

ارزیابی مقاومت فشاری آزاد در تثبیت و جامدسازی خاک آلوده به فنل با استفاده از رس‌های معمولی و اصلاح‌شده

نیما حیدرزاده*، تانیا تسلیمی؛ دانشگاه خوارزمی، دانشکده فنی و

مهندسی، گروه عمران، تهران، ایران

پذیرش ۹۵/۰۶/۱۴

تاریخ: دریافت ۹۵/۰۲/۱۴

چکیده

در این تحقیق عملکرد رس‌های معمولی و اصلاح‌شده در مقاومت فشاری آزاد خاک آلوده به فنل در فن‌آوری تثبیت و جامدسازی بررسی شد. تمامی نمونه‌ها شامل ۲۰۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم فنل بود. از سیمان سفید (۱۵ و ۳۰ درصد وزنی) به‌عنوان جامدکننده و از رس‌های معمولی و اصلاح‌شده (۸، ۱۵ و ۳۰ درصد وزنی) به‌عنوان مواد افزودنی با عمر نمونه‌های ۲۸ روزه استفاده شد. با افزایش مقدار رس‌ها، مقاومت فشاری آزاد کاهش یافت و این کاهش در نمونه‌های شامل رس اصلاح‌شده بیش‌تر از نمونه‌های رس معمولی مشاهده شد. مقادیر مقاومت فشاری آزاد تمامی نمونه‌ها توانست استانداردهای حداقلی تعیین‌شده برای دفع در محل‌های بهداشتی از سوی کشورهای فرانسه، هلند، بریتانیا و امریکا را برآورده سازد. نمونه شامل ۳۰ درصد سیمان سفید و ۸ درصد بنتونیت، بیش‌ترین مقدار مقاومت فشاری (۴۸۵۶ کیلوپاسکال) و نمونه شامل ۱۵ درصد سیمان سفید و ۳۰ درصد رس اصلاح‌شده، کم‌ترین مقدار مقاومت فشاری آزاد (۲۲۲۶ کیلوپاسکال) را نشان دادند. با توجه به این‌که قیمت رس اصلاح‌شده بیش‌تر از رس معمولی است، اگر در فرآیند تثبیت و جامدسازی خاک آلوده به فنل فقط عامل مقدار مقاومت فشاری مد نظر باشد، استفاده از رس معمولی در مقایسه با رس اصلاح‌شده مقرون به صرفه‌تر خواهد بود.

واژه‌های کلیدی: تثبیت و جامدسازی، مقاومت فشاری آزاد، فنل، رس اصلاح‌شده.

* نویسنده مسئول N.Heidarzadeh@khu.ac.ir

مقدمه

در بین ترکیبات شیمیایی آلی موجود در پساب‌های صنعتی، فنل از جمله آروماتیک‌های تک‌حلقه‌ای مهم است که آژانس حفاظت محیط زیست امریکا آن را در زمره آلاینده‌های مقدم (درجه اول) قرار داده است. ترکیبات فنلی بسیار سمی و متحرک است و در غلظت‌های زیاد اثرات جبران‌ناپذیری بر انسان و حیوانات می‌گذارند. این ترکیبات از سه طریق بلعیدن، تنفس و تماس پوستی وارد بدن انسان می‌شوند. اثرات بهداشتی ناشی از مواجهه با فنل بستگی به میزان جذب و مدت تماس با آن دارد. در حال حاضر مسمومیت حاد یا مزمن با فنل چشم‌گیر نیست اما این مسمومیت می‌تواند با عوارض سیستماتیک مانند ناراحتی‌های گوارشی (استفراغ و سختی بلع) و بی‌اشتهایی همراه باشد. همچنین اختلالات عصبی مانند سردرد، غش و سرگیجه از عوارض روانی این نوع مسمومیت به‌شمار می‌رود. این مسمومیت‌ها در هنگامی که صدمات وارده به کبد و کلیه‌ها زیاد باشند، ممکن است کشنده باشد و همچنین تماس طولانی مدت پوست با ترکیبات فنلی ممکن است موجب تغییر رنگ پوست شود [۱]، [۲]. با توجه به گسترده‌گی استفاده از روش تثبیت و جامدسازی در کشورهای پیشرفته و توسعه‌یافته، این روش می‌تواند برای بررسی و ارائه راهکار بهینه دفع این آلودگی در محیط خاک استفاده شود.

فن‌آوری تثبیت و جامدسازی مبتنی بر سیمان، به‌طور گسترده‌ای برای پالایش ایمن آلاینده‌های خطرناک استفاده می‌شود. این فن‌آوری که به دو صورت خارج از محل و در محل انجام می‌شود، اجزاء خطرناک را در جسم پالایش‌شده بی‌حرکت می‌کند و می‌تواند در انواع ضایعات یا مواد آلوده، از جمله خاک، رسوبات و لجن آلوده به فلزات سنگین و مواد آلی سمی به‌کار رود. روش تثبیت و جامدسازی از دهه ۱۹۷۰ برای پالایش آلاینده‌های خطرناک (سمی) استفاده شد [۳]. این روش تا سال ۲۰۰۰ (عمدتاً در اوایل دهه ۹۰ میلادی) در امریکا برای پالایش بیش از ۱۶۰ محوطه آلوده استفاده شده است و یکی از پنج فن‌آوری برتر پالایش و کنترل آلودگی‌های خاک به‌شمار می‌رود [۴]. در اغلب این مکان‌ها روش خارج از محل برای پالایش آلاینده‌های رادیواکتیو، فلزات سنگین (عمدتاً سرب، کروم، آرسنیک، کادمیوم و مس) و در برخی مواد آلی (که حدود ۱۲ درصد از کل محل‌های پالایش شده با این روش مربوط به

پالایشگاه‌های نفت بوده است) به‌کار گرفته شده است. این روش پس از روش استخراج بخارهای آلاینده‌ها از خاک در رده دوم روش‌های پاک‌سازی خاک قرار دارد [۵]، [۶]. در فاصله سال‌های ۱۹۸۲ تا ۲۰۰۵ به‌طورکلی ۵۱۵ پروژه پالایش مکان‌های آلوده با روش‌های خارج از محل و ۴۶۲ پروژه با روش‌های در محل به انجام رسیده است که سهم روش تثبیت و جامدسازی از این دو گروه به‌ترتیب ۱۷۳ پروژه (۳۴ درصد) و ۴۴ پروژه (۹ درصد) بوده است [۷].

با وجود کاربرد گسترده تثبیت و جامدسازی مبتنی بر سیمان برای آلاینده‌های غیرآلی، استفاده از آن برای آلاینده‌های آلی بحث‌برانگیز بوده است. یکی از نگرانی‌های عمده پالایش آلاینده‌های آلی با فن‌آوری‌های تثبیت و جامدسازی موجود این است که مواد آلی ممکن است به‌سرعت نشت کنند و همچنین آلاینده‌های آلی ممکن است اثرات مضر بر گیرایی و پایداری شیمیایی سیمان داشته باشند. اطلاعات موجود از تثبیت و جامدسازی آلاینده‌های آلی نشان می‌دهد که این مواد تأثیر منفی بر گیرایی توده جامد شده سیمان دارد [۸]–[۱۲]. بازده تثبیت و جامدسازی مبتنی بر سیمان آلاینده‌های آلی ممکن است به‌وسیله جاذب‌ها، که می‌توانند به‌عنوان مواد افزودنی در توده جامد سیمانی شرکت کنند یا به‌عنوان ماده‌ای پیش‌تصفیه قبل از روش متعارف تثبیت و جامدسازی مبتنی بر سیمان استفاده شوند، افزایش یابد [۱۳]. موادی مانند اکسیدهای فلزی، رس‌های معمولی و اصلاح‌شده، مواد طبیعی (به‌عنوان مثال زئولیت‌های طبیعی، ورمیکولایت)، مواد مصنوعی (به‌عنوان مثال زئولیت‌های مصنوعی، خاکستر بادی، پلیمرهای آلی) و کربن فعال برای استفاده به‌عنوان جاذب در تثبیت و جامدسازی مبتنی بر سیمان بررسی شده‌اند [۱۴]، [۱۵]، [۱۶].

در گذشته بررسی‌هایی روی عملکرد رس‌های اصلاح‌شده با نمک‌های چهارگانه آمونیوم به‌عنوان یک ماده افزودنی در فرآیند تثبیت مبتنی بر سیمان انجام شده است [۱۷]، [۱۸]، [۱۹]. استفاده از این ماده در تثبیت و جامدسازی ضایعات آلوده به مواد آلی به‌دلیل قدرت جذب بالای آن برای مواد آلی و سازگاری با توده جامد سیمانی است [۲۰]، [۲۱]. در واقع فرآیند تبادل یونی منجر به تبدیل بتونیت معمولی به بتونیت اصلاح‌شده (آلی دوست) می‌شود. در

این فرآیند ماده‌ای کاتیونی مانند نمک‌های چهارگانه آمونیوم جای‌گزین یون‌های غیرآلی مانند سدیم، کلسیم یا منیزیم بر سطح خاک رس می‌شوند. این عمل سبب جدایی لایه‌های رس از یک‌دیگر و افزایش فضای خالی (تخلخل) می‌شود که این تغییرات، ماهیت رس را از آب-دوستی به هیدروکربن دوستی تغییر می‌دهند و امکان جذب هیدروکربن‌ها به‌وسیله این خاک را فراهم می‌کنند [۲۲]. کاتیون‌های آمونیوم چهارگانه، یون‌های دارای بار مثبت با ساختار NH_4^+ هستند که در آن R گروه‌های آلکیل است. این کاتیون‌ها فارغ از مقدار pH محلول، همواره و به‌طور دائم دارای بار هستند (برخلاف یون آمونیوم و کاتیون‌های یک، دو و سه‌تایی آمونیوم). این کاتیون‌ها از طریق آلکیلاسیون کامل آمونیاک یا دیگر آمین‌ها تهیه می‌شوند. نمک‌های آمونیوم چهارگانه، نمک‌هایی از کاتیون‌های آمونیوم هستند که متصل به یک آنیون هستند. این نمک‌ها به‌عنوان ترکیبات ضدعفونی‌کننده، مواد فعال‌کننده سطح، نرم‌کننده بافت‌ها و نیز ترکیبات آنتی‌استاتیک (به‌عنوان مثال در شامپوها) به‌کار می‌روند. در شیمی آلی، نمک‌های مذکور به‌عنوان کاتالیست‌های انتقال فاز برای واکنش‌هایی که دربرگیرنده سیستم‌های حلال غیر قابل اختلاط هستند (نظیر دی‌کلروکربن‌ها با کلروفرم و هیدروکسید سدیم) به‌کار می‌رود [۲۳].

از آن‌جاکه در تحقیق حاضر، محصولی تحت عنوان **Claytone®** (رس آلی‌دوست) استفاده شده است، در این قسمت به معرفی این محصول و ویژگی‌های آن پرداخته می‌شود. این محصول با استفاده از تبادل یونی سدیم‌های رس اسمکتایت با یک کلرید آمونیوم چهارگانه تولید می‌شود. نمک تولید شده در این فرآیند، در حین فرآوری جمع‌آوری و منتقل می‌گردد. خواص و کارایی **Claytone®** به نوع و مقدار آمونیوم چهارگانه و رسی که اصلاح می‌شود، بستگی دارد. شش نوع از متداول‌ترین این محصولات عبارتند از: **Claytone 40**، **Claytone 2000**، **Claytone HT** (رس‌های آلی‌دوست متداول) و **Claytone AF**، **Claytone APA**، **Claytone HY** (رس‌های آلی‌دوست بدون نیاز به فعال‌کننده) [۲۴]. **Claytone 40** محصولی است که برای جذب مواد آلی سبک قابلیت زیادی دارد. از این‌رو این محصول برای تحقیق حاضر استفاده شده است.

یکی از مهم‌ترین آزمایش‌های مورد نظر در فرآیند تثبیت و جامدسازی، آزمایش مقاومت فشاری آزاد است. هدف از این آزمایش اندازه‌گیری مقاومت ماده جامدشده در برابر فشارهای مکانیکی است و یک متغیر کلیدی در خصوص تداوم مواد جامد و تثبیت‌شده و واکنش‌های هیدراسیون به‌شمار می‌رود.

Vipulanandan در سال ۱۹۹۵ به تثبیت و جامدسازی خاک‌های آلوده به غلظت‌های مختلفی از فنل با استفاده از بتونیت و سیمان پرداخت. او مشاهده کرد که با افزایش مقدار فنل، مقاومت فشاری آزاد کاهش یافت اما با افزایش زمان عمل‌آوری از ۷ روز به ۲۸ روز، مقادیر مقاومت فشاری بیش از ۲ برابر افزایش یافت. هم‌چنین در نمونه تثبیت شده ۲۸ روزه با غلظت ۱۰۰۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم فنل، کاهش ۱۰ درصدی مقاومت فشاری آزاد را نسبت به نمونه‌های غیرآلوده مشاهده کرد [۲۵]. در سال ۱۹۹۶، Lo نیز خاک آلوده به ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم فنل را با استفاده از سیمان پرتلند معمولی و رس اصلاح‌شده تثبیت و جامدسازی کرد. او مشاهده کرد که با انجام هم‌زمان کاهش مقدار خاک آلوده و افزایش مقدار رس اصلاح‌شده، مقادیر مقاومت فشاری آزاد افزایش یافت که دلیل آن را کاهش آلودگی دانست و بیان کرد که ذرات رس سهم کمی در مقاومت محصولات جامدشده دارند [۲۶]. در تحقیق دیگر، Cioffi و همکاران (۲۰۰۱) اثر استفاده از بتونیت آلی‌دوست را بر مقاومت فشاری مواد آلی‌کلردار (۲-کلروفنل (CP) و ۱-کلروفتالن (CN)) تثبیت و جامدشده در یک توده جامد سیمانی و خاکستر بادی کوره بررسی کردند. آن‌ها مشاهده کردند که هر چند نمونه‌های حاوی بتونیت در قیاس با نمونه‌های جامدکننده خالص دارای مقاومتی کم‌تر است، اما دامنه مقاومت اندازه‌گیری شده قابل قبول بود [۱۴]. حیدرزاده و گیتی‌پور در سال ۱۳۸۸، خاک آلوده به هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای را از طریق استفاده از سیمان و خاک رس اصلاح‌شده تثبیت و جامدسازی کردند. در این تحقیق با افزایش مقدار رس اصلاح‌شده و سن نمونه‌ها از ۱۴ روز به ۲۸ روز، مقاومت فشاری آزاد به‌صورت خطی کاهش یافت. اما مقادیر مقاومت فشاری آزاد در حد مجاز استاندارد کشورهای توسعه‌یافته بود [۲۳]. در سال ۱۳۸۹، مجبی و گیتی‌پور عملکرد فرآیند تثبیت و جامدسازی در حذف آلودگی خاک آلوده به ایزومرهای

کرسول (متیل فنل) را از طریق استفاده از سیمان و خاک رس اصلاح‌شده (آلی دوست) بررسی کردند. نتایج آزمایش مقاومت فشاری نشان داد که افزایش مقدار سیمان موجب افزایش مقاومت نمونه‌ها شده، از سوی دیگر افزایش رس اصلاح‌شده مقاومت فشاری را کاهش داد. هم‌چنین نتایج به‌دست آمده با استاندارد اکثر کشورهای توسعه یافته مطابقت داشت [۲۷].

دلایل انتخاب فنل در این تحقیق، استفاده گسترده صنعتی از آن، سمیت و تداخل ایجاد شده با سیمان استفاده شده در روش تثبیت و جامدسازی است. فنل در بسیاری از صنایع از جمله صنعت نفت، ساخت فلز، تولید پشم شیشه، محصولات چوب و تولید رزین مصنوعی استفاده می‌شود [۲۸]. هدف از این تحقیق بررسی مقاومت مکانیکی خاک تثبیت و جامدشده آلوده به فنل با استفاده از رس معمولی و رس اصلاح‌شده برای کاهش احتمال خرد شدن و تماس محیطی پس از جامدسازی است.

روش آزمایش

۱. مواد استفاده شده

در این تحقیق از فنل به‌عنوان آلاینده، آب، ماسه بادی به‌عنوان خاک غیرآلوده، سیمان سفید به‌عنوان جامدکننده و رس معمولی (بتونیت سدیمی) و رس اصلاح‌شده به‌عنوان مواد افزودنی برای کاهش اثر تداخلی فنل بر هیدراسیون سیمان استفاده شد.

خاک رس معمولی (بتونیت سدیمی) از یک معدن بتونیت واقع در کاشان تهیه شد. خاک رس اصلاح‌شده نیز از محصولات کارخانه فرآورده‌های رسی جنوب واقع در ایالات متحده آمریکا از دفتر این کارخانه در کشور چین خریداری شد. این محصول با نام تجاری CLAYTONE® 40 عرضه می‌شود. در جدول ۱ مشخصات فیزیکی رس معمولی (بتونیت سدیمی) و رس اصلاح‌شده و در جدول ۲ مشخصات سیمان سفید، بتونیت و رس اصلاح‌شده استفاده شده در این تحقیق قابل مشاهده است. فنل نیز از تولیدات شرکت Merck با درجه خلوص ۹۹ درصد تامین شد و مشخصات آن در جدول ۳ نشان داده شده است.

جدول ۱. مشخصات فیزیکی رس معمولی و اصلاح‌شده استفاده شده در تحقیق

| مشخصه | رس معمولی [۲۹] | رس اصلاح‌شده [۲۳] |
|---------------------------------|----------------|---------------------------------------|
| ویسکوزیته (cP) | ۷.۵ | خیلی کم در آب و خیلی زیاد در مواد آلی |
| رنگ | کرم روشن | کرم روشن |
| چگالی ویژه (gr/cm^3) | ۲.۷۵ | ۱.۷۰ |
| ظرفیت تبادل کاتیونی (meq/100gr) | ۹۵-۱۰۵ | ۹۵ |
| درصد رطوبت | ۴ | ۲ |

جدول ۲. مشخصات شیمیایی سیمان سفید، رس معمولی و اصلاح‌شده استفاده شده در تحقیق

| مشخصه | سیمان سفید (درصد) [۳۰] | رس معمولی (درصد) [۲۹] | رس اصلاح‌شده (درصد) [۲۳] |
|--------------------------------|--------------------------|-------------------------|----------------------------|
| SiO ₂ | ۲۳/۳ | ۷۱/۰۵ | ۴۲/۶ |
| Al ₂ O ₃ | ۴/۹۵ | ۱۲/۴۵ | ۱۴/۱ |
| MgO | ۱/۴ | ۱/۳۵ | ۱/۵ |
| Fe ₂ O ₃ | ۰/۳۵ | ۱/۴۹ | ۳/۱ |
| CaO | ۶۵ | ۱/۲۱ | ۰/۲ |
| Na ₂ O | ۰/۳ | ۲/۰۳ | ۰/۳ |
| K ₂ O | ۰/۴ | ۰/۵۵ | ۰/۱ |
| TiO ₂ | - | < ۰/۱ | ۰/۱ |
| SO ₃ | ۱/۶۱ | ۰/۳۹ | - |
| کاهش در احتراق (LOI)* | ۲/۶ | ۸/۸۰ | ۳۸/۵ |

* در ۱۰۰۰ درجه سلسیوس

جدول ۳. مشخصات فنل استفاده شده در تحقیق [۳۱]

| مشخصه | فنل |
|-----------------------------|------------|
| شماره کاتالوگ | ۱۰۰۲۰۱ |
| درجه خلوص (درصد) | ۱۰۰/۵ - ۹۹ |
| چگالی* (gr/cm^3) | ۱/۰۷ |
| قابلیت انحلال* (gr/l) | ۸۴ |
| مقدار pH* | ۵ |

* در ۲۰ درجه سلسیوس

۲. آزمایش مقاومت فشاری آزاد

برای انجام این آزمایش، نمونه‌ها در استوانه‌های پلاستیکی مطابق با دستورالعمل ASTM D 1632-87 با نسبت ارتفاع به قطر ۱/۱۵ و با زمان عمل‌آوری ۲۸ روز، تثبیت و جامد شدند [۳۲]، [۳۳]. به‌منظور اندازه‌گیری مقاومت نمونه‌های جامدشده خاک آلوده از دستگاه مقاومت (شکل ۱) استفاده شد. حداکثر ظرفیت نیروی این دستگاه ۳۰۰ کیلوگرم نیرو (۲/۹ کیلونیوتن) و سرعت اعمال نیروی آن، ۰/۹۴ میلی‌متر بر دقیقه بود.



شکل ۱. دستگاه اندازه‌گیری مقاومت فشاری آزاد استفاده شده در تحقیق

۳. آماده‌سازی ماسه آلوده و نمونه‌های تثبیت و جامدسازی

ماسه آلوده مصنوعی به ۲۰۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم فنل با افزودن ۳ گرم فنل در ۱/۵ کیلوگرم ماسه تهیه شد و به مدت یک هفته در ظرف درب‌دار قرار داده شد تا آلودگی به‌طور کامل جذب ماسه شود. پس از یک هفته، خاک آلوده با دو نسبت وزنی مختلف سیمان سفید (۱۵ درصد و ۳۰ درصد وزنی)، مقادیر متفاوت بتونیت و رس اصلاح‌شده و در نهایت با آب مخلوط شد. همچنین دو نمونه فاقد رس و دو نمونه شاهد فاقد فنل و رس نیز تهیه شد. سپس این مخلوط‌ها در قالب‌های پلاستیکی استوانه‌ای با نسبت ارتفاع به قطر ۱/۱۵ (اندازه ارتفاع و قطر

قالب به ترتیب ۴/۶ و ۴ سانتی‌متر) ریخته و مهر و موم شدند. نمونه‌ها به مدت ۲۸ روز در شرایط طبیعی آزمایشگاه (دمای میانگین ۸/۴ تا ۴/۹ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۳۵ تا ۳۳ درصد) عمل‌آوری شدند. جدول ۴ درصد اختلاط هریک از نمونه‌ها را نشان می‌دهد. ترکیب اختلا نمونه‌ها (جدول ۴) به گونه‌ای انتخاب شده است که قابلیت مقایسه با سایر تحقیقات پیشین فراهم شود و علاوه بر آن گستره وسیع‌تری از ترکیب مواد آزمایش شود.

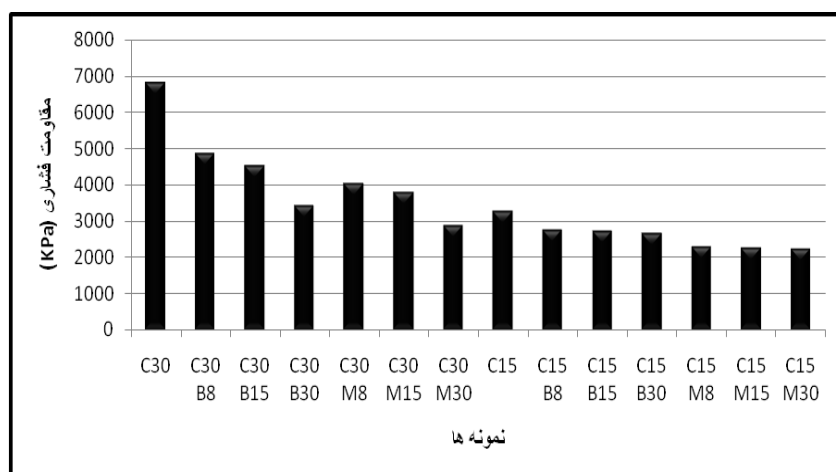
جدول ۴. مشخصات نمونه‌های تهیه شده برای تثبیت و جامدسازی خاک آلوده به فنل با استفاده از سیمان، رس معمولی و اصلاح‌شده

| ردیف | علامت اختصاری نمونه | خاک آلوده | بتونیت | | رس اصلاح‌شده | | سیمان | | آب | | وزن کل نمونه خشک (گرم) |
|------|---------------------|-----------|------------------------------|-----------|------------------------------------|-----------|--|-----------|---------------------|-----------|------------------------|
| | | | نسبت بتونیت به آلاینده (گرم) | وزن (گرم) | نسبت رس اصلاح‌شده به آلاینده (گرم) | وزن (گرم) | نسبت سیمان به خاک آلوده و بتونیت (گرم) | وزن (گرم) | نسبت آب به بخش جامد | وزن (گرم) | |
| ۱ | C15 | ۸۰ | ۰ | ۰ | ۰ | ۰ | ۰/۱۵ | ۱۲ | ۰/۱۴ | ۱۲/۸ | ۹۲ |
| ۲ | C15 B8 | ۸۰ | ۰/۰۸ | ۶/۴ | ۰ | ۰ | ۰/۱۵ | ۱۳ | ۰/۱۸ | ۱۸ | ۹۹/۴ |
| ۳ | C15 B15 | ۸۰ | ۰/۱۵ | ۱۲ | ۰ | ۰ | ۰/۱۵ | ۱۳/۸ | ۰/۲۱ | ۲۲/۶ | ۱۰۵/۸ |
| ۴ | C15 B30 | ۸۰ | ۰/۳۰ | ۲۴ | ۰ | ۰ | ۰/۱۵ | ۱۵/۶ | ۰/۲۹ | ۳۵/۱ | ۱۱۹/۶ |
| ۵ | C15 M8 | ۸۰ | ۰ | ۰ | ۶/۴ | ۰/۰۸ | ۰/۱۵ | ۱۳ | ۰/۱۵ | ۱۴/۹ | ۹۹/۴ |
| ۶ | C15 M15 | ۸۰ | ۰ | ۰ | ۱۲ | ۰/۱۵ | ۰/۱۵ | ۱۳/۸ | ۰/۱۶ | ۱۷/۱ | ۱۰۵/۸ |
| ۷ | C15 M30 | ۸۰ | ۰ | ۰ | ۲۴ | ۰/۳۰ | ۰/۱۵ | ۱۵/۶ | ۰/۲۲ | ۲۶/۹ | ۱۱۹/۶ |
| ۸ | C30 | ۸۰ | ۰ | ۰ | ۰ | ۰ | ۰/۳۰ | ۲۴ | ۰/۱۵ | ۱۵/۲ | ۱۰۴ |
| ۹ | C30 B8 | ۸۰ | ۰/۰۸ | ۶/۴ | ۰ | ۰ | ۰/۳۰ | ۲۵/۹ | ۰/۱۸ | ۲۰/۴ | ۱۱۲/۳ |
| ۱۰ | C30 B15 | ۸۰ | ۰/۱۵ | ۱۲ | ۰ | ۰ | ۰/۳۰ | ۲۷/۶ | ۰/۲۱ | ۲۵/۴ | ۱۱۹/۶ |
| ۱۱ | C30 B30 | ۸۰ | ۰/۳۰ | ۲۴ | ۰ | ۰ | ۰/۳۰ | ۳۱/۲ | ۰/۳۰ | ۴۰/۵ | ۱۳۵/۲ |
| ۱۲ | C30 M8 | ۸۰ | ۰ | ۰ | ۶/۴ | ۰/۰۸ | ۰/۳۰ | ۲۵/۹ | ۰/۱۵ | ۱۶/۷ | ۱۱۲/۳ |
| ۱۳ | C30 M15 | ۸۰ | ۰ | ۰ | ۱۲ | ۰/۱۵ | ۰/۳۰ | ۲۷/۶ | ۰/۱۸ | ۲۱/۵ | ۱۱۹/۶ |
| ۱۴ | C30 M30 | ۸۰ | ۰ | ۰ | ۲۴ | ۰/۳۰ | ۰/۳۰ | ۳۱/۲ | ۰/۳۵ | ۳۳/۸ | ۱۳۵/۲ |

نتایج و بحث

۱. مقاومت فشاری نمونه‌های تثبیت و جامد شده

مقادیر مقاومت فشاری آزاد نمونه‌ها با زمان عمل‌آوری ۲۸ روز در جدول ۵ و شکل ۲ قابل مشاهده است. مهم‌ترین بحث پس از اندازه‌گیری مقاومت فشاری آزاد، تفسیر نتایج حاصل و معیارهای اجرایی مرتبط با آن در فرآیند تثبیت و جامدسازی است. کشورهای مختلف دارای معیارهای متعددی در این زمینه هستند که به نوعی متأثر از نوع کاربرد نهایی مواد جامد شده است. آژانس حفاظت محیط زیست امریکا برای موادی که در محل دفن دفع می‌شوند، مقدار حداقل مقاومت فشاری آزاد ۲۸ روزه را برای پسماندهای جامد شده برابر ۳۵۰ کیلوپاسکال بیان کرده است. در فرانسه و هلند مقدار مقاومت فشاری آزاد برابر ۱۰۰۰، در بریتانیا ۷۰۰ کیلوپاسکال و در کانادا ۳۵۰۰ کیلوپاسکال برای دفع در محل بهداشتی پیشنهاد شده است. زیاد بودن استاندارد کانادایی به دلیل آن است که با هدف استفاده از ماده جامد شده در زیر اساس سازه‌ها تعریف شده است [۴]، [۹]. همچنین مقایسه اعداد جدول ۵ در رابطه با نمونه‌های شاهد (Blank 1 و Blank 2) و نمونه‌های فاقد افزودنی (C15 و C30) نشان می‌دهد که فنل به مقدار ۲۰۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم سبب کاهش ۳ تا ۳/۵ درصدی مقاومت فشاری آزاد شده است.



شکل ۲. مقاومت فشاری آزاد نمونه‌های آلوده به فنل با استفاده از رس معمولی و اصلاح شده

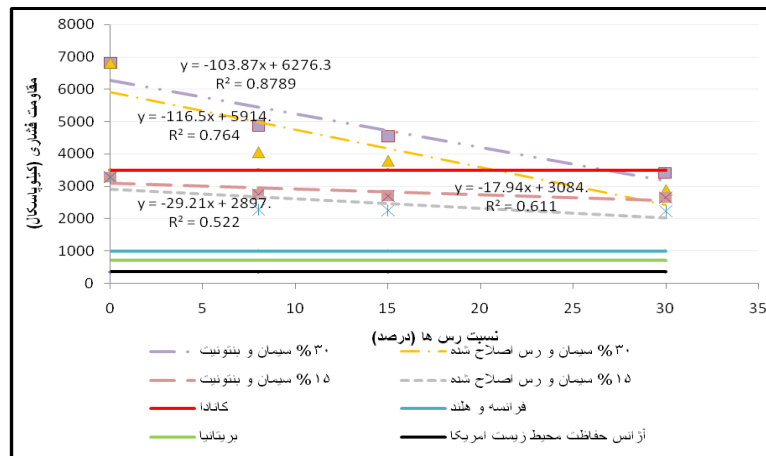
جدول ۵. مقاومت فشاری آزاد نمونه‌های جامدشده با زمان عمل‌آوری ۲۸ روز

| ردیف | علامت اختصاری نمونه | مقاومت فشاری آزاد (کیلوپاسکال) |
|------|---------------------------------------|--------------------------------|
| ۱ | Blank 1 (۱۵ درصد سیمان سفید بدون فنل) | ۳۴۰۱ |
| ۲ | Blank 2 (۳۰ درصد سیمان سفید بدون فنل) | ۶۹۹۹ |
| ۳ | C15 | ۳۲۸۲ |
| ۴ | C15 B8 | ۲۷۴۶ |
| ۵ | C15 B15 | ۲۷۰۸ |
| ۶ | C15 B30 | ۲۶۵۳ |
| ۷ | C15 M8 | ۲۲۸۰ |
| ۸ | C15 M15 | ۲۲۵۳ |
| ۹ | C15 M30 | ۲۲۲۶ |
| ۱۰ | C30 | ۶۸۰۳ |
| ۱۱ | C30 B8 | ۴۸۵۶ |
| ۱۲ | C30 B15 | ۴۵۲۹ |
| ۱۳ | C30 B30 | ۳۴۱۲ |
| ۱۴ | C30 M8 | ۴۰۴۰ |
| ۱۵ | C30 M15 | ۳۷۷۴ |
| ۱۶ | C30 M30 | ۲۸۶۸ |

رس معمولی و اصلاح‌شده

با توجه به شکل ۳ می‌توان مشاهده کرد که با افزایش مقدار رس، مقاومت نمونه‌ها کاهش یافته و این کاهش در نمونه‌های جامدشده با رس اصلاح‌شده بیش‌تر از رس معمولی (بتونیت سدیمی) است. در درصد وزنی ۱۵ درصد سیمان سفید، با افزایش رس اصلاح‌شده از صفر به ۳۰ درصد، مقدار مقاومت فشاری آزاد با کاهش ۳۲ درصدی و با افزایش بتونیت از صفر به ۳۰ درصد مقدار مقاومت فشاری آزاد با کاهش ۱۹ درصدی همراه بود. همچنین در مقدار ۳۰ درصد سیمان سفید، هنگامی که رس اصلاح‌شده از صفر به ۳۰ درصد رسید، مقاومت فشاری آزاد ۵۸ درصد کاهش یافت و با افزایش بتونیت از صفر به ۳۰ درصد مقدار مقاومت فشاری آزاد با کاهش ۵۰ درصدی همراه بود. همچنین مقادیر مقاومت فشاری کلیه نمونه‌ها از حداقل استاندارد تعیین شده کشورهای فرانسه، هلند، بریتانیا و امریکا بسیار بیش‌تر شده است. در

نمونه‌های ۳۰ درصد سیمان، مقادیر مقاومت فشاری آزاد همه نمونه‌های جامد شده به جز دو نمونه، فراتر از حداقل استاندارد تعیین شده کشور کانادا شد.



شکل ۳. تغییرات مقاومت فشاری آزاد با نسبت‌های مختلف رس معمولی و اصلاح شده با زمان عمل‌آوری ۲۸ روز

با بررسی نتایج به دست آمده از این تحقیق می‌توان مشاهده کرد که حضور فنل در جسم جامد شده مانند نتیجه پژوهش Vipulanandan در سال ۱۹۹۵، مقادیر مقاومت فشاری آزاد را کاهش داد. در این تحقیق مقاومت فشاری آزاد خاک آلوده به ۲۰۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم فنل در نمونه‌های شامل ۱۵ و ۳۰ درصد سیمان با کاهش به ترتیب ۳،۵ و ۲،۸ درصد نسبت به نمونه‌های غیرآلوده همراه بود. مقدار این کاهش کم‌تر از کاهش مقاومت (۱۰ درصد) در پژوهش Vipulanandan شد که علت آن کم‌تر بودن مقدار فنل در این تحقیق نسبت به پژوهش Vipulanandan (۱۰۰۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) است.

با مقایسه نتایج این تحقیق با پژوهش Lo در سال ۱۹۹۶ که در مقدمه بیان شد، می‌توان مشاهده کرد که با افزایش مقدار رس، مقادیر مقاومت فشاری آزاد در این تحقیق بر خلاف نتیجه پژوهش Lo کاهش یافت که علت آن ثابت بودن مقدار خاک آلوده در این تحقیق است.

۲. هزینه تثبیت و جامدسازی با استفاده از رس معمولی (بتونیت سدیمی) و رس اصلاح‌شده

به‌طور کلی هزینه اجرای روش‌های پالایش به مواردی چون اندازه پروژه و طبیعت شیمیایی آلاینده‌ها بستگی دارد. علاوه بر آن در روش تثبیت و جامدسازی، هزینه اجرا به موارد دیگری مانند سیستم به‌کار رفته برای اجرای به‌صورت در محل یا خارج از محل آلوده، تجهیزات استفاده شده مانند مته و صندوق، نوع مواد شیمیایی استفاده شده به‌عنوان جامدکننده و مواد افزودنی و میزان دسترسی به آن‌ها، میزان آلودگی و نیز عمق محل آلوده برای انجام اختلاط بستگی دارد. با توجه به این‌که هزینه‌های اجرایی حساسیت چندانی به مواد به‌کار گرفته شده ندارد، تفاوت اصلی هزینه استفاده از رس معمولی و اصلاح‌شده در قیمت مواد مصرفی نهفته است. در جدول ۶ حدود قیمت مواد استفاده شده برای تثبیت و جامدسازی نمونه‌های آلوده به فنل و در جدول ۷ هزینه هر یک از نمونه‌های جامدشده در این تحقیق بیان شده است.

در شکل ۴ مقایسه‌ای از هزینه متوسط نمونه‌ها بر حسب دلار به‌ازای یک تن خاک آلوده نشان داده شده است. با توجه به‌شکل می‌توان مشاهده کرد که در درصد ثابت سیمان سفید، هزینه نمونه‌های شامل رس اصلاح‌شده بیش‌تر از نمونه‌های شامل بتونیت شده است. بنا براین در تثبیت و جامدسازی خاک آلوده به فنل با درصد ثابتی از سیمان سفید، اگر تنها خصوصیت پایداری فیزیکی مدنظر باشد و عواملی مانند نشت مورد بحث نباشد، هزینه نمونه‌های بتونیتی کم‌تر از نمونه‌های شامل رس اصلاح‌شده خواهد شد و استفاده از بتونیت مقرون به‌صرفه‌تر از رس اصلاح‌شده خواهد بود. به‌عنوان مثال، می‌توان مشاهده نمود که سه ترکیب C30 (فاقد افزودنی)، C30B8 (دارای بتونیت) و C15M8 (دارای رس اصلاح‌شده) هزینه نزدیک به یک‌دیگر دارند و از طرف دیگر تمامی این نمونه‌ها دارای مقاومت فشاری مناسب با توجه به استاندارد اکثر کشورها (به جز کانادا) هستند. بنا براین انتخاب بین این ترکیبات در عمل، وابسته به عملکرد آن‌ها در جذب فنل خواهد بود. به بیان دیگر اگر ترکیب C15M8 در آزمایش‌های نشت فنل دارای عملکرد بهتری باشد می‌تواند به‌عنوان ترکیب برگزیده برای

تثبيت و جامدسازی مطرح شود. بنا براین توصیه می‌گردد در انتخاب نهایی گزینه‌های بررسی شده، در ادامه تحقیقات آزمایش نشت فنل انجام گیرد.

جدول ۶. هزینه جامدکننده و مواد افزودنی استفاده شده در این تحقیق [۳۴]، [۳۵]

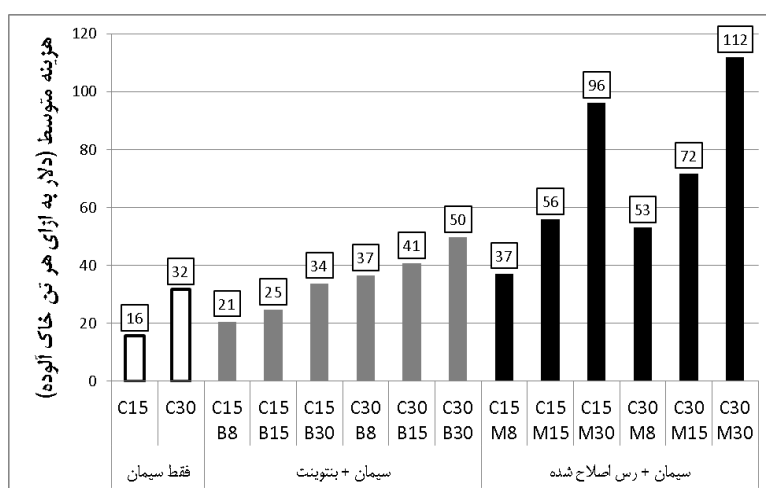
| ماده | قیمت متوسط به ازای هر تن | |
|--------------|--------------------------|------------|
| | دلار | هزار ریال* |
| سیمان سفید | ۱۰۵/۵ | ۳,۶۹۲ |
| بتونیت سدیمی | ۶۰ | ۲,۱۰۰ |
| رس اصلاح‌شده | ۲۶۷/۵ | ۹,۳۶۲ |

* نرخ تبدیل ارز ۳۵۰۰۰ ریال

جدول ۷. هزینه مواد مصرفی به‌ازای هر یک از درصد اختلاط‌های تحقیق

| ردیف | علامت اختصاری نمونه | هزینه متوسط (هزار ریال به‌ازای هر تن خاک آلوده)* |
|------|---------------------|--|
| ۱ | C15 | ۵۵۴ |
| ۲ | C15 B8 | ۷۲۲ |
| ۳ | C15 B15 | ۸۶۹ |
| ۴ | C15 B30 | ۱,۱۸۴ |
| ۵ | C15 M8 | ۱,۳۰۳ |
| ۶ | C15 M15 | ۱,۹۵۸ |
| ۷ | C15 M30 | ۳,۳۶۳ |
| ۸ | C30 | ۱,۱۰۸ |
| ۹ | C30 B8 | ۱,۲۷۶ |
| ۱۰ | C30 B15 | ۱,۴۲۳ |
| ۱۱ | C30 B30 | ۱,۷۳۸ |
| ۱۲ | C30 M8 | ۱,۸۵۷ |
| ۱۳ | C30 M15 | ۲,۵۱۲ |
| ۱۴ | C30 M30 | ۳,۹۱۶ |

* نرخ تبدیل ارز ۳۵۰۰۰ ریال



شکل ۴. مقایسه هزینه نمونه‌های شامل رس معمولی و اصلاح شده به‌ازای نسبت‌های مختلف سیمان (۱۵ و ۳۰ درصد)

نتیجه‌گیری

در این تحقیق پایداری و مقاومت فیزیکی بلوک‌های سیمانی آلوده به فنل که با فرآیند تثبیت و جامدسازی با استفاده از رس‌های معمولی (بتونیت سدیمی) و اصلاح‌شده تهیه شده بودند، بررسی شد. نتایج زیر از این تحقیق بدین شرح بیان می‌شود.

۱. با افزایش مقدار رس، مقادیر مقاومت فشاری در تمامی نمونه‌ها کاهش یافت که این کاهش مقاومت در نمونه‌های شامل رس اصلاح‌شده در مقایسه با نمونه‌های شامل بتونیت سدیمی، بیشتر بود. بنا براین در فرآیند تثبیت و جامدسازی، گرچه استفاده از رس‌ها می‌تواند باعث کاهش اثرات تداخلی فنل بر هیدراسیون سیمان شود، اما موجب کاهش مقاومت فشاری آزاد خواهد شد.

۲. با نسبت‌های اختلاط سیمان سفید و رس‌های معمولی (بتونیت سدیمی) و اصلاح‌شده استفاده شده در این تحقیق، مقاومت فشاری آزاد تمامی نمونه‌ها برای دفع در محل بهداشتی از حداقل استانداردهای تعریف‌شده کشورهای فرانسه، هلند، بریتانیا و امریکا بسیار بیشتر شد. همچنین مقادیر مقاومت فشاری آزاد در همه نمونه‌های با ۳۰ درصد

سیمان سفید و نسبت‌های مختلف رس، به جز دو نمونه (شامل ۳۰ درصد بنتونیت و ۳۰ درصد رس اصلاح‌شده)، بیش‌تر از استاندارد تعیین شده کشور کانادا شد و از آن‌جاکه زیاد بودن استاندارد کانادایی با هدف استفاده از ماده جامد شده در زیر اساس سازه‌ها تعریف شده‌است، می‌توان نتیجه گرفت که از نمونه‌های جامد شده در این تحقیق با نسبت وزنی ۳۰ درصد سیمان سفید و نسبت‌های ۸ درصد و ۱۵ درصد رس معمولی (بنتونیت سدیمی) و رس اصلاح شده در زیر اساس سازه‌ها می‌توان استفاده کرد.

۳. بیش‌ترین مقدار مقاومت فشاری آزاد در نمونه شامل ۳۰ درصد سیمان سفید و ۸ درصد رس معمولی (بنتونیت سدیمی) مشاهده شد و با توجه به این‌که قیمت رس اصلاح شده بیش‌تر از رس معمولی است، اگر در فرآیند تثبیت و جامدسازی خاک آلوده به فنل فقط عامل مقدار مقاومت فشاری مدنظر باشد، استفاده از رس معمولی (بنتونیت سدیمی) در مقایسه با رس اصلاح‌شده مقرون به صرفه‌تر خواهد بود. برای تعیین بهترین طرح اختلاط باید آزمایش خصوصیت سمیت نشت (TCLP)^۱ انجام شود. این آزمایش با هدف تعیین حرکت‌پذیری ماده آلاینده موجود در خاک طراحی شده‌است.

منابع

1. Department for Environment, Food and Rural Affairs (DEFRA), "Soil Guidance Values for Phenol Contamination", The Environment Agency (2005) 6-34.
2. Michalowicz J., Duda W., "Phenols-Sources and Toxicity", Polish Journal of Environmental Studies, Vol.16 (2007) 347-362.
3. Conner J. R., "Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes" 1st Edition (1990) 673-681.
4. Spence R. D., Shi C., "Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes", CRC Press (2004) 392.

1. Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)

5. U.S.EPA, "Solidification/Stabilization Resource Guide", Office of Solid Waste and Emergency Response (1999a).
6. U.S.EPA, "Solidification/Stabilization Use at Superfund Sites", Office of Solid Waste and Emergency Response (2000).
7. U.S.EPA, "Treatment Technologies for Site Cleanup: Annual Status Report", 12th edition (2007).
8. Lampris C., Stegemann J. A., Cheeseman C. R., "Solidification/Stabilisation of Air Pollution Control Residues using Portland cement: Physical Properties and Chloride Leaching", Waste Management, Vol.29 (2009) 1067-1075.
9. Malviya R., Chaudhary R., "Factors Affecting Hazardous Waste Solidification/Stabilization", Journal of Hazardous Materials, Vol.137 (2006b) 267-276.
10. U.S.EPA, "Records of Decision Analysis of Superfund Sites Employing Solidification/Stabilization as Component of the Selected Remedy", Washington, DC (1994).
11. Tittlebaum M., Eaton H., Cartledge F., Walsh M., Roy A., "Procedures for Characterizing Effects of Organics on Solidification/Stabilization of Hazardous Wastes", Hazardous and Industrial Solid Waste Testing and Disposal, Vol.6 (1986) 308-318.
12. Vipulanandan C., Krishnan S., "Leachability and Biodegradation of High Concentration of Phenol and O-chlorophenol", Hazardous Waste & Hazardous Materials, Vol.10 (1993) 27-46.
13. Montgomery D. M., Sollars C. J., Perry R., "Optimization of Cement-based Stabilization/Solidification of Organic-containing Industrial Wastes

- using Organophilic Clays", *Waste Management & Research*, Vol.9 (1991) 21-34.
14. Cioffi R., Maffucci L., Santoro L., Glasser F. P., "Stabilization of Chloro-organics using Organophilic Bentonite in a Cement-blast Furnace Slag Matrix", *Waste Management*, Vol.21 (2001) 561-660.
 15. Guray S., Vedat P., Nezh K. S., Gizem K., "Properties of Steel Foundry Electric Arc Furnace Dust Solidified/Stabilized with Portland Cement", *Journal of Environmental Management*, Vol.85 (2007) 190-197.
 16. Voglar G. E., Lestan D., "Efficiency Modeling of Solidification/Stabilization of Multi-metal Contaminated Industrial Soil using Cement and Additives" *Journal of Hazardous Materials*, Vol.192 (2011) 753-762.
 17. Montgomery D. M., Sollars C. J., Sheriff T. S., Perry R., "Organophilic clays for the Successful Stabilization/Solidification of Problematic Industrial Wastes", *Environmental Technology Letters*, Vol.9 (1988) 1403-1412.
 18. Alther G. R., Evans J. C., Pancoski S. E., "Organically Modified Clays for Stabilization of Organic Hazardous Wastes", *Conference Superfund 88*, Washington DC (1988).
 19. Hebatpuria V. M., Arafat H. A., Bishop P. L., Pinto N. G., "Leaching Behavior of Selected Aromatics in Cement-based Solidification/Stabilization under Different Leaching Tests", *Environmental Engineering Science*, Vol.16 (1999) 451-463.
 20. Shin H. S., Jun K. S., "Cement-based Stabilization/Solidification of Organic Contaminated Hazardous Wastes using Na-bentonite and Silica-fume", *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/*

Hazardous Substances and Environmental Engineering, Vol.30 (1995), 651-668.

21. Jun K. S., Shin H. S., "Microstructural Analysis of OPC/Silica-fume/Na-bentonite Interaction in Cement Based Solidification of Organic Contaminated Hazardous Waste", Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, Vol.32 (1999) 913-928.

22. Cadena F., "Use of Tailored Bentonite for Selective Removal of Organic Pollutants", Journal of Environmental Engineering, Vol.115 (1989) 756-767.

۲۳. حیدرزاده ن.، گیتی‌پور س.، "تثبیت و جامدسازی هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در خاک به وسیله سیمان و خاک رس اصلاح شده"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران (۱۳۸۸).

24. Southern Clay Products Inc. (SCP), Clay Chemistry (2008b), <http://www.rockwoodadditives.com/claytone/chemistry2.asp>. Access date: October (2008).

25. Vipulanandan C., "Effect of Clays and Cement on the Solidification/Stabilization of Phenol-Contaminated Soils", Waste Management, Vol.15 (1995) 399-406.

26. Lo I. M. C., "Solidification/Stabilization of Phenolic Waste using Organic-clay Complex", Journal of Environmental Engineering, Vol.122 (1996) 850-855.

۲۷. محبی م.، گیتی‌پور س.، "بررسی بازدهی روش جامدسازی و تثبیت خاک‌های آلوده به هیدروکربن‌های نفتی به کمک سیمان پرتلند و رس اصلاح‌شده، مطالعه مورد خاک آلوده به آلایندہ کرسول در پالایشگاه تهران" پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران (۱۳۸۹).

28. Environment Agency, "Contaminants in Soil: Collation of Toxicological Data and Intake Values for Humans", R&D Publications, Environment Agency R&D Dissemination Centre (2003).

۲۹. میرمحمدی ن.، حمیدی ا.، "بررسی آزمایشگاهی رفتار ترمومکانیکی خاک‌های رسی اشباع دارای ساختار در دماهای بالا" پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه خوارزمی (۱۳۹۴).

۳۰. شرکت سیمان سفید بنوید، جدول مشخصات فیزیکی و شیمیایی سیمان سفید، بازیابی شده از آدرس <http://www.benvid.com/index.aspx> در اسفند (۱۳۹۴).

31. Merck Millipore, Phenol 100201, Retrieve from <http://www.merckmillipore.com/> Access date: October 2015.

32. Barth E. F., Percin P. D., "Stabilization and Solidification of Hazardous Waste", Pollution Technology Review, NO. 186 (1990) 390.

33. U.S.EPA, "Stabilization/Solidification of CERCLA and RCRA Wastes, Physical Tests, Chemical Testing Procedure, Technology Screening, and Field Activities", Center for Environmental Research Information and Risk Reduction Engineering Laboratory, Office of Research and Development, Cincinnati, OH 45268, EPA/625/6-89/022 (1989).

34. Alibaba, Retrieve From <https://www.alibaba.com/>. Access date: (January 2016).

35. The Statistics Portal, Statista, Retrieve From <http://www.made-in-china.com/>. Access date: (January 2016).