

بررسی تأثیر کربنات کلسیم بر فرآیند جامدسازی پایه‌سیمانی بتونیت و فلزسنگین

وحید رضا اوحدی^{۱*}، ریحانه صفادوست^۲، بهنام یوسفی^۲، زینب میرزازاده^۳

۱. دکتری دانشکده مهندسی دانشگاه بوعلی سینا و دانشکده عمران دانشگاه تهران.

۲. کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی دانشگاه بوعلی سینا.

۳. کارشناسی ارشد دانشگاه بوعلی سینا.

* رایانامه نویسنده مسئول: vahidouhadi@yahoo.ca

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۱/۰۹ - تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۴/۲۰

چکیده

تثبیت/جامدسازی پایه‌سیمانی بتونیت و فلزسنگین از روش‌های متعارف در پروژه‌های مهندسی محیط‌زیست است. در میان روش‌های مختلفی که برای فرآیند تثبیت/جامدسازی استفاده می‌شود، سیستم‌های مبتنی بر پایه سیمان با توجه به هزینه نسبتاً کم، و دسترسی مناسب، به‌طور گسترده استفاده می‌شود. کارایی تکنولوژی تثبیت/جامدسازی را می‌توان با استفاده از تغییراتی بهبود بخشید. هدف از این مقاله، تعیین تأثیر جایگزینی کربنات کلسیم بر بهبود فرآیند تثبیت/جامدسازی پایه‌سیمانی بتونیت و فلزسنگین در راستای کاهش مصرف سیمان است. برای این منظور نمونه‌های بتونیت دارای غلظت 100 cmol/kg-soil نیترات سرب با درصدهای مختلف ترکیب سیمان و کربنات کلسیم تثبیت/جامدسازی شده‌اند. ارزیابی ساز و کار نگهداری آلاینده با انجام آزمایش‌های pH، TCLP، XRD و UCS مورد مطالعه قرار گرفته‌است. شرط رسوب هیدروکسیدی، قرارگیری pH محیط در محدوده ۱۰ تا ۱۲ است. بر اساس نتایج این تحقیق، جایگزینی ۱۵ درصد کربنات کلسیم به‌جای سیمان، سبب حفظ شرایط لازم برای ایجاد مکانیزم تثبیت و جامدسازی شده‌است. به‌طوری‌که برای نمونه حاوی ۱/۴ درصد رطوبت بهینه، مقدار واجدبی یون سرب در آزمایش TCLP برابر با ۲ میلی گرم بر لیتر و مقاومت تک‌محوری نمونه برابر با $1/45 \text{ MPa}$ بدست آمده و هر دو معیار EPA احراز شده است. در واقع نتایج این تحقیق حاکی از آن است که جایگزینی تا ۱۵ درصد کربنات کلسیم به جای سیمان پرتلند معمولی ضمن کاهش مصرف سیمان، سبب بهبود قابلیت نگهداری آلاینده در تثبیت/جامدسازی پایه‌سیمانی شده‌است. علت بهبود شرایط رفتاری فوق، نقش همزمان پرکنندگی و هسته‌زایی کربنات کلسیم در کنار افزایش بازه رسوب ترکیبات کربناتی بوده‌است.

کلمات کلیدی: کربنات کلسیم، تثبیت/جامدسازی، سیمان، نگهداری آلاینده، TCLP، بتونیت.

۱- مقدمه

خاک‌های رسی به دلیل داشتن بار منفی به‌عنوان یک عامل مهم برای نگهداشت آلاینده‌های فلزسنگین و جلوگیری از انتقال آن‌ها در محیط‌زیست عمل می‌کنند [5]. برای اصلاح خاک آلوده شده با فلزات سنگین، می‌توان از روش‌های مختلفی استفاده کرد [6]. برخی از این روش‌ها شامل شستشوی شیمیایی، تثبیت و جامدسازی، پوشش خاک، سیستم زهکشی و رقیق‌سازی است؛ اساس کاربرد تمام این روش‌ها، تبدیل مواد سمی به مواد بی‌اثر و پایدار از نظر فیزیکی و شیمیایی است به شکلی که از انتقال آنها به لایه‌های زیرین خاک و آب زیرزمینی ممانعت شود [7].

سازمان حفاظت از محیط‌زیست آمریکا (US.EPA) بیان

فعالیت‌های صنعتی و تولید مواد شیمیایی سالانه مقادیر زیادی ضایعات حاوی فلزات سنگین ایجاد کرده‌است [1]. ورود آلاینده‌ها به خاک سبب بروز مشکلات زیست‌محیطی شده‌است [2]. انباشت بیش از حد فلز سنگین در خاک، ضمن تغییر در مشخصات ژئوتکنیکی خاک، بر عملکرد اکوسیستم اثرگذار است [3]. روی (Zn)، مس (Cu)، کروم (Cr) و سرب (Pb) به‌عنوان شایع‌ترین آلاینده‌های فلز سنگین شناخته شده‌اند. در این میان یون سرب (Pb) به صورت ویژه‌ای مورد توجه است و این به دلیل سمیت و گستردگی وسیع آن در طبیعت است [4].

کرده‌است که تثبیت و جامدسازی با استفاده از مواد سیمانی به‌عنوان "بهترین تکنولوژی موجود اثبات شده"¹ برای دفن بسیاری از عناصر سمی از جمله فلزات سنگین موجود در طبیعت است [8]. اگرچه تثبیت و جامدسازی برای پسماندهای خطرناک صنعتی به وفور استفاده می‌شود ولی موارد بسیاری از استفاده از این روش در خاک‌های آلوده گزارش شده است. در این راستا می‌توان به تثبیت و جامدسازی خاک آلوده در ماساچوست [9] و در ایالت ونکوور کانادا [10] اشاره کرد. تثبیت و جامدسازی هر کدام آثار متفاوتی بر نگهداشت آلاینده دارند. تثبیت به فرآیند تغییر مواد سمی به شکل‌های پایدارتر از لحاظ شیمیایی و فیزیکی اطلاق می‌شود. به شکلی که با تغییر خاصیت شیمیایی مواد خطرناک، شکل‌های ثابت یا غیرسمی تولید می‌شود [6]. مقدار pH نقش مؤثری در تثبیت بسیاری از فلزات سمی توسط واکنش‌های رسوب دارد و تشکیل رسوب و انحلال رسوب فلزات، تابع تغییرات pH است. جامدسازی شامل فرآیندهایی است که مصالح آلوده را به شکل مصالح جامد، کپسوله کرده و از طریق کاهش مساحت سطحی که در معرض آبشویی است و یا با پوشش مصالح آلوده با موادی که نفوذپذیری کمی دارند، مانع انتقال آلودگی می‌شود [11]. سیمان پرتلند از طریق دو عامل افزایش pH باعث عدم تحرک آلاینده (تثبیت) و واکنش‌های پوزولانی (تشکیل ژل C-S-H و C-A-S-H)، سبب جامدسازی آلاینده‌های حاوی فلزات سنگین می‌شود [9].

تولید سیمان منجر به انتشار کمتر از ۵ الی ۸ درصد گاز دی‌اکسیدکربن منتشر شده در دنیا می‌شود. از طرفی مضرات تولید روز افزون سیمان باعث شده که در سال‌های اخیر تحقیقات وسیعی برای به کارگیری سایر افزودنی‌ها در مخلوط‌های سیمانی به منظور بهبود خواص آن و کاهش مصرف سیمان صورت گیرد [12]. آسیاب کردن سنگ آهک یا مخلوط کردن کربنات کلسیم با سیمان پرتلند موجب تولید سیمان پرتلند آهکی (PLC) شده و برای دهه‌ها در کشورهای اروپایی و کانادا مورد بهره‌برداری قرار گرفته است [13]. حضور ذرات ریز پودر سنگ آهک در سراسر خمیر سیمان ضمن تغییر در سینتیک هیدراسیون سیمان، به دلیل اثر پرکنندگی فضاهای متخلخل منجر به بهبود خواص مکانیکی و فیزیکی می‌شود. از طرفی کاهش محتوای سیمان همراه با

جایگزینی کربنات کلسیم باعث کاهش محصولات هیدراسیون شده و در نتیجه بر مقاومت فشاری اثر منفی می‌گذارد [13]. برای اساس استانداردهای اروپا (EN-197) و کانادا (CSA) مقادیر مشخصی را برای اضافه کردن سنگ آهک به سیمان پرتلند معمولی ارائه کرده‌اند [14]. بسیاری از پژوهشگران تحقیقاتی را پیرامون تأثیر پودر سنگ آهک بر هیدراسیون سیمان پرتلند انجام داده‌اند. بر این مبنا که سرعت هیدراسیون C_3S با افزایش مقدار و نرمی کلسیم کربنات ($CaCO_3$) تسریع می‌شود. اصلی‌ترین دلیل افزایش سرعت هیدراسیون، اثر هسته‌زایی سنگ آهک است [15, 16]. در تحقیقات گذشته، به موضوع تأثیر مقدار جایگزینی کربنات کلسیم در سیمان پرتلند آهکی بر pH محلول سیال حفره‌ای و تشکیل فازهای رسوب و پیشرفت هیدراسیون به منظور جامدسازی آلاینده توجه کمتری صورت گرفته‌است. هدف این مقاله به تعیین تأثیر درصد رطوبت، pH محلول سیال حفره‌ای و بررسی تغییرات جامدسازی آلاینده در مقادیر مختلف کربنات کلسیم و نگهداشت فلز سنگین سرب تحت فرآیند تثبیت و جامدسازی پایه سیمانی معطوف شده‌است.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد مورد استفاده

بتونیت به دلیل ظرفیت زیاد نگهداشت آلاینده، به عنوان پرکاربردترین خاک رسی مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است [6]. در این مقاله از بتونیت تجاری با نام "بتونیت فلات ایران" تهیه شده توسط شرکت "ایران باریت"، استفاده شده است. برخی مشخصات ژئوتکنیکی و زیست‌محیطی نمونه بتونیت در جدول (۱) ذکر شده‌است.

جدول ۱. برخی مشخصات ژئوتکنیکی و زیست‌محیطی بتونیت

Parameter	Quantity	Method
CEC (cmol/kg-soil)	62.2	[5]
SSA (m ² /g)	418	[6]
Carbonate content (%)	10	[18]
Liquid limit (LL) (%)	319	[17]
Plasticity index (PI) (%)	275	[17]
pH	9.8	[19]
Gs	2.79	[18]

Table 1. Some of the geotechnical and geoenvironmental eng. properties of bentonite

مواد مورد استفاده شامل کربنات کلسیم با فرمول شیمیایی

¹ Best demonstrated available technology (BDAT)

کرده است [5]. بنابراین در این مقاله نمونه‌ها با در نظر گرفتن مقدار چسباننده (۱۵ درصد) و با هدف کاهش سیمان مصرفی (جایگزینی کربنات کلسیم) تهیه شده‌اند.

در استاندارد EN197 دو نوع سیمان پرتلند آهکی با نام‌های II/A-L و II/B-L معرفی شده‌است که به ترتیب شامل ۶ تا ۲۰ درصد و ۲۱ تا ۳۵ درصد کربنات کلسیم هستند [18]. براین اساس در پژوهش حاضر، کربنات کلسیم تا ۲۵ درصد وزنی چسباننده، جایگزین سیمان پرتلند معمولی شده‌است و ترکیب سیمان و کربنات کلسیم به عنوان چسباننده، مورد استفاده قرار گرفته‌است. ترکیبات مختلف سیمان پرتلند معمولی و کربنات کلسیم، به عنوان چسباننده مطابق با الگوی جدول (۲) کاملاً همگن شده و به میزان ۱۵ درصد وزنی خاک خشک آلوده به نمونه‌ها اضافه شده‌است. انتخاب درصد رطوبت به دلیل حضور همزمان خاک و سیمان، بر اساس استاندارد ASTM D1633-17 و مقالات معتبر [20] و با تعیین درصد رطوبت بهینه لحاظ شده‌است. نمونه‌ها در چهار درصد رطوبت به صورت ضربایی از درصد رطوبت بهینه (OWC) $0/8$ ، $1/2$ و $1/4$ ساخته شده‌اند.

جدول ۲. ترکیبات متفاوت سیمان- کربنات کلسیم

Binder	Specimen ID	Cement	Calcium carbonate	Water content: %	Curing time	Method
15% by weight of contaminated soil	C100-Ca0	100%	0%	(0.3, 1, 1.2, 1.4) OWC	7	TCLP; UCS
	C95-Ca5	95%	5%		days	
	C90-Ca10	90%	10%		28	
	C85-Ca15	85%	15%		days	
	C75-Ca25	75%	25%			

Table 2. Different mixtures of calcium carbonate – cement

۲-۳- چگونگی انجام آزمایش‌ها

برای تعیین غلظت مناسب آلودگی اضافه‌شده به خاک، آزمایش نگهداشت فلز سنگین به روش تعادل سوسپانسیون خاک، بر اساس استاندارد EPA در غلظت‌های $0-250 \text{ mol/kg-soil}$ فلز سنگین سرب انجام شده‌است [19]. انحلال‌پذیری یون‌های Pb به میزان قابل توجهی به pH وابسته است و تحت عنوان رفتار آمفوتریک نامیده شده‌است. کربنات کلسیم در آب به مقدار ناچیز حل می‌شود [6]. با توجه به حضور کربنات کلسیم در سیمان پرتلند آهکی و ایجاد محیط قلیایی توسط سیمان، باید رسوب همزمان فلز سنگین سرب و

CaCO_3 و جرم مولی $100/087$ گرم بر مول بوده و از سرب نیترات با فرمول شیمیایی $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ و جرم مولی $331/2$ گرم بر مول، به عنوان ماده شیمیایی حاوی فلز سنگین استفاده شده است. سیمان مورد استفاده نیز سیمان پرتلند تیپ دو، محصول شرکت "سیمان هگمتان ایران" است.

۲-۲- آماده‌سازی نمونه

برای ارزیابی قابلیت نگهداری فلز سنگین توسط بتونیت، آزمایش نگهداشت و اندازه‌گیری pH صورت گرفته است (شکل ۱). بیشترین ظرفیت جذب آلودگی سرب، توسط نمونه بتونیت مورد مطالعه معادل 90 cmol/kg-soil است که با نتایج سایر پژوهشگران هماهنگی دارد [16]. بنابراین به منظور بررسی مستقیم عملکرد چسباننده سیمانی حاوی کربنات کلسیم در تثبیت و جامدسازی، خاک آلوده با غلظتی برابر با 100 cmol/kg-soil تهیه شده‌است؛ بدین منظور ابتدا نمک نیترات سرب به صورت سوسپانسیون و با نسبت S:W (آب: مواد جامد) برابر با ۱:۱۰ به خاک اضافه شده و سپس نمونه‌ها ۹۶ ساعت، هر ۲۴ ساعت به مدت ۲ ساعت توسط لرزاننده مکانیکی برای حصول تعادل، کاملاً هم‌زده شده‌است. در نهایت نمونه‌ها در گرمخانه با دمای 60°C درجه سانتی‌گراد خشک و آسیاب شده‌اند. بتونیت مصرفی دارای ظرفیت نگهداشت حدود 90 سانتی مول بر کیلوگرم خاک است؛ این در حالی است که آلاینده اعمالی به خاک 100 سانتی مول بر کیلوگرم خاک است و مقدار آلاینده آزاد، 10 سانتی مول بر کیلوگرم خاک است که این مقدار آلاینده بسیار بیش از محدوده استاندارد آلاینده سرب (5 میلی‌گرم بر لیتر) می‌باشد. بر این اساس انجام آزمایش نگهداشت آلاینده، بیانگر آزادسازی مقادیر قابل توجهی از سرب اعمالی است که این امر منجر به عملکرد فرآیند تثبیت و جامدسازی شده‌است. از طرفی پژوهشگران بیان کرده‌اند که بتونیت در غلظت 5 سانتی مول بر کیلوگرم خاک، در آزمایش TCLP بدون حضور سیمان مقدار واجدبی حدود 300 میلی‌گرم بر لیتر داشته‌است و باید توسط سیمان تثبیت و جامدسازی شود [5, 1]. از سوی دیگر، نتایج آزمایش‌های تثبیت و جامدسازی صورت گرفته توسط سایر پژوهشگران، روی بتونیت آلوده (در شرایط مشابه مقاله حاضر) نشان داده که افزودن 15 درصد سیمان، کمترین میزان چسباننده‌ای است که معیار استاندارد EPA را تأمین

¹ Optimum Water Content

۳- بحث و بررسی

۳-۱- جذب و نگهداری آلاینده سرب توسط خاک بتونیت

آلاینده فلز سنگین در خاک توسط فازهای مختلفی همچون: جذب ذرات رسی، رسوب اکسید و هیدروکسیدی، هیدروکسید کربناتی و جذب شده به مواد آلی و دیگر ترکیبات شیمیایی نگهداری می‌شود [21].

ه منظور مطالعه رفتار بتونیت در میزان جذب و نگهداری فلز سنگین، در این تحقیق یک سری آزمایش جذب صورت گرفته که نتایج آن در شکل (۱) ارائه شده‌است. با توجه به شکل (۱) بیشترین میزان نگهداری فلز سنگین سرب در بتونیت حدود 90 cmol/kg-soil است. مقدار pH خاک بتونیت با حل‌شدگی فلز سنگین در آب و آزادسازی یون H^+ از pH ۹/۸ در شرایط عدم حضور آلودگی تا pH ۴ در غلظت‌های زیاد آلودگی کاهش یافته‌است.

شکل ۱. قابلیت نگهداری فلز سنگین سرب توسط بتونیت

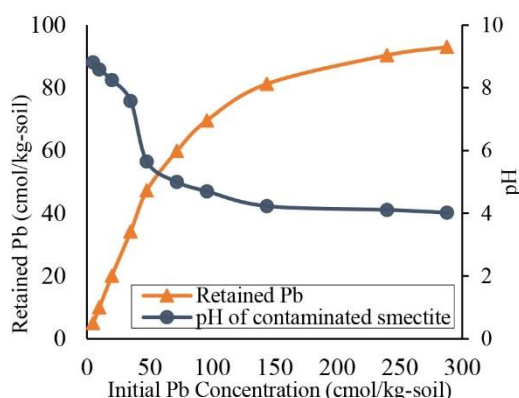


Fig. 1. Pb retention and pH variations of the bentonite sample.

۳-۲- انحلال‌پذیری کربنات کلسیم در pHهای متفاوت

کانی‌های کربناتی نقش مهمی در جذب و نگهداشت فلز سنگین ایفا می‌کنند [21]. کربنات موجود در خاک ضمن عملکرد با عنوان بافر، با آلاینده فلز سنگین وارد واکنش شده و فلز سنگین به‌صورت هیدروکسید کربنات فلزی در فاز جامد رسوب می‌کند [22].

با توجه به نتایج شکل (۲) با افزایش غلظت آلاینده در حدود 100 cmol/kg.soil و قرارگیری در محدوده pH ۵، تقریباً تمامی کلسیم کربنات موجود در خاک انحلال یافته و سبب تشکیل رسوبات کربناتی شده‌است.

کربنات کلسیم در مقادیر مختلف pH بررسی شود. بر این اساس، تغییرات رسوب آلاینده سرب در حضور کربنات کلسیم و با تغییر pH اندازه‌گیری شده است. برای این منظور، ابتدا یک لیتر محلول استاندارد Pb با غلظت 500 ppm به نحوی آماده شد که نسبت وزنی $(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)$ به (CaCO_3) برابر با ۴ باشد. سپس مقدار ۲۰ ml از محلول استاندارد، همراه با محلول سدیم هیدروکسید یک مولار (1M) در محدوده pH ۲ تا ۱۲ تنظیم شد. به منظور ایجاد شرایط تعادل، نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت توسط لرزاننده مکانیکی تکان داده شده و به مدت ۲۴ ساعت به‌طور ثابت نگهداری شدند. در ادامه، pH نهایی محلول اندازه‌گیری شده و پس از سانتریفیوژ، فاز مایع نمونه از کاغذ صافی با استفاده از دستگاه مکش EPEC عبور داده شده‌است. در مرحله بعد، فاز مایع فوق در لوله آزمایش ریخته شده و غلظت کاتیون‌های Pb در محلول با استفاده از دستگاه جذب اتمی (AAS) اندازه‌گیری شده‌است. با روش مشابه، انحلال‌پذیری کربنات کلسیم نیز در بازه‌های مختلف pH مورد بررسی قرار گرفته و درصد انحلال آن اندازه‌گیری شده‌است. همچنین در این تحقیق مقدار عدم تحرک فلزات سنگین بعد از انجام فرآیند تثبیت و جامدسازی با استفاده از آزمایش آبتوبی آلودگی (TCLP) بر اساس روش EPA-1311 ارزیابی شده است و مقدار غلظت آلاینده توسط دستگاه جذب اتمی مدل GBC932 AB Plus اندازه‌گیری شده‌است.

مقاومت فشاری محدود نشده (UCS) می‌تواند به عنوان معیاری برای پیشرفت واکنش هیدراسیون استفاده شود [5]. در این پژوهش، نمونه‌ها پس از ۷ و ۲۸ روز عمل‌آوری در سیستم بسته و قرارگیری در اتاق مرطوب با دمای ۲۳ درجه سانتی‌گراد و درصد طوبت ۹۵٪ طبق استاندارد ASTM D1633-17 و با دانسیته یکسان $1/85$ گرم بر سانتی‌متر مکعب مورد آزمایش مقاومت فشاری محدود نشده قرار گرفته‌اند.

همچنین از آزمایش اشعه ایکس (XRD) برای بررسی پیشرفت فرآیند هیدراسیون چسباننده و برهمکنش چسباننده با کانی‌های رسی آلوده استفاده شده است. نمونه‌ها به صورت پودری مورد آزمایش قرار گرفته‌اند. به منظور انجام آزمایش‌های XRD از دستگاه Siemens- Diffractometer D8 Advance استفاده شده‌است.

¹ Toxicity Characteristic Leaching Procedure

شرط شروع سازوکار جامدسازی، قرارگیری pH محیط معادل با کمترین مقدار انحلال پذیری آلاینده است [23]. در شکل (۳)، با توجه به الگوی انحلال سرب در حضور کلسیم، نمودار تغییرات به ۵ ناحیه تفکیک شده است. به طوری که در ناحیه C بیشترین رسوب سرب صورت گرفته است.

۳-۴- پایش تغییرات pH نمونه‌های تثبیت / جامدسازی شده

بر اثر فرآیند هیدراسیون سیمان و تولید پرتلندیت (CH) و آزاد شدن یون OH^- ، pH محیط افزایش می‌یابد [23]. اگرچه حضور فلز سنگین در خاک باعث اسیدی شدن محیط می‌شود اما با افزودن سیمان و پیشرفت فرآیند هیدراسیون، pH محیط قلیایی می‌شود. با توجه به تأثیر pH بر الگوی رسوب آلاینده‌های فلز سنگین، انتخاب مقدار مصالح چسباننده (ترکیب سیمان و کربنات کلسیم) باید به شکلی باشد که pH محیط در محدوده رسوب سرب قرار گیرد. در واقع اگر مقدار آلاینده بیش از ظرفیت نگهداشت خاک باشد لازم است آلاینده آزاد قبل از فرآیند جامدسازی توسط محصولات سیمانی تثبیت (رسوب) شود. از سوی دیگر، افزایش مقدار آلاینده سرب به کاهش بیشتر pH می‌انجامد به طوری که با افزایش بیشتر مقدار آلاینده، مقاومت یونی الکترولیت افزایش یافته و برای حصول یک pH مشخص در محدوده رسوب سرب، مقدار سیمان بیشتری لازم خواهد بود [۵]. بر این اساس انتخاب مقدار مصالح به شکلی است که با تغییر pH محیط، سبب رسوب آلاینده سرب شود و در ادامه شرایط برای جامدسازی آلاینده رسوب کرده آماده شود. همان‌طور که در شکل (۴) نشان داده شده است، pH تمامی نمونه‌های جدول (۲) در محدوده رسوب حداکثری سرب قرار دارند. در واقع می‌توان بیان کرد که شرایط برای سازوکار جامدسازی و کپسوله کردن آلاینده فراهم شده است.

با توجه به شکل (۴)، در درصد رطوبت‌های متفاوت و مقدار جایگزینی کربنات کلسیم مختلف، مقدار pH در طی زمان در بازه رسوب (۱۰-۱۲) قرار گرفته است. با توجه به شکل (۲) این مقدار pH محیط در محدوده رسوب کربنات کلسیم قرار گرفته است. بنابراین کربنات کلسیم موجود در سیمان پرتلند آهکی انحلال نیافته و در نمونه‌های فوق دارای نقش پرکنندگی است. به بیان دیگر، به دلیل حضور آلاینده آزاد و لزوم تثبیت آلاینده سرب مقدار سیمان در چسباننده مورد استفاده به شکلی است که pH محیط در

شکل ۲. حلالیت و رسوب کلسیم کربنات در pH های مختلف

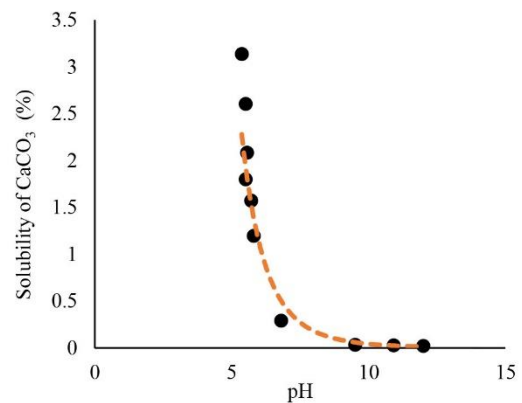


Fig. 2. pH influence on the solubility of calcium carbonate and precipitation pattern of Ca ions

شکل ۳. تأثیر pH بر انحلال پذیری سرب در حضور کلسیت

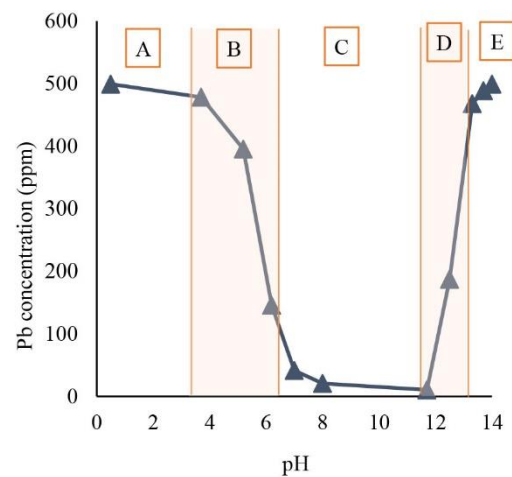


Fig. 3. pH influences on the solubility pattern of Pb at the presence of calcium carbonate

۳-۳- رسوب سرب در حضور کلسیت و در pH های مختلف

رسوب فلز سنگین (تثبیت) به دو روش رسوب کربناتی و هیدروکسیدی امکان‌پذیر است. از نکات مهم در تثبیت و جامدسازی فلز سنگین سرب، ایجاد شرایط برای رسوب سرب است [6]. بنابراین برای ارزیابی همزمان رفتار سرب و کلسیم کربنات با تغییرات pH، یک مجموعه آزمایش رسوب انجام شده است. خاصیت آمفوتریک فلز سنگین سرب بیان می‌کند که شرط رسوب هیدروکسیدی، قرارگیری pH محیط در محدوده ۱۰ تا ۱۲ است [22].

شکل (۳) نشان می‌دهد که با حضور کلسیم کربنات نیز روند کلی رسوب هیدروکسیدی فلز سنگین سرب تغییر نمی‌کند. اما محدوده pH رسوب گسترش یافته و به ۷/۵ تا ۱۲ رسیده است.

در طی زمان عمل آوری و بین بازه زمانی ۷ تا ۲۸ روز انتظار می‌رود که حضور کربنات کلسیم ضمن رفتار پرتندگی به صورت هسته‌زایی نیز عمل کرده و باعث افزایش مقاومت نمونه شود. بنابراین لازم است که تغییرات همزمان واجدبی در آزمایش TCLP و مقاومت تک محوری مورد توجه قرار گیرد.

۳-۵- آبشویی آلودگی (TCLP) و مقاومت فشاری (UCS)

در آزمایش TCLP، معیار EPA در ارزیابی نمونه‌های جامدسازی شده حاوی یون سرب، میزان واجدبی کمتر از ۵ ppm است [19]. مقاومت تک محوری معیاری برای تشکیل ژل‌های C-S-H و C-A-S-H بوده که روش مناسبی برای بررسی نرخ جامدسازی است [24]. در آزمایش مقاومت تک محوری نیز معیار EPA در ارزیابی نمونه‌های جامدسازی شده حاوی یون سرب، حصول حداقل مقاومت MPa ۰/۳۵ است [19]. درصد رطوبت ساخت نمونه‌ها بر مقاومت و فرآیند تثبیت و جامدسازی اثرگذار است [16]. بنابراین ضمن بررسی مقاومت نمونه‌ها باید نتایج TCLP نیز بررسی شود. بدین منظور در شکل (۵-الف) و شکل (۵-ب) به ترتیب نتایج مقاومت تک‌محوری و واجدبی آزمایش TCLP برای نمونه‌های حاوی ۱۵ درصد سیمان در مدت زمان ۷ روز و ۲۸ روز ارائه شده است. بر اساس شکل (۵-الف)، مقاومت نمونه‌های حاوی ۱۵ درصد سیمان در مدت زمان عمل آوری ۷ روز با افزایش رطوبت بهینه کاهش یافته است. در نتایج TCLP، نمونه‌های ۷ روز معیار EPA را احراز نکرده‌اند و با تغییر درصد رطوبت بهینه نتایج تغییر نکرده است. در واقع، در مدت زمان ۷ روز، فقط سازوکار تثبیت در نمونه‌ها حاکم بوده است [16]. اگرچه این استدلال به معنای تفکیک کامل فرایند تثبیت و جامدسازی در دو بازه مختلف زمانی نیست.

در شکل (۵-ب) پیشرفت واکنش‌های پوزولانی در مدت زمان عمل آوری ۲۸ روز، سبب افزایش مقاومت نمونه‌ها شده و همزمان افزایش فرایند جامدسازی باعث کاهش مقدار واجدبی نمونه‌ها در آزمایش TCLP شده است. با توجه به کاهش اندک مقدار pH نمونه‌ها و تغییرات واجدبی در نمونه‌های ۲۸ روز، به نظر می‌رسد سازوکار جامدسازی شرایط احراز معیار EPA نمونه‌ها را فراهم کرده است. سایر پژوهشگران نیز بر نقش پیشرفت فرایند جامدسازی بر کاهش واجدبی از نمونه‌های تثبیت و جامدسازی شده تأکید کرده‌اند [24].

محدوده رسوب سرب (pH محدوده ۱۰ تا ۱۲) قرار گرفته است. در pH بیش از ۱۰ نیز نمودار انحلال‌پذیری (شکل ۲)، کربنات کلسیم نامحلول است.

شکل ۴. تغییرات pH نمونه‌های تثبیت و جامدسازی شده بتونیت آلوده به 100 cmol/kg-soil فلز سنگین سرب همراه با ۱۵٪ سیمان در درصدهای مختلف رطوبت

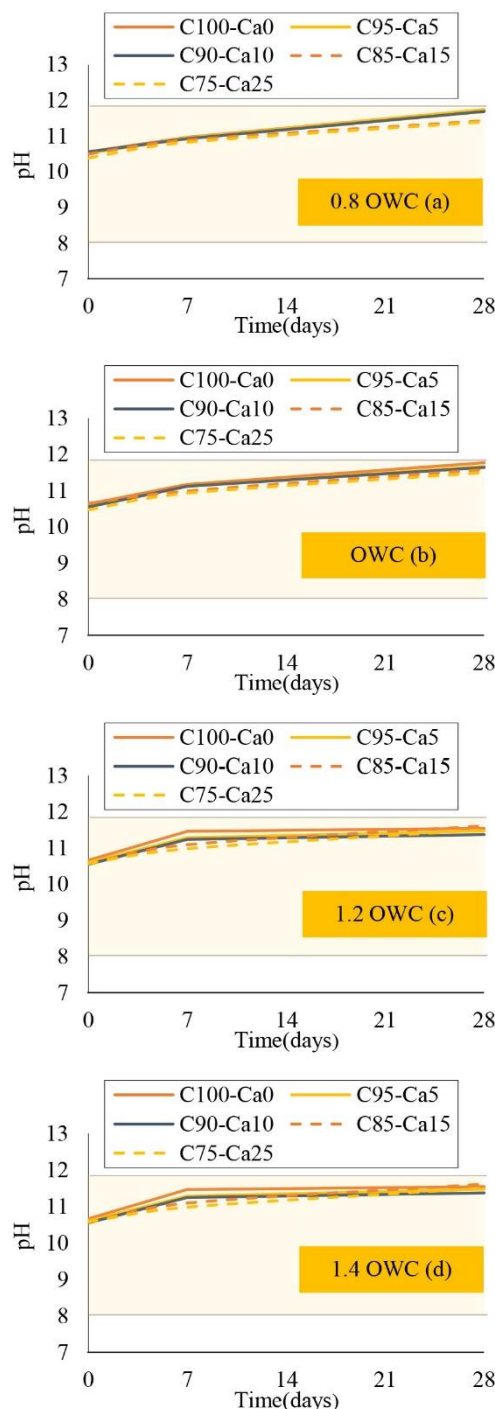


Fig. 4. Changes in pH of solidified samples of bentonite contaminated with 100 cmol/kg-soil pb with 15% cement in different moisture content.

شکل ۶. تغییرات مقاومت و واجدبی یون سرب

در نمونه ۷ روز برای درصد رطوبت متفاوت

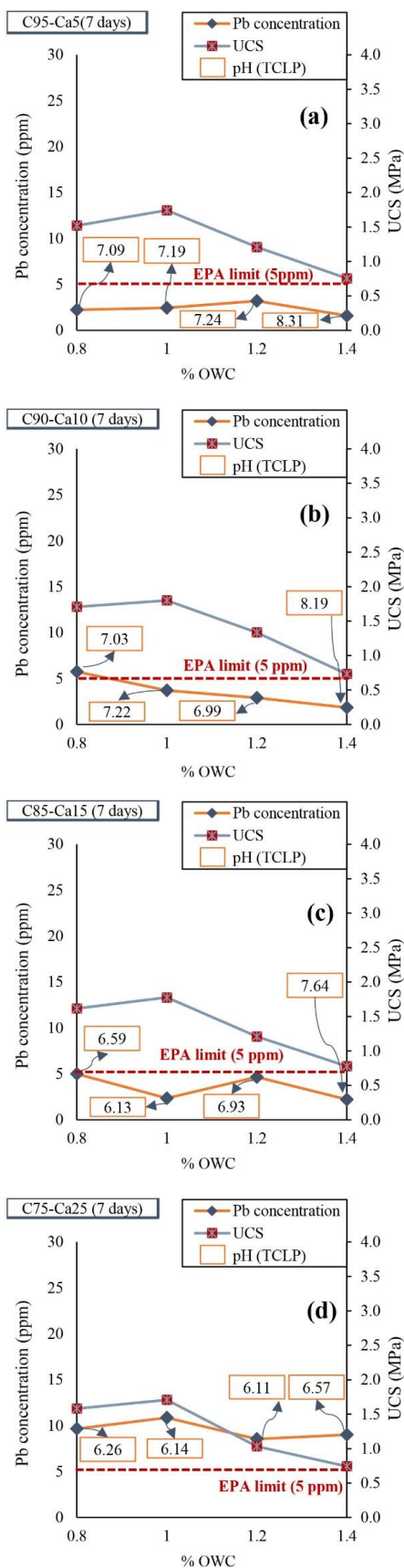
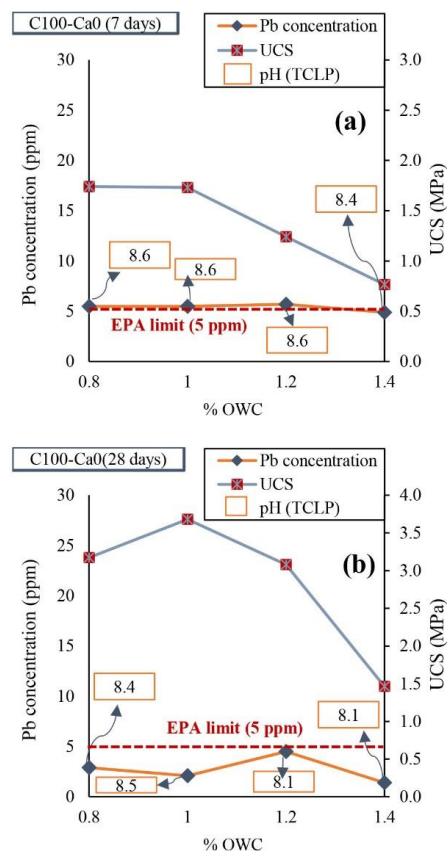


Fig. 6. UCS and released lead at different OWC

شکل ۵. تغییرات مقاومت و واجدبی یون سرب

الف- نمونه‌های ۷ روز ب- نمونه‌های ۲۸ روز در درصد رطوبت بهینه متفاوت

Fig. 5. Variations of UCS and released lead at different OWC
a. 7 days - b. 28 days.

در شکل (۶) نتایج مقاومت تک محوری و آزمایش TCLP در درصدهای جایگزینی کربنات کلسیم مختلف مطابق با جدول (۲) ارائه شده است. بر اساس شکل (۶)، با جایگزینی کربنات کلسیم تا مقادیر ۱۵٪، مقاومت تک محوری تمامی نمونه‌ها پس از ۷ روز از حداقل مقاومت مورد نظر در استاندارد EPA بزرگتر بوده است.

در واقع بر اساس شکل (۲)، در مقادیر pH بزرگتر از ۱۰، کربنات کلسیم موجود در سیمان پرتلند آهکی قابلیت انحلال ندارد و نقش پرکنندگی آن و عملکرد هسته‌زایی آن، غالب است. ضمن آنکه بر اساس شکل (۳)، در این محدوده از تغییرات pH، رسوب یون سرب حداکثر بوده و مقدار واجدبی یون سرب کاهش یافته است.

به منظور بررسی سازوکار جامدسازی، در شکل (۷) نتایج مقاومت تک محوری و TCLP نمونه‌های ۲۸ روز ارائه شده است.

شکل ۷. تغییرات مقاومت و واجدیی یون سرب نمونه ۲۸ روز

برای درصد رطوبت بهینه متفاوت

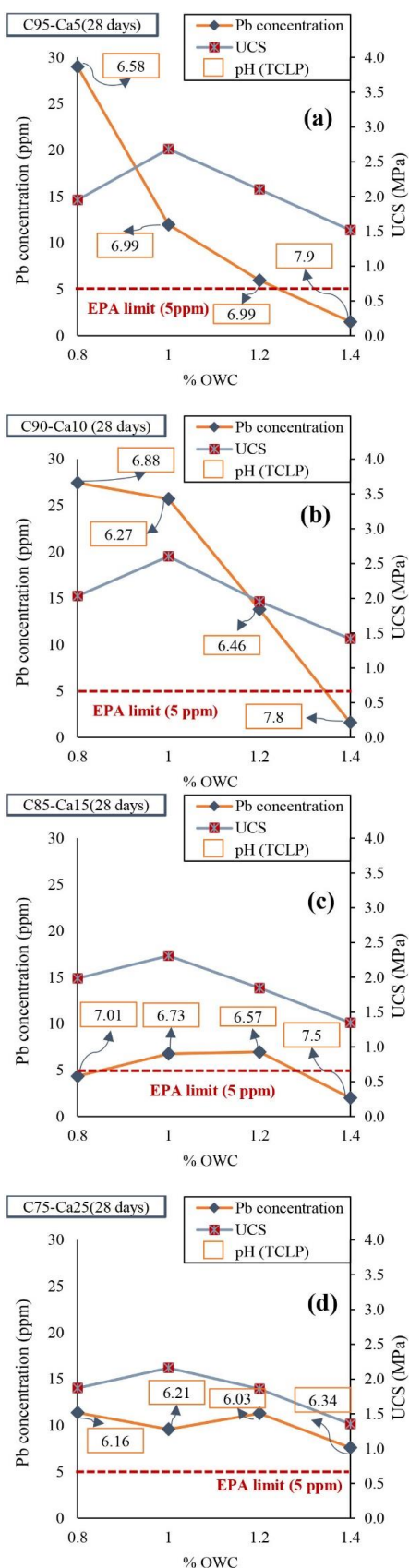


Fig. 7. Variations of UCS and released lead at different OWC in 28 days.

با افزایش مدت زمان از ۷ به ۲۸ روز و پیشرفت واکنش‌های پوزولانی، افزایش مقاومت در تمامی نمونه‌ها صورت گرفته است. در تمامی موارد جایگزینی کربنات کلسیم، مشاهده می‌شود که افزایش درصد رطوبت باعث کاهش مقدار واجدیی شده است به طوری که در ۱/۴ درصد رطوبت بهینه و ۱۵ درصد جایگزینی کربنات کلسیم، معیار EPA تأمین شده است.

از سوی دیگر، ظرفیت بافری به مقاومت در برابر تغییرات pH مرتبط است. اگرچه انتظار می‌رود که افزایش درصد کربنات کلسیم سبب افزایش ظرفیت بافری خاک شود [5]، با این وجود بر اساس نتایج ارائه شده در شکل‌های (۶ و ۷)، افزایش درصد کربنات کلسیم سبب تغییرات جزئی در مقدار نشت (واجدیی) سرب از نمونه شده است به طوری که حتی با افزایش درصد کربنات کلسیم به مقادیر بیش از ۱۵٪، مقدار یون سرب واجدیی شده در آزمایش TCLP تا حدودی افزایش یافته است. این موضوع نشان می‌دهد که علاوه بر سازوکار افزایش ظرفیت بافری در حالت افزایش درصد کربنات کلسیم، که در شرایط عادی مورد انتظار است و در برخی نمونه‌ها احراز نشده است، سازوکار دیگری دخیل بوده است. از آنجا که بر اساس نتایج شکل (۴)، مقادیر pH نمونه‌ها یکسان است می‌توان نتیجه‌گیری نمود که سازوکار جامدسازی در حضور جایگزینی بخشی از سیمان با مقادیر بیش از ۱۵٪ کربنات کلسیم عملکرد مناسبی نداشته است. با توجه به نتایج شکل‌های (۶ و ۷)، برای بررسی نرخ پیشرفت واکنش‌های پوزولانی، لازم است تا نرخ رشد سازوکار جامدسازی از طریق ارزیابی درصد رشد مقاومت نمونه‌های ۲۸ روز نسبت به نمونه‌های فاقد کلسیم کربنات بررسی شود. به عبارت دیگر درصد رشد مقاومت بیانگر سازوکار جامدسازی است [24].

بر اساس نتایج شکل (۸) به طور کلی با افزایش درصد حضور کربنات کلسیم، مقاومت نمونه‌های ۲۸ روز نسبت به نمونه‌های فاقد کربنات کلسیم کاهش یافته است. می‌توان این‌گونه استدلال نمود که در نمونه‌های دارای رطوبت کمتر از ۱/۴ برابر رطوبت بهینه، کربنات کلسیم به عنوان پرکننده (فیلر) عمل کرده و به بیان دیگر، پدیده هسته‌زایی که باعث افزایش مقاومت می‌شود شکل نگرفته است. در حالی که در نمونه‌های حاوی ۱/۴ برابر درصد رطوبت بهینه، ابتدا افزایش درصد مقاومت در ۵ درصد جایگزینی و مقاومت برابر با نمونه فاقد کربنات کلسیم تا ۱۵ درصد جایگزینی

و C75-Ca25 تقریباً برابر است.

با توجه به شکل‌های (۲ و ۴)، pH محیط پس از اختلاط در محدوده ۱۰ تا ۱۲ قرار گرفته است. در این شرایط، کربنات کلسیم موجود در ترکیبات سیمان و کربنات کلسیم اضافه شده به نمونه، انحلال نیافته است. بنابراین کربنات کلسیم به عنوان فیلر عمل کرده و تأثیری بر شدت قله رسوبات کربناتی نداشته است. در نتیجه با توجه به قرارگیری pH نمونه‌ها در محدوده رسوب فلز سنگین سرب شکل (۳) و برابری تقریبی شدت قله رسوبات کربناتی، فاز تثبیت در سه نمونه مورد مطالعه برابر است. در حالات فوق انتظار می‌رود که فرآیند جامدسازی با تشکیل محصولات هیدراسیون سیمان (C-A-S-H, ICDD 022-0518), (C-S-H, ICDD 042-0538)

صورت گرفته است [16]. لازم به تأکید است با وجود آنکه آزمایش FTIR از بهترین آزمایش‌ها برای شناسایی روند شکل‌گیری ترکیبات آمورف است، ولی با وجود باور رایج، ژل‌های CSH کاملاً آمورف نیستند و با اصطلاح نیمه بلوری معرفی می‌شوند [26]. در واقع، ژل CSH محدوده وسیعی از مواد را به خود اختصاص داده است. ساختار و ترکیب شیمیایی، آمورف و کریستالی بودن وابسته به نسبت Ca/Si است [27]. به طور مشخص در ترکیب خاک رسی بتونیت و سیمان، شکل‌گیری کریستال‌های CSH توسط پژوهشگران مختلف گزارش شده است [5]. پژوهشگران نشان داده‌اند که فاز نیمه کریستالی CSH(I) که می‌تواند در اندرکنش بین هیدروکسید کلسیم و یون سیلیکا و همچنین با ترکیب سیلیکات سدیم و نمک‌های کلسیمی شکل گیرد دارای ساختار کریستالی شبیه کانی توپرموریت است. به طوری که این ساختار کریستالی در نسبت مولاریته ۰/۸ تا ۱/۵ Ca/Si تشکیل می‌شود. تحقیقات نشان داده است که با افزایش نسبت Ca/Si درجه کریستالی CSH(I) کاهش می‌یابد [28]. همچنین تعداد زیادی از پژوهشگران که نمونه‌های سیمان آسیاب شده و یا نمونه‌های دارای سن زیاد سیمان-خاک را مطالعه کرده‌اند شکل‌گیری قله‌های CSH را در پراش پرتو ایکس گزارش نموده‌اند. به عنوان نمونه در استفاده از سرباره فعال شده برای ممانعت از انتقال آلاینده فلز سنگین [29]، تثبیت کننده‌های حاوی رس و کلسیم [30]، اندرکنش سیمان و خاکستر بادی [31] و نیز اندرکنش بتونیت، سیمان و فلز سنگین [5] تشکیل ساختار کریستالی CSH گزارش شده است.

شکل ۸. درصد رشد مقاومت نمونه‌های ۲۸ روز

نسبت به نمونه‌های فاقد کلسیم کربنات

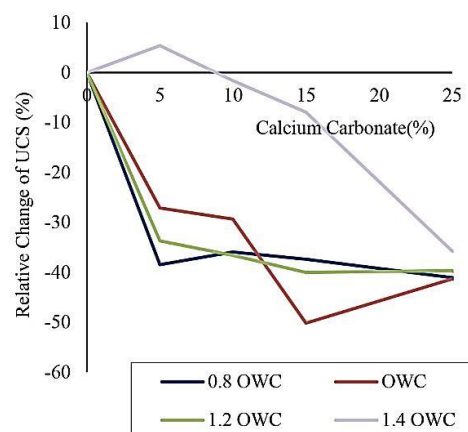


Fig. 8. The strength growth percentage of 28-day samples compared to samples without CaCO_3

مشاهده می‌شود. در نمونه‌های فاقد آلاینده، سایر پژوهشگران نیز نتایج مشابهی را در حالت سیستم عمل‌آوری بسته ارائه کرده‌اند [25]. این مسئله بیانگر اهمیت درصد رطوبت ساخت نمونه‌ها در استفاده از سیمان پرتلند آهکی است.

۳-۶- آنالیز پراش پرتو ایکس

به منظور بررسی ریزساختاری نمونه‌ها، آنالیز (XRD) روی نمونه‌های با ۱/۴ برابر درصد رطوبت بهینه (بیشترین جامدسازی) انجام شده است. بر این اساس نمونه‌های C90-Ca10, C100-Ca0 و C75-Ca25 انتخاب شده و پس از ۷ و ۲۸ روز عمل‌آوری، پراش پرتو ایکس آن‌ها تهیه شده است. نتایج شکل (۹) با استفاده از پرتو Cu-Kα در محدوده ۲θ ۴ تا ۷۰ درجه تهیه شده است. همچنین برای تحلیل نتایج پراش پرتو ایکس از نرم‌افزار X-Pert High Score Plus بر مبنای پایگاه داده‌ها (PDF-2/ICDD (2017 release) استفاده شده است. تفکیک فازهای تثبیت و جامدسازی، با شناسایی فازهای رسوبات کربناتی سرب شامل:

کربنات سرب (PbCO_3 , ICDD 017-0732)، کربنات اکسید سرب ($\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{PbO}$, ICDD 019-0681) و کربنات هیدروکسید سرب ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$, ICDD 019-0680) انجام شده است. نتایج زیر قابل تحلیل و استخراج است:

مقدار شدت قله‌های مانند رسوبات کربناتی حاوی سرب (قله‌های با شماره ۱، ۴ و ۶) در شکل (۹) به واسطه کربنات اولیه موجود در رس جدول (۱) در نمونه‌های C90-Ca10, C100-Ca0

تغییر نسبت‌های استوکیومتری Ca/Si و در نتیجه افزایش سرعت هیدراسیون می‌شود [33]، همین موضوع می‌تواند سبب افزایش پیشرفت واکنش‌های پوزولانی در نمونه‌های حاوی کربنات کلسیم در شکل (۹) شده باشد.

بر اساس شکل (۹)، شدت قله ترکیبات پوزولانی در نمونه‌های C90-Ca10 و C75-Ca-25 نسبت به نمونه C100-Ca0 در کوتاه مدت و درازمدت افزایش یافته است. از آنجا که افزودن کربنات کلسیم و جایگزینی آن با سیمان علاوه بر ایجاد مکان‌هایی به‌عنوان هسته شکل‌گیری برای رسوب محصولات هیدراسیون [32]، سبب

شکل ۹. نتایج منحنی پراش پرتو ایکس

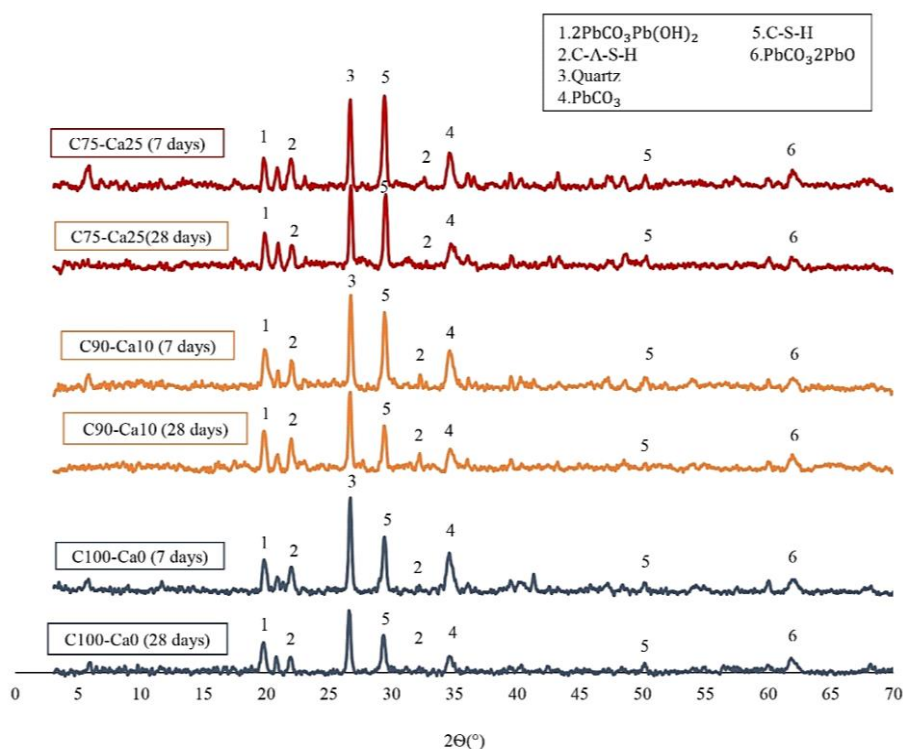


Fig. 9. XRD Results

هیدراسیون می‌شود [34]. ضمن آنکه کربنات کلسیم با اثر هسته‌زایی و ایجاد مکان‌هایی به‌عنوان هسته شکل‌گیری و رسوب محصولات هیدراسیون، موجب تسریع واکنش هیدراسیون و پیشرفت درجه هیدراسیون می‌شود [35]. با این وجود با توجه به pH اولیه در ساخت نمونه‌ها که با هدف رسوب آلایندة آزاد صورت گرفته‌است؛ کربنات کلسیم انحلال نیافته و این امر منجر به شکل‌گیری فاز کریستالی جدید نشده و تغییری در موقعیت قله‌ها صورت نگرفته‌است.

همچنین بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۹) مشاهده می‌شود که در هر دو نمونه جامدسازی شده با استفاده از ترکیب چسباننده حاوی کربنات کلسیم در فاصله ۷ تا ۲۸ روز عمل‌آوری، مقادیر رسوبات کربناتی کاهش جزئی یافته‌است. از سوی دیگر بر اساس نتایج ارائه شده در شکل‌های (۶ و ۷)، برای هر دو نمونه

در واقع، حضور کربنات کلسیم در کنار سیمان پرتلند که به‌عنوان سیمان پرتلند آهکی شناخته می‌شود، سبب آثار همزمان فیزیکی و شیمیایی در نمونه‌ها می‌شود. این اثر از دو جنبه قابل بررسی و تأکید است. از یک سو از آنجا که سیمان در واقع به‌عنوان یک پوزولان فعال رفتار می‌کند به محض دریافت رطوبت، محصولات مرتبط با هیدراسیون را تولید می‌کند. لیکن کربنات کلسیم اگرچه خواص قابل قبولی دارد اما یک ترکیب فعال شده نیست و بنابراین با جایگزینی آن به جای سیمان، روند هیدراسیون و میزان محصولات آن دچار اختلال خواهد شد. از سوی دیگر، در صورت کوچک‌تر بودن اندازه ذرات کربنات کلسیم نسبت به سیمان، توزیع اندازه ذرات در دامنه وسیع‌تری قرار گرفته و منجر به پراکندگی دانه‌های سیمان می‌شود. در نتیجه با جلوگیری از لخته شدن سیمان، موجب انحلال بهتر مواد سیمانی و بهبود فرآیند

افزایش درصد کربنات کلسیم از مقدار بهینه، و محبوس شدن بخشی از این کربنات کلسیم اضافی در فضای هسته‌ای شکل گرفته، قابلیت محبوس کردن آلاینده توسط ترکیبات پوزولانی کاهش یافته و در نتیجه، آزمایشات TCLP واجد بی‌بزرگتری را نشان داده‌اند.

- با افزایش درصد کربنات کلسیم به مقادیر بیش از ۱۵٪، مقدار یون سرب واجد بی‌بزرگتری شده در آزمایش TCLP تا حدودی افزایش یافته است. این موضوع نشان می‌دهد که علاوه بر سازوکار افزایش ظرفیت بافری در حضور افزایش درصد کربنات کلسیم که در شرایط عادی مورد انتظار است، سازوکار دیگری نقش تعیین‌کننده داشته است. از آنجا که برای نمونه‌های فوق، مقادیر pH نمونه‌ها یکسان است می‌توان نتیجه‌گیری نمود که سازوکار جامدسازی در حضور جایگزینی بخشی از سیمان با مقادیر بیش از ۱۵٪ کلسیم کربنات تأثیر مطلوبی نداشته‌است.
- با توجه به نتایج آزمایش TCLP، بیش‌ترین مقدار جایگزینی سیمان با کربنات کلسیم که معیار EPA برای فلز سنگین سرب را تأمین کرده‌است، ۱۵ درصد می‌باشد. این موضوع سبب صرفه‌جویی قابل توجه در میزان سیمان در فرایند جامدسازی پایه سیمانی می‌شود.
- جایگزین کردن ۲۵٪ از سیمان مصرفی با کربنات کلسیم، اگرچه باعث سرعت بخشیدن به فرآیند هیدراسیون می‌شود، اما به دلیل مقدار زیاد این ماده به نظر می‌رسد قرارگیری کلسیم کربنات در داخل ژل‌های حاصل از هیدراسیون، مانع کپسوله کردن رسوبات فلزسنگین شده‌است.

۵- مراجع

- [1] Chen, L., Nakamura, K. and Hama, T., 2023. Review on stabilization/solidification methods and mechanism of heavy metals based on OPC-based binders. *Journal of Environmental Management*, 332.
- [2] Wang, L., Hou, D., Cao, Y., Ok, Y.S., Tack, F.M., Rinklebe, J. and O'Connor, D., 2020. Remediation of mercury contaminated soil, water, and air: A review of emerging materials and innovative technologies. *Environment international*, 134.
- [3] Li, X., Liu, L., Wang, Y., Luo, G., Chen, X., Yang, X., Hall, M.H., Guo, R., Wang, H., Cui, J. and He, X., 2013. Heavy metal contamination of urban soil in an old industrial city (Shenyang) in Northeast China. *Geoderma*, 192, pp.50-58.
- [4] Muthu, M., Santhanam, M. and Kumar, M., 2018. Pb

فوق، افزایش زمان عمل‌آوری از ۷ روز تا ۲۸ روز سبب کاهش غلظت آلاینده در آزمایش TCLP شده‌است. بر این اساس می‌توان نتیجه‌گیری نمود که با افزایش زمان عمل‌آوری، ضمن کاهش شدت قله مانند ترکیبات پوزولانی، مقادیر بیشتری از رسوبات کربناتی از طریق سازوکار کپسوله شدن نگهداری شده‌اند. از سوی دیگر، افزایش مقدار جایگزینی کربنات کلسیم اگرچه باعث افزایش سرعت هیدراسیون سیمان و افزایش شدت قله ژل‌های حاصل از هیدراسیون می‌شود، اما به نظر می‌رسد که با عبور درصد کربنات کلسیم از مقدار بهینه، اثر هسته‌زایی کربنات کلسیم در افزایش تجمع ژل‌های پوزولانی در اطراف آن [26] و پرشدن توده اسفنجی ژل‌های C-S-H و C-A-S-H توسط کربنات کلسیم امکان کپسوله کردن رسوبات آلاینده را کاهش داده‌است. به شکلی که با افزایش جایگزینی درصد کربنات کلسیم از مقدار بهینه، میزان واجد بی‌بزرگتری در آزمایش TCLP بیش از مقدار استاندارد استاندارد EPA (۵ ppm) شده‌است.

۴- نتیجه‌گیری

- نتایج آزمایشات این تحقیق حاکی از آن است که جایگزینی ۱۵ درصد کلسیم کربنات به جای سیمان، سبب حفظ شرایط لازم برای وقوع رسوب آلاینده (سازوکار تثبیت) و جامدسازی شده‌است. به طوری که برای نمونه حاوی ۱/۴ درصد رطوبت بهینه، مقدار واجد بی‌بزرگتری یون سرب در آزمایش TCLP برابر با ۲ میلی گرم بر لیتر و مقاومت تک‌محوری نمونه برابر با ۱/۴۵ MPa بدست آمده و هر دو معیار EPA احراز شده است.
- با توجه به آنکه مقدار pH نمونه‌های تثبیت و جامدسازی شده با ۱۵ درصد چسباننده (سیمان، ترکیب سیمان و کربنات کلسیم) در محدوده رسوب فلز سنگین سرب قرار گرفته‌است، در واقع در نمونه‌های حاوی درصد رطوبت مختلف، فاز نگهداری آلاینده از طریق سازوکار رسوب در تمام نمونه‌های مورد مطالعه برابر بوده‌است. بر این اساس می‌توان نتیجه‌گیری نمود که در نمونه حاوی حاوی ۱/۴ درصد رطوبت بهینه، تفاوت در میزان واجد بی‌بزرگتری (TCLP) به علت تشکیل ژل‌های C-S-H و C-A-S-H در طی فرآیند هیدراسیون (جامدسازی) و چگونگی عملکرد آن است. به طوری که با

- method on the stabilization/solidification process of cement base in bentonite contaminated with lead ion. *Sharif Civil Engineering Journal*. [In Persian]
- [17] ASTM, 2017. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Vol. 8.
- [18] European Committee for Standardization [EN 197-1], 2000. Cement-part 1, composition, specifications and uniformity criteria for common cements, Brussels, Belgium.
- [19] U.S. Environmental Protection Agency [USEPA], Fate, 2008. transport and transformation test guidelines. OPPTS 835.1230 Adsorption/Desorption (Batch Equilibrium). *Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances USEPA*, Washington DC.
- [20] Behnood, A., 2018. Soil and clay stabilization with calcium-and non-calcium-based additives: A state-of-the-art review of challenges, approaches and techniques. *Transportation Geotechnics*, 17, pp.14-32.
- [21] Plassard, F., Winiarski, T. and Petit-Ramel, M., 2000. Retention and distribution of three heavy metals in a carbonated soil: comparison between batch and unsaturated column studies. *Journal of Contaminant Hydrology*, 42(2-4), pp.99-111.
- [22] Malviya, R. and Chaudhary, R., 2004. Study of the treatment effectiveness of a solidification/stabilization process for waste bearing heavy metals. *Journal of material cycles and waste management*, 6, pp.147-152.
- [23] Liu, Y., Molinari, S., Dalconi, M.C., Valentini, L., Bellotto, M.P., Ferrari, G., Pelay, R., Rilievo, G., Vianello, F., Salviulo, G. and Chen, Q., 2023. Mechanistic insights into Pb and sulfates retention in ordinary Portland cement and aluminous cement: Assessing the contributions from binders and solid waste. *Journal of Hazardous Materials*, 458.
- [24] Zhao, Z., Liu, W., Jiang, Y., Wan, Y., Du, R. and Li, H., 2022. Solidification of heavy metals in lead smelting slag and development of cementitious materials. *Journal of Cleaner Production*, 359.
- [25] Ramezani pour, A.A., Ghiasvand, E., Nickseresht, I., Mahdikhani, M. and Moodi, F., 2009. Influence of various amounts of limestone powder on performance of Portland limestone cement concretes. *Cement and Concrete Composites*, 31(10), pp.715-720.
- [26] Mesecke, K., Warr, L.N. and Malorny, W., 2022. Structure modeling and quantitative X-ray diffraction of C-(A)-SH. *Journal of applied crystallography*, 55(1), pp.133-143.
- [27] Richardson, I.G., 2014. Model structures for c-(a)-sh (i). *Structural Science*, 70(6), pp.903-923.
- [28] Beaudoine, J. and Odler, I., 2019. Hydration, setting and hardening of Portland cement. *Lea's chemistry of cement and concrete*, 5, pp.157-250. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100773-0.00005-8>.
- removal in pervious concrete filter: Effects of accelerated carbonation and hydraulic retention time. *Construction and Building Materials*, 174, pp.224-232.
- [5] 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.
- [6] Mulligan, C.N. and Yong, R.N., 2004. Natural attenuation of contaminated soils. *Environment international*, 30(4), pp.587-601.
- [7] Rajendran, S., Priya, T.A.K., Khoo, K.S., Hoang, T.K., Ng, H.S., Munawaroh, H.S.H., Karaman, C., Orooji, Y. and Show, P.L., 2022. A critical review on various remediation approaches for heavy metal contaminants removal from contaminated soils. *Chemosphere*, 287.
- [8] Xia, W.Y., Feng, Y.S., Du, Y.J., Reddy, K.R. and Wei, M.L., 2018. Solidification and stabilization of heavy metal-contaminated industrial site soil using KMP binder. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 30(6).
- [9] Carleo, C., Clark, T., and Wilk, C.M., 2006. Phoenix-award winning Kendall square rises from cement-treated Brownfield site. Publication No. SR854, I11, *Portland Cement Association*.
- [10] Bates, E., and Hills, C., 2016. Stabilization and solidification of contaminated soil and waste: A manual of practice. www.hyggemedia.com and Cluin, USA.
- [11] Reddy, V.A., Solanki, C.H., Kumar, S., Reddy, K.R. and Du, Y.J., 2020. Stabilization/solidification of zinc-and lead-contaminated soil using limestone calcined clay cement (LC3): An environmentally friendly alternative. *Sustainability*, 12(9), pp.1-13.
- [12] Hossain, M.U., Wang, L., Chen, L., Tsang, D.C., Ng, S.T., Poon, C.S. and Mechtcherine, V., 2020. Evaluating the environmental impacts of stabilization and solidification technologies for managing hazardous wastes through life cycle assessment: A case study of Hong Kong. *Environment International*, 145.
- [13] Hu, X., He, P. and Shi, C., 2024. Carbonate binders: Historic developments and perspectives. *Cement and Concrete Research*, 175.
- [14] Mohammad Eisa, H., Vaezi, I. and Mahboubi Ardakani, A., 2020. Evaluation of solidification/stabilization in arsenic-contaminated soils using lime dust and cement kiln dust. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, 79(4), pp.1683-1692.
- [15] McGrath, R. J., 2008. The Canadian cement industry and innovation towards sustainable development, Cement Association of Canada, Ontario, Canada.
- [16] Ouhadi, V.R., Yousefi B., Safadoost R., 2003. Microstructural evaluation of the effect of processing

- T.S., Cummins, T.K. and Weiss, J., 2013. Jet mill grinding of portland cement, limestone, and fly ash: Impact on particle size, hydration rate, and strength. *Cement and Concrete Composites*, 44, pp.41-49.
- [33] Ramachandran, V.S. and Zhang, C.M., 1986. Influenza del CaCO_3 sulla idratazione e sulle caratteristiche microstrutturali del silicato tricalcio. *II Cemento*, 3, pp.129-152.
- [34] Nadelman, E.I., 2016. Hydration and microstructural development of portland limestone cement-based materials. Dissertation, Doctor of Philosophy in the School of Civil and Environmental Engineering, Georgia Institute of Technology.
- [35] Craeye, B., De Schutter, G., Desmet, B., Vantomme, J., Heirman, G., Vandewalle, L., Cizer, Ö., Aggoun, S. and Kadri, E.H., 2010. Effect of mineral filler type on autogenous shrinkage of self-compacting concrete. *Cement and Concrete Research*, 40(6), pp.908-913.
- [29] Jin, F. and Al-Tabbaa, A., 2014. Evaluation of novel reactive MgO activated slag binder for the immobilisation of lead and zinc. *Chemosphere*, 117, pp.285-294. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.07.027>.
- [30] Latifi, N., Meehan, C.L., Abd Majid, M.Z. and Horpibulsuk, S., 2016. Strengthening montmorillonitic and kaolinitic clays using a calcium-based non-traditional additive: A micro-level study. *Applied Clay Science*, 132, pp.182-193. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.06.004>.
- [31] Liu, X., Zhao, X., Yin, H., Chen, J. and Zhang, N., 2018. Intermediate-calcium based cementitious materials prepared by MSWI fly ash and other solid wastes: hydration characteristics and heavy metals solidification behavior. *Journal of hazardous materials*, 349, pp.262-271. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.12.072>.
- [32] Sun, H., Hohl, B., Cao, Y., Handwerker, C., Rushing,

Investigation of the Effect of Calcium Carbonate on the Solidification Process of Bentonite and Heavy Metals in Cementitious Base

Vahid Reza Ouhadi^{1*}, Rayhaneh Safadoust², Yousefi Behnam², Zeinab Mirzazadeh³

1. PhD., Faculty of Engineering of Bu-Ali Sina University & School of civil Engineering University of Tehran.

2. Master of Science, Faculty of Engineering, Bu-Ali Sina University.

3. Master of Science, Bu-Ali Sina University.

* Corresponding Author Email: vahidouhadi@yahoo.ca

Received: 2024/03/28 - Accepted: 2024/07/10

Abstract

The solidification/stabilization of bentonite and heavy metals is among the conventional methods in geo-environmental projects. Among the various methods used for the solidification/stabilization process, cement-based systems are widely used due to their relatively low cost, availability, and environmental compatibility. The efficiency of solidification/stabilization technology can be improved through certain modifications. The objective of this paper is to determine the effect of substituting calcium carbonate on improving the solidification/stabilization process of bentonite and heavy metals towards reducing cement consumption.

To achieve this goal, samples of bentonite containing 100 cmol/kg-soil concentration of lead nitrate with different compositions of cement and calcium carbonate were solidified/stabilized. To determine the appropriate concentration of added contamination to the soil, a series of tests for heavy metal retention using the soil suspension equilibrium method, based on EPA standards, has been conducted. These tests were performed on bentonite suspensions at heavy metal lead concentrations ranging from 0 to 250 cmol/kg-soil. The mechanism of contaminant retention was evaluated through XRD, TCLP, pH, and UCS tests. In this study, the amount of immobility of heavy metals after stabilization and solidification process using the Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) based on EPA-1311 method has been evaluated. In the first stage of the aforementioned experiment, the solidified/stabilized contaminated sample was adjusted to pH 8.2 with a 0.1 molar hydrochloric acid solution and prepared as a suspension with an S:W ratio (solid:water) of 1:20. All suspensions were continuously shaken for 18 hours using a mechanical shaker, and after measuring the pH of the samples and centrifuging them, the liquid phase was separated and the contaminant concentration was measured using a GBC932 AB Plus atomic absorption spectrophotometer. Unconfined compressive strength (UCS) can be used as a criterion for assessing hydration reaction progress. In this study, samples were subjected to curing for 7 and 28 days in a closed system and placed in a humid chamber at 23 degrees Celsius and 95% humidity according to ASTM D1633-17 standard, with a uniform density of 1.85 g/cm³ for testing unconfined compressive strength. Furthermore, X-ray diffraction (XRD) analysis was utilized to investigate the microstructure of the samples and the progress of the cement hydration process and its interaction with contaminated clay minerals.

According to the results of this study, replacing 15% calcium carbonate instead of cement preserves the necessary conditions for the establishment of stabilization and solidification mechanisms. For instance, for a sample containing 1.4% optimum moisture, the desorption amount of lead ions in the TCLP test is equal to 2 milligrams per liter, and the uniaxial resistance of the sample is equal to 1.45 MPa, meeting both EPA standards. In fact, the achieved results indicate that substituting up to 15% calcium carbonate instead of ordinary Portland cement not only reduces cement consumption but also improves the contaminant retention capability in the cementitious solidification process. The reason for the improvement in these conditions is attributed to the simultaneous role of calcium carbonate filling and nucleation alongside the increase in the range of carbonate compound sedimentation.

Keywords: Calcium Carbonate; Stabilization/Solidification; Cement; Contaminant Retention; TCLP; Bentonite.