

# بررسی رفتار آبشویی وابسته به pH مس، روی، آهن و منگنز از لجن فاضلاب شهری

احمد اخوان<sup>۱\*</sup>، زهرا کلاه چی<sup>۲</sup>

۱. دانشجوی دکتری شیمی و حاصلخیزی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان

۲. استادیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه بوعلی سینا

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۹/۱۸؛ تاریخ تصویب: ۱۳۹۶/۰۹/۰۱)

## چکیده

لجن فاضلاب شهری از پسماندهای زائدی است که در مراکز تصفیه فاضلاب بر جای می ماند. این ماده زائد حاوی فلزات سنگین نظیر مس، روی، آهن و منگنز است که جزء آلاینده های پر خطر محیطی محسوب می شوند. از این رو در حین استفاده و یا دفن کردن این ماده در محیط های مختلف باید به سرنوشت آلاینده های موجود در آن توجه خاصی داشت. به منظور بررسی سطح خطر مواد زائد، آزمایش های مختلفی از جمله تعیین غلظت کل و جزء بندی کردن فلزات سنگین مورد استفاده قرار می گیرد، اما تحقیقات مختلف نشان داده است که این رویه ها پاسخ مناسبی به سطح خطر مواد زائد ارائه نمی دهد. در میان عوامل مختلف مؤثر بر مقدار آزادسازی و رفتار آبشویی فلزات، pH محلول آبشویی مهم ترین عامل به شمار می آید. هدف اصلی این مطالعه بررسی رفتار شستشوی پذیری مس، روی، آهن و منگنز از لجن فاضلاب شهری تولید شده در تصفیه خانه فاضلاب سرکان بود. تغییرات pH پس از ۴۸ ساعت زمان تعادل، به خوبی ظرفیت بافوری لجن فاضلاب مورد مطالعه را نشان داد. رفتارهای انحلال پذیری برای مس، روی، آهن و منگنز به دست آمد که برای پیش بینی چگونگی آبشویی این فلزات در شرایط مختلف محیطی بسیار مفید است. همچنین در این رفتارها خاصیت آمفوتریک برای رفتار آبشویی مس و روی مشاهده گردید و عنصر منگنز بعد از  $pH=3$ ، تغییر بسیار کمی در رفتار آبشویی و میزان انحلال پذیری از خود بروز داد. از طرفی نتایج نشان داد که میزان آبشویی مس و روی به علت pH طبیعی خود لجن فاضلاب محدود است و اگر در شرایط اسیدی و یا قلیایی قرار نگیرد مشکل خاصی را ایجاد نمی کند.

**کلید واژگان:** لجن فاضلاب شهری، آبشویی وابسته به pH، فلزات سنگین.

## ۱. مقدمه

است (Quina et al., 2009).

انحلال پذیری<sup>۷</sup> آبی یکی از اساسی‌ترین ویژگی‌های مولکولی است که ممکن است سرنوشت محیطی آلاینده‌ها را تعیین نماید. pH، به طور مستقیم بر انحلال پذیری ترکیبات، هیدروکسیدها و نمک‌هایی که حاوی آنیون‌های ضعیفی هستند، تأثیر می‌گذارد. در حقیقت pH محلول آبشویی که در ارتباط با مواد زائد قرار می‌گیرد، می‌تواند منجر به تغییرات بسیاری در کمیت رهاسازی آلودگی‌ها به محیط گردد (Vander sloot et al., 1997; Vander Bruggen et al., 1998; Kosson et al., 2002; Van Herck et al., 2000; Sabbas et al., 2003). خطرات همراه با حضور بالقوه اجزاء خطرناک در مواد زائد و مطالعه چگونگی تحرک و سمیت زیستی آن‌ها با استفاده از آزمایش‌های آبشویی وابسته به pH تعیین می‌شود که نسبت به تعیین غلظت کل بسیار مناسب و کاربردی‌تر است (Vander Sloot et al., 2007; Kosson et al., 2002). فرایند آبشویی به چندین عامل شیمیایی و فیزیکی مرتبط است. آبشویی زمانی که یک مایع نفوذی در تماس با ماده زائد قرار گیرد، موجب انحلال ترکیبات آلی و معدنی موجود در آن و انتقال آن‌ها به محلول می‌شود (Vander Sloot et al., 1997). از مهم‌ترین فاکتورهای فیزیکی که بر میزان مواد آزاد شده در محلول تأثیر دارند می‌توان به اندازه، شکل، تخلخل<sup>۸</sup>، همگنی<sup>۹</sup> ذرات، درجه حرارت، چهارچوب زمانی<sup>۱۰</sup>، نرخ جریان مایع عبوری<sup>۱۱</sup>، میزان مایع عبوری، درجه اشباع<sup>۱۲</sup> نمونه و چرخه‌های خشک و مرطوب شدن<sup>۱۳</sup> اشاره کرد.

لجن فاضلاب جامد شهری از پسماندهای زائدی است که در مراکز تصفیه فاضلاب بر جای می‌ماند. این ماده زائد حاوی فلزات سنگین نظیر مس، روی، آهن و منگنز است که جزء آلاینده‌های پرخطر محیط زیستی محسوب می‌شوند و از منابع مختلفی نظیر شوینده‌های خانگی (لکه گیر، وایتکس، مایع ظرفشویی)، ساییده شدن ظروف مختلف، هرزآب‌های مربوط به خیابان‌ها و غیره وارد مجاری انتقال فاضلاب‌ها می‌شوند و نهایتاً در لجن حاصل از تصفیه این فاضلاب‌ها انباشته می‌گردند. از این رو در حین استفاده و یا دفع این ماده در محیط‌های مختلف باید به سرنوشت آلاینده‌های موجود در آن توجه خاصی داشت. دفع ایمن و بی‌خطر لجن فاضلاب یکی از نگرانی‌های مهم محیط زیستی محسوب می‌شود. روش‌های مختلف که تا به حال برای دفع لجن تولیدی مطرح شده است شامل خاکچال کردن<sup>۱</sup>، کاربرد زراعی<sup>۲</sup>، پخش کردن در دریا<sup>۳</sup> و سوزاندن<sup>۴</sup> است (Sanchez et al., 2004). کاربرد لجن فاضلاب به زمین‌های کشاورزی دارای مزایای بسیار زیادی از جمله تأمین عناصر غذایی (نیتروژن، فسفر، مواد آلی)، افزایش ارگانیک‌های مفید خاک، کاهش نیاز به کودها و آفت کش‌ها<sup>۵</sup> و بهبود ویژگی‌های فیزیکی و بیولوژیکی است (Su & Wong, 2003; Wei & Liu, 2005). کاربرد نامناسب این نوع مواد آلی در خاک به علت وجود مقادیر نسبتاً بالای فلزات سنگین، ممکن است مشکل‌ساز شود. وجود فلزات سنگین مانند روی (Zn)، مس (Cu)، نیکل (Ni)، کادمیوم (Cd)، سرب (Pb)، آهن (Fe) و منگنز (Mn) استفاده از لجن فاضلاب را در زمین‌های کشاورزی محدود می‌کنند. تحرک این فلزات، زیست‌فراهمی<sup>۶</sup> و سمیت زیستی آن‌ها برای گیاهان، به شدت در ارتباط با فرم شیمیایی و نوع پیوند آن‌ها با توده‌ی لجن فاضلاب

<sup>1</sup> Landfilling

<sup>2</sup> Soil application

<sup>3</sup> Dumping at sea

<sup>4</sup> Incineration

<sup>5</sup> Pesticide

<sup>6</sup> Availability

<sup>7</sup> Aqueous solubility

<sup>8</sup> Proximity

<sup>9</sup> Homogeneity

<sup>10</sup> Time frame

<sup>11</sup> Flow rate/leachant

<sup>12</sup> Saturation

<sup>13</sup> Wet/dry cycles

استفاده وسیع کشاورزان قرار خواهد گرفت. بنابراین همراه با لجن فاضلاب مقدار زیادی از آلودگی‌های آلی و فلزات سنگین نیز وارد مزارع و محیط زیست خواهند شد. این آلودگی‌ها در اثر تغییرات مهم‌ترین عوامل محیطی نظیر pH آزاد شده و وارد چرخه‌های مختلف عناصر شیمیایی خواهند شد.

بنابراین مطالعه چگونگی و مقدار رهاسازی فلزات سنگین از لجن فاضلاب در شرایط متغیر محیطی اهمیت فراوانی دارد. در عین حال رفتار آبشویی فلزات سنگین از لجن فاضلاب بسیار کم مورد مطالعه قرار گرفته است. بدین ترتیب این تحقیق با اهداف زیر انجام شد:

۱. مطالعه رفتار آبشویی و میزان رهاسازی مس، روی، آهن و منگنز از لجن فاضلاب در pHهای مختلف محیطی
۲. فراهم آوردن الگوهای آبشویی فلزات سنگین از لجن فاضلاب شهری.

## ۲. مواد و روش‌ها

### ۲.۱. معرفی منطقه مورد مطالعه

سرکان یکی از شهرهای استان همدان در ایران است. این شهر در شهرستان توپسرکان و در جنوب دامنه‌های رشته کوه الوند واقع شده است. مختصات جغرافیایی سرکان  $48^{\circ}27'E$  و  $34^{\circ}36'N$  است. ارتفاع متوسط آن از سطح دریا ۲۰۴۰ متر و مساحت شهر ۲۰۲۶ کیلومتر مربع است. در تصفیه خانه فاضلاب سرکان، فاضلاب این شهر با سیستم لجن فعال همراه با هوادهی گسترده مورد تصفیه قرار گرفته و در اثر آن لجن فاضلاب تولید می‌گردد. در این مطالعه نمونه لجن فاضلاب شهری از تصفیه خانه فاضلاب شهر سرکان تهیه گردید.

### ۲.۲. نمونه برداری

نمونه‌های لجن فاضلاب در فصل پاییز و در سه روز متوالی از محل انباشت لجن تصفیه‌خانه برداشت و طبق شماره پروتکل CEN/TS 14429 با کیسه‌های نایلونی

فرایندهای جذب و کمپلکس شدن نیز از عوامل مهم شیمیایی هستند که بر شرایط اکسیداسیون و احیا و تغییرات pH مؤثر هستند (Quina et al., 2009).

فرایندهای درگیر در آبشویی شامل رسوب، انحلال، پخشیدگی<sup>۱</sup>، جذب، دفع، پوشش سطحی و شستشوی سطحی است که هر یک توسط شرایط تعادلی یا سینتیکی کنترل می‌شود. به منظور ارزیابی فرایندهای مؤثر در رفتار آبشویی اجزاء یک ماده، بسته به هدف مورد مطالعه، روش‌های مختلفی وجود دارد (انجمن بین‌المللی خاکستر زباله<sup>۲</sup>). از بسیاری جهات رفتار آبشویی که توسط تغییرات pH مشخص می‌شود، می‌تواند درک دقیق‌تری از تأثیر محیطی آلاینده‌ها نسبت به غلظت کل فراهم نماید. در واقع، مقدار ماده آبشویی شده، ممکن است در بیشتر موارد کمتر از مقدار کل آن ماده باشد. از طرفی برخی از کاتیون‌ها و آنیون‌های دیگر نظیر سدیم وجود دارند که ارتباط کمتری با اجزاء مواد آلی دارند و پیوندهای آن‌ها متمایز از دیگر ترکیبات و عناصر است، لذا در اثر ارتباط با عامل آبشویی می‌توانند شسته شده و درصد بسیار کمی از آن عنصر در فاز جامد باقی بماند (Vander Sloot., 2004). دسترس پذیری کل ماده یک پارامتر بسیار ویژه است که به کانی شناسی جسم ماده و تغییرات کانی شناسی<sup>۳</sup> آن در محلول ارتباط دارد که این پارامتر هم بسیار کمتر از غلظت کل است. از طرفی مقدار ماده آزاد شده از یک ترکیب جامد به محیط، به شیمی محلول آبشویی (قدرت یونی، ضرایب فعالیت یون‌ها، واکنش‌های شیمیایی در محلول، اثر یون همجنس)، واکنش‌های اکسایش- کاهش و واکنش‌های کمپلکسی مرتبط است (Cappuyns & Rudy, 2009).

در حال حاضر تصفیه خانه‌های کشور ۲۴۳ هزار متر مکعب فاضلاب را تصفیه می‌کنند که در نتیجه آن، میزان لجن فاضلاب تولید شده از این مراکز بسیار زیاد خواهد بود و به یقین به علت داشتن ارزش غذایی بالا مورد

<sup>1</sup> Diffusion,

<sup>2</sup> IAWG (International Ash Working Group)

<sup>3</sup> Mineralogy

### ۴,۲. تعیین غلظت کل فلزات سنگین

غلظت کل فلزات سنگین در لجن فاضلاب با استفاده از روش هضم اسیدی با دو تکرار تعیین گردید. مقدار ۲ گرم از نمونه در لوله‌های سانتریفوژ ریخته و به آن ۲۰ میلی لیتر محلول اسید نیتریک ۴ نرمال اضافه شد. سپس نمونه را به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد در حمام آبی قرار داده و پس از گذشت زمان فوق آن‌ها را خنک کرده و به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفوژ شد و سپس عصاره به دست آمده صاف و تا زمان قرائت غلظت در یخچال نگهداری گردید (Sposito & Page, 1984). فلزات سنگین مورد مطالعه در این تحقیق Zn, Cu, Mn و Fe بودند که توسط دستگاه جذب اتمی قرائت شدند. حد تشخیص دستگاه برای عناصر مذکور به ترتیب ۲-۰/۰۱، ۱۰-۰/۰۳، ۵-۰/۰۲، ۱۵-۰/۰۶ میکروگرم بر میلی لیتر است. همچنین جهت کنترل صحت داده‌ها بعد از هر ۶ نمونه یکبار دستگاه با غلظت‌های استاندارد چک می‌شد.

### ۵,۲. اندازه گیری pH و هدایت الکتریکی

مقادیر pH در محلول‌های صاف شده با استفاده از pH متر مدل ۳۵۱۰ ژن-وی با الکتروود شیشه‌ای مرکب و مقادیر هدایت الکتریکی با استفاده از دستگاه هدایت الکتریکی سنج مدل اهم متر ۹۱۱۰۱ تعیین شدند.

### ۳. نتایج

خصوصیات شیمیایی لجن فاضلاب در جدول شماره (۱) نشان داده شده است. مقایسه مقادیر عناصر سنگین لجن فاضلاب مورد استفاده با استانداردهای آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا<sup>۲</sup> نشان داد که غلظت عناصر سنگین مورد مطالعه به جز روی، از پتانسیل آلودگی کمتری برخوردار هستند. به این معنا که فقط غلظت کل

استریل به آزمایشگاه انتقال داده شدند. نمونه‌ها در هوای آزاد خشک شده سپس با هم مخلوط شدند و مقداری از این مخلوط جهت کارهای آزمایشگاهی برداشت شد، سپس نمونه مذکور از الک ۲ میلی متر عبور داده شد و در ظرف مخصوص در بسته تا شروع آزمایش نگهداری شد.

### ۳,۲. روش بررسی تأثیر pH بر رفتار آبشویی

#### فلزات سنگین

روش تعیین تأثیر pH بر رفتار آبشویی فلزات سنگین بر اساس پروتکل CEN/TS 14429 که به منظور آشکار ساختن رفتار آبشویی مواد زائد تحت شرایطی با pH معین طراحی شده است، اجرا گردید. آزمایش آبشویی در ۲۲ لوله فالكون (هر pH با دو تکرار) با نسبت آبشویی ۱:۱ (۲ گرم لجن به همراه ۲۰ میلی لیتر محلول آبشویی) و زمان تعادل ۴۸ ساعت همراه با تکان مداوم اجرا گردید. دامنه pH مورد مطالعه ۱۲-۲ بود و از دو ترکیب اسید استیک و سود برای تنظیم pH استفاده گردید. پس از گذشت زمان تعادل، لوله‌های فالكون به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفوژ شدند و محلول صاف بالایی با استفاده از کاغذ صافی ۰/۴۵ میکرون (سر سرنگی از جنس PVDF با قطر ۳۰ میلی متر، بسته ۴۵ عددی ساخت Jet-Biofil کانادا) صاف شده و تا زمان اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین مس، روی، آهن و منگنز در دمای ۴ درجه سانتیگراد در یخچال نگهداری شدند. غلظت این فلزات با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل واریان<sup>۱</sup> تعیین گردید. جهت مطالعه سطح خطر غلظت فلزات سنگین آزاد شده به عصاره‌ها از ملاک‌های سنجش سمیت بقایای زائد استفاده گردید (Van der Sloot *et al.*, 1997). با داشتن بیشترین سطح مجاز آلاینده‌ها در آب می‌توان کیفیت عصاره خارج شده از آزمون‌های آبشویی را سنجید و سطح خطر بقایای زائد مورد مطالعه را مشخص کرد.

<sup>۱</sup> SpectAA-220- Varian

<sup>۲</sup> USEPA

مورد نظر و میزان حساسیت آن نسبت به تغییرات pH نیز حاصل می‌شود.

### ۱,۳. pH و هدایت الکتریکی تعادلی

شکل (۱) مقادیر pH و هدایت الکتریکی را پس از زمان تعادل نمونهٔ لجن فاضلاب با محلول‌های آبشویی با pH مختلف نشان می‌دهد. هدایت الکتریکی در pH های پایین (۲-۳) و pH های بازی (۱۱-۱۲) مقادیر بالاتری را نشان داد. تغییرات pH پس از زمان تعادل جالب توجه بود (شکل ۱). در دامنهٔ pH بین ۴ تا ۱۰، pH های اندازه‌گیری شده همگی ۶/۸ بودند. این حالت به وضوح، قدرت بافری لجن فاضلاب در برابر تغییرات pH محلول را نشان می‌دهد.

### ۲,۳. غلظت‌های تعادلی مس، روی، آهن و منگنز

شکل (۲) غلظت‌های تعادلی مس و روی، در اثر سطوح مختلف pH محلول آبشویی را نشان می‌دهد که در آزمایش آبشویی وابسته به pH لجن فاضلاب به دست آمده است. Kogbara و همکاران (۲۰۱۲) نیز الگوی مشابهی را برای خاک‌های آلوده به مواد زائد گزارش کردند. غلظت تعادلی روی در pH=۲ بیشتر از سایر pH ها بود که احتمالاً به دلیل تخریب ساختاری لجن فاضلاب و افزایش بارهای مثبت سطحی در نمونهٔ لجن مورد مطالعه است. در مورد مس با افزایش pH محلول به ۳، کاهش ناگهانی در میزان آبشویی مس مشاهده شد که همین حالت در pH ۴ برای روی اتفاق افتاد. کاهش ناگهانی در میزان آبشویی روی و مس می‌تواند در اثر تغییرات بار سطحی گروه‌های عاملی موجود در سطح لجن باشد و بیانگر این نکته است که رفتار آبشویی عناصری مانند مس و روی تحت تأثیر مقدار جذب آن‌ها است، چون به شدت تحت تأثیر واکنش‌های جذبی قرار دارند (Vander Sloot., 2004).

سطح آستانهٔ خطر برای میزان رهاسازی مس از بقایای زائد به محلول، ۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم است

روی (۲۱۴۴/۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم) از حد مجاز استاندارد لجن (۲۰۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بیشتر بود. اما باید توجه داشت که این محدودهٔ غلظت عناصر در لجن فاضلاب بیش از آن چیزی است که به طور معمول در خاک‌های کشاورزی یافت می‌شود. Hoda (۲۰۱۰) بیان کرده است که دامنهٔ غلظت مس در خاک‌ها بین ۲-۱۰۰ با میانگین غلظتی ۲۰-۳۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم است. این امر نشان می‌دهد که در صورت افزودن مقادیر زیاد لجن، خاک به صورت مخزنی برای عناصر مذکور در خواهد آمد. در واقع غلظت طبیعی فلزات سنگین در خاک‌ها به طور معمول فراهمی کمتری برای جذب گیاهان دارد در حالی که کاربرد لجن فاضلاب که حاوی غلظت‌های بالایی از فلزات مختلف است موجب افزایش این خطر می‌شود. به طور نمونه پژوهش انجام شده در ایالات متحدهٔ آمریکا نشان داده است که کاربرد لجن فاضلاب باعث افزایش مقدار فلزاتی نظیر Cu, Ni, Cd, Zn و Pb در پروفیل یک خاک لوم با ترکیبات آهکی شده است (Kabata-pendias, 2011). هدایت الکتریکی لجن مذکور نیز به علت وجود املاح فراوان، نسبتاً زیاد است (۳/۲ dS/m) که با استفادهٔ مکرر در زمین‌های کشاورزی و استفاده از آب‌های با کیفیت پایین می‌تواند مشکلات شوری را ایجاد نماید. نتایج تجزیهٔ لجن نشان داده است که وجود مقادیر زیاد عناصری مانند سدیم، کلسیم، منیزیم و پتاسیم در لجن، باعث بالا بودن هدایت الکتریکی لجن فاضلاب می‌شوند (Salek et al., 2004).

pH یکی از فاکتورهای کلیدی تعیین کنندهٔ تحرک فلزات سنگین در خاک‌ها، رسوبات و بقایای آلی است. رفتار آبشویی بسیاری از کاتیون‌ها و آنیون‌ها از طریق آزمایش‌های آبشویی وابسته به pH تعیین می‌شود و اطلاعات به دست آمده از آن نسبت به تعیین غلظت کل فلزات سنگین، بسیار معتبرتر و مفیدتر است. با انجام آزمایش‌های آبشویی وابسته به pH می‌توان تحرک و آبشویی فلزات سنگین را در اثر تغییرات درجای pH پیش‌بینی کرد. همچنین اطلاعاتی از ظرفیت بافری نمونهٔ

تشکیل کمپلکس‌های قوی در حضور کلر می‌تواند عاملی برای افزایش آبشویی در این شرایط باشد. در جدول (۲) مقدار آبشویی عناصر بر حسب درصد در هریک از pH‌های مورد آزمایش نشان داده شده است.

آهن و منگنز دارای بسیاری از ویژگی‌های مشترک شیمیایی هستند؛ اما رفتار آبشویی متفاوتی را نشان دادند (شکل ۳). در عین حال شرایط اسیدی موجب افزایش مقدار آبشویی این دو عنصر شد. مقدار آبشویی آهن و منگنز در pH برابر با ۲ به ترتیب برابر ۱۵۴/۳ و ۱۳۰/۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. همان‌طور که از جدول (۱) پیداست، غلظت آهن در لجن فاضلاب بسیار بیشتر از منگنز است، در حالی که میزان آبشویی منگنز، مشابه آهن به دست آمد. نتیجه حاصل حاکی از آن است که منگنز در لجن فاضلاب و در شرایط اسیدی بسیار فراهم‌تر از آهن است. فهم بهتر از آنجا حاصل می‌شود که بدانیم در pH برابر با ۲، درصد آبشویی آهن و منگنز به ترتیب ۰/۷٪ و ۴۸٪ است (جدول ۲). Izquierdo و Querol (۲۰۱۲) در آزمایشات خود بر روی خاکستر فرار، بیان کردند که اگرچه در pH زیر ۱/۵ فراهمی و غلظت آبشویی آهن بسیار بیشتر است، اما میزان آبشویی آن نسبت به غلظت کل موجود در خاکستر فرار بسیار ناچیز و در حدود ۰/۱ درصد است. وقتی pH افزایش پیدا می‌کند، میزان تحرک پذیری و فراهمی آهن به شدت کاهش پیدا می‌کند که به علت رسوب آهن محلول و فراهم به صورت اکسی‌هیدروکسیدهای بی‌شکل در پاسخ به کاهش غلظت یون هیدرونیوم ( $H^+$ ) است. در دامنه  $pH=2-6$  فلزات کاتیونی مانند Cu، Cd، Mn، Pb و Zn بسیار فراهم‌تر و پر تحرک‌تر می‌شوند که به علت انحلال کربنات‌ها و اکسی‌هیدروکسیدهای فلزی و کاهش بار سطحی منفی است (Hage & Mulder, 2004). در برخی از شرایط رفتار آبشویی آهن به سولفات نیز وابسته است (Izquierdo & Querol, 2012).

در خاک، مواد زائد و در رسوباتی که شرایط احیایی در آن‌ها به‌وجود آید، ترکیباتی مانند سولفیدهای آهن

(Vander Sloot *et al.*, 1997). در مطالعه حاضر شرایط اسیدی ( $pH=2$ ) موجب خروج ۱۸/۹ میلی‌گرم بر کیلوگرم مس به محلول شد و حاکی از آن است که اگر لجن فاضلاب مورد مطالعه در محیط‌هایی که احتمال اسیدی شدن آنجا به دلایلی مانند مصرف کودهایی که تولید اسید می‌کنند، یا سطوح کنار ریشه‌ها که به دلیل فرآیند تنفس، اسیدی می‌شود؛ به کار برده شود، می‌تواند غلظت بیشتری از مس را به محیط آزاد نماید و در این سطح رهاسازی، در گروه بقایای با خطر متوسط قرار می‌گیرد (Vander Sloot *et al.*, 1997). روی نیز همین حالت را داشت. آبشویی کمتر مس و روی با افزایش pH به علت تشکیل هیدروکسیدهای روی و مس است که ثابت‌های پایداری بالایی دارند (Kogbara *et al.*, 2012). Swennen و Cappuyns (۲۰۰۸) در نتایج آزمایش‌های آبشویی وابسته به pH خود گزارش کردند که شرایط اسیدی میزان آبشویی عناصر را افزایش می‌دهد و گذشت زمان این روند را بهتر مشخص می‌کند. آن‌ها بیان کردند که آبشویی سریع عناصر سنگینی مانند مس، روی، سرب و کادمیوم در اثر pH‌های پایین مربوط به انحلال عناصر پیوند یافته به کربنات‌ها، فسفات‌ها و سولفات‌ها است؛ در حالی که گذشت زمان و رهاسازی بیشتر مربوط به فلزات سنگین مرتبط به اکسی‌هیدروکسیدهای آهن و آلومینیوم است. Izquierdo و Querol (۲۰۱۲) گزارش کردند که مس رفتار آموغوتریک دارد و در شرایط محیطی مختلف رفتارهای متفاوتی را نشان می‌دهد. این دو محقق همچنین بیان کردند که اگر pH برابر ۱ باشد حدود ۸٪ مس موجود در خاکستر فرار، مستعد آبشویی کامل است. Kim و همکاران (۲۰۰۳) این مقدار را برای روی ۹٪ گزارش کردند. در آزمایش حاضر میزان آبشویی مس و روی در pH‌های قلیایی (۱۲) افزایش یافت (شکل ۲). افزایش آبشویی مس و روی در pH‌های بسیار قلیایی علاوه بر تخریب ساختار ماده، احتمالاً به علت تشکیل کمپلکس‌های هیدروکسی‌انیونی است (Izquierdo & Querol., 2012). از نظر Jones (۱۹۹۵)

مواد آلی بود، تشکیل کمپلکس این فلزات با کربن آلی حل شده لجن است که می‌تواند فلزات را در pHهای قلیایی محیط به صورت محلول نگهداری نماید (Cappuyns & Rudy, 2009). از طرف دیگر وقتی pH به شرایط قلیایی نزدیک شود انحلال مواد هومیکی موجود در مواد آلی باعث رهاسازی و تحرک بیشتر فلزات می‌شود (Ward *et al.*, 2003). در pHهای اسیدی انحلال به نسبت سریع اکسیدهای آهن و منگنز می‌تواند دلیلی برای افزایش آبشویی این دو عنصر باشد. تمایل بالای آهن و منگنز برای تشکیل کمپلکس با کربن آلی حل شده، می‌تواند افزایش آبشویی آن‌ها را در pHهای ۶-۸ به دنبال داشته باشد.

#### ۴. بحث و نتیجه‌گیری

هدف از این مطالعه بررسی رفتار آبشویی مس، روی، آهن و منگنز از لجن فاضلاب جامد شهری بود. نتایج آزمایشگاهی نشان داد که زمان تعادل ۴۸ ساعت برای آزاد سازی و مطالعه تغییر غلظت‌ها مناسب بوده و نیازی به زمان بیشتر نیست. ظرفیت خنثی سازی اسید لجن فاضلاب جامد شهری در محدوده pH=۴-۶ کاملاً مشهود بود و بیانگر این نکته است که تماس لجن فاضلاب مورد بررسی در این تحقیق با محلول‌های اسیدی و قلیایی با pH در این دامنه، تغییر زیادی در میزان آبشویی و آزادسازی این فلزات ایجاد نمی‌کند. مطالعه انجام گرفته نشان داد که گرچه میزان آهن در لجن فاضلاب بسیار بیشتر از منگنز است، اما درصد آبشویی منگنز بیشتر از آهن به دست آمد و بیانگر این نکته است که منگنز در شرایط اسیدی حاکم بر محیط برای لجن فاضلاب دسترسی و تحرک بیشتری نسبت به آهن دارد. رفتار آبشویی آمفوتریک نیز برای هر دو عنصر مس و روی مشاهده شد و نسبت به غلظت کل آن‌ها مس درصد آبشویی کمتری را نشان داد که به علت تشکیل کمپلکس‌های پایدار مس با اجزاء آلی می‌باشد.

همچنین بررسی کلی نتایج آزمایش با مقادیر آستانه

بی شکل و پیریت فرم‌های پایدار و کنترل کننده غلظت تعادلی آهن در محلول‌ها هستند و اگر در این شرایط سولفور به میزان کافی موجود نباشد، کربنات‌های آهن کنترل کننده رفتار انحلال پذیری و آبشویی آهن هستند (Cappuyns & Rudy, 2009).

یکی از دلایل نرخ رهاسازی بیشتر کاتیون‌ها در pHهای پایین، غلظت بالای یون هیدروژن در محیط است که احتمالاً بیشتر از ظرفیت بافری نمونه مورد نظر بوده و باعث تخریب ساختار و آزاد سازی فلزات موجود در آن می‌شود (Tao *et al.*, 2012). از طرفی Cappuyns و Swennen (۲۰۰۸) بیان کردند که تحرک پذیری فلزات در اثر کم و زیاد شدن pH می‌تواند در اثر تغییرات بار سطحی مواد باشد. در pHهای بالای نقطه صفر بار الکتریکی<sup>۱</sup>، سطح مواد دارای بار منفی است و در pHهای زیر این نقطه، سطح مواد دارای بار مثبت است. بنابراین می‌توان بیان کرد که چرا با افزایش اسیدیته میزان رهاسازی فلزات افزایش پیدا می‌کند. آزمایش‌های دیگر نیز نشان داده است که کاهش تحرک و آبشویی آنیون‌هایی نظیر سولفات، نترات و کلر در اثر کاهش pH می‌تواند به همین دلیل باشد چرا که با کاهش pH و افزایش غلظت پروتون در محیط، بارهای منفی پروتونه شده و تولید بار مثبت می‌کنند و در نتیجه موجب جذب آنیون‌ها شده و کاهش تحرک و آبشویی آن‌ها را به دنبال خواهد داشت (Vander Sloot *et al.*, 2003).

از pH ۴ به بعد تغییرات نسبتاً کمی در آزاد سازی فلزات از لجن فاضلاب مشاهده شد که می‌تواند به علت ظرفیت بافری لجن فاضلاب باشد که اجازه تغییرات زیاد در سطح لجن فاضلاب را نداده است. مقدار کمتر تحرک پذیری و آبشویی مس نسبت به روی می‌تواند به علت ثابت‌های پایداری بسیار قوی‌تر مس با اجزاء آلی نظیر اسید فولویک و اسید هومیک باشد (Horckman *et al.*, 2007). از دلایل دیگر، غلظت بالای فلزات در pHهای بالا، با توجه به اینکه نمونه لجن فاضلاب دارای درصد بالایی از

<sup>1</sup> ZPC (zero point of charge)

شده بسیار بیشتر از حدود مجاز (۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم) مربوط به بقایای خطرناک بود.

خطر برای بقایای زائد نشان داد که لجن مورد مطالعه اگر در محیط‌های اسیدی قرار بگیرد، از لحاظ عنصر روی می‌تواند مشکلات جدی را ایجاد نماید. چراکه مقدار آزاد

## References

- Alinak kabata-pendias, A., 2011. Trace elements in soils and plants. CRC Press, Boca Raton, London New York, 467p.
- Cappuyns, V., Swennen, R., 2008. The application of pHstat leaching tests to assess the pH-dependent release of trace metals from soils, sediments and waste materials. *Journal of Hazardous Materials*. 158, 185–95.
- Cappuyns, V., Rudy, S., 2009. The use of leaching tests to study the potential mobilization of heavy metals from soils and sediments: A Comparison. *Water air and soil Pollution*. 191, 95-111.
- Hage., J. L. T., Mulder, E., 2004. Preliminary assessment of three new European leaching tests. *Waste Management*. 24, 165–172.
- Horckmans, L., Swennen, R., and Deckers, J., 2007. Retention and release of Zn and Cd in spodic horizons as determined by pH stat analysis and single extractions. *Science of the Total Environment*. 376, 86–99.
- Chandler, A.J., Eighmy, T.T., Hartlén, O., Kosson, D., Sawell, S.E., van der Sloot, H., Vehlow, J. (Eds.), 1997. IAWG (International Ash Working Group Municipal solid waste incinerator residues. Ebook ISBN: 9780080537184, Studies in Environmental Science, vol. 67. Amsterdam, 973p.
- Izquierdo, M., Querol, X., 2012. Leaching behavior of elements from coal combustion fly ash: An overview. *International Journal of Coal Geology*. 94, 54–66.
- Jones, D. R., 1995. The leaching of major and trace elements from coal ash. *Environmental Aspects of Trace Elements in Coal*. D. R., Jones. Division of coal and energy technology. North ryde, nsw 2113. Australia, pp. 221-262.
- Kim, A. G., Kazonich, G., Dahlberg, M., 2003. Relative solubility of cations in class F fly ash. *Environmental Science and Technology*. 37, 4507–4511.
- Kogbara, R. B., Tabbaa, A. A., Yi, Y., Stegeman, J., 2012. pH-dependent leaching behavior and other performance properties of cement-treated mixed contaminated soil. *Journal of Environmental Sciences*. 24, 630–1638.
- Kosson, D. S., van der Sloot, H. A., Sanchez, F., Garrabrants, A. C., 2002. An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary materials. *Environmental Engineering Science*. 19, 159–204.
- Quina, M. J., Bordado, J. C., Quinta-Ferreira, R. M., 2009. The Influence of pH on the leaching behavior of inorganic components from municipal solid waste incineration residues. *Waste Management*. 29, 2483–2493.
- Sabbas, T., Poletini, A., Pomi, R., Astrup, T., Hjelmar, O., Mostbauer, P., Cappai, G., Magel, G., Salhofer, S., Speiser, C., Heuss Assbichler, S., Klein, R., and Lechber, P., 2003. Management of municipal solid waste incineration residues. *Waste Management*. 23, 61–88.
- Salek, G. S., Nourbakhsh, F., Afyuni, M., Rezainejad, Y. 2004. Effect of sewage sludge on nitrification rate and corn nitrogen uptake. *Journal of Water and Waste Water*. 52, 20-30.
- Sanchez Monedero, M. A., Mondini, C., De Nobili, M., Leita, L., Roig, A., 2004. Land applications of biosolids. Soil response to different stabilization degree or treated organic matter. *Waste Management*. 24, 325–332.
- Sposito, G. Page, A. L., 1984. Cycling of metal ions in the soil environments, in *Metal Ions in Biological Systems*. Sigel, H., ed., M., Dekker, CRC Press, New York, 287p.
- Su, D. C., Wong, J. W. C., 2003. Chemical speciation and phytoavailability of Zn, Cu, Ni and Cd in soil amended with fly ash-stabilized sewage sludge. *Environment International*. 29, 895–900.
- Tao, Y., Bin, X., Jicheng, Z., Shuchun, Y., Qinglong W., 2012. Influences of pH, heavy metals and phosphate and their co-influences on the sorption of pentachlorophenol on cyanobacterial biomass. *Water Research*. 46, 35- 85.



- CEN/TS (Characterization of waste - Leaching behaviour tests – Influence of pH on leaching with initial acid/base addition) 14429, 2005. characterization of waste – leaching behavior tests – influence of pH on leaching with initial acid/base addition, CEN, Brussels, Belgium.
- Van der Bruggen, B., Vogels, G., Van Herck, P., Vandecasteele, C., 1998. Simulation of acid washing of municipal solid waste incineration fly ashes in order to remove heavy metals. *Journal of Hazardous Materials*. 57, 127–144.
- Van der Sloot, H. A., Heasman, L., Quevauviller, Ph. (Eds), 1997. Harmonization of leaching extraction tests. *Studies in Environmental Science*, vol. 70, Amsterdam, Elsevier press, New York, 280p.
- Van Herck, P., Van der Bruggen, B., Vogels, G., Vandecasteele, C., 2000. Application of computer modeling to predict the leaching behavior of heavy metals from MSWI fly ash and comparison with a sequential extraction method. *Waste Management*. 20, 203–210.
- Van der Sloot H. A., 2004. Horizontal standardization and harmonization of leaching test methods for waste, secondary raw materials, construction materials and (contaminated) soil. WASCON, San Sebastian, Spain.
- Van der Sloot, H. A., Comans, R. N. J., Meeussen, J. C. L., Dijkstra, J. J., 2003. Leaching methods for soil, sludge and treated biowaste. *Environmental Risk Assessment*. Draft version 2. September.
- Van der Sloot, H.A., van Zomeren, A., Meeussen, J.C.L., Johannes, C.L., Seignette, P., Bleijerveld, R., 2007. Test method selection, validation against field data, and predictive modeling for impact evaluation of stabilized waste disposal. *Journal of Hazardous Materials*. 141, 354–369.
- Ward, C. R., French, D., Jankowski, J., 2003. Comparative evaluation of leachability test methods and element mobility for selected Australian fly ash samples. Cooperative Research Centre for Coal in Sustainable Development. Technical Note, 22 <http://pandora.nla.gov>. The time has access to this site in 2009., 808, 328-338
- Wei, Y. J., Liu, Y. S., 2005. Effects of sewage sludge compost application on crops and cropland in a 3-year field study. *Chemosphere*. 59, 1257–1265.

