

تأثیر مشخصات مایع منفذی و زمان بر کارآیی روش الکتروکینتیک در رفع آلودگی فلزات سنگین از خاک

امیررضا گودرزی^{۱*}، متین میرمومن^۲

۱- دانشیار دانشکده مهندسی، گروه عمران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد همدان، همدان، ایران

۲- کارشناسی ارشد عمران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد همدان، همدان، ایران

Amir_r_goodarzi@yahoo.co.uk

تاریخ پذیرش: [۱۳۹۴/۸/۱۳]

تاریخ دریافت: [۱۳۹۴/۵/۴]

چکیده- اصلاح الکتروکینتیک یکی از گزینه‌های متداول برای رفع آلودگی از خاک‌های ریزدانه بوده که عوامل مختلفی بر کارآیی آن تأثیرگذار است. بر این اساس در این پژوهش با انجام مجموعه‌ای از آزمایش‌های بزرگ‌ساختاری و ریزساختاری، تأثیر مشخصات مایع منفذی و اثر زمان بر بازده روش الکتروکینتیک، ارزیابی شد. به این منظور، ابتدا رس کائولینیت با محلول‌های حاوی نیترات روی و سرب به شکل مجزا در غلظت‌های ۲۰ و ۴۰ سانتی‌مول بر کیلوگرم، آلوده و با گرادیان ولتاژ ۲ V/cm در زمان‌های ۳ الی ۴۸ روز، در مقیاس آزمایشگاهی مورد آزمایش الکتروکینتیک قرار گرفت. از اسید نیتریک نیز به عنوان محلول کاتولیت، با هدف امکان شدت‌بخشی فرآیند پالایش خاک استفاده شد. مجموع نتایج به دست آمده نشان می‌دهد پاسخ خاک به اصلاح الکتروکینتیک تابعی از مشخصات ماده آلاینده، pH سیستم خاک-الکترولیت و زمان انجام آزمایش است. بر این اساس در شرایط یکسان به خصوص در زمان‌های کم، بازده استخراج آلودگی از نمونه حاوی سرب به دلیل تمایل بیشتر این فلز به جذب سطحی و همچنین تشکیل رسوب، تقریباً ۷۰ درصد نمونه آلوده روی اندازه‌گیری شد. علاوه بر این با افزایش غلظت اولیه آلاینده، میزان استخراج تا ۳۰٪ بیشتر می‌شود. با توجه به طیف‌های اشعه ایکس و تصاویر SEM، تقویت جبهه اسیدی در محیط پیرامون کاتد با توسعه فرآیند الکترولیز و افزایش غلظت یون H^+ درون توده خاک، سبب تغییر ساختار، کاهش قدرت نگهداشت ذرات رسی، افزایش تحرک‌پذیری فلز سنگین و در نهایت موجب تشدید قابلیت رفع آلودگی از خاک می‌شود. به گونه‌ای که در حضور محلول کاتولیت یک مولار اسید نیتریک نسبت به آب مقطر، بازده استخراج نزدیک به ۴۰٪ افزایش نشان داد. مشخص شد میزان اصلاح خاک به‌ویژه در قطعات نزدیک به آند ابتدا با گذشت زمان، به شدت (حدود ۲ برابر) بهبود یافته اگرچه افزایش بیشتر زمان (بیش از ۱۲ روز) به ویژه در نمونه‌های با غلظت زیاد فلز روی، تأثیر محدودی (کمتر از ۱۰٪) بر نتایج دارد. این یافته‌ها بیانگر وجود یک زمان بهینه متناسب با نوع و غلظت آلاینده در فرآیند پاکسازی فلزات سنگین از خاک به روش الکتروکینتیک بوده به شکلی که کاهش pH محیط تأثیر به‌سزایی در کم کردن این زمان و افزایش راندمان استخراج دارد.

واژگان کلیدی: الکتروکینتیک، فلزات سنگین، مشخصات مایع منفذی، زمان، ریزساختار.

۱- مقدمه

انتشار آن از طریق چرخه آب‌های زیرزمینی افزایش یافته است [۳ تا ۸]. زیرا مجاورت با غلظت‌های غیرمتعارف فلزات سنگین، آثار زیانباری بر فعالیت موجودات زنده داشته و می‌تواند باعث تخریب سیستم عصبی، آسیب به گلبول‌های قرمز خون و حتی بروز سرطان در انسان شود [۹، ۱۰]. بر این اساس و با توجه به مشکلات زیست‌محیطی ناشی از حضور آلاینده

حفظ و ارتقاء سطح سلامت جامعه، از جمله پیش شرط‌های مهم در توسعه پایدار محسوب می‌شود [۱، ۲]. از طرفی، با پیشرفت تکنولوژی و گسترش صنایع، نگرانی‌های در خصوص امکان ورود و انباشتگی تدریجی ترکیبات مضر مانند فلزات سنگین موجود در پساب‌های شهری و صنعتی، در توده خاک و

می‌یابد [۲۵]. افزایش زمان، تعویض متناوب قطبیت الکترودها و بیشتر کردن چگالی جریان الکتروسیسته از دیگر عامل مهم در بهبود راندمان روش الکتروکیتیک در رفع آلودگی از خاک‌ها به شمار می‌روند [۸، ۱۵ و ۲۶].

از طرفی با وجود گستردگی پژوهش‌های انجام شده در زمینه الکتروکیتیک [مانند: ۱، ۳ تا ۹ و ۱۳ تا ۲۷]، ولی تاکنون اثر تغییر مشخصات مایع منفذی روی زمان لازم برای رفع آلودگی از خاک‌های ریزدانه به طور دقیق بررسی نشده است. علاوه بر این، ارزیابی بسیاری از مطالعات قبلی در خصوص عوامل موثر بر کارایی این روش بیشتر با استناد به نتایج مستقیم آزمایش الکتروکیتیک بوده و به دلایل آن از جمله بررسی تغییر ریزساختار خاک در زمان اعمال جریان الکتروسیسته ناشی از مجاورت با مواد آلاینده کمتر توجه شده است. بنابراین در این پژوهش با انجام مجموعه گسترده‌ای از آزمایش‌های مختلف شامل الکتروکیتیک، اندازه‌گیری pH و EC، قابلیت نگهداشت آلودگی در خاک، عکس‌برداری الکترونی (SEM)^۲ و تهیه طیف‌های اشعه ایکس (XRD)^۳، با استفاده از دو نوع فلز سنگین و در زمان‌های مختلف سعی شده ضمن مطالعه تأثیر مشخصات مایع منفذی و زمان بر کارایی روش الکتروکیتیک، اندرکنش خاک و آلاینده در حین اصلاح الکتروکیتیک از نگاه ریزساختاری تجزیه و تحلیل شود.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مشخصات مصالح مورد استفاده

مطالعات قبلی نشان می‌دهند اصلاح الکتروکیتیک روشی مناسب برای پالایش رس‌های کائولینیتی آلوده به فلزات سنگین است [۲۰، ۲۶ و ۲۷]. این موضوع به دلیل ظرفیت تبادل کاتیونی اندک، خاصیت بافرینگ محدود و تمایل کم کائولینیت در نگهداشت آب در مقایسه با سایر کانی‌های رسی مانند مونت‌موریلونیت است [۲ و ۲۰]. بر این اساس در این پژوهش نیز از یک نمونه رس کائولینیت تقریباً خالص استفاده شد. پس از انجام آزمایش‌های شناسایی اولیه مطابق آئین‌نامه ASTM [۲۸] و دستورالعمل EPA [۲۹]، مشخصات

حاوی ترکیبات آزاد فلز سنگین، تاکنون روش‌های مختلفی بر پایه انجام واکنش‌های فیزیکی-شیمیایی و یا بیولوژیکی مانند تثبیت و جامدسازی، خاکشویی، استفاده از انواع مواد جاذب و گیاه‌پالایی با هدف مدیریت پسماندها و اصلاح زمین‌های آلوده ارائه شده است [۱۱، ۱۲ و ۱۳]. در این میان، روش الکتروکیتیک به دلیل هزینه کم و سهولت اجرا، به‌عنوان یک فن‌آوری موثر برای حذف و یا به کمینه رساندن غلظت آلاینده در شرایط درجا از خاک بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱۴ الی ۱۹].

در این روش، اعمال جریان الکتریکی مستقیم با شدت کم (یا اختلاف پتانسیل کم) به جفت الکتروود مثبت (قطب آند) و منفی (قطب کاتد) نصب شده در خاک سبب استخراج آلودگی از سیستم خواهد شد. الکتروکیتیک بر پایه چهار سازوکار مختلف شامل الکترواسمزی (حرکت مولکول‌های آب بر اثر میدان الکتریکی)، الکترویونی (انتقال یون‌ها بر اثر جریان الکتریکی)، الکتروفورز (حرکت ذرات جامد بر اثر میدان الکتریکی) و الکترولیز (واکنش‌های شیمیایی در اطراف الکترودها) صورت می‌گیرد [۶، ۱۴]. به گونه‌ای که کاربردهای ژئوتکنیکی این روش (مانند تحکیم و مقاوم‌سازی رس‌های نرم) بیشتر بر مفهوم الکترواسمزی تکیه داشته، اگرچه برای رفع آلودگی سازوکارهای دیگر نیز موثر است. نتایج بررسی‌های صورت گرفته در مقیاس آزمایشگاهی، میدانی و شبیه‌سازی‌های عددی، بیانگر امکان حذف آلودگی از خاک به وسیله الکتروکیتیک، در شرایط مختلف و انواع ترکیبات معدنی از جمله فلزات سنگین و مواد آلی مانند مشقات نفتی است [۳، ۱۷، ۱۸ و ۱۹]. اگرچه راندمان کار به شدت وابسته به مشخصات مکانیکی خاک، خصوصیات مایع منفذی، ترکیبات آلاینده و شرایط انجام آزمایش الکتروکیتیک است [۱۵، ۲۰ و ۲۱]. به عنوان نمونه، پیش اصلاح خاک با اکسیدان‌ها و مواد اسیدی، راندمان پاکسازی فلزات سنگین به روش الکتروکیتیک را افزایش خواهد داد [۲۲، ۲۳]. همچنین کیم و همکارانش^۱ نشان دادند توانایی استخراج سرب از مس و آرسنیک بیشتر بوده [۲۴] اگرچه در حضور آمونیاک قابلیت حذف مس افزایش

^۲. Scanning electron microscope

^۳. X-ray diffraction

^۱. Kim et al., 2013

رفتاری خاک مورد مطالعه مطابق جدول ۱ به دست آمد.

جدول (۱) مشخصات رفتاری خاک کائولینیت استفاده شده

مقدار اندازه گیری شده	مشخصه
بیش از ۸۰٪ کائولینیت	کانی ساخت
۱۲/۵	ظرفیت تبادل کاتیونی (cmol/kg)
۲۵	سطح مخصوص ویژه (m ² /g)
۸/۸۲	مقدار pH
۳۸/۲	حد روانی (%)
۱۹	نشانه خمیری (%)
CL	طبقه بندی بر اساس سیستم متحد
۱/۵۶	بیشینه دانسیته خشک (gr/cm ³)
۲۸/۵	رطوبت بهینه (%)

Table 1. Physico-chemical properties of kaolinite sample.

شد) توزین شد. پس از آن مقدار مشخص از نمک مورد نظر (نیترات روی یا سرب) به آب اضافه و با خاک آغشته شد. وزن نمک در هر محلول به گونه‌ای بود که در نهایت غلظت آلاینده (روی یا سرب) در نمونه‌های ساخته شده به ترتیب ۲۰ و ۴۰ سانتی مول بر کیلوگرم خاک شود. شایان ذکر است این محدوده غلظت آلودگی بر اساس بیشینه مقدار گزارش شده فلزات سنگین در خاک‌های آلوده واقع در نواحی شهری [۲۰، ۳۱] انتخاب شد. در ادامه، پس از اختلاط کامل نمونه‌ها، آنها را به مدت ۴۸ ساعت درون ظروف دربسته پلاستیکی نگهداری کرده تا خاک و آلودگی به تعادل برسند. سپس، هر نمونه در درون سلول پلکسی گلاس دستگاه الکتروکیتیک (شکل ۱) به صورت استاتیکی متراکم شد. به منظور امکان مقایسه نتایج، دانسیته تمام نمونه‌ها یکسان و حدود ۱/۲۵ gr/cm³ در نظر گرفته شد. برای ایجاد میدان الکتریکی، از یک منبع تغذیه دوپل متغیر با ظرفیت حداکثر هر خروجی، ۶۰ ولت و ۵ آمپر استفاده شده است. به گونه‌ای که با در نظر گرفتن گرادیان ولتاژ ۲ v/cm، جریان برق ۳۰ ولت مستقیم (DC) برای تمام آزمایش‌ها اعمال شد. لازم به گفتن است به منظور مطالعه تاثیر تغییر pH سیستم خاک-الکترولیت بر کارایی روش الکتروکیتیک، در تعدادی از آزمایش‌ها به جای آب مقطر از اسید نیتریک در غلظت‌های ۰/۱ و ۱ مولار در مخزن کاتد (محلول کاتولیت) استفاده شد.

شکل (۱) شمای دستگاه الکتروکیتیک مورد استفاده در این پژوهش به

همراه جزئیات سلول آن

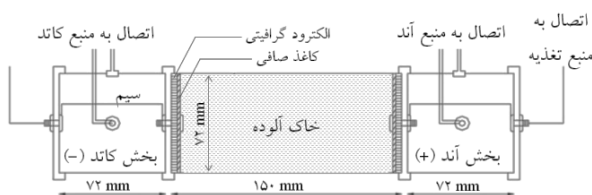
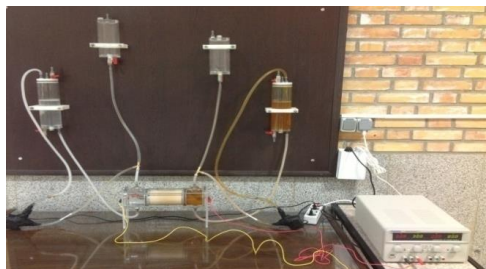


Fig. 1. The electrokinetic system used in this study with details of the electrokinetic test cell.

سرب و روی جزء متداول‌ترین فلزات در خاک‌های آلوده بوده [۱، ۳، ۶، ۸ و ۳۰]، بنابراین برای ساخت نمونه‌های مصنوعی خاک آلوده از آنها استفاده شد. یون‌های فلز آلودگی با استفاده از نیترات این ترکیبات (مرک آلمان) تهیه شد. علت این انتخاب، تاثیر بسیار محدود آنیون نیترات بر اندرکنش خاک و آلودگی است [۳۱]. با توجه به اهداف پژوهش، از اسید نیتریک (مرک) نیز به عنوان محلول کاتولیت برای تغییر pH سیستم خاک-الکترولیت استفاده شد. لازم به ذکر است اضافه کردن مواد شیمیایی و کمپلکس‌سازها به خاک با هدف افزایش تحرک پذیری فلزات سنگین در فاز مایع و انتقال سریع‌تر آنها در محیط، از جمله روش‌های پیشنهادی به منظور شدت بخشی بازده الکتروکیتیک است [۵، ۲۲، ۲۵ و ۳۲].

۲-۲- تهیه نمونه‌های آلوده و انجام آزمایش‌ها

برای ساخت نمونه‌های خاک آلوده، ابتدا کائولینیت کاملاً خشک شد. در ادامه برای تهیه هر نمونه، خاک لازم برای پر کردن سلول دستگاه الکتروکیتیک وزن شده و سپس آبی حدود ۳۰٪ وزن خاک (تقریباً معادل رطوبت بهینه جدول ۱)، که بر اساس آزمایش تراکم پروکتور استاندارد تعیین

شکل نسبت آلودگی باقیمانده در خاک (C) به غلظت اولیه (C_0) و محور افقی فاصله نرمالیز شده نمونه تا قطب آند است. مقایسه نتایج به دست آمده نشان می‌دهد با چشم‌پوشی از نوع فلز سنگین، ابتدا با اعمال میدان الکتریکی و گذشت زمان بخش قابل توجهی از فلز سنگین به سمت کاتد مهاجرت کرده و در نتیجه مقدار آلاینده به ویژه در قطعات نزدیک به آند به شدت کاهش یافته اگرچه افزایش بیشتر زمان (بیش از ۱۲ روز) به ویژه در نمونه‌های حاوی فلز روی، تاثیر محدودی بر نتایج دارد.

شکل (۲) تاثیر نوع آلاینده و زمان آزمایش الکتروکیتیک بر میزان استخراج آلودگی از خاک

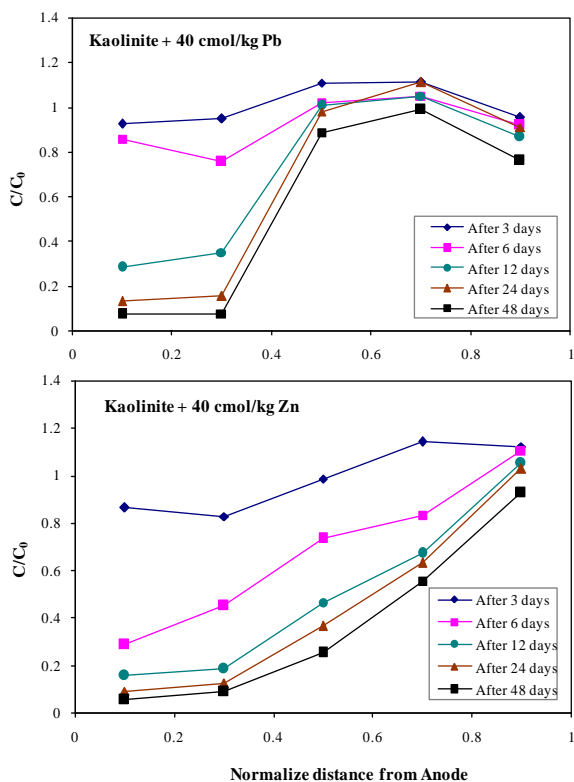


Fig. 2. Distribution of final heavy metal concentration across the soil specimen by different pollutants and times of test.

بر خلاف عملکرد مطلوب استخراج آلودگی از خاک در قطعات مجاور آند، در شکل ۲ ملاحظه می‌شود میزان پاکسازی در اطراف کاتد حتی پس از گذشت ۴۸ روز بسیار کم است. علت این نتیجه را می‌توان به واکنش‌های هیدرولیز و تشکیل محیط قلیایی در محلول کاتد نسبت داد [۱، ۸ و ۹]. زیرا با توجه به اندازه‌گیری تغییرات pH در مخازن آند،

بعد از انجام آزمایش در زمان‌های ۳، ۶، ۱۲، ۲۴ و ۴۸ 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)، pH و غلظت آلودگی به صورت سوسپانسیون خاک-آب با نسبت ۱ به ۲۰ ساخته شدند. بعد از ایجاد تعادل (قرارگیری به مدت ۲۴ ساعت روی دستگاه لرزاننده) و تکمیل واکنش‌های شیمیایی، pH و EC اندازه‌گیری و غلظت آلودگی پس از جدا کردن فاز جامد و مایع، با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل GBC-XplorAA تعیین شد. برای جدا کردن فاز جامد و مایع نمونه‌ها، از دستگاه سانتریفیوژ مدل-Universal Hettich (320) با سرعت چرخش ۵۰۰۰ rpm استفاده شد. به منظور اطمینان از عدم وجود هرگونه ناخالصی جامد، مایع جدا شده از کاغذ صافی نیز عبور داده می‌شد. از طرفی، با هدف امکان تحلیل بهتر اندرکنش‌های صورت گرفته در حین اصلاح الکتروکیتیک و ارزیابی تغییر ریزساختار خاک، طیف اشعه ایکس نمونه‌ها بر اساس روش گودرزی و سلیمی [۲] و با استفاده از دستگاه X-ray مدل بروکر D8 تهیه و بررسی شد. نمونه‌های لازم برای تصاویر SEM نیز تهیه [۲] و با استفاده از دستگاه VEGA3-TESCAN در پژوهشکده شیمی و مهندسی شیمی ایران در بزرگنمایی ۳۰۰۰ برابر عکس‌برداری شدند. همچنین بعد از تهیه نمونه‌های آلوده، با آزمایش‌های الکتروکیتیک یک سری سوسپانسیون با نسبت ۱ به ۲۰ از آنها برای بررسی تاثیر مشخصات مایع منفذی بر قابلیت نگهداشت آلودگی در خاک به شکل مجزا تهیه و آزمایش شد.

۳- بحث و بررسی نتایج

با توجه به اهداف این پژوهش و به منظور ارزیابی تاثیر نوع فلز سنگین و زمان انجام آزمایش بر کارایی روش الکتروکیتیک، تغییرات میزان سرب و روی در نمونه‌های آلوده با غلظت اولیه ۴۰ cmol/kg در انتهای آزمایش الکتروکیتیک پس از گذشت زمان‌های مختلف ۳ تا ۴۸ روز اندازه‌گیری و در شکل ۲ ارائه شده است. محور قائم در این

در اطراف آند را می‌توان به نفوذ جبهه اسیدی تشکیل شده در این بخش به داخل توده خاک، نیز نسبت داد. به طوری که کاهش محسوس pH نمونه‌ها نسبت به مقدار اولیه به ویژه در نواحی مجاور آند، باعث تبادل (تعویض) کاتیونی یون هیدروژن (H^+) به جای فلزات سنگین و در نتیجه آزاد شدن آنها به محیط اطراف خواهد شد [۱، ۲۰]. بنابراین امکان انتقال آلودگی افزایش و در نهایت میزان استخراج از خاک بیشتر شده است. این یافته با نتایج مطالعات انجام شده به وسیله‌ی پژوهشگران دیگر هماهنگی دارد [۲۲، ۲۳ و ۳۳]. از طرفی بر اساس نتایج شکل ۳، با وجود روند تقریباً یکسان تغییرات pH در نمونه‌های آلوده به سرب و روی، با استناد به نتایج ارائه شده در شکل ۲ میزان پاکسازی نمونه‌های حاوی روی بطور متوسط حدود ۳۰ درصد بیشتر از Pb است. به منظور آگاهی از دلایل تفاوت رفتار مشاهده شده، با ساخت نمونه‌های تعادل خاک-الکترولیت، فرآیند جذب این دو فلز سنگین در خاک و همچنین تشکیل رسوب آنها ناشی از تغییر pH محیط، بررسی و نتایج آن به تفکیک در شکل‌های ۴ و ۵ ارائه شده است.

شکل (۴) تاثیر نوع و غلظت اولیه آلاینده فلز سنگین بر میزان نگهداشت آن

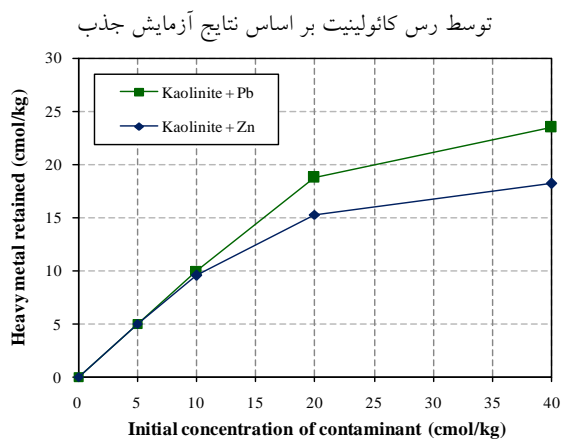
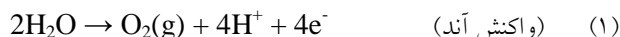


Fig. 4. Impact of pollutant characteristics on the adsorption capacity variations of kaolinite sample.

نتایج شکل ۴ نشان می‌دهد در شرایط یکسان آزمایش، قابلیت نگهداشت سرب به وسیله‌ی ذرات کائولینیت به مراتب بیشتر از Zn بوده و در نتیجه برای حذف آن به روش الکتروکینتیک، انرژی بیشتری لازم است که این یافته تا

کاتد و در طول نمونه (شکل ۳) مشاهده می‌شود اعمال جریان الکتریسته و انجام واکنش‌های هیدرولیز (مطابق معادلات ۱ و ۲) باعث افزایش قابل ملاحظه pH خاک در سمت قطب کاتد شده که این شرایط باعث تشکیل هیدرواکسیدهای نامحلول فلزات سنگین [۱۹، ۲۱ و ۳۰] و در نتیجه ایجاد رسوب و عدم استخراج آنها شده است.



شکل (۳) تغییرات pH در مخازن آند و کاتد (شکل الف) و در طول نمونه

(شکل ب) پس از گذشت زمان

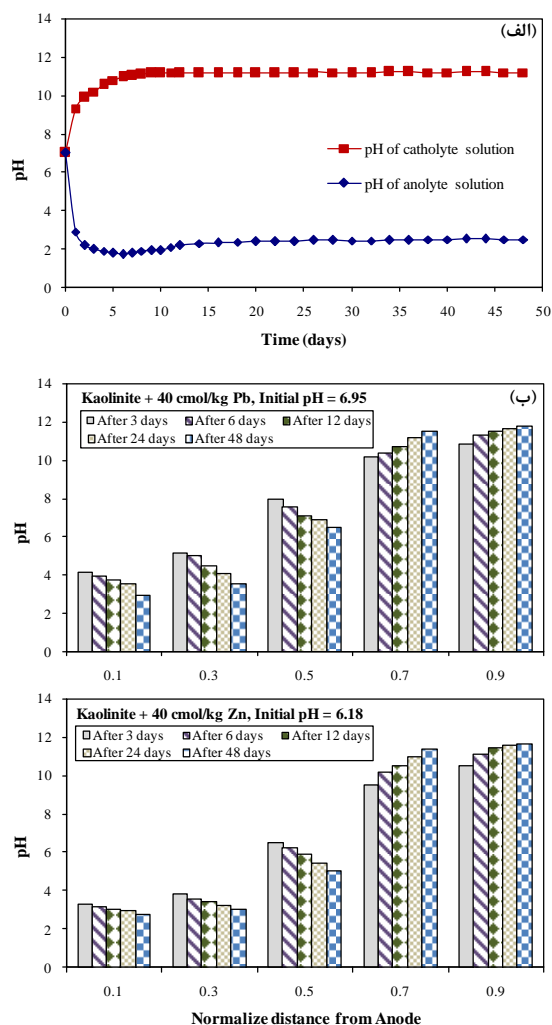


Fig. 3. Changes of pH (a) at the catholyte and anolyte and (b and c) across the soil sample after electrokinetic testing.

با توجه به نتایج شکل ۳، علاوه بر فرآیند مهاجرت مواد آلاینده با اثر اعمال میدان الکتریکی علت رفع آلودگی بیشتر

نتایج بالا، انتظار می‌رود مشخصات مایع منفذی از جمله pH محیط، تاثیر به سزایی در راندمان الکتروکیتیک داشته باشد. بنابراین در ادامه و با انجام مجموعه‌ای از آزمایش‌های مختلف درستی این موضوع بررسی شد. بدین منظور، غلظت‌های ۰/۱ و ۱ مولار اسید نیتریک به عنوان محلول کاتولیت در مخزن کاتد اضافه و سپس نتایج آزمایش‌های الکتروکیتیک در این حالت با شرایط استفاده از آب مقطر (DW)، در مورد نمونه‌های آلوده به سرب با یکدیگر مقایسه شدند (شکل ۶).

شکل (۶) تاثیر مشخصات محلول کاتولیت بر میزان استخراج آلودگی از خاک به روش الکتروکیتیک

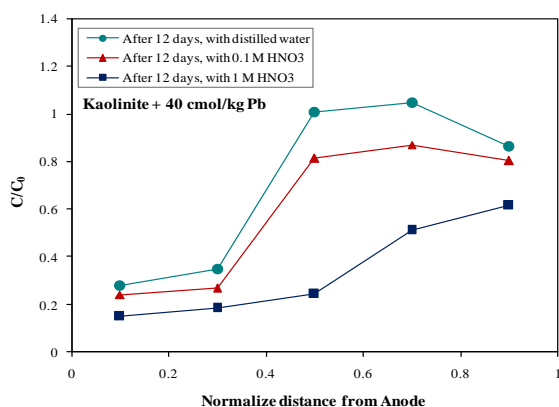


Fig. 6. Distribution of final Pb concentration across the soil specimen by different catholytes.

همانطور که در شکل ۶ ملاحظه می‌شود با افزودن مقدار کافی محلول اسیدی و در صورت خنثی کردن محیط قلیایی اطراف کاتد، قابلیت رفع آلودگی از خاک به شدت تحت تاثیر قرار خواهد گرفت. به طوری که در شرایط استفاده از محلول یک مولار اسید نیتریک نسبت به نمونه حاوی آب مقطر، بازده استخراج به طور متوسط حدود ۴۰ درصد افزایش یافته است. تاثیر مثبت استفاده از محلول اسیدی در محفظه کاتد بر بازده جداسازی فلزات سنگین، به وسیله‌ی سایر پژوهشگران نیز تایید شده است [۹، ۲۲، ۲۳ و ۳۳]. در این راستا ردی و چیتامردی نشان دادند استفاده از اسید استیک در مخزن کاتد تا ۲۰ درصد بازده استخراج فلز کروم را بهبود می‌بخشد [۳۶]. مطالعه کیم و همکارانش نیز مویده امکان افزایش ۳۹ درصدی بازده استخراج از خاک طبیعی آلوده به ترکیب روی و نیکل در حضور محلول کاتولیت اسیدی

حدودی درستی نتایج شکل ۲ را تایید می‌نماید. در این شرایط انتظار می‌رود با افزایش زمان (صرف انرژی بیشتر)، رفتار نمونه‌های حاوی سرب و روی به یکدیگر نزدیک شود، در صورتی که پس از طی ۲۴ و ۴۸ روز تقریباً میزان رفع آلودگی در نمونه سرب به ویژه در نواحی مجاور کاتد بدون تغییر (ثابت) بوده و تفاوت زیادی با نمونه‌های حاوی روی نشان می‌دهد. به عبارت دیگر اعمال انرژی بیشتر عملاً تاثیر چندانی بر میزان پاکسازی خاک نداشته بنابراین عامل موثر دیگری باعث تفاوت رفتار این نمونه‌ها شده است. در واقع با توجه به نتایج آزمایش میزان انحلال در شکل ۵، عامل موردنظر، تفاوت پاسخ محلول سرب و روی به تشکیل رسوب ناشی از تغییرات pH محیط تشخیص داده شد.

شکل (۵) تاثیر تغییرات pH سیال منفذی بر قابلیت انحلال فلزات سنگین سرب و روی

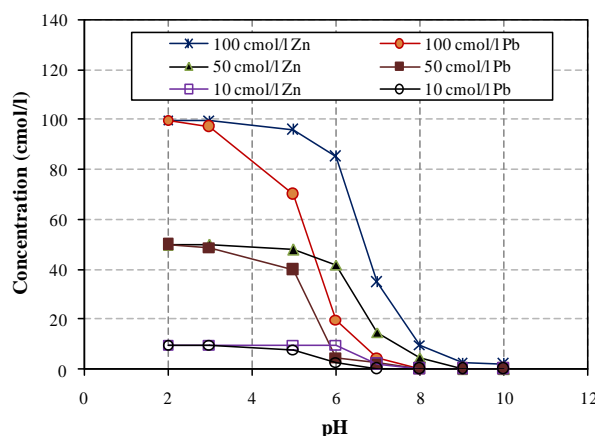


Fig. 5. The change in the lead and zinc solubility potential by different pH levels of pore fluid.

شکل ۵ نشان می‌دهد با افزایش pH، غلظت فلزات مورد مطالعه کاهش یافته که این نتیجه با افت میزان استخراج آلودگی در نواحی نزدیک به کاتد (شکل ۲) به دلیل pH زیاد آن (شکل ۳) همخوانی دارد. از طرفی، در شکل ۵ مشاهده می‌شود روند تشکیل رسوب در محلول حاوی Pb به مراتب سریع‌تر رخ می‌دهد. این یافته بیانگر آن است که سرب از حساسیت بیشتری به تغییرات pH برخوردار بوده که با نتایج مطالعات قبل [۳۴، ۳۵] همپوشانی دارد. پس در حین اصلاح الکتروکیتیک به دلیل امکان تشکیل بیشتر رسوب Pb، استخراج آن نسبت به روی کاهش نشان می‌دهد. بر اساس

افزایش چند برابری EC نمونه‌ها در حضور محلول کاتولیت اسیدی است [۲۶]. با استناد به نتایج روستلاتو و همکارانش [۱]، ردی و چیتامردی [۳۸] و رن و همکارانش [۳۹]، تغییرات مشاهده شده در شکل ۷ بیانگر وقوع مکانیزم‌های اصلاح الکتروکیتیک در طول بیشتری از نمونه بوده که در نهایت باعث افزایش رفع آلودگی از خاک (شکل ۶) شده است. روند افزایش EC (منظور افزایش EC در شرایط استفاده از اسید در مخزن کاتد نسبت به آب مقطر بوده که با توجه به شکل ۷، در نزدیک آند از $3/4$ mS/cm برای نمونه با آب مقطر به حدود 11 mS/cm در نمونه حاوی محلول کاتولیت یک مولار اسید نیتریک می‌رسد) همچنین نشان‌دهنده افزایش قابلیت تحرک‌پذیری سرب در خاک (به دلیل کاهش pH و تمایل کمتر به تشکیل رسوب) است که در نتیجه آن انتقال آلاینده از خاک راحت‌تر شده [۳۶] بنابراین میزان استخراج افزایش یافته است. لازم به ذکر است در تمامی نمونه‌ها حتی در حضور محلول کاتولیت اسیدی، مقدار EC با افزایش فاصله از قطب آند کاهش یافته که بر اساس نتایج مطالعات قبلی [۸، ۲۱] و توضیحات ارائه شده در تفسیر شکل‌های ۲ و ۳، علت آن تشکیل رسوب فلز سنگین است. اگرچه در شرایط شدت بخشی با اسید، مقدار EC فقط در مجاور کاتد به طور محسوس دچار کاهش شده در صورتی که برای نمونه با آب مقطر، کاهش EC تقریباً از قطعه دوم بعد از آند قابل توجه است. این شرایط بیانگر افزایش جریان در نمونه حاوی محلول کاتولیت اسیدی نسبت به آب مقطر بوده که در نتیجه آن بازده استخراج بهبود نشان می‌دهد (شکل ۶).

از طرفی، انتظار می‌رود بخشی از بهبود بازده الکتروکیتیک در حضور محلول کاتولیت اسیدی، ناشی از تغییر ساختار خاک و کاهش ظرفیت نگهداشت سطوح رسی در اثر کاهش pH محیط باشد. زیرا، بر اساس نتایج مطالعات موجود [۲۰، ۴۰ و ۴۱]، اندرکنش ذرات رسی با یون H^+ سبب ایجاد آرایش مجتمع در آنها، کاهش جذب فلز سنگین و تغییر رفتار خاک خواهد شد. بنابراین با هدف تحلیل دقیق‌تر نتایج، ویژگی‌های ریزساختاری این سری از نمونه‌ها پس از

است [۳۷]. بر این اساس و با هدف بررسی بیشتر دلایل تاثیر مشخصات مایع مخزن کاتد بر قابلیت پالایش آلودگی از خاک، تغییرات pH و هدایت الکتریکی (EC) در طول نمونه‌ها پس از انجام آزمایش الکتروکیتیک اندازه‌گیری و نتایج آنها در شکل ۷ ارائه شد.

شکل (۷) تاثیر مشخصات محلول کاتولیت بر روند تغییرات pH و EC در طول نمونه مورد آزمایش

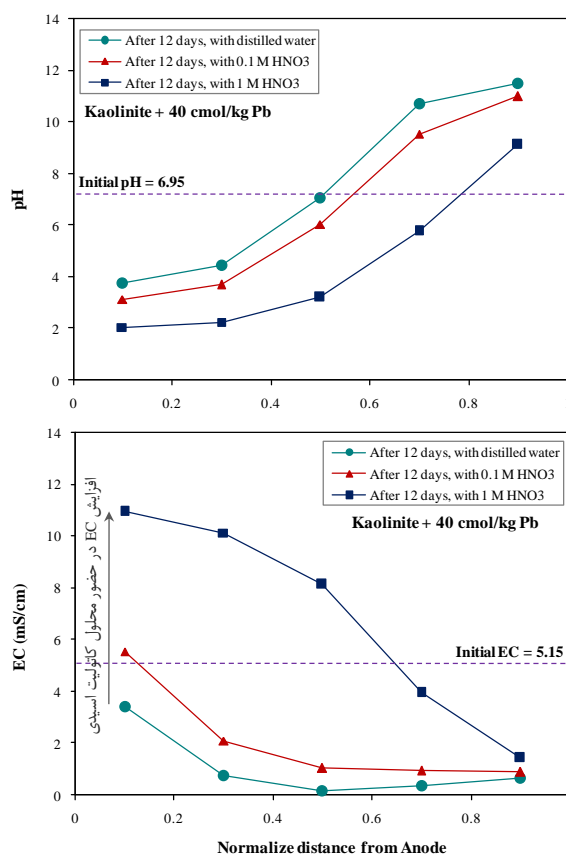


Fig. 7. The change in soil pH and EC profiles by different catholytes after electrokinetic testing.

بر اساس نتایج شکل ۷، در واقع ابتدا با افزودن اسید به مخزن کاتد و به دلیل انحلال بخشی از رسوب تشکیل شده در قطعات مجاور این قسمت، تحرک و جابه‌جایی یون‌ها افزایش [۵، ۳۷] و در نتیجه جبهه اسیدی اطراف آند به طور قابل ملاحظه‌ای به داخل توده خاک نفوذ کرده است. در این شرایط هدایت الکتریکی به دلیل افزایش غلظت یون H^+ به ویژه در قطعات مجاور آند افزایش چشمگیری داشته که این نتیجه با پژوهش‌های قبل همپوشانی بسیار مناسبی دارد [۲۲، ۲۳ و ۳۳]. به شکلی که مطالعه المیرا و همکارانش بیانگر

طیف‌های اشعه ایکس در شکل ۸ بیانگر کاهش مقدار پیک اصلی کائولینیت ($d_{001}=7.13 \text{ \AA}$) در نمونه‌های با محلول کاتولیت اسید نیتریک نسبت به حالت استفاده از آب مقطر است. این کاهش پیک موید کاهش سطوح فعال رسی و تشکیل ساختار مجتمع در آنها است. زیرا با چسبیدن ذرات به یکدیگر مقدار بازتابش اشعه کمتر شده و در نتیجه شدت پیک کاهش خواهد یافت [۲]. از طرفی، با ایجاد ساختار مجتمع در نمونه‌های با محلول کاتولیت اسیدی، به دلیل کاهش تماس سطوح رسی با آلاینده، قابلیت جذب و نگهداشت خاک کاهش [۱۰، ۴۰، ۴۲ و ۴۳] و در نتیجه میزان رفع آلودگی از آنها (شکل ۶) بیشتر شده است.

علاوه بر طیف‌های اشعه ایکس، در تصاویر SEM شکل ۹ نیز به وضوح تغییر آرایش سطوح رسی و تشکیل ساختار مجتمع در اثر نفوذ بیشتر جبهه اسیدی اطراف آند به داخل توده خاک ناشی از تحریک محلول کاتولیت مشاهده می‌شود. با ایجاد ساختار مجتمع علاوه بر انتظار کاهش قابلیت جذب و نگهداشت فلزات سنگین به وسیله‌ی خاک، نفوذپذیری مصالح نیز زیاد شده که تأثیر به‌سزایی در افزایش میزان رفع آلودگی از خاک به روش الکتروکیتیک دارد [۱، ۱۱ و ۳۲]. زیرا با نزدیک شدن ذرات به یکدیگر و ایجاد ساختار مجتمع، مسیرهای در دسترس برای حرکت سیال و برقراری میدان الکتریکی (هدایت الکترواسمزی) افزایش یافته که در نتیجه آن قابلیت استخراج آلاینده بر اساس نتایج شکل ۶ افزایش می‌یابد. شایان‌گفتن است نتایج سایر مطالعات از جمله روستلاتو و همکارانش [۱]، بولاکراچ و همکارانش [۷]، لی و همکارانش [۸]، چنگ و همکارانش [۲۲]، آدسن و همکارانش [۲۵]، زاو و همکارانش [۲۳]، المیرا و همکارانش [۲۶]، و کیم و همکارانش [۳۵]، نیز تأثیر استفاده از مواد افزودنی به ویژه محلول کاتولیت اسیدی بر افزایش بازده استخراج آلاینده از خاک را تأیید می‌نمایند. ولی در بسیاری از این پژوهش‌ها، ساز و کار تغییرات فرآیند رفع آلودگی و علت شدت بخشی صورت گرفته به‌طور دقیق بررسی نشده است. به شکلی که در این پژوهش علاوه بر آزمایش الکتروکیتیک، با انجام آزمایش‌های مختلف

انجام آزمایش الکتروکیتیک مورد بررسی و نتایج آن در شکل‌های ۸ و ۹ ارائه شد.

شکل ۸ (ا) طیف‌های اشعه ایکس کائولینیت آلوده به سرب (الف) با محلول

کاتولیت آب مقطر، (ب) با محلول کاتولیت 0.1 M HNO_3

(ج) با محلول کاتولیت 1 M HNO_3

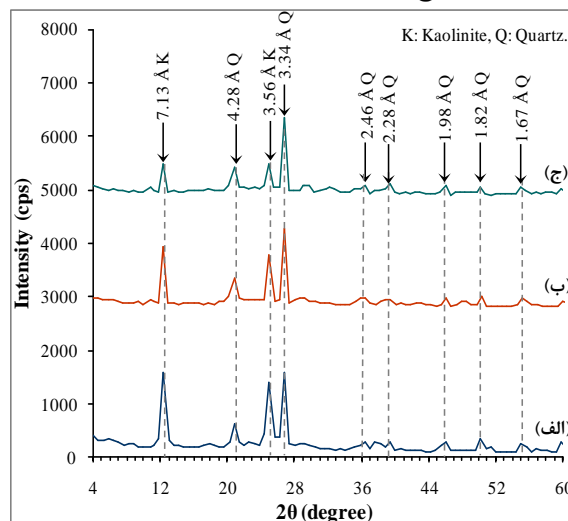


Fig. 8. XRD patterns of Pb-contaminated kaolinite; (a) with distilled water, (b) with 0.1 M HNO_3 catholyte solution, (c) with 1 M HNO_3 catholyte solution.

شکل ۹ (الف) تصاویر میکروسکوپ الکترونی کائولینیت آلوده به سرب

(الف) با محلول کاتولیت آب مقطر، (ب) با محلول کاتولیت 1 M HNO_3

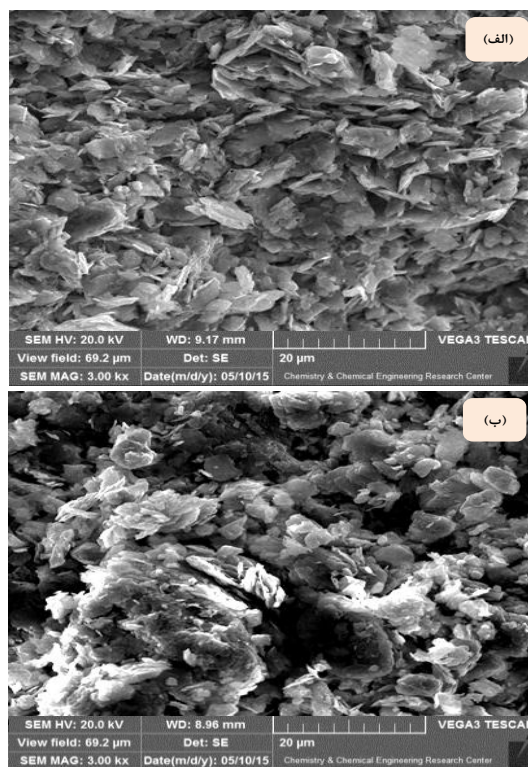


Fig. 9. SEM micrographs of Pb-contaminated kaolinite; (a) with distilled water, (b) with 1 M HNO_3 catholyte solution.

تشکیل ساختار مجتمع و کاهش فعالیت سطوح رسی است. نتایج سایر پژوهشگران [۲۰، ۲۲ و ۴۳] نیز تاثیر افزایش غلظت آلاینده بر مشخصات ریزساختاری و تشکیل آرایش مجتمع را تایید می‌کند. به شکلی که در این شرایط به دلیل تماس کمتر آلاینده با ذرات خاک و همچنین امکان افزایش مسیرهای در دسترس برای عبور جریان آلودگی از درون توده خاک، بازده پاکسازی به مراتب بیشتر خواهد بود. اگرچه نتایج شکل ۱۰ نشان می‌دهد در این نمونه‌ها نیز با گذشت زمان و کاهش تدریجی غلظت فلز سنگین، بازده استخراج تقریباً مشابه نمونه‌های حاوی غلظت کم آلودگی می‌شود. علت این رفتار را می‌توان ناشی از شکل‌گیری آرایش جدید ذرات و به عبارتی پراکندگی مجدد ساختار با توجه به کاهش غلظت مایع منفذی مجاور خاک ارزیابی کرد.

شکل (۱۰) تاثیر غلظت اولیه آلاینده بر بازده میزان استخراج آلودگی از

خاک حاوی فلز سنگین روی به روش الکتروکینتیک

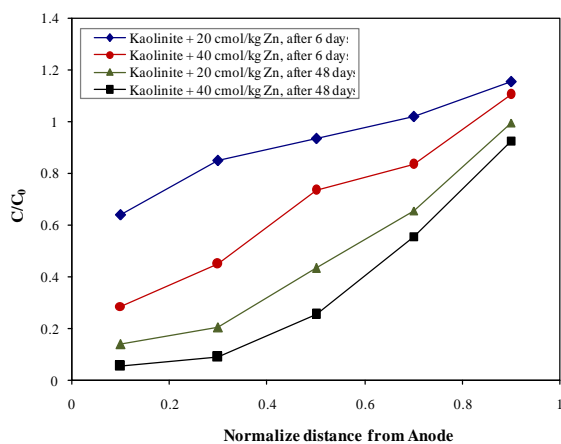


Fig. 10. Effect of initial Zn concentration on the efficiency of soil electrokinetic remediation.

از طرفی، با در نظر گرفتن نتایج شکل‌های ۲ و ۱۰ می‌توان گفت فرآینده اصلاح الکتروکینتیک خاک‌های آلوده به ترکیبات فلزات سنگین پس از گذشت مدت زمانی معین (تابعی از نوع و غلظت آلاینده) به حداقل ممکن رسیده و انجام آزمایش در زمان‌های بیشتر از آن فقط باعث اتلاف انرژی خواهد شد. بر این اساس و با توجه به نتایج ارائه شده در شکل ۶، در صورت نیاز به پاکسازی بیشتر خاک،

شیمیایی (شکل ۷) و ریزساختاری (شکل‌های ۸ و ۹) علت تغییر بازده استخراج بر حسب مشخصات محلول کاتولیت، کاملاً تحلیل شد.

در ادامه این پژوهش علاوه بر بررسی اثر نوع آلاینده، تاثیر تغییر غلظت آلودگی نیز بر فرآیند اصلاح الکتروکینتیک مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج ارائه شده در شکل ۱۰ نشان می‌دهد در زمان‌های محدود آزمایش، بازده استخراج آلودگی با افزایش غلظت آلودگی بیشتر شده اگرچه با گذشت زمان، تقریباً روند نتایج بدست آمده یکسان است. در واقع با استناد به نتایج مطالعات موجود [۲۷، ۳۰ و ۳۶]، علت افزایش اولیه میزان استخراج در نمونه‌های با غلظت بیشتر آلاینده را می‌توان ناشی از حضور زیادتر ترکیب آزاد فلز سنگین در آنها ارزیابی کرد. در این شرایط فلز سنگین به راحتی تحت اثر میدان الکتریکی مهاجرت کرده و در نتیجه فرآیند پاکسازی خاک به سرعت رخ می‌دهد. این رفتار با نتایج شکل ۴ هماهنگی کامل داشته به شکلی که در این شکل مشاهده می‌شود در غلظت‌های بیش از ۲۰ سانتی‌مول بر کیلوگرم، بخش زیادی از آلودگی در خاک به صورت جذب نشده باقی مانده و در نتیجه با اعمال جریان الکتریسیته به راحتی از درون توده خاک حرکت و به سمت قطب کاتد مهاجرت می‌کنند. به عبارت دیگر در غلظت‌های کم، قسمت عمده آلودگی به وسیله نیروهای الکترواستاتیکی به سطوح رسی متصل و برای استخراج آنها انرژی بیشتری لازم است. به طوری که با گذشت زمان و استخراج اولیه ترکیب آزاد فلز سنگین، این سازوکار در نمونه‌های حاوی غلظت زیاد آلاینده نیز حاکم شده و لذا فرآیند پاکسازی به کندی و شبیه نمونه‌های حاوی غلظت کم آلودگی انجام می‌شود.

بر اساس نتایج آنالیزهای XRD در شکل ۱۱، علت افزایش بازده اصلاح الکتروکینتیک در نمونه‌های با غلظت زیاد آلودگی را به تفاوت ریزساختار خاک در اثر تغییر غلظت آلاینده نیز می‌توان نسبت داد. زیرا، نتایج شکل ۱۱ نشان می‌دهد در شرایط یکسان کانی ساخت و فقط با افزایش غلظت فلز سنگین، مقدار پیک اصلی کائولینیت ($d_{001}=7.13$ Å) کاهش یافته که بر اساس تئوری لایه دوگانه، علت آن

ذرات در کنار یکدیگر نقش حائز اهمیتی در فرآیند پالایش خاک‌های ریزدانه به روش الکتروکینتیک دارد. تشکیل ساختار مجتمع ضمن کاهش نگهداشت آلاینده به وسیله‌ی سطوح رسی، باعث افزایش مسیرهای در دسترس جریان و بیشتر شدن هدایت الکترواسمزی شده که در نهایت سبب تشدید بازده استخراج آلودگی خواهد شد.

- کارایی روش الکتروکینتیک وابسته به زمان انجام آزمایش است. نتایج مطالعه حاضر نشان داد رفع آلودگی به ویژه در قطعات نزدیک به آند ابتدا با گذشت زمان، به شدت (حدود ۲ برابر) بهبود یافته اگرچه افزایش زمان خصوصاً در نمونه‌های با غلظت زیاد فلز روی تأثیر محدودی (کمتر از ۱۰٪) بر میزان پالایش خاک دارد. این یافته بیانگر وجود یک زمان بهینه برای اصلاح الکتروکینتیک متناسب با نوع و غلظت آلاینده بوده به طوری که انجام آزمایش در زمان‌های بیشتر از آن عملاً باعث اتلاف انرژی خواهد شد.

- مشاهده شد کاهش pH سیستم خاک-الکترولیت، از طریق افزایش تحرک‌پذیری فلز سنگین و تغییر ریزساختار خاک، قابلیت مهاجرت آلودگی از محیط را افزایش می‌دهد. بر اساس نتایج به دست آمده، تقویت جبهه اسیدی محیط پیرامون کاتد با توسعه فرآیند الکترولیز و کمک به افزایش غلظت یون H^+ درون توده خاک، روش موثری برای شدت‌بخشی راندمان اصلاح الکتروکینتیک (استخراج بیشتر آلودگی در زمان کمتر) خاک‌های ریزدانه حاوی فلزات سنگین می‌باشد. به شکلی که در حضور محلول کاتولیت یک مولار اسید نیتریک نسبت به آب مقطر، بازده استخراج نزدیک به ۴۰٪ افزایش نشان می‌دهد.

References

۱. Rosestolato, D., Bagatin, R., and Ferro, S.; "Electrokinetic remediation of soils polluted by heavy metals (mercury in particular)"; *Chemical Engineering Journal*; 264, 2015, 16-23.
۲. Goodarzi, A.R., and Salimi, M.; "Stabilization treatment of a dispersive clayey soil using granulated blast furnace slag and basic oxygen furnace slag"; *Applied Clay Science*; 108, 2015, 61-69.
۳. دوستی، م.ر.، بادکوبی، ا.، گنجی دوست، ح.، شریعتمداری، ن. "تأثیر فعالیت میکروبی در افزایش راندمان حذف سرب و مواد نفتی

استفاده از محلول کاتولیت اسیدی با غلظت مناسب، روشی موثر برای افزایش هدایت الکترواسمزی و بهبود راندمان استخراج آلودگی از خاک حاوی ترکیبات فلز سنگین است.

شکل (۱۱) تأثیر مشخصات سیال منفذی بر خصوصیات ریزساختاری خاک رس کائولینیت

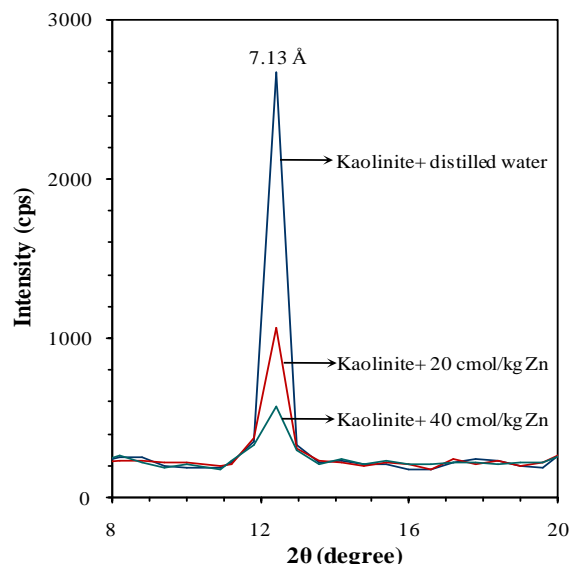


Fig. 11. Effect of pore fluid characteristics on the microstructural performance of kaolinite.

۴- نتیجه‌گیری

- مجموع نتایج آزمایش‌های بزرگ‌ساختاری و ریزساختاری این پژوهش موید آنست که پاسخ خاک آلوده حاوی فلز سنگین به اصلاح الکتروکینتیک تابعی از مشخصات آلودگی بوده و با کاهش اندرکنش خاک و آلاینده، میزان پالایش افزایش می‌یابد. به طوری که در شرایط یکسان آزمایش به ویژه در زمان‌های کم، بازده استخراج از نمونه حاوی سرب به دلیل تمایل بیشتر این فلز به جذب سطحی و تشکیل رسوب، تقریباً ۷۰ درصد نمونه آلوده به روی اندازه‌گیری شد. علاوه بر نوع آلاینده، مشخص شد افزایش غلظت اولیه آلودگی از طریق یک سری واکنش‌های فیزیکی-شیمیایی از جمله تغییر ریزساختار خاک، باعث بهبود (افزایش حدود ۳۰ درصدی) قابلیت پاکسازی به ویژه در زمان‌های اولیه انجام آزمایش می‌شود.

- طیف‌های اشعه ایکس و تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان می‌دهد ویژگی‌های ریزساختاری و چگونگی آرایش

assessment of the effectiveness and impact of electrokinetic remediation for pyrene-contaminated soil"; *Journal of Environmental Sciences*; 26(11), 2014, 2290-2297.

۱۴. شریعتمداری، ن.، فلامکی، ا. "بررسی تاثیر جنس خاک در حذف هیدروکربن‌ها از خاک‌های رسی آلوده با استفاده از الکتروکینتیک". نشریه بین‌المللی علوم مهندسی، شماره ۴، جلد ۱۷، پاییز ۱۳۸۵، ۵۵-۶۵.

۱۵. خدادادی، ا.، گنجی دوست، ح.، بنی مصطفی عرب، ا. "حذف سیانید از رسوب های سد باطله به وسیله فناوری الکتروکینتیک". *مجله عمران مدرس*، دوره دهم، شماره ۴، زمستان ۱۳۸۹، ۴۷-۵۵.

۱۶. تابع بردبار، ع.، رئیسی استبرق، ع.، غازیانی، ف. "استفاده از روش الکتروکینتیک در پاکسازی یک خاک رسی آلوده به MTBE". نشریه مهندسی عمران و محیط زیست، جلد ۴۵، شماره ۲، تابستان ۱۳۹۴، ۲۵-۳۳.

۱۷. تقی‌زاده، م.، یوسفی کبریا، د.، تقی‌پور، و. "بررسی تاثیر فرآیند الکتروکینتیک همراه با شوینده بر روی ترکیبات هیدروکربن کلردار در خاک". نشریه پژوهش نفت، دوره ۲۵، شماره ۸۱، تابستان ۱۳۹۴، ۱۵۸-۱۶۸.

18. Guedes, P., Mateus, E. P., Couto, N., Rodríguez, Y., and Ribeiro, A.B.; "Electrokinetic remediation of six emerging organic contaminants from soil"; *Chemosphere*; 117, 2014, 124-131

19. Annamalai, S., Santhanam, M., Sundaram, M., and Curras, M.P.; "Electrokinetic remediation of inorganic and organic pollutants in textile effluent contaminated agricultural soil"; *Chemosphere*; 117, 2014, 673-678.

20. Ouhadi, V. R., Yong, R. N., Shariatmadari, N., Saeidijam, S., Goodarzi, A. R., and Zanjani, M.; "Impact of carbonate on the efficiency of heavy metal removal from kaolin soil by the electrokinetic soil remediation method"; *Journal of hazardous materials*; 173(1), 2010, 87-94.

21. Chung, H.I., and Kang, B.H.; "Lead removal from contaminated marine clay by electrokinetic soil decontamination"; *Engineering Geology*; 53(2), 1999, 139-150.

22. Cang, L., Fan, G. P., Zhou, D. M., and Wang, Q. Y.; "Enhanced-electrokinetic remediation of copper-pyrene co-contaminated soil with different oxidants and pH control"; *Chemosphere*; 90(8), 2013, 2326-2331.

23. Zhou, D.M., Deng, C.F., Cang, L., and Alshwabkeh, A.N.; "Electrokinetic remediation of a Cu-Zn contaminated red soil by controlling the voltage

از خاک‌های آلوده به‌وسیله فرآیند الکتروکینتیک". *مجله عمران مدرس*، دوره پنجم، شماره ۲۳، بهار ۱۳۸۵، ۵۳-۶۵.

۴. پام، م.، اسدالله فردی، غ.ر.، خدادادی، ا. "حل عددی فرآیند اصلاح الکتروکینتیک برای خاک‌های آلوده به جیوه". *مجله عمران مدرس*، دوره چهاردهم، شماره ۴، زمستان ۱۳۹۳، ۱۴۹-۱۵۸.

۵. بهاروندی، ف.، چرم، م.، غفوری، ح.ر. "حذف فلز سنگین سرب از یک خاک رسی آلوده توسط پدیده الکتروکینتیک". همایش ملی توسعه پایدار کشاورزی و محیط زیست سالم. اسفند ۱۳۹۱.

۶. شریعتمداری، ن.، سعیدی جم، س.، اوحدی، و.ر. "مطالعه تاثیر کربنات بر بازده روش الکتروکینتیک در رفع آلودگی فلز سنگین روی از خاکهای رسی در مقیاس کارگاهی". *مجله عمران مدرس*، دوره هفتم، شماره ۱۱، پاییز ۱۳۸۷، ۴۵-۵۹.

7. Boulakradeche, M.O., Akretche, D.E., Cameselle, C., and Hamidi, N.; "Enhanced electrokinetic remediation of hydrophobic organics contaminated soils by the combination of non-ionic and ionic surfactants"; *Electrochimica Acta*; 174, 2015. 1057-1066.

8. Li, D., Tan, X. Y., Wu, X. D., Pan, C., and Xu, P.; "Effects of electrolyte characteristics on soil conductivity and current in electrokinetic remediation of lead-contaminated soil"; *Separation and Purification Technology*; 135, 2014, 14-21.

۹. میرزایی، س.، سعیدی، م.، شریعتمداری، ن.، فخرایی، ح. "تاثیر کنترل شرایط pH بر بهبود فرآیند الکتروکینتیک در حضور دیواره نانواهن، جهت حذف کروم (VI) از خاک رس آلوده". *مجله علوم و تکنولوژی محیط زیست*، دوره هفدهم، شماره ۱، بهار ۱۳۹۴، ۲۱-۳۵.

10. Zhu, Z., Gao, C., Wu, Y., Sun, L., Huang, X., Ran, W., and Shen, Q.; "Removal of heavy metals from aqueous solution by lipopeptides and lipopeptides modified Na-montmorillonite"; *Bioresource technology*, 147, 2013, 378-386.

11. El-Eswed, B.I., Yousef, R.I., Alshaaer, M., Hamadneh, I., Al-Gharabli, S.I., Khalili, F.; "Stabilization/solidification of heavy metals in kaolin/zeolite based geopolymers"; *Int. J of Mineral Processing*; 137, 2015, 34-42.

12. Malamis, S., Katsou, E.; "A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms"; *Journal of Hazardous Materials*; 252-253, 2013, 428-461.

13. Xu, S., Guo, S., Wu, B., Li, F., and Li, T.; "An

34. Voglar, G.E., and Lestan, D.; "Equilibrium leaching of toxic elements from cement stabilized soil"; *Journal of Hazardous Materials*; 246-247, 2013, 18-25.
35. Du, Y.J., Wei, M.L., Reddy, K.R., Jin, F., Wu, H.L., and 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.
36. Reddy, K.R., and Chinthamreddy, S.; "Sequentially enhanced electrokinetic remediation of heavy metals in low buffering clayey soils"; *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*; 129 (3), 2003, 263-277.
37. Kim, D.H., Ryu, B.G., Park, S.W., Seo, C.I., and Baek, K.; "Electrokinetic remediation of Zn and Ni-contaminated soil"; *Journal of hazardous materials*; 165(1), 2009, 501-505.
38. Reddy, K.R., and Chinthamreddy, S.; "Electrokinetic remediation of heavy metal-contaminated soils under reducing environments"; *Waste Management*; 19(4), 1999, 269-282.
39. Ren, L., Lu, He, L., and Zhang, Y.; "Enhanced electrokinetic technologies with oxidization-reduction for organically-contaminated soil remediation"; *Chemical Engineering Journal*; 247, 2014, 111-124.
40. Ouhadi, V.R., Yong, R.N., Sedighi, M.; "Desorption response and degradation of buffering capability of bentonite, subjected to heavy metal contaminants"; *Engineering Geology*; 85, 2006, 102-110.
41. Fernández-Nava, Y., Ulmanu, M., Anger, I., and Marañón, E., Castrillón, L.; "Use of granular bentonite in the removal of Mercury, Cadmium and Lead from aqueous solutions"; *Water Air Soil Pollut*; 215, 2011, 239-249.
42. Yong, R.N., Ouhadi, V.R., and Goodarzi, A.R.; "Effect of Cu²⁺ Ions and Buffering capacity on Smectite Microstructure and Performance"; *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering ASCE*; 135, 2009, 1981-1985.
43. Li, J.S., Xue, Q., Wang, P., Li, Z.; "Effect of lead on the mechanical behavior and microstructure development of a Chinese clay"; *Applied Clay Science*; 105-106, 2015, 192-199.
- and conditioning catholyte pH"; *Chemosphere*; 61(4), 2005, 519-527.
24. Kim, B. K., Park, G. Y., Jeon, E. K., Jung, J. M., Jung, H. B., Ko, S. H., and Baek, K.; "Field application of in situ electrokinetic remediation for As-, Cu-, and Pb-contaminated paddy soil"; *Water, Air, & Soil Pollution*; 224(12), 2013, 1-10.
25. Ottosen, L.M., Pedersen, A.J., Ribeiro, A.B., and Hansen, H.K.; "Case study on the strategy and application of enhancement solutions to improve remediation of soils contaminated with Cu, Pb and Zn by means of electro dialysis"; *Engineering Geology*; 77(3), 2005, 317-329.
26. Almeida, J., Peng, C.S., and Abou-Shady, A.; "Simultaneous removal of cadmium from kaolin and catholyte during soil electrokinetic remediation"; *Desalination*; 300, 2012, 1-11.
27. Suzuki, T., Moribe, M., Okabe, Y., and Niinae, M.; "A mechanistic study of arsenate removal from artificially contaminated clay soils by electrokinetic remediation"; *Journal of hazardous materials*; 254, 2013, 310-317.
28. ASTM. "Annual Book of ASTM Standard. American Society for Testing and Materials"; Philadelphia, 2006, 4.08.
29. EPA, "Process design manual: land application of municipal sludge, Municipal Environ"; Res. Lab. EPA-625/1-83-016, 1983.
30. Yang, J. S., Kwon, M. J., Choi, J., Baek, K., and O'Loughlin, E. J.; "The transport behavior of As, Cu, Pb, and Zn during electrokinetic remediation of a contaminated soil using electrolyte conditioning"; *Chemosphere*; 117, 2014, 79-86.
31. Du, Y.J., Wei, M.L., Reddy, K.R., and Jin, F.; "Compressibility of cement-stabilized zinc-contaminated high plasticity clay"; *Natural hazards*; 73, 2014, 671-683.
32. Zhang, T., Zou, H., Ji, M., Li, X., Li, L., and Tang, T.; "Enhanced electrokinetic remediation of lead-contaminated soil by complexing agents and approaching anodes"; *Environmental Science and Pollution Research*; 21, 2014, 3126-3133.
33. Zhou, D.M., Deng, C.F., and Cang, L.; "Electrokinetic remediation of a Cu contaminated red soil by conditioning catholyte pH with different enhancing chemical reagents"; *Chemosphere*; 56(3), 2004, 265-273.

The effect of time and pore fluid characteristics on electrokinetic performance in removing heavy metals from soil

A.R. Goodarzi^{1*}, M. Mirmomen²

1. Associate Prof., Faculty of Engineering, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran

2. M.Sc. of Civil Engineering, Faculty of Eng., Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran

amir_r_goodarzi@yahoo.co.uk

Abstract:

The electrokinetic (EK) approach is one of the popular choices for the extraction of inorganic contaminants (e.g. heavy metals) from a soil matrix. On the other hand, many factors can affect the performance of EK contaminant remediation. Therefore, in the present study a series of macro and micro level tests including electrokinetic experiments, pH and electrical conductivity (EC), adsorption and desorption, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) analyses were performed to investigate the effects of time and pore fluid characteristics on the efficiency of EK remediation. For this purpose, the kaolinite clay was separately infected with different solutions containing zinc nitrate and lead nitrate in concentrations of 20 and 40 cmol/kg and then electrokinetic experiments on a laboratory scale were conducted at 2 V/cm voltage gradient in time periods of 3, 6, 12, 24 and 48 days. Nitric acid was also used as a catholyte solution to enhance the soil remediation process. The results obtained show that the soil response to the EK remediation is a function of the contaminant characteristics, the pH of soil-electrolyte system and the time of testing. In EK contaminant remediation from a soil matrix, it is significant to pay particular attention to the effect of the concentration and type of contaminant on the applicability and efficiency of this method. The results reveal that under the same conditions, especially in the low times, extraction efficiency from samples containing lead was measured approximately 70 percent of the samples containing zinc. This is because the lead tends to more adsorb on the clay surface and has a greater tendency to form precipitate. In addition to the type of contaminants, it was found that the increase in concentration of contaminants in the soil through a series of physical-chemical reactions accelerates clean up capabilities, particularly in the initial time period of the EK experiments. Catholyte conditioning with acidic solution enhanced the removal of heavy metals, which is mainly due to microstructural changes and an increase in the mobility of pollutants. In fact, based on the X-ray diffraction and scanning electron microscope analyses, the microstructural characteristics and the arrangement of the clay particles have an important role in the process of electrokinetic soil remediation. The formation of flocculated structure decreases the retention capacity of the clay particles and also increases the flow path, which enhance the efficiency of pollutant extraction. It was found that the soil remediation, especially in the parts close to the anode, greatly enhanced with increase the time of EK test; however, the further increase in time had a limited impact on results, especially in the samples containing high concentrations of zinc. This indicates that there is an optimum time in the process of cleaning up heavy metals from the soil by EK method, which depends on the type and concentration of contaminant. Moreover, it was seen that the extent of contaminant removal from anode side towards the cathode side is considerable when catholyte conditioning with acidic solution is used. In other words, reducing the pH of soil-electrolyte system has a significant impact in increasing the efficiency of pollutant extraction.

Keywords: Electrokinetic, Heavy metals, Pore fluid characteristics, Time, Microstructure.