

تعیین تغییرات پتانسیل سطحی کائولینیت برای انتخاب الگوی بهینه شدت بخشی رفع

آلاینده فلز سنگین در روش بهسازی الکتروکینتیک

وحیدرضا اوحدی*، محمد امین فرهپور^۲، فاطمه فریدی^۳، سجاد گوهری^۴

۱- استاد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان و عضو هیئت علمی وابسته دانشکده عمران، دانشکده فنی، دانشگاه تهران

۲- دانشجوی دکتری ژئوتکنیک، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد ژئوتکنیک، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان

۴- دانشجوی کارشناسی ارشد ژئوتکنیک، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان

پست الکترونیکی نویسندگان:

۱- vahidoubadi@basu.ac.ir ، vahidoubadi@ut.ac.ir

۲- m.farahpour@eng.basu.ac.ir

۳- f.faridi@eng.basu.ac.ir

۴- s.goharii@eng.basu.ac.ir

چکیده:

یکی از روش‌های متعارف برای ارزیابی اندرکنش خاک و آلاینده، تعیین ظرفیت بافرینگ خاک است. محدودیت‌های این آزمایش سبب شده که امکان استفاده کمی از نتایج آن توأم با خطای قابل توجه باشد. هدف این مقاله ارائه مبانی نظری و کاربردی استفاده از تئوری پتانسیل زتا برای بهینه کردن رفع آلاینده‌های فلزسنگین از خاک‌های رسی است. براساس نتایج این تحقیق، با تعیین تغییرات پتانسیل سطحی رس در شرایط محیطی مختلف، رفتار نمونه‌ها به ۳ ناحیه وا جذبی ($2 < pH < 6/5$)، ناحیه پایدار ($6/5 \leq pH \leq 8/5$) و ناحیه نگهداشت ($8/5 < pH < 12$) تقسیم‌بندی شده است. بر این اساس با انتخاب الگوی بهینه شدت بخشی بر مبنای تغییرات پتانسیل سطحی، امکان همسو کردن جهت جریان الکترواسمز با پدیده مهاجرت یونی و افزایش بازده روش الکتروکینتیک میسر می‌شود. استفاده از مبانی تئوریک پتانسیل سطحی رس، توأم با فازهای نگهداری آلاینده به عنوان یک راهکار تئوریک و اجرایی در روش‌های رفع آلودگی قابل استفاده است.

واژگان کلیدی:

آلاینده فلز سنگین، پتانسیل زتا، رس، رفع آلودگی، الکتروکینتیک.

Determination of surface potential of kaolinite for selection of optimal enhancement pattern for removal of heavy metal contaminant in electrokinetics remediation

V.R. Ouhadi ^۱, M.A. Farahpour ^۲, F. Faridi ^۳, S. Gohari ^۴

^۱- Professor, Faculty of Engineering of Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran, Adjunct Professor, School of Civil Engineering, University of Tehran Iran.

^۲- Ph.D Student of Geotechnical Engineering of Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran

^۳- Master Student of Geotechnical Engineering of Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran

^۴- Master Student of Geotechnical Engineering of Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran

Abstract:

Buffering capacity measurement is one of the common methods to evaluate the contaminant retention by soil or the selection of enhancement method for contaminant removal. However, due to the limitations of this experiment the quantitative use of the results of this experiment involves noticeable errors. The main objective of this paper is to present theoretical and practical insights of zeta potential theory to optimize removal of heavy metal contaminants from clayey soils. This is achieved by aligning the direction of electro-osmosis flow with the ion migration phenomenon. Based on the results of this paper, with determination of variation of surface potential of clay at different geo-environmental conditions, the curve of zeta potential can be divided to three zones which are called retention, stable and desorption sections. Based on these three different areas, with selection of optimum enhancement pattern, one can align the direction of electro-osmosis flow with the ion migration phenomenon. Consequently, more uniform removal of heavy metals and an increase in efficiency of electrokinetics method will be achieved. Finally, it is shown that the use of fundamental aspect of surface potential of clays with the concept of different retention phases of contaminant in soil is an applicable and theoretical method for optimized contaminant removal from clayey soils.

Keywords: Heavy metal contaminant, Zeta potential, Clay, Contaminant removal, Electrokinetics.

۱ - مقدمه و تاریخچه تحقیقات

در گذشته به دلیل موفقیت آمیز نبودن روش‌های دستی دفن زباله و نشت شیرابه‌ها، بسیاری از سایت‌های جهان به‌وسیله فلزات سنگین، ترکیبات آلی و دیگر مواد خطرناک آلوده شده که تأثیرات بسیاری بر کیفیت آب زیرزمینی، خاک و اکوسیستم محیط گذاشته است [۱]. طبق گزارش پاناگوس^۱ و همکاران (۲۰۱۳) گروه فلزات سنگین^۲ با ۳۵ درصد فراوانی از آلاینده‌ها، بیشترین حضور را در خاک‌های قاره 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 بر خصوصیات ژئوتکنیکی آن نیز می‌شوند [۳ و ۴].

از این منظر، محققان مطالعات وسیعی برای رفع آلودگی فلزات سنگین از خاک انجام داده‌اند. در بین روش‌های رایج شکل گرفته، اصلاح الکتروکینتیک^۳، روش نوظهوری برای پاک‌سازی محل‌های آلوده از آلاینده‌های آلی و معدنی است که به عنوان مناسب‌ترین فن‌آوری پاک‌سازی برای ماتریس‌های متخلخل با نفوذپذیری کم شناخته شده است [۵]. در این روش با اعمال جریان مستقیم بین الکتروده‌های کاتد و آند، رفع انواع آلاینده‌ها از خاک و یا تفکیک آلودگی‌های آلی، غیر آلی و مواد رادیو اکتیو صورت می‌پذیرد [۶].

بررسی کارایی این روش در انواع خاک‌ها و محدودیت‌های موجود در این روش موضوع پژوهش‌های گسترده‌ای در سال‌های اخیر بوده است. در مجموع می‌توان پژوهش‌های محققین در افزایش راندمان رفع آلودگی در این روش را به دو گروه کلی تقسیم بندی نمود:

در دسته اول محققین با هدف ارتقاء و بررسی اجزای کلی سیستم نظیر تغییر در آرایش و جنس الکترودها، طراحی‌های متنوع سلول آزمایش، اضافه کردن اجزای خارجی به سیستم متخلخل آب-خاک نظیر صفحات پلی کربن، تغییرات دما و جریان‌های الکتروکینتیکی مختلف، سعی به افزایش راندمان رفع آلودگی کرده‌اند [۷، ۸ و ۹].

در دسته دوم، نگاه محققین مقداری دقیق‌تر بوده و با اضافه کردن 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، ۱۱ و ۱۲].

از جمله نکات قابل تأمل در مطالعه پژوهش‌های صورت گرفته، می‌توان به بیان عدم انجام مطالعات ریزساختاری جامع قبل از انجام آزمایش‌های الکتروکینتیک اشاره کرد. در این مطالعات صرفاً با انجام یکی از موارد فوق‌الذکر و به روش سعی و خطا، اثر آن بررسی و بصورت کلی گزارش شده است. پیامد چنین شیوه‌ای علاوه بر غیر اقتصادی 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 الکتروکینتیک، الکتروفورز، مهاجرت یونی و الکترواسمز اتفاق می‌افتد [۱۳] که یکی از مهم‌ترین مکانیسم‌های مذکور در فرآیند حذف آلاینده‌های فلز سنگین پدیده «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 که مقدار پتانسیل زتا می‌تواند بیانگر نوع و درجه پایداری پولک‌های رسی باشد [۱۵]. با این وجود یکی از مشکلات روش الکتروکینتیک وابستگی آن به تغییرات pH است [۱۶]. از طرفی با بررسی محدود مطالعات انجام پذیرفته، مشخص شده که در بیشتر مواقع پتانسیل زتا وابستگی قابل توجهی به pH محیط دارد [۱۷]؛ از این رو با توجه به تغییرات pH در آزمایش‌های الکتروکینتیک در محدوده ۲ تا ۱۲، مقدار آن می‌تواند بسته به نوع خاک و دیگر عوامل، تغییرات بسیار زیادی را تجربه نماید. در نتیجه، این متغیر می‌تواند نقش کلیدی و بسزایی در جریان الکترواسمز ایفا کند.

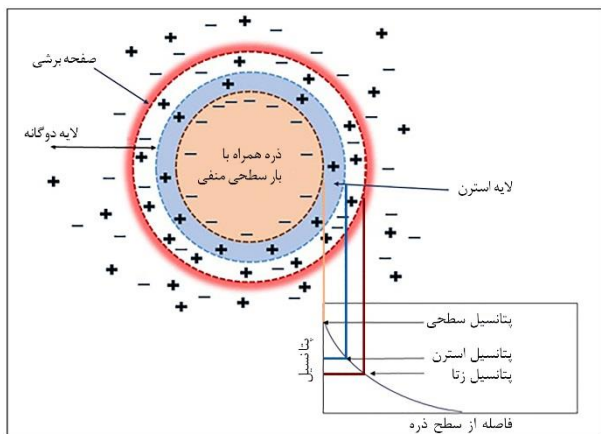
الکترواسمز تحت القای گرادیان الکتریکی تولید شده به معنای پدیده‌ی حرکت سیال منفذی، حاوی گونه‌های غیر یونی و یون‌های محلول به سمت الکترودها است. این پدیده در اثر نیروهای کولمب ناشی از القای میدان الکتریکی در خاک به وجود می‌آید [۱۸]. جریان الکترواسمز به ویژگی‌های مایع (ثابت دی‌الکتریک و ویسکوزیته)، گرادیان ولتاژ و ویژگی‌های سطحی خاک یا پتانسیل

^۳ Electrokinetic Remediation

^۱ Panagos

^۲ Heavy Metal

لایه دوگانه الکتریکی^۵ (EDL) در ذرات رس از قسمت‌های مختلفی از جمله: بار سطحی (بار منفی)، لایه استرن (بار مثبت) و لایه پراکنده (حاوی یون‌های مثبت و منفی آزاد) تشکیل شده‌است. ضخامت لایه پراکنده به چگالی بار سطحی، غلظت یون‌ها در سیال منفذی و والانس کاتیون‌ها بستگی دارد [۲۲ و ۲۳].



شکل ۱: تصویر شماتیک از لایه دوگانه الکتریکی و پتانسیل زتا

مطابق با شکل (۱) مقدار پتانسیل الکتریکی در صفحه برشی را پتانسیل زتا می‌نامند که در خاک‌های رسی مقدار آن می‌تواند در دامنه ± 100 میلی‌ولت (mV) تغییر کند. پتانسیل زتا با استفاده از معادله هلمهولتز-اسمولوچفسکی^۶ تحت میدان الکتریکی از معادله ذیل محاسبه می‌شود [۲۴ و ۲۵].

$$\zeta = \frac{u \mu}{\epsilon_0 \epsilon_e E} \quad (3)$$

u سرعت ذرات، μ ویسکوزیته، ϵ_e پرمیٹیویته (گذردهی) الکترولیت (سیال منفذی)، ϵ_0 گذردهی خلاء (فضای خالی) و E مقاومت میدان الکتریکی است.

در حین انجام آزمایش در معادله فوق مقدار پتانسیل زتا با توجه به شرایط محیطی می‌تواند تغییرات قابل توجهی داشته باشد. با توجه به اشاره بسیاری از محققین در خصوص اهمیت نقش پتانسیل زتا در فرآیند الکتروکینتیک [۲۰، ۲۵، ۲۶ و ۲۷]، در زمینه تجزیه و

زتا^۴ بستگی دارد. از لحاظ تئوری، نرخ جریان الکترواسمز به صورت زیر 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 ارتباط مستقیمی با پرمیٹیویته (گذردهی) الکترولیت (سیال منفذی) ϵ_e (Fm^{-1})، پتانسیل زتا (V)، ζ ، ویسکوزیته سیال μ (Nsm^{-2}) و ضریب تخلخل خاک دارد:

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

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 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 ناحیه لایه دوگانه‌ی اطراف یک پولک رسی است که نشان‌دهنده میزان پایداری ذرات رسی در محلول است. در خاک‌های با نفوذپذیری کم، جریان الکترواسمز اهمیت بسیار بیشتری نسبت به گرادیان هیدرولیکی دارد. از طرف دیگر pH نقش مهم و تعیین کننده‌ای در پدیده 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 و ۲۱].

^۶ Helmholtz- Smoluchowski

^۴ Zeta Potential

^۵ Electric Double Layer

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 این مقاله ارائه مبانی نظری و کاربردی استفاده از تئوری پتانسیل زتا برای بهینه کردن رفع آلاینده‌های فلز سنگین در روش الکتروکینتیک به منظور: همسو کردن جهت جریان الکترواسمز با پدیده مهاجرت یونی، حصول قابلیت حذف یکنواخت تر فلز سنگین در مسیر رفع آلاینده با بهره‌گیری از آزمایش‌های ریزساختاری است. این پژوهش بر روی دو سری نمونه کائولینیت کربنات دار و فاقد کربنات انجام شده است؛ بدین منظور با انجام یک مجموعه آزمایش pH ، پراش پرتو ایکس، پتانسیل زتا و میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)، تغییرات پتانسیل سطحی ذرات و ساختار نمونه‌های رسی مطالعه شده است. نتایج این پژوهش در بهینه‌سازی بهسازی خاک‌های آلوده به روش الکتروکینتیک کاربرد دارد.

۲- مواد و روش‌ها

خاک کائولینیت مورد استفاده از منطقه‌ی «زنوز تبریز» تهیه شده که تحت عنوان «کائولینیت سوپر زنوز (کائولینیت Z)» شناخته شده است و مشخصات فیزیکی و زیست‌محیطی آن که بر پایه استاندارد $ASTM$ بدست آمده در جدول (۱) درج گردیده است.

جدول ۱: مشخصات فیزیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی کائولینیت مورد استفاده

مشخصات فیزیکی کائولینیت	مقدار	روش اندازه‌گیری
pH	۸/۷	$ASTM D6276$
درصد کربنات	۲	[۲۸]
ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) ($cmol/kg-soil$)	۸	[۲۹]
درصد مواد آلی	۰	$ASTM D2974-14$
توده‌ی ویژه (G_s)	۲/۶۷	$ASTM C188$
حدروانی (LL)، (%)	۳۳	$ASTM D4318$
دامنه خمیری (PI)، (%)	۱۴	$ASTM D4319$
طبقه‌بندی خاک	CL	$ASTM D2487-11$
آنالیز XRD	کوارتز، کلسیت و کائولینیت	[۳۰]

با توجه به $ASTM D6276$ ، pH نمونه‌های کائولینیت با نسبت خاک به آب ۱ به ۱۰ با دستگاه pH متر مدل $HANNA-Hi-9321$ انجام گرفت. کربنات‌زدایی و تعیین درصد کربنات خاکها بر اساس روش تیتراسیون اندازه‌گیری شده و درصد مواد آلی بر اساس روش ارائه شده در مرجع $ASTM D2974-14$ مشخص شده است. از جانشینی یون باریم کلرید بر مبنای روش اوحدی و همکاران (۲۰۱۷)، برای اندازه‌گیری ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) نمونه‌ها استفاده شد [۲۹].

ارزیابی تغییرات موقعیت و شدت قله اصلی پراش پرتو ایکس معیار مناسبی برای بررسی تغییرات ریزساختاری ایجاد شده در خاک رسی است، از این رو بر پایه روش اوحدی و همکاران (۲۰۱۱)، از آزمایش‌های پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد [۳۰]. بدین ترتیب نمونه‌ها با نسبت خاک به آب ۱ به ۱۰ تهیه و سپس بر روی لام شیشه‌ای ریخته شده و با گام 0.3° در محدوده 2θ و زاویه بین 3° الی 50° 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 $Xpert$ کمک گرفته شد. باقی آزمایش‌های انجام پذیرفته بر مبنای استانداردهای مذکور در جدول (۱) انجام شده است. مقدار EC نمونه‌ها با دستگاه پرتابل مدل $ADWA-AD-32$ با دقت 0.1 میلی‌زیمنس بر سانتی‌متر (ms/cm) اندازه‌گیری شد.

۲-۱- نحوه آماده‌سازی نمونه‌های آلوده شده کائولینیت در آزمایشگاه

برای ارزیابی نقش آلاینده در رفتار خاک، فلز سنگین سرب نترات $Pb(NO_3)_2$ ساخت شرکت مرک آلمان با جرم مولی $331/2$ (gr/mol) مورد استفاده قرار گرفت. در آزمایش‌های ریز ساختاری از غلظت‌های 0 الی 100 ($cmol/kg-soil$) استفاده شده است. آلوده‌سازی نمونه‌ها با نسبت خاک به الکترولیت ۱ به ۱۰ صورت گرفت. پس از محاسبه مقدار آلاینده و آماده کردن نمونه‌های خاک داخل بطری، به منظور همگن‌سازی و جذب آلاینده توسط خاک، بطری‌ها به مدت ۹۶ ساعت، هر ۲۴ ساعت، ۲ ساعت بر روی لرزاننده‌ی الکتریکی قرار گرفته‌اند. سپس سوسپانسیون‌های حاصل در داخل پلیت‌های شیشه‌ای ریخته و در گرم‌خانه به مدت ۱۶۸

ساعت با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند. در گام آخر با استفاده از دستگاه آسیاب، نمونه‌ها خرد شده و از الک نمره #۲۰۰ عبور داده شده‌اند.

۲-۲- آزمایش آبشویی خاک کائولینیت

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

بعد از سانتریفیوژ، بخش الکترولیت نمونه خارج شده و به همان میزان آب مقطر به ظرف حاوی نمونه اضافه گردید. پس از آن به مدت ۹۶ ساعت، روزانه ۲ ساعت، با همزن مغناطیسی همزده شدند. این فرآیند تا رسیدن *EC* به مقدار ثبوت ادامه یافت [۳۱]. پس از اتمام این مرحله، نمونه‌ها در گرم‌خانه به مدت ۱۶۸ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد نگهداری و پس از آن تحت آزمایش‌های پتانسیل زتا و دیگر آزمایش‌های ریز ساختاری قرار گرفتند.

۲-۳- آزمایش نگهداشت آلاینده توسط نمونه خاک

به منظور بررسی اندرکنش آلاینده‌های فلز سنگین با خاک در آزمایش‌های الکتروکینتیک و بررسی میزان ظرفیت نگهداشت خاک‌ها، آزمایش نگهداشت آلاینده فلز سنگین با روش تعادل سوسپانسیون به شرح زیر انجام شده‌است. مقدار ۲ گرم خاک خشک داخل فالکن با حجم ۵۰ میلی‌لیتر (*ml*) ریخته و ۴۰ میلی‌لیتر (*ml*) الکترولیت اضافه گردید. سپس سوسپانسیون به مدت ۹۶ ساعت و هر ۲۴ ساعت به مدت دو ساعت توسط لرزاننده مکانیکی همزده شده 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 خاک از محلول به صورت کامل می‌گردد. پس از خارج کردن نمونه‌ها از دستگاه، به میزان حدود ۲۰ میلی‌لیتر (*ml*) از مایع شفاف داخل فالکون

برداشته شد. سپس مایع برداشت شده با دستگاه جذب اتمی مدل *GBC 932 AB Plus* در آزمایشگاه تحقیقاتی مکانیک خاک و ژئوتکنیک دانشکده مهندسی دانشگاه بوعلی سینا تحت آزمایش قرار گرفته‌است.

۲-۴- آزمایش پتانسیل زتا

همانگونه که در صفحات قبل اشاره شد اندازه‌گیری پتانسیل زتای خاک با هدف تعیین تأثیر تغییر الکترولیت سیال منفذی بر پتانسیل سطحی رس و تعیین نقش آن در فرآیند الکتروکینتیک در این پژوهش انجام شده‌است. با مروری بر مطالعات صورت گرفته در دهه‌های گذشته، محققین از نسبت‌های مختلف ذرات جامد به محلول در دامنه بین ۰/۱ تا ۱۰ *g/L* برای اندازه‌گیری پتانسیل زتا استفاده کرده‌اند. در این پژوهش به منظور در نظرگیری یک نسبت مناسب با روش نمونه‌سازی متفاوت و شبیه به آنچه در روش الکتروکینتیک انجام می‌پذیرد، آزمایش‌هایی با نسبت‌های مختلف به صورت سعی و خطا انجام گرفت که سرانجام، به استناد تکرارپذیری نتایج بدست آمده از آزمایش‌ها، نسبت ۱ گرم بر لیتر *g/l* انتخاب گردید. در گام اول ۰/۰۵ گرم نمونه مورد نظر به همراه ۵۰ میلی‌لیتر (*ml*) الکترولیت داخل فالکون ریخته شد و به مدت ۹۶ ساعت، هر ۲۴ ساعت ۲ ساعت، بر روی لرزاننده الکتریکی قرار داده شد. سپس *pH* و *EC* نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. برای تنظیم *pH*، هیدروکلرید اسید و هیدروکسید سدیم با غلظت ۰/۱ مولار مورد استفاده قرار گرفت. برای تنظیم *pH*، هیدروکلرید اسید و هیدروکسید سدیم به صورت قطره‌ای به نمونه‌ها اضافه شد و *pH* نمونه‌ها در هر مرحله بعد از ۷۲ ساعت با به تعادل رسیدن سوسپانسیون اندازه‌گیری شد و تا زمان رسیدن *pH* به مقدار مورد نظر ادامه یافت.

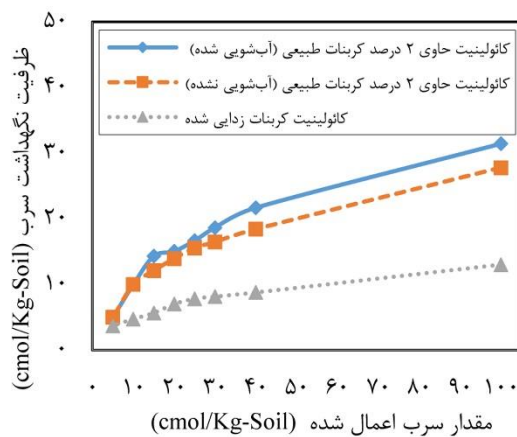
پس از آماده‌سازی نمونه‌ها، آزمایش‌ها در دو روز مختلف (۳-۶ تکرار در هر روز) برای هر نمونه انجام پذیرفت تا از صحت نتایج اطمینان حاصل شود. مقدار انحراف از معیار ± 0.5 میلی‌ولت بدست آمد. آزمایش در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد با استفاده از دستگاه *Zeta-Sizer Nano ZS* (مدل *ZEN 3600* شرکت *Malvern*) با فن‌آوری پراکندگی نور - آنالیز فاز (*M3-PALS*) اندازه‌گیری شد.

در پژوهش حاضر سعی شده است حداکثر مقدار غلظت آلاینده در نمونه‌ها نزدیک به CEC خاک باشد.

۳- بحث و بررسی

به‌منظور بررسی تغییرات ظرفیت نگهداری آلاینده در رس کائولینیت در شرایط محیطی مختلف، ابتدا ظرفیت نگهداشت آن در غلظت‌های متفاوت $Pb(NO_3)_2$ و کائولینیت کربنات‌زدایی شده مورد آزمایش قرار گرفت. با توجه به شستشوی مکرر ذرات رسی از طریق مخازن آند و کاند در آزمایش الکتروکینتیک، آزمایش‌ها در دو حالت کائولینیت آبشویی شده و طبیعی انجام پذیرفت. شکل (۲) نتایج حاصل از آزمایش نگهداشت را نمایش داده است. محور قائم بیانگر مقدار جذب و نگهداشت آلاینده و محور افقی مقدار غلظت اعمالی به نمونه‌ها می‌باشد. مطابق شکل (۲) در تمامی نمونه‌ها با افزایش غلظت $Pb(NO_3)_2$ تا مرحله اشباع سایت‌های نگهداشت آلاینده، روند جذب و نگهداشت در قالب فازهای مختلف زیاد شده و پس از آن با شیب کمتری افزایش یافته‌است. با در نظرگیری مقدار کم CEC خاک کائولینیت اینگونه استنباط می‌شود که بخش کوچکی از نگهداشت $Pb(NO_3)_2$ در قالب جذب سطحی صورت گرفته است. طبق نتایج بدست آمده از جدول (۱)، نمونه کائولینیت فاقد مواد آلی است، در نتیجه مکانسیم اصلی نگهداشت آلاینده را می‌توان به رسوب آلاینده در نمونه‌های کربنات‌دار نسبت داد. همچنین وجود ۲ درصد کربنات در خاک سبب افزایش ظرفیت نگهداشت خاک (بیش از ۲ برابر) نسبت به نمونه‌های فاقد کربنات شده که علت آن را می‌توان به افزایش ظرفیت نگهداشت و pH محیط در اثر حضور کربنات نسبت داد. به‌عنوان مثال همانطور که در شکل (۲) نمایش داده شده است به ازای غلظت ورودی ۴۰ $(cmol / kg - soil)$ حداکثر ظرفیت نگهداشت نمونه‌های حاوی کائولینیت آبشویی نشده (K_{uv})، کائولینیت آبشویی شده (K_w) و کربنات‌زدایی شده (K_0) به ترتیب ۲۱/۷، ۱۸/۴ و ۹/۷ $(cmol / kg - soil)$ اندازه‌گیری شده است. همچنین بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۲)، آبشویی و حذف نمک‌های قابل حل در رس کائولینیت تأثیر بسزائی بر 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 نمونه خاک خارج می‌شوند و بنابر نظریه لایه دوگانه، ضخامت لایه دوگانه

افزایش می‌یابد. با افزایش نیروهای دافعه ناشی از افزایش ضخامت لایه دوگانه، سطح مخصوص قرار گرفته در معرض الکترولیت افزایش یافته و بنابراین ظرفیت جذب یون سرب افزایش پیدا می‌کند [۲۹]. در این پژوهش با توجه به نتایج بدست آمده غلظت‌های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ $Pb(NO_3)_2 (cmol / kg - soil)$ برای استفاده در آزمایش‌های پتانسیل زتا انتخاب شده است. علت انتخاب این محدوده، نگهداشت کامل غلظت $Pb(NO_3)_2$ اعمالی توسط نمونه‌ها می‌باشد.

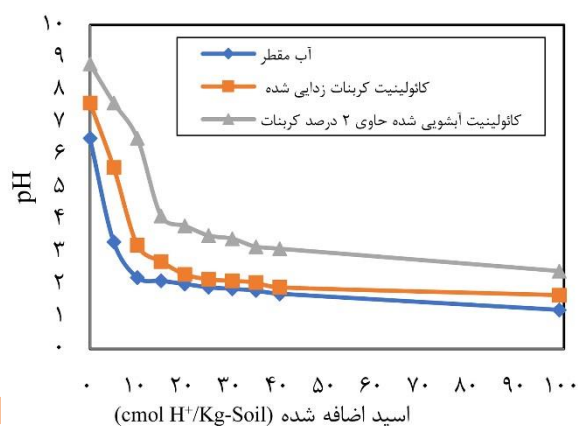


شکل ۲: تأثیر آبشویی و کربنات بر نگهداشت سرب در نمونه‌های کائولینیت

در شکل (۳) نتایج ارزیابی ظرفیت بافرینگ نمونه کائولینیت حاوی ۲٪ کربنات، نمونه کائولینیت کربنات‌زدایی شده، و نمونه شاهد (آب مقطر فاقد خاک) ارائه شده است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۲)، نمونه کائولینیت حاوی ۲٪ کربنات ظرفیت بافرینگ بزرگتری نسبت به نمونه کائولینیت کربنات‌زدایی شده داشته است. به‌طوری‌که حتی در غلظت‌های اسید بزرگتر از ظرفیت بافرینگ خاک نیز، pH نمونه کائولینیت بزرگتر از نمونه کائولینیت کربنات‌زدایی شده بوده است.

همچنین بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۳)، در نمونه‌های کائولینیت و کائولینیت کربنات‌زدایی شده به ترتیب در غلظت‌های ۱۵ و ۱۰ $(cmol / kg - soil)$ مقدار pH نمونه، به مقدار حداقل pH احراز شده در آن نمونه میل کرده است. این موضوع به این معنی است که حضور کربنات 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 فوق، انطباق نسبی نمودارهای ظرفیت بافرینگ نمونه شاهد و نمونه کاتولینیت کربنات‌زدائی شده حاکی از آن است که آزمایش ظرفیت بافرینگ قادر به ایجاد تفکیک مناسب در رفتار کاتولینیت و نمونه شاهد نیست. کم بودن نرخ تغییرات نمودارهای مربوط به ظرفیت بافرینگ نمونه‌های کاتولینیت و کاتولینیت کربنات‌زدائی شده نیز تایید کننده این نتیجه‌گیری است.



شکل ۳: تغییرات ظرفیت بافرینگ نمونه کاتولینیت، کاتولینیت کربنات‌زدائی شده و نمونه شاهد (آب مقطر).

با توجه به محدودیت‌های آزمایش ظرفیت بافرینگ برای تفکیک ظرفیت جذب و واجذب آلاینده فلز سنگین در نمونه‌های مورد مطالعه، انجام یک مجموعه آزمایش تعیین پتانسیل زتا در دستور کار این تحقیق قرار گرفت.

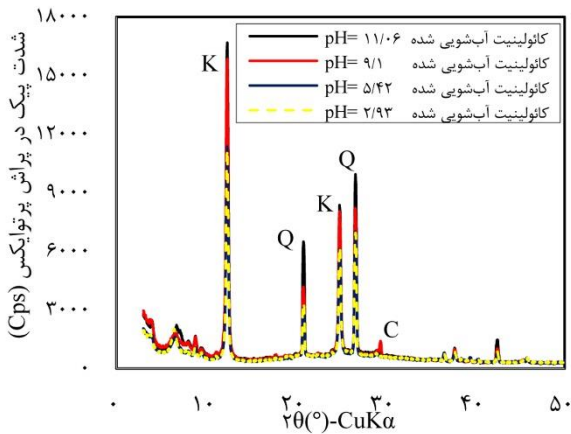
از آنجا که در روش الکتروکینتیک، نمونه خاک به‌طور مستمر در معرض آب‌شویی قرار می‌گیرد ارزیابی کمی تأثیر آب‌شویی بر تغییرات پتانسیل سطحی رس اهمیت ویژه‌ای دارد. بر این اساس ابتدا آزمایش‌های تعیین پتانسیل زتا با هدف تعیین تأثیر نمک‌های قابل حل بر پتانسیل سطحی پولک‌های رسی مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد. فرایند آب‌شویی نمونه‌های کاتولینیت (K_w) در ۸ مرحله و با سرعت سانتریفیوژ ۸۰۰۰ دور بر دقیقه (rpm) انجام گرفت 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 تایید کننده حذف بخش قابل توجه نمک‌های قابل حل از نمونه خاک است [۲۹]. در شکل (۴) نتایج

حاصل از آزمایش‌های پتانسیل زتا برای نمونه‌های K_w و K_{uv} نمایش داده شده است. محور عمودی نمایانگر مقدار پتانسیل زتا بر حسب میلی‌ولت (mV) و محور افقی بیانگر pH نمونه‌ها می‌باشد. در روش بهسازی الکتروکینتیک پس از برقراری جریان، به سبب پدیده الکترولیز در نزدیکی آند، یون هیدروژن تولید شده، که سبب کاهش pH و به‌طور همزمان در کاتد افزایش یون هیدروکسید باعث افزایش pH می‌شود. در نتیجه مقدار pH در دامنه بین ۲ (نزدیک آند) تا ۱۲ (نزدیک کاتد) متغییر است [۱]. به همین علت برای تعیین تأثیر تغییرات pH بر تغییرات مقادیر پتانسیل سطحی نمونه‌ها، در این پژوهش مقدار pH نمونه‌ها به مقادیر مختلف در این بازه رسانیده شد و پتانسیل زتا این نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. تحقیقات گذشته نشان داده است که رفتار کاتولینیت در مقادیر pH اسیدی، خنثی و قلیایی متفاوت است. به‌طوری‌که در ناحیه اسیدی شرایط واجبی، در ناحیه خنثی شرایط پایدار و در ناحیه با pH قلیایی شرایط افزایش قابلیت نگهداشت نمونه مورد انتظار است [۳۲]. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۴)، این نواحی با تغییر در الگوی تغییرات پتانسیل سطحی رس انطباق بسیار مناسبی دارد. در نتیجه در شکل (۴) با توجه به تغییرات پتانسیل سطحی ذرات بدست آمده، رفتار نمونه‌ها به ۳ ناحیه واجبی ($2 < pH < 6/5$)، ناحیه پایدار ($6/5 \leq pH \leq 8/5$) و ناحیه نگهداشت ($8/5 < pH < 12$) تقسیم‌بندی شده است. در تمامی نمونه‌ها (K_w و K_{uv}) ناحیه واجبی کمترین مقادیر پتانسیل زتا را به خود اختصاص داده است. علت این رفتار را می‌توان به کاهش ضخامت لایه دوگانه (فشرده‌گی لایه دوگانه) در اثر جذب سطحی یون H^+ و برخی کاتیون‌های با ظرفیت بزرگ‌تر در لایه دوگانه رسی، در نزدیکی قسمت آند نسبت داد. لایه دوگانه فشرده شده می‌تواند تعادل بین نیروهای دافعه و نیروهای جاذبه واندروالسی بین ذرات رس را تغییر دهد و شرایط لازم برای ایجاد ساختار فلوکوله را فراهم کند [۶]. در این محدوده با افزایش pH از ۲ تا ۶/۵، 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 آلاینده فلز سنگین است.

از سوی دیگر، در شکل (۴) در ناحیه پایدار، روند تغییرات پتانسیل زتا به مقدار ثابتی میل پیدا کرده که نشان می‌دهد در

برای ارائه راهکارهای افزایش راندمان حذف فلزات سنگین در روش الکتروکینتیک، در این پژوهش به منظور بررسی صحت و دقت نتایج آزمایش‌های پتانسیل زتا، از آزمایش‌های XRD و SEM استفاده شده است. لازم به ذکر است برای ارزیابی دقیق‌تر، پس از انجام آزمایش‌های پتانسیل زتا، نمونه‌ها عیناً با همان pH تحت آزمایش‌های فوق‌الذکر قرار گرفتند. در آزمایش‌های XRD از پرتو $Cu - K\alpha$ 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 آبشویی نشده) ارائه شده است. در این شکل حروف K ، Q و C به ترتیب نمادهای کانی‌های کائولینیت، کوارتز و کلسیت است.

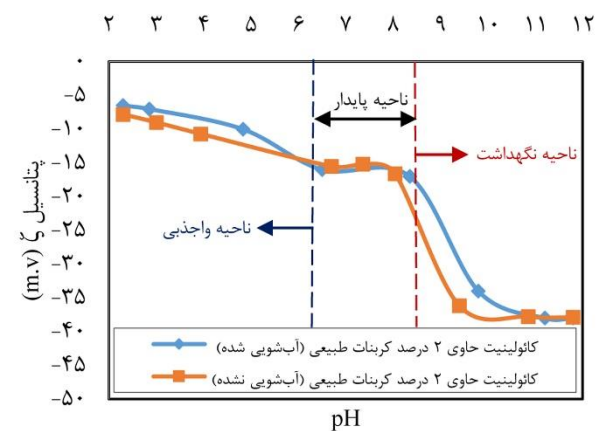


شکل ۵: پراش پرتو ایکس نمونه‌های کائولینیت K_w همراه با تغییرات pH

اصلی‌ترین کانی رسی نمونه‌ها، کانی کائولینیت با فاصله پایه $(Basal Spacing)$ 7.3 \AA و زاویه 2θ برابر با 12.36° است که در شکل (۵) قله اصلی آن مشاهده می‌شود. براساس نتایج بدست آمده با کاهش pH محیط از حدود ۱۱ به ۳ شدت قله‌های نظیر کانی کائولینیت (بدون تغییر در موقعیت قله‌ها) بطور محسوس کاهش پیدا کرده است. کاهش شدت قله اصلی نظیر کائولینیت را می‌توان به اندرکنش پولک‌های رسی با یون H^+ نسبت داد. این مهم باعث

^۹ Functional Group

ناحیه‌ای که مقدار pH در محدوده خنثی قرار دارد، تغییرات ساختار به حداقل مقدار ممکن رسیده است. این نتیجه به این معناست که در آزمایش‌های الکتروکینتیک، ذرات رسی که pH آن‌ها در این محدوده قرار دارند دچار کمترین میزان تغییرات ساختار نسبت به حالت اولیه می‌شوند. ذرات کائولینیت به سبب ظرفیت بافرینگ کم، پیوندهای شکسته شده، و CEC کوچکی که دارند دارای خصوصیت رفتاری بار متغیر^۷ و وابستگی بار به pH می‌باشند، به این دلیل در ابتدای ناحیه نگهداشت، بزرگی پتانسیل زتای پولک‌های رسی به یکباره افزایش یافته و پس از آن به مقدار ثابتی رسیده است. در قالب تئوری لایه دوگانه الکتریکی نیز می‌توان افزایش مقدار پتانسیل زتای ذرات در محیط قلیایی را به اثر گروه‌های عمل کننده^۹ و یون OH^- و به دنبال آن افزایش ضخامت لایه دوگانه 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 ناحیه اسیدی، در تحقیقات اخیر دیگر محققین نیز گزارش شده است [۶].

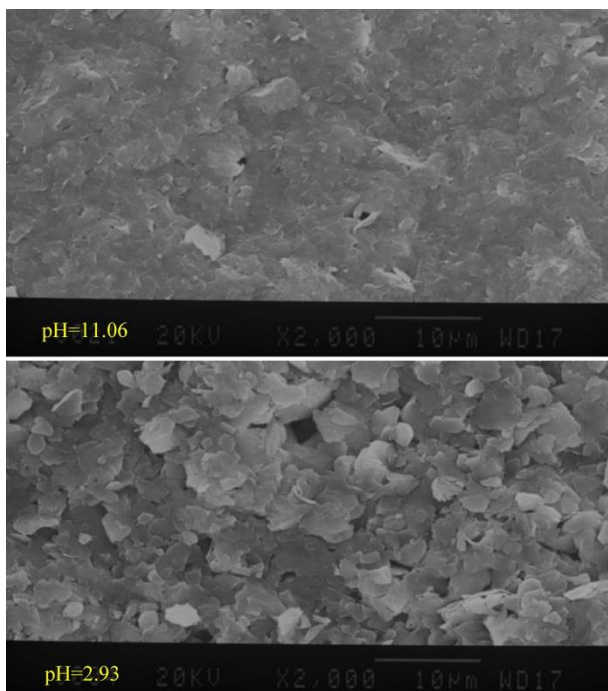


شکل ۴: تغییرات پتانسیل زتا در کائولینیت K_w و K_{wv} در pH های مختلف

با توجه به تحقیقات اندک انجام شده در ادبیات فنی موجود و عدم وجود اطلاعات کافی بر پایه بررسی رفتار پتانسیل سطحی رس،

^۷ Variable Charge

^۸ pH Dependent



شکل ۶: تصاویر پولک‌های رسی کاتولینیت آبشویی شده و pH تنظیم شده ۱۱/۰۶ و ۲/۹۳، با بزرگنمایی ۲۰۰۰

در واقع بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۴)، در صورتی که 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 کاهش نمودار زتا دربرگیرنده شرایط مستعد برای واجدبندی آلاینده است. در این بخش به علت کاهش پتانسیل زتا، تمایل خاک برای نگهداری آلاینده حداقل است. در بخشی از نمودار نیز که پتانسیل زتا به مقادیر حداکثر خود میل می‌کند به علت افزایش ظرفیت نگهداری آلاینده در خاک، قابلیت مکانیزم الکترواسمزی و مهاجرت یونی در انتقال و رفع آلودگی کاهش می‌یابد. به بیان دیگر ارزیابی تغییرات پتانسیل زتای نمونه رسی نشان می‌دهد که در کدام محدوده در طول نمونه رسی شدت بخشی ضروری است. استفاده از این الگوی شدت بخشی، به بهینه شدن فرایند الکتروکینتیک و ممانعت از شدت بخشی یکسان در طول نمونه منجر خواهد شد.

کاهش نیروهای دافعه و تغییر ساختار خاک از حلت پراکنده به مجتمع شده است. با بررسی نتایج نمونه‌های K_w در آزمایش‌های پتانسیل زتا مشاهده می‌شود روند خروجی نتایج با آزمایش‌های XRD همسو است. بطور مثال در شکل (۴) با کاهش pH محیط از ۱۱ به ۹ (حد بالا و پایین ناحیه نگهداشت)، بزرگی پتانسیل زتا از ۳۷/۹ به ۳۴ میلی‌ولت (mV) کاهش داشته، که در ادامه با رسیدن pH محیط به حد بالای ناحیه واجدبندی نرخ کاهش شدت پیدا کرده و به بزرگی ۱۶ میلی‌ولت (mV) رسیده است. با توجه به شکل (۵) در ناحیه نگهداشت با رسیدن pH محیط از ۱۱ به ۹ مقدار شدت قله از ۱۶۶۵۸ به ۱۵۷۰۰ (cps) نزول داشته که در ادامه با ورود به محدوده $pH \sim 5$ مقدار افت قله اصلی نظیر کاتولینیت شدیدتر و به مقدار ۱۱۲۰۹ (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 کاتولینیت در شرایط اسیدی و قلیایی مورد مطالعه را می‌توان به عدم قابلیت ورود یون‌های الکترولیت به بین لایه‌های کاتولینیت نسبت داد [۳۰]. این موضوع صحت انجام آزمایشات را تأیید می‌کند.

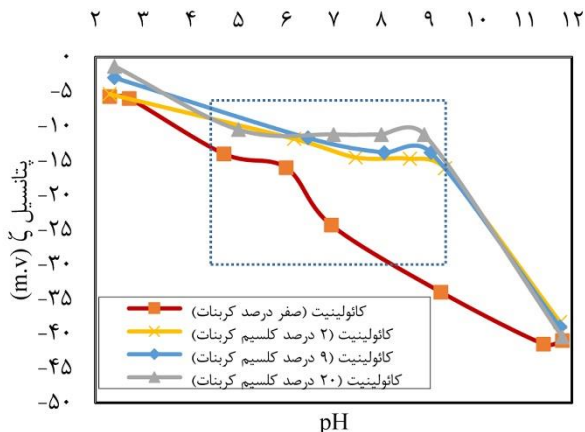
به منظور حصول اطمینان از صحت تجزیه و تحلیل ارائه شده در مورد تفسیر نتایج شکل (۴) و شکل (۵)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های فوق نیز تهیه شد. آزمایش‌های SEM بر روی نمونه‌های K_w با pH ۱۱/۰۶ و ۲/۹۳، با بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابر انجام شد (شکل ۶).

بر اساس تصاویر شکل (۶)، طبق انتظار با کاهش pH ، تغییر در ساختار خاک با تشکیل حفره‌های بزرگ‌تر به وقوع پیوسته است. این حفره‌ها سبب افزایش نفوذپذیری نمونه‌های رسی در شرایط اسیدی می‌گردد. با جمع‌بندی کلی موارد ذکر شده 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 نمود که نمونه خاک از منظر نگهداشت، پایداری و واجدبندی آلاینده در کدام شرایط قرار دارد.

۱-۳- تأثیر کربنات بر پتانسیل سطحی نمونه‌های کائولینیت

طبق گزارش محققین، فازهای مختلف نگهداشت به ترتیب فراوانی به ۵ دسته اصلی: تبادلی، فاز کربناتی، فاز اکسید و هیدروکسید، فاز مواد آلی و فاز باقیمانده تقسیم می‌گردد [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 یافته و به طور محسوسی 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 محققین نشان داده‌اند که ۳۵٪ الی ۸۰ درصد نگهداری فلزات سنگین از طریق فاز کربناتی صورت می‌گیرد [۳۲]. بر این اساس تعیین تأثیر حضور کربنات بر تغییرات پتانسیل سطحی رس، اهمیت ویژه‌ای دارد. در این راستا، در این پژوهش یک مجموعه آزمایش تعیین پتانسیل زتای نمونه‌های کائولینیت در درصدهای مختلف کربنات انجام پذیرفت. بدین منظور ابتدا خاک کربنات‌زدایی شد، سپس مقدارهای ۲، ۹ و ۲۰ درصد کلسیم کربنات به صورت وزنی به نمونه‌ها اضافه شد.

در شکل (۷) نتایج حاصل از تغییرات پتانسیل سطحی نمونه‌های K_0 به همراه درصد مختلف کلسیم کربنات ($CaCO_3$) ارائه شده است. به‌طور کلی مشاهده می‌شود که افزایش کربنات سبب کمتر شدن تغییرات پتانسیل زتا (کاهش تغییرات در ساختار خاک) در دامنه بیشتری از pH شده است. در ناحیه اسیدی با افزایش کربنات، همچنان پتانسیل سطحی رس تغییرات داشته که اهمیت جبهه اسیدی در آزمایش الکتروکینتیک را نشان می‌دهد. تغییرات پتانسیل زتا برای نمونه‌های دارای کربنات بیشتر، با شیب و دامنه بزرگتری نسبت به سایر نمونه‌ها صورت گرفته است، ضمن آنکه برای نمونه فاقد کربنات محدوده افقی در نمودار پتانسیل زتا از طول و دامنه کوچکتری برخوردار است.



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

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

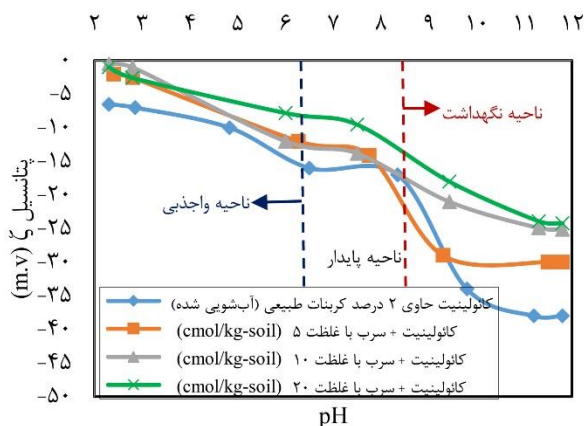
با افزایش درصد کربنات به مقادیر ۲ و ۹ درصد، بزرگی پتانسیل زتا در ناحیه واجذب و پایدار کاهش یافته است. در این نمونه‌ها نیز ناحیه پایدار همانند نتایج ارائه شده در شکل (۴) در محدوده ($6/5 \leq pH \leq 8$) شکل گرفته است. با ادامه روند افزایش درصد کربنات تا مقدار ۲۰ درصد، تغییرات پتانسیل زتا در دامنه افقی و شیب بزرگتری صورت پذیرفته است. در این حالت، ناحیه پایدار به بیشترین بازه ($5 \leq pH \leq 9$) 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 شدت‌بخشی، در نمونه‌های فاقد کربنات، جریان الکترواسمز بیشتر و راندمان بزرگتری در حذف فلزات سنگین از خود نشان خواهند داد. محققین دیگر نیز بر نقش منفی حضور کربنات در فرآیند الکتروکینتیک تأکید کرده‌اند [۳۵].

۲-۳- تأثیر آلاینده فلز سنگین $Pb(NO_3)_2$ بر پتانسیل سطحی ذرات رسی

بر اساس تحقیقات محققین مختلف، تغییرات غلظت فلز سنگین بر الگو و نرخ رفع آلودگی از خاک تأثیر می‌گذارد [۲۹، ۳۱ و ۳۲]. با این وجود در زمینه علت تئوریک تأثیر تغییرات غلظت آلاینده بر الگو و میزان رفع آلاینده از خاک تحقیقات محدودی انجام شده است. از آنجا که در آزمایش‌های الکتروکینتیک تغییرات غلظت آلاینده در طول نمونه بسیار متعارف است، ارزیابی تأثیر آلاینده فلز سنگین بر تغییرات پتانسیل سطحی پولک‌های رسی از دو جنبه اهمیت ویژه‌ای دارد. از یک منظر، ارزیابی تغییرات پتانسیل سطحی رس امکان ارائه یک پایه 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 مجموعه اندازه‌گیری پتانسیل سطحی نمونه‌های کاتولینیت حاوی غلظت‌های مختلف $Pb(NO_3)_2$ (غلظت‌های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ $cmol/kg-soil$) در دستور کار قرار گرفت. در شکل (۸) نمونه کاتولینیت مورد استفاده در این آزمایش‌ها حاوی ۲ درصد کرنات طبیعی اولیه بوده است.

بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۸)، همانند نتایج حاصل از نمونه‌های غیر آلوده، پتانسیل سطحی پولک‌های رسی با تغییرات غلظت $Pb(NO_3)_2$ و pH تغییرات قابل توجهی داشته است. بر اساس نتایج این شکل، با افزایش غلظت آلاینده، بزرگی پتانسیل زتا در تمامی نواحی کاهش یافته و دامنه تغییرات نیز کمتر شده است. در این مورد در بازه ($2 < pH < 12$) برای نمونه‌های حاوی ۵ و ۲۰ $cmol/kg-soil$ $Pb(NO_3)_2$ مقدار تغییرات پتانسیل زتا به ترتیب در دامنه ۲- تا -۳۰، و ۰/۹- 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 حفرات^{۱۰} که اکثر تحقیقات قبلی به آن اشاره کرده‌اند [۶، ۷ و ۳۱]، از یک منظر کاهش پتانسیل

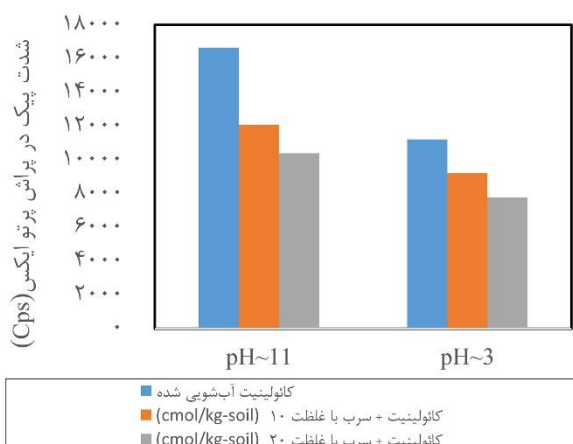
زتا به افزایش راندمان رفع آلاینده از خاک کمک خواهد کرد. اگرچه بر اساس نتایج دیگر محققین، این افزایش غلظت همزمان می‌تواند سبب وقوع جریان الکترواسمزی معکوس شود [۳۶].



شکل ۸: تغییرات پتانسیل زتا در نمونه‌های کاتولینیت آلوده شده با غلظت‌های مختلف سرب نیترات در برابر تغییرات pH

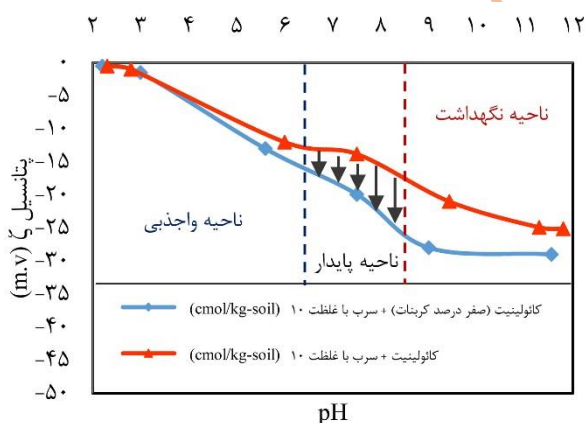
به‌علاوه بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۸) کاهش شیب نمودار تغییرات پتانسیل زتا در ناحیه قلیایی و افزایش شیب این نمودارها در ناحیه اسیدی حاکی از آن است که از یک سو افزایش غلظت فلز سنگین $Pb(NO_3)_2$ در ناحیه قلیایی سبب کاهش حساسیت خاک در برابر pH شده و از سوی دیگر در ناحیه اسیدی راندمان رفع آلودگی افزایش یافته است. با این وجود 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 و از این منظر با تغییر جهت جریان الکترواسمزی، راندمان رفع آلودگی کاهش خواهد یافت. از آنجا که تغییر جهت جریان الکترواسمزی نقش تعیین کننده‌ای در فرآیند انتقال آلودگی دارد می‌توان نتیجه‌گیری نمود که کاهش پتانسیل زتا با افزایش غلظت آلاینده، در مجموع سبب کاهش راندمان رفع آلودگی خواهد شد. از این منظر نیز تعیین پتانسیل زتای پولک‌های رسی در غلظت‌های مختلف آلاینده و تعیین حد آستانه مجاز غلظت

^{۱۰} Clogging of Pores



شکل ۹: تغییرات شدت قله اصلی نمونه‌های کائولینیت با غلظت‌های متفاوت آلاینده در pH ۱۱ و ۳

در گام آخر این پژوهش، برای تجزیه و تحلیل و تعیین تأثیر حضور توأم کربنات و آلاینده $Pb(NO_3)_2$ بر تغییرات پتانسیل سطحی کائولینیت، نمونه‌های K_w و K_0 با غلظت ۱۰ $Pb(NO_3)_2$ ($cmol / kg - soil$) آلوده شدند و سپس پتانسیل زتای آن‌ها اندازه‌گیری شد. بر اساس نتایج شکل (۱۰)، می‌توان نتیجه‌گیری نمود که کربنات‌زدایی با حضور فلز سنگین $Pb(NO_3)_2$ نیز باعث افزایش بزرگی پتانسیل زتا در تمام نواحی شده‌است.



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

در واقع فرآیند واجذب آلاینده در نمونه کربنات‌زدایی شده در دامنه بیشتری از pH، حتی در بخشی از ناحیه پایدار و با جریان

آلاینده برای ممانعت از جریان الکترواسمزی معکوس، اهمیت توجه به تغییرات زتا پتانسیل در طول نمونه را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۸)، در دامنه غلظت مورد آزمایش، در هیچ یک از آزمایش‌ها علامت پتانسیل زتا مثبت نشده که نشان از برقرار بودن جهت جریان از آند به کاتد در آزمایش‌های الکتروکینتیک خواهد بود. محققین دیگر نیز بر حصول این شرط اساسی برای ایجاد شرایط الکترواسمز متداول (غیر معکوس) تأکید کرده‌اند [۶ و ۳۷]. به منظور بررسی تکمیلی مطابق با شکل (۹) نمونه‌های در محدوده pH حدود ۳ و ۱۱ تحت آزمایش XRD قرار گرفتند. در شکل (۹) نمودارهای میله‌ای بیان‌کننده شدت قله‌های اصلی نظیر کائولینیت در غلظت‌های مختلف آلاینده است. بر اساس نتایج فوق مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت $Pb(NO_3)_2$ شدت قله‌های اصلی نظیر کائولینیت کاهش یافته که همسبباً نتایج آزمایش پتانسیل زتا است. مقدار شدت قله اصلی نظیر کائولینیت در pH~۳ در نمونه‌های K_w برابر ۱۱۲۰۹ (cps) به دست آمده‌است که با افزایش غلظت آلاینده تا غلظت ۱۰ ($cmol / kg - soil$) $Pb(NO_3)_2$ ، به ۹۲۲۴ (cps) کاهش یافته که به معنای ۱۸ درصد کاهش است. با ادامه روند تا ۲۰ ($cmol / kg - soil$) $Pb(NO_3)_2$ شدت قله نظیر کائولینیت ۷۷۶۴ (cps) بوده که به معنای ۳۱ درصد کاهش در شدت قله با افزایش غلظت آلاینده است. از جمله علت‌های کاهش شدت قله، ضعیف شدن نیروی دافعه بین ذرات به سبب کاهش بار متغییر الکتریکی است. در pH~۱۱ تغییرات شدت بر حسب (cps) برای غلظت‌های ۰، ۱۰ و ۲۰ ($cmol / kg - soil$) $Pb(NO_3)_2$ به ترتیب ۱۶۶۵۸، ۱۲۰۷۷ و ۱۰۳۹۱ به دست آمده‌است. به عبارت دیگر در ناحیه قلیایی، مقدار کاهش شدت قله کائولینیت از ۰ تا ۲۰ ($cmol / kg - soil$) $Pb(NO_3)_2$ حدود ۳۷/۶ درصد به ثبت رسیده که ۵/۶ درصد نسبت به ناحیه اسیدی بیشتر است. یکی از علت‌های کاهش بیشتر شدت قله در ناحیه قلیایی را می‌توان بیشتر بودن ضخامت اولیه لایه دوگانه الکتریکی پولک‌های رسی نسبت به ناحیه اسیدی دانست؛ همچنین کاهش شدت قله در pH‌های یکسان که در پژوهش‌های قبلی به تغییر ساختار نسبت داده شده است، می‌تواند ناشی از کاهش پتانسیل بخش رسی نمونه باشد.

الکترواسمز بزرگ‌تری رخ داده است. به نظر می‌رسد که این افزایش می‌تواند منجر به بهبود سرعت جریان الکترواسمز و افزایش راندمان فرآیند واجدیی یون سرب در آزمایش‌های الکتروکینتیک شود.

۴- نتیجه گیری

نتایج این پژوهش را می‌توان به شرح زیر خلاصه نمود:

- ۱) با وجود آنکه نتایج آزمایش تعیین ظرفیت بافرینگ خاک امکان مقایسه کمیته 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 آلاینده در شرایط مختلف سیال حفره‌ای است.
- ۲) تغییرات pH در نمونه‌های مختلف کائولینیت حاوی الکترولیت متفاوت، تأثیر بسیار قابل توجهی بر پتانسیل زتای نمونه‌های رسی دارد. با توجه به رژیم تغییرات pH در آزمایش‌های الکتروکینتیک، استفاده توأم از اندازه‌گیری pH و پتانسیل سطحی رس در مقاطع مختلف نمونه‌های تحت آزمایش الکتروکینتیک، روش کاربردی، کمیته 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 اندازه‌گیری پتانسیل زتای خاک امکان پایش چنین تغییراتی را فراهم می‌کند. به‌طوری‌که بر اساس نتایج آزمایش‌های تعیین پتانسیل زتای خاک می‌توان الگوی بهینه شدت بخشی 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 سنگین در آزمایش‌های الکتروکینتیک خواهد شد. ارزیابی تغییرات پتانسیل زتای رس روش کاربردی دارای مبانی تئوریک برای کمیته کردن شرایط بهینه رفع آلودگی در خاک‌های کربنات‌دار است.

۵) در یک نگرش جامع، استفاده توأم از مبانی تئوریک پتانسیل سطحی رس و فازهای نگهداری آلاینده در خاک به عنوان یک راهکار تئوریک و اجرایی در روش الکتروکینتیک قابل استفاده است.

منابع

- [۱] Virkutyte, J., Sillanpää, M., and Latostenmaa, P. "Electrokinetic soil remediation—critical overview", *Science of the total environment*, ۲۸۹(۱-۳), pp. ۹۷-۱۲۱ (۲۰۰۲).
- [۲] Panagos, P., Van Liedekerke, M., Yigini, Y. and Montanarella, L., "Contaminated Sites in Europe: Review of the Current Situation Based on Data Collected through a European Network", *Journal of Environmental and Public Health*, pp. ۱-۱۱ (۲۰۱۳).
- [۳] Rosestolato, D., Bagatin, R., and Ferro, S. "Electrokinetic remediation of soils polluted by heavy metals (mercury in particular)", *Chemical Engineering Journal*, ۲۶۴, pp. ۱۶-۲۳ (۲۰۱۵).
- [۴] Ugwu, I. M., and Igbokwe, O. A. "Sorption of heavy metals on clay minerals and oxides: a review", *Advanced sorption process applications*, pp. ۱-۲۳ (۲۰۱۹).
- [۵] Wen, D., Fu, R., and Li, Q. "Removal of inorganic contaminants in soil by electrokinetic remediation technologies: a review", *Journal of hazardous materials*, ۴۰۱, pp. ۱-۵ (۲۰۲۱).
- [۶] Liu, Y., Zhuang, Y. F., Xiao, F., and Liu, Z. "Mechanism for reverse electroosmotic flow and its impact on electrokinetic remediation of lead-contaminated kaolin", *Acta Geotechnica*, ۱۸(۳), ۱۵۱۵-۱۵۲۸ (۲۰۲۳).
- [۷] Comeselle, C. "Enhancement of Electro-Osmotic Flow During The Electrokinetic Treatment Of A Contaminated Soil", *Electrochimica Acta*, ۱۸۱, pp. ۳۱-۳۸ (۲۰۱۵).
- [۸] Al-Hamdan, A. Z., and Reddy, K. R. "Modeling of heavy metals transport in high acid buffering soil during electrokinetic remediation", *In Geo-Frontiers 2011: Advances in Geotechnical Engineering*, pp. ۸۳۶-۸۴۵ (۲۰۱۱).
- [۹] Liu, L., Li, W., Song, W., and Guo, M. "Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils:

- [۱۰] Gu, Y. Y., Yeung, A. T., Koenig, A., and Li, H. J. "Effects of chelating agents on zeta potential of cadmium-contaminated natural clay", *Separation Science and Technology*, ۴۴(۱۰), pp. ۲۲۰۳-۲۲۲۲ (۲۰۰۹).
- [۱۱] Lima, A. T., Hofmann, A., Reynolds, D., Ptacek, C. J., Van Cappellen, P., Ottosen, L. M., ... and Sanchez-Hachair, A. "Environmental electrokinetics for a sustainable subsurface. Chemosphere", ۱۸۱, pp. ۱۲۲-۱۳۳ (۲۰۱۷).
- [۱۲] Mansour Pour, A. "Effect of overlapping double layers and pH on electrokinetics in a microchannel" (*Master's thesis*), (۲۰۱۸).
- [۱۳] Park, S. J., and Seo, M. K. "Interface science and composites", *Academic Press*, Vol ۱۸, (۲۰۱۱).
- [۱۴] Kaya, A., and Yukselen, Y. "Zeta potential of clay minerals and quartz contaminated by heavy metals", *Canadian Geotechnical Journal*, ۴۲(۵), ۱۲۸۰-۱۲۸۹, (۲۰۰۵).
- [۱۵] Zhang, L., Mishra, D., Zhang, K., Perdicakis, B., Pernitsky, D., and Lu, Q. "Electrokinetic study of calcium carbonate and magnesium hydroxide particles in lime softening", *Water Research*, ۱۸۶, ۱۱۶۴۱۵, (۲۰۲۰).
- [۱۶] John, K. N., and Arnepalli, D. N. "Factors influencing zeta potential of clayey soils". In *Geotechnical characterisation and geoenvironmental engineering Springer*, Singapore, pp. ۱۷۱-۱۷۸ (۲۰۱۹).
- [۱۷] Yukselen-Aksoy, Y., and Kaya, A. "A study of factors affecting on the zeta potential of kaolinite and quartz powder", *Environmental Earth Sciences*, ۶۲(۴), pp. ۶۹۷-۷۰۵ (۲۰۱۱).
- [۱۸] Hesse P. R. "A textbook of soil chemical analysis", No. ۶۳۱.۴۱ □۴, (۱۹۷۱).
- [۱۹] Ouhadi, V. R. and Deiranlou, M. "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*, ۱۷(۳), pp. ۲۱- ۳۴ (In Persian) (۲۰۱۷).
- [۲۰] Ouhadi, V. R. and Amiri, M. "Geo-environmental Behaviour of Nanoclays in Interaction with Heavy Metals Contaminant", *Amirkabir J, of Civil Eng*, ۴۲, ۲, pp. ۲۹-۳۶ (In Persian), (۲۰۱۱).
- Principles and applicability", *Science of the total environment*, ۶۳۳, pp. ۲۰۶-۲۱۹ (۲۰۱۸).
- [۲۱] Ait Ahmed, O. "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*, pp. ۱-۱۵ (۲۰۲۰).
- [۲۲] Nasiri, A., Jamshidi-Zanjani, A., and Darban, A. K. "Application of enhanced electrokinetic approach to remediate Cr-contaminated soil: effect of chelating agent and permeable reactive barrier", *Environmental Pollution*, ۲۶۶, ۱۱۵۱۹۷, (۲۰۲۰).
- [۲۳] 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*, ۲۴۳, ۱۲۵۴۳۹, (۲۰۲۰).
- [۲۴] Yao, Z., Li, J., Xie, H., Yu, C. "Review on remediation technologies of soil contaminated by heavy metals", *Procedia Environmental Sciences*, ۱۶, pp.۷۲۲-۷۲۹ (۲۰۱۲).
- [۲۵] Pandey, B. K., and Rajesh, S. "Enhanced engineering characteristics of soils by electro-osmotic treatment: an overview", *Geotechnical and Geological Engineering*, ۳۷(۶), pp.۴۶۴۹-۴۶۷۳ (۲۰۱۹).
- [۲۶] Pate, K., and Safier, P. "Chemical metrology methods for CMP quality", *Advances in Chemical Mechanical Planarization (CMP)*, pp. ۲۹۹-۳۲۵ (۲۰۱۶).
- [۲۷] El-Mehalmey, W. A. and Alkordi, M. H., "Electrokinetic remediation technique for soil contaminants", In *Nanoremediation*, Elsevier, pp. ۲۲۹-۲۵۸ (۲۰۲۳).
- [۲۸] Darrow, M. M., Guo, R., and Trainor, T. P. "Zeta potential of cation-treated soils and its implication on unfrozen water mobility", *Cold Regions Science and Technology*, ۱۷۳, ۱۰۳۰۲۹, (۲۰۲۰).
- [۲۹] Reddy, K. R., Chaparro, C., and Saichek, R. E. "Removal of mercury from clayey soils using electrokinetics", *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, ۳۸(۲), pp. ۳۰۷-۳۳۸ (۲۰۰۳).
- [۳۰] West, L. J. and Stewart, D. I. "Effect of Zeta Potential on Soil Electrokinetics", *Geoenvironment 2000*, ASCE Special Publication ۴۶, ۱۵۳۵-۱۵۴۹ (۱۹۹۵).

- [۳۱] Ouhadi, V. R., Yong, R. N., Shariatmadari, N., Saeidijam, S., Goodarzi, A. R., and 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*, ۱۷۳(۱), pp. ۸۷-۹۴ (۲۰۱۰).
- [۳۲] Yong, R. N., Galvez-Cloutier, R., and Phadungchewit, Y. "Selective sequential extraction analysis of heavy-metal retention in soil", *Canadian Geotechnical Journal*, ۳۰(۵), pp. ۸۳۴-۸۴۷ (۱۹۹۳).
- [۳۳] Mohamadi, S., Saeedi, M., and Mollahosseini, A. "Enhanced electrokinetic remediation of mixed contaminants from a high buffering soil by focusing on mobility risk", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, ۷(۶), ۱۰۳۴۷۰, (۲۰۱۹).
- [۳۴] Wang, Y., Li, A., and Cui, H. "Remediation of heavy metalcontaminated soils by electrokinetic technology: mechanism and applicability", *Chemosphere*, ۲۶۵, ۱۲۹۰۷۱, (۲۰۲۱).
- [۳۵] Shariatmadari, N. Saiedijam, S., and Ouhadi, V. R. "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. ۷, No. ۱۱, pp.۴۵-۵۹, (۲۰۰۸).
- [۳۶] Sun, Z., Zhao, M., Chen, L., Gong, Z., Hu, J., and Ma, D. "Electrokinetic remediation for the removal of heavy metals in soil: Limitations, solutions and propection", *Science of The Total Environment*, ۱۶۵۹۷۰, (۲۰۲۳).
- [۳۷] Ouhadi, V. R., Bahadorinezhad, O. R., and Amiri, M, O. "Lead Retention of Carbonated Kaolinite in the Adsorption and Electrokinetics Processes ", *Modares Civil Engineering Journal*, Vol. ۱۴, No. ۲, pp.۱۷-۲۰, (۲۰۱۴).