

# تثبیت و جامدسازی بنتونیت آلوده به کادمیوم با استفاده از سیمان و تأثیر نانو سیلیس بر این فرآیند

وحیدرضا اوحدی<sup>۱\*</sup>، نسیم صحرایی<sup>۲</sup>

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

دانشگاه تهران

۲. کارشناس ارشد مهندسی عمران، دانشگاه بوعلی سینا

vahidouhadi@yahoo.ca

تاریخ دریافت: تاریخ پذیرش:

## چکیده

در سال‌های اخیر استفاده از نانو مواد در پروژه‌های مختلف علوم و مهندسی مورد توجه قرار گرفته است. در این راستا، مطالعه تأثیر نانو مواد در ترکیب با دیگر مصالح از زمینه‌های نوین در علوم مهندسی ژئوتکنیک و ژئوتکنیک زیست‌محیطی است. این تحقیق به منظور تعیین سازوکار نگهداشت آلاینده فلز سنگین کادمیوم در فرآیند تثبیت و جامدسازی پایه سیمانی بنتونیت آلوده در حضور نانو سیلیس انجام شده است. سازوکار نگهداری آلاینده با بررسی نتایج آزمایش‌های تعیین رفتار کادمیوم و نانو سیلیس با تغییر pH محیط، جذب، آبشویی آلودگی (TCLP) و منحنی-های پراش پرتو ایکس (XRD) تجزیه و تحلیل شده است. نتایج نشان می‌دهد که قابلیت جذب و نگهداری فلز سنگین کادمیوم توسط بنتونیت، نسبت به سایر فلزات سنگین، از جمله سرب، مس و روی، کمتر است. با توجه به روند افزایش مقدار کادمیوم آبشویی شده از آزمایش TCLP در نمونه‌های حاوی درصد‌های مختلف سیمان، می‌توان نتیجه‌گیری نمود که معیار ۲۸ روز پیشنهاد شده توسط استاندارد EPA، برای تثبیت و جامدسازی کادمیوم، مناسب و مطمئن نبوده و لازم است این آزمایش را در فاصله زمانی بیشتری انجام داد و سپس نتایج آن مورد استفاده قرار گیرد. همچنین ارزیابی نتایج آزمایش‌های اشعه‌ایکس بیانگر پیشرفت موثرتر واکنش‌های پوزولانی در حضور نانو سیلیس است. میزان کادمیوم آبشویی شده از آزمایش TCLP، با توجه به حضور درصد زیاد سیمان و نانو سیلیس که به تبع دارای میزان قابل‌توجهی C-S-H هستند، نشان می‌دهد که نقش اصلی در نگهداشت آلاینده فلز سنگین کادمیوم، فرآیند رسوب هیدروکسید و مقدار pH قلیایی محیط به‌طور توأم با اثر جامدسازی C-S-H است.

**واژگان کلیدی:** کادمیوم، بنتونیت، سیمان، نانو سیلیس، جامدسازی، pH.

## ۱- مقدمه

رشد تکنولوژی و استفاده بیشتر از مواد شیمیایی، باعث تولید روزافزون پسماندها و آلاینده‌های خطرناک به ویژه آلاینده‌های فلز سنگین شده است. ورود این آلاینده‌ها به خاک، از نظر ژئوتکنیک زیست‌محیطی مشکل‌ساز بوده و نیاز به ارائه روش‌های مناسب و بهینه برای دفن مهندسی و مدیریت صحیح پسماند را ایجاب کرده است [1-2]. یکی از روش‌های کاهش انتشار آلاینده‌های فلز سنگین به محیط-زیست، استفاده از تکنولوژی تثبیت و جامدسازی (S/S) است. استفاده از این فرآیند موجب پایدارسازی فیزیکی و شیمیایی مواد آلوده در طولانی مدت می‌شود. در میان مواد تثبیت‌کننده، سیمان پرتلند معمولی به علت در دسترس بودن، قیمت مناسب و سازگاری با بسیاری از آلاینده‌ها، پرمصرف-ترین و رایج‌ترین ماده چسباننده مورد استفاده در این روش است [3-4]. از طرفی جایگزینی بخشی از سیمان پرتلند با مواد پوزولانی، از نظر زیست‌محیطی، با نیازهای خاک سازگار بوده و مزایای فنی و اقتصادی نیز دارد [3]. یکی از مواد جایگزین مناسب در تثبیت خاک‌ها، افزودنی‌های متشکل از نانو ذرات است. در بین نانو مواد رایج، نانو سیلیس، با ۹۹٪ سیلیس که ماده‌ای پوزولانی است، به دلیل سطح ویژه فوق‌العاده بزرگ نقش مؤثری در بهبود خواص ترکیبات سیمانی ایفا می‌کند. با تزریق این ماده به ترکیبات سیمانی، سیلیس لازم برای واکنش با کلسیم هیدروکسید (CH) به آسانی فراهم شده و مقادیر بیشتری از نانو ساختار هیدرات سیلیکات کلسیم (C-S-H) تشکیل می‌شود [5, 8]. از سوی دیگر در رس‌هایی مانند بتونیت که حاوی مقدار قابل توجهی مونت‌موریلونیت است، به واسطه ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) و سطح مخصوص (SSA) بزرگ مونت‌موریلونیت، این مصالح قادر به جذب و نگهداری فلزات سنگین هستند. حضور مونت‌موریلونیت در خاک می‌تواند امکان استفاده از خاک را به عنوان مانعی مناسب برای نگهداری آلاینده‌ها در پروژه‌های مهندسی میسر کند [10-11].

با وجود تحقیقات وسیع انجام شده در مورد اصلاح ویژگی‌های مهندسی خاک‌های آلوده با استفاده از سیمان، در

زمینه تأثیر سیمان و نانو سیلیس و نقش آن بر بهبود خواص ژئوتکنیک زیست‌محیطی خاک توجه محدودی شده است. هدف این تحقیق ارزیابی امکان افزایش قابلیت نگهداری آلاینده فلز سنگین کادمیوم در بتونیت با نگرش ویژه به افزایش تشکیل ترکیبات نانو ساختار C-S-H در حضور همراه سیمان و نانو ذرات سیلیس است.

## ۲- مواد و روش‌ها

بتونیت مورد استفاده در این تحقیق، بتونیت تجاری با نام "بتونیت فلات ایران" تهیه شده از شرکت "ایران باریت" است. مشخصات فیزیکی و ژئوتکنیک زیست‌محیطی نمونه بتونیت در جدول (۱) درج شده است. در این پژوهش از فلز سنگین کادمیوم نیترات ۴ آب با جرم مولی ۳۰۸/۴۸ گرم بر مول، تولیدشده توسط شرکت تجاری سیگما آلدریچ<sup>۲</sup> و سیمان پرتلند تپ دو، محصول شرکت سیمان هگمتان، استفاده شده است. نانو سیلیس مصرفی در این تحقیق، محصولی از شرکت US Research Nano-material و خریداری شده از شرکت پیشگامان نانو مواد ایرانیان است. آنالیز شیمیایی سیمان مصرفی و نانو سیلیس به ترتیب در جداول (۲ و ۳) ارائه شده است. pH این نانو ذره در آزمایشگاه اندازه‌گیری شد و در محدوده ۴/۲ تا ۴/۴ بوده است. درصدهای وزنی نانو سیلیس در تمام نمونه‌ها و آزمایش‌ها بر حسب درصد وزنی سیمان اندازه‌گیری و جایگزین آن شده است. بخش اعظم آزمایش‌های انجام شده در تحقیق، مطابق با روش‌های ارائه شده در دستورالعمل مرکز تحقیقات ژئوتکنیک دانشگاه مک‌گیل کانادا، دستورالعمل EPA و استانداردهای ASTM صورت گرفته است [3, 12].

رسوب ترکیبات حاوی کادمیوم در pHهای مختلف، یکی از سازوکارهای تثبیت آلودگی در خاک است که بر روند هیدراسیون سیمان پرتلند نیز تأثیر می‌گذارد [13]. بر این اساس یک مجموعه آزمایش، به منظور بررسی چگونگی

۱. Cadmium Nitrate Tetra-hydrate (Cd (NO<sub>3</sub>) 4H<sub>2</sub>O)

۲. Sigma Aldrich

در راستای بررسی اندرکنش آلاینده‌های فلز سنگین با بتونیت، آزمایش نگهداری فلز سنگین به روش تعادل سوسپانسیون خاک، ارائه شده در استاندارد EPA انجام شده است [4]. به این صورت که ابتدا غلظت‌های مختلف ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۵۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ cmol/kg-soil کادمیوم تهیه شده است. سپس محلول‌های فوق بطور جداگانه در لوله‌های آزمایش فالكون به نمونه بتونیت خشک در نسبت آب به خاک ۲۰ به ۱ اضافه شده و در مدت ۹۶ ساعت، هر روز به مدت ۲ ساعت توسط لرزاننده الکتریکی کاملاً هم زده شده است. پس از این مرحله، pH کل نمونه‌ها اندازه‌گیری شده و سپس به وسیله دستگاه سانتیفریوژ، فاز مایع و جامد نمونه‌ها جدا شده است. مقدار کاتیون کادمیوم موجود در نمونه‌های مرجع و فاز مایع نمونه‌های سانتیفریوژ شده، به وسیله دستگاه جذب اتمی آنالیز شده است. مقدار کادمیوم نگهداری شده توسط خاک، از تفاضل مقادیر محلول مرجع و فاز مایع نمونه‌های سانتیفریوژ شده، به دست آمده است. در این آزمایش با بررسی اندرکنش بتونیت - یون‌های کادمیوم، میزان توانایی نگهداشت کادمیوم توسط بتونیت مشخص می‌شود. برای انجام سایر آزمایش‌های این پژوهش، ابتدا خاک بتونیت با غلظت‌های مختلف ۱۰، ۳۰ و ۵۰ cmol/kg-soil Cd به صورت مصنوعی آلوده شده است. سپس برای انجام جامدسازی آلودگی در خاک، درصد‌های مختلف سیمان و نانو سیلیس به نمونه اضافه شده است.

تشکیل رسوب آلاینده کادمیوم با تغییر pH الکترولیت انجام شده است. به این صورت که ابتدا ۱ لیتر محلول نیترات کادمیوم  $(\text{Cd}(\text{NO}_3)_2)$  با غلظت‌های ۳۰۰، ۵۰۰ و ۷۰۰ ppm آماده شده است. محلول‌های تهیه شده به مدت ۵ دقیقه با استفاده از همزن مغناطیسی به طور کامل هم زده شده است. در ادامه ۳۰ ml از محلول تهیه شده در فالكون‌های ۵۰ ml ریخته شده و با اضافه کردن مقادیر مختلف از محلول‌های  $\text{HNO}_3$  و  $\text{NaOH}$ ، نمونه‌هایی با pHهایی در محدوده ۲ الی ۱۴ تهیه شده است. مشاهده شد که در محدوده pH اسیدی، ذرات Cd تقریباً به طور کامل حل شده و محلول شفاف بوده، در حالی که در pH قلیایی، کادمیوم رسوب کرده و محلول کدر شده است. در ادامه، pH نهایی محلول اندازه‌گیری شده و پس از سانتیفریوژ، فاز آبی نمونه با استفاده از دستگاه مکش EPEC مدل 12 AHV از کاغذ صافی عبور داده شده است. در انتها غلظت کاتیون‌های کادمیوم در محلول با استفاده از دستگاه جذب اتمی ( $\text{AAS}^3$ ) مدل GBC 932 AB Plus موجود در آزمایشگاه تحقیقاتی مکانیک خاک و ژئوتکنیک زیست‌محیطی دانشکده مهندسی دانشگاه بوعلی‌سینا اندازه‌گیری شده است.

به منظور تعیین میزان حل‌شدگی سیلیس در pHهای مختلف، مراحل گفته‌شده در بالا برای غلظت‌های ۳۰۰، ۵۰۰ و ۷۰۰ ppm Si سیلیس نیز انجام شده است. برخلاف رفتار فلز سنگین کادمیوم، مشاهده شد که در محدوده pH اسیدی، سوسپانسیون کدری تشکیل شده و ذرات سیلیس یونیزه نشده‌اند، در حالی که در محیط با pH قلیایی، ذرات سیلیس حل شده و محلول شفاف شده است. لازم به ذکر است که انتخاب این غلظت‌ها با توجه به محدوده عددی قابل اندازه‌گیری توسط دستگاه جذب اتمی (AAS) انجام شده و برای اطمینان بیشتر از رفتار عنصرها، آزمایش در ۳ غلظت مختلف انجام شده است.

۱ Nitric acid

۲ Sodium hydroxide

۳ Atomic Absorption Spectroscopy

جدول ۱. مشخصات فیزیکی و ژئوتکنیک زیست محیطی بنتونیت مورد استفاده [2]

Physical Properties	Quantity measured	Geo-environmental properties	Quantity measured
Clay (%)	76	pH	10.2
Silt (%)	23	Carbonate content (%)	10
LL (%)	321	SSA (m <sup>2</sup> /g)	416
PL (%)	44	CEC (cmol/kg-soil)	57.23
PI (%)	277	Na <sup>+</sup> (cmol/kg-soil)	43.8
Gs	2.79	Ca <sup>2+</sup> (cmol/kg-soil)	9.55
Soil classification	CH	Mg <sup>2+</sup> (cmol/kg-soil)	2.46
Color	White	K <sup>+</sup> (cmol/kg-soil)	1.42
		X Ray results: d <sub>001</sub>	12.28 Å

Table 1. Physical and geo-environmental engineering properties of bentonite sample [2]

جدول ۲. مشخصات شیمیایی سیمان مصرفی (شرکت سیمان هگمتان ایران)

Parameters	Composition percent	Parameters	Composition percent
Tricalcium silicate (C <sub>3</sub> S)	48.2	Silica oxide (SiO <sub>2</sub> )	21.54
Dicalcium silicate (C <sub>2</sub> S)	25.45	Aluminum oxide (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	4.95
Tricalcium aluminate (C <sub>3</sub> A)	6.65	Iron oxide (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	3.82
Tetra-calcium aluminato-Ferrite (C <sub>4</sub> AF)	11.62	Calcium Oxide (CaO)	63.24
Sulfur trioxide (SO <sub>3</sub> )	2.43	Magnesium Oxide (MgO)	1.55
Sodium oxide (Na <sub>2</sub> O)	0.48	Potassium Oxide (K <sub>2</sub> O)	0.75

Table 2. Chemical characteristics of cement sample of Hegmataneh cement company of Iran.

جدول ۳. مشخصات فیزیکی و شیمیایی Nano SiO<sub>2</sub> مصرفی (شرکت پیشگامان نانو مواد ایرانیان)

Physical Properties	Quantity measured	Physical Properties	Quantity measured	Certificate of analysis	Quantity measured	Certificate of analysis	Quantity measured
% Purity	99+	Color	white	SiO <sub>2</sub>	>99%	Na	<50 ppm
APS (nm)	20-30	Bulk Density	< 0.10 g/cm <sup>3</sup>	Ti	<120 ppm	Fe	<20 ppm
SSA (m <sup>2</sup> /g)	180- 600	True Density	2.4 g/cm <sup>3</sup>	Ca	<70 ppm		

Table 3. Physical and chemical characteristics of nano silicate of Pishgaman of Iranian Nano Material.

از اندازه گیری pH و سانتیفریوژ نمونه ها، مقدار کاتیون کادمیوم موجود در فاز مایع با دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شده است. در این پژوهش آزمایش TCLP با اضافه کردن درصد های ۰، ۸، ۱۲، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰٪ سیمان و ۰، ۲، ۴ و ۸٪ نانو سیلیس به نمونه های بنتونیت آلوده به cmol/kg-soil حاوی ۱۰ Cd و درصد های سیمان ۰، ۱۲، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰٪، با همان مقادیر نانو سیلیس، برای جامدسازی نمونه های بنتونیت حاوی ۳۰ و cmol/kg-soil ۵۰ کادمیوم در زمان های عمل آوری ۷ و ۲۸ روز با ۳ بار تکرار انجام شده است.

آزمایش پراش پرتو ایکس به طور گسترده برای شناسایی تغییرات ریزساختاری مصالح و کانی های رسی مورد استفاده قرار می گیرد [11]. در این تحقیق به منظور ارزیابی چگونگی

برای بررسی اندرکنش بنتونیت- کادمیوم با مواد تثبیت کننده سیمان و نانو سیلیس، آزمایش آبتوی آلودگی بر اساس استاندارد EPA انجام شده است [4]. در تحقیقات ژئوتکنیک زیست محیطی، این آزمایش به عنوان یکی از مهم ترین آزمایش های تراوش پذیری تلقی می شود [14]. در این آزمایش ابتدا محلول نشت دهنده ساخته می شود. به این صورت که ۵/۷ میلی لیتر اسید استیک ۱۰٪ با آب مقطر تا حجم ۱ لیتر رقیق شده است؛ در این حالت مقدار pH محلول باید ۲/۸۸±۰/۰۵ واحد شود. سپس سوسپانسیون الکترولیت نمونه های اصلاح شده با نسبت جامد به مایع ۱ به ۲۰ تهیه شده و توسط لرزاننده مکانیکی افقی به مدت ۱۸ ساعت کاملاً هم زده شده است. بعد

۱ Acetic acid (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OOH)

شکل ۱. میزان انحلال نانو سیلیس با تغییر pH محلول

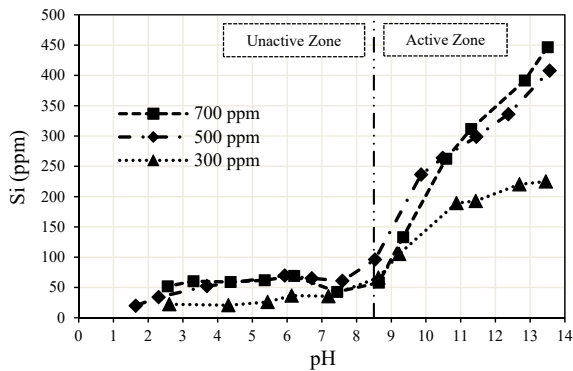


Fig. 1. Solubility of nano silica with pH of solution

### ۳-۲- رسوب کادمیوم تحت pH های مختلف

برای مطالعه رفتار کادمیوم با تغییر pH، یک مجموعه آزمایش رسوب انجام شده است. بر اساس نتایج شکل (۲)، رفتار کادمیوم را می‌توان در سه ناحیه A، B و C تقسیم‌بندی کرد. در ناحیه A که مربوط به نمونه‌هایی با pH اسیدی است، تقریباً تمامی ذرات کادمیوم در هر ۳ غلظت مورد آزمایش، به صورت حل‌شده و یونی در محلول قرار دارند. در ناحیه B که محدوده pH ۷/۸ تا ۹/۳ را شامل می‌شود، یون‌های کادمیوم شروع به رسوب می‌کنند و غلظت یون‌های آزاد در محلول در حال کاهش است. در ناحیه C، که شامل pH بزرگ‌تر از ۹/۳ است، این ذرات به‌طور کامل در تمامی غلظت‌های مورد آزمایش رسوب کرده و ذرات، پایدار و تثبیت شده‌اند. یعنی در شرایط وجود محیط قلیایی می‌توان از عدم تحرک و رسوب کادمیوم اطمینان حاصل کرد. در این پژوهش با اعمال درصدهای مختلف سیمان به نمونه‌های حاوی غلظت‌های مختلف آلودگی، شرایط pH زیاد (به شدت قلیایی) مهیا شده است.

بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۲)، در مقادیر pH بزرگ‌تر از ۹/۳، میزان رسوب یون کادمیوم مستقل از غلظت اولیه یون کادمیوم بوده است. در واقع می‌توان انتظار داشت که با حصول pH به شدت قلیایی، رسوب یون‌های کادمیوم در فرآیند تثبیت و جامدسازی با سیمان، حتی در غلظت‌های غیرهمگن یون کادمیوم در سایت‌های آلوده، به‌طور همگن تثبیت و جامدسازی شود.

تغییرات و تشکیل کانی‌های مختلف و بررسی ریزساختاری اندرکنش بتونیت-سیمان-کادمیوم-نانو سیلیس، آزمایش پراش پرتو ایکس تعدادی از نمونه‌های ۷ و ۲۸ روز اصلاح‌شده به صورت پودری انجام شده است.

## ۳- بحث و بررسی

### ۳-۱- انحلال سیلیس تحت pH های مختلف

به منظور تعیین چگونگی فعال بودن و حل شدن ذرات نانو سیلیس در محیط‌هایی با pH های مختلف، آزمایش انحلال  $Si^{4+}$  انجام شده است (شکل ۱). الگوی تغییرات حلالیت سیلیس با تغییرات pH، با نتایج محققین قبلی هماهنگی مناسبی دارد [15]. رفتار این ماده را می‌توان در ۲ بخش فعال و غیرفعال مجزا کرد. همان‌گونه که از شکل (۱) مشخص است در pH های بزرگ‌تر از ۹، ذرات Si شروع به یونیزه شدن می‌کنند و در این مقادیر از pH، یون‌های سیلیس به صورت مؤثر در واکنش‌های پوزولانی قادر به شرکت خواهند بود. با افزایش pH، شرایط لازم برای حلالیت یون Si و امکان ورود آن به واکنش‌های پوزولانی، به مقدار بیشتری فراهم شده است. با فعال شدن ذرات سیلیس در ماتریس‌های سیمانی، فرآیند هیدراسیون و تشکیل C-S-H تسریع می‌یابد. شکل‌گیری نانو ساختار فوق، عامل مهمی در افزایش مقاومت فشاری، جذب آلودگی و کپسوله کردن آلاینده فلزی است. بر این اساس برای یونیزه و مؤثر بودن ذرات Si در انجام واکنش‌های پوزولانی، داشتن محیطی با pH بسیار قلیایی لازم است. از آن‌جا که در فرآیند هیدراسیون سیمان، روند افزایش pH می‌تواند تا بزرگ‌تر از ۱۳ نیز برسد؛ می‌توان نتیجه‌گیری کرد که تقویت واکنش‌های پوزولانی در حضور توام یون‌های سیلیس و ترکیبات سیمان امکان‌پذیر است.

شکل ۳. نگهداری آلاینده کادمیوم توسط بنتونیت و تغییرات pH آن

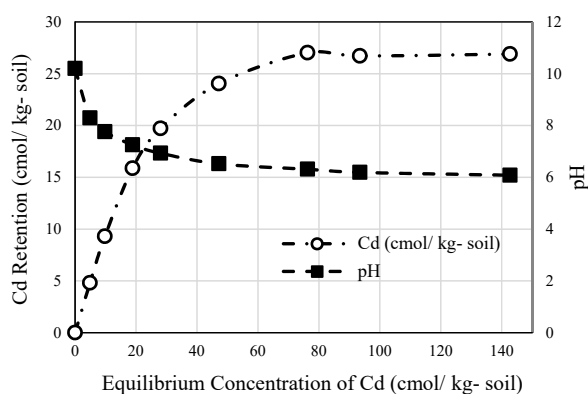
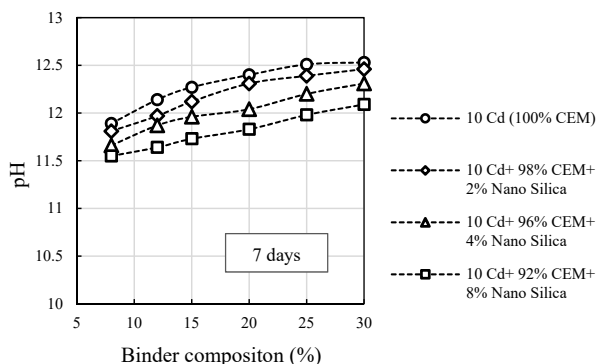


Fig. 3. Cadmium retention by bentonite and its pH

اما با افزایش غلظت آلودگی تا  $150 \text{ cmol/kg-soil}$  و رسیدن به pH اسیدی، سهم هیدروکسید در نگهداشت آلاینده کادمیوم به شدت کاهش پیدا کرده است [16]. با افزودن سیمان به نمونه‌های بنتونیت آلوده، جامدسازی و تثبیت این فلز انجام شده است. در این میان ایجاد آهک (CaO) به عنوان یکی از محصولات هیدراسیون سیمان، سبب افزایش pH سوسپانسیون و رسوب هیدروکسید کادمیوم می‌شود. از سوی دیگر انتظار می‌رود که بخشی از ذرات فلز سنگین کادمیوم، هنگام تشکیل هیدراسیون سیمان از طریق رسوب و جذب شدن بر سطح محصولاتی از جمله نانو ساختار C-S-H، ثابت و پایدار شوند. شکل (۴) مقادیر pH در نمونه‌های ۷ و ۲۸ روزه، با افزایش درصد‌های مختلف سیمان و نانو سیلیس را نشان می‌دهد.

شکل ۴. pH بنتونیت حاوی  $10 \text{ cmol/kg-soil}$  نیترات کادمیوم و اصلاح شده با ترکیبات مختلف سیمانی در عمل‌آوری (الف) ۷ روزه؛ (ب) ۲۸ روزه.

شکل ۲. رسوب هیدروکسید کادمیوم با تغییرات pH محلول

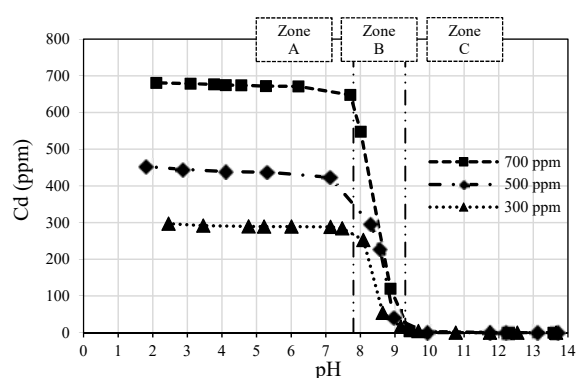


Fig. 2. Precipitation of cadmium hydroxide at different pH

### ۳-۳- آزمایش جذب

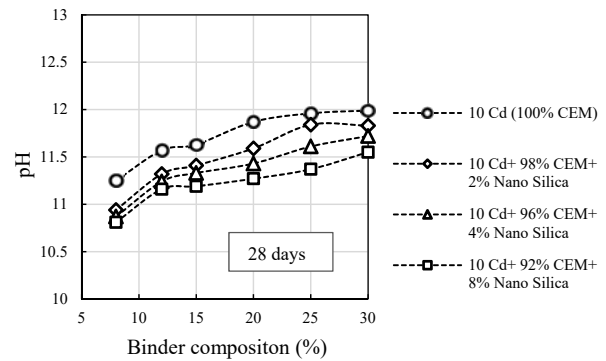
به منظور مطالعه رفتار ژئوتکنیک زیست‌محیطی خاک بنتونیت در میزان جذب و نگهداری فلز سنگین کادمیوم، یکسری آزمایش تعادل سوسپانسیون خاک انجام شده و نتایج همراه با مقدار pH نمونه‌ها در شکل (۳) نشان داده شده است. حضور آلاینده فلز سنگین کادمیوم سبب کاهش pH خاک می‌شود. زمانی که pH نمونه بنتونیت بدون آلودگی حدود  $10.5$  است، حضور  $30 \text{ cmol/kg-soil}$  آلاینده فلز سنگین کادمیوم، pH نمونه را به  $6.93$  کاهش داده است. این در حالی است که با افزایش غلظت آلاینده کادمیوم به حدود  $150 \text{ cmol/kg-soil}$  میزان pH محیط واکنش، به حدود ۶ رسیده است. از سوی دیگر فعال شدن سازوکارهای نگه‌داشت آلاینده فلز سنگین به مقدار pH محیط وابسته است. به عبارتی حضور فلزات سنگین به دو دلیل سبب اسیدی شدن محلول و کاهش pH محیط می‌شوند: (۱) حل شدن آلودگی فلزی در آب، تولید یون هیدراته و هیدرولیز فلزات؛ (۲) آزادسازی یون  $H^+$  به دلیل جذب یون‌های فلزی. با توجه به شکل (۳)، در غلظت‌های کم آلودگی، سوسپانسیون خاک دارای pH بزرگ‌تر از ۷ است. بر این اساس می‌توان بیان نمود که در این محدوده غلظت، فاز هیدروکسید بیشترین سهم را در محبوس کردن آلودگی دارد. به عبارتی در pH‌های قلیایی که مقدار یون هیدروکسید در سوسپانسیون غالب است، یون  $OH^-$  با ذرات کادمیوم ترکیب  $Cd(OH)_2$  را تشکیل می‌دهد و رسوب می‌کند.

شده همچنان موفقیت‌آمیز خواهد بود. پژوهشگران بعد از انجام یکسری آزمایش‌ها به این نتیجه رسیده‌اند که یکی از راهکارهای ارزیابی این موضوع، انجام آزمایش آبتیو آلودگی (TCLP) است. به این صورت که لازم است تا آزمایش TCLP روی خاک اصلاح شده انجام شود (خاک عمل‌آوری شده به مدت ۲۸ روز در محلول اسید استیک با pH حدود ۲/۸۸ که یک شرایط شبیه‌سازی شدید است). معیار آیین‌نامه برای پذیرش مقدار آلودگی آزاد شده از نمونه بعد از انجام آزمایش و آبتیو با این محلول، برابر معیارهایی است که برای آب شرب در نظر گرفته شده است. این مقدار برای آلایندگی کادمیوم طبق استاندارد EPA برابر ۱ ppm است [3, 4, 10, 19].

در فرآیند جامدسازی با سیمان، علت افزایش pH در کلیه نمونه‌ها، تشکیل ترکیبات هیدراته سیمان است. به بیان دیگر، هیدراسیون سیمان، شروع واکنش‌های پوزولانی و به تبع آن آزاد شدن ترکیبات یون  $\text{OH}^-$  از هیدراسیون آهک موجب افزایش pH محیط واکنش می‌شود. تثبیت و جامدسازی آلایندگی فلز سنگین با استفاده از سیمان به واسطه وجود دو عامل CH و C-S-H به دلیل داشتن ظرفیت بافر مناسب و فراهم کردن محیطی قلیایی با سطح pH به شدت قلیایی، و قابلیت محبوس‌کنندگی ترکیبات پوزولانی انجام می‌شود. همچنین انتظار می‌رود به واسطه سطح مخصوص قابل توجه نانو ساختار C-S-H، مشخصه‌های جذب بهبود یابد و درصدی از کاتیون‌های آلایندگی به درون هیدرات‌های کریستالی جذب، محبوس، و غیرمتحرک شوند [20-21]. نتایج در شکل‌های (۵) و (۶) ارائه شده است.

با اضافه کردن نانو سیلیس (که ماده‌ای اسیدی است) به نمونه‌های حاوی سیمان، pH مخلوط نسبت به نمونه‌های حاوی سیمان و فاقد نانو سیلیس کاهش یافته است که با نتایج آزمایش‌های بهمینی و همکاران هماهنگی دارد [22]. این کاهش ممکن است به مصرف بیشتر پرتلندیت (عامل اصلی بافرینگ سیمان) و تولید کلسیم سیلیکات هیدرات از طریق واکنش‌های پوزولانی با این ذرات، مرتبط باشد [17-18]. از طرفی عامل اصلی در رسوب و عدم تحرک آلایندگی کادمیوم، pH محیط است [23]. با توجه به نتایج آزمایش رسوب کادمیوم شکل

(الف)



(ب)

Fig. 4. pH of contaminated bentonite by 10 cmol/kg-soil of lead nitrate and modified with different cementation materials, a) 7 days curing b) 28 days curing

با توجه به مقدار pH نمونه‌ها و نتایج آزمایش رسوب فلز سنگین کادمیوم (شکل ۲)، انتظار می‌رود تمامی آلایندگی در این میزان از ترکیبات سیمانی، رسوب و غیرمتحرک شده باشند. البته مشاهده می‌شود که با افزایش زمان عمل‌آوری و افزایش درصد نانو سیلیس، pH نمونه‌ها کاهش پیدا کرده است؛ این تغییرات می‌تواند ناشی از ادامه انجام واکنش‌های هیدراسیون سیمان و مصرف بیشتر CH در طی زمان باشد [17-18].

از مقایسه همزمان نمودارهای ۱، ۲، ۳ می‌توان نتیجه‌گیری کرد که حصول pH بزرگ‌تر از ۱۱/۵ در کلیه نمونه‌های شکل (۴-الف) شرایط لازم برای حلالیت یون سیلیس و همزمان رسوب یون کادمیوم را فراهم کرده است. این درحالی است که نمونه‌های حاوی ۸٪ نانو سیلیس با درصد مواد افزودنی ۳۰٪، رفتار مناسبی نشان داده به طوری که دامنه مقادیر pH با مقادیر مطلوب در شکل‌های (۱) و (۲)، هماهنگی مناسبی نشان می‌دهد.

#### ۴-۳- آزمایش آبتیو آلودگی (TCLP)

در یک سایت آلوده به فلزات سنگین، با انجام عملیات تثبیت و جامدسازی توسط سیمان و افزایش pH سیستم آب-خاک، رسوب بسیاری از فلزات انجام می‌شود و تأثیر آن‌ها از نظر زیست‌محیطی و فیزیکی-شیمیایی کمتر می‌شود. با این حال، ممکن است سایت اصلاح‌شده در طی زمان تحت عوامل جوی و محیطی مختلف از جمله باران‌های اسیدی یا ورود شیرابه حاوی سولفات، در شرایط pH اسیدی قرار گیرد. بر این اساس باید اطمینان حاصل نمود که در این شرایط، آلودگی طی زمان از خاک خارج نمی‌شود و عملیات تثبیت و جامدسازی انجام

(۲)، مشاهده می‌شود که این یون فلزی تقریباً در pH بزرگ‌تر از ۷/۸ شروع به رسوب می‌کند. همچنین بر اساس نمودار شکل (۱)، ذرات سیلیس در محیط‌قلیایی با pH بزرگ‌تر از ۹، حل و فعال می‌شوند. بر این اساس با افزایش درصد سیمان و به دنبال آن افزایش pH محیط، رسوب آلودگی کادمیوم و انحلال سیلیس انجام می‌شود. از طرفی با افزایش نانو سیلیس و حل شدن آن در محیط‌قلیایی حاصل، pH محیط کاهش و ممکن است مقدار کادمیوم آبشویی‌شده در نمونه افزایش یابد. اما با گذشت زمان و انجام هیدراسیون سیمان و در نهایت تولید بیشتر C-S-H توسط این نانو ذره، مشاهده می‌شود که با وجود کاهش pH و قرار گرفتن آن در محدوده انحلال کادمیوم، مقدار یون کادمیوم موجود در فاز آبی نمونه‌های آزمایش TCLP کاهش یافته است. به گونه‌ای که مطابق نتایج ارائه شده در شکل‌های (۵ و ۶) در برخی از غلظت‌های ماده تثبیت کننده/جامدسازی کننده، غلظت کاتیون قابل حل کادمیوم در آزمایش TCLP کوچک‌تر از غلظت مجاز ارائه شده در EPA شده است. به گونه‌ای که می‌توان نتیجه‌گیری نمود، بخش قابل توجهی از یون‌های کادمیوم توسط نانو ساختار C-S-H جذب شده و یا جامدسازی و کپسوله شده است.

با توجه به شکل‌های (۵ و ۶) در منحنی مربوط به نمونه‌های ۲۸ روز، درصد بهینه سیمان برای جامدسازی آلاینده کادمیوم با غلظت ۱۰ cmol/kg-soil برابر ۲۰٪ بوده، در حالی که با افزودن ۸٪ نانو سیلیس، مقدار بهینه به ۲۵٪ سیمان افزایش پیدا کرده است. در نمونه‌های آلوده به ۳۰ cmol/kg-soil کادمیوم، درصد بهینه سیمان در کلیه نمونه‌های ۲۸ روز برابر ۲۵٪ است (شکل ۶). ولی همان‌گونه که انتظار می‌رود مقدار کادمیوم آبشویی‌شده، با افزایش نانو سیلیس، تا حدودی افزایش یافته است. در نهایت درصد بهینه سیمان برای جامدسازی و تثبیت نمونه‌های ۲۸ روز حاوی ۵۰ cmol/kg-soil آلودگی، در درصد‌های کم نانو سیلیس برابر ۲۵٪ و در نانو سیلیس ۸٪ برابر ۳۰٪ بوده است (شکل ۵ و ۶). با توجه به یکسان بودن روند نمودارهای مربوط به درصد‌های مختلف نانو سیلیس، تعدادی از نمودارها گزارش شده است.

از سوی دیگر همان‌گونه که در نتایج ارائه شده در شکل

(۲) مطرح شد، برای اطمینان از رسوب کامل یون‌های کادمیوم، لازم است مقدار pH محلول در مقادیر بزرگ‌تر از ۹/۳ حفظ شود. در واقع حصول pH بزرگ‌تر از ۹/۳ در شکل‌های (۵ و ۶)، این اطمینان را حاصل می‌کند که کل یون‌های فلز سنگین کادمیوم، رسوب کرده و جامدسازی به عنوان یک فرآیند مکمل از طریق محبوس کردن یون‌های رسوب کرده، به حفظ آلودگی کمک نموده است. در همه آزمایش‌های این تحقیق در مقادیر افزودنی ۳۰٪، شرط احتیاطی فوق به‌طور کامل احراز شده است.

با توجه به مطالب ذکر شده و همچنین مقدار کادمیوم آبشویی‌شده در نمونه‌های ۲۸ روز حاوی درصد‌های سیمان بیش از ۲۰٪ (در آزمایش TCLP)، می‌توان نتیجه‌گیری نمود که با افزودن سیمان و افزایش مقدار pH ( $10 <$ )، یون‌های کادمیوم به صورت هیدروکسید رسوب کرده و بر واکنش‌های هیدراسیون سیمان اثر قابل توجهی ندارند. به عبارتی در این محیط، یون‌های کادمیوم، به صورت ماده‌ای جامد هستند و به محض شکل‌گیری ماتریس سیمان، در منافذ ساختارهای هیدراسیون آن محبوس می‌شوند. در این صورت با ورود محلول TCLP و قرار گرفتن در محیطی اسیدی و شکست پیوندها، امکان آزاد شدن خواهند داشت. مشاهده می‌شود در نمونه‌هایی با میزان نانو سیلیس بیشتر و به تبع pH کمتر، مقدار کادمیوم آبشویی‌شده بیشتر است. در این شرایط می‌توان با اطمینان بیشتری بیان کرد که فرایند جامدسازی نقش بیشتری در ایجاد شکل پایدار آلاینده نگهداری شده داشته است. این نتایج با آزمایش‌های انجام شده توسط دیگر پژوهشگران هماهنگی دارد [23, 24].



ترکیبات جدید در نمونه‌های جامدسازی شده از طریق بررسی تشکیل قله‌های جدید در پراش پرتو ایکس میسر است.  
 شکل ۶. نتایج TCLP بنتونیت حاوی کادمیوم به ترتیب با غلظت‌های ۱۰، ۳۰ و ۵۰ cmol/kg- soil، تثبیت و جامدسازی شده با ترکیب سیمان و نانو سیلیس

شکل ۵. آنالیز آبتوی آلودگی (TCLP) نمونه‌های بنتونیت حاوی آلایند کادمیوم با غلظت ۵۰ cmol/kg- soil در حالت تثبیت و جامدسازی شده با درصد‌های مختلف سیمان و نانو سیلیس

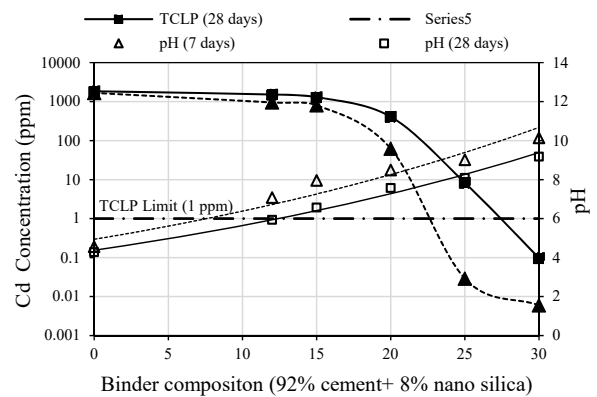
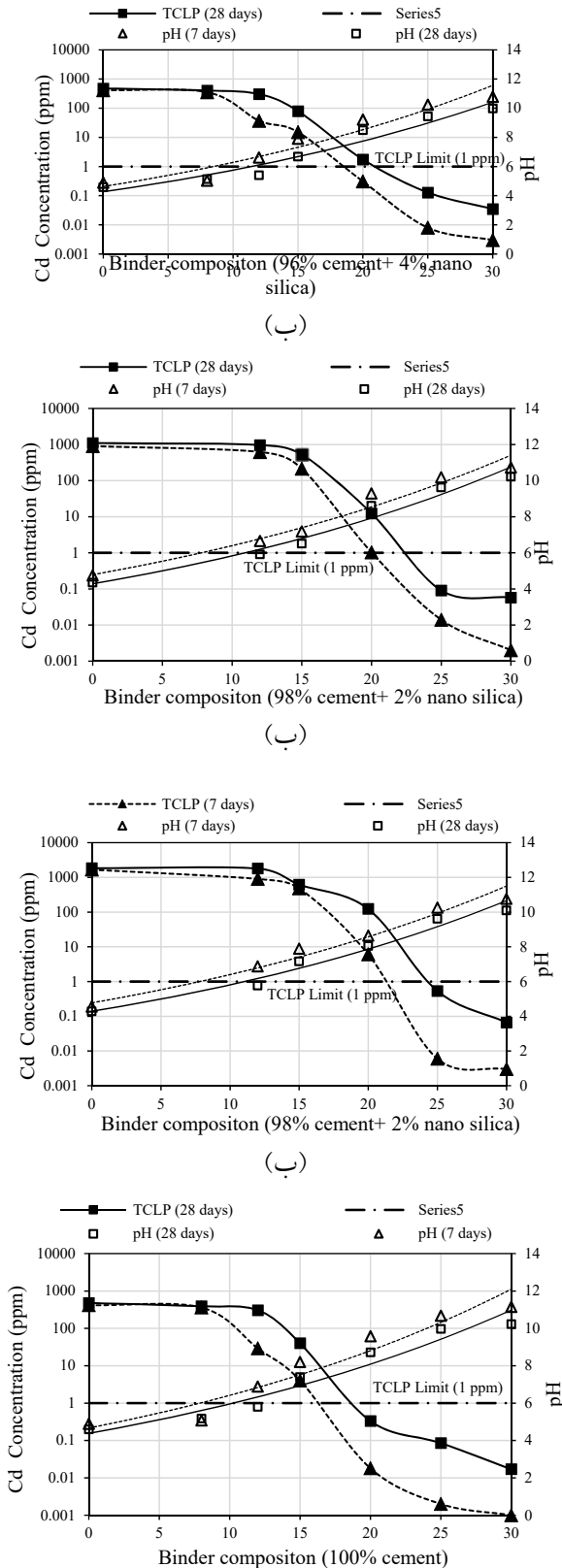


Fig. 5. TCLP results of bentonite contaminated with 50 cmol/kg-soil of lead nitrate after solidification/stabilization with different percentages of cement and nano silica

البته توجه به این موضوع اهمیت دارد که بحث فوق در مقادیر pH کوچکتر از ۹/۳ صادق است. در واقع همان‌گونه که نتایج ارائه شده در شکل (۲) نشان می‌دهد در مقادیر pH کوچکتر از ۹/۳، کادمیوم به صورت محلول بوده و در آزمایش TCLP به عنوان یون محلول قابل اندازه‌گیری بوده است.

لازم به تأکید است که بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۶)، وقتی غلظت کادمیوم از ۱۰ تا ۵۰ سانتی مول بر کیلوگرم خاک تغییر می‌کند، درصد سیمان لازم برای جامدسازی و تثبیت فقط ۵ درصد زیاد می‌شود. بر این اساس می‌توان نتیجه‌گیری نمود که به علت pH کم و اسیدی بنتونیت آلوده شده به کادمیوم، اصولاً مقدار قابل توجهی سیمان برای حصول شرایط قلیایی لازم است تا سبب تبدیل محیط خاک از شرایط اسیدی به شرایط قلیایی شود. با این وجود با احراز شرایط قلیایی فوق، ظرفیت بافرینگ قابل ملاحظه‌ای ایجاد می‌شود به شکلی که سبب می‌شود با افزایش برابری غلظت آلایند، درصد سیمان لازم برای تثبیت و جامدسازی فقط ۵ درصد افزایش یابد. این مزیت رفتاری در پروژه‌های اجرایی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در واقع استفاده از جامدسازی پایه سیمانی برای خاک‌های حاوی آلایند کادمیوم سبب می‌شود که سیستم جامدسازی فوق در مقابل افزایش ناگهانی و موضعی غلظت آلایند در بخش‌های مختلف جامدسازی از پایداری رفتار قابل توجهی برخوردار باشد. بخش قابل توجهی از الگوی رفتار فوق به علت الگوی خاص رسوب‌پذیری کادمیوم با تغییرات pH است. این موضوع می‌تواند به عنوان یک مزیت ویژه برای تثبیت و جامدسازی پایه سیمانی خاک‌های آلوده به کادمیوم تلقی شود.

### ۳-۵- پراش پرتو ایکس (XRD)

پراش پرتو ایکس یکی از روش‌هایی است که به شکل گسترده‌ای برای شناسایی ریزساختاری کانی‌های رسی و مطالعه تغییر ساختار آن‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد [11]. با استفاده از شدت قله‌های اصلی پراش پرتو ایکس در یک کانی مشخص، می‌توان درباره تغییر ساختار به وجود آمده در شرایط مختلف اظهار نظر کرد. تشکیل

Fig. 7. Comparison of XRD results of bentonite and contaminated bentonite with 50 cmol/kg-soil of cadmium nitrate

در شکل (۷)، با مقایسه دو منحنی بنتونیت مرجع و بنتونیت آلوده به ۵۰ cmol/kg- soil کادمیوم، مشاهده می‌شود که شدت قله اصلی مانند مونت‌موریلونیت، از ۸۳۵ به ۵۰۰ Cps<sub>۱</sub> کاهش یافته است. بیشتر فرآیند اندرکنش خاک-آلودگی به واسطه تأثیر نهادن بر نیروهای بین پولک‌ها و تشکیل ترکیبات جدید، سبب تغییر در ریزساختار خاک‌های رسی و تشکیل ساختار مجتمع در نمونه‌ها می‌شود. از آنجا که پراش پرتو ایکس نمونه‌های رسی دارای ساختار پراکنده، شدت بیشتری در مقایسه با شدت قله پراش پرتو ایکس نمونه‌های رسی دارای ساختار درهم دارند، با افزایش غلظت نمک سیال منفذی و تشکیل ساختار مجتمع در نمونه‌ها، شدت قله اصلی مانند مونت‌موریلونیت کاهش یافته است. همچنین با توجه به نمودار فوق، با افزودن کادمیوم، موقعیت قله اصلی مانند کانی مونت‌موریلونیت، جابه‌جا شده است. جابه‌جایی موقعیت قله، ناشی از تغییر در مقدار فاصله پایه ۲ (d) کانی مونت‌موریلونیت است. بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری نمود که یون‌های کادمیوم به علت قرارگیری در بین لایه‌های ساختار ۲:۱ تشکیل‌دهنده پولک مونت‌موریلونیت با جابه‌جایی و تبادل با این کاتیون‌ها، مقدار d را افزایش داده‌اند. در شکل (۸) به صورت شماتیک، این موضوع نشان داده شده است (ذرات با قطر بزرگ، کاتیون‌های کادمیوم هستند).

شکل ۸. ساختار شماتیک مونت‌موریلونیت: فاقد یون کادمیوم (شکل سمت چپ)، حاوی یون کادمیوم (شکل سمت راست)

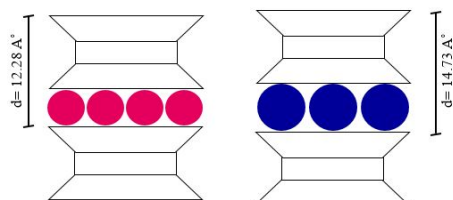
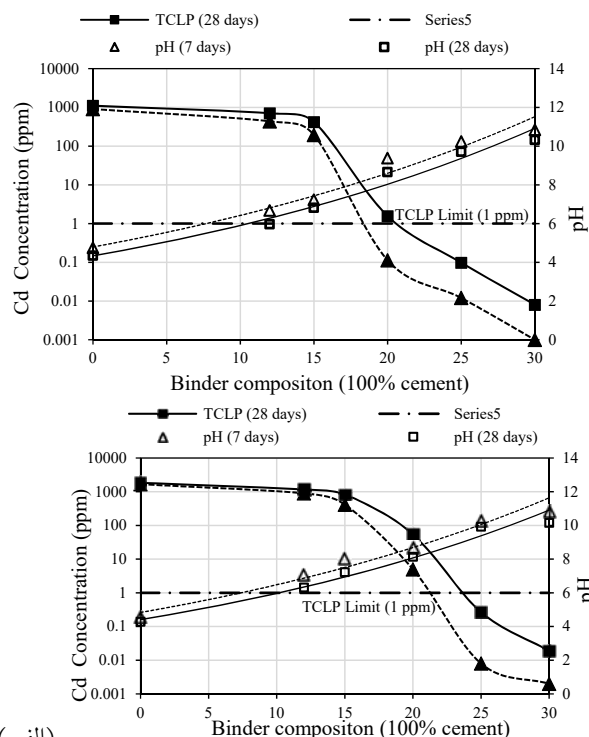


Fig. 8. Schematic structure of montmorillonite, Left: without cadmium. Right: contaminated with cadmium

۱ Count per Second (Cps)

۲ Basal Spacing

(الف)



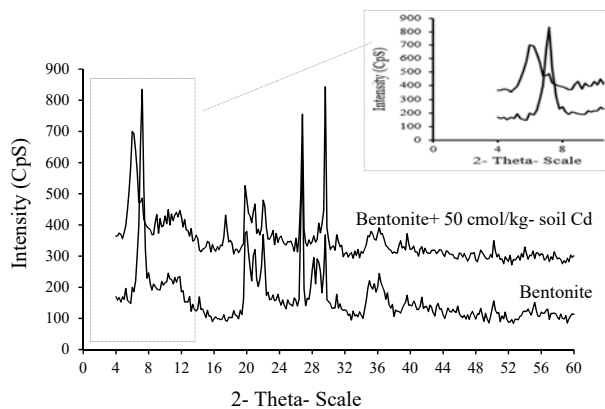
(الف)

(الف)

Fig. 6. TCLP results of contaminated bentonite with 10, 30, and 50 cmol/kg-soil lead nitrate, stabilized/solidified with mixtures of cement and nano silica.

به منظور ارزیابی چگونگی تغییرات و تشکیل کانی‌های مختلف و بررسی ریزساختاری نمونه‌ها با افزایش غلظت و درصد‌های کادمیوم، سیمان و نانو سیلیس، آزمایش پراش پرتو ایکس تعدادی از نمونه‌ها انجام شده است.

شکل ۷. مقایسه منحنی پراش پرتو ایکس نمونه بنتونیت با نمونه بنتونیت آلوده به ۵۰ cmol/kg- soil Cd



شده است. پراش پرتو ایکس نمونه‌های فوق بعد از ۷ و ۲۸ روز تهیه و ترسیم شده است. مشاهده می‌شود که در حضور ۳۰٪ سیمان و افزایش pH محیط، با افزایش درصد نانو سیلیس (از ۲ تا ۸٪) در نمونه‌های ۷ و ۲۸ روز، به ترتیب افزایش ۰.۵٪ و ۶٪ در شدت قله اصلی نظیر C-S-H رخ داده است. این در حالی است که نسبت به نمونه‌های ۲۸ روز بدون نانو سیلیس، افزایش ۴۳ و ۵۲ درصدی شدت قله اصلی نظیر C-S-H به ترتیب در نمونه‌های حاوی ۲ و ۸٪ نانو سیلیس مشاهده شده است (قله با مقدار  $d=3.14 \text{ \AA}$  و یا  $2\theta=29.6$ ، قله اصلی نظیر C-S-H است). به بیان دیگر بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۹) می‌توان نتیجه‌گیری نمود که در نمونه‌های حاوی نانو سیلیس مقدار بیشتری C-S-H شکل گرفته است. این موضوع حاکی از آن است که در نمونه‌های حاوی نانو سیلیس سازوکار جامدسازی بر سازوکار تثبیت غلبه می‌کند.

حضور آلاینده فلز سنگین به دو دلیل حل شدن آلودگی در آب و تولید یون هیدراته ناشی از پدیده هیدرولیز فلزات و آزادسازی یون  $H^+$ ، سبب کاهش pH محیط می‌شود [25, 27]. بر اساس نتایج شکل (۳)، pH نمونه بتونیت حاوی  $10 \text{ cmol/kg}$  soil ۵۰ کادمیوم تقریباً برابر ۶ است، در این شرایط pH، تبادل کاتیونی فلز سنگین و پولک‌های رسی غالب خواهد بود. بنابراین، کاهش شدید ضخامت لایه دوگانه رسی در کاهش چشم‌گیر شدت قله اصلی مانند کانی مونت‌موریلونیت نقش اصلی را ایفا کرده است. با این وجود، با افزودن سیمان و افزایش pH به مقادیر بزرگ‌تر از ۹/۳، انتظار می‌رود که به علت رسوب یون‌های کادمیوم شکل (۲)، نقش تبادل کاتیونی آلاینده فلز سنگین با پولک رسی کم شود. به منظور ارزیابی تأثیر حضور نانو سیلیس بر ریز ساختار بتونیت آلوده و جامدسازی شده، پراش پرتو ایکس نمونه‌های بتونیت آلوده شده به  $10 \text{ cmol/kg}$  soil کادمیوم و تثبیت و جامد سازی شده با سیمان و نانو سیلیس در شکل (۹) ارائه

شکل ۹. مقایسه منحنی پراش پرتو ایکس نمونه‌های بتونیت آلوده به  $10 \text{ cmol/kg}$  soil کادمیوم و تثبیت و جامدسازی شده با ۳۰٪ سیمان با افزایش درصد نانو سیلیس و زمان عمل‌آوری ۷ و ۲۸ روز

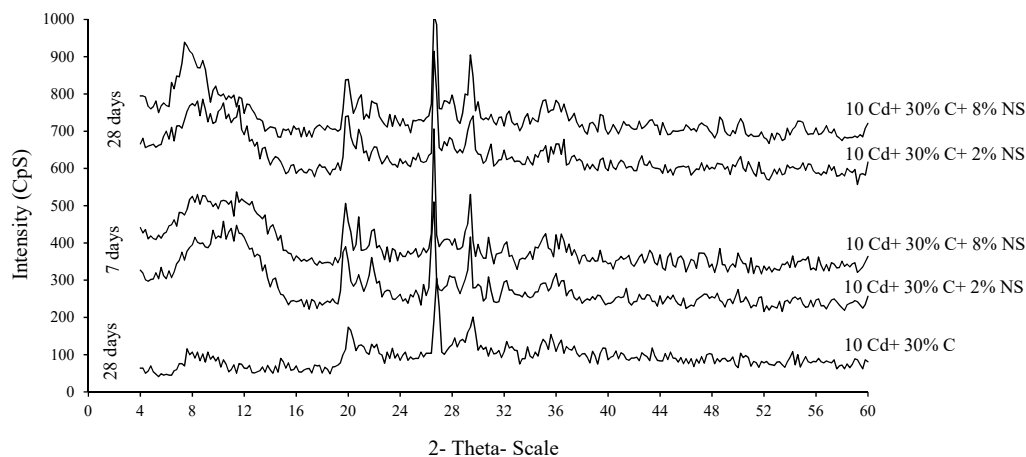


Fig. 9. XRD results of contaminated bentonite with 10 cmol/kg-soil of cadmium, stabilized/solidified with 30% cement and different percentages of nano silica, 7 and 28 days of curing.

مقدار درصد سیمان لازم برای جامدسازی و تثبیت این فلز، زیاد و بیش از مقادیر متعارف است.

ب- با توجه به روند افزایش مقدار کادمیوم آبتشویی شده از آزمایش TCLP در نمونه‌های حاوی درصد‌های مختلف سیمان، می‌توان نتیجه‌گیری نمود که معیار ۲۸ روز پیشنهاد

#### ۴- نتیجه‌گیری

از این پژوهش این گونه نتیجه‌گیری می‌شود.

الف- با توجه به جذب کم فلز سنگین کادمیوم توسط بتونیت و افت شدید pH در غلظت‌های کم این آلودگی، اصولاً

- Solid Waste and Emergency Response, US Environmental Protection Agency.
- [5] Rupasinghe, M., San Nicolas, R., Mendis, P., Sofi, M., & Ngo, T. (2017). Investigation of strength and hydration characteristics in nano-silica incorporated cement paste. *Cement and Concrete Composites*, 80, 17-30.
- [6] Rupasinghe, M., San Nicolas, R., Mendis, P., & Sofi, M. (2014). Analyzing the pozzolanic reactivity of nano-silica in cement paste.
- [7] Said, A. M., Zeidan, M. S., Bassuoni, M. T., & Tian, Y. (2012). Properties of concrete incorporating nano-silica. *Construction and Building Materials*, 36, 838-844.
- [8] Garcia-Taengua, E., Sonebi, M., Hossain, K. M. A., Lachemi, M., & Khatib, J. (2015). Effects of the addition of nanosilica on the rheology, hydration and development of the compressive strength of cement mortars. *Composites Part B: Engineering*, 81, 120-129.
- [9] Mitchell, J. K., & Soga, K. (2005). *Fundamentals of soil behavior* (Vol. 3). Hoboken, NJ: John Wiley & Sons.
- [10] Yong, R. N. (2001). Contaminated soils, pollutant fate and mitigation.
- [11] Mitchell, J. K., & Soga, K. (1993). *Fundamentals of Soil Behavior*, John Wiley & Sons. Inc., New York, 422.
- [12] American Society for Testing and Materials, *Annual Book of ASTM Standards, Soil and Rock; Building Stones*, Vol. 4.08, Philadelphia, PA, (2016).
- [13] Wang, L., Tsang, D. C., & Poon, C. S. (2015). Green remediation and recycling of contaminated sediment by waste-incorporated stabilization/ solidification. *Chemosphere*, 122, 257-264.
- [14] Dermatas, D., & Meng, X. (2003). Utilization of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils. *Engineering Geology*, 70(3-4), 377-394.
- [15] Keller, W. D. (1963). The origin of high-alumina clay minerals—a review. *Clays and Clay minerals*, 12(1), 129-151.
- [16] Yong, R. N., Galvez-Cloutier, R., & Phadungchewit, Y. (1993). Selective sequential extraction analysis of heavy-metal retention in soil. *Canadian Geotechnical Journal*, 30(5), 834-847.
- [17] Taylor, H. F. (1997). *Cement chemistry*. Thomas Telford.
- شده توسط استاندارد EPA. برای تثبیت و جامدسازی کادمیوم، مناسب و مطمئن نبوده و لازم است این آزمایش در فاصله زمانی بیشتری انجام و سپس نتایج آن مورد استفاده قرار گیرد.
- ج- ارزیابی میزان کادمیوم آبشویی شده از آزمایش TCLP، با توجه به حضور درصد زیاد سیمان و نانو سیلیس که به دنبال آن دارای میزان قابل توجهی C-S-H هستند، نشان می‌دهد که نقش اصلی در نگهداشت آلاینده فلز سنگین کادمیوم، فرآیند رسوب و مقدار pH قلیایی، به‌طور توأم با اثر جامدسازی C-S-H در نمونه‌های حاوی نانو سیلیس است.
- د- در نمونه‌های حاوی نانو سیلیس مقدار بیشتری C-S-H شکل گرفته است. این موضوع حاکی از آن است که در نمونه‌های حاوی نانو سیلیس به علت تشریک مساعی یون‌های سیلیس در شکل‌گیری واکنش‌های پوزولانی، سازوکار جامدسازی بر سازوکار تثبیت غلبه می‌کند.

## ۵-مراجع

- [1] Xia, W. Y., Feng, Y. S., Du, Y. J., Reddy, K. R., & 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), 04018080.
- [2] Rajendran, S., Priya, T.A.K., Khoo, K.S., Hoang, T.K.A., Ng, Munawaroh, H.S.H., Karaman, C., Orooji, Y., Show, P.L., (2022), A critical review on various remediation approaches for heavy metal contaminants removal from contaminated soils, *Chemosphere*, Vol. 287, Part 4, 132369.
- [3] Wang, H., Ju, C., Zhou, M., Chen, J., Dong, Y., Hou, H., (2022). Sustainable and efficient stabilization/solidification of Pb, Cr, and Cd in lead-zinc tailings by using highly reactive pozzolanic solid waste, *Journal of Environmental Management*, Vol. 306.
- [4] USEPA (1997), *Innovative site remediation technology: Volume 4, design and application, stabilization/solidification*, Center for Environmental Research Information: Risk Reduction Engineering Laboratory, Office of

- remediation technologies, *Process Safety and Environmental Protection*, Vol. 162.
- [24] Bishop, P. L. (1988). Leaching of inorganic hazardous constituents from stabilized/solidified hazardous wastes. *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, 5(2), 129-143.
- [25] Yong, R. N., Warkentin, B. P., Phadungchewit, Y., & Galvez, R. (1990). Buffer capacity and lead retention in some clay materials. *Water, Air, and Soil Pollution*, 53(1-2), 53-67.
- [26] Yong, R. N., & Phadungchewit, Y. (1993). pH influence on selectivity and retention of heavy metals in some clay soils. *Canadian Geotechnical Journal*, 30(5), 821-833.
- [27] Ouhadi, V. R., & Amiri, M. (2011). Geoenvironmental behaviour of nanoclays in interaction with heavy metals contaminant. *Amirkabir J, Civil*, 42(3), 29-36.
- [28] Nehdi, M. L. (2014). Clay in cement-based materials: Critical overview of state-of-the-art. *Construction and Building Materials*, 51, 372-382.
- [18] Mehta, P. K., & Monteiro, P. J. (2006). *Concrete: microstructure, properties, and materials* (No. Sirsi) i9780071462891.
- [19] Yong, R. N., Nakano, M., & Pusch, R. (2012). *Environmental soil properties and behaviour*. CRC Press.
- [20] Xia, W. Y., Feng, Y. S., Jin, F., Zhang, L. M., & Du, Y. J. (2017). Stabilization and solidification of a heavy metal contaminated site soil using a hydroxyapatite based binder. *Construction and Building Materials*, 156, 199-207.
- [21] Bates, E., & Hills, C. (2015). *Stabilization and solidification of contaminated soil and waste: a manual of practice*. September 2015.
- [22] Bahmani, S. H., Huat, B. B., Asadi, A., & Farzadnia, N. (2014). Stabilization of residual soil using SiO<sub>2</sub> nanoparticles and cement. *Construction and Building Materials*, 64, 350-359.
- [23] Chakraborty, S.C., Qamruzzaman, M., Zaman, M.W.U., Alam, M.M., Hossain, M.D., Pramanik, B.K., et al., (2022), Metals in e-waste: Occurrence, fate, impacts and

## Solidification/stabilization of cadmium contaminated bentonite by the use of cement, impact of nano-silica upon this process

V.R. Ouhadi<sup>1\*</sup>, N. Sahraie<sup>2</sup>

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

2- M.Sc. of Geotechnical Engineering, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran

\*vahidouhadi@yahoo.ca

### Abstract:

In recent years, the use of nano-materials in different engineering and science projects has increased. The study of the impact of nano-materials in combination with other civil engineering constituents in different geotechnical and geo-environmental engineering projects is very common. This study is aimed to investigate the mechanism of the cadmium retention in the process of cement based solidification/stabilization of cadmium contaminated bentonite in the presence of nano-silica. The mechanism of contaminant retention is investigated with the evaluation of the cadmium and nano-silica behaviour with change in pH of the environment, adsorption, TCLP results, and evaluation of XRD experimental achievements. The bentonite sample for this research is taken from Iran-Barit Company. To establish the availability of silica ions for interaction with cement and bentonite at different pH, a series of solubility experiments of nano-silica at different pH levels were performed. The results of solubility experiments show that as the pH increases to the alkaline range, the solubility of nano-silica noticeably increases. This fact proves that at the high range of pH due to the use of cement, the required pH conditions for solubility of nano-silica will be provided. Therefore, there will be more possibility for the formation of CSH component. Cadmium nitrate was used to contaminate the bentonite sample for the experimental part. For this purpose, bentonite samples were mixed with 10, 30, and 50 cmol/kg-soil of cadmium nitrate in the electrolyte soil ratio of 20:1. Then, these samples were shaken for two hours in every 24 hours. This process was repeated for 96 hours. After this equilibrium step, the soil suspension was centrifuged. After drying these laboratory contaminated samples, they were solidified/stabilized with different percentages of cement and nano-silica. The results of this paper indicate that the contaminant adsorption and retention of cadmium by bentonite is less than that of adsorption for zinc and lead. The achieved results of TCLP experiments for solidified/stabilized samples with different percentages of cement indicate that the EPA criteria for TCLP experiment which emphasizes for test performance after 28 days, is not suitable for solidification and stabilization of cadmium. In fact, a longer period is necessary to achieve equilibrium and stable results. Furthermore, the results show that due to the low adsorption of cadmium by bentonite and due to the noticeable reduction of pH in the presence of cadmium ions, the required percentages of cement for solidification/stabilization of cadmium contaminated bentonite is much more than the required quantity of cement for other heavy metal contaminated bentonite samples. In addition, the results of XRD experiments show that the pozzolanic interaction process is more efficient in the presence of nano-silica. Furthermore, based on the results of TCLP experiments, the formation of CSH in the presence of nano-silica contributes to the contaminant retention by solidification/stabilization of cement based cadmium contaminated bentonite. Finally, according to the results of this study, in solidified/stabilized samples by mixtures of cement and nano-silica, it is shown that due to the contribution of silica ions in pozzolanic interactions, the solidification is the governing phenomenon for the prevention of heavy metal leachate from solidified/stabilized samples.

**Keywords:** Cadmium, Bentonite, Cement, Nano Silica, Solidification, pH.