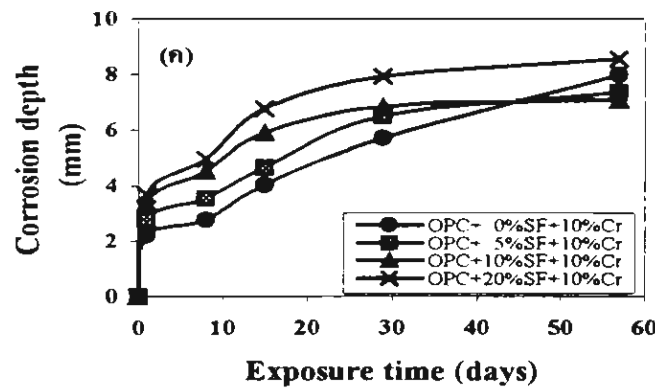
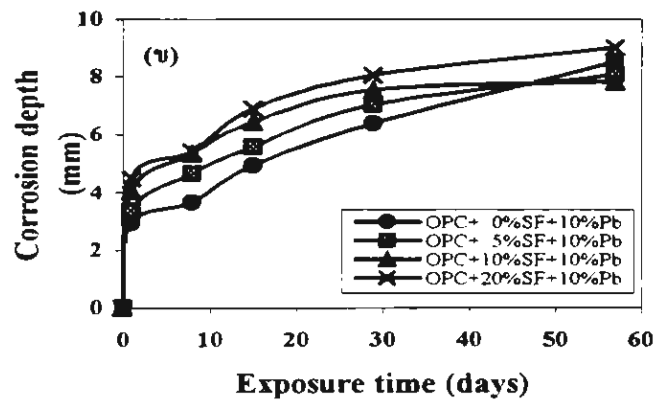
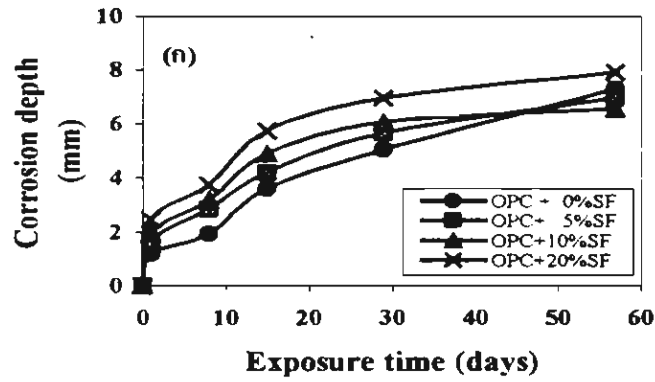
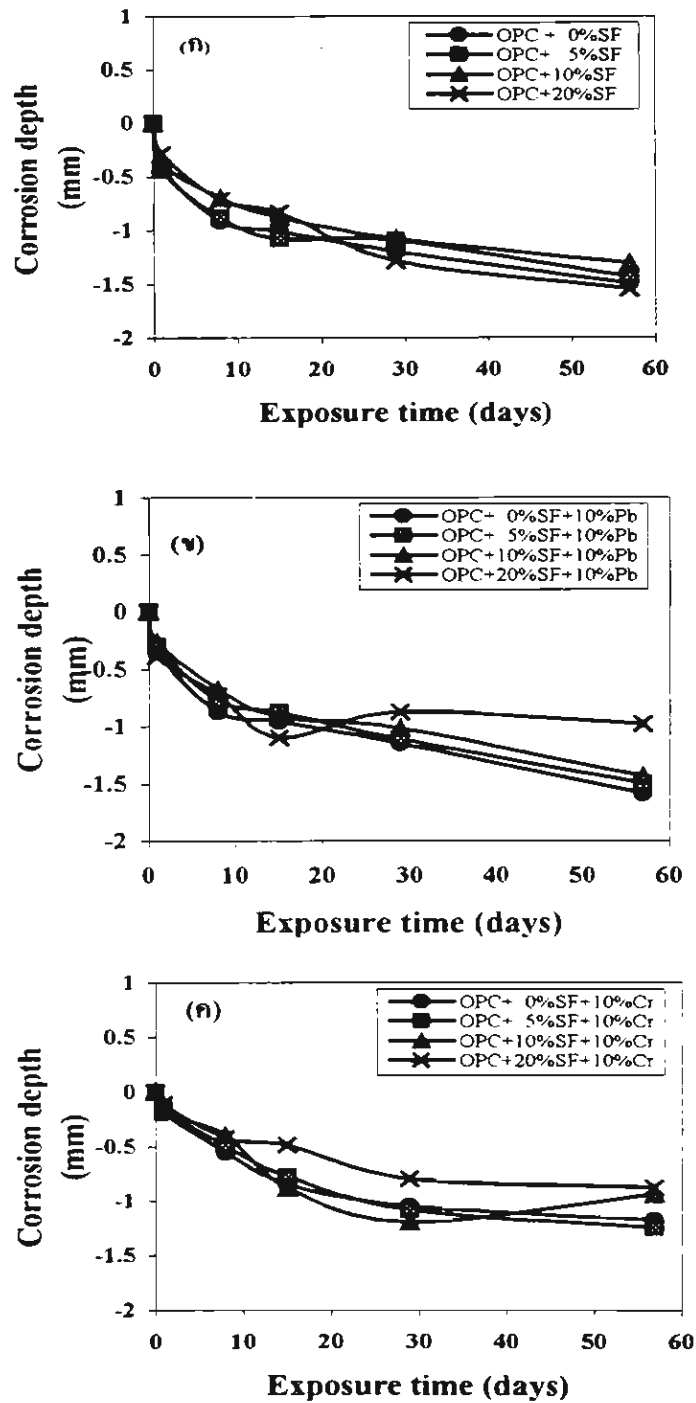




รูปที่ 19 อิทธิพลของฝุ่นซิลิกาความแน่นต่อการความลึกของการกัดกร่อนของก้อนหล่อแข็งของเสียบที่สัมผัสกับกรดไนตริก

- (ก) ก้อนหล่อแข็งของเสียบที่มีฝุ่นซิลิกาความแน่น
- (ข) ก้อนหล่อแข็งของเสียบที่มีฝุ่นซิลิกาความแน่นและตะกั่วไฮดรอกไซด์
- (ค) ก้อนหล่อแข็งของเสียบที่มีฝุ่นซิลิกาความแน่นและโครเมียมไฮดรอกไซด์



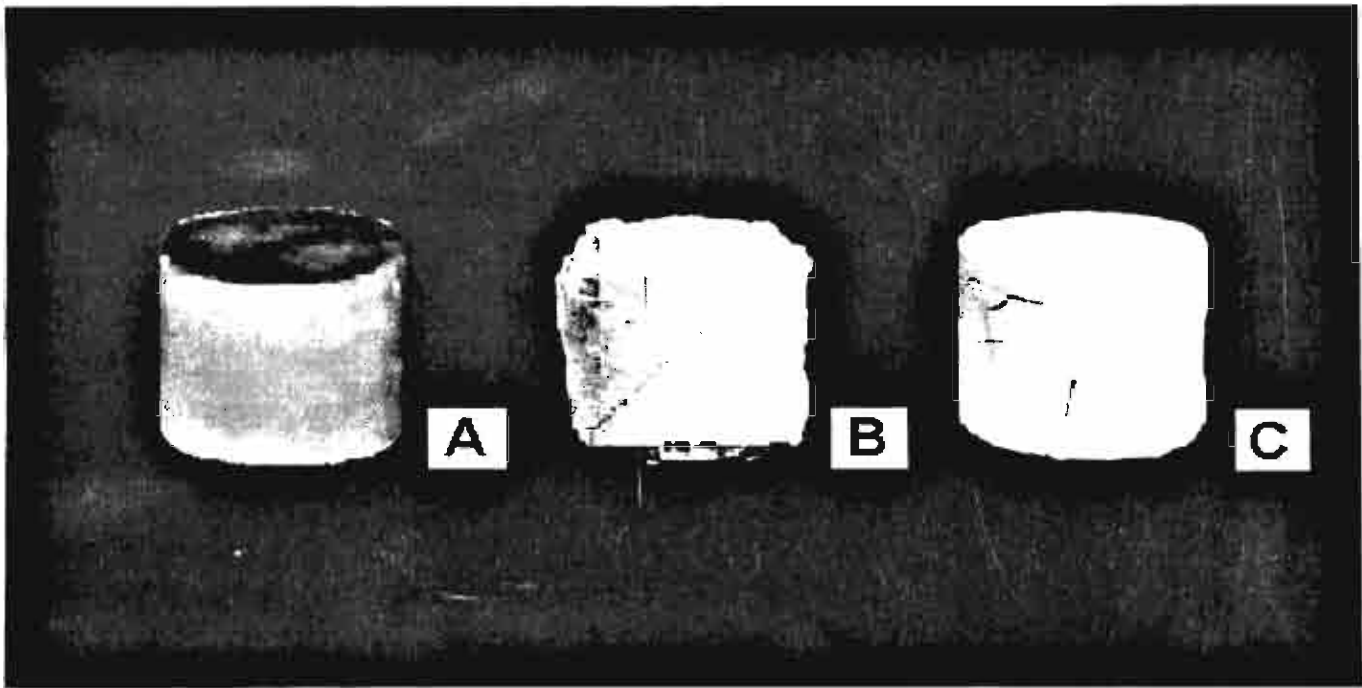
รูปที่ 20 อิทธิพลของฝุ่นซิลิกาควบแน่นต่อการความลึกของการกัดกร่อนของก้อนหล่อแข็งของเสียบetonที่สัมผัสกับกรดซัลฟูริก

- (ก) ก้อนหล่อแข็งของเสียบetonที่มีฝุ่นซิลิกาควบแน่น
- (ข) ก้อนหล่อแข็งของเสียบetonที่มีฝุ่นซิลิกาควบแน่นและตะกั่วไฮดรอกไซด์
- (ค) ก้อนหล่อแข็งของเสียบetonที่มีฝุ่นซิลิกาควบแน่นและโครเมียมไฮดรอกไซด์

3.2.3.3 การเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของก้อนหล่อแข็งของเสีย

ลักษณะทางกายภาพของก้อนหล่อแข็งของเสียที่เปลี่ยนแปลงไปหลังจากที่สัมผัสกับกรดอะซิติก กรดไนตริก และ กรดซัลฟูริก แสดงในรูปที่ 21-23 ก้อนหล่อแข็งของเสียที่สัมผัสกับกรดอะซิติกจะเกิดการแตกร้าวและหลุดออกจากกัน (รูปที่ 21 A-C) เนื่องจากแคลเซียมซิลิเกตไฮเดรตซึ่งเป็นตัวยึดประสานเมื่อสัมผัสกับกรดทำให้แคลเซียมออกไซด์ที่เป็นองค์ประกอบของแคลเซียมซิลิเกตไฮเดรตละลายเพื่อสะเทินกรด โดยลักษณะของการกัดกร่อนจะเกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอโดยรอบก้อนหล่อแข็ง และชั้นที่ถูกกัดกร่อนจะหนาขึ้นเมื่อระยะเวลาที่สัมผัสกับกรดนานขึ้น โดยชั้นที่ถูกกัดกร่อนจะเปราะบางและมีความพรุนสูง นอกจากนี้ผิวด้านนอกของก้อนหล่อแข็งจะเปลี่ยนจากสีเทาเป็นสีส้มปนน้ำตาลหลังจากที่สัมผัสกับกรด สีส้มปนน้ำตาลนี้เป็นสีของ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ซึ่งตกตะกอนอยู่บริเวณผิวของก้อนหล่อแข็ง [19, 20]

ก้อนหล่อแข็งของเสียที่สัมผัสกับกรดไนตริกจะเกิดการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพในลักษณะที่คล้ายคลึงกับก้อนหล่อแข็งของเสียที่สัมผัสกับกรดอะซิติก (รูปที่ 22 A-C) คือ บริเวณผิวด้านนอกของก้อนตัวอย่างที่สัมผัสกับกรดจะนิ่มและแตกง่าย ชั้นที่ถูกกัดกร่อนนี้มีสีขาวขุ่นและประกอบด้วยซิลิกอนไดออกไซด์เป็นส่วนใหญ่ นอกจากนี้มีสารประกอบของเฟอริกออกไซด์ อลูมิเนียมออกไซด์ แคลเซียมออกไซด์ และแมกนีเซียมออกไซด์ในปริมาณเพียงเล็กน้อย [19, 20] สำหรับก้อนหล่อแข็งของเสียที่สัมผัสกับกรดซัลฟูริกจะเกิดการบวมพอง เนื่องจากแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่อยู่ในก้อนหล่อแข็งทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟูริกเกิดสารประกอบแคลเซียมซัลเฟตหรือยิปซัมและตกตะกอนอยู่บริเวณผิวด้านนอกของก้อนหล่อแข็งของเสียที่สัมผัสกับกรด [42]

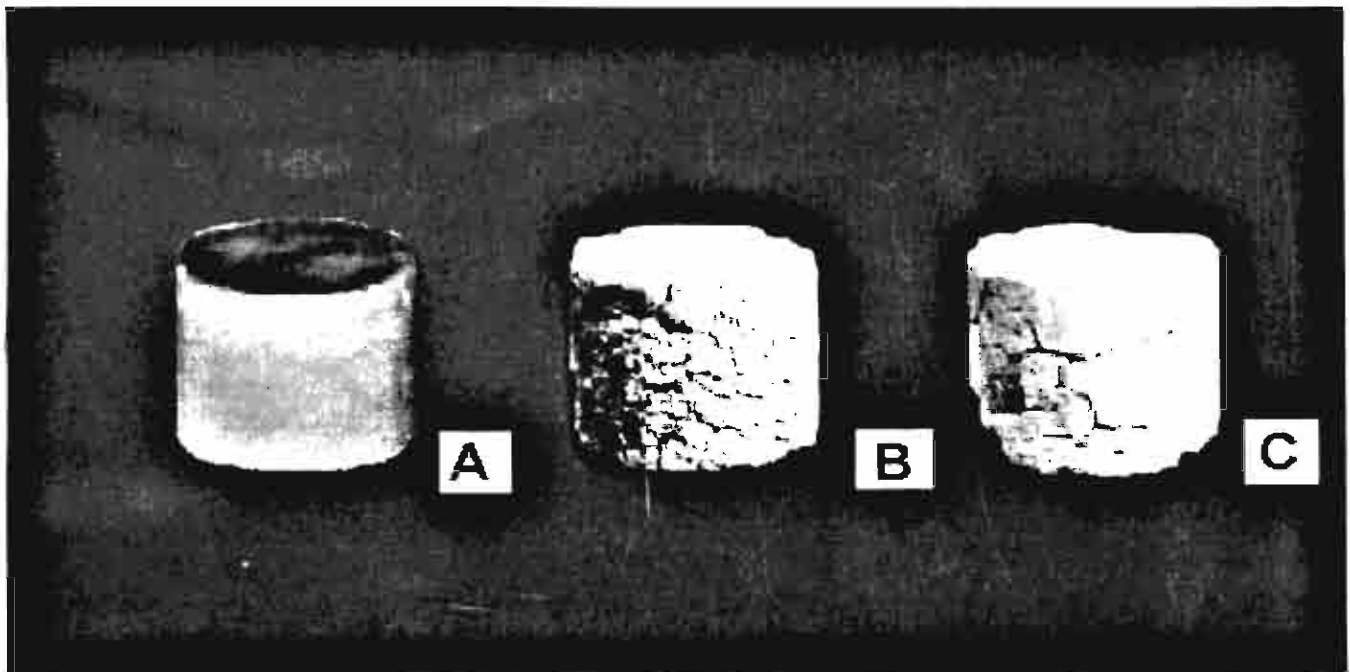


รูปที่ 21 ก้อนหล่อแข็งของเสียหลังสัมผัสกรดอะซิติกเป็นระยะเวลา 15 วัน

A ก้อนหล่อแข็งของเสียที่ไม่ได้สัมผัสกับกรด

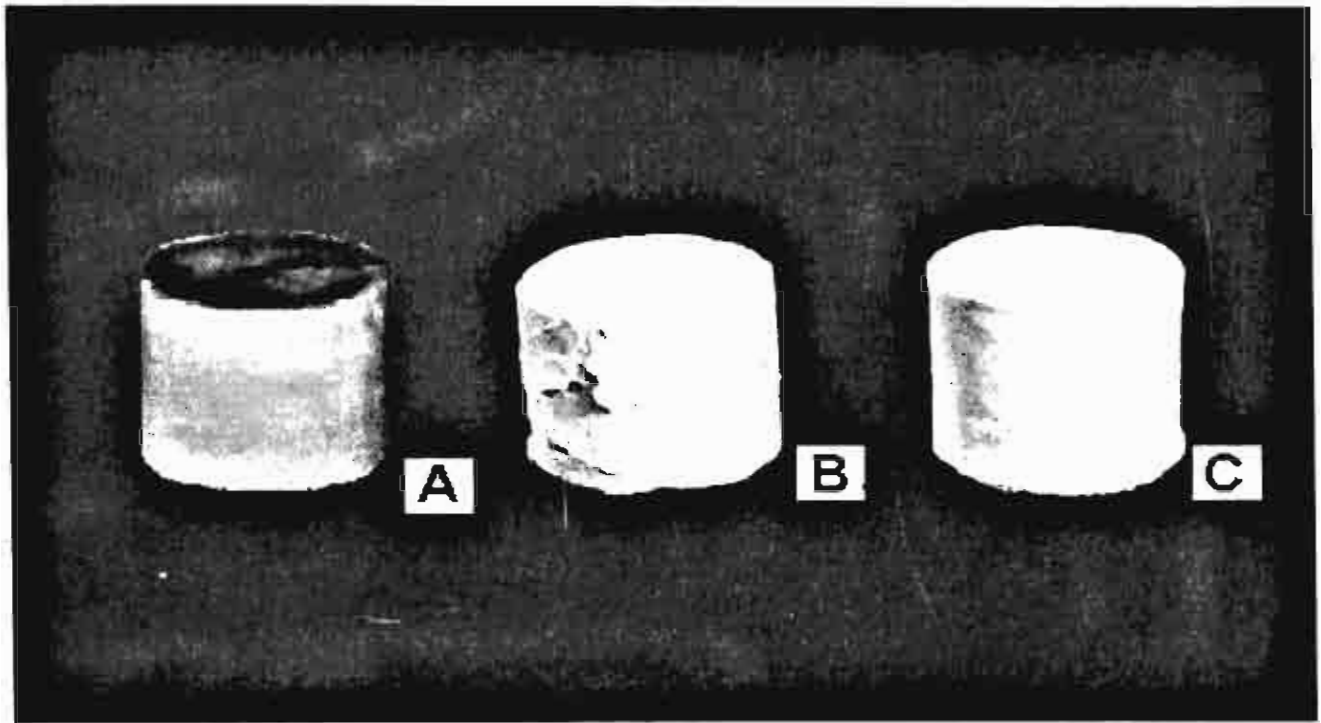
B ก้อนหล่อแข็งของเสียที่ไม่มีแผ่นซิลิกาควมแน่น

C ก้อนหล่อแข็งของเสียที่มีแผ่นซิลิกาควมแน่นร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก



รูปที่ 22 ก้อนหล่อแข็งของเสียหลังสัมผัสกรดไนตริกเป็นระยะเวลา 15 วัน

- A ก้อนหล่อแข็งของเสียที่ไม่ได้สัมผัสกับกรด
- B ก้อนหล่อแข็งของเสียที่ไม่มีฝุ่นซิลิกาความแน่น
- C ก้อนหล่อแข็งของเสียที่มีฝุ่นซิลิกาความแน่นร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก



รูปที่ 23 ก้อนหล่อแข็งของเสียหลังสัมผัสกรดซัลฟูริกเป็นระยะเวลา 15 วัน

A ก้อนหล่อแข็งของเสียที่ไม่ได้สัมผัสกับกรด

B ก้อนหล่อแข็งของเสียที่ไม่มีฝุ่นซิลิกาควบแน่น

C ก้อนหล่อแข็งของเสียที่มีฝุ่นซิลิกาควบแน่นร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก

3.2.4 ผลการศึกษาความคงทนของก้อนหล่อแข็งของเสียบต่อสภาวะแวดล้อมที่เปียกและแห้ง

การศึกษาคูณสมบัติของก้อนหล่อแข็งของเสียบต่อสภาวะแวดล้อมที่เปียกและแห้งนั้นได้ทำการทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D 4843-88 [31] เพื่อให้มั่นใจว่าก้อนหล่อแข็งของเสียบที่นำไปกำจัดในแหล่งฝังกลบจะมีความคงทนต่อการเปลี่ยนแปลงสภาวะแวดล้อมที่เปียกและแห้งได้ในระยะยาว

การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักสะสมสัมพัทธ์ของก้อนหล่อแข็งของเสียบที่มีตะกั่วและโครเมียมไฮดรอกไซด์ในอัตราร้อยละ 0, 10, 20 และ 30% โดยนำหนักตั้งแสดงในตารางที่ 6 ผลการทดสอบความคงทนของก้อนหล่อแข็งของเสียบต่อสภาวะเปียกและแห้งพบว่าผลต่างของน้ำหนักสะสมสัมพัทธ์ระหว่างชุดทดสอบและชุดควบคุมเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของตะกั่วและโครเมียมไฮดรอกไซด์ในก้อนหล่อแข็งของเสียบเพิ่มขึ้น โดยก้อนหล่อแข็งของเสียบที่มีโครเมียมไฮดรอกไซด์จะมีความคงทนต่อสภาวะเปียกและแห้งได้ดีกว่าก้อนหล่อแข็งของเสียบที่มีตะกั่วไฮดรอกไซด์ในทุกๆระดับความเข้มข้น จะเห็นได้ว่าก้อนหล่อแข็งของเสียบที่มีตะกั่วไฮดรอกไซด์ร้อยละ 30 โดยน้ำหนักจะมีผลต่างของน้ำหนักสะสมสัมพัทธ์ระหว่างชุดทดสอบและชุดควบคุมเท่ากับ 12.8% อย่างไรก็ตามผลต่างของน้ำหนักสะสมสัมพัทธ์ก็ยังอยู่ในระดับที่ยอมรับได้ตามมาตรฐาน ASTM ซึ่งกำหนดให้ผลต่างของน้ำหนักสะสมสัมพัทธ์ระหว่างชุดทดสอบและชุดควบคุมไม่ควรเกิน 30%

จากการสังเกตลักษณะภายนอกของก้อนหล่อแข็งของเสียบหลังจากทำการทดสอบจนครบ 12 รอบ พบว่าก้อนหล่อแข็งของเสียบที่มีตะกั่วไฮดรอกไซด์เกิดรอยแตกกว้างเล็กน้อยบริเวณผิวตัวอย่าง ทั้งนี้เนื่องจากตะกั่วไฮดรอกไซด์สามารถแทรกสอดปฏิกิริยาไฮเดรชันของปูนซีเมนต์ได้ดีกว่าโครเมียมมากทำให้ปฏิกิริยาไฮเดรชันของปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ไม่สามารถเกิดได้ตามปกติ ซึ่งส่งผลให้โครงสร้างของก้อนหล่อแข็งมีความพรุนสูง เมื่อก้อนหล่อแข็งของเสียบต้องมาเผชิญกับสภาวะที่แห้งภายใต้อุณหภูมิ 60 °C ทำให้น้ำระเหยออกจากช่องเปิดต่างๆ และจากผิวด้านนอกของก้อนหล่อแข็งทำให้บริเวณผิวด้านนอกเกิดการหดตัวมากกว่าด้านในจึงส่งผลให้เกิดการแตกร้าวขึ้น [43, 44]

ตารางที่ 6 การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักสะสมสัมพัทธ์ของก้อนหล่อแข็งของเสียบที่มีตะกั่วและโครเมียมไฮดรอกไซด์ในปริมาณต่าง ๆ กัน

ตัวอย่าง	ผลรวมน้ำหนักก่อนทดสอบ ที่เปลี่ยนแปลง (%)	ผลรวมน้ำหนักก่อนควบคุม ที่เปลี่ยนแปลง (%)	ก่อนทดสอบ-ก่อนควบคุม (%)
OPC	9.3	5.46	3.71
OPC+10%Cr	12.29	7.73	4.56
OPC+20%Cr	15.16	11.82	3.34
OPC+30%Cr	24.41	18.75	5.69
OPC+10%Pb	10.24	2.61	7.63
OPC+20%Pb	14.29	7.02	7.89
OPC+30%Pb	29.89	17.09	12.80

การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักสะสมสัมพัทธ์ของก้อนหล่อแข็งของเสียบในสภาวะที่มีและไม่มีฝุ่นซิลิกาควบแน่นแสดงในตารางที่ 7 พบว่าเมื่อทำการทดสอบจนครบ 12 รอบ ผลต่างของน้ำหนักสะสมสัมพัทธ์ระหว่างชุดทดสอบและชุดควบคุมเท่ากับ 3.71% ในขณะที่ก้อนหล่อแข็งที่มีการแทนที่ปูนซีเมนต์ด้วยฝุ่นซิลิกาควบแน่นในระดับ 5, 10 และ 20 %โดยน้ำหนักนั้น ความแตกต่างของน้ำหนักสะสมสัมพัทธ์ระหว่างชุดทดสอบและชุดควบคุมเท่ากับ 1.66, 2.82 และ 3.78% ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าก้อนหล่อแข็งของเสียบที่มีการแทนที่ปูนซีเมนต์ด้วยฝุ่นซิลิกาควบแน่นในระดับร้อยละ 5 และ 10% โดยน้ำหนักมีความทนต่อสภาวะเปียกและแห้งได้ดีกว่า นอกจากนี้ก้อนหล่อแข็งของเสียบที่มีตะกั่วและโครเมียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักและมีการแทนที่ปูนซีเมนต์ด้วยฝุ่นซิลิกาควบแน่นจะมีความทนต่อสภาวะเปียกและแห้งได้ดีกว่าในกรณีที่ไม่มีการแทนที่ปูนซีเมนต์ด้วยฝุ่นซิลิกาควบแน่น ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากฝุ่นซิลิกาควบแน่นสามารถเกิดปฏิกิริยาปอซโซลานกับแคลเซียมไฮดรอกไซด์ให้แคลเซียมซิลิเกตไฮเดรตเพิ่มขึ้นจากการไฮเดรชันของปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ตามปกติซึ่งแคลเซียมซิลิเกตไฮเดรตจะไปแทรกตัวอยู่ตามช่องเปิดต่างๆของก้อนหล่อแข็งและส่งผลให้ก้อนหล่อแข็งมีความพรุนลดลง ดังนั้นเมื่อก้อนหล่อแข็งของเสียบอยู่ภายใต้สภาวะอากาศที่แห้งและมีอุณหภูมิสูงถึง 60 °C ทำให้น้ำที่อยู่ตามช่องเปิดต่างๆของก้อนหล่อแข็งระเหยออกไปได้ช้ากว่า ทำให้อ่อนนุ่มแข็งเกิดการหดตัวได้น้อยกว่ากรณีที่ไม่มีการแทนที่ปูนซีเมนต์ด้วยฝุ่นซิลิกาควบแน่น

ตารางที่ 7 การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักสะสมสัมพัทธ์ของก้อนหล่อแข็งของเสียบในสภาวะที่มีและไม่มีฝุ่นซิลิกาควบแน่น

ตัวอย่าง	ผลรวมน้ำหนักก่อนทดสอบ ที่เปลี่ยนแปลง (%)	ผลรวมน้ำหนักก่อนควบคุม ที่เปลี่ยนแปลง (%)	ก่อนทดสอบ-ก่อนควบคุม (%)
OPC+0%SF	9.3	5.46	3.71
OPC+5%SF	4.74	3.08	1.66
OPC+10%SF	7.14	4.31	2.82
OPC+20%SF	9.82	6.04	3.78
OPC+10%Cr+0%SF	12.29	7.73	4.56
OPC+10%Cr+5%SF	6.21	3.46	2.76
OPC+10%Cr+10%SF	8.12	4.76	3.53
OPC+10%Cr+20%SF	13.00	8.16	4.85
OPC+10%Pb+0%SF	10.25	2.61	7.64
OPC+10%Pb+5%SF	5.29	2.46	2.83
OPC+10%Pb+10%SF	6.81	2.25	4.56
OPC+10%Pb+20%SF	8.48	3.51	7.81

4 สรุปผลการทดลอง

- ตะกั่วไฮดรอกไซด์รบกวนการไฮดรชันของปูนซีเมนต์ในระดับที่รุนแรงกว่าโครเมียมไฮดรอกไซด์มาก ทั้งนี้จากการศึกษาการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของตะกั่วและโครเมียมในสารละลายปูนซีเมนต์พบว่าสารละลายปูนซีเมนต์มีความเข้มข้นของตะกั่วสูงกว่าโครเมียมประมาณ 1000 เท่าในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาไฮดรชันตลอดระยะเวลา 24 ชั่วโมงที่ทำการสังเกต ทำให้ไอออนของตะกั่วถูกดูดซับอยู่บนผิวหน้าของอนุภาคปูนซีเมนต์ได้มากกว่าโครเมียม ส่งผลให้น้ำซึมผ่านเข้าไปทำปฏิกิริยากับปูนซีเมนต์ได้น้อยลง ดังนั้นปฏิกิริยาไฮดรชันของปูนซีเมนต์จึงลดลง เป็นผลให้ระยะเวลาในการก่อตัวของซีเมนต์นานขึ้น
- ฝุ่นซิลิกาควมแน่นทำให้ระยะเวลาในการก่อตัวสุดท้ายของของผสมระหว่างปูนซีเมนต์และตะกั่วไฮดรอกไซด์ลดลงอย่างมีนัยสำคัญ โดยระยะเวลาในการก่อตัวสุดท้ายลดลงเมื่อระดับการแทนที่ปูนซีเมนต์ด้วยฝุ่นซิลิกาควมแน่นเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากแคลเซียมไฮดรอกไซด์ซึ่งเป็นผลผลิตที่เกิดจากปฏิกิริยาไฮดรชันของปูนซีเมนต์ถูกใช้ไปในการเกิดปฏิกิริยาปอซโซลานของฝุ่นซิลิกาควมแน่น ทำให้ความเป็นต่างของของผสมลดลง และส่งผลให้ความสามารถในการละลายของตะกั่วไฮดรอกไซด์ต่ำลง ดังนั้นไฮดรอกไซด์ไอออนของตะกั่วจึงเข้าไปแทรกสอดปฏิกิริยาไฮดรชันของปูนซีเมนต์น้อยลง
- ความสามารถในการรับแรงอัดของก้อนหล่อแข็งของเสียบลดลงเมื่อความเข้มข้นของตะกั่วและโครเมียมไฮดรอกไซด์ในของผสมเพิ่มขึ้น แต่ความสามารถในการรับแรงอัดของก้อนหล่อแข็งของเสียบที่มีโลหะไฮดรอกไซด์ร้อยละ 10 เพิ่มขึ้นเมื่อมีการแทนที่ปูนซีเมนต์ด้วยฝุ่นซิลิกาควมแน่นในอัตราร้อยละ 5 และ 10 ตามลำดับ โดยที่ความสามารถในการรับแรงอัดจะสูงสุดเมื่อปูนซีเมนต์ถูกแทนที่ด้วยฝุ่นซิลิกาควมแน่นในอัตราร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก
- การรั่วไหลของโลหะหนักจากก้อนหล่อแข็งของเสียบเป็นกลไกที่ซับซ้อนและถูกควบคุมโดยตัวแปรหลายตัวจากการทดลองจะสังเกตเห็นว่าพีเอชของสารละลายที่ใช้ชะโลหะหนักเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีอิทธิพลอย่างมากต่อการรั่วไหลของตะกั่วและโครเมียม จากการทดลองพบว่าความเข้มข้นสะสมของตะกั่วในสารละลายกรดอะซิติกหลังจากที่สัมผัสกับก้อนหล่อแข็งของเสียบเป็นเวลาต่าง ๆ กันสูงกว่าโครเมียมประมาณ 30 เท่า ความสามารถในการละลายต่ำสุดของตะกั่วและโครเมียมไฮดรอกไซด์อยู่ที่พีเอชประมาณ 9.5 และ 7.5 ตามลำดับ ในขณะที่พีเอชของสารละลายกรดอะซิติกหลังจากที่สัมผัสกับก้อนหล่อแข็งของเสียบเป็นระยะเวลาต่าง ๆ กันอยู่ในช่วงระหว่าง 4.0 และ 4.8 ผลต่างของพีเอชระหว่างสารละลายกรดอะซิติกและความสามารถในการละลายต่ำสุดของตะกั่วไฮดรอกไซด์มากกว่าในกรณีของโครเมียมไฮดรอกไซด์ ดังนั้นตะกั่วไฮดรอกไซด์จึงมีแนวโน้มที่จะละลายและรั่วไหลออกจากก้อนหล่อแข็งของเสียบได้มากกว่าโครเมียมไฮดรอกไซด์
- ก้อนหล่อแข็งของเสียบทั้งที่มีและไม่มีแทนที่ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ด้วยฝุ่นซิลิกาควมแน่นมีความคงทนต่อการกัดกร่อนโดยกรดเรียงตามลำดับจากมากไปน้อยได้ดังนี้ กรดซัลฟูริก > กรดอะซิติก > กรดไนตริก โดยก้อนหล่อแข็งของเสียบที่มีการแทนที่ปูนซีเมนต์ด้วยฝุ่นซิลิกาควมแน่นมีความคงทนต่อการกัดกร่อนโดยกรดซัลฟูริกได้ดีกว่าก้อนหล่อแข็งของเสียบที่ไม่มีแทนที่ปูนซีเมนต์ด้วยฝุ่นซิลิกาควมแน่น
- ก้อนหล่อแข็งของเสียบที่มีการแทนที่ปูนซีเมนต์ด้วยฝุ่นซิลิกาควมแน่นมีความคงทนต่อสภาวะแวดล้อมที่เปียกและแห้งได้ดีกว่าก้อนหล่อแข็งของเสียบที่ไม่มีแทนที่ปูนซีเมนต์ด้วยฝุ่นซิลิกาควมแน่น อย่างไรก็ตามความคงทนต่อสภาวะเปียกและแห้งของก้อนหล่อแข็งของเสียบทั้งที่มีและไม่มีแทนที่ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ด้วยฝุ่นซิลิกาควมแน่นอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้

5 ความเห็นและข้อเสนอแนะ

กระบวนการทำเสถียรและหล่อแข็งกากตะกอนโลหะหนักโดยใช้ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์เป็นตัวยึดประสานนั้นเป็นการจำกัดความสามารถในการละลาย และการเคลื่อนตัวของโลหะหนักจากก้อนหล่อแข็งของเสีย ซึ่งเป็นผลมาจากการเปลี่ยนรูปกากตะกอนโลหะหนักไปเป็นก้อนของแข็งและในขณะเดียวกันก็เกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างโลหะหนักกับตัวยึดประสาน การเปลี่ยนแปลงทางเคมีที่เกิดขึ้นระหว่างโลหะหนักและปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์มีบทบาทสำคัญต่อการควบคุมคุณภาพของก้อนหล่อแข็งของเสีย สภาพพี-เอชที่ค่อนข้างสูงซึ่งเกิดขึ้นในระหว่างปฏิกิริยาไฮเดรชันของปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ส่งผลให้โลหะไฮดรอกไซด์ซึ่งส่วนมากมีคุณสมบัติ amphoteric บางตัวละลายกลับออกมาอีก โลหะหนักที่ละลายออกมาเหล่านี้เป็นตัวการสำคัญที่ไปรบกวนการไฮเดรชันของปอร์ตแลนด์ซีเมนต์ซึ่งส่งผลให้ความแข็งแรงของก้อนหล่อแข็งของเสียลดลงและการชะละลายเพิ่มมากขึ้น

ในงานวิจัยนี้ได้มีการพัฒนาคุณภาพของก้อนหล่อแข็งของเสียโดยการนำฝุ่นซิลิกาควบแน่นมาใช้แทนปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์บางส่วน ซึ่งสิ่งที่น่าสนใจที่ได้พบจากการทดลองนี้คือฝุ่นซิลิกาควบแน่นทำให้ความเป็นต่างของระบบลดลง เนื่องจากแคลเซียมไฮดรอกไซด์ถูกใช้ในปฏิกิริยาปอสโซลานของฝุ่นซิลิกา ทำให้โลหะไฮดรอกไซด์ที่อยู่ในรูปที่เสถียรแล้วละลายกลับออกมาอีกในอัตราที่ลดลงในระหว่างการหล่อแข็ง ดังนั้นโลหะหนักจึงไปรบกวนการไฮเดรชันของปอร์ตแลนด์ซีเมนต์ในระดับที่ลดลง และส่งผลให้อัตราการพัฒนากำลังอัดของก้อนหล่อแข็งของเสียเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ นอกจากนี้ก้อนหล่อแข็งของเสียที่มีการแทนที่ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ด้วยฝุ่นซิลิกาควบแน่นยังมีความคงทนต่อการกัดกร่อนโดยกรดซัลฟิวริกได้ดีกว่าอีกด้วย

เนื่องจากยังไม่พบรายงานหรือบทความวิจัยอื่นที่เกี่ยวกับอิทธิพลของฝุ่นซิลิกาควบแน่นต่อคุณสมบัติของก้อนหล่อแข็งของเสียที่ใช้ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์เป็นตัวยึดประสานโลหะไฮดรอกไซด์ จึงเชื่อว่าสิ่งที่พบจากงานวิจัยนี้เป็นเรื่องใหม่ที่น่าสนใจและควรที่จะมีการทำวิจัยในเรื่องนี้อย่างต่อเนื่องต่อไป ซึ่งสิ่งที่พบจากงานวิจัยนี้ทำให้เชื่อว่าคุณภาพของก้อนหล่อแข็งของเสียสามารถพัฒนาให้ดีขึ้นได้โดยการปรับเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีของก้อนหล่อแข็งของเสีย ซึ่งสามารถทำได้โดยการนำวัสดุปอสโซลานซึ่งส่วนมากเป็นผลพลอยได้หรือกากของเสียอุตสาหกรรมที่มีซิลิกาออกไซด์ และอลูมินาออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลัก ตัวอย่างเช่น ฝุ่นซิลิกาควบแน่น เถ้าลอยลิกไนต์ ขี้เถ้าแกลบ หรือกากตะกอนเตาหลอมเหล็ก เป็นต้น

งานวิจัยที่จะทำต่อไปจะนำขี้เถ้าแกลบมาใช้ในการศึกษาแทนฝุ่นซิลิกาควบแน่น เนื่องจากแกลบเป็นกากของเสียจากภาคเกษตรกรรมที่มีอยู่เป็นจำนวนมาก ถ้าหากมีการควบคุมสภาวะในการเผาแกลบให้เหมาะสมจะได้ขี้เถ้าแกลบที่มีซิลิกาออกไซด์อยู่ประมาณ 95-99% ซึ่งมีองค์ประกอบที่ใกล้เคียงกับฝุ่นซิลิกาควบแน่น และเห็นควรที่จะนำมาใช้แทนฝุ่นซิลิกาควบแน่นเพื่อลดการนำเข้าฝุ่นซิลิกาควบแน่น นอกจากนี้ยังเป็นการจัดการกากของเสียโดยการหมุนเวียนกลับมาใช้ใหม่อีกในการบำบัดของเสียอันตรายประเภทกากตะกอนโลหะหนักซึ่งสามารถช่วยลดค่าใช้จ่ายในการบำบัดกากตะกอนโลหะหนักได้อีกด้วย

6 เอกสารอ้างอิง

1. กรมควบคุมมลพิษ, 2535, สถานการณ์มลพิษในประเทศไทย พ.ศ. 2535 หน้า 36-41.
2. Coner, J.R., 1990, *Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes*. New York, Van Nostrand Reinhold, pp. 2, 26-32, 36.
3. Hills, C.D., Koe, L., Sollars, C.J. and Perry, R., 1992 "Early Heat of Hydration During the Solidification of a Metal Plating Sludge" *Cem & Concr. Res.*, 22 pp. 822-832.
4. Fowler, G.D., Asavapisit, S., Cheeseman, C.R. and Perry, R., (deceased), 1995, A Study of The Chemical Effect of Metal Hydroxide upon Cement Hydration Reactions In: *Proceedings of the International Congress on Waste Solidification-Stabilization Process.*, J.M. Cases and F. Thomas Eds., Nancy, France, pp.40-45.
5. Taylor, H.F.W., 1990, *Cement Chemistry*. Academic Press Limited, Great Britain
6. Hanna, R.A., Barrie, P.J., Cheeseman, C.R., Hills, C.D., Buchler, P.M. and Perry, R., 1995 "Solid State ^{29}Si and ^{27}Al NMR and FTIR Study of Cement Pastes Containing Industrial Wastes and Organics", *Cem & Concr. Res.*, 25, pp. 1435-1444.
7. Asavapisit, S., Fowler, G.D. and Cheeseman, C.R., 1997, "Solution Chemistry During Cement Hydration in the Presence of Metal Hydroxide Wastes", *Cem & Concr. Res.*, 27, pp. 1249-1260.
8. Tashiro, C., Oba, J. and Akama, K., 1979, "The Effects of Several Heavy Metal Oxides on the Formation of Ettringite and the Microstructure of Hardened Ettringite", *Cem & Concr. Res.*, 9, pp. 303-308.
9. Thomas, N.L., Jameson, D.A. and Double, D.D., 1981, "The Effect of Lead Nitrate on the Early Hydration of Portland Cement", *Cem & Concr. Res.*, 11, pp. 143-153.
10. Birchall, J.D., Howard, A.J. and Double, D.D., 1980, "Some General Considerations of a Membrane/Osmosis Model for Portland Cement Hydration", *Cem & Concr. Res.*, 10, pp. 145-155.
11. Cartledge, F.K., Butler, L.G., Chalasani, D., Eaton, H.C., Frey, F.P., Herera, E., Tittlebaum, M.E. and Yang, S.L., 1990 "Immobilization Mechanisms in Solidification/Stabilization of Cd and Pb Salts Using Portland Cement Fixing Agents", *Environ.Sci. Technol.*, 24, pp. 867-873.
12. Ortego, J.D., Barroeta, Y., Cartledge, F.K. and Akhter, H., 1991 "Leaching Effects on Silicate Polymerization FTIR and ^{29}Si NMR Study of Lead and Zinc in Portland Cement", *Environ.Sci. Technol.*, 25, pp. 1171-1174.
13. Odler, I. And Schmidt, O., 1980, "Structure and Properties of Portland Cement Clinker Doped with Zinc Oxide", *J. Am. Cer. Soc.*, 63, pp. 13-16.
14. Mollah, M.Y.A., Tsai, Y.N., Vempati, R.K., Lin, T.C. and Cocke, D.L., 1995, "The Interfacial Chemistry of Solidification/Stabilization of Metals in Cement and Pozzolanic Material Systems" *Waste Management.*, 15, No.2, pp. 137-148.
15. Roy, A., Eaton, H.C., Catipiedge, F.K. and Tittlebaum, M.E., 1992, "Solidification/Stabilization of Hazardous Waste: Evidence of Physical Encapsulation", *Environ.Sci. Technol.*, 26, pp. 1349-1353.
16. Bishop, P.L., 1988, "Leaching of Inorganic Hazardous Constituents from Stabilized/Solidified Hazardous Wastes", *Haz. Wastes & Haz Mater.*, 5, No.2, pp. 129-143.

17. Cheng, K.Y., Bishop, P.L., 1992, "Sorption, Important in Stabilized/Solidified Waste Forms", *Haz. Wastes & Haz Mater.*, 9, No.3, pp. 289-296.
18. Roger D. Spence (Ed.), 1993, *Chemistry and Microstructure of Solidified Waste Forms*. London, Lewis Publishers, pp. 72-77.
19. Van der Sloot, H.A., de Groot, G.J. and Wijkstra, J., 1989, Leaching Characteristics of Construction Materials and Stabilization Products Containing Waste Materials. In: *Environmental Aspects of Stabilization and Solidification of Hazardous and Radioactive Wastes*. T.M. Gilliam and C.C. Wiles, Eds, ASTM STP 1033, American Society of Testing and Materials, Philadelphia pp. 125-149.
20. Stegemann, J.A., Caldwell, R.J. and Shi, C., 1995, Laboratory and Field Leaching of Solidified Wastes In: *Proceedings of the International Congress on Waste Solidification-Stabilization Process*.. J.M. Cases and F. Thomas Eds., Nancy, France, pp. 339-343.
21. Means, J.L., Smith, L.A., Nehring, K.W., Brauning, S.E., Gavaskar, A.R., Sass, B.M., Wiles, C.C. and Mashni, C.I., 1995, *The Application of Solidification/Stabilization to Waste Materials*. Lewis Publishers, U.S.A.
22. Mehta, P.K. and Manmohan, D., 1980, Pore Size Distribution and Permeability of Hardened Cement Paste: *Proceedings of the International Congress on the Chemistry of Cement*, Vol. III, pp. VII-1 to VII-5, Paris
23. Brichall, J.D., 1981, *Flexural Strength and Porosity of Cements*, Nature 289, pp. 388-390.
24. Alford, N.McN., Groves, G.W. and Double, D.D., 1982, "Physical Properties of High Strength Cement pastes", *Cem & Concr. Res.*, 12 pp. 349-358.
25. Young, J.F., 1992, Dense High Strength, Low Permeability Cement-Based Materials for Containment In: *Cement Industry Solutions to Waste Management*. Canadian Portland Cement Association, Calgary, Alberta, Canada, Oct., 7-9, R.W. Piggott Ed., pp. 359-372.
26. Cheeseman, C.R., Asavapisit, S. and Knight, J., 1998, "Effect of Uniaxially Pressing OPC Pastes Containing Metal Hydroxides on Porosity, Density and Leaching", *Cem & Concr. Res.*, 28 pp. 1639-1653.
27. Macphee, D.E., 1990, "PRC-pore reduced cement: density cement pastes following fluid extraction", *Advances in Cement Research*, vol.3, No. 12, pp. 135-142.
28. American Society For Testing and Material, 1997, ASTM C305-94: Standard Practice for Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency In "Annual book of ASTM Standard", section 4, Vol. 04.01, Philadelphia, ASTM, pp. 196-198.
29. American Society For Testing and Material, 1997, ASTM C191-92: Standard Test Method for Time of Setting of Hydraulic Cement by Vicat Needle, In "Annual book of ASTM Standard", section 4, Vol. 04.01, Philadelphia, ASTM, pp. 162-164.
30. American Society For Testing and Material, 1997, ASTM D1633-96: Standard Test Method for Compressive Strength of Molded Soil Cement Cylinders, In "Annual book of ASTM Standard", section 4, Vol. 04.08, Philadelphia, ASTM, pp. 151-153.

31. American Society For Testing and Material, 1997, ASTM D 4843-88 (Reapproved 1994): Standard Test Method for Wetting and Drying Test of Solid Waste. In "Annual book of ASTM Standard", section 11, Vol. 11.04, Philadelphia, ASTM, pp. 72-75.
32. Atlassi, E.H., 1995, Nonevaporable Water and Degree of Cement Hydration in Silica Fume-Cement Systems", In: *Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete*, Proceedings Fifth International Conference, Wisconsin, U.S.A., pp. 703-717.
33. Thomas, N.L., and Double, D.D., 1981, "Calcium and Silicon Concentrations in Solution During the Early Hydration of Portland Cement and Tricalcium Silicate", *Cem. & Concr. Res.*, 11, pp. 675-687.
34. Omotoso, O. E., Ivey, D.G. and Mikula, R., 1995, "Characterization of chromium doped tricalcium silicate using SEM/EDS, XRD and FTIR", *J. Hazardous Materials*, vol. 42, pp. 87-102.
35. Mehta, P. K., 1995, Condensed Silica Fume In, *Concrete Technology and Design: Cement Replacement Materials*, R. N. Swamy Ed., Surrey University Press, Vol. 3, pp. 134-170.
36. Cheng, K. Y. and Bishop, P.L., 1996, Morphology and pH Changes in Leached Solidified/Stabilized Waste Forms, In: *Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes*, T. M. Gilliam and C. C. Wiles, eds., ASTM STP 1240, American Society of Testing and Materials, Philadelphia, Vol. 3, pp. 73-79.
37. Bager, P.G., Bishop, P.L., 1997, "Prediction of metal leaching rates from solidified/stabilized wastes using the shrinking unreacted core leaching procedure", *Haz. Wastes. & Haz Mater.*, 52, pp. 311-333.
38. Stegemann, J.A., Ramesh perera, A.S., Cheeseman, C., Buenfeld, N.R., 2000, "1/8 Factorial Study of Metal Effects on Acid Neutralization by Cement", *Journal of Environmental Engineering.*, vol.,126, No.10, pp.925-933.
39. Pavlik, V., 1996, "Corrosion of Hardened Cement Paste by Acetic Acid and Nitric Acids. Part II: Influence of Water/Cement Ratio", *Cem. Concr. Res.*, vol.26, pp.475-490.
40. Pavlik, V., 1994, "Corrosion of Hardened Cement paste by Acetic Acid and Nitric Acids. Part III: Formation and Chemical Composition of the Corrosion Products Layer", *Cem. Concr. Res.*, vol.24, pp. 1495-1508
41. Pavlik, V., 1994, "Corrosion of Hardened Cement Paste by Acetic Acid and Nitric Acids. Part I: Calculation of Corrosion Depth", *Cem. Concr. Res.*, vol.24, pp. 551-562.
42. Geslin, N.M., Israel, D., Lachowski, E.E. and Macphee, D.E., 1997, "Durability and Microstructure of Pore Reduced Cements (PRC). *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 370, pp. 237-244.
43. Klich, I., Batchelor, B., Wilding, L.P., and Drees, L.R., 1999, "Mineralogical Alterations that Affect the Durability and Metals Containment of Aged Solidified and Stabilized Wastes", *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, pp. 1433-1440.
44. Neville, A.M. and Brooks, J.J., *Concrete Technology*, Addison Wesley Longman Limited, London, UK., pp. 237-259.

7 Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว

1. เกิดองค์ความรู้ใหม่ที่น่าสนใจที่นำไปสู่ความเข้าใจที่ดีขึ้นเกี่ยวกับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างโลหะหนักและปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ในระหว่างกระบวนการหล่อแข็งกากตะกอนโลหะหนัก ซึ่งมีอิทธิพลอย่างมากต่อคุณภาพของก้อนหล่อแข็งของเสีย และนำไปสู่การพัฒนาคุณภาพของก้อนหล่อแข็งของเสียต่อไปได้ในอนาคต
2. ได้ข้อมูลพื้นฐานที่สามารถนำไปใช้เป็นแนวทางในการจัดการของเสียอันตรายที่เหมาะสม และสามารถนำไปขยายผลให้เกิดประโยชน์ต่อหน่วยงานที่ทำหน้าที่เกี่ยวกับการบำบัดของเสียอันตราย
3. สามารถผลิตบัณฑิตระดับปริญญาโทได้จำนวน 2 คน
4. สามารถผลิตผลงานวิจัยซึ่งนำไปสู่การเผยแพร่ในวารสารระดับนานาชาติได้ 1 เรื่อง และวารสารในระดับภูมิภาคได้ 2 เรื่อง
 - 4.1 S. Asavapisit, W. Nanthamontry, and C. Polprasert, Influence of condensed silica fume on the properties of cement-based solidified wastes. Cem.& Concr. Res., vol. 31, pp.1-6, (2000).
 - 4.2 S. Asavapisit, M. Boonjam, and C. Polprasert, Effects of lead and chromium hydroxides on cement-based solidified waste properties. Thammasat Int. J. Sc. Tech., vol. 5, no.3, pp.1-9, (2000).
 - 4.3 S. Asavapisit, M. Boonjam, and C. Polprasert, Corrosion of cement-based solidified wastes due to different acid attack. (to be submitted to JIJST).
5. ทำให้เกิดกลุ่มงานวิจัยทางด้านการทำเสถียรและหล่อแข็งกากของเสียอันตรายซึ่งประกอบด้วยนักศึกษาระดับปริญญาโทประมาณ 12 คน และทำให้เกิดผลงานวิจัยซึ่งสามารถนำไปสู่การเผยแพร่ได้อย่างต่อเนื่อง

ภาคผนวก

การคำนวณค่า effective diffusion coefficient

การคำนวณค่า effective diffusion coefficient (D_e) สำหรับ OPC+10% Pb(OH)₂

จากความสัมพันธ์ของแบบจำลอง (Shrinking Unreacted Core Model) [37]

$$M_t = [(2D_e C_o^2 f_{mo}^2 I(t) / \beta)]^{1/2} \times t^{1/2}$$

เมื่อ M_t = contaminant release per unit surface (mg/cm²)

D_e = effective diffusion coefficient (for acid species)(cm²/s)

C_o = solid contaminant concentration (mg/cm³)

f_{mo} = leachable fraction (dimensionless)

$I(t)$ = acid exposure, acid concentration multiplied by the leaching time
= $C_H \times t$ (mol.day/l)

β = acid neutralization capacity (kmol eq/ m³)

จากกราฟและตารางในภาคผนวกสามารถหาได้ดังนี้

การคำนวณค่า acid neutralization capacity (ANC)

$$ANC_{pH\ 7} = 6.5 \text{ eq/kg}_{(dry\ solid)}$$

น้ำหนักสมมูลของกรดอะซีติก = 60

ความหนาแน่นก้อนหล่อแข็ง = 1.8 g/cm³

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น } ANC_{pH\ 7} \text{ ของ OPC+10\%Pb(OH)}_2 &= (6.5 \text{ eq/kg}_{(dry\ solid)}) \times (1 \text{ mol-eq/ } 60 \text{ g-eq}) \times (1.8 \text{ g/cm}^3) \\ &= 0.195404 \text{ kmole-eq/m}^3 \end{aligned}$$

พื้นที่ผิวของก้อนตัวอย่างรูปทรงกระบอก

$$\text{จากสูตร } 2\pi r h + 2\pi r^2 \text{ (cm}^2\text{)}$$

ดังนั้น ก้อนหล่อแข็งของ OPC+10%Pb(OH)₂

$$\begin{aligned} \text{มีพื้นที่ผิว} &= 2 \times 1.368 \text{ cm} \times \pi \times 2.57 \text{ cm} + 2 \times \pi \times 1.368^2 \text{ cm}^2 \\ &= 33.38 \text{ cm}^2 \end{aligned}$$

ปริมาตรของก้อนตัวอย่างรูปทรงกระบอก

$$\text{จากสูตร } \pi r^2 h \text{ (cm}^3\text{)}$$

ดังนั้น ก้อนหล่อแข็งของ OPC+10%Pb(OH)₂

$$\begin{aligned} \text{มีปริมาตร} &= \pi \times 1.368^2 \text{ cm}^2 \times 2.57 \text{ cm} \\ &= 15.10 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

ปริมาณโครเมียมและตะกั่วเริ่มต้น (C_o)

จากการวิเคราะห์หาความเข้มข้นของโลหะหนักในกากตะกอนสังเคราะห์พบว่าความเข้มข้นเริ่มต้นของ

$$Pb = 369.41 \text{ mg/g}_{(dry\ sludge)}$$

$$Cr = 228.41 \text{ mg/g}_{(dry\ sludge)}$$

ความเข้มข้นเริ่มต้นของตะกั่วที่อยู่ในก้อนหล่อแข็งของเสียบ

$$\begin{aligned} &= (369.41 \text{ mg/g}_{(dry\ sludge)}) \times (0.1) \times \text{น้ำหนักก้อนหล่อแข็ง/ปริมาตรก้อนหล่อแข็ง} \\ &= (369.41 \text{ mg/g}_{(dry\ sludge)}) \times (0.1) \times 27.24 \text{ g} \times 15.10 \text{ cm}^3 \\ &= 66.63 \text{ mg/cm}^3_{solid} \end{aligned}$$

ปริมาตรของกรดอะซิติกที่ใช้จะ

ปริมาตรของกรดต่อพื้นที่ผิวของก้อนตัวอย่าง = 20:1

ดังนั้นในการทดลองการรั่วไหลของโลหะหนักจากก้อนหล่อแข็งของเสียต้องใช้ปริมาณกรดอะซิติก

$$= 33.38 \text{ cm}^2 \times 20 \text{ cm}^3$$

$$= 676.63 \text{ cm}^3$$

Contaminant release per unit surface, M_t (mg/cm^2)

M_t = ปริมาณโลหะหนักที่วัดได้ในน้ำชะ (mg/l) $\times$ ปริมาตรของน้ำชะ (cm^3) $\times$ (1/1000 cm^3) / พื้นที่ผิวตัวอย่าง cm^2

ดังนั้น ปริมาณ Contaminant release per unit surface

$$= 100 \text{ mg}/\text{l} \times 676.63 \text{ cm}^3 \times (1/1000 \text{ cm}^3) / 33.38 \text{ cm}^2$$

$$= 2.0 \text{ mg}/\text{cm}^2$$

Leachable fraction, f_{mo}

leachable fraction = $\frac{\text{ปริมาณโลหะหนักที่ถูกชะ}}{\text{ปริมาณโลหะหนักเริ่มต้นในก้อนตัวอย่าง}}$

โดยที่ ปริมาณโลหะหนักที่ถูกชะ (mg) = $\frac{\text{ปริมาณโลหะหนักที่วัดได้ในน้ำชะ} (\text{mg}/\text{l}) \times \text{ปริมาตรของน้ำชะ} (\text{cm}^3)}{1000 \text{ cm}^3}$

และปริมาณโลหะหนักเริ่มต้นในก้อนตัวอย่าง = $C_o (\text{mg}/\text{cm}^3_{\text{solid}}) \times \text{ปริมาตรของก้อนตัวอย่างเริ่มต้น} (\text{cm}^3)$

ดังนั้น leachable fraction

ของก้อนหล่อแข็ง OPC+ 10%Pb(OH)₂

$$= \frac{100 \text{ mg}/\text{l} \times 676.63 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3}$$

$$66.63 \text{ mg}/\text{cm}^3_{\text{solid}} \times 15.10 \text{ cm}^3$$

$$= 0.067241$$

การหาค่า acid exposure, $I(t)$

acid exposure = acetic acid concentration $\times$ leaching time = $C_H \times t$ ($\text{mol} \cdot \text{day}/\text{l}$)

ดังนั้นก้อนหล่อแข็ง OPC+10%Pb(OH)₂ ที่ระยะเวลา 1 วัน มีค่า $I(1\text{day})$

$$= 0.2 \text{ N} \times 1 \text{ day}$$

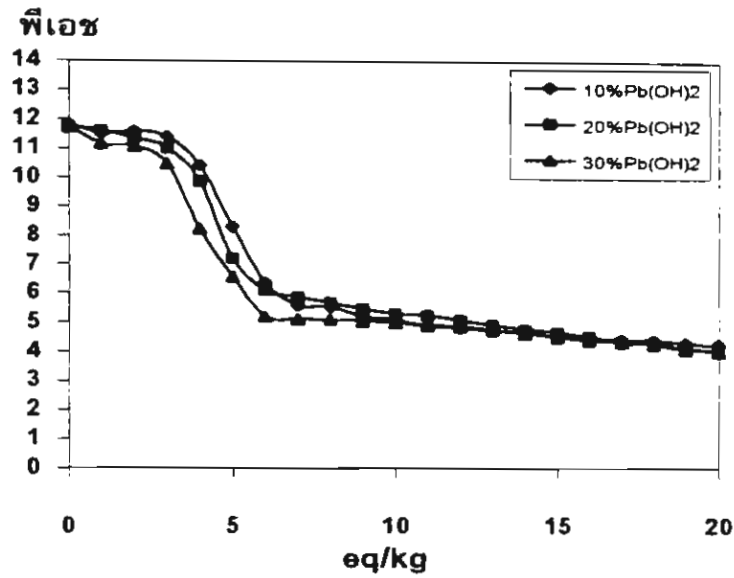
$$= 0.2 \text{ mol} \cdot \text{day}/\text{l}$$

แทนค่าต่าง ๆ

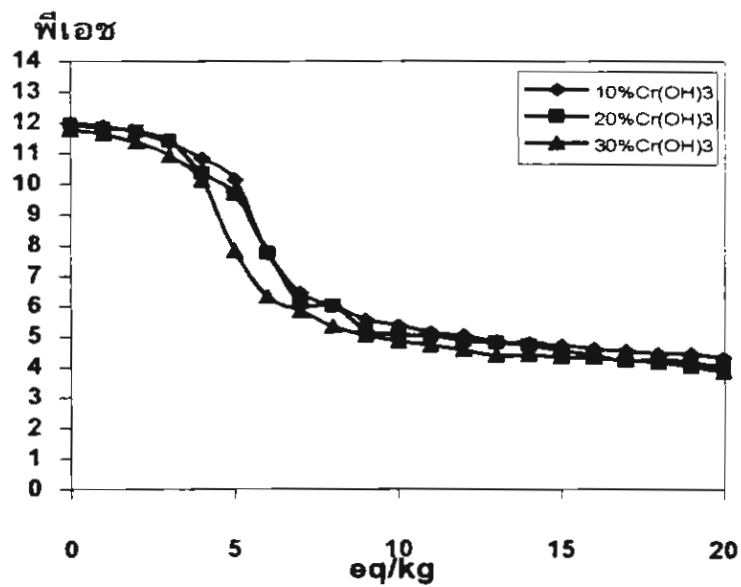
ดังนั้นค่า effective diffusion coefficient ของก้อนหล่อแข็งของ OPC+10%Pb(OH)₂ ที่ระยะเวลา 1 วัน

$$= \frac{(2.000 \text{ mg}/\text{cm}^2)^2 \times 0.195404 \text{ kmol-eq}/\text{m}^3}{2 \times (66.63 \text{ mg}/\text{cm}^3_{\text{solid}})^2 \times (0.067241)^2 \times 0.2 \text{ mol-eq}/\text{l} \times 1 \text{ day} \times (86400 \text{ second}/1 \text{ day})}$$

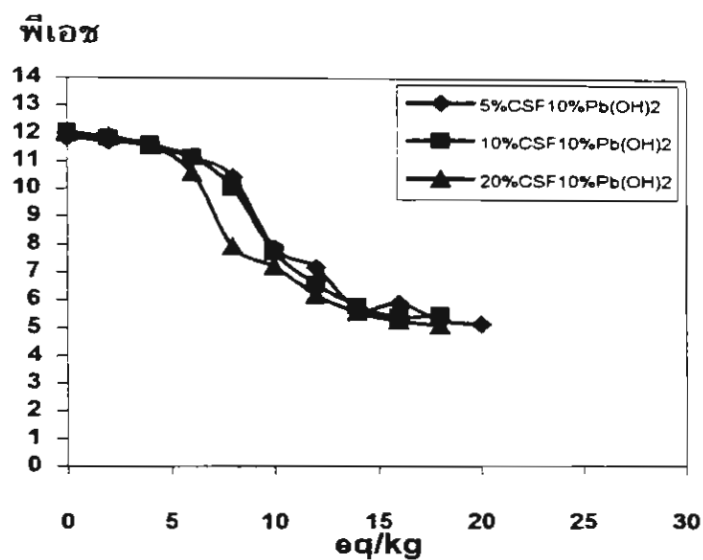
$$= 1.13 \exp 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$



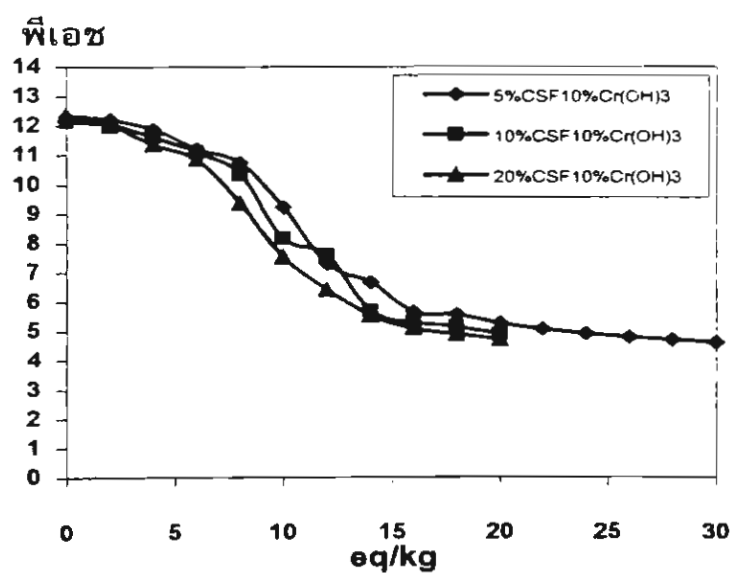
รูปที่ ก-1 ความสามารถในการสะเทินกรดของก้อนหล่อแข็งของเสียที่มีตะกั่วไฮดรอกไซด์ในระดับต่างๆ



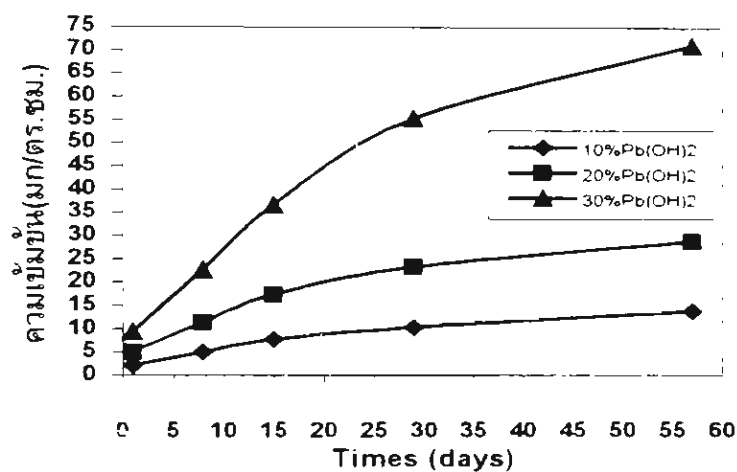
รูปที่ ก-2 ความสามารถในการสะเทินกรดของก้อนหล่อแข็งของเสียที่มีโครเมียมไฮดรอกไซด์ในระดับต่างๆ



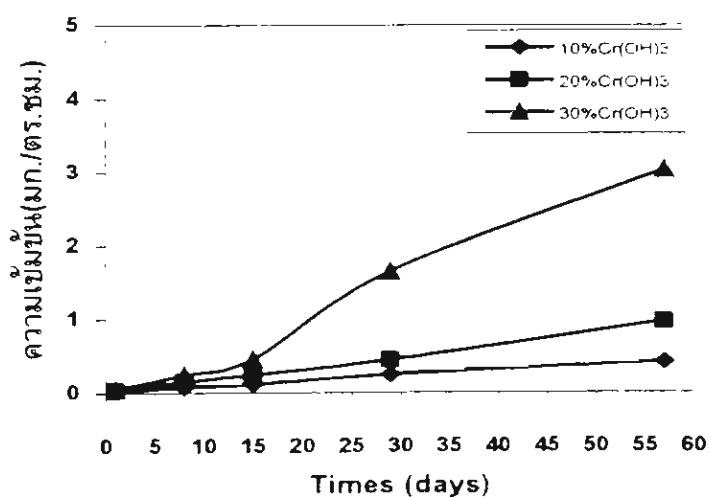
รูปที่ ก-3 ความสามารถในการสะเทินกรดของก้อนหล่อแข็งของเสียที่มีตะกั่วไฮดรอกไซด์ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักและฝุ่นซิลิกาควบแน่นในระดับต่างๆ



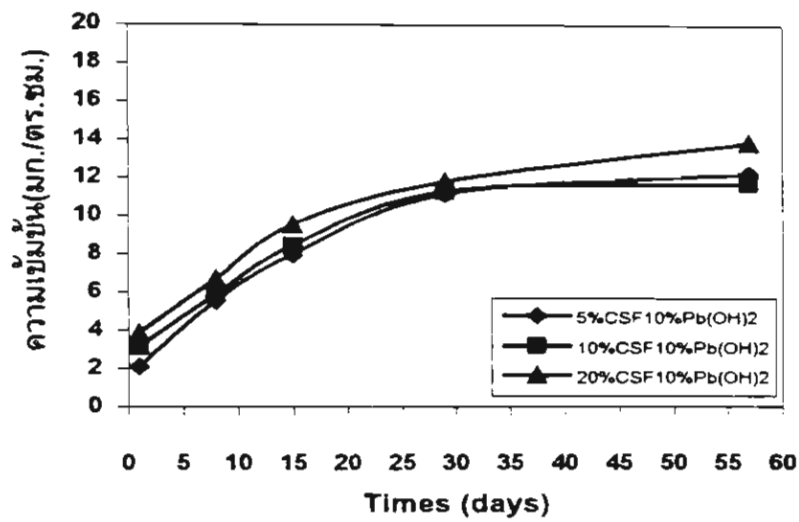
รูปที่ ก-4 ความสามารถในการสะเทินกรดของก้อนหล่อแข็งของเสียที่มีโครเมียมไฮดรอกไซด์ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักและฝุ่นซิลิกาควบแน่นในระดับต่างๆ



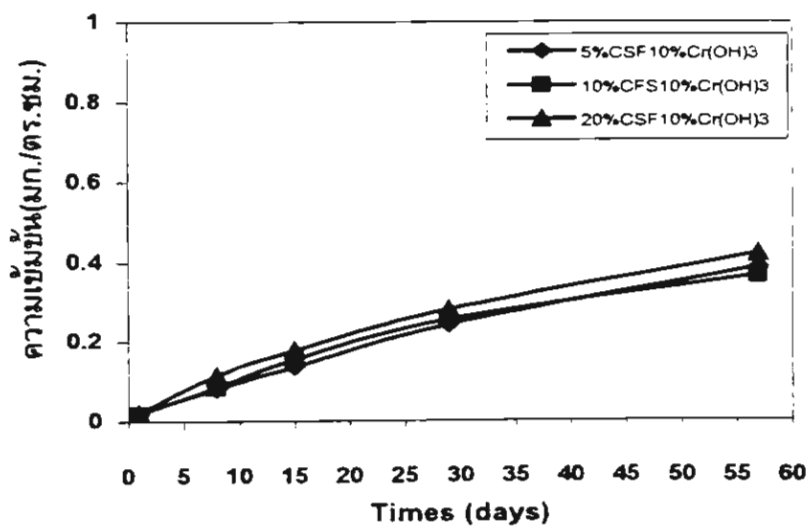
รูปที่ ก-5 อัตราการรั่วไหลของตะกั่วจากก้อนหล่อแข็งของเสียบหลังจากที่สัมผัสกับกรดเป็นเวลาต่าง ๆ กัน



รูปที่ ก-6 อัตราการรั่วไหลของโครเมียมจากก้อนหล่อแข็งของเสียบหลังจากที่สัมผัสกับกรดเป็นเวลาต่าง ๆ กัน



รูปที่ ก-7 อัตราการรั่วไหลของตะกั่วจากก้อนหล่อแข็งของเสียไม่ผสมฝุ่นซิลิกาควบแน่น
หลังจากที่สัมผัสกับกรดเป็นเวลาต่าง ๆ กัน



รูปที่ ก-8 อัตราการรั่วไหลของโครเมียมจากก้อนหล่อแข็งของเสียผสมฝุ่นซิลิกาควบแน่น
หลังจากที่สัมผัสกับกรดเป็นเวลาต่าง ๆ กัน

ตารางที่ ก-1 ความสามารถในการสะเทินกรดของก้อนหล่อแข็งของเสียบ่ในสภาวะที่มีและไม่มีการแทนที่ปูนซีเมนต์ด้วยฝุ่นซิลิกาควบแน่น

ตัวอย่าง	ANC ที่ pH 7 (eq/kg _{solid})	ANC ที่ pH 7 (kmol-eq/m ³)
OPC+10%Pb(OH) ₂	6.5	0.195
OPC+20%Pb(OH) ₂	6	0.182
OPC+30%Pb(OH) ₂	5.4	0.161
OPC+10%Cr(OH) ₃	7.3	0.219
OPC+20%Cr(OH) ₃	7.1	0.191
OPC+30%Cr(OH) ₃	6.1	0.168
OPC+ 5%CSF+10%Pb(OH) ₂	12	0.357
OPC+10%CSF+10%Pb(OH) ₂	10.4	0.303
OPC+20%CSF+10%Pb(OH) ₂	10.4	0.318
OPC+ 5%CSF+10%Cr(OH) ₃	12.7	0.401
OPC+10%CSF+10%Cr(OH) ₃	12.3	0.368
OPC+20%CSF+10%Cr(OH) ₃	10.3	0.326

ตารางที่ ก-2 ขนาดโดยเฉลี่ยของก้อนหล่อแข็งของเสียบที่ใช้ในการทดสอบ

ตัวอย่าง	รัศมี (ซม.)	ความสูง (ซม.)	พื้นที่ผิว (ซม.)	ปริมาตร (ซม. ³)	น้ำหนัก (กรัม)
OPC+10%Pb(OH) ₂	1.37	2.57	33.83	15.10	27.24
OPC+20%Pb(OH) ₂	1.37	2.54	33.74	15.04	27.40
OPC+30%Pb(OH) ₂	1.37	2.58	34.05	15.25	27.33
OPC+10%Cr(OH) ₃	1.37	2.56	33.98	15.20	27.34
OPC+20%Cr(OH) ₃	1.39	2.6	34.83	15.77	25.40
OPC+30%Cr(OH) ₃	1.38	2.61	34.58	15.61	25.80
OPC+ 5%CSF+10%Pb(OH) ₂	1.37	2.54	33.64	14.97	26.72
OPC+10%CSF+10%Pb(OH) ₂	1.37	2.66	34.67	15.68	27.39
OPC+20%CSF+10%Pb(OH) ₂	1.35	2.5	32.64	14.31	26.28
OPC+ 5%CSF+10%Cr(OH) ₃	1.35	2.51	32.73	14.36	27.21
OPC+10%CSF+10%Cr(OH) ₃	1.37	2.53	33.55	14.91	26.80
OPC+20%CSF+10%Cr(OH) ₃	1.35	2.45	32.22	14.02	26.66

ตารางที่ ก-3 อัตราการรั่วไหลของตะกั่วและโครเมียมจากก้อนหล่อแข็งของเสียบที่ไม่มีการแทนที่ปูนซีเมนต์ด้วยฝุ่นซิลิกาควบแน่น

ระยะเวลา (days)	อัตราการรั่วไหล(มก./ตร.ซม.)					
	10%Pb(OH) ₂	20%Pb(OH) ₂	30%Pb(OH) ₂	10%Cr(OH) ₃	20%Cr(OH) ₃	30%Cr(OH) ₃
1	2.00	4.94	9.22	0.02	0.03	0.04
8	4.86	11.22	22.46	0.07	0.15	0.24
15	7.70	17.24	36.46	0.11	0.23	0.44
29	10.28	23.24	55.22	0.24	0.43	1.63
57	13.76	28.76	70.96	0.41	0.96	3.02

ตารางที่ ก-4 อัตราการรั่วไหลของตะกั่วและโครเมียมจากก้อนหล่อแข็งของเหล็กที่มีการแทนที่ปูนซีเมนต์ด้วยฝุ่นซิลิกาควมแน่น

ระยะเวลา (days)	อัตราการรั่วไหล(มก./ตร.ซม.)					
	5%CSF 10%Pb(OH) ₂	10%CSF 10%Pb(OH) ₂	20%CSF 10%Pb(OH) ₂	5%CSF 10%Cr(OH) ₃	10%CSF 10%Cr(OH) ₃	20%CSF 10%Cr(OH) ₃
1	2.09	3.14	3.82	0.02	0.02	0.02
8	5.51	5.86	6.67	0.08	0.08	0.11
15	7.92	8.42	9.53	0.14	0.15	0.18
29	11.14	11.27	11.78	0.24	0.25	0.28
57	12.20	11.68	13.84	0.38	0.37	0.42

ตารางที่ ก-5 Leachable fraction ของตะกั่วและโครเมียมจากก้อนหล่อแข็งของเสียที่ไม่มีการแทนที่ปูนซีเมนต์ด้วยฝุ่นซิลิกาควบแน่น

ระยะเวลา (days)	Leachable fraction (fmo)					
	10%Pb(OH) ₂	20%Pb(OH) ₂	30%Pb(OH) ₂	10%Cr(OH) ₃	20%Cr(OH) ₃	30%Cr(OH) ₃
1	0.068	0.082	0.104	0.0009	0.0009	0.0009
8	0.163	0.187	0.253	0.0039	0.0043	0.0046
15	0.259	0.288	0.410	0.0060	0.0070	0.0087
29	0.346	0.388	0.621	0.0129	0.0130	0.0319
57	0.463	0.479	0.798	0.0224	0.0287	0.0591

ตารางที่ ก-6 Leachable fraction ของตะกั่วและโครเมียมจากก้อนหล่อแข็งของเสียบที่มีการแทนที่ปูนซีเมนต์ด้วยฝุ่นซิลิกาความแน่น

ระยะเวลา (days)	Leachable fraction (fmo)					
	5%CSF 10%Pb(OH) ₂	10%CSF 10%Pb(OH) ₂	20%CSF 10%Pb(OH) ₂	5%CSF 10%Cr(OH) ₃	10%CSF 10%Cr(OH) ₃	20%CSF 10%Cr(OH) ₃
1	0.071	0.107	0.129	0.0010	0.0009	0.0011
8	0.188	0.201	0.224	0.0042	0.0046	0.0060
15	0.270	0.288	0.320	0.0071	0.0084	0.0093
29	0.380	0.386	0.396	0.0127	0.0139	0.0147
57	0.416	0.400	0.465	0.0203	0.0200	0.0222

ภาคผนวก ข

ผลงานวิจัยที่เผยแพร่ในวารสารวิชาการ

Pergamon

RETURN THIS PROOF
WITH YOUR CORRECTIONS
WITHIN 48 HOURS TO

Capital City Press
Editorial Services
Wall Street Complex
131 South Main Street
Cement and Concrete Research (2001) 1-6
05641

Cemcon 1755

CEMENT AND
CONCRETE
RESEARCH

Influence of condensed silica fume on the properties of cement-based solidified wastes

Suwimol Asavapisit^{a,*}, Weena Nanthamontry^a, Chongrak Polprasert^b

^aEnvironmental Technology Division, School of Energy and Materials, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bang mod, Tasburana, Bangkok 10140, Thailand

^bDepartment of Environment, Resources, and Development, Asian Institute of Technology, P.O. Box 4, Klong Luang, Patumthani 12120, Thailand

Received 26 June 2000; accepted 11 May 2001

The influence of condensed silica fume (CSF) addition as cement replacement material on the properties of cement-based solidification was investigated. Final setting, unconfined compressive strength, and leachability of the synthetic lead and chromium hydroxides were determined. CSF was used at 0, 5, 10, and 20 wt.% substitution for Portland cement. A water-to-solid ratio (w/s) of 0.45 was used for all samples. Experimental results showed that the severe retardation effect on ordinary Portland cement (OPC) hydration caused by lead hydroxide has been minimized due to the pozzolanic effect and, as a result, the time to final setting has been significantly reduced. In addition, the compressive strength of the solidified wastes was increased to the highest with 10% cement replacement but decreased to lower than that without CSF at 20% replacement. Leaching of the amphoteric lead and chromium hydroxides is primarily determined by leachate pH. Lead was found in the leachates at higher concentration than chromium. © 2001 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Keywords: Stabilization/solidification; Condensed silica fume; Portland cement; Strength; Leachability

1. Introduction

Cement-based stabilization/solidification (S/S) processes are a potential treatment for hazardous wastes particularly those containing heavy metals. The technology aims to prevent the release of hazardous components from the solidified wastes after disposal in a landfill by limiting the mobility and mobility of the contaminants. The chemical reactions that take place as a result of the interaction between the waste components and Portland cement play an important role in controlling the quality of cement-based solidified waste products [1-6].

The most important factor in determining whether a particular cement-based S/S process is effective in treating a given waste is the reduction in the short- and long-term leaching of the waste. Leaching involves solubilization of the waste components present in solid phases into the pore water and their transport through the network of connected pores within the solid into the bulk leachant by diffusion [7-9]. Porosity and

pore size distribution have been reported to influence water permeability of cement pastes. Low permeability is associated with low porosity and pore size distributions that are fine enough to minimize the transport of fluids and ions into and from the material [10-13].

The chemistry of S/S waste also plays a key role in controlling leaching. The presence of calcium hydroxide maintains high pH conditions in the pore water and this ensures that waste components such as heavy metals present as hydroxides will remain insoluble [7]. The ingress of acidic leachant into the pore water disturbs the chemical equilibrium formed with the surrounding solids and this results in solubilization of insoluble metals. Calcium hydroxide, which is the most readily available alkali material in the solidified waste, is rapidly leached out [14]. This dissolution of calcium hydroxide into the pore water results in an increasing degree of capillary pore connectivity and leads to further ingress and exposure of CSH gel, calcium hydroxide, and encapsulated waste to the leachant.

The replacement of Portland cement by pozzolanic materials such as silica fume, fly ash, and blast furnace slag is known to result in the consumption of calcium hydroxide and alkali during pozzolanic reactions. This contributes to

*Corresponding author. Tel.: +66-2-470-8652; fax: +66-2-470-8660.
E-mail address: suwimol.asa@kmutt.ac.th (S. Asavapisit).

Designs (wt.%)	CSF (g)	Pb(OH) ₂ (g)	Cr(OH) ₃ (g)	w/s
0	0	0	0	0.45
5	0	0	0	0.45
10	0	0	0	0.45
20	0	0	0	0.45
0	10	0	0	0.45
5	10	0	0	0.45
10	10	0	0	0.45
20	10	0	0	0.45
0	0	10	0	0.45
5	0	10	0	0.45
10	0	10	0	0.45
20	0	10	0	0.45

production of secondary CSH gel to fill the void space causes further reduction of capillary pores [15–18]. It is noted that the addition of condensed silica fume (CSF) modify the chemical composition of the solidified waste products by providing a neutral to mild alkaline environment for the encapsulated wastes. As a result, the concentration gradient between the pore water in the solidified waste and the water quality of the surroundings is minimized and therefore leading to reduce leaching of the wastes. In this work, the effects of CSF on final setting, unconfined compressive strength, and leaching characteristics of cement-based solidified wastes were investigated.

Experimental procedure

Materials

Ordinary Portland cement (OPC) Type 1 was supplied by the Vietnam Cement Public and the CSF is from the Microsilica JV in Australia.

Lead and chromium hydroxides were prepared by precipitation from 1 M lead nitrate and chromium nitrate solution by adding 10 M sodium hydroxide to control the pH of the solution. The slurries of lead and chromium hydroxides were thoroughly mixed to achieve pH values of 7.5 ± 0.1 and 7.5 ± 0.1 . The slurry was vacuum filtered through Whatman No. 1 filter paper and the filter cake was dried overnight at 105°C before being ground to a particle size of $< 500 \mu\text{m}$.

Sample preparation

Solidified waste samples were prepared by mixing 5, 10, and 20 wt.% of CSF and 10 wt.% of synthetic lead and chromium hydroxides with OPC. A water-to-solid ratio (w/s) of 0.45 was used to maintain good workability during transferring the sample into a cylindrical plastic mould. The designs are summarized in Table 1. The slurry was prepared following the standard test method ASTM C 305-94 to achieve a uniform distribution of the solidification

binders and the metal waste before being transferred to the plastic mould. The cement solidified metal wastes were allowed to solidify in the sealed plastic moulds to avoid carbonation prior to testing.

2.3. Time of setting of hydraulic cement by Vicat needle

The standard test method ASTM C 191-92 was modified to determine the time of setting of the cement metal waste mixes. The cement metal waste mixes were prepared at w/s ratio of 0.45. The mixture was then transferred into the ring and the excess mix was removed. The penetration of the needle into the samples was determined every 15 min. The final setting time was obtained when the needle did not sink visibly into the mix.

2.4. Unconfined compressive strength

The unconfined compressive strength of the solidified wastes was done following ASTM D 1633-96. A cylindrical sample with diameter of 50 mm and height of 100 mm was used. The compressive strength of the solidified waste samples was determined after curing for 1, 3, 8, 15, 29, 57, and 91 days. A set of five samples was used for compression test at each curing duration and the arithmetic average was made from five observations.

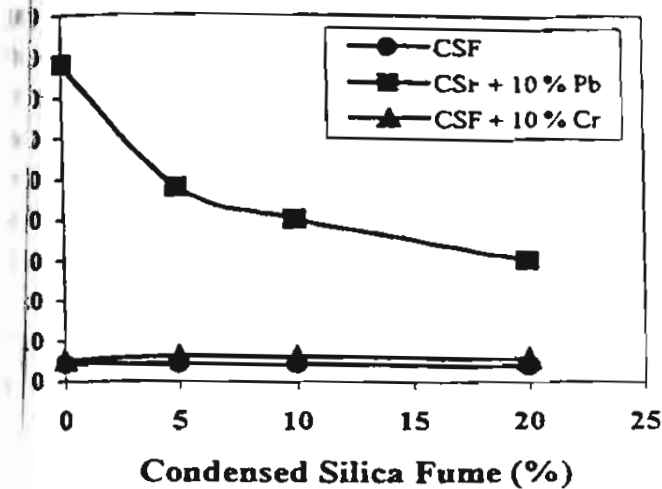
2.5. Dynamic leach test

Metal leaching from the solidified wastes was assessed using a modified ANSI/ANS 16.1 leach test on the samples cured for 28 days. Cylindrical samples (25 mm diameter and 25 mm height) were suspended in a plastic net in 0.2 N acetic acid solution, at a leachant volume-to-surface area ratio of 20:1. The leachates were removed to determine the pH and metal concentration was analyzed using atomic absorption spectrophotometry. Leachant was replaced periodically after intervals of static leaching. The leachants were renewed at 1, 8, 15, 29, and 57 days, in order to produce severe leaching conditions and allowing assessment of leaching performance over long time periods. Leach testing was done in duplicate to ensure the reproducibility of the data.

3. Results and discussion

3.1. Final setting of the solidified wastes

The effects of CSF on final setting of the cement metal waste mixes are shown in Fig. 1. The time to final set of control OPC was found to increase from 4 to 4.25 h when 5 wt.% of CSF was used, but it decreased to 4 and 3.75 h with 10 and 20 wt.%, respectively, substitution for Portland cement. A similar effect of CSF on the final setting time of OPC–Cr mixes was observed. It was noticed that the



Effect of CSF on final setting of cement-based solidified wastes.

did not cause a significant effect on the final setting of the control OPC and OPC–Cr mix when compared with the OPC–Pb mix. Calcium hydroxide has been reported to cause severe retardation of OPC [1,4]. For a 10-wt.% addition of calcium hydroxide to OPC, an increase in final setting time of 78 h has been observed. Lead, which is an amphoteric metal, is extensively resolubilized in a highly alkaline environment of cement and is adsorbed onto the surface of cement clinker particles and therefore reduces the availability of water for hydration reactions [1]. It was observed that the time to final set of OPC–Pb mixes decreased from 78 to 48, 40 and 30 h when the CSF was added at 0, 5, 10, and 20 wt.% replacement for Portland cement, respectively. The consumption of calcium hydroxide and alkali by CSF during pozzolanic reactions reduced the alkalinity of the OPC–Pb system. It was possible that the reduction in alkalinity decreased the resolubilization of calcium hydroxide and reduced the interfering effect on hydration retardation.

Unconfined compressive strength of solidified wastes

Fig. 2a–c show the effect of 0, 5, 10, and 20 wt.% replacement of CSF for Portland cement on the compressive strength of the solidified wastes during the 1- to 91-day curing periods. The results clearly show no significant effect of CSF on compressive strength during the 1 to 3 days of curing (Fig. 2a). The hardened cement incorporating 5- and 10-wt.% substitution during the 3 to 91 days of curing had higher strength than that of the control. From this investigation, the highest strength was obtained at the replacement level of 10% with an increased strength of about 33%, 25%, and 22% gained at the curing ages of 8, 29, and 91 days, respectively. This was considered to be the beneficial effects of pozzolanic reactions on strength, which occurred mostly during these curing durations [20].

In addition, a reduction in strength of the specimens with 20% cement replacement by CSF was observed. It was possible that the CSF, an extremely fine particle, acted as filler and occupied the pore space. The reduced pore space in the OPC/CSF systems probably affected both the OPC hydration and the pozzolanic reactions. This is because hydration products can only grow and occupy the space available to them. Hydration will cease

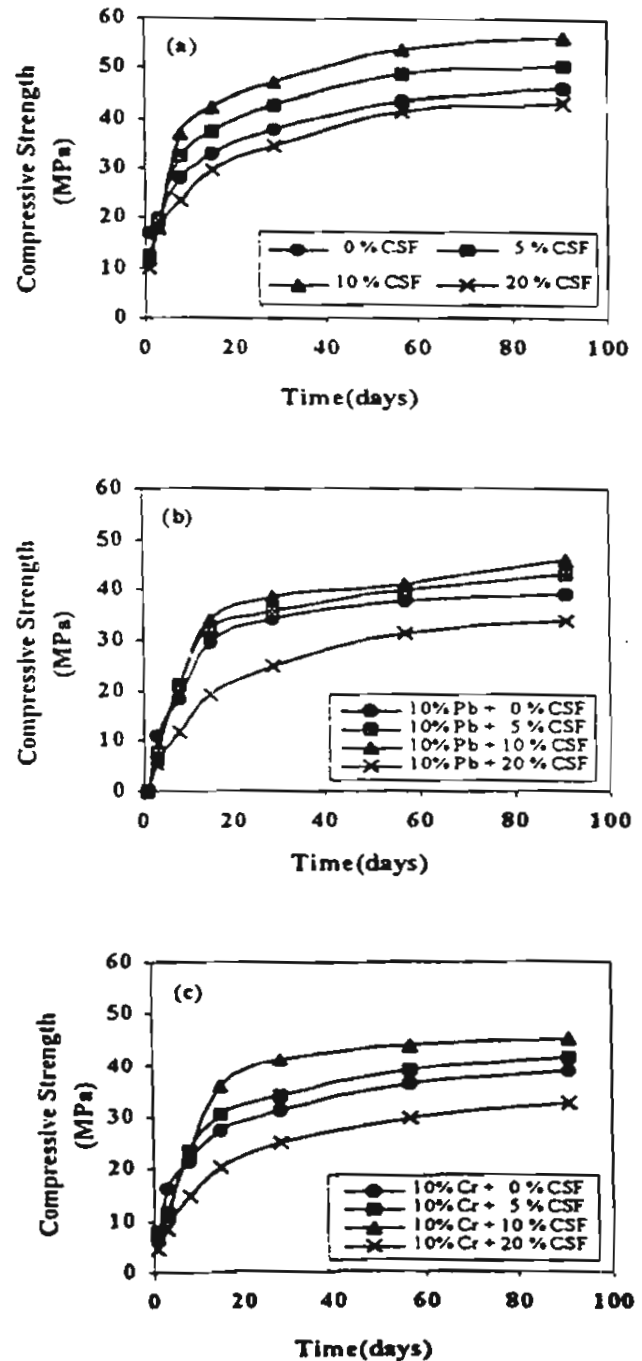


Fig. 2. Strength development of the solidified waste at different CSF content: (a) OPC/CSF mixes, (b) OPC/CSF/Pb mixes, and (c) OPC/CSF/Cr mixes.

ore space is filled [21]. This effect probably led to the lower degree of hydration and caused reduction.

For effects of CSF on strength were observed for OPC/CSF/Pb and OPC/CSF/Cr systems, as shown in Fig. 2. Compressive strengths of the specimens in the presence of Pb and Cr hydroxides were lower than those of the control waste at all levels of cement replacement by CSF. There are two possible explanations to this observation. The first is that interfering effects caused by Pb and Cr hydroxides adsorption onto the hydrating surface of cement particles incorporated into the CSH gels [1]. As a result, these CSH gels are different from those obtained from normal cement hydration. Another explanation is that the hydration of clinkers in the presence of lead nitrate led to an increase in gel formation. This increased gel formation was associated with volume change in the specimens, leading to microcracking and therefore a decrease in compressive strength [22].

Leachability of metals from solidified wastes

The leachate pH of the solidified wastes after each interval of exposure to 0.2 N acetic acid is shown in Table 2. The cumulative amount of lead and chromium leached from the solidified wastes as a function of exposure duration is presented in Fig. 3a–b.

The pH of leachants from the control OPC/Pb systems increased from an initial pH of 2.9 to approximately between 4.0 and 4.8 after each interval of static leaching (Table 2). The increase of leachant pH was a result of dissolution of calcium hydroxide produced in large quantities during the hydration reactions of OPC. Calcium hydroxide and the high pH of the pore water provided a buffering capacity to the solidified waste forms against acid attack [9].

Similar variations in leachate pH were observed for the OPC/CSF/Pb and OPC/CSF/Cr systems except that leachate pH were lower than that without CSF. This is because calcium hydroxide, an OPC hydration product, was partly consumed by CSF during pozzolanic reactions and therefore

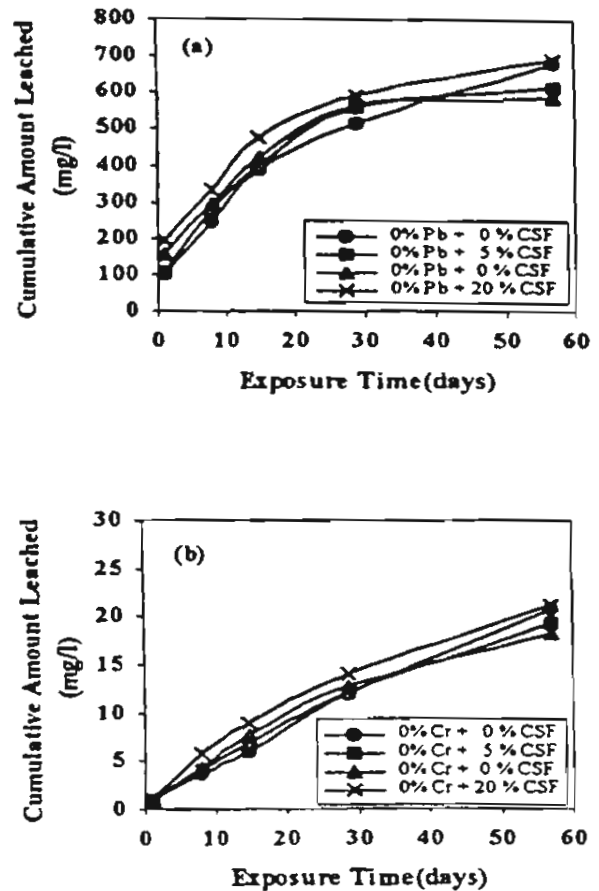


Fig. 3. Cumulative amount of heavy metals leached from the solidified wastes: (a) OPC/CSF/Pb and (b) OPC/CSF/Cr systems.

the acid neutralization capacity of the systems with CSF was decreased. The development of secondary CSH during pozzolanic reactions between CSF and calcium hydroxide resulted in an increased amount of isolated pores and a shift to finer pores. This also affects acid neutralization capacity due to increased resistance to the diffusion of available alkalinity [23].

The cumulative amounts of Pb leached from the solidified waste after leaching for 57 days were 678, 610, 584, and 692 mg/l at 0%, 5%, 10%, and 20% cement replacement, respectively (Fig. 3a). During leaching tests of the monolithic samples, the ingress of the acetic acid leachant through the open and connected porosity led to a reduction in the pH of the internal pore water causing desorption and resolubilization of heavy metals.

Unlike lead hydroxide, the concentration of chromium cumulated in leachates during each interval of static leaching was much lower (Fig. 3b). This was because lead and chromium hydroxides are amphoteric metals and their solubilities are strongly dependent on leachate pH [7,8]. Lead and chromium hydroxides have minimum solubility around pH 9.5 and 7.5, respectively, whereas the leachate pH of the solidified wastes were between 4.0 and 4.8. The pH difference between the minimum solubility of lead hydroxide and the leachates was large com-

Table 2
Leachate pH of the solidified wastes at each interval of exposure

Sample (% CSF)	Leachate pH					
	Initial	Day 1	Day 8	Day 15	Day 29	Day 57
OPC/Pb system						
0%	2.9	4.4	4.8	4.6	4.5	4.4
5%	2.9	4.1	4.6	4.5	4.4	4.4
10%	2.9	4.1	4.6	4.4	4.4	4.4
20%	2.9	4.0	4.4	4.4	4.4	4.3
OPC/Cr system						
0%	2.9	4.3	4.6	4.6	4.4	4.3
5%	2.9	4.2	4.6	4.5	4.4	4.4
10%	2.9	4.2	4.5	4.5	4.4	4.4
20%	2.9	4.2	4.4	4.4	4.3	4.3

that of chromium hydroxide. As a result, lead was leached from the solidified waste products at a higher rate than chromium.

The above data clearly indicated that there was no significant effect of CSF on leaching characteristics of lead and chromium when 5 and 10 wt.% of CSF were used. The leachability was determined by chemical interactions between the material and the leachant and by the microstructural properties of the material. The resistance of a matrix to acid attack depended on porosity, tortuosity, solubility, and acid neutralization capacity of the matrix products. In particular, acid neutralization capacity was found to have a major influence on the rate of contaminant leaching [7,23].

Conclusions

The following conclusions can be drawn from this experimental study:

- CSF had a significant effect on final setting of the OPC/Pb samples. The final setting of OPC/Pb mixes increased with increasing level of cement replacement from 0 to 10 wt.%. This is because the consumption of calcium hydroxide by CSF during pozzolanic reactions reduced the alkalinity of the OPC/Pb systems. As a result, the interfering effect on hydration retardation caused by lead hydroxide was reduced.

- The highest compressive strength was obtained at the 5% replacement of cement by CSF, but decreased at the 10% cement replacement. It was possible that the excess CSF occupied the pore spaces and reduced the available space for the hydration products and therefore limiting the rate of hydration.

- Leaching of the amphoteric lead and chromium hydroxides was strongly influenced by leachate pH.

- The replacement of cement by CSF resulted in decreasing acid neutralization capacity of the solidified waste product. There are two possible explanations to this observation. The reduced calcium hydroxide, which was mainly consumed by CSF during pozzolanic reactions, resulted in decreasing acid neutralization capacity of the systems with CSF. Another explanation is that the development of the secondary CSH during pozzolanic reactions resulted in an increased amount of isolated pores and finer pores in the solidified product. This affects acid neutralization capacity due to increased resistance to the diffusion of available alkalinity.

- Leachability of lead hydroxide was 30 times higher than that of chromium hydroxide, despite a similar variation in leachate pH for both OPC/CSF/Pb and OPC/CSF/Cr systems. This was because leachate pH of the OPC/CSF/Cr samples were much lower than the minimum solubility of lead hydroxide itself and therefore lead hydroxide was likely to be resolubilized more into the leachates.

Acknowledgments

The authors would like to thank the Department of Civil Engineering and the Department of Civil Technology Education, King Mongkut's University of Technology Thonburi, for providing access to their laboratories and for their assistance with the experiments. The authors would also wish to gratefully acknowledge the Thailand Research Fund for provision of financial support to this work.

References

- [1] S. Asavapisit, G. Fowler, C.R. Cheeseman, Solution chemistry during cement hydration in the presence of metal hydroxide waste, *Cem. Concr. Res.* 27 (1997) 1249–1260.
- [2] R.A. Hanna, P.J. Barrie, C.R. Cheeseman, C.D. Hills, P.M. Buchler, R. Perry, Solid state ^{29}Si and ^{27}Al NMR and FTIR study of cement pastes containing industrial wastes and organics, *Cem. Concr. Res.* 25 (1995) 1435–1444.
- [3] C.D. Hills, L. Koe, C.J. Sollars, R. Perry, Early heat of hydration during the solidification of a metal plating sludge, *Cem. Concr. Res.* 22 (1992) 822–832.
- [4] F.K. Cartledge, L.G. Butler, D. Chalasani, H.C. Eaton, F.P. Frey, E. Herrera, M.E. Tittlebaum, S.L. Yang, Immobilization mechanisms in solidification/stabilization of Cd and Pb salts using Portland cement fixing agents, *Environ. Sci. Technol.* 24 (1990) 867–873.
- [5] C. Tashiro, H. Takahashi, M. Kanaya, I. Hirakida, R. Yoshida, Hardening property of cement mortar adding heavy metal compound and solubility of heavy metal from hardened mortar, *Cem. Concr. Res.* 7 (1979) 283–290.
- [6] C.S. Poon, A.I. Clark, R. Perry, Investigation of the physical properties of cement-based fixation processes for the disposal of toxic wastes, *Public Health Eng.* 13 (1985) 108–110.
- [7] H.A. van der Sloot, G.J. de Groot, J. Wijkstra, Leaching characteristics of construction materials and stabilization products containing waste materials, in: T.M. Gilliam, C.C. Wiles (Eds.), *Environmental Aspects of Stabilization and Solidification of Hazardous and Radioactive Wastes*, ASTM Spec. Tech. Publ. 1033, American Society of Testing and Materials, Philadelphia, 1989, pp. 125–149.
- [8] J.A. Stegemann, R.J. Caldwell, C. Shi, Laboratory and field leaching of solidified wastes, in: J.M. Cases, F. Thomas (Eds.), *Proceedings of the International Congress on Waste Solidification–Stabilization Process*, Nancy, France, 1995, pp. 339–343.
- [9] K.Y. Cheng, P.L. Bishop, Morphology and pH changes in leached solidified/stabilized waste forms, in: T.M. Gilliam, C.C. Wiles (Eds.), *Stabilization and solidification of hazardous, radioactive, and mixed wastes*, ASTM Spec. Tech. Publ. 1240, American Society of Testing and Materials, Philadelphia, 1996, pp. 73–79.
- [10] P.K. Mehta, D. Manmohan, Pore size distribution and permeability of hardened cement pastes, *Proc. 7th Int. Congr. Chem. Cem.*, Paris III, 1980, pp. VII-1–VII-5.
- [11] B.K. Nyame, J.M. Illston, Capillary pore structure and permeability of hardened cement paste, *Proc. 7th Int. Congr. Chem. Cem.*, Paris III, 1980, pp. VI-181–VI-185.
- [12] I. Odler, M. Robler, Investigation on the relationship between porosity, structure and strength of hydrated Portland cement pastes: II. Effect of pore structure and of degree of hydration, *Cem. Concr. Res.* 15 (1985) 401–410.
- [13] J.F. Young, A review of the pore structure of cement paste and concrete and its influence on permeability, in: D. Whiting, A. Walitt (Eds.), *Permeability of Concrete*, Am. Concr. Inst., SP 108-1, American Concrete Institute, Detroit, MI, 1988.

- Verégat, C. Richet, P. Gégout, Effect of pH on the durability of cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 22 (1992) 259–272.
- Wataki, C. Wu, A study of the properties of Portland cement incorporating silica fume and blast furnace slag, in: V.M. Malhotra (Ed.), *Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete*, Proceedings of the Fifth International Conference, Milwaukee, Wisconsin, USA, 1995, pp. 1051–1068.
- Yang, D.M. Roy, Microstructural aspects of high-performance cement-based materials, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 370 (1995) 124.
- Yousef, T.A. Bier, C.A. Knepler, J.F. Young, R.L. Berger, Pore structure of low porosity DSP cement pastes, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 137 (1989) 449–456.
- Young, Dense high strength, low permeability cement-based materials for containment, in: R.W. Piggott (Ed.), *Cement Industry Solutions to Waste Management*, 1992 (Calgary, Alberta, Canada).
- van der Sloot, D.S. Kosson, P.A.J.P. Cnubben, D. Hoede, O. Hjelm, Waste characterization to modify waste quality prior to disposal, in: S. Margherita di Pula (Ed.), *Proceeding Sardinia 97, Sixth International Landfill Symposium*, Cagliari, Italy, 1997, pp. 315–328.
- [20] P.K. Mehta, Condensed silica fume in concrete technology and design, in: R.N. Swamy (Ed.), *Cement Replacement Materials*, vol. 3, Surrey Univ. Press, 1995, pp. 134–170.
- [21] E.H. Atlasi, Nonevaporable water and degree of cement hydration in silica fume–cement systems, in: V.M. Malhotra (Ed.), *Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete*, Proceedings of the Fifth International Conference, Milwaukee, Wisconsin, USA, 1995, pp. 703–717.
- [22] N.McN. Alford, A.A. Rahman, N. Salih, The effect of lead nitrate on the physical properties of cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 11 (1981) 235–245.
- [23] C.R. Cheeseman, S. Asavapisit, J. Knight, Effect of uniaxially pressing ordinary portland cement pastes containing metal hydroxides on porosity, density, and leaching, *Cem. Concr. Res.* 28 (1998) 1639–1653.

Author Query Form



Journal : CEMCON
Article No. : 1755

Dear Author,

During the preparation of your manuscript for typesetting some questions have arisen. These are listed below. Please check your typeset proof carefully and mark any corrections in the margin of the proof or compile them as a separate list. This form should then be returned with your marked proof/list of corrections to Capital City Press. Please use black ink for all comments on proofs and other documents.

Click use

In some instances we may be unable to process the electronic file of your article and/or artwork. In that case we have, for efficiency reasons, proceeded by using the hard copy of your manuscript. If this is the case the reasons are indicated below:

- ☐ Disk damaged ☐ Incompatible file format ☐ LaTeX file for non-LaTeX journal
☐ Virus infected ☐ Discrepancies between electronic file and (peer-reviewed, therefore definitive) hard copy.
☐ Other:

We have proceeded as follows:

- ☐ Manuscript scanned ☐ Manuscript keyed in ☐ Artwork scanned
☐ Files only partly used (parts processed differently:)

Bibliography

If discrepancies were noted between the literature list and the text references, the following may apply:

- ☐ The references listed below were noted in the text but appear to be missing from your literature list. Please complete the list or remove the references from the text.
☐ *Uncited references*: This section comprises references which occur in the reference list but not in the body of the text. Please position each reference in the text or, alternatively, delete it. Any reference not dealt with will be retained in this section.

Queries and/or remarks

Manuscript page/line	Details required	Author's response
	Please provide the publisher's name and location of Refs. 8, 15, 19, and 21.	
	Please provide the page range of Refs. 13 and 18.	
	Please provide the publisher's name of Ref. 18.	
	Please provide the publisher's location of the Surrey Univ. Press in Ref. 20.	

Effects of Lead and Chromium Hydroxides on Cement-Based Solidified Waste Properties

Suwimol Asavapisit, Manop Boonjam

Environmental Technology Division, School of Energy and Materials,
King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangkok 10140, Thailand.

Chongrak Polprasert

School of Environment, Resources and Development, Asian Institute of Technology,
P.O. Box 4, Klong Luang, Patumthani 12120, Thailand

Abstract

Experiments were completed to investigate the effects of synthetic lead and chromium hydroxides on the properties of cement-based solidified wastes. Synthetic lead and chromium hydroxides have been mixed with Ordinary Portland Cement at 10, 20 and 30 % by weight and a water-to-solid ratio of 0.45 has been used throughout the experiments. The final setting, strength development and metal leachability of the solidified wastes were determined using vicat needle, unconfined compressive strength and a modified ANSI/ANS-16.1 respectively. It was found that the addition of lead and chromium hydroxides interferes with the normal hydration reaction of OPC by prolonging the final setting time from 4 hours to 78 and 100 hours at 10 and 20% by wt. addition of lead hydroxide and setting was not observed up to 150 hours when a 30 % by wt. was added. Chromium hydroxide also causes similar interference but the effect is significantly less than that of lead hydroxide. The hydration retardation caused by the addition of lead and chromium hydroxide results in the microstructural development of the solidified wastes to be different from that of normal cement hydration and therefore the compressive strength of the solidified wastes has been reduced. Leaching of lead and chromium from the solidified wastes is determined primarily by leachate pH. The ingress of acidic leachant through connected porosity of the solidified wastes causes desorption and resolubilization of lead and chromium.

Keywords: Stabilization/Solidification, lead, chromium, Portland cement, setting, strength, leachability

1. Introduction

There has been increasing concern in recent years associated with the management and disposal of hazardous industrial wastes and the control of their potential impact on both public health and the environment. This has led to the introduction of waste related laws and regulations in many countries which have controlled the disposal options available for hazardous wastes and made waste producers and waste management companies develop more environmentally safe disposal methods. Consequently there will be significant emphasis on the elimination of hazardous wastes from

manufacturing processes and increased reliance on reuse and recycling

Stabilization/solidification (S/S) processes are potential treatments for the hazardous wastes produced by a range of different industries. Wastes suitable for this form of treatment include many types of industrial sludges and treatment residues which contain high levels of inorganic components but relatively low levels of organics. The technology aims to prevent the release of hazardous components from the solidified wastes after disposal in a landfill by limiting the solubility and mobility of the contaminants. This results from the transformation of the waste into a monolithic solid material and the chemical interactions

between the waste and the solidification binders additives. The chemical changes that take place as a result of the interaction between waste components and Portland cement play an important role in controlling the quality of cement-based solidified waste products [1-6].

Current solidification processing normally involves simply mixing wastes with binders, and it generally produces relatively poor materials. They are mechanically very weak in comparison with structural concretes and their microstructures normally contain high levels of porosity [7]. Slight variations in process formulation or waste composition could induce undesirable effects and produce products with reduced mechanical stability and increased leachability [8].

The leachability of waste constituents from cement-based S/S products after landfilling is the most important factor determining the effectiveness of the treatment process. Leaching of contaminants may occur when cement-based S/S products are in contact with landfill leachate. Several leach testing procedures have been developed to simulate the landfill environment and take into account the monolithic nature of S/S wastes [9]. These tests assess both the short and long-term environmental impact due to leaching of hazardous constituents from S/S treated wastes. In this work, the interfering effects on setting times, strength development and leachability of cement-based solidified waste forms caused by the addition of lead and chromium hydroxide were investigated.

2 Materials and methods

2.1 Synthetic Lead and Chromium Hydroxides

Lead and chromium hydroxides were prepared by precipitation from 1M lead nitrate and chromium nitrate solution by adding 10M sodium hydroxide to control the pH of the solution. The slurries of lead and chromium hydroxides were thoroughly mixed to achieve a pH of 9.5 ± 0.1 and 7.5 ± 0.1 . The slurry was vacuum filtered through Whatman No.1 filter paper and the filter cake dried overnight at 65°C before being ground to a particle size of $< 100 \mu\text{m}$.

2.2 Sample Preparation

Solidified waste samples were prepared by mixing synthetic lead and chromium hydroxides with OPC at 10, 20 and 30% by weight. A water to solid ratio of 0.45 was used to maintain good workability when transferring the sample into a cylindrical plastic mould. The slurry was mixed following the standard test method ASTM C 305-94 to achieve a uniform distribution of metal waste before being transferred to the plastic mould. The cement solidified metal wastes were allowed to solidify in the sealed plastic moulds to avoid carbonation prior to testing.

2.3 Time of Setting of Hydraulic Cement by Vicat Needle

The standard test method ASTM C 191-92 has been modified to determine the time of setting of cement metal waste mixes. The cement metal waste mixes were prepared at w/s ratio of 0.45. The mix was then transferred into the ring and the excess mix was removed. The penetration of the needle was determined every 15 minutes for the control cement paste and every 30 minutes for the cement metal waste mix. The final setting time is obtained when the needle does not sink visibly into the mix.

2.4 Unconfined Compressive Strength

The unconfined compressive strength of the solidified wastes was done following ASTM D 1633-96. The size of the cylindrical sample was modified to a diameter of 50 mm. and height of 100 mm. The compressive strength of the solidified waste samples was determined after curing for 1, 3, 8, 15, 29, 57 and 91 days.

2.5 Dynamic Leach Test

Metal leaching from the solidified wastes has been assessed using a modified ANSI/ANS 16.1 leach test on the samples cured for 28 days. Cylindrical samples (25 mm. diameter and 25 mm. height) were suspended in a plastic net in 0.2N acetic acid solution, at a leachant volume to surface area ratio of 20:1. The leachates were removed to determine the pH and metal concentration and the leachant was replaced periodically after intervals of static leaching. The leachants were renewed at 1, 8, 15, 29 and 57 days. This produces severe leaching conditions and allows assessment of leaching performance over longer time periods.

Results and Discussion

Time of Setting of the Solidified Wastes

Time of setting of ordinary Portland cement (PC) in the presence of 10, 20 and 30% by weight of synthetic lead and chromium hydroxides are presented in Figure 1 and 2. The final setting time of mixes with 10 and 20% by wt. additions of lead hydroxide were 78 and 100 hours compared to 4 hours for control OPC whereas those mixes with 10, 20 and 30% by wt. addition of chromium hydroxide were 5, 6.5 and 7 hours respectively. It is noticed that the final setting time of the lead doped OPC is much longer than that of the chromium doped OPC and the final setting had not occurred up to 150 hours of observation when a 30% by wt. of lead hydroxide was added. This suggests that lead hydroxide causes more interference on normal hydration of OPC than chromium hydroxide.

Both lead and chromium hydroxides are amphoteric metals which were extensively solubilized under highly alkali environment of cement and adsorbed onto the hydrating surfaces of cement clinker particles causing hydration retardation [1, 10]. It is possible that the adsorption of hydroxy lead ion onto the hydrating surfaces of cement clinker particles leads to the formation of less permeable coatings which cause more severe retardation of normal cement hydration than that of chromium.

2 Unconfined Compressive Strength of the Solidified Wastes

Figure 3 and 4 show the compressive strength of the solidified wastes doped with 10, 20 and 30% by weight of lead and chromium hydroxides as a function of curing time. The interfering effect of lead and chromium hydroxides on OPC hydration results in a lower rate of strength development of the solidified waste forms compared to control hardened cement. It was found that strength has not been developed during the first day of curing when lead hydroxide was added at 10 and 20% by weight, and up to 3 days of curing with 30% by weight addition.

It was also noticed that there is a decrease in compressive strength of the solidified waste forms with an increase in the concentration of lead and chromium hydroxides addition. It is possible that lead and chromium hydroxides which were adsorbed onto the hydrating surface of cement clinker particles were incorporated

into the CSH gels. It was reported that hydration of clinkers in the presence of 16% by weight of lead nitrate induced an increased gel formation [11]. This increased gel formation is associated with volume change in the solidified waste forms which leads to microcracking and as a result, a decrease in compressive strength was observed.

3.2 Leachability of Metals from the Solidified Wastes

Leachate pH of the solidified wastes after each interval of exposure is shown in Table 1. The cumulative amount of lead and chromium leached from the solidified wastes as a function of exposure duration is presented in Figure 5 and 6.

The pH of leachants from control OPC samples changed from an initial pH of 2.9 to approximately between 4.2 and 4.7 at different exposure duration. Similar variations in leachate pH were observed for both lead and chromium doped OPC samples. An increase of leachant pH is a result of dissolution of calcium hydroxide which is produced in large quantities during the hydration reactions of OPC. Calcium hydroxide and the high pH of the pore water provide a buffering capacity to the solidified waste forms against acid attack [12].

The cumulative amounts of lead and chromium leached from the solidified wastes in the presence of 10, 20 and 30% by weight of lead and chromium hydroxides after leaching for 57 days were 688, 1,438, 3,548 and 21, 48, 151 mg/l respectively. Metal hydroxides are amphoteric metals and their solubilities are strongly dependent on leachate pHs [13]. Lead and chromium hydroxides have minimum solubility around pH 9.5 and 7.5 whereas leachate pHs of the solidified wastes were between 4.4 and 4.8. The difference between minimum solubility of lead hydroxide and leachate pH is large compared to that of chromium hydroxide. As a result, lead was released from the solidified wastes at a higher rate than chromium.

It is also possible that lead hydroxide causes more severe hydration retardation than chromium hydroxide and this results in poor microstructural development of the solidified wastes which contain a high level of porosity. During leaching tests of monolithic samples the ingress of the acetic acid leachant through the

in and connected porosity leads to a reduction the pH of the internal pore water causing adsorption and resolubilisation of heavy metals.

Conclusions

The following conclusions can be drawn from this work:

- Lead hydroxide causes more severe hydration retardation than chromium hydroxide as is indicated by the longer final setting time and lower rate of strength development of the solidified wastes.
- The interfering effects caused by the addition of lead and chromium hydroxides increase with the increasing addition of heavy metals.
- Lead and chromium hydroxides interfere with the normal cement hydration by adsorption onto the hydrating surface of cement clinker particles and thus reducing the inward diffusion of water to the cement grains.
- Compressive strength of the solidified wastes decreased with increasing waste loading. Although strength requirements for solidified wastes are not as important as those for structural concretes, failure to obtain adequate strength is an indicator of a poor microstructure and may be expected to lead to increase leaching.
- Leaching of the amphoteric lead and chromium from the solidified wastes is strongly dependent on leachate pH.

5. Acknowledgements

The authors would like to acknowledge Thailand Research Fund for provision of financial support to this work. The Department of Civil Engineering and Department of Civil Technology Education, Faculty of Engineering, KMUTT are also deserved appreciation for providing access to their laboratories and for their assistance with the experiments.

6. References

- [1] Asavapisit, S., Fowler, G. and C. R. Cheeseman, Solution Chemistry during Cement Hydration in the Presence of Metal Hydroxide Astes, *Cement and Concrete Research*, Vol. 27, pp. 1249-1260, 1997.
- [2] Hanna, R. A., Barrie, P. J., Cheeseman, C. R., Hills, C. D., Buchler, P. M. and R. Perry, Solid State ^{29}Si and ^{27}Al NMR and FTIR Study of Cement Pastes Containing Industrial Wastes and Organics, *Cement and Concrete Research*, Vol. 25, pp. 1435-1444, 1995.
- [3] Hills, C. D., Koe, L., Sollars, C. J. and R. Perry, Early Heat of Hydration During the Solidification of a Metal Plating Sludge, *Cement and Concrete Research*, Vol. 22, pp. 822-832, 1992.
- [4] Cartledge, F. K., Butler, L. G., Chalasani, D., Eaton, H. C., Frey, F. P., Herrera, E., Tittlebaum, M. E. and S. L. Yang, Immobilisation Mechanisms in Solidification/Stabilisation of Cd and Pb Salts Using Portland Cement Fixing Agents, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 24, pp. 867-873, 1990.
- [5] Tashiro, C., Takahashi, H., Kanaya, M., Hirakida, I. and R. Yoshida, Hardening Property of Cement Mortar Adding Heavy Metal Compound and Solubility of Heavy Metal From Hardened Mortar, *Cement and Concrete Research*, Vol. 7, pp. 283-290, 1979.
- [6] Poon, C. S., Clark, A. I. and R. Perry, Investigation of the Physical Properties of Cement-Based Fixation Processes for the Disposal of Toxic Wastes, *Public Health Engineer*, Vol. 13, pp. 108-110, 1985.
- [7] Cheeseman, C. R., Asavapisit, S. and J. Knight, Effect of Uniaxially Pressing Ordinary Portland Cement Pastes Containing Metal Hydroxides on Porosity, Density, and leaching, *Cement and Concrete Research*, Vol. 28, pp. 1639-1653, 1998.
- [8] Wiles, C. C. and E. Barth, Solidification/Stabilization: Is It Always Appropriate?, In: *Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes*, Gilliam, T.M. and Wiles, C.C. (Eds.), ASTM STP 1123, American Society of Testing and Materials, Philadelphia, pp. 18-32, 1992.
- [9] Means, J. L., Smith, L. A., Nehring, K. W., Brauning, S. E., Gavaskar, A. R., Sass, B. M., Wiles, C. C. and C. I. Mashni, The Application of Solidification/ Stabilization to Waste Materials, Lewis Publishers, U.S.A., 1995.

- 0] Fendorf, S. E., Lamble, G. M., Stapleton, M. G., Kelley, M. J. and D. L. Sparks, Mechanisms of Chromium (III) Sorption on Silica. 1. Cr(III) Surface Structure Derived by Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 28, pp. 284-289, 1994.
- 1] Alford, N. McN., Rahman, A. A. and N. Salih, The Effect of Lead Nitrate on the Physical Properties of Cement Pastes, *Cement and Concrete Research*, Vol. 11, pp. 235-245, 1981.
- 12] Cheng, K. Y. and P. L. Bishop, Morphology and pH Changes in Leached Solidified/Stabilized Waste Forms, In: *Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes*. Gilliam, T.M. and Wiles, C.C. (Eds.), ASTM STP 1240, American Society of Testing and Materials, Philadelphia, pp. 73-79, 1996.
- [13] Kosson, D. S. and H. A. Van der Sloot, Selection of Leaching Tests for Evaluation of Treatment Processes and Waste Management, In: *Proceedings of the International Congress on Waste Solidification-Stabilization Process*. Cases, J.M. and Thomas, F. (Eds.), Nancy, France, pp. 344-351, 1995.

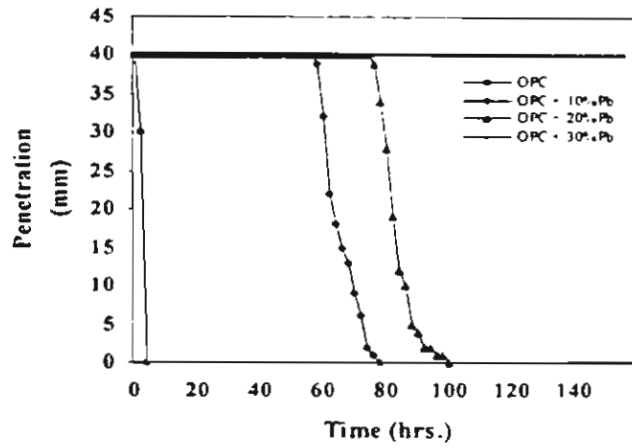


Figure 1. Time of setting of OPC in the presence of lead hydroxide

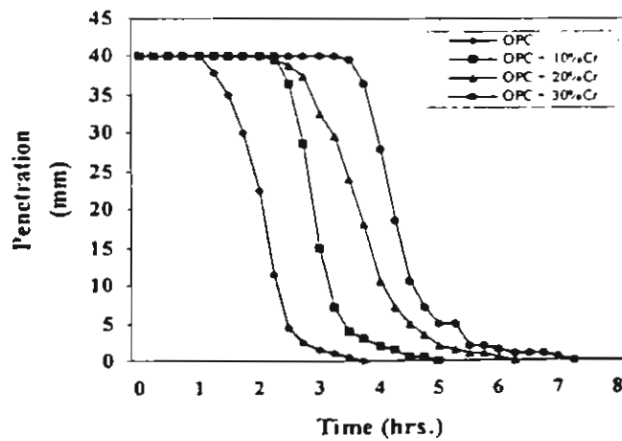


Figure 2. Time of setting of OPC in the presence of chromium hydroxide

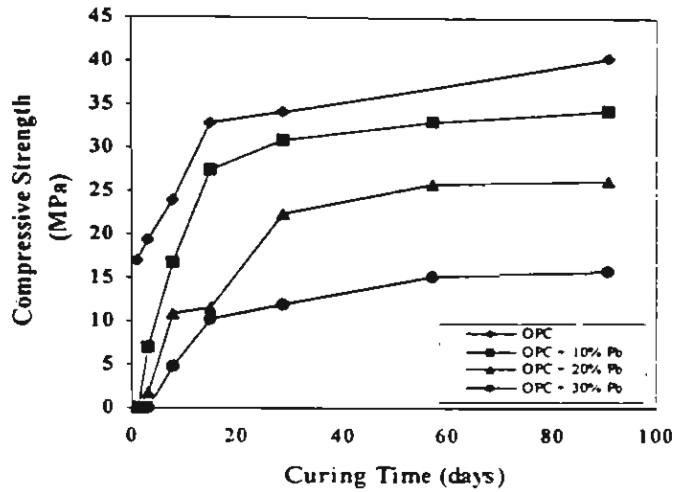


Figure 3 Compressive strength of the OPC/Pb waste mixes as a function of curing time.

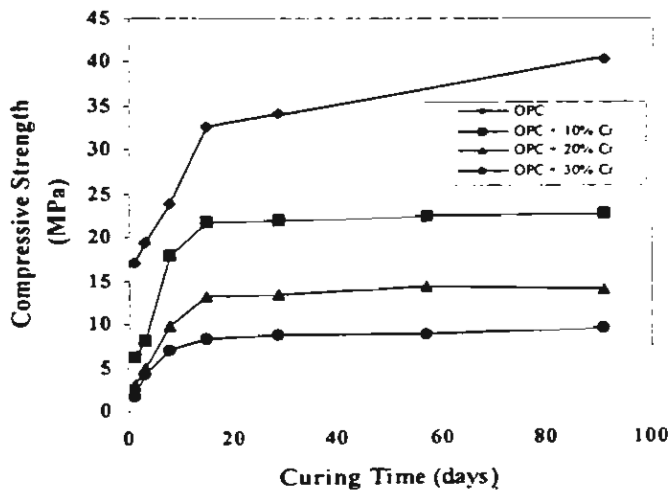


Figure 4 Compressive strength of the OPC/Cr waste mixes as a function of curing time.

Table 1 Leachate pHs of the solidified wastes at each interval of exposure.

Sample	Leachate pHs					
	initial	Day 1	Day 8	Day 15	Day 29	Day 57
OPC	2.9	4.2	4.7	4.6	4.6	4.6
OPC + 10% Pb(OH) ₂	2.9	4.3	4.7	4.6	4.4	4.5
OPC + 20% Pb(OH) ₂	2.9	4.3	4.7	4.3	4.3	4.4
OPC + 30% Pb(OH) ₂	2.9	4.3	4.6	4.2	4.3	4.3
OPC + 10% Cr(OH) ₃	2.9	4.4	4.8	4.4	4.4	4.5
OPC + 20% Cr(OH) ₃	2.9	4.4	4.8	4.5	4.5	4.5
OPC + 30% Cr(OH) ₃	2.9	4.4	4.6	4.4	4.4	4.5

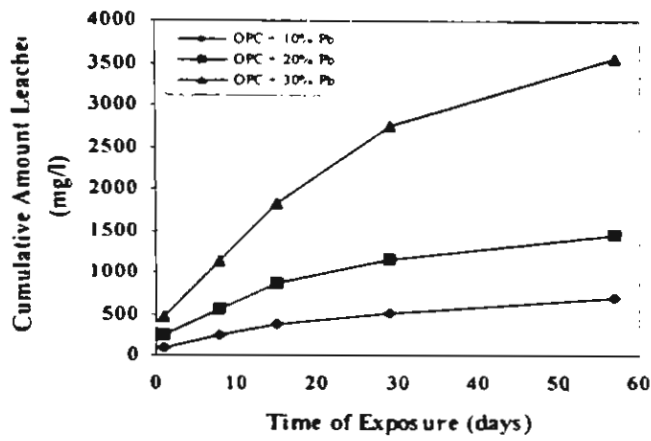


Figure 5 Cumulative amount of Pb leached after exposure to 0.2 N acetic acid leachant

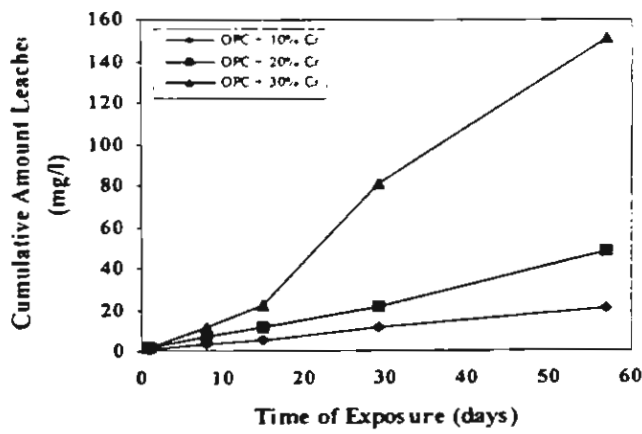


Figure 6 Cumulative amount of Cr leached after exposure to 0.2 N acetic acid leachant

Corrosion of Cement-Based Solidified Wastes Due to Different Acid Attack

Suwimol Asavapisit, Manop Boonjam

Environmental Technology Division, School of Energy and Materials,
King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangkok 10140, Thailand

Chongrak Polprasert

School of Environment, Resources and Development, Asian Institute of Technology,
P.O. Box 4, Klong Luang, Patumthani 12120, Thailand

Abstract

Durability of cement-based solidified wastes against different acid attack was investigated. The cement-based solidified wastes containing synthetic lead and chromium hydroxides at 0, 10, 20 and 30 wt.% were exposed to 0.5N acetic, nitric and sulfuric acid solutions. The percentage weight change of the cement-based solidified wastes after exposure to acids for different duration was determined and the physical appearance was inspected. Experimental results showed that sample weight loss increased with increasing exposure duration in acetic and nitric acids, but at a decreasing rate. An increasing weight loss was also observed from samples with high concentration of lead and chromium hydroxides. Exposure to sulfuric acid resulted in the deposition of insoluble gypsum on the surface of the solidified wastes and as a result a gain in weight was found. In addition, resistance of the cement-based solidified waste matrices against acid attack was in the following order: sulfuric > acetic > nitric acid.

Keywords: Stabilization/Solidification, lead hydroxide, chromium hydroxide, Portland cement, acid attack

1. Introduction

Landfill remains the major method used for the disposal of hazardous industrial wastes in Thailand. Despite continuing efforts to promote waste reduction, recycling, reuse and clean manufacturing technologies, some wastes will always remain which require safe disposal to landfill. Pre-landfill treatment of hazardous industrial wastes is therefore likely to be required in order to ensure their long-term safe disposal.

The relative simplicity of cement-based solidification processes and the ability of ordinary Portland cement (OPC) and other pozzolanic materials to treat a wide variety of wastes, and particularly those containing heavy metals, has made this an attractive pre-landfill waste treatment technology for selected wastes. Environmentally acceptable cement-based solidified waste materials must retain waste components over very long time periods. This relies on both chemical and physical immobilization mechanisms produced by the cementitious binder materials. The long-term durability of the materials under the imposed disposal conditions is also a key factor

controlling whether or not a waste has been successfully solidified.

Cement solidified waste materials are alkali in nature and therefore they are vulnerable to acid attack. The alkali materials in the pore water, and especially calcium hydroxide were consumed by the acid and rapidly depleted, resulting in the cement matrix being significantly decalcified [1-2]. The dissolution of calcium hydroxide crystal and the extensively decalcified calcium silicate hydrate (CSH) gels results in increased porosity and enlarged threshold capillary pores in the leached layers [3]. This causes self-accelerating leaching and matrix deterioration to occur [4]. These changes would cause progressive microstructural breakdown and loss of mechanical strength which eventually leads to complete disintegration of the solidified waste and greatly increased geometrical surface area for leaching.

Durability of hardened cement paste, mortar and concrete against different chemical degradation was studied by several researchers [5-12]. Although extensively studied, the durability of the solidified waste materials is largely untested and therefore the long-term performance of

ement-based solidified wastes must remain open to question.

2. Materials and Methods

2.1 Synthetic Lead and Chromium Hydroxides

Two synthetic waste sludges were prepared by precipitating lead and chromium from 1M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ solutions by adding 10M sodium hydroxide to pH 9.5 ± 0.1 and 7.5 ± 0.1 , respectively. The sludges were vacuum filtered through Whatman No.1 filter paper and the filter cake dried overnight at 105°C before being ground to a particle size of $< 500 \mu\text{m}$ and stored in sealed glass bottles.

2.2 Sample Preparation

Solidified waste samples were prepared by mixing synthetic $\text{Pb}(\text{OH})_2$ and $\text{Cr}(\text{OH})_3$ with OPC at 0, 10, 20 and 30 wt. %. A water to solid ratio of 0.45 was used to maintain good workability during transferring the sample into a cylindrical plastic mould (25 mm high and 25 mm diameter). The slurry was mixed following the standard test method ASTM C 305-94 to achieve a uniform distribution of metal waste before being transferred to the plastic mould. The cement solidified metal wastes were allowed to solidify in the sealed plastic moulds for 28 days to avoid carbonation prior to testing.

2.3 Corrosion Tests

Three acids were used to study the corrosion of the solidified waste samples. Acetic acid is a weak acid, which is generated during the decomposition of organic matters under anaerobic conditions. Nitric and sulfuric acid are strong mineral acid, which were used to simulate acid rain. Each acid was used at a concentration of 0.5N. The initial pH of acetic, nitric and sulfuric acid solutions is 2.4, 0.5 and 0.8, respectively.

The weight and dimension of the cylindrical samples were recorded prior to testing and a constant volume of acid solution to sample surface area of 20:1 was used to ensure that all surfaces of the samples were contacted with solution. The solidified samples were suspended in the geometric center of the solution in a closed system under static condition. Three sets of 5 samples with the same composition were suspended in five

different bottles containing each acid solution. Each set of samples was exposed to acetic, nitric and sulfuric acid solutions, respectively for 1, 8, 15, 29 and 57 days. One bottle from each set was removed after each exposure time for analysis. The tests were completed in duplicate to confirm the reproducibility of the test results.

3. Results and Discussions

3.1 Corrosion due to acetic acid

Weight change data of cement-based solidified wastes exposed to 0.5 N acetic acid as a function of time is shown in Figure 1a and b. Results showed that the percentage weight loss from the samples gradually increased with increasing exposure duration, but at a decreasing rate.

A cement-based solidified waste consists of the hydration products of various constituents, mainly CSH gel and calcium hydroxide, waste components, unreacted cement clinker phases and the residue of the water-filled pores. These pores present in the solidified wastes formed the capillary porosity. The ingress of an aggressive acetic acid leachant into the pore water disturbs the chemical equilibrium formed with the surrounding solids and this may result in solubilization of insoluble components. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is the most readily available alkali material in the solidified waste and is solubilized when the pH drops below 12 [13]. The dissolution of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ results in an increase degree of capillary pore connectivity and leads to further ingress of the acid leachant. As a result, an extensively dissolution of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and decalcification of CSH gels occurred. This leads to the formation of macropores and macrocracking present in the corroded layer.

It is observed that weight loss from the solidified wastes increased with increasing concentration of $\text{Pb}(\text{OH})_2$ and $\text{Cr}(\text{OH})_3$ in the mixes. The increase concentration of $\text{Pb}(\text{OH})_2$ and $\text{Cr}(\text{OH})_3$ resulted in a decrease cement content and therefore the ability of the solidified waste matrices to neutralize acid was reduced. In addition, the interfering effects of $\text{Pb}(\text{OH})_2$ and $\text{Cr}(\text{OH})_3$ on OPC hydration could induce a poor microstructure development of the solidified

astes.[14] As a result, the resistance of a cement matrix to acid corrosion was reduced.

2 Corrosion due to nitric acid

Similar effect on all cement-based solidified wastes after exposure to 0.5 N nitric acid was observed, but at a greater rate of weight loss than acetic acid (Figure 2a and b). Nitric acid is a strong mineral acid, which dissociates completely, and form highly soluble calcium nitrate. According to the higher solubility of calcium nitrate (266.0 g/100g water at 0°C) compared to calcium acetate (43.6 g/100g water at 0°C), calcium nitrate was likely to precipitate in the porous corroded layer of the solidified wastes less than calcium acetate [1]. This resulted in a lower diffusion resistance of the corroded layer and a greater rate of corrosion caused by nitric acid was observed.

3.3 Corrosion due to sulfuric acid

Figure 3a and b show weight change data of cement-based solidified wastes at different exposure duration in 0.5 N sulfuric acid. A gain in weight of cement-based solidified wastes after exposure to sulfuric acid was observed. Similar observation was reported by several researchers that the weight gain was caused by the deposition of gypsum on the surface and in the porous corroded layer of the solidified wastes [5, 15, 16]. Gypsum, which is formed by the reaction between sulfate ion and calcium hydroxide, has very low solubility (0.22 g/100 g water, at 0°C) [1]. Formation of this insoluble gypsum layer can prevent the solidified waste matrices from further deterioration upon contacted with sulfuric acid. However, this gypsum layer was loosely connected with the solidified waste and spall off spontaneously. This implies that the solidified waste was substantially deteriorated, although at a much slower rate compared to acetic and nitric acid.

3.4 The physical appearance of the solidified wastes after exposure to different acids

There were cracks formed on the surface of the cement-based solidified wastes after exposure to acetic and nitric acids (Picture 1). The cracking surface was soft, porous and lighter in weight than the control. This cracking surface was reported to

be composed mainly of silicon dioxide with only small percentage of other oxides [2]. After dehydrated the tested solidified waste in air for a period of time, the cracking surface was easily split into fragments. In the case of sulfuric acid exposure, the solidified waste was swelling due to the formation of a layer of gypsum on the surface. In addition, the physical appearance is consistent with the weight change results.

4. Conclusion

Cement-based stabilization/solidification processes have clear advantages as pre-landfill waste treatment methods for certain types of hazardous industrial wastes. However, a lack of knowledge concerning immobilization and interfering mechanisms, and doubts over long-term performance have limiting the wider use and acceptance of this waste treatment technology.

Acknowledgements

The authors would like to thank Department of Civil Engineering and Department of Civil Technology Education, KMUTT for providing access to their laboratories and for their assistance with the experiments. The authors would also wish to acknowledge Thailand Research Fund for provision of financial support to this work.

References

1. Pavlik, V., Corrosion of Hardened Cement Paste by Acetic and Nitric Acids Part I: Calculation of Corrosion Depth. *Cement and Concrete Research*, Vol. 24, pp. 551-562, 1994.
2. Pavlik, V., Corrosion of Hardened Cement Paste by Acetic and Nitric Acids Part II: Influence of Water/Cement Ratio. *Cement and Concrete Research*, Vol. 26, pp. 475-490, 1996.
3. Cheng, K. Y. and Bishop, P. L., Morphology and pH Changes in Leached Solidified/Stabilized Waste Forms. In: *Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes*, Gilliam, T. M. and Wiles, C. C. (Eds.), ASTM STP 1240, American Society of Testing and Materials, Philadelphia, Vol. 3, pp. 73-79, 1996.

- Geslin, N. M., Israel, D., Lachowski, E. E. and Macphee, D. E., Durability and Microstructure of Pore Reduced Cement (PRC), Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 370, pp. 237-244, 1995.
- Israel, D., Macphee, D. E. and Lachowski, E. E., Acid Attack on Pore-Reduced Cements, J. Mat. Sci., Vol. 32, pp. 4109-4116, 1997.
- Sersale, R., Frigione, G. and Bonavita, L., Acid Depositions and Concrete Attack: Main Influences, Cement and Concrete Research, Vol. 28, pp. 19-24, 1998.
7. Delagrave, A., Pigeon, M. and Reverte'gat E., Influence of Chloride Ions and pH Level on the Durability of High Performance Cement Pastes, Cement and Concrete Research, Vol. 24, pp. 1433-1443, 1994.
 8. Bajza, A., Corrosion of Hardened Cement Paste by NH_4NO_3 and Acetic and Formic Acids, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 137, pp. 325-334, 1989.
 9. Reverte'gat, E., Richet, C. and Gegout, P., Effect of pH on the Durability of Cement Pastes, Cement and Concrete Research, Vol. 22, pp. 259-272, 1992.
 10. Chandra, S., Hydrochloric Acid Attack on Cement Mortar - An Analytical Study, Cement and Concrete Research, Vol. 18, pp. 193-203, 1988.
 11. Pavli'k, V., Corrosion of Hardened Cement Paste by Acetic and Nitric Acids, Part II: Formation and Chemical Composition of the Corrosion Products Layer, Cement and Concrete Research, Vol. 24, pp. 1495-1508, 1994.
 12. Grube, H. and Rechenberg, W., Durability of Concrete Structures in Acidic Water, Cement and Concrete Research, Vol. 19, pp. 783-792, 1989.
 13. Shi, C. and Stegemann, J.A., Acid corrosion resistance of different cementing materials, Cement and Concrete Research, Vol. 30, pp. 803-808, 2000.
 14. Asavapisit, S., Boonjam, M. and Polprasert, C., Effects of lead and chromium hydroxides on cement-based solidified waste properties, TIJSAT, Vol.5, No.3, pp. 1-9, 2000
 15. Tian, B. and Cohen, M.D., Does gypsum formation during sulfate attack on concrete lead to expansion?, Cement and Concrete Research, Vol. 30, pp. 117-123, 2000.
 16. Monteny, J., Vincke, E., Beeldens, A., De Belie, N., Taerwe, L., Van Gemert, D. and Verstraete, W., Chemical, microbiological and in situ test methods for biogenic sulfuric acid corrosion of concrete, Cement and Concrete Research, Vol. 30, pp. 623-634, 2000.

Corrosion of Cement-Based Solidified Wastes Due to Different Acid Attack

Suwimol Asavapisit, Manop Boonjam and Chongrak Polprasert

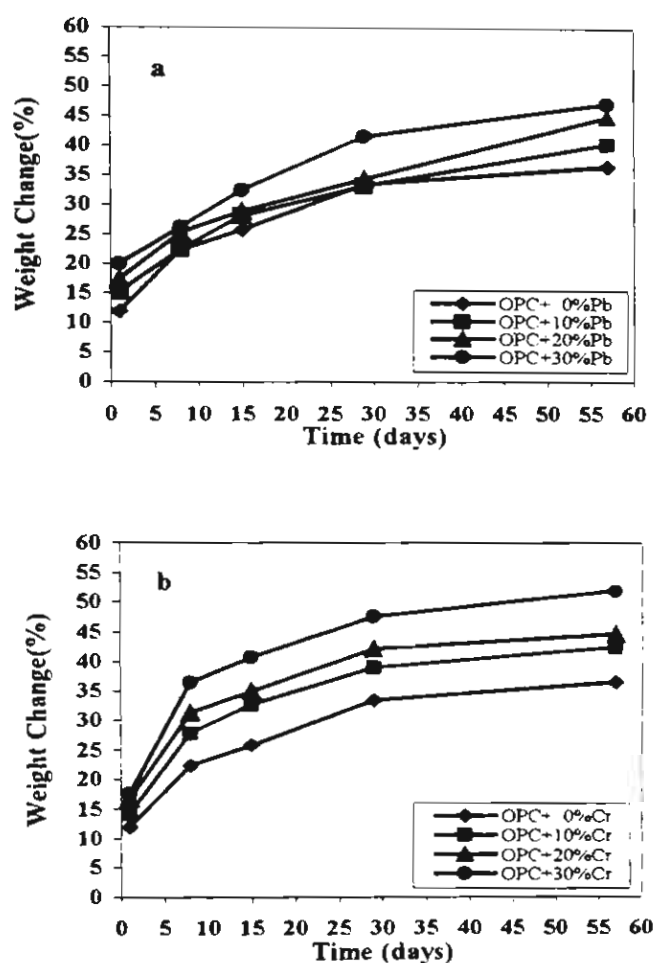


Figure 1 Effect of 0.5 N acetic acid on weight change of the solidified wastes in the presence of:

(a) $Pb(OH)_2$ and (b) $Cr(OH)_3$

Corrosion of Cement-Based Solidified Wastes Due to Different Acid Attack

Suwimol Asavapisit, Manop Boonjam and Chongrak Polprasert

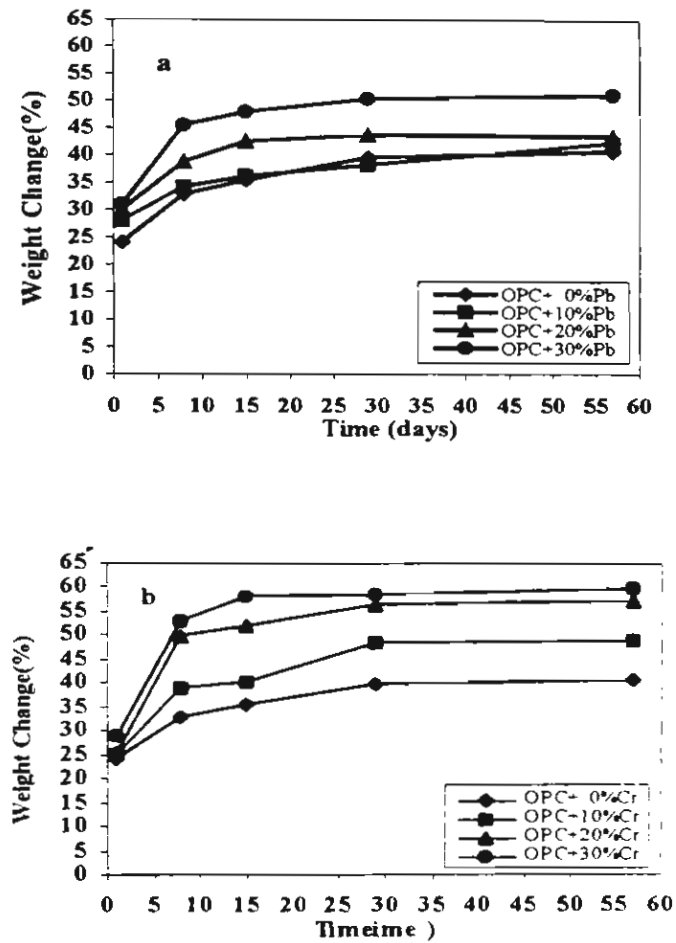
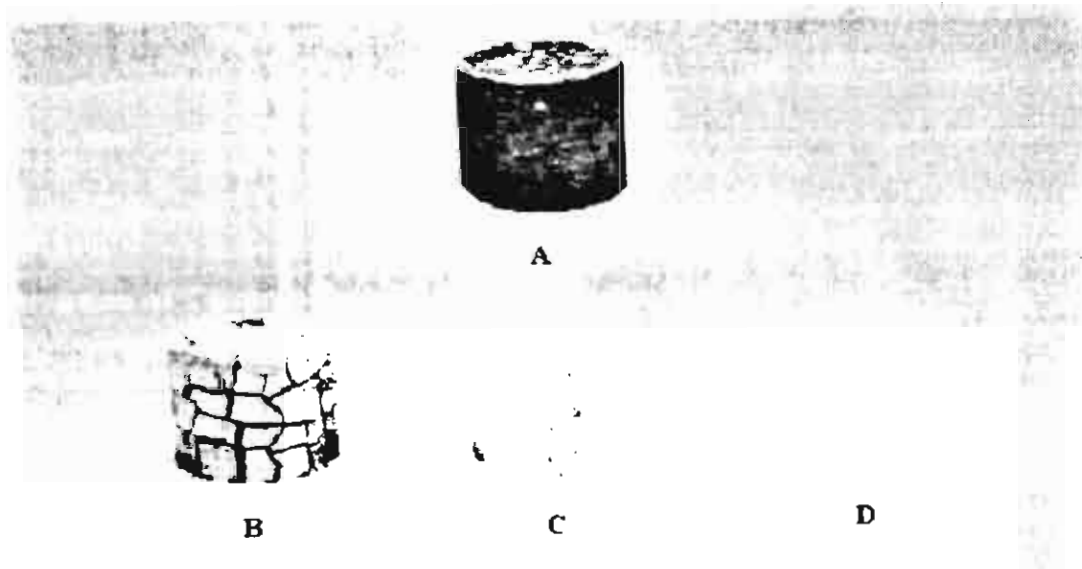


Figure 2 Effect of 0.5 N nitric acid on weight change of the solidified wastes in the presence of:

(a) $\text{Pb}(\text{OH})_2$ and (b) $\text{Cr}(\text{OH})_3$

Corrosion of Cement-Based Solidified Wastes Due to Different Acid Attack

Suwimol Asavapisit, Manop Boonjam and Chongrak Polprasert



Picture 1 The physical appearance of the solidified wastes after exposure to different acids for 8 days :
a) Control; b) acetic acid; c) nitric acid, and d) sulfuric acid

