریس خاک جدا شد و به سمت آند حرکت کرد. نتایج آزمایش‌های انجام شده با کاتولیت ۰/۴ مولار KI راندمان بهتری را نسبت به کاتولیت ۰/۱ مولار KI نشان داد. درصد حذف جیوه در این حالت بین ۹۸/۵۱ تا ۹۹/۵۵ درصد



شکل (۵) غلظت جیوه موجود در خاک آلوده مصنوعی با گرادیان ولتاژ ۱/۵ VDC/cm



شکل (۶) درصد حذف جیوه از خاک آلوده مصنوعی با گرادیان ولتاژ ۱/۵ VDC/cm

نمونه خاک در مجاورت آند به دست آمد. آزمایش های انجام شده با کاتولیت ۰/۴ مولار KI نیز منجر به حذف جیوه با راندمان های ۹۶/۷، ۹۹، ۹۸/۷ و ۹۸/۳ درصد به ترتیب از کاتد به سمت آند شدند.

۴-۱-۳- مقایسه نتایج حذف جیوه در گرادیان ولتاژ های

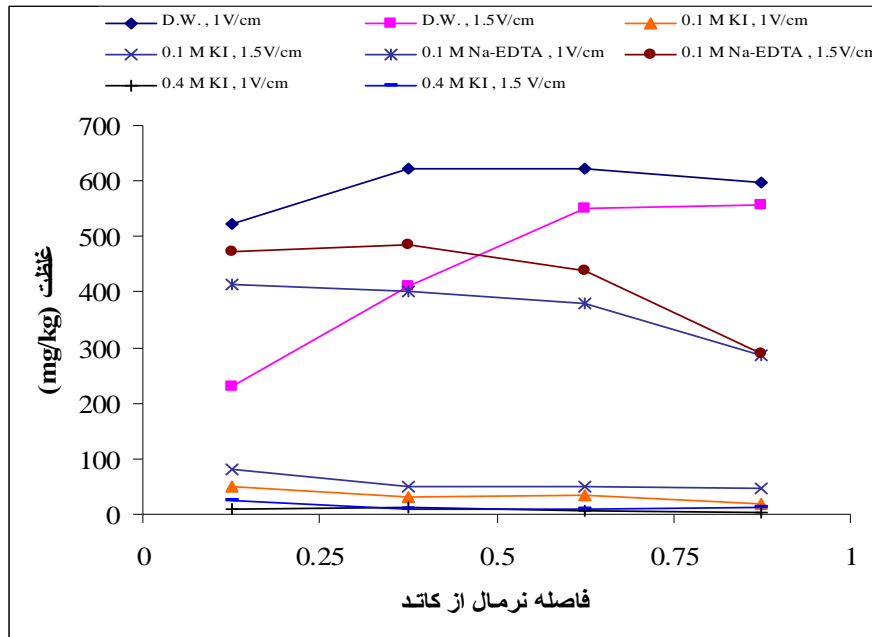
مختلف

در شکل (۷)، غلظت های جیوه موجود در خاک پس از عملیات پالایش با دو گرادیان ولتاژ ۱ و ۱/۵ VDC/cm مقایسه شده-اند. همان طور که ملاحظه می شود، در سه حالتی که کاتولیت مورد استفاده ۰/۱ M Na-EDTA، ۰/۱ M KI و ۰/۱ M KI بود، راندمان حذف در گرادیان ولتاژ ۱ VDC/cm نسبت به ۱/۵ VDC/cm بیشتر بود. هر چند در مورد سلول های شاهد که کاتولیت آن مانند آنولیت های آب مقطر بود، اعمال گرادیان ولتاژ ۱/۵ VDC/cm نتیجه و راندمان بهتری را نسبت به ۱ VDC/cm نشان داد.

راندمان های حذف (از کاتد به سمت آند) در سلول شماره یک که به عنوان شاهد مورد آزمایش قرار گرفت و محلول کاتولیت آن آب مقطر بود، به ترتیب ۷۱، ۴۹، ۳۱ و ۳۰ درصد بودند. به دلیل افزایش گرادیان اعمال شده به خاک (۱،۵ VDC/cm)، بازده ۷۱٪ برای نمونه خاک در مجاورت کاتد به دست آمد. هر چند بازده دو نمونه خاک در مجاورت آند به دلایل دور بودن از کاتد (قطب منفی) و حلالیت کم جیوه در آن ها پایین بود.

به کارگیری Na-EDTA به عنوان کاتولیت نیز بازده مناسبی به همراه نداشت. در این حالت، راندمان های حذف از کاتد به سمت آند به ترتیب برابر ۴۱، ۳۹، ۴۵ و ۶۴ درصد بودند. علت بیشتر بودن بازده خاک در نزدیکی آند، منفی بودن برخی از کلمپکس های تشکیل شده و نیروی جذب بیشتر در مجاورت قطب مثبت (آند) بود.

حذف جیوه با استفاده از محلول شستشوی ۰/۱ مولار KI و گرادیان ولتاژ ۱/۵ VDC/cm بازده بسیار خوبی داشت. راندمان های به دست آمده در قسمت های مختلف خاک، بین ۹۰ تا ۹۴ درصد متغیر بودند. در این حالت نیز به علت بیشتر بودن نیروی جذب یون ها در نزدیکی آند، بهترین راندمان برای

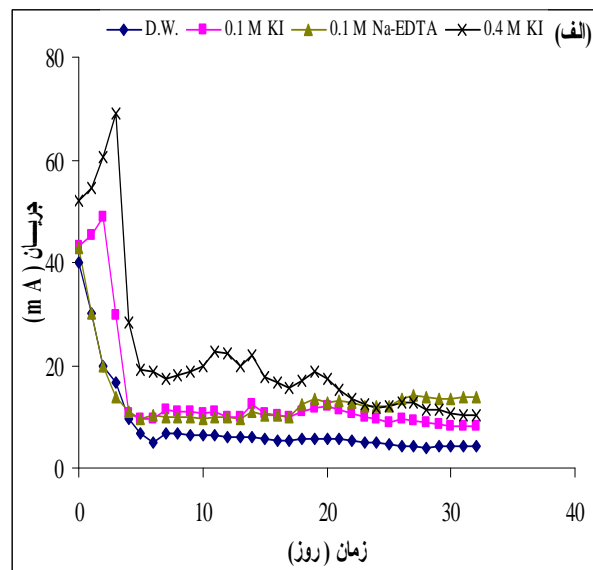
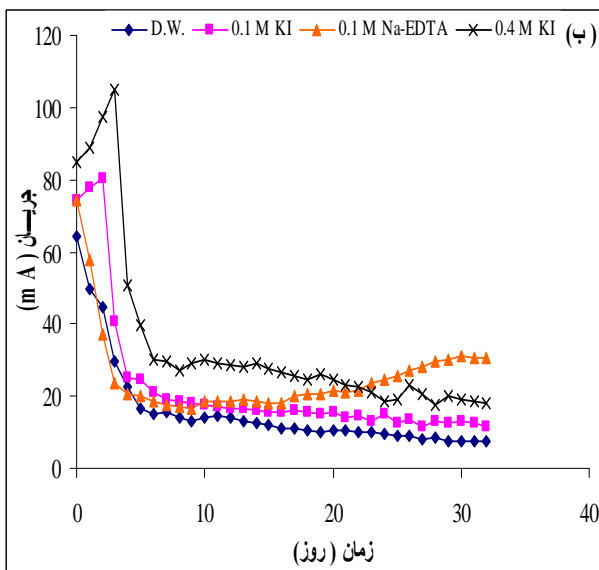


شکل (۷) مقایسه بین دو گرادیان ولتاژ گوناگون در تصفیه خاک آلوده مصنوعی

۴-۲- تغییرات جریان عبوری از خاک

در آزمایش های انجام گرفته با محلول ۰/۱ و ۰/۴ مولار KI، ابتدا جریان سیر صعودی داشت ولی پس از گذشت ۲ تا ۳ روز جریان افت شدیدی پیدا کرد و پس از ۴ تا ۶ روز، نوسان جریان تا پایان دوره آزمایش بسیار اندک بود.

شکل (۸) جریان عبوری از خاک را در کل دوره زمانی پالایش به روش الکتروکینتیک، در دو گرادیان ولتاژ ۱ و ۱/۵ VDC/cm نشان می دهد. همان طور که از نمودار مشخص است، در آزمایش های انجام گرفته با کاتولیت آب مقطر و Na-EDTA، ابتدا جریان سیر نزولی داشت و پس از گذشت ۴ تا ۵ روز، نوسان جریان تا پایان دوره آزمایش بسیار اندک بود.



شکل (۸) تغییرات جریان در خاک آلوده مصنوعی: (الف) ۱ VDC/cm (ب) ۱/۵ VDC/cm

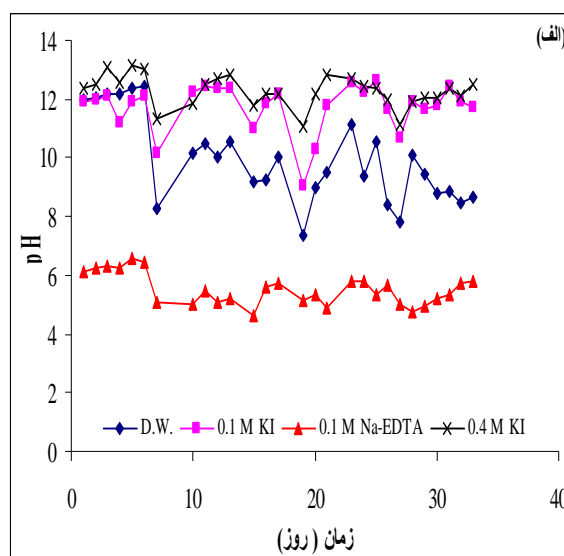
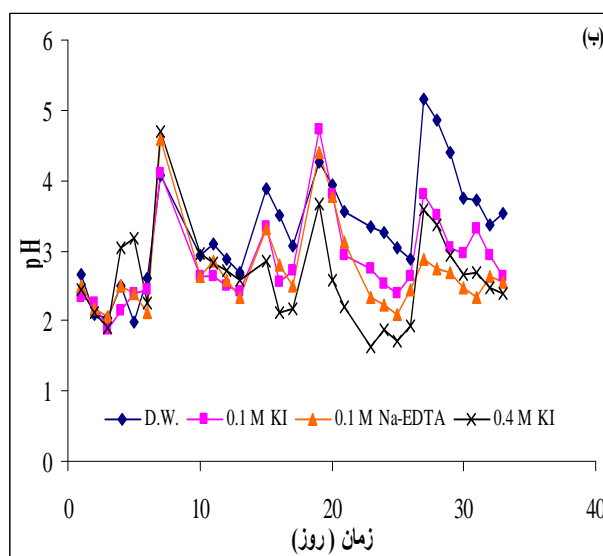
هم چنین ممکن است با افزایش گرادیان ولتاژ، میزان الکترولیز افزایش یابد و تغییرات pH وابسته به زمان، با تغییراتی نظیر انحلال نمک بیشتر، تخریب خاک یا ترسیب نمک روی جریان تأثیر بگذارد.

۳-۴- پروفیل های pH مخازن

شکل (۹) pH مخازن کاتد و آند را در پالایش خاک به روش الکتروکینتیک با گرادیان ولتاژ ۱ VDC/cm نشان می دهد. روند مشاهده شده در این نمودارها بیانگر مشابه بودن رفتار تغییرات pH در ۴ سلول بود. در شروع عملیات به علت حضور یون های زیاد در خاک، جریان عبوری از آن بالا بود. لذا الکترولیز آب بیشتر صورت می گرفت و H^+ و OH^- بیشتری تولید می شد. در نتیجه، pH مخزن کاتد در ابتدای آزمایش نسبت به pH در ادامه آزمایش، بالاتر بود و برعکس، pH مخزن آند نیز در آغاز کار، از pH در ادامه آزمایش پایین تر برآورد شد. تغییرات ناگهانی در pH مخازن نیز به علت تعویض محلول های موجود در مخازن آند و کاتد بود که تقریباً هر هفته یک بار صورت می گرفت.

برای توجیه علمی این رفتار می توان گفت هنگامی که آب به خاک اضافه می شود، نمک های موجود در ذرات خشک خاک در آب حل می شوند و یک محلول یونی به وجود می آورند. هنگامی که گرادیان ولتاژ اعمال می شود، به علت غلظت زیاد یون ها، جریان عبوری ابتدایی بالاست. با گذشت زمان و مهاجرت الکتریکی کاتیون ها و آنیون ها به سمت الکترود مربوطه جریان کاهش می یابد. هم چنین ممکن است فرآورده های واکنش های الکترولیز نیز درخشی سازی مهاجرت یون ها مشارکت کنند. به طور خاص، یون های H^+ که به سمت کاتد حرکت می کنند در اثر برخورد با یون های OH^- که به سمت آند مهاجرت می نمایند، خنثی می شوند. بدین ترتیب آب تشکیل می گردد و یون های موجود در محلول رقیق می شوند.

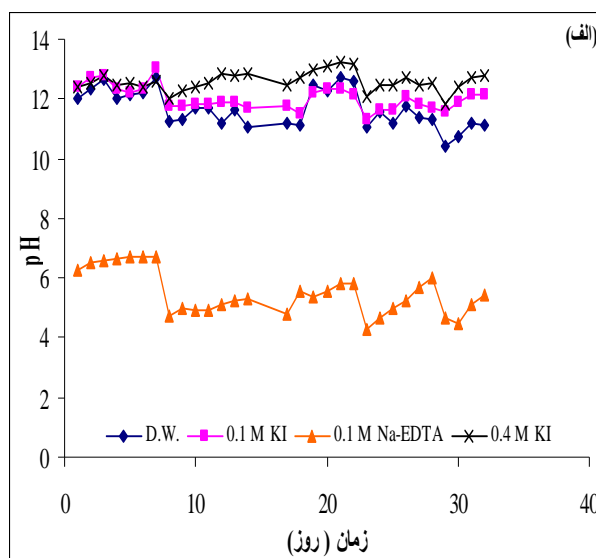
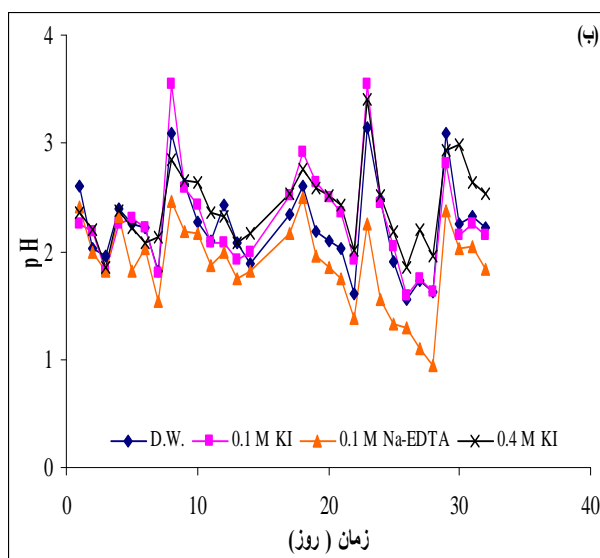
با شروع انتقال محلول KI به خاک و تامین یون های اضافی، امکان انحلال اضافی نمک فراهم شده و جریان افزایش می یابد. با افزایش غلظت محلول KI، تعداد یون ها در محلول موجود در منافذ افزایش می یابد و این امر نیز سبب افزایش جریان می شود. استفاده از گرادیان ولتاژ بالاتر هم روی حرکت یون ها تأثیر می گذارد، زیرا یون هایی که در آزمایش با گرادیان ولتاژ پایین به صورت الکترواستاتیکی ثابت شده اند ممکن است در اثر افزایش پتانسیل الکتریکی متحرک شوند.



شکل (۹) تغییرات pH با گرادیان ولتاژ ۱ VDC/cm در خاک آلوده مصنوعی: (الف) در کاتد و (ب) در آند

شکل (۱۰) نیز تغییرات pH مخازن آند و کاتد را با گرادیان ولتاژ ۱/۵ VDC/cm نشان می دهد. علت بیشتر بودن pH محلول های کاتد و کمتر بودن pH محلول های آند نسبت به آزمایش با گرادیان ولتاژ ۱ VDC/cm، بیشتر بودن پتانسیل الکتریکی اعمال شده به دو سر سلول ها و در نتیجه افزایش آمپراژ بود. هم چنین مشاهده می شود بعد از ۱۹ روز پروفیل pH مربوط به محلول آند در سلول استفاده کننده از Na-EDTA نسبت به سه سلول دیگر پایین می آید که علت آن افزایش جریان در این سلول و کاهش آن در سلول های دیگر می باشد.

نکته حایز اهمیت دیگر در شکل (۹) پایین تر بودن پروفیل pH مربوط به Na-EDTA نسبت به سه محلول دیگر بود که علت آن به اسیدی بودن Na-EDTA بر می گشت. هم چنین به علت عبور جریان بیشتری از سلول محتوی یدید پتاسیم ۰/۴ مولار نسبت به یدید پتاسیم ۰/۱ مولار و آب مقطر، پروفیل pH مربوط به آن نیز در موقعیت بالاتری قرار داشت. بنابراین به طور کلی این نتیجه حاصل شد که هرچه میانگین جریان عبوری از سلول بیشتر باشد، میانگین pH محلول کاتد بیشتر و میانگین pH آب مقطر آند کمتر است؛ به عبارت دیگر پروفیل های pH کاتد و آند به ترتیب بالاتر و پایین تر از دیگر پروفیل ها قرار داشتند.



شکل (۱۰) تغییرات pH با گرادیان ولتاژ ۱/۵ VDC/cm در خاک آلوده مصنوعی: (الف) در کاتد و (ب) در آند

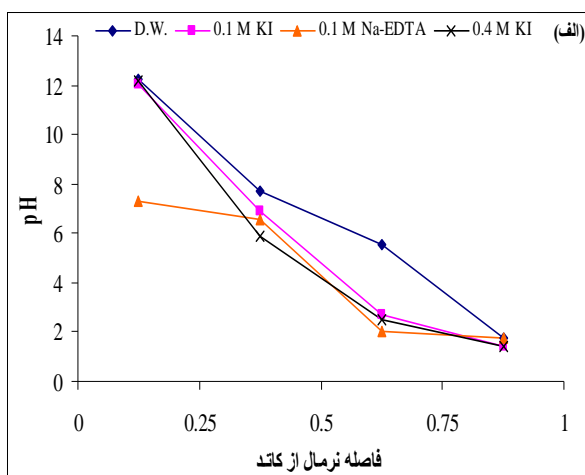
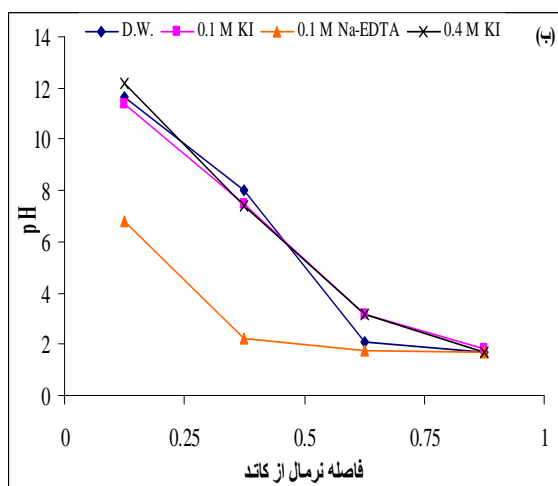
۴-۴- پروفیل های pH خاک

محلول پاکسازی آن ها آب مقطر، یدید پتاسیم ۰/۱ و ۰/۴ مولار بود، شبیه هم می باشد. اما رفتار متفاوت pH در سلول استفاده کننده از محلول ۰/۱ مولار Na-EDTA مشاهده می شود که علت آن ماهیت اسیدی این ماده می باشد.

در جدول (۶)، pH خاک های مورد آزمایش و در شکل (۱۱)، pH نمونه های خاک استخراج شده از سلول پس از پالایش با گرادیان ولتاژهای ۱ و ۱/۵ VDC/cm نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود رفتار pH در سلول هایی که

جدول (۶) خاک ها قبل از پالایش

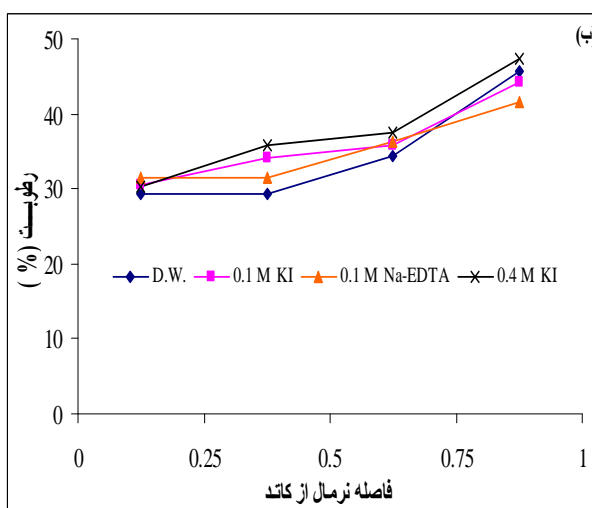
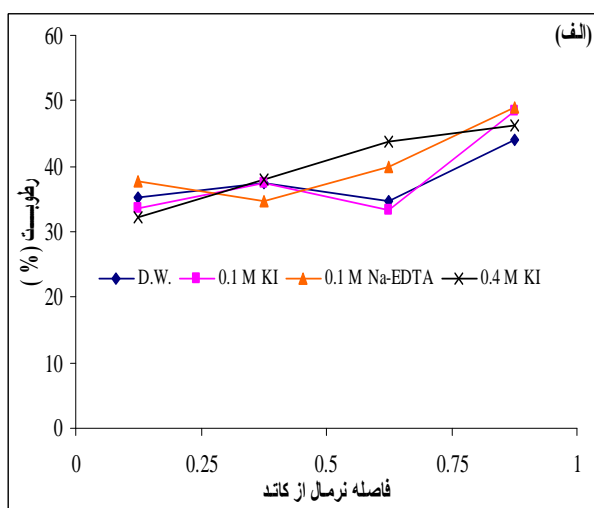
نوع خاک	ماسه	کائولینیت	کائولینیت و ماسه (۲ به ۱)	کائولینیت و ماسه آلوده
pH	۷/۸۷	۸/۰۲	۷/۹۲	۷/۶۰



شکل (۱۱) خاک مخلوط پس از پالایش با گرادیان ولتاژ الف) ۱ VDC/cm و ب) ۱/۵ VDC/cm

۴-۵- پروفیل های رطوبت خاک

در شکل (۱۲)، درصد رطوبت خاک آلوده پس از پالایش با گرادیان ولتاژهای ۱ و ۱/۵ VDC/cm آورده شده است.



شکل (۱۲) رطوبت خاک مصنوعی پس از پالایش با گرادیان ولتاژ الف) ۱ VDC/cm و ب) ۱/۵ VDC/cm

که در اشکال دیده می شود، تقریباً درصد رطوبت تمام نمونه‌ها

اگرچه درصد رطوبت اولیه خاک برابر ۳۰٪ بود، اما همان طور

جمع شدن یون‌ها و نمک‌ها در نمونه خاک است که این مطلب، الزاما به معنی تصفیه نشدن خاک نمی‌باشد. در این پژوهش، میزان نمک های محلول به وسیله روش استخراج ۱ به ۲ حجمی خاک به آب ارایه شده توسط دلاوال تعیین گردید (۲۷).

در جدول (۷)، میزان هدایت الکتریکی خاک مورد آزمایش آمده است. شکل (۱۳) نیز میزان این پارامتر را پس از پالایش خاک با گرادیان ولتاژهای ۱ و ۱/۵ VDC/cm نشان می‌دهد. همانطور که از این نمودارها مشاهده می‌شود کمترین میزان هدایت الکتریکی خاک زمانی به دست آمد که بهترین بازدهی حذف جیوه به ازای به کارگیری محلول ۰/۴ مولار KI در مخزن کاتد به عنوان کاتولیت و گرادیان ولتاژ ۱ VDC/cm حاصل شد.

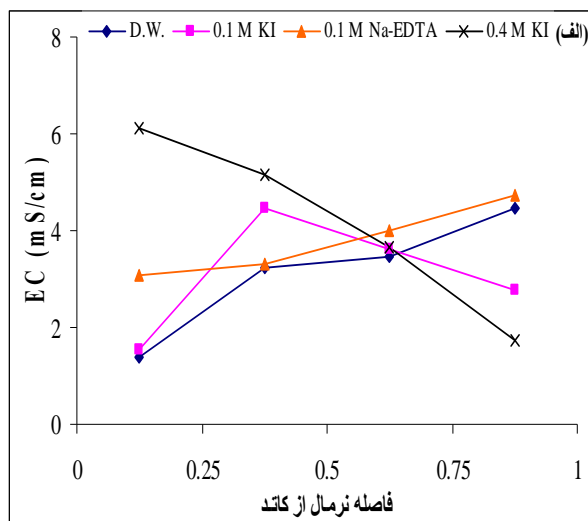
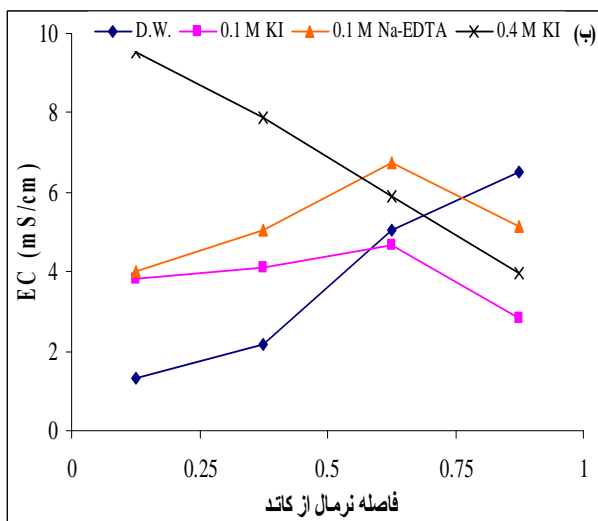
پس از پالایش به بالاتر از ۳۰ درصد رسید. با توجه به نمودار-های pH خاک و این نمودارها می‌توان استنباط کرد که هر چه pH خاک کاهش می‌یابد، میزان رطوبت نمونه افزایش پیدا می‌کند. در هنگام استخراج نیز، نمونه های مجاور کاتد نسبت به بقیه نمونه‌ها از سختی قابل ملاحظه‌ای برخوردار بودند. نکته قابل توجه دیگر آن است که اختلاف میزان رطوبت نمونه‌های تصفیه شده در یک سلول با گرادیان ولتاژ بالاتر بیشتر می‌باشد.

۴-۶- پروفیل های هدایت الکتریکی

هدایت الکتریکی خاک، میزان نمک‌های محلول در آب خاک را نشان می‌دهد. پایین بودن مقدار آن بیان گر خارج شدن یون‌ها از خاک در طول فرایند تصفیه و افزایش مقاومت الکتریکی خاک می‌باشد. افزایش این پارامتر نیز نشان دهنده

جدول (۷) هدایت الکتریکی خاک مورد آزمایش

نوع خاک	ماسه	کاتولینیت	کاتولینیت و ماسه (۲ به ۱)	کاتولینیت و ماسه آلوده
EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	۱۳۸۰	۷۷۶۰	۷۳۷۰	۷۶۸۰



شکل (۱۳) هدایت الکتریکی (EC) خاک مصنوعی پس از پالایش با گرادیان ولتاژ الف) ۱ VDC/cm و ب) ۱/۵ VDC/cm

۵- نتیجه گیری

استفاده از گرادیان ولتاژ ۱ VDC/cm، بازده بیشتری نسبت به گرادیان ولتاژ ۱/۵ VDC/cm به

در تصفیه خاک آلوده مصنوعی، به غیر از سلول‌های استفاده کننده از آب مقطر به عنوان کاتولیت.

۲. Clarkson, T.W., ۱۹۹۳. "Mercury: major issues in environmental health", *Environmental Health Perspectives*, Vol. ۱۰۰, pp. ۳۱-۳۸
۳. Lindqvist, O., ۱۹۹۱. "Special issue of first international on mercury as a global pollutant", *Water, Air, and Soil Pollution*, Vol. ۵۶, pp. ۱
۴. "Unep report ۲۰۰۸"
۵. "Unep report ۲۰۰۳"
۶. Hempel, M., Thoeming, J., ۱۹۹۹. "Remediation techniques for Hg-contaminated sites", In: *Mercury Contaminated Sites, Characterization, Risk Assessment and Remediation*. R. Ebinghaus, R.R. Turner, L.D. de Lacerda, O. Vasiliev and W. Salomons (Eds.), Springer Publishing, New York, NY., pp. ۱۱۳-۱۳۰
۷. Biester, H., Schuhmacher, P., Muller, G., ۲۰۰۰. "Effectiveness of mossy tin filters to remove mercury from aqueous solutions by Hg(II) reduction and Hg⁰ amalgamation", *Wat. Res.*, Vol. ۳۴, No. ۷, pp. ۲۰۳۱-۲۰۳۶
۸. Hinton, J., Veiga, M., ۲۰۰۱. "Mercury contaminated sites: a review of remedial solutions", *Proc. NIMD (National Institute for Minamata Disease) Forum* ۲۰۰۱. Mar. ۱۹-۲۰, Minamata, Japan
۹. Larry, R., Jose, L., ۱۹۹۰. "Final Best Demonstrated Available Technology (BDAT) background document for mercury containing wastes", D۰۰۹, K۱۰۶, P۰۶۵, P۰۹۲, and U۱۵۱. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, pp. ۱-۵
- همراه داشت.
- بهترین بازدهی با مقدار میانگین ۹۹/۰۳ درصد مربوط به استفاده از آنولیت آب مقطر، کاتولیت ۰/۴ مولار KI و گرادیان ولتاژ ۱ VDC/cm بود، درحالیکه تحت همین شرایط، مقادیر میانگین درصد حذف برای کاتولیت های ۰/۱ مولار KI و ۰/۱ مولار Na-EDTA به ترتیب ۹۵/۶۲ و ۵۶/۰۰ درصد بودند.
 - از آن جایی که ترکیبات جیوه در بیشتر خاکها دارای حلالیت کمی می باشند، استفاده از محلول KI در پاک سازی جیوه از خاک سبب تولید کمپلکس محلول HgI_4^{2-} و افزایش حذف جیوه از خاک گردید.
 - با استفاده از Na-EDTA به عنوان کاتولیت، به علت عدم تشکیل کمپلکس کافی با بار منفی، حذف جیوه دارای بازده مناسبی نسبت به محلول KI نبود.
 - میانگین جریان عبوری از سلولها به ترتیب با استفاده از کاتولیت های آب مقطر، ۰/۱ مولار Na-EDTA، ۰/۱ مولار KI و ۰/۴ مولار KI افزایش یافت.
 - به علت الکترولیز آب در دو قطب مثبت و منفی، pH در کاتد قلیایی و در آند اسیدی بود.
- تشکر و قدردانی**
- نویسندگان از دانشگاه تربیت مدرس برای فراهم ساختن امکان اجرای این تحقیق سپاس گزارند.
- منابع**
۱. Fenglian, Fu., Wang, Qi., ۲۰۱۱. "Removal of heavy metal ions from wastewater: a review", *Journal of Environmental Management*, Vol. ۹۲, pp. ۴۰۷-۴۱۸

- hydrogeology”, John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, ۵۰۶p
۱۵. Waybrandt, K.R., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., ۱۹۹۸. “Selection of reactive mixtures for use in permeable reactive walls for treatment of mine drainage”, Environ. Sci. Technol., Vol. ۳۲, pp. ۱۹۷۲-۱۹۷۹
 ۱۶. U.S. Army Engineering Corp., ۲۰۰۰. “In-situ electrokinetic remediation for metal contaminated soils”, USEAC Environmental Technology, Website: <http://aec-www.apgea.army.mil:۸۰۸۰/prod/usaec/et/restor/insitu.htm>
 ۱۷. Sobolev, I.A., Barinov, A.S., Prozorov, L.B., Kuptsov, V.M., ۱۹۹۶. “Remediation of Hg Contaminated Soil”, Environmental Geotechnics, Kamon (ed.), Ballerna, Rotterdam, pp. ۱۰۸۳-۱۰۸۷
 ۱۸. Reinout Lageman, Robert L. Clarke Wiebe Pool, ۲۰۰۵. “Electro-reclamation, a versatile soil remediation solution”, Engineering Geology, Vol. ۷۷, No. ۳-۴, pp. ۱۹۱-۲۰۱
 ۱۹. Anonymous, ۲۰۰۰. “Constructing a solution to a mercurial problem”, Environ. Sci. Technol., Technology Solutions, ۲۵۱A
 ۲۰. Palermo, M.R., ۱۹۹۸. “Design considerations for in-situ capping of contaminated sediments”, Wat. Sci. Tech., Vol. ۳۷, No. ۶-۷, pp. ۳۱۵-۳۲۱
 ۲۱. Van, C.I., ۱۹۹۷. “Electrokinetic”, Ground Water Remediation Technologies Analysis Center, Technology Overview Report, To-۹۷-
 ۱۰. Matsuyama, A., Iwasaki, H., Kigaki, K., Yabuta, H., Sano, T., Akagi, H., ۱۹۹۹. “Study on the remediation technology of mercury-compound contaminated soil by low temperature thermal treatment”, In: Mercury Contaminated Sites, Characterization, Risk Assessment and Remediation. R. Ebinghaus, R.R. Turner, L.D. de Lacerda, O. Vasiliev and W. Salomons (Eds.), Springer Publishing, New York, NY, pp. ۴۲۱-۴۴۰
 ۱۱. Thoming, J., Sobral, L., Wilken, R.D., ۱۹۹۹. “Electroleaching: a mobile clean-up process for mercury contaminated materials”, In: Mercury Contaminated Sites, Characterization, Risk Assessment and Remediation. R. Ebinghaus, R.R. Turner, L.D. de Lacerda, O. Vasiliev and W. Salomons (Eds.), Springer Publishing, New York, NY, pp. ۴۴۱-۴۵۶
 ۱۲. Unger, A.J.A., Sudicky, E.A., Forsyth, P.A., ۱۹۹۵. “Mechanisms controlling vacuum extraction coupled with air sparging for remediation of heterogeneous formations contaminated by dense non-aqueous phase liquids”, Water Resources Research, Vol. ۳۱, No. ۸, pp. ۱۹۱۳-۱۹۲۵
 ۱۳. Johnson, P.C., Kemblowski, M.W., Colthart, J.D., ۱۹۹۰. “Quantitative analysis for the cleanup of hydrocarbon contaminated soils by in-situ soil venting”, Groundwater Monitoring Review, Spring v., pp. ۴۱۳-۴۲۸
 ۱۴. Domenico, P.A., Schwartz, F.W., ۱۹۹۸. “Physical and chemical

- from unsaturated soils”, Presented at Emerging Technologies in Hazardous Waste Management V. September ۲۷ through ۲۹
۲۶. Cox, C.D., Shoemith, M.A., Ghosh, M.M., ۱۹۹۶. “Electrokinetic remediation of mercury-contaminated soils using iodine/iodide lixiviant”, Environ Sci Tech., Vol. ۳۰, No. ۶, pp. ۱۹۳۳-۱۹۳۸
۲۷. Dellavalle, N.B., ۱۹۹۲. “Determination of specific conductance in supernatant ۱:۲ soil: water solution”, Handbook on Reference Methods for Soil Analysis, ۴۴-۵۰, Soil and Plant Analysis Council, Inc. Athens, GA
- ۰۳
۲۲. Lindgren, E.D., ۱۹۹۱. “Electrokinetic remediation of contaminated soil”, Presented at the Environmental Restoration '۹۱ Conference Pasco, Washington. September ۸ through ۱۰
۲۳. Reddy, K.R., Chaparro, C., Saichek, R.E., (۲۰۰۳). “Iodide-enhanced electrokinetic remediation of mercury-contaminated soils”, Journal of Environmental Engineering, Vol. ۱۲۹, pp. ۱۲
۲۴. Hunter, R.J., ۱۹۸۱. “Zeta potential in colloid science”, Academic Press, London
۲۵. Mattson, E.D., Lindgren, R.E., ۱۹۹۳. “Electrokinetic extraction of chromate

Investigation of electrokinetic method efficiency in the removal of mercury from contaminated clayey soil

Arash Kiayee^۱

Mohammad Reza Tavakoli Mohammadi^۲

Ahmad Khodadadi^۳

Abstract

Introduction: Electrokinetic is restoration method of contaminated soils using electric field. This method is used to decontaminate of heavy metals, anions and polar organic compositions from the soil. In this study, mercury removal efficiency from the clayey soil with ۲/۱ weight ratio of kaolin to sand is considered using this method and then optimum removal conditions are determined. The Kaolin provides suitable conditions to evaluate the electrokinetic method efficiency due to intense absorption of pollutant and suitable simulation of the contaminated site.

Materials and method: In this research, total mercury concentration of the soil was ۸۰۰ mg/kg and tests duration was ۳۲ days. Experiments were performed in two voltage gradients of ۱,۰ and ۱,۵ VDC/cm and employing ۰,۱ M Na-EDTA, ۰,۱ & ۰,۴ M KI solutions and distilled water as catholyte.

^۱- MSc postgraduate of civil engineering, Tarbiat Modares University.

^۲- Faculty member of Academic Center for Education, Culture and Research (ACCER) on TMU, Mineral processing research center, Tehran, mr.tavakolimohammadi@modares.ac.ir (Corresponding author)

^۳- Associate professor of environmental engineering, Tarbiat Modares University

Results and Discussion: The results showed that the best efficiency, ۹۹,۰۳٪, was achieved when the ۰,۴ M KI solution was employed with the ۱,۰ VDC/cm voltage gradient. Then, the profiles of electrical current, pH of anode and cathode reservoirs and pH, water content and electrical conductivity of soil were plotted and were discussed.

Keywords: Electrokinetic remediation, contaminated soil, Mercury, KI, Na-EDTA.