



استفاده از اسید هومیک و اسید فولویک به منظور ارتقای روش اصلاحی الکتروسینتیک در یک خاک آلوده به نیکل

مهدی باهمت¹، محسن فرحبخش²، مهراں کیانی راد³، غلام باقری مرندي⁴

¹ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی علوم خاک، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران

^{2,4} استادیاران گروه مهندسی علوم خاک، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران

³ استادیار پژوهشی سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران، تهران

آدرس الکترونیکی مکاتبه کننده (مهدی باهمت): MBahemmat@ut.ac.ir

چکیده

مواد هومیکی به عنوان یکی از عوامل فعال برای اصلاح خاک شناخته شده است. در این پژوهش از اسیدهای هومیک و فولویک به عنوان ارتقاء دهنده فرایند اصلاحی الکتروسینتیک استفاده شد. خاک آلوده به نیکل طی 20 روز تحت ولتاژ $2Vcm^{-1}$ قرار گرفت. تغییرات pH و غلظت فلز نیکل هر 5 روز در طول ستون خاک اندازه گیری شد. نتایج نشان داد که با گذشت زمان در اثر ورود جبهه اسیدی به خاک، واجذب نیکل و خروج آن از خاک بیشتر می شود که این میزان در اسید فولویک نسبت به اسید هومیک بیشتر بود. میزان خروج نیکل در دو سیستم اسید هومیک و اسید فولویک به ترتیب 66/54 و 77/53 درصد بود.

کلمات کلیدی: اسید هومیک، اسید فولویک، الکتروسینتیک ارتقاء یافته، نیکل

مقدمه

گسترش استفاده از آب فاضلاب برای آبیاری، استفاده از آفت کش ها، ورود آن از طریق آگروز وسایل نقلیه، استخراج معادن، ذوب فلزات و توسعه سریع صنایع سبب تجمع مقادیر زیادی از فلزات سنگین در خاک شده است (Shi *et al.*, 2009). روش اصلاحی الکتروسینتیک یکی از موثرترین روش های آلودگی زدایی در جا و غیردر جای خاک می باشد، که کارایی خروج بالای آن در خاک های با نفوذپذیری کم نشان داده شده است (Virkyute *et al.*, 2002). روش الکتروسینتیک بر قرار دادن دو الکتروود در محیط و ایجاد یک میدان الکتریکی در بین این دو الکتروود، توسط سطوح کم شیب پتانسیل الکتریکی و یا شدت جریان استوار می باشد (Amrate *et al.*, 2005). سطوح کم جریان باعث تغییرات در ویژگی های فیزیکوشیمیایی و هیدرولوژیکی خاک توسط واکنش های مختلفی می شود. این واکنش ها ممکن است شامل الکترولیز آب، اکسایش و کاهش و جذب فیزیکوشیمیایی در خاک شود (Hanay *et al.*, 2009). تولید یون های H^+ در آند، واجذب فلزات جذب شده در سطح خاک را افزایش داده و سبب انحلال آلاینده های رسوب یافته می شود. تولید OH^- نیز در کاتد باعث افزایش pH شده که سبب رسوب فلزات شده، و از حرکت آنها جلوگیری کرده و کارایی روش را کاهش می دهد (Virkyute *et al.*, 2002). به منظور بهبود کارایی این روش تعدادی از محققان روش های مختلفی را بکار برده اند. از جمله این روشها می توان به کنترل pH در محلول کاتولیت (Gidarakos *et al.*, 2006)، اضافه کردن عوامل کلات کننده برای بهبود حلالیت فلزات (Reddy and Chinthamreddy, 2003)، استفاده از غشاهای انتخاب یونی برای جلوگیری از مهاجرت OH^- از کاتد به درون ستون خاک (Kim *et al.*, 2005) اشاره کرد.



مواد هومیکه به لحاظ کمی و کیفی جزء اصلی ماده آلی خاک (SOM) بحساب می آید معمول ترین طبقه بندی کاربردی مواد هومیکه، بر اساس حلالیت اجزای مواد هومیکه در اسیدها و بازهای رقیق بنا شده است. اسید فولویک در pH های اسیدی محلول باقی می ماند در حالیکه اسید هومیک تنها در pH های بالاتر از 4 محلول بوده و هومینها در تمامی pHها نامحلول است (Stevenson, 1994). یکی از ویژگیهای مواد هومیکه عملکرد چند گانه¹ آن می باشد، که آنها را قادر می سازد با یونهای فلزی و مواد شیمیایی مختلف واکنش دهند و همچنین شامل مجموعه ای از فعل و انفعالات احتمالی شامل تبادل یونی، کامپلکس شدن، تغییر شکل های اکسایش و کاهش، پیوندهای آبگریز و غیره می باشد. مطالعات متعدد نشان داده اند که مواد هومیکه قادر به تغییر گونه بندی فیزیکی و شیمیایی آلاینده ها بوده که به نوبه خود در زیست فراهمی و سمیت آنها موثر می باشد (Schnitzer and Khan, 1992). از اینرو، مواد هومیکه به عنوان یکی از اصلاح کننده هایی که اثرات نامطلوب آلاینده ها را کاهش داده، یکی از عوامل فعال برای اصلاح استفاده می باشد. اما تاکنون مطالعات کمی درباره امکان استفاده از این مواد در سیستم اصلاحی الکتروسینتیک صورت گرفته است. هدف از این پژوهش استخراج اسیدهای هومیک و فولویک از کمپوست و استفاده از آنها به عنوان مواد ارتقاء دهنده فرآیند اصلاحی الکتروسینتیک و همچنین بررسی امکان خروج نیکل از خاک توسط روش الکتروسینتیک ارتقاء یافته با اسیدهای هومیک و فولویک می باشد.

مواد و روش ها

نمونه برداری

نمونه خاکی که به طور طبیعی آلوده به فلز نیکل بود از اطراف بخش صنعتی استان مرکزی تهیه شد. نمونه برداری از عمق 0-30 سانتیمتری انجام گرفت. ویژگی های اولیه خاک مورد استفاده در سیستم اصلاحی الکتروسینتیک در جدول 1 نشان داده شده است.

جدول 1- ویژگی های اولیه خاک مورد آزمایش

رس (%)	سیلت (%)	شن (%)	ماده آلی (%)	کربنات کلسیم معادل (%)	EC عصاره اشباع (dSm ⁻¹)	pH عصاره اشباع	رطوبت اشباع (%)	نیکل قابل استخراج با اسید نیتریک 4 N (mg kg ⁻¹)
28	28	44	0/86	12/7	1/43	8/2	38/88	103/29

استخراج مواد هومیکه از کمپوست

به منظور استخراج مواد هومیکه از روش انجمن بین المللی مواد هومیکه (IHSS) استفاده شد. در این روش توسط سود 0/5 نرمال، مواد هومیکه در مدت 24 ساعت از کمپوست استخراج شد. سپس اسید هومیک آن توسط اسید کلریدریک 6 نرمال رسوب داده شد و از اسید فولویک جدا شد (Janos, 2003). pH اسید هومیک و اسید فولویک با سود به 8 رسانده شده و در سیستم الکتروسینتیک استفاده شد.

طراحی سیستم اصلاحی الکتروسینتیک

یک محفظه از جنس پلکسی گلس در ابعاد 10×20×50 سانتیمتر که توسط دو صفحه مشبک از همین جنس به سه بخش تقسیم شده بود استفاده شد. خاک آلوده به فلز نیکل در بخش وسط به طول 30 سانتیمتر با وزن مخصوص 1/58 گرم بر سانتیمتر مکعب قرار گرفت. ابتدا پنج کیلوگرم خاک به مدت 7 روز با محلول اسید هومیک و اسید فولویک (با غلظت 15 گرم در لیتر) در حالت اشباع به تعادل رسید. سپس خاک به صورت اشباع به درون سیستم الکتروسینتیک انتقال یافت. ولتاژ 2 Vcm⁻¹ به مدت 20 روز اعمال گردید. pH کاتولیت توسط اسید نیتریک 0/1 نرمال

¹ Polyfunctionality

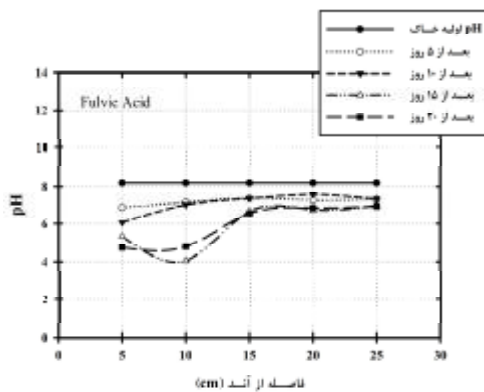


با استفاده از یک پمپ پرستالتیک ($6/25 \text{ mlmin}^{-1}$) کنترل شد تا از ورود جبهه بازی به ستون خاک جلوگیری به عمل آید. تغییرات pH هر 5 روز به طور مستقیم با فرو کردن الکتروود pH متر داخل ستون خاک در فواصل 5 سانتیمتری از آند قرائت شد. همچنین در همین فواصل غلظت نیکل قابل استخراج با اسید نیتریک چهار نرمال (Richards *et al.*, 1998) هر 5 روز اندازه‌گیری شد.

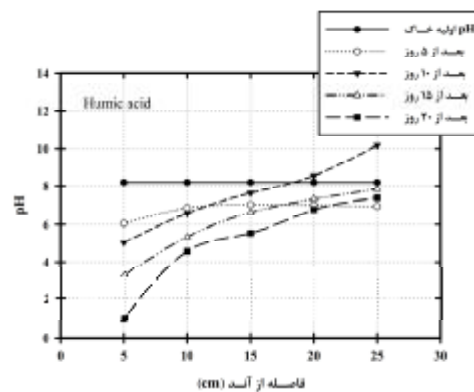
نتایج و بحث

تغییرات pH در خاک طی فرآیند الکتروسینتیک

شکل‌های 1 و 2 به ترتیب نشان‌دهنده تغییرات pH در طول ستون خاک در زمان‌های مختلف در سیستم الکتروسینتیک ارتقاء یافته با اسید هومیک و اسید فولویک می‌باشد. همانطور که در شکل 1 نشان داده شده، زمانی که از اسید هومیک بعنوان ارتقاء دهنده‌ی فرآیند الکتروسینتیک استفاده شود، در 5 سانتیمتری آند با گذشت زمان pH خاک کاهش یافته است و از سمت آند به کاتد pH افزایش می‌یابد. با کنترل pH در کاتولیت، از ورود جبهه بازی به ستون خاک جلوگیری شده و در نتیجه آن، pH خاک در نزدیکی کاتد بین 7-8 کنترل شده است.



شکل 2- تغییرات pH در فواصل مختلف از آند در زمان‌های مختلف هنگام اجرای فرآیند الکتروسینتیک ارتقاء یافته با اسید فولویک



شکل 1- تغییرات pH در فواصل مختلف از آند در زمان‌های مختلف هنگام اجرای فرآیند الکتروسینتیک ارتقاء یافته با اسید هومیک

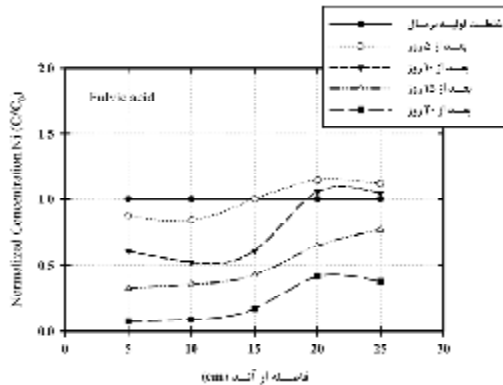
شکل 2 تغییرات pH خاک را در فواصل مختلف از آند در قبل از فرآیند الکتروسینتیک و فواصل زمانی 5، 10، 15 و 20 روز از اجرای فرآیند اصلاحی الکتروسینتیک را نشان می‌دهد. ورود جبهه اسیدی از آنولیت به ستون خاک باعث کاهش pH خاک در فواصل نزدیک آند شده است. حداکثر کاهش pH در 10 سانتیمتری آند بعد از 20 روز از اجرای فرآیند الکتروسینتیک مشاهده می‌شود. ولی کنترل pH در کاتولیت از افزایش pH خاک در نزدیکی کاتد جلوگیری کرده است.

خروج نیکل از خاک:

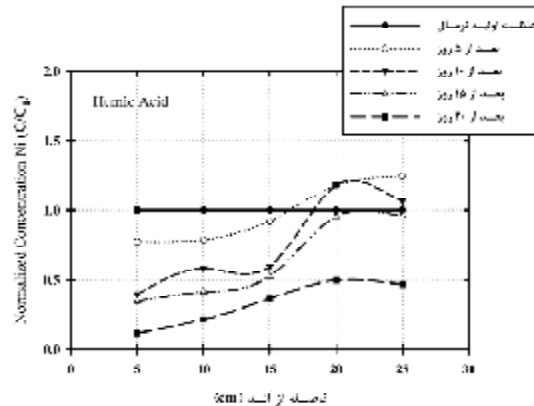
مواد هومیکی دارای ساختاری پیچیده با گروه‌های عامل چندگانه می‌باشند که می‌توانند با روش‌های مختلفی با یون‌های فلزی واکنش بدهند. یکی از این روش‌ها، واکنش‌های الکترواستاتیکی بین بارهای منفی مواد هومیکی و یون‌های فلزی دارای بار مثبت می‌باشد (Evangelou and Marsi, 2001). شکل 3 توزیع غلظت نیکل را در طول ستون خاک نشان می‌دهد که در آن از اسید هومیک به عنوان ماده ارتقاء دهنده استفاده شده است. بیشترین درصد خروج در نزدیکی آند صورت گرفته است که احتمالاً به دلیل pH اسیدی این بخش از ستون خاک است. هنگامی که pH کاهش می‌یابد تحرک یون نیکل در خاک بیشتر شده و وارد فاز محلول می‌شود و با مواد هومیکی کمپلکس تشکیل می‌دهد. بعد از 20 روز فرآیند الکتروسینتیک بیش از 66/54 درصد از نیکل از ستون خاک خارج شد. شکل 4 نیز خروج فلز نیکل را در هنگام استفاده از اسید فولویک بعنوان ارتقاء دهنده، نشان می‌دهد. با گذشت زمان و ورود



توده اسیدی به درون خاک، نیکل از خاک واجذب شده و به سمت کاتد حرکت می‌کند. در نتیجه در 10 روز ابتدایی اجرای فرآیند غلظت نیکل در نزدیکی کاتد نسبت به قبل از فرآیند افزایش می‌یابد. اما بعد از 20 روز در تمام طول ستون خاک کاهش فلز نیکل مشاهده شد و به طور میانگین 77/53 درصد از نیکل خاک خارج شد.



شکل 4- توزیع غلظت نیکل در طی فرآیند الکتروسینتیک ارتقاء یافته با اسید فولویک در زمان‌های مختلف



شکل 3- توزیع غلظت نیکل در طی فرآیند الکتروسینتیک ارتقاء یافته با اسید هومیک در زمان‌های مختلف

نتایج نشان‌دهنده آن است که اسید فولویک نسبت به اسید هومیک کارایی بیشتری در خروج نیکل از خاک را تحت فرآیند الکتروسینتیک می‌باشد که ممکن است به اندازه کوچکتر و قدرت اسیدی بیشتر آن نسبت به اسید هومیک مربوط باشد.

منابع

- Amrate S, Akretche DE, Innocent C and Seta P, 2005. Removal of Pb from a calcareous soil during EDTA-enhanced electrokinetic extraction. *Sci. Total Environ.* 349: 56–66.
- Evangelou VP and Marsi, M, 2001. Composition and metal ion complexation behaviour of humic fractions derived from corn tissue. *Plant and Soil*, 229: 13-24.
- Gidakaros E and Giannis A, 2006. Chelate agents enhanced electrokinetic remediation for removal cadmium and zinc by conditioning catholyte pH. *Water Air Soil Poll.* 172: 295–312.
- Hanay O, Hasar H and Kocer NN, 2009. Effect of EDTA as washing solution on removing of heavy metals from sewage sludge by electrokinetic. *J. Hazard. Mater.* 169: 703–710.
- Janos P, 2003. Separation methods in the chemistry of humic substances. *J. of Chromatography A*, 983:1-18.
- Kim WS, Kim SO and Kim KW, 2005. Enhanced electrokinetic extraction of heavy metals from soils assisted by ion exchange membranes. *J. Hazard. Mater.* 118: 93–102.
- Reddy K and Chinthamreddy S, 2003. Sequentially enhanced electrokinetic remediation of heavy metals in low buffering clayey soils, *J. Geotech. Geoenviron.* 129: 263–277.
- Richards BK, Steenhuis TS, Peverly JH and McBride MB, (1998). Metal mobility at an old, heavily loaded sludge application site. *Environmental Pollution*, 99: 365-377.
- Schnitzer M and Khan SU, 1972. *Humic substances in the environment*. Marcel Dekker, New York.
- Shi WY, Shao HB, Li H, Shao MA and Du S, 2009. Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite. *J. Hazard. Mater.* 170: 1–6.
- Stevenson FJ, 1994. *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*, John Wiley and Sons, Inc., NY.
- Virkutyte J, Sillanpaa M and Latostenmaa P, 2002. Electrokinetic soil remediation-critical overview. *Sci. Total Environ.* 289: 97–121.