

بررسی امکان استفاده از بتن اصلاح شده با جاذب کائولین در حذف فلز سنگین کروم (VI) از فاضلاب صنعتی

الهام اسراری^{۱*} و محسن بذرافکن^۲

۱- دانشیار گروه فنی مهندسی، دانشگاه پیام نور

۲- کارشناسی ارشد مهندسی محیط زیست، دانشگاه پیام نور

*e_asrari@pnu.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۷/۲۰

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۲/۲۸

چکیده

فلزات سنگین یکی از بزرگترین مشکلات زیست محیطی در دنیای امروز است. گسترش صنایع بزرگ، افزایش جمعیت و کاهش منابع آبی، اهمیت تصفیه فاضلاب و استفاده مجدد از منابع آبی را آشکار می‌کند. از طرف دیگر بخش بزرگی از تاسیسات و حوضچه‌های تصفیه فاضلاب از بتن ساخته می‌شود. pH متغیر و وجود عوامل خورنده در محلول فاضلاب باعث آسیب دیدن و کاهش عمر بتن می‌شود. استفاده از موادی مانند کائولین باعث افزایش جذب آلاینده‌های موجود در محلول فاضلاب و بالا رفتن دوام بتن مورد استفاده می‌شود. از بین روش‌های فراوان حذف آلاینده‌های محلول در آب، روش جذب سطحی با بازدهی بالا همواره مورد توجه پژوهشگران بوده است. در این پژوهش پیش رو به بررسی فرایند حذف فلز سنگین کروم با استفاده از بتن اصلاح شده حاوی خاک رس کائولین و همچنین پارامترهای موثر بر جذب پرداخته شده است. شرایط بهینه در این پژوهش برای جذب این فلز بتن pH=5، غلظت اولیه آلاینده ۱۰۰۰ (mg/l)، کائولین به میزان ۳۰٪ وزنی ریزدانه مصرفی در ساخت بتن، زمان تعادل ۳۶۰ دقیقه و ظرفیت جذب ۳/۰۶ میلی گرم بر گرم جاذب بدست آمده است. نتایج نشان دادند که با به کار بردن کائولین در ساختار بتن به عنوان یکی از مواد مورد استفاده در طرح اختلاط از ۵ تا ۳۰ درصد، میزان جذب فلز سنگین کروم توسط نمونه بتنی تا ۸۱ درصد افزایش می‌یابد. مشاهده شد که با افزایش میزان کائولین مورد استفاده در نمونه، مقاومت فشاری بتن کاهش می‌یابد. برای جبران کاهش مقاومت فشاری و نیز بالا بردن سایر مشخصه‌های مکانیکی بتن از الیاف پلیپروپیلن استفاده شد که تاثیر این الیاف در بالا بردن مقاومت فشاری بتن به میزان حداکثر ۷/۸٪ مشاهده شد. پوشش دادن سطح بتن با جاذب کائولین می‌تواند یک راه حل ابتکاری و مفید برای بالا بردن میزان حذف آلاینده، کاهش هزینه و تسریع فرایند جذب باشد. در این حالت ظرفیت جذب به ۲۹/۵ میلی گرم بر گرم جاذب افزایش می‌یابد. با توجه به اینکه شرایط بهینه با استفاده از فاضلاب سنتتیک به دست آمده است. میزان جذب کروم در نمونه واقعی پساب، پساب حاوی کروم از یک کارخانه آبکاری، ۹۰/۳ درصد به دست آمد. حفظ سازه‌های مورد استفاده در تاسیسات فاضلاب در برابر حملات مخرب و کاهش هزینه های نگهداری و بهره‌برداری یکی از موارد ضروری است. استفاده از کائولین نه فقط از جنبه حذف فلزات سنگین موجود در فاضلاب، بلکه به خاطر بالابردن دوام و طول عمر بتن در شرایط سخت فاضلاب از نظر اقتصادی نیز دارای اهمیت است. با توجه به نتایج به دست آمده استفاده از کائولین می‌تواند موجب بالا رفتن کارایی جذب کروم توسط بتن شده و نیز طول عمر و دوام بتن را افزایش دهد.

واژگان کلیدی: کروم، کائولین، بتن اصلاح شده، فاضلاب صنعتی

۱- مقدمه

فلزات سنگین حتی به مقدار اندک برای انسان و سایر ارگانیسم‌ها مضر و خطرناک است. غلظت‌های قابل ملاحظه این فلزات در آب غالباً در اثر تخلیه پساب‌های صنعتی، معدنی و کشاورزی به وجود می‌آیند. وجود فلزات سنگین در فاضلاب باعث مسمومیت باکتری‌ها و میکروارگانیسم‌های تصفیه کننده فاضلاب می‌شود. [1]. فاضلاب‌های دارای کروم می‌توانند حاوی غلظتی تا 4500 mg/l باشند. کروم (VI) با سمیتی در حدود ۵۰۰ برابر کروم (III) شناخته شده است. در معرض قرارگیری کروم (VI) می‌تواند باعث مشکلات پوستی، آسم، برونشیت، التهاب حنجره و کبد و افزایش بروز سرطان شود [2,3].

روش‌های بسیاری مانند رسوب‌دهی شیمیایی، تعویض یونی، جذب سطحی، فیلتر غشایی، انعقاد شیمیایی و... برای حذف این فلزات مورد استفاده قرار گرفته‌اند [4]. از روش‌های متداولی که برای تصفیه پساب‌های آلوده به فلزات سنگین مورد استفاده قرار می‌گیرد می‌توان روش شیمیایی - فیزیکی (شامل خنثی سازی ترسیب) و روش زیستی را نام برد [5]. اخیراً جذب سطحی (Adsorption) به عنوان یک روش جایگزین و کارآمد در تصفیه فاضلاب‌های حاوی فلزات سنگین تبدیل شده است. کاربرد جذب سطحی در سال‌های اخیر برای بدست آوردن جاذب‌های ارزان قیمت که ظرفیت اتصال به فلزات را دارا باشند، شدت یافته است. [6]. از انواع مواد جاذب سطحی خاک رس، زئولیت، قطعات گیاهی خشک شده، اکسیدهای فلزی (نانوذرات)، زیست توده های ضایعات کشاورزی و پلیمرهای زیستی و... می‌باشند [7,8,9,10,11,12,13,14,15, 16]. کائولین، رس‌های معدنی دسته‌ای از فیلسیلیکات‌ها هستند که معمولاً به عنوان ترکیبات معدنی سلیکانه هوا بر روی سطح کره زمین شکل می‌گیرند [17,18,19]. این حقیقت به خوبی پذیرفته است که فلزات سنگین آلاینده، توسط خاک‌های رسی توسط ۳ مکانیسم: جذب، رسوب‌دهی شیمیایی و پیوندهای شیمیایی، جذب و نگهداری می‌شوند [20].

هم چنین از آنجا که بیشتر سازه های تصفیه خانه های فاضلاب و بیش از نیمی از خطوط و تاسیسات جمع آوری و

انتقال فاضلاب ها بتنی هستند ، اجرای سیستم های بتنی مقاوم در برابر عوامل مخرب و خورنده اهمیت زیادی دارد [21,22,23,24].

در این پژوهش سعی شده است که با افزودن مواد ، مصالح و افزودنی هایی (از قبیل کائولین و الیاف) به ترکیب جدیدی از بتن دست یافته که دارای مشخصه‌های مکانیکی و شیمیایی بهتری نسبت به بتن معمول باشد، ضمن تصفیه فاضلاب از این فلزات سنگین، دارای دوام و پایداری بیشتری نسبت به محلول فاضلاب باشد. کاهش هزینه‌های اقتصادی و مالی با بالا رفتن عمر بتن و در نتیجه نیاز کمتر به ترمیم و یا تعویض سازه‌های بتنی و برطرف نمودن معایب بتن‌های معمول مورد استفاده در تاسیسات و حوضچه‌های فاضلاب که در معرض حملات اسیدی و خوردگی هستند، از جمله اهداف این مطالعه است.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱ دستگاه‌ها و مواد مورد استفاده

- دستگاه جذب اتمی شعله SensAA ساخت کشور استرالیا
- دستگاه pH متر برای تنظیم کردن pH مدل PHS-3F
- دستگاه همزن مدل BH-1200 ساخت شرکت بهداد
- ترازوی دیجیتال برای وزن کردن مواد جامد، مدل ED224S ساخت کشور آلمان ، ماکزیمم ۲۲۰ گرم و دقت ۰/۰۰۱ گرم
- نمک دی کرومات پتاسیم با فرمول شیمیایی $(K_2Cr_2O_7)$ ۹۹/۹٪ و جرم مولی ۲۹۴/۱۸۵ گرم بر مول محصول شرکت مرک آلمان
- کائولین محصول شرکت مرک آلمان
- کائولینیت به عنوان یکی از انواع رس‌های معدنی، در شرایط pH اسیدی و در دمای کمتر از ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد و در اثر دگرسانی سنگ‌های غنی از Al_2O_3 به وجود می‌آید [2, 25].
- مشخصات کائولین مورد استفاده در این پژوهش در جدول (۱) آورده شده است.

جدول ۱. مواد تشکیل دهنده ساختار کائولین برحسب درصد

Compound	Percentage
SiO ₂	58.2
Al ₂ O ₃	26.62
Fe ₂ O ₃	0.82
TiO ₂	0.1
CaO	-----
Na ₂ O ₃	0.63
MgO	0.25
K ₂ O	0.98
MnO	-----
SO ₃	0.84
P ₂ O ₅	0.25
L.O.I ¹	11.24
Total	99.84

Table 1. Constituents of kaolin structure in percent

استفاده از یک ماده پوزولانی به عنوان نمونه کائولین حرارت دیده شده برای جایگزینی با سیمان به کار رفته در ساخت بتن البته میتواند مقاومت اولیه بالاتر، پخش تنش‌های کششی و افزایش مقاومت خمشی را سبب شود [27].

با توجه به این که، هرچه مقاومت مکانیکی بتن بیشتر باشد میزان جذب کمتر است. بالا رفتن مقاومت و همچنین استفاده از پوزولان‌ها (تا یک مقدار بهینه) می‌تواند باعث کاهش نفوذ-پذیری بتن شود [28]. به همین دلیل در این پروژه از کائولین به عنوان بخشی از ریزدانه مصرفی در ساخت بتن استفاده شده تا هم در عین داشتن خواص مثبت و بهبود عملکرد مکانیکی بتن، میزان جذب نیز کاسته نشود.

۲-۲- بتن

بتن یکی از کاربردی ترین مصالح سازه ای است که به عنوان مصالح اصلی در سازه‌های بتن مسلح و مصالح تکمیلی در سازه‌های فولادی کاربرد دارد. طرح اختلاط با توجه همزمان به مقاومت و دوام مورد نیاز برای سازه‌های بتنی به دست می‌آید. نسبت‌های اختلاط بتن بر اساس تجربه و یا

استفاده از مخلوط‌های آزمایشی در آزمایشگاه مبتنی بر روش‌های متداول با مصالح مصرفی، تعیین می‌شوند [29].

طبق استاندارد ACI 318M-11^۲ و بر اساس ضوابط فصل پایایی (دوام)^۳، برای استفاده در سیستم‌های فاضلاب، طرح اختلاط بتن با رده مقاومتی C35 برای سخت‌ترین شرایط محیطی اسیدی و سولفاته، باید دارای مقاومت فشاری 350 kg/cm² باشد [30]. پارامترهای در نظر گرفته‌شده برای محاسبه طرح اختلاط بر اساس نسبت آب به سیمان (w/c) برابر با ۰/۴۵، اسلامپ ۵۰ میلی‌متر و حداکثر بعد سنگدانه ۱۹ میلی‌متر است. بنابراین مقادیر مصالح در یک متر مکعب بتن پس از انجام ضرایب اصلاحی به جهت رطوبت دانه‌ها، مطابق جدول (۲) محاسبه شد.

جدول ۲. مقادیر وزنی نسبت اختلاط (kg/m³)

Material	Cement	Gravel	Sand	Water	Concrete Density
Weight	420	1050	740	190	2400

Table 2. Weighting ratio of mixing ratio

از آنجا که کائولین یک نوع خاک رسی بوده، در ساخت بتن اصلاح شده، از کائولین به عنوان جایگزین درصدی از ریزدانه مصرفی استفاده شد. هم چنین در این پژوهش برای اصلاح خواص جذبی بتن، از کائولین با درصد‌های وزنی مختلف به عنوان جایگزین قسمتی از ریزدانه استفاده شد.

۲-۳- روش انجام آزمایش

با توجه به طرح اختلاط موجود، نمونه‌های بتنی با وزن gr ۷۵۰ و با جایگزینی کائولین به میزان ۳۰-۵ درصد وزنی ساخته شد. پس از گیرش اولیه، به مدت ۳ روز در شرایط اشباع عمل‌آوری شد. سپس برای انجام آزمایش در قالب قرار داده شد. (میزان ۲۵۰ ml محلول فاضلاب اضافه شده، تمام سطح بتن در نمونه را در بر گرفت). فاضلاب مصنوعی، توسط حل کردن نمک دی کرومات در آب با غلظت‌های ۱۲۵۰ - ۱ ppm ساخته و روی نمونه‌های بتنی ریخته شد. در

۱. Loss on ignition نشان دهنده میزان مواد فرار موجود در ساختار درونی ترکیب میباشد که یک آزمایش برای آنالیز شیمیایی مواد غیر آلی و به خصوص معدنی است و با دادن گرمای بسیار زیاد (احتراق) به نمونه ماده اجازه داده می‌شود که مواد فرار آن شامل آب و گازهای فرار دیگر خارج شوند. [26]

2 -American concrete institute

3- Durability

و pH آنها در محدوده ۲ تا ۱۱ و زمان تماس ۳۶۰ دقیقه، تنظیم شد. بیشترین میزان جذب در pH ۵ و به میزان ۶۳/۴ درصد مشاهده شد. شکل (۱). pH محلول اثر مهمی بر میزان جذب دارد [32]. میزان جذب در pH محدوده اسیدی بیشتر به دست آمد. در pH ۲ تا ۵ یونهای کروم به صورت هیدروژن کرومات (HCrO_4^-) و دی کرومات ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) دارای بار منفی بوده و SiO_2 موجود در کائولین دارای بار مثبت به صورت SiOH_2^+ است [23]. بنابراین جاذبه الکترو استاتیکی بین گونه‌های کرومات و سطوح دارای بار مثبت می‌تواند باعث جذب قوی کروم (VI) در pH های پایین شود [33].

شکل ۱. تغییرات درصد حذف فلز سنگین کروم برحسب pH

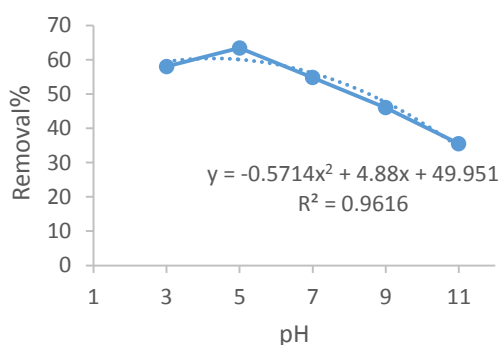


Fig. 1. Changes in the removal percentage of heavy metal chromium in terms of pH

شکل ۲. درصد حذف فلز کروم نسبت به زمان بر حسب ساعت

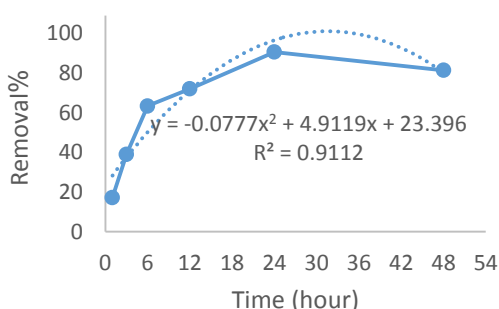


Fig. 2. The percentage of chromium removal relative to time in hours

۳-۲- بررسی اثر زمان بر میزان جذب

برای یافتن عدد دقیقی از مدت زمان انجام فرایند و تکمیل واکنش بین جاذب و یون فلز آلاینده، محدوده گسترده‌ای از زمان تماس در نظر گرفته شده و مورد بررسی قرار گرفت. به

زمان‌های تماس مختلف در دمای آزمایشگاه قرار گرفت. برای ساخت محلول با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر کروم، میزان ۰/۷۰۷۲ گرم از نمک دی کرومات پتاسیم دی با فرمول شیمیایی ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) ۹۹/۹٪ و جرم مولی ۱۸۵/۲۹۴ گرم بر مول محصول شرکت مرک آلمان در بالن ۲۵۰ میلی‌لیتر آب یونیزه، حل شد. مقداری از محلول فاضلاب ساخته شده نیز به عنوان نمونه شاهد استاندارد نگه داشته شد. pH محلول نیز بوسیله اسید کلریدریک ۰/۱ مولار و سود ۰/۱ مولار تنظیم شد. در نهایت مقدار جذب کروم توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری و درصد حذف طبق معادله (۱) محاسبه و مقادیر بهینه حذف به دست آمد [31].

$$R = 100 \times (C_0 - C_e) / C_0 \quad (1)$$

که در آن C_0 غلظت اولیه و C_e غلظت نهایی کروم است. بتن به کار رفته در این پژوهش مطابق جدول (۳) نامگذاری شد:

جدول ۳. نمونه‌های مورد آزمایش

Sample Name	Compressive Strength	Kaolin (%)	Polypropylene (%)
C25	250 kg/cm ²	-	-
C35	350 kg/cm ²	-	-
C35-K30	350 kg/cm ²	30	-
C35-K30-P	350 kg/cm ²	30	1

Table 3. Tested samples

۳-۲- نتایج

برای تعیین میزان جاذب مورد استفاده در ساخت بتن، پس از تهیه نمونه‌های مختلف بتنی با رده مقاومت ۳۵۰ کیلوگرم بر سانتی‌متر مربع و با اضافه کردن کائولین با فواصل ۵ درصد، نمونه‌ها در تماس با محلول فلز سنگین قرار گرفته و میزان حذف اندازه‌گیری شد. بیشترین حذف در میزان بهینه کائولین به مقدار ۳۰ درصد وزنی ماسه (ریزدانه) به دست آمد.

۳-۱- بررسی اثر pH بر فرآیند جذب فلز کروم

برای مشاهده اثر pH بر میزان جذب فلز آلاینده ابتدا محلول‌های ۲۵۰ ml فلز سنگین با غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه

با افزایش غلظت جاذب، احتمال برخورد جاذب با کاتیون‌های فلزی افزایش و سبب افزایش جذب آلاینده می‌شود. افزایش بازده حذف کادمیوم با افزایش غلظت جاذب و به دلیل افزایش زمان تماس و در دسترس بودن سایت‌های تبدیلی و سطح مخصوص، در غلظت‌های بالای در جاذب است. در این مرحله ظرفیت جذب برای غلظت بهینه به مقدار ۳/۰۶ میلی‌گرم بر گرم جاذب به دست می‌آید (شکل ۴).

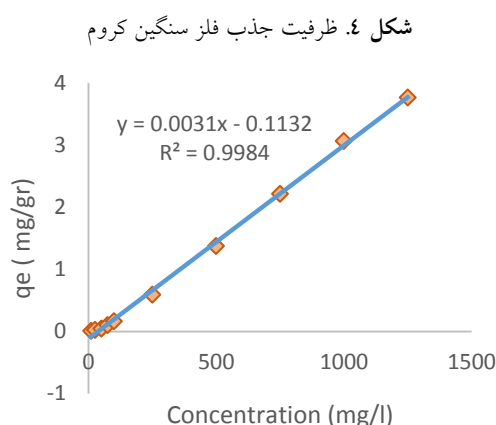


Fig. 4. Heavy metal chromium adsorption capacity

۳-۴- اثر غلظت جاذب بر جذب کروم

برای تعیین میزان بهینه جاذب کائولین موجود در نمونه‌های بتنی، محلول فلز سنگین کروم با غلظت اولیه ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر روی نمونه‌هایی با ۲۰، ۳۰، و ۴۰ درصد وزنی کائولین قرار داده شد. مطابق جدول (۵) با افزایش میزان جاذب از ۳۰ به ۴۰ درصد، تغییر محسوسی در افزایش جذب مشاهده نشد.

جدول ۵. میزان جذب فلز کروم در نمونه‌های مختلف

Kaolin Content	20 %	30 %	40 %
Chromium adsorbtion	74.3 %	81 %	83.9 %

Table 5. The absorption rate of chromium in different samples

۳-۵- پوشش دادن سطح بتن با جاذب

به منظور مقایسه کارایی جاذب، به دو صورت استفاده شد، در حالت اول در ساخت بتن و در حالت دوم لایه‌ای از جاذب روی سطح بتن پوشش داده شد. آزمایش در شرایط کاملاً یکسان شامل غلظت‌های محلول فلز سنگین ۵۰۰، ۲۵۰، ۱۰۰

همین منظور در فواصل زمانی ۱، ۳، ۶، ۱۲، ۲۴ و ۴۸ ساعت و در pH=5 و غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم در لیتر جذب نمونه‌ها توسط دستگاه جذب اتمی قرائت و درصد حذف محاسبه شد. بیشینه میزان جذب در زمان ۲۴ ساعت و به میزان ۹۰/۹ درصد مشاهده شد (شکل ۲).

از آنجا که پارامتر زمان و صرفه اقتصادی از مهم‌ترین عوامل دخیل در فرایندهای صنعتی و تجاری است و با توجه به زمان ماند حوضچه‌های فاضلاب (زمان ماند فاضلاب در این حوضچه‌ها هنگام طراحی معمولاً بین ۶ تا ۸ ساعت در نظر گرفته می‌شود)، زمان تماس ۶ ساعت به عنوان زمان تماس بهینه انتخاب شد.

۳-۳- بررسی غلظت اولیه کروم و تاثیر آن بر میزان جذب

پس از تهیه محلول‌های ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۲۵۰، ۵۰۰، ۷۵۰، ۱۰۰۰ و ۱۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر کروم، پس از گذشت زمان تماس ۶ ساعت، بیشترین میزان جذب در غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر و به میزان ۸۰/۸ درصد مشاهده شد (شکل ۳) و (جدول ۴)

شکل ۳. میزان حذف در غلظت‌های مختلف محلول فلز سنگین کروم (mg/lit)

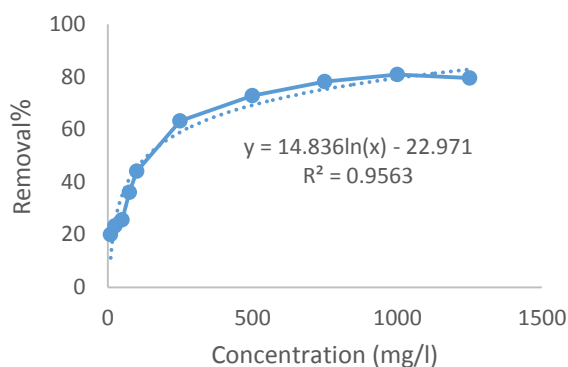


Fig. 3. Removal rate at various concentrations of heavy metal chromium solution

جدول ۴. مقادیر بهینه پارامترهای متغیر

پارامتر	مقدار بهینه
pH	5
Time	6hr
Concentration	1000mg

Table 4. Optimal amount of Parameters

جدول ۷. مشخصات فاضلاب صنعتی آبکاری (واقع در شهرک صنعتی جی اصفهان)

pH	4.3
Cr	215(mg/l)
zn	76(mg/l)

Table 7. Specifications of industrial plumbing (located in industrial city of Isfahan)

جدول ۸. نتایج حذف فلز سنگین کروم از فاضلاب واقعی

C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	Removal %
215	20.8	90.3

Table 8. Chromium removal results from real sewage

اطلاعات به دست آمده نشان دهنده کارایی زیاد بتن اصلاح شده در شرایط واقعی و غلظت های بالا است.

۷-۳- مقاومت فشاری

برای اندازه گیری مقاومت فشاری، نمونه های بتنی پس از ۲۸ روز عمل آوری در زیر جک هیدرولیکی قرار گرفتند و نیروهایی که اولین شکاف را در نمونه بتنی ایجاد کردند، اندازه گیری شدند. مقاومت فشاری طبق معادله زیر محاسبه شد:

$$\sigma = \frac{N}{A} \left(\frac{kg}{cm^2} \right) \quad (2)$$

N نیروی وارده در هنگام اولین شکاف، A سطح مقطع قالب، σ مقاومت فشاری است.

شکست نمونه ها توسط جک الکترو هیدرومکانیک ۲۰۰ تنی صورت گرفته و ضرایب تصحیح و کالیبراسیون دستگاه نیز در محاسبه مقاومت فشاری لحاظ شده است. مقاومت فشاری نمونه های بتنی با درصدهای مختلف وزنی پس از اندازه گیری در شکل (۵) ارائه شده است.

همان گونه که در شکل (۵) مشاهده می شود، افزودن مقادیر ۵-۳۵ درصد وزنی کاتولین، باعث کاهش مقاومت فشاری بین ۶۷/۶۶-۱/۷ درصد می شود. برای جبران کاهش مقاومت فشاری بتن، مطابق شکل (۶) در ساخت نمونه ها از الیاف پلی پروپیلن استفاده شد. پس از شکستن نمونه ها، درصد افزایش

و ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر، حجم نمونه ۲۵۰ ml، pH=۵ و زمان تماس ۶ ساعت، روی هر دو نمونه انجام شد. به منظور ایجاد لایه ای از کاتولین برای پوشش سطح بتن، به ۸ گرم کاتولین نیاز است (پوشش جاذب روی بتن C35 انجام شد). نتایج به دست آمده در جدول (۶) ارائه شده است.

با توجه به اطلاعات به دست آمده و افزایش چشمگیر بازدهی حذف میتوان نتیجه گرفت که پوشش دهی سطح بتن روشی بسیار کارآمد و اقتصادی برای جذب و حذف آلاینده ها و فلزات سنگین از محلول فاضلاب است. با توجه به اینکه در زمان پوشش دادن سطح بتن از میزان ۸ گرم جاذب کاتولین استفاده شده است، ظرفیت جذب در این حالت ۲۹/۵ میلی گرم بر گرم جاذب به دست می آید.

جدول ۶. مقایسه کارایی حذف بتن در ۲ حالت استفاده شده

Initial concentration of chromium (mg/l)	chromium removal by improved concrete (%)	Equilibrium concentration C ₀ (mg/l)	chromium Removal by Concrete Coated with Adsorbent Material (%)
100	44	7.6	92.4
250	63.2	20	92
500	72.8	33.6	93.28
1000	80.8	56	94.4

Table 6. Compare the efficiency of concrete removal in two modes of use when making and coating the surface

۶-۳- بررسی کارکرد بتن در شرایط واقعی

برای بررسی کارایی و تعیین بازدهی نمونه های بتنی اصلاح شده مورد استفاده در این پژوهش در شرایط واقعی، نمونه هایی از فاضلاب صنعتی حاوی فلز سنگین کروم تهیه شده و روی بتن پوشش داده شده با جاذب مورد آزمایش قرار گرفتند.

پس از تهیه پساب حاوی کروم و به منظور بررسی میزان حذف روی فاضلاب واقعی صنایع آبکاری، محلول فاضلاب روی همزن با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه و به مدت ۱۰ دقیقه قرار گرفته و پس از ته نشین شدن رسوبات، به مدت ۳۶۰ دقیقه و با تنظیم pH=5 روی بتن اصلاح شده قرار داده شد. مشخصات پساب و نتایج حذف کروم در جدول های (۷ و ۸) آورده شده است.

شکل ۷. مقایسه مقاومت فشاری بتن مسلح شده با الیاف و بتن معمولی

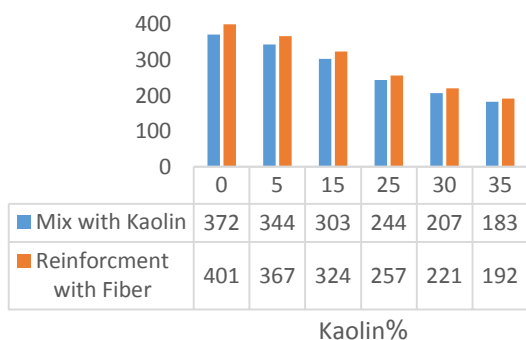


Fig. 7. Comparison of compressive strength of reinforced concrete with fibers and conventional concrete

در ساخت این نمونه‌ها از ریزدانه (ماسه) در محدوده الک‌های ۵۰، ۳۰، ۱۶ # با اندازه (۰/۳-۱/۸ میلی متر)، استفاده شد. نمونه‌های بتنی پس از ساخت، برای عمل‌آوری به مدت ۲۸ روز در شرایط اشباع قرار داده شده و سپس به مدت ۷ روز در معرض محلول اسید خالص و رقیق نشده متشکل از اسید کلریدریک (HCL 37 %) و اسید نیتریک (HNO₃) (65% به نسبت ۱ به ۱ و به حجم ۵۰۰ ml قرار گرفتند) شکل‌های (۸ و ۹).

میزان تخریب فیزیکی نمونه‌های مختلف و نتایج حاصل از آزمایش به صورت جدول (۹) ارائه می‌گردد. همان گونه که مشاهده می‌شود درصد تخریب وزنی بتن با مقاومت فشاری ۳۵۰ کیلوگرم بر سانتی متر مربع، نسبت به بتن با مقاومت ۲۵۰ کیلوگرم بر سانتی متر مربع، کمتر بوده و با بالا رفتن مقاومت فشاری بتن، دوام آن نیز افزایش می‌یابد.

شکل ۸. نمونه‌های بتنی ساخته شده، قبل از قرارگیری در معرض اسید



Fig. 8. Concrete samples made before exposure to acid

مقاومت بین ۷/۸-۴/۸ درصد (۲۹/۰۲ - ۸/۷۹ کیلوگرم بر سانتی متر مربع) مشاهده شد.

شکل ۵. مقاومت فشاری بتن بر حسب میزان کائولین موجود در ریزدانه

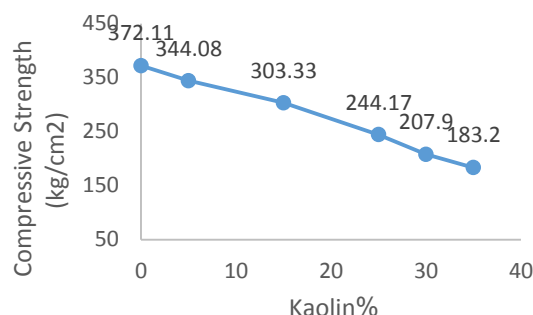


Fig. 5. Compressive strength of concrete in terms of the amount of kaolin in fine grained material

شکل ۶. پخش یکنواخت الیاف در سطح بتن



Fig. 6. Flattening of fiber at concrete surface

استفاده از الیاف پلی پروپیلن در انواع محصولات بتنی و سیمانی باعث تقویت خواص مکانیکی و دیگر پارامترهای دوام میشود. زیرا این الیاف در حجم بتن به طور تصادفی پخش شوند مانند یک نوع اتصال بین دانه‌های بتن مانع باز شدن ذرات و دانه‌های بتن از یکدیگر شده و هنگامی که بتن تحت بار خمشی یا فشاری قرار می‌گیرد عمل کرده و باعث افزایش مقاومت فشاری و خمشی بتن می‌شوند [34] (شکل ۶).

۳-۸- بررسی دوام نمونه‌های بتنی در برابر عوامل خورنده

برای مشاهده دوام و سنجش میزان تخریب نمونه‌های بتنی مورد استفاده در این پژوهش، آزمایشی به صورت زیر انجام گرفت. در ابتدا نمونه‌های بتنی با ابعاد ۵x۵x۵ cm تهیه شد. در این مرحله برای بتن با مقاومت ۲۵۰ kg/cm² نیز طرح اختلاطی بر اساس استاندارد ACI و روش وزنی محاسبه شد (شکل ۷).

انتخاب شرایط بهینه با توجه همزمان به بازدهی بالا، صرفه اقتصادی، کاربردی بودن و تسهیل فرایند حذف بوده است. برای حالتی که از کائولین در ترکیب و ساخت بتن استفاده شده است شرایط بهینه به صورت زیر به دست آمده است:

pH=5، زمان بهینه ۳۶۰ دقیقه، غلظت اولیه (mg/l) ۱۰۰۰ و ظرفیت جذب ۳,۰۶ میلی گرم بر گرم جاذب. با پوشش دادن سطح بتن بوسیله جاذب می توان ظرفیت جذب را به ۲۹/۵ میلی گرم بر گرم جاذب افزایش داد. با توجه به اینکه در ساخت نمونه حاوی کائولین از ۶۶ گرم جاذب و برای چسباندن سطح نمونه بتنی، از ۸ گرم جاذب استفاده می شود و با این وجود میزان حذف افزایش یافته و از ۸۰/۸ به ۹۴/۴ درصد می رسد، این کار از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه تر به نظر می آید. نتایج پژوهشهای Zhai, Balsamoa, Gupta, Mohammad نیز مقادیر بهینه به دست آمده را تایید می کند. [35, 36, 37, 38]

با توجه به میزان و شدت تخریب بتن های مختلف در محیط خورنده، بتن ساخته شده با خاک رس کائولین دارای دوام و طول عمر بین ۱۰-۱۵ درصد بیشتر از سایر بتن های رایج در صنایع فاضلاب است. مشابه این نتایج در تحقیقات wild Khan, مشاهده شد. [22, 23]

افزودن الیاف پلی پروپیلن و الیاف فولادی و یا ترکیبی از هردو می تواند باعث بالارفتن تنش کششی اضافی و نیز افزایش مقاومت بتن شود. در این مطالعه با افزودن ۱ درصد الیاف پس از شکستن نمونه ها، درصد افزایش مقاومت بین ۴/۸-۷/۸ درصد (۲۹/۰۲ - ۸/۷۹ کیلوگرم بر سانتی متر مربع) مشاهده شد.

در این پژوهش مشاهده شد که بتن حاوی کائولین، در برابر مواد مخرب و شرایط نامساعد محیطی، مقاومت بیشتری داشته و از دوام و پایداری بالاتری برخوردار است.

References

- [1] Asrari, E., 2015. *Environmental engineering*. Tehran. Payame Noor University Press (In Persian).
- [2] Kan, C.C., Ibe, A.H., Rivera, K.K.P., Arazo, R.O. and de Luna, M.D.G., 2017. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorbents synthesized from groundwater treatment residuals. *Sustainable Environment Research*, 27(4), 163-171.

شکل ۹. نمونه بتنی، پس از قرار گرفتن در محلول اسید



Fig. 9. Concrete samples made after exposure to acid

جدول ۹. میزان تخریب نمونه های بتنی با مقاومت و مواد مختلف

Sample	Kaolin (%)	Sample Initial Weight (gr)	Sample Weight after 7 days (gr)	Maximum corrosion depth (mm)	Weight Loss (%)
C25	-	250	188	10	24.8
C35	-	250	201	8	19.6
C35-k30	30	250	212	7	15.2

Table 9. Demolition rate of concrete samples with different strengths and materials

همچنین استفاده از مواد سیلیسی مانند کائولین در ساخت بتن می تواند مقاومت بتن در برابر شرایط محیطی شدید فاضلاب را افزایش داده و در نهایت باعث بالا رفتن طول عمر و دوام بیشتر بتن در برابر حملات اسیدی و خوردگی محیط فاضلاب شود. افزایش میزان کائولین در بتن قابلیت کاهش انقباض خطی بتن را دارد. همچنین باعث افزایش چشمگیر مقاومت بتن در برابر نفوذ یون کلراید می شود. که همین موضوع می تواند باعث افزایش دوام و پایداری بتن اصلاح شده است [28].

۴- بحث و نتیجه گیری

هدف از انجام این پژوهش ساخت بتنی است که بتواند در شرایط و محیط خورنده فاضلاب صنعتی مورد استفاده قرار گرفته، همزمان با داشتن دوام و طول عمر بیشتر معایب بتن های معمول را نداشته و خود بتواند آلاینده ها و به ویژه فلزات سنگین محلول در فاضلاب صنعتی را جذب کند. ایده اصلی در انجام تمام آزمایش ها و روش ها و مواد به کار رفته در این آزمایش، اقتصادی بودن و نیز قابلیت استفاده در شرایط و طرح های واقعی بوده است.

- [16] Asrari, E., Bahmani nia, A. 2016. Using Modified Concrete for Removing Chromium From Wastewater. *Jundishapur J Health Sci*.9(3), 1-4.
- [17] Zhang, D., Zhou, C.H., Lin, C.X., Tong, D.S. and Yu, W.H., 2010. Synthesis of clay minerals. *Applied Clay Science*, 50(1), 1-11.
- [18] Taleghani, T., Khademi, H., Afyouni, M., 2015. The potential of natural clay deposits in preventing the entry of Cadmium into rapeseed. *Journal of Agricultural Science and Technology, Water and Soil Science*, 18(67), 175-184 (In Persian).
- [19] Suraj, G., Lyer, e. pp., Lalithambiha, m. 1998. Adsorption of cadmium and copper by modified kaolinite. *Applied clay science* 13, 293-306
- [20] Liu, X., Hicher, P., Muresan, B., Saiyouri, N. and Hicher, P.Y., 2016. Heavy metal retention properties of kaolin and bentonite in a wide range of concentration and different pH conditions. *Applied Clay Science*, 119, 365-374.
- [21] Mostofinejad, D and Nazari Monfared, H.H. 2006. Adding Slag and Limestone Powder to Concrete to Increase the Durability of Concrete in Sulfate. *Journal of Transportation Research*.3(2).139-146.
- [22] Khan SU, Nuruddin MF, Ayub T, Shafiq N. 2014. Effect of different mineral admixtures on the properties of fresh concrete. *Sci World J*.14.1-11.
- [23] Wild S, Khatib JM, Jones A. 1996. Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete. *Cem Concr , Res* .26,1537-1544.
- [24] Naderi, M and Roostaei, H. 2015. Estimation of Concrete Strength in Sewer Systems. *Journal of Water and Wastewater*.26 (4). 51-64. (In Persian).
- [25] Zabihi, R., Ebrahimi, Kh., Zarrinkoub, M.H., 2012. Mineralogical and geochemical study of Sheikh Abad kaolinized clay minerals deposits, its industrial applications. *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy*, 19(1), 103-112 (In Persian).
- [26] Vandenberghe, R.E., de Resende, V.G., da Costa, G.M. and De Grave, E., 2010. Study of loss-on-ignition anomalies found in ashes from combustion of iron-rich coal. *Fuel*, 89(9), 2405-2410.
- [27] Shafiq, N., Nuruddin, M.F., Khan, S.U. and Ayub, T., 2015. Calcined kaolin as cement replacing material and its use in high strength concrete. *Construction and Building Materials*, 81, 313-323.
- [28] Lotfy, A., Karahan, O., Ozbay, E., Hossain, K.M. and Lachemi, M., 2015. Effect of kaolin waste content on the properties of normal-weight concretes. *Construction and Building Materials*, 83, 102-107.
- [29] Mostoufinejad, D., 2004. *Technology and concrete mixing plan*. Isfahan: Arkan Publications (In Persian).
- [30] ACI, A., 318M-11: Building code requirements for structural concrete and commentary, 2011. *American Concrete Institute, Farmington Hills, MI, USA*.
- [31] Mohamed, A., and et al., 2017. Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using surface modified composite nanofibers. *Journal of colloid and interface science*, 505, 682-691.
- [3] World Health Organization, 2004. *Guidelines for drinking-water quality: recommendations* (Vol. 1). World Health Organization.
- [4] Neshat, A and et al., 2014. Investigating the efficiency of clinoptilolite zeolite in cadmium removal from aqueous solution. *Zabol University of Medical Sciences Research journal*, 5(3), 32-38 (In Persian).
- [5] Alizadeh, R., Abedini, S., Bidhendi, G.H.N., Abedini, G.H.A., 2012. Removal of lead metal from wastewater from battery industries using magnetic nanoparticles of iron. *Iranian Chemical and Chemical Engineering Journal*, 30(1), 71-77 (In Persian).
- [6] Barakat, M.A., 2011. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4(4), 361-377.
- [7] Ghaffari, Z., Davodi, M.H., Shahbazi, K., 2013. Correction of cadmium contaminated water using zero iron nanoparticles. In *Proc., 1st National Conference on Nanotechnology and its Application in Agriculture and Natural Resources* (In Persian).
- [8] Sobhan Ardakani, S and et al, 2014, Evaluation of Efficiency of Rice Bran in the Removal of Heavy Metals from Wastewater. *Journal of Environmental Science and Technology*.16(1).41-50. (In Persian).
- [9] Hashemian Ghahfarokhi, S and et al, 2014, Removal of Cd²⁺ and Pb²⁺ Ions from Aqueous Solutions Using Iranian Natural Zeolite and Sepiolite. *Journal of Environmental Studies*.40(1).189-198. (In Persian).
- [10] Samiei Fard, Ramin and et al., 2017. Effects of Preheating Treatments and pH on Removal Efficiency of Cadmium, Cobalt and Zinc from Multi-Ionic Solutions using Sepiolite Mineral. *Journal of Environmental Science and Technology*.19(4).179-193. (In Persian).
- [11] Fauduetb, H., Christian, V., Costodesa, T., Portea, C., Delacroix, A. 2003. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of Pinus sylvestris. *Journal of Hazardous Materials*. 105(3), 121-142.
- [12] Boudrahem, F., Soualah, A., Aissani-Benissad, F. 2011. Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of lead ions) from aqueous phase using activated carbon developed from coffee residue activated with zinc chloride. *J. Chem. Eng. Data*, 56 (5), 1946-1955.
- [13] Marouf, R., Ouadjenia, F., Schott, J., Yahiaoui, Ahmed. 2013. Cd(2), Cr(3), Cu(2) grade removal from aqueous solution by mud dam. *Arabian Journal of Chemistry*. 6, 401-406.
- [14] Snoussi, y., Abderrabba, M., Sayari, A., 2016. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto polyethylenimine-functionalized mesocellular silica foam: Equilibrium properties. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 66, 372-378.
- [15] Abdolali, and et al. 2016. A breakthrough biosorbent in removing heavy metals: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism analyses in a lab-scale study. *Science of the Total Environment* 542, 603-611

- [36] Balsamo, M., Di Natalea, F., Ertoa, A., Lanciaa, A., Montagnarob, F. 2017. Cadmium adsorption by coal combustion ashes-based sorbents—Relationship between sorbent properties and adsorption capacity. *Journal of Hazardous Materials*. 187, 371–378.
- [37] Zhai, Y., Wei, X., Zeng, G., Zhang, D., Chu, K. 2004. Study of adsorbent derived from sewage sludge for the removal of Cd^{2+} , Ni^{2+} in aqueous solutions. *Sep. Purification Technology*. 38, 191–196.
- [38] Gusain, D., Singh, P.K. and Sharma, Y.C., 2016. Kinetic and equilibrium modeling of adsorption of cadmium on nano crystalline zirconia using response surface methodology. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 6, 99-107.
- [32] Bavaresco, J and et al, 2017. Chromium adsorption in different mineralogical fractions from subtropical soils. *Pedosphere*, 27(1), 106-111.
- [33] Mohamed, A., Osman, T.A., Toprak, M.S., Muhammed, M. and Uheida, A., 2017. Surface functionalized composite nanofibers for efficient removal of arsenic from aqueous solutions. *Chemosphere*, 180, 108-116.
- [34] Lohrasbi, F., Ghasemniya, A., Mansouri, A., 2009. Effect of length of polypropylene fiber and its mixing percentage on concrete compressive strength and bending strength. *Journal of Textile Science and Technology*, 4(1), 100-106 (In Persian).
- [35] Gaikwad, M.S. and Balomajumder, C., 2017. Simultaneous electrosorptive removal of chromium (VI) and fluoride ions by capacitive deionization (CDI): Multicomponent isotherm modeling and kinetic study. *Separation and Purification Technology*, 186, 272-281.

Study of possibility using modified concrete with Kaolin absorbent for removeing heavy metal of Chromium (VI) from wastewater

Elham Asrari^{1*} and Mohsen Bazrafkan²

*1. Associate Professor , Department of Civil Engineering, Payame Noor University,
P.O.Box. 19395-3697, Tehran

2. M.Sc of Environmental Engineering, Payame Noor University of Shiraz

e_asrari@pnu.ac.ir

Abstract

Nowadays, heavy metals are one of the greatest environmental problems. In scientific reports, many cases of poisonings due to the various metals such as Chromium, lead, Mercury, Cadmium, etc. which should be an important warning for control industrial pollution, be considered. This problem intensifies by development of great industries and increasing of pollutant and contaminant resources daily. Increasing of population and reduction of water resources detect importance of waste treatment and reuse of water resources. Studies on treatment of effluents containing heavy metals have showed that adsorption to be a highly effective technique for removing heavy metals from aqueous solutions. The aim of this research was to use of absorbent materials (kaolin clay) to remove chromium (VI) from the wastewater in discontinuous system According to the results, optimum conditions of chromium removal were, pH=5, primary concentration of pollutant: 1000(mg/l), fine grained weight of consumed kaolin in constructing concrete: 30%, equilibrium time: 360 minutes, absorbing capacity: 3.06 mg/g absorbent. The results showed that by using kaolin in the concrete structure as one of the materials used in the mixing design from 5 to 30 percent, the absorption of heavy metal chromium by concrete samples increased up to 81% . It was observed that increasing the amount of kaolin used in the sample, could decrease the concrete compressive strength . In order to compensate for the reduction of compressive strength and also to increase other mechanical properties of concrete, polypropylene fibers were used which the effect of these fibers on increasing the compressive strength of concrete was Maximum of 7.8%. Covering the concrete surface with kaolin absorbent can be an innovative and useful solution for increasing the rate of elimination of pollutant and contaminants, cost reduction and accelerating the absorption process. Absorbing capacity of chromium is 29.5 mg/g absorbent in this condition respectively. Real waste sample are used for confirming the application of concrete in ordinary conditions of wastewater basin in accordance of optimum conditions of kinetics wastewater. Elimination rates of heavy metal of chromium were 90.3% in optimum condition with real samples that has been got from industrial factory. Therefore, it could be concluded that modified concert presents a good potential for treatment of Cr in wastewater. Protecting the structures used in wastewater installations against chemical attacks and reducing maintenance and operation costs is an essential requirement. Usage of kaolin is not only important in terms of removing heavy metals in the wastewater, but also in terms of improving the durability and lifetime of concrete in harsh sewage conditions. Parameters such as short contact time, appropriate range for pH, acceptable absorption capacity, low cost and easy accessibility of the absorbent were the advantages of using Kaolin as an adsorbent to remove heavy metals (Chromium) from industrial wastewater solution. However, further research should be applied for continuous removal of heavy metal in large-scale. According to the result , mixing Kaolin in the concrete could be used to increase the Durability and adsorption efficiency of Chromium .

Keywords: Chromium, kaolin, Modified concrete, Industrial wastewater