

اثر بخشی ژئوپلیمر مبتنی بر پسماندهای صنعتی در بهبود تاب‌آوری فرآیند تثبیت و جامدسازی خاک آلوده به فلز سنگین

سمیه غفاری^۱، امیررضا گودرزی^{۲*}، سهیل سبحان اردکانی^۳، مهرداد چراغی^۳، رضا مرندي^۴

- ۱- دانشجوی دکتری تخصصی مهندسی محیط‌زیست، دانشکده فنی و مهندسی، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران
- ۲- دانشیار گروه مهندسی عمران، دانشکده فنی و مهندسی، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران
- ۳- استاد گروه علوم و مهندسی محیط‌زیست، دانشکده علوم پایه، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران
- ۴- دانشیار گروه مهندسی محیط‌زیست، دانشکده علوم و فنون دریایی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

a.goodarzi@iauh.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۹/۲۰

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۶/۱۸

چکیده

در تحقیق حاضر بازده نوعی ژئوپلیمر بر پایه سرباره فولادسازی (SGP) و ترکیب آن با میکرو ذرات زئولیت (SGPZ)، نسبت به سیمان (به عنوان افزودنی سنتی) در افزایش تاب‌آوری فرآیند تثبیت و جامدسازی (S/S) خاک آلوده به فلز سنگین بررسی شد. بدین منظور درصدهای متفاوت SGP، SGPZ، و سیمان جداگانه به نمونه‌های حاوی غلظت مختلف سرب (Pb) اضافه و پس از عمل‌آوری، با شبیه‌سازی آزمایشگاهی پاسخ محصولات S/S در ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ سال مجاورت در برابر باران اسیدی همزمان با چرخه تر و خشک مورد ارزیابی قرار گرفت. مشخص شد در حالیکه افزودن مقادیر اندک سیمان به خاک می‌تواند دسترسی زیستی آلودگی را به شدت کاهش دهد؛ اما تماس نمونه با محیط مهاجم به ویژه در حضور مقادیر زیاد Pb، سبب زوال ساز و کارهای S/S و در نتیجه امکان باز انتشار گسترده و مهاجرت یون‌های سمی به اطراف خواهد شد. در این حالت، تأمین آستانه مجاز میزان آبخوبی آلودگی ($\leq 5 \text{ mg/L}$) نیازمند مصرف زیاد سیمان است. در مقابل، استفاده از هم‌بندکننده‌های غیرسیمانی مورد مطالعه (به ویژه SGPZ)، تأثیر منفی تغییرات محیطی بر تحرک مجدد آلاینده را بطور قابل ملاحظه‌ای محدود می‌نماید. به شکلی که در شرایط مشابه، مشخصات مکانیکی این سری از نمونه‌ها گاهی تا ۳/۵ برابر بیشتر از خاک اصلاح شده با سیمان بدست آمد. علت این تفاوت رفتارها با استناد به آنالیزهای ریزساختاری، کاهش اندرکنش نامطلوب آلاینده-افزودنی، شدت-بخشی سطح واکنش‌های هیدراسیون، تشکیل فازهای ثانویه هیدراته مرکب و ایجاد شبکه سه‌بعدی از محصورشدگی در سیستم حاوی ژئوپلیمر ارزیابی شد. در مجموع بر اساس نتایج حاصل، استفاده از ژئوپلیمر (به ویژه حاوی زئولیت)، به عنوان یک گزینه موثر و دوستدار محیط‌زیست برای بهسازی پایدار خاک حتی با مقادیر بسیار زیاد آلاینده پیشنهاد می‌شود. با رعایت استانداردهای USEPA و UKAE برای نیل به پالایش ایمن، میزان بهینه ژئوپلیمر تقریباً 6 mg/g soil به ازای یک گرم بر کیلوگرم فلز سنگین در نمونه تعیین شد.

واژگان کلیدی: خاک آلوده، فرآیند S/S، محیط مهاجم، هم‌بندکننده ژئوپلیمری، بهبود ریزساختار، افزایش پایداری.

در سال‌های اخیر هم راستا با رشد جمعیت و گسترش صنایع، امکان انباشتگی تدریجی مواد آلاینده (مانند فلزات سنگین) در اکوسیستم‌های خاکی و انتقال آنها از طریق چرخه آب‌های سطحی و زیرزمینی، به یک بحران جهانی تبدیل شده و تهدیدی بزرگ برای سلامت عمومی جامعه است [1-5]. پس در مرحله نخست، اتخاذ تدابیر لازم برای ممانعت از ورود آلودگی به طبیعت و در صورت لزوم پالایش خاک برای جلوگیری از آثار مخرب زیست‌محیطی، ضروری به نظر می‌رسد [6-8]. در میان انواع روش‌های بهسازی خاک آلوده، روش تثبیت و جامدسازی (S/S)^۱ مبتنی بر سیمان، به دلیل دسترسی ساده و سهولت اجرا، به عنوان یک فن‌آوری مؤثر مطرح می‌باشد [11-4، 1]. اگرچه طبق بررسی‌های اخیر، کاربرد این روش با برخی موانع فنی (مانند اختلال در واکنش‌های هیدراسیون ناشی از اندرکنش با آلاینده) و مشکلات اقتصادی به دلیل رشد قیمت سیمان مواجهه است. همچنین، مصرف زیاد انرژی، انتشار مقادیر قابل توجهی دی‌اکسید کربن، گرد و غبار، و سایر گازهای خطرناک (از جمله SO_2 و NO_x) هم‌زمان با تولید سیمان، نگرانی‌های فراوانی را در مورد کاربرد این روش به وجود آورده است [2، 8، 12-14].

بنابراین، بیشتر پژوهشگران [4، 5، 7، 12-15] به دنبال هم‌بندکننده‌های جایگزین سیمان به منظور کاهش محدودیت‌های فوق، تا حد امکان بهبود کارایی فرآیند S/S و همچنین افزایش پایایی محصول نهایی می‌باشند. در راستای این نگرش و البته با هدف بکارگیری مجدد مواد پسماند، تلاش‌های فراوانی برای استفاده از زائدات صنعتی (به ویژه سرباره‌های فولادسازی به دلیل حجم بسیار زیاد تولید آن)^۲ در روش S/S صورت گرفته که در این رابطه می‌توان به مطالعات رن و همکاران [10]، جیانگ و همکاران [13]، موحدرداد و همکاران [17]، ژانگ و همکاران [18] و وانگ و همکاران [19] اشاره کرد. نتایج این پژوهش‌ها موید آن است که در مصالح آلوده به

فلزات سنگین معمولاً افزودن همراه سرباره‌های فولادسازی و ترکیبات فعال‌کننده (مانند اکسید منیزیم)، ضمن توانایی در بهبود ویژگی‌های ژئومکانیکی نمونه، از قابلیت مناسبی در تثبیت آلودگی برخوردار خواهد بود.

علاوه بر سرباره، کاربرد سایر پسماندهای حاوی میکرو ذرات با خاصیت پوزولانی (مانند پودر حاصل از فرآیند آماده-سازی ژئولیت)^۳ همراه سیمان نیز به عنوان یک راهکار مؤثر برای ارتقاء بازده پالایش خاک‌های آلوده مورد توجه قرار گرفته است [13، 21-24]. به شکلی که، با وجود جامعیت نسبی تحقیقات موجود در خصوص به کارگیری و ساز و کار پسماندهای مورد اشاره برای اصلاح خاک‌های آلوده، اما مستندات کافی در مورد عملکرد ژئوپلیمر بر پایه سرباره، به ویژه ترکیب آن با مواد زائد غنی از پوزولان در دسترس نیست. در واقع استفاده از هم‌بندکننده‌های ژئوپلیمری ایده نویدبخشی است که با ترکیب مواد خام (حاوی سیلیس و آلومینیوم) و محلول قلیایی از طریق فرآیند ژئوپلیمراسیون باعث تشکیل نانوساختارهای سیمانی و اتصال ذرات به یکدیگر شده که می‌تواند نقش بسزایی در جامدسازی آلاینده و در نتیجه کاهش خطر مهاجرت آلودگی به اکوسیستم‌های اطراف ایفا نماید [7، 10، 15، 25]. به طوری که با وجود توسعه روزافزون ترکیبات ژئوپلیمری در صنعت بتن [26-28]، اما آگاهی از رفتار هم‌بندکننده‌های ژئوپلیمری در فرآیند S/S به ویژه برای خاک-های حاوی غلظت‌های زیاد فلز سنگین محدود است.

از سوی دیگر، پاسخ سیستم خاک-آلاینده و مقدار افزودنی لازم برای رفع و یا کمتر کردن، میزان آلودگی به یک سطح زیر بحرانی تابعی از شرایط متغیر محیطی بوده؛ که در بیشتر مطالعات مرتبط با کاربرد انواع سرباره به موضوع تاب‌آوری سیستم توجه دقیقی نشده است. بطوریکه نتایج بررسی‌های اخیر صورت گرفته توسط چن و همکاران [1]، روزبھانی و

۳. همزمان با تولید صنعتی ژئولیت در اندازه‌های مختلف، حجم بسیار زیادی پودر ژئولیت تولید شده که کاربرد مشخصی نداشته و به عنوان یک پسماند شناخته می‌شود [20]. اگرچه به دلیل اندازه ریز ذرات آن و حضور فراوان فازهای آلومیناسیلیکات، می‌تواند نسبت به ژئولیت طبیعی فعالیت پوزولانی بیشتری نشان دهد [22].

1. Stabilization/solidification

۲. تولید جهانی فولاد بیش از ۱۶۰۰ میلیون تن در سال بوده که به ازای هر تن آن حدود ۲۵۰ کیلوگرم سرباره ایجاد می‌شود [16].

همکاران [22] و وانگ و همکاران [29] موید آنست که مجاورت محصول S/S در برابر چرخه تر و خشک بخش قابل توجهی از فرآیند جامدشدگی ساختار را تخریب خواهد کرد. همچنین شن و همکاران [30]، دو و همکاران [31]، زها و همکاران [32] و ژانگ و همکاران [33]، نشان دادند تماس طولانی مدت نمونه‌های S/S با باران‌های اسیدی (بواسطه کاهش pH محیط) سهم بسزایی در زوال فرآیند رسوب/تثبیت و در نهایت افزایش ریسک باز انتشار مواد آلاینده به محیط اطراف ایفا می‌نماید.

بنابراین در تحقیق حاضر با اضافه کردن غلظت‌های مختلفی از فلز سرب (تا 40000 mg/kg-soil به منظور امکان مطالعه تاثیر غلظت‌های بسیار زیاد آلاینده) به خاک و افزودن درصد‌های متفاوت از یک نوع ژئوپلیمر بر پایه سرباره کنورتور و همچنین ترکیب آن با میکرو ذرات ژئولیت، مجموعه‌ای از آزمایش‌های مختلف شامل تعیین قابلیت نگهداشت، پتانسیل آبشویی، مقاومت فشاری محدود نشده، تهیه طیف‌های اشعه ایکس و عکس‌برداری الکترونیکی با هدف بررسی سازوکار اندرکنش خاک آلوده با مواد افزودنی مورد مطالعه و امکان استفاده از آنها به جای سیمان در پالایش خاک صورت پذیرفت. علاوه بر این، از طریق شبیه‌سازی آزمایشگاهی، میزان پایداری محصولات S/S پس از ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ سال مجاورت با محیط مهاجم (شامل حمله اسیدی توأم با چرخه تر و خشک) مورد ارزیابی قرار گرفت.^۱ متناسب با سطح غلظت اولیه فلز سنگین در سیستم، مقدار بهینه ژئوپلیمر برای پاکسازی ایمن نمونه نیز تعیین شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مشخصات مصالح مورد استفاده

کانی کائولینیت به دلیل ساختار مستحکم کریستالی، ظرفیت تبادل کاتیونی محدود، قابلیت کم اندرکنش با آلاینده و تمایل اندک به تغییر حجم، در بسیاری از مطالعات قبل [

[17, 18, 22, 34] به عنوان مصالح پایه برای تهیه نمونه با غلظت کنترل شده فلز سنگین مورد استفاده قرار گرفته است. بر این اساس در مطالعه حاضر نیز به منظور اطمینان از یکسان بودن رفتار اولیه نمونه‌ها (با هدف جلوگیری از بروز خطای احتمالی حین آزمایش‌ها) از یک خاک طبیعی تقریباً خالص (بیشتر حاوی کائولینیت) استفاده شد. پس از انجام آزمایش‌های اولیه شناسایی مطابق با استاندارد ASTM [35] و دستورالعمل USEPA^۲ [36]، مشخصات خاک مصرفی مطابق جدول (۱) بدست آمد.

جدول ۱. مشخصات نمونه خاک مورد استفاده در پژوهش حاضر

Parameter	Quantity
Mineral composition	Mainly kaolinite
Exchangeable cations	Mainly Na ⁺
Plasticity index (PI), %	22.3
Clay fraction, %	72
Maximum dry density, g/cm ³	1.55
Optimum moisture content, %	29.3
Cation exchange capacity, cmol/kg	13.1
Specific surface area, m ² /g	32
Unconfined compression strength, MPa	0.13

Table 1. Physico-chemical properties of the soil sample.

سیمان مورد استفاده در این مطالعه، از نوع پرتلند تیپ II هگمتان بوده که ویژگی‌های آن پس از انجام آزمایش‌های شناسایی اولیه، طبق جدول (۲) تعیین شد. در بیشتر کارهای گذشته [12, 32, 37, 38, 39]، نوع سرباره فولاسازی مصرفی برای بهسازی خاک، سرباره کوره بلند (GGBS)^۳ بوده که به دلیل محدودیت خاصیت پوزولانی^۴، تاثیر آن بر رفتار ژئومکانیکی خاک محدود است [40]. پس در این پژوهش از یک نوع سرباره فعال‌تر به نام کنورتور مربوط به کارخانه ذوب آهن اصفهان با مشخصات مطابق جدول (۳) استفاده شد. انتظار می‌رود این سرباره (به دلیل سهم زیاد CaO)، در فرآیند ژئوپلیمریزاسیون به شکل مناسبی مشارکت

۱. شایان ذکر است مطالعات در خصوص تاثیر توأم باران اسیدی و چرخه تر و خشک بر رفتار مصالح S/S بسیار محدود است.

2. United States Environmental Protection Agency
3. Ground granulated blastfurnace slag
4. Pozzolanic activity

نماید.

جدول ۲. مشخصات فیزیکی و شیمیایی سیمان تیپ II هگمتان

Characteristics	Quantity measured
Mineral composition	CaO=63.4, SiO ₂ =21.5
	Al ₂ O ₃ =4.9, Fe ₂ O ₃ =3.8, MgO=1.5
EC, mS/cm	10.96
pH (in 1:20 ratio)	12.78
SSA, m ² /g	0.31

Table 2. Physico-chemical properties of used cement.

جدول ۳. مشخصات فیزیکی و شیمیایی سرباره مورد استفاده

Characteristics	Quantity measured
Mineral composition	CaO= 40.2, SiO ₂ =23.9
	Al ₂ O ₃ =3.2, Fe ₂ O ₃ =23.3, MgO=5.4
EC, mS/cm	8.43
pH (in 1:20 ratio)	12.15

Table 3. Physico-chemical properties of used slag.

با توجه به اهداف تحقیق، از یک نمونه پودر ژئولیت با ذرات بسیار ریز^۱ طبق مشخصات جدول (۴) استفاده شد. مجموع مقادیر اکسیدهای آهن، سیلیس و آلومینیوم این مصالح بیش از ۸۱ درصد است؛ که از کمترین مقدار توصیه شده (۷۰٪) طبق استاندارد ASTM C618 بیشتر و بنابراین به عنوان یک پوزولان می‌توان از آن استفاده نمود.

جدول ۴. مشخصات فیزیکی و شیمیایی پودر ژئولیت مورد استفاده

Characteristics	Quantity measured
Mineral composition	SiO ₂ =69.13, Al ₂ O ₃ =11.16,
	CaO=1.1, Fe ₂ O ₃ =0.9, MgO=0.5
Median particle size (μm)	1.68
EC, mS/cm	1.58
pH (in 1:20 ratio)	8.12
SSA, m ² /g	115

Table 3. Physico-chemical properties of used zeolite.

برای تهیه ژئوپلیمر بر پایه سرباره (SGP)^۲، با بررسی دقیق نتایج مربوط به طیف وسیعی از مطالعات گذشته [7, 12, 17, 31-32, 34, 38, 41-46] و ساخت چندین سری نمونه اولیه با شرایط مختلف، ترکیبی نوین حاوی سرباره کنورتور،

فعال‌کننده اکسید منیزیم (MgO) و محلول قلیایی حاوی هیدرواکسید سدیم (SH) و سیلیکات سدیم (SS) مورد استفاده قرار گرفت. بدین منظور نسبت سرباره به MgO برابر ۳ به ۱، مقدار SS/SH مساوی ۲/۵ و میزان سدیم در محلول قلیایی به ماده افزودنی به صورت ۱۵ درصد وزنی انتخاب شد. شایان ذکر است استفاده از NaOH تنها، مانع از انجام کامل فرآیند ژئوپلیمریزاسیون خواهد شد [47]. از دیگر سو، حضور همزمان یون منیزیم و محلول قلیایی (با قابلیت آزادسازی یون آلومینیوم ناشی از انحلال صفحات آلومینا) می‌تواند سبب تشکیل فازهای ثانویه هیدراته مرکب^۳ شده که قدرت بسزایی در جامدشدگی سیستم دارد [34, 48]. برای ساخت ژئوپلیمر حاوی ژئولیت (SGPZ)^۴ نیز از طریق جایگزینی میکرو ذرات ژئولیت با سرباره اقدام شد. پس از انجام آزمایش‌های اولیه، ترکیب بهینه به صورت ۲۵ درصد وزنی ژئولیت به جای سرباره بدست آمد؛ که با نتایج تحقیقات مشابه [22, 49, 50] هماهنگی مناسبی داشت.

۲-۲- ساخت نمونه‌ها و انجام آزمایش‌ها

سرب (Pb) یکی از عناصر مهم آلودگی خاک در مناطق شهری و صنعتی است [3, 5, 9, 11, 19, 22]. بر این اساس، با توجه به محدوده Pb گزارش شده در پژوهش‌های گذشته و البته با هدف بررسی عملکرد ژئوپلیمرهای پیشنهادی در خاک‌های به شدت آلوده؛ در مطالعه حاضر غلظت سرب بیشتر تا ۴۰۰۰۰ mg/kg و وزن خشک خاک (معادل ۴ درصد آلاینده) مدنظر قرار گرفت. برای تهیه نمونه‌های آلوده طبق روش صفا و همکاران [34]، ابتدا در مقدار مشخصی از آب مقطر (برابر ۴۰ درصد وزن خاک، تقریباً معادل حد روانی) میزان لازم نیترات سرب (محصول مرک آلمان) مخلوط و پس از افزودن به هر نمونه (به تفکیک غلظت آلاینده)، بطور کامل همگن شد. سپس نمونه‌ها درون ظروف دربسته پلاستیکی قرار گرفته و با هدف اطمینان کامل از اندرکنش خاک-آلاینده، مدت ۲۸ روز داخل ژرمیناتور (با دمای °C

۳. به صورت $Mg_2Si_2O_7(OH)_2 \cdot nH_2O$ که در این رابطه M کاتیون (مانند Mg^{2+} و Al^{3+}) و An^- آنیون می‌باشد.

4. Slag-based geopolymer with zeolite (SGZ)

1. Superfine zeolite (D50-Zeolite $\approx$ 0.15 D50-Cement)
2. Slag-based geopolymer (SGP)

۲۵ و رطوبت ۸۵ درصد) نگهداری شدند. پس از آن با خشک کردن کامل نمونه‌ها، آنها را آسیاب و از الک شماره ۱۰۰ عبور داده شدند.

برای ساخت محصولات S/S حاوی درصد‌های معین (صفر تا ۲۵۰ mg/g-drysoil) هم‌بندکننده ژئوپلیمری، ابتدا بر اساس نسبت‌های مورد اشاره در بخش ۱-۲، مقدار وزنی مواد قلیایی برای هر نمونه تعیین و با مقدار لازم آب (برای رسیدن به غلظت حدود ۸ مولار) ترکیب و پس از انحلال کامل و خنک شدن، محلول نهایی به مخلوط سرباره-اکسیدمنیزیم (قبل و بعد از حضور ژئولیت) اضافه و سپس با خاک بطور کامل ترکیب شد. در ادامه با افزودن مجدد میزان آب لازم برای رسیدن به رطوبت بهینه جدول (۱)، نمونه‌ها همگن و با دانسیته خشک بیشتر، درون استوانه‌های فلزی در ارتفاع ۷۰ و قطر ۳۵ میلی‌متر متراکم شدند. با هدف کنترل عملکرد هم‌بندکننده‌های ژئوپلیمری مورد مطالعه، نمونه‌های خاک آلوده اصلاح شده با سیمان تنها (به عنوان افزودنی سنتی) نیز تهیه شد.

پس از بیرون آوردن نمونه‌ها از درون قالب، سطح آنها را بطور کامل به وسیله پارافیلیم پوشانده و در ژرمیناتور با دمای °C ۲۵ و رطوبت ۸۵ درصد، طی دوره‌های زمانی ۱ تا ۲۸ روز نگهداری شدند. از طرفی، با هدف اندازه‌گیری قابلیت جذب آلودگی در خاک، بلافاصله پس از ساخت هر نمونه، سوسپانسیونی از آن در نسبت ۱ به ۲۰ (خاک-آب) نیز درون تیوپ‌های سانتریفیوژ آماده شد. بعد از تکمیل واکنش‌ها (قرارگیری به مدت ۲۴ ساعت روی دستگاه لرزاننده افقی)، فاز مایع نمونه به کمک دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۳۰۰۰ rpm بطور کامل جداسازی و با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل GBC-XplorAA، تغییرات غلظت سرب نسبت به غلظت اولیه و به عبارتی پتانسیل نگهداشت فلز سنگین در سیستم پس از فرآیند بهسازی، تعیین شد.

بعد از عمل‌آوری، فرآیند جامدسازی در نمونه‌های S/S با تعیین مقاومت فشاری محدود نشده (UCS)^۱ آنها طبق استاندارد ASTM-D2166 [35] و بر اساس ضابطه سازمان

محیط زیست انگلستان^۲ ($UCS \geq 1 \text{ MPa}$) مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور از دستگاه تک محوره مدل Arma test با سرعت بارگذاری ۱/۲ mm/min استفاده شد. علاوه بر این، با استناد به نتایج مطالعات گذشته [22, 34, 51] برای ارزیابی پایایی^۳ (حفظ مشخصات) نمونه‌ها ناشی از مجاورت طولانی مدت با محیط متغیر پیرامون، از یک شبیه‌سازی آزمایشگاهی بر پایه ترکیب توأم چرخه تر و خشک (W-D)^۴ و مجاورت همزمان با باران اسیدی^۵ استفاده شد. بدین منظور، ابتدا نمونه‌های عمل‌آوری شده (حاوی درصد‌های مختلف افزودنی با غلظت‌های متفاوت سرب) در نسبت یک به ۹/۶۲۵ با محلول اسید کربنیک (pH برابر ۵/۶) ترکیب و پس از قرارگیری به مدت ۲۴ ساعت روی دستگاه لرزاننده افقی، بطور کامل در آون با دمای °C ۴۰ خشک شدند. مراحل فوق، معادل ۶/۲۵ سال مجاورت با محیط اسیدی^۶ و یک چرخه W-D مدنظر قرار گرفت. در ادامه فرآیند فوق به تعداد ۴، ۸، ۱۲ و ۱۶ بار (معادل ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ سال مجاورت با شرایط خورنده) تکرار شد. سپس میزان نگهداشت آلاینده در هر یک از نمونه‌ها با انجام آزمایش تراوش آلودگی (TCLP)^۷ طبق استاندارد USEPA-1311 اندازه‌گیری شد.

هم راستا با بررسی‌های بالا و به منظور ارزیابی تفاوت سازوکار عملکرد هم‌بندکننده‌های ژئوپلیمری مورد مطالعه نسبت به سیمان و همچنین بررسی اندرکنش خاک-آلاینده، آنالیزهای ریزساختاری نیز انجام شد. بدین منظور، طبق روش روزبهرانی و همکاران [22] نمونه‌های لازم برای تهیه تصاویر

2. UKEA limit

3. Durability: long-term stability

4. Wetting-drying (W-D) cycling

۵. چرخه W-D و باران اسیدی (pH حدود ۵/۵) می‌توانند نقش بسزایی در تحرک مجدد فلزات سنگین و در نتیجه خطر باز انتشار آلودگی به محیط اطراف ایفا نمایند [1, 13, 52].

۶. طبق بررسی‌های صورت گرفته [53]، سالانه هر گرم خاک حدود ۱/۵۴ میلی‌لیتر باران اسیدی دریافت خواهد کرد. بنحویکه با لحاظ کردن نسبت خاک-مایع به صورت (۱ به ۹/۶۲۵) معادل ۶/۲۵ سال مجاورت با باران اسیدی است.

7. Toxicity Characteristic Leaching Procedure

1. Unconfined compression strength

شکل ۲. تاثیر میزان ماده افزودنی و غلظت اولیه فلز سنگین بر قابلیت

نگهداشت آلودگی در مصالح حاوی (الف) SGP و (ب) SGpz

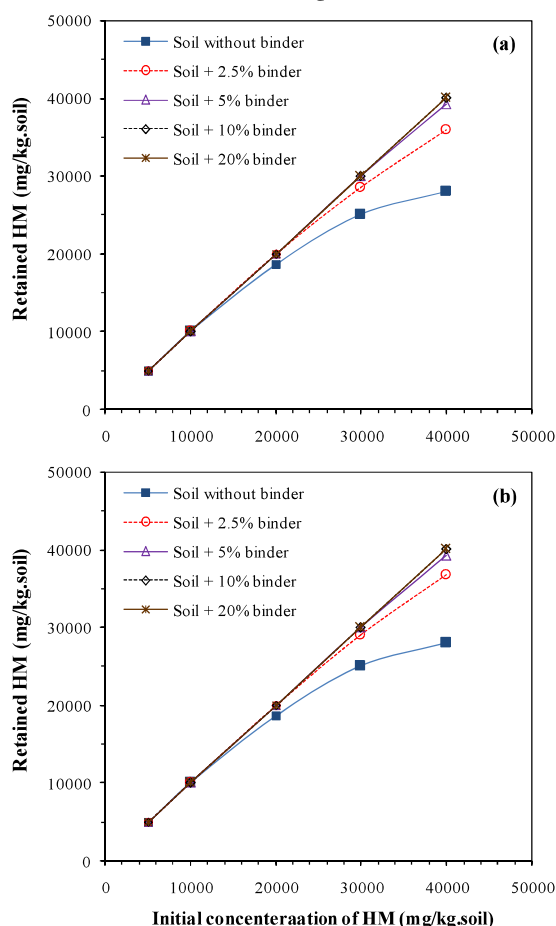


Fig. 2. Effect of binder dosages and HM concentrations on the sorption ability of treated soils with (a) SGP and (b) SGpz

بر اساس مطالعات قبلی [2, 7, 15, 22, 52] علت بهبود توانایی غیرمتحرک‌سازی آلاینده و به عبارتی افزایش قابلیت نگهداشت آلودگی در خاک با افزودن مواد هم‌بندکننده مورد مطالعه را می‌توان به ترکیبی از واکنش‌های فیزیکی-شیمیایی از جمله الف- ایجاد انواع ترکیبات رسوب آلاینده، ب و ج- امکان جذب سطحی و تبادل کاتیونی یون‌های فلز سنگین با فازهای هیدراته (ورود به داخل ساختار کریستالی ترکیبات سیمانی)، و د- محصورشدگی (کپسوله شدن) مواد آلاینده در فضای مابین نانوساختارهای سیمانی (مانند CSH) نسبت داد. در واقع، مجموع واکنش‌های تثبیت/رسوب و همچنین کپسوله‌سازی/جامدشدگی سبب کاهش دسترسی یون‌های آلاینده درون فاز مایع خواهند شد. به طوری که در

از تکه‌های باقی‌مانده آزمایش مقاومت فشاری اخذ و با استفاده از دستگاه مدل VEGA3-TESCAN عکس‌برداری شدند. هم‌زمان، بخشی از این نمونه‌ها نیز کاملاً پودر (عبوری از الک نمره ۲۰۰) و سپس با استفاده از دستگاه XRD مدل بروکر D8، طیف پراش اشعه ایکس آنها تهیه شد.

۳- بحث و بررسی نتایج

به منظور بررسی عملکرد ژئوپلیمرهای مورد مطالعه در فرآیند پالایش خاک و مقایسه توانایی آنها نسبت به سیمان، ابتدا قابلیت نگهداشت فلز سنگین (HM) بر اساس آزمایش جذب ایزوترم (طبق توضیحات ارائه شده در بخش مواد و روش‌ها) در نمونه‌ها تعیین و نتایج آنها در شکل‌های ۱ و ۲ به تفکیک در حضور سیمان، SGP و SGpz ارائه شد. مشاهده می‌شود برای نمونه‌های اصلاح شده با سیمان (حتی در مقادیر زیاد آلاینده)، افزودن نگهدارنده تا ۷۵ mg/g.soil معادل ۷/۵ درصد وزنی مصالح، سبب حذف کامل دسترسی زیستی Pb شده است. میزان سرب آزاد در مایع منفذی خاک برای نمونه‌های حاوی ژئوپلیمر نیز متناسب با رشد میزان افزودنی کاهش چشمگیری نشان می‌دهد.

شکل ۱. تاثیر میزان ماده افزودنی و غلظت اولیه فلز سنگین بر قابلیت

نگهداشت آلودگی در نمونه‌های اصلاح شده با سیمان

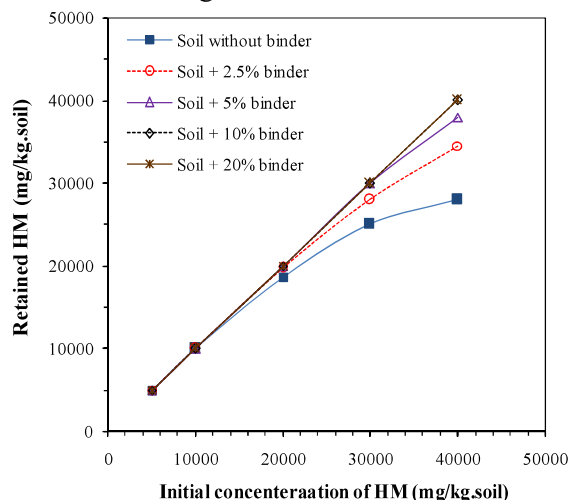


Fig. 1. Effect of binder dosages and HM concentrations on the sorption ability of treated soils with cement.

به عنوان نمونه بر اساس نتایج شکل یک، نمونه خاک طبیعی مورد مطالعه در شرایط عدم مجاورت با محیط مهاجم می‌تواند بیش از ۷۰ درصد آلودگی حتی در غلظت‌های زیاد (40000 mg/kg.soil) را نگهداری می‌نماید. اگرچه؛ پس از گذشت زمان صد سال (شکل ۳-د) تقریباً تمام خاصیت نگهداشت خود را از دست خواهد داد. در مورد نمونه‌های با مقادیر زیاد سیمان (مثلاً 250 mg/g) نیز با وجود دوام نسبتاً مناسب فرآیند S/S برای نمونه‌های تا غلظت برابر 20000 mg/kg.soil ولی مشاهده می‌شود در این حالت نیز با حضور غلظت زیاد آلاینده، میزان تراوش فلز سنگین پس از صد سال بیش از محدوده مجاز (کمتر از 5 mg/L) است. این وضعیت بیانگر تاثیر قابل ملاحظه تغییرات محیطی بر افزایش خطر باز انتشار آلودگی در مصالح S/S اصلاح شده با سیمان حتی در حالت استفاده از مقادیر زیاد افزودنی بوده؛ در صورتی‌که بسیاری از مطالعات گذشته [9, 12, 17, 24, 38] به امکان وقوع چنین وضعیتی بطور دقیق توجه لازم را نکرده‌اند.

در شکل‌های (۴ و ۵)، به ترتیب نتایج مربوط به قابلیت باز انتشار آلاینده بر اثر مجاورت با شرایط مهاجم (حاوی باران اسیدی و چرخه W-D) طی بازه‌های زمانی ۲۵ تا ۱۰۰ سال برای نمونه‌های حاوی SGP و SGPZ ارائه شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود در مقایسه با مصالح S/S اصلاح شده با سیمان تنها شکل (۳)، حضور ژئوپلیمر به ویژه حالت مرکب آن با ژئولیت (SGPZ)، باعث کاهش فرآیند زوال تدریجی توانایی نگهداشت آلودگی در سیستم S/S و در نتیجه کاهش مقدار ماده افزودنی مورد نیاز برای تأمین تاب‌آوری نمونه در مجاورت با محیط مهاجم خواهد شد.

به عنوان نمونه با مقایسه نتایج شکل‌های (۳، ۴ و ۵)، پس از صد سال مجاورت با محیط مهاجم برای نمونه حاوی 40000 mg/kg سرب و ۲۵ درصد افزودنی، مقدار واجذب سرب در مایع منفذی خاک به ترتیب حدود $2/4$ ، $2/9$ و $1/3$ میلی‌گرم بر لیتر است.

صورت پایداری تمامی این واکنش‌ها، خطر مهاجرت آلودگی به محیط اطراف به کمترین حد ممکن خواهد رسید. از طرفی، طبق نتایج شکل (۳)، مشاهده می‌شود با افزایش زمان مجاورت نمونه‌های حاوی سیمان در مقابل شرایط مهاجم (ترکیب حمله اسیدی و چرخه W-D)، بخش زیادی از توانایی غیرمتحرک‌سازی آلاینده (به ویژه در مصالح فاقد و یا اصلاح شده با مقادیر اندک نگهدارنده) از دست رفته و غلظت Pb در محیط بطور چشمگیری افزایش می‌یابد.

شکل ۳. تاثیر شرایط محیطی مهاجم بر قابلیت باز انتشار یون‌های سمی در

مصالح اصلاح شده با سیمان

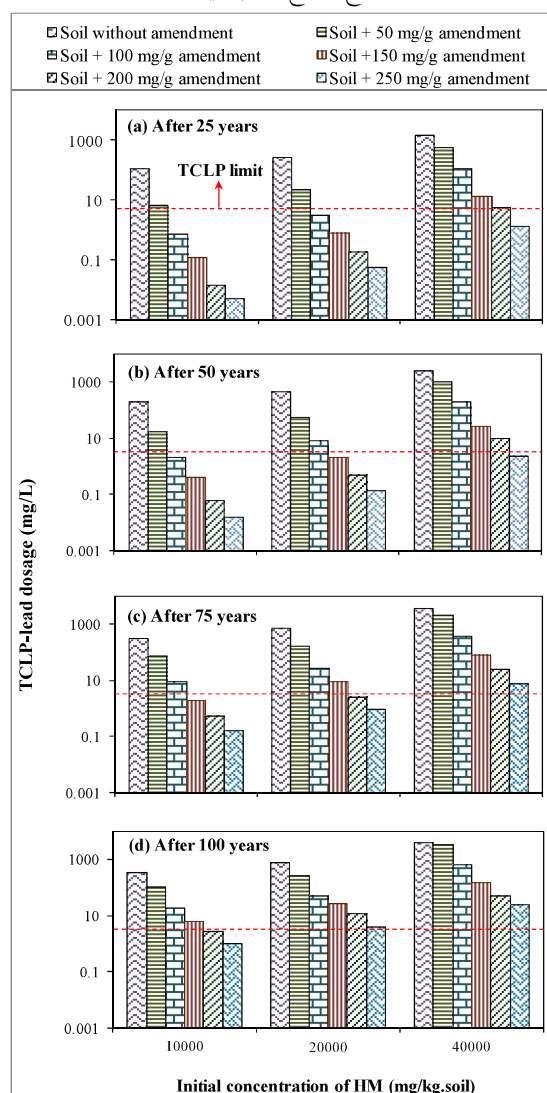


Fig. 3. Effect of aggressive environment on the remobilization of toxic ions in the treated soils with cement

شکل ۴. تاثیر شرایط محیطی مهاجم بر قابلیت باز انتشار یون‌های سمی در

مصلح اصلاح شده با SGP

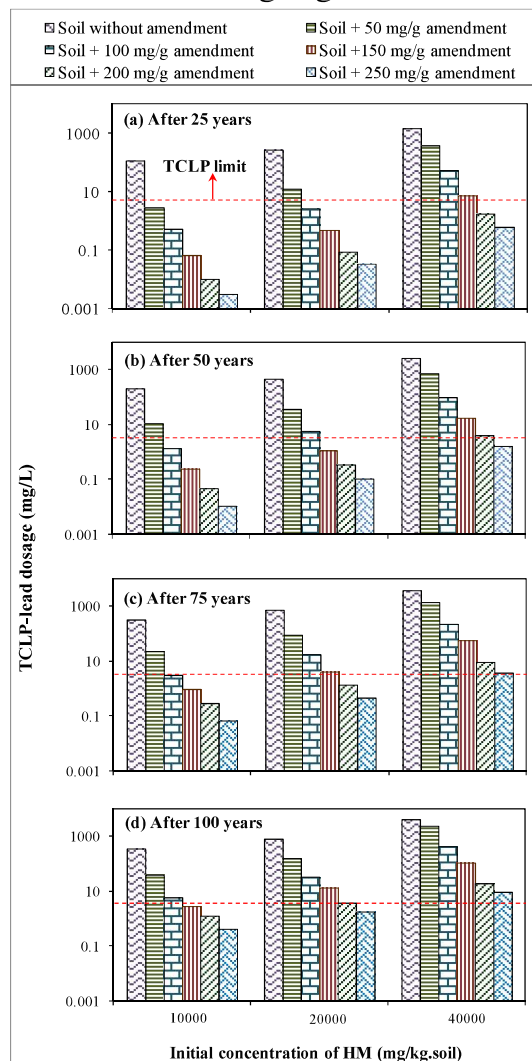


Fig. 4. Effect of aggressive environment on the remobilization of toxic ions in the treated soils with SGP

نتیجه فوق بیانگر امکان کاهش تا ۸ برابری قابلیت آبخویی در حضور ژئوپلیمر نسبت به نمونه بهسازی شده با سیمان می‌باشد. به عبارت دیگر، استفاده از ژئوپلیمر (به ویژه حالت مرکب)، نقش بسزایی در افزایش پایداری سیستم S/S و جلوگیری از مهاجرت آلاینده به محیط اطراف ایفا نموده است. با استناد به ارزیابی صورت گرفته روی طیف وسیعی از کارهای مرتبط گذشته مانند چن و همکاران [1]، رن و همکاران [5]، سو و همکاران [7]، اوحدی و همکاران [9]، جیانگ و همکاران [13]، موحدرداد و همکاران [17]، ژانگ

و همکاران [18]، دوان و همکاران [21]، روزبهرانی و همکاران [22]، ژانگ و همکاران [23]، دو و همکاران [31]، صفا و همکاران [34]، وو و همکاران [38]، کایا و همکاران [41]، بای و همکاران [46]، شن و همکاران [51] و لی و همکاران [54] دلایل عملکرد بهتر ژئوپلیمرهای مورد استفاده در مقایسه با سیمان را می‌توان بیشتر به ساز و کارهای ذیل نسبت داد:

I- در حضور سیمان، اندرکنش یون‌های فلز سنگین با پرتلنیت (Ca(OH)_2) تولید شده در فرآیند هیدراسیون، می‌تواند سبب تشکیل گسترده رسوب آلاینده در محیط و در نتیجه پوشاندن سطح ماده افزودنی شود.

شکل ۵. تاثیر شرایط محیطی مهاجم بر قابلیت باز انتشار یون‌های سمی در

مصلح اصلاح شده با SGPZ

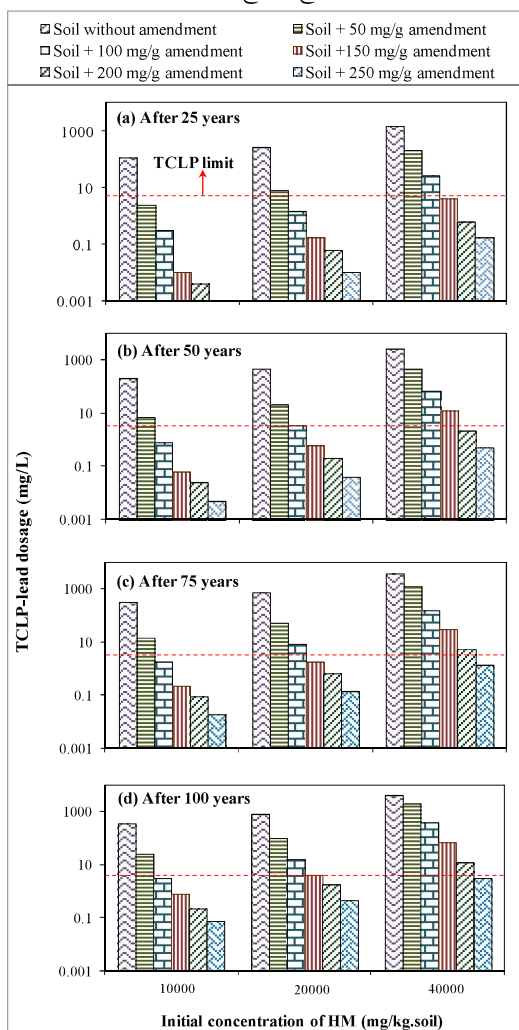


Fig. 5. Effect of aggressive environment on the remobilization of toxic ions in the treated soils with SGPZ

این شرایط باعث تاخیر و کاهش پتانسیل ساخت ژل‌های هیدراته و به دنبال آن تضعیف پروسه جامدشدگی در سیستم خواهد شد. در این وضعیت، عملکرد سیمان برای غیرمتحرک کردن آلودگی، بیشتر به واسطه فرآیند تثبیت/رسوب بوده که پایایی آن در برابر تغییرات محیطی مورد بررسی در این مطالعه بر اساس مقایسه نتایج ارائه شده در شکل‌های (۱ و ۳)، بسیار آسیب‌پذیر است. در واقع، کاهش pH ناشی از حمله اسیدی، نقش بسزایی در انحلال مجدد مواد آلاینده غیرمتحرک شده و بنابراین افزایش قابلیت جابه‌جایی مجدد (باز انتشار) آنها دارد. از دیگر سو، محیط اسیدی می‌تواند سبب تضعیف و یا تخریب کامل پیوندهای سیمانی و در نهایت نابودی پتانسیل کپسوله‌سازی یون‌های آلاینده در مصالح S/S شود. به طوری که در صورت محدودیت اولیه تشکیل ژل‌های سیمانی (مانند شرایط نمونه‌های اصلاح شده با سیمان)، کاهش pH عملاً بطور قابل ملاحظه‌ای هر دو فرآیند رسوب/تثبیت و کپسوله‌سازی/جامدشدگی را مختل کرده و در نتیجه ریسک آزادسازی مجدد آلاینده در محیط افزایش خواهد یافت. در کنار این تغییرات، اعمال چرخه W-D نیز می‌تواند باعث ایجاد و رشد قابل ملاحظه تنش‌های کششی در ماتریکس خاک شده که به دلیل محدودیت باندهای سیمانی و اتصال ضعیف بین ذرات در این سری از نمونه‌ها، پیوستگی ساختار کاهش و دچار ترک-خوردگی داخلی شدید خواهد شد. در نتیجه امکان نفوذ محلول خورنده اسیدی به درون مصالح و تماس ذرات با آن افزایش یافته که در نهایت میزان آزادسازی (واجذب) آلاینده را تشدید می‌نماید.

II- در نمونه‌های حاوی ژئوپلیمر برخلاف سیمان، تمایل یون‌های هیدروکسیل ناشی از هیدراسیون اکسیدمنیزیم برای تشکیل ترکیب بروسیت ($Mg(OH)_2$) بسیار اندک و در مقابل ترجیح زیادی برای شکستن پیوندهای $Ca-O$ ، $Si-O$ و $Al-O$ اجزاء سرباره دارند. چنین شرایطی در کنار حضور محلول قلیایی حاوی SS و SH مورد استفاده برای تهیه ژئوپلیمر، ضمن تسریع واکنش‌های پوزولانی، سبب محدود نمودن پتانسیل تشکیل رسوب آلاینده و در نتیجه جلوگیری از تاثیر منفی آن بر روند ساخت اولیه نانو ساختارهای سیمانی و به

عبارتی تقویت ایجاد ژل‌های هیدراته در این شرایط خواهد شد. علاوه بر این، همانطور که در انتهای بخش ۲-۱ مطرح شد وجود یون‌های آزاد منیزیم در این سیستم، زمینه را برای تشکیل فازهای هیدراته مرکب (مانند هیدروتالسیت)^۱ فراهم خواهد کرد. شایان ذکر است حضور هیدروتالسیت، همزمان با توسعه قابلیت اتصال بین اجزاء، به دلیل افزایش حجم زیاد نقش بسزایی در انسداد فضای خالی مابین ذرات (بهبود شبکه حفرات) ایفا نموده و در نتیجه سبب افزایش چشمگیر پتانسیل کپسوله‌سازی در نمونه خواهد شد. علاوه بر این، به دلیل وجود بار واقع روی فاز هیدروتالسیت، این ترکیب (مانند عملکرد کانی‌های رسی) توانایی جذب یون‌های آلاینده و کاهش دسترسی‌زیستی آنها در مایع منفذی را دارد. در کنار موارد فوق، ژل‌های هیدراته تولید شده طی فرآیند ژئوپلیمریزاسیون می‌تواند سبب اتصال ذرات به صورت یک شبکه سه بعدی شده که در این وضعیت امکان محصورشدگی آلودگی به شدت افزایش خواهد یافت. مجموع اصلاحات به وجود آمده نه تنها زمینه را برای افزایش جامدشدگی سیستم و جلوگیری از گسترش ترک بر اثر چرخه W-D فراهم می‌نماید، بلکه امکان نفوذ محلول اسیدی به ساختار درونی مصالح را نیز محدود و لذا از آثار مخرب آنها بر زوال تدریجی ساز و کارهای تثبیت و جامدسازی جلوگیری خواهد کرد.

III- ساختار مجوف، ظرفیت مناسب تبادل کاتیون و سطح مخصوص زیاد میکرو ذرات ژئولیت، سبب افزایش نگهداشت سرب بواسطه نیروهای الکترواستاتیکی شده و در نتیجه اندرکنش اولیه نامطلوب آلاینده هم‌بندکننده و تاثیر منفی آن بر توسعه واکنش‌های هیدراسیون را کاهش خواهد داد. از دیگر سو، حضور ذرات بسیار ریز ژئولیت در ترکیب ژئوپلیمر می‌تواند به صورت فیزیکی (تاثیر پُرکنندگی)^۲ سبب مسدود کردن فضای در دسترس مابین ذرات شده و با بهبود ریزساختار مصالح، قابلیت آبشویی و واجذب یون‌های سرب را به محیط اطراف کاهش دهد. علاوه بر این، میکرو ذرات ژئولیت به دلیل خاصیت پوزولانی زیاد و امکان توزیع

1. Hydrotalcite: $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$
2. Filling effect

یکنواخت آنها در سیستم (به دلیل ابعاد بسیار اندک) سبب افزایش سهم نانوساختارهای سیمانی ثانویه با امکان پراکنش گسترده درون مصالح S/S شده و در نهایت باعث بهبود ظرفیت کپسوله‌سازی آلاینده خواهند شد.

شکل ۶. طیف‌های پراش اشعه ایکس، الف- خاک اولیه، ب- نمونه آلوده به سرب حاوی ۲۵٪ سیمان، ج- نمونه آلوده به سرب حاوی ۲۵٪ ترکیب SGZ، و- نمونه آلوده به سرب حاوی ۲۵٪ ترکیب SGZ

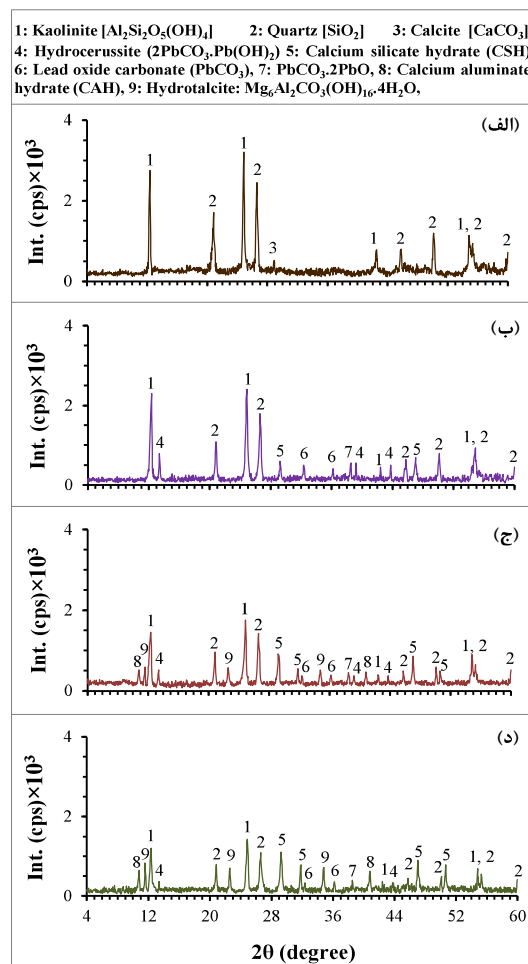


Fig. 6. XRD patterns: (a) Natural soil, (b) S/S sample with cement, (c) S/S sample with SGZ, (d) S/S sample with SGZP

بررسی قرار گرفت. در شکل (۶) طیف پراش اشعه ایکس تعدادی نمونه نماینده شامل الف- نمونه خاک طبیعی، ب- نمونه خاک آلوده حاوی ۴۰۰۰۰ mg/kg سرب به همراه ۲۵ درصد سیمان، ج- نمونه خاک آلوده حاوی ۴۰۰۰۰ mg/kg سرب به همراه ۲۵ درصد SGZ، و د- نمونه خاک آلوده حاوی ۴۰۰۰۰ mg/kg سرب به همراه ۲۵ درصد SGZP ارائه شده است. طبق نتایج ارائه شده در شکل (۶)؛ حضور آلودگی و ماده افزودنی سبب یک سری تغییرات در مشخصات کانی ساخت خاک مورد مطالعه (ازجمله کاهش شدت پیک‌های اصلی کائولینیت) و پیدایش مواد جدید مانند ترکیبات مختلف رسوب Pb و فازهای هیدراته شده که روند آن تابعی از نوع هم‌بندکننده است. با استناد به نتایج پژوهش‌های قبل [12, 17, 22, 24]، علت کاهش شدت پیک‌های اصلی کانی رسی را می‌توان ناشی از سه سازوکار متفاوت ارزیابی کرد. نخست آنکه، رشد غلظت آلاینده به واسطه تبادل کاتیونی و افزایش فشار اسمز، سبب کاهش ضخامت لایه دو گانه و ایجاد ساختار مجتمع در ذرات رسی خواهد شد. این وضعیت می‌تواند باعث تمایل در جذب بیشتر (کاهش بازتابش) پرتوهای اشعه ایکس شده و در نتیجه افت شدت پیک کانی شود. علت دیگر، امکان پوشش سطح ذرات رسی با فازهای هیدراته بوده که عملاً با کاهش میزان دسترسی این سطوح در مجاورت پرتوهای اشعه ایکس، شدت آنها کاهش خواهد یافت.

عامل سوم، امکان انحلال بخش از ساختار خاک ناشی از امکان مشارکت آن در فرآیند ژئوپلیمریزاسیون است. در واقع، با توجه به بررسی‌های صورت توسط سایر پژوهشگران [41, 45, 47]، کانی‌های رسی (به ویژه کائولینیت) تمایل زیادی برای انحلال فازهای سیلیکات و آلومینات خود در فرآیند ژئوپلیمریزاسیون و در اختیار قرار دادن اجزاء آنها برای تشکیل فازهای هیدراته و تولید مواد سیمانی دارند. عامل اخیر علاوه بر کاهش سهم اولیه رس در محیط، به دلیل تشدید میزان پوشاندن سطح آنها (بخش وارد نشده در واکنش‌ها) با ژل‌های هیدراته، سبب کاهش شدت پیک خواهد شد. در این راستا، مقایسه طیف پراش اشعه

در ادامه درستی فرضیات بالا در خصوص دلایل عملکرد بهتر هم‌بندکننده‌های ژئوپلیمری مورد مطالعه (به ویژه SGZP) نسبت به سیمان، از طریق مجموعه‌ای از آزمایش‌های ریزساختاری (از جمله آنالیزهای XRD و SEM) و تعیین مقاومت فشاری محدود نشده مصالح مورد

ایکس مربوط به نمونه اصلاح شده با سیمان شکل (۶-ب) با طیف پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه‌های حاوی ژئوپلیمر شکل‌های (۶-ج و ۶-د) به وضوح بیانگر کاهش به مراتب بیشتر شدت پیک کانی رسی در مصالح S/S حاوی ژئوپلیمر نسبت به سیمان است. بطوریکه با توجه به توضیحات فوق و یکسان بودن غلظت اولیه فلز سنگین در این نمونه‌ها، دلایل این شرایط را می‌توان تشکیل بیشتر ترکیبات سیمانی و همچنین امکان مشارکت (مصرف) کانی کائولینت در فرآیند ژئوپلیمریزاسیون این سری از نمونه‌ها ارزیابی کرد.

نکته حائز اهمیت دیگر در نتایج آزمایش‌های XRD مشاهده پیک‌های متعدد فازهای رسوب فلز سنگین در نمونه اصلاح شده با سیمان است. وجود طیف وسیع این ترکیبات در سیستم، موید سهم قابل ملاحظه تاثیر فرآیند رسوب/ تثبیت در غیرمتحرک‌سازی آلاینده در حضور سیمان بوده که بر اساس نتایج پژوهش حاضر پایداری آن در شرایط طولانی مدت مجاورت با محیط مهاجم حاوی باران اسیدی و چرخه تر و خشک بسیار اندک خواهد بود. به دلیل محدودیت در ساز و کار تشکیل ژل‌های هیدراته و به عبارتی عدم توسعه فرآیند جامدشدگی در این سری از نمونه‌ها، انتظار می‌رود بهبود مشخصات مکانیکی آنها نیز ناچیز باشد. به شکلی که درستی این موضوع در ادامه بطور دقیق و با انجام آزمایش‌های مقاومت فشاری محدود نشده (شکل ۸) مورد تایید قرار گرفت. از سوی دیگر، بررسی طیف‌های مربوط به مصالح حاوی ژئوپلیمر به ویژه SGPZ نشان می‌دهد که در این سری از نمونه‌ها سهم فازهای رسوب فلز سنگین محدود و در مقابل، پیک‌های متعدد و گسترده‌ای از فازهای هیدراته قابل رویت است. در واقع همان‌طور که پیشتر مطرح شد استفاده از ژئوپلیمر با ترکیبی از مجموعه مختلف واکنش‌ها، ضمن امکان کاهش قابلیت اندرکنش مستقیم آلاینده با ماده هم‌بندکننده، نقش بسزایی در تسریع هیدراسیون و فراهم شدن شرایط برای ساخت نانوساختارهای مرکب هیدراته دارد. این شرایط، با افزایش میزان حضور ژل‌های سیمانی در سیستم، علاوه بر قابلیت بهتر محصورشدگی آلودگی درون توده خاک، آثار منفی

محیط مهاجم بر مصالح S/S را نیز به شدت کم خواهد کرد. به عبارت دیگر، به دلیل اتصال مستحکم مابین ذرات، امکان نفوذ جریان اسیدی به داخل نمونه و در نتیجه ظرفیت باز انتشار مواد آلاینده کم می‌شود. همچنین جامدشدگی گسترده در مصالح حاوی ژئوپلیمر، ۱- حضور اولیه و تغییر فاز آب در مصالح طی چرخه تر و خشک را کاهش داده و ۲- نقش بسزایی در ممانعت از ناپایداری ساختار بر اثر توسعه تنش‌های داخلی ایفا نموده و در نهایت تاثیر تغییرات رطوبت بر درستی این بهبود رفتار در فرآیند جامدشدگی برای نمونه‌های اصلاح شده حاوی ژئوپلیمر با نتایج آزمایش مقاومت فشاری شکل (۹) بطور کامل مورد تایید قرار گرفت. از دیگر سو، بر اساس توضیحات بالا انتظار می‌رود توسعه واکنش‌های هیدراسیون، انجام واکنش‌های ژئوپلیمریزاسیون (به دلیل امکان ساخت شبکه سه بعدی از اتصال مابین ذرات) در کنار فراهم شدن شرایط برای تشکیل ژل‌های هیدراته مرکب (مانند Ht) همراه با اثر مسدودشدگی فیزیکی حفرات، سهم بسزایی در بهبود ریزساختار نمونه حاوی ژئوپلیمر نسبت به سیمان ایفا نماید. در این راستا تصاویر SEM ارائه شده در شکل (۷) بطور چشمگیری درستی این تغییرات را تایید می‌کند. نتایج بیانگر آنست که در نمونه خاک فاقد ماده هم‌بندکننده شکل (۷-الف)، سطوح رسی از یکدیگر مجزا و سهم اولیه حفرات زیاد است. عملاً در این حالت به دلیل امکان قرارگیری راحت محلول مهاجم اسیدی در کنار ذرات، شرایط باز انتشار آلاینده بسیار مهیا بوده که درستی آن با مقایسه تفاوت قابل ملاحظه میزان نگهداشت آلودگی این نمونه (خاک فاقد افزودنی) در شکل‌های (۱) و ۳ (بدون مجاورت با محیط مهاجم) و (تحت شرایط مهاجم) کاملاً مشهود است. در حضور سیمان شکل (۷-ب)، تا حدودی پراکندگی ساختار کاهش و ذرات (بواسطه واکنش‌های کوتاه مدت و تشکیل فازهای سیمانی) تقریباً به یکدیگر متصل شده‌اند. اگرچه در این حالت نیز، ارتباط بین ذرات عمدتاً از طریق تماس مستقیم بوده پس انتظار می‌رود همچنان از پایداری کافی برخوردار نباشد. نتایج حاصل از مطالعات قبل [13, 22, 31, 34]، موید تاثیر شدید تغییرات

محیطی بر عملکرد مصالح S/S با این نوع ساختار بوده که درستی آن با اندازه‌گیری تفاوت میزان آبشویی آلاینده در شرایط قبل و بعد از مجاورت با محیط مهاجم در شکل (۳) تایید شد.

شکل (۷) تصاویر میکروسکوپ الکترونی: a و b به ترتیب نمونه‌های طبیعی، حاوی ۴۰۰۰۰ mg/kg سرب همراه ۲۵٪ سیمان و حاوی ۴۰۰۰۰ mg/kg SGPZ ۲۵ درصد همراه

از طرفی، در شکل (۷-ج) مشاهده می‌شود استفاده از ژئوپلیمر بر پایه سرباره فولادسازی و ترکیب آن با میکرو ذرات ژئولیت بطور موثری سبب پیوستگی ذرات به یکدیگر و کاهش فضای خالی مابین آنها در نمونه S/S می‌شود. این شرایط ضمن فراهم کردن زمینه برای افزایش قابلیت محصورشدگی آلودگی، با ممانعت از نفوذ و انتشار محلول اسیدی درون توده خاک و همچنین جلوگیری از ایجاد و رشد ترک در آن طی چرخه‌های تر و خشک، باعث کاهش خطر بازانتشار یون‌های آلاینده در محیط خواهد شد. نتایج کارهای مشابه انجام شده توسط سایر پژوهشگران [12, 17, 37, 33, 24] نیز نشان‌دهنده آنست که افزایش تراکم ساختار نقش بسزایی در ارتقاء پایایی طولانی مدت مصالح و بهبود مقاومت آن در برابر تغییرات محیطی ایفا می‌نماید. در ادامه با هدف مقایسه بهتر تفاوت تاثیر مواد هم‌بندکننده مورد مطالعه در میزان جامدشدگی و همچنین بررسی تاثیر نامطلوب شرایط محیطی و حضور آلاینده بر عملکرد آنها، روند تغییرات میزان UCS نمونه‌های حاوی سیمان و ژئوپلیمر^۱ به تفکیک در شکل‌های (۸ و ۹) ارائه شد. نتایج بیانگر آنست که در کلیه نمونه‌ها برای حالت مصالح فاقد آلودگی شکل (۸-الف و ۹-الف)، متناسب با رشد میزان ماده هم‌بندکننده و افزایش زمان نگهداری، مقاومت فشاری بطور چشمگیری افزایش می‌یابد. با توجه به نتایج مطالعات گذشته [41, 46, 48, 50] عامل اصلی این تغییرات را می‌توان تشکیل و توسعه ترکیبات هیدراته درون خاک و افزایش قابلیت جامدشدگی ساختار در نظر گرفت.

با توجه به توضیحات بخش آنالیزهای ریزساختاری مبنی بر توسعه نانو ساختارهای سیمانی و بهبود شبکه حفرات با افزودن ژئوپلیمر و در نتیجه اتصال بهتر ذرات به یکدیگر مشاهده می‌شود در شرایط یکسان برای نمونه‌های فاقد آلودگی، روند بهبود مقاومت نسبت به سیمان تا حدود

۱. نظر به نتایج حاصل در مراحل قبل مبنی بر عملکرد به مراتب بهتر SGPZ نسبت به SGP و با هدف اختصار، نتایج آزمایش‌های UCS در حضور ژئوپلیمر، صرفاً برای این نمونه‌ها ارائه شد.

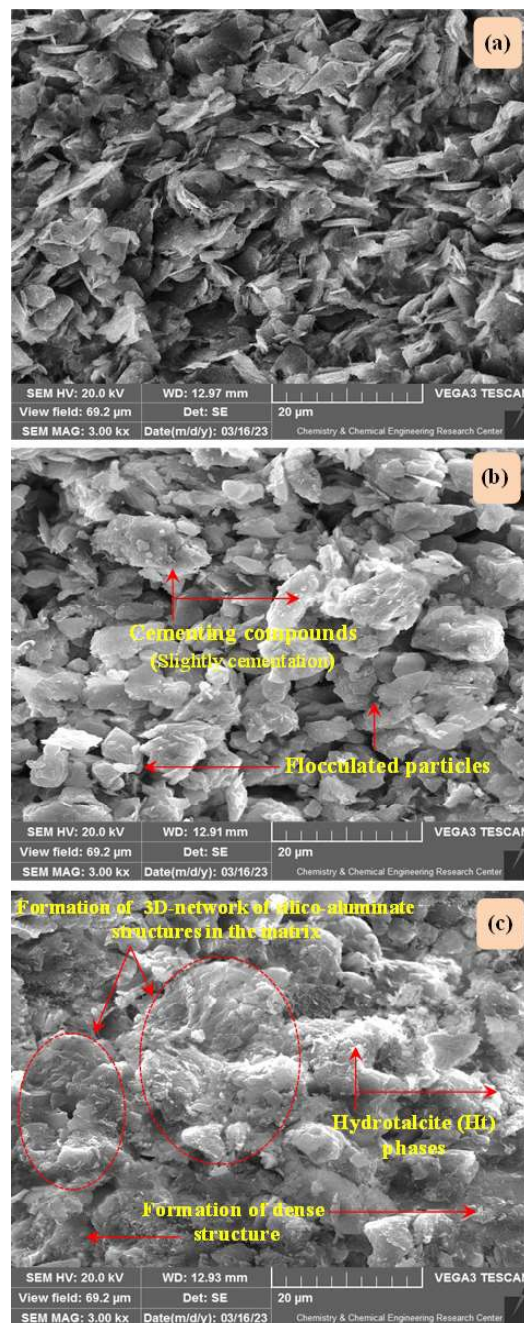


Fig. 7. SEM images: (a) Natural soil, (b) S/S sample with cement, (c) S/S sample with SGP

Pb و افزودنی سبب ایجاد ترکیبات رسوب شده که با پوشاندن سطح افزودنی، ضمن محدود کردن ادامه واکنش-های هیدراسیون، به دلیل امکان نفوذ فلز سنگین در ساختار فازهای سیمانی، سبب تضعیف قدرت آنها و در نتیجه کاهش قابلیت جامدشدگی خواهد شد.

شکل ۹. تاثیر میزان ماده افزودنی و غلظت اولیه فلز سنگین بر قابلیت

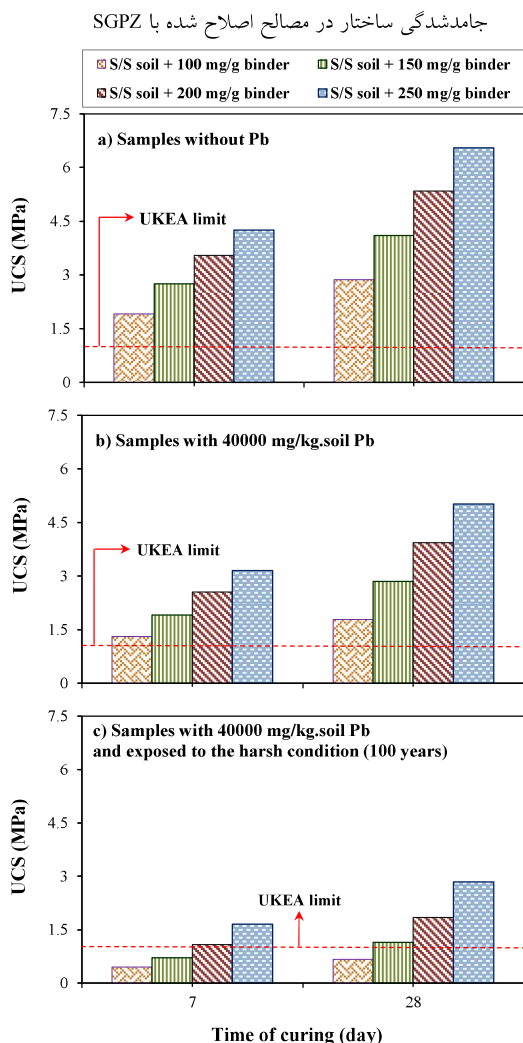


Fig.

9. Effect of binder dosages and HM concentrations on the solification ability of treated soils with SGpz

تحت این وضعیت، مقایسه نتایج در شکل (۸-الف و ۸-ب) (مصالح فاقد آلودگی) بیانگر کاهش حدود ۲ برابری مشخصات مکانیکی مصالح در حضور آلاینده است. پس از قرارگیری این نمونه‌ها در مجاورت شرایط مهاجم، زوال

۳۵ درصد بیشتر است. از طرفی، تاثیر مثبت ژئوپلیمر بر عملکرد سیستم بطور چشمگیری در حضور فلز سنگین و محیط مهاجم نمایان می‌باشد. به عنوان نمونه، برای نمونه حاوی 40000 mg/kg-soil سرب و ۲۵ درصد ماده افزودنی، مقدار UCS ترکیب حاوی ژئوپلیمر تقریباً بیش از ۳/۵ برابر مصالح اصلاح شده با سیمان است.

شکل (۸) تاثیر میزان ماده افزودنی، حضور آلودگی و مجاورت با شرایط

مهاجم بر قابلیت جامدشدگی ساختار در مصالح حاوی سیمان

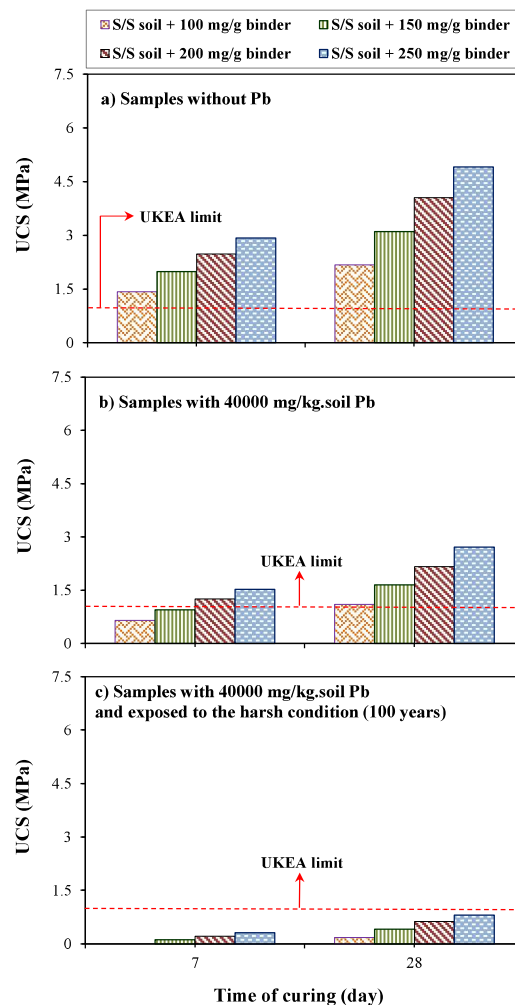


Fig. 8. Effect of binder dosages and HM concentrations on the solification ability of treated soils with cement

در واقع با استناد با تحلیل‌های پیش گفته، تفاوت رفتار مشاهده شده را می‌توان به سه ساز و کار مجزا نسبت داد. نخست آنکه در حضور سیمان، اندرکنش نامطلوب یون‌های

۴- نتیجه‌گیری و پیشنهادها

در تحقیق حاضر قابلیت هم‌بندکننده‌های ژئوپلیمری SGP و SGPZ، نسبت به سیمان در پالایش خاک آلوده به غلظت‌های مختلف فلز سنگین بررسی شد. با شبیه‌سازی آزمایشگاهی، پاسخ محصولات S/S در اثر مجاورت با باران اسیدی و چرخه تر و خشک نیز مورد ارزیابی قرار گرفت. اهم یافته‌ها به شرح ذیل است:

- در شرایط عدم استفاده از مواد اصلاح کننده، نتایج بیانگر تضعیف شدید پتانسیل نگهداشت آلاینده در مصالح رسی (با کانی‌ساخت مشابه کائولینیت) بر اثر مواجهه با شرایط مهاجم مورد مطالعه است.

- با وجود توانایی مناسب مقادیر اندک سیمان برای کاهش دسترسی زیستی فلز سنگین در خاک، اما تماس تدریجی این سری از نمونه‌ها نیز با محیط مهاجم، سبب اختلال در فرآیندهای تثبیت/جامدسازی (به دلیل انحلال فازهای رسوب، امکان تبادل فلز سنگین با یون‌های هیدروژن، ایجاد ترک در ماتریکس S/S، تخریب مواد سیمانی و زوال قابلیت کپسوله‌سازی در سیستم) خواهد شد. پیرو این شرایط، قابلیت باز انتشار آلودگی به محیط اطراف شدیداً افزایش می‌یابد.

- مشخص شد در مجاورت محیط مهاجم، نیل به استانداردهای پالایش ایمن برای نمونه اصلاح شده با سیمان، نیازمند مصرف زیاد ماده افزودنی (حدود $mg/g.soil$ ۱۲/۵ به ازای هر گرم بر کیلوگرم سرب در خاک) می‌باشد. شایان ذکر است در بسیاری از مطالعات گذشته به موضوع وابستگی قابل ملاحظه تعیین میزان هم‌بندکننده متناسب با تغییرات محتمل شرایط محیطی توجه کافی صورت نگرفته است.

- بررسی عملکرد نمونه‌های حاوی SGP (به ویژه همراه ژئولیت) نشان می‌دهد استفاده از ژئوپلیمر توانایی زیادی در جلوگیری از افت ویژگی‌های ژئو-زیست محیطی مصالح S/S با گذشت زمان دارد. علاوه بر این، مشخصات مکانیکی این سری از نمونه‌ها بعضاً تا ۳/۵ برابر بیشتر از خاک همراه با سیمان بدست آمد. علت این تفاوت رفتار با استناد به

مشخصات مکانیکی بطور قابل ملاحظه‌ای ادامه یافته بطوریکه با افزودن $250 mg/g.soil$ سیمان به نمونه‌های به شدت آلوده، کمترین مقاومت لازم بر اساس استاندارد UKEA به منظور اطمینان از جامدشدگی سیستم تامین نشده است. این نتیجه بیانگر نیاز به استفاده بیشتر از ماده افزودنی برای پالایش ایمن خاک بوده که با نتایج آزمایش‌های TCLP هماهنگی بسیار مناسبی نشان می‌دهد.

علت دوم عملکرد بهتر نمونه‌های حاوی SGPZ نسبت به سیمان را می‌توان به توانایی ژئوپلیمر برای فراهم کردن شرایط به منظور جذب بیشتر یون‌های فلز سنگین و در نتیجه ممانعت از تاثیر منفی آنها بر روند جامدشدگی نسبت داد. در واقع همانطور که مطرح شد ژئوپلیمر به دلیل حضور ترکیبات با قابلیت مناسب نگهداشت فلز سنگین و در نتیجه ممانعت از اندرکنش مستقیم آنها با محصولات هیدراته و تشکیل فازهای رسوب، سبب تقویت رشد نانوساختارهای سیمانی در محیط خواهد شد. به نحوی که مقایسه نتایج ارائه شده در شکل (۹-الف) (مصالح فاقد آلودگی) و شکل- ۹-ب و ۹-ج) بیانگر افت به مراتب کمتر مشخصات مکانیکی این سری از نمونه‌ها با حضور آلاینده و مجاورت در برابر محیط مهاجم نسبت به مصالح حاوی سیمان است. با توجه به نتایج آنالیزهای XRD و SEM، دلیل سوم عملکرد به مراتب بهتر مصالح حاوی SGPZ نسبت به سیمان، توانایی این ترکیب برای ساخت طیف متنوعی از ژل‌های هیدراته (ساده و مرکب) در کنار اثر فیزیکی پراکندگی و در نتیجه بهبود شبکه حفرات خاک است. تغییرات فوق می‌تواند با ارتقاء فرآیند جامدشدگی، سبب انتقال بهتر نیرو در سیستم شده

[31, 51] پس مقاومت اولیه این سری از نمونه‌ها نسبت

به مصالح حاوی سیمان و همچنین ایستادگی آنها در برابر تغییرات محیطی بیشتر است. علاوه بر این، وجود حفرات زیاد در ساختار ژئولیت، می‌تواند سبب کاهش تنش‌های داخلی ناشی از چرخه تر و خشک [22] و در نتیجه جلوگیری از زوال مصالح با گذشت زمان شود.

3. Kada, K., Abdi, A., Djelloul Sayah, Z. B., Akretche, D. E., Rafai, S., Lahmar, H., Benamira, M.; "Modeling and optimizing by the response surface methodology of the Pb (II)-removing effectiveness from a soil by electrokinetic remediation"; *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 32, 2023, 305-319.
4. Long, L., Zhao, Y., Lv, G., Duan, Y., Liu, X., Jiang, X.; "Improving stabilization/solidification of MSWI fly ash with coal gangue based geopolymer via increasing active calcium content"; *Science of The Total Environment*, 854, 2023, 158594.
5. Ren, Z., Wang, L., Wang, H., Liu, S., Liu, M.; "Solidification/stabilization of lead-contaminated soils by phosphogypsum slag-based cementitious materials"; *Science of The Total Environment*, 857, 2023, 159552.
6. Liu, J., Wu, D., Tan, X., Yu, P., Xu, L.; "Review of the Interactions between Conventional Cementitious Materials and Heavy Metal Ions in Stabilization/Solidification Processing"; *Materials*, 16, 2023, 3444.
7. Su, Y., Luo, B., Luo, Z., Xu, F., Huang, H., Long, Z., Shen, C.; "Mechanical characteristics and solidification mechanism of slag/fly ash-based geopolymer and cement solidified organic clay: A comparative study"; *Journal of Building Engineering*, 71, 2023, 106459.
8. Tyagi, S., Annachhatre, A. P.; "A review on recent trends in solidification and stabilization techniques for heavy metal immobilization"; *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2023, 1-25.
9. Ouhadi, V. R., Yong, R. N., Deiranlou, M.; "Enhancement of cement-based solidification/stabilization of a lead-contaminated smectite clay"; *Journal of Hazardous Materials*, 403, 2021, 123969.
10. Ren, Z., Wang, L., Wang, H., Liu, S., Ren, J.; "Stabilization and solidification mechanism of Pb in phosphogypsum slag-based cementitious materials"; *Construction and Building Materials*, 368, 2023, 130427.
11. Yang, Z., Zhang, K., Li, X., Ren, S., & Li, P.; "The effects of long-term freezing-thawing on the strength properties and the chemical stability of compound solidified/stabilized lead-contaminated soil"; *Environmental Science and Pollution Research*, 30, 2023, 38185-38201.
12. Goodarzi, A.R., Movahedrad, M.; "Stabilization/solidification of zinc-contaminated kaolin clay using ground granulated blast-furnace slag and different types of activators"; *Applied geochemistry*, 81, 2017, 155-165.
13. Jiang, Q., He, Y., Wu, Y., Dian, B., Zhang, J., Li, T., Jiang, M.; "Solidification/stabilization of soil heavy metals by alkaline industrial wastes: A critical review"; *Environmental Pollution*, 2022, 120094.
14. Sun, C., Ge, W., Zhang, Y., Wang, L., Xia, Y., Lin, X., and Yan, J.; "Designing low-carbon cement-free binders for stabilization/solidification of MSWI fly ash"; *Journal of Environmental Management*, 339, 2023,

طیف‌های پراش اشعه ایکس و تصاویر SEM، محدودیت در اندرکنش اولیه نامطلوب آلاینده-افزودنی، شدت بخشی واکنش‌های هیدراسیون و در نتیجه رشد بیشتر نانوساختارهای ساده سیمانی در حضور هم‌بندکننده ژئوپلیمری ارزیابی شد. تغییرات فوق در کنار امکان تشکیل فازهای ثانویه هیدراته مرکب (مانند هیدروتالسیت) و ایجاد یک شبکه بهم پیوسته سه‌بعدی از محصورشدگی در فرآیند ژئوپلیمریزاسیون باعث می‌شود ساز و کار اصلی غیرمتحرک‌سازی آلاینده در این سری از نمونه‌ها بیشتر بواسطه جامدسازی/کپسوله‌سازی درون خاک رخ دهد. به نحوی که این سیستم از توانایی مناسبی برای مقابله با نابودی مشخصات مصالح پس از مجاورت با محیط مهاجم برخوردار است.

- استفاده از ژئوپلیمرهای پیشنهادی (به ویژه SGPZ) علاوه بر فراهم کردن راهکاری برای مدیریت پسماندهای صنعتی، روشی نوین برای تولید محصول پایدار S/S توأم با کاهش تقاضا برای مصرف سیمان است. با مدنظر قرار دادن دستورالعمل‌های USEPA و UKAE، میزان بهینه این نوع هم‌بندکننده تقریباً ۶ mg/g.soil به ازای یک گرم بر کیلوگرم فلز سنگین در نمونه تعیین شد.

در این پژوهش تاثیر هم‌بندکننده‌های ژئوپلیمری SGP و SGPZ، در اصلاح خاک آلوده به یک نوع فلز سنگین مورد بررسی قرار گرفت. پیشنهاد می‌شود تاثیر مواد افزودنی موردنظر در نمونه‌های حاوی چند فلز سنگین نیز ارزیابی شود. همچنین توصیه می‌شود تاثیر دمای نگهداری و سایر عوامل محیطی مهاجم مانند حضور آلاینده‌های آلی، بر پاسخ محصولات S/S مطالعه شود.

۵- منابع

1. Chen, L., Nakamura, K., Hama, T.; "Review on stabilization/solidification methods and mechanism of heavy metals based on OPC-based binders"; *Journal of Environmental Management*, 332, 2023, 117362.
2. Fu, T., Zhang, B., Gao, X., Cui, S., Guan, C. Y., Zhang, Y., ... & Peng, Y.; "Recent progresses, challenges, and opportunities of carbon-based materials applied in heavy metal polluted soil remediation"; *Science of The Total Environment*, 856, 2023, 158810.

- and microstructure properties of geopolymer concrete: A review"; *Case Studies in Construction Materials*, 2022, e01014.
27. Bahmani, H., Mostofinejad, D.; "A review of engineering properties of ultra-high-performance geopolymer concrete"; *Developments in the Built Environment*, 14, 2023, 100126.
28. Asghar, R., Khan, M. A., Alyousef, R., Javed, M. F., Ali, M.; "Promoting the green construction: Scientometric review on the mechanical and structural performance of geopolymer concrete"; *Construction and Building Materials*, 368, 2023, 130502.
29. Wang, Z., Wei, B., Wu, X., Zhu, H., Wang, Q., Xiong, Z., Ding, Z.; "Effects of dry-wet cycles on mechanical and leaching characteristics of magnesium phosphate cement-solidified Zn-contaminated soils"; *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 2021, 18111-18119.
30. Shen, Z., Pan, S., Hou, D., O'Connor, D., Jin, F., Mo, L., ... Alessi, D. S.; "Temporal effect of MgO reactivity on the stabilization of lead contaminated soil"; *Environment International*, 131, 2019, 104990.
31. Du, Y. J., Wu, J., Bo, Y. L., Jiang, N. J.; "Effects of acid rain on physical, mechanical and chemical properties of GGBS-MgO-solidified/stabilized Pb-contaminated clayey soil"; *Acta Geotechnica*, 15, 2020, 923-932.
32. Zha, F., Liu, C., Kang, B., Yang, X., Zhou, Y., Yang, C.; "Acid rain leaching behavior of Zn-contaminated soils solidified/stabilized using cement-soda residue"; *Chemosphere*, 281, 2021, 130916.
33. Zhang, Y., Lu, X., Yu, R., Li, J., Miao, J., Wang, F.; "Long-term leachability of Sb in smelting residue stabilized by reactive magnesite under accelerated exposure to strong acid rain"; *Journal of Environmental Management*, 301, 2022, 113840.
34. Safa, M., Goodarzi, A. R., Lorestani, B.; "Enhanced post freeze-thaw stability of Zn/Pb co-contaminated soil through MgO-activated steel slag and fiber treatment"; *Cold Regions Science and Technology*, 210, 2023, 103826.
35. ASTM; "Annual book of ASTM standards. vol. 04.08"; *American Society for Testing and Materials*, 2006, Philadelphia.
36. EPA; "Process design manual: land application of municipal sludge"; Res. Lab. EPA-625/1-83-016, 1983.
37. Wang, F., Xu, J., Yin, H., Zhang, Y., Pan, H., Wang, L.; "Sustainable stabilization/solidification of the Pb, Zn, and Cd contaminated soil by red mud-derived binders"; *Environmental Pollution*, 284, 2021, 117178.
38. Wu, H. L., Jin, F., Bo, Y. L., Du, Y. J., Zheng, J. X.; "Leaching and microstructural properties of lead contaminated kaolin stabilized by GGBS-MgO in semi-dynamic leaching tests"; *Construction and building materials*, 172, 2018, 626-634.
39. Zhang, W. L., Zhao, L. Y., McCabe, B. A., Chen, Y. H., Morrison, L.; "Dredged marine sediments stabilized/solidified with cement and GGBS: Factors affecting mechanical behaviour and leachability"; *Science of The Total Environment*, 733, 2020, 138551.
- 117938.
15. Su, Y., Luo, B., Luo, Z., Xu, F., Huang, H., Long, Z., Shen, C.; "Mechanical characteristics and solidification mechanism of slag/fly ash-based geopolymer and cement solidified organic clay: A comparative study"; *Journal of Building Engineering*, 71, 2023, 106459.
16. Naidu, T. S., Sheridan, C. M., van Dyk, L. D.; "Basic oxygen furnace slag: Review of current and potential uses"; *Minerals Engineering*, 149, 2020, 106234.
17. Movahedrad, M., Goodarzi, A. R., Salimi, M.; "Effect of basic oxygen furnace slag incorporation into calcium-based materials on solidification/stabilization of a zinc-contaminated kaolin clay"; *Environmental Earth Sciences*, 81, 2022, 1-19.
18. Zhang, Y., Ong, Y. J., Yi, Y.; "Comparison between CaO-and MgO-activated ground granulated blast-furnace slag (GGBS) for stabilization/solidification of Zn-contaminated clay slurry"; *Chemosphere*, 286, 2022, 131860.
19. Wang, P., Li, J., Hu, Y., Cheng, H.; "Solidification and stabilization of Pb-Zn mine tailing with municipal solid waste incineration fly ash and ground granulated blast-furnace slag for unfired brick fabrication"; *Environmental Pollution*, 2023, 121135.
20. Ok, Y. S., Yang, J. E., Zhang, Y. S., Kim, S. J., Chung, D. Y.; "Heavy metal adsorption by a formulated zeolite-Portland cement mixture"; *Journal of Hazardous Materials*, 147, 2007, 91-96.
21. Duan, Y., Liu, X., Zheng, L., Khalid, Z., Long, L., Jiang, X.; "MgO-based binders with different formulations for solidifying Pb and Cd in MSWI fly ash: solidification effect and related mechanisms"; *Process Safety and Environmental Protection*, 175, 2023, 160-167.
22. Rozbahani, M., Goodarzi, A. R., Lajevardi, S. H.; "Coupling effect of superfine zeolite and fiber on enhancing the long-term performance of stabilized/solidified Pb-contaminated clayey soils"; *Environmental Science and Pollution Research*, 30, 2023, 1-16.
23. Zhang, X., Wang, B., Chang, J., Fan, C., Liu, Z.; "Effect of zeolite contents on mineral evolution and heavy metal solidification in alkali-activated MSWI fly ash specimens"; *Construction and Building Materials*, 345, 2022, 128309.
24. Goodarzi, A. R., Zandi, M. H.; "Assessing geo-mechanical and leaching behavior of cement-silica-fume-stabilized heavy metal-contaminated clayey soil"; *Environmental Earth Sciences*, 75, 2016, 1-17.
25. Ramadan, M., Habib, A. O., Hazem, M. M., Amin, M. S., Mohsen, A.; "Synergetic effects of hydrothermal treatment on the behavior of toxic sludge-modified geopolymer: Immobilization of cerium and lead, textural characteristics, and mechanical efficiency"; *Construction and Building Materials*, 367, 2023, 130249.
26. Shilar, F. A., Ganachari, S. V., Patil, V. B., Khan, T. Y., Dawood, S.; "Molarity activity effect on mechanical

47. Sharma, K., Kumar, A.; "Utilization of industrial waste-based geopolymers as a soil stabilizer-a review"; *Innovative Infrastructure Solutions*, 5, 2020, 1-20.
48. Liu, T., Li, S., Chen, Y., Brouwers, H. J. H., Yu, Q.; "In-situ formation of layered double hydroxides in MgO-NaAlO₂-activated GGBS/MSWI BA: Impact of Mg²⁺ on reaction mechanism and leaching behavior"; *Cement and Concrete Composites*, 140, 2023, 105114.
49. MolaAbasi, H., Saberian, M., Li, J.; "Prediction of compressive and tensile strengths of zeolite-cemented sand using porosity and composition"; *Construction and Building Materials*, 202, 2019, 784-795.
50. Safa, M., Goodarzi, A.R., and Lorestani, B.; "Effect of zeolite and fibers on the geo-mechanical properties of cemented soil under the freeze-thaw cycles"; *Modares Civil Engineering journal*, 22, 2022, 1-16. (In Persian).
51. Shen, Z., Hou, D., Xu, W., Zhang, J., Jin, F., Zhao, B., ... and Alessi, D. S. ; "Assessing long-term stability of cadmium and lead in a soil washing residue amended with MgO-based binders using quantitative accelerated ageing"; *Science of the total environment*, 643, 2018, 1571-1578.
52. Zhao, X. Y., Yang, J. Y., Ning, N., Yang, Z. S.; "Chemical stabilization of heavy metals in municipal solid waste incineration fly ash: A review"; *Environmental Science and Pollution Research*, 29, 2022, 40384-40402.
53. Suzuki, T., Nakamura, A., Niinae, M., Nakata, H., Fujii, H., Tasaka, Y.; "Lead immobilization in artificially contaminated kaolinite using magnesium oxide-based materials: Immobilization mechanisms and long-term evaluation"; *Chemical engineering journal*, 232, 2013, 380-387.
54. Li, Q., Zhong, Z., Du, H., Zheng, X., Zhang, B., Jin, B. (2022) .; "Co-pyrolysis of sludge and kaolin/zeolite in a rotary kiln: Analysis of stabilizing heavy metals"; *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 16, 2022, 1-13.
40. Goodarzi, A. R., Salimi, M.; "Stabilization treatment of a dispersive clayey soil using granulated blast furnace slag and basic oxygen furnace slag"; *Applied Clay Science*, 108, 2015, 61-69.
41. Kaya, M., Koksai, F., Gencel, O., Munir, M. J., Kazmi, S. M. S.; "Influence of micro Fe₂O₃ and MgO on the physical and mechanical properties of the zeolite and kaolin based geopolymer mortar"; *Journal of building Engineering*, 52, 2022, 104443.
42. Ji, Z., Pei, Y.; "Bibliographic and visualized analysis of geopolymer research and its application in heavy metal immobilization: A review"; *Journal of environmental management*, 231, 2019, 256-267.
43. Özbayrak, A., Kucukgoncu, H., Aslanbay, H. H., Aslanbay, Y. G., Atas, O.; "Comprehensive experimental analysis of the effects of elevated temperatures in geopolymer concretes with variable alkali activator ratios"; *Journal of Building Engineering*, 68, 2023, 106108.
44. Singh, R. P., Reddy, P. S., Vanapalli, K. R., Mohanty, B. ; "Influence of binder materials and alkali activator on the strength and durability properties of geopolymer concrete: A review"; *Materials Today: Proceedings*, 2023.
45. Anburuvel, A. ; "The role of activators in geopolymer-based stabilization for road construction: a state-of-the-art review"; *Multiscale and Multidisciplinary Modeling, Experiments and Design*, 2023, 1-19.
46. Bai, Y., Guo, W., Zhao, Q., Zhang, N., Xue, C., Wang, S., & Song, Y.; "Performance deterioration of municipal solid waste incineration fly ash-based geopolymer under sulfuric acid attack"; *Construction and Building Materials*, 391, 2023, 131847.

Effectiveness of industrial wastes-based geopolymers in improving the durability of stabilized/solidified heavy metal polluted soil

S. Ghaffary¹, A. R. Goodarzi^{2*}, S. Sobhan Ardakani³, M. Cheraghi³, R. Marandi⁴

¹Department of Environment Engineering, College of Engineering, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran

²Department of Civil Engineering, College of Engineering, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran

³Department of Environment, College of Basic Sciences, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran

⁴Department of Environment, College of Marine Sciences and Technology, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Email: a.goodarzi@iauh.ac.ir

Abstract:

The cement-based stabilization/solidification (S/S) method is widely used in modifying soils polluted by heavy metals (HMs), although it may face technical, economic, and environmental limitations. Therefore, the present work was designed to investigate the effectiveness of a type of geopolymer based on the steel slag (SGP) and its combination with microparticles of zeolite (SGPZ), compared to cement (as a traditional additive), in enhancing the stability of S/S products. In so doing, different percentages (0 to 250 mg/g-soil) of SGP, SGPZ, and sole cement were separately added to the S/S samples containing different concentrations of lead (including 5000, 10000, 20000 and 40000 mg/kg-soil). After adequate curing (up to 28 days), a set of macro and micro scale experiments were performed to assess the long-term performance of the amended soil samples using a laboratory accelerated aging procedure that simulated 25, 50, 75 and 100 years of exposure to the acid rain and wet and dry (W-D) cycles in the field. It was found that, while low amounts of cement (PC) would greatly reduce the initial bioavailability of pollution in the pore fluid of soil, increasing the contact time of the PC-treated specimens upon harsh conditions, especially in the presence of high level of Pb, would dramatically diminish the efficiency of the precipitation mechanism as well as the degree of encapsulation process which play a significant role in increasing the ability of S/S sample to release the toxic ions stabilized/solidified previously. At simulated 100 years, the toxicity characteristic leaching procedure leached Pb from the PC-treated sample with 250 mg/g-soil binder would exceed the permitted threshold of pollution leaching (≥ 5 mg/L) by 508%, indicating that meeting the S/S regulation limits requires a large consumption of cement. The study showed that, unlike treatment conditions with the same level of PC, the use of novel cement-free S/S binders (especially SGPZ) would significantly limit the negative influences of the environmental changes on HM remobilization risks. In addition, the mechanical characteristics of those series of samples were sometimes up to 1.4 times higher than that of the soil modified with cement alone. Based on the X-ray diffraction (XRD) patterns and scanning electron microscope (SEM) images, this enhancement can be mainly due to i) reduction in the adverse HM-binder interactions, ii) intensification in the level of hydration reactions, iii) formation of secondary complex hydrated phases (e.g., Hydrotalcite: $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), and iv) creation of a three-dimensional network of solidification in the system containing geopolymer, wrapping the matrix of S/S products against the structure disintegration upon contact to the aggressive environments. Therefore, under the destroying impacts of acid attack and W-D scenario, adding 25% SGPZ composite could pass the S/S regulation limits. In general, based on the obtained results, the use of geopolymer (especially containing zeolite) is suggested as an effective and environmentally friendly alternative for sustainable soil improvement, even with the high contents of HM ions. Following the USEPA and UKAE standards to achieve the safe S/S performance, the optimal dosage of GP binder was determined to be approximately 6 mg/g-soil per 1 g/kg of lead in the sample.

Keywords: Contaminated soil, S/S process, harsh condition, geopolymer, enhanced durability.