

## تأثیر کربنات‌زدائی بر راندمان رفع آلاینده سرب از کائولینیت کربنات‌دار در الکتروسینتیک با نگرش ویژه بر آزمایش پراش پرتو ایکس

وحیدرضا اوحدی\*<sup>۱</sup> و امیدرضا بهادری‌نژاد<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> گروه عمران، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا و عضو هیئت علمی وابسته دانشکده عمران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران  
<sup>۲</sup> کارشناس ارشد دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان

(دریافت: ۹۵/۹/۲، پذیرش: ۹۶/۶/۱۷، نشر آنلاین: ۹۶/۶/۱۷)

### چکیده

روش الکتروسینتیک یکی از روش‌های رفع آلودگی از خاک‌های آلوده به فلز سنگین است. از سوی دیگر، حضور کربنات در خاک‌ها موجب کاهش راندمان روش الکتروسینتیک می‌شود. هدف این پژوهش، مطالعه تأثیر میزان کربنات و کربنات‌زدائی بر افزایش راندمان رفع آلاینده فلز سنگین سرب از کائولینیت کربنات‌دار در فرایند الکتروسینتیک می‌باشد. در این راستا نمونه رسی کائولینیت حاوی ۰.۴٪ کربنات طبیعی انتخاب و تحت فرایند کربنات‌زدائی قرار گرفته است. سپس به منظور مطالعه نگهداشت آلاینده سرب در نمونه‌های کائولینیت حاوی درصد‌های مختلف کربنات، آزمایش جذب بر روی نمونه‌های کائولینیت حاوی ۰.۴٪، ۰.۲٪ و ۰٪ کربنات که با غلظت‌های مختلف آلاینده سرب آلوده شدند، انجام گرفت. همچنین نمونه‌های کائولینیت فوق با غلظت ۱۰ cmol/kg-soil آلاینده سرب تحت فرایند رفع آلودگی به روش الکتروسینتیک قرار گرفتند. به منظور بررسی صحت نتایج رفع آلودگی و بررسی تغییرات ریزساختاری، در کلیه مراحل، آزمایش جذب اتمی (AAS) و پراش پرتو ایکس (XRD) بر روی نمونه‌های مورد آزمایش شده انجام گرفت. بر اساس نتایج پژوهش حاضر، کاهش ۰.۴٪ کربنات منجر به تجمع آلاینده در قطعه نزدیک به کاتد (قطعه پنجم) و افزایش ۱۶۲ درصدی بازده فرایند الکتروسینتیک شده و به لحاظ ریزساختاری نیز کاهش ۳۲ درصدی در شدت قله نظیر کائولینیت مشاهده شده است. همچنین نتایج تحقیق حاضر نشان می‌دهد که سه عامل شامل مهاجرت آلاینده فلز سنگین به سمت قطب منفی (کاتد)، تغییرات pH و درصد رطوبت از عوامل اصلی در تعیین راندمان حذف آلاینده فلز سنگین از نمونه کائولینیت مورد مطالعه می‌باشند.

**کلیدواژه‌ها:** الکترواسمزی، راندمان الکتروسینتیک، کائولینیت، فاصله اصلی، XRD.

### ۱- مقدمه

(۲۰۱۴). روش‌های گوناگونی از جمله روش‌های درجا و غیردرجا برای اصلاح و پاک‌سازی خاک‌های آلوده مورد استفاده قرار گرفته است (Virkutyte, ۲۰۰۲). در میان روش‌های مختلف رفع آلودگی، روش الکتروسینتیک<sup>۱</sup> به عنوان روشی موفق و کارآمد در رفع انواع آلودگی‌ها از خاک‌های مختلف از جمله خاک‌های رسی می‌باشد (Rosestolato و همکاران، ۲۰۱۵). در مهندسی ژئوتکنیک، الکتروسینتیک به مفهوم اعمال یک جریان الکتریکی مستقیم (DC) با شدت کم، یا یک اختلاف پتانسیل با شدت کم به یک جفت الکتروود مثبت و منفی مستقر در خاک گفته می‌شود (Fu و همکاران، ۲۰۱۷). توأم‌شدن گرادیان‌های هیدرولیکی، شیمیایی و الکتریکی باعث به‌وجود آمدن انواع مختلف پدیده‌های الکتروسینتیک در خاک می‌شود (Acar, ۱۹۹۲). در فرایند عملکرد پدیده الکتروسینتیک براساس نوع ذره‌ای که در میدان

رشد روزافزون جمعیت و همچنین تولید هرساله میلیون‌ها تن زباله سمی و خطرناک در سراسر جهان از مراکز صنعتی، منجر به تولید شیرابه‌هایی می‌شود که با نفوذ به خاک‌ها و آب‌های زیرزمینی تأثیر مستقیمی بر روی زندگی انسان‌ها می‌گذارد. از جمله این آلاینده‌ها می‌توان به مواد رادیواکتیو، فلزات سنگین، آلاینده‌های آلی و پسماندهای شهری و صنعتی اشاره نمود (Gupta و Krishna, ۲۰۰۸). خاک‌های آلوده به فلزات سنگین یکی از مشکلات متداول در پروژه‌های ژئوتکنیک و ژئوتکنیک زیست‌محیطی در سراسر جهان می‌باشند. از میان فلزات سنگین، سرب و مس از سوی محققین به عنوان خطرناک‌ترین و شایع‌ترین آلاینده‌های محیط‌زیستی گزارش شده‌اند (Li و همکاران، ۲۰۱۵ و Amiri و Ouhadi, ۲۰۱۱ و

حاوی آلاینده کائولینیت کربنات‌دار و کربنات‌زدائی شده، می‌باشد.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مشخصات فیزیکی و شیمیایی مصالح

در این تحقیق از نمونه رسی کائولینیت سوپرنوز تبریز (کائولینیت Z) با ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)<sup>۷</sup> و فعالیت کم استفاده شده است. مرور تحقیقات گذشته نشان می‌دهد که استفاده از نمونه‌های کائولینیت در مطالعات حذف آلودگی الکتروسینتیک، امکان جداسازی سریع آلاینده‌ها از کانی کائولینیت را فراهم می‌کند. این موضوع بیشتر ناشی از قابلیت کم کائولینیت در نگهداری و جذب آلاینده‌های فلزی است. برخی مشخصات فیزیکی و زیست‌محیطی شامل، دانه‌بندی، حدود اتربرگ<sup>۸</sup>، درصد مواد آلی، درصد کربنات، pH، CEC، چگالی، سطح مخصوص و درصد رطوبت نمونه مورد آزمایش در جداول (۱) و (۲) ارائه شده است. بر اساس نتایج پراش پرتو ایکس (XRD) ارائه، کانی‌های موجود در نمونه مورد بررسی شامل کائولینیت، کوارتز و کلسیت بوده که سهم کلسیت و کوارتز کمتر از ۱۰٪ است. مشخصات فیزیکی نمونه‌های خاک شامل دانه‌بندی، حدود اتربرگ، درصد مواد آلی و درصد رطوبت بر اساس استاندارد ASTM تعیین شده است (ASTM، ۲۰۰۲). کلیه آزمایش‌های شیمیایی انجام شده بر خاک کائولینیت، بر بخش عبوری از الک نمره ۲۰۰ این خاک انجام شده است. آزمایش‌های فوق بر اساس دستورالعمل انجام آزمایش‌های ژئوتکنیک زیست‌محیطی دانشگاه مک‌گیل کانادا صورت گرفته است. ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) با استفاده از روش جانشین باریم کلرید تعیین شد (Hendershot و Docquette، ۱۹۸۶)، اندازه‌گیری مقادیر سطح مخصوص (SSA) نمونه‌های خاک با استفاده از روش اتیلن گلیکول مونواتیل اتر<sup>۹</sup> بر اساس مرجع (Elthantany و Arnold، ۱۹۷۳) تعیین شد. درصد کربنات خاک با استفاده از روش تیتراسیون (Hesse، ۱۹۷۱) اندازه‌گیری شد. برای تعیین غلظت آلودگی‌های یونی محلول در آب حفره‌ای نمونه‌های خاک، از دستگاه جذب اتمی (AAS)<sup>۱۰</sup> مدل GBC Plus-932 ساخت کشور استرالیا استفاده شد. تهیه و تحلیل نمونه‌های پراش پرتو ایکس با استفاده از روش پیشنهادی در مطالعات ارائه شده محققین قبلی انجام شد (Ouhadi و همکاران، ۲۰۱۴). پراش پرتو ایکس با تحلیل در محدوده 2θ، ۱۰ تا ۶۰ درجه به‌دست آمد. دستگاه Bruker (Siemens) D8 Advance ساخت آلمان با پرتو Cu-Kα برای انجام پرتو ایکس استفاده شد.

الکتریکی حاصل از جریان حرکت می‌کند به مفاهیم الکتروفورز<sup>۲</sup>، انتقال الکترونی<sup>۳</sup> و الکترواسمزی<sup>۴</sup> که از الکتروسینتیک مشتق شده است می‌توان اشاره نمود (Pei و همکاران، ۲۰۱۶).

الکتروفورز (حرکت ذرات متحرک فاز جامد خاک بر اثر میدان الکتریکی)، انتقال الکترونی (حرکت یون‌ها بر اثر جریان الکتریکی)، و الکترواسمزی (حرکت مولکول‌های آب بر اثر میدان الکتریکی) از جنبه‌های اصلی الکتروسینتیک می‌باشند. پدیده‌های انتقال جرم در الکتروسینتیک، انتقال الکترونی و جریان الکترواسمزی می‌باشند (Lynch و همکاران، ۲۰۰۷). بسیاری از کاربردهای ژئوتکنیکی روش الکتروسینتیک بر الکترواسمزی تکیه دارد (Cundy و همکاران، ۲۰۰۵). در تحقیقات اخیر از این روش به‌منظور مهاجرت کلرید در مصالح با پایه سیمانی استفاده شده است (Voinitchi و همکاران، ۲۰۰۸).

عوامل مختلفی بر میزان بازده روش الکتروسینتیک در حذف انواع آلودگی‌ها تأثیر می‌گذارد که یکی از مهم‌ترین آن‌ها، اجزاء سازنده خاک است. میزان توانایی خاک‌های رسی برای جلوگیری از حرکت آلودگی و افزایش میرایی آلودگی عمدتاً تابعی از اجزاء سازنده خاک است (Antoniadis و همکاران، ۲۰۱۷). کربنات‌ها یکی از اجزاء اصلی خاک‌های رسی در مناطق خشک و نیمه‌خشک جهان و از جمله ایران، هستند. کربنات‌ها در مقایسه با سایر مکانیسم‌ها مانند فاز تبادلی، مواد آلی و مواد آرمف<sup>۵</sup>، بیشترین نقش را در نگهداشت فلزات سنگین ایفاء می‌کنند (Yong و همکاران، ۱۹۹۰). کربنات‌ها از طریق افزایش ظرفیت بافرینگ<sup>۶</sup> در افزایش قابلیت نگهداری آلاینده در خاک نقش قابل‌توجهی دارند. وجود کربنات در خاک‌های رسی سبب می‌شود که در فرایند اندرکنش خاک و آلودگی به علت نقش نگهداری آلاینده توسط کربنات، آلاینده اندرکنش کمتری با پولک‌های رسی داشته و در نتیجه تغییر کمتری در ساختار خاک رسی صورت گیرد (Ouhadi و Yong، ۱۹۹۷). به‌منظور مقایسه تأثیر کربنات بر بازده روش الکتروسینتیک، انتخاب روشی مناسب برای کربنات‌زدائی از خاک با حفظ ساختار اولیه خاک، ضروری است. باوجود تحقیقاتی که در زمینه رفع آلودگی با الکتروسینتیک صورت گرفته است به موضوع تأثیر میزان کربنات‌زدائی بر رفع آلاینده فلز سنگین از کائولینیت کربنات‌دار در فرایند الکتروسینتیک توجه کمتری شده است. هدف پژوهش حاضر، مطالعه و تجزیه و تحلیل کمی تأثیر میزان کربنات‌زدائی بر راندمان رفع آلودگی فلز سنگین از کائولینیت کربنات‌دار در فرایند الکتروسینتیک با تأکید بر ریزساختار خاک در نمونه‌های

7. Cation Exchange Capacity

8. Atterberg Limits

9. EGME

10. Atomic Adsorption Spectrometer

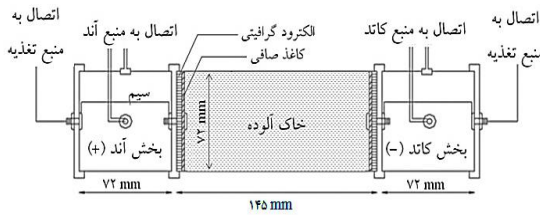
2. Electrophoresis

3. Electromigration

4. Electro-Osmosis

5. Amorphous Material

6. Buffering Capacity



شکل ۲- جزئیات سلول آزمایشگاهی الکتروسینتیک  
(Ouhadi و همکاران، ۲۰۱۰)

در آزمایش‌های الکتروسینتیک، نمونه کاتولینیت خشک شده در هوا و عبوری از الک نمبره ۱۰ به نسبت ۱:۱۰ با آلاینده فلز سنگین مخلوط شد و برای به تعادل رسیدن این سوسپانسیون‌ها به منظور انجام کامل تبادل کاتیونی، نمونه‌ها به مدت یک هفته، روزانه دو ساعت بر روی لرزاننده الکتریکی قرار داده شدند. آزمایش‌ها بر نمونه‌های کاتولینیت حاوی ۴٪ کربنات طبیعی و کربنات زدائی شده انجام شد. به منظور تهیه کاتولینیت کربنات زدائی شده در درصدهای مختلف، از روش کربنات زدائی Hesse (۱۹۷۱) استفاده شد.

همچنین از نیترات سرب  $Pb(NO_3)_2$  به منظور تهیه یون فلزی آلودگی استفاده شد. غلظت آلودگی فلز سرب برای نمونه‌ها،  $10 \text{ cmol/kg-soil}$  انتخاب شد. این مقدار غلظت در حدود ظرفیت تبادل کاتیونی کاتولینیت است. بعد از حصول تعادل، نمونه‌ها در گرم‌خانه (آون) با دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۹۶ ساعت قرار داده شدند. پس از اطمینان از خشک شدن خاک، مقدار ۲۷ درصد آب مقطر به عنوان رطوبت اولیه به نمونه خاک حاوی آلاینده فلز سنگین اضافه شد. خمیر حاصل در یک ظرف سربرسته به مدت ۲۴ ساعت برای حصول تعادل، نگهداری شد. پس از این مرحله، برای به دست آوردن نمونه همگن، ملات فوق از الک نمبره ۱۰ با ورز دادن عبور داده شد و سپس در ۵ لایه یکسان و با دانسیته ثابت  $1/7 \text{ g/cm}^3$  با چکش طراحی شده، در سلول متراکم شد. مقداری از خاک برای تعیین درصد رطوبت، pH و غلظت اولیه آلودگی، جداگانه تحت آزمایش قرار گرفت. نمونه‌ها در یک دوره ۲۴۰ ساعت تحت انجام آزمایش الکتروسینتیک قرار گرفتند. پس از اتمام آزمایش الکتروسینتیک، نمونه خاک از سلول خارج و به ۵ مقطع عرضی تقسیم و برای اندازه‌گیری درصد رطوبت نهایی در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد در آون به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شدند. ترتیب شماره‌گذاری قطعات از سمت آند به کاتد بوده است. سپس نمونه‌های خشک شده برای تعیین غلظت آلودگی و بررسی ریزساختاری نمونه کاتولینیت رفع آلودگی شده، پودر شدند. نمونه‌های پودر شده در نسبت ۱:۱۰ با آب مقطر مخلوط شده و مطابق مراحل که متعاقباً در قسمت آزمایش تعادل سوسپانسیون اشباع خاک اشاره خواهد شد، غلظت آلاینده در فاز مایع جدا شده با استفاده از

جدول ۱- مشخصات فیزیکی کاتولینیت سوپرنوز

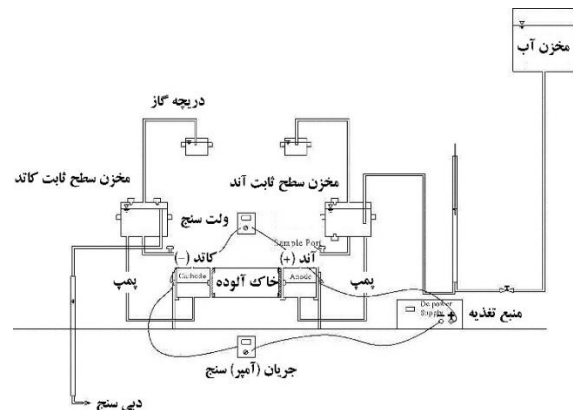
مشخصات فیزیکی	کاتولینیت Z
حد روانی (LL)، %	۳۶
حد خمیری (PL)، %	۲۰
شاخص خمیری (PI)، %	۱۶
طبقه‌بندی خاک	CL
توده ویژه (چگالی) (Gs)	۲/۶۸

جدول ۲- برخی مشخصات زیست‌محیطی کاتولینیت سوپرنوز

مشخصات زیست‌محیطی	کاتولینیت Z
آنالیز XRD	کاتولینیت، کوارتز، کلسیت
فاصله پایه کانی کاتولینیت	۷/۱۵
pH (1:10, Soil:Water)	۹/۰۵
ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)، (Cmol/Kg-Soil)	۸
سطح مخصوص (SSA)، ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	۲۲
درصد کربنات	۴

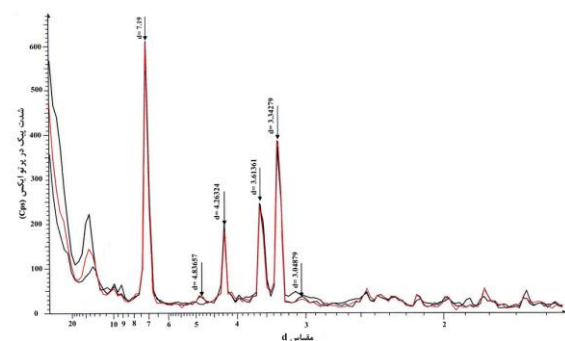
## ۲-۲- آماده‌سازی نمونه‌ها و روش‌های آزمایشگاهی

شکل (۱) تصویر شماتیک دستگاه آزمایش الکتروسینتیک و شکل (۲) جزئیات سلول اصلی دستگاه را نشان می‌دهد. سلول اصلی دستگاه از جنس پلاستیک شفاف فشرده به شکل استوانه به قطر داخلی ۷۲ میلی‌متر و به طول ۱۴۵ میلی‌متر بوده است. این سلول در دو انتها به مخزن‌های آند و کاتد متصل شده است. الکترودهایی از جنس گرافیت رسانا و به صورت سوراخ‌دار به این پوشش‌ها متصل و به منظور جلوگیری از خروج خاک به مخزن، کاغذ صافی بر روی آن قرار داده شده است. منبع تغذیه DC که تأمین‌کننده برق مستقیم دستگاه است دارای حداکثر ظرفیت ۱۰ آمپر و ۲۴۰ ولت بوده است. در این تحقیق با انتخاب یک اختلاف پتانسیل ۱۵ ولت در نمونه‌های آزمایشگاهی، جریان در نمونه ثبت شده و شرایط کلیه آزمایش‌ها یکسان انتخاب شد.



شکل ۱- تصویر شماتیک ترکیب دستگاه آزمایشگاهی الکتروسینتیک (Ouhadi و همکاران، ۲۰۱۰)

به منظور تهیه نمونه‌های حاوی صفر و دو درصد کربنات طبیعی، pH کاتولینیت حاوی ۰.۴٪ کربنات طبیعی به ترتیب در محدوده ۵ و ۷ تنظیم شد. برای بررسی رفتار ریزساختاری نمونه‌های کاتولینیت کربنات‌زدائی شده حاوی صفر و دو درصد کربنات، از دو آزمایش تیتراسیون و پراش پرتو ایکس (XRD) به ترتیب به منظور تعیین میزان کربنات موجود در خاک و همچنین حصول اطمینان از حفظ ساختار اولیه خاک استفاده شد. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۳) مشاهده می‌شود که در نمونه‌های کاتولینیت کربنات‌زدائی شده، کمترین تغییر در شدت قله‌های اصلی کاتولینیت ( $7/19 A^0$  و  $3/61 A^0$ )، رخ داده است. این موضوع تأیید کننده حفظ ساختار اولیه خاک در فرایند رفع آلودگی از خاک است. از سوی دیگر هیچ گونه تغییری نیز در موقعیت قله‌های کاتولینیت ( $7/19 A^0$  و  $3/61 A^0$ ) مشاهده نمی‌شود. این موضوع نیز بیانگر عدم تغییر در ساختار نمونه کاتولینیت کربنات‌زدائی شده می‌باشد. همچنین مقدار pH نمونه کاتولینیت بعد از کربنات‌زدائی اندازه‌گیری شد که مقدار آن  $8/27$  بود. کاهش مقدار  $0/87$  در pH نمونه نسبت به نمونه اولیه، و نیز عدم تغییر در شدت و محل قله نظیر کاتولینیت در نتایج پراش پرتو ایکس (شکل (۳))، بیانگر عدم تغییر در ساختار بخش رسی پس از فرایند کربنات‌زدائی است. به بیان دیگر با حفظ pH در محدوده قلیایی، عدم تغییر در ساختار خاک استنباط می‌شود.



شکل ۳- مقایسه پراش پرتو ایکس (XRD) کاتولینیت و کاتولینیت کربنات‌زدائی شده

### ۳-۱- نتایج آزمایش‌های جذب

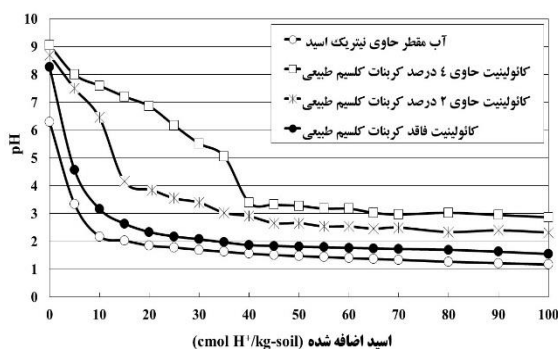
به منظور مطالعه نگهداشت آلاینده سرب در نمونه‌های کاتولینیت حاوی درصدهای مختلف کربنات، آزمایش جذب بر روی نمونه‌های کاتولینیت حاوی ۰.۴٪، ۰.۲٪ و ۰٪ کربنات که با غلظت‌های مختلف آلاینده سرب آلوده شدند، انجام گرفت (شکل (۴)). الگوی جذب از مدل جذب هم‌دمای لانگمیر<sup>۱۱</sup> تبعیت می‌کند (Kim و همکاران، ۲۰۰۱). بر اساس نتایج ارائه شده در

دستگاه جذب اتمی (AAS) آنالیز شده است. همچنین در نمونه‌های پودر شده فوق با آزمایش پراش پرتو ایکس (XRD) تغییرات شدت قله اصلی کاتولینیت رفع آلودگی شده مورد ارزیابی قرار گرفت و صحت توزیع آلاینده در طول سلول حاوی نمونه مورد تجزیه و تحلیل و بحث قرار گرفته است. در بخش آزمایش‌های رفتاری، اندازه‌گیری قابلیت ظرفیت نگهداری آلودگی خاک با انجام آزمایش تیتراسیون و با افزودن غلظت‌های مختلف اسید نیتریک ( $HNO_3$ ) به نمونه‌ها انجام شده است (EPA، ۱۹۸۳). محلول‌های اسید در غلظت‌های مختلف با نسبت ۱:۱۰ (خاک به محلول اسید) به خاک اضافه شد. سوسپانسیون خاک-الکترولیت به مدت حداقل دو ساعت توسط لرزاننده الکتریکی هم زده شده و نمونه‌ها به مدت ۹۶ ساعت به منظور همگن شدن کامل سیستم و انجام تبادل کاتیونی لازم نگهداری شده است. سپس، مقادیر pH اندازه‌گیری شد. از طرفی به منظور بررسی اندرکنش نمونه‌های کاتولینیت حاوی مقادیر مختلف کربنات با آلاینده فلز سنگین، با انجام آزمایش تعادل سوسپانسیون اشباع خاک در غلظت‌های مختلف آلاینده فلز سنگین، قابلیت نگهداری فلز سنگین در نمونه‌ها، مورد مطالعه آزمایشگاهی قرار گرفت. به منظور انجام این آزمایش‌ها، در ابتدا محلول‌های شامل نترات سرب  $Pb(NO_3)_2$  در غلظت‌های ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰ سانتی مول بر کیلوگرم- خاک آلاینده سرب تهیه شد. دو گرم خاک خشک با دقت  $0/001$  گرم وزن شده و داخل تیوپ سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتر ریخته شد. سپس ۲۰ میلی‌لیتر از الکترولیت موردنظر به خاک اضافه گردید. این سوسپانسیون الکترولیت-خاک به مدت دو ساعت توسط لرزاننده الکتریکی کاملاً هم زده شد. آنگاه پس از نگهداری نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت با هدف ایجاد شرایط تعادل، این سوسپانسیون مجدداً به مدت دو ساعت هم زده شد. نمونه‌ها حدود ۱۲۰ ساعت دیگر نگهداری شده تا با انجام کامل تبادل کاتیونی، شرایط تعادل در سیستم خاک-الکترولیت کاملاً صورت گیرد. پس از این مرحله، با سانتریفیوژ کردن نمونه‌ها در سرعت ۳۰۰۰ rpm به مدت ۱۵ دقیقه، فاز مایع نمونه از فاز جامد خاک جدا شده و سپس غلظت یون سرب در فاز مایع جدا شده با استفاده از دستگاه جذب اتمی (AAS) آنالیز شده است.

### ۳-۲- بحث و بررسی

به منظور مطالعه نگهداشت آلاینده سرب در نمونه‌های کاتولینیت حاوی درصدهای مختلف کربنات و تجزیه و تحلیل تأثیر میزان کربنات و کربنات‌زدائی بر راندمان رفع آلاینده فلز سنگین سرب از کاتولینیت کربنات‌دار در فرایند الکتروسینتیک، از روش کربنات‌زدائی در درصدهای مختلف کربنات استفاده شد.

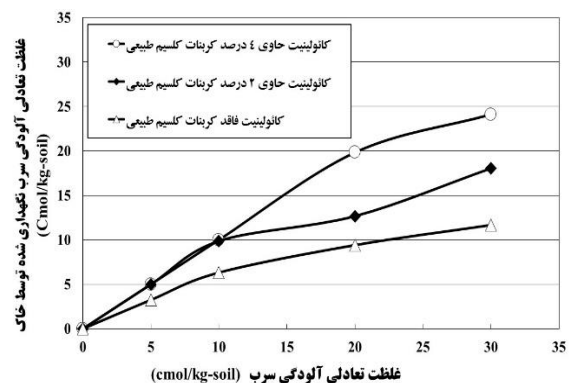
این نمودار به وضوح بیان می‌کند که با کاهش درصد کربنات در کائولینیت، میزان مقاومت خاک در برابر تغییر pH و به عبارت دیگر قابلیت نگهداشت آلاینده فلز سنگین در خاک کاهش یافته و مشابهت منحنی نمونه کائولینیت حاوی ۰٪ کربنات در این رفتار با منحنی نمونه شاهد (آب مقطر حاوی اسید  $\text{HNO}_3$ )، حاکمیت کنترل کننده کربنات به عنوان نقش تعیین کننده در مقایسه با سایر اجزای کائولینیت بر قابلیت نگهداشت فلز سنگین در خاک است. این مقاومت در برابر تغییر pH، عامل مهمی در قابلیت نگهداری زیاد یون فلز سنگین توسط خاک خواهد بود، چنانچه در مورد سرب نیز نشان داده شد. تحقیقات گذشته نیز وجود فاز کربناتی را به عنوان یکی از مهم‌ترین فازهای نگهداری آلودگی در خاک‌ها بیان نموده است (Yong, 2001). از آنجا که نتایج ارائه شده در شکل (۴) نشان می‌دهد که نمونه کربنات زدائی شده قابلیت نگهداری حدود  $10 \text{ cmol/kg-soil}$  آلاینده را داشته است نتایج ارائه شده در شکل (۵) حاکی از مشابهت منحنی بافرینگ این نمونه با منحنی بافرینگ نمونه شاهد (آب مقطر حاوی اسید  $\text{HNO}_3$ ) است. بر این اساس می‌توان نتیجه‌گیری کرد که از محدودیت‌های اصلی آزمایش بافرینگ، عدم قابلیت کافی آن در نشان دادن مشارکت ظرفیت تبادل کاتیونی در مقاومت به تغییر pH در خاک‌های با ظرفیت تبادل کاتیونی کم است. به این ترتیب براساس مجموعه نمودارهای اندرکنش خاک و آلودگی مربوط به این نمونه‌ها می‌توان احتمال داد که در نمونه کائولینیت حاوی ۰.۴٪ کربنات طبیعی، نسبت به نمونه‌های حاوی ۰.۲٪ کربنات طبیعی و فاقد کربنات، یون سرب با فازهای تبدالی و رسوب گذاری هیدروکسید سرب، و نیز با فاز کربنات با شکل گیری رسوب  $\text{PbCO}_3$  که در pH‌های بالا نامحلول است، نگهداری شده است (Ouhadi و همکاران، ۲۰۱۱). در واقع قابلیت بالای نگهداری آلاینده‌های فلزی در نمونه کائولینیت طبیعی نسبت به نمونه کائولینیت فاقد کربنات عمدتاً ناشی از حضور فاز کربنات در نمونه فوق بوده است.



شکل ۵- ظرفیت بافرینگ در کائولینیت کربنات دار و کربنات زدائی شده

شکل (۴)، با افزایش مقدار سرب وارد شده به سیستم خاک-الکترولیت، در ابتدا، تمام سرب ورودی در خاک نگهداری شده است. به طوری که پس از اشباع سایت‌های نگهدارنده آلاینده در خاک، مقدار سرب نگهداری شده در خاک به مقدار ثابتی میل نموده و پس از آن با افزایش مقدار سرب ورودی به سیستم، قابلیت نگهداری آلاینده افزایش جزئی نشان داده‌است. با توجه به ظرفیت اندک تبادل کاتیونی کائولینیت، بخش ناچیزی از سرب نگهداری شده در خاک را می‌توان به جذب سطحی نسبت داد. حضور کربنات در خاک و افزایش درصد آن سبب افزایش جذب فلزات سنگین از جمله سرب ( $\text{Pb}^{2+}$ ) با مکانیسم رسوب می‌شود. حضور کربنات در کائولینیت سبب شده که با افزایش pH خاک، ظرفیت نگهداشت خاک افزایش یافته و یون‌های فلزی افزوده شده به نمونه‌های خاک به صورت رسوبات هیدروکسیدی و نیز رسوبات کربناتی جذب شده‌اند. از آنجا که pH رسوب گذاری برای فلز سرب حدود ۴ می‌باشد (Liu و همکاران، ۲۰۱۷) و با توجه به این که pH نمونه‌های مورد مطالعه حاوی ۰.۴٪، ۰.۲٪ و ۰٪ کلسیم کربنات به ترتیب برابر ۸/۰۵، ۸/۷ و ۸/۲۷ بوده است بنابراین از منظر تغییرات pH، شرایط برای رسوب سرب به صورت رسوبات کربناتی و نیز رسوبات هیدروکسیدی ( $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ) مستعد می‌باشد.

شکل (۴) نشان می‌دهد که جذب حداکثر سرب در نمونه کائولینیت حدود  $24 \text{ cmol/kg-soil}$  بوده و غلظت کائولینیت  $10 \text{ cmol/kg-soil}$  که به عنوان غلظت آلودگی در آزمایش‌های الکتروسینتیک استفاده شده کمتر از محدوده جذب است. در سه نمونه خاک، کائولینیت به دلیل دارا بودن ۰.۴٪ کلسیم کربنات، میزان آلاینده بیشتری را نسبت به دو نمونه دیگر کائولینیت که میزان کربنات کمتری دارند، جذب نموده است. به منظور ارزیابی بیشتر تأثیر تغییر pH بر قابلیت نگهداشت آلاینده فلز سنگین در خاک، تغییرات قابلیت نگهداشت نمونه‌ها با استفاده از تیتراسیون خاک با اسید نیتریک در شکل (۵) نمایش داده شده است.

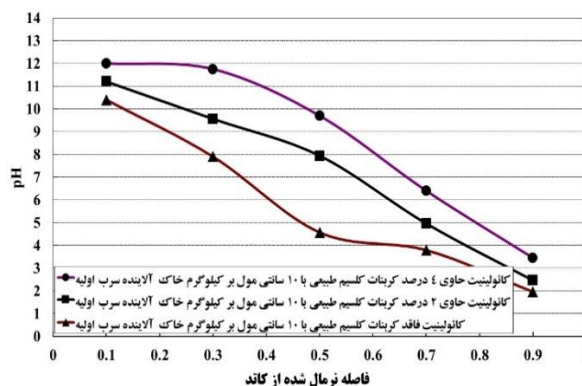


شکل ۴- تأثیر کربنات بر جذب سرب در نمونه‌های کائولینیت کربنات دار و کربنات زدائی شده

### ۳-۲- نتایج آزمایش‌های الکتروسینتیک

در روند آزمایش‌های الکتروسینتیک با برقراری جریان الکتریکی، الکترولیز آب در سلول‌های آند و کاتد آغاز می‌شود، این واکنش‌ها سبب ایجاد شرایط اسیدی در محیط آند و شرایط قلیایی در محیط کاتد می‌شود به گونه‌ای که پس از ۲۴ ساعت اولیه از شروع آزمایش مربوط به نمونه کاتولینیت (حاوی ۴٪ کربنات طبیعی)، pH محیط سلول آند به حدود ۳ کاهش و در سلول کاتد به حدود ۱۱ افزایش می‌یابد. بر اساس طراحی انجام شده در سلول آزمایشگاهی، گاز اکسیژن تولید شده در آند و هیدروژن تولید شده در کاتد به خارج از سلول هدایت می‌شود. همچنین یون‌های  $H^+$  تولید شده در آند و همچنین  $OH^-$  کاتد، به سمت قطب مخالف خود حرکت می‌کنند. همین شرایط اسیدی در محیط آند است که باعث خوردگی شدید قطعات فلزی اعم از الکترودهای گرافیتی یا سیم رابط مسی و اتصالات موجود مانند پیچ و مهره می‌شود. علاوه بر این واکنش‌ها، در اثر القاء جریان الکتریکی مستقیم در خاک، آب الکترولیز شده و در مجاورت آند و کاتد به ترتیب محیط اسیدی و بازی ایجاد شده و به همراه یون‌های مربوط به سلول‌ها، این یون‌های  $H^+$  و  $OH^-$  به سمت قطب مخالف حرکت می‌کنند.

شکل (۶) تغییرات pH را در طول نمونه‌های خاک در انتهای آزمایش‌های الکتروسینتیک نشان می‌دهد. در این آزمایش‌ها، نمونه کاتولینیت با درصد‌های مختلف کربنات‌زدائی شده تحت آزمایش الکتروسینتیک قرار گرفته‌اند. نکته‌ای که از نمودارهای شکل (۶) مشاهده می‌شود این است که با کاهش کربنات، مقدار pH کاهش بیشتری داشته‌است که در واقع به معنای کاهش مقاومت نمونه‌ها در برابر حرکت جبهه اسیدی است. این پدیده ناشی از کربنات‌زدائی کاتولینیت کربنات‌دار می‌باشد که منجر به کاهش ظرفیت بافرینگ شده است.



شکل ۶- تغییرات pH در انتهای آزمایش در نمونه‌های کاتولینیت با ۱۰ Cmol/kg-soil آلاینده سرب اولیه و درصد‌های مختلف کربنات‌زدائی

چنان‌که مشهود است در آزمایش نمونه حاوی ۴٪ کربنات که بیشترین مقدار کربنات را دارد تغییرات pH از حدود ۱۲ در مجاورت کاتد تا حدود ۴ در مجاورت آند امتداد داشته است. در حالی‌که در آزمایش بر روی نمونه فاقد کربنات، به علت نبود کربنات، تغییرات pH از حدود ۱۰ در مجاورت کاتد به حدود ۲ در مجاورت آند تغییر کرده که نشان‌دهنده رابطه مستقیم افزایش درصد کربنات با افزایش pH خاک است. همان‌طور که در شکل (۷) دیده می‌شود، اکثر کاتیون‌های موجود در قطعه ۱ و مقدار قابل توجهی از کاتیون‌های موجود در قطعه ۲ به سمت کاتد جابه‌جا شده‌اند. علت این امر را می‌توان به واکنش‌های هیدرولیز، نزدیکی این قطعات به آند و قوی بودن جبهه اسیدی به خصوص در نمونه‌های فاقد کربنات نسبت داد (Rosetolato و همکاران، ۲۰۱۵). در سایر قسمت‌های مربوط به نمونه‌های حاوی کربنات به علت pH بزرگ‌تر ناشی از حضور کربنات و اثر کربنات در افزایش ظرفیت بافرینگ، و کاهش توانایی جبهه اسیدی در رفع آلودگی از سمت آند، انتقال مؤثری صورت نگرفته است. همچنین با توجه به اندازه‌گیری pH در طول نمونه (شکل (۶)) مشاهده می‌شود اعمال جریان الکتروسینتیک و انجام واکنش‌های هیدرولیز باعث افزایش قابل‌ملاحظه pH خاک در سمت قطب کاتد شده که این شرایط باعث تشکیل هیدروکسیدهای نامحلول فلزات سنگین (Annamalai و همکاران، ۲۰۱۴ و Chung و Kang، ۱۹۹۹، Yang و همکاران، ۲۰۱۴) و در نتیجه ایجاد رسوب و عدم استخراج آن‌ها شده است. با توجه به نتایج شکل (۶) علاوه بر فرآیند مهاجرت مواد آلاینده با اثر اعمال میدان الکتریکی، علت رفع آلودگی بیشتر در اطراف آند را می‌توان به نفوذ جبهه اسیدی تشکیل شده در این بخش به داخل توده خاک، نیز نسبت داد. به طوری‌که کاهش محسوس pH نمونه‌ها نسبت به مقدار اولیه به‌ویژه در نواحی مجاور آند، باعث تبادل (تعویض) کاتیونی یون هیدروژن ( $H^+$ ) بجای فلزات سنگین و در نتیجه آزاد شدن آن‌ها به محیط اطراف می‌شود. بنابراین امکان انتقال آلودگی افزایش و در نهایت میزان استخراج از خاک بیشتر شده است. این نتیجه با نتایج پژوهشگران دیگر هم‌خوانی دارد (Zhou و همکاران، ۲۰۰۵ و Cang و همکاران، ۲۰۱۳). به‌عنوان مثال، همان‌گونه که از نمودارهای شکل (۷) مشاهده می‌شود با کاهش درصد کربنات در نمونه‌های کاتولینیت با غلظت اولیه ۱۰ cmol/kg-soil آلاینده سرب، روند افزایش بازده در رفع آلودگی از مجاورت آند به نزدیکی کاتد مشاهده می‌شود. به طوری‌که بیشترین مقدار تجمع آلاینده در نمونه حاوی ۴٪ کربنات طبیعی در مقایسه با نمونه‌های ۲٪ و ۰٪ کربنات، در میانه طول نمونه می‌باشد که تقریباً برابر ۱۵۰ درصد بوده‌است. ولی در همین ناحیه برای نمونه‌های حاوی ۲٪ و ۰٪ کربنات، تجمع آلودگی به ترتیب برابر ۱۰۵ و ۵۰ درصد بوده

به‌منظور تجزیه و تحلیل کمی تأثیر میزان کربنات‌زدائی بر راندمان رفع آلودگی فلز سنگین از کاتولینیت کربنات‌دار در فرایند الکتروسینتیک، با توجه به معادله زیر امکان محاسبه بازده رفع آلودگی فراهم می‌شود:

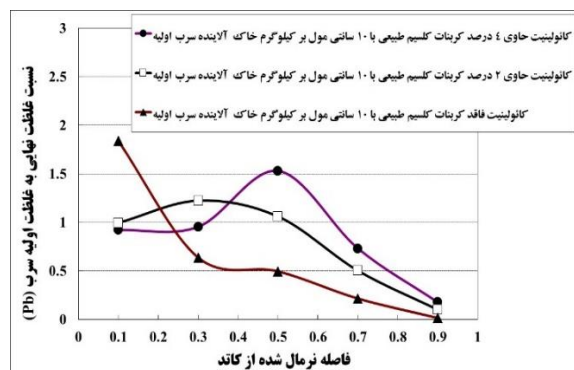
$$E (\%) = \left( \frac{A - B}{A} \right) \times 100 \quad (1)$$

که در معادله فوق سه پارامترها مورد استفاده به شرح زیر می‌باشد:  $E$  بازده رفع آلودگی (درصد)،  $A$  غلظت اولیه کاتیون سرب،  $B$  میانگین غلظت کاتیون سرب باقی‌مانده در قطعات پنج‌گانه. با توجه به نمودارهای شکل (۷) و معادله (۲)، بازده رفع آلودگی نمونه‌های کاتولینیت حاوی ۰.۴٪، ۰.۲٪ و ۰٪ کربنات به ترتیب برابر ۱۳/۷۶٪، ۲۲/۴٪ و ۳۶٪ می‌باشند که با توجه به توضیحات بیان شده در بخش‌های گذشته می‌توان به این نکته اشاره داشت که در بین تمام فازهای کمک‌کننده به نگهداری آلودگی در نمونه کاتولینیت از جمله سطح مخصوص، ظرفیت تبادل کاتیونی و درصد کربنات، کربنات نقش مؤثرتری در جذب آلاینده و همچنین بازده رفع آلودگی ایفا می‌کند به‌گونه‌ای که کاهش ۴ درصدی کربنات موجب افزایش ۱۶۲ درصدی راندمان فرایند الکتروسینتیک شده است. بخشی از این بهبود ۱۶۲ درصدی بازده الکتروسینتیک، ناشی از تغییر ساختار خاک و کاهش ظرفیت نگهداشت سطوح رسی در اثر کاهش pH محیط بوده است، زیرا بر اساس نتایج مطالعات موجود (Fernández-Nava و همکاران، ۲۰۱۱)، اندرکنش ذرات رسی با یون  $H^+$  جبهه اسیدی سبب ایجاد آرایش مجتمع در آن‌ها، کاهش جذب فلز سنگین و تغییر رفتار خاک می‌شود. با توجه به این‌که pH اولیه نمونه‌های کاتولینیت حاوی ۰.۴٪، ۰.۲٪ و ۰٪ کلسیم کربنات و ۱۰ cmol/kg-soil آلاینده سرب که به ترتیب برابر ۷/۹۵، ۸/۱ و ۵/۱۳ است از pH نظیر نقطه بار صفر (PZC) که تقریباً برابر ۴/۲ است (Yong، ۲۰۰۱)، بیشتر می‌باشد جریان الکترواسمزی مستقیم در نمونه حکم‌فرماست. این جریان الکترواسمزی سبب حرکت آب از آند به سمت کاتد شده است. همچنین با وجود مهاجرت الکترونی، که منجر به حرکت فلز سنگین از سمت آند به سمت کاتد می‌شوند، جابه‌جایی آب حفره‌ای از سمت آند به سمت کاتد و به دنبال آن خروج آب از مخزن کاتد به استوانه مدرجی که در زیر مخازن تراز ثابت قرار گرفته‌اند، اتفاق افتاده است. این الگوی انتقال، با الگوی درصد رطوبت آزمایشات الکتروسینتیک Casagrande، (۱۹۴۹) تطابق دارد. فرایند فوق منجر به افزایش تنش در سمت کاتد شده (البته این شدت در نمونه‌های کربنات‌زدائی بیشتر است) که آن نیز به‌نوبه خود منجر به افزایش دانسیته (تحکیم) می‌شود (شکل

است. همچنین با نزدیک شدن به کاتد و در فاصله نرمال شده ۰/۱ از کاتد، تجمع آلاینده در نمونه‌های حاوی ۰.۴٪، ۰.۲٪ و ۰٪ کربنات، به ترتیب برابر ۹۰، ۱۰۰ و ۱۸۰ درصد بوده است که نشان از تأثیر مستقیم و قابل توجه کربنات‌زدائی بر شدت رفع آلودگی از نمونه‌های کاتولینیت می‌باشد. به گونه‌ای که با کاهش کربنات موجود در خاک، قابلیت تحرک پذیری سرب در خاک به دلیل کاهش pH و تمایل کمتر به تشکیل رسوب، افزایش می‌یابد که در نتیجه آن انتقال آلاینده از خاک راحت‌تر شده (Reddy و Chinthamreddy، ۲۰۰۳) بنابراین میزان استخراج افزایش یافته است.

همان‌طور که در ابتدا اشاره شد، دو عامل اصلی انتقال‌دهنده کاتیون‌ها در خاک در فرایند الکتروسینتیک، جریان الکترواسمزی و مهاجرت یونی هستند (Acar و Alshawabkeh، ۱۹۹۲). جهت این دو جریان هم‌واره ثابت نبوده و با توجه به شرایط فرایند الکتروسینتیک ممکن است از آند به کاتد و یا برعکس باشد. در شرایط عادی و با منفی بودن بار سطحی رس (پتانسیل ذرات منفی)، جریان الکترواسمزی از آند به کاتد اتفاق می‌افتد (Kaya و Yukselen، ۲۰۰۵). در صورتی‌که pH طبیعی خاک کمتر از pH نظیر نقطه بار صفر (PZC) باشد و یا در طول انجام فرایند الکتروسینتیک، pH نمونه کمتر از مقدار pH نظیر PZC شود، با مثبت شدن بار سطحی رس، جهت جریان الکترواسمزی از کاتد به آند تغییر می‌یابد (Kim و همکاران، ۲۰۰۱).

در پدیده مهاجرت یونی، جهت حرکت کاتیون‌ها به سمت کاتد و جهت حرکت آنیون‌ها به سمت آند است. در فرایندهای الکتروسینتیک با توجه به مثبت بودن بار ذرات آلاینده سرب ( $Pb^{2+}$ )، حرکت ذرات آلاینده به سمت کاتد خواهد بود و تجمع آلودگی در قطعات مجاور کاتد اتفاق می‌افتد (Li و Li، ۲۰۰۰).



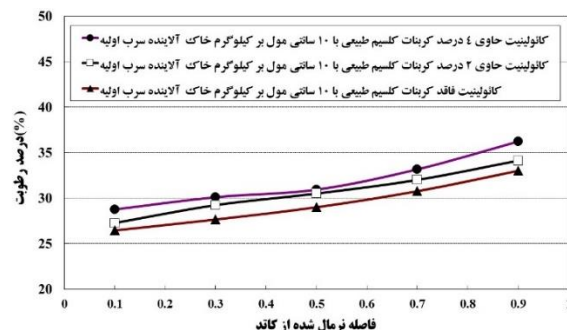
شکل ۷- نسبت غلظت نهایی به غلظت اولیه Pb در نمونه‌های کاتولینیت حاوی ۱۰ cmol/kg-soil سرب اولیه و درصد‌های مختلف کربنات‌زدائی

همچنین این کاهش در حداکثر شدت قله نظیر کاتولینیت مؤید 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 قله کاهش خواهد یافت. از طرفی، با ایجاد ساختار مجتمع در نمونه فاقد کربنات حاوی  $\text{cmol/kg-soil}$  ۱۰ آلاینده سرب (شکل (۱۰))، به دلیل کاهش میزان تماس سطوح رسی با آلاینده، قابلیت جذب و نگهداشت خاک برای آلاینده کاهش (Suzuki و همکاران، ۲۰۰۳ و Ouhadi و همکاران، ۲۰۱۲ و Zhu و همکاران، ۲۰۱۳) و در نتیجه میزان رفع آلودگی از آن‌ها (شکل (۷)) بیشتر شده است. همچنین می‌توان از شکل (۱۰) این‌گونه استنباط نمود که در اثر نفوذ بیشتر جبهه اسیدی اطراف آند به داخل توده خاک ناشی از کربنات‌زدایی، با ایجاد ساختار مجتمع علاوه بر کاهش قابلیت نگهداشت فلزات سنگین توسط خاک، نفوذپذیری مصالح نیز زیاد شده که تأثیر بسزایی در افزایش میزان رفع آلودگی به روش الکتروسینتیک دارد (Zhang و همکاران، ۲۰۱۴ و El-Eswed و همکاران، ۲۰۱۵). زیرا با ایجاد ساختار مجتمع، مسیرهای در دسترس برای حرکت سیال و برقراری میدان الکتریکی (هدایت الکترواسمزی) افزایش یافته که در نتیجه آن قابلیت استخراج آلاینده سرب بر اساس نتایج شکل (۷) افزایش می‌یابد.

نتایج ارائه شده در شکل (۷) نشان می‌دهد با کاهش درصد کربنات در خاک، بازده استخراج آلودگی بیشتر شده و در واقع علت افزایش اولیه میزان استخراج در نمونه فاقد کربنات را می‌توان ناشی از حضور بیشتر ترکیب آزاد فلز سنگین سرب در فاز محلول خاک به دلیل کاهش درصد کربنات و به عبارتی کاهش ظرفیت بافرینگ خاک 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 طوری که در این شکل مشاهده می‌شود در غلظت‌های بیش از ۱۰ سانتی‌مول بر کیلوگرم خاک، بخش زیادی از آلودگی در خاک به صورت جذب نشده باقی‌مانده و در نتیجه با اعمال جریان الکتریسیته به سهولت درون توده خاک حرکت و به سمت قطب کاتد مهاجرت می‌کنند. به عبارت دیگر در نمونه‌های حاوی کربنات، قسمت عمده آلودگی به وسیله نیروهای الکترواستاتیکی به سطوح رسی متصل و برای استخراج آن‌ها انرژی بیشتری لازم است. همان‌طور که در توضیحات شکل (۷) مربوط به توزیع آلاینده در نمونه کاتولینیت کربنات‌زدائی گفته شد به دلیل حضور ۴ درصد کربنات طبیعی در نمونه، بیشترین مقدار آلاینده در قطعه شماره ۳ تجمع یافته است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۹)، این تجمع حداکثری

(۸)). این حرکت آب به جابه‌جایی فلزات سنگین توسط جابه‌جایی توده‌ای<sup>۱۳</sup> از سمت آند به سمت کاتد، نسبت داده می‌شود. در تمامی آزمایش‌ها، جهت جریان الکترواسمزی و انتقال الکترونی هم‌جهت بوده است. نکته حائز اهمیت که بر بازده رفع آلودگی تأثیرگذار است هم‌جهت شدن دو فرایند الکترواسمزی و الکترونی است. با توجه به نتایج ارائه شده در شکل (۸)، تغییرات قابل توجه درصد رطوبت در طول نمونه خاک، پس از فرایند الکتروسینتیک ثابت می‌کند که حضور کربنات مانع از پدیده الکترواسمزی نشده است.

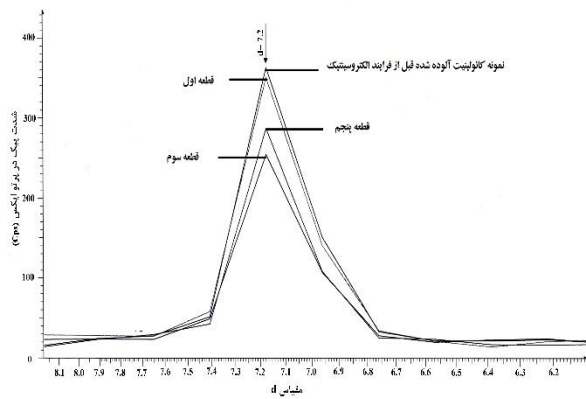
به منظور مطالعه تأثیر فرایند الکتروسینتیک بر ریزساختار کاتولینیت در شرایط آزمایشگاهی ذکر شده، یک سری آزمایش پراش پرتو ایکس بر روی قطعات اول (نزدیک به مخزن آند)، سوم (میانی) و پنجم (نزدیک مخزن کاتد) و همچنین از نمونه کاتولینیت حاوی آلاینده (قبل از آماده‌سازی برای انجام آزمایش)، صورت گرفت. نتایج این آزمایش‌ها در شکل (۹) ارائه شده است. همان‌طور که در شکل (۳) مشاهده شد حداکثر شدت قله نظیر کاتولینیت (حاوی ۴ درصد کربنات طبیعی) برابر  $600 \text{Cps}$  بوده است در حالی که، با توجه به شکل (۹) حداکثر شدت قله نظیر کاتولینیت حاوی ۴ درصد کربنات طبیعی و آلوده به  $\text{cmol/kg-soil}$  ۱۰ آلاینده سرب (نمونه کاتولینیت آلوده شده قبل از فرایند الکتروسینتیک) به  $370 \text{Cps}$  کاهش یافته است. این کاهش ۳۸ درصدی در حداکثر شدت قله نظیر کاتولینیت ناشی از دو عامل در فرایند اندرکنش پولک رسی و آلاینده فلز سنگین می‌باشد. از یک‌سو کاهش pH خاک ناشی از حضور  $\text{cmol/kg-soil}$  ۱۰ آلاینده سرب و از سوی دیگر جذب یون‌های سرب به پولک رسی سبب کاهش نیروهای دافعه بین پولک‌ها می‌شود. کاهش نیروهای دافعه سبب نزدیک‌شدن پولک‌ها به یکدیگر و تغییر ریزساختار خاک از حالت پراکنده به حالت مجتمع می‌شود.



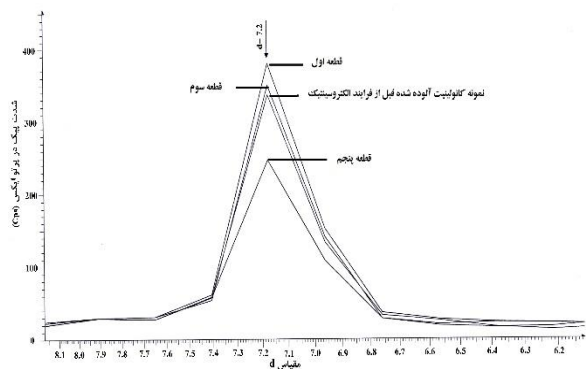
شکل ۸- تغییرات درصد رطوبت در نمونه‌های کاتولینیت با  $\text{Cmol/kg-soil}$  ۱۰ آلاینده سرب اولیه و درصد‌های مختلف کربنات‌زدائی



مجتمع در نمونه‌ها شده که در نتیجه آن شدت قله نظیر کانی کائولینیت کاهش و شکل‌گیری حفرات بزرگ (ماکرو حفرات) بر خاک حاکم شده است. از سوی دیگر نتایج ارائه شده در شکل (۱۰) حاکی از آن است که افزایش غلظت آلایند فلز سنگین در سیال منفذی موجب تغییر موقعیت قله‌ها نشده است. از سویی، بر اساس نتایج آنالیزهای پراش پرتو ایکس در شکل‌های (۹) و (۱۰) می‌توان علت افزایش بازده اصلاح الکتروسینتیک در نمونه‌های فاقد کربنات (شکل (۷)) را به تفاوت ریزساختار در اثر تغییر ظرفیت بافرینگ نیز نسبت داد. زیرا یکی از علت‌های کاهش شدت قله در آزمایشات اشعه ایکس، کاهش فعالیت سطوح رسی در کنار تشکیل ساختار مجتمع است.



شکل ۹- تغییرات شدت قله اصلی کائولینیت در پراش پرتو ایکس نمونه کائولینیت دارای ۴٪ کربنات طبیعی و حاوی  $10 \text{ cmol/kg-soil}$  آلایند سرب اولیه برای نمونه کائولینیت قبل از فرایند الکتروسینتیک و در انتهای فرایند الکتروسینتیک در قطعات اول، سوم و پنجم نمونه



شکل ۱۰- تغییرات شدت قله اصلی کائولینیت در پراش پرتو ایکس نمونه کائولینیت فاقد کربنات طبیعی و حاوی  $10 \text{ cmol/kg-soil}$  آلایند سرب اولیه برای نمونه قبل از فرایند الکتروسینتیک و در انتهای فرایند الکتروسینتیک در قطعات اول، سوم و پنجم نمونه

منجر به کاهش شدت قله نظیر کانی کائولینیت شده است. از سوی دیگر نتایج ارائه شده در شکل (۹) حاکی از آن است که افزایش غلظت آلایند فلز سنگین در سیال منفذی موجب تغییر موقعیت قله‌ها نشده است. نکته قابل توجه دیگری که از شکل (۹) مشاهده می‌شود پایین قرار گرفتن شدت قله نظیر نمونه قطعه اول پس از فرایند الکتروسینتیک از شدت قله نظیر در نمونه کائولینیت دارای غلظت اولیه و قبل از فرایند الکتروسینتیک است. این تغییر شدت قله را می‌توان به جبهه اسیدی تولید شده در قطعه اول نسبت داد. در واقع همان‌طور که در شکل (۶) مشاهده می‌شود pH مربوط به نمونه کائولینیت طبیعی (حاوی ۴ درصد کربنات) در فاصله نرمال شده  $0.9/0$  از کاتد (قطعه اول)، حدود  $3/5$  می‌باشد که در مقایسه با pH نمونه کائولینیت آلوده شده قبل از فرایند الکتروسینتیک که برابر  $7/95$  می‌باشد، کمتر است. علت این موضوع را می‌توان به جبهه اسیدی تولید شده در اثر فرایند الکترولیز در ناحیه آند نسبت داد. در واقع کاهش pH منجر به مجتمع شدن (فولوکوله شدن) بیشتر ساختار خاک و پایین قرار گرفتن شدت قله نظیر نمونه قطعه اول از قله نظیر غلظت اولیه شده است.

از سوی دیگر، همان‌طور که در شکل (۹) مشاهده شد حداکثر شدت قله نظیر کائولینیت نمونه حاوی ۴ درصد کربنات طبیعی و آلوده به  $10 \text{ cmol/kg-soil}$  آلایند سرب (نمونه کائولینیت آلوده شده قبل از فرایند الکتروسینتیک) برابر  $370 \text{ Cps}$  بوده است در حالی که، با توجه به شکل (۱۰) حداکثر شدت قله نظیر کائولینیت مربوط به نمونه کائولینیت آلوده شده قبل از فرایند الکتروسینتیک و قطعه پنجم به ترتیب به  $340 \text{ Cps}$  و  $250 \text{ Cps}$  کاهش یافته است. این کاهش ۸ درصدی در حداکثر شدت قله نظیر کائولینیت مربوط به نمونه کائولینیت آلوده شده قبل از فرایند الکتروسینتیک در شکل (۱۰)، ناشی از کاهش ۴ درصدی کربنات است، اما دلیل این مقدار کاهش ناچیز در حداکثر شدت قله نظیر کائولینیت به مقاومت نمونه فاقد کربنات به تغییر pH آلایند از طریق ظرفیت تبادل کاتیونی خاک برمی‌گردد که پیش‌تر به آن اشاره شد. همچنین به نظر می‌رسد دلیل تفاوت کاهش ۸ درصدی در تغییرات شدت قله اصلی نظیر کائولینیت در مقابل کاهش ۳۲ درصدی قطعه پنجم به علت تجمع آلایند ناشی از فرایند رفع آلودگی الکتروسینتیک در نمونه فاقد کربنات می‌باشد. بطوریکه مطابق شکل (۷) تجمع آلایند در قطعه پنجم بیشترین مقدار یعنی حدود ۱۸۰ درصد بوده است که نشان‌دهنده بازده مناسب نمونه فاقد کربنات نسبت به نمونه حاوی ۴ درصد کربنات است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۱۰)، این تجمع حداکثری در قطعه پنجم منجر به کاهش شدت قله نظیر کانی کائولینیت شده است. این موضوع تأییدکننده این نکته است که افزایش غلظت آلایند فلز سنگین در سیال منفذی، موجب تشکیل ساختار

## ۵- مراجع

- Acar YB, "Electrokinetic soil processing. (A review of the state of the art)", Geotechnical Special Publication, 1992, 2, 1420-1432.
- Alshwabkeh AN, Acar YB, "Removal of contaminants from soils by electrokinetics: A theoretical treatise", Journal of Environmental Science & Health Part A, 1992, 27, 1835-1861.
- American Society for Testing and Materials, ASTM, "Annual book of ASTM standard", Philadelphia, New York, 2002, 4, 08.
- Annamalai, S, Santhanam M, Sundaram M, Curras MP, "Electrokinetic remediation of inorganic and organic pollutants in textile effluent contaminated agricultural soil", Chemosphere, 2014, 117, 673-678.
- Antoniadis V, Shaheen SM, Tsadilas CD, Selim MH, Rinklebe J, "Zinc sorption by different soils as affected by selective removal of carbonates and hydrous oxides", Applied Geochemistry, 2018, 88, 49-58.
- Cang L, Fan GP, Zhou DM, Wang QY, "Enhanced-electrokinetic remediation of copper-pyrene co-contaminated soil with different oxidants and pH control", Chemosphere, 2013, 90 (8), 2326-2331.
- Casagrande L, "Electro-Osmosis in Soils", Geotechnique, 1949, 1, 159-177.
- Chung HI, Kang BH, "Lead removal from contaminated marine clay by electrokinetic soil decontamination", Engineering Geology, 1999, 53 (2), 139-150.
- Cundy A, Hopkinson L, Faulkner D, "Ferric Iron Remediation and Stabilization. Environmental Chemistry Group Bulletin", 2005.
- El-Eswed BI, Yousef RI, Alshaaer M, Hamadneh I, Al-Gharabli SI, Khalili F, "Stabilization/solidification of heavy metals in kaolin/zeolite based geopolymers", International Journal of Mineral Processing, 2015, 137, 34-42.
- Elthantany IN, Arnold PW, "Reappraisal of Ethylene Glycol Mono-Ethyl Ether, (EGME) Method for Surface Area Estimation of Clay", Soil Science, 1973, 24, 232-238.
- EPA, "Process design manual, land application of municipal sludge, Municipal Environmental Research Laboratory", EPA-625/1-83-016, U.S. Government Printing Offices, New York, 1983.
- Fernández-Nava Y, Ulmanu M, Anger I, Marañón E, Castrillón L, "Use of granular bentonite in the removal of Mercury, Cadmium and Lead from aqueous solutions", Water Air Soil Pollution, 2011, 215, 239-249.
- 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, 2017, 316, 601-608.
- Hendershot WH, Duquette, M, "A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations", Soil Science American Journal, 1986, 50, 605-608.
- Hesse PR, "A textbook of soil chemical analysis", William Clowes and Sons, London, 1971.
- Kim SO, Moon SH, Kim KW, "Removal of heavy metals

نتایج سایر پژوهشگران (Yong و همکاران، ۲۰۰۹) نیز تأثیر افزایش غلظت آلاینده نسبت به ظرفیت بافرینگ خاک بر مشخصات ریزساختاری و تشکیل آرایش مجتمع را تأیید می‌کنند. به طوری 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.

## ۴- نتیجه‌گیری

از این پژوهش نتایج ذیل قابل استنتاج است:

- در کاتولینیت فاقد کربنات، به دلیل نبود کربنات به عنوان عاملی مهم و مؤثر که سبب مقاومت در تغییرات pH در طول رفع آلودگی الکتروسینتیک می‌شود، افزایش تشکیل جبهه اسیدی و به دنبال آن فرایند بهتر رفع آلودگی با یون‌های  $H^+$  تولید شده در آند مشاهده شده است. همچنین با توجه به آن که با افزایش کربنات در خاک، کاهش و ناکارآمدی پدیده الکترونی در فرایند الکتروسینتیک رخ خواهد داد (فرایندی مهم و کاربردی در بازده رفع آلودگی نسبت به پدیده الکترواسمزی)، بر این اساس می‌توان این‌گونه نتیجه‌گیری نمود که در خاک‌های فاقد کربنات، بازده رفع آلودگی افزایش خواهد یافت، به طوری که در ناحیه نزدیک کاتد، بیشترین تجمع آلاینده (۱۸۰ درصد) در مقایسه با قسمت‌های دیگر سلول خاک مشاهده شده و کاهش ۴ درصدی کربنات باعث افزایش ۱۶۲ درصدی بازده رفع آلودگی شده است.
- تغییرات قابل توجه درصد رطوبت در طول نمونه خاک، پس از فرایند الکتروسینتیک ثابت می‌کند که حضور کربنات مانع از پدیده الکترواسمزی نشده است.
- فلز سنگین سرب پس از اندرکنش با نمونه کاتولینیت، pH خاک را کاهش داده و جذب یون‌های سرب به پولک رسی سبب کاهش نیروهای دافعه بین پولک‌ها می‌شود. کاهش نیروهای دافعه سبب نزدیک شدن پولک‌ها به یکدیگر و تغییر ریزساختار خاک از حالت پراکنده به حالت مجتمع (درهم یا فولوکوله) می‌شود. فرایند رفع آلودگی به روش الکتروسینتیک به علت تغییر شرایط آب‌حفره‌ای و لایه دوگانه بر ریزساختار خاک تأثیر می‌گذارد. بر اساس نتایج آنالیزهای پراش پرتو ایکس می‌توان علت افزایش بازده اصلاح الکتروسینتیک در نمونه‌های فاقد کربنات را به تفاوت ریزساختار در اثر تغییر ظرفیت بافرینگ نیز نسبت داد. به طوری که در نمونه‌های رفع آلودگی شده در فرایند الکتروسینتیک، شدت قله نظیر کاتولینیت نسبت به شدت قله نمونه قبل از آزمایش الکتروسینتیک افزایش یافته است.

- buffering clayey soils", Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2003, 129 (3), 263-277.
- Rosestolato D, Bagatin R, Ferro S, "Electrokinetics remediation of soils polluted by heavy metals (mercury in particular)", Chemical Engineering Journal, 2015, 264, 16-23.
- Suzuki T, Moribe M, Okabe Y, Niinae M, "A mechanistic study of arsenate removal from artificially contaminated clay soils by electrokinetic remediation", Journal of Hazardous Materials, 2013, 254, 310-317.
- Virkutyte J, "Electrokinetic soil remediation-critical overview", The Science of the Total Environment, 2002, 289, 97-121.
- Yang JS, Kwon MJ, Choi J, Baek K, O'Loughlin EJ, "The transport behavior of As, Cu, Pb, and Zn during electrokinetic remediation of a contaminated soil using electrolyte conditioning", Chemosphere, 2014, 117, 79-86.
- Yong RN, Ouhadi VR, Goodarzi AR, "Effect of  $\text{Cu}^{2+}$  Ions and Buffering capacity on Smectite Microstructure and Performance", Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering ASCE; 2009, 135, 1981-1985.
- Yong RN, Ouhadi VR, "Reaction factors impacting on instability of bases on natural and lime-stabilized marls", Special Lecture, Keynote Paper, International Conference on Foundation Failures, Singapore, 1997, 135, 87-97.
- Yong RN, "Geoenvironmental engineering, contaminated soils, pollutant fate and mitigation", CRC Press, 2001.
- Yong RN, Warkentin BP, Phadangchewit Y, Galvez R, "Buffer capacity and lead retention in some clay minerals", Water, Air & Soil Pollution Journal, 1990, 53, 53-67.
- Zhou DM, Deng CF, Cang L, Alshawabkeh AN, "Electrokinetic remediation of a Cu-Zn contaminated red soil by controlling the voltage and conditioning catholyte pH", Chemosphere, 2005, 61, 519-527.
- Zhu Z, Gao C, Wu Y, Sun L, Huang X, Ran W, Shen Q, "Removal of heavy metals from aqueous solution by lipopeptides and lipopeptides modified Na-montmorillonite", Bioresource technology, 2013, 147, 378-386.
- Zhang T, Zou H, Ji M, Li X, Li L, Tang T, "Enhanced electrokinetic remediation of lead-contaminated soil by complexing agents and approaching anodes", Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21, 3126-3133.
- from soils using enhanced electrokinetic soil processing", Water, Air & Soil Pollution, 2001, 125, 259-272.
- Kaya A, Yukselen Y, "Zeta potential of soils with surfactants and its relevance to electrokinetic remediation", Journal of Hazardous Materials, 2005, 120, 119-126.
- Krishna BG, Gupta SS, "Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review", Advances in Colloid and Interface Science, 2008, 140, 114-131.
- Li LY, Li RS, "The role of clay minerals and the effect of  $\text{H}^+$  ions on removal of heavy metal ( $\text{Pb}^{2+}$ ) from contaminated soils", Canadian Geotechnical Journal, 2000, 37, 296-307.
- Li JS, Xue Q, Wang P, Li Z, "Effect of lead on the mechanical behavior and microstructure development of a Chinese clay", Applied Clay Science, 2015, 105, 192-199.
- Liu Y, Chen J, Cai Z, Chen R, Sun M, "Removal of copper and nickel from municipal sludge using an improved *electrokinetic* process", Chemical Engineering Journal, 2017, 307, 1008-1016.
- Lynch R, Muntoni A, Ruggeri R, Winfield K, "Preliminary tests of an electrokinetic barrier to prevent heavy metal pollution of soils", Electrochimica Acta, 2007, 52 (10), 3432-3440.
- Ouhadi VR, Yong RN, Amiri M, Ouhadi MH, "Pozzolanic consolidation of stabilized soft clays", Applied Clay Science, 2014, 95, 111-118.
- Ouhadi VR, Yong RN, "Experimental and theoretical evaluation of impact of clay microstructure on the quantitative mineral evaluation by XRD analysis", Elsevier Applied Clay Science Journal, 2003, 23, 141-148.
- Ouhadi VR, Amiri MAR, Goodarzi AR, "The Special Potential of Nano-Clays for Heavy Metal Contaminant Retention in Geo-Environmental Projects", Civil Engineering Infrastructures Journal, 2012, 45, (6), 631-642.
- Ouhadi VR, Yong RN, Shariatmadari N, Saeidijam S, Goodarzi AR, Safari-Zanjani M, "Impact of carbonate on the efficiency of heavy metal removal from kaolinite soil by the electrokinetic soil remediation method", Journal of Hazardous Materials, 2010, 173, 87-94.
- Ouhadi VR, Amiri M, "Geo-environmental Behaviour of Nanoclays in Interaction with Heavy Metals Contaminant", Amirkabir Journal, Civil, 2011, 42 (3), 29-36.
- Ouhadi VR, Yong RN, Rafiee F, Goodarzi AR, "Impact of carbonate and heavy metals on micro-structural variations of clayey soils", Applied Clay Science, 2011, 52 (3), 228-234.
- Ouhadi VR, Amiri M, "Interaction of Nano-Clays and Cu Contaminant in Geo-Environmental Projects", Journal of Environmental science and Technology, 2014, 16, 160, 75-87.
- Pei D, Xiao C, Hu Q, Tang J, "Electrokinetic Gathering and Removal of Heavy Metals from Sewage Sludge by Ethylenediamine Chelation", Procedia Environmental Sciences, 2016, 31, 725-734.
- Reddy KR, Chinthamreddy S, "Sequentially enhanced electrokinetic remediation of heavy metals in low

## EXTENDED ABSTRACT

# Impact of Carbonate and Carbonate Elimination on the Efficiency of Pb Removal from Kaolinite in Electrokinetics Process with Special Attention to the XRD Analysis

Vahid Reza Ouhadi<sup>\*</sup>, Omid Reza Bahadori Nezhad

<sup>a</sup> Faculty of Civil Engineering, Bu- Ali Sina University and School of Civil Eng., University of Tehran, Iran

<sup>b</sup> Faculty of Civil Engineering, Bu- Ali Sina University, Iran

Received: 23 November, 2016; Accepted: 09 September, 2017

### Keywords:

Electro-Osmosis, Electrokinetics efficiency, Kaolinite, Basal spacing, XRD.

## 1. Introduction

Development of industrial centers and economical activities in chemical material production, have increased the heavy metal waste products (Krishna and Gupta, 2008). For this reason, the remediation of heavy metal contaminated soils is an essential need. Electrokinetics is one of the important methods for soil remediation from heavy metal contaminated clays (Liu et al., 2017). In the last two decades, due to workability of this method, it has widely being used for contaminant removal from fine grain soils. On the other hand, the presence of carbonate in clayey soils causes a reduction in the efficiency of electrokinetics method (Virkyute, 2002). On the fundamental of microstructural aspects of this method, there are only limited researches. Therefore, the main objective of this research is to investigate the impact of carbonate and carbonate elimination on the efficiency of Pb removal from carbonated kaolinite in electrokinetics process with special attention to the XRD analysis.

## 2. Methodology

Fig. 1 shows the general set up of electrokinetics experiment which is used in this research. In Fig. 2 the electrokinetics cell of this research is shown in details.

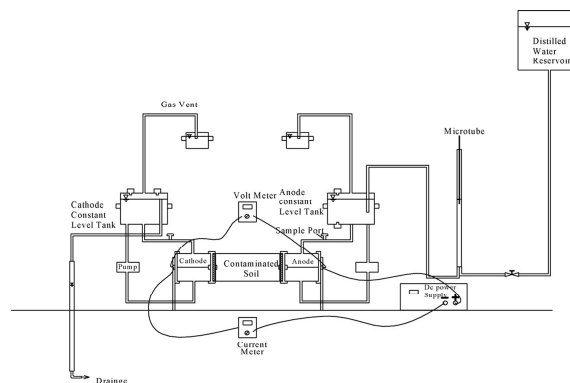
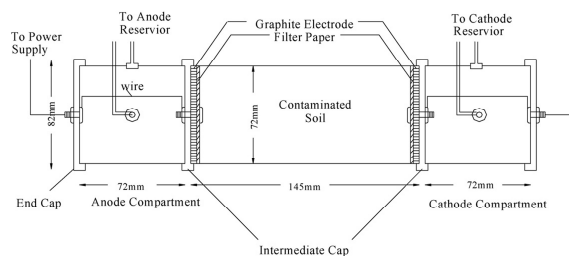


Fig. 1. The general set up of electrokinetics experiment

\* Corresponding Author

E-mail addresses: vahidouhadi@yahoo.ca (Vahid Reza Ouhadi), obahadorinezhad@gmail (Omid Reza Bahadori Nezhad).



**Fig. 2.** The details of electrokinetics cell in this research

In electrokinetics experiments, natural kaolinite samples were air dried and passed through number #10 sieve. Then, kaolinite samples were mixed in 1:10 soil: electrolyte ratio with 10 cmol/kg-soil lead nitrate. Samples were kept for a week to achieve equilibrium. In this period they were daily shaken for two hours on a mechanical end to end shaker. After achieving equilibrium, samples were kept in oven at 40 degrees centigrade for 96 hours. Then samples were mixed with 27% distilled water as initial water content. The plastic soil samples were kept for another 24 hours in closed bags. Then, they were passed through number #10 sieve. Then, they were compacted on the electrokinetics cell in 5 layers with similar density of 1.7 g/cm<sup>3</sup>. Finally, the electrokinetics experiments were performed. At the end of electrokinetics experiments, soil sample was removed from cell and was sliced in 5 sections. Each section was dried separately and was analyzed by AA and XRD (Ouhadi and Yong, 2003) experiments

To achieve the above mentioned objective, the variation of intensity of major basal spacing of kaolinite in XRD analysis has monitored. At the first step, the natural kaolinite sample which had 4% carbonate, was decarbonated. Then, to study the lead heavy metal retention by natural kaolinite and kaolinite samples with different percentages of carbonate, the batch equilibrium experiment was performed on kaolinite samples with different carbonate content of 0, 2, and 4 percentages. In addition, these kaolinite samples were mixed by 10 cmol/kg-soil of lead nitrate and were subjected to the electrokinetics experiment. In order to investigate the accuracy of contaminant removal of kaolinite from microstructural point of view, atomic absorption spectroscopy (AA) and XRD experiments was performed on these samples.

### 3. Results and discussion

The results of this research show that the reduction of 4% carbonate of natural kaolinite causes the accumulation of heavy metals in the fifth slice which is very close to the cathode compartment. For decarbonated kaolinite sample, a 162% increase in electrokinetics efficiency was observed. Furthermore, for this decontaminated samples a 32% reduction in the intensity of major basal spacing of kaolinite was observed. Base on the results of this research the efficiency of the electrokinetics method for heavy metal contaminant removal is a function of three factors which include heavy metal transformation towards cathode compartment, pH variations, and soil water content.

### 4. Conclusions

The results of this paper show that in decarbonated kaolinite due to the absence of carbonate, reduction of pH in electrokinetics occurs quickly. Therefore, because of development of acid front in electrokinetics cell, the contaminant removal from kaolinite forms easily. However, in carbonated kaolinite the variations of water content in electrokinetics cell approves that the presence of carbonate has not prevented the electro-osmosis phenomenon.

### 5. References

- Krishna BG, Gupta SS, "Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review", *Advances in Colloid and Interface Science*, 2008, 140, 114-131.
- Liu Y, Chen J, Cai Z, Chen R, Sun M, "Removal of copper and nickel from municipal sludge using an improved electrokinetic process", *Chemical Engineering Journal*, 2017, 307, 1008-1016.
- Virkutyte J, "Electrokinetic soil remediation-critical overview", *The Science of the Total Environment*, 2002, 289, 97-121.
- Ouhadi VR, Yong RN, "Experimental and theoretical evaluation of impact of clay microstructure on the quantitative mineral evaluation by XRD analysis", *Elsevier Applied Clay Science Journal*, 2003, 23, 141-148.