

تأثیر شدت بخشی با هیدروکسید سدیم بر جامدسازی بتونیت آلوده

وحیدرضا اوحدی*^۱، مرتضی دیرانلو^۲

پذیرش مقاله: ۱۴۰۱/۱۱/۰۶

دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۰۶/۲۴

چکیده

تثبیت/جامدسازی پایه سیمانی روشی متداول برای نگهداری فلزات سنگین در خاک‌های آلوده است. تأثیر یون فلزی در تأخیر هیدراتاسیون سیمان، کارایی این روش را با چالش مواجه کرده است. استفاده از NaOH باعث رسوب بخشی از آلاینده فلز سنگین شده و از تأثیر منفی یون فلزی بر گیرش سیمان کاسته می‌شود. این فرایند شدت بخشی نامیده می‌شود. هدف این تحقیق تعیین تأثیر شدت بخشی بر جامدسازی خاک آلوده در شرایط pH های قلیائی و اسیدی شدید است. نمونه‌های بتونیت آلوده به سرب، در دو حالت شدت بخشی شده با NaOH و بدون شدت بخشی، با استفاده از سیمان به میزان ۱۰ الی ۵۰ درصد وزنی خاک، جامدسازی شده‌اند. شرایط قلیایی و اسیدی شدید با آزمایش‌های تعادل آبشویی و آبشویی پیشرونده در نمونه‌های جامدسازی شده شبیه‌سازی شده است. نتایج نشان داده است که در شرایط اسیدی و قلیائی شدید، شدت بخشی با NaOH، موجب کاهش مقادیر Pb آبشویی شده از نمونه‌ها شده است. در شرایط قلیائی شدید با شدت بخشی بتونیت آلوده در نمونه‌های S/S شده، آبشویی یون Pb تا ۹۶٪ کاهش یافته است. از سوی دیگر، در نمونه‌های آلوده به غلظت‌های زیاد سرب، شدت بخشی با NaOH سبب افزایش میزان تشکیل C-S-H شده است. با استفاده از راهکار شدت بخشی در شرایط قلیائی و اسیدی شدید می‌توان مقادیر سیمان کمتری برای جامدسازی استفاده کرد.

کلید واژه‌ها: سیمان، تثبیت/جامدسازی، شدت بخشی، بتونیت، آلاینده فلز سنگین.

۱. استاد، گروه مهندسی عمران، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان و عضو هیئت علمی وابسته دانشکده عمران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه

تهران vahidouhadi@ut.ac.ir

۲. استادیار، مجتمع آموزش عالی فنی و مهندسی اسفراین

* مسئول مکاتبات

۱. مقدمه

دفن نامناسب پسماندهای حاوی فلزات سنگین می‌تواند موجب آلودگی آب‌های زیرزمینی شده و مشکلات جدی زیست‌محیطی را ایجاد کند. کاهش اثرات این پسماندها با دفن آن‌ها در شرایط پایدار مطلوب است. بدین جهت، تمایل به استفاده از فرآیندهایی که موجب کم خطر کردن این پسماندها شود افزایش یافته است. یکی از این فرآیندها که بیشتر مورد توجه قرار گرفته فرآیند تثبیت/جامدسازی (S/S) (Stabilization/Solidification) پسماندها است. در این فرآیند، پسماند با افزودنی‌های مختلفی ترکیب شده و موجب تثبیت و جامدسازی آلاینده‌ها می‌شود. همچنین میزان آیشویی آلاینده‌ها را کمتر می‌کند. سیمان پرتلند یکی از پرکاربردترین چسباننده‌های مورد استفاده در فرآیند S/S است (Wu et al., 2018).

مطالعات بسیاری در مورد هیدراتاسیون فلزات با سیمان پرتلند معمولی، سیمان‌های آمیخته و یا فازهای تشکیل دهنده سیمان انجام شده است (Ahn et al., 2014; Niu et al., 2018; Zhang et al., 2018). نتایج تحقیقات نشان داده‌است که از منظر تئوری، آلاینده‌های فلز سنگین ممکن است به یک یا چند روش در فرآیند S/S شرکت کنند. مهمترین این روش‌ها شامل: رسوب ترکیبات فلزی در محیط‌های بسیار قلیایی خمیر سیمان (Chiu et al., 2019). جذب، جذب شیمیایی، تبادل یونی، کمپلکس‌های سطحی (Mollah et al., 1995). میکروکپسوله شدن (Chen et al., 2009) و مشارکت در ساختار محصولات سیمان هیدراته مانند کلسیم سیلیکات هیدراته (C-S-H)، کلسیم آلومینات هیدراته (C-A-H) و مونوسولفات است (Li et al., 2010; Gollmann et al., 2019). با این حال، تحقیقات آزمایشگاهی برای اثبات این تئوری‌ها شواهد روشنی از چنین مکانیزم‌هایی برای عدم تحرک آلاینده فلزی را ارائه نمی‌دهند (Bakhshi et al., 2019; Wang et al., 2019). بنابراین نقش این مکانیزم‌ها در عدم تحرک فلزات سنگین نیاز به پژوهش‌های تکمیلی دارد. همچنین، اثر اختلالی برخی از فلزات سنگین مانند سرب در

هیدراتاسیون سیمان، موجب پیچیدگی در شناخت مکانیزم‌های موثر در فرآیند جامدسازی و تثبیت شده‌است (Contessia et al., 2020). از سوی دیگر، نتایج تحقیقات نشان داده است که شدت بخشی اولیه خاک با استفاده از NaOH و پیش از افزودن سیمان، سبب تسریع و گسترش در واکنش‌های پوزولانی و افزایش خصوصیات مکانیکی می‌شود (Kang et al., 2020; Mota et al., 2018). بر اساس نتایج این تحقیقات حل شدن بخشی از آلومین و سیلیکا در pH قلیایی عامل پیشرفت سریع‌تر واکنش‌های پوزولانی بوده است. در حضور یون‌های فلزی اثر مطلوب شدت بخشی با هیدروکسید سدیم بر اساس افزایش مقاومت نمونه‌ها و همچنین کاهش مقادیر تراوش Pb در آزمایش فرآیند آیشویی مشخصه سمیت (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) (TCLP) ارزیابی شده است (Ouhadi et al., 2021). با این وجود در تحقیقات فوق تأثیر شدت بخشی در شرایط قلیایی و اسیدی شدید مورد مطالعه قرار نگرفته است. به خصوص آنکه وجود شرایط شدید قلیایی و شدید اسیدی بر تغییر مکانیزم‌های نگهداری آلاینده تأثیر قابل توجه دارد.

فرآیند S/S خاک‌های آلوده بایستی به شیوه‌ای باشد که موجب کاهش قابل توجه آیشویی آلاینده‌های فلزی شود. با این حال، ممکن است همچنان بخشی از آلاینده‌های فلزی از خاک‌های آلوده S/S شده تراوش کنند. در هر صورت، میزان تراوش آلاینده‌ها بایستی بسیار کم باشد تا خاک آلوده S/S شده به عنوان مواد خطرناک برای محیط‌زیست شناخته نشود. به عنوان مثال USEPA، حداکثر غلظت مجاز آیشویی از نمونه ۲۸ روزه طی آزمایش TCLP را برای فلز سنگین Pb برابر با ۵ mg/l تعیین کرده است (Intrakamhaeng et al., 2020). یک روش مهم برای به دست آوردن اطلاعات ارزشمند در مورد پایداری شیمیایی آلاینده‌ها در خاک‌های آلوده S/S شده، ارزیابی و مطالعه مقدار شستشوی فلزات در آن‌ها است، که خطرات احتمالی زیست محیطی آن‌ها را نشان می‌دهد (Li et al., 2001). همچنین pH به عنوان یک پارامتر کلیدی، تحرک‌پذیری فلز سنگین در خاک و رسوبات آلوده را کنترل

تحقیق بررسی میزان تأثیر شدت بخشی با NaOH در خاک آلوده به سرب، بر مکانیزم‌های موثر در عدم تحرک Pb در S/S پایه سیمانی و در شرایط محیطی قلیایی و اسیدی شدید است. بدین منظور شرایط محیطی شدید توسط آزمایش‌های تعادل آبشویی و TCLP پیشرونده در نمونه‌ها شبیه سازی شده و مقادیر Pb آبشویی شده از نمونه‌های شدت بخشی نشده و شدت بخشی شده، با یکدیگر مقایسه شده است.

۲. مواد و روش‌ها

۲-۱. مواد مورد استفاده

در این تحقیق از خاک بنتونیت حاوی کانی غالب اسمکتیت استفاده شده است. در جدول (۱) برخی از خصوصیات ژئوتکنیکی و ژئوتکنیک زیست محیطی نمونه بنتونیت مورد استفاده در این تحقیق ارائه شده است. بنتونیت مورد استفاده در این تحقیق از "شرکت ایران باریت" تهیه شده است. در آزمایش‌های این تحقیق از خاک خشک شده در هوا و با اندازه ذرات زیر الک #۲۰۰ استفاده شده است.

می‌کند (Cappuyns and Swennen, 2008). نتایج بدست آمده از بررسی رفتار فلز سنگین در آزمایش‌های آبشویی با pH کنترل شده (pH_{stat})، اطلاعات مناسبی را برای ارزیابی اثرات محیطی بر آبشویی فلزات در مصالح S/S شده فراهم می‌کند (Van der Sloot et al., 1996). بررسی این رفتار به‌ویژه در فلزات دارای خاصیت آمفوتریک مانند سرب اهمیت بیشتری دارد. زیرا رفتار انحلالی فلز سنگین سرب در شرایط قلیایی و اسیدی شدید به تغییرات pH به مقدار قابل توجهی حساس است (Lee et al., 2005). بنابراین ضروری است نقش عوامل مختلف تأثیرگذار در عدم تحرک فلزات آمفوتریک، مانند مکانیزم‌های دخیل در فرآیند S/S پایه سیمانی و همچنین شدت بخشی اولیه با NaOH، در شرایط محیطی شدید بررسی شود.

با وجود تحقیقات وسیعی که در مورد جامدسازی خاک‌های رسی حاوی آلاینده فلز سنگین انجام شده در زمینه جامدسازی این خاک‌ها در شرایط قلیایی و اسیدی شدید تحقیقات محدودی انجام شده است. به طوری که در عموم این تحقیقات به تأثیر حضور فلز سنگین تأکید ویژه‌ای نشده است (Kang et al., 2020; Mota et al., 2018). هدف اصلی این

جدول ۱. برخی از خصوصیات ژئوتکنیکی و ژئوتکنیک زیست محیطی بنتونیت مورد استفاده در این تحقیق

Parameter	Bentonite	Method
pH (1:10, soil/water ratio)	9.9	ASTM D4972, 2016
Carbonate content (%)	10	Ouhadi et al., 2011
CEC (cmol/kg)	62.2	Ouhadi and Deiranlou, 2017
Specific surface area (m ² /g)	418	Eltantawy and Arnold, 1973
Soil classification	CH	ASTM D3282, 2016
Liquid limit (%)	319	ASTM D4318, 2016
Plasticity index (%)	275	ASTM D4318, 2016
Mineral composition based on XRD analysis (%)	Montmorillonite, Quartz, Calcite	Moore and Reynolds, 1989

استفاده از آنالیز XRF تعیین و در جدول (۲) نشان داده شده است.

جدول ۲. مقادیر اکسیدهای اصلی تشکیل دهنده مصالح در

آزمایش XRF

در این تحقیق از سیمان پرتلند تیپ II، به دلیل کاربرد متداول آن در پروژه‌های ژئوتکنیک زیست محیطی استفاده شده است (تهیه شده از سیمان هگمتان). همچنین در این تحقیق، مقادیر اکسیدهای تشکیل دهنده نمونه سیمان مصرفی و بنتونیت با

عادی، به خاک بتونیت غلظت‌های ۵۰ و ۱۰۰ cmol/kg-soil و نمک نترات سرب (Pb(NO₃)₂) به صورت سوسپانسیون با نسبت آب به خاک ۱۰ به ۱ افزوده شده‌است. سوسپانسیون به مدت ۴ روز و روزی ۴ ساعت بر لرزاننده مکانیکی قرار داده شد و پس از این مدت، سوسپانسیون تحت دمای ۶۰ C° در گرمخانه خشک شده‌است. در نهایت خاک خشک تهیه شده به عنوان خاک آلوده مصنوعی برای آزمایش‌های S/S در روش عادی استفاده شده‌است. همچنین به منظور تهیه نمونه‌های آلوده شدت‌بخشی شده، پس از تهیه سوسپانسیون نمونه‌های آلوده به ۵۰ و ۱۰۰ cmol/kg-soil سرب مطابق بالا، به منظور افزایش pH سوسپانسیون‌های تهیه شده به مقادیر بیشتر از ۱۳/۱ با استفاده از نتایج آزمایش بافرینگ بر روی خاک آلوده به ۵۰ و ۱۰۰ cmol/kg-soil سرب، به ترتیب NaOH به میزان ۴/۸ و ۷/۹ درصد وزنی خاک خشک به سوسپانسیون افزوده شده‌است. در ادامه سوسپانسیون فوق به مدت ۴ روز و روزی ۲ ساعت بر لرزاننده مکانیکی قرار داده شده و پس از این مدت، سوسپانسیون تحت دمای ۶۰ C° در گرمخانه خشک شده‌است. در نهایت این خاک خشک به عنوان خاک آلوده مصنوعی شدت‌بخشی شده برای آزمایش‌های S/S استفاده شده‌است. نحوه نامگذاری نمونه‌های بتونیت آلوده شدت‌بخشی شده و شدت‌بخشی نشده در جدول (۳) نشان داده شده‌است. مطابق جدول (۳) نمونه‌های آلوده شدت‌بخشی شده به طور مخفف با En. نشان داده شده است.

Component	Content (wt. %)	
	Bentonite	Cement
SiO ₂	57.3	21.5
Al ₂ O ₃	14	4.9
Fe ₂ O ₃	3.2	3.8
CaO	3.8	63.3
MgO	2.9	1.6
SO ₃	0.4	2.4
Na ₂ O	2.3	0.5
K ₂ O	0.7	0.8
L.O.I	14.7	1.2

بر اساس نتایج ارائه شده در جدول (۲)، نمونه بتونیت مورد مطالعه غنی در اکسیدهای سیلیس و آلومینیوم بوده که بیانگر قابلیت نمونه بتونیت در واکنش‌های پوزولانی در حضور سیمان است. همچنین نمونه سیمان مورد نظر به علت غنی بودن در اکسیدهای سیلیس، قابلیت مناسبی برای حصول مقاومت‌های بلندمدت دارد.

۲-۲. تهیه نمونه‌ها

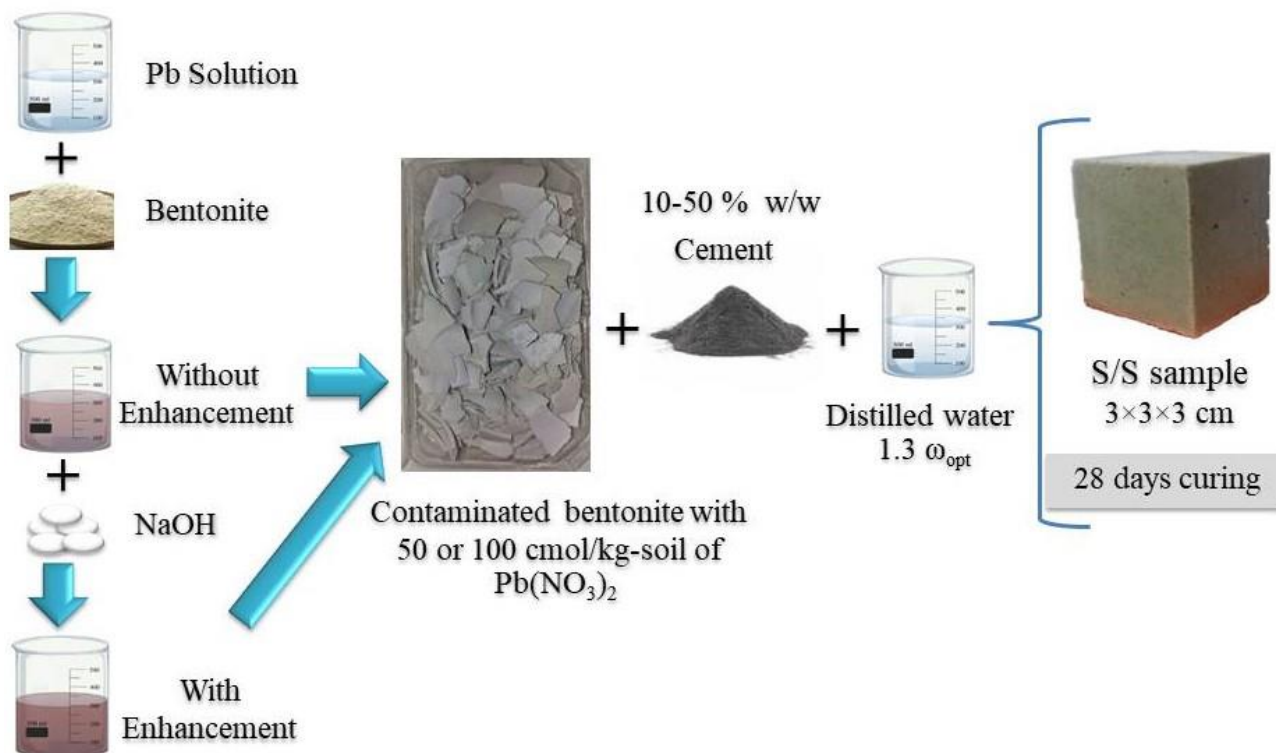
نمونه‌های بتونیت پس از آلوده شدن به فلز سنگین سرب در آزمایشگاه، به دو روش عادی (شدت‌بخشی نشده) و شدت‌بخشی با هیدروکسید سدیم برای انجام آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این تحقیق نمونه‌های بتونیت با غلظت‌های ۵۰ و ۱۰۰ cmol/kg-soil نمک نترات سرب (Pb(NO₃)₂) آلوده شده و سپس در دو حالت شدت‌بخشی و فاقد شدت‌بخشی با درصد‌های مختلف سیمان فرایند S/S بر نمونه‌ها اعمال شده است. برای تهیه خاک آلوده در روش

جدول ۳. نحوه نامگذاری خاک آلوده تهیه شده با شدت‌بخشی و بدون شدت‌بخشی

Contaminated soil			
soil	Pb Concentration (cmol/kg-soil)	Enhancement Condition	Symbol
Bentonite	50	Without Enhancement	Bent + 50Pb
		With Enhancement	Bent + 50Pb + En.
	100	Without Enhancement	Bent + 100Pb
		With Enhancement	Bent + 100Pb + En.

به اندازه هر بعد ۳ cm قرار داده شده و به مدت ۲ روز در شرایط مرطوب در محیط آزمایشگاه نگهداری شده است. بعد از این مرحله، نمونه‌ها از قالب خارج شده و به منظور حفظ رطوبت، چند لایه سلفون دور آن پیچیده شده و در کیسه‌های زیپ‌دار پلاستیکی قرار داده شده و در محفظه نگهداری با رطوبت بیش از ۸۰٪ و دمای $25 \pm 3^\circ\text{C}$ به مدت ۲۸ روز نگهداری شده است. پس از این مدت، نمونه‌ها در گرمخانه تحت دمای 60°C خشک شده‌اند. در ادامه نمونه‌ها با استفاده از آسیاب کاملاً خرد شده بطوری‌که اندازه ذرات ریزتر از 0.425 mm (عبوری از الک #۴۰) بدست آمده است. از این نمونه‌ها برای انجام آزمایش‌های مختلف آبشویی استفاده شده است. همچنین، از نمونه‌های بتونیت آلوده S/S نشده به عنوان نمونه‌های کنترلی برای بررسی اثر افزودن سیمان استفاده شده است.

شکل (۱) فلوچارتی از نحوه تهیه نمونه‌های تثبیت/جامدسازی را نشان می‌دهد. برای این منظور، پیش از شروع هر آزمایش، ابتدا ۷۰٪ آب مورد استفاده در هر آزمایش به خاک آلوده افزوده شده است و پس از همگنی کامل، نمونه در محفظه پلاستیکی به مدت ۴ روز برای ایجاد شرایط تعادل نگهداری شده است. سپس برای S/S نمونه‌ها، سیمان به مقدار ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰ و ۵۰ درصد وزنی خاک خشک برای نمونه‌های بدون شدت بخشی و ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ درصد وزنی خاک خشک برای نمونه‌های شدت بخشی شده، افزوده شده است. از آنجا که نتایج اولیه آزمایشات حاکی از آن بود که با انجام شدت بخشی مقدار سیمان لازم برای جامدسازی کاهش می‌یابد، در نمونه‌های شدت بخشی شده درصد سیمان ۵۰٪ استفاده نشده است. پس از افزودن باقیمانده آب مورد نیاز، نمونه‌ها با استفاده از همزن مکانیکی به خوبی مخلوط و همگن شده است. سپس ملات تهیه شده در قالب‌های مکعبی



شکل ۱. فلوچارت نحوه تهیه نمونه‌های تثبیت/جامدسازی

۳-۲. شیوه انجام آزمایش‌ها

جدول (۴) اسامی و مشخصات آزمایش‌ها همچنین، نمونه‌هایی که بعد از فرآیند شدت بخشی و یا بدون شدت بخشی با درصدهای مختلف سیمان جامدسازی شده و سپس بر آنها آزمایش‌های مختلف انجام شده را نشان می‌دهد.

۳-۳-۱. آزمایش تعیین مشخصه سمیت (TCLP)

مقدار آلودگی که می‌تواند در یک محیط اسیدی ضعیف از یک ماده جامد آبشویی شود با انجام آزمایش TCLP تعیین می‌شود (Lin et al., 1996). انجام آزمایش TCLP بخصوص برای مقایسه اثر بخشی فرآیندهای S/S توصیه شده است (US-EPA, 2008). بنابراین، در این تحقیق از آزمایش TCLP برای ارزیابی اثربخشی افزودن سیمان بر فرآیند S/S نمونه‌های آلوده شدت بخشی شده و فاقد شدت بخشی، استفاده شد. آزمایش TCLP بر اساس روش EPA-۱۳۱۱ انجام شد تا میزان Pb آبشویی شده از خاک آلوده تثبیت/جامدسازی شده تعیین شود (US-EPA, 1992). سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA)، حداکثر غلظت فلز سنگین Pb مجاز استخراج شده از نمونه ۲۸ روزه طی آزمایش TCLP را برابر با ۵ mg/l تعیین کرده است (USEPA, 2008). برای این منظور، ابتدا محلول اسید استیک (۰/۱ M) تنظیم شده در pH برابر با 0.05 ± 0.08 تهیه می‌شود. این محلول با نسبت محلول به جامد ۲۰ به ۱ به نمونه‌های آسیاب شده نمونه جامد مورد مطالعه اضافه شده و سوسپانسیون حاصل به مدت 18 ± 2 ساعت بطور مداوم بر دستگاه لرزاننده (Shaker) مکانیکی قرار می‌گیرد. سپس، مقادیر pH کلیه نمونه‌ها توسط دستگاه Martini Instrument Mi 170 اندازه‌گیری می‌شود. پس از سانتریفیوژ سوسپانسیون‌ها، محلول استخراج شده از کاغذ صافی واتمن ۴۲ عبور داده شده و غلظت Pb با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل GBC 932 AB Plus تعیین می‌گردد.

در این تحقیق همچنین یک مجموعه آزمایش تحت pH کنترل شده با استفاده از روش بیان شده توسط دراماتاس و

منگ (Dermatas and Mang, 2003)، به منظور بررسی میزان استخراج Pb از خاک‌های بنتونیت آلوده، بر مبنای آزمایش TCLP انجام شد. برای این منظور از فرآیند آزمایش TCLP همانطور که پیشتر توضیح داده شد، استفاده شد. با این تفاوت که پس از تهیه محلول اسید استیک ۰/۱ M، pH محلول با استفاده از اسید نیتریک یا سدیم هیدروکسید به مقادیر مختلف تنظیم شد. طی این فرآیند استخراج، با مخلوط کردن ۲ g خاک آلوده خشک با ۴۰ ml از محلول اسید استیک تنظیم pH شده، ۱۳ نمونه برای هر غلظت آلودگی تهیه شد. پس از قرار دادن نمونه‌ها بر دستگاه لرزاننده مکانیکی به مدت ۱۸ ساعت، pH نهایی سوسپانسیون اندازه‌گیری شد. سپس محلول با استفاده از سانتریفیوژ جداسازی و از کاغذ صافی عبور داده شد. غلظت Pb در محلول با استفاده از دستگاه جذب اتمی تعیین گردید. طی این آزمایش، pH نهایی نمونه‌ها در محدود بین ۲ الی ۳/۳ تنظیم شد.

۳-۳-۲. آزمایش تعادل آبشویی (ELT)

آزمایش تعادل آبشویی به منظور تخمین ترکیبات موجود در سیال حفره‌ای خاک آلوده S/S شده و همچنین به منظور ارزیابی حداکثر غلظت قابل استخراج از نمونه در شرایط تعادل انجام می‌شود (Paria and Yuet, 2006). در این تحقیق آزمایش تعادل آبشویی با استفاده از آب مقطر به عنوان محلول استخراج کننده و مطابق شیوه بیان شده در استاندارد BS EN 12457-2 (BSI, 2002) انجام شد. برای این منظور، سوسپانسیون خاک‌های آلوده S/S شده با استفاده از آب مقطر تهیه شد. نسبت محلول به جامد در این آزمایش، به دلیل مشابهت با آزمایش TCLP، برابر با ۲۰ به ۱ انتخاب شد. سوسپانسیون تهیه شده به مدت ۲۴ ساعت بر لرزاننده مکانیکی قرار داده شد. پس از این مدت، مقادیر pH تعادلی کلیه نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. در انتها، سوسپانسیون سانتریفیوژ شده و محلول جداسازی شده از کاغذ صافی واتمن ۴۲ عبور داده شد. غلظت Pb^{2+} و Ca^{2+} در محلول با استفاده از دستگاه جذب اتمی در دانشکده مهندسی دانشگاه

۲-۳-۴. رسوب ترکیبات سرب با pH

رسوب ترکیبات حاوی سرب، از جمله مکانیزم‌های تثبیت آلودگی در خاک است که بر روند هیدراتاسیون سیمان پرتلند نیز تأثیرگذار است (Wang et al., 2018). بنابراین، یک مجموعه آزمایش به منظور بررسی تشکیل و انحلال مجدد رسوب ترکیبات سرب با تغییر pH انجام شد. بر اساس تحقیقات انجام شده مشاهده شده است که رفتار رسوب و انحلال ترکیبات سرب در حضور کربنات کلسیم (CaCO_3) نسبت به نمونه‌های بدون کربنات متفاوت است (Ouhadi et al., 2021). بر اساس نتایج ارائه شده در جدول (۱) و با استفاده از روش ارائه شده در مقالات علمی (Ouhadi et al., 2011)، درصد کربنات نمونه بتونیت ۱۰٪ بدست آمد. با توجه به درصد کربنات نمونه بتونیت، برای بررسی رسوب ترکیبات سرب در حضور کربنات کلسیم (CaCO_3)، نسبت‌های وزنی CaCO_3 به $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ در این آزمایش، برابر با ۰/۳ الی ۶ انتخاب شد. نسبت‌های وزنی انتخاب شده، برای مشابهت با شرایط موجود در نمونه‌های خاک آلوده تهیه شده و متناسب با وزن آلودگی افزوده شده به خاک بتونیت مورد استفاده (۵۰ و ۱۰۰ cmol/kg-soil) و درصد کربنات موجود در خاک (۱۰٪) بوده است. برای انجام آزمایش، ابتدا مقدار مورد نیاز از کلسیم کربنات و نترات سرب به همراه ۵۰۰ ml آب مقطر در بالن حجمی ۱۰۰۰ ml ریخته شد. سپس با استفاده از ۲۰ ml محلول اسید نیتریک ۶ M (مطابق با دستورالعمل بیان شده در دفترچه راهنمای دستگاه جذب اتمی) کلسیم کربنات و نترات سرب به خوبی حل شد. در ادامه، حجم محلول با استفاده از آب مقطر به ۱۰۰۰ ml رسانده شده و محلول تهیه شده به مدت ۵ دقیقه با استفاده از همزن مغناطیسی بطور کامل همزده شد. سپس، ۳۰ ml از محلول تهیه شده در تیوپ‌های ۵۰ ml ریخته شده و با استفاده از هیدروکسید سدیم ۱ M، pH محلول در بازه ۲ الی ۱۴ تنظیم شد. پس از آن، به منظور ایجاد شرایط تعادل، نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت بر لرزاننده مکانیکی قرار داده شده و به مدت ۲۴ ساعت در مکانی ثابت نگهداری شد. در

بوعلی سینا اندازه‌گیری شد. مشخصات نمونه‌های مورد استفاده در این آزمایش نیز در جدول (۴) ارائه شده است.

۲-۳-۳. آزمایش TCLP پیشرونده (PTCLP)

به منظور مدل‌سازی ایجاد شرایط اسیدی شدید و مطالعه رفتار آبشویی Pb از خاک آلوده S/S شده، آزمایش TCLP پیشرونده مطابق روش بیان شده توسط لی و همکاران (Li et al., 2001) انجام شد. این آزمایش در سه مرحله و به صورت پیشرونده انجام می‌شود و روش هر مرحله همان آزمایش استاندارد TCLP است. مشخصات نمونه‌های مورد استفاده در این آزمایش نیز در جدول (۴) ارائه شده است. نتایج هر مرحله استخراج در این تحقیق با کلمه مخفف ST (Step of progressive TCLP test) نشان داده شده است. بدین ترتیب ST1 به معنای نتایج حاصل از اولین مرحله استخراج در آزمایش TCLP پیشرونده است. پس از هر استخراج، مواد جامد باقیمانده بر روی کاغذ صافی از مرحله قبل، به تیوپ‌های استخراج بازگردانده شده تا با استفاده از محلول تازه اسید استیک ۰/۱ M، استخراج تکرار شود. در انتها، غلظت Ca^{2+} و Pb^{2+} در محلول‌های استخراج شده با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. تعاریف نمونه‌های ST1 تا ST3 در جدول (۴) درج شده است. همچنین، نرخ آبشویی تجمعی در مراحل سه گانه آزمایش TCLP پیشرونده محاسبه شد. نرخ آبشویی تجمعی (CLR) (Cumulative Leaching Rate) به صورت نسبت مقدار تجمعی غلظت Pb آبشویی شده از خاک آلوده جامدسازی شده با مقادیر متفاوت سیمان، به غلظت کل فلز سنگین سرب قابل آبشویی از خاک آلوده جامدسازی نشده، تعریف می‌شود. محاسبه مقدار CLR به کمک معادله (۱) انجام می‌شود (Li et al., 2001).

$$CLR\% = \sum \left(\frac{\text{مقدار Pb آبشویی شده هر مرحله}}{\text{مقدار کل Pb قابل آبشویی طی سه مرحله}} \right) \times 100 \quad (1)$$

XRD بر اساس روش بیان شده توسط نیکولایس و همکارانش (Nikolic et al., 2018) توسط دستگاه مدل Siemens Diffract meter D8 Advance در دانشگاه بوعلی سینا با پرتو Cu-K α در محدود ۲ θ ، ۴ تا ۶۰ درجه تحلیل شد. برای تشخیص فازهای کریستالی در پراش پرتو ایکس بدست آمده برای نمونه‌ها، از نرم افزار X-Pert High Score Plus بر مبنای پایگاه داده PDF-2/ICDD (2011 release)، استفاده شد. مشخصات نمونه‌های مورد استفاده در این آزمایش نیز در جدول (۴) ارائه شده است.

نهایت، pH نهایی تعادلی محلول اندازه‌گیری شده و پس از ساتریفیوژ، محلول از کاغذ صافی عبور داده شد. همچنین، غلظت Pb²⁺ در محلول با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد.

۲-۳-۵. آزمایش پراش پرتو ایکس (XRD)

آزمایش پراش پرتو ایکس (XRD) بر روی پودر نمونه‌های با ۲۸ روز مراقبت، با اندازه ذرات کوچکتر از ۰/۰۷۵ mm (عبوری از الک #200) انجام شد. هدف از انجام این آزمایش بررسی فازهای شیمیایی و کانی‌شناسی موجود در کریستال‌های تشکیل شده در سطح نمونه‌ها بوده است. آنالیز

جدول ۴. جزئیات آزمایش‌ها و نمونه‌های استفاده شده در هر آزمایش

Test type	Leachant	Total extraction steps	Specimens		Number of identical samples (repetition)
			Contaminated soil	Cement (%)	
Precipitation	pH _{stat} Distilled water (pH= 1 to 14)	1	Bent + 50Pb	0	3
			Bent + 100Pb	0	
			Contaminated solution without bentonite, 0.3, 2, 6 Pb/Ca ratios		
TCLP	Acetic acid (pH=2.88)	1 (ST1 ¹)	Bent + 50Pb	0, 10, 15, 20, 25, 30, 50	2
			Bent + 50Pb + En.	0, 10, 15, 20, 25, 30	
			Bent + 100Pb	0, 10, 15, 20, 25, 30, 50	
			Bent + 100Pb + En.	0, 10, 15, 20, 25, 30	
ELT	Distilled water	1	Bent + 50Pb	0, 10, 15, 20, 25, 30, 50	2
			Bent + 50Pb + En.	0, 10, 15, 20, 25, 30	
			Bent + 100Pb	0, 10, 15, 20, 25, 30, 50	
			Bent + 100Pb + En.	0, 10, 15, 20, 25, 30	
PTCLP	Acetic acid (pH=2.88)	2 (ST2 ² , ST3 ³)	Bent + 50Pb	0, 10, 15, 20, 25, 30, 50	2
			Bent + 50Pb + En.	0, 10, 15, 20, 25, 30	
			Bent + 100Pb	0, 10, 15, 20, 25, 30, 50	
			Bent + 100Pb + En.	0, 10, 15, 20, 25, 30	
XRD	-	1	Bent + 50Pb	0, 10, 20, 30, 50	1
			Bent + 50Pb + En.	0, 10, 20, 30	
			Bent + 100Pb	0, 10, 20, 30, 50	
			Bent + 100Pb + En.	0, 10, 20, 30	

۱: ST1، نتایج حاصل از مرحله اول استخراج در آزمایش TCLP پیشرونده (همان نتایج TCLP استاندارد)

۲: ST2، نتایج حاصل از مرحله دوم استخراج در آزمایش TCLP پیشرونده

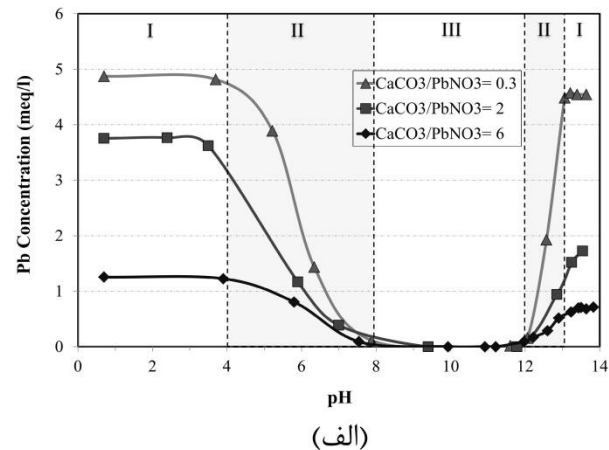
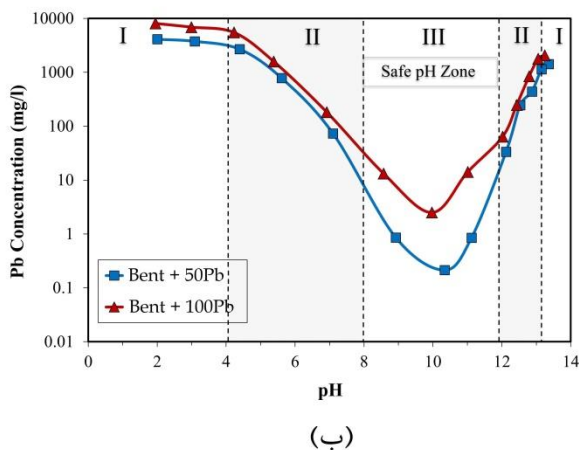
۳: ST3، نتایج حاصل از مرحله سوم استخراج در آزمایش TCLP پیشرونده

۳. بحث و بررسی

مشخصات نمونه‌های مورد استفاده در آزمایش‌های این تحقیق به تفکیک در جدول (۳) و جدول (۴) ارائه شد. در این بخش، به ترتیب آزمایش‌های ذکر شده در جدول (۴)، بحث و بررسی داده‌های اخذ شده از آزمایش‌ها ارائه می‌شود.

مطالعه الگوی رسوب و حلالیت فلزات سنگین در شرایط قلیائی و اسیدی مختلف به تعیین مکانیزم اندرکنش آلاینده‌های فلز سنگین در فرایند جامدسازی کمک ویژه‌ای می‌کند. برای این منظور آزمایش رسوب ترکیبات سرب در حضور کربنات کلسیم، با تغییر pH محلول انجام شده است و نتایج در شکل (۲-الف) نشان داده شده است. همانطور که از نتایج شکل (۲-الف) قابل مشاهده است، فلز سرب رفتار آمفوتریک دارد. بطوری‌که در مقادیر pH اسیدی و بازی شدید، غلظت سرب محلول افزایش یافته است. بدین ترتیب،

روند تشکیل و رسوب ترکیبات حاوی سرب با تغییرات pH به چند ناحیه تقسیم‌بندی شده است. مقادیر عددی این بازه‌ها در شکل (۲) نشان داده شده است. بدین صورت که در مقادیر pH اسیدی شدید تا حدود pH برابر با ۴، سرب به صورت کاملاً حل شده در محیط وجود دارد. با افزایش pH به مقادیر بیشتر از ۴، ترکیبات رسوبی سرب تشکیل شده است. شدت رسوب‌زایی با افزایش pH تا حدود pH برابر با ۸ متغیر بوده است. در pH برابر با ۱۰ تقریباً ۹۹٪ سرب موجود در محیط به صورت ترکیبات حاوی سرب رسوب کرده است. رسوب‌های تشکیل شده، تا حدود pH ۱۲ پایدار باقی مانده‌اند. با افزایش pH به مقادیر بیشتر از ۱۲، رسوب شده، در حضور غلظت زیاد یون OH⁻ حل شده، و مجدد به صورت Pb(OH)₃⁻ وارد فاز محلول شده است.



شکل ۲. الف) تغییرات تشکیل و رسوب ترکیبات حاوی سرب در حضور کربنات کلسیم محلول با افزایش pH ب) منحنی تغییرات Pb آبشویی شده از خاک‌های آلوده با تغییر pH محلول TCLP

سرب، نسبت به حالتی که نسبت وزنی کربنات کلسیم به نیترات سرب برابر با ۲ بوده، کاهش یافته است. بنابراین، محدوده pH صفر تا ۴ و همچنین از ۱۳/۱ الی ۱۴ که سرب در این نواحی به صورت پایدار و محلول در محیط وجود دارد، به عنوان ناحیه (I) نامیده شده است (شکل ۲). همچنین محدوده pH ۴ الی ۸ و ۱۲ الی ۱۳/۱ که سرب در نواحی بسیار ناپایدار بوده و شرایط حلالیت آن تابع تغییرات pH می‌باشد، ناحیه (II) نامیده شده است. در انتها محدوده pH ۸

حضور کربنات در محیط موجب شده است با افزایش pH به مقادیر بیشتر از ۱۳/۱، رسوب‌زدایی از ترکیبات سرب به طور کامل انجام نشود. این رفتار به دلیل رسوب پایدارتر ترکیبات کربناتی سرب، در مقادیر pH قلیایی است (Taylor, 1987). البته، میزان تشکیل رسوب کربنات حاوی سرب، بستگی به نسبت وزنی کربنات به سرب موجود در محیط دارد. بطوری‌که، در نسبت‌های وزنی کربنات کلسیم به نیترات سرب برابر با ۰/۳ و ۶، میزان رسوب ترکیبات کربنات حاوی

نشده اندازه‌گیری شده و در شکل (۳) نشان داده شده‌است. شکل (۳-الف) نتایج مربوط به بتونیت آلوده به 50 cmol/kg-soil و شکل (۳-ب) نتایج مربوط به بتونیت آلوده به 100 cmol/kg-soil نیترات سرب را نشان می‌دهد. خطوط در شکل (۳) بیانگر مقادیر pH و خط‌چین‌ها بیانگر مقادیر غلظت Pb آبشویی شده از نمونه‌ها است. همچنین خط مربوط به غلظت 5 mg/l ، به عنوان مقدار حداکثر مجاز Pb قابل آبشویی از نمونه‌ها (Intrakamhaeng, 2020)، در نمودارها رسم شده‌است. بر اساس مقادیر pH در شکل (۳-الف)، pH نمونه‌های آلوده به 50 cmol/kg-soil سرب و S/S نشده (مقدار سیمان 10%)، برای هر دو نمونه شدت بخشی نشده و شدت بخشی شده به ترتیب ۸ و $10/9$ است، که در ناحیه ایمن pH قرار دارد. مقادیر Pb آبشویی شده از هر دوی این نمونه‌ها نیز مقادیری کمتر از 5 mg/l دارد. افزودن 10% سیمان به منظور S/S، pH نمونه شدت بخشی نشده را به حدود $12/3$ افزایش داده است. با افزایش مقدار سیمان تا 25% ، pH نمونه‌ها تغییرات کمی داشته است، ولی افزودن 30% و 50% سیمان در نمونه‌های شدت بخشی نشده موجب افزایش مجدد pH سوسپانسیون تا حدود $13/5$ شده‌است. افزایش pH مقادیر بیشتر از ۱۲ (خارج از ناحیه ایمن) موجب افزایش مقادیر Pb آبشویی شده از نمونه‌های S/S شدت بخشی نشده، به مقادیر بیشتر از 5 mg/l شده‌است. همچنین بررسی نمونه‌های S/S شدت بخشی شده نشان می‌دهد که تا 25% سیمان، مقادیر pH نمونه‌ها با pH نمونه‌های شدت بخشی نشده (در درصد سیمان یکسان) تقریباً مشابه است. با این حال، مقادیر سرب استخراج شده از نمونه‌های شدت بخشی شده در مقایسه با نمونه‌های شدت بخشی نشده، بسیار کمتر بوده است. به عنوان مثال در نمونه آلوده S/S شده با 20% سیمان، pH هر دو نمونه‌ی شدت بخشی نشده و شدت بخشی شده حدود $12/6$ بدست آمده است. اما با این حال، مقادیر Pb آبشویی شده از نمونه شدت بخشی شده با حدود 90% کاهش نسبت به نمونه شدت بخشی نشده از $19/8 \text{ mg/l}$ به $1/4 \text{ mg/l}$ رسیده است. این رفتار در سایر مقادیر سیمان نیز مشاهده

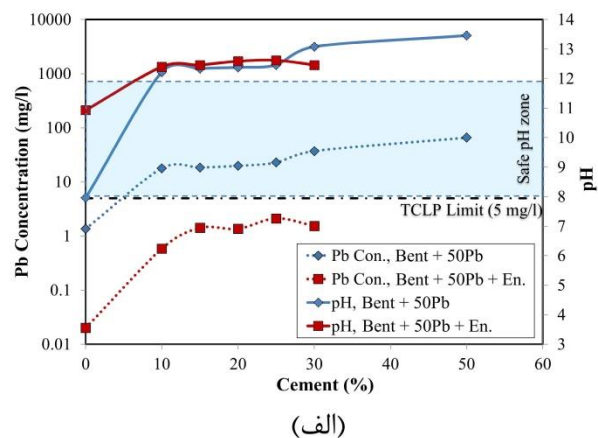
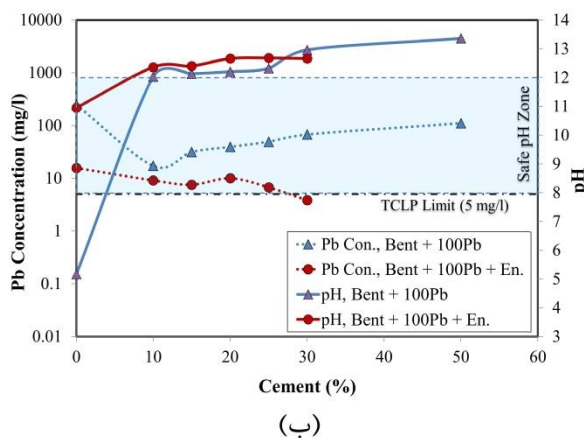
الی ۱۲ که سرب در این ناحیه به صورت پایدار بوده و رسوب کرده است، ناحیه (III) نامیده شده‌است. بنابراین بخشی از سرب بصورت رسوب در ساختار خاک آلوده S/S شده، تثبیت شده‌است. هنگامیکه pH محیط در ناحیه (II) قرار گیرد، حلالیت سرب به تغییرات pH بسیار حساس است. شکل (۲-ب) مقادیر Pb آبشویی شده از نمونه‌های آلوده به غلظت‌های 50 و 100 cmol/kg-soil با تغییر pH محلول اسید استیک $0/1 \text{ M}$ را نشان می‌دهد. همچنین، تقسیم‌بندی بیان شده برای هیدروکسید سرب با تغییر pH (شکل ۲-الف)، در شکل (۲-ب) نیز انجام شده‌است و مشاهده شده رفتار آبشویی Pb از خاک آلوده بسیار شبیه رفتار رسوب سرب با تغییر pH است. بر این اساس در خاک آلوده S/S نشده، هرگاه pH خاک آلوده بیشتر از ۱۲ و کمتر از ۸ بوده، مقادیر Pb آبشویی شده از نمونه‌ها به مقدار قابل توجهی افزایش یافته است. بنابراین محدوده pH ۸ الی ۱۲ (ناحیه (III)) که مقادیر Pb آبشویی شده در این ناحیه به‌ویژه برای نمونه آلوده به 50 cmol/kg-soil در محدود مجاز USEPA (5 mg/l) است، به عنوان "ناحیه ایمن pH" نام‌گذاری شده‌است. همچنین مطالعه نحوه عملکرد مکانیزم‌های دخیل در فرآیند S/S با سیمان هنگامی که pH نمونه در خارج از ناحیه ایمن باشد ضروری است. برای این منظور آزمایش‌های تعادل آبشویی و TCLP پیشرونده بر روی نمونه‌ها انجام شده، که نتایج آن در ادامه مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد.

۱-۳. تحلیل داده‌های اخذ شده از آزمایش تعادل آبشویی

(ELT)

انحلال و رها سازی مواد تشکیل دهنده پسماند S/S شده در هنگام تماس با آب به عنوان مکانیزم اصلی رهاسازی در نظر گرفته می‌شود. این موضوع از طریق تعیین تغییرات غلظت یون فلز سنگین در آزمایش ELT ارزیابی می‌شود. بدین منظور، غلظت Pb حل شده در آب مقطر و pH نهایی سوسپانسیون در آزمایش تعادل آبشویی با افزایش مقادیر سیمان، برای هر دو نمونه شدت بخشی شده و شدت بخشی

بدون سیمان است. با وجود pH حدود ۱۱ برای این نمونه و قرار گرفتن pH در ناحیه ایمن، مقدار سرب استخراج شده از این نمونه حدود ۱۶ mg/l بدست آمده است. این مقدار آبشویی بیان می‌کند که صرف قرارگیری pH در ناحیه ایمن و فقط استفاده از مکانیزم تثبیت آلودگی نمی‌تواند تضمین کننده ایمن بودن خاک‌های آلوده در همه غلظت‌های آلاینده سرب باشد. با این حال، افزودن سیمان به این نمونه، موجب افزایش pH آن به خارج از ناحیه ایمن شده است. با این وجود مقادیر سرب آبشویی شده از نمونه کاهش یافته است. با افزایش سیمان این روند کاهشی ادامه داشته تا در نهایت در نمونه حاوی ۳۰٪ سیمان، مقدار سرب آبشویی شده به کمتر از ۵ mg/l رسیده است.



شکل ۳. مقادیر Pb آبشویی شده و pH در آزمایش ELT از بتونیت آلوده به الف) ۵۰ cmol/kg-soil و ب) ۱۰۰ cmol/kg-soil

سرب، تثبیت/ جامدسازی شده با مقادیر متفاوت سیمان

نمونه شدت بخشی شده فاقد سیمان به مقدار مجاز کمتر از ۵ میلی‌گرم در لیتر در نمونه شدت بخشی شده حاوی ۳۰٪ سیمان کاهش یافته است. این موضوع نشان دهنده پایداری بیشتر Pb در این نمونه‌ها تحت شرایط قلیایی شدید است. با این وجود، حتی استفاده از ۵۰٪ سیمان برای S/S نمونه‌های شدت بخشی نشده نه تنها مقادیر آبشویی Pb از این نمونه‌ها در شرایط قلیایی شدید را کاهش نداد، بلکه به دلیل افزایش pH، مقادیر Pb آبشویی شده افزایش نیز یافته است.

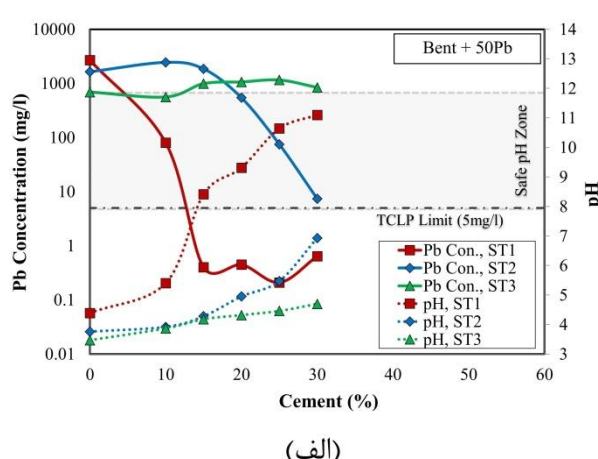
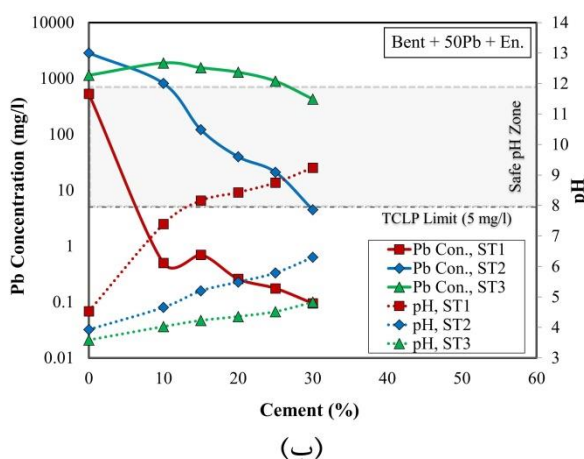
می‌شود و با افزایش سیمان اختلاف در مقادیر Pb آبشویی شده بیشتر شده است. به طوری که مقادیر Pb آبشویی شده در نمونه‌های جامد سازی شده با ۳۰٪ سیمان، در حالت شدت بخشی حدود ۹۶٪ کاهش نشان داده است. این رفتار در خاک آلوده به غلظت زیاد آلاینده سرب (cmol/kg-soil) (۱۰۰) نیز بررسی شده است و نتایج مربوط در شکل (۳-ب) نشان داده شده است.

مطابق نتایج شکل (۳-ب) در نمونه‌های حاوی درصد سیمان یکسان، مقادیر Pb آبشویی شده از نمونه‌های شدت بخشی شده نسبت به نمونه‌های شدت بخشی نشده بسیار کمتر است. این در حالی است که مقادیر pH در هر دو سری نمونه‌ها تقریباً یکسان بوده است. اما نکته قابل توجه دیگر در شکل (۳-ب)، مقادیر سرب آبشویی شده از نمونه شدت بخشی شده

بررسی نتایج نمونه‌های S/S شده در هر دو غلظت آلودگی (شکل ۳) و مقایسه آن با مقادیر Pb آبشویی شده از نمونه‌های S/S نشده (شکل ۲-ب) در pH یکسان نشان داده است که S/S خاک‌های آلوده به سرب با سیمان به خوبی توانسته مقادیر آبشویی Pb از نمونه‌ها را کاهش دهد. این روند کاهشی با افزایش مقدار سیمان در نمونه‌های شدت بخشی شده تشدید شده است. به طوری که به عنوان مثال برای نمونه‌های حاوی غلظت اولیه سرب برابر با ۱۰۰ سانتی مول بر کیلوگرم خاک (شکل ۳-ب)، مقدار آبشویی Pb از ۱۱ میلی‌گرم در لیتر در

نمودارهایی که در شکل (۴) با خط نشان داده شده‌اند بیانگر مقادیر غلظت سرب استخراج شده و نمودارهایی که با خط چین نشان داده شده‌اند بیانگر مقادیر pH در انتهای هر مرحله استخراج، با افزایش مقدار سیمان در نمونه‌ها است. نتایج مربوط به ST1 در این تحقیق، نشان دهنده نتایج مربوط به مرحله اول استخراج آزمایش TCLP پیشرونده بوده، که همان نتایج آزمایش TCLP استاندارد است.

۲-۳. تحلیل داده‌های اخذ شده از آزمایش *TCLP* پیشرونده در این تحقیق آزمایش *TCLP* پیشرونده به منظور ایجاد شبیه‌سازی و بررسی کارایی نمونه‌های S/S شده در شرایط اسیدی شدید انجام شده‌است. نتایج این آزمایش نشان دهنده میزان بافرینگ نمونه‌ها در روبرویی چند باره با شرایط اسیدی بسیار شدید است (Li et al., 2001). در این آزمایش نمونه‌ها در سه بار متوالی مورد آزمایش *TCLP* استاندارد قرار می‌گیرند. نتایج آزمایش *TCLP* پیشرونده بر روی نمونه‌های آلوده به 50 cmol/kg-soil در شکل (۴) نشان داده شده‌است.



شکل ۴. مقادیر Pb آبشویی شده و pH در آزمایش *TCLP* پیشرونده از بتونیت آلوده به 50 cmol/kg-soil سرب

(الف) شدت بخشی نشده و (ب) شدت بخشی شده، تثبیت/جامدسازی شده با مقادیر متفاوت سیمان

و خارج از ناحیه ایمن pH است. همین موضوع سبب شده‌است که برای این نمونه همچنان غلظت Pb آبشویی شده در این درصد سیمان برابر 80 mg/l بدست آمده که از حداکثر غلظت مجاز تعیین شده توسط استاندارد USEPA (5 mg/l) بیشتر است. افزایش مقدار سیمان به 15% و بیشتر موجب افزایش pH نمونه‌ها به مقادیر بیشتر از ۸ و کمتر از ۱۲ (ناحیه ایمن pH) شده‌است. در شرایط فوق، مقادیر Pb آبشویی شده در آزمایش TCLP کاهش یافته و در محدوده توصیه شده در استاندارد (کمتر از 5 mg/l) رسیده است. بررسی نتایج آزمایش *TCLP* استاندارد (ST1) در نمونه‌های شدت بخشی شده (شکل ۴-ب) نشان می‌دهد که غلظت سرب استخراج شده در همه مقادیر سیمان افزوده شده کمتر از 5 mg/l بوده و همچنین کمتر از مقادیر بدست آمده از

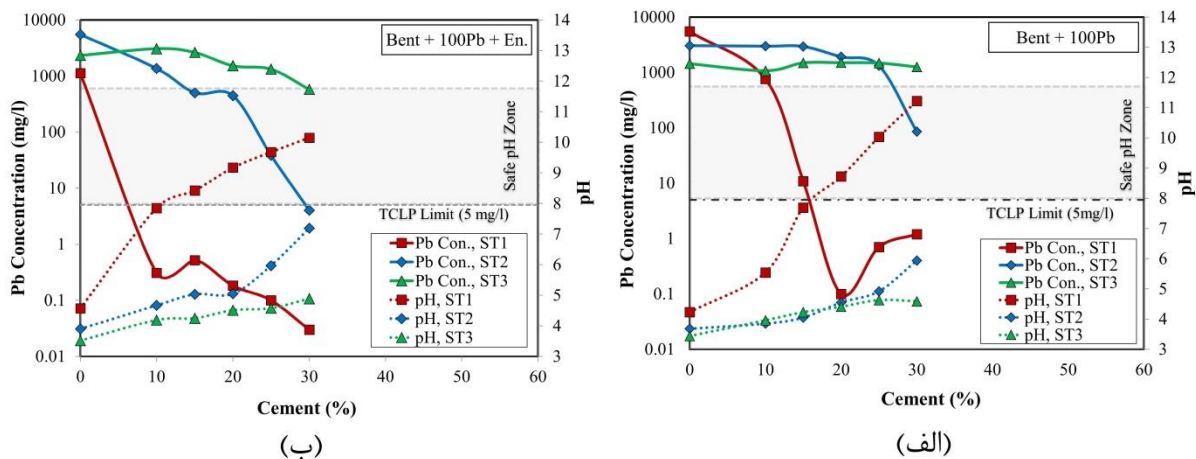
به منظور بررسی اثر شدت بخشی توسط NaOH بر عملکرد سیمان در فرآیند S/S خاک آلوده به 50 cmol/kg-soil سرب، ابتدا نتایج مربوط به آزمایش *TCLP* استاندارد (ST1) در هر دو نمونه شدت بخشی نشده و شدت بخشی شده بررسی و با یکدیگر مقایسه شده و سپس نتایج در سایر مراحل آزمایش *TCLP* پیشرونده مورد بحث قرار می‌گیرد. نتایج مربوط به نمونه‌های شدت بخشی نشده در شکل (۴-الف) و نمونه‌های شدت بخشی شده در شکل (۴-ب) نشان داده شده‌است. نتایج آزمایش *TCLP* استاندارد بر روی نمونه‌های شدت بخشی نشده (شکل ۴-الف) حاکی از آن است که با افزودن 10% سیمان، افزایش pH نمونه سبب شده که غلظت Pb تراوش شده از نمونه تا حدودی نسبت به نمونه فاقد سیمان کاهش یابد. از سوی دیگر، مقدار pH نمونه حاوی 10% سیمان $5/4$

۳۰٪، غلظت Pb آبشویی شده در مرحله سوم بیشتر از مرحله دوم استخراج شده است. بنابراین می توان نتیجه گیری نمود که با افزایش غلظت آلاینده در خاک، برای تغییر رفتار آبشویی Pb به سیمان بیشتری نیاز است. همچنین رفتار آبشویی Pb از نمونه های آلوده به ۱۰۰ cmol/kg-soil شدت بخشی شده (شکل ۵-ب)، مشابه نمونه های آلوده به ۵۰ cmol/kg-soil بوده و بیشترین مقدار آبشویی Pb در مرحله سوم استخراج بدست آمده است. همچنین به منظور بررسی اثر شدت بخشی بر فرآیند S/S، نتایج آزمایش TCLP استاندارد (مرحله اول استخراج (ST1)) در نمونه های آلوده به ۱۰۰ cmol/kg-soil مورد آزمایش و مطالعه قرار گرفته است. مطابق نتایج بدست آمده از شکل (۵-الف)، افزودن سیمان به نمونه ها موجب کاهش قابل توجه مقدار Pb آبشویی شده در مرحله اول استخراج (ST1) از نمونه های بدون شدت بخشی شده است. با این حال تا هنگامی که افزودن سیمان موجب افزایش pH و قرار گرفتن آن در ناحیه ایمن نشده، مقدار Pb آبشویی شده از نمونه ها بیشتر از ۵ mg/l بدست آمده است. به محض قرار گرفتن pH در ناحیه ایمن (نمونه S/S شده با ۲۰٪ سیمان) مقدار Pb آبشویی شده نیز کمتر از ۵ mg/l بدست آمده است. در مجموع، شدت بخشی اولیه خاک آلوده با NaOH، موجب کاهش مقدار Pb آبشویی شده از نمونه ها به کمتر از ۱ mg/l، طی آزمایش TCLP استاندارد در همه مقادیر سیمان شده است (شکل ۵-ب). به عنوان مثال، می توان نمونه شدت بخشی نشده حاوی ۱۵٪ سیمان را با نمونه شدت بخشی شده حاوی ۱۰٪ سیمان در غلظت آلودگی ۱۰۰ cmol/kg-soil مقایسه کرد. مقدار pH هر دو نمونه تقریباً یکسان و حدود ۷/۸ بوده است. با این وجود مقدار Pb آبشویی شده از نمونه شدت بخشی شده ۰/۳ mg/l و مقدار Pb آبشویی شده از نمونه شدت بخشی نشده، با وجود ۵٪ سیمان بیشتر، حدود ۱۱ mg/l بدست آمده است.

نمونه های شدت بخشی نشده با درصد سیمان یکسان است. این مطلب به ویژه در نمونه حاوی ۱۰٪ سیمان قابل توجه است. زیرا، با وجود آنکه pH نمونه شدت بخشی شده حاوی ۱۰٪ سیمان حدود ۷/۴ (خارج از ناحیه ایمن pH) بدست آمده است، ولی مقادیر سرب آبشویی شده از این نمونه حدود ۰/۵ mg/l بوده است. این مقدار در بین درصدهای سیمان مورد بررسی، بیشترین کاهش آبشویی Pb (حدود ۹۹٪) ناشی از شدت بخشی را نشان می دهد.

بررسی نتایج غلظت Pb آبشویی شده در مراحل مختلف آزمایش TCLP پیشرونده بر روی نمونه های آلوده به ۵۰ cmol/kg-soil نشان می دهد که تغییر مقادیر Pb آبشویی شده با افزایش مراحل استخراج در نمونه های شدت بخشی نشده (شکل ۴-الف) و شدت بخشی شده (شکل ۴-ب)، تا غلظت ۲۰٪ سیمان متفاوت بوده و با افزایش درصد سیمان از این مقدار، تفاوت در تغییر در الگوی نمودارها کم شده است. با این وجود، مطابق نتایج شکل (۴-ب)، در نمونه های شدت بخشی شده و S/S شده، با افزایش تعداد مراحل استخراج، مقادیر Pb آبشویی شده در همه درصدهای سیمان افزایش یافته است. در این آزمایشات بیشترین مقدار Pb آبشویی شده در ST3 بدست آمده است. اما بررسی نتایج نمونه شدت بخشی نشده و S/S شده (شکل ۴-الف) نشان می دهد که تا ۱۵٪ سیمان، بیشترین غلظت Pb آبشویی شده در ST2 بدست آمده است. افزودن ۲۰٪ سیمان و بیشتر به این نمونه ها، موجب کاهش غلظت Pb آبشویی شده در مرحله دوم و رسیدن به بیشترین مقدار آبشویی Pb، در مرحله سوم استخراج شده است.

نتایج آزمایش TCLP پیشرونده بر روی نمونه های آلوده به ۱۰۰ cmol/kg-soil سرب نیز، بررسی و نتایج آن در شکل (۵) نشان داده شده است. مطابق نتایج بدست آمده بر روی نمونه های شدت بخشی نشده در این غلظت آلودگی (شکل ۵-الف) مشاهده شده که تا ۲۵٪ سیمان بیشترین آبشویی Pb در ST2 صورت گرفته است و پس از آن با افزایش سیمان به

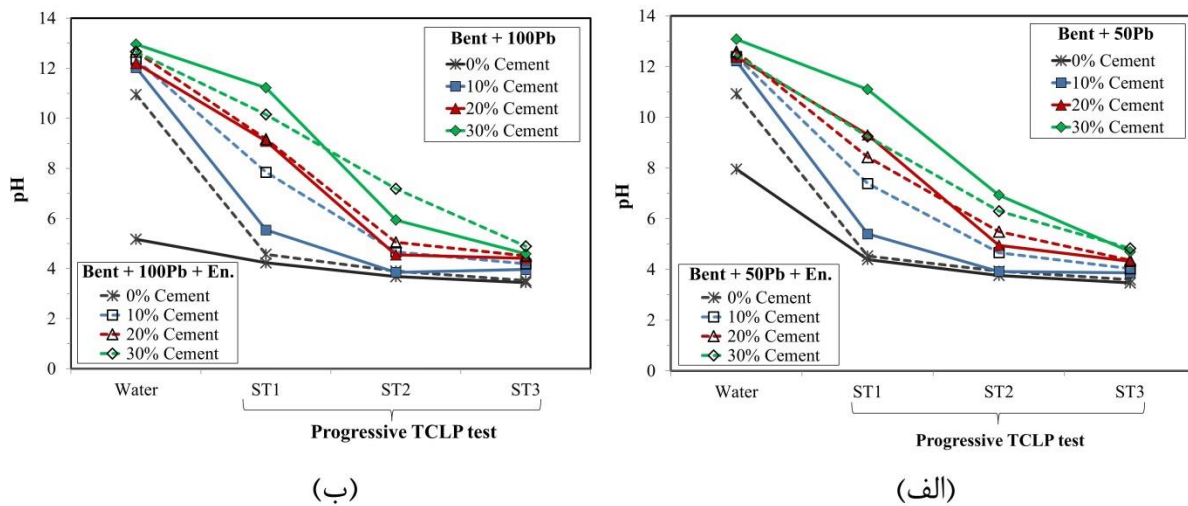


شکل ۵. مقادیر Pb آبشویی شده و pH در آزمایش TCLP پیشرونده از بتونیت آلوده به ۱۰۰ cmol/kg-soil سرب

(الف) شدت بخشی نشده و (ب) شدت بخشی شده، تثبیت/ جامدسازی شده با مقادیر متفاوت سیمان

و به pH حدود ۴/۵ کاهش یافته است. پس از آن طی دو مرحله آبشویی با اسید استیک، هر دو نمونه با شیب مشابه و کم و با مقادیر تقریباً یکسانی تا حدود ۳/۵ کاهش یافته است. این مطلب بیانگر مقادیر بافرینگ کم و تقریباً یکسان در هر دو نمونه بدون سیمان شدت بخشی شده و شدت بخشی نشده است. برای نمونه‌های S/S شده، افزودن سیمان به نمونه‌ها موجب افزایش pH شده است. طی مرحله استخراج با آب مقطر، pH نمونه‌های حاوی مقادیر متفاوت سیمان به صورت متمرکز در بازه ۱۲ الی ۱۳/۱ قرار گرفته است. انجام مراحل استخراج با اسید استیک، pH نمونه‌های S/S شده را کاهش داده است، که بیانگر کاهش ظرفیت بافرینگ خاک آلوده S/S پس از آبشویی است. ولی همچنان مقادیر pH در انتهای هر مرحله استخراج TCLP پیشرونده، بیشتر از pH اولیه محلول آبشویی (۲/۸۸) است. به نظر می‌رسد این روند تغییرات به دلیل طبیعت قلیایی خاک آلوده S/S شده با سیمان بوده که می‌تواند به مقدار قابل توجهی pH محلول آبشویی را تغییر دهد.

برای بررسی تغییرات ظرفیت بافرینگ نمونه‌های S/S شده، منحنی تغییرات pH محلول آبشویی در آزمایش‌های تعادل آبشویی و سه مرحله آزمایش TCLP پیشرونده در شکل (۶) رسم شده است. نمودارهایی که در شکل (۶) با خط رسم شده بیانگر نتایج pH نمونه‌های شدت بخشی نشده و نمودارهای خط چین نشان‌دهنده نتایج نمونه‌های شدت بخشی شده هستند. مطابق نتایج شکل (۶)، تمامی نمونه‌ها طی انجام آزمایش‌های تعادل آبشویی و TCLP پیشرونده، محدوده‌ای گسترده از pH را تجربه کرده‌اند، که محدوده ۳/۵ الی ۱۳/۱ را شامل می‌شود. نکته قابل توجه دیگر مقدار pH نمونه‌های بدون سیمان (۰٪ سیمان) است که به عنوان مبنایی برای بررسی اثر S/S با سیمان در افزایش ظرفیت بافرینگ در شکل (۶) رسم شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، pH اولیه (مقادیر pH در آب مقطر (آزمایش تعادل آبشویی)) نمونه‌های شدت بخشی نشده و شدت بخشی شده مقادیر متفاوتی دارند. این اختلاف به‌ویژه در نمونه‌های آلوده به ۱۰۰ cmol/kg-soil، بسیار زیاد و حدود ۶ واحد pH است. با این حال، به محض افزودن اولین مرحله اسید استیک به نمونه‌ها، pH هر دو نمونه شدت بخشی شده و شدت بخشی نشده به مقدار تقریباً یکسان



شکل ۶. مقادیر pH آبشویی شده در آزمایش‌های تعادل آبشویی و TCLP پیش‌رونده از بتونیت آلوده به الف) ۵۰ cmol/kg-soil و

ب) ۱۰۰ cmol/kg-soil سرب، تثبیت/ جامدسازی شده با مقادیر متفاوت سیمان

همچنین، بررسی تغییرات pH نمونه‌های شدت بخشی نشده و S/S شده طی مراحل استخراج با اسید نیز قابل توجه است. در نمونه‌های آلوده شدت بخشی نشده حاوی ۱۰٪ سیمان، مقادیر pH و تغییرات آن مشابه مقادیر pH نمونه‌های بدون سیمان بوده است. این نتایج نشان می‌دهد که اختلالات ناشی از یون سرب در هیدراتاسیون سیمان توانسته در مقادیر کم سیمان، طبیعت قلیایی و ظرفیت بافرینگ خاک آلوده شدت بخشی نشده و S/S شده را کاهش دهد. بنابراین علت غلظت حداکثری Pb آبشویی شده در ST2 از نمونه‌های شدت بخشی نشده و S/S شده با ۱۰ و ۱۵٪ سیمان در هر دو غلظت آلودگی (شکل‌های ۴-الف و ۵-الف)، می‌تواند به دلیل ظرفیت بافرینگ کم این نمونه‌ها باشد. با این وجود افزایش مقدار سیمان با غلبه بر اختلالات ناشی از سرب در هیدراتاسیون، تا حدودی توانسته این کاهش ظرفیت بافرینگ را جبران کند. همانطور که از نتایج شکل (۶-الف) و (۶-ب) به ترتیب برای غلظت‌های آلودگی ۵۰ و ۱۰۰ cmol/kg-soil مشاهده می‌شود، نمونه‌های شدت بخشی نشده حاوی ۲۰ و ۳۰٪ سیمان در مرحله اول استخراج با اسید استیک افت pH کمتر و مقادیر pH بیشتری نسبت به نمونه‌های شدت بخشی شده با درصد سیمان یکسان داشته‌اند. این مطلب نشان دهنده بافرینگ بیشتر نمونه‌های شدت بخشی نشده در این مرحله از

استخراج است. اما انجام دومین مرحله استخراج بر روی نمونه‌های شدت بخشی نشده موجب کاهش قابل توجه pH در نمونه‌ها شده است. از سوی دیگر، تغییرات pH نمونه‌های شدت بخشی شده طی دو مرحله اول استخراج با اسید استیک تقریباً خطی و با شیب کمتر بوده است. این مطلب بیانگر کاهش بیشتر ظرفیت بافرینگ نمونه‌های شدت بخشی نشده S/S شده، نسبت به نمونه‌های شدت بخشی شده در مرحله دوم استخراج با اسید است. پس از آن در مرحله سوم استخراج، pH همه نمونه‌های حاوی سیمان با شیب کمتر نسبت به دو مرحله قبلی تا حدود pH ۴ الی ۵ کاهش یافته است. بنابراین می‌توان بیان نمود که بجز در نمونه‌های حاوی ۱۰٪ سیمان که اختلاف بافرینگ بین نمونه‌های شدت بخشی شده و نشده زیاد است برای ۲۰ و ۳۰٪ سیمان، ظرفیت بافرینگ نمونه‌های شدت بخشی نشده طی مرحله اول استخراج با اسید، بیشتر و در سایر مراحل تقریباً برابر با نمونه‌های شدت بخشی شده بوده است.

همچنین بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۶)، در خاک‌های آلوده به هر دو غلظت فلز سنگین و S/S شده با مقادیر متفاوت سیمان، هنگامی که pH در مقادیر اسیدی شدید و یا بازی شدید قرار دارد عوامل متغیری همچون، غلظت آلاینده سرب، مقدار سیمان استفاده شده در S/S و

S/S شده استفاده می‌شود. بر اساس نتایج بدست آمده از شکل‌های (۴-الف) و (۵-الف) به ترتیب مربوط به غلظت‌های آلودگی ۵۰ و ۱۰۰ cmol/kg-soil، بیش از ۹۶٪ از کل فلز سنگین Pb موجود در نمونه‌های شدت‌بخشی نشده و S/S نشده (۰٪ سیمان) طی سه مرحله آزمایش TCLP پیشرونده استخراج شده‌اند، که بیشترین مقدار Pb آبشویی شده در بین نمونه‌های مورد آزمایش بوده‌اند. بدین ترتیب مجموع مقادیر Pb آبشویی شده از این نمونه‌ها در انتهای سه مرحله استخراج، در محاسبات به عنوان مقدار کل فلز سنگین قابل آبشویی در هر غلظت آلودگی در نظر گرفته شده‌است. با این توضیحات، مقدار کل فلز سنگین سرب آبشویی شده از خاک آلوده به ۵۰ و ۱۰۰ cmol/kg-soil به ترتیب ۵۰۲۳ و ۹۹۷۱ mg/l بدست آمده که در معادله (۱) بجای مقدار کل قرار داده شده‌است. بدین ترتیب، مقادیر نرخ آبشویی تجمعی بدست آمده (CLR) نشان دهنده تاثیر شدت‌بخشی و افزودن سیمان، در فرآیند S/S خواهد بود. نرخ آبشویی تجمعی (CLR) فلز سرب طی مراحل دوم و سوم آزمایش TCLP پیشرونده با افزایش مقدار سیمان در شکل (۷) نشان داده شده‌است. در این شکل، خطوط مربوط به نمونه‌های شدت‌بخشی نشده و خط‌چین‌ها مربوط به نمونه‌های شدت‌بخشی شده هستند.

همانطور که بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۷) قابل استنباط است شدت‌بخشی نمونه‌ها و افزودن مقدار سیمان، نرخ آبشویی تجمعی (CLR) فلز سنگین Pb را کاهش داده است. در این راستا به عنوان مثال در نمونه‌های S/S نشده (۰٪ سیمان) در بنتونیت آلوده به ۵۰ cmol/kg-soil (شکل ۷-الف) و نمونه آلوده به ۱۰۰ cmol/kg-soil (شکل ۷-ب)، در ST2 اختلاف بین نمونه‌های شدت‌بخشی نشده و شدت‌بخشی شده حدود ۱۹٪ بوده است و در ST3 این عدد حدود ۱۰٪ بدست آمده است. همانطور که نتایج pH (شکل ۶) نشان داده است، مقادیر pH نمونه‌های بدون سیمان شدت‌بخشی شده و شدت‌بخشی نشده در مراحل دوم و سوم استخراج با اسید، تقریباً یکسان است. بر این اساس به نظر می‌رسد که کاهش

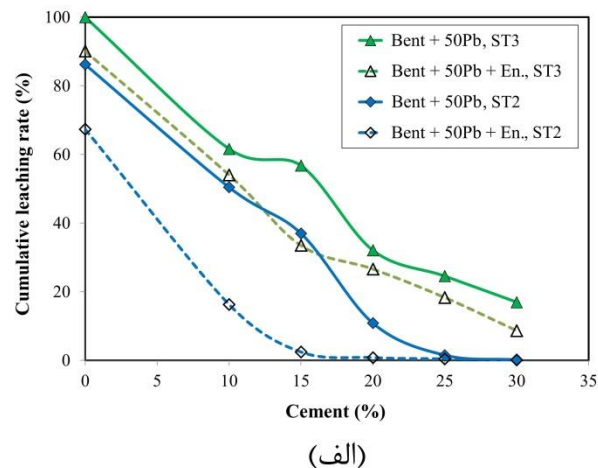
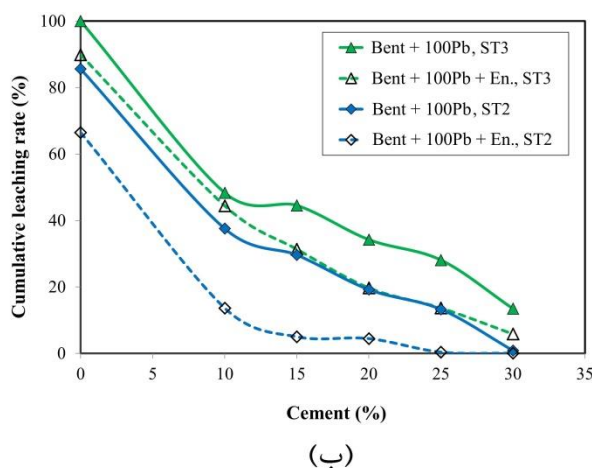
شدت‌بخشی نمونه‌ها تاثیر کمی بر مقادیر pH داشته است. بطوری‌که تغییرات pH در این شرایط، در نتیجه همه این عوامل در حدود ۱ واحد بوده است. اما بیشترین تغییرات pH تحت عوامل مختلف بویژه تغییرات مقدار سیمان در ST1 (مرحله اول استخراج آزمایش TCLP پیشرونده) بوده است. جایی که pH اکثر نمونه‌های S/S شده، در ناحیه ایمن قرار دارند. همچنین بر اساس نتایج شکل (۶)، در مراحل ST1 و ST2، شدت‌بخشی نمونه‌ها موجب کاهش بازه تغییرات pH با تغییرات مقدار سیمان شده‌است. نکته قابل توجه این رفتار، انطباق این بازه‌ها با تقسیم‌بندی انجام شده در شکل (۲-الف) است. به طوری‌که هر گاه pH در ناحیه (III) قرار گرفته، جایی که بخش قابل توجه سرب به صورت رسوب در محیط قرار دارد، تاثیر سیمان بر تغییر pH نمونه‌ها زیاد شده‌است. با این وجود بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۶) هرگاه pH در ناحیه (II) واقع شده‌است، یعنی در محدوده‌ای که رسوب ترکیبات سرب به مقدار قابل توجه‌ای به تغییرات pH حساس است، تاثیر افزایش مقدار سیمان بر تغییر pH کمتر شده‌است. ضمن آنکه با نزدیک شدن بیشتر به سمت ناحیه (I)، از تاثیر سیمان بر تغییرات pH کاسته شده‌است. در واقع در ناحیه (II) بخش قابل توجه‌ای از اثر افزودن سیمان بر تغییر pH برای انحلال یا رسوب ترکیبات سرب مصرف شده‌است. بنابراین افزایش pH با افزودن سیمان در این ناحیه بسیار کمتر از ناحیه (III) بوده است. با این توضیحات در ادامه به بررسی بیشتر مقدار Pb آبشویی شده از نمونه‌ها در شرایط اسیدی شدید (ناحیه بسیار ناپایدار Pb با تغییرات pH) یعنی شرایطی که تحت مراحل دوم و سوم استخراج در آزمایش TCLP پیشرونده ایجاد می‌شود، پرداخته شده‌است. برای این منظور، منحنی تغییرات نرخ آبشویی تجمعی Pb از نمونه‌ها در مرحله دوم و سوم استخراج، رسم و در شکل (۷) مقایسه شده‌است.

۳-۳. نرخ آبشویی تجمعی در آزمایش TCLP پیشرونده

از آزمایش TCLP پیشرونده برای تعیین نرخ آبشویی تجمعی در ارزیابی قابلیت آبشویی یون‌های فلزی از ساختار پسماند

بیشترین سهم را (حدود ۴۰٪) در نگهداشت فلز سنگین سرب دارد (Yong et al., 1993). بنابراین می‌توان بیان نمود که کاهش حدود ۱۹٪ سرب آبشویی شده در ST2 از نمونه‌های شدت بخشی شده، نشان دهنده جذب Pb^{2+} بیشتر به سایت‌های تبادلی خاک در این نمونه‌ها بوده است. این نتایج تاییدی بر برآورده شدن یکی از اهداف اولیه ایده شدت بخشی، در بتونیت آلوده به فلز سنگین سرب است. ادامه مراحل آبشویی با اسید استیک، موجب تبادل کاتیونی بخشی از Pb^{2+} موجود در لایه دوگانه با H^+ شده است. همین امر موجب افزایش استخراج Pb از نمونه‌های شدت بخشی شده در ST3 شده است. ولی با این حال همچنان مقادیر کل Pb آبشویی شده از نمونه‌های شدت بخشی شده حدود ۱۰٪ کمتر از نمونه‌های شدت بخشی نشده در شرایط اسیدی شدید بوده است (تقریباً کل سرب موجود در این نمونه طی مرحله سوم استخراج از خاک خارج شده است).

مقادیر سرب آبشویی شده از نمونه‌های شدت بخشی شده عاملی به غیر از ظرفیت بافرینگ نمونه‌ها بوده است. یکی از اهداف مد نظر در ایده شدت بخشی نمونه‌های آلوده به فلز سنگین سرب، استفاده از حداکثر ظرفیت جذب بتونیت بوده است. مطابق نتایج بدست آمده برای ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) بتونیت (جدول ۱)، CEC بتونیت حدود $cmol/kg$ soil ۶۲ بدست آمده است که بیانگر قابلیت بسیار زیاد بتونیت در جذب فلزات سنگین است. از سوی دیگر، شدت بخشی اولیه نمونه‌های آلوده، با افزایش pH اولیه نمونه‌ها به مقادیر ۱۳/۱، سبب شده است که بخش قابل توجه سرب رسوبی وارد فاز محلول شود. بدین ترتیب فرآیند جذب سرب به سایت‌های تبادلی خاک که پدیده‌ای زمان بر نسبت به رسوب است در این مرحله رخ می‌دهد. اما استفاده از ظرفیت تبادل کاتیونی هنگامی اهمیت بیشتر پیدا می‌کند که بدانیم، فاز تبادل کاتیونی بتونیت در محدوده pH ۳/۵ الی ۴/۵ (بازه pH نمونه‌های بدون سیمان در مراحل دوم و سوم استخراج با اسید) نسبت به فازهای کربنات و هیدروکسید



شکل ۷. مقادیر نرخ تجمعی Pb آبشویی شده در مراحل دوم و سوم آزمایش TCLP پیشرونده از بتونیت آلوده به الف) $cmol/kg$

soil ۵۰ و ب) $cmol/kg$ -soil ۱۰۰ سرب تثبیت/ جامدسازی شده، با افزایش مقدار سیمان

است. نتایج شکل (۷) همچنین نشان می‌دهد، نرخ آبشویی تجمعی (CLR) فلز سرب از نمونه‌های S/S شده با سیمان، در محدود ۰/۰۵ الی ۰/۶۲٪ برای مقادیر متفاوت سیمان قرار دارد. بر اساس نتایج فوق، نمونه‌هایی با درصدهای سیمان بیشتر، CLR کمتری داشته‌اند. این موضوع نشان می‌دهد که افزودن

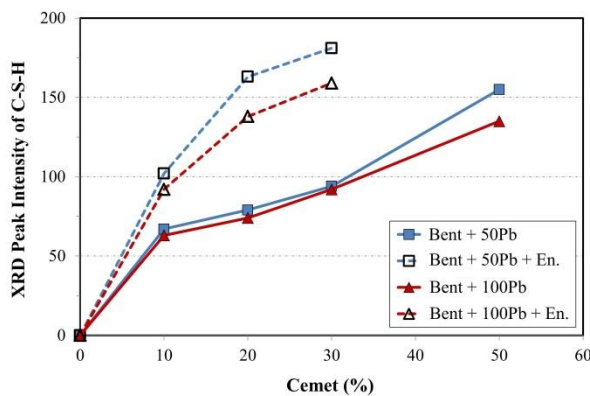
بر اساس معادله (۱) مقادیر نرخ آبشویی تجمعی به صورت نسبت مقدار تجمعی غلظت Pb آبشویی شده از خاک آلوده جامدسازی شده با مقادیر متفاوت سیمان در سه مرحله آبشویی، به غلظت کل فلز سنگین سرب قابل آبشویی از خاک آلوده جامدسازی نشده محاسبه و در شکل (۷) ترسیم شده

سیمان توانسته فلز سنگین بیشتری را در ساختار پسماند S/S تثبیت کند. به نظر می‌رسد که کاهش CLR در خاک‌های آلوده S/S شده با سیمان نسبت به خاک‌های آلوده بدون سیمان، به دو دلیل است. اول اینکه افزودن سیمان به نمونه‌ها با افزایش ظرفیت بافرینگ، مقدار نهایی pH در هر مرحله از استخراج با اسید را افزایش داده است (شکل ۶). در این فرایند، میزان افزایش ظرفیت بافرینگ با میزان سیمان افزوده شده رابطه مستقیم دارد. افزایش ظرفیت بافرینگ نمونه‌ها به دلیل طبیعت قلیایی و بافرینگی است که توسط کلسیم هیدروکسید (CH) تامین می‌شود (Hemstad, 2020). بدین ترتیب، افزایش ظرفیت بافرینگ و به تبع آن افزایش pH در ناحیه اسیدی، مطابق نتایج بدست آمده از شکل (۲)، موجب کاهش مقادیر انحلال از ترکیبات سرب رسوبی خواهد شد. دلیل دوم، مشارکت Pb در ساختار محصولات هیدراتاسیون سیمان مانند C-S-H و یا کپسوله شدن فیزیکی در این ساختارها است (Wang et al., 2018). البته میزان این جامدسازی به مقدار C-S-H تشکیل شده وابسته است. شدت بخشی خاک‌های آلوده به سرب، اختلالات سرب در هیدراتاسیون سیمان و در نتیجه سرعت واکنش‌های پوزولانی را بسیار کاهش داده است.

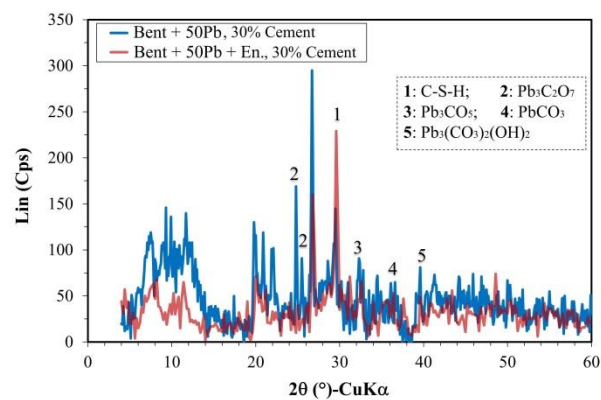
مطلب قابل توجه دیگر در شکل (۷)، روند تغییرات CLR فلز سنگین سرب با افزایش سیمان در نمونه‌ها است. مقادیر بدست آمده برای CLR مرحله دوم (CLR-ST2) نمونه‌های آلوده به 50 cmol/kg-soil سرب شدت بخشی شده (شکل ۷-الف)، با افزایش سیمان تا ۱۵٪ تقریباً با الگوی خطی کاهش یافته است. پس از آن با افزایش سیمان بیشتر، مقادیر CLR با نرخ بسیار کمتری کاهش یافته و در ۲۰٪ سیمان میزان تجمعی Pb آبشویی شده کمتر از ۱٪ کل سرب قابل آبشویی از نمونه بوده است. این درحالی است که برای خاک آلوده به 50 cmol/kg-soil سرب شدت بخشی نشده، کاهش تغییرات CLR-ST2 در ۲۵٪ رخ داده و در ۳۰٪ سیمان به کمتر از ۱٪ کل سرب قابل آبشویی رسیده است. برای خاک آلوده به 100 cmol/kg-soil (شکل ۷-ب)، روند تغییرات مشابه با

۳-۴. ارزیابی میزان C-S-H تولید شده بر اساس نتایج XRD به منظور تعیین فازهای مختلف آلاینده تثبیت شده در ساختار مصالح S/S شده، آنالیز XRD بر روی پودر نمونه‌های با ۲۸ روز مراقبت انجام شده است و منحنی تغییرات شدت قله نظیر C-S-H در نمونه‌های شدت بخشی شده و شدت بخشی نشده رسم شده است که نتایج آن در شکل (۸) مشاهده می‌شود. منحنی پراش پرتو ایکس نمونه‌های آلوده به 50 cmol/kg-soil و S/S شده با ۳۰٪ سیمان در شکل (۸-الف) رسم شده است. بر اساس نتایج بدست آمده در این شکل، رسوب ترکیبات کربنات و هیدروکسید حاوی Pb در هر دو نمونه شدت بخشی نشده و شدت بخشی شده دیده می‌شود. با مقایسه شدت نظیر قله این ترکیبات حاوی سرب در هر دو نمونه مشاهده می‌شود که شدت و در نتیجه مقدار این رسوبات در نمونه‌های شدت بخشی شده از نمونه‌های شدت بخشی نشده، کمتر بوده است. به نظر می‌رسد در نمونه‌های شدت بخشی شده در مقایسه با نمونه‌های شدت بخشی نشده، این مطلب یکی از دلایل کاهش اختلالات ناشی از سرب بر هیدراتاسیون سیمان بوده است. همچنین مقایسه قله نظیر C-S-H، با زاویه ۲۰ برابر با $29/6^\circ$ در دو نمونه حاکی از آن است که شدت بخشی نمونه‌ها موجب افزایش شدت نظیر قله C-S-H در نمونه‌های دارای مقدار سیمان یکسان شده است. افزایش شدت قله نظیر C-S-H در نتیجه نرخ بیشتر هیدراتاسیون سیمان در نمونه‌های شدت بخشی شده نسبت به نمونه‌های فاقد شدت بخشی

در S/S نمونه‌های آلوده موجب افزایش شدت قله نظیر C-S-H شده‌است. البته میزان این افزایش در نمونه‌های شدت بخشی شده بسیار بیشتر از نمونه‌های فاقد شدت بخشی بوده است. بطوری‌که در خاک آلوده به 50 cmol/kg-soil و S/S شده با ۳۰٪ سیمان، شدت قله نظیر ترکیبات C-S-H در نمونه شدت بخشی شده تقریباً دو برابر نمونه فاقد شدت بخشی بوده است.



(ب)



(الف)

شکل ۸ الف) منحنی پراش پرتو ایکس نمونه‌های آلوده به 50 cmol/kg-soil S/S شده با ۳۰٪ سیمان؛ ب) مقادیر شدت نظیر قله C-S-H برای نمونه‌های شدت بخشی نشده و شدت بخشی شده با افزایش مقادیر سیمان

۴. نتیجه‌گیری

اختلالات سرب در تشکیل محصولات هیدراتاسیون سیمان و در نتیجه سبب افزایش میزان تشکیل C-S-H شده‌است. همین امر، سهم مکانیزم جامدسازی Pb در ساختارهای C-S-H را افزایش داده است.

- در شرایط قلیایی شدید، شدت بخشی نمونه‌های آلوده به غلظت فلز سنگین سبب پایداری بیشتر Pb در این نمونه‌ها شده‌است. در حالی‌که در نمونه‌های شدت بخشی نشده حتی استفاده از ۵۰٪ سیمان برای S/S قادر به کاهش مقادیر آبشویی Pb از این نمونه‌ها نبوده‌است. ضمن آنکه در این نمونه‌ها به دلیل افزایش pH و افزایش حلالیت یون سرب، مقادیر Pb آبشویی شده افزایش نشان داده است.

بوده‌است. این مطلب تایید دیگری بر اثر مطلوب شدت بخشی اولیه در کاهش اختلالات ناشی از رسوب فلز سنگین سرب بر هیدراتاسیون سیمان است. همچنین، منحنی تغییرات شدت نظیر قله C-S-H با افزایش مقدار سیمان در خاک آلوده در هر دو غلظت فلز سنگین سرب، در شکل (۸-ب) نشان داده شده‌است. خطوط و شکل‌های توپر در این شکل مربوط به نمونه‌های شدت بخشی نشده و خط‌چین‌ها و شکل‌های توخالی مربوط به نمونه‌های شدت بخشی شده هستند. بر اساس نتایج شکل (۸-ب)، افزایش مقدار سیمان استفاده شده

نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که در شرایط اسیدی و قلیایی شدید، در نمونه‌های آلوده به غلظت‌های زیاد فلز سنگین سرب، شدت بخشی با NaOH، موجب کاهش مقادیر Pb آبشویی شده از نمونه‌های S/S شده‌است. اهم دلایل این رفتار با توجه به نتایج این تحقیق به شرح زیر است:

- در نمونه‌های شدت بخشی نشده، با توجه به مقادیر C-S-H کم تولید شده، سهم مکانیزم جامدسازی کمتر از مکانیزم تثبیت آلودگی است. با افزایش مقادیر سیمان بیشتر از ۳۰٪، تا حدودی بر اختلالات سرب در هیدراتاسیون سیمان غلبه شده‌است.
- شدت بخشی با NaOH در نمونه‌های آلوده به غلظت‌های زیاد فلز سنگین سرب، موجب کاهش بسیار قابل توجه

شدت بخشی اولیه با NaOH را می توان در فرآیند S/S خاک های آلوده به فلز سنگین سرب به منظور افزایش پایداری Pb استفاده کرد. با این وجود از آنجا که تغییرات pH یک عامل اصلی تعیین کننده در فرایند S/S است، توجه توأم به الگوی رسوب و حلالیت سرب در مقادیر pH مختلف از اهمیت ویژه ای برخوردار است. در این راستا در شرایط قلیایی شدید استفاده از راهکار افزایش سیمان برای نمونه های شدت بخشی نشده نتایج قابل قبولی نداشته است. در مجموع استفاده از شدت بخشی نتایج بهتری را به ویژه در شرایط محیطی اسیدی شدید و یا قلیایی شدید داشته است. همچنین با استفاده از راهکار شدت بخشی می توان مقادیر سیمان کمتری برای S/S استفاده کرد.

- شدت بخشی بتونیت آلوده به سرب پیش از افزودن سیمان، موجب افزایش استفاده از قابلیت بتونیت در جذب فلز سنگین سرب شده است. در شرایط اسیدی شدید این قابلیت به ویژه در مقادیر pH کمتر از ۴/۵، در محدوده ای که اکثر فلز سنگین رسوبی حل می شود، سبب کاهش آبشویی Pb در فرآیند S/S بر پایه سیمان شده است.
- بر اساس نتایج آزمایش های اشعه ایکس، شدت بخشی سبب افزایش شدت قله نظیر C-S-H شده است. با توجه به آنکه بر اساس نتایج آزمایش های TCLP مقدار غلظت یون سرب آبشویی شده در این نمونه ها کاهش یافته است، می توان نتیجه گیری نمود که در نمونه های شدت بخشی شده مکانیزم جامدسازی توسط C-S-H به عنوان مکانیزم غالب در نگهداری آلاینده عمل کرده است.

بر اساس نتایج تحقیق حاضر در شرایط محیطی قلیایی شدید هر یک از دو راهکار افزایش مقادیر سیمان و یا استفاده از

منابع

- Ahn, T.H., Shim, K.B., So, K.H., and Ryou, J.S., 2014. Influence of lead and chromium ions as toxic heavy metals between AFt and AFm phases based on C₃A and C₄A₃S. *Journal of Ceramic Processing Research*, 15: 539–544.
- ASTM, American Society for Testing and Materials, 2016. ASTM standard D4972-13, Standard test method for pH of soils. West Conshohocken, PA.
- ASTM, American Society for Testing and Materials, 2016. ASTM standard D3282-15, Standard Practice for Classification of Soils and Soil-Aggregate Mixtures for Highway Construction Purposes. West Conshohocken, PA.
- ASTM, American Society for Testing and Materials, 2016. ASTM standard D4318-10, Standard test method for Liquid Limit, Plastic Limit, and Plasticity Index of Soils. West Conshohocken, PA.
- BSI BS EN 12457: Part 2, 2002. Characterisation of waste. Leaching. compliance test for leaching of granular waste materials and sludges. One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction). British Standards Institution, London.
- Bakhshi, N., Sarrafi, A., and Ramezani pour, A.A., 2019. Immobilization of hexavalent chromium in cement mortar: leaching properties and microstructures. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 26: 20829–20838.
- Cappuyns, V., and Swennen, R., 2008. The application of pHstat leaching tests to assess the pH-dependent release of trace metals from soils, sediments and waste materials. *Journal of Hazardous Materials*, 158: 185–195.
- Chen, Q.Y., Hills, C.D., Tyrer, M., Slipper, I., Shen, H.G., and Brough, A., 2007. Characterization of products of Tricalcium silicate hydration in the presence of heavy metals. *Journal of Hazardous Materials*, 147: 817–825.
- Chen, Q., Tyrer, M., Hills, C., Yang, X., and Carey, P., 2009. Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review. *Waste Management* 29: 390-403.
- Chiu, A.C.F., Akeseh, R., Moumouni, I.M., and Xiao, Y., 2019. Laboratory assessment of rice husk ash (RHA) in the solidification/stabilization of heavy metal contaminated slurry. *Journal of Hazardous Materials*, 371: 62-71.

- Contessia, 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: 120990.
- Dermatas, D., and Meng, X., 2003. Utilization of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils. *Engineering Geology*, 70: 377–394.
- Eltantawy, I.N., and Arnold, P.W., 1973. Reappraisal of ethylene glycol mono-ethyl ether, (EGME) method for surface area estimation of clays. *Soil Science*, 24: 232-238.
- Gollmann, M.A.C., da Silva, M.M., Masuero, A.B., and dos Santos, J.H.Z., 2010. Stabilization and solidification of Pb in cement matrices. *Journal of Hazardous Materials*, 179: 507–514.
- Hemstad, P., Machner, A., and Weerdt, K.D., 2020. The effect of artificial leaching with HCl on chloride binding in ordinary Portland cement paste. *Cement and Concrete Research*, 130: 105976.
- Intrakamhaeng, V., Clavier, K.A., and Townsend, T.G., 2020. Hazardous waste characterization implications of updating the toxicity characteristic list. *Journal of Hazardous Materials*, 385: 121171.
- Kang D., Son, J., Yoo, Y., Park, S., Huh, S., and Park, J., 2020. Heavy-metal reduction and solidification in municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash using water, NaOH, KOH, and NH₄OH in combination with CO₂ uptake procedure. *Chem. Eng. J.* 380.
- Kunther, W., Lothenbach, B., and Skibsted, J., 2015. Influence of the Ca/Si ratio of the C–S–H phase on the interaction with sulfate ions and its impact on the ettringite crystallization pressure. *Cement and Concrete Research*, 69: 37–49.
- Lee, D., Swarbrick, G., and Waite, T.D., 2005. Effect of calcite on lead-rich cementitious solid waste forms. *Cement and Concrete Research*, 35: 1027–1037.
- 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. *Mineral Engineering*, 138: 101–107.
- Li, X.D., Poona, C.S., Sun, H., Lo, I.M.C., Kirk, D.W., 2001. Heavy metal speciation and leaching behaviors in cement based solidified/stabilized waste materials. *Journal of Hazardous Materials*, A82: 215–230.
- Lin, S.L., Cross, W.H., Chian, E.S.K., Lai, J.S., Giabbai, M., and Hung, C.H., 1996. Stabilization and solidification of lead in contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 48(1–3): 95–110.
- Mollah, M.Y.A., Vempati, R.K., Lin, T.-C., and Cocke, D.L. 1995. The interfacial chemistry of solidification/stabilization of metals in cement and pozzolanic material systems. *Waste Management*, 15: 137–148.
- Moore, D.M., and Reynolds, R.C., 1989. *X-ray Diffraction and Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press, New York.
- Mota, B., Matschei, T., Scrivener, K., 2018. Impact of NaOH and Na₂SO₄ on the kinetics and microstructural development of white cement hydration. *Cement and Concrete Research*, 108: 172–185.
- 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: 98-107.
- 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: 332–343.
- Ouhadi, V.R., Yong, R.N. and Diranlou, M., 2021. Enhancement of stabilization/solidification cement based process with NaOH according to Pb concentration in bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 123969.
- Ouhadi V.R., Amiri M., 2014. Interaction of nano-clays and Cu contaminant in geo-environmental projects, *Journal of Environmental Science and Technology*, 16: 75-87.
- Ouhadi V.R., Yong R.N., Rafiee F., Goodarzi, A.R., 2011. Impact of carbonate and heavy metals on microstructural variations of clayey soils, *Applied Clay Science*, 53: 228-234.
- 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): 21-34. (In Persian)
- Paria, S., and Yuet, P.K., 2006. Solidification/stabilization of organic and inorganic contaminants using Portland cement: A literature review. *Environmental Reviews*, 14: 217-255.
- Taylor, P., 1987. Solubility and stability of inorganic carbonates: An approach to the selection of a waste form for carbon-14. Atomic Energy of Canada Limited, Pinawa, Manitoba.

- US-EPA, U.S. Environmental Protection Agency, 1992. Stabilization/ Solidification of CERCLA and RCRA wastes: physical tests, chemical testing procedures, technology screening, and field activities. Center for Environmental Research Information: Risk Reduction Engineering Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency.
- US-EPA, U.S. Environmental Protection Agency, 2008. Process design manual, land application of municipal sludge. Municipal Environmental Research Laboratory, EPA-625/ 1-83-016.
- Van der Sloot, H.A., Comans, R.N.J., and Hjelmar, O., 1996. Similarities in the leaching behaviour of trace contaminants from waste, stabilized waste, construction materials and soils. *Science of Total Environment*, 178: 111–126.
- Wang, L., Cho, D.W., Tsang, D.C.W., Cao, X., Hou, D., Shen, Z., Alessi, D.S., Ok, Y.S., and Poon, C.S., 2019. Green remediation of As and Pb contaminated soil using cement- free clay-based stabilization/solidification. *Environment International*, 126: 336–345.
- Wang, Y.S., Dai, J.G., Wang, L., Tsang, D.C.W., and Poon, C.S., 2018. “Influence of lead on stabilization/ solidification by ordinary Portland cement and magnesium phosphate cement”. *Chemosphere*, 190: 90–96.
- Wu, H.L., Jin, F., Bo, Y.L., Du, Y.J., and Zheng, J.X., 2018. Leaching and microstructural properties of lead contaminated kaolin stabilized by GGBS-MgO in semi-dynamic leaching tests. *Construction and Building Materials*, 172: 626–634.
- Yong, R.N., Galvez-Cloutier, R., and Phadungchewit, Y., 1993. Selective sequential extraction analysis of heavy-metal retention in soil. *Can. Geotech. J.*, 30: 834-847.
- Yong, R.N., and Ouhadi, V.R., 2007. Experimental study on instability of bases on natural and lime/cement-stabilized clayey soils. *Applied Clay Science*, 35: 238–249.
- Zhang, M., Yang, C., Zhao, M., Yu, L., Yang, K., Zhu, X., and Jiang, X., 2018. Immobilization of Cr(VI) by hydrated Portland cement pastes with and without calcium sulfate. *J Journal of Hazardous Materials*, 342: 242–251.

علائم انگلیسی

کلسیم آلومینات هیدراته	C-A-H
کلسیم سیلیکات هیدراته	C-S-H
ظرفیت تبادل کاتیونی، cmol/kg-soil	CEC
پورتلندیت یا هیدروکسید کلسیم	CH
نرخ آبخوبی تجمعی، %	CLR
پیشرونده، %TCLP نرخ آبخوبی تجمعی دو مرحله اول استخراج در آزمایش	CLR-ST2
پیشرونده، %TCLP نرخ آبخوبی تجمعی سه مرحله استخراج در آزمایش	CLR-ST3
آزمایش تعادل آبخوبی	ELT
تثبیت/جامدسازی	S/S
m ² /g مساحت سطح ویژه،	SSA
پیشروندهTCLP مرحله استخراج در آزمایش	ST
پیشروندهTCLP مرحله اول استخراج در آزمایش	ST1
پیشروندهTCLP مرحله دوم استخراج در آزمایش	ST2
پیشروندهTCLP مرحله سوم استخراج در آزمایش	ST3
آزمایش پراش پرتو ایکس	XRD