



تثبیت شیمیایی باطله‌های صنایع روی با استفاده از افزودنی‌های آهک، گل قرمز، سیمان و سرپاره ذوب آهن

روانبخش شیردم^{۱*}، سارا امامی^۲، سمیه محمدی^۱

^{۱*} - گروه مهندسی محیط‌زیست و پایش آلاینده‌ها، پژوهشکده محیط‌زیست و توسعه پایدار، سازمان حفاظت محیط‌زیست، تهران، ایران

^۲ - گروه محیط‌زیست انسانی، دانشکده محیط‌زیست، کرج، ایران

نوع مقاله: پژوهشی
تاریخچه مقاله: دریافت: ۱۴۰۰/۰۹/۲۵ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۲/۰۸
کلمات کلیدی: باطله فرآوری، فیلتر کیک‌فروشی، تثبیت شیمیایی، فلزات سنگین، حلالیت

با هدف کاهش حلالیت فلزات نیکل، کادمیم، سرب، روی و کبالت باطله فیلتر کیک حاصل از فرآوری روی، نمونه‌ای از باطله‌های مذکور از محل انباشت در استان زنجان جمع‌آوری شدند. خصوصیات شیمیایی آن‌ها با استفاده از آنالیزهای XRF و XRD اندازه‌گیری شدند. سپس، این باطله‌ها با تثبیت‌کننده‌های آهک، گل قرمز، سیمان و سرپاره ذوب آهن (GGBFS) به ترتیب با درصدهای ۰-۱۰٪، ۰-۳٪، ۰-۲٪ و ۰-۶٪ نمونه مخلوط شدند. به منظور بررسی میزان کاهش حلالیت عناصر فلزی، فرآیند عصاره‌گیری از نمونه‌ها با محلول ۰/۰۵ مولار EDTA انجام گرفت و عناصر فلزی این عصاره‌ها با جذب اتمی اندازه‌گیری شدند. نتایج نشان می‌دهد نمونه‌هایی که با ترکیبی از هر دو تثبیت‌کننده آهک و گل قرمز ساخته شده‌اند، میزان حلالیت همه فلزات به جز سرب را ۴۵ تا ۵۰ درصد کاهش داده است. مقایسه طیف XRD نمونه شاهد و نمونه تثبیت یافته نشان می‌دهد که فرم سولفاتی $PbSO_4$ نمونه شاهد، به فرم کربناتی $PbCO_3$ در نمونه حاوی آهک و گل قرمز که دارای حلالیت بیشتری می‌باشد تغییر یافته است. این تغییر عامل اصلی افزایش حلالیت سرب (۸۷٪) در این نمونه‌ها بوده است. سیمان و سرپاره مؤثرترین افزودنی در کاهش حلالیت سرب در فیلتر کیک، بوده‌اند. مطابق با طیف XRD، فرم $PbSO_4$ در نمونه شاهد، پس از اختلاط با سیمان و سرپاره به‌طور قابل توجهی (۱۰۰٪) کاهش یافته است که این مهم، دلیل کاهش حداکثری حلالیت سرب قابل استخراج در نمونه بوده است.

مقدمه

نیکل و کبالت در اکوسیستم‌های آبی به دلیل پایداری و عدم تجزیه آن‌ها در بدن (Bellassoued *et al.*, 2013)، سمیت آن‌ها، موجب سرطان در بدن انسان می‌شود. هم‌چنین، تجمع فلزات سنگین (به‌ویژه سرب) در بافت ماهیان (خصوصاً در عضله) تأثیر بیماری‌زایی آن‌ها را افزایش می‌دهد (Malvandi & Hassanzadeh, 2019; Askary Sary *et al.*, 2017; Hamidvand *et al.*, 2020). سرنوشت و انتقال فلزات سنگین در خاک به‌صورت قابل توجهی به شیمی و خصوصیات فلزات بستگی دارد. توزیع

فلزات سنگین، یکی از گروه‌های اصلی آلاینده‌های محیطی هستند که از راه‌های مختلف هم‌چون پساب‌های شهری، کشاورزی، صنعتی، بیمارستانی (Yi & Zhang, 2007)، معادن (به‌واسطه باطله‌های معدنی و فرآوری) و به‌دلیل ساختار ژئوشیمیایی زمین موجب آلودگی خاک و نهایتاً وارد رودخانه‌ها، دریاچه‌ها و دریاها می‌گردند. این آلودگی‌ها می‌توانند موجب تأثیرات جبران‌ناپذیری بر موجودات زنده و از جمله انسان شوند (Rafeipoor *et al.*, 2019). سطوح بالای فلزات سنگین به‌ویژه سرب، کادمیم،

موجود در خاک و پسماند را کاهش می‌دهد بلکه در برخی شرایط قادر به کاهش سمیت فلزات گردد که نهایتاً موجب کنترل خطر انتشار آلودگی به محیط زیست می‌گردد. در فناوری تثبیت شیمیایی، کاهش ریسک و سمیت فلزات، بدون خارج کردن آن‌ها از خاک و یا پسماند انجام می‌شود. این مواد افزودنی فلزات را از حالت پرخطر و متحرک به حالت پایدار در محیط با حلالیت و زیست‌دسترس پذیری کمتر تبدیل می‌نمایند. این روش علاوه بر احیای زمین‌های آلوده و بهسازی پسماندها، می‌تواند در برخی موارد خصوصیات فیزیکی و مکانیکی خاک و یا پسماند را ارتقاء دهد.

اساس روش تثبیت شیمیایی درجا، اضافه کردن اصلاح کننده است که باعث افزایش جز فلزات وابسته به فاز جامد خاک می‌شود یا باعث ترسیب، افزایش جذب فلزات در خاک و در نهایت کاهش حلالیت فلزات می‌شود (Gray *et al*, 2006). از نکات مثبت تکنولوژی تثبیت، می‌توان از ناهنجاری‌های محیطی کمتر، سهولت و سرعت، هزینه کمتر، تولید پسماند کمتر، پذیرش عمومی بیشتر، پوشش طیف وسیعی از آلودگی‌ها و سایر موارد نام برد.

اغلب از اصلاح کننده‌های آلی و غیرآلی برای شتاب بخشیدن به کاهش تحرک و سمیت فلزات در خاک استفاده می‌شود. لذا، نقش اولیه تثبیت‌کننده‌ها تبدیل فرم اصلی فلزات خاک به فاز پایدار ژئوشیمیایی با تکیه بر مکانیزم‌های تثبیت یاد شده می‌باشد. تاکنون بررسی‌های مختلفی برای یافتن بهترین تثبیت‌کننده صورت گرفته است. اما عوامل مختلفی بر روی انتخاب تثبیت‌کننده مؤثر است که می‌توان از شرایط محل آلودگی، مقدار، توزیع و نوع آلودگی و خصوصیات تثبیت‌کننده نام برد. بنابراین تثبیت‌کننده‌ای که پاسخگوی تمام شرایط باشد بسیار اندک بوده است. یکی از فرآیندهای مهم در فناوری تثبیت شیمیایی، استفاده از روش‌های متداول عصاره‌گیری به منظور ارزیابی ریسک فلزات موجود در خاک و پسماند پس از عملیات اختلاط افزودنی‌های تثبیت‌کننده می‌باشد. امروزه به خوبی مشخص شده است که غلظت کل فلزات سنگین به طور کلی تعیین کننده توزیع، تحرک و زیست دسترس پذیری فلزات سنگین در خاک و رسوبات نیست بلکه شکل شیمیایی هر فلز و ترکیبات فلزی موجود تعیین

فلزات در خاک با فرم‌های شیمیایی مختلف که تحرک، زیست‌دسترس‌پذیری^۱ و سمیت متفاوتی دارند، وجود دارد. احتمال می‌رود این توزیع به‌وسیله واکنش‌های بین فلزات و خاک از جمله ترسیب معدنی و انحلال، تبادل یونی، بی‌تحرک‌سازی و متحرک‌سازی بیولوژیک و استخراج گیاهی کنترل شود (Raymond & Felix, 2011). فرم شیمیایی فلزات سنگین در خاک و پسماند با شناسایی و اندازه‌گیری فازهای مختلفی که برای فلزات اتفاق می‌افتد، به دست می‌آید و به خصوصیات شیمیایی عنصر فلزی مورد نظر و هم‌چنین ساختار شیمیایی محیط میزبان که ممکن است خاک و یا پسماند باشد بستگی دارد. زیست‌دسترس‌پذیری فرم‌های مختلف فلزات متفاوت است به همین دلیل بررسی آن‌ها به منظور ارزیابی خطر و دسترسی آن‌ها برای گیاهان باید با روش‌های مرسوم اندازه‌گیری و شناسایی شوند (Zimmerman & Weindorf, 2010). در همین راستا، شناسایی کمی و کیفی فازهای مختلف در خاک و پسماند را می‌توان با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس^۲ محقق نمود.

در خاک‌ها و پسماندهای آلوده، فرم فیزیکی و شیمیایی فلزات سنگین بر روی انتخاب روش پاکسازی خاک مؤثر است. برای شروع ابتدا باید اطلاعاتی در مورد خصوصیات فیزیکی محل، نوع و میزان آلودگی جمع‌آوری شود تا ارزیابی دقیقی از آلودگی محل و روش‌های پیشنهادی پاکسازی حاصل شود. هدف روش‌های پاکسازی می‌تواند کاهش مقدار کل یا مقدار قابل شست و شوی فلزات یا ترکیبی از هر دو باشد. در انتخاب فناوری‌های پاکسازی خاک، فاکتورهای مهمی از جمله هزینه پاکسازی، پایداری طولانی‌مدت، پذیرش عمومی روش، درصد کاهش سمیت، حجم آلودگی و کاربری فناوری برای آلودگی‌های ترکیبی (فلزات سنگین، مواد آلی) مؤثر هستند (Raymond *et al*, 2011).

لذا، یکی از فناوری‌های بهسازی خاک و پسماندهای آلوده، فناوری تثبیت شیمیایی می‌باشد که با اختلاط افزودنی‌های مختلف (تثبیت‌کننده‌ها) با مواد آلوده، نه تنها قابلیت حلالیت و زیست‌دسترس‌پذیری عناصر فلزی

^۱ Bioavailability^۲ X-Ray Diffraction (XRD)

فلز، منبعی از آن فلز می‌باشد که ممکن است به‌وسیله گیاهان یا ارگانوسم‌های خاک جذب شود. مقدار کل فلز مرکب از جزءهایی است که حلالیت و قابلیت استفاده متفاوتی دارند.

فلز به رفتار شیمیایی آن، خصوصیات خاک، ویژگی‌های اختصاصی گیرنده‌ها، ارگانوسم‌ها و گیاهان بستگی دارد. در میان خصوصیات خاک، اسیدیته، ظرفیت تبادل کاتیونی و پتانسیل احیائی نقش بسیار مهمی را ایفا می‌نمایند (Morel, 1997; Moraghan & Mascani, 1991).

بسیاری از دانشمندان در زمینه خاک، تمایل بسیاری به پیش‌بینی حلالیت و زیست‌دسترس‌پذیری فلزات دارند که نتیجه واکنش‌پذیری و فعالیت آن‌ها در فاز جامد خاک می‌باشند. برای بررسی انتقال فلزات به موجودات زنده خاک دانشمندان بر روی روش‌های فیزیکی و شیمیایی تأکید داشته‌اند. روش‌های فیزیکی به طور کلی حساسیت لازم را ندارند و نمی‌توانند به تنهایی برای بررسی نمونه‌های آلوده به کار روند. در صورتی که روش‌های شیمیایی حساس‌تر هستند و شامل استفاده از مواد شیمیایی برای استخراج اجزا بر اساس کمیت و تعادل شیمیایی می‌باشد (Manouchehri & Bermond, 2009). با استفاده از این روش، فلزات سنگین موجود در نمونه جامد به گروه‌های خاصی تقسیم می‌شوند که به صورت انتخابی با به کارگیری حلال‌های مناسب استخراج می‌گردند. عصاره حاصل با استفاده از دستگاه ICP یا جذب اتمی آنالیز می‌شوند (Salmanzadeh et al., 2015).

برای مطالعات حاضر، EDTA^۳ که به‌طور گسترده‌ای در علوم خاک برای اهداف مختلف هم‌چون پیش‌بینی زیست‌دسترس‌پذیری فلزات سنگین، تأمین کاتیون‌های ریز مغذی برای گیاهان و فرآیندهای به‌سازی خاک‌ها و پسماندهای آلوده استفاده گردیده، انتخاب شده است.

روش‌های استخراج زیادی به وسیله نویسندگان مختلفی ارائه شده است، که از EDTA برای شبیه‌سازی تحرک فلزات و تبادل گیاهی آن‌ها و مطالعه فرآیندهای فیزوشیمیایی استفاده کرده‌اند. این استخراج تک مرحله‌ای در چهارچوب مطالعات بین آزمایشگاهی برای اعتبار بخشیدن به روش و تحلیل فناوری مورد بررسی قرار گرفته است. کاربرد EDTA بیشتر در تعیین و

کننده میزان خطر آلودگی در محیط می‌باشد. به همین منظور از روش‌های عصاره‌گیری برای تعیین حلالیت گونه‌های مختلف فلزات در خاک استفاده می‌شود. با استفاده از این روش، فلزات سنگین موجود در نمونه با به‌کارگیری حلال‌های مناسب استخراج می‌گردند و نهایتاً، عصاره حاصل از این استخراج با استفاده از دستگاه ICP یا جذب اتمی آنالیز می‌شوند (Salmanzadeh et al., 2015). برای هر فلز سنگین، تنها جزئی از مقدار کل آن در خاک ممکن است قابل جذب به وسیله ریشه گیاه باشد و روی محیط زیست اثر بگذارد. درجه پیوستگی فلزات سنگین با ترکیبات خاک، بشدت به اسیدیته خاک، درجه شرایط احیائی، میزان تخریب مواد آلی خاک و توزیع اندازه ذرات بستگی دارد. زیست‌دسترس‌پذیری فلزات سنگین مستقیماً به طول زمان اقامت آن‌ها در خاک مرتبط می‌باشد. پژوهش روی تغییرات زیست‌دسترس‌پذیری فلزات سنگین با زمان معمولاً نشان داده این فلزات دارای بالاترین زیست‌دسترس‌پذیری بلافاصله بعد از ورود به خاک می‌باشند. این اثرات زمان را به واکنش بین یون‌های فلزی و خاک نسبت می‌دهند که به‌طور عمده شامل کمپلکس شدن، جذب سطحی، واکنش‌های تبادلی، کلاته شدن، رسوب یون‌های فلزی در سطح ذرات خاک یا پخشای یون‌ها به منافذ ماکرو و میکرو خاک می‌باشد که باعث تبدیل اشکال کاملاً محلول به اشکال کم محلول می‌شود (Ma et al., 1997).

Lu و همکاران (۲۰۰۵) تأثیر زمان را بر جزءهای مختلف فلزات سنگین مورد پژوهش قرار دادند. آن‌ها متوجه شدند فلزات موجود در جزء تبادلی در سه ساعت اول افزایش یافته و با گذشت زمان فلزات به آهستگی به دیگر جزءها تبدیل می‌گردند. بیشتر دستورالعمل‌های محیط‌زیستی برای خاک‌های آلوده با فلزات سنگین بر اساس مقدار کل این عناصر می‌باشند. ولی دانستن غلظت کل فلزات سنگین در خاک اطلاعات خیلی محدودی درباره رفتار شیمیایی و سرنوشت بالقوه آن‌ها می‌دهد (Cheney & Oliver, 1996). مقدار کل یک عنصر در خاک ضرورتاً یک شاخص واقعی از مقدار قابل جذب برای گیاه نیست. وقوع سمیت فلزات برای گیاهان و میکروارگانوسم‌های خاک یا مقادیر بالای انتقال به زنجیره غذایی، به زیست‌دسترس‌پذیری فلز مرتبط می‌باشد. جزء زیست‌دسترس‌پذیر یک

^۳ Ethylenediaminetetraacetic acid

سنگ باطله^۶ می‌گویند و گروه دوم که در مرحله فرآوری ماده معدنی تولید می‌شوند که به آن‌ها باطله فرآوری^۷ گفته می‌شود (Shreekanth, 2016; Blight, 2010; Sarsby, 2013). در کارخانه‌های فرآوری روی در طول فرآیند خود سبب تولید سه نوع باطله فرآوری می‌شوند که به ترتیب شامل فیلتر کیک فروشویی، فیلتر کیک کبالت یا فیلتر کیک گرم و فیلتر کیک نیکل و کادمیوم یا فیلتر کیک سرد می‌باشد. هر سه فیلتر کیک تولیدی به لحاظ بالا بودن غلظت برخی از فلزات سنگین به عنوان پسماندهای ویژه محسوب می‌شوند (Shirdam, 2022). نظر به این که فیلتر کیک فروشویی، نسبت به دو فیلتر کیک تولیدی دیگر، از تناژ بالاتری برخوردار می‌باشد، تثبیت شیمیایی این باطله‌ها به منظور کاهش حلالیت و زیست‌پذیری فلزات سنگین موجود در این باطله‌ها به عنوان هدف اصلی پژوهش در نظر گرفته شده است. در ادامه در این مقاله به اختصار فیلتر کیک فروشویی را "فیلتر کیک یا کیک فروشویی" درج نموده است. با هدف بررسی افزودنی‌های آهک، گل قرمز، سیمان و سرباره ذوب آهن اصفهان بر تثبیت شیمیایی فیلتر کیک، نمونه‌های لازم، از محل دپوی فیلتر کیک یکی از واحدهای صنعتی فرآوری روی استان زنجان بر طبق روش‌های موجود گرفته شد و پس از جمع‌آوری آن‌ها، به آزمایشگاه انتقال داده شدند. غلظت کل فلزات سنگین موجود در باطله فیلتر کیک که به وسیله دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شده‌اند در جدول ۱ ارائه شده است.

۲- افزودنی‌های مورد استفاده

گل قرمز مورد استفاده

گل قرمز مورد استفاده در این پژوهش، باطله‌های معدنی حاصل از فرآوری ماده معدنی بوکسیت می‌باشد که از کارخانه آلومینای جاجرم تهیه شده است و شامل ترکیباتی چون ایلیت، سودالیت، کلسیت، همتایت و آهک می‌باشد و مقدار فلزات سنگین موجود در این باطله در جدول ۱ ارائه شده است.

تخمین گونه‌های متحرک و حلال فلزات به خصوص فلزات در پیوندهای آلی و کربناته می‌باشد. به دلیل ساختار خاص EDTA این ماده می‌تواند کاتیون‌های فلزات در گونه‌های مختلفی از جمله، کربناته اکسیدها، مواد آلی، تبادل، جذب سطحی، آمورف‌های Fe و Mn را استخراج کند. در واقع نمی‌توان از آن برای استخراج یک فرم خاص از فلزات استفاده کرد (Manouchehri & Bermond, 2009). استفاده از EDTA در زیست‌دسترس پذیری فلزات در تألیفات بسیاری وجود دارد که رابطه میان بخش متحرک فلزات اندازه‌گیری شده توسط EDTA و زیست‌دسترس‌پذیری آن‌ها را توضیح می‌دهند (Gray et al., 2006; Zahid et al., 2016; Wang et al., 2021).

تثبیت‌کننده‌هایی که در این مطالعه برای کاهش حلالیت و زیست‌دسترس‌پذیری فلزات موجود در باطله فیلتر کیک انتخاب شده‌اند، شامل دو باطله فرآوری شامل سرباره ذوب آهن (GGBFS^۴) و گل قرمز و هم‌چنین، سیمان و آهک که مصالح ارزان قیمت و در دسترس هستند می‌باشند. سیمان و آهک، در پژوهش‌های مختلف، عملکردهای متفاوتی در کم‌خطرسازی فلزات سنگین نشان داده‌اند.

سرباره ذوب آهن محصولی جانبی است که به هنگام جداسازی آهن در کوره‌های ذوب آهن از ناخالصی‌های موجود در سنگ آهن به وجود می‌آید. این ماده در زمینه‌های گوناگون از جمله ساخت سیمان سرباره‌ای، مواد نسوز، بالاست راه آهن، مصالح زیرسازی راه‌ها و بتن دارد. هم‌چنین، گل قرمز، باطله حاصل از فرآوری بوکسیت آلومینیوم می‌باشد که محصول تولیدی آن آلومینا (ماده اولیه برای تولید آلومینیوم) می‌باشد.

مواد و روش‌ها

۱- باطله فرآوری مورد استفاده

باطله‌های معدنی^۵ شامل دو گروه باطله هستند. گروه اول در مرحله استخراج تولید می‌شوند که به آن‌ها به اصطلاح

^۶ Mine Waste Rocks

^۷ Tailings

^۴ Ground Granulated Blast Furnace Slag

^۵ Mine Wastes

جدول ۱- غلظت کل فلزات سنگین موجود در کیک فروشویی و گل قرمز

غلظت فلزات سنگین (ppm)									مصالح
Fe	Mg	Mn	Cu	Pb	Cd	Ni	Co	Zn	
۴۰۰۰۰	۵۶۰۰	۸۰۰	۱۳۸	۹۸۰۰۰	۵۴۰	۲۰۰	۱۱۲	۶۲۰۰۰	فیلتر کیک
-	-	۵۰۰	۲۶	<۴۰	<۴۰	۹۱	۹۸	۹۴	گل قرمز

خصوصیات شیمیایی (اکسیدهای) افزودنی‌های مورد استفاده شامل گل قرمز (Shirdam et al., 2021)، آهک، سیمان و سرباره ذوب آهن اصفهان که با استفاده از دستگاه XRF اندازه‌گیری شده‌اند در قالب جدول ۲ معرفی شده است.

سرباره، سیمان و آهک مصرفی سرباره مصرفی نیز از کارخانه ذوب آهن اصفهان با اندازه ۴۵ میکرون و سیمان مصرفی از نوع سیمان پرتلند مورد استفاده قرار گرفته است.

جدول ۲- نتایج آنالیز XRF گل قرمز، آهک، سیمان و سرباره ذوب آهن اصفهان (بر حسب درصد)

pH	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	افزودنی‌های مصرفی
۱۰	۱۶/۹۱	۱۳/۹۱	۲۴/۱۵	۶/۵۷	۲۰/۵۸	۱/۶۱	۳/۵۲	-	۰/۳	گل قرمز
۱۲	۰/۷	۱/۲	۰/۱	<۰/۱	۷۱/۲	۰/۵	<۰/۱	<۰/۱	-	آهک
۱۲	۴/۹۷	۲۱/۵	۴/۱	-	۶۳/۸	۱/۷	۰/۲	۰/۷	۲/۴	سیمان پرتلند
۷	۹/۵	۳۶	۰/۶	۳/۵	۳۷	۱۰/۸	۰/۵	۰/۶	-	سرباره ذوب آهن اصفهان

جدول ۳- درصد افزودنی‌های در نظر گرفته شده جهت تثبیت

نمونه‌ها	باطله فرآوری			
	آهک (%)	گل قرمز (%)	سیمان (%)	سرباره (%)
T ₀	۰	۰	۰	۰
T ₁	۵	۱/۵	۰	۰
T ₂	۱۰	۰	۰	۰
T ₃	۰	۱/۵	۰	۰
T ₄	۰	۳	۰	۰
T ₅	۵	۰	۰	۰
T ₆	۱۰	۱/۵	۰	۰
T ₇	۱۰	۳	۰	۰
T ₈	۵	۳	۰	۰
T ₉	۰	۰	۱	۰
T ₁₀	۰	۰	۲	۰
T ₁₁	۰	۰	۰	۳
T ₁₂	۰	۰	۰	۶
T ₁₃	۰	۰	۱	۳
T ₁₄	۰	۰	۱	۶
T ₁₅	۰	۰	۲	۳
T ₁₆	۰	۰	۲	۶

طراحی و ساخت نمونه‌ها

فیلتر کیک به مدت ۲۴ ساعت در آون قرار گرفت تا به طور کامل خشک شود و سپس نمونه خشک شده از الک دو میلی متر عبور داده شد. برای ساخت هر نمونه، ۱۰۰ گرم فیلتر کیک با درصدهای مختلف آهک ۱۰-۰ درصد، گل قرمز ۳-۰ درصد، سرباره ۶-۰ درصد و سیمان ۲-۰ درصد مخلوط شدند. همچنین، یک نمونه باطله که بدون افزودنی ساخته شده بود نیز به عنوان نمونه شاهد در نظر گرفته شد. شایان ذکر است که کلیه اختلاط‌ها شامل ۱۶ نمونه و شاهد، هر یک در سه تکرار ساخته شد. درصد افزودنی‌های مورد استفاده برای هر یک از اختلاط‌های ساخته شده در جدول ۳ معرفی شده‌اند.

فلزات سنگین در نمونه باطله تثبیت نیافته انجام شده است و در بخش دوم به منظور اندازه‌گیری فلزات سنگین قابل استخراج در نمونه‌های تثبیت یافته (پس از عصاره‌گیری با EDTA) به منظور تعیین درصد کاهش حلالیت و زیست‌دسترس‌پذیری فیلتر کیک انجام شده است.

۴- عصاره‌گیری از نمونه‌های تثبیت یافته

EDTA یک عامل کیلات کننده می‌باشد که کارایی آن در استخراج گونه‌های مختلف فلزات شناخته شده است. در مقالات بسیاری از این ماده برای استخراج فرم‌های مختلف فلزات در هر دو روش استخراج متوالی و تک مرحله‌ای استفاده شده است. روش استخراج تک مرحله‌ای^۸، استفاده از EDTA ۰/۰۵ مولار را به عنوان یک شاخص برای بیان جزء محلول و متحرک فلزات پیشنهاد می‌دهد. استفاده از این روش به صورت خاصی گسترش یافته است. EDTA به تنهایی، بخش متحرک فلزات را ارائه می‌دهد که می‌تواند برای ارزیابی خطر محیط زیستی مورد استفاده قرار گیرد (Manouchehri et al., 2009). در مرحله عصاره‌گیری از نمونه‌های تثبیت یافته، ۵ گرم از نمونه را با ترازوی دیجیتال وزن و به ۲۵ میلی‌لیتر از محلول ۰/۰۵ مولار EDTA (pH=7) اضافه می‌شود. سوسپانسیون به مدت ۱ ساعت در شیکر با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه تکان داده می‌شود (Ure, 1996). سپس به مدت ۱۵ دقیقه در سانتریفیوژ با سرعت ۳۰۰۰ قرار می‌گیرد تا فاز جامد و مایع جدا شود. نهایتاً میزان فلزات سنگین موجود در هر نمونه عصاره‌گیری شده به روش USEPA 7010B (1998) و به وسیله دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد.

نتایج

همان‌طور که در ابتدای مقاله توضیح داده شد، میزان فلزات موجود در محلول حاصل از عصاره‌گیری بیانگر میزان تحرک و زیست‌دسترس‌پذیری فلزات می‌باشد. با بررسی آن‌ها می‌توان ارزیابی از میزان سمیت و ریسک این باطله‌ها برای محیط‌زیست منطقه، آب‌های سطحی و زیرزمینی به دست آورد. شرح غلظت فلزات موجود در نمونه‌های مورد آزمایش در جدول ۴ آورده شده است.

افزودنی‌های مختلفی در طول مطالعات قبلی در زمینه تثبیت باطله‌های حاوی فلزات سنگین پیشنهاد شدند. اما تاکنون افزودنی که در همه شرایط و برای همه فلزات مؤثر باشد پیشنهاد نشده است. آهک و گل قرمز با نسبت‌های ۰-۱۰٪ و ۰-۳۰٪ انتخاب شدند. دلایل انتخاب این حدود، نقطه نظرات و تجاربی است که در تحقیقات (Gray et al., 2006) آمده است. در این مطالعات، بالاترین درصد مناسب آهک را حدود ۱۰ درصد و گل قرمز را ۳ درصد دانسته‌اند. به همین منظور این درصدها برای ساختن نمونه‌ها انتخاب شدند که با توجه به حداقل بودن مقدار آن‌ها، از نظر اقتصادی مقرون به صرفه می‌باشند. در خصوص سیمان، با توجه به تحقیقات (اوحدی و همکاران، ۱۳۹۴) و (Noha et al., 2013) میزان سیمان برای تثبیت فلزات سنگین ۰-۲٪ و هم‌چنین، مقدار سرباره ذوب آهن ۰-۶٪ در نظر گرفته شد.

پس از اینکه نمونه‌ها با افزودنی‌ها مخلوط شدند با اضافه کردن آب مقطر در حالت اشباع قرار گرفتند و به مدت ۷ روز به منظور انجام واکنش‌ها و رسیدن به شرایط تعادل در آزمایشگاه نگهداری شدند. در پژوهش‌های مختلف قبلی، میزان نگهداری نمونه‌ها را بین ۲ تا ۱۴ روز تعیین کردند (Gray et al., 2006).

۳- اندازه‌گیری پارامترهای شیمیایی با XRF، XRD و جذب اتمی

برای شناسایی کمی و کیفی اکسیدهای گل قرمز، سیمان، سرباره و آهک، از آزمایش XRF با دستگاه SIEMENS SRS3000 استفاده گردید. هم‌چنین، برای تعیین کمی و کیفی کانی‌ها و ترکیبات معدنی باطله اولیه تثبیت نیافته و باطله تثبیت یافته از آزمایش XRD با دستگاه SIEMENS D5000 استفاده شده است. برای آنالیز کمی و کیفی فلزات سنگین در نمونه‌ها، نخست این نمونه‌ها مطابق با روش USEPA 3050B-1986 هضم شده و سپس محلول حاصل از هضم مطابق با روش USEPA 7010-2007 و با استفاده از دستگاه جذب اتمی AGIENT مدل ۲۴۰ fs و ICP-OES (Shirdam et al., 2008) مورد اندازه‌گیری قرار گرفته است. این اندازه‌گیری در دو بخش از مطالعات برای نمونه‌های مختلف انجام شده است. در بخش نخست که به منظور اندازه‌گیری

^۸ BCR Sequential Extractions

نمونه T₀ نمونه شاهد مطالعات، بدون حضور افزودنی می‌باشد. غلظت فلزات در این نمونه پتانسیل زیست دسترس‌پذیری فلزات در باطله کیک‌فروشی بدون هیچ‌گونه افزودنی را نشان می‌دهد. کم‌خطر سازی هرچه بیشتر این باطله‌ها به منظور کاهش هرچه بیشتر انتشار آلودگی آن‌ها به محیط، ضروری می‌باشد. برای بررسی میزان کارایی تثبیت‌کننده‌ها (در مقادیر مختلف)

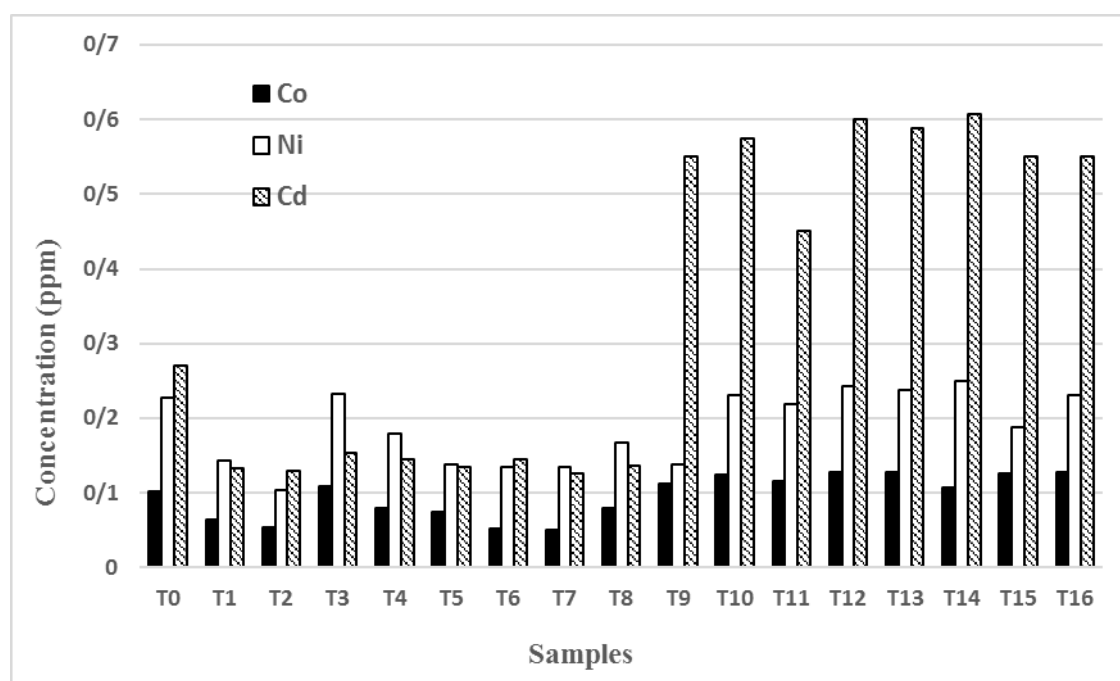
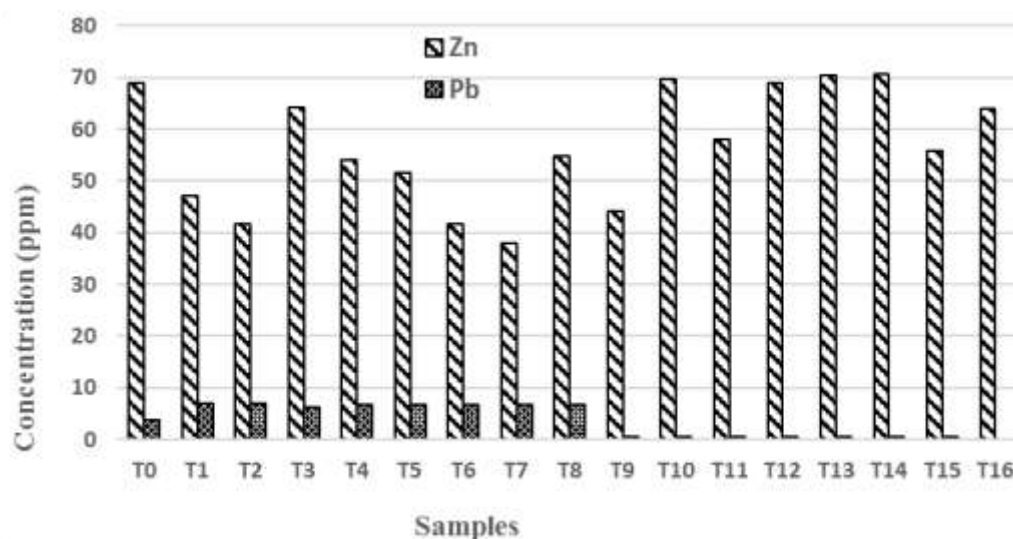
بر روی کاهش حلالیت و زیست دسترس پذیری فلزات سنگین، می‌بایست غلظت فلزات سنگین مورد اندازه‌گیری در عصاره کلیه نمونه‌ها با غلظت این فلزات در نمونه شاهد مقایسه شود. به همین منظور برای انجام مقایسه، بر اساس نتایج بدست آمده نمودارهای مختلف در قالب شکل‌های ۱ و ۲ ارائه شده است.

جدول ۴- غلظت فلزات قابل استخراج از نمونه‌ها با محلول ۰/۰۵ مولار EDTA (ppm)

Sample mixture	pH	Pb (ppm)	کاهش حلالیت (%)	Cd (ppm)	کاهش حلالیت (%)	Ni (ppm)	کاهش حلالیت (%)	Co (ppm)	کاهش حلالیت (%)	Zn (ppm)	کاهش حلالیت (%)
T ₀	۵/۹	۳/۶۵	-	۰/۲۷	-	۰/۲۳	-	۰/۱۰	-	۶۸/۹۵	-
T ₁	۶/۷	۶/۹	-۸۹	۰/۱۳	۵۱	۰/۱۴	۳۷	۰/۰۶	۳۷	۴۷/۱۳	۳۲
T ₂	۶/۴	۶/۹	-۸۹	۰/۱۳	۵۲	۰/۱۰	۵۵	۰/۰۶	۴۶	۴۱/۵۸	۴۰
T ₃	۵/۶	۶/۲۵	-۷۱	۰/۱۵	۴۳	۰/۲۲	-۲	۰/۱۰	-۸	۶۴/۳۳	۷
T ₄	۵/۸	۶/۶۳	-۸۱	۰/۱۵	۴۶	۰/۱۸	۲۱	۰/۰۸	۲۱	۵۴/۰۵	۲۲
T ₅	۶	۶/۸۳	-۸۷	۰/۱۳	۵۰	۰/۱۴	۳۹	۰/۰۷	۲۷	۵۱/۵۰	۲۵
T ₆	۶/۹	۶/۷۵	-۸۵	۰/۱۴	۴۷	۰/۱۴	۴۱	۰/۰۵	۴۹	۴۱/۶۳	۴۰
T ₇	۷/۲	۶/۸۳	-۸۷	۰/۱۳	۵۳	۰/۱۴	۴۱	۰/۰۵	۵۱	۳۸/۰۵	۴۵
T ₈	۶/۴	۶/۷۳	-۸۴	۰/۱۴	۴۹	۰/۱۷	۲۶	۰/۰۸	۲۱	۵۴/۷۰	۲۱
T ₉	۷/۶	۰/۵۹	۸۴	۰/۵۵	-۱۰۴	۰/۱۴	۴۰	۰/۱۱	-۱۰	۴۴/۲۵	۳۶
T ₁₀	۶/۵	۰/۵۴	۸۵	۰/۵۸	-۱۱۳	۰/۲۳	-۱	۰/۱۲	-۲۲	۶۹/۶۸	-۱
T ₁₁	۵/۸	۰/۵۸	۸۴	۰/۴۵	-۶۷	۰/۲۲	۴	۰/۱۱	-۱۳	۵۷/۹۸	۱۶
T ₁₂	۶	۰/۵۴	۸۵	۰/۶	-۱۲۲	۰/۲۴	-۷	۰/۱۲	-۲۵	۶۸/۹	۰
T ₁₃	۵/۹	۰/۴۲	۸۸	۰/۵۹	-۱۱۸	۰/۲۴	-۴	۰/۱۲	-۲۵	۷۰/۴۳	-۲
T ₁₄	۵/۸	۰/۵	۸۶	۰/۶۱	-۱۲۵	۰/۲۵	-۱۰	۰/۱۱	-۴	۷۰/۵۸	-۲
T ₁₅	۵/۹	۰/۵۲	۸۶	۰/۵۵	-۱۰۴	۰/۱۹	۱۸	۰/۱۳	-۲۴	۵۵/۷	۱۹
T ₁₆	۵/۹	۰	۱۰۰	۰/۵۵	-۱۰۴	۰/۱۳	-۱	۰/۲۳	-۲۵	۶۴/۰۳	۷

شکل ۱ و ۲ تأثیر نمونه‌های T₁-T₁₆ با درصدهای مختلف افزودنی‌های آهک، گل قرمز، سیمان و سرباره بر کاهش غلظت قابل استخراج فلزات کبالت، نیکل، کادمیوم، روی و سرب را نشان می‌دهد. مطابق شکل‌های ۱ و ۲، نمونه‌های T₁₆ و T₉ مؤثرترین اختلاط‌ها بوده و همچنین میزان زیست‌دسترس‌پذیری سرب را که طبق طبقه‌بندی

USEPA جزء خطرناک‌ترین فلزات سنگین برای سلامتی موجودات و محیط‌زیست محسوب می‌شود، تا حدود صفر کاهش داده‌اند. نمونه‌های T₇ و T₂ برای فلزات نیکل، کبالت، کادمیوم و روی بسیار مؤثر واقع شده‌اند و کاهش حداکثری در میزان زیست‌دسترس‌پذیری این فلزات نشان داده‌اند.

شکل ۱- تغییرات غلظت قابل استخراج فلزات کبالت، نیکل و کادمیوم در نمونه‌های T₀-T₁₆شکل ۲- تغییرات غلظت قابل استخراج فلزات روی و سرب در نمونه‌های T₀-T₁₆

بررسی تأثیر آهک

بی‌حرکی^۹ فلزات سنگین اینست که با افزایش سطح pH قابلیت تراوش (فروشویی) یون‌های فلزی را کاهش می‌دهد (Gray *et al.*, 2006) که این مکانیزم با رفتار سرب در باطله‌های فیلتر کیک فروشویی انطباق ندارد. این عدم انطباق می‌تواند ناشی از ساختار کانی باطله مورد استفاده از یک سو و نوع ساختار کانی افزودنی گل قرمز از سوی دیگر باشد که باعث واکنش‌های متفاوتی بوده که

آهک مؤثرترین افزودنی در بین ۴ افزودنی برای کاهش میزان حلالیت همه فلزات به جز فلز سرب بوده و میزان حلالیت ۴ عنصر فلزی نیکل، کادمیوم، کبالت و روی را به میزان ۴۱ تا ۵۳ درصد کاهش داده است که سایر افزودنی‌ها این توانایی را نداشته‌اند. لازم به ذکر است که پیش از این گزارش شده که مکانیزم آهک در تثبیت و

^۹ immobilization

تحلیل نتایج آزمایش‌های XRD در بخش بعدی مقاله این توضیحات را تأیید خواهد کرد. لازم به ذکر است که پیش از این در نتایج تحقیقات Brown و همکاران (۲۰۰۵) اعلام شده است که استفاده از آهک باعث کاهش حلالیت سرب نخواهد شد.

بررسی تأثیر گل قرمز و آهک به صورت مستقل و به صورت ترکیبی

گل قرمز بر روی عناصر فلزی به غیر از سرب که شامل روی، کبالت، کادمیوم و نیکل می‌باشند مؤثر واقع شده و غلظت قابل استخراج این فلزات به حدود ۲۱ تا ۴۶ درصد تقلیل پیدا کرده است. تأثیر گل قرمز بر روی فلزات مختلف متفاوت است و تأثیر بیشتری بر فلزات کادمیم و روی در مقایسه با مس و نیکل دارد (Shazia et al., 2015). یکی از توضیحات برای مکانیزم عملکردی گل قرمز، جذب یون فلزات سنگین مثل CO_3^{+} ، Mn^{+} ، Cr_6^{+} ، Cd^{2+} ، Pb^{2+} ، Zn^{2+} ، Ni^{2+} و Hg^{2+} می‌باشد. بدین صورت که فرم فلزات سنگین را از حالت تبدالی به پیوندهای اکسیدی تغییر می‌دهد. مکانیزم دیگر عملکردی، واکنش ترسیب کربنات‌های فلزات سنگین در گل قرمز است که باعث دفع یون این فلزات می‌شود. در نتیجه این مکانیزم‌ها، میزان یون‌های آزاد فلزات سنگین در خاک کاهش می‌یابد و هم‌چنین باعث بهبود فعالیت‌های میکروبی و رشد گیاهان می‌شود (Vishnu Priya et al., 2007).

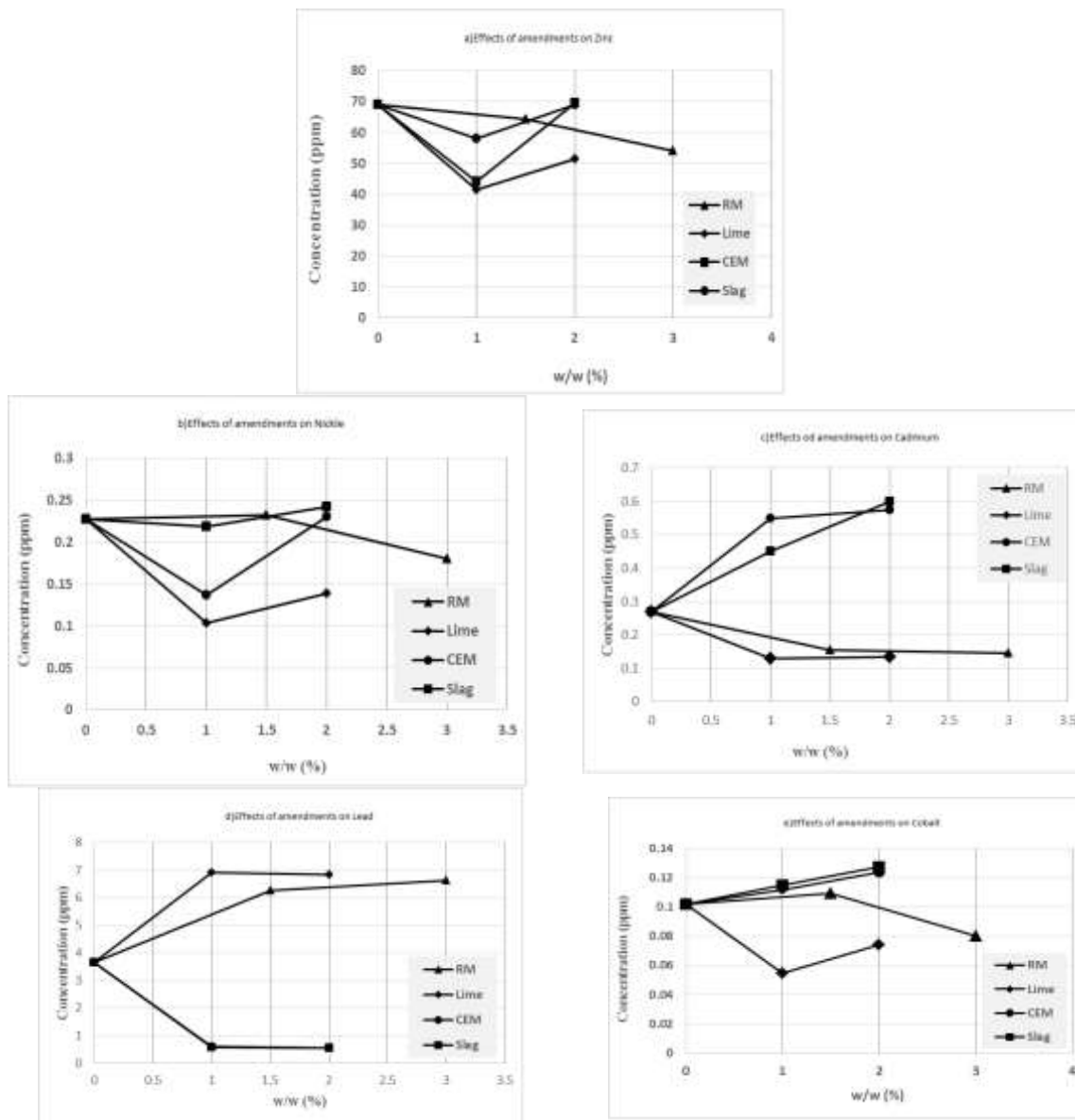
استفاده از دو افزودنی آهک و گل قرمز در کنار هم، حدود ۱-۵ درصد بیشتر در کاهش حلالیت فلزات مؤثر بوده است. فلز کادمیم از جمله تأثیرپذیرترین فلزات از دو افزودنی آهک و گل قرمز است که با افزایش تنها ۱/۵ درصد وزنی گل قرمز به آهک، میزان حلالیت آن تا حدود ۵۱ درصد کاهش داشته است.

با توجه به شکل ۳ و جدول ۷، افزودنی آهک و گل قرمز در کاهش غلظت قابل استخراج فلز روی مؤثر بوده و غلظت این فلز را بین ۲۱-۴۵ درصد کاهش دادند. در بین این ۸ نمونه نمونه‌های T_7 و T_6 و T_2 به ترتیب بیشترین کاهش را در میزان حلالیت فلز روی داشته‌اند. به طور کلی کاربرد هر دو افزودنی آهک و گل قرمز در کنار هم تأثیر بهتری را نسبت به حالت انفرادی آن‌ها نشان می‌دهد. با افزایش مقدار دو افزودنی آهک و گل قرمز،

غلظت قابل استخراج روی به میزان بیشتری کاهش می‌یابد. در این میان درصد استفاده از گل قرمز نسبت به آهک بسیار کمتر بوده با این وجود کارایی مناسبی در کاهش غلظت قابل استخراج روی داشته است. با توجه به این‌که گل قرمز یک باطله فرآوری می‌باشد و کاربرد آن به مدیریت باطله‌های این صنایع کمک می‌کند، در رابطه با تثبیت فلزات سنگین کارایی مناسبی نشان داده و می‌توان از این باطله در زمینه کم خطر سازی آلودگی خاک و پسماندها به فلزات سنگین استفاده کرد.

با استفاده از آنالیز XRD ساختار مینرالوژی نمونه‌های آهک و گل قرمز (T_7) مورد بررسی قرار گرفت که طیف به دست آمده در شکل ۴ نمایش داده شده است. در نمونه T_0 که نمونه شاهد و بدون افزودنی می‌باشد، فلز سرب در فرم سولفاتی $PbSO_4$ (Anglesite) می‌باشد، اما در نمونه T_7 این فرم تبدیل به $PbCO_3$ (Cerussite) شده است. شایان ذکر است که فرم کربنات سرب دارای حلالیت و زیست‌دسترس‌پذیری بیشتر از فرم سولفاتی سرب می‌باشد. در همین راستا، این تغییر ساختار (تغییر فاز) عامل اصلی افزایش حلالیت فلز سرب در نمونه‌های آهک و گل قرمز خواهد بود. وجود مقادیر بالای $CaCO_3$ در دو افزودنی آهک و گل قرمز می‌تواند دلیل این تغییر فرم باشد.

با توجه به شکل ۳ و جدول ۷ در می‌یابیم که افزودنی‌های آهک و گل قرمز برای کم خطر سازی فلز کادمیم بسیار مؤثر بوده‌اند و غلظت قابل استخراج این فلز را ۵۳-۴۳ درصد کاهش داده‌اند. در این خصوص، نمونه‌های T_7 ، T_2 و T_1 بیشترین کارایی را نشان داده‌اند. نکته مهمی که در خصوص عملکرد مستقل گل قرمز و آهک برای تثبیت کادمیم در فیلتر کیک می‌توان بیان نمود اینست که، گل قرمز به طور مستقل، با درصد کمتری نسبت به آهک حلالیت و زیست‌دسترس‌پذیری کادمیم را در فیلتر کیک کاهش می‌دهد. زیرا در نمونه T_3 ، با توجه به نمودار ۳، نمونه ساخته شده با ۱/۵ درصد گل قرمز، به تنهایی تحرک و زیست‌دسترس‌پذیری فلز کادمیم را تا ۴۲ درصد کاهش داده حال آن‌که، استفاده از آهک در مقادیر ۵ و ۱۰ درصد، کاهش ۵۰ درصدی تحرک و زیست‌دسترس‌پذیری فلز کادمیم را ایجاد نموده است.



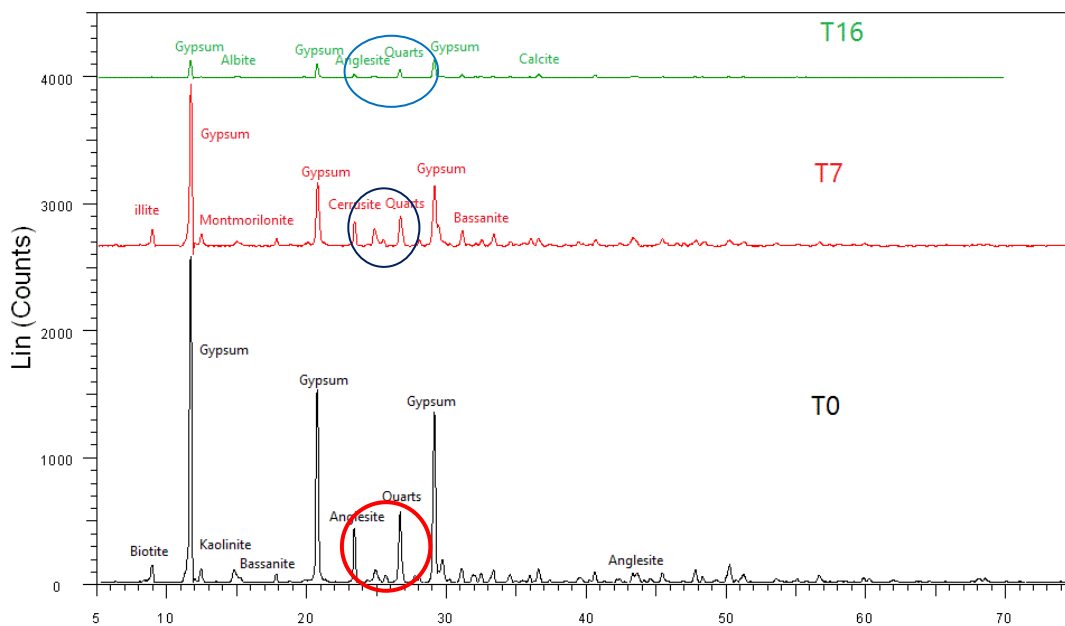
شکل ۳- تأثیر تثبیت کننده‌های آهک (Lime)، گل قرمز (RM)، سیمان (CEM) و سرباره ذوب آهن اصفهان (Slag) بر روی، نیکل، کادمیوم، سرب و کبالت موجود در فیلتر کیک

این افزودنی‌ها، غلظت قابل استخراج فلز نیکل کاهش می‌یابد ولی، میزان این کاهش غلظت قابل استخراج نیکل، در خصوص افزودنی آهک بیشتر می‌باشد. نمونه‌های T₆، T₇ و T₂ از کارآمدترین نمونه‌ها در خصوص تثبیت فلز کبالت هستند. به طور کلی در بین نمونه‌های ساخته شده، غلظت کبالت قابل استخراج، بین ۲۱-۵۱ درصد کاهش یافته است. در بین این نمونه‌ها، نمونه‌های حاوی آهک و گل قرمز در کنار هم، کاهش بیشتری در تحرک و زیست

کارایی نمونه‌های مختلف در تثبیت فلز نیکل متفاوت است و غلظت این فلز بین ۱۵-۵۴ درصد کاهش یافته است. از میان نمونه‌ها، کارآمدترین آن‌ها به ترتیب T₂، T₆، T₇ و T₉ با درصد افزودنی‌های مختلف می‌باشد. اما تشخیص افزودنی مناسب برای این فلز دشوار است. اما می‌توان از آهک با کاهش ۵۴ درصدی تحرک و حلالیت نیکل به عنوان مناسب‌ترین افزودنی برای این فلز یاد کرد. در مورد افزودنی‌های آهک و گل قرمز با افزایش مقادیر

متأسفانه در این پایلوت افزایش غلظت سرب از حد استاندارد خارج شده که به دلیل اهمیت زیاد سرب، بسیار خطرناک می‌باشد. از این رو استفاده از این دو افزودنی در رابطه با تثبیت سرب پیشنهاد نمی‌شود.

دسترس‌پذیری فلز کبالت را ایجاد کرده‌اند. از مقایسه تغییرات زیست‌دسترس‌پذیری فلز سرب در نمونه‌های مختلف با نمونه کنترل درمی‌یابیم نمونه‌های T₁-T₈ که با افزودنی‌های آهک و گل قرمز ساخته شده‌اند همگی غلظت سرب را تقریباً به صورت یکسان افزایش داده‌اند و



شکل ۴- طیف XRD نمونه‌های T₀ (نمونه شاهد) و نمونه T₇ (نمونه حاوی ۱۰٪ آهک و ۳٪ گل قرمز) و نمونه T₁₆ (نمونه حاوی ۲٪ سیمان و ۶٪ Slag)

سیمان و سرباره تهیه شده‌اند. همان‌طور که از نمودار مشخص است غلظت سرب برای نمونه‌های ذکر شده، بین ۱۰۰-۸۸ کاهش یافته است که با توجه به اهمیت سرب در آلودگی آب و خاک، دستاورد مهمی می‌باشد. در بین نمونه‌های ذکر شده، نمونه‌های T₁₃، T₁₆ و T₁₄ به ترتیب برای این فلز کارآمدترین نمونه‌ها بوده‌اند. شایان ذکر است که استفاده از دو افزودنی سیمان و سرباره در کنار هم، کارایی آن‌ها را در کاهش زیست‌دسترس‌پذیری سرب افزایش داده است. لازم به ذکر است که پیش از این، AbdelKader و همکاران (۲۰۱۳) تأثیر مطلوب افزودن سیمان به میزان ۱-۲٪ بر کاهش حلالیت سرب را گزارش کرده‌اند.

بر طبق طیف XRD نمونه T₁₆ در شکل ۴ که با افزودنی‌های سیمان و سرباره ذوب آهن ساخته شده است، سرب از منظر کیفی در همان فرم سولفات اولیه خود (در نمونه شاهد T₀) که PbSO₄ می‌باشد باقی‌مانده است ولی

بررسی تأثیر سیمان

افزودنی سیمان برای فلزات نیکل، روی و سرب مؤثر بوده و غلظت قابل استخراج این فلزات را به ترتیب ۴۰، ۴۰ و ۸۳ درصد کاهش داده است.

بررسی تأثیر سرباره ذوب آهن اصفهان

سرباره ذوب آهن یک افزودنی جدید می‌باشد که در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفته و توانسته عملکرد مطلوبی در تثبیت فلز سرب نشان دهد به گونه‌ای که میزان زیست‌دسترس‌پذیری این فلز را تا ۸۵ درصد کاهش داده است.

بررسی تأثیر استفاده هم‌زمان سیمان و سرباره

دو افزودنی سیمان و سرباره در مقایسه با آهک و گل قرمز کمتر مؤثر بوده‌اند. نمونه‌های حاوی سیمان و سرباره، غلظت قابل استخراج روی را بین ۷-۳۶ درصد کاهش داده‌اند که سیمان نسبت به سرباره در کاهش خطر روی مؤثرتر عمل کرده است. نمونه‌های T₉-T₁₆ با افزودنی‌های

داشته که در حد ۱ تا ۵٪ کاهش حلالیت بیشتر برای عناصر روی، کبالت و کادمیوم بوده است.

۲- به‌طور ویژه افزودنی‌های آهک و گل قرمز در تمامی نمونه‌های T₁-T₇، خواه به‌صورت مستقل و خواه به‌صورت ترکیبی باعث افزایش حلالیت سرب شده‌اند. بر طبق نتایج آنالیز XRD، این افزایش متأثر از تغییر ساختار کانی‌های باطله فیلتر کیک اولیه (نمونه شاهد) از ساختار سولفاتی PbSO₄ (Anglesite) به ساختار کربناتی PbCO₃ (Cerussite) در نمونه حاوی آهک و گل قرمز بوده است. شایان ذکر است که حلالیت ساختار کربناتی نسبت به ساختار سولفاتی، دارای حلالیت سرب بالاتری می‌باشد. وجود مقادیر بالای CaCO₃ در دو افزودنی آهک و گل قرمز می‌تواند دلیل این تغییر فرم باشد.

۳- مؤثرترین افزودنی در کاهش حلالیت سرب در باطله فیلتر کیک، استفاده از سیمان و سرباره خواه به‌صورت مستقل و خواه به‌صورت ترکیبی بوده است. در بین این نمونه‌ها، نمونه T₉ که با ۲٪ سیمان و ۶٪ سرباره اختلاط یافته‌اند بیشترین کاهش حلالیت عنصر سرب را به همراه داشته است. مطابق با طیف XRD، اگرچه از منظر کیفی فرم سولفاتی سرب اولیه (PbSO₄) در نمونه شاهد T₀، پس از اختلاط با افزودنی‌های سیمان و سرباره به همان شکل باقی‌مانده است ولی از منظر کمی مقدار آن بطور قابل توجهی کاهش یافته است که این مهم، دلیل کاهش ۱۰۰ درصدی سرب قابل استخراج در نمونه T₁₆ بوده است. شایان ذکر است که سیمان و سرباره، افزودنی مناسبی برای تثبیت شیمیایی فیلتر کیک فروشویی به منظور کاهش حلالیت عناصر نیکل، کادمیوم، کبالت و روی نمی‌باشند.

۴- کاربری باطله‌های معدنی هم‌چون گل قرمز ناشی از فرآوری بوکسیت آلومینیوم و سرباره ذوب آهن ناشی از فرآوری آهن، در تثبیت شیمیایی برخی از فلزات سنگین در باطله‌های فیلتر کیک می‌تواند از منظرهای مختلف مورد توجه قرار گیرد: الف) از منظر بازیافت دو باطله معدنی که مصرف منابع طبیعی را در روش‌های تثبیت باطله‌ها کاهش خواهد داد. ب) از منظر مدیریت دو پسماند معدنی که از یک سو، حجم آن‌ها و از سوی دیگر انتشار آلودگی ناشی از آن‌ها به محیط زیست را کاهش

از منظر کمی مقدار آن به‌طور قابل توجهی کاهش یافته است که این مهم، دلیل کاهش ۱۰۰ درصدی سرب قابل استخراج در نمونه T₁₆ بوده است.

افزودنی سیمان و سرباره در نمونه‌های T₉-T₁₆، برای تثبیت و کم‌خطرسازی فلز کبالت و کادمیم مؤثر واقع نشده و غلظت قابل استخراج این دو فلز را افزایش داده‌اند. نرخ این افزایش برای هر دو افزودنی تقریباً یکسان می‌باشد. لذا، این افزودنی‌ها برای کاهش حلالیت فلز کادمیم در باطله فیلتر کیک پیشنهاد نمی‌شوند. افزودنی‌های سیمان و سرباره در غلظت کم برای فلز نیکل مؤثر واقع شده‌اند.

بحث

روش کنترل انتشار فلزات سنگین به محیط‌زیست به روش تثبیت شیمیایی، در دهه‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است. با پژوهش‌هایی که انجام شده، مشخص گردید که غلظت کل فلزات در خاک و باطله‌های معدنی بیانگر سمیت و ریسک این فلزات برای محیط نمی‌باشد. فلزات در توده خاک و باطله‌ها با گونه‌های مختلفی حضور دارند که هر کدام سمیت و حلالیت متفاوتی دارند. به همین منظور راهکاری ارائه شد که بدون حذف کل فلزات سنگین باطله که با روش‌های پرهزینه انجام می‌شد و اغتشاشات زیادی برای محیط‌زیست به همراه دارد، از روشی استفاده شود که بدون حذف فلزات سنگین، میزان خطر آن‌ها برای محیط‌زیست را کاهش داد.

در راستای بررسی کارایی افزودنی‌های مختلف برای تثبیت شیمیایی باطله فیلتر کیک، آزمایش‌های مختلف بر روی باطله اولیه (تثبیت نشده) و بر روی ۱۶ اختلاط طراحی شده برای تثبیت باطله انجام شد که نتایج مهم بدست آمده به شرح ذیل بیان می‌شود:

۱- اثرگذارترین افزودنی از بین ۴ افزودنی مورد مطالعه، افزودنی آهک بوده که با اختلاط ۱۰٪ با فیلتر کیک فروشویی به خوبی توانسته حلالیت و زیست‌دسترس پذیری تمامی ۴ عنصر فلزی از ۵ عنصر فلزی مورد مطالعه (به غیر از سرب) شامل نیکل، کبالت، کادمیوم و روی را ۴۱ تا ۵۳٪ کاهش دهد. استفاده ترکیبی آهک (۱۰٪) با گل قرمز (۳٪) اثر بهتری نسبت به آهک تنها

- lipids peroxidation level in fish tissues and toxicity upon mice, *Environmental Monitoring and Assessment*, Vol. 185, P. 11371150.
9. **Blight, G. E. 2010.** *Geotechnical Engineering for Mine Waste Storage Facilities*, (London: CRC Press, Taylor & Francis.)
 10. **Brown, S., Christensen, B. and Lombi, E. 2005.** An inter-laboratory study to test the ability of amendments to reduce the availability of Cd, Pb, and Zn in situ. *Environ. Pollut.* 138; pp: 34-45.
 11. **Cheney, R.L. and Oliver D.P. 1996.** Sources, potential adverse effects and remediation of agricultural soil contaminants. [in:] *Contaminants and the soil environment in the Australasia-Pacific Region. Proc. First Australasia-Pacific Conference on Contaminants and Soil Environment in the Australasia-Pacific Region, Adelaide*, pp: 323-359.
 12. **Gray .C.W., Dunham S.J., Dennis P.G., Zhao F.J. and McGrath S.P., 2006,** Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud, *Environmental Pollution*, 142 (3), pp: 530-539.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.10.017>.
 13. **Gul, S., Naz, A., Fareed, I. and Irshad, M. 2015.** Reducing Heavy Metals Extraction from Contaminated Soils Using Organic And Inorganic Amendments-A Review, *Pol. J. Environ. Stud.* Vol24, No. 3, pp: 1423-1426.
 14. **Hamidvand, F., Rahmani, M. R., Shirdam, R., Naeimi Joveini, M., 2020,** Study of lead, nickel and zinc heavy metals concentration in muscle, liver, gill, and kidney of Caspian kutum (*Rutilus frisii kutum*) in Guilan and Mazandaran provinces,
 15. **Lu, A., Zhang, S., and Shan, X.Q. 2005.** Time effect on the fractionation of heavy metals in soils. *Geoderma*, 125. pp: 225-234.
 16. **Ma, L.Q., Angela, L. and Rao, G.N., 1997.** Effect of incubation and phosphate rock on lead extractability and speciation in contaminated soils. *J. Environ. Qual.*, 26. pp: 801-807.
 17. **Malvandi, H., Hassanzadeh, N. 2019.** Potential ecological risk assessment of heavy metal contamination in surface sediment of the Siahrood River, Mazandaran province, Iranian *Journal of Research in Environmental Health*, Vol. 5 (3), pp: 217-229.
 18. **Manouchehri, N. and Bermond, A. 2009.** EDTA in soil science: A review of its application in soil trace metal studies, *Terrestrial and aquatic environmental toxicology*, Global science books.
 19. **Moraghan, J.T. and Mascani, H.J. 1991.** Environmental and soil factor affecting micronutrients deficiencies and toxicities. [in:] *Micronutrients in agriculture*, SSSA, Madison, WI, pp: 371-413.
 20. **Morel, J.L. 1997.** Bioavailability of trace elements terrestrial plants.[in:] *Soil ecotoxicology*, Lewis Publisher, Boca Raton, FL, pp: 141-176.
- خواهد داد. ج) از منظر اقتصادی، فروش آن‌ها با کیفیت‌های استاندارد می‌تواند تجارت مطلوبی را برای صاحبان صنایع مربوطه ایجاد نماید.
- ## منابع
۱. اوحدی، ح.، امیری م. و اوحدی، م.، ۱۳۹۴. بررسی ریزساختاری نگه‌داشت آلاینده فلز سنگین سرب در فرآیند تثبیت و جامدسازی با بنتونیت و سیمان نشریه زمین‌شناسی مهندسی، جلد نهم، شماره ۱.
 ۲. حمیدوند، ف.، رحمانی، م.، شیردم، ر. و نعیمی جوینی، م. ۱۳۹۹. بررسی غلظت فلزات سنگین سرب، نیکل و روی در بافت عضله، کبد، آبشش و کلیه ماهی سفید استانهای گیلان و مازندران، *مطالعات علوم محیط زیست*، دوره پنجم، شماره سوم، فصل پاییز، صفحات ۲۷۴۱ تا ۲۷۴۷.
 ۳. دهقان، ر.، رفیعی‌پور، ا. و نژادسجادی، س.ج. ۱۳۹۸. سنجش غلظت فلزات سنگین جیوه، سرب و کادمیوم در عضله ماهی‌های هور، شیر و تیلاپیا در شهرستان جیرفت. دوره ۵، شماره ۱، صفحات ۲۱ تا ۳۰.
 ۴. عسکری‌ساری، ا.، حسینی‌نژاد، س.، چله‌مال دزفول نژاد، م. و ولایت زاده، م. ۱۳۹۶. مطالعه اثر روش‌های پخت بر غلظت عناصر ضروری نیکل، روی، مس و آهن در ماهی کپور معمولی پرورشی. دوره ۷ شماره ۳. صفحات ۶۱ تا ۷۶.
 5. **Abdel-Kader, N.H., Shahin, R.R. and Khater, H.A. 2013,** Assessment of Heavy Metals Immobilization in Artificially Contaminated Soils Using Some Local Amendments, *Open Journal of Metal*, 3, pp: 68-76.
 6. **Alibrahimand, Z.O. and Williams, C.D. 2016.** Assessment of bioavailability of some potential toxic metals in mining-affected soils using EDTA extraction and principle component analysis (PCA) approach, *Derbyshire, UK. Interdiscip J Chem*, volume 1(2): 58-65. Doi: 10.15761/IJC.1000110.
 7. **Al-Yamini, M.N. 2011.** Sher H. El-Sheikh MA. Eid EM. Bioaccumulation of nutrient and heavy metals by *Calotropis procera* and *Citrullus colocynthis* and their potential use as contamination indicators, *Academic Journals*, Vol. 6 (4), P. 966-976.
 8. **Bellassoued, K., Hamza, A., Pelt, J.V. and Elfeki, A. 2013.** Seasonal variation of *Sarpa salpa* fish toxicity, as related to phytoplankton consumption, accumulation of heavy metals,

- No.4 /winter 2020, P. 151-162.<http://envs.sbu.ac.ir/article/view/26673>
29. **Shreekant, R.L., Mangalpady, A. and Harsha, V. 2016.** Utilisation of mine waste in the construction industry - A Critical Review, *International of Earth Science and Engineering*, 9(1), pp: 182-195.
 30. **Ure, A.M. 1996.** Single extraction schemes for soil analysis and related applications, *The Science of the Total Environment* 178, pp: 3 - 10.
 31. **U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), Method 3050B. 1996.** Test methods for Acid Digestion of Sediments, sludges and soils.
 32. **U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) Method 7010B. 2007.** Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry.
 33. **Wang J.X., Xu D.M, Fu R.B. and Chen J.P. 2021.** T, Bioavailability Assessment of Heavy Metals Using Various Multi-Element Extractants in an Indigenous Zinc Smelting Contaminated Site, Southwestern China, *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2021, 18, 8560. <https://doi.org/10.3390/ijerph18168560>.
 34. **Wuana, R.A. and Okieimen, F.E. 2011.** Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation, *ISRN Ecology*.
 35. **Yi, Y.J., Zhang, S.H. 2007.** The relationships between fish heavy metal concentrations and fish size in the upper and middle reach of Yangtze River, *Procedia Environmental Sciences*, Vol. 13, pp: 1699-1707.
 36. **Zimmerman A.J. and Weindorf D. C., 2010.** Heavy Metal and TraceMetal Analysis in Soil by Sequential Extraction: A Review of Procedures, *Hindawi Publishing Corporation International Journal of Analytical Chemistry* Volume, Article ID 387803, 7 pages.
 21. **Priya Gadepalle, V., Ouki, S.K., Van Herwijnen, R. and Hutchings, T. 2007.** Immobilization of Heavy Metals in Soil Using Natural and Waste Materials for Vegetation Establishment on Contaminated Sites, *Soil & Sediment Contamination*, 16. pp: 233–251.
 22. **Salmanzadeh, M., Saeedi, M., Li. L.Y. and Nabi-Bidhendi, Gh. 2015** Characterization and metals fractionation of street dust samples from Tehran, Iran, *Int. J. Environ. Res*, 9(1). pp: 213-224.
 23. **Sarsby, R.W. 2013.** *Environmental Geotechnics*, 2nd Edition, Published by ICE Publishing.
 24. **Shirdam, R., 2022.** Geotechnical Investigation of Tailings Disposal Site for Tailings Storage of zinc Processing Factory, *Pollution* 2022, 8(1). pp: 1-14.
 25. **Shirdam, R., Modarres-Tehrani, Z. and Dastgoshadeh, F. 2008.** Microwave assisted digestion of soil, sludge and sediment for determination of heavy metals with ICP-OES and FAAS, *Rasayan J. Chem.*, Volume 1, Pages pp: 757-765.
 26. **Shirdam, R., Sadeghi, B., Rezaei Rad, M., Bakhshi, N. and Mirzaei, H.A. 2021.** Reusing red mud waste and low grade bauxite as raw materials for brick manufacturing by experimental design technique, *Int. J. Environment and Waste Management*, Vol. 27, No. 1, 2021.
 27. **Shirdam, R., Shirka, A., Hassan Oghli, S. and Bakhshi, N. 2016.** The Effect of Red mud and Blast Furnace Slag on Compressive Strength of High Strength Concrete (HSC), 5th National Conference and 1st International Conference On Modern Material and Structure in Civil Engineering, AmirKabir University, Tehran, Iran.
 28. **Shirdam, R., Shirka, A., Hassanoghli, S. and Bakhshi, N. 2020.** Investigating the effects of red mud and GGBFS industrial waste on the compressive strength of high-strength green concrete, *Environmental Sciences*, Vol.17/

Chemical Stabilization of Zinc Tailings via Additives of Lime, Red Mud, Cement and GGBFS

Ravanbakhsh Shirdam^{1*}, Sara Emami², Somayeh Mohammadi¹

1* - Research Group of Environmental Engineering, Research Center for Environment and Sustainable Development (RCESD), Department Of Environment, Tehran, Iran.

2- Department of Human Environment, Faculty of Environment, Karaj, Iran.

Abstract

To reduce the solubility of nickel, cadmium, lead, zinc and cobalt of filter cake tailings, resulting from zinc processing, a sample of the mentioned tailings was collected from the accumulation site in Zanjan province. Their chemical properties were measured using XRF and XRD analysis. Then, these tailings were mixed with 0-10%, 0-3%, 0-2% and 0-6% of lime, red mud, cement and GGBFS, respectively, as stabilizers. In order to investigate the reduction of solubility of heavy metals, the extraction process of the samples was performed using 0.05 M EDTA solution, and the heavy metal of these extracts were measured by atomic absorption. The results demonstrate that in samples made with a combination of both lime and red mud, the solubility of all heavy metals except lead was reduced by 45 to 50%. A comparison between the XRD spectra of the control sample and that of the stabilized sample shows that the sulfate form of $PbSO_4$ in the control sample has converted to the carbonate form of $PbCO_3$ in the sample containing lime and red mud, which has more solubility. This change was the main factor in increasing the solubility of lead (87%) in these samples. Cement and slag have been the most effective additives in reducing lead solubility in filter cake. According to the XRD spectrum, the form of $PbSO_4$ in the control sample decreased significantly (100%) after being mixed with cement and slag, which was the reason for the maximum reduction of the solubility of extractable lead in the sample.

Keywords: Tailings, Leach Filter Cake, Chemical Stabilization, Heavy Metal, Solubility

* Corresponding Author's email: shirdamr@yahoo.fr