



## ارزیابی فرآیند تثبیت و جامدسازی آلاینده فلز سنگین روی با سیمان در حضور نانومونت موریلونیت از منظر ریزساختاری

وحیدرضا اوحدی<sup>۱</sup>، محمد امیری<sup>۳\*</sup>

<sup>۱</sup>گروه مهندسی عمران، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران

<sup>۲</sup>دانشکده عمران، پردیس دانشکده های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

<sup>۳</sup>گروه مهندسی عمران، دانشگاه هرمزگان، هرمزگان، ایران

### تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۳۹۷-۰۴-۰۴

بازنگری: ۱۳۹۷-۰۵-۱۳

پذیرش: ۱۳۹۷-۰۵-۱۴

ارائه آنلاین: ۱۳۹۷-۰۶-۰۳

### کلمات کلیدی:

تثبیت و جامدسازی

آلاینده فلز سنگین روی

ریزساختار، XRD

نانومونت موریلونیت

**خلاصه:** تثبیت و جامدسازی (S/S) رسوبات حاوی فلزات سنگین، بقایای صنعتی و خاک های آلوده، تکنولوژی جذابی برای کاهش سمیت آن ها است و دفع آن ها را ساده می سازد. کارایی تکنولوژی تثبیت و جامدسازی را می توان با استفاده از نانو ذرات رسی تغییر داد. فرآیند تثبیت و جامدسازی با استفاده از ذرات نانومونت موریلونیت می تواند بطور مؤثری برای مقابله با انتقال فلزات سنگین به کار گرفته شود. با وجود پژوهش های وسیعی که در خصوص پایدارسازی نگهداری آلاینده ها به کمک سیمان صورت گرفته است، به بررسی ریزساختاری نحوه فرآیند اندرکنش نانومونت موریلونیت - آلاینده فلز سنگین - سیمان در طی زمان و نحوه و زمان تشکیل ترکیبات سیمانی جدید و تأثیر نانو ذرات مونت موریلونیت بر میزان بازده فرآیند توجه محدودی شده است. بر این اساس، هدف این مقاله مطالعه نحوه فرآیند اندرکنش نانومونت موریلونیت - آلاینده فلز سنگین - سیمان در طی زمان از منظر ریزساختاری و تعیین تأثیر حضور نانو ذرات رسی بر میزان تراوش آلودگی در فرآیند تثبیت و جامدسازی است. برای رسیدن به اهداف ذکر شده، به نانومونت موریلونیت، غلظت های مختلف آلاینده فلز سنگین روی و درصدهای مختلف سیمان پرتلند افزوده شد. سپس مکانیسم نگهداری آلاینده توسط مطالعه تغییرات pH و ارزیابی تغییرات ریزساختاری (پراش پرتو ایکس (XRD)) و میزان تراوش و آب شویی آلودگی (TCLP) مورد تجزیه و تحلیل آزمایشگاهی قرار گرفته است. از مهمترین نتایج این مقاله می توان به نقش نانو ذرات رسی در نگهداری آلاینده فلز سنگین و عدم وجود رابطه خطی میان درصد سیمان موجود در نمونه و میزان نگهداری آلاینده فلز سنگین اشاره نمود.

### ۱- مقدمه

به طور مشخص، سطح مخصوص زیاد، پایداری شیمیایی و مکانیکی، ساختار لایه ای و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) زیاد خاک های رسی را به عنوان ماده ای ارزشمند برای طیف گسترده ای از محصولات صنعتی و به خصوص جذب آلاینده های فلز سنگین تبدیل کرده است [۲-۳].

روی یکی از عناصر کمیاب است که برای سلامتی انسان حیاتی

افزایش میزان آلاینده های فلز سنگین در سال های اخیر، نیاز به ارائه روش های مناسب و بهینه برای دفن مهندسی زباله های مختلف را ایجاد می کند [۱]. نانوذرات رسی به طور مؤثری به عنوان جاذب برای بسیاری از آلاینده های فاضلاب و آلودگی های آب (به طور مثال یون های فلزات سنگین و ترکیبات آلی) استفاده می شوند [۲-۳].

1 Cation Exchange Capacity

\* نویسنده عهده دار مکاتبات: amirri@hormozgan.ac.ir



در فاز تبلور طبیعی هیدرات سیلیکات کلسیم احتمال جابه جایی فلزات سنگین با کلسیم و یا حتی سیلیس وجود دارد [۱۴-۱۶]. فرآیند تثبیت-جامدسازی به طور معمول موجب کاهش میزان آب شویی زباله های خطرناک به محیط زیست می شود. فرآیند تثبیت و جامدسازی با محور کردن آلاینده فلز سنگین در مقیاس ماکروسکوپی و میکروسکوپی، جذب آلاینده و جداسازی ترکیبات مشخصی از ماده آلاینده، ترکیبات پایدارتری از ماده زائد می سازد [۱۷]. کارایی فن آوری تثبیت و جامدسازی را می توان با تغییر ترکیبات فاز سیمان و نسبت مواد جامد به آب تغییر داد [۱۸-۱۹]. سازمان محیط زیست ایالات متحده آمریکا به عنوان یکی از بزرگ ترین مراکز تحقیقاتی از روش تثبیت و جامدسازی برای ممانعت از انتقال پسماندها استفاده کرده است [۸ و ۲۰-۲۱]. در ایران نیز مطالعاتی بر روی تثبیت و جامدسازی در مدیریت پسماندها صورت گرفته است، اما تاکنون از این فرآیند در محدوده صنعتی استفاده نشده است [۲۲-۲۳]. نتایج تحقیقات صورت گرفته در سال های اخیر و روند رشد استفاده از فناوری تثبیت و جامدسازی، ضرورت انجام مطالعات آزمایشگاهی در خصوص افزایش بازده این فرآیند و ارزیابی ریزساختاری آن را نشان داده است.

با وجود تحقیقات وسیعی که در زمینه پایدارسازی نگهداری آلاینده ها به کمک سیمان صورت گرفته است اما به جنبه های مختلف جامدسازی با سیمان توجه کافی نشده است. همچنین در خصوص مطالعه ریزساختاری نحوه فرآیند اندرکنش پولک های رسی نانو مونت موریلونیت -آلاینده فلز سنگین روی - سیمان در طی زمان و نحوه تشکیل ترکیبات پوزولانی توجه محدودی شده است. بر این اساس هدف این پژوهش مطالعه اندرکنش پولک های رسی نانو مونت موریلونیت - آلاینده فلز سنگین روی- سیمان در طی زمان از منظر ریزساختار و بررسی زمان و مقدار تشکیل نانو ساختار هیدرات سیلیکات کلسیم (C-S-H) است. در این تحقیق همچنین پدیده جذب، مکانیزم جذب و مکانیزم عدم تحرک فلزات سنگین در ماتریس سیمان هیدراته با تمرکز بر جذب، میزان تراوش و آب شویی آلودگی ( $TCLP^2$ )، رسوب شیمیایی و اختلاط محصولات هیدراسیون در حضور نانوذرات رسی به هنگام تثبیت و جامدسازی مورد مطالعه قرار گرفته است.

است. اگرچه انسان می تواند مقادیر نسبتاً زیاد روی را تحمل کند، اما مقادیر بسیار زیاد روی نیز باعث بیماری های مختلفی می شود [۴]. تثبیت، یک فرآیند مراقبت از پسماندها قبل از دفن آنها است که برای انواع مختلف پسماندهای صنعتی به کار برده می شود، اما به طور خاص برای پسماندهای حاوی فلزات سنگین مناسب است. تکنولوژی تثبیت و جامدسازی گزینه ای جذاب برای مدیریت آلاینده های فلز سنگین و همچنین تسهیل در نگهداری و دفع نهایی است و باعث کاهش انتشار آلاینده ها به محیط زیست می شود [۵-۶]. فرآیند تثبیت و جامدسازی ( $S/S^1$ ) شامل فرآیندهای شیمیایی میان ماده اتصال دهنده، آب و پسماندهای موجود است که آنها را به شکل جامد و پایدار تبدیل می کند [۷-۸]. سیمان یک ماده اتصال دهنده قابل قبول است که برای تثبیت فلزات سنگین به کار می رود. انتخاب سیمان و پارامترهای عملی در فرآیندهای تثبیت و جامدسازی به درک فرآیند شیمیایی سیستم بستگی دارد.

فرآیند کلی هیدراسیون شامل ترکیب فرآیندهای انحلال، پدیده های سطحی و واکنش های فاز انجماد است، فرآیند هیدراسیون بطور ویژه در حضور فلزات سنگین به شدت پیچیده می شود و نیاز به درک صحیح واکنش های شیمیایی میان سیمان و فلزات سنگین دارد. در پژوهش های صورت گرفته، فلزات سنگین بطور عمده به عنوان بازدارنده های هیدراسیون  $C_3S$  یا هیدراسیون سیمان در نظر گرفته می شوند [۹-۱۰]. این در حالی است که هیدراسیون  $C_3S$  یا سیمان ضرورتاً در همه پدیده های ذکر شده دیده نمی شود. در برخی از پژوهش های صورت گرفته گزارش شده است برخی فلزات سنگین مانند  $Pb^{2+}$ ،  $Cu^{2+}$  و  $Cr^{3+}$  باعث تسریع هیدراسیون  $C_3S$  می شوند و با مصرف  $C_3S$  این امر نشان داده شده است [۹-۱۰]. به طور کلی ساختارهای سه بعدی حاوی فلزات سنگین با  $nm$  ۱۰۰-۳۰۰ ضخامت اطراف ذرات سیمان را در بر می گیرند [۱۱-۱۳]. طبق نظر پژوهشگران، فلزاتی که هیدروکسیدهای محلول تشکیل می دهند هیدراسیون سیمان را به تعویق می اندازند و فلزاتی که هیدروکسیدهای پایدار تشکیل می دهند باعث تسریع هیدراسیون سیمان و کاهش نفوذپذیری در این محصولات شده و رسوب فلزات نامحلول در سطح ذرات سیمان را سبب می شوند [۱۲].

جدول ۱. مشخصات شیمیایی سیمان  
Table 1. Chemical properties of the cement II

Parameters	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	T.ALK	SO <sub>3</sub>	CL	LOI	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	f.lime
Product type																
Cement II	21.54	4.95	3.82	63.24	1.55	0.75	0.48	0.97	2.43	0.021	1.15	48.2	25.45	6.65	11.62	0.85

جدول ۲. برخی از مشخصات ژئوتکنیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی نانو ذرات رسی نانومونتموریلونیت (نانورس کلوزایت Na<sup>+</sup>)  
Table 2. geotechnical and geo-environmental characteristics of Nano Montmorillonite

Geo- environmental properties of Cloisite® Na <sup>+</sup>	Quantity measured	References for method of measurement
pH (1:10 ; soil : water)	10.03	[24], ASTM, D6276
Carbonate content (%)	0	Hesse, (1972)
Organic content (%)	6	[24], ASTM, D2974
Organic Modifier	-	[24]
Modifier Concentration	-	[24]
Surface area (m <sup>2</sup> / kg*10 <sup>-3</sup> )	525 ± 5	[27], Elthantaway & Arnold, 1973
CEC (cmol/kg-soil) Na <sup>+</sup>	47.02	[28], Handershot & Duquette, (1986)
Ca <sup>+2</sup>	2.68	
Mg <sup>+2</sup>	0.58	
K <sup>+</sup>	0.88	
Total:	51.16	
X Ray Results: d <sub>001</sub>	11.7 Å°	[29], Starkey et al., (1984)
Color	White	[24]
G <sub>s</sub>	2.86	[24], ASTM, D854, Method A
Classification	CH	[24], ASTM, D3282
Mineral composition	Montmorillonite	[24], ASTM, D2216
in decreasing abundance	-	

## ۲- مواد و روش ها

نانورس کلوزایت Na<sup>+</sup> در فرآیند تثبیت و جامدسازی بوده است. استحکام بالا، نفوذپذیری کم و دوام نسبتاً زیاد، به همراه تولید انبوه و سهولت در استفاده، سیمان را به‌عنوان اتصال‌دهنده مناسب در تکنیک مدیریت مواد زائد مطرح نموده است [۷]. نمونه سیمان مورد مطالعه در این مقاله از شرکت ایرانی سیمان هگمتان تهیه شده است. آنالیز شیمیایی سیمان مورد نظر در جدول ۱ آورده شده است. بخش اعظم آزمایش‌های انجام‌شده در این تحقیق بر اساس استاندارد ASTM و آیین‌نامه سازمان حفاظت از محیط زیست ایالات

در این پژوهش، در بخش آزمایش‌های رفتاری از نانورس صنعتی با نام تجاری "کلوزایت Na<sup>+</sup>" استفاده شده که از شرکت "تولید رس جنوب آمریکا" خریداری شده است. هدف از این انتخاب در تحقیق حاضر، تعیین خصوصیات ژئوتکنیک زیست‌محیطی و قابلیت جذب و نگهداری آلاینده‌ها در نمونه نانو مونت موریلونیت (کلوزایت Na<sup>+</sup>) با سطح مخصوص و ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد و ارزیابی تأثیر

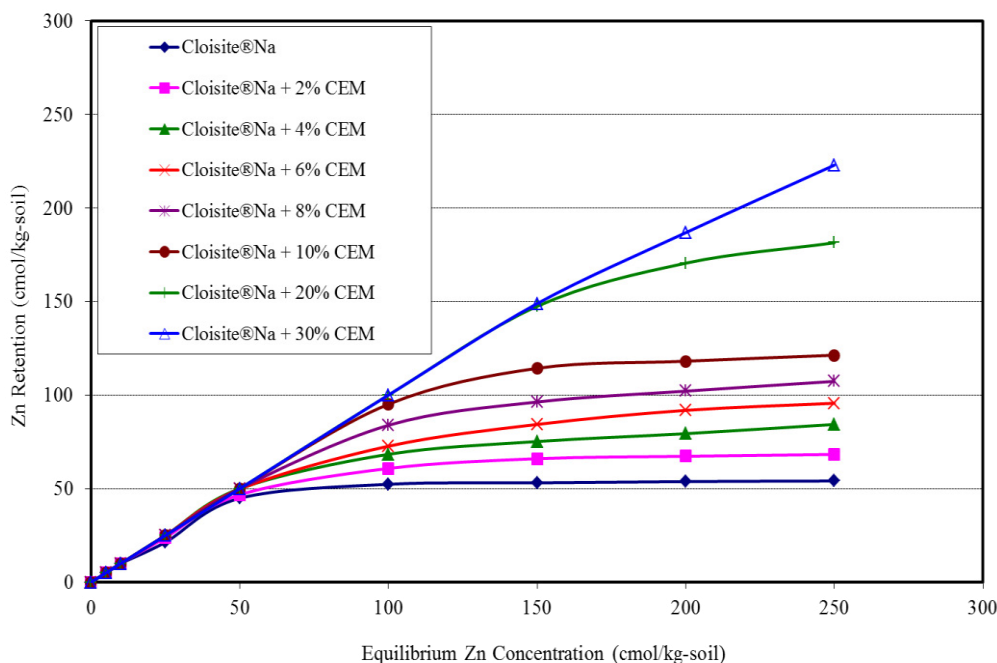
به مدت سه ساعت توسط لرزاننده افقی کاملاً هم زده شد. آنگاه پس از نگهداری نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت با هدف ایجاد شرایط تعادل، این سوسپانسیون مجدداً به مدت سه ساعت هم زده شد، این فرآیند ۷ روز تکرار می‌شود تا با انجام کامل تبادل کاتیونی شرایط تعادل در سیستم‌های خاک-الکترولیت صورت پذیرد. پس از ۷ روز نسبت‌های وزنی ۲٪، ۴٪، ۶٪، ۸٪، ۱۰٪، ۱۵٪، ۲۰٪، ۳۰٪ و ۵۰٪ سیمان به سوسپانسیون نانورس - آلاینده فلز سنگین روی افزوده شد. نمونه‌ها حدود ۱۴ روز دیگر نگهداری شده تا با انجام فرآیند هیدراسیون و فرآیند سیمانتاسیون شرایط تعادل در سیستم‌های خاک-الکترولیت - سیمان فراهم شود. برای تهیه نمونه‌های پراش اشعه ایکس (XRD) بین ۵ تا ۷ قطر از این سوسپانسیون بر روی لام شیشه‌ای ریخته شده و در دمای محیط به مدت ۲۴ الی ۴۸ ساعت خشک می‌شود، سپس توسط دستگاه اشعه ایکس مدل Siemens-Diffractometer D8 Advance مورد آنالیز قرار گرفته است [۲۹]. پس از این مرحله، با سانتریفیوژ کردن نمونه‌ها در سرعت ۳۰۰۰ rpm، 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 آنالیز شده است. همچنین تغییرات pH کلیه نمونه‌ها، طی زمان با استفاده از دستگاه pH متر مدل HANNA-Hi ۹۳۲۱ اندازه‌گیری شده است. آزمایش آب شویی آلودگی بر اساس استاندارد EPA-۱۳۱۱ انجام شده و به منظور تعیین پسماند خطرناک استفاده می‌شود [۲۵]. در این آزمایش ابتدا محلول نشت دهنده ساخته می‌شود، به این صورت که ۱۱/۴ میلی‌لیتر از اسید استیک ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOH}$ ) با استفاده از آب مقطر تا حجم ۲ لیتر رقیق می‌شود؛ در این حالت pH محلول  $0.5 + 2/18$  واحد است. سپس نمونه آسیاب شده با نسبت مایع به جامد ۲۰ به ۱ در ظروف یک لیتری از جنس پلی‌اتیلن پر چگال (HDPE) ریخته شده و توسط دستگاه لرزاننده افقی به مدت ۱۸ ساعت کاملاً هم زده می‌شود. سپس با سانتریفیوژ کردن نمونه‌ها در سرعت ۳۰۰۰ rpm، فاز مایع نمونه از فاز جامد جدا شده و سپس غلظت یون روی در فاز مایع جدا شده با استفاده از دستگاه جذب اتمی آنالیز می‌شود. همچنین برای محاسبه میزان آلاینده رسوب کرده pH مایع استخراج شده طبق استاندارد توسط اسید نیتریک به حدود ۲ رسانده شده و میزان نشت فلزات سنگین توسط دستگاه جذب اتمی

متحد آمریکا (EPA) صورت گرفته است [۲۴-۲۵]. چگالی و pH نمونه نانورس کلوزایت  $\text{Na}^+$  مورد استفاده به ترتیب بر اساس استاندارد ASTM, D۸۵۴ و ASTM, D۴۹۷۲ تعیین شده است [۲۴]. برای تعیین درصد کربنات خاک، از روش تیتراسیون استفاده شده است [۲۶]. اندازه‌گیری سطح مخصوص خاک ( $\text{SSA}^1$ ) نیز با استفاده از محلول EGME انجام شد [۲۷]. برای تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی خاک (CEC)، از محلول باریم کلراید استفاده شد [۲۸]. به این منظور ظرفیت تبادل کاتیونی خاک (CEC)، با افزودن محلول کلرید باریم ۱/۰ مولار تعیین شده است. سوسپانسیون ۱ به ۱۰ (۴ گرم خاک خشک به ۴۰ میلی‌لیتر محلول کلرید باریم)، توسط لرزاننده الکتریکی کاملاً هم زده شده است. پس از ۷۲ ساعت نگهداری، توسط سانتریفیوژ با سرعت ۳۰۰۰ rpm، فاز مایع و جامد از هم جدا شده است. مقادیر کاتیون‌های سدیم، کلسیم، پتاسیم و منیزیم موجود در فاز مایع، به وسیله دستگاه جذب اتمی (AAS) مدل GBC ۹۳۲ AB Plus، در آزمایشگاه تحقیقاتی ژئوتکنیک و مکانیک خاک دانشگاه بوعلی سینا، اندازه‌گیری شده است. مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی از روش ارائه شده در مرجع [۲۸] از جمع مقادیر کاتیون‌های اندازه‌گیری شده در فاز مایع به وسیله نرم افزار GBC-Avental Ver. ۱.۳۳ به دست آمده است [۲۸]. در جدول ۲ برخی از مشخصات فیزیکی و ژئوتکنیک زیست محیطی مورد نیاز در این پژوهش برای نمونه نانورس کلوزایت  $\text{Na}^+$  آورده شده است.

همچنین به منظور بررسی اندرکنش نمونه‌های نانورس - آلاینده فلز سنگین روی با سیمان، از آزمایش تعادل مخلوط اشباع استفاده شد. به این منظور با انجام آزمایش تعادل سوسپانسیون اشباع خاک در غلظت‌های مختلف آلاینده فلز سنگین، قابلیت نگهداری فلز سنگین در نمونه‌ها، مورد مطالعه آزمایشگاهی قرار گرفت [۲۵]. به منظور انجام این آزمایش‌ها، در ابتدا محلول‌های شامل نیترات روی آبدار ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ ) در غلظت‌های ۰/۰۱ تا ۰/۰۵ مولار تهیه شد. یک گرم مخلوط خشک نمونه نانورس با دقت ۰/۰۱ گرم وزن شده و داخل تیوپ سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتر ریخته شد. سپس ۵۰ میلی‌لیتر از الکترولیت مورد نظر (الکترولیت‌های حاوی نیترات روی در غلظت‌های ۰، ۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰ و  $\text{cmol/kg}$  soil ۲۵۰) به خاک اضافه شد. این سوسپانسیون الکترولیت- خاک

1 Specific Surface Area

Atomic Absorption Spectrometer . 2



شکل ۱. قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین روی توسط نمونه نانومونتوریلونیت (نانورس کلوزایت  $\text{Na}^+$ ) اصلاح شده با درصدهای مختلف سیمان پس از ۱۴ روز

Fig. 1. Zinc retention characteristics of untreated samples and treated with different concentrations of cement (after 14 days of processing)

دو عامل سطح مخصوص (SSA) و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) مؤثر بوده است.

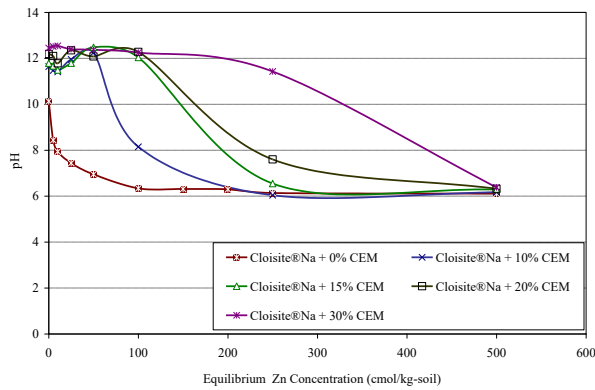
بر اساس منحنی قابلیت نگهداری آلاینده ارائه شده در شکل ۱، در نمونه نانومونت موریلونیت اصلاح شده با ۶٪ سیمان در غلظت  $\text{cmol/kg-soil}$  ۱۰۰ آلاینده فلز سنگین، ۷/۷۲٪ آلاینده فلز سنگین روی توسط نمونه نگهداری شده است. از سوی دیگر در همین نمونه در غلظت  $\text{cmol/kg-soil}$  ۲۵۰ بیش از ۳۸٪ آلاینده توسط نمونه حاوی سیمان نگهداری شده است. شایان ذکر است با افزایش ۱۰٪ سیمان میزان قابلیت نگهداری آلاینده در غلظت  $\text{cmol/kg-soil}$  ۲۵۰ بیش از ۱۲۳٪ نسبت به نمونه خالص افزایش یافته است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۱)، در نمونه اصلاح شده با ۲۰٪ سیمان قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین روی در غلظت  $\text{cmol/kg-soil}$  ۱۰۰ به ۱۰۰٪ رسیده است و در غلظت  $\text{cmol/kg-soil}$  ۲۵۰ حدود  $\text{cmol/kg-soil}$  ۴۰/۱۸۱ آلاینده توسط نمونه نگهداری شده است. شایان ذکر است که افزایش ۲۰٪ سیمان موجب شده قابلیت نگهداری در غلظت  $\text{cmol/kg-soil}$  ۲۵۰ نسبت به نمونه خالص و نمونه اصلاح شده با ۱۰٪ سیمان به ترتیب ۲۳۵٪ و ۶۹٪ افزایش یابد. اصلاح نانومونت موریلونیت

آنالیز شده است [۲۲ و ۲۵].

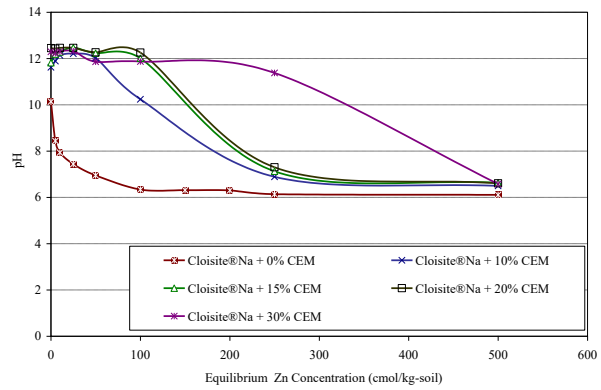
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- خصوصیات جذب و قابلیت نگهداری آلاینده در فرآیند تثبیت و جامدسازی

خصوصیات جذب و نگهداری نمونه نانورس کلوزایت  $\text{Na}^+$  و نمونه های اصلاح شده با درصدهای مختلف سیمان در اندرکنش با آلاینده های فلز سنگین روی در شکل ۱ ارائه شده است. بر اساس منحنی های ارائه شده در شکل ۱، نانومونت موریلونیت (کلوزایت  $\text{Na}^+$ ) در غلظت  $\text{cmol/kg-soil}$  ۲۵، قابلیت نگهداری بیش از ۹۴٪ آلاینده فلز سنگین روی را دارند. در غلظت  $\text{cmol/kg-soil}$  ۵۰ آلاینده فلز سنگین روی نیز حدود  $\text{cmol/kg-soil}$  ۴۳ آلاینده را نگهداری می کنند. همچنین نانومونت موریلونیت در غلظت  $\text{cmol/kg-soil}$  ۱۰۰ آلاینده فلز سنگین روی قابلیت نگهداری بیش از ۵۰٪ آلاینده فلز سنگین روی را دارند. شایان ذکر است در غلظت  $\text{cmol/kg-soil}$  ۲۵۰ آلاینده فلز سنگین روی حدود  $\text{cmol/kg-soil}$  ۵۵ آلاینده توسط نمونه نگهداری شده است، در فرآیند جذب این نمونه



(ب)



(ف)

شکل ۲. روند تغییرات pH نمونه‌های نانومونتوریلونیت (نانورس کلوزایت  $Na^+$ ) اصلاح شده با درصدهای مختلف سیمان در غلظتهای مختلف آلاینده فلز سنگین روی الف) پس از ۲۸ روز عمل آوری؛ ب) پس از ۳۶۵ روز عمل آوری

Fig. 2. The trend of pH changes of samples treated with different concentrations of cement in different concentrations of heavy metal zinc contaminants

تغییر pH نمونه‌ها در مقابل افزایش غلظت آلاینده پس از ۲۸ و ۳۶۵ روز در شکل های ۲-الف و ۲-ب ارائه شده است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۲-الف، درحالی‌که pH نمونه نانومونت موریلونیت حدود ۱۰/۱۹ است، حضور ۲۵ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین، pH نمونه را به حدود ۶/۵۱ واحد کاهش داده است. این در حالی است که با افزایش غلظت آلاینده به حدود ۲۵۰ cmol/kg-soil میزان pH محیط واکنش به کمتر از ۶/۳ رسیده است. در حقیقت هنگامی که آلودگی فلزی در آب حل می‌شود، یون هیدراته تولید و ناشی از پدیده هیدرولیز فلزات، محلول اسیدی شده و pH سیستم آب-خاک کاهش می‌یابد، همچنین آزادسازی یون  $H^+$  به دلیل جذب یون‌های فلزی سبب کاهش pH محیط واکنش می‌شود. از سوی دیگر فعال شدن مکانیسم‌های نگهداری آلاینده فلز سنگین به مقدار pH محیط وابسته است [۲، ۴، ۲۸].

در شکل ۲-الف همچنین روند تغییرات pH سوسپانسیون نانومونت موریلونیت در غلظت های کمتر از ۵۰۰ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین در حضور درصدهای مختلف سیمان ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، حضور ۱۰٪ سیمان موجب شده است، pH محیط در غلظت سوسپانسیون کمتر از ۵۰۰ cmol/kg-soil حدود ۴ واحد افزایش یابد. همچنین در غلظت های ۱۰۰ cmol/kg-soil و ۲۵۰ cmol/kg-soil، pH نمونه اصلاح شده با ۱۰٪

با ۳۰٪ ماده اصلاح‌کننده سیمان قابلیت نگهداری را در غلظت ۲۲۲ cmol/kg-soil به حدود ۲۵۰ kg-soil رسانده است. بر این اساس به نظر می‌رسد هنگام تشکیل محصولات ناشی شده از هیدراسیون سیمان، بخشی از آلاینده فلز سنگین به درون هیدرات های کریستالی رسوب (تشکیل نانو ساختار C-S-H) و به‌صورت سیلیکات های فلزی هیدراته شده شکل گرفته و ثابت و غیر متحرک شده است.

به‌طور کلی می‌توان بیان نمود، (۱) قابلیت نگهداری بخش قابل توجهی از آلاینده فلز سنگین توسط نمونه نانورس کلوزایت  $Na^+$  به واسطه ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد نانوذرات رسی (۵۱.۱۶ [۴]؛ ۲) تثبیت آلاینده فلز سنگین روی و جذب شدن یا رسوب نمودن بر سطح نانو ساختار C-S-H (به واسطه مساحت ویژه قابل توجه نانو ساختار C-S-H)؛ (۳) واکنش های پوزولانی و آهک آزاد شده در فرآیند هیدراسیون سیمان و به تبع آن رسوب آلاینده فلز سنگین روی و (۴) جامدسازی فلز سنگین روی در ماتریس سیمان هیدراته به وسیله تشکیل نانو ساختار C-S-H، نقش اصلی در نگهداری آلاینده را دارند.

۲-۳- بررسی تغییرات pH و تعویق فرآیند هیدراسیون در فرآیند تثبیت و جامدسازی

حضور آلاینده فلز سنگین سبب کاهش pH خاک می‌شود، میزان

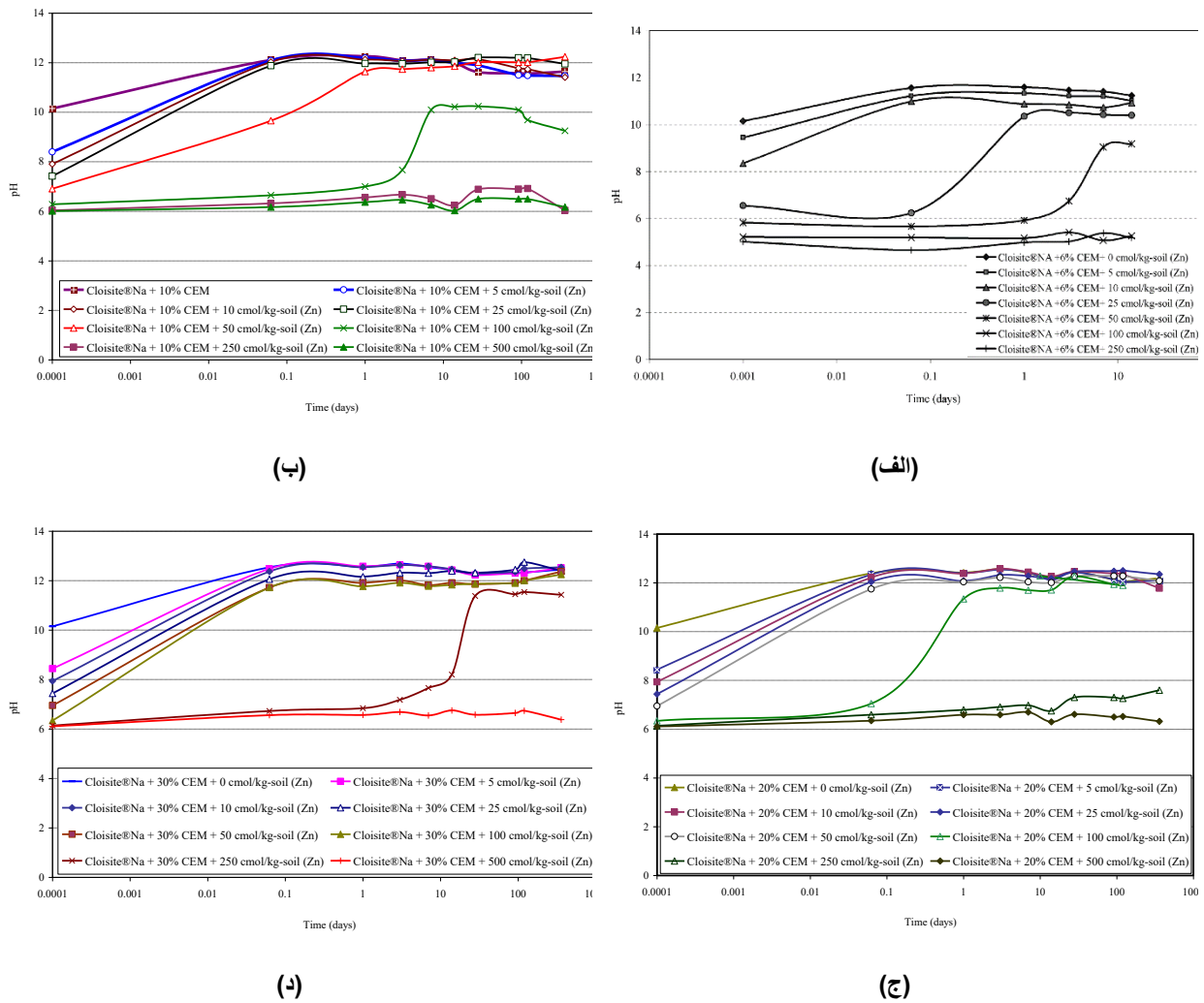
نمونه های اصلاح شده به جز نانومونت موریلونیت حاوی  $\text{cmol/kg}$ -soil ۵۰۰ افزایش یافته است. بر اساس مقایسه نسبی میان شکل های ۲-الف و ۲-ب، بیشترین میزان رشد pH در نمونه اصلاح شده با ۲۰٪ سیمان و در غلظت  $\text{cmol/kg-soil}$  ۲۵۰ آلاینده فلز سنگین روی بوده است، که این افزایش حدود ۲ واحد است. شایان ذکر است در نمونه اصلاح شده با ۱۰٪ و ۱۵٪ سیمان هیچ نوع افزایش pH محیط بین نمونه ۲۸ و ۳۶۵ روزه مشاهده نمی شود.

به طور کلی می توان بیان کرد، بر اساس نتایج حاصل شده حضور سیمان در محیط سوسپانسیون موجب تشکیل ترکیبات هیدراته سیمان و همچنین آزادسازی آهک هیدراته می شود، که این تشکیلات موجب افزایش pH سوسپانسیون شده اند. از سوی دیگر هنگام تشکیل محصولات ناشی شده از هیدراسیون سیمان، بخشی از آلاینده فلز سنگین به درون هیدرات های کریستالی رسوب و به صورت سیلیکات های فلزی هیدراته شده شکل گرفته و ثابت و غیر متحرک می شوند. همچنین فرآیند هیدراسیون  $\text{C}_3\text{S}$  حتی می تواند بعد از یک سال نیز فعال شود.

شکل ۳-الف روند تغییرات pH نمونه نانومونت موریلونیت (کلوزایت  $\text{Na}^+\square\square$ ) غنی شده با ۶٪ سیمان در غلظت های مختلف آلاینده روی را طی زمان نشان می دهد. درحالی که حضور آلاینده فلز سنگین موجب کاهش pH خاک رسی می شود؛ اما اصلاح نانورس کلوزایت  $\text{Na}^+\square\square$  با سیمان، pH نمونه ها را در غلظت های کمتر از  $\text{cmol/kg-soil}$  ۱۰۰ افزایش داده است. بررسی تغییرات pH در شکل ۳-الف نشان می دهد درحالی که در نمونه های حاوی  $\text{cmol/kg-soil}$  ۵ و  $\text{cmol/kg-soil}$  ۱۰ آلاینده فلز سنگین روی، pH نمونه ۹۰ دقیقه بعد از اضافه کردن ماده اصلاح کننده سیمان حدود ۳ واحد افزایش یافته است، اما با افزایش میزان آلاینده فلز سنگین روی به  $\text{cmol/kg-soil}$  ۲۵ در ۹۰ دقیقه بعد از افزودن ماده اصلاح کننده سیمان، افزایش pH در سوسپانسیون مشاهده نمی شود. این در حالی است که در ۲۴ ساعت بعد از اصلاح خاک رسی افزایش ۳ واحدی pH مشاهده می شود. با بررسی منحنی تغییرات pH مشاهده می شود، که این افزایش تا روز سوم نیز ادامه یافته و pH نمونه اصلاح شده به حدود ۱۱/۳ رسیده است، اما از این به بعد pH محیط واکنش تقریباً ثابت مانده است. همین روند در نمونه حاوی  $\text{cmol/kg-soil}$  ۵۰ نیز مشاهده می شود. شروع فرآیند افزایش pH تقریباً از روز سوم است و

سیمان با pH نمونه نانومونت موریلونیت بدون افزودنی تقریباً برابر بوده است. به عبارتی در غلظت های کمتر از  $\text{cmol/kg-soil}$  ۱۰۰ آلاینده فلز سنگین روی ماده جامد کننده سیمان به وسیله رسوب و جامدسازی آلاینده فلز سنگین به روند نگهداری آلاینده و افزایش pH محیط واکنش کمک کرده است. در حقیقت در غلظت های بیش از  $\text{cmol/kg-soil}$  ۲۵۰ آلاینده فلز سنگین روی، حضور آلاینده فلز سنگین و به تبع آن آزاد شدن  $\text{H}^+$  موجب کاهش pH سوسپانسیون شده و این کاهش pH می تواند مانع تشکیل ترکیبات سیمانی شود. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۲-الف، افزودن ۲۰٪ سیمان به نمونه نانومونت موریلونیت سبب شده است تا pH محیط واکنش بعد از ۲۸ روز عمل آوری در غلظت کمتر از  $\text{cmol/kg-soil}$  ۵۰ حدود ۵/۶ واحد و در غلظت  $\text{cmol/kg-soil}$  ۱۰۰ حدود ۶ واحد افزایش یابد. در حقیقت با افزایش pH محیط واکنش به بیش از ۱۲ واحد در غلظت های کمتر از  $\text{cmol/kg-soil}$  ۱۰۰ بستر مناسبی برای تشکیل نانو ساختار C-S-H فراهم شده است [۱۹]. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۲-الف، در غلظت های  $\text{cmol/kg-soil}$  ۲۵۰ و  $\text{cmol/kg-soil}$  ۵۰۰ آلاینده فلز سنگین روی، حضور ۱۵٪ و ۲۰٪ سیمان نیز موجب افزایش pH محیط واکنش بعد از ۲۸ روز نشده است.

می توان بیان نمود که فرآیند هیدراسیون سیمان، محبوس شدن یون های فلز سنگین در نانو ساختار هیدرات سیلیکات کلسیم (C-S-H)، آزادسازی آهک هیدراته، رسوب و جامدسازی آلاینده فلز سنگین، عامل افزایش pH محیط واکنش بوده است. در همین راستا، افزودن ۳۰٪ سیمان، افزایش pH را تا غلظت  $\text{cmol/kg-soil}$  ۲۵۰ حدود ۵/۵ تا ۶ واحد افزایش داده است. این در حالی است که در غلظت  $\text{cmol/kg-soil}$  ۵۰۰، pH محیط با pH نانومونت موریلونیت بدون افزودنی برابر شده است. بر اساس نتایج ارائه شده افزودن سیمان توانسته pH محیط سوسپانسیون را در غلظت بسیار زیاد  $\text{cmol/kg-soil}$  ۲۵۰ به حدود ۱۲ برساند و شرط لازم برای تشکیل نانو ساختار C-S-H را فراهم نماید. شایان ذکر است بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۲-الف، در غلظت  $\text{cmol/kg-soil}$  ۵۰۰ آلاینده فلز سنگین روی، ۳۰٪ سیمان هم نتوانسته pH محیط سوسپانسیون را افزایش دهد. در شکل ۲-ب، pH نمونه های اصلاح شده با درصد های مختلف سیمان و غلظت های مختلف آلاینده فلز سنگین روی بعد از ۳۶۵ روز ارائه شده است. بر اساس نتایج ارائه شده، pH محیط واکنش در کلیه



شکل ۳. روند تغییرات pH نمونه‌های نانومونتوریلونیت (نانورس کلوایزیت  $\text{Na}^+$ ) حاوی غلظت‌های مختلف آلاینده فلز سنگین روی اصلاح شده طی زمان؛ (الف با ۶ درصد سیمان؛ ب با ۱۰ درصد سیمان؛ ج با ۲۰ درصد سیمان؛ د) با ۳۰ درصد سیمان

Fig. 3. The trend of pH changes of samples containing different concentrations of heavy metal contaminant zinc modified over time

pH محیط واکنش حدود ۶ واحد افزایش یافته است. شکل ۳-ب روند تغییرات pH نمونه نانومونت موریلونیت حاوی غلظت‌های مختلف آلاینده فلز سنگین روی و اصلاح شده با ۱۰٪ سیمان را طی زمان نشان می‌دهد. درحالی‌که حضور آلاینده فلز سنگین موجب کاهش pH نانومونت موریلونیت می‌شود، اما اصلاح نانومونت موریلونیت با سیمان، pH نمونه‌ها را در غلظت‌های کمتر از ۱۰۰ cmol/kg-soil افزایش داده است. بررسی تغییرات pH در شکل ۳-ب نشان می‌دهد درحالی‌که در نمونه‌های حاوی ۱۰ cmol/kg-soil و ۲۵ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی،

تا روز هفتم افزایش یافته و سپس ثابت شده است. به نظر می‌رسد علت افزایش pH در کلیه نمونه‌ها به دلیل تشکیل ترکیبات هیدراته سیمان است. به عبارتی آزاد شدن ترکیبات یون  $\text{OH}^-$  و آهک و به تبع آن شروع واکنش‌های پوزولانی موجب افزایش pH محیط واکنش شده است. بر اساس نتایج ارائه شده، در دو ساعت اول بر اساس فرآیند رسوب، pH محیط واکنش در غلظت‌های کمتر از ۵۰ cmol/kg-soil حدود ۵ تا ۶ واحد افزایش داشته است؛ اما pH نمونه‌های حاوی ۱۰۰، ۲۵۰، ۵۰۰ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی تغییر نکرده است. بعد از ۲۴ ساعت در نمونه حاوی ۱۰۰ cmol/kg-soil،



می شود [۳۰-۳۱]. علت افزایش pH در این نمونه ها به دلیل هیدراسیون ترکیبات سیمان، آزاد شدن OH<sup>-</sup> و آهک هیدراته، واکنش های پوزولانی و رسوب آلاینده فلز سنگین است.

بر اساس نتایج ارائه شده حضور آلاینده فلز سنگین موجب، به تعویق افتادن فرآیند هیدراسیون و تعویق در افزایش pH محیط واکنش می شود. در حقیقت تشکیل هیدروکسید های ژلاتینی فلز سنگین موجب به تعویق افتادن فرآیند هیدراسیون C<sub>3</sub>S می شوند [۳۰-۳۱] و این امر موجب به تعویق افتادن رشد pH محیط واکنش شده است. به عبارتی ساختارهای سه بعدی حاوی فلزات سنگین با ۱۰۰-۳۰۰ nm ضخامت اطراف ذرات سیمان را در بر می گیرد [۱۲-۱۰ و ۳۰] و از حمل مواد مورد نیاز برای ادامه فرآیند هیدراسیون C<sub>3</sub>S جلوگیری کرده و موجب عدم رشد محصولات هیدراسیون می شوند [۳۰-۳۱].

### ۳-۳- بررسی ریزساختاری نقش نانو مونت موریلونیت در فرآیند

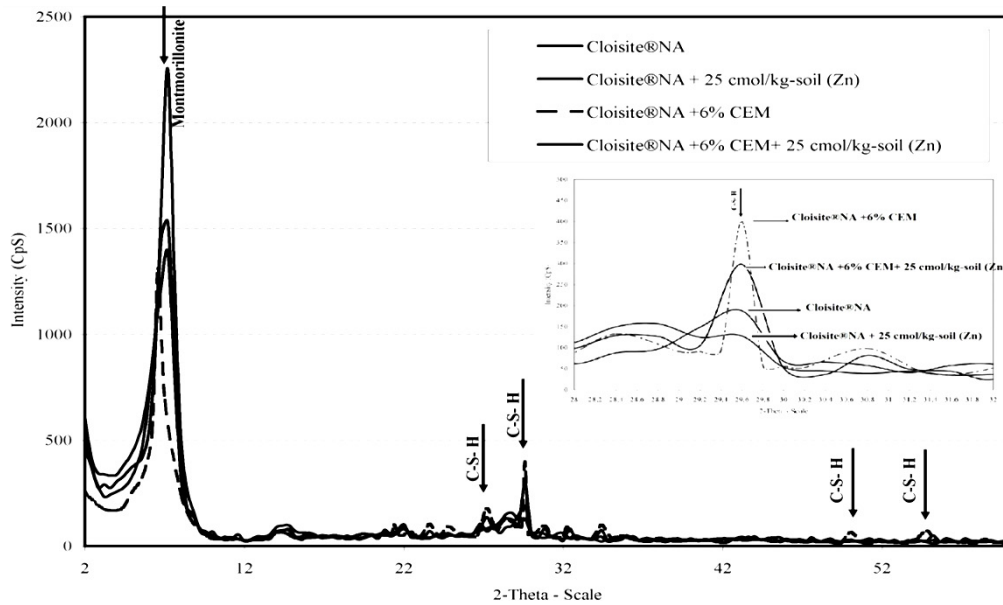
#### تشبیه و جامدسازی

فرآیند اندرکنش نانورس-آلودگی و سیمان به عنوان ماده اصلاح کننده به واسطه تأثیر نهادن بر نیروهای بین پولک ها و تشکیل ترکیبات جدید سبب تغییر در ریزساختار نانو ذرات رسی و تشکیل ترکیبات جدید می شود. شکل ۴ نتایج آزمایش پراش پرتو ایکس را برای نمونه نانومونت موریلونیت (نانورس کلوزایت Na<sup>+</sup>□□) قبل از اندرکنش با آلودگی، نانورس کلوزایت Na<sup>+</sup>□□ اصلاح شده با ۶٪ سیمان، نانورس کلوزایت Na<sup>+</sup>□□ حاوی ۲۵ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی و نانورس کلوزایت Na<sup>+</sup>□□ حاوی ۲۵ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی اصلاح شده با ۶٪ سیمان را نشان می دهد. پراش پرتو ایکس نمونه های رسی دارای ساختار پراکنده دارای شدت بیشتری در مقایسه با شدت قله پراش پرتو ایکس نمونه های رسی دارای ساختار درهم است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۴، با افزایش غلظت آلاینده روی، شدت قله اصلی (مونت موریلونیت) از ۲۲۵۰ Cps به ۱۵۰۰ Cps کاهش یافته است. این موضوع تأییدکننده این نکته است که افزایش غلظت نمک سیال منفذی موجب تشکیل ساختار مجتمع در نمونه ها شده که در نتیجه آن شدت قله اصلی نظیر کانی رسی مونت موریلونیت کاهش یافته است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۱، یکی از علل اصلی نگهداری

pH نمونه ۱۲۰ دقیقه بعد از اضافه کردن ماده اصلاح کننده سیمان حدود ۵ تا ۶ واحد افزایش یافته است، اما با افزایش میزان آلاینده به ۵۰ cmol/kg-soil در ۱۲۰ دقیقه بعد از افزودن ماده اصلاح کننده سیمان، افزایش pH در محیط واکنش مشاهده نمی شود. ضمن آنکه ۲۴ ساعت بعد از اصلاح نانومونت موریلونیت حاوی ۵۰ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی با ۱۰٪ سیمان، افزایش ۵/۲ واحدی pH مشاهده می شود. با بررسی منحنی تغییرات pH مشاهده می شود، که این افزایش تا روز هفتم نیز ادامه داشته و pH نمونه اصلاح شده به حدود ۱۱/۸ رسیده است. پس از گذشت ۱۴ روز روند افزایش pH محیط واکنش بسیار کند شده و در نهایت پس از ۱۲۰ روز عمل آوری pH محیط به ۱۲ رسیده است. همین روند در نمونه حاوی ۱۰۰ kg-soil نیز مشاهده می شود. شروع فرآیند افزایش pH تقریباً از روز چهاردهم بوده است و تا روز ۲۸ افزایش یافته، این روند تا ۳۶۵ روز ادامه یافته و بعد از یک سال pH محیط واکنش به حدود ۱۲ رسیده است.

در شکل ۳-د روند تغییرات pH محیط واکنش در نمونه اصلاح شده با ۳۰٪ سیمان ارائه شده است. بر اساس منحنی ارائه شده در نمونه های حاوی صفر تا ۱۰۰ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی، رشد pH محیط واکنش به محض اضافه کردن ماده اصلاح کننده آغاز شده و ظرف ۲ ساعت pH سوسپانسیون حدود ۶ واحد رشد کرده و به بیش از ۱۲ واحد رسیده است. نکته حائز اهمیت در شکل ۳-د روند تغییر pH محیط واکنش در نمونه حاوی ۱۴ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین است که رشد pH سوسپانسیون از ۱۴ روز بعد از اضافه کردن ماده اصلاح کننده آغاز شده و نرخ رشد در زمان ۱۴ تا ۲۸ روز بیشترین میزان را داشته است. میزان رشد pH در این نمونه تا ۳۶۵ روز با روند بسیار کندی ادامه داشته و pH محیط سوسپانسیون به حدود ۱۱/۵ واحد رسیده است.

بر اساس منحنی های ارائه شده در شکل ۳، در دو ساعت اول بعد از اضافه کردن ماده اصلاح کننده سیمان، در نمونه های نانومونت موریلونیت بدون افزودنی و نمونه های حاوی غلظت های کم آلاینده فلز سنگین، pH محیط واکنش بین ۳ تا ۵ واحد افزایش یافته است. این در حالی است که شروع واکنش های هیدراسیون سیمان و تشکیل کریستال های نانو ساختار هیدرات سیلیکات کلسیم (C-S-H) تقریباً بعد از دو ساعت از ترکیب شروع



شکل ۴. منحنی پراش پرتو ایکس نانورس کلوزایت  $\text{Na}^+$ ، نانورس کلوزایت  $\text{Na}^+$  اصلاح شده با ۶٪ سیمان و نانورس کلوزایت  $\text{Na}^+$  حاوی غلظت  $\text{cmol/kg}$  soil ۲۵ آلاینده فلز سنگین روی اصلاح شده با ۶٪ سیمان

Fig. 4. X-ray diffraction plots of uncontaminated untreated sample, uncontaminated sample treated with 6% cement, and sample containing 25 cmol/ kg-soil of Zinc contaminant and treated with 6% cement

شده با ۶٪ سیمان در غلظت های  $\text{cmol/kg}$ -۱۰۰ و  $\text{cmol/kg}$ -۲۵۰ soil آلاینده فلز سنگین روی، کریستال های نانو ساختار C-S-H مشاهده نمی شوند. همچنین در نمونه نانورس کلوزایت  $\text{Na}^+$  اصلاح شده با ۶٪ سیمان شدت نظیر قله اصلی کانی مونت موریلونیت به دلیل افزایش pH محیط و حل شدگی کانی مونت موریلونیت کاهش یافته است. شایان ذکر است در نمونه نانورس کلوزایت  $\text{Na}^+$  اصلاح شده با ۶٪ سیمان فاصله بین صفحات کانی رسی (جابه جایی قله اصلی) افزایش یافته است، علت این امر می تواند حضور یون کلسیم آزاد شده از فرآیند هیدراسیون سیمان باشد که در بین لایه های صفحات رسی قرار گرفته است.

#### ۴-۳- آزمون تراوش و آبشویی آلودگی (TCLP) در فرآیند تثبیت و جامدسازی

میزان تراوش آلودگی در ارزیابی فرآیند تثبیت و جامدسازی مورد توجه است. در این بخش از پژوهش نیز در غلظت های مختلف آلاینده فلز سنگین روی، نمونه ها با درصدهای مختلف سیمان تثبیت شده و در دوره هایی عمل آوری ۳، ۲۸ و ۳۶۵ روز مورد تحلیل قرار گرفت. نمونه های تثبیت و جامدسازی شده در سه مرحله مورد آنالیز قرار

آلاینده فلز سنگین در نمونه های اصلاح شده با سیمان تشکیل نانو ساختار C-S-H و حبس آلاینده فلز سنگین در این کریستال ها (جامدسازی) است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۴، حضور ماده اصلاح کننده سیمان موجب تشکیل ترکیبات جدید و نانو ساختار C-S-H ( $d_{111} = 3.02 \text{ \AA}$ ) می شود. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۴ در نمونه نانورس کلوزایت  $\text{Na}^+$  اصلاح شده با ۶٪ سیمان (در عدم حضور آلاینده) شدت قله کریستال های C-S-H ( $d_{111} = 3.02 \text{ \AA}$ ) به حدود ۴۰۰ Cps رسیده است. از سوی دیگر در نانومونت موریلونیت (نانورس کلوزایت  $\text{Na}^+$ ) آلوده شده با  $\text{cmol/kg}$ -۲۵ آلاینده فلز سنگین روی و اصلاح شده با ۶٪ سیمان، شدت قله نانو نظیر ساختار C-S-H به حدود ۱۸۰ Cps رسیده است. در حقیقت می توان نتیجه گیری نمود که تشکیل نانو ساختار C-S-H موجب افزایش قابلیت نگهداری آلاینده می شود و از سوی دیگر حضور آلاینده فلز سنگین موجب کاهش مقدار تشکیل ترکیبات کریستال های C-S-H شده است. همچنین بررسی نتایج پراش پرتو ایکس در طی زمان نشان می دهد حضور آلاینده فلز سنگین موجب به تعویق افتادن فرآیند هیدراسیون و تشکیل ترکیبات نانو ساختار C-S-H شده است. در نمونه نانومونت موریلونیت (نانورس کلوزایت  $\text{Na}^+$ ) اصلاح

جدول ۳. نتایج آنالیز تراوش آلودگی در محلول نگهدارنده نمونه های تثبیت و جامدسازی شده با نانومونتموریلونیت و ۱۰٪ سیمان در pH متغیر پس از ۳۶۵ روز عمل آوری

Table 3. Results of toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) analysis in the preservative solution of Nano Montmorillonite Stabilization/Solidification (S/S) processes samples and 10% cement at variable pH after 365 days of processing

100	50	25	10	5	غلظت آلاینده روی در نمونه (cmol/kg-soil)	
6538	3269	1634/5	653/8	326/9	غلظت آلاینده روی در نمونه (ppm)	
11/65	11/98	12/68	12/62	12/35	pH	
1/00	00/00	00/00	00/00	00/00	محلول نگهدارنده نمونه 1	واحدها به ppm
1/14	00/00	00/00	00/00	00/00	محلول نگهدارنده نمونه 2	
0/88	00/00	00/00	00/00	00/00	محلول نگهدارنده نمونه 3	
1/00	00/00	00/00	00/00	00/00	میانگین	
0/13	00/00	00/00	00/00	00/00	انحراف معیار (ppm)	

جدول ۴. نتایج آنالیز تراوش آلودگی در محلول نگهدارنده نمونه های تثبیت و جامدسازی شده با نانومونتموریلونیت و ۱۰٪ سیمان در pH=۲ پس از ۳۶۵ روز عمل آوری

Table 4. Results of toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) analysis in the preservative solution of Nano Montmorillonite Stabilization/Solidification (S/S) processes samples and 10% cement at pH=2 after 365 days of processing

100	50	25	10	5	غلظت آلاینده روی در نمونه (cmol/kg-soil)	
6538	3269	1634/5	653/8	326/9	غلظت آلاینده روی در نمونه (ppm)	
---	---	---	---	---	pH	
74/13	4/21	00/00	00/00	00/00	محلول نگهدارنده نمونه 1	2/08
73/37	2/76	00/00	00/00	00/00	محلول نگهدارنده نمونه 2	2/15
79/69	2/53	00/00	00/00	00/00	محلول نگهدارنده نمونه 3	2/13
75/73	3/17	00/00	00/00	00/00	میانگین	2/12
3/45	0/91	00/00	00/00	00/00	انحراف معیار (ppm)	0/04

گرفته و نتایج در جدول های ۳ تا ۷ ارائه شده است. در بخش اول، pH و میزان تراوش آلودگی فلز سنگین روی به محلول نگهدارنده (آب مقطر) در ظرف های نگهداری اندازه گیری شده است و در جدول ۳ ارائه شده است. در جدول ۳ میزان تراوش آلودگی فلز سنگین روی در غلظت های مختلف آلاینده فلز سنگین روی و تثبیت شده با ۱۰٪ سیمان بعد از ۳۶۵ روز ارائه شده است. بر اساس نتایج ارائه شده در جدول ۳، میزان آلاینده تراوش شده در نمونه های حاوی ۵، ۱۰ و ۱۰۰ cmol/kg-soil ۲۵ آلاینده فلز سنگین روی و تثبیت شده با ۱۰٪ سیمان صفر است. در نمونه حاوی (۳۲۶۹ ppm) ۵۰ cmol/kg-soil میزان غلظت آلاینده تراوش شده کمتر از ۱/۰ ppm بوده است. در غلظت

۱۰۰ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی نیز فرآیند تثبیت و جامدسازی موجب شده که آلودگی به آب تراوش نکند و میانگین میزان تراوش غلظت آلودگی در آزمایش تراوش کمتر از ۱ ppm بوده است. افزایش زمان و pH محیط موجب افزایش میزان رسوب آلاینده فلز سنگین شده، همچنین فرآیند هیدراسیون سیمان نیز موجب کاهش تراوش غلظت آلودگی شده است. همچنین رشد نانو ساختار C-S-H در فرآیند تثبیت و جامدسازی از سوی دیگر موجب کاهش میزان تراوش آلودگی شده است. بر اساس آنچه ذکر شد افزایش pH محیط واکنش در محلول نگهدارنده موجب رسوب آلاینده فلز سنگین می شود، از این رو با کاهش pH محلول نگهدارنده به حدود ۲، میزان آلاینده تراوش شده و رسوب نموده در محلول نگهدارنده محاسبه شده

جدول ۵. نتایج آنالیز آبشویی آلودگی (TCLP) در نمونه های تثبیت و جامدسازی شده با نانومونتوریلونیت و ۱۰٪ سیمان پس از ۳ روز عمل آوری  
 Table 5. Results of TCLP analysis in the preservative solution of Nano Montmorillonite Stabilization/Solidification (S/S) processes samples and 10% cement after 3 days of processing

100	50	25	10	5	غلظت آلاینده روی در نمونه (cmol/kg-soil)	
6538	3269	1634/5	653/8	326/9	غلظت آلاینده روی در نمونه (ppm)	
---	---	---	---	---	pH	
1642/0	768/0	301/2	71/32	28/86	محلول نگهدارنده نمونه 1	2/18
1614/1	774/8	300/6	89/40	25/17	محلول نگهدارنده نمونه 2	2/15
1606/0	769/5	314/2	115/6	26/80	محلول نگهدارنده نمونه 3	2/15
1620/6	770/77	305/3	92/10	26/94	میانگین	2/16
18/90	3/57	7/68	22/2	1/85	انحراف معیار (ppm)	0/02

جدول ۶. نتایج آنالیز آبشویی آلودگی (TCLP) در نمونه های تثبیت و جامدسازی شده با نانومونتوریلونیت و ۱۰٪ سیمان پس از ۲۸ روز عمل آوری  
 Table 6. Results of TCLP analysis in the preservative solution of Nano Montmorillonite Stabilization/Solidification (S/S) processes samples and 10% cement after 28 days of processing

100	50	25	10	5	غلظت آلاینده روی در نمونه (cmol/kg-soil)	
6538	3269	1634/5	653/8	326/9	غلظت آلاینده روی در نمونه (ppm)	
---	---	---	---	---	pH	
1367/12	685/24	293/3	103/25	29/5	محلول نگهدارنده نمونه 1	2/08
920/98	688/29	293/9	65/32	26/3	محلول نگهدارنده نمونه 2	2/08
1113/03	653/12	253/8	65/05	27/0	محلول نگهدارنده نمونه 3	2/25
1133/71	675/50	280/3	77/87	27/6	میانگین	2/14
223/7	19/48	22/9	21/9	1/68	انحراف معیار (ppm)	0/09

در بخش سوم نیز بر اساس استاندارد EPA-۱۳۱۱ آزمون میزان آب شویی آلودگی<sup>۱</sup> فلز سنگین بر روی نمونه های تثبیت و جامدسازی شده انجام شد. در جدول های ۵ تا ۷ نتایج میزان آب شویی آلودگی فلز سنگین روی در نمونه های تثبیت و جامدسازی شده با ۱۰٪ سیمان پس از دوره های زمانی مختلف در غلظت های صفر، ۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی ارائه شده است. بر اساس نتایج جدول ۵، میزان آب شویی آلودگی (TCLP) در نمونه های اصلاح شده با ۱۰٪ سیمان پس از ۳ روز در غلظت های ۵ cmol/kg-soil حدود ۹۶/۲۶ ppm (۴۱/۰ cmol/kg-soil) است. با افزایش میزان آلاینده در غلظت ۱۰۰ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی، میزان آب شویی فلز سنگین روی حدود (۱۶۲۰ ppm)

است. در جدول ۴ نتایج میزان تراوش آلودگی فلز سنگین روی در محلول نگهدارنده در pH=۲ ارائه شده است. بر اساس نتایج ارائه شده در جدول ۴، میزان فلز سنگین روی در محلول نگهدارنده نمونه حاوی ۲۵ cmol/kg-soil آلاینده و تثبیت شده با ۱۰٪ سیمان بعد از ۳۶۵ روز عمل آوری در pH=۰/۸ حدود ۰/۰ ppm بوده است. در غلظت ۵۰ cmol/kg-soil میزان تراوش آلودگی ۱۷/۳ ppm (۰/۵/۰ cmol/kg-soil) و در غلظت ۱۷/۳ ppm soil به ۱۵/۱ cmol/kg-soil (۷۳/۷۵ ppm) رسیده است. بر این اساس می توان بیان نمود که نقش رسوب آلاینده در محلول نگهدارنده بر اساس فرآیند رسوب حدود ۱۵/۱ cmol/kg-soil بوده است، در حقیقت فرآیند تثبیت و جامدسازی در نگهداری آلاینده فلز سنگین روی نقش اصلی را ایفا کرده است.

1 Toxicity Characteristic Leaching Procedure

جدول ۷. نتایج آنالیز آبشویی آلودگی (TCLP) در نمونه‌های تثبیت و جامدسازی شده با نانومونتوریلونیت (نانورس کلوزایت  $\text{Na}^+$ ) و 10% سیمان پس از 365 روز عمل‌آوری

Table 7. Results of TCLP analysis in the preservative solution of Nano Montmorillonite Stabilization/Solidification (S/S) processes samples and 10% cement after 365 days of processing

100	50	25	10	5	غلظت آلاینده روی در نمونه (cmol/kg-soil)	
6538	3269	1634/5	653/8	326/9	غلظت آلاینده روی در نمونه (ppm)	
---	---	---	---	---	pH	
1001/10	515/00	91/30	54/20	11/40	محلول نگهدارنده نمونه 1	2/18
870/00	519/90	93/70	41/80	11/40	محلول نگهدارنده نمونه 2	2/20
861/90	530/50	93/50	40/30	11/20	محلول نگهدارنده نمونه 3	2/10
911/00	521/80	92/80	45/40	11/30	میانگین	2/16
78/10	7/92	1/33	7/60	0/10	انحراف معیار (ppm)	0/05

است و میزان آب شویی آلودگی در غلظت 50 cmol/kg-soil و کمتر از آن در حد مجاز برای خاک بوده است. بر اساس نتایج ارائه شده در جدول های ۵ تا ۷ با افزایش زمان عمل‌آوری میزان آب شویی آلاینده فلز سنگین روی کاهش یافته است، به نحوی که در غلظت 50 cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین ورودی در دوره عمل‌آوری ۲۸ و ۳۶۵ روز میزان تراوش آلودگی نسبت به نمونه ۳ روز عمل‌آوری به ترتیب ۱۲٪ و ۳۲٪ کاهش یافته است. در حقیقت نتایج آب شویی نیز نتایج تغییرات pH طی زمان و رشد فرآیند سیمانی شدن و جامدسازی آلاینده را تأیید می‌کند. حد مجاز فلز روی در استاندارد EPA-۱۳۱۱ مشخص نشده است، اما بعضی از تحقیقات میزان ۱۰۰ و ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر را برابر حد مجاز فلز روی در آب آشامیدنی و ۷۵۰ میلی‌گرم بر لیتر را برای خاک در نظر گرفته اند [۳۳]. بر این اساس می‌توان بیان نمود که غلظت آب شویی فلز سنگین روی در نمونه های تثبیت شده با ۱۰٪ سیمان در غلظت های cmol/kg-soil 50 و کمتر قابل پذیرش است.

#### ۴- نتیجه گیری

بر اساس مطالعات آزمایشگاهی انجام شده در این مقاله، نتایج ذیل قابل استخراج است:

(۱) نانومونت موریلونیت (نانورس صنعتی کلوزایت  $\text{Na}^+$ ) به واسطه داشتن سطح مخصوص بزرگ تر و ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد قابلیت نگهداری آلودگی قابل توجهی دارند به نحوی که در غلظت cmol/

cmol/kg-soil 77/24 رسیده است. شایان ذکر است بر اساس دیگر آزمایش های صورت گرفته با افزایش میزان ماده اصلاح کننده سیمان به ۲۰٪ میزان آب شویی آلودگی در غلظت cmol/kg-soil 100 به (1160 ppm) غلظت cmol/kg-soil 74/17 رسیده است و میزان آب شویی آلودگی در غلظت cmol/kg-soil 50 و کمتر از آن در حد مجاز برای خاک بوده است.

در نمونه های اصلاح شده با ۱۰٪ سیمان، بعد از ۲۸ روز دوره عمل‌آوری بر اساس نتایج جدول های ۵ تا ۷، میزان آب شویی آلودگی نسبت به نمونه های ۳ روزه کاهش داشته است که علت این امر انجام فرآیند هیدراسیون و جامدسازی آلاینده در ساختار سیمان و جذب آلاینده تراوش شده توسط نانوساختار C-S-H شکل گرفته و پولک های رسی است. بر اساس نتایج ارائه شده در خصوص نمونه ۲۸ روزه اصلاح شده با ۱۰٪ سیمان و حاوی cmol/kg-soil 50 آلاینده فلز سنگین روی میزان آلاینده فلز سنگین روی تراوش شده به (3/675) cmol/kg-soil 33/10 رسیده است.

در جدول ۷ نیز نتایج میزان آب شویی آلودگی برای نمونه های ۳۶۵ روزه ارائه شده است. بر اساس مقایسه نتایج مشاهده می‌شود که آب شویی تراوش آلودگی با گذشت زمان در نمونه ها کاهش یافته است. به نحوی که در نمونه حاوی cmol/kg-soil 50 آلاینده فلز سنگین روی میزان آلاینده فلز سنگین روی آب شویی شده به (8/521) cmol/kg-soil 98/7 رسیده است. در غلظت cmol/kg-soil 100 به (911 ppm) غلظت cmol/kg-soil 90/13 رسیده

آلاینده فلز سنگین روی در ساختار خود و عدم ایجاد رابطه مستقیم میان ماده اتصال‌دهنده و آلاینده فلز سنگین است. بر اساس نتایج ارائه شده در آزمایش‌های ریزساختاری پراش پرتو ایکس (XRD) و قابلیت نگهداری آلاینده به‌طور کلی می‌توان بیان نمود:

الف) در غلظت‌های کم آلاینده فلز سنگین (کمتر از ظرفیت تبادل کاتیونی نمونه رسی) استفاده از نانوذرات رسی در فرآیند تثبیت و جامدسازی مناسب است. در حقیقت در غلظت‌های کمتر از ظرفیت تبادل کاتیونی، نمونه رسی آلاینده را به‌طور کامل نگهداری می‌کند. از این‌رو از ارتباط مستقیم آلاینده و سیمان جلوگیری می‌کند. از سوی دیگر حضور آلاینده فلز سنگین موجب تغییر ساختار نمونه رسی شده و ساختار خاک را به حالت مجتمع تبدیل می‌کند، از این‌رو فرآیند تثبیت برای ماده اتصال‌دهنده تسهیل می‌شود.

ب) نانو ذرات رسی در غلظت‌های کم آلاینده فلز سنگین در فرآیند تثبیت و جامدسازی کاربرد چندانی ندارد. در حقیقت نانوذرات رسی به واسطه سطح مخصوص قابل توجه و ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد برای تثبیت نیاز به مقدار قابل توجهی ماده اتصال‌دهنده دارند.

ج) در غلظت‌های زیاد آلاینده، نانوذرات رسی به واسطه سطح مخصوص قابل توجه و ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد با جذب کامل آلاینده فلز سنگین از یک‌سو موجب عدم تداخل فرآیند هیدراسیون ماده اتصال‌دهنده می‌شوند و هم‌تغییر ساختار نانو ذرات، فرآیند جامدسازی را تسهیل می‌کند.

### مراجع

- [1] K.G. Bhattacharyya, S.S. Gupta, Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review, *Advances in colloid and interface science*, 140(2) (2008) 114-131.
- [2] V.R, Ouhadi, M. Amiri, Geo-environmental behaviour of nanoclays in interaction with heavy metals contaminant, *Amirkabir J, Civil*, 42(3) (2011) 29-36. (In Persian)
- [3] G.E. Fryxell, G. Cao, *Environmental applications of nanomaterials: synthesis, sorbents and sensors*, World Scientific, 2012
- [4] V.R, Ouhadi, M. Amiri, A. Goodarzi, The special potential of nano-clays for heavy metal contaminant

۱۰۰ kg-soil آلاینده فلز سنگین روی قابلیت نگهداری بیش از ۵۰٪ آلاینده فلز سنگین روی را داشته‌اند.

۲) بر اساس نتایج ارائه شده در نمونه نانومونت موریلونیت اصلاح شده با ۲۰٪ سیمان، قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین روی در غلظت ۱۰۰ cmol/kg-soil به ۱۰۰٪ رسیده است و در غلظت ۴/۱۸۱ cmol/kg-soil حدود ۲۵۰ soil آلاینده توسط نمونه نگهداری شده است. شایان ذکر است که افزایش ۲۰٪ سیمان موجب شده قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین روی در غلظت ۱۰۰ cmol/kg-soil نسبت به نمونه خالص و نمونه اصلاح شده با ۱۰٪ سیمان به ترتیب ۲۳۵٪ و ۶۹٪ افزایش یابد.

۳) مکانیسم‌های فعال در نگهداری آلاینده فلز سنگین روی در سوسپانسیون، شامل ظرفیت تبادل کاتیونی نانورس، تثبیت و رسوب نمودن بر اثر شکل‌گیری نانو ساختار C-S-H و مکانیسم عدم تحرک فلزات سنگین در ماتریس سیمان هیدراته است.

۴) بررسی روند تغییر pH محیط واکنش در نمونه حاوی ۱۰۰ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی نشان می‌دهد که رشد pH سوسپانسیون از ۱۴ روز بعد از اضافه کردن ماده اصلاح‌کننده آغاز شده و نرخ رشد در زمان ۱۴ تا ۲۸ روز بیشترین میزان را داشته است. میزان رشد pH در این نمونه تا ۳۶۵ روز با روند بسیار کندی ادامه داشته و pH محیط سوسپانسیون به حدود ۱۱/۵۰ واحد رسیده است. ۵) بر اساس نتایج آزمایش‌های پراش پرتو ایکس و pH، حضور آلاینده فلز سنگین موجب به تعویق افتادن فرآیند هیدراسیون سیمان و به تعویق افتادن تشکیل ترکیبات پوزولانی می‌شود. به‌نحوی که حضور ۲۵ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی، شدت قله اصلی نظیر نانو ساختار C-S-H را حدود ۱۲۰ CpS کاهش داده است.

۶) علت افزایش pH در کلیه نمونه‌ها به دلیل وقوع هیدراسیون سیمان است. به عبارتی شروع هیدراسیون اجزای اصلی سیمان و به تبع آن آزاد شدن ترکیبات یون  $\text{OH}^-$  و آهک هیدراته موجب افزایش pH محیط واکنش می‌شود. از دیگر علل افزایش pH محیط طی زمان، نیز ادامه واکنش‌های هیدراسیون سیمان است.

۷) میزان آب شویی آلودگی با گذشت زمان در نمونه‌ها کاهش یافته است، که این روند نشان‌دهنده وقوع روند هیدراسیون سیمان و تشکیل نانوساختار C-S-H در طی زمان است.

۸) به‌طور کلی می‌توان بیان نمود که نقش نانو ذرات رسی نگهداری

- and local compositional order, *Journal of the American Ceramic Society*, 79(7) (1996) 1731-1744.
- [15] D. Kong, S. Huang, D. Corr, Y. Yang, S.P. Shah, Whether do nano-particles act as nucleation sites for C-S-H gel growth during cement hydration, *Cement and Concrete Composites*, 87 (2018) 98-109.
- [16] M. Zhang, C. Yang, M. Zhao, L. Yu, K. Yang, X. Zhu, X. Jiang, Immobilization of Cr (VI) by hydrated Portland cement pastes with and without calcium sulfate, *Journal of hazardous materials*, 342 (2018) 242-251.
- [17] B. Van der Bruggen, L. Lejon, C. Vandecasteele, Reuse, Treatment, and Discharge of the Concentrate of Pressure-Driven Membrane Processes, *Environmental Science & Technology*, 37(17) (2003) 3733-3738.
- [18] D. Bonen, S.L. Sarkar, The effects of simulated environmental attack on immobilization of heavy metals doped in cement-based materials, *Journal of Hazardous Materials*, 40(3) (1995) 321-335.
- [19] R. Malviya, R. Chaudhary, Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 137(1) (2006) 267-276.
- [20] C.F. Pereira, Y. Luna, X. Querol, D. Antenucci, J. Vale, Waste stabilization/solidification of an electric arc furnace dust using fly ash-based geopolymers, *Fuel*, 88(7) (2009) 1185-1193.
- [21] Z. Giergiczny, A. Król, Immobilization of heavy metals (Pb, Cu, Cr, Zn, Cd, Mn) in the mineral additions containing concrete composites, *Journal of Hazardous Materials*, 160(2-3) (2008) 247-255.
- [22] R.A. Shawabkeh, Solidification and stabilization of cadmium ions in sand-cement-clay mixture, *Journal of hazardous materials*, 125(1-3) (2005) 237-243.
- [23] F. Wang, H. Wang, A. Al-Tabbaa, Time-dependent performance of soil mix technology stabilized/solidified contaminated site soils, *Journal of hazardous materials*, 286 (2015) 503-508.
- [24] ASTM, American Society for Testing and Materials, Annual Book of ASTM Standards, P.A., Philadelphia retention in geo-environmental projects, *Civil Engineering Infrastructures Journal*, 45(6) (2012) 631-6
- [5] L. Heasman, H. van der Sloot, P. Quevauviller, Harmonization of leaching/extraction tests, Elsevier, 1997.
- [6] S.-J. Liu, J.-Y. Jiang, S. Wang, Y.-P. Guo, H. Ding, Assessment of water-soluble thiourea-formaldehyde (WTF) resin for stabilization/solidification (S/S) of heavy metal contaminated soils, *Journal of hazardous materials*, 346 (2018) 167-173.
- [7] J.R. Conner, Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes, Van Nostrand Reinhold, New York, 692(1990) (1990) 335.
- [8] L. Wang, D.C. Tsang, C.-S. Poon, Green remediation and recycling of contaminated sediment by waste-incorporated stabilization/solidification, *Chemosphere*, 122 (2015) 257-264.
- [9] Q. Chen, M. Tyrer, C.D. Hills, X. Yang, P. Carey, Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: a review, *Waste management*, 29(1) (2009) 390-403.
- [10] H. Taylor, Nanostructure of C-S-H: Current status, *Advanced cement based materials*, 1(1) (1993) 38-46.
- [11] C. Tashiro, H. Takahashi, M. Kanaya, I. Hirakida, R. Yoshida, Hardening property of cement mortar adding heavy metal compound and solubility of heavy metal from hardened mortar, *Cement and Concrete Research*, 7(3) (1977) 283-290.
- [12] P. Desogus, P.P. Manca, G. Orru, A. Zucca, Solidification/ stabilization of landfill leachate concentrate using different aggregate materials, *Minerals Engineering*, 45 (2013) 47-54.
- [13] P. Gong, P. Bishop, Evaluation of organics leaching from solidified/stabilized hazardous wastes using a powder reactivated carbon additive, *Environmental technology*, 24(4) (2003) 445-455.
- [14] D. Viehland, J.F. Li, L.J. Yuan, Z. Xu, Mesostructure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gels in portland cement paste: short-range ordering, nanocrystallinity,

- quantitative mineral evaluation by XRD analysis, Applied Clay Science, 23(1-4) (2003) 141-148.
- [30] C. Hills, C. Sollars, R. Perry, Ordinary Portland cement based solidification of toxic wastes: the role of OPC reviewed, Cement and Concrete Research, 23(1) (1993) 196-212.
- [31] S. Goto, D.M. Roy, Diffusion of ions through hardened cement pastes, Cement and Concrete Research, 11(5-6) (1981) 751-757.
- [32] S.-Y. Hong, F.P. Glasser, Alkali sorption by C-S-H and C-A-S-H gels: Part II. Role of alumina, Cement and Concrete Research, 32(7) (2002) 1101-1111.
- [33] R. Malviya, R. Chaudhary, Study of the treatment effectiveness of a solidification/stabilization process for waste bearing heavy metals, Journal of material cycles and waste management, 6(2) (2004) 147-152.
- 2014.
- [25] U.E.P. Agency, Process design manual for land application of municipal sludge, EPA 625/1-83-016, (1983).
- [26] P.R. Hesse, A Textbook of Soil Chemical Analysis, William Clowes and Sons, 1971.
- [27] I. Eltantawy, P. Arnold, Reappraisal of ethylene glycol mono-ethyl ether (EGME) method for surface area estimations of clays, Journal of Soil Science, 24(2) (1973) 232-238.
- [28] W.H. Hendershot, M. Duquette, A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations, Soil Science Society of America Journal, 50(3) (1986) 605-608.
- [29] V.R. Ouhadi, R. Yong, Experimental and theoretical evaluation of impact of clay microstructure on the

چگونه به این مقاله ارجاع دهیم

V.R. Ouhadi, M. Amiri, *Microstructural Evaluation of Stabilization and Solidification of Heavy Metals by Cement at the Presence of Nano Montmorillonite*, Amirkabir J. Civil Eng., 52(1) (2020) 107-122.

DOI: [10.22060/ceej.2018.14654.5707](https://doi.org/10.22060/ceej.2018.14654.5707)

