

تعیین تغییرات پتانسیل سطحی کاتولینیت برای انتخاب الگوی بهینه‌ی شدت‌بخشی رفع آلاینده‌ی فلز سنگین در روش بهسازی الکتروکینتیک

وحیدرضا اوحدی* (استاد)

دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان
دانشکده عمران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران
محمدامین فرهپور (دانشجوی دکتری)
فاطمه فریدی (دانشجوی کارشناسی ارشد)
سجاد گوهری (دانشجوی کارشناسی ارشد)
دانشکده‌ی عمران، دانشکده‌ی فنی و مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان.

مهندسی عمران شریف، (پاییز ۱۴۰۳)
دوره‌ی ۴۰، شماره‌ی ۳، صص. ۳۵-۴۶، پژوهشی

یکی از روش‌های متعارف برای ارزیابی اندرکنش خاک و آلاینده، تعیین ظرفیت بافرینگ خاک است. محدودیت‌های آزمایش اخیر سبب شده است که امکان استفاده‌ی کمی از نتایج آن توأم با خطای قابل توجه باشد. هدف نوشتار حاضر، ارائه‌ی مبانی نظری و کاربردی استفاده از تئوری پتانسیل زتا برای بهینه‌سازی رفع آلاینده‌های فلز سنگین از خاک‌های رسی است. براساس نتایج پژوهش حاضر، با تعیین تغییرات پتانسیل سطحی رس در شرایط محیطی مختلف، رفتار نمونه‌ها به ۳ ناحیه‌ی واجدبی ($\text{pH} < 6/5$)، ناحیه‌ی پایدار ($6/5 \leq \text{pH} < 8/5$)، و ناحیه‌ی نگهداشت ($\text{pH} < 12$) تقسیم‌بندی شده است. بر این اساس، با انتخاب الگوی بهینه‌ی شدت‌بخشی بر مبنای تغییرات پتانسیل سطحی، امکان همسورکردن جهت جریان الکترواسمز با پدیده‌ی مهاجرت یونی و افزایش بازده روش الکتروکینتیک میسر می‌شود. استفاده از مبانی تئوریک پتانسیل سطحی رس، توأم با فازهای نگهداری آلاینده به‌عنوان یک راهکار تئوریک و اجرایی در روش‌های رفع آلودگی قابل استفاده است.

vahidouhadi@basu.ac.ir
m.farahpour@eng.basu.ac.ir
f.faridi@eng.basu.ac.ir
s.goharii@eng.basu.ac.ir

واژگان کلیدی: آلاینده‌ی فلز سنگین، پتانسیل زتا، رس، رفع آلودگی، الکتروکینتیک.

۱. مقدمه

به‌عنوان مناسب‌ترین فن‌آوری پاک‌سازی برای ماتریس‌های متخلخل با نفوذپذیری کم شناخته شده است.^[۵] در روش مذکور با اعمال جریان مستقیم بین الکترودهای کاتد و آند، رفع انواع آلاینده‌ها از خاک و یا تفکیک آلودگی‌های آلی، غیرآلی، و مواد رادیواکتیو صورت می‌پذیرد.^[۶] بررسی کارآیی روش الکتروکینتیک در انواع خاک‌ها و محدودیت‌های موجود در آن، موضوع پژوهش‌های گسترده‌ی در سال‌های اخیر بوده است. در مجموع می‌توان پژوهش‌های پژوهشگران در افزایش راندمان رفع آلودگی در روش اخیر را به دو گروه کلی تقسیم بندی کرد:

- در دسته‌ی اول، پژوهشگران با هدف ارتقاء و بررسی اجزاء کلی سیستم، نظیر تغییر در آرایش و جنس الکترودها، طراحی‌های متنوع سلول آزمایش، اضافه کردن اجزاء خارجی به سیستم متخلخل آب- خاک نظیر صفحات پلی-کربن، تغییرات دما، و جریان‌های الکتریکی مختلف، سعی به افزایش راندمان رفع آلودگی کرده‌اند.^[۷-۹]

- در دسته‌ی دوم، نگاه پژوهشگران مقداری دقیق‌تر بوده و با اضافه کردن

در گذشته به دلیل موفقیت‌آمیز نبودن روش‌های دستی دفن زباله و نشت شیرابه-ها، بسیاری از سایت‌های جهان به‌وسیله‌ی فلزات سنگین، ترکیب‌های آلی، و دیگر مواد خطرناک آلوده شده‌اند، که عوارض بسیاری در کیفیت آب زیرزمینی، خاک، و اکوسیستم محیط گذاشته است.^[۱] طبق گزارش پاناگوس^۱ و همکاران (۲۰۱۳)، گروه فلزات سنگین^۲ با ۳۵٪ فراوانی از آلاینده‌ها، بیشترین حضور را در خاک‌های قاره‌ی اروپا شامل می‌شوند.^[۲] فلزات سنگین در خاک قابل تجزیه نیستند و به مدت طولانی در خاک باقی می‌مانند، مشکلات جدی سلامتی را برای انسان‌ها و حیوانات ایجاد می‌کنند و علاوه بر تغییر دادن خصوصیات زیست‌محیطی خاک، باعث تأثیر در خصوصیات ژئوتکنیکی آن نیز می‌شوند.^[۳ و ۴]

لذا پژوهشگران مطالعات وسیعی برای رفع آلودگی فلزات سنگین از خاک انجام داده‌اند. در بین روش‌های رایج شکل‌گرفته، روش اصلاح الکتروکینتیک^۳، روش نوظهوری برای پاک‌سازی محل‌های آلوده از آلاینده‌های آلی و معدنی است، که

*نویسنده مسئول

تاریخ‌دریافت: ۱۴۰۲/۰۶/۲۹، تاریخ اصلاحیه: ۱۴۰۲/۰۸/۲۰، تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۸/۲۳.

استناد به این مقاله:

اوحدی، وحیدرضا، فرهپور، محمدامین، فریدی، فاطمه، و گوهری، سجاد، ۱۴۰۳. تعیین تغییرات پتانسیل سطحی کاتولینیت برای انتخاب الگوی بهینه‌ی شدت‌بخشی رفع آلاینده‌ی فلز سنگین در روش بهسازی الکتروکینتیک، مهندسی عمران شریف، ۴۰(۳)، صص. ۳۵-۴۶. DOI: 10.24200/j30.2023.63098.3255

^۱ Panagos

^۲ Heavy Metal

^۳ Electrokinetic Remediation

و قدرت یونی محلول وابسته است.^[۱۹] به علاوه، موفقیت در بهسازی با استفاده از روش الکتروکینتیک در خاک‌های آلوده به بسیاری از فرآیندهای ژئوشیمی، که به طور هم‌زمان رخ می‌دهد، نیز بستگی دارد.^[۲۰] برای حفظ جریان الکترواسمز از آند به کاتد باید پتانسیل زتا منفی بماند. پتانسیل زتا، مقدار پتانسیل سطحی رس در مرکز سطح ناحیه‌ی لایه‌ی دوگانه‌ی اطراف یک پولک رسی است، که نشانگر میزان پایداری ذرات رسی در محلول است. در خاک‌های با نفوذپذیری کم، جریان الکترواسمز اهمیت بسیار بیشتری نسبت به گرا دیان هیدرولیکی دارد. از طرف دیگر، pH نقش مهم و تعیین‌کننده‌ی در پدیده‌ی الکترواسمزی ایفا می‌کند و می‌تواند بار ذرات خاک را تغییر دهد. در خاک‌های حاوی بار منفی، pH اسیدی می‌تواند باعث خنثی شدن بار ذرات خاک و حتی مثبت شدن پتانسیل سطحی ذرات رس شود؛ در نتیجه جریان الکترواسمز از کاتد به سمت آند حرکت خواهد کرد. جریان الکترواسمز نقش مهمی در کاربردهای زیست‌محیطی الکتروکینتیک دارد.^[۸، ۲۱]

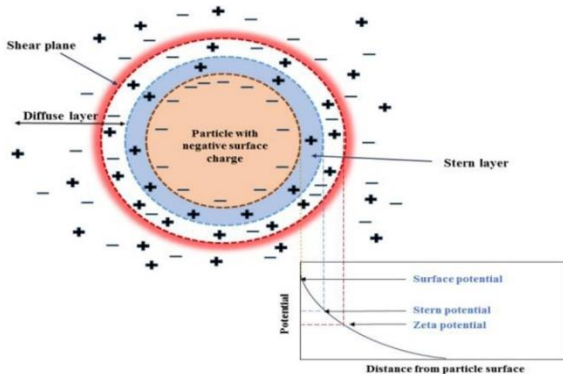
لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی (EDL)^۲ در ذرات رس از قسمت‌های مختلفی از جمله: بار سطحی (بار منفی)، لایه‌ی استرن (بار مثبت)، و لایه‌ی پراکنده (حاوی یون‌های مثبت و منفی آزاد) تشکیل شده است. ضخامت لایه‌ی پراکنده به چگالی بار سطحی، غلظت یون‌ها در سیال منفذی، و والانس کاتیون‌ها بستگی دارد.^[۲۲، ۲۳]

مطابق شکل ۱، مقدار پتانسیل الکتریکی در صفحه‌ی برشی را پتانسیل زتا می‌نامند، که در خاک‌های رسی مقدار آن می‌تواند در دامنه‌ی ± 100 میلی‌ولت (mV) تغییر کند. پتانسیل زتا (ζ) با استفاده از معادله‌ی هلمهولتز-اسمولوچفسکی^۳ تحت میدان الکتریکی مطابق معادله‌ی ۳ محاسبه می‌شود:^[۲۴، ۲۵]

$$\zeta = \frac{u \mu}{\epsilon_e \epsilon_e E} \quad (3)$$

که در آن، u سرعت ذرات، μ ویسکوزیته، ϵ_e پرمیٹیویتی (گذردهی) الکترولیت (سیال منفذی)، ϵ گذردهی خلأ (فضای خالی)، و E مقاومت میدان الکتریکی هستند.

در حین انجام آزمایش در معادله‌ی اخیر، مقدار پتانسیل زتا با توجه به شرایط محیطی می‌تواند تغییرات قابل توجهی داشته باشد. با توجه به اشاره‌ی



شکل ۱. تصویر شماتیک از لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی و پتانسیل زتا.

محلول‌هایی خاص به درون مخازن آند و کاتد، نظیر: اسیدها و بازهای مختلف، معرف‌ها، و عوامل کیلیت‌ساز سعی به خارج کردن مقادیر بیشتر آلاینده از خاک کرده‌اند.^[۱۰-۱۳]

از جمله نکات قابل تأمل در مطالعه‌ی پژوهش‌های صورت‌گرفته، می‌توان به بیان عدم انجام مطالعات ریزساختاری جامع قبل از انجام آزمایش‌های الکتروکینتیک اشاره کرد؛ که در آن‌ها، فقط با انجام یکی از موارد ذکر شده و به روش سعی و خطا، اثر آن بررسی و به صورت کلی گزارش شده است. پیامد چنین شیوه‌ی علاوه‌بر غیراقتصادی بودن، منجر به عدم حذف یکنواخت آلاینده از نمونه‌ها و تجمع آن‌ها در نزدیکی کاتد شده است. در روش الکتروکینتیک با برقراری اختلاف پتانسیل الکتریکی در خاک، چهار مکانیسم مهم الکترولیز، الکتروفورز، مهاجرت یونی، و الکترواسمز اتفاق می‌افتد.^[۱۳] که یکی از مهم‌ترین مکانیسم‌های مذکور در فرآیند حذف آلاینده‌های فلز سنگین، پدیده‌ی الکترواسمز است.

الکترواسمز به عواملی چون شیب ولتاژ، مشخصات مایع منفذی نظیر ثابت دی‌الکتریک، ویسکوزیته، و پتانسیل زتای بخش رسی بستگی دارد.^[۱۴] در پژوهش‌های اخیر نشان داده شده است که مقدار پتانسیل زتا می‌تواند بیانگر نوع و درجه‌ی پایداری پولک‌های رسی باشد.^[۱۵] با وجود این، یکی از مشکلات روش الکتروکینتیک وابستگی آن به تغییرات pH است.^[۱۶] از طرفی، با بررسی معدود مطالعات انجام‌پذیرفته، مشخص شده است که در بیشتر مواقع پتانسیل زتا^۱ وابستگی قابل توجهی به pH محیط دارد؛^[۱۷] لذا با توجه به تغییرات pH در آزمایش‌های الکتروکینتیک در محدوده‌ی ۲ تا ۱۲، مقدار آن می‌تواند بسته به نوع خاک و دیگر عوامل، تغییرات بسیار زیادی را تجربه کند. در نتیجه، متغیر مذکور می‌تواند نقش کلیدی و بسزایی در جریان الکترواسمز ایفا کند.

الکترواسمز تحت القای گرا دیان الکتریکی تولیدشده به معنای پدیده‌ی حرکت سیال منفذی، حاوی گونه‌های غیریونی و یون‌های محلول به سمت الکترودهاست. این پدیده در اثر نیروهای کولمب ناشی از القای میدان الکتریکی در خاک به وجود می‌آید.^[۱۸] جریان الکترواسمز به ویژگی‌های مایع (ثابت دی‌الکتریک و ویسکوزیته)، گرا دیان ولتاژ، و ویژگی‌های سطحی خاک یا پتانسیل زتا بستگی دارد. از لحاظ تئوری، نرخ جریان الکترواسمز به صورت رابطه‌ی ۱ بیان می‌شود:^[۷]

$$q_{eo} = k_e A E_z \quad (1)$$

که در آن، A مساحت سطح قائم بر جهت جریان، E_z شیب ولتاژ در جهت جریان، و k_e ضریب مؤثر نفوذپذیری الکترواسمز است. k_e که ارتباط مستقیمی با پرمیٹیویتی (گذردهی) الکترولیت (سیال منفذی)، ϵ_e (Fm^{-1})، پتانسیل زتا (V)، ویسکوزیته‌ی سیال (Nsm^{-2})، μ ، و ضریب تخلخل خاک دارد، مطابق رابطه‌ی ۲ محاسبه می‌شود.

$$k_e = \frac{n \epsilon_e \zeta}{\mu} \quad (2)$$

یکی از عوامل مهم و کلیدی که جهت و بزرگی جریان الکترواسمز را کنترل می‌کند، پتانسیل زتا است. پتانسیل زتا به pH، ثابت دی‌الکتریک، ویسکوزیته،

^۳ Helmholtz- Smoluchowski

^۱ Zeta Potential

^۲ Electric Double Layer

یون باریم کلرید بر مبنای روش اوحدی و همکاران (۲۰۱۷)^[۲۹] برای اندازه‌گیری ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) نمونه‌ها استفاده شده است.

ارزیابی تغییرات موقعیت و شدت قله‌ی اصلی پراش پرتو ایکس (XRD)، معیار مناسبی برای بررسی تغییرات ریزساختاری ایجاد شده در خاک رسی است، لذا، بر پایه‌ی روش اوحدی و همکاران (۲۰۱۱)^[۳۰]، از آزمایش‌های پراش پرتو ایکس استفاده شده است. بدین ترتیب نمونه‌ها با نسبت خاک به آب ۱ به ۱۰ تهیه و سپس بر روی لام شیشه‌یی ریخته شدند و با گام ۰/۰۳ در محدوده‌ی 2θ زاویه‌ی بین ۳ الی ۵۰ درجه توسط دستگاه XRD مدل Siemens-Diffractometer D8 Advance ساخت کشور آلمان تحت آزمایش قرار گرفتند. در گام آخر، برای تجزیه و تحلیل داده‌ها از نرم افزار Xpert استفاده شده است. بقیه‌ی آزمایش‌های انجام شده بر مبنای استانداردهای ذکر شده در جدول ۱ انجام شده‌اند. مقدار EC نمونه‌ها با دستگاه پرتابل مدل ADWA-۳۲ AD- با دقت ۰/۰۱ میلی‌زیمنس بر سانتی‌متر (ms/cm) اندازه‌گیری شده است.

۱.۲. نحوه‌ی آماده‌سازی نمونه‌های آلوده‌شده کائولینیت در

آزمایشگاه

برای ارزیابی نقش آلاینده در رفتار خاک، فلز سنگین سرب نیترات $Pb(NO_3)_2$ ساخت شرکت مرک آلمان با جرم مولی ۳۳۱/۲ (gr/mol) استفاده شده است. در آزمایش‌های ریزساختاری از غلظت‌های ۰ الی ۱۰۰ ($cmol/kg - soil$) استفاده شده است. آلوده‌سازی نمونه‌ها با نسبت خاک به کائولینیت ۱ به ۱۰ صورت گرفت. پس از محاسبه‌ی مقدار آلاینده و آماده‌کردن نمونه‌های خاک داخل بطری، به‌منظور همگن‌سازی و جذب آلاینده توسط خاک، بطری‌ها به مدت ۹۶ ساعت، هر ۲۴ ساعت به مدت ۲ ساعت بر روی لرزاننده‌ی الکتریکی قرار گرفته‌اند. سپس سوسپانسیون‌های حاصل در داخل پلیت‌های شیشه‌یی

برخی از پژوهشگران درخصوص اهمیت نقش پتانسیل زتا در فرآیند الکتروکینتیک^[۲۰] و^[۲۵-۲۷] در زمینه‌ی تجزیه و تحلیل تأثیر هم‌زمان تغییرات pH، پتانسیل سطحی ذرات، و فازهای نگهداشت آلاینده در فرآیند پاک‌سازی فلزات سنگین در خاک‌ها توجه محدودی صورت گرفته است.

هدف از نوشتار حاضر، ارائه‌ی مبانی نظری و کاربردی استفاده از تئوری پتانسیل زتا برای بهینه‌سازی رفع آلاینده‌های فلز سنگین در روش الکتروکینتیک به‌منظور همسو کردن جهت جریان الکترواسمز با پدیده‌ی مهاجرت یونی، و حصول قابلیت حذف یکنواخت‌تر فلز سنگین در مسیر رفع آلاینده با استفاده از آزمایش‌های ریزساختاری است. پژوهش حاضر بر روی دو سری نمونه‌ی کائولینیت کربنات‌دار و فاقد کربنات انجام شده است. بدین منظور با انجام یک مجموعه آزمایش، pH، پراش پرتو ایکس، پتانسیل زتا، میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)، تغییرات پتانسیل سطحی ذرات، و ساختار نمونه‌های رسی مطالعه شده است. نتایج پژوهش حاضر، در بهینه‌سازی بهسازی خاک‌های آلوده به روش الکتروکینتیک کاربرد دارد.

۲. مواد و روش‌ها

خاک کائولینیت استفاده‌شده از منطقه‌ی «زنوز تبریز» تهیه شده است، که با عنوان "کائولینیت سوپر زنوز (کائولینیت Z)" شناخته می‌شود و مشخصات فیزیکی و زیست‌محیطی آن، که بر پایه‌ی استاندارد ASTM به‌دست آمده است، در جدول ۱ ارائه شده است.

با توجه به استاندارد ASTM D۶۲۷۶، pH نمونه‌های کائولینیت با نسبت خاک به آب ۱ به ۱۰ با دستگاه pH متر مدل HANNA-HI-۹۳۲۱ اندازه‌گیری شده است. همچنین، کربنات‌زدایی و تعیین درصد کربنات خاک‌ها براساس روش تیتراسیون اندازه‌گیری و درصد مواد آلی براساس روش ارائه‌شده در استاندارد ASTM D۲۹۷۴-۱۴ مشخص شده است. از جانشینی

جدول ۱. مشخصات فیزیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی کائولینیت استفاده‌شده.

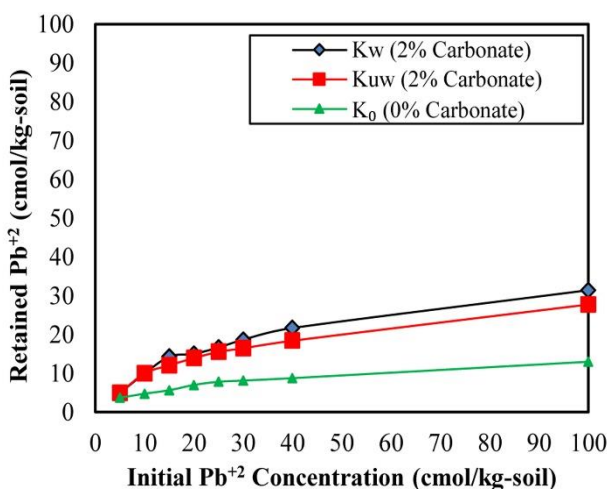
مشخصات فیزیکی کائولینیت	مقدار	روش اندازه‌گیری
pH	۸/۷	ASTM D۶۲۷۶
درصد کربنات	۲	[۲۸]
ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) ($cmol/kg-soil$)	۸	[۲۹]
درصد مواد آلی	۰	ASTM D۲۹۷۴-۱۴
توده‌ی ویژه (G_s)	۲/۶۷	ASTM C۱۸۸
حد روانی (LL) (%)	۳۳	ASTM D۴۳۱۸
دامنه‌ی خمیری (PI) (%)	۱۴	ASTM D۴۳۱۹
طبقه‌بندی خاک	CL	ASTM D۲۴۸۷-۱۱
آنالیز XRD	کوارتز، کلسیت، و کائولینیت	[۳۰]

نمونه‌ی موردنظر به همراه ۵۰ میلی‌لیتر (ml) الکترولیت داخل فالكون ریخته شد و به مدت ۹۶ ساعت، هر ۲۴ ساعت، ۲ ساعت یکبار بر روی لرزاننده‌ی الکتریکی قرار داده شد. سپس pH و EC نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. برای تنظیم pH، هیدروکلریداسید و هیدروکسیدسدیم با غلظت ۰/۱ مولار استفاده شد. برای تنظیم pH، هیدروکلریداسید و هیدروکسیدسدیم به‌صورت قطره‌یی به نمونه‌ها اضافه و pH نمونه‌ها در هر مرحله، بعد از ۷۲ ساعت با به تعادل رسیدن سوسپانسیون اندازه‌گیری شد و تا زمان رسیدن pH به مقدار موردنظر ادامه یافت.

پس از آماده‌سازی نمونه‌ها، آزمایش‌ها در دو روز مختلف (۳-۶ تکرار در هر روز) برای هر نمونه انجام شد، تا از درستی نتایج اطمینان حاصل شود. مقدار انحراف از معیار $\pm 0/5$ میلی‌ولت به‌دست آمد. آزمایش در دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد با استفاده از دستگاه Zeta-Sizer Nano ZS (مدل ZEN ۳۶۰۰ شرکت Malvern) با فن‌آوری پراکندگی نور- آنالیز فاز (M۳-PALS) اندازه‌گیری شد. در پژوهش حاضر سعی شده است بیشینه‌ی مقدار غلظت آلاینده در نمونه‌ها نزدیک به CEC خاک باشد.

۳. بحث و بررسی

به‌منظور بررسی تغییرات ظرفیت نگهداری آلاینده در رس کاتولینیت در شرایط محیطی مختلف، ابتدا ظرفیت نگهداشت آن در غلظت‌های متفاوت $Pb(NO_3)_2$ و کاتولینیت کربنات‌زدایی‌شده آزمایش شد. با توجه به شستشوی مکرر ذرات رسی از طریق مخازن آند و کاتد در آزمایش الکتروکینتیک، آزمایش‌ها در دو حالت کاتولینیت به‌صورت طبیعی و آبشویی انجام شدند. در شکل ۲، نتایج حاصل از آزمایش نگهداشت مشاهده می‌شود؛ که در آن، محور قائم، بیانگر مقدار جذب و نگهداشت آلاینده و محور افقی، مقدار غلظت اعمالی به نمونه‌هاست. مطابق شکل ۲، در تمامی نمونه‌ها با افزایش غلظت $Pb(NO_3)_2$ تا مرحله‌ی اشباع سایت‌های نگهداشت آلاینده، روند جذب و نگهداشت در قالب فازهای مختلف زیاد شده و پس از آن با شیب کمتری افزایش یافته است. با در نظر گرفتن مقدار کم CEC خاک کاتولینیت، این‌گونه استنباط می‌شود که بخش کوچکی از نگهداشت $Pb(NO_3)_2$ در قالب جذب سطحی صورت گرفته است. طبق نتایج به‌دست‌آمده از جدول ۱، نمونه‌ی کاتولینیت فاقد مواد آلی است، در نتیجه مکانسیم اصلی نگهداشت آلاینده را



شکل ۲. تأثیر آبشویی و کربنات در نگهداشت سرب در نمونه‌های کاتولینیت.

ریخته و در گرم‌خانه به مدت ۱۶۸ ساعت با دمای ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد قرار داده شدند. در گام آخر با استفاده از دستگاه آسیاب، نمونه‌ها خرد و از الک نمره‌ی ۲۰۰ عبور داده شدند.

۲.۲. آزمایش آبشویی خاک کاتولینیت

ابتدا نمونه‌ها با نسبت خاک به آب ۱:۲۰ درون بطری ریخته و سپس به مدت ۹۶ ساعت، هر ۲۴ ساعت به مدت ۲ ساعت بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شدند. به‌منظور حصول اطمینان از تنه‌نشینی کامل ذرات در فرآیند آبشویی از دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۸۰۰۰ دور بر دقیقه (rpm) استفاده شده است. در هر مرحله، ابتدا مقدار EC نمونه اندازه‌گیری و سپس در دستگاه سانتریفیوژ به مدت ۵ دقیقه با سرعت موردنظر قرار داده شدند.

بعد از سانتریفیوژ، بخش الکترولیت نمونه خارج و به همان میزان آب مقطر به ظرف حاوی نمونه اضافه شد. پس از آن به مدت ۹۶ ساعت، روزانه ۲ ساعت، با همزن مغناطیسی همزده شدند. این فرآیند تا رسیدن EC به مقدار ثابت ادامه یافت.^[۳۱] پس از اتمام مرحله‌ی اخیر، نمونه‌ها در گرمخانه به مدت ۱۶۸ ساعت در دمای ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد نگهداری و پس از آن تحت آزمایش‌های پتانسیل زتا و دیگر آزمایش‌های ریزساختاری قرار گرفتند.

۳.۲. آزمایش نگهداشت آلاینده توسط نمونه‌ی خاک

به‌منظور بررسی اندرکنش آلاینده‌های فلز سنگین با خاک در آزمایش‌های الکتروکینتیک و بررسی میزان ظرفیت نگهداشت خاک‌ها، آزمایش نگهداشت آلاینده‌ی فلز سنگین با روش تعادل سوسپانسیون به این شرح انجام شده است:

مقدار ۲ گرم خاک خشک داخل فالكون با حجم ۵۰ میلی‌لیتر (ml) ریخته و ۴۰ میلی‌لیتر الکترولیت اضافه شد. سپس سوسپانسیون به مدت ۹۶ ساعت و هر ۲۴ ساعت به مدت ۲ ساعت توسط لرزاننده‌ی مکانیکی همزده شد تا سیستم کاملاً همگن و تبادل کاتیونی لازم صورت پذیرد. پس از آن pH نمونه اندازه‌گیری و در داخل دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۳۵۰۰ دور بر دقیقه (rpm) به مدت ۴ دقیقه قرار داده شد. این سرعت و زمان، موجب جدایی کامل خاک از محلول می‌شود. پس از خارج کردن نمونه‌ها از دستگاه، به میزان حدود ۲۰ میلی‌لیتر (ml) از مایع شفاف داخل فالكون برداشته شد. سپس مایع برداشت‌شده با دستگاه جذب اتمی مدل AB Plus GBC۹۳۲ در آزمایشگاه تحقیقاتی مکانیک خاک و ژئوتکنیک دانشکده‌ی مهندسی دانشگاه بوعلی سینا تحت آزمایش قرار گرفت.

۴.۲. آزمایش پتانسیل زتا

همان‌گونه که در بخش‌های قبل اشاره شد، اندازه‌گیری پتانسیل زتای خاک با هدف تعیین تأثیر تغییر الکترولیت سیال منفذی در پتانسیل سطحی رس و تعیین نقش آن در فرآیند الکتروکینتیک در پژوهش حاضر انجام شده است. با مروری بر مطالعات صورت‌گرفته در دهه‌های گذشته، پژوهشگران از نسبت‌های مختلف ذرات جامد به محلول در دامنه‌ی بین ۰/۱ تا ۱۰ (g/L) برای اندازه‌گیری پتانسیل زتا استفاده کرده‌اند. در پژوهش حاضر، به‌منظور در نظر گرفتن یک نسبت مناسب با روش نمونه‌سازی متفاوت و شبیه به آنچه در روش الکتروکینتیک انجام می‌پذیرد، آزمایش‌هایی با نسبت‌های مختلف به‌صورت سعی و خطا انجام شد، که سرانجام به استناد تکرارپذیری نتایج به‌دست‌آمده از آزمایش‌ها، نسبت ۱ گرم بر لیتر (g/L) انتخاب شد. در گام اول، ۰/۰۵ گرم

ضمن افزایش ظرفیت بافرینگ خاک و ممانعت از کاهش pH آن در حضور شرایط اسیدی، از افت شرایط قلیایی نمونه نیز جلوگیری کرده است. علاوه بر موارد ذکر شده، انطباق نسبی نمودارهای ظرفیت بافرینگ نمونه‌های شاهد و کاتولینیت کربنات‌زدائی شده حاکی از آن است که آزمایش ظرفیت بافرینگ قادر به ایجاد تفکیک مناسب در رفتار کاتولینیت و نمونه‌ی شاهد نیست. کم‌بودن نرخ تغییرات نمودارهای مربوط به ظرفیت بافرینگ نمونه‌های کاتولینیت و کاتولینیت کربنات‌زدائی شده نیز تأییدکننده‌ی نتیجه‌گیری حاضر است.

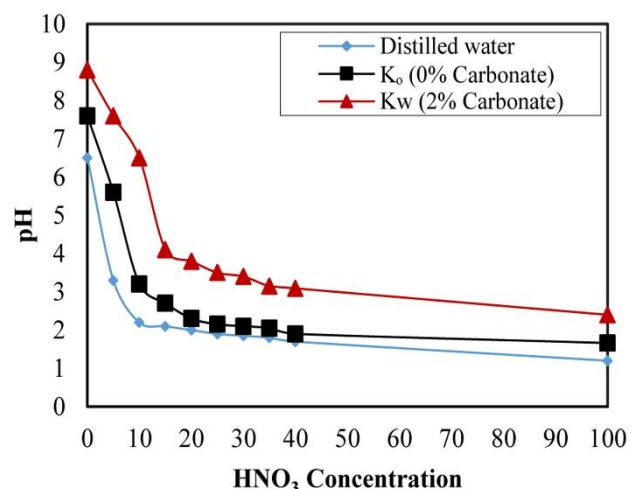
با توجه به محدودیت‌های آزمایش ظرفیت بافرینگ برای تفکیک ظرفیت جذب و واجذب آلاینده‌ی فلز سنگین در نمونه‌های مطالعه‌شده، انجام یک مجموعه آزمایش تعیین پتانسیل زتا در دستور کار پژوهش حاضر قرار گرفت.

از آنجا که در روش الکتروکینتیک، نمونه‌ی خاک به‌طورمستمر در معرض آبشویی قرار می‌گیرد، ارزیابی کمی تأثیر آبشویی در تغییرات پتانسیل سطحی رس اهمیت ویژه‌ی دارد. بر این اساس، ابتدا آزمایش‌های تعیین پتانسیل زتا با هدف تعیین تأثیر نمک‌های قابل حل در پتانسیل سطحی پولک‌های رسی بحث و بررسی شده است. فرایند آبشویی نمونه‌های کاتولینیت (K_w) در ۸ مرحله و با سرعت سانتیفریوژ ۸۰۰۰ دور بر دقیقه (rpm) انجام شد، که منجر به رسیدن EC از ۰/۱۵ به ۰/۰۳ میلی‌زیمنس بر سانتی‌متر (ms/cm) شد. حصول ضریب هدایت الکتریکی کوچک‌تر از ۰/۱۵ میلی‌زیمنس بر سانتی‌متر، تأییدکننده‌ی حذف بخش قابل‌توجه نمک‌های قابل حل از نمونه‌ی خاک است.^[۲۹] در شکل ۴، نتایج حاصل از آزمایش‌های پتانسیل زتا برای نمونه‌های K_w و K_{00} مشاهده می‌شود. محور عمودی، نمایانگر مقدار پتانسیل زتا بر حسب میلی‌ولت (mV) و محور افقی، بیانگر pH نمونه‌هاست. در روش بهسازی الکتروکینتیک پس از برقراری جریان، به سبب پدیده‌ی الکترولیز در نزدیکی آند، یون هیدروژن تولید می‌شود، که سبب کاهش pH و به‌طور همزمان در کاتد، افزایش یون هیدروکسید باعث افزایش pH می‌شود. در نتیجه مقدار pH در دامنه‌ی بین ۲ (نزدیک آند) تا ۱۲ (نزدیک کاتد) متغیر است.^[۱] به همین علت برای تعیین تأثیر تغییرات pH در تغییرات مقادیر پتانسیل سطحی نمونه‌ها، در پژوهش حاضر، مقدار pH نمونه‌ها به مقادیر مختلف در بازه‌ی اخیر (۲-۱۲) رسانیده شد و پتانسیل زتای آن‌ها اندازه‌گیری شد. مطالعات پیشین نشان داده‌اند که رفتار کاتولینیت در مقادیر pH اسیدی، خنثی، و قلیایی متفاوت است. به‌طوری‌که در ناحیه‌ی اسیدی، شرایط واجدبی؛ در ناحیه‌ی خنثی، شرایط پایدار؛ و در ناحیه‌ی با pH قلیایی، شرایط افزایش قابلیت نگهداشت نمونه موردانتظار است.^[۳۲] براساس نتایج ارائه‌شده در شکل ۴، نواحی مذکور با تغییر در الگوی تغییرات پتانسیل سطحی رس، انطباق بسیار مناسبی دارد. در نتیجه، در شکل ۴ با توجه به تغییرات پتانسیل سطحی ذرات به‌دست‌آمده، رفتار نمونه‌ها به ۳ ناحیه‌ی واجدبی ($2 < pH < 6/5$)، ناحیه‌ی پایدار ($6/5 \leq pH \leq 12$)، و ناحیه‌ی نگهداشت ($8/5 < pH < 12$) تقسیم‌بندی شده است. در تمامی نمونه‌ها (K_w و K_{00})، ناحیه‌ی واجدبی کمترین مقادیر پتانسیل زتا را به خود اختصاص داده است. علت این رفتار را می‌توان به کاهش ضخامت لایه‌ی دوگانه (فشرده‌گی لایه‌ی دوگانه) در اثر جذب سطحی یون H^+ و برخی کاتیون‌های با ظرفیت بزرگ‌تر در لایه‌ی دوگانه‌ی رسی، در نزدیکی قسمت آند نسبت داد. لایه‌ی دوگانه‌ی فشرده‌شده می‌تواند تعادل بین نیروهای دافعه و نیروهای جاذبه‌ی واندروالسی بین ذرات رس را تغییر دهد و شرایط لازم

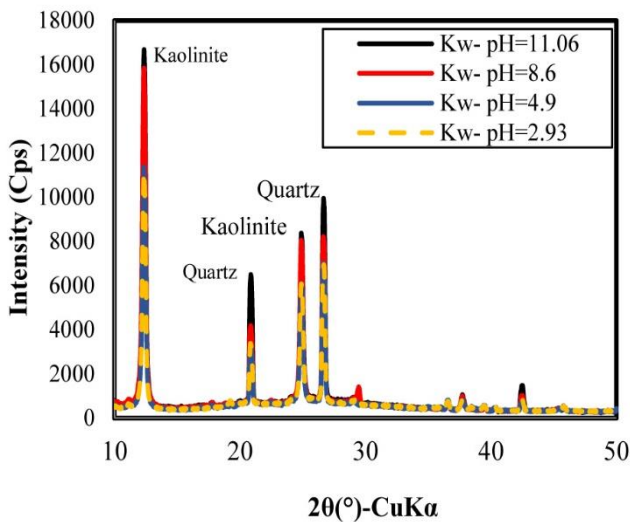
می‌توان به رسوب آلاینده در نمونه‌های کربنات دار نسبت داد. همچنین وجود ۲٪ کربنات در خاک سبب افزایش ظرفیت نگهداشت خاک (بیش از ۲ برابر) نسبت به نمونه‌های فاقد کربنات شده است، که علت آن را می‌توان به افزایش ظرفیت نگهداشت و pH محیط در اثر حضور کربنات نسبت داد. به‌عنوان مثال، مطابق شکل ۲، به ازاء غلظت ورودی $40 (cmol/kg - soil)$ ، بیشینه‌ی ظرفیت نگهداشت نمونه‌های حاوی کاتولینیت آبشویی‌نشده (K_{00})، کاتولینیت آبشویی‌شده (K_w)، و کربنات‌زدایی‌شده (K) به ترتیب ۲۱/۷، ۱۸/۴، و ۹/۷ $(cmol/kg - soil)$ اندازه‌گیری شده است. همچنین براساس نتایج ارائه‌شده در شکل ۲، آبشویی و حذف نمک‌های قابل حل در رس کاتولینیت، تأثیر بسزائی در ظرفیت نگهداشت نمونه‌ها نداشته است. ولی تا حدودی ظرفیت نگهداشت آلاینده را افزایش داده است. در واقع با آبشویی، بخشی از نمک‌های قابل حل از نمونه‌ی خاک خارج می‌شوند و بنابر نظریه‌ی لایه‌ی دوگانه، ضخامت لایه‌ی دوگانه افزایش می‌یابد. با افزایش نیروهای دافعه‌ی ناشی از افزایش ضخامت لایه‌ی دوگانه، سطح مخصوص قرارگرفته در معرض الکترولیت افزایش می‌یابد و بنابراین، ظرفیت جذب یون سرب افزایش پیدا می‌کند.^[۲۹] در پژوهش حاضر، با توجه به نتایج به‌دست‌آمده، غلظت‌های آزمایش‌های پتانسیل زتا انتخاب شده است. علت انتخاب این محدوده، نگهداشت کامل غلظت $Pb(NO_3)_2$ اعمالی توسط نمونه‌هاست.

در شکل ۳، نتایج ارزیابی ظرفیت بافرینگ نمونه‌ی کاتولینیت حاوی ۲٪ کربنات، نمونه‌ی کاتولینیت کربنات‌زدائی‌شده، و نمونه‌ی شاهد (آب مقطر فاقد خاک) مشاهده می‌شود. براساس نتایج ارائه‌شده در شکل ۳، نمونه‌ی کاتولینیت حاوی ۲٪ کربنات ظرفیت بافرینگ بزرگ‌تری نسبت به نمونه‌ی کاتولینیت کربنات‌زدائی‌شده داشته است. به‌طوری‌که حتی در غلظت‌های اسید بزرگ‌تر از ظرفیت بافرینگ خاک نیز، pH نمونه‌ی کاتولینیت بزرگ‌تر از نمونه‌ی کاتولینیت کربنات‌زدائی‌شده بوده است.

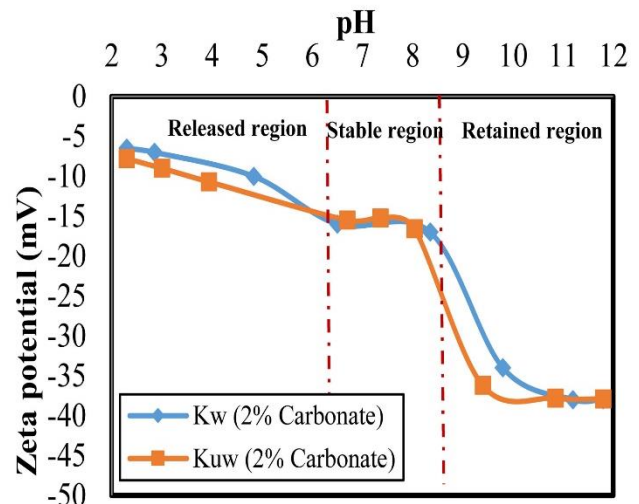
همچنین براساس نتایج ارائه‌شده در شکل ۳، در نمونه‌های کاتولینیت و کاتولینیت کربنات‌زدائی‌شده به ترتیب در غلظت‌های ۱۵ و ۱۰ $(cmol/kg - soil)$ ، مقدار pH نمونه به مقدار کمینه‌ی pH احرازشده در آن نمونه میل کرده است. این موضوع به این معناست که حضور کربنات



شکل ۳. تغییرات ظرفیت بافرینگ نمونه‌ی کاتولینیت، کاتولینیت کربنات‌زدائی‌شده، و نمونه‌ی شاهد (آب مقطر).



شکل ۵. پراش پرتو ایکس نمونه‌های کائولینیت K_w همراه با تغییرات pH



شکل ۴. تغییرات پتانسیل زتا در کائولینیت‌های K_w و K_{uw} در pH های مختلف.

تحت آزمایش‌های مذکور قرار گرفتند. در آزمایش‌های XRD از پرتوی $Cu - K\alpha$ در محدوده 2θ ، ۲ تا ۵۰ درجه با گام 0.03° استفاده شده است.

در شکل ۵، نتایج حاصل از آزمایش XRD بر روی نمونه‌های K_w (کائولینیت آبشویی‌نشده) مشاهده می‌شود؛ که در آن حروف K، Q، و C به ترتیب نمادهای کانی‌های کائولینیت، کوارتز، و کلسیت هستند.

اصلی‌ترین کانی رسی نمونه‌ها، کانی کائولینیت با فاصله‌ی پایه (Basal Spacing) $7.3^\circ A$ و زاویه‌ی 2θ برابر با 12.36° بوده است. که در شکل ۵، قله‌ی اصلی آن مشاهده می‌شود. براساس نتایج به‌دست‌آمده با کاهش pH محیط از حدود ۱۱ به ۳، شدت قله‌های نظیر کانی کائولینیت (بدون تغییر در موقعیت قله‌ها) به‌طور محسوس کاهش پیدا کرده است. کاهش شدت قله‌ی اصلی، نظیر کائولینیت را می‌توان به اندرکنش پولک‌های رسی با یون H^+ نسبت داد. این مهم باعث کاهش نیروهای دافعه و تغییر ساختار خاک از حالت پراکنده به مجتمع شده است. با بررسی نتایج نمونه‌های K_w در آزمایش‌های پتانسیل زتا مشاهده می‌شود که روند خروجی نتایج با آزمایش‌های XRD همسو بوده است. به‌طور مثال در شکل ۴، با کاهش pH محیط از ۱۱ به ۹ (حد بالا و پایین ناحیه‌ی نگهداشت)، بزرگی پتانسیل زتا از $37/9$ به 34 میلی‌ولت (mV) کاهش داشته است؛ که در ادامه، نرخ کاهش با رسیدن pH محیط به حد بالای ناحیه‌ی واجذبی، شدت پیدا کرده و به بزرگی 16 میلی‌ولت (mV) رسیده است. با توجه به شکل ۵ در ناحیه‌ی نگهداشت با رسیدن pH محیط از ۱۱ به ۹، مقدار شدت قله از 16658 به 15700 (cps) نزول داشته است، که در ادامه با ورود به محدوده‌ی $pH \sim 5$ مقدار افت قله‌ی اصلی نظیر کائولینیت شدیدتر و به مقدار 11209 (cps) رسیده است. این شباهت رفتاری را می‌توان مؤید اهمیت بررسی پتانسیل سطحی رس‌ها قبل از انجام آزمایش‌های الکتروکینتیک دانست. از سوی دیگر، عدم تغییر در موقعیت قله‌های نظیر کائولینیت در شرایط اسیدی و

برای ایجاد ساختار فلوکوله را فراهم کند.^[۶] در محدوده‌ی ذکر شده با افزایش pH از ۲ تا $6/5$ ، بزرگی پتانسیل زتا با افزایش نسبتاً کمی مواجه شده است. این انطباق در کنار مفاهیم نظری و تئوریک پتانسیل زتا بیانگر آن است که ارزیابی تغییرات پتانسیل زتا، ابزار مناسبی برای تعیین اندرکنش رس و آلاینده‌ی فلز سنگین است.

از سوی دیگر، در شکل ۴ در ناحیه‌ی پایدار، روند تغییرات پتانسیل زتا به مقدار ثابتی میل پیدا کرده است، که نشان می‌دهد در ناحیه‌ی که مقدار pH در محدوده‌ی خنثی قرار دارد، تغییرات ساختار به میزان کمینه‌ی ممکن رسیده است. این نتیجه به این معناست که در آزمایش‌های الکتروکینتیک، ذرات رسی که pH آن‌ها در محدوده‌ی خنثی قرار دارند، دچار کمترین میزان تغییرات ساختار نسبت به حالت اولیه می‌شوند. ذرات کائولینیت به سبب ظرفیت بافرینگ کم، پیوندهای شکسته‌شده، و CEC کوچکی که دارند، خصوصیت رفتاری بار متغیر^۱ و وابستگی بار به pH دارند؛ لذا در ابتدای ناحیه‌ی نگهداشت، بزرگی پتانسیل زتای پولک‌های رسی به یک‌باره افزایش یافته و پس از آن به مقدار ثابتی رسیده است. در قالب تئوری لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی نیز می‌توان افزایش مقدار پتانسیل زتای ذرات در محیط قلیایی را به اثر گروه‌های عمل‌کننده^۲ و یون OH^- و به دنبال آن افزایش ضخامت لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی مرتبط دانست. مطابق با نتایج شکل ۴، آبشویی ذرات کائولینیت باعث تفاوت رفتاری معنی‌داری در تغییرات پتانسیل سطحی ذرات نشده است. کاهش پتانسیل زتا در ناحیه‌ی اسیدی، در مطالعات اخیر برخی پژوهشگران نیز گزارش شده است.^[۶]

با توجه به مطالعات اندک انجام‌شده در ادبیات فنی موجود و نبود اطلاعات کافی بر پایه‌ی بررسی رفتار پتانسیل سطحی رس، برای ارائه‌ی راهکارهای افزایش راندمان حذف فلزات سنگین در روش الکتروکینتیک، در پژوهش حاضر به‌منظور بررسی درستی و دقت نتایج آزمایش‌های پتانسیل زتا، از آزمایش‌های XRD و SEM استفاده شده است. این تذکر لازم است که برای ارزیابی دقیق‌تر، پس از انجام آزمایش‌های پتانسیل زتا، نمونه‌ها عیناً با همان

^۲ Functional Group

^۱ Variable Charge

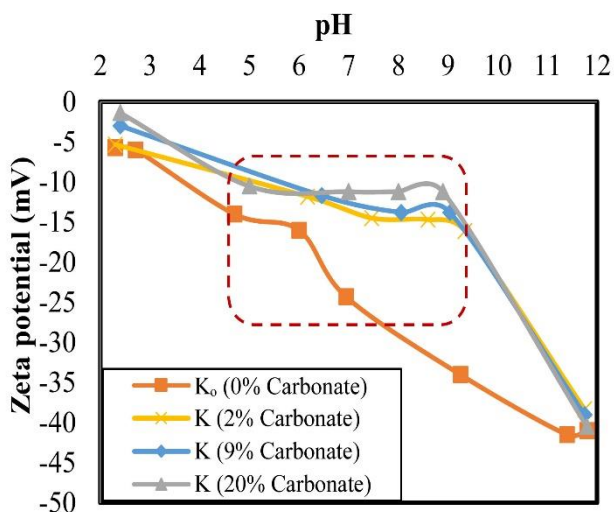
^۲ pH Dependent

نگهداری آلاینده در خاک، قابلیت مکانیزم الکترواسمزی و مهاجرت یونی در انتقال و رفع آلودگی کاهش یافته است. به بیان دیگر، ارزیابی تغییرات پتانسیل زتای نمونه‌ی رسی نشان می‌دهد که در کدام محدوده در طول نمونه‌ی رسی، شدت بخشی ضروری است. استفاده از الگوی شدت بخشی مذکور، به بهینه‌شدن فرایند الکتروکینتیک و ممانعت از شدت بخشی یکسان در طول نمونه منجر خواهد شد.

۱.۳. تأثیر کربنات در پتانسیل سطحی نمونه‌های کائولینیت

طبق گزارش برخی پژوهشگران، فازهای مختلف نگهداشت به ترتیب فراوانی، به ۵ دسته‌ی اصلی: تبادلی، فاز کربناتی، فاز اکسید و هیدروکسید، فاز مواد آلی، و فاز باقیمانده تقسیم می‌شوند. [۳۲] و [۳۳] در pH های اسیدی، فاز تبادلی، اصلی‌ترین فاز در جذب فلزات سنگین است. [۳۲] با افزایش pH، مشارکت فازها در نگهداری آلاینده افزایش می‌یابد و به‌طور محسوسه مقدار فلز سنگین بیشتری در خاک نگهداری می‌شود. ارتباط مؤثری میان جذب فلزات سنگین و ظرفیت بافرینگ خاک‌های رسی وجود دارد و با افزایش ظرفیت بافرینگ، توان خاک در نگهداری فلزات سنگین بیشتر می‌شود. [۳۲] و [۳۴] از آنجا که درصد کربنات یکی از عواملی است که نقش بسیار مهمی در ظرفیت بافرینگ و نگهداشت فلزات سنگین دارد و پژوهشگران نشان داده‌اند که ۳۵ الی ۸۰ درصد نگهداری فلزات سنگین از طریق فاز کربناتی صورت می‌گیرد، [۳۲] بر این اساس تعیین تأثیر حضور کربنات در تغییرات پتانسیل سطحی رس، اهمیت ویژه‌ی دارد. در این راستا، در پژوهش حاضر، یک مجموعه آزمایش تعیین پتانسیل زتای نمونه‌های کائولینیت در درصدهای مختلف کربنات انجام پذیرفته است. بدین منظور، ابتدا خاک کربنات‌زدایی شد، سپس مقادیر ۲، ۹، و ۲۰ درصد کلسیم کربنات به‌صورت وزنی به نمونه‌ها اضافه شد.

در شکل ۷، نتایج حاصل از تغییرات پتانسیل سطحی نمونه‌های K به همراه درصد مختلف کلسیم کربنات (CaCO₃) ارائه شده است. به‌طور کلی مشاهده می‌شود که افزایش کربنات سبب کمترشدن تغییرات پتانسیل زتا (کاهش تغییرات در ساختار خاک) در دامنه‌ی بیشتری از pH شده است. در ناحیه‌ی اسیدی با افزایش کربنات، همچنان پتانسیل سطحی رس تغییرات داشته است، که اهمیت جبهه‌ی اسیدی در آزمایش الکتروکینتیک را نشان می‌دهد.



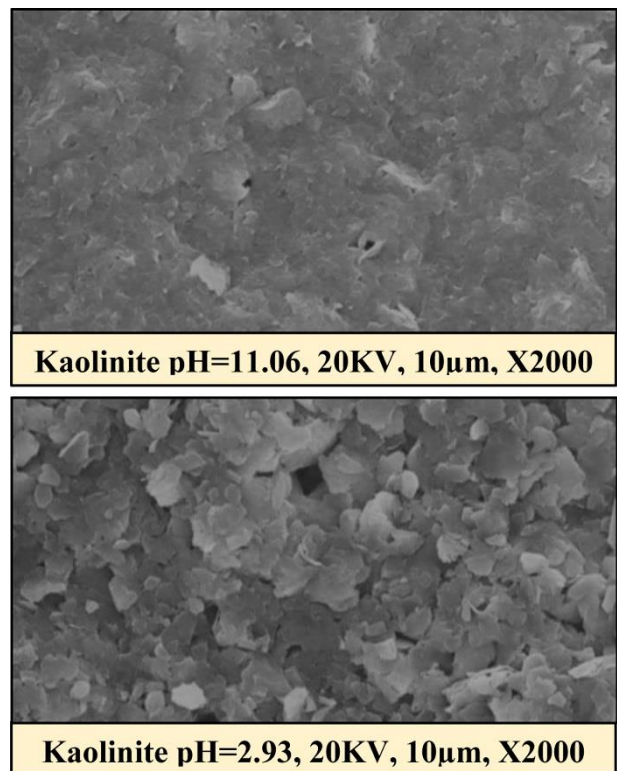
شکل ۷. تغییرات پتانسیل زتا برای نمونه‌های کائولینیت با درصدهای مختلف کربنات همراه با تغییرات pH

قلیایی مورد مطالعه را می‌توان به عدم قابلیت ورود یون‌های الکترولیت به بین لایه‌های کائولینیت نسبت داد. [۳۰] این موضوع درستی انجام آزمایش‌ها را تأیید می‌کند.

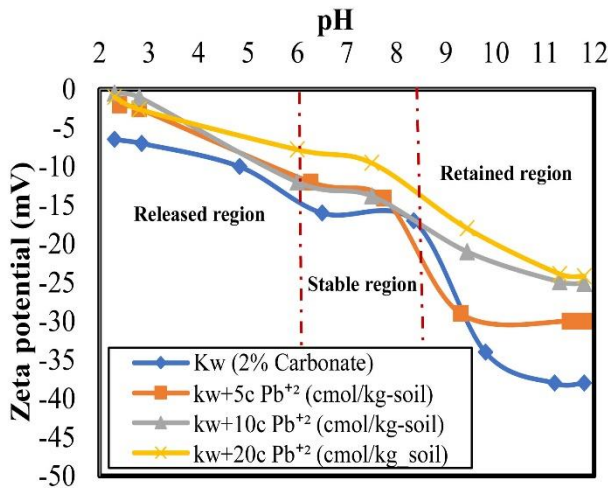
به‌منظور حصول اطمینان از درستی تجزیه و تحلیل ارائه‌شده در مورد تفسیر نتایج شکل‌های ۴ و ۵، تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های فوق نیز تهیه شده است. آزمایش‌های SEM بر روی نمونه‌های K₁₁ با pH ۱۱/۰۶ و ۲/۹۳، با بزرگ‌نمایی ۲۰۰۰ برابر انجام شد (شکل ۶).

مطابق تصاویر شکل ۶، طبق انتظار با کاهش pH، تغییر در ساختار خاک با تشکیل حفره‌های بزرگ‌تر به وقوع پیوسته است، که سبب افزایش نفوذپذیری نمونه‌های رسی در شرایط اسیدی شده است. با جمع‌بندی کلی موارد ذکرشده، این نتیجه‌گیری قابل حصول است که ارزیابی نرخ تغییرات پتانسیل زتا در pH های مختلف، ابزار مناسبی برای تعیین ساختار خاک در هر مقطع از طول نمونه در آزمایش‌های الکتروکینتیک است؛ ضمن آنکه با تعیین پتانسیل زتای نمونه در pH های مختلف، هم‌زمان می‌توان تعیین کرد که نمونه‌ی خاک از منظر نگهداشت، پایداری، و واجدبندی آلاینده در کدام شرایط قرار دارد.

درواقع براساس نتایج ارائه‌شده در شکل ۴، در صورتی‌که تغییرات پتانسیل زتای خاک مستقل از تغییرات pH باشد، این رفتار بیانگر مقاومت خاک به رفع آلودگی در فرایند الکتروکینتیک است. این محدوده، تجمع کربنات در خاک را نشان می‌دهد. بخش کاهشی نمودار زتا، دربرگیرنده‌ی شرایط مستعد برای واجدبندی آلاینده است؛ که در آن، به‌علت کاهش پتانسیل زتا، تمایل خاک برای نگهداری آلاینده به میزان کمینه است. در بخشی از نمودار نیز که پتانسیل زتا به مقادیر بیشینه‌ی خود میل کرده است، به‌علت افزایش ظرفیت



شکل ۶. تصاویر پولک‌های رسی کائولینیت آشوبی‌شده و pH تنظیم‌شده‌ی ۱۱/۰۶ و ۲/۹۳، با بزرگ‌نمایی ۲۰۰۰.



شکل ۸. تغییرات پتانسیل زتا در نمونه‌های کاتولینیت آلوده‌شده با غلظت‌های مختلف سرب نیترات در برابر تغییرات pH.

تغییرات قابل توجهی داشته است. براساس نتایج شکل مذکور، با افزایش غلظت آلاینده، بزرگی پتانسیل زتا در تمامی نواحی کاهش یافته و دامنه‌ی تغییرات نیز کمتر شده است. در این مورد در بازه‌ی $(12 < \text{pH} < 2)$ برای نمونه‌های حاوی ۵ و ۲۰ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (cmol / kg - soil)، مقدار تغییرات پتانسیل زتا به ترتیب در دامنه‌های ۲- تا ۳۰- و ۹- تا ۲۴/۲- میلی‌ولت (mV) قرار گرفته است. به بیان دیگر، با افزایش غلظت آلاینده در مقاطع مختلف نمونه در فرآیند رفع آلودگی به روش الکتروکینتیک می‌توان انتظار داشت که علاوه بر فرآیند مسدود شدن حفره‌ها^۱، که برخی مطالعات پیشین به آن اشاره کرده‌اند،^۶ ^۷ از یک منظر کاهش پتانسیل زتا به افزایش راندمان رفع آلاینده از خاک کمک خواهد کرد. اگرچه براساس نتایج سایر پژوهشگران، این افزایش غلظت همزمان می‌تواند سبب وقوع جریان الکترواسمزی معکوس شود.^{۱۳۶}

به‌علاوه براساس نتایج ارائه‌شده در شکل ۸، کاهش شیب نمودار تغییرات پتانسیل زتا در ناحیه‌ی قلیایی و افزایش شیب نمودارها در ناحیه‌ی اسیدی حاکی از آن است که از یک سو، افزایش غلظت فلز سنگین $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ در ناحیه‌ی قلیایی سبب کاهش حساسیت خاک در برابر pH شده و از سوی دیگر، در ناحیه‌ی اسیدی، راندمان رفع آلودگی افزایش یافته است. با وجود این، از آنجا که برای حفظ جریان الکترواسمزی از آند به کاتد لازم است پتانسیل زتا منفی بماند، کاهش پتانسیل زتا با افزایش غلظت فلز سنگین زمینه را برای خنثی شدن بار ذرات خاک و حتی مثبت شدن پتانسیل سطحی ذرات رس فراهم می‌کند. در نتیجه، جریان الکترواسمزی از کاتد به سمت آند حرکت خواهد کرد؛ لذا با تغییر جهت جریان الکترواسمزی، راندمان رفع آلودگی کاهش خواهد یافت. از آنجا که تغییر جهت جریان الکترواسمزی نقش تعیین کننده‌ی در فرآیند انتقال آلودگی دارد، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که کاهش پتانسیل زتا با افزایش غلظت آلاینده، در مجموع سبب کاهش راندمان رفع آلودگی خواهد شد. از این جهت، نیز تعیین پتانسیل زتای پولک‌های رسی در غلظت‌های مختلف آلاینده و تعیین حد آستانه‌ی مجاز غلظت آلاینده برای ممانعت از جریان الکترواسمزی معکوس، اهمیت توجه به تغییرات زتا پتانسیل در طول نمونه را نشان می‌دهد. براساس نتایج ارائه‌شده

تغییرات پتانسیل زتا برای نمونه‌های دارای کربنات بیشتر، با شیب و دامنه‌ی بزرگ‌تری نسبت به سایر نمونه‌ها صورت گرفته است؛ ضمن آنکه برای نمونه‌ی فاقد کربنات، محدوده‌ی افقی در نمودار پتانسیل زتا، طول و دامنه‌ی کوچک‌تری داشته است.

به بیان دیگر با توجه به شکل ۷ در نمونه‌های فاقد کربنات، حساسیت خاک در برابر تغییرات pH افزایش یافته است، که منجر به حذف ناحیه‌ی افقی (ناحیه‌ی پایدار) شده است. این مهم نشانگر کاهش ظرفیت بافرینگ و کاهش مقاومت نمونه در برابر تغییرات pH است. از این رو می‌توان نتیجه گرفت که در آزمایش‌های الکتروکینتیک کاهش کربنات سبب واجذب بهتر آلاینده و افزایش راندمان خواهد شد.

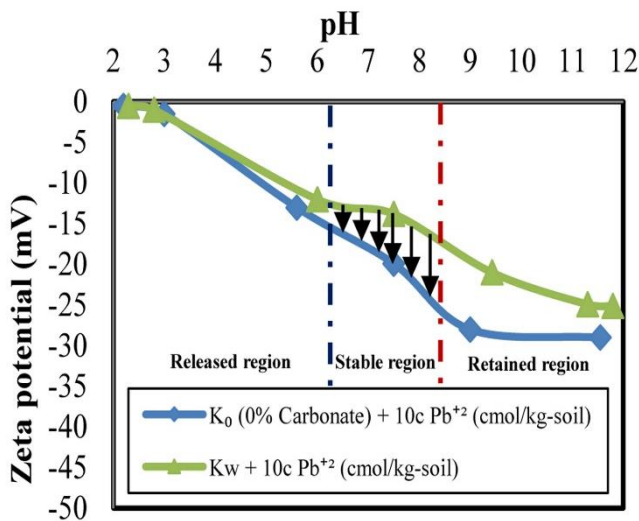
با افزایش درصد کربنات به مقادیر ۲ و ۹ درصد، بزرگی پتانسیل زتا در ناحیه‌ی واجذب و پایدار کاهش یافته است. در نمونه‌های مذکور نیز ناحیه‌ی پایدار همانند نتایج ارائه‌شده در شکل ۴ در محدوده‌ی $(\text{pH} \leq 8)$ شکل گرفته است. با ادامه‌ی روند افزایش درصد کربنات تا مقدار ۲۰٪، تغییرات پتانسیل زتا در دامنه‌ی افقی و شیب بزرگ‌تری صورت پذیرفته است. در این حالت، ناحیه‌ی پایدار به بیشترین بازه $(\text{pH} \leq 9)$ رسیده است. این مهم بدان معناست که افزایش درصد کربنات باعث مقاومت بیشتر پتانسیل سطحی پولک‌های رسی در برابر تغییرات pH (افزایش ظرفیت بافرینگ) شده است. در این راستا، در صورت استفاده از مواد شدت بخشی در نمونه‌های فاقد کربنات، جریان الکترواسمزی بیشتر و راندمان بزرگ‌تری در حذف فلزات سنگین بروز خواهد کرد. پژوهشگران دیگر نیز بر نقش منفی حضور کربنات در فرآیند الکتروکینتیک تأکید کرده‌اند.^{۱۳۵}

۲.۲. تأثیر آلاینده‌ی فلز سنگین $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ در پتانسیل سطحی ذرات رسی

براساس مطالعات برخی پژوهشگران، تغییرات غلظت فلز سنگین در الگو و نرخ رفع آلودگی از خاک تأثیر می‌گذارد.^{۱۳۹، ۱۳۸، ۱۳۷} با وجود این، در زمینه‌ی علت تئوریک تأثیر تغییرات غلظت آلاینده در الگو و میزان رفع آلاینده از خاک، مطالعات محدودی انجام شده است. از آنجا که در آزمایش‌های الکتروکینتیک، تغییرات غلظت آلاینده در طول نمونه بسیار متعارف است؛ ارزیابی تأثیر آلاینده‌ی فلز سنگین در تغییرات پتانسیل سطحی پولک‌های رسی از دو جنبه اهمیت ویژه‌ی دارد. از یک منظر، ارزیابی تغییرات پتانسیل سطحی رس، امکان ارائه‌ی یک پایه‌ی تئوریک برای تفسیر صحیح راندمان الکتروکینتیک در مقاطع مختلف در طول نمونه را فراهم می‌کند. از منظر دیگر، نیز امکان انتخاب الگوی شدت بخشی متفاوت و مناسب در طول نمونه و برای حصول پتانسیل سطحی یکنواخت در مقاطع مختلف نمونه فراهم می‌شود. برای این منظور، یک مجموعه‌ی اندازه‌گیری پتانسیل سطحی نمونه‌های کاتولینیت حاوی غلظت‌های مختلف $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (غلظت‌های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ $\text{cmol} / \text{kg} - \text{soil}$) در دستور کار قرار گرفت. در شکل ۸، نمونه‌ی کاتولینیت استفاده‌شده در آزمایش‌های اخیر حاوی ۲٪ کربنات طبیعی اولیه بوده است.

براساس نتایج ارائه‌شده در شکل ۸، همانند نتایج حاصل از نمونه‌های غیرآلوده، پتانسیل سطحی پولک‌های رسی با تغییرات غلظت $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ و pH

^۱ Clogging of Pores



شکل ۱۰. تغییرات پتانسیل زتا در نمونه‌های کائولینیت طبیعی و کربنات‌زدایی شده حاوی آلایندگی سرب نیترات در برابر تغییرات pH

کربنات و آلایندگی $Pb(NO_3)_2$ در تغییرات پتانسیل سطحی کائولینیت، نمونه‌های K_w و K_0 با غلظت 10 cmol/kg-soil $Pb(NO_3)_2$ آلوده شدند و سپس پتانسیل زتای آن‌ها اندازه‌گیری شد. براساس نتایج شکل ۱۰، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که کربنات‌زدایی با حضور فلز سنگین $Pb(NO_3)_2$ نیز باعث افزایش بزرگی پتانسیل زتا در تمام نواحی شده است.

در واقع، فرآیند واجذب آلایندگی در نمونه‌ی کربنات‌زدایی‌شده در دامنه‌ی بیشتری از pH، حتی در بخشی از ناحیه‌ی پایدار و با جریان الکترواسمز بزرگ‌تری رخ داده است. به نظر می‌رسد که افزایش اخیر می‌تواند منجر به بهبود سرعت جریان الکترواسمز و افزایش راندمان فرآیند واجذبی یون سرب در آزمایش‌های الکتروکینتیک شود.

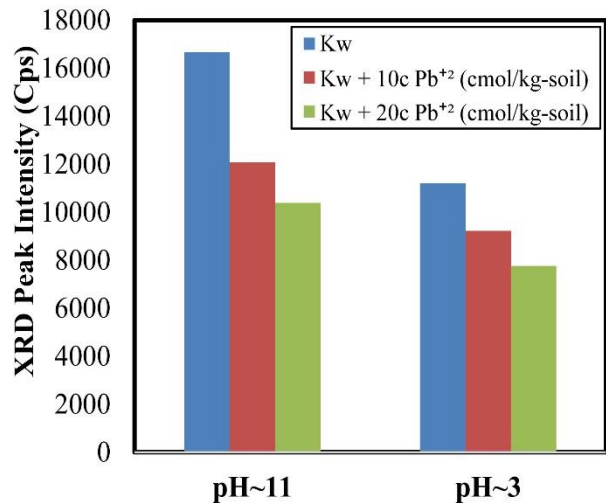
۴. نتیجه‌گیری

نتایج پژوهش حاضر را می‌توان به این شرح خلاصه کرد:

(۱) با وجود آنکه نتایج آزمایش تعیین ظرفیت بافرینگ خاک امکان مقایسه‌ی کمی مناسب برای نمونه‌های کائولینیت در حضور الکترولیت‌های مختلف را فراهم نمی‌کند، لیکن تعیین تغییرات پتانسیل زتای خاک، ابزار مناسبی برای ارزیابی فرآیند اندرکنش خاک و آلایندگی در شرایط مختلف سیال حفره‌ی است.

(۲) تغییرات pH در نمونه‌های مختلف کائولینیت حاوی الکترولیت متفاوت، تأثیر بسیار قابل توجهی در پتانسیل زتای نمونه‌های رسی دارد. با توجه به رژیم تغییرات pH در آزمایش‌های الکتروکینتیک، استفاده‌ی توأم از اندازه‌گیری pH و پتانسیل سطحی رس در مقاطع مختلف نمونه‌های تحت آزمایش الکتروکینتیک، روش کاربردی، کمی‌تی، و اجرائی دارای مبانی تئوریک برای تعیین روش شدت بخشی است.

(۳) در محیط‌های اسیدی و خنثی، مقدار پتانسیل سطحی پولک‌های کائولینیت نزدیک به صفر می‌شود. این موضوع امکان کاهش راندمان الکترواسمزی و حتی ایجاد الکترواسمز معکوس را فراهم می‌کند. انجام



شکل ۹. تغییرات شدت قله‌ی اصلی نمونه‌های کائولینیت با غلظت‌های متفاوت آلایندگی در pH های ۳ و ۱۱.

در شکل اخیر، در دامنه‌ی غلظت موردآزمایش، در هیچ‌یک از آزمایش‌ها علامت پتانسیل زتا مثبت نشده است، که نشانگر برقراربودن جهت جریان از آند به کاتد در آزمایش‌های الکتروکینتیک است. برخی پژوهشگران نیز بر حصول این شرط اساسی برای ایجاد شرایط الکترواسمز متداول (غیر معکوس) تأکید کرده‌اند.^[۳۷، ۶۱] به‌منظور بررسی تکمیلی مطابق با شکل ۹، نمونه‌های در محدوده‌ی pH حدود ۳ و ۱۱ تحت آزمایش XRD قرار گرفتند. در شکل اخیر، نمودارهای میله‌ی بیان‌کننده‌ی شدت قله‌های اصلی نظیر کائولینیت در غلظت‌های مختلف آلایندگی است. براساس نتایج به‌دست‌آمده مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت $Pb(NO_3)_2$ ، شدت قله‌های اصلی نظیر کائولینیت کاهش یافته است، که همسو با نتایج آزمایش پتانسیل زتاست. مقدار شدت قله‌ی اصلی نظیر کائولینیت در $pH \sim 3$ در نمونه‌های K_w برابر 11209 cps به‌دست آمده است، که با افزایش غلظت آلایندگی تا غلظت 10 cmol/kg-soil $Pb(NO_3)_2$ ، به 9224 cps کاهش یافته است، که به معنای 18% کاهش است. با ادامه‌ی روند تا غلظت 20 cmol/kg-soil $Pb(NO_3)_2$ ، شدت قله‌ی نظیر کائولینیت 7764 cps بوده است، که به معنای 31% کاهش در شدت قله با افزایش غلظت آلایندگی است. از جمله علت‌های کاهش شدت قله، ضعیف شدن نیروی دافعه بین ذرات به سبب کاهش بار متغیر الکتریکی است. در $pH \sim 11$ ، تغییرات شدت بر حسب (cps) برای غلظت‌های 0 ، 10 ، و 20 cmol/kg-soil $Pb(NO_3)_2$ به ترتیب 16658 ، 12077 ، و 10391 به‌دست آمده است. به عبارت دیگر، در ناحیه‌ی قلیایی، مقدار کاهش شدت قله‌ی کائولینیت از 0 تا 20 cmol/kg-soil $Pb(NO_3)_2$ حدود $37/6\%$ به ثبت رسیده است، که $5/6\%$ نسبت به ناحیه‌ی اسیدی بیشتر بوده است. یکی از علت‌های کاهش بیشتر شدت قله در ناحیه‌ی قلیایی را می‌توان بیشتر بودن ضخامت اولیه‌ی لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی پولک‌های رسی نسبت به ناحیه‌ی اسیدی دانست؛ همچنین کاهش شدت قله در pH های یکسان، که در پژوهش‌های پیشین به تغییر ساختار نسبت داده شده است، می‌تواند ناشی از کاهش پتانسیل بخش رسی نمونه باشد.

در گام آخر پژوهش حاضر، برای تجزیه و تحلیل و تعیین تأثیر حضور توأم

سنگین در آزمایش‌های الکتروکینتیک خواهد شد. ارزیابی تغییرات پتانسیل زتا، یک روش کاربردی دارای مبانی تئوریک برای کمی‌کردن شرایط بهینه‌ی رفع آلودگی در خاک‌های کربنات‌دار است. (۵) در یک نگرش جامع، استفاده‌ی توأم از مبانی تئوریک پتانسیل سطحی رس و فازهای نگهداری آلاینده در خاک به‌عنوان یک راهکار تئوریک و اجرایی در روش الکتروکینتیک قابل استفاده است.

اندازه‌گیری پتانسیل زتای خاک امکان پایش چنین تغییراتی را فراهم می‌کند. به‌طوری که براساس نتایج آزمایش‌های تعیین پتانسیل زتای خاک می‌توان الگوی بهینه‌ی شدت‌بخشی در آزمایش‌های الکتروکینتیک را تعیین کرد. (۴) افزایش کربنات سبب کاهش تغییرات پتانسیل سطحی پولک‌های رسی (افزایش بافرینگ) در برابر تغییرات pH می‌شود. بر این اساس، در آزمایش‌های الکتروکینتیک، کربنات‌زدایی سبب افزایش راندمان حذف فلزات

References - منابع

1. Virkutyte, J., Sillanpää, M. and Latostenmaa, P., 2002. Electrokinetic soil remediation—critical overview. *Science of the total environment*, 289(1-3), pp.97-121. doi.org/10.1016/S00489697(01)01027-0.
2. Panagos, P., Van Liedekerke, M., Yigini, Y. and Montanarella, L., 2013. Contaminated sites in Europe: review of the current situation based on data collected through a European network. *Journal of environmental and public health*, 2013(1), p.158764. doi.org/10.1155/2013/158764.
3. Rosestolato, D., Bagatin, R. and Ferro, S., 2015. Electrokinetic remediation of soils polluted by heavy metals (mercury in particular). *Chemical Engineering Journal*, 264, pp.16-23. doi.org/10.1016/j.ccej.2014.11.074.
4. Ugwu, I.M. and Igbokwe, O.A., 2019. Sorption of heavy metals on clay minerals and oxides: a review. *Advanced sorption process applications, 2019* pp.1-23. doi.org/10.5772/intechopen.80989
5. Wen, D., Fu, R. and Li, Q., 2021. Removal of inorganic contaminants in soil by electrokinetic remediation technologies: a review. *Journal of hazardous materials*, 401, p.123345. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123345
6. Liu, Y., Zhuang, Y.F., Xiao, F. and Liu, Z., 2023. Mechanism for reverse electroosmotic flow and its impact on electrokinetic remediation of lead-contaminated kaolin. *Acta Geotechnica*, 18(3), pp.1515-1528. doi.org/10.1007/s11440-022-01640-3.
7. Cameselle, C., 2015. Enhancement of electro-osmotic flow during the electrokinetic treatment of a contaminated soil. *Electrochimica Acta*, 181, pp.31-38. doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.191.
8. Al-Hamdan, A.Z. and Reddy, K.R., 2011. Modeling of heavy metals transport in high acid buffering soil during electrokinetic remediation. In *Geo-Frontiers 2011: Advances in Geotechnical Engineering* (pp. 836-845). doi.org/10.1061/41165(397)86 .
9. Liu, L., Li, W., Song, W. and Guo, M., 2018. Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability. *Science of the total environment*, 633, pp.206-219. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.161.
10. Ait Ahmed, O., 2020. The removal efficiency of lead from contaminated soil: modeling of cations and anions migration during the electrokinetic treatment. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 55(10), pp.1218-1232. doi.org/10.1080/10934529.2020.1785781.
11. Nasiri, A., Jamshidi-Zanjani, A. and Darban, A.K., 2020. Application of enhanced electrokinetic approach to remediate Cr-contaminated soil: effect of chelating agents and permeable reactive barrier. *Environmental Pollution*, 266, p.115197. doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115197.
12. Song, Y., Cang, L., Zuo, Y., Yang, J., Zhou, D., Duan, T., and Wang, R. "EDTA-enhanced electrokinetic remediation of aged electroplating contaminated soil assisted by combining dual cation-exchange membranes and circulation methods", *Chemosphere*, 243, 125439, (2020). doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125439.
13. Yao, Z., Li, J., Xie, H. and Yu, C., 2012. Review on remediation technologies of soil contaminated by heavy metals. *Procedia Environmental Sciences*, 16, pp.722-729. doi.org/10.1016/j.proenv.2012.10.099.
14. Pandey, B.K. and Rajesh, S., 2019. Enhanced engineering characteristics of soils by electro-osmotic treatment: an overview. *Geotechnical and Geological Engineering*, 37, pp.4649-4673. doi.org/10.1007/s10706-019-00973-3.
15. Pate, K. and Safier, P., 2022. Chemical metrology methods for CMP quality. In *Advances in chemical*

- mechanical planarization (CMP)* (pp. 355-383). Woodhead Publishing. doi.org/10.1016/B978-0-12-821791-7.00017-4.
16. El-Mehalmey, W.A. and Alkordi, M.H., 2023. Electrokinetic remediation technique for soil contaminants. In *Nanoremediation* (pp. 229-258). Elsevier. doi.org/10.1016/B978-0-12-823874-5.00005-X
 17. Darrow, M.M., Guo, R. and Trainor, T.P., 2020. Zeta potential of cation-treated soils and its implication on unfrozen water mobility. *Cold Regions Science and Technology*, 173, p.103029. doi.org/10.1016/j.coldregions.2020.103029.
 18. Reddy, K.R., Chaparro, C. and Saichek, R.E., 2003. Removal of mercury from clayey soils using electrokinetics. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 38(2), pp.307-338. doi.org/10.1081/ESE-120016897
 19. West, L.J. and Stewart, D.I., 1995. Effect of zeta potential on soil electrokinesis. In *Geoenvironment 2000: Characterization, Containment, Remediation, and Performance in Environmental Geotechnics* (pp. 1535-1549). ASce.
 20. Gu, Y.Y., Yeung, A.T., Koenig, A. and Li, H.J., 2009. Effects of chelating agents on zeta potential of cadmium-contaminated natural clay. *Separation Science and Technology*, 44(10), pp.2203-2222. doi.org/10.1080/01496390902976731
 21. Lima, A.T., Hofmann, A., Reynolds, D., Ptacek, C.J., Van Cappellen, P., Ottosen, L.M., Pamukcu, S., Alshawabekh, A., O'Carroll, D.M., Riis, C. and Cox, E., 2017. Environmental electrokinetics for a sustainable subsurface. *Chemosphere*, 181, pp.122-133. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.143.
 22. Mansour Pour, A., 2018. *Effect of overlapping double layers and pH on electrokinetics in a microchannel* (Master's thesis). doi.org/20.500.12932/29487.
 23. Park, S.J. and Seo, M.K., 2011. *Interface science and composites* (Vol. 18). Academic Press. doi.org/10.1016/B978-0-12-375049-5.00006-2.
 24. Kaya, A. and Yukselen, Y., 2005. Zeta potential of clay minerals and quartz contaminated by heavy metals. *Canadian Geotechnical Journal*, 42(5), pp.1280-1289. doi.org/10.1139/t05-048.
 25. Zhang, L., Mishra, D., Zhang, K., Perdicakis, B., Pernitsky, D. and Lu, Q., 2020. Electrokinetic study of calcium carbonate and magnesium hydroxide particles in lime softening. *Water Research*, 186, p.116415. doi.org/10.1016/j.watres.2020.116415 .
 26. Nikhil John, K. and Arnepalli, D.N., 2019. Factors influencing zeta potential of clayey soils. In *Geotechnical Characterisation and Geoenvironmental Engineering: IGC 2016 Volume 1* (pp. 171-178). Springer Singapore. doi.org/10.1007/978-981-13-0899-4_21.
 27. Yukselen-Aksoy, Y.E.L.İ.Z. and Kaya, A.J.E.E.S., 2011. A study of factors affecting on the zeta potential of kaolinite and quartz powder. *Environmental Earth Sciences*, 62, pp.697-705. doi.org/10.1007/s12665-010-0556-9.
 28. Hesse, P.R. and Hesse, P.R., 1971. A textbook of soil chemical analysis.
 29. Ouhadi, V., 2017. Development and Validation of the Modified Barium Chloride Method for CEC Measurement and Determination of Accurate Exchangeable Calcium Cation Concentration in Carbonated Clayey Soils. *Modares Civil Engineering journal*, 17(3), pp.21-34. [In Persian].
 30. Ouhadi, V.R. and Amiri, M., 2011. Geo-environmental behaviour of nanoclays in interaction with heavy metals contaminant. *Amirkabir J, Civil*, 42(3), pp.29-36. [In Persian].
 31. Ouhadi, V.R., Yong, R.N., Shariatmadari, N., Saeidijam, S., Goodarzi, A.R. and Safari-Zanjani, M., 2010. Impact of carbonate on the efficiency of heavy metal removal from kaolinite soil by the electrokinetic soil remediation method. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1-3), pp.87-94. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.052.
 32. Yong, R.N., Galvez-Cloutier, R. and Phadungchewit, Y., 1993. Selective sequential extraction analysis of heavy-metal retention in soil. *Canadian Geotechnical Journal*, 30(5), pp.834-847. doi.org/10.1139/t93-074.
 33. Mohamadi, S., Saeedi, M. and Mollahosseini, A., 2019. Enhanced electrokinetic remediation of mixed contaminants from a high buffering soil by focusing on mobility risk. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(6), p.103470. doi.org/10.1016/j.jece.2019.103470.
 34. Wang, Y., Li, A. and Cui, C., 2021. Remediation of heavy metal-contaminated soils by electrokinetic

- technology: Mechanisms and applicability. *Chemosphere*, 265, p.129071. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129071.
35. Shariatmadari, N. Saiedijam, S., and Ouhadi, V. R. 2008. Study of carbonate effect on the efficiency of electrokinetics for Electrokinetics remediation for Zn removal from clayey soil in insitue scale. *Modares Civil Engineering Journal*, Vol. 7, No. 11, pp.45-59. [In Persian].
36. Sun, Z., Zhao, M., Chen, L., Gong, Z., Hu, J. and Ma, D., 2023. Electrokinetic remediation for the removal of heavy metals in soil: Limitations, solutions and prospection. *Science of the Total Environment*, p.165970. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165970.
37. Ouhadi, V.R., Bahadori Nezhad, O.R. and Amiri, M., 2014. Lead Retention of Carbonated Kaolinite in the Adsorption and Electrokinetics Processes. *Modares Journal of Civil Engineering*, 14(3). [In Persian].