



دانشگاه شاهرود  
دانشکده کشاورزی  
گروه خاکشناسی

## پایاننامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته خاکشناسی - فیزیک و حفاظت خاک

عنوان:

اصلاح الکتروسینتیکی یک خاک آلوده به  $Pb$ ،  $Cd$  و  $Zn$  و راهکارهای افزایش  
کارایی آن

استاد راهنما:

دکتر محمد رضا نیشابوری

استاد مشاور:

دکتر شاهین اوستان

پژوهشگر:

حسین بیرامی

شهریور ۱۳۸۸

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

تقدیرم به:

پدر و مادر مهربانم

که هر واژه مشوق من در که به عام دوازش بوده اند.

## تشکر و قدردانی

سپاس و ستایش بر آستان حضرت دوست که هرچه دارم از اوست، و وسع نعمتش فزون تر از حمد بندگان ثناگوست و سلام و صلوات بر دلیل هستی و پیام آور مهر و عدل و یکتاپرستی. اکنون که به یاری باری تعالی انجام این پژوهش را به پایان رسانیده‌ام، وظیفه خود می‌دانم که از زحمات بی پایان و راهنمایی‌های بی بدیل دو استاد بزرگ علم و اخلاق - جناب آقای دکتر محمد رضا نیشابوری و جناب آقای دکتر شاهین اوستان - که بحق از مفاخر ایران عزیز هستند، صمیمانه قدردانی نمایم.

از آقایان دکتر علی اصغرزاد، دکتر جعفرزاده، دکتر نجفی، دکتر ریحانی تبار و دکتر شهبازی اعضای هیئت علمی گروه خاکشناسی که طی اجراء این پژوهش و دوره تحصیلی از راهنمایی‌ها و تجارب گرانبهایشان بهره‌مند شدم و همچنین از سرکار خانم آصفی و مهندس عمارت پرداز که در مراحل مختلف این پژوهش مرا یاری نموده‌اند سپاسگذارم.

واژه‌ای نمی‌یابم که برای سپاس از الهه‌های مهربانی و نیکی - پدر و مادرم - بکار برم، پس دستشان را می‌بوسم و ستایش‌شان می‌کنم. از برادران و خواهران عزیزم که تمام زندگی مرا مملو از مهر و محبتشان ساختند، نهایت تقدیر و تشکر را دارم.

شایسته می‌دانم که از دوستان عزیزم آقایان احمدی، فروغی‌فر، رمضان زاده، بهجتی، آفریدون، رحمتی، حسینی، حیدری و تمامی دوستانی که در دوران تحصیل و تهیه این پایاننامه از هیچ گونه کمک نسبت به اینجانب فروگذار ننموده‌اند تشکر و قدردانی نمایم.

حسین بیرامی

تابستان ۱۳۸۸

نام خانوادگی: بیرامی	نام: حسین
عنوان پایان نامه:	
اصلاح الکتروسینتیکی یک خاک آلوده به Pb ، Cd و Zn و راهکارهای افزایش کارایی آن	
استاد راهنما: دکتر محمد رضا نیشابوری	
استاد مشاور: دکتر شاهین اوستان	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: خاکشناسی
گرایش: فیزیک و حفاظت خاک	گرایش: فیزیک و حفاظت خاک
دانشگاه: تبریز	دانشکده: کشاورزی
تاریخ فارغ التحصیلی: ۱۳۸۸/۰۶/۱۸	تعداد صفحه: ۱۰۵
کلید واژه‌ها:	
الکتروسینتیک، آلودگی زدایی، اصلاح خاک، سرب، کادمیوم، روی	
<p><b>چکیده:</b></p> <p>الکتروسینتیک یک شیوه ابتکاری برای اصلاح خاکهای آلوده به فلزات سنگین بوده و کارایی بالایی به ویژه از نظر کاهش زمان برای حذف فلزات سنگین از خاکهایی با ضریب آبگذری کم نسبت به روشهای متداول دارد. با این حال، روش مذکور در خاکهای آهکی و دارای ظرفیت جذب بالا برای فلزات سنگین، نیاز به مطالعه بیشتر دارد. در این پژوهش اصلاح یک خاک آهکی (۲۳ درصد آهک) آلوده به Zn ، Cd و Pb که از مزرعه‌ای در مجاورت کارخانه سرب و روی شهرستان زنجان نمونه برداری شده بود، به روش الکتروسینتیک در ستونهای خاک دستخوردی بررسی شد. خاک مورد نظر دارای غلظت بالایی از فلزات سنگین (<math>Zn = 1400 \text{ mg kg}^{-1}</math> ، <math>Cd = 15 \text{ mg kg}^{-1}</math> و <math>Pb = 250 \text{ mg kg}^{-1}</math>) بود. در این تحقیق، علاوه بر تأثیر مدت زمان اعمال جریان الکتریکی (۵ ، ۱۰ و ۱۵ روز)، تأثیر متغیرهایی نظیر محتوای رطوبتی اولیه خاک (اشباع، FC و ۰/۷FC)، نوع محلولهای الکترولیت (آب مقطر، اسید استیک ۰/۰۱ مولار و EDTA ۰/۰۱ مولار)، تعدیل pH الکترولیت از طریق سامانه گردش الکترولیت و سامانه آندهای نزدیک شونده (جابجائی آند) و تأثیر شیب ولتاژ (۱/۳۳ و <math>7 \text{ cm}^{-1}</math>) بر حذف سه فلز Zn ، Cd و Pb از خاک مذکور، بررسی شدند. نتایج این پژوهش نشان داد که کارایی حذف فلزات مذکور بطور چشمگیری تحت تأثیر مدت زمان اعمال جریان الکتریکی، مقدار رطوبت خاک، نوع محلول الکترولیت، pH الکترولیت و جابجایی آند قرار دارد. در بین سطوح رطوبتی مختلف، حذف سه فلز در حالت اشباع با آب مقطر بالاترین مقدار را داشت، بطوریکه ۳۱/۳۳ درصد Zn ، ۳۳/۶۲ درصد Cd و ۱۸/۸۲ درصد Pb بعد از اعمال جریان الکتریکی به مدت ۱۰ روز از خاک حذف شدند. با کاهش رطوبت از حالت اشباع به ۰/۷FC ، میانگین درصد حذف برای سه فلز مذکور بترتیب به ۱۸/۴۴ ، ۲۰/۹۷ و ۱۲/۲۵ درصد رسید. حداکثر مقدار حذف Zn ، Cd و Pb از خاک با محلولهای آب مقطر، اسید استیک و EDTA بترتیب ۲۶/۲۲ ، ۲۹/۲۸ ، ۱۳/۸۹ درصد، ۲۷/۸۸ ، ۳۰/۵۱ و ۱۳/۰۵ درصد و</p>	

۴۲/۲۵، ۴۰/۳۶ و ۲۶/۲۶ درصد بود. ظاهراً محلول ۰/۰۱ مولار EDTA به علت ایجاد کمپلکسهای پایدار با فلزات سنگین، بالاترین درصد حذف Zn، Pb و Cd را داشت. بکارگیری محلول اسید استیک به علت مقدار بالای آهک خاک (۲۳٪) در افزایش کارایی روش مؤثر واقع نشد. در سامانه جابجایی آند، درصد حذف برای سه فلز مذکور، بترتیب به ۴۴/۸۷، ۴۵/۸۳ و ۲۶/۳۹ درصد افزایش یافت. جابجایی آند مانع تجمع فلزات مذکور در میانه ستون گردید و مهاجرت یونی را تسریع کرد. جریان گردشی با بکارگیری آب مقطر موجب افزایش جزئی در کارایی حذف شد که دلیل آن پایین بودن دبی جریان (حدود ۰/۳ میلی‌لیتر در دقیقه) به علت هدایت هیدرولیکی پایین خاک بود. در تمام تیمارها و به ویژه در سامانه جابجایی آند، میانگین درصد حذف با شیب ولتاژ ثابت ۲/۶۶ ولت بر سانتی متر ستون خاک افزایش قابل توجهی نسبت به شیب ولتاژ ۱/۳۳ v/cm داشت. علت آن افزایش شدت جریان الکتریکی (عامل انتقال)، با افزایش ولتاژ بود. در بین سه فلز سنگین مورد نظر، در تیمارهای مختلف Cd بیشترین مقدار حذف از خاک را داشت و Zn و Pb از نظر میانگین درصد حذف در مراتب بعدی قرار داشتند.

۱ ..... مقدمه

## فصل اول: بررسی منابع

۱-۱- اجزای خاک ..... ۵

۲-۱- فلزات سنگین در خاک ..... ۶

۱-۲-۱- سرب (Pb) ..... ۷

۲-۲-۱- کادمیوم (Cd) ..... ۸

۳-۲-۱- روی (Zn) ..... ۹

۴-۲-۱- واکنشهای فلزات سنگین در خاک ..... ۱۰

۱-۴-۲-۱- تبادل کاتیونی ..... ۱۰

۲-۴-۲-۱- جذب اختصاصی ..... ۱۰

۳-۴-۲-۱- همرسوبی ..... ۱۱

۴-۴-۲-۱- کمپلکس شدن با مواد آلی ..... ۱۱

۵-۲-۱- منابع آلاینده فلزات سنگین در خاکها ..... ۱۲

۳-۱- روشهای اصلاح خاک ..... ۱۳

۱-۳-۱- شستشوی خاک ..... ۱۳

۲-۳-۱- استخراج بصورت بخار از خاک ..... ۱۳

۳-۳-۱- سیفون کردن خاک ..... ۱۴

۴-۳-۱- جامدسازی و تثبیت ..... ۱۴

۵-۳-۱- واجذب گرمایی ..... ۱۵

۶-۳-۱- گیاه پالایی ..... ۱۵

۷-۳-۱- زیست پالایی ..... ۱۶

۸-۳-۱- اصلاح الکتروسینتیک ..... ۱۶

۴-۱- اصلاح الکتروسینتیک خاک ..... ۱۷

۱-۴-۱- پدیده الکتروسینتیک ..... ۱۷

۲-۴-۱- فرایندهای الکتروسینتیک ..... ۱۸

۱-۲-۴-۱- مهاجرت الکتریکی یون ..... ۱۹

۲-۲-۴-۱- الکترواسمز ..... ۲۰

۳-۲-۴-۱- الکتروفورز ..... ۲۲

۴-۲-۴-۱- الکترولیز ..... ۲۲

۵-۲-۴-۱- گرمایش ژولی ..... ۲۳

صفحه	عنوان
۲۳	۱-۳-۴-۳- آلاینده‌های قابل حذف
۲۴	۱-۴-۴- تغییرات pH خاک و تأثیر آن بر حذف آلاینده‌ها
۲۶	۱-۴-۵- مزایای اصلاح الکتروسینتیک
۲۶	۱-۴-۶- معایب اصلاح الکتروسینتیک
۲۷	۱-۴-۷- مطالعات اصلاح الکتروسینتیک خاک

## فصل دوم: مواد و روشها

۳۳	۲-۱- انتخاب نمونه خاک آلوده و آماده‌سازی آن
۳۳	۲-۲- آزمایشهای حذف الکتروسینتیک فلزات سنگین
۳۳	۲-۲-۱- تهیه ستونهای خاک
۳۴	۲-۲-۲- الکترودها
۳۶	۲-۲-۳- آزمایش الکتروسینتیک
۳۷	۲-۳- تیمارهای آزمایش
۳۸	۲-۳-۱- اثر رطوبت اولیه خاک بر کارایی اصلاح الکتروسینتیک
۳۹	۲-۳-۲- اثر نوع محلولهای الکتروولیت
۴۰	۲-۳-۳- اثر گردش الکتروولیت
۴۱	۲-۳-۴- جابجایی الکتروود یا آندهای نزدیک شونده
۴۲	۲-۴- اندازه‌گیری، نمونه‌برداری، تجزیه و تحلیل‌ها
۴۲	۲-۴-۱- اندازه‌گیری pH محلولهای مخازن کاتدی و آندی
۴۲	۲-۴-۲- اندازه‌گیری خصوصیات الکتریکی
۴۳	۲-۴-۳- نمونه برداری
۴۳	۲-۴-۴- اندازه‌گیری pH در طول ستون خاک
۴۴	۲-۴-۵- اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین
۴۵	۲-۴-۶- آزمایشات فیزیکی
۴۵	۲-۴-۶-۱- تعیین بافت خاک به روش هیدرومتر
۴۷	۲-۴-۶-۲- تعیین رطوبت اشباع و رطوبت kPa ۳۰ (معادل FC)
۴۸	۲-۴-۷- آزمایشات شیمیایی
۴۸	۲-۴-۷-۱- درصد کربن آلی
۴۹	۲-۴-۷-۲- درصد کربنات کلسیم معادل
۴۹	۲-۴-۷-۳- قابلیت هدایت الکتریکی عصاره اشباع



صفحه	عنوان
۵۰	۲-۴-۷-۴- واکنش خاک (pH) .....
۵۰	۲-۴-۷-۵- ظرفیت تبادل کاتیونی .....

## فصل سوم: نتایج و بحث

۵۱	۳-۱- خصوصیات عمومی خاک .....
۵۲	۳-۲- نتایج مربوط به سری اول آزمایشات (اثر سطوح رطوبتی اشباع، FC و YFC) .....
۵۳	۳-۲-۱- تغییرات شدت جریان الکتریکی .....
۵۴	۳-۲-۲- تغییرات pH خاک .....
۵۶	۳-۲-۳- غلظت باقیمانده Zn، Cd و Pb در خاک .....
۶۱	۳-۳- نتایج مربوط به سری دوم آزمایشات (تیمارهای مختلف در سه دوره ۵، ۱۰ و ۱۵ روز) .....
۶۱	۳-۳-۱- تغییرات شدت جریان الکتریکی در تیمارهای مختلف .....
۶۶	۳-۳-۲- تغییرات pH محلولهای کاتولیت و آنولیت .....
۷۲	۳-۳-۳- تغییرات pH در طول ستون خاک .....
۷۵	۳-۳-۴- غلظت باقیمانده Zn، Cd و Pb در خاک .....
۸۲	۳-۴- تأثیر شیب ولتاژ (آزمایش سری سوم) .....
۸۲	۳-۴-۱- تغییرات شدت جریان الکتریکی .....
۸۴	۳-۴-۲- تغییرات pH آنولیت و کاتولیت .....
۸۶	۳-۴-۳- تغییرات pH در طول ستون خاک .....
۸۸	۳-۴-۴- غلظت باقیمانده فلزات سنگین .....
۹۴	۳-۵- نتیجه گیری .....
۹۵	۳-۶- پیشنهادات .....
۹۶	منابع .....

## فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱ - میزان تولید جهانی فلزات سنگین و سرعت پخش آنها در خاک در دهه‌های ۱۹۷۰ تا ۱۹۹۰.....	۷
جدول ۲-۱ - غلظت فلزات سنگین Cd, Pb و Zn در خاکها و گیاهان.....	۹
جدول ۱-۳ - خصوصیات عمومی و غلظت فلزات سنگین مورد نظر در خاک مورد آزمایش.....	۵۱
جدول ۲-۳ - میانگین درصد حذف Cd, Zn و Pb در سطوح مختلف رطوبتی.....	۵۷
جدول ۳-۳ - میانگین درصد حذف Cd, Zn و Pb در تیمارهای مختلف در ستون خاک.....	۷۶
جدول ۴-۳ - حداکثر درصد حذف موضعی Cd, Zn و Pb در تیمارهای مختلف.....	۷۸
جدول ۵-۳ - میانگین درصد حذف Cd, Zn و Pb در تیمارهای مختلف الکتروسینتیک با شیب ولتاژ متفاوت.....	۹۰

## فهرست شکل ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱- اجزای تشکیل دهنده فاز جامد خاک	۵.....
شکل ۲-۱- فرایندهای انتقال در روش الکتروسینتیک	۱۸.....
شکل ۱-۲- الکترودهای انتهایی و مرکزی به همراه فیلتر	۳۴.....
شکل ۲-۲- سامانه الکتروسینتیک طراحی شده برای ستون اشباع	۳۵.....
شکل ۳-۲- مدل آزمایشگاهی سامانه الکتروسینتیک در زمان اجرای آزمایش	۳۶.....
شکل ۳-۲- طرح شماتیک سامانه الکتروسینتیک در سطوح رطوبتی مورد نظر	۳۹.....
شکل ۴-۲- سامانه گردش الکتروولیت	۴۰.....
شکل ۵-۲- نحوه قرار گیری الکترودها در سامانه جابجایی الکترودی	۴۱.....
شکل ۶-۲- مدار جریان الکتریکی در سامانه اصلاح الکتروسینتیک	۴۳.....
شکل ۱-۳- تغییرات شدت جریان الکتریکی در طی آزمایش دوره ۵ روز در سه سطح رطوبتی	۵۳.....
شکل ۲-۳- تغییرات شدت جریان الکتریکی در طی آزمایش دوره ۱۰ روز در سه سطح رطوبتی	۵۳.....
شکل ۳-۳- تغییرات pH در طول ستون خاک در سطوح مختلف رطوبتی بعد از اعمال جریان الکتریکی	۵۵.....
شکل ۴-۳- غلظت باقیمانده Zn خاک در سطوح مختلف رطوبتی بعد از اعمال جریان الکتریکی	۵۸.....
شکل ۵-۳- غلظت باقیمانده Cd خاک در سطوح مختلف رطوبتی بعد از اعمال جریان الکتریکی	۵۹.....
شکل ۶-۳- غلظت باقیمانده Pb خاک در سطوح مختلف رطوبتی بعد از اعمال جریان الکتریکی	۶۰.....
شکل ۷-۳- تغییرات شدت جریان الکتریکی در طی آزمایش دوره ۵ روز با شیب ولتاژ $1,33 \text{ (V/cm)}$	۶۳.....
شکل ۸-۳- تغییرات شدت جریان الکتریکی در طی آزمایش دوره ۱۰ روز با شیب ولتاژ $1,33 \text{ (V/cm)}$	۶۴.....
شکل ۹-۳- تغییرات شدت جریان الکتریکی در طی آزمایش دوره ۱۵ روز با شیب ولتاژ $1,33 \text{ (V/cm)}$	۶۵.....
شکل ۱۰-۳- تغییرات pH آنولیت و کاتولیت تیمارهای مختلف طی آزمایش در دوره ۵ روز	۶۹.....
شکل ۱۱-۳- تغییرات pH آنولیت و کاتولیت تیمارهای مختلف طی آزمایش در دوره ۱۰ روز	۷۰.....
شکل ۱۲-۳- تغییرات pH آنولیت و کاتولیت تیمارهای مختلف طی آزمایش در دوره ۱۵ روز	۷۱.....
شکل ۱۳-۳- تغییرات pH خاک در طول ستون خاک در تیمارهای مختلف	۷۴.....
شکل ۱۴-۳- غلظت باقیمانده Zn در تیمارهای مختلف بعد از اعمال جریان الکتریکی	۷۹.....
شکل ۱۵-۳- غلظت باقیمانده Cd در تیمارهای مختلف بعد از اعمال جریان الکتریکی	۸۰.....
شکل ۱۶-۳- غلظت باقیمانده Pb در تیمارهای مختلف بعد از اعمال جریان الکتریکی	۸۱.....
شکل ۱۷-۳- تغییرات شدت جریان الکتریکی در طی آزمایش دوره ۵ روز با شیب ولتاژ $1,33 \text{ (V/cm)}$	۸۳.....
شکل ۱۸-۳- تغییرات شدت جریان الکتریکی در طی آزمایش دوره ۵ روز با شیب ولتاژ $2,66 \text{ (V/cm)}$	۸۳.....
شکل ۱۹-۳- تغییرات pH آنولیت و کاتولیت تیمارهای مختلف طی آزمایش با شیب ولتاژ $1,33 \text{ (V/cm)}$ و $2,66 \text{ (V/cm)}$	۸۵.....
شکل ۲۰-۳- تغییرات pH خاک در طول ستون خاک در تیمارهای مختلف در دو شیب ولتاژ $1,33 \text{ (V/cm)}$ و $2,66 \text{ (V/cm)}$	۸۷.....
شکل ۲۱-۳- غلظت باقیمانده Zn در خاک در تیمارهای مختلف با دو شیب ولتاژ $1,33 \text{ (V/cm)}$ و $2,66 \text{ (V/cm)}$	۹۱.....
شکل ۲۲-۳- غلظت باقیمانده Cd در خاک در تیمارهای مختلف با دو شیب ولتاژ $1,33 \text{ (V/cm)}$ و $2,66 \text{ (V/cm)}$	۹۲.....
شکل ۲۳-۳- غلظت باقیمانده Pb در خاک در تیمارهای مختلف با دو شیب ولتاژ $1,33 \text{ (V/cm)}$ و $2,66 \text{ (V/cm)}$	۹۳.....

## مقدمه

خاک یک محیط متخلخل است که دارای خصوصیات منحصر به فرد فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی می‌باشد. خاک همچنین حاوی کانیهای معدنی در مراحل مختلف هوازدگی، مواد آلی در مراحل مختلف تجزیه، ریزجانداران در چرخه‌های مختلف زندگی و بسیاری از محصولات حد واسط و نهایی ناشی از واکنشهای پیچیده بیوشیمیایی است. چنین ترکیبی یک سامانه پویا از گازها، مایعات، جامدات و فاز بیولوژیکی را تشکیل می‌دهد.

در سالهای اخیر، خاک به واسطه مدیریت نادرست فاضلاب و مواد زائد خطرناک به طور جدی در معرض آلودگی قرار گرفته است. آلاینده‌ها<sup>۱</sup> با تجمع در خاک بر فرایندهای طبیعی خاک تأثیر گذاشته و از طریق محصولات کشاورزی، وارد چرخه غذایی حیوانات و انسان می‌گردند (ساح و چن ۱۹۹۸). آلاینده‌ها از این طریق بسیاری از مشکلات زیست محیطی و سلامتی انسان را در پی دارند و این مشکلات انگیزه اصلی یافتن راه‌حلهای مؤثر برای آلودگی‌زدایی از خاکها به‌شمار می‌روند. بسیاری از مکانهای آلوده زمین، آلوده باقی مانده‌اند، زیرا هزینه پاکسازی آنها با استفاده از فن‌آوری‌های متداول زیاد می‌باشد (پسیولیت و همکاران ۲۰۰۶).

تکنیکهای زیادی برای حذف آلاینده‌ها از خاکهای آلوده وجود دارند، اصلاح الکتروسینتیک<sup>۲</sup> به عنوان شیوه‌ای مهم جهت پاکسازی آلودگی فلزات سنگین بویژه از خاکهای با دانه‌بندی ریز توسعه یافته است (چیانق و لی ۲۰۰۷). در هر یک از فن‌آوری‌های موجود سازوکار خاصی جهت اصلاح خاک استفاده می‌شود، مثلاً در شستشوی خاک<sup>۳</sup> از یک محلول شستشو دهنده جهت انتقال آلاینده می‌شود، در زیست‌پالایی<sup>۴</sup> خاک از توانایی باکتریها جهت تصفیه آلودگیهای خاک بخصوص آلودگیهای

<sup>1</sup> Contaminants

<sup>2</sup> Electrokinetic remediation

<sup>3</sup> Soil washing

<sup>4</sup> Bioremediation

آلی استفاده می‌شود. روش واجذب گرمایی<sup>۱</sup> شامل تبادلات مستقیم و غیر مستقیم گرما جهت واجذب، تبخیر و تفکیک آلاینده‌ها از خاک می‌باشد. استخراج آلاینده‌ها به شکل بخار<sup>۲</sup> از خاک شامل استفاده از پمپ‌های مکند و دمنده جهت ایجاد جریان هوا درون خاک آلوده می‌باشد. جامدسازی<sup>۳</sup> یا تثبیت<sup>۴</sup> با هدف کاهش تحرک آلاینده فلز سنگین از طریق افزودن عاملی که موجب متبلور و غیر متحرک شدن فلزات شود، انجام می‌گیرد. در تکنیک سیفون کردن از خاک<sup>۵</sup> از جریان تند یک محلول جهت انتقال آلاینده به مکانی جهت حذف استفاده می‌شود. در گیاه پالایی<sup>۶</sup> از توانایی گیاهان در جذب و تجمع عناصر جهت پاکسازی خاک و آب زیرزمینی استفاده می‌شود (حیکمی پور ۲۰۰۱، خان و همکاران ۲۰۰۴، تورر و جنس ۲۰۰۵). طبق مطالعات متعدد توانایی اکثر این روشها جهت حذف کامل فلزات سنگین محدود یا ناکافی می‌باشد (ساودا و همکاران ۲۰۰۳).

در سالهای اخیر توجه به فن‌آوری اصلاح الکتروسینتیک به عنوان یک روش اصلاح درجا<sup>۷</sup> بیشتر شده و تلاش برای بکارگیری آن را با شیوه‌های جدید، ابتکاری و مقرون به صرفه افزایش داده است (لی و یانگ ۲۰۰۰). این روش یکی از روشهای امید بخش جهت اصلاح خاکهای رسی از آلاینده‌های فلزات سنگین می‌باشد.

محققان محیط زیست این فن‌آوری را با عناوین دیگری مانند اصلاح الکتریکی<sup>۸</sup>، احیای الکتریکی<sup>۹</sup>، بازیابی الکتریکی<sup>۱۰</sup>، آلودگی‌زدایی الکتروشیمیایی<sup>۱۱</sup> یا مهاجرت الکتریکی<sup>۱۲</sup> معرفی نموده‌اند. الکتروسینتیک مستلزم نصب الکترودهایی در زیر سطح ناحیه آلوده می‌باشد. بعد از قرارگیری الکترودها، یک پتانسیل الکتریکی کوچک میان آند<sup>۱۳</sup> (الکتروود مثبت) و کاتد<sup>۱۴</sup> (الکتروود منفی) اعمال می‌شود. در نتیجه برقراری پتانسیل الکتریکی بین دو الکتروود در خاک، واکنشهای مختلف فیزیکی -

<sup>1</sup> Thermal desorption

<sup>2</sup> Soil vapour extraction

<sup>3</sup> Solidification

<sup>4</sup> Stabilization

<sup>5</sup> Soil flushing

<sup>6</sup> Phytoremediation

<sup>7</sup> In situ remediation

<sup>8</sup> Electroremediation

<sup>9</sup> Electrorestoration

<sup>10</sup> Electroreclamation

<sup>11</sup> Electrochemical decontamination

<sup>12</sup> Electromigration

<sup>13</sup> Anode

<sup>14</sup> Cathode

شیمیایی روی داده و انتقال آلاینده‌ها توسط سازوکارهای متفاوت در خاک و آبهای زیرزمینی انجام می‌پذیرد (ردی و چینتامردی ۱۹۹۹). جریان یا اختلاف پتانسیل الکتریکی بکار رفته منجر به واکنشهای الکترولیز در مجاورت الکترودها، توزیع اسید - باز تحت تأثیر اختلاف پتانسیلهای شیمیایی، الکتریکی و هیدرولیکی، جذب و واجذب، واکنشهای رسوب و انحلال، انتقال سیال منفذی و یونها و نیز ته‌نشینی الکتریکی<sup>۱</sup> می‌شود (آکار و همکاران ۱۹۹۷).

همچنین با اعمال میدانهای الکتریکی در خاک آلوده، جابجایی یونهای باردار (مانند یونهای فلزات سنگین) اتفاق می‌افتد. یونهای با بار مثبت به سمت کاتد و یونهای با بار منفی به سمت آند مهاجرت می‌کنند (ویرکوتیت و همکاران ۲۰۰۲). با مهاجرت یونهای فلزات سنگین به سمت الکترودها می‌توان آنها را به شیوه‌های مختلف جمع‌آوری و از خاک خارج نمود. بر اساس مطالعات متعدد تغییرات شدید pH در ستون خاک موجب کاهش کارایی این فرایند در حذف فلزات سنگین می‌گردد. وقتی فلزات سنگین وارد محیط قلیایی اطراف کاتد می‌شوند به علت افزایش شدید pH ناشی از تولید  $\text{OH}^-$  طی فرایند الکترولیز، جذب ذرات خاک شده یا بصورت هیدروکسید رسوب می‌کنند. ایجاد شرایط اسیدی می‌تواند موجب واجذب، انحلال و افزایش تحرک یونهای فلزات سنگین شده و حذف آنها را از خاک آسانتر کند (چانگ و کنگ ۱۹۹۹، ژوو و همکاران ۲۰۰۵).

خاکهای رسی در حالت طبیعی به راحتی امکان تحرک آلاینده‌ها را نمی‌دهند، بنابراین ممکن است اجازه اصلاح الکتروسینتیک مؤثر را ندهند. در چنین شرایطی نیاز به اعمال یکسری تغییرات در روش الکتروسینتیک می‌باشد. تغییر یا تعدیل pH محلولهای الکترولیتی در کاتد یا آند قابلیت انتقال فلزات را افزایش داده و بدین طریق، مهاجرت الکتریکی و حذف آلاینده‌ها را تقویت می‌کند (حکیمی - پور ۲۰۰۱). تکنیکهایی که در این زمینه مد نظر می‌باشند، بیشتر با هدف رفع این کاستی در اصلاح الکتروسینتیک بکار گرفته شده‌اند.

عوامل مختلفی بر حذف فلزات سنگین از خاک به طریق الکتروسینتیک تأثیر دارند که از این عوامل می‌توان به شیب ولتاژ اعمال شده (ردی و کری ۲۰۰۶)، نوع محلول الکترولیت و pH آن (ژوو و همکاران ۲۰۰۵a,b)، رطوبت خاک (ردی و همکاران ۲۰۰۲) اشاره نمود.

<sup>1</sup> Electrodeposition

### اهداف این تحقیق عبارتند از:

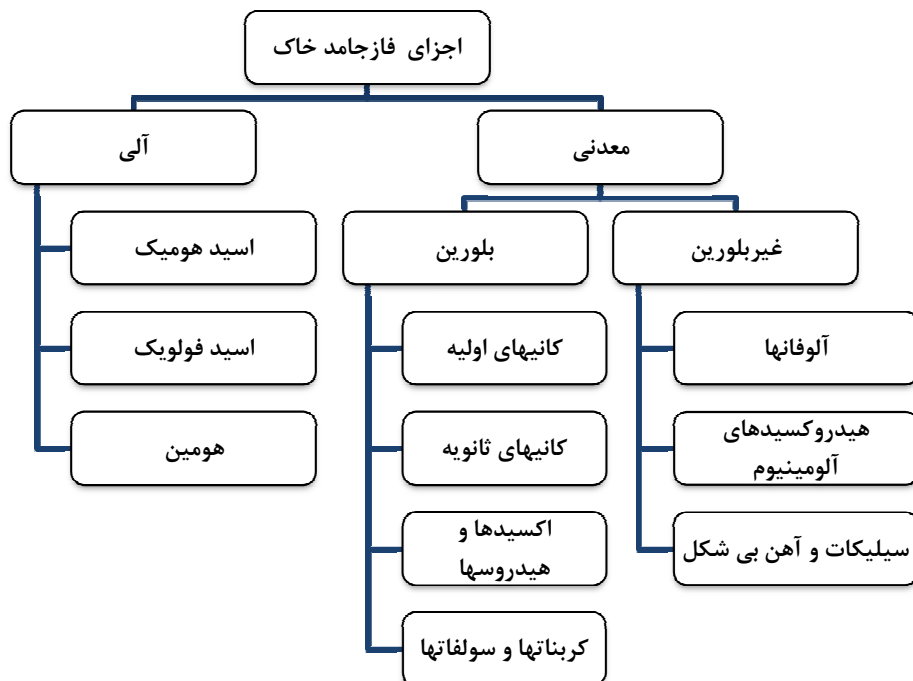
- ۱- بررسی اثر میزان رطوبت اولیه خاک در سه سطح اشباع، FC و  $0.7FC$  بر کارایی فرایند اصلاح الکتروسینتیک خاک آلوده به سرب، روی و کادمیوم؛
- ۲- بررسی اثر جایگزینی آب مقطر با محلولهای الکترولیت اسید استیک و EDTA به عنوان مواد بهساز، در کارایی فرایند اصلاح الکتروسینتیک؛
- ۳- بررسی اثر سامانه‌های جابجایی الکتروود (آندهای نزدیک شونده) و گردش الکترولیت بر کارایی اصلاح الکتروسینتیک؛
- ۴- بررسی تأثیر افزایش شیب ولتاژ در تیمارهای مختلف بر حذف فلزات سنگین به طریق الکتروسینتیک.

## فصل اول

### بررسی منابع

#### ۱-۱- اجزای خاک

خاک شامل اجزائی است که با توجه به ساختار فیزیکی و رفتار شیمیایی به زیر بخشهایی تقسیم می‌شوند که مرتبط با حذف آلاینده‌ها نیز هستند. خاک دارای سه فاز جامد (زمینه خاک)، فاز مایع (آب خاک) و فاز گاز (هوای خاک) می‌باشد (حکیمی‌پور، ۲۰۰۱). اجزای تشکیل دهنده فاز جامد خاک در شکل (۱-۱) نشان داده شده است.



شکل ۱-۱- اجزای تشکیل دهنده فاز جامد خاک (حکیمی‌پور ۲۰۰۱)



اجزای مختلف فاز جامد خاک دارای قدرت جذب و نگهداری متفاوتی برای آلاینده‌ها و بویژه فلزات سنگین در خاک هستند. اجزائی مانند کانیهای ثانویه (بخصوص رسها)، با اندازه کوچک ذرات و بار سطحی بالا دارای سطح ویژه زیادی هستند که نشان دهنده اهمیت و تأثیر این مواد بر انتقال و حذف آلاینده‌ها از خاک است. مواد آلی خاک نیز به دلیل بار وابسته به pH خود نقش مهمی در جذب، نگهداری و رهاسازی آلاینده‌های آلی و غیر آلی خاک، ایفا می‌کنند (حکیمی‌پور ۲۰۰۱).

## ۱-۲- فلزات سنگین در خاک

واژه فلزات سنگین نام گروهی از فلزات و شبه فلزات است که مرتبط با آلودگی و سمیت هستند. این واژه همچنین دربرگیرنده برخی عناصر ضروری<sup>۱</sup> برای موجودات زنده در غلظتهای پایین می‌باشد. طبقه‌بندی کلی فلزات سنگین بر اساس چگالی اتمی  $6 \text{ g cm}^{-3}$  یا بیشتر است (آکار و همکاران ۱۹۹۷).

مطالعات در رابطه با فلزات سنگین در اکوسامانه‌ها نشانگر اینست که بسیاری از نواحی مجاور جوامع شهری، معادن فلزی یا شبکه راههای اصلی حاوی غلظت زیاد و غیر عادی این فلزات هستند. خاکهای چنین مناطقی در یک دامنه وسیع به Pb, Cd, Zn, Hg, As و دیگر فلزات سنگین آلوده گشته‌اند. انباشتگی As, Ag, Cd, Hg, Pb و Zn معمولاً در افقهای سطحی خاک بیشتر از افقهای پایین‌تر دیده می‌شوند، این تجمع منجر به ایجاد یک چرخه بین گیاهان، ته‌نشستهای اتمسفری و جذب توسط مواد آلی خاک می‌شوند (آکار و همکاران ۱۹۹۷). جدول (۱-۱) مقدار کل فلزات Pb, Cd, Zn و Cu تولید و وارد شده به خاک در دهه‌های اخیر را نشان می‌دهد.

فلزات سنگین بصورت یون توسط کلونیدهای خاک جذب می‌شوند. شدت جذب در وهله اول وابسته به بار الکتریکی و انرژی تفکیک<sup>۲</sup> یونها می‌باشد (ساح و چن ۱۹۹۸). مطالعات متعدد آزمایشگاهی و صحرایی انجام شده بیانگر این است که متغیرهای مؤثر بر کارایی حذف فلزات سنگین از خاک بطریق الکتروسینتیک شامل فرایندهای شیمیایی در الکترودها، مقدار رطوبت خاک، نوع

<sup>۱</sup> Essential elements

<sup>۲</sup> Dissociation energy

ساختمان خاک، pH خاک، نوع و غلظت مواد شیمیایی در خاک، شدت جریان الکتریکی می‌باشند (ویرکوتیت و همکاران ۲۰۰۲).

جدول ۱-۱- میزان تولید جهانی فلزات سنگین و سرعت پخش آنها در خاک ( $10^3 \text{ ton year}^{-1}$ ) در دهه‌های ۱۹۷۰ تا ۱۹۹۰ (مولیگان و همکاران ۲۰۰۱)

میزان وارد شده به خاک در دهه ۱۹۸۰	میزان تولید				فلز سنگین
	۱۹۹۰	۱۹۸۵	۱۹۸۰	۱۹۷۵	
۲۲	۲۰٫۲	۱۹٫۱	۱۸٫۲	۱۵٫۲	Cd
۹۵۴	۸۸۱۴٫۰	۷۸۷۰٫۰	۷۲۰۴٫۰	۶۷۳۹٫۰	Cu
۷۹۶	۳۴۳۱٫۲	۳۴۳۱٫۲	۳۴۴۸٫۲	۳۴۳۲٫۲	Pb
۱۳۷۲	۳۳۶۷٫۲	۴۷۲۳٫۱	۴۰۳۰٫۲	۳۹۷۵٫۴	Zn

#### ۱-۲-۱- سرب<sup>۱</sup> (Pb)

سرب عنصری ضروری و مفید برای گیاهان و حیوانات نمی‌باشد. غلظت سرب در خاکهای غیر آلوده کمتر از  $20 \text{ mg kg}^{-1}$  است ولی غلظتهای بسیار بالاتری از آن در مناطق زیادی در نتیجه فعالیتهای گوناگون انسان گزارش شده است. سرب عنصری از گروه IVB جدول تناوبی عناصر است. دو حالت اکسایش سرب (Pb(II) و Pb(IV)) پایدار هستند ولی در محیط زیست  $\text{Pb}^{2+}$  شکل غالب سرب است. سرب عنصری، فلزی با رنگ آبی خاکستری و چگالی  $11.3 \text{ g cm}^{-3}$  است که در  $327^\circ\text{C}$  ذوب شده و در  $744^\circ\text{C}$  می‌جوشد. شعاع یونی سرب برابر  $124 \text{ pm}$  بوده و بصورت هم‌شکلی جایگزین  $\text{K}^+$  ( $133 \text{ pm}$ ) در شبکه سیلیکات یا  $\text{Ca}^{2+}$  در کربناتها و آپاتیت می‌شود (دیویز ۱۹۹۵).

کانسنگ عمده سرب، گالن<sup>۲</sup> (PbS) است. خاک، مقصدی برای سرب حاصل از فعالیت انسان<sup>۳</sup> است. چندین منبع شناخته شده مهم آن ناشی از استخراج معادن و ذوب فلزات، کودها، مصرف لجن فاضلاب در کشاورزی و آلاینده‌های حاصل از آگزوز وسایل نقلیه است. هواویزهای<sup>۴</sup> انتشار یافته از

<sup>1</sup> Lead

<sup>2</sup> Galena

<sup>3</sup> Anthropogenic

<sup>4</sup> Aerosols

آگزوز وسایل نقلیه یا دود مجتمع‌های صنعتی می‌تواند تا فواصل زیادی در هوا حمل شود. سرب عموماً در افق‌های سطحی خاک تجمع می‌یابد. مکانهای اصلی برای سرب در خاکها شامل محلول خاک، سطح جذبی رس - هوموس، شکل‌های رسوبی، اکسیدهای ثانویه آهن و منگنز، کربناتهای مناطق قلیایی و ساختار سیلیکاتها است. قسمت کوچکی از سرب در خاک قابل جذب گیاهان می‌باشد (دیویز ۱۹۹۵، آکار و همکاران ۱۹۹۷).

بسیاری از فسفاتهای سرب مانند  $Pb_5(PO_4)_3OH$ ،  $Pb_3(PO_4)_2$  و  $Pb_5(PO_4)_3Cl$  می‌توانند در خاک تشکیل شوند. شکل اخیر یعنی کلروپیرومورفیت از نامحلولترین کانی‌های فسفات سرب بوده و می‌تواند کنترل کننده حلالیت  $Pb^{2+}$  در دامنه وسیعی از pH بخصوص در خاکهای با فسفات زیاد همچون خاکهای بهسازی شده (اصلاح شده) با لجن باشد (دیویز ۱۹۹۵).

#### ۱-۲-۲- کادمیوم<sup>۱</sup> (Cd)

در بین فلزات سنگین Cd یک آلاینده مهم می‌باشد زیرا این فلز سنگین بصورت بالقوه یک زیست‌سم<sup>۲</sup> است که به سهولت توسط گیاهان جذب شده و وارد چرخه غذایی انسان می‌شود (ایتامی و یانی ۲۰۰۶). کادمیوم در گروه IIB جدول تناوبی عناصر قرار دارد و یک فلز نسبتاً نادر است. کادمیوم دارای وظایف بیولوژیک نبوده و سمیت زیادی برای گیاهان و حیوانات دارد. آلودگی کادمیوم در محیط زیست در دهه‌های اخیر در نتیجه استفاده فزاینده از Cd در صنعت سرعت افزایش یافته است. آلودگی خاک با Cd از طریق استخراج معادن Pb و Zn و ذوب آنها، آلودگی اتمسفری ناشی از صنایع متالورژی، رهاسازی زباله‌های دارای Cd همچون سوزاندن ظروف پلاستیکی، جاگذاری و دفن رسوب فاضلاب در اراضی و سوزاندن سوخت‌های فسیلی است (آلووی ۱۹۹۵).

اکتاویت ( $CdCO_3$ ) می‌تواند به عنوان عامل مهم کنترل کننده حلالیت Cd در pH بالای خاک عمل نماید. در خاکهای گلی (با شرایط احیائی) کانی سولفیدی سرب (CdS) می‌تواند تشکیل شود، که بیانگر حلالیت کم کادمیوم در چنین خاکهایی است (آلووی ۱۹۹۵).

<sup>1</sup> Cadmium

<sup>2</sup> Biotoxic

۱-۲-۳- روی<sup>۱</sup> (Zn)

روی برخلاف کادمیوم و سرب یک عنصر ضروری برای انسانها، حیوانات و گیاهان عالی است. مقدار Zn کل خاکها عمدتاً وابسته به کانی‌های تشکیل دهنده سنگها می‌باشد. دامنه رایج غلظت Zn در خاکها برابر  $10-300 \text{ mg kg}^{-1}$  با میانگین  $50 \text{ mg kg}^{-1}$  است. گیاهان عالی Zn را غالباً بصورت  $\text{Zn}^{2+}$  جذب می‌نمایند که به عنوان بخشی از آنزیمها و یا به عنوان کوفاکتور ایفای نقش می‌کند. سوزاندن زغال سنگ و دیگر سوخته‌های فسیلی و ذوب فلزات منابع عمده ایجاد کننده آلودگی Zn هستند. Zn در خاکها به شکلهای: (۱) یونهای آزاد  $\text{Zn}^{2+}$  و کمپلکسهای مواد آلی - Zn در محلول خاک، (۲) Zn جذب شده و قابل تبادل در اجزای کلوئیدی خاک، در ترکیب با ذرات رس، ترکیبات هومیک، هیدروکسیدهای آهن و آلومینیوم و (۳) کانیهای ثانویه و کمپلکسهای نامحلول موجود در فاز جامد وجود دارد (کیکنز ۱۹۹۵).

شکلهای جذب شده Zn در خاکها بطور معمول پایدارتر از بیشتر کانیهای Zn بجز فرانکلینیت ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) هستند، که می‌توانند یک فاکتور مهم کنترل کننده حلالیت Zn با توجه به غلظت Fe(II) باشند (کیکنز ۱۹۹۵). دامنه‌های متفاوتی از غلظت فلزات سنگین در محیط زیست توسط افراد مختلف بیان شده است. جدول (۱-۲) مقادیر متداول Zn، Cd و Pb در خاک و گیاهان را نشان می‌دهد.

جدول ۱-۲- غلظت فلزات سنگین Cd، Pb و Zn در خاکها و گیاهان ( $\text{mg Kg}^{-1}$ ) (آلوی ۱۹۹۵)

فلز سنگین	دامنه بحرانی در گیاهان*		دامنه متداول در گیاهان	غلظت کل بحرانی در خاک	دامنه متداول در خاکها
	a	b			
<b>Cd</b>	۴ - ۲۰۰	۵ - ۳۰	۰٫۱ - ۲٫۴	۳ - ۸	۰٫۰۱ - ۰٫۰۲
<b>Pb</b>	-	۳ - ۳۰۰	۰٫۲ - ۲۰	۱۰۰ - ۴۰۰	۲ - ۳۰۰
<b>Zn</b>	۱۰۰ - ۹۰۰	۱۰۰ - ۴۰۰	۱ - ۴۰۰	۷۰ - ۴۰۰	۱ - ۹۰۰

\* دامنه a و b توسط محققان مختلف در شرایط متفاوت گزارش شده است.

<sup>۱</sup> Zinc