

# استفاده از پتانسیل سطحی و فازهای نگهداشت برای انتخاب بهینه‌ی مواد شدت‌بخشی در رفع آلودگی از کائولینیت

وحیدرضا اوحدی<sup>۱\*</sup>، محمدمین فرهپور<sup>۲</sup>

۱- استاد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا، و عضو هیئت علمی وابسته دانشکده مهندسی عمران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران.

۲- دانشجوی دکتری، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا.

Email: vahidouhadi@basu.ac.ir

پذیرش: [۱۴۰۲/۱۲/۰۹]

دریافت: [۱۴۰۲/۰۷/۰۹]

## چکیده

وجود سایت‌های آلوده از مشکلات متداول در کشورهای مختلف است. بهسازی الکتروکینتیک یک فن‌آوری در حال توسعه است که توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب نموده است. برای افزایش بازده روش الکتروکینتیک از مواد شیمیایی مختلفی استفاده می‌شود که تحت عنوان شدت‌بخشی شناخته شده است. با این وجود تاکنون یک الگوی مبتنی بر آزمایش‌های مستدل برای انتخاب مواد مناسب شدت‌بخشی در روش الکتروکینتیک ارائه نشده است. هدف نخست این پژوهش، به تعیین نقش فازهای مختلف خاک در نگهداری فلز سنگین سرب معطوف شده است. هدف دوم این مقاله نیز تعیین قابلیت EDTA در رفع آلودگی از فازهای مختلف نگهداری آلاینده در کائولینیت است. به منظور دستیابی به اهداف فوق، یک مجموعه آزمایش تعیین قابلیت نگهداری آلاینده توسط خاک، آزمایش اندازه‌گیری پتانسیل زتای خاک، و یک مجموعه آزمایش استخراج متوالی آلاینده در فقدان و در حضور EDTA انجام شد. بر اساس نتایج تحقیق حاضر، با تعیین روند تغییرات پتانسیل سطحی و فازهای نگهداری آلاینده ذرات رسی می‌توان یک الگوی بهینه شدت‌بخشی برای افزایش راندمان حذف فلزات سنگین طراحی نمود. همچنین، نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که در صورت استفاده از دو غلظت ۰/۱ و ۰/۰۱ مولار EDTA، میزان رفع آلودگی از خاک تقریباً مشابه بوده است. همچنین، با استفاده از غلظت ۴ cmol/kg-soil ماده شستشو دهنده EDTA و ۵ بار شستشو، حدود ۸۷٪ آلاینده فلز سنگین از نمونه جداسازی شده است. از آنجا که در آزمایش الکتروکینتیک، سازوکار اصلی رفع آلودگی با استفاده از جریان الکتریسیته مستقیم است و EDTA در عمل نقش شدت‌بخشی در رفع آلاینده دارد به نظر می‌رسد استفاده از غلظت‌های کمتر و با تکرار آبهویی بیشتر، از قابلیت اجرایی و صرفه‌جویی اقتصادی بزرگ‌تری برخوردار خواهد بود.

**واژگان کلیدی:** آلاینده فلز سنگین، کائولینیت، الکتروکینتیک، پتانسیل زتا، EDTA pH.

## ۱- مقدمه

در سال‌های اخیر آلودگی خاک‌ها توسط فلزات سنگین خطرات بسیار زیادی را برای محیط‌زیست به وجود آورده که این مسئله نیاز به استمرار تحقیقات مرتبط با مهندسی محیط‌زیست را ایجاد می‌کند [1-2]. بر خلاف سایر آلاینده‌ها نظیر مواد آلی که به صورت شیمیایی یا بیولوژیکی در طبیعت قابلیت تجزیه شدن دارند، فلزات سنگین حتی در غلظت‌های کم نیز تجزیه‌پذیر نیستند و به مدت بسیار زیادی در محیط‌زیست باقی می‌مانند [3-4]. متداول‌ترین فلزات سنگین در سایت‌های آلوده به ترتیب فراوانی شامل سرب (Pb)، کرم (Cr)، آرسنیک (As)، روی (Zn)، کادمیم (Cd)، مس (Cu) و جیوه (Hg) می‌باشد [5-6]. در سال‌های اخیر، رفع آلاینده‌ها از خاک‌های رسی مورد توجه ویژه محققین قرار گرفته است. در این راستا، پژوهش‌های بسیاری برای تعیین کارآمدترین و مناسب‌ترین روش پاکسازی آلاینده‌ها که دوستدار محیط زیست نیز باشد، صورت گرفته است. در بین روش‌های پاکسازی رفع آلودگی، بهسازی الکتروکیتیک<sup>۱</sup> به عنوان یکی از مناسب‌ترین روش‌های موجود و به‌خصوص برای خاک‌های با نفوذپذیری کم شناخته شده است [7-9]. در این روش با نصب الکتروده به درون خاک، پاکسازی فلزات سنگین تحت اثر جریان مستقیم با ولتاژ کوچک صورت می‌پذیرد [10]. از دیگر کاربردهای این روش نیز می‌توان به حذف ترکیبات ارگانیک و غیر ارگانیک از خاک‌های آلوده، زهکشی، تحکیم خاک، تسهیل انتقال و کاهش تولید شیرآبه‌ها در مراکز دفن لجن اشاره نمود [11]. از جمله مزیت‌های این روش: قابلیت استفاده در طیف وسیعی از خاک‌های حاوی آلاینده‌های مختلف، قابلیت کاربرد در محیط‌های اشباع، عدم نیاز به حفاری در سایت آلوده، انعطاف‌پذیری اجرا در محل و خارج از محل، و سرعت زیاد در نصب و راه اندازی است. از طرفی، محدودیت‌های این روش را نیز می‌توان به نیاز به حاکم شدن محیط اسیدی برای حذف فلزات سنگین در حالت معمول، رسوب آلاینده‌ها در محیط‌های قلیایی، حذف غیر یکنواخت آلاینده‌ها و استفاده از مواد شدت‌بخشی برای

افزایش راندمان پاکسازی اشاره نمود [12-14]. سازوکار انتقال اصلی آلاینده‌ها در اصلاح الکتروکیتیک شامل مهاجرت یونی<sup>۲</sup>، الکترواسمز<sup>۳</sup> الکترولیز و الکتروفورز است [15]. در مواردی که فرآیند الکتروکیتیک به تنهایی قادر به رفع آلودگی از خاک نیست، همراه با فرآیند الکتروکیتیک، از مواد شیمیایی همچون اسید رقیق<sup>۴</sup>، EDTA، هیدروکسید سدیم و ترکیبات نمک برای تسریع در سازوکار فوق استفاده می‌شود که تحت عنوان شدت‌بخشی نامیده می‌شود [16-17].

از میان این سازوکار، مهاجرت یونی و الکترواسمز تأثیر بیشتری بر انتقال آلاینده‌ها را دارند [16]. الکترواسمز به حرکت سیال منفذی حاوی گونه‌های یونی و غیر یونی تحت میدان الکتریکی اطلاق می‌شود [17]. مقدار جریان و جهت این سازوکار عمدتاً تحت تأثیر پتانسیل زتای<sup>۵</sup> پولک‌های رسی است [18]. به علاوه موفقیت در بهسازی با استفاده از این روش در خاک‌های آلوده به بسیاری از فرآیندهای ژئوشیمی که به طور همزمان رخ می‌دهد نیز بستگی دارد [19]. از آنجا که پتانسیل زتا نشان دهنده پتانسیل الکتریکی سطح برشی است، بنابراین هر عاملی که می‌تواند پتانسیل سطحی رس را تغییر دهد می‌تواند اثری مستقیم بر مقدار پتانسیل زتا و در نتیجه جریان الکترواسمز بگذارد. به بیان دیگر پتانسیل زتا اشاره ضمنی به ضخامت لایه‌ی دوگانه<sup>۶</sup> (DDL) ذرات کلوئیدی دارد. لایه دوگانه الکتریکی<sup>۷</sup> (EDL) در ذرات رس از قسمت‌های مختلفی از جمله بار سطحی (بار منفی)، لایه استرن (بار مثبت) و لایه پراکنده (حاوی یون‌های مثبت و منفی آزاد) تشکیل شده است. با وجود اهمیت و نقش پارامتر کلیدی پتانسیل زتا که بیشتر پژوهشگران به آن اشاره داشته‌اند [20]. اما تحقیق‌های بسیار محدودی در این زمینه انجام گرفته است. از طرف دیگر اجزای خاک رس، در نگهداری آلاینده‌های آلی و غیر آلی، پتانسیل نگهداری متفاوتی دارند. پدیده نگهداری آلاینده به معنای منتقل کردن یون‌های فلز

2 Electromigration

3 Electroosmosis

4 Ethylene-diamine-tetra-acetic acid

5 Zeta Potential

6 Diffusion Double Layer

7 Electrical Double Layer

1 Electrokinetic Remediation

سنگین موجود در فاز مایع به سطح ذرات خاک، از طریق سازوکارهای جذب فیزیکی، جذب شیمیایی و رسوب است [21]. توسط برخی پژوهشگران پیوندهای فلزات به خاک به ۵ دسته اصلی تقسیم شده‌اند [22] که به ترتیب فراوانی عبارت است از: تبدلی (به بخشی از کاتیون‌ها که جذب سطوح ذرات رسی شده است)، فاز کربناتی (کاتیون‌های فلز سنگین که به صورت هیدروکسید کربنات فلزی در فاز جامد خاک رسوب کرده است)، فاز اکسید و هیدروکسید (کاتیون‌های فلز سنگین که به صورت اکسید و هیدروکسید در فاز جامد خاک رسوب کرده است)، فاز مواد آلی (بخشی از آلاینده فلز سنگینی که جذب سطح مواد آلی شده است) و فاز باقیمانده (به صورت دیگر ترکیبات شیمیایی همچون ترکیبات سیلیکاتی و ورود به ساختار کریستالی، در خاک نگهداری می‌شود). پژوهشگران مختلف از این پیوندهای فلزی به خاک تحت عنوان فازهای مختلف نگهداشت نام برده‌اند [24-25]. سازوکارهای فوق مستقل از یکدیگر عمل نمی‌کنند بلکه به صورت ترکیبی و با هم رخ می‌دهند. میزان مشارکت هر یک بسته به وضعیت شرایط محیطی، متغیر است. به طور کلی متغیرهای pH، ظرفیت کاتیون تبدلی<sup>۸</sup> (CEC)، درصد کربنات و کاتیون‌های لایه دوگانه ذرات رسی در ظرفیت نگهداشت فلزات سنگین تأثیر قابل توجهی دارند [24-25].

در چند دهه گذشته، پژوهشگران بسیاری با توجه به موفقیت‌آمیز بودن روش الکتروکیتیک در خاک‌های آلوده رسی، سعی در افزایش راندمان حذف به شیوه‌های مختلف کرده‌اند. بدین منظور با اضافه کردن عوامل استخراج کننده مانند اسیدهای مختلف، مواد شدت‌بخشی مانند اتیلن دی آمین تتراسید<sup>۹</sup> (EDTA) و نمک‌های گوناگون با ترتیب‌های خاص که حاصل نتایج تجربی است، سعی به آزاد کردن آلاینده از فازهای مختلف نگهداشت فلز سنگین در خاک، به منظور جداسازی آن کرده‌اند [26-28]. به عنوان نمونه، پژوهش‌های اخیر نشان داده است که EDTA قادر است تا ۹۰٪ آلاینده فلز سنگین کروم را در فرایند

الکتروکیتیک از خاک آزاد و به مخزن کاتد منتقل نماید [29]. در بیشتر این مطالعات، با انجام یکی از روش‌های شدت بخشی، اثر آن مطالعه شده‌است. پیامد چنین شیوه‌ای باعث استفاده بیش از حد بهینه از مواد شدت‌بخشی می‌شود [30]. با این وجود مرور تحقیقات نشان می‌دهد که تاکنون یک روش مبتنی بر مبانی تئوریک و آزمایش‌های کاربردی برای انتخاب بهینه‌ی مواد شدت‌بخشی در روش الکتروکیتیک تدوین نشده است. بر این اساس این مقاله دارای دو هدف اصلی است. هدف اول مقاله تعیین سهم هر یک از فازهای مختلف خاک در نگهداری آلاینده سرب است. هدف دوم این مقاله نیز به تعیین قابلیت EDTA در رفع آلاینده سرب از فازهای مختلف نگهداری آلاینده در کاتولینیت تخصیص داده شده است. نوآوری اصلی این مقاله ارائه مبانی استفاده از نتایج آزمایش‌های تعیین سهم فازهای مختلف خاک رسی در نگهداری آلاینده برای انتخاب روش بهینه رفع آلودگی در خاک است. نوآوری این مقاله از آنجا قابل اثبات است که پژوهشگران مختلف برای رفع آلاینده فلز سنگین از خاک، روش‌های متفاوتی ارائه داده‌اند، لیکن در مورد انتخاب روش رفع آلودگی بر اساس سهم هر یک از فازهای نگهداری آلاینده در خاک تحقیقات بسیار محدودی انجام شده است. بر این اساس اگر قبل از انتخاب روش رفع آلودگی، نقش فازهای مختلف خاک در نگهداری آلاینده مشخص شود، انتخاب روش مکمل رفع آلودگی که در الکتروکیتیک به روش شدت‌بخشی شناخته شده است به شکل مناسب و بهینه‌ای میسر می‌شود. یکی از زمینه‌های اصلی و کاربردی این تحقیق در رفع آلودگی در روش الکتروکیتیک است."

برای رسیدن به اهداف تحقیق، مجموعه‌ای از آزمایش‌ها شامل pH، پتانسیل زتا، آبشویی، استخراج متوالی انتخابی<sup>۱۰</sup> (SSE)، و پراش پرتو ایکس انجام شده است. نتایج این تحقیق می‌تواند منجر به استفاده کمتر و بهینه‌تر مواد شدت‌بخشی، حذف یکنواخت آلاینده‌ها از خاک و افزایش راندمان حذف آلاینده‌ها در بهسازی به روش الکتروکیتیک شود.

8 Cation exchange capacity

9 Ethylene-diamine-tetra-acetic acid

Physical Properties	Quantity
Liquid Limit	33
Plastic Limit	19
Plasticity Index	14
Soil classification	CL
Gs	2.67
Geo-environmental properties	Quantity
X-ray diffraction analysis	Kaolinite, Quartz, Calcite
pH (1:10 soil/water)	8.6
CEC (cmol/kg-soil)	8
Percentage of carbonate	2
Organic content	0

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- خاک مورد استفاده در تحقیق

در این تحقیق از خاک کائولینیت استفاده شده است. خاک کائولینیت مورد استفاده از استان آذربایجان شرقی تهیه شده که تحت عنوان "کائولینیت سوپر زنون" معروف است. سایر مشخصات فیزیکی-زیست‌محیطی که بیشتر بر پایه استانداردهای ASTM [31] انجام شده در جدول (۱) نمایش داده شده است.

بر اساس نتایج ارائه شده در جدول (۱)، کانی غالب در نمونه مورد مطالعه، کانی کائولینیت است. درصد کربنات نمونه نیز ۲ درصد است که حاکی از نقش کربنات در نگهداری آلاینده در خاک دارد. همچنین نمونه خاک فاقد مواد آلی است که بیانگر این نکته است که فاز مواد آلی نقشی در نگهداری آلاینده ندارد.

همچنین با توجه به حدود اتربرگ نمونه مورد مطالعه، این خاک در گروه خاک‌های با دامنه خمیری کم طبقه‌بندی می‌شود به طوری که این طبقه‌بندی با حدود ظرفیت تبادل کاتیونی کوچک خاک هماهنگی دارد. برای شناسایی کانی‌های اصلی موجود در نمونه خاک جدول (۱)، آزمایش پراش پرتو ایکس انجام شد. با خشک کردن سوسپانسیون خاک بر لام شیشه‌ای و با گام  $0.03^\circ$  در محدوده  $2\theta$  و زاویه بین  $3^\circ$  الی  $50^\circ$  درجه، نمونه خاک تحت آزمایش قرار گرفت [32-33]. همچنین برای شناسایی فازهای کریستالی در طیف نمونه، از نرم‌افزار X-Pert High Score Plus بر اساس پایگاه داده PDF2/ICDD (2013 release) استفاده شد [34-35].

برای اندازه‌گیری ضریب هدایت الکتریکی خاک نیز از دستگاه ADWA-AD-32 با دقت  $0.01$  میلی‌زیمنس بر سانتی-متر استفاده شد [36].

جدول ۱. برخی خصوصیات ژئوتکنیک زیست‌محیطی کائولینیت

Table 1. Physical and Geo-environmental properties of kaolinite

### ۲-۲- آلاینده مورد استفاده و چگونگی آلوده کردن

#### خاک

دو ماده دیگر مورد استفاده در این تحقیق نترات سرب  $Pb(NO_3)_2$  با جرم مولی  $331/2$  گرم بر مول و EDTA از نوع سدیمی به عنوان ماده شدت بخشی با فرمول مولکولی  $(C_{10}H_{16}N_2O_8 \cdot 2Na \cdot H_2O)$  ساخت شرکت مرک آلمان بوده است. در این تحقیق روند آلوده‌سازی نمونه‌ها طبق روش دستورالعمل آزمایشگاه تحقیقاتی دانشگاه مک‌گیل کانادا انجام پذیرفت. برای این منظور نمونه‌ها با نسبت ۱ به ۱۰ (خاک به الکترولیت) با غلظت مورد نظر  $Pb(NO_3)_2$  آماده شد و به مدت ۹۶ ساعت هر ۲۴ ساعت، ۲ ساعت روی لرزاننده مکانیکی قرار داده شدند. پس از آن، نمونه‌ها در گرمخانه در دمای  $60^\circ$  درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند تا به طور کامل خشک شوند. پژوهشگران قبلی بیان کرده‌اند که در صورتی که خاک در دمای  $60^\circ$  درجه و زمان بیشتری (۹۶ ساعت) خشک شود، خشک شدن خاک کمترین تغییر در بافت خاک را ایجاد خواهد کرد. از سوی دیگر بر اساس نتایج پژوهشگران، در دمای بزرگتر از  $100^\circ$  درجه بخشی از آلاینده سرب ممکن است به صورت تبخیر از محیط خاک خارج شود. با خشک کردن خاک در دمای  $60^\circ$  درجه که معادل مفهوم خشک کردن در هوای آزاد (Air Dray) است، بر این مشکل غلبه می‌شود [25].

### ۲-۳- آزمایش پتانسیل زتا

در این مطالعه برای ارزیابی کمی تغییرات پتانسیل سطحی پولک‌های رسی، از آزمایش پتانسیل زتا استفاده شده است [20]. نخست ۵۰ میلی‌گرم از نمونه خاک، با دقت  $\pm 0.001$  گرم به همراه ۵۰ میلی‌لیتر الکترولیت داخل فالكون مخصوص آزمایش ریخته شد و به مدت ۹۶ ساعت، هر ۲۴ ساعت ۲ ساعت، روی لرزاننده مکانیکی قرار داده شد. برای بررسی تأثیر تغییرات pH بر مقادیر پتانسیل زتای نمونه‌ها، مقدار pH نمونه‌ها بین مقادیر ۲ تا ۱۲ رسانده شد. این مهم با استفاده از هیدروکلریک اسید و هیدروکسید سدیم با غلظت ۰/۱ مولار انجام پذیرفت. pH نمونه‌ها در هر مرحله، بعد از ۷۲ ساعت با به تعادل رسیدن سوسپانسیون اندازه‌گیری شد و تا زمان رسیدن pH به مقدار مورد نظر ادامه یافت. برای اندازه‌گیری پتانسیل زتا از دستگاه Zeta-Sizer Nano ZS (مدل ZEN 3600 شرکت Malvern) با فن‌آوری پراکندگی نور- آنالیز فاز (M3-PALS) استفاده شده است. آزمایش‌ها در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد با چندین تکرار صورت پذیرفت که مقدار انحراف از معیار  $\pm 0.5$  میلی‌ولت بدست آمد.

#### ۲-۴- آزمایش استخراج متوالی آلاینده

برای شبیه‌سازی چگونگی توزیع فازهای مختلف نگهداشت فلز سنگین سرب توسط خاک از آزمایش استخراج متوالی آلاینده (SSE) استفاده شد. نتایج تحقیق‌های انجام شده توسط پژوهشگران در زمینه بهسازی به روش الکتروکیتیک نشان داده است که در نزدیکی آند به دلیل شرایط اسیدی حاکم و جبهه اسیدی شکل گرفته، فلزات سنگین از ذرات رسی جدا شده و با توجه به پدیده مهاجرت یونی و الکترواسمز به سمت کاتد منتقل می‌شوند. اما با توجه به سازوکار رفتاری فلزات سنگین مانند سرب، در اواسط نمونه و یا در نزدیکی کاتد به دلیل حاکم شدن شرایط قلیایی، رسوب کرده و یا دوباره جذب ذرات رسی می‌گردند. از این رو در این تحقیق، برای شبیه‌سازی شرایط محیطی مانند آنچه در آزمایش‌های الکتروکیتیک رخ می‌دهد، آماده‌سازی نمونه‌ها به ترتیب به دو صورت "شرایط باز" و "شرایط بسته" انجام گرفت. در حالت نخست ابتدا ۱ گرم خاک آلوده شده با دقت

$\pm 0.001$  گرم توزین و داخل ظروف مخصوص آزمایش ریخته شد و سپس الکترولیت (آب مقطر خالص یا همراه ماده شدت بخشی) با غلظت مورد نظر به مقدار ۵۰ میلی‌لیتر اضافه شد. برای به تعادل رسیدن سوسپانسیون، نمونه به مدت ۹۶ ساعت، هر ۲۴ ساعت ۲ ساعت، روی لرزاننده افقی قرار داده شدند. پس از آن مطابق با روش توضیح داده شده در آزمایش‌های پتانسیل زتا، pH نمونه به مقادیر مختلف در بازه ۲ تا ۱۲ رسانده شد. پس از ثابت شدن مقدار pH، نمونه با سرعت ۳۵۰۰ دور بر دقیقه و به مدت ۴ دقیقه سانتریفیوژ شد. در گام بعد سیال قرار گرفته در قسمت بالای لوله فالكون، دور ریخته شد ("شرایط باز"). این حالت به منظور شبیه‌سازی سازی قسمتی از نمونه تحت آزمایش که فلزات سنگین همراه با سیال در گردش است انجام گرفت. پس از آن نمونه در گرمخانه تحت دمای ۶۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد تا به طور کامل خشک شود. در حالت دوم بعد از تثبیت pH نمونه به مقادیر مورد نظر، سوسپانسیون در گرمخانه تحت دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا همراه با سیال آن خشک شود ("شرایط بسته"). این حالت نیز به منظور شبیه‌سازی قسمتی از نمونه تحت آزمایش الکتروکیتیک که فلز سنگین حفرات خاک را مسدود می‌کند، انجام گرفت. پس از آن برای بدست آوردن مقدار مشارکت فازهای مختلف نگهداشت آلاینده، مطابق با روش [23] اقدام شد. با توجه به اینکه نمونه‌ها فاقد مواد آلی بوده‌اند آزمایش‌ها در چهار مرحله تبدلی، کربناتی، اکسید و فاز باقیمانده انجام شده است. از آنجا که یکی از مواد متعارف استفاده شده در رفع آلودگی به روش الکتروکیتیک EDTA است، یک مجموعه آزمایش SSE برای تعیین تأثیر EDTA بر فازهای نگهداری آلاینده فلز سنگین توسط کاتولینیت نیز انجام شده است. همان‌گونه که در قسمت‌های قبلی این مقاله اشاره شد بر اساس نتایج پژوهشگران مختلف یکی از کاربردهای اصلی ارزیابی مواد شدت بخشی در مطالعات رفع آلودگی از خاک به روش الکتروکیتیک است. بر این اساس اگرچه در این مقاله نتایج آزمایشات الکتروکیتیک ارائه نشده است ولی با استناد به این کاربرد اصلی مواد شدت بخشی، جنبه‌های کاربردی نتایج

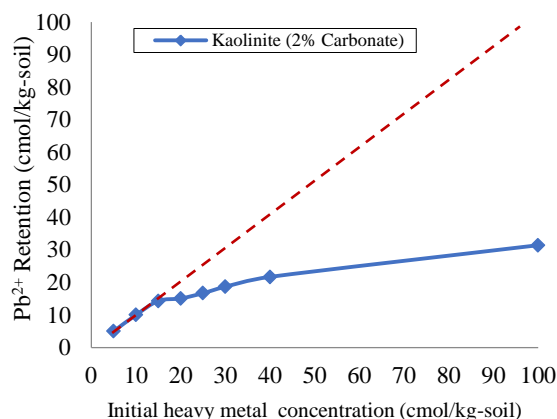


Fig. 1. Pattern of  $Pb^{2+}$  retention by kaolinite clay

### ۳-۲- تعیین تاثیر حضور آلاینده بر تغییرات پتانسیل زتای خاک

مقدار ماده شدت بخشی برای استفاده در روش بهسازی الکتروکیتیک هنگامی بهینه خواهد بود که علاوه بر منظور کردن غلظت آلاینده و فاز نگهداری آن، به تأثیر پتانسیل سطحی رس در نگهداری آلاینده نیز توجه ویژه شود. از این رو در این تحقیق آزمایش های پتانسیل زتا در دامنه pH ۲ تا ۱۲ با کائولینیت طبیعی و آلوده شده به غلظت های ۵، ۱۰ و ۲۰  $Pb(NO_3)_2$  cmol/kg-soil انجام گرفت (شکل ۲). مطابق با نتایج ارائه شده در شکل (۲)، در تمامی نمونه ها با تغییرات pH، بزرگی پتانسیل زتا تغییر پیدا کرده است که بیانگر تغییرات رفتار خاک تحت آزمایش در طول سلول الکتروکیتیک از آند تا کاتد است. به علاوه طبق نتایج بدست آمده، افزایش غلظت یون سرب سبب کاهش بزرگی پتانسیل سطحی ذرات رس و کاهش تغییرات دامنه در محیط های اسیدی و قلیایی شده است. این مهم بیان کننده کاهش میزان جریان الکترواسمز در ازای افزایش غلظت آلاینده است. به بیان دیگر در روش الکتروکیتیک، زیاد شدن غلظت آلاینده، احتمال بسته شدن حفرات را افزایش خواهد داد. پژوهشگران دیگر نیز به مشکل مسدود شدن حفرات خاک در فرایند الکتروکیتیک اشاره کرده اند [5].

شکل ۲. تغییرات پتانسیل زتا در کائولینیت آلوده به یون سرب با غلظت های ۰، ۵، ۱۰ و ۲۰ cmol/kg-soil در pH های مختلف

تحقیق حاضر در مطالعات رفع آلودگی به روش الکتروکیتیک مورد بحث قرار گرفته است.

### ۳- بحث و بررسی

#### ۳-۱- تعیین ظرفیت نگهداری آلاینده در کائولینیت

به منظور تعیین ظرفیت نگهداری آلاینده سرب توسط رس کائولینیت، نخست ظرفیت نگهداشت کائولینیت در غلظت های ۰ تا ۱۰۰  $Pb(NO_3)_2$  cmol/kg-soil مورد آزمایش قرار گرفت. در شکل (۱) محور قائم نشان دهنده مقدار نگهداشت یون  $Pb^{2+}$  توسط کائولینیت و محور افقی مقدار غلظت  $Pb^{2+}$  اعمال شده به نمونه است. روند جذب و نگهداشت رس کائولینیت تا غلظت ۱۵ cmol/kg-soil کاملاً به صورت خطی (۴۵ درجه) بدست آمده است. این مهم به معنای اشباع شدن سایت های نگهداشت پولک های رسی تا این غلظت و تساوی یون  $Pb^{2+}$  اعمالی با نگهداشت کائولینیت بوده است. به دلیل مقدار کم CEC رس کائولینیت، می توان سازوکار جذب سطحی ذرات را اندک دانست. در ادامه با افزایش غلظت آلاینده اعمال شده، روند جذب و نگهداشت با شیب کمتری افزایش یافته است.

این تغییرات به گونه ای شکل گرفته است که در غلظت ۱۰۰ cmol/kg-soil  $Pb(NO_3)_2$  اعمالی، تنها مقدار ۳۳/۱ soil توسط ذرات رسی در قالب فازهای مختلف نگهداری شده است. با توجه به نتیجه بدست آمده در شکل (۱)، در این تحقیق برای کاهش پیچیدگی ها و متغیرها در آزمایش استخراج متوالی آلاینده و آبشویی، از بیشترین غلظت نترات سرب ۱۵ cmol/kg-soil  $Pb(NO_3)_2$  برای ایجاد یون سرب به عنوان آلاینده فلز سنگین استفاده شده است.

شکل ۱. الگوی نگهداشت آلاینده سرب در رس کائولینیت

نسبت داد. این عوامل سبب ایجاد ویژگی رفتاری بار متغیر و وابستگی بار به pH در پولک‌های کائولینیت شده و به این دلیل در این محدوده از pH، بزرگی پتانسیل زتای پولک‌های رسی به یکباره افزایش یافته و پس از آن به مقدار ثابتی رسیده است. همچنین در قالب تئوری لایه دوگانه نیز می‌توان این افزایش را به اثر گروه‌های عمل‌کننده و به دنبال آن افزایش ضخامت لایه دوگانه رس مرتبط دانست. روند کلی نتایج بدست آمده با یافته‌های حاصل از پژوهش یوکسلن-اکسوی و کایا در مورد پتانسیل زتای کائولینیت [20] همسو است.

پژوهشگران الگوی انحلال‌پذیری فلزات سنگین برای سرب را در بازه pH ۸/۵ تا ۱۱ دارای بیشترین رسوب‌گذاری و در بازه pH ۵ و کمتر از آن را به صورت محلول در سیال حفره‌ای گزارش کرده‌اند [37]. از این رو با جمع‌بندی کلی از این بخش این‌گونه می‌فهمیم که با توجه به عدم وجود ساختار واحد در طول نمونه تحت آزمایش و تفاوت مقادیر پتانسیل خاک رسی در طول نمونه و تفاوت رفتار سرب در pH های مختلف، برای افزایش راندمان حذف و انتقال فلز سرب در آزمایش‌های الکتروکیتیک، باید برای هر قسمت از طول نمونه یک الگوی خاص شدت‌بخشی ارائه شود. در سال‌های اخیر بسیاری از پژوهشگران در پژوهش‌های خود برای استخراج فلز سنگین سرب از جایگزین اسیدها مانند EDTA به‌عنوان یک کیلیت‌ساز مؤثر به منظور شدت‌بخشی استفاده کرده‌اند [38]. از فواید آن می‌توان تشکیل کمپلس‌های فلزی با پایداری ترمودینامیکی زیاد، حلالیت مناسب کمپلس تشکیل شده، درصد جذب کم آن به پولک‌های رسی و تخریب کمتر ساختار خاک در قیاس با اسیدها را بر شمرد [27]. از طرف دیگر از جمله معایب آن نیز می‌توان اسیدی کردن محیط در صورت استفاده از غلظت‌های زیاد و انحلال درصدی از کربنات رس را نام برد. از این رو با توجه به پرکاربرد بودن EDTA، در این تحقیق از EDTA به عنوان کلیت‌کننده استفاده شده است. بدین منظور برای تعیین الگوی بهینه شدت‌بخشی، شامل مشخص نمودن غلظت بهینه ماده شدت‌بخشی EDTA در روش بهسازی الکتروکیتیک، ابتدا

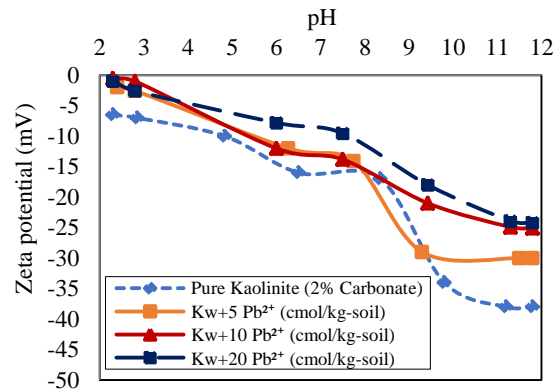
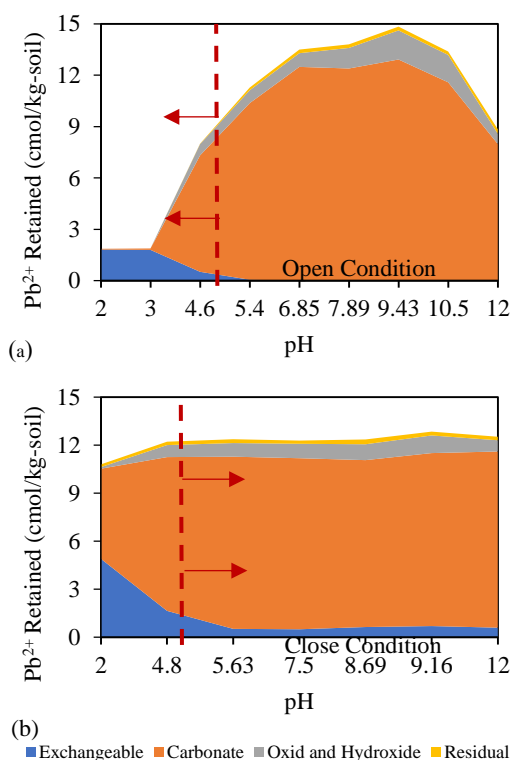


Fig. 2. Variations of  $\zeta$  potential of lead ions contaminated kaolinite with 0, 5, 10 and 20 cmol/kg-soil as a function of pH

در شکل (۲) الگوی کلی چهار نمودار در حالت‌های مختلف به طور نسبی شباهت رفتاری دارد. به شکلی که بزرگی پتانسیل زتا از pH نزدیک به ۲ تا حدود ۶ با افزایش نسبی و سپس در محدوده pH خنثی تا ۸ به مقدار ثابتی میل پیدا کرده است. اما با ایجاد شرایط قلیایی در محیط خاک، به جز در نمونه‌های حاوی غلظت  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ۲۰ cmol/kg-soil، به یکباره بزرگی آن افزایش دوباره به مقدار ثابتی رسیده است. کم شدن بزرگی پتانسیل زتا در ناحیه اسیدی را می‌توان به کاهش ضخامت لایه دوگانه الکتروکیتیک (فشرده‌گی لایه دوگانه) در اثر جذب سطحی یون هیدروژن در لایه دوگانه پولک‌های رسی مرتبط دانست. اگرچه این کم شدن پتانسیل زتا سبب کم شدن مقدار جریان الکترواسمز می‌شود اما همزمان، سازوکار الکترولیز و ایجاد شرایط اسیدی آن در این ناحیه نقش تعیین کننده داشته و با واجدنی آلاینده از پولک‌های رسی، و ایجاد شرایط محلول شدن برای آلاینده، امکان انتقال آلاینده از طریق سازوکار مهاجرت یونی را فراهم می‌کند. همچنین از آنجا که کاهش قابل‌توجه پتانسیل سطحی در این محدوده، امکان تغییر ساختار زیاد در خاک رسی را فراهم می‌کند، استفاده از مواد شدت‌بخشی که سبب افزایش جزئی پتانسیل سطحی رس می‌شوند می‌تواند در جلوگیری از تغییر ساختار شدید خاک مؤثر باشد. از سوی دیگر افزایش قابل‌توجه بزرگی پتانسیل زتا در pH نزدیک به ۹ را نیز می‌توان به بار وابسته به pH در کائولینیت (ناشی از پیوندهای شکسته)

می‌شود. همچنین مطابق با نتایج حاصل شده در شکل (۳) در دو حالت باز و بسته مشاهده می‌شود که در مقادیر pH بزرگتر از ۵ تا ۱۲ فاز کربناتی بیشترین سهم را در نگهداشت فلز سنگین به خود اختصاص داده است. در واقع با قلیایی شدن محیط به ویژه در مقادیر  $pH > 5$  مشارکت فازهای نگهداشت به ویژه فاز کربناتی اهمیت ویژه‌ای داشته و در pH حدود ۹ به حداکثر مقدار خود رسیده است. در پژوهش یانگ و همکاران (۱۹۹۳) نیز بیان شده است که کربنات بیشترین سهم در نگهداشت فلزات سنگین را بر عهده داشته است [23].

**شکل ۳.** تغییرات نگهداشت فازهای مختلف کائولینیت حاوی ۱۵ سانتی مول نترات سرب نسبت به تغییرات pH. "الف": شرایط باز، "ب": شرایط بسته



**Fig. 3.** Variations of retained  $Pb^{2+}$  by different phases of kaolinite at various pH for kaolinite with 15 cmol/kg-soil  $Pb(NO_3)_2$ - (a): Open Condition, (b): Close Condition

در آزمایش‌های قبلی انجام شده توسط پژوهشگران، نتایج حاکی از عدم حذف یکنواخت فلزات سنگین در طول نمونه و تجمع در نزدیکی کاتد بوده است (Ouhadi و همکاران،

تأثیر آن بر فازهای نگهداشت خاک مورد بررسی قرار گرفته است.

### ۳-۳- نقش فازهای مختلف خاک در نگهداری آلاینده سرب

بخش‌های مختلف خاک نقش متفاوتی در نگهداری آلاینده ایفا می‌کنند. بر این اساس لازمه انتخاب یک الگوی موثر در رفع آلودگی از خاک، تعیین نقش کمی فازهای مختلف خاک در نگهداری آلاینده است. بر این اساس یکی از محورهای اصلی این مقاله به تفکیک قابلیت نگهداری آلاینده در فازهای مختلف خاک معطوف شده است. در شکل (۳) نتایج حاصل از آزمایش استخراج متوالی آلاینده بدون حضور مواد شدت‌بخشی در دو "شرایط باز" (شکل "الف") و "شرایط بسته" (شکل "ب") ارائه شده است. در این شکل، محور قائم نمایانگر مقدار سرب نگهداشت شده در قالب فازهای تبادلی، کربناتی، اکسید و هیدروکسید و باقیمانده است. محور افقی نیز مقدار pH نمونه‌ها را نمایش داده است بر اساس مراجع معتبر [25]، ارائه نتایج آزمایشات SSE به شکل بالا، امکان مقایسه همزمان نقش و سهم فازهای مختلف خاک در نگهداری آلاینده را ممکن می‌سازد.

در نگاه کلی از نتایج ارائه شده در شکل (۳) این گونه استنباط می‌شود که در روش بهسازی الکتروکیتیک با تغییرات pH، چگونگی توزیع آلاینده در فازهای مختلف خاک و الگوی فازهای نگهداشت پولک‌های رسی در محیط تحت آزمایش ثابت نخواهد بود. در بخش قبل نیز طبق نتایج ارائه شده از آزمایش‌های پتانسیل زتا، تغییرات ساختار پولک‌های رسی در pH های مختلف مورد بحث قرار گرفت. این شباهت رفتاری را می‌توان تأیید کننده اهمیت بررسی پتانسیل سطحی رس‌ها توأم با بررسی فازهای نگهداشت خاک قبل از انجام آزمایش‌های الکتروکیتیک دانست.

با توجه به شکل (۳) در محدوده pH ۲ تا ۵ در "شرایط باز" نتایج نشان داده است که فلز سنگین سرب از پولک‌های رسی جدا و به صورت یون آزاد در سیال درآمده است. این مهم منجر به امکان انتقال آن در بهسازی الکتروکیتیک



بر اساس شکل (۴) و مقایسه آن با شکل (۳) می‌توان نتیجه‌گیری نمود که در دامنه pH ۲ تا حدود ۷ (شرایط اسیدی و خنثی) و در غلظت‌های کم، ابتدا فاز تبادلی و پس از آن کربناتی وارد عمل شده است. اما با قلیایی شدن محیط، نقش فازهای مختلف در نگهداری آلاینده تغییر کرده و فاز کربناتی بیشترین سهم از نگهداشت سرب را داشته است. تحقیقات یانگ و همکاران (۱۹۹۳) نیز بر غالب بودن فاز تبادلی در شرایط اسیدی تأکید دارد [23].

### ۳-۴- استفاده از EDTA برای جداسازی آلاینده از کائولینیت

از سوی دیگر، همان‌گونه که اشاره شد، مرور تحقیقات پژوهشگران حاکی از آن است که در بین مواد مورد استفاده در رفع آلاینده‌های فلز سنگین، EDTA یکی از مواد متعارف به منظور شدت‌بخشی در رفع آلودگی است [27]. بر این اساس به منظور امکان تخصیص نتایج تحقیق حاضر به فرآیند شدت‌بخشی در رفع آلودگی، بخشی از آزمایشات به تعیین تأثیر EDTA بر الگوی فازهای نگهداشت آلاینده در خاک رسی اختصاص داده شد. در این راستا و به منظور مطالعه تأثیر ماده شدت‌بخشی EDTA بر الگوی فازهای نگهداشت کائولینیت از ۲ غلظت متفاوت ۰/۱ مولار شکل (۵) و ۰/۰۱ مولار شکل (۶) استفاده شد. همانطور که ذکر شد یکی از ضعف‌های آزمایش‌های الکتروکینتیک در حالت معمول تجمع آلاینده‌ها در ناحیه قلیایی است. از این رو آماده‌سازی نمونه برای آزمایش‌های SSE در این قسمت از تحقیق با "شرایط بسته" انجام شد. در واقع هنگامی که تزریق EDTA در ناحیه قلیایی و در محدوده رسوب آلاینده صورت گیرد، فرآیند اندرکنش EDTA بر فازهای مختلف خاک ابتدا در محیط فاقد انتقال الکترولیت (شرایط بسته) انجام می‌شود. در شکل‌های (۵ و ۶) مقدار مشارکت فازهای نگهداشت پولک‌های رسی با استفاده از ماده شدت‌بخشی EDTA در شرایط بسته ارائه شده است. در نگاه کلی این‌گونه برداشت می‌شود که EDTA در تمامی نواحی اسیدی، خنثی و قلیایی با یون  $Pb^{2+}$  تشکیل

از این رو با در نظرگیری الگوی حذف فلزات سنگین در آن آزمایش‌ها و نتایج حاصل شده در شکل (۳) می‌توان الگوی تغییرات نگهداشت محدوده pH ۲ تا ۵ از "شرایط باز" و pH ۵ تا ۱۲ از "شرایط بسته" را برای پیش‌بینی نتایج حاصل از آزمایش‌های الکتروکینتیک، با دقت قابل قبول پذیرفت. انتخاب روش شدت‌بخشی برای جداسازی آلاینده از خاک، تابعی از سهم هر فاز در نگهداری آلاینده، و تغییرات پتانسیل خاک در مقادیر pH مختلف است. تعیین نقش فازهای مختلف در نگهداری آلاینده برای غلظت پایه  $1 \text{ cmol/kg-soil}$  توسط پژوهشگران توصیه شده است [23]. کم بودن غلظت سبب می‌شود که میزان رقابت و قابلیت فازهای مختلف خاک برای نگهداری آلاینده با دقت بیشتری تعیین شود. در این راستا برای امکان تحلیل نتایج بر مبنای غلظت پایه، ابتدا به نمونه کائولینیت غلظت  $1 \text{ cmol/kg-soil}$   $Pb(NO_3)_2$  اضافه شد. سپس این نمونه به وزن‌های یکسان تقسیم شده و در ۶ فالکون آزمایشگاهی ریخته شد. در مرحله بعد، با اضافه نمودن آب مقطر به لوله‌های فالکون، pH‌های نمونه‌ها در لوله‌های فالکون در دامنه بین ۲ تا ۱۲ تنظیم شد ("شرایط بسته"). پس از آن آزمایش SSE روی نمونه‌های هر فالکون انجام گرفت (شکل ۴).

شکل ۴. تغییرات نگهداشت فازهای مختلف رس کائولینیت حاوی ۱ سانتی‌مول سرب نیترات در مقادیر pH مختلف.

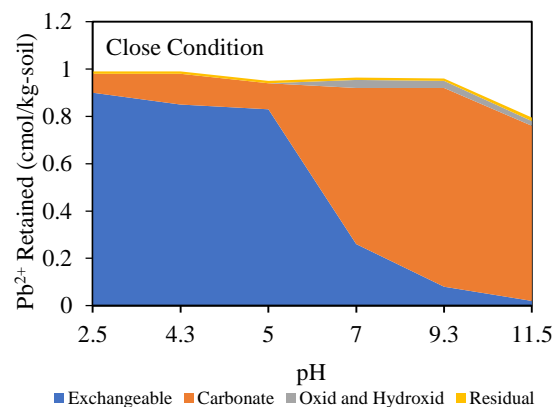


Fig. 4. Variations of retained  $Pb^{2+}$  by different phases of kaolinite at various pH for kaolinite with  $1 \text{ cmol/kg-soil Pb(NO}_3)_2$

شکل‌های (۳، ۵، و ۶) به نظر می‌رسد EDTA ضمن ایجاد پیوند قوی با  $Pb^{2+}$  سبب افزایش پتانسیل سطحی رس شده و همین موضوع باعث شده است که قابلیت نگهداری آلاینده در فاز تبدالی، بزرگتر از ظرفیت تبدالی رس شود. در حین انجام آزمایشات، تشکیل مقداری حباب به ویژه در حالت استفاده از غلظت ۰/۱ مولار در مراحل پایانی نمونه‌سازی مشاهده شد. تحقیقات قبلی حاکی از آن است که تشکیل این حباب‌ها ناشی از آزاد شدن گاز  $CO_2$  در اثر انحلال بخشی از کربنات کلسیم است [26].

همچنین با مقایسه نتایج شکل‌های (۳، ۵، و ۶) مشاهده می‌شود که در حالت بدون حضور EDTA، مقدار نگهداشت فاز کربناتی و تبدالی در pH ۹ به ترتیب ۱۰/۸ و ۰/۷ soil بوده، اما تفکیک سهم نگهداری آلاینده با حضور ماده شدت بخشی EDTA با غلظت ۰/۱ مولار تغییر پیدا کرده و برای فاز کربناتی و تبدالی به ترتیب ۲/۴ و ۱۰/۲۳ بدست آمده است. با توجه به آنکه سازوکار الکترواسمزی بیشتر در حضور فاز تبدالی شکل می‌گیرد، می‌توان انتظار داشت که در فرآیند استفاده از EDTA، ضمن تغییر فاز نگهداری آلاینده، ایجاد شرایط برای انتقال الکترواسمزی آلاینده تسریع خواهد شد.

از سوی دیگر در شکل (۵ و ۶) مقایسه الگوی فازهای نگهداشت در حالت استفاده از دو غلظت ۰/۱ و ۰/۰۱ مولار EDTA، حاکی از شباهت رفتاری دو غلظت بوده است. ضمن آنکه بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۵ و ۶) در حالت استفاده از غلظت ۰/۰۱ مولار مقدار سهم فاز تبدالی در ناحیه قلبیایی نسبت به غلظت ۰/۱ مولار غالب‌تر است. برای نمونه در pH حدود ۹، مقدار نگهداشت در فاز تبدالی در حالت استفاده از غلظت ۰/۰۱ و ۰/۱ به ترتیب ۱۱ و ۱۱ cmol/kg-soil حاصل شده است. این مهم بیان کننده این مسئله است که لزوماً استفاده از غلظت‌های زیادتر برای ماده شدت بخشی EDTA منجر به واجذب بیشتر آلاینده نخواهد شد. اگرچه این موضوع در تحقیقات دیگر پژوهشگران نیز مورد اشاره قرار گرفته [26, 38]. لیکن اهمیت این موضوع که انجام

کمپلکس‌های پایدار و بسیار قوی داده و مستقل از pH عمل نموده است.

شکل ۵. تغییرات نگهداشت فازهای مختلف رس کائولینیت حاوی ۱۵ سانتی‌مول سرب نیترات نسبت به تغییرات pH همراه با ماده شدت بخشی EDTA با غلظت ۰/۱ مولار

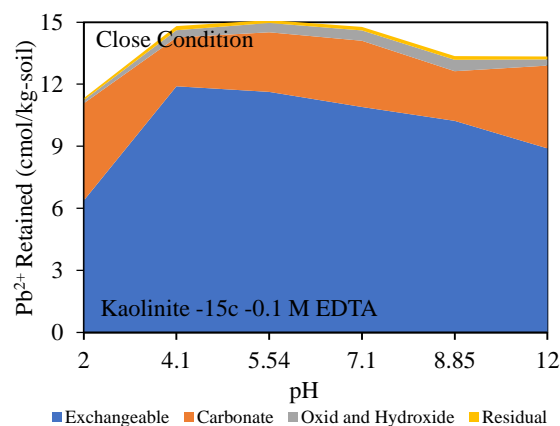


Fig. 5. Variations of retained  $Pb^{2+}$  by different phases of kaolinite at various pH for contaminated kaolinite with 15 cmol/kg-soil  $Pb(NO_3)_2$  and enhanced by 0.1 Molar EDTA

شکل ۶. تغییرات نگهداشت فازهای مختلف رس کائولینیت حاوی ۱۵ سانتی‌مول سرب نیترات نسبت به تغییرات pH همراه با ماده شدت بخشی EDTA با غلظت‌های ۰/۰۱ مولار

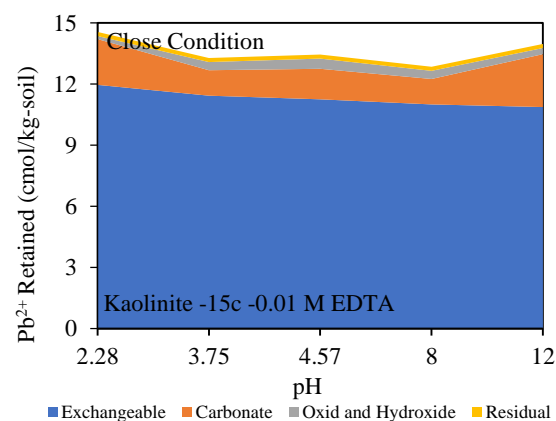


Fig. 6. Variations of  $Pb^{2+}$  retained by different phases at various pH for kaolinite with 15 cmol/kg-soil  $Pb(NO_3)_2$  and enhanced by 0.01 Molar EDTA

به بیان دیگر با حضور ماده شدت بخشی EDTA فاز تبدالی بیشترین سهم نگهداشت فلز سنگین سرب را نسبت به فاز کربناتی داشته است. با مقایسه نتایج حاصل شده در

EDTA با توجه به سازوکار روش بهسازی الکتروکیتیک، بازدهی مطلوب میسر خواهد شد.

شکل ۷. استخراج چند مرحله‌ای آلاینده سرب توسط EDTA

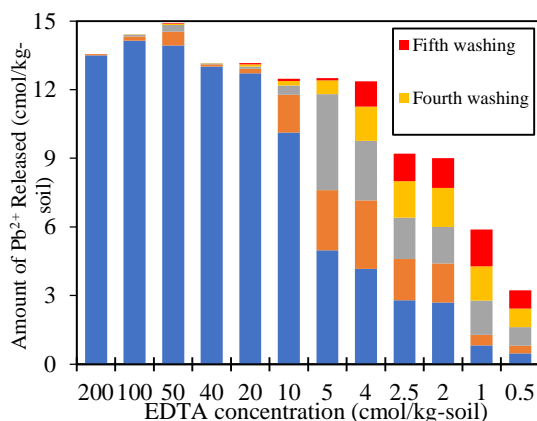


Fig. 7. Multi-stage extraction of Pb<sup>2+</sup> by EDTA

همچنین از مقایسه نتایج ارائه شده در شکل‌های (۵) و (۶) با نتایج شکل (۷) می‌توان نتیجه‌گیری کرد که روند خروجی نتایج با نتایج آزمایش‌های SSE کاملاً همخوانی دارد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این پژوهش می‌تواند به افزایش دانش در زمینه رفع آلاینده فلزات سنگین با بیشترین راندمان ممکن به روش الکتروکیتیک کمک کند. به علاوه یافته‌های این پژوهش در چگونگی اجرای شدت‌بخشی بهینه در سایت‌های آلوده به کمک روش الکتروکیتیک نیز کاربرد اساسی دارد.

نتایج این پژوهش را می‌توان به شرح زیر خلاصه نمود:

۱. آزمایشات تعیین تغییرات پتانسیل سطحی رس و تعیین فازهای نگهداری آلاینده امکان استفاده از مبانی نظری برای افزایش راندمان رفع آلودگی خاک‌های آلوده شده به فلزات سنگین را در روش بهسازی الکتروکیتیک فراهم کرده و انجام آن ضروری است.

۲. بر اساس نتایج این مقاله، با افزایش غلظت آلاینده، بزرگی پتانسیل سطحی پولک‌های رسی کاهش یافته و دامنه تغییرات نیز کمتر شده است. در آزمایش‌های الکتروکیتیک این کاهش سبب کمتر شدن مقدار جریان الکترواسمز می‌گردد

آزمایش تعیین فازهای مختلف نگهداری در حضور EDTA به انتخاب بهینه مقدار ماده شدت‌بخشی می‌انجامد در تحقیقات گذشته مورد بحث قرار نگرفته است. از سوی دیگر، علاوه بر جنبه‌های اقتصادی، انتخاب مقدار بهینه ماده شدت‌بخشی سبب ایجاد کمترین تاثیر در تغییر ساختار خاک بر اثر استفاده از ماده شدت‌بخشی می‌شود.

#### ۳-۵- استخراج چند مرحله‌ای فلز سنگین توسط EDTA

از سوی دیگر از آنجا که در روش الکتروکیتیک، نمونه خاک به‌طور مستمر در معرض آب‌شویی قرار می‌گیرد ارزیابی کمی تأثیر آب‌شویی به همراه ماده شدت‌بخشی بر واجذب آلاینده در دستور کار قرار گرفت. بدین منظور در گام آخر این تحقیق آزمایش‌های آب‌شویی تعادل سوسپانسیون با استفاده از غلظت ۰ تا ۲۰۰ cmol/kg-soil EDTA برای کاتولینیت آلوده شده به ۱۵ cmol/kg-soil Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> انجام شد. در شکل (۷) نتایج آزمایش‌های استخراج چند مرحله‌ای آلاینده سرب با استفاده از EDTA ارائه شده است. در این مجموعه آزمایش‌ها که مشتمل بر ۶۰ آزمایش بوده و هر آزمایش دوبار تکرار شده است، تأثیر ۵ مرحله شستشوی نمونه کاتولینیت آلوده به فلز سنگین با EDTA مطالعه شده است. یافته‌های ارائه شده در شکل (۷) حاکی از آن است که با استفاده از غلظت حدود ۴ cmol/kg-soil ماده شستشو دهنده EDTA و ۵ بار شستشو، حدود ۸۷٪ آلاینده فلز سنگین از نمونه جداسازی شده است. ضمن آنکه با افزایش ۱۰ برابری غلظت EDTA، کل آلاینده موجود در خاک از نمونه جداسازی شده است. از آنجا که در آزمایش الکتروکیتیک، سازوکار اصلی رفع آلودگی با استفاده از جریان الکتروکیتیک مستقیم است و EDTA نقش شدت‌بخشی در رفع آلاینده دارد به نظر می‌رسد استفاده از غلظت‌های کمتر و با تکرار آب‌شویی بیشتر، از قابلیت اجرایی و صرفه‌جویی اقتصادی یزرگ‌تری برخوردار خواهد بود.

در مجموع براساس نتایج ارائه شده در شکل (۷) می‌توان نتیجه‌گیری نمود که در صورت استفاده از غلظت کمتر

- [2] Ouhadi, V.R., Amiri, M., 2014. Interaction of Nano-Clays and Cu Contaminant in GeoEnvironmental Projects. *Journal of Environmental Science and Technology*, Vol. 16 (160), 75-87.
- [3] Song, T.S., Zhang, J., Hou, S., Wang, H., Zhang, D., Li, S. and Xie, J., 2018. In situ electrokinetic remediation of toxic metal-contaminated soil driven by solid phase microbial fuel cells with a wheat straw addition. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 93(10), pp.2860-2867.
- [4] Ouhadi, V. R., Amiri, M., and Goodarzi, A.R., 2012. The special potential of nanoclays for heavy metal contaminant retention in geo-environmental projects. *Civil Engineering Infrastructures Journal*, Vol. 45 (6), 631-642.
- [5] Wen, D., Fu, R. and Li, Q., 2021. Removal of inorganic contaminants in soil by electrokinetic remediation technologies: A review. *Journal of hazardous materials*, 401, p.123345.
- [6] Yong, R.N., Ouhadi, V.R., and Mohamed, A.M.O., 1996. Physicochemical evaluation of failure of stabilized marl soil; Proceedings of the 49th Canadian geotechnical conference frontiers in geotechnology, 2, 769-776.
- [7] Beyrami, H., 2021. Effect of different treatments on electrokinetic remediation of Zn, Pb and Cd from a contaminated calcareous soil. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 38, pp.255-265.
- [8] Hu, W., Cheng, W.C. and Wen, S., 2023. Investigating the effect of degree of compaction, initial water content, and electric field intensity on electrokinetic remediation of an artificially Cu-and Pb-contaminated loess. *Acta Geotechnica*, 18(2), pp.937-949.
- [9] Acar, Y. B., Gale, R. J., Alshawabkeh, A. N., Marks, R. E., Puppala, S., Bricka, M., 1995. Electrokinetic remediation: Basics and technology status. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 40(2), pp.117-137.
- [10] Jadhao, P., Khare, A., Patil, M. and Kumar, A.R., 2023. Roles of surfactant, oxidant and activator on enhanced electrokinetic-persulfate technique for the removal of hydrophobic organic compounds in soil: a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, p.109525.
- [11] Behrouzina, S., Ahmadi, H., Abbasi, N. and Javadi, A.A., 2022. Experimental investigation on a combination of soil electrokinetic consolidation and remediation of drained water using composite nanofiber-based electrodes. *Science of The Total Environment*, 836, p.155562.
- [12] Virkutyte, J., Sillanpää, M. and Latostenmaa, P., 2002. Electrokinetic soil remediation—critical overview. *Science of the total environment*, 289(1-3), pp.97-121.
- [13] Vizcaíno, R.L., Yustres, A., Asensio, L., Saez, C., Cañizares, P., Rodrigo, M.A. and Navarro, V., 2018. Enhanced electrokinetic remediation of polluted soils by anolyte pH conditioning. *Chemosphere*, 199, pp.477-485.
- [14] Gomes, H.I., Dias-Ferreira, C. and Ribeiro, A.B., 2012. Electrokinetic remediation of organochlorines in soil: enhancement techniques and integration with other remediation technologies. *Chemosphere*, 87(10), pp.1077-1090.
- [15] Xu, H., Zhao, P., Ran, Q., Li, W., Wang, P., Luo, Y., Huang, C., Yang, X., Yin, J. and Zhang, R., 2021. 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, p.145029.
- [16] Boulakradeche, O.M., Merdoud, O. and Akretche, D.E., 2022. Enhancement of electrokinetic remediation of lead and copper contaminated soil by combination of multiple
- که لزوم استفاده از مواد شدت بخشی مناسب را ضروری می-سازد. در این مورد در بازه pH ۲ تا ۱۲ برای تغییرات غلظت ۰ و ۲۰ سانتی مول بر کیلوگرم  $Pb(NO_3)_2$ ، مقدار تغییرات پتانسیل زتا به ترتیب در دامنه ۷- تا ۳۷- و ۰/۹- تا ۲۴/۲- میلی ولت بدست آمده است.
۳. در استفاده از EDTA برای رفع آلاینده از فازهای مختلف خاک، استفاده از غلظت ۰/۰۱ و ۰/۱ مولار EDTA، میزان رفع آلاینده مشابهی را نشان می‌دهد. در واقع در دو حالت استفاده از غلظت ۰/۰۱ مولار و غلظت ۰/۱ مولار مقدار آلاینده واجدبی از خاک تقریباً یکسان بوده است. بر این اساس در فرآیند رفع آلودگی از فازهای مختلف خاک، غلظت‌های کمتر EDTA با دفعات شستشوی بیشتر می‌توانند تأثیر مطلوب‌تری در رفع آلاینده از خاک داشته باشند.
۴. انتخاب ماده شدت‌بخشی بدون توجه به تأثیر آن در فازهای نگهداری آلاینده و تأثیر آن بر پتانسیل سطحی رس، قبل از آنکه حاوی مبانی نظری کافی باشد بر مبنای آزمون و خطا استوار است.
۵. در آزمایش‌های الکتروکینتیک با توجه به فازهای نگهداری آلاینده در خاک و تغییرات پتانسیل خاک در طول نمونه، لازم است در هر یک از محیط‌های اسیدی، خنثی و قلیایی از یک الگوی شدت‌بخشی متفاوت استفاده نمود. برای نمونه در صورت استفاده از EDTA در اطراف آند باید غلظت بسیار کمی (تنها به منظور افزایش بزرگی پتانسیل زتا) به خاک تزریق نمود. در ادامه با فاصله گرفتن از آند و قلیایی شدن محیط لازم است با توجه به نتایج آزمایش پتانسیل سطحی و SSE، غلظت EDTA را افزایش داد.
۶. در صورت استفاده از EDTA به عنوان ماده شدت بخشی باید از غلظت‌هایی استفاده نمود که ضمن به دست آوردن راندمان مطلوب، کمترین میزان تغییر در ساختار رس به وجود آید.

## مراجع

- [1] Budihardjo, M.A., Ramadan, B.S., Safitri, R.P., Effendi, A.J., Hidayat, S., Paramitadevi, Y.V. and Ratnawati, B., 2023. Metals removal from contaminated soil using electrokinetic treatment-effect of different permeable reactive barrier and flushing solution. *ecological engineering & environmental technology (EEET)*, 24(2).

- [31] ASTM. 2017. Annual Book of ASTM Standards. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken.
- [32] Ouhadi V.R., Goodarzi A.R., 2003. Pore Fluid Characteristics Effect on Dispersivity Behaviour of Bentonite from Macro and Micro Structure Aspects, 2nd International Symposium on Contaminated Sediments, Quebec City, Canada; pp200-206.
- [33] Ouhadi, V., Bayesteh, H., Pasdarpour, M., 2012. Analysis of dispersivity behavior of clay minerals by fuzzy computational system and experimental methods. *Journal of Dispersion Science and Technology*, Vol. 33.(3), pp. 420-428.
- [34] Ouhadi, V., Amiri, M and Zangane, M, 2016. Microstructural assessment of lime consumption rate and pozzolanic reaction progress of a lime-stabilized dispersive soil. *Modares Civil Engineering journal*, 16(1), 11-22.
- [35] Ouhadi, V. R., Yong, R. N., 2003. Impact of clay microstructure and mass absorption coefficient on the quantitative mineral identification by XRD analysis, *Applied Clay Science*, Vol. 23, (1-4), p. 141-148.
- [36] Yong, R.N. and Ouhadi, V.R., 1997. Reaction factors impacting on instability of bases on natural and lime stabilized marls", Special International Conference on Foundation Failures, Lecture, Keynote Paper, Singapore, pp. 87-97.
- [37] Paria, S. and Yuet, P.K., 2006. Solidification-stabilization of organic and inorganic contaminants using portland cement: a literature review. *Environmental Reviews*, 14(4), pp.217-255.
- [38] Lim TT, Chui PC, Goh KH., 2005. Process evaluation for optimization of EDTA use and recovery for heavy metal removal from a contaminated soil. *Chemosphere*; 58(8), pp.1031-1040.
- modified electrolyte conditioning techniques. *Environmental Engineering Research*, 27(4).
- [17] Liu, Y., Zhuang, Y.F., Xiao, F. and Liu, Z., 2023. Mechanism for reverse electroosmotic flow and its impact on electrokinetic remediation of lead-contaminated kaolin. *Acta Geotechnica*, 18(3), pp.1515-1528
- [18] Sun, Z., Zhao, M., Chen, L., Gong, Z., Hu, J. and Ma, D., 2023. Electrokinetic remediation for the removal of heavy metals in soil: Limitations, solutions and prospect. *Science of The Total Environment*, p.165970.
- [19] Gu, Y. Y., Yeung, A. T., Koenig, A., and Li, H. J. 2009. Effects of chelating agents on zeta potential of cadmium-contaminated natural clay, *Separation Science and Technology*, 44(10), 2203-2222.
- [20] Yukselen-Aksoy, Y. and Kaya, A., 2011. A study of factors affecting on the zeta potential of kaolinite and quartz powder. *Environmental Earth Sciences*, 62, pp.697-705.
- [21] Elzahabia, M. and Yong, R.N., 2001. Soil acidification effect on some physico-chemical soil properties of clayey materials. In *Geo-Environmental Engineering: Geo-environmental Impact Management: Proceedings of the third conference organized by the British Geotechnical Association and Cardiff School of Engineering*, Cardiff University, and held in Edinburgh on 17-19 September 2001 (pp. 277-285). Thomas Telford Publishing.
- [22] Tessier, A., Campbell, P. G. C., & Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51, 844-851.
- [23] Yong, R.N., Galvez-Cloutier, R. and Phadungchewit, Y., 1993. Selective sequential extraction analysis of heavy-metal retention in soil. *Canadian Geotechnical Journal*, 30(5), pp.834-847.
- [24] Mohamadi, S., Saeedi, M. and Mollahosseini, A., 2019. Enhanced electrokinetic remediation of mixed contaminants from a high buffering soil by focusing on mobility risk. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(6), p.103470.
- [25] Yong R, "Contaminated soils, pollutant fate and mitigation", In: CRC press, New York, 2000.
- [26] Heil, D.M., Samani, Z., Hanson, A.T. and Rudd, B., 1999. Remediation of lead contaminated soil by EDTA. I. Batch and column studies. *Water, Air, and Soil Pollution*, 113, pp.77-95.
- [27] Zhang, W., Huang, H., Tan, F., Wang, H. and Qiu, R., 2010. Influence of EDTA washing on the species and mobility of heavy metals residual in soils. *Journal of hazardous materials*, 173(1-3), pp.369-376.
- [28] Ostovar, M., Ghasemi, A., Karimi, F., Saberi, N. and Vriens, B., 2023. Assessment of EDTA-enhanced electrokinetic removal of metal from phosphate mine tailings. *Separation Science and Technology*, 58(3), pp.613-625.
- [29] Nasiri, A., Jamshidi-Zanjani, A., and Darban, A. K. "Application of enhanced electrokinetic approach to remediate Cr-contaminated soil: effect of chelating agent and permeable reactive barrier", *Environmental Pollution*, 266, 115197, (2020).
- [30] Ouhadi, V. R., Yong, R. N., Shariatmadari, N., Saeidijam, S., Goodarzi, A. R., & Safari-Zanjani, M., 2010. Impact of carbonate on the efficiency of heavy metal removal from kaolinite soil by the electrokinetic soil remediation method. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1), pp.87-94.

# Utilizing Surface Potential and Soil Retention Phases to Optimize the Selection of Enhancement Materials for Contaminant Extraction from Kaolinite

V.R. Ouhadi<sup>1,\*</sup>, M. A. Farahpour<sup>2</sup>

1Prof., *Bu-Ali Sina University*, Hamedan, Iran, and Adjunct Prof., School of Civil Engineering, *University of Tehran*, Tehran, Iran.

2Ph.D. Student, Civil Engineering, Department, Faculty of Eng., *Bu-Ali Sina University*, Hamedan, Iran.

Email: \*vahidouhadi@basu.ac.ir

## ABSTRACT:

Every year, millions of tons of toxic and hazardous waste, including heavy metals, are generated. Numerous studies have been conducted to develop more effective and environmentally safe methods for removing contaminants from soil. Electrokinetics remediation is an emerging technology that has received significant interest among environmental scientists. The primary mechanisms driving contaminant movement in electrokinetics include ion migration, electro-osmosis, electrolysis, and electrophoresis.

This research primarily aims to ascertain the influence of kaolinite's different phases on the retention of heavy metal contaminants. The secondary goal is to evaluate the efficacy of EDTA in extracting heavy metals from various phases of kaolinite. The results of this study is applicable to optimize the choice of enhancement materials for contaminant removal via electrokinetics, leading to reduced material requirements, consistent contaminant removal throughout the sample, and heightened soil decontamination efficiency.

To meet these objectives, a range of tests were conducted, including batch equilibrium, zeta potential measurement, and selective sequential extraction on kaolinite, contaminated kaolinite, and EDTA-treated contaminated kaolinite samples. The soil sample analyzed contained primarily kaolinite, calcite, and quartz, as revealed by XRD diffraction. Lead nitrate served as the heavy metal contaminant, and the GBC 932 AA Plus apparatus was employed for its quantification. For zeta potential analysis, 0.05 g of soil was mixed with 50 ml of distilled water, agitated on a mechanical shaker, and measured using the Zeta Sizer Nano Zs after pH adjustment. The SSE tests further investigated the role of soil phases in contaminant retention, providing insight for the optimal selection of enhancement materials in electrokinetics remediation.

The findings of this study indicate that by monitoring the variations in soil surface potential and understanding contaminant retention in soil phases, it is possible to propose an optimal enhancement strategy to improve the efficiency of heavy metal removal. The study also reveals that using either 0.01 or 0.1 molar concentrations of EDTA results in a similar level of contaminant extraction. Moreover, applying 4 cmol/kg of EDTA and washing the soil five times can remove approximately 87% of heavy metals. Given that electrokinetics remediation primarily employs electric current for contaminant extraction, using a lower concentration of EDTA combined with multiple soil washes is a more practical and cost-effective approach.

**Keywords:** Heavy Metal Contaminant; Kaolinite; Electrokinetics; Zeta Potential; pH; EDTA.