

اثر اسید استیک بر کارایی پالایش مزرعه‌ای خاک آلوده به سرب با فناوری الکتروسینتیک

مسلم ثروتی^{۱*}، حسین بیرامی^۲

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۲/۲۰)

(تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۸/۰۹)

چکیده

اصلاح الکتروسینتیکی خاک یکی از روش‌های ابتکاری جهت آلودگی‌زدایی از خاک‌های آلوده به فلزات سنگین است. با این حال، استفاده از روش مذکور در شرایط مزرعه‌ای در خاک‌هایی با قدرت جذب بالا برای فلزات سنگین، نیاز به مطالعه بیشتر دارد. در این پژوهش اصلاح خاک لوم که به صورت مصنوعی با سرب (Pb) آلوده شده بود، به روش الکتروسینتیک در سه عمق صفر، ۱۵ و ۳۰ سانتی‌متری در شرایط مزرعه‌ای در کرت‌های آزمایشی بر سی گردید. خاک مورد نظر پس از آلوده شدن توسط محلول نیترات سرب (۱ گرم در لیتر)، دارای غلظت بالایی از سرب (۱۰۹/۵، ۱۰۲/۱ و ۸۷/۳ میلی‌گرم بر کیلوگرم به ترتیب در سه عمق صفر، ۱۵ و ۳۰ سانتی‌متری) بود. آزمایش‌ها با اعمال شیب ولتاژ یک ولت بر سانتی‌متر در دوره زمانی ۱۰ روز، در شرایط اشباع در مزرعه‌ای در اطراف شهر ستان تبریز در شمال غرب ایران انجام گردیدند. در این تحقیق اثر نوع محلول‌های الکترولیت (آب مقطر و اسید استیک ۰/۰۵ مولار)، بر کارایی حذف الکتروسینتیکی Pb بررسی شد. نتایج نشان داد که نوع محلول الکترولیت بر کارایی حذف Pb مؤثر می‌باشد. بعد از اعمال جریان الکتریکی به مدت ۱۰ روز، میانگین در صد حذف سرب در تیمار آب مقطر در عمق‌های صفر، ۱۵ و ۳۰ سانتی‌متر به ترتیب به ۱۸/۰۵ و ۲۰/۸۵ درصد رسید. میانگین مقدار حذف Pb کل از خاک در تیمار اسید استیک در سه عمق مذکور به ترتیب برابر با ۲۲/۰، ۲۱/۵۵ و ۲۴/۰۵ درصد بود که نشان‌دهنده افزایش ۳/۸۵، ۳/۵ و ۳/۲ درصدی کارایی حذف نسبت به تیمار آب مقطر بود. مقدار بالای آهک (۲۰/۱٪) در خاک مورد نظر مانع افزایش قابل توجه کارایی حذف در تیمار اسید استیک شد. همچنین بررسی تغییرات pH در طول کرت‌های آزمایشی نشان‌دهنده روند افزایشی pH از آند به سمت کاتد بود. در تیمار اسید استیک کاهش pH بیشتری در سمت آند مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی: آلودگی‌زدایی، آهک، الکترولیت، دشت تبریز، فلزات سنگین

ثروتی م، بیرامی ح. ۱۳۹۸. اثر اسید استیک بر کارایی پالایش مزرعه‌ای خاک آلوده به سرب با فناوری الکتروسینتیک. تحقیقات کاربردی خاک، جلد ۷ شماره ۱. ص: ۹۵-۱۰۷.

۱- استادیار مرکز آموزش عالی شهید باکری میاندوآب، دانشگاه ارومیه (مکاتبه کننده)

۲- استادیار مرکز ملی تحقیقات شوری، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، یزد، ایران

پست الکترونیک: m.sarvati@urmia.ac.ir

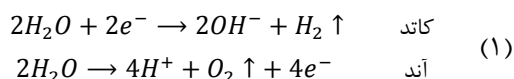
مقدمه

با رشد روزافزون صنایع و جمعیت انسانی، خاک به واسطه مدیریت نادرست فاضلاب و مواد زائد خطرناک، به طور جدی در معرض آلودگی قرار گرفته است. در ایران نیز به واسطه وجود گستردگی معادن فلزات سنگین و کارخانه‌های وابسته، آلودگی خاک به چنین فلزاتی گزارش شده است (Beyrami et al., 2009).

در بین فناوری‌هایی که در راستای احیای خاک‌های آلوده به فلزات سنگین توسعه یافته‌اند، اصلاح الکتروسینتیک به عنوان شیوه‌ای کارا، به ویژه در خاک‌های با هدایت هیدرولیکی پایین شناخته شده است (Shahmohammadi et al., 2015; Baek et al., 2009). الکتروسینتیک یک فناوری پیشرفته است که هدف از آن جداسازی و استخراج فلزات سنگین، رادیونوکلیدها و آلاینده‌های آلی از خاک‌ها، لجن، رسوبات و آب‌های زیرزمینی می‌باشد (Kim et al., 2009).

در سال‌های اخیر توجه به فناوری اصلاح الکتروسینتیک به عنوان یک روش اصلاح درجا بیشتر شده و تلاش برای به کارگیری آن را با شیوه‌های جدید، ابتکاری و مقرون به صرفه افزایش داده است (Lee & Yang, 2000). به طور کلی فناوری الکتروسینتیک مستلزم نصب الکترودهایی در زیر سطح ناحیه آلوده می‌باشد. بعد از قرارگیری الکترودها، پتانسیل الکتریکی کوچکی بین آند (الکتروود مثبت) و کاتد (الکتروود منفی) اعمال می‌شود. در نتیجه برقراری پتانسیل الکتریکی بین دو الکتروود در خاک، واکنش‌های مختلف فیزیکی-شیمیایی انجام شده و انتقال آلاینده‌ها تحت سازوکارهای متفاوت درون خاک و آب‌های زیرزمینی انجام می‌پذیرد (Reddy & Chinthamreddy, 1999). جریان الکتریکی (یا اختلاف پتانسیل الکتریکی) به کاررفته منتهی به واکنش‌های الکترولیز (معادله ۱) در مجاورت الکترودها، توزیع اسید-باز تحت تأثیر اختلاف پتانسیل‌های شیمیایی، الکتریکی، هیدرولیکی، جذب و واجذب، واکنش‌های رسوب و انحلال، انتقال سیال مغذی و یونها و نیز ته‌نشینی الکتریکی می‌شود (Rosistolato, Acar & Alshwabkeh, 1996; et al., 2015). طی واکنش الکترولیز آب، در مجاورت آند آب اکسید شده، گاز اکسیژن و یون‌های هیدروژن تولید

شده و یک جبهه اسیدی ایجاد می‌شود. همزمان در مجاورت کاتد، کاهش آب منجر به تولید گاز هیدروژن و یون‌های هیدروکسیل شده و جبهه بازی ایجاد می‌شود. فرآیندهای مذکور در دو واکنش زیر خلاصه می‌شوند (Acar et al., 1997):



با اعمال میدان‌های الکتریکی در خاک آلوده، جابجایی یون‌های باردار (یون‌های فلزات سنگین) اتفاق می‌افتد. یون‌های با بار مثبت به سمت کاتد و یون‌های با بار منفی به سمت آند مهاجرت می‌کنند (Virukyte et al., 2002). با مهاجرت یون‌های فلزات سنگین به سمت الکتروود، می‌توان آن‌ها را به شیوه‌های مختلف از خاک خارج نمود. بر اساس برخی مطالعات، افزایش شدید pH موجب کاهش کارایی 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 به صورت هیدروکسید و غیره رسوب می‌کنند. شرایط اسیدی می‌تواند موجب واجذب، انحلال، جابجایی یون‌های فلزات سنگین و افزایش کارایی اصلاح الکتروسینتیک شود (Chung & Kang, 1999). روش الکتروسینتیک توسط محققان متعددی برای اصلاح آلودگی فلزات سنگین استفاده شده است. ژوو و همکاران (Zhou et al., 2005a) گزارش کردند که به ترتیب ۶۵ و ۶۳ درصد روی و مس خاک را با این روش حذف نمودند. اوتوسن و همکاران (Ottosen et al., 2001) نیز با این فناوری، میزان Zn خاک را به ۱۳ درصد مقدار اولیه آن کاهش دادند. کای و همکاران (Cai et al., 2015) نیز در حذف فلزات سنگین با روش الکتروسینتیک در به کارگیری تیمارهای متفاوت به نتایج خوبی دست یافتند.

افزایش شدید pH خاک در سمت کاتد به علت الکترولیز آب که منجر به رسوب و کمپلکس شدن فلزات سنگین می‌شود، از محدودیت‌های روش الکتروسینتیک به شمار می‌رود. از مواد متفاوتی برای رفع یا کاهش این محدودیت و برای افزایش راندمان حذف فلزات سنگین استفاده شده

سانتی‌متری کاتد در مورد برخی از فلزات (کادمیوم و سرب) منفی بود. بعلاوه، میزان کربن زیست‌توده میکروبی و ضریب میکروبی کاهش معنی‌داری ($P < 0.01$) را نشان داد. بیش‌ترین کاهش در نزدیکی کاتد که فلزات سنگین تجمع یافته بود، مشاهده شد. عدم کنترل pH و روند افزایشی آن از آند به کاتد، بیش‌ترین تأثیر منفی را در این زمینه داشت.

با توجه به غلظت بالای فلزات سنگین در خاک‌های مزارع و باغات اطراف معادن فلزی و کارخانه‌های صنعتی مرتبط در کشور ایران، انجام چنین تحقیقاتی در راستای حذف این فلز سنگین از خاک‌ها ضروری به نظر می‌رسد. با توجه به مطالعات معدودی که در شرایط مزرعه‌ای در زمینه اصلاح الکتروسینتیکی خاک‌های آلوده به فلزات سنگین و راهکارهای افزایش کارایی این روش صورت گرفته است، در این تحقیق تأثیر اسید استیک به‌عنوان ماده به‌ساز و تقویت‌کننده کارایی روش الکتروسینتیک جهت پالایش خاک لوم آلوده به فلز سنگین Pb در مقیاس مزرعه‌ای بررسی گردید.

مواد و روش‌ها

مشخصات خاک و تیمارهای آزمایش

با توجه به اهداف تحقیق، خاک بخشی از مزرعه‌ای در منطقه قراملک در غرب شهرستان تبریز (با موقعیت جغرافیایی $38^{\circ}05'59''$ عرض شمالی و $46^{\circ}12'38''$ طول شرقی) دارای کلاس بافت لوم در پنج کرت با مساحت یک متر مربع با فلز سنگین Pb توسط محلول نیترات سرب با غلظت ۱ گرم بر لیتر آلوده شد (برای رسیدن به غلظت متوسط سرب حدود ۱۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک تا عمق ۳۰ سانتی‌متری). ابتدا ویژگی‌های اولیه خاک مانند بافت خاک (Gee and Or, 2002)، غلظت اولیه فلز سنگین Pb کل به روش اسپوزیتو و همکاران (Sposito *et al.*, 1982) اصلاح‌شده توسط تورر و جنس (Turer & Genc, 2005)، و برخی دیگر از ویژگی‌ها مانند هدایت الکتریکی و pH (Richards, 1954)، ظرفیت تبادل کاتیونی (Chapman, 1965)، مقدار کربن آلی (Nelson & Sommers, 1996)، رطوبت اشباع، رطوبت ظرفیت مزرعه‌ای (با استفاده از دستگاه صفحات

است (Song *et al.*, 2016). از جمله این مواد می‌توان به انواع محلول‌های اسیدی اشاره نمود که با کاهش pH نه تنها مانع رسوب فلزات سنگین شده، حتی در مواردی موجب آزادسازی آن‌ها از خاک نیز شده است. اسید استیک از جمله مواد اسیدی است که جهت بهسازی در افزایش کارایی اصلاح الکتروسینتیک خاک‌های آلوده به فلزات سنگین استفاده شده است (Chung & Kang, 1999 و Giannis A., Gidarakos, 2008). EDTA¹ نیز که تا اندازه‌ای دارای خاصیت اسیدی می‌باشد و با فلزات سنگین تولید کمپلکس‌های محلول می‌دهد، برای جلوگیری از رسوب فلزات سنگین و تسریع انتقال آن‌ها بکار رفته است (Amrate & Ammami *et al.*, 2015). (Akretche, 2005).

جهت حذف فلزات سنگین مطالعات مختلفی در ایران نیز در شرایط آزمایشگاهی صورت گرفته است. بیرامی و همکاران (Beyrami *et al.*, 2008) کارایی روش الکتروسینتیک در حذف فلز سنگین 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 کارایی حذف روی را بررسی کرده و مشاهده نمودند که تیمار EDTA بیش‌ترین کارایی (حدود ۵۵ درصد) را داشته است. همچنین بیرامی و همکاران (Beyrami *et al.*, 2009) تأثیر محتوای رطوبتی خاک و شیب ولتاژ اعمال شده در شیوه الکتروسینتیک بر حذف سه 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 کارایی حذف فلزات سنگین با افزایش رطوبت خاک و شیب ولتاژ اعمال شده به‌طور قابل‌توجهی افزایش یافته است. باهمت و همکاران (Bahemmat *et al.*, 2011) 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 قراردادند. نتایج نشان داد بعد از ۲۰ روز اعمال اختلاف پتانسیل ۳۰ ولت، بیش از ۳۰ درصد فلزات سنگین در نزدیکی آند خارج شد، درحالی‌که درصد خروج در ۲۴

1- Ethylene diamine tetra acetic acid

محلول الکترولیت مورد استفاده جهت اشباع نمودن خاک شامل آب مقطر در دو کرت ۱ متر مربعی در آزمایش بدون بهسازی و یک کرت شاهد ۱ متر مربعی و اسید استیک ۰/۰۵ مولار در دو کرت یک متر مربعی در آزمایش بهینه‌شده حذف الکتروسینتیکی بود. اعمال جریان الکتریکی (با شیب ولتاژ یک ولت بر سانتی‌متر) با استفاده از منبع تغذیه جریان مستقیم در کرت‌های یک متر مربعی با استفاده از الکتروده‌های میله‌ای گرافیتی به طول ۳۰ سانتی‌متر و قطر ۳ سانتی‌متر انجام شد. شکل ۱ سامانه الکتروسینتیک استفاده شده جهت حذف فلزات سنگین را به صورت شماتیک نشان می‌دهد. جهت خروج محلول کاتدی حاوی رسوب فلز سنگین سرب، از یک پمپ کوچک در قسمت قرارگیری الکتروود کاتد استفاده شد.

همزمان با اعمال جریان الکتریکی، برای برقراری رطوبت نزدیک اشباع در کرت‌ها، آبیاری روزانه انجام یافت. در تیمار بدون بهسازی و شاهد، از آب مقطر و در تیمار بهینه‌شده محلول اسید استیک ۰/۰۵ مولار به‌عنوان الکترولیت جهت رساندن سطح رطوبتی به حالت اشباع جهت آبیاری استفاده گردید. همچنین برای رصد تغییرات شدت جریان الکتریکی در طی آزمایش، از یک مولتی‌متر دیجیتالی استفاده گردید.

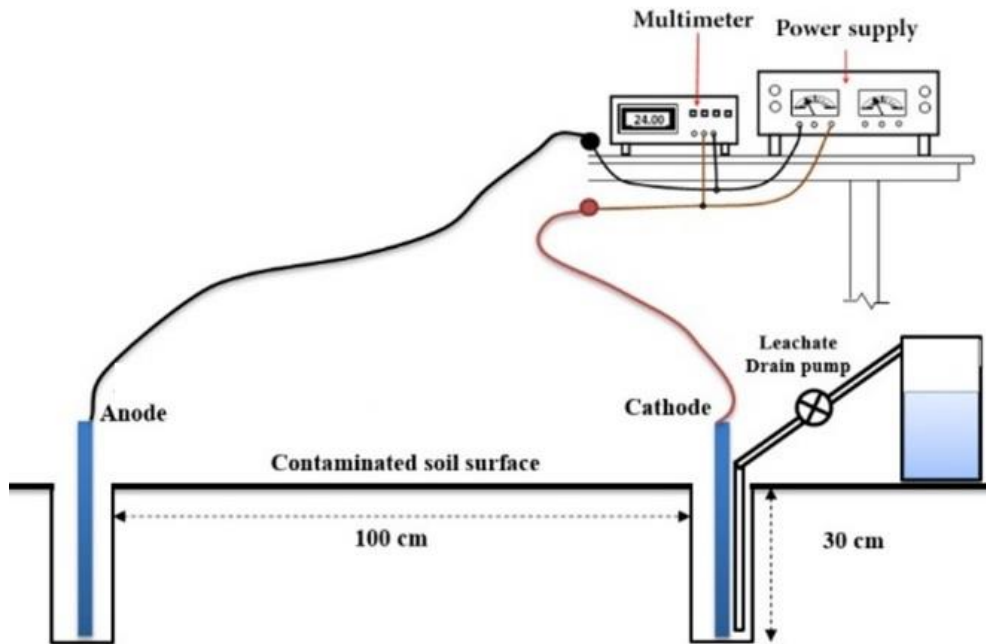
فشاری) و میزان کربنات کلسیم معادل (Soil conservation service, 1992) خاک اندازه‌گیری شد. مقدار محلول (نیترات سرب) مورد استفاده جهت آلوده نمودن با توجه به رطوبت پیشین خاک و رطوبت ظرفیت مزرعه‌ای، با استفاده از رابطه ۲ به دست آمد. سپس خاک تا عمق مورد نظر (۳۰ سانتی‌متر) آلوده شد.

$$d = D (\theta_{fc} - \theta_i) \quad (2)$$

در معادله فوق، d ارتفاع آب آبیاری برحسب سانتی‌متر، D عمق خاک برحسب سانتی‌متر، θ_{fc} و θ_i به ترتیب رطوبت ظرفیت مزرعه‌ای و رطوبت اولیه خاک می‌باشند. پس از آلوده نمودن خاک، برای ایجاد تعادل در خاک و جذب فلز سنگین Pb در سطح ذرات، خاک به مدت حدود ۱۰ روز به‌طور متناوب با آب بدون نیترات سرب آبیاری شد.

برای تعیین غلظت اولیه Pb کل در خاک آلوده شده، در شروع آزمایش در نقاط مشخص بین الکترودها و در عمق‌های مشخص (صفر، ۱۵ و ۳۰ سانتی‌متر) نمونه‌برداری شد. بدین ترتیب که با یک مته تا عمق ۳۱ سانتی‌متری نمونه‌برداری انجام شده و مقدار غلظت Pb کل اندازه‌گیری شده در عمق‌های ۰-۲، ۱۶-۱۴ و ۳۱-۲۹ سانتی‌متری به ترتیب به‌عنوان غلظت سرب در عمق‌های صفر، ۱۵ و ۳۰ سانتی‌متر در نظر گرفته شد.

آزمایش الکتروسینتیک و اعمال جریان الکتریکی

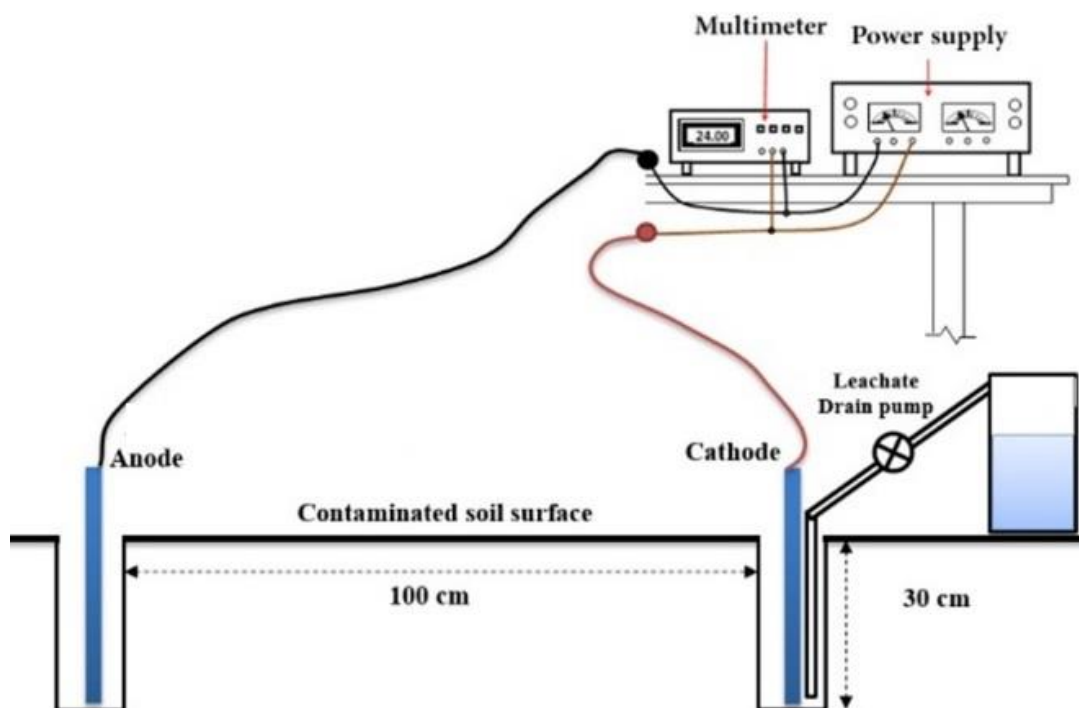


شکل ۱- شکل شماتیک سامانه الکتروسینتیک حذف فلزات سنگین در شرایط مزرعه‌ای.

Figure 1. Schematic of electrokinetic set-up in the field condition.

عمق‌های صفر، ۱۵ و ۳۰ سانتی‌متر در نظر گرفته شد (شکل ۲). همچنین pH و EC کورت‌های مذکور پس از اتمام آزمایش نیز اندازه‌گیری گردید. برای اطمینان، در یک کورت شاهد (فاقد جریان الکتریکی) هم‌زمان غلظت فلز سنگین Pb اندازه‌گیری شد. استفاده از کورت شاهد برای اطمینان از عدم حضور عامل مؤثر دیگری غیر از پالایش الکتروسینتیک (مثل آبشویی و غیره) در تغییرات غلظت سرب در خاک بود.

اعمال جریان الکتریکی در کورت‌های ذکر شده در دوره ۱۰ روزه صورت گرفت. پس از اتمام آزمایش، برای تعیین غلظت Pb کل باقی‌مانده در خاک، در نقاط مشخص در امتداد الکترودها و همچنین بین الکترودها و در عمق‌های مشخص (صفر، ۱۵ و ۳۰ سانتی‌متر) با فواصل ۲۵ سانتی‌متری نمونه‌برداری انجام شد. بدین ترتیب که با یک مته تا عمق ۳۱ سانتی‌متری نمونه‌برداری انجام شده و مقدار غلظت Pb کل در عمق‌های ۰-۲، ۱۶-۱۴ و ۳۱-۲۹ سانتی‌متری به ترتیب به عنوان غلظت سرب در



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

Figure 2. Sampling series, sampling points and electrode places.

اندازه‌گیری شد. در نهایت با توجه به غلظت اولیه Pb در خاک آلوده شده و غلظت نهایی Pb حاصل شده، کارایی حذف الکتروسینتیک مطابق رابطه زیر به دست آمد:

$$(3) \quad \text{درصد حذف} = \frac{\text{غلظت باقیمانده} - \text{غلظت اولیه}}{\text{غلظت اولیه}} \times 100$$

نتایج و بحث

ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک

ویژگی‌های عمومی خاک مورد آزمایش در جدول ۱ آورده شده است. مطابق جدول ۱، خاک مورد آزمایش دارای بافت لوم بوده و غلظت سرب در این خاک در دامنه بحرانی قرار دارد (Alloway, 1995).

غلظت Pb کل باقیمانده در خاک مطابق روش اسپوزیتو و همکاران (Sposito *et al.*, 1982) اصلاح شده توسط تورر و گنج (Turer & Genc, 2005) در نمونه‌های خاک برداشته شده پس از عصاره‌گیری طی مراحل زیر به دست آمد. بدین صورت که مقدار ۵ گرم خاک هواخشک شده از برش‌ها از غربال ۰/۵ میلی‌متر عبور داده شد. این مقدار خاک درون یک بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری انتقال داده شده و ۲۵ میلی‌لیتر HNO_3 چهار نرمال به آرامی به آن اضافه شده و سپس جهت هضم به مدت ۱۶ ساعت روی حمام آبی در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. سپس در محلول صاف شده غلظت فلز سنگین Pb با استفاده از دستگاه جذب اتمی شیمادزو مدل ۶۳۰۰

جدول ۱- برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی در خاک مورد استفاده در پژوهش

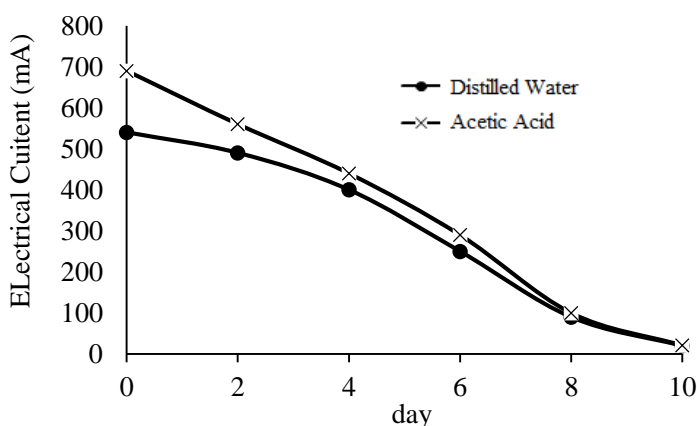
Table 1. Some physical and chemical characteristics of soil used in this study.

Properties	Amount
Clay (%)	23.7
Silt (%)	42.4
Sand (%)	33.9
FC moisture	19.4
Saturation extract EC (dS m ⁻¹)	1.7
Saturation extract pH	7.7
Cation exchange capacity (cmolc kg ⁻¹)	19.4
Equivalent calcium carbonate (%)	20.1
Organic matter (%)	2.88
Lead (Pb) depth 0-2 cm (mg kg ⁻¹)	109.5
Lead (Pb) depth 14-16 cm (mg kg ⁻¹)	102.1
Lead (Pb) depth 29-31 cm (mg kg ⁻¹)	87.3

تغییرات شدت جریان الکتریکی

شکل ۳ نشان‌دهنده تغییرات شدت جریان الکتریکی در طی آزمایش در سری الکترودهای مورد استفاده می‌باشد. 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 الکتروود با بار مخالف در اثر پدیده مهاجرت یونی (تخلیه یون‌ها)، کاهش هدایت الکتریکی

مسیر رخ داده و با کاهش شدت جریان الکتریکی مواجه خواهد شد. از دیگر دلایل کاهش شدت جریان الکتریکی با گذشت زمان، انتقال رطوبت موجود در خاک در اثر پدیده الکترواسمز از سمت آند به کاتد می‌باشد که موجب افزایش مقاومت مسیر در سمت آند می‌شود. اما با توجه به اینکه در این تحقیق سعی بر این بود که با آبیاری روزانه خاک همواره در حالت اشباع باقی بماند، عامل اصلی کاهش شدت جریان الکتریکی در این تحقیق، پدیده مهاجرت یونی است (Al-Hamdan & Reddy, 2008).



شکل ۳- تغییرات شدت جریان الکتریکی در طول آزمایش در تیمار آب مقطر و تیمار اسید استیک

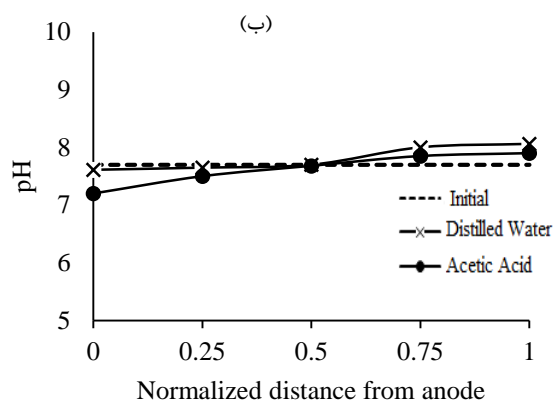
Figure 3. Changes in the gradient of electrical current during the test in distilled water and acetic acid treatments

شروع آزمایش به ترتیب به ۲۰ و ۲۱ میلی‌آمپر در انتهای روز دهم رسیده است. بیشتر بودن میزان شدت جریان الکتریکی در تیمار با محلول الکترولیت اسید استیک به

شدت جریان الکتریکی عبوری به تدریج در هر دو تیمار با محلول الکترولیت آب مقطر و اسید استیک کاهش یافته و به ترتیب به طور متوسط از ۵۴۰ و ۶۹۰ میلی‌آمپر در

الکتریکی می‌باشد. همان‌گونه که دیده می‌شود، pH خاک در سمت آند کمترین مقدار را دارد و سپس به سرعت افزایش یافته و به حدود مقدار اولیه خاک می‌رسد و روند ثابتی پیدا می‌کند، تا اینکه در مجاورت کاتد، pH خاک افزایش سریعی دارد. این افزایش و کاهش pH به علت وجود شدت جریان الکتریکی بالا و در نتیجه افزایش شدت تولید یون‌های پروتون و هیدروکسیل به ترتیب در آند و کاتد ناشی از الکترولیز آب در مجاورت الکترودها می‌باشد.

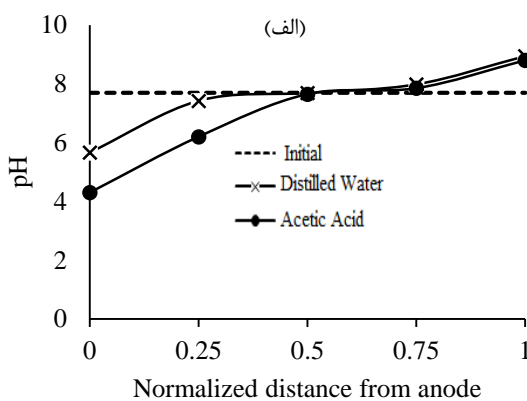
در سری‌های نمونه‌برداری مابین الکترودها، با توجه به دوری از منبع تولید یون‌های پروتون و هیدروکسیل ناشی از الکترولیز آب، شاهد کاهش و افزایش چندانی در pH خاک در ابتدا و انتهای سری‌ها نیستیم (شکل ۴ ب).



علت افزایش انحلال املاح و همچنین افزایش میزان یون H^+ در محلول خاک است (شکل ۳). تغییرات شدت جریان الکتریکی طی اصلاح الکتروسینتیک و دلایل مشابهی توسط یوان و چیانگ (Yuan & Chiang, 2008)، یوان و همکاران (Yuan et al., 2009) و جئون و همکاران (Jeon et al., 2015) نیز گزارش شده است. همچنین شدت جریان الکتریکی بالا موجب افزایش انتقال یون‌های فلزات سنگین و در نتیجه افزایش مقدار حذف آن‌ها از خاک می‌گردد (Altaee et al., 2008).

تغییرات pH خاک

شکل (۴ الف) نشان‌دهنده تغییرات pH خاک کرت‌های آزمایشی در فواصل نسبی از آند در سری نمونه‌برداری منطبق بر امتداد قرارگیری الکترودها بعد از اعمال جریان



شکل ۴- تغییرات pH در کرت‌های آزمایشی در انتهای دوره ۱۰ روز اعمال جریان الکتریکی در تیمار آب مقطر و اسید استیک (الف: سری امتداد الکترودها، ب: سری مابین الکترودها).

Figure 4. pH distribution in soil plots after 10 days application of electrical current in distilled water and acetic acid treatments (a: Along the series of electrodes, b: Series between the electrodes)

شده و برعکس افزایش pH در سمت کاتد می‌تواند موجب رسوب Pb می‌گردد. این تغییرات pH در نهایت بر کارایی حذف سرب مؤثر می‌باشد.

غلظت باقیمانده سرب (Pb) در خاک

میانگین در صد حذف Pb کل در عمق‌های متفاوت بعد از گذشت زمان‌های ۱۰ روز اصلاح الکتروسینتیک در جدول ۱ بیان شده است. چنانچه از جدول مشخص است، با افزایش عمق، مقدار کارایی حذف سرب در هر دو تیمار آب مقطر و اسید استیک در سری نمونه‌برداری در امتداد الکترودها افزایش یافته است. مقایسه دو تیمار نشان می‌دهد که استفاده از اسید استیک موجب افزایش کارایی حذف شده است. این افزایش کارایی حذف به علت وجود

در تیمار با الکترولیت اسید استیک، در اثر اسید اضافه شده به خاک، افزایش در مقدار یون پروتون در محلول خاک و به تبع آن افزایش شدت جریان الکتریکی، در نهایت موجب افزایش شدت الکترولیز آب شده است. بنابراین در این تیمار نسبت به تیمار آب مقطر، شاهد کاهش بیشتری در pH خاک در سمت آند هستیم. 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 pH خاک در طی فرآیند الکتروسینتیک را تحت تأثیر قرار می‌دهد (Reddy et al., 2002, Ammami et al., 2015). کاهش pH خاک در سمت آند موجب افزایش و جذب Pb

کارایی حذف در تیمار آب مقطر در عمق‌های صفر، ۱۵ و ۳۰ سانتی‌متر به ترتیب برابر ۱۸/۱۵، ۱۸/۰۵ و ۲۰/۸۵ درصد بود. در تیمار با محلول الکترولیت اسید استیک ۰/۰۰۵ مولار، مقدار کارایی حذف در عمق‌های مذکور با افزایش ۳/۸۵، ۳/۵ و ۳/۲ درصدی نسبت به تیمار آب مقطر به ترتیب به ۲۲/۰، ۲۱/۵۵ و ۲۴/۰۵ درصد رسید. همچنین نتایج نشان‌دهنده آن است که با افزایش عمق، اثر اسید استیک به‌عنوان به‌ساز فرآیند اصلاح الکتروسینتیک کاهش یافته است که دلیل این کاهش اثر، ناشی از واکنش این اسید در سطح خاک با آهن موجود در خاک است. ژوو و همکاران (Zhou *et al.*, 2005b) نیز با استفاده از مواد اسیدی تأثیر افزایشی در کارایی حذف فلزات سنگین مشاهده نمودند.

مقدار بالای آهن در خاک چندان قابل توجه نیست. زیرا بخشی از اسید اضافه شده به خاک در واکنش با آهن خاک خنثی می‌شود. همچنین کم بودن اثر اسید استیک در افزایش کارایی حذف، می‌تواند به علت غلظت پایین اسید استفاده شده (۰/۰۰۵ مولار) باشد. امرت و آکرتچ (Amrate & Akretche, 2005) به اثر موادی مانند آهن و گچ و دولومیت در کاهش کارایی حذف در تیمارهای اسیدی اشاره نموده‌اند. همچنین همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، کارایی حذف در سری‌های منطبق بر خطوط قرارگیری الکترودها دارای مقدار بیشتری در مقایسه با سری‌های مابین خطوط الکترودها است که نشان‌دهنده کاهش تأثیر جریان الکتریکی بر حذف فلزات با افزایش فاصله از الکترودها می‌باشد. به‌طور کلی میانگین

جدول ۲- میانگین کارایی حذف Pb در عمق‌های مختلف پس از ۱۰ روز اعمال جریان الکتریکی

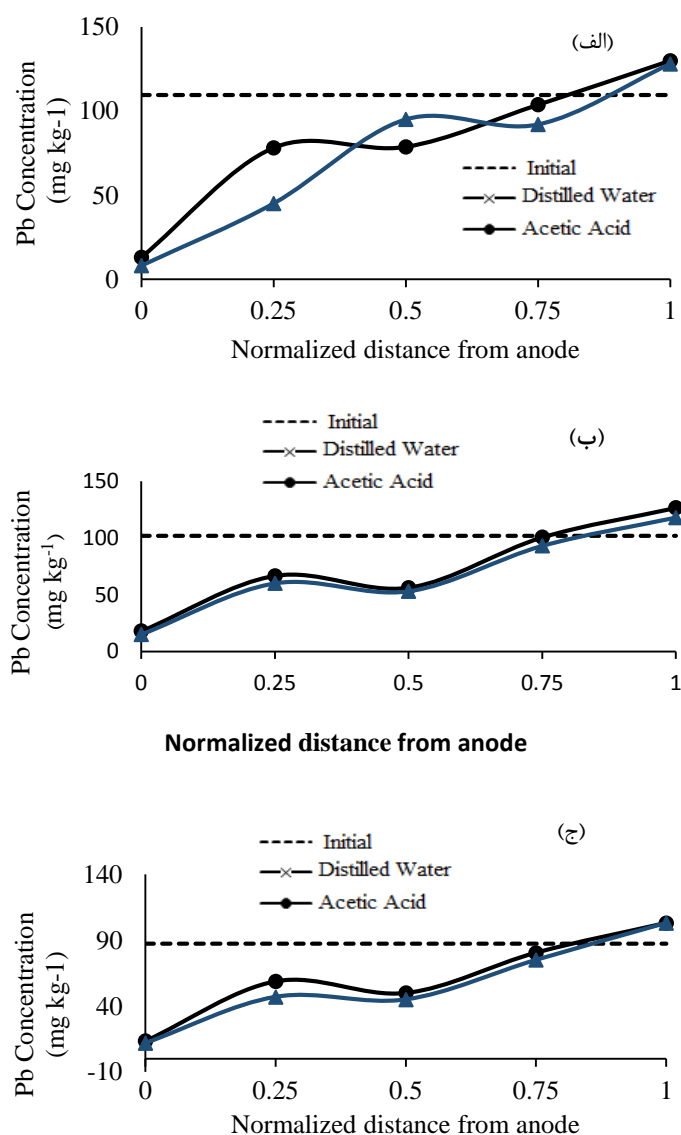
Electrolyte solution	Sampling place	Sampling depth (cm)		
		0	15	30
Distilled water	Along the series of electrodes	26.3	27.9	29.9
	Between the electrodes series	10	8.2	11.8
	Mean	18.15	18.05	20.85
Acetic acid	Along the series of electrodes	32.8	33.6	35.4
	Between the electrodes series	11.2	9.5	12.7
	Mean	22.0	21.55	24.05

شکل‌های ۵ و ۶ نشان‌دهنده تغییرات غلظت باقیمانده Pb کل در کرت‌های آزمایشی به ترتیب در سری‌های نمونه‌برداری در امتداد الکترودها و مابین الکترودها پس از اعمال جریان الکتریکی به مدت ۱۰ روز می‌باشند. همان‌طوری که در شکل‌ها مشاهده می‌شود، در عمق‌های متفاوت، غلظت اولیه متفاوتی مشاهده شد. دلیل این امر می‌تواند جذب شدید Pb در لایه‌های بالایی هنگام اضافه کردن محلول حاوی Pb جهت آلوده‌سازی مصنوعی خاک باشد. فاصله بین منحنی غلظت اولیه و غلظت باقیمانده در شکل‌های مذکور در واقع مقدار حذف را نشان می‌دهد. مطابق شکل ۵، بیش‌ترین حذف Pb در مجاورت الکترودها آند روی داده است و در مجاورت کاتد، شاهد افزایش غلظت فلز سنگین Pb نسبت به غلظت اولیه آن هستیم. کاهش pH خاک در سمت آند در اثر تولید H^+ ناشی از الکترولیز می‌تواند واجد فلزات سنگین را افزایش داده و برعکس افزایش pH در سمت کاتد در اثر تولید OH^- می‌تواند موجب رسوب فلزات سنگین گردد (Gomes *et al.*, 2012). نتایج مشابهی در مورد تأثیر تغییرات pH در مجاورت آند و کاتد بر حذف فلزات سنگین توسط ژوو و همکاران (Zhou *et al.*, 2005b) گزارش شده است. از شکل‌های ۵ و ۶ می‌توان نتیجه گرفت که بیش‌ترین تأثیر اسید استیک به‌عنوان به‌ساز در افزایش کارایی حذف سرب در سطح خاک بوده و با افزایش عمق مقدار اثر آن کاهش یافته است. همچنین تفاوت قابل توجهی بین نمودارهای مربوط به حذف سرب از سری‌های منطبق با محل قرارگیری الکترودها و سری‌های مابین الکترودها وجود دارد. در سری‌های بین الکترودها، به علت وجود فاصله از الکترودها و در نتیجه عدم تولید H^+ در ابتدای کرت، شاهد کارایی بالای حذف فلز سنگین Pb همانند سری‌های منطبق بر محل قرارگیری الکترودها نیستیم و بیش‌ترین مقدار حذف در این سری‌ها مربوط به میانه‌های کرت می‌باشد. استفاده از اسید استیک نیز در سری‌های مابین الکترودها در افزایش کارایی حذف، چندان موثر نبوده است.

شکل‌های ۵ و ۶ نشان‌دهنده تغییرات غلظت باقیمانده Pb کل در کرت‌های آزمایشی به ترتیب در سری‌های نمونه‌برداری در امتداد الکترودها و مابین الکترودها پس از اعمال جریان الکتریکی به مدت ۱۰ روز می‌باشند. همان‌طوری که در شکل‌ها مشاهده می‌شود، در عمق‌های متفاوت، غلظت اولیه متفاوتی مشاهده شد. دلیل این امر می‌تواند جذب شدید Pb در لایه‌های بالایی هنگام اضافه کردن محلول حاوی Pb جهت آلوده‌سازی مصنوعی خاک باشد. فاصله بین منحنی غلظت اولیه و غلظت باقیمانده در شکل‌های مذکور در واقع مقدار حذف را نشان می‌دهد. مطابق شکل ۵، بیش‌ترین حذف Pb در مجاورت الکترودها آند روی داده است و در مجاورت کاتد، شاهد افزایش غلظت فلز سنگین Pb نسبت به غلظت اولیه آن هستیم. کاهش pH خاک در سمت آند در اثر تولید H^+ ناشی از الکترولیز می‌تواند واجد فلزات سنگین را افزایش داده و برعکس افزایش pH در سمت کاتد در اثر تولید OH^- می‌تواند موجب رسوب فلزات سنگین گردد (Gomes *et al.*, 2012).

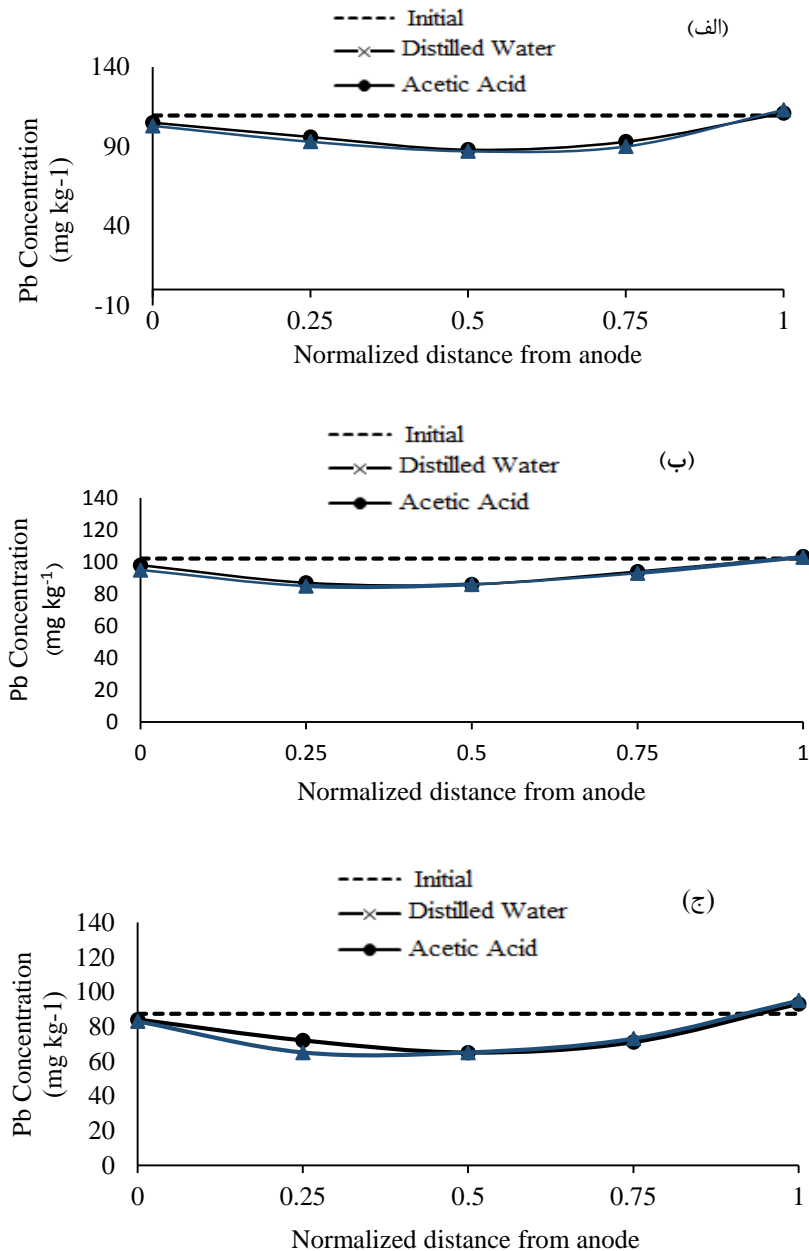
در قسمت کاتد، افزایش غلظت سرب نسبت به غلظت اولیه دیده می‌شود (شکل ۵). ژوو و همکاران (Zhou *et al.*, 2005a) و سانگ و همکاران (Song *et al.*, 2016) بیان نمودند که دلیل این امر ناشی از انتقال فلزات سنگین مذکور با شدت بیشتر از قسمت‌های نزدیک آند و رسوب بخشی از آن در نتیجه افزایش pH با نزدیک شدن به سمت کاتد، می‌باشد. یک پیک کوچک در غلظت سرب در قسمت‌های ابتدایی کرت‌ها (با کمی فاصله از آند) مشاهده می‌شود (شکل ۵). محققانی مانند آکارر و الشوابکه

(Acar & Alshwabkeh, 1996) دلیل این پیک غلظت باقیمانده در قسمت میانی ستون را کاهش سرعت جریان الکترواسمزی بر اثر فراوانی یون‌های H^+ (در سمت آند) و همچنین افزایش رسوب فلز سنگین بر اثر حضور یون‌های OH^- با نزدیک شدن به کاتد بیان نموده‌اند. همچنین از دیگر دلایل بروز این پیک می‌توان به درصد آهک بالا در خاک اشاره نمود که مقداری از فلزات سنگین انتقال یافته با افزایش pH به صورت ترکیبات کربناتی در خاک رسوب نموده و از انتقال آن ممانعت به عمل آمده است.



شکل ۵- غلظت باقیمانده Pb خاک در عمق‌های مختلف (الف: صفر، ب: ۱۵ و ج: ۳۰ سانتی‌متری) پس از اصلاح الکتروسینتیکی در سری امتداد الکترودها

Figure 5. Residual concentration of Pb in different soil depths (a: 0, b: 15 and c: 30 cm) after electrokinetic remediation along the series of electrodes



شکل ۶- غلظت باقیمانده Pb خاک در عمق‌های مختلف (الف: صفر، ب: ۱۵ و ج: ۳۰ سانتی‌متر) پس از اصلاح الکتروسینتیک در سری مابین الکترودها

Figure 6. Residual concentration of Pb in different soil depths (a: 0, b: 15 and c: 30 cm) after electrokinetic remediation between the series of electrodes

استیک نیز به‌عنوان به‌ساز اصلاح الکتروسینتیک در سطح خاک مشهودتر است و با افزایش عمق، اثربخشی آن در افزایش کارایی حذف نسبت به تیمار آب مقطر کمتر می‌گردد. همچنین، در مجموع مقدار حذف ۱۹ و ۲۲/۵ درصدی سرب به‌ترتیب در تیمار آب مقطر و اسید استیک مشاهده شد که نشان‌دهنده کارایی اصلاح

نتیجه‌گیری کلی

استفاده از اسید استیک ۰/۰۰۵ مولار به‌عنوان به‌ساز فرآیند اصلاح الکتروسینتیک در مجموع موجب افزایش حدود ۳/۵ درصدی در کارایی حذف سرب نسبت به تیمار آب مقطر شد که دلیل این مقدار کم ناشی از مقدار بالای آهک (۲۰/۱ درصد) در خاک است. اثر اسید

تشکر و سپاسگزاری

این تحقیق مستخرج از طرح پژوهشی با کد ۰۰۲/ب/۹۵ معاونت پژوهشی دانشگاه ارومیه می‌باشد. بدین وسیله از معاونت پژوهشی دانشگاه ارومیه تشکر و قدردانی می‌گردد.

الکتروسینتیک در شرایط مزرعه‌ای جهت حذف فلزات سنگین می‌باشد. از طرفی فاصله بین سری‌های قرارگیری الکترود بر کارایی حذف الکتروسینتیک سرب اثر مستقیم دارد.

References

- Acar Y.B. and Alshwabkeh. A.N. 1996. Electrokinetic remediation I: Pilot scale tests with lead-spiked Kaolinite. *Journal of Geotechnical Engineering*, 122 (3): 173-185.
- Acar Y.B. Alshwabkeh A.N., and Parker R.A. 1997. Theoretical and experimental modeling of multi-species transport in soils under electric fields. EPA/600/R-97/054.
- Al-Hamdan A.Z. and Reddy K.R. 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.
- Alloway B.J. 1995. Heavy Metals in Soils. Chapman and Hall. London. UK, 368 p.
- Ammami M.T., Portet-Koltalo F., Benamar A., Duclairoir-Poc C., Wang H. and Le Derf F. 2015. Application of biosurfactants and periodic voltage gradient for enhanced electrokinetic remediation of metals and PAHs in dredged marine. *Chemosphere*, 125: 1–8.
- Amrate S. and Akretche D.E. 2005. Modeling EDTA enhanced electrokinetic remediation of lead contaminated soils. *Chemosphere*, 60: 1376–1383.
- Baek K., Kim D., Park S., Ryu B., Bajargal T. and Yang J. 2009. Electrolyte conditioning-enhanced electrokinetic remediation of arsenic-contaminated mine tailing. *Journal of Hazardous Materials*, 161: 457–462.
- Bahemmat M., Farahbakhsh M., Pourbabaei A.A. and Savabeghi Gh. 2011. Electrokinetic Remediation of a Heavy Metal-Contaminated Soil and its Effect on Microbial Biomass-C and Microbial Coefficient. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 42(2): 249-255. (In Persian)
- Beyrami H., Neyshabouri M.R., Oustan S. and Ramazanzadeh H. 2008. Effect of different treatment on the efficiency of electrokinetic removal of Zn from a contaminated clay soil. *Journal of Agricultural Science*, 18(4): 53-64. (In Persian)
- Beyrami H., Neyshabouri M.R. and Oustan S. 2009. Effects of Moisture Content and Voltage Gradient on the Removal of Cd, Pb and Zn from a Calcareous Contaminated Soil. *Journal of Water and Soil Science*, 19(2): 177-199. (In Persian)
- Cai Z.P., van Doren J., Fang Z.Q. and Li W.S. 2015. Improvement in electrokinetic remediation of Pb-contaminated soil near lead acid battery factory. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25: 3088–3095.
- Chapman H.D. 1965. Cation exchange capacity. In: Black C.A., (Ed.), *Methods of Soil Analysis, Chemical and Microbiological Properties*. American Society Agronomy, Madison, WI, pp.891-901.
- Chung H.I. and Kang B.H. 1999. Lead removal from contaminated marine clay by electrokinetic soil decontamination. *Engineering Geology*, 53: 139-150.
- Gee G.W. and Or D. 2002. Particle size analysis. In: Dane J.H. and Topp G.C., (Ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 4. Physical Methods*. Soil Science Society of America, Madison, WI, pp. 255-293.
- Giannis A., Gidarakos E. and Skouta A. 2008. Transport of cadmium and assessment of phytotoxicity after electrokinetic remediation. *Journal of Environmental Management*, 86: 535–544.
- Gomes H.I., Dias-Ferreira C. and Ribeiro A.B. 2012. Electrokinetic remediation of organochlorines in soil: Enhancement techniques and integration with other remediation technologies. *Chemosphere*, 87: 1077–1090.
- Jeon E.K., Ryu S.R. and Baek K. 2015. Application of solar-cells in the electrokinetic remediation of As-contaminated soil. *Electrochimica Acta*, 181: 160-166.

- Kim D., Jeon C., Baek K., Ko S. and Yang J. 2009. Electrokinetic remediation of fluorine-contaminated soil: Conditioning of anolyte. *Journal of Hazardous Materials*, 161: 565–569.
- Lee H.H. and Yang J.W. 2000. A new method to control electrolytes pH by circulation system in electrokinetic soil remediation. *Journal of Hazardous Materials*, 77: 227-240.
- Nelson D.W. and Sommers L.E. 1996. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: D.L. Sparks (ed). *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods. Soil Science Society of America*. Madison, WI, pp. 961-1010.
- Ottosen L.M., Hansen H.K., Ribeiro A.B. and Villumsen A. 2001. Removal of Cu, Pb and Zn in an applied electric field in calcareous and non-calcareous soils. *Journal of Hazardous Materials*, 85: 291-299.
- Reddy K.R. and Chinthamreddy S. 1999. Electrokinetic remediation of heavy metal-contaminated soils under reducing environments. *Waste Management*, 19: 269-282.
- Reddy K.R. Saichek R.E., Maturi K., and Ala P. 2002. Effects of soil moisture and heavy metal concentrations on electrokinetic remediation. *Indian Geotechnical Journal*, 32(2): 258- 288.
- Richards L.A. 1954. *Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils*. USDA Agricultural Handbook No. 60, US Department of Agriculture, Washington, DC. 154p.
- Rosestolato D., Bagatin R. and Ferro S. 2015. Electrokinetic remediation of soils polluted by heavy metals (mercury in particular). *Chemical Engineering Journal*, 264: 16-23.
- Shahmohammadi S., Beyrami H. and Rmazanzadeh H. 2015. Remediation of zinc contaminated soil with electrokinetic technology in field condition. *Journal of Water and Soil Science*, 25(3): 105-116. (In Persian)
- Song Y., Ammami M.T., Benamar A., Mezaaigh S. and Wang H. 2016. Effect of EDTA, EDDS, NTA and citric acid on electrokinetic remediation of As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn contaminated dredged marine sediment. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(11): 10577-10586.
- Soil conservation service. 1992. *Soil Survey Laboratory Methods and Procedures for Collection Soil Sample*. USDA, SCS. Soil Survey. Government Print, Washington, DC. 769p.
- Sposito G., Lund L.J. and Chang A.C. 1982. Trace metal chemistry in arid-zone field's 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.
- 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*, 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.
- Yang J.W., Lee Y.J., Park J.Y., Kim S.J. and Lee J.Y. 2005. Application of APG and Calfax 16L-35 on surfactant-enhanced electrokinetic removal of phenanthrene from kaolinite. *Engineering Geology*, 77: 243–251.
- Yuan C. and Chiang T. 2008. Enhancement of electrokinetic remediation of arsenic spiked soil by chemical reagents. *Journal of Hazardous Materials*, 152: 309-315.
- Yuan C., Zheng Z., Chen J. and Lu X. 2009. Use of solar cell in electrokinetic remediation of cadmium-contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, 162(1): 583-1587.
- Zhou D.M., Deng C.F., Alshwabkeh A.N. and Cang L. 2005a. Effects of catholyte conditioning on electrokinetic extraction of copper from mine tailings. *Environment International*, 31: 885-890.
- Zhou D.M., Deng C.F., Cang L. and Alshwabkeh A.N. 2005b. Electrokinetic remediation of a Cu–Zn contaminated red soil by controlling the voltage and conditioning catholyte pH. *Chemosphere*, 61: 519–527.

Effect of Acetic Acid on Field Remediation Efficiency of Lead (Pb) contaminated soil with Electrokinetic Technology

Moslem Servati^{1*}, Hossein Beyrami²

(Received: May 2017

Accepted: October 2017)

Abstract

Electrokinetic soil remediation is one of the innovative methods for decontamination of heavy metals from polluted soils. However, employing the method on soils with great adsorption capacity for heavy metals at field conditions needs to be studied thoroughly. In this research a loam soil spiked with Lead (Pb) used to investigate electrokinetic remediation at field-scale in three depths (0, 15 and 30 cm) on experimental plots. After contamination with Pb nitrate solution (1 g l^{-1}), the soil had large amount of Pb (109.5, 102.1 and 87.3 mg kg^{-1} in three depths 0, 15 and 30 cm, respectively). All experiments were imposed with a constant voltage gradient of 1 V/cm in 10 days period in saturation condition at a field in Tabriz area, North West of Iran. In this study effect of different electrolytes (distilled water, Acetic acid 0.005 M) was studied on the Pb removal efficiency by electrokinetic remediation. The results showed that removal efficiencies for Pb were influenced by the type of electrolyte solution. After applying electrical current for 10 days, mean metal removal efficiency of Pb in distilled water treatment for three depths (0, 15 and 30) were 18.15%, 18.05% and 20.85%, respectively. The mean Pb removal from the soil in acetic acid treatment in three mentioned depths were 22.0, 21.55 and 24.05 %, respectively, which represented 3.85, 3.5 and 3.2% increase in removal efficiency compared to the distilled water. High lime content (20.1%) of the examined soil hindered the increase in removal efficiency with acetic acid solution. Furthermore, the pH changes along the soil plots showed an increasing trend from the anode to the cathode. In acetic acid treatment a greater reduction of pH was observed in the anode side.

Keywords: Decontamination, Electrolyte, Lime, Heavy metals, Tabriz plain

Servati S. and Beyrami H. 2019. Effect of acetic acid on field remediation efficiency of Lead (Pb) contaminated soil with electrokinetic technology. *Applied Soil Research*, 7(1): 95-107.

1- Assistant Professor, Shahid Bakeri High Education Center of Miandoab, Urmia University, Urmia, Iran (Corresponding Author) m.servati@urmia.ac.ir

2- Assistant Professor, National Salinity Research Center, Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO), Yazd, Iran