بررسی ریزساختاری نگه‌داشت آلاینده فلز سنگین سرب درفرایند تثبیت و جامد سازی با بنتونیت و سیمان

وحیدرضا اوحدی*، محمد امیری؛ دانشگاه بوعلی سینا، گروه عمران
محمدحسین اوحدی ؛ دانشگاه تهران، دانشکده مهندسی عمران

تاریخ: دریافت ۹۱/۹/۲۵ **پذیرش** ۹۲/۱۲/۱۹

چکیده

هدف این پژوهش بررسی نحوهٔ فرایند اندرکنش سیمان- پولک‌های رسی-آلایندهٔ فلز سنگین طی زمان از منظر ریزساختار است. برای رسیدن به‌هدف ذکر شده، درصدهای مختلف سیمان پرتلند به‌بنتونیت حاوی آلاینده فلز سنگین سرب افزوده شده و مکانیزم نگه‌داری آلاینده با بررسی تغییرات pH و ارزیابی بررسی ریزساختاری (XRD) تجزیه و تحلیل شده است. نتایج نشان می‌دهد که افزایش۱۰٪ سیمان علاوه بر فرایند تثبیت موجب شده در غلظت ۲۵۰ cmol/kg-soil آلایندهٔ فلز سنگین سرب، میزان نگه‌داری آلاینده بیش از ۱۳۰٪ افزایش یابد. ارزیابی پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد در نمونه‌های اصلاح شده با کم‌تر از ۱۰٪ سیمان احتمالاً علت اصلی کاهش شدت قله نظیر کانی رسی، حضور آلایندهٔ فلز سنگین سرب است. این در حالی است که در درصدهای بیش‌تر سیمان، به‌نظر می‌رسد فرایند حل‌شدگی کانی‌های رسی علت اصلی کاهش شدت قله‌های کانی مونت‌موریلونیت در پراش پرتو ایکس بوده است.

واژه‌های کلیدی: تثبیت و جامدسازی، آلاینده فلزسنگین سرب، مونت‌موریلونیت، XRD.

* **نویسندهٔ مسئول** vahidouhadi@yahoo.ca

[Downloaded from jeg.khu.ac.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.22286837.1394.9.1.2.5]
[DOI: 10.18869/acadpub.jeg.9.1.2575]

مقدمه

خاک‌های آلوده به فلز سنگین از مشکلات متداول ژئوتکنیک زیست‌محیطی در سراسر جهان هستند. آلودگی خاک اغلب ناشی از چند نوع فلز است. آلاینده‌های فلزات سنگین معمول در خاک‌ها شامل سرب، مس، جیوه، کروم و کادمیم هستند [۱]، [۲]، [۳]، [٤]. بین فلزات سنگین، سرب و مس به‌عنوان خطرناک‌ترین و شایع‌ترین آلاینده‌های محیط‌زیست شناخته شده‌اند [۳]. خاک‌های رسی به‌عنوان یکی از بهترین لایه‌های محافظ و جذب‌کنندهٔ آلاینده‌های زیست‌محیطی تلقی می‌شوند. وجود سطح مخصوص چشم‌گیر، نفوذپذیری بسیار کم و ظرفیت تبادل کاتیونی رس‌ها سبب شده است که این مصالح در پروژه‌های ژئوتکنیک زیست‌محیطی به‌طور وسیع استفاده شوند [۲]، [۵]، [٦]. از دیدگاه ژئوتکنیک زیست‌محیطی، کانی رسی مونت‌موریلونیت از کانی‌های رسی استفاده شده در پروژه‌های ژئوتکنیک زیست‌محیطی است [۵]، [٦].

از سوی دیگر تثبیت و جامدسازی آلاینده‌های فلز سنگین به‌عنوان فن‌آوری در ممانعت از انتقال آلاینده‌ها به لایه‌های زیرین خاک و آب‌های زیرزمینی شناخته شده است. فرایند تثبیت و جامدسازی با محصور کردن آلایندهٔ فلز سنگین در مقیاس ماکروسکوپی و میکروسکوپی، جذب آلاینده و جداسازی ترکیبات مشخصی از ماده آلاینده، ترکیبات پایدارتری از مادهٔ زائد می‌سازد [۷]. هم‌چنین کانی‌های رسی به‌واسطه سطح مخصوص و ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد، امکان مناسبی برای تبادل کاتیونی ایجاد کرده و در این راستا در نگه‌داری آلاینده فلز سنگین ظرفیت چشم‌گیری دارند [۸].

کاهش پویایی فلزات از طریق تلفیق فیزیکی با مواد با نفوذپذیری کم به‌عنوان فرایند انجماد شناخته می‌شود [۹]، [۱۰]. شایان ذکر است روش‌های تثبیت و انجماد به‌طور معمول به‌عنوان روش تثبیت و جامدسازی بیان می‌شوند. به فرایندهای تثبیت و جامدسازی، علاوه بر دلایل زیست‌محیطی به‌دلیل در دسترس بودن سیمان و مواد سیمانی (آهک، خاکستر بادی، سرباره کوره، و غیره) و مؤثر بودن از نقطه نظر زیست‌محیطی و مالی در دو دههٔ گذشته به‌طور فزاینده‌ای توجه شده است [۹]، [۱۰].

[Downloaded from jeg.khu.ac.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.22286837.1394.9.1.2.5]
[DOI: 10.18869/acadpub.jeg.9.1.2575]

معیارهای متفاوتی برای ارزیابی قابلیت نوع خاک در جذب و نگه‌داری آلودگی وجود داد. یکی از این معیارهای اساسی و کاربردی اندازه‌گیری ظرفیت بافرینگ خاک است. ارائه غلظتی از اسید که برای تغییر pH خاک به‌اندازهٔ واحد مورد نیاز است، معرف ظرفیت بافرینگ خاک است. ظرفیت بافرینگ خاک، به‌طور مستقیم به‌عنوان معیاری برای تعیین قابلیت نگه‌داری آلودگی‌های یون فلز سنگین به‌وسیلهٔ خاک استفاده می‌شود [۳]، [٦].

پژوهش‌گران هدف اصلی فرایند تثبیت و جامدسازی (S/S) را کسب و حفظ ویژگی‌های فیزیکی مطلوب و تثبیت شیمیایی یا اتصال دائمی آلاینده‌ها و کاهش میزان نفوذپذیری آلاینده‌ها عنوان کرده‌اند [۱۱]. محققان برای دست‌یابی به ماده‌ای با استحکام بیش‌تر، نفوذپذیری کم و دوام نسبتاً زیاد، سیمان را به‌عنوان اتصال‌دهندهٔ مناسب در تکنیک مدیریت مواد زائد مطرح کرده‌اند [۱۲]. اگرچه فرایند تثبیت و جامدسازی مبتنی بر سیمان به‌طور گسترده در حدود ۵۰ سال گذشته در جهان به‌کار رفته‌است اما در بیش‌تر پژوهش‌های صورت گرفته صرفاً به‌ویژگی‌های فیزیکی فرایند تثبیت و جامدسازی توجه شده‌است [۱۱]، [۱۲]، [۱۳].

با وجود تحقیقات وسیعی که در زمینهٔ پایدارسازی نگه‌داری آلاینده‌ها به‌کمک سیمان صورت گرفته است توجه محدودی به بررسی ریزساختاری نحوهٔ فرایند اندرکنش سیمان–رس–آلایندهٔ فلز سنگین طی زمان شده است. بر این اساس هدف این پژوهش بررسی نحوهٔ فرایند اندرکنش سیمان– پولک‌های رسی–آلاینده فلز سنگین طی زمان از منظر ریزساختار است. در این تحقیق پدیدهٔ جذب، مکانیزم جذب و مکانیزم عدم تحرک فلزات سنگین در ماتریس سیمان هیدراته با تمرکز بر جذب، رسوب شیمیایی و اختلاط محصولات هیدراسیون در حضور پولک‌های رسی به‌هنگام تثبیت و جامدسازی از نظر ریزساختاری بررسی شده است.

مواد و روش‌ها

در این پژوهش، در بخش آزمایش‌های رفتاری از نمونه‌های رسی بنتونیت و سیمان پرتلند تیپ دو استفاده شده است. هدف از این انتخاب تعیین خصوصیات ژئوتکنیک زیست‌محیطی و قابلیت جذب و نگه‌داری آلاینده‌ها در نمونه رسی با سطح مخصوص و ظرفیت تبادل کاتیونی

[Downloaded from jeg.khu.ac.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.22286837.1394.9.1.2.5]
[DOI: 10.18869/acadpub.jeg.9.1.2575]

زیاد و دلیل انتخاب سیمان پرتلند تیپ دو تولید انبوه آن بوده است. نمونه بنتونیت استفاده شده در این تحقیق با نام صنعتی "بنتونیت فلات ایران" از شرکت "ایران باریت" تهیه شده است. نمونهٔ سیمان استفاده شده در این تحقیق از شرکت ایرانی سیمان هگمتان، تهیه شده است. آنالیز شیمیایی سیمان تیپ دو مورد نظر در جدول ۱ آورده شده است.

بخش اعظم آزمایش‌های انجام شده در این تحقیق بر اساس استاندارد ASTM و دستورالعمل انجام آزمایش‌های ژئوتکنیک زیست‌محیطی دانشگاه مک‌گیل کانادا انجام شده است [١٤]، [١٥]. چگالی و pH نمونه رسی استفاده شده به‌ترتیب بر اساس استاندارد ASTM تعیین شده است [١٤]. برای تعیین درصد کربنات خاک، از روش تیتراسیون استفاده شده است [١٦]. اندازه‌گیری سطح مخصوص خاک (SSA) نیز با استفاده از محلول EGME انجام شد [١٧]. برای تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی خاک[1] (CEC)، از محلول باریم کلراید استفاده شد [١٨]. به این منظور ظرفیت تبادل کاتیونی خاک (CEC)، با افزودن محلول کلریدباریم ۰/۱ مولار تعیین شده‌است. سوسپانسیون ۱ به ۱۰ (٤ گرم خاک خشک به ٤۰ میلی‌لیتر محلول کلریدباریم)، با لرزاننده الکتریکی کاملاً هم‌زده شده است. پس از ۷۲ ساعت نگه‌داری، با سانتریفیوژ با سرعت rpm ۳۰۰۰، فاز مایع و جامد از هم جدا شده‌است. مقادیر کاتیون‌های سدیم، کلسیم، پتاسیم و منیزیم موجود در فاز مایع، با دستگاه جذب اتمی[2] (AAS) مدل (GBC۹۳۲AB Plus)، در آزمایشگاه تحقیقاتی ژئوتکنیک و مکانیک خاک دانشگاه بوعلی‌سینا، اندازه‌گیری شده‌است. مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی از روش ارائه شده در مرجع [١٨] از جمع مقادیر کاتیون‌های اندازه‌گیری شده در فاز مایع با نرم‌افزار (GBC-Avental Ver.۱/۳۳) به‌دست آمده است [١٨].

هم‌چنین به‌منظور بررسی اندرکنش نمونه‌های رسی و سیمان با آلایندهٔ فلز سنگین، از آزمایش تعادل مخلوط اشباع استفاده شد [١٥] [٦]. به‌این منظور با انجام آزمایش تعادل سوسپانسیون اشباع خاک در غلظت‌های مختلف آلایندهٔ فلز سنگین، قابلیت نگه‌داری فلز سنگین در نمونه‌ها، از نظر آزمایشگاهی بررسی شد [۳]. به‌منظور انجام این آزمایش‌ها، در ابتدا محلول‌های شامل نیترات سرب $Pb(NO_3)_2$ در غلظت‌های ۰/۰۰۱ تا ۰/۰۵ مولار تهیه شد. یک گرم مخلوط خشک نمونه رسی و سیمان با دقت ۰/۰۰۱ گرم وزن شده و داخل تیوپ سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتر

۱. Cation Exchange Capacity ۲. Atomic Absorption Spectrometer

[Downloaded from jeg.khu.ac.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.22286837.1394.9.1.2.5]
[DOI: 10.18869/acadpub.jeg.9.1.2575]

ریخته شد. سپس ۵۰ میلی‌لیتر از الکترولیت مورد نظر (الکترولیت‌های حاوی نیترات سرب در غلظت‌های ۰، ۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، و ۲۵۰ cmol/kg-soil) به خاک اضافه شد. این سوسپانسیون الکترولیت- خاک سه ساعت با لرزاننده افقی کاملاً هم زده شد. آن‌گاه پس از نگه‌داری نمونه‌ها به‌مدت ۲٤ ساعت با هدف ایجاد شرایط تعادل، این سوسپانسیون مجدداً سه ساعت هم زده شد. پس از ۳ روز نسبت‌های وزنی ۲٪، ٤٪ ، ٦٪، ۸٪، ۱۰٪، ۲۵٪ و ۵۰٪ سیمان به سوسپانسیون خاک رسی-آلاینده افزوده می‌شود. نمونه‌ها حدود ۱۳ روز دیگر نگه‌داری شده تا با انجام کامل تبادل کاتیونی، فرایند هیدراسیون و فرایند سیمانتاسیون شرایط تعادل در سیستم‌های خاک-سیمان-الکترولیت و 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 در فاز مایع جدا شده با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل (GBC۹۳۲AB Plus) آنالیز شده‌است. شایان ذکر است، تغییرات pH و هدایت الکتریکی[1] (EC) همهٔ نمونه‌ها، طی زمان با استفاده از دستگاه pH متر مدل (HANNA-Hi ۹۳۲۱) و دستگاه هدایت سنج الکتریکی (Martini Instrument Mi۱۷۰) اندازه‌گیری شده‌است. در جدول ۲ برخی از خصوصیات ژئوتکنیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی نمونه رسی بنتونیت ارائه شده‌است.

برای تهیهٔ نمونه‌های اشعه ایکس[2] (XRD)، یک گرم ترکیب خاک خشک-سیمان با دقت ۰/۰۰۱ گرم وزن شده و داخل تیوپ سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتر ریخته شد. سپس بعد از اضافه نمودن۵۰ میلی‌لیتر از الکترولیت مورد نظر به ترکیب خاک خشک-سیمان، این سوسپانسیون الکترولیت- خاک-سیمان به‌مدت سه ساعت با لرزاننده الکتریکی کاملاً هم زده شد. آن‌گاه پس از نگه‌داری نمونه‌ها به‌مدت ۲٤ ساعت با هدف ایجاد شرایط تعادل، این سوسپانسیون مجدداً سه ساعت با لرزاننده افقی کاملاً هم زده شد و نمونه‌ها حدود ۱۳ روز دیگر نگه‌داری شده تا سیستم کاملاً همگن شود. سپس نمونه‌ها به‌مدت ٦۰ دقیقه دیگر بر دستگاه لرزاننده افقی قرار گرفتند. در آخرین مرحله بین ۵ تا ۷ قطره از این سوسپانسیون بر روی اسلاید شیشه‌ای ریخته شده و پس از خشک شدن، طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با دستگاه اشعه ایکس مدل (Siemens-Diffractometer D۸ Advance) تهیه شد [۱۹]، [۲۰].

۱. Electrical Conductivity ۲. X-ray Diffraction

[Downloaded from jeg.khu.ac.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.22286837.1394.9.1.2.5]
[DOI: 10.18869/acadpub.jeg.9.1.2575]

جدول ۱. مشخصات شیمیایی سیمان

نوع سیمان مصرفی / ترکیبات	اکسید سیلیس	اکسید آلومینیم	اکسید آهن	اکسید کلسیم	اکسید منیزیم	اکسید پتاسیم	اکسید سدیم	مجموع قلیایی‌ها	اکسید گوگرد	افت ناشی از احتراق	مانده نامحلول	تری کلسیم	دی کلسیم سیلیکات	تری کلسیم آلومینات	تترا کلسیم آلومینا	آهک آزاد
سیمان تیپ دو	۲۱,۵٤	٤,۹۵	۳,۸۲	٦۳,۲٤	۱,۵۵	۰,۷۵	۰,٤۸	۰,۹۷	۲,٤۱	۱,۱۵	۰,٤۳	٤۸,۲	۲۵,٤۵	٦,٦۵	۱۱,٦۲	۰,۸۵

جدول۲. برخی از خصوصیات ژئوتکنیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی نمونه رسی بنتونیت

خواص فیزیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی	*بنتونیت*	*مرجع روش اندازه‌گیری*
pH (آب:خاک؛ ۱:۱۰)	۹,۹	ASTM, D4972 - [۱٤]
درصد کربنات	۸	[۱٦]
مساحت سطح ویژه ($m^{+۲}$ / kg* $۱۰^{-۳}$)	٤۱٦	[۱۷]
ظرفیت تبادل کاتیونی(cmol / kg-soil)	٦۵,۲۳	[۱۸]
چگالی ویژه (G_s)	۲,۷۹	ASTM, D ۸۵٤-[۱٤]
طبقه‌بندی	CH	ASTM, D ۳۲۸۲-[۱٤]
ترکیب کانی‌های تشکیل‌دهنده نمونه	مونت‌موریلونیت،کوارتز، کلسیت	ASTM, D ۳۲۸۲-[۱٤]

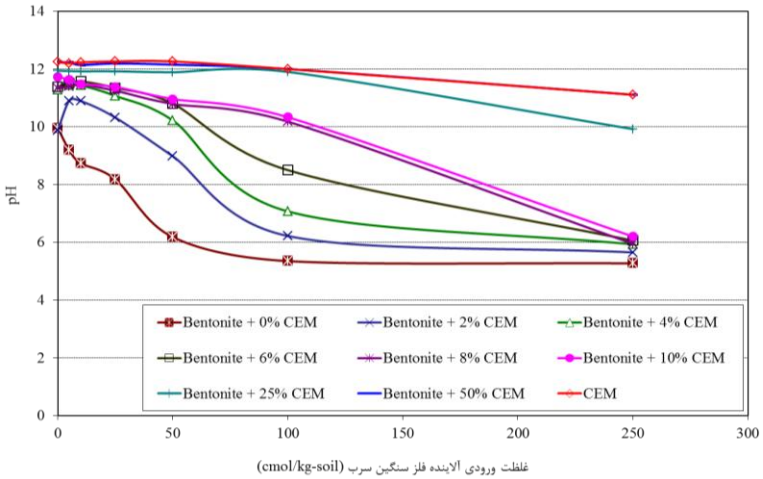
بحث و بررسی نتایج

حضور آلاینده فلز سنگین سرب سبب کاهش pH خاک می‌شود، که میزان تغییر pH نمونه‌ها در مقابل افزایش غلظت آلاینده در شکل ۱ نشان داده شده‌است. بر اساس شکل ۱، در حالی که pH نمونه خالص بنتونیت حدود ۹,۸ است، حضور ۵۰ cmol/kg-soil آلایندهٔ فلز سنگین سرب pH نمونه را به حدود ٦/۱ کاهش می‌دهد. این در حالی است که با افزایش غلظت آلاینده سرب به حدود ۲۵۰ cmol/kg-soil میزان pH محیط واکنش، به کم‌تر از ۵/۲ می‌رسد. از سوی دیگر فعال شدن مکانیزم‌های نگه‌داری آلاینده فلز سنگین به‌مقدار pH محیط وابسته است. به‌عبارتی حضور فلزات سنگین به دو دلیل pH سیستم را کاهش می‌دهد:

۱) هنگامی که آلودگی فلزی در آب حل می‌شود، یون هیدراته تولید و ناشی از پدیده هیدرولیز فلزات، محلول اسیدی شده و pH سیستم آب–خاک کاهش می‌یابد؛ ۲) آزادسازی یون H^+ به‌دلیل جذب یون‌های فلزی [۲۱]، [۲۲]. اما از سوی دیگر در نمونه‌های اصلاح شده

[Downloaded from jeg.khu.ac.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.22286837.1394.9.1.2.5]
[DOI: 10.18869/acadpub.jeg.9.1.2575]

با سیمان، روند کاهش pH سوسپانسیون در غلظت‌های کم‌تر از cmol/kg-soil ۱۰۰ بسیار ملایم است. چنان‌که بر اساس شکل ۱ مشاهده می‌شود، حضور ۲٪ سیمان موجب شده‌است، pH سوسپانسیون در غلظت سوسپانسیون کم‌تر از cmol/kg-soil ۵۰ بین ۲/۵ تا ۳ واحد افزایش یابد. این در حالی است که افزودن ٦٪ سیمان به نمونه رسی بنتونیت سبب شده است تا pH سوسپانسیون از ٦/۱ به ۱۰/۲ افزایش یابد. از سوی دیگر در غلظت cmol/kg-soil ۱۰۰ آلاینده فلز سنگین سرب، pH سوسپانسیون نمونه حاوی ٦٪ سیمان بیش از ۸/۳ است. بر اساس منحنی‌های ارائه شده در شکل ۱ افزایش میزان سیمان در همهٔ نمونه‌ها موجب افزایش pH محیط واکنش شده‌است. بر اساس منحنی‌های ارائه شده در نمونه بنتونیت و نمونه‌های بنتونیت اصلاح شده با درصدهای کم‌تر از ۱۰ سیمان، میزان pH محیط واکنش در غلظت cmol/kg-soil ۲۵۰ در همهٔ نمونه‌ها تقریباً بین ۵/۱ تا ٦ است. این در حالی است که در نمونهٔ اصلاح شده با حضور ۲۵٪ سیمان در غلظت cmol/kg-soil ۲۵۰ میزان pH نمونه اصلاح شده به حدود ۱۰ تغییر یافته‌است. به‌عبارتی حضور ۲۵٪ سیمان، pH محیط را بیش از ۷۸٪ افزایش داده‌است. شایان ذکر است pH نمونه‌های اصلاح شده با بیش از ۵۰٪ سیمان در کلیه غلظت‌های آلاینده فلز سنگین سرب حدود ۱۱/۵ بوده‌است.



شکل ۱. روند تغییرات pH نمونه‌های بنتونیت اصلاح شده با درصدهای مختلف سیمان در ١٤ روز[1]

۱. در همهٔ شکل‌ها واژه (CEM) مخفف واژه سیمان است.

[Downloaded from jeg.khu.ac.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.22286837.1394.9.1.2.5]
[DOI: 10.18869/acadpub.jeg.9.1.2575]

به‌طورکلی می‌توان بیان کرد، حضور سیمان در محیط سوسپانسیون موجب تشکیل ترکیبات هیدراته سیمان می‌شود، که ایجاد آهک به‌عنوان یکی از محصولات هیدراسیون سیمان، سبب افزایش pH سوسپانسون شده‌است. از سوی دیگر هنگام تشکیل محصولات ناشی شده از هیدراسیون سیمان، بخشی از آلاینده فلز سنگین سرب به درون هیدرات‌های کریستالی رسوب و به‌صورت سیلیکات‌های فلزی هیدراته شده شکل گرفته و ثابت و غیرمتحرک می‌شوند.

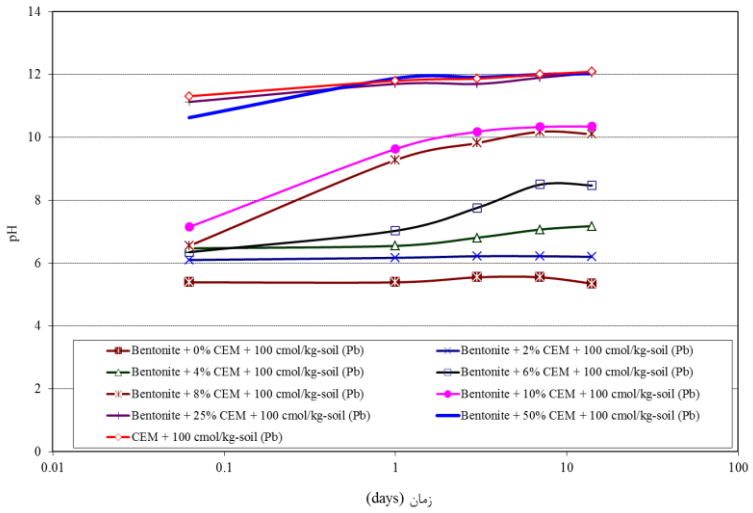
شکل ۲ روند تغییرات pH نمونه‌های اصلاح شده با درصدهای مختلف سیمان حاوی غلظت cmol/kg-soil ۱۰۰ آلاینده فلز سنگین سرب را طی زمان نشان می‌دهد. چنان‌که مشاهده می‌شود، در نمونهٔ رسی بنتونیت حاوی غلظت cmol/kg-soil ۱۰۰ آلاینده فلز سنگین سرب، pH سوسپانسیون طی زمان تقریباً ثابت است. اصلاح نمونه رسی بنتونیت با ۲٪ سیمان موجب افزایش pH اولیه سوسپانسیون از ۵/۵ به۶/۲ شده است. به‌نظر می‌رسد پیشرفت واکنش هیدراسیون سیمان عامل اصلی این افزایش pH است. اما هم‌چنان میزان تغییرات pH طی زمان تقریباً ثابت است. اصلاح نمونه بنتونیت با ٦٪ سیمان، pH اولیه نمونه حاوی غلظت cmol/kg-soil ۱۰۰ آلاینده فلز سنگین سرب را به‌دلیل تشکیل ترکیبات هیدراته سیمان به حدود ٦/۳ افزایش داده است. اما شروع واکنش‌های پوزولانی در این نمونه موجب آزاد شدن ترکیبات یون OH^- و آهک می‌شود، که این امر موجب افزایش pH محیط واکنش می‌شود. واکنش‌های پوزولانی حدود ۷ روز ادامه می‌یابد و طی این زمان pH سوسپانسیون از ٦/۳۵ به حدود ۸/۵ افزایش یافته‌است. این در حالی است که pH سوسپانسیون بین زمان‌های ۷ تا ١٤ روز تغییر چندانی نداشته‌است. از دیگر علل افزایش pH محیط طی زمان، ادامه واکنش‌های هیدراسیون سیمان است. به‌طوری‌که در این فرایند امکان تثبیت بیش‌تر فلزات به‌صورت رسوب هیدروکسید فلز یا حضور فلز در کریستال در حال رشد سیمان از طریق مشارکت در واکنش‌های سیمان و یا جذب شدن بر روی محصولاتی مثل ژل یا کریستال C-S-H فراهم شده است.

بر اساس منحنی‌های ارائه شده در شکل ۲ در نمونه‌های حاوی ۸٪ و ۱۰٪ سیمان نیز تقریباً همین روند مشاهده می‌شود. اما به‌دلیل حضور بیش‌تر سیمان، واکنش‌های پوزولانی، و عدم

[Downloaded from jeg.khu.ac.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.22286837.1394.9.1.2.5]
[DOI: 10.18869/acadpub.jeg.9.1.2575]

اتمام تشکیل سیلیکات‌های هیدراته سیمان در ۱/۵ ساعت اول، pH محیط سیمان طی ۲٤ ساعت به حدود ۹/٤ رسیده و ادامه واکنش‌های پوزولانی طی ١٤ روز، pH محیط را به حدود ۱۰/۲ رسانده‌است. در نمونه‌های بنتونیت اصلاح شده با ۲۵٪، و ۵۰٪ سیمان، pH اولیه سوسپانسیون به‌دلیل تشکیل فراوان ترکیبات هیدراته سیمان در حضور ۱۰۰ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین سرب همواره بیش از ۱۰٫۸ است.

خصوصیات جذب و نگه‌داری نمونه رسی بنتونیت و نمونه‌های اصلاح شده با درصدهای مختلف سیمان در اندرکنش با آلاینده‌های فلز سنگین سرب در شکل ۳ نشان داده شده است. بر اساس نتایج آزمایش‌های صورت گرفته، نمونه رسی بنتونیت به‌دلیل ظرفیت تبادل کاتیونی بزرگ، حدود ۸٪ کربنات و سطح مخصوص قابل توجه، قابلیت نگه‌داری ۷۹ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین سرب را در غلظت ۲۵۰ cmol/kg-soil نشان می‌دهد. افزایش ۲٪ سیمان میزان نگه‌داری آلاینده در غلظت ۱۰۰ cmol/kg-soil را به‌مقدار چشم‌گیری افزایش داده است، در حالی‌که میزان نگه‌داری آلاینده فلز سنگین سرب در غلظت ۲۵۰ cmol/kg-soil به حدود ۱۰۸ cmol/kg-soil رسیده است. بر اساس منحنی قابلیت نگه‌داری آلاینده ارائه شده در شکل ۳ در نمونه رسی بنتونیت اصلاح شده با ٦٪ سیمان در غلظت ۱۰۰ cmol/kg-soil آلاینده فلز

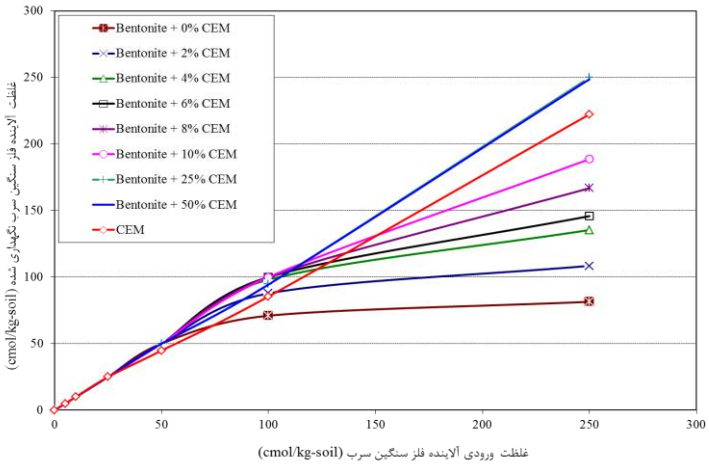


شکل ۲. روند تغییرات pH نمونه‌های بنتونیت اصلاح شده با درصدهای مختلف سیمان در غلظت ۱۰۰ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین سرب طی زمان

[Downloaded from jeg.khu.ac.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.22286837.1394.9.1.2.5]
[DOI: 10.18869/acadpub.jeg.9.1.2575]

سنگین سرب، ۱۰۰٪ آلاینده فلز سنگین سرب به‌وسیلهٔ نمونه نگه‌داری شده است. از سوی دیگر در همین نمونه در غلظت ۲۵۰cmol/kg-soil بیش از ۵۸٪ آلاینده به‌وسیلهٔ نمونه اصلاح شده نگه‌داری شده‌است. شایان ذکر است با افزایش ۸٪ و ۱۰٪ سیمان میزان قابلیت نگه‌داری آلاینده در غلظت ۲۵۰ cmol/kg-soil به‌ترتیب به ۱٦٦ cmol/kg-soil و ۱۸۸ cmol/kg-soil رسیده‌است. به‌طورکلی می‌توان بیان کرد که سه فرایند اصلی در نگه‌داری آلاینده نقش اساس دارند: الف) نمونه رسی بنتونیت که به‌واسطهٔ سطح مخصوص و ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد قابلیت نگه‌داری بخش چشم‌گیری از آلاینده را دارد، ب) تثبیت آلایندهٔ فلز سنگین سرب و جذب شدن یا رسوب کردن بر سطح ژل کریستالی C-S-H، ج) مکانیزم عدم تحرک فلزات سنگین در ماتریس سیمان هیدراته.

بر اساس منحنی قابلیت نگه‌داری ارائه شده در شکل ۳، قابلیت نگه‌داری آلاینده فلز سنگین در نمونه‌های ۵۰٪ سیمان+۵۰٪ بنتونیت و نمونه ۷۵٪ سیمان+۲۵٪ بنتونیت بیش از نمونه سیمان خالص است. به‌عبارتی در نمونه‌های حاوی بنتونیت، فاز تبادل کاتیونی نیز در نگه‌داری آلاینده شرکت می‌کند، که این امر موجب افزایش قابلیت نگه‌داری در این نمونه‌ها نسبت به سیمان خالص شده‌است.



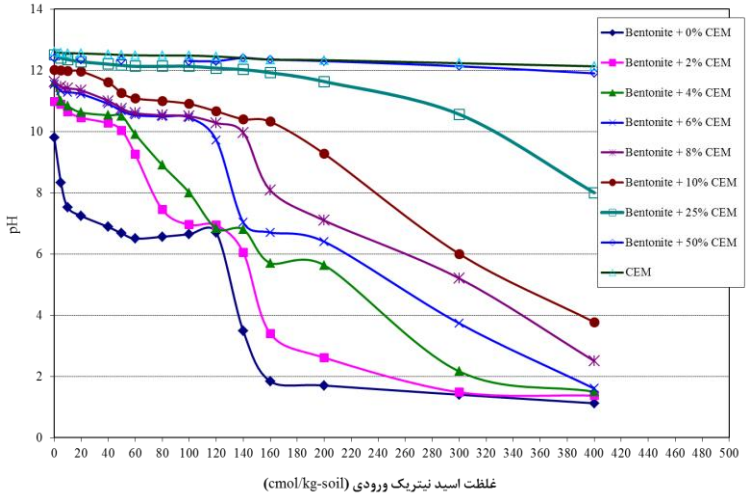
شکل ۳. قابلیت نگه‌داری آلاینده فلز سنگین سرب با نمونه رسی بنتونیت اصلاح شده با درصدهای مختلف سیمان

[Downloaded from jeg.khu.ac.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.22286837.1394.9.1.2.5]
[DOI: 10.18869/acadpub.jeg.9.1.2575]

به‌منظور اطمینان از نتایج اخذ شده از شکل ۳، تغییرات pH ترکیبات مختلف خاک–سیمان بررسی شده، در مقابل تغییر غلظت اسید اضافه شده اندازه‌گیری شد. نتایج تحقیقات محققان قبلی نشان می‌دهد که ارزیابی این تغییرات pH به‌عنوان معیاری اساسی در ارزیابی قابلیت جذب و نگه‌داری آلودگی در خاک شناخته شده است [۳]، [۲۰]، [۲۱]. شکل ٤ نتایج به‌دست آمده از این آزمایش‌ها را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ٤، نمونه سیمان و نمونه ۵۰٪ سیمان+۵۰٪ بنتونیت در مقایسه با دیگر نمونه‌ها از قابلیت بسیار مناسبی در مقاومت در مقابل تغییر pH ناشی از اسید ورودی برخوردار است. بر اساس نتایج ارائه شده در حالی که نمونه رسی بنتونیت تا غلظت ورودی cmol/kg-soil ۱۲۰ اسید ورودی در مقابل افت pH از خود مقاومت نشان می‌دهد، افزایش ٦٪ سیمان ظرفیت بافر نمونه اصلاح شده را به حدود cmol/kg-soil ۲۰۰ اسید ورودی افزایش می‌دهد، به‌عبارتی اصلاح نمونه با ٦٪ سیمان میزان ظرفیت بافرینگ را ٦٦٪ افزایش داده است. شایان ذکر است که بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۳، میزان افزایش قابلیت نگه‌داری آلاینده فلز سنگین در غلظت‌های زیاد آلاینده فلز سنگین نیز در حدود ٦۰٪ است. هم‌چنین بر اساس منحنی‌های ارائه شده در شکل ٤ در نمونه‌های اصلاح شده با بیش از ۱۰٪ سیمان تا میزان cmol/kg-soil ٤۰۰ اسید ورودی تقریباً افت شدید pH مشاهده نشده است. بر این اساس نتیجه‌گیری می‌شود که نتایج آزمایش مذکور انطباق مناسبی با نتایج آزمایش‌های جذب و نگه‌داری آلاینده فلز سنگین سرب دارد.

فرایند اندرکنش خاک–آلودگی با تأثیر نهادن بر نیروهای بین پولک‌ها سبب تغییر در ریزساختار خاک‌های رسی می‌شود. ارزیابی پراش پرتو ایکس به‌عنوان معیاری در تعیین ریزساختار خاک‌ها شناخته شده‌است. به‌طوری‌که طیف پرتو ایکس نمونه‌های رسی دارای ساختار پراکنده، شدت بیش‌تری در مقایسه با شدت قله پراش پرتو ایکس نمونه‌های رسی دارای ساختار درهم دارد. به‌منظور بررسی تأثیر آلاینده فلز سنگین سرب بر ریز ساختار نمونه‌های بررسی شده، پراش پرتو ایکس تعدادی از نمونه‌ها تهیه شد. شکل ۵ نتایج آزمایش پراش پرتو ایکس را برای نمونه رسی بنتونیت قبل از اندرکنش با آلودگی و نمونه رسی

[Downloaded from jeg.khu.ac.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.22286837.1394.9.1.2.5]
[DOI: 10.18869/acadpub.jeg.9.1.2575]

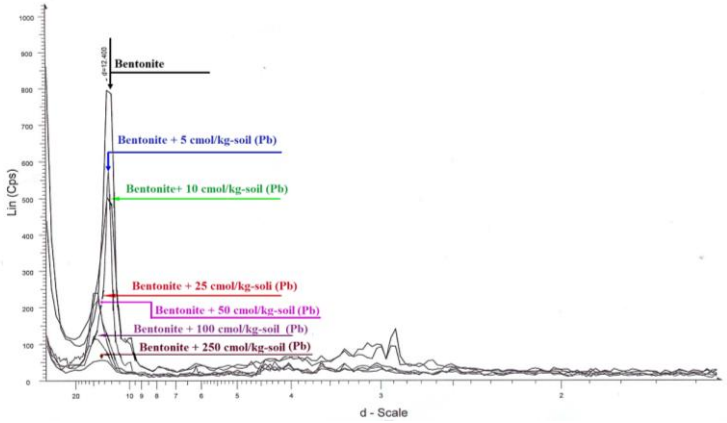


شکل ٤. منحنی ظرفیت بافرینگ نمونه رسی بنتونیت و نمونه‌های اصلاح شده با سیمان

بنتونیت حاوی غلظت‌های مختلف آلاینده فلز سنگین نیترات سرب را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج ارائه شده در این شکل با افزایش غلظت آلاینده سرب، شدت قله اصلی (مونت-موریلونیت) از ۸۰۰Cps[1] به ۵۰ Cps برای بیش‌ترین غلظت آلاینده کاهش یافته است. هم‌چنین شدت قله دوم مونت‌موریلونیت دچار کاهش محسوسی شده‌است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۵ افزایش ۵ cmol/kg-soil آلایندهٔ فلز سنگین سرب موجب کاهش ۲۲۰ Cps قله اصلی مونت‌موریلونیت شده‌است و افزایش ۲۵ cmol/kg-soil آلاینده سرب، شدت قله اصلی کانی مونت‌موریلونیت را به کم‌تر از ۲۵۰ Cps رسانده است. در غلظت زیاد ۱۰۰ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین، شدت قلهٔ اصلی کانی رسی مونت‌موریلونیت کاهش شدید ۸۵ درصدی را نشان می‌دهد و به حدود ۱۲۰ Cpsرسیده است. این موضوع تأیید کنندهٔ این نکته است که افزایش غلظت نمک سیال منفذی موجب تشکیل ساختار مجتمع در نمونه‌ها شده که در نتیجه آن شدت قله اصلی و قله دوم کانی کاهش یافته است. قابل‌توجه است که افزایش غلظت نمک سیال منفذی در غلظت‌های کم آلاینده فلز سنگین موجب تغییر موقعیت قله‌ها نشده است، اما در غلظت‌های بسیار زیاد آلاینده موقعیت قله‌ها به مقدار بسیار کمی تغییر کرده است.

۱. Count per Second (CpS)= شدت اشعه منعکس شده از نمونه در واحد زمان

[Downloaded from jeg.khu.ac.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.22286837.1394.9.1.2.5]
[DOI: 10.18869/acadpub.jeg.9.1.2575]

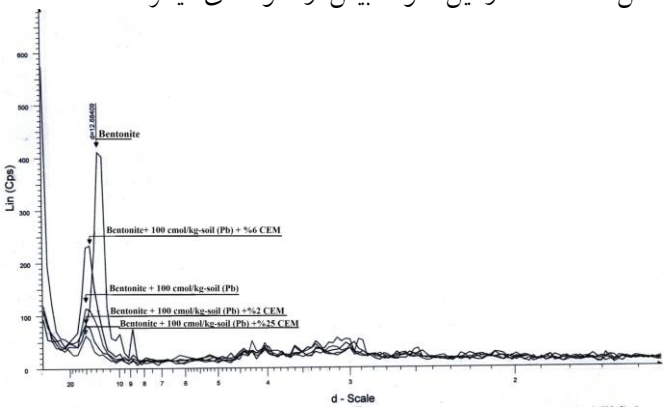


شکل ۵. ارزیابی پراش پرتو ایکس نمونه‌های رسی بنتونیت حاوی غلظت‌های مختلف آلاینده فلز سنگین سرب

ارزیابی پراش پرتو ایکس نمونه‌های اصلاح شده با درصدهای مختلف سیمان در غلظت ۱۰۰ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین سرب در شکل ٦ ارائه شده‌است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ٦ اضافه کردن میزان آلاینده فوق به نمونه بنتونیت (در فقدان حضور سیمان) سبب کاهش چشم‌گیر شدت قله اصلی مونت‌موریلونیت شده‌است. از آن‌جا که بر اساس نتایج شکل ۲ در نمونه مذکور حدود pH قرائت شده کم‌تر از ٦ است در این شرایط pH، تبادل کاتیونی آلاینده فلز سنگین و پولک‌های رسی واکنش غالب خواهد بود [۲۱]. بنا بر این کاهش شدید ضخامت لایه دوگانه رسی در کاهش چشم‌گیر شدت قلهٔ اصلی نظیر کانی مونت موریلونیت نقش اصلی را ایفا کرده‌است. از سوی دیگر بر اساس نتایج شکل ۲ در نمونه حاوی بنتونیت+ ۲٪ سیمان + غلظت ۱۰۰ cmol/kg-soil آلاینده، نیز pH نمونه تا حدودی بزرگتر از ٦ است که در این میزان pH ضمن وقوع تبادل کاتیونی، اثر پوششی سیمان نیز سبب کاهش بیش‌تر شدت قله اصلی مونت‌موریلونیت شده است. در مقابل، نتایج ارائه شده در شکل ٦ نشان می‌دهد که کاهش میزان قله کانی رسی مونت‌موریلونیت در نمونه حاوی بنتونیت+ ٦٪ سیمان+۱۰۰ cmol/kg-soil آلاینده، از همهٔ نمونه‌های حاوی آلاینده و یا حاوی سیمان و آلاینده کم‌تر است. بر اساس نتایج شکل ۱، pH این نمونه حدود ۸/۵ است. در این شرایط pH، نقش تبادل کاتیونی آلاینده فلز سنگین با پولک رسی کم می‌شود [۲۱]. به‌نظر می‌رسد در

[Downloaded from jeg.khu.ac.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.22286837.1394.9.1.2.5]
[DOI: 10.18869/acadpub.jeg.9.1.2575]

نمونه فوق، افزایش درصد سیمان سبب افزایش خاصیت تثبیت‌کنندگی سیمان شده و جذب شدن یا رسوب کردن آلودگی بر سطح موثر ژل کریستالی C-S-H نیز در کاهش نقش فاز تبادل کاتیونی تأثیرگذار است. موارد فوق سبب شده است در نمونه فوق میزان شدت قله کانی رسی مونت‌موریلونیت نسبت به نمونهٔ بنتونیت حاوی آلودگی و اصلاح نشده با سیمان و نیز نسبت به نمونه حاوی بنتونیت+۲٪ سیمان+ غلظت cmol/kg-soil ۱۰۰ آلاینده، کاهش کم‌تری داشته است. این در حالی است که با افزایش میزان سیمان به ۲۵٪، از سویی فرایند نگه‌داری با تثبیت آلایندهٔ فلز سنگین سرب و جذب شدن یا رسوب کردن آن بر سطح کریستال C-S-H و فرایند عدم تحرک فلز سنگین در ماتریس سیمان هیدراته غالب می‌شود. ضمن آن‌که از سوی دیگر نیز به‌دلیل افزایش pH سوسپانسیون به بیش از ۱۲ (شکل ۱)، فرایند حل‌شدگی کانی‌های رسی سیلیکاتی و آلومیناتی به‌شدت زیاد شده [۲۲]، که به‌تبع آن کاهش شدید قلهٔ کانی رسی مونت‌موریلونیت در نمونهٔ مذکور مشاهده شده است (شکل ٦). به‌طوری‌که کاهش شدت قله در این نمونه، بیش از نمونه‌های دیگر است.



شکل ٦. منحنی پراش اشعهٔ ایکس نمونه بنتونیت و نمونه‌های اصلاح شده با درصدهای مختلف سیمان حاوی غلظت cmol/kg-soil ۱۰۰ آلاینده فلز سنگین سرب

نتیجه‌گیری

نتایج به‌دست آمده در این تحقیق را می‌توان بدین‌شرح ذیل خلاصه کرد:

[Downloaded from jeg.khu.ac.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.22286837.1394.9.1.2.5]
[DOI: 10.18869/acadpub.jeg.9.1.2575]

۱) مکانیزم‌های فعال در نگه‌داری آلاینده فلز سنگین سرب، ظرفیت تبادل کاتیونی (کانی رسی)، تثبیت و رسوب نمودن بر اثر شکل‌گیری کریستال C-S-H (سیمان) و مکانیزم عدم تحرک فلزات سنگین در ماتریس سیمان هیدراته است.

۲) اصلاح نمونه رسی با سیمان موجب افزایش چشم‌گیر نگه‌داری آلاینده شده است، به‌نحوی که افزایش ۲۵٪ سیمان موجب نگه‌داری کامل آلاینده در غلظت ۲۵۰ cmol/kg-soil شده‌است.

۳) در نمونه بنتونیت حاوی آلاینده (فاقد سیمان) و نیز در نمونه بنتونیت حاوی آلاینده و درصدهای کم سیمان، حضور آلاینده فلز سنگین به‌علت وقوع تبادل کاتیونی موجب کاهش شدت قلهٔ کانی رسی مونت موریلونیت می‌شود. در نمونه بنتونیت حاوی آلاینده و درصدهای حدود ٦٪ سیمان، اثر پوششی و چسبندگی سیمان سبب کاهش اندرکنش آلاینده و رس شده و شدت قله نظیر مونت‌موریلونیت کاهش کم‌تری دارد. در مقابل در غلظت‌های زیاد سیمان، حصول pH بیش از ۱۲، سبب افزایش نرخ حل شدگی کانی‌های رسی شده و این فرایند، علت اصلی کاهش قله کانی رسی در این شرایط از جامدسازی است.

٤) فرایند تثبیت و جامدسازی با استفاده از کانی‌های رسی به‌خصوص مونت‌موریلونیت با سیمان می‌تواند به‌طور مؤثری برای مقابله با انتقال فلزات سنگین به‌کار گرفته شود. محصولات فرایند تثبیت و جامدسازی با استفاده از کانی رسی مونت‌موریلونیت می‌تواند برای استفاده در آسترهای مراکز دفن مهندسی زباله‌های شهری و صنعتی، مراکز دفن زباله‌های هسته‌ای، دیوارهای ساحلی و حتی بلوک‌های ساختمانی مؤثر باشد.

منابع

1. Krishna B. G., Gupta S. S., "Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review", Advances in Colloid and Interface Science, Vol. 140 (2008) 114-131.
2. Yarlagadda P. S., Matsumoto M. R., Van Benschoten J. E., Kathuria A., "Characteristics heavy metals in contaminated soils", Journal of Environmental Engineering, ASCE, Vol. 121, No. 4 (1995) 276-286.

[Downloaded from jeg.khu.ac.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.22286837.1394.9.1.2.5]
[DOI: 10.18869/acadpub.jeg.9.1.2575]

3. Ouhadi V. R., Amiri M., "Geo-environmental Behaviour of Nanoclays in Interaction with Heavy Metals Contaminant", Amirkabir J, Civil, Vol. 42 (2011) 29-36.

4. Ouhadi V. R., Amiri M., "Capability of nano clays for environmental contaminant adsorption with specific attention to the heavy metal retention", 9th International Congress on Civil Engineering, May 8-10, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran (2012).

5. Sevim I. F. Güner G., "Investigation of rheological and colloidal properties of bentonitic clay dispersion in the presence of a cationic surfactant", Progress in Organic Coatings. Vol. 54 (2005) 28-33.

6. Ouhadi V. R., Amiri M., Goodarzi, A. R., "The Special Potential of Nano-Clays for Heavy Metal Contaminant Retention in Geo-Environmental Projects", Journal of Civil and Surveying Engineering, Vol. 45 (2012), pp. 631-642.

7. National Technical Information Service U.S. department of commerce Springfield, VA 22161, "Solidification/ stabilization and its application waste materials", (1993).

۸. اوحدی وحیدرضا، چوبچیان لنگرودی سید ایمان، "تأثیر ظرفیت و غلظت کاتیون بر نتایج آنالیز پرتو ایکس کانی رسی اسمکتیت". مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران، سال نوزدهم، شماره ۲ (۱۳۹۰) ۲۸۰-۲۷۱.

9. Park C., "Hydration and Solidification of Hazardous Wastes Containing Heavy Metals Using Modified Cementitious Materials", Cement and Concrete Research, Vol. 30 (1999) 429-435.

[Downloaded from jeg.khu.ac.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.22286837.1394.9.1.2.5]
[DOI: 10.18869/acadpub.jeg.9.1.2575]

10. Chen a, Q. Y., Tyrer b., Hills C. D., Yang, X.M., Carey, P., "Immobilization of heavy metal in cement-based solidification/ stabilization: A review", Waste Management, Vol. 30 (2009) 429-403.
11. Conner J. R. "Chemical fixation and solidification of hazardous waste", Van Nostrand Reinhold, New York (1990).
12. Desogus P., Manca P. P., Orrù G., Zucca, A. "Solidification/stabilization of landfill leachate concentrate using different aggregate materials", Minerals Engineering, Vol. 45 (2013) 47-54.
13. Conner J. R., Hoeffner S. L., "The history of stabilisation/solidification technology", Critical reviews in Environmental Science and Technology, Vol. 28 (1998) 325-396.
14. American Society for Testing and Materials, ASTM, American Society for Testing and Materials, ASTM, Annual Book of ASTM Standards, P.A., Philadelphia Vol. 4, 08 (1992).
15. EPA, "Process design manual, land application of municipal sludge, Municipal Environmental Research Laboratory", EPA-625/1-83-016, U.S. Government Printing Offices, New York (1983).
16. Hesse P. R., "A textbook of soil chemical analysis", William Clowes and Sons, (1971).
17. Eltantawy and Arnold, I.N. Eltantawy and Arnold, P.W., "Reappraisal of ethylene glycol mono-ethyl ether (EGME) method for surface area estimation of clays", Soil Sci. Vol. 24 (973) 232-238.

[Downloaded from jeg.khu.ac.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.22286837.1394.9.1.2.5]
[DOI: 10.18869/acadpub.jeg.9.1.2575]

18. Handershot W. H., Duquette M., "A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations", Soil Sci. Soc. Am. J. Vol. 50 (1986) 605-608.
19. Ouhadi V. R., Yong R. N., "Experimental and theoretical evaluation of impact of clay microstructure on the quantitative mineral evaluation by XRD analysis", Applied Clay Science, Vol. 23 (2003) 141-148.
20. Ouhadi V. R., "Study of transformation of clay minerals in the interaction process with additives by use of scanning electron microsope and XRD and its relation to mechanical behavior", Iran. J. Crystallogr. Mineral. Vol. 10 (2002) 87-97.
21. Yong R. N., Phadangchewit Y., "pH influence on selectivity and retention of heavy metals in some clay soils", Can. Geotech. J., Vol. 30 (1993) 821-833.
22. Ouhadi V. R., Yong R. N., "Experimental study on instability of bases on natural and lime/cement-stabilized clayey soils", Applied Clay Science, Vol. 35 (2007) 238-249.

[Downloaded from jeg.khu.ac.ir on 2024-10-12]
[DOR: 20.1001.1.22286837.1394.9.1.2.5]
[DOI: 10.18869/acadpub.jeg.9.1.2575]