

بررسی ریزساختاری تأثیر فلز سنگین سرب بر زمان گیرش سیمان

صدیقه قاسمی^۱، پیمان همایی^{۲*}، جعفر کیوانی قمصری^۳

۱- دانشجوی دکتری، گروه مهندسی عمران، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران.

۲- دانشیار گروه مهندسی عمران، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران. (نویسنده مسئول)

۳- دانشیار گروه مهندسی عمران، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران.

*Email: homami@khu.ac.ir

تاریخ دریافت [۱۴۰۲/۰۷/۲۳]

تاریخ پذیرش [۱۴۰۲/۱۲/۱۳]

چکیده

آلاینده‌های حاوی فلز سنگین سرب همواره از منابع اصلی آلودگی محیط‌زیست در طی دهه‌های گذشته است. فعالیت‌های انسانی و صنعتی به طور مستقیم یا غیرمستقیم باعث ورود مقادیر انبوهی از آلاینده‌های مبتنی بر سرب به سطح خاک و آب زیرزمینی شده است. تکنیک تثبیت و جامدسازی (S/S) توسط سیمان، با کاهش قابل توجه تحرک و حلالیت سرب در خاک، ابزار مؤثری برای تصفیه خاک‌های آلوده به سرب است. از سوی دیگر آلاینده فلز سنگین سرب روی زمان گیرش سیمان تأثیرگذار است و زمان گیرش به طور مستقیم بر کارایی ترکیبات سیمان تأثیرگذار است. بر این اساس فهم اندرکنش سرب و سیمان حائز اهمیت است. در این راستا هدف پژوهش حاضر بررسی تأثیر فلز سنگین سرب بر زمان گیرش و اندرکنش ریزساختاری سرب و سیمان است. بدین منظور محلول نیترات سرب با غلظت‌های kg/cmol-solid ۵۰۰ و ۲۵۰، ۱۰۰، ۵۰، ۲۵، ۱۰، ۰ به سیمان افزوده شد. بررسی اثر فلز سنگین سرب بر فرایند هیدراتاسیون و زمان گیرش خمیر سیمان توسط آزمایش‌های زمان گیرش، پراش پرتو ایکس (XRD) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویی (SEM) و میزان تراوش و آبشویی آلودگی (TCLP) مورد تجزیه و تحلیل آزمایشگاهی قرار گرفته است. بر اساس نتایج حاصل از پژوهش، رسوب و کمپلکس شیمیایی فلز سنگین سرب به شکل $Pb(OH)_2$ و $Pb-C-S-H$ منجر به تعویق هیدراتاسیون سیمان و افزایش زمان گیرش اولیه و نهایی خمیر سیمان و تثبیت و جامدسازی آلاینده فلز سنگین سرب شده است. با افزودن ۲۵ kg/cmol-solid نیترات سرب زمان گیرش اولیه سیمان از ۶۵ دقیقه به ۱۵۵ دقیقه افزایش یافته است. نتایج ریزساختاری نشان داد سیمان در فرایند تثبیت و جامدسازی (S/S) فلز سنگین سرب تا غلظت ۱۰۰ cmol/kg-solid به خوبی عمل کرده و میزان آلاینده برای خاک در حد مجاز است.

واژگان کلیدی: فلز سنگین سرب، گیرش، تثبیت و جامدسازی، سیمان.

۱- مقدمه

فعالیت‌های صنعتی در تولید فلزات و مواد شیمیایی، مصرف سوخت فسیلی، استفاده از مواد شیمیایی کشاورزی مانند آفت‌کش‌ها و تخلیه زباله‌های جامد شهری در دهه‌های گذشته باعث افزایش تجمع فلزات سنگین در خاک شده است [3-1]. فلزات سنگین با غلظت‌های بالا اکوسیستم و محیط بقای انسان را مختل می‌کند و در نهایت از طریق زنجیره غذایی به سلامت انسان آسیب می‌رسانند [4]. در میان فلزات سنگین، سرب به دلیل سمیت و گستردگی وجود آن در طبیعت، بیشتر مورد توجه است [5, 6].

مواد زائدی که حاوی فلزات سنگین هستند باید قبل از دفع برای کاهش میزان آلودگی، تثبیت و جامدسازی^۱ (S/S) شوند [7]. هدف فرایند تثبیت و جامدسازی (S/S) کسب و حفظ ویژگی‌های فیزیکی مطلوب و تثبیت شیمیایی یا اتصال دائمی آلاینده‌ها است [8]. تثبیت و جامدسازی (S/S) سعی می‌نماید میزان نفوذپذیری آلاینده‌ها را کاهش دهد [9]. سیمان یک ماده اتصال‌دهنده قابل قبول است که به دلیل استحکام بالا، نفوذپذیری کم و دوام نسبتاً زیاد برای تثبیت فلزات سنگین به کار می‌رود. انتخاب سیمان و پارامترهای عملی در فرایندهای تثبیت و جامدسازی به درک فرایند شیمیایی سیستم بستگی دارد [10, 11].

محصول به دست آمده از سیمان به‌طور کلی از ۴ فاز معدنی تشکیل شده است: آلایت (C_3S)، بلیت (C_2S)، آلومینات (C_3A) و فریت (C_4AF) و فازهای آزاد دیگر مانند آهک (CaO) و گچ ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) را می‌توان نام برد [12]. آلایت و بلیت با هم تشکیل کلسیم سیلیکات هیدراته ($C-S-H$) و پرتلندیت می‌دهند. وقتی آهک و گچ در کنار هم قرار بگیرند با هم تشکیل آلومینات هیدراته و کلسیم آلومینات هیدراته ($C-A-H$) را می‌دهند [13]. منحنی‌های هیدراتاسیون ترکیب آلاینده و سیمان پرتلند معمولی که تمایل به تولید حرارت از هیدراتاسیون دارند، هیچ شباهتی به منحنی هیدراتاسیون سیستم سیمان خالص ندارند. هیدراتاسیون در سیمان پرتلند معمولی در

محصول فرایند تثبیت و جامدسازی (S/S) بستگی به ماهیت و مقدار نسبی پسماند دارد [14].

سیمان مصالحی پیچیده است و هیدراتاسیون آن همراه با فلزات سنگین پیچیدگی بیشتری را به همراه دارد. زمان گیرش از آنجایی که به‌طور مستقیم بر کارایی ترکیبات حاوی سیمان تأثیرگذار است در مسائل مربوط به ساخت و ساز و ژئوتکنیک زیست‌محیطی حائز اهمیت است [15]. کلمه گیرش برای سفت شدن خمیر سیمان بکار برده می‌شود و به مفهوم تغییر وضعیت از حالت مایع به جامد است. گیرش به علت هیدراتاسیون C_3S و C_2A با افزایش دمای خمیر سیمان اتفاق می‌افتد. گیرش اولیه مربوط به افزایش سریع دما و گیرش نهایی مربوط به دمای نهایی است. زمان گیرش اولیه و نهایی سیمان پرتلند معمولی نباید به ترتیب کمتر از ۴۵ دقیقه و یا بیشتر از ۱۰ ساعت باشد [16].

تأثیر فلزات سنگین بر زمان گیرش و هیدراتاسیون سیمان، عملکرد فرایند تثبیت و جامدسازی (S/S) را تحت تأثیر قرار می‌دهد. سازوکار گیرش سیمان بر اثر افزودن سرب، پیچیده است. تحقیقات گذشته نشان می‌دهد که حضور پسماند سبب کاهش فرایند هیدراتاسیون سیمان می‌شود، که شروع و نرخ این کاهش به نوع و غلظت پسماند بستگی دارد. بیشتر نیترات سرب باعث تسریع در هیدراتاسیون C_3S شده [17] اما هیدراتاسیون سیمان پرتلند را به تأخیر می‌اندازد [10]. دلیل تأخیر ایجاد شده در زمان گیرش ترکیبات سیمانی، کاهش نفوذپذیری به علت رسوب ژل‌های کلئیدی غیرقابل حل فلز روی سطح دانه‌های سیمان بیان شده است [18].

فرناندز^۲ و همکاران (۲۰۰۱) گزارش دادند که ZnO باعث افزایش زمان گیرش اولیه و کاهش مقاومت فشاری خمیر سیمان می‌شود اما PbO تأثیر کمتری بر زمان گیرش و مقاومت فشاری دارد [19]. بر اساس مطالعات ویکز^۳ و همکاران (۲۰۰۳) با افزودن سرب، سرعت فرایند هیدراتاسیون سیمان به شدت کاهش یافت اما ترکیبات سیمانی حاوی فلز سرب مشاهده نشد [20]. مشاهدات چن^۴ و همکارانش (۲۰۰۷) نشان

2 Ferna'ndez
3 Weeks
4 Chen

1 Stabilization/solidification

داد که با افزودن سرب به سیمان مقدار پرتلندیت کاهش می‌یابد [21]. مطابق پژوهش هکال^۵ و همکاران (۲۰۱۱) سیمان پرتلند با رسوب کردن آلایند به شکل هیدروکسیدهای نامحلول، منجر به کاهش انتشار آلایند فلز سنگین نیکل شده است [22]. بر اساس مطالعات لیانگ چن^۶ و همکاران (۲۰۲۱) اندرکنش فلز سنگین سرب با سیمان آلومینو کلسیمی حاوی فسفات، باعث تأخیر در هیدراتاسیون سیمان و کاهش مقاومت فشاری خمیر سیمان شده است [23]. یافته‌های وانگ^۷ و همکاران (۲۰۲۳) نشان داد افزودن فلزهای سنگین منیزیم، کروم و سرب به خمیرهای سیمانی با نسبت آب کم، باعث کاهش در زنجیره تتراهدرا ل C-S-H، درجه هیدراتاسیون سیمان، مقاومت فشاری و افزایش زمان گیرش سیمان شده است [24].

به دلیل گسترش فعالیت‌های صنعتی و کشاورزی مقادیر زیادی فلز سنگین سرب وارد محیط‌زیست و آب‌های زیرزمینی می‌شود. تثبیت و جامدسازی آلایندهای فلز سنگین توسط سیمان امری رایج به منظور کاهش تحرک آلایند و یا رسوب آلایند است. بنابراین اندرکنش سیمان و فلز سنگین به منظور افزایش بازدهی روش فرایند تثبیت و جامدسازی (S/S) دارای اهمیت است. با توجه به پژوهش‌های صورت گرفته بررسی ریزساختاری تأثیر فلز سنگین سرب بر زمان گیرش و فرایند هیدراتاسیون سیمان کمتر مورد توجه قرار گرفته است، پس در پژوهش حاضر سعی شد تا اثر فلز سنگین سرب روی فرایند هیدراتاسیون و زمان گیرش خمیر سیمان از منظر ریزساختاری، میزان آبشویی آلودگی (TCLP^۸) و اختلاط محصولات هیدراتاسیون مورد بررسی قرار گیرد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مصالح

در پژوهش حاضر برای تهیه خمیر سیمان از سیمان و فلز سنگین سرب به صورت نمک نیتрат سرب $(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)$ استفاده شد. برای ساخت تمامی آزمون‌ها از سیمان پرتلند تیپ

II استفاده شد. نیترات سرب محصول شرکت MERCK آلمان است. بخش اعظم آزمایش‌های انجام شده در این پژوهش بر اساس استاندارد ASTM صورت گرفته است [25]. مشخصات شیمیایی سیمان پرتلند با آزمایش XRF تعیین و در جدول (۱) ارائه شده است. آزمایش XRF با دستگاه فلوئورسانس اشعه ایکس مدل PW1410 ساخت شرکت PHILIPS هلند انجام شده است. آب مصرفی در ساخت محلول نیترات سرب، آب مقطر با $\text{pH}=7$ است.

۲-۲- آماده‌سازی آزمون‌ها

در پژوهش حاضر به منظور بررسی تأثیر فلز سنگین سرب بر فرایند هیدراتاسیون و گیرش سیمان، شش طرح مخلوط تهیه شد. در این پژوهش از خمیر سیمان با روانی متعارف استفاده شده است. برای هر مقدار سیمان معین میزان آبی که روانی متعارف را به دست می‌دهد، مشخص شده است. نسبت این آب به سیمان، غلظت نرمال است. غلظت خمیر سیمان هنگامی نرمال خواهد بود که میزان نفوذ سوزن ۱۰ میلی‌متری ویکات در داخل خمیر به مدت ۳۰ ثانیه و در شرایط استاندارد برابر با 10 ± 1 میلی‌متر باشد [25]. آلودگی فلز سنگین سرب به صورت محلول در آب مورد نیاز برای انجام آزمایش‌ها، به آزمون‌ها افزوده شده است. برای این منظور، نمک نیترات سرب $(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)$ با غلظت‌های 500 ، 250 ، و 100 kg/cmol-solid ، 50 ، 25 ، 10 ، و 0 در آب مورد نیاز برای ساخت هر آزمون (مطابق آب نرمال آزمون‌ها) حل شده و سپس محلول تهیه شده برای تهیه خمیر سیمان افزوده شده است. برای رسیدن به اهداف پژوهش بر اساس آیین‌نامه بتن ایران (آبا) و استاندارد ASTM، در محیط آزمایشگاهی برای تهیه خمیر سیمان مقدار آب نرمال حاوی آلایند و سیمان در ظرف مناسب ریخته شده و به مدت ۳۰ ثانیه برای جذب محلول توسط سیمان صبر کرده سپس دستگاه همزن را با دور کند به مدت ۳۰ ثانیه روشن و سپس دستگاه همزن را به مدت ۱۵ ثانیه خاموش کرده و دوباره دستگاه به مدت یک دقیقه و این بار با دور متوسط روشن می‌شود. سپس دستگاه را خاموش کرده و خمیر سیمان آماده

5 Hekal
6 Liang chen
7 Wang
8 Toxicity Characteristic Leaching Procedure

آزمایش است. پس از تهیه خمیر سیمان-آلایند، آزمایش‌های گیرش سیمان (ASTM C191)، پراش پرتو ایکس (XRD) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) روی آزمون‌ها انجام شده است [26-28]. شایان ذکر است که آزمون‌ها برای انجام آزمایش SEM و XRD به مدت ۲۸ روز عمل‌آوری شدند.

۳-۲- روش‌شناسی

زمان گیرش اولیه و نهایی خمیر سیمان بر اساس استاندارد ASTM C191 با استفاده از سوزن و یکات اندازه‌گیری شده است. قالب مخروطی پلاستیکی دستگاه ویکات را از خمیر پرکرده به طوری که سطح خمیر کاملاً هم‌تراز لبه قالب و صاف باشد. قالب مخروطی را زیر دستگاه قرار داده و سوزن ویکات تنظیم می‌شود. آزمون‌های خمیر سیمان-آلایند فلز سنگین سرب پس از قرار گرفتن در قالب آزمایش گیرش تا زمان انجام هر مرتبه آزمایش نفوذ سوزن ویکات، در محفظه تحت رطوبت ۹۵٪ و دمای $23 \pm 3^\circ\text{C}$ قرار داده شده‌اند. زمان گیرش اولیه و با استفاده از سوزن به قطر ۱ mm و مطابق رابطه (۱) محاسبه شده است.

$$\text{Initial setting time} = [(H-E)(C-25)/(C-D)] + E \quad (1)$$

در معادله (۱)، E زمان آخرین نفوذ بیشتر از ۲۵ mm بر حسب دقیقه، H زمان اولین نفوذ کمتر از ۲۵ mm بر حسب دقیقه، C مقدار نفوذ در زمان E و D مقدار نفوذ در زمان H است. همچنین زمان طی شده از شروع اختلاط سیمان با آب تا هنگامی که سوزن گیرش نهایی، اثر دایره کامل را بر سطح آزمون ایجاد نکند به عنوان گیرش نهایی تعریف شده است [28]. شایان ذکر است تمام آزمایش‌ها دارای ۳ بار تکرارپذیری است.

پس از انجام آزمایش گیرش، آزمون‌های خمیر سیمانی از قالب مخروطی خارج شدند و به منظور بررسی ریزساختاری به مدت ۲۸ روز تحت شرایط عمل‌آوری مرطوب نگهداری شدند. سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای 60°C خشک شدند. در نهایت پودر خشک سیمان-آلایند فلز سنگین برای آزمایش‌های ریزساختاری SEM و XRD آماده شدند. برای تهیه آزمون‌های پراش پرتو ایکس (XRD) از هر آزمون حدود ۵ گرم با دقت 0.001 گرم وزن شد و در مقابل اشعه با طول موج $1.54 \text{ \AA}$ (مربوط به $\text{Cu K}\alpha$ عنصر Cu) و محدوده 2θ ، ۵ تا 60° درجه قرار گرفت. آزمون‌ها با دستگاه اشعه ایکس مدل X-Ray Diffractometer (D8-ADVANCE) ساخت شرکت Bruker آلمان مورد آزمایش قرار گرفتند [26]. جهت تهیه تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از هر آزمون، مقدار ۱ گرم با دقت 0.001 گرم وزن شده است. برای ایجاد رسانایی و آماده‌سازی آزمون‌ها جهت انجام آزمایش از پوشش‌دهی طلا استفاده می‌شود. ریخت‌شناسی آزمون‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل (TESCAN vega3) مورد بررسی قرار گرفت [27].

آزمایش آبتیروی آلودگی بر اساس استاندارد EPA-1311 انجام شده و به منظور تعیین پسماند خطرناک استفاده می‌شود. در این آزمایش ابتدا محلول نشت دهنده ساخته می‌شود، به این صورت که $11/4$ میلی‌لیتر از اسید استیک ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOH}$) با استفاده از آب مقطر تا حجم ۲ لیتر رقیق می‌شود؛ در این حالت pH محلول $2/18 \pm 0/5$ واحد است. سپس آزمون آسیاب شده با نسبت مایع به جامد ۲۰ به ۱ در ظروف یک لیتری از جنس پلی‌اتیلن پر چگال (HDPE) ریخته شده و توسط دستگاه لرزاننده افقی به مدت ۱۸ ساعت کاملاً هم زده می‌شود.

جدول ۱. مشخصات شیمیایی سیمان پرتلند تیپ II (مقادیر ارائه شده بر اساس درصد می‌باشد).

Parameters	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cao	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	L.O.I
Product type								
Cement type II	21.50	5.30	3.00	64.00	2.50	0.70	1.50	1.50

Table 1. The XRF results of cement analysis. (Unit %)

سپس با سانتریفیوژ کردن نمونه‌ها در سرعت ۳۰۰۰ rpm، فاز مایع نمونه از فاز جامد جدا شده و سپس غلظت یون سرب در فاز مایع جدا شده با استفاده از دستگاه جذب اتمی^۹ (AAS) مدل (GBC 932 AB Plus)، اندازه‌گیری شده است. همچنین برای محاسبه میزان آلایند رسوب کرده pH مایع استخراج شده طبق استاندارد توسط اسید نیتریک به حدود ۲ رسانده شده و میزان نشت فلزات سنگین توسط دستگاه جذب اتمی آنالیز شده است [29-31].

۳- بحث و بررسی نتایج

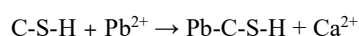
۳-۱- بررسی منحنی پراش پرتو ایکس (XRD) سیمان-آلایند فلز سنگین سرب

نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های ۲۸ روزه حاوی cmol/kg-solid ۰ تا ۲۵۰ نیترات سرب $(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)$ در شکل (۱) ارائه شده است. سیمان پرتلند از آلایت (C_3S)، بلیت (C_2S)، آلومینات (C_3A) و فریت (C_4AF) تشکیل شده است. واکنش C_3S و C_2S با حدود نصف وزنشان آب یک خمیر سفت را تولید می‌کند که حاوی دو محصول کلسیم سیلیکات هیدراته (C-S-H) و پرتلندیت $(\text{CH})\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2$ است [13]. واکنش C_3A با آب باعث تشکیل کلسیم آلومینات هیدراته (C-A-H) می‌شود. میزان C_4AF در سیمان هم در مقایسه با سه ترکیب دیگر کمتر است و تأثیر زیادی در رفتار سیمان ندارند. هیدراتاسیون فریت مشابه آلومینات است. آلومینات و فریت در حضور گچ و سولفات باعث تشکیل اترینگایت در خمیر سیمان می‌شوند [32].

در منحنی XRD خمیر سیمان قله کلسیم سیلیکات هیدراته (C-S-H) در فاصله $\text{\AA}$ ۳/۰۲ به وضوح قابل مشاهده است، همچنین قله دیگر محصولات فرایند هیدراتاسیون سیمان از جمله پرتلندیت (CH) در فاصله $\text{\AA}$ ۳/۲ قابل رویت است. در منحنی XRD مخلوط سیمان-آلایند سرب فازهای هیدراته از جمله سیلیکات سرب (Pb-S-H) (در فواصل $\text{\AA}$ ۴/۳، $\text{\AA}$ ۳/۲ و $\text{\AA}$ ۲/۱) [33]، کلسیم سیلیکات هیدراته حاوی سرب (Pb-C-S-H) ($\text{\AA}$ ۳/۰، $\text{\AA}$ ۲/۰ و $\text{\AA}$ ۱/۸) [33, 34]، هیدروکسید سرب ($\text{Pb}(\text{OH})_2$) (در فاصله $\text{\AA}$ ۲/۷، $\text{\AA}$ ۲/۶، $\text{\AA}$ ۲/۴ و $\text{\AA}$ ۲/۲)

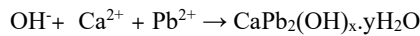
[35] و اترینگایت (در فاصله $\text{\AA}$ ۹/۶ و $\text{\AA}$ ۳/۸) [36] به تفکیک قابل مشاهده است.

در فاصله $\text{\AA}$ ۳/۰ قله مربوط به Pb-C-S-H در منحنی XRD مخلوط سیمان و cmol/kg-solid ۱۰ نیترات سرب با شدت CpS ۴۶۶ مشاهده می‌شود. با افزایش غلظت آلایند فلز سنگین تا cmol/kg-solid ۱۰۰ شدت قله مربوط به این نانوساختار افزایش یافته و به CpS ۵۲۶ رسیده است. C-S-H به عنوان محصول اصلی فرایند هیدراتاسیون سیمان نقش مهمی در فرایند تثبیت و جامدسازی دارد. تثبیت سرب در C-S-H به محض شروع هیدرولیز C_3S رخ می‌دهد و از رابطه (۲) پیروی می‌کند. نانوساختار Pb-C-S-H که دارای استوکیومتری منظم است از جایگزینی سرب با کلسیم تشکیل می‌شود [34, 37]. نیترات سرب درجه پلیمریزاسیون سیلیکات را افزایش می‌دهد و گیرش سیمان را به تأخیر می‌اندازد. تشکیل Pb-C-S-H به غلظت آلایند و pH محلول وابسته است. بر اساس مطالعات پیشین با افزایش غلظت آلایند باندهای Ca و Pb گسسته و از مقدار Pb-C-S-H کاسته می‌شود. در واقع Pb کپسوله شده در C-S-H آبشویی شده و فرایند هیدراتاسیون سیمان و زمان گیرش سیمان کاهش می‌یابد [38]. شدت قله Pb-C-S-H در نمونه حاوی cmol/kg-solid ۲۵۰ نیترات سرب برابر با CpS ۱۹۳ است که نسبت به نمونه حاوی cmol/kg-solid ۱۰ نیترات سرب ۶۰٪ کاهش یافته و در تغییر زمان گیرش سیمان نقش دارد. شایان ذکر است روند مشابه برای سایر قله‌های Pb-C-S-H رخ داده و افزودن نیترات سرب تا غلظت cmol/kg-solid ۱۰۰ منجر به افزایش شدت قله‌ها و با افزایش غلظت آلایند به cmol/kg-solid ۲۵۰ کاهش شدت قله‌ها مشاهده می‌شود.



در منحنی XRD مخلوط سیمان-نیترات سرب، پرتلندیت (CH) مشاهده نمی‌شود درحالی‌که هیدروکسید سرب ($\text{Pb}(\text{OH})_2$) یافت شده است. شدت قله‌های هیدروکسید سرب نمونه حاوی cmol/kg-solid ۱۰ نیترات سرب در فاصله‌های $\text{\AA}$ ۲/۷، $\text{\AA}$ ۲/۶، $\text{\AA}$ ۲/۴ و $\text{\AA}$ ۲/۲ به ترتیب CpS ۱۸۲، CpS ۱۷۲، CpS ۱۲۶ و CpS ۱۷۹ است. با افزایش غلظت آلایند نیترات سرب مقدار هیدروکسید سرب افزایش یافته است به

و $2/2 \text{ \AA}$ به ترتیب 178 CpS ، 148 CpS ، 100 CpS و 101 کاهش یافته است. این کاهش را می‌توان به تغییرات pH به دلیل افزایش غلظت آلاینده و در نتیجه گسستن باندهای Pb و انحلال بخشی از هیدروکسید سرب مرتبط دانست [38].



پس از گذشت ۳ ساعت از هیدرولیز C_2S و C_3S سیلیکات سرب هیدراته $\text{PbSiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ تشکیل می‌شود. با گذشت زمان نوع دیگری از سیلیکات سرب به فرمول شیمیایی $\text{Pb}_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_3(\text{OH})_2$ تشکیل می‌شود [33].

شدت قله Pb-S-H در فاصله $2/2 \text{ \AA}$ برای آزمون $3/2 \text{ cmol/kg-solid}$ ۱۰ نیترا سرب برابر با 97 CpS است. با افزایش غلظت آلاینده نیترا سرب شدت قله‌های Pb-S-H افزایش می‌یابد به طوری که مقدار آن در آزمون حاوی آزمون $250 \text{ cmol/kg-solid}$ نیترا سرب برابر با 217 CpS است. تأثیر آلاینده فلز سنگین سرب بیشتر بر C_2S و C_3S است.

طوری که شدت قله‌های هیدروکسید سرب آزمون حاوی $100 \text{ cmol/kg-solid}$ نیترا سرب در فاصله‌های $2/7 \text{ \AA}$ ، $2/6 \text{ \AA}$ ، $2/4 \text{ \AA}$ و $2/2 \text{ \AA}$ به ترتیب 210 CpS ، 186 CpS ، 135 CpS و 142 CpS است. هیدراتاسیون سیمان و تشکیل C-S-H و CH تحت تأثیر یون‌های OH^- و Ca^{2+} است. از اندرکنش سرب و یون‌های OH^- و Ca^{2+} هیدروکسید سرب $\text{Pb}(\text{OH})_2$ و هیدروکسیدهای چندگانه سرب $\text{CaPb}_2(\text{OH})_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ تشکیل می‌شود (رابطه ۳) [20]. بنابراین سیمان با کپسوله کردن شیمیایی آلاینده فلز سنگین سرب و تشکیل ماده‌ای با انحلال کم (هیدروکسید سرب) به شکل رسوب، در فرایند تثبیت و جامدسازی به خوبی عمل کرده است. هیدروکسید سرب از فرایند هیدراتاسیون سیمان جلوگیری کرده و باعث کاهش تشکیل C-S-H و CH و افزایش زمان گیرش می‌شود [35]. تثبیت سرب به دلیل پدیده‌ای دوگانه رسوب یک هیدروکسید فلزی و سپس کپسوله کردن این ترکیب در فاز C-S-H است. با افزودن $250 \text{ cmol/kg-solid}$ نیترا سرب به سیمان، شدت قله‌های هیدروکسید سرب در فاصله‌های $2/7 \text{ \AA}$ ، $2/6 \text{ \AA}$ ، $2/4 \text{ \AA}$ و $2/2 \text{ \AA}$

شکل ۱. الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) مخلوط سیمان-نیترا سرب.

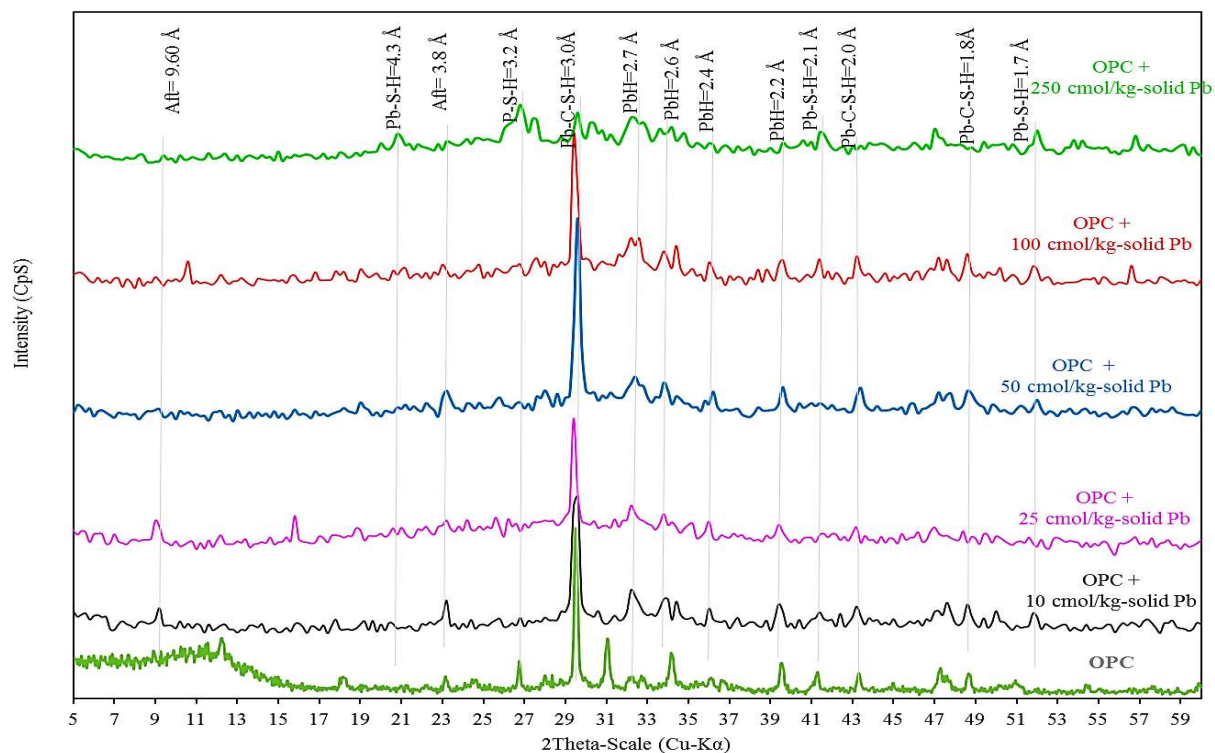


Fig 1. X-ray diffraction (XRD) pattern of cement-lead nitrate mixture

Aft: Ettringite, Pb-S-H: Lead Silicate Hydrate, Pb-C-S-H: Lead + Calcium Silicate Hydrate, PbH: Lead Hydroxide

معمولاً فلز سنگین سرب بر هیدراتاسیون آلایت و بلیت تأثیر می‌گذارد و با فازهای Ca و Si واکنش می‌دهد؛ اما ساختار آلومینات و فریت وارد واکنش نمی‌شود. مطالعات پیشین نتایج متفاوتی راجع به تأثیر نیترات سرب بر محصولات حاصل از هیدراتاسیون آلومینات و فریت از جمله اترینگایت نشان داده است [39, 40]. شدت قله‌های اترینگایت آزمون‌های حاوی 10 cmol/kg-solid نیترات سرب در فاصله‌های $9/6 \text{ \AA}$ و $3/8$ به ترتیب 127 CpS و 150 CpS است. با افزایش غلظت آلایند نیترات سرب مقدار اترینگایت کاهش یافته است. شدت قله‌های اترینگایت در آزمون‌های حاوی $250 \text{ cmol/kg-solid}$ نیترات سرب در فاصله‌های $9/6 \text{ \AA}$ و $3/8 \text{ \AA}$ به ترتیب 105 CpS و 62 CpS است؛ بنابراین افزودن نیترات سرب باعث کاهش گیرش آلومینات و فریت شده است [39].

به طور خلاصه نیترات سرب توسط دو سازوکار تثبیت و جامدسازی می‌شود: سازوکار اول واکنش C-S-H با Pb تشکیل Pb-C-S-H است که منجر به کپسوله شدن فیزیکی Pb شده است، سازوکار دوم تشکیل هیدروکسید سرب به شکل رسوب و کمپلکس شیمیایی است. با افزایش غلظت آلایند تا $100 \text{ cmol/kg-solid}$ نیترات سرب مقدار Pb-C-S-H افزایش یافته و پس از آن با افزایش غلظت آلایند به $250 \text{ cmol/kg-solid}$ مقدار Pb-C-S-H و Pb(OH)_2 کاهش یافته است. نیترات سرب بر هیدراتاسیون آلومینات و فریت تأثیر محسوسی نداشته است اما با افزایش غلظت آلایند مقدار اترینگایت کاهش یافته است.

۳-۲- ریخت‌شناسی سیمان-آلایند فلز سنگین سرب

تصاویر میکروسکوپ الکترونیکی روبشی (SEM) حاوی 0 تا $250 \text{ cmol/kg-solid}$ نیترات سرب پس از ۲۸ روز عمل‌آوری در شکل (۲) ارائه شده است. بر اساس تصاویر ارائه شده میکرو ترک‌ها، حفره‌ها و ساختارهای CH، C-S-H، Pb-S-H، PbH و Pb-C-S-H اترینگایت قابل تشخیص است. در شکل (۲-a) آزمون‌های خمیر سیمان بعد از ۲۸ روز عمل‌آوری در آب با توجه به تکمیل شدن فرایند هیدراتاسیون رشد

نانوساختار اسفنجی شکل هیدرات سیلیکات کلسیم (C-S-H) در آن افزایش پیدا کرده که باعث کاهش میزان تخلخل شده است. در ریزساختار این آزمون‌ها به علت وجود نانوساختار C-S-H هیچ‌گونه ترک و خرابی در وضعیت ظاهری بتن مشاهده نشد. همچنین ترکیبات پرتلندیت (CH) در آزمون‌ها مشاهده می‌شود. از سوی دیگر با رشد نانوساختار C-S-H، مساحت سطح ویژه افزایش یافته و به دلیل پر شدن منافذ مشخصه‌های جذب بهبود می‌یابد.

در شکل (۲-b) آزمون‌های سیمان حاوی 25 cmol/kg-solid نیترات سرب نشان داده شده است، ساختارهای هیدروکسید سرب (PbH) به صورت بلورهای ریز مجتمع در ماتریس مخلوط سیمان-نیترات سرب نمایان است [41]. نیترات سرب در حضور منابع Ca^{2+} و OH^- ناشی از هیدرولیز C_2S و C_3S موجود در سیمان به شکل هیدروکسید سرب رسوب کرده و نشان از عملکرد مناسب سیمان در فرایند تثبیت و جامدسازی آلایند فلز سنگین سرب است [33]. اندرکنش Pb^{2+} با Ca^{2+} و OH^- در نتیجه تشکیل PbH مانع از تشکیل محصولات هیدراتاسیون سیمان است. ذرات سفیدرنگ نانوساختار Pb-C-S-H به شکل گلوله‌های درشت، لخته‌ای و نسبتاً نامنظم نمایان است. شعاع اتمی عنصر Pb و Ca تقریباً برابر است به همین دلیل Pb روی ذرات C-S-H جذب شده و سرب کلسیم سیلیکات هیدراته (Pb-C-S-H) تشکیل می‌شود. کپسوله شدن فیزیکی سرب در نانوساختار C-S-H از انتشار Pb جلوگیری کرده اما در گیرش سیمان تأثیر منفی می‌گذارد [34]. از هیدرولیز آلایت و بلیت نوع دیگری از رسوبات پایدار سرب به نام سیلیکات سرب هیدراته (Pb-S-H) تشکیل شده است. این ساختار به شکل ورق‌های چندضلعی پوشانده شده توسط سرب نمایان است [33]. در شکل (۲-b) ساختارهای سوزنی شکل اترینگایت نمایان است. تشکیل اترینگایت از طریق واکنش شیمیایی بین سولفات و ترکیبات کلسیم آلومینات هیدراته رخ می‌دهد و باعث انبساط حجمی مخلوط سیمان-نیترات سرب می‌شود [13].

در شکل (۲-c) مورفولوژی آزمون‌های سیمان حاوی 50 cmol/kg-solid نیترات سرب ارائه شده است. رسوبات حاوی سرب

بخش اعظمی از ریزساختار آزمون سیمان حاوی cmol/kg -solid ۱۰۰ نیترات سرب را تشکیل داده به طوری که تمامی ساختارهای حاوی سرب روی یکدیگر قرار گرفته و تشخیص دقیق آن‌ها اندکی مشکل است [33, 39]. در شکل (۲-د) مانند شکل (۲-ج) ساختارهای اترینگایت مشاهده نشد که می‌تواند به دلیل پوشش نمک سرب بر روی ذرات اترینگایت است.

در شکل (۲-ه) ریخت‌شناسی آزمون سیمان حاوی cmol/kg -solid ۲۵۰ نیترات سرب نمایان است. با افزایش غلظت آلایند نیترات سرب، گلبول‌های Pb-C-S-H و PbH در ماتریس مخلوط سیمان-آلایند نیترات سرب کاهش یافته است. مطابق نتایج XRD و پژوهش‌های پیشین، به نظر می‌رسد افزودن مقادیر زیاد نیترات سرب باعث انحلال بخشی از Pb-C-S-H و PbH می‌شود [38].

ماتریس مخلوط را پوشانده است. ذرات ریز و تجمعی PbH ، بلورهای چندضلعی Pb-S-H و دانه‌های درشت Pb-C-S-H به وضوح قابل مشاهده است. با افزایش غلظت آلایند فلز سنگین سرب، ترکیبات یاد شده افزایش یافته و فاز غالب ماتریس سیمان-نیترات سرب است [39]. در ریزساختار آزمون سیمان حاوی cmol/kg -solid ۵۰ نیترات سرب ذرات سوزنی شکل اترینگایت مشاهده نشد و به نظر می‌رسد که نیترات سرب منجر به تشکیل مقادیر کمتری از اترینگایت می‌شود.

در شکل (۲-د) تصویر SEM آزمون سیمان حاوی cmol/kg -solid ۱۰۰ نیترات سرب ارائه شده است. با افزایش غلظت نمک سرب، ذرات جامد PbH ، Pb-S-H و Pb-C-S-H در ماتریس مخلوط سیمان-آلایند به شدت افزایش یافته و انتظار می‌رود بر گیرش سیمان تأثیر منفی گذارد. رسوبات سرب

شکل ۲. تصاویر SEM از آزمون‌های ۲۸ روزه سیمان حاوی: (ا) خمیر سیمان، (ب) cmol/kg -solid ۲۵ نیترات سرب، (ج) cmol/kg -solid ۵۰ نیترات سرب، (د) cmol/kg -solid ۱۰۰ نیترات سرب و (ه) cmol/kg -solid ۲۵۰ نیترات سرب.

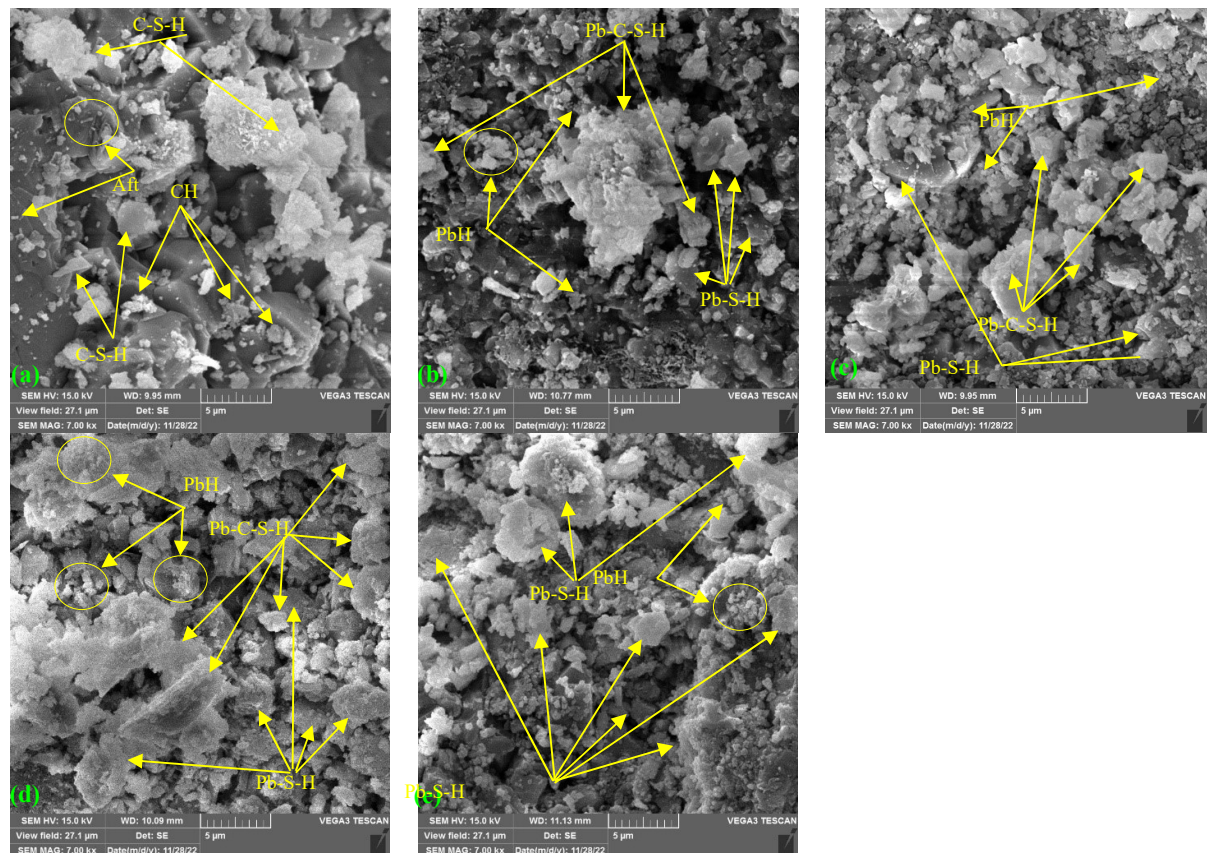


Fig 2. SEM images of 28-day cement samples containing: (a) cement paste, (b) 25 cmol/kg -solid lead nitrate, (c) 50 cmol/kg -solid lead nitrate, (d) 100 cmol/kg -solid lead nitrate and (e) cmol/kg -solid 250 lead nitrate.

غیرقابل حل فلز سنگین سرب روی سطح دانه‌های سیمان است.

با افزایش غلظت آلاینده فلز سنگین سرب به cmol/kg-solid ۲۵۰ و cmol/kg-solid ۵۰۰ زمان گیرش اولیه سیمان به ترتیب به ۸۵ و ۶۸ دقیقه کاهش یافته است و فرایند هیدراتاسیون با سرعت بیشتری رخ می‌دهد. منحنی XRD و تصاویر SEM نشان داد که با افزایش شدید غلظت آلاینده فلز سنگین سرب مقداری از سرب از نانوساختار Pb-C-S-H حل شده و باندهای Pb(OH)_2 نیز گسسته شده است. با آبشویی و تحرک یون Pb^{2+} زمان گیرش اولیه سیمان کاهش یافته است [38].

نتایج گیرش نهایی سیمان در حضور آلاینده فلز سنگین سرب مشابه نتایج گیرش اولیه است. مدت زمانی که سوزن ویکات نتواند در خمیر سیمان نفوذ کند، بیانگر زمان گیرش نهایی است. این زمان در خمیر سیمان فاقد آلاینده فلز سنگین سرب برابر با ۲۰۰ دقیقه است. مدت زمان گیرش نهایی مخلوط سیمان حاوی cmol/kg-solid ۱۰ نیترا سرب ۲۱۰ دقیقه و آزمون حاوی cmol/kg-solid ۲۵ نیترا سرب، ۲۳۰ دقیقه است که نسبت به آزمون شاهد ۱۵٪ افزایش یافته است. با افزایش غلظت آلاینده فلز سنگین سرب زمان گیرش نهایی سیمان افزایش یافته است و به بیشترین مقدار خود (۳۵۰ دقیقه) در آزمون حاوی cmol/kg-solid ۱۰۰ نیترا سرب رسیده است. کپسوله شدن سرب در Pb-C-S-H و رسوب PbH در افزایش زمان گیرش نهایی خمیر سیمان نقش اصلی را ایفا می‌کند [19, 43].

مشابه نتایج گیرش اولیه سیمان، در اثر افزودن آلاینده فلز سنگین با غلظت بیش از cmol/kg-solid ۱۰۰، زمان گیرش نهایی کاهش یافته است به طوری که زمان گیرش نهایی خمیر سیمان حاوی cmol/kg-solid ۲۵۰ و cmol/kg-solid ۵۰۰ نیترا سرب به ترتیب ۱۹۰ و ۱۷۰ دقیقه است. به طور خلاصه نتایج ریزساختاری و زمان گیرش خمیر سیمان-آلاینده نشان داد که با افزایش غلظت آلاینده تا cmol/kg-solid ۱۰۰ زمان گیرش اولیه و گیرش نهایی خمیر سیمان به تعویق افتاده است که ناشی از کپسوله شدن سرب در ماتریس خمیر سیمان است.

همچنان ساختار اترینگایت در این آزمون مشاهده نشد. فاز غالب ماتریس آزمون سیمان حاوی cmol/kg-solid ۲۵۰ نیترا سرب ترکیبات سیلیکات سرب هیدراته $\text{PbSiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Pb}_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_3(\text{OH})_2$ است. در تمامی آزمون‌ها نتایج XRD و SEM با هم هماهنگی دارد و نشان می‌دهد آلاینده فلز سنگین سرب تا غلظت cmol/kg-solid ۱۰۰ به خوبی توسط سیمان تثبیت و جامدسازی می‌شود و فاز غالب ماتریس مخلوط سیمان-آلاینده نیترا سرب رسوب سرب هیدروکسید و سرب کلسیم سیلیکات هیدراته است.

۳-۳- تغییرات زمان گیرش اولیه و نهایی خمیر سیمان تحت تأثیر آلاینده فلز سنگین سرب

نتایج نفوذ سوزن ویکات و گیرش اولیه و نهایی ترکیب سیمان-آلاینده نیترا سرب در شکل (۳) ارائه شده است. زمان نفوذ سوزن ویکات به میزان ۲۵ mm در خمیر سیمان فاقد آلاینده برابر با ۶۵ دقیقه است که زمان گیرش اولیه نامیده می‌شود. افزودن cmol/kg-solid ۱۰ نیترا سرب زمان گیرش اولیه را به حدود ۷۳ دقیقه افزایش می‌دهد. افزودن cmol/kg-solid ۲۵ نیترا سرب به سیمان موجب افزایش ۶۴ درصدی زمان گیرش اولیه سیمان شده است. با افزایش غلظت نیترا سرب به cmol/kg-solid ۵۰ و cmol/kg-solid ۱۰۰ گیرش اولیه سیمان تأخیر یافته و به ترتیب برابر با ۱۳۰ و ۱۵۵ دقیقه است. بر اساس نتایج با افزایش غلظت آلاینده فلز سنگین سرب تا cmol/kg-solid ۱۰۰ زمان گیرش اولیه سیمان افزایش یافته و فرایند هیدراتاسیون به تعویق افتاده است. بخشی از Ca در ساختار نانوساختار C-S-H با یون Pb جایگزین شده و مطابق نتایج XRD و SEM نانوساختار Pb-C-S-H تشکیل شده است. از طرفی واکنش سرب با یون‌های Ca و OH مانع از تشکیل محصولات هیدراتاسیون شده و آلاینده سرب به هیدروکسید سرب تبدیل شده است. هیدروکسید سرب روی اجزای تشکیل دهنده سیمان رسوب کرده و از تشکیل C-S-H و C-H جلوگیری می‌کند و زمان گیرش اولیه افزایش می‌یابد [42]. در واقع دلیل تأخیر ایجاد شده در زمان گیرش ترکیبات سیمانی، کاهش نفوذپذیری به علت رسوب ژل‌های کلئیدی

شکل ۳. منحنی تغییرات زمان گیرش اولیه و زمان گیرش نهایی خمیر سیمان تحت تأثیر آلاینده فلز سنگین نیترات سرب.

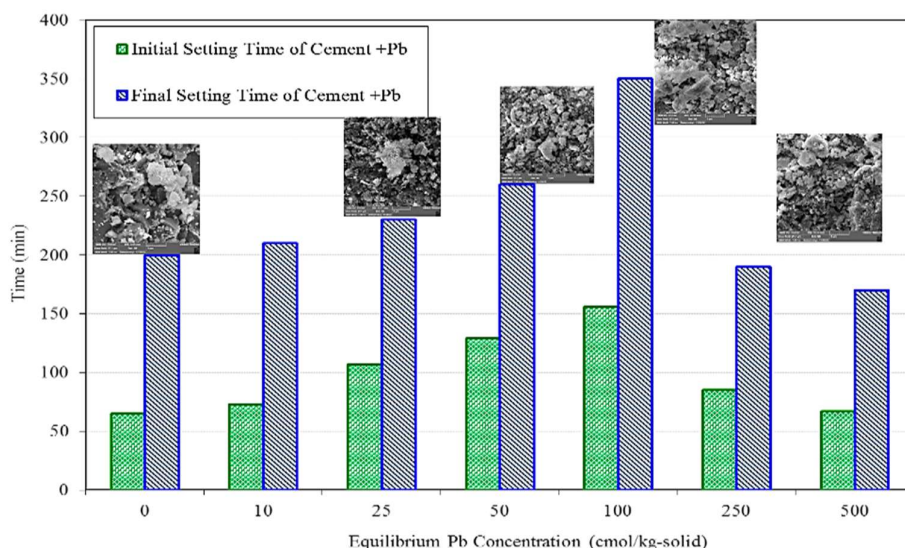


Fig 3. The change curve of initial setting time and final setting time of cement paste under the influence of lead nitrate heavy metal pollutant.

میزان آلاینده در غلظت ۲۵ cmol/kg-solid آلاینده فلز سنگین سرب، میزان آبشویی فلز سنگین سرب به حدود (۵/۶ ppm) ۰/۲۸ cmol/kg-solid رسیده است. در آزمون حاوی ۵۰ cmol/kg-solid آلاینده فلز سنگین سرب میزان آلاینده فلز سنگین سرب آبشویی شده به (۱۴/۳ ppm) ۰/۷ cmol/kg-solid رسیده است. در غلظت ۱۰۰ cmol/kg-solid میزان سرب آبشویی شده به حدود (۳۰/۰۱ ppm) ۰/۱۴ cmol/kg-solid رسیده است. در واقع سازوکار واکنش C-S-H با Pb و تشکیل Pb-C-S-H منجر به کپسوله شدن فیزیکی Pb شده است و سازوکار تشکیل هیدروکسید سرب به شکل رسوب و کمپلکس شیمیایی موجب تثبیت و جامدسازی نیترات سرب شده است. بر اساس استاندارد EPA میزان مجاز سرب در آب ۵ ppm و در آب آشامیدنی ۱ ppm است. این در حالی است که میزان یون سرب مجاز در خاک در محیط‌های مسکونی ۵۰ ppm و در محیط‌های صنعتی حدود ۲۰۰ ppm است. بر این اساس میزان آبشویی آلودگی در غلظت ۱۰۰ cmol/kg-solid و کمتر از آن در حد مجاز برای خاک در محدوده‌های مسکونی و صنعتی بوده است.

به عبارتی سیمان می‌تواند آلاینده فلز سنگین سرب را تثبیت و جامدسازی کند. با افزایش غلظت آلاینده فلز سنگین سرب به ۲۵۰ cmol/kg-solid و ۵۰۰ cmol/kg-solid زمان گیرش اولیه و نهایی به دلیل آبشویی یون Pb^{2+} کاهش یافته است.

۳-۴- آزمون تراوش و آبشویی آلودگی (TCLP) در فرایند تثبیت و جامدسازی

میزان تراوش آلودگی در ارزیابی فرایند تثبیت و جامدسازی مورد توجه است. بر این اساس غلظت‌های مختلف آلاینده فلز سنگین سرب، آزمون‌ها پس از دوره عمل‌آوری ۲۸ روز مورد تحلیل قرار گرفت. بر اساس استاندارد EPA-1311 آزمون میزان آبشویی آلودگی^{۱۰} فلز سنگین روی آزمون‌های انجام شد. در جدول (۲) نتایج میزان آبشویی آلودگی فلز سنگین سرب در آزمون‌های تثبیت و جامدسازی شده با سیمان پس از دوره عمل‌آوری ۲۸ روز در غلظت‌های صفر، ۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ cmol/kg-solid آلاینده فلز سنگین سرب ارائه شده است. بر اساس نتایج جدول (۲) میزان آبشویی آلودگی (TCLP) در آزمون‌های پس از ۲۸ روز در غلظت‌های ۵ cmol/kg-soil حدود ۰/۵ ppm (۰/۰۰۲ cmol/kg-solid) است. با افزایش

جدول ۲. نتایج آنالیز آبتشویی آلودگی (TCLP) در آزمون‌های حاوی غلظت‌های مختلف آلاینده فلز سنگین سرب با سیمان پس از ۲۸ روز عمل‌آوری.

The concentration of lead pollutant in the sample (cmol/kg-solid)		5	10	25	50	100
The concentration of lead pollutant in the sample (ppm)		1036	2072	5180	10360	20720
pH						
2.18	Sample 1	0.53	1.32	5.58	14.22	30.41
2.15	Sample 2	0.47	1.66	5.57	14.35	29.89
2.15	Sample 3	0.50	2.14	5.82	14.25	29.74
2.16	Average	0.50	1.71	5.65	14.27	30.01
0.02	Standard deviation	0.07	0.82	0.28	0.13	0.70
-----	standard in water (ppm)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
-----	Standard in soil in residential environment (ppm)	50	50	50	50	50
-----	Standard in soil in industrial environment (ppm)	200	200	200	200	200

Table 2. The results of contamination leaching analysis (TCLP) in samples containing different concentrations of lead heavy metal pollutant with cement after 28 days of curing.

$Pb(OH)_2$ به جامد با انحلال کم، تثبیت و جامدسازی شده است. رسوبات جامد حاوی سرب از هیدراتاسیون سیمان جلوگیری می‌کند.

✓ مشاهدات ریزساختاری نشان داد که از هیدرولیز آلایت (C_3S) و بلیت (C_2S) موجود در سیمان، علاوه بر $Pb-C-S$ و H و $Pb(OH)_2$ ترکیب پایدار دیگری از جمله سیلیکات‌های هیدراته سرب $PbSiO_3 \cdot xH_2O$ و $Pb_{10}(Si_2O_7)_3(OH)_2$ تشکیل می‌شود.

✓ آلاینده فلز سنگین سرب تأثیر جزئی بر هیدراتاسیون آلومینات (C_3A) و فریت (C_4AF) داشته اما به علت رسوب سرب بر اجزای سیمان، باعث کاهش تشکیل اترینگایت شده است.

✓ با افزایش غلظت آلاینده فلز سنگین سرب تا $cmol/kg$ solid ۱۰۰ درجه پلیمرزاسیون سیلیکات افزایش یافته و مقادیر $Pb-C-S-H$ و $Pb(OH)_2$ روند صعودی داشته است. این دو ترکیب فاز غالب خمیر سیمان را تشکیل می‌دهند.

✓ با افزایش غلظت آلاینده فلز سنگین سرب تا $cmol/kg$ solid ۱۰۰ فرایند هیدراتاسیون به تعویق افتاده و زمان گیرش اولیه و نهایی سیمان به دلیل تشکیل $Pb-C-S-H$ و $Pb(OH)_2$ افزایش یافته است.

از سوی دیگر برای آب‌های آشامیدنی میزان یون سرب فقط در آزمون‌های حاوی $cmol/kg$ -solid ۵ مجاز بوده است؛ اما برای آب‌ها با مصارف غیر آشامیدنی تا غلظت $cmol/kg$ -solid ۲۵ فرایند تثبیت و جامدسازی قابل‌پذیرش است. انجام فرایند هیدراتاسیون و جامدسازی آلاینده در ساختار سیمان و جذب آلاینده تراوش شده توسط نانوساختار $C-S-H$ شکل‌گرفته است. در حقیقت نتایج آبتشویی نیز نتایج تغییرات آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) و تصاویر میکروسکوپ الکترونیکی روبشی (SEM) و رشد فرایند سیمانی شدن و جامدسازی آلاینده را تأیید می‌کند.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش تأثیر فلز سنگین سرب بر زمان گیرش خمیر سیمان و میزان آبتشویی آلودگی از منظر ریزساختاری مورد بررسی قرار گرفت که نتایج مهم آن به شرح ذیل است.

✓ در اثر افزودن نیترات سرب به سیمان، فلز سنگین سرب توسط نانوساختار $C-S-H$ به صورت فیزیکی کپسوله و نانوساختار $Pb-C-S-H$ تشکیل شده است.

✓ مطابق نتایج XRD و SEM بخش دیگری از فلز سنگین سرب توسط سازوکار رسوب و کمپلکس شیمیایی به شکل

- [3] M. Asrari, J. Narimani, 2020, Removing Cr from industrial waste water by using modified green concrete by bentonite, *concrete Research Quarterny Journal of Guilan University of Iran*, 13(2), 135-143. (In Persian).
- [4] C.-q. Wang, S. Chen, F.-h. Yang, A.-m. Wang, 2023, Study on properties of representative ordinary Portland cement: Heavy metal risk assessment, leaching release kinetics and hydration coupling mechanism, *Construction and Building Materials*, 385, 131507.
- [5] A. Jafari, S. Asadyari, Z. Moutab Sahihazar, M. Hajaghazadeh, 2023, Monte Carlo-based probabilistic risk assessment for cement workers exposed to heavy metals in cement dust, *Environmental Geochemistry and Health*, 1-19.
- [6] V. R. Ouhadi, O. Bahadori Nezhad, M. Amiri, 2014, Lead Retention of Carbonated Kaolinite in the Adsorption and Electrokinetics Processes, *Modares Journal of Civil Engineering*, 14(3). (In Persian).
- [7] G. Qiao, D. Hou, W. Li, B. Yin, Y. Zhang, P. Wang, 2023, Molecular insights into migration of heavy metal ion in calcium silicate hydrate (CSH) surface and intra-CSH (Ca/Si= 1.3), *Construction and Building Materials*, 365, 130097.
- [8] L. Wang, Y. Zhang, L. Chen, B. Guo, Y. Tan, K. Sasaki, D.C. Tsang, 2022, Designing novel magnesium oxysulfate cement for stabilization/solidification of municipal solid waste incineration fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, 423, 127025.
- [9] Z. Ren, L. Wang, H. Wang, S. Liu, J. Ren, 2023, Stabilization and solidification mechanism of Pb in phosphogypsum slag-based cementitious materials, *Construction and Building Materials*, 368, 130427.
- [10] N.-W. Wiesława, T. Barbara, D. Sylwia, 2015, The properties of cement pastes and mortars processed with some heavy metal nitrates containing solutions, *Procedia Engineering*, 108, 72-79.
- [11] M. Amiri, V.R. Ouhadi, 2018, Evaluation of Micro and Nano-Structure of Process of Cement Hydration in Solidification and Stabilization of Zn Heavy Metal Pollutants at the Presence of Soft Clay, *Modares Civil Engineering journal*, 18(1), 1-16. (In Persian).
- [12] M. Amiri, K. Arzanian karamallah, M. Aryanpoor, 2020, Efficacy of Elevated Temperatures on Mechanical Properties of Concrete Containing Aluminum Slag from the Microstructural Perspective, *Concrete Research Quarterny Journal University of Guilan*, 13(3), 19-32. (In Persian).
- [13] M. Amiri, M. Sanjari, F. Porhonor, 2022, Evaluation of the Cement Stabilization of Hematite-Rich Red Soil, *Case Studies in Construction Materials*, e00935.
- [14] N. Gineys, G. Aouad, D. Damidot, 2010, Managing trace elements in Portland cement-Part I: Interactions between cement paste and heavy metals added during mixing as soluble salts, *Cement and concrete composites*, 32(8), 563-570.
- [15] L. Xu, P. Wang, G. Zhang, 2012, Formation of ettringite in Portland cement/calcium aluminate cement/calcium sulfate ternary system hydrates at lower temperatures, *Construction and Building Materials*, 31, 347-352.
- [16] S. Maiti, J. Malik, B. Prasad, A.K. Minocha, 2023, Solidification/stabilisation of Pb (II) and Cu (II) containing

- ✓ مطابق نتایج حاصل از نفوذ سوزن ویکات، زمان گیرش اولیه خمیر سیمان ۶۰ دقیقه است. بیشترین زمان گیرش اولیه متعلق به خمیر سیمان حاوی $100 \text{ cmol/kg-solid}$ آلایندة فلز سنگین سرب و برابر با ۱۵۵ دقیقه است.
- ✓ با افزودن $100 \text{ cmol/kg-solid}$ آلایندة فلز سنگین سرب به سیمان، زمان گیرش نهایی سیمان از ۲۰۰ دقیقه در آزمون شاهد، به ۳۵۰ دقیقه افزایش یافته است و نشان می‌دهد فلز سنگین سرب باعث تعویق هیدراتاسیون سیمان و افزایش زمان گیرش شده است.
- ✓ پایش‌های ریزساختاری نشان داد که در غلظت زیاد آلایندة فلز سنگین سرب ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \geq 250 \text{ cmol/kg-solid}$) مقادیر Pb-C-S-H و $\text{Pb}(\text{OH})_2$ به دلیل انحلال و آبشویی Pb^{2+} کاهش یافته است و بر هیدراتاسیون سیمان تأثیر مثبت دارد. این موضوع سبب کاهش زمان گیرش اولیه و نهایی سیمان شده است.
- ✓ فرایند تثبیت و جامدسازی در خاک‌های مناطق مسکونی و صنعتی در غلظت‌های $100 \text{ cmol/kg-solid}$ و کمتر از آن در حد مجاز بوده است. از سوی دیگر برای آب‌های آشامیدنی میزان یون سرب فقط در آزمون حاوی کمتر از $100 \text{ cmol/kg-solid}$ مجاز بوده است؛ اما برای آب‌ها با مصارف غیر آشامیدنی تا غلظت $250 \text{ cmol/kg-solid}$ فرایند تثبیت و جامدسازی قابل‌پذیرش است.
- ✓ به‌طورکلی سیمان در فرایند تثبیت و جامدسازی (S/S) فلز سنگین سرب تا غلظت $100 \text{ cmol/kg-solid}$ به خوبی عمل کرده است. در غلظت زیاد آلایندة فلز سنگین سرب ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \geq 250 \text{ cmol/kg-solid}$)، مقداری از فلز سنگین آبشویی و متحرک می‌شود.

۵- منابع

- [1] S. Zhou, Y. Ogawa, K. Kawai, 2023, Influence of chloride solutions on the leaching of heavy metals from cement hydrates, *Construction and Building Materials*, 378, 131108.
- [2] M. Amiri, M. Dehghani, T. Javadzadeh, S. Taheri, 2022, Effects of lead contaminants on engineering properties of Iranian marl soil from the microstructural perspective, *Minerals Engineering*, 176, 107310.

- [31] V.R. Ouhadi, M. Amiri, 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) 107-122. (In Persian).
- [32] L.P. Esteves, 2011, On the hydration of water-entrained cement-silica systems: Combined SEM, XRD and thermal analysis in cement pastes, *Thermochimica Acta*, 518(1-2), 27-35.
- [33] L. Xu, K. Yang, C. Tang, X. Yang, K. Wu, B. Lothenbach, 2023, Lead retardation on cement hydration: Inhibition and re-acceleration of clinker dissolution, *Cement and Concrete Composites*, 138, 104986.
- [34] S. Ouki, C. Hills, 2002, Microstructure of Portland cement pastes containing metal nitrate salts, *Waste Management*, 22(2), 147-151.
- [35] M.K. Aliyu, A. Karim, 2016, The effect of cement and rice husk ash on the compressive strength and leachability of artificially contaminated stabilized sediment, *ARPJ. Eng. Appl. Sci* 11, 5365-5371.
- [36] G.D. Gatta, U. Hälenius, F. Bosi, L. Cañadillas-Delgado, M.T. Fernandez-Diaz, 2019, Minerals in cement chemistry: A single-crystal neutron diffraction study of ettringite, *American Mineralogist*, 104(1), 73-78.
- [37] G. Thevenin, J. Pera, 1999, Interactions between lead and different binders, *Cement and Concrete Research*, 29(10), 1605-1610.
- [38] V.R. Ouhadi, M. Deyranloo, 2019, The effect of lead heavy metal on initial hydration and setting time of cement-fly ash compounds, *11th National Congress of Civil Engineering*. (In Persian).
- [39] L. Chen, K. Nakamura, T. Hama, 2023, Review on stabilization/solidification methods and mechanism of heavy metals based on OPC-based binders, *Journal of environmental management*, 332, 117362.
- [40] M.R. Mohammed, D.A. Ahmed, 2011, Influence of some heavy metal nitrates on the hydration of C3A, *Advances in cement research*, 23(5), 215-220.
- [41] R. Devamani, M. Alagar, 2012, Synthesis and characterization of Lead (II) hydroxide nanoparticles, *Int J Appl Sci Eng Res*, 1, 483-487.
- [42] F. Deschner, F. Winnefeld, B. Lothenbach, S. Seufert, P. Schwesig, S. Dittich, F. Goetz-Neunhoeffler, J. Neubauer, 2012, Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash, *Cement and Concrete Research*, 42(10), 1389-1400.
- [43] A. Saeedi, A. Jamshidi-Zanjani, M. Mohseni, A.K. Darban, H. Nejati, 2023, Mechanical activation of lead-zinc mine tailings as a substitution for cement in concrete construction, *Construction and Building Materials*, 364, 129973.
- wastewater in cement matrix, *Environmental Technology*, 44(19), 2876-2888.
- [17] L. Lu, C. Xiang, Y. He, F. Wang, S. Hu, Early hydration of C3S in the presence of Cd²⁺, Pb²⁺ and Cr³⁺ and the immobilization of heavy metals in pastes, 2023, *Construction and Building Materials*, 152, 923-932.
- [18] D.X. Wang, N.E. Abriak, R. Zentar, W. Xu, 2012, Solidification/stabilization of dredged marine sediments for road construction, *Environmental technology*, 33(1), 95-10.
- [19] I.F. Olmo, E. Chacon, A. Irabien, 2001, Influence of lead, zinc, iron (III) and chromium (III) oxides on the setting time and strength development of Portland cement, *Cement and concrete research*, 31(8), 1213-1219.
- [20] C. Weeks, R.J. Hand, J.H. Sharp, 2008, Retardation of cement hydration caused by heavy metals present in ISF slag used as aggregate, *Cement and concrete composites*, 30(10), 970-978.
- [21] Q. Chen, C. Hills, M. Tyrer, I. Slipper, H. Shen, A. Brough, 2007, Characterisation of products of tricalcium silicate hydration in the presence of heavy metals, *Journal of Hazardous Materials*, 147(3), 817-825.
- [22] E.E. Hekal, W.S. Hegazi, E.A. Kishar, M.R. Mohamed, 2011, Solidification/stabilization of Ni (II) by various cement pastes, *Construction and Building Materials*, 25(1), 109-114.
- [23] L. Chen, Y.-S. Wang, L. Wang, Y. Zhang, J. Li, L. Tong, Q. Hu, J.-G. Dai, D.C. Tsang, 2021, Stabilisation/solidification of municipal solid waste incineration fly ash by phosphate-enhanced calcium aluminate cement, *Journal of Hazardous Materials*, 408, 124404.
- [24] J. Wang, F. Chen, R. Yu, D. Fan, T. Zhang, 2023, Effect of heavy metal (Mn, Pb and Cr) on the properties and hydration in low water/binder cement-based composites (LW/B-CC), *Construction and Building Materials*, 386, 131567.
- [25] ASTM, 2014, Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing & Materials America.
- [26] D. Moore, R. Reynolds Jr, 1997, X - Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, 2nd edn Oxford University Press, New York, NY.
- [27] V. R. Ouhadi, R. Yong, 2003, Experimental and theoretical evaluation of impact of clay microstructure on the quantitative mineral evaluation by XRD analysis, *Elsevier Appl Clay Sci. J*, 23(1-4) 141-148.
- [28] C. ASTM, 2008, Standard test methods for time of setting of hydraulic cement by Vicat needle, West Conshohocken, PA: ASTM International, C191-08.
- [29] R.A. Shawabkeh, 2005, Solidification and stabilization of cadmium ions in sand-cement-clay mixture, *Journal of hazardous material*, 125(1), 237-243.
- [30] P.D.M. EPA, 1983, Land Application of Municipal Sludge, Municipal Environmental Research Laboratory, EPA-625/1-83-016, New Yor.

Investigation of the Microstructural Impact of Heavy Metal Lead on Cement Setting Time

Sedigheh Ghasemi¹, Peyman Homami^{*†}, Jafar Keyvani[†]

1 Ph.D Student, Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, Kharazmi University, Tehran, Iran.

2. Associate professor, Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, Kharazmi University, Tehran, Iran. (Corresponding Author)

3. Associate professor, Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, Kharazmi University, Tehran, Iran.

Email: homami@khu.ac.ir

Abstract:

Lead-based heavy metal pollutants have long been recognized as significant contributors to environmental contamination. The result of human and industrial activities, the release of substantial lead-based contaminants into soil and groundwater has posed persistent environmental threats. To combat this issue, the Solidification/Stabilization (S/S) technique employing cement has emerged as an effective solution, effectively reducing lead's mobility and solubility in soil and remediating lead-contaminated environments. Paradoxically, lead, a heavy metal pollutant, exerts a substantial influence on the setting time of cement, directly affecting the performance of cementitious materials. Understanding the intricate interactions between lead and cement is thus crucial. This study aims to delve into the intricate relationship between lead and cement, scrutinizing how lead impacts cement's setting time and its microstructural characteristics.

To achieve this, cement was treated with lead nitrate solutions at concentrations of 0, 10, 25, 50, 100, 250, and 500 kg/cm³-solid. The study assessed lead's effects on cement hydration processes and setting times through rigorous testing, encompassing setting time measurements, X-ray diffraction (XRD) analysis, scanning electron microscopy (SEM) imaging, and leachability analysis (TCLP).

Key findings from this investigation are as follows:

- The introduction of lead nitrate to cement results in the physical encapsulation of heavy metal lead within the nanostructure C-S-H, leading to the formation of the nanostructure Pb-C-S-H.
- XRD and SEM analyses unveiled that a portion of heavy metal lead becomes immobilized and solidified in the form of Pb(OH)₂ due to precipitation and chemical complexation, inhibiting leaching during cement hydration.
- In addition to Pb-C-S-H and Pb(OH)₂, stable compounds such as lead hydrate silicates (PbSiO₃.xH₂O and Pb₁₀(Si₂O₇)₃(OH)₂) form, originating from the hydrolysis of alite (C₃S) and belite (C₂S) components within cement.
- Lead contamination exhibits a minor influence on the hydration of aluminate (C₃A) and ferrite (C₄AF), but its deposition on cement constituents leads to diminished ettringite formation.
- Elevated lead contamination levels up to cmol/kg-solid 100 encourage silicate polymerization, with Pb-C-S-H and Pb(OH)₂ forming the predominant phases in cement paste.
- Lead contamination induces hydration delays, resulting in prolonged initial and final cement setting times due to the formation of Pb-C-S-H and Pb(OH)₂.
- As determined by Vicat needle test, the initial setting time is 65 minutes for cement paste. The longest initial setting time is observed in cement paste containing cmol/kg-solid 100 lead contamination, reaching 155 minutes.

Keywords: Heavy Metal Lead, Setting Time, Solidification/Stabilization, Cement.