

# واجبى و ننگه‌دارى آلاينده‌هاى كادميوم و فنول به صورت مجزا و توأم در روش تثبيت/جامدسازى پايه سيمانى

وحيدرضا اوحدى\*<sup>۱</sup>، درسا ساعدى فر<sup>۲</sup>، على على فر<sup>۲</sup>، و زهرا اكبرى<sup>۳</sup>

\* ۱- عضو هيئت علمى گروه عمران، دانشكده مهندسى، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، و عضو هيئت علمى وابسته دانشكده

مهندسى عمران، پردیس دانشكده‌هاى فنى، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۲- دانشجوى كارشناسى ارشد، دانشكده مهندسى عمران، پردیس دانشكده‌هاى فنى، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۳- عضو هيئت علمى دانشكده مهندسى عمران، پردیس دانشكده‌هاى فنى، دانشگاه تهران، تهران، ایران

\* نویسنده مسئول vahidouhadi@basu.ac.ir

## چکیده

روش تثبيت/جامدسازى پايه سيمانى يکى از روش‌هاى توصيه شده براى ممانعت از انتقال آلودگى در خاک است. دو فرآيند اصلى در اين روش، تشکيل محصولات هيدراتاسيون و حصول pH قليابى است. آلاينده‌ها در شرايط طبيعى به صورت هم‌زمان و در ترکيب با يکديگر به خاک وارد مى‌شوند، حضور توأم آلاينده‌هاى آلى و فلز سنگين بر نحوه انحرکشان سيستم خاک-سيمان تأثير گذاشته و سبب تغيير رفتار رس و واکنش‌هاى هيدراتاسيون سيمان نسبت به زمان حضور تنها يک آلاينده مى‌شود. بنا بر اين هدف اين مقاله، مقايسه ميزان واجبى و ننگه‌دارى آلاينده‌هاى كادميوم و فنول به صورت مجزا و توأم در روش تثبيت/جامدسازى پايه سيمانى است. در اين راستا، ظرفيت جذب و ننگه‌دارى آلاينده در بنتونيت و بنتونيت حاوى سيمان به صورت مجزا و توأم در غلظت‌هاى متفاوت و همچنين مقدار نشت و ننگه‌دارى آلاينده‌هاى فنول و كادميوم توسط آزمايش‌هاى TCLP تعيين شده است. براى مطالعه ريزساختارى فرايند تثبيت/جامدسازى نيز يک مجموعه آزمايش پراش پرتو ايکس انجام شد. نتايج نشان مى‌دهد که درصد ننگه‌دارى فنول در حضور كادميوم نسبت به حالت مجزا تفاوت چندانى نداشته است، در حالى که ميزان جذب و ننگه‌دارى كادميوم در حضور فنول کاهش يافته است. در نمونه‌هاى دوجزئى حضور هم‌زمان فنول و كادميوم سبب کاهش شدت قله‌ى C-S-H نسبت به نمونه‌هاى تک‌جزئى شده است، اما حضور كادميوم نسبت به فنول تأثير بيش‌ترى بر کاهش شدت قله‌ى C-S-H داشته است. همچنين در حضور كادميوم مقدار فنول استخراج شده طى آزمايش TCLP نسبت به حالت مجزا افزايش يافته است.

## واژگان کلیدى

كادميوم، فنول، بنتونيت، تثبيت/جامدسازى، TCLP.

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 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 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 pH 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 به‌تنهایی 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 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 فرایند 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 فرایند 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 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 به صورت نمک نیترات ( $Cd(NO_3)_2 \cdot 4(H_2O)$ ) و ترکیب آلی فنول ( $C_6H_5OH$ ) بوده است.

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 (emol/kg-soil)
Eltantawy and Arnold, 1973	۴۱۸	SSA (m <sup>2</sup> /g)
ASTM C188	۲/۷۹	G <sub>s</sub>
ASTM D4318	۳۱۹	حد روانی (%)
ASTM D4318	۲۷۵	شاخص خمیری (%)
ASTM D7928	۷۲	درصد رس (%)

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 و ۱۰۰۰ mg/l و همچنین غلظت‌های مطالعه‌شده در پژوهش‌های پیشین (بین ۲۵ تا ۱۷۰ mg/l) [۱۹] و همچنین غلظت‌های فنول نیز با توجه به غلظت گزارش‌شده این ماده آلی در بستر مدفن زباله (بین ۰/۰۰۳ تا ۱۷ mg/l) [۱۹] و همچنین غلظت‌های فنول در پژوهش‌های پیشین (بین ۲۵ تا ۱۷۰ 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 و ۱۲۰۰۰ rpm قرار داده شدند. مقادیر آلاینده آلی فنول در فاز مایع توسط دستگاه طیف‌سنج مرئی فرابنفش Biochrom Libra S12 Ultraviolet Visible Spectrometer و مقادیر کادمیوم در فاز مایع توسط دستگاه جذب 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 فنول و کادمیوم (سیستم‌های دو جزئی)، محلول‌های آبی فنول و کادمیوم که به‌صورت 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 [۲۲-۲۱]. پراش پرتو ایکس تمامی نمونه‌های آماده‌شده، به‌وسیله دستگاه Rigaku Ultima IV با پرتو Cu-K $\alpha$  در محدوده ۲، ۲۵ 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 PDF2/ICDD (2013 release) استفاده شد.

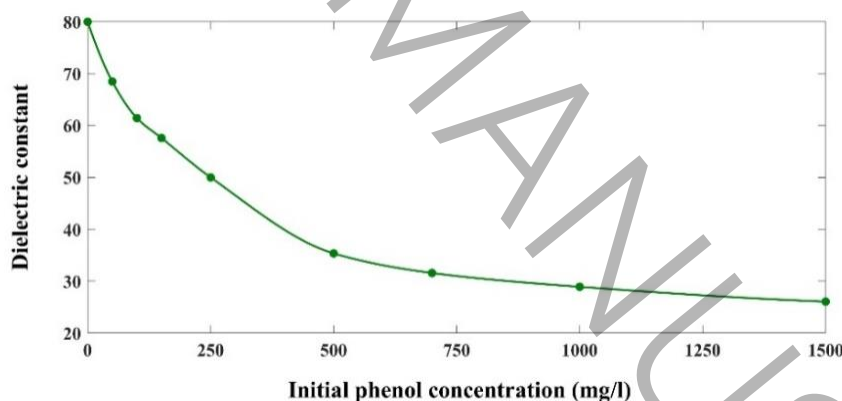
به منظور بررسی میزان نشت (واجبی) آلاینده‌های تثبیت و جامدسازی شده در شرایط اسیدی ضعیف، آزمایش TCLP مطابق با روش ارائه شده توسط EPA-1311 انجام شد [۲۳]. برای انجام این آزمایش ابتدا خاک آلوده با غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۵۰ و ۳۵۰ cmol/kg-soil برای کادمیوم و غلظت‌های ۱۵۰، ۲۵۰، ۵۰۰، ۷۰۰ و ۱۰۰۰ mg/l برای فنول، 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 ۲۵، 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 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  $2/88 \pm 0/5$  تهیه و به نسبت ۲۰ به ۱ به نمونه‌های آسیاب شده اضافه شد. نمونه‌های تهیه شده به مدت  $18 \pm 2$  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].

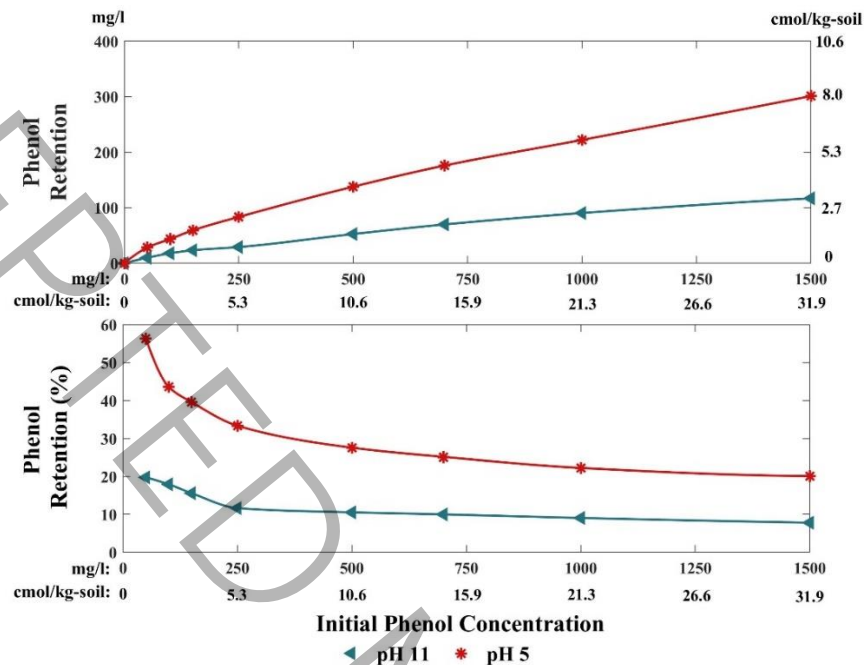
تأثیر میزان غلظت اولیه و pH بر مقدار و درصد جذب و نگهداری فنول توسط بنتونیت در شکل ۲ نمایش داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مقدار جذب و نگهداری با افزایش pH کاهش و با افزایش غلظت اولیه افزایش می‌یابد. این در حالی است که درصد جذب و نگهداری فنول توسط بنتونیت با افزایش غلظت اولیه کاهش نشان داده 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].



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

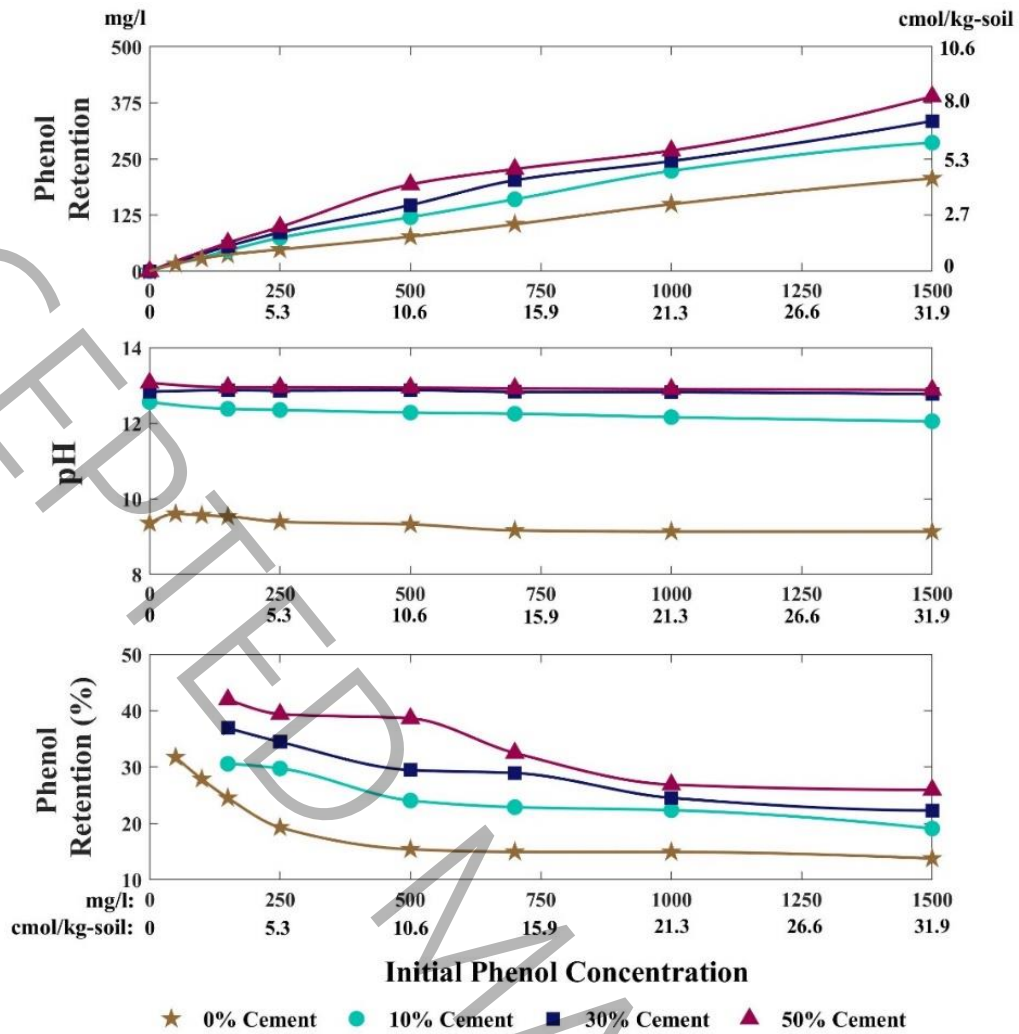
Figure 1: Changes in dielectric constant with phenol aqueous solution concentration at 25°C temperature [15 and 23]

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



شکل ۲: رابطه بین غلظت اولیه فنول، مقدار و درصد جذب و نگهداری شده توسط بنتونیت در pH های مختلف  
 Figure 2: Relationship between initial phenol concentration, adsorption amount, and percentage retained by bentonite at different pH levels

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

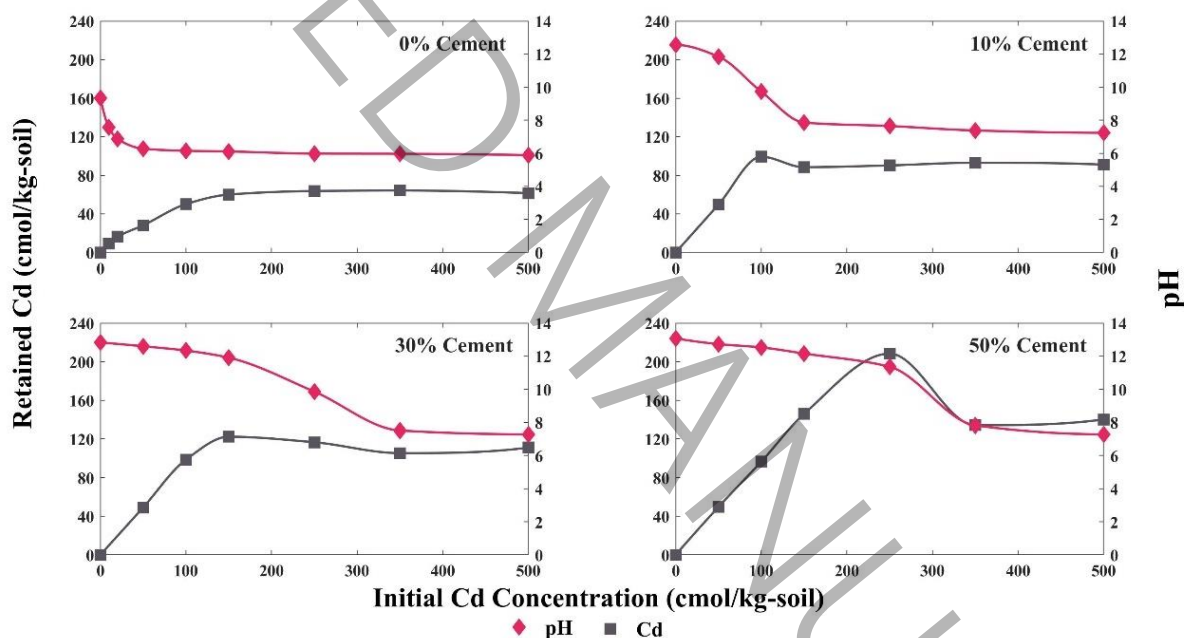


شکل ۳: الگوی مقدار و درصد نگهداری فنول به همراه تغییرات pH برای بنتونیت با درصدهای متفاوت سیمان  
 Figure 3: Pattern of amount and percentage retention of phenol along with pH variations for bentonite with different cement percentages

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 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، با وجود 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 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 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 فرارگیری 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.

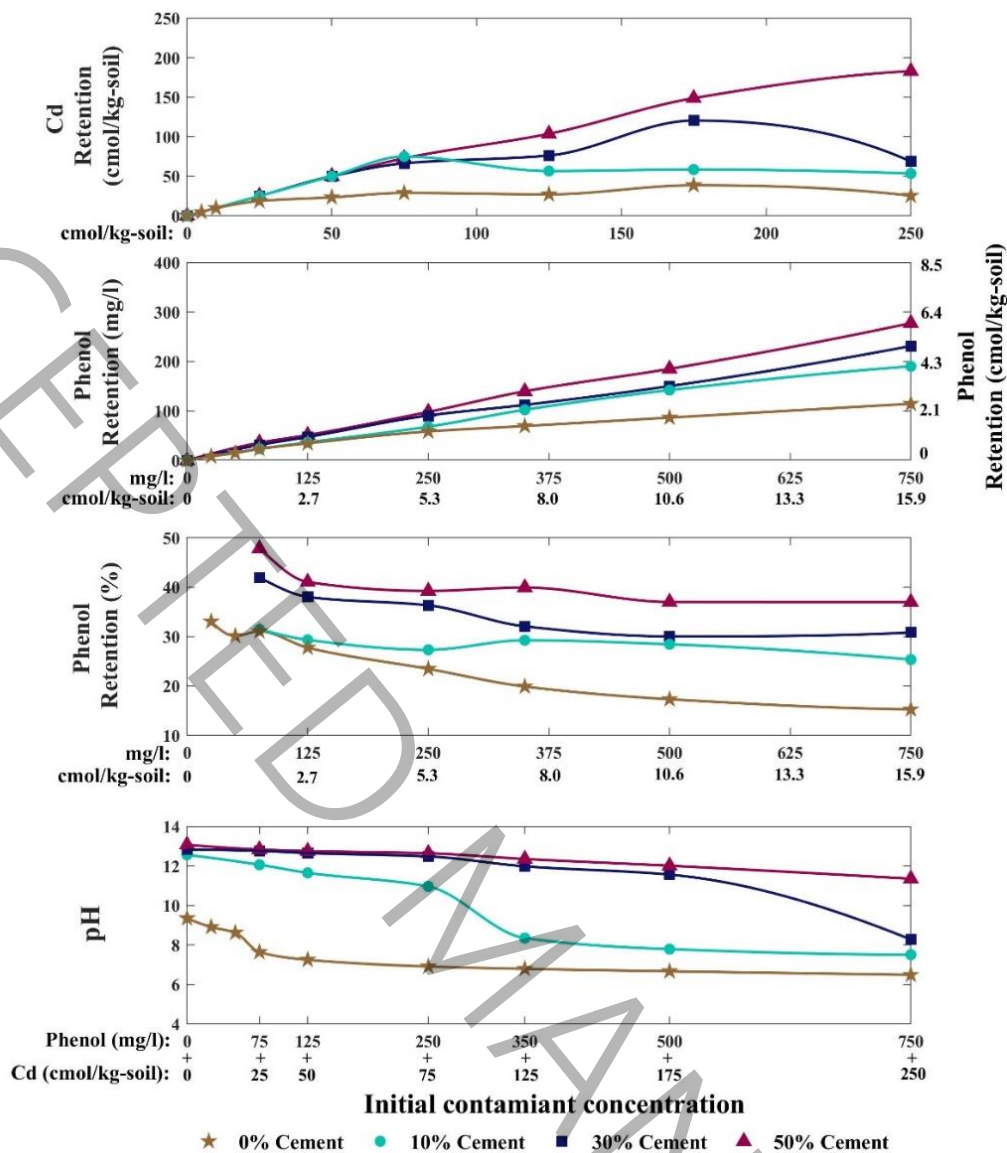


شکل ۴: نمودار تغییرات pH و مقدار کادمیوم نگهداری شده برای بنتونیت و مخلوط بنتونیت-سیمان

Figure 4: Plot of pH variations and amount of 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 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.





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

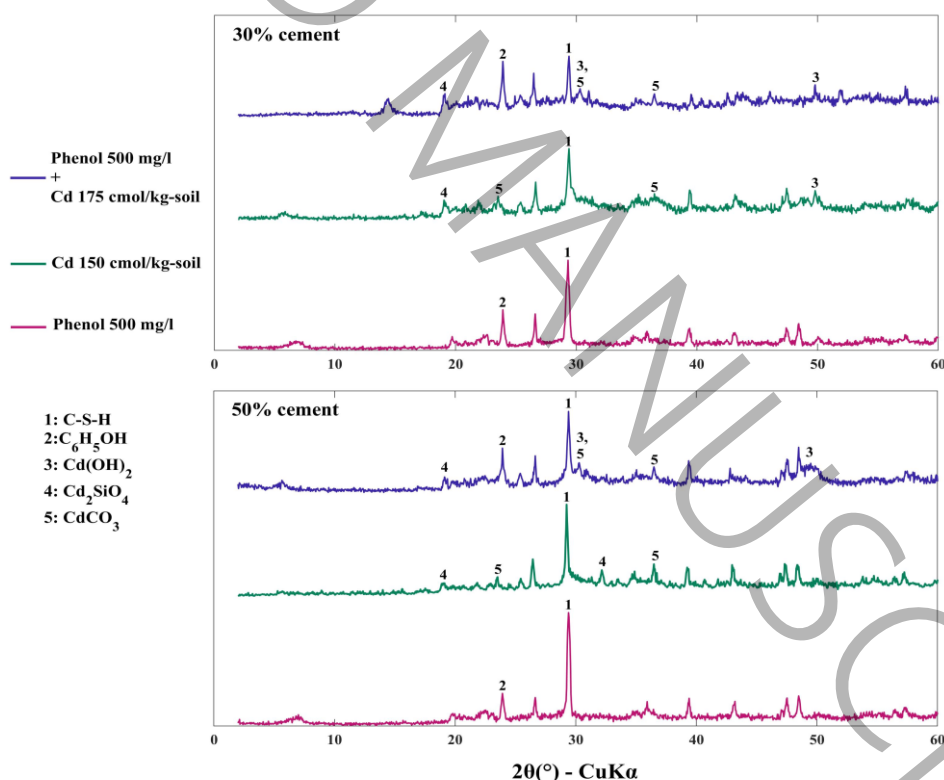
Figure 5: Plot of pH variations and amount of phenol and cadmium retained for bentonite and bentonite-cement mixture

مشاهده می‌شود در حالت دو جزئی pH نمونه‌های دارای سیمان به دلیل حضور کادمیوم، نسبت به نمونه‌های تک جزئی 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 سیستم دو جزئی، با توجه به اضافه شدن فنول و تغییر pH نسبت به حالت تک جزئی، 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 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 ( $Cd(OH)_2$ ,  $Cd_2SiO_4$ ,  $CdCO_3$ )، 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 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.

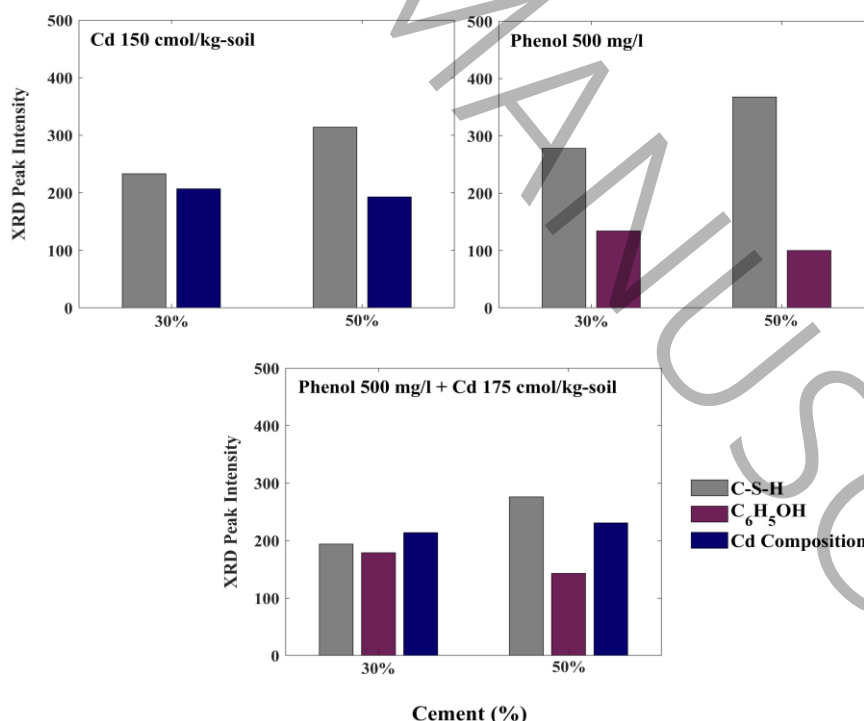


شکل ۶: طیف‌های XRD بنتونیت آلوده به فنول و کادمیوم و جامدسازی شده با ۳۰٪ و ۵۰٪ سیمان در سیستم تک‌جزئی و دوجزئی  
Figure 6: XRD spectra of phenol and cadmium contaminated bentonite solidified with 30% and 50% cement in single and binary systems

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  $50 \text{ mg/l}$  فنول دارای  $30\%$  و  $50\%$  سیمان) و شدت بیش‌تر قله‌ی C-S-H در نمونه دارای  $50\%$  سیمان، می‌توان نتیجه‌گیری نمود که اختلاف ایجادشده 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  $50\%$  سیمان بیش‌تر از نمونه دارای  $30\%$  سیمان بوده است. در نمونه‌های کادمیوم با غلظت  $150 \text{ cmol/kg-soil}$ ، pH نمونه دارای  $50\%$  سیمان کمی بیش‌تر از نمونه دارای  $30\%$  سیمان بوده و این مقادیر به ترتیب  $12/2$  و  $11/9$  بوده است. با توجه به این مطلب شدت قله‌های ترکیبات شیمیایی کادمیوم این دو نمونه تقریباً مشابه بوده و به ترتیب برابر با  $193$  و  $207$  بوده است. همان‌طور که پیش‌تر بیان شد، میزان جذب و نگهداری کادمیوم در نمونه دارای  $50\%$  سیمان بیش‌تر بوده است که با توجه به شدت یکسان قله‌های رسوب کادمیوم و شدت بیش‌تر قله‌ی C-S-H در نمونه‌ی دارای  $50\%$  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 به‌دست آمده است. بر اساس نتایج آزمایش تعیین ظرفیت جذب و نگهداری، میزان کادمیوم نگهداری‌شده 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.

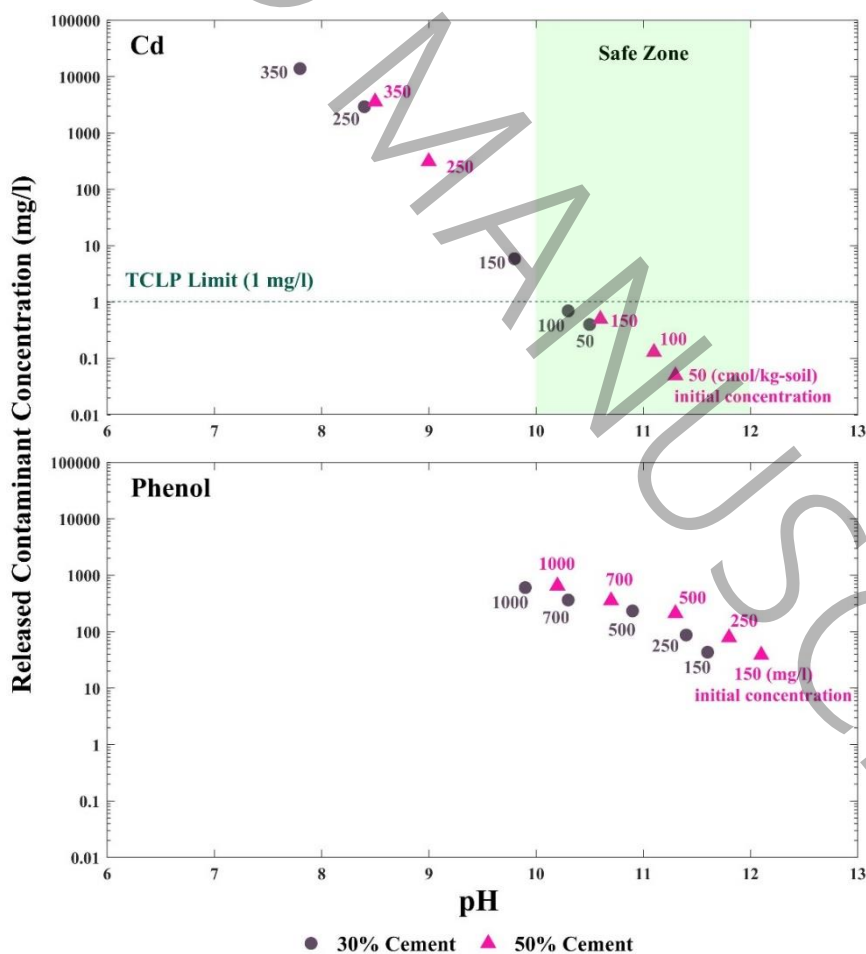


شکل ۷: شدت قله‌های فنول باقی‌مانده و ترکیبات رسوبی کادمیوم در آزمایش XRD بنتونیت جامدسازی شده با  $30\%$  و  $50\%$  سیمان در سیستم تک‌جزئی و دوجزئی

Figure 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

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 استخراج‌شده 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 استخراج‌شده فنول تابعی از غلظت اولیه است؛ به طوری که با افزایش غلظت اولیه، مقدار استخراج‌شده افزایش می‌یابد. 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 آزادشده بیشتری طی واکنش با فنول مصرف می‌شود. در نتیجه pH نمونه‌ها با افزایش غلظت، کاهش می‌یابد. همچنین هیدروکسی کلسیم فنوکسید تولیدشده، طی واکنش فنول با هیدروکسید کلسیم، از تشکیل ژل C-S-H جلوگیری می‌کند و باعث افزایش مقدار فنول استخراج‌شده می‌شود [۲۵]. با افزایش مقدار سیمان از ۳۰٪ به ۵۰٪، میزان فنول استخراج‌شده تفاوت قابل توجهی نداشته است، به طوری که برای غلظت ۵۰۰ mg/l، میزان فنول استخراج‌شده 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 استخراج‌شده از نمونه‌های حاوی ۳۰٪ و ۵۰٪ سیمان به ترتیب ۸۷ و ۷۹ mg/l به دست آمده است.

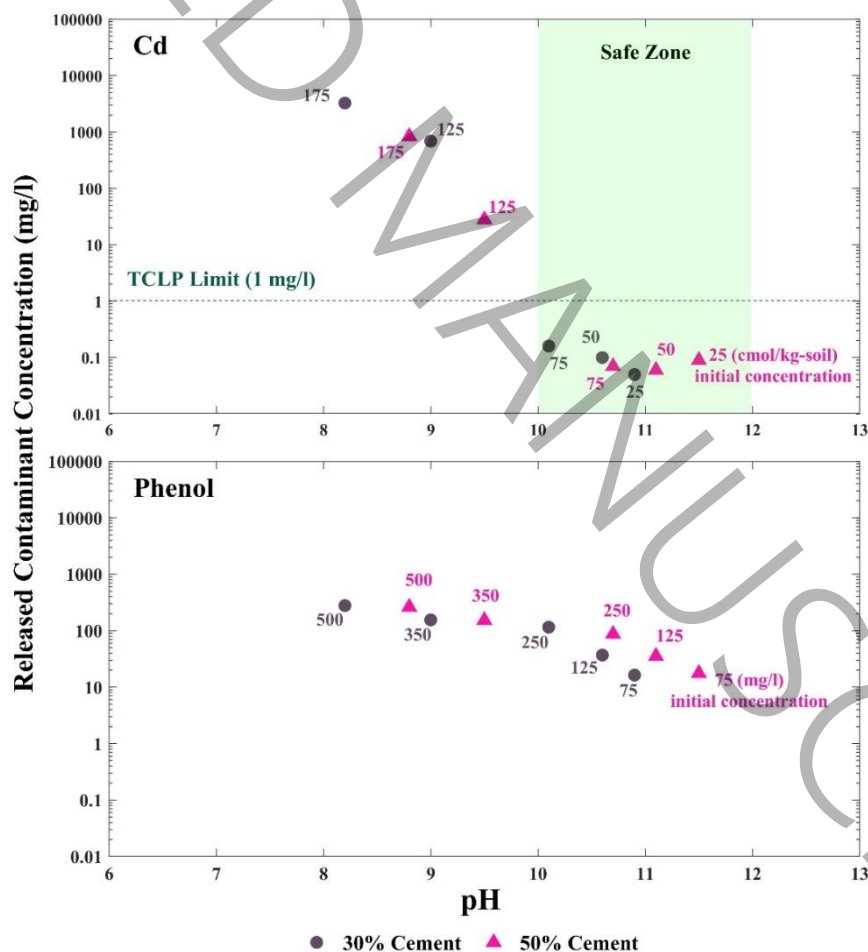
در سیستم تک‌جزئی کادمیوم استخراج‌شده در مقایسه با فنول، به میزان قابل توجهی وابسته به pH است. در محدوده pH ۱۰ تا ۱۲ کادمیوم استخراج‌شده همواره کمتر از مقدار حداکثر مجاز اعلام شده توسط USEPA بوده و با توجه به نتایج، این ناحیه به عنوان ناحیه ایمن نام‌گذاری شده است. با کاهش سیمان و افزایش غلظت اولیه، مقدار کادمیوم استخراج‌شده افزایش یافته است. اما خارج از ناحیه ایمن تأثیر این دو عامل بیشتر شده است. برای مثال در ناحیه ایمن، مقدار کادمیوم استخراج‌شده از نمونه با غلظت ۱۵۰ cmol/kg-soil دارای ۵۰٪ سیمان برابر ۰/۵ mg/l بوده است؛ در حالی که خارج از ناحیه ایمن، کادمیوم استخراج‌شده از نمونه با همین غلظت دارای ۳۰٪ سیمان برابر ۶ mg/l بوده که بیش از حداکثر مقدار مجاز کادمیوم است.



شکل ۸: کادمیوم و فنول استخراج‌شده و pH نمونه‌های تثبیت/جامدسازی شده در حالت سیستم تک‌جزئی در آزمایش TCLP  
 Figure 8: Extracted cadmium and phenol and pH of stabilized/solidified samples in single system TCLP test

شکل ۹ نتایج آزمایش TCLP برای سیستم دو جزئی دارای هر دو آلاینده آلی فنول و فلز سنگین کادمیوم را نشان می دهد. در سیستم دوجزئی با توجه به حضور کادمیوم، محدوده تغییرات pH نسبت به سیستم تک جزئی حاوی فنول افزایش یافته است. به طوری که pH نمونه ها بین ۸ تا ۱۱/۵ بوده است. می توان بیان کرد حضور کادمیوم باعث افزایش مقدار فنول استخراج شده، نسبت به نمونه های با غلظت مشابه فنول در سیستم تک جزئی شده است. در نمونه های 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 نمونه های مشابه در حالت تک جزئی، میزان استخراج فنول افزایش یافته است. برای نمونه های دارای ۵۰٪ سیمان با غلظت ۲۵۰ و ۵۰۰ mg/l فنول در حالت دوجزئی نیز میزان استخراج فنول به ترتیب برابر با ۸۷ و ۲۶۳ mg/l بوده که بیش از مقدار فنول استخراج شده از نمونه های مشابه در حالت تک جزئی است.

از طرف دیگر، حضور فنول از پیشرفت واکنش های هیدراتاسیون جلوگیری کرده و این امر سبب شده تا pH نمونه ها در سیستم دوجزئی نسبت به نمونه های تک جزئی حاوی کادمیوم با غلظت تقریباً مشابه، کمتر شود. در نتیجه در حالت دوجزئی، pH برخی از نمونه ها با غلظت کادمیوم تقریباً مشابه در حالت تک جزئی، از ناحیه ایمن خارج شده که مقدار کادمیوم استخراج شده را افزایش داده است. به عنوان مثال، در نمونه های دارای ۵۰٪ سیمان با غلظت اولیه ۱۵۰ cmol/kg-soil در حالت تک جزئی و غلظت های اولیه ۱۲۵ و ۱۷۵ cmol/kg-soil در حالت دوجزئی، مقدار کادمیوم استخراج شده به ترتیب برابر ۰/۵، ۲۸ و ۸۳۴ mg/l بوده و مقدار pH این نمونه ها به ترتیب برابر با ۱۰/۷ (در ناحیه ایمن)، ۹/۵ و ۸/۸ (خارج از ناحیه ایمن) بوده است. همچنین مشاهده می شود که کاهش اندک pH خارج از ناحیه ایمن باعث افزایش قابل توجه کادمیوم استخراج یافته، شده است.



شکل ۹: مقادیر کادمیوم و فنول استخراج شده و pH نمونه های تثبیت/جامدسازی شده در حالت توأم در آزمایش TCLP  
 Figure 9: Extracted cadmium and phenol and pH of stabilized/solidified samples in simultaneous system TCLP test

#### ۴- نتیجه‌گیری

از این تحقیق نتایج زیر بدست آمده است:

الف- در آزمایش تعیین ظرفیت جذب و نگهداری آلاینده، pH نمونه‌های 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 در مجموع به علت اثرپذیری جذب فنول از کاهش pH، درصد نگهداری فنول در این حالت نسبت به حالت تک‌جزئی 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 تک‌جزئی جذب و نگهداری این فلز سنگین کاهش یافته است. حداکثر جذب و نگهداری کادمیوم توسط بنتونیت فاقد سیمان  $38 \text{ cmol/kg}$  soil بوده است که در مقایسه با حالت تک‌جزئی با میزان  $62 \text{ cmol/kg-soil}$ ، کاهش یافته است. این امر به علت حضور فنول و کاهش ضخامت لایه دوگانه ناشی از کاهش ثابت دی‌الکتریک سیال منفذی است.

د- 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. شدت قله‌ی فنول باقی‌مانده در نمونه‌های دوجزئی در مقایسه با نمونه‌های تک‌جزئی بیشتر بوده که نشان‌دهنده‌ی جذب و نگهداری کم‌تر فنول در حضور کادمیوم بوده است.

ر- در سیستم‌های تک‌جزئی 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 تک‌جزئی 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 تک‌جزئی افزایش داده است.

#### ۵- منابع و مراجع

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  $Pb^{2+}$  and  $Cr^{3+}$  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, 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/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.

ACCEPTED MANUSCRIPT



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

V.R. Ouhadi<sup>1,\*</sup>, Dorsa Saaedifar<sup>2</sup>, Ali Aalifar<sup>2</sup>, and Zahra Akbari<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Academic Member, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran, and Adjunct Prof., School of Civil Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

<sup>2</sup>M.Sc. Student of Environmental Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

<sup>3</sup>Academic Member, School of Civil Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

\*vahidouhadi@basu.ac.ir

## Abstract:

One of the suggested techniques to inhibit 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 leaching and retention amount of cadmium and phenol separately and simultaneously in cement-based stabilization/solidification. In this context, the TCLP test has been used to assess the leaching amount 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.

**Keywords:** Cadmium, Phenol, Bentonite, Stabilization/Solidification, TCLP.