

# تأثیر محلول کی‌لیت‌کننده و جریان پالسی بر شدت بخشی فرآیند الکتروکینتیک در آلودگی زدایی خاک حاوی روی و سرب

فرح بخش دیبا<sup>۱</sup>، امیررضا گودرزی<sup>۲\*</sup>، سهیل سبجان اردکانی<sup>۳</sup>، مهرداد چراغی<sup>۴</sup>، بهاره لرستانی<sup>۴</sup>

- 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
- ۴- دانشیار گروه علوم و مهندسی محیط‌زیست، دانشکده علوم پایه، واحد همدان، دانشگاه آزاداسلامی

a.goodarzi@iauh.a.ir

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۲/۱۰

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۰/۱۳

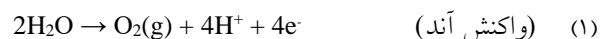
## چکیده

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  $5000 \text{ mg/kg}$  روی و سرب آلوده و سپس با گرادیان ولتاژ  $2 \text{ V(DC)/cm}$  (به صورت جریان پیوسته و پالسی) در بازه‌های ۷، ۱۴ 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 کی‌لیت‌ساز (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 تأثیر محدودی (حدود ۲۰٪) بر راندمان کل نشان داد. مشخص شد افزودن EDTA فقط به صورت محلول کاتولیت حتی با غلظت معادل آلودگی خاک، نیز تأثیر 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 می‌شود. با استناد به مجموع نتایج آزمایش‌های 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 آلودگی در خاک می‌شود. همچنین این سیستم از طریق فرآیندهای بازانحلال، تشکیل کمپلکس‌های پایدار و اختلال در ایجاد اولیه رسوب، سهم فزاینده‌ای 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 می‌تواند تا ۲/۶ برابر راندمان استخراج آلودگی را افزایش دهد.

**واژگان کلیدی:** الکتروکینتیک، خاک آلوده، سرب و روی، جریان پالسی، EDTA، شدت بخشی راندمان استخراج.

## ۱- مقدمه

هم‌زمان با تولید مقادیر متناهی از پساب‌های 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 واکنش‌پذیری بالقوه، تحرک زیاد، قابلیت تجزیه اندک و سمیت، می‌تواند پیامدهای زیانبار و گاهی جبران‌ناپذیری را بر طبیعت تحمیل کرده و تهدیدی جدی برای سلامت انسان است [8-10]. بر این اساس تاکنون روش‌های 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 الکتروکیتیک به دلیل سادگی اجرا، امکان اصلاح لایه‌های زیرسطحی به صورت درجا و هزینه نسبتاً کم، به عنوان یک فن‌آوری موثر و کارآمد (به ویژه در شرایط استفاده از انرژی‌های تجدیدپذیر) برای رفع آلودگی از خاک‌ها (به ویژه نمونه‌های حاوی کانی‌های رسی) مورد توجه فراوانی قرار گرفته است [15-10]. در شرایط متعارف، فرآیند الکتروکیتیک با اعمال جریان مستقیم برق به دو رشته الکتروود مثبت و منفی در خاک بیشتر بواسطه چهار سازوکار مجزا شامل: الکترولیز (واکنش‌های شیمیایی در اطراف الکتروودها مطابق روابط ۱ و ۲)، الکترواسمزی (حرکت مولکول‌های آب بر اثر میدان الکتریکی)، الکترویونی (انتقال یون‌ها بر اثر جریان الکتریسته) و الکتروفورز (حرکت ذرات جامد بر اثر میدان الکتریکی) ضمن امکان بهبود مشخصات ژئومکانیکی مصالح می‌تواند سبب خروج مواد آلاینده از درون توده خاک نیز شود [16-17].



با توجه به ساز و کارهای متنوع اصلاح الکتروکیتیک، 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 از جمله کانی ساخت خاک، میزان تراکم مصالح و مشخصات (نوع و غلظت) آلاینده نقش موثری در قابلیت این روش دارد [21-29]. به عنوان نمونه، اوحدی و همکارانش [42] نشان دادند حضور مقادیر زیاد کربنات در خاک، باعث اختلال در عملکرد الکتروکیتیک خواهد شد. بنابراین پژوهشگران همواره به دنبال ارائه راهکارهایی برای افزایش راندمان اصلاح الکتروکیتیک بودند [12-23] در این راستا، استفاده از محلول‌های کی‌لیت‌ساز (مانند EDTA به دلیل توانایی بسیار زیاد آن در تشکیل کمپلکس پایدار از یون‌های آلاینده) 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 می‌تواند سبب آثار نامطلوب ثانوی (مانند تخریب ساختار خاک) شود [29]. در این راستا، استفاده از جریان الکتریسته دوره‌ای نیز به عنوان ایده‌ای کارآمد برای بهبود فرآیند الکتروکیتیک مطرح شده است [1, 7, 16, 17, 30, 31].

ولی تاکنون تأثیر تلفیق دو روش فوق بر ارتقاء عملکرد سیستم بطور دقیق بررسی نشده است. علاوه بر این، ارزیابی بسیاری از مطالعات مرتبط با کارایی روش‌های شدت‌بخشی، بیشتر با استناد به نتایج آزمایش الکتروکیتیک بوده و به ساز و کار آن به ویژه از نگاه ریزساختار کمتر توجه شده است. همچنین، در تعدادی از تحقیقات قبل [4, 6, 8, 19, 14, 16, 18, 24, 29] روش الکتروکیتیک با تأکید 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 حضور چند فلز دشوار می‌باشد.

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

و سرب (محصول مرک آلمان) حل و پس از افزودن به خاک، بطور کامل همگن شد. سپس نمونه را درون ظروف در بسته 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 ۴۰ عبور داده شد.

جدول ۱. مشخصات مهندسی و ژئوزیست محیطی خاک مورد استفاده

Characteristics	Quantity measured	Method
Liquid limit, (%)	38.2	
Plasticity index, (%)	19	
Soil classification	CL	
Maximum dry density (g/cm <sup>3</sup> )	1.56	[35]
Optimum water content, (%)	28.5	
CEC (cmol/kg-soil)	12.5	
SSA (m <sup>2</sup> /g)	25	[3, 14]
pH	8.82	
Mineral composition (in decreasing amount)	Kaolinite, Quartz, Calcite	XRD pattern

Table 1. Physico-chemical properties of soil sample.

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

## ۲-۲-۲ انجام آزمایش‌ها

برای انجام آزمایش الکتروکیتیک، 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.

زیر به عنوان نوآوری مطالعه حاضر دنبال شد: الف- بررسی 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 الکتروکیتیک. 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 الکتروکیتیک. 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 سنگین محسوب می‌شوند [32, 14].

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مشخصات مصالح مورد استفاده

در بسیاری از مطالعات قبل [2-5]، رس‌های حاوی کائولینیت به دلیل ساختار پایدار، خاصیت بافرینگ 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 طبیعی (بیشتر حاوی کائولینیت) استفاده شد. پس از انجام آزمایش‌های لازم، خصوصیات این خاک مطابق جدول (۱) بدست آمد. از طرفی، با توجه به محدوده متداول گزارش شده برای دو آلاینده روی و سرب [24-33]، نمونه‌های آلوده با ترکیب مساوی از این دو فلز هر یک برابر ۲۵۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک خشک و در مجموع، غلظت آلاینده‌ها برابر ۵۰۰۰ mg/kg تهیه شدند. شایان ذکر است با توجه به مشابهت نزدیک خاک مورد استفاده در این مطالعه با پژوهش‌های گذشته [2, 23]، می‌توان گفت تقریباً تمام آلودگی در محدود ۵۰۰۰ 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 وا جذب 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

شکل ۱. شمای واقعی همراه جزئیات سلول دستگاه الکتروکینتیک مورد

استفاده در پژوهش حاضر

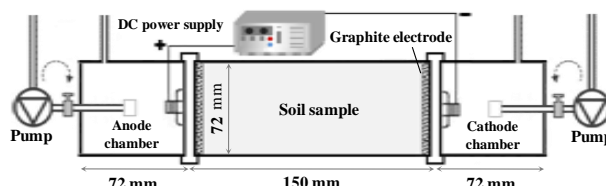


Fig. 1. A view of the used electrokinetic laboratory apparatus

برای شروع آزمایش، ابتدا نمونه خاک آلوده (تهیه شده مطابق توضیحات بخش ۲-۱) با آب کافی (تقریباً 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  $1/2 \text{ g/cm}^3$  متراکم شد. برای اعمال جریان الکتریسته، از یک منبع تغذیه مدل MPS-6005L با ظرفیت بیشتر هر خروجی آن برابر ۶۰ ولت و ۵ آمپر استفاده شد. در این پژوهش، گرادیان ولتاژ اعمال شده به خاک برابر  $2 \text{ v/cm}$  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 آزمایش‌ها با قرار دادن دستگاه مبدل بر روی منبع تغذیه و با استناد به نتایج مطالعات قبل [36-37]، مبنی بر گزارش اخذ نتایج مناسب در چرخه‌های بیش از ۲۸ بار در روز، از جریان دوره‌ای (به صورت ۳۰ دقیقه روشن و ۱۰ دقیقه خاموش معادل فرکانس  $36 \text{ cycles/day}$ ) استفاده شد.

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

ممکن است سبب کاهش عملکرد EDTA شود [27]. بر این اساس و با هدف مطالعه تأثیر محلول کی‌لیت‌کننده بر کارایی روش الکتروکینتیک، در تعدادی از آزمایش‌ها 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 (تقریباً مشابه غلظت آلودگی در خاک) استفاده شد. بدین ترتیب بعد از انجام آزمایش‌ها در زمان‌های ۷، ۱۴ و ۲۸ روز، هر نمونه را از درون سلول دستگاه خارج کرده و به پنج مقطع عرضی یکسان تقسیم شد. پس از خشک کردن، نمونه‌های 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 ۲۴ ساعت بر روی دستگاه لرزاننده)، pH و EC اندازه‌گیری شد. همچنین میزان آلودگی در هر نمونه پس از انحلال کامل فاز رسوب با تیتراسیون محلول اسیدی و جدا کردن کامل فاز جامد و مایع، 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 ( $C_0$ ) آن نیز ارائه شد. از طرفی، با هدف بررسی دقیق‌تر ساز و کارهای الکتروکینتیک، طیف پراش اشعه ایکس نمونه‌ها بر اساس روش روزبهنانی و همکاران [5] نیز تهیه شد. همچنین نمونه‌های 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، ۱۴ و ۲۸ روز ارائه شده است. طبق نتایج شکل (۲)، میانگین غلظت Pb باقی

گذشت بیش از ۶۷۰ 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، مشاهده می‌شود در روش متداول الکتروکیتیک، 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 بسیار محدود و حتی باعث تجمع بیشتر آلودگی (نسبت به غلظت اولیه) در این نواحی می‌شود. بر اساس معادلات ۱ و ۲ و استناد به طیف‌های پراش اشعه ایکس شکل (۳)، علت این رفتار را می‌توان ناشی از افزایش تدریجی pH در قطعات مجاور کاتد و محدود شدن فرآیندهای الکتروکیتیک (به ویژه مهاجرت الکترونی و جریان الکترواسمز) به دلیل ایجاد رسوب فلزات سنگین 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 آلوده قبل از اصلاح الکتروکیتیک، ج- خاک اخذ شده از مجاور کاتد 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 سنگین (به ویژه سرب به دلیل حساسیت بیشتر به تغییرات اسیدیته [5, 3]) در خاک حین اصلاح الکتروکیتیک است. این شرایط ضمن کم کردن تحرک پذیری یون‌های آلاینده، می‌تواند سبب کاهش 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 کاهش خواهد یافت.

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

مانده در کل نمونه برای زمان‌های ۷، ۱۴ و ۲۸ روز به ترتیب برابر ۲۳۷۵، ۲۱۹۰ و ۱۸۹۵ mg/kg و میانگین غلظت Zn باقی مانده در کل نمونه نیز برای زمان‌های ۷، ۱۴ و ۲۸ روز به ترتیب برابر ۲۰۴۵، ۱۸۴۵ و ۱۴۵۵ mg/kg است. راندمان استخراج آلودگی برای این سه بازه زمانی نیز به ترتیب برابر ۱۲، ۱۹ و ۳۳ درصد می‌باشد.

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

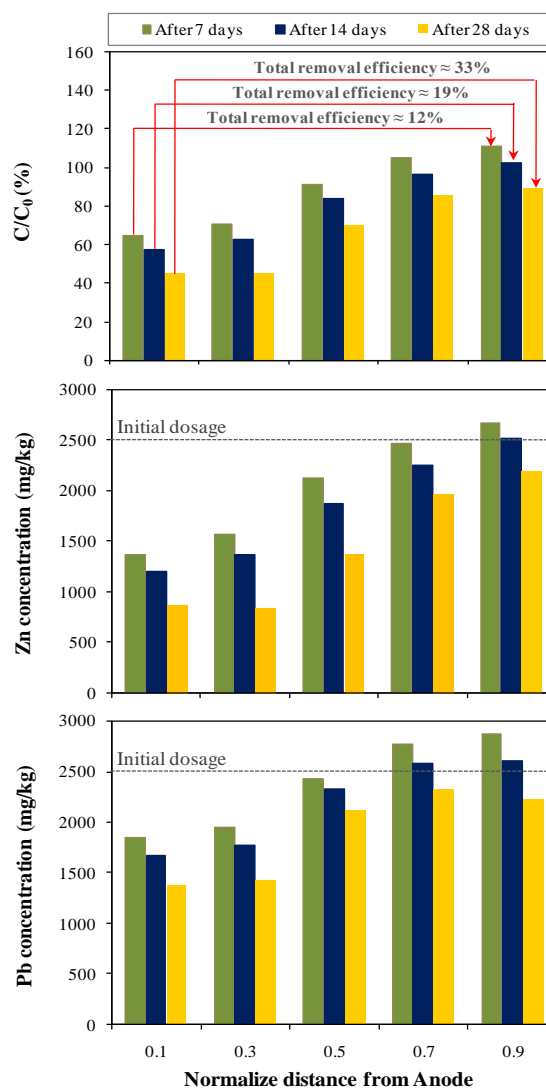


Fig. 2. Variation of Pb and Zn concentration in the soil sample under different times of EK treatment.

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

ضروری است که با وجود غلظت اولیه یکسان سرب و روی، ولی پاسخ آنها به فرآیند آلودگی‌زدایی الکتروکیتیک به ویژه در زمان‌های زیاد آزمایش، با یکدیگر کاملاً فرق دارد. علت این یافته را می‌توان به ترکیب دو عامل مختلف شامل I- تفاوت الگوی رفتاری این دو فلز برای مشارکت در ساز و کارهای الکتروکیتیک و II- تأثیر انتخاب‌گری مواد آلاینده در خاک ناشی از حضور همزمان آنها نسبت به حالت تک جزئی نسبت داد [32-33]. در مورد عامل I به اختصار می‌توان گفت به دلیل قابلیت بیشتر نگهداشت سرب در خاک و همچنین حساسیت زیادتر این فلز به تغییرات pH و در نتیجه افزایش قابل ملاحظه تمایل فلز سرب به تشکیل فاز رسوب نسبت به روی، فرآیند استخراج آن از درون خاک به روش الکتروکیتیک 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 الکتروکیتیک، جزئیات مفصلی در مرجع [23] ارائه شده، پس با هدف پرهیز از دوباره‌کاری، از بحث و ارائه نتایج بیشتر در این خصوص اجتناب شد. از طرفی، مطالعه انجام شده توسط اوحدی و زارع‌شهریاری [32] بیانگر آن است که در نمونه‌های بتونیت 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. نتایج مطالعات مشابه دیگر نیز انتخاب‌گری بیشتر فلز سرب نسبت به فلز روی توسط خاک و در نتیجه پاسخ به مراتب ضعیف‌تر سرب به فرآیند آلودگی‌زدایی الکتروکیتیک را تایید می‌نمایند [15, 38]. 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 الکتروکیتیک نمونه‌های تک جزئی و دو جزئی،

شکل ۳. طیف‌های اشعه ایکس خاک طبیعی، نمونه آلوده قبل از اصلاح الکتروکیتیک و به ترتیب بعد از ۷ و ۲۸ روز آلودگی‌زدایی

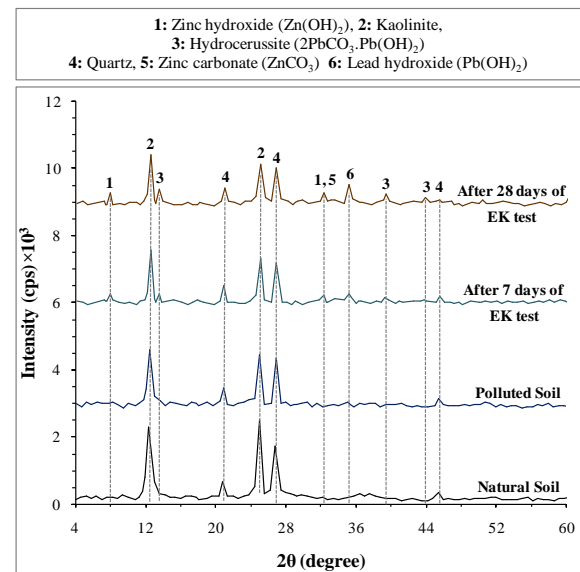


Fig. 3. XRD patterns of natural soil, polluted sample without EK remediation and after 7 and 28 days EK remediation

از طرفی، روند تغییر شدت پیک این ترکیبات جدید در نمونه‌های مورد مطالعه بیانگر دو نکته حائز اهمیت می‌باشد. نخست آنکه، شدت پیک‌ها و به عبارت دیگر میزان تشکیل رسوب با گذشت زمان به تدریج افزایش می‌یابد. این یافته نشان‌دهنده محدودیت توانایی فرآیندهای الکتروکیتیک در حالت متداول (استفاده از آب) برای خروج کامل مواد آلاینده از ماتریکس خاک (به دلیل گسترش تشکیل فاز رسوب با گذشت زمان) و در نتیجه عدم موفقیت چشمگیر برای افزایش راندمان بوده که نتایج شکل (۲) را تایید می‌نماید. 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 پیک‌های اصلی کائولینیت ( $d_{001} = 7.13 \text{ \AA}$  و  $d_{001} = 3.56 \text{ \AA}$ ) در حالت نمونه آلوده به ویژه بعد از آزمایش الکتروکیتیک را نیز می‌توان به دلیل کاهش بازتابش پرتو ایکس ناشی از پوشیده شدن ذرات با فازهای رسوب و تشکیل ساختار مجتمع در حضور آلاینده نسبت داد [5]. ذکر این نکته در خصوص نتایج ارائه شده در شکل (۲)



۴ و ۵ نیز مربوط به امکان انحلال فازهای رسوب (مانند کربنات و هیدروکسید) پس از مجاورت با ماده کیلیت‌ساز مورد مطالعه است.

نیازمند آزمایش‌های تکمیلی می‌باشد. نظر به آنکه این موضوع جزء اهداف اصلی پژوهش حاضر نیست؛ انجام آن به پژوهش‌های آتی واگذار می‌شود.

### ۳-۲- تأثیر مشخصات محلول کیلیت‌ساز EDTA بر راندمان الکتروکیتیک

ارزیابی نتایج مطالعات قبل [12, 13, 24, 27, 29] نشان دهنده یک عدم اجماع در خصوص محل مناسب استفاده از محلول کیلیت‌ساز برای افزایش راندمان الکتروکیتیک است. بر این اساس، در مطالعه حاضر سه طرح مختلف شامل مدل (I) انجام آزمایش الکتروکیتیک در حالت مخزن کاتد دستگاه یکبار حاوی غلظت ۰/۱ مولار محلول EDTA و بار دیگر حاوی غلظت ۰/۲ مولار این ماده و مخزن آند آنها حاوی آب مقطر تنها، مدل (II) انجام آزمایش الکتروکیتیک در حالت مخزن آند یکبار حاوی غلظت ۰/۱ مولار محلول EDTA و بار دیگر حاوی غلظت ۰/۲ مولار این محلول و مخزن کاتد آنها حاوی آب مقطر تنها و مدل (III) الکتروکیتیک موجود در هر دو مخزن دستگاه الکتروکیتیک یکبار حاوی غلظت ۰/۱ مولار محلول EDTA و بار دیگر حاوی غلظت ۰/۲ مولار این ماده مدنظر قرار گرفت. نتایج بدست آمده از آزمایش الکتروکیتیک بعد از ۲۸ روز مربوط به سه طرح فوق در کنار نتایج آزمایش الکتروکیتیک متداول (بدون استفاده از محلول EDTA) در شکل ۴ ارائه شده است. نتایج این شکل نشان می‌دهد که در طرح آزمایش مدل I، حضور محلول EDTA حتی تا غلظت ۰/۲ مولار تأثیر محدودی (حدود ۱۰٪) بر بهبود راندمان استخراج آلودگی از خاک دارد. نتایج مطالعه اخیر انجام شده توسط ترابی و همکاران [26] نیز بیانگر آن است که در مصالح آلوده به مس و کادمیوم، استفاده از EDTA در محلول کاتولیت، تأثیر اندکی بر افزایش میزان پاکسازی به روش الکتروکیتیک دارد. در واقع، با استناد به کارهای گذشته [7, 27, 38] عملکردهای عمده EDTA در آلودگی زایدی خاک به روش الکتروکیتیک را می‌توان به صورت روابط ۳ تا ۵ بیان نمود. در این روابط HM: فلز سنگین، رابطه ۳ مربوط به تبادل کاتیونی و روابط

شکل ۴. تأثیر غلظت و محل قرارگیری محلول EDTA بر راندمان رفع آلودگی از خاک به روش الکتروکیتیک

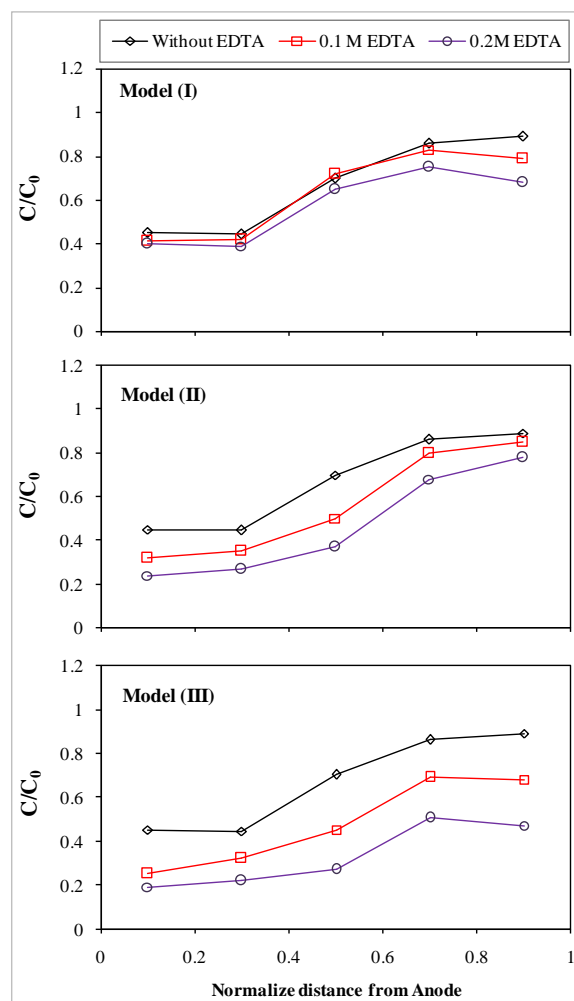
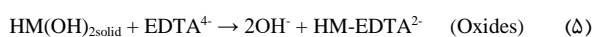
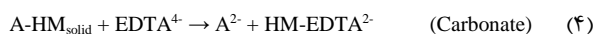


Fig. 4. Effect of EDTA concentration and its situation on EK treatment performance.



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

شکل ۵. مقایسه تغییرات EC در طول نمونه برای دو حالت شامل: مخازن

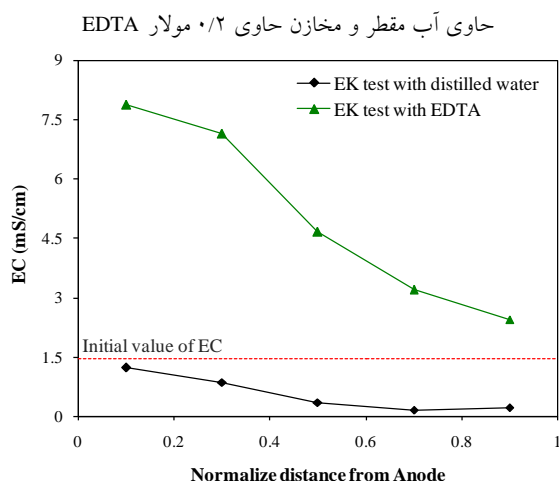


Fig. 5. Comparison of EC changes in the soil for the cases containing reservoirs with distilled water and 0.2M EDTA

از سوی دیگر، در آزمایش با مخازن حاوی EDTA، نتایج بیانگر جهش زیاد مقدار هدایت الکتریکی به ویژه در نواحی آند بوده که علت آنرا می‌توان به افزایش 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 نمی‌شود. افزایش EC بیانگر امکان تحرک‌پذیری بیشتر مواد آلاینده درون خاک بوده که در این وضعیت انتقال آنها درون منافذ راحت‌تر [23] و نهایتاً سبب افزایش بازده استخراج از سیستم می‌شود. در مجموع و با مقایسه نتایج شکل (۴)، می‌توان 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 [26, 32]. برای حل مشکل، برخی از پژوهشگران ترکیب کی‌لیت سازهای متفاوت و یا استفاده از محلول‌های اسیدی را پیشنهاد داده‌اند؛ که با توجه به هزینه زیاد این مواد عملاً سبب

عملکرد این طرح را می‌توان 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 ۴/۷ اندازه‌گیری شد.

از طرفی، دو طرح دیگر (II و III) با توجه به حضور EDTA در مخزن آند و امکان مجاورت آن با کل نمونه (با توجه به جهت جریان الکترواسمز از آند به کاتد) می‌توانند از طریق معادله ۳ بواسطه جذب آلاینده و تشکیل کمپلکس، 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 واکنش‌های ۴ و ۵ مجدد به چرخه حرکت وارد نمایند. علاوه بر این، در طرح III (مانند طرح I)، شرایط اسیدی محلول EDTA قرار گرفته در مخزن کاتد، می‌تواند باعث محدود کردن واکنش‌های نامطلوب این ناحیه شده، پس بازده استخراج بیشتری در این طرح نسبت به طرح II مشاهده می‌شود. در ادامه با هدف ارزیابی صحت واکنش‌های فوق الذکر، تغییرات هدایت الکتریکی در طول نمونه در دو حالت استفاده از مخازن حاوی آب مقطر و طرح III اندازه‌گیری و نتایج آن در شکل (۵) با یکدیگر مقایسه شد. در این شکل مشاهده می‌شود برای حالت آزمایش الکتروکینتیک با مخازن حاوی آب مقطر، مقدار EC خاک در طول نمونه و با افزایش فاصله از آند به شدت کاهش می‌یابد. با استناد به مطالعات قبلی [21, 17] و توضیحات ارائه شده در تفسیر شکل‌های (۲ و ۳)، علت کاهش هدایت الکتریکی در قطعات مجاور آند نسبت به مقدار اولیه آنرا می‌توان به دلیل مهاجرت کاتیون‌ها از این نواحی ارزیابی کرد. با حرکت به سمت کاتد و افزایش تدریجی قابلیت ایجاد رسوب یون‌های آلاینده ناشی از رشد pH محیط (معادله ۲)، EC و به عبارتی توانایی جابه‌جایی ترکیبات آلاینده به شدت کاهش نشان می‌دهد.



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

کی‌لیت ساز-جریان پیوسته و EDTA-جریان پالسی

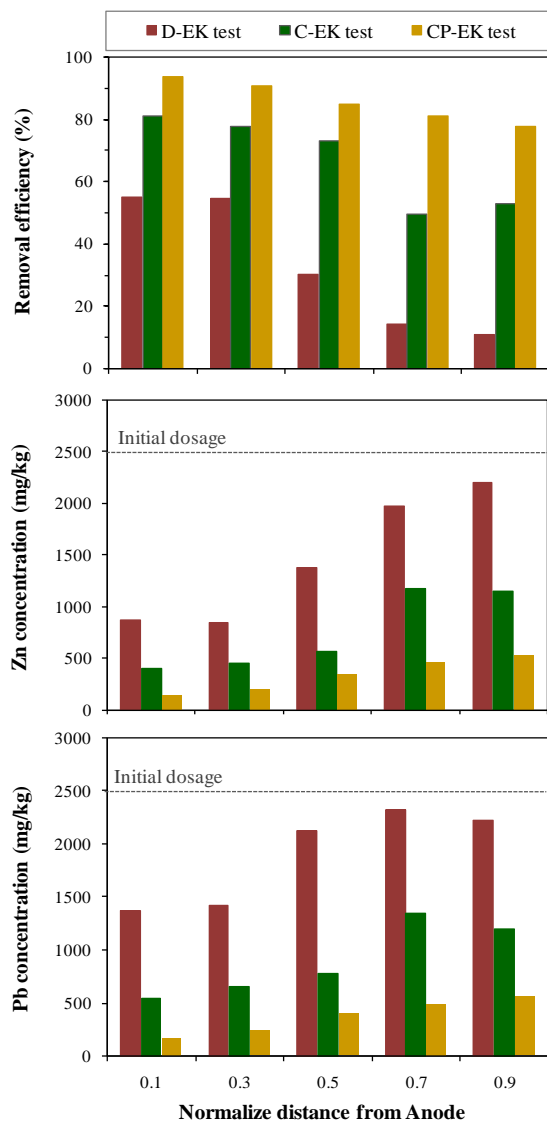


Fig. 6. Comparison of the electrokinetic test results under D-EK, C-EK, and CP-EK conditions.

بنابراین در صورت لزوم به سطوح ایمن‌تر 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

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

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

در شکل (۶) به تفکیک میزان سرب و روی باقی مانده در قطعات خاک و راندمان استخراج در سه حالت آزمایش الکتروکینتیک با استفاده از آب مقطر-جریان پیوسته (D-EK)، کی‌لیت‌ساز-جریان پیوسته (C-EK) و کی‌لیت‌ساز-جریان پالسی (CP-EK) پس از گذشت ۲۸ روز ارائه شده است. مشاهده می‌شود 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 می‌باشد. میانگین بازده استخراج آلودگی نیز در این روش حدود ۸۶ درصد بوده که با استناد به مطالعات قبل [7, 16] نشان‌دهنده عملکرد مطلوب طرح موردنظر در رفع آلودگی از خاک است. طبق نتایج ارائه شده در شکل (۶)، راندمان استخراج در حالت CP-EK، تقریباً ۲/۶ برابر حالت D-EK می‌باشد. این یافته بیانگر آن است که علاوه بر افزایش راندمان دستگاره در حالت CP-EK، با احتساب زمان‌های خاموشی در این طرح، هفت روز در زمان انجام آزمایش و مصرف انرژی نیز صرفه‌جویی شده است. این یافته نشان‌دهنده اثربخشی مناسب روش CP-EK در فرآیند آلودگی‌زدایی خاک می‌باشد.

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

بازدارنده فرآیند آلودگی‌زدایی (به دلیل کاهش تمایل مشارکت ذرات رس در جریان الکترواسمز) به شمار می‌رود [37, 31]. در مقابل زمان خاموشی جریان پالسی، شرایطی مناسب برای بازگشت آرایش ذرات به حالات اولیه و جلوگیری از پلاریزاسیون گسترده آنها فراهم کرده؛ که آنرا می‌توان بخشی دیگر از علت بهبود بازده پالایش آلودگی خاک در حالت CP-EK در نظر گرفت. ذکر این نکته نیز حائز اهمیت است که با گذشت زمان و توسعه واکنش‌های الکتروکیتیک، تراکم خاک به ویژه در نواحی قطب کاتد به شدت افزایش می‌یابد. 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 موثری سبب کاهش قابلیت شکل‌گیری این عملکردهای نامطلوب فیزیکی و شیمیایی در گرفتگی منافذ خاک در حین آزمایش است.

شکل ۸ طرح شماتیک پلاریزاسیون ذرات رس بر اثر مجاورت با میدان الکتریکی در حالت جریان پیوسته

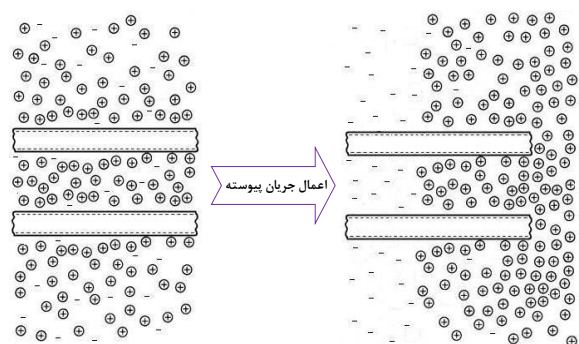


Fig. 8. Schematic view of the polarization phenomena in the soil matrix under the conventional EK test.

در راستا با کاهش قابلیت پلاریزاسیون و افت 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 D-EK, C-EK و CP-EK اندازه‌گیری و نتایج آن در شکل (۷) ارائه شد. با استناد به این شکل مشاهده می‌شود 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 الکتروکیتیک است [29, 10, 6] 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 pH نیز خود زمینه را برای کاهش پتانسیل تشکیل رسوب و بهبود دوچندان قابلیت پاکسازی خاک فراهم می‌نماید.

شکل ۷. تغییرات pH در طول نمونه برای سه حالت آب مقطر-جریان پیوسته، کی‌لیت ساز-جریان پیوسته و EDTA-جریان پالسی

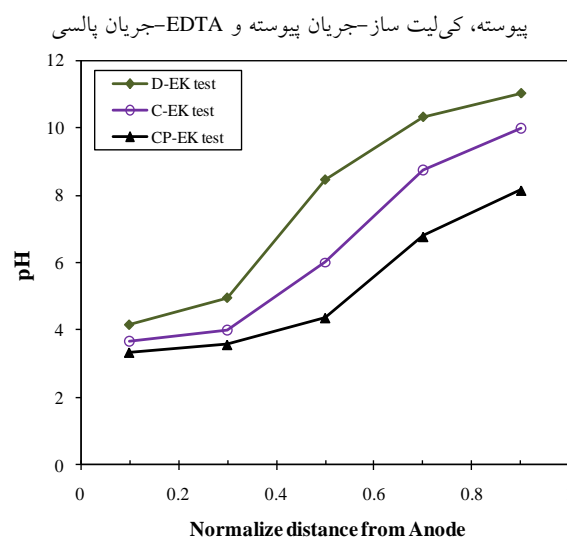


Fig. 7. pH variation in the soil sample for the D-EK, C-EK and CP-EK tests

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 الکتروکیتیک با استفاده از جریان پیوسته، ذرات رس ناشی از مجاورت طولانی مدت با میدان الکتریکی پلاریزه شده که وقوع آن، جزء عوامل

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

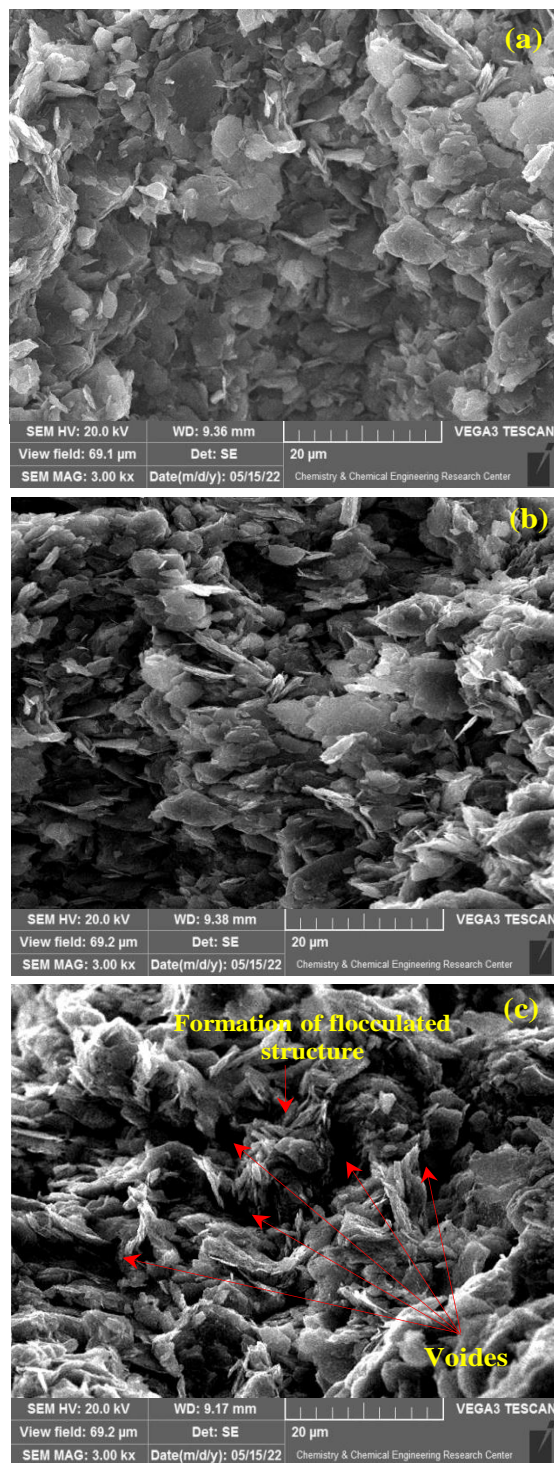


Fig. 9. SEM images of (a) D-EK, (b) C-EK and (c) CP-EK tests.

در رابطه ۶،  $\psi$  پتانسیل در فاصله  $x$  از سطح رس،  $C$  پارامتر ثابت بزرگتر از یک،  $\xi$  پتانسیل زتا،  $1/k$  ضخامت لایه دوگانه و  $x$  فاصله از سطح ذره رس است.

$$\psi = C\xi e^{-kx} \quad (6)$$

ماکروسکوپی در سیستم خاک-الکترولیت و در نتیجه افزایش هدایت هیدرولیکی می‌شود [5]. همچنین خاصیت اسیدی، سبب واجذب فلز سنگین و باز انحلال رسوب آلاینده شده [3, 21, 30]؛ بطوریکه مجموعه این تغییرات زمینه استخراج بهتر آلودگی را فراهم می‌نمایند. شایان ذکر است نتایج زی و همکاران [6]، لی و همکاران [45] و فو و همکاران [46]، نیز مؤید آن است که کاهش pH (البته در این مطالعات با استفاده از محلول کاتولیت حاوی اسید) راهکاری موثر برای جداسازی بهتر آلودگی از خاک به روش الکتروکیتیک محسوب می‌شود. به منظور اطمینان بیشتر از ساز و کارهای فوق الذکر، ویژگی‌های ریزساختاری نمونه‌ها نیز پس از آزمایش در حالات D-EK، C-EK و CP-EK مورد بررسی و نتایج آن در شکل‌های (۹ و ۱۰) (تصاویر میکروسکوپ الکترونی) (طیف‌های پراش اشعه ایکس) ارائه شد. تصاویر SEM که مربوط به نمونه‌های اخذ شده از مجاور قطب آند در سه حالت مورد نظر می‌باشد، به وضوح تغییر آرایش ذرات رسی و تشکیل ساختار مجتمع ناشی از تحریک الکترولیت‌های حاوی EDTA به ویژه در شرایط استفاده از جریان پالسی را تأیید 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 (۶) باعث شتاب دهی مهاجرت مواد آلاینده به سمت قطب کاتد خواهد شد. از سوی دیگر، بر اساس نتایج مطالعه گودرزی و همکاران [44]، افت محسوس pH در حالت CP-EK شکل (۷) می‌تواند سبب کاهش پتانسیل زتا ذرات رسی شود. با کاهش پتانسیل زتا و بر اساس رابطه (۶)، دانسیته بار منفی روی ذرات کاتولینیت کمتر خواهد شد. این حالت با کاهش قابلیت جذب و نگهداشت، تحرک‌پذیری یون‌های فلز سنگین را در سیستم افزایش داده که در نهایت سبب مصرف کمتر انرژی برای آلودگی‌زدایی از خاک می‌شود [7]

کاربرد آنها توصیه نمی‌شود [7] بنابراین، اتخاذ تدابیری با هدف حفظ بیشترین ویژگی‌های خاک یک اولویت مهم در الکتروکینتیک محسوب می‌شود. در این راستا، نتایج آزمایش-های ریزساختاری در شکل‌های (۹ و ۱۰)، تحقق مناسب هدف فوق را تایید و نشان می‌دهند 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 خاک)؛ به ویژه کمک به رفع مسدودشدگی منافذ خاک برای انتقال بهتر آلاینده مشهود است. به عبارت دیگر می‌توان گفت ساز و کار روش شدت بخشی اتخاذ شده بیشتر ناشی از ارتقاء در عملکرد مجموعه فازهای مختلف الکتروکینتیک برای استخراج آلودگی از سیستم خاک-الکترولیت و نه به دلیل تغییر عمده در ماهیت ذرات رسی می‌باشد.

شکل ۱۰. طیف‌های اشعه ایکس نمونه بعد از اصلاح الکتروکینتیک (الف)

حالت D-EK، (ب) حالت C-EK و (ج) حالت CP-EK

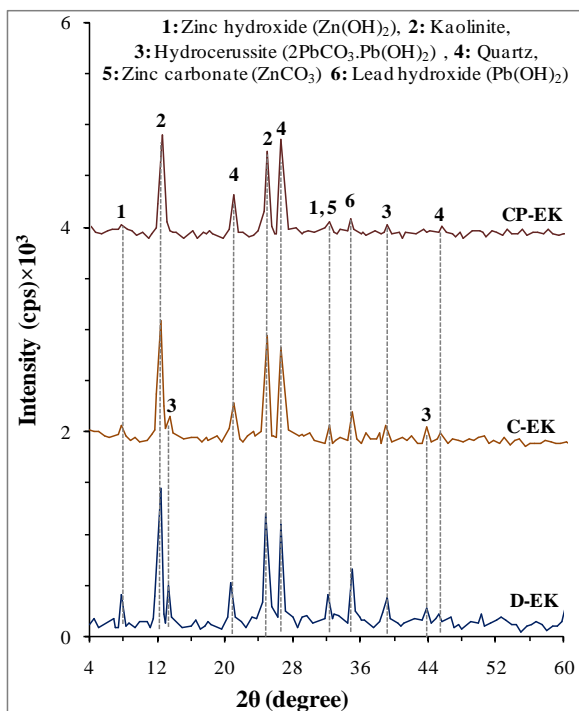


Fig. 10. XRD patterns of soils under the EK tests in (a) D-EK (b) C-EK and (c) CP-EK.

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 کمپلکس پایدار فلز سنگین در حضور EDTA (معادلات ۴ و ۵)، بازاحلال رسوبات ناشی از افت pH و همچنین کاهش شکل‌گیری 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 می‌تواند 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 مجتمع در خاک قابل ارزیابی است. همپوشانی مناسب نتایج ریزساختاری با یکدیگر و انطباق مناسب آنها با نتایج آزمایش‌های بزرگ‌ساختاری، مؤید تاثیر روش CP-EK بر افزایش راندمان الکتروکینتیک از طریق دو تغییر عمده در اندرکنش خاک-آلاینده است. نخست آنکه سیستم اخیر با تقویت نفوذ جبهه اسیدی در ماتریکس خاک و محدود کردن پلاریزاسیون سطوح رس، ضمن کاهش قدرت نگهداشت آلاینده توسط آنها سبب آرایش فولکوله ذرات شده که این شرایط نقش بسزایی در افزایش جریان الکترواسمز (خصوصاً به دلیل توزیع بهتر رطوبت) دارد. همچنین CP-EK، سهم فازهای رسوب درون توده خاک را در حین آزمایش کاهش داده و در نتیجه سبب تسریع ساز و کارهای الکتروکینتیک خواهد شد.

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



خاک را تا ۲/۶ 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 فزاینده‌ای 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 می‌شود.

## ۵- 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.
2. 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.
3. 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.
5. 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";

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.

## ۴- نتیجه گیری

- نتایج آزمایش‌های 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 می‌باشد. علت عدم موفقیت در این حالت، تشکیل طیف گسترده‌ای 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 مغذی 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 آلودگی‌زدایی از خاک نسبت داد.

- 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 ۲۵٪) داشته و می‌تواند میزان پاکسازی

- 136-147.
16. 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.
  17. 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.
  18. 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.
  19. 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 Pb-contaminated loess"; *Acta Geotechnica*, 2022, 1-13.
  21. 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.
  23. 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.
  27. 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.
  6. 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.
  8. 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.
  9. 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.
  10. 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.
  11. Liu, Y., Zhuang, Y. F., Xiao, F., & Liu, Z. (2022). .; "Mechanism for reverse electroosmotic flow and its impact on electrokinetic remediation of lead-contaminated 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.
  15. Ayyanar, A., & Thatikonda, S.; "Enhanced electrokinetic remediation (EKR) for heavy metal-contaminated sediments focusing on treatment of generated effluents from EKR and recovery of EDTA"; *Water Environment Research*, 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., Biasoli, 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.
42. 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.
31. Vocciantè, M., Dovì, V. G., & Ferro, S.; "Sustainability in electrokinetic remediation processes: A critical analysis"; *Sustainability*, 13, 2021, 770.
32. 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 mud-derived 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.
36. 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 electro-dialytic 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 Diba<sup>1</sup>, Amir Reza Goodarzi<sup>2\*</sup>, Soheil Sobhan Ardakani<sup>3</sup>, Meherdad Cheraghi<sup>3</sup>, Bahareh Lorestani<sup>3</sup>

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-traacetic-acid (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)/cm<sup>2</sup> (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.