

تأثیر کنترل شرایط pH بر بهبود فرایند الکتروکینتیک در حضور دیواره نانو آهن، جهت حذف کروم(VI) از خاک رس آلوده

سارا میرزایی^۱

محسن سعیدی^{۲*}

msaeedi@iust.ac.ir

نادر شریعتمداری^۳

حسین فخرایی^۴

تاریخ پذیرش: ۸۸/۱۱/۴

تاریخ دریافت: ۸۸/۵/۱

چکیده

زمینه و هدف: آلودگی خاک و منابع زیرزمینی به فلزات سمی، از مهم‌ترین مشکلات زیست محیطی است و تهدیدی برای سلامت موجودات زنده به‌شمار می‌رود. کروم از جمله فلزات سنگین موجود در سایت‌های صنعتی است که به دو صورت کروم شش ظرفیتی Cr(VI) به‌صورت سمی و با تحرک بالا و کروم سه ظرفیتی Cr(III) با خاصیت جذب سطحی بالا به خاک مشاهده می‌شود. یکی از روش‌های جدید پاک‌سازی خاک، تلفیق روش الکتروکینتیک و استفاده از دیواره‌های نفوذ پذیر واکنشی (PRB) است. در این تحقیق تأثیر کنترل شرایط pH بر بهبود فرایند الکتروکینتیک در حضور دیواره نانو آهن، جهت حذف کروم(VI) از خاک رس آلوده مورد بررسی قرار گرفته است.

روش بررسی: خاک رس کائولن آلوده به کروم شش ظرفیتی در غلظت ۳۰۰ میلی گرم در کیلوگرم تحت شش سری آزمایش مورد تصفیه و پاک‌سازی قرار گرفت. آزمایش‌های الکتروکینتیک برای پاک‌سازی خاک با آب و بافرهای کنترل کننده pH در آند و کاتد در مقادیر pH ۲ و ۴ در حالات با و بدون استفاده از دیواره نانو آهن انجام گردیدند.

نتایج: استفاده از دیواره نانو، بازده احیای کروم(VI) را حدود ۲۰٪ افزایش داد. نتایج همچنین نشان داد در pH پایین تر و شرایط اسیدی در حضور دیواره نانو آهن بازده احیای کروم(VI) تا حدود ۸۲٪ افزایش یافته است.

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی محیط زیست، دانشگاه علم و صنعت ایران

۲- دانشیار دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی عمران، گروه آب و محیط زیست، * (مسئول مکاتبات)

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

۴- پژوهشگر مدیریت بحران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

نتیجه گیری: نتایج به دست آمده و مقایسه آن با نتایج تحقیقات دیگر در جداسازی کروم نشان داد استفاده از روش الکتروکینتیک و تلفیق آن با دیواره‌های نفوذپذیر واکنشی و استفاده از محلول‌های بافر در کنترل شرایط pH در مخازن تأثیر مثبتی در افزایش بازده جداسازی کروم از خاک دارد. همچنین کنترل pH در مخازن آند و یا آند-کاتد به نحو قابل ملاحظه‌ای بر بازده احیای کروم موثر است.

کلمات کلیدی: الکتروکینتیک، نانو آهن، کروم شش ظرفیتی، خاک رس، کنترل pH

مقدمه

یون‌ها آغاز شده و به سمت قطب غیر همنام حرکت می‌کنند. مهاجرت یونی، الکترواسمز و الکتروفورسیز پدیده‌های غالب در فرایند الکتروکینتیک می‌باشد. مهاجرت یونی حرکت یون‌ها به سمت قطب غیر همنام، الکترواسمز حرکت رطوبت خاک از آند به سمت کاتد و الکتروفورسیز انتقال ذرات باردار و کلوئیدی در اثر جریان الکتریکی است (۴).

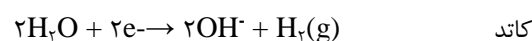
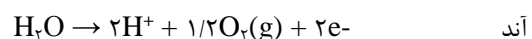
با توجه به نتایج قابل قبول این فرایند، در سال‌های اخیر تحقیقات مختلفی پیرامون بهبود فرایند الکتروکینتیک انجام گرفته است. استفاده از مواد کمپلکس‌ساز نظیر EDTA، استفاده از مواد رها ساز، استفاده از غشاهای تبادل یونی، کنترل pH در محفظه‌ها و استفاده از دیواره‌های نفوذپذیر واکنشی از جمله روش‌های بهبود الکتروکینتیک می‌باشد (۲).

تلفیق روش الکتروکینتیک و دیواره‌های نفوذ پذیر واکنشی (PRB)، یکی از روش‌های نسبتاً جدید پاک‌سازی خاک است (۵). دیواره‌های نفوذ پذیر واکنشی (PRB) در مسیر حرکت آلاینده و عمود بر جهت حرکت آن تعبیه می‌شود. آلاینده در طول مسیر حرکت در خاک با دیواره برخورد کرده و جذب دیواره می‌شود. در اثر این امر از پخش و گسترش آلاینده‌ها به دلیل جریان هیدرولیکی جلوگیری می‌شود (۶). استفاده از ذرات آهن صفر ظرفیتی در این دیواره‌ها نتایج قابل قبولی در حذف کروم از خاک نشان داده است (۱). با توجه به اندازه بسیار کوچک و سطح مخصوص بالای ذرات نانو، این ذرات با میزان بیش‌تری از آلاینده تداخل پیدا کرده و امکان تصفیه حجم بالایی از آلاینده‌ها را فراهم می‌سازد (۷). کنترل pH در محفظه‌های آند و کاتد و جلوگیری از تغییرات زیاد آن یکی دیگر از عوامل موثر بر بازده فرایند الکتروکینتیک می‌باشد. در این تحقیق حذف کروم (VI) از خاک رس کائولن، با تلفیق فرایند الکتروکینتیک و دیواره نانو آهن صفر ظرفیتی و ماسه

آلودگی خاک تهدیدی جدی برای سلامت انسان و محیط‌زیست به‌شمار می‌آید. آلوده شدن خاک نتیجه سال‌ها استفاده نادرست و عدم نگرانی صحیح از منابع طبیعی می‌باشد. در سال‌های اخیر با گسترش فعالیت‌های صنعتی آلودگی خاک به انواع آلاینده‌ها نظیر فلزات سنگین، مواد آلی، آلاینده‌های نفتی و انواع مواد خطرناک رو به افزایش است. کروم از جمله فلزات سنگین است که به دو صورت کروم (VI) با سمیت بالا و کروم (III) با سمیت و تحرک کم‌تر وجود دارد (۱). با توجه به سمی بودن کروم و خطرات آن، پاک‌سازی کروم از خاک و منابع زیرزمینی اجتناب‌ناپذیر می‌باشد. روش‌های مختلف فیزیکی و شیمیایی، درجا و آزمایشگاهی برای پاک‌سازی خاک‌ها از کروم رایج شده است. متداول‌ترین این روش‌ها عبارتند از: تثبیت شیمیایی، شیشه‌گون‌سازی، واجذبی حرارتی، پالایش گیاهی و الکتروکینتیک (۲).

الکتروکینتیک روشی نسبتاً جدید برای جداسازی آلاینده‌ها از خاک می‌باشد که در حذف فلزات سنگین از انواع خاک‌ها، به ویژه خاک‌های رسی، مورد توجه قرار گرفته است. در این روش جریان الکتریکی مستقیم، با ولتاژ پایین، از طریق الکترودها به خاک اعمال می‌شود (۲ و ۳).

پس از اعمال جریان الکتریکی، الکترولیز در محفظه‌های آند و کاتد مطابق واکنش‌های زیر رخ می‌دهد (۲ و ۳):



یون‌های هیدروژن ایجاد شده در آند، pH را کاهش داده و از سوی دیگر، بالا رفتن یون‌های هیدروکسید در کاتد pH را افزایش می‌دهد. تحرک یون‌های هیدروژن ۱/۷ برابر یون‌های هیدروکسید می‌باشد. از این رو جبهه اسیدی از آند به سمت کاتد حرکت می‌کند (۲ و ۳). با اعمال جریان الکتریکی، مهاجرت

آلوده گردید. حد مایع خاک برابر با ۳۷٪ اندازه‌گیری شد. برای اطمینان از اشباع بودن خاک، درصد اشباع نمونه برابر با ۴۰٪ انتخاب شده‌است. مقدار خاک درون سلول برابر با ۲ کیلوگرم و غلظت آلاینده کروم برابر با ۳۰۰ میلی گرم در هر کیلوگرم خاک انتخاب شده‌است. سلول آزمایش از جنس پلکسی‌گلاس و به ابعاد $10 \times 12 \times 30$ سانتی‌متر ساخته شده‌است. نمونه ساخته شده پس از گذشت ۲۴ ساعت، درون محفظه آزمایش در چهار لایه، مطابق با شکل ۱، قرار گرفت. هر لایه خاک پس از قرارگیری در سلول کاملاً کوبیده شده‌است تا حباب‌های هوا از خاک خارج شده و خاک به‌خوبی متراکم شود.

سیلیکاتی، به‌همراه کنترل pH در محفظه‌های آند و کاتد به‌وسیله محلول بافر، به روش آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفته‌است.

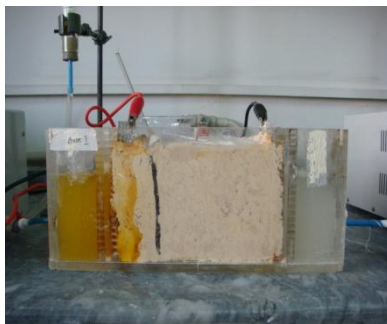
مواد و روش‌ها

در آزمایش‌های انجام شده از خاک رس کائولن، مطابق با مشخصات ارایه شده در جدول شماره ۱، استفاده شده‌است. برای تسهیل انجام آزمایش و آماده‌سازی خاک، ابتدا خاک خشک کوبیده و سپس از الک شماره ۱۰ (۲ میلی متر) عبور داده شد. با توجه به عدم آلودگی خاک به کروم، خاک به‌صورت مصنوعی توسط پودر نارنجی رنگ دی کرومات پتاسیم به کروم

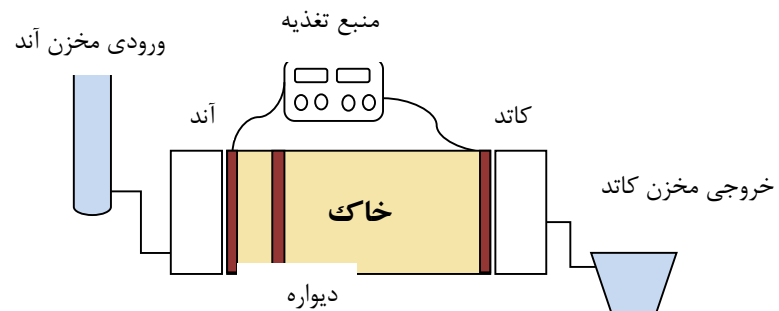
جدول ۱- آنالیز شیمیایی خاک

۳/۹	L.O.I	آنالیز شیمیایی (درصد وزنی در واحد جرم)
۶۳-۶۴	SiO _۲	
۲۲-۲۳	Al _۲ O _۳	
۰/۵-۰/۶۵	Fe _۲ O _۳	
۰/۰۴	TiO _۲	
۱/۴-۱/۶	CaO	
۰/۳۵	MgO	
۰/۴	Na _۲ O	
۰/۲۵	K _۲ O	
-	SO _۴	
۶۰	Kaolinite	درصد وزنی مواد معذنی
۳۱	Quartz	
۲/۷	Calcite	
۶/۳	Others	

الکترودهای به‌کار رفته در آزمایش‌ها، الکترودهای مشبک از جنس فولاد ضدزنگ (A۳۱۶) به ابعاد $10 \times 10 \times 12$ سانتی‌متر می‌باشند که در داخل خاک قرار داده شده‌اند. توسط منبع تغذیه، ولتاژ ثابت ۱ v/cm به نمونه اعمال گردید. جریان الکتریکی به مدت ۳ روز به نمونه اعمال شد و در طول آزمایش، میزان جریان عبوری از خاک، مقادیر pH در آند و کاتد و جریان الکترواسمز در فواصل زمانی معین اندازه‌گیری و کنترل گردید.



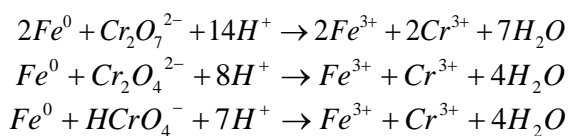
ب-۱



الف-۱

شکل ۱-۱ (الف) شکل شماتیک سلول الکتروکینتیک؛ ب-۱) سلول آزمایش

دو دیواره نانو آهن صفر ظرفیتی و ماسه سیلیکاتی، به ضخامت ۰/۵ سانتی‌متر، در فاصله سه سانتی‌متری از آند تعبیه شده‌است. برای اجرای دیواره از چهار گرم نانوپودر آهن و ۶۰ گرم ماسه استفاده شده‌است. در مجاورت ذرات نانو آهن، مطابق با معادلات زیر، کروم شش ظرفیتی به کروم سه ظرفیتی تبدیل می‌شود (۱):



در آزمایش‌های شماره سه و چهار از محلول بافر برای ثابت نگه داشتن pH در محفظه آند استفاده شده‌است. در آزمایش شماره سه، pH در محفظه آند برابر با دو و در آزمایش شماره چهار، pH در محفظه آند برابر با چهار در نظر گرفته شده‌است. در آزمایش‌های شماره پنج و شش، pH در محفظه آند و کاتد به صورت هم‌زمان ثابت نگه‌داشته شده‌است. در آزمایش شماره پنج، pH برابر با دو و در آزمایش شماره شش برابر با چهار انتخاب شده‌است. آزمایش‌های انجام یافته مطابق با جدول ۲ می‌باشند.

پس از اتمام آزمایش، نمونه خاک از سلول خارج و خاک در جهت طولی به پنج قسمت مساوی تقسیم گردید. از هر قسمت، نمونه همگن برای آنالیز و اندازه‌گیری میزان کروم (III) و کروم (VI) موجود برداشته شد.

برای قرائت غلظت کروم (VI) از روش استخراج بازی (۸) و برای قرائت غلظت کروم کل از روش استخراج اسیدی استفاده شده است. در استخراج اسیدی میزان ۱ گرم از نمونه خاک خشک شده در ۱۰ میلی‌لیتر محلول ۱:۳ اسید نیتریک و اسید کلرید-ریک حل شده و نمونه‌ها به مدت ۲/۵ ساعت بر روی گرمکن و در دمای ۷۵-۹۰ درجه سانتی‌گراد حرارت دیدند. در مرحله دوم میزان ۵ سی سی اسید پرکلریک به نمونه‌ها اضافه شد و به مدت ۱/۵ ساعت بر روی گرمکن باقی ماندند. سپس نمونه‌ها به مدت ۱۵ دقیقه خنک شده و ۱۰ سی سی اسید کلریدریک ۱ نرمال به هر کدام اضافه گردید. در نهایت نمونه‌ها از فیلتر ۰/۴۲ میکرون عبور داده شده و پس از فیلتر شدن حجم نمونه‌ها به ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانده شده‌است. برای قرائت غلظت کروم کل و کروم (VI) از دستگاه اسپکتروفتومتر مدل Palin test ۷۱۰۰ استفاده شده‌است. غلظت کروم (III) از تفاضل غلظت کروم کل و کروم (VI) به دست می‌آید.

در مجموع شش سری آزمایش یافته است. آزمایش شماره یک فرایند الکتروکینتیک در حالت پایه می‌باشد. در آزمایش شماره

جدول ۲- آزمایش‌های انجام شده

شماره آزمایش	غلظت اولیه کروم در خاک (ppm)	محلول آنولیت	محلول کاتولیت	کنترل pH در آند	کنترل pH در کاتد	دیواره	گرادیان الکتریکی (v/cm)	مدت آزمایش (روز)
۱	۳۰۰	آب مقطر	آب مقطر	-	-	ندارد	۱	۳
۲	۳۰۰	آب مقطر	آب مقطر	-	-	دارد	۱	۳
۳	۳۰۰	بافر	آب مقطر	pH=۲	-	دارد	۱	۳
۴	۳۰۰	بافر	آب مقطر	pH=۴	-	دارد	۱	۳
۵	۳۰۰	بافر	بافر	pH=۲	pH=۲	دارد	۱	۳
۶	۳۰۰	بافر	بافر	pH=۴	pH=۴	دارد	۱	۳

نتایج

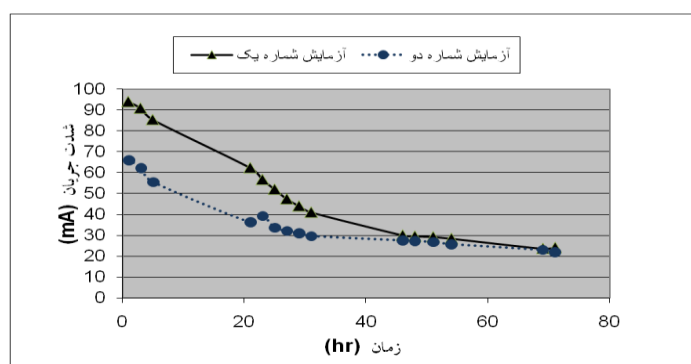
مقایسه نتایج آزمایش‌های بدون کنترل pH (آزمایش‌های

شماره یک و دو)

شدت جریان

نمودار ۱ میزان جریان عبوری از خاک در طول آزمایش‌های شماره یک و دو را نشان می‌دهد. در هر دو آزمایش افت جریان در طول زمان مشاهده شده است. کاهش شدت جریان به علت تشکیل رسوب فلزات موجود در خاک، رخ می‌دهد. تشکیل رسوب در خاک سبب کاهش هدایت الکتریکی و بالا رفتن

مقاومت خاک می‌شود (۹۱). کاهش شدت جریان، در تحقیقات مشابه انجام یافته توسط Reddy در سال ۲۰۰۴ میلادی و Weng در سال ۲۰۰۷ میلادی نیز مشاهده شده - است. تغییرات جریان در آزمایش شماره دو ملایم‌تر بوده و جریان در این آزمایش افت کم‌تری داشته است. جریان در پایان آزمایش‌های ۱ و ۲ به ترتیب به ۲۵٪ و ۳۳٪ مقدار اولیه رسیده - است.



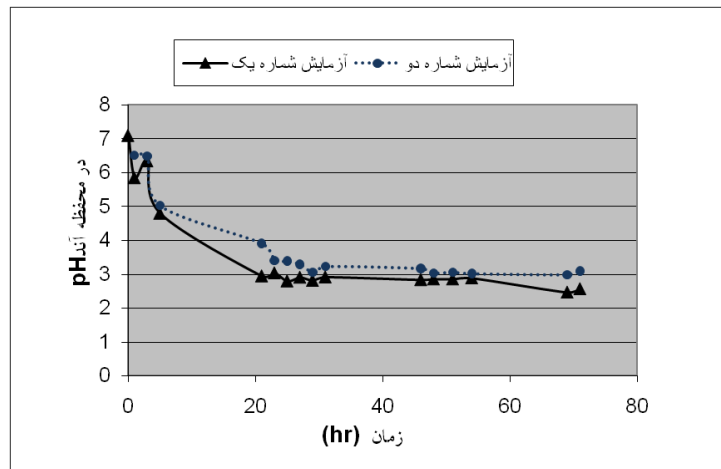
نمودار ۱- تغییرات جریان بر حسب زمان در آزمایش‌های شماره یک و دو

تغییرات pH در محفظه‌های آند و کاتد

تغییرات pH در محفظه‌های آند و کاتد، مربوط به آزمایش‌های

شماره یک و دو در نمودارهای شماره دو و سه نشان داده شده

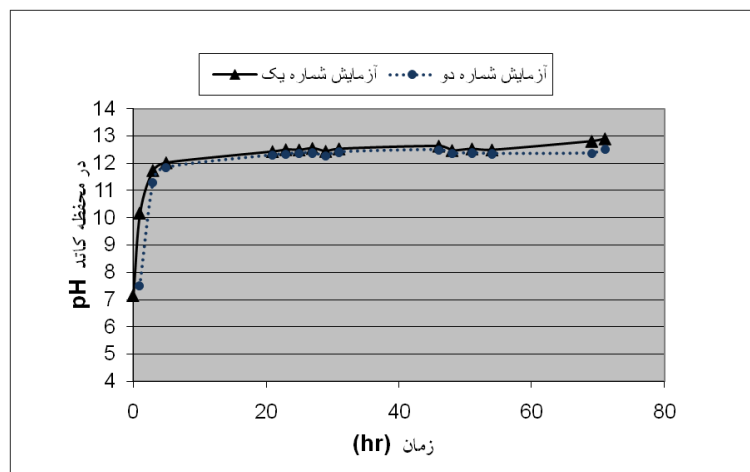
است.



نمودار ۲- تغییرات pH در محفظه آند بر حسب زمان در آزمایش‌های شماره یک و دو

هیدروکسیل در کاتد و قلیایی شدن شرایط محیطی می- باشد (۴ و ۱). مقدار pH و تغییرات آن در محفظه‌های آند و کاتد در هر دو آزمایش نسبتاً مشابه بوده و استفاده از دیواره تغییر چندانی در روند تغییرات pH در محفظه‌ها نداشته‌است.

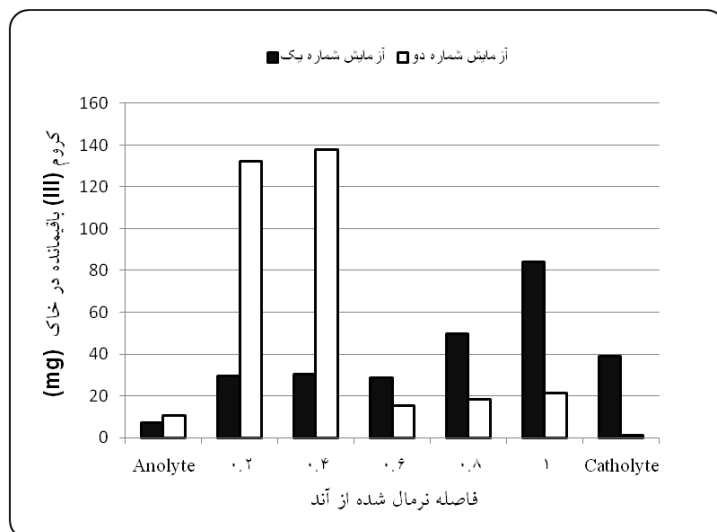
مطابق نمودار ۲، pH در طول آزمایش با گذشت زمان کاهش پیدا کرده‌است. کاهش pH به علت تولید یون‌های هیدروژن در اثر الکترولیز در آند و اسیدی شدن محیط رخ می- دهد (۴ و ۱). از طرف دیگر مطابق با نمودار شماره سه، pH در محفظه کاتد افزایش یافته‌است. دلیل این امر، تولید یون‌های



نمودار ۳- تغییرات pH در محفظه کاتد بر حسب زمان در آزمایش‌های شماره یک و دو

تغییرات غلظت کروم

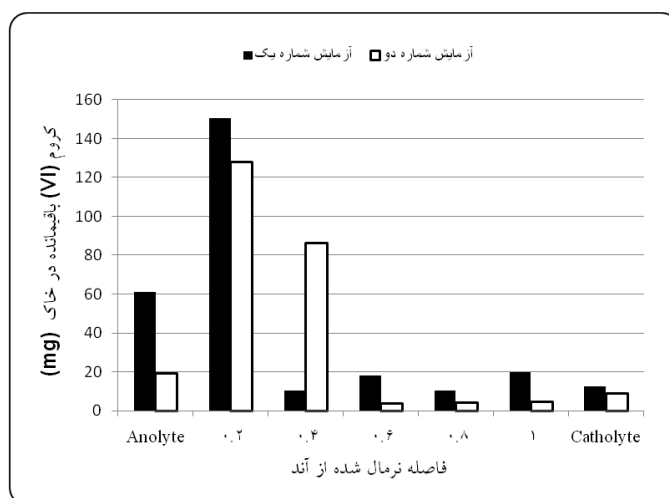
توزیع مقادیر باقی مانده کروم (III)، کروم (VI) و کروم کل در مقاطع خاک و محفظه‌های آند و کاتد در نمودارهای شماره چهار، پنج و شش نشان داده شده‌است.



نمودار ۴- کروم (III) باقی مانده در خاک و محفظه‌های آند و کاتد در آزمایش‌های یک و دو

خود از دیواره عبور کرده و با ذرات نانواهن واکنش می‌دهند. در نتیجه کروم (VI) به کروم (III) تبدیل شده و اطراف دیواره تجمع می‌کند. بازده احیای کروم (VI) به کروم (III) در آزمایش‌های شماره یک و دو به ترتیب برابر با ۴۸/۷٪ و ۵۶/۹٪ به دست آمده است. این امر موثر بودن استفاده از دیواره نانواهن در احیای کروم (VI) را نشان می‌دهد. استفاده از دیواره آهن و تاثیر آن بر بازده حذف و احیای کروم در تحقیق آقای Weng در سال ۲۰۰۷ میلادی نیز مورد بررسی قرار گرفته است (۱).

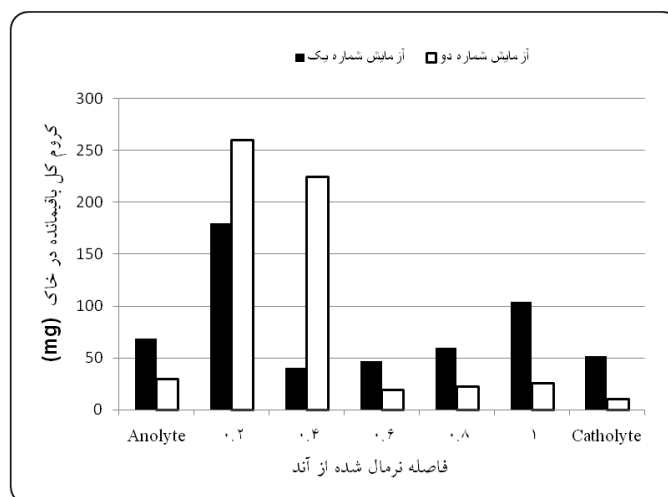
مطابق نمودار ۴ در آزمایش شماره یک بیشترین مقدار کروم (III) در نواحی نزدیک کاتد مشاهده شده است. کروم (III) به دلیل دارا بودن بار الکتریکی مثبت به سمت کاتد حرکت کرده، با یون‌های هیدروکسیل تولید شده در کاتد ترکیب شده و رسوب می‌کند (۴۱). در آزمایش شماره دو با استفاده از دیواره نانواهن بیشترین مقدار کروم (III) در اطراف دیواره موجود می‌باشد. با اعمال جریان الکتریکی یون‌های منفی کروم (VI) به سمت آند حرکت می‌کنند. این یون‌ها در مسیر



نمودار ۵- کروم (VI) باقی مانده در خاک و محفظه‌های آند و کاتد در آزمایش‌های یک و دو

آند در آزمایش شماره دو به علت تبدیل کروم(VI) به کروم(III) در اثر استفاده از دیواره می‌باشد. نمودار ۶ توزیع کروم کل باقی مانده در خاک را نشان می‌دهد. بر اساس محاسبات انجام یافته میزان خطای آزمایش برای آزمایش‌های یک و دو برابر با (۱/۸٪-) و (۱/۴٪-) به دست آمده است.

بر اساس نمودار ۵ در هر دو آزمایش یون‌های کروم(VI) به سمت آند مهاجرت کرده و در نواحی نزدیک به آند دارای بیشترین مقدار می‌باشند(۱). بازده حذف کروم(VI) در آزمایش شماره یک ۲۱/۸٪ و در آزمایش شماره دو ۶/۸٪ محاسبه شده است. کم‌تر بودن مقدار کروم(VI) جمع‌آوری شده در محفظه

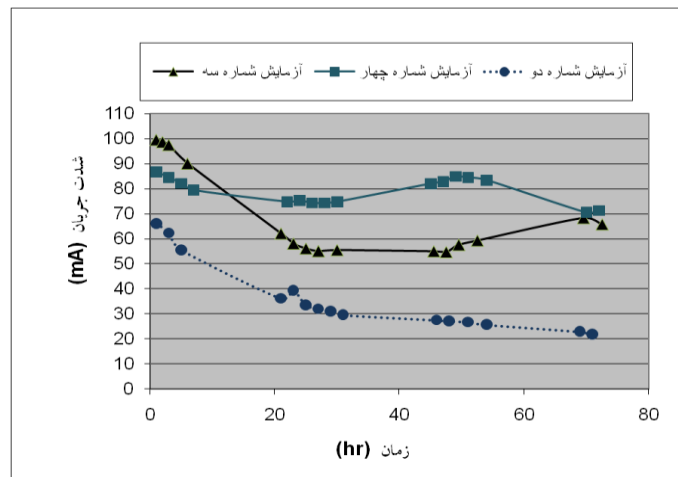


نمودار ۶- کروم(VI) باقی مانده در خاک و محفظه‌های آند و کاتد در آزمایش‌های یک و دو

نتایج کنترل pH در محفظه آند

در آزمایش شماره سه pH با استفاده از بافر ۰.۲MKCl/۰.۲MHCl برابر با دو و در آزمایش شماره چهار، pH با استفاده از بافر ۰.۱M Potassium Hydrogen Phthalate/۰.۱MHCl برابر با چهار در نظر گرفته شده است. سایر شرایط مشابه با آزمایش شماره دو می‌باشد. تغییرات شدت جریان در طول آزمایش‌های شماره دو، سه و چهار در نمودار شماره هفت نشان داده شده است.

مقایسه نتایج به دست آمده از آزمایش‌های بالا نشان می‌دهد استفاده از دیواره نانوآهن در حذف کروم(VI) و احیای آن موثر می‌باشد. به این ترتیب در آزمایش‌های شماره سه و چهار ضمن استفاده از دیواره نانوآهن، مطابق با آزمایش شماره دو، از محلول بافر برای ثابت نگه داشتن pH در محفظه آند استفاده شده است.



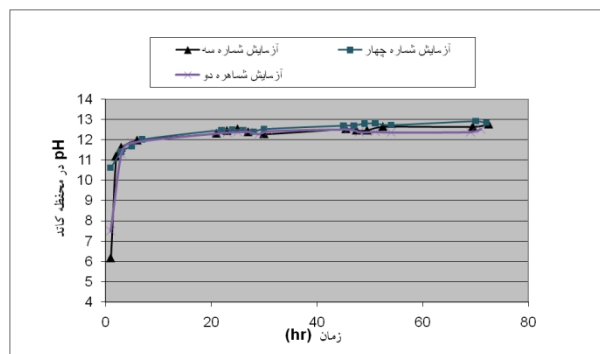
نمودار ۷- تغییرات جریان بر حسب زمان در آزمایش‌های شماره دو، سه و چهار

محفظه کاتد، از عوامل کاهش مجدد جریان در آزمایش‌های سه و چهار به‌شمار می‌آید. این نحوه تغییرات جریان در اثر استفاده از محلول‌های بهبوددهنده به‌عنوان الکترولیت در سایر تحقیقات نیز گزارش شده‌است (۹ و ۱۱).

تغییرات pH در محفظه کاتد

نمودار ۸ تغییرات pH در محفظه کاتد در آزمایش‌های شماره سه و چهار را نشان می‌دهد. مطابق با نمودار، pH در محفظه کاتد، با توجه به تولید یون‌های هیدروکسیل، مشابه آزمایش‌های قبلی افزایش یافته‌است.

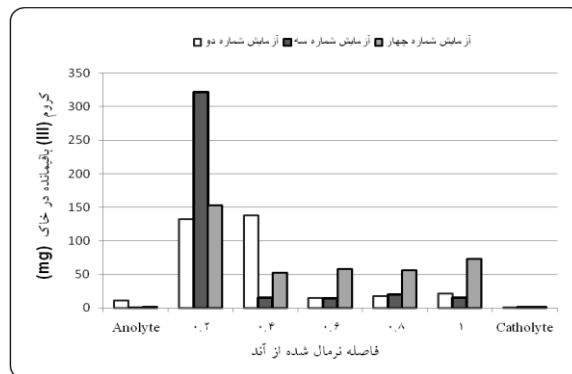
با استفاده از محلول بافر در هر دو آزمایش مقدار اولیه جریان نسبت به آزمایش شماره دو افزایش یافته‌است. همچنین در آزمایش‌های شماره سه و چهار جریان در ابتدا کاهش و پس از چند ساعت مجدداً افزایش یافته‌است. میزان شدت جریان در طول نمونه خاک به مقدار یون‌های متحرک در نمونه بستگی دارد (۱۰). با استفاده از محلول بافر یون‌های بیش‌تری از محفظه الکترودها به خاک وارد می‌شود. نفوذ و گسترش این یون‌ها در خاک سبب افزایش جریان در ساعات اولیه می‌شود (۹). اختلاف در بازه زمانی افزایش جریان به دلیل تفاوت در سرعت ورود یون‌ها به خاک در آزمایش‌های مختلف می‌باشد. تشکیل رسوب فلزات، به دلیل ورود یون‌های هیدروکسیل از



نمودار ۸- تغییرات pH در محفظه کاتد بر حسب زمان در آزمایش‌های شماره سه و چهار

تغییرات غلظت کروم

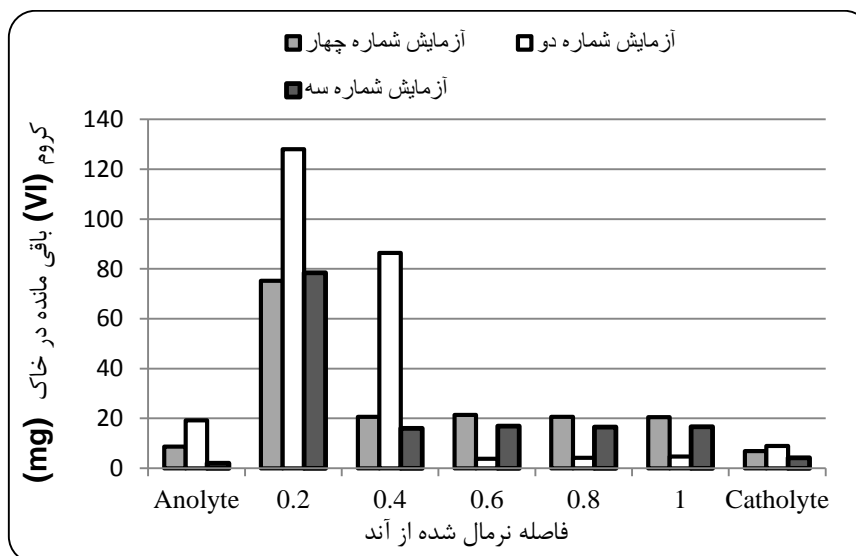
توزیع مقدار کروم (III)، کروم (VI) و کروم کل در خاک در نمودارهای ۹، ۱۰ و ۱۱ نشان داده شده است.



نمودار ۹- کروم (III) باقی مانده در خاک و محفظه های آند و کاتد در آزمایش های دو، سه و چهار

احیای کروم در مجاورت یون های هیدروژن، شرایط اسیدی و pH پایین، بازده احیا را بالا می برد. در آزمایش سه با توجه به پایین تر بودن pH بازده احیای کروم (VI) به کروم (III) بالا-تر می باشد.

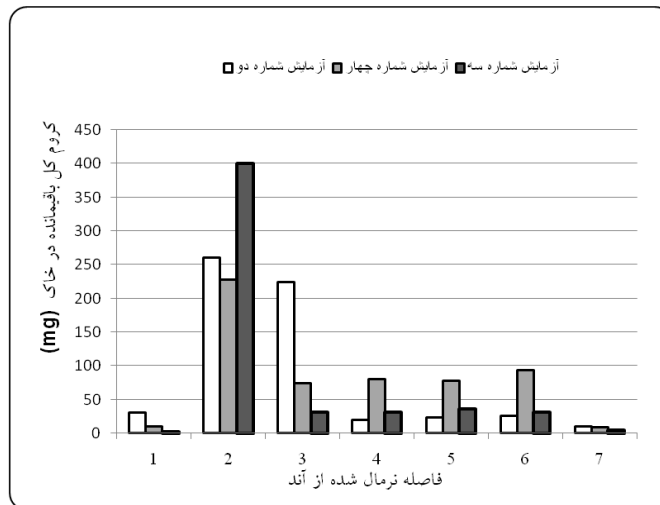
در آزمایش های سه و چهار نیز بیشترین مقدار کروم (III) در مجاورت دیواره نانواهن مشاهده شده است. این امر به علت احیای کروم (VI) در اثر واکنش با آهن و تبدیل آن به کروم (III) می باشد. میزان احیای کروم در آزمایش های سه و چهار، به ترتیب برابر با ۷۲/۱٪ و ۶۹/۵٪ می باشد. با توجه به



نمودار ۱۰- کروم (VI) باقی مانده در خاک و محفظه های آند و کاتد در آزمایش های دو، سه و چهار

مقدار کروم (VI) در نزدیکی محفظه آند تجمع کرده است. میزان کروم (VI) در محفظه آند، در پایان آزمایش، در آزمایش های سه و چهار ناچیز بوده و کمتر از ۵٪ می باشد.

با توجه به منفی بودن بار کروم (VI) این عنصر در فرایند الکتروکینتیک به سمت آند حرکت می کند. نتایج به دست آمده از آزمایش ها مطابق نمودار ۱۰ نیز نشان می دهد بیشترین



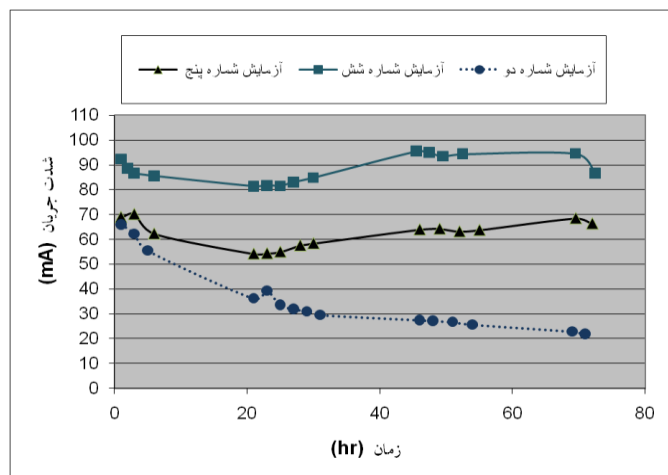
نمودار ۱۱- کروم کل باقی مانده در خاک و محفظه‌های آند و کاتد در آزمایش‌های دو، سه و چهار

شدت جریان

نمودار تغییرات جریان بر حسب زمان مربوط به آزمایش‌های دو، پنج و شش در شکل ۱۲ رسم شده‌است.

نتایج کنترل pH در محفظه‌های آند و کاتد

در آزمایش‌های شماره پنج و شش pH در محفظه آند و کاتد به صورت هم‌زمان ثابت و به ترتیب برابر با دو و چهار ثابت نگه داشته شده‌است.



نمودار ۱۲- تغییرات جریان بر حسب زمان در آزمایش‌های شماره دو، پنج و شش

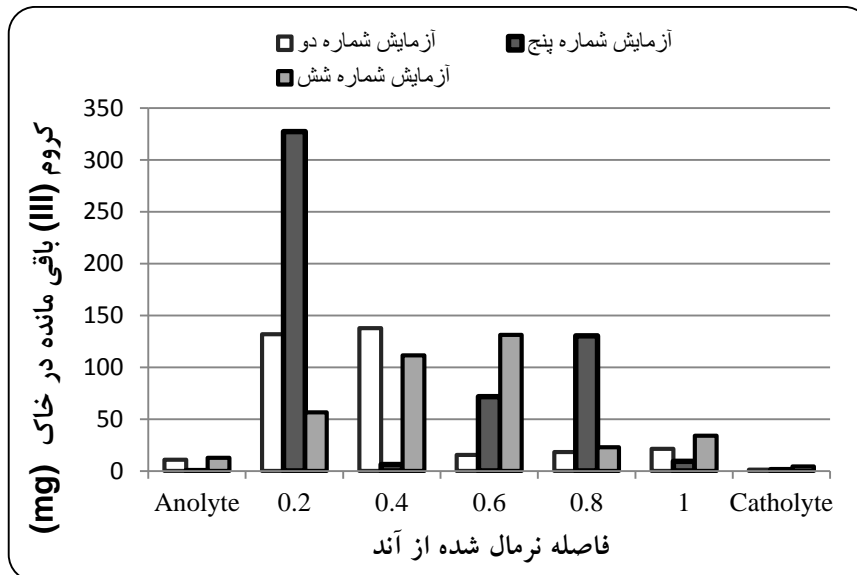
در خاک افزایش یافته‌است. با تشکیل رسوب فلزات از شدت جریان در انتها کمی کاسته شده‌است (۹).

مشابه دو حالت قبل، در این دو آزمایش نیز مقدار جریان نسبت به حالت استفاده از دیواره به تنهایی افزایش یافته‌است. همچنین جریان در ابتدا کاهش یافته و پس از مدتی به علت ورود یون‌های بیشتر از محفظه‌های الکترولیت و نفوذ و گسترش آن‌ها

تغییرات غلظت کروم

مطابق نتایج آزمایش‌های قبلی در این دو آزمایش نیز بیشترین مقدار احیای کروم در مجاورت دیواره نانوآهن (مرز بین مقطع اول و دوم خاک، از سمت آند) مشاهده شده است.

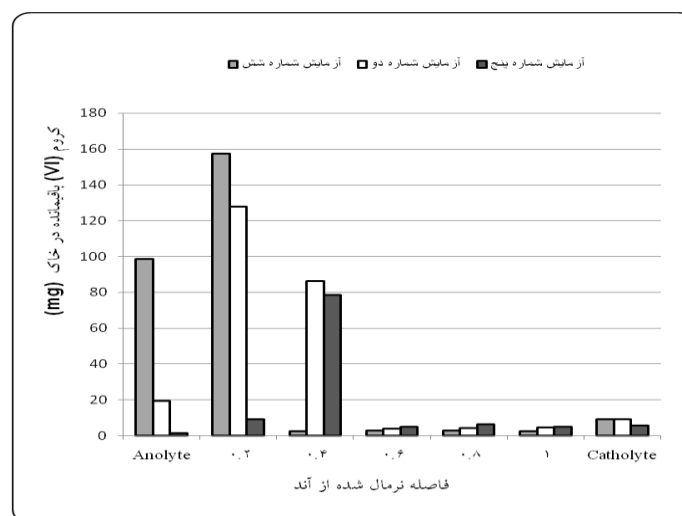
تغییرات مقدار کروم (III)، کروم (VI) و کروم کل در طول خاک و محفظه‌های آند و کاتد در آزمایش‌های شماره پنج و شش مطابق با نمودارهای ۱۳، ۱۴ و ۱۵ می‌باشد.



نمودار ۱۳- کروم (III) باقی مانده در خاک و محفظه‌های آند و کاتد در آزمایش‌های دو، پنج و شش

احیای کروم (VI) به کروم (III) در آزمایش‌های پنج و شش به ترتیب برابر با ۸۲٪ و ۵۷٪ به دست آمده است. مطابق با آزمایش شماره سه و نتایج سایر محققان در شرایط اسیدی و pH برابر با دو، بیشترین بازده احیا به دست آمده است.

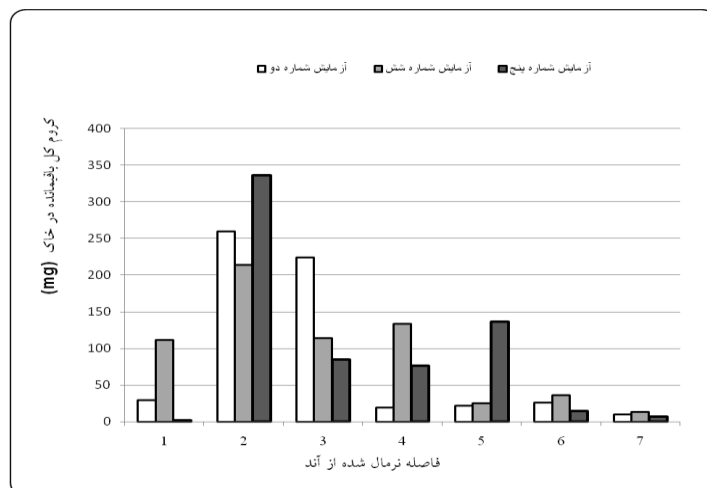
در آزمایش شماره شش، حالتی که pH در محفظه‌ها برابر با چهار است، کمترین مقدار کروم (III) در مجاورت دیواره نسبت به آزمایش‌های دیگر مشاهده شده است. به نظر می‌رسد بخشی از کروم (III) پس از احیا، تحت اثر جریان الکتریکی به سمت کاتد حرکت کرده و در طول مسیر خود رسوب کرده است. میزان



نمودار ۱۴- کروم (VI) باقی مانده در خاک و محفظه‌های آند و کاتد در آزمایش‌های دو، پنج و شش

در محفظه آند جمع‌آوری شده‌است در آزمایش شماره پنج برابر با ۱۹/۳٪ و در آزمایش شماره شش در حدود یک درصد می‌باشد.

مطابق نمودار ۱۴ کروم(VI)، باتوجه به منفی بودن بار آن، به طرف آند حرکت کرده و در نواحی نزدیک به آند دارای بیش‌ترین مقداراست. میزان کروم(VI) خارج شده از خاک که



نمودار ۱۵- کروم کل باقی مانده در خاک و محفظه‌های آند و کاتد در آزمایش‌های دو، پنج و شش

ترتیب برابر با ۹/۱۶٪ و ۸/۲٪ به‌دست آمده است. نتایج به‌دست آمده از آزمایش‌ها در جدول ۳ جمع‌بندی شده است.

نمودار ۱۵ مقدار کروم کل باقی مانده در مقاطع مختلف خاک را نشان می‌دهد. بر اساس محاسبات انجام یافته برای موازنه جرم، مقدار خطای آزمایش در آزمایش‌های پنج و شش، به-

جدول ۳- جمع‌بندی نتایج

شماره آزمایش	شرایط آزمایش	احیای Cr(VI) (%)	حذف Cr(VI) (%)	موازنه جرم (%)
۱	الکتروکینتیک در حالت پایه	۴۸/۷	۲۱/۸	۹۱/۹
۲	الکتروکینتیک به همراه دیواره نانواهن	۶۵/۵	۶/۳	۹۲/۸
۳	استفاده از دیواره نانواهن و pH در محفظه آند برابر با ۲	۷۲/۱	۴/۱	۹۰
۴	استفاده از دیواره نانواهن و pH در محفظه آند برابر با ۴	۶۹/۵	۳/۳	۹۵/۹
۵	استفاده از دیواره نانواهن و pH در محفظه آند و کاتد برابر با ۲	۸۲/۱	۱/۳	۱۰۹/۶
۶	استفاده از دیواره نانواهن و pH در محفظه آند و کاتد برابر با ۴	۵۷/۱	۱۹/۳	۱۰۸/۲

بحث و نتیجه گیری

با مقایسه نتایج آزمایش‌های شماره یک و دو مشاهده شده است استفاده از دیواره نانو آهن بازده احیای کروم(VI) به کروم(III) را حدود ۲۰٪ افزایش می‌دهد. در تحقیق مشابه در سال ۲۰۰۷ میلادی آقای Weng و همکاران با استفاده از ترکیب ماسه و پودر آهن در دیواره و اعمال ولتاژ ۱V/cm در مدت زمان ۱۲ روز، بازده جداسازی (حذف و احیا) کروم شش ظرفیتی را از ۶۸٪ در حالت پایه به ۸۶٪ درصد افزایش داده است.

در آزمایش‌های شماره یک و دو شدت جریان در طول آزمایش کاهش یافته است. این نتایج مطابق آزمایش‌های انجام گرفته در سایر تحقیقات می‌باشد(۱).

با استفاده از محلول بافر در مخازن به جای آب مقطر، مقدار شدت جریان افزایش یافته است. در این سری از آزمایش‌ها شدت جریان ابتدا کاهش یافته و پس از مدتی افزایش می‌یابد. در ساعات پایانی آزمایش با توجه به تشکیل رسوب فلزات در خاک جریان مجدداً کاهش یافته و تقریباً ثابت باقی مانده است. مشابه نتایج به دست آمده در مورد با روند تغییرات جریان در آزمایش‌های کنترل pH در سایر تحقیقات نیز مشاهده شده است (۹ و ۱۱).

با استفاده از دیواره نانو آهن و کنترل pH در محفظه‌ها مقایسه نتایج آزمایش‌های انجام یافته نشان می‌دهد بیشترین میزان احیای کروم(VI) در آزمایش‌های سه و پنج به دست آمده است. علت این امر علاوه بر وجود دیواره نانو آهن، شرایط اسیدی محیط می‌باشد. در این شرایط مقدار یون‌های هیدروژن در محیط بالا است و در نتیجه احیای کروم شش ظرفیتی افزایش می‌یابد. بنابراین نتیجه‌گیری می‌شود شرایط اسیدی به احیای کروم(VI) کمک کرده و بازده احیا را افزایش می‌دهد. این امر در سایر منابع نیز مورد بررسی قرار گرفته و تأیید شده است (۹ و ۱۳).

در تحقیق انجام یافته توسط آقای Reddy در سال ۲۰۰۳ میلادی حذف هم‌زمان کروم، نیکل و کادمیم از خاک رس کائولن مورد بررسی قرار گرفته است. در این حالت با استفاده از اسید استیک در محفظه کاتد بازده جداسازی کروم ۲۰٪ به-

دست آمده است. در همین آزمایش استفاده هم‌زمان از اسید استیک در کاتد و NaOH در آند بازده جداسازی کروم از خاک را تا ۷۰٪ افزایش داده است(۱۴).

جمع‌بندی و پیشنهاد

در این مقاله تاثیر کنترل پارامتر pH در بهبود کارایی فرایند ترکیبی الکتروکینتیک-دیواره‌های واکنش دهنده نانو آهن به منظور احیا و حذف آلاینده کروم(VI) در خاک رسی کائولن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده و مقایسه آن با نتایج تحقیقات دیگر در جداسازی کروم نشان می‌دهد استفاده از روش الکتروکینتیک و تلفیق آن با دیواره‌های نفوذپذیر واکنشی، استفاده از محلول‌های بافر در کنترل شرایط pH در مخازن تاثیر مثبتی در افزایش بازده جداسازی کروم از خاک دارد. نتایج نشان داد که کنترل pH در مخازن آند و یا آند-کاتد به نحو قابل ملاحظه‌ای بر بازده احیای کروم موثر است. کاهش و کنترل متغیر pH در مخازن آند و کاتد تا حدود مقدار ۲ باعث افزایش کارایی احیا کروم(VI) تا حدود مقدار ۸۲٪ می‌گردد. با توجه به جوانب نو و گسترده فرایند الکتروکینتیک و استفاده از دیواره نفوذپذیر واکنشی، در حذف آلاینده‌ها از خاک انجام مطالعات بیش‌تر در مورد تأثیر محل دیواره و نیز استفاده از سایر مواد واکنشی در دیواره، همچنین بررسی اثر سایر متغیرهای عملیاتی پیشنهاد می‌گردد.

منابع

1. Weng Chi-Hung Lin Yao-Tung, Lin T.Y, Kao C.M. (۲۰۰۷). "Enhancement of electrokinetic remediation of hyper Cr (VI) contaminated clay by zero-valent iron". Hazardous materials, ۱۴۹, ۲۹۲-۳۰۲.
2. Virkutyte Juate, Sillanpaa Mika, Latostenmaa Petri. (۲۰۰۲). "Electrokinetic soil remediation-

- functional diversity of soil microbial community." *Hazardous Materials*; ۱۴۲, ۱۱۱-۱۱۷.
۱۰. Acar, Y.B., Alshwabkeh, A. (۱۹۹۳) "Principle of electrokinetic remediation". *Journal of Environmental Science and Technology* "؛ ۲۷(۱۳), ۲۶۳۸-۲۶۴۷.
 ۱۱. Zhou D.M, Deng C.F, Cang L. (۲۰۰۴) "Electrokinetic remediation of a Cu contaminated red soil by conditioning catholyte pH with different enhancing chemical reagents" *Chemosphere*; ۵۶, ۲۶۵-۲۷۳.
 ۱۲. Jacobs J.A, Guertin J, Avakian C.P. (۲۰۰۴) "Chromium (VI) Handbook". Independent Environmental Technical Evaluation Group; TD۱۹۶.C۵۳C۴۹.
 ۱۳. USEPA, ۲۰۰۰. "In situ treatment of soil and groundwater contaminated with chromium". US Environmental protection agency, Office of research and development. Washington DC, Publication # ۶۲۵-R-۰۰۰۰۰۵.
 ۱۴. Reddy Krishna.R and et al. (۲۰۰۳). "Sequentially Enhanced Electrokinetic Remediation of Metals in Low Buffering Clayey Soils". *Journal of geotechnical and geoenvironmental engineering*; ۱۲۹:۳(۲۶۳).
- critical overview." *The science of the total environment*, ۲۸۹, ۹۷-۱۲۱.
۳. Mulligan C.N, yong R.N, B.F. (۲۰۰۱). "Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation." *Engineering Geology*, ۶۰, ۱۹۳-۲۰۷.
 ۴. Alshwabkeh Akram. (۲۰۰۱). "Basics and applications of electrokinetic remediation." Northeastern university.
 ۵. Chung Ha Ik, Lee Myung Ho. (۲۰۰۷). "A new method for remedial treatment of contaminated clayey soils by electrokinetics coupled with permeable reactive barriers." *Electrochimica Acta*. ۴۸, ۳۴۲۷-۳۴۳۱.
 ۶. Roehl K.E, Meggyes Y., Simon F.G., and Stewart D.I. (۲۰۰۵). "Long term performance of permeable reactive barriers." Elsevier.
 ۷. Joo Sung Hee, Cheng I.Francis. (۲۰۰۶). "Nanotechnology for environmental remediation." Springer.
 ۸. USEPA, ۱۹۹۲, "Alkaline digestion for hexavalent chromium", ۳۰۶۰A Method.
 ۹. Cang L., Zhou D.M., Alshwabkeh A.N., Chen H.F. (۲۰۰۷). "Effects of sodium hypochlorite and high buffer solution in electrokinetic soil treatment on soil chromium removal and the

