

ارزیابی اثربخشی ترکیب سیمان و نانو رس بر فرآیند تثبیت خاک آلوده به فلز سنگین

امیررضا گودرزی^{۱*}، مهدی سحاب‌روشن^۲، حمیدرضا اکبری^۲

۱- دانشیار دانشکده مهندسی، گروه عمران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد همدان

۲- کارشناسی ارشد عمران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد همدان

*Amir_r_goodarzi@yahoo.co.uk

تاریخ پذیرش: [۹۶/۱۱/۰۲]

تاریخ دریافت: [۹۶/۰۶/۲۱]

چکیده

در پژوهش حاضر قابلیت ترکیب نانو رس و سیمان با هدف افزایش بازده فرآیند تثبیت و جامدسازی (S/S) خاک آلوده به فلز سنگین ارزیابی شد. بدین منظور دو نوع نانو رس فعال (شامل سدیم-مونت‌موریلونیت و نانو سدیم-کلوزایت)، سیمان و ترکیب سیمان-رس (CNC) بطور جداگانه به یک نمونه خاک آلوده شده به درصد‌های مختلف فلز روی اضافه و تغییر رفتار مصالح تحت زمان‌های مختلف عمل‌آوری با انجام مجموعه‌ای گسترده از آزمایش‌های بزرگ‌ساختاری و ریزساختاری بررسی شد. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد پس از افزودن کانی‌های رسی به خاک، باوجود کاهش اولیه دسترسی زیستی آلودگی اما حمله اسیدی سبب واجذب بخشی از فلز سنگین خواهد شد. بر اساس طیف‌های اشعه ایکس، در نمونه‌های اصلاح شده با سیمان تنها نیز مشاهده شد حضور آلاینده سبب تخریب مواد سیمانی و در نتیجه تاثیر منفی (تا ۸ برابر) بر مقاومت مصالح می‌شود. پس برای تأمین کمینه ضوابط S/S، مقادیر زیادی سیمان (تقریباً ۲۰٪ به ازای یک درصد آلاینده) و حدود ۲۸ روز نگهداری لازم است. از طرفی، استفاده از CNC با افزایش پتانسیل نگهداشت سیستم و محدودیت در تاثیر نامطلوب فلز سنگین بر واکنش‌های هیدراتاسیون، سیمان مورد نیاز برای کنترل تراوش آلاینده را بیش از ۴۰٪ کاهش و زمان عمل‌آوری را به یک چهارم می‌رساند. این ترکیب، مقاومت خاک آلوده را نیز تا ۱/۵ برابر نسبت به سیمان تنها افزایش داده پس به عنوان یک گزینه موثر برای S/S پیشنهاد می‌شود.

واژگان کلیدی: خاک آلوده، فلز سنگین، سیمان، نانو رس، تثبیت و جامدسازی.

۱- مقدمه

سنگین در خاک و امکان انتشار آنها از طریق چرخه آب‌های زیرزمینی است [5, 6]. زیرا مجاورت با این ترکیبات سبب اختلال در فعالیت‌های متابولیکی و فیزیولوژیکی موجودات زنده و آسیب به آنها خواهد شد [2, 4, 7]. بر این اساس روش‌های مختلفی مانند استفاده از کانی‌های رسی، افزودن مواد جاذب، شستشو، اعمال حرارت و اصلاح الکتروکینتیک به

امروزه هم راستا با رشد جمعیت، توسعه شهرنشینی و افزایش فعالیت‌های صنعتی، مقادیر متنابهی از انواع مواد آلاینده تولید شده که عدم مدیریت صحیح آنها تهدیدی برای سلامتی انسان محسوب می‌شود [1-4]. در این راستا یکی از مهمترین چالش‌های زیست‌محیطی، ورود و انباشتگی تدریجی فلزات

سنگین، ولی تاکنون اثربخشی ترکیب توأم کانی‌های فعال رسی و سیمان به طور دقیق بررسی نشده است. از طرفی، غلظت فلز سنگین نقش موثری بر پاسخ سیستم خاک-آلاینده و مقدار افزودنی لازم برای جلوگیری از انتشار آلودگی داشته [3, 11, 25]؛ که در بسیاری از کارهای گذشته این موضوع به دقت مورد توجه قرار نگرفته است. پس در پژوهش حاضر با اضافه کردن غلظت‌های مختلفی از فلز سنگین روی به خاک و افزودن جداگانه درصدهای متفاوت از دو نوع رس فعال شامل سدیم-مونت‌موریلونیت (Na-M)^۲ و سدیم-کلوزایت^۳، سیمان و همچنین ترکیب سیمان-رس به نمونه‌ها سعی شد با انجام مجموعه‌ای گسترده از آزمایش‌های بزرگ‌ساختاری و ریزساختاری ضمن تحلیل تغییر رفتار مصالح، قابلیت استفاده همزمان از ترکیب کانی فعال رسی و سیمان به منظور افزایش بازده فرآیند S/S و امکان کاهش مصرف سیمان در پاکسازی خاک آلوده بررسی شود. علاوه بر این، مقدار نگهدارنده و زمان عمل‌آوری مورد نیاز برای عملکرد بهینه این ترکیب متناسب با سطح آلاینده در خاک تعیین شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مشخصات مصالح مورد استفاده

با توجه به اهداف پژوهش حاضر و به منظور محدود کردن تاثیرپذیری رفتار نمونه‌ها از تغییر کانی ساخت، یک خاک طبیعی با کانی غالب کائولینیت به عنوان مصالح پایه انتخاب شد. به گونه‌ای که کائولینیت به دلیل ساختار مستحکم، فعالیت کم و تمایل بسیار اندک به تغییر حجم، در بسیاری از مطالعات گذشته [3, 12] نیز برای ساخت خاک آلوده در شرایط آزمایشگاهی استفاده شده است. مشخصات نمونه مورد نظر مطابق با استاندارد ASTM [31] و دستورالعمل US EPA [32]، تعیین و در جدول (۱) ارائه گردید. فلز سنگین روی از متداول‌ترین مواد آلاینده در پسماندهای صنعتی است [6, 30]؛ پس برای ساخت نمونه‌های آلوده از Zn استفاده شد.

منظور رفع و یا کاهش غلظت آلودگی به یک سطح زیر بحرانی در خاک ارائه شده که بازدهی هر یک از این روش‌ها تابعی از نوع و غلظت آلاینده و مشخصات ساختگاه است [8-16].

علاوه بر موارد فوق، تثبیت و جامدسازی (S/S)^۱ پایه سیمانی فناوری مؤثر و ارزان قیمت دیگری برای پاکسازی زمین‌های آلوده به شمار می‌رود [9, 10]. در واقع، حضور سیمان می‌تواند با کاهش انحلال‌پذیری و تشکیل توده‌ای سخت از مواد آلاینده، آنها را به محصولی کم‌خطر و یا بی‌خطر برای دفن تبدیل نماید. اگرچه وجود برخی از محدودیت‌های اجرایی و انتشار زیاد گاز CO₂ همزمان با تولید سیمان، باعث بروز نگرانی‌های زیست‌محیطی و فنی در مورد کاربرد این روش شده است [11, 12]. بنابراین پژوهشگران به دنبال کاهش مصرف سیمان از طریق مواد جایگزین با تبعات جانبی کمتر و تا حد امکان کارایی بیشتر هستند [3, 13, 14, 15]. در این راستا پژوهش‌های زیادی به منظور استفاده از انواع کانی‌های رسی و نانو رس‌ها برای به حداقل رساندن میزان آلودگی در محیط صورت گرفته [7, 8, 16-18] که با وجود جذب اولیه مناسب ولی در بررسی‌ها تکمیلی مشخص شده بازده این روش با افزایش غلظت آلاینده و همچنین در مواجهه با محیط اسیدی به شدت کم و مشخصات محیطی بر رفتار رس‌ها تاثیر دارد [11, 19, 20]. در این خصوص می‌توان به امکان کاهش بیش از ۸۰ درصدی ویژگی‌های اسمکتیت در حضور آلاینده اشاره کرد [21]. از سوی دیگر در رابطه با کاربرد انواع مواد سیمانی برای تثبیت زباله‌های حاوی مواد خطرناک مطالعات مختلفی انجام شده که نتایج موید تاثیر منفی فلز سنگین بر واکنش‌های هیدراتاسیون و در نتیجه افزایش مصرف سیمان است [13, 22, 23, 24]. به گونه‌ای که گودرزی و موحد [3] و ژانگ و همکارانش [25]، نشان دادند بیش از ۲۰ درصد سیمان به ازای هر درصد آلاینده برای تثبیت خاک نیاز است. اگرچه نتایج تعدادی از مطالعات موجود بیانگر امکان کاهش مصرف سیمان با استفاده از یک سری مواد افزودنی از جمله زائادات صنعتی است [4, 9-15, 26-30]. به شکلی که با وجود گستردگی مطالعات انجام شده در زمینه اصلاح خاک‌های آلوده حاوی فلز

2. Na-Montmorillonite
3. Na-Cloisite

1. Stabilization/solidification (S/S)

۲-۲- ساخت نمونه‌های آلوده و انجام آزمایش‌ها

به منظور تهیه نمونه‌های آلوده، ابتدا خاک را به طور کامل خشک کرده و سپس هر نمونه با محلول‌های حاوی فلز روی به شکلی آغشته شد که غلظت آلاینده در آنها به ترتیب برابر ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ درصد وزن خشک خاک باشد. محدوده آلودگی بر اساس بیشینه میزان Zn گزارش شده در خاک‌های آلوده مناطق شهری و نواحی مجاور مراکز دفن زباله [3, 22] انتخاب شد. در ادامه، پس از اختلاط کامل نمونه‌ها به ترتیب مقادیر صفر تا ۳۰ درصد وزن خشک نمونه، سیمان، کانی‌های رسی و ترکیب سیمان-رس به آنها اضافه و سوسپانسیون‌هایی در نسبت ۱ به ۲۰ در تیوپ‌های سانتریفیوژ تهیه شدند. بعد از تکمیل واکنش‌ها، ضمن اندازه‌گیری pH، فاز مایع هر نمونه جداسازی و با استفاده از دستگاه جذب اتمی، تغییرات غلظت روی و به عبارتی قابلیت نگهداشت فلز سنگین در آنها تعیین شد. علاوه بر آزمایش جذب، آزمایش تراوش آلودگی نیز روشی مناسب برای کنترل نگهداشت آلاینده است [4, 15, 25]. پس این آزمایش نیز طبق استاندارد EPA-1311 روی نمونه‌ها انجام شد. با تعیین مقاومت فشاری محدود نشده، تأثیر ماده افزودنی بر مشخصات مکانیکی نیز مورد بررسی قرار گرفت. مقاومت فشاری، طبق استاندارد ASTM-D2166 صورت پذیرفت. هم راستا با آزمایش‌های فیزیکی، مشخصات ریزساختاری نمونه‌ها نیز بررسی شد. بدین منظور طیف‌ای اشعه ایکس و آنالیز عنصری (EDS) به طور مجزا تهیه و تحلیل شد.

۳- بحث و بررسی نتایج

به منظور بررسی قابلیت نگهداشت آلودگی خاک طبیعی در شرایط قبل و پس از حضور مواد افزودنی، آزمایش انجام و نتایج آن در شکل (۱) ارائه شده است. ملاحظه می‌شود که در نمونه فاقد ماده اصلاح کننده، با افزایش غلظت فلز سنگین (HM) ^۱ بیش از ۰/۵ درصد، به تدریج قابلیت نگهداشت آلودگی کاهش یافته و بخش زیادی از Zn بصورت آزاد در سیال منفذی باقی می‌ماند. این نتیجه بیانگر

جدول ۱. مشخصات خاک مورد استفاده برای ساخت نمونه آلوده

Characteristics	Quantity measured
Mineral composition	Mainly Kaolinite
CEC, cmol/kg	12.8
Exchangeable cations	Mainly Sodium
Plasticity index (PI), %	19
Soil classification	CL
Maximum dry density, gr/cm ³	1.52
Optimum moisture content, %	28.3
UCS (MPa)	0.19

Table 1. Physico-chemical properties of soil sample.

سیمان مورد استفاده، از نوع پرتلند تیپ II هگمتان بوده که ویژگیهای آن و کانی‌های فعال رسی مطابق جداول (۲) الی (۴) است.

جدول ۲. مشخصات فیزیکی و شیمیایی سیمان تیپ II هگمتان

Characteristics	Quantity measured
Mineral composition	CaO=63.2, SiO ₂ =21.5 Al ₂ O ₃ =4.9, Fe ₂ O ₃ =3.8, MgO=1.5
EC, mS/cm	11.1
pH	12.9
SSA, m ² /g	0.29

Table 2. Physico-chemical properties of cement.

جدول ۳. مشخصات رس سدیم-مونت‌موریلونیت مورد استفاده

Characteristics	Quantity measured
Mineral composition	Mont., Calcite, Quartz
CEC, cmol/kg	73.8
SSA, m ² /g	427
Soil classification	CH

Table 3. Physico-chemical properties of Na-Mont. sample.

جدول ۴. مشخصات رس سدیم-نانوکلوزایت مورد استفاده

Characteristics	Quantity measured
Mineral composition	Montmorillonite
CEC, cmol/kg	54.1
SSA, m ² /g	518
Soil classification	CH

Table 4. Physico-chemical properties of Na-Cloisite sample.

بر اساس پیشنهاد مطالعات انجام شده در مورد استفاده از سیمان و مواد افزودنی [10, 27]، سیمان و رس با یکدیگر در نسبت ۴ به ۱ ترکیب و اثر بخشی آن در بازده روش S/S مورد بررسی قرار گرفت.

(CNa-M)^۱ به طور موثری سبب کاهش غلظت آلاینده شده است. بر اساس نتایج شکل (۲) و مقایسه pH نمونه‌ها، یکی از دلایل تثبیت بهتر Zn در حضور سیمان را می‌توان ناشی از افزایش خاصیت قلیایی سیستم به دلیل مواد موجود در آن (مانند CaO مطابق جدول (۲) ارزیابی کرد.

شکل ۲. تغییرات pH خاک در حضور مقادیر مختلف فلز سنگین و

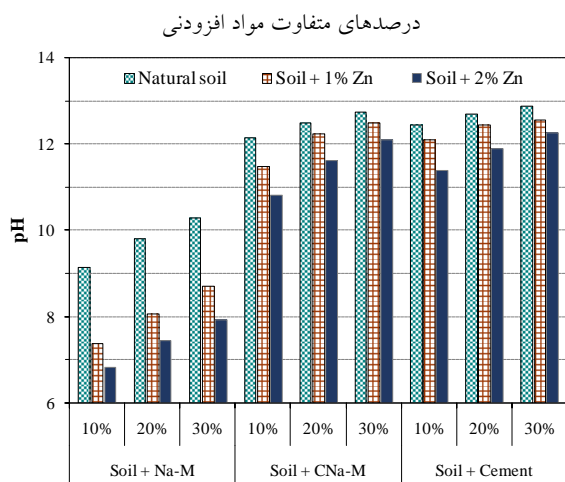


Fig. 2. pH values of the soil samples by increasing zinc concentration and additives.

با در نظر گرفتن تاثیر افزایش pH به عنوان یک پارامتر مهم در بهبود قابلیت نگهداشت فلز سنگین، انتظار می‌رود در شرایط واقعی با گذشت زمان و احتمال مجاورت خاک با محلول‌های اسیدی، توانایی سیمان در ارتقاء قابلیت بافرینگ مصالح دچار اختلال و در نهایت موجب رها شدن دوباره بخشی از آلودگی به محیط اطراف شود [3, 9, 29]. پس امکان بازگشت دوباره مواد آلاینده از درون نمونه‌ها به وسیله آزمایش TCLP، بررسی و نتایج آن در شکل‌های (۳) الی (۵) ارائه شد. شکل (۳) مویب آنست که در نمونه‌های فاقد ماده افزودنی و همچنین اصلاح شده با Na-M، غلظت آلاینده موجود در محلول استخراج TCLP به مراتب نسبت به نتایج آزمایش جذب (شکل ۱-a) بیشتر است. عنوان نمونه در نمونه آلوده حاوی یک درصد روی، افزودن ۳۰٪ سدیم-مونت‌موریلونیت (شکل ۱-a) سبب جذب کامل

ضرورت اصلاح خاک‌های آلوده با ظرفیت کم تبادل کاتیونی است. بر اساس نتایج شکل (۱)، حضور افزودنی سبب تغییر رفتار خاک و افزایش نگهداشت آلودگی می‌شود. به گونه‌ای که این تغییرات تابعی از نوع و مقدار افزودنی و غلظت اولیه فلز سنگین است. به عنوان نمونه، در نمونه‌های حاوی Na-M، فلز روی تا غلظت یک درصد حذف شده؛ اگرچه در این سری از نمونه‌ها نیز با افزایش بیشتر مقدار آلاینده و به دلیل ایجاد ساختار مجتمع و کاهش اندرکنش آنها با آلودگی [8, 19]، قابلیت نگهداشت بهبود چندانی نداشته پس روش دیگری برای اصلاح کامل، باید استفاده شود.

شکل ۱. تاثیر نوع و مقدار افزودنی بر قابلیت نگهداشت فلز سنگین در

نمونه خاک اصلاح شده با (a) مونت‌موریلونیت، (b) نانو کلوزایت، (c) سیمان و (d) ترکیب سیمان-رس

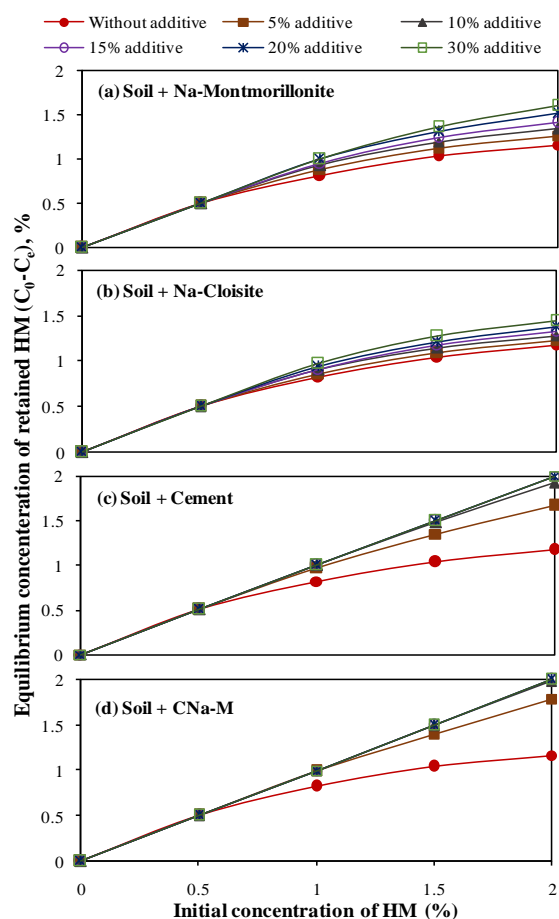


Fig. 1. Effect of additive on the sorption potential of treated soil with (a) Montmorillonite, (b) Na-Cloisite, (c) cement, (d) cement-clay.

از سوی دیگر، افزودن سیمان و به ویژه ترکیب آن با رس

ریسک انتشار مجدد آلودگی در این نمونه‌ها زیاد است.

شکل ۴. نتایج آزمایش تراوش آلودگی برای نمونه آلوده اصلاح شده با

درصدهای مختلف سیمان، (a) میزان نگهداری آلاینده در سیستم، (b)

غلظت فلز سنگین در محلول استخراج TCLP

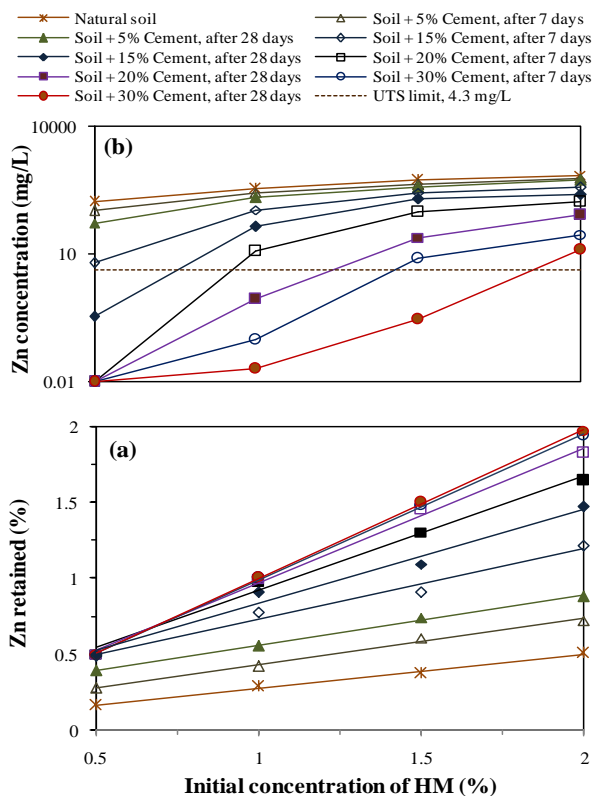


Fig. 4. TCLP-Zn retained (a) and extraction (b) of zinc contaminated samples upon cement treatment.

بر اساس نتایج آزمایش‌های تراوش آلودگی در شکل (۴)، با اضافه کردن حدوداً ۲۰٪ سیمان به ازای هر درصد روی و پس از ۲۸ روز نگهداری، غلظت فلز سنگین در محلول استخراج به کمتر از $4/3 \text{ mg/L}$ رسیده که بیانگر پاکسازی موفق مصالح است. بنابراین می‌توان گفت تثبیت ایمن خاک آلوده حاوی فلزات سنگین نیازمند مصرف زیاد سیمان و زمان طولانی عمل‌آوری و به عبارتی صرف هزینه‌های زیاد و افزایش نگرانی‌های زیست‌محیطی خواهد بود. پس برای رفع این مشکل، در مطالعه حاضر گزینه ترکیب سیمان و رس فعال مطرح و مورد بررسی قرار گرفت.

آلودگی شده؛ اما مجاورت آن با محیط اسیدی TCLP سبب واجذب بخشی از فلز سنگین به سیال منفذی شده و با گذشت ۲۸ روز همچنان غلظت آلودگی در محلول استخراج بیشتر از $4/3 \text{ mg/L}$ (حد مجاز پذیرش بر اساس استانداردهای بین‌المللی [13]) است.

شکل ۳. نتایج آزمایش تراوش آلودگی برای نمونه آلوده اصلاح شده با

درصدهای مختلف Na-M، (a) میزان نگهداری آلاینده در سیستم، (b)

غلظت فلز سنگین در محلول استخراج TCLP

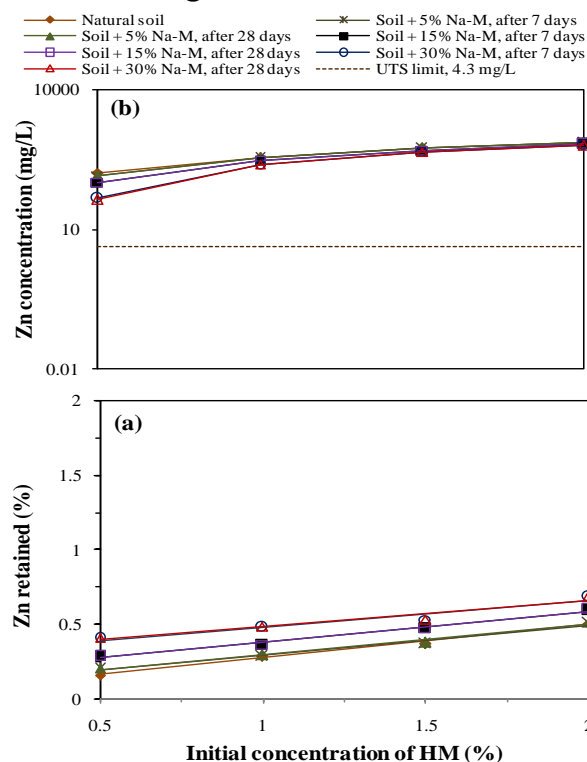


Fig. 3. TCLP-Zn retained (a) and extraction (b) of zinc contaminated samples upon Na-M treatment.

نتیجه فوق بیانگر ضعف جدایی عملکرد استفاده از کانی رسی در پاکسازی ایمن خاک‌های آلوده (حتی برای غلظت‌های کم آلاینده) در شرایط اندرکنش با محیط اسیدی بوده؛ اگرچه این محدودیت در بسیاری از مطالعات انجام شده قبلی [8, 16, 21] مورد توجه دقیق قرار نگرفته است. به شکلی که با مقایسه نتایج ارائه شده در شکل‌های (۱ و ۳)، با وجود نگهداشت اولیه آلاینده در حضور جاذب رسی، ولی

دیگر، استفاده از ترکیب سیمان و رس فعال، علاوه بر کاهش سیمان مورد نیاز برای اصلاح خاک آلوده زمان عمل‌آوری را نیز تا ۴ برابر کمتر می‌کند.

شکل ۶. نتایج آزمایش مقاومت فشاری برای خاک آلوده اصلاح شده با

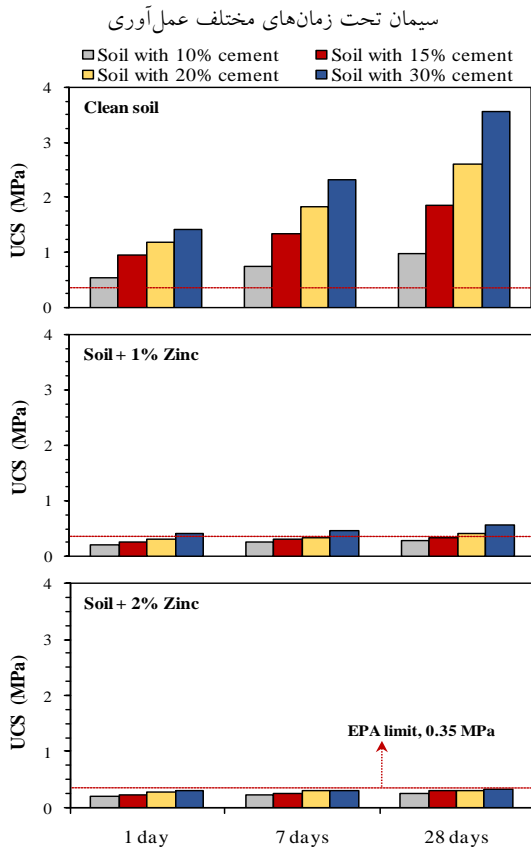


Fig. 6. UCS variation of cement treated soil samples with different ages of curing.

علاوه بر مطالعه رفتار تراوش آلودگی، مقاومت فشاری محصور نشده (UCS) معیار مهم دیگری در ارزیابی فرآیند S/S است [4, 22, 27, 29]. بر این اساس تغییرات UCS نمونه‌ها مطابق با توضیحات ارائه شده در بخش مواد و روش‌ها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج شکل (۶) مؤید آن است که با افزودن ۳۰٪ سیمان به خاک فاقد آلودگی و در شرایط نگهداری مناسب، مقاومت مصالح حدود ۲۰ برابر (از ۰/۱۹ MPa به ۳/۷ MPa) افزایش خواهد داد. از طرفی، مشاهده می‌شود روند بهبود UCS با افزایش غلظت Zn، به شدت کاهش نشان می‌دهد. مطالعات قبلی [3, 11, 23, 24, 28] نیز تاثیر نامطلوب فلز سنگین بر مشخصات مکانیکی مصالح تثبیت شده با سیمان را گزارش و علت آنرا مصرف

شکل ۵. نتایج آزمایش تراوش آلودگی برای نمونه آلوده اصلاح شده با درصد‌های مختلف CNa-M، (a) مقدار نگهداری آلاینده در خاک، (b)

غلظت فلز سنگین در محلول استخراج TCLP

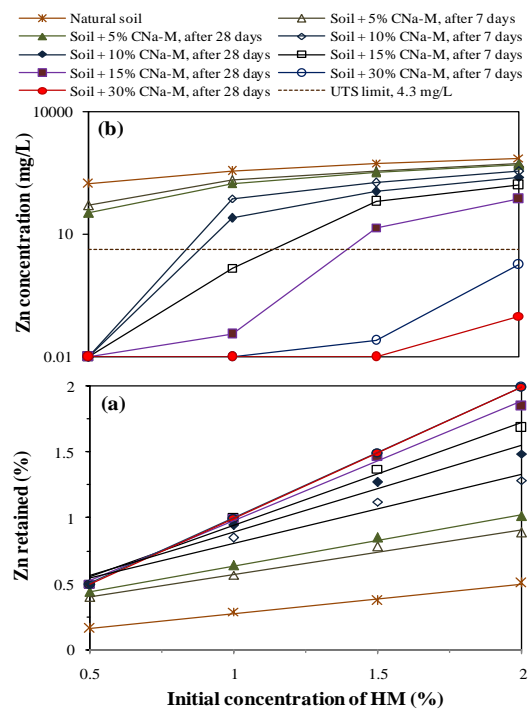


Fig. 5. TCLP-Zn retained (a) and extraction (b) of zinc contaminated samples upon cement-clay treatment.

با مقایسه نتایج حاصل از آزمایش جذب شکل (۱) و آبشویی شکل (۵)، مشاهده می‌شود اگرچه در حضور ترکیب سیمان-رس (CNa-M) نیز محیط اسیدی سبب واجذب بخشی از فلز سنگین خواهد شد؛ اما نسبت به نمونه‌های تثبیت شده با سیمان تنها، CNa-M از توانایی بهتری در مواجهه با محلول TCLP برخوردار است. علت این رفتار را می‌توان به رشد بهتر و سریعتر مواد سیمانی در حضور CNa-M نسبت داد. زیرا در شرایط سیمان تنها، اندرکنش آن با آلاینده و تشکیل رسوب فلز سنگین ضمن ایجاد محدودیت در انجام واکنش‌های هیدراتاسیون، سرعت آنها را نیز کند می‌کند [10, 12]. در نتیجه تشکیل مواد سیمانی و به عبارتی فرآیند جامدسازی آلاینده که نقش کلیدی در جلوگیری از تراوش مجدد آن در مجاورت با محیط خورنده دارد [4, 14, 15]، دچار اختلال خواهد شد. بر اساس نتایج شکل (۵)، با افزودن ۱۵٪ ترکیب CNa-M به ازای هر درصد روی و فقط پس از ۷ روز عمل‌آوری، غلظت فلز سنگین روی در خاک به کمتر از حد مجاز استاندارد EPA رسیده است. به بیان

تنها است. علت این نتیجه را می‌توان ناشی از جذب و کاهش تحرک یون‌های فلز سنگین در حضور Na-M ارزیابی کرد.

در ادامه پژوهش حاضر همراستا با آزمایش‌های بزرگ-ساختاری و به منظور درک بهتر ساز و کار تثبیت خاک آلوده با مواد افزودنی، طیف پراش اشعه ایکس نمونه‌ها تهیه شد. به عنوان نمونه در شکل (a-۸) طیف نمونه اولیه و شکل-های (b-۸) الی (d-۸) به ترتیب مربوط به خاک آلوده حاوی سدیم-مونته‌موریلونیت، سیمان و ترکیب CNa-M است. نتایج ارائه شده در این شکل‌ها موید تغییر ریزساختار خاک در اثر اندرکنش با فلز سنگین و مواد اصلاح کننده بوده که شامل کاهش پیک اصلی خاک پایه، ایجاد یک سری ترکیبات جدید سیمانی (مانند CAH و CSH) و تشکیل رسوب زینکات کلسیم^۱ بر حسب شرایط نمونه‌ها است. بر اساس نتایج مطالعات گذشته [3]، علت کاهش شدت پیک‌های خاک پایه (کانی کائولینیت) را می‌توان ناشی از تشکیل ساختار مجتمع سطوح رسی، مصرف این سطوح در واکنش-های پوزولانی و پوشیده شدن آنها توسط مواد سیمانی، ارزیابی کرد. مقایسه شکل‌های (c-۸) و (d-۸) به وضوح نشان می‌دهد در مقدار یکسان ماده افزودنی (افزودن ۳۰٪ اصلاح کننده)، پیدایش و رشد پیک‌های مربوط به مواد سیمانی مانند CSH و CAH در نمونه حاوی ترکیب سیمان-رس به مراتب بیشتر از نمونه حاوی سیمان تنها است. از سوی دیگر، شکل (c-۸) نشان دهنده ایجاد ماده مضر زینکات-کلسیم بر اثر افزودن سیمان تنها به خاک آلوده بوده؛ اگرچه شکل‌گیری این ترکیب در نمونه حاوی سیمان-رس فعال (شکل d-۸) مشاهده نمی‌شود. از طرفی در نمونه‌های حاوی CNa-M شکل (d-۸) به دلیل قابلیت بهتر نگهداشت فلز روی توسط ذرات رسی و همچنین با توجه به مصرف کمتر سیمان و در نتیجه کاهش تولید کلسیم آزاد در محیط، ملاحظه می‌شود رسوب زینکات کلسیم در این سری از نمونه‌ها تشکیل نشده و بنابراین امکان ایجاد مواد سیمانی افزایش و در نتیجه تثبیت خاک بهبود خواهد یافت.

بخشی از سیمان در اندرکنش با آلاینده و تشکیل رسوب فلز سنگین با مواد قلیایی ناشی از انحلال سیمان عنوان کرده‌اند. این شرایط مانع از رشد نانوساختارهای سیمانی شده که در نتیجه آن، روند کسب مقاومت خاک بر پایه نتایج شکل (۶)، دچار اختلال می‌شود.

شکل ۷. نتایج آزمایش مقاومت فشاری برای خاک آلوده اصلاح شده با

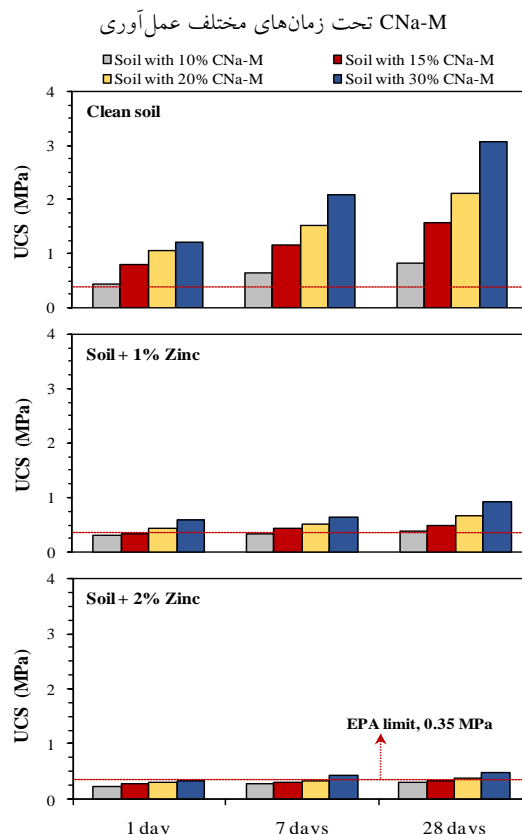


Fig. 7. UCS variation of cement-clay treated soil samples with different ages of curing.

با مد نظر قرار دادن کمیته مقدار مقاومت فشاری (MPa) ≥ 0.35 بر اساس توصیه EPA، میزان سیمان لازم برای اصلاح ایمن مصالح حاوی فلز سنگین روی، تقریباً ۲۰٪ به ازای هر درصد غلظت آلاینده، پس از ۲۸ روز تعیین می‌شود. نتایج ارائه شده در شکل (۷) نشان می‌دهد در حضور CNa-M میزان کاهش مقاومت مصالح در اثر اندرکنش فلز سنگین با سیمان به مراتب کمتر است. به شکلی که در شرایط یکسان آزمایش و با مقایسه نتایج شکل‌های (۶ و ۷)، مقادیر مقاومت اندازه‌گیری شده برای خاک آلوده حاوی سیمان و رس حدود ۵۰٪ بیشتر از نمونه‌های حاوی سیمان

1. Calcium zincate: $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

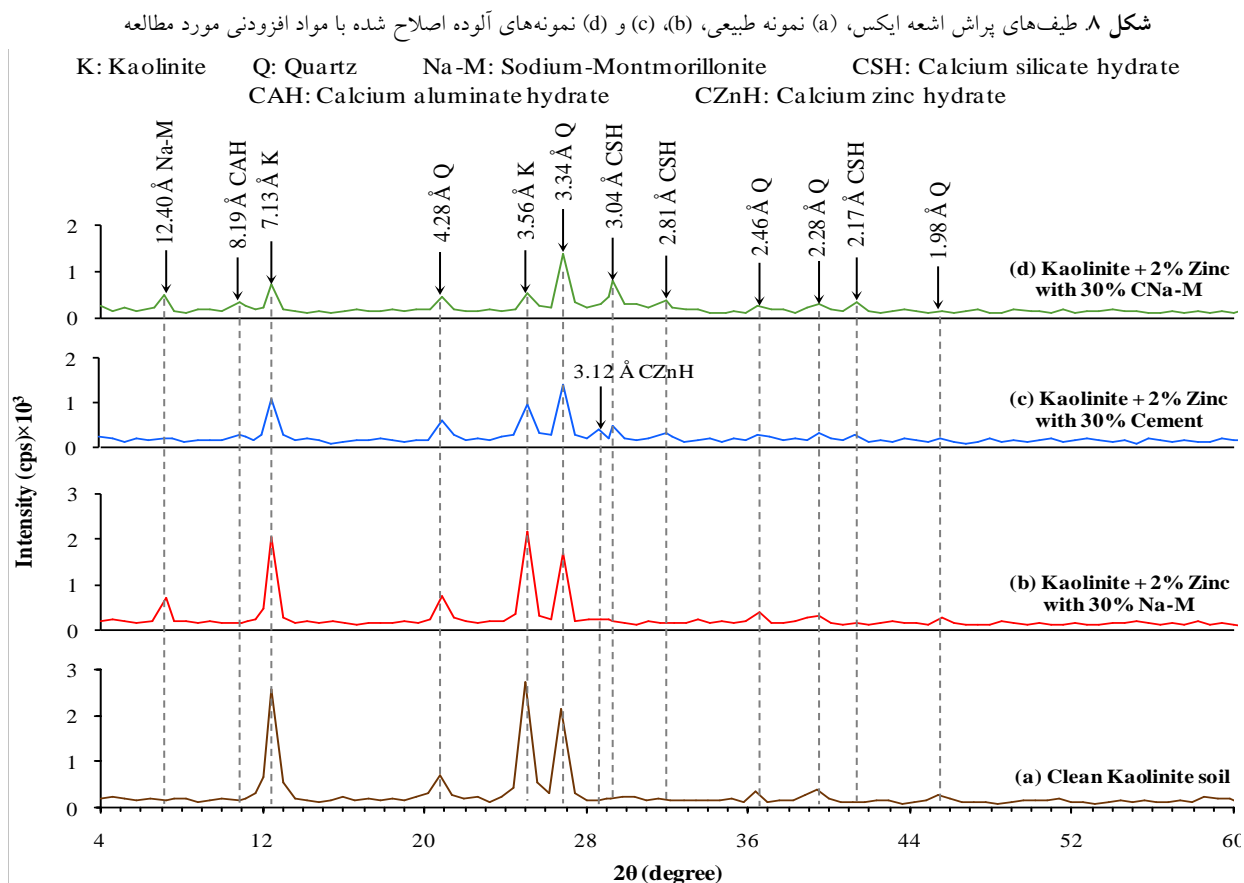


Fig. 8. XRD patterns; (a) natural kaolinite, (b, c, d) contaminated samples with different amendments.

شکل ۹. طیف‌های آنالیز عنصری، (a) نمونه آلوده تثبیت شده با سیمان تنها،

(b) نمونه آلوده تثبیت شده با ترکیب CNa-M

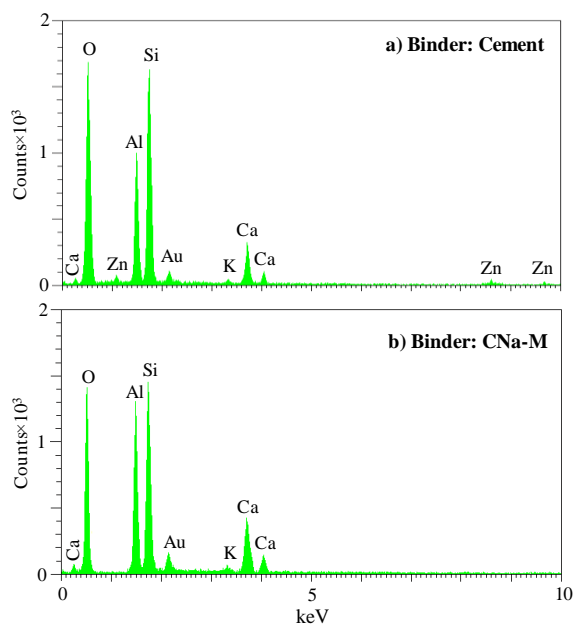


Fig. 9. EDX patterns; (a) contaminated soil with cement, (b) contaminated soil with CNa-M.

در ادامه با هدف بررسی دقیق‌تر ریزساختار نمونه‌ها و مقایسه عملکرد مواد افزودنی، آنالیز عنصری نیز انجام و نتایج آن در شکل (۹) ارائه شد. مشاهده می‌شود در شرایط یکسان، نسبت پیک کلسیم به سیلیس (Ca:Si) در نمونه حاوی CNa-M حدود ۴۰ درصد بیشتر از نمونه اصلاح شده با سیمان تنها است. این تغییرات با توجه به نتایج مطالعات سایر پژوهشگران [33, 34]، نشان دهنده اثربخشی بیشتر ترکیب CNa-M در تولید مواد سیمانی و به عبارتی انجام بهتر فرایند S/S در این سری از نمونه‌ها نسبت به سیمان تنها است. در واقع همان‌گونه که قبلاً مطرح شد امکان جذب فلز روی توسط ذرات رسی تا حد امکان مانع از مجاورت مستقیم آن با سیمان شده که ضمن کاهش پتانسیل ایجاد رسوب زینکات کلسیم سبب تسریع واکنش هیدراتاسیون می‌شود.

سیمان تنها بوده و مقاومت فشاری آنها تا ۱/۵ برابر بیشتر است. بر اساس نتایج X-ray و آنالیز عنصری، علت عملکرد بهتر این نمونه‌ها، تشکیل سریع‌تر و بیشتر مواد سیمانی به دلیل کاهش تاثیر نامطلوب فلز سنگین بر واکنش‌های هیدراتاسیون ارزیابی شد.

- استفاده از ترکیب سیمان و رس فعال علاوه بر بهبود فرآیند S/S، زمان عمل‌آوری را به یک چهارم رسانده و باعث کاهش مصرف سیمان تا ۴۰٪ می‌شود. بر اساس مجموع نتایج آزمایش‌های صورت گرفته در مطالعه حاضر، افزودن حدود ۱۵٪ از این ترکیب به ازای هر درصد غلظت فلز سنگین، پس از ۷ روز نگهداری منجر به پاکسازی ایمن خاک آلوده خواهد شد.

References

۵- منابع

1. García-Giménez R. & Jiménez-Ballesta R. 2017 Mine tailings influencing soil contamination by potentially toxic elements. *Environmental Earth Sciences*, 50, 1-12.
2. Barriou P., Bellamy N. & Sinclair-Desgagné B. 2017 Assessing contaminated land cleanup costs and strategies. *Applied Mathematical Modelling*, 42, 478-492.
3. Goodarzi A. R. & Movahedrad M. 2017 Stabilization/solidification of zinc-contaminated kaolin clay using ground granulated blast-furnace slag and different types of activators. *Applied Geochemistry*, 81, 155-165.
4. Zhou M., Wu S. Y., Lv Y., Wang W. X. & Hou H. B. 2017 Study on the Stabilization/Solidification of Lead-Contaminated Soil Using Alkali-Activated Cementing Materials with Rich-Silicon Materials. *In Advanced Materials Research*, 1142, 291-295.
5. Wang Y., Ma F., Zhang Q., Peng C., Wu B., Li F. & Gu Q. 2017 An evaluation of different soil washing solutions for remediating arsenic-contaminated soils. *Chemosphere*, 173, 368-372.
6. Chiang P. N., Tong O. Y., Chiou C. S., Lin Y. A., Wang M. K., & Liu C.C. 2016 Reclamation of zinc-contaminated soil using a dissolved organic carbon solution prepared using liquid fertilizer from food-waste composting. *J. of hazardous materials*, 301, 100-105.
7. Uddin M. K. 2017 A review on the adsorption of

بنابراین در نمونه حاوی CNa-M شکل (b-9) بخش وسیعی تری از سطح ذرات خاک با مواد سیمانی پوشیده شده که باعث کاهش بیشتر شدت پیک سیلیس (Si) خاک نسبت به نمونه حاوی سیمان شکل (a-9) شده است. و به عکس ناشی از حضور بهتر و گسترده‌تر ترکیبات سیمانی در مقابل پرتو اشعه، شدت پیک کلسیم در شکل (b-9) افزایش نشان می‌دهد.

۴- نتیجه گیری

- نتایج پژوهش حاضر موید آنست که افزودن کانی‌های فعال رسی به خاک حاوی فلز سنگین، سبب افزایش قابلیت نگهداشت آلودگی می‌شود؛ اگرچه با افزایش غلظت آلاینده (بیش از ۱٪ وزن خاک) و به دلیل تغییر ساختار جاذب رسی، میزان اندرکنش آلاینده با آن کم و در نتیجه توانایی جذب آلودگی در سیستم کاهش می‌یابد. از سوی دیگر، حتی در غلظت‌های کم فلز سنگین، نتایج آزمایش آبشویی نشان داد حمله اسیدی می‌تواند موجب بازگشت مجدد بیش از ۵۰٪ آلاینده جذب شده به سیال منفذی و در نتیجه افزایش دسترسی زیستی آلودگی در خاک اصلاح شده با کانی‌های فعال رسی شود.

- با وجود توانایی مناسب سیمان در غیرمتحرک‌سازی و جذب فلز سنگین خاک، مشاهده شد مواجهه این سری از نمونه‌ها با محلول TCLP نیز سبب واجذب بخشی از آلودگی خواهد شد. همچنین بررسی طیف‌های اشعه ایکس نشان داد حضور فلز سنگین سبب تخریب نانوساختارهای سیمانی شده که در نتیجه آن ویژگی‌های مکانیکی مصالح تا ۸ برابر کاهش می‌یابد. بنابراین به منظور تامین کمینه ضوابط S/S برای تثبیت خاک آلوده، مقادیر زیادی سیمان (حدود ۲۰٪ به ازای هر درصد آلاینده در محیط) و زمان طولانی عمل‌آوری (حدود یک ماه) لازم است.

- مشخص شد افزودن رس فعال به خاک آلوده تثبیت شده با سیمان، نقش بسزایی در کاهش قابلیت تراوش آلودگی از محیط و جامدسازی توده خاک-آلاینده دارد. بطوریکه در وضعیت یکسان آزمایش، میزان آبشویی نمونه‌های حاوی سیمان-رس حدود ۵۰ درصد کمتر از نمونه‌های اصلاح شده با

- Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J. of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 59, 413-423.
18. Elsherbiny A. S., El-Hefnawy M. E. & Gemeay, A. H. 2017 Adsorption Efficiency of Polyaspartate-Montmorillonite Composite Towards the Removal of Pb (II) and Cd (II) from Aqueous Solution. *Journal of Polymers and the Environment*, 17, 1-12.
 19. Fan R. D., Du Y. J., Liu S. Y. & Chen Z. B. 2013 Engineering behavior and sedimentation behavior of lead contaminated soil-bentonite vertical cutoff wall backfills. *Journal of Central South University*, 20, 2255-2262.
 20. Vazquez A., López M., Kortaberria G., Martín, L. & Mondragon I. 2008 Modification of montmorillonite with cationic surfactants. Thermal and chemical analysis including CEC determination"; *Applied Clay Science*, 41, 24-36.
 21. Ouhadi V. R., Yong R. N., Rafiee F., & Goodarzi A. R. 2011 Impact of carbonate and heavy metals on micro-structural variations of clayey soils. *Applied Clay Science*, 52, 228-234.
 22. Voglar G. E. & Leštan D. 2011 Efficiency modeling of solidification/stabilization of multi-metal contaminated industrial soil using cement and additives. *Journal of hazardous materials*, 192, 753-762.
 23. Chen Q. Y., Tyrer M., Hills C. D., Yang X. M. & Carey P. 2009. Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: a review. *Waste Management*, 29, 390-403.
 24. Malviya R. & Chaudhary R. 2006 Factors affecting hazardous waste solidification stabilization: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 267-276.
 25. Zhang D., Cao Z., Zhang T. & Su X. 2017 Effect of carbonation on leaching behavior, engineering properties and microstructure of cement-stabilized lead-contaminated soils. *Environmental Earth Sciences*, 76, 1-13.
 26. Chen Q., Ke Y., Zhang L., Tyrer M., Hills C. D. & Xue G. 2009 Application of accelerated carbonation with a combination of Na₂CO₃ and CO₂ in cement-based solidification/stabilization of heavy metal-bearing sediment. *Journal of hazardous materials*, 166, 421-427.
 27. Wang F., Wang H., Jin F. & Al-Tabbaa A. 2015 The performance of blended conventional and novel binders in the in-situ stabilization solidification of a contaminated site soil. *Journal of hazardous heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. Chemical Engineering Journal*, 308, 438-462.
 8. Zaki A. A., Ahmad M. I. & El-Rahman K. A. 2017 Sorption characteristics of a landfill clay soil as a retardation barrier of some heavy metals. *Applied Clay Science*, 135, 150-167.
 9. Du Y. J., Wei M. L., Reddy K. R. & Wu H.L. 2016 Effect of carbonation on leachability, strength and microstructural characteristics of KMP binder stabilized Zn and Pb contaminated soils. *Chemosphere*, 144, 1033-1042.
 10. Jin F., Wang F. & Al-Tabbaa A. 2016 Three-year performance of in-situ solidified/stabilised soil using novel MgO-bearing binders. *Chemosphere*, 144, 681-688.
 11. Du Y. J., Wei M. L., Reddy K.R., Jin F., Wu H.L. & Liu Z.B. 2014 New phosphate-based binder for stabilization of soils contaminated with HMs: Leaching, strength and microstructure characterization. *J. of Environmental Management*, 146, 179-188.
 12. El-Eswed B. I., Yousef R. I., Alshaaer M., Hamadneh I., Al-Gharabli S. I. & Khalili, F. 2015 Stabilization/solidification of heavy metals in kaolin/zeolite based geopolymers. *International Journal of Mineral Processing*, 137, 34-42.
 13. Moon D. H., Lee J. R., Grubb D. G. & Park J. H. 2010 An assessment of Portland cement, cement kiln dust and Class C fly ash for the immobilization of Zn in contaminated soils. *Environmental Earth Sciences*, 61, 1745-1750.
 14. Wei M. L., Du Y. J., Reddy K. R. & Wu H. L. 2015 Effects of freeze-thaw on characteristics of new KMP binder stabilized Zn-and Pb-contaminated soils. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 19473-19484.
 15. Xia W. Y., Feng Y. S., Jin F., Zhang L. M. & Du Y. J. 2017 Stabilization and solidification of a heavy metal contaminated site soil using a hydroxyapatite based binder. *Construction and Building Materials*, 156, 199-207.
 16. Ouhadi V. R., Amiri M. & Goodarzi A. R. 2012 The special potential of nano-clays for heavy metal contaminant retention in geo-environmental projects. *Civil Engineering Infrastructures Journal*, 45, 631-642.
 17. Soleimani M. & Siahpoosh Z. H. 2016 Determination of Cu (II) in water and food samples by Na⁺-cloisite nanoclay as a new adsorbent:

31. ASTM, 2006 American Society for Testing and Materials. Philadelphia, 4.08.
32. EPA, 1983 Process design manual: land application of municipal sludge, Res. Lab. EPA-625/1-83-016.
33. Eisazadeh A., Kassim K. A. & Nur H. 2012 Stabilization of tropical kaolin soil with phosphoric acid and lime. *Natural hazards*, 61, 931-942.
34. Jha A. K. & Sivapullaiah P. V. 2015 Mechanism of improvement in the strength and volume change behavior of lime stabilized soil. *Engineering Geology*, 198, 53-64.
28. Su Y., Yang J., Liu D., Zhen S., Lin N. & Zhou Y. 2016 Effects of municipal solid waste incineration fly ash on solidification/stabilization of Cd and Pb by magnesium potassium phosphate cement. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 259-265.
29. Kogbara R. B., Al-Tabbaa, A., Yi Y. & Stegemann J. A. 2013 Cement-fly ash stabilisation/solidification of contaminated soil: Performance properties and initiation of operating envelopes. *Applied Geochemistry*, 33, 64-75.
30. Coz A., Andrés A., Soriano S., Viguri J. R., Ruiz M. C. & Irabien J. A. 2009 Influence of commercial and residual sorbents and silicates as additives on the stabilisation/solidification of organic and inorganic industrial waste. *Journal of hazardous materials*, 164, 755-761.

Assessing the effect of cement and nano-clay mixture on the stabilization of heavy metal contaminated soil

A.R. Goodarzi^{1*}, M. Sahab-Roshan², H.R. Akbari²

¹Associate Prof., Faculty of Engineering, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran

²M.Sc. of Civil Engineering, Faculty of Eng., Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran

*amir_r_goodarzi@yahoo.co.uk

Abstract:

Stabilization/solidification (S/S) has emerged as a cost-effective method for treating a variety of wastes, particularly heavy metal (HM) contaminated soils. Among the many available fixing agents, Portland cement (PC) has been used extensively for the remediation of contaminated sites. However, there are significant environmental and technical impacts associated with PC application. Thus, the present research was conducted to address the efficacy of cement and nano-clay mixture in enhancing the S/S process. In so doing, artificially contaminated soils were first prepared by mixing kaolinite with zinc (Zn) at levels of 0 to 2%. Afterward, two types of nano-clay (Na-Montmorillonite and Na-Cloisite), cement and cement/nano-clay (CNC) were separately added to the sample, and then, a set of macro and micro level experiments including batch equilibrium, pH, toxicity characteristic leaching procedure (TCLP), unconfined compression strength (UCS), X-ray diffraction (XRD) and energy dispersive X-ray (EDX) analyses were carried out at various curing periods (1, 7 and 28 days) to assess the effectiveness of the additives. The results obtained show that the addition of nano-clay can increase the HM retention capability of soil; however, this may be partly lost when the treated soil is subjected to acidic TCLP solution. In addition, with increasing the HM content, due to the decrease in buffering capacity of system and the restructuring of the clay particles, the soil remediation potential at presence of nano-clay is decreased considerably. It was found that the application of sole cement may significantly enhance the HM retention capacity of soil. But in this case, the physicochemical reactions of Zn ions with cement could hinder and/or reduce the generation of hydration products phases such as calcium silicate hydrate (CSH) and calcium aluminate hydrate (CAH), resulting in the degradation of cementation structure-bonding of S/S matrix, as clearly confirmed by the formation of calcium zincate and the diminution in the cementitious compounds peak intensity in the XRD patterns of cement-treated soils. Therefore, the leaching characteristics and the mechanical properties of the S/S material with sole cement are adversely affected by increasing the amount of HM ions. As a result, a large quantity of cement (20 wt% per one percent of HM) and a long time of curing (≈ 28 days) should be employed to meet the full needs of HM immobilization in contaminated soil and give the EPA-acceptable UCS value (≥ 0.35 MPa). The TCLP and XRD test results indicate that the cement/nano-clay combination can expedite the S/S process and alleviate the deleterious influences of metal ions and acidic attack on the stabilized sample. The EDX analyses also support the increase in the development of hydration reactions and the formation of cementing materials in the presence of CNC, providing the enhancement of binding capacity that will lead to the greater strength (up to 50%) in comparison to cement application. Hence, the CNC binary system is more efficient in modifying the contaminated soil with a lower amount of binder (to about 40%) and shorter curing ages (by nearly 4 times) than that of the sole cement. Overall, it is concluded that the cement/nano-clay mixture can be utilized as an effective S/S amendment and CNC content of 15 wt% per 1% of HM can successfully remediate the contaminated soil after 7 days of curing.

Keywords: Contaminated soil, heavy metal, cement, nano-clay, stabilization/solidification.