



Desorption and retention of cadmium and phenol contaminants in single and combined systems in cement-based stabilization/solidification

Vahidreza Ouhadi^{1,2*}, Dorsa Saaedifar², Ali Aalifar², Zahra Akbari²

¹ Department of Civil Engineering, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran

² School of Civil Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

ABSTRACT: One of the suggested techniques to prevent the spread of contaminants in the soil is cement-based stabilization/solidification. The production of hydration products and the attainment of an alkaline pH are the two primary processes in this method. In natural conditions, contaminants enter the soil simultaneously and in combination with each other. The simultaneous presence of organic and heavy metal contaminants alters how the soil-cement system interacts with each contaminant. The objective of this study is to compare the desorption and retention amounts of cadmium and phenol separately and simultaneously in cement-based stabilization/solidification. In this context, the TCLP test has been used to assess the desorption amounts of phenol and cadmium, as well as their retention capacity in single and combined systems. An X-ray diffraction test was also carried out to examine the microstructure of the stabilization/solidification process. The results indicate that the retention percentage of phenol in the presence of cadmium did not differ much compared to the single system, while the amount of cadmium retention decreased in the presence of phenol. In a combined system, the simultaneous presence of phenol and cadmium causes a reduction in the intensity of the C-S-H peak compared to single systems. However, the presence of cadmium had a greater effect on reducing the intensity of the C-S-H peak than phenol. Furthermore, in the presence of cadmium, the amount of phenol extracted during the TCLP test has increased compared to the single system.

Review History:

Received: Nov. 29, 2022

Revised: Mar. 05, 2024

Accepted: Mar. 23, 2024

Available Online: Apr. 12, 2024

Keywords:

Cadmium

Phenol

Bentonite

Stabilization/Solidification

TCLP

1- Introduction

Organic pollutants in nature degrade with difficulty, remaining in soil or groundwater sources for decades or even centuries, posing a serious threat to human health and the environment. Phenolic compounds, considered organic pollutants, are highly detrimental to human health and other living organisms at low concentrations, categorizing them as hazardous contaminants. These compounds are produced from industries such as petroleum, petrochemicals, and coal extraction, extensively used in the production of many resins, including phenolic resins [1]. On the other hand, in recent years, pollution caused by cadmium has become a major concern due to its widespread use in industries such as metal plating and nickel-cadmium batteries [2].

Despite numerous studies conducted on the stabilization/solidification of pollutants using cement, the investigation of this process in the presence of heavy metals and less attention to organic compounds has been noted. According to the EPA standard, cement-based solidification is recognized and introduced as the most common method to combat pollution transfer. This study aims to compare desorption and retention levels of cadmium and phenol separately and simultaneously

in the cement-based stabilization/solidification method.

2- Materials and Methods

For this study, bentonite soil predominantly containing montmorillonite minerals was used. This clay soil, due to its unique properties such as high specific surface area, can adsorb high concentrations of contaminants, making it widely used in composite covers and geo-synthetics clay liners (GCL) in landfills. Additionally, Portland cement Type II was used for the stabilization/solidification process. The chemical substances used in this study included cadmium heavy metal in the form of nitrate salt ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$) and phenol organic compound ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$).

To calculate the adsorption and retention capacity of bentonite soil and 10%, 30%, and 50% cement-containing bentonite in systems containing only cadmium or phenol (single-component systems), a batch equilibrium test was performed. For this purpose, aqueous solutions of cadmium heavy metal were prepared at concentrations of 10, 20, 50, 100, 150, 250, 350, and 500 cmol/kg-soil. These concentrations were selected based on previous studies in the field of heavy metal stabilization/solidification. Phenol aqueous solutions were prepared at concentrations of 50,

*Corresponding author's email: vahidouhadi@basu.ac.ir



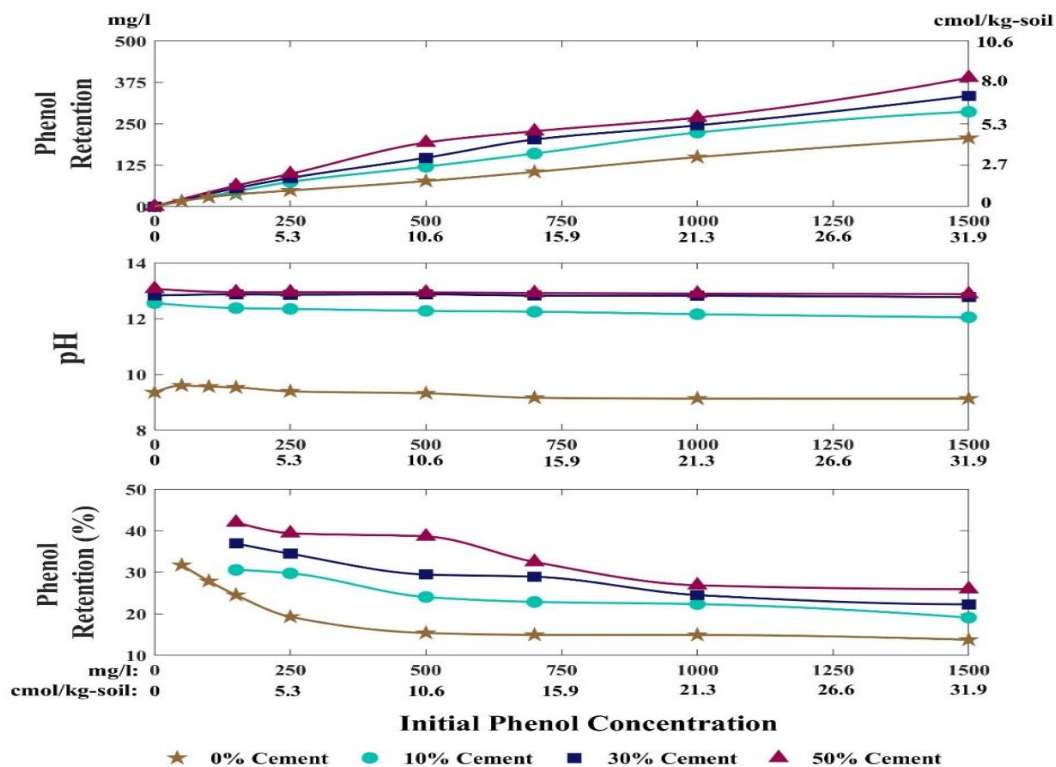


Fig. 1. Pattern of phenol adsorption and retention levels along with pH changes for bentonite with different cement percentages.

100, 150, 250, 500, 700, 1000, and 1500 mg/l. Phenol concentrations were chosen based on reported concentrations of this organic compound in landfill leachate (between 0.003 to 17 mg/l) [3] and concentrations studied in previous research (between 25 to 2000 mg/l) [4]. In batch equilibrium experiments in systems containing phenol and cadmium (two-component systems), aqueous solutions of phenol and cadmium, separately prepared, were combined in equal amounts ranging from low to high concentrations. Then, as mentioned, the solution was added at a rate of 30 ml to 1.5 grams of soil or soil-cement mixture, and the batch equilibrium test was performed. To evaluate the desorption of stabilized and solidified contaminants under weak acidic conditions, the TCLP test was conducted according to the method provided by EPA-1311 [5].

3- Results and Discussion

The relationship between the adsorption and retention levels of phenol based on its initial concentration along with pH changes in bentonite mixtures with different cement contents is shown in Figure 1. As the concentration increases, the dielectric constant decreases (resulting in a decrease in the double-layer thickness), reducing the adsorption due to hydrogen bonding. The adsorption and retention levels of phenol are also influenced by the amount of organic

contaminant added to bentonite. It is worth mentioning that the pH of all samples without cement was approximately 9; therefore, pH had the same effect on the adsorption and retention of this contaminant at different concentrations.

According to Figure 1, the adsorption and retention levels of phenol by cement-free bentonite at concentrations of 250 and 500 mg/l were 48 and 77 mg/kg, respectively, and the adsorption and retention percentages for these samples were 19% and 15%, respectively. Adding cement introduces two mechanisms of stabilization and solidification affecting phenol retention. With increasing cement content, despite the increase in pH compared to cement-free bentonite, phenol adsorption and retention improved. With the addition of 10% cement to bentonite, phenol adsorption and retention increased by approximately 7.5%. Similarly, with the addition of 30% and 50% cement, these levels increased by approximately 12% and 17%, respectively, compared to cement-free samples, indicating that the efficiency of the stabilization/solidification method has increased with increasing cement content.

Furthermore, it is observed that at low phenol concentrations, increasing cement slightly increased the adsorption and retention levels; however, the difference in adsorption and retention levels with increasing cement at high concentrations is significant. It can be concluded that

for the removal of phenol from contaminated environments with low concentrations, the use of low cement percentages is more cost-effective.

4- Conclusion

-In the adsorption and retention capacity determination test, the pH of cement-free and cement-containing samples in two-component states decreased due to the presence of cadmium compared to single-component samples containing only phenol. The percentage of adsorption and retention of phenol in the two-component state without cement increased slightly due to the pH decrease compared to the single-component state. However, in the two-component state with cement, the presence of cadmium delayed hydration processes, causing phenol retention to be disrupted due to the solidification mechanism, but overall, due to the pH-dependent adsorption of phenol, the retention percentage of phenol in this state did not differ much from the single-component state.

-In cement-free and cement-containing samples in the two-component state, the adsorption and retention levels of cadmium decreased due to the addition of phenol and pH changes compared to the single-component state. The maximum adsorption and retention of cadmium by cement-free bentonite were 38 cmol/kg-soil, which decreased compared to the single-component state with a level of 62

cmol/kg-soil. This decrease is due to the presence of phenol and the reduction in double-layer thickness resulting from the decrease in the dielectric constant of the permeating fluid.

References

- [1] L. Liu, W. Li, W. Song, M. Guo, Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability. *Science of the Total Environment*, 633, (2018) 206-219.
- [2] Z.H. Yang, C.D. Dong, C.W. Chen, Y.T. Sheu, C.N. Kao, Using poly-glutamic acid as soil-washing agent to remediate heavy metal-contaminated soils. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(6), (2018) 5231-5242.
- [3] J. Liu, X. Nie, X. Zeng, Z. Su, Long-term leaching behavior of phenol in cement/activated-carbon solidified/stabilized hazardous waste. *Journal of Environmental Management*, 115, (2013) 265-269.
- [4] C. Vipulanandan, S. Krishnan, Solidification/stabilization of phenolic waste with cementitious and polymeric materials. *Journal of Hazardous Materials*, 24(2-3), (1990) 123-136.
- [5] USEPA, Technology performance review: Selecting and using solidification/stabilization treatment for site remediation. (2009).

HOW TO CITE THIS ARTICLE

V.R. Ouhadi, D. Saaedifar, A. Aalifar, Z. Akbari, *Desorption and retention of cadmium and phenol contaminants in single and combined systems in cement-based stabilization/solidification*, *Amirkabir J. Civil Eng.*, 56(3) (2024) 301-304.

DOI: [10.22060/ceej.2024.21976.7868](https://doi.org/10.22060/ceej.2024.21976.7868)





واجذبی و نگهداری آلاینده‌های کادمیوم و فنول به صورت مجزا و توأم در روش تثبیت/جامدسازی پایه سیمانی

وحیدرضا اوحدی^{۱*}، درسا ساعدی فرآ، علی عالی فرآ، و زهرا اکبری^۲

۱- گروه عمران، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان

۲- دانشکده مهندسی عمران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۴۰۱/۰۹/۰۸

بازنگری: ۱۴۰۲/۱۲/۱۵

پذیرش: ۱۴۰۳/۰۱/۰۴

ارائه آنلاین: ۱۴۰۳/۰۱/۲۴

کلمات کلیدی:

کادمیوم

فنول

بتنویت

تثبیت/جامدسازی

TCLP

خلاصه: روش تثبیت/جامدسازی پایه سیمانی یکی از روش‌های توصیه‌شده برای ممانعت از انتقال آلودگی در خاک است. دو فرآیند اصلی در این روش، تشکیل محصولات هیدراتاسیون و حصول pH قلیایی است. آلاینده‌ها در شرایط طبیعی به صورت هم‌زمان و در ترکیب با یکدیگر به خاک وارد می‌شوند، حضور توأم آلاینده‌های آلی و فلز سنگین بر نحوه اندرکنش سیستم خاک-سیمان تأثیر گذاشته و سبب تغییر رفتار رس و واکنش‌های هیدراتاسیون سیمان نسبت به زمان حضور تنها یک آلاینده می‌شود. بنابراین هدف این مقاله، مقایسه میزان واجذبی و نگهداری آلاینده‌های کادمیوم و فنول به صورت مجزا و توأم در روش تثبیت/جامدسازی پایه سیمانی است. در این راستا، ظرفیت جذب و نگهداری آلاینده در بتنویت و بتنویت حاوی سیمان به صورت مجزا و توأم در غلظت‌های متفاوت و همچنین مقدار نشت و نگهداری آلاینده‌های فنول و کادمیوم توسط آزمایش‌های TCLP تعیین شده است. برای مطالعه ریزساختاری فرآیند تثبیت/جامدسازی نیز یک مجموعه آزمایش پراش پرتو ایکس انجام شد. نتایج نشان می‌دهد که درصد نگهداری فنول در حضور کادمیوم نسبت به حالت مجزا تفاوت چندانی نداشته است، در حالی که میزان جذب و نگهداری کادمیوم در حضور فنول کاهش یافته است. در نمونه‌های دوجزئی حضور هم‌زمان فنول و کادمیوم سبب کاهش شدت قله‌ی C-S-H نسبت به نمونه‌های تک‌جزئی شده است، اما حضور کادمیوم نسبت به فنول تأثیر بیش‌تری بر کاهش شدت قله‌ی C-S-H داشته است. همچنین در حضور کادمیوم مقدار فنول استخراج‌شده طی آزمایش TCLP نسبت به حالت مجزا افزایش یافته است.

۱- مقدمه

این آلاینده داشته‌اند. از سوی دیگر، فلزات سنگین علت عمده آلودگی غیر آلی خاک هستند که سلامت انسان و موجودات زنده را به خطر می‌اندازند. آلودگی‌های فلز سنگین به‌طور ناخواسته از طریق فعالیت‌های انسانی مانند استخراج و ذوب فلزات، صنایع الکترونیکی و دفع پسماند شهری و صنعتی به خاک وارد می‌شوند [۴ و ۵]. در سال‌های اخیر آلودگی ناشی از کادمیوم، به دلیل استفاده گسترده از این فلز سنگین در صنایعی نظیر آبکاری فلزات و باتری‌های نیکل-کادمیوم، به یک نگرانی بزرگ تبدیل شده است. کادمیوم به‌صورت طبیعی از طریق فعالیت‌های آتشفشانی وارد اتمسفر شده و از دیگر منابع تولید آن به فاضلاب‌های صنعتی، نظامی، و کشاورزی می‌توان اشاره نمود. تجمع زیاد کادمیوم در بافت‌های بدن، باعث بیماری‌های کلیوی و نرمی استخوان‌ها می‌شود [۶].

آلاینده‌های آلی و فلزات سنگین موجود در مدفن زباله، به خاک نفوذ کرده و باعث تغییرات زیادی در ویژگی‌ها و رفتار خاک می‌شوند. همچنین در صورت بالا بودن سطح سفره‌ی آب زیرزمینی، این آلاینده‌ها وارد آب شده و

آلاینده‌های زیست‌محیطی به دو دسته آلاینده‌های آلی و فلز سنگین تقسیم می‌شوند [۱]. آلاینده‌های آلی در طبیعت به‌سختی تجزیه شده، به‌طوری که می‌توانند ده‌ها یا حتی صدها سال در خاک یا منابع آب زیرزمینی باقی بمانند، لذا تهدیدی جدی برای سلامت انسان و محیط‌زیست به شمار می‌آیند [۲]. ترکیبات فنولی که یک نوع آلاینده آلی محسوب می‌شوند، در غلظت‌های اندک برای سلامتی انسان و سایر موجودات زنده بسیار زیان‌آور هستند و در گروه آلاینده‌های خطرناک قرار می‌گیرند [۳]. این ترکیبات از صنایع نفت و پتروشیمی و استخراج زغال‌سنگ تولید می‌شوند و به‌طور گسترده برای تولید بسیاری از رزین‌ها از جمله رزین‌های فنولیک استفاده می‌شوند. فنول‌ها نوعی از ترکیبات آلی مقاوم هستند که سمیت‌های سرطان‌زایی، و جهش‌زایی دارند و سبب آسیب رساندن به کبد، کم‌خونی و فقر آهن می‌شوند [۴]. در سال‌های اخیر به علت وفور آلاینده فنول، محققین توجه ویژه‌ای به مطالعه

* نویسنده عهده‌دار مکاتبات: vahidouhadi@basu.ac.ir



وارد می‌شوند. حضور هم‌زمان آلاینده‌های آلی و فلز سنگین سبب ایجاد تغییراتی در ساختار خاک و فرایندهای هیدراتاسیون نسبت به زمان حضور تنها یک آلاینده، می‌شود. بررسی قابلیت جذب و نگهداری و همچنین نشت و رهاسازی ترکیبی از آلاینده‌ها به درک بهتر فرایندهای تثبیت/جامدسازی و نحوه اندرکنش آلاینده‌های آلی و فلز سنگین با مخلوط خاک رسی و سیمان کمک می‌کند. با وجود پژوهش‌های بسیاری که در زمینه تثبیت/جامدسازی آلاینده‌ها به کمک سیمان صورت گرفته است، بررسی این فرآیند در حضور توأم فلزات سنگین و ترکیبات آلی کمتر مورد توجه قرار گرفته است. لازم به تأکید است که در واقع سیمان از طریق فرایندهای تثبیت و جامدسازی نسبت به ممانعت از انتقال آلودگی در خاک عمل می‌کند. همین موضوع سبب شده است که بر اساس استاندارد EPA، جامدسازی پایه سیمانی به عنوان متداول‌ترین روش مقابله با انتقال آلودگی شناخته و معرفی شده است. با این وجود، به علت تأثیر سیمان به عنوان یک آلاینده جدید در خاک، در سال‌های اخیر تحقیقات وسیعی در راستای کاهش درصد سیمان در فرآیند تثبیت و جامدسازی انجام شده است. مهمترین ایراد ناشی از حضور سیمان، افزایش pH ناشی از سیمان است. لیکن در مجموع به علت اثرات مثبت ناشی از حضور سیمان در فرآیند تثبیت و جامدسازی، استفاده از آن در پروژه‌های اجرایی مقابله با خاک‌های آلوده متداول است. لذا هدف این پژوهش مقایسه میزان نشت و نگهداری آلاینده‌های کادمیوم و فنول به صورت مجزا و توأم در روش تثبیت/جامدسازی پایه سیمانی است. در واقع روش تثبیت/جامدسازی پایه سیمانی، راه‌حل مناسب و متداول برای مقابله با این دو نوع آلودگی است.

۲- مواد و روش‌ها

به‌منظور انجام این تحقیق از خاک بنتونیت دارای کانی غالب مونت‌موریلونیت استفاده شده است. این خاک رسی به علت داشتن ویژگی‌های منحصر به فرد مانند سطح مخصوص زیاد می‌تواند غلظت‌های زیاد آلاینده‌ها را جذب کند لذا در پوشش‌های ترکیبی و ژئوسینتتیک حاوی رس (GCL) در بستر مراکز دفن زباله کاربرد وسیعی دارد. همچنین در سایت‌های آلوده، از تزریق مخلوط سیمان و بنتونیت برای جامدسازی آلاینده و افزایش قابلیت نگهداری آلاینده در خاک استفاده می‌شود. لازم به تأکید است که خاک‌های رسی حاوی کانی‌های ایلیت و کائولینیت، از مقدار بار منفی کوچک‌تر و قابلیت جذب آب کمتری برخوردار هستند و بر این اساس قابلیت کمتری در نگهداری آلاینده دارند. همان‌گونه که اشاره شد به علت

سبب آلودگی آب‌های زیرزمینی می‌شوند. برای حل این مشکلات و غیرسمی کردن ضایعات و یا کاهش احتمال انتشار مواد سمی در محیط‌زیست، از روش‌های متفاوتی استفاده می‌شود که در میان آن‌ها تثبیت/جامدسازی پایه سیمانی به علت داشتن بیشترین بازدهی، به‌طور گسترده استفاده می‌شود. امروزه تثبیت/جامدسازی به‌عنوان یکی از مؤثرترین روش‌های مدیریت و کاهش تحرک‌پذیری آلاینده‌های سمی شناخته شده است [۷ و ۸]. تثبیت/جامدسازی پایه سیمانی بر اساس دو مکانیزم، سبب کاهش سمیت آلاینده‌ها می‌شود. ۱- تثبیت شیمیایی که به دلیل قلیایی سیمان سبب رسوب یون‌های آلاینده‌ها می‌شود و هدف آن کاهش تحرک‌پذیری آلاینده‌ها است. ۲- جامدسازی فیزیکی که در آن آلاینده‌ها در ماتریس محصولات هیدراتاسیون سیمان محصور می‌شوند و هدف آن تولید یک محصول جامد با خواص فیزیکی بهبود یافته است [۹ و ۱۰].

تثبیت/جامدسازی مبتنی بر سیمان در کاهش تحرک و سمیت ضایعات آلوده به فلزات بسیار موفق بوده است [۷]. با این حال، سیمان به‌تهایی کارایی کافی برای تثبیت آلاینده‌های آلی را ندارد. در این شرایط افزودن مقداری بنتونیت به سیمان می‌تواند کارایی روش را تا حد زیادی بهبود بخشد [۱۱]. بنتونیت که درصد زیادی از آن را کانی رسی مونت‌موریلونیت تشکیل می‌دهد، به علت داشتن سطح مخصوص زیاد، نفوذپذیری بسیار کم و ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد یکی از بهترین لایه‌های محافظ و جذب‌کننده‌ی آلاینده‌های زیست‌محیطی به شمار می‌آید [۱۲]. آلاینده‌های آلی به یکی از چهار طریق پیوند هیدروژنی، تبادل یونی، جذب توسط نیروی واندروالسی و یا جای‌گیری ترکیبات آلی بین لایه‌های سیلیکاتی رس، با خاک وارد اندرکنش می‌شوند [۱۳]. مشاهده شده است که pH یکی از عوامل مؤثر بر جذب آلاینده‌های آلی توسط خاک رسی است [۳]. همچنین ثابت دی‌الکتریک یکی از دیگر عوامل تعیین‌کننده در تغییر خصوصیات و رفتار خاک‌های رسی به شمار می‌رود. ثابت دی‌الکتریک هر ماده منحصر به فرد بوده و میزان آن تابعی از غلظت ماده و دما است. ثابت دی‌الکتریک با افزایش دما کاهش می‌یابد و تغییرات آن نسبت به غلظت و دما به‌صورت غیرخطی است [۱۳-۱۵]. در این میان، آب بیشترین میزان ثابت دی‌الکتریک را دارد که مقدار آن برابر با ۸۰ است. معمولاً ثابت دی‌الکتریک ترکیبات آلی کمتر از آب است و زمانی که سیال آلی با ثابت دی‌الکتریک کم جایگزین آب شود، سیستم خاک-آب منقبض شده و ضخامت لایه دوگانه کاهش می‌یابد. این امر سبب کاهش پتانسیل زتا و ایجاد ساختار مجتمع در خاک‌های رسی می‌شود [۱۶]. از طرفی آلاینده‌ها به‌صورت ترکیب با یکدیگر به خاک بستر مدفن زباله

جدول ۱. برخی خصوصیات ژئوتکنیک زیست‌محیطی بنتونیت [۱۸]

Table 1. Some of the geotechnical characteristics of bentonite [18]

روش اندازه‌گیری	بنتونیت	خصوصیات
ASTM D6276	۹/۴	pH
BS 1377-3	۱۰	درصد کربنات
اوحدی و دیرانلو، ۱۳۹۶	۶۲/۲	CEC (cmol/kg-soil)
Eltantawy and Arnold, 1973	۴۱۸	SSA (m ² /g)
ASTM C188	۲/۷۹	G _s
ASTM D4318	۳۱۹	حد روانی (%)
ASTM D4318	۲۷۵	شاخص خمیری (%)
ASTM D7928	۷۲	درصد رس (%)

گزارش شده این ماده آلی در بستر مدفن زباله (بین ۰/۰۰۳ تا ۱۷ mg/l) [۱۹] و همچنین غلظت‌های مطالعه شده در پژوهش‌های پیشین (بین ۲۵ تا ۲۰۰۰ mg/l) [۲۰]، انتخاب شده است. سوسپانسیون مورد نظر با نسبت فاز مایع به جامد ۲۰ به ۱ ساخته شد. بر این اساس ۳۰ ml از هر غلظت آلاینده به ۱/۵ گرم ماده جامد اضافه شد. به‌طور مشابه برای بررسی اثر pH بر جذب و نگهداری فنول توسط بنتونیت، pH محلول آبی فنول در هر غلظت در مقادیر ۵ و ۱۱ تنظیم گردید و سپس به بنتونیت اضافه شد. برای حصول شرایط تعادل، تمامی نمونه‌ها به مدت ۹۶ ساعت و هر ۲۴ ساعت برای مدت ۲ ساعت بر روی دستگاه لرزاننده‌ی افقی قرار داده شدند. با توجه به اینکه بیش از ۸۰٪ واکنش‌های هیدراتاسیون سیمان در ۷ روز اول انجام می‌شود [۲۱] و پس از گذشت ۱۴ روز میزان pH نمونه‌ها تغییرات قابل توجهی ندارد، تمامی نمونه‌های دارای سیمان به مدت ۱۴ روز نگهداری شدند و پس از آن مقادیر pH توسط دستگاه Metrohm 827 pH lab اندازه‌گیری شد. به منظور جدا کردن فاز مایع از جامد، نمونه‌های دارای کادمیوم و فنول داخل دستگاه سانتریفیوژ به ترتیب با دور ۴۰۰۰ rpm و ۱۲۰۰۰ قرار داده شدند. مقادیر آلاینده آلی فنول در فاز مایع توسط دستگاه طیف‌سنج مرئی فرابنفش Biochrom Libra S12 Ultraviolet Vis-ible Spectrometer و مقادیر کادمیوم در فاز مایع توسط دستگاه اتمی مدل PerkinElmer AAnalyst 400 AA Spectrometer در آزمایشگاه مهندسی محیط‌زیست دانشکده عمران دانشگاه تهران اندازه‌گیری شد. در آزمایش‌های تعادل سوسپانسیون در سیستم‌های حاوی هر دو آلاینده

کاربرد وسیع بنتونیت در پوشش‌های ترکیبی در بستر مراکز دفن زباله و در پروژه‌های ژئوتکنیک زیست‌محیطی، در این تحقیق نیز از خاک بنتونیت استفاده شده است. بنتونیت استفاده شده در این تحقیق از شرکت ایران باریت تهیه شده است. برای اندازه‌گیری سطح ویژه (SSA) بنتونیت از روش اتیل گلیکل مونو اتر (EGME) استفاده شد [۱۷]. برخی خصوصیات ژئوتکنیک زیست‌محیطی نمونه خاک بنتونیت در جدول ۱ گزارش شده است. همچنین برای انجام فرایند تثبیت/جامدسازی از سیمان پرتلند تیپ II استفاده شده است. در سال‌های اخیر تحقیقاتی در زمینه استفاده از سیمان‌های کربناتی در پروژه‌های ژئوتکنیک زیست‌محیطی صورت گرفته است و اهمیت استفاده از آنها توسط محققین مورد اشاره قرار گرفته است. با این وجود استفاده از سیمان تیپ II کماکان متداول است. مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش نیز فلز سنگین کادمیوم به‌صورت نمک نترات $(\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O}))$ و ترکیب آلی فنول $(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$ بوده است.

برای محاسبه میزان توانایی جذب و نگهداری خاک بنتونیت و بنتونیت دارای ۱۰٪، ۳۰٪ و ۵۰٪ سیمان در سیستم‌های حاوی تنها کادمیوم یا فنول (سیستم‌های تک جزئی) آزمایش تعادل سوسپانسیون انجام شد. به این منظور محلول آبی نمک فلز سنگین کادمیوم در غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۵۰، ۳۵۰ و ۵۰۰ cmol/kg-soil تهیه شد. این غلظت‌ها با توجه به سابقه مطالعات در حیطه تثبیت/جامدسازی فلزات سنگین انتخاب شد [۹]. محلول آبی فنول در غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۵۰، ۵۰۰، ۷۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ mg/l تهیه شد. غلظت‌های فنول نیز با توجه به غلظت

در سیستم دو جزئی برای نمونه‌های اول تا پنجم به ترتیب برابر با ۷۵، ۱۲۵، ۲۵۰، ۳۵۰ و ۵۰۰ mg/l در نظر گرفته شد. در مرحله بعد تمامی نمونه‌ها با مقادیر ۳۰٪ و ۵۰٪ سیمان تثبیت/جامدسازی شدند. نمونه‌ها به مدت ۱۴ روز نگهداری و پس از آن خشک و آسیاب شدند. در ادامه اسید استیک ۰٫۱ مولار با pH برابر با ۰/۵ ± ۲/۸۸ تهیه و به نسبت ۲۰ به ۱ به نمونه‌های آسیاب شده اضافه شد. نمونه‌های تهیه شده به مدت ۱۸ ± ۲ ساعت بر روی لرزاننده افقی قرار گرفتند و سپس مقدار pH نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. برای جدا کردن فاز مایع از جامد، تمامی نمونه‌ها با سرعت ۴۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شدند. در انتها فاز مایع برای تعیین مقدار استخراج‌شده آلاینده‌های فنول و کادمیوم به ترتیب توسط دستگاه طیف سنج مرئی فرابنفش و دستگاه جذب اتمی مورد ارزیابی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

در شکل ۱ تغییرات ثابت دی‌الکتریک محلول آبی فنول بر حسب غلظت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد نمایش داده شده است. مشاهده می‌شود با افزایش غلظت محلول آبی فنول از ۰ تا ۱۵۰۰ mg/l، ثابت دی‌الکتریک به شدت کاهش یافته و از ۸۰ به ۲۶ رسیده است. این کاهش ثابت دی‌الکتریک باعث کاهش ضخامت لایه دوگانه شده و در نتیجه بر میزان جذب و نگهداری آلاینده توسط خاک رسی تأثیر می‌گذارد [۱۳].

تأثیر میزان غلظت اولیه و pH بر مقدار و درصد جذب و نگهداری فنول توسط بنتونیت در شکل ۲ نمایش داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مقدار جذب و نگهداری با افزایش pH کاهش و با افزایش غلظت اولیه افزایش می‌یابد. این در حالی است که درصد جذب و نگهداری فنول توسط بنتونیت با افزایش غلظت اولیه کاهش نشان داده است. افزایش میزان جذب و نگهداری فنول توسط بنتونیت با کاهش pH به وابستگی یونیزاسیون فنول به مقدار pH نسبت داده شده است [۳]. افزایش غلظت اولیه فنول، نیروی محرکه انتقال جرم و در نتیجه سرعت عبور مولکول‌های فنول از سیال حفره‌ای به سطح ذرات رس را افزایش می‌دهد، این امر منجر به جذب و نگهداری بیشتر فنول می‌شود [۳].

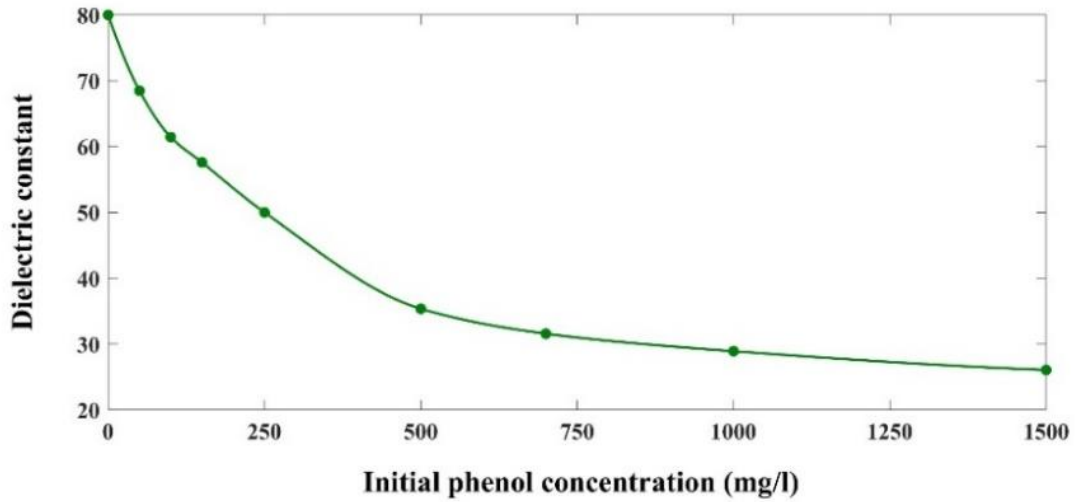
کاهش درصد جذب و نگهداری فنول توسط بنتونیت با افزایش غلظت این آلاینده را می‌توان به کاهش ضخامت لایه دوگانه بر اثر کاهش ثابت دی‌الکتریک با افزایش غلظت (شکل ۱)، نسبت داد. همچنین می‌توان مشاهده نمود که اختلاف درصد جذب و نگهداری در غلظت‌های کم، زیاد بوده و با افزایش غلظت، این اختلاف کاهش می‌یابد. بنابراین می‌توان

فنول و کادمیوم (سیستم‌های دوجزئی)، محلول‌های آبی فنول و کادمیوم که به صورت جداگانه تهیه شده بودند، به مقدار مساوی ۱۵ ml به ترتیب از غلظت کم به زیاد نظیر به نظیر با هم ترکیب شدند. سپس همان‌گونه که ذکر گردید، محلول فوق به میزان ۳۰ ml به ۱/۵ گرم خاک یا مخلوط خاک و سیمان اضافه شد و آزمایش تعادل سوسپانسیون انجام شد.

برای انجام آزمایش TCLP ابتدا خاک آلوده تهیه گردید. به این منظور محلول‌های آبی کادمیوم نترات و فنول، آماده شد و با نسبت فاز مایع به جامد ۲۰ به ۱ به خاک رسی بنتونیت اضافه شدند. برای حصول اطمینان از به تعادل رسیدن سوسپانسیون خاک-آلاینده و انجام کامل فرایند تبادل کاتیونی، تمامی نمونه‌ها به مدت ۹۶ ساعت و هر ۲۴ ساعت به مدت ۲ ساعت بر روی دستگاه لرزاننده مکانیکی افقی قرار گرفتند. پس از آن نمونه‌های حاوی کادمیوم در گرمخانه با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند اما نمونه‌های حاوی فنول به علت حساسیت نسبت به گرما در دمای ۳۰ درجه خشک شدند. در انتها خاک آلوده خشک شده با استفاده از آسیاب برقی خرد گردید.

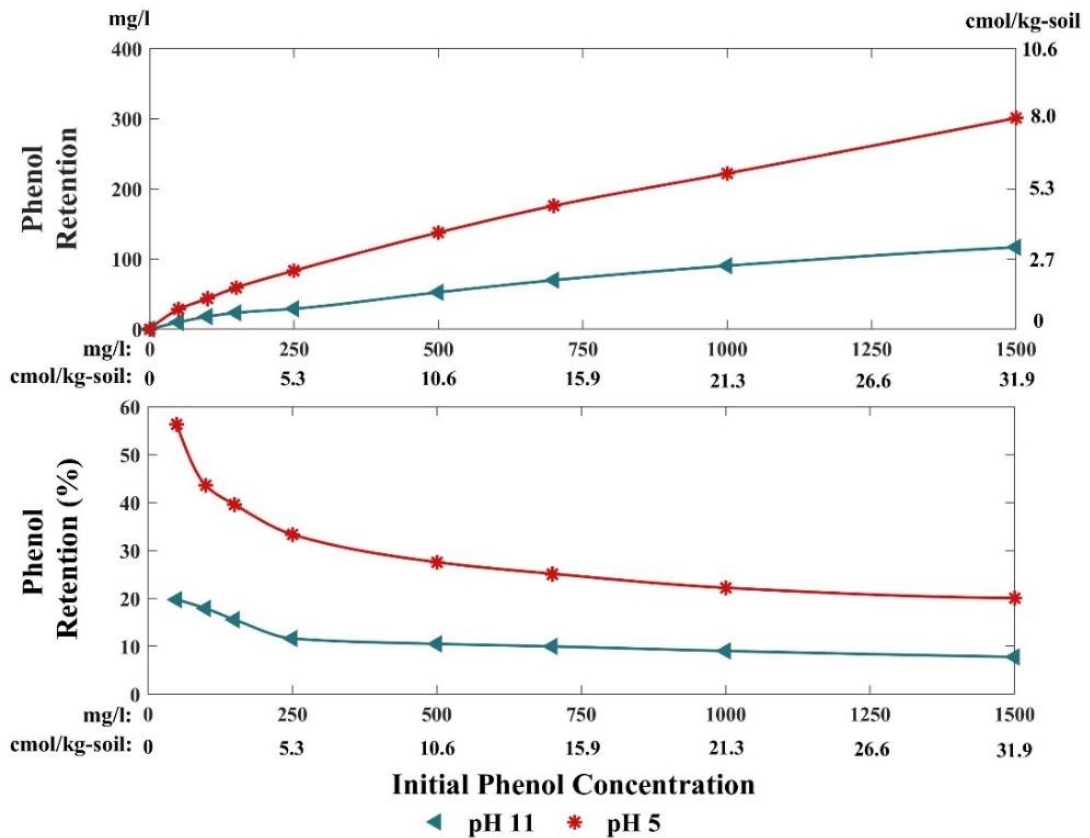
برای انجام آزمایش پراش پرتو ایکس (XRD) در طی آزمایش تعیین ظرفیت جذب و نگهداری آلاینده، قبل از سانتریفیوژ کردن نمونه‌ها، ۱۵ قطره از سوسپانسیون خاک-الکترولیت-سیمان بر روی اسلاید شیشه‌ای ریخته شد و پس از خشک شدن، پراش پرتو ایکس این نمونه‌ها گرفته شد [۲۱-۲۲]. پراش پرتو ایکس تمامی نمونه‌های آماده‌شده، به وسیله دستگاه Rigaku Ultima IV با پرتو Cu-K α در محدوده ۲٪ تا ۶۰ درجه در آزمایشگاه کریستالوگرافی دانشگاه تهران تهیه شد. همچنین برای شناسایی فازهای کریستالی در طیف گرفته شده، از نرم‌افزار X-Pert High Score Plus بر اساس پایگاه داده (2013 release) PDF2/ICDD استفاده شد.

به منظور بررسی میزان نشت (واجذبی) آلاینده‌های تثبیت و جامدسازی شده در شرایط اسیدی ضعیف، آزمایش TCLP مطابق با روش ارائه شده توسط EPA-1311 انجام شد [۲۳]. برای انجام این آزمایش ابتدا خاک آلوده با غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۵۰ و ۳۵۰ cmol/kg-soil برای کادمیوم و غلظت‌های ۱۵۰، ۲۵۰، ۵۰۰ و ۷۰۰ mg/l برای فنول، در سیستم تک جزئی تهیه شد. غلظت‌های کادمیوم در سیستم دو جزئی برابر با ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۲۵ و ۱۷۵ cmol/kg-soil و غلظت‌های فنول در سیستم دو جزئی برابر با ۷۵، ۱۲۵، ۲۵۰، ۳۵۰ و ۵۰۰ mg/l در نظر گرفته شد. غلظت‌های کادمیوم در سیستم دو جزئی برای نمونه‌های اول تا پنجم به ترتیب برابر با ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۲۵ و ۱۷۵ cmol/kg-soil و غلظت‌های فنول



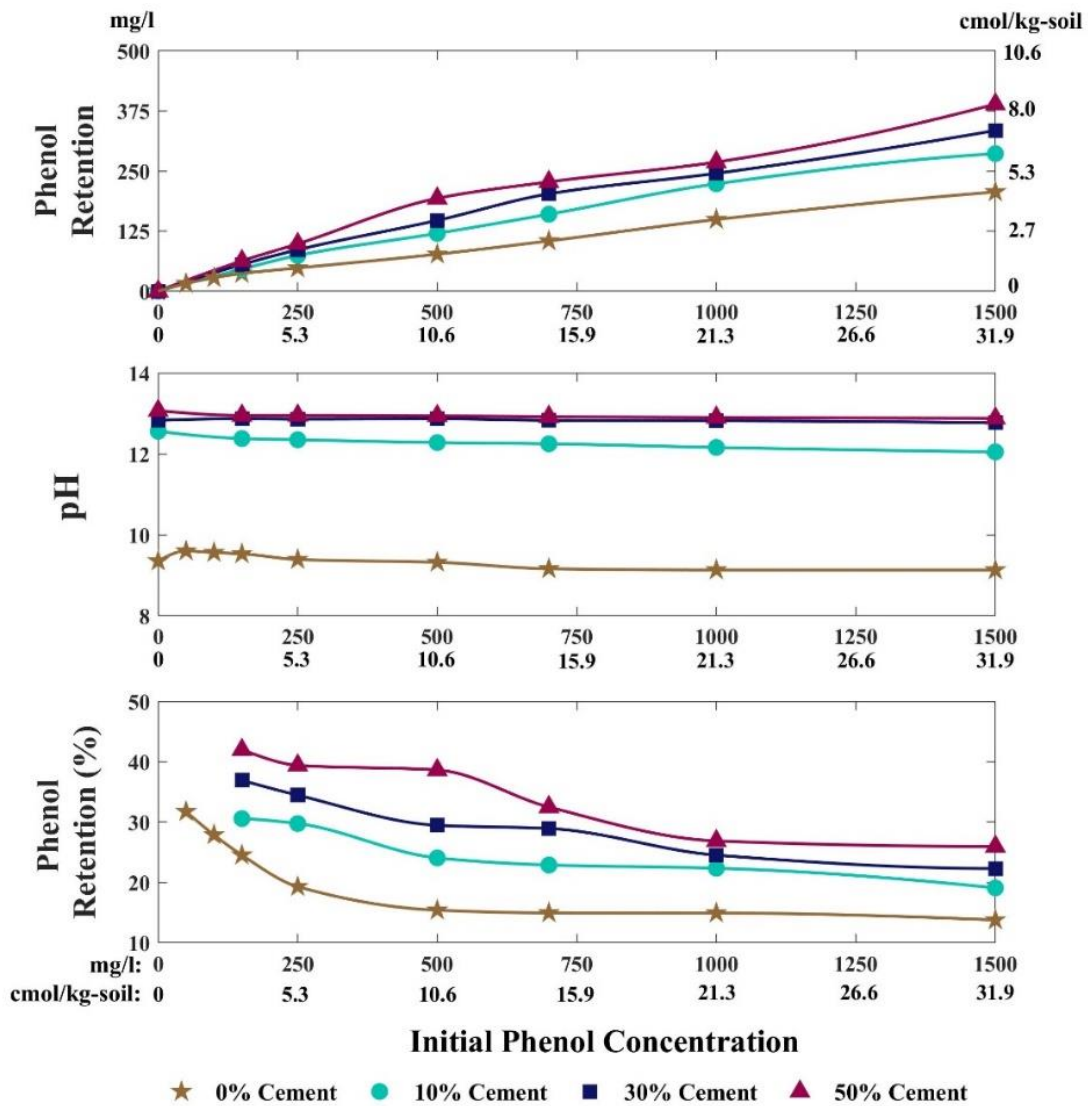
شکل ۱. تغییرات ثابت دی‌الکتریک بر حسب غلظت محلول آبی فنول در دمای ۲۵°C [۱۵ و ۲۳]

Fig. 1. Changes in dielectric constant with phenol aqueous solution concentration at 25°C temperature [15 and 23]



شکل ۲. رابطه بین غلظت اولیه فنول، مقدار و درصد جذب و نگهداری شده توسط بنتونیت در pH های مختلف

Fig. 2. Relationship between initial phenol concentration, adsorption amount, and percentage retained by bentonite at different pH levels



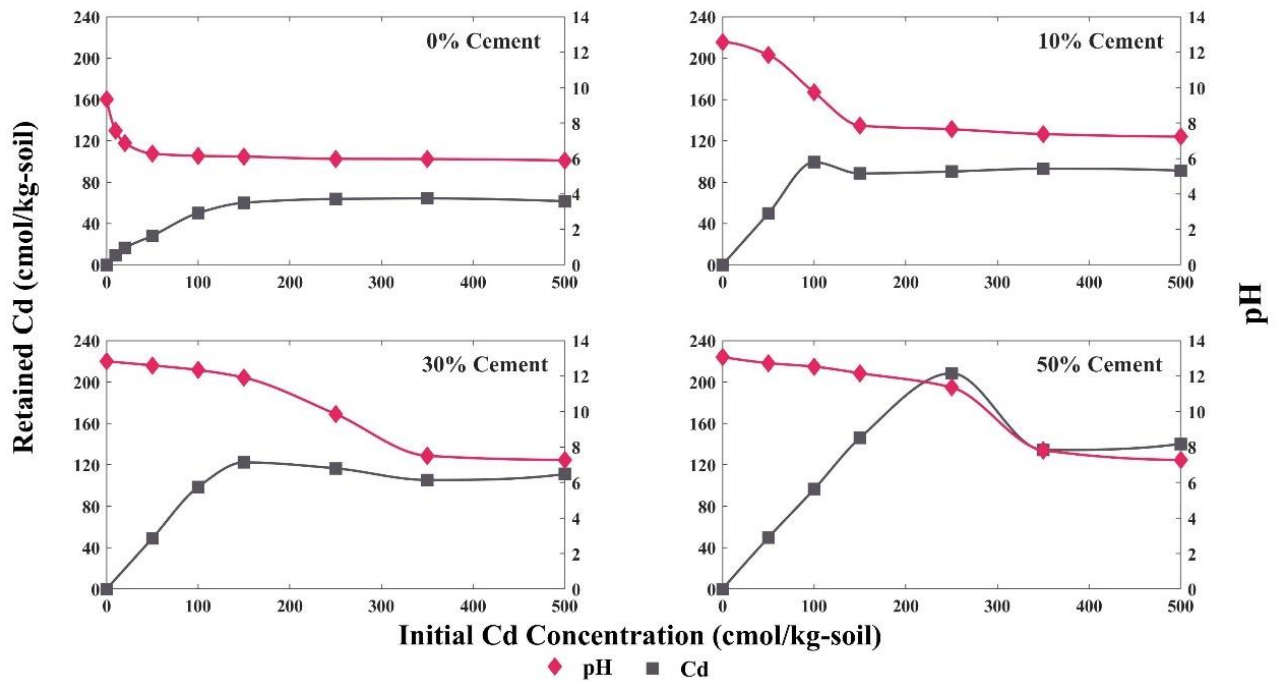
شکل ۳. الگوی مقدار و درصد نگهداری فنول به همراه تغییرات pH برای بنتونیت با درصد‌های متفاوت سیمان

Fig. 3. Pattern of amount and percentage retention of phenol along with pH variations for bentonite with different cement percentages

جذب هستند [۱۵]. فاصله میان لایه‌ای در سدیم مونت‌موریلونیت حاوی فنول اجازه می‌دهد حلقه بنزنی فنول موازی با صفحات رسی قرار گیرد و فنول با کاتیون‌ها پیوند هیدروژنی برقرار کند. با توجه به اینکه با افزایش غلظت از مقدار ثابت دی‌الکتریک کاسته می‌شود (که سبب کاهش ضخامت لایه دوگانه می‌شود) میزان جذب به واسطه پیوند هیدروژنی کاهش می‌یابد. همچنین میزان جذب و نگهداری فنول متأثر از مقدار آلاینده آلی اضافه‌شده به بنتونیت است. با افزایش غلظت اولیه فنول نواحی ارگانوفیلیک بیشتر شده که این امر سبب افزایش نرخ انتقال جرم به سطح ذرات رسی شده است [۱۵]. قابل ذکر است که pH تمامی نمونه‌های فاقد سیمان حدود ۹ بوده

نتیجه‌گیری نمود که تنظیم pH برای حذف فنول با غلظت‌های کم مؤثرتر است و این نمونه‌ها نسبت به pH حساسیت بیشتری دارند.

رابطه میزان و درصد نگهداری فنول براساس غلظت اولیه آن به همراه تغییرات pH، در مخلوط‌های بنتونیت دارای درصد‌های متفاوت سیمان در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که پیش‌تر بیان گردید، با افزایش غلظت اولیه فنول و کاهش ثابت دی‌الکتریک، درصد جذب و نگهداری کاهش و میزان نگهداری فنول توسط بنتونیت افزایش می‌یابد. در سیستم فنول-بنتونیت دو مکانیزم اصلی: ۱- پیوند هیدروژنی الکترواستاتیک در مکان‌های آب‌دوست و ۲- جذب واندروالسی در نواحی ارگانوفیلیک، عامل



شکل ۴. نمودار تغییرات pH و مقدار کادمیوم نگه‌داری شده برای بنتونیت و مخلوط بنتونیت-سیمان

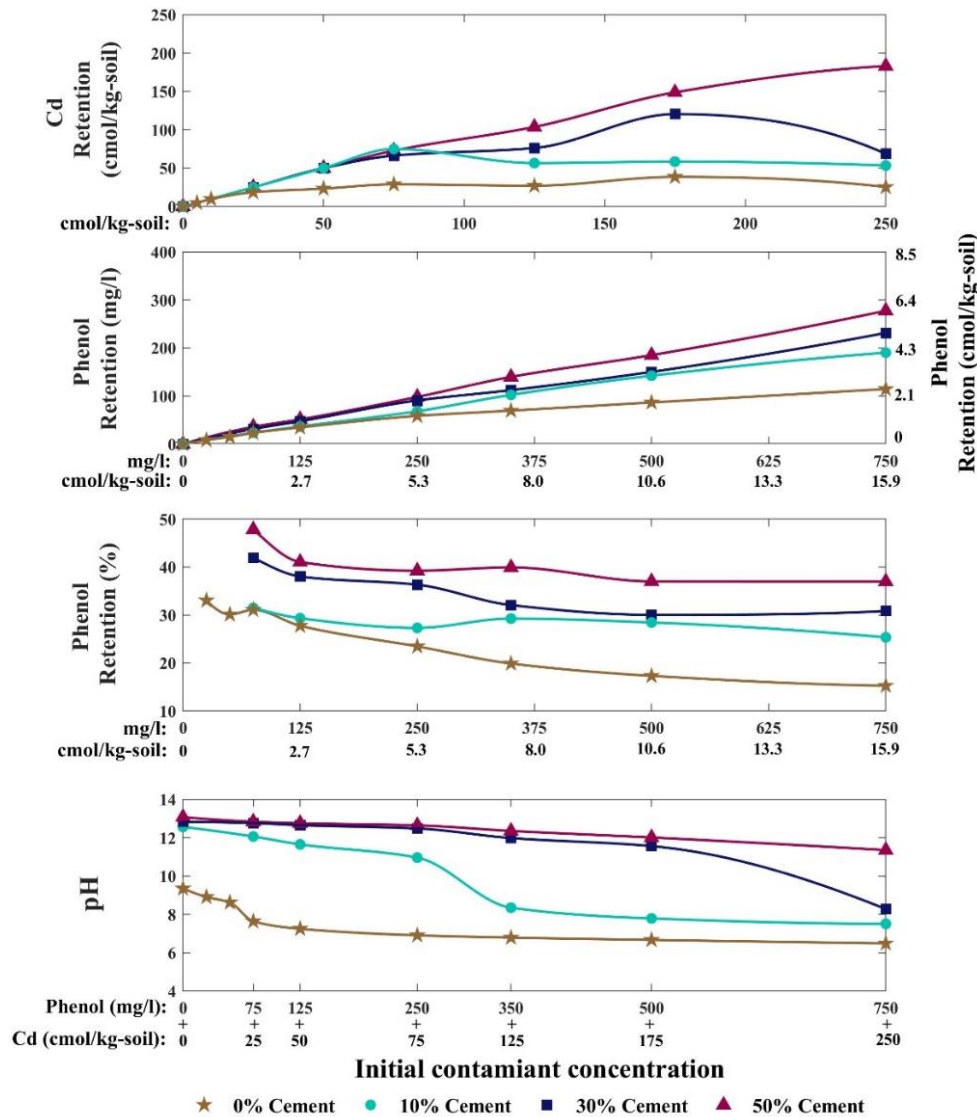
Fig. 4. Plot of pH variations and amount of cadmium retained for bentonite and bentonite-cement mixture

برابر با ۳۰٪، ۳۴٪ و ۳۹٪ بوده است. با افزایش غلظت به ۵۰۰ mg/l برای نمونه‌های دارای ۱۰٪، ۳۰٪ و ۵۰٪ سیمان، میزان جذب و نگه‌داری این آلاینده به ترتیب ۱۲۰، ۱۴۷ و ۱۹۳ mg/l بوده که درصد جذب و نگه‌داری متناظر آن‌ها برابر با ۲۴٪، ۲۹٪ و ۳۸٪ بوده است. همچنین مشاهده می‌شود در غلظت‌های کم فنول، افزایش سیمان میزان جذب و نگه‌داری را تنها اندکی افزایش داده است؛ درحالی که تفاوت میزان جذب و نگه‌داری با افزایش سیمان در غلظت‌های زیاد، قابل توجه است. می‌توان نتیجه گرفت که برای حذف فنول با غلظت‌های کم از محیط آلوده، استفاده از درصد‌های کم سیمان از لحاظ اقتصادی به‌صرفه‌تر است.

تغییرات pH و نمودار جذب و نگه‌داری کادمیوم در شکل ۴ نشان داده شده است. در نمونه‌های فاقد سیمان با توجه به ظرفیت تبادل کاتیونی زیاد بنتونیت، غلظت‌های کم آلاینده به‌طور کامل جذب و نگه‌داری شده‌اند و در غلظت‌های زیاد، حداکثر جذب و نگه‌داری به ۶۲ cmol/kg-soil رسیده است. مشاهده شده است که حداکثر رسوب و ته‌نشینی برای کادمیوم در بازه pH ۱۰ تا ۱۲ رخ می‌دهد و کادمیوم در این محدوده pH کمترین تحرک‌پذیری و حلالیت را دارد [۶]. می‌توان ملاحظه نمود که حداکثر میزان جذب و نگه‌داری فلز سنگین کادمیوم برابر با ۲۰۸ cmol/kg-soil بوده که

است بنابراین عامل pH در روند جذب و نگه‌داری این آلاینده در غلظت‌های مختلف، تأثیر یکسانی داشته است.

با توجه به شکل ۳ مقدار جذب و نگه‌داری فنول توسط بنتونیت فاقد سیمان در غلظت‌های ۲۵۰ و ۵۰۰ mg/l به ترتیب ۴۸ و ۷۷ mg/l و درصد جذب و نگه‌داری برای همین نمونه‌ها به ترتیب ۱۹٪ و ۱۵٪ بوده است. با افزودن سیمان دو مکانیزم تثبیت و جامدسازی نیز بر نگه‌داری فنول اثر می‌گذارند. مشاهده می‌شود با افزایش درصد سیمان، باوجود افزایش pH نسبت به نمونه بنتونیت فاقد سیمان، جذب و نگه‌داری فنول بهبود یافته است. با توجه به ثابت بودن pH در غلظت‌های مختلف، این موضوع را می‌توان به محصور شدن فنول در محصولات هیدراتاسیون نسبت داد. با اضافه شدن ۱۰٪ سیمان به بنتونیت، جذب و نگه‌داری فنول حدود ۷/۵٪ افزایش یافته است. به‌طور مشابه با افزودن ۳۰٪ و ۵۰٪ سیمان، این میزان به ترتیب حدود ۱۲٪ و ۱۷٪ نسبت به نمونه فاقد سیمان افزایش یافته که می‌توان نتیجه گرفت با افزایش مقدار سیمان، کارایی روش تثبیت/جامدسازی بیشتر شده است. برای مثال در غلظت ۲۵۰ mg/l برای نمونه‌های دارای ۱۰٪، ۳۰٪ و ۵۰٪ سیمان، میزان نگه‌داری به ترتیب برابر با ۷۴، ۸۶ و ۹۸ mg/l بوده و همچنین درصد جذب و نگه‌داری برای این مقادیر سیمان در همین غلظت

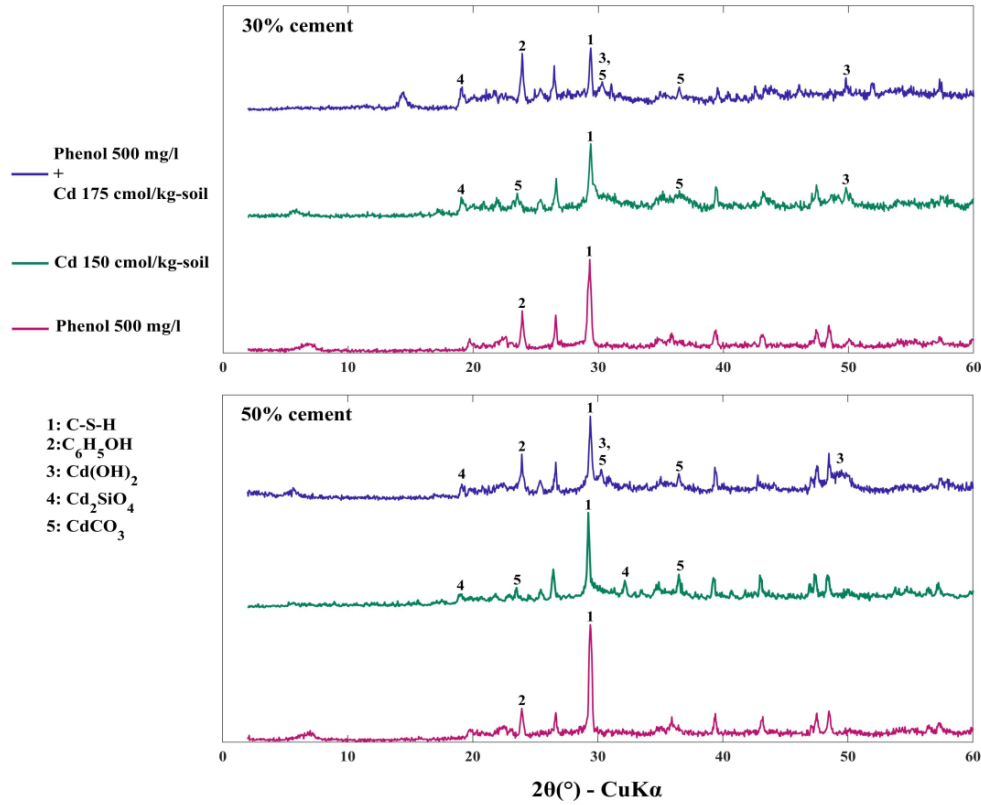


شکل ۵. نمودار تغییرات pH و مقدار فنول و کادمیوم نگهداری شده برای بنتونیت و مخلوط بنتونیت-سیمان

Fig. 5. Plot of pH variations and amount of phenol and cadmium retained for bentonite and bentonite-cement mixture

تغییرات pH و مقدار فنول و کادمیوم نگهداری شده در حالت دوجزئی برای بنتونیت و مخلوط بنتونیت-سیمان در درصدهای مختلف سیمان در شکل ۵ نمایش داده شده است. مشاهده می‌شود درصد جذب و نگهداری فنول به دلیل افت pH نسبت به نمونه تک‌جزئی اندکی افزایش یافته است. برای مثال در غلظت ۲۵۰ mg/l درصد جذب و نگهداری برای نمونه دوجزئی و تک‌جزئی به ترتیب ۲۳٪ و ۱۹٪ و در غلظت ۵۰۰ mg/l درصد جذب و نگهداری به ترتیب ۱۷٪ و ۱۵٪ بوده است. همچنین میزان جذب و نگهداری کادمیوم همواره بیش از فنول بوده که این امر نشان دهنده تمایل بیشتر خاک برای جذب و نگهداری کادمیوم نسبت به فنول است. حداکثر جذب

در غلظت ۲۵۰ cmol/kg-soil برای نمونه دارای ۵۰٪ سیمان اتفاق افتاده است. به نظر می‌رسد در این نمونه تثبیت شیمیایی برای کادمیوم به دلیل قرارگیری pH در بازه رسوب‌گذاری به حداکثر میزان خود رسیده و سبب نگهداری بیشتر این آلاینده شده است. برای فلز سنگین کادمیوم در غلظت ۱۵۰ cmol/kg-soil با توجه به اینکه pH نمونه‌های ۳۰٪ و ۵۰٪ سیمان برابر بوده است، می‌توان نتیجه گرفت که سهم مکانیزم تثبیت در حذف کادمیوم از سیال حفره‌ای یکسان بوده و اختلاف مشاهده‌شده در جذب و نگهداری این آلاینده (۱۲۲ cmol/kg-soil) برای ۳۰٪ و ۱۴۵ cmol/kg-soil برای ۵۰٪ ناشی از جامدسازی است.



شکل ۶. طیف‌های XRD بنتونیت آلوده به فنول و کادمیوم و جامدسازی شده با ۳۰٪ و ۵۰٪ سیمان در سیستم تک‌جزئی و دوجزئی

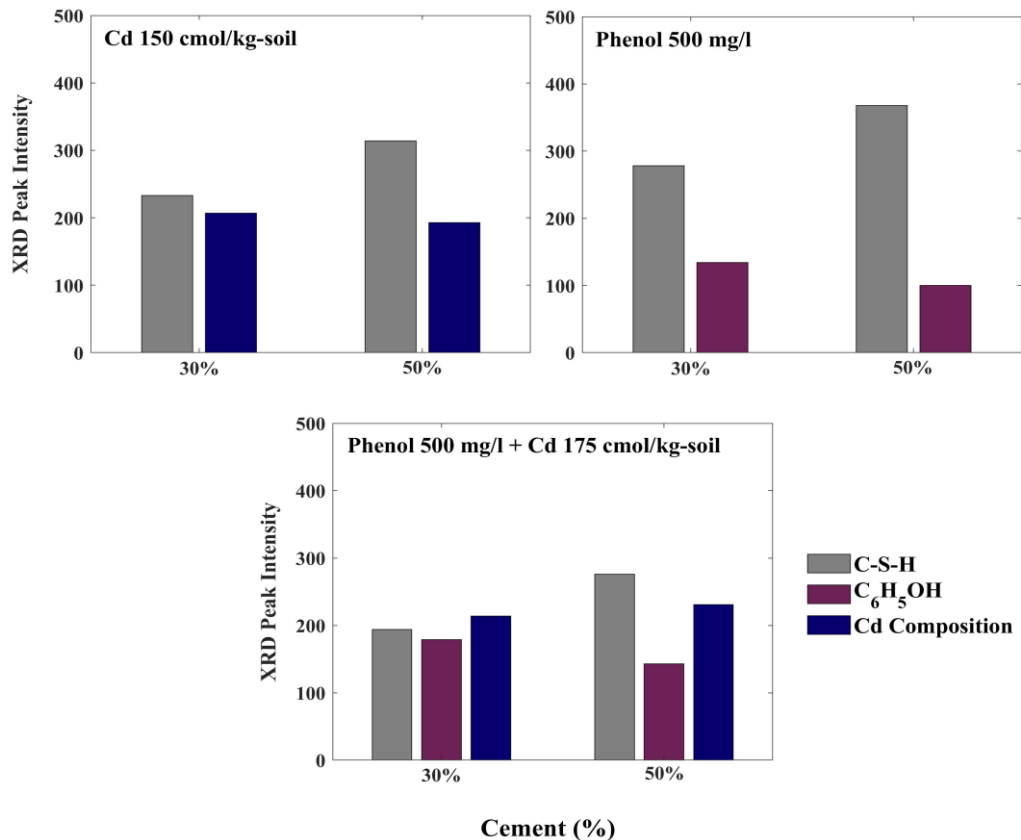
Fig. 6. XRD spectra of phenol and cadmium contaminated bentonite solidified with 30% and 50% cement in single and binary systems

سیستم دو جزئی، با توجه به اضافه شدن فنول و تغییر pH نسبت به حالت تک‌جزئی، جذب و نگهداری این فلز سنگین کاهش یافته است. برای مثال، در نمونه‌های دارای ۳۰٪ سیمان با غلظت ۲۵۰ cmol/kg-soil کادمیوم، میزان جذب و نگهداری در نمونه‌های تک جزئی و دو جزئی به ترتیب ۱۱۷ و ۶۹ cmol/kg-soil و pH این نمونه‌ها نیز به ترتیب ۹/۹ و ۸/۳ بوده است. این کاهش جذب و نگهداری را می‌توان به کمتر شدن pH و فاصله گرفتن از بازه بیشینه رسوب‌گذاری کادمیوم نسبت داد. جذب و نگهداری کادمیوم در سیستم دو جزئی حاوی ۳۰٪ سیمان با غلظت‌های ۱۲۵ و ۱۷۵ cmol/kg-soil به ترتیب ۷۶ و ۱۲۰ cmol/kg-soil بوده که نسبت به نمونه مشابه در سیستم تک جزئی (غلظت ۱۵۰ cmol/kg-soil و میزان نگهداری ۱۲۲ cmol/kg-soil) کاهش یافته است. مشاهده می‌شود راندمان تثبیت/جامدسازی پایه سیمانی در جذب و نگهداری فلز سنگین کادمیوم بیشتر از آلاینده آلی فنول است.

در شکل ۶ طیف‌های XRD نمونه‌های بنتونیت آلوده به فنول و کادمیوم و جامدسازی شده با ۳۰٪ و ۵۰٪ سیمان به صورت تک‌جزئی و

و نگهداری کادمیوم توسط بنتونیت فاقد سیمان ۳۸ cmol/kg-soil بوده که در مقایسه با حالت تک‌جزئی (۶۲ cmol/kg-soil) کاهش یافته است. می‌توان نتیجه‌گیری نمود که این کاهش نگهداری کادمیوم به علت حضور فنول و کاهش ضخامت لایه دوگانه ناشی از کاهش ثابت دی‌الکتریک سیال منفذی (شکل ۱) است.

مشاهده می‌شود در حالت دوجزئی pH نمونه‌های دارای سیمان به دلیل حضور کادمیوم، نسبت به نمونه‌های تک‌جزئی حاوی فنول کاهش یافته است. انتظار می‌رود مطابق آنچه پیشتر گفته شد، این کاهش pH درصد جذب و نگهداری فنول در سیستم دو جزئی را افزایش دهد؛ اما حضور کادمیوم که باعث به تأخیر انداختن فرایندهای هیدراتاسیون می‌شود، سبب شده است که نگهداری فنول به واسطه مکانیزم جامدسازی مختل شود و درصد نگهداری فنول در این حالت نسبت به حالت تک جزئی تفاوت چندانی نداشته باشد. برای مثال در غلظت ۵۰۰ mg/l فنول در نمونه‌های دارای ۳۰٪ سیمان، درصد جذب و نگهداری در سیستم‌های تک جزئی و دو جزئی به ترتیب ۲۹٪ و ۳۰٪ بوده است. در نمونه‌های دارای سیمان در



شکل ۷. شدت قله‌های فنول باقی‌مانده و ترکیبات رسوبی کادمیوم در آزمایش XRD بنتونیت جامدسازی شده با ۳۰٪ و ۵۰٪ سیمان در سیستم تک‌جزئی و دوجزئی

Fig. 7. Intensity of residual phenol peaks and cadmium precipitates in XRD analysis of bentonite solidified with 30% and 50% cement in single and binary systems

و جامدسازی نقش تأثیرگذاری دارد، یک ترکیب آمورف بوده و در پراش پرتو ایکس قله‌ای تشکیل نمی‌دهد [۲۶]. بنابراین قله‌ی فنول که بیان‌گر فنول نگهداری نشده است، برای بررسی عملکرد فنول در فرایند تثبیت و جامدسازی شناسایی شد [۲۷]. بر این اساس مجموع مقادیر شدت قله‌های رسوبات شیمیایی کادمیوم و همچنین شدت قله‌ی C-S-H و فنول به صورت ستونی در شکل ۷ نشان داده شده‌اند.

مشاهده می‌شود در تمامی نمونه‌ها با افزایش مقدار سیمان، شدت قله‌ی C-S-H افزایش یافته است. در نمونه با غلظت ۵۰۰ mg/l فنول، افزایش مقدار سیمان باعث شده است که از میزان فنول باقی‌مانده کاسته شود. این امر بیان‌گر بهبود کارایی روش تثبیت و جامدسازی با افزایش سیمان برای آلاینده‌ی آلی فنول است. با توجه به pH برابر این دو نمونه (غلظت ۵۰۰ mg/l فنول دارای ۳۰٪ و ۵۰٪ سیمان) و شدت بیش‌تر قله‌ی C-S-H در

دوجزئی نمایش داده شده است. هدف اصلی از انجام آزمایش اشعه ایکس در این مقاله، تعیین نوع کانی‌های ایجاد کننده فرایند جامدسازی (کلسیم سیلیکات هیدراته (CSH)) و ارزیابی تغییرات شدت آلاینده‌های مورد مطالعه به منظور ارزیابی میزان نگهداری آن‌ها در نمونه‌های مورد مطالعه بوده است. برای ارزیابی ساختار بین ذرات در محیط آلوده، انجام آزمایش‌های تکمیلی SEM و FTIR لازم است. لیکن با عنایت به هدف مقاله، در این تحقیق دو آزمایش فوق انجام نشده است.

در شکل ۶ قله‌های ترکیبات شیمیایی رسوب‌های کادمیوم $Cd(OH)_2$ ، $CdCO_3$ ، Cd_2SiO_4 ، ترکیب شیمیایی فنول (C_6H_5OH) و همچنین قله C-S-H نشان داده شده است. این قله‌ها برای بررسی مکانیزم‌های تثبیت و جامدسازی شناسایی شدند. ترکیب شیمیایی هیدروکسی کلسیم فنوکسید که از واکنش فنول با کلسیم هیدروکسید حاصل می‌شود و در فرایندهای تثبیت

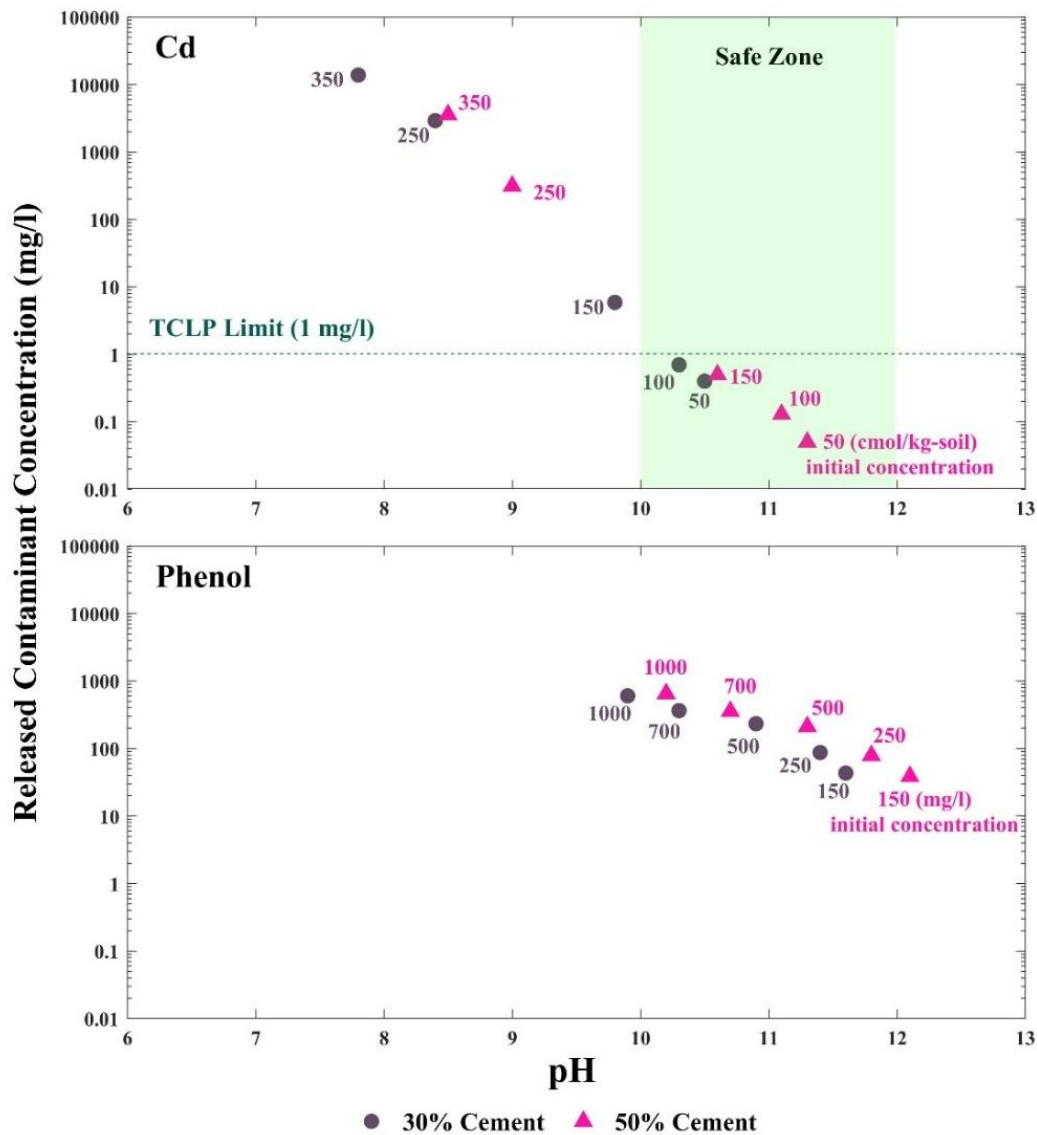
می‌باید. همچنین pH تمامی نمونه‌ها تا محدوده ۱۰ الی ۱۲ افزایش یافته است که دلیل این افزایش pH، آزاد شدن هیدروکسید کلسیم از سیمان است. با افزایش غلظت فنول، هیدروکسید کلسیم آزاد شده بیشتری طی واکنش با فنول مصرف می‌شود. در نتیجه pH نمونه‌ها با افزایش غلظت، کاهش می‌یابد. همچنین هیدروکسی کلسیم فنوکسید تولید شده، طی واکنش فنول با هیدروکسید کلسیم، از تشکیل ژل C-S-H جلوگیری می‌کند و باعث افزایش مقدار فنول استخراج شده می‌شود [۲۵]. با افزایش مقدار سیمان از ۳۰٪ به ۵۰٪، میزان فنول استخراج شده تفاوت قابل توجهی نداشته است، به طوری که برای غلظت ۵۰۰ mg/l، میزان فنول استخراج شده از نمونه‌های دارای ۳۰٪ و ۵۰٪ سیمان به ترتیب ۲۳۳ و ۲۱۱ mg/l بوده است. همچنین در غلظت ۲۵۰ mg/l فنول، میزان آلاینده استخراج شده از نمونه‌های حاوی ۳۰٪ و ۵۰٪ سیمان به ترتیب ۸۷ و ۷۹ mg/l به دست آمده است.

در سیستم تک‌جزئی کادمیوم استخراج شده در مقایسه با فنول، به میزان قابل توجهی وابسته به pH است. در محدوده pH ۱۰ تا ۱۲ کادمیوم استخراج شده همواره کمتر از مقدار حداکثر مجاز اعلام شده توسط USEPA بوده و با توجه به نتایج، این ناحیه به عنوان ناحیه ایمن نام‌گذاری شده است. با کاهش سیمان و افزایش غلظت اولیه، مقدار کادمیوم استخراج شده افزایش یافته است. اما خارج از ناحیه ایمن تأثیر این دو عامل بیشتر شده است. برای مثال در ناحیه ایمن، مقدار کادمیوم استخراج شده از نمونه با غلظت ۱۰۰ mg/l در حالی که خارج از ناحیه ایمن، کادمیوم استخراج شده از نمونه با همین غلظت دارای ۳۰٪ سیمان برابر ۶ mg/l بوده که بیش از حداکثر مقدار مجاز کادمیوم است. شکل ۹ نتایج آزمایش TCLP برای سیستم دو جزئی دارای هر دو آلاینده آلی فنول و فلز سنگین کادمیوم را نشان می‌دهد. در سیستم دوجزئی با توجه به حضور کادمیوم، محدوده تغییرات pH نسبت به سیستم تک‌جزئی حاوی فنول افزایش یافته است. به طوری که pH نمونه‌ها بین ۸ تا ۱۱/۵ بوده است. می‌توان بیان کرد حضور کادمیوم باعث افزایش مقدار فنول استخراج شده، نسبت به نمونه‌های با غلظت مشابه فنول در سیستم تک‌جزئی شده است. در نمونه‌های دارای ۳۰٪ سیمان با غلظت ۲۵۰ و ۵۰۰ mg/l فنول در حالت دوجزئی مقدار فنول استخراج شده به ترتیب برابر با ۱۱۵ و ۲۷۸ mg/l بوده که نسبت به نمونه‌های مشابه در حالت تک‌جزئی، میزان استخراج فنول افزایش یافته است. برای نمونه‌های دارای ۵۰٪ سیمان با غلظت ۲۵۰ و ۵۰۰ mg/l فنول در حالت دوجزئی نیز میزان استخراج فنول

نمونه دارای ۵۰٪ سیمان، می‌توان نتیجه‌گیری نمود که اختلاف ایجاد شده در جذب و نگهداری نمونه‌ها ناشی از مکانیزم جامدسازی بوده است. نتایج آزمایش تعیین ظرفیت جذب و نگهداری آلاینده‌ها نیز این مطلب را تأیید می‌کند و جذب و نگهداری فنول در این غلظت در نمونه دارای ۵۰٪ سیمان بیش‌تر از نمونه دارای ۳۰٪ سیمان بوده است. در نمونه‌های کادمیوم با غلظت ۱۵۰ cmol/kg-soil، pH نمونه دارای ۵۰٪ سیمان کمی بیش‌تر از نمونه دارای ۳۰٪ سیمان بوده و این مقادیر به ترتیب ۱۲/۲ و ۱۱/۹ بوده است. با توجه به این مطلب شدت قله‌های ترکیبات شیمیایی کادمیوم این دو نمونه تقریباً مشابه بوده و به ترتیب برابر با ۱۹۳ و ۲۰۷ بوده است. همان‌طور که پیش‌تر بیان شد، میزان جذب و نگهداری کادمیوم در نمونه دارای ۵۰٪ سیمان بیش‌تر بوده است که با توجه به شدت یکسان قله‌های رسوب کادمیوم و شدت بیش‌تر قله‌ی C-S-H در نمونه‌ی دارای ۵۰٪ سیمان، به نظر می‌رسد این جذب و نگهداری به علت افزایش سهم مکانیزم جامدسازی بوده است.

در نمونه‌های دوجزئی حضور هم‌زمان فنول و کادمیوم سبب کاهش شدت قله‌ی C-S-H نسبت به نمونه‌های تک‌جزئی شده است، اما حضور کادمیوم نسبت به فنول تأثیر بیش‌تری بر کاهش شدت قله C-S-H داشته است. این امر به علت غلظت بیش‌تر کادمیوم و رسوبات آن بوده است. همچنین شدت قله‌ی فنول باقی‌مانده در نمونه‌های دوجزئی در مقایسه با نمونه‌های تک‌جزئی بیش‌تر بوده که نشان‌دهنده‌ی جذب و نگهداری کم‌تر فنول در حضور کادمیوم است. در آزمایش تعیین جذب و نگهداری آلاینده نیز نتایج مشابهی به دست آمده است. بر اساس نتایج آزمایش تعیین ظرفیت جذب و نگهداری، میزان کادمیوم نگهداری شده در حالت دوجزئی تقریباً مشابه حالت تک‌جزئی بوده که علت آن غلظت بیش‌تر کادمیوم در نمونه‌های دوجزئی بوده است. در واقع در نمونه‌های دوجزئی با توجه به اختلاف غلظت نسبت به نمونه‌های تک‌جزئی، کادمیوم کم‌تری نسبت به غلظت اولیه جذب و نگهداری شده است. بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری نمود که حضور فنول در جذب و نگهداری کادمیوم اختلال ایجاد کرده است.

در شکل ۸ نتایج آزمایش TCLP برای سیستم تک‌جزئی حاوی آلاینده آلی فنول و فلز سنگین کادمیوم نمایش داده شده است. آیین‌نامه USEPA حداکثر غلظت استخراج شده مجاز در آزمایش TCLP برای کادمیوم را برابر با ۱ mg/l اعلام کرده اما برای فنول محدودیتی گزارش نشده است [۲۳]. در سیستم تک‌جزئی دارای فنول مقدار استخراج شده فنول تابعی از غلظت اولیه است؛ به طوری که با افزایش غلظت اولیه، مقدار استخراج شده افزایش



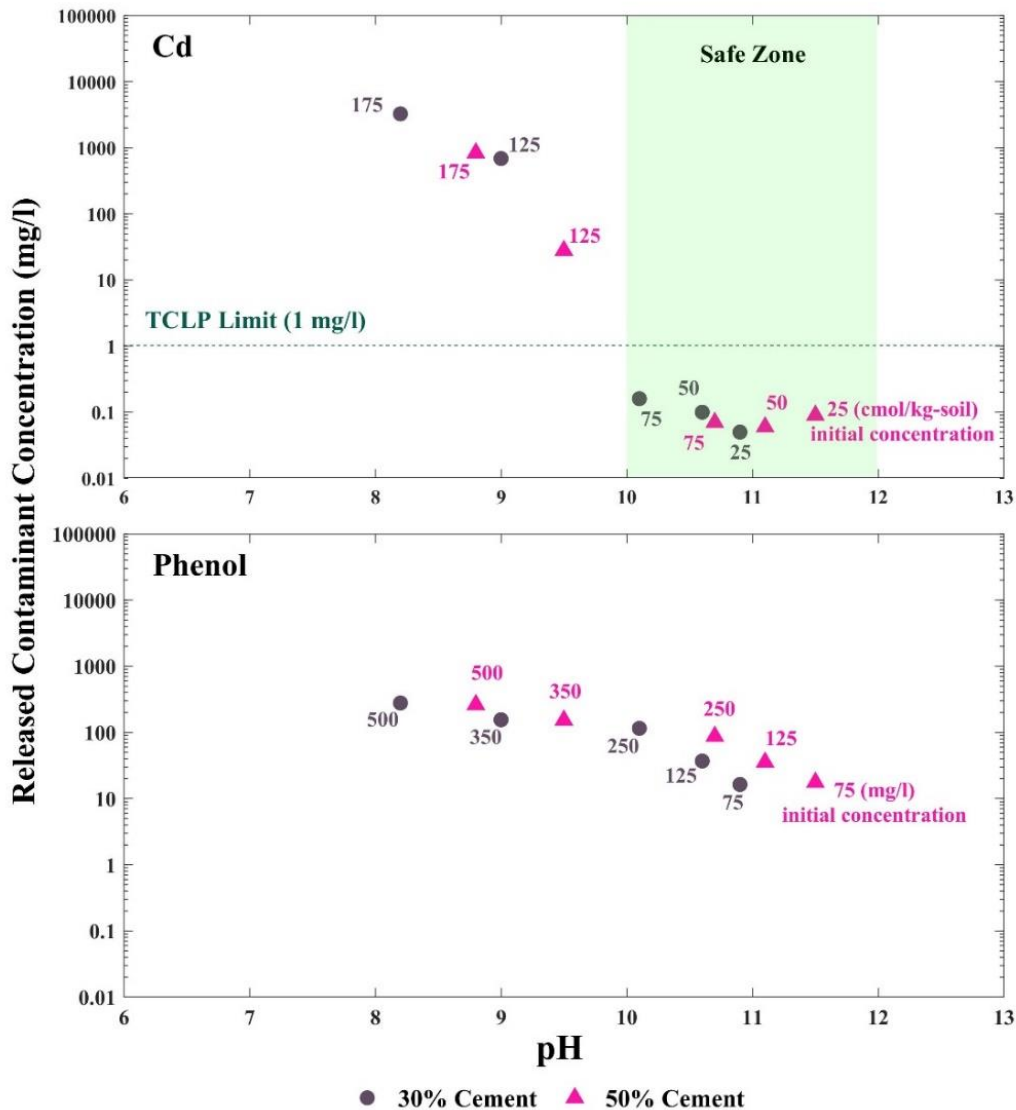
شکل ۸. کادمیوم و فنول استخراج شده و pH نمونه‌های تثبیت/جامدسازی شده در حالت سیستم تک جزئی در آزمایش TCLP

Fig. 8. Extracted cadmium and phenol and pH of stabilized/solidified samples in single system TCLP test

تقریباً مشابه در حالت تک‌جزئی، از ناحیه ایمن خارج شده که مقدار کادمیوم استخراج‌شده را افزایش داده است. به عنوان مثال، در نمونه‌های دارای ۵۰٪ سیمان با غلظت اولیه ۱۵۰ cmol/kg-soil در حالت تک‌جزئی و غلظت‌های اولیه ۱۲۵ و ۱۷۵ cmol/kg-soil در حالت دوجزئی، مقدار کادمیوم استخراج‌شده به ترتیب برابر ۰/۵، ۲۸ و ۸۳۴ mg/l بوده و مقدار pH این نمونه‌ها به ترتیب برابر با ۱۰/۷ (در ناحیه ایمن)، ۹/۵ و ۸/۸ (خارج از

به ترتیب برابر با ۸۷ و ۲۶۳ mg/l بوده که بیش از مقدار فنول استخراج‌شده از نمونه‌های مشابه در حالت تک‌جزئی است.

از طرف دیگر، حضور فنول از پیشرفت واکنش‌های هیدراتاسیون جلوگیری کرده و این امر سبب شده تا pH نمونه‌ها در سیستم دوجزئی نسبت به نمونه‌های تک‌جزئی حاوی کادمیوم با غلظت تقریباً مشابه، کمتر شود. در نتیجه در حالت دوجزئی، pH برخی از نمونه‌ها با غلظت کادمیوم



شکل ۹. مقادیر کادمیوم و فنول استخراج شده و pH نمونه‌های تثبیت/جامدسازی شده در حالت توأم در آزمایش TCLP

Fig. 9. Extracted cadmium and phenol and pH of stabilized/solidified samples in simultaneous system TCLP test

فاقد و دارای سیمان در حالت دوجزئی به دلیل حضور کادمیوم، نسبت به نمونه‌های تک‌جزئی حاوی فنول کاهش یافته است. درصد جذب و نگهداری آلاینده آلی فنول در حالت دوجزئی فاقد سیمان به دلیل افت pH نسبت به حالت تک‌جزئی اندکی افزایش یافته است. اما در حالت دوجزئی دارای سیمان، حضور کادمیوم با به تأخیر انداختن فرایندهای هیدراتاسیون سبب شده است که نگهداری فنول به واسطه مکانیزم جامدسازی مختل شود ولی

ناحیه ایمن) بوده است. همچنین مشاهده می‌شود که کاهش اندک pH خارج از ناحیه ایمن باعث افزایش قابل توجه کادمیوم استخراج یافته، شده است.

۴- نتیجه‌گیری

از این تحقیق نتایج زیر بدست آمده است:
الف- در آزمایش تعیین ظرفیت جذب و نگهداری آلاینده، pH نمونه‌های

منابع

- [1] R.N. Yong, Geoenvironmental engineering: Contaminated soils, pollutant fate, and mitigation. CRC press, (2000).
- [2] Z. Cai, X. Zhao, J. Duan, D. Zhao, Z. Dang, Z. Lin, Remediation of soil and groundwater contaminated with organic chemicals using stabilized nanoparticles: Lessons from the past two decades. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 14(5), (2020) 1-20.
- [3] F.A. Banat, B. Al-Bashir, S. Al-Asheh, O. Hayajneh, Adsorption of phenol by bentonite. *Environmental Pollution*, 107(3), (2000) 391-398.
- [4] L. Liu, W. Li, W. Song, M. Guo, Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability. *Science of the Total Environment*, 633, (2018) 206-219.
- [5] Z.H. Yang, C.D. Dong, C.W. Chen, Y.T. Sheu, C.N. Kao, Using poly-glutamic acid as soil-washing agent to remediate heavy metal-contaminated soils. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(6), (2018) 5231-5242.
- [6] S. Paria, P.K. Yuet, Solidification-stabilization of organic and inorganic contaminants using portland cement: a literature review. *Environmental Reviews*, 14(4), (2006) 217-255.
- [7] M. Niu, G. Li, Y. Wang, Q. Li, L. Han, Z. Song, Comparative study of immobilization and mechanical properties of sulfoaluminate cement and ordinary Portland cement with different heavy metals. *Construction and Building Materials*, 193, (2018) 332-343.
- [8] M. Niu, G. Li, Y. Wang, L. Cao, L. Han, Q. Li, Z. Song, Immobilization of Pb²⁺ and Cr³⁺ using bentonite-sulfoaluminate cement composites. *Construction and Building Materials*, 225, (2019) 868-878.
- [9] V.R. Ouhadi, M. Amiri, Interaction of nano-clays and Cu contaminant in geo-environmental projects. *Journal of Environmental Science and Technology*, 16 (160), (2014) 75-87.
- [10] S. Contessi, L. Calgaro, M.C. Dalconi, A. Bonetto,

در مجموع به علت اثرپذیری جذب فنول از کاهش pH، درصد نگهداری فنول در این حالت نسبت به حالت تک جزئی تفاوت چندانی نداشته است. ب-در محدوده غلظت بررسی شده در این پژوهش، میزان جذب و نگهداری فلز سنگین کادمیوم در آزمایش تعیین ظرفیت جذب و نگهداری آلاینده، همواره بیش از فنول بوده است. این امر نشان دهنده جذب و نگهداری ترجیحی کادمیوم نسبت به فنول است.

ج-در نمونه‌های فاقد و دارای سیمان در حالت دوجزئی، با توجه به اضافه شدن فنول و تغییر pH نسبت به حالت تک جزئی جذب و نگهداری این فلز سنگین کاهش یافته است. حداکثر جذب و نگهداری کادمیوم توسط بنتونیت فاقد سیمان ۳۸ cmol/kg-soil بوده است که در مقایسه با حالت تک جزئی با میزان ۶۲ cmol/kg-soil، کاهش یافته است. این امر به علت حضور فنول و کاهش ضخامت لایه دوگانه ناشی از کاهش ثابت دی الکتریک سیال منفذی است.

د-در نمونه‌های دوجزئی حضور هم‌زمان فنول و کادمیوم سبب کاهش شدت قله‌ی C-S-H نسبت به نمونه‌های تک جزئی شده است، اما حضور کادمیوم نسبت به فنول تأثیر بیش‌تری بر کاهش شدت قله‌ی C-S-H داشته است. شدت قله‌ی فنول باقی‌مانده در نمونه‌های دوجزئی در مقایسه با نمونه‌های تک جزئی بیش‌تر بوده که نشان‌دهنده‌ی جذب و نگهداری کم‌تر فنول در حضور کادمیوم بوده است.

ر-در سیستم‌های تک جزئی و دوجزئی، میزان کادمیوم استخراج‌شده طی آزمایش TCLP به شدت وابسته به مقدار pH است. به طوری که با قرارگیری pH نمونه‌ها در ناحیه ایمن (۱۰ تا ۱۲) مقدار استخراج‌شده این فلز سنگین کمتر از حداکثر مقدار مجاز اعلام شده توسط USEPA شده است. در این ناحیه تحرک‌پذیری کادمیوم به شدت کاهش یافته و سهم مکانیزم تثبیت را بسیار افزایش می‌دهد. همچنین در این ناحیه با افزایش مقدار سیمان تفاوت قابل توجهی در میزان کادمیوم استخراج‌شده مشاهده نشده است. خارج از ناحیه ایمن، با افزایش غلظت اولیه و کاهش مقدار سیمان، مقدار کادمیوم استخراج‌شده بسیار افزایش می‌یابد.

ز-طبق نتایج آزمایش TCLP در حالت دوجزئی، حضور فنول از پیشرفت واکنش‌های هیدراتاسیون جلوگیری کرده و سبب می‌شود تا pH نمونه‌ها در حالت دوجزئی نسبت به نمونه‌های تک جزئی حاوی کادمیوم با غلظت تقریباً مشابه، کمتر شود. در این حالت pH برخی از نمونه‌ها در حالت دوجزئی از ناحیه ایمن خارج شده که مقدار کادمیوم استخراج‌شده را نسبت به نمونه‌های تقریباً مشابه حاوی کادمیوم در حالت تک جزئی افزایش داده است.

- stabilization of phenolic waste with cementitious and polymeric materials. *Journal of Hazardous Materials*, 24(2-3), (1990) 123-136.
- [20] J. Liu, X. Nie, X. Zeng, Z. Su, Long-term leaching behavior of phenol in cement/activated-carbon solidified/stabilized hazardous waste. *Journal of Environmental Management*, 115, (2013) 265-269.
- [21] V.R. Ouhadi, R.N. Yong, Study of transformation of clay minerals in the interaction process with additives by use of scanning electron microscope and XRD and its relation to mechanical behavior. *Iran. J. Crystallogr. Mineral* 10 (1), (2002) 87-97.
- [22] V.R. Ouhadi, S. Hamidi, and M. Amiri, Impact of heavy metal contaminants on coefficient of variations of compression index, expansion index and permeability coefficient of bentonite from micro-structural point of view. *J Civil Environ Eng* 45.4(81), (2016) 7-17.
- [23] USEPA, Technology performance review: Selecting and using solidification/stabilization treatment for site remediation. (2009).
- [24] O.R. Howell, W. Jackson, The dielectric constants of liquid mixtures of phenol—water, phenol—m-cresol, phenol—aniline, and phenol—p-toluidine. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 145(855), (1934) 539-551.
- [25] C. Vipulanandan, Effect of clays and cement on the solidification/stabilization of phenol-contaminated soils. *Waste Management*, 15(5-6), (1995) 399-406.
- [26] R.H. Schlosberg, C.G. Scouten, Organic chemistry of calcium. Formation and pyrolysis of hydroxycalcium phenoxides. *Energy & Fuels*, 2(4), (1988) 582-585.
- [27] C. Vipulanandan, S. Krishnan, Leachability and biodegradation of high concentrations of phenol and o-chlorophenol. *Hazardous waste and hazardous materials*, 10(1), (1993) 27-47.
- M.P. Bellotto, G. Ferrari, A. Marcomini, G. Artioli, Stabilization of lead contaminated soil with traditional and alternative binders. *Journal of Hazardous Materials*, 382, (2020) 120990.
- [11] A. Nindyapuspa, T. Alfiah, V.I. Toda, Stabilization/Solidification of used lubricating oil containing Fe and Pb with Portland cement and bentonite. In *MATEC Web of Conferences*, 276, (2019) 06011.
- [12] V.R. Ouhadi, E. Zare Shahriari, Effect of bentonite initial pH on selectivity of heavy metals in single and composite systems. *Modares Civil Engineering Journal*, 20(2), (2020) 1-11.
- [13] J.K. Mitchell, K. Soga, *Fundamentals of soil behavior*. New York: John Wiley & Sons (2005).
- [14] V.R. Ouhadi, M. Goli, M. Pore fluid dielectric constant effect on geotechnical and geo-environmental properties of smectite and kaolinite, *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, Taylor and Francis, (2024) 2318380.
- [15] V.R. Ouhadi, M.S. Fakhimjoo, S.T. Omid Naeini, The comparison of plastic and permeability behavior of bentonite in the presence of organic and heavy metal contaminants. *Journal of Civil and Environmental Engineering*. 46 (85), (2017) 25-36.
- [16] A. Kaya, H.Y. Fang, The effects of organic fluids on physicochemical parameters of fine-grained soils. *Canadian Geotechnical Journal*, 37(5), (2000) 943-950.
- [17] I.M. Eltantawy, P.W. Arnold, Reappraisal of ethylene glycol mono-ethyl ether (EGME) method for surface area estimations of clays. *Journal of Soil Science*, 24(2), (1973) 232-238.
- [18] V.R. Ouhadi, M. Deiranlou, Impact of fly ash on the process of cement-based solidification of heavy metal contaminated bentonite. *Sharif Journal of Civil Engineering*, 37(1.1), (2021) 85-94.
- [19] C. Vipulanandan, S. Krishnan, Solidification/

چگونه به این مقاله ارجاع دهیم

V.R. Ouhadi, D. Saaedifar, A. Aalifar, Z. Akbari, *Desorption and retention of cadmium and phenol contaminants in single and combined systems in cement-based stabilization/solidification*, *Amirkabir J. Civil Eng.*, 56(3) (2024) 305-320.

DOI: [10.22060/ceej.2024.21976.7868](https://doi.org/10.22060/ceej.2024.21976.7868)

