

غیرمتحرک سازی اورانیوم در آبهای زیرزمینی

دکتر اکبر باغوند *

چکیده

فناوریهای متعارف اصلاح و بهبود زوائد، شامل تصفیه و روشهای دفع گران و در پاره ای از موارد دارای بازده پایین می باشد و به خاطر چنین محدودیتهایی، فناوریهای خاص در هر محل باید به عنوان راهکارهای احتمالی مورد توجه قرار گیرند. در این تحقیق به منظور تصفیه آبهای زیرزمینی که با اورانیوم آلوده شده اند، تلاش گردیده است که تحرک یون اورانیل از طریق انتقال آن به یک فاز پایدار توسط واکنشهای تبدیلی (احیاء و ترسیب) بیولوژیکی و شیمیایی به حداقل رسانده شود. فرایند احیاء توسط آهن خنثی (صفر ظرفیتی) برای مدت زمان طولانی است که شناخته شده و مورد استفاده قرار می گیرد ولی با توجه به برخی مشکلات نظیر خوردگی با شرایط خاصی روبرو بوده است که کاربرد آن را با محدودیت روبرو نموده است.

با توجه به عدم شناخت کافی و واقعی از مکانیزم فرایند آلودگی زدایی، اشکال مختلف مواد (ZERO VALENT IRON) ZVI جهت اصلاح و بهبود آبهای زیرزمینی ساخته شده اند و این در حالی است که مقادیر قابل ملاحظه ای از ضایعات آهن صنایع فولاد نظیر فولاد کربن دار، فولاد با آلیاژ پایین، چدن خشک و دیگر آلیاژهای حاوی آهن هر ساله دور ریخته می شوند و یا بازیافت می گردند. در این مطالعه تلاش گردیده است که مواردی نظیر موضوعات زیر مورد بررسی قرار گیرند.

- ۱- آزمایش ضایعات آهن به منظور استفاده مستقیم مانند عامل متحرک سازی اورانیوم در آبهای زیرزمینی
- ۲- بررسی رفتار اورانیوم جذب شده همراه با ادامه روند خوردگی و در نظر گرفتن اثرات شیمیایی آب زیرزمینی بر فرایند آلودگی زدایی
- ۳- بررسی امکان ترکیب مواد جاذب اورانیوم و ZVI جهت شتاب بخشیدن به فرایند آلودگی زدایی

لازم به ذکر است که هر یک از موارد فوق با توجه به انجام آزمایشها و مطالعات ستونی و بررسی اثرات پارامترهای مختلف نظیر pH صورت پذیرفته است.

کلمات کلیدی:

یونهای اورانیل، تثبیت، جذب سطحی، ترسیب، آلاینده، ژئوشیمی.

سر آغاز

می‌باشد، ولی نتایج معدودی از خصوصیات آهن و فولاد برای این کاربرد جدید به صورت زیر قابل توجه می‌باشند. هیچ ماده‌ای تاکنون ساخته نشده است که در لایه‌های زیرسطحی زمین خورده شود و خوردگی باید با عملکرد زدودن (تجزیه یا غیرمتحرک‌سازی) آلاینده/آلاینده‌ها هماهنگی و مطابقت داشته باشد. مواد آهنی شناخته شده‌ای که به آسانی خورده شده‌اند در لایه‌های زیرسطحی زمین نباید مورد استفاده قرار گیرند و موادی که در این شرایط مورد استفاده قرار می‌گیرند، آزمایش شده و برای داشتن مقاومت در برابر خوردگی اصلاح گردیده و ظواهر و سطوح خوردگی آنها استثنایی باشند. در صورت تردید، از آنجایی که هدف، حفاظت مصنوعات از خوردگی می‌باشد، موارد خاصی مانند خوردگی باید به صورت احتیاط‌آمیزی در نظر گرفته شود.

رفتار خوردگی هر ماده هم به خصوصیات ذاتی آن ماده (برای مثال ترکیب شیمیایی، ساختار میکروسکوپی، وضعیت سطح، نواقص شبکه ساختاری آن و دیگر فازهای ناشناخته و ساختاری) و هم به شرایط خاصی که ماده در آن وجود دارد، بستگی دارد. این شرایط شامل ژئوشیمی سفره آبد و کیفیت آب زیرزمینی (اکسیژن محلول، درجه حرارت، شیمی محلول و جریان محلول) می‌باشند که به نوبه خود به تاریخچه گذشته محل و جایگاه مورد نظر بستگی دارد.

با توجه به عدم وجود شناخت کافی و واقعی از مکانیزم‌های تصفیه گونه‌های مختلف موارد ZVI جهت اصلاح و بهبود آبهای زیرزمینی ساخته شده‌اند و این در حالی است که در سراسر دنیا مقادیر قابل ملاحظه‌ای از ضایعات آهن دار صنایع فولاد (همچنین باقیمانده تولید) دور ریخته شده و یا بازیافت می‌گردند. این ضایعات شامل فولاد کربن دار، فولاد با آلیاژ پایین، چدن خشک و دیگر آلیاژهای حاوی آهن می‌باشند که در آنها پتانسیل کوپل کاهش-اکسایش (Fe^{2+}/Fe Redox Couple Potential) برابر با ۰/۴۴ ولت می‌باشد. واکنش‌پذیری هر ماده در مرحله اول بستگی به تأسیساتی دارد که Fe^{2+} در محلولهای آبکی رها می‌کنند. گرچه تفاوت عمده‌ای میان رفتار خوردگی (به عنوان کاهش جرم آهن تعریف می‌گردد) کربن و آلیاژهای حاوی مقادیر

امروزه اصلاح خاکها و آبهای زیرزمینی به علت فعالیت‌های حفاری در معادن، انباشت و دفن مواد زاید صنعتی که موجب آلودگی آنها می‌گردد تا حد بسیار زیادی مورد توجه قرار گرفته است. فناوری‌های متعارف اصلاح و بهبود مواد زائد و روشهای دفع آنها گران و برای هیدرولوژی اکوسیستم مخرب و در برخی موارد دارای بازده پایین می‌باشد و لذا به خاطر چنین محدودیتهایی، فناوری‌های خاص در هر محل باید به عنوان راهکارهای احتمالی مورد توجه قرار گیرند. با توجه به اینکه درک روابط فیزیکی و شیمیایی آلاینده‌ها به ویژگیهای محیط بستگی دارد، این راهکارها لزوماً در مورد هر یک از آنها باید به طور اختصاصی بکار رود. علاوه بر این به منظور پیش‌بینی میزان اصلاح و پالایش، خصوصیات و پایداری فرآورده‌های جانبی حاصل از واکنش با توجه به شرایط مختلف فیزیکی و شیمیایی محل باید مورد بررسی قرار گیرند.

فناوری مورد استفاده برای بهبود کیفیت آبهای زیرزمینی شامل استفاده از یک جداره واکنش‌پذیر قابل نفوذ (که از یک ماده مناسب برای تصفیه ساخته شده و با ماسه مخلوط شده است) که در پایین دست پلوم‌های آلاینده‌ها قرار گرفته است، می‌باشد تا بدینوسیله، کیفیت آبهای زیرزمینی به طور قابل ملاحظه‌ای بهبود یابد. به منظور تصفیه آبهای زیرزمینی که با اورانیوم آلوده شده‌اند، چنین روشی باید توانایی به حداقل رساندن تحرک یون اورانیل (UO_2^{2+}) و انتقال آن را به یک فاز پایدار توسط واکنشهای تبدیلی (احیاء و ترسیب) بیولوژیکی و شیمیایی دارا باشد. بنابراین مواد حاوی فسفات و آهن خنثی [صفر ظرفیتی (ZVI, Fe^0)] دو مورد از پرکاربردترین ترکیبات می‌باشند که می‌توانند در پالایش آبهای زیرزمینی نقش مؤثری ایفا نمایند. لذا در مورد هر کدام از آنها باید مکانیزم به خوبی شناخته شود (Anon, 1990 و Bevan, 1967).

فرایند احیاء آهن خنثی سالهاست که شناسایی شده و اخیراً نیز در زدودن آلاینده‌های موجود در آب مورد توجه واقع شده است. گرچه این فناوری شامل «استفاده از فرایند خوردگی»

دقیقاً باعث به تعویق افتادن فرایند احیاء می‌شوند، در نتیجه سطح آهن با اکسیدهای نارسا پوشیده نمی‌شود و مواد معرف جاذب اورانیوم را می‌توان به منظور تجمع یونهای اورانیل در مجاورت ZVI مورد استفاده قرار داد. با انجام دادن کار به این صورت، غلظت اورانیوم در جریان آب زیرزمینی را می‌توان به گستره‌ای از غلظت‌های کمتر که در آن کاهش غیرمستقیم میکروبی رخ می‌دهد، رساند. مواد جاذب به عنوان تعدیل کننده عمل می‌کنند و این عمل به علت کاهش غیرمستقیم در محلول باعث جذب سطحی یونهای اورانیل می‌شود که همین موضوع موجب در دسترس قرار گرفتن بیشتر این یونها برای فعالیتهای میکروبی شده و در نتیجه فرایند آلودگی زدایی شتاب بیشتری به خود می‌گیرد. از سوی دیگر، کاهش یونهای اورانیل روی سطح آهن یا سلولهای واقعی الکتروشیمی باعث کاهش کمیت محلول اورانیوم می‌گردد (به شکل ۱ رجوع شود). مجموعه‌ای از ۱۵ ماده حاوی آهن در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفته است که در جدول شماره (۱) بطور خلاصه آورده شده‌اند.

دیگر مواد واکنشگر

آزمونهایی با استفاده از آزمایشهای تکباره با استفاده از ۳۲ ماده واکنشی متفاوت (جاذب‌های سطحی آلی و معدنی و ژئولیت، سنگهای فسفاتی، دولومیت) صورت گرفته‌اند که براساس اطلاعات موجود در منابع علمی انتخاب شده‌اند.

آزمایشهای تثبیت و متحرک‌سازی مجدد

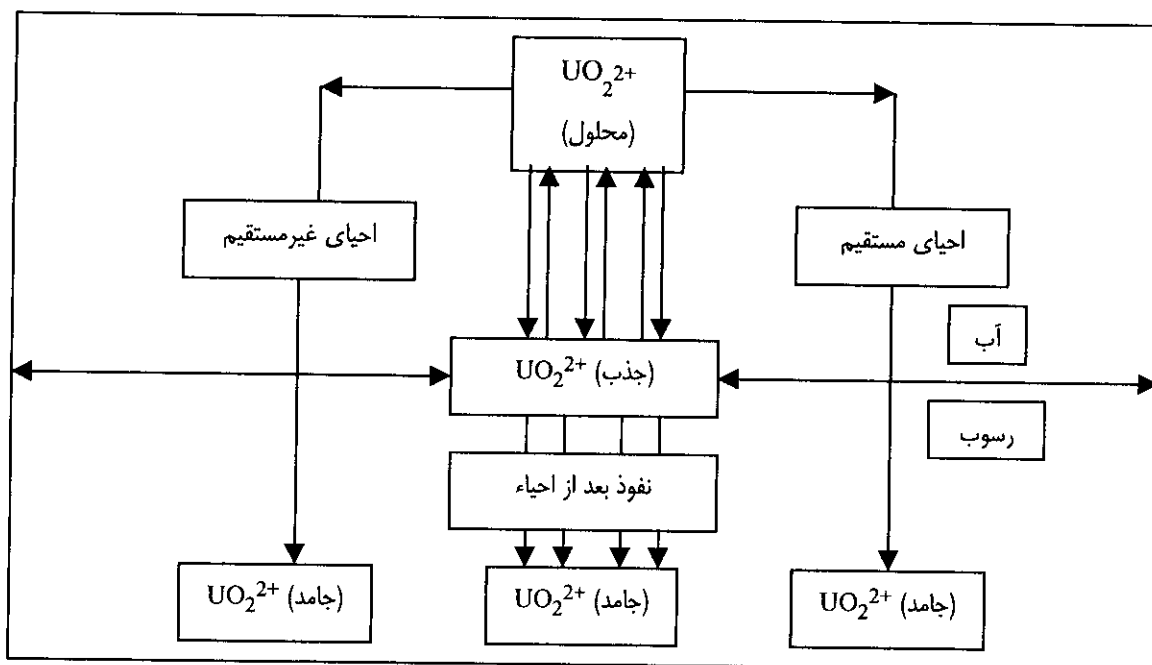
در صورتیکه مقدار مواد بیان نشده باشد، به ۰/۱ یا ۰/۳ گرم ماده واکنشی اجازه داده می‌شود که در طول ۱۴ روز در لوله‌های آزمایش مدرج درب پوشیده با ۲۰ میلی‌لیتر از محلول اورانیوم (۲۰ mg/l یا ۰/۰۸۴ میلی‌مولار) در درجه حرارت محدود آزمایشگاهی (در حدود ۲۰ درجه سانتی‌گراد) واکنش کند. لوله‌های آزمایش مورد استفاده دارای ظرفیت درجه‌بندی شده در اندازه ۱۶ میلی‌لیتر می‌باشند، اما به منظور کاهش فضای مربوط به ارتفاع ظروف واکنش، حجم کلی در نظر گرفته می‌شود.

کم فولاد وجود ندارد، اما تفاوتها در عملکرد فلزات صفر ظرفیتی جهت آلودگی زدایی به ترکیب مواد برمی‌گردد. مواد ZVI با ترکیبات مختلف نیز تولید می‌شوند و برای مثال حاوی سیلیکاتهایی می‌باشند که به خاطر داشتن خواص بازدارنده خوردگی معروف هستند. مواد سنتتیک گران می‌باشند ولی با این وجود دانش امروزی نشان می‌دهد که کارایی این مواد توجیه کننده هزینه زیاد آنها نمی‌باشد.

این مطالعه به منظور شناسایی موارد ذیل انجام گرفته است: (۱) انتخاب و آزمایش ضایعات آهن به منظور استفاده مستقیم مانند عامل متحرک‌سازی اورانیوم در آب زیرزمینی، (۲) بررسی رفتار اورانیوم جذب شده همراه با ادامه روند خوردگی و در نظر گرفتن اثرات شیمی آب زیرزمینی بر فرایند آلودگی زدایی و (۳) بررسی امکان ترکیب مواد جاذب اورانیوم و ZVI به منظور شتاب بخشیدن به فرایند آلودگی زدایی (Bevan, 1967 و Campbell, 1992).

رهیافت تئوریک

فرایند آلودگی زدایی با استفاده از ZVI، یک واکنش الکتروشیمیایی است. چنین فرایندی در هر زمانی که کلیه اجزاء سلول الکتروشیمیایی از قبیل آند، کاتد، مدار خارجی یا اتصال میان آند و کاتد، و مدار خارجی یا محلول هدایتگر (الکترولیت) میان آند و کاتد، حاضر باشند مورد استفاده قرار می‌گیرد. آند و کاتد جایگاههای روی فلز می‌باشند که دارای دو پتانسیل متفاوت هستند. چون سطح یک قطعه فلز یکنواخت نمی‌باشد، این «سلولهای موضعی - عملکردی» تشکیل می‌شوند. در یک مانع واکنشی، در کنار نواحی سطحی اشاره شده، آلاینده‌های هدف، گیرنده الکترون (اکسایشگرها) آب زیرزمینی همان مدار داخلی است و بدنه فلز اصلی (ZVI) نیز مدار خارجی است. بنابراین تماس بین ZVI و یونهای U(VI) برای انتقال الکترون (احیاء اورانیوم) مورد نیاز نمی‌باشد و در نتیجه سطح Fe^0 در مقابل خوردگی مقاوم نمی‌باشد. علاوه بر این از آنجایی که فرآورده‌های حاصل از خوردگی، مواد جاذب اورانیوم می‌باشند و



شکل شماره (۱): نمایش استراتژی آلودگی‌زدایی (DoE, 1986)

جدول شماره (۱): ترکیب شیمیایی مواد آهنی مورد استفاده در این مطالعه (DoE, 1978)

نمونه‌ها	ترکیب شیمیایی								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Fe
Steel2	۰/۰۷۱	۰/۴۰	۱/۲۹	۰/۰۲۷	۰/۰۰۹	۱۸/۰۰	۰/۲۲	۹/۶۸	۶۹/۱۵
Steel1	۰/۴۹	۲/۸۰	۰/۴۰	۰/۰۱۱	۰/۰۰۳	۸/۶۰	۰/۰۳	۰/۱۵	۹۷/۲۴
Steel3	۰/۱۵	۰/۰۵	۱/۳۴	۰/۰۶۸	۰/۲۸۷	۰/۱۲	۰/۰۳	۰/۰۸	۹۷/۶۷
C15	۰/۱۲	۰/۲۶	۰/۶۲	۰/۰۱۹	۰/۰۲۳	۰/۰۸۴	n.d.*	۰/۰۵۵	bal.**
C45	۰/۴۸	۰/۲۲	۰/۷۰	۰/۰۱۲	۰/۰۳۸	۰/۱۲	n.d.	۰/۱۳	bal
C60	۰/۵۹	۰/۳۹	۰/۶۵	۰/۰۰۷	۰/۰۲۷	۰/۱۹	n.d.	۰/۰۹۳	bal
C100	۰/۹۹	۰/۲۵	۰/۲۲	۰/۰۰۲	۰/۰۰۸	۰/۰۷۸	n.d.	۰/۰۵۱	bal
ESW	۱/۹۶	۰/۱۲	۰/۰۹	۰/۰۲۷	۰/۱۴	۰/۰۰۳	n.d.	>۰/۰۰۱	bal
HGM	۳/۳۹	۰/۴۱	۱/۱۰	n.d.	۰/۱۰۵	۰/۳۴	n.d.	۰/۰۸۸	bal
HGG	۳/۱۳	۰/۱۷	۰/۴۲	۰/۰۵۳	۰/۰۶۵	۰/۱۶	n.d.	۰/۲۳	bal
GGG	۳/۱۳	۲/۱۷	۰/۳۶	۰/۰۲۲	۰/۰۲۹	۰/۰۲۷	n.d.	۰/۰۵۶	bal
S69	۳/۵۲	۲/۱۲	۰/۹۳	n.d.	n.d.	۰/۶۶	n.d.	n.d.	bal
S15	۰/۴۵	۰/۲۸	۰/۷۸	n.d.	n.d.	۲/۶۷	n.d.	۱/۳۴	bal
IWS	۱/۲۹	۰/۴۱	۰/۷۵	n.d.	۰/۰۶۰	۴/۶۶	n.d.	۰/۲۱	bal
CHEM	۰/۹۰	۰/۵۵	۰/۵۷	n.d.	۰/۰۵۰	۰/۱۰۰	n.d.	n.d.	bal

bal(**) = تعادل و n.d.(*) = تعیین نشده

و طول ۴۰۰ میلی متر با آمیخته‌ای از مواد واکنشگر و ماسه پر می‌شدند. پرسازی لوله به صورت تکباره بوده و مقادیر کمی از مخلوط مواد مذکور قبل از ریختن به داخل ستون، اندکی مرطوب شده و ستون نیز به صورت عمودی نصب می‌شد. در طول عمل پرسازی ستون، از سطوح بالایی ستون به آرامی به مخلوط مواد موجود در ستون ضربه‌های ملایم وارد می‌شود تا نشست ذرات و عدم تفکیک اندازه‌های ذرات در کناره دیواره‌های ستون امکان‌پذیر گردد و سپس ستونها برای مدت یک هفته با استفاده از آب غیر یونیزه آزمایش گردید. حجم منافذ با استفاده از محلول ۱۵ میلی‌مولار NaCl اندازه‌گیری شد و سپس ستونها با استفاده از آب غیر یونیزه به مدت چهار روز شستشو شدند. آزمایشهای مربوط به ستون با استفاده از پمپاژ محلول اورانیوم به شکل جریان رو به پایین از میان بستر ثابت ستون از طریق کاربرد یک پمپ حلزونی (Peristaltic Pump) صورت پذیرفت. غلظت اولیه برابر ۲۰ میلی‌گرم در لیتر UO_2^{2+} (۰/۰۸۴ میلی مولار) به شکل نترات اورانیل در آب غیر یونیزه بود. تنظیم pH صورت نگرفته بود و pH محلول ورودی در اندازه ۴/۵۵ قرار داشت. نمونه‌ها به صورت دوره‌ای از پساب خروجی جمع‌آوری شده و برای تعیین پارامترهایی نظیر هدایت الکتریکی، pH کل آهن و غلظت اورانیوم آنالیز شدند.

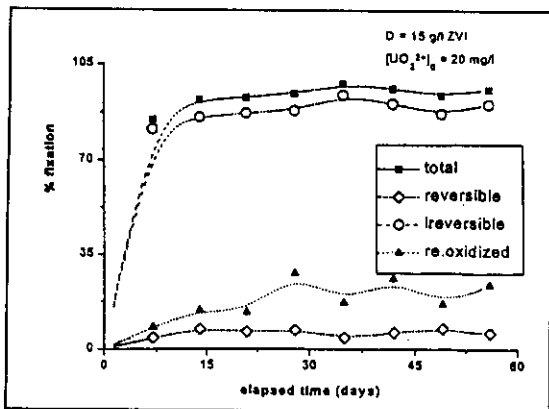
روش آنالیتیکی

نمونه‌ها از طریق کاغذ صافی FILTRAK صاف شده و پس از احیاء اورانیوم به U(IV) از طریق روش آسرنازو III (Asernazo III) با استفاده از اسپکتروفتومتر پرتو فرابنفش-نورمری HACH با طول موج ۶۶۵ nm و سلولهای شیشه‌ای یک سانتی‌متری، آنالیزهای مربوط به آنها انجام پذیرفت. مزاحمت آهن III از طریق احیاء آهن بی رنگ (II) با استفاده از اسید اکسالیک (Oxalic Acid) برطرف شد و آهن محلول با استفاده از معرف آهن فرو ور (Fero Ver) تعیین گردید. تمام مواد شیمیایی و معرف‌های مورد استفاده برای آزمایشها و آنالیزها دارای درجه آنالیتیکی بودند. هر آزمایش سه بار صورت گرفته و

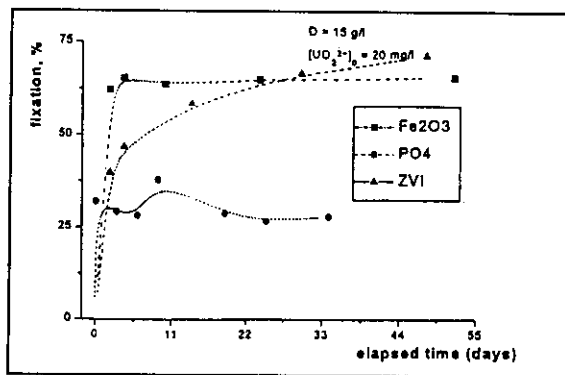
نسبتهای منتجه جامد/ ماده حل‌شدنی در این شرایط برابر ۵ و ۱۵ میلی‌گرم در لیتر می‌باشد. آزمایشهای اصلی با استفاده از آب شیر شبکه توزیع شهر فرایبورگ (Freiberg) آلمان که دارای ترکیب نسبی ثابت ($SO_4^{2-} = 42, Na^+ = 7/1, Cl^- = 7/5, NO_3^- = 17/5, Ca_2^{2+} = 37/1, Mg^{2+} = 6/8, K^+ = 1/6$) و S_{69} برای دو هفته می‌باشد و آهنگ غیرممتحرک‌سازی بیش از ۷۰ درصد را به وجود می‌آورد، استفاده می‌شود. با تغییر شرایط آزمایشگاهی، اثرات پارامترهای مختلف باید مورد تحقیق قرار گیرند. پس از این تماس تثبیت شده، بیش از ۱۳ میلی‌لیتر از لایه سطحی محلول به طور دقیق به منظور آنالیز اورانیوم صاف شد و حجم باقیمانده V_1 تا حد ۱۰ میلی‌لیتر تکمیل گردید و ۱۰ میلی‌لیتر از محلول Na_2CO_3 ۰/۲ مولار (غلظت نهایی Na_2CO_3 برابر ۰/۱ مولار است) در مدت زمانی حدود ۱۴ ساعت جهت جذب سطحی اورانیوم افزوده شد. در پایان آزمایش جذب سطحی، بیش از ۱۴ میلی‌لیتر از محلول مجدداً به منظور آنالیز اورانیوم صاف شد و حجم باقیمانده V_2 تا حد ۱۰ میلی‌لیتر تکمیل گردید و در نهایت ۱۰ میلی‌لیتر از محلول HNO_3/H_2O_2 ۰/۱ مولار ($1410 mgO_2/l$) به منظور باز اکسایش اورانیوم غنی نشده در مدت ۲ روز به محیط افزوده شد. لوله‌های آزمایش تکان داده نمی‌شوند و تنها در شروع هر فاز واکنش به منظور اجازه دادن به انجام واکنش مناسب، لوله‌ها کمی کج می‌شود تا از نور مستقیم خورشید که باعث احیاء اورانیوم می‌شود، محافظت شوند. محلول مادر اورانیوم با غلظت ۴۰ میلی‌گرم در لیتر (۰/۱۶۸ میلی مولار) از $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ با استفاده از آب شبکه شهر (TWF) تهیه گردید. هر لوله آزمایش تا نیمه با محلول مادر و نیمه دیگر آن نیز با آب شبکه شهر و کمیتهای محاسبه شده‌ای از محلولهای هدف (SO_4^{2-} و Cl^- ، NO_3^- ، EDTA) به منظور بدست آوردن غلظت مطلوب نهایی پر گردید (DoE, 1986 و Farquahar et al., 1972).

آزمایشهای ستونی

ستونهای متعارف کروماتوگرافی با قطر درونی ۲۴ میلی‌متر



شکل شماره (۲): نمایش گرافیکی نتایج آزمایشهای تثبیت کل، قابل برگشت و غیر قابل برگشت، و باز اکسایش (نسبت محلول/ جامد) (Farquahar et al., 1972) (D = 15 g/l)



شکل شماره (۳): مقایسه کینتیک زدایش اورانیوم با استفاده از ندولهای آهن (تثبیت - Fe₂O₃)، آپاتیت (PO₄ - غیر متحرک سازی) و آهن با ظرفیت صفر (S69, ZVI - غیر متحرک سازی) (HMIP, 1989)

به منظور در نظر گرفتن این اثر، مواد در بیشتر آزمایشها همانطور که بدست آمده‌اند مورد استفاده قرار داده شدند. بسیاری از آزمایشها به منظور ارزیابی اثر اکسیدهای سطحی روی فرایند غیرمتحرک‌سازی انجام گرفتند. این آزمایشها با دو نوع ماده آهنی یعنی HGM9S69 انجام شدند. در حالی که HGM (Hartgu β strahlmittel) دارای سطحی صاف بوده و تقریباً با یک لایه اکسید پیوسته پوشیده شده است، ولی S69 دارای سطحی ناهموار و زبر می‌باشد که از تشکیل لایه اکسید در سطح جلوگیری می‌کند. در اولین مجموعه آزمایشها، مواد

متوسط نتایج ثبت گردید. تمام آزمایشها در درجه حرارت اتاق (تقریباً ۲۰°C) انجام گرفته است (Gray et al., 1974).

نتایج

اصلاحات مربوط به نتایج آزمایشها

(تثبیت، واجدبی، غیر متحرک سازی و باز-اکسایش)

پس از تعیین غلظت اورانیوم باقیمانده در مایع صاف شده، میزان کل تثبیت مربوطه مطابق با معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$P_{tot.} = \frac{V_0(C_0 - C)}{V_0 C_0} \times 100 = \frac{M}{M_0} \times 100 \quad (1)$$

که در آن P_{tot} برابر میزان کل تثبیت بر حسب درصد، V_0 حجم کل مایع بر حسب میلی لیتر، C_0 و C به ترتیب بیان‌کننده غلظتهای فازی اولیه و نهایی اورانیوم بر حسب میلی گرم در لیتر می‌باشند و پس از آزمایش واجدبی، تثبیت قابل برگشت به شکل زیر محاسبه می‌شود:

$$P_{rev} = \frac{V_0 C_1 - V_1 C_0}{V_0(C_0 - C)} \times 100 = \frac{M_1}{M} \times 100 \quad (2)$$

و تثبیت غیرقابل برگشت (غیرمتحرک سازی) مطابق با

معادله زیر صورت می‌گیرد:

$$(3)$$

$$P_{irrev} = \frac{V_0(C_0 - C) - (V_0 C_1 - V_1 C_0)}{V_0 C_0} \times 100 = \frac{(M - M_1)}{M_0} \times 100$$

در انتهای آزمایش باز-اکسایش، میزان بازاکسایش شده

به شکل زیر محاسبه شده است:

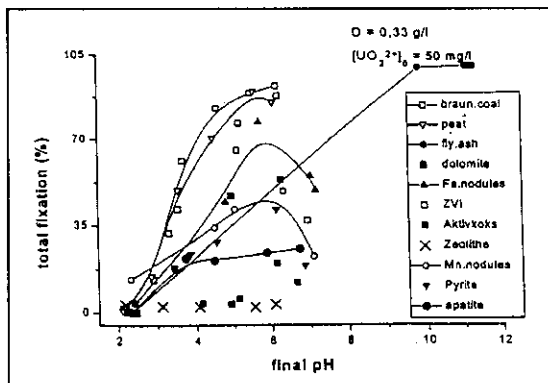
$$P_{oxid} = \frac{V_0 C_2 - V_2 C_1}{V_0(C_0 - C)} \times 100 = \frac{M_2}{M} \times 100 \quad (4)$$

شکل (۲) منحنی معمول کینتیک را نشان می‌دهد. نتایج

نشان داده شده با توجه به استفاده از آب شبکه شهر و حضور

محلول ۵/۱ میلی‌مولار Na₂CO₃ بدست آمده‌اند.

از سه روز زمان تماس بدست آمد، در حالی که احیاء الکتروشیمیایی S69 ادامه می یابد.



شکل شماره (۴): بازده تثبیت به عنوان تابعی از pH محلول نهایی برای بازده ماده انتخاب شده (DoE, 1986)

انتخاب ماده

یک روش آزمایشگاهی در سال ۱۹۹۷ توسط نوباکتپ و همکاران (Noubactep et al., 1997) گزارش شده است. در این روش تنها کل تثبیت برای تمام مواد ارزیابی گردید. شکل (۴) وابستگی تثبیت کل را به مقدار pH نهایی برای بازده ماده انتخاب شده نشان می دهد. برای هر نوع ماده، موادی که نشان دهنده بهترین آهنگ تثبیت می باشند برای تثبیت غیرقابل برگشت (غیرمتحرک سازی) آزمایش شدند. تمام مواد جاذب سطحی (آلی و غیرآلی) در زدودن اورانیوم از محلولهای آبکی در زمانی که مقدار pH کمتر از ۵ است، مؤثر نمی باشند. در این آزمایش، خاکستر فرار نتایج رضایتبخشی از خود نشان داد، اما به علت داشتن مقادیر pH زیاد در انتهای کار برای استفاده در لایه زیرسطحی زمین مناسب نمی باشند. ZVI تنها موادی بود که در $\text{pH} = 2$ آهنگ زدایش بالای ۳۰ درصد از خود نشان داد. دولومیت به منظور افزایش pH تا گستره خنثی توانایی لازم را دارد. از آنجایی که مشخص شده است که جاذبهای آلی در آنالیز اسپکتروفتومتر اورانیوم پس از آزمایشهای واجد با Na_2O_3 تداخل ایجاد می کنند، تحقیقات تنها با مواد ZVI و ندولهای آهن و منگنز و سنگهای فسفاتی ادامه یافت (HMIP, 1989).

همانگونه که بدست آمده بودند مورد استفاده قرار گرفتند. در مجموعه آزمایشهای دیگر، ۰/۳ گرم از هر ماده با قرار گرفتن در ۲۰ میلی لیتر از محلول HCl ۰/۲۵ مولار به مدت زمان ۱۴ ساعت عاری از اکسید شدند. این شرایط به منظور فراهم آوردن امکان انحلال آهسته و رو به پیشرفت اکسیدها بدون وارد آوردن اثرات شدید روی سطح سازه انتخاب شدند و در پایان زمان ۱۴ ساعت، سطح سازه به طور مطلوبی تمیز شده بود. ممکن است تمام اکسیدهای روی سطح مواد به این شکل زدوده نشوند. با این وجود، هدف این مطالعه کار با مواد کاملاً تمیز نمی باشد. اما ترجیحاً بهتر بود به منظور ارزیابی اثر حضور فراوردههای حاصل از خوردگی، سطوح کاملاً تمیز باشند. نتایج نشان می دهند که حضور اکسید روی سطح مواد آهنی باعث شتاب دادن به آزمایش تثبیت کل می شود. اما آزمایش غیرمتحرک سازی (تثبیت غیرقابل برگشت) را به تأخیر می اندازد. این اثر در مورد HGM بیشتر ملموس می باشد و بر حسب اندرکنش اکسید با یون اورانیل و افزایش واکنش پذیری سطح شسته شده بیان می گردد. یک روش تصفیه دیگر شامل عاری کردن سطوح از چربی با استون می باشد و تنها این ماده با توجه به اظهار نظر انجمن کارگاه آموزشی (IWS) دارای اثر قابل توجهی روی تصفیه است که پیشنهاد می شود که تمام مواد دیگر (همچنین S15, S69) عاری از چربی باشند (Gray et al., 1974 و HMIP, 1989).

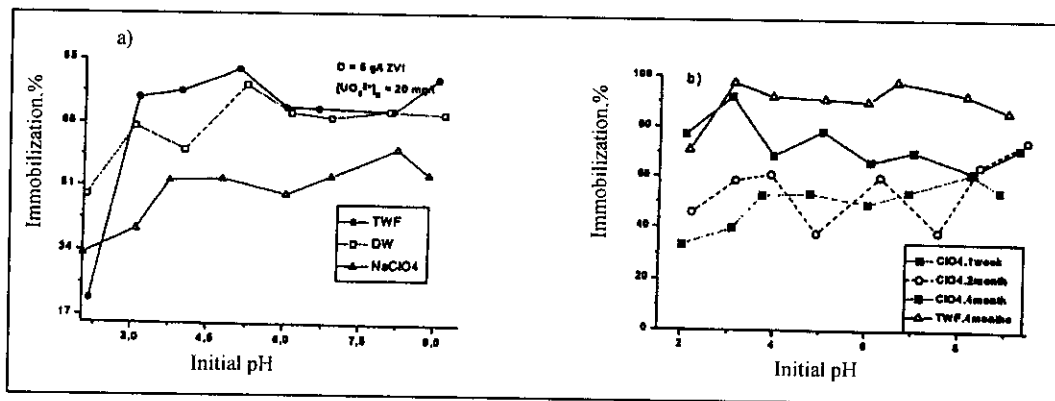
مکانیزم کاهش اورانیل

در شکل (۳)، سه منحنی تثبیت اورانیل در محلول آبکی توسط ندولهای آهن (Iron Nudules) (تثبیت کل)، آپاتیت و S69 (تثبیت غیرقابل برگشت یا غیرمتحرک سازی) با هم مقایسه شده اند. در حالی که جذب سطحی فیزیکی مکانیزم مهمی برای زدودن اورانیوم توسط ندولهای آهن می باشد ولی در مورد آزمایشهای آپاتیت (ترسیب شیمیایی) و S69 (ترسیب احیاءکننده)، مکانیزمهای جذب سطحی و ترسیب می توانند اورانیوم را بزدایند. همانطور که در شکل (۳) نشان داده شده است، جذب فیزیکی (Physical sorption) روی ندولهای آهن و ترسیب شیمیایی توسط آپاتیت (یک کانی حاوی فسفات) پس

اثر پیش تصفیه ماده

تمیز می‌گردند. این شرایط اسیدی قوی می‌تواند باعث اصلاح ساختار سطحی آهن شده و احتمال خوردگی آن را افزایش دهد، چرا که انتظار آن نمی‌رود که حجم چند تنی از مواد پیش از کاربردشان در محل عاری از انواع اکسیدها باشند.

گرچه هیچگونه پروتکل آزمایشگاهی برای پیش تصفیه مواد ZVI جهت اهداف آلودگی‌زدایی پیشنهاد نشده است، ولی روش مرسوم وجود دارد که در این روش ابتدا سطوح با استفاده از محلول هیدروکلریک قوی (HCl - ۶ مولار) از اکسیدها



شکل شماره ۵: (۵) تأثیر شیمی محلول روی غیرمتحرک‌سازی اورانیوم با S69

(a): پس از یک هفته در آب شبکه شهر (TWF)، آب غیر یونیزه (DW) و NaClO_4 ۰/۱ مولار
(b): در NaClO_4 ۰/۱ مولار (یک هفته، ۲ و ۴ ماه) و آب شبکه شهر (۴ ماه) (Mather, 1989)

می‌دهد. بنابراین قبل از کاربرد ZVI در شرایط اسیدی، pH باید افزوده شود و این هدف را می‌توان با استفاده از گسترش و افزایش دوره انجام آزمایشهای NaClO_4 ۰/۱ مولار، ClO_4^- از لحاظ فتوشیمیایی توسط رادیکال هیدرواکسیل (واکنش فنتون) به منظور تولید یونهای کلرید که روی خوردگی آهن تأثیر می‌گذارند، در سطح آهن تجزیه نمود. نمودار خطی قابل ملاحظه‌ای پس از تنها ۴ ماه شکل می‌گیرد (شکل ۵- b).

اثر pH محلول

اثر pH در گستره ۲ تا ۹/۵ (pH اولیه، بدون بافر) که برای بیشتر آبهای آلوده کاربرد دارد، مورد تحقیق قرار گرفته است. شکل (۵) نشان می‌دهد که غیرمتحرک‌سازی $\text{pH} = 4$ هم در آب غیر یونیزه و هم آب شبکه شهر بهینه می‌باشد. در گستره pH ۵ تا ۹/۵، شیمی محلول به صورت نسبی پیچیده بوده و حاوی بسیاری از کمپلکس‌های اورانیل - کربناته و اورانیل - هیدرواکسید یک و چند هسته‌ای می‌باشد که به صورت کم و بیش شدید روی فرآورده‌های حاصل از خوردگی جذب سطحی می‌شوند و بنابراین غیرمتحرک‌سازی را اصلاح می‌کنند. این نتیجه با توجه به انجام آزمایشها در محیطهای غیر کمپلکسی (NaClO_4 ۰/۱ مولار) مورد تأیید قرار گرفت که در آن آهن‌نگ غیرمتحرک‌سازی در pH بالاتر از ۴ ثابت باقی می‌ماند. در زیر $\text{pH} = 4$ خوردگی همراه با آزاد شدن H_2 است که در مقایسه با آهن‌نگهای کوچکتر غیرمتحرک‌سازی اورانیوم دارای معایب مضاعف می‌باشد و شرایط هیدرولیکی را در آب زیرزمینی تغییر

اثر ترکیب ماده آهنی

آهن و فولاد از لحاظ خواص فیزیکی و مکانیکی با توجه به خصوصیات آلیاژی و تصفیه حرارتی با هم متفاوت می‌باشند. تقریباً تمام این مواد با گستره وسیعی از خصوصیات فیزیکی و مکانیکی و در محیطهای مختلف خوردگی پیدا می‌کنند که این موضوع روی خوردگی موضعی و کلی مواد تأثیر می‌گذارد. برای هر نوع حمله عوامل خوردنده، رفتار فولاد کربن دار ممکن است به طور قابل ملاحظه‌ای از فولادهای با آلیاژ کم متفاوت باشد. آهن

ناشی از خوردگی آهن می باشد هنوز غالب است (Mather, 1989 و NRA, 1992).

اثر شیمی آب

از میان خواص ژئوشیمی اورانیوم و خوردگی آهن، چهار نوع از خصوصیات آب دارای اهمیت می باشند و باید مورد تحقیق قرار گیرند.

۱- خصوصیات اول مربوط به ترکیبات الکترواکتیو آب می باشد که به علت پتانسیل الکترودی (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , ...) استاندارد بالاتر شان روی خوردگی آهن تأثیر می گذارند.

۲- خصوصیات دوم مربوط به ترکیباتی می شود که به آسانی با آهن اورانیلی (مواد هومیکسی، HS ، PO_4^{3-} و CO_3^{2-}) تشکیل کمپلکس می دهند.

۳- خصوصیات سوم شامل دیگر آلاینده های الکترواکتیو می شود که با اورانیوم به منظور احیاء ZVI (Pb_2^+ , TeO_4^-) و Cr_4^{2-} رقابت می کند.

۴- خصوصیات چهارم شامل کاتیونهای فلزی است که پتانسیل استاندارد آنها کمتر از $-0/44$ ولت (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K و Na^+) می باشد و امکان تأثیر آنها بر تنها پارامترهای رده اول و دوم مورد تحقیق قرار گرفتند. بدیهی است که پارامترهای رده سوم باعث به تعویق افتادن غیرمتحرک سازی اورانیوم می شوند، در حالی که تأثیر پارامترهای رده چهارم بستگی به پایداری نسبی کمپلکسهای تشکیل شده دارد. آزمایشهایی در $\text{pH} = 2$ و $\text{pH} = 4$ در حضور EDTA و یک عامل کیلیت کننده (Chelating agent) که برای تشکیل کمپلکس Fe^{2+} به Fe^{3+} رسوبات هیدرواکسیدهای آهن III (در طبیعت برخی مواد آلی به عنوان عامل کیلیت کننده عمل می کنند) مورد استفاده قرار می گیرد، انجام شده است. نتایج نشان می دهند که پارامترهای رده اول به خاطر اینکه افزایش میزان خوردگی باعث تولید محصولات بیشتری از خوردگی می شوند، باعث به تأخیر افتادن غیرمتحرک سازی می گردند که یونهای اورانیل همین محصولات ناشی از خوردگی را در

خالص هم می تواند به شکل سازه های مکعبی مراکز وجوه پر (FCC) وجود داشته باشد. با هر دو نوع سازه می توان آلیاژهایی از عناصری نظیر N , C , Ni , V , Ti , Si , Mo , Cr , Mn و Cu همراه با آهن و مواد حل شدنی تهیه نمود که این مواد حل شدنی موجب تثبیت فازهایی می شوند که در آن فازها بیشترین انحلال پذیری را دارند. علیرغم وجود تعداد زیادی از انتشارات مربوط به خوردگی آهن و فولاد، اندرکنش اجزاء آلیاژی و ناخالصی ها مشخص نشده است و تنها رهنمودهای تجربی در این زمینه وجود دارد. آزمایشهایی با کلاسهای مختلف از مواد آهنی انجام شده است. نتایج نشان می دهد که آهننگ غیرمتحرک سازی همراه با افزایش مقدار Cr (و Ni) کاهش می یابد. مقدار کربن نمونه ها بین $0/12$ و $3/52$ درصد می باشد، اما جدای از نمونه های S69 و ESW با سطوح زبر و ناهموار، آهننگ غیرمتحرک سازی برای دیگر موارد بسیار مشابه (حدود 85 درصد برای آب شبکه شهر) می باشد. شکل (6) این نتایج را نشان می دهد. نتایج تحقیقات انجام شده در حضور EDTA در $\text{pH} = 2$ که نشان می دهد، فولاد 1 بهترین آهننگ غیرمتحرک سازی (29%) را دارد، مهم است. در تمام شرایط آزمایشگاهی، آهننگ بازاکسایش فولاد 1 بالاترین مقدار را داراست، در حالی که پایین ترین آهننگ بازاکسایش در مورد S69 و ESW مشاهده گردید. با دانستن این موضوع که فولاد 1 دارای ضعیف ترین مقاومت مکانیکی است، این نتایج بیان می کنند که واکنش آن مانند احیاء صورت می گیرد و فرآورده های حاصل از احیاء مانند تک تک کریستالها در کف محفظه واکنش ته نشین می شوند. اگر این فرضیه ثابت شود، این موضوع دارای دو مزیت عملی است:

۱- در آزمایشگاه، فولاد 1 بهترین نامزد مورد نظر در میان مجموعه و تنوع نمونه های فرآورده های دارای سازه کریستالی حاصل از واکنش می باشد.

۲- در عمل، مزایای استفاده از چنین ماده ای شامل بهم پیوستگی و تحکیم محصولات تشکیل شده در رسوب می باشد، در حالیکه در این وضعیت شرایط احیاء کننده که

مجموعه از آزمایشها به منظور انجام مقایسه، یک آزمایش به صورت موازی با آزمایشات S69 به تنهایی انجام می‌شود. نتایج نشانگر آن بودند که Fe_2O_3 باعث تسریع تثبیت در دو ماه اول آزمایشها می‌شوند، در حالی که MnO_2 باعث تأخیر آن می‌گردد (شکل ۷-الف) و از آنجایی که MnO_2 نیز یک ماده جاذب مناسب برای اورانیوم می‌باشد، این موضوع تا حدی جای شگفتی دارد.

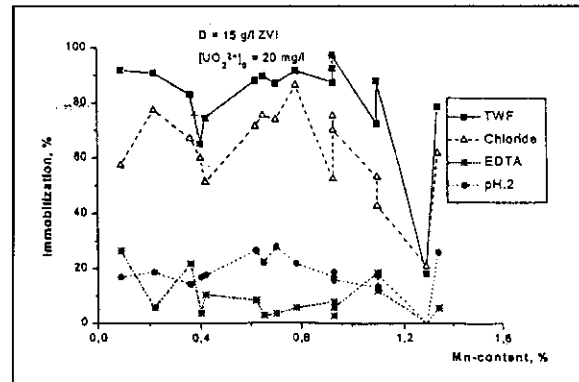
با مقایسه مقادیر اورانیوم واجذب شده در هر آزمایش (شکل ۷-ب) می‌توان اذعان کرد که حداقل واجذبی در آزمایش با MnO_2 به وجود می‌آید و این بیانگر آن است که جذب سطحی همچنین در مقایسه با آزمایش تنها S69 بسیار اندک می‌باشد، چرا که در آزمایش S69، جذب سطحی فقط در مواد جاذب سطحی تولید شده در محل (فراورده‌های حاصل از خوردگی) امکان‌پذیر است. این موضوع با در نظر گرفتن واکنش زیر که نشانگر انحلال اکسید منگنز در هنگام ترسیب یون هیدرواکسید می‌باشد، شکلی جامع به خود می‌گیرد.



در طول مدت تمام آزمایشها ۱۵۳ روز ($S69 + MnO_2$) و ۲۳۱ روز برای ($S69 + Fe_2O_3$) تأثیر غیرمتحرک‌سازی برای S69 و ($S69 + MnO_2$) قابل مقایسه و برای ($S69 + Fe_2O_3$) کوچکتر بود. در تمام موارد، غیرمتحرک‌سازی اورانیوم برای مدت زمان طولانی‌تر (۱۰۰٪) کامل خواهد بود، اگر کاهش غیرمستقیم میکروبی اورانیوم در آب زیرزمینی به وجود آید. این زمان را می‌توان در شرایط طبیعی کاهش داد (Robinson and Archer, 1988 و Anon., 1989).

مناسب بودن Sorte 69 برای کاربرد میدانی

به منظور آزمایش قابل کاربرد بودن S69 برای بهبود آب زیرزمینی، بازده آن با بازده مواد ZVI موجود تجاری (HGM، ESW و GGG) با هم مقایسه شدند. نتایج نشان می‌دهند که تنها ESW دارای یک بازده قابل مقایسه با S69 می‌باشد و دیگر مواد بازده و کارایی کمتری داشتند که این



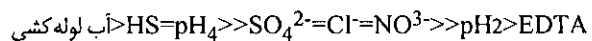
* برای HGM (۱۰٪ Mn) و S69 (۹۶٪ Mn) دو سری از نسخه‌های ثالث به منظور باز تولیدکنندگی مورد بررسی قرار گرفتند (Raybould and Anderson, 1987).

شکل شماره (۶): اثر شیمی آب روی غیرمتحرک‌سازی

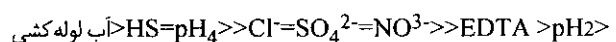
اورانیوم توسط مواد مختلف

(هر ZVI با * Mn-Content نشان داده شده است)

ابتدا جذب کرده و سپس به آرامی واکنش احیاء را پیش می‌برند. دو پارامتر شاخص مربوط به رده دوم یعنی CO_3^{2-} و مواد هومیکی (HS) تا حدودی باعث کاهش آهنگ غیرمتحرک‌سازی می‌شوند. آهنگ غیرمتحرک‌سازی برای S69 به شرح زیر است:



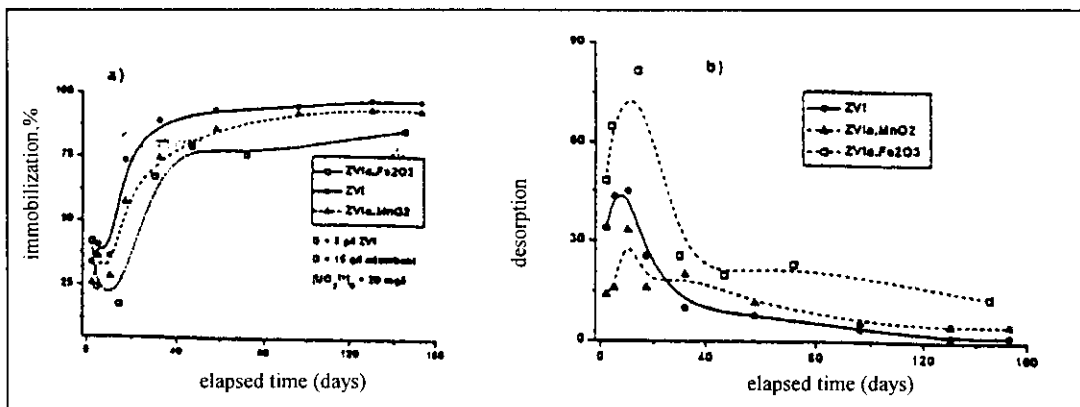
و برای HGM داریم:



در آزمایش با HGM که دارای سطحی صاف و کاملاً پوشیده شده از یک لایه اکسید شده می‌باشد، هیچ فرایند غیرمتحرک‌سازی در حضور یونهای کربنات مشاهده نشد (Raybould and Anderson, 1987 و Rees, 1980).

ترکیب مواد جاذب سطحی و مواد آهنی

S69 با ندولهای آهن (Fe_2O_3) و ندولهای منگنز (MnO_2) در آزمایشهای جداگانه با هم مخلوط شدند، در هر



شکل شماره (۷): اثر ترکیب S69 و مواد جاذب روی غیرمتحرک‌سازی اورانیوم
آهنگ: الف - غیرمتحرک‌سازی و (ب) واجذبی (Robinson and Archer, 1988)

در تمام ستونها بجز ستون حاوی ماسه (مرجع) در پساب خروجی افزایش مشاهده گردیده است، مقادیر EH در مقایسه با ستون مرجع و به استثنای ستون S69 و MnO_2 در مورد دیگر ستونها دارای یک نوع فرایند گسیختگی مرتبط با آهن است. فرایند گسیختگی اورانیومی برای ستونهای حاوی HGM و HGG به ترتیب پس از گذر از ۲۳۰ و ۱۴۰ حجم منفذی مشاهده گردید. بیشترین افت فشار نفوذپذیری (کاهش آهنگ جریان) در ستونهایی که جریانهای ورودی به آنها حاوی Cl^- و SO_4^{2-} (۵ و ۷ میلی مولار) می‌باشد، دیده شد. افت فشار نفوذپذیری برای ستونهای حاوی ZVI به تنهایی کمتر می‌باشد (Bishop et al., 1993).

نتیجه‌گیری

مفهوم تثبیت قابل برگشت اورانیوم (و دیگر آلاینده‌های معدنی) در حضور مواد ZVI به علت ترسیب کاهشی الکتروشیمیایی که همراه بسیاری از مشاهدات آزمایشگاهی است ملموس می‌گردد. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که زدایش اورانیوم از محلول آبی را می‌توان با ترکیب مواد جاذب اورانیوم و ZVI تسریع نمود. انتخاب دقیق مواد جاذب ممکن است باعث افزایش خوردگی آهن و تشکیل فرآورده‌های حاصل از خوردگی آهن دقیقاً در نزدیکی سطح آهن شود که حداقل باید به صورت

موضوع احتمالاً به علت زبری و ناهمواری سطوح آنها بوده است. همانطور که قبلاً بیان شد، S69 دارای سطحی نسبتاً اکسیده شده می‌باشد که باعث افزایش واکنش‌پذیری آن در محیط خنثی می‌شود. ESW دارای درجه تخلخل بالاتری است اما چون قبل از استفاده ذرات آن به اندازه‌های کوچکتری برش داده شده است، مطالعات ستونی مربوط به این مواد چندان کامل و صحیح صورت نمی‌گیرد.

مطالعات ستونی

آزمایشهای مقدماتی انجام گرفته با S69 ۱۰ درصد، ماسه ۹۰ درصد و محلولهای خورنده مختلف (pH=۲، pH=۴، pH=۶/۶ و محلول ۰/۱ مولار $NaClO_4$) هیچگونه فرایند گسیختگی اورانیوم علیرغم عبور از ۱۰۰۰ حجم منفذی ستون مشاهده نشد. در آزمایشهای انجام گرفته که در pH=۴ و pH=۶/۶ صورت گرفتند، افت فشار قابل ملاحظه‌ای در نفوذپذیری هم دیده نشد. افت فشارهای نفوذپذیری در pH=۲ به خاطر تشکیل گاز H_2 می‌باشد. امروزه انجام آزمایشها با ZVI ۷/۵ درصد و به منظور تحقق اهداف زیر صورت می‌گیرد:

- ۱- مقایسه بازده S69 و مواد ZVI تجاری
- ۲- مطالعه تأثیر SO_4^{2-} ، Cl^- ، PO_4^{3-} روی بازده S69، به ویژه افت فشارهای نفوذپذیری در میان رسوبات معدنی ثانویه
- ۳- مطالعات بیشتر در رابطه با بازده زدایش اورانیوم با استفاده از ترکیب مواد S69 و MnO_2

Department of the Environment (DoE), 1986. Landfilling Wastes. Waste Management Paper No.26. HMSO, London. 206pp.

Farquahar, G. J. et al., 1972. Sanitary Landfill Study, Final Report Volume 1. Univ. Waterloo Res. Inst., 316 pp.

Gray, D. A. et al., 1974. Review of groundwater pollution from waste disposal sites in England and Wales, with provisional guidelines for future site selection. Quarterly Journal of Engineering Geology, vol. 7: 181-196.

Her Majesty's Inspectorate of Pollution (HMIP), 1989. The Control of Landfill Gas. Waste Management Paper No. 27. HMSO, London 56 pp.

Mather, J. D. 1989. Groundwater pollution and the disposal of hazardous and radioactive wastes. Journal of the Institute of Water and Environmental Management, vol.3: 31-35.

National Rivers Authority (NRA), 1992. Policy and Practice for the Protection of Groundwater, NRA, Bristol, 52 pp.

A. Noubactep, W.E. et al. 1997. Protection of ground water resources from the effects of accidental spills of hydrocarbons and other hazardous substances, (Guidance Document), Water Environment Reserch journal: 187-198.

Raybould, J. G. and Anderson, D. J. 1987. Migration of landfill gas and its control by grouting, A case history. Quarterly Journal of Engineering Geology, Vol.20: 75-83.

Rees, J. F. 1980. The fate of carbon compounds in the landfill disposal of organic matter. Journal of Chemistry, Technology and Biotechnology, vol. 30: 161-175.

Robinson, J. and Archer, D. 1988. A Study of Landfill Microbiology and Biochemistry. Energy Technology Support Unit, Harwell Laboratory. Report No. ETSU B1159, 66pp.

موقتی از آن پرهیز نمود. بنابراین عمر مفید سرویس‌دهی ناحیه واکنش‌پذیر افزایش می‌یابد.

در این مطالعه انتخاب و کاربرد تراشه‌های آهنی مطلوب را می‌توان به طور موفقیت‌آمیزی برای بهبود آب زیرزمینی مورد استفاده قرار داد. پس از ترکیب شیمیایی آهن و فولادهای دارای آلیاژ کم، وضعیت سطح (زبری، تخلخل، حالت خوردگی) به منظور تعیین بازده در غیرمتحرک‌سازی اورانیوم از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار می‌گیرد. تعداد زیادی از پارامترها به نظر می‌رسد که روی غیرمتحرک‌سازی اورانیوم تأثیر بگذارند. تعادل آهسته محلول‌ها که روی آهنگ زدایش تأثیر می‌گذارد عواملی می‌باشند که به طور مطمئن تفسیر آزمایش‌های ستونی و در نتیجه پیش‌بینی عملکرد درازمدت موانع نفوذپذیر را با مشکل روبرو می‌کند.

منابع مورد استفاده

Anon., 1989. The Water Supply (Water Quality) Regulations 1989. Statutory Instrument 1147, HMSO, London.

Anon., 1990. Luxury liner. Ground Engineering, December 1990: 14-16.

Bishop, P. K. et al. 1993. Investigation of a solvent polluted site on a deep sandstone-mudstone sequence in the UK. 1. Site description and groundwater flow. Journal of Hydrology, vol. 149: 209-229.

Bevan, R. E. 1967. Notes on the Science and Practice of Controlled Tipping of Refuse. Institute of Public Cleansing, London, 216 pp.

Campbell, D. J. V. 1992. Implications of site design and operational factors on optimisation of landfills as bioreactors. Biowaste 92, Copenhagen, June 1992, 9pp.

Department of the Environment (DoE) 1978. Cooperative Programme of Research on the Behaviour of Waste in Landfill Sites. HMSO, London, 169 pp.