



Efficiency of various binders in solidification/stabilization of heavy metals and compressive strength in sludge of Ceramic tile factory Niloufar in Birjand

MJ. Zoqi¹, M. Ayobi¹, B. Khataei^{2*}

¹ Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, University of Birjand, Birjand, Iran

² Department of Civil Engineering, Faculty of Earth Sciences Engineering, Arak University of Technology, Arak, Iran

Review History:

Received: Jun. 26, 2022

Revised: Dec. 28, 2022

Accepted: Jan. 01, 2023

Available Online: Jan. 10, 2023

Keywords:

Solidification/stabilization

Chromium

Lead

Portland cement

Industrial Sludge

RSM

ABSTRACT: Solidification/stabilization (S/S) is a common process in the treatment of sludge containing heavy metals. In this study, S/S of ceramic tile industry sludge was investigated using cement and additives like water, lime, microsilica, and clay. By response surface methodology, the effect of different additives on compressive strength and metals concentration after the pollution leakage test was evaluated. Results showed the highest compressive strength in high amounts of cement. Decreasing the waste and replacing more lime, clay, and microsilica, the compressive strength increased. Under obtained optimum conditions, by 5.77% lime, 8.69% clay, 4.35% microsilica, and 51.84% cement, the maximum compressive strength was achieved at about 116 kg/cm². The minimum concentration of Cr was 0.0782 mg/L and resulted from 11.23% lime, 21.31% clay, 10.65% microsilica and 27.46% cement. Minimum Pb concentration (0.0043 mg/L) was obtained in 11.23% lime, 21.31% clay, 4.35% microsilica and 33.76% cement. The more efficiency in compressive strength is related to cement. In addition, applying the binders concluded the effective reduction of Cr and Pb concentration in leaching the stabilized samples.

1- Introduction

Heavy metals are among the most common pollutants that are usually found in high concentrations in industrial wastewater and cause damage to aquatic environments and endanger the health of living organisms, especially humans. The most important heavy metals in terms of production and pollution are Pb, Cr, As, Zn, Cd, and Hg [1]. Cement stabilization and solidification is one of the most widely used methods to treat hazardous wastes, due to its simplicity and low cost [2]. The main goal of this process is to reduce the transport of various pollutants from inside the landfill to natural environments [3]. Cement is one of the widely used binders in S/S process [4, 5]. In this method, the mobility and toxicity of inorganic compounds are decreased by the creation of insoluble hydroxides, the transfer of heavy metals to mineral structures, and the physical confinement of compounds [6, 7]. The wastes are combined with binders such as cement, pozzolan, lime, and geopolymer, then fixed and locked. The result of the study on the Nilufar tile and ceramic factory (Birjand) sludge is indicating the presence of heavy metals as Cr and Pb. Releasing this sludge into the environment leads to the pollution of the environment (groundwater). In this research, the S/S of Cr and Pb in the sludge of the above factory has been investigated by applying cement and additives (lime, microsilica, and ordinary clay). Also, the effect of cement, water, lime, microsilica, and clay

on the system performance and efficiency has been evaluated. For this purpose, in order to achieve the highest rate of efficiency with the least number of tests, process optimization has been conducted using the response surface methodology (RSM).

2- Materials and Methods

In this research, the waste of the Nilufar tile and ceramic factory (Birjand) was used. Cement type II was selected due to its availability and wide application in S/S [1, 8]. Lime was applied as neutralizing and stabilizing agent, because of high alkalinity. Applying lime leads to more increase of acidic sludge pH than applying the cement and pozzolan; thus better stabilization is resulted. Microsilica was used to improve the cement hydration reactions. Used clay, kaolinite by pH=5-6, was provided by Iran China Clay Company. In addition, the water was distilled water without any solutes and metals by pH=6-7. To determine the test conditions, the Central Composite Design (CCD) as a subset of RSM was employed (Design Expert 7.0.1 software). By RSM a continuous statistical model is created which is effective in the determination of the optimal conditions with high accuracy and reliability [9]. In continuing, by referring to other studies and conducting some pretests, the levels of independent variables were determined [10, 11]. The variables affecting the S/S process include lime, clay, microsilica, water, and

*Corresponding author's email: b.khataei@arakut.ac.ir



Table 1. Parameters and related levels for optimization of S/S process

Material (%)	Level			
	-1	+1	- α	+ α
lime	5.76709	11.2329	2	15
clay	8.69323	21.3067	0	30
microsilica	4.34664	10.6534	0	15
water	45.7955	54.2045	40	60
waste	29.3466	35.6534	25	40

waste. The examined levels of each are given in Table (1). Cr concentration, Pb concentration, and compressive strength were considered as responses. After performing 50 experiments designed by the software (having 5 repetitions at the central point), the optimal conditions were determined. Then, to validate the obtained model, a confirmation test was performed and the optimal test was repeated in the desired conditions. To make the samples, the mortar was put into 50 mm cube-shaped molds (ASTM C109-90 standard). After initial setting in 24 hours, the samples were placed in water for 28 days. In the compressive strength test, the samples are broken by a hydraulic press machine. The results show the endurance of the stabilized materials against the environmental loads of the landfills [9]. In this method, the amount of compressive strength was calculated in kg/cm² (ASTMC109-80 standard). The test of Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) is one of the most important tests for leaching hazardous wastes, used in many researches related to the S/S. Using that, it is possible to investigate the separation amount of heavy metals from the stabilized material under natural conditions in landfills. In this method, the amount of metals in the leachate was measured with the Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS).

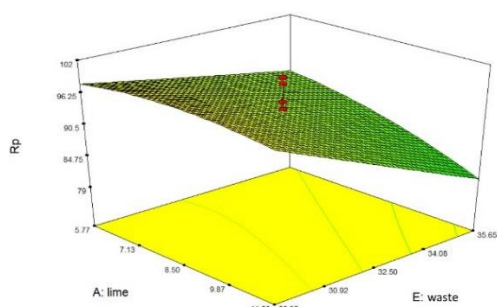
3- Results and Discussion

After conducting the experiments according to the experimental design, the compressive strength of all samples was obtained more than the minimum value based on EPA (3.5 kg/cm²). The sample with the lowest amount of lime, clay, microsilica, and waste and, consequently, the highest amount of cement, has the highest compressive strength. The mixing plan of that included lime 77.5%, clay 8.69%, microsilica 4.35%, water 45.8%, waste 29.35%, and cement 51.84%. So, the greatest effect of binders is related to cement.

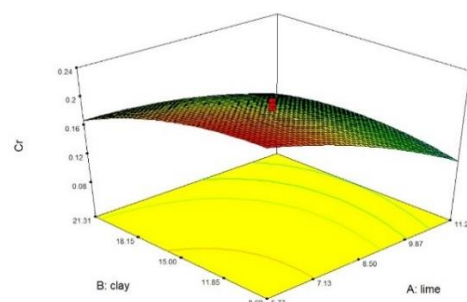
The TCLP results of all samples were less than the allowed concentration of heavy metal in the extraction solution. Figure (1) shows the simultaneous effect of different binders on the compressive strength and the concentration of Cr and Pb. According to Figure (1-a), the reduction of lime and an increase in waste has caused, respectively, an increase and a decrease in compressive strength. In other words, with increasing the waste and lime the compressive strength of the samples has decreased, due to the decrease in cement. Figure (1-b) shows the effect of lime and clay and Figure (1-c) shows the effect of lime and microsilica on Cr leaching. As can be seen, with the increase of these binders, the Cr concentration has decreased. The increase in lime caused an increase in pH, and then, caused a decrease in Cr leaching. According to Figure (1-d), it is clear that an increase in lime and clay decreased Pb leaching. In addition, from the figure (1-e) it can be concluded that the increase of lime and microsilica both cause the same result.

4- Conclusions

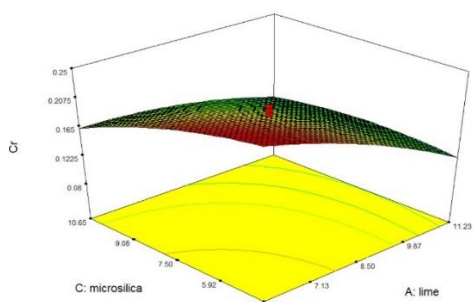
Based on the conducting tests in this research, by using the cement and lime, microsilica, and ordinary clay additives in the S/S of sludge, the compressive strength and concentration of metals after TCLP were evaluated. This result was obtained that among the binders, cement has the greatest impact on the compressive strength, directly. While, the increase of lime, clay, and microsilica has reduced the compressive strength. The results of TCLP indicate that the increase of cement had a low effect on the leaching of Cr and reduced that. Also, the increase of lime and clay has resulted in the reduction of pollutant leaching; while the increase of microsilica caused the increase of pollutant leaching. The concentration of Pb in the TCLP test was close to zero.



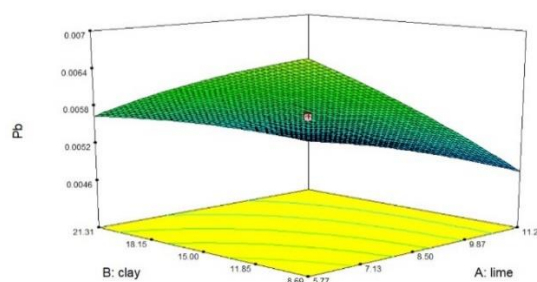
(a) Effect of lime and waste on compressive strength



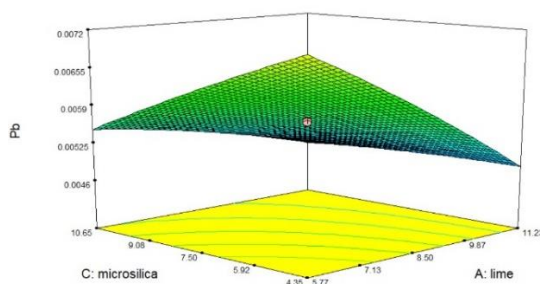
(b) Effect of lime and clay on Cr concentration



(c) Effect of lime and microsilica on Cr concentration



(d) Effect of lime and clay on Pb concentration



(e) Effect of lime and microsilica on Pb concentration

Fig. 1. Effect of different binders interaction on compressive strength and metals concentration

References

- [1] A.A. Aydın, A. Aydın, Development of an immobilization process for heavy metal containing galvanic solid wastes by use of sodium silicate and sodium tetraborate, *Journal of hazardous materials*, 270 (2014) 35-44.
- [2] Y. Shao, H. Hou, G. Wang, S. Wan, M. Zhou, Characteristics of the stabilized/solidified municipal solid wastes incineration fly ash and the leaching behavior of Cr and Pb, *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 10(1) (2016) 192-200.
- [3] M. Alcántara, J. Gómez, M. Pazos, M.A. Sanromán, Electrokinetic remediation of lead and phenanthrene polluted soils, *Geoderma*, 173 (2012) 128-133.
- [4] A.L. Abdul Rani, N.A. Rashid, M.A.H. Abdullah, M.F. Omar, Evaluation on physical and chemical properties of treated industrial wastewater sludge containing latex and heavy metals using ordinary Portland cement via stabilization / solidification technique, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 864(1) (2020) 012174.
- [5] A.L. Abdul Rani, N.A. Rashid, M.A.H. Abdullah, M.F. Omar, A.S. Salim, N.A.I. Anuar, Studies on factors affecting unconfined compressive strength of industrial rubber sludge containing heavy metals treated using ordinary Portland cement via stabilization/solidification technique, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 932(1) (2020) 012046.
- [6] B. Hale, L. Evans, R. Lambert, Effects of cement or lime on Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Sb and Zn mobility in field-contaminated and aged soils, *Journal of hazardous materials*, 199 (2012) 119-127.

- [7] G.E. Voglar, D. Leštan, Solidification/stabilisation of metals contaminated industrial soil from former Zn smelter in Celje, Slovenia, using cement as a hydraulic binder, *Journal of hazardous materials*, 178(1-3) (2010) 926-933.
- [8] M. Tantawy, A. El-Roudi, A. Salem, Immobilization of Cr (VI) in bagasse ash blended cement pastes, *Construction and Building Materials*, 30 (2012) 218-223.
- [9] F. Geyikçi, E. Kılıç, S. Çoruh, S. Eevli, Modelling of lead adsorption from industrial sludge leachate on red mud by using RSM and ANN, *Chemical Engineering Journal*, 183 (2012) 53-59.
- [10] B. Cubukcuoglu, S. Ouki, Solidification/stabilisation of electric arc furnace waste using low grade MgO, *Chemosphere*, 86(8) (2012) 789-796.
- [11] R. del Valle-Zermeño, J. Giro-Paloma, J. Formosa, J. Chimenos, Low-grade magnesium oxide by-products for environmental solutions: characterization and geochemical performance, *Journal of Geochemical Exploration*, 152 (2015) 134-144.

HOW TO CITE THIS ARTICLE

MJ. Zoqi, M. Ayobi, B. Khataei, Efficiency of various binders in solidification/stabilization of heavy metals and compressive strength in sludge of Ceramic tile factory Niloufar in Birjand, Amirkabir J. Civil Eng., 55(4) (2023) 155-158.

DOI: [10.22060/ceej.2023.21527.7753](https://doi.org/10.22060/ceej.2023.21527.7753)





کارایی همبندکننده های مختلف در تثبیت و جامدسازی فلزات سنگین و مقاومت فشاری لجن کارخانه کاشی و سرامیک نیلوفر بیرجند

محمدجواد ذوقی^۱، مهدی ایوبی^۱، بهنوش خطائی^{۲*}

۱. دانشکده مهندسی، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران

۲. دانشکده مهندسی علوم زمین، دانشگاه صنعتی اراک، اراک، ایران

تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۴۰۱/۰۴/۰۵

بازنگری: ۱۴۰۱/۱۰/۰۷

پذیرش: ۱۴۰۱/۱۰/۱۱

ارائه آنلاین: ۱۴۰۱/۱۰/۲۰

کلمات کلیدی:

تثبیت/جامد سازی

سیمان پرتلند

کروم

سرب

لجن صنایع

روش سطح پاسخ

خلاصه: فلزات سنگین معمولاً در غلظت‌های بالا، در فاضلاب صنایع یافت شده و با ورود به آب و خاک و زنجیره غذایی، اثرات سمی بر انسان و سایر جانداران خواهد گذاشت. روش تثبیت و جامدسازی در تصفیه لجن‌های حاوی فلزات سنگین کاربرد دارد. در این تحقیق، تثبیت و جامدسازی لجن صنایع کاشی و سرامیک، با کاربرد سیمان و افزودنی‌های آب، آهک، میکروسیلیس و خاک رس معمولی بررسی گردید. در این تحقیق با استفاده از طراحی آزمایش‌ها به روش سطح پاسخ به بررسی اثر افزودنی‌های مختلف بر مقاومت فشاری نمونه و غلظت فلزات پس از آیشویی نمونه‌های تثبیت و جامد شده پرداخته شد. بدین ترتیب، میزان خطر زائدادت پس از تثبیت و جامدسازی و نیز میزان تحمل نمونه‌ها در برابر بارهای محیطی ارزیابی گردید. طبق نتایج در مقادیر بالای سیمان، مقاومت فشاری بیشترین مقدار را داشته‌است. با کاهش مقدار پسماند و جایگزینی مقدار بیشتر آهک، رس و میکروسیلیس نیز مقاومت فشاری افزایش یافت. طوری که در حالت بهینه، با $۵/۷۷\%$ آهک، $۸/۶۹\%$ رس، $۴/۳۵\%$ میکروسیلیس و $۵۱/۸۴\%$ سیمان، مقاومت فشاری حداکثر حدود ۱۱۶ kg/cm^2 بدست آمد. کمترین غلظت کروم در مقدار آهک $۱۱/۲۳\%$ ، رس $۲۱/۳۱\%$ ، میکروسیلیس $۱۰/۶۵\%$ و سیمان $۲۷/۴۶\%$ برابر با $۰/۰۷۸۲ \text{ mg/L}$ بوده؛ و در مقدار آهک $۱۱/۲۳\%$ ، رس $۲۱/۳۱\%$ ، میکروسیلیس $۴/۳۵\%$ و سیمان $۳۳/۷۶\%$ کمترین غلظت سرب ($۰/۰۴۳ \text{ mg/L}$) حاصل شد. بیشترین اثرگذاری همبندکننده‌ها در مقاومت فشاری مربوط به سیمان بوده‌است. همچنین کاربرد آهک، رس، میکروسیلیس و سیمان، کاهش موثر غلظت کروم و سرب در آیشویی نمونه‌های تثبیت شده، را نتیجه داد.

۱- مقدمه

امروزه یکی از معضلات زیست محیطی واحدهای صنعتی، دفع لجن حاصل از این واحدها می‌باشد. فلزات سنگین، از جمله رایج‌ترین آلاینده‌هایی هستند که معمولاً در غلظت‌های بالا، در فاضلاب صنایع یافت می‌شوند و موجب آسیب به محیط‌های آبی و به مخاطره افتادن سلامت موجودات زنده به خصوص انسان می‌گردند. مهمترین فلزات سنگین از نظر گستردگی تولید و آلاینده‌گی، سرب، کروم، آرسنیک، روی، کادمیوم و جیوه می‌باشند [۱]. فاضلاب کارخانجات کانی غیرفلزی چون کاشی و سرامیک، با توجه به کاربرد مواد معدنی به عنوان ماده خام در تولید، حاوی مقادیر زیادی از فلزات و مواد معدنی می‌باشد.

در سال‌های اخیر، روش‌های زیادی برای حذف فلزات سنگین از فاضلاب صنعتی توسعه یافته که مهمترین آنها شامل کواگولاسیون / فلوکولاسیون، ترسیب شیمیایی، اکسیداسیون- احیای شیمیایی، اسمز معکوس، الکترودیالیز،

* نویسنده عهده‌دار مکاتبات: b.khataei@arakut.ac.ir

فرایندهای الکتروشیمیایی و استفاده از جاذب‌های مختلف می‌باشد [۲، ۳]. روش‌های متداول حذف فلزات سنگین به دلیل هزینه زیاد به طور گسترده استفاده نمی‌شوند. به علاوه، جهت ایزوله کردن پسماندهای خطرناک نیز باید هزینه‌های زیادی انجام گیرد. در نتیجه تثبیت و جامدسازی سیمانی به دلیل سادگی و هزینه کم، یکی از پرکاربردترین روش‌ها جهت تصفیه انواع پسماندهای خطرناک می‌باشد [۴، ۵]. هدف اصلی این فرآیند، کاهش انتقال آلودگی‌های مختلف از داخل محل دفن به محیط‌های طبیعی است [۶].

جامدسازی آلاینده‌ها بیشتر در برگیرنده مفاهیم فیزیکی است که طی آن ذرات پسماند و آلاینده با اختلاط با ماده جامدکننده (همبندکننده) تشکیل توده‌ای محکم و سخت را می‌دهد تا آلاینده درون این توده، حبس شده، غیرمتحرک گردد و قابلیت انتقال به محیط زیست را نداشته باشد. طی این عمل لزوماً واکنشی بین آلاینده و ماده جامدکننده که نقش جامدسازی را برعهده دارد، برقرار نمی‌شود. درحالی‌که تثبیت بر مفاهیم شیمیایی استوار است و طی آن آلاینده‌های موجود در پسماند با مواد افزودنی واکنش و



تشکیل مواد بی‌خطر یا کم‌خطر داده و انحلال‌پذیری آلاینده‌ها کاهش و موجب رسوب آنها و در نهایت تثبیت آنها در توده می‌گردد. به طور کلی اغلب مواد جامدکننده مورد استفاده در جامدسازی، اثرات تثبیت‌کنندگی نیز دارند [۷-۹]. سیمان یکی از همبندکننده‌هایی می‌باشد که به طور گسترده در فرآیند تثبیت و جامد سازی استفاده می‌شود [۱۰-۱۲]. در این روش با ایجاد هیدروکسیدهای غیرمحلول، انتقال فلزهای سنگین به ساختارهای معدنی و محصور شدن فیزیکی ترکیب‌ها، میزان تحرک و سمیت ترکیب‌های غیرآلی کاهش می‌یابد [۱۳، ۱۴] و مواد زائد با همبندکننده‌هایی مانند سیمان، پوزولان، آهک و ژئوپلیمر ترکیب شده و بدین طریق تثبیت و محبوس می‌گردند.

در تحقیقی که Park (۲۰۰۰) با استفاده از ترکیب سیمان به تنهایی و سیمان و خاکستر بادی انجام داد، کاهش میزان نشت فلزات سنگین را بررسی نمود. نتایج آزمایش تراوش آلودگی (TCLP¹) نشان‌دهنده کاهش این مقدار تا ۹۵٪ در توده جامدسازی شده می‌باشد [۱۵]. طبق گزارش Asavapisit و همکاران (۲۰۰۵) کروم کمترین و کادمیوم بیشترین میزان تثبیت را در پسماندی با آلودگی‌های نیترات فلزهای کروم، سرب و کادمیوم داشته است. آنها دریافتند هر چه سن نمونه بیشتر می‌شود، آبشویی فلزات کمتر می‌شود. آبشویی سرب در نمونه ۱ روزه به دلیل اثر شدید این فلز بر میزان گیرش ملات و کندگیر شدن آن میسر نشده است [۷]. در تحقیق انجام شده توسط Zain و همکاران در سال ۲۰۰۴ از سیمان و ماسه به عنوان ماده تثبیت‌کننده استفاده شد و میزان تغییرات مقاومت فشاری ترکیب بررسی گردید. نسبت ترکیب ماده زائد به سیمان بین ۰ تا ۱۰ درصد متغیر بوده و نتایج حاصل کاهش قابل توجه میزان مقاومت فشاری در نمونه‌های دارای نسبت اختلاط بیشتر از ۵ درصد را نشان داد. بطوریکه این ترکیب قابلیت باربری سازه‌ای ندارد [۱۶]. در مطالعه Rha و همکارانش (۲۰۰۰) با کاربرد سیمان پرتلند نوع ۱ و خاکستر بادی، آلودگی‌های نیترات کروم و سرب به طور مصنوعی ساخته شد. آنها مشاهده کردند با افزایش عمر نمونه‌ها، مقاومت نمونه‌ها افزایش می‌یابد. همچنین وجود کروم و سرب در نمونه‌ها باعث کاهش ۳۰ درصد مقاومت شده و آلودگی سرب نسبت به کروم تأثیر منفی کمتری بر واکنش‌های هیدراسیون سیمان داشته و مقاومت فشاری به میزان کمتری کاهش می‌یابد. نتایج TCLP نیز نشانگر تأثیر مثبت خاکستر بادی بر واکنش‌های هیدراسیون سیمان بوده و آبشویی نمونه‌ها کاهش یافته است [۱۷]. Bednarik و همکاران نیز در سال ۲۰۰۵، از امولسیون قیر

به عنوان ماده تثبیت‌کننده استفاده کردند. لجن حاصل از صنایع آبکاری بوده و غلظت فلزهای نیکل و کادمیم به ترتیب ۰/۴۰ و ۰/۳۰ گرم بر لیتر گزارش شده است. آزمایش‌های مورد استفاده TCLP و XRD بوده و نتایج حاصل از آن نشان می‌دهد که استفاده از قیر و آسفالت در جهت تثبیت فلزات سنگین مؤثر بوده است. غلظت کادمیوم نشت یافته در محلول حدود ۰/۰۱ ppm و نیکل حدود ۰/۰۵ ppm گزارش گردید [۱۸].

Moon و همکاران (۲۰۰۸)، از پودر کوره سیمان برای تثبیت و جامدسازی خاک‌های آلوده شده به آرسنیک استفاده کردند. برای این کار، دوغاب‌هایی با کائولینیت و مونت موریلونیت و خاک‌های صحرایی تهیه شد و سپس با سدیم آرسنیت و سدیم آرسنات به مقدار ۱۰ درصد وزنی آلوده شد و در نهایت با پودر کوره سیمان ترکیب گردید. نتایج نشان داد که با افزایش میزان پودر کوره سیمان و زمان فرآوری، میزان غلظت آرسنیک کاهش پیدا کرد. همچنین، جایگزینی پودر کوره سیمان با سیمان باعث کاهش چشمگیر مقاومت و زبری بتن شده که بیانگر مقاومت کمتر پودر کوره سیمان در مقایسه با سیمان پرتلند می‌باشد [۱۹]. در تحقیقی دیگر، Vysvaril و Bayer (۲۰۱۶) از خمیر سیمان و ژئولیت طبیعی جهت جامدسازی و تثبیت فلزات سنگین استفاده نمودند. طی این تحقیق، مقاومت فشاری خمیر حاوی ۲۰٪ وزنی ژئولیت طبیعی بیشتر از خمیر بدون ژئولیت حاصل شد. به علاوه، خمیر سیمان و ژئولیت طبیعی کارایی بهتری در کاهش قابلیت شستشوی Ba, Cu, Cd, Ni و Pb داشته‌است [۲۰].

Al-Kindi در سال ۲۰۱۹ نیز جهت ارزیابی عملکرد و کارایی روش جامدسازی و تثبیت در تصفیه ماسه های آلوده به فلزات سنگین (آهن، روی، منگنز، کروم) از سیمان پرتلند معمولی نوع A استفاده کردند. وی به این نتیجه رسید که مقدار ۱۵-۱ مگا پاسکال با ۲۵٪ سیمان، تطابق خوبی با مقدار محدود تعیین شده توسط US EPA داشت. به علاوه، با افزایش غلظت روی مقاومت فشاری در ابتدا افزایش و با گذشت زمان کاهش یافت. درحالی‌که افزایش یون آهن به مرور زمان اثر افزایش‌دهنده داشت [۲۱]. Piekari و همکاران (۲۰۲۰) کاربرد سیمان بلیت- سولفونات کلسیم جهت تثبیت فلزات سنگین (سرب، جیوه، سلنیم)، سلنات و سولفات از لجن فیلتر صنایع را بررسی نمودند. آنها با تحلیل XRD و FESEM-EDS مشاهده کردند که Ni, Cd, As, Cu, Hg و Ni به طور کامل تثبیت شده و شیاره Pb تا ۶۹٪ کاهش یافت. درحالی‌که شیاره SeO₄ و SO₄ افزایش یافت؛ علت آن را افزایش مقدار سولفات (گچ افزوده شده) حین هیدراسیون بیان نمودند [۲۲]. Zhang و همکاران (۲۰۲۰) نیز روش جامدسازی و

1 Toxicity characteristic leaching procedure

کاشی بر می‌گردد و لجن کف حوضچه‌ها در زمان‌های مقرر تخلیه می‌گردد. بدین منظور، از لجن کارخانه طبق شرایط استاندارد نمونه‌برداری شد و کلوخه‌های لجن پس از آماده‌سازی و خرد کردن به ذرات ریز و عبوری از الک نمره ۱۰۰، جهت اندازه‌گیری غلظت فلزات به آزمایشگاه منتقل گردید.

۲-۲- همبند کننده‌ها

سیمان پرتلند، آهک، میکروسیلیس و خاک رس به عنوان همبندکننده در این تحقیق مورد آزمایش و بررسی قرار گرفتند. از بین ۵ تیپ سیمان موجود، سیمان تیپ ۲ به علت دسترسی آسان و گستردگی کاربرد آن در تثبیت و جامدسازی، انتخاب شد [۲۸، ۱]، همچنین سیمان تیپ ۲ به علت غلظت پایین تری کلسیم آلومینات ($3CaO \cdot Al_2O_3$) نسبت به سیمان تیپ ۱، ۳ و ۴ دارای مقاومت بیشتری در برابر اثرهای مخرب سولفات می‌باشد. سیمان تیپ ۵ نسبت به سیمان تیپ ۲ دارای مقاومت بیشتری در برابر سولفات بوده اما به علت غلظت کمتر تری کلسیم سیلیکات ($3CaO \cdot SiO_2$) و غلظت بیشتر دی کلسیم سیلیکات ($2CaO \cdot SiO_2$) افزایش مقاومت در آن کندتر می‌باشد [۲۹]. در جامدسازی و تثبیت توسط سیمان مکانیسم‌های مختلفی صورت می‌گیرد. از جمله: تثبیت شیمیایی آلاینده‌ها، فعل و انفعالات شیمیایی بین محصولات هیدراسیون سیمان و آلاینده‌ها؛ جذب فیزیکی آلاینده‌ها بر روی محصولات هیدراسیون سیمان؛ پوشیده شدن فیزیکی. از طرفی در حین استفاده از سیمان باید این موارد را در نظر داشت که عمل اختلاط و گرمای تولیدی در طول واکنش هیدراسیون ممکن است باعث رها شدن مواد آلاینده فرار گردد؛ مقادیر بالای سیمان می‌تواند باعث افزایش حجم ماده تصفیه شده گردد؛ مواد آلاینده آلی نظیر قندها، حلال‌ها، روغن‌ها می‌تواند توسعه و پیشرفت هیدراسیون را به تأخیر بیاندازد [۳۰].

در این پژوهش از آهک سفید زنده استفاده شد. آهک به دلیل قلیابیت زیاد، به عنوان خنثی‌کننده و عامل تثبیت استفاده می‌شود. برای پالایش پسماندهای آلوده معمولاً از آهک به تنهایی استفاده نمی‌شود. برای این منظور از نوعی ماده پوزولانی استفاده می‌شود و از واکنش آب و مواد پوزولانی، ماده بتن جدیدی ایجاد می‌گردد که پتانسیل نشت آلاینده را کاهش می‌دهد. آهک قلیایی، ارزان با کاربری‌های گسترده می‌باشد و به عنوان پنجمین ماده شیمیایی پر فروش پس از اسید سولفوریک، نیتروژن، اکسیژن و اتیلن رتبه‌بندی می‌شود. آهک می‌تواند باعث افزایش بیشتر pH لجن اسیدی نسبت به سیمان و پوزولان شده و بنابراین تثبیت بهتر را نتیجه دهد.

تثبیت را در محیط رسوبات دریایی بررسی نمودند. بدین منظور از سیمان پرتلند معمولی و سرباره دانه‌بندی شده کوره بلند استفاده کردند و فاکتورهای زمان عمل‌آوری، دمای عمل‌آوری و pH شیرابه را در نظر گرفتند. آنها به این نتیجه رسیدند که با این روش، بی‌تحرك شدن انواع فلزات با pH در محدوده ۱۰-۴ بسیار موفق بوده‌است. راندمان بیش از ۹۹٪ برای Fe, Mn, Zn, Ba, As, Pb و راندمان بیش از ۹۷٪ برای Al, Cu و Zn طی ۱۰۰ روز گزارش گردید [۲۳]. علاوه بر موارد فوق عوامل شیمیایی Na_2S , NaH_2PO_4 , TMT و Na_2EDTA [۲۴]، سیمان زیستی [۲۵]، آتاپولزیت طبیعی [۲۶]، سولفات کلسیم [۲۷] و ... نیز در جامدسازی/تثبیت فلزات سنگین کاربرد داشته‌اند.

همانطور که مشاهده گردید روش جامدسازی و تثبیت قابلیت کاربرد در محیط‌های مختلف خاک، رسوبات و لجن صنایع را داراست. نتایج مطالعه بر روی لجن کارخانه کاشی و سرامیک نیلوفر بیرجند نیز نشان دهنده‌ی حضور فلزات سنگین مانند کروم و سرب بوده که در صورت آزادسازی لجن در محیط زیست، زمینه آلودگی آب‌های زیرزمینی و محیط زیست فراهم می‌گردد. درحالی‌که می‌توان با کنترل اصولی پساب و لجن، از آنها استفاده مجدد داشت. در این تحقیق به بررسی تثبیت و جامد سازی فلزات کروم و سرب موجود در لجن کارخانه کاشی و سرامیک با کاربرد سیمان و افزودنی‌های آهک، میکروسیلیس و خاک رس معمولی پرداخته شده‌است. همچنین اثرگذاری سیمان، آب، آهک، میکروسیلیس و خاک رس در عملکرد و بازدهی سیستم ارزیابی شده‌است. بدین منظور، جهت رسیدن به بیشترین میزان بازدهی با کمترین تعداد آزمایش، به بهینه‌سازی فرایند به روش سطح پاسخ (RSM) پرداخته شده‌است. چراکه RSM روابط بین پارامترهای ورودی اصلی و پاسخ‌های اندازه‌گیری شده را کمی‌سازی کرده و به صورت مدل ارائه می‌دهد.

۲-۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- پسماند کارخانه

در این تحقیق از پسماند کارخانه کاشی و سرامیک نیلوفر در شهرک صنعتی بیرجند استفاده شد. فاضلاب تولیدی این کارخانه به شش حوضچه ته‌نشینی که به صورت سری ساخته شده‌اند وارد می‌گردد. بخش عمده‌ای از ذرات معلق فاضلاب، به مرور زمان در این حوضچه‌ها ته‌نشین شده و در نهایت پساب پس از حوضچه ششم، برای استفاده مجدد به فرآیند تولید

جدول ۱. پارامترها و سطوح مربوطه جهت بهینه‌سازی فرآیند تثبیت و جامدسازی

Table 1. Parameters and related levels for optimization of solidification/stabilization process

ماده (%)	سطح			
	+α	-α	+۱	-۱
آهک	۱۵	۲	۱۱/۲۳۲۹	۵/۷۶۷۰۹
رس	۳۰	۰	۲۱/۳۰۶۷	۸/۶۹۳۲۳
میکروسیلیس	۱۵	۰	۱۰/۶۵۳۴	۴/۳۴۶۶۴
آب	۶۰	۴۰	۵۴/۲۰۴۵	۴۵/۷۹۵۵
پسماند	۴۰	۲۵	۳۵/۶۵۳۴	۲۹/۳۴۶۶

می‌شوند که CCD بتواند به صورت قطعی مشخصات مورد نظر را بدست آورد [۳۲]. با طراحی آزمایش به وسیله RSM، یک مدل آماری پیوسته ایجاد می‌شود که در تعیین شرایط بهینه با دقت و اطمینان بالا موثر است [۳۳]. جهت طراحی آزمایش‌ها و نیز تجزیه و تحلیل نتایج حاصل، از نرم افزار Design Expert 7.0.1 استفاده گردید.

در ادامه، با مراجعه به مطالعات سایر محققین بازه تغییر پنج متغیر مستقل شامل آهک، خاک رس، میکروسیلیس، آب و پسماند تعیین گردید [۳۴، ۳۵]. جهت ارزیابی شرایط بهینه حاکم بر فرآیند، طراحی آزمایش از طریق RSM بخش CCD انجام گردید. جهت کاهش تعداد متغیرهای مستقل که سبب کاهش تعداد آزمایش‌ها می‌شود، میزان سیمان مصرفی به عنوان یک متغیر وابسته در نظر گرفته شد. بدین منظور میزان سیمان مصرفی در هر نمونه برابر با تفاوت وزن مجموع مواد برحسب گرم با ۲۰۰ گرم در نظر گرفته شده است. بنابراین متغیرهای تاثیرگذار بر فرآیند تثبیت و جامدسازی شامل آهک، رس، میکروسیلیس، آب و پسماند هستند. سطوح مورد بررسی هر یک در جدول (۱) آورده شده است. غلظت کروم، غلظت سرب و مقاومت فشاری نیز به عنوان پاسخ در نظر گرفته شد. پس از انجام تعداد ۵۰ آزمایش طراحی شده توسط نرم افزار (با داشتن ۵ تکرار در نقطه مرکزی)، شرایط بهینه تعیین گردید. سپس جهت اعتبارسنجی مدل حاصل از نرم افزار، تست تایید انجام و آزمایش بهینه در شرایط ارائه شده توسط نرم افزار تکرار گردید.

۲-۴- آماده‌سازی نمونه‌ها

جهت ساخت نمونه‌ها پس از اختلاط کامل، ملات طبق استاندارد ASTM C109-90 درون قالب‌های مکعبی شکل با ابعاد ۵۰ میلی‌متر در

در این مطالعه از میکروسیلیس به عنوان یک افزودنی و جهت تقویت واکنش‌های هیدراتاسیون سیمان استفاده گردید. سیلیس موجود در سیمان در واکنش‌های هیدراتاسیون مشارکت نموده و با انجام واکنش‌های پوزولانی با آهک آزاد هیدراته نشده، ضمن تولید ژل C-S-H ثانویه موجب افزایش مقاومت فشاری و کاهش نفوذپذیری می‌گردد. نتایج تحقیقات نشان می‌دهد افزودن ماده‌ای شبیه به سیلیس به عنوان یک افزودنی در تثبیت کروم باعث افزایش مقاومت گردیده و آبشویی آلاینده‌ها را کاهش می‌دهد [۳۱]. خاک رس مورد استفاده در این پژوهش از نوع کائولینیت با pH=5-6 بوده و از کارخانه صنایع خاک چینی ایران تأمین شده است. آب مورد استفاده نیز، آب مقطر و فاقد هرگونه املاح و فلزات، با pH محدوده ۶ الی ۷ بوده است.

۲-۳- طرح اختلاط نمونه‌ها

در این تحقیق، از روش طراحی ترکیب مرکزی^۱ (CCD) به عنوان زیرمجموعه RSM، استفاده شده است. CCD معروف‌ترین روش طراحی در بین روش‌های مرتبه دو می‌باشد که برای اولین بار توسط Box معرفی گردیده و با توسعه طراحی مرتبه اول به دست آمده است. بررسی پاسخ سطح با طراحی مرتبه اول شروع شده و با افزایش نقاط طراحی برای تطبیق با مدل مرتبه دو دنبال می‌گردد. طراحی مرتبه اول در فاز مقدماتی برای به دست آوردن اطلاعات اولیه در مورد پاسخ سیستم و ارزیابی اهمیت ضرایب در آزمایش‌ها به کار می‌رود. آزمایش‌های اضافی به منظور گرفتن اطلاعات بیشتر که می‌تواند منجر به تعیین شرایط بهینه روی متغیرهای کنترل شود، با استفاده از مدل مرتبه دوم انتخاب می‌گردند. مقدار α و n_0 طوری انتخاب

1 Central Composite Design

۳- یافته‌ها

در این تحقیق آزمایش‌های مقاومت فشاری روی نمونه‌های بتنی ساخته شده از انواع مخلوط‌های پسماند و همبندکننده‌ها انجام شد. مهمترین نگرانی در دفع پسماندها به روش جامدسازی و تثبیت، آبشویی یا شسته شدن آلاینده‌های حیس یا تثبیت شده درون توده می‌باشد. آبشویی همان تماس توده جامد و سخت شده با یک فاز مایع (عامل شسته شدن) می‌باشد که موجب آزاد یا رها شدن اجزاء تشکیل دهنده توده جامد می‌گردد و ضمن جابه‌جایی آنها به فاز مایع زمینه انتقال آنها را توسط فاز مایع فراهم می‌آورد [۳۶]. بنابراین در این تحقیق از آزمایش TCLP بهره گرفته شد. این آزمایش شیمیایی به پیش‌بینی و شبیه‌سازی شرایط زیست‌محیطی بر توده جامد کمک می‌کند و امکان دفع پسماند را در زمین دفن‌های شهری بررسی می‌نماید.

۳-۱- مقاومت فشاری نمونه‌ها

طبق سایر مطالعات، مقادیر متفاوت مقاومت فشاری مخلوط سخت شده نهایی در تثبیت و جامدسازی، بر اساس مواد مورد استفاده و نسبت اختلاط ماده همبندکننده، گزارش شده است. EPA برای مواردی که کاملاً در زمین دفن، دفع می‌شوند، مقاومت فشاری ۲۸ روزه‌ای برابر 350 KPa در زمین دفن، را جهت مقابله با نیروهای ماشین‌آلات عبوری با وزن خاک فوقانی پیشنهاد داده‌است. میزان مقاومت فشاری نمونه‌های مورد آزمایش در این تحقیق، در شکل‌های (۱) و (۲) نشان داده شده است.

۳-۲- آبشویی کروم و سرب

جهت بررسی آبشویی نمونه‌ها، آزمایش TCLP روی نمونه‌ها انجام گرفت. نتایج به دست آمده از این آزمایش در دو مجموعه نمودار مربوط به کروم در شکل‌های (۳) و (۴) و سرب در شکل‌های (۵) و (۶) ارائه گردیده است.

۳-۳- بهینه‌سازی

برای رسیدن به شرایط بهینه فرایند تثبیت و جامدسازی، طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ به کار گرفته شد. عوامل و سطوح تعریف شده آنها در جدول (۱) آورده شده‌است. در این قسمت، مقادیر آهک، رس، میکروسیلیس، سیمان، آب و پسماند به عنوان متغیرها و غلظت کروم، غلظت سرب و مقاومت فشاری ۲۸ روزه به عنوان پاسخ‌ها در نرم افزار در نظر گرفته شد.

دو لایه ریخته شد. پس از ریختن لایه اول و کوبیده شدن با میله استاندارد به قطر ۱۶ میلی‌متر، لایه دوم ریخته و کوبیده شد و سطح آن صاف گردید. سپس روی قالب‌ها با پوشش خیس پوشانده شد. نمونه‌ها پس از گیرش اولیه در ۲۴ ساعت، از قالب خارج شده و به مدت ۲۸ روز در آب قرار داده شدند.

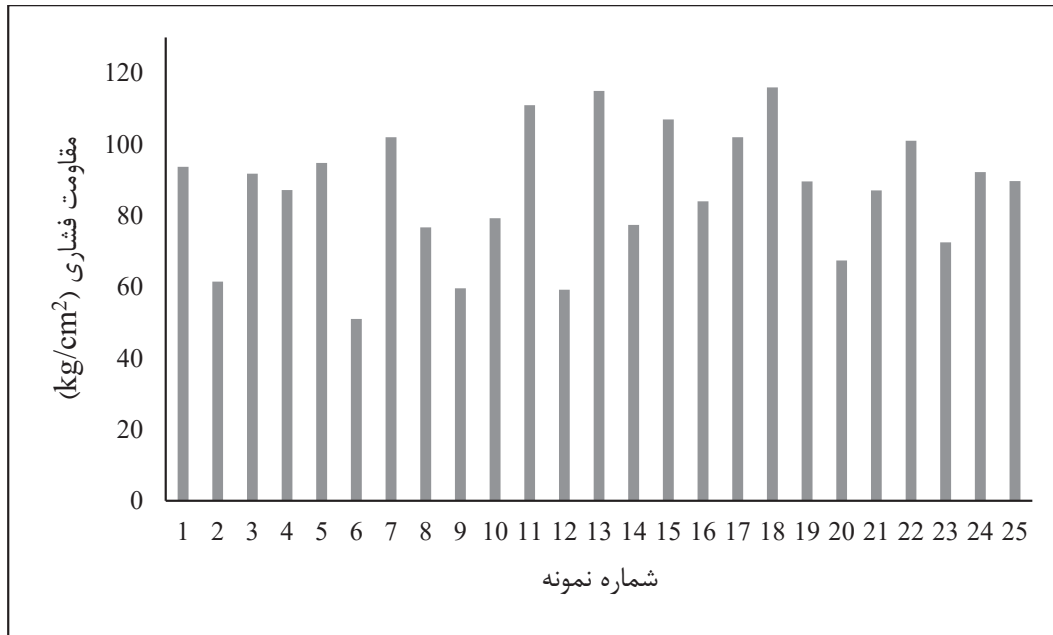
۲-۵- آزمایش مقاومت فشاری

در آزمایش مقاومت فشاری به عنوان یکی از مهمترین آزمایش‌های بتن، نمونه‌ها توسط دستگاه پرس هیدرولیکی شکسته می‌شود. نتایج این آزمایش بیانگر میزان تحمل مواد تثبیت شده در برابر بارهای محیطی محل دفن می‌باشد [۳۳]. بدین منظور میزان نیروی وارده به نمونه توسط دستگاه قرائت شده و با تقسیم نیرو بر سطح نمونه، مقدار مقاومت فشاری بر حسب کیلوگرم بر سانتی‌متر مربع محاسبه می‌شود. در این پژوهش آزمایش مقاومت فشاری براساس استاندارد ASTM C109-80 انجام گردید.

۲-۶- آزمایش تراوش آلودگی

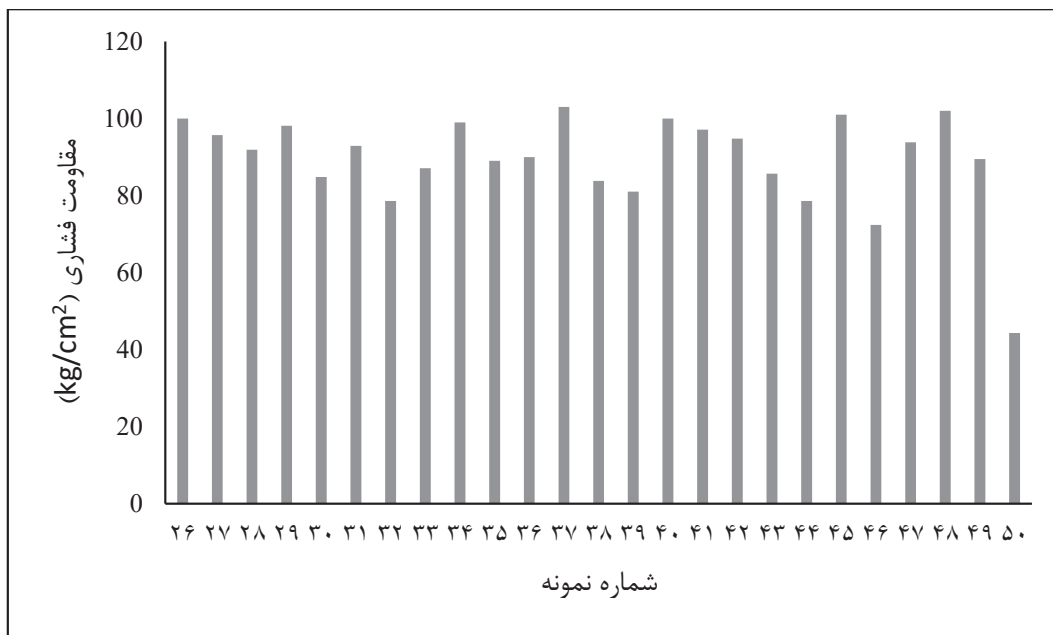
آزمایش تراوش آلودگی یکی از مهمترین و متداولترین تست‌های آبشویی مواد زائد خطرناک است که در بسیاری از تحقیقات مربوط به تثبیت و جامدسازی مواد زائد خطرناک کاربرد دارد. با استفاده از این تست، میزان جدا شدن فلزات سنگین از ماده تثبیت شده تحت شرایط طبیعی در محل‌های دفن را می‌توان بررسی نمود. برای انجام این آزمایش، از نمونه‌هایی که پیشتر زیر دستگاه پرس هیدرولیکی شکسته شده بودند، نمونه‌برداری صورت گرفت. در این راستا، ابتدا نمونه شکسته شده و به ذراتی با قطر کمتر از ۱۰ میلی‌متر خرد شد. مقدار ۴۰ گرم از ذرات و قطعات خرد شده به همراه ۲۰ برابر وزنی آن محلول استخراج، به بطری‌های استخراج انتقال داده شد. برای ساخت محلول استخراج، ۵/۷ میلی‌لیتر اسیداستیک با آب مقطر مخلوط شد و حجم آن به یک لیتر افزایش یافت. در نتیجه pH محلول حاصل برابر $2/88 \pm 0/05$ بود. پس از افزودن مایع استخراج، بطری‌های استخراج به مدت 18 ± 2 ساعت درون دستگاه اغتشاش دورانی قرار داده شدند و فرآیند استخراج با 30 ± 2 دور بر دقیقه انجام گرفت. در نهایت پس از تخلیه محلول استخراج از صافی عبور داده شد و با استفاده از اسید نیتریک، pH محلول به کمتر از ۲ تقلیل داده شد تا مانع از ترسیب فلزات گردد [۱۲]. میزان فلزات موجود در شیرابه با دستگاه $FAAS^1$ اندازه‌گیری شد.

1 Flame Atomic Absorption Spectrometry



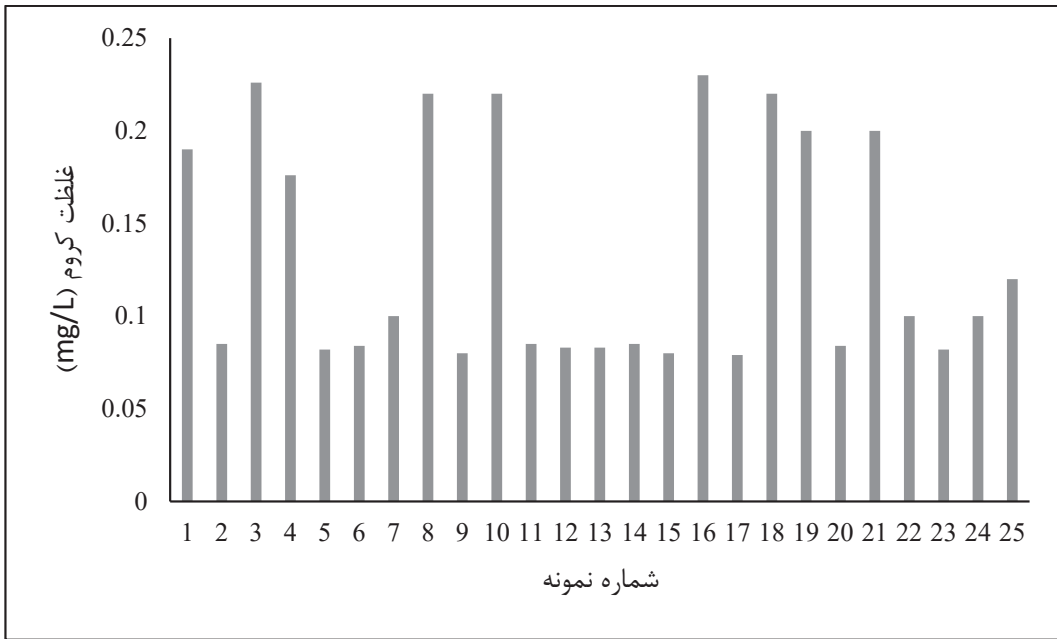
شکل ۱. مقاومت فشاری نمونه‌های ۱ تا ۲۵

Fig. 1. Compressive strength of samples 1 to 25



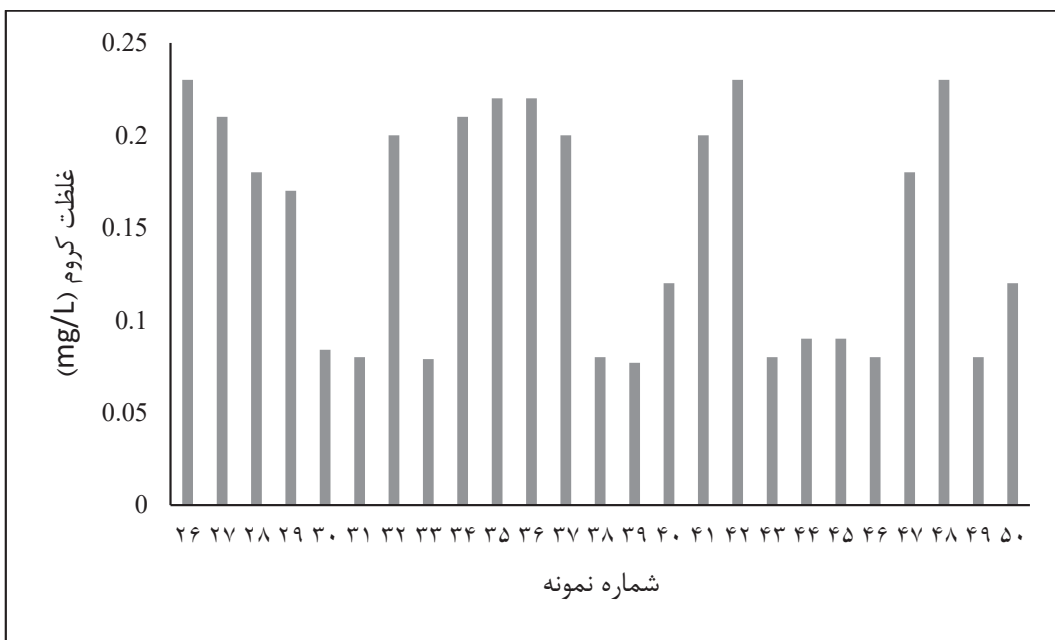
شکل ۲. مقاومت فشاری نمونه‌های ۲۶ تا ۵۰

Fig. 2. Compressive strength of samples 26 to 50



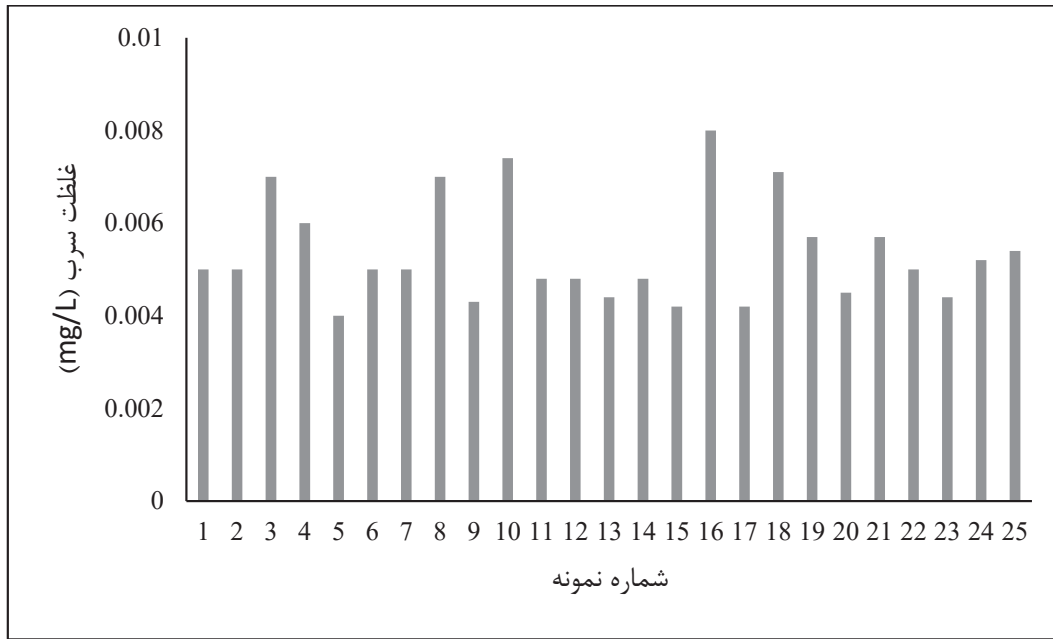
شکل ۳. نتایج آبتوی کروم نمونه‌های ۱ تا ۲۵

Fig. 3. TCLP results of Cr samples 1 to 25



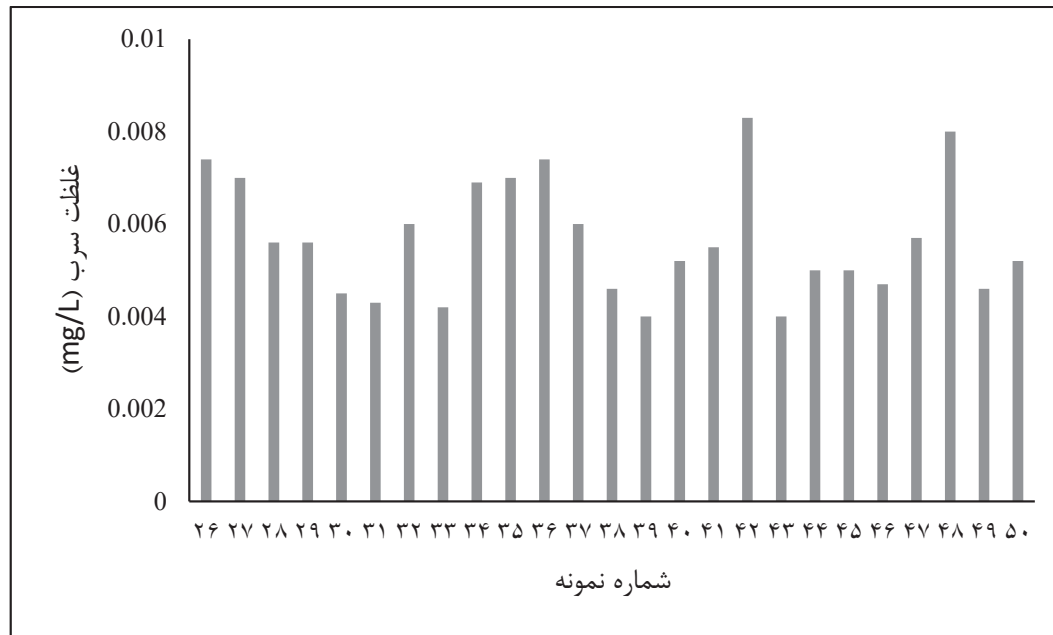
شکل ۴. نتایج آبتوی کروم نمونه‌های ۲۶ تا ۵۰

Fig. 4. TCLP results of Cr samples 26 to 50



شکل ۵. نتایج آبتوی سرب نمونه‌های ۱ تا ۲۵

Fig. 5. TCLP results of Pb samples 1 to 25



شکل ۶. نتایج آبتوی سرب نمونه‌های ۲۶ تا ۵۰

Fig. 6. TCLP results of Pb samples 26 to 50

جدول ۲. تحلیل واریانس برای مدل درجه دوم سطح پاسخ در فرایند تثبیت و جامدسازی

Table 2. ANOVA for quadratic model of response surface in solidification/stabilization process

منبع	مجموع مربعات		مقدار P		مدل
	مقاومت فشاری	غلظت کروم	مقاومت فشاری	غلظت کروم	
مدل	۱۱/۵۱	۷/۵۱	۰/۰۰۰۱ ^a	۰/۰۰۰۱ ^a	۰/۰۰۰۱ ^a
آهک-A	۵/۷۱	۶۵/۷۴	۰/۰۰۰۱ ^a	۰/۰۰۰۱ ^a	۰/۰۰۰۱ ^a
رس-B	۸۶/۵۳	۷/۶۷	۰/۰۰۰۱ ^a	۰/۰۰۰۱ ^a	۰/۰۰۰۱ ^a
میکروسیلیس-C	۲۸/۹۹	۱۷/۸۰	۰/۰۰۰۱ ^a	۰/۰۰۰۲ ^a	۰/۰۰۰۱ ^a
آب-D	۳۸/۵۲	۶/۶۲	۰/۰۰۰۱ ^a	۰/۰۰۰۱ ^a	۰/۰۰۰۲ ^a
پسماند-E	۳۲/۰۷	۶/۴۲	۰/۰۰۰۱ ^a	۰/۰۰۰۱ ^a	۰/۰۰۰۳ ^a
AB	۱/۲۵	۸/۵۸	۰/۲۷۳۴	۰/۰۰۶۶ ^a	۰/۰۰۴۵ ^a
AC	۱/۶۴	۱۰/۱۰	۰/۲۱۰۹	۰/۰۰۳۵ ^a	۰/۰۰۰۸ ^a
AD	۰/۰۳۵	۱/۶۱	۰/۸۵۳۸	۰/۲۱۴۳	۰/۲۷۱۰
AE	۴/۲۱	۱/۵۷	۰/۰۴۹۳ ^a	۰/۲۱۹۵	۰/۱۸۸۴
BC	۰/۶۷	۲/۴۳	۰/۴۱۸۴	۰/۱۲۹۶	۰/۲۶۳۳
BD	۲/۳۴	۱/۲۴۲	۰/۱۳۶۸	۰/۹۷۲۱	۰/۷۰۸۰
BE	۱/۳۱	۱/۹۸۹	۰/۲۶۱۰	۰/۹۶۴۷	۰/۸۸۴۲
CD	۲/۵۹	۴/۲۶۰	۰/۱۱۸۲	۰/۹۹۴۸	۰/۷۷۳۴
CE	۰/۰۴۶	۹/۱۶۳	۰/۸۳۰۹	۰/۹۹۲۴	۰/۴۲۱۳
DE	۱/۳۳	۱/۳۵	۰/۲۵۹۱	۰/۲۵۴۶	۰/۳۷۰۶
A ²	۲/۶۱	۶/۵۴	۰/۱۱۶۸	۰/۱۶۱ ^a	۰/۲۷۶۵
B ²	۲۰/۵۲	۱۱/۸۳	۰/۰۰۰۱ ^a	۰/۰۰۱۸ ^a	۰/۲۴۲۸
C ²	۰/۰۳۶	۶/۰۱	۰/۸۵۰۹	۰/۰۲۰۵ ^a	۰/۵۴۰۱
D ²	۰/۰۶۸	۲/۷۶	۰/۷۹۵۶	۰/۱۰۷۷	۰/۳۹۱۱
E ²	۱/۵۴	۱/۸۴	۰/۹۶۸۹	۰/۱۸۵۳	۰/۲۴۱۱

a: پارامترهای معنی دار در سطح ۹۵ درصد

مدل‌های مربوط به مقاومت فشاری، غلظت کروم و غلظت سرب به ترتیب برابر ۰/۸۳۳۹، ۰/۷۷۶۵ و ۰/۸۱۰۱ و ضریب همبستگی اصلاح شده برای مدل‌های مذکور به ترتیب برابر ۰/۸۰۶۳، ۰/۷۲۹۱ و ۰/۷۷۸۵ بدست آمد.

۴- بحث

۴-۱- مقاومت فشاری

با توجه به نتایج آزمایش‌های مقاومت فشاری در شکل‌های (۱) و (۲)، مقادیر مقاومت فشاری کلیه نمونه‌ها، از حداقل مقاومت فشاری تعیین شده توسط EPA بیشتر بوده است. بر این اساس، افزایش میزان آب در نمونه شماره ۶ نسبت به نمونه شماره ۲۳ و همچنین نمونه شماره ۴۴ نسبت به نمونه شماره ۴۵ سبب کاهش مقاومت فشاری نمونه گردیده است. درحالی‌که

بدین ترتیب با استفاده از طرح مرکب مرکزی (CCD) ۵۰ آزمایش طراحی و انجام شد. A درصد آهک، B درصد رس، C درصد میکروسیلیس، D درصد آب، E درصد پسماند و F درصد سیمان می‌باشد. پس از انتخاب مدل درجه دوم Quadratic و انجام آنالیز و بهینه‌سازی نتایج حاصل، جدول تحلیل واریانس (ANOVA) و مقدار ضریب همبستگی (R²) به دست آمد. در جدول (۲) اثرات اصلی و برهمکنشی متغیرها بر مقاومت فشاری و غلظت کروم و سرب در پسماند در قالب تحلیل واریانس بیان شده است. در این جدول از P-value به عنوان معیاری برای تشخیص میزان معناداری اثرات متغیرهای گوناگون بر پاسخ‌ها استفاده شد. تا زمانی که مقدار P برای مدل کمتر از ۰/۰۵ باشد، درستی مدل و رابطه بین متغیر و پاسخ مورد نظر در سطح اطمینان ۹۵٪ تایید می‌شود. به علاوه، ضریب همبستگی برای

۴-۲- آبشویی کروم

مقادیر غلظت استاندارد فلزات سرب، کروم و کادمیوم در محلول استخراج به ترتیب برابر ۵، ۵ و ۱ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد [۸]. همانطور که در شکل‌های (۳) و (۴) مشخص است، نتایج آبشویی کلیه نمونه‌ها، از مقادیر مجاز غلظت آلاینده‌های فلز سنگین در محلول استخراج کمتر بوده است. ضمن بررسی تأثیر سیمان بر میزان آبشویی کروم در نمونه‌های ۶ و ۹ و نیز نمونه‌های ۴۳ و ۳۳ (با میزان ثابت همبندکننده‌ها و مقدار متغیر سیمان و پسماند) مشاهده گردید در این ۴ نمونه و نمونه‌های مشابه آن، میزان غلظت کروم بسیار کم بوده و افزایش سیمان، تأثیر اندکی بر آبشویی کروم داشته و سبب کاهش آبشویی آلاینده گشته‌است. در ادامه دو نمونه ۳۱ و ۳۵ مقایسه گردید. مقدار همبندکننده‌ها، آب و پسماند در نمونه شماره ۳۵، مشابه نمونه شماره ۳۱ بوده و تنها مقدار آهک آن کاهش و مقدار سیمان افزایش یافته‌است. همانطور که مشاهده می‌شود با کاهش آهک و افزایش سیمان، غلظت کروم افزایش یافته‌است. نمونه شماره ۴۴ نیز مشابه نمونه شماره ۳۱ بوده و تنها تفاوت آن در مقدار رس و سیمان آن می‌باشد. در این حالت افزایش مقدار رس، آبشویی کروم را کاهش داده‌است. با مقایسه نمونه شماره ۹ با نمونه شماره ۳۱ نیز این نتیجه حاصل شد که افزایش مقدار سیلیس، سبب کاهش ناچیز غلظت کروم گردیده‌است. بنابراین می‌توان گفت افزایش آهک، رس و میکروسیلیس سبب کاهش آبشویی آلاینده نمونه‌ها گردیده و بیشترین اثرگذاری مربوط به آهک بوده‌است. محبی و همکاران نیز خاک آلوده به کروم را با درصد‌های مختلفی از سیمان به عنوان جامدکننده و رس آلی دوست را به عنوان تثبیت کننده، تثبیت و جامدسازی کردند [۳۶]. نتایج آزمایش نشت TCLP نشان داد که افزایش رس آلی دوست موجب کاهش مقدار نشت گردید اما این روند در مورد سیمان در تمام نمونه‌ها برقرار نبود.

۴-۳- آبشویی سرب

همانطور که در شکل‌های (۵) و (۶) مشاهده می‌شود نتایج آبشویی کلیه نمونه‌ها، از مقادیر مجاز غلظت آلاینده‌های فلز سنگین در محلول استخراج کمتر بوده است. در نمونه‌های ۳، ۱۳، ۳۴ و ۴۵ همبندکننده‌ها ثابت بوده و تنها میزان سیمان و پسماند در نمونه‌های ۱۳ و ۴۵ و نیز نمونه‌های ۳۴ و ۳، تغییر کرده‌است. نتایج بیانگر این است که در این ۴ نمونه و نمونه‌های مشابه آن، میزان غلظت سرب بسیار ناچیز بوده و افزایش سیمان، تأثیر اندکی بر آبشویی سرب داشته و سبب کاهش آبشویی آلاینده گشته‌است. پس از بررسی سیمان، به بررسی اثر سایر همبندکننده‌ها بر میزان آبشویی سرب در

مقدار همبندکننده‌ها و پسماند ثابت بوده‌است. Chaud- و Malviya و hary (۲۰۰۶) نیز در تحقیقی گزارش کردند که با افزایش نسبت وزنی آب به ماده جامدکننده، مقاومت فشاری محصور نشده کاهش می‌یابد [۳۷]. پس از بررسی نقش آب، به بررسی نقش پسماند و سیمان و تأثیرگذاری آن بر روی مقاومت فشاری پرداخته شده است. نمونه‌های ۱۱ و ۴۴ و نمونه‌های ۲۰ و ۱۲ دارای مقادیر ثابت همبندکننده بوده و تنها مقادیر سیمان و پسماند آنها با یکدیگر متفاوت می‌باشد. با بررسی نتایج مقاومت فشاری می‌توان دریافت که افزایش پسماند سبب کاهش مقاومت فشاری و افزایش سیمان سبب افزایش مقاومت فشاری گردیده است. پوزولان می‌تواند با واکنش با هیدروکسید کلسیم هیدراته شده موجود در سیمان تولید کریستال C-S-H ثانویه کرده و مقاومت فشاری نمونه‌ها را افزایش دهد. از طرفی ذرات پسماند که از الک نمره ۱۰۰ عبور داده شده‌اند، دارای دانه‌بندی ریز و نرم و سطح مخصوص زیادی می‌باشد. سطح مخصوص زیاد موجب می‌گردد که سیمان بیشتری برای دربرگرفتن ذرات پسماند نیاز باشد و این کاهش حضور سیمان عامل اصلی در کاهش مقاومت می‌باشد.

مقدار همبندکننده‌ها، آب و پسماند در نمونه شماره ۳۵، مشابه نمونه ۲۰ بوده و تنها مقدار میکروسیلیس کاهش و مقدار سیمان افزایش یافته است. همانطور که مشاهده می‌شود با کاهش میکروسیلیس و افزایش سیمان، مقدار مقاومت فشاری افزایش یافته است. نمونه شماره ۳۴ نیز مشابه نمونه شماره ۲۰ بوده و تنها تفاوت آن در مقدار رس و سیمان آن می‌باشد. همانطور که مشاهده می‌گردد کاهش مقدار رس، سبب افزایش مقاومت فشاری گردیده است. در ادامه، با مقایسه نمونه شماره ۹ با نمونه شماره ۲۰ مشاهده می‌گردد که افزایش مقدار آهک، سبب کاهش مقاومت فشاری گردیده است. بنابراین می‌توان گفت افزایش آهک، رس و میکروسیلیس سبب کاهش مقاومت فشاری نمونه‌ها گردیده است. به عبارت دیگر با افزایش میزان پسماند، آهک، رس و میکروسیلیس در نمونه‌ها به دلیل کاهش میزان سیمان مصرفی، میزان مقاومت فشاری نمونه‌ها کاهش یافته است. در میان نمونه‌ها، نمونه شماره ۱۸ با کمترین میزان آهک، رس، میکروسیلیس و آب و کمترین مقدار پسماند و در نتیجه بیشترین مقدار سیمان، بیشترین مقاومت فشاری را داشته است. طرح اختلاط این نمونه شامل آهک ۵/۷۷٪، رس ۸/۶۹٪، میکروسیلیس ۴/۳۵٪، آب ۴۵/۸٪، پسماند ۲۹/۳۵٪ و سیمان ۵۱/۸۴٪ بوده‌است. با مقایسه نتایج مقاومت فشاری نمونه‌ها می‌توان نتیجه گرفت که در میان همبندکننده‌ها، بیشترین اثرگذاری مربوط به سیمان بوده و در مقادیر بالای سیمان، مقاومت فشاری بیشتری حاصل شده‌است.

$$\begin{aligned}
 Pb = & +7.86539E - 003 - 8.79100E \\
 & - 004 \times lime - 2.03370E - 004 \\
 & \times clay - 5.13728E - 004 \\
 & \times microsilica + 6.86244E - 005 \quad (۳) \\
 & \times water + 1.12122E - 004 \\
 & \times water + 1.78688 - 005 \\
 & \times lime \times clay + 4.35708E \\
 & - 005 \times lime \times microsilica
 \end{aligned}$$

در شکل (۷) اثرگذاری همزمان همبندکننده‌های مختلف بر میزان مقاومت فشاری و غلظت کروم و سرب نمایش داده شده‌است. با توجه به شکل (۷-الف)، کاهش آهک سبب افزایش مقاومت فشاری و افزایش پسماند سبب کاهش مقاومت فشاری گردیده‌است. به عبارت دیگر با افزایش میزان پسماند و آهک در نمونه‌ها به دلیل کاهش میزان سیمان مصرفی، میزان مقاومت فشاری نمونه‌ها کاهش یافته‌است. مهمترین ترکیبات سیمان خشک شامل آلیت (Ca_3SiO_3)، دی و تری کلسیم آلومینات می‌باشند. این ترکیبات در واکنش با آب سبب تولید پرتلنیت ($Ca(OH)_2$) و کلسیم سیلیکات هیدراته ($3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$) می‌شوند. در هیدراسیون، واحدهای ارتوسیلیس مجزا (Si_4^{-4}) موجود در کلینکر سیمان به واحدهای دی‌سیلیس ($Si_2O_7^{-6}$) تبدیل شده و با پیشرفت فرآیند هیدراسیون، یون‌های سیلیس زنجیره‌های پلیمری بلند تشکیل می‌دهند. این پلیمرسازی سبب عمل‌آوری ملات و افزایش مقاومت فشاری می‌شود [۲۹]. در شکل (۷-ب) اثرگذاری آهک و رس و در شکل (۷-ج) نیز اثرگذاری آهک و میکروسیلیس بر آبشویی کروم آورده شده‌است. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش آهک و رس در شکل (۷-ب) و همچنین افزایش آهک و میکروسیلیس در شکل (۷-ج) غلظت کروم کاهش یافته‌است. در واقع افزایش آهک سبب افزایش pH شده و افزایش pH نیز سبب کاهش آبشویی کروم گردیده‌است. با توجه به شکل (۷-د) مشخص است که افزایش آهک و رس آبشویی سرب را کاهش داده‌است. به علاوه، از شکل (۷-ه) نیز اینطور برداشت می‌شود که افزایش آهک و میکروسیلیس هر دو کاهش آبشویی سرب را سبب می‌گردند.

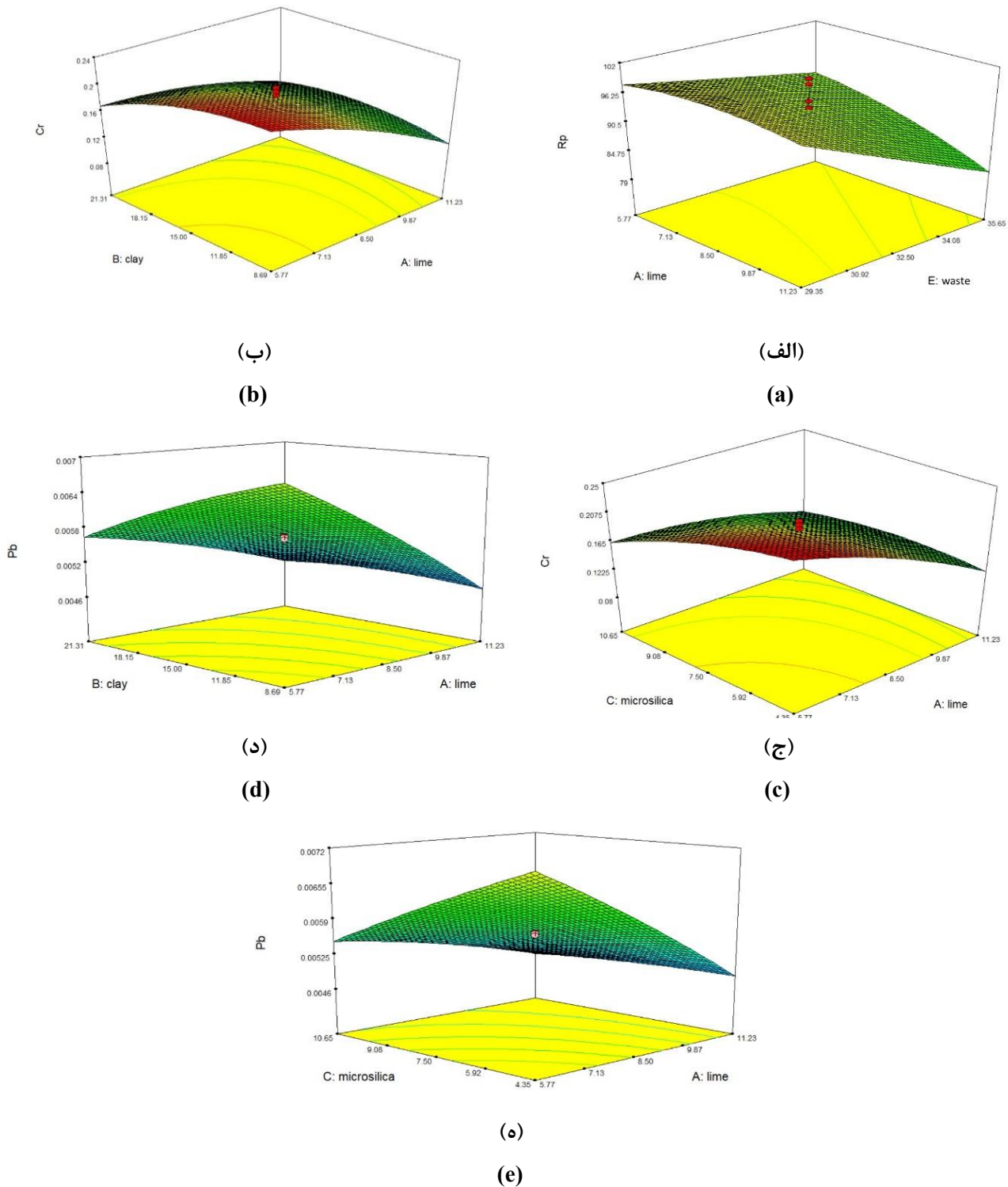
نمونه‌های ۴۶، ۳، ۶ و ۴۴ پرداخته شد. در این حالت مقدار همبندکننده‌ها، آب و پسماند در نمونه شماره ۳، مشابه نمونه شماره ۴۶ بوده و تنها مقدار آهک آن کاهش و مقدار سیمان افزایش یافته‌است. طبق این نتایج، کاهش آهک و افزایش سیمان باعث افزایش غلظت سرب شده‌است. نمونه شماره ۶ نیز مشابه نمونه شماره ۴۶ بوده و تنها تفاوت آن در مقدار رس و سیمان آن می‌باشد. همانطور که مشاهده می‌گردد افزایش مقدار رس، سبب کاهش ناچیز آبشویی سرب گردیده‌است. به علاوه، مقایسه دو نمونه ۴۴ و ۴۱ نشان می‌دهد که کاهش مقدار سیلیس، غلظت سرب را افزایش داده‌است. بنابراین می‌توان گفت افزایش آهک، رس و میکروسیلیس سبب کاهش آبشویی آلاینده نمونه‌ها گردیده و بیشترین اثرگذاری مربوط به آهک بوده‌است.

۴-۴- بهینه‌سازی

با توجه به جدول (۲) میزان تأثیر برخی از برهمکنش‌های بین پارامترها در سطح اطمینان ۹۵٪ معنادار نبوده و حذف این پارامترها در دقت مدل تأثیر محسوسی ندارد. پس از حذف برهمکنش‌های دارای اهمیت ناچیز، میزان مقاومت فشاری نمونه و غلظت کروم و سرب موجود در پسماند از طریق معادلات (۱) تا (۳) قابل ارائه می‌باشند.

$$\begin{aligned}
 R_p = & +169.67542 + 8.30058 \times lime \\
 & + 1.46526 \times clay - 1.74052 \\
 & \times microsilica - 1.50475 \times water \\
 & + 0.57341 \times waste - 0.28283 \\
 & \times lime \times waste - 0.098899 \times clay^2 \quad (۱)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Cr = & +0.13565 - 0.023362 \times lime \\
 & - 3.14872E - 004 \times clay \\
 & - 0.010852 \times microsilica \\
 & + 3.02548E - 003 \times water \\
 & + 3.97131E - 003 \times waste \\
 & + 9.76813E - 004 \times lime \\
 & \times clay + 2.12389E - 003 \\
 & \times lime \times microsilica - 1.28725E \\
 & - 003 \times lime^2 - 3.38525E - 004 \\
 & \times clay^2 - 9.20916E - 004 \times microsilica^2 \quad (۲)
 \end{aligned}$$



شکل ۷. تاثیر برهمکنش همبندکننده‌های مختلف بر مقاومت فشاری و غلظت فلزات (الف) تأثیر آهک و پسماند بر مقاومت فشاری، (ب) تأثیر آهک و رس بر غلظت کروم، (ج) تأثیر آهک و میکروسیلیس بر غلظت کروم، (د) تأثیر آهک و رس بر غلظت سرب، (ه) تأثیر آهک و میکروسیلیس بر غلظت سرب

Fig. 7. Effect of different binders interaction on compressive strength and metals concentration. (a) Effect of lime and waste on compressive strength, (b) Effect of lime and clay on Cr concentration, (c) Effect of lime and microsilica on Cr concentration, (d) Effect of lime and clay on Pb concentration, (e) Effect of lime and microsilica on Pb concentraion.

۵- خلاصه و نتیجه گیری

امروزه در اثر توسعه صنایع و ورود پساب‌های کارخانجات صنعتی به محیط، اکوسیستم اطراف کارخانه‌ها و آب‌های سطحی و زیرزمینی، در خطر آلودگی می‌باشند که این امر در کوتاه مدت و درازمدت، اثرات زیانباری بر موجودات زنده خاک و گیاهان و جانوران این مناطق، می‌گذارد. فاضلاب کارخانجات کانی غیرفلزی چون کاشی و سرامیک حاوی مقادیر زیادی از فلزات و مواد معدنی می‌باشد. بنابراین دفع صحیح زایدات این کارخانجات از نظر زیست محیطی حائز اهمیت می‌باشد. در آنالیز لجن کارخانه کاشی و سرامیک نیلوفر بیرجند، فلزات سنگین مانند کروم و سرب مشاهده شد. بر این اساس، با کاربرد سیمان و افزودنی‌های آهک، میکروسیلیس و خاک رس معمولی در تثبیت و جامدسازی لجن کارخانه، به ارزیابی میزان مقاومت فشاری و غلظت فلزات پس از آبشویی نمونه‌های جامد پرداخته شد؛ در این راستا از روش سطح پاسخ برای طراحی آزمایش و بهینه‌سازی شرایط بهره گرفته شد. با توجه به نتایج آزمایش‌های طراحی شده، می‌توان دریافت که در میان همبندکننده‌ها، بیشترین اثرگذاری در مقاومت فشاری مربوط به سیمان بوده و در مقادیر بالای سیمان، مقاومت فشاری بیشترین مقدار را داشته است. همچنین افزایش آهک، رس و میکروسیلیس سبب کاهش مقاومت فشاری نمونه‌ها گردیده است. به عبارت دیگر با افزایش میزان پسماند، آهک، رس و میکروسیلیس در نمونه‌ها به دلیل کاهش میزان سیمان مصرفی، میزان مقاومت فشاری نمونه‌ها کاهش یافته است. در حالت بهینه، با ۵/۷۷٪ آهک، ۸/۶۹٪ رس، ۴/۳۵٪ میکروسیلیس و ۵۱/۸۴٪ سیمان، مقاومت فشاری حداکثر حدود 116 kg/cm^2 بدست آمد. کمترین غلظت کروم در مقدار آهک ۱۱/۳۳٪، رس ۲۱/۳۱٪، میکروسیلیس ۱۰/۶۵٪ و سیمان ۲۷/۴۶٪ برابر با 0.0782 mg/L بوده؛ و در مقدار آهک ۱۱/۳۳٪، رس ۲۱/۳۱٪، میکروسیلیس ۴/۳۵٪ و سیمان ۳۳/۷۶٪ کمترین غلظت سرب (0.043 mg/L) حاصل شد. در خصوص غلظت کروم در آزمایش آبشویی، نتایج آزمایش‌ها بیانگر این است که افزایش سیمان، تأثیر اندکی بر آبشویی کروم داشته و سبب کاهش آبشویی آلاینده گشته است. همچنین افزایش آهک و رس سبب کاهش آبشویی آلاینده و افزایش مقدار میکروسیلیس افزایش آبشویی آلاینده را نتیجه داده‌است. غلظت سرب در آزمایش TCLP نزدیک به صفر بوده و نمی‌توان ارزیابی مشخصی انجام داد.

منابع

- [1] A.A. Aydın, A. Aydın, Development of an immobilization process for heavy metal containing galvanic solid wastes by use of sodium silicate and sodium tetraborate, *Journal of hazardous materials*, 270 (2014) 35-44.
- [2] O. Amuda, A. Giwa, I. Bello, Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon, *Biochemical Engineering Journal*, 36(2) (2007) 174-181.
- [3] D. Sud, G. Mahajan, M. Kaur, Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions—A review, *Bioresource technology*, 99(14) (2008) 6017-6027.
- [4] Y. Shao, H. Hou, G. Wang, S. Wan, M. Zhou, Characteristics of the stabilized/solidified municipal solid wastes incineration fly ash and the leaching behavior of Cr and Pb, *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 10(1) (2016) 192-200.
- [5] C. Shi, R. Spence, Designing of cement-based formula for solidification/stabilization of hazardous, radioactive, and mixed wastes, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 34(4) (2004) 391-417.
- [6] M. Alcántara, J. Gómez, M. Pazos, M.A. Sanromán, Electrokinetic remediation of lead and phenanthrene polluted soils, *Geoderma*, 173 (2012) 128-133.
- [7] S. Asavapisit, S. Naksrichum, N. Harnwajanawong, Strength, leachability and microstructure characteristics of cement-based solidified plating sludge, *Cement and Concrete Research*, 35(6) (2005) 1042-1049.
- [8] R.D. Spence, C. Shi, Stabilization and solidification of hazardous, radioactive, and mixed wastes, CRC press, 2004.
- [9] S. USEPA, Stabilization Use at Superfund Sites, EPA 542-R-00-010, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC, 2000.
- [10] A.L. Abdul Rani, N.A. Rashid, M.A.H. Abdullah, M.F. Omar, Evaluation on physical and chemical properties of treated industrial wastewater sludge containing latex and heavy metals using ordinary Portland cement via

- of Hazardous Materials, 159(2-3) (2008) 512-518.
- [20] M. Vyšvařil, P. Bayer, Immobilization of heavy metals in natural zeolite-blended cement pastes, *Procedia Engineering*, 151 (2016) 162-169.
- [21] G.Y. Al-Kindi, Evaluation the solidification/stabilization of heavy metals by Portland cement, *Journal of Ecological Engineering*, 20(3) (2019).
- [22] K. Piekari, K. Ohenoja, V. Isteri, P. Tanskanen, M. Illikainen, Immobilization of heavy metals, selenate, and sulfate from a hazardous industrial side stream by using calcium sulfoaluminate-belite cement, *Journal of Cleaner Production*, 258 (2020) 120560.
- [23] W.-l. Zhang, L.-y. Zhao, B.A. McCabe, Y.-h. Chen, L. Morrison, Dredged marine sediments stabilized/solidified with cement and GGBS: Factors affecting mechanical behaviour and leachability, *Science of The Total Environment*, 733 (2020) 138551.
- [24] Z. Luo, C. Tang, Y. Hao, Z. Wang, G. Yang, Y. Wang, Y. Mu, Solidification/stabilization of heavy metals and its efficiency in lead-zinc tailings using different chemical agents, *Environmental Technology*, 43(11) (2022) 1613-1623.
- [25] I.R. Ghanim, S.E. Ebrahim, Solidification/stabilization of heavy metals ions using biocement matrix. *Biochemical & Cellular Archives*, 21(1) (2021).
- [26] J. Ren, L. Dai, L. Tao, Stabilization of heavy metals in sewage sludge by attapulgite, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 71(3) (2021) 392-399.
- [27] L. Liu, L. Huang, R. Huang, H. Lin, D. Wang, Immobilization of heavy metals in biochar derived from co-pyrolysis of sewage sludge and calcium sulfate, *Journal of Hazardous Materials*, 403 (2021) 123648.
- [28] M. Tantawy, A. El-Roudi, A. Salem, Immobilization of Cr (VI) in bagasse ash blended cement pastes, *Construction and Building Materials*, 30 (2012) 218-223.
- [29] M.I. Ojovan, W.E. Lee, S.N. Kalmykov, An introduction to nuclear waste immobilisation, Elsevier, (2019).
- [30] A. Antemir, C.D. Hills, P.J. Carey, K.H. Gardner, E.R. Bates, A.K. Crumie, Long-term performance of stabilization / solidification technique, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 864(1) (2020) 012174.
- [11] A.L. Abdul Rani, N.A. Rashid, M.A.H. Abdullah, M.F. Omar, A.S. Salim, N.A.I. Anuar, Studies on factors affecting unconfined compressive strength of industrial rubber sludge containing heavy metals treated using ordinary Portland cement via stabilization/solidification technique, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 932(1) (2020) 012046.
- [12] Y. Xi, X. Wu, H. Xiong, Solidification/stabilization of Pb-contaminated soils with cement and other additives, *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 23(8) (2014) 887-898.
- [13] B. Hale, L. Evans, R. Lambert, Effects of cement or lime on Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Sb and Zn mobility in field-contaminated and aged soils, *Journal of hazardous materials*, 199 (2012) 119-127.
- [14] G.E. Voglar, D. Leštan, Solidification/stabilisation of metals contaminated industrial soil from former Zn smelter in Celje, Slovenia, using cement as a hydraulic binder, *Journal of hazardous materials*, 178(1-3) (2010) 926-933.
- [15] C.-K. Park, Hydration and solidification of hazardous wastes containing heavy metals using modified cementitious materials, *Cement and Concrete Research*, 30(3) (2000) 429-435.
- [16] M. Zain, M. Islam, S. Radin, S. Yap, Cement-based solidification for the safe disposal of blasted copper slag, *Cement and Concrete Composites*, 26(7) (2004) 845-851.
- [17] C.Y. Rha, S.K. Kang, C.E. Kim, Investigation of the stability of hardened slag paste for the stabilization/solidification of wastes containing heavy metal ions, *Journal of hazardous materials*, 73(3) (2000) 255-267.
- [18] V. Bednarik, M. Vondruska, M. Koutny, Stabilization/solidification of galvanic sludges by asphalt emulsions, *Journal of hazardous materials*, 122(1-2) (2005) 139-145.
- [19] D.H. Moon, M. Wazne, I.-H. Yoon, D.G. Grubb, Assessment of cement kiln dust (CKD) for stabilization/solidification (S/S) of arsenic contaminated soils, *Journal*

- of electric arc furnace waste using low grade MgO, Chemosphere, 86(8) (2012) 789-796.
- [35] R. del Valle-Zermeño, J. Giro-Paloma, J. Formosa, J. Chimenos, Low-grade magnesium oxide by-products for environmental solutions: characterization and geochemical performance, Journal of Geochemical Exploration, 152 (2015) 134-144.
- [36] M. Mohebbi, S. Gitipour, E. Madadian, Solidification/Stabilization of Cresol-Contaminated Soil: Mechanical and Leaching Behavior, Soil and Sediment Contamination: An International Journal, 22(7) (2013) 783-799.
- [37] R. Malviya, R. Chaudhary, Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: A review, Journal of hazardous materials, 137(1) (2006) 267-276.
- aged waste forms treated by stabilization/solidification, Journal of hazardous materials, 181(1-3) (2010) 65-73.
- [31] J. Duchesne, G. Laforest, Evaluation of the degree of Cr ions immobilization by different binders, Cement and Concrete Research, 34(7) (2004) 1173-1177.
- [32] A.I. Khuri, S. Mukhopadhyay, Response surface methodology, Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics, 2(2) (2010) 128-149.
- [33] F. Geyikçi, E. Kılıç, S. Çoruh, S. Elevli, Modelling of lead adsorption from industrial sludge leachate on red mud by using RSM and ANN, Chemical Engineering Journal, 183 (2012) 53-59.
- [34] B. Cubukcuoglu, S. Ouki, Solidification/stabilisation

چگونه به این مقاله ارجاع دهیم

MJ. Zoqi, M. Ayobi, B. Khataei, Efficiency of various binders in solidification/stabilization of heavy metals and compressive strength in sludge of Ceramic tile factory Niloufar in Birjand, Amirkab=ir J. Civil Eng., 55(4) (2023) 741-756.

DOI: 10.22060/ceej.2023.21527.7753



