



تثبیت و جامدسازی باطله‌های تولیدی در فرآیند استحصال سرب به روش لیچ نمکی

روانبخش شیردم^{۱*}، عاطه نظامی^۲

*۱- گروه مهندسی محیط زیست و پایش آلاینده‌ها، پژوهشکده محیط زیست و توسعه پایدار، تهران، ایران

۲- گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست، کرج، ایران

نوع مقاله:	چکیده
پژوهشی	مقدمه: باطله لیچ نمکی، حاصل پایلوت استحصال سرب از فیلتر کیک‌های روی می‌باشد. نظر به این که فلزات سنگین در این باطله بیش از حد مجاز مربوطه می‌باشند، ضروری است تا پیش از احداث کارخانه استحصال سرب، روش مناسب از منظر فنی، اقتصادی و محیط زیستی برای مدیریت این باطله‌ها تبیین گردد. هدف از تحقیق حاضر، کاهش حلالیت عناصر فلزی در باطله لیچ نمکی به روش تثبیت و جامدسازی آن‌ها (S/S) با افزودنی‌های سیمان، میکروسیلیس و ماسه بوده است.
تاریخچه مقاله:	مواد و روش‌ها: ضمن اندازه‌گیری خصوصیات فیزیکی BLT، خصوصیات شیمیایی آن‌ها شامل فلزات سنگین با ICP-OES و اکسیدها با XRF اندازه‌گیری شدند. برای کاهش حلالیت فلزات سنگین به‌ویژه سرب، روش S/S باطله مذکور، در نظر گرفته شد. در همین راستا، برای ایجاد استحکام لازم برای باطله، ۱۶ اختلاط از ترکیب باطله با افزودنی‌های سیمان (۰-۱۰٪)، میکروسیلیس (۰-۱/۵٪) و ماسه (۰-۱۰٪) با نرم‌افزار DX7 طراحی شدند. نمونه‌های مکعبی با نسبت آب به مواد پودری $w/p = 0.4$ ساخته شد. به منظور ارزیابی مقاومت فشاری نمونه‌های مکعبی (۵×۵×۵ سانتیمتر) در سنین ۷ و ۲۸ روز آزمایش شدند. نمونه ۷ روزه و ۲۸ روزه Ni16 که دارای بیشترین مقاومت فشاری بودند، تحت آزمایش TCLP قرار گرفتند. سپس، کلیه فلزات سنگین، در عصاره TCLP توسط ICP-OES اندازه‌گیری شدند. همچنین، به منظور شناسایی کمی و کیفی کانی‌های باطله اولیه (شاهد) و باطله S/S شده، آزمایش XRD انجام شد.
دریافت: ۱۴۰۳/۰۳/۲۱ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۶/۲۵	
کلمات کلیدی:	
تثبیت/جامدسازی سیمان میکروسیلیس مقاومت فشاری باطله لیچی نمکی	
	نتایج: غلظت سرب در عصاره TCLP نمونه شاهد (۶/۱۱ ppm)، بیش از حد مجاز آن بوده است. لذا، کاهش حلالیت عناصر این باطله به روش S/S پیش از دفع الزامی می‌باشد. مقاومت فشاری اختلاط‌های ۷ و ۲۸ روزه به ترتیب، ۲ تا ۵/۲ و ۲ تا ۹ مگاپاسکال بوده که عملاً بیش از حداقل مقاومت فشاری لازم (۰/۳۵ مگاپاسکال) بودند. غلظت تمامی فلزات سنگین در عصاره دو نمونه S/S شده N15 و N16 کمتر از حد مجاز آن‌ها بودند. لذا، روش S/S استفاده شده مطلوب ارزیابی می‌شود. شناسایی کانی‌های باطله S/S نشده و نمونه S/S شده (Ni16) نشان می‌دهد که متأثر از تثبیت و جامدسازی، کانی‌های جدید شامل مصرف میکروسیلیس و سیمان، واکنش‌های تلفیقی و محصولات هیدراتاسیون سیمان با باطله مورد مطالعه بوده است، می‌توانند عوامل افزایش مقاومت فشاری نمونه‌ها باشند.
	بحث: ضمن تصریح اثر منفی ماسه بر مقاومت اختلاط‌ها، درصد سیمان و میکروسیلیس رابطه مستقیم با مقاومت فشاری نمونه‌ها داشتند. به گونه‌ای که، شیب تغییرات مقاومت فشاری به ازای سیمان، برای

نمونه‌های ۲۸ روزه به مراتب بیشتر از این شیب برای نمونه‌های ۷ روزه بوده است. یکی از عوامل کاهش مقاومت فشاری کوتاه مدت اختلاطها می‌تواند وجود فلزات سنگین در باطله باشد. در واقع این فلزات باعث اختلال در واکنش هیدراتاسیون و جلوگیری از تشکیل مؤثر ژل سیلیکات می‌شوند. کانی بازنایت باعث افزایش مقاومت فشاری و متعاقباً ارتقاء سیستم S/S باطله‌ها می‌شود. کاهش قابل توجه بازنایت از ۷۳.۵٪ در طیف XRD نمونه شاهد به ۶/۳٪ در نمونه تثبیت یافته نشان از مصرف بازنایت در واکنش‌های S/S می‌باشد.

(2017) و بازیابی منگنز از باطله‌های سنگ معدن منگنز (Santos *et al.*, 2015) می‌باشند اشاره نمود.

۲- استحصال عناصر خاکی کمیاب (REE) از باطله فرآوری (Abadi & Mucsi, 2024)
۳- استفاده از باطله‌های فرآوری و سرباره‌های متالورژیکی در پروژه عمرانی به منظور جایگزین بخشی از مصالح ساختمانی (در شرایطی که فاقد ارزش اقتصادی برای بازفرآوری باشند)

در چنین شرایطی، بازیافت این باطله‌ها و سرباره‌ها به عنوان مصالح ساختمانی را می‌توان به سه گروه زیر طبقه‌بندی کرد:

الف) بازیافت باطله‌های فرآوری و سرباره‌ها که به دلیل ساختارهای کریستالی (غیر آمورف) فاقد خواص پوزولانی هستند، مصداق بارز اینگونه پسماندها، باطله سنگ آهن (Zhao *et al.*, 2021) و آن دسته از سرباره‌های مسی که می‌توانند به عنوان سنگدانه جایگزین مصالح اساس و زیراساس راه‌ها شوند (Shirdam *et al.*, 2014)، سرباره‌های فولاد (Tran *et al.*, 2021; Mohammed *et al.*, 2015; Padmapriya *et al.*, 2015) و آن دسته از سرباره‌های مسی که می‌تواند جایگزین سنگدانه بتن شوند (Dolatabad & Tarqi, 2017; Raj *et al.*, 2017).

ب) بازیافت باطله‌های فرآوری و سرباره‌هایی که از خواص پوزولانی برخوردار هستند، مانند باطله سنگ معدن مس (Esmaili & Aslani, 2019; Prahallada & Shanthappa, 2014) و سرباره GGBFS (Saafan *et al.*, 2020, Shirdam *et al.*, 2020)، سرباره مس خاتون‌آباد ایران (Shirdam *et al.*, 2019a)، باطله فرآوری گل قرمز (Pujar & Prakash, 2014; Shirdam *et al.*, 2020)، گرد و غبار کوره سیمان (CKD) که به عنوان CBPD نیز شناخته می‌شود، می‌تواند به عنوان جایگزین درصدی از سیمان در بتن استفاده شوند. شایان ذکر است که باطله

مقدمه

فلزات سنگین، یکی از گروه‌های اصلی آلاینده‌های محیطی هستند که عمدتاً به‌واسطه پسماندهای صنعتی و باطله‌های معدنی باعث آلودگی آب و خاک و در برخی موارد باعث آلودگی هوا می‌گردند. سطوح بالای فلزات سنگین متأثر از باطله‌های معدنی به‌ویژه عناصر سرب، کادمیوم، آرسنیک، باریوم، نیکل، کبالت و سلنیم می‌توانند موجب تأثیرات قابل توجه بر موجودات زنده و انسان شوند. سطوح بالای عناصر مذکور به دلیل پایداری و عدم تجزیه آن‌ها در بدن و همچنین، سمیت آن‌ها، موجب سرطان در بدن انسان می‌شود. (Rafeipoor *et al.*, 2019) همچنین، تجمع برخی از فلزات سنگین در بافت ماهیان، بیماری‌زایی آن‌ها را افزایش می‌دهد (Hamidvand *et al.*, 2020). سرنوشت، انتقال و رفتار فلزات سنگین از باطله به محیط آب و خاک پیرامونی به خصوصیات شیمیایی فلزات سنگین در باطله بستگی دارد که معمولاً برای اندازه‌گیری آن‌ها از دستگاه‌های جذب اتمی و ICP و برای شناسایی فازها و کانی‌های آن‌ها از دستگاه XRD استفاده می‌شود.

پسماندهای معدنی (Mine Wastes) متشکل از پسماند سنگی (Waste Rock)، باطله‌های فرآوری (Tailings) و سرباره (متأثر از فرایندهای متالورژیکی) می‌باشند (Gou *et al.*, 2018; Gayana & Karra, 2018).

در همین راستا، باطله‌های فرآوری و سرباره‌های متالورژیکی به تبع ماهیت آن‌ها ممکن است عمدتاً مشمول یکی از ۴ اقدام مدیریتی - مهندسی ذیل گردند:

۱- استحصال مجدد عناصر فلزی ارزشمند باقیمانده در باطله‌های فرآوری با استفاده از فناوری‌های جدید که می‌توان به ۳ نمونه از مصادیق آن که بازیابی مجدد از باطله‌های سولفیدی (Yin *et al.*, 2018)، بازیابی مجدد روی از باطله‌های سنگ معدن سرب-روی (Asadi *et al.*,

می‌باشد. این معیارها شامل مقاومت فشاری حداقل ۰/۳۵ مگاپاسکال و غلظت مجاز برخی از عناصر فلزی در عصاره TCLP باطله تثبیت شده می‌باشند.

کارخانه‌های لیچینگ روی در طول فرآیند خود سبب تولید سه نوع باطله می‌شوند که شامل فیلتر کیک لیچینگ (کیک لیچ)، فیلتر کیک کبالت (کیک گرم) و فیلتر کیک نیکل (کیک سرد) می‌باشند. هر سه باطله به لحاظ محتوی بالای فلزات سنگین به عنوان پسماندهای ویژه محسوب می‌شوند (Shirdam, 2022). درصد فیلتر کیک لیچینگ نسبت به سایر باطله‌های کارخانجات روی به مراتب حجیم‌تر می‌باشد که قسمت عمده روی موجود در ماده معدنی، استحصال شده، ولی این باطله به دلیل وجود برخی عناصر مهم به‌ویژه سرب همچنان از ارزش اقتصادی برخوردار است.

یکی از فناوری‌های استحصال سرب از باطله کیک لیچ کارخانجات روی، روش‌های هیدرومتالورژی می‌باشد استفاده از روش لیچینگ نمکی که با کمک محلول‌های نمکی از جمله کلرید سدیم، کلرید منیزیم و کلرید آهن در کنار سایر عوامل لیچینگ انحلال سولفات‌های سرب اتفاق می‌افتد (Abdolahi et al., 2015). در این فرآیند در مرحله نخست، حذف کامل روی، توسط لیچینگ با اسید سولفوریک انجام می‌شود و سپس، در مرحله دوم، بازیابی سرب توسط لیچ نمکی NaCl صورت می‌گیرد (Rusen et al., 2008, Farahmand et al., 2009, Bahram et al., 2011). یکی از خروجی‌های این فرآیند، تولید باطله لیچ نمکی^۱ می‌باشد که تثبیت و جامدسازی آن در تحقیقات حاضر مد نظر می‌باشد.

مزیت روش مورد استفاده در مدیریت باطله‌های فیلتر کیک لیچ، مدیریت حجم وسیعی از باطله‌های خروجی از فرآیند استحصال سرب (به روش لیچ نمکی) خواهند بود که برای مهندسی مناسب آن‌ها در قالب روش تثبیت و جامدسازی با استفاده از درصد کمی از سیمان، میکروسیلیس و ماسه تبیین شده است. بهینه‌سازی طرح اختلاط نهایی بدست آمده در این تحقیق کمک می‌نماید تا ضمن حفظ مقاومت فشاری بالاتر از حد مجاز تعیین شده توسط استانداردهای تثبیت و جامدسازی، کمترین درصد افزودنی‌های لازم مورد استفاده قرار گیرد. بدیهی

گل قرمز توانسته به عنوان جایگزین بخشی از مصالح رسی آجر استفاده شود (Shirdam et al., 2021a).

ج) بازیافت باطله‌های فرآوری از طریق تولید محصولات ژئوپلیمری

بازیافت باطله‌های فرآوری از طریق تولید محصولات ژئوپلیمری به روش فعال‌سازی مکانیکی (Wei et al., 2017)، فعال‌سازی حرارتی- شیمیایی (Falah et al., 2020, Kiventera et al., 2019) و فعال‌سازی حرارتی (Lin et al., 2024) باطله‌های مذکور، به منظور تبدیل ساختار کریستالی کانی باطله به ساختار آمورف میسر می‌باشد به گونه‌ای که می‌توان نهایتاً محصول مذکور را جایگزین بخشی از سیمان بتن نمود (Qaidi et al., 2022).

۴- دفع در مراکز انباشت و سدهای باطله

در شرایطی که هیچ‌یک از گزینه‌های قبلی ارائه شده در اولویت برنامه شرکت و واحدهای معدنکاری نباشد (حداقل در شرایط کنونی) و یا در شرایطی که گزینه‌های بازیافت و بهره‌برداری از باطله‌های فرآوری و سربراره‌ها در حد امکان پایان یافته است (به عنوان مثال بازفرآوری ممکن باطله‌های و سربراره‌ها معدنی) گزینه دیپو پسماندهای معدنی در محل‌های انباشت یا سدهای باطله مد نظر قرار خواهد گرفت. در چنین شرایطی، برای پیشگیری از انتشار آلودگی فلزات سنگین به محیط زیست اطراف، روش‌های مختلف تثبیت و جامدسازی باطله LZT در هنگام انتقال آن‌ها به سد باطله با استفاده از افزودنی‌های ترکیبی سیمان و GGBFS (Qu et al., 2022)، سیمان و بنتونیت سدیمی و بنتونیت کلسیمی (Chen et al., 2022)، Na₂S، NaH₂PO₄، Na₂EDTA، (Luo et al., 2020) TMT و RHAs، (Wang et al., 2022) CaO و AASC، (al., 2015) سیمان، اکسید روی، آهک، پوزولان طبیعی، Triple Diammonium Phosphate (DAP)، Superphosphate (TSP) و گل قرمز (Shirdam et al., 2019b; Shirdam et al., 2021b) و سایر روش‌ها مورد بررسی و اجرا قرار گرفته‌اند.

شایان ذکر است که رعایت معیارهای فیزیکی و شیمیایی برای ارزیابی کارایی تثبیت و جامدسازی این باطله‌ها مطابق با EPA 530-K-05, 2005 EPA 1989 الزامی

^۱ Brine Leaching Tailings (BLT)

است دستیابی به روشی با کمترین میزان افزودنی‌های میکروسیلیس و سیمان، می‌تواند نقش مهمی در کاهش هزینه‌های تمام شده فرآیند تثبیت و جامدسازی باطله‌های مورد مطالعه داشته باشد. قطعاً این کمینه شدن هزینه‌ها می‌تواند محرک مناسبی برای صاحبان صنعت فرآوری سرب و روی در جهت کاهش و حذف انتشار آلاینده‌های خطرناک از باطله‌های لیچ نمکی تلقی گردد. شایان ذکر است که روش تثبیت و جامدسازی معرفی شده از منظر اقتصادی، فنی و محیط زیستی (و اثرگذاری) در مقایسه با سایر فناوری‌های موجود در دنیا دارای برتری می‌باشد.

اگرچه تثبیت و جامدسازی باطله‌های مواد معدنی مختلف، انجام شده و همچنان در حال توسعه تحقیقات می‌باشد ولی نوآوری تحقیق حاضر، تثبیت و جامدسازی باطله‌های حاصل از استحصال سرب از باطله‌های روی به روش لیچ نمکی، برای نخستین بار در ایران و سایر کشورها می‌باشد.

مواد و روش‌ها

سلسله مراحل آزمایشگاهی برای اجرای فرایند تثبیت و جامدسازی به طور خلاصه به شرح ذیل معرفی می‌گردد: الف) نمونه‌برداری از باطله مورد هدف برای فرآیند تثبیت و جامدسازی و اندازه‌گیری خصوصیات شیمیایی آن،

ب) انتخاب نوع افزودنی‌های مورد نیاز برای فرآیند تثبیت و جامدسازی باطله‌ها و اندازه‌گیری خصوصیات شیمیایی آن‌ها، ج) طراحی آزمایش‌ها (Experimental Design) برای تعیین طرح اختلاط‌های مختلف به منظور بهینه‌سازی مقدار افزودنی‌ها، د) ساخت نمونه‌ها مطابق با اختلاط‌های طراحی شده و آماده‌سازی آن‌ها، ه) اندازه‌گیری مقاومت فشاری نمونه‌های ۷ و ۲۸ روزه و آنالیز TCLP بر روی نمونه‌های با بیشترین مقاومت، و) آنالیز XRD بر روی نمونه باطله تثبیت نیافته و نمونه باطله تثبیت یافته شماره ۱۶ (که بیشترین مقاومت را داشته است).

مصلح و افزودنی‌های مصرفی به عنوان تثبیت‌کننده: الف) باطله لیچ نمکی: نمونه باطله لیچ نمکی استفاده شده در تحقیق حاضر، باطله تولیدی در پایلوت تحقیقاتی اجرا شده در شرکت ملی سرب و روی ایران به منظور استحصال سرب از فیلتر کیک لیچینگ می‌باشد. در واقع، باطله مورد استفاده در این تحقیق حاصل اختلاط ۴ نمونه گرفته شده از باطله خروجی از پایلوت تحقیقاتی بوده که به عنوان نمونه شاهد مورد استفاده قرار گرفته است.

جدول ۱- مشخصات شیمیایی سیمان تیپ ۱-۵۲۵ طبق استاندارد ملی به شماره ۳۸۹ و محدوده مقادیر محصول تولیدی

I.R (%)	F.CaO (%)	Cl (%)	Loi (%)	Total alkali (%)	SO ₃ (%)	MgO (%)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	سیمان تیپ
≤۰/۶۵	≤۱/۸	≤۰/۰۳	≤۱/۳	≤۰/۷	≤۲/۸	≤۱/۶	۶۵/۷ ±۰.۲	۳/۳ ±۰.۱۵	۵/۶۵ ±۰.۱۵	۲۰/۳ ±۰.۲	۱-۵۲۵
۰/۷۵			≤۳		≤۳/۵	≤۵/۰					استاندارد ۳۸۹

جدول ۲- مشخصات فیزیکی سیمان تیپ ۱-۵۲۵ طبق استاندارد ملی به شماره ۳۸۹ و محدوده مقادیر محصول تولیدی

مقاومت فشاری (MPa)				زمان گیرش نهایی (min)	زمان گیرش اولیه (min)	درجه نرمی (cm ³ /gr)	سیمان تیپ
28 Day	7 Day	3 Day	2 Day				۱-۵۲۵
≥۶۱	≥۴۷	≥۳۳	≥۲۲	۱۷۰±۲۰	۹۰±۱۰	≥۳۲۰۰	
≥۵۲/۵	-	-	≥۲۰	≤۳۶۰	≥۴۵	≥۲۸۰۰	استاندارد ۳۸۹

روی الک نمره ۲۰۰ می‌باشد. میکروسلیس مورد نیاز از شرکت شیمی ساختمان تهیه گردید که مشخصات شیمیایی آن به شرح مندرج در جدول ۳ می‌باشد.

ج) سنگدانه و میکروسلیس مصرفی: سنگدانه مصرفی در این تحقیق از معدن شرکت دی واقع در شهریار تهیه شده است. ماسه مصرفی عبوری از الک نمره ۴۰ و مانده بر

جدول ۳- تعیین مقادیر اکسیدها (%) در میکروسلیس مورد استفاده در این تحقیق با استفاده از آنالیز XRF

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	SO ₃	LOI	میکروسلیس
۹۲/۱	۱/۴	۰/۵	۰/۳	۰/۷	۰/۳	۰/۵	۲/۵۱	۲/۸	

(سنگدانه) هر یک ۱۰-۰ درصد وزنی برای طراحی اختلاطها در نظر گرفته شد. جهت طراحی آزمایشها از نرم افزار DX7 استفاده گردید و در جدول ۴ به طور کامل آزمایشات و درصد هر یک از افزودنیها معرفی شده است. نکته قابل تأمل در این خصوص، تحلیل آسان تر و دقیق تر نتایج به دست آمده از آزمایشهای طراحی شده است. به عبارت دیگر با استفاده از نتایج آزمایشهایی که بر روی ۱۶ اختلاط طراحی شده انجام خواهد شد می‌توان مدل رفتاری نمونههای سفت شده (تثبیت یافته) به صورت تابعی از میزان افزودنیهای میکروسلیس، سیمان و سنگدانه را معرفی نماید که مستقیماً بهینه ترین درصد اختلاط را تعیین می‌نماید.

آماده سازی مصالح، ساخت و نگهداری نمونهها جهت تعیین مقاومت فشاری آنها: در ابتدا باطله لیچ نمکی با جرم مخصوص ۱/۷۹ g/cm³ و رطوبت ۳۹٪ را خشک و برای رسیدن به ذرات کوچکتر از ۷۵ میکرون خردایش شده است. وزن هر یک از مصالح سیمان، ماسه، میکروسلیس و باطله محاسبه و در جدول ۵ ارائه شده است. نمونه ها، با استفاده از قالبهای ۵*۵*۵ سانتی متر و ۱۶ اختلاط معرفی شده ساخته می‌شوند. در هنگام ساخت نمونهها، نسبت آب به مواد پودری (عبوری از الک ۲۰۰) ثابت در نظر گرفته شده است (w/p=۰/۴). نمونهها به مدت ۷ و ۲۸ روز در معرض رطوبت نگهداری شدند. نمونهها در یک اتاق آماده سازی در دمای ۲۰±۲ درجه سانتی گراد آماده سازی شدند.

آزمایش مقاومت فشاری نمونههای تثبیت یافته و جامدسازی شده: به منظور تعیین مقاومت فشاری نمونههای ساخته شده، در سنهای ۷ و ۲۸ روزه با استفاده از جک بتن شکن و بر طبق استاندارد ۳۲۰۶ ملی ایران (ISIRI 3206, 1991) در آزمایشگاه بتن دانشکده محیط زیست کرج بارگذاری شدند.

اندازه گیری پارامترهای شیمیایی باطله استحصال سرب (باطله لیچ نمکی): برای اندازه گیری فلزات سنگین موجود در باطله لیچ نمکی، نخست نمونه طبق روش EPA 3050B (1996) مورد هضم قرار گرفته و سپس با دستگاه ICP-OES مطابق با روش EPA 6010D, 2014 و Shirdam et al., 2008 در آزمایشگاه زرآما زنگان ایرانیان و با همکاری آزمایشگاه بهسنج کار نوین مورد آنالیز قرار گرفتند. همچنین، برای شناسایی اکسیدهای باطله لیچ نمکی از آزمایش XRF با دستگاه SIEMENS SRS3000 استفاده گردید. نتایج این دو آنالیز به ترتیب در قالب جداول ۶ و ۷ ارائه شده‌اند. همچنین، عصاره گیری از باطله لیچ نمکی مطابق با روش EPA Method 1311, 1998 در بخش حلالیت سنجی توضیح داده شده، در آزمایشگاه دانشکده محیط زیست کرج انجام شده است. سپس، اندازه گیری فلزات سنگین موجود در عصاره گرفته شده با استفاده از دستگاه جذب اتمی (FAAS, Varian AA240) مطابق با روش USEPA 7000B انجام شده است که نتایج مربوطه در جدول ۹ ارائه شده است. نظر به این که مقادیر فلزات سنگین در باطله خروجی پایلوت (باطله لیچ نمکی)، بیش از حد مجاز آنها در پسماند برای دفع در زمینهای با کاربریهای مختلف کشاورزی و غیره می‌باشد (DOE, 2014) و همچنین، با توجه به این که مقدار سرب در عصاره TCLP باطله لیچ نمکی (نمونه شاهد) بیشتر از حد مجاز مقدار سرب در عصاره (جدول ۹) مطابق با EPA 530, 2005 می‌باشد، ضروری است تا باطله های لیچ نمکی پیش از دفع در سد باطله، تثبیت و جامدسازی شوند.

طراحی آزمایش و ساخت نمونههای مختلف برای تثبیت و جامدسازی باطله لیچ نمکی: برای رسیدن به مقاومت مطلوبتر، تراوش کمتر فلزات سنگین از باطله به محیط زیست و بهینه سازی میزان افزودنیهای مصرفی، میکروسلیس ۰-۱/۵ درصد وزنی و سیمان و ماسه

جدول ۴- آزمایشات طراحی شده با نرم افزار dx7

شماره نمونه	طرح اختلاط		
	سیمان (%)	ماسه (%)	میکروسیلیس (%)
۱	۲/۰۳	۲/۰۳	۰/۱۴
۲	۷/۹۷	۷/۹۷	۰/۵۶
۳	۲/۰۳	۷/۹۷	۰/۱۴
۴	۵	۱۰	۰/۵
۵	۲/۰۳	۷/۹۷	۰/۲۶
۶	۵	۵	۰/۵
۷	۷/۹۷	۲/۰۳	۰/۵۶
۸	۱۰	۵	۱
۹	۵	۵	۰/۲۵
۱۰	۲/۰۳	۲/۰۳	۰/۲۶
۱۱	۵	۰	۰/۵
۱۲	۷/۹۷	۷/۹۷	۱/۰۳
۱۳	۵	۵	۰/۷۵
۱۴	۷/۹۷	۲/۰۳	۱/۰۳
۱۵	۱۰	۰	۰
۱۶	۱۰	۰	۱/۵

جدول ۵- مقدار افزودنی‌ها، باطله و آب بر حسب گرم در نمونه‌ها (w/p=0,4)

شماره نمونه	Mix Design				
	آب (gr)	باطله (gr)	میکروسیلیس (gr)	ماسه (gr)	سیمان (gr)
۱	۷۵/۲۴	۱۸۲/۰۲	۰/۲۶	۳/۸۵	۳/۸۵
۲	۷۰/۶۸	۱۵۸/۶۵	۱/۰۶۴	۱۵/۱۴	۱۵/۱۴
۳	۷۰/۶۸	۱۷۰/۷۳	۰/۲۶	۱۵/۱۴	۳/۸۵
۴	۶۹/۱۲	۱۶۰/۵۵	۰/۹۵	۱۹	۹/۵
۵	۷۰/۶۸	۱۷۰/۵۰	۰/۴۹	۱۵/۱۴	۳/۸۵
۶	۷۲/۹۶	۱۷۰/۰۵	۰/۹۵	۹/۵	۹/۵
۷	۷۵/۲۴	۱۶۹/۹۳	۱/۰۶۴	۳/۸۵	۱۵/۱۴
۸	۷۲/۹۶	۱۵۹/۶	۱/۹	۹/۵	۱۹
۹	۷۲/۹۶	۱۷۰/۵۲	۰/۴۷	۹/۵	۹/۵
۱۰	۷۵/۲۴	۱۸۱/۷۹	۰/۴۹	۳/۸۵	۳/۸۵
۱۱	۷۰/۶۸	۱۷۹/۵۵	۰/۹۵	۰	۹/۵
۱۲	۷۰/۶۸	۱۵۷/۷۵	۱/۹۵	۱۵/۱۴	۱۵/۱۴
۱۳	۷۲/۹۶	۱۶۹/۵۷	۱/۴۲	۹/۵	۹/۵
۱۴	۷۵/۲۴	۱۶۹/۰۴	۱/۹۵	۳/۸۵	۱۵/۱۴
۱۵	۷۸	۱۷۱	۰	۰	۱۹
۱۶	۷۸	۱۶۸/۱۵	۲/۸۵	۰	۱۹

مقادیر برای اطمینان از تکرارپذیری داده گزارش شده است. اندازه‌گیری عناصر فلزی در عصاره نمونه‌های تثبیت یافته و جامدسازی شده با دستگاه ICP-OES: اندازه‌گیری فلزات سنگین موجود در عصاره‌های گرفته شده از نمونه‌های تثبیت یافته، با استفاده از دستگاه ICP-OES مطابق با روش (EPA 6010D (2014) انجام شده است. آنالیز XRD باطله لیچ نمکی (شاهد) و نمونه‌های تثبیت یافته و جامدسازی شده آن‌ها برای تعیین کانی‌ها: آنالیز XRD برای شناسایی کانی‌های باطله لیچ نمکی و همچنین نمونه‌ای که بیشترین مقاومت فشاری را داشته (Ni16) در آزمایشگاه دانشکده مهندسی معدن دانشگاه تهران انجام شد. برای این منظور، دستگاه x-advance D8 ray diffractometer ساخت شرکت Bruker Axs استفاده گردید.

حلالیت‌سنجی و عصاره‌گیری از نمونه شاهد و نمونه‌های S/S شده با استفاده از آزمایش TCLP: پروسه حلالیت مواد با ویژگی‌های سمی یا $TCLP^2$ روشی است جهت سنجش حلالیت فلزات سنگین و به‌ویژه عناصر سمی موجود در پسماندها. در صورتی که هر کدام از آنالیت‌های سمی از حد مجاز تعیین شده آن توسط EPA, 40 CFR, 2004 فراتر رفته باشد، آن پسماند جزو پسماندهای خطرناک تلقی شده و می‌بایست تحت شرایط ویژه‌ای دفع گردد. در غیر این صورت می‌تواند مانند سایر پسماندهای شهری در یک لندفیل بهداشتی مهندسی معمولی دفن گردد. آنالیز TCLP با استفاده از دستگاه مربوطه در آزمایشگاه بتن دانشکده محیط زیست کرج انجام شد.

تجهیزات مورد استفاده در عصاره‌گیری عبارتند از: دستگاه روتاری با قابلیت سروته کردن با سرعت ۳۱ rpm، متشکل از یک الکتروموتور با قدرت ۱ اسب بخار با درو موتور ۱۴۴۰ دور در دقیقه و یک گریکس ۱:۴۶، بطری‌های عصاره‌گیری از جنس پلاستیک فوق متراکم HDPA و pH، PP متر و همزن مغناطیسی.

مواد شیمیایی مورد نیاز عصاره‌گیری عبارتند از: آب مقطر دیونیزه منطبق با Reagent Water Type2 ASTM، هیدروکلریک اسید (N1)، HCL، نیتریک اسید (1N)، $HNNO_3$ ، سدیم هیدروکسید (1N)، NaOH، گلاسیال استیک اسید، CH_3CH_2OOH . انتخاب محلول عصاره‌گیری مطابق با روش TCLP در EPA Method 1311, 1998 انجام شده است.

عصاره‌گیری: پس از گذشت ۱۴ روز عمل‌آوری نمونه‌ها، دانه‌بندی آن‌ها به اندازه کوچکتر از ۹/۵ میلی‌متر کاهش داده شد. محلول عصاره‌گیر شماره ۲ با پسماند، با نسبت وزنی ۲۰:۱ (محلول: پسماند) مخلوط شده (شکل ۱) و به مدت ۱۸ ساعت روی دستگاه روتاری با سرعت ۳۱ دور در دقیقه گردانده شد (شکل ۲). در انتهای عصاره‌گیری، عصاره بدست آمده با یک کاغذ فیلتر ۰/۴۵ میکرونی برای حذف ذرات معلق عصاره، فیلتر (شکل ۳) و سپس غلظت کادمیوم، کبالت، منگنز، آهن، نیکل، مس، سرب، روی و سایر فلزات در عصاره فیلتر شده با ICP-OES تعیین گردید. هر استخراج در سه مرتبه انجام شده و متوسط



شکل ۱- آماده سازی نمونه ها (اختلاط محلول عصاره گیر شماره ۲ با پسماند به نسبت وزنی ۲۰:۱ (محلول: پسماند)



شکل ۳- فیلتراسیون عصاره های تهیه شده



شکل ۲- قرار گیری نمونه ها بر روی دستگاه روتاری

از فلزات سنگین موجود در باطله لیج نمکی و همچنین، مقدار اکسیدهای موجود در باطله مذکور به ترتیب در جداول ۶ و ۷ ارائه شده است.

نتایج

نتایج اندازه گیری خصوصیات شیمیایی باطله استحصال سرب (باطله لیج نمکی): مقدار کل هر یک

جدول ۶- مقدار کل فلزات سنگین موجود در باطله لیج نمکی (باطله اولیه)

(By ICP-OES) Heavy metal (total)							
(mg/kg)	Element	(mg/kg)	Element	(mg/kg)	Element	(mg/kg)	Element
>10000	S	1923/23	Mg	23/13	Cd	4/2	Ag
255/79	Sb	180/04	Mn	2/71	Ce	>10000	Al
>0/5	Se	16/99	Mo	11/39	Co	2395/5	As
256/77	Sr	>10000	Na	46/67	Cr	19/16	B
30/46	V	30/23	Ni	122/53	Cu	55/66	Ba
3954	Zn	199/17	P	>10000	Fe	2/64	Be
9/58	Zr	2232	Pb	6024	K	>10000	Ca

جدول ۷- مقدار کل اکسیدهای موجود در باطله لیج نمکی (باطله اولیه)

Oxide (%)											
LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	اکسیدها
27/7	16/75	4/09	3/15	13/2	5/46	0/708	0/38	0/19	0/03	0/1	(%)

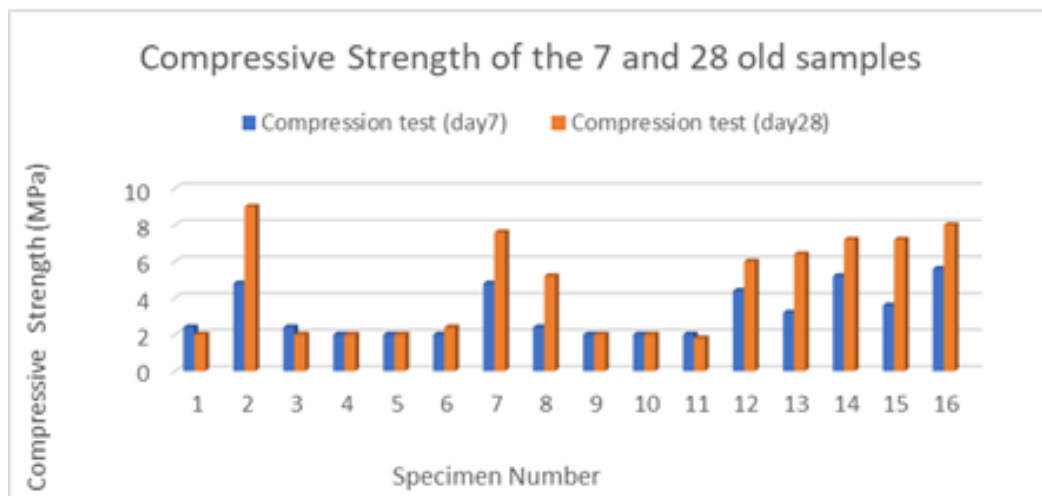
شده است. مقایسه مقاومت فشاری کلیه نمونه‌های مذکور به تفکیک ۷ روزه و ۲۸ روزه در قالب نمودارهای ستونی شکل ۴ معرفی شده است.

نتایج مقاومت فشاری نمونه‌های تثبیت یافته و جامدسازی شده: نمونه‌های ساخته شده بعد از ۷ و ۲۸ روز بارگذاری شده‌اند که نتایج مربوطه در جدول ۸ ارائه

جدول ۸- مقاومت فشاری نمونه‌های تثبیت و جامدسازی شده با سن ۷ و ۲۸ روزه

I28-day Compressive Strength (MPa)	7-day Compressive Strength (MPa)	Mix Design				شماره نمونه
		باطله (%)	میکروسیلیس (%)	ماسه (%)	سیمان (%)	
۲	۲/۴	۹۵/۸	۰/۱۴	۲/۰۳	۲/۰۳	۱
۹	۴/۸	۸۳/۵	۰/۵۶	۷/۹۷	۷/۹۷	۲
۲	۲/۴	۸۹/۸۶	۰/۱۴	۷/۹۷	۲/۰۳	۳
۲	۲	۸۴/۵	۰/۵	۱۰	۵	۴
۲	۲	۸۹/۷۴	۰/۲۶	۷/۹۷	۲/۰۳	۵
۲/۴	۲	۸۹/۵	۰/۵	۵	۵	۶
۷/۶	۴/۸	۸۹/۴۴	۰/۵۶	۲/۰۳	۷/۹۷	۷
۵/۲	۲/۴	۸۴	۱	۵	۱۰	۸
۲	۲	۸۹/۷۵	۰/۲۵	۵	۵	۹
۲	۲	۹۵/۶۸	۰/۲۶	۲/۰۳	۲/۰۳	۱۰
۱/۸	۲	۹۴/۵	۰/۵	۰	۵	۱۱
۶	۴/۴	۸۳/۰۳	۱/۰۳	۷/۹۷	۷/۹۷	۱۲
۶/۴	۳/۲	۸۹/۲۵	۰/۷۵	۵	۵	۱
۷/۲	۵/۲	۸۸/۹۷	۱/۰۳	۲/۰۳	۷/۹۷	۱۴
۷/۲	۳/۶	۹۰	۰	۰	۱۰	۱۵
۸	۵/۶	۸۸/۵	۱/۵	۰	۱۰	۱۶

I: Compressive strength should be ≥ 0.35 Mpa



شکل ۴- مقاومت فشاری نمونه‌های تثبیت و جامدسازی شده با سن ۷ و ۲۸ روزه (نگهداری شده در هوای مرطوب)

تعیین غلظت فلزات سنگین، با ICP-OES مورد سنجش قرار گرفتند. نتایج مربوطه جهت مقایسه با حد مجاز برخی از عناصر در عصاره مذکور در جدول ۹ ارائه شده‌اند. نتایج آنالیز XRD: نتایج شناسایی کمی و کیفی کانی‌های نمونه تثبیت نیافته و نمونه تثبیت یافته در قالب جدول ۱۰ و شکل‌های ۵ و ۶ ارائه شده است.

نتایج آنالیز فلزات سنگین عصاره‌های گرفته شده از نمونه شاهد (تثبیت نیافته) و نمونه‌های تثبیت یافته: با توجه به مقاومت فشاری دو نمونه ۱۵ و ۱۶ و همچنین، نمونه باطله تثبیت نیافته (نمونه شاهد) جهت مقایسه، به عنوان نمونه‌های انتخابی به منظور عصاره‌گیری تعیین شدند. پس از فرایند عصاره‌گیری، عصاره‌ها برای

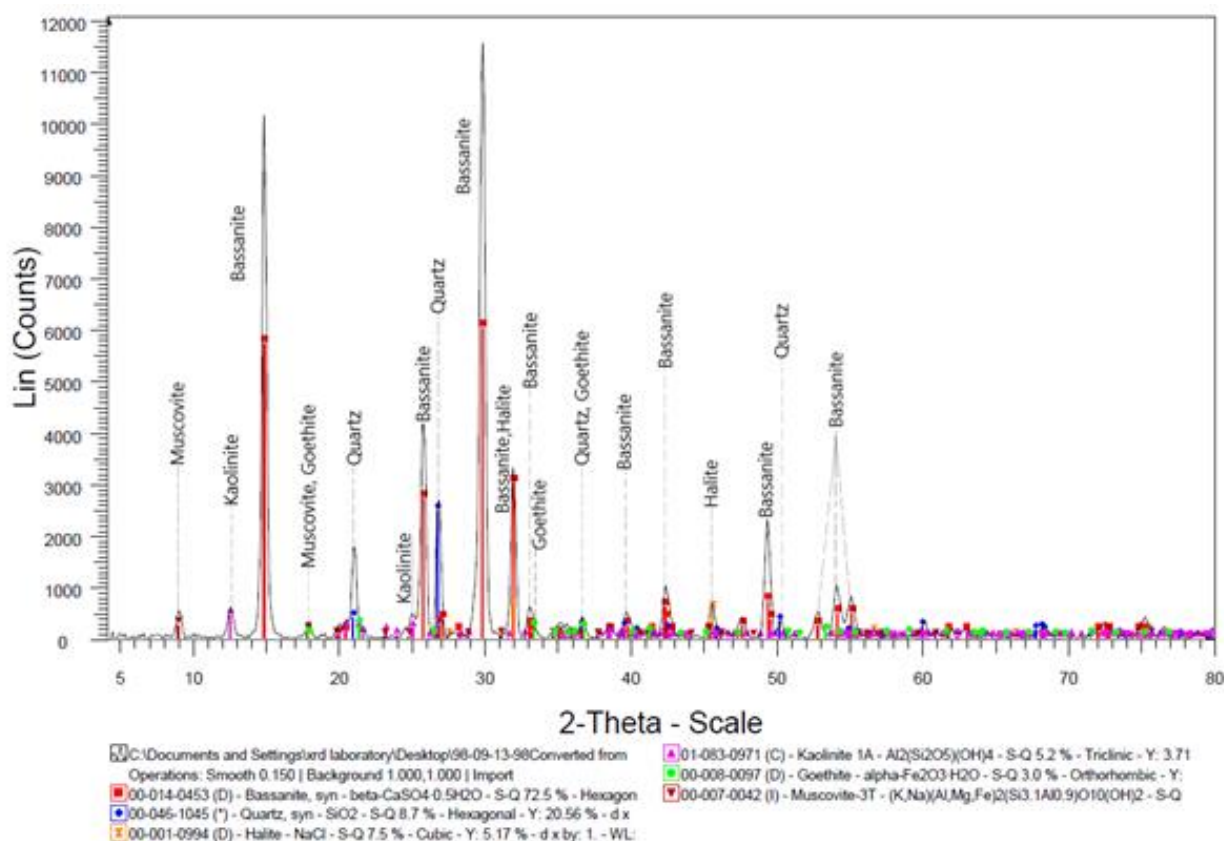
جدول ۹- نتایج آنالیز عصاره‌های تهیه شده با استفاده از ICP-OES و جذب اتمی

عصاره شاهد (با جذب اتمی) (mg/L)	By ICP -OES (mg/L)				TCLP ³ Threshold (mg/L)	
	N15 (7 days)	N15 (28 days)	N16 (7 days)	N16 (28 days)		
	<۰/۰۲	<۰/۰۲	<۰/۰۲	<۰/۰۲	۵	Ag
	۰/۲۵	<۰/۰۵	۰/۱۴	۰/۱۱		Al
	۰/۵۵	۰/۴۲	۱/۲۶	۰/۹۶	۵	As
	۰/۶۹	۰/۲۳	۰/۹۲	۰/۱۹		B
	۰/۰۷	<۰/۰۵	۰/۰۷	۰/۰۴	۱۰۰	Ba
	<۰/۰۲	<۰/۰۲	<۰/۰۲	<۰/۰۲		Be
	۲۰۱/۳۳	۷۶/۱۰	۳۲۴/۷۶	۳۴/۰۹		Ca
۰/۸۳	<۰/۰۲	<۰/۰۲	<۰/۰۲	<۰/۰۲	۱	Cd
	<۰/۰۵	<۰/۰۵	<۰/۰۵	<۰/۰۵		Ce
۰/۲۱	<۰/۰۵	<۰/۰۵	<۰/۰۵	<۰/۰۵		Co
	<۰/۰۵	<۰/۰۵	<۰/۰۵	<۰/۰۵	۵	Cr
۰/۵۱	<۰/۰۵	<۰/۰۵	<۰/۰۵	<۰/۰۵		Cu
۰/۱۹	<۰/۰۵	<۰/۰۵	<۰/۰۵	<۰/۰۵		Fe
	۴۲/۱۳	۳۶/۷۷	۴۱/۱۶	۴۵/۳۶		K
	۰/۳	<۱	<۱	<۱		Mg
۲/۵۱	<۰/۰۵	<۰/۰۵	<۰/۰۵	<۰/۰۵		Mn
	۰/۴۷	۰/۳۵	۰/۴۳	۰/۳۸		Mo
	۷۹۸۳	۸۰۱۳	۸۵۲۰	۸۱۵۶		Na
۰/۲۷	<۰/۰۵	<۰/۰۵	<۰/۰۵	<۰/۰۵	۱۰۰	Ni
	۱/۶	۱/۰۷	۱/۷۲	۱/۵۹		P
۶/۱۱	۲/۲۸	۳/۶۳	۳/۱۱	۳/۹	۵	Pb
	۲۹۱۷	۱۱۰۴	۱۲۳۲	۱۱۰۹		S
	<۰/۰۵	<۰/۰۵	<۰/۰۵	<۰/۰۵		Sb
	<۰/۰۵	<۰/۰۵	<۰/۰۵	<۰/۰۵	۱	Se
	۸/۲۴	۸/۱۵	۹/۶۹	۷/۰۹		Sr
	<۰/۰۵	<۰/۰۵	<۰/۰۵	<۰/۰۵		V
۱۳۰/۶	۰/۶	۰/۵۸	۰/۷۸	۰/۵۹		Zn
	<۰/۰۵	<۰/۰۵	<۰/۰۵	<۰/۰۵		Zr

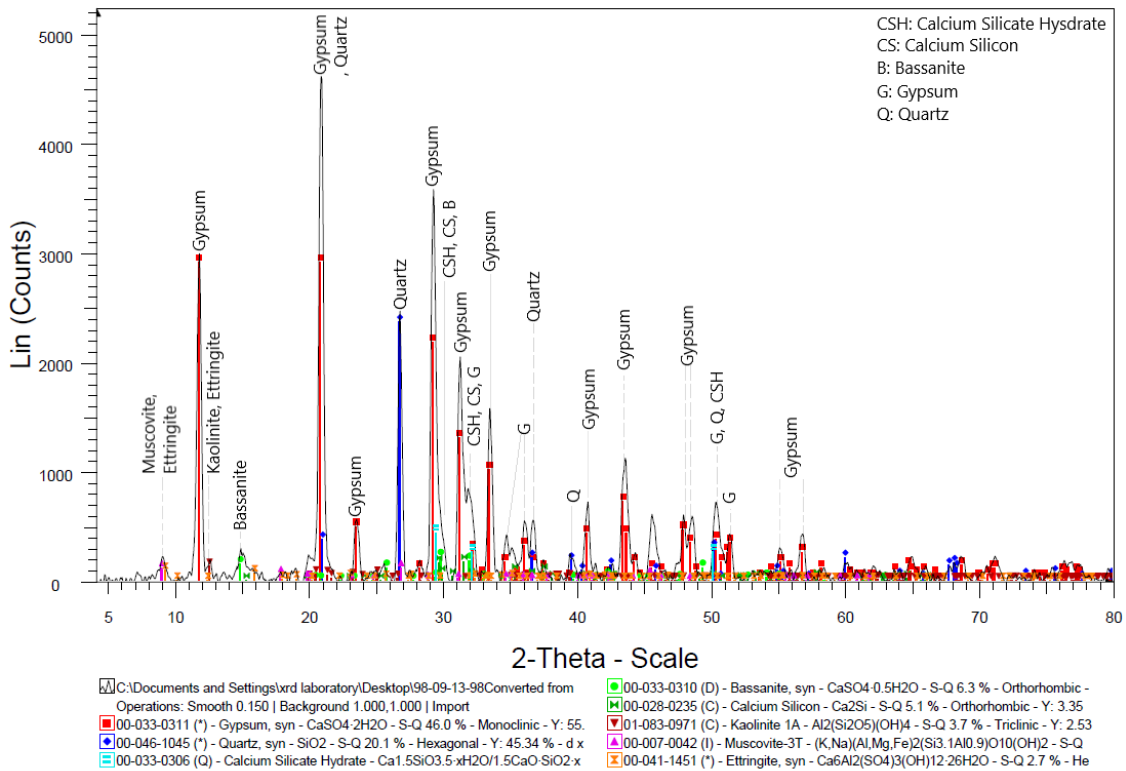
40 CFR parts 261.(EPA 530, 2005)³

جدول ۱۰- لیست ترکیبات شناسایی شده توسط XRD در نمونه شاهد و نمونه ۲۸ روزه Ni16 به همراه درصد نیمه کمی

Ni16	شاهد	فرمول شیمیایی	نام فاز/کانی
۶/۳	۷۲/۵	Beta-CaSO ₄ 0.5H ₂ O	بازانیت syn Bassanite
۲۰/۱	۸/۷	SiO ₂	کوارتز syn Quartz
-	۷/۵	NaCl	هالیت Halite
۵/۲	۵/۲	Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄	کائولینیت 1A Kaolinite
-	۳	AlpHa- Fe ₂ O ₃ H ₂ O	ژئوتیت Goethite
۳	۳	(K.Na)(Al.Mg.Fe)2(Si3.0.1Al0.9)O10(OH)2	مسکوویت 3T Muscovite
۴۶		CaSO ₄ 2H ₂ O	ژپس (سنگ گچ) Gypsum
۱۲/۷		Ca _{1.5} SiO _{3.5} xH ₂ O/1.5CaOSiO ₂ xH ₂ O	کلسیم سیلیکات هیدرات C-S-H
۵/۱		Ca ₂ Si (جزء اصلی کلینکر سیمان)	کلسیم سیلیکون Calcium Silicon
۲/۷		Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ OH12.26H ₂ O	اترینگایت Ettringite



شکل ۵- گراف آنالیز XRD فیلتر کیک نمکی تشبیت نیافته (نمونه شاهد)



شکل ۶- گراف آنالیز XRD نمونه ۲۸ روزه شماره ۱۶ (در رطوبت Ni16)

بحث

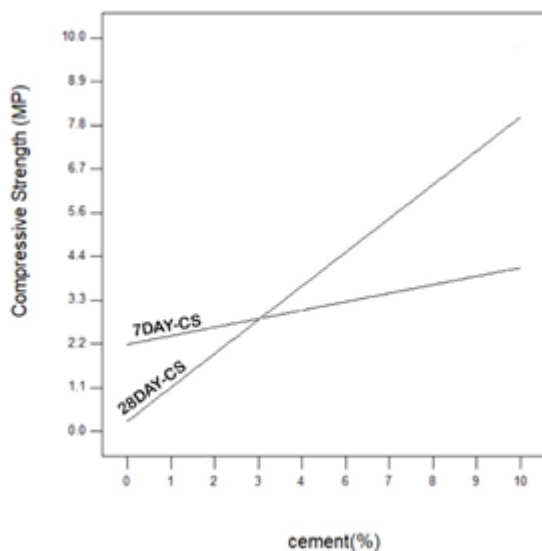
یکی از پارامترهای الزامی که در جامدسازی پسماندها می‌بایست اندازه‌گیری شود، مقاومت فشاری آن‌ها می‌باشد. این فاکتور وابسته به طرح اختلاط انتخابی برای نمونه‌ها می‌باشد. دلیل اهمیت این فاکتور پایداری بلندمدت محصولات جامدسازی شده می‌باشد، زیرا که اگر مقاومت آن‌ها کم باشد به مرور زمان به اجزای کوچکتری تبدیل شده و انتشار آلاینده را تسریع می‌نماید (Batchelor, 2006). این پارامتر، اغلب برای ارزیابی عملکرد و کارایی تثبیت و جامدسازی انجام شده (S/S) استفاده می‌شود. باطله تثبیت نشده معمولاً استحکام برشی خوبی از خود نشان نمی‌دهند، با این حال، اگر باطله‌ها با افزودن سیمان تثبیت شوند، می‌توان انتظار داشت که ویژگی‌های مقاومتی به طور قابل توجهی افزایش یابد (EPA 1989, Barth et al., 1989). حداقل مقاومت فشاری مورد نیاز برای یک ماده S/S شده، ۰/۳۵ مگاپاسکال تعیین کرده است (Malviya and Chaudhary 2006, EPA SW872, 1982). این حداقل دستورالعمل برای ارائه یک فونداسیون پایدار برای مواد قرار داده شده بر روی آن در یک مرکز دفن زباله پیشنهاد شده است. در انگلستان استحکام قابل

قبول ۲۸ روزه ۰.۷ مگاپاسکال است، اما بسته به نمونه آزمایشی، ۰/۳۵ مگاپاسکال نیز در نظر گرفته می‌شود (Hill & Pollard, 1997). نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که برای نمونه‌های ۱، ۳، ۵ و ۱۰ که هر دو مقدار میکروسیلیس و سیمان در کمترین مقدار خود بوده اند $(SF \leq 0.5 \text{ \& } C \leq 2.03)$ و یا نمونه‌هایی که صرفاً $SF \leq 0.5$ بوده‌اند، همچون نمونه‌های ۴، ۹ و ۱۱، مقادیر مقاومت ۲۸ روزه و ۷ روزه کم و بیش یکسان بوده است و نسبت به سایر نمونه‌ها از استحکام کمتری $(CS^4 \leq 2.4 \text{MPa})$ برخوردار بوده‌اند. بالعکس، برای سایر نمونه‌ها که از بیشترین میکروسیلیس و سیمان برخوردار بوده‌اند، حداقل ۷ تا ۲۸ روز آماده سازی، افزایش مقاومت ۲۷ تا ۱۱۷ درصدی حادث شده است. به گونه‌ای که بهترین مقاومت در بین تمام نمونه‌ها، مربوط به نمونه ۱۶ بوده که مقدار میکروسیلیس (۱/۵٪) و سیمان آن‌ها (۱۰٪) در حداکثر مقدار خود بوده‌اند. بررسی تأثیر سیمان بر مقاومت فشاری نمونه‌ها: مکانیسم‌های مختلفی برای غیرمتحرک نمودن یون‌های

Compressive Strength⁴

سهم بیشتری در افزایش مقاومت داشته است ولی این احتمال وجود دارد که این مقدار میکروسیلیس موجب بهبود هیدراتاسیون سیمان نیز شده است. میکروسیلیس ضمن انجام واکنش‌های پوزولانی (Spence & Shi, 2004; Famili, 1999; Ramezani-pour & Shahnazari, 2001) به دلیل نرمی زیاد ذراتش می‌تواند به عنوان هسته میانی برای ترکیب با هیدروکسیدکلسیم عمل نماید و مقاومت اولیه را توسعه دهد.

بررسی تأثیر ماسه بر مقاومت فشاری نمونه‌ها: با توجه به شکل ۱۲ ماسه هم در نمونه‌های ۷ روزه و هم در نمونه‌های ۲۸ روزه تأثیر منفی بر مقاومت فشاری نمونه‌ها داشته این تأثیر منفی در نمونه‌ای ۷ روزه بیشتر نمود پیدا کرده و با افزایش ماسه مقاومت فشاری کاهش یافته است. در نتیجه بیشترین مقاومت در نمونه‌های ۷ و ۲۸ روزه در نبود ماسه اتفاق افتاده است.



شکل ۱۰- تأثیر سیمان بر مقاومت فشاری (ماسه ۵٪ و میکروسیلیس ۰/۷۵٪)

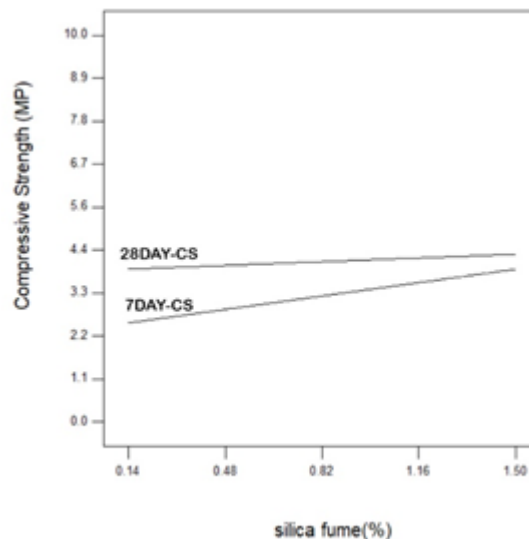
فلزات سنگین توسط $C-S-H^5$ ارائه شده است. بر اساس این مکانیسم‌ها برای تثبیت و جامدسازی مطلوب یک پسماند شامل: الف) کنترل اسیدیته یا خنثی‌سازی، ب) فروپاشی کمپلکس فلز، ج) کنترل حالت اکسیداسیون، د) تبدیل به اجزاء نامحلول و ه) تشکیل یک جامد توسط عوامل جامدسازی می‌باشند. سیمان پرتلند به عنوان یک سیستم متخلخل با قلیائیت بالا برای رفع آلودگی و انجام تصفیه می‌تواند موارد ۱ و ۴ و ۵ را برآورده سازد که در بسیاری از مواقع برای هدف جامدسازی و تثبیت باطله‌ها کفایت می‌نماید. (Spence & Shi 2004, USEPA1990, USEPA1993) در این تحقیق، با توجه به شکل ۱۰، سیمان تأثیر مثبت بر افزایش مقاومت فشاری نمونه‌های ساخته شده داشته این تأثیر در نمونه‌ای ۲۸ روزه بیشتر و در نمونه‌های ۷ روزه کمتر نمود پیدا کرده است. در این‌گونه باطله‌های فرآوری مواد معدنی که شامل فلزات سنگین می‌باشند، یکی از عواملی که باعث کاهش مقاومت در مدت کوتاه در سیمان می‌شود را می‌توان به وجود این فلزات نسبت داد (Asavapisita *et al.*, 2004, Fernandez, 2001). این فلزات در واقع باعث ایجاد اختلال در واکنش هیدراتاسیون و جلوگیری از تشکیل موثر ژل سیلیکات می‌شوند (Malviya & Chaudhary, 2004, Mihino *et al.* 2006). در پایان مدت ۲۸ روز واکنش‌های هیدراتاسیون سیمان به حدی رسیده است که بر عوامل منفی غلبه کرده و میزان کریستال C-S-H افزایش یافته است. بالاترین مقاومت فشاری نمونه‌های ۷ و ۲۸ روزه در حداکثر مقدار وزنی سیمان (۱۰٪) مشاهده می‌شود.

بررسی تأثیر میکروسیلیس بر مقاومت فشاری نمونه‌ها: با توجه به شکل ۱۱، میکروسیلیس تأثیر مثبت بر افزایش مقاومت فشاری نمونه‌ها داشته، به گونه‌ای که تأثیر مثبت در نمونه‌های ۷ روزه بیشتر از سیمان و در نمونه‌های ۲۸ روزه کمتر از سیمان است. به‌طور کلی بیان شده است که سهم میکروسیلیس در توسعه مقاومت اولیه تا عمر ۷ روز احتمالاً از طریق اصلاح تراکم و عمل نمودن به عنوان پرکننده و اصلاح‌کننده فصل مشترک سیمان با سنگدانه‌ها می‌باشد. هرچند اثر پرکنندگی میکروسیلیس

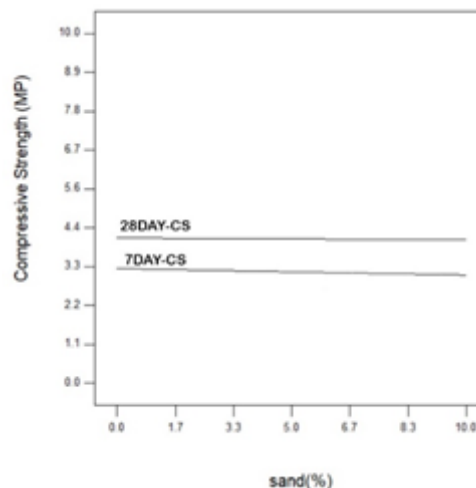
شده در شکل‌های ۵ و ۶ نشان می‌دهد که در فرآیند S/S استفاده از میکروسیلیس و سیمان با درصد بالا، باعث ظهور کانی‌های جدید شده است. این کانی‌های جدید عبارتند از: Gypsum با ۴۶٪، C-S-H⁶ با ۱۲٪، Ettringite با ۲٪ و Calcium Silicon با ۵٪ که حاصل مصرف میکروسیلیس و سیمان، واکنش‌های تلفیقی و محصولات هیدراتاسیون سیمان با باطله مورد مطالعه بوده است. از آنجایی که از سیمان برای جامدسازی و تثبیت باطله‌ها استفاده شده، می‌بایست به این نکته اشاره نمود که کریستال C-S-H ماده چسباننده اصلی در فرایند گیرش سیمان است و مسؤولیت مقاومت مکانیکی ملات‌های سخت شده را نیز بر عهده دارد (Ramezani pour & Shahnazari, 2001; Spence & Shi, 2004; Famili, 1999). از سوی دیگر پیدایش Ettringite به میزان ۲٪/۷ در نمونه تثبیت یافته به افزایش مقاومت‌های فشاری نمونه‌ها در سن کم (نمونه‌های ۷ روزه) کمک می‌نماید (Lee et al., 2003).

ب) تأثیر بازنایت: بازنایت باعث افزایش مقاومت فشاری (به‌ویژه مقاومت فشاری ۷ روزه) و متعاقباً ارتقاء سیستم جامدسازی باطله‌ها می‌شود. کاهش بازنایت از ۷۳٪/۵ در نمونه شاهد به ۶۳٪ در نمونه تثبیت یافته با میکروسیلیس و سیمان (Ni16) نشان از مصرف بازنایت در واکنش‌های تلفیقی سیمان و میکروسیلیس می‌باشد. Lin et al., 2020 نشان دادند که افزودن بازنایت به خمیر سیمان باعث افزایش مقاومت نمونه‌های ۷ روزه (نمونه‌های با سن پایین) می‌شود که می‌تواند احتمالاً عامل بالا بودن مقاومت‌های ۷ روزه نمونه‌های شماره ۱۲، ۱۴ و ۱۶ باشند. ج) تأثیر NaCl: به دلیل استفاده از NaCl در فرآیند لیچ نمکی، ۷٪/۵ NaCl در طیف XRD باطله اولیه شناسایی شده، ولی در نمونه تثبیت یافته هیچ پیک ریت نشده است. این مهم نشان می‌دهد که NaCl موجود در باطله لیچ نمکی، در فرآیند هیدراتاسیون سیمان و واکنش‌های میکروسیلیس افزوده شده به نمونه Ni16 وارد شده و مورد استفاده قرار گرفته است. Du و همکاران در (۲۰۲۰)، در تحقیقات خود دریافتند که استفاده از NaCl در بتن، نه تنها می‌تواند به‌طور قابل توجهی مقاومت در برابر خوردگی بتن در برابر Na₂SO₄ را بهبود بخشد و

Calcium Silicate Hydrate⁶



شکل ۱۱- تأثیر میکروسیلیس بر مقاومت فشاری (سیمان و ماسه ۵ درصد)



شکل ۱۲- تأثیر ماسه بر مقاومت فشاری (مقادیر ثابت: سیمان ۵ درصد و میکروسیلیس ۷۵٪/۵ درصد)

تفسیر نتایج حاصل از آنالیز XRD: آزمایش XRD با هدف آگاهی از فرم شیمیایی فلزات موجود در باطله لیچ نمکی اولیه (نمونه شاهد) و همچنین آگاهی از نحوه عملکرد فرایند تثبیت و جامدسازی (با ۱۱٪/۵ میکروسیلیس و ۱۰٪ سیمان) بر روی نمونه Ni16 انجام شده است. با توجه به نتایج XRD که در قالب جدول ۱۰ و شکل ۵ و ۶ ارائه شده است، نقطه نظرات و تفسیرهای ذیل مطرح می‌باشد:

الف) ظهور کانی‌های جدید در اثر فرآیند S/S: بررسی کانیهای مندرج در جدول ۱۰ و طیف‌های XRD معرفی

آن به مقدار کمتر از حد مجاز آن در عصاره (5 mg/l)، تثبیت و جامدسازی این باطله‌ها با استفاده از ۱۶ اختلاط با استفاده از افزودنی‌های سیمان، میکروسیلیس و ماسه طراحی و ساخته شد که غلظت فلزات سنگین در عصاره اختلاط‌های شماره ۱۵ و ۱۶ (که بیشترین مقاومت فشاری محدود نشده را داشتند) جدول ۹ ارائه شده است. مقایسه غلظت عناصر فلزی عصاره نمونه‌های تثبیت یافته N15 و N16، با حد مجاز آن‌ها در استاندارد TCLP نشان می‌دهد که غلظت عناصر نقره، آرسنیک، باریوم، کادمیوم، کروم، نیکل و سرب در تمامی نمونه‌های تثبیت و جامدسازی شده از حد مجاز آن‌ها کمتر می‌باشند و لذا، می‌توان این باطله‌های لیچ نمکی را پس از تثبیت و جامدسازی با اختلاط‌های مذکور در مراکز دپوی باطله و سدهای باطله به گونه‌ای ایمن‌تر دفع نمود.

معرفی مدل پیشنهادی و معرفی اختلاط‌های بهینه با رویکرد مقاومتی و رویکرد اقتصادی (کاهش هزینه‌های تثبیت و جامدسازی): مدل پیشنهاد داده شده توسط نرم‌افزار dx10 مدل خطی (linear) بوده که بعد از انجام آزمایشات طراحی شده انتخاب گردید. مقاومت‌های قرار داده شده در نرم‌افزار براساس مگاپاسکال بوده و به صورت میانگین وارد شده است. تابع معرفی شده جهت سه متغیر اصلی در قالب معادلات ۱ و ۲ ارائه شده است:

$$7 - \text{day Compressive Strength} = 12.62 + 0.58\text{cement} - 0.056\text{sand} + 3.03\text{micro silica} \quad (1)$$

$$28 - \text{day Compressive Strength} = 6.75 + 2.3\text{cement} - 0.016\text{sand} + 0.84\text{micro silica} \quad (2)$$

با توجه به نتایج بدست آمده از آزمایشات و تحلیل نرم‌افزار، بیشترین تأثیر مثبت در افزایش مقاومت ۷ روزه نمونه‌ها، تأثیر میکروسیلیس بوده و بعد از آن تأثیر سیمان و در این میان ماسه دارای تأثیر منفی می‌باشد و در نمونه‌های ۲۸ روزه بیشترین تأثیر مثبت توسط سیمان و بعد از آن میکروسیلیس و در نهایت ماسه با تأثیر منفی به میزان ۰/۰۱۶ در نتایج مشخص شده است. معرفی اختلاط‌های بهینه با رویکرد مقاومتی و رویکرد اقتصادی (کاهش هزینه‌های تثبیت و جامدسازی)

درجه آسیب بتن را کاهش دهد و در برابر حمله سولفاتی به بتن، نه تنها مانع از کاهش مقاومت فشاری بتن می‌گردد بلکه تا حدی باعث تثبیت و افزایش مقاومت فشاری بتن می‌گردد. در واقع، کیک لیچ نمکی حاوی NaCl، در اختلاط با سیمان ۱۰٪ و میکروسیلیس ۱/۵٪ (نمونه Ni16)، نه تنها توانسته مقاومت مطلوب ۸ مگاپاسکال را تأمین نماید بلکه می‌تواند دوام آن‌را در مواجهه با حمله سولفاتی در مراکز دفن و یا حمله سولفاتی ناشی از زهاب‌های موجود در سدهای باطله را افزایش دهد.

د) تأثیر میکروسیلیس: به دلیل استفاده از میکروسیلیس به عنوان افزودنی، میزان کوارتز (SiO₂) در نمونه شاهد (بدون میکروسیلیس) از ۸/۷٪ به ۲۰/۱٪ در نمونه Ni16 افزایش یافته است.

میکروسیلیس‌ها در بهبود واکنش‌های مختل شده هیدراتاسیون که در اثر خاک آلوده به فلزات سنگین مطرح شده‌اند کاملاً مؤثر بوده است. این افزودنی در نمونه‌ها باعث کاهش درصد C/S در کریستال سیمان هیدراته شده است و در نتیجه موجب افزایش بار منفی بر سطح کریستال C-S-H می‌گردد و از این طریق بر ظرفیت کاتیون‌های فلزات توسط این کریستال می‌افزاید.

میکروسیلیس با ۱/۵٪، ضمن واکنش با Ca(OH)₂ تولید کریستال C-S-H ثانویه نموده و موجب افزایش مقاومت فشاری نیز در نمونه Ni16 شده و در عین حال به علت انحلال کمتر آن در مقایسه با سایر محصولات هیدراتاسیون بر قدرت بی‌حرکی و حبس نمودن فلزات درون توده می‌افزاید و بدین صورت ضمن افزایش مقاومت فشاری سیمان در کاهش نفوذپذیری توده نیز مؤثر می‌گردد (Ramezani pour & Shahnazari, 2001; Spence & Shi, 2004; Famili, 1999). میکروسیلیس در توسعه مقاومت اولیه تا عمر ۷ روز از طریق اصلاح تراکم و عمل نمودن به عنوان پرکننده و اصلاح کننده فصل مشترک سیمان با باطله عمل می‌کند.

ارزیابی فرایند تثبیت و جامدسازی نمونه‌ها از منظر پتانسیل انتشار فلزات سنگین (بررسی عناصر فلزی در عصاره TCLP نمونه‌های ساخته شده): با هدف کاهش حلالیت سرب در باطله لیچ نمکی و کاهش غلظت

ویژه‌های برخوردار است. لذا، با هدف حفظ مقاومت لازم و مناسب، بهینه‌ترین درصد سیمان و میکروسیلیس مورد نیاز را انتخاب نمائیم. برای این منظور، بدون استفاده از ماسه، با ۶/۶٪ سیمان و ۰/۳۸٪ میکروسیلیس می‌توان مقاومت فشاری محدود نشده ۵/۲۸ مگاپاسکال را تأمین نمود (جدول ۱۲).

با توجه به مدل پیشنهادی، بهینه‌ترین اختلاط صرفاً از منظر مقاومتی که رویکرد اقتصادی مد نظر نمی‌باشد و حداکثر مقاومت فشاری محدود نشده را دارا خواهد بود، بدون استفاده از ماسه و با استفاده از ۱۰٪ سیمان و ۱/۵٪ میکروسیلیس معرفی می‌گردد (جدول ۱۲). با این وجود، بهینه‌ترین اختلاط از منظر اقتصادی، به منظور کاهش هزینه تمام شده عملیات تثبیت و جامدسازی، از اهمیت

جدول ۱۲- اختلاط‌های بهینه پیشنهادی از منظرهای مقاومتی و اقتصادی

28-day Compressive Strength (MPa)	7-day Compressive Strength (MPa)	Silica Fume (%)	Sand (%)	Cement (%)	اختلاط‌های بهینه پیشنهادی
۸/۲۳	۵/۰۲	۱/۵	۰	۱۰	اختلاط بهینه از منظر مقاومتی
۵/۲۸	۳/۲۱	۰/۳۸	۰	۶/۶	اختلاط بهینه از منظر اقتصادی

Journal of Environmental Chemical Engineering 5(5) 4769-4775.

4. **Asavapisita, S., Naksrichum, S. and Harnwajanawong, N., 2004**, "Strength, leachability and Microstructure Characteristics of Cement-based Solidified Plating Sludge". Cement and Concrete Research, VOL.35, PP. 1042-1049.
5. **Bahram, B. and Javad, M., 2011**. Chloride leaching of lead and silver from refractory zinc plant residue. Research Journal of Chemistry and Environment, Vol, 15: p. 2.
6. **Barth, E., Percin, P., Arozarena, M., Zieleinswski, J., Dosani, M., Maxey, H., Hokanson, S., Pryately, C., Whipple, T., Kravitz, R., Cullinane, M., Jones, L. and Malone, P., 1998**. Stabilization and Solidification of Hazardous Wastes. Noyes Data Corporation, New Jersey, USA.
7. **Batchelor, B., 2006**, "Overview of Waste Stabilization with Cement". Waste Management, 26 (7), 689-698.
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, lipids peroxidation level in fish tissues and toxicity upon mice. Environmental Monitoring and Assessment, Vol. 185, P. 11371150.
9. **Department of Environment (Iran) 2014**. Threshold limits of soil pollution and pollutants entering it for different soil uses and its guide. Water and Soil Environmental Protection and Management Office.

در راستای تثبیت و جامدسازی باطله لیچ نمکی، ۱۶ اختلاط برای بهینه‌سازی ۳ پارامتر سیمان، میکروسیلیس و ماسه برای ایجاد استحکام و صلبیت مناسب برای باطله مورد نظر طراحی و ساخته شد. نهایتاً، نتایج نشان داد که از یک سو، مقاومت فشاری اختلاط‌های ۷ و ۲۸ روزه به ترتیب، ۲ تا ۵/۲ و ۲ تا ۹ مگاپاسکال بوده که عملاً بیش از حداقل مقاومت فشاری لازم (۰/۳۵ مگاپاسکال) بودند. از سوی دیگر، نتایج اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین در عصاره دو نمونه S/S شده N15 و N16 نشان می‌دهد که تمامی مقادیر مذکور به کمتر از حد مجاز آن‌ها کاهش یافته‌اند. لذا، روش S/S اجرا شده مطلوب ارزیابی می‌شود.

منابع

1. **Abbadi, A. and Mucsi, G., 2024**, A Review on complex utilization of mine tailings: Recovery of rare earth elements and residue valorization. Journal of Environmental Chemical Engineering 12 (2024) 113118.
2. **Abdollahi, P., Yooshashizadeh, H., Moradkhani, D. and Behnian, D., 2015**, A Study on Cementation Process of Lead from Brine Leaching Solution by Aluminum Powder. Open Access Library Journal, 2: e990. <http://dx.doi.org/10.4236/oalib.1100990>
3. **Asadi, T., Azizi, A., Lee, J.C. and Jahani, M., 2017**. Leaching of zinc from a leadzinc flotation tailing sample using ferric sulphate and sulfuric acid media.

- ifiedhazardous waste forms. *J. Hazard. Mater.* 52, 171–191.
20. **ISIRI NUMBER 3206, 1991**, Concrete – Determination of Compressive Strength of Test Specimens, Institute of Standards and Industrial Research of Iran.
 21. **Kiventera, J., Perumal, P., Yliniemi, J., Illikainen, M., 2020**, Mine tailings as a raw material in alkali activation: a review. *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 27 (8), 1009–1020.
 22. **Lin, H., Yin, Z. and Li, S., 2024**. Optimization of Cementitious Material with Thermal-Activated Lead–Zinc Tailings Based on Response Surface Methodology. *Materials*, 17, 2926. <https://doi.org/10.3390/ma17122926>
 23. **Lee, C.Y., Lee, H. and Lee, K.M., 2003**, Strength and microstructural characteristics of chemically activated fly ash-cement systems. *Cement Concrete. Res.* 33.
 24. **Lin, R., Park, K. and Wang, G., 2020**, Increasing the early strength Hwangtoh–cement systems using bassanite. *Journal of Building Engineering*, V30, July 2020.
 25. **Malvandi, H. and 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), P. 217-229.
 26. **Malviya, R. and Chaudhary, R., 2006**. Factors Affecting Hazardous Waste Solidification/Stabilization. *Journal of Hazardous Materials*, January, B137. 267–276.
 27. **Mihino, V., Catalan, L.J., Martin, F. and Bollinger, J.C., 2004**, 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.
 28. **Mohammed, T.U., Rahman, M.N., Mahmood, A.H. and Hasan, M.T., 2016** Utilization of Steel Slag in Concrete as Coarse Aggregate. In proceeding 4th International Conference on Sustainability of Construction Materials and Technologies (SCMT4), At Las Vegas, USA, Volume: Paper No. S184,
 29. **Neville Adam, M., 1999**, Properties of Concrete, Famili H., 1999, Road, Housing & Urban Development Research Center.
 10. **Dolatabad, Y.A. and Tarqi, M.N., 2017**. Applying Solid Residues of Copper Slag in Kerman Sarcheshme of Iran as Sand Replacement for Self-Compacting Concrete, *Environmental Energy and Economic Research* 1(3): 333-346, DOI 10.22097/eeer.2018.105539.1015.
 11. **Du Jianmin, Liu Zheng, Sun Jing, Li Guanhua, Wu Xiaosuo, Li Guo, Lv Yajun, Wang Kejin, 2022**. Enhancing concrete sulfate resistance by adding NaCl. *Construction and Building Materials* 322, 126370.
 12. **Esmaeili, J. and Aslani, H., 2019**. Use of copper mine tailing in concrete: strength characteristics and durability performance. *J Mater Cycles Waste Manag* 21, 729–741.
 13. **Falah, M., Obenaus-Emler, R. and Kinnunen, P. and Illikainen, M., 2020**, "Effects of activator properties and curing conditions on alkali-activation of low-alumina mine tailings. *Waste and Biomass Valorization*, vol. 11, no. 9, pp. 5027-5039.
 14. **Farahmand, F., Moradkhani, D. and Safarzadeh, M.S., 2009**, Brine leaching of lead-bearing zinc plant residues: Process optimization using orthogonal array design methodology. *Hydrometallurgy*, 95(3-4): p. 316-324.
 15. **Ferna'ndez, I., Chacon, E. and Irbaien, A., 2001**. Influence of Lead, Zinc, Iron and Chromium Oxides on the Setting Time and Strength Development of Portland Cement. *Cement and Concrete Research*, Vol.31, pp.1213-1219
 16. **Gou, M., Zhou, L. and Then, W.N.Y., 2019**, Utilization of tailings in cement and concrete: A review. *Sci Eng Compos Mater* 2019; 26:449–464.
 17. **Gayana, B.C. and Chandar, K.R., 2018**, Sustainable use of mine waste and tailings with suitable admixture as aggregates in concrete pavemen review. *Advances in Concrete Construction* 6(3) 221-243.
 18. **Hamidvand, F., Rahmani, M.R., Shirdam, R. and 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. *Journal of Environmental Sciences Studies*, 5 (3), 2741-2747.
 19. **Hills, C.D. and Pollard, S.J.T., 1997**, Influence of interferences effect on the mechanical, microstructural and fixation characteristics of cement solid

- Base and Subbase. In Proceeding 7th National Conference & Exhibition on Environmental Engineering, 7th December, University of Tehran, Tehran, Iran. https://www.civilica.com/Paper-CEE07-CEE07_088.html. (In Persian with English abstract)
41. **Shirdam, R., Amini, M. and Bakhshi, N., 2019a.** Investigating the effects of copper slag and silicafume on durability, strength, and workability of concrete. *Int. J. Environ. Res*, 13(6).
 42. **Shirdam, R., Nourigohar, A. and Mohamadi, S., 2019b.** Stabilization of Filter Cake and its Leaching Behaviour: A Case Study with Cementitious and Soluble Phosphate Additives, *Pollution*, 5(3), 525-536
 43. **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/ No.4 /winter 2020, P. 151-162.
 44. **Shirdam, R., Sadeghi, B., Rezaei Rad, M., Bakhshi, N. and Mirzaei, H.A., 2021a.** 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.
 45. **Shirdam, R., Emami, S. and Mohamadi, S., 2021b.** Chemical Stabilization of Zinc Tailings Via Additives of Lime, Red Mud, Cement and GGBFS. *Environment and Interdisciplinary Development*, V.6, N. 74, P106-120. (In Persian with English abstract)
 46. **Shirdam, R., 2022.** Geotechnical Investigation of Tailings Disposal Site for Tailings Storage of zinc Processing Factory, *Pollution*, 8(1): 1-14.
 47. **Spence, R. and Shi, C., 2004.** "Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes", CRC
 48. **Su, Z., Chen, Q., Zhang, Q. and Zhang, D., 2019.** Recycling Lead-Zinc Tailings for Cemented Paste Backfill and Stabilisation of Excessive Metal. *Minerals*, 9, 710. <https://doi.org/10.3390/min9110710>
 49. **Tran, H.B., 2021.** Mechanical Properties of Coarse Aggregate Electric Arc Furnace Slag in Cement Concrete. *Civil Engineering Journal*, Vol. 7, No. 10. <http://dx.doi.org/10.28991/cej-2021-03091755>.
 30. **Neville Adam, M. and Brooks, J.J., 2001.** Concrete technology, Ramezaniapour A. and Shahnazari M., 2001, Sanat Gostar Publications.
 31. **Padmapriya, R., Bupesh, V.K., Raja, V., Kumar, G. and Baalamurugan, J., 2015.** Study on replacement of coarse aggregate by steel slag and fine aggregate by manufacturing sand in concrete. *International Journal of ChemTech Research*.
 32. **Prahallada, M.C. and Shanthappa, B.C., 2014.** *International Journal of Advanced Research in Engineering and Applied Sciences*. Vol. 3 | No. 3.
 33. **Pujar, S.M. and Prakash, K.B., 2014.** Effect of replacement of cement by red mud on the properties of concrete. *International Journal of Scientific and Engineering Research*, Vol. 5, Issue 9, pp.805-814.
 34. **Qaidi Shaker, M.A., Tayeh, B.A., Zeyad, A.M., Azevedo, A.R.J., Ahmed, H.U. and Wael, E., 2022.** Recycling of mine tailings for the geopolymers production: A systematic review. *Case Studies in Construction Materials* 16, e00933.
 35. **Rafeipoor, A., et al., 2019.** Concentration measurement of heavy metals mercury, lead and cadmium in fish muscle Tuna, Tap and tilapia in the city of Jiroft. *Iranian Journal of Research in Environmental Health*, Vol. 5 (1), P. 21-30. (In Farsi)
 36. **Raj, S., Rai, A. and Havanagi, V., 2017.** "Suitability of stabilized copper slag and fly ash mix for road construction". *World Journal of Engineering*, Vol. 15 No. 3, pp. 336-344.
 37. **Ruşen, A., Sunkar, A.S. and Topkaya, Y.A. 2008.** Zinc and lead extraction from Çinkur leach residues by using hydrometallurgical method. *Hydrometallurgy*, 93(1-2): p. 45-50.
 38. **Santos, C.G.D., Carvalho, C.D.F., Silva, G.A.D. and Santos, C.G.D., 2015.** Manganese ore tailing: Optimization of acid leaching conditions and recovery of soluble manganese. *Journal of Environmental Management*, 147, 314-320.
 39. **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 757-765.
 40. **Shirdam, R., Amini, M. and Bakhshi, N., 2014.** The Application of Sarcheshmeh and Khatounabad Copper Slag in Road

- inductively coupled plasma-Optical emission spectrometry (ICP-OES). Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency.
56. **U.S. Environmental Protection Agency, 2024.** EPA, 40 CFR parts 261, 2024, Maximum Concentration of Contaminants for the Toxicity Characteristic.
 57. **Wei, B., Zhang, Y.M. and Bao, S.X., 2017.** Preparation of geopolymers from vanadium tailings by mechanical activation, *Construction and Building Materials* 145, 236-242.
 58. **Yin, S.H., Wang, L.M. and Wu, A.X., 2018.** Kabwe E., Chen X., Yan R.F., Copper recycles from sulfide tailings using combined leaching of ammonia solution and alkaline bacteria, *Journal of Cleaner Production* 189, 746-753.
 59. **Zhao, J., Ni, K., Su, Y. and Shi, Y., 2021.** An evaluation of iron ore tailings characteristics and iron ore tailings, *Construction and Building Materials* 286, 122968.
 50. **U.S. Environmental Protection Agency 1982.** (USEPA), SW872, Guide to disposal of chemically stabilized and solidified wastes.
 51. **U.S. Environmental Protection Agency, 1989.** Stabilization/Solidification of CERCLA and RCRA Wastes, Physical Tests, Chemical Testing Procedures, Technology Screening and Field Activities, EPA/625/6-89/022, May 1989.
 52. **U. S. Environmental Protection Agency 1996.** (USEPA), Method 3050B, Test methods for Acid Digestion of Sediments, Sludges and soils, USEPA.
 53. **U.S. Environmental Protection Agency 1998.** (USEPA), Method 1311, Toxicity Characteristics Leaching Procedure, SW-846: Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods.
 54. **U.S. Environmental Protection Agency 2005.** (USEPA), EPA530-K-05-012 - Introduction of hazardous waste identification (40CFR parts 261).
 55. **U.S. Environmental Protection Agency 2014.** (USEPA), Method 6010D,





Stabilization and Solidification of Produced Tailings in the Lead Extraction Process Using Brine Leaching Method

Ravanbakhsh Shirdam*¹, Atefeh Nezami²

1*- Research Group of Environmental Engineering and pollution Monitoring, Research Center for Environment and Sustainable Development, Teheran, Iran

2- Department of Environmental Engineering, College of Environment, Karaj, Iran

Original Article

Received:
2024.06.10

Accepted:
2024.09.15

Keywords:
Stabilization/Solidification,
Cement,
Silica Fume,
Compressive Strength,
Brine Leaching
Tailings

Abstract

Introduction: Brine leaching tailings (BLT), produced from the pilot scale extraction of lead from zinc filter cakes, contain concentrations of heavy metals that surpass established threshold limits. Prior to the construction of a lead extraction facility, it is imperative to identify a method that is technically viable, economically sustainable, and environmentally benign. The primary aim of this research is to diminish the solubility of metallic elements in BLT through the application of stabilization and solidification (S/S) techniques, incorporating additives such as cement, silica fume, and sand.

Materials and Methods: While assessing the physical properties of BLT, their chemical characteristics, including heavy metal content, were analyzed using ICP-OES and oxide compositions were determined via XRF. To decrease the solubility of heavy metals, particularly lead, the S/S method was applied to these tailings. In this context, to achieve the necessary strength in the tailings, 16 mixtures containing tailings with varying additions of cement (0-10%), silica fume (0-1.5%), and sand (0-10%) were designed using DX7 software. Cubic samples were prepared with a water to powder ratio of 0.4 (w/p=0.4). These cubic specimens (5×5×5 cm) were tested to assess their compressive strength at 7 and 28 days. The 7-day and 28-day samples from mixture Ni16, which exhibited the highest compressive strength, underwent the TCLP using EPA Method 1311. Subsequently, heavy metals in the TCLP extract were quantified using EPA Method 6010D via ICP-OES. Additionally, to qualitatively and quantitatively analyze the original tailings and the S/S-treated tailings, XRD testing was conducted.

Results: The major concentrations of elements in BLT exceed their permissible limits in the tailings. Moreover, the TCLP test of the control sample indicated that the concentration of lead in the extract (6.11 ppm) surpassed its permissible limit. Consequently, it is essential to reduce the solubility of the waste elements through the S/S method before disposal. The compressive strength of the mixtures at 7 and 28 days ranged from 2 to 5.2

MPa and 2 to 9 MPa, respectively, exceeding the minimum required compressive strength of 0.35 MPa. The concentrations of all heavy metals in the extracts from two S/S samples, N15 and N16, were below their permissible limits, thus validating the effectiveness of the applied S/S method. Analysis of the S/S tailings and the S/S sample (N16) revealed the formation of new minerals such as Gypsum, C-S-H (Calcium Silicate Hydrate), Ettringite, and Calcium Silicon. These minerals, resulting from the use of silica fume and cement and the hydration products of cement with the tailings, are likely contributors to the enhanced compressive strength of the samples.

Discussion: While clarifying the negative impact of sand on the strength of the mixtures, it was observed that the percentages of cement and silica fume had a direct correlation with the compressive strength of the samples. Notably, the slope of changes in compressive strength per cement was substantially higher for the 28-day samples compared to the 7-day samples. One of the factors leading to the reduced short-term compressive strength of the mixtures can be the presence of heavy metals in the tailings. These metals interfere with the hydration reaction, thereby preventing the effective formation of silicate gel.