

# تأثیر pH بر جذب انتخابی سیمان و بر نگهداری و رهاسازی سرب و کادمیوم به صورت تک جزئی و دوجزئی در تثبیت/جامدسازی پایه سیمانی

وحیدرضا اوحدی<sup>۱\*</sup>، علی عالی فر<sup>۲</sup>، درسا ساعدی فر<sup>۲</sup>، سید تقی امید نائینی<sup>۳</sup>

۱- استاد، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه بوعلی سینا، و عضو هیئت علمی وابسته دانشکده مهندسی عمران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی عمران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران

۳- دانشیار دانشکده مهندسی عمران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران

\* vahidouhadi@basu.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۰/۱۷

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۸/۱۳

## چکیده

اندرکنش فلز سنگین با کانی‌های رسی سبب تغییر در برخی ویژگی‌های خاک شده که خطر انتشار آلودگی در خاک را بیشتر می‌کند. یکی از روش‌های رایج در کنترل انتشار آلاینده‌های فلز سنگین، روش تثبیت/جامدسازی مبتنی بر سیمان است. در این روش تثبیت شیمیایی و جامدسازی فیزیکی سبب کاهش تحرک‌پذیری آلاینده‌ها می‌شود. هدف این پژوهش تعیین اثر pH بر نگهداری و رهاسازی سرب و کادمیوم به صورت تک‌جزئی و دوجزئی در تثبیت/جامدسازی پایه سیمانی است. برای دستیابی به هدف فوق، ابتدا ظرفیت جذب و نگهداری به همراه تغییرات pH سرب و کادمیوم به صورت تک‌جزئی و دوجزئی تعیین شد. سپس میزان کادمیوم و سرب رهائده در آزمایش TCLP به منظور بررسی تأثیر pH و حضور هم‌زمان سرب و کادمیوم در رهاسازی این فلزات سنگین تعیین شد. نتایج نشان می‌دهند که بیشترین ظرفیت جذب و نگهداری برای سرب و کادمیوم به ترتیب در محدوده pH ۸/۵ تا ۱۱ و ۱۰ تا ۱۲ رخ می‌دهد و جذب و نگهداری در حالت دوجزئی همواره کمتر از حالت تک‌جزئی در غلظت‌های مشابه است. بیشترین مقدار این کاهش برای کادمیوم و سرب به ترتیب برابر با ۷۸٪ و ۳۵٪ بوده است. همچنین در این نواحی از pH، شدت قله‌های ترکیبات سرب و کادمیوم در آزمایش اشعه ایکس افزایش می‌یابد که معرف افزایش سهم سازوکار تثبیت در نگهداری آلاینده است. رهاسازی این فلزات سنگین نیز در محدوده pH‌های فوق همواره کمتر از بیشترین مقدار مجاز USEPA است. خارج از نواحی ایمن، رهاسازی سرب و کادمیوم به ترتیب بیش از ۴۰۰۰ و ۱ mg/l بوده ۱۲۰۰۰ شده است. در نمونه‌های دوجزئی، رهاسازی فلزات سنگین در ناحیه ۱۰ pH تا ۱۱ برای سرب و کادمیوم به ترتیب کمتر از ۵ و ۱ mg/l بوده است.

**واژگان کلیدی:** کادمیوم، سرب، بنتونیت، تثبیت/جامدسازی، TCLP، pH.

## مقدمه

امروزه آلودگی خاک، ناشی از فلزات سنگین، به یکی از مشکلات گسترده و جدی تبدیل شده است [1]. فلزات سنگین موجود در خاک‌های آلوده خدمات اکوسیستمی را مختل کرده و درنهایت از طریق ورود به زنجیره غذایی به سلامت انسان آسیب می‌رسانند [2]. در جهان بیش از ۱۰ میلیون منطقه شناسایی شده که خاک آن‌ها آلوده به انواع مختلف فلزات سنگین است [3]. در میان فلزات سنگین، سرب و کادمیوم از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند. کادمیوم (Cd) که به‌طور عمده از صنایع فولاد و کوره‌های زباله‌سوز حاصل می‌شود [4] به دلیل آثار سمی گسترده، نیمه‌عمر بیولوژیکی بسیار طولانی (حدود ۳۰ سال در انسان) و سرعت کم دفع از بدن، در میان آلاینده‌های فلزی منحصربه‌فرد است [5]. سرب (Pb) نیز که به صورت گسترده از صنایعی همچون کارخانه‌های باتری‌سازی و کارخانه‌های تولید رنگ به محیط زیست انتشار می‌یابد، به راحتی در خاک تجمع می‌کند [6]. از این رو تعیین روش مناسب برای اصلاح و رفع این آلاینده‌ها از خاک به چالشی بزرگ تبدیل شده است [7, 8]. در سال‌های اخیر تکنیک‌های متنوعی برای اصلاح خاک آلوده توسعه داده شده است [9]. در این میان بی‌تحرك‌سازی<sup>۱</sup> که به عنوان تثبیت/جامدسازی ( $S/S^2$ ) شناخته می‌شود، به دلیل داشتن راندمان زیاد و توانایی قابل توجه در کاهش نشت مواد خطرناک، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است [10]. مواد مختلفی به عنوان چسباننده در فرایند تثبیت/جامدسازی استفاده می‌شود که در میان آن‌ها سیستم‌های مبتنی بر سیمان به دلیل سازگاری با محیط‌زیست، هزینه کم و دوام مناسب، به‌طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند [11, 12].

روش تثبیت/جامدسازی سبب حذف و استخراج آلودگی‌ها از خاک نمی‌شود، بلکه قابلیت تحرك‌پذیری فلزات سنگین و غلظت آن‌ها در سیال حفره‌ای خاک را کاهش می‌دهد [13, 14]. در روش تثبیت/جامدسازی، آلاینده‌ها از خاک توسط دو سازوکار تثبیت شیمیایی و جامدسازی فیزیکی اصلاح می‌-

شوند [15]. سازوکار تثبیت شامل تبدیل آلاینده‌ها از نظر شیمیایی به ترکیبات پایدارتر و با سمیت کمتر است که تحرك‌پذیری آن‌ها را کاهش می‌دهد. در این فرایند به‌طور معمول به دلیل زیاد بودن ظرفیت بافرینگ سیمان که سبب افزایش pH می‌شود، یون‌های آلاینده‌ها به صورت هیدروکسید رسوب کرده و یا جذب شیمیایی محصولات هیدراتاسیون سیمان مانند اترینگیت و یا کلسیم سیلیکات هیدراته (C-S- $H^3$ ) می‌شوند. سازوکار جامدسازی نیز فرایندی است برای تولید یک محصول جامد با خواص فیزیکی بهبودیافته که آلاینده‌ها در آن کپسوله شده و در محصولات هیدراتاسیون به دام می‌افتند و باعث عدم تحرك فیزیکی آن‌ها می‌شود [16, 17, 18].

از سوی دیگر زباله‌ها و شیرابه‌های تولید شده در مراکز دفن زباله به‌طور معمول حاوی چندین نوع آلاینده فلز سنگین هستند. این فلزات سنگین در ترکیب با یکدیگر به خاک اعمال شده و باعث تغییر در ویژگی‌های خاک می‌شوند. از آنجایی که pH نقش تعیین‌کننده‌ای در تحرك‌پذیری فلزات سنگین دارد، تغییرات pH، جذب و نگه‌داری و همچنین رهاسازی فلزات سنگین را تحت تأثیر قرار می‌دهد. با وجود تحقیقات وسیع در زمینه تثبیت/جامدسازی مبتنی بر سیمان، به مطالعه این روش در حضور چند آلاینده فلز سنگین در ترکیب با یکدیگر و تعیین چگونگی اثرگذاری pH بر تثبیت/جامدسازی توجه بسیار محدودی شده است. بنابراین هدف این پژوهش تعیین اثر تغییرات pH و همچنین حضور هم‌زمان سرب و کادمیوم بر نگه‌داری و رهاسازی این فلزات سنگین در فرایند تثبیت/جامدسازی پایه سیمانی است. نوآوری‌های این مقاله به شرح زیر است: الف- تعیین کارایی روش تثبیت و جامدسازی در هنگام حضور ترکیبی از فلزات سنگین (حضور هم‌زمان سرب و کادمیوم). ب- تعیین اثر تغییرات pH بر نحوه نگه‌داری و رهاسازی ترکیب کادمیوم و سرب در تثبیت/جامدسازی پایه سیمانی.

1 Immobilization  
2 Stabilization/Solidification

## مواد و روش‌ها

در این پژوهش از خاک رسی بنتونیت استفاده شده است. خاک بنتونیت از شرکت ایران باریت تهیه شد. درصد کربنات خاک با روش تیتراسیون اندازه‌گیری شد [19]. در جدول (۱) برخی از ویژگی‌های ژئوتکنیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی نمونه بنتونیت ارائه شده است. در این تحقیق از سیمان پرتلند تیپ II (تهیه شده از شرکت سیمان تهران) استفاده شد. کادمیوم و سرب مورد استفاده در این پژوهش به صورت نمک نیترات ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) بوده است که از شرکت مرک (Merck) تهیه شده است. دلیل انتخاب این دو فلز سنگین نیز تفاوت قابل توجه در الگوی انحلال‌پذیری در pHهای مختلف بوده است.

جدول ۱. برخی ویژگی‌های ژئوتکنیک زیست‌محیطی بنتونیت [20]

| Geo- environmental properties of Bentonite | Quantity measured                | Reference for Measurement Method |
|--------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Carbonate content (%)                      | 10                               | [19]                             |
| pH                                         | 9.40                             | [30]                             |
| Liquid Limit                               | 319                              | [30]                             |
| Plasticity Index                           | 275                              | [30]                             |
| Specific surface area (SSA)                | 418                              | [31]                             |
| Cation exchange capacity (CEC)             | 62.2                             | [32]                             |
| X- ray diffraction (XRD)                   | Montmorillonite, Calcite, Quartz | [30]                             |

Table 1. Geoenvironmental properties of bentonite [20]

در ارزیابی فرایند جامدسازی لازم است تامین کمترین مقاومت لازم برای اطمینان از عملکرد روش، مورد بررسی قرار گیرد. با توجه به پژوهش‌های پیشین، افزودن حدود ۳۰٪ سیمان شرط حصول کمترین مقاومت لازم از دیدگاه ژئوتکنیکی را احراز می‌کند [15]. بر این اساس در این تحقیق آزمایش‌های مقاومتی انجام نشده است.

به منظور بررسی توانایی بنتونیت و مخلوط بنتونیت با درصد‌های متفاوت سیمان (۱۰٪، ۳۰٪ و ۵۰٪) در سیستم‌های تک‌جزئی (سیستم‌های حاوی تنها یکی از فلزات سنگین) برای نگهداری آلاینده‌های فلز سنگین، ابتدا محلول آبی نمک فلزات سرب و کادمیوم در غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۵۰، ۳۵۰ و  $\text{cmol/kg-soil}$  ۵۰۰ تهیه شد. با توجه به اینکه بیشترین غلظت مطالعه شده در پژوهش‌های پیشین  $\text{cmol/kg-soil}$  ۲۵۰ بوده است و به صورت معمول روش تثبیت/جامدسازی برای کنترل آلاینده‌ها در غلظت‌های بسیار زیاد مورد استفاده قرار می‌گیرد، میزان غلظت‌های بسیار زیاد نیز در این تحقیق مطالعه شده است تا میزان کارایی تثبیت/جامدسازی در این محدوده غلظت‌ها بررسی شود. برای تهیه‌ی سوسپانسیون با نسبت فاز جامد به مایع ۱ به ۲۰، ۳۰ ml از هر غلظت آلاینده به ۱/۵ گرم بنتونیت یا مخلوط بنتونیت و سیمان افزوده شد. از آنجا که یکی از اهداف این تحقیق تعیین انتخاب‌گری سیمان و بنتونیت برای آلاینده‌های فلز سنگین بوده است در تهیه نمونه‌ها برای آزمایش جذب و اشعه ایکس، غلظت آلاینده به مخلوط بنتونیت و سیمان اضافه شده و از روش متعارف اضافه کردن سیمان به مخلوط بنتونیت و آلاینده فلز سنگین اجتناب شده است. با این وجود همان‌گونه که در ادامه مقاله بیان شده است برای تعیین میزان رهاسازی آلاینده در تثبیت پایه سیمانی، نمونه‌سازی مطابق وضعیت خاک در سایت صورت گرفته است. به بیان دیگر در آزمایش‌های TCLP نمونه‌سازی با اضافه کردن سیمان به نمونه بنتونیت آلوده انجام شده است. تمامی نمونه‌ها به مدت ۹۶ ساعت و هر ۲۴ ساعت برای مدت ۲ ساعت بر روی دستگاه لرزاننده افقی قرار داده شدند تا شرایط تعادل حاصل شود. بیش از ۸۰٪ واکنش‌های هیدراتاسیون سیمان در ۷ روز اول انجام می‌شود [21]. با لحاظ این نکته که به عنوان یک معیار در ارزیابی پیشرفت واکنش‌های هیدراتاسیون، تغییر قابل‌توجهی در pH نمونه‌ها بعد از ۱۴ روز مشاهده نشد، نمونه‌ها ۱۴ روز نگهداری شدند و مقادیر pH توسط دستگاه Metrohm 827 pH lab قرائت شد. در پژوهش‌های پیشین نیز

زمان ۱۴ روز برای نگهداری نمونه‌های مشابه پیشنهاد شده است [12, 26]. در مرحله بعد نمونه‌ها داخل سانتریفیوژ با دور ۴۰۰۰ rpm قرار داده شدند تا فاز مایع از جامد جدا شود. سپس مقادیر یون سرب و کادمیوم در فاز مایع توسط دستگاه جذب اتمی مدل PerkinElmer Analyst 400 AA Spectrometer در دانشگاه تهران اندازه‌گیری شد. همچنین برای تعیین ظرفیت جذب و نگهداری آلاینده‌ها در سیستم‌های دوجزئی (سیستم‌های حاوی هر دو فلز سنگین)، محلول‌های سرب و کادمیوم به مقدار ۱۵ ml با هم ترکیب شدند. سپس مانند قبل، ۳۰ ml از محلول فوق به ۱/۵ گرم خاک یا مخلوط خاک و سیمان افزوده شد و آزمایش تعادل سوسپانسیون انجام شد. محدوده غلظت هر یک از فلزات کادمیوم و سرب ۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۲۵، ۱۷۵ و ۲۵۰ cmol/kg-soil و مجموع غلظت‌های کادمیوم و سرب ۱۰، ۲۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۵۰، ۳۵۰ و ۵۰۰ cmol/kg-soil بوده است.

برای مطالعه تحرک‌پذیری آلاینده‌های فلزسنگین بعد از فرایند تثبیت/جامدسازی، غلظت فلزات سنگین کادمیوم و سرب استخراج شده در آزمایش TCLP مورد ارزیابی قرار گرفت. آزمایش TCLP میزان آلاینده نشت‌یافته در یک محیط اسیدی ضعیف را مشخص می‌کند. این آزمایش براساس روش ارائه شده توسط EPA-1311 انجام گرفت [22]. برای انجام این آزمایش ابتدا خاک آلوده شده به کادمیوم و سرب به صورت تک‌جزئی با غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۵۰ و ۳۵۰ cmol/kg-soil و به صورت دوجزئی با غلظت‌های ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۲۵ و ۱۷۵ cmol/kg-soil برای هر فلزسنگین آماده شد. غلظت مجموع سرب و کادمیوم در حالت دوجزئی برابر با ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۵۰ و ۳۵۰ cmol/kg-soil بوده است. برای آماده‌سازی خاک آلوده، ابتدا محلول‌های آبی نمک نترات فلزات سنگین تهیه شد و سپس به نسبت جامد به مایع ۱ به ۲۰، بنتونیت به محلول آلاینده‌های کادمیوم و سرب با غلظت‌های ذکرشده اضافه شد. سوسپانسیون تهیه‌شده به مدت ۹۶ ساعت و هر ۲۴ ساعت به مدت ۲ ساعت روی دستگاه لرزاننده افقی قرار داده شد تا سیستم خاک-الکترولیت به تعادل رسیده و فرایند تبادل کاتیونی تکمیل شود. سپس سوسپانسیون در گرم‌خانه تحت

دمای ۶۰°C خشک شد و سپس آسیاب شد. در مرحله بعد، خاک آلوده با ۳۰٪ و ۵۰٪ سیمان با درصد رطوبت مانند آب-نرمال تثبیت و جامدسازی شد و پس از آن نمونه‌ها به مدت ۱۴ روز نگهداری شدند. نمونه‌ها پس از نگهداری، خرد شده و توسط گرم‌خانه در دمای ۶۰°C خشک و بعد از آن آسیاب شدند. در ادامه، با نسبت فاز جامد به مایع ۱ به ۲۰، ۱/۵ گرم از نمونه تثبیت/جامدسازی شده به ۳۰ ml محلول اسید استیک ۰٫۱ مولار با pH تنظیم شده در ۰/۰۵ و ۲/۸۸ افزوده شد و به مدت ۱۸۲ ساعت بر روی دستگاه لرزاننده افقی قرار داده شد. بعد از این مرحله، pH نمونه‌ها اندازه‌گیری شد و فاز مایع از جامد به وسیله دستگاه سانتریفیوژ با دور ۴۰۰۰ rpm جدا شد و میزان غلظت فلزات سنگین استخراج شده توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد.

برای انجام آزمایش اشعه ایکس (XRD) در طی آزمایش تعیین ظرفیت جذب و نگهداری آلاینده، قبل از سانتریفیوژ کردن نمونه‌ها، ۱۵ قطره از سوسپانسیون خاک-الکترولیت-سیمان روی اسلاید شیشه‌ای ریخته شد و پس از خشک شدن، پراش پرتو ایکس این نمونه‌ها گرفته شد [23]. پراش پرتو ایکس تمامی نمونه‌های آماده‌شده، به وسیله دستگاه Rigaku Ultima IV با پرتو Cu-Kα در محدوده ۲θ تا ۶۰ درجه در آزمایشگاه کریستالوگرافی دانشگاه تهران تهیه شد. همچنین برای شناسایی فازهای کریستالی در طیف نمونه، از نرم‌افزار X-Pert High Score Plus بر اساس پایگاه داده PDF2/ICDD (2013 release) استفاده شد.

لازم به ذکر است که برای سنجش درستی نتایج، تمامی آزمایش‌ها ۳ بار تکرار شدند. همچنین برای اطمینان حاصل کردن از دقت دستگاه جذب اتمی نیز، چند نمونه با غلظت مشخص آنالیز شد که غلظت قرائت‌شده توسط دستگاه مشابه غلظت نمونه‌ها بوده است.

## بحث و بررسی

الگوی جذب و نگهداری کادمیوم و سرب به صورت تک جزئی توسط بنتونیت به همراه تغییرات pH آن‌ها به ترتیب در شکل‌های (۱ و ۲) نمایش داده شده است. همچنین در این

سیمان به ۳۰٪ در همین غلظت کادمیوم، مقدار pH کاهش یافته و از بازه بیشینه رسوب گذاری خارج شده است. به همین دلیل سهم سازوکار تثبیت کاهش یافته و باعث کاهش جذب و نگهداری کادمیوم به ۱۱۷ cmol/kg-soil شده است.

شکل ۱. الگوی جذب و نگهداری کادمیوم در سیستم تک جزئی به همراه تغییرات pH (a) کادمیوم نگهداری شده (b) تغییرات pH

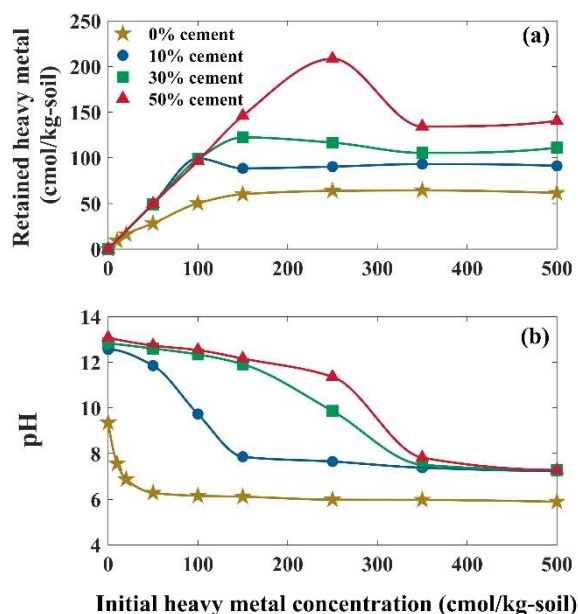


Fig. 1. Cd retention in the single component system and pH changes (a) retained Cd (b) pH changes

گزارش شده است که سازوکارهای فعال در نگهداری سرب ظرفیت تبادل کاتیونی، تثبیت و رسوب شیمیایی و به دام افتادن یون این فلز سنگین در ماتریس سیمان هیدراته هستند [28]. با توجه به آنچه پیش تر بیان شد، میزان pH می تواند میزان مشارکت هر کدام از این سازوکارهای نگهداری را تغییر دهد [29].

در نمونه های بتونیت دارای غلظت ۱۵۰ cmol/kg-soil، در حضور سرب، میزان نگهداری در این غلظت برای نمونه حاوی ۱۰٪ سیمان از نمونه های دارای ۳۰٪ و ۵۰٪ سیمان بیشتر بوده است. اگرچه ممکن است افزایش بیشتر نگهداری آلاینده فلز سنگین در درصدهای کمتر سیمان غیرمنتظره به نظر رسد، لیکن این روند تغییرات را می توان به دلیل قرارگیری pH نمونه حاوی ۱۰٪ سیمان در بازه رسوب گذاری (۹/۸) و

شکل ها مقادیر جذب آلاینده های فلز سنگین فوق برای نمونه های بتونیت حاوی ۱۰، ۳۰، و ۵۰ درصد سیمان ارائه شده است. همان گونه که مشاهده می شود برای نمونه بتونیت فاقد سیمان، بیشترین مقدار نگهداری فلز سنگین کادمیوم ۶۴ cmol/kg-soil بوده است. این مقدار برای جذب و نگهداری سرب تا ۸۴ cmol/kg-soil افزایش یافته است. این امر بیان گر جذب و نگهداری ترجیحی آلاینده سرب نسبت به کادمیوم در بتونیت فاقد سیمان است. این جذب و نگهداری ترجیحی به دلیل شعاع غیرهیدراته بزرگ تر یون های سرب (۰/۱۲ nm) نسبت به یون های کادمیوم (۰/۰۹ nm) بوده که سبب شده کاتیون های هیدراته  $Pb^{2+}$  بتوانند بیشتر از کاتیون های هیدراته  $Cd^{2+}$  به سطوح پولک های رسی نزدیک شده و نیروی جذب بیشتری با پولک های رسی داشته باشند [24, 25]. این موضوع توسط پژوهشگران دیگر نیز تأیید شده است [26, 27]. با توجه به جدول (۱)، نمونه بتونیت دارای ظرفیت تبادل کاتیونی ۶۲ cmol/kg-soil و ۱۰٪ کربنات است. مقدار جذب و نگهداری یون سرب تابعی از ظرفیت تبادل کاتیونی بزرگ بتونیت و درصد کربنات آن بوده است.

زمانی که به نمونه ها سیمان اضافه می شود، pH نمونه ها نسبت به نمونه های فاقد سیمان افزایش یافته و با توجه به مقدار pH، انحلال پذیری فلزات سنگین تغییر می کند. الگوی انحلال پذیری فلزات سنگین نسبت به یکدیگر متفاوت است؛ به طوری که بیشترین رسوب گذاری در محیط آبی برای سرب در بازه pH ۸/۵ تا ۱۱ و برای کادمیوم در بازه pH ۱۰ تا ۱۲ گزارش شده است [25]. مطابق شکل های (۱ و ۲) در تمامی نمونه های حاوی سیمان تا غلظت ۵۰ و ۱۰۰ cmol/kg-soil، سرب و کادمیوم به صورت کامل از سیال حفره ای حذف شده اند. در حالت کادمیوم مقدار pH در غلظت ۱۱/۴ بوده است که مطابق الگوی انحلال پذیری، در بازه رسوب گذاری این فلز سنگین قرار دارد. بنابراین مقدار رسوب در این نمونه به بیشترین میزان خود رسیده و جذب و نگهداری کادمیوم را تا مقدار ۲۰۸ cmol/kg-soil افزایش داده است. با کاهش مقدار

حالت تک‌جزئی برای سرب و کادمیوم به ترتیب برابر با ۱۴۶ و ۱۱۷ cmol/kg-soil بوده است. این کاهش میزان نگهداری در نمونه دوجزئی حاوی ۳۰٪ سیمان در مقایسه با نمونه‌های مشابه در حالت تک‌جزئی را می‌توان به کاهش pH نمونه دوجزئی نسبت داد. با اینکه در هر دو حالت تک‌جزئی و دوجزئی مقدار pH برای کادمیوم و سرب خارج از بازه رسوب‌گذاری است، اما کمتر بودن pH در حالت دوجزئی سبب تحرک بیشتر آلاینده‌ها شده (با توجه به الگوی رسوب-گذاری) و نگهداری را کاهش داده است. در نمونه دارای ۵۰٪ سیمان با غلظت اولیه ۲۵۰ cmol/kg-soil برای هر فلز سنگین در حالت دوجزئی، میزان جذب و نگهداری برای کادمیوم و سرب به ترتیب برابر با ۷۱ و ۱۱۹ cmol/kg-soil بوده است.

شکل ۲. الگوی جذب و نگهداری سرب در سیستم تک‌جزئی به همراه

تغییرات pH (a) سرب نگهداری شده (b) تغییرات pH

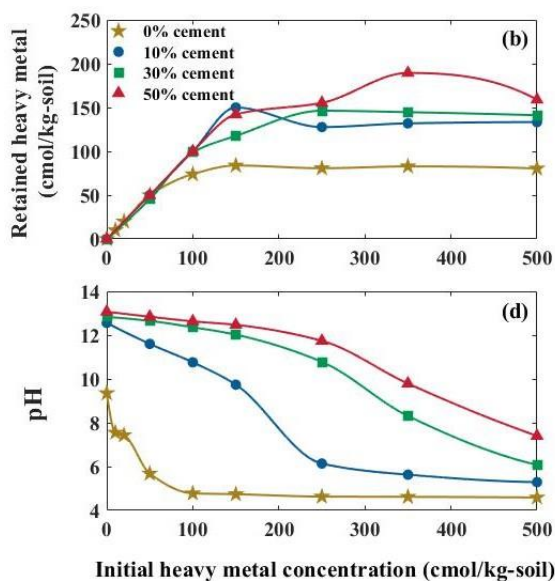


Fig. 2. Pb retention in the single component system and pH changes (a) retained Pb (b) pH changes

برای نمونه‌های مشابه در حالت تک‌جزئی، جذب و نگهداری کادمیوم و سرب به ترتیب برابر با ۲۰۸ و ۱۵۵ cmol/kg-soil بوده است. مشاهده می‌شود که جذب و نگهداری کادمیوم در حالت دوجزئی به شدت کاهش یافته است.

خارج شدن pH نمونه‌های حاوی ۳۰٪ و ۵۰٪ سیمان از بازه رسوب‌گذاری سرب نسبت داد. بر این اساس افزایش مقدار سیمان همواره سبب افزایش میزان جذب و نگهداری آلاینده فلز سنگین نشده است. در غلظت ۲۵۰ cmol/kg-soil سرب، میزان جذب و نگهداری نمونه دارای ۳۰٪ سیمان به صورت نسبی مشابه نمونه دارای ۵۰٪ سیمان بوده است. دلیل این موضوع آن است که pH نمونه ۳۰٪ برابر با ۱۱ بوده که در بازه بیشینه رسوب‌گذاری قرار دارد و باعث جبران بخشی از اختلاف ایجادشده ناشی از جامدسازی در نمونه ۵۰٪ سیمان - شده است.

الگوی جذب و نگهداری سرب و کادمیوم در سیستم‌های دوجزئی برای بتونیت و بتونیت حاوی ۱۰٪، ۳۰٪ و ۵۰٪ سیمان در شکل (۳) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود در تمامی نمونه‌ها، میزان سرب بیشتر از مقدار کادمیوم نگهداری شده است. در واقع، شعاع یون غیرهیدراته بزرگ‌تر سرب نسبت به کادمیوم سبب جذب بیشتر سرب توسط بتونیت شده است. در نمونه‌های فاقد سیمان، جذب سرب به صورت نسبی بیش از ۲ برابر کادمیوم بوده است. با مقایسه حالت تک‌جزئی و دوجزئی، مشاهده می‌شود که نگهداری کادمیوم با غلظت اولیه ۲۵۰ cmol/kg-soil در حالت تک‌جزئی برابر با ۶۴ cmol/kg-soil بوده که در حالت دوجزئی به ۱۴ cmol/kg-soil رسیده است. این کاهش جذب و نگهداری کادمیوم به دلیل حضور سرب و جذب ترجیحی آن نسبت به کادمیوم بوده است.

برای سرب نیز میزان جذب و نگهداری نمونه با غلظت اولیه ۲۵۰ cmol/kg-soil در حالت تک‌جزئی و دوجزئی به ترتیب برابر با ۸۱ و ۵۳ cmol/kg-soil بوده است. می‌توان نتیجه گرفت با وجود اینکه جذب ترجیحی با سرب بوده، اما حضور کادمیوم باعث اختلال در نگهداری سرب توسط بتونیت شده است.

نگهداری سرب و کادمیوم در حالت دوجزئی برای نمونه حاوی ۳۰٪ سیمان با غلظت اولیه ۲۵۰ cmol/kg-soil برای هر فلز سنگین، به ترتیب برابر با ۱۰۲ و ۵۴ cmol/kg-soil صورت گرفته است. این مقادیر برای نمونه‌های مشابه در

شکل ۳. الگوی جذب و نگهداری سرب کادمیوم در سیستم دو جزئی به همراه تغییرات pH (a) بنتونیت فاقد سیمان، (b) بنتونیت دارای ۱۰٪ سیمان، (c) بنتونیت دارای ۳۰٪ سیمان، (d) بنتونیت دارای ۵۰٪ سیمان

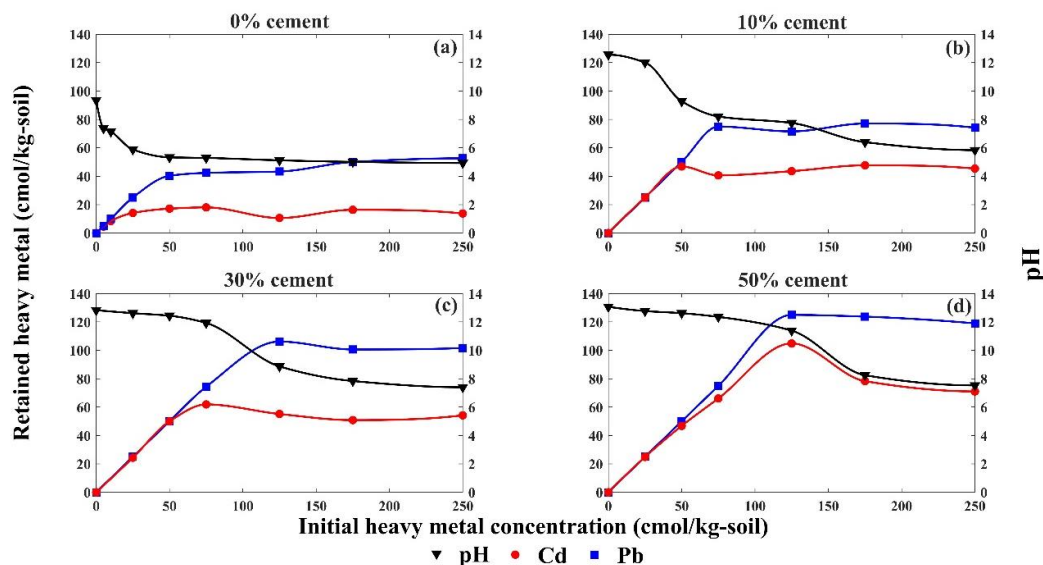


Fig. 3. Cd and Pb retention in the double-

component system versus pH changes (a) bentonite (b) bentonite with 10% cement (c) bentonite with 30% cement (d) bentonite with 50% cement

۲۵۰ کادمیوم در بازه بیشینه رسوب گذاری و بیشتر بودن مقدار سیمان بوده است.

شکل ۴. پراش پرتو ایکس نمونه های تک جزئی آلوده به کادمیوم با غلظت ۲۵۰ cmol/kg-soil دارای ۳۰٪ و ۵۰٪ سیمان (a) طیف اشعه ایکس

(b) شدت تجمعی قله های رسوبات کادمیوم و C-S-H

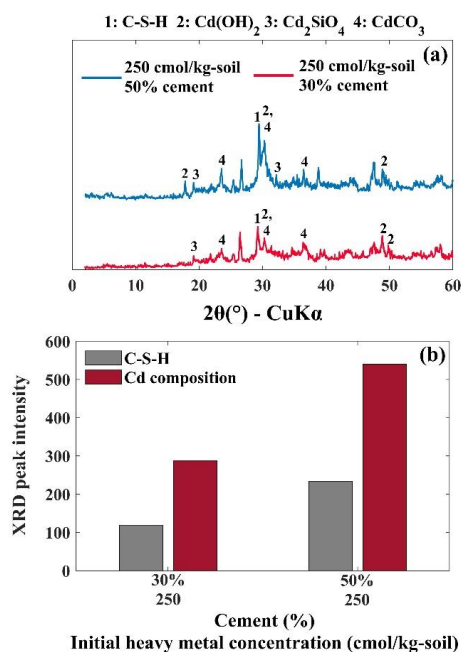


Fig. 4. XRD results of Cd contaminated bentonite by 250 cmol/kg-soil heavy metals containing 30% or 50% cement.

(a) XRD results (b) cumulative peak intensities of Cd components and C-S-H

این امر به دلیل قرارگیری pH کادمیوم تک جزئی در بازه رسوب گذاری است که باعث شده رسوب بسیار بیشتری نسبت به حالت دوجزئی (pH خارج از بازه رسوب گذاری) ایجاد کند.

در شکل (۴) نتایج آزمایش های پراش پرتو ایکس (XRD) برای کادمیوم تک جزئی ارائه شده است. مقادیر شدت تجمعی از نمودار پراش پرتو ایکس استخراج و محاسبه شده و در شکل (۴-ب) نشان داده شده است.

در این شکل فازهای ترکیبات رسوبی کادمیوم  $(Cd(OH)_2)$ ،  $Cd_2SiO_4$ ،  $CdCO_3$  برای تعیین اثرگذاری سازوکار تثبیت و فاز C-S-H برای تشخیص میزان تأثیرگذاری سازوکار جامدسازی، شناسایی شدند. می توان مشاهده نمود که میزان شدت قله های ترکیبات شیمیایی کادمیوم و C-S-H در نمونه تک جزئی دارای ۵۰٪ سیمان با غلظت اولیه ۲۵۰ cmol/kg-soil کادمیوم بیشتر از مقادیر متناظر در نمونه با غلظت اولیه ۲۵۰ مشابه و دارای ۳۰٪ سیمان بوده است. این امر افزایش سهم سازوکارهای تثبیت و جامدسازی را در این نمونه تایید می کند. همان طور که پیش تر گفته شد دلیل این امر قرارگیری pH نمونه دارای ۵۰٪ سیمان با غلظت اولیه ۲۵۰ cmol/kg-soil

نمونه‌ها متفاوت بوده به طوری که pH نمونه دارای ۳۰٪ سیمان در بازه بیشینه رسوب‌گذاری سرب بوده و pH نمونه دارای ۵۰٪ سیمان خارج از این بازه قرار داشته است. مشاهده می‌شود مقادیر شدت قله‌های ترکیبات شیمیایی نمونه دارای ۳۰٪ سیمان نیز بیشتر از نمونه دارای ۵۰٪ سیمان شده است. به دلیل شدت بیشتر قله C-S-H در نمونه دارای ۵۰٪ سیمان، سهم سازوکار جامدسازی نسبت به نمونه دارای ۳۰٪ سیمان افزایش یافته است. در نتیجه، افزایش سهم سازوکار جامدسازی باعث جبران کاهش سهم سازوکار تثبیت در نمونه دارای ۵۰٪ سیمان شده است.

در شکل (۶) نتایج XRD برای نمونه‌های دوجزئی ارائه شده است. مقادیر شدت تجمعی از پراش پرتو ایکس محاسبه و در شکل (۶-ب) نشان داده شده است. در نمونه دوجزئی با غلظت مجموع ۲۵۰ cmol/kg-soil دارای ۳۰٪ سیمان، شدت قله‌های ترکیبات رسوبی سرب بیشتر از کادمیوم بوده است. با توجه به اینکه pH این نمونه برابر با ۹ بوده (در بازه بیشینه رسوب‌گذاری سرب و خارج از بازه بیشینه رسوب‌گذاری کادمیوم)، سهم سازوکار تثبیت در نگهداری سرب افزایش و سهم این سازوکار در نگهداری کادمیوم کاهش یافته است. درحالی‌که در این غلظت برای نمونه دارای ۵۰٪ سیمان، شدت قله‌های ترکیبات رسوبی کادمیوم بیشتر از سرب شده است. این امر به علت قرارگیری pH نمونه در بازه بیشینه رسوب‌گذاری کادمیوم و خروج از بازه بیشینه رسوب‌گذاری سرب بوده است.

همچنین، در این نمونه با اینکه سهم سازوکار تثبیت برای نگهداری کادمیوم بیشتر از سرب بوده، اما میزان جذب و نگه‌داری کادمیوم کم‌تر از سرب شده است. این امر را می‌توان به محبوس شدن بیشتر فلز سنگین سرب در ماتریس C-S-H و ترجیح بیشتر سیستم بتونیت-سیمان به جذب و نگهداری این فلز سنگین نسبت داد.

در نمونه با غلظت مشابه دارای ۳۰٪ سیمان، با توجه به اینکه pH خارج از ناحیه بیشینه رسوب‌گذاری بوده و همچنین مقدار کمتر سیمان، باعث شده است شدت قله رسوبی کادمیوم (سهم سازوکار تثبیت) و همچنین شدت قله C-S-H (سهم سازوکار جامدسازی) کاهش یابد.

شکل (۵) نتایج XRD برای سرب تک‌جزئی را نمایش می‌دهد. در این شکل ترکیبات رسوبی سرب ( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbO}$ ،  $\text{PbCO}_3$ ،  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ ) و فاز C-S-H شناسایی شدند.

شکل ۵. پراش پرتو ایکس نمونه‌های تک‌جزئی آلوده به سرب با غلظت ۲۵۰ cmol/kg-soil دارای ۳۰٪ و ۵۰٪ سیمان (a) طیف اشعه ایکس (b) شدت تجمعی قله‌های رسوبات سرب و C-S-H

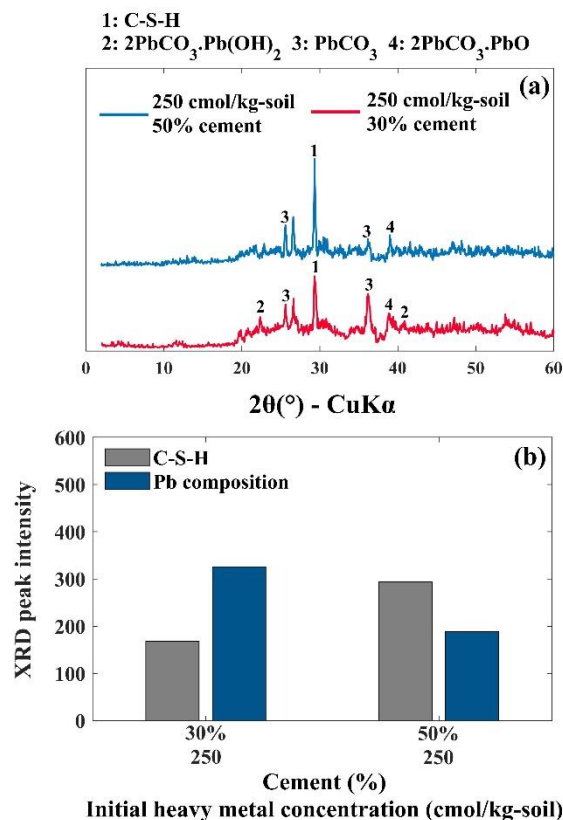


Fig. 5. XRD results of Pb contaminated bentonite by 250 cmol/kg-soil heavy metals containing 30% or 50% cement. (a) XRD results (b) cumulative peak intensities of Pb components and C-S-H

برای سرب تک‌جزئی در نمونه‌های با غلظت اولیه ۲۵۰ cmol/kg-soil و دارای ۳۰٪ و ۵۰٪ سیمان، مقادیر سرب نگهداری شده به صورت نسبی مشابه با یکدیگر بوده‌اند. اما pH این

شکل ۷. آلاینده استخراج شده و pH نمونه‌های تثبیت/جامدسازی شده در حالت تک‌جزئی (a) کادمیوم (b) سرب

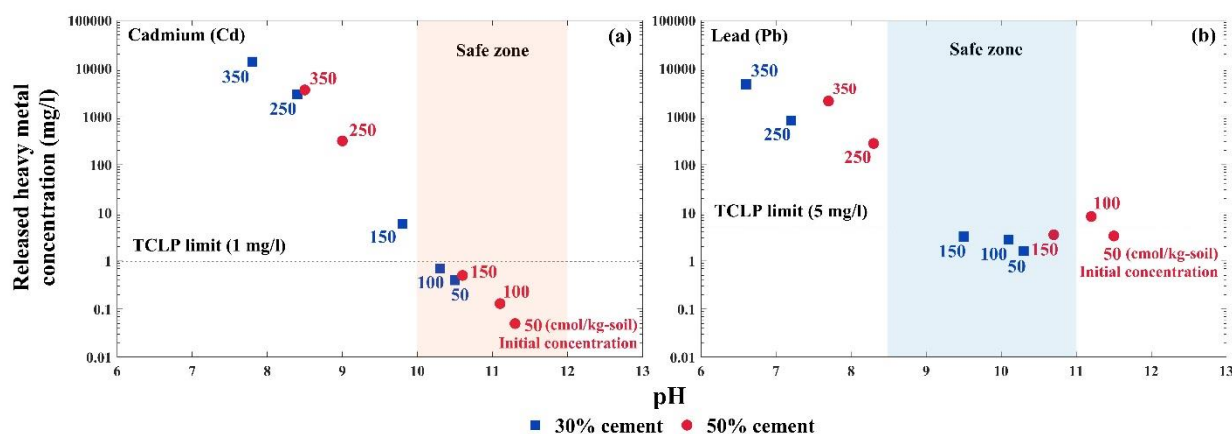


Fig. 7. Released contaminant and pH values of S/S samples in single-component system (a) Cd (b) Pb

شکل (۷) نتایج آزمایش TCLP را برای سرب و کادمیوم در حالت تک‌جزئی نشان می‌دهد. بر اساس آیین‌نامه USEPA حداکثر غلظت استخراج‌شده مجاز در آزمایش TCLP برای سرب و کادمیوم به ترتیب برابر با ۵ و ۱ mg/l است و نمونه‌های تثبیت/جامدسازی شده با مقادیر فلز سنگین استخراج‌شده بیشتر از حد مجاز، به عنوان نمونه‌های سمی و خطرناک شناخته می‌شوند [22]. مشاهده می‌شود هرگاه pH نمونه‌های تثبیت/جامدسازی شده حاوی سرب بین ۸/۵ تا ۱۱ باشد، میزان سرب استخراج‌شده کمتر از حداکثر مقدار مجاز است. این بازه pH برای نمونه‌های تثبیت/جامدسازی شده حاوی کادمیوم بین ۱۰ تا ۱۲ است. با توجه به آنچه گفته شد، در شکل (۷) این دو ناحیه به عنوان ناحیه ایمن نام‌گذاری شده‌اند. همچنین با توجه به شکل‌های (۱) و (۲) بیشترین میزان جذب نگهداری سرب و کادمیوم در این نواحی مشاهده شده است.

نتایج ارائه شده در شکل (۷) نشان می‌دهد که مقدار آلاینده استخراج‌شده به شدت وابسته به مقدار pH است. همچنین درصد سیمان و غلظت اولیه فلز سنگین از دیگر عوامل تاثیرگذار بر میزان آلاینده استخراج‌شده هستند؛ به طوری که با افزایش درصد سیمان و کاهش غلظت اولیه، مقدار فلز سنگین استخراج‌شده کاهش می‌یابد.

شکل ۶. پراش پرتو ایکس نمونه‌های دوجزئی آلوده به سرب و کادمیوم با غلظت ۲۵۰ cmol/kg-soil دارای ۳۰٪ و ۵۰٪ سیمان (a) طیف اشعه ایکس (b) شدت تجمعی قله‌های رسوبات سرب و کادمیوم و C-S-H

1: C-S-H  
2:  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  3:  $\text{Cd}_2\text{SiO}_4$  4:  $\text{CdCO}_3$   
5:  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$  6:  $\text{PbCO}_3$  7:  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbO}$

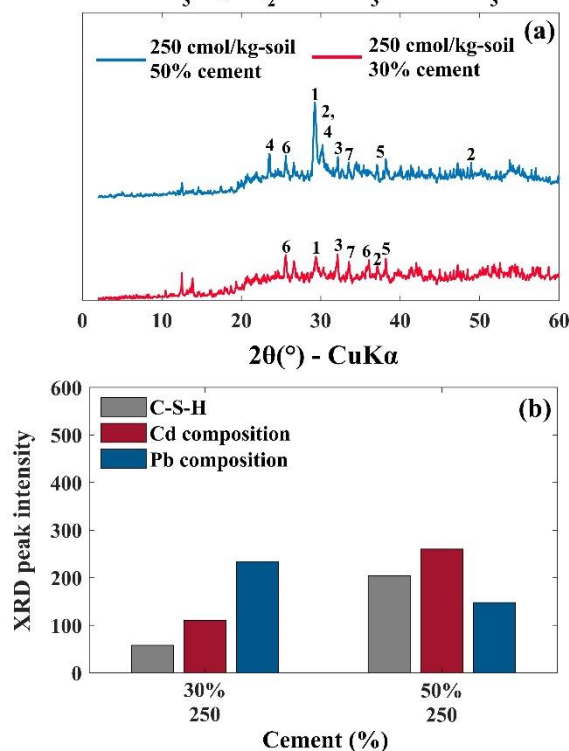


Fig. 6. XRD results of Pb and Cd contaminated bentonite by 250 cmol/kg-soil heavy metals containing 30% or 50% cement. (a) XRD results (b) cumulative peak intensities of Pb and Cd components and C-S-H

شکل ۸. آلاینده استخراج شده و pH نمونه‌های تثبیت/جامدسازی شده در حالت دوجزئی

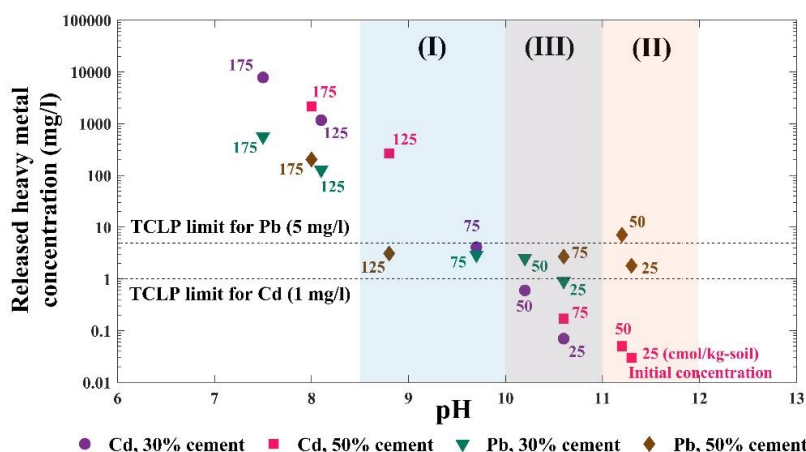


Fig. 8. Released contaminant and pH values of S/S samples in double-component system

با کاهش pH و خارج شدن از ناحیه ایمن، و همچنین با افزایش درصد سیمان و کاهش غلظت اولیه، میزان فلز سنگین استخراج شده به صورت قابل توجهی کاهش می‌یابد. دلیل این امر آن است که با کاهش pH، تحرک‌پذیری و حلالیت یون‌های آلاینده‌ها بسیار زیاد می‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که خارج از ناحیه ایمن و با کاهش pH، از میزان تأثیر تثبیت شیمیایی و رسوب‌گذاری در کنترل فلز سنگین استخراج شده کاسته می‌شود.

شکل (۸) نتایج آزمایش TCLP را برای فلزات سنگین سرب و کادمیوم در حالت دوجزئی نشان می‌دهد. در حالت دوجزئی دو ناحیه ایمن برای سرب و کادمیوم تلاقی یافته و سه ناحیه را ایجاد می‌کند. در ناحیه I فقط سرب استخراج شده کمتر از مقدار حداکثر مجاز است و ناحیه II تنها برای کادمیوم ناحیه ایمن به شمار می‌رود. ناحیه III که حاصل هم-پوشانی نواحی ایمن سرب و کادمیوم بوده و pH آن بین ۱۰ تا ۱۱ است، ناحیه‌ای است که میزان هر دو آلاینده رهاسده کمتر از حد مجاز است.

در حالت دوجزئی در نمونه‌های دارای ۳۰٪ سیمان، مقدار کادمیوم و سرب استخراج شده با غلظت اولیه ۵۰ cmol/kg-soil برای هر یک از فلزات سنگین به ترتیب برابر با ۰/۶ و ۲/۵ mg/l بوده است. در همین درصد سیمان برای نمونه‌های مشابه در حالت تک‌جزئی مقدار کادمیوم و سرب رهاسده به

تأثیر این دو عامل با توجه به مقدار pH متفاوت بوده، به طوری که در ناحیه ایمن با افزایش درصد سیمان و کاهش غلظت اولیه، در میزان آلاینده استخراج‌شده تغییر چندانی ایجاد نمی‌شود. می‌توان نتیجه گرفت که در ناحیه ایمن، نگه‌داری آلاینده هنگام آزمایش TCLP بطور عمده توسط تثبیت شیمیایی (رسوب‌گذاری) صورت می‌گیرد، زیرا افزایش مقدار سیمان تأثیر زیادی بر میزان فلز سنگین رهاسده نداشته است. در این ناحیه با توجه به قرارگیری pH در بازه رسوب‌گذاری، حلالیت و یون‌های فلز سنگین به شدت کاهش یافته که باعث افزایش نگه‌داری آلاینده توسط تثبیت شیمیایی می‌شود. نتایج آزمایش‌های جذب و نگه‌داری نیز این مطلب را تایید می‌کنند. همچنین گزارش شده است که با افزایش رسوب فلز سنگین گیرش سیمان به تأخیر می‌افتد که نشان‌دهنده اختلال در واکنش‌های هیدراتاسیون سیمان است. بنابراین زمانی که رسوب افزایش پیدا می‌کند نرخ تولید CSH بسیار کاهش می‌یابد [11, 15]. در این صورت هنگامی که رسوب قابل توجهی تشکیل نشود، نرخ تولید CSH افزایش یافته و در نتیجه سهم سازوکار جامدسازی بیشتر می‌شود. بنابراین در بازه‌های ایمن که رسوب به میزان زیادی افزایش می‌یابد، نرخ تشکیل CSH بسیار کاهش می‌یابد. در نتیجه می‌توان استدلال کرد که در نواحی ایمن سازوکار غالب، سازوکار تثبیت بوده است.

غلظت ۱۰۰ سرب تثبیت/جامدسازی شده با ۰.۵۰٪ سیمان، رهاسازی این آلاینده بیشتر از حداکثر مقدار مجاز بوده است. اما در همین غلظت در نمونه حاوی ۰.۳۰٪ سیمان، میزان سرب استخراج شده کمتر از حد مجاز شده است.

### نتیجه گیری و پیشنهادها

الگوی تغییرات حلالیت فلز سنگین در مقادیر مختلف pH می تواند به عنوان یک معیار در تعیین درصد سیمان بهینه برای تثبیت/جامدسازی مورد استفاده قرار گیرد.

رئوس اصلی نتایج تحقیق حاضر به شرح زیر است:

۱. با قرارگیری pH نمونه ها در بازه ۸/۵ تا ۱۱ برای سرب و ۱۰ تا ۱۲ برای کادمیوم، ظرفیت جذب و نگهداری آلاینده فلز سنگین به بیشترین میزان خود می رسد. به طوری که در نمونه های آلوده به سرب که حاوی مقادیر کمتر سیمان بوده اند با قرارگیری pH در این بازه، جذب و نگهداری بیشتری نسبت به نمونه های حاوی مقادیر بیشتر سیمان با pH بزرگ تر از ۱۱، مشاهده شده است.

۲. ظرفیت جذب و نگهداری فلزات سنگین سرب و کادمیوم در حالت دوجزئی همواره کمتر از حالت تک جزئی با غلظت اولیه مشابه بوده است. دلیل این امر کاهش pH در حالت دوجزئی نسبت به حالت تک جزئی بوده که باعث افزایش انحلال پذیری فلزات سنگین شده است.

۳. براساس نتایج XRD در نواحی ایمن، شدت قله های ترکیبات رسوبی کادمیوم و سرب افزایش یافته که معرف بیشتر شدن سهم سازوکار تثبیت است. در غلظت یکسان آلاینده، با افزایش مقدار سیمان شدت قله C-S-H زیاد شده که بیان گر افزایش سهم سازوکار جامدسازی در نگهداری آلاینده ها است.

۴. در خصوص انتخاب گری سیمان برای آلاینده های سرب و کادمیوم، نتایج تحقیق حاضر نشان می دهد که با آنکه سهم سازوکار تثبیت برای نگهداری کادمیوم بیشتر از سرب بوده، اما میزان جذب و نگهداری کادمیوم کم تر از سرب شده است. این امر را می توان به محبوس شدن بیشتر فلز سنگین سرب

ترتیب برابر با ۰/۴ و ۱/۶ mg/l بوده است. مشاهده می شود که حضور هم زمان فلزات کادمیوم و سرب در این غلظت باعث خارج شدن pH از نواحی ایمن نشده و pH در ناحیه III قرار گرفته است. بنابراین مشابه با حالت تک جزئی، مقدار فلزات استخراج شده در این نمونه کمتر از مقدار حداکثر مجاز بوده است. در همین غلظت اولیه در حالت دوجزئی برای نمونه حاوی ۰.۵۰٪ سیمان، میزان کادمیوم و سرب استخراج شده به ترتیب برابر با ۰/۱ و ۷/۱ mg/l بوده است. در حالت تک جزئی برای نمونه های با غلظت و درصد سیمان مشابه، مقدار کادمیوم و سرب رهاسده به ترتیب برابر با ۰/۱ و ۳/۳ mg/l بوده است. مشاهده می شود در حالت تک جزئی با اینکه pH نمونه با غلظت اولیه ۵۰ cmol/kg-soil سرب دارای ۰.۵۰٪ سیمان، خارج از ناحیه ایمن قرار گرفته، اما مقدار سرب استخراج شده کمتر از حداکثر مقدار مجاز شده است. دلیل این امر را می توان به توانایی مناسب روش تثبیت/جامدسازی پایه سیمانی و محصولات هیدراتاسیون در جذب و نگهداری آلاینده با غلظت های کم نسبت داد. در آزمایش تعیین ظرفیت جذب و نگهداری آلاینده نیز سرب با غلظت اولیه ۵۰ cmol/kg-soil دارای ۰.۵۰٪ سیمان، با اینکه pH خارج از بازه رسوب گذاری سرب بوده است، این آلاینده به طور کامل از سیال حفره ای حذف شده است. در پژوهش های پیشین نیز به نتایج مشابهی برای استخراج سرب در آزمایش TCLP دست یافتند [15]. در حالت دوجزئی میزان سرب استخراج شده برای نمونه مشابه (غلظت اولیه ۵۰ cmol/kg-soil و حاوی ۰.۵۰٪ سیمان) بیشتر از حداکثر مقدار مجاز شده است که در مقایسه با حالت تک جزئی می توان بیان کرد که حضور کادمیوم باعث اختلال در نگهداری سرب شده است.

با توجه به نتایج آزمایش های تعیین ظرفیت جذب و نگهداری و همچنین آزمایش TCLP، می توان بیان کرد که برای کنترل آلاینده کادمیوم میزان ۰.۵۰٪ سیمان برای تمامی غلظت های مطالعه شده بهترین گزینه برای کنترل این فلز سنگین بوده است. درحالی که برای سرب این میزان سیمان همواره کارایی لازم را نداشته است. به عنوان مثال، در آزمایش TCLP در

2. Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B.B. and Beeregowda, K.N., 2014. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicology*, 7(2), pp.60-72.
  3. He, Z., Shentu, J., Yang, X., Baligar, V.C., Zhang, T. and Stoffella, P.J., 2015. Heavy metal contamination of soils: sources, *Journal of Environmental Indicators*. 9:17-18, 2015.
  4. Hutton, M., 1983. Sources of cadmium in the environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 7(1), pp.9-24.
  5. Goering, P.L., Waalkes, M.P. and Klaassen, C.D., 1995. Toxicology of cadmium. *Toxicology of metals* (pp. 189-214). Springer, Berlin, Heidelberg.
  6. Muthu, M., Santhanam, M. and Kumar, M., 2018. Pb removal in pervious concrete filter: Effects of accelerated carbonation and hydraulic retention time. *Construction and Building Materials*, 174, pp.224-232.
  7. Mao, L., Guo, H. and Zhang, W., 2018. Addition of waste glass for improving the immobilization of heavy metals during the use of electroplating sludge in the production of clay bricks. *Construction and Building Materials*, 163, pp.875-879.
  8. Xia, M., Muhammad, F., Zeng, L., Li, S., Huang, X., Jiao, B., Shiau, Y. and Li, D., 2019. Solidification/stabilization of lead-zinc smelting slag in composite based geopolymer. *Journal of Cleaner Production*, 209, pp.1206-1215.
  9. Liu, L., Li, W., Song, W. and Guo, M., 2018. Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability. *Science of the Total Environment*, 633, pp.206-219.
  10. Niu, M., Li, G., Wang, Y., Li, Q., Han, L. and Song, Z., 2018. Comparative study of immobilization and mechanical properties of sulfoaluminate cement and ordinary Portland cement with different heavy metals. *Construction and Building Materials*, 193, pp.332-343.
  11. Chen, Q.Y., Tyrer, M., Hills, C.D., Yang, X.M. and Carey, P., 2009. Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review. *Waste Management*, 29(1), pp.390-403.
  12. Amiri, M. and Ouhadi, V., 2018. Evaluation of Micro and Nano-Structure of Cement Hydration Process in Solidification and Stabilization of Zn Heavy Metal Contaminant at the Presence of Clayey Soil. *Modares Civil Engineering Journal*. 1-15. (In Persian)
  13. Tajudin, S.A., Azmi, M.M. and Nabila, A.T.A., 2016, July. Stabilization/solidification remediation method for contaminated soil: a review. In IOP conference series: *Materials Science and Engineering* (Vol. 136, No. 1, p. 012043). IOP Publishing.
- در ماتریس C-S-H و ترجیح بیشتر سیستم بتونیت-سیمان به جذب و نگهداری این فلز سنگین نسبت داد.
۵. میزان آلاینده رهاسازده هنگام آزمایش TCLP به شدت وابسته به مقدار pH است. به طوری که با قرارگیری pH نمونه‌ها در ناحیه ایمن (۸/۵ تا ۱۱ برای سرب و ۱۰ تا ۱۲ برای کادمیوم) میزان سرب و کادمیوم رهاسازده کمتر از حداکثر مقدار مجاز اعلام شده توسط USEPA شده است. علت این موضوع آن است که در این ناحیه تحرک پذیری آلاینده‌ها به شدت کاهش یافته و رسوب گذاری را بسیار افزایش داده است.
۶. در نمونه‌های دوجزئی، میزان رهاسازی سرب و کادمیوم تنها در ناحیه حاصل از هم پوشانی نواحی ایمن سرب و کادمیوم کمتر از حد مجاز بوده است. در غلظت‌های اولیه مشابه، میزان رهاسازی فلزات سنگین در حالت دوجزئی همواره بیشتر از میزان رهاسازی در حالت تک‌جزئی بوده است.
۷. بر اساس تعریف ناحیه ایمن، در دامنه pH مورد تعریف، نگهداری آلاینده طی آزمایش TCLP بطور عمده توسط تثبیت شیمیایی (رسوب گذاری) صورت می‌گیرد. در واقع در دامنه فوق، افزایش مقدار سیمان تأثیر قابل توجهی بر میزان فلز سنگین واجبی نداشته است. نتایج آزمایش‌های جذب و نگهداری نیز این مطلب را تایید می‌کنند.
- در این پژوهش تنها تأثیر دو آلاینده‌های فلز سنگین مورد مطالعه قرار گرفته است. پیشنهاد می‌شود اثر حضور هم‌زمان بیش از دو فلز سنگین نیز مورد بررسی قرار گیرد. همچنین پژوهش حاضر، تأثیر حضور هم‌زمان آلاینده فلز سنگین و آلاینده آلی بررسی نشده است. پس توصیه می‌شود در پژوهش‌های بعدی حضور آلاینده‌های آلی به همراه فلزات سنگین سرب و کادمیوم مطالعه شود.

## مراجع

1. Rui, D., Wu, Z., Ji, M., Liu, J., Wang, S. and Ito, Y., 2019. Remediation of Cd-and Pb-contaminated clay soils through combined freeze-thaw and soil washing. *Journal of Hazardous Materials*, 369, pp.87-95.

27. Du, H., Chen, W., Cai, P., Rong, X., Feng, X. and Huang, Q., 2016. Competitive adsorption of Pb and Cd on bacteria-montmorillonite composite. *Environmental pollution*, 218, pp.168-175.
28. Ouhadi, V.R. and Amiri, M., 2020. Microstructural Evaluation of Stabilization and Solidification of Heavy Metals by Cement at the Presence of Nano Montmorillonite. *Amirkabir Journal of Civil Engineering*, 52(1), pp.107-122. (In Persian).
29. Ouhadi, V.R., Amiri, M. and Ouhadi, M.H., 2015. Micro-structural evaluation of lead heavy metal retention in stabilization and solidification with bentonite and cement. *Journal of Engineering Geology*, 9(1), pp.2575-2592.
30. American Society for Testing and Materials, 2016. Annual Book of ASTM Standards. Soil and Rock; Building Stones, Philadelphia.
31. Macht, F., Eusterhues, K., Pronk, G.J., Totsche, K.U., 2011. Specific surface area of clay minerals: Comparison between atomic force microscopy measurements and bulk-gas (N<sub>2</sub>) and -liquid (EGME) adsorption methods. *Applied Clay Science*. 53 (1), 20–26.
32. Ouhadi, V.R. and Deiranlou, M. 2017. Development and validation of the modified barium chloride method for CEC measurement and determination of accurate exchangeable calcium cation concentration in carbonated clayey soils, *Modares Civil Engineering journal*, 17 (3), pp. 21-34. (In Persian).
14. Shi, C. and Spence, R., 2004. Designing of cement-based formula for solidification/stabilization of hazardous, radioactive, and mixed wastes. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 34(4), pp.391-417.
15. Ouhadi, V.R., Yong, R.N. and Deiranlou, M., 2021. Enhancement of cement-based solidification/stabilization of a lead-contaminated smectite clay. *Journal of Hazardous Materials*, 403, p.123969.
16. Wang, Y.S., Dai, J.G., Wang, L., Tsang, D.C. and Poon, C.S., 2018. Influence of lead on stabilization/solidification by ordinary Portland cement and magnesium phosphate cement. *Chemosphere*, 190, pp.90-96.
17. Li, Y., Min, X., Ke, Y., Fei, J., Liu, D. and Tang, C., 2019. Immobilization potential and immobilization mechanism of arsenic in cemented paste backfill. *Minerals Engineering*, 138, pp.101-107.
18. Contessi, S., Calgaro, L., Dalconi, M.C., Bonetto, A., Bellotto, M.P., Ferrari, G., Marcomini, A. and Artioli, G., 2020. Stabilization of lead contaminated soil with traditional and alternative binders. *Journal of Hazardous Materials*, 382, p.120990.
19. Ouhadi, V.R., Yong, R.N., Rafiee, F. and Goodarzi, A.R., 2011. Impact of carbonate and heavy metals on micro-structural variations of clayey soils. *Applied Clay Science*, 52(3), pp.228-234.
20. Ouhadi, V. and Deiranlou, M., 2021. Impact of fly ash on the process of cement-based solidification of heavy metal contaminated bentonite. *Sharif Journal of Civil Engineering*, 37(1.1), pp.85-94. (In Persian)
21. de Rojas Gómez, M. S., & Rojas, M. F. 2013. Natural pozzolans in eco-efficient concrete. In *Eco-efficient concrete* (pp. 83-104). Woodhead Publishing.
22. USEPA, 2009. Technology performance review: Selecting and using solidification/stabilization treatment for site remediation.
23. Nikolić, V., Komljenović, M., Džunuzović, N. and Miladinović, Z., 2018. The influence of Pb addition on the properties of fly ash-based geopolymers. *Journal of Hazardous Materials*, 350, pp.98-107.
24. Ouhadi, V.R. and Zare Shahriari, E., 2020. Effect of bentonite initial pH on selectivity of heavy metals in single and composite systems. *Modares Civil Engineering Journal*, 20(2), pp.1-11. (In Persian)
25. Paria, S. and Yuet, P.K., 2006. Solidification–stabilization of organic and inorganic contaminants using portland cement: a literature review. *Environmental Reviews*, 14(4), pp.217-255.
26. Yong, R.N., Nakano, M. and Pusch, R., 2012. Environmental soil properties and behaviour. CRC Press.

## Impact of pH on Selectivity Adsorption by Cement and the Retention and Release of lead and Cadmium in Single and Double-Component Systems in Cement-based Stabilization/Solidification

V.R. Ouhadi<sup>1,\*</sup>, A. Aalifar<sup>2</sup>, D. Saaedifar<sup>2</sup>, S. T. Omid Naeini<sup>3</sup>

1Prof., Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran, and Adjunct Prof, University of Tehran, School of Civil Engineering,

2M.Sc. of Environmental Engineering, School of Civil Engineering, University of Tehran

3Associate Prof, School of Civil Engineering, University of Tehran

Received: 2022/11/04

Accepted: 2023/01/07

\*vahidouhadi@yahoo.ca

### Abstract:

The presence of heavy metal contaminants in clays causes changes in soil properties, which increases the risk of contaminant transport into the clay layer. Various techniques have been developed recently to remediate contaminated soil. These methods include electrokinetics, biological treatment, and immobilization. Among them, cement-based stabilization/solidification technique is very common. Generally, cement-based systems are frequently used because of their affordability and great durability. This method uses the two mechanisms of chemical stabilization and physical solidification to retain heavy metals and decrease the mobility of contaminants. Even though several researches have been performed to address the different aspects of cement-based solidification/stabilization, there has been a lack of research on the stabilization/solidification of heavy metals in the presence of two different heavy metal ions. Therefore, the objective of this study is to determine to what extent the pH variations affect lead and cadmium retention and release in single and double-component cement-based stabilization/solidification systems. To accomplish the aforementioned objective, first, the retention capacity of lead and cadmium, in cement-based S/S of contaminated bentonite in single and double-component heavy metal systems is investigated. The effect of pH on the stabilization/solidification process was determined by conducting a series of XRD tests in order to investigate and differentiate the stabilization and solidification mechanisms. In the next step, the amount of released cadmium and lead ions during the TCLP test was determined in single and double-component systems in order to investigate the effect of pH and the simultaneous presence of lead and cadmium in the release of these heavy metals. According to the achieved results, the maximum retention capacities of lead and cadmium occur in the pH ranges of 8.5 to 11 and 10 to 12, respectively. Furthermore, retention in the double-component system is always lower than that of the single-component system, assuming a similar initial concentration. In addition, XRD results illustrate that the intensity of the peaks of cadmium and lead chemical compounds has increased for the samples their pHs take place in the safe zones. This indicates an increase in the contribution of the stabilization mechanism. According to the results of this paper, at a similar contaminant concentration, the intensity of the C-S-H peak increases with an increase in cement percentages. This indicates progress in the contribution of the solidification mechanism in the retention of heavy metals. Still, the release of these heavy metals is always lower than the maximum allowable value reported by the US EPA in the above-mentioned pH ranges. Moreover, the results of this research show that the amount of released cadmium and lead in the double-component system is more than that of the single-component system, assuming similar initial concentrations. Based on the definition of the safe zone, in the defined pH range, the contaminant is retained during the TCLP test mainly by chemical stabilization (precipitation). In fact, in the above range, an increase in the amount of cement has not shown a significant effect on the amount of heavy metal desorption. This finding is supported by the results of retention tests.

**Keywords:** Cadmium, Lead, Bentonite, Stabilization/Solidification, TCLP, pH.