

تأثیر خاکستر بادی در فرایند جامدسازی بنتونیت حاوی آلایندگی فلز سنگین با سیمان

وحیدرضا اوحدی* (استاد)

دانشکده‌ی مهندسی عمران، دانشگاه بوعلی سینا، همدان

دانشکده‌ی عمران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران

مرتضی دیرانلو (دانشجوی دکتری)

دانشکده‌ی مهندسی عمران، دانشگاه بوعلی سینا، همدان

مهندسی عمران شریف، بهار (۱۴۰۰)
دوره‌ی ۲ - ۳۷، شماره‌ی ۱/۱، ص. ۸۵-۹۴

جامدسازی پایه‌ی سیمانی از متداول‌ترین تکنولوژی‌ها برای ممانعت از انتقال آلایندگی در خاک‌های آلوده به فلزات سنگین است. دو مکانیزم اصلی در روش اخیر، تشکیل محصولات سیمانی (C-S-H) و حصول pH قلیایی است. هدف نوشتار حاضر، مطالعه‌ی ترکیب‌های متفاوت سیمان - خاکستر بادی در جامدسازی خاک حاوی فلز سرب، برای بررسی تأثیر خاکستر بادی در درصد بهینه‌ی سیمان است. واکنش‌های پوزولانی و قابلیت نگهداری آلایندگی در نمونه‌های جامدسازی شده با سیمان، توسط آزمایش TCLP، تعیین زمان گیرش، pH و اشعه‌ی ایکس ارزیابی شده است. نتایج نشان می‌دهند که ترکیب‌های حاوی ۱۰٪ سیمان، برای جامدسازی در تمامی غلظت‌های Pb مطالعه شده، مناسب نیست. در غلظت‌های متوسط و زیاد آلایندگی، افزایش درصد سیمان سبب افزایش سرب قابل تراوش از نمونه و جایگزینی بخشی از سیمان با خاکستر بادی باعث رفع مشکل مذکور شده است. استفاده از ترکیب سیمان - خاکستر بادی به‌عنوان چسباننده، ضمن کاهش pH و تنظیم آن در ناحیه‌ی ایمن، مقدار سرب تراوش شده از نمونه‌ها طی آزمایش TCLP را در محدوده‌ی قابل قبول ($5mg/l >$) قرار داده است.

واژگان کلیدی: سیمان، خاکستر بادی، تثبیت/جامدسازی، TCLP، آلایندگی فلز سنگین.

vahidouhadi@yahoo.ca
m.deiranlou@yahoo.com

۱. مقدمه

گلخانه‌ی بی‌دی اکسیدکربن (CO_2) می‌شود. تقریباً ۵٪ از CO_2 جهانی توسط صنعت سیمان تولید می‌شود.^[۶] با ارتقاء توسعه‌ی پایدار، توجه به چگونگی توسعه‌ی مواد سبز با خواص مهندسی مشابه یا حتی بهتر از سیمان صورت گرفته است. در این راستا، ترکیب‌های حاوی خاکستر بادی به‌عنوان یکی از امیدوارکننده‌ترین مواد در زمینه‌ی مذکور شناخته شده است.^[۷] خاکستر بادی به‌عنوان پسماند نهایی ناشی از سوزاندن زغال سنگ است. سالانه حدود ۵۰۰ میلیون تن خاکستر بادی زغال سنگ در جهان تولید می‌شود،^[۸] حال آنکه فقط ۲۵ الی ۳۰ درصد از کل خاکستر تولید شده استفاده‌ی مجدد می‌شود و تقریباً ۷۰ الی ۷۵ درصد آن در مراکز دفن مدفون می‌شود. دفن ایمن خاکستر بادی بسیار پرهزینه بوده و دفن غیرایمن ماده‌ی سمی مذکور، مشکلات زیست‌محیطی بسیاری را در پی داشته است.^[۹] استفاده از چسباننده‌های سیمانی برای تیمار مصالح آلوده می‌تواند شامل هر دو فرایند تثبیت و جامدسازی آلایندگی باشد. به طوری که pH قلیایی سیمان، موجب رسوب بسیاری از گونه‌های آلایندگی و متعاقباً کاهش تحرک پذیری آن‌ها می‌شود (تثبیت). همچنین، توانایی چسباننده‌ها در ایجاد مجموعه‌ی جامد، آلایندگی‌ها را کپسوله می‌کند و یا با مشارکت در ساختار محصولات سیمانی، موجب عدم تحرک آلایندگی‌ها

آلایندگی‌های فلزات سنگین، تهدید جدی برای سلامت انسان و محیط‌زیست هستند و باید با روش‌های مناسب از انتقال آن‌ها در خاک و آب‌های زیرزمینی ممانعت به‌عمل آورد.^[۱] روش‌های متفاوتی برای اصلاح خاک آلوده ارائه شده است که عموماً شامل روش‌هایی بر پایه‌ی استخراج و جداسازی آلودگی از خاک و یا روش‌هایی بر پایه‌ی جامدسازی آلودگی در خاک هستند.^[۲] سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا (USEPA)، جامدسازی با فرایند سیمانی شدن را به‌عنوان «بهترین تکنولوژی موجود اثبات شده» برای دفن بیشتر آلایندگی‌های فلزی توصیه کرده است.^[۳] همچنین، تیمار^۱ از طریق فرایند تثبیت و جامدسازی (S/S^2) می‌تواند خاک و رسوب‌های آلوده شده را مجدد به چرخه‌ی استفاده برگرداند.^[۴] در میان انواع مواد مختلفی که برای فرایند تثبیت/جامدسازی استفاده می‌شود، سیستم‌های مبتنی بر پایه‌ی سیمان همچنان به‌طور گسترده استفاده می‌شود.^[۵] استفاده از سیمان موجب مصرف زیاد انرژی و همچنین افزایش انتشار گازهای

* نویسنده مسئول

تاریخ: دریافت ۱۳۹۹/۱/۳۰، اصلاحیه ۱۳۹۹/۴/۲۱، پذیرش ۱۳۹۹/۵/۱۹.

DOI:10.24200/J30.2020.55592.2751

جدول ۱. خصوصیات ژئوتکنیکی و ژئوتکنیک زیست محیطی بنتونیت و خاکستر بادی.

مشخصات	بنتونیت	خاکستر بادی
pH	۹/۹	۸/۷
کربنات (%)	۱۰	۰
ظرفیت تبادل کاتیونی (cmol/kg-soil)	۶۲/۲	-
مساحت ویژه (m^2/g)	۴۱۸	۳۵
چگالی ویژه (G_s)	۲/۷۹	۲/۲
حد روانی (%)	۳۱۹	۵۱
دامنه خمیری (%)	۲۷۵	NP
ذرات هم‌اندازه رس (%)	۷۲	۹

جدول ۲. مقادیر اکسیدهای اصلی تشکیل دهنده مصالح در آزمایش XRF.

عناصر تشکیل دهنده	مقدار (%)	
	سیمان	خاکستر بادی
SiO ₂	۵۷/۳	۵۵/۴
Al ₂ O ₃	۱۴	۳۴/۵
Fe ₂ O ₃	۳/۲	۳/۴
CaO	۳/۸	۱/۶
MgO	۲/۹	۰/۸
SO ₃	۰/۴	۰/۳
Na ₂ O	۲/۳	۰/۲
K ₂ O	۰/۷	۱/۲
L.O.I	۱۴/۷	۰/۶

خاک بنتونیت استفاده شده در پژوهش حاضر از «شرکت ایران باریت» تهیه شده است. مساحت ویژه (SSA) با استفاده از روش اتیل گلیکل مونو اتیل اتر (EGME) اندازه‌گیری شد.^[۱۹] ظرفیت تبادل کاتیونی نیز با استفاده از روش باریم کلرید اصلاح شده اندازه‌گیری شده است.^[۲۰] همچنین درصد کربنات خاک با استفاده از روش تیتراسیون تعیین شده است.^[۲۱] خاکستر بادی استفاده شده در پژوهش حاضر با نام تجاری پوزوکریت ۴۱۰۰ محصول نیروگاه برقی حرارتی هند است، برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاکستر بادی که در پژوهش حاضر اندازه‌گیری شده است، در جدول ۱ ارائه شده است.

در مطالعه‌ی حاضر از سیمان پرتلند تیپ II، به دلیل کاربرد متداول آن در پروژه‌های زیست محیطی استفاده شده است (تهیه شده از سیمان هگمتان). همچنین در پژوهش حاضر، مقادیر اکسیدهای تشکیل دهنده‌ی نمونه‌ی سیمان مصرفی، بنتونیت و خاکستر بادی توسط آنالیز XRF تعیین و در جدول ۲ ارائه شده است. براساس درصد عناصر به دست آمده از آزمایش XRF و بر طبق استاندارد ASTM-C6۱۸، خاکستر بادی استفاده شده در پژوهش حاضر به عنوان کلاس F طبقه‌بندی شده است. همچنین همان‌طور که از نتایج جدول ۲ مشخص است، خاک بنتونیت و خاکستر بادی استفاده شده، در Si و Al غنی است. بدین ترتیب قابلیت مناسبی برای مشارکت در واکنش‌های پوزولانی به همراه سیمان دارند.

۲.۲. تهیه‌ی نمونه‌ها

برای انجام آزمایش‌ها، ابتدا نمونه‌ی بنتونیت با فلز سنگین سرب آلوده شده است.

می‌شود (جامدسازی).^[۱۰] بررسی مکانیزم‌های رفتاری فرایند تثبیت و جامدسازی در سیستم‌های سیمان و پوزولان، برای ارزیابی میزان کارایی فرایند انجام شده اهمیت دارد. بنابراین بسیاری از مطالعات به بررسی مکانیزم‌های رفتاری مواد (سیمان، خاک، خاکستر بادی و آلاینده) موجود در سیستم S/S پایه‌ی سیمانی معطوف شده است. خاکستر بادی کلاس F، درصد سیلیسیوم و آلومینیوم زیاد و درصد کلسیم کمی دارد.^[۱۱] از این رو شکل‌گیری واکنش‌های پوزولانی خاکستر بادی کلاس F محصولات سیمانی‌کننده (محصولات پوزولانی) مانند کلسیم سیلیکات هیدراته (C-S-H) و کلسیم آلومینوسیلیکات هیدراته (C-A-S-H) را تولید می‌کند.^[۱۲،۱۳] قیمت بسیار کمتر خاکستر بادی در مقایسه با سیمان موجب شده است که اگر بتوان سیمان بیشتری را با خاکستر بادی برای جامدسازی خاک جایگزین کرد، هزینه‌ی عملیات اجرایی اقتصادی‌تر خواهد شد.^[۱۴] افزودن خاکستر بادی می‌تواند موجب بهبود مقاومت، کارپذیری و ظرفیت بافرینگ ساختار آلودگی جامدسازی شده شود.^[۱۵]

موفقیت‌آمیز بودن فرایند S/S خاک و رسوب‌های آلوده به عوامل متغیر زیادی، شامل خصوصیات آلودگی و چسباننده و همچنین ترکیب‌های آن‌ها بستگی دارد. بررسی نتایج سایر پژوهشگران نشان داده است که در بیشتر مطالعاتی که از مخلوط سیمان پرتلند - خاکستر بادی برای S/S خاک‌های آلوده شده استفاده کرده‌اند، استفاده از ۱۰ الی ۲۰ درصد چسباننده، موجب کاهش استخراج بیشتر فلزات با افزایش زمان نگهداری شده است.^[۱۶،۱۷]

بررسی خصوصیات استخراج شیمیایی برای ارزیابی کارایی سیستم S/S اهمیت ویژه‌ی دارد. با وجود مطالعات وسیعی که در موضوع S/S خاک‌های حاوی آلاینده‌ی فلز سنگین با سیمان انجام شده است، در زمینه‌ی تعیین تأثیر حضور خاکستر بادی در بهبود قابلیت نگهداری آلاینده‌ی فلز سنگین در بنتونیت مطالعات محدودی انجام شده است. براین اساس، هدف پژوهش حاضر، جایگزینی بخشی از سیمان با خاکستر بادی، به منظور بررسی عملکرد خاکستر بادی بر فرایند تثبیت/جامدسازی غلظت‌های کم تا زیاد فلز سنگین سرب است. نتایج پژوهش حاضر این امکان را فراهم می‌کند تا سیستم تثبیت/جامدسازی مؤثر و بهینه‌ی برای تیمار خاک آلوده شده با استفاده از مخلوط سیمان - خاکستر بادی به دست آید. از کاربردهای عملی و صنعتی پژوهش حاضر، استفاده‌ی بهینه از تثبیت‌کننده‌ی سیمان و جایگزینی بخشی از سیمان مصرفی با خاکستر بادی است. این کاربرد از جنبه‌ی مهندسی محیط‌زیست نیز اهمیت ویژه‌ی دارد. برای دست‌یابی به هدف مذکور، در نوشتار حاضر نمونه‌های بنتونیت حاوی فلز سنگین در درصدهای مختلف خاکستر بادی، با سیمان، تثبیت و جامدسازی شده‌اند. سپس با ارزیابی زمان گیرش و استخراج آلاینده‌ی قابل دسترس توسط آزمایش TCLP، کارایی سیستم تثبیت/جامدسازی خاک آلوده، مطالعه‌ی آزمایشگاهی و بحث و بررسی شده است.

۲. مواد و روش‌ها

۲.۱. مواد استفاده شده

در پژوهش حاضر، از خاک رسی بنتونیت حاوی کانی غالب اسمکتیت استفاده شده است. در جدول ۱، برخی از خصوصیات ژئوتکنیکی و ژئوتکنیک زیست محیطی نمونه‌ی بنتونیت ارائه شده است. خاک بنتونیت به دلیل مساحت ویژه ($418 m^2/g$) و ظرفیت تبادل کاتیونی (۶۲/۲ cmol/kg-soil) زیاد، ظرفیت قابل توجهی در جذب آلاینده‌های فلز سنگین ایجاد می‌کند؛ بنابراین پرکاربردترین خاک رسی در زمینه‌های جذب آلودگی و تیمار در پروژه‌های ژئوتکنیک زیست محیطی است.^[۱۸]

نمونه‌ها با استفاده از آسیاب خرد و پودر شده‌اند. در ادامه، سوسپانسیون نمونه‌های خردشده با نسبت محلول به جامد ۲۰ به ۱ تهیه شد. سپس pH سوسپانسیون با استفاده از محلول اسید استیک (۰/۱ M) در مقدار $0/5 \pm 2/88$ تنظیم شد و به مدت 2 ± 18 ساعت بر دستگاه لرزاننده (Shaker) مکانیکی تکان داده شده است. پس از این مرحله نیز مقادیر pH کلیه‌ی نمونه‌ها با دستگاه ۱۷۰ Martini Instrument Mi اندازه‌گیری شده است. سپس نمونه‌های سوسپانسیون سانتریفیوژ شده و محلول استخراج شده از کاغذ صافی واتمن ۴۲ عبور داده شده و غلظت Pb با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل GBC۹۳۲AB Plus تعیین شده است.

رسوب ترکیب‌های حاوی سرب، از جمله مکانیزم‌های تثبیت آلودگی در خاک است که در روند هیدراتاسیون سیمان پرتلند نیز تأثیرگذار است.^[۲۶] بنابراین، آزمایشی به منظور بررسی تشکیل و انحلال مجدد رسوب هیدروکسیدسرب با تغییر pH انجام شده است. اصولاً رفتار رسوب و انحلال هیدروکسیدسرب در حضور کربنات کلسیم (CaCO₃) نسبت به نمونه‌های بدون کربنات متفاوت است.^[۲۷] با توجه به اینکه در خاک بنتونیت مورد مطالعه، ۱۰٪ وزنی کربنات کلسیم وجود دارد، لذا برای بررسی رسوب ترکیب‌های سرب در حضور کربنات کلسیم (CaCO₃)، نسبت‌های وزنی CaCO₃ به Pb(NO₃)₂ در آزمایش حاضر، ۳/۰ الی ۶ انتخاب شده است. نسبت‌های وزنی انتخاب شده، برای مشابهت با شرایط موجود در نمونه‌های خاک آلوده تهیه شده و متناسب با وزن آلودگی افزوده شده به خاک بنتونیت مورد استفاده (۵ الی ۵۰ cmol/kg-soil) و درصد کربنات موجود در خاک (۱۰٪) بوده است. برای انجام این سری از آزمایش‌ها، پس از حل کردن مقدار مورد نیاز از کلسیم کربنات و نیترات سرب در بالن حجمی ۱۰۰۰ ml، با استفاده از ۲۰ ml محلول اسیدنیتریک ۶ مولار، حجم محلول با استفاده از آب مقطر به ۱۰۰۰ ml رسانده شده است. محلول تهیه شده به مدت ۵ min با استفاده از هم‌زن مغناطیسی کاملاً هم‌زده شده است. در ادامه، ۳ ml از محلول تهیه شده در تیوب‌های ۵۰ ml ریخته و با استفاده از هیدروکسیدسدیم ۱M، pH محلول به مقدار ۲ الی ۱۴ تنظیم شده است. پس از تنظیم pH، به منظور ایجاد شرایط تعادل، نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت با لرزاننده‌ی مکانیکی تکان داده شدند و به مدت ۲۴ ساعت به‌طور ثابت نگهداری شده‌اند. در ادامه، pH نهایی محلول اندازه‌گیری و پس از سانتریفیوژ، محلول از کاغذ صافی عبور داده شده است. در انتها، غلظت Pb در محلول با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شده است.

آزمایش پراش پرتو ایکس (XRD)^۵ برای بررسی فازهای شیمیایی و روند هیدراتاسیون سیمان طی زمان استفاده شده است. آنالیز XRD براساس روش بیان شده توسط نیکولایس و همکارانش (۲۰۱۸)،^[۲۸] با دستگاه مدل DA Advances Siemens Diffract meter با پرتو Cu-Kα در محدوده‌ی ۲θ، ۴ تا ۶۰ درجه تحلیل شده است. برای تشخیص فازهای کریستالی در طیف پراش پرتو ایکس به دست آمده برای نمونه‌ها، از نرم‌افزار X-Pert High Score Plus بر مبنای پایگاه داده (release ۲۰۱۱) استفاده شده است.

۳. بحث و بررسی

به منظور بررسی نرخ واکنش‌های هیدراتاسیون طی زمان، در نمونه‌های آلوده به غلظت‌های متفاوت آلودگی S/S شده با مقادیر متفاوت سیمان - خاکستر بادی، آزمایش گیرش با دستگاه ویکات بر روی نمونه‌ها انجام شده است. مقادیر گیرش نهایی نمونه‌ها در غلظت‌های مختلف آلودگی در جدول ۳ ارائه شده است. مقادیر گیرش نهایی مربوط به ترکیب‌های ۱۰٪ سیمان - خاکستر بادی به دلیل عدم گیرش نهایی

برای این منظور به خاک بنتونیت غلظت‌های ۵، ۵۰، و ۵۰۰ (cmol/kg-soil) و نمک نیترات سرب (Pb(NO₃)₂) به صورت سوسپانسیون با نسبت آب به خاک ۱۰ به ۱ افزوده شده است. سوسپانسیون به مدت ۴ روز و هر روز ۴ ساعت توسط لرزاننده‌ی مکانیکی تکان داده شد و پس از آن، سوسپانسیون تحت دمای ۶۰°C در گرمخانه خشک شده است. خاک ذکر شده به‌عنوان خاک آلوده برای آزمایش‌های S/S استفاده شده است. پیش از شروع هر آزمایش، ابتدا ۷۰٪ آب استفاده شده در هر آزمایش به خاک آلوده‌ی تهیه شده افزوده شده است و پس از همگنی کامل، نمونه در محفظه‌ی پلاستیکی به مدت ۳ روز برای ایجاد شرایط تعادل مورد نگهداری قرار گرفت. در ادامه، برای S/S نمونه‌ها، ترکیب‌های سیمان - خاکستر بادی به‌عنوان ماده‌ی چسباننده به میزان ۱، ۳۰ و ۵۰ درصد وزنی خاک خشک به نمونه‌ها افزوده شده است. پس از افزودن باقیمانده‌ی آب مورد نیاز، نمونه‌ها با استفاده از همزن مکانیکی به خوبی مخلوط و همگن شدند. خاکستر بادی به صورت جایگزین بخشی از سیمان استفاده شده است. نسبت وزنی ترکیب‌های خاکستر بادی به سیمان استفاده شده ۱ به ۳ و ۱ به ۱ بوده است. از نمونه‌های حاوی سیمان و فاقد خاکستر بادی به‌عنوان نمونه‌ی مرجع استفاده شده است. بدین ترتیب ترکیب‌های چسباننده‌ی استفاده شده در مطالعه‌ی حاضر به‌صورت ۱۰٪ سیمان پرتلند (C₁₀)، ۷۵٪ سیمان پرتلند + ۲۵٪ خاکستر بادی (C₇₅+F₂₅) و ۵۰٪ سیمان پرتلند + ۵۰٪ خاکستر بادی (C₅₀+F₅₀) بوده است. در نوشتار حاضر، برای نمونه‌های مورد آزمایش در زمان‌های مختلف، از عبارت «مراقبت نمونه‌ها» استفاده شده است. منظور از «مراقبت»، پوشش نمونه‌ها با سلفون و قرار دادن آن‌ها در پلاستیک زیپ‌دار در دمای آزمایشگاهی ۲۵°C به منظور ممانعت از کاهش درصد رطوبت اولیه‌ی نمونه‌ها بوده است.

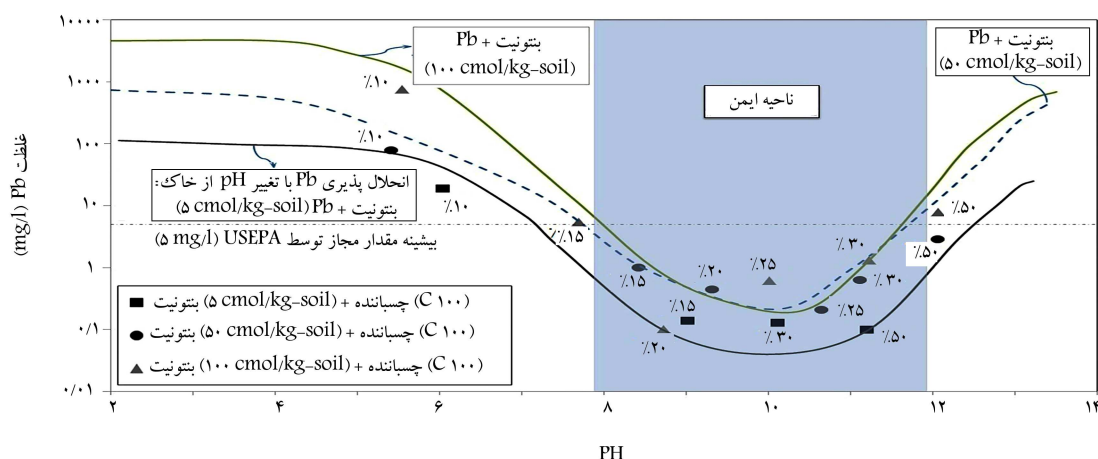
۳.۲. شیوه‌ی انجام آزمایش‌ها

پایش روند شدت واکنش‌های هیدراتاسیون سیمان در نمونه‌های S/S شده طی زمان، با استفاده از نتایج آزمایش گیرش با دستگاه ویکات بر روی نمونه‌ها انجام شده است. زمان گیرش نهایی ترکیب‌های خاک آلوده حاوی چسباننده براساس استاندارد ASTM C ۱۹۱ و با استفاده از سوزن ویکات اندازه‌گیری شده است. برای این منظور، پس از افزودن آب به میزان آب نرمال به نمونه‌ی مورد آزمایش، نمونه با استفاده از کاردک دستی و همزن مکانیکی کاملاً همگن شده است. سپس ملات تهیه شده در قالب آزمایش گیرش قرار داده شد. زمان طی شده از شروع اختلاط ملات با آب تا هنگامی که سوزنی به قطر ۱ mm به میزان نفوذ کمتر از ۰/۵ mm برسد، به‌عنوان زمان «گیرش نهایی» تعریف شده است.^[۲۹] آزمایش زمان گیرش برای هر نمونه، دست‌کم ۲ مرتبه تکرار شده است.

به منظور بررسی اثر خاکستر بادی در ترکیب‌های چسباننده در عملکرد سیستم تثبیت/جامدسازی شده، غلظت سرب استخراج شده طی آزمایش TCLP به‌عنوان یکی از معیارهای اصلی پذیرش سیستم‌های تثبیت/جامدسازی شده ارزیابی شده است. آزمایش TCLP مقدار آلودگی که می‌تواند در یک محیط اسیدی ضعیف استخراج شود، را تعیین می‌کند.^[۲۳] آزمایش TCLP براساس روش EPA-۱۳۱۱ انجام شده است، تا میزان Pb²⁺ استخراج شده از خاک آلوده‌ی تثبیت/جامدسازی شده تعیین شود.^[۲۴] سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA)، بیشینه‌ی غلظت فلز سنگین Pb مجاز استخراج شده از نمونه‌ی ۲۸ روزه طی آزمایش TCLP را برابر با ۵ mg/l تعیین کرده است.^[۲۵] برای این منظور، نمونه‌ها پس از مراقبت تا زمان‌های ۲۸، ۹۰ و روز خرد و سپس در گرم‌خانه در دمای ۶۰°C خشک شده‌اند. سپس

جدول ۳. مقادیر زمان گیرش نهایی نمونه‌های حاوی ترکیب‌های متفاوت چسباننده با افزایش غلظت آلودگی بر حسب ساعت.

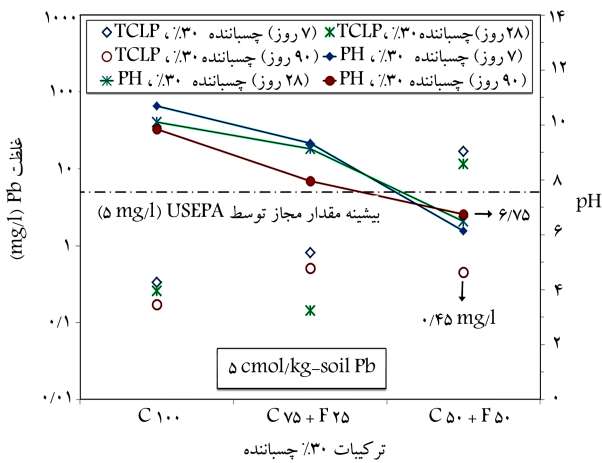
خاک	ترکیبات چسباننده	غلظت Pb (cmol/kg-soil)			
		۱۰۰	۵۰	۵	۰
	۱۰۰٪ سیمان (C۱۰۰)	۳۴۶۶	۷۶۹	۱۴۸	۱۳۳
بنتونیت + ۳۰٪ چسباننده	۷۵٪ سیمان + ۲۵٪ خاکستر بادی (C۷۵+F۲۵)	۲۳۰۴	۱۲۶۹	۱۶۳	۱۳۷
	۵۰٪ سیمان + ۵۰٪ خاکستر بادی (C۵۰+F۵۰)	۸۹۲	۴۳۴۱	۲۴۸	۱۵۰
	۱۰۰٪ سیمان (C۱۰۰)	۴۸۰	۱۳۰	۴۳	۳۰
بنتونیت + ۵۰٪ چسباننده	۷۵٪ سیمان + ۲۵٪ خاکستر بادی (C۷۵+F۲۵)	۹۹۹	۱۵۳	۵۳	۴۰
	۵۰٪ سیمان + ۵۰٪ خاکستر بادی (C۵۰+F۵۰)	۴۳۵۳	۳۳۱	۷۹	۶۸



شکل ۱. مقادیر سرب استخراج شده و pH نمونه‌های تثبیت/جامدسازی شده با مقادیر متفاوت سیمان در آزمایش TCLP بر روی نمونه‌های با ۲۸ روز مراقبت.

به طوری که به عنوان نمونه، زمان گیرش نهایی آلوده به ۵۰ cmol/kg-soil سرب S/S شده با ۳۰٪ چسباننده حاوی ۲۵٪ خاکستر بادی (C۷۵+F۲۵) نسبت به نمونه‌ی S/S شده با ۳۰٪ سیمان (C۱۰۰) حدود ۱/۶ برابر افزایش داشته است. با افزایش مقدار چسباننده، زمان گیرش نهایی نمونه‌ها عموماً کاهش یافته است. به منظور ارزیابی بهتر تأثیر افزایش مقدار چسباننده و نیز افزایش مقدار خاکستر بادی در جامدسازی آلایندگی سرب، آزمایش TCLP بر روی نمونه‌های آلوده انجام شده است. آزمایش استخراج با استفاده از اسید استیک به عنوان محلول استخراج‌کننده بر روی نمونه‌های S/S شده با سیمان تحت ۲۸ روز مراقبت انجام و نتایج در شکل ۱ نشان داده شده است. در شکل ۱، شش سری داده ارائه شده است. سه سری از داده‌ها، که به صورت خط نشان داده شده‌اند، شامل: مقادیر سرب قابل استخراج از نمونه‌ی بنتونیت آلوده به ۵، ۵۰ و ۱۰۰ (cmol/kg-soil) و S/S نشده، با تغییر مقدار pH محلول است. سه سری از داده‌ها نیز، که به صورت نقاط با سه علامت مختلف نشان داده شده‌اند، شامل مقادیر Pb استخراج شده توسط آزمایش TCLP از نمونه‌های آلوده‌ی S/S شده با مقادیر متفاوت سیمان (C۱۰۰) است. براساس نتایج نشان مشاهده شده در شکل ۱، مقایسه‌ی مقادیر غلظت Pb استخراج شده از نمونه‌های تثبیت نشده و تثبیت شده، با غلظت آلودگی و pH یکسان نشان می‌دهد که مقدار سرب استخراج شده در نمونه‌های S/S شده کاهش یافته است. این کاهش استخراج Pb با S/S در تمامی غلظت‌های آلودگی مشاهده می‌شود. با توجه به قابلیت بالای C-S-H^[۲۷] و همچنین فازهای آلومینوسیلیکات^[۲۰] برای جامدسازی Pb، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که در این نمونه‌ها و متناسب با نرخ هیدراتاسیون سیمان، بخشی از Pb در محصولات هیدراتاسیون سیمان جامدسازی شده است. این کاهش

نمونه‌ها در جدول ۳ درج نشده است. در برخی مراجع و آیین‌نامه‌ها، برای سهولت و تسریع در عملیات اجرایی فرایند تثبیت/جامدسازی خاک آلوده، برای زمان گیرش مناسب، بیشینه‌ی ۷۲h زمان به عنوان مینا تعیین شده است.^[۲۹] آزمایش‌های اولیه‌ی انجام شده در پژوهش حاضر نشان داد که نمونه‌های تثبیت شده با ۱۰ و ۲۰ درصد سیمان شرط حصول بیشینه‌ی زمان گیرش را احراز نمی‌کنند. بر این اساس، به منظور احراز شرایط استاندارد و نیز امکان ارزیابی تغییرات درصد خاکستر بادی به عنوان جایگزین بخشی از سیمان مصرفی، در پژوهش حاضر مقدار درصد سیمان مصرفی ۳۰ و ۵۰ درصد انتخاب شده است. همان‌طور که از مقادیر گیرش نهایی نمونه‌ها مشخص است (جدول ۳)، در غلظت کم آلودگی (۵ cmol/kg-soil)، ترکیب‌های حاوی ۵۰٪ چسباننده، زمان گیرش کمتر از ۷۲h داشته‌اند و در غلظت‌های ۵۰ و (۱۰۰ cmol/kg-soil) حتی در شرایط استفاده از ۵۰٪ سیمان نیز زمان گیرش نهایی بیشتر از مقدار بیشینه بوده است. افزایش میزان آلودگی موجب افزایش زمان گیرش نهایی نمونه‌های S/S، در تمامی ترکیب‌های سیمان - خاکستر بادی شده است. برخی پژوهشگران نیز تأخیر در فرایند هیدراتاسیون سیمان ناشی از Pb را گزارش کرده‌اند.^[۵] همچنین افزایش میزان خاکستر بادی در یک مقدار مشخص چسباننده، زمان گیرش نهایی نمونه‌ها را افزایش داده است. به عنوان نمونه، زمان گیرش نهایی به دست آمده برای بنتونیت آلوده به ۵۰ cmol/kg-soil سرب S/S شده با ۳۰٪ سیمان (C۱۰۰) حدود ۳۲ روز به دست آمده است، در حالی که زمان گیرش نهایی نمونه‌ی S/S شده با ۳۰٪ چسباننده‌ی حاوی ۵۰٪ خاکستر بادی (C۵۰+F۵۰) با ۵/۶ برابر افزایش حدود ۱۸۱ روز به دست آمده است. براساس نتایج جدول ۳، افزایش زمان گیرش با افزودن مقدار خاکستر بادی در نمونه‌ها رفتار غیرخطی دارد.



شکل ۲. مقادیر سرب استخراج شده و pH نمونه‌های آلوده به ۵ cmol/kg-soil سرب تثبیت/جامدسازی شده با ۳۰٪ چسباننده.

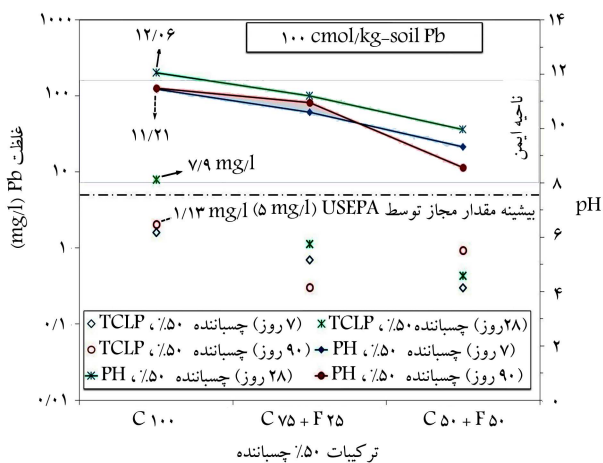
بیشتر تثبیت سرب در یک دامنه‌ی مشخص pH محیط نسبت به جامدسازی آن در فرایند S/S با سیمان است. دلیل کاهش سهم جامدسازی آلودگی در محصولات هیدراتاسیون را می‌توان به کاهش نرخ هیدراتاسیون سیمان در غلظت‌های متوسط و زیاد سرب نسبت داد. نتایج آزمایش‌های نمونه‌ها در جدول ۳ مطلب اشاره شده را تأیید می‌کند. بنابراین با توجه به آنکه در پروژه‌های ژئوتکنیکی افزایش سیمان همواره موجب بهبود خصوصیات خاک می‌شود، با این حال در پروژه‌های ژئوتکنیک زیست‌محیطی، افزایش سیمان همواره نتایج مساعدی ندارد.

به منظور بررسی آثار خاکستر بادی در مکانیزم‌های تثبیت/جامدسازی پایه‌ی سیمانی، مقادیر pH و سرب استخراج شده از نمونه‌های آلوده به ۵ cmol/kg-soil سرب S/S شده با ترکیب‌های متفاوت ۳۰٪ چسباننده طی زمان، در شکل ۲ مشاهده می‌شود که مطابق آن، نقاط خارج از نمودار بیانگر مقادیر سرب استخراج شده از نمونه‌ها در آزمایش TCLP است و نقاط واقع بر نمودار، بیانگر مقادیر pH سوسپانسیون طی آزمایش TCLP است. نتایج شکل ۲ نشان می‌دهد که با افزایش میزان خاکستر بادی در نمونه‌ها، pH کاهش یافته است. همچنین افزایش زمان مراقبت موجب کاهش مقادیر pH در نمونه‌ها شده است. مطابق نتایج استخراج سرب در شکل ۲، تا هنگامی که pH در ناحیه‌ی ایمن (محدوده‌ی بین ۸ الی ۱۱/۸) قرار داشته باشد، مقدار سرب استخراج شده از نمونه‌های S/S شده کمتر از ۵ mg/l است. افزایش میزان خاکستر بادی به ۵۰٪ در چسباننده (C50+F50)، موجب کاهش حدود ۳ واحدی pH و رسیدن آن به مقادیر کمتر از ۷ شده است. با کاهش pH به مقدار کمتر از ۷ در این نمونه‌ها، مقدار سرب استخراج شده به مقادیر بیشتر از ۵ mg/l افزایش یافته است. به جز برای نمونه‌ی ۹۰ روز مراقبت که با وجود pH برابر با مقدار سرب استخراج شده از آن، ۰/۴۵ mg/l بوده است.

براساس نتایج آزمایش‌های گیش (جدول ۳)، نرخ هیدراتاسیون ترکیب‌های سیمانی در نمونه‌های آلوده به ۵ cmol/kg-soil سرب S/S شده با ترکیب‌های متفاوت ۳۰٪ چسباننده به گونه‌ی بوده است که زمان گیش نهایی نمونه‌ی S/S شده با ۳۰٪ سیمان (C100) و ۳۰٪ چسباننده حاوی ۵۰٪ خاکستر بادی (C50+F50) به ترتیب حدود ۷ و ۱۱ روز به دست آمده است. بنابراین جامدسازی آلودگی توسط C-S-H یک مکانیزم تأثیرگذار در نمونه‌های اخیر، به ویژه در نمونه‌های با ۹۰ روز مراقبت است. به طوری که مکانیزم جامدسازی توسط C-S-H موجب شده است با وجود کاهش بسیار زیاد pH در نمونه‌های حاوی ۵۰٪ خاکستر بادی (C50+F50)، افزایش زمان

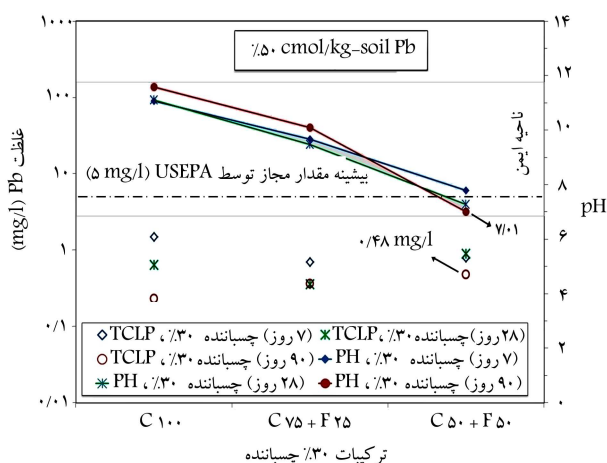
استخراج Pb در نمونه‌های تثبیت شده را می‌توان در pH‌هایی که غلظت سرب استخراج شده زیاد است، pH کمتر از ۸ و بیشتر از ۱۲ به خوبی مشاهده کرد. با این حال براساس نتایج ارائه شده در شکل ۱، برای همه‌ی نمونه‌های تثبیت شده و تثبیت نشده، تغییر pH موجب تغییر در غلظت استخراج Pb شده است. به طوری که افزایش pH به مقادیر بازی شدید و کاهش آن به مقادیر اسیدی شدید، موجب افزایش مقدار سرب استخراج شده از نمونه‌ی بتونیت آلوده دارای غلظت‌های متفاوت سرب شده است.

این پدیده به عنوان رفتار آمفوتریک هیدروکسیدسرب نامیده می‌شود. [۲۷، ۲۸] آیین‌نامه‌ی EPA بیشینه‌ی غلظت مجاز استخراج سرب در آزمایش TCLP را ۵ mg/l تعیین کرده است. براساس استاندارد EPA، نمونه‌هایی با قابلیت استخراج سرب به مقدار بیشتر از ۵ mg/l به عنوان نمونه‌های خطرناک و سمی شناخته می‌شوند. [۲۹] بر این اساس و مطابق نتایج به دست آمده از استخراج نمونه‌های آلوده به سرب S/S شده و S/S نشده، هرگاه مقادیر pH نمونه‌ها در محدوده‌ی بین ۸ الی ۱۱/۸ باشد، غلظت سرب استخراج شده از نمونه‌ها تحت آزمایش TCLP مقادیر کمتر از ۵ mg/l دارند. لذا محدوده‌ی اخیر pH به عنوان «ناحیه‌ی ایمن» برای استخراج فلز سنگین سرب نام‌گذاری شده است. مقادیر سرب استخراج شده توسط آزمایش TCLP از نمونه‌های آلوده به غلظت‌های کم تا زیاد سرب، S/S شده با مقادیر متفاوت سیمان نشان داده است که رفتار استخراج سرب از نمونه‌های ذکر شده مشابه رفتار استخراج سرب از نمونه‌های آلوده‌ی فاقد S/S بوده است. به طوری که هرگاه pH تعادلی محلول استخراج‌کننده طی آزمایش TCLP در محدوده‌ی ۸ الی ۱۱/۸ قرار گیرد، مقدار Pb استخراج شده از نمونه‌های S/S شده با سیمان (C100) کمتر از بیشینه‌ی مقدار مجاز تعیین شده توسط آیین‌نامه‌ی EPA برای نمونه‌های مذکور (۵ mg/l) بوده است. این مطلب مستقل از غلظت آلودگی در نمونه‌هاست و در تمامی غلظت‌های مورد بررسی، رفتار اخیر مشاهده شده است. همچنین با کاهش مقدار سیمان استفاده شده برای تثبیت/جامدسازی (عموماً به مقادیر کمتر از ۱۵٪)، pH این نمونه‌ها به مقادیر کمتر از ۸ کاهش یافته است. افزایش مقدار سیمان به ۵۰٪ برای تثبیت/جامدسازی نمونه‌های آلوده به غلظت متوسط (۵۰ cmol/kg-soil) و زیاد (۱۰۰ cmol/kg-soil) آلانیدی سرب نیز موجب افزایش pH به مقادیر بیشتر از ۱۲ شده است. با کاهش pH نمونه‌ها به مقادیر کمتر از ۸ و افزایش pH به مقادیر بیشتر از ۱۱/۸، مقدار سرب استخراج شده طی آزمایش TCLP افزایش یافته است. مطابق شکل ۱، مقدار سرب استخراج شده در خارج از ناحیه‌ی ایمن pH، متناسب با غلظت اولیه‌ی سرب موجود در خاک بتونیت بوده است. به طوری که با افزایش غلظت آلانیدی در خاک، میزان سرب استخراج شده نیز افزایش یافته است. بنابراین به نظر می‌رسد در خاک بتونیت آلوده به غلظت‌های زیاد آلودگی سرب S/S شده با سیمان، بیشترین نقش سیمان در فرایند تثبیت/جامدسازی آلودگی، ظرفیت بافرینگ زیاد سیمان در نتیجه‌ی افزایش pH محیط بوده است، که موجب تثبیت آلانیدی سرب به صورت رسوب ترکیب‌های حاوی سرب (مانند هیدروکسید) در نمونه‌ها شده است. بنابراین به نظر می‌رسد سهم محصولات هیدراتاسیون سیمان در جامدسازی آلودگی بسیار کمتر از فرایند تثبیت آلودگی ناشی از افزایش pH محیط بوده است. به طوری که با افزایش مقدار سیمان، pH محیط افزایش و مقدار سرب استخراج شده کاهش یافته و هرگاه pH در ناحیه‌ی ایمن قرار گیرد، کمترین مقدار سرب از ترکیب‌های S/S شده استخراج شده است. ولی افزودن مقادیر زیاد سیمان (۵۰٪) به نمونه‌ها نیز موجب افزایش pH به مقادیر بیشتر از ۱۱/۸ شده است که در این حالت نیز مقدار استخراج سرب از نمونه‌ها افزایش یافته است. افزایش مقدار Pb آب‌شویی شده در این حالت، بیانگر سهم



شکل ۴. مقادیر سرب استخراج شده و pH نمونه‌های آلوده به $100 \text{ cmol/kg-soil Pb}$ سرب تثبیت/جامدسازی شده با ۵۰٪ چسباننده.

مقدار سرب آب‌شویی شده از نمونه‌ی اخیر به $7/9 \text{ mg/l}$ شده است. همان‌طور که در شکل ۴ نیز مشخص است، این مقدار سرب آب‌شویی شده از بیشینه‌ی مقدار مجاز آیین‌نامه‌ی EPA (5 mg/l) بیشتر است. افزایش خاکستریادی تا ۵۰٪ وزنی ماده‌ی چسباننده ($C50+F50$) در نمونه‌های نشان داده شده در شکل ۴ موجب کاهش قابل توجه pH شده است. همچنین افزایش زمان مراقبت در نمونه‌ی اشاره شده نیز موجب کاهش بیشتر pH شده است، به طوری که موجب شده است pH نمونه با ۹۰ روز مراقبت به حد پایین ناحیه‌ی ایمن نزدیک شود. افزودن خاکستریادی به نمونه‌های یاد شده با کاهش مقدار سیمان و افزایش مصرف CH در زمان موجب کاهش pH آن‌ها شده است.^[۳۴] با کاهش pH و قرار گرفتن آن در ناحیه‌ی ایمن، مقدار سرب آب‌شویی شده از نمونه‌ها طی آزمایش TCLP، به کمتر از 1 mg/l کاهش یافته است. بنابراین در غلظت‌های زیاد آلودگی سرب، مکانیزم تثبیت آلودگی به صورت تابعی از pH نمونه، نقش بسیار بیشتری را نسبت به مکانیزم‌های جامدسازی، به ویژه جامدسازی توسط C-S-H، در فرایند تثبیت/جامدسازی این نمونه‌های آلوده داشته است. این رفتار با وجود استفاده از ۵۰٪ چسباننده در نمونه‌ها بوده است. برای بررسی بهتر دلیل غالب بودن مکانیزم تثبیت آلودگی توسط رسوب و همچنین تأخیر در فرایند هیدراتاسیون سیمان به ویژه در غلظت‌های متوسط و زیاد آلاینده‌ی سرب، آزمایش رسوب ترکیب‌های سرب در حضور کربنات کلسیم، با تغییر pH محلول انجام شده و نتایج در شکل (۵الف) نشان داده شده است. همچنین شکل (۵ب) مقادیر pH نمونه‌های آلوده به غلظت‌های کم تا زیاد سرب تثبیت/جامدسازی شده با ۳۰ و ۵۰ درصد چسباننده را نشان می‌دهد. مطابق شکل (۵الف)، فلز سرب رفتار آمفوتریک دارد.^[۳۷] به طوری که در مقادیر pH اسیدی و بازی شدید، غلظت سرب محلول افزایش یافته است. بر این اساس، روند تشکیل و رسوب ترکیب‌های حاوی سرب با تغییرات pH را می‌توان به چند ناحیه تقسیم‌بندی کرد. از یک سو، در مقادیر pH اسیدی شدید تا حدود $pH = 4$ ، سرب به صورت کاملاً حل شده در محیط وجود دارد. با افزایش pH، به مقادیر بیشتر از ۴، ترکیب‌های هیدروکسید سرب تشکیل می‌شود و رسوب می‌کند. شدت رسوب‌زایی با افزایش pH تا حدود $pH = 8$ متغیر بوده است. در $pH = 10$ تقریباً ۹۹٪ سرب موجود در محیط به صورت ترکیب‌های حاوی سرب به ویژه هیدروکسید سرب رسوب کرده است. رسوب‌های تشکیل شده، تا حدود $pH = 12$ پایدار باقی می‌مانند. از سوی دیگر، با افزایش pH به مقادیر بزرگ‌تر از ۱۲، Pb رسوب داده به صورت هیدروکسید سرب، با غلظت زیاد OH^-



شکل ۳. مقادیر سرب استخراج شده و pH نمونه‌های آلوده به $50 \text{ cmol/kg-soil Pb}$ سرب تثبیت/جامدسازی شده با ۳۰٪ چسباننده.

مراقبت، مقدار سرب استخراج شده از نمونه را به مقدار کمتر از 5 mg/l کاهش دهد. در شکل ۳، تغییرات مقادیر pH و سرب استخراج شده از نمونه‌های آلوده به $50 \text{ cmol/kg-soil Pb}$ سرب S/S شده با ترکیب‌های متفاوت ۳۰٪ چسباننده طی زمان، با افزایش مقدار خاکستریادی نشان داده شده است. بیشتر مطابق نتایج آزمایش‌گیری (جدول ۳) بیان شد که آلاینده‌ی سرب در نمونه‌های بتونیت آلوده با غلظت $50 \text{ cmol/kg-soil Pb}$ ، نرخ هیدراتاسیون ترکیب‌های سیمانی را بسیار کند کرده است. به طوری که در نمونه‌های ۳۰٪ چسباننده، زمان‌گیری نهایی بیشتر از ۹۰ روز بوده است. بنابراین مکانیزم جامدسازی توسط C-S-H، تأثیر بسیار کمی در رفتار استخراج Pb^{2+} در نمونه‌های مذکور دارد. همان‌طور که از نتایج شکل ۳ مشخص است، در بیشتر موارد pH نمونه‌ها مقادیر بیشتر از ۸ داشته است. با این حال فقط در نمونه‌های ۲۸ و ۹۰ روزه ترکیب‌های حاوی ۵۰٪ سیمان و ۵۰٪ خاکستریادی ($C50+F50$)، مقدار pH نمونه‌ها به حدود ۷ کاهش یافته است. با وجود این، مقادیر سرب استخراج شده از این نمونه مقادیر کمتر از 1 mg/l را دارد. با توجه به نرخ بسیار کند تشکیل محصولات هیدراتاسیون در این نمونه‌ها می‌توان بیان کرد، افزایش محدودی ایمن مشاهده شده تا حدود $pH = 7$ به دلیل وجود خاکستریادی در نمونه‌ها ایجاد شده است. بنابراین خاکستریادی ناحیه‌ی ایمن را به بازه‌ی ۷ الی ۸/۸ افزایش داده است. این مطلب بیانگر قابلیت زیاد ترکیب سیمان - خاکستریادی در ناحیه‌ی pH قلیایی برای عدم تحرک Pb است. همچنین در بیشتر موارد نشان داده شده در شکل‌های ۲ و ۳، افزایش مدت زمان نگهداری نمونه‌ها از ۷ تا ۹۰ روز، میزان سرب استخراج شده را کاهش داده است. این کاهش در برخی نمونه‌ها می‌تواند به دلیل مشارکت Pb و در نتیجه جامدسازی توسط محصولات سیمانی و یا رسوب ترکیب‌های حاوی Pb باشد.^[۳۳،۳۷]

در ادامه، تأثیر خاکستریادی در مکانیزم‌های تثبیت/جامدسازی نمونه‌های بتونیت آلوده به غلظت‌های زیاد آلاینده‌ی سرب ($100 \text{ cmol/kg-soil Pb}$) بررسی شده است. بدین منظور، تغییرات مقادیر pH و سرب استخراج شده از نمونه‌های S/S شده با ترکیب‌های متفاوت ۵۰٪ چسباننده طی زمان، با افزایش مقدار خاکستریادی در شکل ۴ نشان داده شده است.

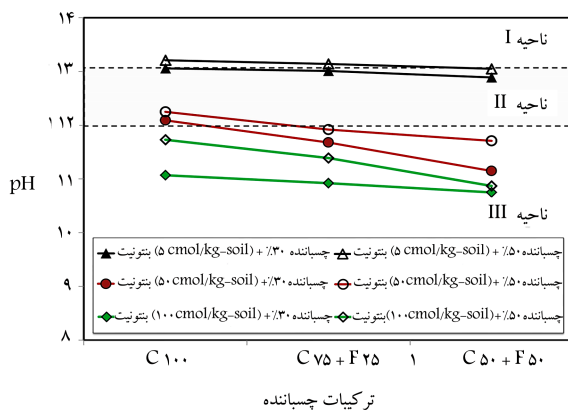
بر اساس نتایج به دست آمده در شکل ۴، pH نمونه‌ی ۲۸ روزه S/S شده با ۵۰٪ سیمان خالص ($C100$)، با داشتن مقدار $12/06$ ، در خارج از ناحیه‌ی ایمن pH ($8-11/8$) قرار دارد. افزایش pH به خارج از ناحیه‌ی ایمن موجب افزایش

مقادیر و ترکیب‌های سیمان - خاکستر بادی در حدود ۱۳ و بزرگ‌تر بوده است که مطابق تقسیم‌بندی انجام شده در شکل (۵ب) در ناحیه‌ی I و ناحیه‌ی II نزدیک به ناحیه‌ی I قرار می‌گیرد. براساس شکل (۵الف)، در حدود $pH = 13$ فقط بخشی از سرب به صورت رسوب در ترکیب‌ها وجود دارد و بیشتر مقدار سرب به صورت محلول در محیط است. به این ترتیب مطابق نتایج گیرش (جدول ۳)، تأخیر کمی که در واکنش‌های پوزولانی ترکیب‌های سیمان - خاکستر بادی در نمونه‌های آلوده به 5 cmol/kg-soil سرب مشاهده می‌شود، به دلیل رسوب کم ترکیب‌های سرب بر سطح ذرات سیمان و خاکستر بادی است. با وجود این، مکانیزم جامدسازی آلودگی در این نمونه‌ها توسط محصولات هیدراتاسیون به خوبی انجام شده است، که مقادیر سرب آب‌شویی شده از نمونه‌ها (شکل‌های ۱ و ۲) این مطلب را تأیید می‌کند. مطابق نتایج شکل (۵ب)، افزایش غلظت آلودگی به 50 و $(100 \text{ cmol/kg-soil})$ در نمونه‌ها، موجب کاهش pH در تمامی ترکیب‌های سیمان - خاکستر بادی شده است. همچنین، افزایش مقدار خاکستر بادی در نمونه‌ها موجب کاهش بیشتر pH شده است. اما کاهش pH سبب شده است تا در بیشتر نمونه‌ها، pH در ناحیه‌ی III واقع شود که مطابق شکل (۵الف) در ناحیه‌ی III، بیشترین میزان رسوب ترکیب‌های سرب تشکیل می‌شود. از آنجایی که افزایش pH نمونه‌های حاوی سیمان، ارتباط مستقیم با میزان تشکیل محصولات هیدراتاسیون مانند C-S-H و پرتلندیت (CH) یا Ca(OH)_2 آزاد دارد، بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری کرد که کاهش pH نمونه‌ها با چسباندن یکنسان ولی مقدار آلودگی متفاوت به دلیل شکل‌گیری مقادیر کمتر CH و C-S-H موجود در محیط بوده است. در این حالت، حتی افزایش مقدار سیمان - خاکستر بادی از 30 به 50 درصد نیز موجب خارج شدن pH نمونه‌ها از ناحیه‌ی III نشده است. بدین ترتیب مشاهده می‌شود که در نمونه‌های آلوده به غلظت‌های متوسط و زیاد آلاینده‌ی سرب حتی در شرایط استفاده از 50% ترکیب‌های سیمان - خاکستر بادی، سهم مکانیزم‌های جامدسازی آلودگی در فرایند S/S بسیار کم است. در مجموع این فرایند را می‌توان به رسوب قابل توجه ترکیب‌های سرب تشکیل شده بر سطح ذرات سیمان و خاکستر بادی نسبت داد که موجب کاهش زیاد نرخ هیدراتاسیون و واکنش‌های پوزولانی در نمونه‌ها شده است.

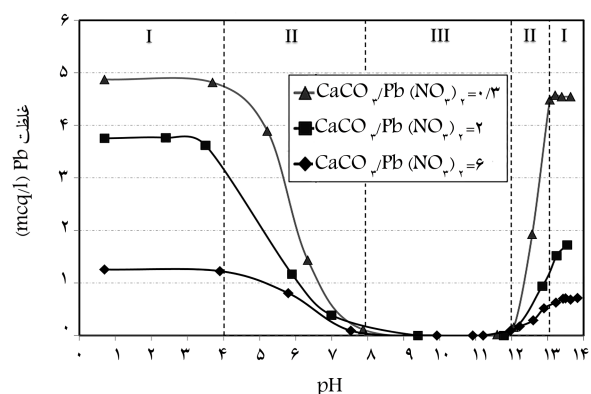
از آنالیز XRD به منظور تعیین فازهای مختلف آلاینده‌ی تثبیت شده در ساختار مصالح S/S استفاده می‌شود. در پژوهش حاضر، آنالیز XRD بر روی نمونه‌های ۲۸ روز مراقبت شده‌ی بتونیت آلوده به 50 و $(100 \text{ cmol/kg-soil})$ سرب و S/S شده با 30% سیمان انجام شده است (شکل ۶). براساس نتایج

حل شده مواجه می‌شود و مجدد به صورت Pb(OH)_2^- حل شده و وارد فاز محلول می‌شود. [۲۵] حضور کربنات در محیط موجب شده است با افزایش pH به مقادیر بیشتر از $13/1$ ، رسوب‌زدایی از ترکیب‌های سرب به طور کامل انجام نشود. این رفتار به دلیل رسوب پایدارتر ترکیب‌های کربناتی سرب، در مقادیر pH کلیایی است. [۲۶] البته، میزان تشکیل رسوب کربنات حاوی سرب، بستگی به نسبت وزنی کربنات به سرب موجود در محیط دارد. به طوری که در نسبت‌های وزنی کربنات کلسیم به نترات سرب برابر با $3/6$ و $3/6$ ، میزان رسوب ترکیب‌های کربنات حاوی سرب تشکیل شده، نسبت به حالتی که نسبت وزنی کربنات کلسیم به نترات سرب برابر با 2 بوده است، کاهش یافته است. [۲۷]

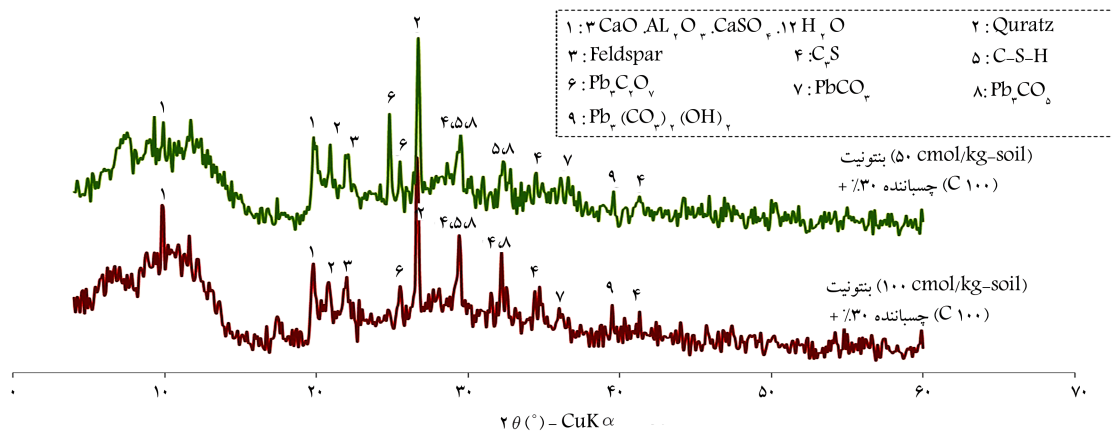
با توجه به نکات ذکر شده، محدوده‌ی pH صفر تا ۴ و همچنین pH از $13/1$ الی 14 که سرب در نواحی ذکر شده به صورت پایدار و محلول در محیط وجود دارد، به عنوان ناحیه‌ی (II) نامیده شده است. همچنین محدوده‌ی pH الی 8 و نیز 12 الی $13/1$ که سرب در نواحی بسیار ناپایدار و تابع تغییرات pH بوده است، ناحیه‌ی (III) نامیده شده است. در انتها، محدوده‌ی pH الی 12 که سرب در ناحیه‌ی مذکور رفتار پایدار نشان داده و رسوب کرده است، ناحیه‌ی (III) نامیده شده است. بنابراین بخشی از سرب که به صورت رسوب هیدروکسید در ساختار خاک آلوده S/S وجود داشته است، تثبیت شده است. هنگامی که pH محیط در ناحیه‌ی (II) قرار گیرد، رفتار نمونه‌ها به مقدار قابل توجهی به تغییرات pH حساس است. از سوی دیگر، مطابق نتایج TCLP در شکل‌های (۱، ۳ و ۴)، انحلال Pb از نمونه‌های خاک آلوده به غلظت‌های متوسط و زیاد سرب S/S شده با مقادیر متفاوت سیمان، عمدتاً تابعی از pH محلول استخراج شده از نمونه‌ها بوده است. همچنین مطابق نتایج آزمایش گیرش (جدول ۳)، بیشترین اختلال در واکنش‌های پوزولانی ترکیب‌های سیمان - خاکستر بادی در غلظت‌های متوسط و زیاد سرب با وجود افزودن مقادیر زیاد ترکیب‌های سیمان - خاکستر بادی، 30 و 50 درصد مشاهده شده است. بر این اساس، برای بررسی دلایل تأخیر در واکنش‌های پوزولانی ترکیب‌های افزوده شده و همچنین به منظور تعیین علل تفاوت در مکانیزم‌های مؤثر در ممانعت از آب‌شویی در فرایند S/S غلظت‌های کم تا زیاد آلاینده‌ی سرب، نمودار تغییرات pH اولیه‌ی نمونه‌های بتونیت آلوده به غلظت‌های 5 تا $(100 \text{ cmol/kg-soil})$ تثبیت/جامدسازی شده با 30 و 50 درصد ترکیب‌های سیمان - خاکستر بادی در شکل (۵ب) رسم شده است. مطابق نتایج به دست آمده از (شکل ۵ب)، در غلظت‌های کم آلودگی (5 cmol/kg-soil)، مقادیر pH نمونه‌ها در همی



شکل ۵. تغییرات pH نمونه‌های بتونیت حاوی سرب در ترکیبات متفاوت سیمان - خاکستر بادی.



شکل ۵. تغییرات pH نمونه‌های جامدسازی شده و تأثیر تغییر pH بر غلظت سرب در فازهای محلول و رسوب.



شکل ۶. منحنی‌های پراش پرتو ایکس پودر نمونه‌های بنتونیت آلوده به ۵۰ cmol/kg-soil سرب S/S شده با ۳۰٪ سیمان، مراقبت شده به مدت ۷ و ۲۸ روز.

خاک آلوده افزایش داده شود. در این شرایط افزودن خاکستر بادی به ترکیب‌های چسباننده موجب افزایش بازدهی فرایند S/S شده است.

۲. بررسی میزان سرب تراوش شده از نمونه‌های S/S شده با سیمان نشان داده است، در غلظت‌های متوسط و زیاد آلاینده، افزایش بیش از ۳۰٪ سیمان موجب افزایش مقدار استخراج سرب طی آزمایش TCLP ($mg/l < 5$) شده است. قرار گرفتن pH نمونه‌ها در ناحیه‌ی II (ناحیه‌ی بسیار ناپایدار رسوب ترکیب‌های هیدروکسید سرب) دلیل افزایش مقدار سرب تراوش شده از نمونه‌ها بوده است. در این حالت استفاده از ترکیب سیمان - خاکستر بادی به عنوان چسباننده، ضمن کاهش pH و تنظیم آن در ناحیه‌ی III (ناحیه‌ی ایمن)، مقدار سرب تراوش شده از نمونه‌ها طی آزمایش TCLP را به مقدار قابل توجهی کاهش و در محدوده‌ی قابل قبول ($mg/l > 5$) قرار داده است. همچنین خاکستر بادی با افزایش وسعت ناحیه‌ی ایمن pH، محدوده‌ی ناحیه‌ی اخیر را به مقادیر ۷ الی ۱۱/۸ افزایش داده است.

۳. در پژوهش حاضر، pH محیط واکنش در نمونه‌های آلوده به غلظت‌های متوسط و زیاد سرب و S/S شده با ترکیب‌های چسباننده، در ناحیه‌ی III (ناحیه‌ی ایمن) قرار گرفته است. مکانیزم قالب در فرایند S/S در نمونه‌های مذکور، تثبیت آلودگی به صورت ترکیب‌های حاوی سرب است و پتانسیل جامدسازی توسط چسباننده به دلیل نرخ آهسته‌ی تشکیل محصولات هیدراتاسیون کم است. در این حالت، محدوده‌ی pH ۸ الی ۱۱/۸ و در بهترین حالت نزدیک ۱۰، شرایط ایمن را برای نمونه فراهم می‌کند. اما در غلظت کم آلاینده‌ی سرب، pH محیط واکنش نمونه‌های S/S شده با ترکیب‌های چسباننده، در ناحیه‌ی II و نزدیک ناحیه‌ی I قرار گرفته است. در این شرایط مقدار رسوب ترکیب‌های سرب کم بوده و در نتیجه، اختلال در فرایند هیدراتاسیون سیمان کاهش یافته است. بنابراین مکانیزم جامدسازی پتانسیل قابل توجهی در نگهداشت آلاینده‌ی سرب دارد. در این نمونه‌ها، واکنش‌های پوزولانی خاکستر بادی به‌ویژه در نمونه‌هایی با ۹۰ روز مراقبت، موجب کاهش میزان سرب تراوش شده از نمونه‌ها به مقادیر کمتر از $5 mg/l$ (بیشینه‌ی مجاز آیین‌نامه‌ی EPA) شده است.

آنالیز XRD، فازهای سرب تشخیص داده شده شامل: ترکیب کربنات اکسید سرب ($Pb_2C_2O_7$, ICDD° ۱۸ - Pb_2CO_5) و همچنین کربنات سرب ($PbCO_3$, ICDD° ۴۵ - ۱۷۳۴) در هر دو غلظت آلودگی بررسی شده است. سایر پژوهشگران نیز رسوبات هیدروکسید و کربناتی حاوی سرب را در نتایج آنالیز XRD مشاهده کرده‌اند. [۲۸] به دلیل شرایط قلیایی شدید در نمونه‌های S/S شده (شکل ۵ب)، همچنین وجود کربنات در نمونه‌ها، گونه‌های یون فاز سنگین Pb موجود در نمونه‌ها به‌صورت هیدروکسید و کربنات فاز سرب شکل گرفته است، که در این شرایط عموماً نامحلول هستند (شکل ۵الف). شکل‌گیری برخی از ترکیب‌های مذکور در نتایج آنالیز XRD مشاهده شده است (شکل ۶). تشکیل رسوبات نامحلول اشاره شده، موجب تثبیت Pb و کاهش غلظت سرب آب‌شویی شده از نمونه‌ها شده است (شکل ۱). عموماً تشکیل رسوبات بر سطح مواد جامد نسبت به محلول حجمی سریع‌تر رخ می‌دهد. [۲۸] بدین ترتیب، رسوب ترکیب‌های مذکور بر سطح ذرات سیمان موجب کاهش نرخ هیدراتاسیون سیمان شده است (جدول ۱). همین امر موجب کاهش سهم جامدسازی سرب در ساختار محصولات سیمانی و افزایش سهم تثبیت با تشکیل رسوب ترکیبات هیدروکسید و کربناتی سرب در نمونه‌ها شده است.

۴. نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، مبنای رفتاری و کاربردی ترکیب‌های سیمان - خاکستر بادی در فرایند S/S خاک‌های آلوده به سرب مطالعه و بررسی آزمایشگاهی شده است. خلاصه‌ی نتایج پژوهش حاضر به این شرح است:

۱. رسوب ترکیب‌های کربنات و هیدروکسید سرب بر سطح ذرات سیمان، با کاهش نرخ هیدراتاسیون سیمان، زمان گیرش نهایی نمونه‌ها را تا ۵۰ برابر بیشینه‌ی زمان تعیین شده افزایش داده است. به‌منظور کاهش زمان گیرش نمونه‌های آلوده به ۵۰ و ۱۰۰ cmol/kg-soil سرب لازم است مقدار سیمان تا ۵۰٪ وزن

پانویس‌ها

۱. Treatment: در مبحث آلودگی خاک‌ها، مجموعه‌ی فعالیتی است که برای بهبود خاک در استفاده‌ی مجدد انجام می‌شود.

2. stabilization/solidification
3. specific surface area (SSA)
4. Pozzoceret 100
5. X-RAY difraction

منابع (References)

1. Bozkurt, S., Moreno, L. and Neretnieks, I. "Long-term processes in waste deposits", *Science of the Total Environment*, **250**(1), pp. 101-121 (2000).
2. Yong, R.N., Mulligan, C.N. and Fukue M., *Sustainable Practices in Geo-environmental Engineering*, 2ed Edition, CRC Press, 506 p. (2015).
3. Bates, E. and Hills, C. "Stabilization and solidification of contaminated soil and waste: A manual of practice", USA, 600 p. (2016) (<http://www.ckuin.org> (USEPA)).
4. Ouhadi, V.R., Mohajeri, P. and Amiri, M. "Solidification of heavy metal contaminant by the use of silicate-coating polymeric Nano-Capsules", *Journal of Civil and Environmental Engineering*, (University of Tabriz), **48**, pp. 1-11 (2018).
5. Pan, Y., Rossabi, J., Pan, C. and et al. "Stabilization/ Solidification characteristics of organic clay contaminated by lead when using cement", *Journal of Hazardous Materials*, **362**, pp. 132-139 (2019).
6. Song, D., Lin, L. and Wu, Y. "Extended energy accounting for a typical cement industry in China", *Energy*, **174**, pp. 678-686 (2019).
7. Fan, F., Liu, Z., Xu, G. "Mechanical and thermal properties of fly ash based geopolymers", *Construction and Building Materials*, **160**, pp. 66-81 (2018).
8. Ahmaruzzaman, M. "A review on the utilization of fly ash", *Progress in Energy and Combustion Science*, **36**, pp. 327-363 (2010).
9. Rajakumar, C. and Meenambal, T. "Effect of coal ash in the stabilization of expansive soil for the pavement", *International Journal of ChemTech Research*, **8**(1), pp. 170-177 (2015).
10. Waijarean, N., MacKenzie, K.J.D., Asavapisit, S. et al. "Synthesis and properties of geopolymers based on water treatment residue and their immobilization of some heavy metals", *J. Mater. Sci.*, **52**, pp. 7345-7359 (2017).
11. American Society for Testing and Materials, *Annual Book of ASTM Standards. Soil and Rock; Building Stones*, 4.08, Philadelphia, PA (2016).
12. Yoobanpot, N., Jamsawang, P. and Horpibulsuk, S. "Strength behavior and microstructural characteristics of soft clay stabilized with cement kiln dust and fly ash residue", *Applied Clay Science*, **141**, pp. 146-156 (2017).
13. Nath, S.K. "Fly ash and zinc slag blended geopolymer: Immobilization of hazardous materials and development of paving blocks", *Journal of Hazardous Materials*, **387**, (Article 121673) (2020).
14. Bell, F.G. "An assessment of cement-PFA and lime-PFA used to stabilize clay size materials", *Bull. Int. Assoc. Engineering Geology*, **49**, pp. 25-32 (1994).
15. Yao, Z.T., Ji, X.S., Sarker, P.K. and et al. "A comprehensive review on the applications of coal fly ash", *Earth Science Reviews*, **141**, pp. 105-121 (2015).
16. Moon, D.H., Lee, J.-R., Grubb, D.G. and et al. "An assessment of Portland cement, cement kiln dust and class C fly ash for the immobilization of Zn in contaminated soils", *Environ. Earth Sci.*, **61**, pp. 1745-1750 (2010).
17. Kogbara, R.B., Al-Tabbaa, A., Yi, Y. and et al. "pH-dependent leaching behaviour and other performance properties of cement-treated mixed contaminated soil", *Journal of Environmental Sciences*, **24**(9), pp. 1630-1638 (2012).
18. Ouhadi, V.R., Yong, R.N., and Sedighi, M. "Engineering Geology", **85**(s 1-2), pp. 102-110 (2006).
19. Eltantawy, I.N. and Arnold, P.W. "Reappraisal of ethylene glycol mono-ethyl ether, (EGME) method for surface area estimation of clays", *Soil Science*, **24**(2), pp. 232-238 (1973).
20. Ouhadi, V.R. and Deiranlou, M. "Development and validation of the modified barium chloride method for CEC measurement and determination of accurate exchangeable calcium cation concentration in carbonated clayey soils", *Modares Civil Engineering journal*, **17**(3), pp. 21-34 (In Persian) (2017).
21. Ouhadi, V.R., Yong, R.N., Rafiee, F. and et al. "Impact of carbonate and heavy metals on micro-structural variations of clayey soils", *Applied Clay Science*, **52**(3), pp. 228-234 (2011).
22. American Society for Testing and Materials, *Annual Book of ASTM Standards, Soil and Rock; Building Stones*, Philadelphia (2016).
23. U.S. Environmental Protection Agency, "Technology performance review: Selecting and using solidification/stabilization treatment for site remediation", EPA/600/R-09/148 November, Cincinnati (2009).
24. U.S. Environmental Protection Agency, "Stabilization/solidification of CERCLA and RCRA wastes: physical tests, chemical testing procedures, technology screening, and field activities", Center for Environmental Research Information: Risk Reduction Engineering Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency (1992).
25. U.S. Environmental Protection Agency, "Process design manual, land application of municipal sludge", Municipal Environmental Research Laboratory, EPA-625/ 1-83-016 (2008).
26. Wang, Y., Han, F. and Mu, J. "Solidification/ Stabilization mechanism of Pb(II), Cd(II), Mn(II) and Cr(III) in fly ash based geopolymers", *Construction and Building Materials*, **160**, pp. 818-827 (2018).
27. Ouhadi, V.R. and Yong, R.N. and Diranlou, M. "Enhancement of cement based stabilization/solidification of a lead contaminated smectite clay", *Journal of Hazardous Materials*, **403**, pp. 12 in acceptance process (2021).
28. Nikolić, V., Komljenović, M., Džunuzović, N. and et al. "The influence of Pb addition on the properties of fly ash-based geopolymers", *Journal of Hazardous Materials*, **350**, pp. 98-107 (2018).
29. Malviya, R. and Chaudhary, R. "Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: A review", *Journal of Hazardous Materials*, **137**(1), pp. 267-276 (2006).
30. Sato, J., Shiota, K. and Takaoka, M. "Stabilization of lead with amorphous solids synthesized from aluminosilicate gel", *Journal of Hazardous Materials*, **385**, 121109 (2020).

31. Chiu, A.C.F., Akeseh, R., Moumouni, I.M. et al. "Laboratory assessment of rice husk ash (RHA) in the solidification/stabilization of heavy metal contaminated slurry", *Journal of Hazardous Materials*, **371**, pp. 62-71 (2019).
32. Intrakamhaeng, V., Clavier, K.A. and Townsend, T.G. "Hazardous waste characterization implications of updating the toxicity characteristic list", *Journal of Hazardous Materials*, **383**, 121-171 (2020).
33. Contessi, S., Calgaro, L., Dalconi, M.C. and et al. "Stabilization of lead contaminated soil with traditional and alternative binders", *Journal of Hazardous Materials*, **382**, (Article 120990) (2020).
34. Deschner, F., Winnefeld, F., Lothenbach, B. and et al. "Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash", *Cement and Concrete Research*, **42**(10), pp. 1389-1400 (2012).
35. Park, J.H., Bolan, N., Megharaj, M. and et al. "Comitant rock phosphate dissolution and lead immobilization by phosphate solubilizing bacteria (*Enterobacter* sp.)", *J. Environ. Manag.*, **92**(4), pp. 1115-1120 (2011).
36. Taylor, P. "Solubility and stability of inorganic carbonates: an approach to the selection of a waste from for carbon-14", Atomic Energy of Canada Limited, Pinawa, Manitoba ROE 1L0 (1987).
37. Huang, L. and Yan, P. "Effect of alkali content in cement on its hydration kinetics and mechanical properties", *Construction and Building Materials*, **228**, pp. 116-128 (2019).
38. Wang, F., Shen, Z., Liu, R. and et al. "GMCs stabilized/solidified Pb/Zn contaminated soil under different curing temperature: Physical and microstructural properties", *Chemosphere*, **239**, (Article 124738) (2020).