

حذف فلزات روی و نیکل از لجن تصفیه‌خانه‌ی فاضلاب توسط تلفیق فرایند جداسازی مغناطیسی و آب‌شویی با الکتروکینتیک پیشرفته

محسن شاطریان سلمان یدگلی (کارشناس)

نادر مختارانی* (استادیار)

دانشکده‌ی مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس

مهندسی عمران شریف، پاییز ۱۳۹۶ (۱۳۹۶)
دوری ۲ - ۳۳، شماره‌ی ۱/۳، ص. ۷۶-۶۹

در پژوهش حاضر، تأثیر تلفیق فرایند جداسازی مغناطیسی و آب‌شویی^۱ در کنار فرایند الکتروکینتیک پیشرفته در حذف فلز روی و نیکل از لجن مازاد تصفیه‌خانه‌ی فاضلاب صنعتی در مقیاس آزمایشگاهی بررسی شده است. نتایج آزمایش‌های اولیه نشان داده است که الکتروکینتیک پیشرفته با استفاده از EDTA و اسیدسیتریک به عنوان الکترولیت در مقایسه با الکتروکینتیک معمولی (استفاده از آب به عنوان الکترولیت) عملکرد بهتری در حذف فلزات از لجن دارد. در پژوهش حاضر، راندمان حذف فلز روی با استفاده از الکتروکینتیک پیشرفته ۳۱٪ بیش از الکتروکینتیک معمولی بوده است. همچنین نتایج آزمایش‌ها نشان داده است که از میان فرایندهای مورد بررسی، تلفیق فرایند آب‌شویی با الکتروکینتیک پیشرفته باعث افزایش راندمان حذف فلزات روی و نیکل به ترتیب به میزان ۹۴٪ و ۸۲٪ شده است. لازم به ذکر است که در فرایند مذکور، تأثیر pH و عناصر موجود در لجن در راندمان سیستم، بیش از ضریب نفوذپذیری الکترواسمز بوده است. همچنین نتایج آزمایش‌های تکمیلی نشان داده است که تلفیق فرایند جداسازی مغناطیسی با الکتروکینتیک پیشرفته، تأثیر قابل توجهی در عملکرد سیستم نداشته است.

واژگان کلیدی: الکتروکینتیک، لجن، آب‌شویی، جداسازی مغناطیسی، روی.

m.shaterian@modares.ac.ir
mokhtarani@modares.ac.ir

۱. مقدمه

ترسیب آلاینده‌ها جلوگیری به عمل آید.^[۵] هنگامی که فقط آب به عنوان مایع درون الکترودها استفاده می‌شود، فرایند را الکتروکینتیک غیر پیشرفته^۶ می‌نامند. به عبارت دیگر، الکتروکینتیک پیشرفته^۷ زمانی اتفاق می‌افتد که فرایند الکتروکینتیک با عوامل مکملی مانند اضافه کردن محلول‌های متفاوت یا غشاهای تبادل یونی به الکترودها همراه باشد.^[۷]

یکی از روش‌های بهبود فرایند الکتروکینتیک، استفاده از اتیلن‌دی‌آمین تترا استیک‌اسید (EDTA)^۸ در آند است.^[۴] EDTA یک ماده‌ی کمپلکس‌ساز قوی به صورت لیگاند ۶ دندانه است، که می‌تواند با کاتیون‌های فلزی در ۶ محل مختلف پیوند ایجاد کند.^[۸] یکی از مزایای EDTA این است که در مقایسه با اسیدها، کمترین اثر را در ویژگی‌های محیطی خاک دارد و بدون ایجاد محیط اسیدی قوی، قادر به حذف فلزات از محیط خاک است. از جمله معایب EDTA نیز می‌توان به توانایی بالای آن در تشکیل کمپلکس با کاتیون‌های فلزی مانند Al، Fe و Mn اشاره کرد، که ممکن است با فاز جامد محیط آلوده نیز پیوند برقرار کند و از راندمان حذف یک آلاینده‌ی خاص کاسته شود.^[۷]

در فرایند الکتروکینتیک پیشرفته می‌توان در کاتد نیز از اسیدسیتریک استفاده کرد. اسیدسیتریک به دلیل در دسترس بودن، ارزان بودن و اثرات منفی کمتر بر محیط

فرایند الکتروکینتیک عبارت از عبور جریان الکتریکی با شدت کم بین آند و کاتد جاسازی شده در خاک یا لجن آلوده است، که در آن یون‌ها و ذرات باردار کوچک همراه با آب، بین الکترودها مهاجرت می‌کنند. بنابراین به دلیل وجود اختلاف پتانسیل، آلاینده‌هایی نظیر فلزات سنگین تحت تأثیر جریان الکتریکی قرار می‌گیرند و توسط آن در محیط مایع جاری می‌شوند. به عبارت دیگر، در فرایند الکتروکینتیک یک گردان الکتریکی، باعث حرکت ذرات از طریق مهاجرت الکتریکی^۲ (حرکت مواد شیمیایی باردار)، الکترواسمز^۳ (حرکت سیال)، الکتروفورسیز^۴ (حرکت ذرات باردار) و الکترولیز^۵ (واکنش‌های شیمیایی تحت میدان الکتریکی) می‌شود.^[۳-۱]

در فرایند الکتروکینتیک، وجود فاز مایع در میان ذرات خاک برای برقراری جریان و حرکت آلاینده‌ها امری لازم و ضروری است، و در آن به منظور جلوگیری از رسوب آلاینده‌ها بهتر است pH محیط پایین نگه داشته شود.^[۴] از طرف دیگر، اگر pH بیش از حد پایین باشد، این احتمال نیز وجود دارد که جهت جریان الکترواسمز تغییر کند. بنابراین برای رسیدن به راندمان حذف مناسب، باید pH در حدی باشد که از

* نویسنده مسئول

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۴/۱۰، اصلاحیه ۱۳۹۴/۹/۳۰، پذیرش ۱۳۹۴/۱۰/۱۴.

زیست به عنوان یک کی‌لیت^۹ کننده برای افزایش حذف فلزات از خاک استفاده می‌شود.^[۹] به دلیل حضور اسیدسیتریک در کاند، pH محیط تحت تأثیر OH⁻ تولید شده در کاند قلیایی نمی‌شود، که یکی از مزایای استفاده از آن به شمار می‌رود.^[۱۰] تأثیر مثبت استفاده از اسیدسیتریک در حذف فلزات سرب، روی، مس و منگنز از خاک آلوده طی فرایند الکتروکینتیک گزارش شده است.^[۱۱] در پژوهشی دیگر، تأثیر سه نوع الکترولیت آب شهری، اسیدسیتریک و SDS^{۱۰} طی فرایند الکتروکینتیک با ولتاژ ۱/۲۵ V/Cm به منظور حذف فلزات از لجن صنعتی بررسی شده است که بیشترین راندمان حذف با استفاده از الکترولیت اسیدسیتریک ثبت شده است.^[۱۰] همان‌طور که بیان شده است، در فرایند الکتروکینتیک حضور آهن در محیط می‌تواند باعث کاهش کارایی EDTA شود. یکی از راهکارهای موجود جهت کاهش غلظت آهن در محیط لجن، استفاده از روش جداسازی مغناطیسی است که در فرایندهای معدنی کاربرد گسترده‌ی دارد. گزارش‌های زیادی مبنی بر امکان استفاده از جداسازی مغناطیسی برای حذف ترکیبات دارای آهن به چاپ رسیده است.^[۱۲] در روش مذکور که در استخراج آهن از سنگ معدن نیز کاربرد دارد، مواد و ترکیبات آهنی (حساس به مغناطیس) با استفاده از نیروی مغناطیسی از محیط خود خارج و جذب یک آهن‌ریا می‌شوند.^[۱۳] آب‌شویی نیز فرایند دیگری است که برای جداسازی انواع کانی و ترکیبات از مواد معدنی یا لجن استفاده می‌شود و در آن ماده‌ی معدنی در تماس با حلالی مناسب مانند انواع اسید قرار می‌گیرد و با انحلال کانی‌ها یا ترکیبات خاص در آن، محلولی غنی حاصل می‌شود.^[۱۴]

در مطالعه‌ی در سال ۲۰۰۸، حذف بیش از ۶۴٪ فلز آهن از لجن حاصل از تصفیه‌ی فاضلاب توسط فرایند آب‌شویی با استفاده از اسیدسولفوریک گزارش شده است.^[۱۵] در پژوهشی مشابه نیز حذف فلزات مس، نیکل، و روی به ترتیب به میزان ۹۸، ۸۸/۶، و ۹۹/۲ درصد از لجن حاصل از تصفیه‌ی فاضلاب صنعت آب فلزکاری با استفاده از فرایند آب‌شویی توسط اسیدسولفوریک گزارش شده است.^[۱۶] با در نظر گرفتن موارد ذکر شده و با توجه به میزان قابل توجه فلز آهن در لجن مورد استفاده در پژوهش حاضر، تأثیر تلفیق فرایندهای جداسازی مغناطیسی و آب‌شویی با الکتروکینتیک پیشرفته در راندمان حذف فلز روی و نیکل از لجن مازاد تصفیه‌خانه‌ی فاضلاب به‌عنوان هدف اصلی انتخاب شده است. با توجه به بررسی‌های به عمل آمده به نظر می‌رسد تغییرات pH، شدت جریان الکتریکی، جریان الکترواسمز و عناصر موجود در لجن در راندمان سیستم تأثیرگذار باشند. بنابراین در پژوهش حاضر، تأثیر هر یک از این متغیرها در راندمان سیستم بررسی و در نهایت، توانایی هر یک از فرایندها در حذف فلز روی و نیکل از لجن تعیین شده است. لازم به ذکر است که براساس بررسی‌های به عمل آمده در مطالعه‌ی حاضر، تاکنون در خصوص تلفیق فرایند جداسازی مغناطیسی و آب‌شویی با الکتروکینتیک پیشرفته به منظور تصفیه‌ی لجن مازاد تصفیه‌خانه‌ی فاضلاب مطلبی منتشر نشده است.

۲. مواد و روش‌ها

۲.۱. مشخصات لجن

پژوهش حاضر در مقیاس آزمایشگاهی و با استفاده از نمونه‌ی واقعی لجن مازاد یکی از تصفیه‌خانه‌های فاضلاب شهرک‌های صنعتی اطراف شهر تهران انجام و مشخصات لجن مورد استفاده به همراه حد مجاز پارامترهای مربوط برای تخلیه به خاک (غیر کشاورزی) مطابق استاندارد EPA در جدول ۱ ارائه شده است.^[۱۷] مطابق جدول ۱، مقدار فلزات روی و نیکل در نمونه‌ی مورد آزمایش بیش از حد مجاز است. اگر

جدول ۱. مشخصات لجن مورد آزمایش و حدود استاندارد فلزات برای تخلیه‌ی لجن به خاک.

ویژگی	مقدار	حد مجاز ^[۱۷]	واحد
رطوبت	٪۳۱	-	-
pH	۶٫۵	-	-
هدایت الکتریکی	۵٫۹	-	(mS/cm)
روی	۴۱۲۸۵	۷۵۰۰	(mg/Kg)
نیکل	۸۹۵۸	۴۲۰	(mg/Kg)
مس	۳۵۸۰	۴۳۰۰	(mg/Kg)
منگنز	۶۹۳	-	(mg/Kg)
آهن	۹۸۰۶۰	-	(mg/Kg)
سرب	۷۶۷	۸۴۰	(mg/Kg)
کادمیوم	۰٫۶	۸۵	(mg/Kg)

چه حدود مجازی برای میزان آهن تعیین نشده است اما همان‌طور که بیان شده است، غلظت زیاد آهن در لجن می‌تواند مانعی برای تشکیل کمپلکس‌های Zn-EDTA طی فرایند الکتروکینتیک پیشرفته با EDTA باشد. علاوه بر این، براساس نتایج آزمایش XRD، بخش قابل توجهی از آهن به صورت AH_2O ، $Fe_2(PO_4)_2$ و در سطوح پایین‌تر، بخش دیگری از آن به صورت آهن مگنتیک است. به همین دلیل در پژوهش حاضر روش جداسازی مغناطیسی و آب‌شویی به‌عنوان فرایند کمکی در کنار فرایند الکتروکینتیک پیشرفته بررسی شده‌اند.

۲.۲. مشخصات راکتور

برای انجام فرایند الکتروکینتیک از یک راکتور مکعب مستطیلی از جنس پلکسی‌گلاس با ابعاد ۲۸ × ۶ × ۵ سانتی‌متر استفاده و در آن فضای به طول ۱۸ سانتی‌متر در قسمت میانی راکتور به منظور قرارگیری لجن پیش‌بینی شده است (شکل ۱). که در آن صفحه‌ی متخلخل از پلکسی‌گلاس به همراه یک لایه‌ی کاغذ صافی، مانع از حرکت لجن به داخل محفظه‌ی کاتولیت و آنولیت می‌شود. برای برقراری میدان الکتریکی در محیط لجن از ۲ الکتروده تیغه‌ی از جنس گرافیت (به ضخامت ۱/۵ سانتی‌متر و همچنین به منظور کنترل سطح مایع آنولیت از یک مخزن ماریت^{۱۱} استفاده شده است (شکل ۱-الف)). اختلاف پتانسیل بین آند و کاتد نیز از طریق یک منبع تغذیه با جریان مستقیم (HYelec مدل HY5۰۳۰E) تأمین شده است. در پژوهش حاضر، به منظور اندازه‌گیری شدت جریان و اختلاف پتانسیل نیز از یک دستگاه مولتی‌متر (Gwinstek مدل GDM-۳۵۶) استفاده و در تمامی آزمایش‌ها گرادیان ولتاژ اعمالی ۱/۲۵ (V/Cm) و مدت زمان انجام آزمایش ۳ روز تعیین شده است. همچنین به منظور نمونه‌برداری، کنترل و بررسی پارامترهای لجن مورد آزمایش (شکل ۱-ب)، محفظه‌ی لجن به ۴ قسمت مساوی تقسیم و برای تقویت فرایند الکتروکینتیک نیز از محلول EDTA در محفظه‌ی آند و از محلول اسیدسیتریک در محفظه‌ی کاتد به‌عنوان الکترولیت استفاده شده است.

۲.۳. نحوه‌ی انجام آزمایش‌ها

به‌منظور جداسازی ترکیبات آهن از لجن، که عامل مزاحم در تشکیل کمپلکس‌های فلز روی توسط EDTA هستند، از دو روش جداسازی مغناطیسی و آب‌شویی استفاده شده است. در پژوهش حاضر فرایند جداسازی مغناطیسی با استفاده از دستگاه Boxmag Rapid تحت میدان مغناطیسی یک تسلا و به‌صورت ترانجام

جدول ۲. طراحی آزمایش‌ها.

ردیف	نام آزمایش	توضیحات
۱	شاهد (R)	از آب به عنوان الکترولیت در آند و کاتد استفاده شده است.
۲	الکتروکیتیک پیشرفته (EK)	از محلول EDTA در آند و از محلول اسیدسیتریک در کاتد استفاده شده است.
۳	جداسازی مغناطیسی (EK+MS)	ابتدا جداسازی مغناطیسی و سپس فرایند الکتروکیتیک انجام شده است.
۴	آب‌شویی (EK+LE)	ابتدا فرایند آب‌شویی و سپس فرایند الکتروکیتیک انجام شده است.

B ۳۰۵ سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا،^[۱۹] هضم و سپس با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل AA۲۴۰ ساخت شرکت VARIAN غلظت آن‌ها اندازه‌گیری شده است.

در پژوهش حاضر، کلیه‌ی آزمایش‌ها در دمای محیط ($25 \pm 2^\circ C$) انجام شده است. برای سنجش pH لجن، ۵ گرم لجن از منطقه‌ی موردنظر راکتور انتخاب و درون یک ظرف پلاستیکی با ۵ میلی‌لیتر آب دوبار تقطیر مخلوط و پس از گذشت ۱ ساعت و ته‌نشینی لجن، pH محلول با استفاده از pH متر دیجیتالی Metrohm ۶۹۱ اندازه‌گیری شده است.^[۲۰] برای تعیین میزان EC نیز ۵ گرم لجن با ۵ میلی‌لیتر آب دوبار تقطیر درون یک ظرف پلاستیکی مخلوط (نسبت ۱ به ۱) و در نهایت، EC محلول توسط دستگاه هدایت‌سنج Martini مدل Mi۸۰۵ به سنجیده شده است.^[۲۱]

لازم به ذکر است، کلیه‌ی مراحل پژوهش حاضر طی ۹ ماه در آزمایشگاه مهندسی محیط زیست دانشگاه تربیت مدرس انجام و هر آزمایش دست‌کم ۲ بار تکرار و متوسط نتایج به‌دست آمده به‌عنوان نتیجه‌ی نهایی گزارش شده است. با توجه به دقت اندازه‌گیری تجهیزات و همچنین خطاهای مربوط به روش‌های مختلف مورد استفاده، نتایج حاصل از آزمایش‌ها با ۱ رقم اعشار در متن نوشتار ارائه شده‌اند.

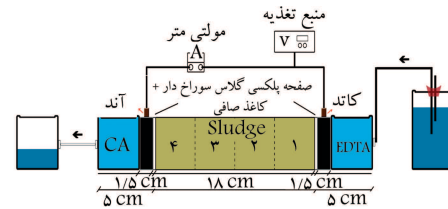
۴.۲. طراحی آزمایش

به منظور بررسی تأثیر پیش تصفیه‌ی لجن از طریق فرایندهای جداسازی مغناطیسی و آب‌شویی در راندمان فرایند الکتروکیتیک، ۴ سری آزمایش مطابق جدول ۲ طراحی و انجام شده است.

۳. نتایج و بحث

۱.۳. بررسی تغییرات pH

pH یکی از پارامترهای مؤثر در جابه‌جایی فلزات در فرایند الکتروکیتیک است. در pH قلیایی حرکت فلزات کاهش و به دلیل حضور یون‌های هیدروکسید تمایل به رسوب‌گذاری افزایش می‌یابد.^[۸] به منظور بررسی تغییرات pH در سیستم مورد استفاده، مقدار آن در مقاطع مختلف راکتور الکتروکیتیک در تمامی آزمایش‌ها اندازه‌گیری و نتایج به دست آمده در شکل ۲ ارائه شده است که مطابق آن، pH در آند پس از انجام آزمایش‌ها، کاهش قابل توجهی نسبت به میزان اولیه داشته است؛ که دلیل آن تولید H^+ به واسطه‌ی فرایند الکترولیز در سیستم بوده است.^[۲۲] همچنین، اختلاف pH در کاتد و آند طی آزمایش شاهد (R) قابل ملاحظه است. در این آزمایش، یون‌های OH^- و H^+ تولید شده در الکترودهای کاتد و آند به منظور رسیدن به الکترود با بار مخالف به سمت محیط لجن حرکت می‌کنند و هنگامی که دو جبهه به یکدیگر می‌رسند، محیط لجن به دو منطقه با pH اسیدی و بازی تقسیم می‌شود. لازم به ذکر است که محدوده‌ی این تغییرات به



الف) شماتیک سیستم مورد استفاده؛



ب) سیستم در حال کار.

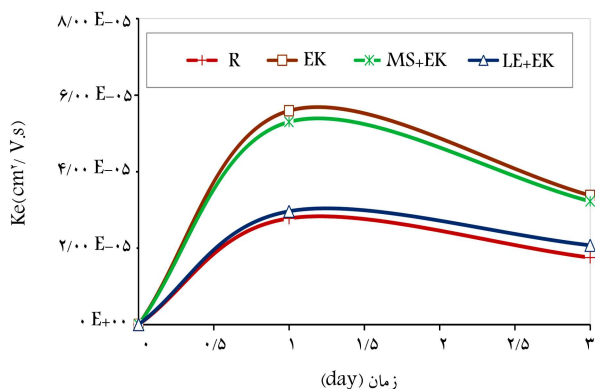
شکل ۱. مشخصات سیستم مورد استفاده.

و ۲ کیلوگرم لجن خام با آب مخلوط و سپس به داخل دستگاه هدایت شده است. طی این فرایند، مواد حساس به میدان مغناطیسی از لجن جدا و در نهایت نیز لجن تصفیه‌شده از دستگاه خارج و پس از آب‌گیری در فرایند الکتروکیتیک استفاده شده است.

همچنین به‌منظور انجام فرایند آب‌شویی، ابتدا ۱/۲ کیلوگرم لجن خام به ۷/۲ لیتر اسیدسولفوریک ۱/۵ مولار اضافه و با استفاده از هات پلیت - استیرر Ruhramag Retsch R۰۲۱ در دمای $50^\circ C$ به مدت ۱ ساعت مخلوط شده و سپس مخلوط از یک صافی عبور داده شده است. در ادامه، لجن باقی‌مانده روی صافی با آب مقطر شستشو داده شده است، تا عاری از وجود فلزات حل‌شده در اسید شود. در نهایت، نیز لجن از روی صافی جمع‌آوری و برای انجام آزمایش الکتروکیتیک استفاده شده است.

در ابتدا نیز جهت انجام فرایند الکتروکیتیک نمونه‌ی لجن به مدت ۲۴ ساعت تحت دمای $120^\circ C$ داخل آون قرار گرفته است تا رطوبت آن کاملاً حذف شود. سپس لجن خشک‌شده به وسیله‌ی دستگاه سنگ‌شکن خرد و از الک با مش ۱۶ عبور داده شده است. در ادامه، با استفاده از روش مخروط‌سازی و چهار قسمت‌سازی، نمونه‌های همگن و یکسان به دست آمد. ۳۸۵ گرم از لجن حاصل به منظور افزایش رطوبت با ۱۶۵ گرم آب دوبار تقطیر مخلوط و به داخل راکتور منتقل شد. همچنین برای ارتقاء فرایند، محلول ۰/۱ مولار EDTA در محفظه‌ی آند و محلول ۱ مولار اسیدسیتریک در محفظه‌ی کاتد جایگزین آب شده است.^[۱۸] در ادامه، با اعمال اختلاف پتانسیل بین آند و کاتد به میزان ۲۲/۷۵ ولت ($1/25 V/cm$) فرایند آغاز و در نهایت نیز در مقاطع زمانی مشخص از نقاط مختلف راکتور نمونه‌برداری به عمل آمده و آنالیز شده است.

به منظور تعیین غلظت فلزات، ابتدا نمونه‌های لجن مطابق دستورالعمل شماره‌ی



شکل ۳. تغییرات ضریب نفوذپذیری جریان الکترواسمز فرایند الکتروکینتیک.

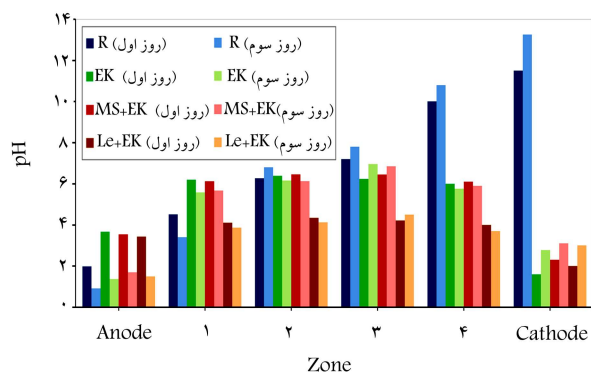
جدول ۳. درصد حذف فلزات طی فرایندهای جداسازی مغناطیسی و آب‌شویی.

آزمایش	درصد حذف		
	روی	آهن	نیکل
جداسازی مغناطیسی (MS)	۳	۱۷	۰
آب‌شویی (LE)	۸۸	۵۴	۷۳

$ZnSO_4$ و $FeSO_4$ تبدیل و به دلیل حلالیت بالا در آب (به ترتیب ۲۰/۸-۲۲/۸ و ۳۶/۷-۳۵/۰ گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر در ۲۰ تا ۲۵ درجه‌ی سلسیوس) از محیط لجن خارج شده‌اند؛ لذا، در این آزمایش افزایش در ضریب نفوذپذیری الکترواسمز ناچیز بوده است. از طرف دیگر، در فرایند آب‌شویی تشکیل گروه دیگری از ترکیبات که حلالیت پایینی در آب دارند و یا غیرمحمول محسوب می‌شوند، منجر به تشکیل رسوبات جدید در محیط می‌شود. این رسوبات که از جمله‌ی آن‌ها می‌توان به $PbSO_4$ اشاره کرد، باعث کاهش نفوذپذیری لجن باقی‌مانده و در نتیجه، کاهش ضریب نفوذپذیری الکترواسمز در راکتور الکتروکینتیک می‌شوند.^[۲۶] با توجه به پایین بودن جریان الکترواسمز در فرایند الکتروکینتیک آزمایش‌های (R) و (LE+EK)، پیش‌بینی می‌شود که پدیده‌ی مهاجرت الکتریکی، پدیده‌ی غالب در انتقال آلاینده در فرایندهای مذکور باشد.

۳.۳. بررسی تغییرات غلظت فلزات

همان‌طور که قبلاً نیز اشاره شد، در پژوهش حاضر برای کاهش مزاحمت یون‌ها و عناصر مزاحم همچون فلز آهن از دو فرایند جداسازی مغناطیسی و آب‌شویی استفاده شده است. درصد حذف فلزات روی، نیکل و آهن طی هر یک از این فرایندها در جدول ۳ ارائه شده است که مطابق آن، فرایند آب‌شویی به تنهایی قادر به حذف بخش اعظمی از فلزات از داخل لجن است. در فرایند آب‌شویی، غلظت فلزات روی و نیکل به ترتیب به ۴۹۵۴ و ۲۴۱۸ (mg/Kg) کاهش یافته است، که درخصوص فلز نیکل هنوز بیش از مقادیر مجاز جهت تخلیه به خاک (غیر کشاورزی) است. از سوی دیگر، طی فرایند جداسازی مغناطیسی مطابق جدول ۳ فقط بخش کوچکی از آهن (آهن مگنتیت) و مقدار اندکی از فلز روی موجود در لجن خارج شده است. بنابراین با توجه به کاهش اندک مقدار آهن در روش جداسازی مغناطیسی، پیش‌بینی می‌شود که مزاحمت فلز آهن در فرایند الکتروکینتیک همچنان به قوت خود باقی بماند. تغییرات میزان فلز روی در نقاط مختلف راکتور الکتروکینتیک در هر یک از آزمایش‌ها در شکل ۴ و همچنین درصد حذف فلز روی در آزمایش‌های مختلف در شکل ۵ ارائه شده است. مطابق شکل ۴، در آزمایش



شکل ۴. تغییرات pH نقاط مختلف راکتور الکتروکینتیک.

دلیل حرکت سریع‌تر یون‌های H^+ در مقایسه با OH^- نزدیک‌تر به ناحیه‌ی کاتد است.^[۸] در سایر آزمایش‌ها به دلیل وجود اسیدسیتریک در کاتد، pH کاتد تا حد زیادی کنترل شده است، که یکی از مزایای فرایندهای الکتروکینتیک پیشرفته محسوب می‌شود.

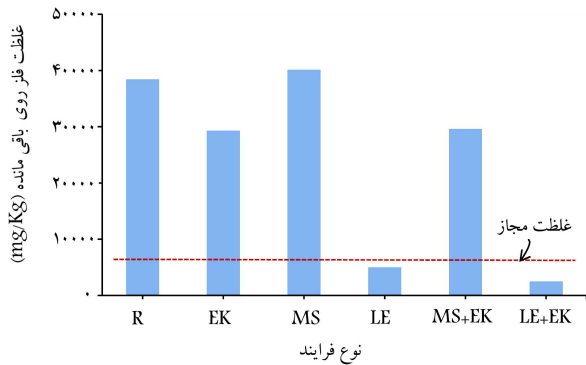
پائین بودن pH در مقاطع مختلف راکتور در آزمایش چهارم (LE + EK)، در مقایسه با سایر آزمایش‌ها ناشی از اسیدی شدن لجن طی فرایند آب‌شویی با اسیدسولفوریک و کاهش pH آن به حدود ۴/۳ است. با وجود این، روند تغییرات pH نقاط مختلف راکتور در آزمایش چهارم با تغییرات pH نقاط مختلف راکتور طی فرایند الکتروکینتیک در آزمایش‌های دوم و سوم تقریباً هم‌خوانی دارد. لازم به ذکر است که pH اسیدی لجن در فرایند الکتروکینتیک بعد از آب‌شویی، منجر به افزایش حلالیت فلزی و تسهیل حرکت آن در محیط لجن می‌شود. بنابراین انتظار می‌رود راندمان حذف فرایند الکتروکینتیک در آزمایش چهارم در مقایسه با سایر آزمایش‌ها با افزایش همراه باشد.

۲.۳. بررسی تغییرات ضریب نفوذپذیری الکترواسمز

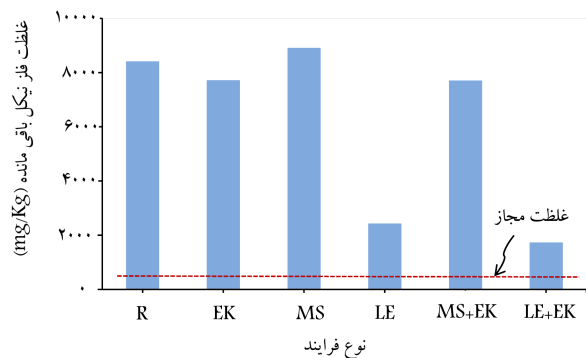
جریان الکترواسمز، یکی از عوامل مؤثر در حرکت الکترولیت در داخل لجن طی فرایند الکتروکینتیک است. جریان الکترواسمز با سطح مقطع لجن و گرادیان الکتریکی اعمال شده نسبت مستقیم دارد و از طریق رابطه‌ی ۱ محاسبه می‌شود:

$$Q_e = K_e \times i_e \times A \quad (1)$$

که در آن، Q_e جریان الکترواسمز بر حسب (mL/s)، A سطح مقطع لجن بر حسب (cm^2) ، i_e گرادیان الکتریکی اعمال شده بر حسب (V/cm) و K_e ضریب نفوذپذیری الکترواسمز بر حسب (cm^2/Vs) است. ضریب نفوذپذیری الکترواسمز معمولاً با اندازه‌گیری میزان جریان الکترواسمز (تغییرات حجم مایع در محفظه‌ی آند) بر مبنای گرادیان الکتریکی و سطح مقطع نمونه از رابطه‌ی ۱ محاسبه می‌شود.^[۲۳،۲۴،۲۵] تغییرات ضریب نفوذپذیری جریان الکترواسمز طی آزمایش‌های مختلف در پژوهش حاضر در شکل ۳ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، اختلاف قابل ملاحظه‌ی میان ضریب نفوذپذیری الکترواسمز آزمایش‌های (EK) و (MS + EK) با سایر آزمایش‌ها وجود دارد. براساس مطالعات مشابه انجام شده، کاربرد EDTA در آند عامل اصلی در افزایش ضریب نفوذپذیری الکترواسمز در فرایندهای الکتروکینتیک است.^[۲۵] اگرچه در آزمایش (LE + EK) نیز از EDTA در آند استفاده شده است، اما از آنجایی که طی فرایند آب‌شویی، لجن در مجاورت محلول اسیدسولفوریک ۱/۵ مولار قرار گرفته و مقادیر زیادی از یون‌های موجود در آن به ترکیباتی مانند



شکل ۶. غلظت روی باقی مانده در لجن طی آزمایش‌های مختلف.



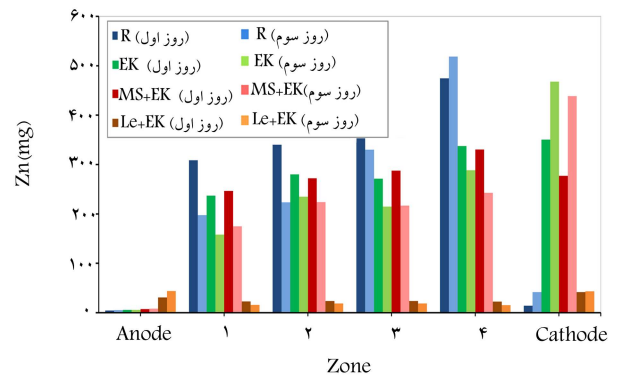
شکل ۷. غلظت نیکل باقی مانده در لجن طی آزمایش‌های مختلف.

در بخش‌های پیشین نشان داده است که در فرایند آب‌شویی با اسیدسولفوریک، به دلیل تشکیل رسوبات جدید، کاهش قابل توجه در ضریب نفوذپذیری الکترواسمز طی فرایند الکتروکینتیک پس از آن اتفاق خواهد افتاد. با کاهش نفوذپذیری لجن، تأثیر مهاجرت الکتریکی از جریان الکترواسمز بیشتر خواهد شد. اگرچه در این آزمایش نفوذپذیری کمتری برای حرکت الکترولیت‌ها و به تبع آن فلزات وجود داشته است، با وجود این به دلیل pH اسیدی و کاهش مزاحمت یون‌های دیگر راندمان حذف بیشتری نسبت به سایر فرایندهای الکتروکینتیک به دست آمده است (شکل ۵).

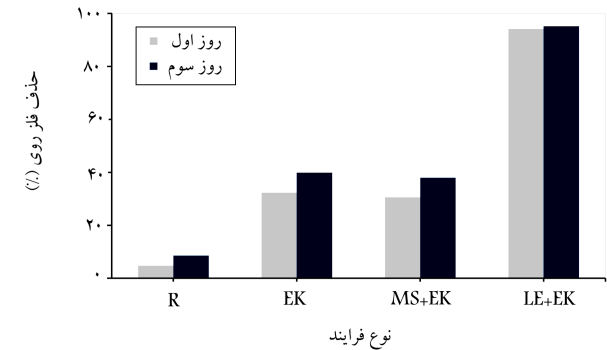
میزان باقیمانده‌ی فلزات روی و نیکل در لجن طی آزمایش‌های مختلف در شکل‌های ۶ و ۷ با یکدیگر مقایسه شده‌اند. مطابق شکل ۶، فقط طی فرایند آب‌شویی با فرایند الکتروکینتیک (LE+EK) راندمان حذف مجدداً افزایش و به حدود ۹۴٪ رسیده است. اگر چه مطابق شکل ۷، درخصوص حذف فلز نیکل هم بیشینه‌ی راندمان حذف به میزان ۸۲٪ مربوط به تلفیق فرایندهای آب‌شویی و الکتروکینتیک است، با وجود این همچنان غلظت فلز نیکل بالاتر از حد استاندارد است و لذا در این خصوص باید از فرایندهای تکمیلی دیگری استفاده شود.

۴.۳. تغییرات شدت جریان و انرژی مصرفی

براساس مطالعات انجام‌شده مقدار شدت جریان عبوری از سیستم به میزان زیادی به غلظت یون‌های موجود در لجن وابسته است.^[۳] متوسط تغییرات شدت جریان در راکتورهای الکتروکینتیک مورد مطالعه نسبت به زمان در شکل ۸ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در کلیه‌ی آزمایش‌ها در ابتدا میزان شدت جریان عبوری



شکل ۴. تغییرات مقدار فلز روی در نقاط مختلف راکتور الکتروکینتیک.



شکل ۵. درصد حذف نهایی فلز روی در آزمایش‌های مختلف.

اول (R)، فقط مقدار ناچیزی از کاتیون‌های فلز روی (توسط مهاجرت الکتریکی) در محفظه‌ی کاتد جمع شده‌اند. مقدار اندک فلز روی در کاتد نسبت به سایر نقاط راکتور، نشان‌دهنده‌ی راندمان پایین این فرایند در حذف فلز روی است. مطابق شکل‌های ۴ و ۵، راندمان حذف فلز روی در آزمایش (EK) به دلیل استفاده از اسیدسیتریک و EDTA به‌عنوان الکترولیت از آزمایش اول بیشتر بوده است. طی این فرایند کاتیون‌های فلزی روی توسط مهاجرت الکتریکی و کمپلکس‌های آنیونی Zn-EDTA تحت تأثیر جریان شدید الکترواسمز در کاتد تجمع یافته‌اند.

در آزمایش سوم (MS + EK)، از فرایند جداسازی مغناطیسی برای افزایش راندمان فرایند الکتروکینتیک پیشرفته استفاده شده و در آن نه فقط کاهش ناچیز فلز آهن (جدول ۳) باعث حذف مزاحمت نشده است، بلکه کاهش میزان هدایت الکتریکی (نتایج در نوشتار حاضر ارائه نشده است) و به تبع آن کاهش شدت جریان در سیستم نیز منجر به کاهش راندمان حذف فلز روی نسبت به آزمایش دوم (EK) شده است (شکل ۵). در آزمایش (MS+EK) نیز مشابه آزمایش دوم (EK)، جریان الکترواسمز عامل اصلی در هدایت فلز روی به سمت کاتد بوده است.

در آزمایش چهارم (LE+EK)، فرایند آب‌شویی به تنهایی مقدار زیادی از فلز روی و سایر فلزات مثل آهن (جدول ۳) را کاهش داده است. علاوه بر این پس از انجام فرایند آب‌شویی، میزان pH، EC و نفوذپذیری لجن کاهش یافته است. کاهش pH سبب تسهیل حرکت فلزات در محیط شده است. در مقابل، کاهش EC میانگین شدت جریان عبوری طی کل فرایند را کاهش داده است. شدت جریان عبوری کمتر با اینکه مصرف انرژی کمتری را به همراه دارد، ولی می‌تواند دلیلی برای کاهش راندمان فرایند الکتروکینتیک نیز باشد. علاوه بر این، بررسی‌ها

جدول ۴. میزان انرژی مصرفی و راندمان حذف روی در فرایندهای مختلف الکتروکینتیک.

آزمایش الکتروکینتیک پیشرفته			شاهد	پارامتر
بعد از آب‌شویی	بعد از جداسازی مغناطیسی	بدون پیش‌تصفیه		
۶۶	۶۰	۶۷	۲۴	انرژی مصرفی طی روز اول (Kwh/m^3)
۱۷۴	۱۹۲	۲۱۲	۱۵۰	انرژی مصرفی طی ۳ روز (Kwh/m^3)
۱۴۴	۱۵۹	۱۷۴	۱۲۴	انرژی مصرفی طی ۳ روز (Kwh/ton)
۴۶٫۶	۲۸٫۴	۳۲٫۳	۴٫۷	راندمان حذف روی طی روز اول (%)
۵۵٫۹	۳۶٫۰	۳۹٫۹	۸٫۵	راندمان حذف روی طی روز اول (%)

۴. نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، تأثیر تلفیق فرایندهای جداسازی مغناطیسی و آب‌شویی با الکتروکینتیک پیشرفته در راندمان حذف فلز روی و نیکل از لجن مازاد تصفیه‌خانه‌ای فاضلاب بررسی شده است که مهم‌ترین نتایج به دست آمده از آن به این شرح است:

— فرایند جداسازی مغناطیسی، فقط قادر به حذف ۱۷٪ از ترکیبات آهن موجود در لجن مورد استفاده بوده است. در این فرایند، کاهش غلظت آهن منجر به کاهش هدایت الکتریکی و به تبع آن افت شدت جریان و در نهایت، کاهش درصد حذف فلز روی طی فرایند الکتروکینتیک پیشرفته‌ی بعد از آن شده است.

— طی فرایند آب‌شویی با اسیدسولفوریک، میزان نفوذپذیری، pH و عناصر مزاحم لجن به میزان قابل توجهی کاهش یافته است. طبق نتایج به دست آمده pH و کاهش غلظت عناصر مزاحم نسبت به نفوذپذیری، تأثیر بیشتری در فرایند داشته است به گونه‌ی که علی‌رغم کاهش نفوذپذیری لجن به دلیل کاهش غلظت عناصر مزاحم و همچنین کاهش pH لجن طی فرایند آب‌شویی راندمان حذف فلزات طی فرایند الکتروکینتیک پیشرفته افزایش داشته است.

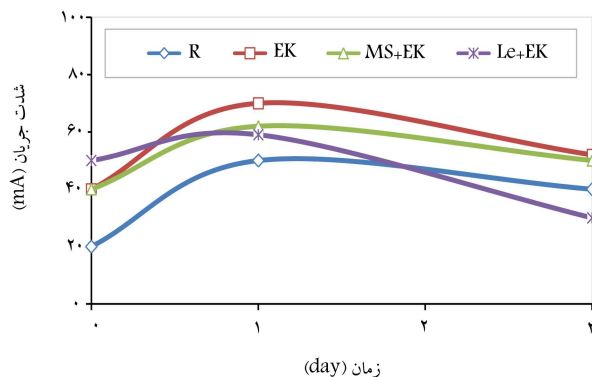
— در فرایند تلفیقی آب‌شویی با الکتروکینتیک پیشرفته، با کاهش نفوذپذیری لجن، نقش مهاجرت الکتریکی نسبت به جریان الکترواسمزی در انتقال فلزات افزایش یافته است.

— از میان فرایندهای مورد بررسی، فرایند تلفیقی آب‌شویی با الکتروکینتیک پیشرفته علی‌رغم داشتن کمترین شدت جریان و در نتیجه کمترین میزان مصرف انرژی الکتریکی به دلیل داشتن pH مناسب و همچنین به دلیل کاهش غلظت یون‌های مزاحم در آن، بیشترین راندمان حذف را داشته است.

— اگرچه فرایند تلفیقی آب‌شویی با الکتروکینتیک پیشرفته قادر به حذف فلزات روی و نیکل از لجن به ترتیب به میزان ۹۴ و ۸۲ درصد بوده است، اما غلظت فلز نیکل باقی‌مانده در لجن برای تخلیه به خاک (غیر کشاورزی)، همچنان مقداری بالاتر از حد استاندارد بوده است و بدین منظور باید از فرایندهای تکمیلی دیگری استفاده کرد.

تقدیر و تشکر

بدین وسیله از اداره‌ی پژوهش دانشگاه تربیت مدرس و همچنین شرکت شهرک‌های صنعتی تهران برای حمایت مالی از پژوهش حاضر تشکر و قدردانی می‌شود.



شکل ۸. تغییرات شدت جریان در راکتورهای الکتروکینتیک نسبت به زمان.

از سیستم افزایش و سپس مقداری کاهش یافته است. در این سیستم در ابتدا با برقراری گرادیان ولتاژ، آنولیت به درون لجن نفوذ می‌کند و باعث انحلال نمک‌های موجود در لجن در داخل آب و ایجاد محلول یونی قوی و در نتیجه افزایش چگالی جریان می‌شود. اما در ادامه به دلیل مهاجرت کاتیون‌ها به سمت الکتروکاتد، غلظت یونی آب داخل لجن کاهش یافته است، که باعث کاهش شدت جریان می‌شود. در پژوهش انجام شده توسط هان و همکاران به منظور جداسازی مس از خاک آلوده توسط الکتروکینتیک پیشرفته نیز نتایج مشابه گزارش شده است.^[۲۷] دلیل دیگر کاهش شدت جریان عبوری از سیستم به مرور زمان، پوشیده شدن سطح الکتروکاتد توسط حباب‌های گاز H_2 و O_2 (که به صورت عایق عمل می‌کنند و باعث کاهش هدایت الکتریکی سیستم می‌شوند) است.^[۵] در این خصوص همچنین ممکن است یون‌های OH^- تولید شده در فرایند با کاتیون‌های موجود در سیستم واکنش دهد و رسوبی تشکیل شود که فضای بین ذرات لجن را پر کند و به مرور زمان باعث کاهش شدت جریان عبوری از سیستم شود.^[۲۸] مصرف انرژی نیز تابعی از میانگین شدت جریان عبوری از سیستم است. مطابق شکل ۸، میزان شدت جریان عبوری از راکتور الکتروکینتیک در آزمایش اول (R) کمتر از سایر آزمایش‌هاست، که به همین نسبت کمترین میزان مصرف انرژی و البته کمترین درصد حذف فلز روی را نیز به همراه داشته است (جدول ۴). اما از میان فرایندهای الکتروکینتیک پیشرفته، فرایند بعد از آب‌شویی علی‌رغم داشتن کمترین شدت جریان و در نتیجه کمترین میزان مصرف انرژی الکتریکی به دلیل داشتن pH اسیدی و همچنین عدم حضور یون‌های مزاحم، بیشترین راندمان حذف فلز روی به میزان ۵۵٫۹٪ را داشته است (جدول ۴). مطابق جدول ۴، کمترین میزان مصرف انرژی به میزان ۱۴۴ کیلو وات ساعت به ازاء هر تن از فلز روی مربوط به فرایند الکتروکینتیک پیشرفته پس از آب‌شویی است.

1. Leaching
2. electromigration
3. electroosmosis
4. electrophoresis
5. electrolysis
6. unenhanced electrokinetic remediation
7. enhanced electrokinetic remediation
8. Ethylene Diamine Tetra Acetic Acid
9. Chelate
10. Sodium Dodecyl Sulfate
11. Mariotte's bottle

منابع (References)

1. Cauwenberghe, L.V. "Electrokinetics: Technology Overview", Report Groundwater Remediation Technologies Analysis Center, Pittsburgh, National Environmental Technology applications center (NETAC), pp. 1-17 (1997).
2. Paillat, T., Moreau, E., Grimaud, P.O. and Touchard, G. "Electrokinetic phenomena porous media applied to soil decontamination", *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **7**(5), pp. 693-704 (2000).
3. Acar, Y.B. and Alshawabkeh, A.N. "Principles of electrokinetic remediation", *Environ. Sci. Technol.*, **27**(13), pp. 2638-2647 (1993).
4. Yeung, A.T., Hsu, C. and Menon, R.M. "EDTA-enhanced electrokinetic extraction of lead", *J. Geotech. Eng.*, **122**(8), pp. 666-673 (1996).
5. Virkutyte J., Sillanpaa M. and Latostenmaa P. "Electrokinetic soil remediation - critical review", *Sci. Total Env.*, **289**(1-3), pp. 97-121 (2002).
6. Mulligan, C.N., Young, R.N. and Gibbs, B.F. "Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: An evaluation", *Eng. Geol.*, **60**(1-4), pp. 193-207 (2001).
7. Gidaracos E. and Giannis A. "Chelate agents enhanced electrokinetic remediation for removal cadmium and zinc by conditioning catholyte pH", *Water Air Soil Poll.*, **172**(1-4), pp. 295-312 (2006).
8. Nogueira, M.A., Pazos M., Sanroman, M.A. and Came-selle, C. "Improving on electrokinetic remediation in spiked Mn kaolinite by addition of complexing agents", *Electrochim. Acta*, **52**(10), pp. 3349-3354 (2007).
9. Nistrom, G.M. "Investigations of soil solution during enhanced electro-dialytic soil remediation", Report No. BYG-DTU R009, Denmark Technical University, p. 21 (2001).
10. Yuan, C. and Weng, C.H. "Electrokinetic enhancement removal of heavy metals from industrial wastewater sludge", *Chemosphere*, **65**(1), pp. 88-96 (2006).
11. Yang, Y., Ratte, D., Smets, B.F., Pignatello, J.J. and Grasso, D. "Mobilization of soil organic matter by complexing agents and implications for polycyclic aromatic hydrocarbon desorption", *Chemosphere*, **43**(8), pp. 1013-1021 (2001).
12. Purwanto H., Jeyadevan B., Takahashi R. and Yagi J.I. "Recovery of magnetite from leached laterite-residue by magnetic separation", *ISIJ Int.*, **43**(12), pp. 1919-1926 (2003).
13. Earl, B., *Cornish Mining: The Techniques of Metal Mining in the West of England, Past and Present*, (2nd ed), St Austell: Cornish Hillside Publications, p. 97 (1994).
14. Stylianou M.A., Kollia D., Haralambous K.J., Inglezakis V.J., Moustakas K.G. and Loizidou M.D. "Effect of acid treatment on the removal of heavy metals from sewage sludge", *Desalination*, **215**(1-3), pp. 73-81 (2007).
15. Peng, B., Gao, H.M., Chai, L.Y. and Shu, Y.D. "Leaching and recycling of zinc from liquid waste sediments", *Trans. Nonferrous Met. Soc.*, **18**(5), pp. 1269-1274 (2008).
16. Silva, J.E., Soares, D., Paiva, A.P., Labrincha, J.A. and Castro, F. "Leaching behavior of a galvanic sludge in sulphuric acid and ammoniacal media", *J. Hazard. Mater.*, **121**(1-3), pp. 195-202 (2002).
17. US Environmental Protection Agency (US EPA), *PART 503: Standards for the Use or Disposal of Sewage Sludge*, Title 40: Protection of Environment, Available at: http://www.epa.gov/sites/production/files/documents/40C_Fr503 (2001).
18. Shaterian Salman Bidgoli, M. "Heavy metal removal from industrial wastewater treatment plant sludge by enhanced electrokinetic", M.Sc. Thesis, Civil and Environmental Engineering Faculty, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran (2014).
19. US Environmental Protection Agency (US EPA), *Method 3050B, Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils*, Available at: <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846> (1996).
20. US Environmental Protection Agency (US EPA), *SW-846 Test Methods for Evaluating Solid Waste: Physical/Chemical Methods*, Available at: <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/online/index.htm> (1999).
21. Peng, G. and Tian, G. "Using electrode electrolytes to enhance electrokinetic removal of heavy metals from electroplating sludge", *Chem. Eng. J.*, **165**(2), pp. 388-394 (2010).
22. Gao, J., Luo, Q.S., Zhu, J., Zhang, C.B. and Li, B.Z. "Effects of electrokinetic treatment of contaminated sludge on migration and transformation of Cd, Ni and Zn in various bonding states", *Chemosphere*, **93**(11), pp. 2869-2876 (2013).

23. Sivapullaiah, P.V. and NagendraPrakash, B.S. "Electroosmotic flow behavior of metal contaminated expansive soil", *J. Hazard. Mater.*, **143**(3), pp. 682-689 (2007).
24. Asadi, A., Huat, B.B.K., Nahazanan, H. and Keykhah, H.A. "Theory of Electro-osmosis in Soil", *Int. J. Electrochem. Sci.*, **8**, pp. 1016-1025 (2013).
25. Karim, M.A. "EDTA-enhanced electrokinetic extraction of Pb (II) and Zn (II) from millpond sludge", *J. Civ. Eng.*, **28**(2), pp. 113-128 (2000).
26. Nematolahi, H. *Mineral Processing*, **2**, Tehran University Publisher, Tehran, pp. 648- 649 (1996).
27. Han, J.G., Hong, K.K., Kim, Y.W. and Lee, J.Y. "Enhanced electrokinetic (E/K) remediation on copper contaminated soil by CFW (carbonized foods waste)", *J. Hazard. Mater.*, **177**(1-3), pp. 530-538 (2010).
28. Sah, J.G. and Chen, J.Y. "Study of the electrokinetic process on Cd and Pb spiked soils", *J. Hazard. Mater.*, **58**(1-3), pp. 301-315 (1998).