

# استفاده از ضایعات فرایند تولید نانورس در پروژه‌های ژئوتکنیک زیست‌محیطی به منظور جذب آلاینده‌های فلز سنگین

وحیدرضا اوحدی<sup>۱</sup>، محمد امیری<sup>۲\*</sup>

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

۲- استادیار گروه مهندسی عمران، دانشگاه هرمزگان

amirii@chmail.ir

تاریخ پذیرش [۹۵/۰۷/۲۶]

تاریخ دریافت [۹۵/۰۳/۲۷]

## چکیده

خاک‌های آلوده به فلزات سنگین یکی از مشکلات متداول ژئوتکنیک زیست‌محیطی در سراسر جهان است. از سوی دیگر ایجاد بستری مناسب برای مراکز دفن زباله همواره یکی از مخاطرات پژوهشگران ژئوتکنیک و ژئوتکنیک زیست‌محیطی در سه دهه گذشته بوده است. ارائه ماده‌ای با ویژگی‌های ژئوتکنیک زیست‌محیطی مناسب با کمترین میزان نفوذپذیری و قابلیت جذب حداکثری آلاینده از اهداف این مقاله است. فرایند تولید نانوذرات رسی از رس‌های بنتونیت با رویکرد بالا به پایین شامل حذف بعضی از مواد به شکل ضایعات است. در پژوهش‌های صورت گرفته از طریق فرایندهای فیزیکی و شیمیایی اجزای نمونه رسی بنتونیت به دو بخش اصلی نانومونت‌موریلونیت (SLB) و ضایعات فرایند (BLB) جداسازی شده است. در این پژوهش با انجام یک سری آزمایش‌های ژئوتکنیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی فرایند اندرکنش نانومونت‌موریلونیت (SLB)، ضایعات فرایند (BLB) و نمونه رسی بنتونیت با آلاینده‌های فلز سنگین مطالعه و تجزیه و تحلیل آزمایشگاهی شده است. شایان ذکر است روند جداسازی اجزا نمونه رسی بنتونیت از طریق آزمایش‌های ریزساختاری پراش اشعه ایکس (XRD)، تعیین سطح ویژه (SSA) و بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) آنالیز شد. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد، ضایعات فرایند (BLB) حدود ۸۰٪ آلاینده فلز سنگین مس را در غلظت ۱۰۰ cmol/kg-soil نگهداری می‌کند. همچنین میزان نفوذپذیری نمونه BLB در حدود ۱۰<sup>-۱۰</sup> \* ۵/۲ و درصد تورم آن ۷۰٪ است.

**واژگان کلیدی:** آلاینده فلز سنگین، نانورس، مرکز دفن زباله، نفوذپذیری، XRD، SEM.

## ۱. مقدمه

پایین<sup>۱</sup> و «پایین به بالا<sup>۲</sup>» قابل ساخت هستند. در رویکرد بالا به پایین برای تولید محصول، یک ماده توده‌ای را شکل‌دهی و اصلاح می‌کنند. در حقیقت در این روش، یک ماده بزرگ را انتخاب کرده و با کاهش ابعاد و شکل‌دهی آن، به یک محصول

کاربرد فناوری نانو از کاربرد عناصر پایه نشأت می‌گیرد. هر کدام از این عناصر پایه، ویژگی‌های خاصی دارند که استفاده از آنها در زمینه‌های مختلف، موجب ایجاد خواص جالبی می‌شود. به طور کلی عناصر پایه با دو رویکرد «بالا به

1 Top to down

2 Bottom-up

با ابعاد نانو دست‌یافته می‌شود. این کار اغلب شامل حذف بعضی از مواد به شکل ضایعات است [1-3].

آلاینده‌های فلز سنگین در چندین نوع از زباله‌ها و محلول‌های عبوری از خاک در مراکز دفن زباله یافت می‌شوند. زیرا در این مکان‌ها تمرکز آلاینده در خاک زیاد است و احتمال آلوده شدن آب‌های زیرزمینی افزایش می‌یابد. بنابراین باید به دنبال فراهم کردن راه‌حل‌های قابل اطمینانی برای جلوگیری از انتقال فلزات خطرناک بود [4-6].

یکی از اصلی‌ترین راهکارهای حل مشکلات زیست‌محیطی ناشی از زباله‌های شهری، احداث محل‌های دفن مهندسی زباله است تا از این طریق بتوان از انتقال آلودگی به لایه‌های زیرین خاک و آلودگی آب‌های زیرزمینی جلوگیری کرد. آسترهای کف مدفن به عنوان اولین مانع در برابر جریان شیرابه عمل می‌کنند و به این دلیل نقش بسیار مهمی در کارایی مدفن دارند. معیارهای متعددی برای ارزیابی آسترها از نقطه نظر کنترل انتقال آلودگی توصیه شده است [7-11].

در بیشتر مراکز دفن زباله، یک لایه خاک رس برای کنترل یون‌های فلز سنگین استفاده می‌شود. به عبارت دیگر کانی‌های رسی در خاک، همراه با هیدروکسیدهای فلزی و مواد آلی، غلظت یون‌های فلز سنگین را در محلول عبوری از خاک کنترل می‌کنند. رابطه میزان و سهم مؤلفه‌های خاک در نگهداری یون‌های آلاینده فلز سنگین می‌تواند به عوامل مختلفی از جمله یون‌های فلز سنگین [7-13]، pH محلول، میزان کربنات موجود در نمونه و دیگر عامل‌های محیطی وابسته باشد [12-16]. کانی‌های کربنات موجود در خاک، به صورت ذرات خاک، در میان ذرات و یا با پوشش دادن سطوح در خاک وجود دارند [17-18]. کانی‌های کربناتی نقش مهمی در روند جذب و نگهداری فلزات سنگین ایفا می‌کنند [19]. در اثر حلالیت فاز کربنات و تمایل یون  $H^+$  به جذب در سطح رس، جذب آلاینده‌های فلزی سنگین کاهش می‌یابد [20]، درحالی‌که در pH قلیائی کلیه اجزای خاک در فرایند نگهداری آلاینده فلزی سنگین شرکت می‌کنند [16, 21].

نگهداشت یون‌های فلزی سنگین در هر فاز به pH محلول خاک، اجزای خاک و نوع فلز سنگین بستگی دارد [18]. مجموعاً در میان همه سازوکارهای مختلف موجود در

نگهداشت آلودگی، کربنات‌ها نقش اصلی را ایفا می‌کنند [22-23]. معمولاً در pH‌های بزرگتر از 5، فاز کربناتی بر روند نگهداشت آلودگی تأثیر ویژه‌ای می‌گذارد. مطالعه دانشمندان نشان می‌دهد که قابلیت بافری (نگهداشت) خاک‌ها تا حد زیادی از سهم کربنات و مقدار CEC خاک تأثیر می‌پذیرد [16-21].

ارائه غلظتی از اسید که برای تغییر pH خاک به اندازه یک واحد مورد نیاز است، معرف ظرفیت بافرینگ خاک است. ظرفیت بافرینگ خاک، به طور مستقیم به عنوان معیاری برای تعیین قابلیت نگهداری آلودگی‌های یون فلز سنگین توسط خاک استفاده قرار می‌شود [16، 24، 26]. ظرفیت بافرینگ خاک به طور مستقیم وابسته به میزان نگهداری فلز سنگین توسط خاک است [26]. هنگامی که pH سیستم خاک به ازای افزودن اسید به سرعت کاهش یابد، می‌توان نتیجه گرفت که خاک، دارای توانایی کمی برای نگهداری آلاینده است [15، 21].

فرایند تولید نانوذرات رسی همواره با تولید ضایعات فراوان همراه است. از سوی دیگر یافتن ماده‌ای با درصد زیاد قابلیت نگهداری آلاینده کمترین میزان نفوذپذیری و همچنین اجرای ساده برای پروژه‌های ژئوتکنیک زیست محیطی امری ضروری است. بر این اساس هدف این پژوهش به ارزیابی امکان استفاده از ضایعات تولیدشده در فرایند تولید نانورس برای استفاده در پروژه‌های ژئوتکنیک زیست محیطی با نگرش ویژه به طراحی مراکز دفن مهندسی زباله و جذب آلاینده‌های فلز سنگین معطوف شده است.

## ۲. مواد و روش‌ها

در این پژوهش، از نمونه رسی بنتونیت استفاده شده است. نمونه رسی بنتونیت، با نام تجاری «بنتونیت فلات ایران»، ارائه شده توسط شرکت «ایران باریت» است. این بنتونیت به صورت پودری سفید رنگ (مایل به شیری) است. در این پژوهش ابتدا فرایند جداسازی بنتونیت انجام شد. به این ترتیب که در سه مرحله نمونه‌هایی از سوسپانسیون خاک به روش تعادل سوسپانسیون خاک<sup>۳</sup> در حالت ۵۰/۲ (۲ گرم بنتونیت / ۵۰ سانتی مترمکعب آب) تهیه شد. سپس نمونه‌ها

است. آزمایش‌های تورم و نفوذپذیری بر اساس استاندارد ASTM D2435 انجام شده است [20].

در جدول (۱) برخی مشخصات ژئوتکنیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی مورد نیاز در این پژوهش آورده شده است، اندازه‌گیری ظرفیت نگهداری آلودگی توسط خاک با انجام آزمایش تیتراسیون و با افزودن غلظت‌های مختلف اسید نیتریک ( $\text{HNO}_3$ ) به نمونه‌ها انجام شده است [29] [31]. محلول‌های اسید در غلظت‌های مختلف با نسبت ۱:۱۰ (خاک: محلول اسید) به خاک اضافه شدند. سوسپانسیون خاک-الکترولیت به مدت حداقل سه ساعت توسط 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. پس از طی این مدت، مقادیر pH با استفاده از دستگاه pH متر مدل (HANNA-Hi 9321) اندازه‌گیری شد.

همچنین به منظور بررسی اندرکنش نمونه‌های نانومونت-موریلونیت (SLB)، ضایعات فرایند (BLB) و نمونه مرجع بتونیت با آلاینده فلز سنگین، از آزمایش تعادل سوسپانسیون خاک استفاده شد. به این منظور یک سری آزمایش‌های نگهداری فلز سنگین، به روش تعادل سوسپانسیون خاک در غلظت‌های مختلف آلاینده فلز سنگین مس به شرح ذیل انجام شد [28]. در ابتدا محلول‌های شامل نیترات مس ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) در غلظت‌های ۰/۰۰۱ تا ۰/۰۵ مولار تهیه شد. یک گرم خاک خشک با دقت ۰/۰۰۱ گرم وزن شده و داخل تیوپ سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتر ریخته شد. سپس ۵۰ میلی‌لیتر از الکترولیت مورد نظر به خاک اضافه شد. این سوسپانسیون الکترولیت-خاک به مدت سه ساعت توسط لرزاننده الکتریکی کاملاً هم زده شد. آنگاه پس از نگهداری نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت با هدف ایجاد شرایط تعادل، این سوسپانسیون دوباره به مدت سه ساعت توسط لرزاننده الکتریکی کاملاً هم زده شده و نمونه‌ها حدود ۱۲۰ ساعت دیگر نگهداری شده تا سیستم کاملاً همگن شده و تبادل کاتیونی لازم، صورت گیرد. پس از این مرحله، فاز مایع نمونه از فاز جامد خاک به وسیله سانتریفیوژ نمودن با سرعت rpm ۳۰۰۰ جدا شد. سپس مقدار غلظت یون فلز مس در فاز مایع جدا شده با استفاده از دستگاه جذب اتمی (AAS) مدل (GBC

به مدت ۴۸ ساعت توسط لرزاننده الکتریکی کاملاً هم زده شده، نمونه‌هایی که توسط لرزاننده الکتریکی کاملاً هم زده شد در سرعت‌های متفاوت (۱۰۰۰ rpm تا ۳۰۰۰ rpm) به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ شد. سپس بخش‌های رسوب کرده و نکرده نمونه بتونیت / آب تحت اثر سانتریفیوژ، جدا شده و به مدت یک الی دو هفته در گرمخانه در دمای  $50 \pm 1$  درجه سلسیوس خشک شده است. نمونه‌های خشک شده در گرمخانه به صورت کامل آسیاب شده و به صورت همگن در آورده شدند. این فرایند پنج بار تکرار شده است تا ذرات ماسه، لای و کربنات خاک به صورت کامل از آن جدا شوند. لایه سطحی که در طی فرایند سانتریفیوژ رسوب نکرده بود، اس-ال-بی (Surface Layer Bentonite = SLB) نامیده شده است (شکل ۱-الف).

بخش رسوب کرده شامل ذرات ماسه، لای، کربنات و مقدار بتونیت، بی-ال-بی (Bottom Layer Bentonite = BLB) نامیده شده است. می‌توان گفت حدود ۹۵٪ ضایعات تولیدشده در فرایند تولید نانورس در این بخش قرار می‌گیرد (شکل ۳-ب).

فرایند تولید نانورس و بخش ضایعات آن به صورت خلاصه در شکل‌های (۱ تا ۳) ارائه شده است. شایان ذکر است که در تمام مراحل فرایند تفکیک نانو رس، پراش پرتو ایکس نیز از نمونه‌ها تهیه شده است (شکل‌های ۱-ب تا ۳-ب). در بخش دیگر این پژوهش با انجام آزمایش‌های رفتاری، خصوصیات ژئوتکنیک زیست‌محیطی دو نمونه حاصل از فرایند جداسازی شده و نمونه بتونیت به عنوان نمونه مرجع مورد مطالعه و مقایسه قرار گرفته است. بخش اعظم آزمایش‌های انجام شده در این تحقیق بر اساس استاندارد ASTM و دستورالعمل انجام آزمایش‌های ژئوتکنیک زیست‌محیطی دانشگاه مک‌گیل کانادا صورت گرفته است [27-28]. برای تعیین درصد کربنات خاک، از روش تیتراسیون استفاده شده است [29]. اندازه‌گیری سطح مخصوص خاک (SSA) نیز با استفاده از محلول EGME انجام شد [30]. برای اندازه‌گیری ظرفیت تبادل کاتیونی خاک (CEC)، از محلول باریم کلراید استفاده شده است [31]. نمونه‌های پراش پرتو ایکس بر روی لام‌های شیشه‌ای به استناد مرجع [4] تهیه شده

اندازه‌گیری شده است. 932 AB Plus آنالیز شده است. قابل توجه است که مقادیر pH سوسپانسیون خاک- الکترولیت نیز برای کلیه نمونه‌ها

جدول ۱. مشخصات فیزیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی نمونه‌های رسی بتونیت، نانومونت‌موریلونیت (SLB) و ضایعات فرایند (BLB)

Physical and geo-environmental properties	Bentonite	BLB	Nano montmorillonite (SLB)	References for method of measurement
pH (1:10 ; soil : water)	9.9	10.4	9.30	ASTM, D4972 [27]
Carbonate content (%)	8±0.5	30±0.5	0±0.5	Hesse, 1972 [29]
Surface area (m <sup>2</sup> /gr)	416±0.5	269±0.5	522±0.5	[30]
CEC (cmol/kg-soil)	Na <sup>+</sup>	48.8	25.7	Handershot & Duquette, 1986 [31]
	Ca <sup>+2</sup>	14.55	16.40	
	Mg <sup>+2</sup>	1.46	1.13	
	K <sup>+</sup>	0.42	0.42	
Total	65.23	43.65	58.09	
G <sub>s</sub>	2.79	2.71	2.85	ASTM, D854, Method A [27]
Organic content (%)	0	0	0	ASTM, D2974 [27]
Permeability (m/sec)	3.7*10 <sup>-11</sup>	5.2*10 <sup>-10</sup>	4.4*10 <sup>-12</sup>	[27]
Swelling (%)	220	70	280	[27]
Color	white	Cloudy	Off White	[27]
Classification	CH	CL	CH	ASTM, D3282 [27]
Mineral composition	Montmorillonite,	Calcite, Quartz	Montmorillonite	ASTM, D2216 [27]
In decreasing abundance	Calcite, Quartz	Montmorillonite	Montmorillonite	

Table 1. Geo-environmental characteristics of bentonite samples, nano montmorillonite (SLB) and tailings of nano-clay production process (BLB)

شکل ۱-ب. پراش اشعه ایکس نانومونت‌موریلونیت (SLB)، حاصل از مرحله اول فرایند جداسازی

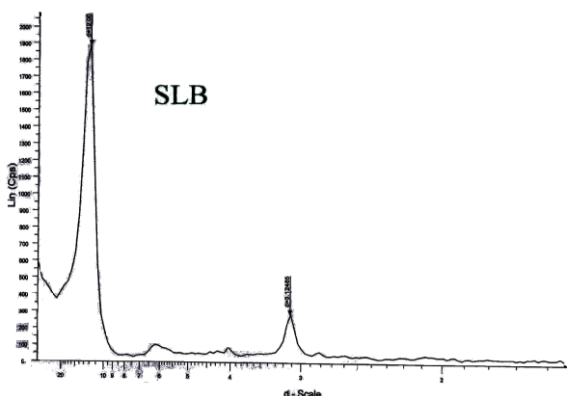


Fig. 1-b. XRD analysis of the nano montmorillonite (SLB), resulting from the first stage of the fractionation process.

شکل ۱-الف. فرایند جداسازی اجزاء نمونه رسی بتونیت مرحله اول

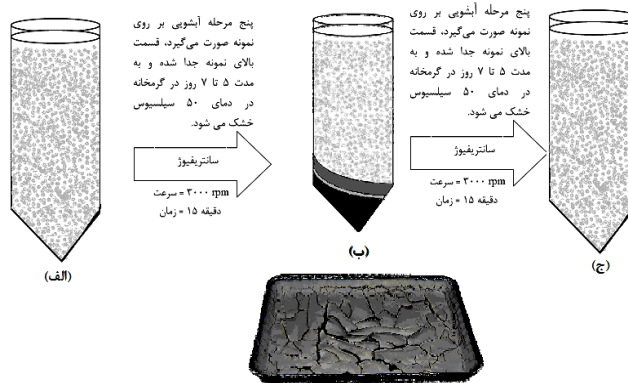


Fig. 1-a. The process of fractionation of bentonite clay sample, the first stage.

شکل ۲-ب. پراش اشعه ایکس نمونه باقی مانده مرحله دوم فرایند جداسازی

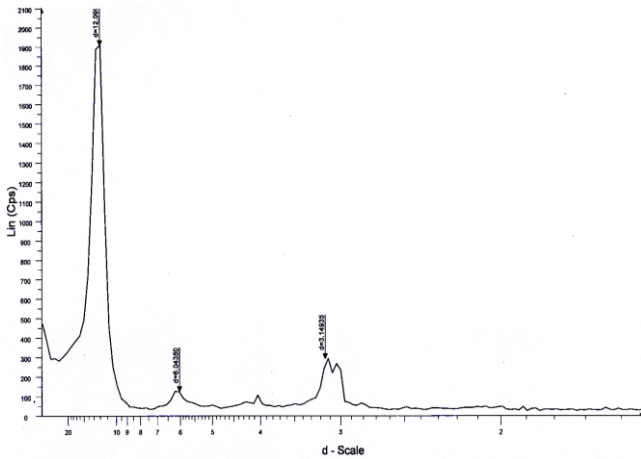


Fig. 2-b. XRD analysis of the residual sample, the second stage of the fractionation process.

شکل ۳-ب. پراش اشعه ایکس نمونه رسی BLB، ضایعات باقی مانده از فرایند جداسازی

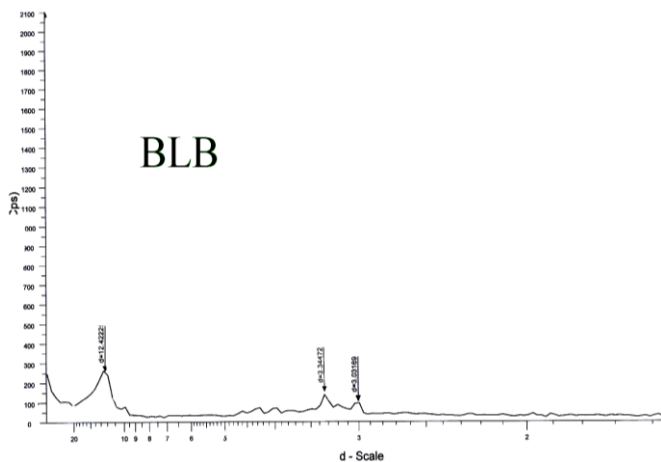


Fig. 3-b. XRD analysis of the BLB clay sample (residual tailings of nano-clay in fractionation process).

مدل Siemens-Diffractometer D8 Advance مورد آزمایش قرار گرفتند [25]. همچنین برای بررسی ساختار و مورفولوژی، نمونه‌ها توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل TESCAN-510-SEM-01 آنالیز شدند.

### ۳- بحث و بررسی

شدت الگوی XRD برای یک کانی مشخص متناسب با ضریب جذب کانی‌های متفاوت حاضر تعیین می‌شود. بنابراین، با اندازه‌گیری شدت الگوها، می‌توان میزان حضور کانی‌های متفاوت موجود در نمونه را بررسی کرد. در این پژوهش با استفاده از روش‌های آنالیز بر اساس مساحت زیر قله و شدت قله‌های XRD برای یک کانی مشخص در یک نمونه ترکیبی از چند کانی، متناسب با ضریب جذب کانی‌های متفاوت موجود

شکل ۲-الف. فرایند جداسازی اجزاء نمونه رسی بتونیت مرحله دوم

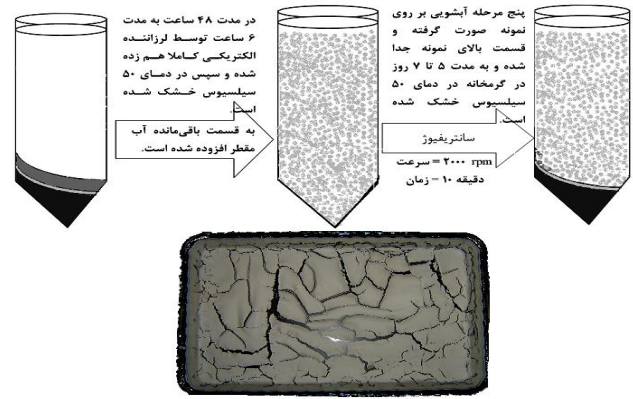


Fig. 2-a. The process of fractionation of bentonite clay sample, the second stage.

شکل ۳-الف. فرایند جداسازی اجزاء نمونه رسی بتونیت مرحله سوم

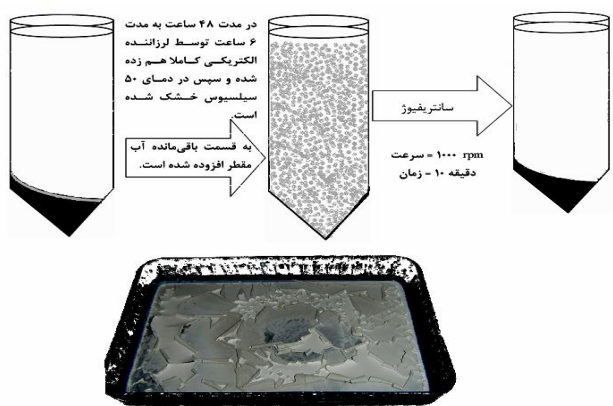


Fig. 3-a. The process of fractionation of bentonite clay sample, the third stage.

برای تهیه نمونه‌های اشعه ایکس (XRD)، یک گرم خاک خشک با دقت ۰/۰۰۱ گرم وزن شده و داخل تیوب سانتیفریوژ ۵۰ میلی لیتر ریخته شد. بعد از اضافه نمودن ۵۰ میلی لیتر از الکترولیت مورد نظر به خاک، سوسپانسیون الکترولیت-خاک به مدت سه ساعت توسط لرزاننده الکتریکی کاملاً هم زده شد. آنگاه پس از نگهداری نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت با هدف ایجاد شرایط تعادل، این سوسپانسیون دوباره به مدت سه ساعت توسط لرزاننده افقی کاملاً هم زده شد و نمونه‌ها حدود ۱۲۰ ساعت دیگر نگهداری شده تا سیستم کاملاً همگن شده و تبادل کاتیونی لازم، صورت گیرد. سپس نمونه‌ها به مدت ۶۰ دقیقه توسط لرزاننده دوباره هم زده شدند و سپس بین ۵ تا ۷ قطره از این سوسپانسیون روی اسلاید شیشه‌ای ریخته شده و پس از خشک شدن آن، با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس

در نمونه، بررسی روند تغییرات کانی‌های موجود در نمونه مرجع بنتونیت در طی فرایند جداسازی انجام شده است. همان طور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود در نمونه رسی بنتونیت قبل از شروع فرایند جداسازی قله قوی  $12,00 \text{ \AA}$  مربوط به کانی مونت‌موریلونیت و قله نظیر  $3,05 \text{ \AA}$  که مربوط به کانی مونت‌موریلونیت و کانی کربنات در این نمونه است، مشاهده می‌شود. دیگر قله قوی این نمونه مربوط به کانی کوارتز می‌باشد که در  $3,34 \text{ \AA}$  مشاهده می‌شود.

با انجام فرایند جداسازی مکانیکی ساختار خاک و بررسی نتایج آزمایش‌های انجام شده جدول (۱)، مشخص شد که در اثر فرایند تولید نانومونت‌موریلونیت، کانی‌های کوارتز و کربنات در نمونه بنتونیت رسوب نموده و ته‌نشین شده است و بخش ضایعات فرایند (BLB) را تشکیل می‌دهند. از سوی دیگر کانی اصلی تشکیل‌دهنده بنتونیت یعنی مونت‌موریلونیت در اثر فرایند جداسازی در سطح بالا می‌ماند و رسوب نمی‌کند. علت اصلی رسوب دو کانی کوارتز و کربنات را می‌توان به دلیل بزرگتر بودن قطر ذرات این دو کانی و شکل آن‌ها دانست، به عبارت دیگر، درحالی‌که چگالی ویژه این دو کانی از نمونه کانی مونت‌موریلونیت کمتر است اما بر اساس قانون استوکس رسوب ذرات بر اساس قطر ذرات تشکیل دهنده است. در این قسمت با تجزیه و تحلیل نتایج آزمایش پراش اشعه ایکس، بررسی چگونگی جداسازی کانی‌های تشکیل‌دهنده نمونه بنتونیت انجام شده است. در شکل (۴)، پراش اشعه ایکس نمونه بنتونیت نشان داده شده است، قله اصلی نمونه  $d_{001}=12,00 \text{ \AA}$ ، دارای شدت  $1550 \text{ Cps}$  مربوط به کانی مونت‌موریلونیت است، اما قله  $3,34 \text{ \AA}$  مانند کانی کوارتز دیگر کانی موجود در نمونه بنتونیت است. این در حالی است که قله مانند  $3,05 \text{ \AA}$  وابسته به کربنات و مونت‌موریلونیت است. با جداسازی اجزاء خاک، دو بخش اصلی نانومونت‌موریلونیت (SLB) و ضایعات فرایند (BLB) حاصل شده است، که در اینجا بررسی منحنی پراش هر دو نمونه انجام می‌شود (شکل ۵-الف).

رسوب نموده است. در پراش اشعه ایکس نانومونت‌موریلونیت (SLB) تنها، قله‌های قوی  $12,00 \text{ \AA}$  و  $3,05 \text{ \AA}$  کانی مونت‌موریلونیت مشاهده می‌شود شکل (۵-الف). از سوی دیگر درحالی‌که موقعیت قله‌ها ثابت است اما شدت قله اصلی حدود  $300 \text{ Cps}$  افزایش می‌یابد که این افزایش موجب افزایش مساحت زیر سطح نمودار نسبت به نمونه بنتونیت شده است. از این رو بر طبق آنالیز بر اساس مساحت زیر قله و شدت قله‌های XRD برای یک کانی مشخص در یک نمونه ترکیبی از چند کانی، متناسب با ضریب جذب کانی‌های متفاوت، در یک مقایسه نسبی می‌توان گفت میزان یا به عبارتی خلوص کانی مونت‌موریلونیت موجود در نمونه نانومونت‌موریلونیت (SLB) نسبت به نمونه بنتونیت افزایش یافته است.

شکل ۴. پراش اشعه ایکس نمونه رسی بنتونیت

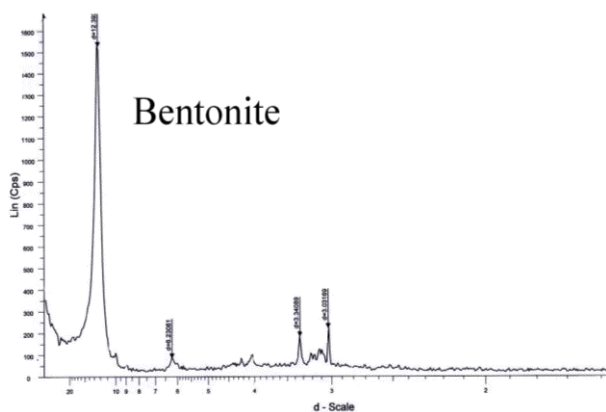


Fig. 4. XRD pattern of bentonite clay soil.

شکل ۵-الف. شدت قله کانی مونت‌موریلونیت و دیگر اجزای بنتونیت در پراش اشعه ایکس نمونه‌های رسی بنتونیت، نانومونت‌موریلونیت (SLB) و

BLB

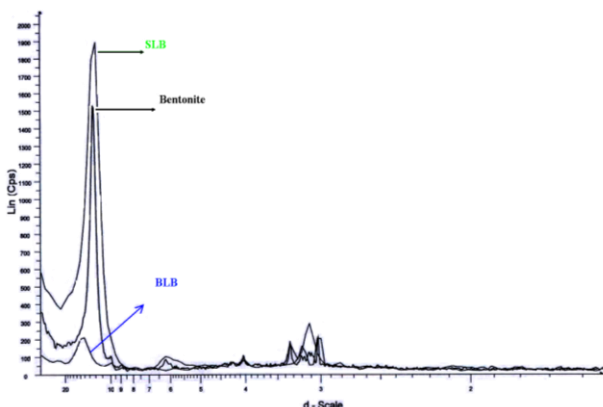


Fig. 5-a. Peak intensity of the montmorillonite mineral and other bentonite constituents in the XRD analysis of bentonite clay sample, nano montmorillonite (SLB), and BLB

شکل (۵-الف) منحنی پراش اشعه ایکس نمونه‌های رسی بنتونیت، نانومونت‌موریلونیت (SLB) و بخش ضایعات فرایند (BLB) را در مقایسه با یکدیگر نشان می‌دهد. در اثر فرایند جداسازی، کانی کوارتز و کربنات موجود در نمونه بنتونیت رسوب نموده و ته‌نشین شده است و بخش ضایعات فرایند (BLB) را تشکیل می‌دهند. از سوی دیگر کانی اصلی تشکیل‌دهنده بنتونیت یعنی مونت‌موریلونیت در اثر فرایند جداسازی در سطح بالا می‌ماند و رسوب نمی‌کند. علت اصلی رسوب دو کانی کوارتز و کربنات را می‌توان به دلیل بزرگتر بودن قطر ذرات این دو کانی و شکل آن‌ها دانست، به عبارت دیگر، درحالی‌که چگالی ویژه این دو کانی از نمونه کانی مونت‌موریلونیت کمتر است اما بر اساس قانون استوکس رسوب ذرات بر اساس قطر ذرات تشکیل دهنده است. در این قسمت با تجزیه و تحلیل نتایج آزمایش پراش اشعه ایکس، بررسی چگونگی جداسازی کانی‌های تشکیل‌دهنده نمونه بنتونیت انجام شده است. در شکل (۴)، پراش اشعه ایکس نمونه بنتونیت نشان داده شده است، قله اصلی نمونه  $d_{001}=12,00 \text{ \AA}$ ، دارای شدت  $1550 \text{ Cps}$  مربوط به کانی مونت‌موریلونیت است، اما قله  $3,34 \text{ \AA}$  مانند کانی کوارتز دیگر کانی موجود در نمونه بنتونیت است. این در حالی است که قله مانند  $3,05 \text{ \AA}$  وابسته به کربنات و مونت‌موریلونیت است. با جداسازی اجزاء خاک، دو بخش اصلی نانومونت‌موریلونیت (SLB) و ضایعات فرایند (BLB) حاصل شده است، که در اینجا بررسی منحنی پراش هر دو نمونه انجام می‌شود (شکل ۵-الف).

شکل (۵-الف) منحنی پراش اشعه ایکس نمونه‌های رسی بنتونیت، نانومونت‌موریلونیت (SLB) و بخش ضایعات فرایند (BLB) را در مقایسه با یکدیگر نشان می‌دهد. در اثر فرایند جداسازی، کانی کوارتز و کربنات موجود در نمونه بنتونیت

در  $3,34 \text{ \AA}$  قله نظیر کانی کوارتز و در  $3,05 \text{ \AA}$  قله نظیر کانی کربنات به وضوح نمایان است. افت شدید  $1400 \text{ Cps}$  قله نظیر کانی مونت‌موریلونیت در نمونه و به تبع آن کاهش مساحت زیر سطح نمودار این قله به وضوح کاهش میزان این کانی را در نمونه نشان می‌دهد. از سوی دیگر با توجه به حضور دو قله نظیر کانی‌های کوارتز و کربنات و بررسی درصد حضور کانی در نمونه بر اساس مساحت زیر سطح نمودار پراش اشعه ایکس و ضریب جذب کانی‌ها می‌توان به افزایش قابل توجه حضور دو کانی کوارتز و کربنات در نمونه BLB پی برد. برای تحلیل دقیق میزان کانی‌های موجود در سه نمونه، منحنی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها توسط نرم افزار X-Powder مورد تحلیل قرار گرفت و نتایج آن به شرح جدول (۲) ارائه شده است. همچنین بر اساس نتایج ارائه‌شده در جدول (۱) و آزمایش تعیین درصد کربنات حضور بیش از ۳۰٪ کربنات در نمونه BLB گواهی بر این مطلب است.

شکل ۵-ب. پراش اشعه ایکس ضایعات فرایند (BLB)

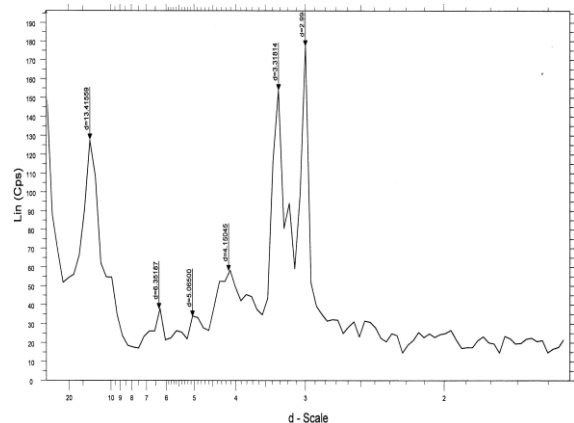


Fig. 5-b. XRD pattern of residual of fractionation process (BLB).

در پراش اشعه ایکس نمونه BLB در شکل‌های (۵-الف) و (۵-ب) به وضوح سه قله با شدت تقریباً یکسان دیده می‌شود. به عبارتی همان طور که در نمای بزرگتر در شکل (۵-ب) مشاهده می‌شود، در  $12,00 \text{ \AA}$  قله نظیر کانی مونت‌موریلونیت،

جدول ۲. تحلیل دقیق میزان کانی‌های موجود در سه نمونه بنتونیت، ضایعات فرایند (BLB) و نانو مونت‌موریلونیت، بر اساس آنالیز منحنی‌های پراش اشعه ایکس توسط نرم افزار X-Powder

Sample	Bentonite	BLB	Nano montmorillonite (SLB)
Mineral composition			
Montmorillonite	63	28	98.4
Quartz	28	34	1
Calcite	8	31	0.2
Feldspar and Mica	1	7	0.4

Table 2. Quantification of the minerals in the three bentonite sample, tailings of nano-clay production process (BLB), and nano montmorillonite, based on the XRD analysis by the use of X-Powder software.

شکل ۸. تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی ضایعات فرایند (BLB) با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر

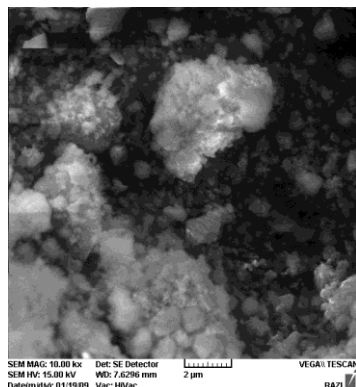


Fig. 8. SEM photograph of the residual of fractionation process (BLB sample) (10000 magnifications).

شکل ۷. تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی نمونه نانو مونت‌موریلونیت (SLB) با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر

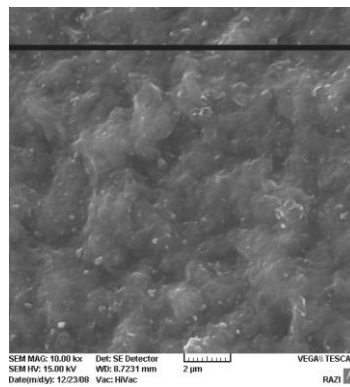


Fig. 7. SEM photograph of the nano montmorillonite (SLB) sample (10000 magnifications).

شکل ۶. تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی نمونه رسی بنتونیت با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر

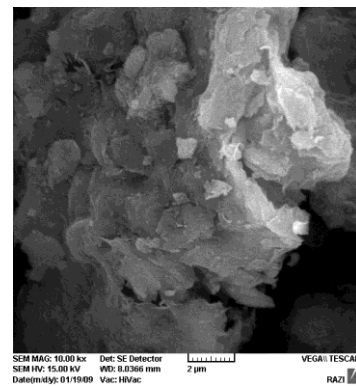


Fig. 6. SEM photograph of the bentonite clay sample (10000 magnifications).

کربنات توانسته بر کاهش عامل ظرفیت تبادل کاتیونی و کاهش ۳۵٪ سطح مخصوص جدول (۱) حاکم شود و قابلیت نگهداری را نسبت به نمونه رسی بنتونیت افزایش دهد.

افزایش ۲۳٪ سطح مخصوص در مقابل کاهش ۸٪ کربنات نتوانسته از کاهش میزان قابلیت نگهداری آلاینده مس در نانومونت‌موریلونیت (SLB) نسبت به نمونه بنتونیت جلوگیری کند. به گونه‌ای که کاهش ۵٪ و ۶۷٪ میزان قابلیت نگهداری آلاینده مس به ترتیب در غلظت‌های ۱۰۰ و ۲۵۰ cmol/kg-soil نسبت به بنتونیت مشاهده می‌شود (شکل ۹).

شکل ۹. میزان نگهداری آلاینده فلز سنگین مس توسط نمونه رسی بنتونیت، نانومونت‌موریلونیت (SLB) و بخش ضایعات فرایند (BLB)

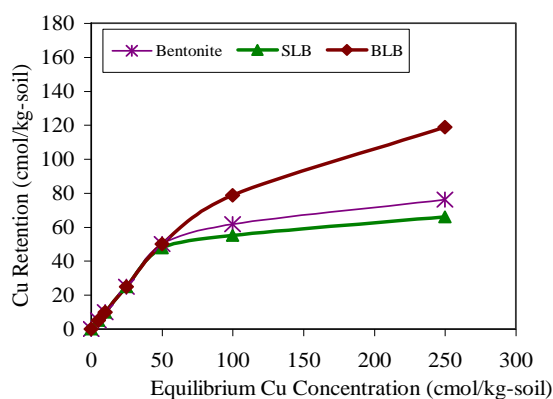


Fig. 9. The  $\text{Cu}^{2+}$  retention of bentonite clay sample, the nano montmorillonite (SLB), and the residual of fractionation process (BLB sample).

از سوی دیگر در نمونه BLB در مقایسه با نمونه بنتونیت در حالت مرجع درحالی‌که سطح مخصوص حدود ۳۵٪ کاهش یافته است و افت ۳۳٪ ظرفیت تبادل کاتیونی نیز مشاهده می‌شود جدول (۱)، لیکن افزایش حدود ۳۲٪ کربنات به تنهایی بر دو عامل فوق چیره شده و میزان قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین را به شدت افزایش داده است. به گونه‌ای که در غلظت ۱۰۰ cmol/kg-soil افزایش ۲۸٪ و در بالاترین غلظت آلاینده فلز سنگین مس بیش از ۴۸٪ قابلیت نگهداری نسبت به بنتونیت افزایش یافته است.

یکی دیگر از عوامل کنترل‌کننده در فرایند اندرکنش خاک-آلودگی، تغییرات ایجادشده در pH محیط خاک است. پژوهش‌های گذشته نشان می‌دهد که حضور آلاینده فلز سنگین سبب کاهش pH خاک می‌شود. خاک‌های با قابلیت بافرینگ

برای بررسی روند تغییرات نمونه‌ها در طی فرایند جداسازی، در هر مرحله تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی (SEM) از نمونه‌ها تهیه شد. همان‌گونه که بر اساس ریخت‌شناسی نمونه رسی بنتونیت در شکل (۶) قابل مشاهده است، نمونه رسی بنتونیت دارای ساختار لایه‌ای است که ذرات سفید رنگ بر روی لایه‌های (ورقه‌های) کانی مونت‌موریلونیت به وضوح قابل مشاهده است. از سوی دیگر در نمونه نانومونت‌موریلونیت (SLB) شکل (۷) با افزایش خلوص، ساختار کانی مونت‌موریلونیت به صورت متراکم دیده می‌شود (عدم حضور دو کانی کوارتز و کربنات). بر اساس شکل (۸) در بخش ضایعات فرایند (BLB) با افزایش دو کانی کربنات و کوارتز و کاهش میزان کانی مونت‌موریلونیت، فولوک‌های سفید رنگ کربنات در نمونه حاکم شده و دیگر ساختار لایه‌ای کانی مونت‌موریلونیت به وضوح قابل مشاهده نیست.

تولید ضایعات فراوان در چرخه فرایند تولید نانورس و حضور قابل‌توجه کربنات و کاهش سطح ویژه در بخش ضایعات موجب شده از این بخش در فرایند نگهداری آلاینده فلز سنگین استفاده شود. بر اساس مطالب ذکرشده توسط مؤلفین و دیگر پژوهشگران [16-17]، سه عامل سطح مخصوص (SSA)، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) و کربنات نقش زیادی در نگهداری آلاینده فلز سنگین در خاک دارند. این اساس اگر نمونه رسی بنتونیت در حالت مرجع در نظر گرفته شود و میزان جذب آلاینده فلز سنگین نسبت به این نمونه بررسی شود، مشاهده می‌شود که ضایعات فرایند تولید نانورس (BLB) دارای بیش‌ترین میزان نگهداری آلاینده فلز سنگین است. به عبارتی نمونه BLB قابلیت نگهداری حدود ۸۰٪ آلاینده فلز سنگین مس را در غلظت ۱۰۰ cmol/kg-soil از خود نشان می‌دهد (شکل ۹). این در حالی است که دیگر بخش جداسازی شده بنتونیت، یعنی نانومونت‌موریلونیت (SLB)، تنها قابلیت نگهداری حدود ۵۷٪ آلاینده فلز سنگین مس را در غلظت ۱۰۰ cmol/kg-soil از خود نشان می‌دهد. منحنی قابلیت نگهداری نمونه رسی بنتونیت نیز با قابلیت نگهداری حدود ۶۳٪ آلاینده‌های فلز سنگین مس در غلظت ۱۰۰ cmol/kg-soil، در میان این دو نمونه قرار گرفته است (شکل ۹). در حقیقت در نمونه BLB حضور بیش از ۳۰٪



این امر عامل اصلی بالا بودن میزان جذب در pH های قلیائی است. وقتی pH کاهش می یابد از مشارکت فازهای مختلف کاسته می شود، به طوری که شرایط انحلال کربنات فراهم شده که این امر باعث کاهش جذب فیزیکی فلزات سنگین می شود. در شکل (۱۱) تغییرات pH نمونه رسی بنتونیت، نانومونت موریلونیت (SLB) و بخش ضایعات فرایند (BLB) در مقابل غلظت های مختلف آلاینده فلز سنگین مس نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می شود، در غلظت های کم آلاینده، pH نمونه بنتونیت از دو نمونه دیگر بیشتر است. در غلظت ۳۵ cmol/kg-soil تا ۴۰، pH نمونه BLB از نمونه بنتونیت بیشتر شده و این امر تا غلظت ۲۵۰ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین مس نیز وجود دارد. در غلظت ۵/۸ soil ۱۰۰ الی ۱۵۰ cmol/kg-soil یا به عبارتی pH حدود ۵/۸ الی ۵/۳ بیش ترین تفاوت میزان pH میان نمونه BLB و دو نمونه دیگر بنتونیت و نانومونت موریلونیت مشاهده می شود. به عبارت دیگر، در حالی که در pH=۵/۸ فرایند رسوب آلاینده فلز سنگین با کربنات موجود در نمونه بنتونیت به پایان می رسد، با افزایش سهم فاز تبادل کاتیونی در نگهداری آلاینده و شروع فرایند آزادسازی یون  $H^+$  به دلیل جذب یون های فلزی، pH محیط دچار افت شده است. در نمونه BLB که حاوی حدود ۳۰٪ کربنات است پایان فرایند رسوب گذاری کربنات در غلظت های حدود ۱۰۰ تا ۱۵۰ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین مس است.

قابل ملاحظه است که در غلظت ۲۵۰ cmol/kg-soil، pH هر سه نمونه به مقدار قابل توجهی به یکدیگر نزدیک شده و به نظر می رسد با افزایش غلظت آلاینده، pH هر سه نمونه به یک مقدار مشخص میل کرده است. اما در نانومونت موریلونیت (SLB) که فاقد کربنات است، در حالی که در غلظت های کم آلاینده دارای کمترین میزان pH است اما با افزایش غلظت آلاینده، pH نانومونت موریلونیت (SLB) نیز به pH دیگر نمونه ها نزدیک شده است. در غلظت ۱۰۰ cmol/kg-soil آلاینده مس، pH نمونه نانومونت موریلونیت (SLB) و pH نمونه بنتونیت با یکدیگر برابر شده و با افزایش غلظت آلاینده حتی pH نمونه نانومونت موریلونیت (SLB) از pH نمونه رسی بنتونیت نیز به مقدار بسیار کمی بیشتر شده است.

(نگهداشت) بیشتر، مقاومت بیشتری در مقابل تغییر pH از خود نشان می دهند [32].

شکل ۱۰. میزان ظرفیت نانومونت موریلونیت (SLB) و بخش ضایعات فرایند (BLB) بافرینگ نمونه رسی بنتونیت

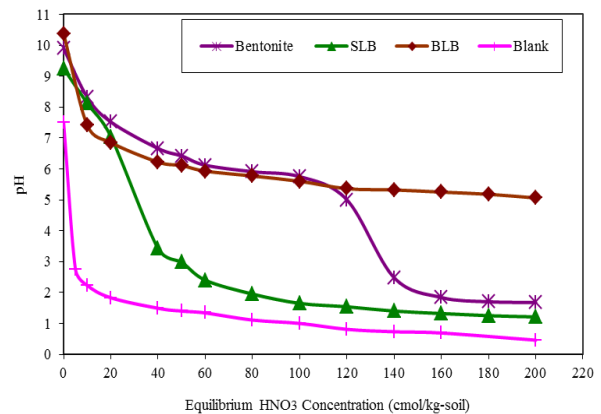


Fig. 10. The buffering capacity of the bentonite, SLB and BLB samples.

بر اساس شکل (۱۰) ظرفیت بافرینگ نانومونت موریلونیت (SLB) به شدت نسبت به دیگر نمونه ها کاهش یافته است. به عبارت دیگر کاهش ۸٪ کربنات و کاهش ۱۲٪ ظرفیت تبادل کاتیونی نسبت به بنتونیت، در مقابل افزایش ۲۳٪ سطح مخصوص تأثیر بیشتری را روی ظرفیت بافرینگ گذاشته است. از سوی دیگر در نمونه BLB در حالی که سطح مخصوص آن حدود ۳۵٪ و ظرفیت تبادل کاتیونی آن حدود ۳۳٪ کاهش یافته است جدول (۱)، اما افزایش ۳۲٪ کربنات در نمونه موجب افزایش قابل توجه ظرفیت بافرینگ نمونه شده است. به نحوی که تا مقادیر ورودی ۳۰۰ cmol/kg-soil اسید ورودی نمونه دچار افت شدید pH نشده و پس از این غلظت افت قابل توجه pH در نمونه مشاهده می شود.

فلزات سنگین در پنج فاز قابل تعویض، کربنات، هیدروکسیدها و مواد آلی و فاز باقی مانده توسط اجزای خاک نگهداری می شوند. قابلیت نگهداری در مورد هر فاز به pH محلول خاک بستگی دارد [16، 24]. در مقادیر pH کم، یون های فلزات سنگین از آزادی بیشتری برخوردار بوده و از طرفی به علت رقابت  $H^+$  در لبه های قابل تعویض اجزای رسی، جذب فلزات سنگین کاهش می یابد [18]. در pH قلیائی، همه فازهای ذکر شده در روند جذب و نگهداری شرکت می کنند و

(۱) بر اساس نتایج آزمایش پراش اشعه ایکس (XRD) ضایعات فرایند (BLB) حاوی حدود ۳۴٪ کانی کوارتز، ۳۱٪ کربنات، ۲۸٪ کانی مونت‌موریلونیت و ۷٪ کانی‌های فلدسپات و میکا است. (۲) بر اساس آزمون تعیین میزان درصد کربنات نمونه BLB حاوی بیش از ۳۰٪ کربنات است. (۳) ویژگی‌های رفتاری ضایعات فرایند (BLB) بسیار قابل توجه بوده، که از جمله آن می‌توان به کاهش قابل توجه ۴۷٪ ظرفیت تبدلی  $\text{Na}^+$ ، افزایش ۱۳٪ ظرفیت تبادل کاتیونی  $\text{Ca}^{+2}$  و در مجموع کاهش ۳۳٪ ظرفیت تبادل کاتیونی کل و کاهش بیش از ۳۵٪ سطح مخصوص ضایعات فرایند (BLB) نسبت به نمونه مرجع بنتونیت اشاره کرد. (۴) قابلیت نگهداری بیش از ۸۰٪ آلاینده فلز سنگین مس در غلظت ۱۰۰ cmol/kg-soil از دیگر خواص مهم بخش ضایعات فرایند (BLB) است. (۵) تورم زیاد نمونه‌های رسی یکی از مشکلات اساسی در مراکز دفن زباله‌های صنعتی است. کاهش شدید سطح مخصوص و ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه BLB و به تبع آن کاهش ۱۵۰٪ میزان تورم‌پذیری، ضریب نفوذپذیری قابل قبول  $5,2 \times 10^{-10}$  m/sec و افزایش کارپذیری، می‌تواند در کنار قابلیت مناسب نگهداری آلاینده، این نمونه را به عنوان ماده‌ای با کارایی فراوان برای مراکز دفن زباله معرفی کند.

## ۵. قدردانی

مؤلفین این مقاله بر خود لازم می‌دانند از حوزه معاونت پژوهشی دانشگاه هرمزگان و بوعلی سینا برای تهیه بخشی از مواد و وسایل این تحقیق تشکر نمایند.

## References

- [1] Lines, M. G., (2008), "Nanomaterials for practical functional uses", Journal of Alloys and Compounds 449, pp. 242–245.
- [2] Bhushan, B., (2004). "Springer Handbook of Nanotechnology", Springer 2004, pp. 1222.
- [3] Wilson. M., Kannangara. K., Smith. G., Simmons, M., (2002). "Nanotechnology Basic Science and Emerging Technologies," First published in Australia by University of New South Wales Press Ltd; pp. 263.
- [4] Ouhadi. V.R., Yong. R.N., (2003). "Experimental and theoretical evaluation of impact of clay microstructure on the quantitative mineral

شکل ۱۱. بررسی تغییرات pH نمونه رسی بنتونیت، نانومونت‌موریلونیت (SLB) و بخش ضایعات فرایند (BLB) در حضور آلاینده فلز سنگین مس

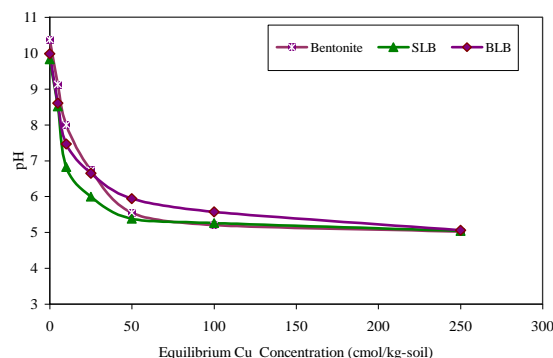


Fig. 11. Comparison of pH variations of bentonite clay sample, nano montmorillonite, and the residual of fractionation process at the presence of  $\text{Cu}^{2+}$  heavy metal.

در بخش پایانی این مقاله مطالعه و بررسی ضریب نفوذپذیری و تورم‌پذیری نمونه‌ها انجام شده است، همانطور که بر اساس نتایج ارائه شده در جدول (۱) مشاهده می‌شود، میزان نفوذپذیری نمونه نانومونت‌موریلونیت (SLB) نسبت به نمونه مرجع بنتونیت کاهش یافته و به حدود  $4/8 \times 10^{-12}$  m/sec رسیده است. اما در نمونه ضایعات فرایند (BLB) با توجه به کاهش کانی رسی مونت‌موریلونیت و افزایش کانی‌های کربنات و کوارتز میزان ضریب نفوذپذیری افزایش یافته است و به حدود  $5/2 \times 10^{-10}$  m/sec رسیده است. هر چند در نمونه ضایعات فرایند (BLB) ضریب نفوذپذیری افزایش یافته است اما همچنان برای استفاده در مراکز دفن زباله (ضریب نفوذپذیری کمتر از  $1/0 \times 10^{-9}$  m/sec [7-9]) مناسب است. بررسی میزان درصد تورم ارائه شده در جدول (۱) نشان می‌دهد که در حالی که در نمونه مرجع بنتونیت درصد تورم نمونه بنتونیت حدود ۲۲۰٪ است، در نمونه نانومونت‌موریلونیت به حدود ۲۸۵٪ افزایش یافته است. در حقیقت افزایش درصد کانی‌های مونت‌موریلونیت علت اصلی این امر است. در نمونه ضایعات فرایند (BLB) کاهش درصد کانی مونت‌موریلونیت کاهش ۱۵۰٪ تورم‌پذیری را نسبت به نمونه بنتونیت همراه داشته است. کاهش درصد تورم‌پذیری نمونه BLB در افزایش کارپذیری آن تأثیرگذار است.

## ۴- نتیجه گیری

نتایج اخذ شده در این مقاله را می‌توان به شرح ذیل

خلاصه نمود:

- [18] Yong, R. N., Galvez-Cloutier, R., Phadungchewit, Y., (1993). "Selective sequential extraction analysis of heavy metal retention in soils." *Can. Geotech. J.*, 30, pp. 834-847.
- [19] Ouhadi, V.R. and Goodarzi, A.R., (2007). "Factors Impacting the Electro-Conductivity Variations of Clayey Soils". *Iranian Journal of Science and Technology*, Vol. 31, No. B2, pp. 109-121.
- [20] 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, pp. 228-234.
- [21] Yong, R. N. and Mohamed, A.M.O and Warketin, B. P., (1992). "Principles of contaminant transport in soils," Elsevier, Holland.
- [22] Ouhadi, V.R., and Amiri, M., (2008), "Geo-Environmental behaviour of nano-clays in interaction with heavy metal contaminants", *Proceedings of the fourth Conference on Nano-Technology*, Razi University, Kermanshah.
- [23] Plassard, F.; Winiarski, T., Petit-Ramel, M., (2000). "Retention and Distribution of Three Heavy Metals in a Carbonated Soil", *Comparison between Batch and Unsaturated Column Studies*, *J. of Contaminant Hydrology*, 42, pp. 99-111.
- [24] Yong, R.N., (1999). "Overview of modeling of clay microstructure and interaction for prediction of waste isolation barrier performance". *Eng. Geol.* 54, pp. 83-91.
- [25] Ouhadi, V.R., and Amiri, M., (2008), "Interaction of Nano-Clays and Cu Contaminant in Geo-Environmental Projects". 6th Conference Engineering Geology, Tarbiat Modares University, Tehran.
- [26] Ouhadi, V.R., Yong, R.N., Sedighi, M., (2006). "Desorption response and degradation of buffering capability of bentonite, subjected to heavy metal contaminants," *Engineering Geology* 85, pp. 102-110.
- [27] American Society for Testing and Materials, (1992). *ASTM, 1992 American Society for Testing and Materials, ASTM, Annual Book of ASTM Standards*, P.A., Philadelphia V.4, 08.
- [28] EPA, (1983). "Process design manual, land application of municipal sludge, Municipal Environmental Research Laboratory," EPA-625/1-83-016, U.S. Government Printing Offices, New York.
- [29] Hesse, P. R., (1971). "A textbook of soil chemical analysis," William Clowes and Sons, 519p.
- [30] Eltantawy and Arnold, I.N. Eltantawy and Arnold, P.W., (1973), "Reappraisal of ethylene glycol mono-ethyl ether (EGME) method for surface area estimation of clays", *Soil Sci.* 24, pp. 232-238.
- [31] Handershot, W. H., and Duquette, M., (1986). "A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations," *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50, pp. 605-608.
- [32] Yong, R.N., Warketin, B.P., Phadungchewit, Y., Galvez, R., (1990). "Buffer capacity and lead retention in some clay minerals". *Water, Air and Soil Pollution* 53, pp. 53-61.
- evaluation by XRD analysis," *Elsevier Appl. Clay Sci. J.* 23, pp. 141-148.
- [5] Sevim, İ. and Seniha, F. G., (2005), "Investigation of rheological and colloidal properties of bentonitic clay dispersion in the presence of a cationic surfactant", *Progress in Organic Coatings.* 54 (1), pp. 28-33.
- [6] Krishna B. G. and Gupta, S. S., (2008). "Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review," *Advances in Colloid and Interface Science* 140, pp. 114-131.
- [7] Ouhadi, V.R. and Haghayegh, A., and Bayesteh, H., (2008), *Effect of Heavy Metal Contaminants on the Performance of Sand -Bentonite (SEB) in Engineering Waste Disposal Sites*, *Modares Technical and Engineering Scientific Research Journal*, No. 33, pp. 71-82.
- [8] Katsumi, T., Benson, C. H., Foose, G. J., Kamon, M., (2001). "Performance-Based Design of Landfill Liners", *Engineering Geology*, 60, pp. 139-148.
- [9] Seiphoori, A., Laloui, L., Ferrari, A., Hassan, M., Khushefati, W.H., (2016). "Water retention and swelling behaviour of granular bentonites for application in Geosynthetic Clay Liner (GCL) systems", *Soils and Foundations*, In Press.
- [10] Shackelford, C. D., Benson, C. H., Katsumi, T., Edil, T. B., Lin, L., (2000). "Evaluating the Hydraulic Conductivity of GCLs Permeated with Non-Standard Liquids", *Geotextiles and Geomembranes*, 18, pp. 133-161.
- [11] Rowe, R. K., "Liner Systems", (2001). *Geotechnical and Geo environmental Engineering Handbook*, Kluwer Academic Publishing, Norwell, US, pp. 739- 788.
- [12] Badv, K., and Ashrafy, A., (2015). "Laboratory study of geotechnical and geoenvironmental properties of sand-bentonite mixtures in liner of waste disposal sites", *Journal of Civil and environmental Engineering*, *Tabriz University*, Vol. 45, No. 2, pp.13-23.
- [13] Lumsdon, D.G., Evans, L.J., Bolton, K.A., (1995). "The influence of pH and chloride on the retention of cadmium, lead, mercury and zinc by soils". *Journal of Soil Contamination* 4, pp. 137-150.
- [14] Ouhadi, V.R., Yong, R.N., Amiri, M., and Ouhadi, M.H., 2014. "Pozzolanic Consolidation of Soft Clays", *Applied Clay Science*, Volume 95, pp. 111-118.
- [15] Metwally, A. I., Mashhady, A. S., Falatah, A. M., Reda, M., (1993). "Effect of pH on zinc adsorption and solubility in suspensions of different clays and soils". *Zeitschrift fur Pflanzenerna hrung und Bodenkunde*, 156, pp. 131-135.
- [16] Churchman, G. J., Gates, W. P., Theng, B. K. Yuan, G., (2007). "Clays and Clay Minerals for Pollution Control", *Handbook of Clay Science*, pp. 625-676.
- [17] Ouhadi, V.R., and Amiri, M., (2011). "Geo-environmental Behaviour of Nanoclays in Interaction with Heavy Metals Contaminant", *Amirkabir J, Civil*, 42, 3, pp. 29-36.

# Using Tailings of NanoClay Production Process in Environmental Geotechnique Projects to Retain Heavy Metal Contaminants

V.R. Ouhadi<sup>1</sup>, M. Amiri<sup>2\*</sup>

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

2. Assistant Professor, Faculty of Engineering, Hormozgan University, Bandar Abbas, Iran.

amiri@chmail.ir

## Abstract:

Soils contaminated with heavy metals are among the common environmental geotectonic problems all around the globe. Clay is considered as one of the best protective layers for environment to absorb contaminants. Considerable SSA, very low permeability and the noticeable cation exchange capacity of clays have been favorable factors to use these materials in geo-environmental projects vastly. Clay minerals can react with the materials existing in the leachate because of the layered structure and negative charge. In addition, their large specific surface area contributes to adsorption of heavy metal contaminants which pass through the soil. Each part of the mineral materials constituting the clay, carbonate, organic materials, oxides, amorphous materials or remained phases can play a role in the process of heavy metal retention. Carbonates play a special role in the process of clay-heavy metal interaction. The effect of the soil structure in heavy metal retention has been studied by many researches. From geo-environmental point of view montmorillonite is one of the clay minerals which is widely being used in many environmental geotechnique projects. Among the clay minerals, montmorillonite has the highest buffering capacity. In the absence of clayey soils, compacted sand enhanced bentonite is attracting greater attention as suitable material for contaminant barrier systems. The efficiency of these insulated barriers depends largely on their hydraulic and mechanical behavior. In landfills, the main function of the liner is to minimize the movement of water out of the waste disposal facility. Generally, an engineering landfill should satisfy three performance criteria if it is to perform satisfactorily as a barrier material. It should have low hydraulic conductivity (typically less than  $1 \times 10^{-9}$  m/s), should have sufficient strength in order to be stable during construction and operation, and it should not be susceptible to excessive shrinkage cracking due to water content changes that usually occur during the lifetime of the landfill. On the other hand, provision of the proper platform for landfills has been a concern of geotechnique and environmental geotechnique researchers in the past three decades. Based on the above points, one of the objectives of this research is to introduce a material with suitable environmental geotechnique properties, minimum permeability, and maximum contaminant absorption potential. The process of producing nanoclay particles from bentonite clay with a top-down approach involves omission of some materials in the form of tailings. In this study, the bentonite clay sample was divided into the following two main parts through physical and chemical processes: nano-montmorillonite (SLB) and tailing fraction (BLB). In this research, through a series of geotechnical and geo-environmental experiments the interaction of nano-montmorillonite (SLB sample), tailing fraction (BLB sample), and bentonite clay samples with heavy metal contaminants was studied and analyzed experimentally. It shall be mentioned that the process of separating bentonite clay sample components was analyzed through microstructural X-ray diffraction (XRD) and specific surface area (SSA) experiments as well as scanning electron microscope (SEM) imaging. The tests conducted in the study were mostly on the basis of ASTM standard and the geo-environmental tests manual issued by Geotechnical Research Centre of McGill University. The soil carbonate percentage was defined by titration method. The specific surface area (SSA) was determined using the ethylene glycol-monoethyl ether (EGME) method. Results of the present research suggest that the tailing sample (BLB) of bentonite after the fractionation of nano-montmorillonite from bentonite sample retains approximately 80% of copper ions as a heavy metal contaminant at a concentration of 100 cmol/kg-soil. In addition, permeability of the BLB sample and its swelling are approximately  $5.2 \times 10^{-10}$  m/sec and 70%, respectively.

**Keywords:** Heavy Metal, NanoClay, Landfill, Permeability, XRD, SEM.