

بررسی کارایی EDTA در پاکسازی بتونیت آلوده به سرب با روش شستشو

وحید رضا اوحدی^{۱*}، امیر هوشنگ امید^۲، امیر رضا گودرزی^۳

۱- استاد گروه عمران دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا

۳- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا

vahidouhadi@yahoo.ca

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۰۷/۲۰

تاریخ دریافت: ۱۳۸۹/۱۲/۱۴

چکیده- فرایند پاکسازی خاک‌های آلوده به آلاینده‌های فلز سنگین، از چالش‌های متداول مراکز تحقیقاتی و اجرایی در بسیاری از کشورهای صنعتی است. یکی از روش‌های متداول رفع آلودگی از خاک‌ها، شستشوی خاک با استفاده از معرف‌های کی‌لیت‌کننده از جمله EDTA بوده است. علی‌رغم تحقیقات وسیعی که در خصوص فرآیند اندرکنش EDTA و خاک‌های رسی آلوده انجام شده است، بهینه‌سازی فرآیند رفع آلودگی، از خاک‌های با سطح مخصوص زیاد، کمتر مورد توجه قرار گرفته است. هدف این تحقیق، مطالعه امکان بهینه‌سازی روش استفاده از EDTA در رفع آلودگی سرب از بتونیت، با تاکید بر متغیرهای تعداد دفعات شستشو با محلول کی‌لیت‌کننده، pH سیستم، و میزان استخراج فلز سنگین سرب از بتونیت، بوده است. جهت دستیابی به هدف فوق، نمونه‌های بتونیت، به طور مصنوعی با محلول نیترات سرب در غلظت‌های مختلف آلوده شد و پس از خشک‌شدن در معرض غلظت‌های متفاوت EDTA قرار گرفت و میزان رفع آلودگی از بتونیت اندازه‌گیری شد. نتایج نشان می‌دهد که میزان استخراج سرب توسط EDTA، تقریباً در تمامی حالات، برابر با غلظت محلول کی‌لیت‌کننده است. همچنین، بر اساس نتایج به‌دست آمده، میزان استخراج سرب توسط EDTA تنها وابسته به نسبت بین غلظت‌های محلول شستشو و آلاینده موجود در خاک ($\frac{EDTA}{pb}$) است و به تغییرات pH سوسپانسیون، ناشی از تغییر غلظت آلاینده یا محلول EDTA، وابسته نیست. این مسئله بیان می‌کند که بافرینگ قابل توجه بتونیت، در مقایسه با دیگر متغیرهای ذکر شده، تأثیر کمتری در فرآیند اندرکنش EDTA و بتونیت آلوده داشته است.

واژگان کلیدی: بتونیت، EDTA، سرب، رفع آلودگی از خاک.

۱- مقدمه

روش‌های زیادی جهت رفع آلودگی از خاک‌ها و سایت‌های آلوده با فلزات سنگین ارائه شده است، که بخشی از این روش‌ها با هدف امکان‌کاربری مجدد از خاک ارائه شده است [۲]. یکی از این روش‌ها، شستشوی

فلزات سنگین از جمله سرب، که در گروه آلاینده‌های غیرآلی قرار می‌گیرند، از متداول‌ترین مواد موجود در شیرابه زباله‌های صنعتی، شهری و معدنی‌اند [۱]. تاکنون

سنگین از خاک با استفاده از EDTA به pH سیستم وابسته است. در حالی که نتایج برخی دیگر از تحقیقات نشان می-دهد که خروج سرب از خاک با استفاده از EDTA حساسیت کمی به تغییر pH دارد [۱۰]. در نتایج دیگر تحقیقات انجام شده در مورد تأثیر نسبت غلظت EDTA به سرب بر میزان بازده رفع آلاینده‌های فلزی نیز سازگاری مناسبی دیده نمی‌شود [۶]. همچنین، با وجود تحقیقات وسیعی که در خصوص فرآیند اندرکنش EDTA و خاک‌های رسی آلوده انجام شده است، بهینه‌سازی فرآیند رفع آلودگی از خاک‌های با سطح مخصوص زیاد، کمتر مورد توجه قرار گرفته است. هدف این تحقیق، مطالعه امکان بهینه‌سازی روش استفاده از EDTA در رفع آلودگی سرب از بنتونیت با تأکید بر متغیرهای تعداد دفعات شستشو با محلول کی‌لیت‌کننده، pH سیستم و میزان استخراج فلز سرب از بنتونیت بوده است. در این راستا، در این تحقیق سعی شده تا اثر غلظت آلاینده سرب، غلظت محلول کی‌لیت‌کننده EDTA، pH سیستم و نسبت $\frac{EDTA}{Pb}$ بر بازده رفع فلز سرب از خاک بنتونیت مورد مطالعه و تجزیه و تحلیل آزمایشگاهی قرار گیرد.

۲- روش تحقیق

۲-۱- خصوصیات فیزیکی و رفتاری نمونه بنتونیت

خاک مورد استفاده در این تحقیق بنتونیت تجاری با نام "بنتونیت فلات ایران" است که از شرکت ایران باریت تهیه شده است. این خاک به صورت پودری سفیدرنگ مایل به شیری است. مشخصات فیزیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی نمونه بنتونیت مورد مطالعه در این تحقیق در جدول‌های ۱ و ۲ ارائه شده است. به منظور آلوده‌کردن مصنوعی خاک توسط فلز سرب، از محلول نیترات سرب " $Pb(NO_3)_2$ " در غلظت‌های ۰/۰۰۱، ۰/۰۰۵، ۰/۰۱، ۰/۰۵ و ۰/۱ mol/l

خاک آلوده با معرف‌های کی‌لیت‌کننده مانند اتیلن‌دی‌آمین-تترااستیک‌اسید یا (EDTA) است. EDTA از جمله مواد آلی است که می‌تواند، از طریق تشکیل کمپلکس با یون‌های فلزی، آن‌ها را از فاز جامد خاک به فاز مایع منتقل کند. این ماده از بهترین معرف‌های کی‌لیت‌کننده در رفع فلزات سنگین به‌ویژه سرب است و در اصلاح سایت‌های آلوده به سرب کاربرد بسیاری دارد [۳]. کانی‌های رسی موجود در خاک‌ها، به‌واسطه سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)، قادرند در سطوح مختلف خود با آلاینده‌های فلز سنگین موجود در آب اندرکنش داشته و آن‌ها را با مکانیزم‌های مختلف جذب کنند [۴]. ظرفیت تبدلی (CEC) معیاری جهت تعیین توانایی خاک برای تبادل کاتیونی و نگهداری آب است. بنتونیت، به علت دارا بودن مقدار زیادی کانی مونت‌موریلونیت با CEC و بار منفی زیاد، در پروژه‌های ژئوتکنیک-زیست‌محیطی مانند لایه‌های محافظ (Soil barrier) در مراکز دفن زباله، سیستم‌های پوشاننده (Liner)، لایه‌های ژئوسینتتیک رس دار (GCL) و لایه رسی محافظ در دفن زباله رادیواکتیو، کاربرد فراوانی دارد [۵]. با توجه به قلیایی بودن اکثر خاک‌های رسی و میزان حلالیت کم سرب در شرایط قلیایی، جهت شستشوی خاک‌های آلوده با سرب از محلول‌های کی‌لیت‌کننده از جمله EDTA به جای آب خالص استفاده می‌شود [۶]. در تحقیقات انجام شده توسط دیگر محققان، مطالعات زیادی در مورد رفع آلودگی فلزات سنگین با استفاده از EDTA انجام شده و تأثیر عوامل مختلفی از جمله غلظت EDTA، pH محلول، و غلظت آلاینده، بر بازدهی رفع آلودگی مطالعه شده است [۳، ۷ و ۸]. با این وجود، در مطالعات گذشته، در مورد میزان وابستگی بازده رفع آلودگی به عوامل مختلف، از جمله pH، اتفاق نظر و سازگاری مناسبی دیده نمی‌شود. در برخی موارد [۹] بیان شده است که میزان رفع آلودگی فلز

و نگهداری سرب توسط خاک مورد مطالعه و متعاقب آن با هدف تعیین قابلیت EDTA در رفع آلودگی سرب از بتونیت، یک سری نمونه‌های بتونیت در غلظت‌های مختلف نیترات سرب به طور مصنوعی آلوده شدند [۱۳]. به این منظور، محلول‌های نیترات سرب در غلظت‌های ۰/۰۰۱ تا ۰/۲۵ مولار (۱ تا ۲۵۰ cmol/kg-soil) آماده شد. سپس ۲ گرم خاک خشک با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم وزن شده و داخل تیوب‌های سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد. جهت آلوده کردن مصنوعی نمونه‌ها، ۲۰ میلی‌لیتر از محلول نیترات سرب در غلظت‌های ذکر شده به خاک اضافه شده است. سوسپانسیون حاصل بر اساس توصیه استاندارد EPA مدت دو ساعت توسط لرزاننده افقی کاملاً هم زده شد [۱۱]. با هدف حصول تعادل، نمونه‌های فوق به مدت ۹۶ ساعت نگهداری شده و در هر ۲۴ ساعت، به مدت ۲ ساعت، توسط لرزاننده افقی هم زده شد تا نمونه به صورت همگن درآمده و تبادل کاتیونی به طور کامل انجام گیرد. در انتها، با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ و با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه (rpm)، فاز مایع از فاز جامد جدا شده و فاز مایع با استفاده از دستگاه جذب اتمی (AAS) مدل (GBC 932 AB Plus) آنالیز شد. مقادیر سرب موجود در فاز مایع و محلول اولیه اندازه‌گیری شد و مقدار نگهداری شده فلز سرب در بتونیت، از تفاضل مقادیر موجود در محلول اصلی و فاز مایع استخراج شده، به دست آمد. همچنین، مقادیر pH سوسپانسیون‌های محلول سرب-خاک در نسبت ۱:۱۰ و به ازای غلظت‌های مختلف سرب اندازه‌گیری و گزارش شد.

۲-۳- آزمایش‌های رفع آلاینده سرب از بتونیت با استفاده از EDTA

پس از ساخت نمونه‌های بتونیت آلوده شده با سرب، نمونه-

(۱، ۵، ۱۰، ۵۰ و ۷۰ cmol/kg-soil) استفاده شد. همچنین، به منظور استخراج فلز سرب از خاک آلوده، از معرف کی‌لیت‌کننده دی‌سدیم اتیلن دی آمین تترا استیک اسید ($\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) با غلظت‌های ۰/۰۰۱، ۰/۰۰۵، ۰/۰۱، ۰/۰۵ و ۰/۱ mol/l (۱، ۵، ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ cmol/kg-soil) به ازای هر غلظت از آلودگی و در نسبت ۱:۱۰ (محلول EDTA: خاک آلوده) بر اساس استاندارد EPA استفاده شده است [۱۱].

جدول (۱) مشخصات فیزیکی بتونیت [۱۲]

| مقدار اندازه‌گیری شده | خصوصیات فیزیکی بتونیت |
|-----------------------|-----------------------|
| ۷۶ | رس % |
| ۲۳ | لای % |
| ۱ | ماسه % |
| ۳۱۴/۵ | حد روانی % |
| ۲۸۳/۳ | دامنه خمیری % |
| ۳/۳۳ | ضریب فعالیت |
| CH | طبقه‌بندی |
| ۸ | درصد کرنات % |

جدول (۲) اجزای بتونیت و مشخصات بخش رسی آن [۱۲]

| مقدار اندازه‌گیری شده | خصوصیات ژئوتکنیک زیست‌محیطی بتونیت |
|-------------------------------|---|
| مونت‌موریلونیت، کوآرتز، کلسیت | کانی‌های موجود در نمونه |
| ۹/۵ | pH (1:10; soil:water) |
| ۴۱۳/۲ | سطح مخصوص ($\text{m}^2/\text{kg} \cdot 10^3$) |
| بر اساس ۴ کاتیون ذیل | CEC (cmol/kg soil) |
| ۴۸/۵ | Na^+ |
| ۱۴/۲ | Ca^{2+} |
| ۳/۴ | Mg^{2+} |
| ۲/۱ | K^+ |
| ۶۸/۲ | مقدار کل |

۲-۲- آماده‌سازی نمونه‌های بتونیت آلوده شده در آزمایشگاه

به منظور بررسی اندرکنش سرب با بتونیت و میزان جذب

۲-۴- فرایند شستشوی چند مرحله‌ای با غلظت‌های

$$\text{کمتر EDTA} \left(\frac{EDTA}{Pb} < 1 \right)$$

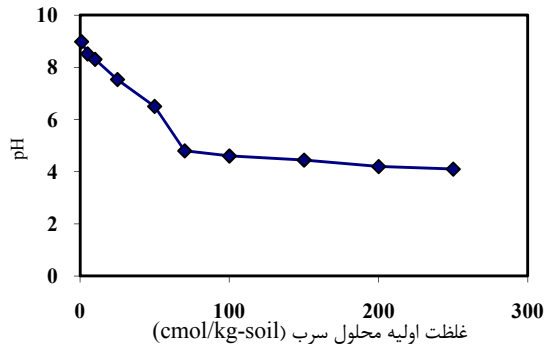
یکی از روش‌های بهینه‌سازی استفاده از EDTA در رفع آلودگی از خاک، استفاده از غلظت‌های کمتر EDTA در شستشوی چند مرحله‌ای به جای شستشوی یک مرحله‌ای با غلظت زیاد است. به منظور بررسی اثر تکرار فرآیند شستشو، دو نمونه از خاک‌های آلوده شده با غلظت‌های زیاد سرب (۰/۰۳ و ۰/۰۵ مولار یا ۳۰ و ۷۰ cmol/kg-soil) انتخاب شده و توسط محلول EDTA با غلظت ۰/۰۱ (۵۰ مولار (10 cmol/kg-soil))، در نسبت ۱:۱۰ (محلول EDTA: خاک آلوده)، در سه مرحله شسته شده‌اند. هر بار، پس از شستشو، فاز مایع از فاز جامد جدا شده و فاز جامد مجدداً در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد خشک شده است. سپس محلول EDTA در نسبت ۱:۱۰ مجدداً به خاک خشک اضافه شده و پس از تعادل، فاز مایع از فاز جامد جدا شده است. به همین ترتیب، تا آخرین مرحله این روند تکرار شده است. مقدار سرب موجود در فاز مایع با استفاده از دستگاه جذب اتمی در نمونه‌های استخراج‌شده در هر مرحله شستشو اندازه‌گیری شده است. همچنین، pH سوسپانسیون محلول EDTA-خاک آلوده نیز در هر مرحله اندازه‌گیری و گزارش شده است.

۳- بحث و بررسی

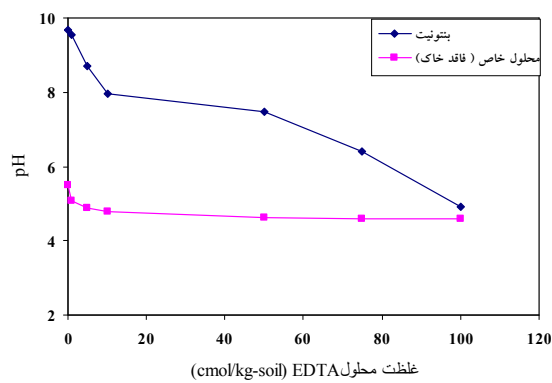
در شکل ۱، تغییرات مقدار کاتیون‌های سرب نگهداری‌شده توسط خاک، در مقابل افزایش غلظت آلاینده سرب، نشان داده شده است. نتایج ارائه‌شده در این شکل نشان می‌دهد که تا غلظت ۰/۰۷ مولار (70 cmol/kg-soil)، یعنی غلظتی معادل میزان CEC خاک، تقریباً تمام یون فلز سنگین موجود در الکترولیت توسط خاک نگهداری شده است. به طوری که تا این غلظت نمودار حالت خطی با شیب حدود

های آلوده با غلظت‌های مورد نظر (۰/۰۱ تا ۰/۰۷ مولار) انتخاب شده و به منظور رفع آلودگی در معرض غلظت‌های مختلف EDTA قرار گرفتند. به این ترتیب که پس از سانتریفیوژ کردن نمونه‌های آلوده و جدا کردن فاز مایع، خاک آلوده ته‌نشین شده در تیوب در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد در آن خشک شده و سپس در غلظت و نسبت مشخص در معرض EDTA قرار گرفت. به این منظور، برای رفع آلاینده سرب از بتونیت آلوده دارای غلظت‌های مختلف سرب، از محلول EDTA با غلظت‌های ۰/۰۰۱ تا ۰/۱ مولار (۱، ۵، ۱۰، ۵۰، ۷۰، ۱۰۰ cmol/kg-soil) با نسبت ۱:۱۰ (محلول EDTA: خاک آلوده خشک) استفاده شده است. این آزمایش‌ها بر اساس روش سوسپانسیون تعادل‌یافته آب-خاک-آلودگی [۱۱] انجام شده است. به منظور آماده‌سازی نمونه‌ها، ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر یا محلول EDTA با غلظت مورد نظر به ۲ گرم بتونیت آلوده خشک‌شده اضافه شده است. نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت توسط لرزاننده افقی کاملاً هم زده شده و سپس جهت اطمینان از حصول شرایط تعادل، به مدت ۹۶ ساعت، نگهداری شده‌اند. در این مدت، تیوب حاوی نمونه‌ها در هر ۲۴ ساعت نیز به مدت ۲ ساعت بر دستگاه لرزاننده قرار داده شده است. همچنین، در این مرحله، pH سوسپانسیون‌های همگن‌شده اندازه‌گیری شده است. در ادامه، نمونه‌ها با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه (rpm) سانتریفیوژ شده و فاز مایع از فاز جامد جدا شده است. برای جلوگیری از رسوب سرب در محلول جداشده، از اسید نیتریک استفاده شده و pH محلول به کمتر از ۲ رسانده شده است. این کار مانع از رسوب سرب در محلول شده و باعث اندازه‌گیری میزان واقعی سرب خارج‌شده از خاک خواهد شد [۱۴]. در ادامه محلول استخراج‌شده توسط دستگاه جذب اتمی، به منظور تعیین میزان سرب خارج‌شده از خاک، آنالیز شده است.

پارامترهای مورد نظر در این تحقیق، یعنی میزان pH سیستم و میزان آلاینده جذب شده توسط خاک، تغییرات قابل توجهی مشاهده نشده است.



شکل (۲) مقادیر pH سوسپانسیون خاک-آلاینده سرب با افزایش غلظت فلز سنگین سرب

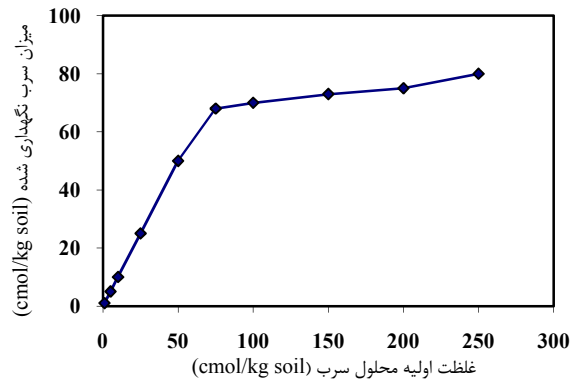


شکل (۳) مقایسه pH سوسپانسیون بتنویت-محلول EDTA با محلول خالص EDTA با افزایش غلظت EDTA

در شکل ۳، میزان تغییرات pH در محلول خالص EDTA و همچنین سوسپانسیون بتنویت-EDTA، بدون حضور آلاینده سرب در مقابل افزایش غلظت EDTA، نشان داده شده است. از این شکل چنین دریافت می شود که محلول EDTA خاصیت اسیدی داشته ($\text{pH} \approx 5$) و با افزایش غلظت EDTA تغییر چندانی در pH محلول دیده نمی شود. اما، همان طور که ملاحظه می شود، در مورد سیستم آب-خاک، افزایش غلظت EDTA موجب افت

۴۵ درجه داشته و بیانگر تساوی میزان سرب موجود در محلول اولیه و سرب جذب شده در خاک است. با افزایش غلظت آلودگی به مقادیری بیشتر از ظرفیت تبادل خاک (CEC)، نمونه بتنویت قادر به نگهداری همه یون فلز سنگین نبوده و روند جذب (شیب نمودار) نیز کاهش چشمگیری داشته است.

تغییرات pH سوسپانسیون الکترولیت-خاک با افزایش غلظت فلز سنگین سرب در شکل ۲ ارائه شده است. بر اساس نتایج فوق، با افزایش غلظت سرب تا میزان ۰/۰۷ مولار (70 cmol/kg-soil)، مقدار pH محیط کاهش چشمگیری داشته و از آن به بعد، با افزایش غلظت سرب، مقدار pH تقریباً ثابت مانده است. با توجه به ثابت ماندن مقدار pH سوسپانسیون در این غلظت و همچنین ثابت ماندن میزان جذب سرب در خاک در غلظت های بیشتر از ۰/۰۷ مولار (70 cmol/kg-soil)، محدوده غلظت های ۰/۰۱ تا ۰/۰۷ مولار (۱ تا 70 cmol/kg-soil) سرب برای آلوده کردن نمونه بتنویت، جهت انجام آزمایش های رفع آلودگی مجدد با EDTA، استفاده شده است.



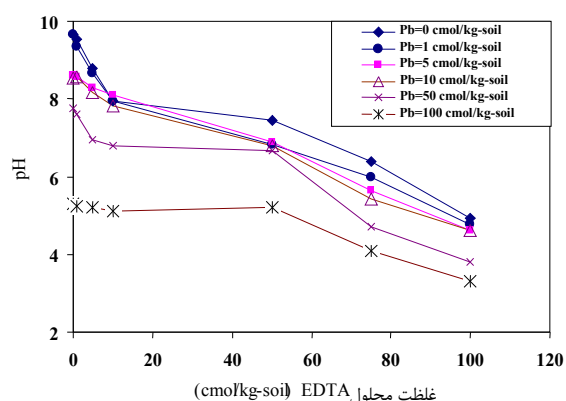
شکل (۴) نمودار جذب فلز سنگین سرب توسط بتنویت در غلظت های مختلف

علت انتخاب این محدوده تغییرات آلودگی این بوده است که با اضافه شدن مقدار آلاینده بیش از مقدار فوق، در

توسط آب مقطر بسیار ناچیز است، که در واقع بیان‌کننده میزان بسیار کم حلالیت سرب در شرایط طبیعی و پیوند قوی سرب با ذرات خاک است [۱۵]. همچنین، بر اساس نتایج ارائه‌شده در شکل ۵، با افزایش غلظت محلول EDTA، میزان سرب استخراج‌شده نیز افزایش می‌یابد. ضمن آنکه میزان سرب استخراج‌یافته از خاک به غلظت اولیه آلودگی خاک وابسته نیست؛ به عبارت دیگر در صورتی که بین غلظت EDTA و سرب رابطه $1 \leq \frac{EDTA}{Pb}$ برقرار باشد، EDTA در هر غلظت قادر است، درست به همان میزان، سرب از خاک آلوده خارج کند و این مقدار بستگی به میزان آلودگی خاک نخواهد داشت. در صورتی که رابطه $1 \geq \frac{EDTA}{Pb}$ برقرار باشد، EDTA قادر است که با تمام سرب موجود در خاک کمپلکس تشکیل داده و آن را از فاز جامد به فاز مایع منتقل کند. در این شرایط، مقداری از EDTA نیز به صورت اضافی در فاز مایع باقی خواهد ماند. حالت $\frac{EDTA}{Pb} = 1$ (غلظت برابر EDTA و Pb) مرز مشترک میان دو حالت فوق است؛ یعنی ضمن آنکه تمام سرب از خاک خارج می‌شود، EDTA نیز قادر است به اندازه غلظت خود سرب از خاک خارج کند. در شکل ۶ میزان بازده استخراج فلز سنگین سرب از خاک آلوده دارای غلظت‌های مختلف آلاینده، با افزایش میزان غلظت محلول EDTA، ترسیم شده است. بر اساس نتایج این شکل، ملاحظه می‌شود که در هیچ غلظتی از آلاینده سرب آب مقطر قادر به استخراج فلز سرب از خاک نبوده است. ضمن آنکه در حالتی که رابطه $1 \geq \frac{EDTA}{Pb}$ بین غلظت آلاینده و EDTA برقرار باشد، تمامی سرب از خاک خارج شده و بازده تقریباً ۱۰۰ درصد حاصل می‌شود. در صورتی که $1 \leq \frac{EDTA}{Pb}$ باشد، EDTA قادر است فقط به اندازه غلظت

چشمگیر در pH سیستم و اسیدی‌شدن تدریجی آن می‌شود. به طوری که افزایش غلظت EDTA از ۰/۰۰۱ تا ۰/۱ مولار (از ۱ تا ۱۰۰ cmol/kg-soil) موجب کاهش pH سیستم آب-خاک از مقدار ۹/۶ به ۵/۱ شده است (اسیدی‌شدن محیط).

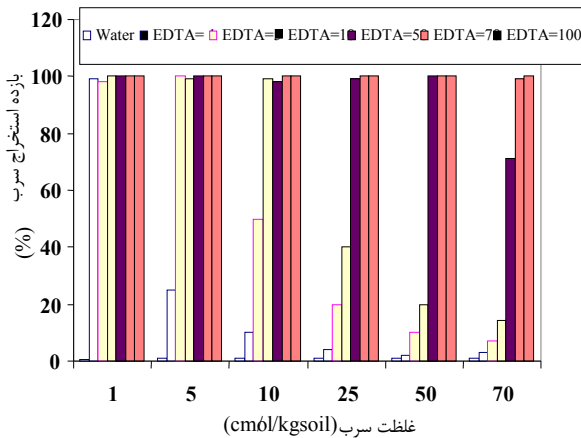
در شکل ۴، تغییرات سوسپانسیون محلول EDTA و خاک آلوده با غلظت‌های مختلف سرب، در اثر افزایش غلظت EDTA، نشان داده شده است. شکل ۴ نشان می‌دهد که تقریباً در تمامی غلظت‌های آلاینده، با افزایش غلظت EDTA، میزان pH سیستم کاهش قابل ملاحظه‌ای می‌یابد. چنین به نظر می‌رسد که علاوه بر اقتصادی نبودن و احتمالاً کاهش نفوذپذیری در به‌کارگیری غلظت‌های زیاد EDTA، کاهش pH سیستم که موجب انحلال کربنات و کاهش ظرفیت نگهداری خاک می‌شود نیز دلیل دیگری بر نامناسب بودن کاربرد غلظت‌های زیاد EDTA است.



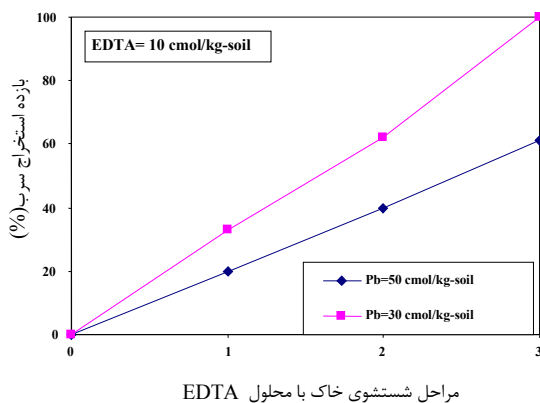
شکل ۴) مقادیر pH سوسپانسیون‌های بتونیت آلوده-محلول EDTA در غلظت‌های مختلف

در شکل ۵، میزان سرب استخراج‌شده حاصل از شستشوی خاک آلوده با آب مقطر و غلظت‌های مختلف معرف کی‌لیت‌کننده EDTA ارائه شده است. در کلیه این آزمایش‌ها، از نسبت ۱:۱۰ (محلول:خاک) استفاده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، میزان استخراج سرب

در مورد خاک آلوده با غلظت 30 cmol/kg-soil ، میزان بازده در هر مرحله حدود ۳۳ درصد بوده که در پایان مرحله سوم به صورت تجمعی تقریباً ۱۰۰ درصد شده است. یعنی در انتهای مرحله سوم کل سرب از خاک خارج شده است.



شکل (۶) بازده استخراج سرب از بتونیت آلوده با غلظت‌های مختلف آلاینده سرب و غلظت‌های مختلف EDTA

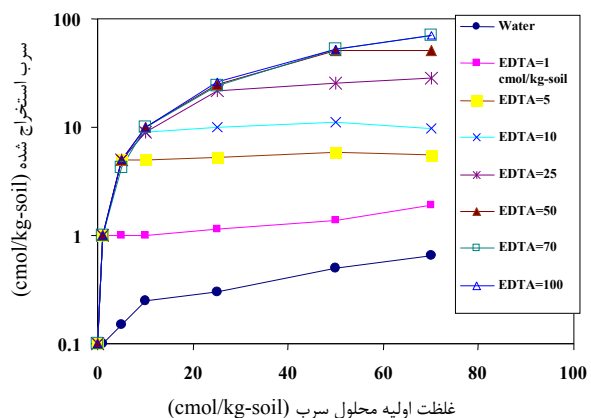


شکل (۷) بازده تجمعی استخراج سرب از بتونیت در سه مرحله با غلظت ۰/۰۱ مولار (۱۰ cmol/kg-soil) EDTA

به منظور تعیین تغییرات ساختار خاک در مراحل مختلف شستشوی نمونه‌ها با EDTA، برای نمونه‌های نشان داده شده در شکل ۷، پس از هر مرحله شستشو، مقدار pH مونه‌ها اندازه‌گیری شد. نمودار شکل ۸ نشان می‌دهد که در طی مراحل شستشو pH سیستم تغییر چندانی نکرده و تقریباً در همان حدود pH اولیه سیستم باقی می‌ماند. این در

خود، سرب را از فاز جامد خارج کند و میزان بازده در این حالت نسبت مستقیم با مقدار $\frac{EDTA}{Pb}$ خواهد داشت. در واقع، در حضور EDTA، میزان سرب خارج شده از خاک تنها وابسته به نسبت $\frac{EDTA}{Pb}$ است و به غلظت آلاینده موجود در خاک و pH سیستم بستگی بسیار کمی دارد.

در شکل ۷، میزان بازده تجمعی استخراج سرب از دو نمونه خاک آلوده با غلظت‌های ۳۰ و 50 cmol/kg-soil ۵۰ سرب، در طی سه مرحله شستشو با محلول کی‌لیت‌کننده با غلظت ثابت 10 cmol/kg-soil ۱۰ نشان داده شده است. با توجه به نتایج ارائه شده در شکل (۵) ملاحظه می‌شود که در هر مرحله، EDTA توانسته است تقریباً به اندازه غلظت خود (10 cmol/kg-soil) سرب را از خاک خارج کند. در واقع در مورد خاک آلوده با غلظت 50 cmol/kg-soil سرب، میزان بازده در هر مرحله تقریباً برابر با $\frac{10}{50}$ یا ۲۰ درصد بوده است که در پایان مرحله سوم به صورت تجمعی به حدود ۶۰ درصد رسیده است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که با دو مرحله شستشوی دیگر (در مجموع ۵ مرحله شستشو) می‌توان کل سرب را از خاک خارج کرد.



شکل (۵) میزان سرب استخراج شده از بتونیت آلوده توسط آب مقطر و محلول‌های EDTA در غلظت‌های مختلف

۲- میزان سرب خارج شده از خاک آلوده در حالتی که بین غلظت‌های EDTA و سرب رابطه $1 \leq \frac{EDTA}{Pb}$ برقرار باشد، تقریباً برابر با میزان غلظت EDTA است و این مقدار به غلظت سرب موجود در خاک آلوده و همچنین تعداد مراحل شستشو وابسته نیست.

۳- میزان سرب خارج شده از خاک آلوده (بازده رفع آلودگی) تنها وابسته به نسبت $\frac{EDTA}{Pb}$ بوده و به غلظت آلاینده موجود در خاک و pH سیستم بستگی ندارد.

۴- علاوه بر اقتصادی نبودن به کارگیری غلظت‌های زیاد EDTA، کاهش pH سیستم که موجب انحلال کربنات و کاهش ظرفیت نگهداری خاک می‌شود نیز دلیل دیگری بر نامناسب بودن به کارگیری EDTA در غلظت‌های زیاد است.

۵- منابع

[1] اوحدی وحید رضا، حقایق علی، بایسته حامد، "تأثیر آلاینده‌های فلز سنگین بر عملکرد مخلوط ماسه و بنتونیت (SEB) در مراکز دفن مهندسی زباله"، مجله علمی پژوهشی فنی و مهندسی مدرس، شماره ۳۳، صفحات ۷۱-۸۲، پائیز ۱۳۸۷.

[2] Majone, M., Papini, M.P., Rolle, E., (1998). "Influence of metal speciation in landfill leachates on bentonite sorption." *Wat. Res.*, 32, 882-890.

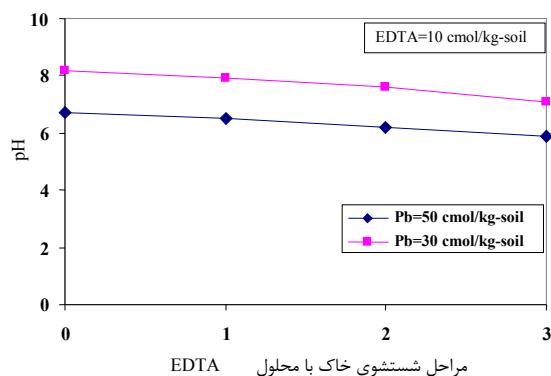
[3] Allen, H.E., Chen, P., (1993). "Remediation of metal contaminated soil by EDTA". *Environ. Prog.* 12, 4, 284-293.

[4] Harter, R.D., (1983). "Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc and nickel. *J. Soil Science Society of American*", 47, 47-51.

[5] Pusch, R., (1995). "Waste disposal in rock. Div. In *Geotechnical Engineering*", 76, Elsevier.

[6] Elliott, H.A., Brown, G.A., (1989). "Comparative

حالی است که شستشوی خاک در یک مرحله و با غلظتی برابر با غلظت آلاینده (یا بیشتر از آن) باعث کاهش قابل توجه pH سیستم، اسیدی‌تر شدن محیط و در نتیجه انحلال فاز کربنات خاک می‌شود؛ به بیان دیگر با شستشوی مرحله‌ای نه تنها راندمان نهائی رفع آلودگی از خاک حدود ۱۰۰ درصد بوده‌است بلکه در خصوصیات بافرینگ خاک نیز حداقل تغییرات صورت خواهد گرفت. نتایج دیگر محققان نیز، در خصوص رفع آلودگی از خاک‌های آلوده به سرب و روی، با استفاده از شستشوی چند مرحله‌ای در آزمایش فروشویی نشان می‌دهد که روش شستشوی مرحله‌ای در حالت آزمایش فروشویی نیز کارایی مناسبی دارد [۱۶]. همچنین شستشوی مرحله‌ای از مسدود شدن حفرات خاک جلوگیری می‌کند [۱۷]. نتایج اخذ شده در این تحقیق در راستای تأیید نتایج تحقیقات دیگر محققان، در خصوص کارایی روش شستشوی مرحله‌ای در رفع آلودگی از خاک‌های آلوده به فلز سرب و روی، است.



شکل (۸) تغییرات pH محلول خاک آلوده در طی سه مرحله شستشو با ۰/۰۱ مولار (۱۰ cmol/kg - soil) EDTA

۴- نتیجه گیری

نتایج زیر از تحقیق حاضر قابل حصول است:

۱- افزایش غلظت محلول EDTA باعث افزایش میزان سرب خارج شده از خاک و کاهش pH سیستم می‌شود.

- [12] Ouhadi, V.R., Yong, R. N., and Sedighi, M., (2006). "Influence of heavy metal contaminants at variable ph regimes on rheological behaviour of bentonite", *Applied Clay Science Journal*, 32, 217-231.
- [13] EPS, Environmental Protection Service, (1979). "Laboratory manual", Government of Canada, Dep. of Environment.
- [14] Darban, A.K., Foriero, A., Yong, R.N., (2000). "Concentration effects of EDTA and Chloride on the retention of trace metals in clays". *J. Engng. Geology*, 57, 81-94.
- [15] Abumaizar, R.J., Smith, E.H., (1999). "Heavy metal contaminants removal by soil washing". *J. Hazardous Materials*, 71-86.
- [16] Finžgar, N., Leštan, D., (2007), "Multi-step leaching of Pb and Zn contaminated soils with EDTA", *Chemosphere*", Vol. 66, pp.824–832.
- [17] Kedziorek, M.A., Dupuy, A., Bourg, A.C.M., Compere, F., (1998). "Leaching of Cd and Pb from polluted soil during the percolation of EDTA: laboratory column experiments modeled with a non-equilibrium solubilization step". *Environ. Sci. Technol.* 32, 1609–1614.
- evaluation of NTA and EDTA for extractive decontamination of Pb-polluted soils. *Pennsylvania: Water, Air and Soil Pollution*", Agricultural Engineering Department, 361-364.
- [7] Amrate, S., Akretche, D.E., Innocent, C., Seta, P., (2005). "Removal of Pb from a calcareous soil during EDTA-enhanced electrokinetic extraction". *Science of the Total Environment*, 349, 56-66.
- [8] Wong, J.S., Hicks, R.E., Probst, R.E., (1997). "EDTA-enhanced electro remediation of metal contaminated soils". *J. Hazard Mater*, 55, 61-80.
- [9] Mohamed, A.M.O, Trasente. D., (1996). "Evaluation of EDTA use for metal removal from naturally contaminated geo-material". 49th Canadian Geotechnical Conference, Frontier in Geo-techninology. St. John's Newfoundland. September, 23-25.
- [10] Heil, D.M., Samani, A., Hanson, T., Rudd, B., (1998). "Remediation of lead contaminated soil by EDTA. I. Batch and column studies". *Water Air Soil Pollut*, 113, 77-95.
- [11] U.S. EPA.; (1983). *Process Design Manual: Land Application of Municipal Sludge*, Municipal Environmental Research Laboratory EPA-625/1-83-016.

Application of EDTA for Remediation of Pb Contaminated Bentonite by the Use of Soil Washing Method

V.R. Ouhadi^{1*}, A. H. Omid², A.R. Goodarzi³

1- Professor of Civil Engineering, Faculty of Engineering, Bu-Ali Sina University, Hamedan

2- M.Sc., Student of Civil Engineering, Faculty of Eng., Bu-Ali Sina University, Hamedan

3-Ph.D. Student, Faculty of Engineering, Bu-Ali Sina University, Hamedan

vahidouhadi@yahoo.ca

Abstract:

The remediation of heavy metal contaminated soils is one of the known challenges of researches in many industrial countries. The use of EDTA ($\text{Na}_2\text{EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) is one of the common soil-washing methods. In spite of several research conducted on this subject, the optimization of the use of EDTA for heavy metal removal from contaminated soils, specifically soils with relatively high surface area, are not well addressed in the literature. The main objective of this research is to evaluate the optimization of the use of EDTA in remediation of Pb-contaminated bentonite. To achieve the above mentioned objective, bentonite samples were laboratory contaminated with different concentrations of lead nitrate. Lead nitrate at concentrations of 0.001, 0.005, 0.01, 0.5 and 0.7 mol/l (1, 5, 10, 50 and 70 cmol/kg-soil) was used to laboratory contaminate bentonite. After drying the contaminated samples, they were exposed to different concentrations of EDTA. EDTA at concentrations of 0.001, 0.005, 0.01, 0.05, and 0.1 mol/l (1, 5, 10, 50, and 100 cmol/kg-soil) was used in 1:10 soil:electrolyte ratio in accordance to EPA. For sample preparation, 20 ml of EDTA at the required concentration was added to 2 grams of a dried contaminated bentonite. Samples were shaken for 2 hours on a horizontal shaker. Then, they were kept for 96 hours to reach equilibrium. In these 96 hours of equilibrium, soil samples in centrifuge tubes were shaken 2 hours in each 24 hours. Finally, samples were centrifuged with 4000 rpm to separate the solid and electrolyte. Then, the efficiency of Pb removal from samples was measured by analyzing the electrolyte. It should be emphasized that to prevent precipitation of lead ions in electrolyte, nitric acid was added to electrolyte to keep the pH less than 2.

The achieved results show that the quantity of removed Pb ions by the application of EDTA is relatively equal to the concentration of applied EDTA. In other words, as the $1 \leq \frac{\text{EDTA}}{\text{Pb}}$, the quantity

of lead removal by EDTA is equal to EDTA concentration. This quantity of lead removal is neither a function of lead concentration nor to the number of soil washing by EDTA. In addition, since the quantity of removed Pb is only a function of EDTA/Pb ratio, therefore such a removal is not dependent to the pH variations caused by different concentrations of Pb or EDTA. This approves that the high buffering capacity of bentonite in comparison to other variables of environment has the minimum impact on the interaction process of EDTA and heavy metal contaminated bentonite.

Keywords: Bentonite, EDTA, Pb, Soil remediation.