

ارزیابی میکرو و نانو ساختاری فرایند هیدراسیون سیمان در تثبیت و جامدسازی آلاینده فلز سنگین روی در حضور خاک رسی

محمد امیری^{۱*}، وحیدرضا اوحدی^۲

۱- استادیار گروه مهندسی عمران، دانشگاه هرمزگان

۲- استاد گروه مهندسی عمران، دانشگاه بوعلی سینا

amirii@chmail.ir

تاریخ پذیرش [۹۶/۰۶/۲۷]

تاریخ دریافت [۹۵/۰۶/۱۴]

چکیده

جامدسازی و تثبیت آلاینده‌های فلز سنگین به‌عنوان فن‌آوری جلوگیری از انتقال آلاینده‌ها به لایه‌های زیرین خاک و آب‌های زیرزمینی شناخته شده است. همچنین خاک‌های رسی به دلیل دارا بودن ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد، امکان مناسبی برای تبادل کاتیونی فراهم می‌کنند و در این راستا ظرفیت قابل توجهی در نگهداری آلاینده فلز سنگین ایجاد می‌کنند. با وجود پژوهش‌های وسیعی که در خصوص پایدارسازی نگهداری آلاینده‌ها به کمک سیمان صورت گرفته است، به بررسی ریزساختاری چگونگی فرایند اندرکنش پولک‌های رسی - آلاینده فلز سنگین - سیمان در طی زمان و چگونگی و زمان تشکیل ترکیبات سیمانی جدید توجه محدودی شده است. بر این اساس، هدف این پژوهش مطالعه چگونگی فرایند اندرکنش رس - آلاینده فلز سنگین - سیمان در طی زمان از منظر ریزساختار و بررسی تأثیر حضور فلز سنگین بر فرایند هیدراسیون سیمان و تشکیل نانو ساختار هیدرات سیلیکات کلسیم (C-S-H) است.

در این راستا، به خاک رس طبیعی غلظت‌های مختلف آلاینده فلز سنگین روی و درصد‌های مختلف سیمان پرتند افزوده شده و سازوکار نگهداری آلاینده توسط بررسی تغییرات pH و ارزیابی مطالعه ریز ساختاری (XRD) فرایند اندرکنش آلاینده - رس - سیمان، مورد تجزیه و تحلیل آزمایشگاهی قرار گرفته است، همچنین میزان تشکیل نانو ساختار هیدرات سیلیکات کلسیم (C-S-H) در طی زمان بررسی شده است. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که تشکیل نانو ساختار C-S-H به واسطه مساحت سطح ویژه زیاد، مشخصه‌های جذب را بهبود می‌بخشد و از طریق کپسوله کردن یون‌های فلز سنگین (جامدسازی) میزان تحرک پذیری آلاینده را کاهش می‌دهد. همچنین حضور آلاینده فلز سنگین روی سبب به تعویق افتادن فرایند هیدراسیون سیمان و کاهش مقدار تشکیل نانو ساختار C-S-H می‌شود. به شکلی که حضور ۲۵ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی شدت قله نانو ساختار C-S-H را حدود ۱۶۰ CpS کاهش می‌دهد.

واژگان کلیدی: تثبیت و جامدسازی، آلاینده فلز سنگین روی، هیدراسیون سیمان، نانو ساختار هیدرات سیلیکات کلسیم، XRD.

۱. مقدمه

مختلف را ایجاد کرده است. اما شاید، مهم‌ترین چالش، تعیین مبانی نظری و سازوکار عملکرد این روش‌ها است. از سوی دیگر با درک دقیق و گسترده فرایند رفتاری از سیستم و

افزایش میزان آلاینده‌های فلز سنگین در سال‌های اخیر، نیاز به ارائه روش‌های مناسب و بهینه برای دفن مهندسی زباله‌های

دیوارهای ساحلی و حتی بلوک‌های ساختمانی می‌تواند موثر باشد [14-15].

فرایند تثبیت-جامدسازی را می‌توان برای برگرداندن فلزات سنگین به حالت پایدارتر استفاده کرد، از اینرو پسماند خطرناک به ماده جدیدی تبدیل می‌شود که برای فرایندهای زیست‌محیطی، شیمیایی و فیزیکی مناسب‌تر است. فعالیت‌های اقتصادی در تولید مواد و مواد شیمیایی، هر ساله مقدار ضایعات فلزات سنگین را افزایش می‌دهد [1, 16-17]. با افزایش نگرانی مربوط به آلودگی محیط‌زیست و رشد توسعه پایدار، مشکل عدم تحرک فلز سنگین مهم‌تر شده است [7]. دفن نامناسب فلزات سنگین ممکن است موجب مشکلات جدی زیست‌محیطی و محیطی شود. فلزاتی مانند، کروم، سرب، روی، مس، جیوه موضوع بسیاری از مطالعات هستند، زیرا، آثار خطرناکی دارند که می‌تواند بر سلامت انسان و محیط‌زیست تأثیر داشته باشند [7-10, 16-17].

کاربرد مواد ناشی از فرایندهای تثبیت-جامدسازی در مهندسی عمران وابسته به میزان تصفیه پسماندهای خاک و مقاومت ساختاری آن‌ها است. بنابراین علاوه بر کاهش پتانسیل مشکلات محیطی پسماند می‌تواند در پروژه‌های دیگر نیز استفاده و موجب کاهش هزینه شوند [10]. در میان ضایعات فلزی، آن‌هایی که حاوی سرب و روی هستند یک مسئله جدی را نشان می‌دهد. فلز روی که بعد از فولاد، آلومینیوم و مس پر مصرف‌ترین فلز صنعتی تلقی می‌شود، به عنوان محافظ فولاد در صنعت آبکاری، به صورت فلز آلیاژ کننده با مس برای تولید برنج، در ریخته‌گری‌ها و همچنین به صورت ترکیبات شیمیایی در لاستیک و رنگ‌ها به کار می‌رود [3, 18].

تعداد زیادی از مطالعات در مورد بهره‌وری فرایند تثبیت-جامدسازی در ماتریس سیمان انجام شده است. برای نمونه، فلزات ترکیبی مانند سرب، نیکل و کادمیم موجب کاهش محتوای هیدروکسید کلسیم (Ca(OH)_2) خمیر سیمان و افزایش آسیب‌پذیری آن می‌شوند [7, 19]. هیدراسیون سیمان تحت تأثیر حضور فلزات سنگین تغییر می‌کند. فلزات سنگین اطراف ذرات سیمانی تجمع می‌کنند. ساختارهای سه بعدی حاوی آلاینده‌های فلزات سنگین با ضخامت 300 nm - 100 اطراف ذرات سیمان را دربر می‌گیرند [20-21]. در

ارزیابی سیستم از دیدگاه نانو و میکرو ساختار می‌توان به سازوکار دقیق کنترل تحرک آلاینده‌ها در محیط دست‌یافت [1-3]. نانو و میکروذرات رسی به طور مؤثری به‌عنوان جاذب برای بسیاری از آلاینده‌های فاضلاب و آلودگی‌های آب (به‌طور نمونه یون‌های فلزات سنگین و ترکیبات آلی) استفاده می‌شوند [3]. نانو و میکرو ذرات در رس‌ها با روش‌های شیمیایی متفاوت تولید می‌شوند، اما آنها می‌توانند تحت شرایط زیست-محیطی نیز شکل بگیرند [4-5]. به‌طور مشخص، سطح مخصوص زیاد، پایداری شیمیایی و مکانیکی، ساختار لایه‌ای و ظرفیت تبادل کاتیونی¹ (CEC) زیاد، خاک‌های رسی را به‌عنوان ماده‌ای ارزشمند برای طیف گسترده‌ای از محصولات صنعتی و به ویژه جذب آلاینده‌های فلز سنگین تبدیل کرده- است [3-6].

فرایند تثبیت-جامدسازی به طور معمول موجب کاهش میزان آبتیوبی زباله‌های خطرناک به محیط‌زیست می‌شود. فرایند تثبیت و جامدسازی با محصور کردن آلاینده فلز سنگین در مقیاس ماکروسکوپی و میکروسکوپی، جذب آلاینده و جداسازی ترکیبات مشخصی از ماده آلاینده، ترکیبات پایدارتری از ماده زائد می‌سازد [7]. در میان انواع مواد مختلفی که برای فرایند تثبیت-جامدسازی استفاده می‌شود، سیستم‌های مبتنی بر پایه سیمان با توجه به هزینه نسبتاً کم، در دسترس بودن و هماهنگی با محیط‌زیست بیشتر به طور گسترده استفاده می‌شود [7-10].

تکنولوژی تثبیت و جامدسازی مبتنی بر سیمان گزینه جذاب برای مدیریت آلاینده‌های فلز سنگین و همچنین تسهیل انتقال و دفع نهایی است و باعث کاهش انتشار آلاینده‌ها به محیط‌زیست می‌شود. کارایی تکنولوژی تثبیت و جامدسازی را می‌توان با تغییر ترکیبات فاز سیمان، نسبت مواد جامد به آب، اندازه ذرات و استفاده از نانو و میکروذرات رسی تغییر داد [11-13]. تشخیص ویژگی‌های محصولات فرایند تثبیت و جامدسازی برای استفاده در آسترهای مراکز دفن مهندسی زباله‌های شهری و صنعتی، مراکز دفن زباله‌های هسته‌ای،

1 . Cation Exchangeable Capacity

بخش اعظم آزمایش‌های انجام‌شده در این پژوهش بر اساس استاندارد ASTM و دستورالعمل انجام آزمایش‌های ژئوتکنیک زیست‌محیطی دانشگاه مک‌گیل کانادا صورت گرفته است [25-26]. چگالی و pH نمونه رسی استفاده شده به ترتیب بر اساس استاندارد ASTM, D854 و ASTM, D4972 تعیین شده است [25]. برای تعیین درصد کربنات خاک، از روش تیتراسیون استفاده شده است [27]. اندازه‌گیری سطح مخصوص خاک^۲ (SSA) نیز با استفاده از محلول EGME انجام شد [28]. برای تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی خاک (CEC)، از محلول باریم کلراید استفاده شد [29]. به این منظور ظرفیت تبادل کاتیونی خاک، با افزودن محلول کلرید باریم ۰/۱ مولار تعیین شده است. سوسپانسیون ۱ به ۱۰ (۴ گرم خاک خشک به ۴۰ میلی‌لیتر محلول کلرید باریم)، به وسیله 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^۳ (GBC 932 AB Plus)، در آزمایشگاه پژوهشی ژئوتکنیک زیست‌محیطی دانشگاه بوعلی‌سینا، اندازه‌گیری شده است. مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی از روش ارائه شده در مرجع [29] از جمع مقادیر کاتیون‌های اندازه‌گیری شده در فاز مایع به وسیله نرم افزار GBC-Avental Ver. 1.33 به دست آمده است [29]. برای تهیه نمونه‌های اشعه ایکس^۴ (XRD) از کلیه نمونه‌های یک گرم خاک خشک با دقت ۰/۰۰۱ گرم وزن شده و داخل تیوپ سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتر ریخته شد. سپس بعد از اضافه نمودن ۵۰ میلی‌لیتر از الکترولیت مورد نظر (آب مقطر) به خاک، این سوسپانسیون به مدت سه ساعت توسط لرزاننده الکتریکی کاملاً هم زده شد. پس از نگهداری نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت با هدف اطمینان از حصول شرایط تعادل، این سوسپانسیون دوباره به مدت سه ساعت به وسیله لرزاننده الکتریکی کاملاً هم زده شد و نمونه‌ها حدود ۱۲۰ ساعت دیگر نگهداری شده تا سیستم کاملاً همگن شود. سپس نمونه‌ها به

پژوهش‌های انجام شده، فلزات سنگین به‌طور عمده به‌عنوان بازدارنده‌های C_3S و هیدراسیون سیمان در نظر گرفته شده‌اند [20-22]. محصول اصلی فاز هیدراسیون بخش سیلیکاتی، نانو ساختار هیدرات سیلیکات کلسیم (C-S-H) است که مخلوط ضعیفی از ذرات کریستال با شکل‌های متفاوت است [20].

با وجود پژوهش‌های وسیعی که در زمینه پایدارسازی نگهداری آلاینده‌ها به کمک سیمان صورت گرفته است در خصوص مطالعه ریزساختاری چگونگی فرایند اندرکنش رس-آلاینده فلز سنگین - سیمان در طی زمان و چگونگی تشکیل ترکیبات سیمانی توجه محدودی شده است. بر این اساس هدف این پژوهش مطالعه چگونگی فرایند اندرکنش سیمان-پولک‌های رسی-آلاینده فلز سنگین در طی زمان از منظر ریزساختار و بررسی زمان و مقدار تشکیل نانو ساختار هیدرات سیلیکات کلسیم (C-S-H) در طی زمان در حضور آلاینده فلز سنگین است. در این پژوهش همچنین پدیده جذب، سازوکار جذب و سازوکار عدم تحرک فلزات سنگین در ماتریس سیمان هیدراته با تمرکز بر جذب، رسوب شیمیایی و اختلاط محصولات هیدراسیون در حضور پولک‌های رسی به هنگام تثبیت و جامدسازی مورد مطالعه ریزساختاری قرار گرفته است.

۲. مواد و روش‌ها

در این پژوهش، در بخش آزمایش‌های رفتاری از خاک رسی طبیعی استفاده شده است. نمونه رس استفاده شده در این پژوهش از دشت قزوین انتخاب شده است. این رس به‌عنوان نمونه رسی منطقه فوق شناخته شده است [11, 23-24]. هدف از این انتخاب در این پژوهش، تعیین ویژگی‌های ژئوتکنیک زیست‌محیطی و قابلیت جذب و نگهداری آلاینده‌ها در نمونه رسی طبیعی با سطح مخصوص و ظرفیت تبادل کاتیونی متوسط و تأثیر خاک رس طبیعی در فرایند تثبیت و جامدسازی است. دلیل انتخاب سیمان پرتلند تیپ دو نیز، تولید انبوه آن است. نمونه سیمان مورد مطالعه از شرکت ایرانی سیمان هگمتان تهیه شده است. آنالیز شیمیایی سیمان تیپ دو مورد نظر در جدول (۱) آورده شده است.

2 . Specific Surface Area

3 . Atomic Absorption Spectrometer (AAS)

4 . X-ray Diffraction

الکترولیت مورد نظر (الکترولیت‌های حاوی نترات روی در غلظت‌های ۰، ۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۵۰ cmol/kg-soil) به خاک اضافه شد. این سوسپانسیون الکترولیت-خاک به مدت سه ساعت به وسیله لرزاننده افقی کاملاً هم زده شد. آنگاه پس از نگهداری نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت با هدف ایجاد شرایط تعادل، این سوسپانسیون دوباره به مدت سه ساعت هم زده شد. پس از ۳ روز نسبت‌های وزنی ۴٪، ۶٪، ۸٪ و ۱۰٪ سیمان به سوسپانسیون خاک رسی - آلاینده افزوده شد. نمونه‌ها حدود ۱۴ روز دیگر نگهداری شدند تا با انجام کامل تبادل کاتیونی، فرایند هیدراسیون و فرایند سیمان‌تاسیون شرایط تعادل در سیستم‌های خاک-الکترولیت - سیمان و خاک-الکترولیت کاملاً صورت گرفت.

پس از این مرحله، با سانتریفیوژ کردن نمونه‌ها در سرعت ۳۰۰۰ rpm، فاز مایع نمونه از فاز جامد خاک جدا شد و سپس غلظت یون روی در فاز مایع جدا شده با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل (GBC 932 AB Plus) آنالیز شده است. شایان ذکر است، تغییرات pH کلیه نمونه‌ها، طی زمان با استفاده از دستگاه pH متر مدل (HANNA-Hi 9321) اندازه‌گیری شده است. در کلیه مراحل آزمایش‌ها، برای نمونه‌ها، های اشعه ایکس (XRD)، قبل از سانتریفیوژ کردن نمونه‌ها، بین ۵ تا ۷ قطره از سوسپانسیون روی اسلاید شیشه‌ای ریخته شده و پس از خشک شدن، پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با استفاده از دستگاه اشعه ایکس مدل Siemens-Diffractometer D8 Advance تهیه شد [30].

مدت ۶۰ دقیقه توسط لرزاننده دوباره هم زده شدند. در نهایت بین ۵ تا ۷ قطره از این سوسپانسیون روی اسلاید شیشه‌ای ریخته شد و پس از خشک شدن، با دستگاه پراش پرتو ایکس مدل Siemens-Diffract meter D8 Advance آزمایش شدند [30-31]. منحنی پراش پرتو ایکس خاک مطالعه شده در شکل (۱) ارائه شده است. بر اساس منحنی پراش پرتو ایکس حدود ۶۸ درصد این خاک از کانی‌های رسی است [30]، قله $d_{001}=7.1$ ($d_{001}=14.1 \text{ \AA}$) مربوط به کانی اسمکتیت، قله $d_{001}=10.0$ ($d_{001}=10.0 \text{ \AA}$) مربوط به کانی کائولینیت، قله $d_{001}=10.0$ ($d_{001}=10.0 \text{ \AA}$) مربوط به کانی ایلیت و مابقی آن از کانی‌های غیر رسی (مانند کوارتز و کربنات) تشکیل شده است. در جدول (۲) برخی از ویژگی‌های ژئوتکنیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی نمونه خاک رسی طبیعی ارائه شده است.

همچنین به منظور بررسی اندرکنش نمونه‌های رسی - آلاینده فلز سنگین با سیمان، از آزمایش تعادل سوسپانسیون خاک استفاده شد. به این منظور با انجام آزمایش تعادل سوسپانسیون خاک در غلظت‌های مختلف آلاینده فلز سنگین روی، قابلیت نگهداری فلز سنگین در نمونه‌ها، مطالعه شده آزمایشگاهی قرار گرفت [24].

به منظور انجام این آزمایش‌ها، در ابتدا محلول‌های شامل نترات روی آبدار ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$) در غلظت‌های ۰/۰۰۱ تا ۰/۰۰۵ مولار تهیه شد. یک گرم مخلوط خشک نمونه رسی با دقت ۰/۰۰۱ گرم وزن شده و داخل تیوپ سانتریفیوژ ۵۰ میلی لیتر ریخته شد. سپس ۵۰ میلی لیتر از

جدول ۱. مشخصات شیمیایی سیمان بر اساس آزمون XRF

Parameters	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	T.ALK	SO ₃	CL	LOI	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ 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

Table 1. The XRF results of cement analysis.

جدول ۲. برخی از ویژگی‌های ژئوتکنیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی خاک رس طبیعی

Physical and Geo- environmental properties of natural clayey soil	Quantity measured	References for method of measurement
pH (1:10; soil: water)	9.80	ASTM, D6276 [26]
Carbonate content (%)	20	Hesse, 1972 [28]
Organic content (%)	≈ 0.0	ASTM, D2974 [26]
Surface area ($m^2/kg \cdot 10^{-3}$)	115±5	[29]
CEC (cmol/kg-soil)	28.32	[30]
Liquid Limit (%)	41.3	ASTM, D4318 [26]
Plasticity Index (%)	21.4	ASTM, D4318 [26]
G_s	2.6	ASTM, D854, [26]
Unconfined Compression Strength (UCS) (kg/cm ²)	0.82	ASTM D2166-06 [26]
Classification	CL	ASTM, D3282 [26]
X Ray Results: d_{001}	14.13 Å	Starkey et al., 1984
Color	Brown	
Soil composition	Montmorillonite, Kaolinite, Illite, Calcite, Quartz	ASTM, D2216 [26]

Table 2. Geotechnical and geo-environmental characteristics of natural clayey soil.

شکل ۱. منحنی پراش پرتو ایکس خاک رسی

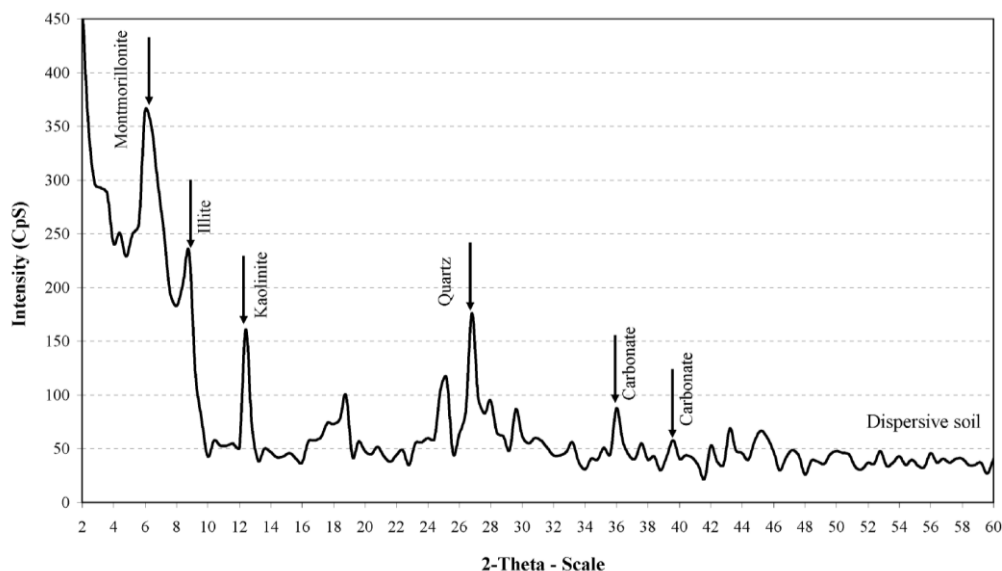


Fig. 1. XRD analysis of natural clayey soil.

نگهداری ۸۵ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی را در غلظت ۲۵۰ cmol/kg-soil نشان می‌دهد. افزایش ۰.۴٪ سیمان میزان نگهداری آلاینده در غلظت ۱۰۰ cmol/kg-soil را به مقدار ۸ cmol/kg-soil افزایش داده است، این در حالی است که میزان نگهداری آلاینده در غلظت ۲۵۰ cmol/kg-soil به حدود ۹۴ cmol/kg-soil رسیده است. بر اساس منحنی قابلیت نگهداری آلاینده ارائه شده در شکل (۲)، در نمونه خاک رسی اصلاح شده با ۰.۸٪ سیمان در غلظت ۱۰۰ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین، ۰.۷٪، ۹۸٪ آلاینده فلز سنگین روی به وسیله نمونه نگهداری شده است. از سوی

۳- بحث و بررسی

۳-۱- ویژگی‌های جذب و قابلیت نگهداری آلاینده در فرایند تثبیت و جامدسازی ویژگی‌های جذب و نگهداری نمونه خاک رسی نرم و نمونه‌های اصلاح شده با درصدهای مختلف سیمان در اندرکنش با آلاینده‌های فلز سنگین روی در شکل (۲) نشان داده شده است. بر اساس نتایج آزمایش‌های صورت گرفته و ارائه شده در جدول (۲)، نمونه خاک رسی به دلیل ظرفیت تبادل کاتیونی متوسط (۲۸،۳۲ cmol/kg-soil)، حدود ۲۰٪ کربنات و سطح مخصوص متوسط (۱۱۵ m²/g)، قابلیت

جدید سبب تغییر در ریزساختار خاک‌های رسی و تشکیل ترکیبات جدید می‌شود. به‌منظور بررسی تأثیر آلاینده فلز سنگین بر ریزساختار نمونه‌های مطالعه شده، پراش پرتو ایکس تعدادی از نمونه‌ها تهیه شد. شکل (۳) نتایج آزمایش پراش پرتو ایکس را برای نمونه خاک رسی قبل از اندرکنش با آلودگی، خاک رسی اصلاح‌شده با ۶٪ سیمان، خاک رسی حاوی ۲۵ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی و خاک رسی حاوی ۲۵ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی اصلاح‌شده با ۶٪ سیمان را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج ارائه‌شده در شکل (۳) با افزایش غلظت آلاینده فلز سنگین روی، شدت قله اصلی (مونت‌موریلونیت) از ۳۷۰ Cps به ۹۰ Cps کاهش یافته است. همچنین شدت نظیر قله ($d_{001}=10.0 \text{ \AA}$) مربوط به کانی اپلیت و شدت نظیر قله ($d_{001}=7.1 \text{ \AA}$) مربوط به کانی کائولینیت دچار کاهش محسوسی شده است. این موضوع تأییدکننده این نکته است که افزایش غلظت نمک سیال منفذی موجب تشکیل ساختار مجتمع در نمونه‌ها شده که در نتیجه آن شدت قله اصلی نظیر کانی‌های رسی مونت‌موریلونیت، اپلیت و کائولینیت کاهش یافته است.

بر اساس نتایج ارائه‌شده در شکل (۳)، اضافه کردن میزان آلاینده فوق به نمونه خاک رسی (در فقدان حضور سیمان) سبب کاهش قابل توجه شدت قله اصلی مونت‌موریلونیت شده است. بر اساس نتایج ارائه‌شده در شکل (۳) یکی از علل اصلی نگرانی آلاینده فلز سنگین در نمونه‌های اصلاح‌شده با سیمان تشکیل نانو ساختارهای C-S-H است. بر اساس نتایج ارائه‌شده در شکل (۳) حضور ماده اصلاح‌کننده سیمان موجب تشکیل ترکیبات جدید و نانو ساختارهای C-S-H ($d_{001}=3.02 \text{ \AA}$) شده است [21]. در شکل (۳) در نمونه خاک رسی اصلاح‌شده با ۶٪ سیمان (در عدم حضور آلاینده) شدت قله نانو ساختار C-S-H ($d_{001}=3.02 \text{ \AA}$) به حدود ۳۰۰ Cps رسیده است. از سوی دیگر در خاک رسی آلوده شده با ۲۵ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی و اصلاح‌شده با ۶٪ سیمان، شدت قله نانو ساختار C-S-H به حدود ۱۴۰ رسیده است.

ارزیابی میکرو و نانو ساختاری فرایند هیدراسیون سیمان در تثبیت ...

دیگر در همین نمونه در غلظت ۲۵۰ cmol/kg-soil بیش از ۴۶٪ آلاینده توسط نمونه اصلاح‌شده نگهداری شده است. شایان ذکر است در نمونه خاک رسی اصلاح‌شده با ۱۰٪ سیمان میزان قابلیت نگهداری آلاینده روی در غلظت ۲۵۰ cmol/kg-soil بیش از ۴۰٪ نسبت به نمونه اصلاح‌نشده افزایش یافته است.

شکل ۲. قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین روی توسط نمونه خاک رسی نرم اصلاح‌شده با درصد‌های مختلف سیمان پس از ۱۴ روز

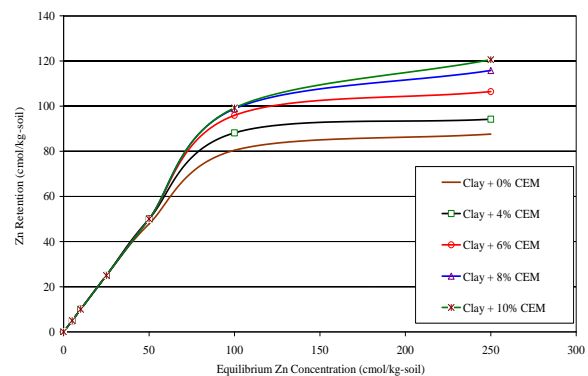


Fig. 2. Zinc retention capability of untreated samples and samples treated with different concentrations of cement (after 14 days of curing).

به‌طور کلی می‌توان پیش‌بینی نمود که فرایندهای اصلی در نگهداری آلاینده به شرح ذیل است: الف) خاک رسی که به واسطه درصد زیاد کربنات و ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد قابلیت نگهداری بخش قابل توجهی از آلاینده فلز سنگین را دارد [2-3]؛ ب) تثبیت آلاینده فلز سنگین روی و جذب شدن یا رسوب نمودن بر سطح نانو ساختار C-S-H، به عبارتی نانو ساختار C-S-H به واسطه مساحت سطح ویژه زیاد مشخصه‌های جذب را بهبود می‌بخشد؛ ج) واکنش‌های پوزولانی و آهک آزاد شده و به تبع آن رسوب آلاینده فلز سنگین، د) سازوکار عدم تحرک فلزات سنگین در ماتریس سیمان هیدراته (کپسوله شدن در نانو ساختار C-S-H) [9-7].

۳-۲- بررسی ریزساختاری فرایند تثبیت و جامدسازی و تشکیل نانو ساختار C-S-H

فرایند اندرکنش خاک رسی -آلودگی-ماده اصلاح‌کننده به واسطه تأثیر نهادن بر نیروهای بین پولک‌ها و تشکیل ترکیبات

شکل ۳. منحنی پراش پرتو ایکس خاک رسی، خاک رسی اصلاح شده با ۶٪ سیمان و خاک رسی حاوی غلظت ۲۵ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی اصلاح شده با ۶٪ سیمان

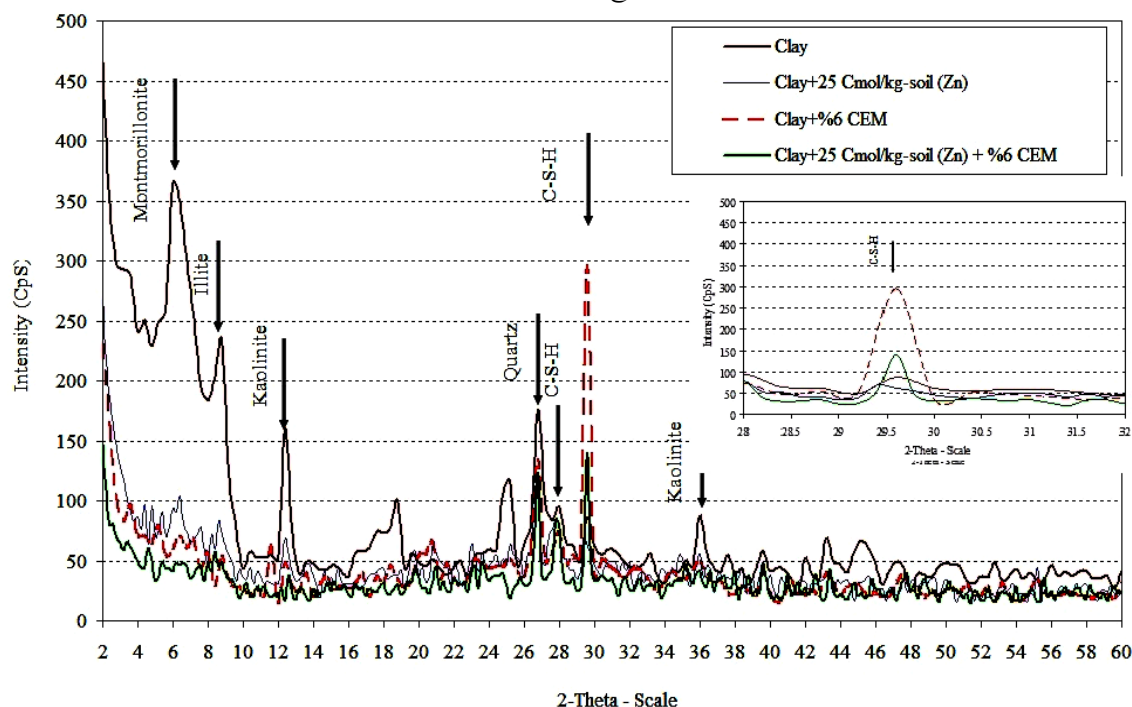


Fig. 3. X-ray diffraction analysis of uncontaminated untreated sample, uncontaminated sample treated with 6% cement, and sample containing 25 cmol/ kg-soil of zinc and treated with 6% cement.

ارائه شده درحالی که pH نمونه خاک رسی حدود ۹/۸۰ است، حضور ۵۰ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین pH نمونه را به حدود ۷/۰۵ 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. از سوی دیگر فعال شدن سازوکارهای نگهداری آلاینده فلز سنگین به مقدار pH محیط وابسته است.

در نمونه‌های اصلاح شده با سیمان، روند کاهش pH سوسپانسیون در غلظت‌های کمتر از ۵۰ cmol/kg-soil بسیار ملایم بوده است. همان‌طور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود، حضور ۴٪ سیمان موجب شده است، pH محیط در غلظت سوسپانسیون کمتر از ۲۵ cmol/kg-soil بین ۲/۵ تا ۳ واحد افزایش یابد. این در حالی است که با افزایش غلظت آلاینده به ۵۰ cmol/kg-soil، اختلاف pH محیط به حدود ۱/۱ واحد رسیده است، همچنین در غلظت‌های ۱۰۰ cmol/kg-soil و ۲۵۰ cmol/kg-soil، pH نمونه اصلاح شده با ۴٪ سیمان با pH نمونه خاک رسی بدون افزودنی برابر شده است. به عبارت دیگر، در غلظت کمتر از ۱۰۰ cmol/kg-soil ماده

در حقیقت می‌توان نتیجه‌گیری نمود حضور آلاینده فلز سنگین موجب کاهش مقدار تشکیل ترکیبات کریستال‌های نانو ساختار C-S-H بعد از ۱۴ روز عمل‌آوری شده است. از سوی دیگر تشکیل نانو ساختار C-S-H موجب افزایش قابلیت نگهداری آلاینده شده است (شکل ۲). همچنین بررسی نتایج پراش پرتو ایکس در طی زمان نشان می‌دهد حضور آلاینده فلز سنگین موجب به تعویق افتادن فرایند هیدراسیون و تشکیل کریستال‌های C-S-H شده است.

۳-۲- بررسی تغییرات pH و رشد نانو ساختار C-S-H در فرایند تثبیت و جامدسازی

اساساً، حضور آلاینده فلز سنگین به دو دلیل حل آلودگی فلزی در آب و تولید یون هیدراته ناشی از پدیده هیدرولیز فلزات و همچنین آزادسازی یون H^+ به دلیل جذب یون‌های فلزی سبب کاهش pH سیستم آب-خاک می‌شود [31-2, 34]. میزان تغییر pH نمونه‌ها در مقابل افزایش غلظت آلاینده پس از ۱۴ روز در شکل (۴) ارائه شده است. بر اساس نتایج

شکل ۴: روند تغییرات pH نمونه‌های خاک رسی اصلاح شده با درصد‌های مختلف سیمان پس از ۱۴ روز در غلظت‌های مختلف آلاینده فلز سنگین روی

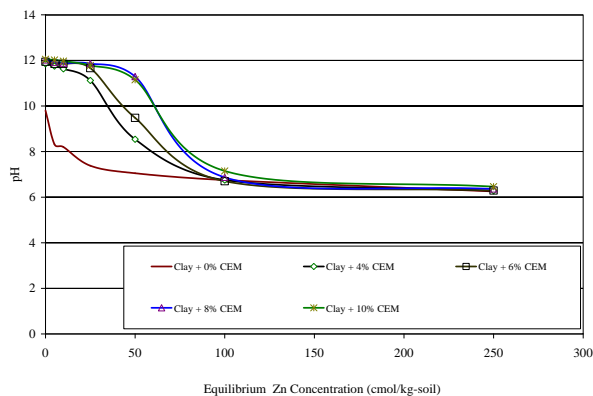


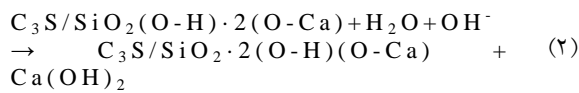
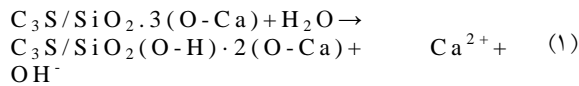
Fig. 4. The changes in pH of zinc contaminated samples which were treated with different percentages of cement (after 14 days of interaction).

شکل (۵) روند تغییرات pH نمونه خاک رسی را طی زمان در حضور درصد‌های مختلف سیمان نشان می‌دهد. درحالی‌که حضور آلاینده فلز سنگین موجب کاهش pH خاک رسی می‌شود، اما اصلاح خاک رسی با سیمان، pH نمونه‌ها را در غلظت‌های کمتر از ۱۰۰ cmol/kg-soil افزایش داده است. بررسی تغییرات pH در شکل (۵-الف) نشان می‌دهد درحالی‌که در نمونه‌های حاوی ۵ cmol/kg-soil و ۱۰ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی و اصلاح شده با ۶٪ سیمان، pH نمونه ۹۰ دقیقه بعد از اضافه کردن ماده اصلاح‌کننده سیمان حدود ۳ واحد افزایش یافته است؛ اما با افزایش میزان آلاینده به ۲۵ cmol/kg-soil در ۹۰ دقیقه بعد از افزودن ماده اصلاح‌کننده سیمان، افزایش pH در سوسپانسیون مشاهده نمی‌شود. این در حالی است که در ۲۴ ساعت بعد از اصلاح خاک رسی، افزایش ۳ واحدی pH مشاهده می‌شود. با بررسی منحنی تغییرات pH مشاهده می‌شود، که این افزایش تا روز سوم نیز ادامه یافته است و نمونه اصلاح شده به حدود ۱۱/۵ رسیده، اما از این به بعد محیط واکنش تقریباً ثابت بوده است. همین روند در نمونه حاوی ۵۰ cmol/kg-soil نیز مشاهده می‌شود، شروع فرایند افزایش pH تقریباً از روز سوم بوده و تا روز هفتم افزایش یافته و سپس ثابت شده است (شکل ۵-الف).

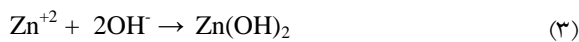
جامد کننده سیمان به وسیله رسوب و جامدسازی آلاینده فلز سنگین به روند نگهداری کمک کرده است. در حقیقت در غلظت‌های بیش از ۱۰۰ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین حضور آلاینده فلز سنگین و به تبع آن آزاد شدن H^+ موجب کاهش pH سوسپانسیون شده است و همین کاهش pH محیط واکنش از تشکیل نانو ساختار C-S-H جلوگیری می‌کند.

افزودن ۶٪ سیمان به نمونه خاک رسی سبب شده است تا pH سوسپانسیون در غلظت کمتر از ۲۵ cmol/kg-soil حدود ۴ واحد و در غلظت ۵۰ cmol/kg-soil حدود ۲ واحد افزایش یابد. به بیان دیگر، بر اساس نتایج پراش پرتو ایکس ارائه شده در شکل (۳)، فرایند هیدراسیون سیمان و تولید نانو ساختارهای C-S-H و رسوب و جامدسازی آلاینده فلز سنگین عامل افزایش pH محیط واکنش بوده است. بر اساس منحنی‌های ارائه شده در شکل (۴) در نمونه خاک رسی و نمونه‌های خاک رسی اصلاح شده با درصد‌های کمتر از ۱۰٪ سیمان، میزان pH محیط واکنش در غلظت ۲۵۰ soil در کلیه نمونه‌ها تقریباً بین ۶/۱ تا ۶/۵ بوده است.

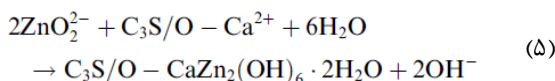
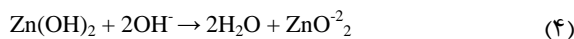
در شکل (۴) همچنین تأثیر افزودن ۸٪ سیمان بر روند تغییرات pH نشان داده شده است. افزودن ۸٪ سیمان pH محیط واکنش را تا غلظت ۵۰ cmol/kg-soil حدود ۴ تا ۴/۱ واحد افزایش داده است. این در حالی است که در غلظت ۱۰۰ cmol/kg-soil، pH محیط با pH خاک رسی بدون افزودنی برابر شده است. با افزایش ۱۰٪ سیمان نیز همین روند ادامه یافته است. بررسی منحنی تغییرات pH نمونه‌های حاوی آلاینده فلز سنگین نشان می‌دهد، در کلیه نمونه‌های غنی شده با سیمان، pH نمونه‌های حاوی غلظت ۵۰ cmol/kg-soil بیش از ۸ بوده است. به طور کلی می‌توان بیان کرد، بر اساس نتایج حاصل شده و نتایج پراش پرتو ایکس ارائه شده در شکل (۳) حضور سیمان در محیط سوسپانسیون موجب تشکیل ترکیبات هیدراته سیمان شده که این تشکیلات موجب افزایش pH سوسپانسیون شده‌اند. از سوی دیگر به نظر می‌رسد هنگام تشکیل محصولات ناشی شده از هیدراسیون سیمان، بخشی از آلاینده فلز سنگین به درون هیدرات‌های کریستالی رسوب و به صورت سیلیکات‌های فلزی هیدراته شده شکل گرفته و ثابت و غیر متحرک می‌شوند.



از سوی دیگر Zn^{2+} با به تعویق انداختن هیدراسیون اولیه سیمان (C_3S) همراه است که با رسوب هیدروکسید روی (زینکات کلسیم $(\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$) همراه است (رابطه ۳).



هیدروکسید روی سطح ذرات C_3S را می‌گیرد و از حمل مواد جلوگیری می‌کند که برای ادامه فرایند هیدرواسیون C_3S ضروری است. در حقیقت، pH سوسپانسیون C_3S با 25 cmol/kg-soil فلز سنگین روی (Zn^{2+}) کمتر از $11/5$ بوده و پرتلندیت رسوب نمی‌کند [7, 22]. بعد از گذشت مدت زمان مشخص (حدود هفت روز برای نمونه حاوی 25 cmol/kg-soil فلز سنگین روی و اصلاح شده با 6% و 10% سیمان)، pH محیط واکنش به علت هیدراسیون C-S-H افزایش می‌یابد در نتیجه درجه هیدراسیون C_3S به‌طور چشمگیری افزایش می‌یابد و بیشتر از نمونه کنترل شده در هفته قبل است. به عبارت دیگر، Zn^{2+} باعث هیدراسیون C_3S در دوره بعدی هیدراسیون می‌شود و هیدراسیون اولیه C_3S را به تعویق می‌اندازد [22]. دلیل این فرایند آن است که هیدروکسیدهای مضاعف فلزی سنگین کلسیم به شیوه متفاوت بر روی سطح C_3S عمل می‌کند (روابط ۴ و ۵) [22].



بر اساس منحنی‌های ارائه شده در شکل (۵-الف) در دو ساعت اول بعد از اضافه کردن ماده اصلاح‌کننده سیمان، در نمونه‌های خاک رسی بدون افزودنی و نمونه‌های حاوی

در نمونه‌های اصلاح شده با 10% سیمان شکل (۵-ب) در نمونه‌های حاوی 5 cmol/kg-soil و 10 cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی و اصلاح شده با 10% سیمان، pH نمونه ۹۰ دقیقه بعد از اضافه کردن ماده اصلاح‌کننده سیمان حدود ۴ واحد افزایش یافته است؛ اما با افزایش میزان آلاینده به 25 cmol/kg-soil در ۹۰ دقیقه بعد از افزودن ماده اصلاح‌کننده سیمان، افزایش محسوسی در pH سوسپانسیون مشاهده نمی‌شود. این در حالی است که در ۲۴ ساعت بعد از اصلاح خاک رسی، افزایش $3/5$ واحدی pH مشاهده می‌شود. با بررسی منحنی تغییرات pH مشاهده می‌شود، که این افزایش تا روز سوم نیز ادامه یافته است و pH نمونه اصلاح شده به حدود $11/9$ رسیده، اما از این به بعد pH محیط واکنش تقریباً ثابت بوده است. همین روند در نمونه حاوی 50 cmol/kg-soil نیز مشاهده می‌شود، شروع فرایند افزایش pH تقریباً از روز اول بوده و تا روز هفتم افزایش یافته و به حدود $11/1$ واحد رسیده است.

بی‌شک علت افزایش pH در کلیه نمونه‌ها به دلیل تشکیل ترکیبات هیدراته سیمان است. به بیان دیگر، هیدراسیون سیمان، شروع واکنش‌های پوزولانی و به تبع آن آزاد شدن ترکیبات یون OH^- و آهک موجب افزایش pH محیط واکنش شده است. واکنش‌های هیدراسیون سیمان حدود ۷ روز ادامه داشته و طی این زمان افزایش تقریباً ۳ واحدی در pH محیط مشاهده می‌شود و پس از طی این زمان تقریباً pH محیط واکنش ثابت شده است. از دیگر علل افزایش pH محیط طی زمان، ادامه واکنش‌های پوزولانی سیمان است. به نظر می‌رسد تثبیت بیشتر فلزات به صورت رسوب هیدروکسید فلز و حضور فلز در کریستال در حال رشد سیمان و حبس شدن در نانو ساختار C-S-H (جامدسازی آلاینده فلز سنگین در کریستال نانو ساختار C-S-H) موجب افزایش pH محیط شده است.

از سوی دیگر بر اساس مدل ژلی به راحتی به تعویق افتادن فرایند هیدراسیون سیمان را در حضور آلاینده فلز سنگین روی را می‌توان اثبات نمود [22]. این اثر به دلیل تشکیل ترکیبات نامحلول هیدروکسیدهای ژلاتینی فلز سنگین روی در یک محیط قلیایی است (روابط ۱ و ۲).

کریستال‌های C-S-H در نمونه اصلاح شده با ۶٪ سیمان بعد از ۴۸ ساعت شروع شود، بر اساس نتایج ارائه شده از منحنی پراش پرتو ایکس در شکل‌های (۷ و ۸) در ۲۴ ساعت اول قله نانو ساختار C-S-H در نمونه پراش پرتو ایکس مشاهده نمی‌شود. به عبارتی تا زمانی که pH محیط واکنش کمتر از ۱۰/۵ است، نانو ساختار C-S-H تشکیل نشده است؛ اما بعد از افزایش pH به بیش از ۱۱ نرخ رشد نانو ساختار C-S-H به شدت افزایش یافته است به شکلی که در زمان بین ۳ تا ۷ روز شدت قله نانو ساختار C-S-H بیش از ۵۰ CpS افزایش یافته است (شکل ۷).

شکل ۶. تغییرات pH نمونه‌های خاک رسی حاوی سیمان در غلظت ۲۵ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی طی زمان

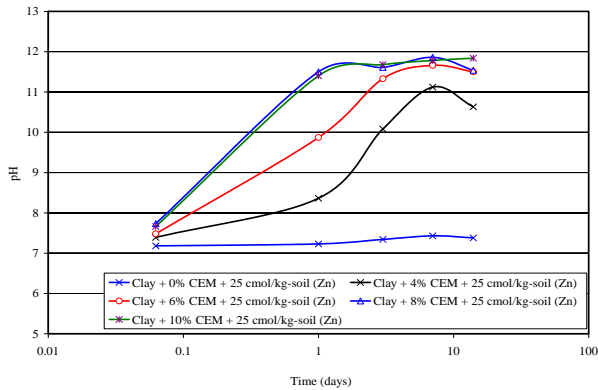


Fig. 6. The changes in pH of 25 cmol/kg-soil zinc contaminated samples which were treated with different percentages of cement at different time intervals.

شکل (۶) منحنی تغییرات pH محیط واکنش در حضور ۲۵ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی با افزایش میزان درصد ماده اصلاح کننده سیمان را نشان می‌دهد. بر اساس منحنی ارائه شده، با افزایش میزان درصد ماده اصلاح کننده سیمان شروع واکنش‌های هیدراسیون سیمان تسریع شده است. به شکلی که بر اساس نتایج پراش پرتو ایکس در نمونه‌های اصلاح شده با ۸٪ و ۱۰٪ سیمان، فرایند تشکیل سیلیکات‌های نانو ساختار C-S-H بعد از ۲۴ ساعت از افزودن ماده اصلاح کننده آغاز شده است؛ اما در نمونه‌های حاوی ۲۵ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی و اصلاح شده با ۶٪ سیمان، فرایند هیدراسیون سیمان تقریباً پس از ۷۲ ساعت از افزودن ماده اصلاح کننده شروع شده است.

ارزیابی میکرو و نانو ساختاری فرایند هیدراسیون سیمان در تثبیت ... غلظت‌های کمتر از ۲۵ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی pH محیط واکنش حدود ۲ واحد افزایش یافته است. به نظر می‌رسد علت افزایش pH در این نمونه‌ها می‌تواند به دلیل واکنش‌های هیدراسیون سیمان و آزاد شدن OH⁻ و آهک باشد.

شکل (۵-الف). روند تغییرات pH نمونه‌های خاک رسی اصلاح شده با ۶ درصد سیمان در غلظت‌های مختلف آلاینده فلز سنگین روی طی زمان

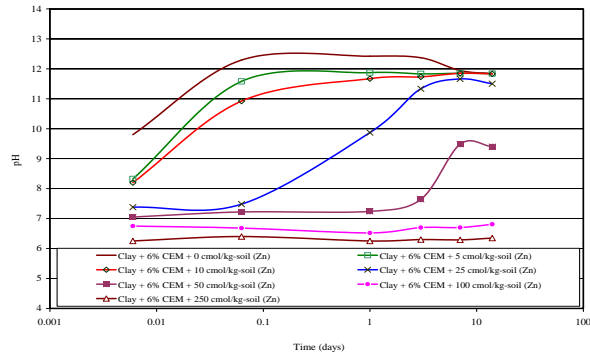


Fig. 5a. The changes in pH of zinc contaminated samples which were treated with six percentages of cement at different time intervals.

شکل ۵-ب. روند تغییرات pH نمونه‌های خاک رسی اصلاح شده با ۱۰ درصد سیمان در غلظت‌های مختلف آلاینده فلز سنگین روی طی زمان

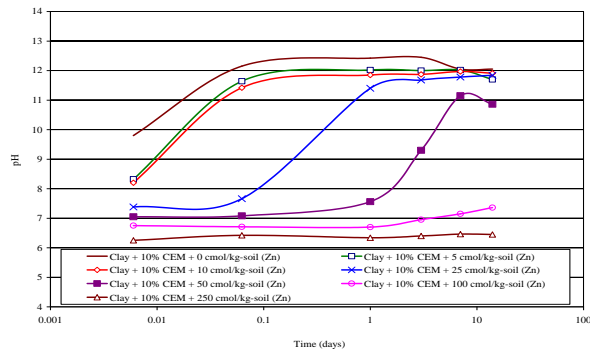


Fig. 5b. The changes in pH of zinc contaminated samples which were treated with ten percentages of cement at different time intervals.

نکته حائز اهمیت در منحنی‌های ارائه شده در شکل (۶)، تأخیر در شروع افزایش نرخ رشد pH با افزایش غلظت آلاینده فلز سنگین است. به عبارتی بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۳) افزایش آلاینده فلز سنگین و به تبع آن کاهش pH محیط موجب به تأخیر افتادن شروع واکنش‌های پوزولانی و تشکیل کریستال‌های نانو ساختار C-S-H شده است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل‌های (۶، ۷ و ۸) حضور ۲۵ cmol/kg-soil موجب شده است فرایند تشکیل

شکل ۷. منحنی پراش پرتو ایکس خاک رسی، خاک رسی اصلاح شده با ۶٪ سیمان و خاک رسی حاوی غلظت ۲۵ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی اصلاح شده با ۶٪ سیمان در طی زمان

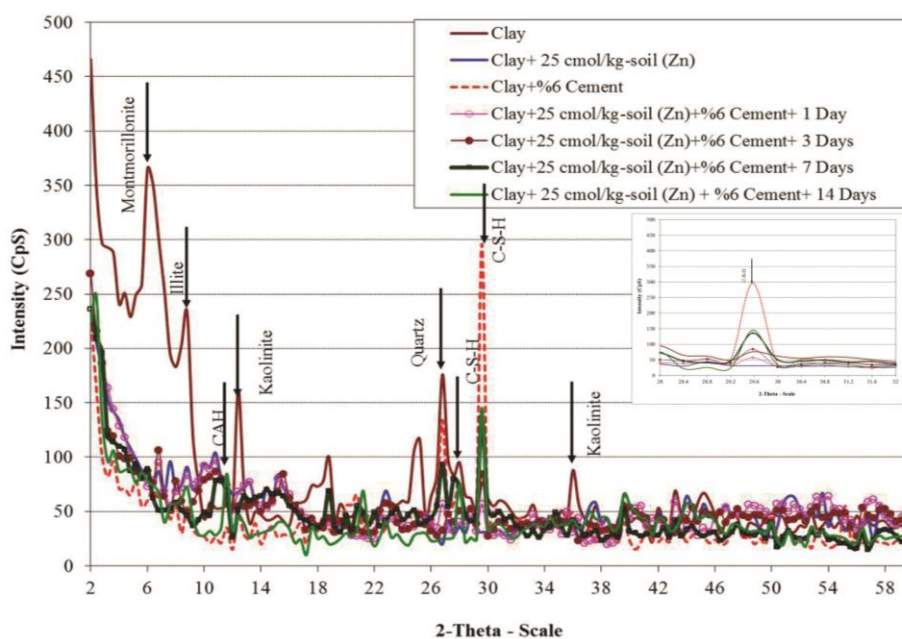


Fig. 7. XRD analysis of clayey soil, modified clayey soil with 6 percentages of cement, and zinc contaminated clayey soil after modification with 6 percentages of cement.

است. ارزیابی شیب منحنی رشد نانو ساختار C-S-H در شکل (۸) نشان می‌دهد بیشترین نرخ رشد نانو ساختار C-S-H در زمان ۳ تا ۷ روز و $\text{pH} \geq 11/3$ بوده است.

منحنی تغییرات pH محیط واکنش در حضور غلظت ۵۰ cmol/kg-soil و ۱۰۰ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی با افزایش میزان درصد ماده اصلاح کننده سیمان در شکل های (۹-الف و ۹-ب) نشان داده شده است. بر اساس نتایج ارائه شده در نمونه های حاوی ۵۰ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی تنها در نمونه های اصلاح شده با ۸٪ و ۱۰٪ سیمان نانو ساختار C-S-H تشکیل شده است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۱۰) در نمونه اصلاح شده با ۱۰٪ سیمان پس از ۷۲ ساعت، pH محیط واکنش به بیش از ۱۱/۲ افزایش یافته و شرایط تشکیل نانو ساختار C-S-H مهیا شده است. بر اساس نتایج پراش پرتو ایکس ارائه شده در شکل (۱۰) بر اساس شیب منحنی، رشد نانو ساختار C-S-H بیشینه نرخ رشد نانو ساختار C-S-H در طی ۳ تا ۷ روز مشاهده می‌شود که پس از ۷ روز روند نرخ رشد نانو ساختار C-S-H بسیار کند شده است.

شکل ۸. تغییرات شدت قله نانو ساختار C-S-H و pH خاک رسی حاوی ۶٪ سیمان در غلظت ۲۵ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی طی زمان

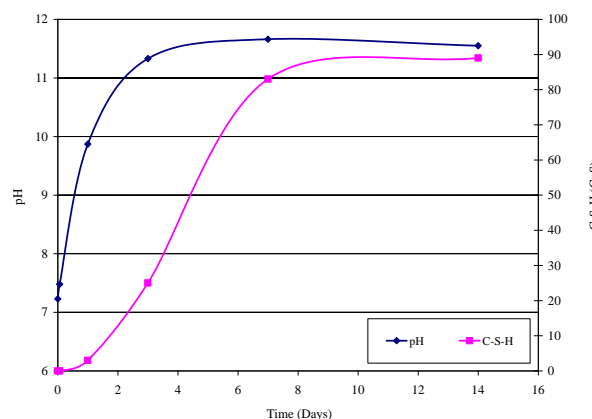


Fig. 8. The peak intensity variations of C-S-H and pH of zinc contaminated clayey soil after modification with 6 percentages of cement.

بر اساس نتایج پراش پرتو ایکس و تغییرات pH محیط واکنش ارائه شده در شکل (۸) در ۲۴ ساعت اول نانو ساختار C-S-H در نمونه ها مشاهده نمی‌شود و پس از ۷۲ ساعت از افزودن ماده اصلاح کننده pH محیط واکنش به بیش از ۱۱/۵ رسیده و نرخ رشد نانو ساختار C-S-H تا ۷ روز ادامه یافته

و افزایش pH محیط واکنش و تشکیل نانو ساختار C-S-H جلوگیری کرده است [7].

شکل ۱۰. تغییرات شدت قله نانو ساختار C-S-H و pH خاک رسی حاوی ۱۰٪ سیمان در غلظت ۵۰ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی طی زمان

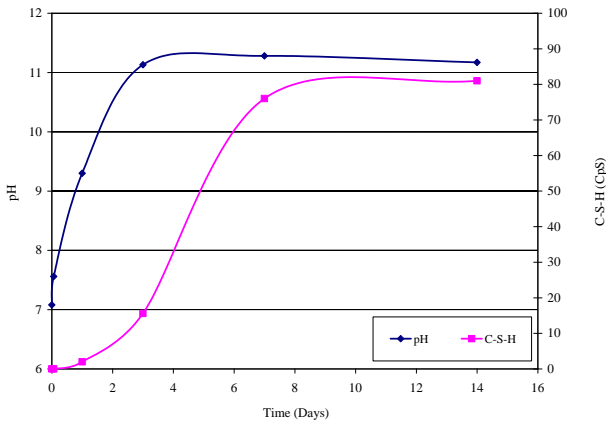


Fig. 10. The peak intensity variations of C-S-H and pH of zinc contaminated clayey soil after modification with 10 percentages of cement.

۴- نتیجه گیری

نتایج اخذ شده در این مقاله را می توان به شرح ذیل خلاصه نمود:

(۱) اصلاح نمونه رسی با سیمان موجب افزایش قابل توجه نگهداری آلاینده شده است، به شکلی که افزایش ۱۰٪ سیمان موجب افزایش ۴۰٪ در نگهداری آلاینده در غلظت ۲۵۰ cmol/kg-soil شده است.

(۲) به طور کلی می توان بیان نمود که فرایندهای اصلی در نگهداری آلاینده به شرح ذیل است:

الف) خاک رسی که به واسطه درصد زیاد کربنات و ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد قابلیت نگهداری بخش قابل توجهی از آلاینده فلز سنگین را دارد؛

ب) تثبیت آلاینده فلز سنگین روی و جذب شدن یا رسوب نمودن بر سطح نانو ساختار C-S-H؛

ج) واکنش های پوزولانی و آهک آزاد شده و به تبع آن رسوب آلاینده فلز سنگین؛

د) سازوکار عدم تحرک فلزات سنگین در ماتریس سیمان هیدراته (کپسوله شدن در نانو ساختار C-S-H).

شکل (۹-الف). تغییرات pH نمونه های خاک رسی حاوی سیمان در غلظت ۵۰ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی طی زمان

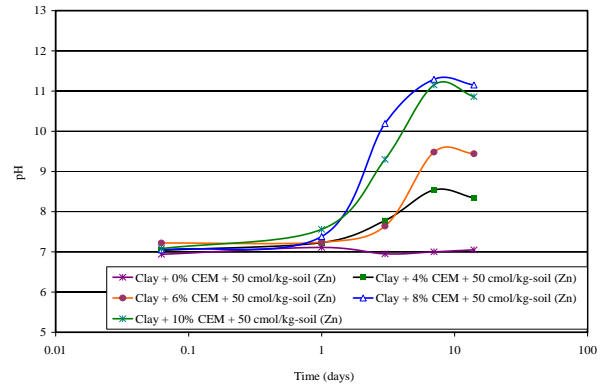


Fig.9a. pH variations of stabilized clayey sample with cement, after exposure to 50 cmol/kg-soil concentration of Zn contaminant.

شکل (۹-ب). تغییرات pH نمونه های خاک رسی حاوی سیمان در غلظت ۱۰۰ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی طی زمان

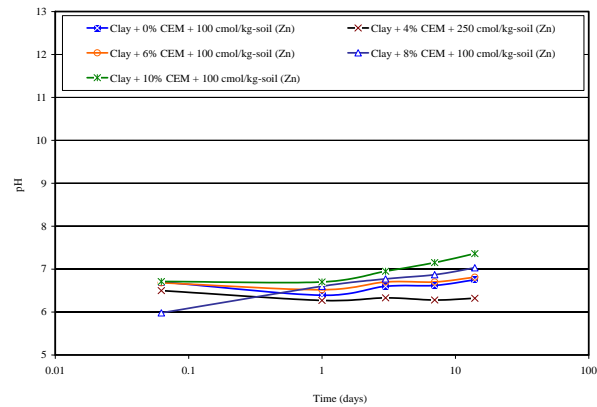


Fig. 9b. pH variations of stabilized clayey sample with cement after exposure to 100 cmol/kg-soil concentration of Zn contaminant, at different time intervals.

بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۹-ب) در نمونه های حاوی ۱۰۰ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی در مدت ۱۴ روز عمل آوری هیچ گونه افزایش قابل توجهی در pH محیط واکنش مشاهده نمی شود. بر اساس نتایج ارائه شده در بیشترین درصد ماده اصلاح کننده سیمان (۱۰٪) پس از ۱۴ روز، pH محیط واکنش به ۷/۳ رسیده است. شایان ذکر است که در غلظت های ۱۰۰ cmol/kg-soil و بیش از ۱۰۰ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی بر اساس نتایج آزمون پراش پرتو ایکس هیچ نوع قله نانو ساختار C-S-H مشاهده نمی شود. در حقیقت تشکیل ترکیبات هیدروکسیدهای ژلاتینی فلز سنگین روی در محیط واکنش، از هیدراسیون C₃S

۵. قدردانی

مولفین این مقاله بر خود لازم می‌دانند از حوزه معاونت پژوهشی دانشگاه هرمزگان و بوعلی سینا برای تهیه بخشی از مواد و وسایل این پژوهش تشکر نمایند.

References

- Munehide, I and Luuk K. K., (2016). "Surfactant adsorption to soil components and soils", *Advances in Colloid and Interface Science*, 231, pp. 59-102.
- Ouhadi, V.R., and Amiri, M., (2011). "Geo-environmental behaviour of nanoclays in Interaction with heavy metals contaminant", *Amirkabir J, Civil*, 42, 3, pp. 29-36.
- Ouhadi, V.R., Amiri, M., and Goodarzi, A.R., (2012). "The special potential of nano-clays for heavy metal contaminant retention in geo-Environmental Projects", *Journal of Civil and Surveying Engineering*, Vol. 45, pp. 631-642
- Guozhong. C. and Glen. E. F. (2007). "Environmental applications of nanomaterials synthesis, sorbents and sensors". Imperial College Press, pp. 507.
- Sevim, İ. and Seniha, F. G., (2005), "Investigation of rheological and colloidal properties of bentonitic clay dispersion in the presence of a cationic surfactant", *Progress in Organic Coatings*. 54 (1), pp. 28-33.
- Lines, M. G.; "Nanomaterials for practical functional uses", *Journal of Alloys and Compounds* 449, pp. 242-245, 2008.
- Martin, V and Patrik, B. (2016), "Immobilization of heavy metals in natural zeolite-blended cement pastes", *Procedia Engineering*, 29, pp. 162-169.
- Gong, P and Bishop, PL., (2003). "Evaluation of organics leaching from solidification/stabilization hazardous wastes using a powder reactivated carbon additive", *Environ. Technol.*, 24, pp. 445-455.
- Conner, J.R., (1990). "Chemical fixation and Solidification of hazardous wastes", Van Nostrand, Reihold, New York.
- Desogus, P., Manca, P.P., Orrù, G and Zucca, A. (2013). "Solidification/ stabilization of landfill leachate concentrate using different aggregate materials", *Minerals Engineering*, 45, pp. 47-54.
- Ouhadi, V.R., Yong, R.N., Amiri, M., and Ouhadi, M.H., (2014). "Pozzolanic consolidation of soft clays", *Applied Clay Science*, Volume 95, pp. 111-118.
- Ouhadi, V.R., Goodarzi, A.R., (2007). "Factors Impacting the electro-conductivity Variations of

۶. مراجع

(۳) نانو ساختار C-S-H به واسطه مساحت سطح ویژه زیاد، مشخصه‌های جذب را بهبود می‌بخشد و منافذ را پر می‌کند. همچنین از طریق کپسوله کردن یون‌های فلز سنگین (جامدسازی) قابلیت نگهداری آلاینده را افزایش و میزان تحریک‌پذیری آلاینده را کاهش می‌دهد.

(۴) هیدراسیون سیمان، شروع واکنش‌های پوزولانی و به تبع آن آزاد شدن ترکیبات یون OH^- و آهک موجب افزایش pH محیط واکنش شده است. از دیگر علل افزایش pH محیط طی زمان، ادامه واکنش‌های پوزولانی سیمان است. به نظر می‌رسد تثبیت بیشتر فلزات به صورت رسوب هیدروکسید فلز و حضور فلز در کریستال در حال رشد سیمان و حبس شدن در نانو ساختار C-S-H (جامدسازی آلاینده فلز سنگین در کریستال نانو ساختار C-S-H) موجب افزایش pH محیط شده است.

(۵) سازوکارهای فعال در نگهداری آلاینده فلز سنگین روی، شامل ظرفیت تبادل کاتیونی (کانی رسی)، تثبیت و رسوب نمودن بر اثر شکل‌گیری نانو ساختار C-S-H (سیمان) و سازوکار عدم تحرک فلزات سنگین در ماتریس سیمان هیدراته است.

(۶) نتایج آزمایش‌های پراش پرتو ایکس و pH حاکی از آن است که حضور آلاینده فلز سنگین موجب به تعویق افتادن فرایند هیدراسیون سیمان و تشکیل ترکیبات پوزولانی می‌شود. (۷) بر اساس نتایج پراش پرتو ایکس، حضور آلاینده فلز سنگین سبب کاهش مقدار تشکیل نانو ساختار هیدرات سیلیکات کلسیم (C-S-H) می‌شود. به شکلی که حضور ۲۵ cmol/kg-soil آلاینده فلز سنگین روی، شدت قله نانو ساختار C-S-H را حدود ۱۶۰ CpS کاهش داده است.

(۸) فرایند تثبیت و جامدسازی با استفاده از پولک‌های رسی می‌تواند به طور مؤثری برای مقابله با انتقال فلزات سنگین به کار گرفته شود. محصولات فرایند تثبیت و جامدسازی با استفاده از پولک‌های رسی می‌تواند برای استفاده در آسترهای مراکز دفن مهندسی زباله‌های شهری و صنعتی، مراکز دفن زباله‌های هسته‌ای، دیوارهای ساحلی و حتی بلوک‌های ساختمانی مؤثر باشد.

24. Ouhadi, V.R., Amiri, M., Zanganeh, M., (2016). "Microstructural assessment of lime consumption rate and pozzolanic reaction progress of a lime-Stabilized dispersive Soil". Modares Civil Engineering journal, 16, pp. 11-22.
25. American Society for Testing and Materials, (1992). "ASTM, 1992 American Society for Testing and Materials, ASTM, Annual Book of ASTM Standards", P.A., Philadelphia V.4, 08.
26. EPA, (1983), "Process design manual, land application of municipal sludge, Municipal Environmental Research Laboratory", EPA-625/1-83-016, U.S. Government Printing Offices, New York.
27. Hesse, P. R., (1971), "A textbook of soil chemical analysis", William Clowes and Sons, 519p.
28. Eltantawy and Arnold, I.N., (1973), "Reappraisal of ethylene glycol mono-ethyl ether (EGME) method for surface area estimation of clays", Soil Sci. 24, pp. 232-238.
29. Handershot, W. H and Duquette, M., (1986), "A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations", Soil Sci. Soc. Am. J. 50, pp. 605-608.
30. Ouhadi. V.R and Yong. R.N., (2003), "Experimental and theoretical evaluation of impact of clay microstructure on the quantitative mineral evaluation by XRD analysis,"Appl. Clay Sci, 23. Pp. 141-148.
31. Yong, R. N. and Warkentin, B. P. and Phadangchewit, Y. and Galvez, R., (1990) "Buffer capacity and lead retention in some clay minerals", Water, Air, Soil, Pollution, J., 53, pp. 53-67.
32. Lumsdon, D.G., Evans, L.J., Bolton, K.A., (1995). "The influence of pH and chloride on the retention of cadmium, lead, mercury and zinc by soils". Journal of Soil Contamination 4, pp. 137-150.
33. Yong, R. N. and Phadangchewit, Y., (1993), "pH Influence on selectivity and retention of heavy metals in some clay soils", Can. Geotech. J., 30, pp. 821-833.
34. Pereira, F., Luna, Y., Querol, X., Antenucci, D., Vale, J., (2009). "Waste stabilization/solidification of an electric arc furnace dust using fly ash-based geopolymers", Fuel, 88, 7, pp. 1185-1193.
- clayey soils". Iranian Journal of Science and Technology, Vol. 31, No. B2, pp. 109-121.
13. Reyad, A., Shawabkeh, (2005). "Solidification and stabilization of cadmium ions in sand-cement-clay mixture", J. Hazard. Mater. B, 125, pp. 237-243.
14. Murat, M.L., Yüksel, Y., (2001). "Potential use of fly ash bentonite mixture as liner or cover as waste disposal areas" Environ. Geol., 40, pp. 1316-1324
15. Bonen, D. and Shondeep, L.S., (1995), "The effects of simulated environmental attack on immobilization of heavy metals doped in cement-based materials" J. Hazard. Mater, 40, pp. 321-335.
16. Ouhadi, V.R., and Amiri, M., (2009), "Interaction of nano-Clays and Cu contaminant in geo-environmental projects". 6th Conference Engineering Geology, Tarbiat Modares University, Tehran.
17. Hong, S.Y. and Glasser, F.P. (2002). "Alkali sorption by C-S-H and C-A-S-H gels - part II. Role of alumina". Cement and Concrete Research 32 (7), pp. 1101-1111.
18. Malviya, R. and Chaudhary, R. (2006). "Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: a review". Journal of Hazardous Materials 137, pp. 267-276.
19. Tashiro, C. and Oba, J. (1979). "The effect of Cr₂O₃, Cu(OH)₂, ZnO and PbO on the compressive strength an hydrates of hardened C3A paste". Cement and Concrete Research 9, pp. 253-258.
20. Taylor, H.F.W. (1993). "Nanostructure of C-S-H: current status". Advanced Cement Based Materials 1, pp. 38-46.
21. Cannell, B.S., Eghmy, T.T. and Krzow, J.E. (2000). "Heavy metal stabilisation in municipal solid waste combustion bottom ash using soluble phosphate". Waste Management 20, pp. 135-148.
22. Chen, Q.Y., Hills, C.D. and Tyrer, M. (2007). "Characterisation of products of tricalcium silicate hydration in the presence of heavy metals". Journal of Hazardous Materials 147, pp. 817-825.
23. Ouhadi, V.R., Amiri, M., Hamidi, S., (2014). "Dispersive soil improvement with lime, special attention to the reduction of peak intensity of clay minerals in XRD analysis". Modares Civil Engineering journal, pp. 13-25.

Evaluation of Micro and Nano-Structure of Cement Hydration Process in Solidification and Stabilization of Zn Heavy Metal Contaminant at the Presence of Clayey Soil

M. Amiri¹ V.R. Ouhadi²

1. Assistant Professor, Faculty of Engineering, University of Hormozgan, Faculty of Engineering, Bandar Abbas, Iran.

2. Prof, Faculty of Engineering, Bu-Ali Sina University; Adjunct Prof., School of Civil Engineering, University of Tehran, Iran.

amirii@chmail.ir

Abstract:

Introduction: Solidification and stabilization of heavy metal contaminants is recognized as the technology to prevent transfer of contaminants to the lower layers of soil and groundwater. A noticeable increase in distribution of heavy metal contaminants in recent years highlights the importance of effective methods for engineering disposal of industrial wastes. The most important challenge ahead of this endeavor is perhaps the determination of right framework and mechanism of action. Precise mechanism of mobility of contaminants can be grasped by gaining accurate and comprehensive understanding about system behavior and evaluating it from the nano- and micro-structure perspectives. Nano- and micro-sized clay particles can be used effectively as adsorbents of many contaminants (e.g. heavy metal ions and organic compounds) in sewage and wastewater. Moreover, as clay soils have high cation exchange capacity (CEC), they provide appropriate conditions for cation exchange and create considerable capacity to retain heavy metal contaminants. In spite of conducting extensive studies on stabilizing contaminants by the use of cement, inadequate attentions have been paid to microstructure study of interaction process of clay particles, heavy metal ions, and cement, specifically in cement hydration process in different time intervals. Based on this, the present research aims to study the interaction process of clay particles, heavy metal contaminants, and cement over time from the perspective of microstructure. This include the investigation of the effect of presence of heavy metal on cement hydration process and formation of nano-structure calcium silicate hydrate (C-S-H).

Material and method: In this study, the behavioral tests were conducted on natural clay soil collected from the Qazvin Plain, Iran. The purpose of this selection was to determine geotechnical-environmental properties and contaminant adsorption-retention capability of samples of natural clay with average specific surface area and CEC and the effects of natural clay on the solidification and stabilization process. The majority of experiments of this study were conducted based on ASTM standards and geotechnical-environmental test guidelines of McGill University (Canada). Density and pH of clay samples were determined in accordance with ASTM, D854 and ASTM, D4972 standards. Soil Carbonate content was determined by titration. Specific surface area (SSA) of the soil was measured using EGME solution. The cation exchange capacity (CEC) of the soil was determined using 0.1 M barium chloride solution. Meanwhile, different concentrations of heavy metal contaminant (zinc) and different percentages of Portland cement were added to natural clay. The interaction process was analyzed experimentally by examining pH changes and evaluating microstructure study (XRD).

Result and discussion: According to laboratory results obtained in this study, the high specific surface area of C-S-H nanostructure improves the adsorption characteristics and leads to better filling of pores. It also improves the retention capability by decreasing the mobility of heavy metal contaminants via encapsulation of their ions (solidification). The results show that formation of C-S-H nanostructure improves absorption features due to high specific surface area and decreases mobility of the heavy metal ions through their encapsulation (solidification). In addition, the presence of the heavy metal contaminant (zinc) reduces formation of C-S-H nanostructure so that the presence of 25 cmol/kg-soil of heavy metal ion (zinc) decreases peak intensity of C-S-H nanostructure about 160 CpS.

Keywords: C-S-H Nanostructure, Stabilization, Solidification, pH ·XRD.