

**РЕЦИКЛАЖА И ОДРЖИВИ РАЗВОЈ**  
**UDK 502.174:669.2**  
*Научни рад*

---

Технички факултет у Бору – Универзитет у Београду, В.Ј. 12, 19210 Бор, Србија  
Катедра за минералне и рециклажне технологије  
Тел. +381 30 424 555, 424 556, Фак. +381 30 421 078

---

**ЕЛЕКТРОКИНЕТИЧКА РЕМЕДИЈАЦИЈА ЗЕМЉИШТА, СЕДИМЕНТА И  
ИНДУСТРИЈСКОГ МУЉА ЗАГАЂЕНИХ МЕТАЛИМА**

**ELECTROKINETIC REMEDIATION OF METALS CONTAMINATED SOILS,  
SEDIMENTS AND INDUSTRIAL SLUDGE**

**Љилјана Рајић<sup>#</sup>, Милена Далмација, Божо Далмација, Дејан Крчмар, Срђан Рончевић**  
Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет, Департман за хемију,  
биохемију и заштиту животне средине, Трг Доситеја Обрадовића 3, 21000 Нови Сад, Србија

---

**ИЗВОД**

Услед бројних антропогених активности земљиште и седимент су у великој мери загађени металима као што су олово, никл, хром, кадмијум, цинк, бакар и арсен. Такође, муљ који настаје након третмана индустријских отпадних вода садржи велике количине наведених метала. Ови медијуми имају сличне карактеристике, па се њихова ремедијација може вршити истим техникама. Због токсичности тешких метала и немогућности њихове деградације од изузетне је важности да се загађени медијуми третирају на начин који обезбеђује да су сигурни по животну средину. У оквиру овог рада представљена је електрокинетичка ремедијација као ефикасна техника уклањања тешких метала из горе наведених медијума, а која се може примењивати *in situ*. Она подразумева примену једносмерне струје/слабог градијента потенцијала на електроде које су уроњене у медијум. Као резултат тога, тешки метали се крећу процесом електромиграције (потпомогнутим процесом електроосмозе) према одговарајућој електроди, при чему се екстрахују из медијума. Представљене су предности и мане ове технике, као и правци у којима се креће њен даљи развој.

**Кључне речи:** земљиште, седимент, индустријски муљ, тешки метали, електрокинетичка ремедијација.

**ABSTRACT**

Because of the many anthropogenic activities soils and sediments are contaminated with metals like lead, chromium, nickel, cadmium, zinc, copper and arsenic. Also, sludge derived from industrial wastewater treatment process generally contains a high amount of mentioned metals. These mediums have similar characteristics so they can be remediate by using the same technique. Since heavy metals are highly toxic and can't be destroyed it is essential to treat contaminated mediums using proper technique that provide them to be environmentally safe. This paper provides a review on electrokinetic remediation as an efficient technique of heavy metal removal from medium and can be applied *in situ*. This technique involves applying a low direct current/low potential gradient to electrodes that are inserted into the medium. As a result, the contaminants are transported to the electrode by electromigration supported by electro-osmosis and are extracted from medium. It is shown what are the advantages and disadvantages of the technique as well as the trend of its further developments.

**Key words:** soil, sediment, industrial sludge, heavy metals, electrokinetic remediation.

---

<sup>#</sup> Особа за контакт: [ljiljana.bozovic@dh.uns.ac.rs](mailto:ljiljana.bozovic@dh.uns.ac.rs)

## УВОД

Неодговарајуће одлагање и акцидентно испуштање токсичних и опасних материја, углавном услед пољопривредних и индустријских активности, воде ка загађивању земљишта и седимента. Услед наведених активности седимент и земљиште могу бити у великој мери загађени тешким металима као што су олово, хром, никл, кадмијум, цинк, бакар и арсен. Такође, муљ који заостаје након третмана отпадних вода може у значајној мери да садржи тешке метале. Тешки метали су токсични и не могу се разорити него само превести у облике који нису доступни организмима, па је из тих разлога веома битно проналажење ефикасних и економски прихватљивих техника ремедијације ових медијума. Након третмана медијуми треба да су сигурни по животну средину, било да остају на локацији, да се одлажу или користе у друге сврхе.

За наведене типове медијума као врло ефикасна техника се показала електрокинетичка ремедијација. Она подразумева примену слабе једносмерне струје (реда величине  $\text{mA/cm}^2$  површине електрода) или слабог градијента потенцијала (реда величине  $\text{V/cm}$  раздаљине између електрода) на електроде које су уроњене у медијум. Као резултат тога тешки метали се крећу претежно процесом електромиграције према одговарајућој електроди при чему се екстрахују из медијума (Baek et al. 2008, Yuan и Weng 2006, Asar и Alshwabkeh 1993, Asar и Alshwabkeh 1996, Rutigliano et al. 2008, Ottosen и Jensen 2005). Ова техника се може примењивати и ин ситу (Asar и Alshwabkeh 1996, Wills et al. 1999), а најбоље је решење у случајевима када се медијум одликује ниском хидрауличком пропустљивошћу.

Интересовање за електрокинетичку ремедијацију (у даљем тексту ЕК) (синоними: **електроремедијација, електрохемијска деконтаминација, електрокинетичка екстракција, електро-**

**дијалитичка ремедијација**) је у протеклој деценији значајно порасло будући да су приликом бројних лабораторијских испитивања, пилот тестова и „full scale“ експеримената добијени обећавајући резултати. Пошто електрично поље тежи да пролази кроз микропоре медијума због мањег отпора у односу на макропоре, којима течност тежи приликом техника испирања, ЕК се користи у случајевима када је немогуће или отежано коришћење других техника (Ottosen и Jensen 2005). Применом ове технике могу се уклањати неорганске, органске и радиоактивне супстанце било да су наелектрисане (у јонском облику) или без наелектрисања (поларне или неполарне) (Gardner 2005, Reddy и Ala 2006, Reddy et al. 2002).

Предности примене ЕК су (Gardner 2005):

- Могућност симултаног ин ситу уклањања органских и неорганских једињења;
- Могућност пречишћавања медијума са високим садржајем глине која ограничава хидраулички проток (ЕК процес додатно побољшава кретање воде кроз медијум);
- Због снижења  $\text{pH}$  вредности услед електролизе воде врши се десорбовање јона који су иначе недоступни растворима за испирање и води;
- Загађујуће материје се екстрахују из медијума односно преводе у облике са којима је лакше даље руковање;
- Однос утрошка материјалних средстава и ефикасности процеса је задовољавајућ у односу на друге методе.

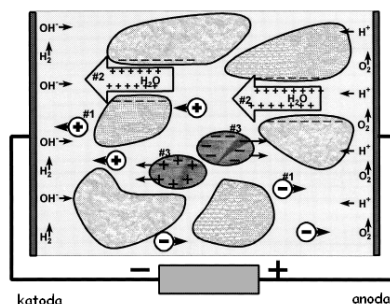
Ограничења за примену ЕК процеса су:

- слаба десорпција тешких метала из медијума када је концентрација циљних јона нижа у односу на садржај осталих јона у систему;

- појава корозије аноде и

- таложење метала у облику хидроксида и карбоната у близини катоде.

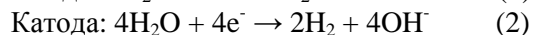
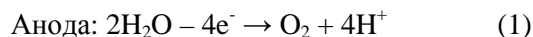
### ТРАНСПОРТНИ ПРОЦЕСИ У ТОКУ ЕЛЕКТРОКИНЕТИЧКЕ РЕМЕДИЈАЦИЈЕ



Слика 1. Транспортни процеси у току ЕК ремедијације

Електрокинетички процес подразумева да се једносмерна струја пропушта кроз хетерогени медијум који садржи довољну количину воде (седимент, земљиште, индустријски муљ), као и течности које садрже честице. Електрокинетички процес чини скуп неколико појединачних процеса: електролиза, електромиграција, електроосмоза (хемијска осмоза), електрофореза и дифузија, а који су праћени низом геохемијских реакција (слика 1).

Електролиза се јавља као последица саопштавања једносмерне струје инертним електродама (графитне, платинске и др.) које су уроњене у воду. У току процеса ЕК електроде су углавном смештене у одговарајући електролит који је одвојен од медијума. Електродни процеси који се одвијају у присуству воде су (Ottosen i Jensen 2005):



Дакле као последица електролизе воде у анодном делу се одвија оксидација услед чега се генеришу хидронијум јони ( $\text{H}^+$ ) односно снижава се рН вредност, док се у катодном делу редукцијом воде формирају хидроксилни јони ( $\text{OH}^-$ ) тј. повећава се рН вредност.

Приликом конвенционалног ЕК процеса на рачун реакција (1) и (2) долази до формирања киселе средине у близини аноде односно базне у околини катоде, при чему се постиже рН вредност од 2 односно 12, редом. Снижавање рН вредности медијума важно је за десорбовање метала који су чврсто везани у њему. Кисели фронт се креће ка катоди услед електромиграције и електроосмозе, док се хидроксилни јони крећу ка аноди процесима дифузије и електромиграције. Кретање киселог фронта је брже због процеса електроосмозе и веће мобилности  $\text{H}^+$  јона од  $\text{OH}^-$  јона и то 1,76 пута. Као последица тога у систему доминира кисели фронт осим уколико није спречен високим капацитетом катјонске измене (енг. Cation Exchange Capacity, СЕС) медијума који се јавља услед високог садржаја глине и органских материја односно високим садржајем карбоната (висок пуферски капацитет) (Асаг и Alshawabkeh 1993). Генерисање  $\text{OH}^-$  који се крећу ка аноди, мада су мање мобилности од  $\text{H}^+$  јона, за последицу има таложење метала у облику хидроксида у медијуму и у катодном делу. Као последица тога у пределу катоде концентрација метала може бити већа од почетне. Количина преципитата ће зависити од врсте јона (производа растворљивости хидроксида)

односно рН вредности медијума и концентрације метала. Такође, услед високе концентрације  $\text{OH}^-$  јона, а ниског садржаја јона метала може се јавити формирање негативно наелектрисаних комплекса што ће резултовати кретањем јона ка аноди.

Електромиграција подразумева кретање јона који су слободни и одиграва се као одговарајућој електроди у зависности од наелектрисања јона. Јони метала се као слободни налазе оригинално у седименту (слабо сорбовани или у порној води) или се у растворни облик преводе растварањем помоћу  $\text{H}^+$  јона формираних на аноди (Ottosen и Jensen 2005), а смер кретања јона зависи од облика у ком се налазе. Да би се процес електромиграције одвијао мора да постоји непрекидива веза течности између електрода кроз медијум односно да је медијум хомоген (Асар 2001).

Овај процес праћен је дифузијом која се јавља као последица хемијског градијента који настаје у току процеса, што је посебно значајно у околини електрода.

Примена једносмерне струје на медијум резултује, поред наведеног, и електроосмотским (ЕО) кретањем. Електроосмотски проток подразумева кретање воде под дејством електричног поља и то услед наелектрисања на површини честица са којима је у контакту. Као последица интеракције воде са површинским наелектрисањем честица, јавља се двослој у води што даље резултује њеним кретањем у одговарајућем смеру. ЕО је ефикасан метод за формирање униформног масеног и транспорта течности у медијумима који садрже fine честице. За разлику од кретања течности услед хидрауличког градијента, ЕО кретање не зависи од текстуре и макроструктуре медијума, него од порозности и зета потенцијала. Зета потенцијал је особина глине које у мањој или већој мери има у медијуму и углавном је негативан пошто је површина честица ових медијума углавном негативно наелектрисана. На зета потенцијал, а тиме и смер кретања електроосмотског протока

утичу рН вредност и јонска снага порне воде које се континуално мењају у току ЕК процеса. То значи да уколико је рН вредност висока или неутрална, зета потенцијал је негативан што резултује електроосмотским протоком у смеру катоде. При нижим рН вредностима зета потенцијал постаје позитивнији, па проток мења смер ка аноди (Page и Page 2002). Поред ЕО у току процеса долази и до процеса хемијске осмозе која представља кретање воде услед градијента концентрације.

Електрофореза је саставни део ЕК процеса и представља транспорт наелектрисаних колоидних честица услед дејства једносмерне струје (Ottosen и Jensen 2005). Мобилност честица је условљена укупним наелектрисањем њихове површине. Овај процес је значајан у случају када се користе сурфактанти у ЕК процесу (кретање мицела) или када се врши ремедијација неких суспензија (кретање честица глине) (Асар и Alshwabkeh 1993, Асар 2001, Yuan и Weng 2006).

Горе наведени процеси зависе, поред хемије медијума, од врста/врсте метала који се налазе и њихових концентрација, и од јачине примењеног поља/густине струје, температуре, типа и положаја електрода. Повећање јачине примењеног поља/густине струје може повећати ефикасност уклањања што је могуће до границе која је одређена максималном брзином којом јони тешких метала могу да се крећу (Ottosen и Jensen 2005, Viadero et al. 2000). Вредности густине струје које се углавном користе при ЕК процесима крећу се углавном око 0,5  $\text{mA/cm}^2$  односно напона од 1-3  $\text{V/cm}$  (Gardner 2005). Геометрија и положај електрода у великој мери утичу на ефикасност процеса тако да је паралелни положај електрода ефикаснији од кружног (Kim et al. 2005). Приликом примене ЕК процеса од велике је важности утврдити какве ефекте има температура на ефикасност уклањања метала. Примењено повећање брзине уклањања при већој

температури се објашњава смањењем вискозности порне воде (Kristensen 1999).

Дакле, конвенционалним процесом електрокинетичке ремедијације се у земљишту поред киселог фронта који има улогу десорбовања метала, из правца катоде јавља пораст рН вредности услед кретања  $\text{OH}^-$  јона ка аноди, који резултује таложењем

тешких метала у облику хидроксида у медијуму. Применом конвенционалне електрокинетичке ремедијације тешки метали се не уклањају у потпуности из медијума што се тежи превазићи, па се даља истраживања у области ЕК крећу у том правцу.

## УНАПРЕЂЕНЕ ЕК МЕТОДЕ РЕМЕДИЈАЦИЈЕ

Процес који је у највећој мери одговоран за ефикасност ЕК технике пречишћавања јесте десорпција метала из медијума. Конвенционалним начином ЕК ремедијације овај процес може бити инхибиран услед два фактора и то:

- немогућност формирања киселог фронта у медијуму услед високог СЕС и садржаја карбоната и

- таложење метала у облику хидроксида у околини катоде.

Побољшање десорпције метала се може вршити повећањем  $\text{H}^+$  доступних за продор кроз медијум и/или додатком хелатирајућих агенаса који са јонима метала граде растворне комплексне јоне што доприноси њиховом издвајању из медијума, и то њиховим додатком у анолит односно континуалним ињектовањем у медијум. Као горе описани агенси користе се сирћетна киселина, лимунска киселина и њене соли, азотна ( $\text{HNO}_3$ ) и хлороводонична киселина ( $\text{HCl}$ ) (Tampouris et al. 2001, Thompson et al. 1994). Chen et al. 2006 су применили технику померања аноде ка катоде како би побољшали ефикасност уклањања  $\text{Cd}$  из земљишта. На овај начин кисели фронт се брже простире кроз земљиште и врши десорпцију метала, без додатка агенаса, што је пожељно, јер додатком киселина у медијум доспевају и ањони који могу представљати претњу по животну средину (нитрати, хлориди).

Таложење метала у облику хидроксида се може регулисати кондиционирањем катоде различитим киселинама као што су

сирћетна, лимунска, млечна, оксална (Zhou et al. 2004, Zhou et al. 2005, Yuan и Weng 2006) односно азотна киселина (Suzuki et al. 2007), али је примена киселина непожељна због наведеног утицаја на животну средину као и због формирања комплексних ањона са јонима метала (промена смера кретања метала). Из тог разлога тежи се спречавању продора  $\text{OH}^-$  без примене агенаса, а нека од ефикасних решења су примена јоноизмењивачких мембрана, повећаног катодног простора и измене поларитета на електродама.

Катјонске јоноизмењивачке мембране се могу примењивати за раздвајање католита и медијума, а у циљу спречавања продора ањона и то првенствено  $\text{OH}^-$  јона. Примена јоноизмењивачких мембрана (електродојалитичка ремедијација) је ефикасно вршена од стране Ottosen et al. 1995, 2005. Као што је раније напоменуто јонска покретљивост  $\text{OH}^-$  јона је 1,76 пута мања од покретљивости  $\text{H}^+$  јона. У складу са том чињеницом развијене су методе код којих је катодни простор у оквиру електрокинетичке ћелије знатно повећан (Suzuki et al. 2007, Li et al. 1998), при чему се на физички начин спречава продор  $\text{OH}^-$  јона у медијум. Suzuki et al. 2007 су утврдили да се применом већег простора између катоде и медијума спречава продор  $\text{OH}^-$  јона и таложење метала у њему услед чега се таложење дешава у катодном простору што је пожељније са аспекта каснијег руковања продуктима. Pazos et al. 2006 су вршили ЕК ремедијацију применом промене поларитета електрода. Принцип ове

технике се заснива на краткотрајној измени поларитета електрода услед које долази до генерисања  $H^+$  јона у алкалној зони где су метали преципитирани, што доводи до њиховог растварања. Након тога се поставља првобитан поларитет електрода након чега се растворени метали крећу у жељеном правцу.

Такође, уколико загађење потиче од  $Cr$  и/или  $As$  приступ побољшању процеса се разликује у односу на остале метале будући да се ови метали у зависности од редокс потенцијала могу наћи или у облику катјона, који су мање мобилни и токсични ( $As^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ) или облику ањона (арсенат, арсенит, хромат) који су у великој мери мобилни односно токсични. Додатно у

зависности од рН вредности средине ови јони ће бити у облику тешко растворних једињења или растворни (Ottosen и Jensen 2005). Принцип побољшања њиховог уклањања се првенствено односи на одржавање услова у којима се ови метали налазе у мобилнијем облику, који се при електричном пољу крећу ка супротно наелектрисној електроди. Пошто је  $As^{3+}$  у киселој средини претежно присутан у молекулском облику, а у базној средини као наелектрисан  $As^{3+}$  јон, додатак натријум-хидроксида ( $NaOH$ ) у циљу одржавања алкалних услова фаворизује електромиграцију  $As$  и његово уклањање (Ottosen 1995, Baek et al. 2008).

## ЗАКЉУЧАК

Електроремедијација се одликује бројним предностима у односу на друге технике ремедијације, а и једина је опција за третман медијума који се одликују високим садржајем финих честица тј. ниском хидрауличком пропустљивошћу. Будући да ова техника садржи низ предности, велики број истраживача се бави превазилажењем недостака и ограничавајућих фактора за њену примену и то: применом раствора за кондиционирање електролита, померањем аноде ка катоди, повећањем катодног простора, применом измене поларитета на

електродама односно коришћењем јонских јоноизмењивачких мембрана.

Лабораторијска, пилот и „full scale“ испитивања ЕК ремедијације која су до сада вршена на узорцима земљишта, седимента и индустријског муља пружила су задовољавајуће резултате. Једна од главних предности овог поступка ремедијације је та што се може примењивати ин ситу, наравно у зависности од карактеристика матрикса и околине загађеног подручја, при чему загађење не остаје у медијуму.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Yuan C., Weng C-H., Chemosphere, 65 (2006) 88–96.
2. Zhou D., Deng C., Cang L., Alshwabkeh A.N., Chemosphere, 61 (2005), 519–527.
3. Zhou D., Deng C., Cang L., Chemosphere, 56 (2004), 265–273.
4. Thompson J. C., Hatfield B. E., Reed B. E., : Proc. 26th Mid-Atlantic Industrial Waste Conf., Newark, DE (1994) 436.
5. Baek K., Kim D-H., Park S-W., Ryu B-G, Bajargal T., Yang J-S., J Hazard Mater, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.03.127 u štampi
6. Gardner K., Electrochemical Remediation and Stabilization of Contaminated Sediments, Final Report Submitted to The NOAA/UNH Cooperative Institute for Coastal and Estuarine Environmental Technology (CICEET), 2005, dostupno na

- [http://ciceet.unh.edu/news/releases/reportRelease/pdf/gardner\\_final\\_report.pdf](http://ciceet.unh.edu/news/releases/reportRelease/pdf/gardner_final_report.pdf)
7. Reddy K. R., Ala P.R., *Journal of ASTM International*, 3 (2006), dostupno na [www.astm.org](http://www.astm.org)
  8. Reddy K. R., Saichek R. E., Maturi K., Ala P., *Indian Geotechnical Journal*, 32 (2002), 258-288.
  9. Ottosen L.M., *Electrokinetic Remediation. Application to Soils Polluted from Wood Preservation*. Ph.D. thesis, Department of Geology and Geotechnical Engineering, Technical University of Denmark (1995).
  10. Ottosen L.M., Christensen I.V., Pedersen A.J., A. Villumsen, *Electrodialytic remediation of heavy metal polluted soil, Environmental Chemistry, Green Chemistry and Pollutants in Ecosystems* (Eds. E. Lichtfouse, J. Schwartzbauer, D. Robert), (2005), 223-233 dostupno na <http://www.springerlink.com/content/r7054g6301823735/fulltext.pdf>
  11. Ottosen L.M., Jensen P.E., *Electroremediation of heavy-metal contaminated soil u: Soil and sediment remediation: mechanisms, technologies and applications* (Eds. P. Lens, T. Grotenhuis), (2005), 265-288.
  12. Rutigliano L., Fino D., Saracco G., Specchia V., Spinelli P., *J Appl Electrochem*, 38 (2008), 1035–1041.
  13. Page M.M., Page C.L., *J Environ Eng*, 128 (2002), 208-219.
  14. Pazos M., Sanroman M.A., Cameselle C., *Chemosphere*, 62 (2006), 817–822.
  15. Suzuki M., Shoji T., Yoshimura N., *Electr Eng Jpn*, 158 (2007), 337–342.
  16. Viadero R.C., Reed B.E., Berg M., Ramsey J., *Separ Sci Technol*, 33 (2000), 1833-1859.
  17. Tampouris S., Papassiopi N., Paspaliaris I., *J Hazard Mater B*, 84 (2001), 297–319.
  18. Kim W., Kim S., Kim K., *J Hazard Mater B118* (2005) 93–102.
  19. Chen X.J., Yuan T., Zheng S.S., Ju B.X., Wang, W.H. *J Environ Sci Health Part A*, 41 (2006), 2517–2530.
  20. Acar Y.B., Alshawabkeh A.N., *Environ Sci Technol*, 27 (1993), 2638-2647.
  21. Acar Y.B., Alshawabkeh A.N., *Journal of Geotechnical Engineering*, 122 (1996), 173-185.
  22. Alshawabkeh A.N., *Basics and applications of electrokinetic remediation*, 2001, dostupno na <http://www1.coe.neu.edu/~aalsha/shortcourse.pdf>
  23. Li Z., Yu J., Neretnieks I., *Environ Sci Technol*, 32 (1998), 394-397.
  24. Kristensen I.V., *The effect of soil temperature on electrodyalitic remediation. Proceedings of the 2nd Symposium. Heavy metals in the Environment and Electromigration Applied to Soil Remediation*, (1999), 91-98.
  25. Wills M.A., Haley J.C., Fabian G.L., Bricka R.M., *Environmental Management and Health*, 10/1 (1999), 31–36.