

تأثیر pH اولیه بتونیت بر انتخاب‌گری فلزات سنگین در سیستم‌های تک‌جزئی و دو جزئی

وحیدرضا اوحدی^{۱*}، الناز زارع شهریاری^۲

۱. استاد گروه عمران، دانشگاه بوعلی‌سینا، عضو هیئت علمی وابسته دانشکده عمران، پردیس دانشکده‌های فنی،

دانشگاه تهران

۲. کارشناس ارشد مهندسی عمران، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی‌سینا

*vahidouhadi@yahoo.ca

تاریخ پذیرش: ۹۸/۳/۲۴

تاریخ دریافت: ۹۷/۱۲/۱۶

چکیده

زباله‌ها و شیرابه‌های تولید شده در مراکز دفن زباله معمولاً حاوی چندین نوع آلاینده فلز سنگین هستند. خاک‌های رسی از جذب ترجیحی برای فلزات سنگین مختلف برخوردار هستند که به آن انتخاب‌گری گفته می‌شود. هدف این پژوهش، مطالعه تأثیر pH اولیه بتونیت بر انتخاب‌گری فلزات سنگین سرب و روی در سیستم‌های خاک-الکترولیت دو جزئی (سیستم‌های حاوی دو فلز سنگین سرب و روی) و تک‌جزئی (سیستم‌های حاوی یکی از فلزات سنگین سرب و روی) است. برای این منظور با افزودن اسید کلریدریک غلیظ به سوسپانسیون بتونیت با pH اولیه طبیعی، pH طبیعی بتونیت را مورد تغییر و تثبیت pH قرار داده و سپس اندرکنش نمونه‌های بتونیت با pH های اولیه مختلف با فلزات سنگین سرب و روی در سیستم‌های تک جزئی و دو جزئی مورد مطالعه قرار گرفته‌است. نتایج پژوهش نشان می‌دهد که در نمونه بتونیت طبیعی، انتخاب‌گری سرب نسبت به روی در سیستم دو جزئی نسبت به سیستم تک جزئی افزایش چشمگیری داشته‌است. در حالی که در نمونه‌های بتونیت با pH تثبیت شده اسیدی، انتخاب‌گری سرب نسبت به روی در هر دو سیستم تک جزئی و دو جزئی تقریباً یکسان است. کاهش ظرفیت جذب آلاینده‌های فلزی در نمونه‌های بتونیت دارای pH اسیدی، موضوع استفاده از بتونیت را به عنوان یک جاذب مناسب با چالش روبرو می‌کند.

واژگان کلیدی: بتونیت، انتخاب‌گری، آلاینده فلز سنگین، pH.

فاضلاب‌ها، زباله‌های معدنی و برخی از زباله‌های صنعتی از ۱۰۰ تا ۱۰۰۰۰ ppm است [1]. همچنین این زباله‌ها و شیرابه‌های تولید شده معمولاً حاوی بیش از یک آلاینده فلز سنگین هستند که در ترکیب با یکدیگر و هم‌زمان، یا به صورت ترتیبی، در غلظت‌های مختلف با خاک رسی محل دفن زباله اندرکنش می‌دهند. در محیط‌های آلوده، که چندین فلز سنگین با یکدیگر وجود دارند، جذب هر فلز سنگین، در اثر رقابت با

۱- مقدمه

آلاینده‌های فلزات سنگین یکی از گروه‌های آلاینده موجود در شیرابه‌های تولید شده در مراکز دفن زباله را تشکیل می‌دهند. بسته به نوع و منشأ زباله‌ها، شیرابه‌های تولید شده در مراکز دفن زباله، ممکن است دارای غلظت‌های نامطلوبی از فلزات سنگین باشند. محدوده غلظت فلزات سنگین در زباله‌های جامد شهری و زباله‌های پسماند کشاورزی از ۰ تا ۱۰۰ ppm و در

مونت‌موریلونیت، در حضور محلول‌های اسیدی مانند سولفوریک اسید (H_2SO_4) تخریب شده و یون‌های فلزی موجود در ساختار ۲:۱ کانی مونت‌موریلونیت در درصد‌های مختلف اسید وارد سیال حفره‌ای می‌شوند [9]. در مورد حضور محلول‌های قلیایی نیز پژوهش‌های صورت گرفته نشان دهنده آن است که در pHهای بزرگتر از ۱۲، ساختار کریستالی کانی مونت‌موریلونیت پایدار نیست. در نتیجه ساختار ۲:۱ متلاشی و حل می‌شود [10].

علاوه بر این، جذب و نگهداری آلاینده‌های فلزی توسط خاک به مقدار زیادی، تابع pH خاک است. از این رو توانایی خاک‌های رسی در نگهداشت آلاینده‌های فلز سنگین و کند ساختن تحرک آنها کاملاً به حساسیت خاک به تغییرات pH بستگی دارد. در pHهای اسیدی ($pH < 4.5$) فلزات سنگین به شکل محلول باقی می‌مانند. در نتیجه پتانسیل خوبی را برای انتقال در سوسپانسیون خاک-الکترولیت فراهم می‌کنند. رسوب فلزات سنگین به صورت ترکیباتی مانند هیدروکسیدها، سولفات‌ها، کلریدها و کربنات‌ها معمولاً در اطراف pH خنثی و بازی شکل می‌گیرند. مطالعات انجام گرفته روی سوسپانسیون‌های رسی نشان می‌دهد که جذب و نگهداشت آلاینده‌های فلز سنگین به pH سوسپانسیون حساس است [11]. مشاهدات مشابه در ارتباط با تأثیر pH در جذب فلزات سنگین به وسیله سوسپانسیون خاک‌های رسی، نشان می‌دهد، با افزایش pH خاک، مقدار فلزات سنگین Pb, Cu, Zn و Cd جذب شده توسط خاک، افزایش می‌یابد [12]. اگر چه حضور ترکیباتی مانند اکسید/هیدروکسیدها، کربنات‌ها و مواد آلی، ظرفیت نگهداری فلزات سنگین را در خاک افزایش می‌دهند، پژوهشگران نشان داده‌اند که کاهش pH یا افزایش اسید و رودی، سازوکارها و فرآیندهای درگیر در نگهداری فلزات سنگین شامل رسوب، تبادل یونی و واکنش‌های کمپلکس را بسیار بیشتر تحت تأثیر قرار می‌دهد [13].

مرور پژوهش‌های قبلی حاکی از آن است که در زمینه انتخاب‌گری فلزات سنگین در خاک و تأثیر pH اولیه خاک در سیستم‌های چند جزئی توجه محدودی صورت گرفته است. بر این اساس، هدف این پژوهش تعیین الگوی انتخاب‌گری فلزات

فلز سنگین دیگر تحت تأثیر قرار می‌گیرد [2]. ظرفیت تبادل کاتیونی مناسب، انتخاب‌گری، و فراوانی، از جمله ویژگی‌های خاک رس نسبت به سایر جذب‌کننده‌های طبیعی و مصنوعی است که سبب شده از لایه‌های رسی به عنوان موانع انتقال و گسترش آلودگی در محیط‌زیست استفاده شود [3]. این لایه‌های رسی معمولاً از بنتونیت تشکیل شده است. ویژگی‌های مطلوب رفتاری مانند پتانسیل تورمی زیاد، هدایت هیدرولیکی کم، هدایت حرارتی مناسب و قابلیت بنتونیت در جذب آلاینده‌های فلز سنگین، سبب استفاده گسترده از بنتونیت در مراکز دفن زباله شده است [4]. بنتونیت می‌تواند به صورت مستقیم و یا بعد از اصلاحات فیزیکی یا شیمیایی مورد استفاده قرار گیرد. نتایج اصلاح با اسید نشان دهنده افزایش تخلخل و سطح اسیدیته خاک بوده است [5]. حتی در صورت عدم اصلاح شیمیایی بنتونیت با اسید با توجه به استفاده گسترده بنتونیت، احتمال قرارگیری آن در معرض محلول‌های اسیدی و بازی زیاد است. باران‌های اسیدی و اکسیداسیون زباله‌های دفن شده در مراکز دفن زباله، از جمله عواملی هستند که سبب ایجاد شرایط اسیدی در مراکز دفن زباله می‌شوند [6]. شرایط اسیدی ایجاد شده در مراکز دفن زباله و استمرار این شرایط اسیدی ممکن است pH اولیه خاک را تحت تأثیر قرار دهد.

مونت‌موریلونیت کانی بیشتر در بنتونیت، از طریق دو سازوکار مختلف می‌تواند آلاینده‌های فلز سنگین را جذب کند: (۱) تبادل کاتیونی بین لایه‌های ناشی از اندرکنش یون‌ها و بار منفی دائمی بر روی سطوح بین لایه‌ای (۲) شکل‌گیری کمپلکس‌های حوزه داخلی از طریق گروه‌های آلومینول و سیلانول در گوشه‌ها و لبه‌های پولک مونت‌موریلونیت. از آنجایی که در شرایط اسیدی، امکان انحلال گروه‌های مربوط به Al و Si وجود دارد، در نتیجه هر دو سازوکار جذب آلاینده و به ویژه مکانیزم دوم تحت تأثیر تغییر pH قرار دارند [7 و 8]. توزیع فلزات سنگین روی سطوح بین لایه‌ای و گوشه‌های پولک‌ها به عوامل بسیاری به ویژه pH و غلظت الکترولیت بستگی دارد. تغییر در جذب فلزات سنگین از سطوح مسطح به لبه‌های پولک‌های رسی با افزایش pH صورت می‌گیرد. پژوهش‌های صورت گرفته نشان می‌دهند که ساختار کریستالی

سوسپانسیون تا جایی ادامه یافت که pH آن به مقدار مورد نظر تثبیت برسد. از آنجا که خاک بنتونیت دارای خاصیت بافرینگ (به دلیل وجود کربنات و CEC) است، پس از این مرحله، pH دوباره به سمت pH اولیه بنتونیت افزایش یافت. به همین دلیل این کار به صورت روزانه تکرار شد تا اینکه pH نمونه‌ها به مدت ۹۶ ساعت در pH مورد نظر تثبیت ثابت ماند. سپس نمونه‌ها با pHهای اولیه مختلف، به منظور خشک شدن در گرمخانه با دمای °C ۶۰ قرار می‌گرفت.

به منظور دستیابی به الگوی جذب و نگهداشت فلزات سنگین در نمونه‌های بنتونیت مختلف، آزمایش تعادل سوسپانسیون خاک انجام شده است. برای انجام آزمایش تعادل سوسپانسیون خاک (مجموعه آزمایش‌های تعادلی)، محلول‌های فلز سنگین Pb و Zn با استفاده از نمک‌های نیترات این فلزات ($Pb(NO_3)_2$ و $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) تهیه شد.

برای تهیه سوسپانسیون خاک-الکترولیت با نسبت ۱:۵۰، یک گرم خاک خشک با دقت ۰/۰۰۱ گرم وزن شده و داخل تیوب‌های سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شده و سپس ۵۰ میلی‌لیتر از الکترولیت مورد نظر به خاک اضافه شده است. این سوسپانسیون خاک-الکترولیت به مدت ۳ ساعت توسط دستگاه لرزاننده افقی کاملاً هم زده شد. آنگاه پس از نگهداری نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت با هدف ایجاد شرایط تعادل، این سوسپانسیون دوباره به مدت ۳ ساعت بر دستگاه لرزاننده افقی قرار گرفت. نمونه‌ها به مدت ۹۶ ساعت دیگر نگهداری شده تا با انجام کامل تبادل کاتیونی، شرایط تعادل در سیستم خاک-الکترولیت کاملاً صورت گیرد. پس از این مرحله، با سانتریفیوژ کردن نمونه‌ها در سرعت ۳۰۰۰ rpm، فاز مایع نمونه از فاز جامد خاک جدا شده و سپس غلظت یون سرب و روی در فاز مایع با استفاده از دستگاه اسپکترومتری نشری پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES) مدل VISTA-PRO دانشگاه تربیت مدرس، مورد آنالیز قرار گرفته است. برای انجام آزمایش‌های تعادل سوسپانسیون خاک در سیستم‌های دوجزئی، محلول‌های فلز سنگین روی و سرب به صورت جداگانه تهیه شده است. برای ایجاد یک شیرابه شبیه‌سازی شده حاوی Pb و Zn، محلول‌های این دو فلز سنگین به مقدار مساوی ۲۵ میلی‌لیتر با هم ترکیب شد. سپس همان طور که پیشتر ذکر شد، شیرابه

سنگین سرب و روی در نمونه‌های بنتونیت با pH اولیه مختلف و مقایسه این الگو در سیستم‌های تک جزئی و دو جزئی آلاینده‌های فلز سنگین است. برای دستیابی به این هدف، در این مقاله pH نمونه‌های بنتونیت طبیعی در مقادیر pH اسیدی تثبیت شده و سپس الگوی انتخاب‌گری فلزات سنگین سرب و روی در نمونه‌های بنتونیت با pHهای مختلف ارزیابی شده و در سیستم‌های یک جزئی و دو جزئی با یکدیگر مقایسه شده است. همچنین بررسی تأثیر آلاینده‌های فلز سنگین بر ریزساختار نمونه‌های بنتونیت با pHهای اولیه مختلف، با استفاده از آزمایش پراش پرتو ایکس روی نمونه‌های بنتونیت با pH اولیه ۴ و ۱۰/۵ بدون حضور آلاینده و در حضور آلاینده‌های سرب و روی در سیستم‌های تک جزئی و دو جزئی انجام و مورد مقایسه و تجزیه و تحلیل قرار گرفته است.

۲- مواد و روش‌ها

نمونه بنتونیت استفاده شده در این پژوهش با نام صنعتی بنتونیت فلات ایران بوده و از شرکت ایران باریت تهیه شده است. برخی از مشخصات ژئوتکنیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی بنتونیت استفاده شده، در جدول (۱) نشان داده شده است. آزمایش‌های انجام شده در این پژوهش بر اساس استاندارد ASTM و دستورالعمل انجام آزمایش‌های مرکز تحقیقات ژئوتکنیک زیست‌محیطی دانشگاه مک‌گیل کانادا، صورت گرفته است [14 و 15].

به منظور بررسی اثر pH اولیه بنتونیت بر نگهداری آلاینده‌های فلز سنگین، pH نمونه‌های بنتونیت در مقادیر ۲ و ۴ تثبیت شده است. برای تثبیت pH اولیه اسیدی نمونه بنتونیت طبیعی، از محلول اسید کلریدریک ۱ مولار استفاده شده، این اسید از شرکت تجاری مرک (Merck) تهیه شده است. در این پژوهش به منظور تثبیت pH اولیه بنتونیت، ابتدا سوسپانسیون خاک با نسبت ۱:۵۰ (۵۰ آب: خاک) ساخته شد. به منظور حصول یکنواختی بیشتر محلول، پس از همگن‌سازی توسط همزن، محلول به مدت ۲۴ ساعت به حال خود رها شد. پس از آن برای تثبیت pH اولیه بنتونیت در مقادیر ۲ و ۴، در حالی که الکتروود pH متر (مدل HANNA-Hi 9321) در داخل سوسپانسیون قرار داشت، به سوسپانسیون خاک در حال هم خوردن، اسید کلریدریک ۱ مولار اضافه شد. افزودن اسید به

سرب به بیش از 50 cmol/kg-soil ، مقداری از آلودگی در سیال منفذی باقی مانده، ولی همچنان روند جذب آلاینده سرب توسط بنتونیت با pH طبیعی، افزایشی است. برخلاف آلاینده سرب، با افزایش غلظت روی در نمونه بنتونیت طبیعی با افزایش غلظت آلاینده، درصد بیشتری از آلاینده اضافه شده در سیال حفره‌ای باقی مانده است. به گونه‌ای که مقدار نگهداری سرب تا غلظت 50 cmol/kg-soil ، برابر ۱۰۰ درصد و در غلظت‌های 100 و 200 cmol/kg-soil ، به ترتیب ۷۴ و ۴۵ درصد و مقدار نگهداری آلاینده روی در غلظت‌های اولیه ۵، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰ و 200 cmol/kg-soil ، به ترتیب ۹۴، ۹۲، ۸۸، ۶۳ و ۳۵ درصد بوده است. کاهش نرخ درصد نگهداری سرب با افزایش غلظت سرب به بیش از 50 cmol/kg-soil و کاهش نرخ درصد روی نگهداری شده با افزایش غلظت روی به بیش از 5 cmol/kg-soil ، جذب و نگهداری ترجیحی آلاینده سرب نسبت به روی را در نمونه بنتونیت طبیعی نشان می‌دهد. شعاع غیر هیدراته بزرگتر یون‌های Pb^{2+} ($0/12 \text{ nm}$) نسبت به یون‌های Zn^{2+} ($0/074$) سبب شده کاتیون‌های هیدراته Pb^{2+} بتوانند بیشتر از کاتیون‌های هیدراته Zn^{2+} به سطوح پولک‌های رسی نزدیک شده و از نیروی جذب بیشتری با پولک‌های رسی برخوردار باشند [17].

الگوی نگهداری آلاینده‌های سرب و روی در نمونه بنتونیت با pH اولیه ۲ در شکل (۲) نشان داده شده است. نرخ درصد جذب و نگهداری هر دو آلاینده فلزی با افزایش غلظت آلاینده‌ها از ۰ تا 200 cmol/kg-soil کاهش یافته است. همچنین میزان نگهداری آلاینده‌های سرب و روی در نمونه بنتونیت با pH اولیه ۲ نسبت به نمونه بنتونیت با pH اولیه ۱۰/۵ به ترتیب ۶۰ و ۷۰ درصد کاهش یافته است. علل این کاهش قابل توجه در قابلیت نگهداری آلاینده در نمونه بنتونیت با pH اسیدی را می‌توان به موارد زیر نسبت داد: ۱- نمونه‌های بنتونیت دارای pH اسیدی دارای ساختار درهم بوده و بر این اساس اندرکنش کمتری بین سطوح رسی و یون آلاینده فلزی وجود خواهد داشت. ۲- بخشی از کانی رسی نیز در شرایط اسیدی حل می‌شود (متلاشی شدن بنیان رسی)، در نتیجه جذب کمتری توسط پولک رسی صورت می‌گیرد. ۳- بر اساس نتایج

شبیه‌سازی شده فوق به میزان ۵۰ میلی‌لیتر به یک گرم خاک خشک در داخل تیوب‌های سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری اضافه شده است. در آزمایش‌های تعادل سوسپانسیون خاک در سیستم‌های دو جزئی، محدوده غلظت هر یک از فلزات روی و سرب ۲/۵، ۱۲/۵، ۲۵، ۵۰ و 100 cmol/kg-soil و مجموع غلظت‌های آلاینده‌های روی و سرب در شیرابه شبیه‌سازی شده ۵، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰ و 200 cmol/kg-soil بوده است. همچنین تعدادی آزمایش اشعه ایکس به منظور مطالعه فرایند اندرکنش ریزساختاری نمونه‌های بنتونیت با pH اولیه مختلف با آلاینده‌های فلزی انجام شد. برای نمونه‌سازی، $0/2 \text{ g}$ از نمونه خاک بنتونیت خشک شده با 10 mL الکترولیت حاوی غلظت مشخص آلاینده فلزی مخلوط شد. سوسپانسیون خاک-الکترولیت در مدت ۹۶ ساعت، هر ۲۴ ساعت به مدت ۲ ساعت توسط دستگاه لرزاننده افقی کاملاً هم زده شد. در مرحله آخر ۷ قطره از این نمونه روی اسلاید شیشه‌ای ریخته شد [16]. بعد از خشک شدن نمونه‌های واقع بر اسلاید شیشه‌ای، پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با دستگاه اشعه ایکس مدل (Siemens-Diffractometer D8 Advance) تهیه شد.

جدول ۱. برخی از ویژگی‌های بنتونیت طبیعی مورد مطالعه.

Properties	Bentonite
pH (1:10 Soil:Water)	10.5
Soil Classification	CH
LL	280
PI	240
CEC (cmol/kg-soil)	68.7
Carbonate (%)	10
Mineral Components	Montmorillonite, Quartz, Calcite

Table 1. Properties of natural Bentonite sample.

۳- بحث و بررسی

۳-۱- تأثیر pH اولیه بنتونیت بر نگهداری فلزات سنگین

سرب و روی در سیستم‌های تک جزئی

الگوی جذب و نگهداری آلاینده‌های فلزی سرب و روی در نمونه بنتونیت طبیعی (pH: 10.5) در شکل (۱) نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت آلاینده

شکل ۲. الگوی جذب و نگهداری آلاینده‌های سرب و روی توسط نمونه بنتونیت با pH تثبیت شده ۲ در سیستم‌های تک جزئی.

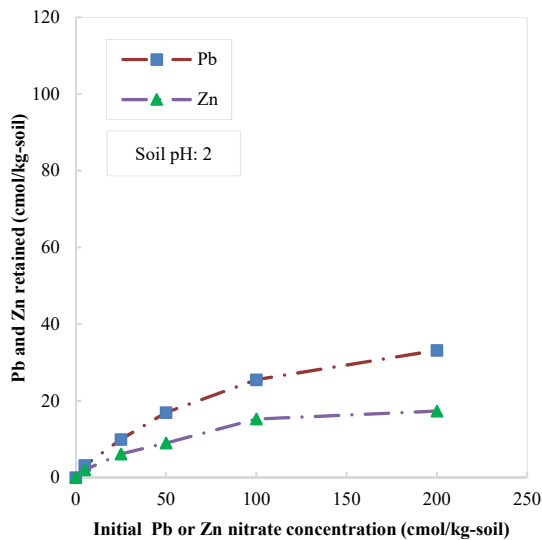


Fig. 2. Heavy metal retention by Bentonite with adjusted pH at 2, in single system.

شکل ۳. الگوی جذب و نگهداری آلاینده‌های سرب و روی توسط نمونه بنتونیت با pH تثبیت شده ۴ در سیستم‌های تک جزئی.

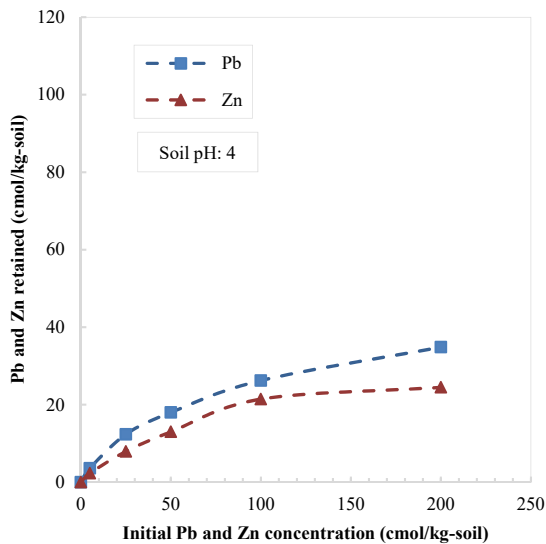


Fig. 3. Heavy metal retention by bentonite with adjusted pH at 4, in single system.

الگوی نگهداری سرب و روی در بنتونیت با pH اولیه ۴ در شکل (۳) نشان داده شده است. این الگو مشابه الگوی نگهداری سرب و روی در نمونه بنتونیت با pH برابر ۲ است. غالب بودن فاز تبادل کاتیونی در نگهداری

ارائه شده در جدول (۲) با کاهش pH نمونه‌های بنتونیت، به علت حلالیت کربنات کلسیم در شرایط اسیدی، درصد کربنات خاک کاهش یافته است. این موضوع سبب کاهش ظرفیت بافرینگ خاک و کاهش ظرفیت نگهداری آلاینده توسط خاک شده است. ۴-حل شدگی بخشی از کربنات کلسیم خاک و ورود یون‌های کلسیم به سیال حفره‌ای سبب افزایش رقابت کاتیون‌های فلزی با کاتیون Ca^{2+} برای جذب به پولک رسی شده که در نتیجه باعث کاهش نگهداری سرب و روی در نمونه بنتونیت با pH اولیه ۲ شده است. از سوی دیگر، در نمونه بنتونیت با pH اولیه ۲ نیز، جذب ترجیحی آلاینده سرب نسبت به آلاینده روی مشاهده می‌شود. به گونه‌ای که در غلظت 200 cmol/kg-soil از آلاینده‌های فلزی در این نمونه، درصد سرب و روی نگهداری شده به ترتیب ۱۷٪ و ۹٪ بوده است.

جدول ۲. درصد کربنات نمونه‌های بنتونیت با pHهای اولیه مختلف.

Bentonite Samples	Carbonate Content
Natural Bentonite (pH=10)	10%
Bentonite with Adjusted pH at 2	1.5%
Bentonite with Adjusted pH at 4	3%

Table 2. Carbonate percentage of Bentonite at different adjusted pH.

شکل ۱. الگوی جذب و نگهداری آلاینده‌های سرب و روی توسط نمونه بنتونیت طبیعی با pH اولیه ۱۰/۵ در سیستم‌های تک جزئی.

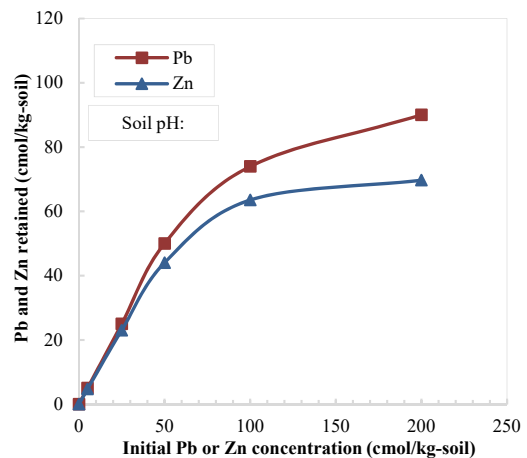


Fig. 1. Heavy metal retention by natural Bentonite in single system.

درصد است. به نظر می‌رسد در سیستم‌های دو جزئی، رقابت بین دو آلاینده سرب و روی برای جذب و نگهداری در هر فاز از جذب و نگهداشت آلاینده توسط نمونه بنتونیت طبیعی (از جمله فاز تبادل، کربناتی و هیدروکسیدی)، سبب افزایش درصد انتخاب‌گری سرب نسبت به روی در مقایسه با سیستم تک جزئی شده است.

شکل (۵) الگوی نگهداری آلاینده فلزی سرب و روی توسط نمونه بنتونیت با pH تثبیت شده ۲ را در سیستم دو جزئی نشان می‌دهد. در این شکل نیز انتخاب‌گری سرب نسبت به روی در نمونه بنتونیت با pH تثبیت شده ۲ مشاهده می‌شود. ولی بر خلاف نمونه بنتونیت طبیعی، درصد افزایش نگهداری سرب نسبت به روی در سیستم دو جزئی در مقایسه با سیستم تک جزئی تغییری نکرده و تقریباً یکسان است. به عنوان مثال، درصد افزایش نگهداری سرب نسبت به روی در غلظت ۱۰۰ cmol/kg-soil از هر یک از آلودگی‌های سرب و روی در سیستم تک جزئی ۱۰٪ و در غلظت ۲۰۰ cmol/kg-soil از ترکیب دو آلاینده با غلظت مساوی ۱۰۰ cmol/kg-soil در سیستم دو جزئی این مقدار ۸٪ بوده است.

شکل ۴. الگوی جذب و نگهداری آلاینده‌های سرب و روی در بنتونیت طبیعی با pH اولیه ۱۰/۵ در سیستم های دو جزئی.

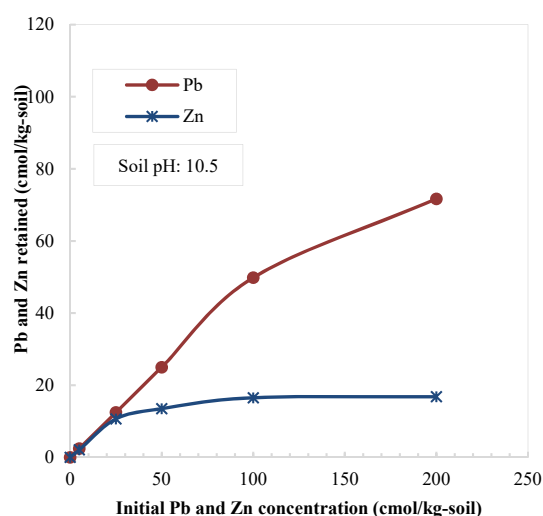


Fig. 4. Heavy metal retention by natural bentonite (pH=10.5), in composite system.

آلاینده‌های فلزی در نمونه‌های بنتونیت با pH اولیه اسیدی ۲ و ۴ سبب شده، کاتیون Pb^{2+} با شعاع غیرهیدراته بزرگتر نسبت به کاتیون Zn، دارای اندرکنش بیشتری با پولک‌های رسی باشند. ضمن آنکه نمونه‌های دارای pH اولیه ۴ به علت داشتن درصد کربنات بیشتر، قابلیت نگهداری بیشتری نسبت به نمونه‌های دارای با pH اولیه ۲ داشته‌اند.

۳-۲- تأثیر pH اولیه بنتونیت بر نگهداری فلزات سنگین سرب و روی در سیستم‌های دو جزئی

در آزمایش‌های تعادل سوسپانسیون خاک در سیستم‌های دو جزئی، محدوده غلظت هر یک از فلزات روی و سرب ۲/۵، ۱۲/۵، ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ cmol/kg-soil و مجموع غلظت‌های آلاینده‌های روی و سرب در شیرابه شبیه‌سازی شده ۵، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ cmol/kg-soil بوده است. شکل (۴) تغییرات نگهداری آلاینده‌های سرب و روی توسط نمونه بنتونیت با pH اولیه ۱۰/۵ در سیستم دو جزئی شامل هر دو آلاینده سرب و روی را نشان می‌دهد. در شکل (۴) نیز انتخاب‌گری سرب نسبت به روی توسط نمونه بنتونیت طبیعی با pH اولیه ۱۰/۵ مشهود است. بطوری‌که در نتایج آزمایش‌های تعادل سوسپانسیون خاک، نمودار جذب آلاینده سرب بالاتر از نمونه جذب آلاینده روی قرار گرفته است. با مقایسه الگوی انتخاب‌گری سرب نسبت به روی توسط نمونه بنتونیت طبیعی در سیستم دو جزئی با سیستم تک جزئی مشاهده می‌شود، درصد انتخاب‌گری سرب نسبت به روی در سیستم دو جزئی افزایش قابل توجهی یافته است. به عنوان نمونه در غلظت ۱۰۰ cmol/kg-soil از آلاینده‌های فلزی سرب و روی در سیستم تک جزئی، درصد افزایش سرب نگهداری شده نسبت به روی نگهداری شده ۱۰ درصد بوده است. در حالی که در غلظت ۲۰۰ cmol/kg-soil از هر دو آلاینده فلزی سرب و روی موجود در سوسپانسیون نمونه بنتونیت طبیعی در سیستم دو جزئی (غلظت هر یک از آلاینده‌های فلزی سرب و روی ۱۰۰ cmol/kg-soil) درصد افزایش سرب نگهداری شده نسبت به روی نگهداری شده ۳۵

فلز سنگین در این نمونه‌های بتونیت است. ساختار لخته‌ای این نمونه‌ها نیز سبب می‌شود اندرکنش آلاینده‌های فلز سنگین با سطوح فعال واکنش به شدت کاهش یابد و در نتیجه انتخاب‌گری نمونه‌های بتونیت اسیدی در جذب و نگهداشت آلاینده‌های سرب و روی در سیستم دو جزئی تغییر چندانی نسبت به سیستم تک جزئی نداشته است [1 و 8].

۳-۳- تحلیل نتایج آزمایش‌های پراش پرتو ایکس

به منظور مطالعه تأثیر آلاینده‌های فلزی سرب و روی بر ریز ساختار نمونه بتونیت طبیعی و نمونه‌های بتونیت با pH تثبیت شده اسیدی در سیستم‌های تک جزئی و دو جزئی، دو نمونه بتونیت با pH اولیه ۱۰/۵ و نمونه بتونیت با pH تثبیت شده ۴ در معرض غلظت‌های ۵۰ و ۲۰۰ cmol/kg-soil از آلاینده‌های فلزی سرب و روی در سیستم‌های تک جزئی و دو جزئی قرار گرفتند.

بر اساس شکل (۷)، افزایش غلظت آلاینده‌های فلز سنگین سرب و روی سبب کاهش شدت قله اصلی پراش پرتو ایکس کانی مونت‌موریلونیت در نمونه بتونیت طبیعی شده است. علت این مسأله را می‌توان به صورت ذیل توجیه کرد. با افزایش غلظت آلاینده‌ها و کاهش pH سیستم ناشی از واکنش هیدرولیز، اندرکنش بیشتری بین پولک‌های رسی و یون‌های فلزی رخ می‌دهد [18]. در ادامه، افزایش جذب یون‌های فلزی در لایه دوگانه رسی سبب کاهش بیشتر ضخامت لایه دوگانه می‌شود که این مسأله باعث کاهش نیروی دافعه بین ذرات رسی شده و در نتیجه سبب شکل-گیری بیشتر ساختار درهم در نمونه بتونیت طبیعی حاوی آلاینده‌های فلزی شده است. ایجاد چنین ساختار لخته‌ای، باعث انعکاس کمتر اشعه ایکس از نمونه و کاهش شدت قله نظیر کانی مونت‌موریلونیت شده است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۴) تا غلظت ۲۵ cmol/kg-soil از آلاینده فلز سنگین، منحنی‌های جذب آلاینده در نمونه‌های حاوی سرب و روی با یکدیگر هماهنگ است. هماهنگی نسبی منحنی‌های تغییرات شدت قله اصلی مونت‌موریلونیت در شکل (۷) تا این محدوده از غلظت آلاینده سرب و روی تأیید کننده هماهنگی در وسعت و چگونگی اندرکنش آلاینده‌های سرب و روی با کانی مونت‌موریلونیت در غلظت‌های تا ۲۵ cmol/kg-soil آلاینده است. با افزایش غلظت آلاینده، همچنان‌که بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۴) منحنی

شکل ۵. الگوی نگهداری آلاینده‌های سرب و روی توسط نمونه بتونیت با pH تثبیت شده ۲ در سیستم‌های دو جزئی.

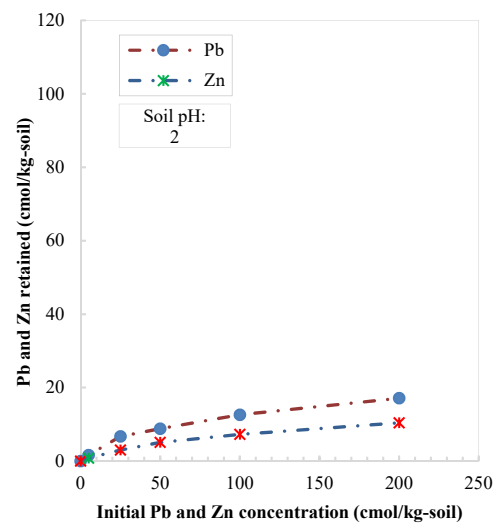


Fig. 5. Heavy metal retention by bentonite with adjusted pH at 2, in composite system.

شکل ۶. الگوی جذب و نگهداری آلاینده‌های سرب و روی توسط نمونه بتونیت با pH تثبیت شده ۴ در سیستم‌های دو جزئی

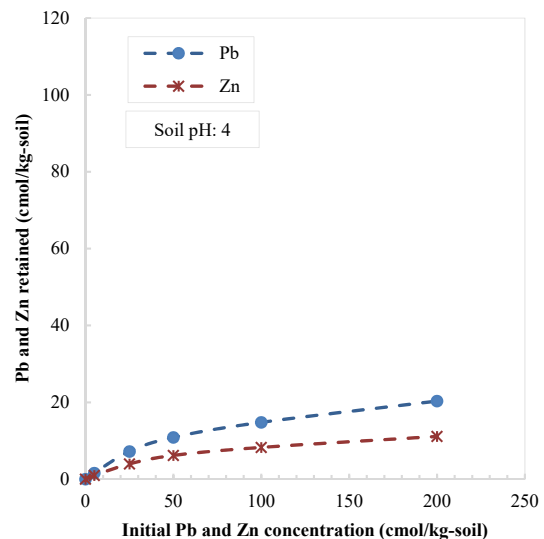


Fig. 6. Heavy metal retention by bentonite with adjusted pH at 4, in composite system.

شکل (۶) نیز الگوی نگهداری سرب و روی در بتونیت با pH تثبیت شده ۴ در سیستم دو جزئی را نشان می‌دهد. در بتونیت با pH اولیه ۴ مشابه بتونیت با pH اولیه ۲، انتخاب‌گری در سیستم دو جزئی مشابه سیستم تک جزئی است. به نظر می‌رسد تبادل کاتیونی تنها فاز شرکت کننده در نگهداری آلاینده‌های

طرف دیگر بزرگ بودن شعاع یون هیدراته روی نسبت به شعاع یون هیدراته سرب سبب شده است در این غلظت‌ها، کاتیون روی اندرکنش کمتری با پولک‌های رسی داشته باشند.

نتایج ارائه شده در شکل (۸) نیز حاکی از آن است که، با افزایش غلظت سرب و روی، شدت قله اصلی کانی مونت‌موریلونیت در نمونه بتونیت با pH تثبیت شده ۴، کاهش یافته است. به گونه‌ای که با افزایش غلظت آلاینده سرب به 200 cmol/kg-soil ، شدت قله اصلی نظیر مونت‌موریلونیت ۷۰ درصد کاهش نشان داده و با افزایش غلظت آلاینده روی تا حدود 50 cmol/kg-soil ، این کاهش ۲۴٪ و پس از آن تغییرات شدت قله مونت‌موریلونیت نسبتاً ثابت بوده است. کاهش بیشتر شدت قله مونت‌موریلونیت در نمونه بتونیت طبیعی نسبت به نمونه بتونیت با pH تثبیت شده ۴، ظرفیت جذب بیشتر سرب و روی را در بتونیت طبیعی نشان می‌دهد. ضمن آنکه شیب کمتر تغییرات شدت قله اصلی نظیر مونت‌موریلونیت در نمونه‌های دارای شرایط اولیه اسیدی و قرار گرفته در معرض آلاینده‌های سرب و روی منطبق با الگوی کاهش جذب آلاینده فلز سنگین در نمونه‌های اسیدی (شکل‌های ۳ و ۶) در مقایسه با جذب آلاینده فلز سنگین در نمونه‌های با pH اولیه ۱۰/۵ است (شکل‌های ۱ و ۴).

شکل ۷. تغییرات شدت قله اصلی مونت‌موریلونیت در بتونیت طبیعی در غلظت‌های مختلف آلاینده سرب و روی.

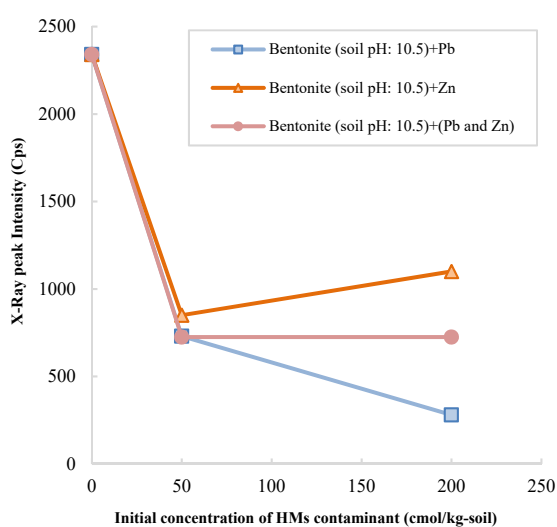


Fig. 7. Intensity variations of basal spacing of montmorillonite in natural bentonite.

جذب سرب در مقایسه با منحنی جذب روی، نگهداری بیشتر آلاینده در خاک را نشان می‌دهد و این تفاوت تا ۳/۵ برابر در غلظت 200 cmol/kg-soil مشاهده می‌شود، همین میزان تغییر نسبی (حدود ۳/۷ برابر) در تفاوت شدت قله اصلی مانند مونت-موریلونیت در حضور آلاینده‌های سرب و روی مشاهده می‌شود. بر این اساس می‌توان نتیجه‌گیری نمود که از منظر ریزساختاری نیز یون‌های سرب به علت اندرکنش بیشتر با لایه دوگانه رسی، تأثیر بیشتری در ویژگی‌های ریزساختاری مونت‌موریلونیت داشته‌اند. نتیجه قابل توجه اخذ شده از نتایج این دو منحنی صادق بودن نظریه لایه دوگانه در غلظت‌های تا 25 cmol/kg-soil و عدم تبعیت رفتار خاک در حضور آلاینده روی در غلظت‌های بیش از مقدار فوق در نمونه بتونیت است. در سیستم دو جزئی نیز به علت حضور توأم یون‌های سرب و روی در سیال حفره‌ای، رفتار بینابینی مشاهده شده است.

از جنبه مقایسه کمی نیز در غلظت 200 cmol/kg-soil از آلاینده فلزی سرب موجود در نمونه بتونیت طبیعی، شدت قله اصلی مونت‌موریلونیت نمونه بتونیت طبیعی فاقد آلاینده به میزان ۸۸ درصد کاهش یافته است. در حالی که کاهش شدت قله فوق در غلظت حدود 100 cmol/kg-soil از آلاینده فلزی روی ۶۴ درصد بوده است. همچنین با افزایش غلظت آلاینده روی به بیش از 100 cmol/kg-soil ، تغییر چندانی در شدت قله اصلی نظیر مونت‌موریلونیت مشاهده نشده است. این مسأله هماهنگی نتایج آنالیز اشعه ایکس را با الگوی جذب و نگهداری آلاینده‌های فلزی در شکل (۱) نشان می‌دهد. کاهش کمتر شدت قله مونت‌موریلونیت در حضور آلاینده روی در مقایسه با حضور آلاینده سرب، انتخاب‌گری نمونه بتونیت در اندرکنش آلاینده سرب نسبت به آلاینده روی را نشان می‌دهد. همچنین همان‌طور که در شکل (۱) مشاهده شد، بیشترین نرخ ظرفیت جذب و نگهداشت آلاینده روی در غلظت حدود 100 cmol/kg-soil رخ داده است. با افزایش غلظت آلاینده فلز سنگین روی به بیش از 100 cmol/kg-soil ، کاهش بیشتر pH سوسپانسیون رخ می‌دهد. از سوی دیگر در pH های اسیدی، فاز تبادل، فاز حاکم بر جذب و نگهداشت آلاینده روی است [1]. در نتیجه با افزایش غلظت آلاینده، افزایش نرخ نگهداری آلاینده مشاهده شده است [19]. از

فرایند اندرکنش آلاینده و پولک‌های رسی را دارد. با افزایش غلظت آلاینده، سازوکار جذب انتخابی حاکم شده و عدم سازوکار نظریه لایه دوگانه در حضور یون‌های سرب و روی در سیستم تک جزئی مشاهده می‌شود. با کاهش pH اولیه خاک به شرایط اسیدی، تأثیر جذب انتخابی کاهش یافته و رفتار خاک در حضور یون‌های سرب و روی هماهنگی مناسب‌تری با نظریه لایه دوگانه داشته است.

- کاهش ظرفیت جذب آلاینده‌های فلزی در نمونه‌های بنتونیت دارای pH اسیدی، موضوع استفاده از بنتونیت را به عنوان یک جاذب مناسب با چالش روبرو می‌کند.

- در بنتونیت طبیعی و بنتونیت با pH اولیه اسیدی، کاهش جذب و نگهداری آلاینده در خاک سبب افزایش بیشتر غلظت آلاینده در سیال حفره ای و متعاقب آن کاهش بیشتر pH محیط خاک و شکل‌گیری بیشتر ساختار درهم شده است. کاهش کمتر شدت قله مونت‌موریلونیت نمونه‌های بنتونیت مورد مطالعه در حضور آلاینده روی نسبت به آلاینده سرب، قابلیت بهتر بنتونیت در انتخاب‌گری آلاینده سرب نسبت به آلاینده روی را تأیید می‌کند.

۵- مراجع

- [1] Yong, R. N., & Phadungchewit, Y., 1993. "pH influence on selectivity and retention of heavy metals in some clay soils"; *Canadian Geotechnical Journal*, 30(5), 821-833.
- [2] Antoniadis, V., Tsadilas, C. D., & Ashworth, D. J., 2007. "Monometal and competitive adsorption of heavy metals by sewage sludge-amended soil"; *Chemosphere*, 68(3), 489-494.
- [3] Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C., & Mentasti, E., 2003. "Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances"; *Water research*, 37(7), 1619-1627.
- [4] Arthur, R., Apte, M., & Stenhouse, M., 2005. "Comment on the Long-term Chemical and Mineralogical Stability of the Buffer"; *Statens kärnkraftinspektion*.
- [5] Komadel, P., 2003. "Chemically modified smectites. *Clay Minerals*"; 2003, 38(1), 127-138.
- [6] Liu, Y., Gates, W. P., & Bouazza, A., 2013. "Acid induced degradation of the bentonite component used in geosynthetic clay

شکل ۸. تغییرات شدت قله اصلی مونت‌موریلونیت در نمونه بنتونیت با pH تثبیت شده ۴ در غلظت‌های مختلف آلاینده سرب و روی.

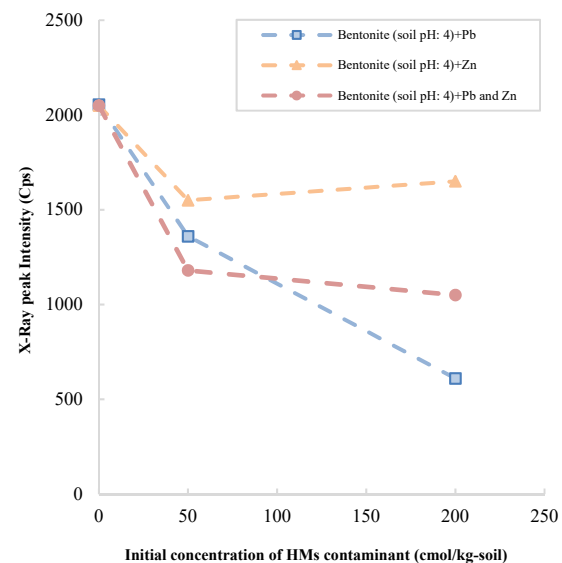


Fig.8. Intensity variations of basal spacing of montmorillonite in bentonite with initial pH of 4 at different Pb and Zn concentrations.

۴- نتیجه‌گیری

- نتایج اخذ شده از این پژوهش نشان می‌دهد که در نمونه بنتونیت طبیعی با pH اولیه ۱۰/۵ و نمونه‌های بنتونیت با pH های تثبیت شده اسیدی، در هر دو سیستم تک جزئی و دو جزئی، انتخاب‌گری سرب نسبت به روی بیشتر بوده است. بر اساس نتایج ارائه شده در این مقاله، در نمونه بنتونیت طبیعی، انتخاب‌گری سرب نسبت به روی در سیستم دو جزئی نسبت به سیستم تک جزئی افزایش چشمگیری داشته است. در حالی که در نمونه‌های بنتونیت با pH تثبیت شده اسیدی، انتخاب‌گری سرب نسبت به روی در هر دو سیستم تک جزئی و دو جزئی تقریباً یکسان است. در نمونه‌های بنتونیت اسیدی، شکل‌گیری ساختار مجتمع این نمونه‌ها سبب کاهش اندرکنش آلودگی‌های فلزی سرب و روی در سیستم‌های دو جزئی شده است. در نتیجه چگونگی انتخاب‌گری در سیستم‌های دو جزئی این نمونه‌ها تغییر چندانی نسبت به سیستم تک جزئی نداشته است. بر اساس نتایج این پژوهش، در نمونه بنتونیت مورد مطالعه تا غلظت ۲۵ cmol/kg-soil، منحنی‌های جذب و ریزساختار خاک تأیید کننده هماهنگی رفتار خاک با نظریه لایه دو گانه در

- [14] "American Society for Testing and Materials, ASTM, American Society for Testing and Materials, ASTM"; Annual Book of ASTM Standards, P.A., Philadelphia, 1992, Vol. 4, 08.
- [15] Ouhadi, V.R., and Goodarzi, A.R., 2007. "Factors impactation on the electroconductivity variations of clayey soils". Iranian Journal of Science and Technology. Engineering, Transaction B; Shiraz 31.B2, Pp. 109-121.
- [16] Ouhadi V. R., Yong R. N. 2003. "Experimental and theoretical evaluation of impact of clay microstructure on the quantitative mineralevaluation by XRD analysis". Applied Clay Science, Vol. 23, 141-148.
- [17] Zare Shahriari, E., 2016. "Impact of initial pH and double layer properties of smectite on the selectivity of heavy metals". Master Thesis, Bu-Ali Sina University, Faculty of Engineering, Civil Engineering Department. P.196.
- [18] Ouhadi, V. R., Amiri, M., and Goodarzi, A.R., 2012. "The special potential of nano-clays for heavy metal contaminant retention in geo-environmental projects". Civil Engineering Infrastructures Journal, Vol. 45 (6), 631-642.
- [19] Ouhadi, V.R., Amiri, M., 2014. "Interaction of Nano-Clays and Cu Contaminant in Geo-Environmental Projects". Journal of Environmental Science and Technology, Vol. 16 (160), 75-87
- liners. Geotextiles and Geomembranes", 36, 71-80.
- [7] Ouhadi, V.R., Yong, R.N., Bayesteh, H., and Goodarzi, A.R., 2007. "Influence of potential determining ions on the microstructural performance and contaminant adsorption of a homoionic illitic clay. Water, Air and Soil Pollution", Vol. 181, pp. 77-93.
- [8] Zhu, J., Cozzolino, V., Pigna, M., Huang, Q., Caporale, A. G., & Violante, A., 2011. "Sorption of Cu, Pb and Cr on Namontmorillonite: competition and effect of major elements. Chemosphere", 84(4), 484-489.
- [9] Gates, W. P., Anderson, J. S., Raven, M. D., & Churchman, G. J., 2002. "Mineralogy of a bentonite from Miles, Queensland, Australia and characterization of its acid activation products"; Applied Clay Science, 20(4), 189-197.
- [10] Claret, F., Bauer, A., Schäfer, T., Griffault, L., & Lanson, B., 2002. "Experimental investigation of the interaction of clays with high-pH solutions: A case study from the Callovo-Oxfordian formation, Meuse-Haute Marne underground laboratory (France)"; Clays and Clay Minerals, 50(5), 633-646.
- [11] Farrah, H., & Pickering, W. F., 1976. "The sorption of copper species by clays. I Kaolinite"; Australian Journal of Chemistry, 29(6), 1167-1176.
- [12] Maguire, M., Slavek, J., Vimpany, I., Higginson, F. R., & Pickering, W. F., 1981. "Influence of pH on copper and zinc uptake by soil clays"; Soil Research, 19(3), 217-229.
- [13] Ouhadi, V. R., Yong, R. N., Rafiee, F., & Goodarzi, A. R., 2011. "Impact of carbonate and heavy metals on micro-structural variations of clayey soils"; Applied Clay Science, 52(3), 228-234.

Effect of bentonite initial pH on selectivity of heavy metals in single and composite systems

V.R. Ouhadi^{*1}, and E. Zare Shahriari²

1 .Prof., Faculty of Eng., Bu-Ali Sina University; Adjunct Prof., School of Civil Eng., University of Tehran,

2 .Master Student, Faculty of Engineering, Bu-Ali Sina University, Iran.

*Email: vahidouhadi@yahoo.ca

Abstract

Usually, the produced leachate at landfills contains several types of heavy metal contaminants. These heavy metal contaminants transfer to the soil liner of landfills in combination with each other or sequentially. Accordingly, heavy metals are in competition with each other for sorption and retention by soil liner of landfills. In general, clayey soils, such as bentonite that is commonly used to prevent contaminant transportation in landfills, have different sorption preferential, which is called selectivity. On the other hand, there is a probability of changing the pH of soil liners of landfills by acidic conditions of leachates. This change in pH, affects the retention mechanisms of heavy metals by clay soils due to the change in physical and geo-environmental properties of the soil. In spite of several researches which have been conducted on interaction mechanism of bentonite and heavy metals, there is a lack of study on selectivity of heavy metals and bentonite in single and composite systems. The main objective of this research is to study and to compare the effect of initial pH of bentonite on its selectivity order in single species and composite species of heavy metals. To achieve this objective, the pH of the bentonite samples was changed and was adjusted, at different pHs by addition of concentrated hydrochloric acid to the bentonite suspension. Then, the interaction of these bentonite samples, which had different initial pHs, with lead and zinc in single and composite systems has been studied. This interaction has been investigated from theoretical and experimental point of view. The research results show that, the selectivity of heavy metals by bentonite samples with acidic pH of 2 and 4 in single and composite systems are relatively similar. However, the selectivity percent by natural bentonite (pH:10.5) in composite system relative to the single system was increased. Furthermore, the quantity of retention of lead and zinc in bentonite sample with initial pH of 2 in comparison with retention capability of natural bentonite has decreased 60 and 70%, respectively. The noticeable reduction in heavy metal retention by acidic bentonite provides a major challenge in acceptance of bentonite as an appropriate material for contaminant adsorption. As the pH of bentonite decreases to acidic conditions, the impact of selectivity adsorption of bentonite at the presence of lead and zinc ions decreases which means a better correspondence with double layer theory.

Furthermore, the pattern of lead and zinc retention by bentonite samples with initial pH of 4 and 10.5 in conjunction with the peak intensity variations of montmorillonite in bentonite XRD pattern in those initial pHs show that the largest retention capability of bentonite for zinc and lead retention occurs at 100 and 200 cmol/kg-soil, respectively. Finally, based on the results of this research, from microstructural point of view the lead ions due to the more interaction with clay double layer have more influence upon microstructural properties of montmorillonite. Such an interaction may affect the extent of contaminant transport in soil.

Keywords: Bentonite; Selectivity; Heavy metal contaminant; pH.