

اثر زمان و اسیدیته در بهبود کارایی روش الکتروکینتیک برای پاکسازی خاک آلوده به کروم

افشین نصیری^۱، احمد جمشیدی زنجانی^{۲*}، احمد خدادادی دربان^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه محیط زیست، دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

۲- استادیار، گروه فراوری مواد معدنی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

۳- استاد، دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

(دریافت ۱۳۹۷/۱۰/۲۳، پذیرش ۱۳۹۸/۰۲/۰۱)

چکیده

آلودگی خاک به کروم، یکی از مهم‌ترین مشکلات زیست‌محیطی است و تهدیدی برای سلامت موجودات زنده و انسان‌ها به شمار می‌رود. یکی از روش‌های پاکسازی خاک، روش الکتروکینتیک است. در این تحقیق به بررسی اثر زمان و کنترل pH، در بازدهی روش الکتروکینتیک برای حذف کروم از خاک پرداخته شده است. برای تفسیر نتایج آزمایشات از دیاگرام پوربه استفاده شده است. با توجه به دیاگرام پوربه، در pH=۶ گونه‌های کاتیونی کروم سه ظرفیتی در آن pH، غالب است. در نتیجه این گونه‌ها به سمت کاتد منقل شده‌اند. در سمت آند هم محیط اکسیدی حاکم است و به همین علت گونه‌های آنیونی کروم در سمت آند منتقل شده‌اند، در نتیجه پدیده مهاجرت الکتریکی مکانیزم غالب برای انتقال کروم در این تحقیق است. در pH کمتر از ۷، کروم به شکل گونه‌های کاتیونی و در pH بیشتر از ۷ به شکل گونه‌های آنیونی و یا هیدروکسیدی رخ می‌دهد. نتایج بیانگر آن بود که کنترل pH مخازن، روش قابل قبولی در افزایش بازده استخراج کروم خواهد بود. نتایج به دست آمده از آزمایش‌های الکتروکینتیک بیانگر کارایی بیشتر این روش در زمان پنج روز در مقایسه با زمان سه روز است. تغییرات جریان الکتریکی حاکی از آن است که زمان سه روز برای پاکسازی کروم از خاک مناسب نیست. تشکیل گونه $Cr(OH)_3$ در منطقه کاتد باعث کاهش جریان الکتریکی و جریان الکترواسمز شده است. بهترین راندمان حذف کلی کروم به ۶۸ درصد در آزمایش ۵ روزه بدون کنترل Hp و ۶۳ درصد آزمایش ۵ روزه با کنترل pH است.

کلمات کلیدی

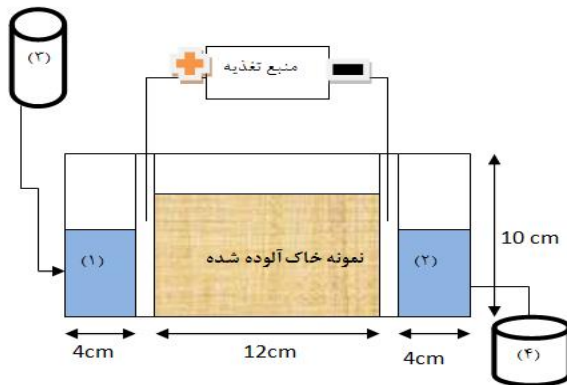
الکتروکینتیک، کروم، کنترل pH، پاکسازی خاک، دیاگرام پوربه.

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر طیف وسیعی از خاک‌های آلوده به فلزات سنگین، در مراکز صنعتی یافت شده است. آلودگی خاک و منابع زیرزمینی به کروم، یکی از مهم‌ترین مشکلات زیست‌محیطی است و تهدیدی برای سلامت موجودات زنده و انسان‌ها به شمار می‌رود [۲۰،۱]. کروم از جمله فلزات سنگین موجود در سایت‌های صنعتی است که به دو صورت کروم شش‌ظرفیتی با سمیت و تحرک بالا و کروم سه‌ظرفیتی با خاصیت جذب سطحی بالا به خاک مشاهده می‌شود. گونه‌های کروم شش‌ظرفیتی به صورت HCrO_4^- (یون بی‌کرومات)، CrO_4^{2-} (یون کرومات)، $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (یون دی‌کرومات) وجود دارد. گونه‌های کروم سه‌ظرفیتی به صورت $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ ، $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ، $\text{Cr}(\text{OH})_5^{2-}$ ، $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ وجود دارد. اگرچه گونه‌های کروم شش‌ظرفیتی سمی‌تر و سرطان‌زاتر از گونه‌های کروم سه‌ظرفیتی‌اند و تحرک‌پذیری بیشتری در مقایسه با کروم سه‌ظرفیتی دارند با این حال غلظت‌های بالا از کروم سه‌ظرفیتی نیز منجر به آسیب جدی بر DNA و اختلالات خطرناک بر سلامت انسان می‌شود. در نتیجه پاکسازی خاک آلوده به کروم در اولویت بالایی برای حفظ سلامت عمومی جامعه و محیط‌زیست قرار دارد [۴،۳]. منابع آلوده‌کننده کروم شامل دود فلزی و گرد و غبار سنگ‌های معدنی کرومیت و آلیاژهای کروم که در اطراف کوره‌های الکتریکی و یا استخراج سنگ معدن تولید می‌شوند، است. همچنین آلودگی‌های جدی از کروم در بسیاری از سایت‌های صنعتی رها شده یافت شده است. این امر عمدتاً به دلیل دفع نامناسب و اتفاقی باطله‌ها و زباله‌های کروم است. استفاده گسترده از کروم در متالورژی، چرم‌سازی، آبکاری، تولید برق و سایر صنایع منجر به انتشار آن در محیط زیرزمینی شده است [۶،۵]. به دلیل اهمیت حذف کروم از خاک، روش‌هایی برای پاکسازی آن از خاک وجود دارد. یکی از این روش‌ها، روش الکتروکینتیک است. روش الکتروکینتیک، روش نسبتاً جدیدی برای جداسازی آلاینده‌ها از خاک است که در حذف فلزات سنگین از انواع خاک‌ها، به ویژه خاک‌های رسی، مورد توجه قرار گرفته است [۷]. روش الکتروکینتیک عبارت از اعمال یک میدان الکتریکی در خاک است به طوری که با قرار دادن دو رشته الکتروود درون خاک آلوده یعنی آند (+) و کاتد (-) و عبور جریان مستقیم با شدت کم از این الکتروودها شرایطی فراهم شود که آلاینده‌ها باردار شده و به سمت الکتروودهایی با بار مخالف حرکت کنند [۸-۱۰].

حرکت آلاینده‌ها در طول فرآیند تحت تاثیر سه مکانیزم است. دو مکانیزم مهم شامل جریان الکترواسمز در اثر اعمال جریان الکتریکی به خاک و حرکت سیال بین حفره‌ای از قطب آند به سمت قطب کاتد در طول نمونه و همچنین حرکت یون‌ها به سمت قطب‌های مخالف در اثر پدیده مهاجرت الکتریکی است. این دو مکانیزم مهم‌ترین عامل برای حذف و پالایش آلاینده‌ها از خاک است. همچنین مکانیزم دیگر در انتقال آلاینده‌ها پدیده الکتروفورسیز است که بیانگر انتقال ذرات کلوئیدی در اثر جریان الکتریکی است. مهم‌ترین واکنش انتقال الکترون که در طول فرآیند الکتروکینتیک در الکتروودها رخ می‌دهد، واکنش الکترولیز آب است [۱۲،۱۱]. روش الکتروکینتیک به تنهایی دارای معایبی است، از این‌رو استفاده از روش‌هایی برای بهبود فرآیند الکتروکینتیک در پاکسازی خاک ضروری است. از جمله این روش‌ها می‌توان به کنترل pH در مخازن آند و کاتد اشاره کرد. به عنوان مثال ساوادا^۱ و همکاران، به بررسی حذف کروم شش‌ظرفیتی از خاک آلوده پرداختند و به این نتیجه رسیدند که روش الکتروکینتیک، روش مناسبی برای حذف آنیون‌های کروم شش‌ظرفیتی است. آنیون‌های کروم شش‌ظرفیتی، از طریق مهاجرت الکتریکی به سمت آند منتقل شدند. در نتیجه راندمان حذف کروم شش‌ظرفیتی از طریق روش کنترل pH افزایش یافت [۱۳]. کانگ^۲ و همکاران، به بررسی حذف کروم با استفاده از کنترل pH پرداختند. در این پژوهش pH آند در عدد ۱۰ تنظیم شد. کنترل pH آند، بر روی ۱۰ راندمان حذف کروم را بهبود بخشید ولی تاثیرات منفی بر جامعه میکروبی خاک گذاشت [۱۴]. فانشنگ^۳ و همکاران، به مطالعه آزمایشگاهی اثر کنترل pH در کاتد برای افزایش راندمان روش الکتروکینتیک، در حذف کروم از خاک آلوده پرداختند. نتایج نشان داد که روش کنترل pH در کاتد، راندمان حذف کروم شش‌ظرفیتی را بهبود داده است. pH در این پژوهش در بازه ۳ تا ۴ حفظ شد که اسیدی شدن خاک در این پژوهش را در پی داشت [۱۵]. جیانگ^۴ و همکاران، به مطالعه رسوبات آلوده به کروم از طریق روش الکتروکینتیک پرداختند. نتیجه‌ای که به دست آوردند بیان از تاثیر مثبت کنترل pH بر بهبود حذف کروم شش‌ظرفیتی و کروم کل از رسوبات بود [۱۶]. در تحقیق حاضر هدف اصلی بررسی اثر زمان و کنترل pH بر راندمان حذف کروم از خاک است. در تحقیقات پیشین روش الکتروکینتیک که با کنترل pH همراه بود، pH اسیدی و قلیایی معضلاتی را به همراه داشت. یکی از اهداف

ظرفیت تامین ۳۰ ولت و ۵ آمپر استفاده شد. بر اساس نتایج اغلب مطالعات گذشته مناسب‌ترین گرا دیان پتانسیل، یک ولت بر هر سانتی‌متر طول نمونه خاک است [۱۷-۱۹]. از این‌رو، در تحقیق حاضر نیز از گرا دیان الکتریکی معادل ۱ یک ولت بر سانتی‌متر استفاده شد. با توجه به طول ۱۲ سانتی‌متری نمونه، برای ایجاد میدان الکتریکی از یک منبع تغذیه با جریان مستقیم و ولتاژ ثابت ۱۲ ولت استفاده شد.



شکل ۱: شماتیک سلول طراحی شده، (۱): مخزن آند (آنولیت) (۲): مخزن کاتد (کاتولیت) (۳): مخزن استوانه‌ای برای محلول الکترولیت، ورودی مخزن آند (۴): مخزن برای جریان الکترواسمز (خروجی مخزن کاتد)

جدول ۱: مشخصات خاک کائولینیتی

	ترکیب	درصد وزنی
آنالیز شیمیایی (درصد وزنی در واحد جرم)	L.O.I	۹
	SiO ₂	۶۳ تا ۶۴
	Al ₂ O ₃	۲۲ تا ۲۳
	Fe ₂ O ₃	۰٫۵ تا ۰٫۶۵
	TiO ₂	۰٫۰۴
	CaO	۱٫۴ تا ۱٫۶
	MgO	۰٫۳۵
	Na ₂ O	۰٫۴
	K ₂ O	۰٫۲۵
درصد وزنی مواد معدنی	Kaolinite	۶۰
	Quartz	۳۱
	Calcite	۲٫۷
	Others	۶٫۳

دیگر این تحقیق در کنار اثر کنترل pH، معرفی pH تقریباً خنثی و بهینه برای تنظیم است تا با استفاده از این pH، خاک قابلیت کاربری دوباره داشته باشد. همچنین بررسی مکانی‌زم این روش بهبوددهنده از دیگر مواردی است که در تحقیق حاضر مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- مواد و روش‌ها

محفظه مورد آزمایش به ابعاد ۱۰×۸×۲۲ سانتی‌متر و از جنس پلکسی‌گلاس به ضخامت ۰٫۴ سانتی‌متر در نظر گرفته شد. اجزای سلول و شماتیک آن در شکل ۱ نشان داده شده است، همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، قسمت میانی که خاک آلوده در آن قرار گرفته است، دارای طولی به اندازه ۱۲ سانتی‌متر است. در کنار آن دو محفظه کوچک به طول ۱ سانتی‌متر برای قرار گرفتن الکتروده‌های آند و کاتد طراحی شده است. دو محفظه به طول ۴ سانتی‌متر که محفظه کاتد (کاتولیت) و محفظه آند (آنولیت) نامیده می‌شود، نیز تعبیه شده است. برای انجام آزمایش‌ها در این تحقیق از خاک کائولینیتی با مشخصات موجود در جدول ۱ استفاده شد. خاک به طور طبیعی فاقد هرگونه آلودگی بود. با توجه به جدول ۱، درصد بیشتر خاک مورد آزمایش را کائولینیت تشکیل داده است. با توجه به ابعاد محفظه سلول، میزان ۸۰۰ گرم از این خاک برای انجام هر سری از آزمایش‌های الکتروکینتیک مورد نیاز بود. این میزان خاک با ۲۴۰ گرم آب مقطر به رطوبت اولیه ۳۰ درصد رسانده شد. برای آلوده کردن نمونه‌ها، میزان ۰٫۳۴ گرم از دی‌کرومات پتاسیم (کروم شش ظرفیتی) با استفاده از آب مقطر حل شد و محلول به نمونه‌های خاک به آرامی و در طی چند مرحله اضافه شد. با این میزان دی‌کرومات پتاسیم، غلظت کروم در خاک به ۱۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک رسانده شد. برای هرچه یکنواخت‌تر شدن آلودگی در لایه‌های خاک، نمونه خاک به مدت ۳ ساعت هم زده شد تا کاملاً یکنواخت شود. سپس نمونه به مدت ۲۴ ساعت در شرایط محیط قرار گرفته و به داخل محفظه الکتروکینتیک برای شروع آزمایش وارد شد. برای اطمینان از یکنواخت بودن میزان رطوبت و غلظت آلاینده ۳ نمونه از نقاط مختلف خاک گرفته شد تا از صحت مقادیر اولیه درصد رطوبت و غلظت کروم اطمینان حاصل شود و نتایج آزمایش‌ها از اعتبار بیشتری برخوردار باشد. برای تامین جریان الکتریکی در آزمایش‌ها از یک منبع تغذیه تولیدکننده جریان الکتریسیته مستقیم^۵ با

حجم ۵۰ سی سی رسانده شد [۲۰، ۹].

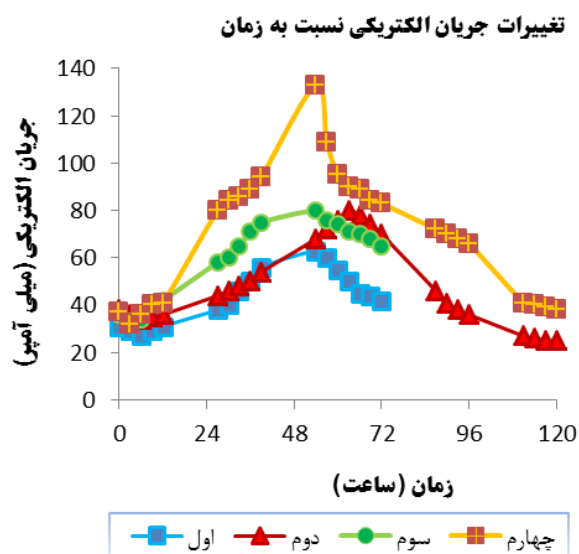
۳- تفسیر نتایج

در این پژوهش به بررسی ۴ آزمایش پرداخته شده است. در آزمایش شماره یک و دو روش الکتروکینتیک پایه در مدت زمان ۳ و ۵ روز بررسی شده است. در آزمایش سه و چهار روش الکتروکینتیک همراه با کنترل pH در مدت زمان ۳ و ۵ روز مورد آزمایش واقع شده است. پارامترهایی که در این پژوهش به بررسی پرداخته شده، عبارت از شدت جریان الکتریکی، جریان الکترواسمز، pH در مخازن آند و کاتد، pH در مقاطع خاک و غلظت کروم در مقاطع خاک بوده است. یکی از مکانیزم‌های مهم در روش الکتروکینتیک در انتقال فلزات سنگین، پدیده مهاجرت الکتریکی است. در این پدیده ذرات با بار مثبت به سمت کاتد (قطب منفی) و ذرات با بار منفی به سمت آند (قطب مثبت) انتقال پیدا می‌کنند. شدت جریان الکتریکی رابطه مستقیمی با مهاجرت الکتریکی دارد و هرچه شدت جریان الکتریکی بیشتر شود باعث مهاجرت بیشتری از آلاینده‌های فلزی شده است. هنگامی که بارهای مثبت به سمت قطب منفی (کاتد) و بارهای منفی به سمت قطب مثبت (آند) جذب می‌شوند. بیشتر کانی‌های رسی دارای سطحی منفی‌اند. بار منفی اضافی روی سطح خاک، سبب جذب و جمع شدن کاتیون‌های اضافی روی این سطح می‌شود. هنگامی که میدان الکتریکی در خاک برقرار می‌شود، کاتیون‌های موجود که نزدیک سطح خاک‌اند، به طرف کاتد حرکت می‌کنند. تعدادی بار مثبت اضافی روی سطح باردار خاک وجود دارد. زمانی که این بارهای اضافی به سمت قطب منفی حرکت می‌کنند، آب در اثر نیروی اصطکاک با این ذرات به سمت

در جدول ۲ ویژگی‌های آزمایش‌ها انجام شده ارائه شده است. در آزمایش اول، روش الکتروکینتیک در مدت ۳ روز و بدون کنترل pH، انجام شد. برای بهتر برقرار کردن جریان الکتریکی در هر ۴ آزمایش از محلول ۰/۰۱ مولار پتاسیم نیترات استفاده شد. در آزمایش دوم روش الکتروکینتیک در مدت ۵ روز اجرا شد. در آزمایش‌های سوم و چهارم، کنترل pH مخازن هم در آند و هم در کاتد انجام شد. مدت این دو آزمایش هم به ترتیب ۳ و ۵ روز بود. پس از اتمام آزمایش، نمونه خاک از سلول خارج و از جهت طولی به ۵ قسمت مساوی تقسیم شد و از هر یک از قسمت‌های پنج‌گانه پس از مخلوط و یکنواخت‌سازی، یک نمونه برای تعیین غلظت نهایی کروم برداشت شد. برای تعیین غلظت کروم در خاک ابتدا خاک در معرض دمای ۴۲ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. سپس یک گرم از خاک خشک شده مورد هضم اسیدی برای استخراج کروم به منظور اندازه‌گیری با دستگاه ICP قرار گرفت. در مرحله اول هضم اسیدی میزان ۱۵ سی سی تیزاب (۱۰ سی سی اسید کلریدریک و ۵ سی سی اسید نیتریک) به خاک خشک‌شده اضافه شد و سپس نمونه‌ها بر روی حمام شنی قرار گرفت. بعد از مدت ۲ ساعت و در دمای ۹۰ درجه، نمونه‌ها بر روی حمام شن حرارت داده شدند تا مایع شفاف رنگی ظاهر شود. سپس نمونه‌ها به مدت ۱۵ دقیقه بیرون گذاشته شد تا خنک شوند. در مرحله دوم، میزان ۵ سی سی اسید پرکلریک به نمونه‌ها افزوده شد و نمونه‌ها به مدت ۱ ساعت، تا زمان خروج دود سفیدرنگ، بر روی حمام شنی باقی ماندند. در مرحله سوم نمونه‌ها از حمام شنی خارج شدند و پس از خنک شدن، ۱۰ سی سی اسید کلریدریک ۱ نرمال به هر کدام اضافه شد. بعد از طی مراحل فوق باقی‌مانده نمونه‌ها از صافی عبور داده و به

جدول ۲: معرفی آزمایش‌های انجام شده

شماره آزمایش	۱	۲	۳	۴
غلظت اولیه کروم در خاک ppm	۱۵۰	۱۵۰	۱۵۰	۱۵۰
محلول مخزن آند	KNO ₃ (پتاسیم نیترات) ۰/۰۱ مولار	KNO ₃ (پتاسیم نیترات) ۰/۰۱ مولار	KNO ₃ (پتاسیم نیترات) ۰/۰۱ مولار	KNO ₃ (پتاسیم نیترات) ۰/۰۱ مولار
محلول مخزن کاتد	KNO ₃ (پتاسیم نیترات) ۰/۰۱ مولار	KNO ₃ (پتاسیم نیترات) ۰/۰۱ مولار	KNO ₃ (پتاسیم نیترات) ۰/۰۱ مولار	KNO ₃ (پتاسیم نیترات) ۰/۰۱ مولار
کنترل pH در آند	ندارد	ندارد	pH= ۶	pH= ۶
کنترل pH در کاتد	ندارد	ندارد	pH= ۶	pH= ۶
گرادیان الکتریکی (V/cm)	۱	۱	۱	۱
مدت زمان آزمایش (روز)	۳	۵	۳	۵



شکل ۲: تغییرات جریان الکتریکی نسبت به زمان

ملاحظه می‌شود، ابتدا جریان الکتریکی در همه آزمایش‌ها کم بود. این پدیده به دلیل آن است که زمانی لازم است تا محلول الکترولیت موجود در محفظه آند وارد خاک آلوده شود و آلاینده‌های موجود در خاک را حل و یا از ذرات خاک واجذب کند ولی بعد از گذشت زمانی شدت جریان به روند بیشینه خود رسیده است. دلیل آن انتقال و مهاجرت الکتریکی آلاینده‌ها به سمت الکترودها است [۲۱]. غلظت بالای یون‌ها در سیال میان منفذی علت افزایش حداکثری جریان است، سپس جریان الکتریکی شروع به کاهش می‌کند. دلیل آن کاهش مهاجرت آنیون و کاتیون در سیال میان منفذی خاک و تشکیل احتمالی رسوب $Cr(OH)_3$ در منطقه نزدیک به کاتد است. علاوه بر این، یون‌های هیدروکسید (OH) مهاجرت یافته به سمت آند نیز می‌تواند به وسیله یون‌های هیدروژن مهاجرت یافته به سمت کاتد خنثی شود، از این‌رو آب تشکیل می‌شود که منجر به کاهش غلظت یون در سیستم الکتروکینتیک می‌شود. صحت این توجیه و فرضیات با استفاده از دیاگرام پوربه مورد بررسی قرار گرفته است. به طور کلی، تغییرات شدت جریان در تمام آزمایش‌ها تا سه روز اول روند افزایشی داشت. این بدان معناست که بر اساس جریان الکترواسمزی که از سمت آند به سمت کاتد در حرکت است، محلول الکترولیت از مخزن آند به سمت داخل خاک در حرکت بوده و باعث افزایش یون‌های درون خاک می‌شود. مقدار یون‌ها و نمک‌های درون خاک با مقاومت خاک رابطه عکس دارد. هرچه مقدار یون‌های درون

قطب منفی حرکت می‌کند. جابه‌جایی این کاتیون‌ها، سبب به وجود آمدن جریانی در همان جهت می‌شود. این جریان آب میان منفذی به سبب گرادیان ولتاژ است و الکترواسمز نامیده می‌شود. به همین علت جریان الکتریکی پارامتری مهم و اساسی برای پدیده مهاجرت الکتریکی و جریان الکترواسمزی است. تغییرات pH هم باعث ایجاد محیط اسیدی و بازی در طول خاک شده است. بدین صورت که در محیط اسیدی تحرک کمپلکس‌ها فلزی را افزایش می‌دهد و در محیط بازی باعث ترسیب گونه‌های فلزی می‌شود.

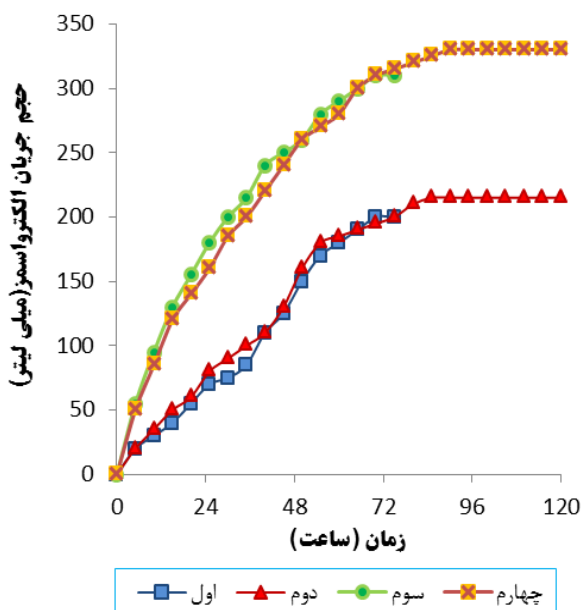
۳-۱- تغییرات شدت جریان

روند تغییرات جریان الکتریکی در طول زمان پالایش در آزمایش اول، دوم، سوم و چهارم در شکل ۲ نشان داده شده است. در آزمایش شماره یک که روش الکتروکینتیک در مدت زمان سه روز به کار گرفته شد، جریان در شروع آزمایش ۳۱ میلی‌آمپر بود و بعد از گذشت مدت زمانی افزایش پیدا کرد و به ۶۳ میلی‌آمپر سپس به ۴۳ میلی‌آمپر رسید. تغییرات جریان در این آزمایش حاکی از آن است که پالایش به طور کامل انجام نشده است، بنابراین زمان ۳ روز مناسب پاکسازی خاک نیست. در آزمایش شماره دو که روش الکتروکینتیک در مدت زمان ۵ روز اجرا شد، جریان در شروع آزمایش ۳۸ میلی‌آمپر بود. بعد از گذشت ۶۰ ساعت جریان به بیشینه مقدار خود ۸۰ میلی‌آمپر رسید. بعد از آن روند نزولی خود را طی کرده و به ۲۵ میلی‌آمپر رسیده است. در مقایسه با آزمایش شماره یک، شدت جریان الکتریکی کاهش قابل توجهی داشته است. در آزمایش سوم که با کنترل pH در مدت سه روز انجام شد، جریان در ابتدا ۳۶ میلی‌آمپر بود. بعد از گذشت حدود ۵۰ ساعت به ۸۰ میلی‌آمپر رسید. در روزهای انتهایی هم افت جریان حاکم بوده و به ۶۰ میلی‌آمپر رسیده است. نتایج کنترل pH هم حاکی از آن است که مدت‌زمان سه روز برای پاکسازی مناسب نیست. در آزمایش چهارم با مشخصات کنترل pH و زمان ۵ روز، جریان در ابتدا ۳۷ میلی‌آمپر بود. بعد از گذشت مدت زمانی به اوج خود و مقدار ۱۳۳ میلی‌آمپر رسید. بعد از گذشت روز سوم روند کاهشی خود را شروع کرده و در روزهای آخر به ۳۸ میلی‌آمپر رسیده است.

با توجه به نتایج حاصل شده از تغییرات شدت جریان، به نظر می‌رسد زمان ۵ روز نتایج پاکسازی بهتری در مقایسه با مدت زمان ۳ روز داشته باشد. همان‌طور که در شکل ۲

طول دوره پاکسازی مهم خواهد بود. البته باید توجه داشت که عبور جریان آب از درون نمونه خاک در این حالت با استفاده از نیروی الکترواسمزی بوده است و گرادیان هیدرولیکی به علت یکسان بودن سطح مایع در مخازن آند و کاتد موثر نبوده است. با اعمال گرادیان الکتریکی در امتداد یک توده خاک رس اشباع، بارهای مثبت به سمت قطب منفی (کاتد) و بارهای منفی به سمت قطب مثبت (آند) جذب می‌شوند. از آنجا که تعدادی بار مثبت اضافی بر روی سطح باردار خاک وجود دارند و به سمت قطب منفی حرکت می‌کنند، حرکت آب در جهت مشابه خواهد بود. این جریان را جریان الکترواسمز می‌نامند [۱۱،۱۰]. همان‌طور که در شکل ۳ مشخص است در آزمایش شماره یک و دو به دلیل استفاده از روش الکتروکینتیک به تنهایی و بدون کنترل pH، کمترین جریان الکترواسمز ثبت شده است. حجم جریان الکترواسمز در این دو آزمایش حدود ۲۰۰ میلی‌لیتر است. در آزمایش سوم و چهارم به دلیل کنترل pH جریان الکترواسمزی بیشتری نسبت به آزمایش‌های دیگر اندازه‌گیری شده است. دلیل این پدیده وجود NaOH برای کنترل pH است. بیشترین مقدار جریان الکترواسمز در آزمایش شماره سوم و چهارم مشاهده شده است که مقدار آن به ترتیب برابر با ۳۱۰ و ۳۴۰ میلی‌لیتر است.

تغییرات جریان الکترواسمز نسبت به زمان



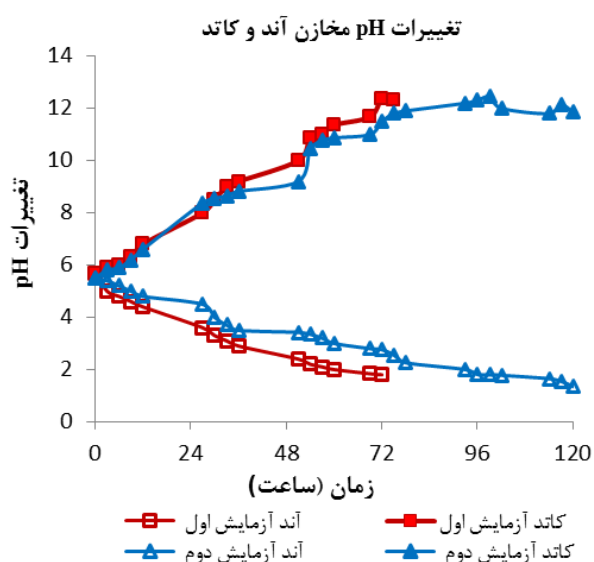
شکل ۳: تغییرات جریان الکترواسمز نسبت به زمان

خاک افزایش پیدا کند، مقاومت خاک کاهش می‌یابد و جریان الکتریکی بیشتری از خاک عبور می‌کند و جریان الکتریکی در این مدت افزایش پیدا می‌کند اما پس از روز سوم به علت آن که یون‌های کروم به سمت الکترودها در حال حرکت‌اند و بخش عمده‌ای از آن‌ها خارج شده‌اند، یون‌های داخل خاک کاهش پیدا می‌کند و جریان الکتریکی نیز روند کاهشی پیدا می‌کند. در روزهای انتهایی در آزمایش‌های دوم، چهارم در گرادیان ولتاژ ثابت، جریان ثابت شد ولی در آزمایش‌های اول و سوم به علت وجود بسیار کم جریان الکترواسمزی و ورود یون‌ها از محفظه آند به داخل خاک روند کاهشی ادامه دارد. همین ثابت نماندن جریان در روزهای آخر نشان‌دهنده آن است که پالایش به اتمام نرسیده است و زمان پالایش ۳ روز کم است. کاهش شدت جریان به علت تشکیل رسوب فلزات موجود در خاک، هم رخ می‌دهد. تشکیل رسوب در خاک سبب کاهش هدایت الکتریکی و بالا رفتن مقاومت خاک می‌شود. جریان الکتریکی به یون‌های متحرک موجود در خاک نیز وابسته است و هرچه این یون‌ها کاهش پیدا می‌کنند و از سلول تخلیه می‌شوند، جریان هم کاهش پیدا می‌کند. این نحوه تغییرات جریان در اثر استفاده از محلول‌های بهبوددهنده به عنوان الکترولیت در سایر تحقیقات نیز گزارش شده است [۲۱-۲۳]. در آزمایش‌های با کنترل pH مخازن بعد از شروع آزمایش افت شدت جریان نسبت به آزمایش‌های دیگر کمتر است و روند روبه‌رو رشدی را با شیب بیشتری طی می‌کند. در آزمایش‌های با کنترل pH (آزمایش سوم و چهارم) همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، به دلیل تنظیم pH به وسیله محلول NaOH شدت جریان به نسبت بالاتری ثبت شده است [۲۴]. این امر به احتمال زیاد نتیجه یون‌های اضافی است که با محلول الکترولیت NaOH وارد سیستم می‌شود. وقتی Na^+ و OH^- وارد سیستم خاک شوند، یون‌های OH^- یون‌های که در واکنش الکترولیز آب در آند تولید شده را خنثی می‌کنند. در حالی که یون‌های Na^+ از طریق مهاجرت الکتریکی به سمت کاتد حرکت و انتقال پیدا می‌کند و در نتیجه شدت جریان را افزایش می‌دهد [۲۴، ۲۵].

۳-۲- تغییرات جریان الکترواسمز

از آنجا که بر اساس روش الکتروکینتیک، خاکی که تحت جریان الکتریکی قرار می‌گیرد، بستری برای حرکت و جریان آب و محلول خواهد بود، بنابراین اندازه‌گیری جریان الکترواسمز در

شدیدی داشت و به ۱,۳۳ رسید، درحالی که در کاتد افزایش داشت و به میزان ۱۱,۸۶ رسید. روند تغییرات pH در مخزن آند و کاتد در هر دو آزمایش شماره یک و دو مشابه هم است. علت این تغییرات تولید یون هیدروژن در سمت آند است که در طول فرآیند تولید شده و محیط را اسیدی کرده و در سمت کاتد هم یون هیدروکسید تولید شده و به بازی بودن محیط کمک کرده است [۲۷,۹]. از آنجا که در آزمایش‌های سوم و چهارم کنترل pH انجام شده است، تغییرات pH برای آن آزمایش‌ها در شکل ۵ ارایه نشده است. pH مخزن آند و کاتد در هر دو آزمایش بر روی عدد ۶ ثابت نگه داشته شده است.

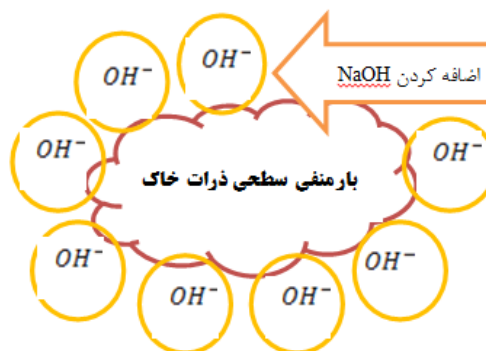


شکل ۵: روند تغییرات pH مخزن در طول آزمایش

۳-۴- تغییرات pH در طول نمونه خاک

با توجه به شکل ۶ در آزمایش‌ها اول و دوم، روند مشابهی برای تغییرات pH در طول خاک به دست آمد. با توجه به شکل ۶، در فاصله ۰,۲ و ۰,۴ از آند اسیدی و کوچک‌تر از pH اولیه یعنی ۷,۹ است. در آزمایش اول در فاصله ۰,۲ از آند، pH خاک ۱,۵ است. این در حالی است که در آزمایش دوم، این عدد به ۱,۹ رسیده است. در آزمایش اول pH خاک در فاصله ۰,۴ از آند برابر با ۲,۳ ولی در آزمایش دوم، برابر با ۲,۸ است. درحالی که در سه قسمت دیگر یعنی فاصله ۰,۶، ۰,۸ و ۱ pH قلیایی حاکم است. با توجه به تولید یون‌های هیدروکسید و هیدروژن به ترتیب در قطب‌های کاتد و آند و حرکت این

استفاده از NaOH به دلیل آن که بار سطحی ذرات (پتانسیل زتا) را تغییر می‌دهد و منفی‌تر می‌کند بر افزایش جریان الکترواسمز تاثیرگذار خواهد بود (شکل ۴) [۲۶].



شکل ۴: بهبود جریان الکترواسمزی از طریق اضافه کردن NaOH

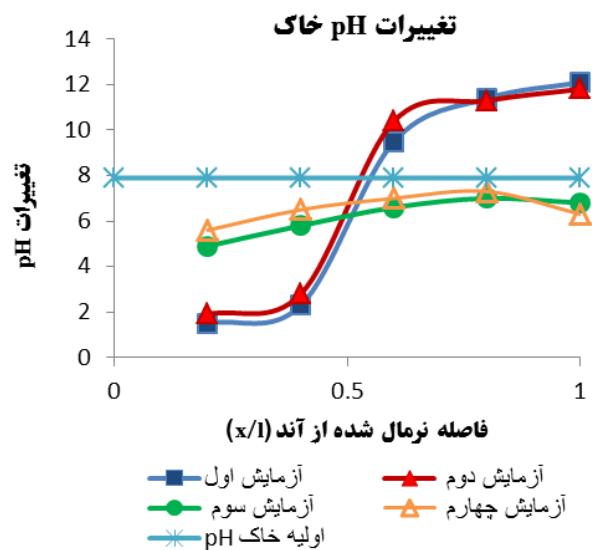
همان‌طور که در شکل ۳ مشخص است تا روز سوم جریان الکترواسمز در تمام آزمایش‌ها یک روند صعودی دارد اما از روز سوم روند جریان فوق کاهش پیدا کرده ولی همچنان ثابت شده و دیگر تغییری در حجم جریان دیده نمی‌شود. این بدان علت است که جریان الکترواسمز تحت تاثیر میدان الکتریکی ایجاد می‌شود و دلیل کاهش مقدار جریان در روزهای پایانی آزمایش و افزایش مقاومت الکتریکی خاک، حجم جریان الکترواسمزی هم بسیار کم می‌شود. در ادامه به دلیل بالا رفتن pH در مجاورت کاتد، سیمانی شدن خاک به علت تشکیل رسوبات فلزی در شرایط قلیایی و همچنین مسدود شدن این منطقه، جریان بسیار ضعیفی عبور می‌کند [۲۵]. همچنین با توجه به شکل ۳ و ثابت شدن شدت جریان الکترواسمز در آزمایش‌های دوم و چهارم، این امر نیز بیانگر این مطلب است که زمان ۵ روز بهتر از ۳ روز است.

۳-۳- تغییرات pH در مخزن آند و کاتد

روند تغییر pH در مخزن آند و کاتد در آزمایش اول و دوم در شکل ۵ نشان داده شده است. در آزمایش شماره یک، pH مخزن آند از ۵,۷ شروع شد و در مدت ۷۲ ساعت کاهش شدیدی داشت و به ۱,۸ رسید، درحالی که pH مخزن کاتد به شدت افزایش یافت و به ۱۲,۳۶ رسید. در آزمایش شماره دو، pH مخزن آند از ۵,۵ شروع شد و در مدت ۵ روز کاهش

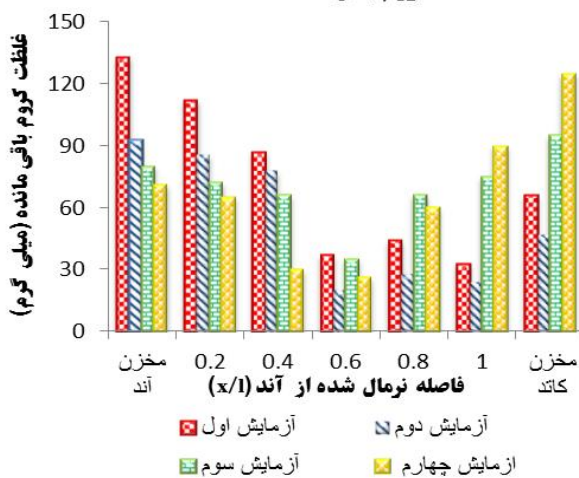
در سمت آند انباشته شده است. در فاصله نرمال شده ۰٫۲ از آند (قسمت اول سلول)، ۲۵ درصد از آلایند حذف شده است. در قسمت دوم سلول یعنی فاصله ۰٫۴ از آند، ۴۲ درصد از آلایند حذف شده است. بیشترین مقدار حذف کروم در قسمت پنجم سلول و چسبیده به کاتد مشاهده می‌شود که در حدود ۷۸ درصد از کروم حذف شده است. در آزمایش دوم، روند تغییرات غلظت کروم مشابه با آزمایش شماره یک است. در آن آزمایش نیز در فاصله ۰٫۲ از آند، ۴۲ درصد آلایند حذف شده است. در فاصله ۰٫۴ از آند ۴۸ درصد از آلایند حذف شده است. مانند آزمایش شماره یک بیشترین مقدار غلظت کروم، در مخزن آند است. بیشترین راندمان حذف هم در بخش میانی، یعنی فاصله ۰٫۶ از آند و حدود ۸۶ درصد است. آزمایش شماره دو در مقایسه با آزمایش شماره یک درصد حذف بیشتری از کروم را دارد که بیانگر تاثیر مثبت افزایش زمان پاکسازی بر بازدهی حذف کروم از خاک است. علت تغییرات غلظت در این دو آزمایش به دلیل ماهیت آنیونی کروم شش ظرفیتی است [۲۸، ۲۷، ۱۳]. کروم شش ظرفیتی عمدتاً در فرم تبادل و محلول وجود دارد و قادر به مهاجرت به سمت آند است. بیشتر کروم موجود در ناحیه کاتد در خاک به سمت آند منتقل می‌شود. همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، گونه‌های کروم شش ظرفیتی به صورت HCrO_4^- و CrO_4^{2-} غالب است. به دلیل ماهیت منفی این گونه‌ها به سمت قطب مثبت (آند) مهاجرت می‌کنند. در شرایط pH اسیدی، در نزدیکی آند مقداری از کروم شش ظرفیتی به

یون‌ها در توده خاک بر اثر پدیده مهاجرت الکتریکی تحت اعمال میدان الکتریکی، pH در طول نمونه نیز تغییر یافته و ثابت نمی‌ماند. pH سمت آند کاهش و سمت کاتد افزایش می‌یابد. به طور کلی با توجه به روند آزمایش‌ها واکنش الکترولیز نقش کلیدی در میزان pH خاک ایفا می‌کند. با توجه به pH قلیایی در مناطق نزدیک کاتد، احتمال رسوب کروم در این مناطق وجود دارد. همچنین مناطق با pH اسیدی، می‌تواند باعث واجذب آلایندهای کروم شود. در آزمایش‌های سوم و چهارم روند مشابهی نشان داده شده است. در هر دو آزمایش تغییرات pH، در مقاطع خاک روند ثابتی بین ۵ تا ۷ است. به طوری که در آزمایش سوم و در فاصله ۰٫۲ از آند، pH برابر با ۴٫۹ و در آزمایش چهارم برابر با ۵٫۶ است. در واقع در هیچ بخشی از خاک، pH اسیدی و قلیایی حاکم نیست. در هر دو آزمایش، pH در تمام مقاطع خاک، پایین‌تر از pH اولیه خاک است. از این رو با ثابت نگه‌داشتن pH مخازن در عدد ۶ اجازه حرکت جبهه اسیدی و بازی ایجاد شده در مخازن آند و کاتد سلب شده و محیطی نسبتاً خنثی در خاک ایجاد شده است.



شکل ۶: روند تغییرات pH خاک در طول مقاطع سلول

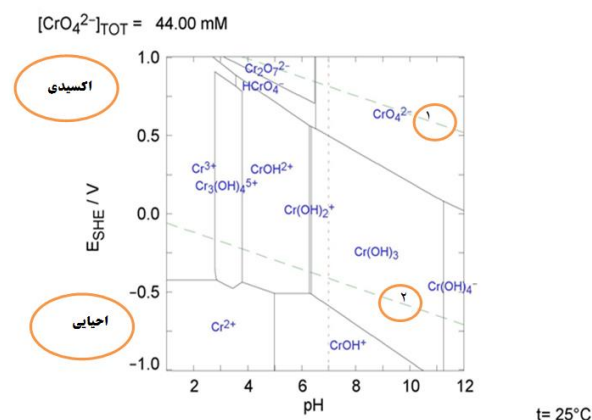
غلظت کروم باقی مانده



شکل ۷: تغییرات غلظت کروم در طول مقاطع سلول در طول آزمایش

۳-۵- تغییرات غلظت کروم

روند تغییرات غلظت کروم در طول خاک و مخزن آند و کاتد در طول آزمایش‌ها در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در آزمایش شماره یک که در حالت پایه و در سه روز انجام شد، بیشترین مقدار کروم

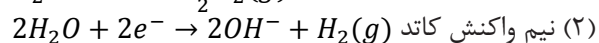
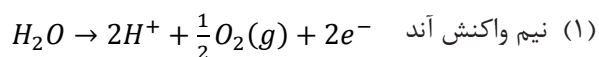


شکل ۸: دیاگرام پوربه خروجی نرم افزار اسپانا

به سمت کاتد منتقل می‌شود. علاوه بر این به دلیل pH پایین در نزدیکی آند، کمپلکس‌هایی از فلز کروم و رسوب فلزات کروم ممکن است محلول شوند و در نتیجه به سمت کاتد مهاجرت کنند. کروم در نزدیکی کاتد به صورت هیدروکسیدهای کروم سه ظرفیتی جمع شده (انباشته شده) و با افزایش pH در این منطقه رسوب می‌کنند. در نتیجه کروم تحرک‌ناپذیر شده (بی‌حرکت) و از مهاجرت آن به سمت کاتد جلوگیری می‌شود. در آزمایش‌های سوم و چهارم با کنترل pH میزان کروم در مخزن کاتد نسبت به آزمایش اول و دوم افزایش قابل توجهی داشته است. راندمان حذف کلی در آزمایش‌های اول، دوم، سوم و چهارم به ترتیب برابر با ۵۸، ۶۸، ۵۸ و ۶۳ درصد است.

۳-۶- تفسیر مکانیزم پاکسازی کروم

برای واکنش‌هایی که یون‌های هیدروژن در آن نقش دارند پتانسیل الکترود بستگی به pH دارد. این وابستگی را می‌توان با دیاگرام پوربه^۶ نشان داد. به عنوان مثال شکل ۸ پایداری کروم را در محیط‌های مختلف نشان می‌دهد. دو خط چین شماره ۱ و ۲ در شکل ۸ به عنوان خط‌های مبنا قلمداد می‌شوند که در واقع، محدوده پایداری ترمودینامیکی آب را نشان می‌دهند. بالای خط چین شماره ۱، آب مطابق واکنش ۱ به اکسیژن تجزیه می‌شود و پایین تر از خط چین شماره ۲ طبق واکنش ۲ آب به هیدروژن تجزیه می‌شود [۲۹، ۵].



واکنش بالا همان واکنش الکترولیز آب است. در طی این

سه ظرفیتی تبدیل می‌شود. با توجه به شکل ۸ با کاهش کروم شش ظرفیتی به کروم سه ظرفیتی، مقدار زیادی از هیدروکسیدهای کروم سه ظرفیتی در نزدیک آند رسوب می‌کند. همان‌طور که در شکل ۷ نشان داده شده است در آزمایش‌های اول و دوم و با شروع اعمال جریان الکتریکی به نمونه خاک، بخش عمده یون آنیون کروم شش ظرفیتی از طریق فرآیند مهاجرت الکتریکی به سمت قطب آند حرکت کرده و در نزدیکی آند تجمع پیدا کرده است. در همین راستا پدیده مهاجرت الکتریکی را می‌توان سازوکار غالب در حذف فلزات سنگین از جمله کروم از خاک‌های رسی دانست. در این سازوکار یون‌های موجود در خاک به سمت قطب‌های مخالف هم حرکت می‌کنند. از طرف دیگر کمپلکس‌های کاتیونی کروم سه ظرفیتی نیز در اثر مهاجرت الکتریکی به سمت قطب منفی (کاتد) حرکت می‌کند. به همین دلیل در آزمایش‌های شماره سه و چهار که کنترل pH مخزن آند و کاتد انجام شده است (pH=۶)، بیشترین مقدار کروم در مخزن کاتد جمع‌آوری شده است. با توجه به مطالعات انجام شده در زمینه کنترل pH مخازن در آزمایش الکتروکینتیک و عدم گزارش pH بهینه در مورد حذف کروم از خاک، میزان pH مخازن بر روی عدد ۶ تنظیم شد. محیط با pH قلیایی، کمک شایان توجهی به افزایش و جذب کروم شش ظرفیتی از خاک رسی می‌شود [۱۳]. می‌توان نتیجه گرفت که با فراهم آوردن محیط بازی در داخل نمونه به وسیله جلوگیری از افت pH در سلول آند، بازدهی حذف کروم شش ظرفیتی از خاک افزایش پیدا خواهد کرد. عکس آن در مورد کروم سه ظرفیتی صادق خواهد بود. به نحوی که با کاهش pH محیط، پتانسیل رسوب کروم سه ظرفیتی به صورت هیدروکسید به شدت کاهش می‌یابد. بنابراین نیاز به محیط نسبتاً خنثی است. از این‌رو با ثابت نگه داشتن pH مخازن در عدد ۶ کمک شایان توجهی به انتقال آلاینده‌ها کرده است. در آزمایش‌های شماره سه و چهار، درصد حذف کروم در فاصله ۰٫۲ از آند به ترتیب ۵۲ و ۵۶ درصد است. در فاصله ۰٫۴ از آند راندمان حذف به ترتیب ۵۶ درصد و ۸۰ درصد است. بهترین راندمان حذف در مرکز سلول است که در آزمایش سوم و چهارم به ترتیب برابر با ۷۶ و ۸۲ درصد است. بیشترین غلظت کروم هم در مخزن کاتد در هر دو آزمایش دیده می‌شود. به این دلیل که با توجه به شکل ۸ در pH=۶ گونه‌های کاتیونی کروم سه ظرفیتی غالب است. کروم سه ظرفیتی قابل تبادل و محلول، از طریق مهاجرت الکتریکی

جمع شده (انباشته شده) و با افزایش pH در این منطقه رسوب می‌کنند. کنترل pH مخازن روش قابل قبولی در افزایش بازده استخراج کروم خواهد بود. در قسمت آند به دلیل محیط اکسیدی گونه‌های کروم شش ظرفیتی غالب و در قسمت کاتد به دلیل محیط احیایی، گونه‌های کروم سه ظرفیتی غالب است. در pH کمتر از ۷، کروم به شکل گونه‌های کاتیونی و در pH بیشتر از ۷، به شکل گونه‌های آنیونی و یا هیدروکسیدی رخ می‌دهد. تغییرات شدت جریان الکتریکی و جریان الکترواسمز نشان می‌دهد زمان سه روز، زمان کافی برای پالایش خاک نیست. بهترین راندمان حذف کلی کروم به ۶۸ درصد در آزمایش ۵ روزه بدون کنترل pH و ۶۳ درصد آزمایش ۵ روزه با کنترل pH است. به طور کلی به نظر می‌رسد، افزایش زمان و همچنین کنترل pH می‌تواند، منجر به افزایش بازدهی روش الکتروکینتیک در حذف کروم از خاک شود. همچنین با توجه به نتایج حاصل شده، به نظر می‌رسد استفاده از روش وکینتیک می‌تواند برای پاکسازی خاک‌های آلوده به کروم بسیار مناسب باشد. همچنین با توجه به کارآمد بودن روش کنترل pH برای پاکسازی خاک آلوده به کروم، این روش برای آلاینده‌های دیگر پیشنهاد داده می‌شود.

۵- مراجع

- [1] Weng, C. H., Lin, Y. T., Lin, T. Y., and Kao, C. M. (2007). "Enhancement of electrokinetic remediation of hyper-Cr (VI) contaminated clay by zero-valent iron". *Journal of Hazardous Materials*, 149(2): 292-302.
- [2] Xu, Y., Xu, X., Hou, H., Zhang, J., Zhang, D., and Qian, G. (2016). "Moisture content-affected electrokinetic remediation of Cr (VI)-contaminated clay by a hydrocalumite barrier". *Environmental Science and Pollution Research*, 23(7): 6517-6523.
- [3] Suzuki, T., Kawai, K., Moribe, M., and Niinae, M. (2014). "Recovery of Cr as Cr (III) from Cr (VI)-contaminated kaolinite clay by electrokinetics coupled with a permeable reactive barrier". *Journal of Hazardous Materials*, 278: 297-303.
- [4] Fu, R., Wen, D., Xia, X., Zhang, W., and Gu, Y. (2017). "Electrokinetic remediation of chromium (Cr)-contaminated soil with citric acid (CA) and polyaspartic acid (PASP) as electrolytes". *Chemical Engineering Journal*, 316: 601-608.
- [5] Reddy, K. R., Parupudi, U. S., Devulapalli, S. N., and Xu, C.Y. (1997). "Effects of soil composition on the removal of chromium by electrokinetics". *Journal of Hazardous Materials*, 55(1-3): 135-158.

واکنش در قسمت آند یون‌های هیدروژن تولید می‌شوند که موجب کاهش pH و اسیدی شدن آند می‌شود، درحالی که افزایش غلظت یون هیدروکسید در کاتد، باعث افزایش pH و بازی شدن آن می‌شود. آب در قسمت آند با توجه به واکنش ۱ اکسید شده و در قسمت کاتد با توجه به واکنش ۲ احیا شده است. یون‌های هیدروژن و هیدروکسید تولید شده از طریق الکترولیز تحت تاثیر میدان الکتریکی به خاک منتقل می‌شوند. اسیدی شدن خاک منجر به واجذب فلزات سنگین و سمی از خاک می‌شود. برعکس آن قلیایی شدن خاک در pH بالا رخ می‌دهد که منجر به رسوب فلزات سنگین و سمی در خاک می‌شود [۱۱،۴]. در تحقیق حاضر با توجه به شکل شماره ۸ در pH کمتر از ۷، کروم به شکل گونه‌های کاتیونی و در pH بیشتر از ۷، به شکل گونه‌های آنیونی و یا هیدروکسیدی وجود دارد. در مناطق اکسیدی (مخزن آند) کروم شش ظرفیتی گونه غالب است. همچنین در منطقه احیایی (مخزن کاتد) گونه‌های کروم سه ظرفیتی، گونه غالب است. با توجه به نتایج شکل ۷ و دیاگرام پوربه این تفسیر قابل توجه است. همچنین تشکیل رسوب $Cr(OH)_3$ در منطقه کاتد با استفاده از شکل ۸ نیز قابل توجه است. همچنین در pH اسیدی، نزدیک به آند کروم به صورت هیدروکسیدی گونه غالب است که با کاهش کروم شش ظرفیتی به کروم سه ظرفیتی، مقدار زیادی از هیدروکسیدهای کروم سه ظرفیتی در نزدیک آند رسوب می‌کنند.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق به بررسی اثر زمان و pH بر راندمان حذف کروم در روش الکتروکینتیک پرداخته شد. نتایج به دست آمده حاکی از آن است که پدیده مهاجرت الکتریکی، مکانیزم غالب در حذف کروم بوده است. استفاده از روش کنترل pH، کمک قابل توجهی برای انتقال گونه‌های کاتیونی کروم از طریق پدیده مهاجرت الکتریکی کرده است. در $pH=6$ با استفاده از دیاگرام پوربه Eh-pH کروم این نتیجه به دست آمد که در آن محدوده pH، گونه کاتیونی کروم سه ظرفیتی غالب است. کروم سه ظرفیتی قابل تبادل و محلول، از طریق مهاجرت الکتریکی به سمت کاتد منتقل می‌شود، علاوه بر این به دلیل pH پایین در نزدیکی آند کمپلکس‌هایی از فلز کروم و رسوب فلزات کروم ممکن است، محلول شوند و در نتیجه، به سمت کاتد مهاجرت کنند. کروم در نزدیک کاتد به صورت هیدروکسیدهای کروم

- 353-365.
- [18] Zhang, P., Jin, C., Zhao, Z., and Tian, G. (2010). "2D crossed electric field for electrokinetic remediation of chromium contaminated soil". *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3): 1126-1133.
- [19] Meng, F., Xue, H., Wang, Y., Zheng, B., and Wang, J. (2018). "Citric-acid preacidification enhanced electrokinetic remediation for removal of chromium from chromium-residue-contaminated soil". *Environmental Technology*, 39(3):356-362.
- [20] U.S EPA. (1992). "Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/Chemical Methods". EPA-SW-846, Washington D.C.
- [21] Zhang, Y., Chu, G., Dong, P., Xiao, J., Meng, Q., Baumgartel, M., Xu, B., and Hao, T. (2018). "Enhanced electrokinetic remediation of lead-and cadmium-contaminated paddy soil by composite electrolyte of sodium chloride and citric acid". *Journal of Soils and Sediments*, 18(5): 1915-1924
- [22] Prakash, P., Chakraborty, P. K., Priya, T. and Mishra, B. K. (2018). "Performance evaluation of saponin over other organic acid and tap water for removal of chromium in tannery sludge by electrokinetic enhancement". *Separation Science and Technology*, 1-10.
- [23] Zhou, M., Xu, J., Zhu, S., Wang, Y., and Gao, H. (2018). "Exchange electrode-electrokinetic remediation of Cr-contaminated soil using solar energy". *Separation and Purification Technology*, 190: 297-306.
- [24] Ding, L., Lv, W., Yao, K., Li, L., Wang, M., and Liu, G. (2017). "Remediation of Cd (II)-contaminated soil via humin-enhanced electrokinetic technology". *Environmental Science and Pollution Research*, 24(4): 3430-3436
- [25] Saichek, R. E., and Reddy, K. R. (2003). "Effect of pH control at the anode for the electrokinetic removal of phenanthrene from kaolin soil". *Chemosphere*, 51(4): 273-287.
- [26] Shin, S.Y., Park, S. M., and Baek, K. (2017). "Soil moisture could enhance electrokinetic remediation of arsenic-contaminated soil". *Environmental Science and Pollution Research*, 24(10): 9820-9825.
- [27] Shariatmadari, N., Weng, C. H., and Daryaei, H. (2009). "Enhancement of hexavalent chromium [Cr (VI)] remediation from clayey soils by electrokinetics coupled with a nano-sized zero-valent iron barrier". *Environmental Engineering Science*, 26(6): 1071-1079.
- [28] Reddy, K. R., and Chinthamreddy, S. (2003). "Sequentially enhanced electrokinetic remediation of heavy metals in low buffering clayey soils". *Journal of Hazardous Materials*, 19(4): 269-282.
- [7] Mulligan, C. N., Yong, R. N., and Gibbs, B. F. (2001). "Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation". *Engineering geology*, 60(1-4): 193-207.
- [8] Acar, Y. B., Gale, R. J., Alshawabkeh, A. N., Marks, R. E., Puppala, S., Bricka, M., and Parker, R. (1995). "Electrokinetic remediation: basics and technology status". *Journal of Hazardous Materials*, 40(2): 117-137.
- [9] Zanjani, A. J., Saeedi, M., and Weng, C. H. (2012). "An Electrokinetic Process Coupled Activated Carbon Barrier for Nickel Removal from Kaolinite". *Environment Asia*, 5(2): 28-35.
- [10] Jamshidi-Zanjani, A., and Khodadadi Darban, A. (2017). "A review on enhancement techniques of electrokinetic soil remediation". *Pollution*, 3(1): 157-166.
- [11] Moghadam, M. J., Moayed, H., Sadeghi, M. M., and Hajiannia, A. (2016). "A review of combinations of electrokinetic applications". *Environmental Geochemistry and Health*, 38(6): 1217-1227.
- [12] Cameselle, C. (2015). "Enhancement of electroosmotic flow during the electrokinetic treatment of a contaminated soil". *Electrochimica Acta*, 181: 31-38.
- [13] Sawada, A., Mori, K. I., Tanaka, S., Fukushima, M., and Tatsumi, K. (2004). "Removal of Cr (VI) from contaminated soil by electrokinetic remediation". *Waste Management*, 24(5): 483-490.
- [14] Cang, L., Zhou, D. M., Alshawabkeh, A. N., and Chen, H. F. (2007). "Effects of sodium hypochlorite and high pH buffer solution in electrokinetic soil treatment on soil chromium removal and the functional diversity of soil microbial community". *Journal of Hazardous Materials*, 142(1-2): 111-117.
- [15] Fansheng, M., Lingli, L., Juling, W., and Yeyao, W. (2013). "January. Effect of pH control at the cathode for the electrokinetic remediation efficiency". In 2013 Third International Conference on Intelligent System Design and Engineering Applications, IEEE, 646-650.
- [16] Jiang, H., Liu, G., He, S., and Guo, J. (2018). "Effects of Complexes and pH Buffer Solution in Electrokinetic Oxidation Treatment on Sediments Chromium Removal". *Wuhan University Journal of Natural Sciences*, 23(3): 265-269.
- [17] Reddy, K. R., and Chinthamreddy, S. (2003). "Effects of initial form of chromium on electrokinetic remediation in clays". *Advances in Environmental Research*, 7(2):

of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering,
129(3): 263-277.

[29] Hicks, R. E., and Tondorf, S. (1994). “*Electrorestoration of metal contaminated soils*”. Environmental Science & Technology, 28(12): 2203-2210.

¹ Sawada

² Cang

³ Fansheng

⁴ Jiang

⁵ DC power

⁶ Pourbaix



Imam Khomeini International University
Vol. 4, No. 4, Winter 2020, pp. 22-24



نشریه مهندسی منابع معدنی
Journal of Mineral Resources Engineering
(JMRE)

DOI: 10.30479/jmre.2019.9945.1213

The Effect of Time and pH on Improving the Efficiency of the Electrokinetic Method for Remediation of the Soil Contaminated by Chromium

Nasiri A.¹, Jamshidi-Zanjani A.^{2*}, Khodadadi Darban A.³

1- M.Sc Student, Dept. of Mining, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran
siamnobary@modares.ac.ir

2- Assistant Professor, Dept. of Mining, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran
ajamshidi@modares.ac.ir

3- Professor, Dept. of Mining, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran
akdarban@modares.ac.ir

(Received: 13 Jan. 2019, Accepted: 21 Apr 2019)

Abstract: In the recent years, a wide range of contaminated soil by chromium has been reported in the mining and industrial area. Soil contamination by chromium is one of the most important environmental problems that adversely affects the health of living organisms and human beings. In this regard, electrokinetic is an effective method for soil remediation. This research, aims to investigate the effect of time and pH control on increasing the efficiency of the electrokinetic to remove chromium from contaminated soil. Pourbaix diagram used to interpret the results of experiments. According to the Pourbaix diagram, at pH = 6 trivalent chromium cationic species are dominant at this pH. As a result, these species have been migrated to the cathode. On the anode side, there is also an oxidation environment, which is caused the anionic chromium species transferred and migrated to the anode side. As a result, the phenomenon of electro-migration is the dominant mechanism for the transmission of chromium. At pH less than 7, chromium occurs in the form of cationic species and at pH greater than 7, occurs as anionic or hydroxide species. Results revealed that, reservoir pH control is an acceptable method for increasing chromium extraction efficiency. The results obtained from electrokinetic experiments indicate that this method is more efficient at five days compared to three days. The best removal efficiency of chromium from soil is 68% in 5 days experiment without pH control and 63% in 5 days test with pH control.

Keywords: Electrokinetic, Chromium, Soil remediation, pH control, Pourbaix diagram.

INTRODUCTION

In recent years soil pollution by heavy metals during mining activities has been reported. Among them contamination of soil and underground resources with chromium is one of the most important environmental problems and poses a threat to the health of living organisms and humans [1-2]. Chromium is a heavy metal found in industrial and mining sites, which is presented in two forms of hexavalent chromium with high toxicity and mobility and trivalent chromium with high adsorption to soil. Because of the importance of

chromium removal from the soil, there are methods for removing chromium from the soil. One of these methods is the electrokinetic (EK) method [3]. Thus, in the present study the effect of pH control was investigated to remediate soil pollution by chromium.

METHODS

The EK box was prepared using plexi-glass with the dimension of 10×8×22 cm. A certain amount of soil was polluted with the potassium dichromate. The voltage gradient of 1 V/cm was applied to the soil and various experiments have been conducted to investigate the efficiency of EK process to remediate chromium contaminated soil (Figure 1).

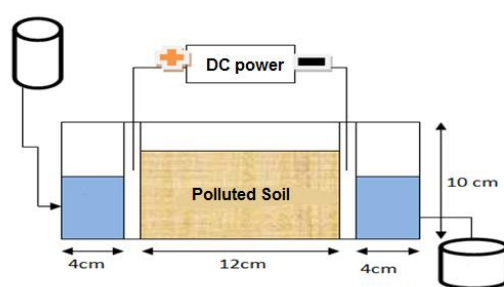


Figure 1. Schematic of EK cell

FINDINGS AND ARGUMENT

Figure 2 presents the changes in the electric flow and electro-osmotic flow (Figure 2).

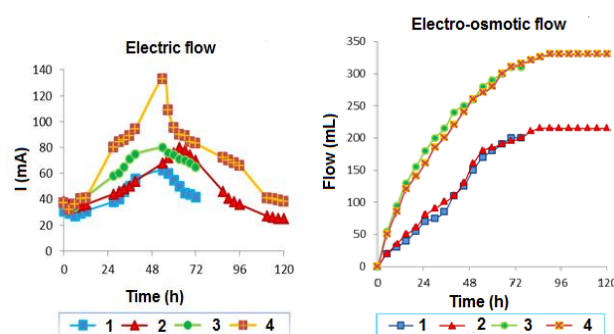


Figure 2. Changes in electric flow and electro-osmotic flow

According to the results of the current intensity variations, the increasing remediation time from 3 to 5 days, resulted in the better remediation process. This fact could be well supported with the pattern of electro-osmotic flow.

Result of Cr removal was depicted in Figure 3. Results revealed that the best removal efficiency was take placed at the center of the cell were 76% and 82% in the third and fourth experiments, respectively. The highest concentration of chromium was observed in the cathode tank in both experiments. Because, at pH= 6, the cationic species of chromium is predominant. Transformable and soluble Cr(III) is transferred to the cathode by electrical migration. In addition, due to the low pH near the anode, some chromium complexes may be dissolve and thus migrate to the cathode.

CONCLUSIONS

Results of the present study revealed that the EK process could be a well-advanced treatment method for the removal of chromium from contaminated soil. Overall, it seems that increasing remediation time as well as pH control can increase the efficiency of the electrokinetic method in removing chromium from the soil.

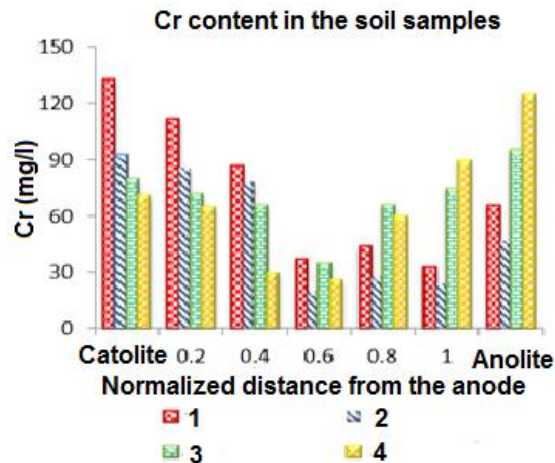


Figure 3. Cr concentration during EK process in soil samples

REFERENCES

- [1] Weng, C. H., Lin, Y. T., Lin, T. Y., and Kao, C. M. (2007). "Enhancement of electrokinetic remediation of hyper-Cr (VI) contaminated clay by zero-valent iron". *Journal of Hazardous Materials*, 149(2): 292-302.
- [2] Xu, Y., Xu, X., Hou, H., Zhang, J., Zhang, D., and Qian, G. (2016). "Moisture content-affected electrokinetic remediation of Cr (VI)-contaminated clay by a hydrocalumite barrier". *Environmental Science and Pollution Research*, 23(7): 6517-6523.
- [3] Suzuki, T., Kawai, K., Moribe, M., and Niinae, M. (2014). "Recovery of Cr as Cr (III) from Cr (VI)-contaminated kaolinite clay by electrokinetics coupled with a permeable reactive barrier". *Journal of Hazardous Materials*, 278: 297-303.