

## ارزیابی ریزساختاری پیشرفت واکنش‌های پوزولانی آهک در تثبیت و جامدسازی آلاینده‌های فلز سنگین روی

وحیدرضا اوحدی<sup>۱</sup>

محمد امیری<sup>\*۲</sup>

[amirii@chmail.ir](mailto:amirii@chmail.ir)

محمدحسن باقر<sup>۳</sup>

تاریخ پذیرش: ۹۳/۸/۲۱

تاریخ دریافت: ۹۲/۲/۱۷

### چکیده

**زمینه و هدف:** هدف این پژوهش مطالعه نحوه فرایند اندرکنش پولک‌های رسی - آلاینده فلز سنگین - آهک در طی زمان از منظر ریزساختار است.

**روش بررسی:** برای رسیدن به این هدف، درصدهای مختلف آهک به خاک رسی طبیعی حاوی آلاینده فلز سنگین روی افزوده شده و مکانیزم نگه داری آلاینده توسط بررسی تغییرات pH و ارزیابی مطالعه ریزساختاری (XRD) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است.

**یافته‌ها:** نتایج پژوهش حاضر نشان می‌دهد که افزایش ۱۰٪ آهک علاوه بر فرایند تثبیت موجب شده در غلظت  $\text{cmol/kg}$  soil ۲۵۰ آلاینده فلز سنگین روی، میزان نگه داری آلاینده بیش از ۳۷٪ افزایش یابد. ارزیابی پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد که حضور آلاینده فلز سنگین موجب کاهش فرایند اندرکنش آهک و رس و متعاقب آن کاهش تشکیل نانوساختار هیدرات سیلیکات کلسیم (C-S-H) و هیدرات آلومینیات کلسیم (C-A-H) شده است. بر اساس نتایج آزمایش پراش اشعه ایکس و قابلیت نگه داری آلاینده در نمونه‌های اصلاح شده با کمتر از ۶٪ آهک، احتمالاً علت اصلی کاهش شدت قله نظیر کانی رسی، حضور آلاینده فلز سنگین بوده است.

**نتیجه گیری:** نتایج تحقیق حاضر نشان می‌دهد که تشکیل نانوساختار C-S-H به واسطه مساحت سطح ویژه زیاد، مشخصه‌های جذب را بهبود می‌بخشد و از طریق کپسوله کردن یون‌های فلز سنگین (جامدسازی) میزان تحرک پذیری آلاینده را کاهش می‌دهد. همچنین

۱- استاد گروه عمران، دانشگاه بوعلی سینا، دانشکده فنی، همدان.

۲- استادیار گروه عمران، دانشگاه هرمزگان، دانشکده مهندسی، بندرعباس<sup>\*</sup> (مسئول مکاتبات).

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی عمران، دانشگاه بوعلی سینا، دانشکده فنی، همدان.

حضور آلاینده فلز سنگین روی سبب کاهش مقدار تشکیل نانوساختار C-S-H می‌شود. به نحوی که حضور  $25 \text{ cmol/kg-soil}$  آلاینده فلز سنگین روی، شدت قله نانوساختار C-S-H را حدود  $90 \text{ CpS}$  کاهش داده‌است.

**واژه های کلیدی:** تثبیت و جامدسازی، آلاینده فلز سنگین، آهک، نانوساختار C-S-H، XRD.

## **Microstructural Evaluation of Progress of Lime Pozzolanic Reactions in Stabilization and Solidification of Zn Contaminant**

**Vahidreza Ouhadi<sup>1</sup>**

**Mohammad Amiri<sup>2\*</sup>**

[amirii@chmail.ir](mailto:amirii@chmail.ir)

**MohammadhassanBagher<sup>3</sup>**

### **Abstract**

**Background and Objective:** The present research aims to investigate the mechanism of clay particles - heavy metal contaminant - lime interaction process over time from a microstructural point of view.

**Method:** To achieve this objective, different percentage of lime was added to a laboratory contaminated natural soil. Then, the mechanism of contaminant retention was analyzed through studying pH changes and evaluating microstructure study (XRD).

**Findings:** The results of this research show that the addition of 10% lime to the contaminated natural clay not only stabilizes the soil, but also for a sample contaminated with 250 cmol/kg-soil concentration of zinc as a heavy metal, more than 37% increase in retention observes. The XRD evaluation shows that the presence of heavy metal contaminant reduces the extent of lime-clay interaction; consequently a reduction in the formation of C-S-H and C-A-H nanostructures happens. Based on the results of XRD experiment and soil contaminant retention measurement of the treated sample with less than 6% lime, the presence of heavy metal contaminant was probably the main cause for peak intensity reduction of clay minerals. The results of this research show that the formation of C-S-H nanostructure improves absorption characteristics due to its high specific surface area. In addition, its formation reduces contaminant mobility through encapsulation of heavy metal ions (solidification).

**Conclusion:** Moreover, the presence of heavy metal contaminant of zinc reduces C-S-H nanostructure formation, in a way that the presence of 25 cmol/kg-soil of heavy metal contaminant of zinc reduces peak intensity of C-S-H nanostructure about 90 CpS.

**Keywords:** Stabilization and Solidification, Zn contaminant, Lime, C-S-H Nanostructure, XRD.

---

1- Prof., Bu-Ali Sina University, Faculty of Engineering

2- Assistant Professor, Hormozgan University, Faculty of Engineering\*(*Corresponding Author*).

3- Master Student, Bu-Ali Sina University, Faculty of Engineering

## مقدمه

افزایش میزان آلاینده‌های فلز سنگین در سال‌های اخیر، نیاز به رایج‌های مناسب و بهینه برای دفن مهندسی زباله‌های مختلف را ایجاد می‌کند. اما شاید، مهم‌ترین چالش، تعیین مبانی نظری و مکانیزم عملکرد این روش‌ها است. از سوی دیگر با درک دقیق و گسترده فرایند رفتاری از سیستم و ارزیابی سیستم از دیدگاه نانو و میکرو ساختار می‌توان به مکانیزم دقیق کنترل تحرک آلاینده‌ها در محیط دست یافت (۳-۱). نانو و میکروذرات رسی به طور مؤثری به‌عنوان جاذب برای بسیاری از آلاینده‌های فاضلاب و آلودگی‌های آب (به‌طور مثال یون‌های فلزات سنگین و ترکیبات آلی) استفاده می‌شوند (۳-۵). به‌طور مشخص، سطح مخصوص زیاد، پایداری شیمیایی و مکانیکی، ساختار لایه‌ای و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) زیاد خاک‌های رسی را به‌عنوان ماده‌ای ارزشمند برای طیف گسترده‌ای از محصولات صنعتی و به خصوص جذب آلاینده‌های فلز سنگین تبدیل کرده است (۳ و ۵).

فرایند تثبیت-جامدسازی به طور معمول موجب کاهش میزان آب شویی زباله‌های خطرناک به محیط زیست می‌شود. فرایند تثبیت و جامدسازی با محصور کردن آلاینده فلز سنگین در مقیاس ماکروسکوپی و میکروسکوپی، جذب آلاینده و جداسازی ترکیبات مشخصی از ماده آلاینده، ترکیبات پایدارتری از ماده زائد می‌سازد (۶-۷). مواد مختلفی برای فرایند تثبیت-جامدسازی مورد استفاده قرار می‌گیرند، سیستم‌های مبتنی بر پایه آهک با توجه به هزینه نسبتاً کم، در دسترس بودن و تطبیق‌پذیری با محیط زیست می‌تواند به طور گسترده استفاده شود (۱۰-۷).

تکنولوژی تثبیت و جامدسازی مبتنی بر آهک گزینه جذاب برای مدیریت آلاینده‌های فلز سنگین و همچنین تسهیل انتقال و دفع نهایی است و باعث کاهش انتشار آلاینده‌ها به محیط زیست می‌شود. کارایی تکنولوژی تثبیت و جامدسازی را می‌توان با تغییر ترکیبات فاز آهک و نسبت مواد جامد به آب تغییر داد (۹ و ۱۰). تشخیص ویژگی‌های محصولات فرایند تثبیت و جامدسازی برای استفاده در آسترهای مراکز دفن

مهندسی زباله‌های شهری و صنعتی، مراکز دفن زباله‌های هسته‌ای، دیوارهای ساحلی و حتی بلوک‌های ساختمانی می‌تواند موثر باشد (۱۲-۱۰).

فرایند تثبیت-جامدسازی را می‌توان برای برگرداندن فلزات سنگین به حالت پایدارتر استفاده کرد، از این رو پسماند خطرناک به ماده جدیدی تبدیل می‌شود که برای فرایندهای زیست‌محیطی، شیمیایی و فیزیکی مناسب‌تر است. فعالیت‌های اقتصادی در تولید مواد و مواد شیمیایی، هرساله مقدار ضایعات فلزات سنگین را افزایش می‌دهد (۱ و ۳). با افزایش نگرانی مربوط به آلودگی محیط زیست و تمرکز بر توسعه پایدار، توجه به ممانعت از تحرک فلز سنگین اهمیت بیشتری یافته است (۷). دفع نامناسب فلزات سنگین ممکن است موجب مشکلات جدی زیست‌محیطی شود. فلزاتی مانند، کروم، سرب، روی، مس، و جیوه موضوع بسیاری از مطالعات هستند، زیرا، اثرات خطرناکی دارند که می‌تواند بر سلامت انسان و محیط زیست تأثیر بسیار منفی داشته باشند (۱۱-۷).

کاربرد مواد ناشی از فرایندهای تثبیت-جامدسازی در مهندسی عمران وابسته به میزان تصفیه پسماندهای خاک و مقاومت ساختاری آن‌ها می‌باشد. بنابراین علاوه بر کاهش پتانسیل مشکلات محیطی، پسماند می‌تواند در پروژه‌های دیگر نیز استفاده و موجب کاهش هزینه شوند (۸). در میان ضایعات فلزی، آن‌هایی که حاوی سرب و روی می‌باشند یک مسئله جدی را نشان می‌دهد. فلز روی که بعد از فولاد، آلومینیوم و مس پر مصرف‌ترین فلز صنعتی تلقی می‌شود، به‌عنوان محافظ فولاد در صنعت آبکاری، به صورت فلز آلیاژکننده با مس جهت تولید برنج، در ریخته‌گری‌ها و همچنین به صورت ترکیبات شیمیایی در لاستیک و رنگ‌ها به کار می‌رود (۸، ۲ و ۳).

با وجود تحقیقات وسیعی که در زمینه پایداری نگرانی آلاینده‌ها به کمک آهک صورت گرفته است اما به جنبه‌های مختلف جامدسازی با آهک توجه کافی نشده‌است. همچنین در خصوص مطالعه ریزساختاری نحوه فرایند اندرکنش رس-آلاینده فلز سنگین روی - آهک در طی زمان و

انجام شد (۱۶). برای تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی خاک (CEC)، از محلول باریم کلراید استفاده شد (۱۷). به این منظور ظرفیت تبادل کاتیونی خاک (CEC)، با افزودن محلول کلرید باریم ۰/۱ مولار تعیین شده است. سوسپانسیون ۱ به ۱۰ (۴ گرم خاک خشک به ۴۰ میلی لیتر محلول کلرید باریم)، توسط لرزاننده الکتریکی کاملاً هم زده شده است. پس از ۷۲ ساعت نگه داری، توسط سانتریفیوژ با سرعت ۳۰۰۰ rpm، فاز مایع و جامد از هم جدا شده است. مقادیر کاتیون های سدیم، کلسیم، پتاسیم و منیزیم موجود در فاز مایع، به وسیله دستگاه جذب اتمی ۱ (AAS) مدل (GBC 932 AB Plus)، در آزمایشگاه تحقیقاتی ژئوتکنیک و مکانیک خاک دانشگاه بوعلی سینا، اندازه گیری شده است. مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی از روش ارایه شده در مرجع (۱۷) از جمع مقادیر کاتیون های اندازه گیری شده در فاز مایع به وسیله نرم افزار (GBC-Avental Ver. 1.33) به دست آمده است (۱۷).

برای تهیه نمونه های اشعه ایکس (XRD) از کلیه نمونه های یک گرم خاک خشک با دقت ۰/۰۰۱ گرم وزن شده و داخل تیوب سانتریفیوژ ۵۰ میلی لیتر ریخته شد. سپس بعد از اضافه نمودن ۵۰ میلی لیتر از الکترولیت مورد نظر (آب مقطر) به خاک، این سوسپانسیون به مدت سه ساعت توسط لرزاننده الکتریکی کاملاً هم زده شد. پس از نگه داری نمونه ها به مدت ۲۴ ساعت باهدف اطمینان از حصول شرایط تعادل، این سوسپانسیون مجدداً به مدت سه ساعت توسط لرزاننده الکتریکی کاملاً هم زده شد و نمونه ها حدود ۱۲۰ ساعت دیگر نگه داری شده تا سیستم کاملاً همگن شود. سپس نمونه ها به مدت ۶۰ دقیقه توسط لرزاننده مجدداً هم زده شدند. در نهایت بین ۵ تا ۷ قطره از این سوسپانسیون بر روی اسلاید شیشه ای ریخته شد و پس از خشک شدن، با دستگاه پراش پرتو ایکس مدل Siemens-Diffract meter D8 Advance مورد آزمایش قرار گرفتند (۱۸). منحنی پراش پرتو ایکس خاک مورد مطالعه در نمودار ۱ ارایه شده است. بر اساس منحنی پراش پرتو ایکس، حدود ۶۸ درصد این خاک از کانی های رسی است، قله ( $d_{001}=14.1\text{\AA}$ )

نحوه تشکیل ترکیبات پوزولانی توجه محدودی شده است. بر این اساس هدف این پژوهش مطالعه نحوه فرایند اندرکنش آهک- پولک های رسی-آلاینده فلز سنگین روی در طی زمان از منظر ریزساختار و بررسی زمان و مقدار تشکیل نانوساختار هیدرات سیلیکات کلسیم (C-S-H) و نانوساختار هیدرات آلومینات کلسیم (C-A-H) است. در این تحقیق همچنین پدیده جذب، مکانیزم جذب و مکانیزم عدم تحرک فلزات سنگین در ماتریس آهک هیدراته با تمرکز بر جذب، رسوب شیمیایی و اختلاط محصولات هیدراسیون در حضور پولک های رسی به هنگام تثبیت و جامدسازی مورد مطالعه ریزساختاری قرار گرفته است.

### مواد و روش ها

در این پژوهش، در بخش آزمایش های رفتاری از خاک رسی طبیعی استفاده شده است. نمونه رس مورد استفاده در این تحقیق از دشت قزوین انتخاب شده است. این رس به عنوان نمونه رسی منطقه فوق شناخته شده است. هدف از این انتخاب در تحقیق حاضر، تعیین خصوصیات ژئوتکنیک زیست محیطی و قابلیت جذب و نگه داری آلاینده ها در نمونه رسی طبیعی با سطح مخصوص و ظرفیت تبادل کاتیونی متوسط و تأثیر خاک رس طبیعی در فرایند تثبیت و جامدسازی بوده است. دلیل انتخاب آهک هیدراته تولید انبوه و استفاده راحت آن بوده است. نمونه آهک مورد مطالعه از شرکت ایرانی سیمان و آهک هگمتان تهیه شده است. آنالیز شیمیایی آهک مورد نظر در جدول ۱ آورده شده است.

بخش اعظم آزمایش های انجام شده در این تحقیق بر اساس استاندارد ASTM و دستورالعمل انجام آزمایش های ژئوتکنیک زیست محیطی دانشگاه مک گیل کانادا صورت گرفته است (۱۳ و ۱۴). چگالی و pH نمونه رسی مورد استفاده به ترتیب بر اساس استاندارد ASTM, D4972 و ASTM, D854 تعیین شده است (۱۳). برای تعیین درصد کربنات خاک، از روش تیتراسیون استفاده شده است (۱۵). اندازه گیری سطح مخصوص خاک (SSA) نیز با استفاده از محلول EGME

آهک به سوسپانسیون خاک رسی - آلاینده افزوده شد. نمونه‌ها حدود ۱۴ روز دیگر نگه داری شده تا با انجام فرایند هیدراسیون و فرایند سیمان‌تاسیون شرایط تعادل در سیستم‌های خاک-الکترولیت - آهک فراهم شود.

پس از این مرحله، با سانتی‌فیوژ کردن نمونه‌ها در سرعت rpm ۳۰۰۰، فاز مایع نمونه از فاز جامد خاک جدا شده و سپس غلظت یون روی در فاز مایع جدا شده با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل (GBC 932 AB Plus) آنالیز شده‌است. همچنین تغییرات pH کلیه نمونه‌ها، طی زمان با استفاده از دستگاه pH متر مدل (HANNA-Hi 9321) اندازه‌گیری شده‌است. در کلیه مراحل آزمایش‌ها، برای نمونه‌های اشعه ایکس (XRD)، قبل از سانتی‌فیوژ کردن نمونه‌ها، بین ۵ تا ۷ قطره از سوسپانسیون بر روی اسلاید شیشه‌ای ریخته شده و پس از خشک شدن، پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با استفاده از دستگاه اشعه ایکس مدل Siemens-Diffractometer D8 Advance تهیه شد (۱۸).

معیارهای متفاوتی برای ارزیابی قابلیت یک خاک در جذب و نگه داری آلودگی وجود داد. یکی از این معیارهای اساسی و کاربردی اندازه‌گیری ظرفیت بافرینگ خاک است. رایج غلظتی از اسید که برای تغییر pH خاک به اندازه یک واحد مورد نیاز است، معرف ظرفیت بافرینگ خاک است. ظرفیت بافرینگ خاک، بطور مستقیم به عنوان معیاری برای تعیین قابلیت نگه داری آلودگی‌های یون فلز سنگین توسط خاک مورد استفاده قرار می‌گیرد (۲-۳) (۱۹-۲۰).

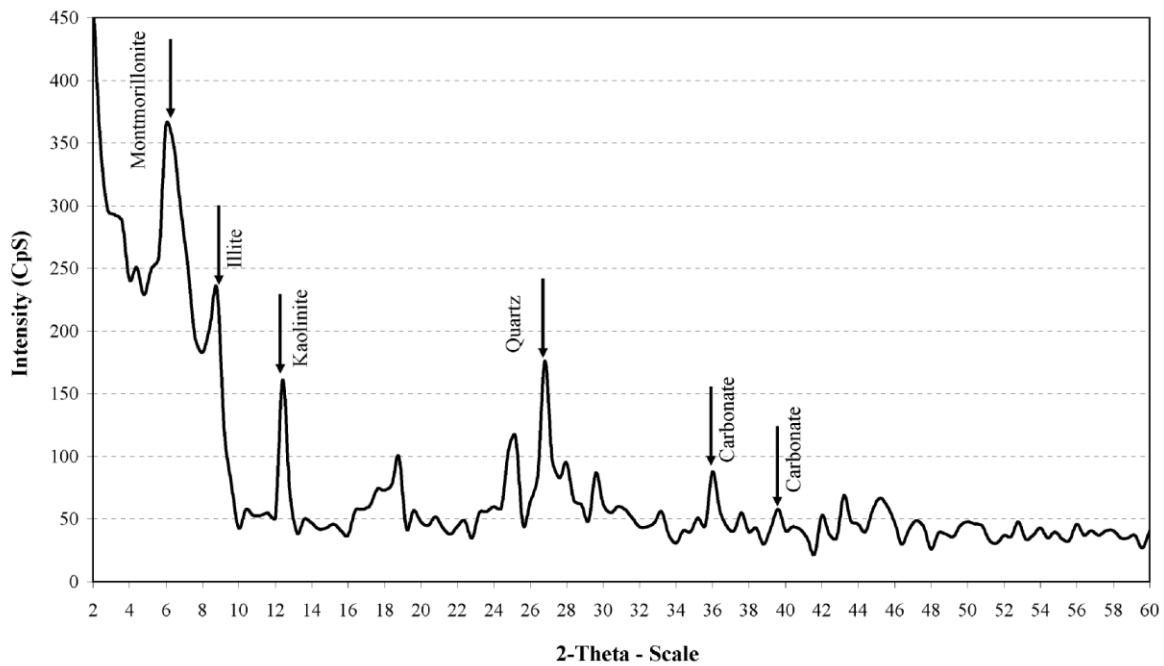
مربوط به کانی اسمکتیت (۴۳ درصد)، قله ( $d_{001}=7.1 \text{ \AA}$ ) مربوط به کانی کائولینیت (۱۰ درصد)، قله ( $d_{001}=10.0 \text{ \AA}$ ) مربوط به کانی ایلیت (۱۵ درصد) و حدود ۳۲ درصد آن از کانی‌های غیر رسی (مانند کوارتز و کربنات) تشکیل شده‌است. در جدول ۲ برخی از خصوصیات ژئوتکنیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی نمونه خاک رسی طبیعی ارایه شده‌است.

همچنین به منظور بررسی اندرکنش نمونه‌های رسی - آلاینده فلز سنگین با آهک، از آزمایش تعادل مخلوط اشباع استفاده شد. به این منظور با انجام آزمایش تعادل سوسپانسیون اشباع خاک در غلظت‌های مختلف آلاینده فلز سنگین، قابلیت نگه داری فلز سنگین در نمونه‌ها، مورد مطالعه آزمایشگاهی قرار گرفت (۱۴). به منظور انجام این آزمایش‌ها، در ابتدا محلول‌های شامل نیترات روی آب‌دار ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6(H_2O)$ ) در غلظت‌های ۰/۰۱ تا ۰/۰۵ مولار تهیه شد. یک گرم مخلوط خشک نمونه رسی با دقت ۰/۰۰۱ گرم وزن شده و داخل تیوپ سانتی‌فیوژ ۵۰ میلی‌لیتر ریخته شد. سپس ۵۰ میلی‌لیتر از الکترولیت مورد نظر (الکترولیت‌های حاوی نیترات روی در غلظت‌های ۰، ۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۵۰ cmol/kg-soil) به خاک اضافه شد. این سوسپانسیون الکترولیت-خاک به مدت سه ساعت توسط لرزاننده افقی کاملاً هم زده شد. آنگاه پس از نگه داری نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت با هدف ایجاد شرایط تعادل، این سوسپانسیون مجدداً به مدت سه ساعت هم زده شد، این فرایند ۷ روز تکرار می‌شود تا با انجام کامل تبادل کاتیونی شرایط تعادل در سیستم‌های خاک-الکترولیت صورت پذیرد. پس از ۷ روز نسبت‌های وزنی ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸ و ۰/۱۰

### جدول ۱- مشخصات شیمیایی آهک هیدراته

Table 1- The XRF results of lime analysis. Product Type Parameters.

ترکیبات	اکسید سیلیس	اکسید آلومینیم	اکسید آهن	اکسید کلسیم	اکسید منیزیم	اکسید پتاسیم	اکسید سدیم	مجموع قلیایی‌ها	اکسید گوگرد	افت ناشی از احتراق	مانده نامحلول
آهک هیدراته	۱/۱۹	۰/۶۹	۰/۱۲	۷۱/۴	۰/۵۳	۰/۱	۰/۱	---	۰/۱	۲۵/۸۶	۰/۱



نمودار ۱- منحنی پراش پرتو ایکس خاک رسی طبیعی

Fig.1- XRD pattern of soil sample.

جدول ۲- برخی از خصوصیات ژئوتکنیکی و ژئوتکنیک زیست محیطی خاک رس طبیعی

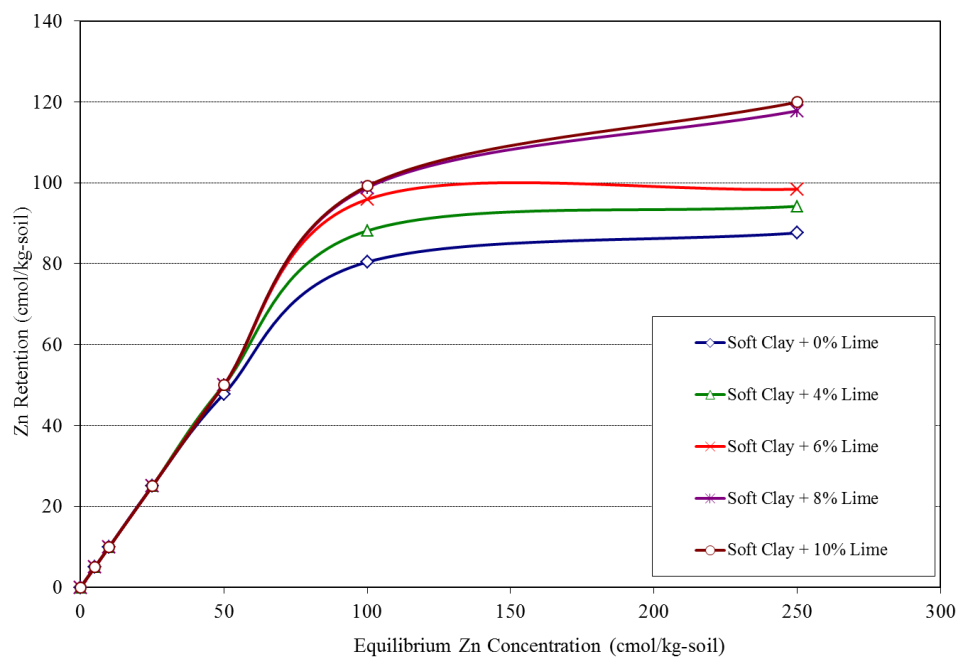
Table. 2- Some of the geotechnical and geo-environmental properties of soil sample.

مرجع روش اندازه گیری	خاک رسی طبیعی	خواص فیزیکی و ژئوتکنیک زیست محیطی
ASTM, - (۱۳) D4972	۹/۸۰	pH (آب:خاک؛ ۱۰:۱)
(۱۵)	۲۰	درصد کربنات
ASTM, - (۱۳) D2974	۰	درصد مواد آلی
(۱۶)	۱۱۵	مساحت سطح ویژه ( $m^2/kg \cdot 10^{-3}$ )
(۱۷)	۱۶/۴	ظرفیت تبادل کاتیونی (cmol/kg-soil) $Na^+$
(۱۷)	۹/۲	$Ca^{+2}$
(۱۷)	۰/۶۲	$Mg^{+2}$
(۱۷)	۰/۱	$K^+$
(۱۷)	۲۶/۳۲	مجموع
ASTM, D854 - (۱۳)	۲/۶۳	چگالی ویژه ( $G_s$ )
ASTM, - (۱۳) D3282	CL	طبقه بندی
ASTM, - (۱۳) D3282	مونت موریلونیت، کائولینیت، ایلپیت، کلسیت، کوارتز	ترکیب کانی های تشکیل دهنده نمونه

## نتایج پژوهش

pH ترکیبات مختلف خاک رسی-آهک، در مقابل تغییر غلظت اسید اضافه شده اندازه گیری شده می پردازد. ارزیابی این تغییرات pH به عنوان یک معیار اساسی در ارزیابی قابلیت جذب و نگه داری آلودگی در خاک شناخته شده است (۲-۳).

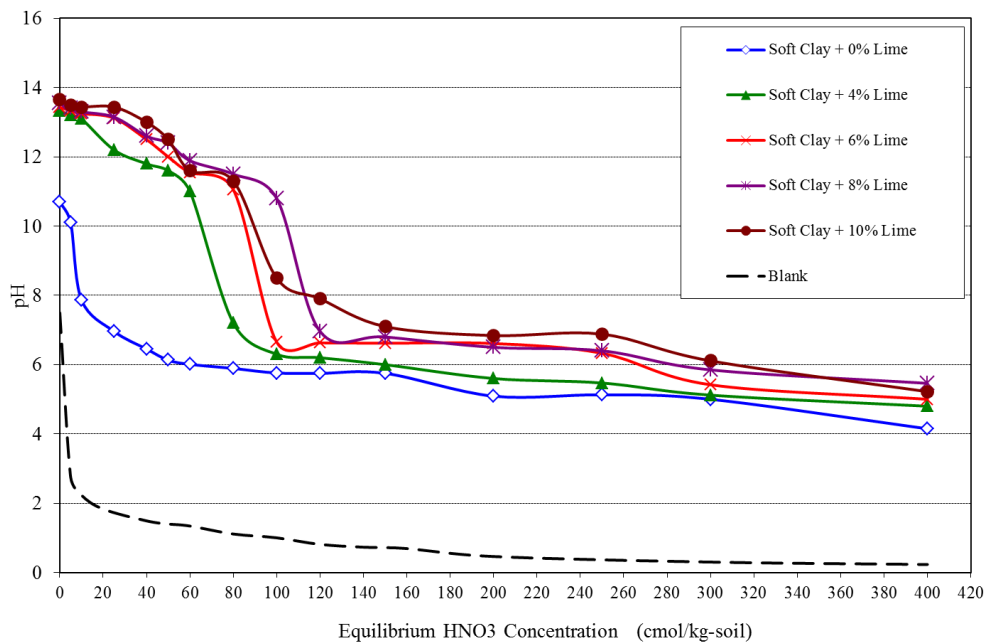
نتایج حاصل از بررسی های آزمایشگاهی و آنالیزهای مختلف در نمودارهای ۱ تا ۷ به شرح ذیل ارائه شده است. در شکل ۲ قابلیت نگه داری آلاینده فلز سنگین روی توسط خاک رس طبیعی و همچنین نمونه های اصلاح شده درصدهای مختلف آهک ارائه شده است. نمودار ۳ به ارائه نتایج تغییرات



نمودار ۲- قابلیت نگه داری آلاینده فلز سنگین روی توسط نمونه خاک رسی اصلاح شده با درصدهای مختلف آهک پس از ۱۴ روز

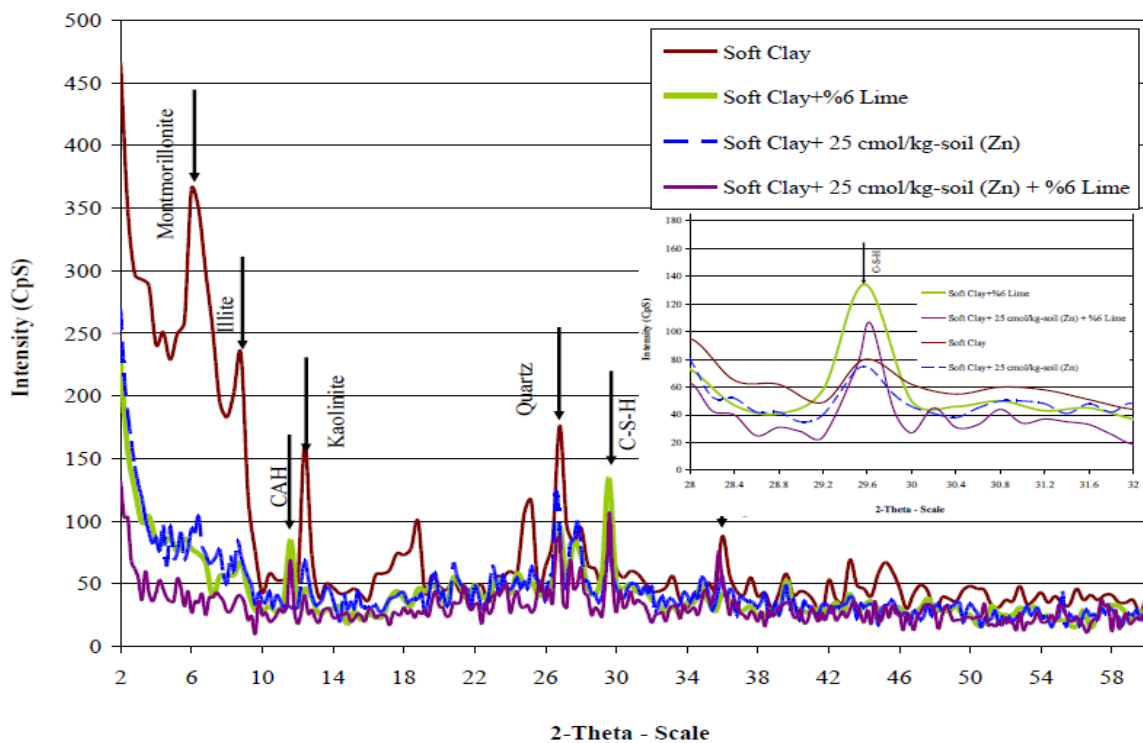
Fig. 2- The rate of Pb heavy metal retention by sample stabilized soil with different percentages of lime after 7 days of curing.





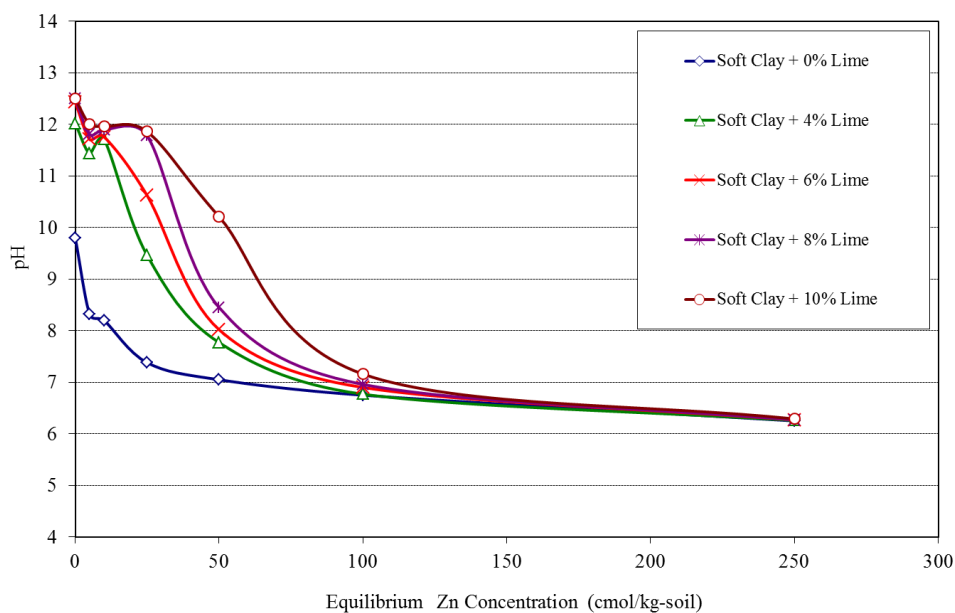
نمودار ۳- منحنی ظرفیت بافرینگ نمونه رسی و نمونه‌های اصلاح شده با آهک

Fig.3- Buffering capacity range of the soil sample stabilized with different percentages of lime.



نمودار ۴- منحنی پراش پرتو ایکس خاک رسی، خاک رسی اصلاح شده با ۶٪ آهک، و خاک رسی حاوی غلظت ۲۵ cmol/kg- فلز آلاینده فلز سنگین روی اصلاح شده با ۶٪ آهک

Fig. 4- XRD analysis of the soil sample, soil sample stabilized with 6 percentages of lime and soil sample contaminated with 25 cmol/kg-soil concentration of zinc metal stabilized with 6 percentages of lime.

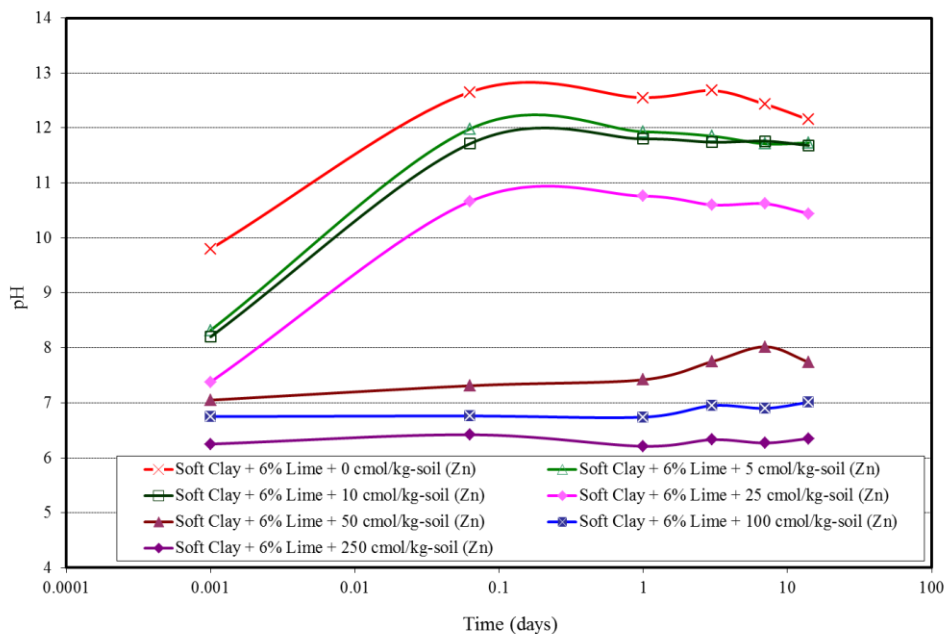


نمودار ۵- روند تغییرات pH نمونه‌های خاک رسی اصلاح‌شده با درصدهای مختلف آهک پس از ۱۴ روز در غلظت‌های مختلف آلاینده فلز سنگین روی

Fig. 5- Variations of pH of stabilized soft soil sample with different percentages of lime after 7 days of curing.

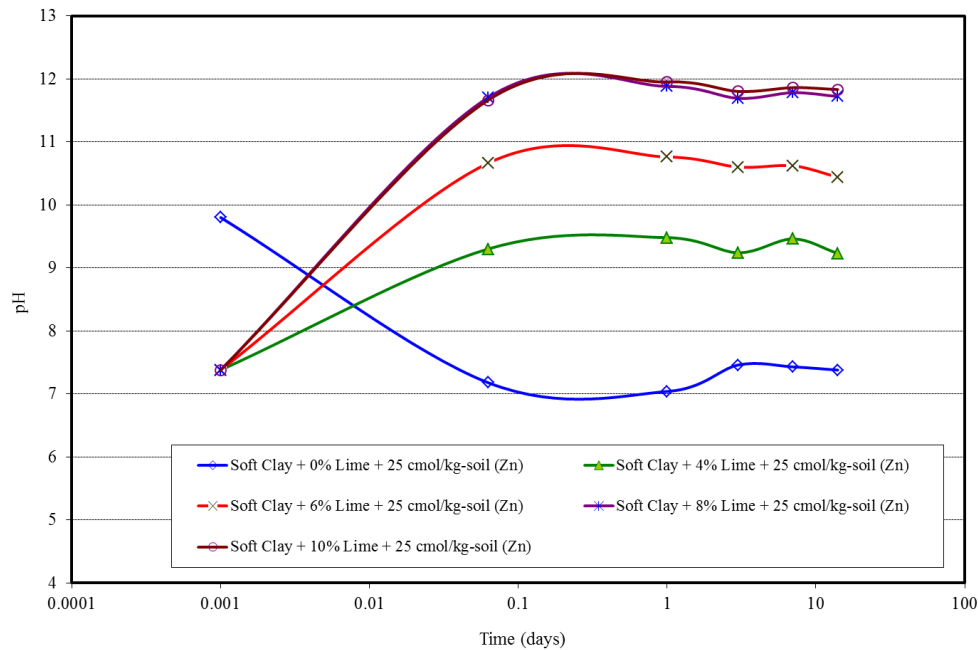
در حضور ۲۵ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی با افزایش میزان درصد ماده اصلاح‌کننده آهک به صورت تابعی از زمان آرایه شده‌است.

نمودار ۶ روند تغییرات pH نمونه خاک رسی حاوی غلظت‌های مختلف آلاینده فلز سنگین روی و اصلاح شده با ۶٪ آهک در غلظت‌های مختلف آلاینده فلز سنگین روی در طی زمان را آرایه می‌دهد. در نمودار ۷ تغییرات pH محیط واکنش



نمودار ۶- روند تغییرات pH نمونه‌های خاک رسی اصلاح‌شده با ۶٪ درصد آهک در غلظت‌های مختلف آلاینده فلز سنگین روی طی زمان

Fig. 6- Variations of pH of stabilized soft soil sample with 6 percentages of lime after days curing.



نمودار ۷- تغییرات pH نمونه‌های خاک رسی حاوی آهک در غلظت ۲۵ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی طی زمان.

Fig.7- Variations of pH of soft soil sample contaminated with 25 cmol/kg-soil concentration of zinc stabilized with different percentages of lime.

#### بحث و بررسی نتایج

نمونه نگه داری شده‌است. از سوی دیگر در همین نمونه در غلظت ۲۵۰ cmol/kg-soil بیش از ۴۶٪ آلاینده توسط نمونه اصلاح شده نگه داری شده‌است. شایان ذکر است در نمونه خاک رسی اصلاح شده با ۱۰٪ آهک میزان قابلیت نگه داری آلاینده فلز سنگین روی در غلظت ۲۵۰ cmol/kg-soil بیش از ۳۷٪ نسبت به نمونه اصلاح نشده افزایش یافته‌است. به طور کلی می‌توان بیان نمود که فرایندهای اصلی در نگه داری آلاینده به شرح ذیل است: الف) خاک رسی که به واسطه درصد بالای کربنات و ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد قابلیت نگه داری بخش قابل توجهی از آلاینده فلز سنگین را دارد (۲-۳)؛ ب) تثبیت آلاینده فلز سنگین روی و جذب شدن یا رسوب نمودن بر سطح نانوساختار C-S-H و نانوساختار C-A-H، به عبارتی نانوساختار C-S-H به واسطه مساحت سطح ویژه، مشخصه-های جذب را بهبود می‌بخشد؛ ج) آهک آزاد شده و به تبع آن رسوب آلاینده فلز سنگین روی، د) مکانیزم عدم تحرک فلزات

خصوصیات جذب و نگه داری نمونه خاک رسی و نمونه‌های اصلاح شده با درصد‌های مختلف آهک در اندرکنش با آلاینده‌های فلز سنگین روی در شکل ۲ نشان داده شده‌است. بر اساس نتایج آزمایش‌های صورت گرفته و ارایه شده در جدول ۲، نمونه خاک رسی به دلیل ظرفیت تبادل کاتیونی متوسط (۲۶.۳۲ cmol/kg-soil)، حدود ۲۰٪ کربنات و سطح مخصوص متوسط (۱۱۵ m<sup>2</sup>/gr)، قابلیت نگه داری ۸۵ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی را در غلظت ۲۵۰ cmol/kg-soil نشان می‌دهد. افزایش ۴٪ آهک میزان نگه داری آلاینده در غلظت ۱۰۰ cmol/kg-soil را به مقدار ۸ cmol/kg-soil افزایش داده‌است، این در حالی است که میزان نگه داری آلاینده در غلظت ۲۵۰ cmol/kg-soil به حدود ۹۴ cmol/kg-soil رسیده‌است. بر اساس منحنی قابلیت نگه داری آلاینده ارایه شده در نمودار ۲، در نمونه خاک رسی اصلاح شده با ۸٪ آهک در غلظت ۱۰۰ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین، ۹۸/۸٪ آلاینده فلز سنگین روی توسط

دارای شدت بیشتری در مقایسه با شدت قله پراش پرتو ایکس نمونه‌های رسی دارای ساختار درهم است. به منظور بررسی تأثیر آلایند فلز سنگین بر روی ریز ساختار نمونه‌های مورد مطالعه، پراش پرتو ایکس تعدادی از نمونه‌ها تهیه شد. نمودار ۴ نتایج آزمایش پراش پرتو ایکس را برای نمونه خاک رسی قبل از اندرکنش با آلودگی، خاک رسی اصلاح‌شده با ۶٪ آهک، خاک رسی حاوی  $25 \text{ cmol/kg-soil}$  آلایند فلز سنگین روی و خاک رسی حاوی  $25 \text{ cmol/kg-soil}$  آلایند فلز سنگین روی اصلاح‌شده با ۶٪ آهک را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج ارایه شده در نمودار ۴ با افزایش غلظت آلایند روی، شدت قله اصلی (مونت‌موریلونیت) از  $370 \text{ Cps}$  به  $90 \text{ Cps}$  کاهش یافته است. همچنین شدت نظیر قله ( $d_{001}=10.0 \text{ \AA}$ ) مربوط به کانی ایلیت و شدت نظیر قله ( $d_{001}=7.1 \text{ \AA}$ ) مربوط به کانی کائولینیت دچار کاهش محسوسی شده است. این موضوع تأییدکننده این نکته است که افزایش غلظت نمک سیال منفذی موجب تشکیل ساختار مجتمع در نمونه‌ها شده، که در نتیجه آن شدت قله اصلی و کانی‌های رسی مونت‌موریلونیت، ایلیت و کائولینیت کاهش یافته است.

بر اساس نتایج ارایه‌شده در نمودار ۴ اضافه کردن میزان آلایند فوق به نمونه خاک رسی (در فقدان حضور آهک) سبب کاهش قابل توجه شدت قله اصلی مونت‌موریلونیت شده است. همچنین نتایج ارایه شده در نمودار ۴ نشان می‌دهد که حضور ماده اصلاح‌کننده آهک موجب تشکیل ترکیبات جدید و نانوسا ختارهای هیدرات سیلیکات کلسیم (C-S-H) ( $d_{001}=3.02 \text{ \AA}$ ) شده است (۶). بر اساس نتایج ارایه‌شده در نمودار (۴) در نمونه خاک رسی اصلاح‌شده با ۶٪ آهک (در عدم حضور آلایند) شدت قله نانوساختار C-S-H ( $d_{001}=3.02 \text{ \AA}$ ) به حدود  $195 \text{ Cps}$  رسیده است. از سوی دیگر در خاک رسی آلوده‌شده با  $25 \text{ cmol/kg-soil}$  آلایند فلز سنگین روی و اصلاح‌شده با ۶٪ آهک شدت قله نانوساختار C-S-H به حدود  $105 \text{ Cps}$  کاهش یافته است. در حقیقت می‌توان نتیجه‌گیری نمود حضور آلایند فلز سنگین موجب کاهش مقدار تشکیل ترکیبات کریستال‌های نانوساختار C-S-H می-

سنگین در ماتریس آهک هیدراته (کپسوله شدن در نانوساختار C-S-H) (۶-۸).

به منظور حصول اطمینان از صحت نتایج اخذ شده از نمودار ۲، تغییرات pH ترکیبات مختلف خاک رسی-آهک، در مقابل تغییر غلظت اسید اضافه‌شده اندازه‌گیری شد. نتایج پژوهش‌های محققین قبلی نشان می‌دهد که ارزیابی این تغییرات pH به عنوان یک معیار اساسی در ارزیابی قابلیت جذب و نگه داری آلودگی در خاک شناخته شده است (۲-۳) (۲۰). نمودار ۳ نتایج اخذشده از این آزمایش‌ها را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج ارایه‌شده در نمودار ۳، درحالی‌که نمونه خاک رسی در غلظت ورودی  $10 \text{ cmol/kg-soil}$  اسید، یک افت  $2/5$  واحدی pH را نشان می‌دهد، اما به طور کلی نمونه خاک رسی به دلیل حضور حدود ۲۰٪ کربنات و همچنین سطح مخصوص قابل توجه، در مقابل افت pH از خود مقاومت نشان می‌دهد. به نحوی که حضور  $400 \text{ cmol/kg-soil}$  اسید ورودی هم نتوانسته است موجب افت شدید pH در نمونه شود. افزایش ۶٪ آهک نیز موجب افزایش بافرینگ خاک شده است به عبارتی افزایش ۶٪ آهک موجب شده تا غلظت ۴۰ واحد اسید ورودی، pH محیط واکنش همچنان بیش از ۱۲ باشد. اصلاح نمونه با ۱۰٪ آهک نیز موجب شده که میزان pH محیط سوسپانسیون تا غلظت  $60 \text{ cmol/kg-soil}$  اسید ورودی بیش از  $11/5$  واحد باشد. بر اساس منحنی‌های ارایه شده در نمودار ۳ در نمونه‌های اصلاح‌شده با ۱۰٪ آهک تا میزان  $\text{cmol/kg-soil}$  ۱۲۰ اسید ورودی pH محیط واکنش بیش از ۸ است. بر این اساس می‌توان نتیجه‌گیری نمود که نتایج آزمایش فوق انطباق مناسبی با نتایج آزمایش‌های جذب و نگه داری آلایند فلز سنگین داشته است.

فرایند اندرکنش رس-آلودگی-ماده اصلاح‌کننده به واسطه تأثیر نهادن بر نیروهای بین پولک‌ها و تشکیل ترکیبات جدید سبب تغییر در ریزساختار خاک‌های رسی و تشکیل ترکیبات جدید می‌شود. ارزیابی پراش پرتو ایکس به عنوان یک معیار در تعیین ریز ساختار خاک‌ها شناخته شده است. به طوری که پراش پرتو ایکس نمونه‌های رسی دارای ساختار پراکنده،

کاهش pH محیط واکنش، از تشکیل نانوساختار C-S-H جلوگیری می‌کند.

افزودن ۶٪ آهک به نمونه خاک رسی سبب شده است تا pH سوسپانسیون در غلظت کمتر از ۲۵ cmol/kg-soil حدود ۴ واحد و در غلظت ۵۰ cmol/kg-soil حدود ۲ واحد نسبت به pH اولیه خاک افزایش یابد. بر اساس منحنی‌های ارائه شده در نمودار ۵ در نمونه خاک رسی و نمونه‌های خاک رسی اصلاح شده با درصدی کمتر از ۱۰٪ آهک، میزان pH محیط واکنش در غلظت ۲۵۰ cmol/kg-soil در کلیه نمونه‌ها تقریباً بین ۶/۱ تا ۶/۵ بوده است.

در نمودار ۵ همچنین تأثیر افزودن ۱۰٪ آهک بر روند تغییرات pH نشان داده شده است. بر اساس نتایج ارائه شده در نمودار ۵ نمونه حاوی ۱۰٪ آهک و ۵۰ cmol/kg-soil آلایندگی در مقایسه با نمونه فاقد آهک و همین میزان آلایندگی دارای pH حدوداً سه واحد بزرگتر است. این در حالی است که در غلظت ۱۰۰۰ cmol/kg-soil pH محیط با pH خاک رسی بدون افزودنی برابر شده است. به طور کلی می‌توان بیان کرد، بر اساس نتایج حاصل شده حضور ترکیبات پوزولانی و OH<sup>-</sup> آزاد شده توسط آهک در محیط سوسپانسیون موجب افزایش pH سوسپانسیون شده‌اند. از سوی دیگر به نظر می‌رسد بخشی از آلایندگی فلز سنگین به درون هیدرات‌های کریستالی رسوب و به صورت سیلیکات‌های فلزی هیدراته شده نمودار گرفته و ثابت و غیر متحرک می‌شوند.

نمودار ۶ روند تغییرات pH نمونه خاک رسی حاوی غلظت‌های مختلف آلایندگی فلز سنگین روی و اصلاح شده با ۶٪ آهک را طی زمان نشان می‌دهد. درحالی‌که حضور آلایندگی فلز سنگین موجب کاهش pH خاک رسی می‌شود، اما اصلاح خاک رسی با آهک، pH نمونه‌ها را در غلظت‌های کمتر از ۵۰ cmol/kg-soil افزایش داده است. به دلیل آزادسازی OH<sup>-</sup> به سرعت در غلظت‌های کمتر از ۲۵ cmol/kg-soil آلایندگی فلز سنگین روی، pH محیط واکنش بین ۳ تا ۵ واحد افزایش می‌یابد. به بیان دیگر، هیدراسیون آهک، شروع واکنش‌های پوزولانی و به تبع آن آزاد شدن ترکیبات یون OH<sup>-</sup> و

شود. از سوی دیگر تشکیل نانوساختار C-S-H موجب افزایش قابلیت نگه داری آلایندگی شده است (نمودار (۲)). بررسی نانوساختار C-A-H نیز نشان می‌دهد که حضور آلایندگی فلز سنگین موجب شده شدت پیک این ساختار نیز حدود ۲۷٪ کاهش یابد.

اساساً، حضور آلایندگی فلز سنگین به دو دلیل حل آلودگی فلزی در آب و تولید یون هیدراته ناشی از پدیده هیدرولیز فلزات و همچنین آزادسازی یون H<sup>+</sup> به دلیل جذب یون‌های فلزی سبب کاهش pH سیستم آب-خاک می‌شود (۱۹). میزان تغییر pH نمونه‌ها در مقابل افزایش غلظت آلایندگی پس از ۱۴ روز در نمودار ۵ ارائه شده است. بر اساس نتایج ارائه شده درحالی‌که pH نمونه خاک رسی حدود ۹/۸۰ است، حضور ۵۰ cmol/kg-soil آلایندگی فلز سنگین pH نمونه را به حدود ۷/۰۵ کاهش داده است. این در حالی است که با افزایش غلظت آلایندگی به حدود ۲۵۰ cmol/kg-soil میزان pH محیط واکنش، به کمتر از ۶/۳ رسیده است. از سوی دیگر فعال شدن مکانیزم‌های نگه داری آلایندگی فلز سنگین به مقدار pH محیط وابسته است.

در نمونه‌های اصلاح شده با آهک، روند کاهش pH سوسپانسیون در غلظت‌های کمتر از ۵۰ cmol/kg-soil بسیار ملایم بوده است. همان طور که در نمودار (۵) مشاهده می‌شود، حضور ۴٪ آهک موجب شده است، pH محیط در غلظت سوسپانسیون کمتر از ۱۰ cmol/kg-soil بین ۳/۵ تا ۴/۵ واحد افزایش یابد. همچنین در غلظت‌های ۱۰۰ cmol/kg-soil و ۲۵۰ cmol/kg-soil pH نمونه اصلاح شده با ۴٪ آهک با pH نمونه خاک رسی بدون افزودنی و دارای همین مقدار آلایندگی فلز سنگین برابر شده است. به عبارت دیگر، در غلظت کمتر از ۱۰۰۰ cmol/kg-soil، آهک به وسیله رسوب و جامدسازی آلایندگی فلز سنگین به روند نگه داری کمک کرده است. در حقیقت در غلظت‌های بیش از ۱۰۰۰ cmol/kg-soil آلایندگی فلز سنگین حضور آلایندگی فلز سنگین و به تبع آن آزاد شدن H<sup>+</sup> موجب کاهش pH سوسپانسیون شده است و همین

میزان تحرک پذیری آلاینده را کاهش می‌دهد. (۲) اصلاح نمونه رسی با آهک موجب افزایش قابل توجه نگره داری آلاینده شده است، به نحوی که افزایش ۱۰٪ آهک موجب افزایش ۳۷٪ در نگره داری آلاینده در غلظت  $250 \text{ cmol/kg-soil}$  شده است. (۳) مکانیزم‌های فعال در نگره داری آلاینده فلز سنگین روی، شامل ظرفیت تبادل کاتیونی (کاتی رسی)، تثبیت و رسوب نمودن بر اثر شکل‌گیری نانوساختار C-S-H (آهک) و مکانیزم عدم تحرک فلزات سنگین در ترکیبات پوزولانی است. (۴) بر اساس نتایج پراش پرتو ایکس، حضور آلاینده فلز سنگین سبب کاهش مقدار تشکیل نانوساختار هیدرات سیلیکات کلسیم (C-S-H) و نانوساختار هیدرات آلومینات کلسیم (C-A-H) می‌شود. به نحوی که حضور  $25 \text{ cmol/kg-soil}$  آلاینده فلز سنگین روی شدت قله نانوساختار C-S-H را حدود  $90 \text{ CpS}$  کاهش داده است. (۵) فرایند تثبیت و جامدسازی با استفاده از پولک‌های رسی می‌تواند به‌طور مؤثری برای مقابله با انتقال فلزات سنگین به‌کار گرفته شود. محصولات فرایند تثبیت و جامدسازی با استفاده از پولک‌های رسی می‌تواند برای استفاده در آسترهای مراکز دفن مهندسی زباله‌های شهری و صنعتی، مراکز دفن زباله‌های هسته‌ای، دیوارهای ساحلی و حتی بلوک‌های ساختمانی مؤثر باشد.

#### سپاسگزاری

مؤلفین این مقاله بر خود لازم می‌دانند از حوزه معاونت پژوهشی دانشگاه هرمزگان و بوعلی سینا برای تهیه بخشی از مواد و وسایل این تحقیق تشکر نمایند. همچنین مؤلفین این مقاله از حمایت «ستاد ویژه توسعه فناوری نانو» که امکان انجام مناسب‌تر و عمیق‌تر این تحقیق را فراهم آورد تشکر می‌نمایند.

#### منابع

1. Krishna B. G. and Gupta, S. S., (2008). "Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review", *Advances in Colloid and Interface Science* 140, pp. 114–131.

آهک موجب افزایش pH محیط واکنش شده است. همچنین تثبیت بیشتر یون‌های فلزی به صورت رسوب هیدروکسید فلز و حضور فلز در ترکیبات پوزولانی و حبس شدن در نانوساختار C-S-H (جامدسازی آلاینده فلز سنگین در کریستال C-S-H) موجب افزایش pH محیط شده است. شایان ذکر است در غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰ و  $250 \text{ cmol/kg-soil}$  آلاینده روی، افزایش ۶٪ آهک موجب افزایش pH محیط نشده است. بر اساس نتایج آرایه شده در نمودار (۶) در غلظت‌های  $\text{cmol/kg-soil}$  ۱۰۰ و بیش از  $100 \text{ cmol/kg-soil}$  آلاینده فلز سنگین روی، حداقل شرایط قلیائی لازم برای تشکیل نانوساختار C-S-H وجود ندارد. در واقع در شرایط فوق حضور آلاینده فلز سنگین موجب کاهش pH محیط واکنش شده و از تشکیل نانوساختار C-S-H جلوگیری می‌کند.

در بخش پایانی پژوهش حاضر منحنی تغییرات pH محیط واکنش در حضور  $25 \text{ cmol/kg-soil}$  آلاینده فلز سنگین روی با افزایش میزان درصد ماده اصلاح‌کننده آهک در نمودار (۷) به صورت تابعی از زمان آرایه شده است. بر اساس منحنی آرایه شده، با افزایش میزان درصد ماده اصلاح‌کننده آهک به نظر می‌رسد شرایط لازم برای شروع واکنش‌های پوزولانی آهک مهیا شده است. بر اساس نتایج آرایه شده در نمونه‌های حاوی  $25 \text{ cmol/kg-soil}$  آلاینده فلز سنگین روی تنها در نمونه‌های اصلاح شده با ۶٪، ۸٪ و ۱۰٪ آهک امکان تشکیل نانوساختار C-S-H وجود دارد. بر اساس نتایج آرایه شده در نمودار (۷) در نمونه اصلاح شده با ۱۰٪ آهک پس از ۲۴ ساعت pH محیط واکنش به بیش از ۱۱ افزایش یافته و شرایط تشکیل نانوساختار C-S-H مهیا شده است.

#### نتیجه‌گیری

بر اساس مطالعات آزمایشگاهی انجام شده در این مقاله، نتایج ذیل قابل استخراج است: (۱) نانوساختار C-S-H به واسطه مساحت سطح ویژه زیاد، مشخصه‌های جذب را بهبود می‌بخشد و منافذ را پر می‌کند. همچنین از طریق کپسوله کردن یون‌های فلز سنگین (جامدسازی) قابلیت نگره داری آلاینده را افزایش و

10. Bonen, D. and Shondeep, L.S., (1995), "The effects of simulated environmental attack on immobilization of heavy metals doped in cement-based materials" *J. Hazard. Mater.*, 40, pp. 321–335.
11. Hong, S.Y. and Glasser, F.P. (2002). "Alkali sorption by C–S–H and C–A–S–H gels – part II. Role of alumina". *Cement and Concrete Research* 32 (7), pp. 1101–1111.
12. Malviya, R. and Chaudhary, R. (2006). "Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: a review". *Journal of Hazardous Materials* 137, pp. 267–276.
13. American Society for Testing and Materials, (1992). "ASTM, 1992 American Society for Testing and Materials, ASTM, Annual Book of ASTM Standards", P.A., Philadelphia V.4, 08.
14. EPA, (1983), "Process design manual, land application of municipal sludge, Municipal Environmental Research Laboratory", EPA-625/1-83-016, U.S. Government Printing Offices, New York.
15. Hesse, P. R., (1971), "A textbook of soil chemical analysis", William Clowes and Sons, 519p.
16. Eltantawy and Arnold, I.N., (1973), "Reappraisal of ethylene glycol monoethyl ether (EGME) method for surface area estimation of clays", *Soil Sci.* 24, pp. 232–238.
17. Handershot, W. H and Duquette, M., (1986), "A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations", *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50, pp. 605–608.
2. Ouhadi, V.R., and Amiri, M., (2011). "Geo-environmental Behaviour of Nanoclays in Interaction with Heavy Metals Contaminant", *Amirkabir J, Civil*, 42, 3, pp. 29-36.
3. Ouhadi, V.R., Amiri, M., and Goodarzi, A.R., "The Special Potential of Nano-Clays for Heavy Metal Contaminant Retention in Geo-Environmental Projects", *Journal of Civil and Surveying Engineering*, Vol. 45 (2012), pp. 631-642
4. Guozhong. C. and Glen. E. F. (2007). "Environmental Applications of Nanomaterials Synthesis, Sorbents and Sensors". Imperial College Press, pp. 507.
5. Sevim, İ. and Seniha, F. G., (2005), "Investigation of rheological and colloidal properties of bentonitic clay dispersion in the presence of a cationic surfactant", *Progress in Organic Coatings.* 54 (1), pp. 28-33.
6. Taylor, H.F.W. (1993). "Nanostructure of C–S–H: current status". *Advanced Cement Based Materials* 1, pp. 38–46.
7. Chen, Q.Y., Tyrer, M., Hills, C.D and Yang, X.M. (2009), "Immobilization of heavy metal in cement-based solidification/stabilization: a review", *Waste Manage.*, 29, pp. 390–403
8. Desogus, P., Manca, P.P., Orrù, G and Zucca, A. (2013). "Solidification/stabilization of landfill leachate concentrate using different aggregate materials", *Minerals Engineering*, 45, pp. 47-54.
9. Murat, M.L. and Yüksel, Y., (2001). "Potential use of fly ash bentonite mixture as liner or cover as waste disposal areas" *Environ. Geol.*, 40, pp. 1316–1324

- and retention of heavy metals in some clay soils”, *Can. Geotech. J.*, 30, pp. 821-833
20. Yong, R. N. and Warkentin, B. P. and Phadangchewit, Y. and Galvez, R., (1990) "Buffer capacity and lead retention in some clay minerals", *Water, Air, Soil, Pollution, J.*, 53, pp. 53-67.
18. Ouhadi. V.R and Yong. R.N., (2003), "Experimental and theoretical evaluation of impact of clay microstructure on the quantitative mineral evaluation by XRD analysis," *Appl. Clay Sci*, 23. Pp. 141-148.
19. Yong, R. N. and Phadangchewit, Y., (1993), "pH Influence on selectivity