

بررسی استفاده از مواد معدنی و الکتروسینتیک چرخشی در افزایش مقاومت فشاری بتن و تأثیر آن در تشبیت و جامدسازی سرب، روی و آرسنیک

محمد جواد ذوقی (دانشجوی دکتری)

حسین گنجی دوست* (استاد)

نادر مختارانی (استادیار)

بینا آینی (دانشیار)

دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس

مهندسی عمران شریف، (بهار ۱۳۹۶)
دوری ۳۳-۲، شماره ۱/۲، ص. ۷۹-۸۹، (بازداشت نمی)

در این مطالعه، برای بررسی تأثیر و بهینه‌سازی ۶ متغیر: نسبت وزنی خاکستر بادی (X_1)، رس اسیدی (X_2)، میکروسیلیس (X_3) به سیمان، نسبت آب به مواد جامد (X_4)، ولتاژ اعمالی (X_5)، و دوری تعویض قطبیت میدان الکتریکی (X_6) در الکتروسینتیک چرخشی در تشبیت و جامدسازی پسماند مصنوعی حاوی سرب، روی و آرسنیک از روش سطح پاسخ و طرح مرکب مرکزی استفاده شده است. بر روی ۸۶ نمونه‌ی آزمایشگاهی ساخته شده، آزمایش مقاومت فشاری و تعیین pH و بر روی نمونه‌های با بیشینه و کمینه مقاومت فشاری، آزمایش TCLP و عکس‌برداری الکترونی (SEM) انجام شده است. نتایج نشان داده است که به‌علت حضور گسترده‌ی C_2AH_8 ، CAH_{10} ، کلسیم سیلیکات هیدراته، محصور شدن آرسنیک در $NaCaAsO_4 \cdot 7/5H_2O$ ، و روی و سرب در کریستال‌های پرتلنت، کاهش ذرات سیمان غیرهیدراته و اترینگایت در شرایط بهینه، میزان مقاومت فشاری، pH نمونه، غلظت سرب، روی و آرسنیک در شیرابه‌ی TCLP، به ترتیب برابر $57/56$ ، $9/82$ ، $0/4$ mg/L، $0/393$ mg/L و $0/146$ mg/L بوده است.

واژگان کلیدی: تشبیت و جامدسازی، الکتروسینتیک چرخشی، فلزات سنگین، پسماند صنایع، TCLP.

m.j.zoqi@modares.ac.ir
h-ganji@modares.ac.ir
mokhtarani@modares.ac.ir
ayati_bi@modares.ac.ir

۱. مقدمه

پسماند صنایع ذوب سرب و روی حاوی مقادیر بالایی سرب، روی و آرسنیک است.^[۱] فلزات سنگین به علت سمیت به‌عنوان پسماندهای خطرناک دسته‌بندی شده‌اند. مهم‌ترین فلزات سنگین از نظر گستردگی تولید و آلاینده‌ی سرب، کروم، آرسنیک، روی، کادمیوم، و جیوه هستند.^[۲] با توجه به اثر این فلزات در کاهش محصولات کشاورزی و تجمع بیولوژیکی، در زنجیره‌ی غذایی از نظر زیست‌محیطی حائز اهمیت هستند.^[۳] در تمام روش‌های تصفیه‌ی پسماند، هدف جلوگیری از ورود مواد آلاینده به محیط زیست است. این راهبرد در مورد مواد غیرقابل تجزیه با تولید محدود، کارایی بالایی دارد. اما فلزات سنگین علاوه بر نیمه‌ی عمر طولانی، کاربرد وسیعی در صنعت دارند.^[۴] جهت استفاده از راهبرد مذکور برای پسماندهای آغشته به فلزات سنگین باید هزینه‌ی زیادی جهت ایزوله کردن طولانی‌مدت انجام گیرد. بنابراین روش انتخابی برای تصفیه‌ی پسماند حاوی فلزات سنگین علاوه بر راندمان بالا، باید هزینه‌ی

* نویسنده مسئول

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۱۰/۷، اصلاحیه ۱۳۹۴/۵/۲۸، پذیرش ۱۳۹۴/۶/۷.

مشابه تثبیت و جامدسازی فلزاتی مانند: کادمیم، وانادیوم، منیزیم و نیکل، راندمان بالاتری نسبت به آرسنیک، سرب، روی، کروم، و مس داشته‌اند.^[۱۳،۱۴]

نتایج بررسی مطالعات انجام شده در زمینه تثبیت و جامدسازی نشان می‌دهد که استفاده از خاکستر بادی در کنار سیمان با درصد وزنی ۱۰ الی ۲۵، سبب کاهش آزادسازی سرب و آرسنیک به محیط به ترتیب به میزان ۹۸/۵٪ و ۹۸/۳٪ شده است.^[۱۵] استفاده از خاکستر بادی با وزنی بیش از ۳۰٪ سیمان به علت افزایش نیاز به آب و کاهش سرعت تشکیل اترینگایت^۲ سبب کاهش ۱۵٪ مقاومت فشاری،^[۱۶] و به علت تأثیر یا ناقانی سبب کاهش ۳۳/۳٪ مقاومت برشی شده است.^[۱۷] با توجه به اینکه تشکیل هیدروکسید فلزات سنگین سبب کاهش قلیائیت و یون‌های OH⁻ در محیط می‌شوند، افزایش خاکستر بادی سبب افزایش کلسیم در دسترس و در نتیجه امکان تشکیل بهتر ژل C-S-H در چنین محیطی می‌شود.^[۱۴] استفاده از میکروسیلیس در کنار سیمان به میزان ۲۰٪ و ۱۰٪ وزنی سیمان به ترتیب سبب افزایش ۶-۲۰ درصد زمان گیرش و ۹٪ مقاومت فشاری ۲۸ روزه شده است. استفاده از سیلیس به میزان ۱۰٪ علاوه بر افزایش مقاومت فشاری سبب کاهش خلل و فرج و تراکم بیشتر ملات سیمان،^[۱۸] و نیز افزایش مقاومت در برابر خوردگی و کاهش انبساط ملات می‌شود.^[۱۹] استفاده از سیلیس به میزان ۱۵٪ سبب کاهش pH شیرابه‌ی TCLP^۳ از ۱۲ به ۱۱ و کاهش غلظت روی در شیرابه‌ی TCLP از ۲۴/۴ mg/Kg به ۱۷/۸ mg/Kg شده است.^[۲۰] مهم‌ترین عامل تأثیرگذار در آب‌شویی فلزات سنگین، pH و مقاومت فشاری نمونه‌هاست.^[۱۳] با توجه به حلالیت بالای هیدروکسید فلزات آموتر در pH بیش از ۱۱/۵، باید میزان pH در شرایط ایده‌آل کنترل شود. pH بهینه در صورت استفاده از سیمان و خاکستر بادی برای تمام فلزات سنگین به غیر از کادمیم بین ۹/۵ تا ۱۰/۵ است.^[۲۱] استفاده از رس اسیدی در نمونه‌ها به میزان ۱۰-۱۵ درصد وزنی سیمان سبب کاهش قلیائیت و جلوگیری از انحلال مجدد فلزات و افزایش نفوذپذیری و کاهش مقاومت فشاری نمونه‌ها می‌شود.^[۲۲،۲۱]

با توجه به اینکه در فرایند تثبیت و جامدسازی در هنگام هیدراسیون سیمان هیچ‌گونه عمل اختلاطی برای افزایش برخورد آنیون‌ها و کاتیون‌ها صورت نمی‌گیرد، باید از مقدار بیشتری همبندکننده برای رسیدن به مقاومت فشاری مناسب استفاده کرد. همچنین عدم کنترل بر حرکت یون‌ها سبب تشکیل توده‌های کاتیونی فلزات و ایجاد پیوندهای ضعیف و کاهش مقاومت فشاری خواهد شد.^[۲۳،۲۲] استفاده از فرایند الکتروسیستیک برای جابه‌جایی آنیون‌ها در محیط‌هایی با نفوذپذیری کم، امکان‌پذیر است و می‌توان از این خاصیت برای تماس آنیون‌ها و کاتیون‌ها با یکدیگر و تبدیل آن‌ها به محصولات مورد نظر استفاده کرد.^[۲۵] در فرایند الکتروسیستیک غیریک‌نواخت، قطبیت سیستم در فاصله‌های زمانی معین تغییر می‌کند. نتایج مطالعات نشان داده است که استفاده از فرایند الکتروسیستیک با جریان ۱ V/cm و تعویض قطبیت در هر ۱ ساعت، سبب تنظیم pH بدون استفاده از الکترولیت، کاهش تلفات رطوبت از حدود ۱۰٪ به حدود ۵٪، و افزایش اختلاط می‌شود. الکتروسیستیک غیریک‌نواخت با جریان ۲ V/cm سبب افزایش تماس آنیون‌های فسفات با فلزات سنگین و تثبیت سرب با راندمان ۹۲٪ شده است.^[۲۶] همچنین مشخص شده است که استفاده از فرایند الکتروسیستیک با جریان ۱ V/cm و تعویض قطبیت در هر ۴ ساعت سبب تنظیم pH در حدود ۷/۵ می‌شود، در حالی که در حالت بدون تعویض قطبیت، pH بین ۳/۶ تا ۷/۸ بین آند و کاتد متغیر است، که این باعث پخش بهتر یون‌های موجود در خاک و افزایش برخورد آن‌ها با یکدیگر در حالت همراه با تعویض قطبیت می‌شود.^[۲۷]

در مطالعه‌ی حاضر، در کنار سیمان از کمک همبندکننده‌های مناسب (رس

اسیدی، میکروسیلیس، و خاکستر بادی) و فرایند الکتروسیستیک غیریک‌نواخت به طور هم‌زمان جهت افزایش مقاومت فشاری و کاهش pH به محدوده‌ی بین ۹/۵ تا ۱۰/۵، برای جلوگیری از انحلال مجدد هیدروکسید روی و سرب و ترکیبات آرسنات و آرسنیت کلسیم که در pH بیش از ۱۱ رخ می‌دهد و در نتیجه کاهش غلظت فلزات سنگین در شیرابه‌ی آزمایش TCLP نمونه‌ها استفاده شده است. همچنین برای اولین بار برای کنترل حرکت آنیون‌ها و کاتیون‌ها و افزایش برخورد آن‌ها با یکدیگر در ملات سیمان و افزایش مقاومت فشاری نمونه‌ها از الکتروسیستیک غیریک‌نواخت استفاده شده است. هدف اصلی این مطالعه، بررسی تأثیر کمک همبندکننده‌ها و الکتروسیستیک غیریک‌نواخت در مقاومت فشاری و pH نمونه‌های تثبیت و جامدسازی شده با استفاده از روش سطح پاسخ^۴ است. از روش سطح پاسخ در مطالعات مختلف برای طراحی آزمایش استفاده شده است.^[۲۸،۲۹] در مطالعه‌ی حاضر، یک طرح مرکب مرکزی متعامد قابل چرخش برای بررسی اثرات ۶ متغیر (نسبت آب به مواد جامد، درصد رس، میکروسیلیس، خاکستر بادی در سیمان، میزان ولتاژ و دوره‌ی تعویض قطبیت در الکتروسیستیک غیریک‌نواخت) در مقاومت فشاری و pH نمونه‌ها و به دست آوردن شرایط آزمایشگاهی بهینه استفاده شده است.

۲. مواد و روش‌ها

۲.۱. آماده‌سازی پسماند مصنوعی

در این مطالعه، برای بررسی دقیق اثرات سیمان، کمک همبندکننده‌ها و الکتروسیستیک در مقاومت فشاری نمونه‌های تثبیت و جامدسازی شده از پسماند سنتزی استفاده شده است. برای ایجاد تطابق بین میزان غلظت سرب، روی و آرسنیک در پسماند سنتزی و میزان غلظت واقعی آلودگی در پسماندهای صنایع ذوب سرب و روی مطالعات مختلف بررسی شده است.^[۳۰،۳۱] با توجه به مطالعات ذکر شده، در پژوهش حاضر غلظت سرب ۱۰۰۰، روی ۱۰۰۰، و آرسنیک ۱۰۰ میلی‌گرم به ازاء هر کیلوگرم از همبندکننده‌ها در نظر گرفته شده است، که برای تمام نمونه‌ها ثابت بوده است. برای ساخت این آلاینده‌ها از انحلال ۱۰۰ گرم نترات سرب (Pb(NO₃)₂)، ۱۰۰ گرم نترات روی (Zn(NO₃)₂·۶H₂O)، و ۱۰ گرم آرسنات سدیم (Na₂HAsO₄·۷H₂O) در یک لیتر آب مقطر استفاده شده است. برای جلوگیری از رسوب فلزات در آب اختلاط، محلول حاوی سرب و روی (فلزات کاتیونی) و محلول حاوی آرسنیک (شبه‌فلز آنیونی) به صورت جداگانه ذخیره و به نمونه‌ها اضافه شده است.

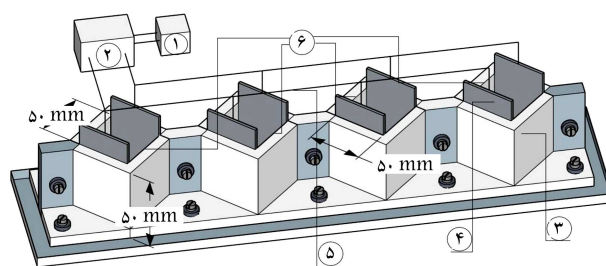
۲.۲. همبندکننده‌ها

در مطالعه‌ی حاضر، در کنار سیمان و آب مقطر از خاکستر بادی کلاس C، میکروسیلیس و رس در ساخت نمونه‌ها به‌عنوان کمک همبندکننده استفاده شده است. در جدول ۱، برخی از مشخصات فیزیکی و شیمیایی سیمان، خاکستر بادی، سیلیس، و رس ارائه شده است.^[۳۱]

سیمان مورد استفاده در مطالعه‌ی حاضر، سیمان تجاری تیپ II بوده است، که در کارخانه‌ی سیمان آبیگ قزوین تولید شده است. خاکستر بادی کلاس C مورد استفاده از کارخانه‌ی TSG Implex هند تهیه شده است. میکروسیلیس مورد استفاده نیز خلوص ۹۵-۸۵ درصد داشته و از شرکت صنایع فروآلیاز ایران تهیه شده است. همچنین رس مورد استفاده از نوع کائولینیت با میزان pH آن ۵-۶ بوده و از کارخانه‌ی صنایع خاک چینی ایران تأمین شده است.

جدول ۱. مشخصات فیزیکی و شیمیایی سیمان، خاکستر بادی، میکروسلیس و رس مورد استفاده.

خاصیت	سیمان	خاکستر بادی کلاس C	میکروسلیس	رس
میزان SiO ₂ (%)	۲۱	۳۵	۹۵ - ۸۵	۵۸٫۸۶
میزان Al ₂ O ₃ (%)	۵	۱۸	-	۱۷٫۱۱
میزان Fe ₂ O ₃ (%)	۳	۶	-	۴٫۲
میزان CaO (%)	۶۲	۲۱	< ۱	۱۰٫۸۵
مساحت سطح (m ² /kg)	۳۷۰	۴۲۰	۳۰۰۰۰ - ۱۵۰۰۰	۳۰۰۰۰
وزن مخصوص	۳٫۱۵	۲٫۶۵	۲٫۲۲	۲٫۱



شکل ۱. نمای کلی از سیستم به کار گرفته برای ساخت نمونه‌ها.

۳.۲. سیستم الکتروسینتیک چرخشی

سیستم الکتروسینتیک چرخشی مورد استفاده در پژوهش انجام شده در شکل ۱ نمایش داده شده است. مطابق شکل مذکور، منبع تغذیه‌ی مورد استفاده که جریان الکتریکی مستقیم در بازه‌ی صفر تا ۳۰ ولت را تأمین کرده است، سیستم کنترل قطبیت که قادر به معکوس کردن قطبیت میدان الکتریکی در بازه‌ی زمانی صفر تا ۶۰ دقیقه بوده است، جداری قالب‌ها از جنس پلکسی‌گلاس، الکتروود از جنس فولاد ۳۱۶، سیم‌های ارتباط‌دهنده‌ی الکتروودها با منبع تغذیه و ۴ قالب مکعبی ساخت نمونه به ترتیب با شماره‌های ۱ الی ۶ نمایش داده شده‌اند.

۴.۲. آماده‌سازی نمونه‌ها

جهت تثبیت و جامدسازی پسماند سنتزی از آب مقطر، سیمان پرتلند تیپ II، خاکستر بادی، سیلیس، رس و اعمال فرایند الکتروسینتیک چرخشی برای ساخت ملات استفاده شده است. جهت تولید نمونه‌های مختلف این مواد با نسبت‌های مختلف با یکدیگر مخلوط شده است. جهت تعیین نسبت این مواد از آزمایش‌های مقدماتی، مطالعات پیشین، و طراحی آزمایش به‌وسیله‌ی روش طرح مرکب مرکزی^۵ استفاده شده است. پس از اختلاط کامل ملات توسط مخلوط‌کن، ملات طبق روش استاندارد در داخل قالب‌های ۵۰ mm ریخته شده و پس از گیرش اولیه در ۲۴ ساعت به مدت ۲۸ روز در آب قرار گرفته است.^[۳۱] این روش برای ساخت تمام ۸۶ نمونه‌ی موردنیاز این مطالعه استفاده شده است.

۵.۲. مقاومت فشاری و pH نمونه‌ها

پس از آماده‌سازی نمونه‌های مکعبی با ابعاد ۵۰ mm، مقاومت فشاری طبق استاندارد ASTM C۱۰۹-۸۰ با دستگاه اتوماتیک مقاومت فشاری مدل ELE و با بارگذاری عمودی با نرخ ثابت ۱۴۰۰ N/s بر روی تمام نمونه‌ها با عمر

۲۸ روز انجام شده است.^[۳۲] همچنین pH این نمونه‌ها با استفاده از pH متر Metrohm ۶۹۱pH meter و طبق استاندارد انجام شده است.^[۳۳]

۶.۲. تولید شیرابه از لجن تثبیت شده

برای تخمین رفتار طولانی‌مدت نمونه‌ی تثبیت شده از آزمایش TCLP بر روی ۴ نمونه استفاده شده است، که نمونه‌های انتخاب شده بیشترین و کم‌ترین مقاومت فشاری نسبت به سایر نمونه‌ها را دارند. در این آزمایش پس از نگه‌داری نمونه‌ها به مدت ۲۸ روز، آزمایش TCLP مطابق استاندارد بر روی نمونه‌ها انجام شده است.^[۳۴] سپس میزان غلظت روی و سرب موجود در شیرابه به‌وسیله‌ی دستگاه FAAS^۶ با نام تجاری Varian AA۲۴۰ و میزان غلظت آرسنیک با ICP-OES^۷ با نام تجاری Varian Vista Pro اندازه‌گیری شده است.

۷.۲. بررسی میکروساختار

نمونه‌های انتخاب شده برای آزمایش TCLP به‌وسیله‌ی عکس‌برداری میکروسکوپی الکترونی (SEM) نیز ارزیابی شده‌اند. مقدار کمی نمونه از قسمت مرکزی نمونه‌ها برداشته و تحت خلأ خشک شده است. سپس این نمونه‌ها برای افزایش رسانایی با طلا روکش و با استفاده از میکروسکوپی با نام تجاری Hitachi SF۱۶۰ مورد بررسی قرار گرفته است.

۸.۲. طراحی آزمایش‌ها به روش طرح مرکب مرکزی

در مطالعه‌ی حاضر، اثرات ۶ متغیر شامل درصد وزنی خاکستر بادی به سیمان (X_1)، درصد وزنی میکروسلیس به سیمان (X_2)، درصد وزنی رس به سیمان (X_3)، نسبت آب به مواد همبندکننده (X_4)، ولتاژ اعمالی (X_5)، و دوره‌ی تعویض قطبیت میدان الکتریکی (X_6) در فرایند الکتروسینتیک چرخشی بر روی مقاومت فشاری و pH نمونه‌های تثبیت و جامدسازی شده با عمر ۲۸ روزه بررسی شده است. به‌طوری که بهترین شرایط آزمایشگاهی برای رسیدن به پاسخ‌های بهینه امکان‌پذیر باشد. برای انجام این کار، روش سطح پاسخ (RSM) و تابع مطلوبیت به‌کار برده شده و برای رسیدن به هدف مذکور از روش طرح مرکب مرکزی استفاده شده است. همچنین برای پیش‌بینی شرایط بهینه، دو تابع چند جمله‌ی درجه دوم برای همبسته‌کردن روابط بین متغیرهای مستقل و پاسخ‌ها برازش داده شده است. با توجه به مطالعات پیشین و آزمایش‌های اولیه، بازه‌ی تغییر هر یک از ۶ متغیر مورد بررسی تعیین و در جدول ۲ ارائه شده است. طرح مرکب مرکزی شامل ۲ قسمت مکعب و ستاره بوده است. از نمونه‌های ساخته شده، ۶۴ نمونه برای آزمایش‌های فاکتوریل بوده است، که در گوشه‌های مکعب قرار گرفته‌اند، ۱۲ نمونه آزمایش‌های محوری بوده و در روی محورها و در فاصله‌ی $\pm\alpha$ قرار گرفته‌اند و ۱۰ نمونه در نقطه‌ی مرکزی و برای اطمینان از تعامد طراحی و تخمین پراکنش خطای خالص آزمایش‌ها ساخته شده است. میزان α برای اطمینان از چرخش برابر ۲ در نظر گرفته شده است. بنابراین تعداد نمونه‌های موردنیاز در این مطالعه، ۸۶ نمونه بوده است. شرایط آزمایشگاهی ساخت هر یک از نمونه‌ها در واحدهای کدگذاری شده در شکل ۲ و میزان مقاومت فشاری و pH اندازه‌گیری شده برای هر یک از آن‌ها در شکل ۳ نمایش داده شده است.

محاسبه‌ی دو تابع چندجمله‌ی درجه دو، یکی دیگر از مراحل بهینه‌سازی به‌وسیله‌ی RSM در این مطالعه بوده است. از این توابع جهت تخمین میزان پاسخ‌ها (مقاومت فشاری و pH نمونه‌ها) در شرایط مختلف متغیرهای ورودی بدون نیاز به

جدول ۲. متغیرها و دامنه‌ی تغییر آن‌ها برای بهینه‌سازی عوامل مؤثر در مقاومت فشاری و pH نمونه.

متغیرها	بالاترین حد (+۲)	حد بالا (+۱)	مرکز (۰)	حد پایین (-۱)	پایین‌ترین حد (-۲)
X _۱	۱۰	۲۵	۲۰	۱۵	۳۰
X _۲	۰	۱۱٫۲۵	۷٫۵	۳٫۷۵	۱۵
X _۳	۰	۲۲٫۵	۱۵	۷٫۵	۳۰
X _۴	۰٫۴	۰٫۵۵	۰٫۵	۰٫۴۵	۰٫۶
X _۵	۰	۱٫۱۲۵	۰٫۷۵	۰٫۳۷۵	۱٫۵
X _۶	۵	۴۶٫۲۵	۳۲٫۵	۱۸٫۷۵	۶۰

پاسخ‌ها

مقاومت فشاری (Mpa)	pH نمونه
--------------------	----------

۳. بحث و نتیجه‌گیری

۳.۱. مدل سطح پاسخ و اعتبارسنجی

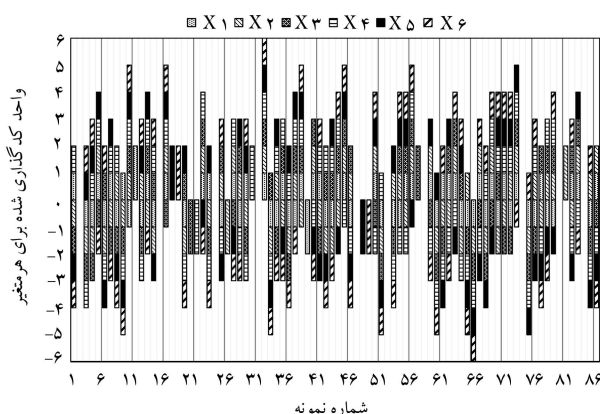
در مطالعه‌ی حاضر، برای به‌دست‌آوردن مدل‌های رگرسیونی مناسب، مدل‌های خطی برهم‌کنشی درجه ۲ و درجه ۳ بر روی داده‌های آزمایشگاهی برازش شده است. برای بررسی میزان دقت مدل‌های ذکرشده، مجموع مجذورات مدل‌ها و شاخص‌های آماری مدل‌ها با یکدیگر مقایسه شده است. با توجه به آنالیز رگرسیون چندگانه‌ی داده‌های آزمایشگاهی، مدل‌های چندجمله‌ی درجه دوم برای پیش‌بینی مقاومت فشاری و pH نمونه‌ها انتخاب شده‌اند. مدل چندجمله‌ی به‌وسیله‌ی داده‌های آزمایشگاهی به‌دست‌آمده براساس طرح مرکب مرکزی برازش شده است. مدل‌های تجربی نهایی بر حسب مقادیر کدگذاری‌شده‌ی فاکتورها برای مقاومت فشاری ۲۸ روزه‌ی نمونه‌ها (Y_۱) و pH نمونه‌ها (Y_۲) به‌ترتیب در روابط ۱ و ۲ نشان داده شده است، که در آن‌ها X_۱، X_۲، X_۳، X_۴، X_۵ و X_۶ به‌ترتیب نسبت وزنی خاکستر بادی، سیلیس و رس اسیدی به سیمان بر حسب درصد، نسبت وزنی آب به همبندکننده‌ها (%، ولتاژ جریان (ولت) و دوره‌ی تعویض قطبیت مدار (دقیقه) است.

$$\begin{aligned}
 Y_1 = & 61.87 + 1.09X_1 + 3.79X_2 - 5.19X_3 + 1.17X_4 + 0.62X_5 \\
 & - 8.89X_6 + 1.23X_1X_2 - 2.43X_1X_3 + 2.28X_1X_4 \\
 & - 1.01X_1X_5 + 0.68X_1X_6 + 1.88X_2X_3 + 0.25X_2X_4 \\
 & + 0.24X_2X_5 - 0.88X_2X_6 - 0.45X_3X_4 + X_3X_5 \\
 & + 3.13X_3X_6 + 0.18X_4X_5 - 0.13X_4X_6 - 4.68X_5X_6 \\
 & - 7.16X_1^2 - 6.47X_2^2 - 3.30X_3^2 - 3.92X_4^2 \\
 & - 2.59X_5^2 - 4.34X_6^2 \quad (1)
 \end{aligned}$$

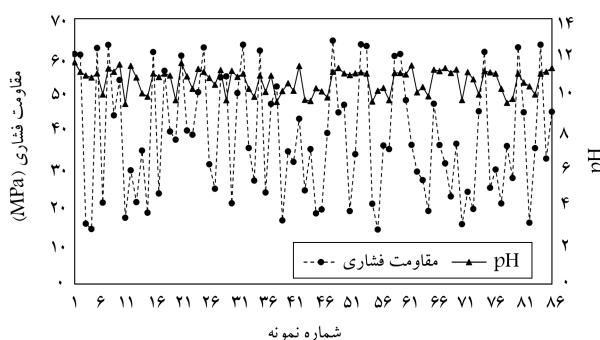
$$\begin{aligned}
 Y_2 = & 11.20 + 0.17X_1 - 0.23X_2 - 0.58X_3 - 0.46X_4 \\
 & - 0.11X_5 + 0.14X_6 - 0.03X_1X_2 + 0.42X_1X_3 \\
 & + 0.0003X_1X_5 - 0.006X_1X_6 + 0.029X_2X_3 \\
 & - 0.017X_2X_4 - 0.025X_2X_5 + 0.009X_2X_6 - 0.02X_3X_4 \\
 & + 0.009X_3X_5 + 0.007X_3X_6 + 0.022X_4X_5 - 0.017X_4X_6 \\
 & - 0.032X_5X_6 - 0.064X_1^2 - 0.18X_2^2 - 0.16X_3^2 \\
 & - 0.092X_4^2 - 0.016X_5^2 - 0.065X_6^2 \quad (2)
 \end{aligned}$$

برای ارزیابی این مدل‌ها و معناداری ۶ اثر اصلی، ۱۵ اثر برهم‌کنشی بین دو فاکتور و ۶ اثر درجه دوم (انحنایی) از تحلیل واریانس (ANOVA) استفاده شده است. در جدول ۳، نتایج تحلیل واریانس برای ارزیابی معناداری اثرات اصلی و اثرات برهم‌کنشی متغیرها از طریق مقدار P ارائه شده است.

تا زمانی که مقدار P برای مدل کم‌تر از ۰٫۰۵ باشد، بین متغیر و پاسخ موردنظر در سطح اطمینان ۹۵٪ رابطه‌ی آماری وجود دارد. مقدار P «نقص برازش» برای مقاومت فشاری و pH نمونه‌ها به ترتیب برابر ۰٫۰۰۰۱ و ۰٫۰۰۰۷ بوده است. این مقدار P نشان می‌دهد که پاسخ‌ها نسبت به خطای خالص معنادار است. معنادار بودن «نقص برازش» پیشنهاد می‌کند که ممکن است یک نوسان سیستماتیک در مدل فرضی در نظر گرفته نشده است. این به علت مقادیر مشابه آزمایش‌های تکراری است، که سبب ایجاد تخمینی از خطای خالص می‌شود. برای ارزیابی میزان برازش مدل از بررسی ضریب همبستگی (R^۲) استفاده شده است. این ضریب



شکل ۲. شرایط آزمایشگاهی طراحی شده به‌وسیله‌ی طرح مرکب مرکزی برای هر یک از نمونه‌ها در واحدهای کدگذاری شده.



شکل ۳. پاسخ‌های اندازه‌گیری شده برای نمونه‌های ساخته‌شده براساس روش مرکب مرکزی.

ساخت نمونه‌های فراوان استفاده شده است. بدین ترتیب می‌توان از این روش برای رسیدن به اطمینان بالا با کم‌ترین هزینه و کاهش حساسیت مدل در برابر تغییرات غیرمنتظره استفاده کرد.^[۳۵] در مطالعه‌ی حاضر، داده‌ها برای طراحی آزمایش‌ها و RSM با استفاده از نرم‌افزار Design-Expert ۷٫۰٫۰ پردازش شده‌اند. در مطالعه‌ی حاضر، پس از طراحی آزمایش‌ها به‌وسیله‌ی طرح مرکب مرکزی از روش سطح پاسخ به همراه داده‌های آزمایشگاهی برای بهینه‌سازی مقاومت فشاری و pH نمونه‌های تثبیت و جامدسازی شده استفاده شده است.

جدول ۳. ارزیابی معناداری ضرایب رگرسیون و تجزیه و تحلیل واریانس (ANOVA) برای مدل‌های درجه دوم.

منبع	مقاومت فشاری (Mpa)			مقدار pH		
	مجموع مربعات	مقدار F	مقدار P	مجموع مربعات	مقدار F	مقدار P
مدل	۱۹۶۷۴٫۳	۳۱٫۲۸	< ۰٫۰۰۰۰۱ ^a	۳۲٫۰۳	۵۷٫۴۱	< ۰٫۰۰۰۰۱ ^a
X _۱	۸۵٫۴۸	۳٫۶۷	۰٫۰۴۰۴ ^a	۲٫۰۷	۱۰۰٫۰۳	< ۰٫۰۰۰۰۱ ^a
X _۲	۱۰۳۵٫۶۶	۴۴٫۴۵	< ۰٫۰۰۰۰۱ ^a	۰٫۳۸	۱٫۸۵	۰٫۱۷۸۸
X _۳	۱۹۴۱٫۵۸	۸۳٫۳۴	< ۰٫۰۰۰۰۱ ^a	۲۴٫۲۹	۱۱۷۵٫۳۹	< ۰٫۰۰۰۰۱ ^a
X _۴	۹۸٫۵۴	۴٫۲۳	۰٫۰۴۴۲ ^a	۰٫۱۵	۷٫۵	۰٫۰۰۸۲ ^a
X _۵	۲۷٫۶۶	۱٫۱۹	۰٫۲۸۰۴	۰٫۹۵	۴۵٫۸۵	< ۰٫۰۰۰۰۱ ^a
X _۶	۵۶۹۰٫۴۹	۲۴۴٫۲۶	< ۰٫۰۰۰۰۱ ^a	۰٫۱۴	۰٫۷	۰٫۴۰۶۵
X _۱ X _۲	۹۶٫۵۶	۴٫۱۴	۰٫۰۴۶۳ ^a	۰٫۵۸	۲٫۷۹	۰٫۱۰۰۴
X _۱ X _۳	۳۷۸٫۲۵	۱۶٫۲۴	۰٫۰۰۰۰۲ ^a	۰٫۱۱	۵٫۳۵	۰٫۰۲۴۳ ^a
X _۱ X _۴	۳۳۲٫۸۳	۱۴٫۲۹	۰٫۰۰۰۰۴ ^a	۰٫۰۹	۴٫۳۶	۰٫۰۴۱۳ ^a
X _۱ X _۵	۶۵٫۵۱	۲٫۸۱	۰٫۰۹۹۰	۰	۰٫۰۰۳	۰٫۹۸۶۲
X _۱ X _۶	۲۹٫۹۱	۱٫۲۸	۰٫۲۶۱۹	۰٫۰۲	۰٫۰۹۸	۰٫۷۵۵۴
X _۲ X _۳	۲۲۷٫۳۷	۹٫۷۶	۰٫۰۰۰۲۸ ^a	۰٫۵۴	۲٫۶۲	۰٫۱۱۱۲
X _۲ X _۴	۴٫۰۱	۰٫۱۷	۰٫۶۸	۰٫۱۸	۰٫۸۸	۰٫۳۵۱۶
X _۲ X _۵	۳٫۶۱	۰٫۱۵	۰٫۶۹۵۵	۰٫۳۹	۱٫۸۹	۰٫۱۷۴۸
X _۲ X _۶	۴۹٫۳۳	۲٫۱۲	۰٫۱۵۱	۰٫۰۵	۰٫۲۴	۰٫۶۲۸۱
X _۳ X _۴	۰٫۱۳	۰٫۰۰۵	۰٫۹۴۱۴	۰٫۲۵	۱٫۲	۰٫۰۴۷۸ ^a
X _۳ X _۵	۶۴٫۵۸	۲٫۷۷	۰٫۱۰۱۳	۰٫۰۵	۰٫۲۴	۰٫۶۲۸۱
X _۳ X _۶	۶۲۵٫۹۴	۲۶٫۸۷	< ۰٫۰۰۰۰۱ ^a	۰٫۳۱	۱۵٫۰۴	۰٫۰۰۰۰۳ ^a
X _۴ X _۵	۱٫۹۷	۰٫۰۸۵	۰٫۷۷۲۲	۰٫۰۳	۱٫۴۴	۰٫۲۳۵
X _۴ X _۶	۱٫۱۶	۰٫۰۵	۰٫۸۲۳۹	۰٫۰۲	۰٫۹۵	۰٫۳۳۴۲
X _۵ X _۶	۱۴۰۳٫۳۵	۶۰٫۲۴	< ۰٫۰۰۰۰۱ ^a	۰٫۶۴	۳٫۰۹	۰٫۰۸۴۳
X _۱ ^۲	۱۷۵۹٫۸۵	۷۵٫۵۴	< ۰٫۰۰۰۰۱ ^a	۰٫۱۴	۶٫۷۱	۰٫۰۱۲۱ ^a
X _۲ ^۲	۱۴۴۰٫۲۲	۶۱٫۸۲	< ۰٫۰۰۰۰۱ ^a	۱٫۱۷	۵۶٫۷۵	< ۰٫۰۰۰۰۱ ^a
X _۳ ^۲	۳۷۴٫۳۶	۱۶٫۷	۰٫۰۰۰۰۲ ^a	۰٫۸۶	۴۱٫۷۷	< ۰٫۰۰۰۰۱ ^a
X _۴ ^۲	۵۲۷٫۸۵	۲۲٫۶۶	< ۰٫۰۰۰۰۱ ^a	۰٫۲۹	۱۴٫۱۵	۰٫۰۰۰۰۴ ^a
X _۵ ^۲	۲۳٫۰۲	۹٫۸۸	۰٫۰۰۰۲۶ ^a	۰٫۰۸	۰٫۴۳	۰٫۵۱۶۵
X _۶ ^۲	۶۴۷٫۰۳	۲۷٫۷۷	< ۰٫۰۰۰۰۱ ^a	۰٫۱۴	۶٫۹۷	۰٫۰۱۰۶
نقص برازش	۱۳۳۵٫۵۶	۱۵٫۶۴	< ۰٫۰۰۰۰۱ ^a	۱٫۱۷	۸٫۹۰	۰٫۰۰۰۰۷ ^a
دقت تناسب	۱۸٫۸۳۵			۲۸٫۳۲		
ضریب همبستگی	۰٫۹۳۵۷			۰٫۹۶۳۹		
ضریب همبستگی اصلاحی	۰٫۹۰۵۸			۰٫۹۴۷۱		

a معنی‌دار در سطح اطمینان ۹۵٪

برای یک مدل با برازش مناسب باید بیش از ۰٫۸^{۲۶} باشد. در این پژوهش میزان ضریب همبستگی برای مقاومت فشاری و pH نمونه‌ها به ترتیب برابر ۰٫۹۳۵۷ و ۰٫۹۶۳۹ بوده است، که نشان می‌دهد به ترتیب کمینه‌ی ۹۳٪ و ۹۶٪ از داده‌ها با

مدل سازگار هستند. همچنین ضریب همبستگی اصلاحی برای مقاومت فشاری و pH نمونه‌ها به ترتیب برابر ۰٫۹۰۵۸ و ۰٫۹۴۷۱ بوده است. نسبت پردازش داده‌ها به اختلال، با دقت تناسب اندازه‌گیری شده و مقدار مناسب برای آن بیش از ۴

۱.۱.۳. تحلیل فرایند تشبیه و جامدسازی به وسیله‌ی مدل

با توجه به رابطه‌ی ۱، نسبت وزنی خاکستر به سیمان (X_۱)، سیلیس به سیمان (X_۲)، آب به همبندکننده‌ها (X_۳)، و ولتاژ جریان (V/cm) (X_۵)، تأثیر خطی

مثبت و نسبت وزنی رس به سیمان (X_2) و دوره‌ی تعویض قطبیت مدار (دقیقه) (X_6)، تأثیر خطی منفی در مقاومت فشاری ۲۸ روزه‌ی نمونه‌ها دارند. در مقاومت فشاری، بیشترین ضریب مثبت خطی مربوط به نسبت وزنی سیلیس به سیمان و بیشترین ضریب منفی خطی مربوط به دوره‌ی تعویض قطبیت مدار است، که نشان می‌دهد در حالت خطی و بدون در نظر گرفتن اندرکنش‌ها، سیلیس بیشترین تأثیر را در افزایش مقاومت فشاری و تعویض قطبیت بیشترین تأثیر را در کاهش مقاومت فشاری نمونه‌ها دارند. همچنین با توجه به رابطه‌ی مذکور، بین نسبت وزنی سیلیس به سیمان و نسبت وزنی رس به سیمان (X_2) اندرکنش مثبت وجود دارد، که نشان می‌دهد استفاده از سیلیس در کنار رس، آثار منفی رس بر روی مقاومت فشاری را کم خواهد کرد. در مطالعه‌ی حاضر، از رس برای کاهش قلیائیت محیط و جلوگیری از انحلال مجدد فلزات سنگین استفاده شده است؛ اما طبق نتایج مطالعات پیشین، استفاده از رس سبب کاهش مقاومت فشاری می‌شود،^[۱۱] لذا یکی از اهداف این مطالعه، استفاده از میکروسیلیس برای جلوگیری از کاهش مقاومت فشاری است، که مطابق نتایج رابطه‌ی ۱ تأیید شده است. رابطه‌ی ۱ بر حسب داده‌های کدگذاری شده است، لذا طبق آن اگر میزان دوره‌ی تعویض قطبیت مدار (دقیقه) بیشتر از ۳۲/۵ دقیقه باشد، با توجه به اینکه اعداد کدگذاری شده در این بازه مثبت هستند و علامت این متغیر در رابطه منفی است، لذا اثر خطی منفی وجود دارد و اگر کم‌تر از ۳۲/۵ دقیقه باشد، با توجه به اینکه اعداد کدگذاری شده در این بازه منفی هستند، اثر خطی مثبت خواهند داشت. همچنین اگر میزان ولتاژ اعمالی کم‌تر از ۰/۷۵ V/cm (اعداد کدگذاری شده برای این متغیر، در این بازه منفی است) باشد، تأثیر خطی آن بر مقاومت فشاری منفی و برعکس خواهد بود.

با توجه به رابطه‌ی ۲، نسبت وزنی خاکستر به سیمان (X_1) و دوره‌ی تعویض قطبیت مدار (دقیقه) (X_6)، تأثیر خطی مثبت دارند و سیلیس به سیمان (X_2)، نسبت وزنی رس به سیمان (X_3)، آب به همبندکننده‌ها (X_4) و ولتاژ جریان محیطی (V/cm) (X_5)، تأثیر خطی منفی در میزان pH نمونه‌ها دارند. بیشترین ضریب مثبت خطی مربوط به نسبت وزنی خاکستر به سیمان و بیشترین ضریب منفی خطی مربوط به نسبت وزنی رس به سیمان است، که نشان می‌دهد در حالت خطی و بدون در نظر گرفتن اندرکنش‌ها، خاکستر بیشترین تأثیر را در افزایش pH نمونه‌ها و رس نیز بیشترین تأثیر را در کاهش pH نمونه‌ها دارند. همچنین با توجه به رابطه‌ی ۲، بین نسبت وزنی رس به سیمان و سایر همبندکننده‌ها، اندرکنش مثبت وجود دارد، که نشان می‌دهد به غیر از رس، سایر همبندکننده‌ها سبب افزایش قلیائیت محیط می‌شوند و خاکستر بادی (X_1)، بیشترین تأثیر را در جلوگیری از کاهش قلیائیت محیط توسط رس دارند. همچنین با توجه به رابطه‌ی مذکور، اعمال فرایند الکتروسیستیک نیز سبب کاهش قلیائیت محیط شده و میزان تأثیر خاکستر بادی (X_1) در جلوگیری از کاهش قلیائیت محیط به وسیله‌ی فرایند الکتروسیستیک، بسیار کم‌تر از اثر منفی آن در کاهش قلیائیت محیط به وسیله‌ی رس (X_1) است.

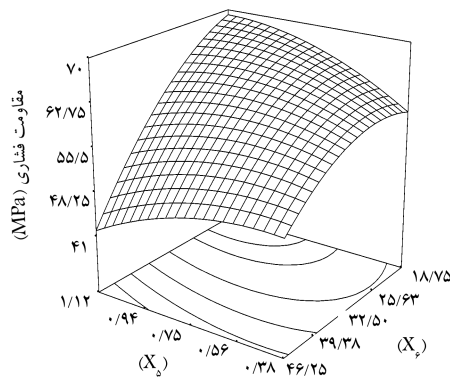
برای درک بهتر نتایج و روابط بین ۶ متغیر، از نمودارهای سه‌بعدی استفاده شده است. با توجه به جدول ۳، پارامترهایی که برهمکنش بین آن‌ها حائز اهمیت بیشتری است، انتخاب و پارامترهای ذکر شده به عنوان محور نمودار در نظر گرفته شده‌اند. در مورد مقاومت فشاری نمونه‌ها، برهمکنش نسبت وزنی رس به سیمان و دوره‌ی تعویض قطبیت مدار (X_2) و ولتاژ جریان و دوره‌ی تعویض قطبیت مدار (X_5)، اهمیت بالایی داشته‌اند، که نمودار سه‌بعدی آن‌ها به ترتیب در شکل‌های ۴ الف و ۴ ب نمایش داده شده است. در مورد pH نمونه‌ها، برهمکنش

نسبت وزنی خاکستر به سیمان و رس به سیمان (X_1) و نسبت وزنی رس به سیمان و دوره‌ی تعویض قطبیت مدار (X_2)، اهمیت بیشتری داشته‌اند، که نمودار سه‌بعدی آن‌ها به ترتیب در شکل‌های ۴ ج و ۴ د نمایش داده شده است.

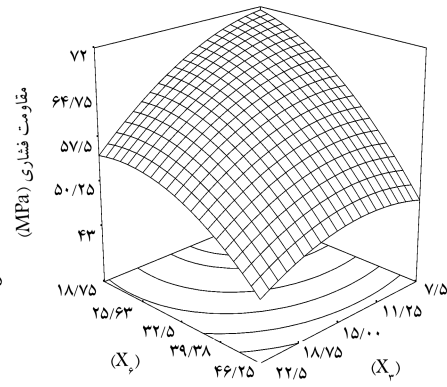
با توجه به شکل ۴ الف، بیشینه‌ی مقاومت فشاری در محدوده‌ی قرار دارد که در آن نسبت وزنی رس به سیمان و زمان تعویض قطبیت به ترتیب بین محدوده‌ی ۱۵-۷/۵ و ۳۲/۵-۱۸/۷۵ دقیقه باشد. با توجه به شکل مذکور، میزان تأثیر منفی تعویض قطبیت در مقاومت فشاری نسبت به رس مصرفی بیشتر است. در فرایند الکتروسیستیک غیریکنواخت در صورت انتخاب مناسب گام‌های زمانی تغییر قطبیت سیستم، فرایند الکتروسیستیک غیریکنواخت سبب کنترل pH، جلوگیری از تلفات رطوبت، و افزایش اختلاط مورد نظر خواهد شد.^[۱۵] اما اگر این دوره‌ی زمانی افزایش یابد، در گیرش سیمان اختلال ایجاد می‌شود. با توجه به شکل ۴ ب، برای رسیدن به بیشینه‌ی مقاومت فشاری در صورت افزایش میزان ولتاژ اعمالی، دوره‌ی زمانی تعویض قطبیت باید کاهش یابد. به طوری که در صورت انتخاب ولتاژ اعمالی در حدود ۰/۷۵ V/cm، دوره‌ی تعویض قطبیت حدود ۳۰ دقیقه، زمان بهینه است؛ در حالی که در صورت انتخاب ولتاژ اعمالی در حدود ۱/۱۲ V/cm، دوره‌ی تعویض قطبیت حدود ۲۰ دقیقه، زمان بهینه است. در واقع، میزان انرژی اعمالی به نمونه نباید تغییر کند و باید در حد بهینه باشد.

با توجه به شکل ۴ ج، کمینه‌ی میزان pH هنگامی رخ می‌دهد که نسبت وزنی خاکستر بادی و رس به سیمان به ترتیب برابر ۱۵ و ۲۲/۵ درصد باشد. همچنین مشخص است در صورتی که بازه‌ی تغییر نسبت وزنی خاکستر بادی و رس به سیمان به ترتیب بین ۱۵-۲۵ و ۲۲/۵-۷/۵ درصد باشد، میزان تأثیر رس در کاهش pH نمونه‌ها بیشتر از تأثیر خاکستر بادی در افزایش pH است. با توجه به اینکه میزان تأثیر منفی رس در مقاومت فشاری از میزان تأثیر مثبت خاکستر بادی بیشتر است. بنابراین این دو نوع رفتار، با یکدیگر همبستگی دارند. با توجه به اینکه رس تأثیر بیشتری در کاهش pH محیط دارد، خاکستر بادی توانایی از بین بردن این تأثیر را ندارد و فقط اثر آن‌ها را کاهش می‌دهد. با توجه به اینکه هدف در این پژوهش رسیدن به بیشینه‌ی مقاومت فشاری و کم‌ترین میزان pH است، باید میزان مصرف رس بیشینه و میزان مصرف خاکستر بادی در حد متوسط بازه‌ی تغییر باشد.

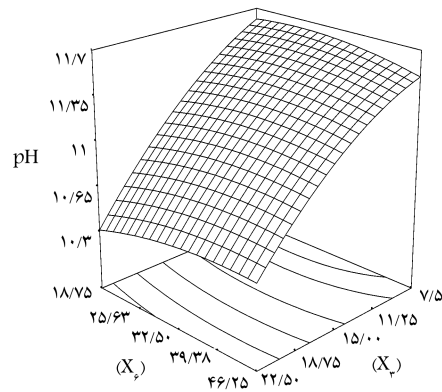
با توجه به شکل ۴ د، کم‌ترین میزان pH در هنگام استفاده‌ی بیشینه از رس (نسبت وزنی رس به سیمان برابر ۲۲/۵٪) رخ می‌دهد. شکل مذکور نشان می‌دهد که تأثیر زمان تعویض قطبیت در pH نمونه‌ها بسیار ناچیز است. اما با کاهش میزان رس مصرفی (افزایش pH نمونه‌ها)، میزان تأثیر تعویض قطبیت در pH نمونه‌ها اندکی افزایش می‌یابد. با توجه به شکل ۴ الف، میزان تأثیر مثبت تعویض قطبیت در مقاومت فشاری در بازه‌ی ۳۲/۵-۱۸/۷۵ دقیقه و میزان تأثیر منفی تعویض قطبیت در مقاومت فشاری در بازه‌ی ۴۶/۲۵-۳۲/۵ دقیقه محسوس بوده است. لذا می‌توان از ایجاد تغییرات در این عامل برای افزایش مقاومت فشاری استفاده کرد، بدون آنکه نگران تغییرات pH باشیم. تأثیر عامل مذکور در افزایش مقاومت فشاری نمونه‌ها از طریق تغییر و افزایش قلیائیت محیط نیست، در حالی که تأثیر همبندکننده‌ها در افزایش مقاومت فشاری از طریق افزایش قلیائیت محیط است، که این قلیائیت در تثبیت فلزات سنگین به علت انحلال مجدد تأثیر منفی دارد. این عامل از طریق افزایش پخش و برخورد آنیون‌ها و کاتیون‌ها سبب ارتقاء فرایند هیدراسیون می‌شود و از طریق افزایش تثبیت فلزات سنگین، اختلالی را که فلزات مذکور می‌توانند در فرایند هیدراسیون به وجود آورند، کم می‌کند.



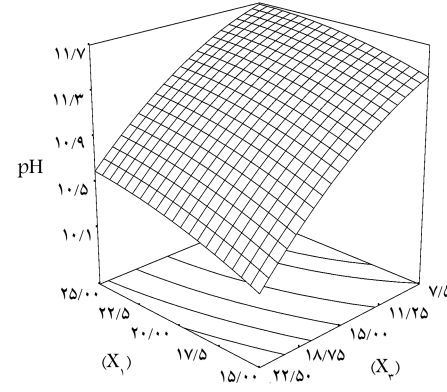
ب) ولتاژ اعمالی و زمان تعویض قطبیت بر مقاومت فشاری؛



الف) نسبت وزنی رس به سیمان و زمان تعویض قطبیت بر مقاومت فشاری؛



د) نسبت وزنی رس به سیمان و زمان تعویض قطبیت بر pH



ج) نسبت وزنی خاکستر بادی و رس به سیمان بر pH

شکل ۴. نمودار سطح پاسخ نشان دهندهی تأثیر هم زمان.

جدول ۴. شرایط آزمایشگاهی بهینه و مقادیر محاسبه شده و اندازه گیری شده برای شرایط ذکر شده.

شماره آزمایش	X _۱	X _۲	X _۳	X _۴	X _۵	X _۶	محاسبه شده		اندازه گیری شده	
							Y _۲	Y _۱	Y _۲	Y _۱
۱	۱۷,۳۳	۱۱,۲۳	۲۲,۵	۰,۵۲	۱,۱۲	۱۸,۷۵	۵۸,۸۵۷۲	۹,۸۶۳۹۶	۵۷,۵۶	۹,۸۲
۲	۱۷,۱۹	۱۰,۸۷	۲۲,۵	۰,۵۱	۱,۱۲	۱۸,۷۵	۵۹,۳۹۵۸	۹,۹۰۶۰۶	۵۸	۱۰,۰۱
۳	۱۸,۳۶	۱۱,۲۵	۲۲,۴۷	۰,۵۴	۱,۱۲	۱۸,۷۵	۵۸,۰۹۶	۹,۸۵۴۲۷	۵۷,۱	۹,۶۹
۴	۱۷,۸۶	۱۰,۹۹	۲۲,۴۹	۰,۵۴	۱,۱۲	۱۸,۷۵	۵۷,۴۴۱۷	۹,۸۲۶۶۱	۵۵,۸۶	۹,۷۳

مدل برای هر ۴ نمونه با مقادیر اندازه گیری شده در آزمایشگاه، مشخص است که روش سطح پاسخ روش مناسبی برای بهینه سازی مقاومت فشاری و pH نمونه های تثبیت شده است.

۲.۳. نتایج آنالیز TCLP

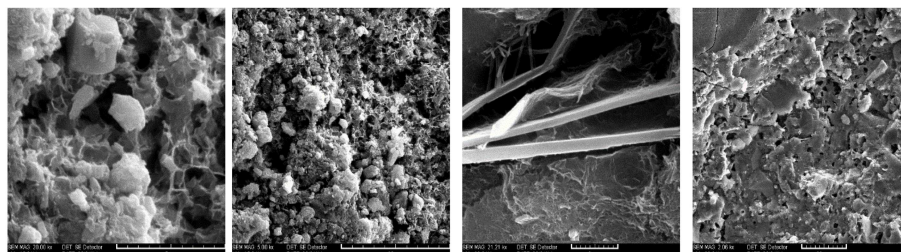
با توجه به شکل ۳، نمونه های ۴۷ و ۵۵ به ترتیب بیشترین و کمترین مقاومت فشاری را دارند. همچنین جدول های ۲ و ۴ نشان می دهند که نمونه ۲۸ در شرایط بهینه ساخته شده و با توجه به جدول ۲ در نمونه ۶۶ میزان مصرف کمک همنندکننده ها (خاکستر بادی، رس، و میکروسیلیس) در کمترین مقدار هستند. برای تعیین میزان غلظت سرب، روی و آرسنیک در شیرابه خروجی از این نمونه ها از آزمایش TCLP استفاده شده است. شرایط آزمایشگاهی ساخت نمونه ها و نتایج آزمایش TCLP

۲.۱.۳. بهینه سازی و تأیید نتایج

هدف در پژوهش حاضر، ساخت نمونه هایی است که مقاومت فشاری در آن ها بیشینه و pH آن ها در محدوده ۹/۵ تا ۱۰/۵ باشد. هر چه مقاومت فشاری افزایش یابد، میزان انتشار فلزات سنگین به محیط کاهش می یابد و همچنین کاهش pH محیط به کم تر از ۱۰/۵ از انحلال مجدد فلزات جلوگیری می کند.^[۲۱] شرایط بهینه برای این دو پاسخ در یک شرایط آزمایشگاهی واحد به دست نمی آید. بنابراین باید بین معیارهای مخالف تعادل برقرار شود، که بهینه سازی این دو پاسخ و ایجاد این تعادل با توابع مطلوبیت انجام شده است. پس از محاسبه به وسیله نرم افزار ۴ شرط آزمایشگاهی به عنوان شرایط بهینه انتخاب شده اند (جدول ۴). همچنین برای تأیید اعتبار مدل، نمونه های آزمایشگاهی در شرایط بهینه ذکر شده ساخته شده اند، و نتایج اندازه گیری شده و پیش بینی شده توسط مدل در جدول ۴ ارائه شده است. که با توجه به جدول مذکور و مقایسه مقاومت فشاری و pH محاسبه شده به وسیله

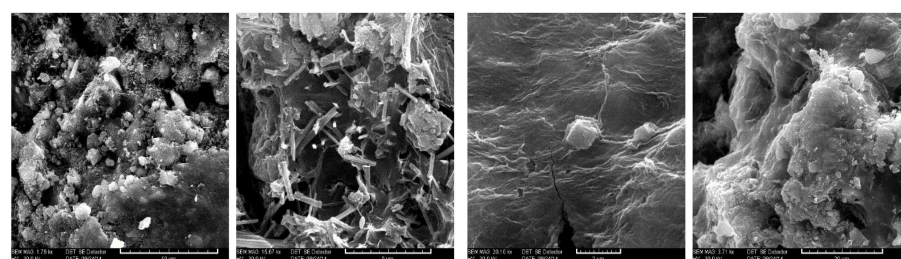
جدول ۵. میزان غلظت سرب، روی و آرسنیک در شیرابه‌ی TCLP نمونه‌های تثبیت‌شده.

شماره‌ی نمونه	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	مقاومت فشاری	pH	میزان غلظت آلاینده در شیرابه‌ی آزمایش TCLP (mg/L)	
									سرب	روی
۲۸	۱۵	۱۱,۲۵	۲۲,۵	۰,۴۵	۱,۱۲	۱۸,۷۵	۵۴,۸	۹,۷	۰,۴۰	۰,۳۹۳
۴۷	۲۰	۷,۵	۱۵	۰,۵	۰,۷۵	۳۲,۵	۶۴,۲	۱۱,۲	۰,۵۸	۱,۰۱۴
۵۵	۲۵	۳,۷۵	۲۲,۵	۰,۴۵	۱,۱۲	۴۶,۲۵	۱۴,۳۸	۱۰,۲	۳,۵۶	۵,۰۶۹
۶۶	۱۵	۳,۷۵	۷,۵	۰,۴۵	۰,۳۸	۱۸,۷۵	۳۶,۶۶	۱۱,۲۳	۱,۵۲	۴,۰۹۶



ب) نمونه‌ی شماره‌ی ۴۷

الف) نمونه‌ی شماره‌ی ۲۸



د) نمونه‌ی شماره‌ی ۶۶

ج) نمونه‌ی شماره‌ی ۵۵

شکل ۵. تصاویر SEM.

سبب شروع واکنش پوزولانی خاکسترو تشکیل ژل C-S-H شده است. کانی‌های هیدراته‌شده‌ی درشت، که بیشتر شامل پرتلنیت (کریستال‌های صفحه‌بی‌شکل) می‌شود، در اثر غلظت بالای سرب در نمونه‌ی ۲۸ تشکیل شده است.^[۲۸] اما به علت وجود فرایند الکتروسیستیک چرخشی، کریستال‌های صفحه‌بی‌شکل به خوبی در بین لایه‌های ژل مانند قرار گرفته و لذا میزان مقاومت فشاری، کاهش کمی داشته است. کریستال‌های مذکور در برگرفته‌ی سرب هستند و خود در ساختار ژله‌یی از هیدرات‌های نیمه‌پایدار C_2AH_8 با تداخل کاهش یافته محصور شده‌اند.^[۲۸] ناحیه‌یی شامل لایه‌های نازک گسترده‌ی ژله‌یی در شکل قابل مشاهده است. همچنین در نمونه‌ی ۲۸، هیدرات‌های نیمه‌پایدار (CAH_{10}) قابل شناسایی هستند. این هیدرات‌ها در خلل و فرج کم‌تر $0.75 \mu m$ قرار گرفته و با گذر زمان، خلل و فرج با محصولات هیدراسیون پر می‌شوند. نمونه‌ی ۲۸، که ریزترین تداخل را دارد، دارای کم‌ترین غلظت فلزات در شیرابه‌ی TCLP و نیز مقاومت فشاری بالایی است.

با توجه به شکل ۵ ب در نمونه‌ی ۴۷، کریستال‌های سوزنی‌شکل اترینگایت در هیچ‌کدام از نمونه‌ها وجود ندارند. هر چند که در این تصاویر مقادیر زیادی از محصولات ژل مانند هیدراسیون، از نوع سیلیکات کلسیم هیدراته در ۳ ریخت‌شناسی متفاوت مشاهده می‌شود: ۱. در خلل و فرج مویینه‌ی ملات به شکل فیبرهای سوزنی رشد می‌کند؛ ۲. یک ساختار مشبک یا کندویی تشکیل می‌دهد؛ ۳. تقریباً کروی و چگال‌تر است.^[۲۹] در هنگام استفاده از خاک رس و سیلیس در مقدار بهینه در کنار سیمان به علت مساحت سطح بالای رس و سیلیس و ظرفیت تبادل یونی رس،

آن‌ها در جدول ۵ ارائه شده است. در تمام نمونه‌ها، غلظت روی و سرب 1000 و آرسنیک 100 میلی‌گرم به ازاء هر کیلوگرم همبندکننده است. با توجه به جدول ۵، تمام نمونه‌ها شرایط استاندارد را رعایت کرده‌اند، به طوری که غلظت سرب و آرسنیک کم‌تر از 5 mg/L و روی کم‌تر از 50 mg/L است. نمونه‌ی ۲۸ با مقاومت فشاری نسبی بالا و کم‌ترین میزان pH، کم‌ترین غلظت آلاینده را دارد و نمونه‌ی ۵۵ با کم‌ترین مقاومت فشاری، بیشترین غلظت آلاینده را در شیرابه‌ی TCLP دارد. در نمونه‌ی ۴۷، میزان غلظت آلاینده در شیرابه‌ی TCLP نسبت به نمونه‌ی ۲۸ بیشتر است، در حالی که مقاومت فشاری آن از نمونه‌ی ۲۸ بیشتر است.

۳.۳. بررسی عکس‌های میکروسکوپ الکترونی

برای بررسی میکروساختار نمونه‌های انتخابی برای آزمایش TCLP (نمونه‌های ۲۸، ۴۷، ۵۵ و ۶۶)، از عکس‌برداری الکترونی (SEM) استفاده شده است. میکروگراف نمونه‌های ۲۸، ۴۷، ۵۵ و ۶۶ در دو بزرگ‌نمایی به ترتیب در شکل ۵ نمایش داده شده است.

با توجه به شکل ۵ الف، در نمونه‌ی ۲۸ با وجود غلظت بالای سرب، روی و آرسنیک، هیدراسیون سیمان به خوبی انجام شده است، به طوری که مقادیر بسیار کمی از ذرات سیمان غیرهیدراته قابل مشاهده است. خاکستر بادی موجود در نمونه‌ی مذکور، به وسیله‌ی هیدروکسیدکلسیم و قلیاهای آزادشده در حین فرایند هیدراسیون سیمان فعال شده است. همچنین هیدروکسیدکلسیم تشکیل شده در فرایند هیدراسیون سیمان

۴. نتیجه‌گیری

روش سطح پاسخ و طرح مرکب مرکزی می‌تواند در شبیه‌سازی اثرات ۶ متغیر مورد بررسی در این مطالعه (نسبت وزنی خاکستر بادی به سیمان، نسبت وزنی رس به سیمان، نسبت وزنی میکروسیلیس به سیمان، نسبت آب به مواد جامد، ولتاژ اعمالی در الکتروسینتیک چرخشی، و دوره‌ی تعویض قطبیت میدان الکتریکی) در شبیت و جامدسازی پسماند مصنوعی حاوی سرب، روی و آرسنیک مورد استفاده قرار گیرند. همچنین نتایج به‌دست‌آمده از مدل‌های ذکرشده، آزمایش TCLP و SEM بر روی نمونه‌ها تأییدکننده‌ی یکدیگر هستند. با توجه به نتایج آزمایشگاهی، نسبت وزنی خاکستر به سیمان (X_1)، سیلیس به سیمان (X_2)، و آب به همبندکننده‌ها (X_3) تأثیر خطی مثبت دارند و نسبت وزنی رس به سیمان (X_4)، تأثیر خطی منفی در مقاومت فشاری ۲۸ روزه‌ی نمونه‌ها دارد. همچنین اگر میزان دوره‌ی تعویض قطبیت مدار (X_5) بیشتر از ۳۲/۵ دقیقه باشد، اثر خطی منفی، و اگر کم‌تر از ۳۲/۵ باشد، اثر خطی مثبت خواهد داشت. اگر میزان ولتاژ اعمالی (X_6) کم‌تر از ۷۵ V/cm باشد، تأثیر خطی آن در مقاومت فشاری منفی و برعکس خواهد بود. در این مطالعه از رس برای کاهش قلیانیت محیط و جلوگیری از انحلال مجدد فلزات سنگین استفاده شده است، اما طبق نتایج مطالعات پیشین، استفاده از رس سبب کاهش مقاومت فشاری می‌شود. لذا یکی از اهداف این مطالعه، استفاده از سیلیس برای جلوگیری از کاهش مقاومت فشاری بوده است. با توجه به اینکه بین نسبت وزنی سیلیس به سیمان و نسبت وزنی رس به سیمان ($X_2 X_3$) اندرکنش مثبت وجود دارد، لذا این هدف مطالعه‌ی حاضر تأیید شده است. مهم‌ترین عامل در کاهش قلیانیت نمونه‌ها و جلوگیری از انحلال مجدد فلزات سنگین، تعویض قطبیت مدار است. وجود فرایند الکتروسینتیک چرخش سبب می‌شود که صفحات پرتانیت حاوی فلزات سنگین به خوبی در بین لایه‌های ژل مانند C_2AH_8 قرار گیرد و لذا میزان مقاومت فشاری افزایش و غلظت آلاینده‌ها در شیرابه‌ی TCLP کاهش یابد. در صورت استفاده از خاک رس و سیلیس در مقدار بهینه در کنار سیمان به علت مساحت سطح بالای رس و سیلیس و ظرفیت تبادل یونی رس، فرایند هیدراسیون در سطح بالاتری رخ می‌دهد و کریستال‌های C-S-H نوع ۲ در نمونه‌ها به‌طور گسترده وجود خواهد داشت.

با توجه به گستردگی محدوده‌ی تغییرات غلظت آلودگی در پسماند صنایع ذوب سرب و روی، غلظت‌های انتخابی برای این نوشتار، بحرانی‌ترین غلظت آلاینده در صنایع مذکور است. با توجه به اینکه در بحرانی‌ترین حالت برای غلظت آلاینده‌ها، حد استاندارد غلظت فلزات سنگین در شیرابه به‌دست آمده است، لذا استفاده از این روش برای پسماند واقعی، که غلظت آلاینده‌ی کم‌تری دارد، کاربردی است و غلظت فلزات سنگین در شیرابه را به کم‌تر از حدود استاندارد خواهد رساند. اما با توجه به اینکه هر پسماند خصوصیات خاص خود را دارد، برای رسیدن به درصد اختلاط بهینه برای هر پسماند باید آزمایش‌ها بر روی آن اجرا شود و از نتایج این مطالعه فقط برای تعیین حدود اولیه‌ی درصد اختلاط می‌توان استفاده کرد.

فرایند هیدراسیون در سطوح بالاتری رخ می‌دهد.^[۱۲] در نمونه‌ی ۴۷، وجود رس سبب شده است که از ایجاد اختلال در فرایند هیدراسیون به‌وسیله‌ی غلظت بالای روی، سرب، و آرسنیک جلوگیری شود. همچنین در نمونه‌ی مذکور، CSH نوع ۲ با توجه به ساختار مشبک در شکل به‌طور گسترده وجود داشته است، در حالی که در نوع ۱ کم‌تر است. به علت مقادیر بالای سیلیکات کلسیم هیدراته‌ی نوع ۲، نمونه‌ی ۴۷ بیشترین مقاومت فشاری را دارد. اما به علت تخلخل و pH بیشتر نمونه‌ی ذکرشده نسبت به نمونه‌ی ۲۸، میزان غلظت آلاینده‌ها در شیرابه‌ی TCLP در نمونه‌ی ۴۷ بیشتر هستند.

نمونه‌ی ۵۵ کم‌ترین مقاومت فشاری را نسبت به سایر نمونه‌ها دارد. با توجه به شکل ۵ج، نمونه‌ی ۵۵ فاقد هر نوع فاز کریستالی است، که نشان‌دهنده‌ی میزان کم واکنش‌های هیدراسیونی است و این مسئله باعث کاهش مقاومت نمونه‌ی مذکور شده است. در نمونه‌ی ۵۵، میزان رس و آرسنیک، که هر دو مصرف‌کننده‌ی کلسیم هستند، بالاست. همچنین میزان مصرف میکروسیلیس کم و فرایند الکتروسینتیک از حالت بهینه‌ی خود دور است. در نمونه‌ی ذکرشده ظرفیت تبدیلی رس با کلسیم اشغال شده و آرسنیک با کلسیم ایجاد پیوند کرده است. در شکل ۵ج، حضور $NaCaAsO_4 \cdot 7/5H_2O$ تأیید شده است. در مطالعات مختلف این ترکیب به‌عنوان فاز بلورین اصلی متصل به آرسنیک تثبیت شده در سیمان شناخته شده است.^[۴۰] این کاهش کلسیم در دسترس سبب کاهش هیدروکسیدکلسیم و ایجاد اختلال در فرایند هیدراسیون شده است. استفاده از خاکستر بادی در نمونه‌ی ۵۵ به میزان کمی سبب کاهش این اثرات منفی شده و این کاهش در اثر واکنش پوزولانی خاکستر بوده است.^[۴۱] به‌طوری که در شکل ۵ج، مقدار کمی از نمک‌های فریدل و ژل CSH قابل مشاهده است.

با توجه به شکل ۵د، هیدراسیون سیمان در نمونه‌ی ۶۶ تا حدودی توسعه پیدا کرده است. به‌طوری که مواد سیلیسی داخل مناطق حفره‌ی و انباشتگی گسترده‌ی اترینگایت سوزنی شکل ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$)، که توسط هیدراسیون C_2A در حضور مقادیر بالای آهک تولید شده است، قابل مشاهده است. این کریستال‌ها به علت حضور سولفات به‌وجود می‌آیند.^[۴۱] در نمونه‌ی ۶۶، میزان مصرف سیمان، که یگانه منبع سولفات است، بالا و سایر کمک همبند نیز کم بوده است. بنابراین به علت افزایش سولفات، کریستال‌های مذکور تشکیل شده‌اند. همچنین در نمونه‌ی ۶۶، الکتروسینتیک چرخشی از حالت بهینه‌ی خود فاصله دارد. بنابراین هیدراسیون سیمان کاملاً انجام نشده و با توجه به شکل ۵د، در کنار کریستال‌های مذکور، پیوندهای سست سیمان واکنش‌ن داده به‌طور گسترده قابل مشاهده است. وجود کریستال‌های تشکیل شده، سبب تورم و زوال ماتریس‌های سیمان و در نتیجه سبب افزایش تخلخل، افزایش نشت فلزات سنگین و کاهش مقاومت فشاری می‌شود.^[۴۱] همان‌طور که در شکل ۵د مشخص است، میزان اندازه‌ی کریستال‌ها و روزه‌ها در نمونه‌ی ۶۶ بیشتر است، که سبب افزایش نشت فلزات به حلال شده است. این نتایج با مشاهدات آزمایشگاهی TCLP و مقاومت فشاری سازگار است.

پانویس‌ها

1. solidification stabilization
2. Ettringite
3. toxicity characteristic leaching procedure
4. response surface method
5. central composite design

6. flame atomic absorption spectrometry
7. inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer

(References) منابع

1. Ogundiran, M.B., Nugteren, H.W. and Witkamp, G.J. "Immobilisation of lead smelting slag within spent aluminate-fly ash based geopolymers", *Journal of Hazardous Materials*, **248-249**, pp. 29-36 (2013).
2. Liang, Y., Chai, L., Min, X., Tang, C., Zhang, H., Ke, Y. and Xie, X. "Hydrothermal sulfidation and floatation treatment of heavy-metal-containing sludge for recovery and stabilization", *Journal of Hazardous Materials*, **217-218**, pp. 307-314 (2012).
3. *Innovative Treatment Technologies, Semi-Annual Status Report*, (Third Edition), US. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC 20460. EPA/540/2-91/001, Remediation, **3**(1), pp. 137-138 (1992).
4. Zhang, C.L., Wang, S.C. and Min, F.L. "Fluidity and mechanical behavior of cement solidified lead-zinc mine tailings", *Advanced Materials Research*, **898**, pp. 383-386 (2014).
5. Mallick, I., Hossain, S.T., Sinha, S. and Mukherjee, S.K. "Use of indigenous bacteria from arsenic contaminated soil for arsenic bioremediation", *Management of Natural Resources in a Changing Environment*, pp. 155-165 (2014).
6. Wang, F., Wang, H. and Al-Tabbaa, A. "Leachability and heavy metal speciation of 17-year old stabilised/solidified contaminated site soils", *Journal of Hazardous Materials*, **278**, pp. 144-151 (2014).
7. Shao, Y., Hou, H., Wang, G., Wan, S. and Zhou, M. "Characteristics of the stabilized/solidified municipal solid wastes incineration fly ash and the leaching behavior of Cr and Pb", *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, **10**(1) pp. 192-200 (2016).
8. Xi, Y., Wu, X. and Xiong, H. "Solidification/stabilization of Pb-contaminated soils with cement and other additives", *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, **33**(8), pp. 887-898 (2014).
9. Saeed, K.A., Kassim, K.A., Nur, H. and Yunus, N.Z.M. "Strength of lime-cement stabilized tropical lateritic clay contaminated by heavy metals", *KSCE Journal of Civil Engineering*, **19**(4) pp. 887-892 (2015).
10. Li, J.S., Xue, Q., Wang, P., Li, Z.Z. and Liu, L. "Effect of drying-wetting cycles on leaching behavior of cement solidified lead-contaminated soil", *Chemosphere*, **117**, pp. 10-13 (2014).
11. Nikolić, V., Komljenović, M., Marjanović, N., Bašćarević, Z. and Petrović, R. "Lead immobilization by geopolymers based on mechanically activated fly ash", *Ceramics International*, **40**(6), pp. 8479-8488 (2014).
12. Hekal, E.E., Hegazi, W.S., Kishar, E.A. and Mohamed, M.R. "Solidification/stabilization of Ni(II) by various cement pastes", *Construction and Building Materials*, **25**(1), pp. 109-114 (2011).
13. John, U.E., Jefferson, I., Boardman, D.I., Ghataora, G.S. and Hills, C.D. "Chemical performance of stabilized/solidified zinc-contaminated soil", *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, **47**(1), pp. 45-55 (2014).
14. Voglar, G.E. and Leštan, D. "Solidification/stabilisation of metals contaminated industrial soil from former Zn smelter in Celje, Slovenia, using cement as a hydraulic binder", *Journal of Hazardous Materials*, **178**(1-3), pp. 926-933 (2010).
15. Moon, D.H., Dermatas, D. and Grubb, D.G. "Release of arsenic (As) and lead (Pb) from quicklime-sulfate stabilized/solidified soils under diffusion-controlled conditions", *Environmental Monitoring and Assessment*, **169**(1-4), pp. 259-265 (2010).
16. Li, X., Chen, Q., Zhou, Y., Tyrer, M. and Yu, Y. "Stabilization of heavy metals in MSWI fly ash using silica fume", *Waste Management*, **34**(12), pp. 2494-2504 (2014).
17. Jiménez-Quero, V.G., León-Martínez, F.M., Montes-García, P., Gaona-Tiburcio, C. and Chacón-Nava, J.G. "Influence of sugar-cane bagasse ash and fly ash on the rheological behavior of cement pastes and mortars", *Construction and Building Materials*, **40**, pp. 691-701 (2013).
18. Siddique, R. and Chahal, N. "Use of silicon and ferrosilicon industry by-products (silica fume) in cement paste and mortar", *Resources, Conservation and Recycling*, **55**(8), pp. 739-744 (2011).
19. Khan, M.I. and Siddique, R. "Utilization of silica fume in concrete: Review of durability properties", *Resources, Conservation and Recycling*, **57**, pp. 30-35 (2011).
20. Coz, A., Andrés, A., Soriano, S., Viguri, J.R., Ruiz, M.C. and Irabien, J.A. "Influence of commercial and residual sorbents and silicates as additives on the stabilization/solidification of organic and inorganic industrial waste", *Journal of Hazardous Materials*, **164**(2-3), pp. 755-761 (2009).
21. Desogus, P., Manca, P.P., Orrù, G. and Zucca, A. "Stabilization-solidification treatment of mine tailings using Portland cement, potassium dihydrogen phosphate and ferric chloride hexahydrate", *Minerals Engineering*, **45**, pp. 47-54 (2013).
22. Kogbara, R.B., Al-Tabbaa, A. and Stegemann, J.A. "Comparisons of operating envelopes for contaminated soil stabilised/solidified with different cementitious binders", *Environmental Science and Pollution Research*, **21**(5), pp. 3395-3414 (2013).
23. Zhang, L.H. and Zhu, Z.L. "Chromium extraction from sewage sludge using polyepoxysuccinic acid", *Pedosphere*, **22**(1), pp. 131-136 (2012).
24. Oonnittan, A., Isoaari, P. and Sillanpää, M. "Effect of polarity reversal on hexachlorobenzene removal during electrokinetic fenton process", *Journal of Environmental Engineering*, **139**(9), pp. 1228-1232 (2013).
25. Khodadadi, A., Yousefi, D., Ganjidoust, H. and Yari, M. "Bioremediation of diesel-contaminated soil using Bacillus sp.(strain TMY-2) in soil by uniform and non-uniform electro kinetic technology field", *Journal of Toxicology and Environmental Health Sciences*, **3**(15), pp. 376-384 (2011).

26. Traina, G., Ferro, S. and De Battisti, A. "Electrokinetic stabilization as a reclamation tool for waste materials polluted by both salts and heavy metals", *Chemosphere*, **75**(6), pp. 819-824 (2009).
27. Huang, D., Guo, S., Li, T. and Wu, B. "Coupling interactions between electrokinetics and bioremediation for pyrene removal from soil under polarity reversal conditions", *CLEAN - Soil Air Water*, **41**(4), pp. 383-389 (2013).
28. Hajjaji, M. and Mleza, Y. "Hydrated burnt clay-lime mixes: Effects of curing time and lime addition", *Applied Clay Science*, **101**, pp. 177-183 (2014).
29. Hanumantha Rao, B. and Panda, T. "A methodology for determining crushing strength of stabilized waste from shear wave velocity", *International Journal of Geotechnical Engineering*, **8**(1), pp. 84-93 (2014).
30. De Andrade Lima, L.R.P. and Bernardez, L.A. "Characterization of the lead smelter slag in Santo Amaro, Bahia, Brazil", *Journal of Hazardous Materials*, **189**(3), pp. 692-699 (2011).
31. Pandey, S.P., Singh, A.K., Sharma, R.L. and Tiwari, A.K. "Studies on high-performance blended/multi-blended cements and their durability characteristics", *Cement and Concrete Research*, **33**(9), pp. 1433-1436 (2003).
32. ASTM C109/ C109M-13, *Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens)*, ASTM International, West Conshohocken, PA (2013).
33. EPA Method 9045D, *Soil and Waste pH.*, U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC (2004).
34. USEPA, *Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods*, SW-846 3rd Ed, Method 1311, Washington, DC (1992).
35. Nardi, J.V., Acchar, W. and Hotza, D. "Enhancing the properties of ceramic products through mixture design and response surface analysis", *Journal of the European Ceramic Society*, **24**(2), pp. 375-379 (2004).
36. Guan, X. and Yao, H. "Optimization of Viscozyme L-assisted extraction of oat bran protein using response surface methodology", *Food Chemistry*, **106**(1), pp. 345-351 (2008).
37. Prakash Maran, J., Manikandan, S., Thirugnanasambandham, K., Vigna Nivetha, C. and Dinesh, R. "Box-Behnken design based statistical modeling for ultrasound-assisted extraction of corn silk polysaccharide", *Carbohydrate Polymers*, **92**(1), pp. 604-611 (2013).
38. Lee, D., Waite, T.D., Swarbrick, G. and Lee, S. "Comparison of solidification/stabilization effects of calcite between Australian and South Korean cements", *Cement and Concrete Research*, **35**(11), pp. 2143-2157 (2005).
39. Al-Ansary, M.S. and Al-Tabbaa, A. "Stabilisation/solidification of synthetic petroleum drill cuttings", *Journal of Hazardous Materials*, **141**(2), pp. 410-421 (2007).
40. Moon, D.H., Wazne, M., Yoon, I.H. and Grubb, D.G. "Assessment of cement kiln dust (CKD) for stabilization/solidification (S/S) of arsenic contaminated soils", *Journal of Hazardous Materials*, **159**(2-3), pp. 512-518 (2008).
41. Chaunsali, P. and Peethamparan, S. "Influence of the composition of cement kiln dust on its interaction with fly ash and slag", *Cement and Concrete Research*, **54**, pp. 106-113 (2013).