



بررسی اثر ترکیب نانوذرات سیلیکا و سیمان بر تثبیت خاک رس آلوده به فلز سنگین نیکل

امیررضا گودرزی^{*}، مسعود زمانیان

دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد همدان، همدان، ایران

تاریخچه داوری:

دریافت: ۴ آبان ۱۳۹۴
بازنگری: ۲ اسفند ۱۳۹۴
پذیرش: ۱۹ اسفند ۱۳۹۴
ارائه آنلاین: ۱۵ اردیبهشت ۱۳۹۵

کلمات کلیدی:

فلز سنگین نیکل
پاکسازی خاک آلوده
سیمان
نانوذرات سیلیکا
بهبود ریزساختار
ارتقاء فرآیند S/S

چکیده: هدف از این مطالعه بررسی توانایی ترکیب سیمان-نانو سیلیکا (CNS) در افزایش بهره‌وری فرآیند تثبیت و جامدسازی (S/S) خاک‌های آلوده به فلزات سنگین است. به این منظور، ابتدا رس کاتولینیت در شرایط آزمایشگاهی به فلز نیکل آلوده و سپس با انجام مجموعه‌ای از آزمایش‌های مختلف، تأثیر استفاده از ترکیب CNS در پاکسازی خاک ارزیابی شد. نتایج بدست آمده مؤید آن است که در مصالح رسی حاوی فلز سنگین با شرایط کانی‌ساخت مشابه کاتولینیت، امکان تراوش آلودگی حتی در غلظت‌های کم آلاینده ($> 10 \text{ cmol/kg soil}$) وجود دارد و نیازمند تدابیر لازم برای پاکسازی است. افزودن سیمان به کاتولینیت، قابلیت نگهداشت فلز سنگین را به شدت افزایش داده؛ اگرچه آزمایش TCLP نشان داد آبشویی این نمونه‌ها نیز سبب بازگشت مجدد تا ۳۰٪ آلاینده جذب شده به سیال منفذی می‌گردد. هم‌چنین مشخص شد اندرکنش سیمان با فلز نیکل، فرآیند جامدشدگی ذرات را مختل کرده که در نتیجه آن، بهبود مشخصات ژئومکانیکی خاک تا ۴ برابر کاهش می‌یابد. مشاهده شد CNS در مقایسه با سیمان، حدود ۶۰٪ از توانایی بیشتری در غیرمتحرک‌سازی آلاینده برخوردار است و ضمن افزایش ۴۰ درصدی مقاومت فشاری، تا دو برابر قابلیت فشردگی مصالح را کمتر می‌کند. بر اساس نتایج حاصل از آزمایش‌های فیزیکی-مکانیکی، طیف‌های XRD و تصاویر SEM، علت عملکرد بهتر ترکیب CNS ناشی از رشد بیشتر (به طور متوسط حدود ۴۲ درصد) و سریعتر مواد سیمانی (خصوصاً ژل CSH)، کاهش اثر مخرب تشکیل رسوب فلز سنگین بر واکنش‌های هیدراتاسیون و افزایش تراکم ساختار ارزیابی شد. در مجموع یافته‌های پژوهش حاضر نشان می‌دهد با مدنظر قرار دادن ضوابط EPA، حدود ۰/۵ درصد سیمان به ازای هر سانتی‌مول بر کیلوگرم غلظت نیکل و حدود یک ماه نگهداری، برای پاکسازی ایمن خاک لازم است که در حضور نانوذرات سیلیکا، مصرف سیمان (تا ۳۵٪) و زمان عمل‌آوری (تا سه برابر) کاهش خواهد یافت.

۱- مقدمه

یک سری فعل و انفعالات شیمیایی مانند تشکیل کمپلکس و ایجاد رسوب) و تشکیل توده‌ای سخت (جامدسازی)، امکان جابجایی و انتقال آلودگی به محیط اطراف را کم نماید [۱۷-۱۳]. به‌نحوی که علی‌رغم استفاده فراوان از سیمان برای تثبیت زباله‌های خطرناک، اما نتایج حاصل از مطالعات گذشته نشان می‌دهد استفاده از سیمان با محدودیت‌هایی مواجه است [۱، ۴ و ۵]. به عنوان مثال، حضور ترکیبات آلی باعث ایجاد اختلال در هیدراتاسیون سیمان و در نتیجه کاهش بازده فرآیند S/S می‌شود. علاوه بر این، ایجاد مقدار زیادی گاز CO_2 همزمان با تولید سیمان، نگرانی‌های زیست‌محیطی زیادی را در مورد کاربرد آن به وجود آورده است [۳ و ۱۶]. بر این اساس پژوهشگران به دنبال مواد جایگزین با هزینه کمتر و تا حد امکان کارآیی بیشتر هستند [۹ و ۱۱]. از سوی دیگر، امروزه همراستا با رشد فعالیت صنایع، مدیریت پسماندهای صنعتی با هدف حفظ منابع و جلوگیری از آلودگی محیط‌زیست مورد توجه قرار گرفته است. در این راستا، نانوذرات سیلیکا از جمله مواد بدست آمده از زائدات تولید آلیاژهای سیلیکون آهنی بوده که به دلیل اندازه بسیار ریز ذرات و سطوح فعال، از قابلیت ویژه‌ای برای استفاده در پروژه‌های عمرانی و طرح‌های زیست‌محیطی برخوردار است [۱۸ و ۱۹]. به‌نحوی که با وجود مطالعات گسترده برای کاربرد این ماده در تکنولوژی بتن [۲۰ و ۲۱]

در سال‌های اخیر با رشد جمعیت و گسترش صنایع، امکان ورود و انباشتگی تدریجی آلاینده‌های مضر و سمی مانند فلزات سنگین موجود در پساب‌های شهری و صنعتی، در توده خاک و انتشار آن از طریق چرخه آب‌های زیرزمینی در حال افزایش است [۵-۱]. بطوریکه حضور غلظت‌های غیرمتعارف فلزات سنگین در طبیعت، آثار بسیار زیانبار و بعضاً جبران‌ناپذیری را بر اکوسیستم تحمیل کرده و تهدیدی برای سلامت انسان به‌شمار می‌رود [۶ و ۷]. لذا با توجه به مشکلات زیست‌محیطی ناشی از حضور ترکیبات آزاد فلز سنگین در خاک، تاکنون روش‌های متعددی مانند اصلاح الکتروکینتیک، استفاده از انواع مواد جاذب و احیای بیولوژیکی به منظور رفع یا کاهش غلظت آلودگی به یک سطح زیر بحرانی ارائه شده است [۱۰-۸]. در این میان، استفاده از روش تثبیت و جامدسازی (S/S) پایه سیمانی^{*}، به دلیل هزینه کم و سهولت اجرا به عنوان یک فناوری مؤثر برای پاکسازی خاک‌های آلوده، از اوایل دهه ۱۹۷۰ میلادی مورد توجه قرار گرفته است [۱، ۱۱ و ۱۲].

^{*} نویسنده عهده‌دار مکاتبات: Amir_r_goodarzi@yahoo.co.uk
1 Cement-based stabilization/solidification (S/S)

جدول ۲: خصوصیات فیزیکی و شیمیایی سیمان تیپ II هگمتان

Table 2. Physicochemical characteristics of used cement

| مقدار اندازه گیری شده | مشخصه |
|---|-----------------------------------|
| CaO=۶۳/۲, SiO ₂ =۲۱/۵ Al ₂ O ₃ = ۴/۹, Fe ₂ O ₃ =۳/۸, MgO=۱/۵ | اجزاء مهم تشکیل دهنده، % |
| ۱۱/۱ | هدایت الکتریکی، mS/cm |
| ۱۲/۹ | pH (در نسبت ۱ به ۲۰) |
| ۳۰ | سطح مخصوص ویژه، m ² /g |

جدول ۳: مشخصات فیزیکی و شیمیایی نانوذرات سیلیکا

Table 3. Physicochemical characteristics of used nano-SiO₂

| مقدار اندازه گیری شده | مشخصه |
|---|--------------------------|
| SiO ₂ = ۹۷/۱, Al ₂ O ₃ =۰/۹, CaO=۰/۸, MgO=۰/۵, Fe ₂ O ₃ =۰/۲ | اجزاء مهم تشکیل دهنده، % |
| ۰/۰۷ | هدایت الکتریکی، mS/cm |
| ۷/۲ | pH (در نسبت ۱ به ۲۰) |

۲-۲- تهیه نمونه‌های آلوده و انجام آزمایش‌ها

برای تهیه نمونه‌های آلوده، ابتدا کائولینیت را کاملاً خشک کرده و سپس با محلول‌هایی حاوی غلظت معینی از نیترات نیکل به‌طور مجزا آغشته شد. به‌نحوی که میزان غلظت آلاینده در هر نمونه به ترتیب برابر با صفر، ۵، ۱۰، ۲۰ و ۴۰ سانتی‌مول بر کیلوگرم (cmol/kg) خاک شود. محدوده غلظت آلودگی، بر اساس میزان غلظت نیکل گزارش شده در خاک‌های آلوده مجاور مراکز صنعتی و محل‌های دفن زباله [۲، ۶ و ۸] انتخاب شد. بعد از تهیه نمونه‌های آلوده، به ترتیب برابر با صفر، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد وزن خشک هر نمونه، سیمان و یا ترکیب سیمان-نانو سیلیکا (CNS) به‌طور مجزا به آن‌ها اضافه شد. سپس سوسپانسیون‌هایی در نسبت ۱ به ۲۰ (خاک-آب) آماده و برای تکمیل واکنش‌های شیمیایی به مدت ۲۴ ساعت بر روی دستگاه لرزاننده افقی قرار گرفتند. در مرحله بعد، ضمن اندازه‌گیری مقدار pH، فاز مایع هر نمونه جداسازی و با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل GBC-XplorAA، غلظت نیکل آن‌ها تعیین گردید. لازم به ذکر است ترکیب CNS، با جایگزینی ۱۵٪ سیلیکا به جای سیمان استفاده شد. بطوریکه بر اساس نتایج حاصل از مطالعات سایر پژوهشگران، افزودن بیشتر سیلیکا ممکن است موجب تاثیر منفی بر رفتار سیمان شود [۲۰ و ۲۹].

و همچنین کاربرد ترکیبات حاوی سیلیس در بهسازی خاک‌های مسأله‌دار (به‌طور مثال تحقیقات انجام شده توسط بهمنی و همکارانش [۲۲])، گودرزی و همکارانش [۲۳] و کالکان [۲۴])، اما در زمینه استفاده از نانو ذرات سیلیکا به‌منظور تثبیت آلودگی در خاک‌های رسی مانند کائولینیت، تحقیقات زیادی صورت نگرفته است. بنابراین در تحقیق حاضر با انجام مجموعه‌ای از آزمایش‌های مختلف سعی شد قابلیت استفاده از ترکیب سیمان و نانو ذرات سیلیکا در پاکسازی خاک کائولینیت آلوده به فلز نیکل، با هدف افزایش بهره‌وری فرآیند S/S (مصرف کمتر سیمان و کاهش زمان نگهداری) تجزیه و تحلیل شود. همچنین مقدار بهینه ماده نگهدارنده به‌منظور پاکسازی کامل خاک، بر حسب غلظت آلاینده نیز تعیین گردید که در بسیاری از پژوهش‌های قبلی [۱، ۹-۳ و ۱۹-۱۱] این موضوع به‌طور دقیق مشخص نشده بود.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مشخصات مصالح مورد استفاده

این تحقیق در شرایط آزمایشگاهی و بر روی کائولینیت آلوده به فلز نیکل انجام شد. به این منظور ابتدا مشخصات خاک مورد استفاده مطابق با آیین‌نامه ASTM [۲۵] و دستورالعمل EPA [۲۶]، تعیین و در جدول ۱ ارائه گردید. فلز سنگین نیکل (Ni) از متداول‌ترین مواد آلاینده موجود در پسماندهای صنعتی است [۹ و ۲۷]؛ لذا برای ساخت نمونه‌های مصنوعی خاک آلوده، از این فلز استفاده شد. بطوریکه به دلیل تاثیر کم آنیون نیترات بر واکنش‌های هیدراتاسیون سیمان [۱۱ و ۲۸]، یون‌های فلز آلاینده از انحلال نیترات نیکل خالص (محصول مرک آلمان) در آب مقطر تهیه گردید.

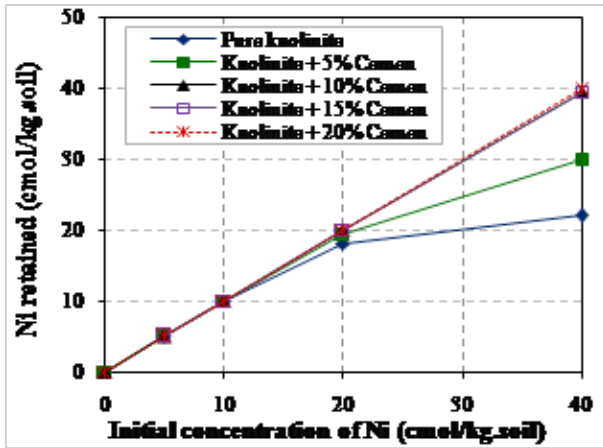
جدول ۱: مشخصات رفتاری خاک کائولینیت مورد استفاده

Table 1. Physicochemical characteristics of soil sample

| مقدار اندازه گیری شده | مشخصه |
|-----------------------|--|
| بیش از ۸۰٪ کائولینیت | کانی ساخت |
| ۷/۱۳ | پیک اصلی نمودار اشعه ایکس، Å |
| ۱۲/۵ | ظرفیت تبادل کاتیونی (cmol/kg) |
| ۲۵ | سطح مخصوص ویژه (m ² /g) |
| ۸/۸۲ | مقدار pH |
| ۱۹ | نشانه خمیری (%) |
| CL | طبقه‌بندی بر اساس سیستم متحد |
| ۱/۵۶ | حداکثر دانسیته خشک (gr/cm ³) |
| ۲۸/۵ | رطوبت بهینه (%) |

سیمان مورد استفاده در این مطالعه، از نوع پرتلند تیپ II هگمتان بوده که خصوصیات آن و نانو ذرات سیلیکا پس از انجام آزمایش‌های شناسایی اولیه و بر اساس نتایج آزمایش XRF، مطابق جداول ۲ و ۳ بدست آمد.

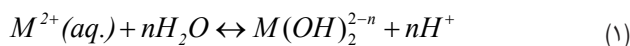
۱ مشاهده می‌شود با اضافه کردن سیمان، نگهداشت آلودگی در سیستم افزایش می‌یابد. بطوریکه با افزودن ۱۰٪ سیمان، حذف نیکل تا غلظت ۴۰ cmol/kg.soil تقریباً به طور کامل انجام شده است. به عبارتی حضور سیمان در خاک، موجب کاهش غلظت آزاد فلز سنگین شده که این یافته با نتایج سایر پژوهشگران انطباق دارد [۴، ۷ و ۱۶].



شکل ۱: تاثیر افزودن سیمان بر قابلیت نگهداشت فلز سنگین نیکل توسط نمونه رس کائولینیت بر اساس نتایج آزمایش جذب

Fig. 1. Effect of cement addition on the Ni sorption during the batch equilibrium tests

در ادامه به منظور ارزیابی صحت کم بودن ظرفیت بافرینگ کائولینیت و بررسی علت تفاوت قابلیت نگهداشت نمونه‌ها در شرایط قبل و بعد از اندرکنش با سیمان، مقدار pH آن‌ها اندازه‌گیری و نتایج در شکل ۲ ارائه شد. ملاحظه می‌شود در نمونه فاقد سیمان، با افزایش غلظت فلز سنگین مقدار pH خاک کاهش و به حدود ۶ می‌رسد. کاهش زیاد pH پس از اندرکنش خاک-آلاینده، بیانگر ظرفیت بافرینگ کم [۳۱] و ناشی از باقی ماندن بخش قابل توجهی از نیکل در مایع منفذی به دلیل محدودیت قدرت تبادل کاتیونی کائولینیت (جدول ۱) ارزیابی می‌شود. زیرا بر اثر عدم جذب آلودگی و با افزایش ترکیب آزاد فلز سنگین در سیستم، pH محیط کم خواهد شد [۱۰]. در واقع با توجه به نتایج حاصل از مطالعات یانگ و همکارانش [۳۲] و بر اساس رابطه ۱ علت کاهش pH در حضور فلزات سنگین (در رابطه ۱، منظور از M فلز سنگین است)، ناشی از واکنش هیدرولیز در سوسپانسیون است.



از طرفی، ایجاد محیط اسیدی، بارهای الکتریکی متغیر واقع بر روی لیه‌های شکسته کائولینیت را به حالت مثبت تبدیل می‌نماید [۳۳ و ۳۴]. در این شرایط ذرات رسی به یکدیگر نزدیک شده که بر اثر آن و به دلیل کاهش تماس خاک و آلودگی، انتظار می‌رود توانایی جذب آلاینده در خاک کاهش یابد. این موضوع با نتایج ارائه شده در شکل ۱ همپوشانی دارد؛ به نحوی که

با تعیین مقاومت فشاری محدود نشده (UCS^۱) و انجام آزمایش تحکیم، تأثیر نوع ماده نگهدارنده در مشخصات ژئومکانیکی مصالح بررسی شد. اندازه‌گیری مقاومت فشاری، مطابق روش ASTM-D۲۱۶۶ صورت گرفت. در این روش، ابتدا نمونه‌های همگن خاک-آلودگی به همراه مقدار مورد نظر از سیمان و یا CNS تهیه و با وزن مخصوص حداکثر و رطوبت بهینه درون استوانه‌های فلزی به ارتفاع ۷۰ و قطر ۳۵ میلی‌متر متراکم شدند. پس از بیرون آوردن نمونه‌ها از قالب، آن‌ها را بوسیله پارافیلیم پوشش داده و در ژرمیناتور با دمای ۲۵ C° و رطوبت ۸۵ درصد، طی دوره‌های زمانی ۱، ۷ و ۲۸ روزه نگهداری شدند. در نهایت مقاومت فشاری هر نمونه با استفاده از دستگاه تک محوری و سرعت بارگذاری ۱/۲ mm/min تعیین شد. آزمایش تحکیم نیز مطابق روش ASTM-D۲۴۳۵ بر روی نمونه‌های تهیه شده درون رینگ دستگاه ادنومتر (با شرایط ساخت مشابه آزمایش مقاومت فشاری) صورت گرفت. علاوه بر این، آزمایش تراوش آلودگی (TCLP^۲) مطابق با روش استاندارد EPA-۱۳۱۱ انجام شد [۳۰]. به این منظور ابتدا نمونه‌ها مطابق روش آزمایش مقاومت فشاری تهیه و پس از عمل‌آوری لازم، آن‌ها را خرد کرده و از الک با قطر ۰/۹۵ میلی‌متر عبور داده شدند. در ادامه هر نمونه با محلول شوینده استاندارد (حاوی اسید استیک با pH=۲/۸۸ ± ۰/۵) با نسبت ۱ به ۲۰ درون ظرف مخصوص تامبلر ترکیب و به مدت ۱۸ ساعت با سرعت ۳۰ دور بر دقیقه مخلوط گردید. سپس با جداسازی فاز جامد و مایع، غلظت فلز سنگین نیکل استخراج شده در محلول شستشو، با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. نمونه‌های لازم برای تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM^۳) از تکه‌های باقی مانده از آزمایش مقاومت فشاری اخذ و با استفاده از دستگاه TESCAN-VEGA^۳ در پژوهشکده شیمی و مهندسی شیمی ایران با بزرگنمایی ۳۰۰۰ برابر عکس برداری شدند. در ادامه این نمونه‌ها را کاملاً پودر کرده و با استفاده از دستگاه XRD^۴ مدل بروکر D8، طیف‌های پراش اشعه ایکس آن‌ها تهیه گردید.

۳- بحث و بررسی نتایج

۳-۱- ارزیابی قابلیت نگهداشت آلودگی در خاک

نتایج آزمایش‌های جذب در شکل ۱ بیانگر آن است که کائولینیت طبیعی در غلظت‌های کم آلاینده (حدود ۱۰ سانتی‌مول بر کیلوگرم)، از توانایی مناسبی برای نگهداری فلز سنگین برخوردار است؛ اگرچه با افزایش غلظت آلاینده، قابلیت نگهداشت خاک به طور محسوسی کاهش می‌یابد. بطوریکه در غلظت ۴۰ cmol/kg.soil، مقدار جذب آلودگی حدود ۴۵٪ کمتر از نمونه‌های حاوی ۱۰ cmol/kg.soil نیکل است. این رفتار، بر اساس نتایج حاصل از مطالعات قبلی [۱۰ و ۳۱] به دلیل ظرفیت بافرینگ کم و محدودیت تبادل کاتیونی کائولینیت (جدول ۱) است. از طرفی، در شکل

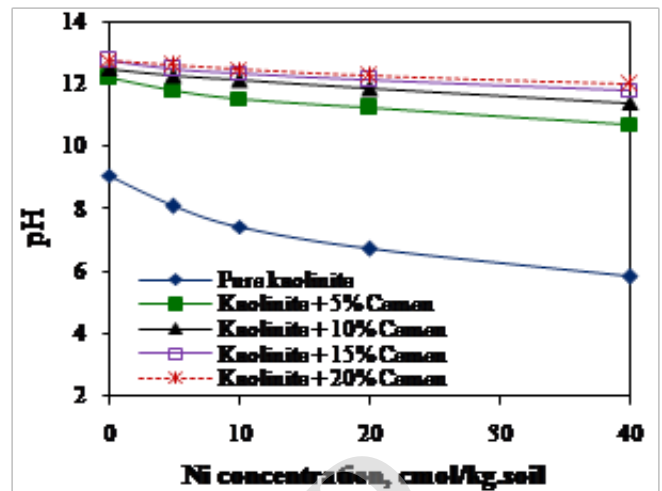
- 1 Unconfined compression strength
- 2 Toxicity Characteristic Leaching Procedure
- 3 Scanning electron microscope
- 4 X-ray diffraction

۳-۲- ارزیابی تراوش آلودگی از خاک

بر اساس نتایج حاصل از آزمایش TCLP در شکل ۳، تغییرات غلظت نیکل استخراج شده از نمونه‌های کائولینیت فاقد سیمان مؤید آن است که در اثر آبشویی، بخشی از آلودگی (حتی در غلظت‌های کم) مجدداً از نمونه خارج خواهد شد. به عبارت دیگر مقایسه شکل‌های ۳-الف و ۱ نشان می‌دهد بر اساس نتایج حاصل از آزمایش جذب (شکل ۱)، کائولینیت به طور طبیعی قابلیت نگهداری حدود 10 cmol/kg.soil نیکل را دارد، اما مجاورت خاک با محلول TCLP حتی در این محدوده غلظت، موجب بازگشت مجدد بخشی از نیکل جذب شده (حدود 200 ppm ، شکل ۳-ب) به سیال منفذی می‌گردد. این نتیجه بیانگر آن است که در حضور خاک‌های رسی با شرایط کانی‌ساخت مشابه کائولینیت، بایستی از یک روش مناسب (مانند تکنیک S/S) به منظور پاکسازی خاک حاوی فلز سنگین استفاده کرد. از طرفی، در مورد نمونه‌های تثبیت شده نیز ملاحظه می‌شود تا مقادیر حدود 10% سیمان، با وجود آنکه نتایج ارائه شده در شکل ۱ مؤید حذف کامل آلودگی از سیستم بود، اما آبشویی آنها با محلول TCLP موجب حضور مجدد بخشی از آلودگی در سیال منفذی می‌شود. بنابراین علی‌رغم تثبیت اولیه، امکان انتشار آلاینده در این نمونه‌ها نیز وجود دارد. لازم به ذکر است بر اساس نتایج حاصل از آزمایش‌های TCLP، با افزایش زمان عمل‌آوری و در حضور مقدار بیشتر سیمان، غلظت آلودگی در محلول استخراج کاهش می‌یابد. به نحوی که با افزودن ۲۰ درصد سیمان به نمونه حاوی 1 cmol/kg.soil نیکل و پس از ۲۸ روز عمل‌آوری، غلظت نیکل در محلول استخراج به کمتر از 5 ppm می‌رسد که بر اساس استاندارد EPA [۳۰] بیانگر پاکسازی ایمن خاک آلوده به فلز سنگین است.

با مدنظر قرار دادن نتایج ارائه شده در شکل ۳ و ضوابط EPA، حدود 0.5 درصد سیمان به ازای هر سانتی‌مول بر کیلوگرم غلظت آلاینده و حداقل ۲۸ روز نگهداری برای پاکسازی ایمن خاک آلوده به نیکل لازم است. این شرایط بیانگر نیاز به استفاده از مقادیر زیاد سیمان و فراهم کردن فرصت کافی نگهداری (حدود یک ماه) به منظور پاکسازی خاک بوده که در حالت نمونه واقعی، هزینه زیادی را ایجاد خواهد کرد. لذا، در پژوهش حاضر با استفاده از ترکیب سیمان-نانو سیلیکا (CNS) امکان افزایش بهره‌وری فرآیند S/S بررسی شد. شکل ۴ نشان می‌دهد که افزودن سیلیکا، موجب کاهش تراوش آلودگی نسبت به نمونه‌های حاوی سیمان تنها شده است. به عبارتی، مقایسه نتایج شکل‌های ۳-ب و ۴-ب بیانگر توانایی CNS در کاهش بیشتر آلودگی است. بر اساس نتایج حاصل از مطالعات قبلی [۲۰ و ۲۲] علت این رفتار را می‌توان ناشی از رشد بهتر مواد سیمانی در حضور CNS ارزیابی کرد. زیرا با شروع واکنش‌های هیدراتاسیون، اکسیدکلسیم آزاد شده در سیستم می‌تواند با ذرات SiO_2 به صورت مجزا ترکیب و موجب تشکیل ژل کلسیم سیلیکات هیدراته (CSH) شود [۱، ۲۳، ۲۸]. بطوریکه علاوه بر تایید شکل‌گیری بیشتر مواد سیمانی در حضور CNS از طریق طیف‌های XRD (شکل ۸)، مقایسه pH محلول‌های استخراج در شکل‌های ۳-ج و ۴-ج نیز این

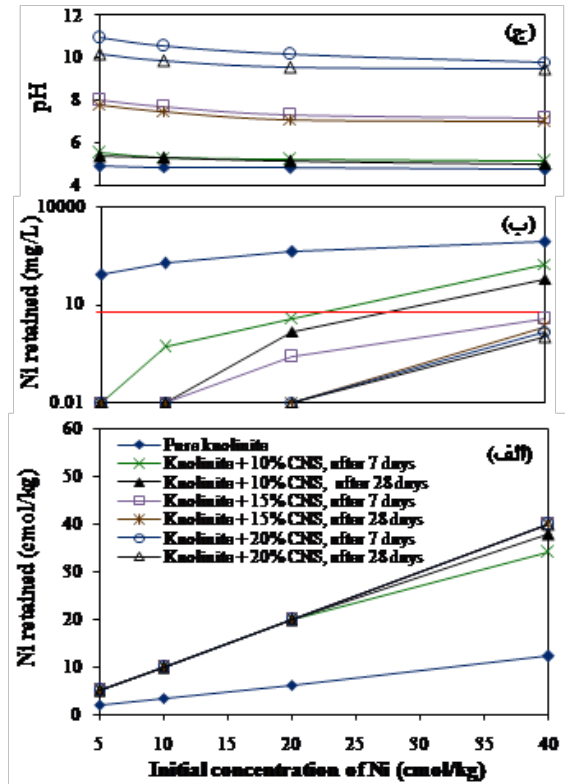
با افزایش آلاینده، قابلیت نگهداشت خاک به طور محسوسی کم شده است.



شکل ۲: تغییرات pH رس کائولینیت در حضور غلظت‌های متفاوت فلز سنگین و درصد‌های مختلف سیمان

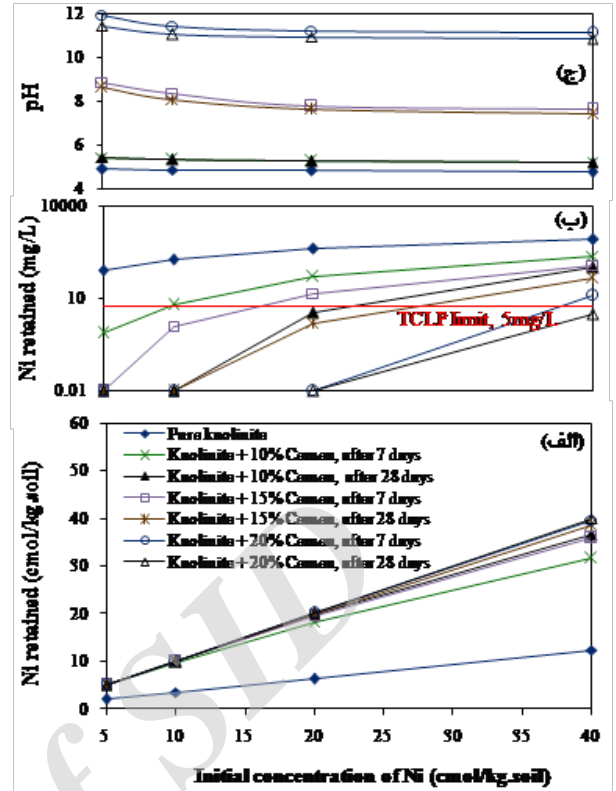
Fig. 2. pH variation of kaolinite sample versus the added of cement and Ni contaminant

از سوی دیگر، نتایج شکل ۲ نشان می‌دهد که با افزودن سیمان به کائولینیت در نمونه‌های فاقد آلودگی، pH سیستم به شدت افزایش و پس از افزودن ۲۰ درصد سیمان از 9.07 برای نمونه طبیعی به حدود 12.80 رسیده است. مشاهده می‌شود در حضور آلاینده فلز سنگین، نیز میزان pH خاک در نمونه‌های حاوی سیمان به مراتب نسبت به نمونه اولیه کائولینیت بیشتر است. به عبارتی می‌توان گفت حضور سیمان سبب بهبود قابلیت بافرینگ مصالح می‌شود. علت این رفتار ناشی از حضور ترکیبات قلیایی موجود در سیمان (مانند CaO بر اساس جدول ۲)، قابل توجیه است. در واقع، بر اساس نتایج مطالعات موجود [۴، ۱۲، ۲۸ و ۳۵] واکنش مواد قلیایی با فلز سنگین، انحلال‌پذیری آن را کم کرده و در نتیجه علی‌رغم افزایش اولیه مقدار آلاینده در خاک، به دلیل ایجاد رسوب ناشی از تشکیل هیدرواکسید فلز سنگین و کاهش غلظت Ni در محیط، مشاهده می‌شود که روند کاهش pH در این وضعیت کمتر از نمونه‌های فاقد سیمان است. لذا تاثیر سیمان در بهبود قابلیت نگهداشت آلودگی (شکل ۱) را می‌توان به افزایش ظرفیت بافرینگ خاک و جذب شیمیایی فلز سنگین بر روی ذرات سیمان نسبت داد؛ اگرچه پیش‌بینی می‌شود آبشویی این نمونه‌ها با محلول‌های اسیدی موجب بازگشت بخشی از آلودگی به محیط اطراف خواهد شد [۱۳، ۱۷ و ۳۵]. بنابراین با هدف بررسی دقیق‌تر عملکرد نمونه‌های تثبیت شده با سیمان، قابلیت تراوش آلودگی در آنها از طریق انجام آزمایش TCLP (که جزء روش‌های متداول برای ارزیابی امکان انتشار مجدد مواد خطرناک از درون مصالح پاکسازی شده به‌شمار می‌رود [۹، ۱۴]) نیز مطالعه شد.



شکل ۴: نتایج آزمایش TCLP برای کائولینیت آلوده تثبیت شده با ترکیب CNS، الف) میزان نگهداری آلودگی در خاک، ب) غلظت آلاینده در محلول استخراج، ج) تغییرات مقدار pH در محلول استخراج

Fig. 4. TCLP-Ni retained along with TCLP pH of samples upon CNS addition



شکل ۳: نتایج آزمایش TCLP برای کائولینیت آلوده تثبیت شده با سیمان، الف) میزان نگهداری آلودگی در خاک، ب) غلظت آلاینده در محلول استخراج، ج) تغییرات مقدار pH در محلول استخراج

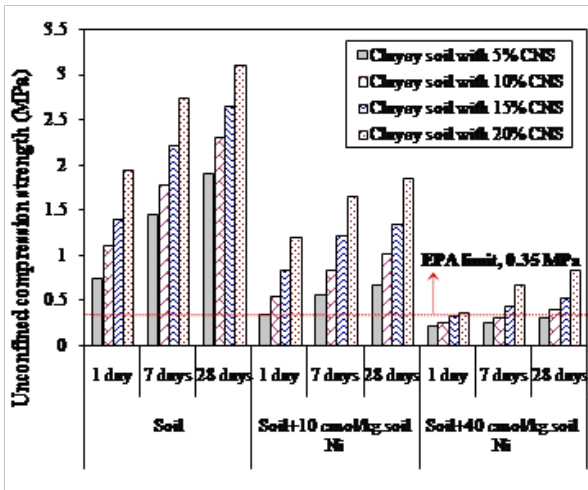
Fig. 3. TCLP-Ni retained along with TCLP pH of samples upon cement addition

پس از ۷ روز عمل‌آوری، غلظت نیکل به کمتر از حد مجاز استاندارد EPA (ppm) < 5 می‌رسد. به بیان دیگر، حضور نانو ذرات سیلیکا در سیستم، علاوه بر کاهش مصرف سیمان (با احتساب استفاده کمتر سیمان در ترکیب CNS مجموعاً کاهش مصرف سیمان حدود ۳۵٪ است)، زمان عمل‌آوری را نیز تا سه برابر کمتر می‌کند.

۳-۳- مشخصات ژئومکانیکی نمونه‌ها

مقاومت فشاری محصور نشده، از جمله معیارهای مهم در ارزیابی فرآیند S/S است [۴، ۸، ۱۳]. نتایج شکل ۵ مؤید آن است که افزودن ۲۰٪ سیمان به نمونه‌های فاقد آلودگی، مقاومت خاک را از ۰/۱۸ MPa به ۲/۵ MPa رسانده است. از طرفی، روند بهبود مقاومت با افزایش غلظت نیکل، کاهش یافته است. پژوهش‌های مشابه [۱، ۷، ۱۱، ۱۵ و ۱۷] نیز تاثیر نامطلوب فلز سنگین بر مقاومت مصالح تثبیت شده با سیمان را گزارش کرده‌اند. علت

موضوع را تایید می‌نماید. مشاهده می‌شود در شرایط یکسان، مقدار pH در نمونه‌های حاوی CNS در مقایسه با سیمان کمتر است که این نتیجه بیانگر مصرف بیشتر ترکیبات قلیایی موجود در سیمان (خصوصاً اکسید کلسیم) در اثر اندرکنش با ذرات سیلیکا است. مصرف مواد قلیایی، علاوه بر کمک به تولید ثانویه ژل CSH، نقش به‌سزایی در کاهش فرآیند تشکیل رسوب هیدرواکسید فلز سنگین دارد. لازم به ذکر است ایجاد این رسوب، می‌تواند موجب پوشاندن ذرات سیمان و در نتیجه کاهش واکنش‌های هیدراتاسیون شود [۷، ۹ و ۱۴]. بنابراین، حضور سیلیکا ضمن تحریک سیستم برای تولید ثانویه ژل CSH، تاثیر نامطلوب تشکیل رسوب فلز سنگین بر واکنش‌های هیدراتاسیون سیمان را نیز کاهش می‌دهد. مجموع این فعل و انفعالات، منجر به تولید بیشتر مواد سیمانی و در نتیجه غیرمتحرک‌سازی بیشتر آلاینده می‌شود. بر این اساس در شکل ۴ ملاحظه می‌شود که با افزودن ۱۵٪ از ترکیب CNS به نمونه حاوی ۴۰ cmol/kg soil نیکل و صرفاً

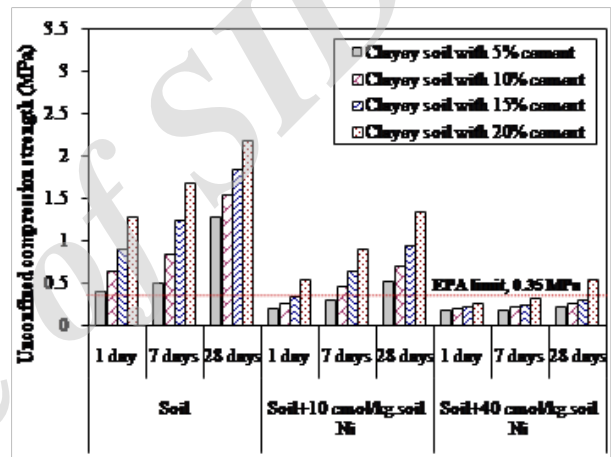


شکل ۶: تأثیر غلظت آلاینده نیکل و زمان عمل‌آوری بر مقاومت فشاری نمونه‌های تثبیت شده با درصدهای مختلف CNS

Fig. 6. Effect of Ni concentration and curing time on the unconfined compressive strength of treated samples with the different content of CNS

علاوه بر شاخص مقاومت، قابلیت فشرده‌گی خاک پس از تثبیت، تأثیر زیادی بر پایداری سازه‌های ژئوتکنیکی ساخته شده بر روی آن دارد [۳۶]. لذا در پژوهش حاضر، تغییرات نشانه فشرده‌گی (CC) از روی نمودارهای $e - \log \sigma'v$ محاسبه و نتایج آن در شکل ۷ ارائه شده است. نتایج بیانگر آن است که با افزودن سیمان، نشست خاک کاهش یافته که روند آن با نتایج سایر پژوهشگران [۳۷ و ۸] هم‌پوشانی دارد. از طرفی مشاهده می‌شود با افزایش غلظت Ni، تأثیر سیمان در کاهش CC کم شده است. بر اساس توضیحات قبل و استناد به نتایج حاصل از مطالعات گذشته [۷ و ۳۹]، علت کاهش اثر سیمان در بهبود مشخصات ژئومکانیکی خاک را می‌توان به تأثیر نامطلوب اندرکنش سیمان-فلز سنگین بر سخت‌شدگی ذرات نسبت داد؛ که با نتایج آزمایش مقاومت فشاری انطباق دارد. از طرفی، نتایج ارائه شده در شکل ۷ نشان می‌دهد که در شرایط یکسان، قابلیت فشرده‌گی نمونه‌ها به‌طور متوسط در حضور CNS تا ۲ برابر کمتر از سیمان تنها است. در واقع همان‌طور که قبلاً مطرح شد ذرات سیلیکا می‌تواند سبب رشد بیشتر مواد سیمانی و در نتیجه کاهش نشست خاک گردند [۲۲ و ۲۸]. علاوه بر این، ذرات بسیار ریز سیلیکا، موجب کاهش اندازه حفرات درون خاک و توزیع یکنواخت‌تری از ترکیبات سیمانی مابین سطوح رسی می‌شوند [۱۹، ۲۳، ۲۴ و ۴۰]. مجموع این سری از واکنش‌ها نیز تراکم ساختار خاک را افزایش خواهند داد (صحت این رفتار بر اساس تصاویر SEM مورد تأیید قرار گرفت). به‌نحوی که در نهایت، نشست نمونه‌های حاوی CNS نسبت به سیمان کمتر می‌باشد. این یافته تأکید دیگری بر افزایش بهره‌وری فرآیند S/S، با افزودن نانوذرات سیلیکا به سیستم است.

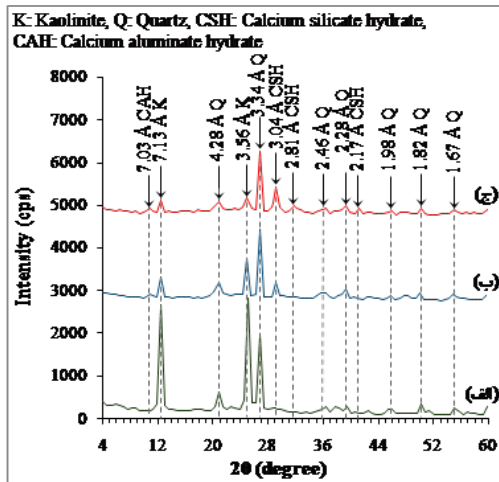
این رفتار به دلیل مصرف بخشی از سیمان در اندرکنش با آلاینده و تشکیل رسوب فلز سنگین در حضور مواد قلیایی (ناشی از انحلال سیمان) قابل ارزیابی است [۱، ۴ و ۱۹]. با توجه به طیف‌های XRD شکل ۸، وقوع این شرایط مانع از رشد مواد سیمانی شده که در نتیجه آن، روند کسب مقاومت بر اساس نتایج حاصل از شکل ۵، دچار اختلال می‌شود؛ به‌نحوی که تأثیر نامطلوب اندرکنش سیمان-فلز سنگین بر جامدشدگی ذرات، با نتایج آزمایش TCLP انطباق دارد. این یافته بیانگر نیاز به استفاده از مقادیر زیاد سیمان برای تکمیل فرآیند S/S است. با در نظر گرفتن حداقل مقاومت فشاری مصالح بر اساس توصیه EPA ($> 0.35 \text{ MPa}$) [۵ و ۱۵] و بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۵، مقدار سیمان لازم برای تثبیت رس کائولینیت آلوده به فلز سنگین نیکل، تقریباً حدود ۰/۵ درصد به ازای هر سانتی‌مول بر کیلوگرم غلظت آلودگی، پس از ۲۸ روز عمل‌آوری تعیین می‌گردد.



شکل ۵: تأثیر غلظت آلاینده نیکل و زمان عمل‌آوری بر مقاومت فشاری نمونه‌های تثبیت شده با درصدهای مختلف سیمان

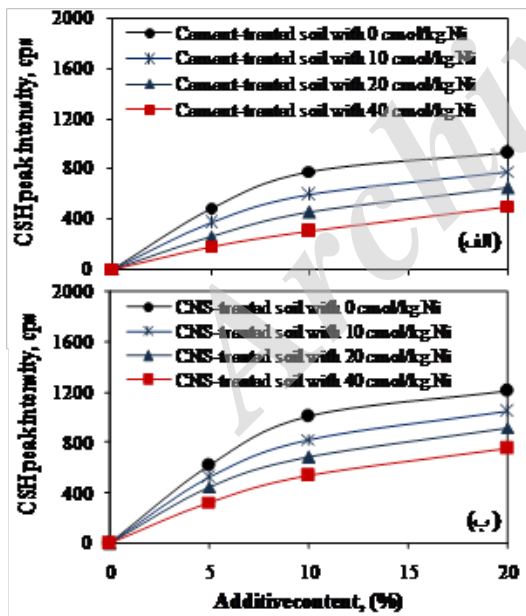
Fig. 5. Effect of Ni concentration and curing time on the unconfined compressive strength of treated samples with the different content of cement

از طرفی، نتایج شکل ۶ نشان می‌دهد در شرایط یکسان، مقاومت در نمونه‌های تثبیت شده با CNS حدود ۴۰٪ بیشتر از سیمان تنها است. در واقع، این نتیجه بیانگر آن است که حضور نانو ذرات سیلیکا می‌تواند تأثیر مخرب فلز سنگین بر فرآیند جامدشدگی ذرات را کاهش دهد که صحت آن با آزمایش‌های ریزساختاری مورد بررسی قرار خواهد گرفت. در شکل ۶ ملاحظه می‌شود با افزودن حدود ۰/۴ درصد CNS به ازای هر سانتی‌مول بر کیلوگرم نیکل و پس از ۷ روز عمل‌آوری، نمونه‌ها حداقل مقاومت فشاری را بر اساس توصیه EPA کسب کرده‌اند که در مقایسه با نتایج ارائه شده در شکل ۵، بیانگر کاهش زمان نگهداری و مصرف کمتر سیمان برای تثبیت خاک آلوده است.



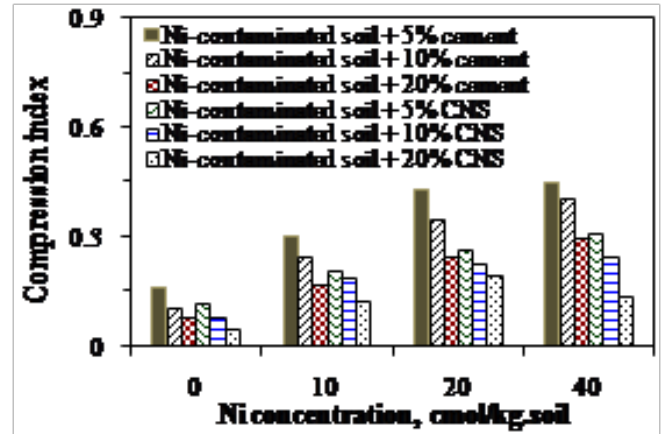
شکل ۸: الف) طیف XRD کائولینیت طبیعی، ب) طیف کائولینیت آلوده حاوی ۴۰ cmol/kg.soil نیکل همراه ۲۰٪ سیمان، ج) طیف نمونه کائولینیت حاوی ۴۰ cmol/kg.soil نیکل همراه ۲۰٪ ترکیب CNS

Fig. 8. XRD patterns; (a) natural kaolinite, (b) contaminated kaolinite with 40 cmol/kg Ni and 20% cement, (c) contaminated kaolinite with 40 cmol/kg Ni and 20% CNS



شکل ۹: مقایسه تأثیر سیمان و ترکیب CNS بر تشکیل مواد سیمانی در رس کائولینیت حاوی غلظت‌های مختلف فلز سنگین

Fig. 9. Effect of cement and CNS addition on the formation of cementing compounds in the S/S products



شکل ۷: مقایسه تأثیر سیمان و ترکیب CNS بر قابلیت فشردگی رس کائولینیت حاوی غلظت‌های مختلف فلز سنگین

Fig. 7. Effect of cement and CNS addition on the compression index of S/S products

۳-۴- بررسی طیف‌های اشعه ایکس و تصاویر SEM با هدف تفسیر بهتر نتایج آزمایش‌های بزرگ‌ساختاری، طیف‌های XRD خاک در شرایط قبل و بعد از اندرکنش با نیکل در حضور سیمان و CNS تهیه گردید (شکل ۸). نتایج بیانگر کاهش پیک‌های کائولینیت ($7/13 \text{ \AA}$ و $3/56 \text{ \AA}$) و ایجاد یک سری ترکیبات جدید سیمانی (مانند CSH و CAH) پس از تثبیت می‌باشد. بر اساس نتایج حاصل از مطالعات قبل [۱۱ و ۴۱]، علت کاهش پیک اصلی کائولینیت را می‌توان ناشی از مصرف ذرات رسی در واکنش‌های پوزولانی ارزیابی کرد. همچنین تشکیل ساختار مجتمع ذرات (به دلیل اندرکنش با فلز سنگین) و پوشیده شدن سطوح ذرات توسط مواد سیمانی، بازتابش اشعه را کاهش داده [۳۶ و ۳۱] که در نهایت پیک‌های مربوط به کانی رسی کمتر شده است. از سوی دیگر، روند ایجاد مواد سیمانی به ویژه نانو ساختار CSH (پیک $3/04 \text{ \AA}$) بر اساس طیف‌های XRD با یکدیگر مقایسه و تغییرات آن در شکل ۹ ارائه شد. نتایج نشان می‌دهد که افزودن سیمان به خاک موجب رشد مواد سیمانی شده که بر اثر آن خصوصیات ژئومکانیکی بهبود می‌یابد (شکل‌های ۵ تا ۷). بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۹، با افزایش غلظت Ni، شکل‌گیری مواد سیمانی کاهش یافته است که با نتایج سایر پژوهشگران همپوشانی دارد [۳، ۹ و ۳۹]. وقوع این شرایط، بیانگر اختلال در فرآیند جامدشدگی ذرات است که با توجه به آزمایش‌های بزرگ‌ساختاری، مانع از بهبود مقاومت و کاهش نشست مصالح پس از تثبیت می‌شود.

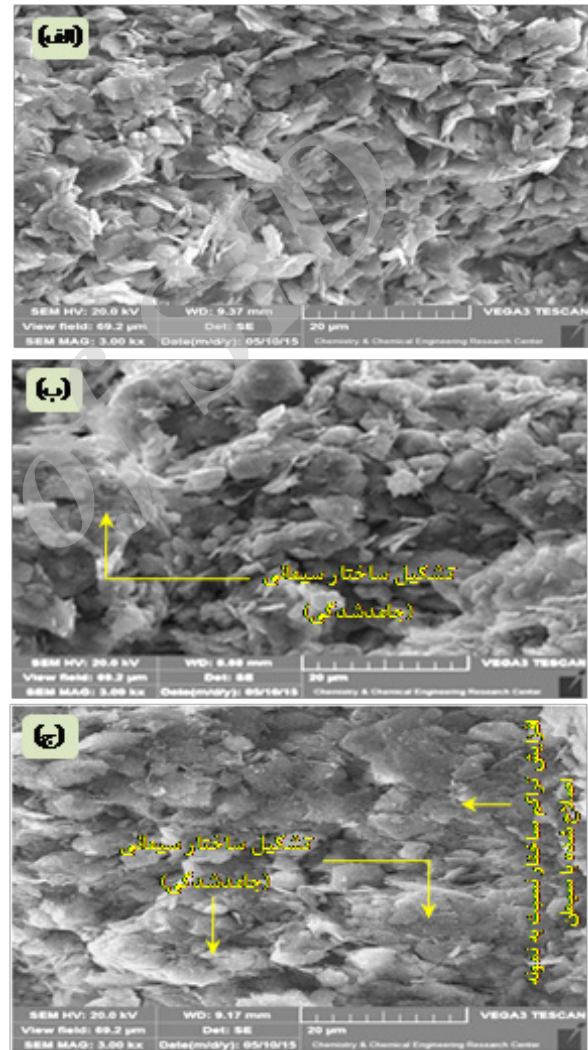
امکان مقایسه آرایش ذرات با یکدیگر) تهیه و در شکل ۱۰ ارائه شده است. در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود که حضور سیمان سبب اتصال ذرات کائولینیت به یکدیگر شده است که بر اثر آن خصوصیات ژئومکانیکی مصالح بهبود خواهد یافت. بطوریکه این تغییرات با نتایج ارائه شده در شکل‌های ۳ تا ۷ انطباق دارد. از سوی دیگر، بر اساس نتایج حاصل از مطالعات سایر پژوهشگران [۱۹، ۲۳، ۲۹ و ۴۰] و با توجه به طیف‌های XRD انتظار می‌رود حضور نانوذرات سیلیکا از طریق یک سری واکنش‌های فیزیکی-شیمیایی از جمله رشد بیشتر و سریع‌تر مواد سیمانی، کاهش اندازه حفرات و توزیع یکنواخت‌تری از مواد سیمانی مابین سطوح رسی، موجب تراکم بیشتر ساختار گردد. تصاویر SEM نمونه تثبیت شده با ترکیب CNS (شکل ۱۰-ج) در مقایسه با سیمان تنها (شکل ۱۰-ب)، به وضوح این نتیجه را تایید می‌نماید. در این شرایط، پیش‌بینی می‌شود ناشی از محبوس شدن بیشتر آلاینده درون خاک، مسدود شدن بهتر مسیرهای در دسترس جریان برای انتقال آلودگی و توسعه جامدشدگی ذرات، فرآیند S/S بهبود خواهد یافت؛ که با نتایج حاصل از آزمایش‌های بزرگ‌ساختاری همپوشانی مناسبی دارد.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از پژوهش حاضر را می‌توان به طور خلاصه به صورت زیر بیان کرد:

- با افزایش غلظت فلز سنگین (بیش از 10 cmol/kg.soil)، قابلیت نگهداشت آلودگی توسط کائولینیت کاهش می‌یابد. از طرفی، در غلظت‌های کم آلاینده (10 cmol/kg.soil) نیز نتایج آزمایش‌های TCLP نشان داد آبشویی نمونه‌ها موجب واجذب حدود ۵۰٪ فلز سنگین می‌گردد. بنابراین در مصالح رسی آلوده با شرایط کانی ساخت مشابه کائولینیت، بایستی از یک روش مناسب (مانند S/S) برای پاکسازی خاک استفاده کرد.
- افزودن ۱۰٪ سیمان به کائولینیت، توانایی جذب فلز سنگین را به 40 cmol/kg.soil می‌رساند؛ اگرچه علی‌رغم تثبیت اولیه آلودگی، آبشویی این نمونه‌ها با محلول TCLP، موجب بازگشت مجدد تا ۳۰٪ آلاینده جذب شده به درون سیال منفذی می‌شود. همچنین بر اساس طیف‌های XRD، حضور فلز سنگین تأثیر نامطلوبی بر رشد ترکیبات سیمانی دارد که در نتیجه‌ی آن عملکرد سیمان تا ۴ برابر کاهش و روند بهبود خصوصیات ژئومکانیکی مصالح مختل می‌گردد. غلبه بر این موارد، نیازمند مصرف زیاد سیمان (تقریباً ۰/۵ درصد به ازای هر سانتی‌مول بر کیلوگرم غلظت آلاینده) و زمان عمل‌آوری طولانی (حدود یک ماه) است.
- نمونه تثبیت شده با ترکیب سیمان-نانو سیلیکا (CNS) در مقایسه با سیمان تنها، حدود ۶۰٪ از توانایی بیشتری در غیرمتحرک‌سازی فلز سنگین برخوردار است. علاوه بر این، CNS نسبت به سیمان،

مقایسه نتایج ارائه شده در شکل‌های ۹-الف و ۹-ب، مؤید تأثیر مثبت نانوذرات سیلیکا در تشدید ایجاد مواد سیمانی (از طریق تولید ثانویه ژل CSH و جلوگیری از تأثیر مخرب رسوب فلز سنگین بر واکنش‌های هیدراتاسیون) است که اثرات آن بر ارتقاء مشخصات مهندسی خاک و تثبیت بهتر آلودگی از طریق آزمایش‌های بزرگ‌ساختاری کاملاً مورد تایید قرار گرفت. از طرفی، در ادامه علاوه بر آنالیزهای اشعه ایکس و با هدف بررسی بیشتر خصوصیات ریزساختاری، تصاویر SEM نمونه‌ها نیز با بزرگ‌نمایی یکسان (به منظور



شکل ۱۰: تصاویر SEM (الف) نمونه کائولینیت طبیعی، (ب) کائولینیت آلوده حاوی 40 cmol/kg.soil نیکل همراه ۲۰٪ سیمان، (ج) کائولینیت آلوده حاوی 40 cmol/kg.soil نیکل همراه ۲۰٪ ترکیب CNS
Fig. 10. SEM images; (a) natural kaolinite, (b) contaminated kaolinite with 40 cmol/kg Ni and 20% cement, (c) contaminated kaolinite with 40 cmol/kg Ni and 20% CNS

Solidification/stabilization of Ni(II) by various cement pastes, *Construction and Building Materials*, 25 (2011) 109-114.

- [10] J.S. Li, Q. Xue, P. Wang, Z. Li, Effect of lead (II) on the mechanical behavior and microstructure development of a Chinese clay, *Applied Clay Science*, 105-106 (2015) 192-199.
- [11] Y.J. Du, M.L. Wei, K.R. Reddy, F. Jin, H.L. Wu, Z.B. Liu, New phosphate-based binder for stabilization of soils contaminated with heavy metals: Leaching, strength and microstructure characterization, *Journal of Environmental Management*, 146 (2014) 179-188.
- [12] A. Antemir, C.D. Hills, P.J. Carey, K.H. Gardner, E.R. Bates, A.K. Crumie, Long-term performance of aged waste forms treated by stabilization/solidification, *Journal of Hazardous Materials*, 181 (2010) 65-73.
- [13] B.I. El-Eswed, R.I. Yousef, M. Alshaaer, I Hamadneh, S.I. Al-Gharabli, F. Khalili, Stabilization/solidification of heavy metals in kaolin/zeolite based geopolymers, *International Journal of Mineral Processing*, 137 (2015) 34-42.
- [14] U.E. John, I. Jefferson, D.I. Boardman, G.S. Ghataora, C.D. Hills, Leaching evaluation of cement stabilisation/solidification treated kaolin clay, *Engineering Geology*, 123 (2011) 315-323.
- [15] W.H. Choi, S.R. Lee, J.Y. Park, Cement based solidification/stabilization of arsenic-contaminated mine tailings, *Waste Management*, 29 (2009) 1766-1771.
- [16] Y. Cui, X. Du, L. Weng, H. Willem, V. Riemsdijk, Assessment of In-Situ immobilization of lead (Pb) and arsenic (As) in contaminated soils with phosphate and iron: solubility and bioaccessibility, *Water Air Soil Pollut*, 213 (2010) 95-104.
- [17] M.A. Tantawy, A.M. El-Roudi, A.A. Salem, Immobilization of Cr(VI) in bagasse ash blended cement pastes, *Construction and Building Materials*, 30 (2012) 218-223.
- [18] K.S. Jun, B.G. Hwang, H.S. Shin, Y.S. Won, Chemical characteristics and leachability of organically contaminated heavy metal sludge solidified by silica fume and cement, *Water Science and Technology*, 44 (2001) 399-407.
- [19] X. Li, Q. Chen, Y. Zhou, M. Tyrer, Y. Yu, Stabilization of heavy metals in MSWI fly ash using silica fume, *Waste Management*, 34 (2014) 2494-2504.
- [20] A. Nazari, S. Riahi, The effects of SiO₂ nanoparticles on physical and mechanical properties of high strength compacting concrete, *Composites*, 42 (2011) 570-578.
- [21] P. Hou, X. Cheng, J. Qian, R. Zhang, W. Cao, S.P. Shah,

به طور متوسط موجب افزایش ۴۰ درصدی مقاومت فشاری و کاهش ۲ برابری نشست خاک آلوده می‌گردد. بر اساس نتایج حاصل از آزمایش‌های فیزیکی-مکانیکی، طیف‌های اشعه ایکس و تصاویر SEM، عملکرد بهتر ترکیب CNS ناشی از سه مکانیزم مجزا شامل رشد بیشتر (حدود ۴۲٪) و سریعتر مواد سیمانی (خصوصاً ایجاد ژل CSH)، کاهش اثر مخرب تشکیل رسوب فلز سنگین بر واکنش‌های هیدراتاسیون و افزایش تراکم ساختار خاک ارزیابی شد.

• مشخص شد در حضور نانو ذرات سیلیکا علاوه بر بهبود فرآیند S/S، مصرف سیمان (حدود ۳۵٪) و زمان عمل‌آوری (تا سه برابر) کاهش می‌یابد. به نحوی که افزودن حدود ۰/۴ درصد CNS به ازای هر سانتی‌مول بر کیلوگرم غلظت فلز سنگین، پس از ۷ روز نگهداری منجر به پاکسازی ایمن خاک آلوده می‌گردد.

مراجع

- [1] F. Wang, H. Wang, F. Jin, A. Al-Tabbaa, The performance of blended conventional and novel binders in the in-situ stabilisation/solidification of a contaminated site soil, *Journal of Hazardous Materials*, 285 (2015) 46-52.
- [2] Z. Huang, X.D. Pan, P.G. Wu, J.L. Han, Q. Chen, Heavy metals in vegetables and the health risk to population in Zhejiang, China, *Food Control*, 36 (2014) 248-252.
- [3] L. Wang, D.C.W. Tsang, C.S. Poon, Green remediation and recycling of contaminated sediment by waste-incorporated stabilization/solidification, *Chemosphere*, 122 (2015) 257-264.
- [4] 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 (2014) 887-898.
- [5] Z. Zhang, G. Guo, Y. Teng, J. Wang, J.S. Rhee, S., Wang, F. Li., Screening and assessment of solidification/stabilization amendments suitable for soils of lead-acid battery contaminated site, *Journal of Hazardous Materials*, 288 (2015) 140-146.
- [6] EPA, United States Environmental Protection Agency, Municipal solid waste generation, recycling and disposal in the United States, Facts and figures (2010).
- [7] G.E. Voglar, D. Lestan, Equilibrium leaching of toxic elements from cement stabilized soil, *Journal of Hazardous Materials*, 246-247 (2013) 18-25.
- [8] S. Çoruh, S. Elevli, O.N. Ergun, G. Demir, Assessment of leaching characteristics of heavy metals from industrial leach waste, *Int. Journal of Mineral Processing*, 123 (2013) 165-171.
- [9] E.E. Hekal, W.S. Hegazi, E.A. Kishar, M.R. Mohamed,

- ions and buffering capacity on smectite microstructure and performance, *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering ASCE*, 135 (2009) 1981-1985.
- [33] S. Malamis, E. Katsou, A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms, *Journal of Hazardous Materials*, 252-253 (2013) 428-461.
- [34] D. Rosestolato, R. Bagatin, S. Ferro, Electrokinetic remediation of soils polluted by heavy metals (mercury in particular), *Chemical Engineering Journal*, 264 (2015) 16-23.
- [35] L. Cang, G. P. Fan, D. M. Zhou, Q.Y. Wang, Enhanced-electrokinetic remediation of copper-pyrene co-contaminated soil with different oxidants and pH control, *Chemosphere*, 90(8) (2013) 2326-2331.
- [36] V.R. Ouhadi, R.N. Yong, M. Amiri, M.H. Ouhadi, Pozzolanic consolidation of stabilized soft clays, *Applied Clay Science*, 95 (2014) 111-118.
- [37] T. Shibi, T. Kamei, Effect of freeze-thaw cycles on the strength and physical properties of cement-stabilised soil containing recycled bassanite and coal ash, *Cold Regions Science and Technology*, 106 (2014) 36-45.
- [38] Kamei, T., Ahmed, A., and Shibi, T., Effect of freeze-thaw cycles on durability and strength of very soft clay soil stabilised with recycled Bassanite. *Cold Regions Science & Technology*, 82 (2012) 124-129.
- [39] Y.J. Du, N.J. Jiang, S.Y. Liu, F. Jin, D.N. Singh, A.J. Puppala, Engineering properties and microstructural characteristics of cement-stabilized zinc-contaminated kaolin, *Journal of Canadian Geotechnical*, 51(3) (2013) 289-302.
- [40] L.G. Baltazar, F.M. Henriques, F. Jorne, M.T. Cidade, Combined effect of superplasticizer, silica fume and temperature in the performance of natural hydraulic lime grouts. *Construction and Building Materials*, 50 (2014) 584-597.
- [41] A. Eisazadeh, K. A. Kassim, H. Nur, Stabilization of tropical kaolin soil with phosphoric acid and lime, Characteristics of surface-treatment of nano-SiO₂ on the transport properties of hardened cement pastes with different water-to-cement ratios, *Cement and Concrete Composites*, 55 (2015) 26-33.
- [22] S.H. Bahmani, B.B. Huat, A. Asadi, N. Farzadnia, Stabilization of residual soil using SiO₂ nanoparticles and cement, *Construction and Building Materials*, 64 (2014) 350-359.
- [23] A.R. Goodarzi, Sh. Goodarzi, H.R. Akbari, Assessing geo-mechanical and micro-structural performance of modified expansive clayey soil by silica fume as industrial waste, *Iranian Journal of Science and Technology Transactions of Civil Engineering*, 39 (2015) 333-350.
- [24] E. Kalkan, Impact of wetting-drying cycles on swelling behavior of clayey soils modified by silica fume, *Applied Clay Science*, 52 (2011) 345-352.
- [25] ASTM, Annual Book of ASTM Standard. American Society for Testing and Materials, Philadelphia; 4.08 (2006).
- [26] EPA, Process design manual: land application of municipal sludge, Res. Lab. EPA-625/1-83-016 (1983).
- [27] D.H. Kim, B.G. Ryu, S.W. Park, C.I. Seo, K. Baek, Electrokinetic remediation of Zn and Ni-contaminated soil. *Journal of hazardous materials*, 165(1) (2009) 501-505.
- [28] Y.J. Du, M.L. Wei, Reddy, F. Jin, Compressibility of cement-stabilized zinc contaminated high plasticity clay, *Natural Hazards*, 73 (2014) 671-683.
- [29] S. Asavapisita, W. Nanthamontry, C. Polprasert, Influence of condensed silica fume on the properties of cement-based solidified wastes, *Cement and Concrete Research*, 31 (2001) 1147-1152.
- [30] EPA 1311, Toxicity Characteristic Leaching Procedure, Test Method for Evaluation of Solid Wastes, Physical, Chemical Methods, SW846, (2013).
- [31] V.R. Ouhadi, R.N. Yong, F. Rafiee, A.R. Goodarzi, Impact of carbonate and heavy metals on micro-structural variations of clayey soils, *Applied Clay Science*, 52 (2011) 228-234.
- [32] R.N. Yong, V.R. Ouhadi, A.R. Goodarzi, Effect of Cu²⁺

Please cite this article using:

A. R. Goodarzi, M. Zamanian, Effect of SiO₂ Nanoparticles and Cement on the Performance of Stabilized Ni-Contaminated Clayey Soils. *Amirkabir J. Civil Eng.*, 49(4) (2018) 821-830.

DOI: 10.22060/ceej.2016.709

برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده کنید:

