

# مطالعه نگره‌داشت آلاینده سرب در نمونه‌های کائولینیت حاوی درصدهای مختلف کربنات طی فرایندهای جذب و الکتروسینتیک

وحیدرضا اوحدی<sup>۱\*</sup>، امیدرضا بهادری نژاد<sup>۲</sup>، محمد امیری<sup>۳</sup>

۱- استاد گروه عمران، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد عمران، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا

۳- دانشجوی دکتری عمران، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا

vahidouhadi@yahoo.ca

تاریخ پذیرش: ۹۲/۰۹/۱۱

تاریخ دریافت: ۹۲/۰۴/۲۷

**چکیده-** در مهندسی ژئوتکنیک زیست‌محیطی، روش الکتروسینتیک به عنوان روشی کارآمد و مقرون‌به‌صرفه، در رفع انواع مختلف آلودگی‌های آلی، غیرآلی و مواد رادیواکتیو از خاک‌های ریزدانه استفاده شده است. هرچند که پژوهشگران زیادی برای رفع آلودگی از خاک‌ها از روش الکتروسینتیک استفاده کرده‌اند اما هنوز تأثیر اجزاء خاک بر بازده این روش توجه پژوهشگران بسیاری را به خود جلب کرده است. در مناطق خشک و نیمه خشک جهان از جمله ایران، کربنات‌ها یکی از اجزاء اصلی بسیاری از خاک‌ها است. همچنین کربنات‌ها به عنوان یکی از عوامل اصلی افزایش خاصیت بافری خاک شناخته شده‌اند. کربنات‌ها در مقایسه با سایر مکانیسم‌ها مانند فاز تبادل، مواد آلی و مواد آمرف بیشترین نقش را در نگره‌داشت فلزات سنگین ایفاء می‌کنند. با وجود پژوهش‌هایی که در این زمینه صورت گرفته است به موضوع نگره‌داشت آلاینده فلزسنگین در نمونه‌های حاوی درصدهای مختلف کائولینیت در فرایند جذب و الکتروسینتیک توجه کمتری شده است. پژوهش حاضر با هدف تعیین تأثیر کربنات‌زدائی و میزان غلظت اولیه آلاینده بر رفع فلز سنگین سرب (Pb) از کائولینیت کربنات‌دار در فرایند الکتروسینتیک انجام شده است. در این راستا نمونه‌های کائولینیت حاوی ۰.۴٪ کربنات طبیعی، و نمونه‌های کربنات‌زدائی شده با دو غلظت ۵ و ۲۰ سانتی مول بر کیلوگرم - خاک آلاینده سرب مورد آزمایش رفع آلودگی به روش الکتروسینتیک قرار گرفتند. نتایج این پژوهش حاکی از آن است که کاهش کربنات در کائولینیت کربنات‌دار به همراه افزایش غلظت آلاینده، سبب کاهش در ظرفیت بافرینگ، پایین بردن pH، کاهش قابلیت نگره‌داری یون‌های فلزات سنگین و در مجموع افزایش بازده رفع آلودگی می‌شود. همچنین مکانیسم الکترواسمزی (Electro-Osmosis) نیز در اصلاح رفتار خاک عمل نموده و تغییرات درصد رطوبت و تحکیم در نمونه‌ها مشاهده می‌شود.

**واژگان کلیدی:** الکترواسمزی، الکتروسینتیک، کائولینیت، کربنات، رفع آلودگی خاک.

## ۱- مقدمه

میدان الکتریکی گفته می‌شود. با اعمال جریان الکتریکی مستقیم (DC) با شدت کم یا اختلاف پتانسیل با شدت کم به جفت الکتروود مثبت و منفی قرارگرفته در خاک، می‌توان

به طور کلی واژه‌ی الکتروسینتیک<sup>۱</sup> به حرکت ذرات بر اثر

1- Electrokinetic

پژوهش‌های گذشته نشان می‌دهد که عوامل مختلفی بر بازدهی روش الکتروسینتیک در حذف آلودگی‌ها تأثیر می‌گذارد که یکی از مهم‌ترین آن‌ها، اجزاء سازنده‌ی خاک است. میزان توانایی خاک‌های رسی برای جلوگیری از حرکت آلودگی و افزایش میرایی آلودگی بیشتر تابعی از اجزاء سازنده خاک است [۳، ۱۲-۱۵].

کربنات یکی از اجزاء اصلی خاک‌های رسی در مناطق خشک و نیمه خشک جهان و از جمله ایران، است. کربنات‌ها در مقایسه با سایر مکانیسم‌ها مانند فاز تبادل، مواد آلی و مواد آمرف، بیشترین نقش را در نگه‌داشتن فلزات سنگین ایفاء می‌کنند [۱۴-۱۶]. پژوهش‌های گذشته نشان می‌دهد که استفاده از روش الکتروسینتیک برای برطرف ساختن آلودگی از خاک کائولینیت، راندمان قابل قبولی دارد، پایین بودن ظرفیت تبادل کاتیونی<sup>۴</sup> (CEC) در کائولینیت و ناچیز بودن قابلیت نگه‌داری آلودگی به وسیله‌ی آن نسبت به دیگر کانی‌های رسی (ایلیت و مونت موریلونیت)، برخی از دلایل اصلی بازدهی مناسب این روش در حذف آلودگی از کائولینیت است [۱۲].

وجود کربنات در خاک‌ها سبب افزایش ظرفیت بافرینگ می‌شود و کاهش بازده روش الکتروسینتیک در رفع آلودگی در pH بزرگتر از ۵ در خاک‌های غنی از کربنات دیده می‌شود [۱۵]. در ارزیابی عوامل مؤثر بر افزایش راندمان روش الکتروسینتیک در حذف آلودگی از خاک‌های رسی، اثر عوامل مختلفی مانند چگالی جریان، نوع کانی‌های موجود در خاک، نوع آلودگی و pH، به وسیله‌ی پژوهشگران مختلف مطالعه شده است [۲، ۱۷]. همچنین براساس نتایج پژوهش‌های موجود، در کائولینیت کربنات‌زدائی شده، مقدار راندمان رفع آلودگی افزایش می‌یابد [۱۲].

انتقال آب حفره‌ای خاک از سمت قطب آند به سمت قطب کاتد را دید [۱-۵]. از این روش در تحکیم خاک‌های رسی [۶-۹]، زه‌کشی و رسوب تعلیق‌های رقیق رس [۱۰-۱۱]، مقاوم‌سازی الکتروشیمیایی خاک‌های دریایی نرم [۱۰]، پایداری شیب‌ها و خاکریزها [۴، ۶-۸] استفاده می‌شود. در یک دهه اخیر، باتوجه به افزایش نیاز رفع آلودگی زیست‌محیطی در خاک‌ها، الکتروسینتیک به عنوان روشی موفق و کارآمد در برطرف ساختن آلودگی‌های مختلف از خاک‌ها شامل آلودگی‌های غیرآلی، آلی و رادیواکتیو به یکی از مهمترین روش‌های بازیافت خاک‌های ریزدانه آلوده تبدیل شده است [۱۰-۱۱]. پیوند میان گرادیان‌های هیدرولیکی-شیمیایی-الکتریکی باعث بوجود آمدن انواع مختلف پدیده‌های الکتروسینتیک در خاک می‌شود [۱].

در توصیف جنبه‌های گوناگون پدیده الکتروسینتیک براساس نوع ذره‌ای که در میدان الکتریکی حاصل از جریان حرکت می‌کند به مفاهیم الکتروفورز<sup>۱</sup>، انتقال الکترونی<sup>۲</sup> و الکترواسمزی<sup>۳</sup> که از الکتروسینتیک مشتق شده است می‌توان اشاره کرد [۱-۳]. الکتروفورز (حرکت ذرات متحرک فاز جامد خاک بر اثر میدان الکتریکی)، انتقال الکترونی (حرکت یون‌ها بر اثر جریان الکتریکی)، و الکترواسمزی (حرکت مولکول‌های آب بر اثر میدان الکتریکی) از جنبه‌های اصلی الکتروسینتیک است. بسیاری از کاربردهای ژئوتکنیکی روش الکتروسینتیک بر مفهوم الکترواسمزی تکیه دارد [۷، ۱۰]، با آن که در استفاده از روش الکتروسینتیک برای رفع آلودگی از خاک‌ها، از فرایندهای اول و دوم ذکر شده نیز استفاده می‌شود [۳، ۱۱]. در سال‌های اخیر شناخت عوامل مؤثر بر بازده این روش در رفع آلودگی یکی از زمینه‌های پژوهشی با اهمیت بوده است [۵، ۱۲].

1- Electrophoresis  
2- Electromigration  
3- Electro-Osmosis

4- Cation Exchange Capacity

مخصوص و درصد رطوبت نمونه مورد آزمایش در جداول ۱ و ۲ ارائه شده است.

جدول (۱) ویژگی‌های فیزیکی کائولینیت سوپرنوز

مشخصات فیزیکی	کائولینیت Z
حدروانی (LL)، %	۳۶
حدخمیری (PL)، %	۲۰
شاخص خمیری (PI)، %	۱۶
طبقه‌بندی خاک	CL
توده ویژه (Gs)	۲/۶۸
رطوبت بهینه $(\omega_{opt})$ ، %	۱۷/۵
بیشینه دانسیته خشک $(\gamma_{dmax})$ ، (g/cm <sup>3</sup> )	۱/۹۶

جدول (۲) ویژگی‌های شیمیایی کائولینیت سوپرنوز

مشخصات شیمیایی	کائولینیت Z
آنالیز XRD	کائولینیت، کوارتز، کلسیت
فاصله پایه کانی کائولینیت $(d_{001})$ ، $A^\circ$	۷/۱
درصد مواد آلی	۰
pH (1:10, Soil:Water)	۹/۰۵
ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)، (Cmol/Kg-Soil)	۸
سطح مخصوص (SSA)، (m <sup>2</sup> /g)	۲۲
درصد کربنات	۴

بر اساس جدول ۲، نتایج پراش پرتو ایکس (XRD) نشان می‌دهد که کانی‌های موجود در نمونه‌ی سوپرنوز شامل کائولینیت، کلسیت و کوارتز بوده که سهم کلسیت و کوارتز کمتر از ۱۰ درصد است.

## ۲-۲- آماده‌سازی نمونه‌ها و روش‌های آزمایشگاهی

ویژگی‌های فیزیکی شامل چگالی، دانه‌بندی، حدود اتربرگ،

مرور مقالات علمی دیگر پژوهشگران نشان می‌دهد که با وجود پژوهش‌هایی که در زمینه رفع آلودگی به کمک روش الکتروسیتیک صورت گرفته است به موضوع تأثیر میزان کربنات‌زدائی بر رفع آلاینده فلز سنگین از کائولینیت کربنات‌دار در فرایند الکتروسیتیک توجه کمتری شده است. یکی از اهداف پژوهش حاضر مطالعه و تجزیه و تحلیل تأثیر میزان کربنات‌زدائی و افزایش غلظت آلاینده بر رفع آلاینده فلز سنگین از کائولینیت کربنات‌دار در فرایند الکتروسیتیک می‌باشد. اهمیت این پژوهش از آنجا معلوم می‌شود که کربنات‌ها به عنوان یکی از عوامل اصلی در افزایش خاصیت بافری خاک شناخته شده‌اند [۱۴-۱۶].

## ۲- مواد و روش‌ها

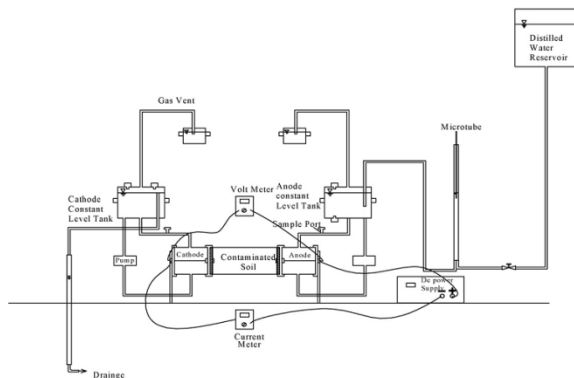
### ۲-۱- مشخصات فیزیکی و شیمیایی مصالح

در این پژوهش از کائولینیت استفاده شده است. نمونه کائولینیت به عنوان نمونه رسی با ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) و فعالیت<sup>۱</sup> کم انتخاب شد. مرور پژوهش‌های گذشته نشان می‌دهد که استفاده از نمونه‌های کائولینیت در مطالعات حذف آلودگی الکتروسیتیک، امکان جداسازی سریع آلاینده‌ها از کانی کائولینیت را فراهم می‌کند. این موضوع بیشتر ناشی از قابلیت کم کائولینیت در نگهداری و جذب آلاینده‌های فلزی است [۱۲، ۱۸].

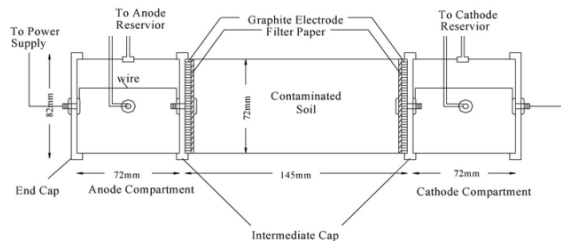
به‌منظور انتخاب نمونه کائولینیت برای انجام این پژوهش، نمونه‌های کائولینیت مختلفی آزمایش شد و در پایان خالص‌ترین نمونه‌های موجود، کائولینیت به دست آمده از منطقه‌ی زنوز تبریز با عنوان کائولینیت سوپرنوز تبریز به عنوان نمونه مبنای آزمایش‌ها انتخاب شد (کائولینیت Z). ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی شامل چگالی، دانه‌بندی، حدود اتربرگ، سهم مواد آلی، pH، سطح

1- Activity

مخزن، کاغذ صافی بر روی آن قرار داده شده است. منبع تغذیه DC<sup>۳</sup> که تأمین کننده برق مستقیم است دارای بیشینه‌ی ظرفیت ۱۰ آمپر و ۲۴۰ ولت بوده است. در این پژوهش با انتخاب یک اختلاف پتانسیل ۱۵ ولت در نمونه-های آزمایشگاهی، جریان در نمونه ثبت شده و شرایط کلیه آزمایش‌ها یکسان انتخاب شد.



شکل (۱) دیاگرام شماتیک ترکیب دستگاه آزمایشگاهی الکتروسیستیک [۱۲]



شکل (۲) جزئیات سلول آزمایشگاهی الکتروسیستیک [۱۲]

در آزمایش‌های الکتروسیستیک، نمونه کاتولینیت خشک شده در هوا و عبوری از الک نمرة ۱۰ به نسبت ۱:۱۰ با آلاینده فلز سنگین مخلوط شد و برای به تعادل رسیدن این سوسپانسیون‌ها برای انجام کامل تبادل کاتیونی، نمونه‌ها یک هفته، روزی ۲ ساعت روی لرزاننده الکتریکی قرار داده شده، و آزمایش‌ها روی نمونه‌های کاتولینیت (حاوی ۰.۴٪ کربنات طبیعی) و کربنات‌زدائی شده انجام شد. برای تهیه کاتولینیت کربنات‌زدائی شده در درصدهای مختلف، از

سهم مواد آلی و درصد رطوبت بر اساس آیین نامه ASTM ارزیابی شده است [۱۹]. همه‌ی آزمایش‌های شیمیایی انجام شده روی خاک کاتولینیت، بر بخش عبوری از الک نمرة ۲۰۰ این خاک انجام شده است. آزمایش‌های شیمیایی فوق بر اساس دستورالعمل انجام آزمایش‌های ژئوتکنیک زیست محیطی دانشگاه مک گیل کانادا صورت گرفته است. ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) با استفاده از روش جانشین باریم کلراید ( $BaCl_2$ ) تعیین شد [۲۰]. اندازه‌گیری سطح مخصوص (SSA) با استفاده از روش اتیلن گلیکول مونو اتیل اتر (EGME) بر طبق روش بیان شده به وسیله التتوای و آرنولد (۱۹۷۳) تعیین شد [۲۱]. درصد کربنات خاک با استفاده از روش تیتراسیون معین [۲۲] و pH خاک به وسیله‌ی دستگاه pH متر مدل (HANNA-Hi 9321) در نمونه‌های محلول ۱:۱۰ اندازه‌گیری شد. برای تعیین غلظت آلودگی‌های یونی محلول در آب حفره‌ای نمونه‌های خاک، از دستگاه جذب اتمی<sup>۱</sup> (AAS) مدل GBC 932-Plus استفاده شد. تهیه و تحلیل نمونه-های پرتو ایکس با استفاده از روش پیشنهادی در مطالعه‌های گزارش شده قبلی انجام شد [۲۳-۲۴]. پراش پرتو ایکس با تحلیل در محدوده‌ی  $2\theta$  تا ۶۰ درجه به دست آمد. دستگاه Bruker (Siemens) D8 Advance با پرتو  $Cu - K\alpha$  برای انجام پراش پرتو ایکس استفاده شد.

شکل شماره ۱ دیاگرام شماتیک ترکیب دستگاه آزمایش الکتروسیستیک و شکل شماره ۲ جزئیات سلول اصلی دستگاه را نشان می‌دهد. سلول اصلی دستگاه از جنس پلاستیک شفاف فشرده<sup>۲</sup> به شکل استوانه به قطر داخلی ۷۲ میلی‌متر و به طول ۱۴۵ میلی‌متر بوده است. این سلول در دو انتها به مخزن‌های آند و کاتد متصل شده است. الکترودهایی از جنس گرافیت رسانا و به صورت سوراخ‌دار به این پوشش‌ها متصل و به منظور جلوگیری از خروج خاک به

1- Atomic Adsorption Spectrometer  
2- Plexiglas

3- Power Supply

نمونه همگن، ملات فوق از الک نمره ۱۰ با ورز دادن عبور داده شد و سپس در ۵ لایه یکسان و با دانسیته ثابت  $1/7 \text{ g/cm}^3$  با چکش طراحی شده در سلول قرار داده شد. مقداری از خاک برای تعیین درصد رطوبت، pH و غلظت اولیه آلودگی، جداگانه تحت آزمایش قرار گرفت. نمونه‌ها در یک دوره ۲۴۰ ساعت تحت انجام آزمایش الکتروسیتیک قرار گرفتند. پس از اتمام آزمایش الکتروسیتیک، نمونه خاک از سلول خارج و به ۵ مقطع عرضی تقسیم و برای اندازه‌گیری درصد رطوبت نهایی در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد در آن به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. سپس نمونه‌های خشک شده برای تعیین غلظت آلودگی پودر شدند. سپس نمونه‌های پودر شده در نسبت ۱:۱۰ با آب مقطر مخلوط شده و مطابق مراحل که در قسمت آزمایش تعادل سوسپانسیون اشباع خاک اشاره خواهد شد، غلظت آلاینده در فاز مایع جدا شده، با استفاده از دستگاه جذب اتمی (AAS) مدل (GBC 932 AB Plus) جدا سازی شده است [۱۲]. همچنین اندازه‌گیری قابلیت ظرفیت نگه‌داری آلودگی خاک با انجام آزمایش تیتراسیون و با افزودن غلظت‌های مختلف اسید نیتریک ( $\text{HNO}_3$ ) به نمونه‌ها انجام شده است [۲۰-۲۲، ۲۵]. محلول‌های اسید در غلظت‌های مختلف با نسبت ۱:۱۰ (خاک: محلول اسید) به خاک اضافه شد. سوسپانسیون خاک-الکترولیت به مدت کمینه دو ساعت به وسیله لرزاننده الکتریکی هم زده شده و نمونه‌ها به مدت ۹۶ ساعت به منظور همگن شدن کامل سیستم و انجام تبادل کاتیونی لازم نگه‌داری شده است. سپس، مقادیر pH با استفاده از دستگاه pH متر مدل (HANNA-Hi 9321) اندازه‌گیری شد. از طرفی برای بررسی اندرکنش نمونه‌های حاوی مقادیر مختلف کربنات با آلاینده فلز سنگین، از آزمایش تعادل مخلوط اشباع استفاده شد. به این منظور با

روش کربنات‌زدائی هس [۲۲] استفاده شد. در روش کربنات‌زدائی هس بعد از انجام آزمایش تیتراسیون و XRD مطابق شکل ۳ دیده شد که در کانی کائولینیت، پیک مربوط به کربنات که متناظر با  $d\text{-spacing } 3/04 \text{ \AA}^0$  است، حذف شده است و در این  $d\text{-spacing}$  پیکی دیده نمی‌شود در این روش، کربنات‌زدائی با کمترین تغییر در ساختار خاک انجام می‌شود. مقدار pH نمونه بعد از کربنات‌زدائی اندازه‌گیری شد که مقدار آن ۸٫۲۷ بود. کاهش مقدار ۰٫۸۷ در pH نمونه نسبت به نمونه اولیه، بر اساس نتایج طیف اشعه ایکس و عدم تغییر در شدت و محل پیک (شکل ۳)، تغییری در ساختار بخش رسی ایجاد نکرده است. به بیان دیگر با حفظ pH در محدوده قلیائی، عدم تغییر در ساختار خاک برداشت می‌شود. همچنین برای کربنات‌زدائی از نمونه تا حصول نمونه حاوی ۲٪ کربنات، نمونه‌های مختلفی از کائولینیت با درصد‌های مختلف اسید، کربنات‌زدائی شد. سپس در هر مرحله با آزمایش تیتراسیون، درصد کربنات نمونه بعد از انجام بخشی از کربنات‌زدائی اندازه‌گیری شد. در پایان مقدار مناسب غلظت اسید شوئی برای حذف کربنات تا غلظت ۲٪ تعیین شد. صحت حصول نتایج دوباره با انجام آزمایش تیتراسیون [۲۲] تأیید شد.

همچنین از نترات سرب  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  برای تهیه یون فلزی آلودگی، استفاده شد. غلظت آلودگی فلز Pb برای نمونه‌ها، ۵ و ۲۰ سانتی مول بر کیلوگرم- خاک انتخاب شد. بعد از حصول تعادل، نمونه‌ها در گرم‌خانه (آون) با دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۹۶ ساعت قرار داده شدند. پس از اطمینان از خشک شدن خاک، مقدار ۲۷ درصد آب مقطر به عنوان رطوبت اولیه به نمونه خاک حاوی آلاینده فلزسنگین اضافه شد. خمیر حاصل در یک ظرف سربسته به مدت ۲۴ ساعت برای حصول تعادل، نگه‌داری شد. پس از این مرحله، برای به دست آوردن

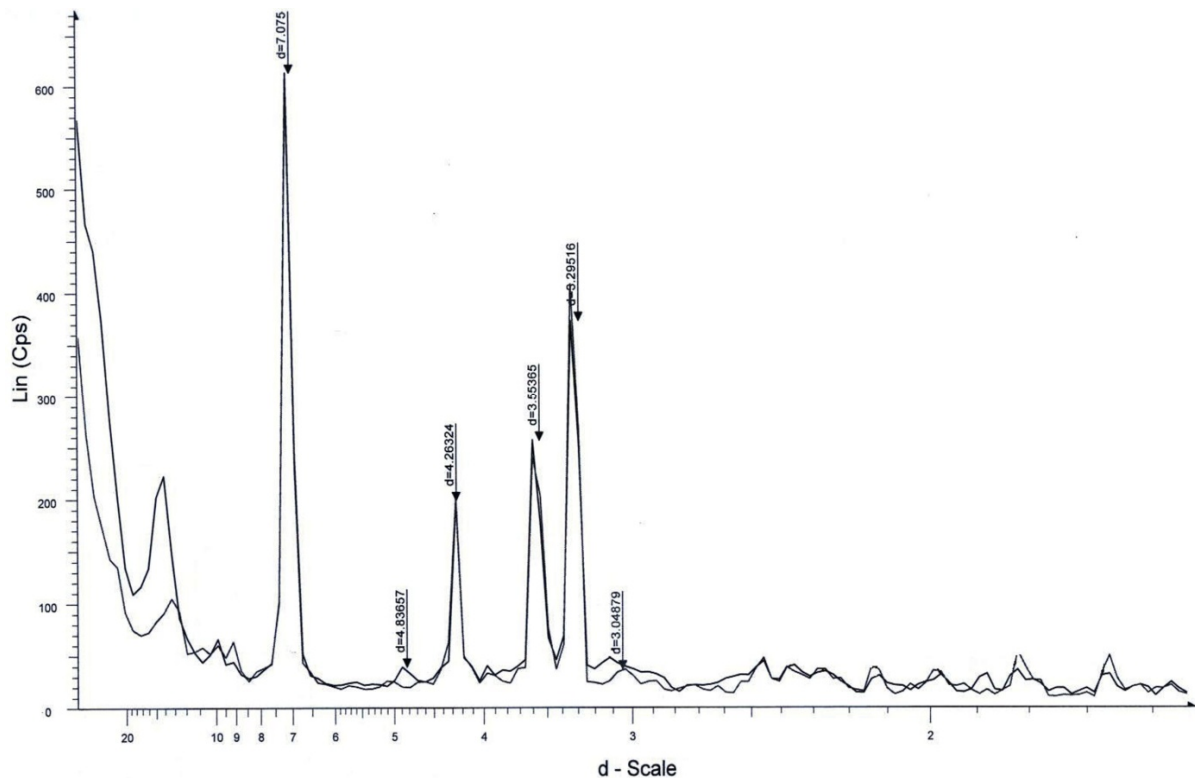
الکترولیت صورت گرفت [۳۱]. پس از این مرحله، با سانتریفیوژ کردن نمونه‌ها در سرعت ۳۰۰۰ rpm به مدت ۱۵ دقیقه، فاز مایع نمونه از فاز جامد خاک جدا شده و سپس غلظت یون سرب در فاز مایع جدا شده با استفاده از دستگاه جذب اتمی (AAS) مدل (GBC 932 AB Plus) جداسازی شده‌است.

### ۳- بحث و بررسی داده‌های اخذ شده از آزمایش‌ها

#### ۳-۱- نتایج آزمایش‌های جذب

شکل ۴ منحنی جذب Pb در کاتولینیت Z و دو نمونه کربنات زدائی شده دارای دو و صفر درصد کربنات را نشان می‌دهد. الگوی جذب از مدل جذب هم‌دمای لانگمیر پیروی می‌کند [۲۶].

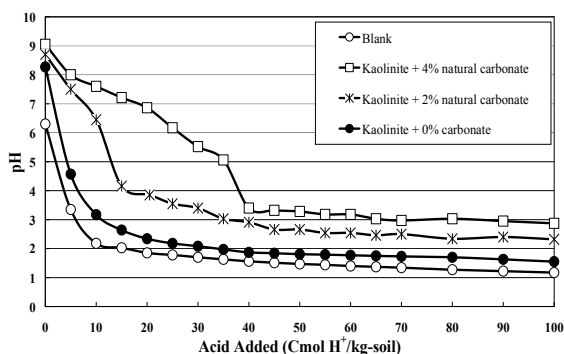
انجام آزمایش تعادل سوسپانسیون اشباع خاک در غلظت‌های مختلف آلاینده فلز سنگین، قابلیت نگهداری فلز سنگین در نمونه‌ها مطالعه آزمایشگاهی شد. [۲۵]. برای انجام این آزمایش‌ها، در ابتدا محلول‌های شامل نیترات سرب  $Pb(NO_3)_2$  و در غلظت‌های ۰.۵، ۱.۰، ۲.۰، ۳.۰ سانتی مول بر کیلوگرم - خاک آلاینده سرب تهیه شد. دو گرم خاک خشک با دقت ۰/۰۰۱ گرم وزن شده و داخل تیوپ سانتریفیوژ ۵۰ میلی لیتر ریخته شد. سپس ۲۰ میلی لیتر از الکترولیت مورد نظر به خاک اضافه شد. این سوسپانسیون الکترولیت - خاک به مدت دو ساعت به وسیله لرزاننده الکتریکی هم زده شد. سپس نگهداری نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت با هدف ایجاد شرایط تعادل، این سوسپانسیون دوباره دو ساعت هم زده شد. بعد از ۱۲۰ ساعت با انجام کامل تبادل کاتیونی، شرایط تعادل در سیستم خاک -



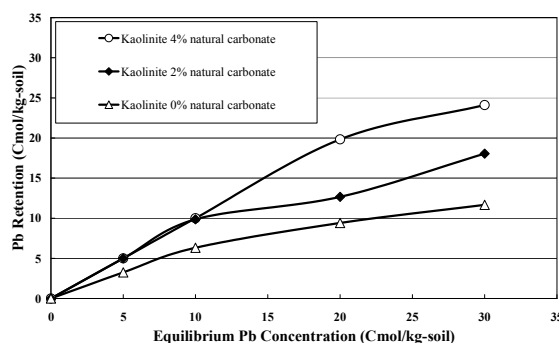
شکل (۳) مقایسه پراش پرتو ایکس (XRD) کاتولینیت و کاتولینیت کربنات زدائی شده

Z به دلیل دارا بودن ۴٪ کلسیم کربنات، میزان آلاینده بیشتری را نسبت به دو نمونه دیگر کائولینیت که میزان کربنات کمتری دارند، جذب کرده است. افزایش میزان جذب Pb در خاک کائولینیت Z را می‌توان ناشی از میزان کربنات بیشتر این خاک دانست.

برای ارزیابی بیشتر تأثیر تغییر pH بر قابلیت نگره‌داشت خاک، و نمونه‌ها با استفاده از تیتراسیون خاک با اسید نیتریک در شکل ۵ نمایش داده شده است [۲۲، ۲۸]. این نمودار به روشنی بیان می‌کند که با کاهش درصد کربنات در کائولینیت، میزان مقاومت خاک در برابر تغییر pH و به عبارت دیگر قابلیت نگره‌داشت خاک کاهش یافته و مشابهت منحنی خاک کائولینیت حاوی ۰٪ کربنات در این رفتار با منحنی Blank (آب مقطر حاوی اسید  $\text{HNO}_3$ )، حاکمیت کنترل‌کننده کربنات به عنوان نقش تعیین‌کننده در مقایسه با سایر اجزاء خاک بر قابلیت نگره‌داشت آلودگی و همچنین نشان‌گر مناسب بودن روش کربنات‌زدائی هس در حذف کربنات از نمونه کائولینیت Z است. این مقاومت در برابر تغییر pH، عامل مهمی در قابلیت نگره‌داری زیاد یون فلز سنگین به وسیله‌ی خاک خواهد بود. پژوهش‌های گذشته نیز وجود فاز کربناتی را به‌عنوان یکی از مهم‌ترین فازهای نگره‌داری آلودگی در خاک‌ها بیان کرده‌است [۲۸].



شکل (۵) ارزیابی قابلیت نگره‌داشت در نمونه‌های کائولینیت با درصد‌های مختلف کربنات

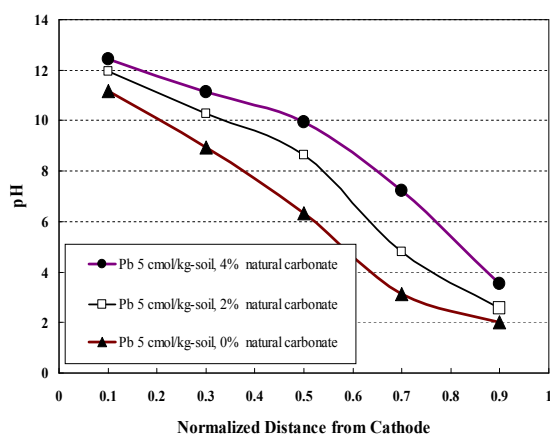


شکل (۴) ارزیابی تأثیر کربنات بر جذب سرب در نمونه‌های کائولینیت کربنات‌دار و کربنات‌زدائی شده

شکل شماره ۴ نشان می‌دهد که با افزایش مقدار سرب وارد شده به سیستم خاک-الکترولیت، ابتدا، تمام سرب ورودی در خاک نگره‌داری می‌شود به‌گونه‌ای که پس از اشباع سایت‌های نگره‌دارنده‌ی آلاینده در خاک، مقدار سرب نگره‌داری شده در خاک به مقدار ثابتی میل کرده و پس از آن با افزایش مقدار سرب ورودی به سیستم، قابلیت نگره‌داری آلاینده در خاک افزایش پیدا نمی‌کند. با توجه به ظرفیت اندک تبادل کاتیونی کائولینیت، بخش ناچیزی از سرب نگره‌داری شده در خاک را می‌توان به جذب سطحی نسبت داد.

حضور کربنات در خاک و افزایش درصد آن سبب افزایش جذب فلزات سنگین از جمله سرب ( $\text{Pb}^{+2}$ ) با مکانیسم رسوب می‌شود. حضور کربنات‌ها سبب شده که با افزایش ظرفیت نگره‌داشت خاک، pH خاک‌ها را افزایش داده و یون‌های فلزی افزوده شده به خاک به‌صورت رسوبات هیدروکسیدی و نیز رسوبات کربناتی جذب شوند [۲۷]. از آنجا که pH آستانه رسوب‌گذاری برای فلز سرب حدود ۴ است [۲۷ و ۳۷] و با توجه به این‌که pH خاک مورد مطالعه ۹/۰۵ است بنابراین شرایط برای رسوب سرب (Pb) به این صورت  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  و همچنین دیگر شکل‌های رسوبی سرب مستعد است. در سه نمونه‌ی خاک، کائولینیت

در خاک، آب الکترولیز شده و در مجاورت آند و کاتد به ترتیب محیط اسیدی و بازی ایجاد شده و به همراه یون‌های مربوط به سلول‌ها، این یون‌های  $H^+$  و  $OH^-$  به سمت قطب مخالف حرکت می‌کنند. شکل ۶ تغییرات pH را در طول نمونه‌های خاک در انتهای آزمایش‌های الکتروسیتیک نشان می‌دهد. در این آزمایش‌ها، نمونه کاتولینیت با درصد‌های مختلف کربنات‌زدائی شده تحت آزمایش الکتروسیتیک قرار گرفته‌اند. نکته‌ای که از نمودارهای شکل ۶ مشاهده می‌شود این است که با کاهش کربنات، مقادیر pH کاهش بیشتری داشته‌است که در واقع به معنای کاهش مقاومت نمونه‌ها در برابر حرکت جبهه اسیدی است. این پدیده ناشی از کربنات-زدائی کاتولینیت کربنات‌دار است که منجر به کاهش ظرفیت بافرینگ شده‌است. همان‌گونه که معلوم است در آزمایش نمونه حاوی ۰.۴٪ کربنات که بیشترین مقدار کربنات را دارد تغییرات pH از حدود ۱۲ در مجاورت کاتد تا حدود ۴ در مجاورت آند امتداد داشته‌است. درحالی‌که در آزمایش بر روی نمونه فاقد کربنات، به علت نبود کربنات، تغییرات pH از حدود ۱۱ در مجاورت کاتد به حدود ۲ در مجاورت آند متهمی می‌شود که نشان‌دهنده رابطه مستقیم افزایش درصد کربنات با افزایش pH خاک است.

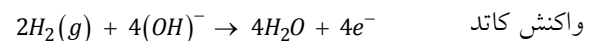
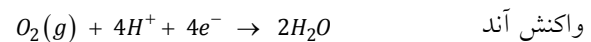


شکل ۶) تغییرات pH در پایان آزمایش در نمونه‌های با ۵ Cmole/kg-soil آلاینده سرب اولیه و درصد‌های مختلف کربنات‌زدائی

به این ترتیب از مجموعه نمودارهای اندرکنش خاک و آلودگی در این خاک‌ها می‌توان احتمال داد که یون Pb در کاتولینیت Z (حاوی ۰.۴٪ کربنات طبیعی) نسبت به خاک‌های حاوی ۰.۲٪ کربنات طبیعی و فاقد کربنات، با فازهای تبادل و رسوب‌گذاری هیدروکسید سرب و نیز فاز کربنات با رسوب  $PbCO_3$  که در pH‌های بزرگ نامحلول است، نگهداری می‌شود [۱۲-۱۳، ۱۶]. به این ترتیب قابلیت بالای نگهداری آلاینده‌های فلزی در خاک کاتولینیت Z نسبت به خاک فاقد کربنات بیشتر ناشی از وجود فاز کربنات در نمونه بالا است.

### ۳-۲- نتایج آزمایش‌های الکتروسیتیک

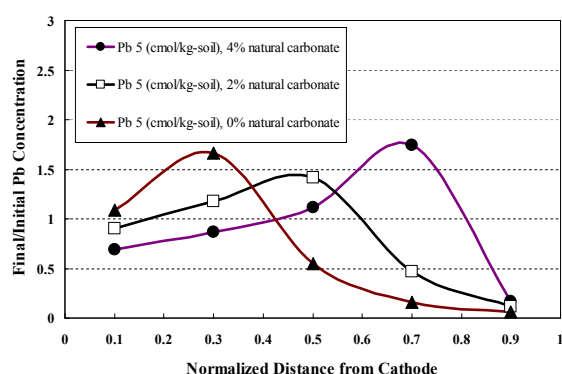
در روند آزمایش‌های الکتروسیتیک با برقراری جریان، الکترولیز آب در سلول‌های آند و کاتد آغاز می‌شود که منجر به واکنش‌های اکسیداسیون و احیا به صورت زیر می‌شود [۱]:



این واکنش‌ها سبب ایجاد شرایط اسیدی در محیط آند و شرایط قلیایی در محیط کاتد می‌شود به گونه‌ای که پس از چند ساعت اولیه، pH محیط سلول آند به حدود ۳/۵ کاهش و در سلول کاتد به حدود ۱۱ افزایش می‌یابد. بر اساس طراحی انجام شده در سلول آزمایشگاهی، گاز اکسیژن تولید شده در آند و هیدروژن تولید شده در کاتد به خارج از سلول هدایت می‌شود. همچنین یون‌های  $H^+$  تولید شده در آند و همچنین  $OH^-$  کاتد، به سمت قطب مخالف خود حرکت می‌کنند. همین شرایط اسیدی در محیط آند است که باعث خوردگی شدید قطعات فلزی اعم از الکترودهای گرافیتی یا سیم رابط مسی و اتصالات موجود مانند پیچ و مهره می‌شود. علاوه بر این واکنش‌ها، در اثر القاء جریان الکتریکی مستقیم



و اثر کربنات در افزایش ظرفیت بافرینگ، و کاهش توانایی جبهه اسیدی در رفع آلودگی از سمت آند، انتقال مؤثری صورت نگرفته است. به عنوان مثال، در شکل ۷ در نمونه حاوی ۴ درصد کربنات طبیعی با غلظت آلاینده اولیه ۵ cmol/kg-soil آلاینده سرب، بیشترین تجمع آلودگی برابر ۱۸۰ درصد می‌باشد که در فاصله بهینه ۰/۷ از کاتد (محدوده نزدیک آند) تشکیل شده است در صورتیکه در همین ناحیه، نمونه فاقد کربنات با غلظت آلاینده اولیه ۵ cmol/kg-soil آلاینده سرب، دارای کمترین تجمع آلودگی برابر ۲۰ درصد می‌باشد. این اختلاف ۱۶۰ درصدی در تجمع آلودگی نشان‌دهنده تأثیر مثبت ۴٪ کربنات زدائی بر بهبود و افزایش بازده انتقال آلاینده در طول نمونه است.



شکل ۷) تغییرات نسبت غلظت نهایی به غلظت اولیه Pb در نمونه‌های با ۵ Cmole/kg-soil آلاینده سرب اولیه و درصد‌های مختلف کربنات زدائی

از طرف دیگر در مواردی که غلظت اولیه در نظر گرفته شده از مقدار حداکثر جذب بیشتر بوده است، به علت قرار گرفتن مقادیری یون در آب حفره‌ای که شامل مکانیزم‌های جذب و رسوب نمی‌شوند، انتقال به شکل بهتری صورت گرفته است.

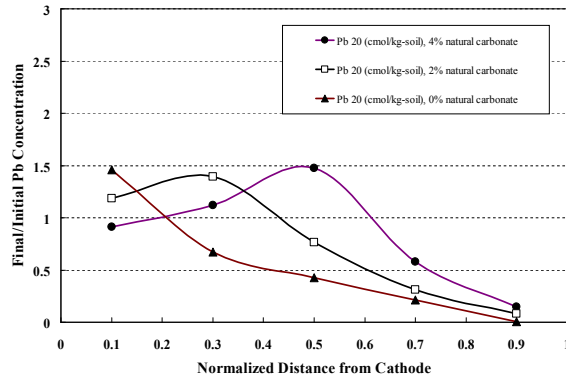
این مسأله که از مقایسه شکل‌های ۷ و ۸ (نمونه‌های حاوی ۴ درصد کربنات) بهتر دریافت می‌شود، به این معنا است که با افزایش غلظت اولیه سرب، انتقال آن به سمت

همان‌گونه که گفته شد، دو عامل اصلی انتقال‌دهنده ذرات باردار از میان خاک در فرایند الکتروسیتیک، جریان الکترواسمزی و مهاجرت یونی است [۳]. جهت این دو جریان همواره ثابت نبوده و با توجه به شرایط فرایند الکتروسیتیک ممکن است از آند به کاتد و یا برعکس باشد. در شرایط عادی و با منفی بودن بار سطحی رس (پتانسیل ذتا منفی)، جریان الکترواسمزی از آند به کاتد اتفاق می‌افتد [۱۲، ۲۹]. در صورتی که pH طبیعی خاک کمتر از pH مانند نقطه بار صفر<sup>۱</sup> (PZC) باشد و یا در طول انجام فرایند الکتروسیتیک، pH نمونه کمتر از مقدار pH نظیر PZC شود، با مثبت شدن بار سطحی رس، جهت جریان الکترواسمزی از کاتد به آند می‌شود [۲۶، ۲۸-۲۹]. در پدیده مهاجرت یونی، جهت حرکت کاتیون‌ها به سمت کاتد و جهت حرکت آنیون‌ها به سمت آند است. در فرایندهای الکتروسیتیک با توجه به مثبت بودن بار ذرات آلاینده سرب ( $Pb^{2+}$ )، حرکت ذرات آلاینده به سمت کاتد خواهد بود و تجمع آلودگی در قطعات مجاور کاتد اتفاق می‌افتد [۱۲، ۳۰]. در تمامی آزمایش‌ها جهت جریان الکترواسمزی و انتقال الکترویونی هم‌جهت بوده است. نکته حائز اهمیتی که بر بازده رفع آلودگی تأثیرگذار است هم-جهت شدن دو فرایند الکترواسمزی و الکترویونی است.

همانطور که در شکل‌های ۷ و ۸ دیده می‌شود، در بیشتر آزمایش‌ها، اکثر کاتیون‌های موجود در قطعه ۱ (نزدیک ترین قطعه به آند) و در برخی از آزمایش‌ها مقدار قابل توجه‌ای از کاتیون‌های موجود در قطعه ۲ به سمت کاتد جابه‌جا شده‌اند. علت این امر نزدیکی این قطعات به آند و قوی بودن جبهه اسیدی به خصوص در نمونه‌های فاقد کربنات می‌باشد. در سایر قسمت‌های مربوط به نمونه‌های حاوی کربنات به علت pH بزرگتر ناشی از حضور کربنات

1- point of zero charge

ناشی از تأثیر همزمان کربنات زدائی و افزایش غلظت اولیه آلاینده است.



شکل (۸) تغییرات نسبت غلظت نهایی به غلظت اولیه Pb در نمونه‌های کائولینیت با ۲۰ Cmol/kg-soil آلاینده سرب و درصد‌های مختلف کربنات‌زدائی

با توجه به pH خاک و آلاینده که بزرگتر از pH مانند نقطه بار صفر (PZC) است، جریان الکترواسمزی مستقیم در نمونه حکم فرما است. این جریان الکترواسمزی سبب حرکت آب از آند به سمت کاتد شده و همچنین با وجود مهاجرت الکترونی، که منجر به حرکت فلز سنگین از سمت آند به سمت کاتد می‌شوند، جابه‌جایی آب حفره‌ای از سمت آند به سمت کاتد و به دنبال آن خروج آب از مخزن کاتد به استوانه‌ی مدرجی که در زیر مخازن تراز ثابت قرار گرفته‌اند، اتفاق افتاده است که با الگوی درصد رطوبت آزمایشات الکتروسینتیک کاساگراند تطابق دارد [۸]. فرایند فوق منجر به افزایش تنش در سمت کاتد شده (البته این شدت در نمونه‌های کربنات‌زدائی بیشتر است) که آن نیز به نوبه‌خود منجر به افزایش دانسیته می‌شود (تحکیم) و به تبع آن مقاومت الکتریکی خاک را زیاد کرده و افت شدید جریان الکتریکی را به دنبال دارد. این حرکت آب به جابه‌جایی فلزات سنگین به وسیله‌ی جابه‌جایی توده‌ای<sup>۱</sup> از سمت آند به سمت کاتد، نسبت داده می‌شود. با توجه به

کاتد افزایش یافته‌است. این مسأله می‌تواند به دو دلیل قابل توجیه باشد:

۱- زمانی که مقدار غلظت اولیه از میزان جذب کمتر است، کاتیون‌های سرب همگی و یا بیشتر جذب خاک می‌شوند [۳۱].

۲- افزایش غلظت یون‌های فلزی، گذردهی الکتریکی خاک را افزایش می‌دهد که منجر به افزایش نرخ انتقال آلاینده نیز می‌شود [۳۲].

به عنوان مثال برای بررسی تأثیر افزایش غلظت اولیه آلاینده بر بازده رفع آلودگی، همان‌گونه که از شکل‌های ۷ و ۸ مشاهده می‌شود تغییرات نسبت غلظت نهایی به غلظت اولیه Pb در طول نمونه خاک حاوی ۵ cmol/kg-soil آلاینده سرب با کربنات ۴ درصد، بیشترین تجمع آلاینده در فاصله بهینه ۰/۷ از کاتد (محدوده نزدیک آند) تشکیل شده است که برابر ۱۸۰ درصد است، در صورتی که در نمونه حاوی ۲۰ cmol/kg-soil آلاینده سرب با کربنات ۴ درصد، به دلیل افزایش ۳۰۰ درصدی غلظت اولیه آلاینده تجمع آلاینده در میانه طول نمونه برابر ۱۵۰ درصد است.

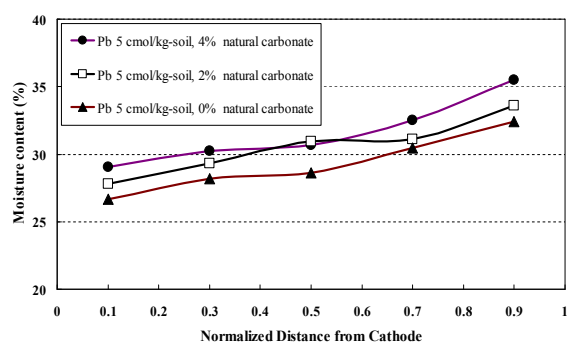
از سوی دیگر به منظور بررسی تأثیر توأم کربنات‌زدائی و افزایش غلظت اولیه آلاینده بر بازده رفع آلودگی، همان‌گونه که از نمودارهای مربوط به شکل‌های ۷ و ۸ مشاهده می‌شود، نمونه حاوی ۴ درصد کربنات طبیعی با میزان آلاینده اولیه ۵ cmol/kg-soil آلاینده سرب در مقایسه با نمونه فاقد کربنات با میزان آلاینده اولیه ۲۰ cmol/kg-soil آلاینده سرب، بازده نسبی رفع آلودگی کمتری را داشته است. در این راستا در نمونه حاوی ۴٪ کربنات در ناحیه نزدیک کاتد تجمع آلاینده برابر ۷۰ درصد بوده در صورتی که در همین ناحیه تجمع آلاینده در نمونه فاقد کربنات با میزان آلاینده اولیه ۲۰ cmol/kg-soil آلاینده سرب برابر ۱۵۰ درصد بوده است. که این اختلاف قابل توجه

1- advection

نزدیک کاتد شده (البته این شدت در نمونه‌های کربنات-زدائی بیشتر است) و به تبع آن مقاومت الکتریکی خاک را زیاد کرده و افت شدید جریان الکتریکی را به دنبال دارد. در شکل ۱۰ همان‌گونه که مشاهده می‌شود در نمونه حاوی ۴ درصد کربنات طبیعی با غلظت آلاینده ۵ cmol/kg-soil سرب، بیشینه شدت جریان الکتریکی برابر ۱۴۰ میلی آمپر است در صورتی که شدت جریان بیشینه برای نمونه فاقد کربنات با غلظت آلاینده سرب ۵ cmol/kg-soil برابر ۹۰ میلی آمپر است که این کاهش ۵۰ میلی آمپر از شدت جریان الکتریکی نمونه ناشی از کاهش ۴ درصدی کربنات طبیعی است.

افزایش غلظت آلاینده در روش الکتروسیتیک باعث می‌شود که به‌خاطر افزایش یون‌ها در آب‌حفره‌ای، عبور جریان تحت اثر ولتاژ ثابت بیشتر شود [۳۶]. نمودارهای تغییرات جریان، مؤید این مطلب است و با افزایش غلظت فلز سنگین سرب در نمونه خاک، مقدار بیشینه جریان الکتریکی افزایش یافته‌است. در نمودارهای حاوی ۵ و ۲۰ سانتی مول برکیلوگرم - خاک آلاینده سرب (شکل‌های ۱۰ و ۱۱)، بیشینه شدت جریان به ترتیب در حدود ۱۴۰ و ۱۹۰ میلی آمپر است که نشان‌دهنده تأثیر فوق‌العاده زیاد غلظت یون‌های فلزسنگین در مقدار شدت جریان است. همچنین به‌منظور بررسی کمی تأثیر هم‌زمان کربنات‌زدائی و غلظت اولیه آلاینده بر کاهش بیشینه شدت جریان الکتریکی، از شکل‌های ۱۰ و ۱۱ می‌توان به این نکته مهم دست یافت که در نمونه حاوی ۴ درصد کربنات طبیعی با غلظت آلاینده ۵ cmol/kg-soil سرب، بیشینه شدت جریان الکتریکی برابر ۱۹۰ میلی آمپر است در صورتی که شدت جریان بیشینه برای نمونه فاقد کربنات با غلظت آلاینده سرب ۵ cmol/kg-soil برابر ۹۰ میلی آمپر است که این کاهش ۱۰۰ میلی آمپر شدت جریان الکتریکی (کاهش ۵۳ درصدی

شکل ۹، تغییرات قابل توجه درصد رطوبت در طول نمونه خاک، پس از فرایند الکتروسیتیک ثابت می‌کند که حضور کربنات مانع از پدیده الکترواسمزی نمی‌شود.



شکل (۹) تغییرات درصد رطوبت در نمونه‌های با ۵ Cmole/kg-soil آلاینده سرب اولیه و درصد‌های مختلف کربنات‌زدائی

با افزایش مدت آزمایش، شدت جریان به شکل یک تابع هموگرافیک با تغییرات شدید در ابتدا و تغییرات کند در ادامه کاهش می‌یابد [۳۲-۳۳]. از عوامل مؤثر بر کاهش شدت جریان الکتریکی در طول آزمایش، تولید یون هیدروکسید (OH) در کاتد است [۳۴]. از دیگر دلایل افت شدت جریان الکتریکی، می‌توان به خنثی نشدن دو جبهه اسیدی و بازی تولید شده در حین فرایند الکتروسیتیک، پوشیده شدن سطح الکترودها به وسیله‌ی حباب‌های هوا در اثر واکنش‌های الکترولیز و ناخالصی‌ها و نمک‌های غیرقابل حلی که مانند عایقی سطح کاتد را پوشانده و سبب کاهش جریان الکتریکی می‌شوند، اشاره کرد [۳۵]. در نمونه‌های کربنات‌زدائی شده نسبت به نمونه‌های حاوی کربنات، به‌دلیل اینکه جبهه اسیدی نسبت به جبهه بازی زیاد تولید می‌شود و این دو جبهه نمی‌توانند خنثی شوند بنابراین افت شدید جریان ادامه خواهد داشت.

همچنین به‌دلیل اینکه جریان الکترواسمزی و الکترویونی در این آزمایش‌ها هم‌جهت هستند و از آن‌د به سمت کاتد است منجر به کاهش رطوبت در قسمت‌های

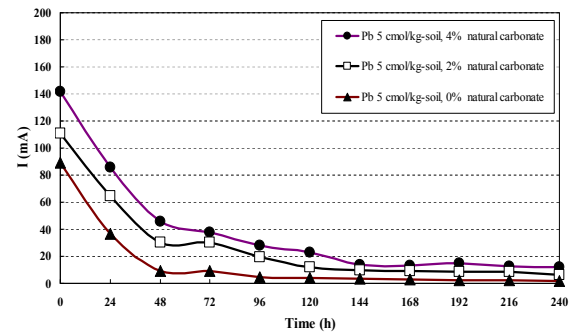
تولید شده در آند مشاهده می‌شود. با وجود آنکه پدیده الکترونی فرایندی مهم و کاربردی در بازده رفع آلودگی نسبت به پدیده الکترواسمزی است لیکن با افزایش کربنات در خاک، کاهش و ناکارآمدی پدیده الکترونی در فرایند الکتروسیتیک رخ می‌دهد. می‌توان این‌گونه نتیجه‌گیری کرد که در خاک‌های فاقد کربنات، بازده رفع آلودگی افزایش خواهد یافت، به‌گونه‌که در ناحیه نزدیک کاتد، بیشترین تجمع آلاینده در مقایسه با قسمت‌های دیگر سلول خاک مشاهده شده‌است.

- اختلاف قابل توجه درصد رطوبت در نمونه‌های حاوی درصد‌های مختلف کربنات ثابت می‌کند که با افزایش درصد کربنات، کاهش دبی الکترواسمزی، افزایش درصد رطوبت و به تبع آن کاهش مقاومت نمونه خاک را سبب خواهد شد که این موضوع باعث کاهش نرخ تحکیم در کاتد می‌شود. در پایان می‌توان به رابطه مستقیم افزایش درصد کربنات و کاهش جریان الکترواسمزی به عنوان یکی از عوامل مؤثر بر کاهش بازده رفع آلودگی الکتروسیتیک پی برد.

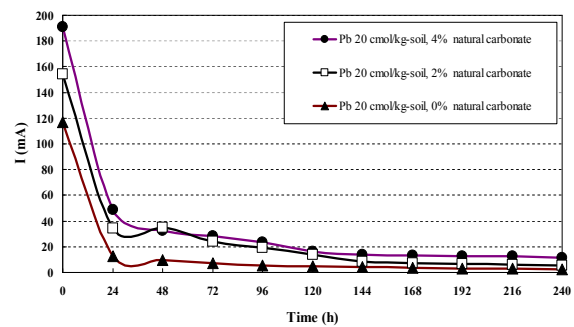
- بیشتر بودن pH خاک از pH نظیر نقطه بار صفر (PZC) در اثر کربنات‌زدائی و حضور کربنات، سبب جلوگیری از تغییر پتانسیل ذرات خاک شده و زمینه تمایل این پتانسیل به سمت مثبت شدن را منتفی می‌کند. این مثبت شدن در کاتولینیت یکی از مکانیسم‌های دفع کاتیون‌ها است که از روش الکتروسیتیک حاصل می‌شود.

- افزایش غلظت اولیه سرب، منجر به قرار گرفتن مقادیر بیشتری یون در آب حفره‌ای و آسانی بیشتر در انتقال یون‌ها می‌شود. از سوی دیگر، افزایش غلظت یون‌های فلزی باعث افزایش گذردهی الکتریکی خاک می‌شود که به‌طور کلی می‌توان نتیجه‌گیری کرد که افزایش غلظت اولیه سرب باعث افزایش بازده رفع آلاینده می‌شود.

بیشینه شدت جریان الکتریکی (نمونه ناشی از کاهش توأم ۱۰۰ درصدی کربنات طبیعی و ۷۵ درصدی غلظت اولیه آلاینده است.



شکل (۱۰) تغییرات جریان الکتریکی در نمونه‌های با ۵ Cmole/kg-soil و درصد‌های مختلف کربنات‌زدائی



شکل (۱۱) تغییرات جریان الکتریکی در نمونه‌های با ۲۰ Cmole/kg-soil و درصد‌های مختلف کربنات‌زدائی

#### ۴- نتیجه‌گیری

از این پژوهش نتایج زیر به دست می‌آید:

- کاهش کربنات در کاتولینیت کربنات‌دار، سبب کاهش ظرفیت بافرینگ، پایین بردن pH و کاهش قابلیت نگه‌داری یون‌های فلزات سنگین مانند سرب می‌شود.
- در کاتولینیت فاقد کربنات، به‌دلیل نبود کربنات به عنوان عاملی مهم و مؤثر که سبب مقاومت در تغییرات pH در طول رفع آلودگی الکتروسیتیک می‌شود، افزایش تشکیل جبهه اسیدی و به‌دنبال آن فرایند خاک‌شویی با یون‌های  $H^+$

- با افزایش درصد کربنات در خاک که منجر به بالا رفتن ظرفیت بافرینگ، افزایش حجم سیال حفره‌ای و همچنین کاهش مقاومت الکتریکی نمونه خاک می‌شود، شدت جریان الکتریکی اولیه در خاک افزایش می‌یابد.
- تجزیه و تحلیل محدودیت‌های حاکم بر استفاده از روش الکتروسیتیک بر رفع آلودگی از خاک‌های کربنات‌دار که در این مقاله مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته‌است حاکی از محدودیت عملی روش الکتروسیتیک در رفع آلودگی از خاک‌های کربنات‌دار است. به عنوان یک نتیجه عملی، در پروژه‌های اجرائی رفع آلودگی به روش الکتروسیتیک، در صورت وجود کربنات با درصد زیاد در خاک، استفاده از روش الکتروسیتیک در رفع آلودگی کارایی لازم را نداشته و غیر اقتصادی خواهد بود.
- ### ۵- منابع
- [1] Acar, Y. B., "Electrokinetic soil processing.(A review of the state of the art)," *Geotechnical Special Publication*, Vol. 2. 1992, pp. 1420-1432.
- [2] Acar, Y. B., Gale, R. J., Alshawabkeh, A. N., Marks, R. E., Puppala, S., Bricka, M., and Parker, R., "Electrokinetic remediation: Basics and technology status," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 40. 1995, pp. 117-137.
- [3] Alshawabkeh, A. N. and Acar, Y. B., "Removal of contaminants from soils by electrokinetics: A theoretical treatise," *Journal of Environmental Science & Health Part A*, Vol. 27. 1992, pp. 1835-1861.
- [4] Chappell, B. A., Burton, P. L., "Electro-Osmosis Applied to Unstable Embankment", *J. Geotech. Engrg. Div., ASCE*, Vol. 8, No. 101. 1975, pp. 733-740.
- [5] Zhou, D. M., Deng, C. F., Cang, L., and Alshawabkeh, A. N., "Electrokinetic remediation of a Cu-Zn contaminated red soil by controlling the voltage and conditioning catholyte pH," *Chemosphere*, Vol. 61. 2005, pp. 519-527.
- [6] Barbour, S. and Fredlund, D., "Mechanisms of osmotic flow and volume change in clay soils," *Canadian Geotechnical Journal*, Vol. 26. 1989, pp. 551-562.
- [7] Bjerrum, L., Moun, J., Eide, O., "Application of Electro-Osmosis to a Foundation Problem in a Norwegian Quick Clay," *Geotechnique, London, No.17*. 1967, pp. 214-235.
- [8] Casagrande, L., "Electro-Osmosis in Soils," *Geotechnique*, Vol. 1. 1949, pp. 159-177.
- [9] Mitchell, J. K., Wan, T-C., "Electro-Osmotic Consolidation: Its Effects on Soft Soils," *Proc. IX ICSMFE, Tokyo, Japan, Vol. 1*. 1977, pp. 219-224.
- [10] Shang, J. Q., "Electrokinetics in Geotechnical & Environmental Eng. Applications," presented at the. 53Rd Annual Conference of the Canadian Geo. Society, Montreal, 2000.
- [11] Virkutyte, J., "Electrokinetic soil remediation-critical overview," *The Science of the Total Environment*, Vol. 289. 2002, pp. 97-121.
- [12] Ouhadi, V. R., Yong, R. N., Shariatmadari, N., Saeidijam, S., Goodarzi, A., 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*, Vol. 173. 2010, pp. 87-94.
- [13] Ouhadi, V. R., Yong, R. N., Rafiee, F., and Goodarzi, A., "Impact of carbonate and heavy metals on micro-structural variations of clayey soils," *Applied Clay Science*. 2011.
- [14] Yong, R. N., Warkentin, B. P., Phadungchewit, Y., and Galvez, R., "Buffer capacity and lead retention in some clay materials," *Water, Air, & Soil Pollution*, Vol. 53. 1990, pp. 53-67.
- [15] Yong, R. N. and Phadungchewit, Y., "pH influence on selectivity and retention of heavy metals in some clay soils," *Canadian Geotechnical Journal*, Vol. 30. 1993, pp. 821-833.
- [16] Madrid, L. and Diaz-Barrientos, E., "Influence of carbonate on the reaction of heavy metals in soils," *Journal of Soil Science*, Vol. 43. 1992, pp. 709-721.

- [28] Yong, R. N., *Geoenvironmental engineering, contaminated soils, pollutant fate and mitigation*. 2001: CRC Press.
- [29] Kaya, A. and Yukselen, Y., "Zeta potential of soils with surfactants and its relevance to electrokinetic remediation," *Journal of hazardous materials*, Vol. 120. 2005, pp. 119-126.
- [30] Li, L. Y. and Li, R. S., "The role of clay minerals and the effect of H<sup>+</sup> ions on removal of heavy metal (Pb<sup>2+</sup>) from contaminated soils," *Canadian geotechnical journal*, Vol. 37. 2000, pp. 296-307.
- [۳۱] شاهباز، م. ر. ۱۳۸۴. شدت بخشی بازده الکتروسیستیک در رفع آلودگی از کائولینیت. پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی خاک و پی، اوحدی، وحیدرضا (راهنما)، گروه مهندسی عمران دانشکده مهندسی دانشگاه بوعلی سینا، ۱۷۶ ص.
- [32] Reddy, K. R. and Chinthamreddy, S., "Electrokinetic remediation of heavy metal-contaminated soils under reducing environments," *Waste Management*, Vol. 19. 1999, pp. 269-282.
- [33] Reddy, K. R. and Chinthamreddy, S., "Effects of initial form of chromium on electrokinetic remediation in clays," *Advances in Environmental Research*, Vol. 7. 2003, pp. 353-365.
- [34] Lee, H. H. and Yang, J. W., "A new method to control electrolytes pH by circulation system in electrokinetic soil remediation," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 77. 2000, pp. 227-240.
- [35] Sah, J. and Chen, J., "Study of the electrokinetic process on Cd and Pb spiked soils," *Journal of hazardous materials*, Vol. 58. 1998, pp. 301-315.
- [36] Kim, D. H., Ryu, B. G., Park, S. W., Seo, C. I., and Baek, K., "Electrokinetic remediation of Zn and Ni-contaminated soil," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 165. 2009, pp. 501-505.
- [37] Ouhadi. V. R., Yong. R. N., Sedighi, M., "Influence of heavy metal contaminants at variable pH regimes on rheological behaviour of bentonite", *Appl. Clay Sci. J*, Vol. 32. 2006, pp. 217-231.
- [17] Elsayed-Ali, O. H., Abdel-Fattah, T., and Elsayed-Ali, H. E., "Copper cation removal in an electrokinetic cell containing zeolite," *Journal of hazardous materials*, Vol. 185. 2011, pp. 1550-1557.
- [18] Krishna B. G., Gupta, S. S., "Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review," *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 140. 2008, pp. 114-131.
- [19] American Society for Testing and Materials, ASTM, "Annual book of ASTM standard," *Philadelphia, New York*, Vol. 4. 2002.
- [20] Hendershot, W. H. and Duquette, M., "A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations," *Soil Science Society of America Journal*, Vol. 50. 1986, pp. 605-608.
- [21] Elthantany, I. N., Arnold, P. W., "Reappraisal of Ethylene Glycol Mono-Ethyl Ether, (EGME) Method for Surface Area Estimation of Clay," *Soil Sci.*, 24. 1973, pp. 232-238.
- [22] Hesse, P. R., "A textbook of soil chemical analysis," *William Clowes and Sons, London*. 1971.
- [23] Moore, D. M. and Reynolds, R. C., *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. 1989: Oxford University Press (OUP).
- [24] Ouhadi. V. R., Yong. R. N., "Experimental and theoretical evaluation of impact of clay microstructure on the quantitative mineral evaluation by XRD analysis," *Elsevier Appl. Clay Sci. J*, Vol. 23. 2003, pp. 141-148.
- [25] EPA, "Process design manual, land application of municipal sludge, Municipal Environmental Research Laboratory," *EPA-625/1-83-016, U.S. Government Printing Offices, New York*. 1983.
- [26] Kim, S. O., Moon, S. H., and Kim, K. W., "Removal of heavy metals from soils using enhanced electrokinetic soil processing," *Water, Air, & Soil Pollution*, Vol. 125. 2001, pp. 259-272.
- [27] Yong, R. N., Mohamed, A. M. O., and Warkentin, B. P., *Principles of contaminant transport in soils*. 1992: Elsevier Science Publishers.

## Lead Retention of Carbonated Kaolinite in the Adsorption and Electrokinetics Processes

V.R. Ouhadi<sup>1\*</sup>, O.R. Bahadori Nezhad<sup>2</sup>, M. Amiri<sup>3</sup>

1- Professor, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran

2- M.Sc. Student, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran

3- Ph.D. Student, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran

vahidouhadi@yahoo.ca

### Abstract:

Electrokinetics is a common and practical method for contaminant removal from fine grain soils. In spite of several researches performed on the factors affecting the application of electrokinetics method for contaminant removal from soils, there are still extensive attentions of researches on the influence of soil components on the efficiency of this method upon contaminant removal. The main objective of this research is to investigate on the impact of carbonate elimination and contaminant concentration on the Pb removal from carbonated kaolinite in electrokinetics process. To achieve this objective a natural kaolinite sample which had 4% natural carbonate and a carbonate eliminated kaolinite were laboratory contaminated with 5 and 20 cmol/kg-soil of lead nitrate. After achieving equilibrium, the laboratory contaminated samples were dried in oven at 40 centigrade temperature for 96 hours. Then, 27% water was added to samples as initial water content. To achieve homogeneous distribution of water content, the sample was kept in a plastic bag for 24 hours. Then sample was passed through #10 sieve to have a more homogeneous sample. Finally, the soil sample was compacted in five layers at dry density of 1.7 g/cm<sup>3</sup> in the electrokinetics cell. Then, the electrokinetics method was performed on these samples for contaminant removal. Electrokinetics experiments performed for a 240 hours period. After the end of experiment, the soil sample was taken from cell and sectioned in 5 slides. Each slice was analyzed for water content, soluble and adsorbed contaminant. In addition to electrokinetics experiment, buffering capacity test was performed by titration of soil sample with nitric acid. For this purpose, the diluted nitric acid in 1:10 soil:acid solution was added to sample. The soil solution sample kept on the shaker for 96 hours. After equilibrium the pH of soil solution was measured. This experiment was performed for different concentration of nitric acid. The final type of experiment include batch equilibrium experiment in which different concentrations of 5, 10, 20, and 30 cmol/kg-soil of lead nitrate was prepared. Then 20 milliliters of each solution was added to 2 grams of kaolinite sample. After the shaking period and centrifuging the sample, the pore fluid was analyzed to measure the soluble and retained heavy metal.

The results of experimental study indicate that the reduction of carbonate in carbonate rich kaolinite and an increase in contaminant concentration causes a reduction in soil buffering capacity. This means that as the concentration of carbonate in soil sample decreases, one faces with a reduction in contaminant retention capacity of soil. In addition, in such a case a reduction in pH happens which consequently enhances the contaminant removal from soil. Furthermore, carbonate elimination causes an increase in contribution of electro-osmosis on soil improvement which is followed by water content variation and consolidation of soil.

**Keywords:** Electro-Osmosis, Electrokinetics, Kaolinite, Carbonate, Contaminant Removal