

تثبیت و جامدسازی خاکستر حاصل از سوخت زباله با استفاده از سیمان پرتلند و دوده سیلیس

علی اکبر رمضانیانپور^{۱*}، مرتضی نیکروان^۲، رضا مکنون^۳ و نوید ناشر احکامی^۲

^۱استاد دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه صنعتی امیرکبیر و رئیس مرکز تحقیقات تکنولوژی و دوام بتن

^۲کارشناس ارشد مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

^۳استادیار دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست و رئیس دفتر توسعه پایدار دانشگاه صنعتی امیرکبیر

چکیده

تثبیت و جامدسازی فرآیندی است که مواد زائد با همبندکننده‌هایی مانند سیمان پرتلند، پزولان، آهک و ژئوپلیمر ترکیب شده و بدین طریق مواد زائد تثبیت و محبوس می‌گردند. میزان انعطاف‌پذیری زیاد برای ترکیبات مختلف آلاینده‌ها، سهولت کاربرد و اقتصادی بودن برای حجم‌های زیاد پسماند، باعث شده است که هم‌اکنون محققان برای تصفیه پسماندهای مختلفی از این روش استفاده کنند. در این تحقیق، خاکستر حاصل از سوخت زباله یکی از واحدهای پتروشیمی به عنوان پسماند جهت انجام فرآیند تثبیت و جامدسازی انتخاب و از سیمان پرتلند، به همراه دوده سیلیس به عنوان همبند-کننده استفاده شده است. در قسمت اول این تحقیق، مشخصات فیزیکی و شیمیایی خاکستر تعیین و میزان نشت آلاینده‌ها با استفاده از آزمایش TCLP (تراوش آلودگی) تعیین شد و سپس خاکستر با نسبت ۱۵٪، ۳۰٪، ۴۵٪ و ۶۰٪ جایگزین ماسه ریزدانه شده و با درصدهای مختلف دوده سیلیس ترکیب شده است. سپس مقاومت فشاری و آزمایش TCLP (تراوش آلودگی) بر روی نمونه‌های جامدسازی شده، صورت گرفته است. به علاوه، جهت مطالعه ریزساختار خمیر سیمان حاوی خاکستر نیز از آزمایش‌های طیف‌سنجی تفرق اشعه ایکس (XRD) بهره گرفته شده است. نتایج تحقیق حاکی از تثبیت مؤثر خاکستر با استفاده از دوده سیلیس داشته‌اند. به علاوه نتایج آزمایش مقاومت فشاری و ارزیابی زیست‌محیطی نشان می‌دهند، استفاده از این خاکستر به عنوان جایگزین ماسه ریزدانه به عنوان پرکننده در جداول، بستر پارکینگ‌ها و بتن‌های غیرسازه‌ای می‌تواند مورد توجه قرار گیرد.

واژگان کلیدی: تثبیت و جامدسازی، خاکستر، زباله‌سوز، سیمان، دوده سیلیس، آزمایش تراوش آلودگی (TCLP)

۱- مقدمه

روش تثبیت و جامدسازی (S/S) یکی از روش‌های تصفیه پسماندهای خطرناک می‌باشد [۳-۶]؛ در این فرآیند مواد زائد با همبندکننده‌هایی مانند سیمان، پزولان، آهک و ژئوپلیمر ترکیب شده و بدین طریق تثبیت و محبوس می‌گردند. به طور کلی در طی فرآیند جامدسازی، مشخصات فیزیکی و مقاومت اولیه پسماند بهبود می‌یابد و در طی فرآیند تثبیت، پسماند کم‌خطرتر شده و تحرک‌پذیری آن کاهش می‌یابد. کاهش اثرات منفی آلاینده‌ها بر روی فرآیند هیدراتاسیون منجر به گسترش و پیشرفت روش‌های مختلف تثبیت و جامدسازی شده است [۶]. سیمان یکی از همبندکننده‌هایی می‌باشد که به طور گسترده در فرآیند تثبیت و جامدسازی استفاده می‌شود [۷]. خمیر سیمان سخت شده به طور کلی شامل ۵۰ تا ۶۰ درصد ژل C-S-H، ۲۰ تا ۲۵ درصد $Ca(OH)_2$ و ۱۵ تا ۲۰ درصد اترینگایت (AF_t) و منوسولفات (AF_m) می‌باشد؛ در تثبیت و کپسوله‌کردن مواد زائد خطرناک و مقاومت مکانیکی ملات‌های سخت شده، ژل C-S-H تشکیل شده نقش اساسی را ایفا می‌کند [۴]. تشکیل

ضایعات سمی و خطرناک که زاییده دست بشر و حاصل فعالیت در بخش‌های مختلف صنعت، کشاورزی، خدمات و تجارت می‌باشند، در طی سالیان متمادی، بدون توجه به اصول مهندسی و زیست‌محیطی، در زمین‌ها دفن یا در آب‌ها رها می‌شدند، که این عدم توجه به رعایت اصول علمی و زیست‌محیطی باعث آلودگی آب، خاک، هوا گردیده و سلامت انسان و دیگر موجودات زنده را در معرض خطر قرار می‌دهد [۱].

طبق تعریف قانون مدیریت پسماندها در ایران، پسماندهای ویژه یا خطرناک به کلیه پسماندهایی گفته می‌شود که به دلیل بالا بودن حداقل، یکی از خواص خطرناک از قبیل سمیت، بیماری‌زایی، قابلیت انفجار یا اشتعال، خوردگی و مشابه آن، به مراقبت ویژه نیاز داشته باشد و آن دسته از پسماندهای پزشکی و نیز بخشی از پسماندهای عادی، صنعتی، کشاورزی که نیاز به مدیریت خاص دارند، جزو پسماندهای ویژه یا خطرناک محسوب می‌شود [۲].

کشور ایران، استفاده می‌شود [۱۵]. اما به دلایلی که اشاره خواهد شد، سوزاندن لجن‌های روغنی در کشورهای پیشرفته محبوبیت چندانی ندارد:

۱- حجم بالای گازهای خروجی که نیاز به تصفیه دارد و با توجه به سخت‌گیری‌های استانداردهای آلودگی هوا، بهره‌برداری و تصفیه گازهای خروجی هزینه‌بر خواهد بود؛

۲- امکان بازیافت مواد آلی دیگر وجود نخواهد داشت؛

۳- خاکستر حاصل می‌تواند حاوی فلزات سنگین باشد که بایستی به صورت ایمن دفن شود. لذا در این روش مصرف انرژی زیاد و مدفن بهداشتی هنوز برای دفن خاکستر نیاز می‌باشد [۱۶، ۱۷]. استفاده از تثبیت و جامدسازی یکی از روش‌های کاهش اثرات ناشی از آلودگی خاکستر باقی‌مانده از زباله‌سوزها می‌باشد [۱۸]. این روش علاوه بر تصفیه خاکستر حاصل از زباله‌سوز، امکان استفاده از این مواد در کارهای ساختمانی مانند بستر راه‌ها، به عنوان سنگ‌دانه [۱۹]، و یا جایگزین سیمان در بتن [۱۸، ۲۰] را فراهم می‌کند. همچنین چندین کشور اجازه استفاده از خاکستر باقی‌مانده زباله‌سوز را در کاربردهای عمرانی داده‌اند [۲۱]. روش تثبیت و جامدسازی برای لجن و خاکستر تولید شده در صنایع پتروشیمی و پالایشگاه‌ها یکی از گزینه‌های پیشنهاد شده توسط برخی از محققین می‌باشد [۹، ۱۵، ۱۷، ۲۲]. خاکستر حاصل از سوختن زباله در زباله‌سوزهای صنعتی شامل دو نوع می‌باشد. خاکستر باقی‌مانده از سوخت زباله که در پایین محفظه می‌ماند و ابعاد درشت‌تری دارد و نوع دوم خاکستری که در گاز خروجی زباله‌سوزها می‌باشد و ابعاد ذرات آن ریزتر می‌باشد.

Karamalidis و همکاران [۹]، تأثیر تثبیت و جامدسازی خاکستر حاصل از سوزاندن لجن تولید شده در پالایشگاهی در کشور یونان را با استفاده از دو نوع سیمان (سیمان پرتلند نوع یک و سیمان پرتلند پوزولانی حاوی ۷٪ پوزولان طبیعی می‌باشد) به عنوان هم‌بند کننده، بررسی کرده‌اند. لجن از واحد سانتریفیوژ (بعد از آب‌گیری) برداشته و در کوره آزمایشگاهی سوزانده شده و پس از ریز نمودن توسط هاون در درصدهای مختلف جایگزین سیمان پرتلند شده است. نتایج آزمایش TCLP بر روی محصولات جامدسازی نشان می‌دهد، در مجموع تثبیت کروم توسط سیمان پرتلند نوع یک و پوزولانی بیشتر از ۹۶٪ بوده است. در تحقیق دیگری Park و همکاران [۱۹]، پتانسیل بازیافت خاکستر باقی‌مانده از واحد زباله‌سوز مستقر در کارخانه فولادسازی در کره جنوبی، به عنوان سنگ‌دانه را بررسی نموده‌اند. از آن‌جا که خاکستر باقی‌مانده در این تحقیق در ابعاد مصالح

اترینگایت نیز به عنوان یکی از ترکیبات تولید شده در فرآیند هیدراتاسیون می‌تواند با جا دادن فلزات سنگین در شبکه‌های کریستالی خود، یکی از گزینه‌های جذب فلزات سنگین در فرآیند S/S باشد [۸، ۹]. برای مثال بی‌تحرك‌سازی کروم را در بعضی تحقیقات به دلیل جایگزینی کروم به جای سولفات در اترین گایت نسبت داده‌اند [۱۰].

جایگزینی مواد پوزولانی مانند دوده سیلیس^۱، خاکستر بادی^۲، و سرباره آهن‌گذاری^۳ به دلیل مصرف هیدروکسید کلسیم و قلیاها در حین واکنش پوزولانی شناخته شده هستند. استفاده از این مواد منجر به تولید ژل سیلیکات ثانویه و پر شدن فضای خالی و در نتیجه کاهش بیشتر حفره‌های مویینه می‌شود [۶]. بنابر این مقاومت و نفوذپذیری سیستم را بهبود می‌بخشد [۱۱]. علاوه بر کاهش حفرات و کمک به کپسوله کردن آلاینده‌ها، محیط قلیابیت مناسبی برای کاهش آبشویی آلاینده ایجاد می‌کند. در نتیجه باعث کاهش گرادیان بین آب منفذی و آب پیرامون محصولات S/S شده و بنابر این باعث کاهش نشت می‌شود [۱۲]. ضمناً استفاده از افزودنی‌های سیلیسی، موجب می‌شود علاوه بر هیدروکسید فلزات (مثلاً روی)، سیلیکات فلزات نیز تشکیل شوند و این ترکیبات نسبت به هیدروکسید فلزات در بازه وسیع‌تری از pH، حداقل قابلیت حل شدن را از خود نشان می‌دهند یا به عبارت دیگر سیلیکات فلزات نسبت به هیدروکسید فلزات در بازه وسیع‌تری نامحلول می‌باشند [۱۳].

لجن‌های روغنی^۴ تولید شده در پالایشگاه‌ها و پتروشیمی‌ها یکی از مشکلات پیشروی این صنایع بوده و طبق دسته‌بندی پسماند اروپا کد ۰۵۰۱ جزو گروه پسماندهای خطرناک محسوب می‌شود. سوزاندن، همراه با تثبیت و جامدسازی طبق قانون بازیابی و حفاظت منابع سازمان محیط زیست ایالات متحده (۱۹۸۹)، یکی از گزینه‌های معرفی شده برای تصفیه این نوع پسماند می‌باشد. همچنین خاکستر حاصل از سوزاندن این نوع پسماند به دلیل وجود فلزات سنگین، نیازمند تصفیه می‌باشد [۳، ۹]. اگر چه سوزاندن لجن‌های روغنی و دفن مناسب خاکستر تولید شده از آن روش قابل قبولی می‌باشد؛ اما تعداد زیادی از این صنایع به دلیل هزینه‌ها و مجوزهای زیست‌محیطی از این کار اجتناب می‌کنند [۱۴]. لذا با وجود این که از زباله‌سوز در مدیریت پسماندهای پتروشیمی و پالایشگاهی به عنوان یکی از راه‌حل‌های تصفیه لجن تولیدی در این صنعت و متعاقباً در

1- Silica fume

2- Fly ash

3- Blast furnace slag

4- Oily sludge

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد و مصالح مصرفی

پسماند استفاده شده در این تحقیق، خاکستر باقی‌مانده از زباله‌سوز دوار یکی از پتروشیمی‌های واقع در منطقه ویژه اقتصادی پارس جنوبی می‌باشد. نمونه‌ای ۲۰۰ کیلوگرمی از خاکستر باقی‌مانده از سوزاندن پسماند در زباله‌سوز با استفاده از شبکه‌های مخصوص به منظور بررسی به آزمایشگاه حمل و در محیط آزاد خشک شد. در مرحله بعد، ۹ نمونه از مکان‌های مختلف خاکستر خشک شده، گرفته شد و از ترکیب هر ۳ نمونه با هم، ۳ نمونه جدید حاصل شد. سپس آزمایش‌های فیزیکی و شیمیایی و نشت فلزات سنگین روی آن‌ها صورت گرفت. سیمان به کار رفته در این تحقیق سیمان پرتلند تپ ۲ می‌باشد. دوده سیلیس مصرفی نیز از شرکتی واقع در ازنا تهیه شده و دارای سطح ویژه‌ای برابر ۲۰ متر مربع بر گرم می‌باشد. نتایج آزمایش‌های شیمیایی بر روی سیمان و دوده سیلیس در جدول (۱) آورده شده است. ماسه طبیعی تمیز و شسته شده بوده که با مشخصات سیمان، ماسه طبیعی تمیز و شسته شده بوده که با مشخصات استاندارد شماره ۳۰۲ ملی ایران هم‌خوانی دارد. ماسه‌ها بعد از دانه‌بندی در پلاستیک‌های دربسته تا زمان ساخت نمونه‌ها نگهداری شده است.

جدول ۱- ترکیبات شیمیایی سیمان و دوده سیلیس مصرفی

سیمان	دوده سیلیس	
مشخصات فیزیکی		
۳/۱۸	۲/۱۴	وزن ویژه (gr/cm^3)
۳۲۰۰	—	بلین (cm^2/gr)
آنالیز شیمیایی (%)		
۱۹/۹	۹۴/۶۶	SiO_2
۳/۵۸	۰/۳۱	Al_2O_3
۳/۹۴	۰/۶	Fe_2O_3
۵۹/۹	۰/۳۶	CaO
۳/۰۸	۰/۷۸	MgO
۰/۰۵	۰/۲۲	Na_2O
۵/۰۰	۰/۲۳	SO_3
۲/۵۱	۱/۷۷	LOI

در این تحقیق از فوق روان‌کننده نسل سوم بر پایه کربوکسیلیک اتر، استفاده شده است. این ماده، کدر و ابری رنگ بوده و در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد وزن مخصوص آن ۱/۱ گرم

ریزدانه می‌باشد، لذا مشخصات فیزیکی آن با ماسه طبیعی مقایسه شده است. لازم به ذکر است، در روش تثبیت و جامدسازی استفاده از خاکستر به عنوان مواد سیمانی و یا جایگزین سنگدانه هدف اصلی نمی‌باشد و بی‌خطر سازی خاکستر مطرح می‌باشد. Asavapisit و همکاران [۱۲]، اثر ۰/۵٪، ۱/۰٪ و ۲/۰٪ دوده سیلیس جایگزین سیمان پرتلند را برای تثبیت کروم و سرب (به صورت مصنوعی) بررسی نموده‌اند. بیشترین مقاومت فشاری مربوط به جایگزینی ۱/۰٪ دوده سیلیس می‌باشد، که مقاومت ۸، ۲۹ و ۹۱ روزه به ترتیب ۲۳٪، ۲۵٪ و ۲۲٪ افزایش داده است. میزان ۲/۰٪ دوده سیلیس جایگزین سیمان پرتلند، به دلیل خاصیت فیلری دوده سیلیس باعث کاهش زیاد فضای‌های مویینه شده و روی فرآیند هیدراتاسیون و واکنش پزولانی تأثیر گذاشته و مقاومت را کاهش داده است.

از آن‌جا که در زمینه خاکستر باقی‌مانده از زباله‌سوزهای صنعت پتروشیمی مطالعات زیادی صورت نگرفته است، در این تحقیق خاکستر زباله‌سوز یکی از واحدهای پتروشیمی به عنوان پسماند جهت انجام فرآیند تثبیت و جامدسازی انتخاب و از سیمان پرتلند، به همراه دوده سیلیس به عنوان همبند کننده استفاده شده است. لجن تولید شده در واحد پساب بعد از آگیری و خاکستر باقی‌مانده از زباله‌سوز دوار که به میزان حدود ۱ تن در روز تولید می‌شود، به ترتیب در شکل‌های (۱) و (۲) نشان داده شده است.



شکل ۱- لجن آگیری شده



شکل ۲- خاکستر تولید شده از کوره دوار

۳-۲- آزمایش مقاومت فشاری

از خصوصیات اولیه که در جامدسازی اندازه گیری می شود، مقاومت فشاری محصولات جامد شده می باشد. البته این فاکتور به مقدار زیادی به طرح مد نظر برای محصولات جامدسازی شده بستگی دارد. دلیل دیگر اهمیت این فاکتور پایداری بلند مدت محصولات جامدسازی شده می باشد، زیرا که اگر مقاومت آن ها کم باشد به مرور زمان به اجزای کوچک تری تبدیل شده و انتشار آلاینده را سرعت می دهد [۶]. لذا در این تحقیق برای به دست آوردن مقاومت فشاری نمونه های ملات، دو آزمون برای سنین ۱، ۳، ۷، ۲۸ و ۹۰ روز مورد آزمایش قرار گرفت.

۴-۲- آزمایش نشت آلودگی به روش TCLP

این آزمایش ابتدا بر روی نمونه های خاکستر و سپس بر روی نمونه های ملات-سیمان انجام شد. برای نمونه های ملات سیمانی، پس از انجام آزمایش مقاومت فشاری، نمونه ها توسط چکش آهنی خرد شده و از مرکز آن، مقدار ۱۰۰ گرم وزن خشک شده برداشته شده و با چکش کاملاً خرد شده تا اندازه ذرات آن از ۹/۵ میلیمتر بیشتر نباشد. سپس نمونه فوق در درون بطری-های پلی اتیلنی (HDPE) قرار داده شده و به اندازه ۲۰ برابر وزنی ماده خرد شده یعنی ۲۰۰۰ میلی لیتر از محلول شستشو-دهنده، به بطری اضافه می شود. جهت ساخت محلول استخراج-دهنده نیز از اسید استیک خالص و آب مقطر استفاده شده است. بدین ترتیب که جهت اغتشاش کافی توسط دستگاه باید ۲۰٪ از حجم کل بطری خالی باشد، که با توجه به حجم ۲۰۰۰ میلی-لیتر محلول شستشودهنده، از ظروف خالی پلی اتیلنی متراکم (HDPE) و به حجم تقریبی ۲۵۰۰ میلی لیتر استفاده شده است (طبق استاندارد جنس HDPE مناسب بوده و احتمال نشت فلزات سنگین از خود بدنه وجود نخواهد داشت). پس از آماده-سازی بطری ها آن ها را درون دستگاه TCLP در کنار هم قرار داده و درب دستگاه بسته می شود. طبق استاندارد دستگاه بایستی به طور پیوسته ۱۸ ساعت به کار خود ادامه دهد (شکل (۳)). در پایان این مدت، بطری ها را از داخل دستگاه خارج کرده و محتویات آن را از فیلتر ۰/۷ میکرومتر عبور داده (شکل (۴)) و سپس برای آنالیز مقدار فلزات سنگین در محلول شستشودهنده آماده سازی می شود. برای آماده سازی در ابتدا pH محلول ها طبق استاندارد با استفاده از اسپدینتریک به کمتر از ۲ رسانده شده و سپس برای آزمایشگاه فرستاده می شود. اندازه گیری فلزات سنگین با استفاده از دستگاه ICP-OES صورت گرفته است. ضمناً در آزمایش TCLP بر روی نمونه های جامدسازی شده، سه

بر سانتی متر مکعب می باشد. این فوق روان کننده جزو فوق روان-کننده های خنثی بوده و جز خاصیت روان کنندگی، خاصیت دیگری ندارد. آب مصرفی در پروژه، آب شرب شهر تهران می باشد.

۲-۲- طرح اختلاط نمونه های ملات سیمان و خاکستر

از آن جا که هدف در این تحقیق تثبیت و جامدسازی خاکستر حاصل از سوخت زیاله بوده، لذا به دلایلی که در ذیل اشاره می شود از این خاکستر به عنوان جایگزین ماسه ریز استفاده شده و میزان مواد سیمانی ثابت در نظر گرفته شده است. همچنین اثر افزودن دوده سیلیس جایگزین سیمان بررسی شده است.

(۱) طبق مشخصات ذرات خاکستر، دانه بندی و اندازه آن بزرگتر از ذرات سیمان می باشد و بیشتر به ماسه ریزدانه شباهت دارد.

(۲) با توجه به نتایج آزمایش XRF و ترکیبات شیمیایی خاکستر، مجموع $(SiO_2 + Al_2O_3)$ به مراتب کمتر از مواد پوزولانی بوده و از این رو انتظار واکنش های پوزولانی نمی باشد.

(۳) گرچه استفاده از این خاکستر برای کارهای ساختمانی در اولویت روش تثبیت و جامدسازی نمی باشد، اما مانند تحقیقاتی که در قسمت مرور مطالعات ذکر شد و خاکستر را در کارهای عمرانی بررسی نموده اند، استفاده از این خاکستر به عنوان پرکننده مد نظر بوده است.

با توجه به این مطلب که با افزایش میزان پسماند در ماتریس ملات سیمان، میزان نشت آلاینده زیاد می شود، لذا بایستی با استفاده از طرح های مختلف و روش آزمون و خطا میزان نشت آلاینده را برای درصدهای مختلف جایگزینی بررسی نمود؛ علاوه بر این می بایست تا حد امکان خاکستر بیشتری را کپسوله کرده تا این روش مقرون به صرفه نیز باشد. برای نیل به این هدف خاکستر با نسبت های ۰٪، ۱۵٪، ۳۰٪، ۴۵٪ و ۶۰٪ جایگزین ماسه شده است. نسبت آب آزاد به مواد سیمانی در تمام طرح ها طبق استاندارد ASTM C109 ثابت و برابر ۰/۴۵۸ و نسبت مصالح سنگی به سیمان ۲/۷۵ اتخاذ شده است [۲۳]. دلیل ثابت نگه داشتن آب به مواد سیمانی، ثابت نگه داشتن روانی نمونه ها و تقلیل اثر روانی بر روی نتایج می باشد. لذا در صورت لزوم از فوق روان کننده استفاده شده است.

آن به میزان هماتیت موجود در خاکستر باقی مانده از زباله سوز بر می گردد. مشخصات فیزیکی خاکستر نشان می دهد که استفاده از خاکستر به عنوان مصالح ریزدانه می تواند مورد توجه قرار بگیرد. نتایج تحلیل شیمیایی خاکستر نشان می دهد، اکسید آهن، اکسید کلسیم، اکسید گوگرد، اکسید منیزیم و اکسید روی به ترتیب با میانگین $49/80\%$ ، $16/23\%$ ، $7/60\%$ ، $4/00\%$ و $3/80\%$ بیشترین ترکیبات موجود در خاکستر می باشند. میانگین میزان افت حرارتی (L.O.I)، $8/27\%$ و بیانگر وجود ترکیبات هیدروکربن در خاکستر بوده، که به علت کارکرد ناقص سیستم زباله سوز در حذف همه مواد آلی می باشد. همچنین درصد بالای اکسید آهن و فلزات دیگر به دلیل استفاده از کلروآهن ($FeCl_3$) در فرآیند انعقاد و لخته سازی در حوضچه های تصفیه و همچنین فلزات شسته شده از مخازن، ستون های تقطیر و لوله های فلزی می باشد که بعد از سوزاندن لجن ها در زباله سوز در ترکیب خاکستر ظاهر می شوند.

جدول ۲- دانه بندی، مدول نرمی و چگالی ویژه دانه های

خاکستر زباله سوز

نمره الک	اندازه الک	میزان درصد عبوری		
		نمونه ۱	نمونه ۲	نمونه ۳
#۴	۴/۷۶	۹۸/۸۴	۹۹/۶۰	۹۹/۶۸
#۸	۲/۳۸	۸۸/۱۵	۹۴/۲۱	۹۳/۵۱
#۱۶	۱/۱۹	۶۷/۸۰	۷۰/۰۹	۷۱/۴۳
#۳۰	۰/۵۹۵	۴۷/۹۷	۵۰/۱۲	۴۴/۱۶
#۴۰	۰/۴۲۰	۳۲/۷۷	۳۵/۷۵	۳۰/۸۴
#۵۰	۰/۲۹۷	۲۰/۹۸	۲۳/۱۹	۲۳/۳۸
#۱۰۰	۰/۱۴۹	۱۱/۰۱	۱۵/۱۲	۱۳/۳۱
#۲۰۰	۰/۰۷۴	۷۷/۷	۹/۰۸	۸/۷۷
مدول نرمی FM		۲/۶۵	۲/۴۸	۲/۵۴
چگالی ویژه Gs		۳/۱۲	۳/۲۹	۳/۲۱

۳-۲- آزمایش مقاومت فشاری

شکل (۴) اثر افزودن خاکستر با نسبت های مختلف را بر مقاومت فشاری به ترتیب در طرح های بدون مواد پوزلانی، ۵٪ دوده سیلیس و ۱۰٪ دوده سیلیس نشان می دهد.

فلز روی، مس و کروم به دلیل غلظت بیشتر آن ها در خاکستر و نتایج اولیه آبشویی، مورد بررسی قرار گرفته است.



شکل ۳- دستگاه TCLP استفاده شده در این تحقیق



شکل ۴- فیلتر کردن محلول شستشو دهنده

۲-۵- آزمایش طیف سنجی تفرق اشعه ایکس (XRD)

این آزمایش به منظور بررسی کانی های تشکیل دهنده خاکستر و فازهای تشکیل شده در محصولات جامدسازی شده بر روی نمونه های خمیر سیمان برای سه طرح نمونه کنترل، ۴۵٪ خاکستر، ۴۵٪ خاکستر و ۱۰٪ دوده سیلیس در سنین ۳ و ۲۸ روز انجام شده است.

۳- ارائه نتایج آزمایش

۳-۱- مشخصات فیزیکی و شیمیایی خاکستر

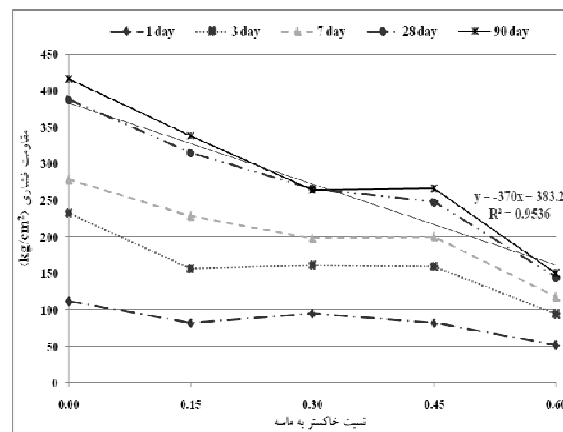
نتایج آزمایش دانه بندی، مدول نرمی (FM) و چگالی ویژه دانه ها (G_s) در جدول (۲) نشان داده شده اند. نتایج نشان می دهد، میانگین مدول نرمی خاکستر ۲/۵۶ می باشد که تا حدودی مشابه ماسه طبیعی (۲/۳-۳/۱) می باشد. مدول نرمی بزرگتر نشان دهنده درشتی دانه ها می باشد [۱۱]، لذا خاکستر باقی مانده از زباله سوز در این تحقیق دارای دانه بندی نسبتاً ریزدانه می باشد. میانگین توده ویژه خاکستر (G_s) در حالت (SSD)، ۳/۲۱ می باشد، که بیشتر از سنگ دانه های طبیعی (۲/۶-۲/۷) بوده و دلیل

کاهش مقاومت با افزایش خاکستر را می‌توان به این صورت بیان کرد، که دانه‌های خاکستر نسبت به دانه‌های ماسه مشخصات فیزیکی ضعیف‌تر و مقاومت کمتری داشته لذا با نیروی کمتری خرد و شکسته می‌شوند که موجب کاهش مقاومت کل ماتریس شده است. عامل دیگر حضور فلزات سنگین و مواد آلی در خاکستر می‌باشد که با اختلال در واکنش هیدراتاسیون و جلوگیری از تشکیل مؤثر ژل سیلیکات باعث کاهش مقاومت می‌شوند [۲۴، ۲۵]. عدم واکنش ذرات سیمان می‌تواند به همین دلیل بوده، که حضور بیشتر C_3S در نتایج طیف XRD در نمونه حاوی ۴۵٪ خاکستر نسبت به نمونه کنترل در سن سه روزه، بیانگر این موضوع می‌باشد. همچنین نمودار (۵-الف) نشان می‌دهد که کاهش مقاومت در نمونه‌های حاوی خاکستر در سنین بالاتر نسبت به نمونه کنترل در سنین اولیه بیشتر است. که این مسئله می‌تواند به دلیل عدم هیدراتاسیون ذرات سیمان، حتی در سنین بالاتر باشد. با افزودن مواد پرولانی، مقاومت فشاری نمونه‌ها افزایش یافته، که علت اصلی تشکیل ژل سیلیکات ثانویه و کاهش تخلخل ماتریس سیمان می‌باشد که باعث کاهش اثر اختلال خاکستر شده است [۱۱].

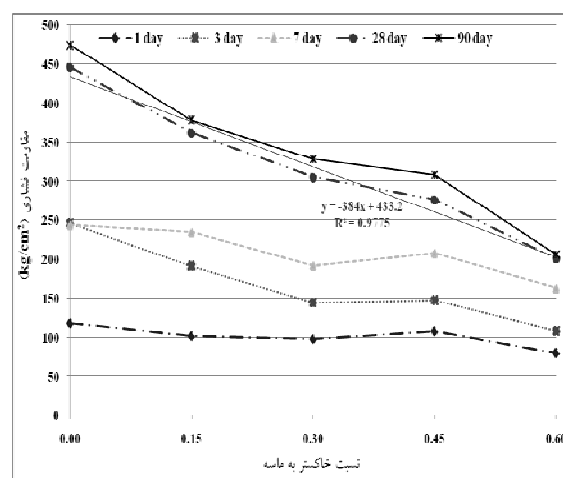
سازمان محیط زیست ایالات متحده نیز برای مواد تثبیت و جامدسازی شده‌ای که با هدف دفن در مدفن بهداشتی طراحی می‌شوند، مقاومت فشاری ۲۸ روزهای را برابر با ۰/۳۵ مگاپاسکال (۳/۵ کیلوگرم بر سانتی‌متر مربع) پیشنهاد کرده است [۵]. بر اساس مقدار استاندارد سازمان محیط زیست ایالات متحده، تمامی نمونه‌های ۲۸ روزه و حتی نمونه‌های یک روزه مقاومت لازم جهت دفن در مدفن بهداشتی را دارند.

۳-۳- آزمایش نشت آلودگی به روش TCLP

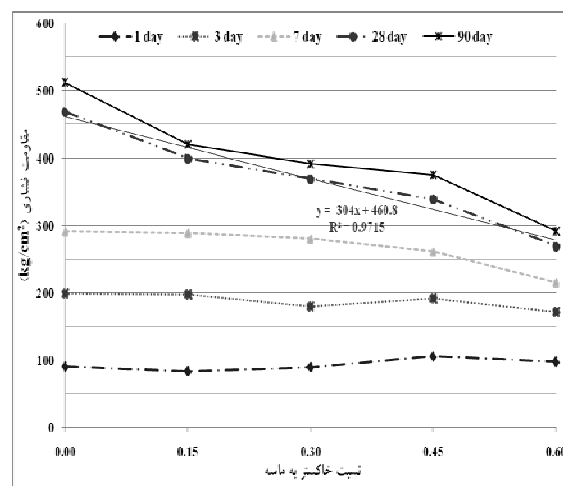
به منظور بررسی نشت آلودگی از خاکستر زباله‌سوز آزمایش TCLP بر روی سه نمونه آماده شده انجام شده است که در جدول (۳) نشان داده شده است. از آنجا که حدود استاندارد در تحقیقات مختلف تفاوت دارد و در قانون مدیریت پسماند کشور ما نیز، در این زمینه دستورالعملی ارائه نشده است، لذا سعی شده است، به طور مختصر حدود آزمایش TCLP برای فلزات سنگین در تحقیق پژوهشگرانی که به آن اشاره نموده‌اند، در جدول (۳) جمع‌آوری شود. این امر می‌تواند علاوه بر تفسیر نتایج، مقایسه‌ای بین استانداردهای کشورهای ارائه دهد. همچنین حد مجاز فلز روی و مس در استاندارد EPA-1311 مشخص نشده است، اما بعضی از تحقیقات میزان ۱۰۰ برابر حد مجاز فلز روی در آب آشامیدنی را در نظر گرفته‌اند.



(الف)



(ب)



(پ)

شکل ۵- مقاومت فشاری نمونه‌ها: (الف) بدون دوده سیلیس،

(ب) حاوی ۵٪ دوده سیلیس، (پ) حاوی ۱۰٪ دوده سیلیس

با نسبت‌های مختلف خاکستر به ماسه در سنین

۱، ۳، ۷، ۲۸ و ۹۰ روزه

نتایج نشان می‌دهند که به طور کلی با افزایش جایگزینی خاکستر مقاومت فشاری کاهش یافته است که عوامل مؤثر در

جدول ۳- میزان نشت فلزات سنگین در محلول نشت‌دهنده برحسب (mg/l) در آزمایش TCLP بر روی خاکستر زباله‌سوز و مقایسه با استانداردها

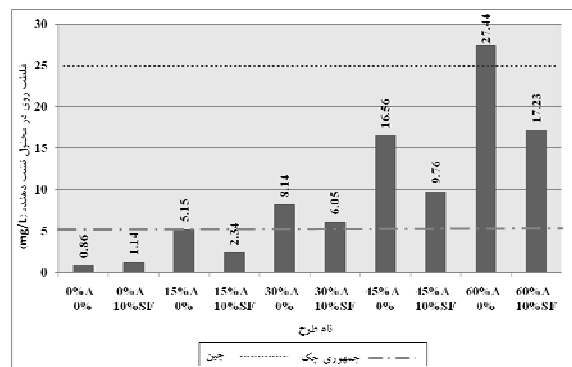
Pb	Ni	Mn	Cd	As	Ag	Cu	Zn	Cr	
<۰/۲	<۰/۰۵	۰/۲	<۰/۰۱	<۰/۰۵	<۰/۰۲	۲۲/۵	۸۴/۵	۵/۶۵	نمونه شماره یک
<۰/۲	۰/۱۵	۰/۴	۰/۰۴	<۰/۰۵	<۰/۰۲	۳۴/۱	۱۱۰/۴	۱۱/۱۰	نمونه شماره دو
۰/۴	۰/۱۰	۰/۱۰	<۰/۰۱	<۰/۰۵	<۰/۰۲	۳۵/۳	۹۱/۷	۱۶/۳۵	نمونه شماره سه
-	۰/۱۲	۰/۲۳	-	<۰/۰۵	<۰/۰۲	۳۰/۶۳	۹۵/۵۳	۱۱/۰۳	میانگین
-	-	۰/۱۵	-	-	-	۷/۰۷	۱۳/۳۷	۵/۳۵	انحراف از معیار
۵/۰	-	-	۱/۰	۵/۰	-	-	-	۵/۰	سازمان محیط‌زیست ایالات متحده [۲۶]
۵/۰	-	-	۱/۰	-	-	-	۳۰۰/۰	۵/۰	مقالات محققان [۲۸، ۲۷]
۱۰	-	-	۰/۵	۵/۰	-	۱/۰	۵/۰	-	سازمان محیط‌زیست جمهوری چک [۲۹]
۵/۰	-	-	۱/۰	۵/۰	-	۱۵/۰	۲۵/۰	۵/۰	مؤسسه ملی آنالیز زیست‌محیطی چین [۳۰، ۳۲]

۲۸ روزه

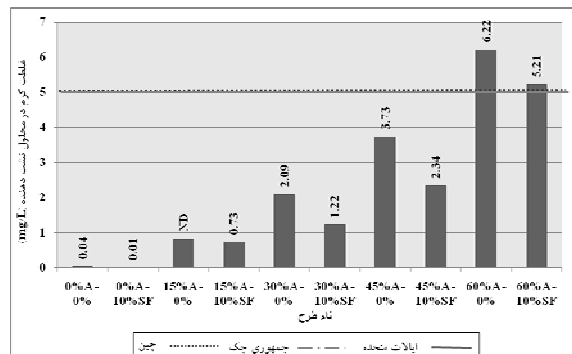
نتایج آزمایش TCLP نشان می‌دهند که، میانگین میزان نشت فلزات روی، مس، کروم، منگنز، نیکل به ترتیب با ۹۵/۵۳، ۳۰/۶۳، ۱۱/۰۳، ۰/۲۳، ۱۲ میلی‌گرم بر لیتر، بیشترین فلزات موجود در محلول نشت‌دهنده می‌باشد. با مقایسه نتایج با استانداردها، میزان کروم از استانداردهای ذکر شده بالاتر می‌باشد. برای فلز روی و مس، سازمان محیط زیست مقادیر مجاز را اشاره نکرده است؛ با توجه به استانداردهای مؤسسه ملی زیست-محیطی چین و استاندارد جمهوری چک میزان روی در خاکستر بالاتر از حد مجاز بوده ولی از ۱۰۰ برابر میزان مجاز فلز روی در آب (۳ mg/lit در کشور اسپانیا) کمتر می‌باشد. فلز مس نیز از مقادیر دو استاندارد مذکور بیشتر می‌باشد. لذا طبق استاندارد بایستی خاکستر زباله‌سوز مورد مطالعه در مدفن بهداشتی مخصوص پسماندهای خطرناک، دفن شود.

همچنین آزمایش TCLP بر روی نمونه‌های جامدسازی شده بدون پزولان و حاوی ۱۰٪ پزولان در سن ۲۸ روز صورت گرفته است که نتایج آن به همراه حدود استاندارد کشورهای مختلف در شکل (۶) نشان داده شده است. A: مخفف خاکستر زباله‌سوز و SF: مخفف دوده سیلیس می‌باشد).

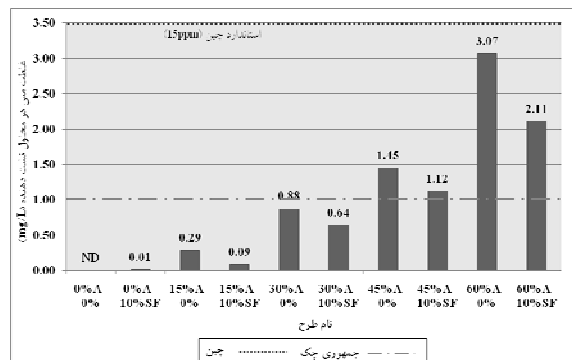
همان‌طور که در نمودارها نیز مشاهده می‌شود، با افزایش میزان آلاینده، نشت فلزات روی، مس و کروم نیز افزایش یافته است. میزان فلز کروم از ۶/۲۲ ppm در نمونه A60% تا صفر در نمونه کنترل تغییر کرده است. میزان فلز روی از ۲۷/۴۴ ppm در نمونه A60% تا ۰/۸۶ ppm در نمونه کنترل و فلز مس نیز از ۳/۰۷ در نمونه A60% تا صفر در نمونه کنترل تغییر نموده است. همچنین آبشویی فلزات در نمونه A60% با افزایش بیشتری نسبت به درصدهای جایگزینی نمونه‌های قبل همراه بوده، که دلیل آن عدم کپسوله شدن مؤثر خاکستر به دلیل



(الف)

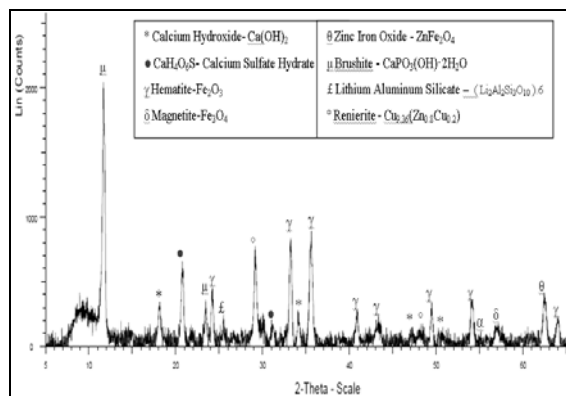


(ب)



(پ)

شکل ۶- میزان نشت: (الف) روی، (ب) کروم، (پ) مس در نمونه‌های سیمان و خاکستر برای طرح‌های مختلف در سن

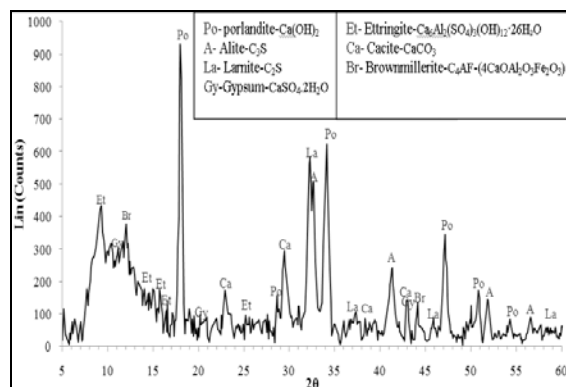


شکل ۷- طیف XRD نمونه خاکستر زباله‌سوز

۳-۴- آزمایش طیف‌سنجی تفرق اشعه x (XRD)

به منظور یافتن نوع کانی‌های موجود در خاکستر زباله‌سوز، آزمایش XRD بر روی نمونه خاکستر صورت گرفته است که در شکل (۷) طیف آن نشان داده شده است.

همان‌طور که در شکل نشان داده شده است، مواد اصلی تشکیل دهنده خاکستر، شامل هماتیت، مگنتیت، رنیریت، هیدروکسید کلسیم و برونشیت می‌باشد؛ هماتیت به دلیل وجود ترکیبات آهن در خاکستر بیشتر از سایر موارد می‌باشد. همچنین تشکیل کمپلکس‌های $ZnFe_2O_4$ و $Cu_{9.36}(Zn_{0.8}Cu_{0.2})$ حاکی از وجود فلزات روی و مس در ترکیب خاکستر دارد. Karamalidia و همکاران [۳۵] نیز که خاکستر حاصل از سوزاندن لجن پالایشگاه را بررسی نموده‌اند، تشکیل فازهای $Ca(OH)_2$ و ترکیبات آهن و کلسیم را گزارش نموده‌اند. همچنین به منظور بررسی تأثیر خاکستر و دوده سیلیس در ماتریس سیمان و آلاینده و مقایسه با نمونه کنترل (بدون خاکستر و پزولان)، آزمایش XRD بر روی سه طرح صورت گرفت، که طیف آن‌ها در شکل‌های (۸) الی (۱۰) نتایج XRD نمونه‌ها را در سن سه روز نشان می‌دهد.



شکل ۸- طیف XRD نمونه کنترل در سن ۳ روز

اختلال زیاد در هیدراتاسیون سیمان و تخلخل زیاد نمونه‌ها بوده و نتایج آزمایش مقاومت فشاری نیز بیانگر این مطلب می‌باشد. میزان تثبیت برای فلز مس بیشترین و برای فلز روی کمترین مقادیر را داشته‌اند. از آن‌جا که مس در خاکستر به صورت ترکیبات کمپلکس با حلالیت کم در ترکیب خاکستر حضور دارد، لذا میزان نشت آن بعد از تثبیت و جامدسازی نیز کمتر از ترکیبات دیگر می‌باشد. تثبیت کروم نسبت به فلز روی در مجموع بیشتر بوده که از دلایل آن می‌توان به جایگزین شدن به جای فلز آلومینیوم در ترکیب اترینگیت اشاره نمود، که در نتایج XRD نیز نشان داده شده است. با مقایسه نمونه‌هایی با درصد جایگزینی مشابه، به طور متوسط میزان نشت فلزات سنگین در نمونه‌های حاوی ۱۰٪ دوده سیلیس کمتر از نمونه‌های دیگر می‌باشد. دلایل کاهش میزان نشت با افزوده شدن دوده سیلیس را می‌توان به طور کلی به صورت زیر خلاصه نمود.

(۱) کپسوله شدن به صورت فیزیکی مکانیزم اولیه و اساسی در نشت ماتریس آلاینده و پزولان می‌باشد. لذا با تشکیل ژل سیلیکات ثانویه و کاهش تخلخل، گراپایان بین آب منفذی و محلول نشت دهنده نیز کاهش یافته و لذا میزان نشت فلزات- سنگین نیز کاهش می‌یابد [۱۲]. استفاده از پزولان‌ها باعث کاهش نسبت Ca/Si در ژل C-S-H شده، و در نتیجه بار منفی در سطح کریستال C-S-H افزایش می‌یابد، که منجر به جذب بهتر فلزات سنگین می‌شود [۳۳].

(۲) همان‌طور که در قسمت مطالعات ذکر شد، افزودن مواد سیلیس‌دار باعث ترکیب سیلیس و فلزات شده که سیلیکات فلزات نسبت به هیدروکسید فلزات در بازه وسیع‌تری نامحلول می‌باشند [۱۳].

(۳) یکی از عوامل تأثیرگذار در نشت فلزات pH می‌باشد [۶، ۲۵]، حداقل میزان آبشویی هیدروکسید فلزات در محدوده ۹ الی ۱۱ اتفاق می‌افتد و افزایش pH منجر به افزایش قابلیت حل شدن بیشتر فلزات سنگین شود، این مسئله مخصوصاً برای فلزات سنگینی که ساختار بی‌شکل دارند، مانند (روی و کروم) بیشتر می‌باشد [۳۴]. لذا پزولان‌ها با واکنش با $Ca(OH)_2$ و کاستن مقدار آن در حین واکنش‌های هیدراتاسیون، باعث کاهش pH نهایی محلول نشت دهنده می‌گردد، و در این شرایط تثبیت فلزات بهتر صورت می‌گیرد.

که حاوی ۴۵٪ خاکستر است، بیشتر بوده و کاهش مقاومت نمونه حاوی خاکستر را تأیید می‌نماید.

به طور کلی حضور پیک‌های پرتلندیت حاکی از انجام فرآیند هیدراتاسیون و شکل‌گیری ژل C-S-H می‌باشد، که با مقایسه شکل‌های (۷) و (۸) می‌توان به این نتیجه رسید که به دلیل حضور فلزات و اختلال در فرآیند هیدراتاسیون، میزان Ca(OH)_2 در نمونه کنترل بیشتر از نمونه حاوی خاکستر می‌باشد که منجر به کاهش مصرف C_3S و در نتیجه کاهش تولید Ca(OH)_2 شده است [۳۶]. همچنین با اضافه شدن خاکستر میزان اترینگایت تولید شده نیز بیشتر شده است، که محققان دیگر نیز همین نتیجه را به دست آورده‌اند [۲۴، ۳۳، ۳۷]. یکی از روش‌های تثبیت فلز کروم، جایگزینی آن با آلومینیوم موجود در ترکیب اترینگایت می‌باشد [۱۰، ۲۵] که در طیف XRD نمونه حاوی خاکستر مشاهده می‌شود. این ترکیب پیک‌های مشابه با اترینگایت دارد.

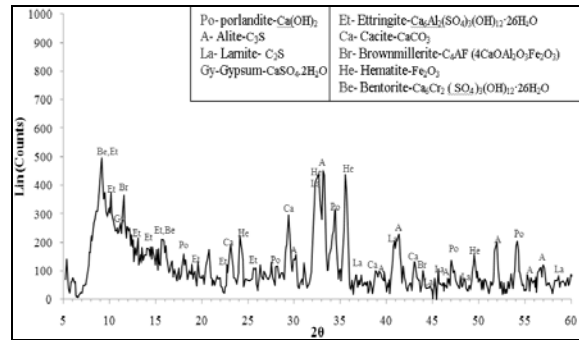
طیف XRD نمونه‌های حاوی ۱۰٪ نشان می‌دهد استفاده از دوده سیلیس در کاهش میزان هیدروکسید کلسیم در ساختار خمیر سیمان، مؤثر بوده‌اند. مصرف هیدروکسید کلسیم به دلیل واکنش با مواد پزولانی و تولید ژل سیلیکات ثانویه است.

شکل‌های (۱۱) تا (۱۳) نتایج XRD نمونه‌ها را در سن ۲۸ روز نشان می‌دهد. به طور کلی در مقایسه با نمونه‌های سه روزه از شدت میزان پیک‌های C_3S و C_2S کاسته شده است، که بیانگر تأثیر عمل‌آوری و واکنش مقداری از سیمان‌های غیر هیدراته شده با افزایش سن می‌باشد. همچنین پیک‌های اترینگایت کاهش یافته است که دلیل آن می‌تواند تبدیل اترینگایت به فرم پایدارتر مونوسولفات باشد [۳۸].

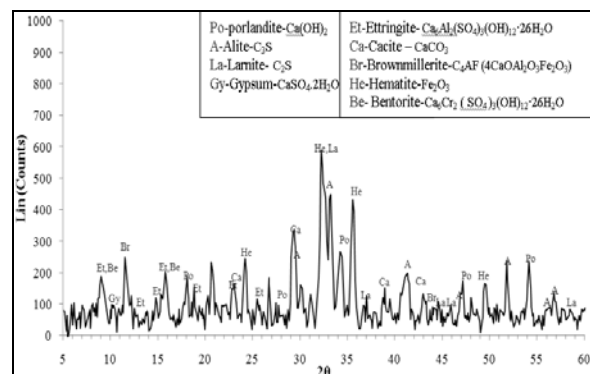
وجود پیک‌های کوتاه (قوزی شکل) در فاصله $16^\circ < 2\theta < 39^\circ$ که مربوط به تشکیل ژل C-S-H می‌باشند و به صورت آمورف ظاهر شده است [۲۴]، در سن ۲۸ روز نسبت به سن ۳ روز افزایش یافته که پیشرفت هیدراتاسیون را نشان می‌دهد.

وجود C_3S و C_2S حاکی از ذرات سیمان هیدراته نشده می‌باشد که پیک این دو ماده در سنین اولیه بیشتر بوده و با گذشت زمان در اثر عمل‌آوری پیک لارنیت در نمونه کنترل از ۵۶۰ به ۴۴۵ کاهش یافته است، نتایج طیف ۲۸ روزه نمونه کنترل، کاهش پیک این دو ماده را به خوبی نشان می‌دهد.

همان طور که از مقایسه طیف XRD مربوط به نمونه کنترل و نمونه A45% در سن ۲۸ روز مشخص است، پیک اصلی Ca(OH)_2 در نمونه‌های حاوی خاکستر کمتر می‌باشد. یکی از دلایل آن اختلال در تشکیل ژل سیلیکات و کاهش تولید



شکل ۹- طیف XRD نمونه A45% در سن سه روز



شکل ۱۰- طیف XRD نمونه A45%+10%SF در سن سه روز

پیک اصلی پرتلندیت در $(2\theta=34^\circ)$ می‌باشد که از این نکته در آزمایش XRD برای دستیابی به معیاری جهت تخمین فعالیت پزولانی دوده سیلیس استفاده شده است. فازهای اصلی تشکیل شده به طور کلی عبارتند از آلایت (Ca_3SiO_5 یا C_3S)، کلسیت (CaCO_3)، پرتلندیت (Ca(OH)_2)، لارنیت (Ca_2SiO_4) یا C_2S و اترینگایت ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) و هماتیت (در نمونه‌های حاوی خاکستر).

در طیف XRD شکل‌های (۷) و (۸) وجود Ca_3SiO_5 ، حاکی از ذرات سیمان هیدراته نشده می‌باشد که در سنین اولیه بیشتر بوده و با گذشت زمان در اثر عمل‌آوری کاهش یافته است. C_3A اولین ترکیبی است که در سنین اولیه واکنش داده و تشکیل اترینگایت، حاصل واکنش C_3A می‌باشد. عدم حضور C_3A و حضور اترینگایت در طیف XRD بیانگر این مطلب می‌باشد [۳۵]. همچنین در فاصله $16^\circ < 2\theta < 39^\circ$ وجود پیک‌های کوتاه (قوزی شکل) می‌تواند مربوط به تشکیل ژل C-S-H باشد که به صورت آمورف ظاهر شده است [۲۴]. همان طور که از شکل (۱۰) مشخص است پیک‌های کوتاهی که به صورت آمورف در $16^\circ < 2\theta < 39^\circ$ ظاهر شده است، از شکل (۸)

۴- نتیجه‌گیری

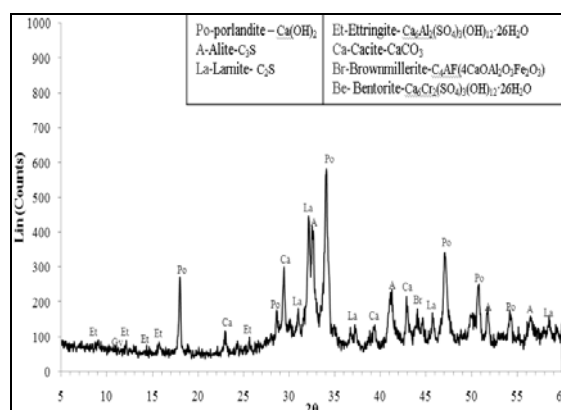
طبق استاندارد اروپا، خاکستر حاصل از سوخت زباله در دسته پسماندهای خطرناک قرار می‌گیرد. همچنین نتایج آزمایش نشت آلودگی به روش TCLP نشان می‌دهد، برای استفاده یا دفن خاکستر مورد مطالعه بایستی تمهیداتی اتخاذ شود که یکی از روش‌های تصفیه آن، تثبیت و جامدسازی می‌باشد که در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج آزمایش مقاومت فشاری نمونه‌های ملات در سنین مختلف مشاهده می‌شود که به طور کلی با افزایش میزان جایگزینی خاکستر از میزان مقاومت فشاری نمونه‌ها کاسته می‌شود که علت آن کاهش مقاومت دانه‌های خاکستر نسبت به دانه‌های ماسه و اختلال فلزات سنگین در هیدراتاسیون سیمان می‌باشد. جایگزینی ۵٪ و ۱۰٪ دوده سیلیس به طور کلی باعث بهبود مقاومت فشاری شده است که علت آن واکنش سیلیس با Ca(OH)_2 و تشکیل ژل سیلیکات ثانویه می‌باشد که کاهش تخلخل ماتریس سیمان و خاکستر را به همراه داشته‌است. البته لازم به ذکر است که نمونه‌های با ۶۰٪ جایگزینی خاکستر، افت مقاومت زیادی نسبت به نمونه‌های دیگر داشته‌اند که علت آن جایگزین شدن درصد زیادی از خاکستر با ماسه در ماتریس می‌باشد. در مجموع با مشاهده نتایج آزمایش نشت آلودگی و مقاومت فشاری روی نمونه‌های ملات می‌توان نتیجه گرفت که در زمینه ویژگی‌های زیست‌محیطی و مهندسی، میزان بهینه جایگزینی خاکستر ۴۵٪ به همراه ۱۰٪ دوده سیلیس می‌باشد. ضمناً بتن‌های ساخته شده با این نسبت دارای عملکرد مناسبی بوده و از آن‌ها می‌توان در ساخت قطعات بلوک‌ها، جداول، بستر پارکینگ‌ها و بتن‌های مدفون استفاده نمود.

۵- مراجع

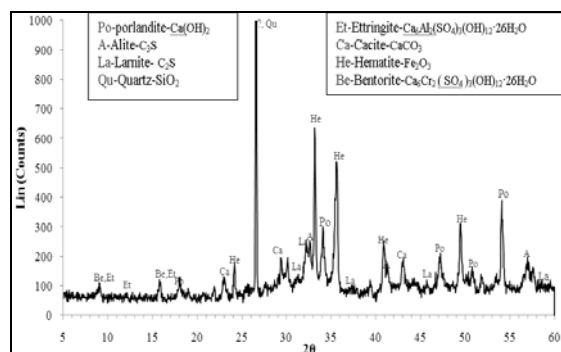
- [۱] ابراهیمی، م.، شم‌آبادی، ن.، "بررسی وضعیت و انواع پسماندهای ویژه در استان قم"، چهارمین همایش ملی مدیریت پسماند، سازمان حفاظت محیط زیست، مشهد، ایران، ۱۳۸۷.
- [۲] عبدلی، م.، جلیلی‌قازی‌زاده، م.، سمیعی‌فرد، ر.، "مدیریت پسماند خطرناک"، انتشارات دانشگاه تهران، ایران، ۱۳۸۹، چاپ اول، ص ۸۷-۶۷.
- [3] Means, J. L., Smith, L. A., Nehring, K. W., Brauning, S. E., Gavaskar, A. R., Sass, B. M., Wiles, C. C., Mashni, C. I., "The Application of Solidification/Stabilization to Waste Materials", Lewis Publishers, Boca Raton, FL, US, 1995, Vol. I, pp 133-161.

هیدروکسید کلسیم می‌باشد، که در نمونه‌های سه روزه نیز مشاهده شده‌است.

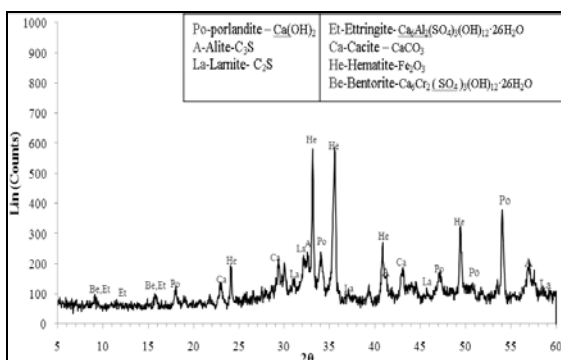
کاهش پیک هیدروکسید کلسیم در نمونه‌های حاوی پزولان در سن ۲۸ روز، بیانگر عملکرد مؤثر دوده سیلیس در مصرف هیدروکسید کلسیم می‌باشد، که منجر به تولید ژل سیلیکات ثانویه شده و افزایش مقاومت نمونه‌های حاوی پزولان را به خوبی نشان می‌دهد. عدم ایجاد پیک‌های برخی فلزات سنگین موجود در طیف XRD می‌تواند حاکی از آن باشد، که عمده این فلزات به صورت جذب سطحی یا فیزیکی کپسوله شده‌اند و تشکیل کریستال‌های مشخصی را نداده‌اند [۳۵].



شکل ۱۱- طیف XRD نمونه کنترل در سن ۲۸ روز



شکل ۱۲- طیف XRD نمونه A45% در سن ۲۸ روز



شکل ۱۳- طیف XRD نمونه A45%+10%SF در سن ۲۸ روز

- Management, Treatment, and Disposal Task Force of the Water Environment Federation, Alexandria, Virginia, US, 2008.
- [15] Abduli, M. A., Nasrabadi, T., Hoveidi, H., Razmkhah, N., "Solid waste management in Tabriz Petrochemical Complex", Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering, 2006, 3 (3), 185-192
- [16] Bhattacharyya, J. K., Shekdar, A. V., "Treatment and Disposal of Refinery Sludges: Indian Scenario", Waste Management & Research, 2003, 21 (3), 249-261.
- [17] Al-Futaisi, A., Jamrah, A., Yaghi, B., Taha, R., "Assessment of Alternative Management Techniques of Tank Bottom Petroleum sludge in Oman", Journal of Hazardous Materials, 2007, 141 (3), 557-564.
- [18] Shi, H. S., Kan, L. L., "Leaching Behavior of Heavy Metals from Municipal Solid Wastes Incineration (MSWI) Fly Ash used in Concrete", Journal of Hazardous Materials, 2009, 164 (2-3), 750-754.
- [19] Park, J. S., Park, Y. J., Heo, J., "Solidification and Recycling of Incinerator Bottom Ash through the Addition of Colloidal Silica (SiO₂) Solution", Waste Management, 2007, 27 (9), 1207-1212.
- [20] Aubert, J. E., Husson, B., Vaquier, A., "Use of Municipal Solid Waste Incineration Fly ash in Concrete", Cement and Concrete Research, 2004, 34 (6), 957-963.
- [21] Ferraris, M., Salvo, M., Ventrella, A., Buzzi, L., Veglia, M., "Use of Vitified MSWI Bottom Ashes for Concrete Production", Waste Management, 2009, 29 (3), 1041-1047.
- [22] Heidarzadeh, N., Gitipour, S., Abdoli, M. A., "Characterization of Oily Sludge from a Tehran Oil Refinery", Waste Management & Research, 2010, 28 (10), 921-927.
- [23] ASTM (American Society for Testing and Materials), "Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens)", ASTM C109, ASTM Publications, US, 2002.
- [24] Mijno, V., Catalan, L., J., Martin, F., Bollinger, J. C., "Compositional Changes in Cement-Stabilized Waste During Leach Tests Comparison of SEM/EDX Data with Predictions from Geochemical Speciation Modeling", Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 280 (2), 465-477.
- [25] Malviya, R., Chaudhary, R., "Factors [4] Spence, R., Shi, C., "Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes", CRC Press, Boca Raton, FL, US, 2004, Vol I, pp 211-235.
- [5] Cullinane, M. J., Jones, L. W., Malone, P. G., "Handbook for Stabilization/ Solidification of Hazardous Waste", First Report, Prepared for USEPA; Hazardous Waste Engineering Research Laboratory, Cincinnati, Ohio, US, 1986.
- [6] Batchelor, B., "Overview of Waste Stabilization with Cement", Waste Management, 2006, 26 (7), 689-698.
- [7] La Grega, M. D., Buckingham, F. L., Evans, J. C., "Hazardous Waste Management", 2nd Edition, McGraw-Hill Inc., 2001, Vol II, pp 45-57.
- [8] Zhou, Q., Milestone, N. B., Hayes, M., "An Alternative to Portland Cement for Waste Encapsulation The Calcium Sulfoaluminate Cement System", Journal of Hazardous Materials, 2006, 136 (1), 120-129.
- [9] Karamalidis, A. K., Voudrias, E. A., "Leaching and Immobilization Behavior of Zn and Cr from Cement-Based Stabilization/ Solidification of Ash Produced from Incineration of Refinery Oily Sludge", Environmental Engineering Science, 2009, 26 (1), 81-96
- [10] Zhang, M., Reardon, E. J., "Removal of B, Cr, Mo, and Se from Wastewater by Incorporation into Hydrocalumite and Ettringite", Environmental Science and Technology, 2003, 37 (13), 2947-2952.
- [۱۱] رمضانپور، ع. ا.، پیدایش، م.، "شناخت بتن (مصالح، خواص، تکنولوژی)", انتشارات دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)، ایران، ۱۳۸۹، چاپ اول، ص ۱۰۱-۱۴۰.
- [12] Asavapisit, S., Nanthamontry, W., Polprasert, C., "Influence of Condensed Silica Fume on the Properties of Cement-Based Solidified Wastes", Cement and Concrete Research, 2001, 31 (8), 1147-1152.
- [13] Coz, A. A., Soriano, J. R., Viguri, M. C. Ruiz, J. A., "Influence of Commercial and Residual Sorbents and Silicates as Additives on the Stabilisation/Solidification of Organic and Inorganic Industrial Waste", Journal of Hazardous Materials, 2009, 164 (2-3), 755-761.
- [14] Manual of Practice FD-3, "Industrial Wastewater Management, Treatment, and Disposal", Prepared by Industrial Wastewater

- [۳۳] شاپوری، و.، "تثبیت و جامدسازی مواد زائد خطرناک (فلزات سنگین) با استفاده از مصالح ساختمانی"، پایان-نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، ۱۳۸۵.
- [34] Aranda, C., "Leaching Test Comparison for Solidified and Stabilized Contaminated Sediments : Assessment of Selected Inorganic Contaminants", MSc Thesis, University of Oslo, Oslo, Norway, 2008.
- [35] Karamalidis, A. K., Psycharis, V., Nicolis, I., Pavlidou, E., Benazeth, S., Voudrias, E. A., "Characterization of Stabilized/Solidified Refinery Oily Sludge and Incinerated Refinery Sludge with Cement using XRD, SEM and EXAFS", *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2010, 43 (10), 1144-1156.
- [36] Lampris, C., Stegemann, J. A., Pellizon-Birelli, M., Fowler, G. D., Cheeseman, C. R., "Leaching from Monolithic Stabilised/Solidified Air Pollution Control Residues", *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185 (2-3), 1115-1123.
- [۳۷] اولادنی، س.، "تثبیت و جامدسازی وانادیم-نیکل-روی-کرم-در زائدات تصفیه خانه فاضلاب صنعتی نیروگاه ها توسط همبندکننده های غیر آلی"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران، ۱۳۸۶.
- [۳۸] پوریبک، پ.، "دوام بتن های ساخته شده از خاکستر پوسته برنج در برابر حمله سولفاتی و کربناتاسیون"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، ۱۳۸۸.
- Affecting Hazardous Waste Solidification/Stabilization: A Review", *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137 (1), 267-276.
- [26] EPA Method 1311, "Toxicity Characteristic Leaching Procedure Test Method for Evaluation of Solid Wastes, Physical and Chemical Methods", SW846, Prepared by Environmental Protection Agency, US, 2003.
- [27] Fernandez Pereira, C., Luna Galiano, Y., Rodriguez-Pinero, M. A., Vale Parapar, J., "Long and Short-Term Performance of a Stabilized/Solidified Electric arc Furnace Dust", *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 148 (3), 701-707.
- [28] Galiano, Y. L., Pereira, C. F., Vale, J., "Stabilization/Solidification of a Municipal Solid Waste Incineration Residue using Fly Ash-Based Geopolymers", *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185 (1), 373-381.
- [29] Ettler, V., Mihaljevic, M., Sebek, O., Strnad, L., "Leaching of APC Residues from Secondary Pb Metallurgy using Single Extraction Tests: the Mineralogical and the Geochemical Approach", *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 2005, 121 (1-3), 149-57.
- [30] Huan-Lin, L., Wei-Che, C., Deng-Fong, L., "The Effects of Different Types of Nano-Silicon Dioxide Additives on the Properties of Sludge Ash Mortar", *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2009, 59 (4), 440-446.
- [31] Lu, H. C., Chang, J. E., Shih, P. H., Chiang, L.C., "Stabilization of Copper Sludge by High-Temperature CuFe_2O_4 Synthesis Process", *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 150 (3), 504-509.
- [32] Chen, J. S., Chu, P. Y., Chang, J. E., Lu, H. C., Wu, Z. H., Lin, K. Y., "Engineering and Environmental Characterization of Municipal Solid Waste Bottom Ash as an Aggregate Substitute Utilized for Asphalt Concrete", *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2008, 20 (6), 432-439.

EXTENDED ABSTRACT

Stabilization and Solidification of Incinerator Bottom Ash using Portland Cement and Silica Fume

Ali Akbar Ramezaniapour , Morteza Nikravan * , Reza Maknoon , Navid Nasher Ahkami

Faculty of Civil and Environmental Engineering Faculty, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

Received: 09 April 2014; **Accepted:** 20 October 2014

Keywords:

Stabilization and solidification, Incinerator bottom ash, Cement, Silica fume, TCLP

1. Introduction

The incineration is one of frequently used practices in waste management and it is one of the options used for petrochemical purposes. One of the disadvantages of this method is the bottom production [1] categorized as hazardous material according to European standard. Although bottom ash (BA) is less toxic than fly ash [2], the amount of BA is significantly more than that of fly ash and the composition is more heterogeneous [3]. However, in developing countries, the industrial waste incineration bottom ash is sent to landfills, while utilization of BA is generally preferred over landfilling in accordance with Europe union waste policy and landfilling is not a sustainable solution [1]. In several countries, the use of BA is allowed for civil engineering application and many studies were performed in order to find possibilities for incorporating BA as partial replacement of aggregate and filler for concrete in construction activities [1, 3]. It is due to the demand for natural raw materials as well as saving landfill spaces. Stabilization/Solidification (S/S) is typically a process that involves the mixing of a waste with a binder to reduce the contaminant leachability by both physical and chemical means and to convert the hazardous waste into an environmentally acceptable waste form for land disposal or construction use. Cement, pozzolanic materials, lime and geo-polymer are the common binders widely used for S/S [4].

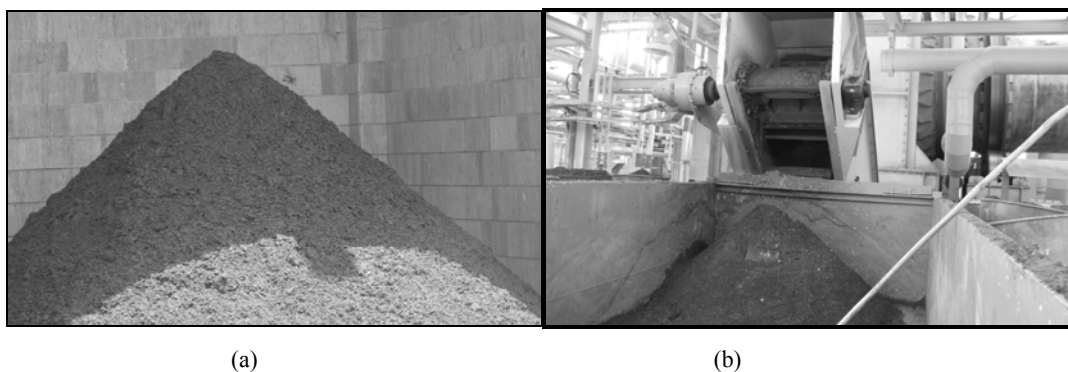


Fig. 1. (a) The storage of sludge after treatment, (b) The produced bottom ash (BA) after burning (dumped without treatment)

2. Methodology

2.1. Materials

In this research, Stabilization/Solidification of petrochemical incinerator bottom ash (PI-BA) was applied using cement (Type II) and silica fume in various proportions. Bulk sample (approximately 200 kg) of bottom ash was

* Corresponding Author

E-mail addresses: aaramce@aut.ac.ir (Ali Akbar Ramezaniapour), morteza.nikravan@gmail.com (Morteza Nikravan), maknoon@aut.ac.ir (Reza Maknoon), navid_nsh@aut.ac.ir (Navid Nasher Ahkami).

collected from the incineration plants of M.B. petrochemical Complex and carried to the laboratory. Then, PI-BA was uniformly dried in the environment. Nine samples were taken and mixed together homogeneously. Three composite samples were prepared by homogenizing and combining every three samples. The gradation of PI-BA was obtained according to ASTM C136 standard. Type II Portland cement and Tap water were used for the production of the cement mortar. In addition, GELENIMUM 110 a carboxylic base superplasticizer was applied to maintain a constant slump flow using the slump table test.

2.2. Experimental study

The percentages of PI-BA that replace fine aggregate are 0%, 15%, 30%, 45% and 60% in cement-mortars. furthermore, the Silica fume (SF) was replaced by cement at 5% and 10%. Then, Compressive strength and leaching tests were carried to evaluate solidified waste. In addition, for supplementary investigation, X-Ray Diffraction (XRD) was performed on an optimized ratio of bottom ash. The aim of this stage was the use of PI-BA as the fine aggregate to build concrete blocks, pavement blocks or using in parking lots.

3. Results and discussion

3.1. Compressive strength

Generally, the mortar cubes containing PI-BA show lower compressive strength at all ages, which is attributed to the low instinct strength of bottom ash particles compare with natural sand and presence of heavy metallic contents in these materials, which interfere in cement hydration products [3]. Nevertheless, Silica fume accounts for the increase in compressive strength due to reactions with lime byproduct made of hydrating cement to produce more CSH and less calcium hydroxide in the cement matrix.

3.2. TCLP

The use of bottom ash that exposed to weathering in practice requires a study of their potential toxicity. Due to the lack of national regulation to evaluate leaching from waste, standard test such as TCLP test recommend by USA EPA [5] was applied. Moreover, there is no TCLP limit for copper and zinc. Therefore, the concentrations of heavy metals in the TCLP eluate are compared to the Republic of China (ROC) Environmental Protection Agency (EPA) [6,7], Czech Regulation [8]. It could help to compare the results with other regulations in different countries for making decisions. Generally, the solubility product of the metal silicate is less than the hydroxides and it is minimized in a wide range of pH. Using pozzolanic materials cause to reduction in the ratio and increase negative electricity on the surface of C-S-H gel that lead to enhance the possibility absorption of heavy metals [4].

The concentration of Cr in the eluates for all mixtures containing 60% bottom ash is greater than all permissible values in the regulations. However, the leaching of zinc and copper for mixture A45%+10%SF is a little higher than Czech regulation, but lower than permitted values by other regulations as well as proper mechanical properties. However, it seems that a Czech Republic regulation is more conservative than other regulations.

3.3. XRD

The presence of C_3S and C_2S represented the unhydrated tricalcium silicate was observed in specimens at 3 days. Nevertheless, the peak of them was decreased by increasing the age of specimens because of curing. In addition, the presence of an amorphous phase which is revealed by a hump in the XRD diffractograms for $16^\circ < 2\theta < 39^\circ$, presumably CSH gel, in specimens with 45% bottom ash is less than control specimen. The CSH gel is responsible for compressive strength and was confirmed the result of compressive strength in specimens with bottom ash.

4. Conclusions

The results show that by increasing the bottom ash in mortar specimens, the compressive strength decreased. The physical and leaching characteristics of mortar were improved by replacement 10 percent of silica fume. In addition, in the percentages of fine aggregate replaced by 60% PI-BA, leachability of Zn and Cr from the solidified wastes exceed the criteria for waste acceptable at landfills. Moreover, it shows significant reduction in compressive strength. Consequently, results show that the use of 45% PI-BA with 10% Silica-fume replacement has the potential of reuse PI-BA as fine aggregate in the construction of concrete elements and it could be considered as economical and environmental solutions for petrochemical plants disposal problem.

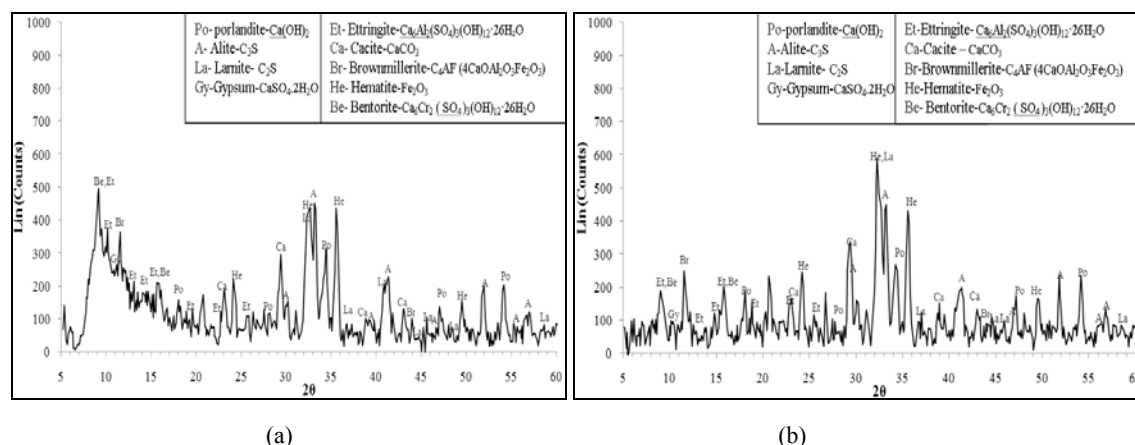


Fig. 2. XRD analysis of specimen at 3 days with (a) 45% ash (A45%) , (b) 45% ash+10% silica fume (A45%+10%SF)

5. References

- [1] Ferraris, M., Salvo, M., Ventrella, A., Buzzi, L., Veglia, M., "Use of Vitriified MSWI Bottom Ashes for Concrete Production", Waste Management, 2009, 29 (3), 1041-1047.
- [2] Park, J. S., Park, Y. J., Heo, J., "Solidification and Recycling of Incinerator Bottom Ash through the Addition of Colloidal Silica (SiO₂) Solution", Waste Management, 2007, 27 (9), 1207-1212.
- [3] Malviya, R., Chaudhary, R., "Factors Affecting Hazardous Waste Solidification/ Stabilization: A Review", Journal of Hazardous Materials, 2006, 137 (1), 267-276.
- [4] Galiano, Y. L., Pereira, C. F., Vale, J., "Stabilization/Solidification of a Municipal Solid Waste Incineration Residue using Fly Ash-Based Geopolymers", Journal of Hazardous Materials, 2011, 185 (1), 373-381
- [5] EPA Method 1311, "Toxicity Characteristic Leaching Procedure Test Method for Evaluation of Solid Wastes, Physical and Chemical Methods", SW846, Prepared by Environmental Protection Agency, US, 2003.
- [6] Lu, H. C., Chang, J. E., Shih, P. H., Chiang, L. C., "Stabilization of Copper Sludge by High-Temperature CuFe₂O₄ Synthesis Process", Journal of Hazardous Materials, 2008, 150 (3), 504-509.
- [7] Chen, J. S., Chu, P. Y., Chang, J. E., Lu, H. C., Wu, Z. H., Lin, K. Y., "Engineering and Environmental Characterization of Municipal Solid Waste Bottom Ash as an Aggregate Substitute Utilized for Asphalt Concrete", Journal of Materials in Civil Engineering, 2008, 20 (6), 432-439.
- [8] Ettler, V., Mihaljevic, M., Sebek, O., Strnad, L., "Leaching of APC Residues from Secondary Pb Metallurgy using Single Extraction Tests: the Mineralogical and the Geochemical Approach", Journal of Metals, Materials and Minerals, 2005, 121 (1-3), 149-57.