مجله علمی – پژوهشی مهندسی عمران مدرس دوره ۲۳، شماره ۵، سال ۱۴۰۲ صفحات ۲۹ تا ۸۶



تاثیر محلول کیلیتکننده و جریان پالسی بر شدتبخشی فرآیند الکتروکینتیک در آلودگیزدایی خاک حاوی روی و سرب

فرحبخش دیبا'، امیررضا گودرزی'*، سهیل سبحان اردکانی"، مهرداد چراغی"، بهاره لرستانی[؛]

۱- دانشجوی دکتری تخصصی مهندسی محیطزیست، دانشکده فنی و مهندسی، واحد همدان، دانشگاه آزاداسلامی ۲- دانشیار گروه مهندسی عمران، دانشکده فنی و مهندسی، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی ۳- استاد گروه علوم و مهندسی محیطزیست، دانشکده علوم پایه، واحد همدان، دانشگاه آزاداسلامی ٤- دانشیار گروه علوم و مهندسی محیطزیست، دانشکده علوم پایه، واحد همدان، دانشگاه آزاداسلامی

a.goodarzi@iauh.a.ir

تاريخ پذيرش: ١٤٠١/١٢/١٠

تاریخ دریافت: ۱٤۰۱/۱۰/۱۳

چکىدە

اصلاح الکتروکینتیک گزینهای موثر برای آلودگیزدایی از خاکها است؛ اگرچه راندمان کار تابع عوامل متعددی است. در پژوهش حاضر، توانایی کیلیتکننده EDTA و جریان پالسی در بهبود این روش، برای پاکسازی خاکهای ریزدانه حاوی ترکیب فلزات سنگین بررسی شد. بدین منظور، ابتدا نمونه مورد مطالعه با غلظت mg/kg روی و سرب آلوده و سپس با گرادیان ولتاژ V(DC)/cm (به صورت جریان پیوسته و پالسی) در بازههای ۷، ۱۶ و ۲۸ روز، تحت آزمایش الکتروکینتیک قرار گرفت. در این فرآیند، غلظتهای مختلف EDTA به مخازن آند و کاتد (بطور مجزا و همزمان) نیز اضافه شد. نتایج بدست آمده نشان داد در شرایط جریان پیوسته و فاقد کی لیتساز (روش متداول الکتروکینتیک)، میزان رفع آلودگی به ویژه سرب اندک بوده که علت آن با توجه به روند تغییرات ریزساختار نمونه و هدایت الکتریکی آن در حد فاصل آند تا کاتد، کاهش دانسیته جریان ناشی از رسوب آلاینده در ماتریکس خاک ارزیابی گردید. در این حالت، افزایش زمان آزمایش (با وجود مصرف بیشتر انرژی) بیشتر سبب تغییر موقعیت آلودگی در محیط پیرامون آند شده و تاثیر محدودی (حدود ۲۰٪) بر راندمان کل نشان داد. مشخص شد افزدون EDTA فقط به صورت محلول کاتولیت حتی با غلظت معادل ألودگی خاک، نیز تاثیر اندکی بر بهبود پاسخ الکتروکینتیک دارد. از طرفی، حضور کیلیتکننده در هر دو مخزن دستگاه به ویژه با اعمال جریان پالسی، باعث تسریع فرآیند پاکسازی می-شود. با استناد به مجموع نتایج آزمایش.های درشتساختاری، تصاویر SEM و آنالیزهای XRD، علت این ارتقاء رفتار به دو تغییر عمده در اندرکنش خاک–آلاینده نسبت داده شد. نخست آنکه، روش اخیر با توسعه نفوذ جبهه اسیدی به سمت کاتد و محدود کردن قابلیت پلاریزاسیون ذرات رس، سبب آرایش فولکوله و کاهش قابلیت نگهداشت آلودکی در خاک میشود. همچنین این سیستم از طریق فرآیندهای بازانحلال، تشکیل کمپلکس های پایدار و اختلال در ایجاد اولیه رسوب، سهم فازهای نامحلول را به شدت کم مینماید. همافزایی این تغییرات نقش موثری در شتابدهی ساز و کارهای الکتروکینتیک داشته؛ بنحویکه در مقایسه با مدل متداول، ضمن کاهش ۲۵ درصدی مصرف انرژی می تواند تا ۲/٦ برابر راندمان استخراج آلودگی را افزایش دهد.

واژ گان کلیدی: الکتروکینتیک، خاک آلوده، سرب و روی، جریان پالسی، EDTA، شدتبخشی راندمان استخراج.

۱ – مقدمه

همزمان با تولید مقادیر متنابهی از پسآبهای شهری، صنعتی و کشاورزی، امکان انباشت تدریجی مواد آلاینده در خاک و انتقال آن از طریق چرخه آبهای زیرزمینی یکی از چالشهای بزرگ زیستمحیطی به شمار میرود [5-1]. در این راستا حضور غلظتهای غیرمتعارف فلزات سنگین به دلیل واكنش پذيري بالقوه، تحرك زياد، قابليت تجزيه اندك و سمیت، میتواند پیامدهای زیانبار وگاهی جبرانناپذیری را بر طبيعت تحميل كرده و تهديدي جدى براي سلامت انسان است [8-10]. بر این اساس تاکنون روش،های متنوعی مانند تثبیت و جامدسازی، استفاده از انواع مواد جاذب و احیای بیولوژیکی به منظور آلودگیزدایی کامل و یا کاهش غلظت مواد آلاینده در خاک به یک سطح زیر بحرانی ارائه شده است [5-7-9]. در این میان، روش الکتروکینتیک به دلیل سادگی اجرا، امکان اصلاح لايههاي زيرسطحي به صورت درجا و هزينه نسبتاً كم، به عنوان یک فنآوری موثر و کارآمد (به ویژه در شرایط استفاده از انرژیهای تجذیدپذیر) برای رفع آلودگی از خاکها (به ویژه نمونههای حاوی کانی های رسی) مورد توجه فراوانی قرار گرفته است [15-10]. در شرایط متعارف، فرآیند الکتروکینتیک با اعمال جریان مستقیم برق به دو رشته الکترود مثبت و منفی در خاک بیشتر بواسطه چهار سازوکار مجزا شامل: الکترولیز (واکنشهای شیمیایی در اطراف الکترودها مطابق روابط ۱ و ۲)، الکترواسمزی (حرکت مولکول های آب بر اثر میدان الكتريكي)، الكترويوني (انتقال يونها بر اثر جريان الكتريسته) و الكتروفورز (حركت ذرات جامد بر اثر ميدان الكتريكي) ضمن امكان بهبود مشخصات ژئومكانيكي مصالح ميتواند سبب خروج مواد آلاينده از درون توده خاک نيز شود [16-17].

- $2H_2O \to O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$ (۱) (واکنش آند) (۱)
- 4H₂O + 4e⁻ → 2H₂(g) + 4OH⁻ (واكنش كاتد) (۲)

با توجه به ساز و کارهای متنوع اصلاح الکتروکینتیک، این روش برای طیف متنوعی از خاکهای آلوده حاوی گونههای یونی مانند فلزات سنگین و انواع ترکیبات هیدروکربنی مانند

مشتقات نفتی کاربرد دارد [18, 19]. اگرچه، نتایج پژوهشهای انجام شده بیانگر آن است که شرایط ساختگاه ازجمله کانی ساخت خاک، میزان تراکم مصالح و مشخصات (نوع و غلظت) آلاینده نقش موثری در قابلیت این روش دارد [21-29]. به عنوان نمونه، اوحدى و همكارانش [42] نشان دادند حضور مقادیر زیاد کربنات در خاک، باعث اختلال در عملکرد الکتروکینتیک خواهد شد. بنابراین پژوهشگران همواره به دنبال ارائه راهكارهايي براي افزايش راندمان اصلاح الكتروكينتيك بودند [23-12] در این راستا، استفاده از محلول های کیلیتساز (مانند EDTA به دلیل توانایی بسیار زیاد آن در تشکیل كمپلكس پايدار از يونهاي آلاينده) مورد توجه پژوهشگران زیادی قرار گرفته [24-27]؛ با این حال توافق جامعی در خصوص غلظت بهینه و محل مناسب (مخزن آند یا کاتد) برای تعبیه این مواد مشاهده نمیشود.پس برخی از مطالعات برای افزایش استخراج آلودگی، ترکیب EDTA با الکترولیت حاوی اسید را توصیه کردهاند [12-13-28] که این شرایط می تواند سبب آثار نامطلوب ثانوی (مانند تخریب ساختار خاک) شود [29]. در این راستا، استفاده از جریان الکتریسیته دورهای نیز به عنوان ايدهاى كارأمد براى بهبود فرأيند الكتروكينتيك مطرح شده است [1, 7, 16, 17, 30, 31].

ولی تاکنون تاثیر تلفیق دو روش فوق بر ارتقاء عملکرد سیستم بطور دقیق بررسی نشده است. علاوه بر این، ارزیابی بسیاری از مطالعات مرتبط با کارآیی روش های شدتبخشی، بیشتر با استناد به نتایج آزمایش الکتروکینتیک بوده و به ساز و کار آن به ویژه از نگاه ریزساختار کمتر توجه شده است. همچنین، در تعدادی از تحقیقات قبل [20, 24, 16, 18, 24, 19] [4, 6, 8, 19 روش الکتروکینتیک با تاکید بر استخراج یک فلز سنگین انجام شده؛ اگرچه در شرایط واقعی، خاک آلوده میتواند حاوی ترکیبی از فلزات بوده پس، امکان تعمیم نتایج این مطالعات در

با توجه به نقاط ضعف مورد اشاره، در پژوهش حاضر با انجام مجموعهای از آزمایشهای مختلف شامل الکتروکینتیک (در مقیاس آزمایشگاهی)، اندازهگیری pH و EC، تهیه تصاویر میکروسکوپ الکترونی و طیفهای پراش اشعه ایکس، اهداف

DOI: 10.22034/23.5.6]

Downloaded from mcej.modares.ac.ir on 2024-05-19]

زير به عنوان نوآوري مطالعه حاضر دنبال شد: الف- بررسي توانایی EDTA و تعیین غلظت بهینه آن برای رقابت با سطوح رسی در جذب فلزات سنگین و کمک به استخراج آنها از ماتریکس خاک هنگام فرآیند الکتروکینتیک. ب– تعیین ساز و کار و میزان موفقیت ایده جدید تلفیق دو روش توأم شدت-بخشی با استفاده از محلول کیلیتساز و جریان پالسی در افزایش قابلیت آلودگیزدایی به روش الکتروکینتیک. ج-استفاده از خاک آلوده حاوی ترکیب دو فلز سرب و روی به منظور مشابهت بیشتر شرایط آزمایشگاهی با رفتار سایت. شایان ذکر است این دو فلز جزء ترکیبات متعارف در خاکهای آلوده به فلزات سنگين محسوب مي شوند [32, 14].

۲- مواد و روشها 1-1- مشخصات مصالح مورد استفاده

در بسیاری از مطالعات قبل [2-5]، رس های حاوی كائولينيت به دليل ساختار پايدار، خاصيت بافرينگ محدود، ظرفیت تبادل کاتیونی اندک، و تمایل کم به نگهداشت آب، به عنوان مصالح پایه برای تهیه خاک آلوده در شرایط آزمایشگاهی مدنظر قرار گرفتهاند. بنابراین در پژوهش حاضر نیز از یک نمونه خاک طبيعي (بيشتر حاوى كائولينيت) استفاده شد. پس از انجام آزمایش های لازم، خصوصیات این خاک مطابق جدول (۱) بدست آمد. از طرفی، با توجه به محدوده متداول گزارش شده برای دو آلاینده روی و سرب [23-24]، نمونه-های آلوده با ترکیب مساوی از این دو فلز هر یک برابر ۲۵۰۰ میلی گرم بر کیلو گرم خاک خشک و در مجموع، غلظت آلاینده-ها برابر mg/kg تهیه شدند. شایان ذکر است با توجه به مشابهت نزدیک خاک مورد استفاده در این مطالعه با پژوهش-های گذشته [23, 2]، می توان گفت تقریباً تمام آلودگی در محدود mg/kg، توسط این نمونه نگهداری خواهد شد. اگرچه، بخش زیادی از این قابلیت با قرارگیری سطح pH در محدوده اسیدی از دست رفته و آلودگی دچار واجذب شدید خواهد شد [5]. برای ساخت نمونههای آلوده طبق روش لی و همکاران [34] ابتدا در مقدار مشخصی از آب مقطر (برابر ۳۸/۲ درصد معادل حد روانی خاک) میزان لازم نیترات روی

و سرب (محصول مرک آلمان) حل و پس از افزودن به خاک، بطور کامل همگن شد. سپس نمونه را درون ظروف دربسته پلاستیکی قرار داده و با هدف اطمینان کامل از اندرکنش خاک-آلاینده، مدت ۲۸ روز داخل ژرمیناتور (با دمای C° ۲۲ و رطوبت ۹۵ درصد) نگهداری شدند. در ادامه پس از خشک کردن کامل خاک در هوای آزاد، نمونه خرد شده و از الک شماره ٤٠ عبور داده شد.

جدول ۱. مشخصات مهندسی و ژئوزیستمحیطی خاک مورد استفاده

Characteristics	Quantity measured	Method	
Liquid limit, (%)	38.2		
Plasticity index, (%)	19		
Soil classification	CL		
Maximum dry density (g/cm ³)	1.56	[35]	
Optimum water content, (%)	28.5		
CEC (cmol/kg-soil)	12.5		
SSA (m^2/g)	25	[3, 14]	
рН	8.82		
Mineral composition	Kaolinite,	XRD	
(in decreasing amount)	Quartz, Calcite	pattern	
Table 1. Physico-chemical properties of soil sample.			

EDTA یک اسید کربوکسیلیک پلی آمین بودہ که بیشتر از نمک دو سدیمی (EDTA-2Na) آن به دلیل قابلیت ایجاد کمپلکس های پایدار با دامنه وسیعی از کاتیون ها به عنوان یک عامل کیلیت ساز قوی برای استخراج فلزات سنگین استفاده می شود [29, 27]. پس در پژوهش حاضر نیز این نمک، برای تهیه محلول با غلظت مختلف کی لیت کننده مدنظر قرار گرفت.

۲-۲- انجام آزمایشها

برای انجام آزمایش الکتروکینتیک، از یک راکتور ساخته شده از جنس پلکسی گلاس با مشخصات مطابق شکل (۱) استفاده شد. اجزای اصلی این دستگاه شامل سلول میانی (با طول و قطر به ترتیب ۱۵۰ و ۷۲ میلیمتر) برای تعبیه خاک آلوده، مخازن قرارگیری محلولهای آند و کاتد (با طول و قطر برابر ۷۲ mm)، منبع تغذیه، الکترودهای گرافیتی و پمپهای مخصوص برای گردش محلول است.

ممکن است سبب کاهش عملکرد EDTA شود [27]. بر این اساس و با هدف مطالعه تاثیر محلول کی لیت کننده بر کارآیی روش الکتروکینتیک، در تعدادی از آزمایش ها به جای آب مقطر، بطور مجزا در مخازن آند، کاتد و بطور همزمان از محلول EDTA-2Na در غلظتهای ۰/۱ مولار و ۰/۲ مولار (تقريباً مشابه غلظت آلودگی در خاک) استفاده شد. بدین ترتیب بعد از انجام آزمایشها در زمانهای ۷، ۱٤ و ۲۸ روز. هر نمونه را از درون سلول دستگاه خارج کرده و به پنج مقطع عرضي يكسان تقسيم شد. پس از خشك كردن، نمونههاي لازم برای تعیین هدایت الکتریکی (EC) و pH به صورت سوسپانسیون خاک-آب با نسبت ۱ به ۲۰ ساخته شدند. بعد از ایجاد تعادل (قرارگیری به مدت ۲٤ ساعت بر روی دستگاه لرزاننده)، pH و EC اندازه گیری شد. همچنین میزان آلودگی در هر نمونه پس از انحلال کامل فاز رسوب با تیتراسیون محلول اسیدی و جدا کردن کامل فاز جامد و مايع، با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل GBC-XplorAA تعیین شد. به شکلی که برای ارائه نتایج فرآیند پاکسازی، ضمن گزارش تفکیکی غلظت هر فلز بر حسب فاصله نرمالیز شده تا آند، راندمان اصلاح الکتروکینتیک به صورت نسبت آلودگی باقیمانده (C) خاک در انتهای آزمایش به غلظت اولیه (C₀) آن نیز ارائه شد. از طرفی، با هدف بررسی دقیقتر ساز و کارهای الکتروکینتیک، طیف پراش اشعه ایکس نمونه ها بر اساس روش روزبهانی و همکاران [5] نیز تهیه شد. همچنین نمونه های لازم برای تهیه تصاویر SEM آمادهسازی [5] و با استفاده از دستگاه VEGA3-TESCAN در بزرگنمایی ۳۰۰۰ برابر عکسبرداری شدند.

۳- بحث و بررسی نتایج ۳-۱- ارزیابی راندمان روش متداول الکتروکینتیک در حذف سرب و روی از خاک

در شکل (۲) به تفکیک میزان فلزات سرب و روی باقی مانده در قطعات خاک و درصد پاکسازی در شرایط اصلاح الکتروکینتیک متداول پس از زمانهای ۷، ۱٤ و ۲۸ روز ارائه شده است. طبق نتایج شکل (۲)، میانگین غلظت Pb باقی تاثير محلول كىليتكننده و جريان پالسي بر شدتبخشي فرايند ...

شکل ۱. شمای واقعی همراه جزئیات سلول دستگاه الکتروکینتیک مورد استفاده در پژوهش حاضر



Fig. 1. A view of the used electrokinetic laboratory apparatus

برای شروع آزمایش، ابتدا نمونه خاک آلوده (تهیه شده مطابق توضيحات بخش ٢-١) با آب كافي (تقريباً برابر رطوبت بهینه طبق جدول ۱) مخلوط و کاملاً همگن شد. در ادامه، نمونه مرطوب درون سلول اصلی دستگاه به صورت استاتیکی (با یک کوبه مخصوص) و با دانسیته خشک حدود 1/۲ g/cm³ متراکم شد. برای اعمال جریان الکتریسته، از یک منبع تغذیه مدل MPS-6005L با ظرفیت بیشتر هر خروجی آن برابر ۲۰ ولت و ۵ آمپر استفاده شد. در این پژوهش، گرادیان ولتاژ اعمال شده به خاک برابر ۲ v/cm مدنظر قرار گرفت. پس، با توجه به مشخصات نمونه، جریان ۳۰ ولت مستقیم (DC) به سلول دستگاه الکتروکینتیک اعمال شد. با هدف مطالعه جریان پالسی بر نتایج، در گروه دیگری از آزمایش ها با قرار دادن دستگاه مبدل بر روی منبع تغذیه و با استناد به نتايج مطالعات قبل [36-37]، مبنى بر گزارش اخذ نتايج مناسب در چرخههای بیش از ۲۸ بار در روز، از جریان دورهای (به صورت ۳۰ دقیقه روشن و ۱۰ دقیقه خاموش معادل فرکانس ۳۶ cycles/day) استفاده شد.

بطور معمول، میزان مناسب EDTA برای انجام کامل فرآیند استخراج برابر غلظت آلاینده فلز سنگین در خاک مدنظر قرار میگیرد [17-32] اگرچه، انجام برخی واکنش های مزاحم (مانند ترکیب با کاتیون های قلیایی و حضور کربنات)

مانده در کل نمونه برای زمانهای ۷، ۱۶ و ۲۸ روز به ترتیب برابر ۲۳۷۵، ۲۱۹۰ و ۱۸۹۵ mg/kg و میانگین غلظت Zn باقیمانده در کل نمونه نیز برای زمانهای ۷، ۱۶ و ۲۸ روز به ترتیب برابر ۲۰٤۵، ۱۸٤۵ و ۱۸۵۵ mg/kg است. راندمان استخراج آلودگی برای این سه بازه زمانی نیز به ترتیب برابر ۱۲، ۱۹ و ۳۳ درصد می باشد.

شکل ۲. تغییرات غلظت آلودگی خاک در فرآیند الکتروکینتیک طی زمان-های مختلف انجام آزمایش



Fig. 2. Variation of Pb and Zn concentration in the soil sample under different times of EK treatment.

نتایج بدست آمده بیانگر آن است که در روش الکتروکینتیک با استفاده از جریان پیوسته و مخازن آند و کاتد حاوی آب مقطر، راندمان حذف آلودگی حتی با

گذشت بیش از ۲۷۰ ساعت (۲۸ روز) و مصرف مقادیر قابل ملاحظه انرژی، اندک میباشد. به عبارت دیگر، با توجه به تغییرات غلظت سرب و روی در طول نمونه، مشاهد می شود در روش متداول الکتروکینتیک، افزایش سطح انرژی عمدتاً سبب آلودگی زدایی قطعات مجاور آند شده و با گذشت زمان روند پاکسازی (به ویژه برای فلز Pb) در بیش از نیمی از طول نمونه بسيار محدود و حتى باعث تجمع بيشتر آلودگی (نسبت به غلظت اولیه) در این نواحی می شود. بر اساس معادلات ۱ و ۲ و استناد به طیفهای پراش اشعه ایکس شکل (۳)، علت این رفتار را می توان ناشی از افزایش تدریجی pH در قطعات مجاور کاتد و محدود شدن فرآيندهاى الكتروكينتيك (به ويژه مهاجرت الكترويوني و جريان الكترواسمز) به دليل ايجاد رسوب فلزات سنگين در ماتریس خاک و کاهش هدایت هیدرولیکی سیستم خاک-آلاینده ارزیابی کرد. در واقع نتایج شکل (۳) (روی چهار نمونه شامل الف- خاک طبیعی، ب- خاک ألوده قبل از اصلاح الكتروكنتيك، ج- خاك اخذ شده از مجاور كاتد پس از ۷ روز و د- خاک اخذ شده از مجاور کاتد پس از ۲۸ روز آزمایش) مؤید امکان تشکیل و گسترش طیف مختلفی از انواع رسوبات فلزات سنگين (به ويژه سرب به دليل حساسیت بیشتر به تغییرات اسیدتیه [5, 3]) در خاک حین اصلاح الكتروكينتيك است. اين شرايط ضمن كم كردن تحرك پذيري يون هاي آلاينده، مي تواند سبب كاهش حفرات خاک (به عبارتی مسدود شدن تدریجی مسیرهای در دسترس برای جابجایی آلودگی از سمت آند به کاتد) شده [31, 7] و بنابراین در عمل قابلیت پاکسازی به ویژه در نواحی نزدیک کاتد (به دلیل تجمع بیشتر رسوب) به شدت كاهش خواهد يافت.

لازم به ذکر است بر اساس نتایج XRD در شکل (۳) مشاهده می شود با بهسازی خاک به روش الکتروکینتیک، ترکیبات مختلف از فاز رسوب فلز سنگین سرب (شامل هیدروکسید سرب و هیدروکروسیت) و فلز سنگین روی (شامل هیدروکسید و کربنات روی) نسب به نمونه اولیه ایجاد شده است.

DOI: 10.22034/23.5.6

Downloaded from mcej.modares.ac.ir on 2024-05-19

ضروری است که با وجود غلظت اولیه یکسان سرب و روی، ولی پاسخ آنها به فرآیند آلودگیزدایی الکتروکینتیک به ویژه در زمان های زیاد آزمایش، با یکدیگر کاملاً فرق دارد. علت این یافته را می توان به ترکیب دو عامل مختلف شامل I- تفاوت الگوی رفتاری این دو فلز برای مشارکت در ساز و کارهای الکتروکینتیک و II- تاثیر انتخاب گری مواد آلاینده در خاک ناشی از حضور همزمان آنها نسبت به حالت تک جزئی نسبت داد [32-33]. در مورد عامل I به اختصار می توان گفت به دلیل قابلیت بیشتر نگهداشت سرب در خاک و همچنین حساسیت زيادتر اين فلز به تغييرات pH و در نتيجه افزايش قابل ملاحظه تمایل فلز سرب به تشکیل فاز رسوب نسبت به روی، فرآیند استخراج آن از درون خاک به روش الکتروکینتیک به مراتب از فلز روی محدودتر خواهد بود. شایان ذکر است در رابطه با تفاوت الگوی رفتاری این دو فلز به صورت تک جزئی در آزمایش الکتروکینتیک، جزئیات مفصلی در مرجع [23] ارائه شده، پس با هدف پرهيز از دوبارهكاري، از بحث و ارائه نتايج بيشتر در اين خصوص اجتناب شد. از طرفي، مطالعه انجام شده توسط اوحدی و زارعشهریاری [32] بیانگر آن است که در نمونههای بنتونیت آلوده با حالت تک جزئی و دو جزئی این دو فلز سنگین، انتخابگری سرب نسبت به روی در حالت دو جزئی افزایش چشمگیری دارد. این یافته با وجود تفاوت نوع خاک، ولی با نتایج پژوهش حاضر مبنی بر تمایل کمتر سرب برای مشارکت در فرآیند رفع آلودگی هماهنگی مناسبی دارد. نتايج مطالعات مشابه ديگر نيز انتخابگرى بيشتر فلز سرب نسبت به فلز روی توسط خاک و در نتیجه پاسخ به مراتب ضعيفتر سرب به فرآيند آلودگیزدایی الکتروکینتیک را تاييد می نمایند [38, 15] این عامل باعث شده که در مطالعه حاضر (حالت دو جزئی) راندمان استخراج به مراتب کمتری نسبت به روند گزارش شده برای حالت تک جزئی آنها در مرجع [23] بدست آید. در اصلاح خاک به روش تثبیت/جامدسازی نیز کاهش ظرفیت بهسازی به دلیل سینرژی ناشی از حضور همزمان دو آلاینده Pb و Zn نسبت به حالت تک جزئی مشاهده شده است [39] لازم به ذکر است ارزیابی دقیقتر مقایسه رفتار الکتروکینتیک نمونههای تک جزئی و دو جزئی،

تاثیر محلول کیلیتکننده و جریان پالسی بر شدتبخشی فراًیند ... شکل ۳. طیفهای اشعه ایکس خاک طبیعی، نمونه آلوده قبل از اصلاح الکتروکینتیک و به ترتیب بعد از ۷ و ۲۸ روز آلودگیزدایی 1: Zinc hydroxide (Zn(OH)₂), 2: Kaolinite, 3: Hydrocerussite (2PbCO₃,Pb(OH)₂) 4: Quartz, 5: Zinc carbonate (ZnCO₃) 6: Lead hydroxide (Pb(OH)₂) 12 10 1.5 34 After 28 days of EK test **Intensity** (cps)×10³ ⁶ ⁹ ⁸ After 7 days of EK test Polluted Soil 2 Natural Soil 0 12 20 28 36 44 52 20 (degree)



از طرفی، روند تغییر شدت پیک این ترکیبات جدید در نمونههای مورد مطالعه بیانگر دو نکته حائز اهمیت می باشد. نخست آنکه، شدت پیکها و به عبارت دیگر میزان تشکیل رسوب با گذشت زمان به تدریج افزایش می یابد. این یافته نشاندهنده محدودیت توانایی فرآیندهای الکتروکینتیک در حالت متداول (استفاده از آب) برای خروج کامل مواد آلاينده از ماتريكس خاك (به دليل گسترش تشكيل فاز رسوب با گذشت زمان) و در نتیجه عدم موفقیت چشمگیر برای افزایش راندمان بوده که نتایج شکل (۲) را تایید می نماید. نکته دوم، شدت به مراتب بیشتر پیکهای مربوط به رسوب فلز سرب نسبت به فلز روی بوده که نشاندهنده قابلیت بیشتر Pb برای تشکیل ترکیبات نامحلول و در نتیجه تمایل کمتر آن به مشارکت در فرآیند رفع آلودگی است. این یافته نیز با نتایج شکل (۲) هماهنگی دارد. کاهش شدت پیکھای اصلی کائولینیت (Å d₀₀₁ = 7.13 Å و Å d₀₀₁ = 3.56) در حالت نمونه آلوده به ویژه بعد از آزمایش الکتروکینتیک را نیز می توان به دلیل کاهش بازتابش پرتو ایکس ناشی از پوشیده شدن ذرات با فازهای رسوب و تشکیل ساختار مجتمع در حضور آلاينده نسبت داد [5].

ذکر این نکته در خصوص نتایج ارائه شده در شکل (۲)

دوره بیست و سوم / شماره ۵ / سال ۱٤۰۲

نیازمند آزمایشهای تکمیلی میباشد. نظر به آنکه این موضوع جزء اهداف اصلى يژوهش حاضر نيست؛ انجام آن به يژوهش -هاي آتي واگذار مي شود.

-۲-۳ تاثیر مشخصات محلول کی لیت ساز EDTA بر راندمان الكتروكينتيك

ارزيابي نتايج مطالعات قبل [27, 27, 29] نشان دهنده یک عدم اجماع در خصوص محل مناسب استفاده از محلول كي ليت ساز براي افزايش راندمان الكتروكينتيك است. بر این اساس، در مطالعه حاضر سه طرح مختلف شامل مدل I) انجام آزمایش الکتروکینتیک در حالت مخزن کاتد دستگاه یکبار حاوی غلظت ۰/۱ مولار محلول EDTA و بار دیگر حاوى غلظت ٢/٢ مولار اين ماده و مخزن آند آنها حاوى آب مقطر تنها، مدل II) انجام آزمایش الکتروکینتیک در حالت مخزن آند يكبار حاوى غلظت ١/٠ مولار محلول EDTA و بار دیگر حاوی غلظت ۰/۲ مولار این محلول و مخزن كاتد أنها حاوى أب مقطر تنها و مدل III) الكتروليت موجود در هر دو مخزن دستگاه الکتروکینتیک یکبار حاوی غلظت ۰/۱ مولار محلول EDTA و بار دیگر حاوی غلظت ٢/٠ مولار این ماده مدنظر قرار گرفت. نتایج بدست آمده از آزمایش الکتروکینتیک بعد از ۲۸ روز مربوط به سه طرح فوق در کنار نتایج آزمایش الکتروکینتیک متداول (بدون استفاده از محلول EDTA) در شکل ٤ ارائه شده است. نتایج این شکل نشان میدهد که در طرح آزمایش مدل I، حضور محلول EDTA حتى تا غلظت ٢/٢ مولار تاثير محدودي (حدود ۱۰٪) بر بهبود راندمان استخراج آلودگی از خاک دارد. نتایج مطالعه اخیر انجام شده توسط ترابی و همکاران [26] نيز بيانگر آن است که در مصالح آلوده به مس و كادميوم، استفاده از EDTA در محلول كاتوليت، تاثير اندكي بر افزایش میزان پاکسازی به روش الکتروکینتیک دارد. در واقع، با استناد به کارهای گذشته [7, 27, 38] عملکردهای عمده EDTA در آلودگیزادیی خاک به روش الکتروکینتیک را می توان به صورت روابط ۳ تا ۵ بیان نمود. در این روابط HM: فلز سنگین، رابطه ۳ مربوط به تبادل کاتیونی و روابط

٤ و ٥ نيز مربوط به امكان انحلال فازهاي رسوب (مانند کربنات و هیدروکسید) پس از مجاورت با ماده کیلیتساز مورد مطالعه است.

ِ غلظت و محل قرارگیری محلول EDTA بر راندمان رفع	٤ . تاثير	شكل ا
آلودگی از خاک به روش الکتروکینتیک		



Fig. 4. Effect of EDTA concentration and its situation on EK treatment performance.

$EDTA-2Na_{dissolved} + HM_{adsorbed} \rightarrow EDTA-HM_{dissolved} + 2Na_{ac}$	isorbed (٣)
$A-HM_{solid} + EDTA^{4-} \rightarrow A^{2-} + HM-EDTA^{2-} $ (Carbox	nate) (۴)
$HM(OH)_{2solid} + EDTA^{4-} \rightarrow 2OH^{-} + HM-EDTA^{2-}$ (Oxid	des) (Δ)

با در نظر گرفتن جهت جریان (از آند به سمت کاتد)، در طرح I عملاً تماس مستقيم EDTA با خاک و انجام واکنش های فوق، در طول مسیر تقریباً ناممکن بوده و

DOI: 10.22034/23.5.6]

فرحبخش ديبا و همكاران





Fig. 5. Comparison of EC changes in the soil for the cases containing reservoirs with distilled water and 0.2M EDTA

از سوی دیگر، در آزمایش با مخازن حاوی EDTA، نتایج بیانگر جهش زیاد مقدار هدایت الکتریکی به ویژه در نواحي أند بوده كه علت أنرا را مي توان به افزايش غلظت املاح در مایع منفذی خاک ناشی از انحلال EDTA و افزایش تحرک یونهای فلزی نسبت داد [29]. در این شرایط با وجود قابلیت بیشتر رفع آلودگی از خاک ولی به دلیل حضور ماده کیلیت ساز، عملاً کاهش محسوسی در مقدار EC به ویژه در نواحی آند مشاهده نمی شود. افزایش EC بيانگر امكان تحرك پذيري بيشتر مواد آلاينده درون خاک بوده که در این وضعیت انتقال آنها درون منافذ راحتتر [23] و نهايتاً سبب افزايش بازده استخراج از سيستم مي شود. در مجموع و با مقایسه نتایج شکل (٤)، می توان گفت بیشترین توان EDTA در حالت استفاده همزمان آن در مخازن آند و کاتد بوده؛ اگرچه در این سری از نمونهها نیز همچنان بخش زیادی از آلودگی (حتی در غلظت کیلیت ساز برابر با غلظت اولیه آلودگی) در خاک باقی میماند. این یافته بیانگر ضعف استفاده از EDTA تنها، برای ممانعت کامل از تشکیل رسوب آلاینده در ماتریس خاک بوده که هماهنگی مناسبی با مطالعات قبل دارد [32, 26]. برای حل مشکل، برخی از پژوهشگران ترکیب کیلیت سازهای متفاوت و یا استفاده از محلول های اسیدی را پیشنهاد داده-اند؛ که با توجه به هزینه زیاد این مواد عملاً سبب عملکرد این طرح را می توان به امکان انحلال بخشی محدود از رسوبات نواحی نزدیک کاتد، به دلیل کاهش موضعی pH ناشی از محلول کاتولیت حاوی EDTA نسبت داد. شایان ذکر است pH اولیه این محلول در غلظت ۰/۲ مولار، برابر ۷/۱ اندازه گیری شد.

از طرفی، دو طرح دیگر (III و III) با توجه به حضور EDTA در مخزن آند و امکان مجاورت آن با کل نمونه (با توجه به جهت جريان الكترواسمز از آند به كاتد) مي توانند از طريق معادله ۳ بواسطه جذب آلاينده و تشكيل كمپلكس، قابلیت اولیه برای تشکیل رسوب فلز سنگین (به ویژه تا قطعات میانی) را کاهش داده و ترکیبات نامحلول ایجاد شده در این بخش مسیر را نیز از طریق واکنش های ٤ و ٥ مجدد به چرخه حرکت وارد نمایند. علاوه بر این، در طرح III (مانند طرح I)، شرایط اسیدی محلول EDTA قرار گرفته در مخزن کاتد، می تواند باعث محدود کردن واکنش های نامطلوب این ناحیه شده، پس بازده استخراج بیشتری در این طرح نسبت به طرح II مشاهده می شود. در ادامه با هدف ارزيابي صحت واكنش هاي فوق الذكر، تغييرات هدايت الکتریکی در طول نمونه در دو حالت استفاده از مخازن حاوی آب مقطر و طرح III اندازه گیری و نتایج آن در شکل (٥) با یکدیگر مقایسه شد. در این شکل مشاهده می شود برای حالت آزمایش الکتروکینتیک با مخازن حاوی آب مقطر، مقدار EC خاک در طول نمونه و با افزایش فاصله از آند به شدت کاهش می یابد. با استناد به مطالعات قبلی [21] [17 و توضیحات ارائه شده در تفسیر شکل های (۲ و ۳)، علت كاهش هدايت الكتريكي در قطعات مجاور آند نسبت به مقدار اولیه آنرا می توان به دلیل مهاجرت کاتیونها از این نواحی ارزیابی کرد. با حرکت به سمت کاتد و افزایش تدريجي قابليت ايجاد رسوب يونهاي آلاينده ناشى از رشد pH محيط (معادله ۲)، EC و به عبارتی توانایی جابهجایی تركيبات آلاينده به شدت كاهش نشان مىدهد.

دوره بیست و سوم / شماره ۵ / سال ۱٤۰۲

غیراقتصادی شدن فرآیند پاکسازی و یا امکان وقوع یک سری واکنش های نامطلوب خواهد شد [7]. بر این اساس در ادامه پژوهش حاضر با اعمال جریان پالسی، امکان افزایش بازده این روش مورد بررسی قرار گرفت.

-۳- تاثیر همزمان استفاده از EDTA و جریان پالسی بر راندمان الکتروکینتیک

در شکل (٦) به تفکیک میزان سرب و روی باقی مانده در قطعات خاک و راندمان استخراج در سه حالت آزمایش الكتروكينتيك با استفاده از آب مقطر-جريان پيوسته (-D EK)، كىليتساز-جريان پيوسته (C-EK) و كىليتساز-جریان پالسی (CP-EK) پس از گذشت ۲۸ روز ارائه شده است. مشاهده می شود در حالت آزمایش CP-EK (به عنوان بهترین شرایط)، غلظت سرب و روی بطور متوسط در کل نمونه به ترتیب برابر ۳۷۰ mg/kg و ۳۳۹ mg/kg می باشد. میانگین بازده استخراج آلودگی نیز در این روش حدود ۸٦ درصد بوده که با استناد به مطالعات قبل [7, 16] نشان دهنده عملکرد مطلوب طرح موردنظر در رفع آلودگی از خاک است. طبق نتایج ارائه شده در شکل (٦)، راندمان استخراج در حالت CP-EK، تقريباً ۲/٦ برابر حالت D-EK مى باشد. اين یافته بیانگر آن است که علاوه بر افزایش راندمان دستگاه در حالت CP-EK، با احتساب زمان های خاموشی در این طرح، هفت روز در زمان انجام آزمایش و مصرف انرژی نیز صرفهجويي شده است. اين يافته نشاندهنده اثربخشي مناسب روش CP-EK در فرآیند آلودگیزدایی خاک می-باشد.

از سوی دیگر در خصوص پاکسازی ایمن خاک در حالت -CP EK (به عنوان بهترین مدل) نتایج بررسی پژوهشهای گذشته [40, 41] نشان میدهد در کشورهای مختلف آستانههای مجاز متفاوتی برای فلزات سنگین در خاک بر حسب نوع فلز، شرایط ساختگاه و کاربری زمین، ارائه شده است. در این راستا، با توجه به میانگین غلظت آلایندهها در طرح CP-EK، طبق استاندارد کشور هلند [42] و دستورالعمل سازمان حفاظت محیطزیست ایران [43] نتایج مؤید موفقیت فرآیند پاکسازی و

قرارگیری خاک در محدوده عدم خطر جدی آلودگی (کمتر از ۵۰۰ mg/kg) در حالت زمین با کاربری عمومی میباشد. اگرچه برای مواجهه مستقیم انسان با خاک و یا فعالیت کشاورزی غلظت مجاز به مراتب کمتری، در این منابع مطرح شده است.

شکل ٦. مقایسه نتایج الکتروکینتیک در سه حالت آب مقطر-جریان پیوسته،



Fig. 6. Comparison of the electrokinetic test results under D-EK, C-EK, and CP-EK conditions.

بنابراین در صورت لزوم به سطوح ایمن تر در رفع آلودگی از خاک، باید دوره زمانی بیشتری برای انجام آزمایش الکتروکینتیک مدنظر قرار گیرد. در ادامه با هدف بررسی دلایل عملکرد مطلوب روش اخیر، تغییرات pH نمونه برای

بازدارنده فرآیند آلودگیزدایی (به دلیل کاهش تمایل مشارکت ذرات رس در جریان الکترواسمز) به شمار می رود [37, 31]. در مقابل زمان خاموشي جريان پالسي، شرايطي مناسب برای بازگشت آرایش ذرات به حالات اولیه و جلوگیری از پلاریزاسیون گسترده آنها فراهم کرده؛ که آنرا مي توان بخشي ديگر از علت بهبود بازده پالايش آلودگي خاک در حالت CP-EK در نظر گرفت. ذکر این نکته نیز حائز اهمیت است که با گذشت زمان و توسعه واکنشهای الکتروکینتیک، تراکم خاک به ویژه در نواحی قطب کاتد به شدت افزایش می یابد. با وجود مطلوبیت این اثر از دیدگاه مهندسی ژئوتکنیک، اما سبب کاهش قابلیت عبور آلاینده از درون خاک و در نتیجه افت بازده فرآیند رفع آلودگی خواهد شد. علاوه بر این، تشکیل فاز رسوب در حین آزمایش نیز نقش زیادی در مسدود شدن منافذ خاک و تشدید افت جریان دارد. در مقابل استفاده از ترکیب EDTA و جریان پالسی بطور موثرى سبب كاهش قابليت شكل گيرى اين عملكردهاى نامطلوب فیزیکی و شیمیایی در گرفتگی منافذ خاک در حین آزمایش است.

شکل ∧ طرح شماتیک پلاریزاسیون ذرات رس بر اثر مجاورت با میدان الکتریکی در حالت جریان ییوسته

$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		
6 00 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	اعمال جريان پيوسته	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		

Fig. 8. Schematic view of the polarization phenomena in the soil matrix under the conventional EK test.

در راستا با کاهش قابلیت پلاریزاسیون و افت pH انتظار میرود تمایل پولکهای رسی برای ایجاد ساختار مجتمع افزایش یافته که این ساختار جدید ضمن کاهش میزان تماس آلاینده با سطوح رس (پتانسیل کمتر جذب و نگهداشت آلودگی)، باعث افزایش سهم حفرات حالتهای C-EK، D-EK و CP-EK اندازه گیری و نتایج آن در شکل (۷) ارائه شد. با استناد به این شکل مشاهده می-شود در وضعیت CP-EK جبهه اسیدی تشکیل شده اطراف آند ناشی از واکنشهای هیدرولیز (معادله ۱) در عمق بیشتری از نمونه، نسبت به دو حالت قبل نفوذ کرده که این حالت بیانگر ایجاد شتاب در ساز و کارهای الکتروکینتیک است [6, 10, 29] زیرا در صورت افزایش حرکت یونهای آلاینده از سمت آند به کاتد (به عبارت دیگر افزایش پاکسازی) امکان پیشروی بهتر یونهای هیدروژن بخش آند به داخل خاک فراهم خواهد شد. شایان ذکر است کاهش بهبود دوچندان قابلیت پاکسازی خاک فراهم می نماید.



Fig. 7. pH vaiation in the soil sample for the D-EK, C-EK and CP-EK tests

از جمله علل رفتار فوق را میتوان به تاثیر زمانهای خاموشی جریان پالسی در ایجاد تعادل الکتریکی، اندرکنش موثرتر EDTA با ذرات رسی، فرصت بیشتر برای بازانحلال رسوبات، و ممانعت از افت شدید جریان نسبت داد ,16] [17. علاوه بر این، با توجه به طرح شماتیک شکل (۸) انتظار میرود در حالت آزمایش الکتروکینتیک با استفاده از جریان پیوسته، ذرات رس ناشی از مجاورت طولانی مدت با میدان الکتریکی پلاریزه شده که وقوع آن، جزء عوامل

مجله علمی – پژوهشی مهندسی عمران مدرس

شکل ۹. تصاویر SEM نمونههای مجاور آند آزمایش الکتروکینتیک الف) حالت D-EK، ب) حالت CP-EK و ج) حالت CP-EK



Fig. 9. SEM images of (a) D-EK, (b) C-EK and (c) CP-EK tests.

C ، سطح رس، x از سطح رس، x در رابطه r، ψ پتانسیل در فاصله x از سطح رس، y پارامتر ثابت بزرگتر از یک، z پتانسیل زتا، 1/k ضخامت لایه دوگانه و x فاصله از سطح ذره رس است. $\psi = C\zeta e^{-kx}$ (۶)

ماکروسکوپی در سیستم خاک-الکترولیت و در نتیجه افزایش هدایت هیدرولیکی میشود [5]. همچنین خاصیت اسيدى، سبب واجذب فلز سنگين و باز انحلال رسوب آلاينده شده [30, 21, 3]؛ بطوريكه مجموعه اين تغييرات زمينه استخراج بهتر آلودگی را فراهم مینمایند. شایان ذکر است نتايج زي و همكاران [6]، لي و همكاران [45] و فو و همكاران [46]، نيز مؤيد آن است كه كاهش pH (البته در اين مطالعات با استفاده از محلول کاتولیت حاوی اسید) راهکاری موثر برای جداسازی بهتر آلودگی از خاک به روش الكتروكينتيك محسوب مي شود. به منظور اطمينان بيشتر از ساز و کارهای فوق الذکر، ویژگیهای ریزساختاری نمونهها نيز پس از آزمايش در حالات C-EK ،D-EK و CP-EK و مورد بررسی و نتایج آن در شکل های (۹ و ۱۰) (تصاویر میکروسکوپ الکترونی) (طیفهای پراش اشعه ایکس) ارائه شد. تصاویر SEM که مربوط به نمونه های اخذ شده از مجاور قطب آند در سه حالت مورد نظر میباشد، به وضوح تغيير آرايش ذرات رسي و تشكيل ساختار مجتمع ناشي از تحریک الکترولیتهای حاوی EDTA به ویژه در شرایط استفاده از جریان پالسی را تائید میکند. همانگونه که پیشتر مطرح شد ایجاد ساختار مجتمع ضمن افزایش حفرات در دسترس برای انتقال آلودگی، سبب افزایش رطوبت در بافت خاک و در نتیجه تقویت دانسیته جریان عبوری از درون خاک شده [4] که این تغییرات بر اساس نتایج شکل (٦) باعث شتاب دهی مهاجرت مواد آلاینده به سمت قطب کاتد خواهد شد. از سوی دیگر، بر اساس نتایج مطالعه گودرزی و همكاران [44]، افت محسوس pH در حالت CP-EK شكل (۷) می تواند سبب کاهش پتانسیل زتا ذرات رسی شود. با کاهش پتانسیل زتا و بر اساس رابطه (٦)، دانسیته بار منفی روى ذرات كائولينيت كمتر خواهد شد. اين حالت با كاهش قابلیت جذب و نگهداشت، تحرکپذیری یون،های فلز سنگین را در سیستم افزایش داده که در نهایت سبب مصرف کمتر انرژی برای آلودگیزدایی از خاک میشود [7]

کاربرد آنها توصیه نمی شود [7] بنابراین، اتخاذ تدابیری با هدف حفظ بیشترین ویژگی های خاک یک اولویت مهم در الکتروکینتیک محسوب می شود. در این راستا، نتایج آزمایش-های ریزساختاری در شکل های (۹ و ۱۰)، تحقق مناسب هدف فوق را تایید و نشان می دهند مشخصات کانی ساخت تا حدود زیادی حفظ شده (به عنوان یک مزیت در جلوگیری از تخریب خاک)؛ اگرچه تغییر آرایش ذرات متناسب با روش شدت بخشی به ویژه کمک به رفع مسدود شدگی منافذ خاک برای انتقال بهتر روش شدت بخشی اتخاذ شده بیشتر ناشی از ارتقاء در عملکرد اروش شدت بخشی اتخاذ شده بیشتر ناشی از ارتقاء در عملکرد از سیستم خاک-الکترولیت و نه به دلیل تغییر عمده در ماهیت ذرات رسی می باشد.

شکل ۱۰. طیفهای اشعه ایکس نمونه بعد از اصلاح الکتروکینتیک الف) حالت D-EK، ب) حالت CP-EK و ج) حالت CP-EK



(b) C-EK and (c) CP-EK.

در انتها ذکر این نکته ضرورت دارد که در پژوهش حاضر آزمایشها در دو مدل دیگر جریان دورهای (به صورت ۳۰ دقیقه روشن و به ترتیب ۵ و ۲۰ دقیقه خاموش) نیز صورت

در واقع، همانگونه که مطرح شد CP-EK با سه سازوکار مجزا شامل تشکیل کمیلکس پایدار فلز سنگین در حضور EDTA (معادلات ٤ و ٥)، بازانحلال رسوبات ناشى از افت pH و همچنین کاهش شکل گیری اولیه رسوب در بخش کاتد، انتظار میرود فرآیند ایجاد فازهای نامحلول درون ماتریکس خاک را محدود نماید. شایان ذکر است بر اساس مطالعه ون و همکاران [17]، کاهش pH می تواند با ممانعت از ایجاد اولیه یونهای هیدروکسیل در سمت کاتد (معادله ۲) فرآیند تشکیل رسوب در این بخش را مختل نماید. بطوریکه نتایج شکل (۱۰) به وضوح مؤید کاهش قابل ملاحظه شدت پیکهای مربوط به رسوبات فلز سنگین و یا ناپدید شدن کامل آنها در شرایط CP-EK نسبت به دو نمونه دیگر (به ویژه در حالت مخازن حاوی آب مقطر) است. همچنین در این نمونه، شدت پیکهای اصلی کائولینت به مراتب نسبت به نمونه D-EK کمتر بوده که این شرایط با توجه به نتایج مطالعه موحد و همکاران [2] ناشی از کاهش بازتابش پرتوهای ایکس به دلیل تشکیل ساختار مجتمع در خاک قابل ارزیابی است. همپوشانی مناسب نتایج ریزساختاری با یکدیگر و انطباق مناسب آنها با نتایج آزمایش های بزرگساختاری، مؤید تاثیر روش CP-EK بر افزایش راندمان الکتروکینتیک از طریق دو تغییر عمده در اندركنش خاك-آلاينده است. نخست آنكه سيستم اخير با تقویت نفوذ جبهه اسیدی در ماتریکس خاک و محدود کردن پلاریزاسیون سطوح رس، ضمن کاهش قدرت نگهداشت آلاينده توسط آنها سبب آرايش فولكوله ذرات شده كه اين شرايط نقش بسزايي در افزايش جريان الكترواسمز (خصوصاً به دليل توزيع بهتر رطوبت) دارد. همچنين -CP EK، سهم فازهای رسوب درون توده خاک را در حین آزمایش کاهش داده و در نتیجه سبب تسریع ساز و کارهای الكتروكينتيك خواهد شد.

از سوی دیگر همانطور که در بخش مقدمه مطرح شد با وجود افزایش راندمان استخراج در برخی از گزینههای متداول شدتبخشی (مانند استفاده از محلولهای اسیدی)، ولی به دلیل تخریب ساختار خاک و تغییر ماهیت کانی ساخت، امروزه

پذیرفت؛ بطوریکه در زمان خاموشی کمتر (۵ دقیقه) با وجود مصرف بیشتر انرژی، تاثیر چندانی بر بهبود نتایج مشاهده نشد. افزایش زیاد زمان خاموشی (۲۰ دقیقه) و به عبارتی کاهش فرکانس نیز باعث تضعیف عملکرد الکتروکینتیک در پاکسازی خاک شد. بنابراین با هدف ارائه بهینه، از آوردن نتایج آنها در این پژوهش صرف نظر شد.

٤- نتیجه گیری

- نتایج آزمایش های الکتروکینتیک روی یک نمونه رس حاوی ترکیب سرب و روی مؤید آن است که در حالت متداول (استفاده از آب مقطر و جریان پیوسته)، میزان آلودگیزدایی از خاک اندک می باشد. علت عدم موفقیت در این حالت، تشکیل طیف گسترده ای از رسوبات فلز سنگین (به ویژه سرب) در ماتریکس خاک تعیین شد. در این حالت، افزایش زمان آزمایش (با وجود مصرف زیاد انرژی) بیشتر سبب تغییر موقعیت آلاینده در اطراف آند شده و تاثیر محدودی (کمتر از ۲۰٪) بر راندمان کل دارد.

– استفاده از ماده کیلیتساز به صورت محلول کاتولیت حتی معادل غلظت آلودگی، به دلیل محدودیت در مجاورت با سیستم خاک-الکترولیت تاثیر اندکی بر بهبود فرآیند رفع آلودگی نشان داد.

- حضور EDTA در هر دو مخزن دستگاه، با امکان نفوذ بیشتر در مایع منفذی خاک و بواسطه مجموعهای از فعل و انفعالات فیزیکی-شیمیایی (مانند واجذب فلزات سنگین و ایجاد کمپلکسهای پایدار آنها با قابلیت تحرک زیاد)، سبب افزایش بازده استخراج نسبت به روش متداول خواهد شد. اگرچه در این حالت نیز پس از ۲۸ روز اعمال انرژی، همچنان آلودگی باقی مانده در خاک بیش از آستانه مجاز برای پاکسازی ایمن بوده؛ که علت آنرا میتوان به عدم توانایی این مدل در جلوگیری کامل از بروز واکنشهای نامطلوب در فرآیند

- در مقایسه با روش متداول، استفاده از EDTA (به صورت همزمان در مخازن آند و کاتد) و جریان پالسی تاثیر بسزایی در کاهش مصرف انرژی (تا ٪۲۰) داشته و می تواند میزان پاکسازی

خاک را تا ۲/٦ برابر افزایش دهد. در این حالت غلظت آلودگی خاک به محدوده مجاز برای کاربریهای عمومی میرسد. - با استناد به مجموع نتایج آزمایشهای بزرگساختاری و ریزساختاری پژوهش حاضر، افزایش بازده الکتروکینتیک در حضور کیلیتساز و جریان پالسی را میتوان به دو دلیل عمده به شرح ذیل نسبت داد:

I) الکتروکینتیک بهبود یافته با محدود کردن قابلیت پلاریزاسیون ذرات رس و همچنین توسعه فرآیند الکترولیز در اطراف آند (تقویت نفوذ جبهه اسیدی)، باعث کاهش قدرت نگهداشت آلاینده در خاک خواهد شد.

II) سیستم اخیر، از طریق فرآیندهای بازانحلال، تشکیل کمپلکسهای پایدار و اختلال در ایجاد اولیه رسوب، سهم فازهای نامحلول را کم میکند. همافزایی تغییرات فوق سبب تحرک بیشتر یونهای فلز سنگین، رشد مسیرهای در دسترس برای انتقال آنها از درون توده خاک (به دلیل ایجاد ساختار مجتمع)، افزایش دانسیته جریان و در نهایت تسریع ساز و کارهای الکتروکینتیک می شود.

٥- منابع

- 1. Wen, D., Liu, H., Zhang, Y., and Fu, R.; "Electrokinetically-delivered persulfate and pulsed direct current electric field induced transport, mixing and thermally activated in situ for remediation of PAHs contaminated soil"; *Journal of Hazardous Materials*, 444, 2023. 130414.
- Movahedrad, M., Goodarzi, A. R., & Salimi, M.; "Effect of basic oxygen furnace slag incorporation into calcium-based materials on solidification/stabilization of a zinc-contaminated kaolin clay"; *Environmental Earth Sciences*, 81, 2022, 1-19.
- Ouhadi, V. R., Yong, R. N., & Deiranlou, M.; "Enhancement of cement-based solidification /stabilization of a lead-contaminated smectite clay"; *Journal of Hazardous Materials*, 403, 2021, 123969.
- 4. Luan, Y., Xu, J., Zhou, J., Wang, H., Han, F., Wang, K., & Lv, Y.; "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*, 19, 2022, 3812.
- Rozbahani, M., Goodarzi, A. R., & Lajevardi, S. H.; "Coupling effect of superfine zeolite and fiber on enhancing the long-term performance of stabilized/solidified Pb-contaminated clayey soils";

٨١

تاثير محلول كىليتكننده و جريان پالسي بر شدتبخشي فرآيند ...

136-147.

- 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, 232*, 2021, 1-29.
- Wen, D., Fu, R., & Li, Q.; "Removal of inorganic contaminants in soil by electrokinetic remediation technologies: a review"; *Journal of hazardous materials*, 401, 2021, 123345.
- Xie, N., Chen, Z., Wang, H., & You, C.; "Activated carbon coupled with citric acid in enhancing the remediation of Pb-Contaminated soil by electrokinetic method"; *Journal of Cleaner Production*, 308, 2021; 127433.
- Fan, R., Tian, H., Wu, Q., Yi, Y., Yan, X., & Liu, B.; "Mechanism of bio-electrokinetic remediation of pyrene contaminated soil: Effects of an electric field on the degradation pathway and microbial metabolic processes"; *Journal of Hazardous Materials*, 422, 2022, 126959.
- 20. Hu, W., Cheng, W. C., & Wen, S. ; "Investigating the effect of degree of compaction, initial water content, and electric field intensity on electrokinetic remediation of an artificially Cu- and Pbcontaminated loess"; *Acta Geotechnica*, 2022, 1-13.
- Karami, E., Kuhar, L., Bona, A., & Nikoloski, A. N.; "A review of electrokinetic, ultrasonic and solution pulsing methods for mass transfer enhancement in in-situ processing"; *Minerals Engineering*, 170, 2021, 107029.
- 22. Ouhadi, V. R., Mohamadi, A., & Bahadorinezhad, O. R.; "Impact of Enhancement with Calcium Chloride Solution on the Electrolysis and Electro-Osmosis Mechanisms of Clayey Solis in Electrokinetics Process. *Modares Civil Engineering journal*, 20, 2020, 55-64.
- Goodarzi, A.R., & Mirmomen, M.; "The effect of time and pore fluid characteristics on electrokinetic performance in removing heavy metals from soil"; *Modares Civil Engineering journal*, 16, (2016), 229-241. (In Persian)
- 24. Amrate, S., D. E. Akretche, C. Innocent, and Seta. P.; "Removal of Pb from a calcareous soil during EDTA-enhanced electrokinetic extraction"; *Science* of the Total Environment, 349, 1-3, 2005, 56-66.
- 25. Ayyanar, A., & Thatikonda, S.; "Enhanced electrokinetic removal of heavy metals from a contaminated lake sediment for ecological risk reduction"; Soil and Sediment Contamination: *An International Journal, 30*, 2021, 12-34.
- 26. Torabi, M. S., Asadollahfardi, G., Rezaee, M., & Panah, N. B.; "Electrokinetic removal of Cd and Cu from mine tailing: EDTA enhancement and voltage intensity effects"; *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste, 25*, 2021, 05020007.
- Chang, J. H., Dong, C. D., Huang, S. H., & Shen, S. Y.; "The study on lead desorption from the real-field contaminated soil by circulation-enhanced

Environmental Science and Pollution Research, 2022, 1-16.

- Cai, Z., Sun, Y., Deng, Y., Zheng, X., Sun, S., Sinkkonen, A., & Romantschuk, M.; "Enhanced Electrokinetic Remediation of Cadmium (Cd)-Contaminated Soil with Interval Power Breaking"; *International Journal of Environmental Research*, 16, 2022, 1-9.
- 7. Wang, Yuchen, Ang Li, and Chongwei Cui. "Remediation of heavy metal-contaminated soils by electrokinetic technology: Mechanisms and applicability"; *Chemosphere*, 265, 2021, 129071.
- Kada, K., Abdi, A., Djelloul Sayah, Z. B., Akretche, D. E., Rafai, S., Lahmar, H., & Benamira, M.; "Modeling and optimizing by the response surface methodology of the Pb (II)-removing effectiveness from a soil by electrokinetic remediation"; *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 2022, 1-15.
- Zhang, Y., Lu, X., Yu, R., Li, J., Miao, J., & Wang, F.; "Long-term leachability of Sb in smelting residue stabilized by reactive magnesia under accelerated exposure to strong acid rain"; *Journal of Environmental Management*, 301, 2022, 113840.
- Ma, C., Li, J., Xia, W., Ding, Y., Zhang, L., & Xu, Y.; "Effect of additives on the remediation of arsenic and chromium co-contaminated soil by an electrokinetic-permeable reactive barrier"; *Environmental Science and Pollution Research*, 29, 2022, 11966-11975.
- Liu, Y., Zhuang, Y. F., Xiao, F., & Liu, Z. (2022). .; "Mechanism for reverse electroosmotic flow and its impact on electrokinetic remediation of leadcontaminated kaolin"; Acta Geotechnica, 1-14.
- 12. Faisal, A. A., Alkhateeb, R. W., Al-Hashimi, O. A., Shubbar, A., & Saleh, B.; "Removal of zinc, lead and nickel from contaminated soil by electro-kinetic technology under the influence of washing and buoyance forces with different purging solutions"; *Separation Science and Technology*, *57*, 2022, 1290-1303.
- 13. Li, M., Zhou, H., Li, X., Pang, L., Zhao, Z., & Liu, Z.; "Remediation of Contaminated Soil with Compound Heavy Metals Using an Array-Electrode Electrokinetics Coupled with Permeable Reactive Barrier System with Different Electrolytes"; *Eurasian Soil Science*, 55, 2022, 1939-1953.
- 14. Tsui, L., Paul, A., Chen, Y. T., & Tz-Chi, E.; "Potential mechanisms contributing to the high cadmium removal efficiency from contaminated soil by using effective microorganisms as novel electrolyte in electrokinetic remediation applications"; *Environmental Research*, 215, 2022, 114239.
- Ayyanar, A., & Thatikonda, S.; "Enhanced electrokinetic remediation (EKR) for heavy metalcontaminated sediments focusing on treatment of generated effluents from EKR and recovery of EDTA"; *Water Environment Research*, 93, 2021,

- 38- Cameselle, Claudio, Susana Gouveia, and Adrian Cabo; "Enhanced electrokinetic remediation for the removal of heavy metals from contaminated soils"; *Applied Sciences*, 11, 2021: 1799
- 39. Du, Y. J., Wei, M. L., Reddy, K. R., Jin, F., Wu, H.L., & Liu, Z.B.; "New phosphate-based binder for stabilization of soils contaminated with heavy metals: leaching, strength and microstructure characterization"; *Journal of Environmental Management*, 146, 2014, 179-188.
- 40. Madrid, L., Diaz-Barrientos, E., Ruiz-Cortés, E., Reinoso, R., Biasioli, M., Davidson, C. M., ... & Marsan, F.; "Variability in concentrations of potentially toxic elements in urban parks from six European cities"; *Journal of Environmental Monitoring*, 8, 2006, 1158-1165
- 41. Okedeyi, O. O., Dube, S., Awofolu, O. R., & Nindi, M. M.; "Assessing the enrichment of heavy metals in surface soil and plant (Digitaria eriantha) around coal-fired power plants in South Africa"; *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 2014, 4686-4696.
- Kelepertsis, A., Alexakis, D., & Kita, I.; "Environmental geochemistry of soils and waters of Susaki area, Korinthos, Greece"; *Environmental Geochemistry and Health*, 23, 2001, 117-135.
- 43. Iran's Department of Environment. Soil Resources Quality Standards and Their Guidelines. Office of water and soil. 165 p. https://wsm.doe.ir/portal/file/?1282817/
- 44. Goodarzi, A. R., Fateh, S. N., & Shekary, H.; "Impact of organic pollutants on the macro and microstructure responses of Na-bentonite"; *Applied Clay Science*, *121*, 2016, 17-28.
- 45. Li, J., Ding, Y., Wang, K., Li, N., Qian, G., Xu, Y., & Zhang, J.; "Comparison of humic and fulvic acid on remediation of arsenic contaminated soil by electrokinetic technology"; *Chemosphere*, 241, 2020, 125038.
- 46. 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*, *316*, 2017; 601-608.

electrokinetics (CEEK) with EDTA"; Journal of hazardous materials, 383, 2020, 121194.

- 28. Ostovar, M., Ghasemi, A., Karimi, F., Saberi, N., & Vriens, B.; "Assessment of EDTA-enhanced electrokinetic removal of metal (loid) s from phosphate mine tailings"; *Separation Science and Technology*, 2022, 1-13.
- 29. Xu, H., Zhao, P., Ran, Q., Li, W., Wang, P., Luo, Y., ... & Zhang, R.; "Enhanced electrokinetic remediation for Cd-contaminated clay soil by addition of nitric acid, acetic acid, and EDTA: Effects on soil micro-ecology"; *Science of The Total Environment*, 772, 2021, 145029.
- 30. Shu, J., Sun, X., Liu, R., Liu, Z., Wu, H., Chen, M., & Li, B.; "Enhanced electrokinetic remediation of manganese and ammonia nitrogen from electrolytic manganese residue using pulsed electric field in different enhancement agents"; *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 171, 2019, 523-529.
- Vocciante, M., Dovì, V. G., & Ferro, S.; "Sustainability in electroKinetic remediation processes: A critical analysis"; *Sustainability*, 13, 2021, 770.
- Ouhadi, V. R., & Zare Shahriari, E.; "Effect of bentonite initial pH on selectivity of heavy metals in single and composite systems"; *Modares Civil Engineering journal*, 20, 2020, 1-11. (In Persian)
- 33. Wang, F., Xu, J., Yin, H., Zhang, Y., Pan, H., & Wang, L; "Sustainable stabilization/solidification of the Pb, Zn, and Cd contaminated soil by red mudderived binders"; *Environmental Pollution*, 284, 2021, 117178.
- 34. Liu, J., Zha, F., Xu, L., Kang, B., Yang, C., Zhang, W., ... & Liu, Z.; "Zinc leachability in contaminated soil stabilized/solidified by cement-soda residue under freeze-thaw cycles"; *Applied Clay Science*, *186*, 2020, 105474.
- 35. ASTM "Annual book of ASTM standards"; American Society for Testing and Materials, Philadelphia, vol. 04.08, 2016.
- Hansen, H. K., & Rojo, A.; "Testing pulsed electric fields in electroremediation of copper mine tailings"; *Electrochimica Acta*, 52, 2007, 3399-3405.
- 37. Sun, T. R., Ottosen, L. M., Jensen, P. E., & Kirkelund, G. M.; "Effect of pulse current on acidification and removal of Cu, Cd, and As during suspended electrodialytic soil remediation. *Electrochimica Acta*, 107, 2013, 187-193.

The effects of chelating agent and pulsed current on enhancing electrokinetic remediation of Zn/Pb contaminated soil

Farahbakhsh Diba¹, Amir Reza Goodarzi^{2*}, Soheil Sobhan Ardakani³, Meherdad Cheraghi³, Bahareh Lorestani³

1- Department of Environment Engineering, College of Engineering, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran

2- Department of Civil Engineering, College of Engineering, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran

3- Department of Environment, College of Basic Sciences, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran

Abstract:

Electrokinetic (EK) remediation is a very effective option for the soil decontamination; however, its efficiency depends on several factors. In the present study, the potentials of Ethylene-diaminete-traaceticacid (EDTA) and pulsed current in improving this method for treating fine-grained soils containing heavy metals (HMs) was investigated. In so doing, first, the studied sample (mainly kaolinite) was mixed with a concentration of 5000 mg/kg zinc (Zn) and lead (Pb) and then subjected to an electrokinetic test with voltage gradient of 2 V(DC)/cm² (in the form of continuous and pulsed current) during 7, 14 and 28 days. The pulsed current used was ON for 30 minutes and OFF for 10 minutes. In this process, different concentrations of EDTA (including a concentration of 0.1 M and 0.2 M) were also added to the anode and cathode reservoirs, separately and simultaneously. The obtained results showed that in the conditions of continuous current and without EDTA addition (the common EK method), the EK removal efficiency, especially for lead, was not noticeable. According to the changes in the microstructure of soil sample and its electrical conductivity (EC) between the anode and the cathode electrodes, the reason can be ascribed to the simultaneous decrease in current density due to precipitation of pollutants in the soil matrix and decline in the HMs transportation in the cathode side, as clearly confirmed by the XRD patterns and EC tests. In this case, increasing the test time from 7 to 28 days (despite more energy consumption) mainly resulted in the change of the pollution position around the anode side while the HMs removal in the cathode side was not positively affected, indicating limited effect (about 20%) on the total efficiency of the EK tests. It was also found that the addition of only EDTA in the form of catholyte solution, even with the equivalent concentration of soil pollution, does not have a significant effect on improving the electrokinetic response. On the other hand, the presence of the chelating agent in both reservoirs of the EK device, especially with the application of pulsed current (with a frequency equal to 36 cycles/day) would accelerate the treating process of EK remediation. In fact, as the results of macro-structural tests, scanning electron microscope (SEM) images and X-ray diffraction (XRD) analyses indicated, such improvement can be attributed to two major changes in soil-pollutant interaction. First, the presented EK method, by developing the penetration of the acid front towards the cathode side and limiting the polarization ability of clay particles, causes the formation of flocculation and reduces the soil ability to keep pollutants. Also, this system greatly reduces the contribution of insoluble phases through the processes of redissolution and formation of the stable complexes just as it generates a disturbance in the initial formation of metal precipitation due to the reduction in the hydrolysis reaction of the cathode part. Synergy of these changes has an prominent role in accelerating the EK mechanisms; so that compared to the conventional EK model, while reducing energy consumption by 25%, it can also increase the removal efficiency by nearly 2.6 times.

Keywords: EK, HM-contaminated soil, EDTA, Pulsed current, Enhanced removal efficiency.