



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

## بررسی کارایی فرایند الکتروکینتیک در بازیابی مس از باطله‌های معدن

محمدجواد ذوقی<sup>۱</sup>، محمدمین رسولی<sup>۱</sup>، بهنوش خطائی<sup>۲</sup>، محمدرضا دوستی<sup>۱</sup>

۱- گروه مهندسی عمران، دانشکده مهندسی، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران  
۲- گروه مهندسی عمران، دانشکده مهندسی علوم زمین، دانشگاه صنعتی اراک، اراک، ایران

### چکیده

### اطلاعات مقاله:

زمینه و هدف: اگرچه معدن کاری از فعالیت‌های مهم اقتصادی در سراسر جهان است، به علت بهره‌برداری ضعیف فرایندها و دفع نادرست باطله‌های معدنی باعث انتشار آلودگی‌های مختلف به خصوص فلزات سنگین در خاک می‌شود. تکنیک‌های مختلفی جهت تصفیه خاک و استخراج فلزات سنگین به کار گرفته شده‌اند. از جمله روش الکتروکینتیک که در خاک‌های ریزدانه بسیار موثر است. لذا در تحقیق حاضر از فرایند الکتروکینتیک جهت استخراج مس از باطله‌های معدنی در بیرجند استفاده شد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۱/۲۶  
تاریخ ویرایش: ۱۴۰۲/۰۴/۱۴  
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۴/۲۰  
تاریخ انتشار: ۱۴۰۲/۰۶/۲۶

**روش بررسی:** در این پژوهش، از راکتوری به طول ۲۴ cm از جنس PVC استفاده شد. زمان ماند ۴، ۶ و ۲ روز و ولتاژ ۱ V/cm در نظر گرفته شد. الکترودهای گرافیتی انتخاب و دو محلول الکترولیت اسیدنیتریک و اسیدسیتریک جهت استخراج مس بررسی شد. سپس، جهت کنترل pH و بهبود فرایند استخراج، قطبیت الکترودها به طور متناوب تغییر یافت.

**واژگان کلیدی:** الکتروکینتیک، فلزات سنگین، مس، آلودگی خاک، باطله‌های معدنی

**یافته‌ها:** در راکتورهای مورد آزمایش، بالاترین راندمان حذف (۵۴ درصد) در حالتی بدست آمد که در آند و کاتد به ترتیب از اسید سیتریک ۰/۱ M و آب مقطر، در مدت زمان ۶ روز استفاده شد. در ادامه، با تعویض قطبیت ۲۴ ساعته، راندمان حذف مس به حدود ۶۰ درصد افزایش یافت. **نتیجه‌گیری:** کاربرد اسید سیتریک در آند، باعث حذف بیشتر مس شده و تأثیربخشی بیشتری نسبت به اسید نیتریک داشته‌است. به‌علاوه، با تعویض متناوب قطبیت و حفظ pH خاک در محدوده خنثی، شرایط برای انحلال بیشتر فلز و کاهش ته‌نشینی آن در خاک مهیا گردید. در نتیجه میزان انتقال آن به خارج از محدوده تصفیه و راندمان حذف آن از محیط خاک افزایش یافت.

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:

b.khataei@arakut.ac.ir

Please cite this article as: Zoqi MJ, Rasooli MA, Khataei B, Doosti MR. Efficiency of the electrokinetic process in copper recovery from the waste of the mine. Iranian Journal of Health and Environment. 2023;16(2):273-86.

## مقدمه

در جامعه امروز، رشد جمعیت و انقلاب صنعتی باعث تولید و انتشار آلودگی‌های گوناگون در محیط خاک و به خطر افتادن سلامت بشر شده است (۱). فلزات سنگین یکی از مهم‌ترین منابع آلوده‌کننده خاک است، به طوری که ۳۵ درصد از کل آلودگی خاک‌ها را شامل می‌شود (۲). این آلاینده، از طریق گیاهان وارد بدن انسان شده (۳) و از آنجاکه خاصیت تجمعی دارند، با افزایش مقدار آنها در خاک، وارد زنجیره غذایی انسان شده و سلامت انسان را به مخاطره می‌اندازد (۴). بدین منظور روش‌های مختلفی برای حذف آنها از خاک به کار گرفته شده‌اند. البته اکثر این روش‌ها برای خاک‌های درشت‌دانه عملکرد بهتری داشته و برای خاک‌های ریزدانه نامناسب هستند؛ چون یا قابلیت بهره‌برداری نداشته یا غیر اقتصادی هستند. در این بین، فرایند الکتروکینتیک قابلیت خوبی در خاک‌های ریزدانه دارد (۵، ۶). از این فرایند جهت رفع آلودگی انواع آلاینده‌ها از جمله فلزات سنگین استفاده می‌شود (۷). در فرایند الکتروکینتیک، با قرار دادن الکترودها در داخل خاک و اتصال جریان الکتریکی مستقیم به آنها، آلاینده‌ها حرکت کرده و فرایند پاکسازی انجام می‌شود. این روش در پاکسازی خاک‌های دارای رس و سیلت مؤثرتر واقع می‌شود (۸). روش الکتروکینتیک یک فرایند مقبول و پرکاربرد در پاکسازی خاک‌های آلوده به فلزات سنگین است. فناوری‌های مختلف جهت بهبود راندمان حذف فلزات از خاک با روش الکتروشیمیایی تنها یا به صورت ترکیب با دیگر روش‌های تصفیه، به طور موثر ایجاد شده‌اند. اجزای کاربردی در سیستم الکتروکینتیک، مانند منبع تامین کننده میدان الکتریکی، جاگذاری الکترودها برای تولید میدان الکتریکی، الکترولیت‌ها و دیگر مواد واکنشی حائز اهمیت هستند (۹). آلاینده‌های خاک می‌توانند به ذرات خاک جذب شوند؛ با مواد آلی ترکیب شوند؛ به صورت رسوبات جامد باشند؛ و یا در آب‌های زیرزمینی به صورت محلول باشند (۱۰). در واقع، آلاینده‌های مختلف در خاک به سه حالت رسوب، محلول و

جذبی وجود دارند. در این میان، فقط آلاینده‌های قابل حل، توانایی حرکت و انتقال را داشته و با فرایند الکتروکینتیک استخراج می‌شوند. اگر خاک اسیدی شود، می‌توان آلاینده‌ها را به صورت محلول در آورد و آنها را استخراج کرد. از سوی دیگر، اعمال میدان الکتریکی به خاک، سبب فعل و انفعالاتی در آن می‌شود (۱۱). تولید اسید در آند، رسوبات فلزی را حل می‌کند. درحالی‌که با تولید کلیا در کاتد، کاتیون‌های فلزی ترسیب می‌شوند. در این حالت فلزات حل شده به صورت هیدروکسیدهای فلزی، غیر قابل حل می‌شوند. در نتیجه، نفوذپذیری و جریان الکتریکی از طریق رسوب هیدروکسیدها در مجاورت کاتد، کم می‌شود (۱۲). برای جلوگیری از تولید رسوبات فلزی، نیاز است که pH در محدوده‌ای که آلاینده‌ها برای استخراج نیاز دارند، کنترل شود. با توجه به واکنش‌های کاهش و اکسایش و تولید محیط قلیایی و اسیدی، کنترل pH امری مهم به شمار می‌آید. روش‌های گوناگونی از جمله کاربرد غشای تبادل یونی و اصلاح شرایط الکترولیت، جهت کنترل pH وجود دارند (۱۳). بدین منظور، مواد شیمیایی مانند نیتریک‌اسید، سیتریک‌اسید، EDTA، غشای انتخابی (۱۴) و راهکارهایی مانند استفاده از آندهای نزدیک شونده (۱۵) تغییر قطبیت (۱۶-۱۸) کاربرد دارند. موارد فوق جهت کنترل اثرات منفی جبهه بازی در فرایند الکتروکینتیک کاربرد دارند.

Rosa و همکاران (۲۰۱۷) فرایند الکتروکینتیک را برای حذف فلزات سنگین بررسی کردند. محلول‌های الکترولیت را هیدروکلریک‌اسید، سیتریک‌اسید، آب، EDTA و سدیم هیدروکسید انتخاب نمودند. غلظت اسید در این موارد ۰/۸ M تحت جریان ۸۰۰ mA و زمان ۶ h بود. آنها به این نتیجه رسیدند که سیتریک‌اسید در حذف As و هیدروکلریک‌اسید در حذف Fe و Mn کارایی بهتری داشته است (۱۹). در مطالعه Tang و همکاران در سال ۲۰۱۸، فرایند الکتروکینتیک برای پاکسازی فلزات سنگین

همکاران (۲۰۲۱) نیز از اسید سیتریک و EDTA جهت بهبود انحلال فلزات سنگین و حذف الکتروکینتیک استفاده نموده و به اثربخشی بهتر اسید سیتریک در حلالیت فلزات و انتقال آنها به خارج از خاک رسیدند (۲۵). درحالی که در تحقیقی دیگر، از اسید استیک رقیق شده برای خنثی‌سازی محیط قلیایی و از EDTA در واجذبی فلزات سنگین از سطح خاک رسی استفاده شد. بدین ترتیب، حذف بیشتر Cd و Ni نسبت به Fe صورت گرفت (۲۶).

با توجه به مطالعات انجام شده درخصوص حذف آلاینده‌های مختلف تحت شرایط متفاوت روش تصفیه الکتروکینتیک، در این پژوهش پس از بررسی نوع و میزان آلاینده (فلز سنگین) و نیز ویژگی‌های باطله‌های معدن (از نظر دانه‌بندی و خصوصیات خاک)، از این فرایند جهت استخراج فلز مس استفاده شد. کاربرد الکترولیت‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت؛ سپس با توجه به محدودیت‌های روش الکتروکینتیک در سایر تحقیقات، روش تعویض متناوب قطبیت جهت بهبود فرایند تصفیه و افزایش کارایی آن در باطله‌های معدن حاوی فلز، ارزیابی گردید.

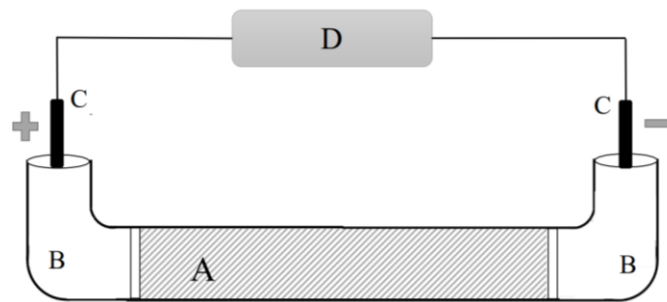
### مواد و روش‌ها

– راکتور و مواد مورد استفاده

برای راکتور مورد استفاده در این پژوهش، از لوله‌هایی به طول و قطر به ترتیب ۲۴ cm و ۵ و از جنس PVC استفاده شد. بین محلول الکترولیت و خاک، فیلترهایی از جنس الیاف شیشه بافته شده، در نظر گرفته شد. محلول الکترولیت نیز در دو انتهای لوله به کمک اتصال زانویی قرار گرفت. الکترودها از جنس گرافیت انتخاب شدند. سیتریک‌اسید ۹۹ درصد و نیتریک‌اسید ۶۵ درصد، تهیه گردید. شماتیک راکتور مورد استفاده در شکل ۱ نشان داده شده است.

پسماند تصفیه‌خانه بررسی گردید. در این مطالعه با انتخاب الکترودهای گرافیتی و زمان‌های ماند ۲، ۴، ۶ و ۸ روز، راندمان‌های قابل قبولی در حذف انواع فلزات از جمله Cu، Pb، Cr، Hg، Mn، Zn، Fe و Ni حاصل شد (۲۰). در تحقیق Peppicelli و همکاران (۲۰۱۸)، از روش الکتروکینتیک جهت انتقال و حذف Pb و Zn از دو نوع زائادات (باطله معدن و گرد و غبار کوره متالورژی) استفاده شد. آنها در حین فرایند الکتروکینتیک و پس از آن، از استخراج‌های متوالی انتخابی بهره گرفتند. نتایج نشان داد که الکتروکینتیک باعث تغییر در گونه‌سازی ژئوشیمیایی فلزات شده که به تغییرات pH و افزایش پتانسیل اکسایش کاهش (ناشی از اعمال میدان الکتریکی) برمی‌گردد (۲۱).

Karaca و همکاران (۲۰۱۹) روش الکتروکینتیک را جهت حذف فلزات مختلف (Fe، Al، As) از سایت معدنی در ترکیه به کار گرفتند. آنها دریافتند که این روش در حذف Al و Mn از رسوبات سایت موثرتر بوده است. به علاوه، فلزات سمی با روش الکتروکینتیک همراه با کاربرد عوامل تسهیل کننده، خنثی‌سازی محیط قلیایی کاند و افزایش زمان تصفیه قابل حذف بودند (۲۲). در تحقیق Ayyanar و همکار (۲۰۲۰) از EDTA جهت بهبود فرایند الکتروکینتیک در حذف فلزات سنگین از رسوبات استفاده نمودند. آنها با تمرکز بر استخراج و استفاده مجدد EDTA به نتایج مطلوبی در حذف فلزات سنگین و نیز کاهش خطرات اکولوژیکی دست یافتند (۲۳). طی مطالعه Asadollahfardi و همکاران (۲۰۲۱) کاربرد الکتروکینتیک در حذف سرب و روی از زائادات واقعی معدن امکان‌سنجی گردید. بدین منظور آزمایش‌ها طی ۹ روز و تحت گرادیان ولتاژ ۲ V/cm و افزودن عوامل کی‌لیت کننده بررسی شد. آنها دریافتند که افزایش غلظت اسید استیک برای حذف هر دو فلز مناسب بوده است. درحالی که پیش تصفیه به همراه بهبود کاتولیت، تاثیر قابل توجهی در افزایش راندمان حذف نداشته است (۲۴). Cameselle و



شکل ۱- شماتیک راکتور مورد استفاده (A: محیط آلوده؛ B: مخزن الکترولیت؛ C: الکتروود؛ D: منبع تغذیه)

#### روش‌های اندازه‌گیری

برای تعیین pH، میزان رطوبت نمونه و هدایت الکتریکی آن به ترتیب از استانداردهای ASTM D4972، ASTM D4643 و ISO 11265 استفاده گردید. به علاوه، از استاندارد ASTM D422-63 و از چگالی سنج H151 جهت آزمایش هیدرومتری و بدست آوردن دانه‌بندی نمونه استفاده شد. مطابق با سیستم طبقه‌بندی آشتو نمونه خاک مورد نظر، در گروه لای و رس قرار دارد. جهت سنجش غلظت فلزات سنگین مس، آهن و روی در راکتور مورد نظر، نیاز به هضم اسیدی نمونه‌هاست؛ برای این کار پس از خشک شدن نمونه‌ها در آون و در دمای  $70^{\circ}\text{C}$ ، نمونه از الک  $0.063\text{ mm}$  عبور داده شد و  $1\text{ g}$  از آن درون ارلن ریخته شد.  $12\text{ mL}$  کلریدریک اسید و  $4\text{ mL}$  نیتریک اسید به درون ارلن ریخته تا عمل هضم آغاز شود. ارلن درون حمام شن در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  قرار گرفت. بعد از گذشت  $7\text{ h}$ ، محلولی شیری رنگ به وجود می‌آید. در صورتی که قبل از گذشت مدت زمان  $7\text{ h}$ ، اسید تبخیر شده یا اینکه نمونه خشک شود،  $4\text{ mL}$  از ترکیب اسیدهای فوق به نمونه افزوده می‌شود. بعد از گذشت  $7\text{ h}$ ،  $4\text{ mL}$  پرکلریک به محلول اضافه می‌گردد؛ به طوری که اگر  $3\text{ mL}$  از اسید پرکلریک باقی ماند، نمونه را از درون حمام شن برداشته و با آب مقطر حجم آن به  $50\text{ mL}$  رسانده می‌شود. سپس، نمونه فیلتر شده و به ظروف مخصوص انتقال داده می‌شود. در نهایت

جهت خواندن غلظت فلزات سنگین، نمونه‌ها به دستگاه جذب اتمی منتقل می‌شود. در این تحقیق از دستگاه جذب اتمی استفاده گردید.

#### مشخصات باطله‌های معدن

در این تحقیق نمونه مورد نظر واقعی و از باطله‌های معدنی در بیرجند بوده است. این معدن به شماره ۲۸۰۰۰۲۹۲، در  $180$  کیلومتری جنوب-غرب بیرجند و در شمال کویر لوت (طول و عرض جغرافیایی به ترتیب  $58^{\circ} 55' 15''$  و  $31^{\circ} 49' 43''$ ) و در ارتفاع  $1450\text{ m}$  از سطح آب‌های آزاد واقع شده است. این منطقه دارای آب و هوای گرم و خشک بوده و دمای آن در تابستان به بیش از  $40^{\circ}\text{C}$  و در زمستان به  $10^{\circ}\text{C}$  می‌رسد. قدمت این معدن به  $400$  سال پیش برمی‌گردد؛ اما به صورت رسمی در سال  $1348$  شروع به فعالیت کرد و تأسیسات معدن تا سال  $1354$  ساخته شد. با توجه به اینکه کانسار مس معدن به صورت رگه‌ای با شیب تقریباً قائم است، استخراج آن به صورت زیرزمینی و از دسته روش‌های خود نگهدار و روش انبارهای صورت می‌گیرد. گشایش اصلی معدن توسط چاه و در یک مورد به صورت گزنگ (چاه مایل) است. تهویه چاه‌های معدن به کمک هواکش‌های قوی و به صورت مکشی انجام می‌شود. بعد از نمونه‌گیری و میانگین‌گیری از آنالیزهای متعدد در دستگاه جذب اتمی، غلظت مس در نمونه معادل  $1442\text{ mg/kg}$  مشخص شد. مشخصات خاک مورد استفاده مطابق جدول ۱ است.

جدول ۱- مشخصات خاک مورد استفاده

ردیف	پارامتر	مقدار
۱	غلظت مس	۱۴۴۲ (mg/kg)
۲	غلظت آهن	۴۳۷۰۰ (mg/kg)
۳	غلظت روی	۱۴۰۹ (mg/kg)
۴	غلظت سرب	۱۰۲۹ (mg/kg)
۵	غلظت کبالت	۵/۵ (mg/kg)
۶	مقدار رطوبت اولیه	۲۹ درصد
۷	دانه بندی خاک	لای و رس
۸	pH اولیه خاک	۶/۷۰

\_آزمایش‌ها

براساس مطالعه تحقیقات گذشته و انجام آزمایش‌های اولیه، زمان ماند ۲، ۴ و ۶ روز و ولتاژ اعمالی ۱ V/cm در نظر گرفته شد و آزمایشات به صورت تک فاکتوریل (مطابق جدول ۲) طراحی گردید.

جدول ۲- آزمایشات مورد بررسی

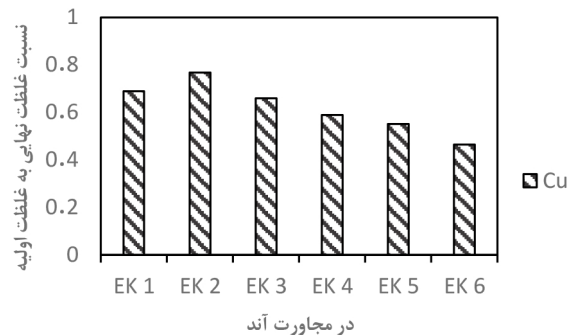
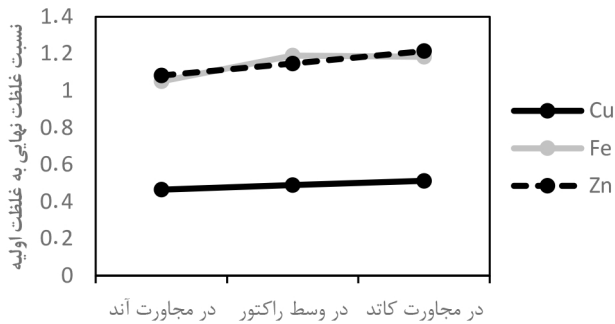
ردیف	شماره آزمایش	محلول آند	محلول کاتد	ولتاژ (V/cm)	زمان (روز)
۱	EK1	اسید نیتریک ۰/۱ M	آب مقطر	۱	۲
۲	EK2	اسید سیتریک ۰/۱ M	آب مقطر	۱	۲
۳	EK3	اسید نیتریک ۰/۱ M	آب مقطر	۱	۴
۴	EK4	اسید سیتریک ۰/۱ M	آب مقطر	۱	۴
۵	EK5	اسید نیتریک ۰/۱ M	آب مقطر	۱	۶
۶	EK6	اسید سیتریک ۰/۱ M	آب مقطر	۱	۶

یافته‌ها

\_تغییرات غلظت فلزات

روز، کاتولیت مورد استفاده آب مقطر و آنولیت مورد استفاده اسیدسیتریک ۰/۱ M، بیشترین راندمان حذف برابر با ۵۴ درصد حاصل شد. در این راکتور علاوه بر غلظت فلز مس، غلظت فلزات آهن و روی در آند، وسط راکتور و در مجاورت کاتد نیز تعیین شد و در نمودار ۱-ب قابل مشاهده است.

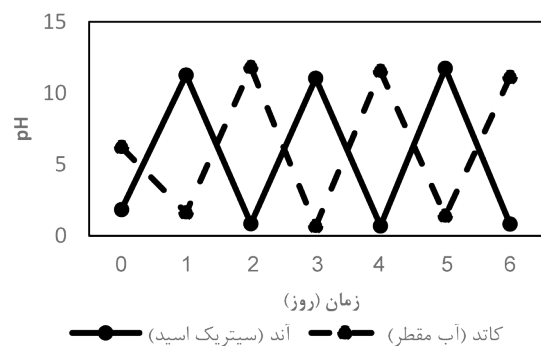
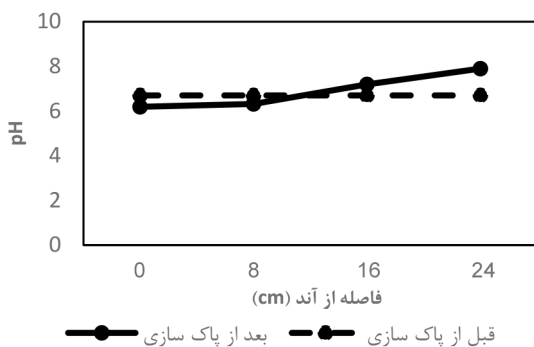
پس از انجام آزمایش‌های طراحی شده و بررسی نتایج حذف مس (نمودار ۱-الف)، حالت بهینه با هدف بیشترین راندمان حذف فلز مس تعیین شد. در راکتور EK6 با مدت زمان ۶



**نمودار ۱- (الف) غلظت فلز سنگین مس در راکتورها؛ (ب) غلظت فلزات مس، آهن و روی در حالت بهینه (راکتور EK6)**

مخزن کاتد، pH اولیه در این مخزن، در محدوده خنثی است. همچنین به دلیل استفاده از سیتریک اسید در مخزن آند، pH اولیه در این مخزن به حدود ۲ رسید. تغییرات pH خاک در طول راکتور EK6 در حالت تعویض قطبیت بر حسب زمان ۶ روز در نمودار ۲-ب قابل مشاهده است. همان طور که مشاهده می شود بعد از انجام فرایند الکتروکینتیک، pH خاک در طول راکتور ثابت نمانده و تغییر کرده است؛ اما نسبت به حالت بدون تعویض قطبیت تغییرات آن کم و در گستره ای بین ۶ تا ۸ بوده است.

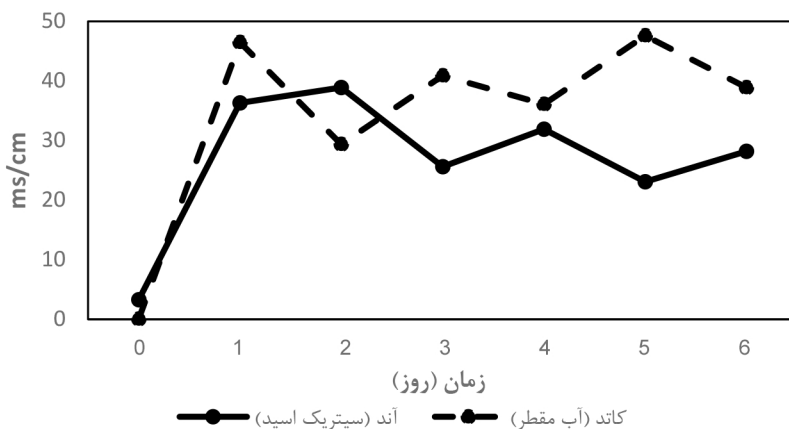
تغییرات pH در راکتور بهینه در حالت تعویض قطبیت همان طور که گفته شد یکی از معایب فرایند الکتروکینتیک تغییر شدید pH حین پاکسازی خاک است. به وسیله تعویض قطبها در دوره زمانی مشخص می توان pH مخازن را تا حدودی کنترل کرد. مطابق نمودار ۲-الف، با تعویض قطبیت ۲۴ ساعته، pH مخازن در هر روز نسبت به روز قبل در حال تغییر است و میانگین pH در مخزن آند ۶/۰۷ و میانگین pH در مخزن کاتد ۶/۳۵ شد؛ با تعویض قطبیت pH مخازن کنترل گردید و به مقدار ثابتی رسید. به دلیل استفاده از آب مقطر در



**نمودار ۲- (الف) تغییرات pH مخازن؛ (ب) تغییرات pH خاک؛ در راکتور EK6 با تعویض قطبیت**

تغییرات هدایت الکتریکی مخازن، تقریباً ثابت بوده و تغییر محسوسی مشاهده نشد. به دلیل استفاده از آب مقطر در مخزن کاتد، EC در این مخزن، از نزدیکی صفر شروع شده و ادامه می‌یابد. همچنین به دلیل استفاده از سیتریک‌اسید در مخزن آند، EC اولیه در این مخزن نزدیک به ۴ است.

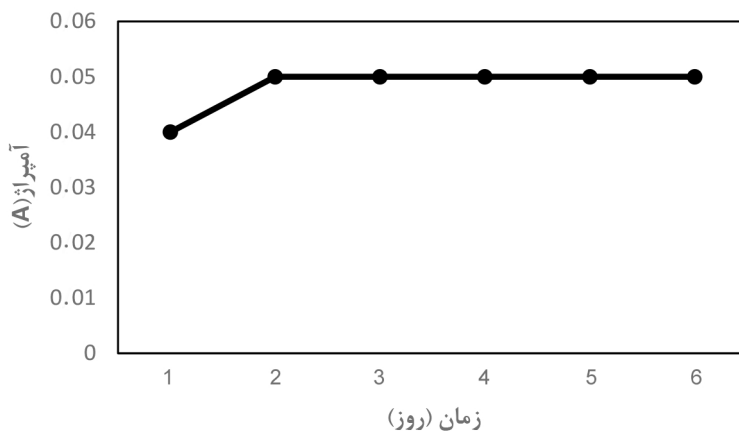
تغییرات EC در دو مخزن در راکتور بهینه در حالت تعویض قطبیت مطابق نمودار ۳ به دلیل تعویض قطب‌های مخازن، نوساناتی در هدایت الکتریکی (EC) (Electrical Conductivity)، در هر دو مخزن کاتد و آند مشاهده شد. به طور کلی میانگین



نمودار ۳- تغییرات EC خاک در دو مخزن در راکتور EK6 در حالت تعویض قطبیت

تغییرات هدایت الکتریکی در هر دو مخزن تقریباً یکسان بوده و در کل میانگین نمودار به خط ثابتی میل می‌کند. بنابراین با ثابت ماندن هدایت الکتریکی، تغییرات شدت جریان نمونه نیز خط ثابتی را طی می‌کند. به همین دلیل ثابت شدن آمپراژ دور از انتظار نیست.

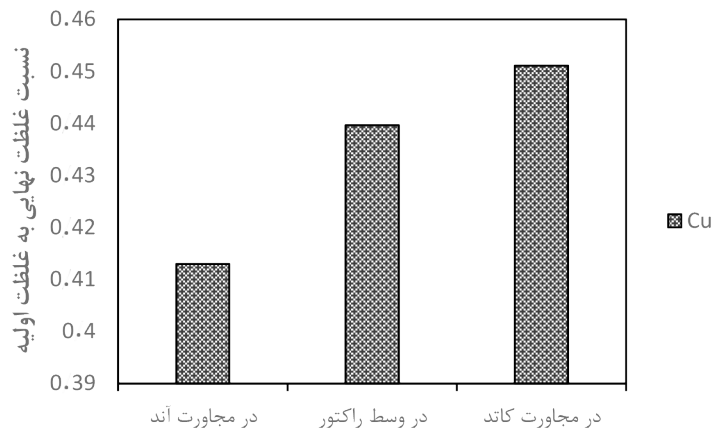
تغییرات شدت جریان در راکتور بهینه در حالت تعویض قطبیت مطابق نمودار ۴، آمپراژ از ابتدای آزمایش تا روز دوم روند صعودی داشته و در روز دوم تا انتهای آزمایش به مقدار ثابتی میل می‌کند. همان‌طور که در قسمت قبل گفته شد، میانگین



نمودار ۴- تغییرات شدت جریان در راکتور EK6 در حالت تعویض قطبیت

قطبیت قابل ملاحظه است. همان‌طور که مشاهده می‌شود غلظت فلز سنگین مس در مجاورت مخزن آند و در وسط راکتور و در مجاورت مخزن کاتد تعیین شد که به ترتیب راندمان‌های پاکسازی ۵۹، ۵۶ و ۵۵ درصد بدست آمد. در نتیجه در فرایند تعویض قطبیت نسبت به حالت عادی (حالت بهینه) عملکرد بهتری داشته و راندمان حذف بالاتری حاصل شد.

غلظت فلز مس در راکتور بهینه در حالت تعویض قطبیت در ابتدا فرایند الکتروکینتیک در ۶ راکتور انجام شد؛ سپس بهینه‌ترین حالت انتخاب شد. راکتور بهینه مجدد آماده سازی و فرایند تعویض قطبیت روی آن انجام شد؛ سپس نمونه مورد نظر جهت تعیین غلظت فلز سنگین مس، هضم اسیدی شد و در دستگاه جذب اتمی قرار گرفت. در نمودار ۵ نسبت غلظت نهایی به غلظت اولیه فلز مس در حالت تعویض



نمودار ۵- غلظت فلز مس در راکتور EK6 در حالت تعویض قطبیت

راندمان پاکسازی فلز مس در مجاورت مخزن آند، در وسط راکتور و در مجاورت مخزن کاتد به ترتیب ۵۴، ۵۱ و ۴۹ درصد حاصل شد. در اثر فرایندهای الکترواسمز و مهاجرت الکتریکی، فلزات سنگینی که دارای بار مثبت هستند به طرف مخزن کاتد پیش می‌روند. یون‌های هیدروکسیدی که در مخزن کاتد وجود دارند، هیدروکسیدهای فلزی را به وجود می‌آورند. به همین علت فلزات در مجاورت مخزن کاتد تجمع می‌کنند. یکی دیگر از دلایل تجمع فلزات در مجاورت کاتد این است که به علت واکنش‌های هیدرولیز محیط بازی در راکتور نفوذ پیدا می‌کند. طبق نمودار ۱-ب، بیشترین تجمع فلز روی در مجاورت الکتروکاتد و بیشترین تجمع فلز آهن در وسط راکتور و در مجاورت الکتروکاتد اتفاق افتاده است. در حالی‌که، حداکثر راندمان

## بحث

بدون تعویض قطبیت

تغییرات pH باعث ایجاد محیط اسیدی و بازی در طول خاک می‌شود. بدین صورت که در محیط اسیدی تحرک کمپلکس‌های فلزی را افزایش داده و در محیط بازی منجر به ترسیب گونه‌های فلزی می‌شود. محیط اسیدی تشکیل شده در مخزن آند باعث تحرک فلزات سنگین در راکتور مورد نظر می‌شود. مهاجرت یونی یا مهاجرت الکتریکی و الکترواسمز فرایندهایی هستند که در تحرک فلزات سنگین درون راکتور نقش اساسی دارند. در نتیجه این فرایندها از pH راکتور کاسته شده و امکان پاکسازی فلزات سنگین از جمله مس فراهم گردید. همان‌طور که در نمودار ۱-ب مشاهده می‌شود،



به‌علاوه، با قلیایی شدن محیط در اطراف کاتد، پدیده سیمانی شدن خاک ممکن است رخ دهد. در این حالت، با تشکیل جبهه‌های اسیدی و بازی در مجاورت آند و کاتد، pH در مخازن آنولیت و کاتولیت به ترتیب از ۳ تا ۱۲ متغیر است. در حالی که، با اعمال تعویض قطبیت میزان pH تغییرات متناوبی داشته است (نمودار ۲-الف). در رابطه با pH خاک در حین اعمال تعویض قطبیت تغییرات در محدوده ۶ تا ۸ قابل گزارش است (نمودار ۲-ب) که علت آن را می‌توان تغییر متناوب جهت جریان الکترواسمز و به دنبال آن تغییر جهت حرکت جبهه‌های اسیدی و بازی در فواصل زمانی معین بیان نمود. مشابه این روند در سایر تحقیقات از جمله Li و همکاران در سال‌های ۲۰۱۲ (۳۱) و ۲۰۱۶ (۳۲) و نیز مطالعه Mokhtarani و همکاران در سال ۲۰۱۹ (۳۳) گزارش شده است.

تغییرات EC و شدت جریان در راکتور بهینه در حالت تعویض قطبیت

شدت جریان الکتریکی رابطه مستقیمی با مهاجرت الکتریکی دارد؛ بدین صورت که با افزایش شدت جریان الکتریکی، آلاینده‌های فلزی بیشتری انتقال می‌یابند. از سوی دیگر، بار منفی اضافی روی سطح خاک، باعث جذب و تجمع کاتیون‌های اضافی روی این سطح می‌شود. با وجود میدان الکتریکی، کاتیون‌های موجود در نزدیک سطح خاک، به طرف کاتد حرکت می‌کنند. تعدادی بار مثبت اضافی روی سطح باردار خاک وجود دارد. حرکت این بارهای اضافی به سمت قطب منفی، سبب حرکت آب به سمت قطب منفی در اثر نیروی اصطکاک با این ذرات می‌شود. جابجایی این کاتیون‌ها، جریانی در همان جهت به صورت جریان الکترواسمز ایجاد می‌کند که متاثر از گرادیان ولتاژ است. بنابراین جریان الکتریکی پارامتری تاثیرگذار در مکانیسم‌های مهاجرت الکتریکی و جریان الکترواسمزی است. در حالت عادی مخزن آند به قطب مثبت و مخزن کاتد به قطب منفی متصل می‌شود. اما در حالت تعویض قطبیت جای قطب‌ها در مدت زمان مشخص، عوض می‌شود. بدین ترتیب با تعویض متناوب قطبیت، مقدار EC تغییرات نوسانی حول

پاکسازی مس، به دلیل اسیدی بودن محیط، در مجاورت آند رخ داده است. در مطالعات Comeselle و همکار در سال ۲۰۱۶ (۲۷) و Villen-Guzman و همکاران در سال ۲۰۱۵ (۲۸) نیز این تغییرات پس از انجام فرایند ملاحظه شد.

\_ با تعویض قطبیت

یکی از محدودیت‌های روش الکتروکینتیک، تغییر شدید pH حین پاکسازی خاک آلوده است. در صورت اعمال جریان ثابت به نمونه مورد نظر، در اطراف مخزن آند محیط اسیدی و در اطراف مخزن کاتد محیط بازی شکل می‌گیرد. تشکیل جبهه‌های اسیدی و بازی اثرات نامطلوبی بر خصوصیات خاک از جمله pH، انحلال و یا ترسیب آلاینده‌های موجود در خاک دارد. با افزایش pH در مخزن کاتد، فلزات در این مخزن رسوب کرده و از راندمان حذف کاسته می‌شود (۲۹). فرایند تعویض قطبیت یکی از روش‌های بهبود فرایند الکتروکینتیک است که با جابجایی قطب‌ها در زمان مشخص و معین، با ثابت نگه داشتن pH و تغییر جریان، می‌توان به راندمان مطلوبی دست یافت. به علاوه، با تقویت جبهه اسیدی محیط پیرامون کاتد با توسعه فرایند الکترولیز و کمک به افزایش غلظت یون‌های  $H^+$  درون خاک، در استخراج فلزات سنگین از خاک‌های ریزدانه موثر است (۳۰). بنابراین تعویض متناوب قطبیت راندمان فرایند الکتروکینتیک را افزایش می‌دهد.

تغییرات pH در راکتور بهینه در حالت تعویض قطبیت

در آزمایش‌های بدون تعویض قطبیت، یون‌های هیدروکسید و هیدروژن به ترتیب در قطب‌های کاتد و آند تولید می‌شوند؛ با حرکت این یون‌ها در طول نمونه آلوده تحت مکانیسم مهاجرت الکتریکی، pH در طول راکتور تغییر می‌کند. بدین صورت که pH در مجاورت آند کاهش و در مجاورت کاتد افزایش خواهد یافت. این پدیده متاثر از واکنش الکترولیز است و منجر به تشکیل رسوب فلز در مجاورت کاتد و نیز واجد یون‌ها در مجاورت آند می‌شود. به عبارت دیگر، در فرایند الکتروکینتیک بدون تعویض قطبیت، pH در آند به شدت کاهش می‌یابد که باعث کاهش حرکت آب منفذی و جریان الکترواسمز می‌شود.

گونه‌ای که با تشکیل یون‌های  $H^+$  از اکسیداسیون آب، جبهه بازی را در محل ترسیب فلز خنثی کرده و شرایط مطلوب انحلال آن را فراهم می‌کند (۳۷).

### نتیجه‌گیری

در این تحقیق فرایند الکتروکینتیک با تعویض متناوب قطبیت جهت پاکسازی باطله‌های معدن و استخراج فلز سنگین از آن بررسی گردید. طبق نتایج، آزمایش ۶ روزه با کاربرد اسید سیتریک  $0.1 M$  به عنوان الکترولیت با بالاترین راندمان حذف به عنوان حالت بهینه در نظر گرفته شد. سپس با تعویض ۲۴ ساعته قطبیت الکترودها، راندمان حذف مس افزایش یافت؛ که مؤید کنترل جابجایی متناوب جبهه‌های اسیدی و بازی و حفظ pH در محدوده خنثی است. چراکه در این حالت از ترسیب فلز در خاک جلوگیری شده و مقدار فلز بیشتری به صورت محلول به خارج از خاک هدایت شده است. طبق نتایج ارائه شده، می‌توان روش تصفیه الکتروکینتیک را برای پاکسازی باطله‌های معدنی از فلزات مورد بررسی، موثر دانست. ضمن اینکه کنترل pH محیط آلوده از طریق تعویض متناوب قطبیت کارآمد بوده و برای سایر آلاینده‌ها نیز پیشنهاد می‌گردد. زیرا بدین صورت انحلال آلاینده فلزی در محیط آلوده و انتقال آن به کمک پدیده‌های مهاجرت الکتریکی و جریان الکترواسمز به طرز مطلوبی فراهم می‌شود.

### ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند.

### تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از پایان‌نامه با عنوان "بررسی فرایند الکتروکینتیک جهت استخراج مس از پسماند معدن" در مقطع کارشناسی ارشد است که با حمایت دانشگاه بیرجند اجرا شده است.

مقدار ثابتی را نشان می‌دهد. مقدار شدت جریان نمونه خاک مورد نظر با هدایت الکتریکی رابطه مستقیم دارد؛ به صورتی که هر چه هدایت الکتریکی خاک بیشتر باشد، مقدار شدت جریان خاک بیشتر می‌شود. مطابق نمودار ۴، آمپراژ از ابتدای آزمایش تا روز دوم روند صعودی داشته و در روز دوم تا انتهای آزمایش به مقدار ثابتی میل می‌کند. این افزایش جریان به علت انتقال و مهاجرت الکتریکی آلاینده‌ها به سمت الکترودها و نیز غلظت بالای یون‌ها در سیال میان منفذی است. همان‌طور که پیشتر گفته شد، میانگین تغییرات هدایت الکتریکی در هر دو مخزن تقریباً یکسان بوده و در کل میانگین نمودار به خط ثابتی میل می‌کند. بنابراین با ثابت ماندن هدایت الکتریکی، تغییرات شدت جریان نمونه نیز خط ثابتی را طی می‌کند. به همین دلیل ثابت شدن آمپراژ دور از انتظار نیست.

### غلظت فلز مس در راکتور بهینه در حالت تعویض قطبیت

همان‌طور که از مقایسه نمودار ۲-الف و نمودار ۵ (در حالت‌های بدون و با تعویض قطبیت) دریافت می‌شود، تعویض متناوب قطبیت اثر مطلوبی بر راندمان حذف مس گذاشته و راندمان حذف آن را به میزان ۵۹، ۵۶ و ۵۵ درصد به ترتیب در مجاورت آند، وسط راکتور و مجاورت کاتد افزایش داده است. علت این افزایش، تعویض مداوم جبهه‌های اسیدی و بازی و در نتیجه کنترل pH در طول خاک است که باعث می‌شود ترسیب فلز کاهش یابد. این پدیده به حرکت آسان‌تر و انتقال بیشتر فلز از طریق مهاجرت الکتریکی و الکترواسمز می‌انجامد. درحالی‌که بدون تعویض قطبیت، با افزایش pH در مجاورت کاتد و تشکیل رسوبات فلزی در شرایط قلیایی، خاک سیمانی شده و انتقال بیشتر یون‌ها و جریان الکترواسمز را کاهش می‌دهد. این نتیجه توسط Mao و همکاران (۲۰۱۸)، Zhou و همکاران (۲۰۱۸) و Sun و همکاران (۲۰۲۱) گزارش شده است (۱۸-۱۶)؛ به‌علاوه، در تحقیقات دیگر از جمله Cai و همکاران (۲۰۱۵)، Wu و همکاران (۲۰۲۱) و Luan و همکاران (۲۰۲۲) نیز مشاهده شده است (۳۶-۳۴). به عبارت دیگر، تعویض قطبیت می‌تواند مانع اثر منفی  $OH^-$  بر انتقال و جابجایی فلز شود؛ به

## References

1. Vocciante M, Reverberi AP, Pietrelli L, Dovì VG. Improved remediation processes through cost-effective estimation of soil properties from surface measurements. *Journal of Cleaner Production*. 2017;167:680-6.
2. Rabbani MM, Ahmed I, Park SJ. Application of nanotechnology to remediate contaminated soils. *Environmental remediation technologies for metal-contaminated soils*. 1st edition. Springer. 2016: p 219-229.
3. Rodrigues SM, Römkens PF. Human health risks and soil pollution. *Soil Pollution*. 2018: 217-250.
4. Song B, Zeng G, Gong J, Liang J, Xu P, Liu Z, et al. Evaluation methods for assessing effectiveness of in situ remediation of soil and sediment contaminated with organic pollutants and heavy metals. *Environment International*. 2017;105:43-55.
5. Wen D, Fu R, Li Q. Removal of inorganic contaminants in soil by electrokinetic remediation technologies: a review. *Journal of Hazardous Materials*. 2021;401:123345.
6. Yustres Á, López-Vizcaíno R, Sáez C, Cañizares P, Rodrigo M, Navarro V. Water transport in electrokinetic remediation of unsaturated kaolinite. Experimental and numerical study. *Separation and Purification Technology*. 2018;192:196-204.
7. Fu R, Wen D, Xia X, Zhang W, Gu Y. Electrokinetic remediation of chromium (Cr)-contaminated soil with citric acid (CA) and polyaspartic acid (PASP) as electrolytes. *Chemical Engineering Journal*. 2017;316:601-8.
8. Lima A, Hofmann A, Reynolds D, Ptacek C, Van Cappellen P, Ottosen LM, et al. Environmental electrokinetics for a sustainable subsurface. *Chemosphere*. 2017;181:122-33.
9. Wang Y, Li A, Cui C. Remediation of heavy metal-contaminated soils by electrokinetic technology: Mechanisms and applicability. *Chemosphere*. 2021;265:129071.
10. Edelstein M, Ben-Hur M. Heavy metals and metalloids: Sources, risks and strategies to reduce their accumulation in horticultural crops. *Scientia Horticulturae*. 2018;234:431-44.
11. Xu Y, Zhang C, Zhao M, Rong H, Zhang K, Chen Q. Comparison of bioleaching and electrokinetic remediation processes for removal of heavy metals from wastewater treatment sludge. *Chemosphere*. 2017;168:1152-7.
12. Liu L, Li W, Song W, Guo M. Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability. *Science of The Total Environment*. 2018;633:206-19.
13. Vizcaíno RL, Yustres A, Asensio L, Saez C, Cañizares P, Rodrigo M, et al. Enhanced electrokinetic remediation of polluted soils by anolyte pH conditioning. *Chemosphere*. 2018;199:477-85.
14. Ma Y, Li X, Mao H, Wang B, Wang P. Remediation of hydrocarbon-heavy metal co-contaminated soil by electrokinetics combined with biostimulation. *Chemical Engineering Journal*. 2018;353:410-8.
15. Tang J, Qiu Z, Tang H, Wang H, Sima W, Liang C, et al. Coupled with EDDS and approaching anode technique enhanced electrokinetic remediation removal heavy metal from sludge. *Environmental Pollution*. 2021;272:115975.
16. Mao X, Shao X, Zhang Z, Han F. Mechanism and optimization of enhanced electro-kinetic remediation on <sup>137</sup>Cs contaminated kaolin soils: a semi-pilot study

- based on experimental and modeling methodology. *Electrochimica Acta*. 2018;284:38-51.
17. Sun R, Gong W, Chen Y, Hong J, Wang Y. Influence of polarity exchange frequency on electrokinetic remediation of Cr-contaminated soil using DC and solar energy. *Process Safety and Environmental Protection*. 2021;153:117-29.
  18. Zhou M, Xu J, Zhu S, Wang Y, Gao H. Exchange electrode-electrokinetic remediation of Cr-contaminated soil using solar energy. *Separation and Purification Technology*. 2018;190:297-306.
  19. Rosa M, Egido J, Márquez M. Enhanced electrochemical removal of arsenic and heavy metals from mine tailings. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2017;78:409-15.
  20. Tang J, He J, Xin X, Hu H, Liu T. Biosurfactants enhanced heavy metals removal from sludge in the electrokinetic treatment. *Chemical Engineering Journal*. 2018;334:2579-92.
  21. Peppicelli C, Cleall P, Sapsford D, Harbottle M. Changes in metal speciation and mobility during electrokinetic treatment of industrial wastes: Implications for remediation and resource recovery. *Science of The Total Environment*. 2018;624:1488-503.
  22. Karaca O, Cameselle C, Bozcu M. Opportunities of electrokinetics for the remediation of mining sites in Biga peninsula, Turkey. *Chemosphere*. 2019;227:606-13.
  23. Ayyanar A, Thatikonda S. Enhanced electrokinetic remediation (EKR) for heavy metal-contaminated sediments focusing on treatment of generated effluents from EKR and recovery of EDTA. *Water Environment Research*. 2021;93(1):136-47.
  24. Asadollahfardi G, Sarmadi MS, Rezaee M, Khodadadi-Darban A, Yazdani M, Paz-Garcia JM. Comparison of different extracting agents for the recovery of Pb and Zn through electrokinetic remediation of mine tailings. *Journal of Environmental Management*. 2021;279:111728.
  25. Cameselle C, Gouveia S, Cabo A. Enhanced electrokinetic remediation for the removal of heavy metals from contaminated soils. *Applied Sciences*. 2021;11(4):1799.
  26. Sivapullaiah PV, Prakash BSN, Suma BN. Electrokinetic removal of heavy metals from soil. *Journal of Electrochemical Science and Engineering*. 2015;5(1):47-65.
  27. Cameselle C, Pena A. Enhanced electromigration and electro-osmosis for the remediation of an agricultural soil contaminated with multiple heavy metals. *Process Safety and Environmental Protection*. 2016;104:209-17.
  28. Villen-Guzman M, Garcia-Rubio A, Paz-Garcia JM, Rodriguez-Maroto JM, Garcia-Herruzo F, Vereda-Alonso C, et al. The use of ethylenediaminetetraacetic acid as enhancing agent for the remediation of a lead polluted soil. *Electrochimica Acta*. 2015;181:82-9.
  29. Bocos E, Fernández-Costas C, Pazos M, Sanromán MÁ. Removal of PAHs and pesticides from polluted soils by enhanced electrokinetic-Fenton treatment. *Chemosphere*. 2015;125:168-74.
  30. Goodarzi Ar, Mirmomen M. The effect of time and pore fluid characteristics on electrokinetic performance in removing heavy metals from soil. *Modares Civil Engineering Journal*. 2016;16(2):229-41.
  31. Li F, Guo S, Hartog N. Electrokinetics-enhanced biodegradation of heavy polycyclic aromatic hydrocarbons in soil around iron and steel industries.

- Electrochimica Acta. 2012;85:228-34.
32. Li T, Wang Y, Guo S, Li X, Xu Y, Wang Y, et al. Effect of polarity-reversal on electrokinetic enhanced bioremediation of Pyrene contaminated soil. *Electrochimica Acta*. 2016;187:567-75.
33. Mokhtarani N, Khataei B, Ganidoust H. Evaluation of the effect of alternating polarity exchange on crude oil removal from soil by bioelectrokinetic method. *Sharif Journal of Civil Engineering*. 2019;35(2.2):123-31.(in Persian)
34. Cai Z-p, Van Doren J, Fang Z-q, Li W-s. Improvement in electrokinetic remediation of Pb-contaminated soil near lead acid battery factory. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2015;25(9):3088-95.
35. Luan Y, Xu J, Zhou J, Wang H, Han F, Wang K, et al. Migration and Removal of Labile Cadmium Contaminants in Paddy Soils by Electrokinetic Remediation without Changing Soil pH. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2022;19(7):3812.
36. Wu J, Wei B, Lv Z, Fu Y. To improve the performance of focusing phenomenon related to energy consumption and removal efficiency in electrokinetic remediation of Cr-contaminated soil. *Separation and Purification Technology*. 2021;272:118882.
37. Han D, Wu X, Li R, Tang X, Xiao S, Scholz M. Critical review of electro-kinetic remediation of contaminated soils and sediments: mechanisms, performances and technologies. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2021;232(8):1-29.



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



## Efficiency of the electrokinetic process in copper recovery from the waste of the mine

Mohammad Javad Zoqi<sup>1</sup>, Mohammad Amin Rasooli<sup>1</sup>, Behnoosh Khataei<sup>2\*</sup>, Mohammad Reza Doosti<sup>1</sup>

1- Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, University of Birjand, Birjand, Iran

2- Department of Civil Engineering, Faculty of Earth Sciences Engineering, Arak University of Technology, Arak, Iran

### ARTICLE INFORMATION:

**Received:** 15 April 2023

**Revised:** 05 June 2023

**Accepted:** 11 June 2023

**Published:** 17 September 2023

**Keywords:** Electrokinetic, Heavy metals, Copper, Soil pollution, Mine waste

**\*Corresponding Author:**

b.khataei@arakut.ac.ir

### ABSTRACT

**Background and Objective:** Mining is one of the important economic activities all over the world. It causes the release of various emissions, especially heavy metals in the soil, due to the weak exploitation and improper disposal of mineral wastes. Different techniques are used for soil remediation and heavy metal extraction; including the electrokinetic method (so effective in fine-grained soils). In this research, the electrokinetic process was used to extract copper from the waste of the mine in Birjand.

**Materials and Methods:** In this research, a 24 cm long PVC reactor was used. The retention time was 2, 4, and 6 days and the voltage gradient was 1 V/cm. Graphite electrodes and electrolyte solutions of nitric acid and citric acid were investigated for copper extraction. The electrode polarity was alternately changed in order to pH control and improve the extraction process.

**Results:** According to the results, the highest removal efficiency (54%) was obtained after 6 days using 0.1 M citric acid and distilled water in the anode and cathode reservoir, respectively. Further, by 24-hour polarity reversing, the copper removal efficiency increased to about 60%.

**Conclusion:** The use of citric acid in anode was more effective than nitric acid, leading to more copper removal. In addition, by periodically polarity change and keeping the soil pH in the neutral range, further dissolution of the metal and reducing its sedimentation in the soil occurred. As a result, the rate of its transfer outside the treatment area and removal efficiency increased.

Please cite this article as: Zoqi MJ, Rasooli MA, Khataei B, Doosti MR. Efficiency of the electrokinetic process in copper recovery from the waste of the mine. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2023;16(2):273-86.

