

تثبیت و جامدسازی خاک آلوده به سرب با سیمان منیزیم فسفات و

سیمان پرتلند

محمد جواد ذوقی^۱، محمد رضا دوستی^۲

^۱ استادیار، دانشکده مهندسی، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران

^۲ دانشیار، دانشکده مهندسی، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۹۹/۱۱/۱۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۳/۱۹

چکیده

زمینه و هدف: تثبیت و جامدسازی فرایندی کاربردی و کم هزینه در کاهش نشت فلزات سنگین از خاک آلوده می‌باشد. همپندکننده‌های معدنی مانند سیمان منیزیم فسفات و سیمان پرتلند بطور عملیاتی و در مقیاس بزرگ در این فرایند قابل استفاده می‌باشند. در این مطالعه کارایی سیمان منیزیم فسفات و سیمان پرتلند در تثبیت و جامدسازی با یکدیگر مقایسه می‌شوند. **مواد و روش‌ها:** در این مطالعه خاک مورد استفاده با غلظت های ۵۰۰، ۱۰۰۰ و ۵۰۰۰ گرم سرب بر کیلوگرم خاک، آلوده شد. سپس از سیمان منیزیم فسفات و سیمان پرتلند با نسبت وزنی سیمان به خاک خشک برابر ۲۵٪ و ۵۰٪ برای تثبیت و جامدسازی خاک آلوده به فلز سرب استفاده شد. سپس ملات خاک و سیمان با آب دوبار تقطیر با نسبت وزنی سیمان به آب برابر ۰/۵ آماده شد. نمونه‌های ساخته شده پس از نگهداری به مدت ۷ و ۲۸ روز مورد آزمایش مقاومت فشاری، روش استخراج ویژه سمیت (TCLP)، گیرش اولیه و نهایی و پراش اشعه ایکس (XRD) قرار گرفتند. **یافته‌ها:** نتایج نشان داد که استفاده از سیمان منیزیم فسفات به جای سیمان پرتلند سبب کاهش غلظت سرب در شیرابه TCLP، کاهش زمان گیرش و افزایش ظرفیت بافری و تشکیل کریستال‌های حاوی سرب در نمونه می‌شود. بطوریکه در نمونه‌های ۲۸ روزه حاوی خاک با غلظت سرب ۵۰۰۰ mg/kg و نسبت وزنی سیمان به خاک برابر ۵۰٪ و ۲۵٪ غلظت سرب در شیرابه TCLP نمونه تثبیت شده با سیمان منیزیم فسفات بترتیب برابر ۴۱ mg/L و ۱۱۵ mg/L و در نمونه‌های تثبیت شده با سیمان پرتلند بترتیب برابر ۹۲ mg/L و ۱۲۰۴ mg/L بود. هرچند که استفاده از این نوع سیمان به جای سیمان پرتلند سبب کاهش مقاومت فشاری ۷ و ۲۸ روزه شد. **نتیجه‌گیری:** با توجه به نتایج این مطالعه استفاده از سیمان منیزیم فسفات به جای سیمان پرتلند در فرایند تثبیت و جامدسازی خاک آلوده سبب کاهش نشت فلزات سنگین به محیط زیست، کاهش زمان گیرش و در نتیجه کاهش هزینه نگهداری، وسایل و تجهیزات خواهد شد.

کلمات کلیدی: سیمان منیزیم فسفات، سرب، تثبیت و جامدسازی، خاک، سیمان پرتلند

مقدمه

افزایش شهرنشینی و صنعتی شدن سبب افزایش آلودگی خاک به فلزات سنگین شده است^{۱،۲}. فلزات سنگین موجود در خاک به زنجیره غذایی راه پیدا کرده و از این طریق سلامت انسان با خطر مواجه می‌شود^۲. یکی از انواع مسمومیت‌های فلزات سنگین مسمومیت با سرب می‌باشد. این مسمومیت سبب آسیب به سیستم عصبی و ایجاد اختلال شناختی می‌شود^۳. روش‌های مختلفی مانند گیاه پالایی، شستشوی خاک و الکتروکیتیک برای تصفیه خاک از سرب وجود دارد^{۴،۵}. با این وجود تثبیت و جامدسازی به علت هزینه پایین و تاثیر بالا بیشترین کاربرد را داشته است^{۶،۷}. در این روش آلاینده‌های خطرناک در خاک ثابت شده و یا به وسیله فرایندهای فیزیکی و شیمیایی به ترکیباتی با تحرک کم تبدیل می‌شوند. بنابراین از مهاجرت و پخش آلاینده‌ها در محیط زیست جلوگیری می‌شود^{۸،۹}. در گذشته از سیمان و آهک به علت هزینه کم بطور گسترده در تثبیت و جامدسازی استفاده شده است. در سال‌های اخیر از همبندکننده‌های مختلف برای تثبیت و جامدسازی آلاینده‌های خاک استفاده می‌شود^{۶،۹}. در تثبیت و جامدسازی سیمانی، محبوس‌سازی فیزیکی و تثبیت شیمیایی فلز سنگین انجام می‌شود. جامدسازی سبب بهبود خواص فیزیکی خاک مانند کاهش نفوذپذیری و افزایش مقاومت شده و تثبیت شیمیایی سبب کاهش شستشوپذیری آلاینده از طریق تغییرات شیمیایی در آلاینده می‌شود. مطالعات مختلف نشان داده تثبیت و جامدسازی می‌تواند سبب تبدیل خاک به مصالح ساختمانی سبک و غیر باربر شود^{۱۰،۱۱}.

در تثبیت و جامدسازی سیمانی، فلزات سنگین با محصولات هیدراسیون از طریق جذب، تبادل یونی و با توجه به ظرفیت بار پیوندها، واکنش داده و سپس این ترکیبات بر روی ذرات کلوئیدی سیلیکات هیدراته قرار می‌گیرند. این ترکیبات سبب تغییر در واکنش‌های سیمان شده و واکنش‌های هیدراسیون سیمان و گیرش آن را عقب انداخته و مقاومت

فشاری آن را کاهش می‌دهند^{۱۲،۱۳}. بنابراین مطالعات بیشتر بر روی تثبیت و جامدسازی خاک حاوی فلزات سنگین و استفاده از مواد جدید در این فرایند مورد نیاز است. همبندکننده‌های مختلفی مانند سیمان، سرباره کوره، خاکستر بادی، آهک و خاکستر زباله سوز در تثبیت و جامدسازی استفاده شده است^{۱۴-۱۶}. محیط قلیایی حاصل از این همبندکننده‌ها سبب تبدیل فلزات سنگین به هیدروکسیدهای کم محلول می‌شوند. هرچند که در حین فرایند هیدراسیون این نوع همبندکننده‌ها، فازهای هیدراته سرب بصورت مخلوطی از ترکیبات فلزی $(\text{PbO}, \text{Pb}(\text{OH})_2, \text{PbOPb}(\text{OH})_2)$ ترسیب شده و سبب تشکیل روکشی نفوذناپذیر و اختلال در هیدراسیون سیمان می‌شود. با توجه به این اختلال زمانی که سرب تثبیت و جامدسازی شده در مجاورت محیط‌های اسیدی قرار گیرد، امکان نشت فلزات سنگین به محیط وجود دارد. همچنین هیدروکسیدهای سرب در محیط دارای غلظت بالای OH^- محلول شده و تولید یون‌های قابل انحلال $\text{Pb}(\text{OH})_3^{3-}$ می‌کند^{۱۷،۱۸}.

سیمان منیزیم فسفات برای تثبیت و جامدسازی پسماندهای مخلوط و تعمیرات سریع ساختمانی استفاده می‌شود^{۱۹،۲۰}. کریستال‌های این نوع سیمان $(\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ از طریق یک واکنش اسیدی بین MgO و KH_2PO_4 و در حضور آب ایجاد می‌شود^{۲۰}. ویژگی‌های سیمان منیزیم فسفات شامل گیرش سریع، پیوند قوی و مقاومت اولیه بالا می‌باشد^{۲۱}. همچنین با استفاده از این سیمان محیطی با غلظت بالای فسفات تشکیل شده که در این محیط ترکیبات نامحلول سرب مانند پیرومرفیت سرب $(\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH})$ و فسفات سرب $(\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2)$ تشکیل می‌شوند. میزان حلالیت این دو ترکیب نسبت به هیدروکسید سرب بوجود آمده در محیط‌های قلیایی بطور محسوسی پایین تر است. همچنین سیمان منیزیم فسفات نسبت به حملات اسیدی و بازی، مقاوم می‌باشد^{۲۲،۲۳}.

با وجود اینکه مطالعات مختلفی در زمینه فرایند تثبیت و جامدسازی وجود دارد، مطالعات کمی در مورد کاربرد سیمان

منیزیم فسفات در این فرایند موجود است. همچنین در هیچ یک از این مطالعات کارایی سیمان منیزیم فسفات با سیمان پرتلند در فرایند تثبیت و جامدسازی مقایسه نشده است. در مطالعه ای خاک آلوده به کادمیوم، سرب و کروم با سیمان منیزیم فسفات تثبیت و جامدسازی شد. نتایج این مطالعه نشان داد که راندمان این سیمان در کاهش نشت فلزات سنگین به محیط بیش از ۹۹٪ بوده است^{۲۴}. در مطالعه دیگر برای تثبیت و جامد سازی سرب، نیکل، مس، کروم و کادمیوم با غلظت 25 gr/m^3 از سیمان منیزیم فسفات با نسبت مساوی اکسید و فسفات با موفقیت استفاده شد^{۲۵}. در مطالعه دیگر برای کاهش غلظت جیوه موجود در شیرابه خروجی از پسماند از $231/3 \mu\text{g/l}$ به کمتر از حد استاندارد ($25 \mu\text{g/l}$) از سیمان منیزیم فسفات با موفقیت استفاده شد و مشخص شد با افزایش غلظت پسماند میزان مقاومت فشاری نمونه کاهش می‌یابد^{۲۶}.

در این مطالعه سرب بوسیله سیمان منیزیم فسفات و سیمان پرتلند تیپ ۲ به صورت مجزا تثبیت و جامدسازی می‌شوند. همچنین برای اولین بار کارایی سیمان منیزیم فسفات با سیمان پرتلند در فرایند تثبیت و جامدسازی خاک آلوده به سرب مقایسه می‌شوند. برای مقایسه راندمان بر روی نمونه های تثبیت و جامدسازی با سیمان منیزیم فسفات و نمونه های تثبیت و جامدسازی با سیمان پرتلند آزمایشات قابلیت تشکیل شیرابه^۱ (TCLP)، مقاومت فشاری، زمان گیرش و پراش پرتوی اشعه ایکس^۲ (XRD) انجام شد. تاثیر غلظت سرب و میزان سیمان مصرفی بر مقاومت فشاری و قابلیت تشکیل شیرابه بررسی شد. براساس نتایج بدست آمده مکانیسم های تاثیر گذار بر فرایند تثبیت و جامدسازی بررسی شد.

مواد و روش‌ها

آماده سازی خاک آلوده به سرب

خاک مورد استفاده در این مطالعه از محل دانشگاه بیرجند برداشت شد و دارای ۵۱٪ رس، ۴۲٪ سیلت و ۷٪ ماسه بود. pH خاک از طریق اختلاط خاک با آب دوبار تقطیر با نسبت ۱ به ۲/۵ اندازه گیری شد و برابر ۷/۶۴ بود. با توجه به اینکه خاک از قسمت غیرمسکونی/غیرکشاورزی دانشگاه برداشت شده، فاقد آلودگی بود. همچنین غلظت سرب موجود در خاک پایین‌تر از حد قابل تشخیص بود. نمونه‌های خاک پس از خشک شدن بوسیله الک ۲ mm غربال شدند. با توجه به عدم تداخل نیترات در فرایند هیدراسیون سیمان^{۲۷}، برای تهیه خاک آلوده به سرب با غلظت های ۵۰۰، ۱۰۰۰ و ۵۰۰۰ گرم بر کیلوگرم خاک، از محلول $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ شرکت مرک استفاده شد. این غلظت ها با توجه به غلظت سرب در خاک های آلوده صنعتی انتخاب شد^{۲۸-۳۰}. برای پخش یکنواخت سرب در خاک، محتوی آب خاک با استفاده از آب دوبار تقطیر به ۲۵٪ افزایش و بطور کامل مخلوط شد. پس از اختلاط برای ایجاد تعادل در واکنش های احتمالی بین $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ و خاک، خمیر خاک به مدت دو هفته داخل پلاستیک و در دمای $25 \pm 2^\circ\text{C}$ و رطوبت ۹۵٪ نگهداری شد.

سیمان منیزیم فسفات و پرتلند

سیمان پرتلند تیپ ۲ مورد استفاده در مطالعه از کارخانه سیمان قائن تهیه شد. مقادیر CaO ، SiO_2 و Al_2O_3 در این سیمان بترتیب برابر ۴۸٪، ۲۵٪ و ۱۲٪ بود. برای ساخت سیمان منیزیم فسفات، منیزیم سوخته و مونو پتاسیم فسفات با نسبت مولی منیزیم به پتاسیم برابر ۳ مخلوط شد. سپس مخلوط بطور کامل هم‌زده شد. پس از اختلاط کامل و برای ساخت ملات سیمان آب با نسبت وزنی آب به جرم خشک (سیمان و خاک) برابر ۰/۵ به مخلوط اضافه شد.

آماده سازی نمونه ها

¹ Toxicity characteristic leaching procedure

² X-ray powder diffraction

پس از خشک کردن خاک آلوده، خاک با سیمان پرتلند با نسبت وزنی سیمان به خاک خشک برابر ۰/۲۵ و ۰/۵۰ مخلوط شد. برای اینکه امکان مقایسه بین عملکرد سیمان پرتلند و سیمان منیزیم فسفات وجود داشته باشد، نمونه هایی با همین نسبت وزنی سیمان به خاک خشک با استفاده از سیمان منیزیم فسفات ساخته شد. درصد اختلاط سیمان، خاک و غلظت سرب در نمونه ها مختلف در جدول ۱ نمایش داده شده است. پس از اختلاط خاک و سیمان به نمونه ها آب دوبار تقطیر با نسبت وزنی ۰/۵ اضافه شد. سپس ملات در دو مرحله به داخل قالب های مکعبی ۵۰ mm اضافه شد. برای اطمینان از خروج هوا از داخل ملات در هر دو مرحله عملیات لرزاندن با میز لرزش انجام شد. پس از گیرش اولیه و پس از ۲۴ ساعت نمونه ها از قالب خارج و به مدت ۲۸ روز در رطوبت ۹۵٪ و دمای محیط نگهداری شد.

پراش اشعه X

نمونه های ۲۸ روزه پس از آزمایش مقاومت فشاری، خرد شده و برای شناسایی محصولات بلورین در نمونه ها از پراش سنخ اشعه X با نام تجاری Philips X'Pert MPD استفاده شد. ولتاژ تسریع کننده ۴۰ kV و جریان ۳۰ mA بود. نمونه ها با استفاده از تشعشع $K\alpha$ Cu بر روی ۲θ بین ۳-۸۰ درجه بررسی شد. شاخص گذاری و بررسی نمودار پراش با نرم افزار X'Pert HighScore صورت گرفت.

مقاومت فشاری و زمان گیرش نمونه ها

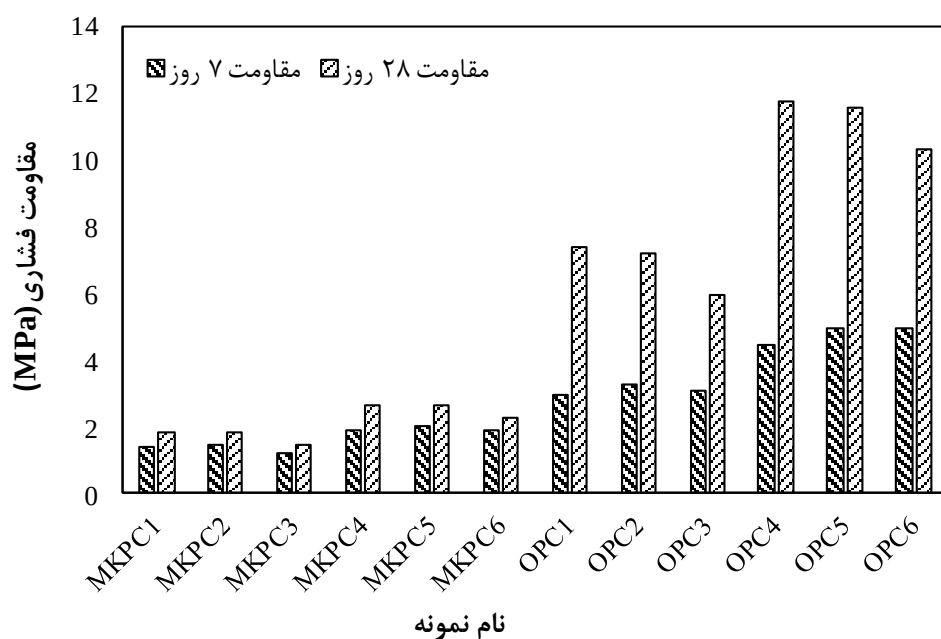
برای تعیین تاثیر فرایند تثبیت و جامدسازی بر بهبود مشخصات فیزیکی نمونه ها از آزمایش مقاومت فشاری و زمان گیرش اولیه و نهایی استفاده شد. پس از آماده سازی نمونه های مکعبی با ابعاد ۵۰ mm، مقاومت فشاری طبق استاندارد ASTM C 109-80 و زمان گیرش با توجه به استاندارد BSEN 196-3 بر روی نمونه های ۷ و ۲۸ روزه انجام گرفت ۳۱. تولید شیرابه از لجن تثبیت شده

جدول ۱: درصد اختلاط سیمان و خاک و غلظت سرب در نمونه ها

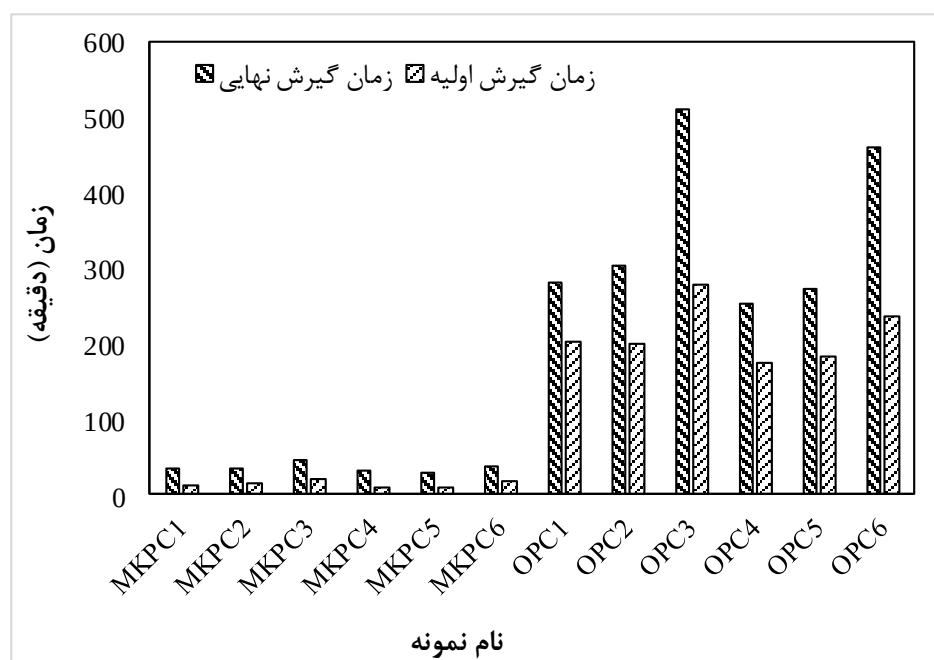
غلظت سرب در خاک	نسبت سیمان به خاک	نام نمونه ساخته شده با سیمان پرتلند (نام نمونه ساخته شده با سیمان منیزیم فسفات)	نسبت سیمان به خاک	نام نمونه ساخته شده با سیمان پرتلند (نام نمونه ساخته شده با سیمان منیزیم فسفات)
۵۰۰		OPC4 (MKPC4)		OPC1 (MKPC1)
۱۰۰۰	۰/۵	OPC5 (MKPC5)	۰/۲۵	OPC2 (MKPC2)
۵۰۰۰		OPC6 (MKPC6)		OPC3 (MKPC3)

^۱ Flame atomic absorption spectrometry

تثبیت و جامدسازی خاک آلوده به سرب با سیمان منیزیم فسفات و سیمان پرتلند



شکل ۱: مقاومت فشاری ۷ و ۲۸ روزه نمونه ها



شکل ۲: زمان گیرش اولیه و نهایی نمونه ها

جدول ۲: pH شیرابه آزمایش TCLP نمونه‌ها

نام نمونه	pH شیرابه آزمایش TCLP	نام نمونه	pH شیرابه آزمایش TCLP
OPC1	۳/۴۱	MKPC1	۳/۷۴
OPC2	۳/۴۵	MKPC2	۳/۷۸
OPC3	۳/۶۲	MKPC3	۳/۹۴
OPC4	۳/۶۵	MKPC4	۴/۰۸
OPC5	۳/۷۱	MKPC5	۴/۱۵
OPC6	۳/۹۲	MKPC6	۴/۳۸

یافته‌ها

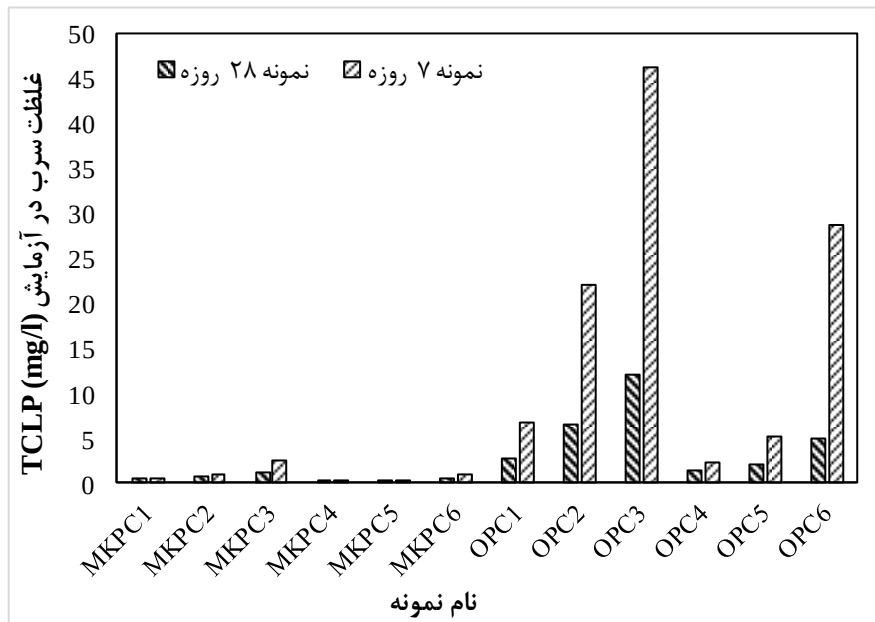
مقاومت فشاری ۷ و ۲۸ روزه نمونه‌های حاوی مقادیر مختلف سرب در شکل ۱ نمایش داده شده است. مقاومت فشاری ۲۸ روزه نمونه تثبیت و جامدسازی شده برای امکان دفن در لندفیل باید بیشتر از ۰/۳۵ MPa باشد ۳۳. با توجه به شکل ۱ مقاومت فشاری در تمام نمونه‌های این مطالعه بطور محسوسی بیشتر از حداقل استاندارد (۰/۳۵ MPa) بود.

دوره زمانی بین اضافه شدن آب به مخلوط سیمان تا زمان سخت شدن سیمان زمان گیرش می‌باشد. زمان گیرش نشان‌دهنده سرعت واکنش‌های هیدراسیون سیمان است. زمان گیرش اولیه و نهایی بترتیب نشان دهنده از دست رفتن خواص پلاستیکی ملات و ایجاد مقاومت فشاری در ملات سیمان می‌باشد ۳۴. زمان‌های گیرش نمونه‌ها در شکل ۲ نمایش داده شده است.

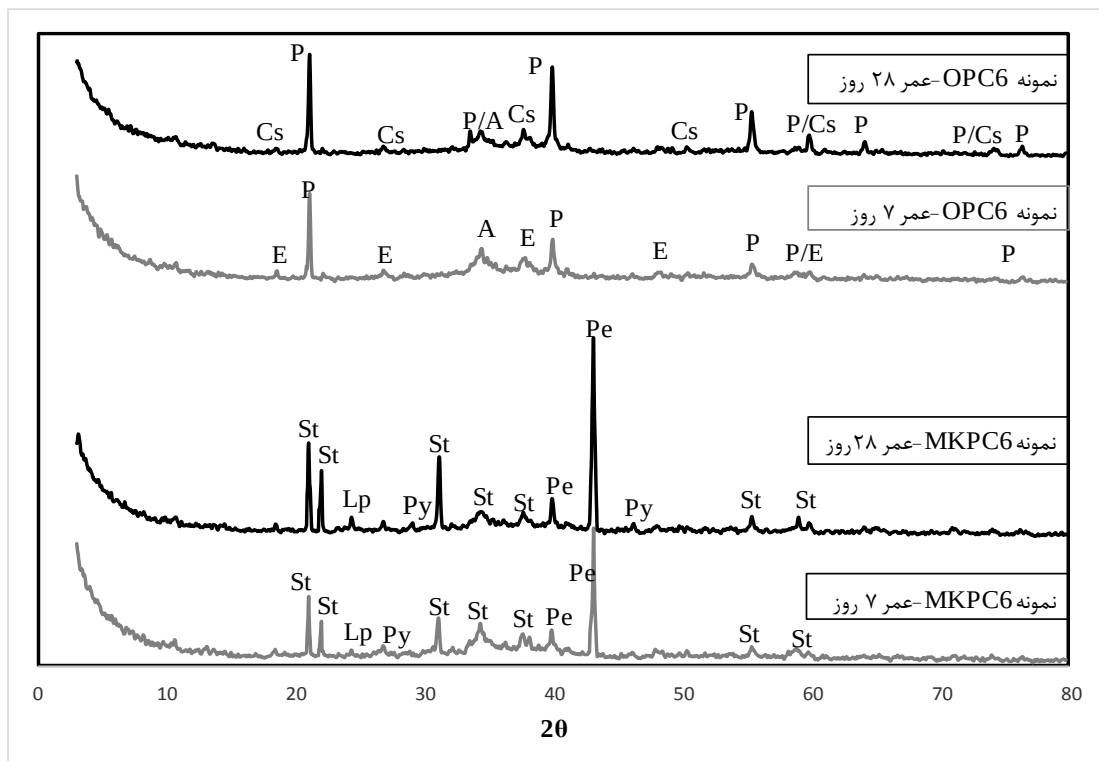
pH شیرابه در آزمایش TCLP در جدول ۲ نمایش داده شده است. با توجه به جدول، pH نمونه‌های حاوی سیمان منیزیم فسفات نسبت به نمونه‌های حاوی سیمان پرتلند بیشتر بود. این نشان دهنده ظرفیت بافری بالاتر سیمان منیزیم فسفات در تصفیه خاک آلوده به فلزات سنگین است.

ارزیابی اثرات زیست محیطی و کارایی تثبیت و جامدسازی سرب موجود در خاک از طریق آزمایش TCLP انجام شد. نتایج آزمایش TCLP در شکل ۳ نمایش داده شده است. با توجه به راهنمای سازمان محیط زیست آمریکا برای TCLP، حد استاندارد غلظت سرب در شیرابه کمتر از ۵ mg/L می‌باشد ۳۲. با توجه به شکل ۳ در بین نمونه‌ها ۲۸ روزه تنها غلظت سرب در شیرابه نمونه OPC2 و OPC3 بیش از حد استاندارد بود. همچنین در شیرابه TCLP نمونه‌های ۷ روزه در تمام نمونه‌های تثبیت شده با سیمان منیزیم فسفات غلظت سرب کمتر از استاندارد بود، در حالیکه در نمونه‌های تثبیت شده با سیمان پرتلند غلظت سرب در تمام نمونه‌ها به غیر از نمونه OPC4 بیش از حد استاندارد بود. در این مطالعه برای تشریح نتایج آزمایش TCLP از الگوهای XRD استفاده شد. در شکل ۴ الگوریتم XRD نمونه‌های ۷ و ۲۸ روزه OPC6 و MKPC6 نمایش داده شده است.

تثبیت و جامدسازی خاک آلوده به سرب با سیمان منیزیم فسفات و سیمان پرتلند



شکل ۳: غلظت سرب در شیرابه TCLP نمونه‌های ۷ و ۲۸ روزه



شکل ۴: الگوریتم XRD نمونه‌های ۷ و ۲۸ روزه OPC6 و MKPC6 (St: استرویت - K, Lp: فسفات سرب, Py: پیرومورفیت, Pe: پرکلاس, E: اترینگیت, P: پرتلندیت, A: آلیت Cs: سیلیکات کلسیم هیدراته)

بحث

مقاومت فشاری

با توجه به شکل ۱ مقاومت فشاری نمونه‌های حاوی سیمان پرتلند نسبت به نمونه‌های مشابه حاوی سیمان منیزیم فسفات بیشتر بود. مقاومت فشاری با کاهش غلظت سرب در نمونه‌ها و افزایش عمر نمونه افزایش می‌یابد. افزایش مقاومت ناشی از افزایش عمر نمونه‌ها به علت ادامه فرایندهای هیدراسیون و تولید محصولات چسبنده قوی مانند ژل سیلیکات کلسیم هیدراته در سیمان پرتلند و استرویت-K در سیمان منیزیم فسفات می‌باشد. با توجه به شکل ۱ اختلاف مقاومت ۲۸ روزه با ۷ روزه در سیمان پرتلند بیشتر از سیمان منیزیم فسفات است. همچنین اختلاف مقاومت ۷ روزه نمونه‌های حاوی سیمان پرتلند و نمونه‌های مشابه حاوی سیمان منیزیم فسفات نسبت به مقاومت ۲۸ روزه این نمونه‌ها کمتر می‌باشد. این به علت زود گیر بودن سیمان منیزیم فسفات نسبت به سیمان پرتلند است. سیمان منیزیم فسفات در مدت کوتاهی حجم زیادی استرویت-K تولید کرده و سبب افزایش مقاومت فشاری می‌شود.^{۳۵}

با توجه به شکل ۱ تداخل سرب در فرایند هیدراسیون سیمان پرتلند، سبب کاهش محسوس مقاومت فشاری شده است. این اثر کاهش بر روی مقاومت ۲۸ روزه بیشتر بوده، بطوریکه اختلاف مقاومت ۲۸ روزه و ۷ روزه نمونه OPC2 با OPC3 بترتیب ۱۷/۴ و ۴/۰۲ درصد و این اختلاف در نمونه OPC5 با OPC6 بترتیب ۱۰/۸ و ۰/۸۱ درصد بود. اثر ترکیبات سرب بر مقاومت فشاری در مطالعات گذشته نیز گزارش شده است.^{۳۶، ۳۷} در هنگام هیدراسیون آلاییت مقادیر زیادی از یون های سرب بصورت محلول درآمده و از تشکیل هیدروکسید کلسیم جلوگیری می‌کنند.^{۳۸} همچنین فلز سرب علاوه بر مصرف هیدروکسید در دسترس بر روی ژل سیلیکات کلسیم هیدراته نشسته و از تشکیل فازهای کریستالی جلوگیری

می‌کند.^{۳۹} بنابراین تاثیر منفی آن بر روی مقاومت فشاری ۲۸ روزه بیشتر از ۷ روزه می‌باشد.

اثرات منفی سرب بر روی مقاومت سیمان منیزیم فسفات نسبت به سیمان پرتلند کمتر است. همچنین در این نوع سیمان نیز اثر کاهش بر روی مقاومت ۲۸ روزه بیشتر از ۷ روزه بوده، بطوریکه اختلاف مقاومت ۲۸ روزه و ۷ روزه نمونه MKPC2 با MKPC3 بترتیب ۱۱/۰۲ و ۲/۴۶ درصد و این اختلاف در نمونه MKPC5 با MKPC6 بترتیب ۶/۱۴ و ۰/۷۳ درصد بود. این نتایج نشان دهنده تداخل کمتر سرب در ایجاد $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ نسبت به ژل سیلیکات کلسیم هیدراته می‌باشد.^{۴۰}

زمان گیرش

با توجه به شکل ۲ تغییرات زمان گیرش نهایی دارای همبستگی مستقیم با زمان گیرش اولیه نمونه می‌باشد. بطوریکه افزایش در زمان گیرش اولیه سبب افزایش در زمان گیرش نهایی آن نمونه می‌شود. با توجه به به شکل ۲ در تمام نمونه‌ها کاهش مقدار سیمان سبب افزایش زمان گیرش شد. بطوریکه در نمونه‌های OPC6 و OPC3 زمان گیرش اولیه بترتیب از ۲۳۷ به ۲۷۸ دقیقه و زمان گیرش نهایی بترتیب از ۶۶۱ به ۵۱۲ دقیقه و در نمونه‌های MKPC6 و MKPC3 زمان گیرش اولیه بترتیب از ۱۷ به ۲۱ دقیقه و زمان گیرش نهایی بترتیب از ۳۹ به ۴۵ دقیقه افزایش یافت. این افزایش در زمان گیرش اولیه و نهایی مطابق آزمون t از نظر آماری معنادار بود ($P < 0.05$). همچنین با توجه به آزمون t افزایش غلظت سرب بطور معناداری ($P < 0.05$) سبب افزایش زمان‌های گیرش در تمام نمونه‌ها شد. سرب سبب تداخل در فرایند تولید ژل سیلیکات کلسیم و استرویت-K در سیمان می‌شود.^{۴۰} فرایند هیدراسیون سیمان پرتلند دارای ۵ مرحله‌ی واکنش اولیه، دوره رشد(الفا)، دوره شتاب، دوره کاهش و دوره ادامه واکنش‌ها بطور آرام می‌باشد. افزایش سرب به ملات سبب افزایش دوره

رشد می‌شود. در مرحله واکنش اولیه، مهمترین واکنش شامل هیدرولیز آهک موجود در سیمان پرتلند بوسیله آب می‌باشد. این واکنش سبب تولید محیط قلیایی و هیدروکسیدهای آزاد می‌شود. علت تاخیر دوره رشد ملات در حضور سرب، واکنش این هیدروکسیدهای آزاد با سرب و ترسیب هیدروکسید سرب در در مرحله واکنش اولیه می‌باشد. در مطالعات گذشته نیز تاخیر ناشی از حضور سرب در دو فاز آلومینات و سیلیکات فرایند هیدراسیون تایید شده است.^{۴۱}

با توجه به شکل ۲ گیرش در تمام نمونه‌ها حاوی سیمان منیزیم فسفات نسبت به نمونه‌ها حاوی سیمان پرتلند بسیار سریعتر ایجاد شد. با توجه به زمان گیرش کمتر سیمان منیزیم فسفات، استفاده از این نوع سیمان به جای سیمان پرتلند هزینه‌های نگهداری، وسایل و افراد را کاهش می‌دهد. برای کاربرد در ساخت و ساز زمان گیرش نهایی ملات باید کمتر از ۳۶۰ دقیقه باشد. در این مطالعه زمان گیرش کلیه نمونه‌ها به غیر از نمونه OPC6 و OPC3 کمتر از این مقدار بود.

نشست شیرابه از نمونه‌ها و XRD

با توجه به جدول ۲ pH نمونه‌های حاوی ۲۵٪ و ۵۰٪ وزنی سیمان منیزیم فسفات و سرب با غلظت ۵۰۰۰ mg/kg به ترتیب برابر ۳/۹۴ و ۴/۳۸ بود در حالیکه این مقادیر برای نمونه‌های حاوی سیمان پرتلند به ترتیب برابر ۳/۶۲ و ۳/۹۲ بود. این تغییرات pH به علت وجود تعداد بیشتری یون H^+ در شیرابه آزمایش TCLP نسبت به یون OH^- در شیرابه نمونه‌ها می‌باشد. در هنگام قرار گرفتن نمونه در شیرابه اسیدی آزمایش TCLP بخشی از $Mg(OH)_2$ در خاک تثبیت شده با سیمان منیزیم فسفات و بخشی از $Ca(OH)_2$ در خاک تثبیت شده با سیمان پرتلند حل می‌شوند^{۳۸، ۴۱}. در این حالت خاک تثبیت شده بتدریج ظرفیت بافری خود را از دست می‌دهد. با توجه به جدول ۲ با افزایش غلظت سرب pH شیرابه افزایش می‌یابد. حضور سرب در خاک تثبیت شده با سین منیزیم فسفات و

سیمان پرتلند، فرایند هیدراسیون را به تاخیر انداخته و بترتیب از ایجاد استرویت- K و ژل سیلیکات کلسیم هیدراته جلوگیری کرده و در نتیجه فضاهای خالی در نمونه بیشتر می‌شود^{۳۸، ۴۱}. این خلل و فرج سبب نفوذ بیشتر کلسیم و منیزیم به شیرابه TCLP و در نتیجه افزایش pH می‌شود. ایجاد اختلال در فرایند هیدراسیون در اثر افزایش غلظت سرب و در نتیجه افزایش غلظت این آلاینده در شیرابه TCLP در سایر مطالعات تایید شده است^{۳۷}.

با توجه به شکل ۳ با افزایش مقدار سیمان میزان غلظت سرب در شیرابه کاهش می‌یابد. در نمونه‌های ۲۸ روزه حاوی سرب با غلظت ۵۰۰۰ mg/kg با افزایش سیمان از ۲۵ به ۵۰ درصد وزنی بترتیب غلظت سرب در شیرابه TCLP نمونه‌های تثبیت شده با سیمان منیزیم فسفات از ۱/۱۵ mg/L به ۰/۴۱ mg/L و در نمونه‌های تثبیت شده با سیمان پرتلند از ۱۲/۰۴ mg/L به ۴/۹۲ mg/L کاهش یافته است. با افزایش میزان سیمان در خاک فرایندهای هیدراسیون افزایش یافته و در نتیجه مقادیر بیشتری ژل سیلیکات کلسیم هیدراته و استرویت- K برای تثبیت سرب در خاک وجود دارد. همچنین با افزایش سیمان محصولات کریستالی بیشتری در خلل و فرج نمونه ایجاد شده که تماس سرب با محیط اطراف را کاهش می‌دهد. بنابراین تماس سرب با شیرابه اسیدی آزمایش TCLP و انتقال سرب از نمونه به شیرابه کاهش می‌یابد. با توجه به شکل ۳ سیمان پرتلند نسبت به سیمان منیزیم فسفات در تثبیت سرب از راندمان کمتری برخوردار بود. یون های سرب در محلول غلیظ سیمان پرتلند به شکل یون پلمبایت (PbO_2^-) وجود دارد. با توجه به خواص آنیونی پلمبایت جذب آن بر روی مناطق اکسیژن منفی سیلیکات کم می‌شود^{۴۲}. همچنین وجود این یون سبب تشکیل نمک $CaPbO_3$ و مصرف یون های کلسیم و هیدروکسید و تاخیر در فرایند هیدراسیون سیمان و در نتیجه کاهش راندمان تثبیت می‌شود^{۴۳}. در حالیکه فسفات موجود در سیمان منیزیم فسفات سبب ترسیب

ترکیبات پایدار فسفات سرب شده که این ترکیبات راندمان تثبیت و جامدسازی را افزایش داده است^{۴۴}. در این نمونه‌ها محصولات نامحلولی شامل $Pb_3(PO_4)_2$ ، $PbHPO_4$ و $Pb_5(PO_4)_3OH$ در خاک تثبیت شده بوسیله سیمان منیزیم فسفات تولید می‌شود. همچنین سرب محلول بوسیله محصولات هیدراسیون بطور فیزیکی محصور شده، این محصولات ساختاری ریز با مساحت سطح بالا برای محبوس کردن سرب تولید می‌کنند^{۴۵}. با توجه به جدول ۲ و شکل ۳ در نمونه های حاوی غلظت سرب یکسان، با افزایش pH شیرابه TCLP نمونه‌ها، میزان غلظت سرب در شیرابه TCLP کاهش می‌یابد. افزایش pH شیرابه TCLP نشان دهنده افزایش ظرفیت خنثی سازی و کاهش میزان آبشویی فلزات سنگین است^{۴۵}. در سایر مطالعات نیز رابطه بین افزایش pH شیرابه با افزایش توانایی خنثی سازی اسید و کاهش میزان آبشویی فلزات تایید شده است^{۴۶}.

با توجه به شکل ۴ و مطالعات گذشته^{۴۷} مهمترین پیک ها در نمونه‌های حاوی سیمان منیزیم فسفات مربوط به هگزا هیدرات استروویت-K می‌باشد. همچنین در نمونه‌های حاوی این نوع سیمان قسمتی از سرب محلول به ترکیبات کریستالی پیرومورفیت و فسفات سرب تغییر می‌کند^{۴۸}. پیک های مربوط به این ترکیبات نیز در شکل ۴ و در نمونه‌های حاوی سیمان منیزیم فسفات مشخص شده است. پایداری بالای پیرومورفیت و کپسوله سازی بوسیله استروویت-K سبب عدم تحرک سرب محلول در نمونه‌های حاوی سیمان منیزیم فسفات شد.

با توجه به نمودارهای XRD، در نمونه OPC6 با عمر ۷ روز فاز کریستالی اترینگیت وجود دارد. در حالیکه در نمونه OPC6 با عمر ۲۸ روز فاز کریستالی اترینگیت وجود نداشته و طول پیک پرتلنیت افزایش یافته و کلسیم سیلیکات هیدراته قابل مشاهده است. کریستال اترینگیت سبب تورم و زوال ماتریس های سیمان، افزایش تخلخل و در نتیجه افزایش نشت

فلزات سنگین و کاهش مقاومت فشاری می‌گردد^{۳۷}. تشکیل فازهای کلسیم سیلیکات هیدراته نشان دهنده پیشرفت فرایند هیدراسیون می‌باشد^{۴۹}. بنابراین نمونه OPC6 با عمر ۲۸ نسبت به نمونه با عمر ۷ دارای مقاومت فشاری بیشتر و نشت فلزات سنگین کمتری بود.

با توجه به شکل ۴ در نمونه‌های حاوی سیمان پرتلند مهمترین کریستال‌ها شامل اترینگیت، پرتلندیت، کلسیت، آلیت و بلیت بود. در این نمونه‌ها به علت واکنش ضعیف سرب با محصولات سیمان پرتلند، ترکیبات کریستالی شامل سرب مشاهده نشد. در سایر مطالعات نیز ذرات غیر هیدراته سیمان کاهش تشکیل کلسیم سیلیکات هیدراته و عدم تشکیل ترکیبات کریستالی سرب در نمونه حاوی سرب مشاهده شده است^{۳۶}. بنابراین با توجه به عدم وجود کریستال‌های سرب و نتایج ضعیفتر آزمایش TCLP برای نمونه‌های حاوی سیمان پرتلند نسبت به نمونه‌های مشابه حاوی سیمان منیزیم فسفات می‌توان نتیجه گرفت سرب موجود در این نوع نمونه‌ها بیشتر از طریق محصورسازی فیزیکی از محیط زیست حذف می‌شوند.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه استفاده از سیمان منیزیم فسفات و سیمان پرتلند در فرایند تثبیت و جامدسازی با هم مقایسه شد. نتایج آزمایش TCLP نشان داد که سیمان منیزیم فسفات اثر بیشتری در تثبیت و جامدسازی سرب موجود در خاک دارد. در الگوی XRD نمونه‌های حاوی سیمان منیزیم فسفات ترکیبات کریستالی سرب مشاهده شد، در حالیکه در نمونه‌های حاوی سیمان پرتلند فاز کریستالی حاوی سرب قابل تشخیص نبود. اثر منفی سرب بر مقاومت فشاری نمونه‌های حاوی سیمان پرتلند بیشتر از نمونه‌های حاوی سیمان منیزیم فسفات بود. هرچند که نمونه‌های تثبیت شده با سیمان پرتلند از مقاومت فشاری بیشتری برخوردار بودند، اما تمام نمونه‌ها دارای

طریق ترسیب ترکیبات فسفات و در نمونه‌های حاوی سیمان پرتلند، محصورسازی فیزیکی مکانیزم اصلی در تثبیت و جامدسازی بود. به همین علت ظرفیت بافری خاک تثبیت شده با سیمان منیزیم فسفات بیشتر بود.

سپاسگزاری

بدنبوسیله از حمایت‌های دانشگاه بیرجند تشکر و قدردانی می‌گردد.

References

1. Sun Y, Zhou Q, Xie X, Liu R. Spatial, sources and risk assessment of heavy metal contamination of urban soils in typical regions of Shenyang, China. *J Hazard Mater* 2010;174(1-3): 455-62.
2. Chabukdhara M, Nema AK. Heavy metals assessment in urban soil around industrial clusters in Ghaziabad, India: probabilistic health risk approach. *Ecotoxicol Environ Saf* 2013;87: 57-64.
3. Vorvolakos T, Arseniou S, Samakouri M. There is no safe threshold for lead exposure: A literature review. *Psychiatriki* 2016;27(3): 204-14.
4. Nejad ZD, Jung MC, Kim K-H. Remediation of soils contaminated with heavy metals with an emphasis on immobilization technology. *Environ Geochem Health* 2018;40(3): 927-53.
5. Khalid S, Shahid M, Niazi NK, et al. A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils. *J Geochem Explor* 2017;182: 247-68.
6. Zoqi MJ, Ganjidoust H, Mokhtarani N, Ayati B. Solidification optimisation of electroplating sludge. *Environ Eng Sci* 2016;11(2): 33-43.
7. Goodarzi A, Akbari H, Salimi M. Enhanced stabilization of highly expansive clays by mixing cement and silica fume. *Appl Clay Sci* 2016;132: 675-84.
8. Salimi M, Ilkhani M, Vakili AH. Stabilization treatment of Na-montmorillonite with binary mixtures of lime and steelmaking slag. *Int J Geotech Eng* 2018: 1-7.
9. Goodarzi AR, Movahedrad M. Stabilization/solidification of zinc-contaminated kaolin clay using ground granulated blast-furnace slag and different types of activators. *Appl Geochem* 2017;81: 155-65.
10. Mahdikhani M, Khanban M. Utilization of industrial waste residue containing heavy metals as a substitute for fine aggregates. *Constr Build Mater* 2019;221: 772-86.
11. Ghorbani A, Salimzadehshooiili M. Evaluation of strength behaviour of cement-RHA stabilized and polypropylene fiber reinforced clay-sand mixtures. *Civ Eng J* 2018;4(11): 2628-41.
12. Kundu S, Aggarwal A, Mazumdar S, Dutt KB. Stabilization characteristics of copper mine tailings through its utilization as a partial substitute for cement in concrete: preliminary investigations. *Environ Earth Sci* 2016;75(3): 227.
13. Falamaki A, Tavallali H, Eskandari M, Farahmand SR. Immobilizing some heavy metals by mixing contaminated soils with phosphate admixtures. *Int J Civ Eng* 2016;14(2): 75-81.
14. Yao Z, Ji X, Sarker P, et al. A comprehensive review on the applications of coal fly ash. *Earth Sci Rev* 2015;141: 105-21.
15. Yakubu Y, Zhou J, Ping D, et al. Effects of pH dynamics on solidification/stabilization of municipal solid waste incineration fly ash. *J Environ Manage* 2018;207: 243-8.
16. Nikookara M, Lashkamib AJ. Stabilizing the Various Types of Contaminated Soils Using Different Additives-A review. *Can J Appl Sci* 2015;3(12): 308-21.
17. Mahar A, Ping W, Ronghua L, ZHANG Z. Immobilization of lead and cadmium in contaminated soil using amendments: a review. *Pedosphere* 2015;25(4): 555-68.
18. Li J, Poon CS. Innovative solidification/stabilization of lead contaminated soil using incineration sewage sludge ash. *Chemosphere* 2017;173: 143-52.
19. Xu S, Wu X, Cai Y, et al. Strength and leaching characteristics of magnesium phosphate cement-solidified zinc-contaminated soil under the effect of acid rain. *Soil Sediment Contam* 2018;27(2): 161-74.

20. Haque MA, Chen B. Research progresses on magnesium phosphate cement: A review. *Constr Build Mater* 2019;211: 885-98.
21. Li Y, Bai W, Shi T. A study of the bonding performance of magnesium phosphate cement on mortar and concrete. *Constr Build Mater* 2017;142: 459-68.
22. Li Y, Liu N, Chen B. Properties of lightweight concrete composed of magnesia phosphate cement and expanded polystyrene aggregates. *Mater Struct* 2015;48(1-2): 269-76.
23. del Valle-Zermeño R, Aubert J-E, Laborel-Preneron A, et al. Preliminary study of the mechanical and hygrothermal properties of hemp-magnesium phosphate cements. *Constr Build Mater* 2016;105: 62-8.
24. Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments-a review. *Waste Manage* 2008;28(1): 215-25.
25. Buj I, Torras J, Rovira M, de Pablo J. Leaching behaviour of magnesium phosphate cements containing high quantities of heavy metals. *J Hazard Mater* 2010;175(1-3): 789-94.
26. Cho JH, Eom Y, Lee TG. Stabilization/solidification of mercury-contaminated waste ash using calcium sodium phosphate (CNP) and magnesium potassium phosphate (MKP) processes. *J Hazard Mater* 2014;278: 474-82.
27. Cuisinier O, Le Borgne T, Deneele D, Masrouri F. Quantification of the effects of nitrates, phosphates and chlorides on soil stabilization with lime and cement. *Eng Geol* 2011;117(3-4): 229-35.
28. Deng H, Ye Z, Wong MH. Lead and zinc accumulation and tolerance in populations of six wetland plants. *Environ Pollut* 2006;141(1): 69-80.
29. Bigdeli M, Seilsepour M. Investigation of metals accumulation in some vegetables irrigated with waste water in Shahre Rey-Iran and toxicological implications. *Am Eurasian J Agric Environ Sci* 2008;4(1): 86-92.
30. Solgi E, Esmaili-Sari A, Riyahi-Bakhtiari A, Hadipour M. Soil contamination of metals in the three industrial estates, Arak, Iran. *Bull Environ Contam Toxicol* 2012;88(4): 634-8.
31. ASTM C. Standard test method for compressive strength of hydraulic cement mortars (using 2-in. or [50-mm] cube specimens). *Annual Book of ASTM Standards* Annual Book of ASTM Standards 2013;4(1): 1-9.
32. Procedure TCL. Test Method 1311, in "Test Methods for Evaluating Solid Waste. Physical Chemical Methods," EPA Publication SW-846.
33. Radovanović ĐĐ, Kamberović ŽJ, Korać MS, Rogan JR. Solidified structure and leaching properties of metallurgical wastewater treatment sludge after solidification/stabilization process. *J Environ Sci Health A* 2016;51(1): 34-43.
34. Zhang M-H, Islam J, Peethamparan S. Use of nano-silica to increase early strength and reduce setting time of concretes with high volumes of slag. *Cem Concr Compos* 2012;34(5): 650-62.
35. Ma H, Xu B. Potential to design magnesium potassium phosphate cement paste based on an optimal magnesia-to-phosphate ratio. *Mater Des* 2017;118: 81-8.
36. Navarro-Blasco I, Duran A, Sirera R, et al. Solidification/stabilization of toxic metals in calcium aluminate cement matrices. *J Hazard Mater* 2013;260: 89-103.
37. Argane R, Benzaazoua M, Bouamrane A, Hakkou R. Cement hydration and durability of low sulfide tailings-based renders: a case study in Moroccan constructions. *Miner Eng* 2015;76: 97-108.
38. Asavapisit S, Naksrichum S, Harnwajanawong N. Strength, leachability and microstructure characteristics of cement-based solidified plating sludge. *Cem Concr Res* 2005;35(6): 1042-9.
39. Jin F, Al-Tabbaa A. Evaluation of novel reactive MgO activated slag binder for the immobilisation of lead and zinc. *Chemosphere* 2014;117: 285-94.
40. Du Y-J, Wei M-L, Reddy KR, et al. New phosphate-based binder for stabilization of soils contaminated with heavy metals: leaching, strength and microstructure characterization. *J Environ Manage* 2014;146: 179-88.
41. Park JH, Bolan N, Megharaj M, Naidu R. Comparative value of phosphate sources on the immobilization of lead, and leaching of lead and phosphorus in lead contaminated soils. *Sci Total Environ* 2011;409(4): 853-60.
42. Du Y-J, Wei M-L, Jin F, Liu Z-B. Stress-strain relation and strength characteristics of cement treated zinc-contaminated clay. *Eng Geol* 2013;167: 20-6.
43. Hekal EE, Kishar EA, Mohamed MR, et al. Inertization of lead by using blended cement pastes. *HBRC J* 2012;8(3): 153-8.
44. Mohan S, Sreelakshmi G. Fixed bed column study for heavy metal removal using phosphate treated rice husk. *J Hazard Mater* 2008;153(1-2): 75-82.
45. Barbir D, Dabić P, Lisica A. Assessment of the leachability and mechanical stability of mud from a zinc-plating plant and waste zeolite binding with portland cement. *Int J Res Eng Technol* 2014;3: 37-42.
46. Zhen G, Lu X, Cheng X, et al. Hydration process of the aluminate 12CaO· 7Al₂O₃-assisted Portland cement-based solidification/stabilization of sewage sludge. *Constr Build Mater* 2012;30: 675-81.
47. Gardner LJ, Bernal SA, Walling SA, et al. Characterisation of magnesium potassium phosphate cements blended with fly ash and ground granulated blast furnace slag. *Cem Concr Res* 2015;74: 78-87.

48. Rhee YJ, Hillier S, Pendlowski H, Gadd GM. Fungal transformation of metallic lead to pyromorphite in liquid medium. Chemosphere 2014;113: 17-21.
49. Del Gado E, Ioannidou K, Masoero E, et al. The Meso-Scale Texture of Cement Hydrate Gels: Out-of-Equilibrium Evolution and Thermodynamic Driving. Concreep 2015. p. 34-8.

Solidification/Stabilization of Lead Contaminated Soil Using Magnesia Phosphate cement and Ordinary Portland cement

Mohamad Javad Zoqi^{1*}, Mohamad Reza Doosti²

¹ Assistant Professor, Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, University of Birjand, Birjand, Iran

² Associate Professor, Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, University of Birjand, Birjand, Iran.

*E-mail: mj.zoqi@birjand.ac.ir

Received: 30 January 2021; Accepted: 9 June 2021

ABSTRACT

Background and objectives: Solidification/stabilization is an effective technique for reducing the leachability of contaminants in soils. Magnesia phosphate cement and ordinary Portland cement can be used to remediate soils contaminated. In this study, the performance of the solidified/stabilized soil was compared for mixtures composed of magnesia phosphate and ordinary Portland cement.

Materials & Methods: In this study, the experimental soil were contaminated with 500, 1000 and 5000 mg/kg of lead. Lead-contaminated soils were stabilized by mixing magnesia phosphate and Portland cement in proportions of 25% and 50% by weight. Cement and soil mortars were prepared with water-to-cement ratio 0.5 of distilled water. The performance was assessed using unconfined compressive strength (UCS), toxicity characteristic leaching procedure (TCLP), initial and final setting and X-ray powder diffraction (XRD).

Results: The results showed that use of magnesia phosphate cement instead of Portland cement could significantly reduce the concentration of lead in TCLP leachate, the setting time and increase the buffer capacity and the formation of crystals in samples containing lead. In 28-day samples containing soil with 5000 mg Pb/kg, Pb concentration in TCLP leachate of samples stabilized with 50% and 25% cement had been determined as 0.41 mg/L and 1.15 mg/L for magnesia phosphate cement and 4.92 mg/L and 12.04 mg/L for Portland cement, respectively. However, using this type of cement instead of Portland cement reduces the compressive strength of 7 and 28 days.

Conclusion: The substitution of Portland cement with magnesium phosphate cement for stabilization and solidification of contaminated soil revealed a significant decrease in leachability of heavy metals, setting time, maintenance and equipment cost.

Keywords: Magnesia phosphate cement, Lead, Solidification/Stabilization, Soil, Portland ceme

