

## The Application Effect of Geosynthetic Membrane Containing Nanoparticles in Electrokinetic Removal of Copper from the Soil

SAMAR BEHROUZINIA<sup>1</sup>, HOJJAT AHMADI<sup>\*</sup>, NADER ABBASI<sup>2</sup>, AKBAR ARABPOUR JAVADI<sup>3</sup>

1. Department of Water Engineering, Faculty of Agriculture and natural resources, Urmia University, Urmia, Iran.

2. Agricultural Engineering Research Institute (AERI), Agricultural Research, Education and Extension Organization, (AREEO), Karaj, Iran.

3. Department of Geotechnical Engineering, College of Engineering, Mathematics and Physical Sciences, University of Exeter, North Park Road, Exeter EX4 4QF, UK.

(Received: Apr. 12, 2020- Revised: July. 31, 2020- Accepted: Aug. 11, 2020)

### ABSTRACT

The electrokinetic method is classified as one of the physical and chemical methods of purification of contaminated soils. This is one of the most widely used methods for purifying soil and sludge. To improve purification by electrokinetic method, a geotextile membrane was fabricated by the chemical polymerization method based on Pyrrole polymer and copper oxide nanoparticles. The membrane was placed in direct contact with the copper electrode in the electric field. To evaluate the effect of membrane in the electrokinetic removal process, a physical model was designed and filled with copper contaminated kaolinite with concentration of 200 mg/kg. For desorption of copper, 0.01 M potassium chloride was used as anolyte and catholyte solutions. 0.1 M hydrochloric acid was injected into the catholyte chamber at a constant rate of 0.6 mL/h. According to the results, employing the fabricated membrane in an electric field accelerated the removal of copper by the electrokinetic process. In spite of reducing the outflow (in the test employing the fabricated membrane), the residual copper concentration in the outflow was six times of the residual copper in the control test. The removal efficiency of copper adjacent cathode electrode was increased from 29.5% in the control test to 38% in the test employing the fabricated membrane, which indicates the ability of fabricated membrane in electrokinetic purification. The amount of copper accumulation in the test employing the fabricated membrane was reduced adjacent anode electrode and reached 29% compared to the control test.

**Keywords:** Electroosmosis, Pyrrole, Purification, Conductive Membrane, Geotextile.

## تأثیر کاربرد غشای ژئوسینتتیک حاوی نانو ذره در حذف الکتروکینتیک فلز مس از خاک

ثمر بهروزی نیا<sup>۱</sup>، حجت احمدی<sup>۱\*</sup>، نادر عباسی<sup>۲</sup>، اکبر عرب پور جوادی<sup>۳</sup>

۱. گروه مهندسی آب، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران.

۲. موسسه تحقیقات فنی و مهندسی کشاورزی، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، کرج، ایران

۳. گروه مهندسی ژئوتکنیک، دانشکده مهندسی، ریاضی و علوم فیزیکی، دانشگاه اکستر، اکستر، انگلستان.

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱/۲۴ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۹/۵/۱۰ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۹/۵/۲۱)

### چکیده

روش الکتروکینتیک، به عنوان یکی از روش‌های فیزیکی و شیمیایی پالایش خاک‌های آلوده و از جمله روش‌های پرکاربرد در تصفیه محیط‌های خاکی و لجن به شمار می‌رود. در این پژوهش، برای بهبود تصفیه به روش الکتروکینتیک، غشایی با استفاده از الیاف ژئوتکستایل و به روش پلیمریزاسیون شیمیایی توسط پلیمر رسانای پیروول و نانو ذره اکسید مس ساخته شد و در تماس مستقیم با ورقه‌های مسی در داخل میدان الکتریکی قرار گرفت. برای ارزیابی کارایی غشای ساخته شده، مدلی فیزیکی طراحی و ساخته شد و با کاتولینیت آلوده شده به فلز مس (با غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک خشک) پر گردید. جهت واجدبی فلزات سنگین، از پتاسیم کلرید ۰/۱ مولار به عنوان محلول‌های آنولیت و کاتولیت استفاده شد. محلول هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار با نرخ ۰/۶ میلی‌لیتر در هر ساعت به مخزن حاوی کاتولیت تزریق شد. نتایج نشان داد، جاگذاری غشای ساخته شده در میدان الکتریکی، سبب تسریع خروج فلز مس تحت تاثیر فرآیند الکترواسمز شد. علی‌رغم کاهش جریان خروجی از مدل (در آزمایش با غشای ساخته شده)، غلظت مس باقیمانده در جریان خروجی، ۶ برابر غلظت مس باقیمانده در آزمایش کنترل بود. افزایش راندمان حذف فلز مس از ۲۹/۵ درصد در آزمایش کنترل (در مجاور الکتروود کاتد) به ۳۸ درصد در آزمایش با جاگذاری غشای ساخته شده (در مجاور الکتروود کاتد)، حاکی از کارایی غشای طراحی شده در تصفیه الکتروکینتیک است. مقدار انباشت فلز مس در مقطع مجاور الکتروود آند در آزمایش با غشای ساخته شده به میزان ۲۹ درصد نسبت به آزمایش کنترل کاهش یافت.

**واژه‌های کلیدی:** الکترواسمز، پیروول، تصفیه، غشای رسانا، ژئوتکستایل.

### مقدمه

برای پالایش خاک‌های آلوده، فناوری‌های متعددی وجود دارد که بطور کلی، به دو دسته پالایش درجا و خارج از محل تقسیم می‌شوند. روش الکتروکینتیک از جمله فناوری‌های پرکاربردی است که با اعمال میدان الکتریکی ضعیف، با قرار دادن دو رشته الکتروود در خاک و عبور جریان مستقیم، سبب حذف فلزات سنگین از محیط خاکی می‌گردد. (Benamar et al. (2019) مطالعات خود را به ارزیابی راندمان الکتروکینتیک در تحرک و حذف فلزات سنگین (مس، کروم، کادمیوم، سرب و روی)، پلی‌سیکلیک آروماتیک هیدروکربن‌ها و پلی‌کلرو بی‌فنیل‌ها از رسوبات لایروبی شده اختصاص دادند و در آزمایش‌های خود از عوامل کیلیت‌کننده و سورفکتانت‌ها استفاده کردند. نتایج نشان داد که افزایش غلظت عوامل کیلیت‌کننده برای حذف فلزات سنگین و پلی‌سیکلیک آروماتیک هیدروکربن مطلوب است. همچنین، بکارگیری گرادیان ولتاژ دوره‌ای، بیشترین حذف فلزات

روی، کادمیوم، سرب و نیز پلی‌سیکلیک آروماتیک هیدروکربن را محقق کرد. (Yan et al. (2018) به مطالعه اصلاح الکتروکینتیک سه بعدی خاک آلوده به کروم پرداختند. ذرات کربن فعال کوپل شده با یون‌های آهن به عنوان الکتروود سوم در سیستم الکتروکینتیک مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاکی از آن بود که الکتروود مذکور، با نرخ حذف ۸۰/۲ درصد، تاثیر مثبتی در حذف کروم شش ظرفیتی داشته است. (Fu et al. (2017) به بررسی اصلاح الکتروکینتیک خاک آلوده به کروم با استفاده از سیتریک اسید و پلی‌آسپارتیک اسید پرداختند. آزمایش‌ها با گرادیان ولتاژ ۲ ولت بر سانتی‌متر و به مدت ۷ روز انجام شد. درصد رطوبت در تمامی نمونه‌ها، ۲۳/۱ درصد و مقدار آلودگی کروم، ۱۱/۲۰ میلی‌گرم بر گرم خاک بود. استفاده از سیتریک اسید در مقایسه با آب دیونیزه، راندمان حذف را بهبود بخشید که علت آن، حذف هر دو  $Cr^{3+}$ ،  $Cr^{6+}$  می‌باشد. اما پلی‌آسپارتیک اسید، تنها توانست راندمان حذف  $Cr^{6+}$  را بهبود بخشد. (Wu et al. (2016) جهت

داد که به‌کارگیری الکترولیت‌های اتیلن دی‌آمین‌تترا استیک اسید، سدیم هیدروکسید، سدیم دی‌تیونیت به علاوه سدیم سیترات، سبب حذف ۹۴ درصد از مس توسط این روش شده است. (De Gioannis *et al.* (2008). به بررسی آب دیونیزه شده، نیتریک اسید، و دو عامل کیلیت‌کننده (سیتریک اسید و اتیلن‌دی‌آمین‌تترا استیک اسید) در حذف فلزات سنگین از رسوبات واقعی آلوده (نوع V و نوع S) پرداختند. نتایج نشان داد، استفاده از کیلیت‌کننده‌ها به خصوص اتیلن دی‌آمین‌تترا استیک اسید بطور قابل ملاحظه‌ای کارایی روش الکتروکینتیک را در رسوبات نوع V بهبود می‌بخشد. در حالی که در ارتباط با رسوبات نوع S، به دلیل ظرفیت بافری بسیار بالا، تنها اسید نیتریک قادر به حذف قابل توجهی از فلزات سنگین شد. طی تحقیقی که توسط Yuan and Weng (2006) برای حذف فلزات سنگین از لجن فاضلاب صنعتی صورت گرفت، فرآیند الکتروکینتیک با گرادیان ولتاژ ۱/۲۵ ولت بر سانتی‌متر، برای مقایسه سه نوع الکترولیت آب شهری، سیتریک اسید و سدیم دودسیل سولفات انجام شد. در نهایت، بیشترین میزان حذف فلزات به ترتیب اولویت برای فلزات مس، سرب، نیکل، آهن، روی و کروم با استفاده از الکترولیت حاوی اسید سیتریک ثبت گردید. طی تحقیقات Niinae and Aoki (2005)، تأثیرات افزودن اتیلن‌دی‌آمین‌تترا استیک اسید و اسید سیتریک برای کاهش کادمیوم در خاک کائولینیت در محدوده pH خنثی مورد آزمایش قرار گرفت. بدون استفاده از این مواد، کادمیوم در محدوده کاتد جمع شد و نتیجه حاصله، عدم جدایی کادمیوم از توده خاک بود. در نتیجه، با افزودن اسید سیتریک و اتیلن دی‌آمین‌تترا استیک اسید به خاک، میزان حرکت و محلولیت آن بالا رفت و این در حالی بود که این میزان برای اتیلن دی‌آمین‌تترا استیک اسید بیشتر گزارش گردید. Reddy and Chinthamreddy (2004)، کاربرد الکترولیت‌های متفاوت (اتیلن دی‌آمین‌تترا استیک اسید ۰/۰۱ مولار، استیک اسید ۱ مولار، سیتریک اسید ۱ مولار، سدیم کلرید ۰/۱ مولار/ اتیلن دی‌آمین‌تترا استیک اسید ۰/۱ مولار و سولفوریک اسید ۰/۰۵ مولار/ سولفوریک اسید ۰/۵ مولار)، را برای انحلال رسوبات فلزات سنگین در خاک آلوده به کروم، نیکل و کادمیوم (به ترتیب با غلظت‌های ۲۵۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم در کیلوگرم خاک) بررسی کردند. گرادیان ولتاژ، ۱ ولت بر سانتی‌متر اعمال شد. در این تحقیق، راندمان حذف آلاینده‌های کاتیونی پایین بود. از سوی دیگر، انتخاب محلول الکترولیت برای حذف بهبودیافته فلزات سنگین بایستی برپایه ویژگی‌های آلاینده و ترکیب خاک انجام شود.

ارزیابی استخراج کروم از خاک آلوده و مطالعه عواملی که بر pH و تغییر فرم Cr(VI) و Cr(III) موثر هستند، آزمایش‌های الکتروکینتیک با پتانسیل الکتریکی ثابت را انجام دادند. نتایج نشان داد، در شرایطی که الکترولیت‌های آب بسیار خالص، پتاسیم کلرید ۰/۱ مولار و سیتریک اسید ۰/۱ مولار استفاده شود، غلظت کروم در خاک آلوده به ترتیب، به مقادیر ۱۳/۱۳، ۴۵/۰۴ و ۴۹۴/۴۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک کاهش می‌یابد. Estabragh *et al.* (2014) با بکارگیری روش الکترواسمز به بهسازی خاک رس پرداختند. بدین منظور، مدل فیزیکی ساخته شد. نتایج مطالعه آزمایشگاهی، تأثیر روش الکترواسمز بر نشست و واکنش‌های فیزیکی و شیمیایی در خاک رس را نشان داد. همچنین، در اثر اعمال میدان الکتریکی، pH، هدایت الکتریکی و حدود آتربرگ نیز تغییر کرد. علاوه بر آن، روش الکترواسمز باعث افزایش قابل توجه نشست و مقاومت برشی زهکشی نشده در خاک شد. Naseh *et al.* (2014)، نیز بهسازی خاک ریزدانه در مقیاس آزمایشگاهی و با استفاده از روش الکترواسمز را بررسی نمودند. نتایج نشان داد، در صورت استفاده از روش الکترواسمز، خروج آب از خاک بیشتر و با سرعت بالاتر انجام می‌شود. بنابراین به منظور تسریع در نشست خاک، روش الکترواسمز می‌تواند جایگزین خوبی برای استفاده از سربار روی خاک باشد. تأثیر تغییرات pH کاتولیت بر حذف کادمیوم از کائولین و متعاقباً رسوب فلز سنگین در محلول کاتولیت، توسط (Almeira *et al.* (2012) مورد ارزیابی قرار گرفت. برای این کار، pH کاتولیت، توسط تزریق نیتریک اسید در غلظت‌های متفاوت (۰، ۰/۰۱، ۰/۰۶، ۰/۱۲، ۰/۱۸، ۰/۲۴، ۰/۴۲ مولار) با نرخ تغذیه ثابت (۰/۶ میلی‌لیتر بر ساعت) تغییر یافت. بهترین نتیجه، در غلظت اسید ۰/۰۶ مولار حاصل شد. چراکه در این غلظت، کادمیوم به میزان ۹۸ درصد از کائولین حذف گردید و در این وضعیت، ۶۳ درصد نیز در کاتولیت رسوب کرد. در غلظت‌های بیش از ۰/۰۶ مولار نیتریک اسید، انرژی الکتریکی و مصرف اسید نیز افزایش یافت. کارایی الکترولیت‌های آب شهری، سیتریک اسید و سدیم دودسیل سولفات برای حذف فلزات سنگین به روش الکتروکینتیک بر روی لجن توسط Peng and Tian (2010) بررسی شد. نتایج، درصد قابل ملاحظه حذف فلزات سنگین را با اولویت کروم، روی، نیکل، مس و سرب در هنگام استفاده از الکترولیت حاوی اسید سیتریک، نشان داد. این نتیجه در حالی بود که میزان کیلووات ساعت مصرفی در هنگام استفاده از سیتریک اسید به عنوان الکترولیت از سایر موارد کمتر بود. Chang *et al.* (2010) با استفاده از سیستم الکتروکینتیک چرخشی به اصلاح خاک آلوده به فلز مس پرداختند. نتایج نشان

گردید. غلظت فلز سنگین مس برای هر کیلوگرم خاک خشک، ۲۰۰ میلی‌گرم (Chen *et al.*, 2011) در نظر گرفته شد. از سوی دیگر، برای حصول اطمینان از حضور ترکیبات یونی در محلول حفره‌ای، نمک کلرید سدیم با غلظت ۲ گرم بر لیتر به آب حفره‌ای نمونه‌ها اضافه شد. چراکه طبق مطالعات انجام شده توسط Micic *et al.* (2001) و نیز (Eriksson and Gemvik, 2014) در خاک‌هایی با شوری معادل ۲ و یا کمتر از ۲ گرم بر لیتر، فرآیند الکتروکینتیک موفقیت‌آمیز خواهد بود.

#### مشخصات غشای پایه

برای ساخت غشای مورد نظر، ژئوتکستایل (یکی از انواع محصولات ژئوسینتتیک) از جنس پلی‌پروپیلن و بافت با پانچ سوزنی، بر مبنای مشخصات فنی ارائه شده در جدول (۳)، از کارخانه سفید بافت خراسان تهیه و بدون ایجاد هرگونه تغییری در وضعیت قرارگیری الیاف و با حفظ ساختار اولیه، به کار گرفته شد. دلیل انتخاب این نوع الیاف، قابلیت این نوع ساختار متخلخل برای انجام پلیمریزاسیون شیمیایی به منظور ایجاد خاصیت رسانایی و افزایش قابلیت جذب فلز سنگین است.

#### پلیمر رسانای مورد استفاده

مونومر رسانای پیرول با فرمول مولکولی  $C_4H_5N$ ، جرم مولی ۶۷/۰۹ گرم بر مول، چگالی ۰/۹۶۷ گرم بر سانتی‌متر مکعب، نقطه ذوب و نقطه جوش به ترتیب ۲۳- و ۱۲۹ درجه سلسیوس برای ساخت غشاهای رسانا استفاده شد (Ferrero *et al.*, 2006). فرآیند پلیمریزاسیون شیمیایی با استفاده از پیرول و با روشی مشابه روش Sata *et al.* (1996)، آغاز شد که تنها تفاوت عمده این روش با روش ساتا، در نوع غشای پایه است.

مطابق مطالعات انجام شده، راندمان حذف الکتروکینتیک را می‌توان به وسیله کنترل pH و انجام فرآیند واجذب فلزات از طریق بکارگیری عوامل شیمیایی و همچنین ایجاد ساختارهای شیمیایی متفاوت در الکترودها بهبود بخشید. در این تحقیق، فراتر از تکنیک‌های بکارگرفته شده، بمنظور ارتقا راندمان حذف فلز مس به روش الکتروکینتیک، غشای رسانایی با بستر پایه ژئوتکستایل و مبتنی بر روش پلیمریزاسیون شیمیایی درجا ساخته و در ترکیب آن از نانو ذره اکسید مس استفاده شد. سپس غشای ساخته شده در داخل میدان الکتریکی و در تماس مستقیم با الکترودهای فلزی قرار گرفت. بمنظور کنترل pH، از محلول پتاسیم کلرید در مخازن حاوی آنولیت و کاتولیت استفاده شد. سپس تاثیر بکارگیری غشای ساخته شده در فرآیند حذف الکتروکینتیک مس از طریق اندازه‌گیری مقدار مس باقی‌مانده در محیط خاک و محلول مخازن مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج آن، با آزمایش الکتروکینتیک در وضعیت بدون جاگذاری غشا در میدان الکتریکی، مقایسه گردید.

#### مواد و روش‌ها

##### خاک مورد استفاده

خاک مورد استفاده در این تحقیق، کائولینیت صنعتی با جرم مخصوص ۱/۵۴ گرم بر سانتی‌متر مکعب (در حالت خشک)، است. تجزیه شیمیایی و کانی‌شناسی و همچنین خصوصیات فیزیکی خاک مورد استفاده به ترتیب در جدول‌های (۱ و ۲) نشان شده است. خاک در ابتدا در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک و سپس توسط کلرید مس به صورت مصنوعی آلوده

جدول ۱- تجزیه شیمیایی و کانی‌شناسی خاک (صنایع خاک چینی ایران)

نوع ترکیب	درصد (%)	نوع ترکیب	درصد (%)
تجزیه شیمیایی خاک			
افت حرارتی خاک (L.O.I)	۸/۵	کلسیم اکسید (CaO)	۱/۵
سیلیکون اکسید (SiO <sub>2</sub> )	۶۵	منیزیم اکسید (MgO)	۰/۳۵
آلومینیوم اکسید (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	۲۲	سدیم اکسید (Na <sub>2</sub> O)	۰/۳۵
آهن (II) اکسید (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	۰/۷۵	پتاسیم اکسید (K <sub>2</sub> O)	۰/۲۵
تیتانیوم دی‌اکسید (TiO <sub>2</sub> )	۰/۰۴	سولفات (SO <sub>4</sub> )	-
تجزیه کانی‌شناسی خاک			
کائولینیت	۶۰	فلدسپار	-
کوارتز	۳۱	سایر	۶/۵
کلسیت	۲/۵		

جدول ۲- مشخصات فیزیکی خاک

پارامتر	طبقه‌بندی خاک	حد روانی (%)	حد خمیری (%)	نشانه خمیری (%)	چگالی ویژه	شوری (mS/cm)	pH
مقدار	ML	۴۱/۲	۳۲/۸۸	۸/۳۲	۲/۵۴	۱/۰۵	۷/۸۲

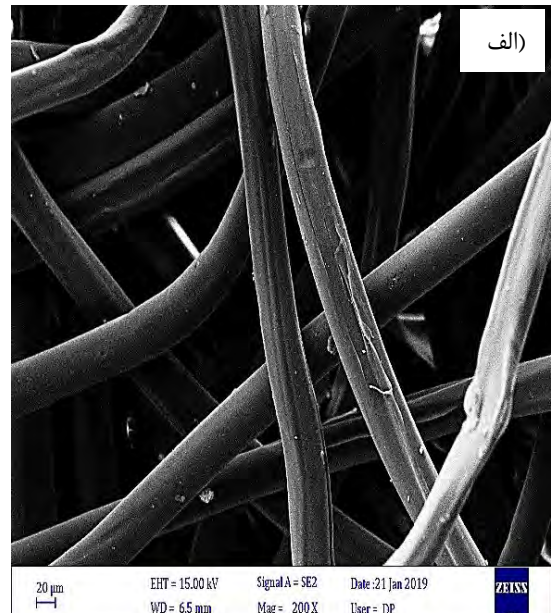
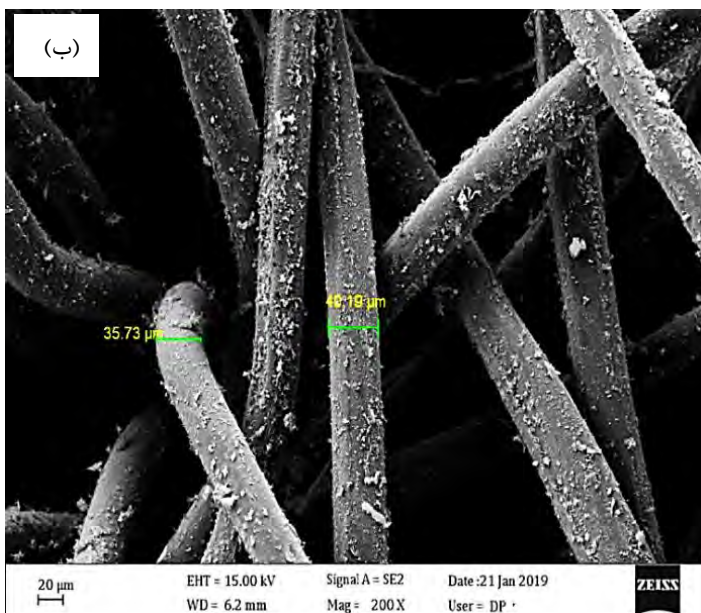
جدول ۳- مشخصات فنی ژئوتکستایل

پارامتر	روش استاندارد	واحد	نتیجه
جرم در واحد سطح	ASTM D5261	$g.m^{-2}$	۴۰۰
ضخامت	ASTM D5199	mm	۴/۱
اندازه ظاهری منافذ	ASTM D 4751	$\mu m$	۷۵
مقاومت سوراخ شدن	ASTM D4833	N	۹۰۸
کشش عرضی	ASTM D29073	$KN.m^{-1}$	۱۸/۲
کشش طولی	ASTM D29073	$KN.m^{-1}$	۴۸
نفوذپذیری هیدرولیکی	ASTM D4491	$Cm.Sec^{-1}$	۰/۳۲
مقاومت الکتریکی الیاف	-	$\Omega$	$10^{16}$

### فرآیند ساخت غشا

غشای ژئوسینتتیک، بر پایه محصول ژئوتکستایل انتخابی و با به-کارگیری مونومر رسانای پیروول (محصول شرکت مرک آلمان) و با اکسیدان مناسب، تحت پلیمریزاسیون شیمیایی درجا قرار گرفت. در این تحقیق، برای پلیمریزاسیون شیمیایی، از اکسیدکننده آهن (III) کلرید (محصول شرکت مرک آلمان) استفاده شد (Malinauskas, 2001; Pirs, 2013). از سوی دیگر، نانو ذره اکسید مس، با قطر متوسط ۴۰-۶۰ نانومتر و محصول شرکت نانو تک هند با غلظت ۰/۰۰۵ گرم بر میلی لیتر (Barari Gangaraj et al., 2014) و به‌طور همزمان با لایه‌نشانی پلیمر بکار گرفته شد. علت انتخاب نانو ذره مذکور، توانایی آن در جذب فلزات سنگین است (Hamzenejad et al., 2018). برای آغاز فرآیند

پلیمریزاسیون شیمیایی، غشای پایه به مدت حداقل ۴۰ ساعت در داخل محلول پیروول غوطه‌ور شد. پس از طی شدن مدت زمان لازم، غشا از محلول پیروول بیرون آورده و در داخل محلول آهن (III) کلرید فرو برده شد. سپس، پس از خارج کردن غشا و به منظور حذف مواد اضافی، غشا با آب مقطر شسته شد و در دمای اتاق خشک گردید. از آنجایی که فرآیند پلیمریزاسیون شیمیایی اکسایشی معمولاً با تغییر رنگ قابل رویت محلول پلیمریزاسیون همراه است (Malinauskas, 2001)، با پیشروی فرآیند پلیمریزاسیون، رنگ محلول از بی‌رنگی به آبی تیره یا سبز کدر تغییر یافت که با کامل شدن پلیمریزاسیون، پلیمر پلی پیروول به رنگ سیاه درآمد. تصویر SEM الیاف خام و الیاف پوشش داده شده در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل ۱- تصویرهای SEM: الف- الیاف ژئوتکستایل، ب- الیاف پوشش داده شده ژئوتکستایل با پیروول حاوی نانو ذره اکسید مس

### معرفی مدل آزمایشگاهی

در این پژوهش، بمنظور بررسی حذف فلزات سنگین در اثر اعمال فرآیند الکتروکینتیک، یک مدل فیزیکی، متشکل از سه قسمت

مجزا ساخته شد (Yousefi-Kebria et al., 2009). محفظه میانی به شکل مکعب مستطیل و به ابعاد داخلی ۵×۷×۲۱ سانتی‌متر مکعب (شکل ۲)، محل قرارگیری نمونه خاک می‌باشد.



PS-305D متصل گردید.

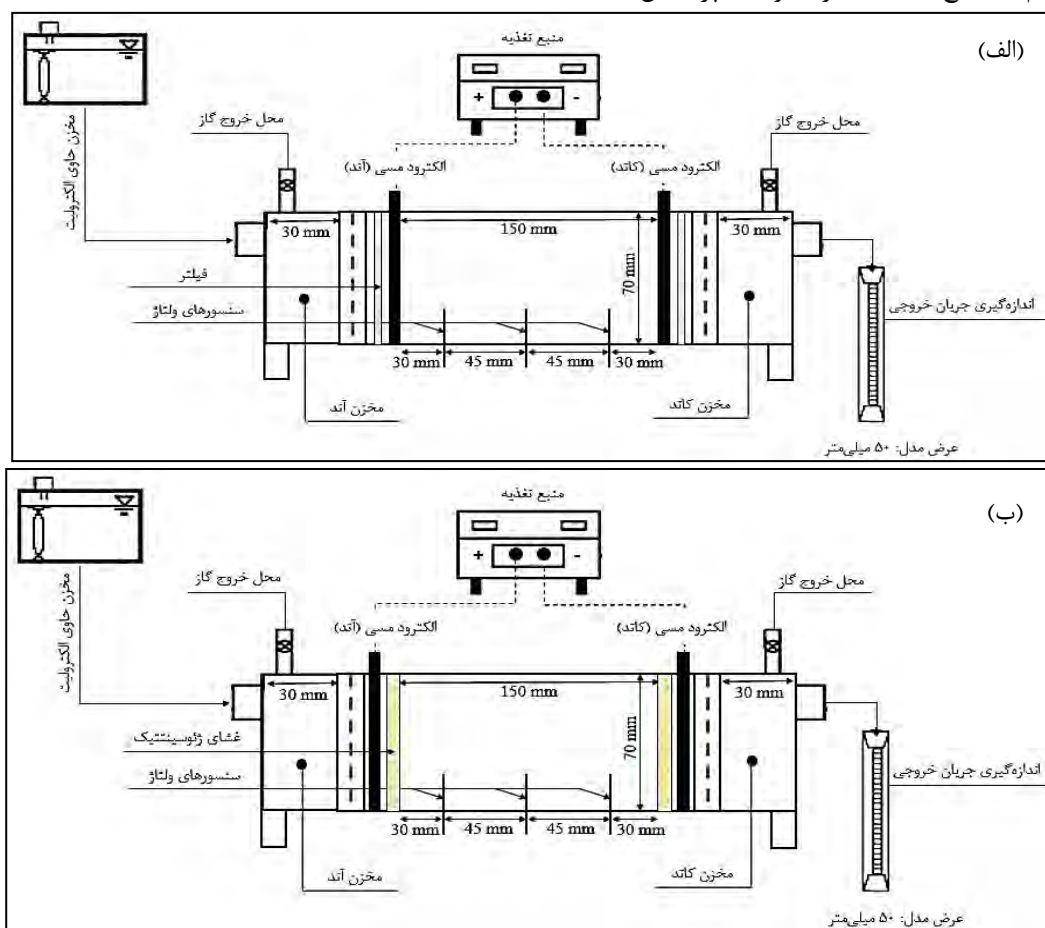
### برنامه آزمایش‌ها

دو نوع آزمایش مجزا با سه تکرار (هر یک به مدت ۱۰ ساعت) مطابق جدول (۴)، برای ارزیابی غشا ساخته شده در فرآیند حذف فلز سنگین مس به روش الکترواسمز برنامه‌ریزی گردید که هر یک در ادامه تشریح شده است.

- آزمایش اول (آزمایش کنترل): در این آزمایش، الکتروود مسی در تماس مستقیم با نمونه بازسازی شده کاتولینیت قرار گرفت و بمنظور جلوگیری از ورود دانه‌های خاک به مخازن حاوی کاتولیت و آنولیت، یک لایه فیلتر در حد فاصل بین الکتروود مخازن حاوی آنولیت و کاتولیت قرار گرفت (شکل ۲-الف).

- آزمایش دوم (شکل ۲-ب): در این آزمایش، پس از اتمام فرآیند پلیمریزاسیون شیمیایی و آماده‌سازی غشاهای رسانا و پوشش داده شده با پیروول و نانو ذره اکسید مس، این نوع غشا در داخل میدان الکتریکی و در تماس مستقیم با خاک کاتولینیت قرار گرفت. الکترودهای مسی جهت تقویت شدت جریان عملی، در پشت غشاهای و در مجاورت مخازن حاوی کاتولیت و آنولیت قرار گرفتند.

محفظه‌های جانبی تعبیه شده به ابعاد ۵×۳ سانتی‌متر مربع، در مجاورت الکترودهای آند و کاتد قرار گرفتند و حاوی محلول‌های آنولیت و کاتولیت می‌باشند. هدف از این مخازن، کنترل تراز الکتروولیت در طرفین نمونه خاک و برقراری گرادیان هیدرولیکی صفر در طول آزمایش‌ها می‌باشد. در نتیجه، کل جریان خروجی از مدل فیزیکی، جریانی است که تحت تاثیر گرادیان الکتریکی و فرآیند الکترواسمز خارج شده است. برای ثبت مقادیر جریان خروجی در زمان‌های مختلف، از استوانه‌ای مدرج در بخش خروجی مخزن کاتولیت استفاده گردید. از سوی دیگر، مخزن تغذیه‌کننده‌ای شامل محلول آنولیت به مخزن مجاور الکتروود آند متصل شده است، تا در صورت کاهش تراز محلول آنولیت، این کمبود را جبران نماید و در نتیجه، گرادیان هیدرولیکی صفر باقی بماند. جهت بررسی تغییرات ولتاژ در حد فاصل بین الکترودها، سه عدد سنسور میانی جاگذاری شد. در حد فاصل بین محفظه‌های حاوی کاتولیت و آنولیت و نیز قسمت میانی، صفحات پلکسی‌گلاس با سوراخ‌های ریز مشبک قرار داده شده است، که الکتروود به همراه غشا در مجاورت این صفحات جاگذاری می‌شوند. الکترودهای مورد استفاده، از جنس ورقه‌های مسی با مقاومت ویژه الکتریکی  $10^{-8} \times 1/68$  اهم‌متر به ابعاد ۷×۵ سانتی‌متر تهیه و توسط سیم به منبع تغذیه ۳۰ ولت و ۵ آمپر (مدل: Dazhang



شکل ۲- مدل آزمایشگاهی: الف- آزمایش کنترل، ب- آزمایش با بکارگیری غشای ساخته شده

(توسط EC متر مدل Cond 3110)، مقدار جریان خروجی و مقدار فلز سنگین مس ثبت گردید. تعدادی از این پارامترها، شامل تغییرات ولتاژ، جریان الکتریکی و مقدار جریان خروجی در طول آزمایش الکترواسمز و در فواصل زمانی متفاوت ثبت شد. سایر پارامترها، شامل pH، EC و مقدار فلز سنگین مس، پس از اتمام آزمایش در طول خاک و محلول مخازن آند و کاتد و همچنین جریان خروجی از کاتد اندازه‌گیری گردید. در طول نمونه خاک، چهار مقطع متوالی در حد فاصل بین الکتروود آند و کاتد تعیین و پس از قطع میدان الکتریکی، نمونه‌ها از خاک استخراج و به روش هضم اسیدی و منطبق بر روش 3050B سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا، جهت قرائت غلظت فلز مس توسط دستگاه جذب اتمی آماده شدند. اختلاف پتانسیل اعمال شده به دو سر الکترودهای آند و کاتد، یک ولت در هر سانتی‌متر طول نمونه خاک بود (Gray, 1970).

مخلوط خاکی تهیه شده (با آلودگی و شوری مصنوعی) با رطوبت ۵۰ درصد اشباع شد و به صورت لایه‌ای در محفظه میانی به طول ۱۵ سانتی‌متر متراکم گردید تا از این طریق، از ورود هوا به داخل نمونه جلوگیری شود. بمنظور انحلال و واجدبی آلاینده‌ها و انتقال آنها از فاز جامد به فاز مایع، می‌توان از اسیدها و عوامل کمپلکس‌ساز یا کی‌لیت‌کننده‌ها در مجاورت الکترودها استفاده نمود (Giannis and Gidaracos, 2005). در این تحقیق، از پتاسیم کلرید ۰/۰۱ مولار به عنوان محلول آنولیت با pH اولیه ۶ استفاده گردید. مخزن حاوی کاتولیت، در ابتدا با پتاسیم کلرید (Wu et al., 2016) ۰/۰۱ مولار (Almeira et al., 2012) پر شد و در ادامه، محلول اسیدی هیدروکریک اسید ۰/۱ مولار با نرخ ۰/۶ میلی‌لیتر در هر ساعت (Almeira et al., 2012) به مخزن تزریق گردید. در این تحقیق، پارامترهای فیزیکی مختلف شامل ولتاژ (توسط مولتی‌متر مدل AKB: DT9205A)، جریان الکتریکی، pH (توسط pH متر مدل HANNA pH 209)، EC

جدول ۴- برنامه‌ی آزمایش‌های الکتروکینتیک در شرایط مشابه آزمایشگاهی

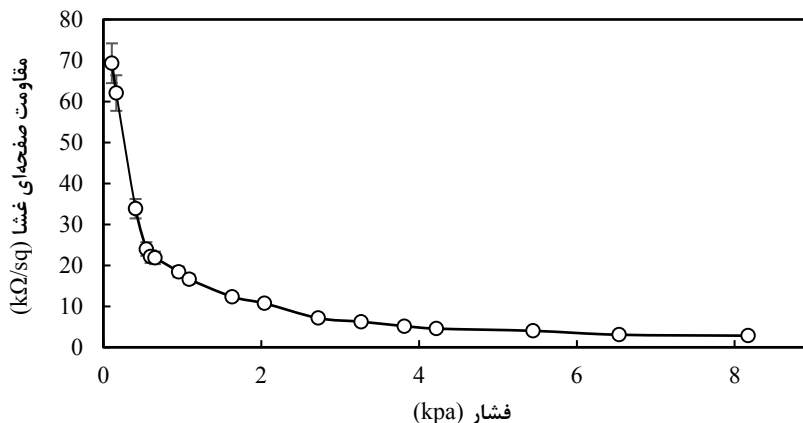
مدت آزمایش (h)	نرخ تزریق HCl (mL/h)	غلظت HCl (M)	غلظت KCl (M)	محلول آنولیت و کاتولیت	نوع آزمایش
۱۰	۰/۶	۰/۱	۰/۰۱	پتاسیم کلرید	آزمایش کنترل
۱۰	۰/۶	۰/۱	۰/۰۱	پتاسیم کلرید	آزمایش با غشای ساخته شده

استفاده از وزنه‌های متعدد، فشارهای متفاوتی به سطح غشاها اعمال شد (Hakansson et al., 2004) و سپس مقاومت الکتریکی (R) اندازه‌گیری گردید (Iranian National Standardization Organization, 2015). مطابق شکل (۳)، حداقل مقاومت صفحه‌ای ژئوتکستایل پوشش داده شده با پلیمر پیروول (حاوی نانو ذره اکسید مس) در حداکثر فشار ۸/۲ کیلوپاسکال، ۲/۸۳ کیلوهاوم/مربع بود.

## نتایج و بحث

### تعیین مقاومت الکتریکی غشای ساخته شده

به منظور اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی ژئوتکستایل رسانا شده، از استاندارد AATCC76 استفاده گردید که مختص تعیین مقاومت الکتریکی بسترهای پارچه‌ای است. بنابراین، از آنجایی که فشار روی میزان رسانایی الیاف پوشش داده شده موثر است، با

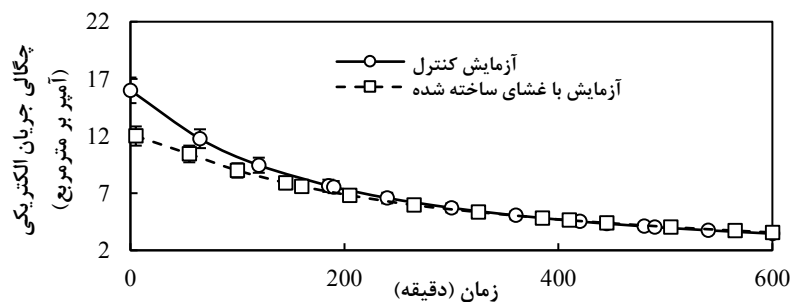


شکل ۳- مقاومت صفحه‌ای غشای ساخته شده

تعیین چگالی جریان الکتریکی

تغییرات چگالی جریان در طول مدت انجام آزمایش‌ها در شکل (۴) نشان داده شده است. مقدار اولیه چگالی جریان الکتریکی در آزمایش کنترل، ۱۶ آمپر بر مترمربع بود که در انتهای آزمایش به ۳/۴۶ آمپر بر مترمربع رسید. همچنین، مقدار اولیه جریان الکتریکی در آزمایش با جاگذاری غشای ساخته شده، ۱۲ آمپر بر مترمربع بود که با نوسانات به وقوع پیوسته به ۳/۵۷ آمپر بر مترمربع کاهش یافت. میدان الکتریکی از نوع ولتاژ ثابت (جریان مستقیم) و با گرادیان ولتاژ ۱ ولت بر سانتی متر اعمال شده است. جریان الکتریکی در طول نمونه خاک، بطور قابل ملاحظه‌ای متأثر از غلظت یون‌های متحرک در سلول خاک است (Peng and Tian, 2010). علت کاهش چگالی جریان الکتریکی، مسدود شدن حفرات خاک توسط رسوب اکسیدهای فلزی است که منطبق بر نتایج Yuan and Weng (2006) می‌باشد. به عبارت دیگر، کاهش

چگالی جریان تا انتهای زمان آزمایش، به دلیل افزایش مقاومت الکتریکی خاک بوده است (Shariatmadari et al., 2010). از سوی دیگر، کاهش در مقدار یون‌های متحرک که در حین فرآیند الکترواسمز از ناحیه خاک به سمت الکترودها حرکت می‌کنند، دلیل دیگری جهت کاهش چگالی جریان الکتریکی می‌باشد (Peng and Tian, 2010). قابل ذکر است، در آغاز فرآیند الکترواسمز، چگالی جریان در صورت بکارگیری غشای ساخته شده، در مقایسه با آزمایش کنترل (عدم وجود غشاهای ساخته شده) در حدود ۲۵ درصد کمتر است. که علت آن، رسانایی کمتر غشاهای ساخته شده نسبت به الکترودهای مسی است. در ادامه، با پیشروی فرآیند الکترواسمز، درصد اختلاف به صفر میل می‌کند و مقادیر جریان الکتریکی در انتهای آزمایش‌ها بر هم منطبق می‌شود.

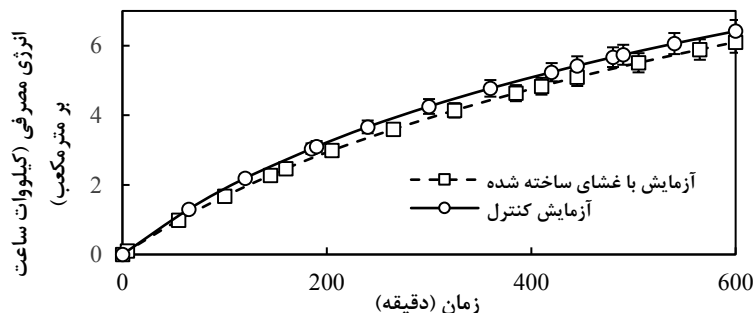


شکل ۴- تغییرات چگالی جریان در طول مدت آزمایش‌های الکتروکینتیک

ارزیابی انرژی مصرفی

مطابق شکل (۵)، انرژی مصرفی در یک مترمکعب خاک در زمان‌های متفاوت پس از شروع آزمایش، از طریق حاصلضرب سه عامل زمان، گرادیان ولتاژ و چگالی جریان در یکدیگر بدست آمد. همانطور که مشاهده می‌شود، با پیشروی آزمایش‌ها، انرژی مصرفی افزایش می‌یابد (Reddy and Chinthamreddy, 2003) بطوریکه در آزمایش کنترل به ۶/۴۲ و در آزمایش با جاگذاری غشای ساخته شده به ۶/۱۰ کیلووات ساعت بر مترمکعب می‌رسد.

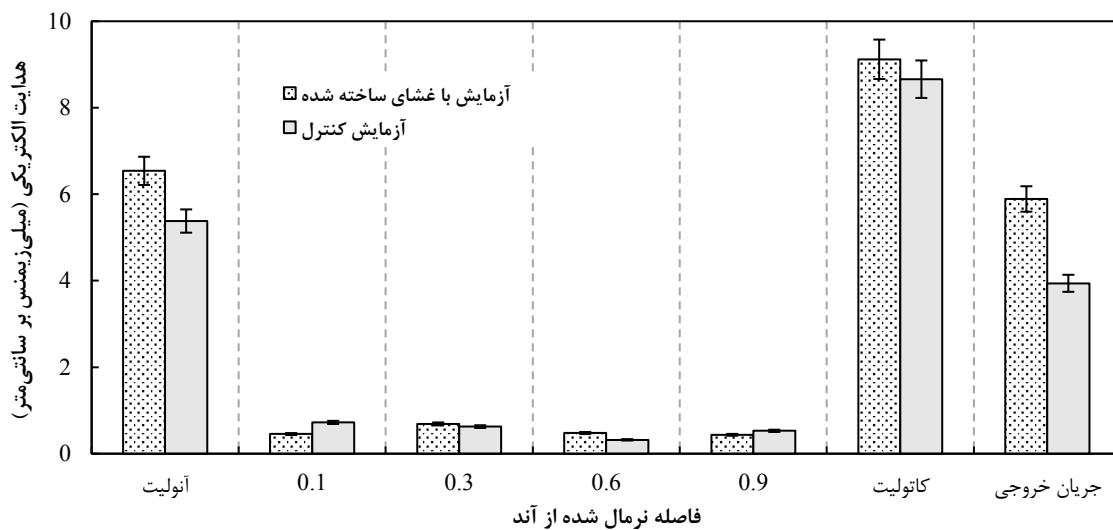
انرژی مصرفی تابعی از جریان الکتریکی است و با افزایش جریان الکتریکی، انرژی مصرفی نیز زیاد می‌شود. از آنجایی که مقادیر جریان الکتریکی در آزمایش کنترل نسبت به آزمایش با جاگذاری غشای ساخته شده بیشتر است (شکل ۴)، بنابراین، انرژی مصرفی در آزمایش کنترل نسبت به آزمایش با جاگذاری غشای ساخته شده نیز افزایش می‌یابد. علت افزایش جریان الکتریکی در آزمایش کنترل، مقادیر بیشتر یون‌های متحرک می‌باشد که حامل جریان الکتریکی در خاک می‌باشند (Nogueira et al., 2007).



شکل ۵- انرژی مصرفی در طول مدت آزمایش‌های الکتروکینتیک



انتقال یون‌ها از کتروولت موجود در داخل خاک به سمت مخازن حاوی آنولیت و کاتولیت می‌باشد (Cang *et al.*, 2007). با اعمال میدان الکتریکی، یون‌ها با بارهای متفاوت به سمت قطب‌های مخالف حرکت کرده و این موضوع باعث افزایش بیشتر هدایت الکتریکی در اطراف کترودها می‌شود (Naseh *et al.*, 2014). در نتیجه، هدایت الکتریکی در پروفیل خاک کاهش و در محلول مخازن افزایش می‌یابد. طبق نتایج حاصله (شکل ۶)، تخلیه یون‌ها در آزمایش با غشای ساخته شده، سریع‌تر از آزمایش کنترل، به وقوع پیوسته است که نتیجه آن، افزایش هدایت الکتریکی در این آزمایش نسبت به آزمایش کنترل است.



شکل ۶- هدایت الکتریکی خاک و محلول مخازن پس از اتمام آزمایش‌های الکتروکینتیک

آزمایش، افزایش می‌یابد که با نتایج Estabragh *et al.* (2014) همخوانی دارد. از این رو، روند تغییرات ضریب الکترواسمزی انتقال آب نیز منطبق بر همین روند، به صورت صعودی می‌باشد. مقادیر نهایی حجم جریان تخلیه شده به دلیل تحقق فرآیند الکترواسمزی در آزمایش کنترل ۱۲۲/۵ میلی‌لیتر و در آزمایش با جاگذاری غشای ساخته شده ۶۸ میلی‌لیتر بوده است.

#### غلظت مس باقیمانده در طول نمونه خاک و محلول مخازن

پس از اتمام فرآیند الکترواسمزی، غلظت‌های باقی مانده فلز مس در طول ستون خاک و محلول مخازن، به ترتیب در شکل‌های (۸ و ۹) نشان داده شده است. غلظت فلز مس در طول نمونه خاک در چهار مقطع متوالی تعیین گردید و سپس با مقایسه نتایج حاصل از آزمایش کنترل و آزمایش با جاگذاری غشا، تأثیر غشای ساخته شده با پیروول و نانو ذره اکسید مس در داخل میدان الکتریکی ارزیابی شد. مطابق شکل (۸)، در هر دو آزمایش، غلظت فلز مس در مجاورت کتروود کاتد، دارای کمترین مقدار و در

#### ارزیابی هدایت الکتریکی در طول نمونه خاک

پس از اتمام فرآیند الکترواسمزی و قطع میدان الکتریکی، مقادیر هدایت الکتریکی در مقاطع مختلف نمونه خاک (در مجاورت الکتروود آند و کاتد و دو مقطع میانی)، مخازن حاوی کاتولیت و آنولیت و همچنین جریان خروجی از مخزن کاتد اندازه‌گیری شد که نتایج آن در شکل (۶) نشان داده شده است. هدایت الکتریکی نمونه اولیه خاک قبل از شروع فرآیند الکترواسمزی، ۱/۰۵ میلی‌زیمنس بر سانتی‌متر بوده است. هدایت الکتریکی در مخازن حاوی کاتولیت، آنولیت و جریان خروجی از مخزن کاتد، نسبت به شرایط اولیه بطور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافت که دلیل آن،

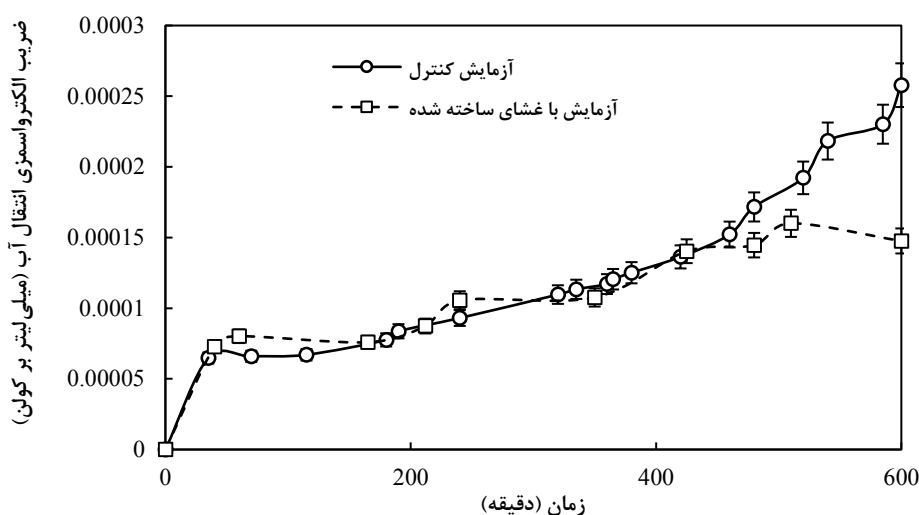
#### تعیین ضریب الکترواسمزی انتقال آب

ضریب الکترواسمزی انتقال آب (شکل ۷)، از طریق نرخ جریان الکترواسمزی (میلی‌لیتر بر ثانیه) در واحد جریان الکتریکی (آمپر) عبور یافته از خاک برآورد گردید. به عبارت دیگر، ضریب الکترواسمزی انتقال آب (Ki)، به عنوان حجم آب عبور کرده (میلی‌لیتر) در واحد شارژ (کولن) تعریف می‌شود (Mitchell and Soga, 2005). جهت جریان الکترواسمزی در آزمایش‌های الکتروکینتیک انجام شده از قطب آند به سمت قطب کاتد بوده و در نهایت از مخزن حاوی کاتولیت خارج می‌شود. طبق تحقیقات Yeung (2006)، تغییرات ضریب الکترواسمزی انتقال آب با زمان (شکل ۷)، به معنای تغییرات حجم جریان الکترواسمزی است که توسط واحد شارژ الکتریکی جابه‌جا شده است. از سوی دیگر، انرژی مورد نیاز برای انتقال حجم واحد جریان الکترواسمزی بستگی به ولتاژ الکتریکی اعمال شده دارد و با افزایش ولتاژ، انرژی مصرفی نیز افزایش می‌یابد.

قابل ذکر است، حجم جریان الکترواسمزی با پیشروی

سمت کاتد به سمت آند را می‌توان به دو تعبیر بیان نمود. طبق نتایج Yuan and Weng (2006)، گرادیان الکتریکی اعمالی، برای انتقال فلز مس و خروج آن از بخش کاتد، به اندازه کافی بزرگ نبوده و این موضوع سبب تجمع فلز مس در مجاورت الکترود آند شده است.

مجاورت الکترود آند دارای بیشترین مقدار است. به عبارت دیگر، غلظت فلز مس از ناحیه مجاور کاتد تا ناحیه مجاور آند در حال افزایش است و با تفاوت قابل ملاحظه‌ای در مجاورت آند به حداکثر مقدار خود می‌رسد (Acar *et al.*, 1995; Reddy and Chinthamreddy, 2003). علت روند افزایشی به وقوع پیوسته از



شکل ۷- تغییرات ضریب الکترواسمزی انتقال آب در طول مدت آزمایش‌های الکتروکینتیک

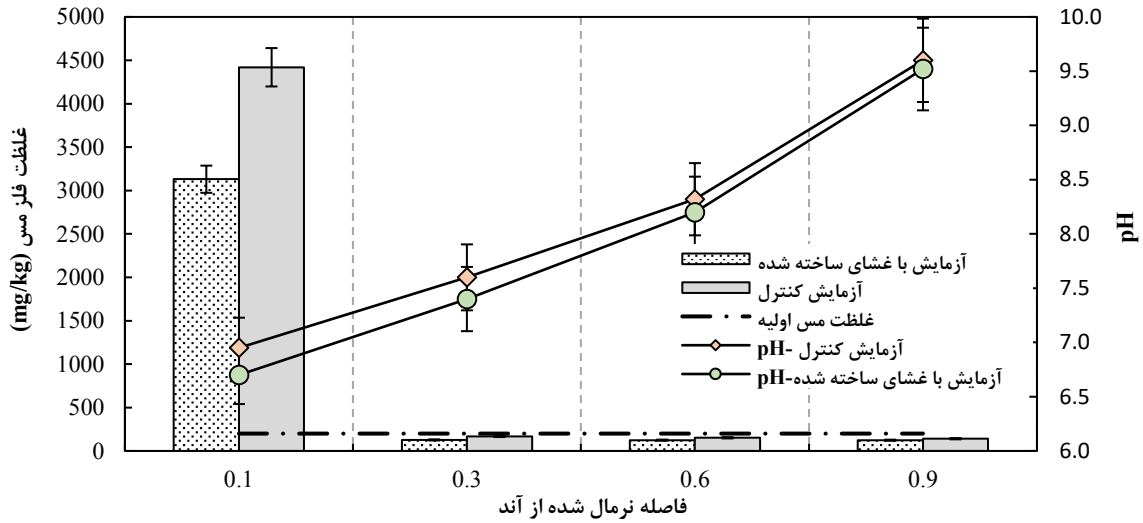
علت افزایش قابل توجه مقادیر مس در مقطع مجاور الکترود آند، علاوه بر موارد ذکر شده، اکسایش آند به دلیل اعمال میدان الکتریکی و تولید یون  $\text{Cu}^{2+}$  می‌باشد.

غلظت فلز مس موجود در مخازن حاوی کاتولیت و آنولیت و نیز جریان خروجی پس از اتمام آزمایش در شکل (۹) نشان داده شده است. غلظت قابل توجه فلز مس در محلول آنولیت در آزمایش انجام شده با غشای ساخته شده نسبت به آزمایش کنترل، حاکی از قابلیت غشا در خارج کردن فلز مس از محیط حاکی می‌باشد. در محلول کاتولیت و جریان خروجی از مدل نیز، غلظت فلز مس در آزمایش با غشای ساخته شده بیشتر از آزمایش کنترل است. اختلاف مذکور در مقادیر حاصله، حاکی از قابلیت غشا در خارج کردن فلز مس می‌باشد. در آزمایش کنترل به دلیل عدم وجود غشا، انباشت فلز مس در طی آزمایش رخ می‌دهد.

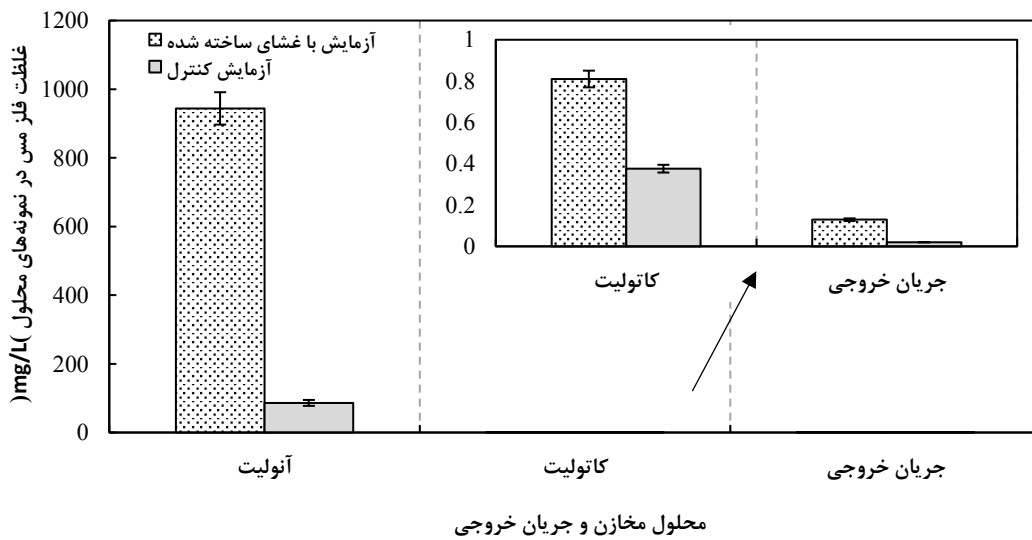
تفاوت قابل ملاحظه در مقادیر غلظت مس (شکل ۸)، طی آزمایش‌های انجام شده، حاکی از تاثیرگذاری غشای ساخته شده با پلیمر پیروول و نانو ذره اکسید مس در داخل میدان الکتریکی است. از این رو، درصد کاهش فلز مس در آزمایش با غشای ساخته شده نسبت به آزمایش کنترل مطابق شکل (۱۰) محاسبه گردید. جاگذاری غشای مذکور در میدان الکتریکی، سبب کاهش غلظت مس در پروفیل طولی خاک شده، به نحوی که در مجاورت الکترود

از سوی دیگر، طبق تحقیقات De Gioannis *et al.* (2008)، علت محتمل در خصوص بروز روند افزایشی فلز مس در جهت مخالف با جریان الکترواسمزی، تشکیل کمپلکس‌های فلزی آنیونی می‌باشد. بسته به موقعیتی که در آن، جبهه یونی  $\text{H}^+$  و  $\text{OH}^-$  مواجه می‌شوند و مقدار تغییر pH در آن موقعیت، کمپلکس‌های فلزی، به دلیل افزوده شدن یون‌های  $\text{OH}^-$  در منطقه قلیایی، می‌توانند به صورت منفی باردار شوند و در نتیجه شروع به مهاجرت به سمت عقب و الکترود آند نمایند. بنابراین، به دلیل افزایش pH در مخزن حاوی کاتولیت و حرکت جبهه بازی به سمت آند و افزایش pH در سایر مقاطع نمونه خاک تا نزدیکی الکترود آند (شکل ۸)، فلز مس با یون  $\text{OH}^-$  کمپلکس فلزی با بار منفی تشکیل داده و با حرکت به سمت الکترود آند، در این قسمت انباشته می‌شود. غلظت اولیه آلودگی در خاک، ۲۰۰ میلی‌گرم در هر کیلوگرم خاک خشک بوده است، با توجه به شکل (۸)، غلظت آلودگی در مقاطع مجاور الکترود کاتد و نیز در فواصل نرمال شده ۰/۳ و ۰/۶ از آند، به کمتر از مقدار اولیه رسیده و کمترین مقدار در مجاورت الکترود کاتد با غلظت مس ۱۴۱/۰۷ و ۱۲۴/۰۶ (میلی‌گرم بر کیلوگرم) به ترتیب در آزمایش کنترل و آزمایش با غشای ساخته شده بدست آمده است. غلظت فلز مس در مجاورت الکترود آند در آزمایش با غشای ساخته شده به ۱۵ برابر مقدار اولیه و در آزمایش کنترل به ۲۲ برابر مقدار اولیه رسیده است.

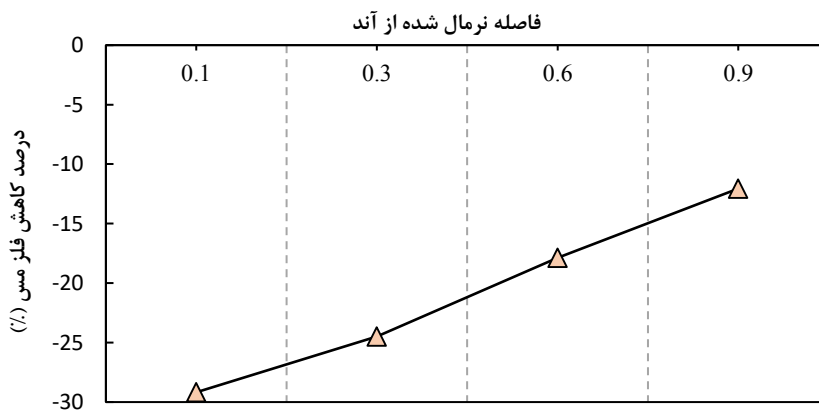
آند، ۲۹ درصد و در مجاورت الکتروود کاتد، ۱۲ درصد، غلظت فلز مس نسبت به آزمایش کنترل کاهش یافته است.



شکل ۸- غلظت مس باقیمانده و pH در خاک پس از اتمام آزمایش‌های الکتروکینتیک



شکل ۹- غلظت مس باقیمانده در نمونه‌های محلول پس از اتمام آزمایش‌های الکتروکینتیک



شکل ۱۰- درصد کاهش فلز مس

## نتیجه‌گیری

بر مبنای مجموعه نتایج حاصل از آزمایش‌ها و بررسی‌های انجام شده، یافته‌های کلی زیر قابل استنتاج است:

- پوشش‌دهی الیاف ژئوتکستایل به روش پلیمریزاسیون شیمیایی و حاوی نانو ذرات اکسید مس، جابه‌جایی و خروج فلز مس را تحت تاثیر فرآیند الکترواسمز نسبت به وضعیت عدم جاگذاری آن، تسریع می‌نماید.

- انجام فرآیند پلیمریزاسیون شیمیایی در جا و رسانا کردن بستر ژئوتکستایل، تخلخل غشا را بمنظور تبادل جریان بین محیط خاک و مخازن حاوی الکتروولیت مسدود نمی‌کند و پلیمر پیروول تشکیل یافته، تنها به صورت لایه‌ای اطراف قطر الیاف ژئوتکستایل را پوشش می‌دهد.

- از آنجایی که انرژی مصرفی در طول مدت آزمایش با جاگذاری غشای ساخته شده، حدود ۳ درصد کمتر از میزان انرژی مصرفی در

طول مدت آزمایش کنترل است، بنابراین استفاده از غشای ساخته شده در فرآیند الکتروکینتیک مقرون به صرفه بوده و هزینه آزمایش را در مقایسه با شرایط عدم جاگذاری آن، افزایش نمی‌دهد.

- میزان جریان خروجی از سمت کاتد در آزمایش با غشای ساخته شده نسبت به آزمایش کنترل، در ۷۰ درصد از طول مدت آزمایش مشابه و در حدود ۴۵ میلی‌لیتر است. منتها با پیشروی آزمایش و تسریع در خروج یون‌ها در آزمایش با غشای ساخته شده، جریان خروجی نهایی به میزان ۴۴ درصد نسبت به آزمایش کنترل کاهش می‌یابد.

- در صورت استفاده از غشای ساخته شده در فرآیند الکترواسمز، غلظت مس باقیمانده در جریان خروجی، ۶ برابر غلظت مس باقیمانده در آزمایش کنترل است.

"هیچ‌گونه تعارض منافع بین نویسندگان وجود ندارد"

## REFERENCES

- Acar, Y. B., Gale, R. J., Alshwabkeh, A. N., Marks, R. E., Puppala, S., Bricka, M., & Parker, R. (1995). Electrokinetic remediation: basics and technology status. *Journal of hazardous materials*, 40(2), 117-137.
- Almeira, J., Peng, C. S., & Abou-Shady, A. (2012). Simultaneous removal of cadmium from kaolin and catholyte during soil electrokinetic remediation. *Desalination*, 300, 1-11.
- Barari Gangaraj, S. A., Eisazadeh, H., Sadeghi, E. (2014). Synthesis of Polypyrrole Composite and Nano composite by Using Iron(III) oxide and Stabilizer such as Poly(Vinyl Alcohol) (PVA), Sodium Dodecyl Benzen Sulfonate (DBSNa) and Investigation the Characteristics of Products such as Morphology and Chemical Structure in Aqueous Media, Master of Science Degree in Chemical Engineering, University of Shomal, Mazandaran, Iran (In Farsi).
- Benamar, A., Tian, Y., Portet-Koltalo, F., Ammami, M. T., Giusti-Petrucciani, N., Song, Y., & Boulangé-Lecomte, C. (2019). Enhanced electrokinetic remediation of multi-contaminated dredged sediments and induced effect on their toxicity. *Chemosphere*, 228, 744-755.
- Cang, L., Zhou, D. M., Alshwabkeh, A. N., & Chen, H. F. (2007). Effects of sodium hypochlorite and high pH buffer solution in electrokinetic soil treatment on soil chromium removal and the functional diversity of soil microbial community. *Journal of hazardous materials*, 142(1-2), 111-117.
- Chang, J. H., Shi, Y. H., & Tung, C. H. (2010). Stepwise addition of chemical reagents for enhancing electrokinetic removal of Cu from real site contaminated soils. *Journal of applied electrochemistry*, 40(6), 1153-1160.
- Chen, J. L., Yang, S. F., Wu, C. C., & Ton, S. (2011). Effect of ammonia as a complexing agent on electrokinetic remediation of copper-contaminated soil. Separation and purification technology, 79(2), 157-163.
- De Gioannis, G., Muntoni, A., Poletini, A., & Pomi, R. (2008). Enhanced electrokinetic treatment of different marine sediments contaminated by heavy metals. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 43(8), 852-865.
- Eriksson, F., & Gemvik, L. (2014). Electro-Osmotic Treatment of Soil: A laboratory investigation of three Swedish clays. Master of Science Thesis, Division of Soil and Rock Mechanics, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.
- Estabragh, A. R., Naseh, M., & Javadi, A. A. (2014). Improvement of clay soil by electro-osmosis technique. *Applied Clay Science*, 95, 32-36.
- Ferrero, F., Napoli, L., Tonin, C., & Varesano, A. (2006). Pyrrole chemical polymerization on textiles: Kinetics and operating conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, 102(5), 4121-4126.
- Fu, R., Wen, D., Xia, X., Zhang, W., & Gu, Y. (2017). Electrokinetic remediation of chromium (Cr)-contaminated soil with citric acid (CA) and polyaspartic acid (PASP) as electrolytes. *Chemical Engineering Journal*, 316, 601-608.
- Giannis, A., & Gidarakos, E. (2005). Washing enhanced electrokinetic remediation for removal of cadmium from real contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, 123(1-3), 165-175.
- Gray, D. H. (1970). Electrochemical hardening of clay soils. *Geotechnique*, 20(1), 81-93.
- Hakansson, E., Kaynak, A., Lin, T., Nahavandi, S., Jones, T., & Hu, E. (2004). Characterization of conducting polymer coated synthetic fabrics for

- heat generation. *Synthetic Metals*, 144(1), 21-28.
- Hamzenejad Taghliadabad, R., & Sepehr, E. (2018). Heavy metals immobilization in contaminated soil by grape-pruning-residue biochar. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 64(8), 1041-1052.
- Iranian National Standardization Organization (INSO). (2015). Nanotechnology–Nanomanufacturing–key control characteristics –Part 2-1: Carbon nanotube materials–film resistance. Iran (In Farsi).
- Malinauskas, A. (2001). Chemical deposition of conducting polymers. *Polymer*, 42(9), 3957-3972.
- Micic, S., Shang, J. Q., Lo, K. Y., Lee, Y. N., & Lee, S. W. (2001). Electrokinetic strengthening of a marine sediment using intermittent current. *Canadian Geotechnical Journal*, 38(2), 287-302.
- Mitchell, J. K., & Soga, K. (2005). *Fundamentals of soil behavior* (Vol. 3). New York: John Wiley & Sons.
- Naseh, M., Raeesi Estabragh, A. and Moghadas, M. (2014). Application of Electro-osmosis to Accelerate the Removal of Water form Fine Soils. *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 45(4), 491-497 (In Farsi).
- Niinae, M., & Aoki, K. (2005). Enhanced electrokinetic remediation of cadmium contaminated soils by chelating agents. *European Journal of Mineral Processing & Environmental Protection*, 5(2).
- Nogueira, M.G., Pazos, M., Sanromán, M.A. & Cameselle, C. (2007). Improving on electrokinetic remediation in spiked Mn kaolinite by addition of complexing agents. *Electrochimica Acta*, 52(10), 3349-3354.
- Peng, G., & Tian, G. (2010). Using electrode electrolytes to enhance electrokinetic removal of heavy metals from electroplating sludge. *Chemical Engineering Journal*, 165(2), 388-394.
- Pirsa, S. (2013). Fabrication of 1, 1-dimethylhydrazine gas sensor based on nano structure conducting polyaniline. *Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran*, 24(3), 209-215.
- Reddy, K. R., & Chinthamreddy, S. (2003). Sequentially enhanced electrokinetic remediation of heavy metals in low buffering clayey soils. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 129(3), 263-277.
- Reddy, K. R., & Chinthamreddy, S. (2004). Enhanced electrokinetic remediation of heavy metals in glacial till soils using different electrolyte solutions. *Journal of Environmental Engineering*, 130(4), 442-455.
- Sata, T., Yamaguchi, T., & Matsusaki, K. (1996). Preparation and properties of composite membranes composed of anion-exchange membranes and polypyrrole. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(41), 16633-16640.
- Shariatmadari, N., Saeedi, M. and Daryaei, H. (2010). Investigation of Hexavalent Chromium Cr (VI) removal from contaminated clayey soil by simultaneous combination of electro kinetics and Nano zero-valent Iron as a permeable reactive barrier. *Journal of Environmental Science and Technology*. 12(3), 71-86 (In Farsi).
- Epa, U. S. (1996). Method 3050B. Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils. *Revision*, 2, 12.
- Wu, J., Zhang, J., & Xiao, C. (2016). Focus on factors affecting pH, flow of Cr and transformation between Cr (VI) and Cr (III) in the soil with different electrolytes. *Electrochimica Acta*, 211, 652-662.
- Yan, Y., Xue, F., Muhammad, F., Yu, L., Xu, F., Jiao, B., ... & Li, D. (2018). Application of iron-loaded activated carbon electrodes for electrokinetic remediation of chromium-contaminated soil in a three-dimensional electrode system. *Scientific reports*, 8(1), 1-11.
- Yeung, A. T. (2006). Fundamental aspects of prolonged electrokinetic flows in kaolinites. *Geomechanics and Geoengineering: An International Journal*, 1(1), 13-25.
- Yousefi-Kebria, D., Khodadadi, A., Ganjidoust, H. and Badkoubi, A. (2009). Ioremiation of petroleum hydrocarbons-contaminated soil by non-uniform electrokinetic (NUE). A Thesis for the Degree of Doctor of Philosophy (Ph.D.). Environmental Engineering, Tarbiat Modares University (TMU). Tehran, Iran (In Farsi).
- Yuan, C., & Weng, C. H. (2006). Electrokinetic enhancement removal of heavy metals from industrial wastewater sludge. *Chemosphere*, 65(1), 88-96.