

**STUDIA I MONOGRAFIE**

z. 314

**Anna KRÓL**

**Uwalnianie metali ciężkich  
z kompozytów mineralnych  
z uwzględnieniem  
oddziaływania środowiska**



**POLITECHNIKA OPOLSKA**

ISSN 1429-6063

Opole 2012 ISBN 978-83-62736-59-1

**POLITECHNIKA OPOLSKA**

**KOMITET REDAKCYJNY**

Andrzej KNAPIK, Jan KUBIK,  
Tadeusz ŁAGODA – przewodniczący,  
Mariusz MIGAŁA, Iwona MULICKA,  
Jan SADECKI, Małgorzata WRÓBLEWSKA

Recenzenci:

prof. dr hab. inż. Zbigniew KLEDYŃSKI  
prof. dr hab. inż. Jan MAŁOLEPSZY

Redaktor:

Andrzej KNAPIK

Komitet Redakcyjny Wydawnictw Politechniki Opolskiej  
ul. Prószkowska 76

Skład: Oficyna Wydawnicza Politechniki Opolskiej  
Nakład: 150 egz. Ark. wyd. 13,3. Ark. druk. 13,0.  
Druk i oprawa: Sekcja Poligrafii Politechniki Opolskiej

# Spis treści

1. Wprowadzenie	5
2. Dodatki mineralne i odpady stosowane w technologii produkcji cementu oraz betonu	9
2.1. Wykorzystanie ubocznych produktów przemysłowych i odpadów w budownictwie jako działanie zgodne z filozofią zrównoważonego rozwoju	9
2.2. Wpływ dodatków mineralnych na proces hydratacji cementu	13
2.3. Rola produktów hydratacji w procesie wiązania metali ciężkich	18
3. Problematyka oceny uwalniania metali ciężkich z materiałów budowlanych do środowiska	21
3.1. Czynniki i procesy determinujące wymywanie metali ciężkich z kompozytów cementowych	21
3.2. Dobór metod badawczych w systemie oceny wymywalności metali ciężkich	24
4. Metodyka badań i charakterystyka materiałów stosowanych w badaniach własnych	31
4.1. Metody badań właściwości fizykomechanicznych zaczynów, zapraw oraz betonów	31
4.2. Metody użyte w analizie fizykochemicznej składników spoiw oraz odpadów	31
4.3. Metody wykonywania wyciągów wodnych	32
4.4. Metoda oznaczania metali ciężkich	34
4.5. Zastosowane metody badań mikrostrukturalnych	35
4.6. Oznaczenie głębokości karbonatyzacji	35
4.7. Charakterystyka materiałów i surowców zastosowanych w badaniach	36
4.7.1. Cementy	36
4.7.2. Dodatki mineralne	37
4.7.3. Odpad niebezpieczny	42
5. Metale ciężkie w składzie cementów, dodatków mineralnych i betonów	45
5.1. Zawartość metali ciężkich w cementach	45
5.1.1. Metale ciężkie w surowcach i paliwach do produkcji klinkieru portlandzkiego	45
5.1.2. Zawartość metali ciężkich w cementach i dodatkach mineralnych (badania własne)	49
5.2. Wymywalność metali ciężkich z betonów w formie integralnej (badania własne)	51
5.2.1. Koncepcja badań własnych	51
5.2.2. Modelowanie wymywalności metali ciężkich z form integralnych betonów	52

---

5.3. Wymywalność metali ciężkich z rozdrobnionego betonu (badania własne)	70
5.4. Wymywalność metali ciężkich z gruzu budowlanego (badania własne)	71
6. Immobilizacja jonów metali ciężkich a właściwości kompozytów cementowych (badania własne)	77
6.1. Koncepcja badań własnych	80
6.2. Wpływ metali ciężkich na właściwości matryc	82
6.3. Wpływ warunków środowiskowych na właściwości zapraw z dodatkiem metali ciężkich	93
6.4. Wymywalność metali ciężkich z zapraw z dodatkiem soli metali ciężkich	100
7. Solidyfikacja/stabilizacja odpadów niebezpiecznych w matrycach betonowych z uwzględnieniem oddziaływania środowiska (badania własne)	<b>107</b>
7.1. Koncepcja badań własnych	111
7.2. Właściwości fizyko mechaniczne betonów z dodatkiem odpadu niebezpiecznego	113
7.2.1. Nasiąkliwość i głębokość penetracji wody	113
7.2.2. Wytrzymałość na ściskanie (modelowanie przebiegu)	115
7.2.3. Wpływ zmiennych warunków ekspozycji na wytrzymałość betonów z dodatkiem odpadu niebezpiecznego (GO)	118
7.3. Mikrostruktura zaczynów z dodatkiem odpadu niebezpiecznego	124
7.4. Mikroporowatość zaczynów z dodatkiem odpadu niebezpiecznego	128
8. Wymywalność metali ciężkich z kompozytów zestalających odpad niebezpieczny (badania własne)	<b>137</b>
8.1. Koncepcja badań własnych	137
8.2. Ocena uwalniania metali ciężkich z matryc zestalających narażonych na oddziaływanie środowiska	137
9. Koncepcja systemu eksperckiego do oceny matryc zestalających (badania własne)	<b>153</b>
10. Podsumowanie i wnioski	<b>167</b>
Literatura	<b>171</b>
Normatywy	<b>195</b>
Streszczenia	<b>197</b>



## 1. WPROWADZENIE

Istnieje szereg technologii unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych, a o wyborze optymalnego sposobu przetwarzania danego rodzaju odpadów decyduje przede wszystkim ich skład chemiczny, w tym zawartość metali ciężkich. Bezpośrednim czynnikiem decydującym o doborze metody unieszkodliwiania, z punktu widzenia wytwórcy odpadów, jest koszt jednostkowy przetworzenia tony materiału. Wymusza to opracowywanie nowych, bardziej efektywnych metod unieszkodliwiania oraz ciągle monitorowanie ich skuteczności oraz optymalizację i udoskonalanie, tak by proces gospodarki odpadami niebezpiecznymi był spójny z założeniami zrównoważonego rozwoju i bezpieczny dla środowiska.

Idea zrównoważonego rozwoju, której podstawą jest stały postęp gospodarczy i społeczny, zharmonizowany z dbałością o środowisko naturalne, jest niezwykle silnie wspierana w działalności przemysłu cementowego i budownictwa. Przejawia się to wprowadzaniem zmian technologicznych oraz materiałowych, które mają doprowadzić do uzyskania nowoczesnych produktów i konstrukcji budowlanych.

Polski przemysł cementowy w ostatnim dwudziestoleciu przeszedł gruntowną przemianę, modernizując instalacje z zastosowaniem najlepszych dostępnych rozwiązań technicznych. W konsekwencji umożliwiło to m.in. stosowanie surowców odpadowych w procesie produkcji klinkieru portlandzkiego i cementu. Obecnie stosowane są na szeroką skalę paliwa alternatywne (komponowane z części palnych odpadów przemysłowych i komunalnych) jako częściowe substytuty paliw naturalnych oraz odpady z innych gałęzi przemysłu stanowiące alternatywę dla surowców wydobywanych w środowisku naturalnym. Ponadto zakłady cementowe znacznie ograniczają produkcję i stosowanie klinkieru portlandzkiego (najdroższego składnika cementu) poprzez wprowadzanie do składu cementu, w charakterze składników głównych, tzw. dodatków mineralnych. Wśród najczęściej stosowanych są uboczne produkty przemysłowe: popiół lotny krzemionkowy, granulowany żużel wielkopiecowy czy pył krzemionkowy.

Odpadowe produkty energetyki i hutnictwa są także cennym składnikiem betonów. Umożliwiają kształtowanie jego właściwości, aby kompozyt ten mógł sprostać coraz trudniejszym wymaganiom w zastosowaniach takich, jak np. infrastruktura komunikacyjna i podziemna, roboty inżynierskie i górnicze, obiekty ochrony środowiska.

Zastosowanie zatem odpadowych surowców w przemyśle cementowym i budownictwie stało się nieodwracalnym procesem, spójnym z ideą zrównoważonego rozwoju. Z czasem to rozwiązanie zrodziło pytania nie tylko o jakość powstających produktów, ale także o ich wpływ na środowisko naturalne. W wielu krajach zapoczątkowane zostały prace nad utworzeniem systemu oceny środowiskowej materiałów konstrukcyjnych stosowanych w budownictwie, który w szczególny sposób ma uwzględniać poziom uwalniania metali ciężkich do środowiska. Prace te wciąż

trwają, a ich zakończenia można się spodziewać za kilka lat. Proces oceny środowiskowej materiału (betonu) jest niezwykle trudny i złożony. Wymaga uwzględnienia czynników związanych ze strukturą wewnętrzną kompozytu oraz czynników zewnętrznych oddziałujących na obiekty i konstrukcje betonowe w środowisku ich pracy (zwykle w środowisku naturalnym), które mogą mieć wpływ na uwalnianie substancji niebezpiecznych. Większą uwagę, zdaniem autorki, należy zwrócić na poziom uwalniania metali ciężkich z betonów (obiektów i konstrukcji betonowych), w zależności od warunków aplikacji, z uwzględnieniem „cyklu życia” kompozytu. Tematyka ta jest tylko częściowo opisana w dostępnej literaturze naukowej z tego obszaru.

System oceny uwalniania substancji niebezpiecznych (w tym szczególnie metali ciężkich) z kompozytów mineralnych jest tym bardziej aktualny, gdyż coraz powszechniej kompozyty te stosowany są w zrównoważonej gospodarce do unieszkodliwiania odpadów. Spoiwa mineralne służą bowiem do wytwarzania matryc zestalających odpady niebezpieczne, zawierające metale ciężkie. Stają się tym bardziej cenionym materiałem, gdyż dzięki ich użyciu można podać procesowi solidyfikacji/stabilizacji odpady występujące w różnej postaci (pył, szlam, granulaty).

Ważnym aspektem, z naukowego punktu widzenia, jest poznanie procesów, jakie towarzyszą uwalnianiu metali ciężkich z zestalonych kompozytów. Kompozyty zestalające odpady niebezpieczne bardzo często trafiają do środowiska naturalnego, bądź poprzez praktyczne zastosowanie, np. w pracach inżynierjno-komunikacyjnych, bądź są deponowane na składowiskach odpadów. Narazone w ten sposób na działanie czynników zewnętrznych (zmienne temperatury, opady atmosferyczne, chemicznie agresywne wody gruntowe i inne ciecze agresywne) mogą uwalniać dodatkowe ilości metali ciężkich, bądź tracić cechy użytkowe (np. właściwości wytrzymałościowe).

Ocena poziomu uwalniania metali ciężkich, w połączeniu z uzyskaniem trwałych w środowisku kompozytów zestalających, powinna być poprzedzona wykonaniem szeregu badań i ustanowieniem hierarchii w ocenie ich wyników. Jest to niezwykle trudne i skomplikowane zadanie, ze względu na złożoność czynników towarzyszących tym procesom. W praktyce oznacza to bowiem analizę nawet kilkuset parametrów i podjęcie decyzji, które z nich są najistotniejsze, dla uzyskania trwałej matrycy, dającej duży potencjał immobilizacyjny określonych metali ciężkich, w założonym czasie (cyklu życia) i zmiennych warunkach środowiskowych.

Zakres merytoryczny niniejszej monografii skupia się wokół zagadnień związanych z problematyką oceny uwalniania metali ciężkich z kompozytów mineralnych oraz określeniem czynników i procesów, które determinują to zjawisko.

W pracy dokonano oceny zawartości metali ciężkich w składnikach spoiw mineralnych. Szczególną uwagę autorka skupiła na ocenie poziomu uwalniania

metali ciężkich z kompozytów (beton, zaprawa) oraz wykazała, iż możliwe jest wskazanie procesów towarzyszących temu zjawisku.

Duża część kompleksowych i oryginalnych badań własnych autorki dotyczyła wykazania możliwości efektywnej immobilizacji metali ciężkich w matrycach opartych na spoiwach mineralnych, z uwzględnieniem wpływu jonów metali ciężkich na właściwości fizykomechaniczne zapraw. Badania własne przedstawione w monografii skupiają się również wokół problemu oceny trwałości kompozytów mineralnych stabilizujących odpady niebezpieczne, a także poziomu wymywania metali ciężkich z matryc zestalających, eksponowanych w zmiennych warunkach środowiska (zmienne pH, karbonatyzacja, wysokie i niskie temperatury, agresywne chemicznie ciecze).

W pracy zaprezentowano również autorską koncepcję systemu eksperckiego, który może w przyszłości posłużyć do oceny właściwości matryc zestalających odpady i efektywności tego procesu. Koncepcję systemu oparto na modelowaniu rozmytym jako elemencie maszyny wnioskującej. System ten docelowo ma umożliwić kompleksową ocenę parametrów matryc, a w konsekwencji wybór optymalnego kompozytu zestalającego dany odpad niebezpieczny.



## **2. DODATKI MINERALNE I ODPADY STOSOWANE W TECHNOLOGII PRODUKCJI CEMENTU ORAZ BETONU**

### **2.1. Wykorzystanie ubocznych produktów przemysłowych i odpadów w budownictwie jako działanie zgodne z filozofią zrównoważonego rozwoju**

Idea zrównoważonego rozwoju to założenie stałego postępu gospodarczego i społecznego zharmonizowanego ze środowiskiem naturalnym. Jest to dążenie do zbudowania takiego modelu gospodarczego, który zapewni postęp ludzkości bez niszczenia wspierających go systemów przyrodniczych. Oznacza to wykorzystywanie dóbr przyrody przy jednoczesnym ich poszanowaniu. Zrównoważony rozwój nie jest zaprzeczeniem postępu. Jest natomiast wezwaniem do zachowania rozwagi i umiaru zmierzających do pogodzenia kluczowych dla ludzkości obszarów: ekologicznego, ekonomicznego i społecznego [176].

Zgodne z ideą zrównoważonego rozwoju jest także stosowanie ubocznych produktów z innych gałęzi przemysłu do produkcji klinkieru, cementu czy betonów. Produkty te mogą z powodzeniem zastępować naturalne kopaliny bądź klinkier w produkcji cementu. W ten sposób znacznie ogranicza się wydobycie naturalnych surowców i podnosi ekonomię procesu, bez szkody dla jakości produktu [176].

Spójne z ideą zrównoważonego rozwoju jest m.in. stosowanie paliw zastępczych (alternatywnych) w produkcji klinkieru portlandzkiego. Większość odpadów, posiadających odpowiednią, minimalną wartość energetyczną, może być wykorzystywana do produkcji paliw zastępczych. Wykorzystanie paliw alternatywnych w przemyśle cementowym wpływa korzystnie na ekonomikę procesu wytwarzania klinkieru oraz podnosi efekty ekologiczne spalania paliw (jak np. zmniejszenie emisji gazów i pyłów do atmosfery). Piece cementowe są jednymi z nielicznych instalacji przemysłowych, w których paliwa z odpadów są stosowane jako komponent paliwa tradycyjnego. Współspalanie paliw alternatywnych z paliwami kopalnymi to efektywne, a zarazem bezpieczne dla środowiska działania, które włączają się w proces energetycznego odzysku odpadów [3, 176, 194, 228, 243, 256].

Paliwa alternatywne są stosowane na świecie od lat 80. ubiegłego wieku, w Polsce natomiast znalazły swoje zastosowanie na początku lat 90. XX wieku [243]. Od tamtego czasu ilość wykorzystanych w cementowniach paliw z odpadów ciągle rosła, by w roku 2009 osiągnąć poziom 751,86 tys. Mg, co dało 36% całkowitej ilości ciepła wykorzystywanego w przemyśle cementowym [26].

Paliwa alternatywne stosowane w przemyśle cementowym to jednorodne odpady przemysłowe (zużyte opony), jak również mieszaniny części palnych odpadów komunalnych i przemysłowych, o zróżnicowanej wartości opałowej

[7, 243, 252], spełniające wymagania stawiane przez producentów cementu [243]:

- wartość opałowa	> 13 MJ/kg,
- zawartość wilgoci	< 30%,
- zawartość chloru	< 0,3%,
- zawartość siarki	< 2,5%,
- zawartość polichlorowanych bifenyli (PCB)	< 50 ppm,
- zawartość metali ciężkich	< 2500 ppm,

w tym:

- rtęć	< 10 ppm,
- kadm, tal, rtęć	< 100 ppm.

Najczęściej jednak zakłady cementowe ustalają własne wymagania co do jakości przyjmowanych paliw alternatywnych, biorąc pod uwagę posiadane rozwiązania techniczne i dostęp do bazy surowcowej (odpadów zawierających części palne).

Wszystkie instalacje współspalania odpadów, w tym również piece cementowe muszą spełniać, w zakresie dotrzymania wymagań procesowych, przepisy prawne ujęte w znowelizowanym rozporządzeniu w sprawie wymagań obowiązujących podczas prowadzenia procesu termicznego przekształcenia odpadów [33n]. Realizowany proces współspalania odpadów powinien zapewniać odpowiedni poziom przekształcenia stałych produktów spalania, wyrażony przez maksymalną zawartość nieutlenionych związków organicznych, której miernikiem mogą być [33n, 171]:

- całkowita zawartość węgla organicznego w żużlach i popiołach paleniskowych nieprzekraczająca 3%,
- udział części palnych w żużlach i popiołach paleniskowych poniżej 5%.

Spalanie paliw alternatywnych odbywa się w oparciu o pozwolenia zintegrowane, co daje znacznie większe gwarancje dotrzymania standardów technologicznych i środowiskowych, bowiem określają one zarówno rodzaje i ilości odpadów, które można spalać w instalacji, jak też standardy emisji i roczne wielkości emisji zanieczyszczeń składników szkodliwych w gazach z instalacji piecowych współspalających paliwa alternatywne. Ponadto cementownie prowadzą bieżącą kontrolę jakości i kaloryczności paliw, by potwierdzić, czy parametry dostarczonej partii paliwa są zgodne z określonymi w umowie z dostawcą [228].

W czasie współspalania paliw zastępczych prowadzony jest także w sposób ciągły pomiar emisji do atmosfery zanieczyszczeń gazowych [114, 228]. W literaturze można spotkać się z poglądem, że obserwuje się efekt zmniejszenia emisji gazów i pyłów do atmosfery uzyskany w wyniku, zarówno modernizacji pieców cementowych, jak i zastosowania paliw alternatywnych [7, 55, 56, 96, 174].

W technologii produkcji cementów coraz istotniejszą rolę zaczyna także odgrywać zastępowanie klinkieru aktywnymi dodatkami mineralnymi. W światowej produkcji cementu proces ten ma podłoże zarówno ekonomiczne, ekolo-

giczne, ale także technologiczne. Dąży się bowiem do uzyskania takich cementów, których właściwości pozwolą otrzymać beton o wysokiej trwałości, a stosowanie odpowiednich dodatków mineralnych może być w tym pomocne [95, 195].

Dodatki mineralne do cementu to głównie uboczne produkty spalania z energetyki zawodowej (UPS) i odpady powstające w przemyśle hutniczym, tj. popiół lotny krzemionkowy (oznaczany w nazwie cementu jako V) i granulowany żużel wielkopiecowy (oznaczany jako S) [16n, 20n, 22n]. Są to materiały, które charakteryzują się aktywnością pucolanową i/lub hydrauliczną. Ważną pozycję w bilansie dodatków mineralnych do cementu stanowi gips stosowany w ilości od 4 do 6% masy cementu jako regulator czasu wiązania. W tej roli głównie wykorzystywane są gipsy z odsiarczania spalin z kotłów energetyki zawodowej (często nazywane reagipsami). Przemysł cementowy wykorzystuje ok. 300 tys. Mg rocznie gipsu z odsiarczania (w ciągu roku wytwarza się go w ilości ok. 1300 tys. Mg) [14]. Zgodnie z danymi Stowarzyszenia Producentów Cementu [26] w roku 2009 zużyto w polskim przemyśle cementowym 5718,16 tys. Mg dodatków do cementu.

W ostatnich latach zainteresowanie przemysłu cementowego zostało skierowane także na wapienne popioły lotne (W) pochodzące ze spalania węgla brunatnego [70].

Składnikami głównymi cementów powszechnego użytku, obok popiołów lotnych V i W oraz granulowanego żużla wielkopiecowego (S), mogą być także pucolany naturalne (P), pucolany naturalne wypalane (Q), łupek palony (T) oraz pył krzemionkowy (D) [24n].

Cementy powszechnego użytku dzielą się na następujące rodzaje [24n]:

- CEM I – cement portlandzki,
- CEM II – cement portlandzki wieloskładnikowy,
- CEM III – cement hutniczy,
- CEM IV – cement pucolanowy,
- CEM V – cement wieloskładnikowy.

Z uwagi na ilość dodatków cementy dzielą się na odmiany A, B i C. Udział dodatków w składzie cementów może wahać się od 6% do 35% w przypadku cementów portlandzkich wieloskładnikowych CEM II/A,B oraz od 36 do 95% w przypadku cementów hutniczych CEM III [24n].

Baran i współautorzy [14] podkreślają, iż w Polsce w ostatnich latach nastąpił ponaddwukrotny wzrost zużycia dodatków mineralnych w produkcji cementu. Przesłanki ekonomiczno-społeczne pozwalają zakładać dalszy wzrost wykorzystania odpadów mineralnych jako dodatku do cementu, a dzięki temu obniżenie emisji CO<sub>2</sub>, zmniejszenie kosztów produkcji cementu i kosztów składowania odpadów [14].

Giergiczny [76] ocenia, iż najwyższy poziom emisji CO<sub>2</sub> występuje przy produkcji cementu portlandzkiego CEM I (766 kg/Mg cementu), a najniższy przy produkcji cementu hutniczego CEM III/B 32,5L-LH-HSR/NA, w którym zawartość granulowanego żużla wielkopiecowego wynosi 75% (216 kg/Mg ce-

mentu). Wielkość produkcji klinkieru cementowego musi być realizowana z uwzględnieniem przyznaných limitów na emisję CO<sub>2</sub> i dlatego zwiększenie udziału dodatków mineralnych w składzie cementu i zmniejszenie udziału klinkieru jest podstawowym rozwiązaniem stwarzającym możliwości znacznego obniżenia emisji dwutlenku węgla przez przemysł cementowy. W związku z tym w krajowej produkcji cementu obserwować można zmiany asortymentu. O ile np. w latach 1999–2005 udział cementu portlandzkiego CEM I w strukturze sprzedaży wynosił 46–47,9%, to w roku 2007 obniżył się on do poziomu 37,6% i udział ten z roku na rok spada [26, 76].

Szeroka dostępność cementów z dodatkami (CEM II ÷ CEM V) powoduje, że są to coraz częściej stosowane spoiwa w produkcji prefabrykatów mało- i wielkogabarytowych oraz w produkcji betonów nowej generacji [73]. Cementy z wysoką zawartością dodatków mineralnych, zwłaszcza popiołu lotnego i/lub granulowanego żużla wielkopiecowego, charakteryzują się niskim ciepłem hydratacji i wysoką odpornością na środowiska agresywne chemicznie [70]. Z cementów tych wykonane są np. betonowe obiekty masywne (zastosowanie cementu hutniczego CEM III o niskim ciepłe hydratacji LH) czy oczyszczalnie ścieków (cementy z dodatkami odporne na siarczany HSR i o obniżonym ciepłe hydratacji LH) [76].

Produkcja cementów z dodatkami to nie tylko więc efekty ekologiczne i ekonomiczne, ale to także budowa trwałych konstrukcji budowlanych, odpornych na różnego rodzaju środowiska agresywne chemiczne.

Generalnie na nowoczesne budownictwo i materiały budowlane w kontekście zrównoważonego rozwoju należy spojrzeć tak, by wznoszenie i użytkowanie budynków powodowało minimalne oddziaływanie na środowisko, a obiekty mogły być zdrowe i bezpieczne dla użytkowników. Po długim okresie eksploatacji obiekty powinny być poddane recyklingowi [4]. Jednym z kierunków zagospodarowania gruzu betonowego jest produkcja kruszyw wtórnych do betonów. Powoduje to oszczędność kruszyw naturalnych, a co za tym idzie zmniejszenie stopnia dewastacji środowiska naturalnego. Znacznie obniżają się także koszty produkcji betonów. Zastosowanie kruszyw wtórnych ma oczywiście wpływ na właściwości produkowanych na ich bazie betonów [108].

Wobec powyższego można stwierdzić, iż nowoczesne materiały budowlane zawierają w swoim składzie różnego rodzaju uboczne produkty przemysłowe i odpady, a przemysł cementowy odgrywa poważną rolę w zrównoważonej gospodarce odpadami.

Dodatkowo, rozwój technologii zmierza do szerokiego wykorzystania spoiw mineralnych do unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych poprzez proces solidyfikacji/stabilizacji (s/s). Metoda ta została opracowana w latach 60. XX wieku w celu neutralizacji odpadów radioaktywnych. Z czasem została zaadaptowana do unieszkodliwiania innych, szczególnie przemysłowych i niebezpiecznych odpadów lub osadów ściekowych. Proces zestalania pozwala na zmianę właściwości fizycznych i chemicznych odpadów, a także na zredukowanie rozpuszczalności oraz wymywalności związków niebezpiecznych [91, 141]. W celu



trwałego zestalenia odpadów w zaprawach lub betonach stosowane są cementy powszechnego użytku zgodne z wymaganiami normowymi [20n], ale także spoiwa mineralne o innym składzie. Matryce zestalające odpady niebezpieczne powinny posiadać dobre właściwości fizyko-mechaniczne, które w konsekwencji mają wpływ na trwałość kompozytów w długim okresie czasu. Trwałość kompozytów zestalających odpady jest także istotna z punktu widzenia wymywania metali ciężkich do środowiska wodnego lub glebowego, z którymi matryce te są w kontakcie (zakłada się bowiem praktyczne wykorzystanie uzyskanych kompozytów) [161].

Ten proces pozwala nie tylko na unieszkodliwianie odpadów niebezpiecznych, lecz także na wykorzystanie innych ubocznych produktów przemysłowych, co pozwala uznać go za spójny z ideą zrównoważonej gospodarki surowcami i odpadami.

Technologia ta wymaga jednak jeszcze wielu badań, by można było stwierdzić, iż jest ona całkowicie bezpieczna dla człowieka i środowiska [77, 229]. Tematyce tej została poświęcona także niniejsza monografia.

## 2.2. Wpływ dodatków mineralnych na proces hydratacji cementu

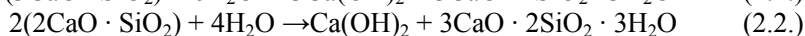
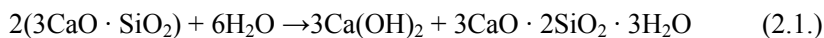
Surowce naturalne oraz odpadowe wykorzystywane do produkcji cementu są nośnikami metali ciężkich. Większość metali ciężkich zawartych w cemencie jest trwale wbudowana w strukturę klinkieru portlandzkiego bądź składników fazowych granulowanego żużla wielkopieczowego lub popiołu lotnego (głównie w fazie szklistej) i nie ulega wymyciu. Stąd określa się, iż retencja metali ciężkich w klinkierach oraz cementach może przekraczać nawet 99% [2].

W celu wyjaśnienia immobilizacji metali ciężkich w kompozytach cementowych niezbędna jest znajomość przebiegu podstawowych reakcji chemicznych, a także zjawisk fizycznych zachodzących w wyniku procesu hydratacji.

Hydratacja to uproszczony termin określający złożony proces przebiegający po zmieszaniu cementu z wodą. Termin ten obejmuje reakcje hydratacji, hydrolizy, jak również rozpuszczania składników klinkieru w fazie ciekłej [134, 179].

Podstawowymi minerałami klinkierowymi, odgrywającymi zasadniczą rolę w kształtowaniu właściwości zaczynów cementowych są krzemiany wapniowe: alit -  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $\text{C}_3\text{S}$ ) i belit -  $\beta 2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $\beta \text{C}_2\text{S}$ ). Zawartość krzemianów wapniowych w klinkierze portlandzkim wynosi od 75 do 82% [48, 134, 179].

Ogólny schemat uwodnienia krzemianów wapniowych można przedstawić następująco w postaci równań reakcji chemicznych [137]:



Hydratacja  $C_3S$  przebiega stosunkowo szybko. Początkowo powierzchnia kryształu pokrywa się warstewką  $C_3S \cdot nH_2O$ . W drugim okresie, utworzona warstewka hydratu ulega przemianom w hydrat uboższy w wapień. Dzieje się tak dlatego, iż zachodzi proces hydrolizy  $C_3S$  połączony z przechodzeniem do roztworu wodorotlenku wapnia. Utworzony hydrat stanowi praktycznie amorficzną fazę uwodnionych krzemianów wapniowych – zwanych fazą C-S-H, o niskim stopniu wykryształizowania, która w miarę upływu czasu ulega przekształceniu i rekrystalizacji.

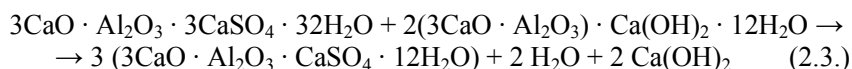
Jedynym produktem hydratacji krzemianów wapniowych, spośród powstających w pierwszym etapie twardnienia, posiadającym budowę krystaliczną, jest wodorotlenek wapnia.

Hydratacja belitu przebiega analogicznie do hydratacji alitu, jednak dzieje się to znacznie wolniej. Po 24 godzinach powierzchnia belitu przypomina powierzchnię hydratyzującego  $C_3S$  po 5 minutach [48, 134].

Znacznie niższa szybkość hydratacji, związana z różnicami strukturalnymi między fazami  $\beta$   $C_2S$  i  $C_3S$  powoduje, że reakcja biegnie wolno, a stężenie jonów wapniowych w roztworze jest małe. W wyniku tego powstają na ogół większe kryształy  $Ca(OH)_2$ , natomiast morfologia fazy C-S-H jest bardzo zbliżona.

Glinian trójwapniowy –  $3CaO \cdot Al_2O_3$  ( $C_3A$ ), który stanowi 5–15% masy klinkieru, reaguje z wodą bardzo szybko. Hydratacja tej fazy przebiega zawsze w obecności gipsu ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ), którego podstawowym zadaniem jest opóźnienie reakcji  $C_3A$  z wodą [44].

W pierwszym etapie hydratacji glinianu trójwapniowego tworzy się uwodniony siarczanoglinian wapniowy  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$  zwany ettringitem. Hydrat ten otacza ziarna glinianu nieprzepuszczalną warstewką, co znacznie utrudnia dostęp wody i dalszą hydratację  $C_3A$ . Kryształy ettringitu rosną w sposób ciągły do czasu, gdy w roztworze wyczerpią się aniony  $SO_4^{2-}$ . Wtedy to pozostała część ziaren glinianu wapniowego reaguje z fazą ciekłą, tworząc fazę  $C_4AH_{13}$  ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O$ ), która w reakcji z ettringitem daje monosiarczanoglinian wapniowy  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ . Poniżej przedstawiono schemat przebiegu tej reakcji [137]:



Zniszczenie otoczki ettringitu na powierzchni ziaren  $C_3A$  przyczynia się do ponownego wzrostu szybkości hydratacji i w efekcie powstaje część uwodnionych glinianów wapniowych nie związanych z gipsem [48, 134, 137, 179].

Hydratacja glinożelazianu czterowapniowego –  $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$  ( $C_4AF$ ), którego zawartość w klinkierze wynosi od 5 do 15%, przebiega podobnie jak w przypadku glinianu trójwapniowego. W czasie hydratacji  $C_4AF$  w obecności gipsu i wodorotlenku wapnia powstają w pierwszym etapie fazy podobne do et-

tringitu, w których część jonów glinowych zastępują jony żelaza. Po spadku stężenia jonów siarczanowych w roztworze, faza ta przechodzi w uwodniony monosiarczanoglinożelazian wapniowy. Powstanie tego związku przyspiesza dalszą hydratację [48, 134, 137, 179].

Podsumowując należy stwierdzić, iż w procesie hydratacji cementu minerały klinkierowe tworzą fazy uwodnione. Faza ciekła w tej reakcji staje się roztworem nasyconym jonami wapnia oraz  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$ , a pH roztworu utrzymuje się na poziomie wartości 12,5 [29].

Proces twardnienia kompozytów cementowych polega jednocześnie na [134, 179]:

- zagęszczaniu żelu C-S-H,
- krystalizacji ettringitu, wodorotlenku wapniowego, uwodnionych glinianów wapniowych i glikożelazianów,
- wypełnianiu porów zaczynu produktami reakcji hydratacji.

Podział reakcji hydratacji na etapy ma oczywiście charakter umowny, gdyż w rzeczywistości procesy przebiegają nieprzerwanie i wzajemnie się nakładają. W wyniku hydratacji faz klinkierowych i gipsu tworzy się złożony układ zbudowany z hydratów nowo powstałych faz, o różnej dyspersji, strukturze i o zróżnicowanym składzie, a także ze znacznej ilości nie związanej chemicznie wody. W systemie tym powstające fazy oddziałują wzajemnie na siebie i reagują z wyjściowymi fazami klinkierowymi. Skład i ilość nowo powstałych faz zależy od temperatury, koncentracji wodorotlenku wapnia oraz alkaliów w środowisku wodnym i dlatego też ilość wody zarobowej ma duże znaczenie w procesie hydratacji. Hydratacja faz klinkierowych rozpoczyna się jednocześnie na całej powierzchni kontaktu ziarna klinkieru z wodą, jednakże każda z faz hydratyzuje z typową dla niej szybkością [179].

W opisie zjawisk towarzyszących hydratacji minerałów klinkierowych nie należy pominąć wpływu dodatków mineralnych, wprowadzanych do składu cementu. Szeroko stosowanymi dodatkami mineralnymi w technologii cementu są:

- granulowany żużel wielkopiecowy – podstawowy składnik cementów hutniczych,
- popioły lotne – podstawowy składnik cementów pucolanowych i portlandzkich wieloskładnikowych.

Charakteryzują się one właściwościami hydraulicznymi i/lub aktywnością pucolanową.

Dodatki hydrauliczne, spośród których najszerzej stosowanymi są granulowane żużle wielkopiecowe, to materiały, które mają utajone własności hydrauliczne. Aktywowane, wiążą i twardnieją w wodzie z powstaniem jakościowo takich samych hydratów jak w przypadku cementu portlandzkiego.

Dodatkami pucolanowymi nazywa się materiały, które w swoim składzie zawierają aktywną krzemionkę i/lub tlenek glinu. Aktywne składniki pucolan w środowisku wodnym i w temperaturze pokojowej reagują z  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  z utworzeniem

związków o własnościach hydraulicznych, tj. uwodnionych krzemianów i glinianów wapniowych [75].

W procesie hydratacji cementu hutniczego w pierwszym etapie hydratyzują składniki klinkieru portlandzkiego. Kurdowski [134] podaje, iż powierzchnia szkła żuźlowego, natychmiast po zetknięciu z fazą ciekłą, ulega modyfikacji. W wyniku rozpuszczania jony krzemu, glinu i wapnia przechodzą do fazy ciekłej, a powierzchnia żuźła pokrywa się warstwą fazy C-S-H. Jednak adhezja uwodnionych krzemianów wapniowych do powierzchni szkła jest słaba.

Faza C-S-H ma niski stosunek  $\text{CaO/SiO}_2$  i zawiera znaczne ilości jonów magnezu oraz glinu.

W cementach, o zawartości żuźła na poziomie 80%, ważną rolę odgrywa ettringit, który stanowi fazę decydującą o początkowych wytrzymałościach. Wraz z upływem czasu przechodzi on jednak w monosiarczanoglinian. Uwodnione gliniany wapniowe z czasem ulegają przemianie w hydrogranaty [134].

Dodatek żuźła zwiększa stopień hydratacji  $\text{C}_3\text{S}$  po 1 i 3 dniach, jednak w dłuższym okresie jest on taki sam jak w zaprawach bez dodatku żuźła. Może być to związane z krystalizacją fazy C-S-H na ziarnach żuźła oraz zmniejszeniem stężenia jonów wapniowych w fazie ciekłej.

W związku z tym, iż powstające hydraty glinianu wapniowego oraz ettringitu są dobrze skryształizowane i tworzą struktury raczej porowate, uważa się, że żuźel nieco zmniejsza stopień szybkości hydratacji  $\text{C}_3\text{A}$  i  $\text{C}_4\text{AF}$ . Jednak z drugiej strony pewna ilość  $\text{Ca(OH)}_2$  i jonów siarczanowych ulega adsorpcji na powierzchni szkła żuźlowego i zostaje związana w reakcji pucolanowej. Wskutek wysokiego pH fazy ciekłej szkło żuźłowe ulega również hydratacji, a wodorotlenek wapniowy zwiększa stopień hydratacji [134, 137, 142].

Obecność granulowanego żuźła wielkopieczowego w strukturach materiałów wiążących poprawia właściwości matrycy spoiwowych, szczególnie istotnych w kontekście rozważanej w monografii wymywalności metali ciężkich. Są to m.in. [19, 32, 63, 69, 146, 147, 187, 192, 257]:

- mała przepuszczalność kompozytów wykonanych z udziałem żuźli (związana ze zmniejszeniem porowatości i powstawaniem większej ilości porów żelowych, co utrudnia wnikanie cieczy w stwardniałe struktury),
- odporność na czynniki agresywne (związana z małą zawartością  $\text{Ca(OH)}_2$  w zaczynach),
- zwiększenie wytrzymałości na ściskanie materiałów wykonanych z dodatkiem granulowanego żuźła wielkopieczowego w dłuższych okresach dojrzewania.

Popioły lotne krzemionkowe (dodatek o aktywności pucolanowej) jako składnik cementów, nie wchodzi bezpośrednio w reakcję chemiczną z wodą, tak więc niezbędny jest dodatek  $\text{Ca(OH)}_2$ . W wodnym środowisku o dużej zasadowości składniki pucolan ulegają procesowi hydrolizy, któremu towarzyszy

przejście jonów krzemu i glinu do fazy ciekłej. W tej fazie reagują one z jonami wapniowymi tworząc uwodnione krzemiany i gliniany wapnia, a w przypadku dodatku gipsu – ettringit [48, 254]. Mała rozpuszczalność tych faz pociąga za sobą szybkie zmniejszenie stężenia jonów krzemu i glinu w roztworze, co sprzyja przechodzeniu nowych porcji jonów z fazy stałej do ciekłej.

Tworząca się faza uwodnionych krzemianów wapniowych ma mniejszy stosunek  $\text{CaO/SiO}_2$  niż w zaczynach z cementu portlandzkiego. Ettringit, podobnie jak ma to miejsce w cementach portlandzkich, przechodzi w monosiarczanoglinian.

W cementach pucolanowych, stwierdza się podobnie jak w cementach żelowych, powstawanie w wyniku reakcji hydratacji hydrogranatów [134].

Dodatek popiołu do cementu wpływa na hydratację faz klinkierowych, zwiększając szybkość hydratacji alitu, szczególnie po okresie indukcyjnym.

Popioły o małej zawartości  $\text{SO}_3$  i alkaliów sprzyjają hydratacji  $\text{C}_3\text{A}$  i przyspieszają przemianę ettringitu w monosiarczan. Z drugiej strony popioły bogate w siarczany sodu i potasu zmniejszają szybkość hydratacji  $\text{C}_3\text{A}$  [137].

Korzystny wpływ popiołów lotnych na kompozyty polega przede wszystkim na [19, 75]:

- zwiększeniu szczelności zaczynów, dzięki zmianie mikrostruktury stwardniałych matryc spoiwowych,
- powstawaniu dodatkowych ilości fazy C-S-H oraz uwodnionych glinianów wapniowych wypełniających pory,
- doszczelnianiu struktur przez niehydratyzowane cząstki popiołu lotnego,
- korzystnych poziomach wytrzymałości w dłuższych okresach dojrzewania materiałów z dodatkiem popiołów lotnych.

Podane oddziaływania wynikają z jednej strony z efektu popiołu jako miłokruszywa uszczelniającego strukturę zaczynu, z drugiej zaś strony związane są z efektem reakcji pucolanowej popiołów w zaczynie. Jak już wspomniano, reakcja pucolanowa wiąże się z powstawaniem dodatkowej ilości uwodnionych krzemianów wapniowych, wypełniających pory zaczynu. Porównując porowatość całkowitą zaczynu z cementu popiołowego i zaczynu z cementu portlandzkiego okazuje się, że są one zbliżone, jednak rozmiar porów jest mniejszy w zaczynach z cementu popiołowego [71, 135]. Wprowadzenie bowiem popiołu lotnego do składu zaczynu powoduje powstawanie większej ilości porów żelowych oraz zarastanie porów kapilarnych nowymi produktami hydratacji. To zaś przyczynia się do zmniejszenia przepuszczalności, co utrudnia migrację cieczy zawierającej m.in. metale ciężkie [13, 62]. W ten sposób potwierdza się również korzystny wpływ popiołów lotnych krzemionkowych na proces wiązania metali ciężkich.

### 2.3. Rola produktów hydratacji w procesie wiązania metali ciężkich

Największe znaczenie w procesach trwałego wiązania metali ciężkich w matrycach wykonanych na spoiwach mineralnych przypisuje się fazie C-S-H. Te uwodnione krzemiany wapniowe o niskim stopniu uporządkowania struktury i zmiennym składzie chemicznym [166], według Taylora [236] dzieli się na dwie odmiany – C-S-H (I) i C-S-H (II). Różnią się one stosunkiem molowym CaO/SiO<sub>2</sub>. W przypadku C-S-H (I) stosunek ten mieści się w granicach 0,8–1,5, a w przypadku odmiany II jest wyższy niż 1,5.

Zastosowanie mikroskopii skaningowej pozwoliło na wyróżnienie czterech typów morfologicznych uwodnionych krzemianów wapniowych. Podział ten został dokonany przez Diamonda, który wyodrębnił następujące rodzaje fazy C-S-H [48]:

- C-S-H (I) o budowie włóknistej,
- C-S-H (II) o budowie siatkowej (zwanej „plastrem miodu” lub „plastrem pszczelim”),
- C-S-H (III) tworzącej izometryczne ziarna,
- C-S-H (IV) widocznej pod mikroskopem jako zbity żel.

Uwodnione krzemiany wapniowe wykazują bardzo zróżnicowaną morfologię uzależnioną od warunków powstawania, tzn. czasu i temperatury syntezy, rodzaju i sposobu zagęszczania substratów oraz obecności dodatków mineralnych.

Na ogół materiał o niskim stopniu uporządkowania struktury składa się z izometrycznych tworów, stanowiących dość jednolitą, gąbczastą masę. Porządkowanie struktury przejawia się powstawaniem form włóknistych i płytkowych w określony sposób wypełniających przestrzeń [166].

Faza C-S-H jest dominującym składnikiem stwardniałych zaczynów cementowych (może zajmować nawet 70% objętości) oraz spoiw używanych do trwałego wiązania metali ciężkich. Ilość fazy C-S-H oraz jej morfologia uzależniona jest od doboru składników spoiwa [164].

Według Glassera [77] czynnikami decydującymi w głównej mierze o potencjale immobilizacyjnym uwodnionych krzemianów wapniowych są:

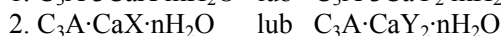
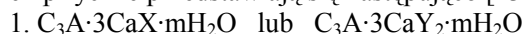
- zdolność inkorporacji obcych elementów do struktury,
- działanie uwodnionych krzemianów wapniowych jako wymiennicy jonowych,
- mała przepuszczalność fazy C-S-H, utrudniająca migrację substancji,
- duża powierzchnia właściwa tej fazy.

Duża powierzchnia właściwa nadaje fazie C-S-H tzw. potencjał sorpcyjny. Roztwór wodny ma dostęp do tych powierzchni i metale ciężkie są sorbowane przez amorficzną strukturę uwodnionych krzemianów wapniowych. Metale ciężkie również konkurują z innymi jonami o miejsca sorpcji. Przykładem może być nikiel, który zostaje wbudowany zamiast wapnia w uwodnionym krzemianie

wapniowym. Ołów, kadm i mangan tworzą węglany, które mogą reagować przy powierzchni z fazą C-S-H [166].

Powstające w wyniku hydratacji  $C_3A$  uwodnione gliniany wapniowe, a także siarczanogliniany wapniowe, odgrywają pozytywną rolę w kształtowaniu stwardniałych struktur cementowych oraz w procesie wiązania metali ciężkich w matrycach spoiwowych. Uwodnione gliniany wapniowe bardzo łatwo reagują z anionami, z których największe znaczenie dla tworzenia się struktur cementowych ma  $SO_4^{2-}$ .

Znane są dwa rodzaje hydratów glinianów wapniowych, których wzory empiryczne przedstawiają się następująco [134]:



gdzie:

- X oznacza aniony dwuwartościowe, np.:  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,
- $Y_2$  oznacza aniony jednowartościowe, np.:  $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ .

Największe znaczenie w chemii cementu mają jednak:

- $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$  – zwany ettringitem ( $Af_f$ ),
- $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$  – tzw. monosiarczan ( $Af_m$ ).

Monosiarczany tworzą roztwory stałe i krystalizują w formie płytek heksagonalnych. Ettringit powstaje w wyniku reakcji siarczanu wapniowego z wodnymi roztworami glinianów wapniowych. Krystalizuje w postaci igieł praktycznie nierozpuszczalnych w wodzie. Ettringit, w początkowym okresie twardnienia, wpływa korzystnie na wytrzymałość zapraw i reguluje ich czas wiązania. Pozytywna rola ettringitu jest szczególnie widoczna w przypadku cementów zawierających dużo granulowanych żużli wielkopieczowych (nawet do 80%) [134].

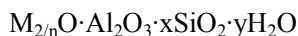
Roli ettringitu nie można także pominąć w przypadku immobilizacji metali ciężkich w matrycach spoiwowych. Budowa chemiczna siarczanoglinianów wapniowych umożliwia przyłączanie jonów jedno- lub dwuwartościowych. Glasser [77] podkreśla, iż mogą być to zarówno aniony, jak i kationy. Szczególną rolę siarczanogliniany wapniowe spełniają jednak w procesie wiązania chromu oraz molibdenu, umożliwiając ich inkorporację w swoje struktury poprzez zastąpienie grupy siarczanowej [78].

Produktami hydratacji cementów pucolanowych, spoiw żuźlowo-alkalicznych, cementów hutniczych i spoiw mieszanych są także zeolity i hydrogranaty wspomagające procesy immobilizacji metali ciężkich w matrycach cementowych [185].

Hydrogranaty występują w formie roztworu stałego, którego składnikami są  $C_3AH_6$  -  $C_3ASH_4$  [134]. Powstawanie hydrogranatów w procesie hydratacji materiałów cementowych z dodatkami żużli i popiołów, a także innych materiałów odpadowych, korzystnie wpływa na stopień związania metali ciężkich. Hydrogranaty uszczelniają matryce, a także zmieniają ich mikrostrukturę oraz roz-

kład porów. Wzrasta ilość porów żelowych, a maleje ilość porów kapilarnych [46, 73].

Zgodnie z definicją Smitha przytoczoną przez Ciciszwiliego [41] zeolit jest glinokrzemianem o strukturze szkieletowej, zawierającym wolne przestrzenie wypełnione dużymi jonami i cząsteczkami wody mającymi dużą swobodę ruchu, co umożliwia wymianę jonową i odwracalną hydratację. Skład chemiczny zeolitów opisywany jest następująco:



gdzie:

M – oznacza kationy pierwiastków alkalicznych (Na, K, Li) i/lub pierwiastków ziem alkalicznych (Ca, Mg, Ba, Sr),

N – wartościowość kationu.

Cechą charakterystyczną zeolitów jest obecność w ich strukturach różnorodnych kanałków i komór, których wymiary mieszczą się w granicach 0,12–0,8 nm. W te wolne przestrzenie mogą wnikać zarówno cząsteczki wody, jak i odpowiedniej wielkości jony. Budowa przestrzenna pozwala więc stwierdzić, że zeolity posiadają właściwości sorpcyjne i mogą umożliwiać wymianę jonową [77, 233]. W zeolitach wymianie ulegają jony wapnia i sodu, które umiejscowione są właśnie w kanałach i komorach.

Promienie jonów metali ciężkich (tabela 2.1.) są na tyle małe, że mogą się one swobodnie poruszać w sieci przestrzennej zeolitów. Wyznacza się szeregi selektywności, wskazujące dla których pierwiastków dany zeolit jest najbardziej selektywny [79].

**Tabela 2.1.**

Promienie jonowe wybranych metali ciężkich [79]

Pierwiastek	Promień jonowy [nm]
Kadm	0,097
Cynk	0,083
Ołów	0,126
Chrom	0,052



### **3. PROBLEMATYKA OCENY UWALNIANIA METALI CIĘŻKICH Z MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH DO ŚRODOWISKA**

#### **3.1. Czynniki i procesy determinujące wymywanie metali ciężkich z kompozytów cementowych**

Tematyka zawartości metali ciężkich w matrycach na spoiwach mineralnych oraz ich wymywalności z tychże matryc jest bardzo szeroko poruszana w literaturze, szczególnie od początku lat 90. ubiegłego wieku. W 1991 roku Rankers i in. [190] opublikowali jedne z pierwszych wyników badań wymywalności chromu, miedzi, kadmu, cynku i ołowiu z zapraw wykonanych na cemencie z dodatkiem popiołu lotnego. Badania wymywalności z zastosowaniem testu niemieckiego DEV-S4, przeprowadzone na rozkruszonych matrycach (ziarna <10mm) wykazały, iż wszystkie analizowane metale ciężkie wymywają się poniżej granicy wykrywalności.

Wymywalność szerokiej gamy pierwiastków śladowych z betonów, w których cement portlandzki i cement portlandzki żuźlowy zastępowano w 20–40% popiołem lotnym krzemionkowym była przedmiotem rozważań van der Sloota i in. [219]. Próbkę materiału były rozkruszane do różnych frakcji i zalewane wodą zdemineralizowaną w różnych proporcjach wody do materiału oraz poddawane badaniom w zmiennych okresach (0,5 godziny; 5 godzin; 50 godzin). W rezultacie wskazano, iż wymywalność As, Br, Cr, Cu, Ga, Mo, Sb, Sr, W, Zn, Ca, Si, Mg, Na, K i Cl była niewiele wyższa z betonu z dodatkiem popiołu lotnego niż z próbek referencyjnych. Podobne rozważania prowadzili także autorzy innych prac, uzyskując zbieżne wyniki [93, 94, 223, 265]. Odmienne zdanie, co do wpływu popiołu lotnego na poziom wymywania metali ciężkich z betonów, mieli później Schiessl i inni [202], którzy stwierdzili, że jego dodatek znacznie poprawia immobilizację metali ciężkich, a uzasadniali to m.in. doszczelnieniem struktury betonów przez niezhydratyzowane cząstki popiołu lotnego.

W 1995 roku w raporcie Europejskiego Stowarzyszenia Producentów Cementu CEMBUREAU [35] opublikowano wyniki badań przeprowadzonych w 8 laboratoriach badawczych Europy. Testy dotyczyły wymywalności ołowiu, miedzi i cynku z betonów wykonanych z cementów portlandzkich oraz cementów portlandzkich żuźlowych. Wyniki wskazują na to, iż wymywalność analizowanych metali ciężkich jest poniżej dopuszczalnych stężeń tych pierwiastków w wodzie pitnej, zgodnie z europejskimi standardami [5n]. Natomiast w raporcie Europejskiego Komitetu Normalizacyjnego [193] odniesiono się do wymywalności metali ciężkich z monolitycznych próbek betonów w kontekście ich porowatości. Te międzylaboratoryjne testy dowiodły, że nawet beton o najwyższej porowatości jest matrycą, w której metale ciężkie są immobilizowane na bardzo wysokim poziomie.

W końcu lat 90. XX wieku i na początku XXI wieku opublikowano liczne prace, których istotą były badania betonów nie uzależnione już jedynie od ro-

dzaju cementu, na którym te zostały wyprodukowane, ale skupiono się na innych czynnikach wpływających na wymywalność metali ciężkich [50, 90, 160, 202, 205, 212, 220, 221, 222].

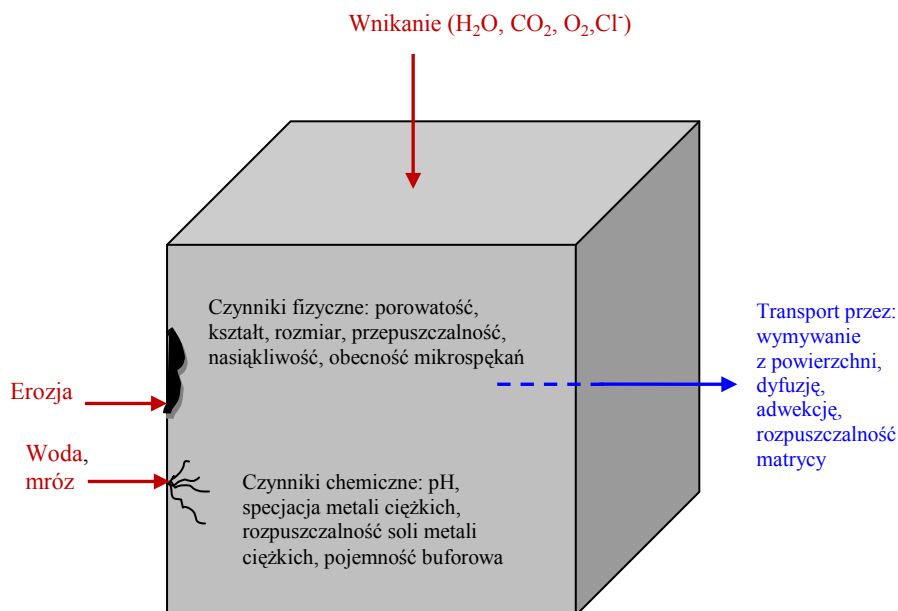
Van der Sloot i Dijkstra [212] twierdzą, iż wymywalność metali ciężkich z materiałów konstrukcyjnych jest w pierwszym rzędzie uzależniona od postaci, w jakiej ten materiał występuje (monolit lub forma rozdrobniona). To dopiero determinuje proces wymywania. Uznali, że w przypadku form monolitycznych o poziomie uwalniania w głównej mierze decyduje proces wymywania z powierzchni oraz dyfuzja. Natomiast w przypadku materiałów rozdrobnionych uwalnianie metali ciężkich determinuje proces perkolacji.

Generalnie, na podstawie prac [50, 160, 202, 212, 220, 221, 222] należy stwierdzić, że poziom immobilizacji metali ciężkich w matrycach cementowych jest uzależniony od wielu czynników fizycznych i chemicznych, do których zaliczyć można postać próbki (monolit, czyli forma integralna lub próbka rozkruszona) i czynniki środowiskowe (grunt, woda, ścieki, środowiska agresywne chemicznie, zmienna temperatura i wilgotność). Na poziom wymywania metali ciężkich z kompozytów cementowych ma także wpływ ich skład oraz przy jakim stosunku wodno-cementowym (w/c) dany kompozyt został wykonany. Stosunek wodno-cementowy (w/c), dobór składników betonu, ilość i rodzaj cementu są czynnikami decydującymi o wodoszczelności, odporności na agresję chemiczną, mrozoodporności, wytrzymałości, czyli trwałości betonu, a tym samym wpływającymi na wymywalność metali ciężkich do środowiska naturalnego w całym cyklu życia betonu [50]. Czynniki i procesy odpowiadające za wymywanie metali ciężkich z materiałów konstrukcyjnych przedstawiono schematycznie na rysunku 3.1 [212].

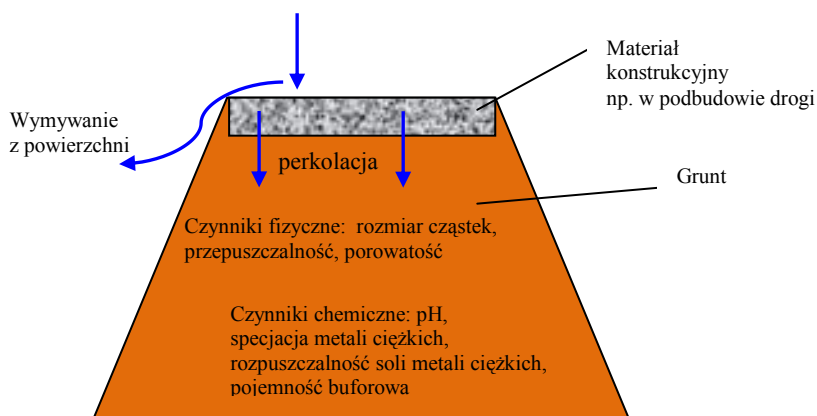
Dużo uwagi w literaturze przywiązuje się do wpływu pH na poziom uwalniania metali ciężkich [50, 160, 202, 212, 220, 221, 222]. Ważny jest, zarówno odczyn środowiska otaczającego materiał konstrukcyjny (woda, gleby), jak i odczyn cieczy porowej materiału. Każdy metal ciężki ma bowiem rozpuszczalność zależną od pH (rys. 3.2.) [211]. Na skutek obniżającego się pH zaczynu cementowego (np. w procesie karbonatyzacji) zmienia się rozpuszczalność metali ciężkich, które w środowisku silnie alkalicznym zazwyczaj tworzą trudno rozpuszczalne związki, natomiast przy niższym odczynie pH wykazują zwiększoną rozpuszczalność. Metale amfoteryczne (np. ołów) najniższą rozpuszczalnością charakteryzują się przy pH pomiędzy 8 a 10 [59, 85, 211, 216, 221, 230, 245, 246, 247]. Badania przeprowadzone przez van Gervena i innych [245, 247] pokazały, że pierwiastki takie jak magnez, nikiel oraz miedź odznaczają się najniższą rozpuszczalnością przy pH nieznacznie powyżej 7. Natomiast bar jest znacznie łatwiej rozpuszczalny przy odczynie pH neutralnym niż przy zasadowym.

Wyniki prac van der Sloota [216] wskazują także na zwiększającą się w wyniku karbonatyzacji (która obniża pH kompozytów cementowych) wymywalność metali ciężkich, tj. ołowiu, arsenu, kobaltu, cynku, kadmu, molibdenu.

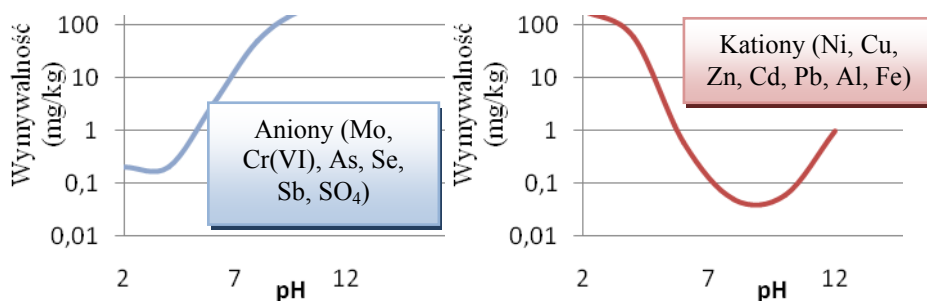
a.



b.



**Rys. 3.1.** Czynniki i procesy determinujące wymywanie metali ciężkich z materiałów konstrukcyjnych integralnych (a.) i rozdrobnionych (b.) [212]



**Rys. 3.2.** Wymywalność anionów i kationów metali ciężkich z kompozytów cementowych w zależności od pH [211]

### 3.2. Dobór metod badawczych w systemie oceny wymywalności metali ciężkich

W wielu środowiskach naukowych, a także w Europejskim Komitecie Normalizacyjnym prowadzone są prace nad przygotowaniem systemu oceny wpływu materiałów budowlanych na środowisko naturalne. Genezy rozpoczęcia tych prac można doszukiwać się w dwóch obszarach.

Pierwszy z nich niewątpliwie związany jest z potrzebą spełnienia tzw. „wymagań podstawowych” podanych w Dyrektywie dla produktów konstrukcyjnych [1n]. Dokument ten zobowiązuje producentów do wytwarzania materiałów, a także eksploatacji konstrukcji z nich wykonanych, w taki sposób, aby nie wpływały one negatywnie na zdrowie człowieka oraz jakość środowiska naturalnego.

Drugi obszar zainteresowania systemem ocen środowiskowych należy wiązać z coraz powszechniejszym stosowaniem materiałów alternatywnych i odpadowych w procesie wytwarzania materiałów budowlanych, a przede wszystkim w produkcji najczęściej stosowanego betonu. Jeśli właściwości np. popiołów lotnych krzemionkowych czy granulowanych żużli wielkopieczowych i ich wpływ na jakość produkowanych cementów oraz betonów nie budzą już niemal żadnych wątpliwości, to ocena środowiskowa wyrobów z ich udziałem wciąż jest przedmiotem dyskusji [50, 221]. Potrzebne są bowiem długoterminowe, odpowiednie procedury badawcze oceniające poziom uwalniania substancji niebezpiecznych, w tym metali ciężkich do środowiska naturalnego z kompozytów z udziałem surowców wtórnych i odpadowych.

Problematyka ocen środowiskowych jest także coraz powszechniejsza ze względu na zastosowanie kompozytów cementowych i ceramicznych w technologii unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych poprzez ich zestalanie [16, 23, 39, 43, 65, 77, 91, 110, 141, 148, 172, 201, 208, 214]. Rozważając zatem system oceny środowiskowej materiałów budowlanych należy mieć na uwadze

również i te materiały, które powstały na skutek procesu solidyfikacji (zestalenia).

W całym systemie badań należy przede wszystkim uwzględnić różne warunki środowiskowe na jakie jest narażony stosowany materiał budowlany czy konstrukcja betonowa. Zdaniem autorki ocena uwalniania substancji niebezpiecznych powinna uwzględniać cały „cykl życia” materiałów budowlanych, począwszy od wytworzenia, przez okres eksploatacji, aż do „końca życia” i możliwości recyklingu lub ponownego użycia [57].

Kluczowym pytaniem jest, czy istnieje możliwość zaakceptowania poziomu emisji zanieczyszczeń (metali ciężkich) z wyrobów budowlanych do gleby, wód powierzchniowych i podziemnych oraz czy istnieją uniwersalne metody, by to określić. Odpowiedź na te pytania musi być rozpatrywana w kilku kontekstach [3n, 50, 221]:

- Wyroby budowlane stosowane są w różnych konstrukcjach i obiektach budowlanych oraz w różnych warunkach ekspozycji, zwanych „scenariuszami aplikacji”. Jednak tylko ograniczony zestaw chemicznych lub fizycznych czynników jest odpowiedzialny za uwalnianie metali ciężkich z wyrobów budowlanych, a w praktyce tylko kilka z tych czynników może dominować.
- Który z tych czynników i scenariuszy będzie mieć znaczenie w praktyce dla każdego produktu lub grupy produktów?
- Jakich metod badawczych używać dla poszczególnych produktów i „scenariuszy aplikacji”, aby przekonać się o potencjalnym poziomie uwalniania się metali ciężkich?

Przy wyborze metody badań do oceny poziomu wymywalności ważna jest postać, w jakiej będzie występował w obiekcie badany materiał budowlany. Ma to związek z różnymi procesami towarzyszącymi uwalnianiu się metali ciężkich z materiałów budowlanych, np. dla form monolitycznych (integralnych) zjawisko to następuje w efekcie wymywania z powierzchni, procesów dyfuzyjnych czy rozpuszczania [8n].

Warunki prowadzenia badań muszą uwzględniać różne czynniki, mające wpływ na zachowanie się poszczególnych metali ciężkich. Zmiany strukturalne zachodzące wskutek oddziaływania czynników zewnętrznych (zmiany temperatury, zmiany pH, kontakt z wodą) mogą prowadzić do wzrostu poziomu uwalniania się metali ciężkich z kompozytu do środowiska naturalnego [88]. Procesy utleniania, karbonatyzacji oraz inne korozyjne oddziaływania mediów agresywnych pociągają za sobą konieczność zrozumienia wpływu poszczególnych czynników na zjawisko uwalniania się metali ciężkich z uwzględnieniem całego cyklu życia materiału konstrukcyjnego (konstrukcji). Dlatego też, np. metody holenderskie z grupy TANK uwzględniają oddziaływanie zmiennego pH cieczy wymywającej na badany materiał (pH od 4 do 12) [29n]. Do czynników zewnętrznych zalicza się także warunki pracy materiału (konstrukcji), stosunek fazy ciekłej do stałej (L/S), czas pozostawiania w kontakcie z medium wymywa-

jącym, rodzaj ekspozycji, odczyn pH, temperaturę, wpływy mechaniczne (abrażja, erozja, działanie mrozu) [26n, 27n, 28n].

Do czynników wewnętrznych, charakteryzujących badany materiał konstrukcyjny, zalicza się: porowatość, przewodność cieplną, powierzchnię rozwinięcia, rozmiar oraz reaktywność materiału (podatność na karbonatyzację, alkalizację) i jego wiek.

W związku z powyższym w literaturze można znaleźć opisy różnych „scenariuszy aplikacji”, w których może być eksponowany materiał budowlany, choć dopuszczalne są także ich kombinacje [24, 50, 57, 221]:

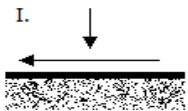
- materiały zgranulowane umieszczane w gruncie lub na jego powierzchni,
- materiały monolityczne umieszczane w gruncie lub na jego powierzchni,
- monolityczne formy poddawane procesom moczenia i suszenia (np. elementy konstrukcji budowlanej wystawione na działanie deszczu i słońca),
- luźny materiał granulowany, np. gruz budowlany o różnej wielkości ziaren,
- rury (np. do przesyłu wody pitnej) umieszczane w ziemi (możliwe wymywanie metali ciężkich zarówno do transportowanej wody, jak i otaczającego gruntu),
- formy monolityczne umieszczone w wodzie (np. konstrukcje przybrzeżne).

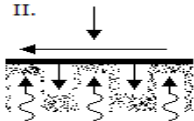
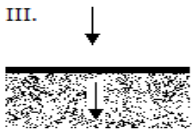
Inną filozofię podejścia do „scenariuszy aplikacji” (tabela 3.1.) przedstawia projekt normy, zawarty w dokumentach opracowanych przez Europejski Komitet Techniczny TC 351 [26n, 27n, 28n]:

- scenariusz I – zarezerwowany dla produktów nieprzepuszczalnych umieszczonych pod ziemią lub pod wodą oraz dla materiałów budowlanych, dla których obserwuje się ruch wody po powierzchni np. metalowe płyty, paski, dachówki ceramiczne, szkło, produkty bitumiczne;
- scenariusz II – charakterystyczny dla produktów o małej przepuszczalności, w których woda transportowana jest do wnętrza matrycy przez pory kapilarne. Rozpuszczone substancje transportowane są na zewnątrz matrycy na skutek adwekcji i dyfuzji, np. cegły, beton, zaprawy, rury;
- scenariusz III – produkty przepuszczalne (porowate), przez które woda łatwo przepływa na skutek siły grawitacji, np. gleba, materiały o dużej porowatości, gruz budowlany.

**Tabela 3.1.**

Scenariusze uwalniania substancji niebezpiecznych z materiałów konstrukcyjnych  
a proponowane metody badań [26n, 27n, 28n]

Scenariusz		Proponowane metody badań		Przykładowe materiały
I. 	materiały nieprzepuszczalne	Metoda DSLT (dynamiczne wymywanie z powierzchni)	Metoda badająca zależność wymywalności substancji niebezpiecznych od wartości pH	płyty metalowe, szkło itp.

	materiały o niskiej przepuszczalności	Metoda DSLT (dynamiczne wmywanie z powierzchni). Dodatkowo należy zastosować metodę dla materiału rozdrobnionego	beton, cegły, zaprawy itp.
	materiały przepuszczalne	Metoda perkolacyjna (kolumnowa)	gleba, materiał rozdrobniony np. gruz budowlany itp.

W praktyce stosowane są różne metody badań służące do oceny poziomu uwalniania się metali ciężkich z materiałów konstrukcyjnych (betonu, materiałów budowlanych) do środowiska [160]. Metody te można podzielić ze względu na:

1. czas trwania wmywania:

- długoterminowe – do których można zaliczyć wymienioną wcześniej grupę metod TANK [8n],
- krótkoterminowe – np. metodykę opisaną w normie PN-EN 12457-4 [14n], stosowanej do charakteryzowania ziarnistych materiałów odpadów i osadów;

2. dynamikę wmywania:

- statyczne – pozwalające przewidzieć zachowanie się stwardniałego betonu w warunkach statycznych, jak np. grupa metod TANK, opierających się głównie na normie EA NEN 7375 [8n],
- dynamiczne – preferujące wykonywanie testów wmywalności w warunkach dynamicznych, jak na przykład metoda zawarta w normie PN-EN 12457-4 [14n]. Ciecz wmywająca kontaktuje się tu z dużą powierzchnią rozdrobnionego odpadowego materiału;

3. sposób przygotowania próbki – próbka może mieć postać: monolityczną, rozdrobnioną, wyciętą z monolitu i rozdrobnioną. Monolityczne próbki oznaczają tu próbki w postaci integralnej, czyli takiej w jakiej zostały uformowane do badań.

W normach z grupy TANK, do badań wykorzystywane są próbki monolityczne umieszczane na określony czas w pojemnikach z cieczą (woda demineralizowana). Natomiast wg normy PN-EN 12457-4 [14n] próbkę o masie 100 g rozdrabnia się do wielkości ziaren poniżej 10 mm, zalewa odpowiednią ilością wody (stosunek fazy ciekłej do fazy stałej  $L/S=10$ )

i wytrząsa przez 24h. Norma ta może posłużyć np. do oceny uwalniania metali ciężkich z gruzu budowlanego.

Testy kolumnowe, w których materiał rozdrobniony do wymiarów ziaren <2 mm upakuje się w kolumnie, wykorzystują proces perkolacji do wymywania metali ciężkich z materiałów konstrukcyjnych [30n];

4. odczyn medium wymywającego – obojętny lub kwaśny. W normie EA NEN 7375 [8n] stosowana jest ciecz (woda destylowana) o neutralnym odczynie pH omywająca próbkę monolityczną, natomiast w dokumentach Komitetu Technicznego CEN PrCEN/TS 14429 [29n], badaną próbkę poddaje się wpływowi cieczy o różnych odczynach (pH od 4 do 12).

Ważnym problemem jest także ustalenie hierarchii w stosowaniu badań wymywalności. Wyróżnia się 3 poziomy tej hierarchii [212]:

1. Badania charakteryzujące – stosowane do podstawowej charakterystyki wymywalności z określonego materiału. Rezultaty testów pozwalają na ocenę i podział materiałów na kategorie. W ramach jednej kategorii mogą być ujęte te materiały, z których metale ciężkie wymywają się w podobny sposób.
2. Badanie zgodności – zespół testów, które mają na celu sprawdzenie za pomocą innych metod, czy materiał jest zgodny z poprzednim opisem (badaniem charakteryzującym), a następnie, czy spełnia założone kryteria. Po określeniu charakteru wymywalności i charakterystyki wstępnej, prosty test pomiaru tej samej właściwości (np. wymywanie przy określonym odczynie pH) jest wystarczający. Należy zapewnić ścisły związek pomiędzy charakterystyką i zgodnością.
3. Weryfikacja na miejscu/badania kontroli jakości – są to szybkie testy, które pozwalają stwierdzić, czy materiał jest zgodny z wcześniej ustalonym czy też przewidywanym zachowaniem, z praktycznego punktu widzenia. W tym przypadku można dokonać prostego pomiaru chemicznego (pH, przewodność) czy też kontroli wzrokowej. Aby uzyskać pewność, należy jednak wykonać badanie oceny zgodności.

Główną zaletą takiej hierarchii badań jest fakt, że po dokonaniu wstępnej charakterystyki możliwy jest wybór wielu prostszych metod badawczych oceny zgodności w celu zweryfikowania kolejnych danych z wynikami badania charakterystyki. Przykłady i szczegółowy opis metod badań oraz sposób w jaki mogą być wykorzystane do różnych celów, zostały podane przez van der Sloota i innych [212]. Przykłady zastosowania poszczególnych normatywów do odpowiednich poziomów charakterystyki przedstawiono w tabeli 3.2.



Tabela 3.2.

Przykłady zastosowania poszczególnych normatywów do odpowiednich poziomów charakterystyki [2n, 14n, 29n, 30n, 212]

Normatywy	Krótki opis	Poziom
prEN14429 [29n]	Badanie pozwalające określić zależność wymywalności od pH; wykonywane na materiałach granulowanych lub o zredukowanych wymiarach	Badanie charakteryzujące
prEN14405 [30n]	Tzw. „testy kolumnowe”; wykonywane na materiałach granulowanych	Badanie charakteryzujące
PN-EN12457 [14n]	Tzw. „batch test”; naturalny odczyn pH czynnika wymywającego; wykonywane na materiałach granulowanych	Badanie zgodności
WI292010 [2n]	Tzw. „TANK test”; wykonywane na próbce monolitycznej (integralnej)	Badanie zgodności

O celowości i ważności podejmowanej problematyki badawczej świadczyć może fakt powołania w ramach Europejskiego Komitetu Normalizacyjnego, Komitetu Technicznego TC 351, celem którego jest przygotowanie odpowiednich uregulowań normalizacyjnych w tym obszarze. Jednocześnie w literaturze pojawia się wiele doniesień na temat potrzeby nie tylko prawidłowej oceny wymywania substancji niebezpiecznych z materiałów konstrukcyjnych lub matryc zestalających, ale także predykcji tego procesu w dłuższym okresie czasu. Aby to osiągnąć, niezbędne jest modelowanie procesu wymywania w funkcji czasu, a także w funkcji innych parametrów (np. pH cieczy wymywającej) wpływających na uwalnianie się np. metali ciężkich [21, 50, 89, 199, 215]. Podaje się ponadto, iż jednym z założeń kompleksowej i prawidłowej oceny poziomu uwalniania się metali ciężkich z matryc, których składnikiem podstawowym jest spoiwo mineralne, będzie prowadzenie testów z uwzględnieniem działania warunków atmosferycznych lub symulacji takich warunków w laboratoriach [215, 224].

Z dokumentów przygotowanych podczas pracy Komitetu Technicznego TC 351, wynika także, że prace nad systemem oceny środowiskowej materiałów konstrukcyjnych idą w kierunku podziału tych materiałów na te wymagające dalszych badań (WFT) oraz takie, które po wstępnej kontroli nie wymagają kontynuowania badań (WT) [237]. Taki podział materiałów miałby dotyczyć:

- wyrobów wytworzonych z jednego lub więcej materiałów, np. zaprawy murarskie, rury, okna;
- elementów kształtujących wyrób i charakteryzujących uwalnianie z niego substancji niebezpiecznych, np. cegły, dachówki ceramiczne, ściany wyprodukowane z zakonserwowanego drewna lub materiały bezpośrednio użyte w pracach konstrukcyjnych, np. beton, belki drewniane, niezwiązane kruszywa do nasypów i fundamentów drogowych;

- materiałów użytych do wytworzenia wyrobu, np. cement, wapno, kruszywa do betonu;
- składniki wyrobu budowlanego, np. płyty gipsowo-kartonowe i całe okno zamontowane w systemie ścian prefabrykowanych, ramy i podwójnie oszklone panele w jednostce okiennej.

Materiały oraz ich składniki zawierają substancje niebezpieczne, ale sposób, w jaki są one zastosowane w wyrobie budowlanym i zamierzone warunki użytkowania produktu determinują, czy i w jakim stopniu substancje niebezpieczne są uwalniane. Informacja dotycząca uwalniania substancji niebezpiecznych z wyrobu budowlanego, bazując na normowych testach związanych z właściwymi scenariuszami aplikacji, zawarta powinna być w informacji towarzyszącej oznakowaniu CE.

Podział materiałów na te, które wymagają dalszych badań związanych z uwalnianiem substancji niebezpiecznych i na te, które takich badań nie wymagają, gdyż proces i poziom uwalniania jest już rozpoznany, ułatwiłby producentom kontrolę i umożliwiłby klasyfikację ogólnoeuropejską materiałów. W dokumencie Komitetu Technicznego [237] zastrzega się jednak prawo każdego z krajów członkowskich do stanowienia własnych limitów uwalniania substancji niebezpiecznych do gleb, wód podziemnych i powierzchniowych oraz powietrza wewnątrz pomieszczeń.

## 4. METODYKA BADAŃ I CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁÓW STOSOWANYCH W BADANIACH WŁASNYCH

W niniejszym rozdziale przedstawiono metody badań, których użyto przy ocenie właściwości spoiw, zapraw, betonów oraz odpadów wykorzystywanych podczas realizacji cyklu badawczego. Przedstawiono także zakres analiz chemicznych, metody wykonywania wyciągów wodnych oraz metody analityczne i instrumentalne zastosowane w ocenie poziomu uwalniania metali ciężkich. W dalszej części rozdziału scharakteryzowano materiały i surowce, których użyto w badaniach.

### 4.1. Metody badań właściwości fizykomechanicznych zaczynów, zapraw oraz betonów

**Czas wiązania oraz właściwą ilość wody** w zaczynach badano według PN-EN 196-3:1996 [19n].

Pomiary **ciepła hydratacji** spoiw wykonano z wykorzystaniem kalorymetru różnicowego typu ToniCAL III (Typ 7333).

**Głębokość penetracji wody** w betonie określono według procedury podanej w PN-EN 12390-8:2001 [13n], natomiast **nasiąkliwość** betonu oznaczano według PN-88/B-06250 [11n].

**Wytrzymałość zapraw na ściskanie i zginanie** określano zgodnie z PN-EN 196-1:1996 [17n], natomiast **wytrzymałość betonów** zgodnie z PN-EN 12390-3:2002 [12n].

### 4.2. Metody użyte w analizie fizykochemicznej składników spoiw oraz odpadów

**Skład chemiczny cementów oraz pozostałych składników spoiw** oznaczono zgodnie z metodyką badań podaną w PN-EN 196-2:1996 [18n].

**pH roztworów** oraz ich **przewodność** oznaczano z wykorzystaniem aparatu Elmetron CPC-501.

**Analiza fizykochemiczna próbek odpadów** obejmowała:

- obliczenie wilgotności całkowitej wg PN-80/G-04511 [9n],
- oznaczenie zawartości strat prażenia metodą wagową wg PN-80/G-04512 [10n],
- oznaczenie podstawowego składu chemicznego:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  metodą spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej (XRF),
- oznaczenie zawartości pierwiastków śladowych: Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sn, V, Zn metodą spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej (XRF).

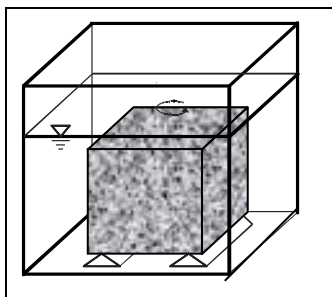
### 4.3. Metody wykonywania wyciągów wodnych

#### 1. Procedura wykonywania wyciągów wodnych z próbek rozdrobnionych

Wykonywanie wyciągów wodnych z próbek betonów lub odpadów rozdrobnionych odbywało się według PN-EN 12457-4: 2006 [14n]. Zgodnie z opisywaną tam procedurą, rozdrobniony do wymiarów ziaren  $<10$  mm materiał, poddaje się wytrząsaniu z wodą przez 24 godziny, przy zachowaniu stosunku masy wody do ciała stałego (L/S) równemu 10. Wyciągi wodne powinny być wykonywane w temp.  $20 \pm 5^{\circ}\text{C}$ . Obroty wytrząsarki należy tak dobrać, by uniemożliwić osadzanie się cząstek stałych. Po zakończeniu wytrząsania należy pozostawić pojemniki na ok. 15 min, aby mogło nastąpić osiadanie cząstek stałych. Następnie dokonuje się filtracji eluatów przez filtr membranowy o średnicy porów  $0,45\mu\text{m}$ . Po określeniu pH eluatu, dodaje się do niego stężony kwas azotowy V ( $\text{HNO}_3$ ) w ilości takiej, aby otrzymać pH 1–2 (jest to ok. 1ml kwasu na 100 ml eluatu o pH poniżej 10. Jeśli pH jest wyższe niż 10 można dodać 2ml kwasu).

#### 2. Procedura wykonywania wyciągów wodnych z próbek monolitycznych (integralnych)

Wykonywanie wyciągów wodnych z próbek integralnych betonów odbywało się według normy NEN 7375:2004 [8n]. Zgodnie z procedurą opisaną w tej normie próbkę zalewa się wodą destylowaną, tak aby objętość cieczy była  $2\div 5$  razy większa niż objętość próbki (w badaniach użyto  $4\text{ dm}^3$  wody, przy objętości próbki  $1\text{ dm}^3$  – kostki betonowe o wymiarach  $10\times 10\times 10\text{ cm}$ ). Zasadę umieszczania próbek sześciennych w pojemnikach pokazano na rysunku 4.1. Próbki betonów ustawiano na podpórkach, tak by umożliwić kontakt wszystkich powierzchni próbki z cieczą. Odległość wszystkich powierzchni próbki od ścian pojemnika była co najmniej dwucentymetrowa. Badania wykonuje się w temp.  $18\text{--}22^{\circ}\text{C}$ . Eluaty pobierano w następujących okresach badawczych: 0,25 dnia (6 h); 1 dzień (24 h); 2,25 dnia (54 h); 4 dni (96 h); 9 dni (216 h); 16 dni (384 h); 36 dni (864 h); 64 dni (1536 h). Po każdym pobraniu eluatu, ciecz wymieniano w całości i ponownie umieszczano w niej próbkę. Objętość pobieranego eluatu to ok. 200 ml. Po przesączeniu eluatu przez filtr membranowy o średnicy porów  $0,45\mu\text{m}$ , w celu konserwacji eluatu dodawano stężony kwas azotowy V (by uzyskać pH eluatu ok. 1–2). Stężenie metali ciężkich określano w każdej frakcji eluatu (8 frakcji).



**Rys. 4.1.** Zasada umieszczania próbki betonowej sześcienniej w pojemniku wg normy NEN 7375:2004 [8n]

### 3. Procedura wykonywania wyciągów wodnych z pyłów

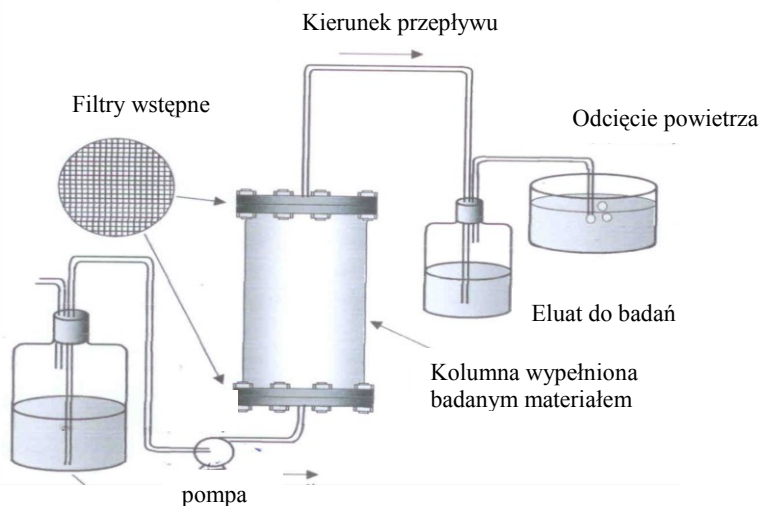
Wykonanie wyciągów wodnych z materiałów rozdrobnionych do wymiarów ziaren poniżej  $125\ \mu\text{m}$  odbywało się na bazie zaleceń podanych w normie EA NEN 7371:2004 [7n]. Wyciąg wodny uzyskiwany jest z 16 g rozdrobnionego materiału. Proces wymywania prowadzono przy stosunku wagowym cieczy do ciała stałego  $L/S = 50$ , przy użyciu wody destylowanej. Materiał wytrząsano przez 3 godziny, w temp. ok.  $22^\circ\text{C}$ .

### 4. Procedura wykonywania wyciągów wodnych w testach perkolacyjnych

W celu przeprowadzenia testów kolumnowych (perkolacyjnych) rozdrobniony do wymiarów ziaren  $<2\ \text{mm}$  materiał upakowano (zgodnie ze sposobem opisanym w prEN 14405:2004 [30n]) w kolumnie o średnicy 5 cm i wysokości 30 cm. Kolumnę z upakowaną porcją testową zważono. Następnie należy poddać procesowi saturacji kolumnę z materiałem. Pozostawić na 3 dni, by ustabilizować system. Przez kolumnę wypełnioną badanym materiałem przepuszczono następnie wodę destylowaną w ten sposób, by uzyskać 7 eluatów o odpowiednich stosunkach wagowych cieczy do ciała stałego ( $L/S = 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0$ ).

Eluaty przesącza się przez filtr membranowy o średnicy porów  $0,45\ \mu\text{m}$ , a w celu konserwacji eluatu dodaje się stężony kwas azotowy V (by uzyskać pH eluatu ok. 1–2).

Stanowisko badawcze do wykonania wyciągów wodnych w testach perkolacyjnych przedstawiono schematycznie na rysunku 4.2.



**Rys. 4.2.** Schemat stanowiska badawczego do przeprowadzania testów perkolacyjnych typu up-flow [30n]

#### 4.4. Metoda oznaczania metali ciężkich

Do oceny zawartości metali ciężkich w suchej masie próbek lub w wyciągu wodnym zastosowano spektrometr masowy z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP MS) firmy Perkin Elmer, który pozwala na oznaczanie pierwiastków wzbudzających się w plazmie argonowej. Granice oznaczalności wybranych metali podano w tabeli 4.1.

**Tabela 4.1.**  
Granice oznaczalności metali ciężkich dla spektrometru masowego z plazmą wzbudzoną indukcyjnie firmy Perkin Elmer

Pierwiastek	Granica oznaczalności [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]
As	0,01
Be	0,01
Cd	0,01
Co	0,0005
Cr	0,04
Cu	0,01
Hg	0,02
Mo	0,01
Ni	0,01
Pb	0,002
Tl	0,001
V	0,004
W	0,002

#### 4.5. Zastosowane metody badań mikrostrukturalnych

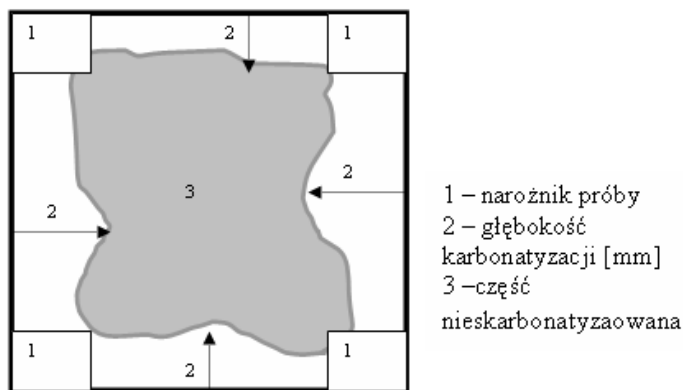
**Obserwacje mikrostruktury** dodatków mineralnych oraz zapraw prowadzono z wykorzystaniem metody elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM) połączonej z mikroskopem dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS). Umożliwiło to dokonanie analizy składu chemicznego próbek w mikroobszarach.

**Badania rentgenograficzne** dodatków mineralnych wykonano metodą proszkową przy pomocy aparatu firmy Philips. Parametry pracy aparatu były następujące: zakres  $2\theta=5\pm 60^\circ$ , katoda Cu, napięcie katodowe 40kV, prąd anody 30 mA, przesuw licznika  $1^\circ/\text{min}$ , detektor: scyntylacyjny.

**Rozkład wielkości porów** w próbkach spoiw wykonano za pomocą porozymetru rtęciowego PoreMaster 60. Pomiary wykonano w zakresie średnicy porów od 3,5 nano- do 10 mikrometrów.

#### 4.6. Oznaczenie głębokości karbonatyzacji

**Pomiar głębokości karbonatyzacji** kompozytów wykonano zgodnie z PN-EN 13295:2005 [15n]. Badanie to wykonywano przy pomocy 1–2% roztworu fenoloftaleiny, rozprowadzając roztwór na świeżo odkrytym przełamie próbki. Brak zabarwienia wskazywał na część skarbonatyzowaną, a różowo-fioletowe zabarwienie wskazywało powierzchnię, która nie uległa karbonatyzacji. Pomiar głębokości wykonano, rozpoczynając od krawędzi próbki do najdalej położonego miejsca zabarwienia na odsłoniętej powierzchni, pomijając wartości karbonatyzacji narożników (rys. 4.3.). Otrzymane wyniki uśredniono.



Rys. 4.3. Schemat pomiaru głębokości karbonatyzacji zgodnie z [15n]

## 4.7. Charakterystyka materiałów i surowców zastosowanych w badaniach

### 4.7.1. Cementy

W badaniach zostały użyte 3 rodzaje cementów powszechnego użytku zgodne z wymaganiami PN-EN 197-1:2002 [20n]:

- cement portlandzki CEM I 32,5 R (oznaczony w pracy jako CEM I),
- cement portlandzki popiołowy CEM II/B-V 32,5R-HSR (oznaczony w pracy jako CEM II/B-V),
- cement hutniczy CEM III/B 32,5N-LH-HSR/NA (oznaczony w pracy jako CEM III/B).

Właściwości fizyczne i mechaniczne cementów użytych w badaniach przedstawiono w tabeli 4.2.

**Tabela 4.2.**

Właściwości fizyczne i mechaniczne cementów użytych w badaniach

Właściwość	CEM I	CEM II/B-V	CEM III/B
Powierzchnia właściwa [cm <sup>2</sup> /g]	3110	3220	4160
Wodoządnosc [%]	26,0	26,8	30,8
Zmiany objętości, Le Chatelier [mm]	0,2	0,3	0,3
Początek wiązania [h; minuty]	2; 21	4; 24	4; 46
Koniec wiązania [h; minuty]	3; 21	5;32	5;54
Wytrzymałość na ściskanie po 2 dniach [MPa]	21,7	15,0	6,6
Wytrzymałość na ściskanie po 7 dniach [MPa]	35,7	28,3	19,9
Wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach [MPa]	31,7	38,3	46,5
Ciepło hydratacji po 7 dniach [J/h]	340	295	210

Źródło: badania własne.

W badaniach przeanalizowano ponadto skład chemiczny oraz zawartość metali ciężkich w cementach. Wyniki przedstawiono w tabelach 4.3 i 4.4.



Tabela 4.3.

Skład chemiczny cementów użytych w badaniach

Składnik	Zawartość [% masy]		
	CEM I	CEM II/B-V	CEM III/B
Straty prażenia	3,46	3,71	0,42
Części nierozpuszczalne	0,44	21,15	0,48
CaO	64,60	48,11	49,75
SiO <sub>2</sub>	19,20	27,10	32,92
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,69	10,84	6,96
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,04	3,93	1,80
MgO	1,22	1,61	5,04
SO <sub>3</sub>	2,65	1,95	1,44
K <sub>2</sub> O	0,81	1,41	0,83
Na <sub>2</sub> O	0,09	0,39	0,28
Cl <sup>-</sup>	0,047	0,037	0,067

Źródło: badania własne.

Tabela 4.4.

Zawartość metali ciężkich w cementach użytych w badaniach

Metal ciężki	Zawartość [mg/kg]		
	CEM I	CEM II/B-V	CEM III B
Cr	54	52	31
Zn	316	262	105
Cd	< 1	< 1	< 1
Pb	24	31	39
Co	7	11	3
Ni	18	26	11
Mn	288	323	1638
V	34	63	31
Cu	60	54	27
As	6	11	0,3
Hg	< 0,08	< 0,08	0,08
Tl	< 5	< 5	< 5

Źródło: badania własne.

#### 4.7.2. Dodatki mineralne

W badaniach zastosowano następujące dodatki mineralne:

- popiół lotny krzemionkowy,
- granulowany żużel wielkopiecowy,
- popiół lotny z fluidalnego spalania węgla kamiennego (popiół fluidalny),
- pył krzemionkowy (mikrokrzemionka).

W tabelach 4.5.–4.7. przedstawiono skład chemiczny dodatków mineralnych oraz zawartość w nich metali ciężkich, a także stężenie metali ciężkich w wyciągach wodnych. Wyciągi wodne wykonano zgodnie z metodyką podaną w podrozdziale 4.3. pkt. 1.

Na rysunkach 4.4. i 4.5. przedstawiono dyfraktogramy wybranych dodatków mineralnych, a na rys. 4.6. pokrój ziaren popiołów lotnych stosowanych w badaniach.

**Tabela 4.5.**

Skład chemiczny dodatków mineralnych użytych w badaniach

Składnik	Zawartość [% masy]			
	Popiół lotny krzemionkowy	Granulowany żużel wielkopiecowy	Popiół fluidalny	Pył krzemionkowy
Straty prażenia	1,8	0,0	3,2	3,8
CaO	3,7	45,2	18,7	0,0
SiO <sub>2</sub>	51,5	36,5	33,9	90,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,8	9,1	17,9	1,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,5	1,4	6,7	1,4
MgO	2,5	6,1	3,1	1,1
SO <sub>3</sub>	0,7	0,4	9,0	0,6
Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> *	3,0	0,9	2,8	0,9

\*Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> = Na<sub>2</sub>O + 0,658 K<sub>2</sub>O

Źródło: badania własne.

**Tabela 4.6.**

Zawartość metali ciężkich w dodatkach mineralnych użytych w badaniach

Rodzaj materiału	Zawartość [mg/kg]											
	As	Hg	Cr	Cd	Pb	Co	Ni	Mn	V	Cu	Zn	Tl
Pop. lotny krzemionkowy	140	7	97	11	34	32	41	482	176	71	142	160
Pył krzemionkowy	4,7	2,5	15	3	64	90	160	528	9	123	156	23
Granulowany żużel wielkopiecowy	5	3,5	12	3	<5	6	<2,5	1978	10	22	36	22
Popiół fluidalny	n.b.	n.b.	63	16	35	n.b.	n.b.	402	n.b.	136	209	n.b.

n.b. – nie badano

Źródło: badania własne.

Popiół lotny krzemionkowy jest materiałem otrzymywanym przez elektrostatyczne lub mechaniczne wytrącanie cząstek pylistych ze spalin pochodzących z palenisk konwencjonalnych opalanych pyłem węglowym, w temperaturze ok. +1450°C. Ich skład chemiczny zbliżony jest na ogół do składu wyprążonego łupka karbońskiego, stanowiącego główny składnik niepalnych węgla kamiennych. Głównymi składnikami omawianych popiołów są SiO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, SO<sub>3</sub>, MgO, Na<sub>2</sub>O i K<sub>2</sub>O (tabela 4.5.) pochodzące z rozkładu minerałów ilastych, pirytu i kalcytu. Składnikiem decydującym w głównej mierze o właściwościach pucolanowych popiołów lotnych jest nietrwale szkło krzemionkowo-glinowo-potasowe, powstające wskutek wydzielania podczas spalania węgla substancji

nieorganicznej, jej stopienia i zestalenia w postaci drobnych, kulistych cząstek (rys. 4.6.a) [70]. Fazami krystalicznymi występującymi w popiołach lotnych z węgla kamiennego są najczęściej kwarc i mullit (rys. 4.4.), ale także hematyt i magnetyt [71].

Popioły z fluidalnego spalania paliw różnią się zasadniczo od popiołów krzemionkowych. Dotyczy to zarówno składu chemicznego (tabela 4.5.), jak również składu fazowego (rys. 4.5.) i pokroju ziaren (rys. 4.6.b). Cechą charakterystyczną popiołów fluidalnych jest wyższa zawartość zawiązków wapnia w porównaniu do popiołów krzemionkowych. W składzie fazowym dominują: tlenek wapnia i anhydryt, oraz – w mniejszej ilości – kalcyt, kwarc, hematyt i illit. Popioły te wykazują niski stopień zeszklenia, co wynika z niskiej temperatury spalania w kotłach fluidalnych (ok. +850°C) [29].

Granulowany żużel wielkopiecowy zaliczany jest do materiałów o właściwościach hydraulicznych. Aktywność hydrauliczna żużla wiąże się z jego składem chemicznym i stopniem zeszklenia. Na podstawowy skład chemiczny żużli składają się następujące tlenki:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ , które stanowią 90–95% całej jego masy (tabela 4.5.).

Faza krystaliczna żużli zbudowana jest głównie z melilitów, to jest stałego roztworu gelenitu ( $\text{C}_2\text{AS}$ ) i akermanitu ( $\text{C}_2\text{MS}_2$ ). Występuje w niej również niewielka ilość monticelitu ( $\text{CMS}$ ) i merwinitu ( $\text{C}_3\text{MS}_2$ ) [147].

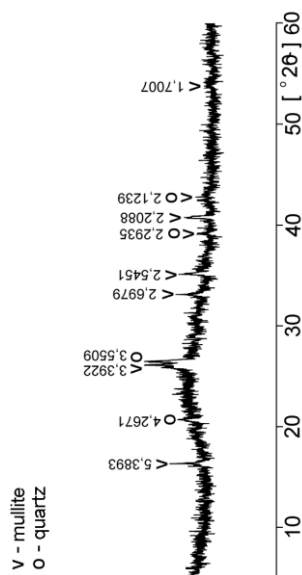
Pyły krzemionkowe powstają w procesie wytwarzania krzemu metalicznego, żelazokrzemu i innych stopów krzemu w elektrycznych piecach łukowych [165]. Stąd też w składzie chemicznym pyłów krzemionkowych zdecydowanie dominuje  $\text{SiO}_2$  (tabela 4.5.). Z informacji dostępnych w literaturze [165] wynika, iż są to materiały amorficzne.

Tabela 4.7.

Zawartość metali ciężkich w wyciągach wodnych z dodatków mineralnych użytych w badaniach

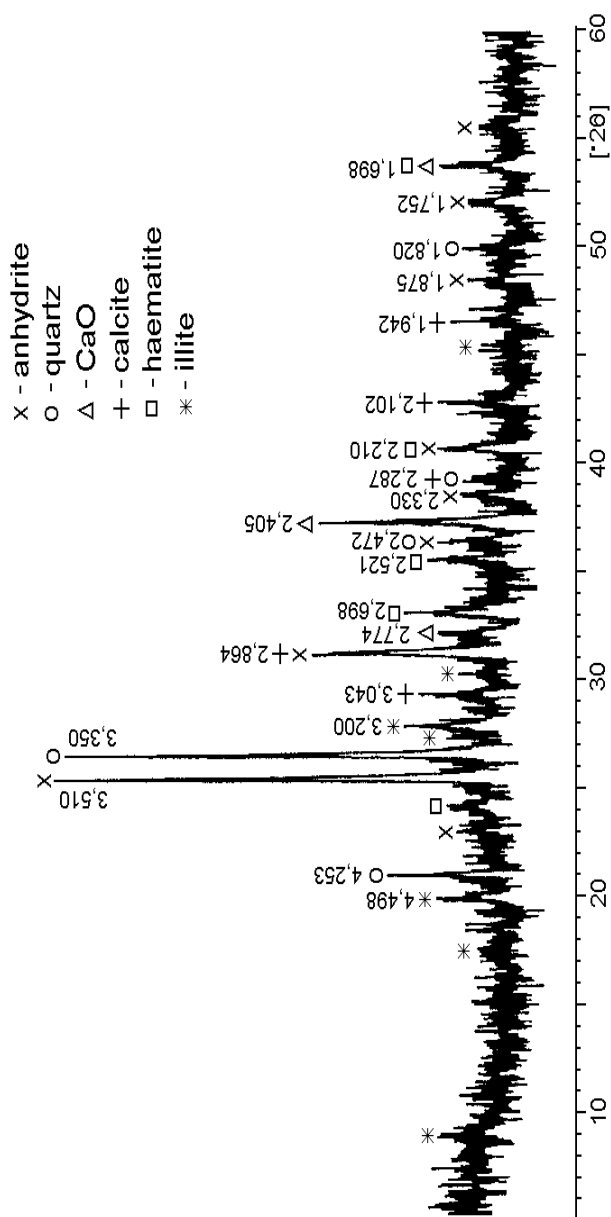
Dodatki mineralne	Stężenie [mg/dm <sup>3</sup> ]											
	As	Hg	Cr	Cd	Pb	Co	Ni	Mn	V	Cu	Zn	Tl
Popiół lotny krzem.	<0,05	0,0003	0,148	0,001	0,026	0,080	0,019	0,004	0,112	0,001	0,016	<0,003
Gran. żużel wielkopiec.	<0,05	0,0004	0,007	0,002	0,030	0,045	0,028	0,016	0,034	0,004	0,011	<0,003
Popiół fluidalny	<0,05	0,0001	0,035	0,002	0,011	0,050	0,024	<0,0004	0,031	<0,0004	0,018	<0,003

Źródło: badania własne



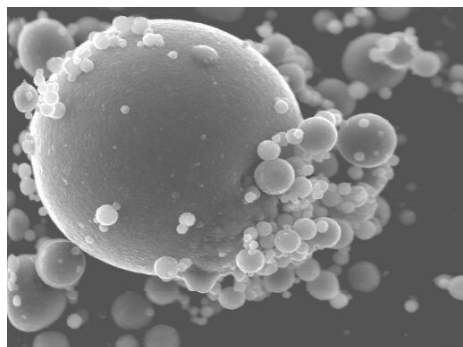
Rys. 4.4. Dyfraktoqram popiołu lotnego krzemionkowego

Źródło: badania własne



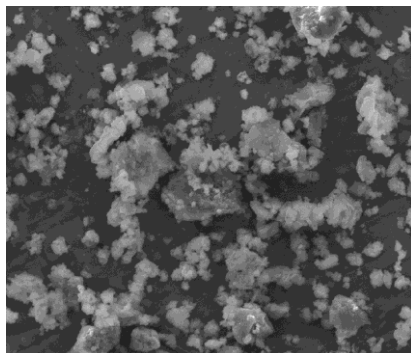
Rys. 4.5. Dyfraktoqram popiołu fluidalnego  
 Źródło: badania własne.

a.



Pow. x 10000

b.



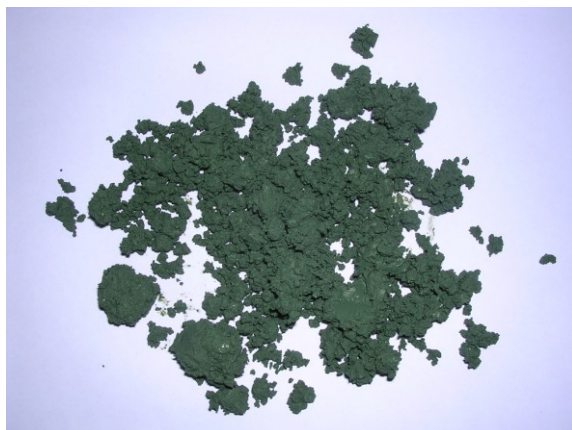
Pow. x 5000

**Rys. 4.6.** Pokrój ziaren popiołu lotnego krzemionkowego (a) oraz popiołu lotnego z fluidalnego spalania węgla kamiennego (b)

Źródło: badania własne.

### 4.7.3. Odpad niebezpieczny

Badania stabilizacji odpadu niebezpiecznego w matrycach betonowych wykonano, używając osadu z procesu oczyszczania ścieków pogalwanicznych (rys. 4.7.). W pracy odpad ten oznaczono symbolem GO. Osady te charakteryzują się 75% zawartością wilgoci.



**Rys. 4.7.** Próbkę osadu z procesu oczyszczania ścieków pogalwanicznych

Źródło: badania własne.

Dokonano analizy fizykochemicznej odpadu, a także określono stężenia metali ciężkich w eluacie z odpadu. Wyciągi wodne wykonano zgodnie z PN-EN 12457-4: 2006 [14n], a poszczególne analizy zgodnie z opisem podanym w podrozdziałach 4.2. i 4.4.

**Tabela 4.8.**  
Analiza chemiczna odpadu niebezpiecznego (GO)

Oznaczenie	Zawartość [% wag.]
SiO <sub>2</sub>	3,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,83
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,08
CaO	0,11
MgO	0,01
Na <sub>2</sub> O	3,11
K <sub>2</sub> O	0,18
SO <sub>3</sub>	5,85
TiO <sub>2</sub>	0,23
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,20
CuO	3,41
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38,56
ZnO	0,30
NiO	0,30
Straty prażenia	41,35
<b>Suma</b>	<b>99,53</b>

Źródło: badania własne.

**Tabela 4.9.**  
Zawartość metali ciężkich w suchej masie odpadu niebezpiecznego (GO)

Metal ciężki	Zawartość [mg/kg s.m.]
Cr	270100,7
Zn	1441,1
Cd	1133,5
Pb	545,8
Co	163,7
Ni	12789,6
Mn	140,2
V	185,6
Cu	38443,5
As	20,5
Hg	31,8
Tl	0,234
Sb	20,5
Sn	175,0

Źródło: badania własne.

**Tabela 4.10.**

Zawartość metali ciężkich w wyciągu wodnym z odpadu niebezpiecznego (GO)

Metal ciężki	Stężenie w wyciągu wodnym [mg/kg s.m.]	Wartość dopuszczalna według [32n] dla wyciągów wodnych z odpadów, [mg/kg s.m.]	
		odpady obojętne	odpady inne niż niebezpieczne i obojętne
Cr	3,04	0,5	10,0
Zn	0,44	4,0	50,0
Cd	0,71	0,04	1,0
Pb	0,017	0,5	10,0
Co	0,64	–	–
Ni	8,86	0,4	10,0
Mn	6,54	–	–
V	0,030	–	–
Cu	0,48	2,0	50,0
As	0,015	0,5	2,0
Hg	0,0053	0,01	0,2
Tl	0,0027	–	–

Źródło: badania własne.

Wykonane badania i analizy pozwalają twierdzić, iż osady pogalwaniczne nie mogą być zaliczone do grupy odpadów obojętnych. W eluatach zaobserwowano znaczne przekroczenia stężeń metali ciężkich, takich jak chrom, nikiel i kadm (tabela 4.10.) w porównaniu do dopuszczalnych wartości stężeń metali w wyciągach wodnych z odpadów składowanych na składowiskach odpadów obojętnych [32n].



## **5. METALE CIĘŻKIE W SKŁADZIE CEMENTÓW, DODATKÓW MINERALNYCH I BETONÓW**

### **5.1. Zawartość metali ciężkich w cementach**

Cement jest to spoiwo hydrauliczne w postaci drobno zmielonego materiału, który po zmieszaniu z wodą daje zaczyn, wiążący i twardniejący w wyniku hydratacji. Stwardniały zaczyn cementowy pozostaje wytrzymały i trwały także pod wodą [20n].

Głównym składnikiem cementu portlandzkiego CEM I jest klinkier portlandzki ( $\geq 95\%$ ). Jest to materiał będący produktem spiekania mieszaniny surowców, której podstawowymi składnikami chemicznymi są cztery tlenki: tlenek wapnia, tlenek krzemu, tlenek glinu i tlenek żelaza. Klinkierozycja zestawów surowcowych jest procesem wysoce endotermicznym, wymaga uzyskania w piecu obrotowym obszarów bardzo wysokich temperatur (do ok.  $+1450^{\circ}\text{C}$ ) pozwalających na przekształcenie, w wyniku szeregu reakcji chemicznych, zestawu nadawy surowcowej w klinkier. Fizykochemiczną podstawą technologii produkcji klinkieru są termochemiczne reakcje, w wyniku których tworzą się podstawowe fazy: krzemian trójwapniowy ( $\text{C}_3\text{S}$ ), krzemian dwuwapniowy ( $\beta\text{C}_2\text{S}$ ), gliniany i glinożelaziany wapnia ( $\text{C}_3\text{A}$  i  $\text{C}_4\text{AF}$ ) [179].

Jako regulator czasu wiązania do cementu dodaje się siarczan wapnia, który może występować jako gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) albo anhydryt ( $\text{CaSO}_4$ ) lub jako ich mieszanina [179].

Coraz powszechniej w technologii cementu stosuje się także składniki nieklinkierowe, określane jako dodatki mineralne. Przykładem mogą być: popiół lotny krzemionkowy i granulowany żużel wielkopiecowy [134].

Wszystkie te składniki kształtują skład chemiczny i są odpowiedzialne za zawartość metali ciężkich w cementach. Wpływ na zawartość tych składników mają także surowce naturalne stosowane w produkcji klinkieru oraz rodzaj i jakość użytego paliwa [242, 253, 155].

#### **5.1.1. Metale ciężkie w surowcach i paliwach do produkcji klinkieru portlandzkiego**

Coraz powszechniej w procesie wypalania klinkieru surowce naturalne takie jak wapnienie, margle, gliny zastępuje się surowcami odpadowymi. Zawartość metali ciężkich w surowcach odpadowych jest na zbliżonym poziomie jak w surowcach naturalnych (tabela 5.1.). Pyły żelazonośne mogą jednak charakteryzować się wyższą zawartością chromu, cynku, manganu, cyny oraz arsenu w porównaniu z pozostałymi surowcami.

**Tabela 5.1.**

Zawartość metali ciężkich w wybranych surowcach naturalnych i odpadowych stosowanych do produkcji klinkieru portlandzkiego [98, 100, 150]

Metal ciężki	Przeciętne zawartości metali ciężkich [mg/kg]				
	Surowiec naturalny			Surowiec odpadowy	
	Margiel	Kamień wapienny	Glina	Pył żelazonośny	Popiół z węgla
Cr	19	22	85	108	30
Zn	29	46	78	207	27
Cd	<1	<1	0,2	1	<1
Pb	6	7	25	23	19
Co	4	3	20	20	7
Ni	13	8	63	76	15
Mn	212	143	600	3507	115
V	26	19	130	133	26
Cu	14	24	43	16	14
As	3	6	15	64	14
Hg	<0,08	<0,08	0,2	0,02	0,22
Tl	<5	<5	0,5	<5	<5
Sb	<5	<5	0,5	<2	5
Sn	2	2	1,6	14	2

Szczególną uwagę w technologii produkcji cementów zwraca się na zawartość metali ciężkich w paliwach zastępczych produkowanych na bazie odpadów. Metale ciężkie w nich zawarte mogą negatywnie wpływać na jakość wytwarzanego klinkieru, a co za tym idzie cementu, oraz zwiększać emisje szkodliwych substancji do środowiska naturalnego. Dlatego też zawartość metali ciężkich w paliwach alternatywnych, w niektórych krajach jest limitowana. Przykłady takich ograniczeń podano w tabeli 5.2. W Polsce przyjęto praktykę, iż każda cementownia, znając skład chemiczny swoich surowców, jest w stanie dla współspalanych odpadów określić graniczne zawartości metali ciężkich, takich jak: kadm, rtęć, tal, arsen, kobalt, nikiel, antymon, ołów, chrom, miedź, mangan, wanad oraz innych pierwiastków (np. chlor, siarka czy fluor) [138].

**Tabela 5.2.**

Graniczne zawartości metali ciężkich w paliwach alternatywnych w wybranych krajach europejskich [84]

Metale ciężkie	Graniczna zawartość metalu ciężkiego w paliwach alternatywnych [mg/kg]			
	Hiszpania	Belgia	Francja	Austria, Szwajcaria
Hg	10	5	10	0,5
Cd	100	70	–	2
Tl	100	30	–	3
Sb	–	200	–	5

As	–	200	–	15
Co	–	200	–	20
Ni	–	1000	–	100
Cu	–	1000	–	100
Cr	–	1000	–	100
V	–	1000	–	100
Pb	–	1000	–	200
Mn	–	2000	–	–
Be	–	50	–	5
Se	–	50	–	–
Zn	–	5000	–	400

W tabeli 5.3. przedstawiono zawartość metali ciężkich w paliwach alternatywnych pochodzących od wybranych dostawców, których skrótowo oznaczono od PI do PVII. Wyniki analiz porównano z wymaganiami stawianymi przez cementownie paliwom alternatywnym [98, 150]. Jak można zauważyć, większość wymagań dotyczących zawartości metali ciężkich w paliwach alternatywnych została spełniona. Problemy z ich dotrzymaniem mogą dotyczyć w niektórych przypadkach zawartości cynku, antymonu, miedzi lub ołowiu.

Tabela 5.3.

Zawartość metali ciężkich w paliwach alternatywnych [98, 150]

Metal ciężki	Zawartość metali ciężkich w paliwach alternatywnych dla wybranych producentów [mg/kg]							Wymagania dla paliw alternatywnych [mg/kg] [98, 150]
	P I	P II	P III	P IV	P V	P VI	P VII	
Cr	37	56	11	50	73	18	74	<250
Zn	554	2505	1211	224	7322	2620	4141	<1000
Cd	<1	<1	<1	<1	15	3	<1	<20
Pb	36	13	8	76	359	32	152	<250
Co	5	2	2	5	12	14	7	<50
Ni	15	18	7	15	39	9	28	<50
Mn	129	32	108	22	201	32	218	<250
V	8	5	10	4	7	4	5	<250
Cu	3108	20	15	130	1022	28	201	<250
As	2	2	8	<2	3	<2	3	<10
Hg	0,12	0,02	0,1	0,33	0,08	0,03	0,38	<0,5
Tl	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<10
Sb	20	18	18	99	306	163	24	<50
Sn	183	36	6	233	32	16	289	<1000

W oparciu o dane literaturowe [100, 101] można ustalić zakres występowania pierwiastków śladowych w paliwach alternatywnych i porównać z zawartością tych pierwiastków w paliwach naturalnych (węgiel kamienny). Zestawienie takich danych zaprezentowano w tabeli 5.4.

**Tabela 5.4.**

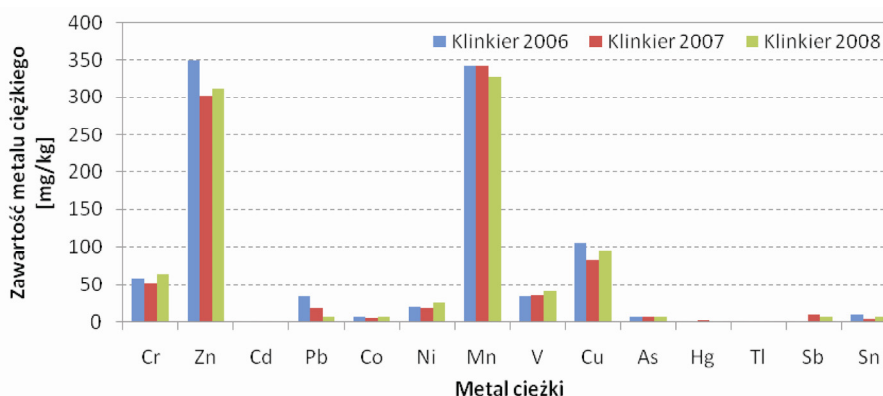
Zawartości pierwiastków śladowych w wybranych paliwach alternatywnych i w węglu kamiennym [100, 101]

Składnik	Rodzaj paliwa alternatywnego			Węgiel kamienny
	Odpady komunalne	Odpady komunalne impregnowane	Opony	
	Zawartość składnika [mg/kg]			
Cr	8 - 612	13 - 1406	5 - 640	1 - 260
Zn	245 - 2875	80 - 1059	14 - 20500	4,5 - 405
Cd	1 - 19	2 - 8	0,1 - 20	0,01 - 10
Pb	3 - 152	13 - 443	3 - 760	5 - 270
Co	3 - 22	3 - 11	5 - 207	0,5 - 43
Ni	1 - 240	9 - 291	17 - 380	1 - 110
Mn	23 - 505	91 - 331	6 - 890	5 - 356
V	1 - 23	5 - 147	1 - 60	10 - 250
Cu	22 - 3906	132 - 534	10 - 300	0,3 - 60
Sr	12 - 94	25 - 214	b.d*	b.d
Ba	24 - 357	69 - 358	b.d	b.d

b.d – brak danych

Można stwierdzić, iż współpalanie paliw alternatywnych może być powodem zwiększenia poziomu zawartości niektórych metali ciężkich w klinkierze [84, 98, 100, 101, 138, 150, 155]. Głównie dotyczy to chromu, wanadu i niklu, co zaobserwowano, badając klinkier produkowany w latach 2006–2008 (rys. 5.1.).

Uznaje się ponadto, iż dodatek przepracowanych olejów i rozpuszczalników jest powodem zwiększonego stężenia cynku i ołowiu w klinkierze cementowym, natomiast stosowanie zużytych opon z kolei zwiększa koncentrację w klinkierze związków żelaza i cynku. Metale ciężkie takie jak chrom, cynk, tytan, bar, nikiel, ołów, kadm oraz mangan, w zależności od stężenia, wywierają korzystny wpływ na właściwości klinkieru, czego przykładem może być np. zwiększenie się podatności klinkieru na mielenie [84, 98, 100, 101, 138, 150, 155, 169].



Rys. 5.1. Zawartość metali ciężkich w klinkierze, w latach 2006–2008 [98, 150]

Zagadnienie wpływu metali ciężkich na proces syntezy i właściwości klinkieru portlandzkiego jest przedmiotem wielu prac badawczych [22, 133, 169, 226]. Pierwiastki śladowe dodawano do surowców w małych ilościach, badając proces klinkieryzacji i właściwości klinkieru. Stwierdzono, że działanie tych składników na proces klinkieryzacji może prowadzić do:

- obniżenia temperatury powstawania fazy ciekłej,
- zmiany lepkości i napięcia powierzchniowego fazy ciekłej,
- tworzenia zarodków krystalizacji faz klinkierowych,
- tworzenia połączeń przejściowych i nowych faz,
- tworzenia roztworów stałych połączonego ze zwiększeniem defektów w strukturze faz klinkierowych,
- zmiany mikrostruktury klinkieru, głównie wielkości i pokroju kryształów alitu.

### 5.1.2. Zawartość metali ciężkich w cementach i dodatkach mineralnych (badania własne)

Konsekwencją stosowania surowców i paliw naturalnych oraz odpadowych jest zmienna zawartość metali ciężkich w cementach. Jak podaje Kalarus [100] na podstawie wiedzy o zawartości metali ciężkich w cemencie można określić, w którym zakładzie został on wyprodukowany i jakich surowców do tego użyto. Przebadał on w tym celu cementy portlandzkie (CEM I), które zostały wyprodukowane w latach 1998–2006 w 3 polskich cementowniach. Istotne różnice w zawartości metali ciężkich są zauważalne pomiędzy cementami wyprodukowanymi w latach 2001 i 2006 (tabela 5.5.).

**Tabela 5.5.**

Zawartość metali ciężkich w cementach portlandzkich CEM I wyprodukowanych w trzech różnych cementowniach polskich (A, B, C) w latach 2001 i 2006 [100, 101]

Metal ciężki	Rok 2001			Rok 2006		
	A	B	C	A	B	C
	Zawartość [mg/kg]					
Cr	36	32	41	34	93	133
Zn	180	59	1759	250	394	3069
Cd	3	3	9	4	5	12
Pb	11	<5	276	28	28	371
Co	7	4	7	3	2	7
Ni	20	15	22	20	32	45
Mn	288	162	484	317	231	507
Cu	17	7	42	40	79	123
Ba	213	120	157	153	205	223
Sr	785	565	1507	720	610	1338

Według [99] we wszystkich cementach CEM I 32,5R produkowanych w 2006 występuje wzrost zawartości większości pierwiastków śladowych, tj.: chromu, cynku, ołowiu, miedzi, manganu, niklu i baru, w stosunku do cementów CEM I 32,5R produkowanych w 2001 roku. Kalarus [100] jednoznacznie wiąże to ze wzrostem stosowania surowców odpadowych w produkcji cementu. Uważa on, że podwyższona koncentracja cynku, ołowiu, manganu i chromu wynika ze stosowania w procesie produkcji klinkieru, żużli i pyłów metalurgicznych bogatych w te pierwiastki. Podwyższona zawartość baru i tytanu w cementach wynika z kolei z dużej zawartości tych pierwiastków w popiołach lotnych, łupkach przywęglowych i żużlu wielkopieczowym stosowanych jako surowiec do produkcji klinkieru.

Zdaniem autorki, wraz ze wzrostem udziału paliw alternatywnych w produkcji klinkieru coraz trudniejsze staje się określenie, z jakiego źródła pochodzi dany metal ciężki w cemencie portlandzkim. Zbyt wiele rodzajów surowców i paliw użytych do jego produkcji ma na to wpływ.

Obowiązujący aktualnie europejski system norm nie zawiera ograniczeń co do zawartości metali ciężkich w cementach i innych składnikach betonu. Jedyne problem chromu  $Cr^{+6}$  i jego alergicznego oddziaływania na człowieka został uregulowany w prawodawstwie europejskim oraz polskim [6n, 31n]. W świetle tych wymagań zakazuje się wprowadzania do obrotu i stosowania preparatów zawierających cement, jeżeli zawierają one więcej niż 0,0002% (2 ppm) rozpuszczalnego chromu  $Cr^{+6}$  w przeliczeniu na całkowitą suchą masę wyrobu. Regulacja ta spowodowała konieczność redukcji chromu w cemencie przez krajowych producentów i dystrybutorów [31n].

Autorka przeprowadziła także badania własne na cementach: portlandzkim CEM I, portlandzkim popiołowym CEM II/B-V i hutniczym CEM III/A, które wyprodukowano w roku 2005. W tabeli 5.6. podano zawartość metali ciężkich w tych cementach oraz surowcach służących do ich produkcji. Na rysunku 5.2.

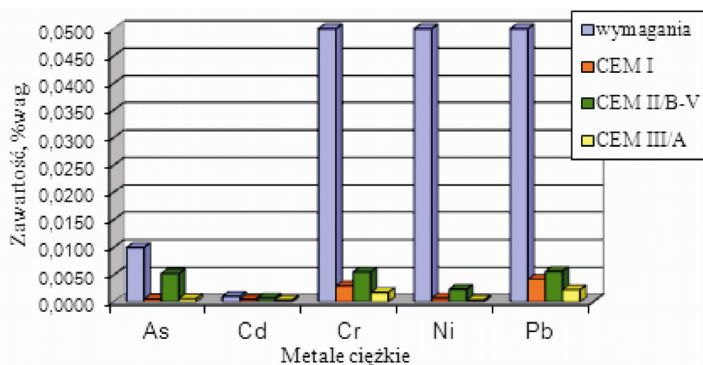
porównano zawartość metali ciężkich w wybranych cementach z niemieckimi przepisami dotyczącymi wymagań dla cementu stosowanego w budowie zbiorników na wodę pitną oraz budowie linii przesyłowych wody pitnej [36n]. Należy podkreślić, że wszystkie badane cementy spełniają te rygorystyczne wymagania.

Tabela 5.6.

Zawartość metali ciężkich w wybranych składnikach cementu i w wybranych cementach

Rodzaj materiału	Zawartość pierwiastka [mg/kg]										
	As	Hg	Cr	Cd	Pb	Co	Ni	Mn	V	Cu	Tl
CEM I	5	3	29	4,5	42	6	7	244	10	17	56
CEM II/B-V	53	5	56	7	57	15	23	317	63	30	85
CEM III/A	6	2,7	17	3,1	22	6,7	32	710	27	62	29
Żużel wielkopiecowy	5	3,5	12	3	<5	6	<2,5	1978	10	22	22
Reagips	<25	5	2,5	0,5	18	2	<2,5	18	<0,5	6	<15
Popiół lotny	140	7	97	11	34	32	41	482	176	71	160

Źródło: badania własne.



Rys. 5.2. Zawartość metali ciężkich w cementach i wymagania niemieckie [36n] dla cementu stosowanego w budowie obiektów kontaktujących się z wodą pitną

Źródło: badania własne.

## 5.2. Wymywalność metali ciężkich z betonów w formie integralnej (badania własne)

### 5.2.1. Koncepcja badań własnych

W przeprowadzonych badaniach zaprojektowano i wykonano betony, stosując następujące cementy i spoiwa:

- cement portlandzki CEM I 32,5R (oznaczany dalej jako CEM I);
- cement portlandzki popiołowy CEM II/B-V 32,5R-HSR, w którym zawartość popiołu lotnego wynosiła ok. 30% (oznaczany dalej jako CEM II/B-V);
- cement hutniczy CEM III/B 32,5N-LH-HSR/NA, w którym zawartość granulowanego żużla wielkopiecowego wynosiła 75% (oznaczany dalej jako CEM III/B);

– spoiwo na bazie cementu portlandzkiego CEM I 32,5R z 40% dodatkiem popiołu fluidalnego (oznaczany dalej jako CEM I+40%PF).

Skład mieszanki betonowej był następujący: cement/spoiwo – 300,0 kg/m<sup>3</sup>; piasek – 685,2 kg/m<sup>3</sup>; żwir 2÷8 mm – 600,4 kg/m<sup>3</sup>; żwir 8÷16 mm – 628,6 kg/m<sup>3</sup>; woda – 180,0 kg/m<sup>3</sup>; współczynnik woda/cement (w/c) lub woda/spoiwo (w/s) we wszystkich mieszankach wynosił 0,6.

Z otrzymanej mieszanki betonowej formowano kostki o wymiarach 10x10x10 cm. Po 24 godzinach kostki betonowe poddano testom wymywalności według procedury opisanej w EA NEN 7375:2004 [8n].

W każdym z 8 eluatów analizowano stężenie następujących metali ciężkich: Pb, Cr, Cd, Cu, Zn, Ni. Wyniki przedstawiono na rysunkach 5.3.–5.8.

Ponadto dokonano modyfikacji założeń normowych EA NEN 7375:2004 [8n] i wodę destylowaną służącą jako ciecz wymywająca zakwaszono do pH 4 (w tym celu użyto kwasu azotowego V). Metoda ta obrazuje wpływ medium agresywnego o obniżonym pH (kwaśne deszcze, obniżona kwasowość gleb) na poziom wymywania jonów metali ciężkich. Należy nadmienić, iż pH 4 jest granicznym poziomem dla klasy ekspozycji betonu XA3 (środowisko chemicznie silnie agresywne) według PN-EN 206-1:2003 [21n]. W ten sposób uzyskano dodatkowych 8 eluatów z każdego betonu, w których analizowano stężenie metali ciężkich. Wymywalności metali ciężkich w środowisku wodnym o pH 4, w funkcji czasu, przedstawiono na rysunkach 5.9.–5.14.

Dokonano także oceny poziomu wymywania metali ciężkich z rozdrobnionych betonów, gruzu betonowego oraz gruzu budowlanego użytego do podbudowy drogi.

### 5.2.2. Modelowanie wymywalności metali ciężkich z form integralnych betonów

Analizę otrzymanych rezultatów wymywania metali ciężkich z form monolitycznych/integralnych betonów prezentowano już wielokrotnie w cyklu publikacji [113, 115, 118, 122, 128], a także wsparto modelowaniem procesu. Modelowaniem wymywalności metali ciężkich z kompozytów cementowych zajmowali się także autorzy innych prac [30, 33, 64, 196, 227]. Przebiegi czasowe wymywalności  $c(t)$  [ $\frac{\mu g}{dm^3}$ ] można aproksymować funkcją  $y(t)$ , w której skład wchodzi suma  $k$  funkcji wykładniczych. W procesie estymacji parametrów funkcji  $y(t)$  wykorzystano nieliniowy model funkcji regresji opisanej równaniem (5.1.) [238].

$$\hat{Y}(t) = f(X, P) + \varepsilon \quad (5.1.)$$

gdzie:  $\hat{Y}$  – teoretyczna wartość funkcji regresji  $f(X, P)$ ,  
 $X$  – zbiór zmiennych zależnych,  
 $P$  – zbiór parametrów strukturalnych funkcji regresji  $Y$  względem  $X$ ,  
 $\varepsilon$  – składnik losowy,  
 $t$  – zmienna niezależna.



Aproksymata funkcji regresji  $\hat{y}(t)$  ma postać:

$$f(X, P) = \hat{y}(t) = \sum_{i=1}^k a_i e^{b_i t} \quad (5.2.)$$

gdzie:  $\hat{y}(t)$  – aproksymata funkcji regresji,  
 $a_i, b_i$  – estymaty parametrów strukturalnych funkcji regresji,  
 $k$  – liczba składowych wykładniczych  $k=2$ ,  
 $t$  – zmienna niezależna, czas.

Liczbę składowych wykładniczych w funkcji regresji (5.2.),  $k=2$ , wyznaczono na podstawie analizy wariancji [24n] uzyskanego wyniku estymacji. Przyjmując dwie składowe wykładnicze równanie opisujące przebieg czasowy wymywalności ma postać opisaną równaniem (5.3.).

$$c(t) = a_1 e^{b_1 t} + a_2 e^{b_2 t} \quad (5.3.)$$

Parametry strukturalne funkcji regresji:  $a_{1,2}, b_{1,2}$  oszacowano przy zastosowaniu Metody Najmniejszych Kwadratów (MNK). Następnie poddano je procesowi optymalizacji, w którym wykorzystano metodę Nelder-Mead Simplex [136]. Przy czym zastosowano kryterium minimalnej normy reszt  $\delta_r$  (równanie 5.4.) [170].

$$\delta_r = \|\hat{\mathbf{y}} - \mathbf{y}\| = \sqrt{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2} \quad (5.4.)$$

gdzie:  $\delta_r$  – wartość normy reszt  $\|\hat{\mathbf{y}} - \mathbf{y}\|$ ,  
 $\hat{\mathbf{y}}$  – wektor wartości teoretycznych,  
 $\mathbf{y}$  – wektor wartości empirycznych,  
 $n$  – liczba danych wchodzących w skład jednego przebiegu czasowego (częstość populacji).

Jako miarę dopasowania estymowanych parametrów funkcji regresji do empirycznych wartości można zastosować współczynnik korelacji. Wartości współczynnika korelacji  $r$  wyznaczono wg równania (5.5.) [23n]. Wartości  $r$  podano w legendzie rysunków 5.3–5.14.

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})(\hat{y}_i - \bar{\hat{y}})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{\hat{y}})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (5.5.)$$

gdzie:  $r$  – wartość współczynnika korelacji,

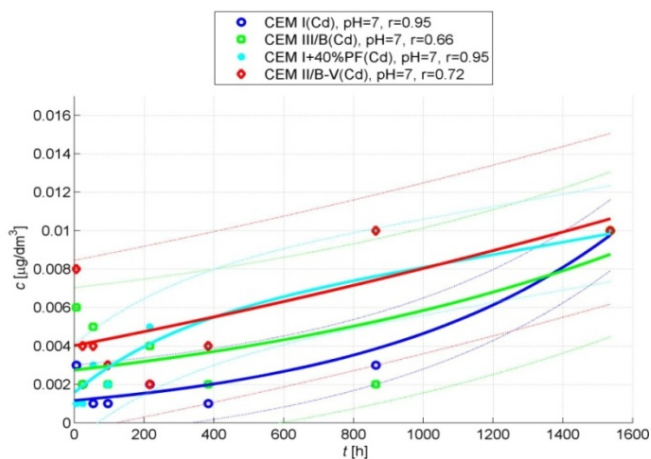
$y_i$  –  $i$ -ta zmienna empiryczna,

$\bar{y}$  – średnia arytmetyczna z danych empirycznych,

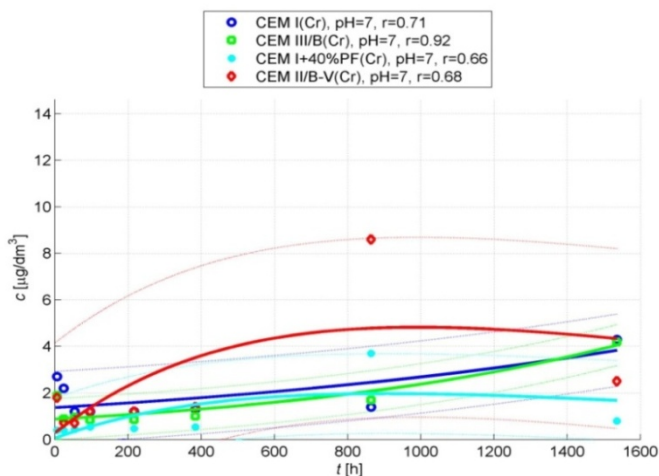
$\hat{y}_i$  –  $i$ -ta zmienna teoretyczna (estymowana),

$\bar{\hat{y}}$  – średnia arytmetyczna z danych teoretycznych (estymowanych),

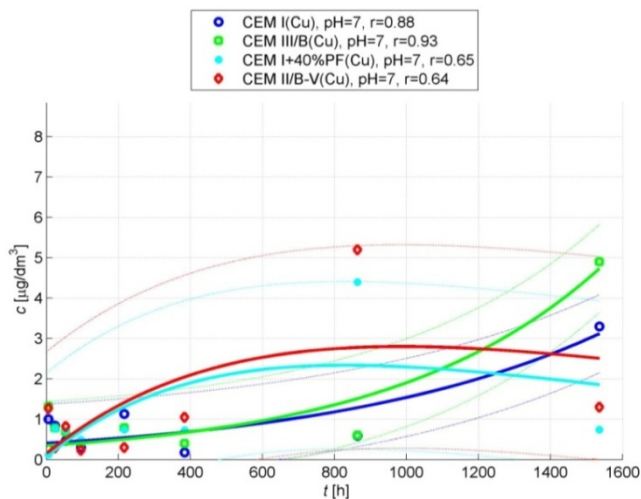
$n$  – liczba danych wchodzących w skład jednego przebiegu czasowego (częstość populacji).



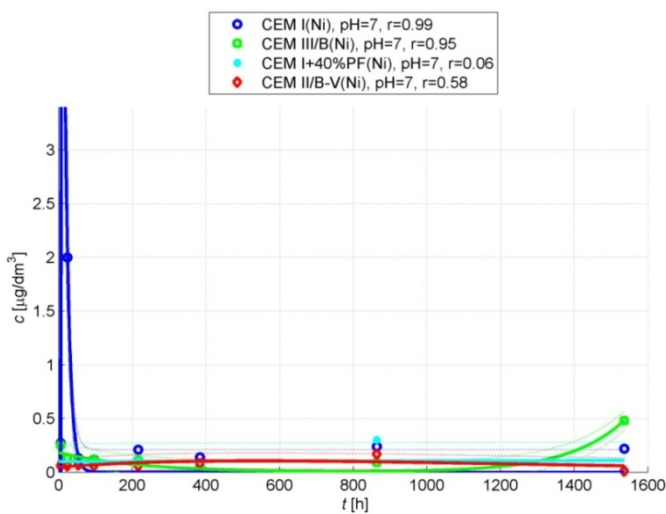
**Rys. 5.3.** Wymywalność kadmu z betonów (wobec cieczy wymywającej o pH 7) w funkcji czasu, z zaznaczonymi przedziałami ufności. Źródło: badania własne.



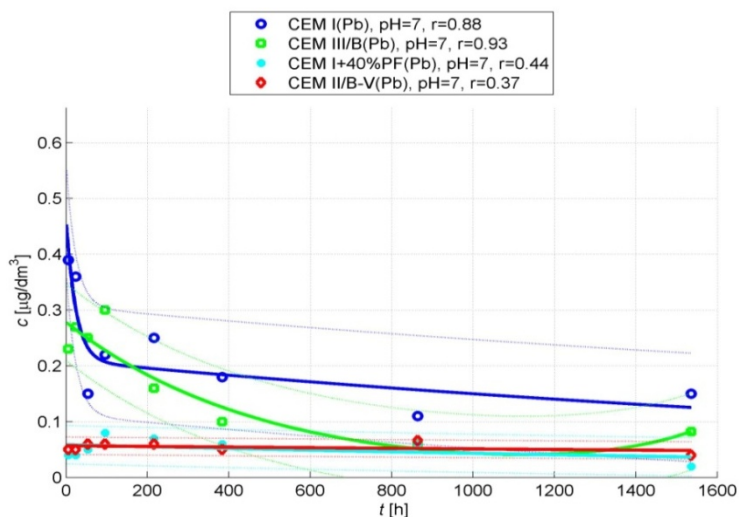
**Rys. 5.4.** Wymywalność chromu z betonów (wobec cieczy wymywającej o pH 7) w funkcji czasu, z zaznaczonymi przedziałami ufności. Źródło: badania własne.



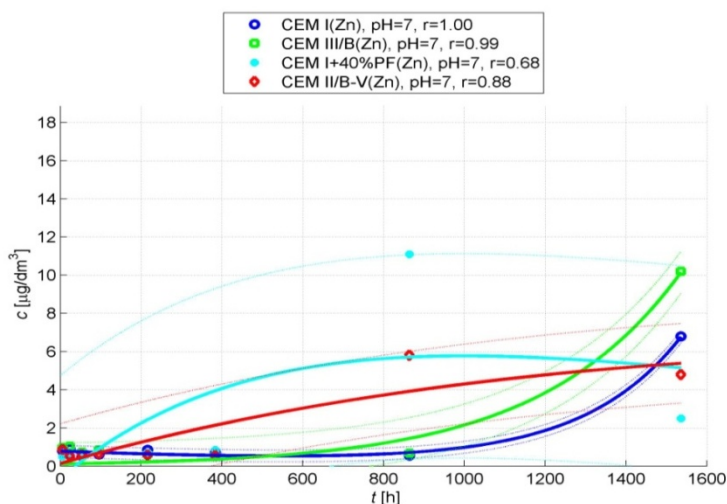
Rys. 5.5. Wymywalność miedzi z betonów (wobec cieczy wymywającej o pH 7) w funkcji czasu, z zaznaczonymi przedziałami ufności. Źródło: badania własne.



Rys. 5.6. Wymywalność niklu z betonów (wobec cieczy wymywającej o pH 7) w funkcji czasu, z zaznaczonymi przedziałami ufności. Źródło: badania własne.



**Rys. 5.7.** Wymywalność ołowiu z betonów (wobec cieczy wymywającej o pH 7) w funkcji czasu, z zaznaczonymi przedziałami ufności. Źródło: badania własne.



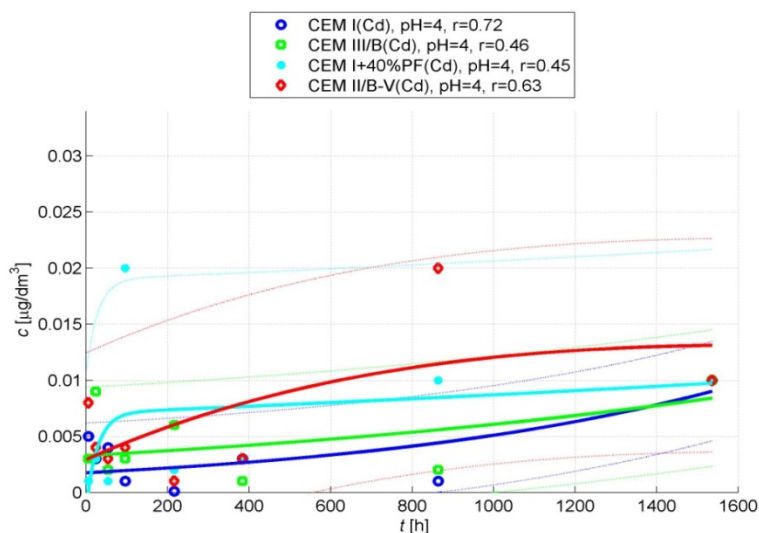
**Rys. 5.8.** Wymywalność cynku z betonów (wobec cieczy wymywającej o pH 7) w funkcji czasu, z zaznaczonymi przedziałami ufności. Źródło: badania własne.

Wśród analizowanych metali ciężkich najwyższą wymywalność wykazał cynk (rys. 5.8.). Z betonu na spoiwie CEM I+40%PF w siódmym okresie badawczym (36 dni, czyli 864 godziny) wymywa się go  $11,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ . W po-

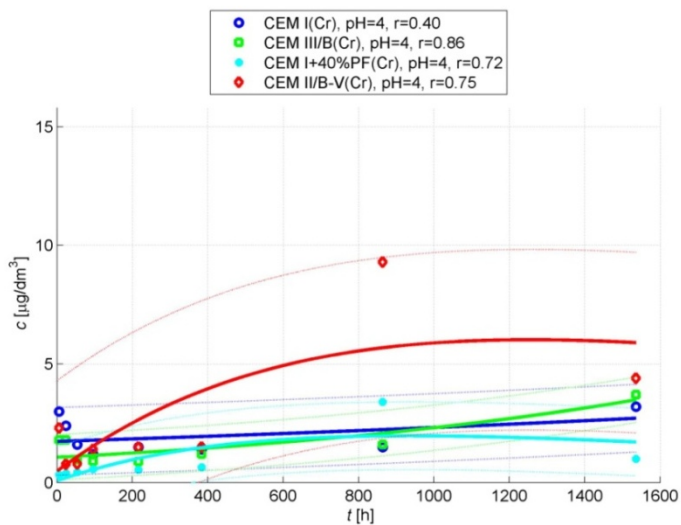
przedzających okresach cynk wymywany jest na poziomie nie przekraczającym  $1,6 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Dla betonów na cementach normowych (CEM I i CEM III/B) znaczny wzrost wymycia cynku obserwuje się po 64 dniach trwania testu (1536 godzin). Najwyższy został osiągnięty w przypadku betonu na cemencie hutniczym ( $10,2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ). Cynk ma podobny przebieg wymywalności w czasie, gdy na matrycę betonową działa środowisko wody zakwaszonej do pH 4 (rys. 5.14.), jednak w tym przypadku najwyższa wymywalność nie przekracza  $9,3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  (beton na CEM I+40%PF, okres 7).

Kadm, chrom i miedź najwyższą wymywalnością charakteryzują się w przypadku betonu na cemencie portlandzkim popiołowym CEM II/B-V (w 7. okresie badawczym). Matrycą, z której uwalnia się najmniejsza ilość jonów chromu, okazał się beton na spoiwie z dodatkiem popiołu lotnego z fluidalnego spalania paliw i nie jest to zależne od pH cieczy wymywającej. Podobnie w przypadku ołowiu, gdzie właśnie z tej matrycy uzyskano najniższy poziom wymywania tego pierwiastka (porównanie rys. 5.7. i 5.13.).

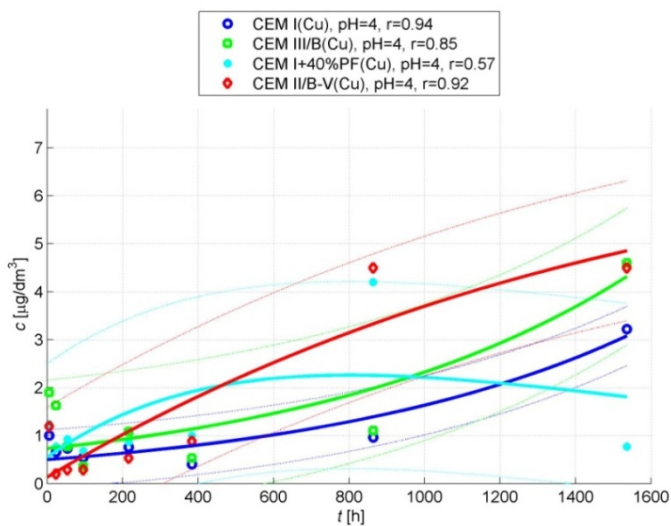
Zależność niemal liniową wykazuje uwalnianie niklu (wyjątek beton na CEM I – patrz rys. 5.6.). Jony tego pierwiastka uwalniają się bardzo równomiernie w każdym z okresów badawczych, w obydwu warunkach środowiska wodnego, nie przekraczając poziomu  $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ .



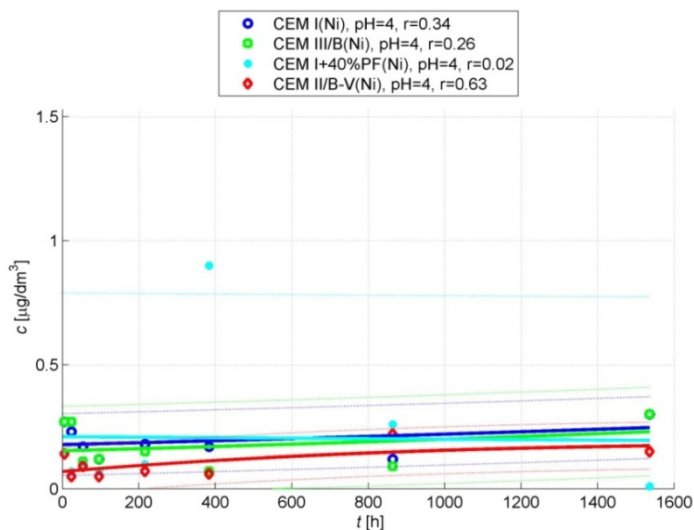
**Rys. 5.9.** Wymywalność kadmu z betonów (wobec cieczy wymywającej o pH 4) w funkcji czasu, z zaznaczonymi przedziałami ufności. Źródło: badania własne.



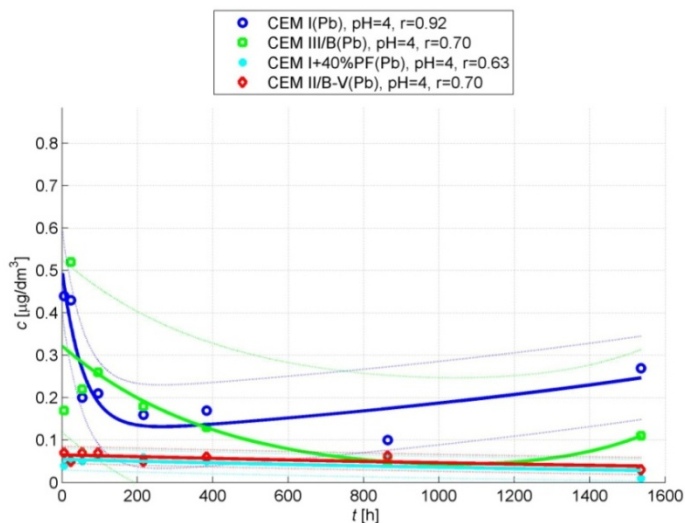
**Rys. 5.10.** Wymywalność chromu z betonów (wobec cieczy wmywającej o pH 4) w funkcji czasu, z zaznaczonymi przedziałami ufności. Źródło: badania własne.



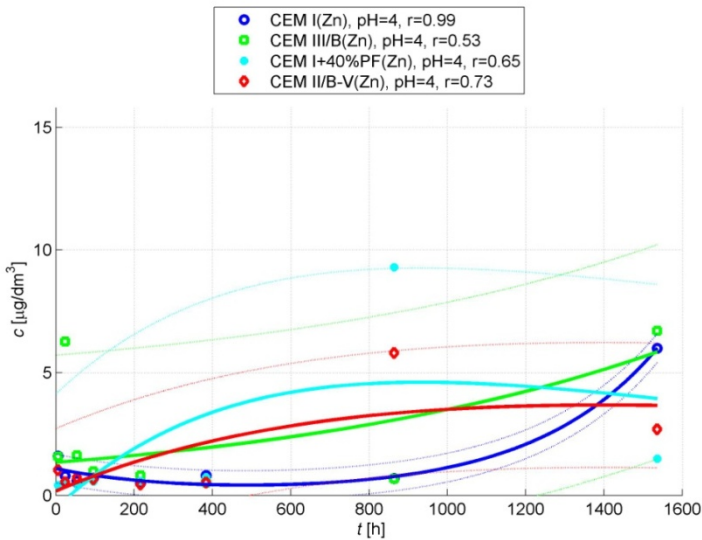
**Rys. 5.11.** Wymywalność miedzi z betonów (wobec cieczy wmywającej o pH 4) w funkcji czasu, z zaznaczonymi przedziałami ufności. Źródło: badania własne.



**Rys. 5.12.** Wymywalność niklu z betonów (wobec cieczy wymywającej o pH 4) w funkcji czasu, z zaznaczonymi przedziałami ufności. Źródło: badania własne.



**Rys. 5.13.** Wymywalność ołowiu z betonów (wobec cieczy wymywającej o pH 4) w funkcji czasu, z zaznaczonymi przedziałami ufności. Źródło: badania własne.



**Rys. 5.14.** Wymywalność cynku z betonów (wobec cieczy wymywającej o pH 4) w funkcji czasu, z zaznaczonymi przedziałami ufności. Źródło: badania własne.

Dla czterech z analizowanych metali ciężkich (Cd, Cr, Cu, Zn) można zauważyć tendencję wzrostu uwalniania jonów tych pierwiastków do środowiska wodnego po 36 dniach trwania testu (zarówno przy neutralnym, jak i kwaśnym odczynie cieczy wymywającej).

Dla każdego analizowanego metalu ciężkiego określano w toku badań także: poziom wymywalności na frakcję eluatu, łączną wymywalność na jednostkę powierzchni oraz pojawiające się procesy wymywania zgodnie z [8n]. Obliczenia oraz analizy wykonano dla matryc poddawanych działaniu wody destylowanej (pH 7).

W toku obliczeń dla każdego analizowanego metalu ciężkiego wyznaczono wymywalność w poszczególnych frakcjach z zastosowaniem równania:

$$E_i^* = \frac{c_i \cdot x \cdot V}{f \cdot x \cdot A} \quad (5.6.)$$

gdzie:

- $E_i^*$  – wymywalność składnika we frakcji  $i$ , mg/m<sup>2</sup>;
- $c_i$  – stężenie składnika we frakcji  $i$ , µg/dm<sup>3</sup>;
- $V$  – objętość eluatu, dm<sup>3</sup>;
- $A$  – powierzchnia próbki, m<sup>2</sup>;
- $f$  – współczynnik: 1000 µg/mg.



W tabeli 5.7. przedstawiono przykładowo wymywalność chromu obliczoną w poszczególnych frakcjach.

Tabela 5.7.

Wymywalność chromu obliczona w poszczególnych frakcjach ( $E_i^*$ )

Fracja eluatu	Czas [h]	Wymywalność chromu $E_i^*$ [mg/m <sup>2</sup> ] dla betonów na spoiwach:			
		CEM I	CEM III/B	CEM I+40%PF	CEM II/B-V
1	6	0,0045	0,00316	0,00066	0,003
2	24	0,00366	0,00148	0,00066	0,00121
3	54	0,002	0,00161	0,00073	0,00116
4	96	0,002	0,0014	0,0009	0,002
5	216	0,002	0,00141	0,00078	0,002
6	384	0,00216	0,00166	0,0009	0,00233
7	846	0,00233	0,00283	0,00616	0,01433
8	1536	0,00716	0,007	0,00133	0,00416

Źródło: badania własne.

Następnie dla każdego badanego metalu ciężkiego obliczono łączną wymywalność  $\varepsilon_n^*$  (wg wzoru 5.7.) w każdym z okresów od  $n=1$  do  $N$ , gdzie okres  $n=1$  trwa od momentu rozpoczęcia badania do pierwszej wymiany eluatu (frakcja  $i=1$ ), okres  $n=2$  trwa od momentu rozpoczęcia testu do drugiej wymiany eluatu (frakcje 1+2) [ $8n$ ].

$$\varepsilon_n^* = \sum_{i=1}^n E_i^* \quad \text{dla } n=1 \text{ do } N \quad (5.7.)$$

gdzie:

$\varepsilon_n^*$  – oznaczona łączna wymywalność składnika przez okres  $n$  obejmująca frakcje  $i=1$  do  $n$ , mg/m<sup>2</sup>;

$E_i^*$  – wymywalność składnika we frakcji  $i$ , mg/m<sup>2</sup>;

$N$  – ilość okresów ( $N=8$ ).

Przykład obliczeń łącznej wymywalności chromu przedstawiono w tabeli 5.8.

Tabela 5.8.

Oznaczona łączna wymywalność chromu w poszczególnych frakcjach eluatu ( $\varepsilon_n^*$ )

Fracja eluatu	Czas [h]	Oznaczona łączna wymywalność chromu $\varepsilon_n^*$ [mg/m <sup>2</sup> ] dla betonów na spoiwach:			
		CEM I	CEM III/B	CEM I+40%PF	CEM II/B-V
1	6	0,0045	0,00316	0,00066	0,003
2	24	0,00816	0,00465	0,00133	0,00421
3	54	0,01016	0,00626	0,00206	0,00538
4	96	0,01216	0,00766	0,00296	0,00738
5	216	0,01416	0,00908	0,00375	0,00938
6	384	0,01633	0,01075	0,00465	0,01171
7	846	0,01866	0,01358	0,01081	0,02605
8	1536	0,02583	0,02058	0,01215	0,03021

Źródło: badania własne.

Kolejno dla każdego badanego metalu ciężkiego, należy obliczyć uzyskaną łączną wymywalność  $\varepsilon_n$  w każdym z okresów  $n=1$  do  $N$ , gdzie okres  $n=1$  trwa od momentu rozpoczęcia badania do  $n$ -tego okresu wymiany eluatu (włączając frakcję  $i=1$  do  $n$ ). Obliczenia należy dokonać według wzoru (5.8.) [8n]:

$$\varepsilon_n = (E_i^* x \sqrt{t_i}) / (\sqrt{t_1} - \sqrt{t_{i-1}}) \quad \text{dla } n=1 \text{ do } N \text{ (gdzie } i=n) \quad (5.8.)$$

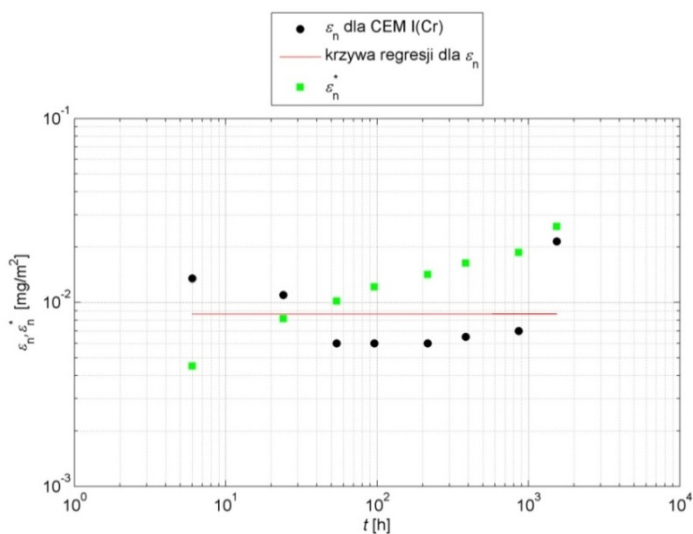
gdzie:

- $\varepsilon_n$  – uzyskana łączna wymywalność składnika przez okres  $n$  obejmująca frakcje  $i=1$  do  $n$ ,  $\text{mg}/\text{m}^2$ ;
- $E_i^*$  – wymywalność składnika we frakcji  $i$ ,  $\text{mg}/\text{m}^2$ ;
- $t_i$  – okres uzupełniający frakcji  $i$ , to jest czas na końcu frakcji  $i$ ,  $s$ ;
- $t_{i-1}$  – okres uzupełniający frakcji  $i-1$ ; to jest czas na początku frakcji  $i$ ,  $s$ .

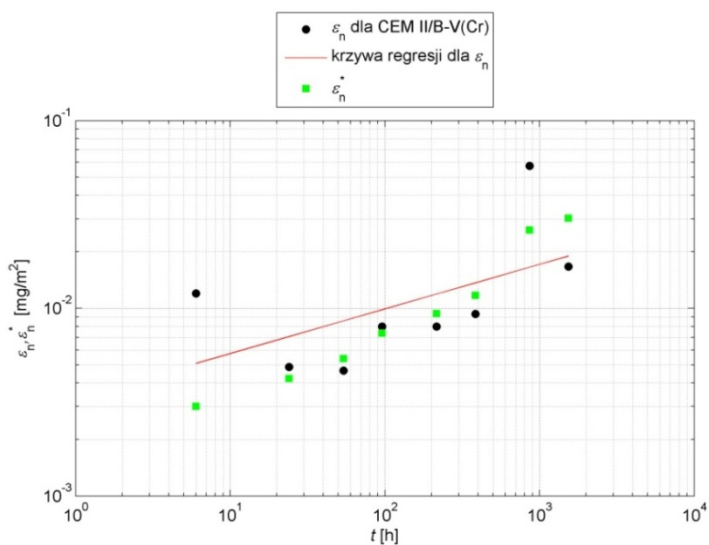
Opierając się na powyższych obliczeniach można ustalić, jakie procesy towarzyszą wymywalności metali ciężkich, tzn. czy jest ona zdominowana przez dyfuzję (DIF) czy też inne procesy, takie jak:

- wymywanie z powierzchni – SWO,
- wyczerpywanie – DEP,
- rozpuszczenie – DIS,
- opóźniona dyfuzja lub rozpuszczenie – DDD.

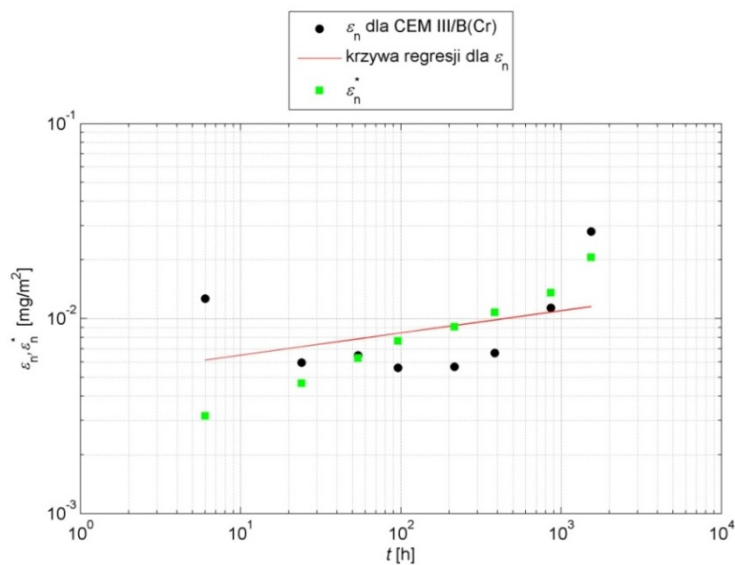
W celu przeprowadzenia takiej analizy zaleca się [8n], by łączna wymywalność ( $\varepsilon_n^*$  i  $\varepsilon_n$ ) została przedstawiona graficznie. W tym celu należy nakreślić dla każdego metalu ciężkiego logarytm uzyskanej łącznej wymywalności  $\varepsilon_n$  w stosunku do logarytmu czasu  $t_i$  dla  $n=1$  do  $N$ , tak by dokonać wizualnej oceny uzyskanych pomiarów. Na tym samym wykresie należy nakreślić logarytm obliczonej łącznej wymywalności  $\varepsilon_n^*$ . Przykład analizy graficznej dla chromu przedstawiono na rysunkach 5.15.–5.18.



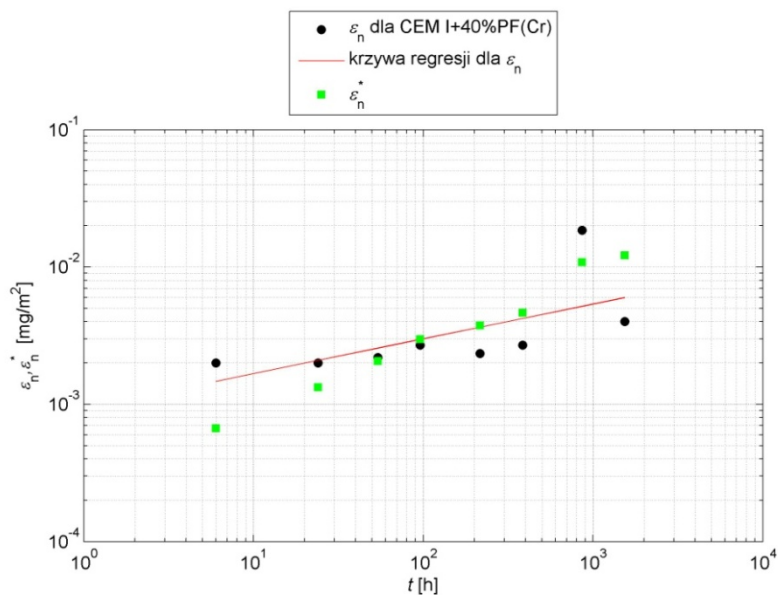
Rys. 5.15. Uzyskana łączna wymywalność chromu  $\varepsilon_n$  z wyznaczoną krzywą regresji, dla betonu na CEM I. Źródło: badania własne.



Rys. 5.16. Uzyskana łączna wymywalność chromu  $\varepsilon_n$  z wyznaczoną krzywą regresji, dla betonu na CEM II/B-V. Źródło: badania własne.



**Rys. 5.17.** Uzyskana łączna wymywalność chromu  $\varepsilon_n$  z wyznaczoną krzywą regresji, dla betonu na CEM III/B. Źródło: badania własne.



**Rys. 5.18.** Uzyskana łączna wymywalność chromu  $\varepsilon_n$  z wyznaczoną krzywą regresji, dla betonu na CEM I+40%PF. Źródło: badania własne.

Frakcje eluatu uzyskane i przebadane w okresach 1 do 8 należy podzielić na narastające, na tyle długie przedziały (inkreменты), by rozpoznać procesy towarzyszące wymywaniu. Frakcje eluatu zgromadzone w okresach od 1 do 8 należy pogrupować w następujące przedziały [8n]:

Kolejność	Frakcja eluatu	Inkreменты a–b
1	Frakcje od 2 do 7	Inkreмент 2–7
2	Frakcje od 5 do 8	Inkreмент 5–8
3	Frakcje od 4 do 7	Inkreмент 4–7
4	Frakcje od 3 do 6	Inkreмент 3–6
5	Frakcje od 2 do 5	Inkreмент 2–5
6	Frakcje od 1 do 5	Inkreмент 1–4

Dla wszystkich metali ciężkich poddanych ocenie i dla każdego z wydzielonych przedziałów określa się współczynnik stężenia  $CF_{a-b}$  (równanie 5.9.), nachylenie ( $rc$ ) funkcji regresji  $\log \varepsilon$  w stosunku do  $\log t$  i odchylenie standardowe ( $sd_{rc}$ ).

$$CF_{a-b} = \frac{\text{Średnie stężenie metalu ciężkiego w przedziale}}{\text{Najniższy poziom oznaczalności metalu ciężkiego*}} \quad (5.9.)$$

\*przyjęty do obliczeń zgodnie z tabelą 4.1.

Następnie, na podstawie kryteriów 1 i 2, należy sprawdzić, czy matryca się nie rozpuszcza. Jeśli próbka (matryca) ulega rozpuszczaniu, wymywalność próbki nie może być określana za pomocą badania dyfuzji (testu wg EA NEN 7375:2004 [8n]).

### Kryterium 1

$$S_{7-8} > 1.5 \times Vp/V + 10^{(pH_{7-8} - 11.78)} + 10^{(2.5 - pH_{7-8})}$$

gdzie:

$S_{7-8}$  – średnia wartość zmierzonej przewodności w okresach 7 i 8 w  $\mu S/cm$ .

$pH_{7-8}$  – średnia wartość pH w okresie 7 i 8.

$V$  – objętość cieczy wymywającej, w  $dm^3$ ;

$Vp$  – objętość badanej próbki, w  $dm^3$ ;

Jeśli kryterium 1 nie jest spełnione, matryca nie rozpuszcza się. Jeśli kryterium 1 jest spełnione, należy przejść do kryterium 2.

### Kryterium 2

$$S_{7-8} > 2 \times S_{5-6}$$

gdzie:

$S_{7-8}$  – średnia wartość przewodności zmierzonych w okresach 7 i 8 w  $\mu\text{S/cm}$ .

$S_{5-6}$  – średnia wartość przewodności zmierzonych w okresach 5 i 6 w  $\mu\text{S/cm}$ .

Jeśli kryterium 2 nie jest spełnione, materiał nie rozpuszcza się. Jeśli kryterium 2 jest spełnione, należy przeanalizować zawartość  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  we wszystkich eluatach, by zweryfikować, czy wystąpiło zjawisko rozpuszczania.

W związku z tym, iż żadna z badanych matryc nie spełnia kryteriów 1 i 2, można wyciągnąć wniosek, iż nie uległy one rozpuszczaniu.

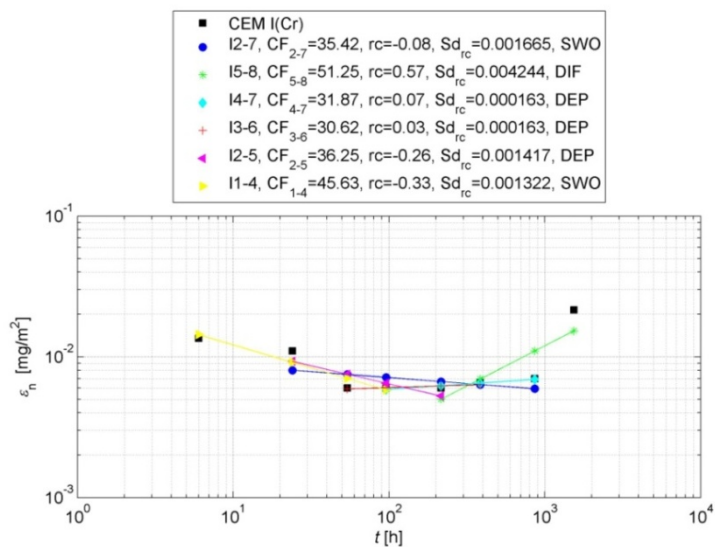
Na podstawie nachylenia funkcji regresji w poszczególnych inkrementach (tabela 5.9.) można stwierdzić, które procesy zaangażowane są w uwalnianie metali ciężkich z badanej próbki.

**Tabela 5.9.**

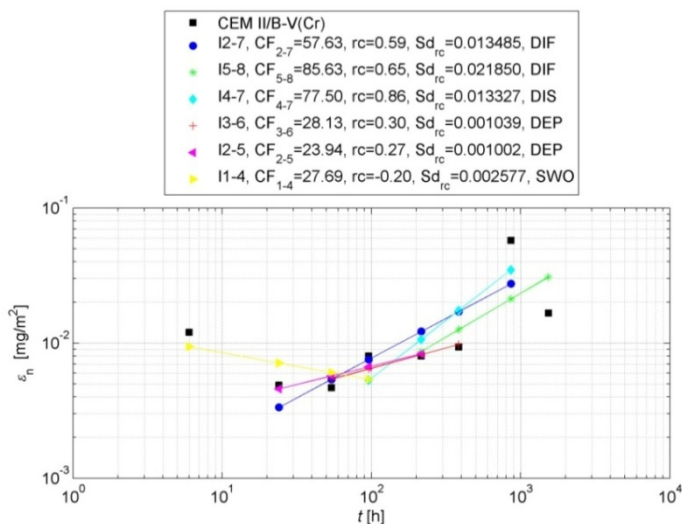
Interpretacja nachyleń  $r_c$ , w poszczególnych przedziałach [8n]

Inkrement a–b	Nachylenie, $r_c$		
	$\leq 0,35$	$> 0,35$ i $\leq 0,65$	$> 0,65$
Inkrement 2–7	Wymywanie z powierzchni (SWO)	Dyfuzja (DIF)	Rozpuszczanie (DIS)
Inkrement 5–8	Wyczerpywanie (DEP)	Dyfuzja (DIF)	Rozpuszczanie (DIS)
Inkrement 4–7	Wyczerpywanie (DEP)	Dyfuzja (DIF)	Rozpuszczanie (DIS)
Inkrement 3–6	Wyczerpywanie (DEP)	Dyfuzja (DIF)	Rozpuszczanie (DIS)
Inkrement 2–5	Wyczerpywanie (DEP)	Dyfuzja (DIF)	Rozpuszczanie (DIS)
Inkrement 1–4	Wymywanie z powierzchni (SWO)	Dyfuzja (DIF)	Opóźniona dyfuzja lub rozpuszczenie (DDD)

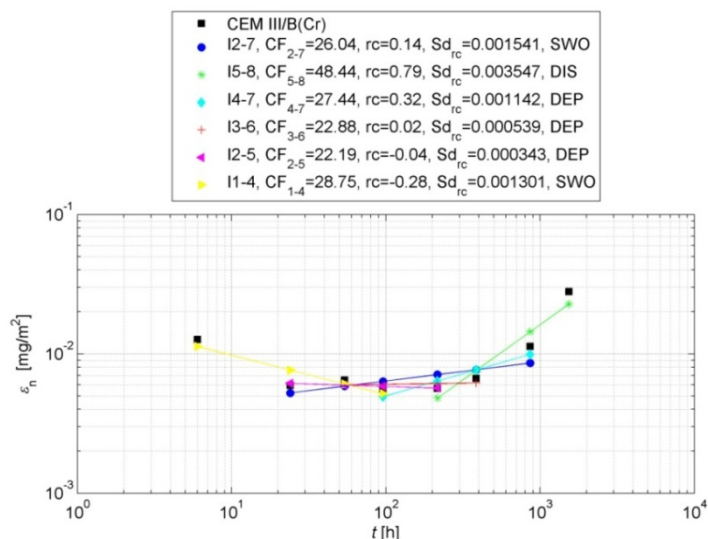
Przykład graficznego przedstawienia wyników uzyskanych dla chromu zaprezentowano na rysunkach 5.19.–5.22. Interpretacje nachyleń  $r_c$ , w poszczególnych przedziałach, dla pozostałych metali ciężkich wymywanych z betonów przedstawiono w tabeli 5.10.



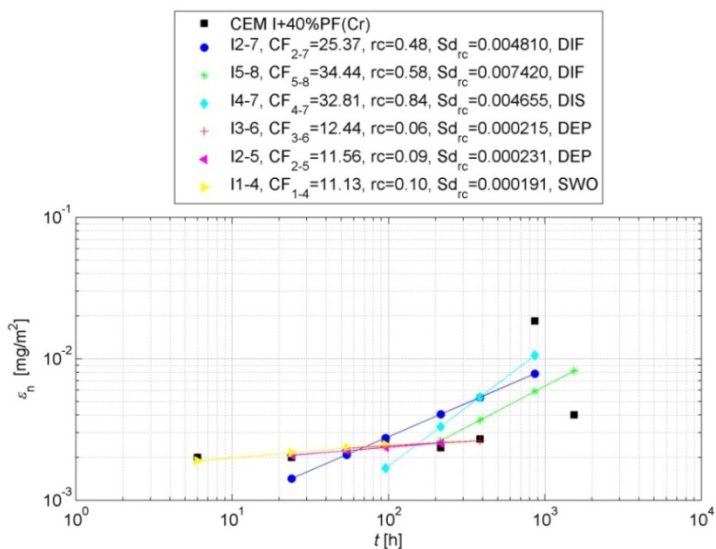
Rys. 5.19. Uzyskana łączna wymywalność chromu  $\epsilon_n$  z wyznaczoną krzywą regresji w inkrementach, dla betonu na CEM I. Źródło: badania własne.



Rys. 5.20. Uzyskana łączna wymywalność chromu  $\epsilon_n$  z wyznaczoną krzywą regresji w inkrementach, dla betonu na CEM II/B-V. Źródło: badania własne.



**Rys. 5.21.** Uzyskana łączna wymywalność chromu  $\varepsilon_n$  z wyznaczoną krzywą regresji w inkrementach, dla betonu na CEM III/B. Źródło: badania własne.



**Rys. 5.22.** Uzyskana łączna wymywalność chromu  $\varepsilon_n$  z wyznaczoną krzywą regresji w inkrementach, dla betonu na CEM I+40%PF. Źródło: badania własne.



Tabela 5.10.

Interpretacja nachyleń krzywej  $r_c$  dla metali ciężkich (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn)  
wymiwanymi z betonów na czterech spoiwach

Metal ciężki	Oznaczenie betonu	Interpretacja nachyleń krzywych $r_c$ w inkrementach					
		I 2-7	I 5-8	I 4-7	I 3-6	I 2-5	I 1-4
Cd	CEM I	SWO	DIS	DIF	DEP	DEP	SWO
	CEM II/B-V	SWO	DIS	DIF	DEP	DEP	SWO
	CEM III/B	SWO	DIF	DEP	DEP	DEP	SWO
	CEM I+40%PF	DIF	DIF	DIS	DEP	DIF	SWO
Cu	CEM I	SWO	DIS	DEP	DEP	DEP	SWO
	CEM II/B-V	DIF	DIS	DIS	DEP	DEP	SWO
	CEM III/B	SWO	DIS	DEP	DEP	DEP	SWO
	CEM I+40%PF	DIF	DEP	DIS	DEP	DEP	DIF
Ni	CEM I	SWO	DEP	DEP	DEP	DEP	SWO
	CEM II/B-V	SWO	DEP	DIF	DEP	DEP	SWO
	CEM III/B	SWO	DIS	DEP	DEP	DEP	SWO
	CEM I+40%PF	SWO	DEP	DIF	DEP	DEP	SWO
Pb	CEM I	SWO	DEP	DEP	DEP	DEP	SWO
	CEM II/B-V	SWO	DEP	DEP	DEP	DEP	SWO
	CEM III/B	SWO	DEP	DEP	DEP	DEP	SWO
	CEM I+40%PF	SWO	DEP	DEP	DEP	DEP	SWO
Zn	CEM I	SWO	DIS	DEP	DEP	DEP	SWO
	CEM II/B-V	DIF	DIS	DIS	DEP	DEP	SWO
	CEM III/B	SWO	DIS	DEP	DEP	DEP	SWO
	CEM I+40%PF	DIS	DIS	DIS	DEP	DEP	SWO

SWO – wymywanie z powierzchni; DEP – wyczerpywanie; DIF – dyfuzja; DIS – rozpuszczenie; DDD – opóźniona dyfuzja lub rozpuszczenie.

Źródło: badania własne.

Na podstawie powyższych analiz można stwierdzić, iż wymywalność metali ciężkich (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) z betonów na 4 różnych rodzajach spoiw nie jest jednoznacznie określona w całym cyklu badawczym przez którykolwiek proces wymywania. O ile w pierwszych czterech okresach badawczych (czyli do 4 dnia trwania testu) można uznać, że wszystkie metale ciężkie (poza miedzią wymywaną z próbki betonu na CEM I+40%PF) uwalniają się z matrycy przez wymywanie z powierzchni (SWO), to w najdłuższym z inkrementów (uwzględniającym okresy badawcze 2–7, czyli od 24 godzin do 36 dnia trwania testu) nie ma już jednoznacznej tendencji. Cynk z matrycy na CEM I+40%PF w inkreencie 2–7 wymywa się np. przez rozpuszczanie. Większości z analizowanych metali ciężkich w tak długim okresie czasu towarzyszy wymywanie z powierzchni matrycy, ale są także i takie, które wykazują tendencję do wymywania poprzez proces dyfuzji. Należą do nich:

- chrom i miedź z betonów na CEM II/B-V i CEM I+40%PF;
- kadm z betonu na CEM I+40%PF;
- cynk z betonu na CEM II/B-V.

Zauważono także, że wymywaniu poprzez proces dyfuzji towarzyszy charakterystyczne zwiększenie stężenia danego metalu ciężkiego w 7 okresie badawczym (846 h) (rysunki: 5.3., 5.4., 5.5., 5.8.).

Jeśli wziąć pod uwagę okresy badawcze uwzględnione w inkrementach 5–8, 4–7, 3–6, 2–5, to każdemu z metali ciężkich towarzyszy różny proces wymywania, zależny od matrycy betonowej. Jedynie w przypadku ołowiu w tych inkrementach (tabela 5.10.), niezależnie od użytego rodzaju spoiwa, zauważono jeden proces, czyli wyczerpywanie się jonów ołowiu (DEP). Na rysunku 5.7. obserwacja ta ma swoje odbicie w widocznej tendencji spadku stężenia ołowiu w wyciągach wodnych wraz z upływem czasu.

### 5.3. Wymywalność metali ciężkich z rozdrobnionego betonu (badania własne)

W toku przeprowadzonych badań poddano działaniu cieczy wymywającej także rozdrobniony beton, symulując tym samym te „scenariusze aplikacji”, które dotyczą form zgranulowanych betonu (np. materiał wykorzystywany na podbudowy dróg). Badania przeprowadzono na rozdrobnionych betonach wykonanych z cementem: portlandzkim CEM I, portlandzkim popiołowym CEM II/B-V i hutniczym CEM III/B. Mieszanki betonowe przygotowano zgodnie z opisem w podrozdziale 5.2.1. Betony dojrzewały w warunkach laboratoryjnych przez 28 i 180 dni.

Wyciąg wodny wykonano zgodnie z procedurą zawartą w PN-EN 12457-4:2006 [14n]. W tabeli 5.11. podano stężenie metali ciężkich w eluatach wodnych z rozkruszonych betonów (po 28 dniach ich dojrzewania), a w tabeli 5.12. odpowiednio po 180 dniach ich hydratacji.

**Tabela 5.11.**

Zawartość metali ciężkich w wyciągach wodnych z betonu rozdrobnionego po 28 dniach dojrzewania w warunkach laboratoryjnych

Metal ciężki	Stężenie metali ciężkich [mg/dm <sup>3</sup> ]			
	Wartość dopuszczalna według [35n]	Wyciąg wodny z betonu na cemencie:		
		CEM I	CEM II/B-V	CEM III/B
Cd	0,003	0,00001	0,002	0,002
Cr	0,05	0,038	0,006	0,008
Ni	0,02	0,0025	0,006	0,005
Pb	0,05	0,00094	0,043	0,045
Zn	–	0,016	0,012	0,012
Cu	2,0	0,0022	0,002	0,001

Źródło: badania własne.

**Tabela 5.12.**

Zawartość metali ciężkich w wyciągach wodnych z betonu rozdrobnionego po 180 dniach dojrzewania w warunkach laboratoryjnych

Metal ciężki	Stężenie metali ciężkich [mg/dm <sup>3</sup> ]			
	Wartość dopuszczalna według [35n]	Wyciąg wodny z betonu na cemencie:		
		CEM I	CEM II/B-V	CEM III/B
Cd	0,003	0,00001	0,00001	0,00001
Cr	0,05	0,034	0,008	0,003
Ni	0,02	0,0017	0,00081	0,0005
Pb	0,05	0,00075	0,00049	0,00075
Zn	-	0,009	0,007	0,006
Cu	2,0	0,0018	0,002	0,001

Zródło: badania własne.

Stężenie metali ciężkich w wyciągach wodnych uzyskanych z form monolitycznych (integralnych) betonów (po 64 dniach trwania testu) może być wyższe niż stężenie metali ciężkich w wyciągach wodnych otrzymanych z betonu rozkruszonego, choć jak podaje Nagataki i inni [160] poprzez rozdrabnianie materiału odkrywane są kolejne powierzchnie, z których mogą być wymywane metale ciężkie. Może być to powodowane także tym, iż testy na formach monolitycznych betonów wykonywane są zaraz po rozformowaniu próbek, a wymywalność metali ciężkich z mieszanki betonowej jest wyższa niż w przypadku betonu dojrzewającego przez 28 lub 180 dni.

Uzyskane stężenia w wyciągach wodnych (tabela 5.11. i 5.12.) porównano z dopuszczalnymi zawartościami metali ciężkich w wodzie przeznaczonej do spożycia. Warto podkreślić, iż żadna z wartości stężeń metali ciężkich wymywanych z rozdrobnionych betonów nie przekracza dopuszczalnych zawartości w wodzie pitnej, według [35n]. Należy także zauważyć, iż wraz z upływem czasu dojrzewania betonów następuje poprawa związania jonów metali ciężkich i obserwowana jest niższa ich wymywalność (porównanie wartości w tabeli 5.11. i 5.12.). Szczególnie wyraźnie widoczne jest to dla kadmu, niklu, cynku i ołowiu w przypadku cementów z dodatkami mineralnymi (CEM II/B-V i CEM III/B).

#### 5.4. Wymywalność metali ciężkich z gruzu budowlanego (badania własne)

Beton z kruszywem z recyklingu wprowadzony do środowiska pozostaje w kontakcie z wszystkimi jego komponentami, a w szczególności z glebą oraz wodami powierzchniowymi. Jest to istotne, zwłaszcza kiedy kruszywo z recyklingu pochodzi z obiektów przemysłowych i stosowane jest do rekultywacji lub niwelacji terenu, stabilizacji w budownictwie drogowym, itp.

Beton po kilkudziesięciu latach eksploatacji może być nośnikiem metali ciężkich. Należy więc przed przystąpieniem do wykorzystania gruzu betonowego określić, jak duża jest zawartość metali ciężkich i jaki jest ich poziom wymywania do środowiska naturalnego.

W celu oceny zawartości metali ciężkich w wyciągu wodnym z gruzu betonowego, a także z betonu wykonanego z kruszywa w części zastąpionego kruszywem z tego gruzu, przygotowano wyciągi wodne według procedury podanej w PN-EN 12457-4:2006 [14n]. Ilości metali ciężkich uwalnianych z gruzu betonowego przedstawiono w tabeli 5.13.

**Tabela 5.13.**

Stężenie metali ciężkich w wyciągu wodnym z gruzu betonowego

Metal ciężki	Stężenie [mg/kg s.m.]	Dopuszczalne graniczne wartości według [32n]* [mg/kg s.m.]
Cu	0,1	2,0
Ni	0,3	0,4
Zn	0,1	4,0
Cr	0,27	0,5
Cd	0,03	0,04
Pb	0,45	0,5
Mn	<0,01	–
Co	<0,01	–
As	0,43	0,5
Hg	0,007	0,01

\*Dopuszczalne graniczne wartości wymywania metali ciężkich dla odpadów przeznaczonych do składowania na składowiskach odpadów obojętnych

Źródło: badania własne.

Oceniono także wymywalność metali ciężkich z betonu klasy wytrzymałościowej C16/20, w którym kruszywo naturalne frakcji 8/16 zostało zastąpione w 30% kruszywem z recyklingu betonów. Próbkę formowano w sześciąny o wymiarach 7x7x7 cm. Po rozformowaniu próbki betonu przechowywano w warunkach laboratoryjnych, w wodzie o temperaturze  $+20 \pm 2^\circ\text{C}$ . Jedną z próbek, po 28 dniach dojrzewania, poddano 150 cyklom zamrażania i rozmrażania (proces automatyczny, w temp. od  $-18^\circ\text{C}$  do  $+18^\circ\text{C}$ ). Następnie wykonano wyciągi wodne wg PN-EN 12457-4:2006 [14n] zarówno z próbki poddawanej zamrażaniu i rozmrażaniu oraz z próbki „świadka”. Uzyskane stężenia metali ciężkich w eluacie, w przeliczeniu na suchą masę materiału poddanego badaniu, przedstawiono w tabeli 5.14 [81].

Tabela 5.14.

Ilość metali ciężkich uwalniana do wyciągu wodnego z betonu na kruszywie z recyklingu

Metal ciężki	Beton C16/20 z kruszywem z recyklingu		Dopuszczalne graniczne wartości według [32n]* [mg/kg s.m.]
	próbka „świadek”	próbka po cyklicznym zamrażaniu i rozmrażaniu	
	Stężenie [mg/kg s.m.]	Stężenie [mg/kg s.m.]	
Cu	0,01	0,01	2,0
Ni	0,07	0,12	0,4
Zn	0,01	0,01	4,0
Cr	0,13	0,19	0,5
Cd	0,025	0,028	0,04
Pb	0,24	0,35	0,5
Mn	<0,001	<0,001	-
Co	0,009	0,004	-
As	0,065	0,085	0,5
Hg	0,002	0,006	0,01

\*Dopuszczalne graniczne wartości wymywania metali ciężkich dla odpadów przeznaczonych do składowania na składowiskach odpadów obojętnych

Źródło: badania własne.

Ilość metali ciężkich uwalnianych z gruzu betonowego (tabela 5.13.) oraz betonu wykonanego z kruszywem z recyklingu (tabela 5.14.) porównano z dopuszczalnymi wartościami wymywania metali ciężkich dla odpadów przeznaczonych do składowania na składowiskach odpadów obojętnych [32n]. Należy podkreślić, że żadna z dopuszczalnych wartości wymywalności metali ciężkich nie została przekroczona w obydwu rozważanych przypadkach.

Poddanie działaniu niskich temperatur próbek betonu z kruszywem z recyklingu może wpłynąć na wzrost wymywalności jonów metali ciężkich takich jak nikiel, chrom, ołów, arsen czy rtęć (tabela 5.14.). Mimo wielokrotnego przemarzania matryca betonowa na kruszywie z recyklingu pozostaje bezpieczna pod względem wymywalności metali ciężkich do środowiska naturalnego. Jest to ważne w przypadku aplikacji takiego betonu w obiektach inżynierskich pracujących w naturalnych warunkach środowiskowych, w których występują częste spadki temperatury poniżej 0°C.

Gruz betonowy, niemal w całości, trafia jednak na składowiska odpadów i tam jest często wykorzystywany jako materiał do wykonywania warstw przesypowych lub do budowy dróg dojazdowych na poszczególne kwatery. Takie wykorzystanie gruzu ma także korzystny wpływ na jakość odcieków powstających na składowiskach. Mineralne składniki gruzu w środowisku wodnym wykazują odczyn zasadowy, co znacznie utrudnia wymywanie metali ciężkich (takich jak: Ni, Cu, Pb, Zn, Cd) z masy pozostałych odpadów. Zasadowość odcieków przyczynia się bowiem do wytrącania trudno rozpuszczalnych wodorotlenków metali ciężkich. To oddziaływanie gruzu na

składowisko będzie tym korzystniejsze, im materiał będzie bardziej rozdrobniony [198].

Wielu badaczy do oceny poziomu wymywania metali ciężkich z ziarnistych materiałów odpadowych w tym z rozdrobnionych kompozytów mineralnych wykorzystuje tzw. testy kolumnowe (perkolacyjne) [47, 97, 102, 103, 153, 167, 204, 213, 231, 249]. W pracach tych podkreśla się, że warunki testów kolumnowych, w tym szczególnie testu opisanego w prEN 14405:2004 [30n] pozwalają na symulowanie warunków wymywania odpowiadających rzeczywistym. W związku z tym, przeprowadzono wymywanie metali ciężkich (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn), zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 4.3. pkt. 4, na materiale pobranym z podbudowy betonowej drogi lokalnej, położonej w woj. małopolskim. Materiał ten stanowił gruz pochodzący ze zburzonego obiektu przemysłowego. Fotografie miejsca poboru próbek przedstawiono na rys. 5.23. i 5.24.



**Rys. 5.23.** Widok na lokalną drogę betonową z podbudową z gruzu betonowego  
Fot. własna.



**Rys. 5.24.** Pozostałość po gruzie budowlanym wykorzystanym do podbudowy betonowej drogi lokalnej. Fot. własna.

W kolumnie o objętości  $600 \text{ cm}^3$  upakowano porcję testową gruzu o masie  $850 \text{ g}$  i wielkości ziaren  $<10 \text{ mm}$ . Natężenie przepływu cieczy przez kolumnę wynosiła  $12 \text{ cm}^3/\text{h}$ . Test prowadzono przez  $706$  godzin. W testach tych pobiera się  $7$  eluatów, przy czym każdy wykonany przy różnym stosunku objętości cieczy wymywającej w kolumnie do ciała stałego, tzw. L/S (z ang. liquid/solid). Uzyskano zatem eluaty przy  $L/S = 0,1 \text{ dm}^3/\text{kg}$ ;  $0,2 \text{ dm}^3/\text{kg}$ ;  $0,5 \text{ dm}^3/\text{kg}$ ;  $1 \text{ dm}^3/\text{kg}$ ;  $2 \text{ dm}^3/\text{kg}$ ;  $5 \text{ dm}^3/\text{kg}$ ;  $10 \text{ dm}^3/\text{kg}$ .

W każdym z wyciągów wodnych określano stężenie metali ciężkich. Otrzymane wartości stężeń w pierwszym eluacie ( $L/S=0,1 \text{ dm}^3/\text{kg}$ ) porównano z granicznymi wartościami dopuszczalnymi podanymi w Council Decision [4n]. Zgodnie z zapisami [4n] właśnie na podstawie stężeń metali ciężkich uzyskanych w pierwszym eluacie testu perkolacyjnego, można identyfikować odpad jako obojętny, niebezpieczny lub inny niż niebezpieczny. Wartości dopuszczalne według [4n] oraz uzyskane w wyniku analiz przedstawiono w tabeli 5.15. Jak wynika z tych danych, badany gruz wykazuje podwyższoną wymywalność chromu w stosunku do wymagań [4n]. Pozostałe metale ciężkie (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) spełniają dopuszczalne wartości. W ocenie materiału należy mieć na względzie to, iż podwyższona zawartość chromu może wynikać z zawartości jonów tego pierwiastka zarówno w użytym gruzie budowlanym lub być wynikiem pięcioletniej eksploatacji drogi i jej pobocza.

**Tabela 5.15.**

Stężenie metali ciężkich w wyciągach wodnych z gruzu budowlanego wykorzystanego w podbudowie drogi (test perkolacji)

Fracja L/S [dm <sup>3</sup> /kg]	Stężenie metali ciężkich [mg/dm <sup>3</sup> ]					
	Cd	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn
0,1	0,01	0,029	0,177	0,023	0,041	0,058
0,2	0,01	0,024	0,156	0,023	0,025	0,048
0,5	0,01	0,01	0,046	0,023	0,035	0,01
1,0	0,01	0,01	0,011	0,023	0,03	0,01
2,0	0,01	0,01	0,010	0,01	0,03	0,01
5,0	0,01	0,01	0,010	0,01	0,01	0,004
10,0	0,01	0,01	0,005	0,008	0,01	0,004
Wartość dopuszczalna*	0,02	0,6	0,1	0,12	0,15	1,2

\*Graniczna wartość dopuszczalna dla frakcji 0,1 dm<sup>3</sup>/kg [mg/dm<sup>3</sup>] przyjęta dla odpadów dopuszczonych do składowania na składowiskach odpadów obojętnych [4n].

Źródło: badania własne.



## 6. IMMOBILIZACJA JONÓW METALI CIĘŻKICH A WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTÓW CEMENTOWYCH (BADANIA WŁASNE)

Badania dotyczące mechanizmu wiązania metali ciężkich oraz ich wpływu na właściwości fizyko mechaniczne spoiw mineralnych są szeroko komentowane w literaturze [9, 24, 25, 27, 28, 38, 39, 40, 46, 49, 54, 58, 68, 77, 78, 82, 86, 87, 90, 109, 134, 139, 142, 143, 144, 145, 151, 158, 159, 162, 163, 164, 166, 172, 175, 177, 180, 184, 186, 188, 200, 208, 225, 232, 233, 235, 239, 241, 250, 251, 258, 261, 262, 263, 264]. Autorzy tych prac są zgodni, iż każdy z metali ciężkich ma inną charakterystykę uwzględniającą poziom immobilizacji w strukturach kompozytów mineralnych oraz towarzyszące temu procesy i tworzone produkty hydratacji. W związku z tym, w wielu kwestiach spotyka się w literaturze odmienne zdania badaczy, co powoduje, iż można odnieść wrażenie, że wiedza na temat inkorporacji jonów metali ciężkich w strukturach spoiw mineralnych jest wciąż nieusystematyzowana.

Mattus i Gilliam [151], a także de Korte i Broewers [109] położyli szczególny nacisk na uzależnienie poziomu wymywania metali ciężkich od ich wartościowości, wskazując np. iż chrom (III) uzyskuje wyższy poziom związania w uwodnionych fazach spoiw mineralnych niż chrom (VI). Bardzo często środowisko odpadów przemysłowych działa redukująco i Cr(VI) ulega redukcji do Cr(III). Redukcja Cr(VI) do Cr(III) umożliwia utworzenie w środowisku alkalicznym nierozpuszczalnego wodorotlenku Cr(OH)<sub>3</sub>.

Wiadomo ponadto, że chrom sześciowartościowy jest na stałe wiązany dzięki podstawieniu grupy siarczanowej w strukturach ettringitu (C<sub>3</sub>A·3CaCrO<sub>4</sub>·32H<sub>2</sub>O) [232]. Według Glassera [78] reakcja taka jest również możliwa, ale w mniejszym stopniu, w przypadku uwodnionego monosiarczanoglinianu wapnia (C<sub>3</sub>A·CaCrO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O). Zastąpienie grupy SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> przez CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> jest możliwe, ale dla wysokiego stopnia utlenienia chromu. Dlatego też immobilizacja chromu jest trudna i zwykle nie przekracza 80% [78, 144]. Glasser [78] twierdzi ponadto, iż relatywnie gorsze wiązanie chromu sześciowartościowego może być również powodowane tym, iż tworzy on dobrze rozpuszczalne chromiany.

Cr(III) natomiast wbudowuje się w struktury fazy C-S-H, gdzie ma miejsce podstawienie [54, 162, 163, 166, 235]:



Efektem tej reakcji jest stabilizacja zaburzonej struktury fazy C-S-H i zahamowanie jej przejścia w fazy krystaliczne [235].

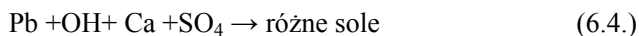
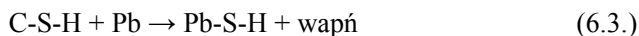
Badacze nie są zgodni co do wpływu jonów chromu na przebieg procesu hydratacji. Według [9, 164] wprowadzenie niewielkich ilości chromu do zaczynów daje efekt przyspieszenia hydratacji niezależnie od tego, czy kation Cr występuje na trzecim czy na szóstym stopniu utlenienia. Podobnego zdania jest Zamorani i inni [262]. Wang i Vipulanandan [250] dodawali K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> w ilości od 0,5% do 5% w stosunku do masy cementu portlandzkiego w spoiwach i zaob-

serwowali wydłużanie zarówno czasu początku, jak i końca wiązania zaczynów wraz ze wzrostem dodatku chromianu potasu.

Tamás i in. [233] dowiedli, iż wprowadzenie chromu trójwartościowego do zaczynów cementowych zmniejsza porowatość całkowitą i objętość porów powietrznych, a objętość porów kapilarnych nie ulega zmianie. Twierdzą oni, że zmniejszenie objętości porów może być spowodowane wytrącaniem nierozpuszczalnego wodorotlenku chromu (III) w przestrzeni zajmowanej przez fazę ciekłą. W pracy [172] jednak podana jest odmienna teza na temat wpływu chromu na porowatość matrycy. A mianowicie, że chrom zmniejsza porowatość kapilarną, ale zwiększa porowatość całkowitą.

Związki ołowiu w fazie ciekłej zaczynu tworzą różne jony kompleksowe typu  $[Pb(OH)_3]$ , które są trwałe w środowisku o wysokim pH lub zbliżonym do neutralnego [82]. Niewielki dodatek jonów ołowiu korzystnie wpływa na strukturę fazy C-S-H, która tworzy amorficzny żel – zagęszczający zaczyn [28, 239]. Chatelet i inni [38] dowiedli ponadto, że inkorporacja jonów ołowiu w uwodnionych krzemianach wapniowych następuje wtedy, gdy rozpoczyna się hydratacja alitu ( $C_3S$ ).

Thevenin i Pera [239] badali także, jakie reakcje zachodzą podczas hydratacji w obecności jonów ołowiu w zaprawach na cemencie portlandzkim oraz cemencie portlandzkim żuźlowym. Autorzy ci podkreślają, że immobilizacja ołowiu może zachodzić dzięki następującym reakcjom:



Tezę tę potwierdzają także wyniki prac Halim i współautorów [86].

Dodatek jonów Pb powoduje opóźnienie procesu hydratacji spoiw cementowych, a dodatkowo zakłóca jest przebieg narastania wytrzymałości (ołów powoduje obniżenie wytrzymałości wczesnych) [77, 239, 251]. Obserwuje się ponadto wydłużenie czasów wiązania zapraw z dodatkiem ołowiu. Związane to jest z faktem pokrywania ziaren spoiw przez wodorotlenek ołowiu, który utrudnia dostęp wody i postęp hydratacji [24, 251].

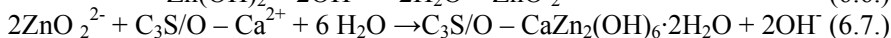
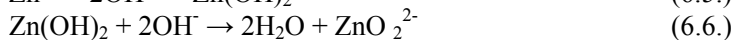
Poziom immobilizacji jonów ołowiu może przekraczać 99% [143, 144]. Cho i współautorzy [40] podkreślają jednak, że wiązanie ołowiu w strukturach spoiw żuźlowo-alkalicznych jest na wyższym poziomie, niż ma to miejsce w przypadku stosowania cementu portlandzkiego CEM I. Podobną zależność dowiedli Wang i Vipulanandan [251] dla cementu z dodatkiem popiołu lotnego. W obecności ołowiu Pb następuje spadek objętości porów w zaczynie cementowym i fazie C-S-H [239].

Związki kadmu, podobnie jak związki ołowiu, opóźniają hydratację zaczynów cementowych [24, 86]. Opóźnienie hydratacji może być powodowane tym, iż kadm wytrąca się w postaci bardzo trudno rozpuszczalnych związków kompleksowych, w których jony kadmu są stabilizowane. Warstwa trudno rozpuszczalnych produktów zawierających jony Cd odcina dostęp wody do hydratyzującego materiału [166]. Ponadto Tumidajski i Thomson [241] dowodzą, że związki kadmu koncentrują się na uwodnionych glinianach wapniowych, co oczywiście także opóźnia proces hydratacji. Autorzy pracy [184] uważają natomiast, że kadm wiązany jest w fazie C-S-H poprzez zastępowanie jonów wapnia.

Jony Cd według Bhatta [24] wydłużają początek czasu wiązania oraz obniżają wczesne wytrzymałości spoiw. Tezy dotyczącej czasów wiązania nie potwierdzają badania Diez i współautorów [49], którzy w wyniku dotowania cementu portlandzkiego (CEM I) kadmem, uzyskali skrócenie zarówno czasu początku, jak i końca wiązania.

Przy prawidłowo dobranej matrycy spoiwowej poziom wymywalności jonów Cd jest nie wyższy niż 0,1%. Nocuń-Wczelik [166] podaje nawet, iż wymywalność kadmu z zaczynów cementowych lub żużlowych kształtuje się na jeszcze niższym poziomie 0,01%. Zhang i współautorzy [264] nie są już jednak tak optymistyczni w stwierdzeniach. Uważają, iż poza właściwym doбором matrycy ważny jest odczyn środowiska, w którym będzie następowało wymywanie. Immobilizacja kadmu będzie na wysokim poziomie, ale nie przy niskich wartościach pH.

Cynk powoduje zakłócenia w procesie wiązania cementu. Według Chen i współautorów [39] cynk odpowiedzialny jest za opóźnienie wczesnej fazy hydratacji alitu. Z biegiem czasu przyspiesza jednak tę reakcję. Jony Zn w środowisku alkalicznym tworzą kompleksy anionowe, a w obecności jonów wapnia wytrąca się nierozpuszczalny cynkan wapniowy  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Związek ten tworzy otoczkę utrudniającą dostęp wody do hydratyzujących krzemianów wapniowych w ziarnach cementu, przez co zakłócany jest proces wiązania [134, 225]. W tym czasie zachodzą następujące reakcje:



Kurdowski [134] wyjaśnia jednak, że największy efekt opóźniania hydratacji występuje w przypadku cementów o małej powierzchni właściwej, lecz także o małej zawartości  $\text{C}_3\text{A}$ . Dodatek ZnO powoduje, że pomimo znacznego opóźnienia procesu wiązania, wytrzymałość zapraw po 7 dniach jest taka sama, jak cementu niezawierającego dodatku tlenku cynku, a po 28 dniach znacznie większa. Obserwacje co do wpływu związków cynku na przyrost wytrzymałości matrycy potwierdza również Deja [46].

Kurdowski [134] podkreśla, iż dzięki znanej właściwości cynku związanej z opóźnieniem procesu hydratacji, jego związki (tlenki, wodorotlenki, sole) są z powodzeniem stosowane w technologii betonu. Zaletą opóźniaczy (takich jak związki cynku, ołowiu, chromu, arsenu) jest bowiem polepszanie urabialności betonu w szerokim zakresie temperatur.

Moulin i współautorzy [159], a także autorzy pracy [184] oceniają, że cynk wbudowuje się w fazę C-S-H, a doświadczenia autorów publikacji [46, 142, 144] wskazują na to, że immobilizacja cynku w tych strukturach może wynosić 98–99%.

Molibden występuje tylko na jednym stopniu utlenienia – Mo (VI). Z tlenem tworzy on trwałą grupę  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Wielkości jonów rosną w porządku  $\text{SO}_4 < \text{CrO}_4 < \text{MoO}_4$ . Tak więc podstawienie grupy siarczanowej przez  $\text{MoO}_4$  w siarczanoglinianach wapnia, np. w strukturach ettringitu, jest jeszcze mniej prawdopodobne niż to miało miejsce dla opisanego już chromu. Chemiczne wiązanie molibdenu jest na równie niskim poziomie jak dla chromu [78].

Immobilizacja oraz wpływ manganu, miedzi i niklu na właściwości spoiw są niemalże pominięte w literaturze. Z analizy pracy [68] wynika, iż mangan wydłuża czas wiązania cementu portlandzkiego, a także cementu z dodatkiem pyłu krzemionkowego lub zeolitów. Nie powoduje on jednak znacznych zakłóceń w procesie hydratacji spoiw, jak również nie wpływa negatywnie na wytrzymałość. Gervais i Ouki [68] zbadali ponadto rozpuszczalność manganu w funkcji pH. Okazuje się, iż ilość jonów Mn w eluatach, przy  $\text{pH} > 8$ , była niższa niż granica wykrywalności (0,01 mg/l). Dla  $\text{pH} < 8$  rozpuszczalność manganu rośnie wraz ze spadkiem wartości pH.

Na temat miedzi i niklu wiadomo natomiast tyle, że ich inkorporacja w struktury spoiw mineralnych odbywa się poprzez uwodnione krzemiany wapniowe oraz to, że nikiel opóźnia postęp hydratacji spoiw [39]. Engelsen i inni [58] podkreślają, iż wiedza na temat mechanizmów wiązania Cu i Ni jest bardzo skąpa i wymaga dalszych szczegółowych badań.

## **6.1. Koncepcja badań własnych**

Dostępne w literaturze wyniki badań opisują głównie przebieg procesu wiązania metali ciężkich w strukturach matryc opartych na cemencie portlandzkim, portlandzkim popiołowym lub portlandzkim żuźlowym. Sporadycznie pojawiają się doniesienia o immobilizacji metali ciężkich w spoiwach o innym składzie. W koncepcji swoich badań autorka zaproponowała sześć różnych składów spoiw, w tym dwa uwzględniające zastosowanie popiołu lotnego z fluidalnego spalania paliw (popiół fluidalny), co jest nowością w rozważaniach nad poszukiwaniem matryc w wysokim stopniu immobilizujących metale ciężkie. Wyniki tych prac zostały już w części opublikowane [72, 118, 125, 126, 130].

Koncepcję składu spoiw mineralnych wieloskładnikowych oparto na następujących założeniach:

1. skład spoiw mineralnych powinien dawać gwarancję uzyskania matryc o dużej zawartości uwodnionego krzemianu wapniowego o niskim stosunku C/S,
2. składniki spoiw powinny być surowcami wtórnymi z procesów przemysłowych (np. popioły lotne z energetyki lub granulowany żużel wielkopiecowy z hutnictwa),
3. matryce służące do oceny poziomu immobilizacji metali ciężkich powinny dawać porównanie pomiędzy cementem portlandzkim CEM I a spoiwami wieloskładnikowymi zawierającymi cement i dodatki mineralne.

W składzie spoiw stosowano zatem cement portlandzki CEM I 32,5 R, którego udział w składzie spoiw wahał się w granicach 15–100%. Dodatki mineralne użyte do przygotowania spoiw to: popiół lotny krzemionkowy, mielony granulowany żużel wielkopiecowy, popiół fluidalny, pył krzemionkowy. Udział tych dodatków w składzie spoiw zawierał się w granicach 10–85%. Składniki spoiw scharakteryzowano w podrozdziale 4.7.

W tabeli 6.1. przedstawiono składy spoiw użytych w badaniach wraz z ich oznaczeniem.

Tabela 6.1.

Skład spoiw mineralnych użytych w badaniach

Oznaczenie spoiwa	Skład spoiw [% mas.]				
	CEM I 32,5R	Popiół lotny krzemionkowy	Granulowany żużel wielkopiecowy	Popiół fluidalny	Pył krzemionkowy
I	100	0	0	0	0
II	60	0	0	40	0
III	60	40	0	0	0
IV	15	0	85	0	0
V	20	0	50	30	0
VI	60	30	0	0	10

Zródło: badania własne.

Do zapraw wprowadzono jony metali ciężkich, w postaci następujących związków:

- $Pb^{+2}$  z  $Pb(NO_3)_2$ ,
- $Zn^{+2}$  z  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,
- $Cu^{+2}$  z  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ,
- $Cr^{+6}$  z  $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ ,
- $Mn^{+2}$  z  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ,
- $Cd^{+2}$  z  $CdSO_4 \cdot 8H_2O$ .

Metale ciężkie dodawano do zapraw w ilości 1% w stosunku do masy spoiwa (sole metali ciężkich rozpuszczano w wodzie zarobowej). Spoiwa oznaczono zgodnie z nomenklaturą przyjętą w tabeli 6.1, dodając do oznaczenia spoiwa symbol metalu ciężkiego, np. I Pb, IV Zn, VI Cd.

Na spoiwach bez i z dodatkiem metali ciężkich sporządzano zaprawy o składzie podanym w normie PN - EN 196-1:1996 [17n]. Zaprawy kształtowano w próbki o wymiarach 4x4x16 cm.

Zaprawy, bez i z dodatkiem jonów metali ciężkich, poddawano badaniom fizyko mechanicznym, a także określano poziom immobilizacji ołowiu, cynku, miedzi, chromu, manganu i kadmu.

## 6.2. Wpływ metali ciężkich na właściwości matryc

W trakcie badań oceniono następujące właściwości matryc: czas wiązania spoiw oraz ich wodożądność, wytrzymałość zapraw na ściskanie, ciepło hydratacji spoiw, a także obserwowano mikrostrukturę wybranych zapraw. Badania prowadzono zarówno dla spoiw dotowanych jonami metali ciężkich, jak i dla spoiw referencyjnych, tj. bez dodatku metali ciężkich.

Najkrótszy czas wiązania stwierdzono dla spoiwa I (100% CEM I 32,5R), natomiast najdłuższy czas wiązania dla spoiwa V zawierającego 50% żuźla wielkopieczowego i 30% popiołu fluidalnego (tabela 6.2). Cechą charakterystyczną spoiw zawierających popiół lotny fluidalny jest duża wodożądność (spoiwo II i V). Wynika to z budowy ziaren popiołu fluidalnego, które w dużej części stanowią amorficzne lub słabo skryształizowane produkty całkowitej lub częściowej dehydratacji substancji ilastej stanowiącej skałę płoną w złożach węgla. W popiołach tych, ze względu na niską temperaturę panującą w kotłach fluidalnych (ok. 850°C) brak jest fazy szklistej [29, 75].

**Tabela 6.2.**

Oznaczenie spoiwa	Czas wiązania spoiw oraz właściwa ilość wody		
	Właściwa ilość wody [% mas.]	Czas wiązania [godziny – minuty]	
		początek	koniec
I	26,6	3–05	4–15
II	42,0	5–12	6–12
III	26,5	5–11	5–53
IV	32,0	6–01	7–13
V	45,0	7–28	13–62
VI	37,8	5–40	5–63

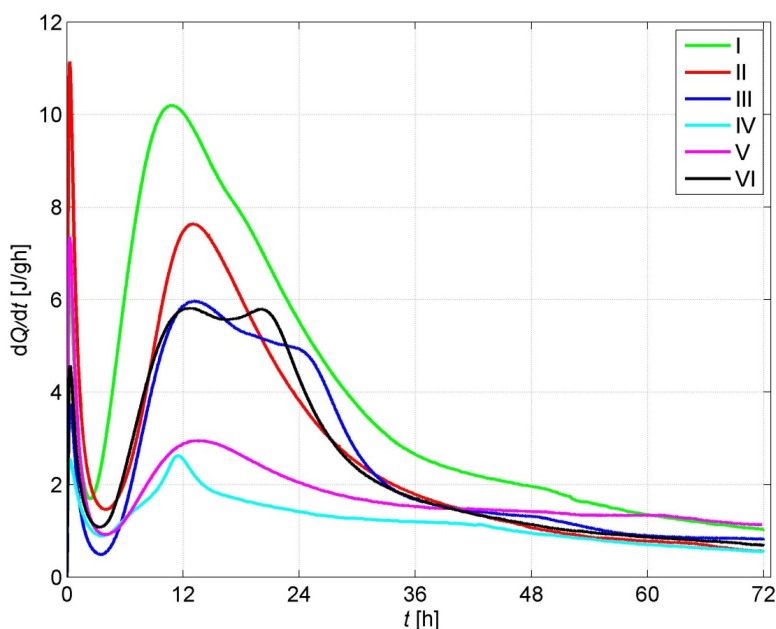
Źródło: badania własne.

Zaprawy na spoiwach mieszanych zawierające dodatki mineralne mają niższą wytrzymałość na ściskanie w początkowym okresie twardnienia (po 7 dniach) w porównaniu do zaprawy z cementem portlandzkim (tabela 6.3.). Jednak w dłuższych terminach badań (np. 180 dni) wytrzymałość na ściskanie zapraw niewiele się różni. W całym badanym okresie najniższą wytrzymałością charakteryzuje się spoiwo IV (CEM I+85% żuźla wielkopieczowego).

Tabela 6.3.

Oznaczenie spoiwa	Wytrzymałość zapraw na ściskanie					
	Wytrzymałość na ściskanie [MPa] po upływie:					
	7 dni	28 dni	90 dni	180 dni	360 dni	720 dni
I	34,0	45,6	50,4	53,7	56,8	77,5
II	31,8	42,9	56,0	57,2	58,8	75,4
III	18,5	33,3	44,0	50,9	52,7	72,7
IV	9,5	23,9	40,2	45,0	49,2	53,1
V	31,4	40,7	46,1	44,2	50,0	67,7
VI	28,4	48,4	55,0	57,3	59,5	79,1

Źródło: badania własne.



**Rys. 6.1.** Kinetyka wydzielania ciepła podczas hydratacji zaczynów referencyjnych I–VI

Źródło: badania własne.

Analiza czasów wiązania oraz wytrzymałości spoiw potwierdzona została badaniem ilości wydzielającego się ciepła w procesie hydratacji. Wyniki tej analizy zaprezentowano na rysunku 6.1. Obniżenie ilości wydzielanego w procesie hydratacji ciepła skutkowało zaburzeniami w procesie twardnienia zapraw na analizowanych spoiwach, a co za tym idzie obniżeniem wytrzymałości początkowych zapraw (dotyczy to szczególnie spoiwa IV) i wydłużeniem ich czasów wiązania (dotyczy szczególnie spoiwa V).

W trakcie badań oceniono, jaki wpływ na czas wiązania, właściwą ilość wody oraz wytrzymałość zapraw ma dodatek soli metali ciężkich. Uzyskane wyniki podano w tabeli 6.4. Wpływ dodatku wybranych jonów metali ciężkich na czas wiązania spoiw przedstawiono na rysunkach 6.2.–6.3., w porównaniu do czasów wiązania spoiw bez dodatku metali ciężkich.

**Tabela 6.4.**

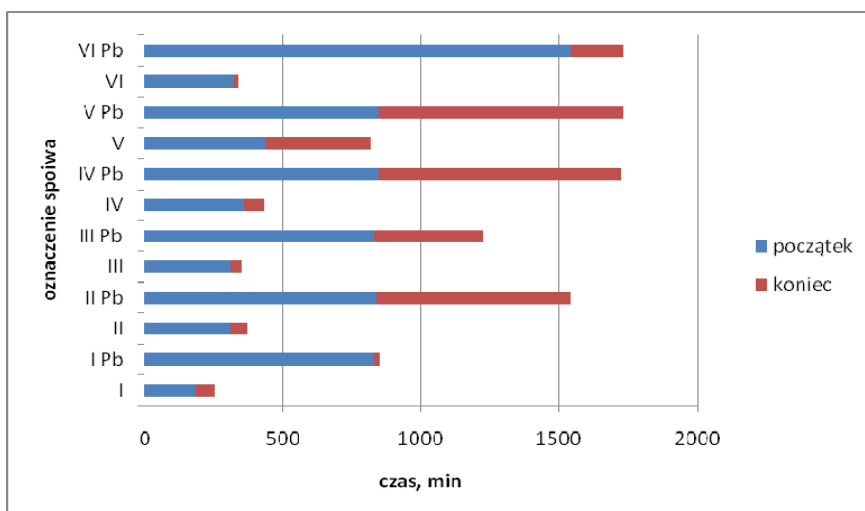
Właściwa ilość wody, czasy wiązania oraz wytrzymałość na ściskanie zapraw z dodatkiem soli metali ciężkich

Oznaczenie spoiwa	Właściwa ilość wody [% mas.]	Czas wiązania, [godziny – minuty]		Wytrzymałość na ściskanie zapraw [MPa] po upływie:					
		Początek	Koniec	7 dni	28 dni	90 dni	180 dni	360 dni	720 dni
I Pb	26,6	13–48	14–13	27,7	45,3	53,9	61,8	60,2	68,9
II Pb	42,0	13–57	25–43	10,9	42,9	54,7	59,4	61,3	70,1
III Pb	26,5	13–48	20–23	14,9	33,3	45,4	46,8	59,8	65,4
IV Pb	32,0	14–09	28–42	22,7	42,8	46,7	52,2	53,5	62,7
V Pb	45,0	14–07	28–53	21,1	39,7	43,4	42,7	42,0	45,3
VI Pb	37,8	25–44	28–51	28,5	49,4	60,3	65,3	65,2	79,0
I Zn	30,3	5–37	9–51	46,4	54,9	55,0	58,0	63,9	78,1
II Zn	45,6	14–11	23–51	26,0	46,8	58,6	59,3	57,6	64,1
III Zn	29,8	0–17	0–29	0,2	4,5	39,9	50,7	59,2	68,8
VI Zn	37,8	0–15	0–28	1,4	4,2	47,7	54,4	51,9	63,4
I Cu	26,6	3–40	5–05	22,5	54,0	63,1	67,3	71,2	75,1
III Cu	26,5	6–40	7–35	14,0	35,0	51,1	60,1	71,2	76,2
IV Cu	34,0	10–39	21–35	0,0	5,1	40,1	47,7	58,3	68,4
VI Cu	33,0	4–55	6–21	4,15	45,8	62,4	64,3	71,9	73,1
I Cr	26,6	6–34	8–54	32,6	46,7	50,5	53,3	57,8	72,1
II Cr	42,0	7–18	10–32	27,6	52,8	53,3	61,8	65,5	76,2
III Cr	26,5	8–23	9–28	13,1	31,1	42,5	48,8	54,1	69,7
IV Cr	32,0	10–37	12–45	22,3	30,4	34,6	38,9	40,8	48,1
V Cr	45,0	8–53	14–25	31,9	44,6	48,9	48,1	50,2	56,8
VI Cr	37,8	6–43	8–05	27,8	40,7	47,6	48,6	52,7	63,2
I Mn	30,0	3–24	4–11	33,1	36,1	40,5	43,5	53,1	72,4



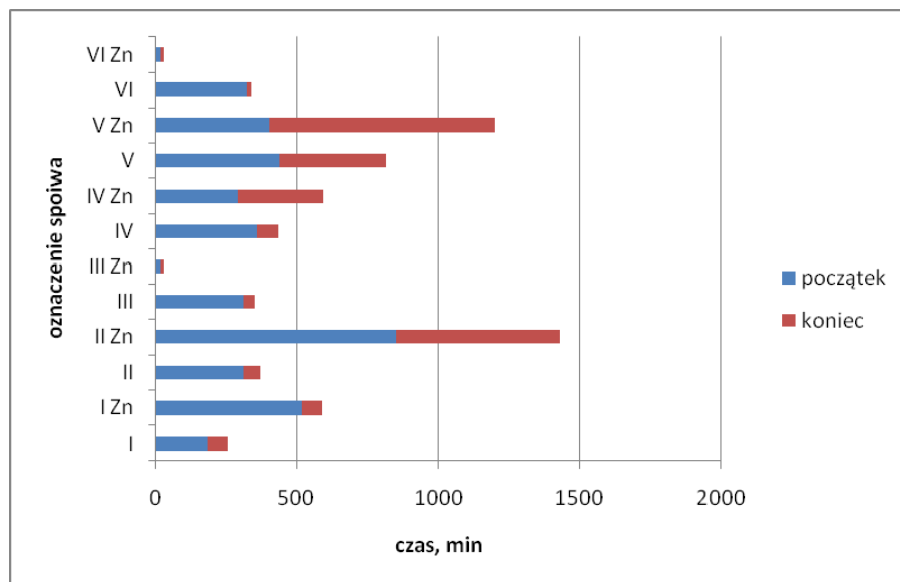
II Mn	44,6	11–47	18–11	22,7	44,8	49,3	52,1	61,4	73,8
III Mn	28,8	0–23	0–37	11,7	22,7	31,2	43,7	47,6	55,5
IV Mn	34,0	1–58	6–15	4,7	22,6	25,4	30,9	33,4	45,6
V Mn	43,2	4–24	12–21	20,2	42,2	46,8	45,5	44,5	53,7
VI Mn	32,6	0–53	1–11	17,6	40,8	49,0	54,3	59,3	72,4
I Cd	26,6	4–11	5–27	40,2	48,1	53,5	58,0	57,5	69,7
II Cd	42,0	7–09	9–36	35,6	59,2	62,2	63,8	58,9	76,1
III Cd	26,5	10–23	12–45	16,5	32,7	43,6	48,6	55,8	62,3
IV Cd	32,0	8–34	13–12	10,3	19,0	22,7	26,6	30,0	45,1
V Cd	45,0	10–23	15–09	29,0	39,8	41,1	50,6	51,8	62,7
VI Cd	37,8	6–07	7–43	33,5	47,6	55,0	58,0	58,6	69,9

Źródło: badania własne.



Rys. 6.2. Czasy wiązania spoiw bez i z dodatkiem jonów ołowiu

Źródło: badania własne.



**Rys. 6.3.** Czasy wiązania spoiw bez i z dodatkiem jonów cynku  
Źródło: badania własne.

W przypadku spoiw z dodatkiem azotanu ołowiu (rys. 6.2.) zauważyć można, że mają znacznie wydłużony początek i koniec wiązania; szczególnie w przypadku spoiw zawierających dodatki mineralne (spoiwa II–VI).

Wprowadzenie do składu zapraw soli  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (rys. 6.3.) wydłuża czas wiązania spoiwa I i II, natomiast obserwowane jest znaczne skrócenie czasu wiązania dla spoiw III i VI (spoiwa zawierały typowe dodatki pucolanowe: popiół lotny i pył krzemionkowy).

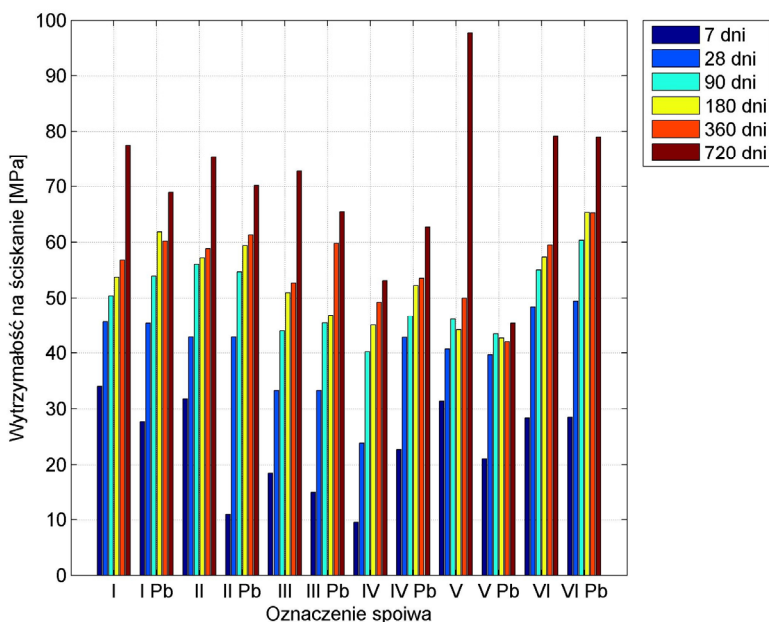
Jony  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  pochodzące ze składu wprowadzanych soli wydłużają czas wiązania wszystkich badanych spoiw. Natomiast dodatek uwodnionego azotanu manganu znacznie skraca czas wiązania wszystkich spoiw, z wyjątkiem spoiwa II (tabela 6.4.).

Wprowadzenie do składu zapraw azotanu ołowiu powoduje spadek wytrzymałości początkowych dla spoiw I–III (tabela 6.4.). W przypadku spoiwa z dodatkiem granulowanego żużla wielkopieczowego (IV) następuje wyraźny wzrost wytrzymałości przy dodatku ołowiu. Wraz z upływem czasu przyrosty wytrzymałości pozostałych zapraw są porównywalne dla poszczególnych spoiw, bez i z dodatkiem jonów  $\text{Pb}^{2+}$  (rys. 6.4.)

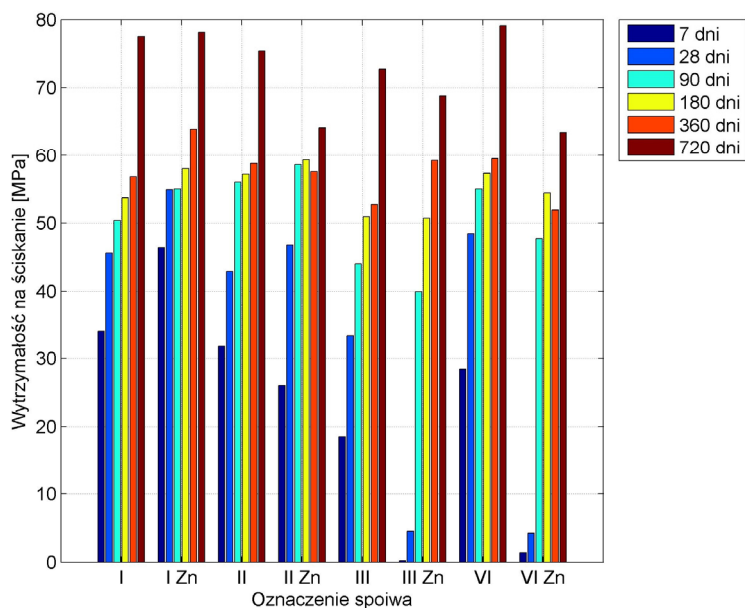
Dodatek jonów  $Zn^{2+}$  w postaci azotanu cynku, obniża znacznie poziom wytrzymałości początkowych spoiw z dodatkami mineralnymi (rys. 6.5.). Zaprawy IVZn i VZn uległy nawet rozpadowi. W przypadku dodatku tej soli do zaprawy na CEM I (spoiwo I) następuje przyrost wytrzymałości początkowych zapraw, a z czasem uzyskane wartości są porównywalne do tych uzyskanych dla spoiwa I bez dodatku jonów cynku.

Azotan miedzi  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  powoduje obniżenie wytrzymałości początkowych wszystkich badanych spoiw (rys. 6.6.). Zaprawa na spoiwie II Cu i V Cu uległa zniszczeniu w początkowym okresie twardnienia (rozpad próbki).

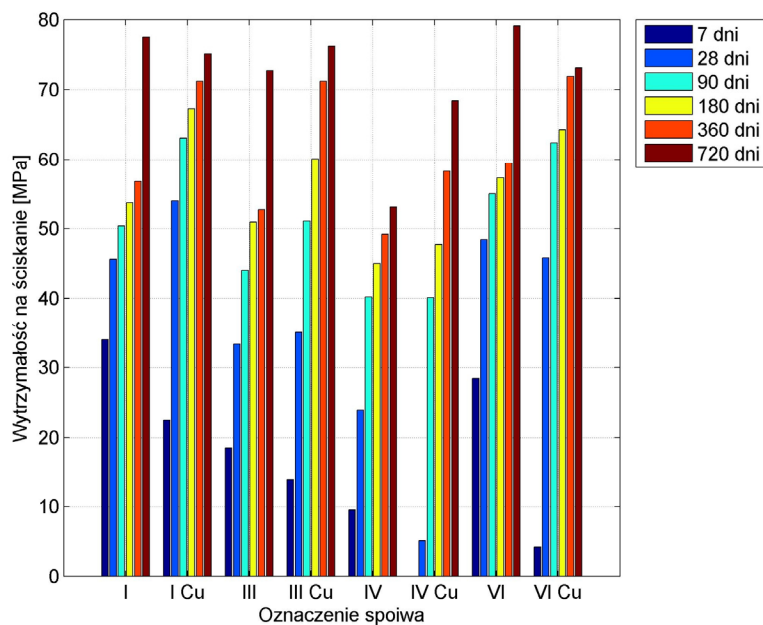
Stosowany w badaniach azotan manganu obniża wytrzymałość na ściskanie wszystkich badanych spoiw mineralnych w całym okresie badawczym (tabela 6.4.), a stosunkowo niewielkie zmiany wytrzymałości na ściskanie zapraw stwierdzono w obecności jonów chromu, w porównaniu do zapraw referencyjnych. Natomiast  $CdSO_4 \cdot 8 H_2O$  powoduje wzrost wytrzymałości na ściskanie zapraw już po 7 dniach dojrzewania (z wyjątkiem zaprawy III Cd w porównaniu do zaprawy III).



Rys. 6.4. Wytrzymałość na ściskanie zapraw bez i z dodatkiem jonów ołowiu  
Źródło: badania własne.



**Rys. 6.5.** Wytrzymałość na ściskanie zapraw bez i z dodatkiem jonów cynku  
Źródło: badania własne.



**Rys. 6.6.** Wytrzymałość na ściskanie zapraw bez i z dodatkiem jonów miedzi  
Źródło: badania własne.

Tabela 6.5.

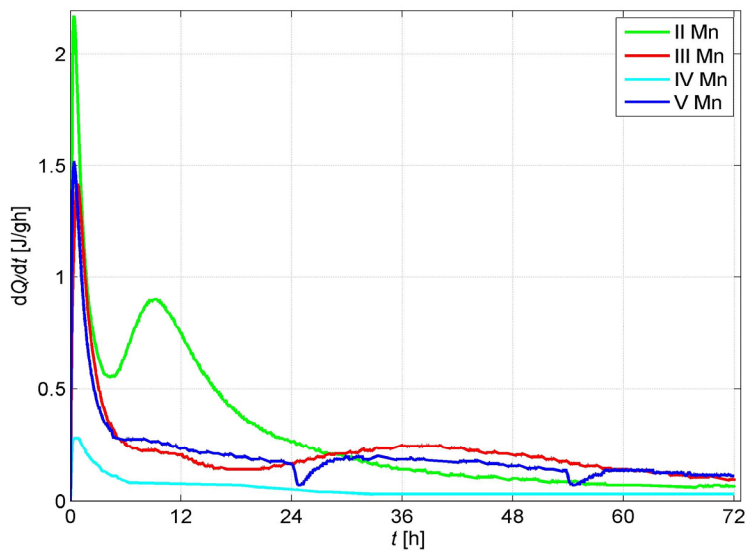
Ilość wydzielonego ciepła podczas hydratacji zaczynów  
bez i z dodatkiem metali ciężkich

Oznaczenie zaczynu	Ilość wydzielonego ciepła [J/g] po czasie:			
	12 h	24 h	48 h	72 h
I	75	170	242	275
I Pb	18	45	180	251
I Zn	49	108	201	251
II	48	119	167	185
II Mn	10	15	18	20
II Pb	28	54	111	157
II Cu	6	9	12	13
III	31	96	149	172
III Mn	5	7	12	15
III Zn	39	53	55	55
IV	19	40	68	85
IV Mn	1	2	2	3
IV Pb	13	20	41	74
IV Zn	21	23	24	25
IV Cu	3	3	3	3
V	25	56	94	125
V Mn	5	7	12	14
V Zn	16	17	20	25
V Cu	3	4	5	7
VI	37	104	151	172
VI Zn	41	55	66	70
VI Cu	4	5	6	6

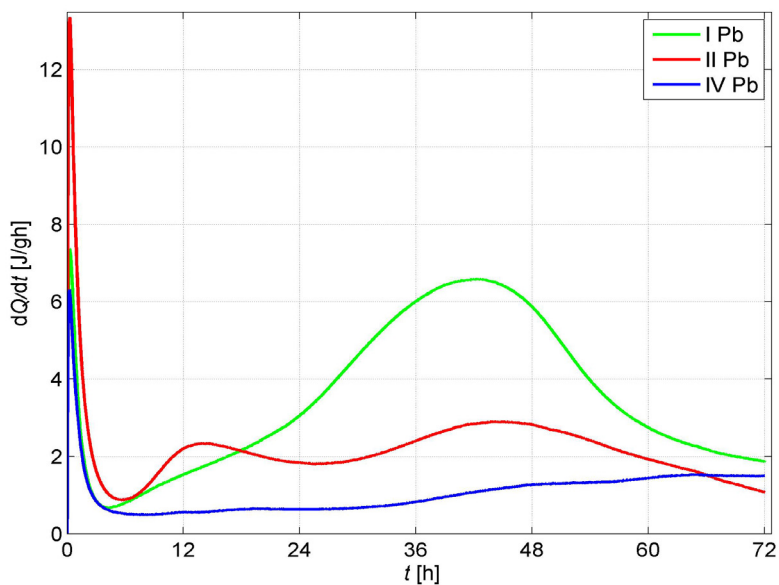
Zródło: badania własne.

Dla spoiw, w których zaobserwowano wydłużenie czasów wiązania oraz zmiany w wytrzymałości początkowej zapraw, wykonano także badania kinetyki wydzielania ciepła w procesie hydratacji (rys. 6.7.–6.10.). W przypadku spoiwa na cemencie portlandzkim (I), zarówno w obecności jonów  $Pb^{2+}$  i  $Zn^{2+}$  wydłużony zostaje okres indukcji (rys. 6.8. i 6.9.). Wyniki badań własnych związane z wpływem związku ołowiu na kinetykę wydzielania ciepła podczas hydratacji spoiwa I pokrywają się z rezultatami takich badań przedstawionymi przez Łoja [140]. Podaje on, iż przy 1% dodatku ołowiu okres indukcji wydłuża się do ok. 40 godz.

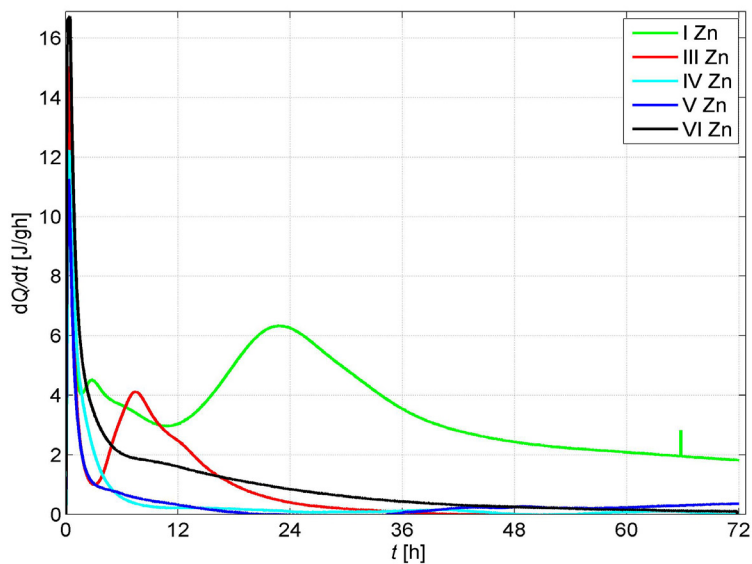
Obecność jonów miedzi w spoiwach II, IV, V i VI, cynku w spoiwach IV, V, VI oraz manganu w spoiwach III, IV, V hamuje reakcję hydratacji w początkowym okresie, co wyrażone jest brakiem piku na krzywej szybkości wydzielonego ciepła (rys. 6.7., 6.9. i 6.10.) oraz obniżoną ilością wydzielonego ciepła (tabela 6.5.). Generalnie zaobserwowano, iż dodatek jonów metali ciężkich do zaczynów powoduje obniżenie ilości wydzielonego ciepła w porównaniu do zaczynów referencyjnych (tabela 6.5.). Szczególnie jest to widoczne w przypadku dodatku jonów manganu i miedzi.



**Rys. 6.7.** Kinetyka wydzielania ciepła podczas hydratacji zaczynów z dodatkiem jonów manganu  
Źródło: badania własne.

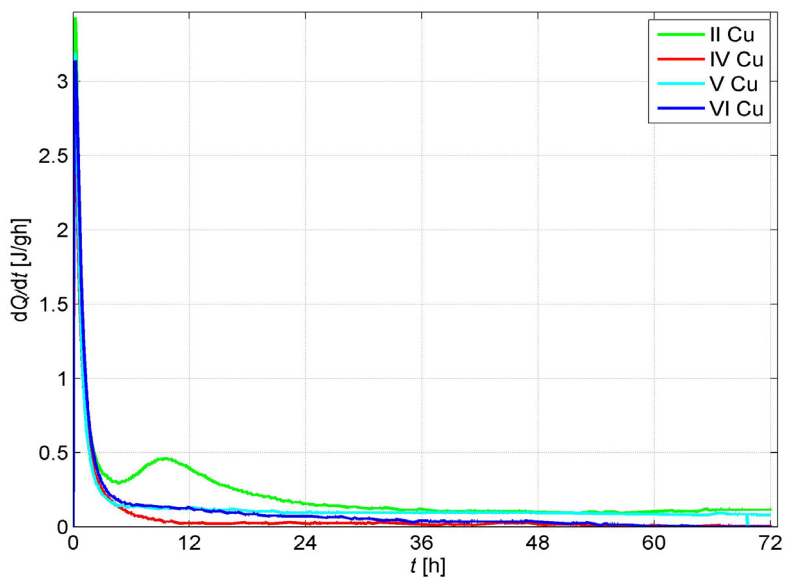


**Rys. 6.8.** Kinetyka wydzielania ciepła podczas hydratacji zaczynów z dodatkiem jonów ołowiu  
Źródło: badania własne.



**Rys. 6.9.** Kinetyka wydzielania ciepła podczas hydratacji zaczynów z dodatkiem jonów cynku

Źródło: badania własne.

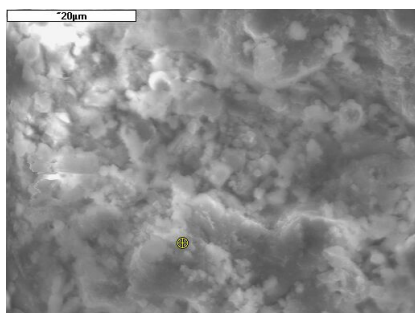


**Rys. 6.10.** Kinetyka wydzielania ciepła podczas hydratacji zaczynów z dodatkiem jonów miedzi

Źródło: badania własne.

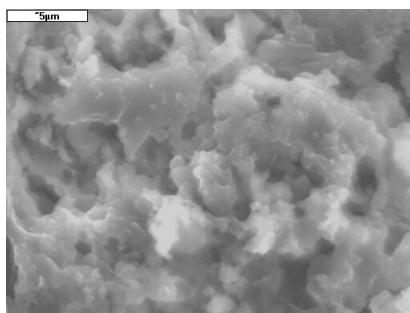
Na rys. 6.11.–6.14. przedstawiono mikrostrukturę wybranych zapraw na spoiwach z dodatkiem metali ciężkich. Obserwacji mikrostrukturalnych dokonano po 28 dniach hydratacji zapraw (do czasu badań dojrzewały one w szafie klimatyzacyjnej, w temperaturze  $20\pm 2^{\circ}\text{C}$  i wilgotności względnej powietrza  $>95\%$ ).

Zaobserwowano dużą zawartość zapraw. Spoiwa charakteryzują się ponadto dużą zawartością żelowej fazy C-S-H III i C-S-H IV niezbędnej do przeprowadzenia procesu immobilizacji metali ciężkich, a także małą zawartością drobno-kryształicznego, włóknistego ettringitu. Na fotografiach zauważyć można ponadto niezhydratyzowane ziarna popiołu lotnego krzemionkowego (rys. 6.13.)



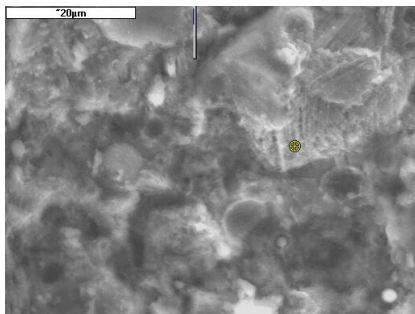
**Rys. 6.11.** Mikrostruktura zaprawy na spoiwie I Cr. Widoczny zbity żel fazy C-S-H. Pow. x 5000

Źródło: badania własne.



**Rys. 6.12.** Mikrostruktura zaprawy na spoiwie II Zn. Widoczny zbity żel fazy C-S-H. Pow. x 5000

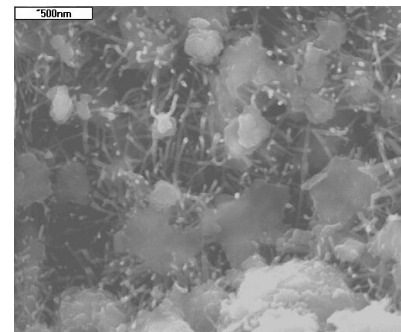
Źródło: badania własne.



**Rys. 6.13.** Mikrostruktura zaprawy na spoiwie III Cr. Widoczny zbity żel fazy C-S-H oraz niezhydratyzowane ziarna popiołu lotnego, a także pustki po zhydratyzowanych ziarnach.

Pow. x 2000

Źródło: badania własne.



**Rys. 6.14.** Mikrostruktura zaprawy na spoiwie V Pb.

Widoczna submikrokryształiczna faza C-S-H I. Pow. x 5000

Źródło: badania własne.



### 6.3. Wpływ warunków środowiskowych na właściwości zapraw z dodatkiem metali ciężkich

Na rys. 6.15.–6.18. przedstawiono wygląd wybranych próbek, porównując zaprawy dotowane solami metali ciężkich z próbką referencyjną. Próbki przechowywano w środowisku wodnym przez 360 dni.



**Rys. 6.15.** Stan zniszczenia zaprawy IV Mn (dolna próbka) po 360 dniach przechowywania w środowisku wodnym w porównaniu do zaprawy referencyjnej IV (górna próbka)  
Źródło: badania własne.



**Rys. 6.16.** Stan zniszczenia zaprawy IV Cu (dolna próbka) po 360 dniach przechowywania w środowisku wodnym w porównaniu do zaprawy referencyjnej IV (górna próbka)  
Źródło: badania własne.



**Rys. 6.17.** Stan zniszczenia zaprawy V Cu (dolna próbka) po 360 dniach przechowywania w środowisku wodnym w porównaniu do zaprawy referencyjnej V (górna próbka)  
Źródło: badania własne.



**Rys. 6.18.** Stan zniszczenia zaprawy IV Pb (dolna próbka) po 360 dniach przechowywania w środowisku wodnym w porównaniu do zaprawy referencyjnej IV (górna próbka)  
Źródło: badania własne.

Zaprawy bez i z dodatkiem soli metali ciężkich zostały również wystawione na działanie czynników atmosferycznych w środowisku naturalnym. Czas działania warunków zewnętrznych na próbki wynosił 2 lata. W tabeli 6.6. podano głębokość karbonatyzacji zapraw. Pomiar głębokości karbonatyzacji wyko-

nano zgodnie z metodyką podaną w podrozdziale 4.6. Na rys. 6.19.–6.24. przedstawiono wybrane zaprawy po badaniu głębokości karbonatyzacji

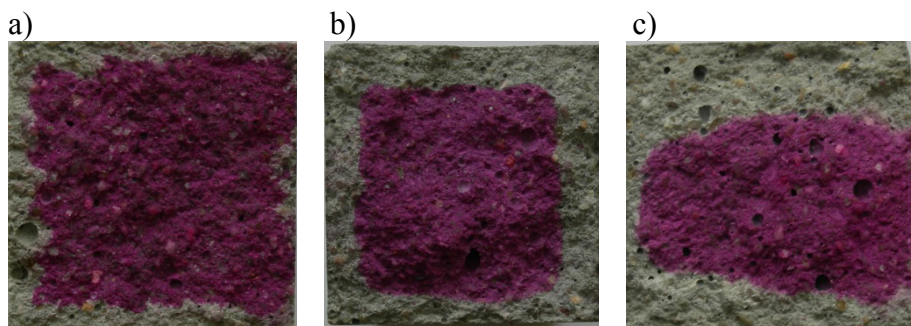
Tabela 6.6.

Głębokość karbonatyzacji zapraw bez i z dodatkiem metali ciężkich po 2-letnim okresie działania środowiska naturalnego

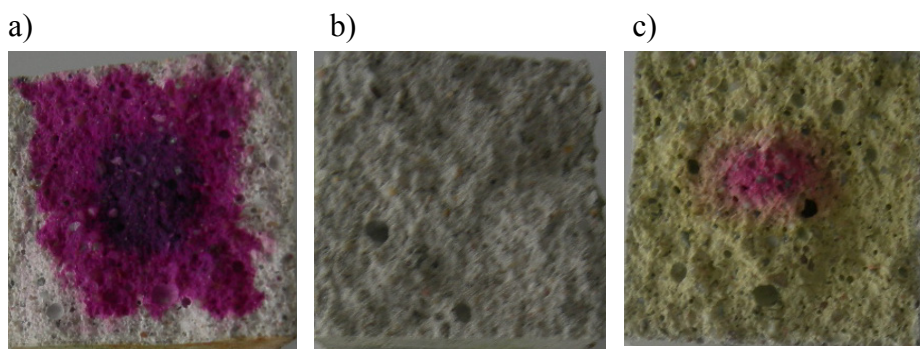
Oznaczenie próby	Głębokość karbonatyzacji [mm]				Średnia głębokość karbonatyzacji [mm]
I	4,09	1,7	1,6	0,58	1,99
I Mn	3,93	3,77	2,38	1,73	2,95
I Pb	3,45	3,11	2,7	1,39	2,66
I Cd	4,32	5,17	4,86	3,68	4,51
I Cr	4,25	3,43	5,44	2,65	3,94
I Zn	4,5	4,49	4,44	2,85	4,07
I Cu	4,34	1,95	3,73	1,05	2,77
II	4,69	3,74	4,9	3,52	4,21
II Cd	4,74	6,76	5,13	7,09	5,93
II Cr	7,98	6,09	4,17	3,51	5,44
II Zn	9,4	5,94	8,21	5,46	7,25
II Pb	8,73	8,63	5,62	5,72	7,17
II Mn	5,4	4,55	5,92	7,73	5,90
III	3,59	3,17	4,24	3,92	3,73
III Mn	3,52	8,67	3,1	4,39	4,92
III Cr	7,74	8,11	4,92	7,73	7,12
III Cd	7,87	7,68	4,62	6,23	6,60
III Pb	5,33	6,08	10,09	7,16	7,16
III Cu	6,64	6,49	4,46	6,05	5,91
III Zn	10,97	2,49	7,52	0,98	5,49
IV	7,36	4,68	4,12	5,38	5,38
IV Cr	8,1	6,99	10	6,08	7,79
IV Cd	8,46	12,26	12,9	15,59	12,30
IV Zn	c.k.	c.k.	c.k.	c.k.	c.k.
V	6,47	5,93	3,56	5,37	5,33
V Cr	8,67	10,36	9,67	6,38	8,77
V Zn	7,34	13,65	10,94	13,28	11,30
V Pb	16,9	13,68	19,15	17,71	16,86
V Mn	13,53	7,49	9,65	5,9	9,14
V Cd	10,72	9,4	12,23	8,39	10,18
VI	7,46	4,87	4,46	4,91	5,42
VI Cd	5,21	9,86	5,77	7,26	7,02
VI Zn	6,51	3,96	10,16	4,57	6,30



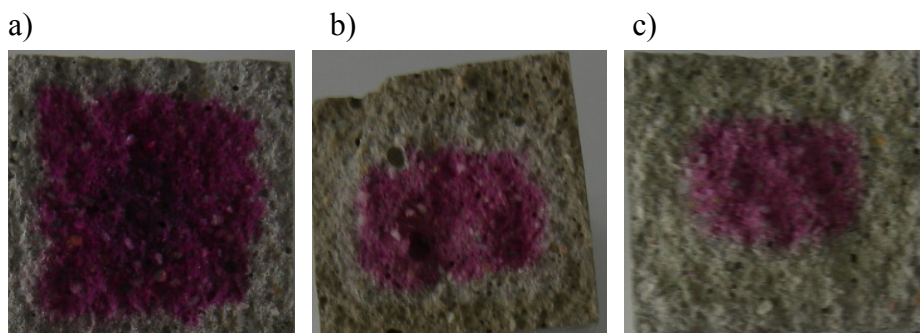




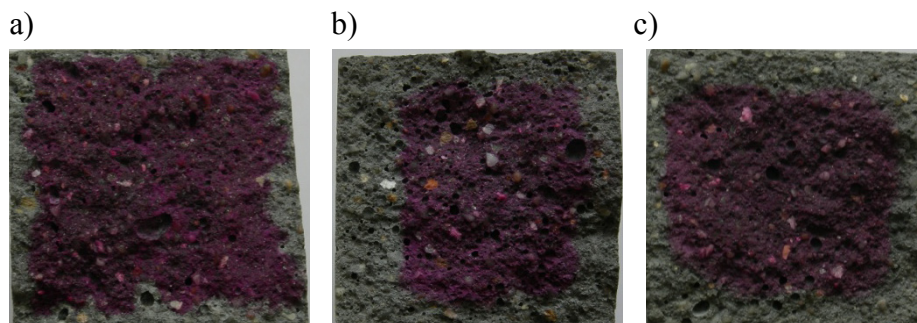
**Rys. 6.21.** Głębokość karbonatyzacji zaprawy: a) III, b) III Cu, c) III Zn  
Badania własne.



**Rys. 6.22.** Głębokość karbonatyzacji zaprawy: a) IV, b) IV Zn, c) IV Cd  
Badania własne.



**Rys. 6.23.** Głębokość karbonatyzacji zaprawy: a) V, b) V Mn, c) V Cd  
Badania własne.



**Rys. 6.24.** Głębokość karbonatacji zaprawy: a) VI, b) VI Cd, c) V Cu  
Badania własne.

Analiza uzyskanych wyników wskazuje, iż całkowitej karbonatacji uległa jedynie próbka z dodatkiem cynku na spoiwie IV (CEM I + 85% żużla wielkopiecowego). Głębokość karbonatacji próbki referencyjnej wykonanej na tym samym spoiwie wynosiła zaledwie 5,3 mm. Powodem różnicy może być stopień degradacji struktury analizowanych próbek. Zaprawa na spoiwie IV bez dodatku cynku miała gładką, pozbawioną makrospekąń powierzchnię, natomiast aż 75% powierzchni zaprawy na spoiwie IV z dodatkiem cynku uległo uszkodzeniu, co może być powodem inwazyjnego oddziaływania  $\text{CO}_2$  wewnątrz jej struktury. Jest to obserwacja zgodna z opisanymi w pracy Sullivan-Green i współautorów [230], gdzie podano, iż głębokość karbonatacji wzrasta wraz ze stopniem zniszczenia powierzchni próbki. Głębokością karbonatacji równą 16,86 mm, charakteryzowała się próbka wykonana na spoiwie V Pb (20% CEM I + 50% żużel wielkopiecowy + 30% popiół fluidalny). Uzyskana wartość głębokości karbonatacji dla tej próbki przekracza trzykrotnie poziom karbonatacji próbki „świadka”. Kolejnymi, pod względem postępu procesu karbonatacji, są zaprawy wykonane na spoiwie IV i V z dodatkiem kadmu oraz V z dodatkiem cynku. Próbka V Cr, w zestawieniu z pozostałymi próbkami z dodatkiem tego metalu, wykonanymi na innych spoiwach, odznaczała się największą głębokością karbonatacji.

Warto zauważyć, iż zaprawy na spoiwie V (cement portlandzki + żużel wielkopiecowy + popiół fluidalny) z dodatkiem metali ciężkich wykazują znacznie większe głębokości karbonatacji niż pozostałe matryce (tabela 6.6.). Może mieć to związek z tym, iż jak podaje Kurdowski [134] szybszy postęp karbonatacji obserwowany jest w matrycach z cementów z dodatkiem żużla (więcej niż 50%) i popiołów lotnych (ok. 30%).

Podkreślenia wymaga także fakt, iż wraz z dodatkiem jonów metali ciężkich rośnie poziom skarbonatyzowania zapraw eksponowanych na działanie  $\text{CO}_2$  w porównaniu do zapraw referencyjnych.

Po ekspozycji próbek na działanie warunków środowiskowych wykonano badania wytrzymałości zapraw. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 6.7.

Tabela 6.7.

Wytrzymałość zapraw bez i z dodatkiem metali ciężkich  
po 2-letniej ekspozycji w środowisku naturalnym

Oznaczenie próbek	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]		
	próbka 1	próbka 2	średnia wytrzymałość na ściskanie
I	70,7	70,8	70,75
I Mn	50,9	66,0	58,45
I Pb	59,5	73,9	66,70
I Cd	70,3	68,5	69,40
I Cr	69,1	74,9	72,00
I Zn	76,6	75,6	76,10
I Cu	53,2	63,8	58,50
II	62,8	65,6	64,20
II Cd	74,8	72,9	73,85
II Cr	71,5	71,5	71,50
II Zn	56,8	59,8	58,30
II Pb	56,3	56,5	56,40
II Mn	64,1	69,2	66,65
III	65,4	63,5	64,45
III Mn	47,5	45,7	46,60
III Cr	54,5	58,6	56,55
III Cd	42,5	52,9	47,70
III Pb	51,7	50,6	51,15
III Cu	55,9	60,2	58,05
III Zn	48,2	50,4	49,30
IV	41,9	41,0	41,45
IV Cr	48,5	47,2	47,85
IV Mn	58,6	58,8	58,70
IV Pb	25,7	30,6	28,15
IV Cu	34,5	38,7	36,60
IV Cd	29,5	26,4	27,95
IV Zn	20,6	17,0	18,80
V	58,6	57,7	58,15
V Cr	50,1	42,0	46,05
V Zn	29,8	30,4	30,10
V Pb	24,3	19,7	22,00
V Mn	42,0	39,1	40,55
V Cd	44,5	45,9	45,20
VI	66,5	63,4	64,95

VI Cd	51,2	48,4	49,80
VI Zn	43,2	47,7	45,45
VI Mn	50,7	51,0	50,85
VI Cu	59,7	58,6	59,15
VI Pb	62,6	65,4	64,00
VI Cr	53,3	60,6	56,95

Zródło: badania własne.

Po analizie uzyskanych wyników, zaobserwowano zależność głębokości karbonatyzacji od wytrzymałości na ściskanie. Wytrzymałość na ściskanie zależy również od użytego do wykonania zapraw spoiwa, lecz nie pozostaje ona bez znaczenia przy ocenie wpływu karbonatyzacji na badaną próbkę. Pomiary wykazały ogólną zależność, że im próbka doświadczalna posiada większą wytrzymałość na ściskanie, tym zwykle charakteryzuje się mniejszą głębokością karbonatyzacji (tabele 6.6. i 6.7.), co jest zgodne z wynikami uzyskanymi przez innych badaczy, a przedstawionymi przez Kurdowskiego [134]. Wybrane przykłady potwierdzające tę tezę przedstawiono na rys 6.25.

Niską wytrzymałością charakteryzuje się zaprawa V Pb, która też ma wysoki stopień skarbonatyzowania (16,86 mm). Najniższą wytrzymałość po 2 latach ekspozycji w naturalnych warunkach środowiskowych uzyskała zaprawa IV Zn (18,8 MPa) i to właśnie ta matryca również wykazała całkowitą karbonatyzację.

Nie można jednak uogólnić, że to cynk jest powodem takiego spadku wytrzymałości i całkowitej karbonatyzacji zapraw, ponieważ już zaprawa na spoiwie I Zn uzyskała najwyższą wytrzymałość na ściskanie wśród wszystkich badanych zapraw, a poziom jej skarbonatyzowania to średnio 4,07 mm (tabele 6.6. i 6.7.)

#### **6.4. Wymywalność metali ciężkich z zapraw z dodatkiem soli metali ciężkich**

Wprowadzając do zapraw wysokie stężenie metali ciężkich (w postaci soli metali ciężkich – 1% metalu ciężkiego w stosunku do masy spoiwa) do wykonania wyciągów wodnych zastosowano procedurę opisaną w podrozdziale 4.3. pkt.1, która służy charakteryzowaniu materiałów odpadowych.

W tabeli 6.8. podano stężenia metali ciężkich w wyciągach wodnych z poszczególnych zapraw. Wyciągi wykonywano z zapraw po 7, 28 i 90 dniach dojrzewania. W tabeli tej podano także poziom wymywania metali ciężkich, gdy zaprawy wymywano zgodnie metodą podaną w podrozdziale 4.3. pkt.1, lecz zamiast wody destylowanej stosowano wodę destylowaną zakwaszoną  $\text{HNO}_3$  do pH 4.

W tabeli 6.9. podano obliczony poziom immobilizacji metali ciężkich. Oceniając poziom immobilizacji metali ciężkich w zaprawach należy [124]:



1. określić zawartość metali w zaprawie,
2. określić stężenie metali ciężkich w eluacie,
3. porównać wartości uzyskane w pkt.1 i 2 korzystając z zależności:

$$W_n = \frac{m_{n,e}}{m_{n,z}} \cdot 100\% \quad (6.8.)$$

gdzie:

$W_n$  – wymywalność danego metalu ciężkiego, [%]

$m_{n,e}$  – masa metalu ciężkiego w eluacie, [mg]

$m_{n,z}$  – masa metalu ciężkiego w zaprawie poddawanej procesowi wymywania, [mg]

4. poziom immobilizacji wyrazić jako:

$$I_n = 100 - W_n \quad (6.9.)$$

gdzie:

$I_n$  – immobilizacja danego metalu ciężkiego, [%]

Poziom immobilizacji manganu i kadmu we wszystkich badanych zaprawach i okresach badawczych, niezależnie od pH cieczy wymywającej, przekracza poziom 99,99% (tabela 6.9.).

Stożenie immobilizacji ołowiu, cynku i miedzi już po 7 dniach hydratacji zapraw przekracza poziom 99,7%. W miarę postępu hydratacji, poziom związania tych metali ciężkich rośnie lub pozostaje na niezmiennym poziomie.

Najniższy poziom związania wykazuje chrom, co potwierdzają także dane literaturowe [78]. Prezentowane wyniki dowodzą, iż poziom związania chromu w spoiwach mineralnych jest uzależniony od składu spoiw. Dla spoiwa V Cr (CEM I + 50% żużel + 30% pop. fluidalny) poziom związania jest szczególnie niski i wynosi po 90 dniach dojrzewania zaprawy zaledwie 88,5%. W przypadku spoiwa III Cr immobilizacja rośnie znacząco wraz z upływem czasu i w dłuższych okresach osiąga poziom 94,3%. Wysoki poziom immobilizacji można tłumaczyć w tym przypadku zwartą strukturą zaprawy i efektem doszczelniania struktury przy dodatku popiołów lotnych krzemionkowych (rys. 6.13.). Z przeprowadzonych badań wynika także, iż w miarę upływu czasu dojrzewania zapraw mineralnych zwiększa się stopień immobilizacji jonów chromu, choć dynamika przyrostu poziomu związania jest różna dla poszczególnych spoiw.

Nie obserwuje się ponadto znacznego wpływu obniżenia pH cieczy wymywającej na poziom wymywania metali ciężkich (tabela 6.8.). Można wiązać to m.in. z faktem, iż beton dając silnie alkaliczny odczyn (pH ok. 11), szybko zobojętnia dodawaną ciecz wymywającą o pH 4.

Mimo to warto jednak podkreślić, iż zastosowane środowisko badawcze nieco zwiększa poziom wiązania chromu. Taka obserwacja potwierdza doniesienia literaturowe zaprezentowane w podrozdziale 5.2.2.

**Tabela 6.8.**

Stężenie metali ciężkich w wyciągach wodnych z zapraw użytych w badaniach				
Oznaczenie zaprawy	Stężenie metali ciężkich [mg/dm <sup>3</sup> ] w wyciągach wodnych wykonanych przy użyciu różnych cieczy wymywających i po różnych okresach dojrzewania zapraw			
	Ciecz wymywająca o pH 7			Ciecz wymywająca o pH 4
	7 dni	28 dni	90 dni	28 dni
	Ołów (Pb <sup>2+</sup> )			
I Pb	0,598	0,406	0,354	0,569
II Pb	0,169	0,111	0,091	0,085
III Pb	0,561	0,302	0,299	0,356
IV Pb	0,122	0,096	0,075	0,095
V Pb	0,089	0,064	0,054	0,064
VI Pb	0,117	0,098	0,067	0,096
Cynk (Zn <sup>2+</sup> )				
I Zn	0,053	0,195	0,207	0,068
II Zn	0,025	0,113	0,125	0,025
III Zn	0,312	0,350	0,405	0,302
VI Zn	0,109	0,173	0,187	0,124
Miedź (Cu <sup>2+</sup> )				
I Cu	0,024	0,008	0,007	0,010
III Cu	0,013	0,008	0,008	0,015
IV Cu	0,419	0,099	0,076	0,141
VI Cu	0,045	0,025	0,016	0,012
Chrom (Cr <sup>6+</sup> )				
I Cr	26,251	14,808	15,679	12,200
II Cr	39,783	24,139	22,654	21,094
III Cr	17,639	14,477	12,656	9,485
IV Cr	25,896	22,534	19,099	13,279
V Cr	34,929	31,147	25,555	22,366
VI Cr	36,623	37,251	24,088	21,864
Mangan (Mn <sup>2+</sup> )				
I Mn	0,0004	0,0004	0,0004	0,001
II Mn	0,004	0,004	0,004	0,0004
III Mn	0,001	0,001	0,001	0,005
IV Mn	0,012	0,009	0,007	0,014
V Mn	0,0004	0,0004	0,0004	0,009
VI Mn	0,0004	0,0004	0,0004	0,010
Kadm (Cd <sup>2+</sup> )				
I Cd	0,001	0,001	0,001	0,001
II Cd	0,006	0,005	0,005	0,001
III Cd	0,003	0,002	0,001	0,001
IV Cd	0,006	0,005	0,005	0,014
V Cd	0,013	0,009	0,009	0,032
VI Cd	0,001	0,001	0,001	0,006

Zródło: badania własne.

Tabela 6.9.

Poziom immobilizacji metali ciężkich w zaprawach użytych w badaniach

Oznaczenie zaprawy	Poziom immobilizacji metali ciężkich [%] przy użyciu różnych cieczy wymiwiających i po różnych okresach dojrzewania zapraw			
	Ciecz wymywająca o pH 7			Ciecz wymywająca o pH 4
	7 dni	28 dni	90 dni	28 dni
Ołów ( $Pb^{2+}$ )				
I Pb	99,73	99,82	99,84	99,74
II Pb	99,92	99,95	99,96	99,96
III Pb	99,75	99,86	99,87	99,84
IV Pb	99,94	99,96	99,97	99,96
V Pb	99,96	99,97	99,98	99,97
VI Pb	99,95	99,96	99,97	99,96
Cynk ( $Zn^{2+}$ )				
I Zn	99,98	99,91	99,91	99,97
II Zn	99,99	99,95	99,95	99,99
III Zn	99,86	99,84	99,82	99,86
VI Zn	99,95	99,92	99,92	99,94
Miedź ( $Cu^{2+}$ )				
I Cu	99,99	99,99	99,99	99,99
III Cu	99,99	99,99	99,99	99,99
IV Cu	99,81	99,96	99,97	99,94
VI Cu	99,98	99,99	99,99	99,99
Chrom ( $Cr^{6+}$ )				
I Cr	88,17	93,33	92,94	94,50
II Cr	82,08	89,13	89,80	90,50
III Cr	92,05	93,48	94,30	95,73
IV Cr	88,34	89,85	91,40	94,02
V Cr	84,27	85,97	88,50	89,93
VI Cr	83,50	83,22	89,10	90,15
Mangan ( $Mn^{2+}$ )				
I Mn	99,99	99,99	99,99	99,99
II Mn	99,99	99,99	99,99	99,99
III Mn	99,99	99,99	99,99	99,99
IV Mn	99,99	99,99	99,99	99,99
V Mn	99,99	99,99	99,99	99,99
VI Mn	99,99	99,99	99,99	99,99
Kadm ( $Cd^{2+}$ )				
I Cd	99,99	99,99	99,99	99,99
II Cd	99,99	99,99	99,99	99,99
III Cd	99,99	99,99	99,99	99,99
IV Cd	99,99	99,99	99,99	99,99
V Cd	99,99	99,99	99,99	99,99
VI Cd	99,99	99,99	99,99	99,99

Źródło: badania własne.

Sprawdzono także jaki wpływ na poziom związania jonów chromu w zaprawach ma 2-letnie działanie warunków środowiskowych. Niestety działanie to okazało się niekorzystne dla poziomu związania tych jonów, a co za tym idzie, obserwowano przyrosty stężeń  $\text{Cr}^{+6}$  w eluatach (tabela 6.10.).

**Tabela 6.10.**

Stężenie metali ciężkich w eluatach wodnych z zapraw eksponowanych przez 2 lata na działanie czynników atmosferycznych

Oznaczenie zaprawy	Stężenie [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ]
K I Cr	30,35
K II Cr	81,75
K III Cr	69,24
K IV Cr	55,62
K V Cr	60,87
K VI Cr	78,88

Źródło: badania własne.

Dodatkowo, wymywalność chromu i ołowiu z wybranych zapraw po 28 dniach dojrzewania określano przy zastosowaniu procedury holenderskiej opisanej w EA NEN 7371:2004 [15n]. Proces wymywania prowadzono przy stosunku cieczy do ciała stałego  $L/S = 50$ , wobec cieczy wymywających o pH 7 i pH 4. Wyniki przedstawiono w tabeli 6.11.

Rozdrobnienie materiału (ziarna poniżej  $125\mu\text{m}$ ) powoduje znaczne zwiększenie wymywalności ołowiu i chromu z badanych matryc zawierających dodatki mineralne, dotyczy to zarówno procedury z użyciem wody destylowanej o pH 7 jak i wody zakwaszonej do pH 4 (porównanie wyników z tabeli 6.8. i 6.11). Można wnioskować, że przemiał powoduje rozwinięcie powierzchni wymywanego materiału, co skutkuje efektywniejszym procesem wymywania ołowiu i chromu z badanych kompozytów.

Wyniki uzyskiwane przy stosowaniu normy holenderskiej [15n] dają rezultaty określane jako „maksymalny poziom wymywania”.

**Tabela 6.11.**

Stężenie ołowiu i chromu w wyciągach wodnych uzyskanych zgodnie z procedurą opisaną w EA NEN 7371:2004 [15n]

Oznaczenie zaprawy	Stężenie metalu ciężkiego w wyciągu wodnym [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ]
I Pb	10,595
II Pb	13,729
III Pb	15,837
IV Pb	16,423
I Cr	40,16
II Cr	90,03
III Cr	83,15
IV Cr	60,71
V Cr	74,06
VI Cr	92,13

Źródło: badania własne.

Poziom wymywalności ołowiu i chromu z zapraw, po cyklicznym przemrażaniu próbek (200 cykli zamrażania i rozmrażania w temp. od  $-18^{\circ}\text{C}$  do  $+18^{\circ}\text{C}$ ) jest na niskim poziomie. Wyniki badań wymywalności podano w tabeli 6.12. Cykliczne przemrażanie nie ma istotnego wpływu na uwalnianie dodatkowych ilości jonów ołowiu. Natomiast wymywalność chromu po takim procesie jest wyższa niż wymywalność z próbek przechowywanych w warunkach laboratoryjnych (porównanie tabela 6.8. i 6.12.). Najwyższą wymywalność chromu uzyskano dla zaprawy na spoiwie VI Cr ( $40,15 \text{ mg/dm}^3$ ).

Informacje o poziomie wymywania metali ciężkich uzyskane po poddaniu próbek cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu, istotne są zwłaszcza wtedy, kiedy matryce immobilizujące (zaprawa, beton) będą stosowane w obiektach inżynierskich pracujących w naturalnych warunkach środowiskowych, w których występują częste spadki temperatury poniżej  $0^{\circ}\text{C}$  (np. stabilizacja dróg).

**Tabela 6.12.**

Stężenie jonów ołowiu i chromu w wyciągach wodnych z zapraw poddawanych cyklicznemu przemrażaniu

Oznaczenie zaprawy	Stężenie metalu ciężkiego w wyciągu wodnym [ $\text{mg/dm}^3$ ]
I Pb	0,141
II Pb	0,065
III Pb	0,042
IV Pb	0,054
I Cr	20,06
II Cr	29,15
III Cr	23,07
IV Cr	38,01
V Cr	35,72
VI Cr	40,15

Źródło: badania własne.



## **7. SOLIDYFIKACJA/STABILIZACJA ODPADÓW NIEBEZPIECZNYCH W MATRYCACH BETONOWYCH Z UWZGLĘDNIENIEM ODDZIAŁYWANIA ŚRODOWISKA (BADANIA WŁASNE)**

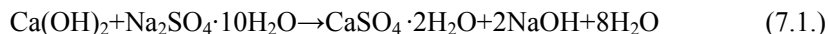
Cementy powszechnego użytku są stosowane w technologii trwałego zestalania odpadów niebezpiecznych zawierających w swoim składzie związki metali ciężkich. Wykorzystuje się tu połączenie dwóch procesów: solidyfikacji oraz stabilizacji. Solidyfikacja (zestalanie) materiałami cementowymi umożliwia zmianę cech fizycznych odpadów. Uzyskuje się bowiem materiały odpadowe o ograniczonej (zazwyczaj małej) zawartości fazy ciekłej, która w głównej mierze odpowiedzialna jest za transport substancji szkodliwych do środowiska. Stabilizacja natomiast umożliwia zmianę właściwości chemicznych odpadów [16]. W literaturze najczęściej jednak można znaleźć określenie procesu pod nazwą „solidyfikacja/stabilizacja” oraz skrótem „s/s” [16, 107, 148, 178, 206, 215].

Efektywność procesu s/s w matrycach cementowych określana jest dwoma cechami: trwałością matrycy oraz poziomem wymywania metali ciężkich [16, 107, 148, 178, 206, 215]. Niestety, te dwie cechy są charakteryzowane za pomocą wielu innych parametrów i dlatego jednoznaczna ocena kompozytu zestalającego jest bardzo trudna. Już na samą trwałość matrycy składają się bowiem, m.in.: wytrzymałość, nasiąkliwość, głębokość penetracji wody, porowatość. A wiadomo przecież, że betony zestalające odpady niebezpieczne składowane w środowisku naturalnym lub wykorzystane jako kruszywo lub granulaty w budownictwie inżynierskim, narażone mogą być na działanie różnych, niekorzystnych warunków środowiskowych [42, 61]. Rozważając zatem efektywność procesu zestalania odpadów niebezpiecznych warto oceniać, jaki wpływ będą miały warunki panujące w środowisku naturalnym, bądź kształtowane antropogenicznie, na cechy użytkowe matryc, w tym szczególnie na ich wytrzymałość. Autorka w swojej koncepcji badań dokonała wyboru warunków środowiskowych, na które najczęściej narażone mogą być kompozyty zestalające odpady niebezpieczne. Są to:

- środowiska agresywne chemicznie (roztwory siarczanowe, woda morską),
- działanie dwutlenku węgla (karbonatyzacja),
- cykliczne zamrażanie i rozmrażanie kompozytów,
- ekspozycja matryc w wysokich temperaturach (200°C, 400°C, 600°C).

W glebie lub w wodzie gruntowej rozpowszechnione są siarczany sodu, potasu, magnezu czy wapnia. Siarczany w wodzie gruntowej są na ogół pochodzenia naturalnego, ale ich źródłem mogą być również nawozy sztuczne lub ścieki przemysłowe. Gleby terenów poprzemysłowych (szczególnie przy gazowniach), mogą również zawierać siarczany, a często także inne substancje agresywne. Źródłem siarczanów mogą być także siarczki, które ulegają utlenieniu, np. pod

wpływem sprężonego powietrza używanego do drażenia wykopów. Działanie roztworów siarczanowych może powodować zniszczenie betonów [74]. Reakcja siarczanu sodu z wodorotlenkiem wapnia, będącego składnikiem stwardniałego zaczynu cementowego, przebiega w sposób następujący [161]:



Rezultatem agresji siarczanowej na beton może być [6, 37]:

- niszcząca zaczyn cementowy ekspansja i spękania,
- spadek wytrzymałości betonu jako skutek zmniejszania się sił kohezji w zhydratyzowanym zaczynie cementowym oraz osłabienie adhezji pomiędzy zaczynem a kruszywem.

Zniszczenie betonu na skutek działania środowiska siarczanowego rozpoczyna się na krawędziach, po czym występuje postępujące pękanie i odpryskiwanie materiału, które redukuje beton do stanu kruchego.

Czynnikiem ograniczającym działanie środowiska siarczanowego na beton może być stosowanie właściwego rodzaju cementu, np. zawierającego granulowany żużel wielkopiecowy [161].

Jednym z naturalnie w środowisku występujących roztworów agresywnych jest woda morska. Beton będący w kontakcie z wodą morską może podlegać różnym działaniom takim jak: agresja chemiczna (obecność chlorków), atak w formie zamrażania i rozmrażania, erozja solna, ścieranie przez zawieszinę piasku w wodzie. Szkodliwość tych czynników na strukturę betonu zależna jest w dużym stopniu od tego, czy beton zanurzony jest na stałe, czy podlega okresowym wpływom wody morskiej [60, 161].

Podczas działania wody morskiej na beton następują reakcje chemiczne, w wyniku których powstaje  $\text{Mg(OH)}_2$ , tzw. brucyt, odkładający się w porach przy powierzchni betonu i tworzący warstwę przeszkadzającą dalszym reakjom. Jeśli jednak ścieranie będzie w stanie usunąć osady powierzchniowe brucytu, wówczas reakcje z jonami magnezowymi będą przebiegały nadal. Wydaje się zatem, iż stałe zanurzenie w wodzie morskiej poprawia warunki ekspozycji betonu w tym środowisku [134, 161]. Szczególnie istotny jest także właściwy dobór materiałów wiążących stosowanych w produkcji betonu narażonego na działanie wody morskiej, tak aby uzyskać beton o niskiej przepuszczalności [12, 60, 132, 134]. W tym celu Kurdowski [134] proponuje stosowanie dodatków hydraulicznych lub pucolanowych, ale takich, by nie zawierały dużo związków glinu, które prowadzą do powstawania uwodnionych glinianów wapnia, mających tendencję do szybszego ulegania korozji siarczanowej.

Właściwości mechaniczne betonu w podwyższonych temperaturach zależą od zmian zachodzących podczas ogrzewania w strukturze zaczynu, kruszywa oraz w strefie kontaktowej kruszywo – zaczyn [181]. Generalnie przyjmuje się, że do temperatury 300°C betony zwykłe na cemencie portlandzkim nie obniżają w zasadzie swoich właściwości wytrzymałościowych. W wyższych temperatu-



racz struktura betonu powoli ulega zniszczeniu, obniżając jego wytrzymałość i trwale deformując. Z reguły całkowite zniszczenie betonu następuje w temperaturze około 600°C i wyższej [134]. Głównym powodem spadku wytrzymałości wygrzewanego betonu są przeciwne kierunki odkształceń kruszywa i zaczynu, które doprowadzają do zmniejszenia siły przyczepności między nimi. W strukturze zaczynu i kruszywa zmianom objętościowym towarzyszą zmiany chemiczne. Intensywność ich oddziaływania na właściwości betonu zależy szczególnie od szybkości nagrzewania i wysokości temperatury. Mimo zwartej i krystalicznej budowy podwyższona temperatura obniża wytrzymałość betonu. Nie bez znaczenia jest w tej sytuacji także rodzaj kruszywa. Znaczny spadek wytrzymałości dotyczy w głównej mierze betonów z kruszywem wielomineralnym (żwirowym często ze znacznym udziałem kwarcu) [134]. Betony na kruszywach ze skał węglanowych, ze względu na monomineralny skład, są bardziej odporne na działanie temperatury niż betony z kruszywem otoczkowym i łamanym ze skał magmowych [181]. Badacze są zgodni [5, 18], że dodatek popiołów lotnych zwiększa odporność kompozytów mineralnych na działanie wysokich temperatur, ale już dodatek np. pyłu krzemionkowego powinien być poprzedzony dokładniejszymi badaniami. Behnood i Ziari [18] sugerują, iż jedynie dodatek pyłu krzemionkowego nieprzekraczający 6% (przy  $w/c=0,35$ ) nie będzie obniżał odporności konstrukcji na wysokie temperatury.

Gdy jednak temperatura stwardniałego, nasyconego wodą betonu ulega obniżeniu, woda w porach kapilarnych zaczynu cementowego zamarza w sposób podobny do zamarzania wody w kapilarach skał, powodując pęcznienie betonu. Jeśli po stopieniu lodu nastąpi ponowne zamrażanie, zaznaczy się dalsze rozszerzanie. Takie powtarzanie zamrażania i rozmrażania daje efekt kumulacyjny. Proces zachodzi głównie w zaczynie cementowym.

W wyniku zamrażania następuje wzrost objętości wody o około 9% tak, że nadmiar wody zostaje wyciśnięty z danej pustki. W ten sposób następuje pęcznienie betonu. Efekt pęcznienia uzyskiwany jest także poprzez zjawisko dyfuzji wody, prowadzące do tworzenia się stosunkowo niewielkiej liczby bryłek lodowych. Przyczyną dyfuzji jest ciśnienie osmotyczne, spowodowane lokalnym wzrostem stężenia roztworu, związanym z wydzielaniem się w porach „czyste-go” lodu [134, 161]. Gdy ciśnienie rozwarstwiające w betonie przekroczy jego wytrzymałość na rozciąganie wtedy następuje uszkodzenie. Zakres takich uszkodzeń jest różny – począwszy od mikrospekkań do odpryskiwania fragmentów z powierzchni, pękania próbek i do pełnego zniszczenia materiału.

Karbonatyzacja kompozytów jest kolejnym czynnikiem wpływającym na ich trwałość [230]. Składnikiem zaczynu cementowego ulegającym karbonatyzacji jest wodorotlenek wapnia [45, 179]. W wyniku reakcji wodorotlenku wapnia z dwutlenkiem węgla, przy określonej wilgotności powietrza tworzy się węglan wapnia [36, 209]. Związek ten lokuje się w porach i kapilarach zaczynu cementowego, powodując skurcz zaczynu i związane z nim naprężenia prowadzące do powstawania spekkań i obniżenia trwałości betonu, a tym samym mogą-

ce przyczynić się do zwiększenia ryzyka związanego z uwalnianiem się metali ciężkich do środowiska. Dwutlenek węgla w małych ilościach nie jest jednak gazem szkodliwie oddziałującym na strukturę zaczynu cementowego, gdyż w wyniku tworzenia się nieznacznej ilości węglanu wapnia zostaje doszczelniona jego struktura [179, 209].

Postęp karbonatyzacji jest tym wolniejszy, im wyższa jest szczelność betonu. Od porowatości zależy także wytrzymałość betonu, ale cecha ta zmienia się w czasie dojrzewania w różny sposób dla cementów portlandzkich i cementów z dodatkami mineralnymi. Hydratacja dodatków przebiega wolniej, a korzystne zmiany porowatości zachodzą po dłuższym okresie czasu, co należy mieć na uwadze przy doborze spoiw do matryc narażonych na działanie dwutlenku węgla [134].

W odniesieniu do wymywania metali ciężkich znaczenie karbonatyzacji związane jest z faktem, że obniża ona pH roztworów w porach stwardniałego zaczynu cementowego z poziomu ok. 12,6–13,5 do wartości około 9. W konsekwencji, zmianie może ulec poziom wymywania metali ciężkich, w zależności od tego jak ich rozpuszczanie zależy od pH cieczy porowej [85, 245, 247].

Podsumowując, można zatem stwierdzić, iż niedostateczna trwałość betonu (w tym także zestalającego odpady niebezpieczne) przejawia się zniszczeniem betonu, które powodowane może być czynnikami zewnętrznymi, ale także czynnikami występującymi w strukturze betonu [74]. Te różne oddziaływania mogą mieć zatem charakter fizyczny, chemiczny lub mechaniczny. Uszkodzenia mechaniczne powstają np. przez ściskanie, erozję. Chemiczne są związane z oddziaływaniem agresywnych jonów, takich jak chlorki, siarczany lub dwutlenek węgla. Fizyczne przyczyny spadku trwałości mogą związane być z działaniem niskich lub wysokich temperatur na beton [161].

Powyższe powoduje, iż autorzy wielu publikacji są zgodni co do faktu, że nie jest możliwe uogólnienie stwierdzeń w zakresie trwałości matryc zestalających odpady w kontekście ich użycia dla różnych rodzajów odpadów. Zbyt wiele czynników wewnętrznych oraz zewnętrznych ma na to wpływ [16, 20, 42, 61, 148].

Autorka w monografii dokonuje próby określenia właściwego zakresu badań, który jest niezbędny, by umożliwić lub przybliżyć właściwą ocenę trwałości matryc zestalających. W literaturze nie ma bowiem pozycji, które w jasny sposób określałyby metody badawcze obejmujące całościowo problem trwałości matryc zestalających odpady niebezpieczne.

Wydaje się, iż koniecznym jest określanie wytrzymałości na ściskanie matryc eksponowanych w różnych środowiskach eksploatacji. Nieodzownym jest także badanie takich właściwości jak: porowatość, głębokość penetracji wody, nasiąkliwość. Szczegółowe badania wymagałyby również oceny mikrostruktury kompozytów. Dopiero analiza wszystkich tych parametrów pozwala ocenić efektywność zestalania w kontekście trwałości kompozytów.

## 7.1. Koncepcja badań własnych

Badania skoncentrowano na badaniu właściwości fizykomechanicznych i mikrostrukturalnych betonów zawierających w swoim składzie odpad niebezpieczny GO (o charakterystyce podanej w podrozdziale 4.7.3). W związku z tym, w mieszankach betonowych o składzie podanym w podrozdziale 5.2.1. 10% cementu/spoiwa zastępowano odpadem niebezpiecznym (GO).

Mieszanki betonowe z dodatkiem odpadu niebezpiecznego oznaczano następująco:

- beton na cemencie portlandzkim – CEM I+GO
  - beton na cemencie portlandzkim popiołowym – CEM II/B-V+GO
  - beton na cemencie hutniczym – CEM III/B+GO
  - beton na spoiwie z 40% dodatkiem popiołu fluidalnego – CEM I+40%PF+GO
- Zarabiano także próbki referencyjne (bez dodatku odpadu). Obie serie próbek przygotowano tak, jak opisano w podrozdziale 5.2.1. i poddawano badaniom fizykomechanicznym.

Wpływ środowisk agresywnych lub zmiennych warunków środowiskowych oceniano dla próbek betonów zestalających odpad niebezpieczny (GO) poprzez wykorzystanie następujących procedur:

### 1. Wpływ środowiska wodnego o obniżonym pH

Próbki betonów przygotowano zgodnie z zasadą podaną w podrozdziale 4.3. pkt. 2. Próbki zalewano cieczą zakwaszoną kwasem azotowym V do pH 4 i pozostawiano do terminów badań.

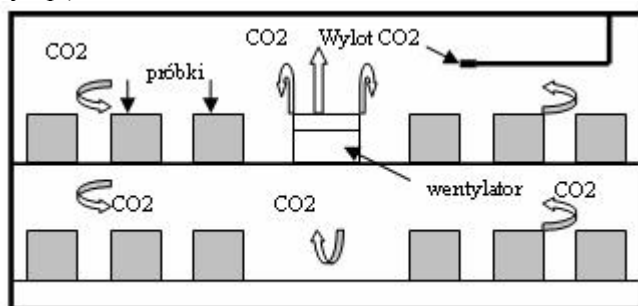
### 2. Wpływ cyklicznego przemarzania

Próbki po 28 dniach dojrzewania w warunkach laboratoryjnych zalano 1,8 dm<sup>3</sup> wody i poddano 300 cyklom zamrażania i odmrażania w wodzie w przedziale temperatury od -18°C do +18°C. Badanie trwało około 3 miesięcy.

### 3. Wpływ karbonatyzacji

Próbki po rozformowaniu podzielono na dwie serie i umieszczono na okres jednego roku i dwóch lat w różnych środowiskach. Jedną serię próbek umieszczono w szczelnej komorze karbonatyzacji, w której stężenie CO<sub>2</sub> wynosiło 1% przy wilgotności względnej 95% i temperaturze równej +20°C. Komora karbonatyzacji była wyposażona w wentylator umożliwiający jednolite rozproszenie CO<sub>2</sub>. Próbki układano na kratkach metalowych, tak by umożliwić kontakt jak największej powierzchni betonu z otaczającym środowiskiem (rysunek 7.1). Druga partia kostek betonowych została wystawiona na działanie CO<sub>2</sub> zawartego w powietrzu atmosferycznym, którego stężenie waha się w granicach 0,03–0,04%. Należy jednak zaznaczyć, iż próbki te poza działaniem dwutlenku węgla narażone były na wszystkie

pozostałe warunki atmosferyczne (deszcz, śnieg, wiatr, słońce, zmiany temperatury itp.).



Rys. 7.1. Schemat umieszczania próbek betonowych w komorze karbonatyzacji

#### 4. Wpływ środowiska siarczanowego

Próbki betonów przygotowano zgodnie z zasadą podaną w podrozdziale 4.3. pkt. 2. Jako cieczy działającej na próbki użyto roztworu siarczanowego sporządzonego zgodnie z recepturą podaną w pr ENV 196-X:1995 [25n]. Roztwór siarczanowy ma koncentrację  $16,0 \pm 0,5$  g  $\text{SO}_4$  na  $\text{dm}^3$  i jest przygotowywany z siarczanu sodu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  lub uwodnionego siarczanu sodu  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  rozpuszczonego w wodzie destylowanej. Wpływ środowiska siarczanowego na właściwości mechaniczne betonów określano po 1 i 2 latach przechowywania próbek w tym środowisku.

#### 5. Wpływ wody morskiej

Próbki betonów przygotowano zgodnie z procedurą podaną w 4.3. pkt. 2. Jako cieczy działającej na kostki betonowe użyto wody morskiej sporządzonej zgodnie z recepturą podaną w pr ENV 196-X:1995 [25n]. W celu przygotowania wody analogicznej do wody morskiej, rozpuszczano następujące związki w 1000 g wody destylowanej:

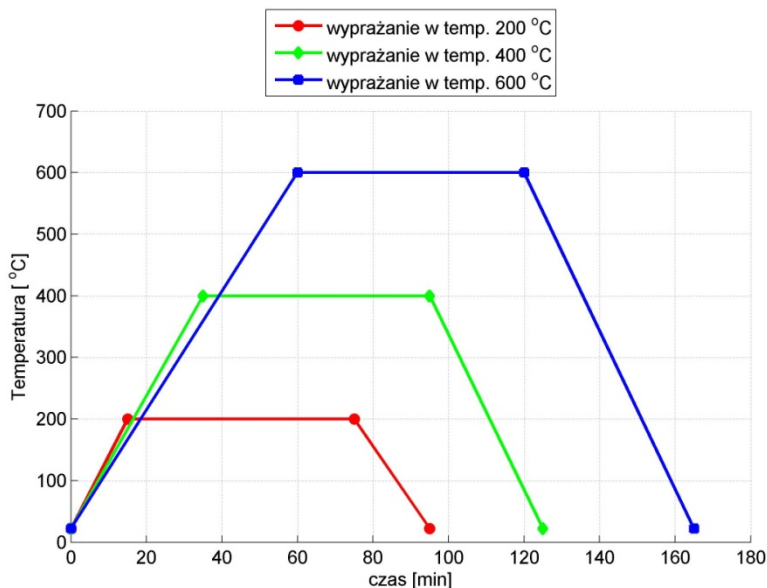
- chlorek sodu ( $\text{NaCl}$ ) 30,0g
- chlorek magnezu ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 6,0g
- siarczek magnezu ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 5,0g
- siarczek wapnia ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 1,5g
- węgiel potasu ( $\text{KHCO}_3$ ) 0,2g

Wpływ wody morskiej na właściwości mechaniczne betonów określano po 1 i 2 latach przechowywania próbek w tym środowisku.

#### 6. Poddawanie próbek betonowych działaniu wysokich temperatur

Badanie zostało przeprowadzone w trzech różnych temperaturach  $200^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$  i  $600^\circ\text{C}$ . Przed przystąpieniem do procesu wyprażania próbki zostały zważone, a następnie wysuszone do stałej masy w temperaturze  $105^\circ\text{C}$  przez 24 h i zważone ponownie. Próbki wyprażano grupami w kolejnych tempera-

turach, każdorazowo nagrzewając piec do danej temperatury, utrzymując próbki przez 1 godzinę w zadanej temperaturze, a następnie schładzając piec do temperatury pokojowej. Przebieg zmian temperatury podczas wyrażania próbek przedstawiono na rys. 7.2. Następnie badano wytrzymałości na ściskanie zgodnie z PN-EN 12390-3:2002 [12n].

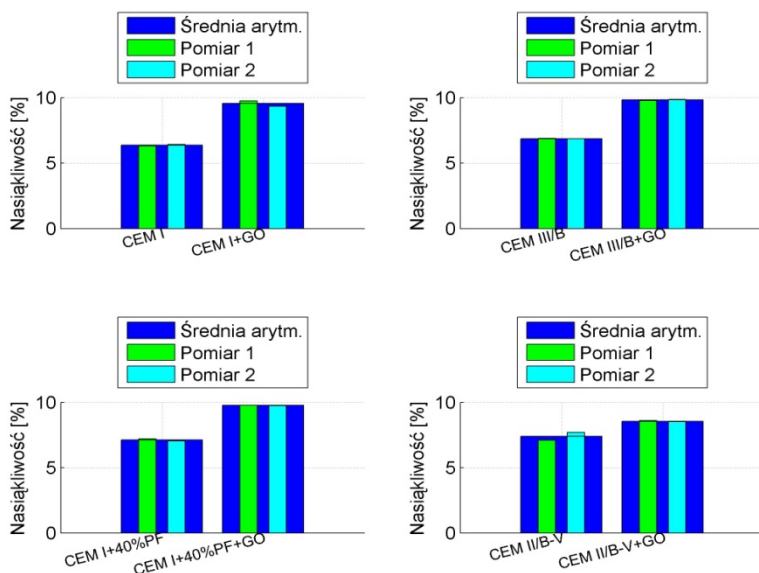


Rys. 7.2. Przebieg zmian temperatury w czasie wyrażania betonu z dodatkiem odpadu niebezpiecznego

## 7.2. Właściwości fizykomechaniczne betonów z dodatkiem odpadu niebezpiecznego

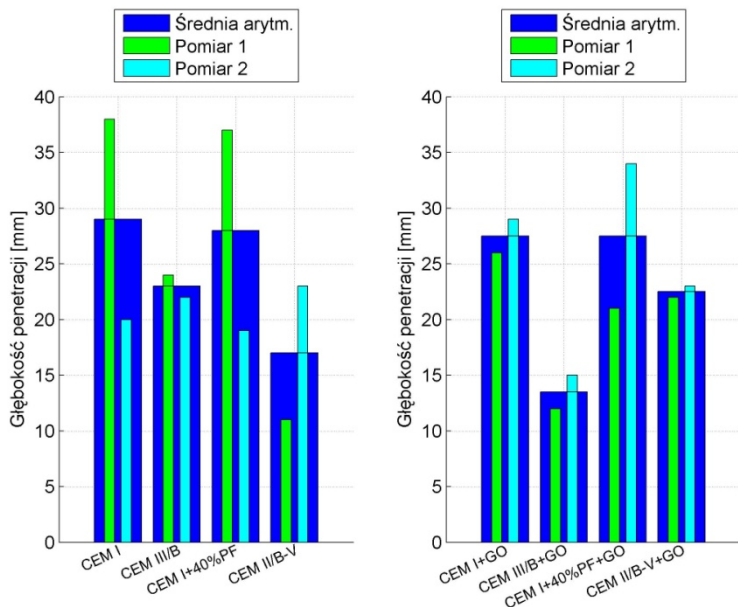
### 7.2.1. Nasiąkliwość i głębokość penetracji wody

Nasiąkliwość betonów oraz głębokość penetracji wody w betonie to jego podstawowe cechy, które determinują trwałość matryc. Dają one informację o możliwościach i intensywności wnikania płynów w strukturę wewnętrzną matryc [134, 210]. W toku badań właściwości te oceniono, zarówno dla próbek bez, jak i z dodatkiem odpadu niebezpiecznego (GO).



Rys. 7.3. Nasiąkliwości betonów z dodatkiem odpadu niebezpiecznego (GO) w porównaniu do próbek referencyjnych

Źródło: badania własne.



Rys. 7.4. Głębokość penetracji wody w betony na różnych spoiwach bez i z dodatkiem odpadu niebezpiecznego (GO)

Źródło: badania własne.

Wyniki badań przedstawiono na wykresach (rys. 7.3. i 7.4.). Odpad niebezpieczny GO powoduje zwiększenie nasiąkliwości betonów. Najmniejsze, o ok. 2%, zaobserwowano dla betonu z cementu portlandzkiego popiołowego. Jednocześnie wzrosła głębokość penetracji wody dla próbek na tym cemencie z dodatkiem odpadu GO w stosunku do próbek referencyjnych.

Zaobserwowano ponadto, że dodatek odpadu doszczelnił struktury betonu na cemencie hutniczym CEM III/B, co spowodowało spadek głębokości penetracji wody (rys. 7.4.).

Warto podkreślić również, że dodatek odpadu niebezpiecznego GO spowodował zmniejszenie rozrzutów w pomiarze głębokości penetracji wody w obrębie serii dwupróbkowych.

Głębokość penetracji wody jest cechą betonu wykorzystywaną w jakościowej ocenie betonów. Penetracja poniżej 30 mm pozwala sklasyfikować beton za Nevilleem [161] jako „nieprzepuszczalny w warunkach korozyjnych, tzn. w warunkach występującej agresji”. Wciąż jednak obszar wnikania wody w struktury betonu zestalającego odpad niebezpieczny jest szczególnie narażony na działanie środowisk agresywnych i to właśnie w tym obszarze może dochodzić do jego niszczenia, a także utraty wytrzymałości.

### 7.2.2. Wytrzymałość na ściskanie (modelowanie przebiegu)

Badania wytrzymałości na ściskanie wykonano zarówno dla próbek z dodatkiem odpadu niebezpiecznego (GO), jak i betonów referencyjnych.

Uzyskane rezultaty wsparto autorskim modelowaniem matematycznym, podobnie jak proponują to inni badacze w odniesieniu do wytrzymałości kompozytów cementowych [8, 191, 234, 259, 260]. Autorzy tych prac wykorzystują modele matematyczne do opisu przebiegów czasowych oraz do predykcji wartości wytrzymałości na ściskanie.

Przebieg czasowy wytrzymałości  $R_c(t)$ [MPa] można aproksymować funkcją nieliniową, której model opisany jest równaniem 5.1. W analizie regresji wykorzystano trzy różne funkcje regresji określone równaniami 5.2., 7.2. i 7.3., które zastosowano dla znormalizowanych wartości zmierzonych w pomiarach. Funkcje te charakteryzują się przebiegiem czasowym podobnym do analizowanych.

Aproksymata funkcji regresji  $\widehat{y}_1(t)$  zwanej dalej „Model Exp” ma postać opisaną równaniem 5.2. Aproksymata funkcji regresji  $\widehat{y}_2(t)$  zwanej dalej „Model Pow” ma postać opisaną równaniem 7.2.

$$\widehat{y}_2(t) = at^b \quad (7.2.)$$

gdzie:  $\widehat{y}_2(t)$  – aproksymata funkcji regresji,  
 $a, b$  – estymaty parametrów strukturalnych funkcji regresji,  
 $t$  – zmienna niezależna, czas.

Aproksymata funkcja regresji  $\widehat{y}_3(t)$  zwanej dalej „Model Log” ma postać opisaną równaniem (7.3.).

$$\widehat{y}_3(t) = a(1 + \log_{10} t) \quad (7.3.)$$

gdzie:  $\widehat{y}_3(t)$  – aproksymata funkcji regresji,  
 $a$  – estymata parametru strukturalnego funkcji regresji,  
 $t$  – zmienna niezależna, czas.

Parametry strukturalne poszczególnych funkcji regresji oszacowano przy zastosowaniu Metody Najmniejszych Kwadratów (MNK). Następnie poddano je procesowi optymalizacji, w którym wykorzystano metodę Nelder-Mead Simplex. Przy czym zastosowano kryterium minimalnej normy reszt  $\delta_r$  (równanie 5.4.). Jako miarę dopasowania estymowanych parametrów funkcji regresji do empirycznych wartości zastosowano współczynnik determinacji  $R^2$ , będący kwadratem współczynnika korelacji  $r$ , opisanego równaniem 5.5. Wartości  $R^2$  zaznaczono w legendzie przedstawionych rysunków.

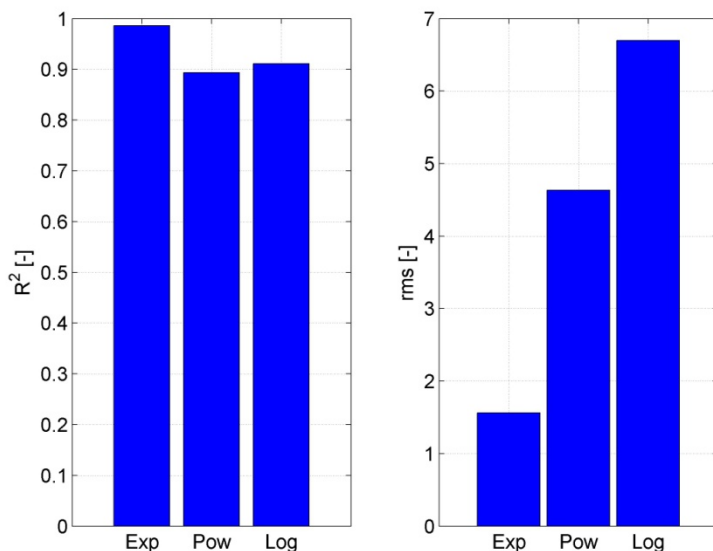
Ponadto w celu wyodrębnienia funkcji regresji, dopasowanej najbardziej spośród analizowanych, określono wartości rms, które obliczono według równania 7.4. Wartości rms zaznaczono w legendzie przedstawionych rysunków.

$$rms = \frac{\delta_r}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{n}} \quad (7.4.)$$

gdzie: rms – wartość współczynnika dopasowania,  
 $\delta_r$  – wartość normy reszt,  
 $y_i$  –  $i$ -ta zmienna empiryczna,  
 $\hat{y}_i$  –  $i$ -ta zmienna teoretyczna (estymowana),  
 $n$  – liczba danych wchodzących w skład jednego przebiegu czasowego (częstość populacji).

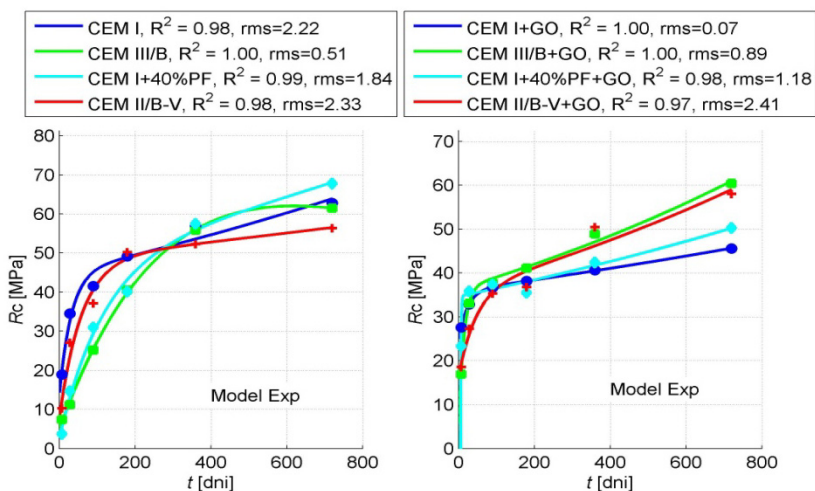
Na rysunku 7.5. zestawiono średnie arytmetyczne wartości  $R^2$  i wartości rms, obliczone dla 46 przebiegów czasowych zmierzonych wartości (dla ośmiu próbek betonów i dla 38 spoiw bez i z dodatkiem jonów metali ciężkich), dla trzech badanych modeli. Na podstawie analizy wartości otrzymanych średnich  $R^2$  i rms, można uznać, że modelem, który najdokładniej, spośród analizowanych, opisuje badane przebiegi czasowe jest model EXP, który uzyskuje średnio najwyższe wartości współczynnika determinacji  $R^2$  i jednocześnie najniższe wartości rms.





Rys. 7.5. Średnie arytmetyczne wartości  $R^2$  i rms

Źródło: badania własne.



Rys. 7.6. Przebiegi czasowe wytrzymałości na ściskanie betonów bez i z dodatkiem odpadu niebezpiecznego (GO)

Źródło: badania własne.

Odpad niebezpieczny generalnie powoduje obniżenie wytrzymałości betonów z jego dodatkiem, w długich okresach badawczych (do 360 dni). Najwyższy, bo ok. 30% spadek wytrzymałości zaobserwowano dla betonu na spoiwie z dodatkiem popiołu fluidalnego (próbki 2-letnie). Są jednak takie matryce, które wyróżniają się nieco wyższymi (kilka MPa) wytrzymałościami po dwóch latach hydratacji, w porównaniu do próbek referencyjnych (rys. 7.6.). Należą do nich betony zesalające na cementach z dodatkami mineralnymi (CEM II/B-V i CEM III/B).

### 7.2.3. Wpływ zmiennych warunków ekspozycji na wytrzymałość betonów z dodatkiem odpadu niebezpiecznego (GO)

Przechowywanie próbek betonów z dodatkiem odpadu niebezpiecznego w cieczy o pH 4 powoduje spadek wytrzymałości betonów (tabela 7.1.). Obniżenie wytrzymałości w środowisku kwaśnym jest obserwowane niemal w każdym okresie badawczym i w każdym przypadku. Najwyższe wytrzymałości w tym środowisku, w długim okresie badawczym, uzyskuje beton na cementie hutniczym CEM III/B+GO.

**Tabela 7.1.**

Wytrzymałość na ściskanie betonów z odpadem niebezpiecznym (GO) przechowywanych w cieczach o różnym pH

Oznaczenie betonu	pH środowiska wodnego	Wytrzymałość na ściskanie [MPa] po czasie ekspozycji:					
		7 dni	28 dni	90 dni	180 dni	360 dni	720 dni
CEM I+GO	pH 7	27,6	32,9	36,7	38,2	40,6	45,6
	pH 4	25,3	30,8	37,7	39,0	39,2	43,2
CEM II/B-V+GO	pH 7	18,6	27,3	35,3	36,8	50,4	57,9
	pH 4	17,6	23,1	28,8	32,1	40,2	49,7
CEM III/B+GO	pH 7	16,9	33,1	37,8	41,1	48,9	60,4
	pH 4	17,3	25,3	34,5	39,8	45,1	51,5
CEM I+40%PF+GO	pH 7	23,3	32,9	37,4	35,5	42,4	50,3
	pH 4	19,2	22,2	30,1	32,2	35,0	40,2

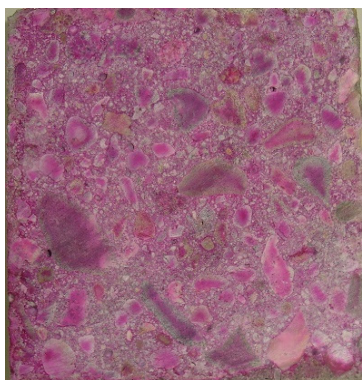
Zródło: badania własne.

Działanie dwutlenku węgla, zarówno zawartego w powietrzu atmosferycznym, jak i w komorze karbonatyzacji okazało się niekorzystne dla wytrzymałości betonów z odpadem niebezpiecznym (rys. 7.7. i tabela 7.2). Proces karbonatyzacji postępował szybciej, gdy próbki eksponowano w komorze

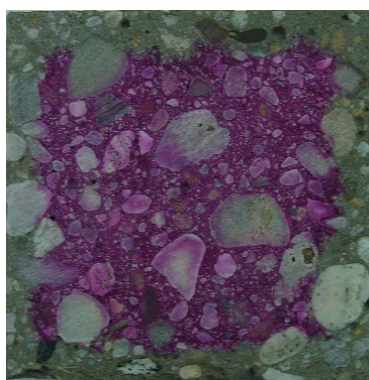
karbonatyzacji. W tych warunkach wytrzymałość próbek obniżała się również w znacznym stopniu. Betony z dodatkiem odpadu niebezpiecznego w większym stopniu opierały się procesowi karbonatyzacji, gdy zawarte były w nich popioły lotne krzemionkowe i granulowany żużel wielkopiecowy (próbki: CEM II/B-V+GO i CEM III/B+GO). Taka obserwacja nie do końca jest zgodna z tezą zawartą np. w publikacji Czarneckiego i Woyciechowskiego [45]. Autorzy ci twierdzą, iż to właśnie żużel wielkopiecowy jest odpowiedzialny za przyspieszenie karbonatyzacji. W przypadku popiołu lotnego efekt ten nie jest już tak jednoznaczny. Są bowiem opinie, według których popiół może zarówno hamować postęp karbonatyzacji poprzez doszczelnienie struktur lub ją przyspieszać poprzez zużywanie do reakcji pucolanowej  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , a dyfundujący dwutlenek węgla wnika wtedy głębiej w struktury betonu [45, 70, 203].

Otrzymany w badaniach własnych efekt wolniejszego postępu karbonatyzacji w betonach zestalających odpad niebezpieczny, a zawierających popioły lotne i żużel wielkopiecowy, może być efektem synergii związanym z doszczelnieniem struktur, zarówno przez dodatki mineralne, jak i odpad.

a)



b)



**Rys. 7.7.** Stan skarbonatyzowania betonów na CEM I+GO (a) i CEM I+40%PF+GO (b) po rocznym ekspozycji próbek w środowisku naturalnym

Źródło: badania własne.

Gdy betony zestalające odpad niebezpieczny poddano działaniu środowisk agresywnych chemicznie (roztwór siarczanowy i woda morską) przez okres 1 roku oraz dwóch lat, okazało się, iż najbardziej trwały w tych środowiskach jest beton z cementem hutniczym (tabela 7.3.). Zaskakującym może okazać się fakt, iż 40% dodatek popiołu fluidalnego do betonu może także poprawiać wytrzymałość na ściskanie próbek przechowywanych w środowisku agresywnym, w porównaniu do betonu na cemencie portlandzkim. Nie należy jednak tej obserwacji traktować jako wyjątek. Już Giergiczny [70] w swoich badaniach nad korozją zapraw z cementów z dodatkami popiołów o wysokiej zawartości wapnia zauważył podobną zależność. Beton na CEM I+GO wyróżnia się spośród analizowanych próbek najniższymi wytrzymałościami na ściskanie po 2 latach działa-

nia środowisk agresywnych chemicznie. W tym samym czasie beton na cemencie portlandzkim w badaniach prezentowanych w pracy [70] uległ rozpadowi.

**Tabela 7.2.**

Głębokość karbonatyzacji oraz wytrzymałość na ściskanie betonów z dodatkiem odpadu niebezpiecznego po roku i 2 latach ekspozycji

Oznaczenie betonu	Warunki przechowywania	Głębokość karbonatyzacji [mm]	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	Głębokość karbonatyzacji [mm]		Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	
				1 rok		2 lata	
CEM I+GO	ś.n.	0,0	40,3	7,7	35,7		
	k.k.	0,0	39,5	8,1	32,4		
CEMI+40%PF+GO	ś.n.	7,8	38,3	13,2	31,4		
	k.k.	9,3	32,5	15,3	28,4		
CEMII/B-V+GO	ś.n.	1,3	38,3	6,1	37,8		
	k.k.	7,5	35,7	10,0	34,6		
CEM III/B+GO	ś.n.	5,7	37,8	6,8	36,1		
	k.k.	6,1	35,1	7,8	32,4		

ś.n. – środowisko naturalne

k.k. – komora karbonatyzacji

Źródło: badania własne.

**Tabela 7.3.**

Wytrzymałość na ściskanie betonów z odpadem niebezpiecznym (GO) przechowywanych w roztworach agresywnych i wodzie destylowanej

Beton na:	Środowisko wodne przechowywania betonu	Wytrzymałość na ściskanie [MPa] po upływie:	
		1 roku	2 lat
CEM I+GO	Woda destylowana	40,64	45,60
	Roztwór siarczanowy	30,40	25,60
	Woda morską	29,60	23,70
CEM I+40%PF+GO	Woda destylowana	42,40	50,32
	Roztwór siarczanowy	37,15	35,65
	Woda morską	32,70	30,54
CEM II/B-V +GO	Woda destylowana	50,44	57,98
	Roztwór siarczanowy	34,78	32,00
	Woda morską	29,98	25,90
CEM III/B+GO	Woda destylowana	45,90	60,40
	Roztwór siarczanowy	43,50	40,80
	Woda morską	31,40	32,90

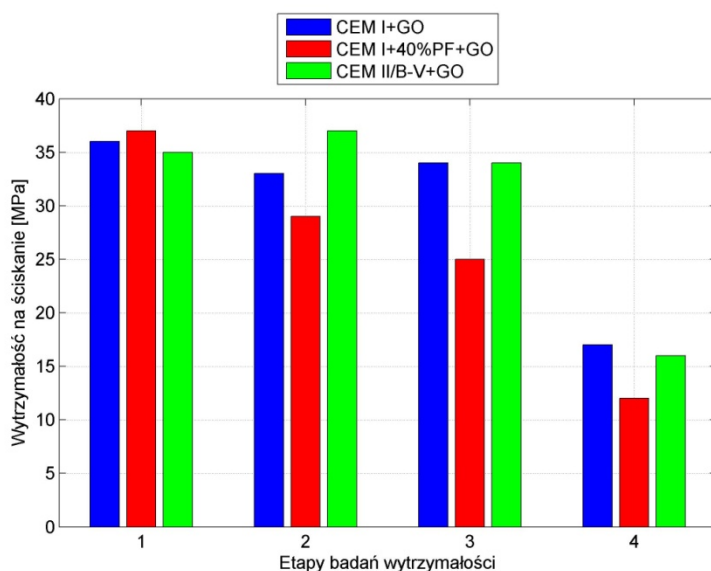
Źródło: badania własne.

Beton na cemencie portlandzkim zestalający odpad niebezpieczny (GO) oraz na cementach z dodatkami popiołów lotnych, narażony na działanie wysokich temperatur (200°C, 400°C i 600°C) wykazuje spadek wytrzymałości w porównaniu do próbek kontrolnych [121]. Próbki betonów na CEM I+GO i CEM II/B-V+GO wykazują wytrzymałość podobną do próbki referencyjnej, aż do trzeciego etapu badań. Natomiast spadkiem wytrzymałości już po ekspozycji

w 200°C cechuje się beton na spoiwie z popiołem fluidalnym. Wyraźnie widoczny spadek wytrzymałości na ściskanie dla wszystkich badanych próbek występuje dopiero w temperaturze 600°C, wytrzymałość wówczas spada o ponad 50%.

Rezultaty badań wytrzymałości poszczególnych próbek po wszystkich etapach badań w porównaniu do betonów referencyjnych (w tym przypadku jest to 90-dniowy beton nie poddawany działaniu wysokich temperatur) przedstawiono na rysunku 7.8.

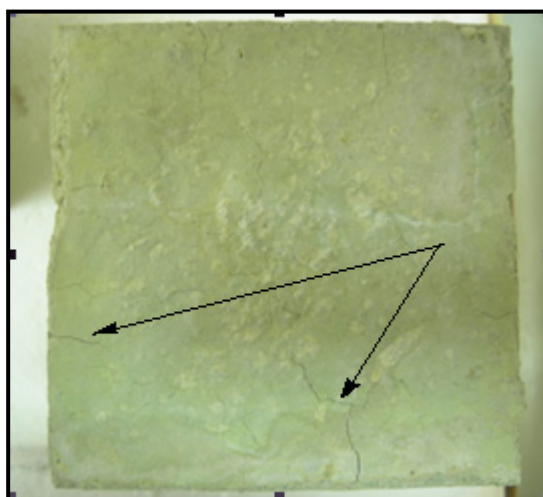
Obróbka termiczna powoduje widoczne zmiany w wyglądzie betonów. Zdjęcia wykonane po kolejnych etapach wyprężania uwidaczniają deformacje próbek. Najwyraźniejsze zmiany powierzchniowe występują po wyprężaniu w temperaturze 600°C. Stanowią je liczne spękania, przebarwienia oraz przypalenia (rys. 7.9.–7.11.). Próbki betonu po wyprężeniu w temp. 400°C i 600°C przybierają kolor żółtawozielony, co może być związane z obecnością dużych ilości chromu zawartego w odpadzie niebezpiecznym GO (tabela 4.9.).



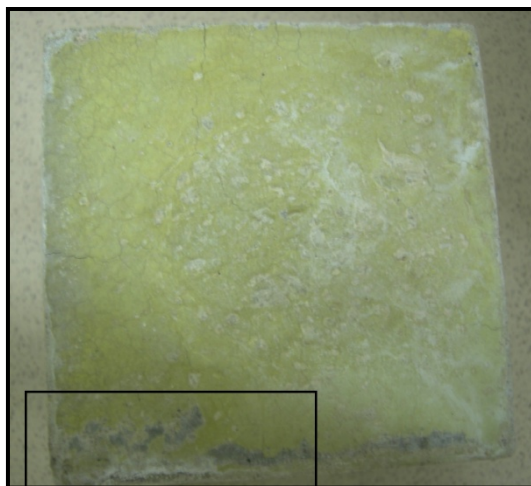
**Rys. 7.8.** Wytrzymałość na ściskanie betonów z dodatkiem odpadu niebezpiecznego GO; 1 – wytrzymałość betonów po okresie 90 dni, 2 – wytrzymałość betonów po wyprężeniu w temp. 200°C, 3 – wytrzymałość betonów po wyprężeniu w temp. 400°C, 4 – wytrzymałość betonów po wyprężeniu w temp. 600°C. Źródło: badania własne.



**Rys. 7.9.** Beton z dodatkiem odpadu niebezpiecznego na spoiwie CEM I+40%PF+GO po wyprażeniu w temperaturze 400°C z widocznym w środku przypaleniem  
Źródło: badania własne.



**Rys. 7.10.** Spękania w próbce betonu na spoiwie CEM I+40%PF+GO po wyprężeniu w temperaturze 600°C  
Źródło: badania własne.



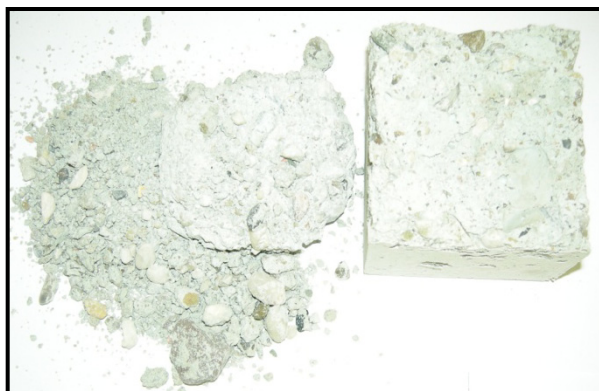
**Rys. 7.11.** Beton na spoiwie CEM I+GO po wyprężeniu w temperaturze 400°C z uszkodzeniami w strukturze oraz powierzchniowymi przebarwieniami  
Źródło: badania własne.

Całkowitą utratę wytrzymałości betonów zestalających odpad niebezpieczny GO powoduje natomiast działanie procesu cyklicznego zamrażania i rozmrażania do ok. 300 cykli [119, 129]. Badane próbki uległy rozpadowi, a wybrane fotografie obrazujące ich stan przedstawiono na rys. 7.12. i 7.13.



**Rys. 7.12.** Beton na spoiwie CEM I+40%PF+GO po 300 cyklach zamrażania i odmrażania. Źródło: badania własne.

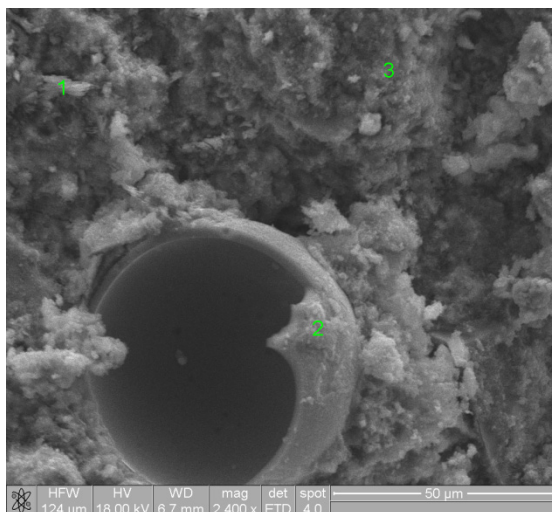




**Rys. 7.13.** Beton na spoiwie CEM III/B+GO po 300 cyklach zamrażania i odmrażania  
Źródło: badania własne.

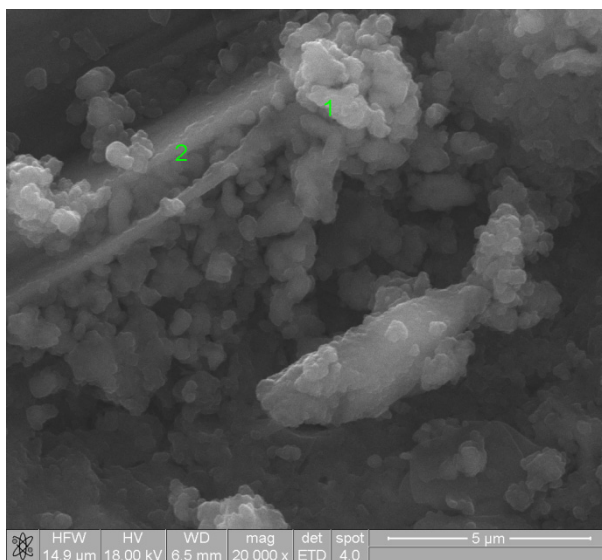
### 7.3. Mikrostruktura zaczynów z dodatkiem odpadu niebezpiecznego

Wiele właściwości mechanicznych stwardniałych zaczynów i betonów zależy nie tylko od składu chemicznego spoiwa, ale także od mikrostruktury produktów hydratacji. Z tego powodu ważna jest znajomość mikrostruktury stwardniałych kompozytów [161]. W toku badań dokonano zatem licznych obserwacji mikrostruktury hydratyzujących zapraw, zarówno bez, jak i z dodatkiem odpadu niebezpiecznego. Wynikiem tych analiz są wnioski uzupełnione przykładowymi zdjęciami mikrostruktury 28-dniowych zapraw (rys. 7.14.–7.18.)

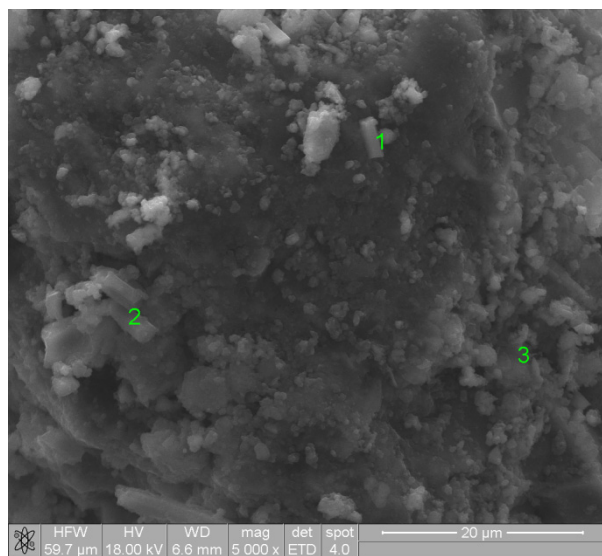


**Rys. 7.14.** Mikrostruktura zaprawy na cemencie CEM II/B-V. Wyraźnie widoczne nieprzereagowane ziarno popiołu lotnego krzemionkowego oraz drobne grudki fazy C-S-H  
Źródło: badania własne.

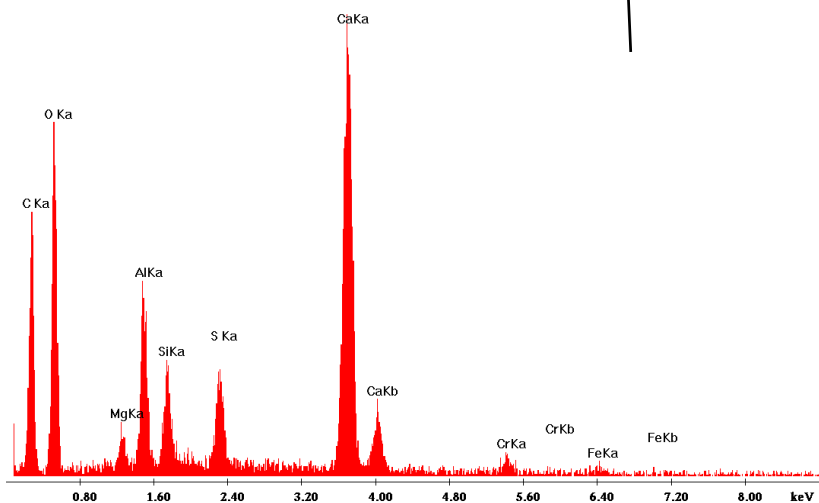
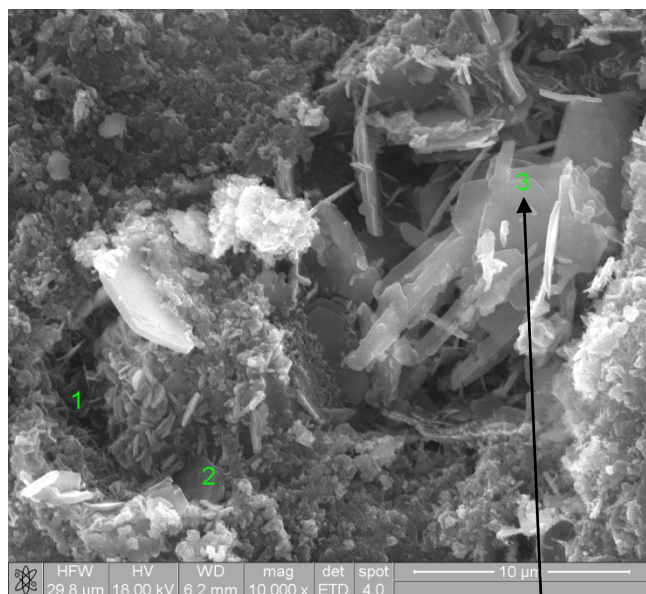




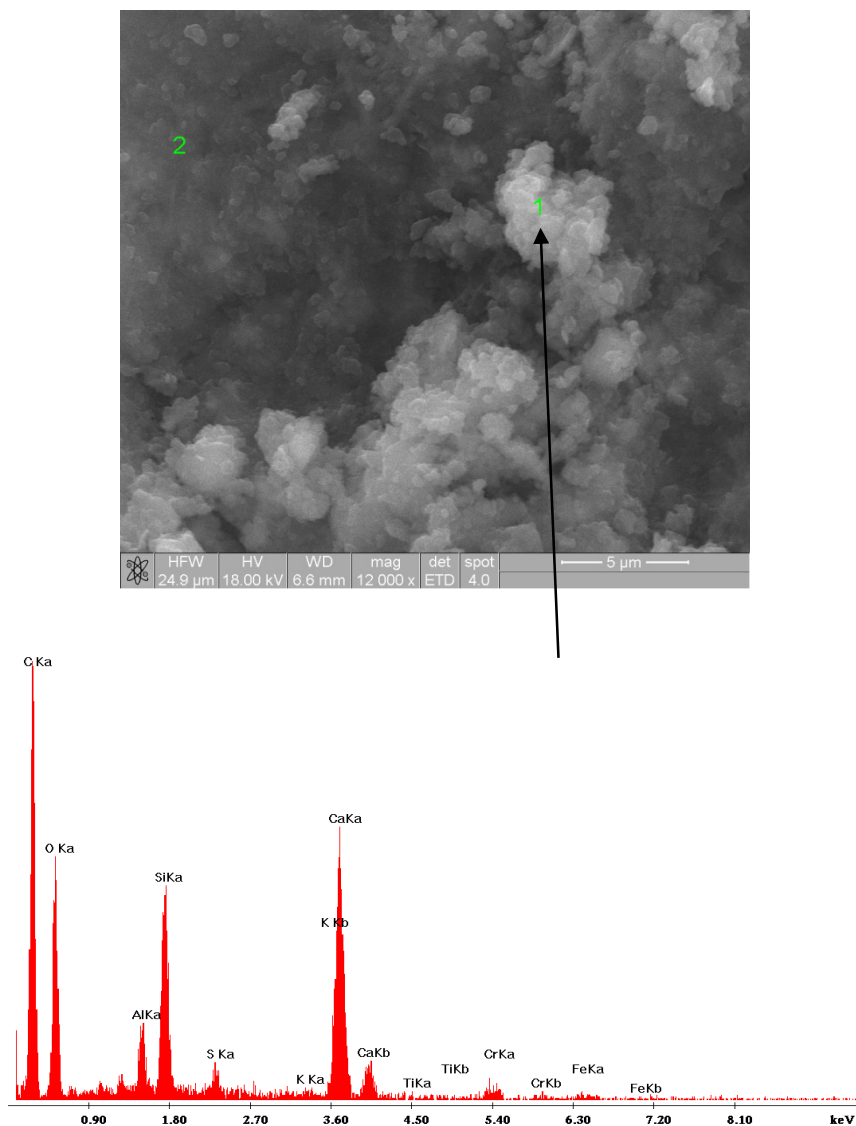
**Rys. 7.15.** Mikrostruktura zaprawy na cemencie CEM III/B. Widoczna żelowa faza C-S-H  
Źródło: badania własne.



**Rys. 7.16.** Mikrostruktura zaprawy na spoiwie CEM I+40%PF. Widoczna żelowa,  
zbita faza C-S-H. Źródło: badania własne.



**Rys. 7.17.** Mikrostruktura zaprawy na spoiwie CEM I+GO. Widoczne obszary wypełnione fazą C-S-H oraz płytkami pozrastanymi ściankami. Poniżej przykładowa analiza EDS w punkcie 3 wskazuje na obecność monosiarczanów z wbudowanymi jonami chromu  
Źródło: badania własne.



**Rys. 7.18.** Mikrostruktura zaprawy na spoiwie CEM III/B+GO. Widoczne zwarte skupiska fazy C-S-H. Poniżej, przykładowa analiza EDS w punkcie 1 wskazuje na obecność w strukturach wbudowanych jonów chromu, tytanu i żelaza  
Źródło: badania własne.

Hydratyzujące zaprawy bez dodatku odpadu niebezpiecznego wykazują obecność żelowej fazy C-S-H zbudowanej z bardzo drobnych skupień. Faza C-S-H wydaje się dość zwarta. Ponadto w 28-dniowych zaprawach występują

nie do końca przereagowane ziarna popiołów lotnych krzemionkowych pokrytych niewielkimi ilościami fazy C-S-H (rys. 7.14.). Występują również niewielkie ilości monosiarczanu.

Natomiast hydratyzujące zaprawy z dodatkiem odpadu niebezpiecznego GO wykazują obecność żelowej, zwartej fazy C-S-H zbudowanej z bardzo drobnych aglomeratów (podobnie jak próbki referencyjne). Wprowadzenie odpadu powoduje jednak pojawienie się obszarów, w których przeważają płytki o nieregularnych krawędziach, tworzące zespoły pozrastane ścianami. Zespoły płytek tworzą trójwymiarową, porowatą strukturę. Nie jest to mikrostruktura typowa dla zaczynu. Można przypuszczać, że są to płytki związane z tworzeniem nowych faz, w obecności metali ciężkich. Dodatek odpadu niebezpiecznego do zapraw prowadzi również do powstawania wyraźnych produktów płytkowych (pokrój heksagonalny wielu płytek wskazuje na obecność portlandytu). Metale ciężkie (szczególnie chrom) wbudowują się w powstające fazy, co potwierdzają punktowe analizy chemiczne.

#### **7.4. Mikroporowatość zaczynów z dodatkiem odpadu niebezpiecznego**

W literaturze dotyczącej porowatości zaczynów cementowych spotykany jest różny podział oraz nazewnictwo porów. Według jednego z nich, używanego w terminologii nauk o betonie, pory dzielą się na [154]:

- pory żelowe o średnicy poniżej 10 nm,
- średnie kapilary o średnicy 10–50 nm,
- duże kapilary o średnicach 50 nm – 10 μm,
- pory powietrzne o średnicach powyżej 10 μm.

Pory żelowe są to pory o najmniejszych wymiarach występujące w mieszaninie utworów koloidalnych oraz w różnym stopniu skryształizowanych hydratych i stanowią w nich wewnętrzne pustki wypełnione wodą. Woda w porach żelowych jest bardzo silnie zaabsorbowana. Pory kapilarne stanowią grupę porów, które mają dominujący wpływ na właściwości betonu (skurcz, odporność na agresję chemiczną, nasiąkliwość, mrozoodporność). Cechą wspólną porów kapilarnych jest ich zdolność do transportu gazów i cieczy, głównie wody i rozpuszczonych w wodzie substancji. Część najmniejszych porów kapilarnych w betonie jest prawie zawsze wypełniona wodą, pozostała część może okresowo oddawać wodę (przez parowanie) i następnie pochłaniać (sorpcja, ciśnienie kapilarne). Pory powietrzne wprowadzane są celowo lub przypadkowo podczas wytwarzania mieszanki betonowej i mają wpływ na jej wytrzymałość [104].

Ogólnie wiadomo, że wytrzymałość matrycy spoiwowych jest determinowana przez porowatość zaczynów, a także kształt i rozkład porów. Wpływ na strukturę porowatości zaczynu ma także ilość i jakość dodatku mineralnego, tj. popiołów lotnych lub granulowanego żużla wielkopiecowego [168, 173]. Porowatość zaczynów ma więc także zasadnicze znaczenie dla trwałości kompozytów zestalających odpady niebezpieczne. Wpływa ona na transport cieczy do wnętrza i ruch wewnątrz betonu, a transport cieczy jest bezpośrednio powią-

zany z poziomem wymywania metali ciężkich ze struktur kompozytów zestalających odpady niebezpieczne. Transport wody zawierającej substancje agresywne może więc być regulowany przez następujące czynniki [165]:

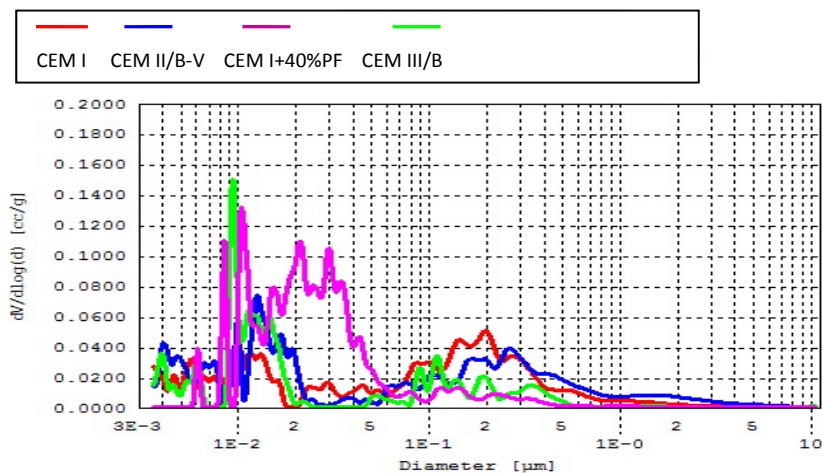
- ciśnienie kapilarne (podciąganie wody w kapilarach),
- ciśnienie krystalizacji produktów hydratacji (np. ettringitu),
- skład cieczy porowej,
- stopień wzajemnych powiązań lub stopień „otwartości” porów (struktura porów).

W niniejszym podrozdziale przeanalizowano wpływ dodatku galwanicznych osadów ściekowych (GO) na porowatość zaczynów. Zaczyny wykonano z cementu portlandzkiego CEM I, cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-V, cementu hutniczego CEM III/B, a także ze spoiwa zawierającego cement portlandzki oraz popiół fluidalny (PF). Zmiany porowatości zaczynów, bez i z dodatkiem odpadu niebezpiecznego, oceniono w funkcji czasu (po 1 i 6 miesiącach hydratacji).

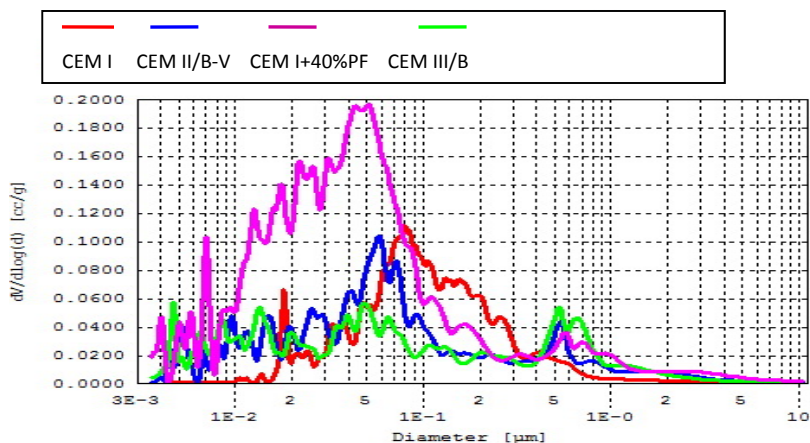
W badanych materiałach, w praktyce nie występowały pory większe niż kilka mikrometrów, zatem wszystkie ilustracje rozkładów wielkości porów przedstawione są w skali logarytmicznej do 10  $\mu\text{m}$ .

Oprogramowanie porozymetru pozwalało również na obliczenie porowatości zaczynów i wartości charakterystycznych wielkości porów dla rozkładów – mediany oraz wartości modalnych (tabela 7.4.).

Rezultaty badań wskazują, iż wraz z postępowaniem hydratacji porowatość zaczynów referencyjnych (bez dodatku odpadu niebezpiecznego) zmienia się, a dotyczy to szczególnie zmian w częstości występowania porów o określonej średnicy. Wraz z upływem czasu następuje wyraźny przyrost ilości porów o średnicach poniżej 0,1  $\mu\text{m}$  (rys. 7.19. i 7.20.). Dotyczy to szczególnie zaczynu na spoiwie CEM I+40% PF. Najniższą porowatość otwartą (P), w całym okresie badawczym, wykazał zaczyn na cemencie hutniczym (tabela 7.4.).



**Rys. 7.19.** Rozkład objętości porów w funkcji ich średnicy w zaczynach bez dodatku odpadu niebezpiecznego GO (po 1 miesiącu hydratacji)  
Źródło: badania własne.



**Rys. 7.20.** Rozkład objętości porów w funkcji ich średnicy w zaczynach bez dodatku odpadu niebezpiecznego GO (po 6 miesiącach hydratacji)  
Źródło: badania własne.

W tabeli 7.4. przedstawiono parametry charakteryzujące rozkład porów w zaczynach referencyjnych oraz zaczynach z dodatkiem odpadu niebezpiecznego (GO) po 1 i 6 miesiącach hydratacji. Podano mediany rozkładu oraz maksima na krzywej rozkładu objętości porów (wartości modalne) dla poszczególnych wielkości porów, przedstawionych na początku niniejszego rozdziału.

Tabela 7.4.

Porowatość otwarta (P) i rozkład porów w zaczynach bez i z dodatkiem odpadu niebezpiecznego (GO) po 1 i 6 miesiącach hydratacji

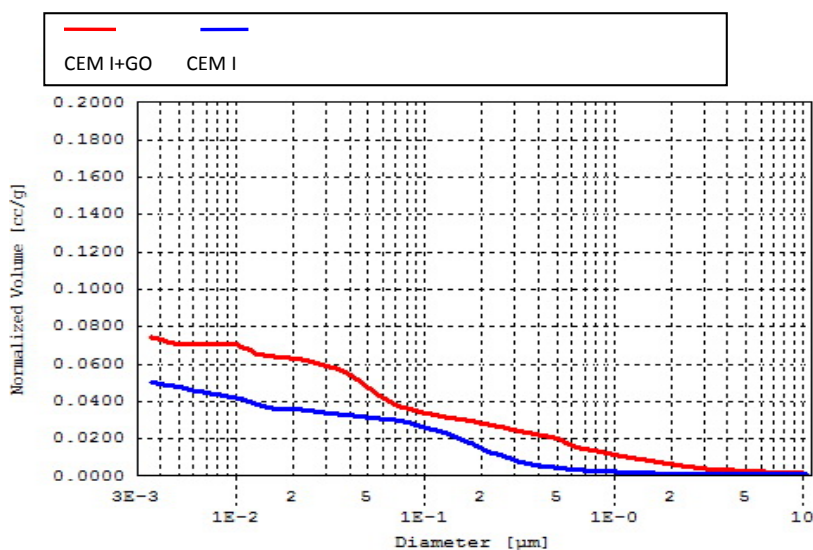
Czas hydratacji	Zaczyn na:	P [%]	Mediana [ $\mu\text{m}$ ]	Wartości modalne [ $\mu\text{m}$ ]
1 miesiąc	CEM I	10,32	0,105	0,20 – 0,01 – 0,006 – <0,004
	CEM II/B-V	11,24	0,074	0,26 – 0,013 – 0,01 – 0,004
	CEM III/B	7,66	0,014	0,11 – 0,009 – 0,006 – 0,004
	CEM I+40%PF	11,66	0,022	0,13 – 0,02 – 0,01 – 0,006
	CEM I+GO	13,61	0,072	0,55 – 0,05 – 0,01 – 0,004
	CEM II/B-V+GO	15,46	0,055	0,52 – 0,05 – 0,01 – <0,005
	CEM III/B+GO	17,36	0,054	0,34 – 0,06 – 0,008 – <0,004
	CEM I+40%PF+GO	22,38	0,095	0,52 – 0,08 – 0,009 – <0,004
6 miesięcy	CEM I	14,61	0,094	0,52 – 0,09 – 0,02
	CEM II/B-V	15,86	0,057	0,54 – 0,06 – 0,006
	CEM III/B	14,18	0,056	0,53 – 0,05 – 0,005
	CEM I+40%PF	29,96	0,041	0,55 – 0,20 – 0,006
	CEM I+GO	20,47	0,048	0,54 – 0,015
	CEM II/B-V+GO	24,45	0,042	0,58 – 0,04
	CEM III/B+GO	32,16	0,043	0,054 – 0,06
	CEM I+40%PF+GO	26,27	0,061	0,52 – 0,07 – 0,005

Zródło: badania własne.

Na rysunkach 7.21.–7.28. przedstawiono krzywe kumulacyjne rozkładu wielkości porów w zaczynach bez i z dodatkiem odpadu niebezpiecznego po 1 i 6 miesiącach hydratacji. Z zaprezentowanych danych wynika, iż odpad miał najmniejszy wpływ na zmianę porowatości zaczynu na spoiwie zawierającym popiół fluidalny, ale dopiero po upływie 6 miesięcy hydratacji (rys. 7.26.). Zarówno porowatość otwarta, a także zakres wartości modalnych jest zbliżony dla zaczynu referencyjnego (rys. 7.26., tabela 7.4.). Po 6 miesiącach hydratacji porowatość zaczynu z odpadem (CEM I+40%PF+GO) jest mniejsza niż zaczynu bez dodatku GO (CEM I+40%PF).

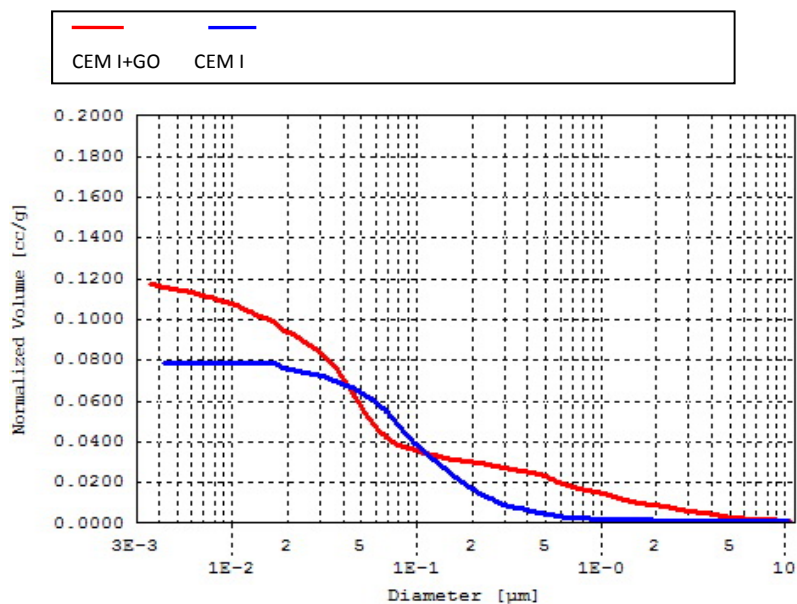
Z uzyskanych danych wynika, iż dodatek odpadu niebezpiecznego powoduje przyrost porów o mniejszych średnicach w zaczynach na cemencie portlandzkim, cemencie portlandzkim popiołowym oraz cemencie hutniczym [116]. Mediany rozkładu zaprezentowane w tabeli 7.4. wskazują, iż średnia wielkość porów w badanych zaczynach pozostaje w granicach przypisanych porom żelowym.

Zdecydowanie największą różnicę między porowatością zaczynu referencyjnego a porowatością zaczynu z dodatkiem odpadu wykazuje zaczyn na cemencie hutniczym po 6 miesiącach dojrzewania (odpowiednio 14,18% i 32,2%). Zdecydowana większość porów zaczynu CEM III/B+GO to pory o średnicy poniżej 50 nm.

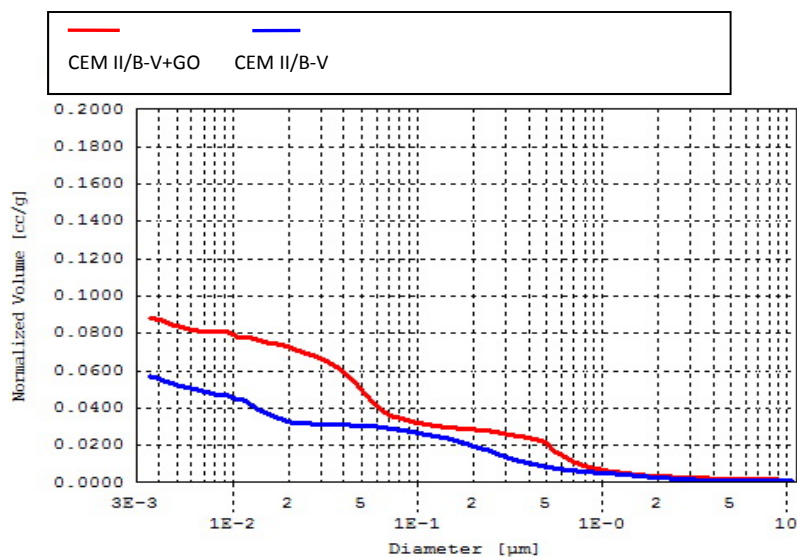


**Rys. 7.21.** Krzywe kumulacyjne rozkładu wielkości porów w zaczynach na CEM I i CEM I+GO po 1 miesiącu hydratacji. Źródło: badania własne.

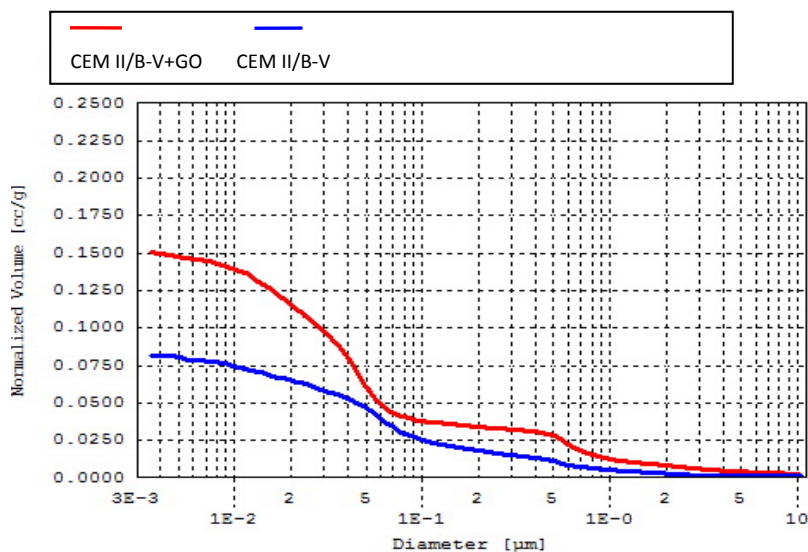




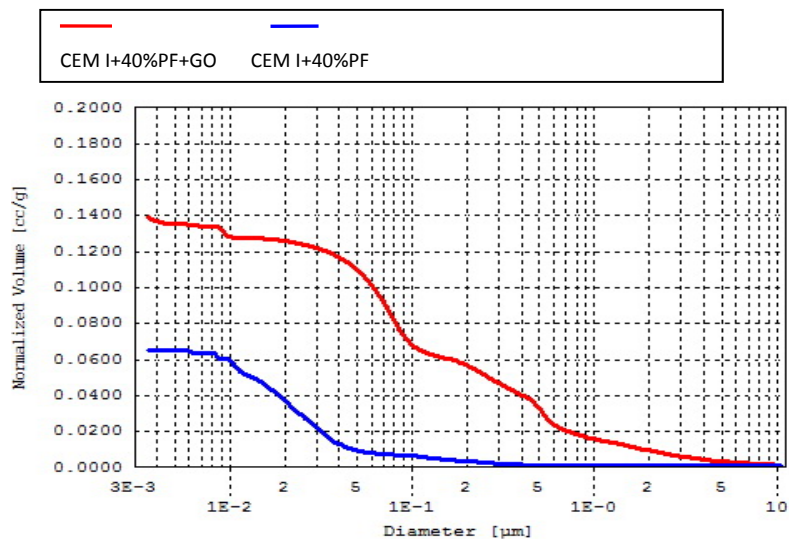
Rys. 7.22. Krzywe kumulacyjne rozkładu wielkości porów w zaczynach na CEM I i CEM I+GO po 6 miesiącach hydratacji. Źródło: badania własne.



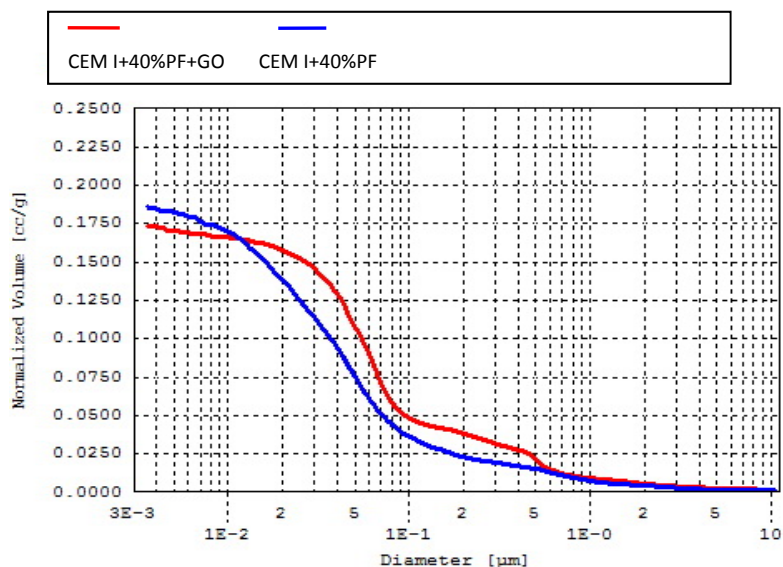
Rys. 7.23. Krzywe kumulacyjne rozkładu wielkości porów w zaczynach na CEM II/B-V i CEM II/B-V+GO po 1 miesiącu hydratacji. Źródło: badania własne.



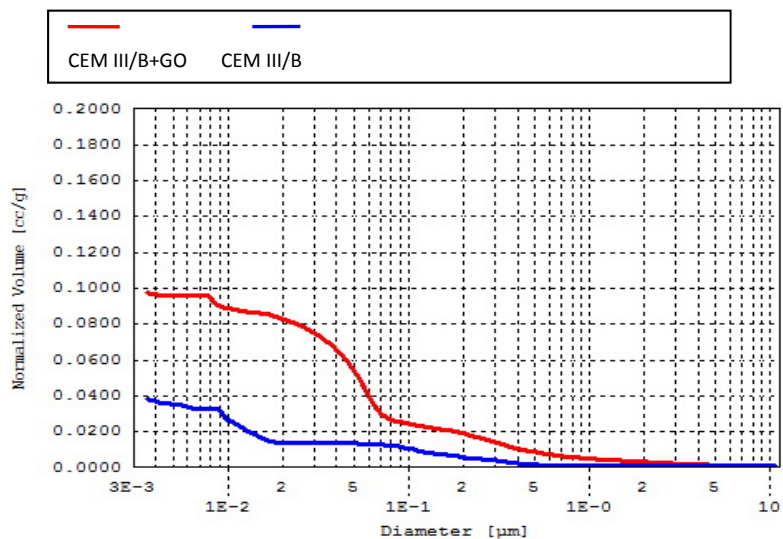
**Rys. 7.24.** Krzywe kumulacyjne rozkładu wielkości porów w zaczynach na CEM II/B-V i CEM II/B-V+GO po 6 miesiącach hydratacji. Źródło: badania własne.



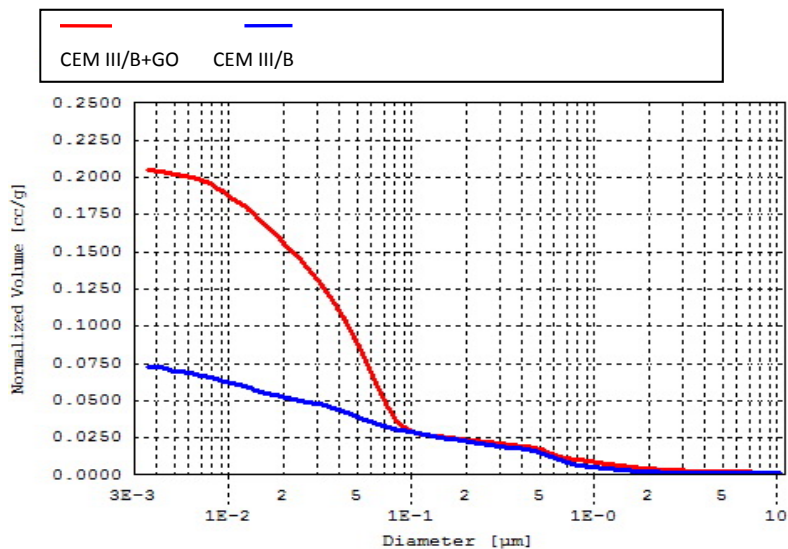
**Rys. 7.25.** Krzywe kumulacyjne rozkładu wielkości porów w zaczynach na CEM I+40%PF i CEM I+40%PF+GO po 1 miesiącu hydratacji. Źródło: badania własne.



Rys. 7.26. Krzywe kumulacyjne rozkładu wielkości porów w zaczynach na CEM I+40%PF i CEM I+40%PF+GO po 6 miesiącach hydratacji. Źródło: badania własne.



Rys. 7.27. Krzywe kumulacyjne rozkładu wielkości porów w zaczynach na CEM III/B i CEM III/B+GO po 1 miesiącu hydratacji. Źródło: badania własne.



Rys. 7.28. Krzywe kumulacyjne rozkładu wielkości porów w zaczynach na CEM III/B i CEM III/B+GO po 6 miesiącach hydratacji. Źródło: badania własne.

## **8. WYMYWALNOŚĆ METALI CIĘŻKICH Z KOMPOZYTÓW ZESTALAJĄCYCH ODPAD NIEBEZPIECZNY (BADANIA WŁASNE)**

Zagadnienie oceny wymywalności metali ciężkich z kompozytów zestalających odpady niebezpieczne jest szeroko omawiane w literaturze [16, 23, 39, 43, 65, 77, 148, 172, 201, 208, 214], choć wiele z tych publikacji porusza jedynie pewne aspekty wpływające na proces wymywania. Niewiele jest prac, które dawałyby całościowy pogląd na ten temat. Takiej próby podejmuje się np. van der Sloot [214] czy Dijkstra i inni [50]. Dokonują próby uogólnienia metodyki badań materiałów w zależności od postaci próbki czy wpływu środowiska zewnętrznego. Poruszają problem wpływu pH oraz czasu ekspozycji materiału na poziom wymywania. Trudno jednak w tym temacie o uogólnienia, gdyż każdy odpad ma inny skład chemiczny, zawartość metali ciężkich czy postać. To powoduje, iż matryce zestalające różne odpady będą miały różne cechy trwałościowe oraz różne poziomy uwalniania metali ciężkich. Dodatkowo, badacze wykonując swoje doświadczenia na matrycach o różnym składzie, często nie podają dokładnej ich receptury.

Coraz częściej badacze próbują modelować proces wymywania z użyciem narzędzi matematycznych czy informatycznych, sugerując również możliwość predykcji poziomu uwalniania się metali ciężkich z matryc zestalających w dłuższym okresie czasu [15, 17, 105, 157, 183, 207, 215]. Narzędzia te wykorzystywane są ponadto do interpretacji mechanizmów i procesów towarzyszących wymywaniu metali ciężkich [1, 34, 189, 240].

### **8.1. Koncepcja badań własnych**

Badania skoncentrowano na badaniu wymywalności metali ciężkich (Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) z betonów zawierających w swoim składzie odpad niebezpieczny GO (o charakterystyce podanej w podrozdziale 4.7.3).

Analizowano również wpływ różnych czynników zewnętrznych na poziom uwalniania metali ciężkich (z wykorzystaniem metod i materiałów opisanych w podrozdziale 7.1.). Dokonano próby modelowania procesu wymywania metali ciężkich oraz określono procesy towarzyszące wymywaniu metali ciężkich.

### **8.2. Ocena uwalniania metali ciężkich z matryc zestalających narażonych na oddziaływanie środowiska**

Analizę otrzymanych rezultatów wymywania metali ciężkich z form integralnych/monolitycznych betonów zestalających odpady niebezpieczne prezentowano już kilkakrotnie w cyklu publikacji [11, 117, 121, 123, 127, 131], a także wsparto modelowaniem wyników.

Stężenie metali ciężkich uzyskane w kolejnych frakcjach eluatów (metoda wykonywania wyciągów wodnych opisana w podrozdziale 4.3. pkt. 2) przedstawiono w tabelach 8.1.–8.4. Podano stężenia metali w wyciągach wodnych zarówno w przypadku działania na betony zestalające wodą destylowaną jak i cieczą wymywającą zakwaszaną  $\text{HNO}_3$  do pH 4.

Modelowanie wymywalności metali ciężkich z kompozytów cementowych z dodatkiem odpadu (GO) wykonano w sposób przedstawiony w podrozdziale 5.2.2., stosując tę samą metodykę. Przykład wymywalności ołowiu w funkcji czasu wraz z uzyskanymi w wyniku modelowania przedziałami ufności przedstawiono na rys. 8.1. i 8.2.

**Tabela 8.1.**

Stężenie metali ciężkich we frakcjach eluatu z betonu na CEM I+GO poddawanego działaniu cieczy o pH 7 i pH 4

Frakcja	pH cieczy wymywającej	Stężenie metali ciężkich [ $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ]					
		Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
1	pH 4	0,02	12,0	3,8	0,82	0,77	2,5
	pH 7	0,04	11,0	3,5	0,52	0,93	2,8
2	pH 4	0,02	6,9	3,1	0,3	1,0	1,8
	pH 7	0,02	6,4	2,9	0,21	3,3	2,4
3	pH 4	0,01	4,9	2,8	0,21	0,98	3,7
	pH 7	0,01	5,2	3,0	0,19	1,0	4,5
4	pH 4	0,02	5,3	2,8	0,21	1,4	5,3
	pH 7	0,02	5,0	3,6	0,24	1,5	8,0
5	pH 4	0,002	2,17	1,39	0,16	0,06	1,05
	pH 7	0,001	2,2	0,99	0,19	0,13	1,1
6	pH 4	0,004	2,86	1,17	0,22	0,16	1,18
	pH 7	0,004	2,7	1,56	0,23	0,3	1,4
7	pH 4	0,003	3,62	1,92	0,12	0,06	0,75
	pH 7	0,004	2,3	1,06	0,18	0,2	0,85
8	pH 4	0,002	2,6	1,71	0,17	0,15	1,18
	pH 7	0,001	2,3	0,086	0,2	0,25	2,0

Zródło: badania własne.

**Tabela 8.2.**

Stężenie metali ciężkich we frakcjach eluatu z betonu na CEM II/B-V+GO poddawanego działaniu cieczy o pH 7 i pH 4

Frakcja	pH cieczy wymywającej	Stężenie metali ciężkich [ $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ]					
		Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
1	pH 4	0,012	8,4	0,7	0,18	2,2	1,9
	pH 7	0,014	8,0	0,71	0,17	0,52	2,5
2	pH 4	0,002	3,0	0,25	0,13	0,85	0,76
	pH 7	0,006	2,4	0,29	0,18	0,6	1,7
3	pH 4	0,003	2,1	0,58	0,17	0,71	1,7
	pH 7	0,003	2,0	0,37	0,17	0,43	1,5
4	pH 4	0,005	2,3	0,6	0,17	0,52	0,74

	pH 7	0,005	2,5	0,65	0,12	0,27	0,82
5	pH 4	0,005	2,7	1,05	0,15	0,38	0,76
	pH 7	0,003	2,8	0,66	0,18	0,31	1,0
6	pH 4	0,002	3,7	0,092	0,1	0,13	0,67
	pH 7	0,005	3,2	1,2	0,1	0,11	0,87
7	pH 4	0,001	4,2	1,22	0,08	0,17	0,67
	pH 7	0,004	4,8	1,3	0,06	0,12	0,7
8	pH 4	0,007	6,9	1,8	0,06	0,03	1,1
	pH 7	0,003	6,8	1,84	0,05	0,03	1,25

Źródło: badania własne.

**Tabela 8.3.**

Stężenie metali ciężkich we frakcjach eluatu z betonu na CEM III/B+GO  
poddawanego działaniu cieczy o pH 7 i pH 4

Fracja	pH cieczy wymiwiającej	Stężenie metali ciężkich [ $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ]					
		Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
1	pH 4	0,013	5,4	3,2	0,08	0,18	2,19
	pH 7	0,012	5,8	3,14	0,09	0,17	2,14
2	pH 4	0,011	3,4	1,37	0,1	0,27	1,33
	pH 7	0,008	3,4	0,49	0,09	0,23	1,1
3	pH 4	0,005	3,8	0,38	0,03	0,07	0,81
	pH 7	0,005	3,8	0,34	0,04	0,07	0,77
4	pH 4	0,004	2,4	0,3	0,05	0,04	0,51
	pH 7	0,004	2,7	0,48	0,06	0,04	0,53
5	pH 4	0,004	6,3	0,42	0,07	0,1	1,21
	pH 7	0,002	6,3	0,43	0,06	0,11	1,23
6	pH 4	0,002	7,0	0,4	0,05	0,1	0,5
	pH 7	0,002	6,8	0,4	0,05	0,09	0,5
7	pH 4	0,002	8,0	0,4	0,04	0,08	0,4
	pH 7	0,002	7,0	0,3	0,04	0,1	0,4
8	pH 4	0,002	5,0	0,24	0,03	0,1	0,4
	pH 7	0,002	4,0	0,24	0,03	0,1	0,4

Źródło: badania własne.

**Tabela 8.4.**

Stężenie metali ciężkich we frakcjach eluatu z betonu na CEM I+40%PF+GO  
poddawanego działaniu cieczy o pH 7 i pH 4

Fracja	pH cieczy wymiwiającej	Stężenie metali ciężkich [ $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ]					
		Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
1	pH 4	0,09	39,0	5,5	0,45	2,0	44,0
	pH 7	0,05	33,0	6,4	0,3	1,4	28,0
2	pH 4	0,01	4,1	1,2	0,2	0,3	2,14
	pH 7	0,01	4,0	1,26	0,2	0,44	1,56
3	pH 4	0,004	2,3	0,96	0,16	0,15	1,3
	pH 7	0,004	2,2	1,44	0,1	0,14	0,65
4	pH 4	0,003	2,0	0,71	0,09	0,04	0,7
	pH 7	0,004	2,0	1,27	0,06	0,05	0,69

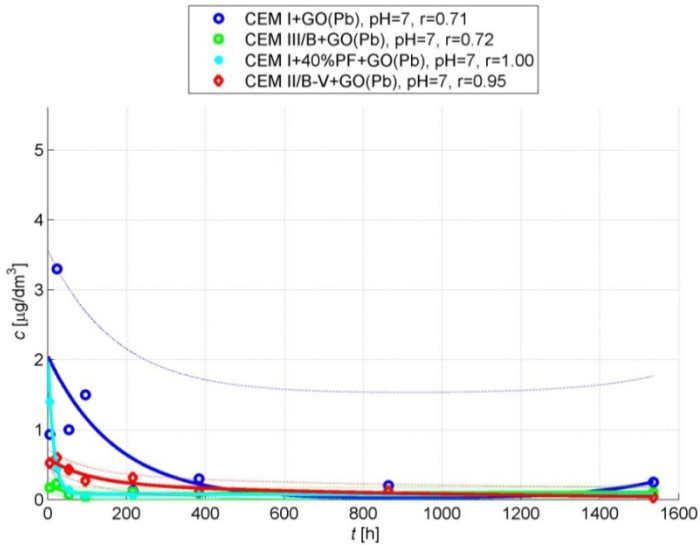
5	pH 4	0,004	6,2	0,82	0,07	0,08	0,8
	pH 7	0,002	6,1	0,88	0,05	0,06	0,83
6	pH 4	0,003	7,0	1,55	0,07	0,06	0,82
	pH 7	0,004	5,8	1,91	0,06	0,07	0,77
7	pH 4	0,007	10,9	2,4	0,06	0,04	1,1
	pH 7	0,007	9,5	2,15	0,09	0,12	1,1
8	pH 4	0,008	11,3	1,09	0,05	0,03	2,3
	pH 7	0,007	1,1	1,3	0,04	0,04	0,68

Zródło: badania własne.

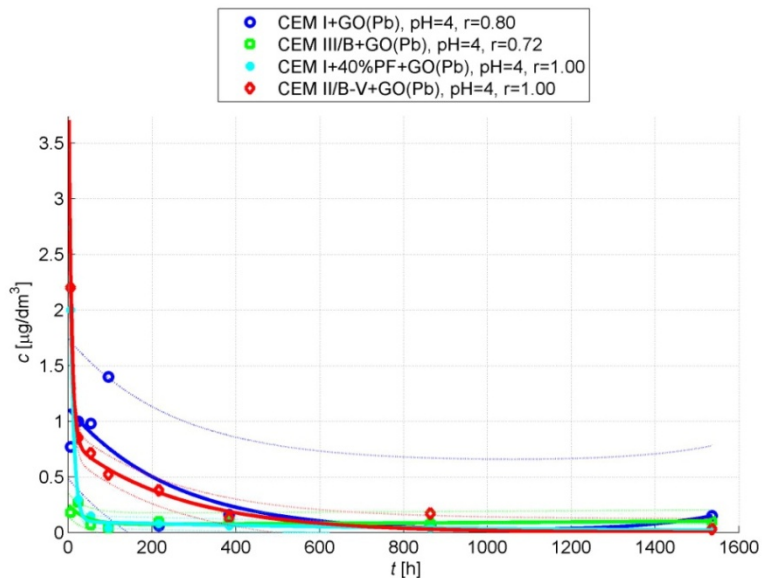
Wszystkie analizowane metale ciężkie uwalniane z matryc betonowych zestalających odpad niebezpieczny (GO) mają bardzo zbieżne przebiegi wymywania w czasie. Najwyższy poziom wymycia zwykle następuje w pierwszym okresie badawczym, czyli po 6-godzinnym czasie działania cieczy wymywającej (frakcja 1). Wniosek ten jest aktualny także wtedy, gdy czynnikiem wymywającym jest ciecz o pH 4 (tabele 8.1.–8.4.). Podkreślenia wymaga fakt, iż chrom, miedź, cynk i kadm najwyższy poziom wymywania uzyskują, w tym okresie czasu, z matrycy na spoiwie z dodatkiem popiołu fluidalnego (CEM I+40%PF+GO). Spośród analizowanych metali ciężkich chrom w I okresie badawczym wymywa się na poziomie  $33 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  (w cieczy wymywającej o pH 7), a cynk uzyskuje stężenie w eluacie  $44 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  (w cieczy wymywającej o pH 4). Nikiel natomiast uwalnia się do roztworu w największych ilościach z matrycy na cemencie portlandzkim (CEM I+GO), podobnie jak ołów, gdy cieczą wymywającą jest woda destylowana. W przypadku, gdy na kompozyty działa kwaśna ciecz, ołowiu wymywa się najwięcej ( $2,2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) z betonu na cemencie portlandzkim popiołowym (CEM II/B-V+GO). Porównanie wymywalności ołowiu z matryc zestalających na różnych spoiwach i przechowywanych w środowiskach wodnych o różnym pH przedstawiono na rys. 8.1. i 8.2.

Po pierwszym okresie badawczym następuje spadek wymywania metali ciężkich i równomierny poziom wymycia utrzymuje się przez pozostały czas trwania testu (do 1536 godzin).





**Rys. 8.1.** Wymywalność ołowiu z betonów z dodatkiem odpadu niebezpiecznego GO (wobec cieczy wymywającej o pH 7) w funkcji czasu. Na rysunku zaznaczono także przedziały ufności. Źródło: badania własne.



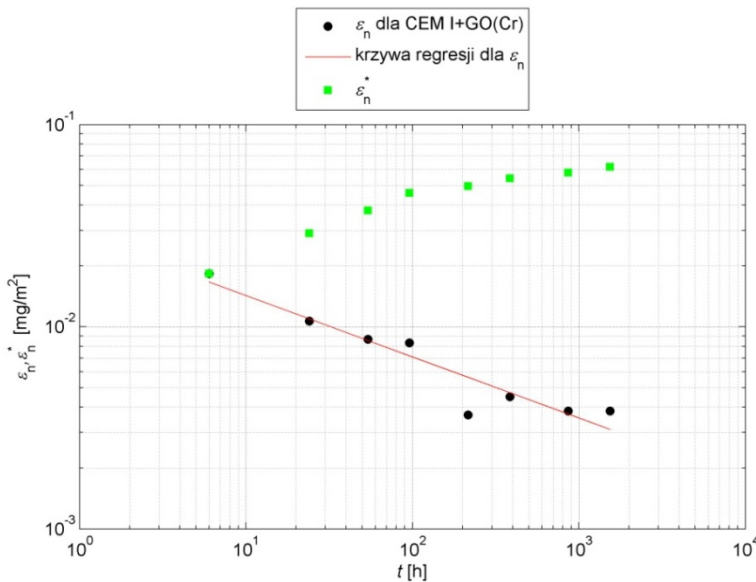
**Rys. 8.2.** Wymywalność ołowiu z betonów z dodatkiem odpadu niebezpiecznego GO (wobec cieczy wymywającej o pH 4) w funkcji czasu. Na rysunku zaznaczono także przedziały ufności. Źródło: badania własne.

Stosując narzędzia matematyczno-informatyczne (przedstawione w podrozdziale 5.2.2.) oraz działając na podstawie założeń normy holenderskiej [8n], dla każdego analizowanego metalu ciężkiego określano:

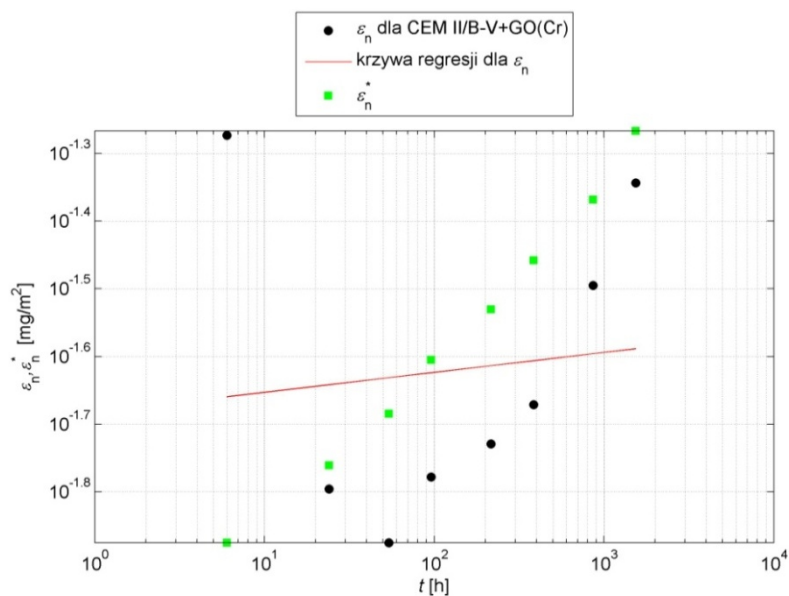
- $E_i^*$  – wymywalność składnika we frakcji  $i$  [ $\text{mg}/\text{m}^2$ ],
- $\varepsilon_n^*$  – oznaczona łączna wymywalność składnika przez okres  $n$  obejmująca frakcje  $i=1$  do  $n$  [ $\text{mg}/\text{m}^2$ ],
- $\varepsilon_n$  – uzyskana łączna wymywalność składnika przez okres  $n$  obejmująca frakcje  $i=1$  do  $n$  [ $\text{mg}/\text{m}^2$ ].

Obliczenia wykonano dla matryc zestalających odpad niebezpieczny (GO) i poddawanych wymywaniu wodą destylowaną (pH 7).

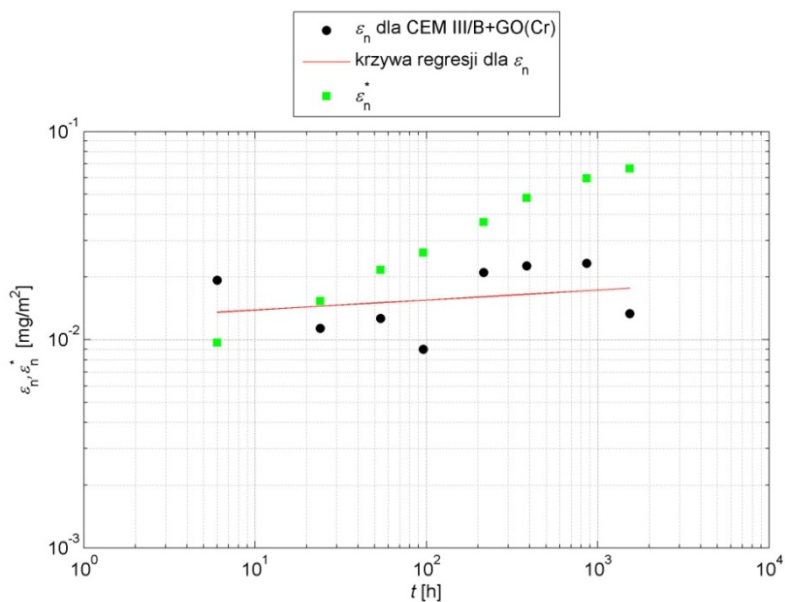
Aby ustalić jakie procesy towarzyszą wymywaniu metali ciężkich z matryc zestalających odpad GO przedstawiono graficznie łączną wymywalność  $\varepsilon_n^*$  i  $\varepsilon_n$ . Nakreślono dla każdego metalu ciężkiego logarytm uzyskanej łącznej wymywalności  $\varepsilon_n$  w stosunku do logarytmu czasu  $t_i$  dla  $n=1$  do  $N$ , tak by dokonać wizualnej oceny uzyskanych pomiarów. Na tym samym wykresie nakreślono logarytm obliczonej łącznej wymywalności  $\varepsilon_n^*$  [8n]. Przykład analizy graficznej dla chromu przedstawiono na rysunkach 8.3.–8.6.



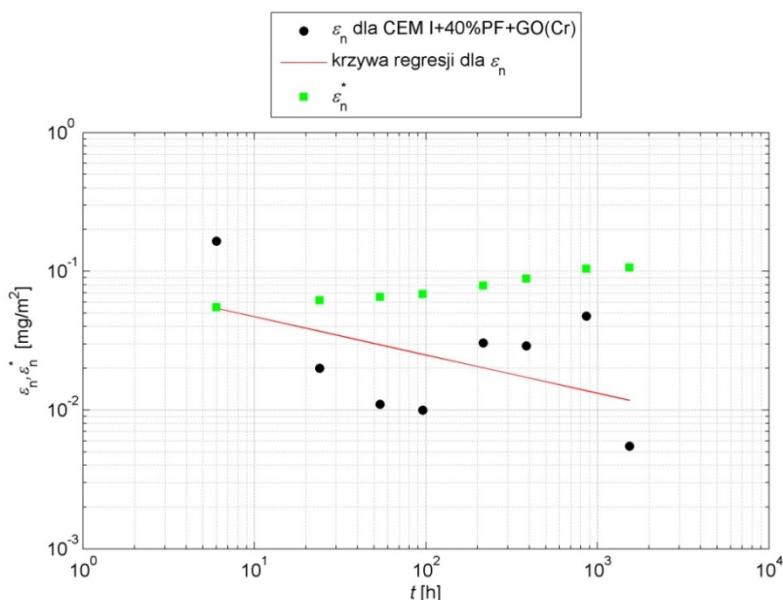
**Rys. 8.3.** Uzyskana łączna wymywalność chromu  $\varepsilon_n$  z wyznaczoną krzywą regresji, dla betonu na CEM I+GO. Źródło: badania własne.



Rys. 8.4. Uzyskana łączna wymywalność chromu  $\epsilon_n$  z wyznaczoną krzywą regresji, dla betonu na CEM II/B-V+GO. Źródło: badania własne.



Rys. 8.5. Uzyskana łączna wymywalność chromu  $\epsilon_n$  z wyznaczoną krzywą regresji, dla betonu na CEM III/B+GO. Źródło: badania własne.



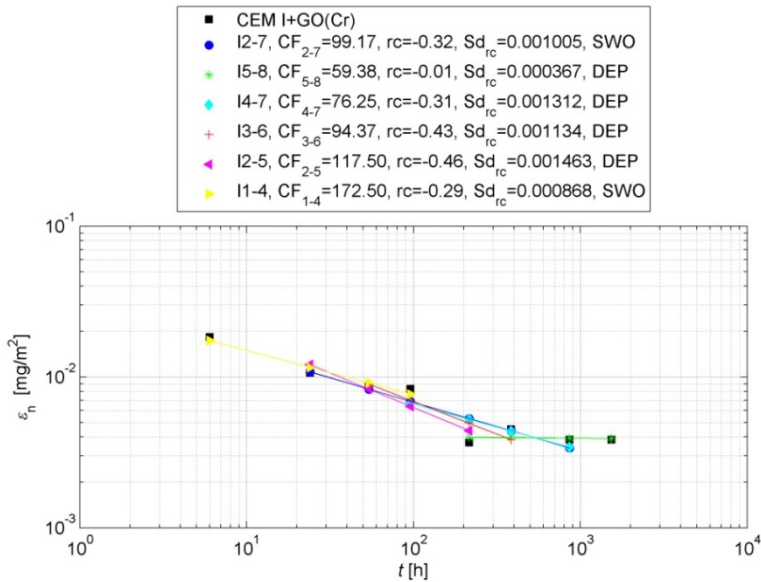
**Rys. 8.6.** Uzyskana łączna wymywalność chromu  $\varepsilon_n$  z wyznaczoną krzywą regresji, dla betonu na CEM I+40%PF+GO. Źródło: badania własne.

Fracje eluatu uzyskane i przebadane w okresach 1 do 8 podzielono na narastające przedziały (inkreментy). Dla wszystkich metali ciężkich poddanych ocenie i dla każdego z wydzielonych przedziałów określono następnie współczynnik stężenia  $CF_{a-b}$  (równanie 5.9.), nachylenie ( $rc$ ) funkcji regresji  $\log \varepsilon$  w stosunku do  $\log t$  i odchylenie standardowe ( $sd_{rc}$ ) [8n].

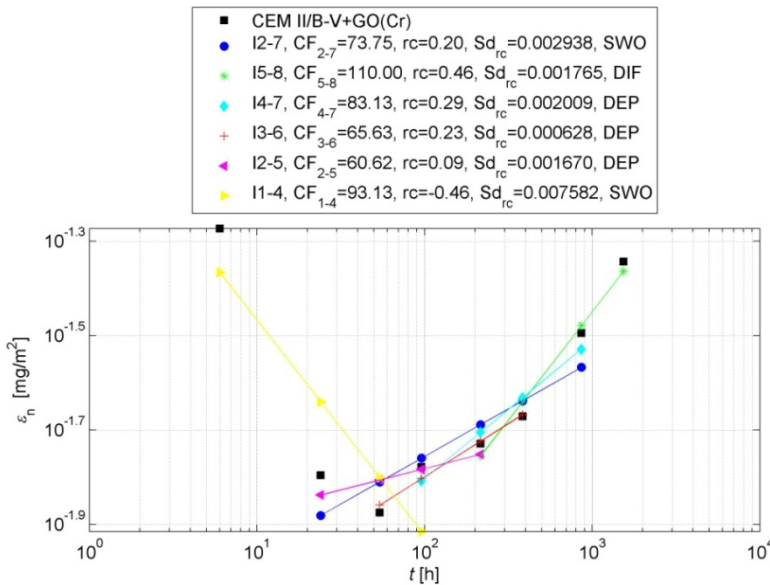
Na podstawie nachylenia funkcji regresji w poszczególnych inkrementach (tabela 5.9.) można stwierdzić, które procesy zaangażowane są w uwalnianie metali ciężkich z badanej próbki. Do procesów tych należą [8n]:

- dyfuzja – DIF,
- wymywanie z powierzchni – SWO,
- wyczerpywanie – DEP,
- rozpuszczenie – DIS,
- opóźniona dyfuzja lub rozpuszczenie – DDD.

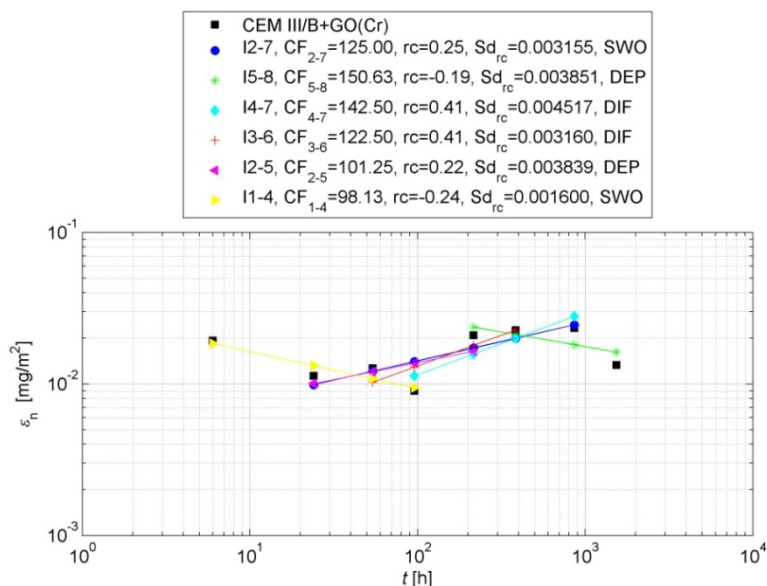
Przykład graficznego przedstawienia wyników uzyskanych dla chromu zaprezentowano na rysunkach 8.7.–8.10. Interpretacje nachyleń  $rc$ , w poszczególnych inkrementach, dla pozostałych metali ciężkich wymywanych z betonów zestalających odpad niebezpieczny GO przedstawiono w tabeli 8.5.



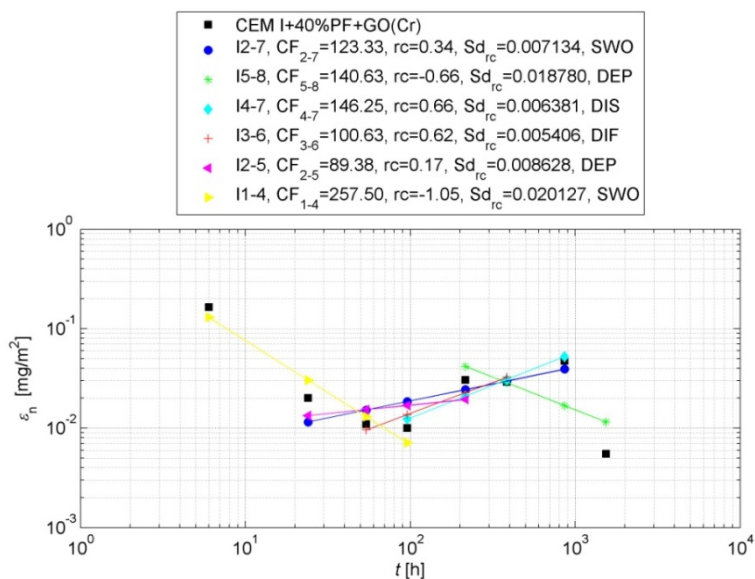
Rys. 8.7. Uzyskana łączna wymywalność chromu  $\epsilon_n$  z wyznaczoną krzywą regresji w inkrementach, dla betonu na CEM I+GO. Źródło: badania własne.



Rys. 8.8. Uzyskana łączna wymywalność chromu  $\epsilon_n$  z wyznaczoną krzywą regresji w inkrementach, dla betonu na CEM II/B-V+GO. Źródło: badania własne.



**Rys. 8.9.** Uzyskana łączna wymywalność chromu  $\varepsilon_n$  z wyznaczoną krzywą regresji w inkrementach, dla betonu na CEM III/B+GO. Źródło: badania własne.



**Rys. 8.10.** Uzyskana łączna wymywalność chromu  $\varepsilon_n$  z wyznaczoną krzywą regresji w inkrementach, dla betonu na CEM I+40%PF+GO. Źródło: badania własne.

Tabela 8.5.

Interpretacja nachyleń krzywej rc dla metali ciężkich (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) wymywanych z betonów zestalających odpad niebezpieczny GO

Metal ciężki	Oznaczenie betonu	Interpretacja nachyleń krzywych rc w inkrementach					
		I 2-7	I 5-8	I 4-7	I 3-6	I 2-5	I 1-4
Cd	CEM I+GO	SWO	DEP	DEP	DEP	DEP	SWO
	CEM II/B-V+GO	SWO	DEP	DEP	DEP	DEP	SWO
	CEM III/B+GO	SWO	DEP	DEP	DEP	DEP	SWO
	CEM I+40%PF+GO	SWO	DIF	DEP	DEP	DEP	SWO
Cu	CEM I+GO	SWO	DEP	DEP	DEP	DEP	SWO
	CEM II/B-V+GO	DIF	DIF	DIF	DIF	DIF	SWO
	CEM III/B+GO	SWO	DEP	DEP	DEP	DEP	SWO
	CEM I+40%PF+GO	SWO	DEP	DEP	DEP	DEP	SWO
Ni	CEM I+GO	SWO	DEP	DEP	DEP	DEP	SWO
	CEM II/B-V+GO	SWO	DEP	DEP	DEP	DEP	SWO
	CEM III/B+GO	SWO	DEP	DEP	DEP	DEP	SWO
	CEM I+40%PF+GO	SWO	DEP	DEP	DEP	DEP	SWO
Pb	CEM I+GO	SWO	DEP	DEP	DEP	DEP	SWO
	CEM II/B-V+GO	SWO	DEP	DEP	DEP	DEP	SWO
	CEM III/B+GO	SWO	DEP	DIF	DEP	DEP	SWO
	CEM I+40%PF+GO	SWO	DEP	DIF	DEP	DEP	SWO
Zn	CEM I+GO	SWO	DEP	DEP	DEP	DEP	SWO
	CEM II/B-V+GO	SWO	DEP	DEP	DEP	DEP	SWO
	CEM III/B+GO	SWO	DEP	DEP	DEP	DEP	SWO
	CEM I+40%PF+GO	SWO	DEP	DEP	DEP	DEP	SWO

SWO – wymywanie z powierzchni; DEP – wyczerpywanie; DIF – dyfuzja; DIS – rozpuszczenie; DDD – opóźniona dyfuzja lub rozpuszczenie.

Źródło: badania własne.

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń oraz analiz można wyciągnąć następujące wnioski:

- w inkreencie 1–4 (obejmującym frakcje eluatu od 1–5, czyli do 4 dnia trwania testu) dla wszystkich rodzajów matryc i wszystkich analizowanych metali ciężkich uwalnianie odbywa się przez wymywanie z powierzchni (SWO). Jedynie w przypadku cynku wymywanego z matrycy CEM I+GO obserwowany jest proces dyfuzji (DIF);
- w najdłuższym z inkrementów 2–7, w którym nie bierze się pod uwagę wymywania w pierwszym i ostatnim okresie badawczym, dominującym procesem towarzyszącym uwalnianiu się wszystkich analizowanych metali ciężkich jest także wymywanie z powierzchni. Wyjątek stanowi wymywanie miedzi z matrycy na cemencie portlandzkim popiołowym (CEM II/B-V+GO), gdzie uwalnianie wspomagane jest dyfuzją;
- analiza wyników w pozostałych inkrementach (I 5–8, I 4–7, I 3–6, I 2–5) wskazuje, że wymywaniu towarzyszy proces wyczerpywania się jonów z matryc zestalających (DEP). Proces ten jest obserwowany np. podczas wymywania niklu i cynku niezależnie od rodzaju matrycy.

Na podstawie powyższych analiz można dokonać próby uogólnienia procesów towarzyszących wymywaniu metali ciężkich (Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn) z betonów zestalających odpad niebezpieczny GO. Okazuje się, iż niezależnie od rodzaju użytego spoiwa oraz odczynu cieczy wymywającej, momentem szczególnie istotnym (może nawet determinującym) dla poziomu wymywania jest pierwszy okres badawczy (czas kilku godzin), w którym obserwowany jest zwiększony poziom wymywania. Następuje wtedy wymycie jonów metali ciężkich z powierzchni świeżo stwardniałego betonu. W kolejnych okresach badawczych stan stabilizuje się, a uwalnianie metali ciężkich jest na poziomie najwyższej kilku  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ .

Warto podkreślić, iż szczególnie niskie poziomy wymywania wszystkich analizowanych metali ciężkich, w niemal wszystkich okresach badawczych, uzyskano dla matrycy zestalającej odpad niebezpieczny, do wytworzenia której użyto cementu hutniczego (CEM III/B+GO).

Rozpatrując wpływ zmiennych warunków środowiska na poziom uwalniania metali ciężkich z betonów z dodatkiem odpadu niebezpiecznego (GO), wzięto pod uwagę długoterminowe działanie tych warunków.

W tabeli 8.6. przedstawiono stężenia metali ciężkich w wyciągach wodnych z betonów zestalających odpad niebezpieczny (GO), które poddawane były cyklicznemu przemarzaniu (procedura badawcza opisana w podrozdziale 7.1.). Do badań pobierano wodę, w której próbki były cyklicznie zamrażane i odmrażane. W celach porównawczych w tabeli 8.6. przedstawiono także dopuszczalne stężenia metali ciężkich w wodach powierzchniowych, wykorzystywanych do zaopatrzenia ludności w wody przeznaczone do spożycia, wymagające prostego uzdatniania fizycznego, w szczególności filtracji oraz dezynfekcji (wody kategorii A1) [34n].

**Tabela 8.6.**

Wymywalność metali ciężkich z betonów zestalających odpad niebezpieczny poddanych cyklicznemu zamrażaniu i odmrażaniu

Metal ciężki	Stężenie metali ciężkich [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ] w eluatach wodnych z betonów na:				Dopuszczalne wartości stężeń metali ciężkich* [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ]
	CEM I+GO	CEM I + 40%PF+GO	CEM II/B-V+GO	CEM III/B+GO	
Cr	0,0034	0,030	0,0027	0,028	0,05
Zn	0,0105	0,0238	0,0168	0,0036	3,0
Cd	0,00001	0,00002	0,00001	0,00016	0,005
Pb	0,00022	0,00010	0,00028	0,00012	0,05
Cu	0,0074	0,0073	0,0069	0,0137	0,05
Ni	0,00042	0,00016	0,00034	0,00294	0,05

\* w wodach powierzchniowych wymagających prostego uzdatniania fizycznego, w szczególności filtracji oraz dezynfekcji, kategoria A1 zgodnie z [34n]

Źródło: badania własne.



Na podstawie zaprezentowanych w tabeli 8.6. wyników można twierdzić, iż pomimo tego, że próbki poddawane działaniu cyklicznego zamrażania i rozmrażania uległy destrukcji (podrozdział 7.2.3.), wymywalność metali ciężkich jest na niskim poziomie. Stężenia metali ciężkich w eluatach nie przekraczają dopuszczalnych stężeń dla wód powierzchniowych kategorii A1.

W warunkach niskich temperatur najniższy poziom wymywania chromu (pierwiastka o najwyższej zawartości w odpadzie niebezpiecznym) uzyskano z matrycy na cemencie portlandzkim popiołowym CEM II/B-V.

Działanie warunków atmosferycznych, którym poddawane były próbki przez okres 1 roku (warunki badania opisane w podrozdziale 7.1.), również mają wpływ na proces wymywania metali ciężkich. Po rocznym okresie ekspozycji betony zestalające odpad niebezpieczny (GO) rozkruszono i poddano procedurze wymywania opisanej w podrozdziale 4.3. pkt. 1. Rezultaty przedstawiono w tabeli 8.7.

**Tabela 8.7.**

Wymywalność metali ciężkich z betonów zestalających odpad niebezpieczny eksponowanych przez okres 1 roku w środowisku naturalnym

Metal ciężki	Stężenie metali ciężkich [mg/dm <sup>3</sup> ] w eluatach wodnych z betonów na:				Dopuszczalne wartości stężeń metali ciężkich* [mg/dm <sup>3</sup> ]
	CEM I+GO	CEM I + 40%PF+GO	CEM II/B-V+GO	CEM III/B+GO	
Cr	0,186	0,489	0,500	0,240	0,05
Zn	0,001	0,001	0,001	0,001	3,0
Cd	0,001	0,001	<0,001	<0,001	0,005
Pb	0,044	0,022	0,041	0,032	0,05
Cu	0,006	0,004	0,007	0,006	0,05
Ni	0,020	0,014	0,013	0,011	0,05

\*w wodach powierzchniowych wymagających prostego uzdatniania fizycznego, w szczególności filtracji oraz dezynfekcji, kategoria A1 zgodnie z [34n]

Źródło: badania własne.

W przypadku próbek eksponowanych w środowisku naturalnym, obserwowane jest podwyższone stężenie chromu we wszystkich eluatach z matrycy betonowych, w porównaniu do wartości podanych w rozporządzeniu [34n]. Najniższe stężenie tego pierwiastka otrzymano w eluacie z betonu na CEM I+GO.

Uwalnianie metali ciężkich jest także zależne od działania roztworów agresywnych na beton zestalający odpad niebezpieczny. Działanie wody morskiej czy roztworu siarczanowego powoduje uwalnianie się kolejnych porcji metali ciężkich w porównaniu do prób przechowywanych przez ten sam okres w wodzie destylowanej (tabela 8.8.). Obserwacja ta dotyczy wszystkich metali ciężkich, niezależnie od zastosowanej matrycy zestalającej. Warto jednak podkreślić, iż większość metali ciężkich (w tym szczególnie chrom i cynk) jest w tych agresywnych środowiskach, w wyższym stopniu wiązana przez beton na cemencie portlandzkim CEM I i cemencie hutniczym CEM III/B.

Tabela 8.8.

Wymywalność metali ciężkich z próbek betonów zestalających odpad niebezpieczny eksponowanych przez okres roku i 2 lat w roztworach agresywnych i w wodzie destylowanej

Środowisko wodne przechowywania betonów	Oznaczenie próbki	Czas [lata]	Stężenie metali ciężkich [mg/dm <sup>3</sup> ] w eluatach wodnych					
			Cr	Zn	Ni	Cu	Cd	Pb
Środowisko siarczanowe	CEM I+GO	1	0,960	0,593	0,042	0,142	0,002	0,087
		2	1,011	0,598	0,054	0,161	0,004	0,122
	CEM I+40%PF+GO	1	1,567	0,673	0,050	0,111	0,001	0,111
		2	1,842	0,804	0,071	0,115	0,001	0,117
	CEM II/B-V+GO	1	1,345	0,612	0,069	0,104	0,002	0,082
		2	1,369	0,713	0,078	0,109	0,004	0,099
	CEM III/B+GO	1	1,216	0,588	0,047	0,152	0,003	0,089
		2	1,303	0,630	0,076	0,167	0,006	0,108
Woda morska	CEM I+GO	1	0,913	0,378	0,067	0,059	0,008	0,121
		2	0,983	0,385	0,081	0,077	0,012	0,153
	CEM I+40%PF+GO	1	1,674	0,578	0,145	0,177	0,022	0,222
		2	1,967	0,644	0,160	0,198	0,054	0,265
	CEM II/B-V+GO	1	1,233	0,444	0,046	0,054	0,007	0,095
		2	1,340	0,487	0,053	0,063	0,017	0,134
	CEM III/B+GO	1	0,451	0,260	0,049	0,102	0,005	0,049
		2	0,477	0,288	0,059	0,127	0,012	0,154
Woda destylowana	CEM I+GO	1	0,054	0,021	0,002	0,020	0,0001	0,005
		2	0,068	0,028	0,010	0,021	0,0011	0,012
	CEM I+40%PF+GO	1	0,124	0,002	0,008	0,007	0,0001	0,007
		2	0,158	0,002	0,009	0,008	0,0001	0,007
	CEM II/B-V+GO	1	0,098	0,101	0,004	0,069	0,0001	0,023
		2	0,106	0,111	0,005	0,073	0,0001	0,054
	CEM III/B+GO	1	0,205	0,025	0,013	0,015	0,0022	0,024
		2	0,229	0,030	0,035	0,020	0,0042	0,094

Źródło: badania własne.

Z przeprowadzonych badań wynika, że wpływ i rodzaj warunków środowiskowych może mieć duże znaczenie w ustaleniu poziomu wymywania metali ciężkich z matryc zestalających odpad niebezpieczny. Zaleca się zatem, aby każdorazowo podejmując próby zestalania odpadu niebezpiecznego, wykonywać pewien zakres badań umożliwiający ocenę jakości matryc, z uwzględnieniem warunków ekspozycji. Tego typu rozwiązanie zaproponowali także [106], przywołując badania prowadzone na zawieszinach twardniejących wykorzystywanych do wykonania przesłon w środowisku zanieczyszczonych wód gruntowych. Tzw. „testy odpowiedniości” służą w tym przypadku do porównania ja-

kościowych zmian zachodzących w materiałach poddanych działaniu wód zanieczyszczonych i wody pitnej (dającej poziom odniesienia).

„Testy odpowiedniości” w przypadku rozważanym w niniejszej monografii zostały wykonane dla wybranego odpadu niebezpiecznego, zestawianego przy użyciu 4 matryc betonowych, z uwzględnieniem kilku wybranych warunków środowiskowych, na które mogą być narażone te kompozyty.

Tego typu testy mogą dać podstawę do wyboru optymalnej matrycy zestawiającej dany odpad niebezpieczny oraz umożliwiają kontrolę jakości wytworzonych kompozytów pod względem ich trwałości oraz poziomu wymywania metali ciężkich w różnych warunkach ekspozycji.



## 9. KONCEPCJA SYSTEMU EKSPERCKIEGO DO OCENY MATRYC ZESTALAJĄCYCH (BADANIA WŁASNE)

Podjęcie decyzji dotyczącej wyboru właściwej matrycy do unieszkodliwiania danego odpadu niebezpiecznego musi być poprzedzone wykonaniem szeregu badań i analiz. Tylko na potrzeby przygotowania niniejszej monografii oraz cyklu publikacji dotyczących opisywanej tu tematyki [11, 72, 111, 112, 116, 117, 119, 121, 123, 125, 127, 129, 130, 131], wykonano ok. 2500 analiz i badań, wykorzystując w tym celu niemal 40 metod i procedur badawczych. Zaproponowanie zatem systemu eksperckiego jest niezbędne, ze względu na wielość parametrów, które należy zbadać bądź zmierzyć przed podjęciem decyzji o wyborze matrycy do unieszkodliwiania danego rodzaju odpadu niebezpiecznego. W praktyce oznacza to analizę nawet kilkuset parametrów i podjęcie decyzji, który z nich jest najistotniejszy dla uzyskania matrycy trwałej i dającej duży potencjał immobilizacyjny metali ciężkich, w założonym czasie i zmiennych warunkach środowiskowych.

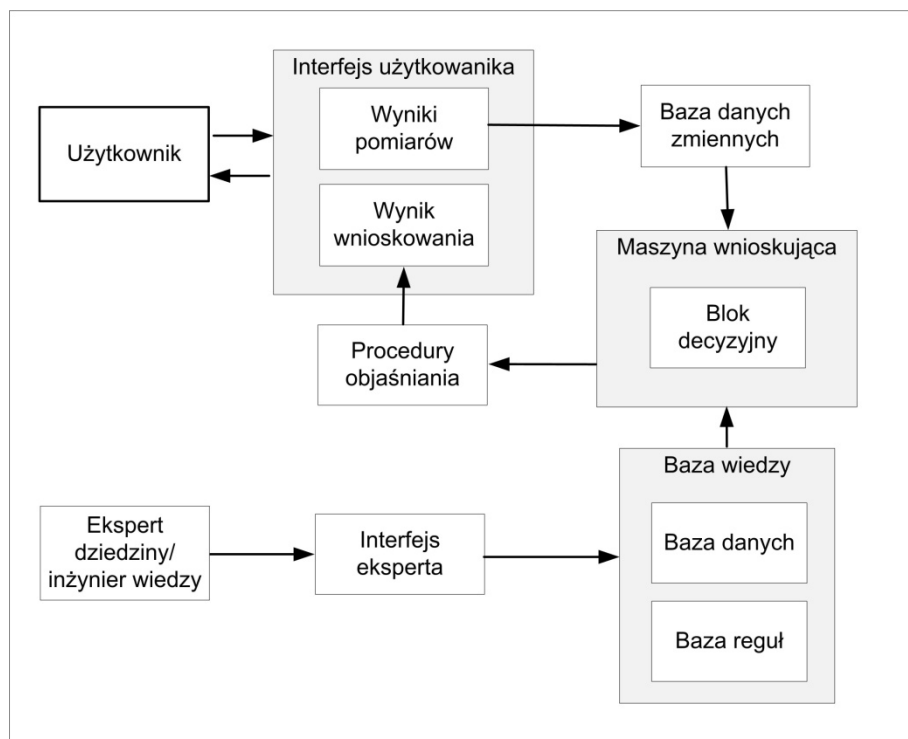
Przegląd literatury świadczy także o tym, że istnieje przekonanie o potrzebie stworzenia systemu, który umiejętnie połączyłby przeprowadzone w laboratoriach badania z wiedzą ekspertów i dostępną bazą danych oraz pozwolił na wybór optymalnego rozwiązania. Wśród najczęściej cytowanych w literaturze narzędzi lub systemów są dwa: LeachXS oraz ORCHESTRA<sup>®</sup> [10, 51, 52, 53, 66, 67, 92, 152, 217, 244, 248]. Najczęściej jednak w pracach naukowych stosowana jest kombinacja tych dwóch narzędzi. LeachXS to jednocześnie baza danych i system ekspercki umożliwiający przechowywanie danych, ich przeliczanie, analizę i wizualizację. Służy do charakterystyki i oceny wpływu środowiskowego próbek, uwzględniając szczególnie ocenę uwalniania się substancji niebezpiecznych, uzyskaną głównie w wyniku przeprowadzenia testów wymywania [156, 255]. W bazie tej znajdują się dane charakteryzujące około 600 materiałów i odpadów, takich jak:

- gleby i ziemie zanieczyszczone,
- osady ściekowe,
- kompost,
- odpady komunalne,
- odpady przemysłowe i niebezpieczne,
- odpady zestalone,
- materiały konstrukcyjne,
- zaprawy i betony.

Baza danych LeachXS w połączeniu z systemem ORCHESTRA<sup>®</sup> (umożliwiającym modelowanie otrzymanych rezultatów badawczych, a także predykcję wymywania w czasie oraz przestrzeni badawczej) daje narzędzie pozwalające na interpretację procesu uwalniania substancji niebezpiecznych [156].

Wyniki badań eksperymentalnych przedstawionych w niniejszej monografii oraz analiza literatury stanowiły podstawę do zaproponowania autorskiej koncepcji systemu, który można wykorzystać do oceny matryc zestalających pod względem właściwości i parametrów zmierzonych, a w konsekwencji do zaproponowania optymalnej spośród analizowanych próbek, co ułatwiłoby podejmowanie decyzji o wyborze odpowiedniej matrycy w praktyce. Docelowo ten autorski system uwzględniałby, zarówno wyniki pomiarów, jak i wiedzę ekspercką.

Na rysunku 9.1. przedstawiono schemat ogólny zaproponowanej koncepcji systemu eksperckiego.



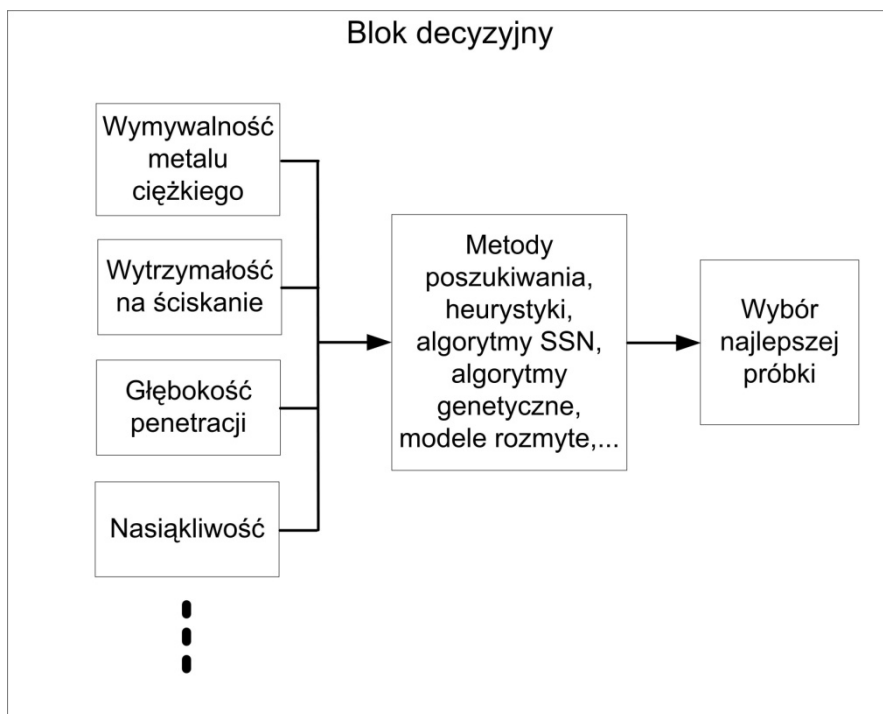
**Rys. 9.1.** Ogólny schemat koncepcji systemu eksperckiego

Źródło: badania własne.

System zawiera *interfejs użytkownika*, który służy do wprowadzania do systemu wyników pomiarów oraz podaje wynik wnioskowania, który określa przydatność poszczególnych próbek pod względem analizowanych parametrów. Wyniki pomiarów stanowią *bazę danych zmiennych*, która będzie wykorzystywana przez maszynę wnioskującą, zawierającą *blok decyzyjny*. Maszyna wnioskująca korzysta również z *bazy wiedzy* (*baza danych* i *baza reguł*), które zosta-

ły uprzednio wprowadzone przez eksperta dziedziny za pomocą *interfejsu eksperta*.

Na rysunku 9.2. przedstawiono elementy bloku decyzyjnego, który jest głównym elementem maszyny wnioskującej.



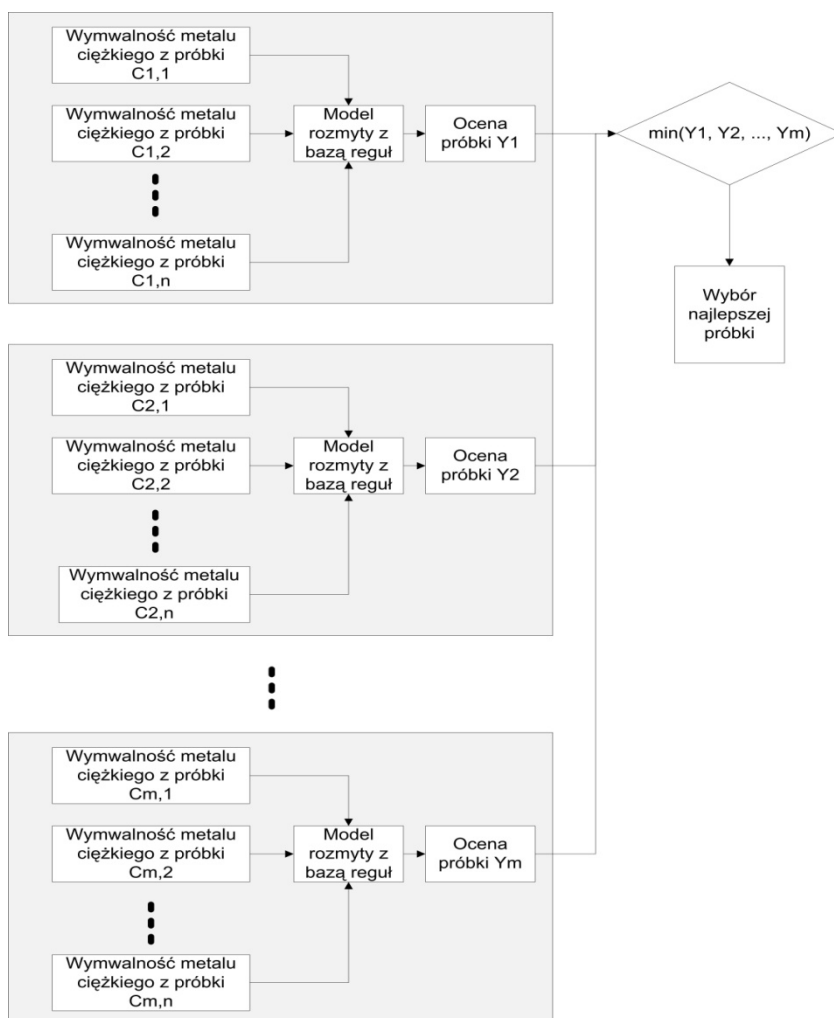
**Rys. 9.2.** Blok decyzyjny systemu eksperckiego  
Źródło: badania własne.

Elementami *bloku decyzyjnego* są wartości parametrów, pochodzące z *bazy danych zmiennych*, wprowadzonych do systemu przez użytkownika w formie wyników pomiarów. Do systemu można wprowadzić szereg parametrów. Autorka uznaje, że do kluczowych należą: wymywalność metali ciężkich z próbek oceniona w różnych testach wymywalności i różnych warunkach środowiskowych, wytrzymałość na ściskanie próbek, głębokość penetracji wody, nasiąkliwość, porowatość. W założeniu system można rozbudowywać o kolejne parametry, które zostaną uznane za kluczowe, by ocenić zarówno trwałość próbki jak i jej potencjał immobilizacyjny. Tak szeroka gama uwzględnianych parametrów wyróżniałaby system spośród innych, już dostępnych, a odnoszących się jedynie do wymywalności metali ciężkich, przy pominięciu właściwości fizyko-mechanicznych i strukturalnych próbek.

Wartości wprowadzane do systemu mogą być analizowane za pomocą zaawansowanych metod matematycznych, spośród których można wymienić

m.in.: metody poszukiwania, heurystykę, sztuczne sieci neuronowe (SSN), sieci rozmyte czy metody wykorzystujące algorytmy genetyczne. Zadaniem *bloku decyzyjnego* jest określenie przydatności danej próbki, czyli podanie wyniku wyboru wielokryterialnego.

W celu zobrazowania zaproponowanej koncepcji opracowano przykładowe rozwiązanie. Z uwagi na dużą liczbę parametrów, które można wykorzystać w systemie oceniającym przydatność próbek, w koncepcji uwzględniono jeden parametr: wymywalność metali ciężkich i zaproponowano modelowanie rozmyte jako element maszyny wnioskującej (rys. 9.3.).



**Rys. 9.3.** Ogólna struktura koncepcji systemu oceniającego przydatność próbek na podstawie wymywalności metali ciężkich z wykorzystaniem modeli rozmytych. Źródło: badania własne.



Model rozmyty zastosowano do oceny próbek pod względem wymywalności metali ciężkich z uwagi na brak ostrych granic pomiędzy wartościami poszczególnych zmiennych.

Główną zaletą modeli rozmytych względem konwencjonalnych modeli matematycznych jest możliwość ich opracowania na bazie znacznie mniejszej ilości informacji o systemie. Informacja ta może mieć charakter nieprecyzyjny, rozmyty [99, 182, 197]. W koncepcji systemu przyjęto model typu Mamdaniego-Assiliana [149]. Do obliczeń wykorzystano przybornik Fuzzy Logic Toolbox będący biblioteką funkcji do projektowania układów rozmytych FIS (ang. *Fuzzy Inference Systems*) w środowisku MATLAB.

Wnioskowanie rozmyte znajduje zastosowanie w modelowaniu w sytuacji, gdy trudno opisać matematycznie zależności pomiędzy zmiennymi wejściowymi i wyjściowymi. Jednocześnie dysponuje się wiedzą o odpowiadających sobie wartościach wejść i wyjść. Wnioskowanie rozmyte można przeprowadzić dzięki odpowiedniej wiedzy eksperckiej opisującej dany problem za pomocą zbiorów rozmytych oraz dzięki wykorzystaniu logiki i działań na zbiorach rozmytych.

Podstawowym elementem wnioskowania rozmytego jest pojęcie zmiennej lingwistycznej, która przyjmuje wartości lingwistyczne, takie jak: „mała”, „duża”, „średnia” itp. Wartościom lingwistycznym są przypisywane odpowiednie zbiory rozmyte, a zależności między zmiennymi lingwistycznymi są rozmytymi zdaniami warunkowymi.

Wnioskowanie rozmyte oparte na logice zbiorów rozmytych polega więc na wyciąganiu wniosków na podstawie reguł opartych na wartościach lingwistycznych [80].

Na rysunku 9.3. przedstawiono ogólną strukturę zaproponowanego modułu systemu, który dotyczyłby wymywalności metali ciężkich z próbek. Przedstawiona koncepcja umożliwia przebadanie  $m$ -próbek pod względem wymywalności  $n$ -metali ciężkich z tych próbek. Dla każdej z próbek określano stężenia  $C_{p,1}$  do  $C_{p,n}$ , stanowiących zmienne wejściowe, gdzie  $p$ - to numer próbki, zdefiniowano model rozmyty, który określa przydatność tej próbki jako wynik wnioskowania, poprzez określenie wartości zmiennej wyjściowej  $Y_p$ . Następnie poszczególne zmienne wyjściowe  $Y_1$  do  $Y_m$ , są porównywane, a zmienna o najmniejszej wartości określa najlepszą próbkę – czyli taką, która daje najniższy poziom stężeń metali ciężkich w wyciągu wodnym.

Uwzględniając cztery próbki ( $m = 4$ ): CEM I+GO, CEM I+40%PF+GO, CEM II/B-V+GO i CEM III/B+GO, poszczególne modele rozmyte zdefiniowano jako modele typu Mamdaniego-Assiliana [149, 182]. Każdy z modeli zawiera trzy zmienne wejściowe (wymywalność trzech metali ciężkich ( $n = 3$ ): Pb, Cr i Cd z poszczególnych próbek) oraz jedną zmienną wyjściową. W tabeli 9.1. przedstawiono przyjęte w pracy oznaczenia zmiennych.

**Tabela 9.1.**

Oznaczenia przyjęte w modelach rozmytych

Nazwa próbki	Oznaczenie zmiennej wejściowej: wymywalności metalu ciężkiego z próbki [mg/dm <sup>3</sup> ]			Oznaczenie zmiennej wyjściowej: wynik wnioskowania
	Pb	Cr	Cd	
CEM I+GO	$C_{1,Pb}$	$C_{1,Cr}$	$C_{1,Cd}$	$Y_1$
CEM I+40%PF+GO	$C_{2,Pb}$	$C_{2,Cr}$	$C_{2,Cd}$	$Y_2$
CEM II/B-V+GO	$C_{3,Pb}$	$C_{3,Cr}$	$C_{3,Cd}$	$Y_3$
CEM III/B+GO	$C_{4,Pb}$	$C_{4,Cr}$	$C_{4,Cd}$	$Y_4$

Źródło: badania własne.

## 1. Definicja funkcji przynależności wykorzystanych w modelu

W ramach badań wstępnych zaproponowano wykorzystanie dwóch funkcji przynależności. Funkcje przynależności wykorzystane w modelu to:

1. krzywa Gausa opisana równaniem (9.1.),

$$\text{gaus}(t, \sigma, m) = e^{-\frac{(t-m)^2}{2\sigma^2}} \quad (9.1.)$$

gdzie:  $\sigma$  – odchylenie standardowe,  
 $m$  – wartość oczekiwana,  
 $t$  – zmienna niezależna.

2. krzywa sigmoidalna opisana równaniem (9.2.).

$$\text{sig}(t, a, c) = \frac{1}{1+e^{-a(t-c)}} \quad (9.2.)$$

gdzie:  $a$  – współczynnik narastania,  
 $c$  – punkt przegięcia,  
 $t$  – zmienna niezależna.

## 2. Fuzyfikacja

W procesie fuzyfikacji zdefiniowano:

- trzy zmienne wejściowe:  $C_{p,m}$  – wymywalność skumulowana próbki  $p$  dla metalu ciężkiego  $m$ , gdzie  $p = \{1, 2, 3, 4\}$ ,  $m = \{Pb, Cr, Cd\}$  – zmienna lingwistyczna poprzednika
- jedną zmienną wyjściową:  $Y_p$  – ocena próbki  $p$ , gdzie  $p = \{1, 2, 3, 4\}$  – bezwymiarowa zmienna lingwistyczna następnika.

Przestrzeń zmiennych wejściowych i wyjściowych, przedziały zbiorów wartości i parametry funkcji przynależności, wykorzystane w modelowaniu rozmytym, wyspecyfikowano w tabelach 9.2., 9.3. i 9.4.

**Tabela 9.2.**

Definicja przestrzeni zmiennych wykorzystanych w modelowaniu rozmytym

Definicja przestrzeni zmiennych wejściowych i wyjściowych			
$C_{1-4,Pb}$	$C_{1-4,Cr}$	$C_{1-4,Cd}$	$Y_{1-4}$
[0;0,05]	[0;0,05]	[0;0,005]	[0;1]

Źródło: badania własne.

**Tabela 9.3.**

Definicja zbiorów wartości zmiennych wejściowych i wyjściowych

Definicja zbiorów wartości zmiennych wejściowych i wyjściowych tworzących zbiory rozmyte			
$C_{1-4,Pb}$	$C_{1-4,Cr}$	$C_{1-4,Cd}$	$Y_{1-4}$
{mała, duża}	{mała, duża}	{mała, duża}	{dobra, średnia, zła}

Źródło: badania własne.

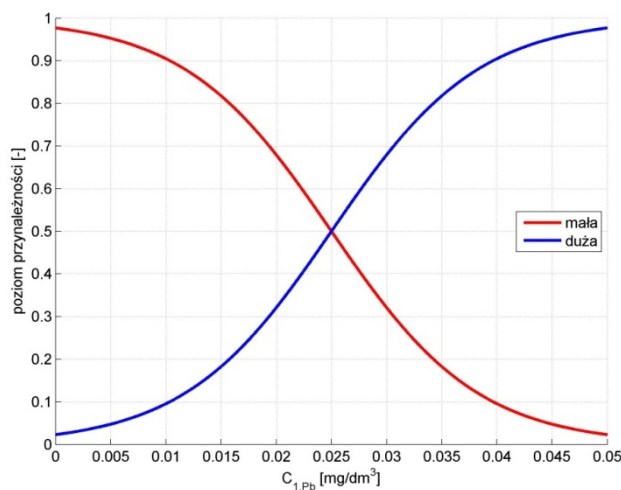
**Tabela 9.4.**

Definicja funkcji przynależności dla zmiennych wejściowych i wyjściowych

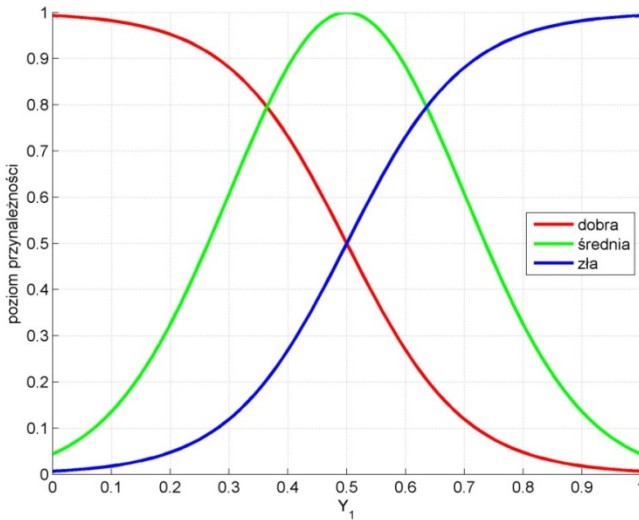
Definicja funkcji przynależności dla zmiennych wejściowych i wyjściowych			
$C_{1-4,Pb}$	$C_{1-4,Cr}$	$C_{1-4,Cd}$	$Y_{1-4}$
mała: sig(-150; 0,025) duża: sig( 150; 0,025)	mała: sig(-150; 0,025) duża: sig( 150; 0,025)	mała: sig(-2000; 0,0025) duża: sig( 2000; 0,0025)	dobra: sig(-10; 0,5) średnia: gaus(0,2; 0,5) zła: sig(10; 0,5)

Źródło: badania własne.

Przykładowe graficzne prezentacje funkcji przynależności dla próbki CEM I+GO(Pb), przedstawiono na rysunkach 9.4. i 9.5. odpowiednio dla zmiennej wejściowej  $C_{1,Pb}$  (rys. 9.4.) i dla zmiennej wyjściowej  $Y_1$  (rys. 9.5.).



**Rys. 9.4.** Wykres funkcji przynależności zmiennej lingwistycznej poprzednika  $C_{1,Pb}$  – wymywalność skumulowana próbki CEM I+GO(Pb). Źródło: badania własne.



Rys. 9.5. Wykres funkcji przynależności zmiennej lingwistycznej następnika  $Y_1$  – ocena diagnostyczna próbki CEM I+GO. Źródło: badania własne.

### 3. Reprezentacja wiedzy

Dla każdej z czterech analizowanych próbek zdefiniowano po 8 reguł rozmytych, które przykładowo dla próby CEM I+GO przedstawiono poniżej. Są to jedynie przykładowe reguły, które nie uwzględniają wszystkich możliwości zaproponowanego systemu eksperckiego.

1	Jeżeli ( $C_{1,pb}$ jest małe) i ( $C_{1,cr}$ jest małe) i ( $C_{1,cd}$ jest małe) to ( $Y_1$ jest dobra)
2	Jeżeli ( $C_{1,pb}$ jest małe) i ( $C_{1,cr}$ jest duże) i ( $C_{1,cd}$ jest małe) to ( $Y_1$ jest średnia)
3	Jeżeli ( $C_{1,pb}$ jest duże) i ( $C_{1,cr}$ jest małe) i ( $C_{1,cd}$ jest małe) to ( $Y_1$ jest średnia)
4	Jeżeli ( $C_{1,pb}$ jest duże) i ( $C_{1,cr}$ jest duże) i ( $C_{1,cd}$ jest małe) to ( $Y_1$ jest średnia)
5	Jeżeli ( $C_{1,pb}$ jest małe) i ( $C_{1,cr}$ jest małe) i ( $C_{1,cd}$ jest duże) to ( $Y_1$ jest średnia)
6	Jeżeli ( $C_{1,pb}$ jest małe) i ( $C_{1,cr}$ jest duże) i ( $C_{1,cd}$ jest duże) to ( $Y_1$ jest średnia)
7	Jeżeli ( $C_{1,pb}$ jest duże) i ( $C_{1,cr}$ jest małe) i ( $C_{1,cd}$ jest duże) to ( $Y_1$ jest średnia)
8	Jeżeli ( $C_{1,pb}$ jest duże) i ( $C_{1,cr}$ jest duże) i ( $C_{1,cd}$ jest duże) to ( $Y_1$ jest zła)

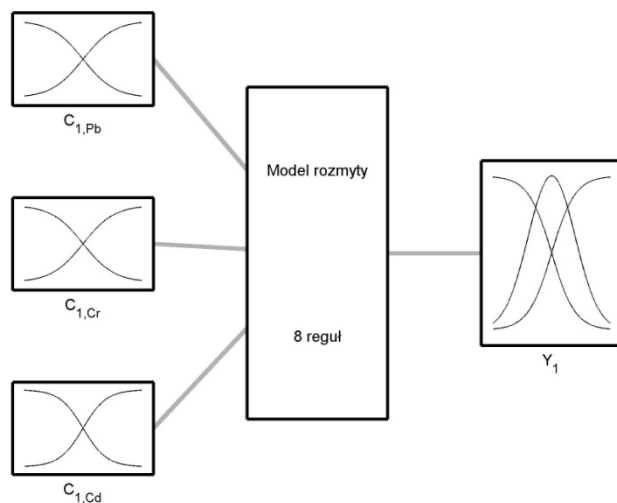
### 4. Wnioskowanie

Do rozwiązania zadania zastosowano środowisko MATLAB, w którym zaimplementowano model Mamdaniego-Assiliana z bazą reguł jak podano powyżej. Proces wnioskowania, z wykorzystaniem operatorów lingwistycznych,

w środowisku MATLAB przebiega automatycznie. Zastosowano następujące operatory:

Konjunktja	Min
Alternatywa	Max
Implikacja	Min
Agregacja	Max

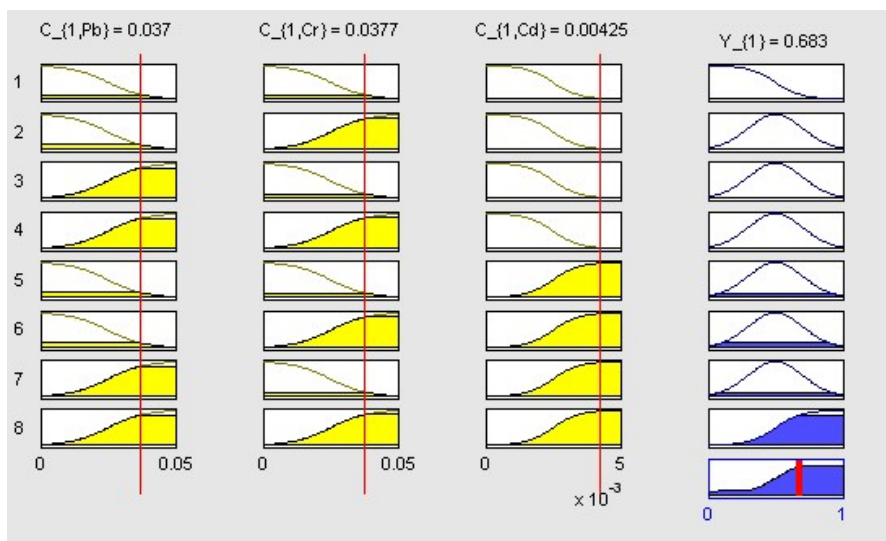
Poniżej (rys. 9.6.) przedstawiono graficzną strukturę otrzymanego w środowisku MATLAB modelu rozmytego dla próby CEM I+GO.



**Rys. 9.6.** Graficzna prezentacja modelu rozmytego dla próby CEM I+GO zaimplementowanego w środowisku MATLAB. Źródło: badania własne.

## 5. Defuzyfikacja

Na rysunku 9.7. przedstawiono fragment procedury wnioskowania dla przykładowych wartości wymywalności metali ciężkich z próby CEM I+GO:  $C_{1,Pb}=0,037 \text{ mg/dm}^3$ ,  $C_{1,Cr}=0,0377 \text{ mg/dm}^3$ ,  $C_{1,Cd}=0,00425 \text{ mg/dm}^3$ . Wynik defuzyfikacji dla przyjętych wartości:  $Y_1=0,683$ .



**Rys. 9.7.** Graficzny obraz procedury wnioskowania w środowisku MATLAB  
Źródło: badania własne.

Wyniki defuzyfikacji dla wartości obliczonych we wcześniej opisanych pomiarach przedstawiono w tabeli 9.5.

**Tabela 9.5.**  
Wynik defuzyfikacji dla przyjętych wartości zmiennych wejściowych

Nr próby	Wymywalność skumulowana metalu ciężkiego [mg/dm <sup>3</sup> ]			Wynik defuzyfikacji
	$C_{i,Pb}$	$C_{i,Cr}$	$C_{i,Cd}$	
1	0,00761	0,0371	1,0e-4	0,494
2	0,00091	0,0398	3,7e-5	0,498
3	0,00232	0,0637	8,8e-5	0,5
4	0,00239	0,0325	4,3e-5	0,494

Źródło: badania własne.

Numeryczne wartości zmiennej lingwistycznej następnika w zależności od poszczególnych wartości zmiennej lingwistycznej poprzednika otrzymano przez zastosowanie funkcji wystrzajającej *centroid* – określającej środek ciężkości powierzchni.

Na rys. 9.8. – 9.11. przedstawiono przykładowe wykresy prezentujące wyniki defuzyfikacji dla czterech badanych próbek. Rysunki te obrazują zmiany wartości oceny rozpatrywanej próbki w zależności od wartości wymywalności trzech metali ciężkich z tej próbki.

Przykładowo na rys. 9.8. dla niskich wartości wymywalności chromu  $C_{i,Cr}$  i niskich wartości wymywalności ołowiu  $C_{i,Pb}$ , przy jednocześnie stałej wartości

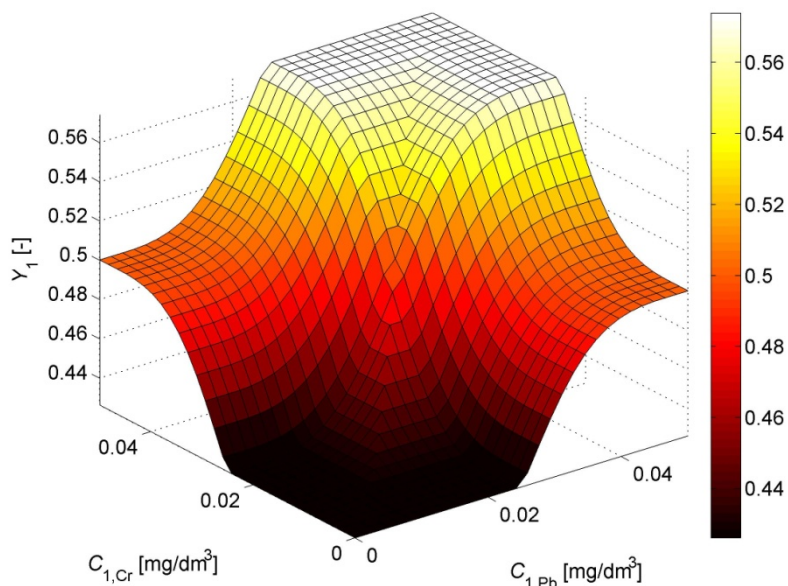
wymywalności kadmu  $C_{1,Cd}$ , końcowa ocena próbki  $Y_1$  jest lepsza ( $Y_1$  przyjmuje niższą wartość) niż przy wysokich wartościach  $C_{1,Cr}$  i  $C_{1,Pb}$ , a wciąż stałą  $C_{1,Cd}$ . W sytuacji gdy wymywalność tylko jednego z tych metali jest duża, ocena systemu dla tej próbki jest „średnia”, czyli próbka nie została zaklasyfikowana ani do „dobrych”, ani do „złych” próbek i konieczna jest analiza pod kątem innego parametru. Podobna sytuacja przedstawiona jest na rys. 9.9, gdzie pokazano zależności dla próbki nr 2.

W przypadku przedstawionym na rys. 9.10. dla niskich wartości wymywalności kadmu i chromu z próbki nr 3 i stałej wymywalności ołowiu, system określa próbkę nr 3 jako „dobrą” (niska wartość  $Y_3$ ), w pozostałych przedziałach wartości wymywalności próbka jest „średnia”.

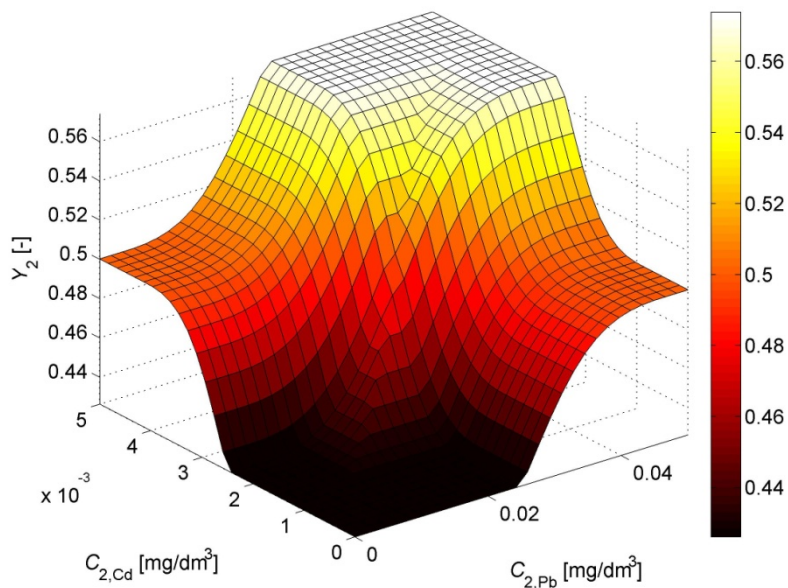
Na rys. 9.11 przedstawiono obraz możliwej oceny próbki nr 4 przez system, w zależności od wartości wymywalności kadmu i ołowiu, przy stałej wartości wymywalności chromu. Próbkę zaklasyfikuje system jako „złą” ( $Y_4 > 0,6$ ) w przypadku wysokich wymywalności kadmu i ołowiu, a w pozostałych przypadkach ocena próbki będzie „średnia”.

Podsumowując należy stwierdzić, że celem zaproponowanej koncepcji systemu eksperckiego jest ułatwienie podjęcia decyzji dotyczącej wyboru właściwej matrycy do unieszkodliwiania danego odpadu niebezpiecznego. Przedstawione rozwiązanie uwzględnia wstępnie jeden z wielu możliwych do wykorzystania parametrów (wymywalność metali ciężkich) i ma zobrazować przykładowy sposób wnioskowania. Docelowo, rozbudowany system będzie uwzględniał szerszą gamę wyników badań eksperymentalnych w połączeniu z wiedzą ekspertów i dostępną bazą danych.

Kompleksowy system ekspercki może być wtedy wykorzystywany nie tylko do wyboru najlepszej matrycy umożliwiającej zestawienie w sposób trwały odpadu niebezpiecznego i zapewniającej wysoki poziom związania metali ciężkich niezależnie od warunków środowiskowych w jakich matryca będzie eksponowana, ale także umożliwi monitorowanie jakości kompozytów w założonym czasie i predykcję możliwych skutków procesu solidyfikacji/stabilizacji.

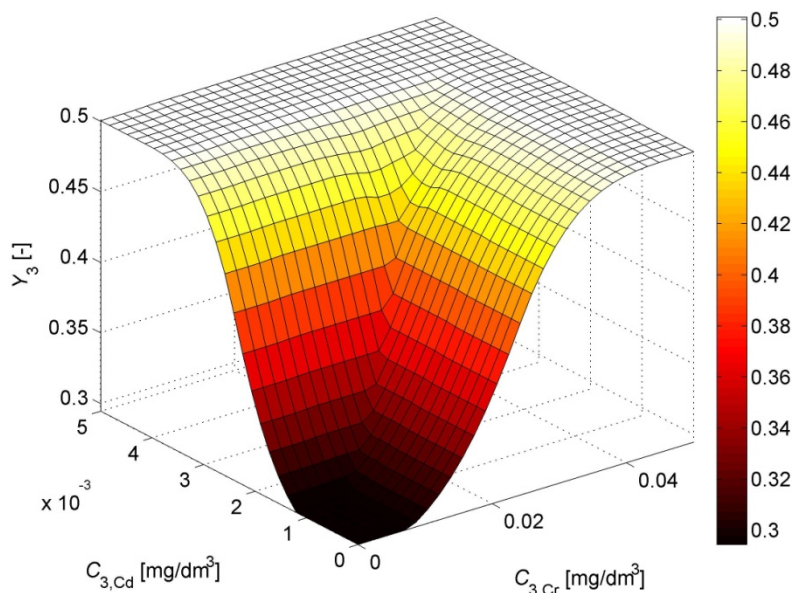


**Rys. 9.8.** Zależność zmiennej lingwistycznej następnika  $Y_1$  w funkcji zmiennej lingwistycznej poprzednika  $C_{1,Cr}$  i  $C_{1,Pb}$  przy stałej wartości zmiennej lingwistycznej  $C_{1,Cd} = 0,0025 \text{ mg/dm}^3$ . Źródło: badania własne.

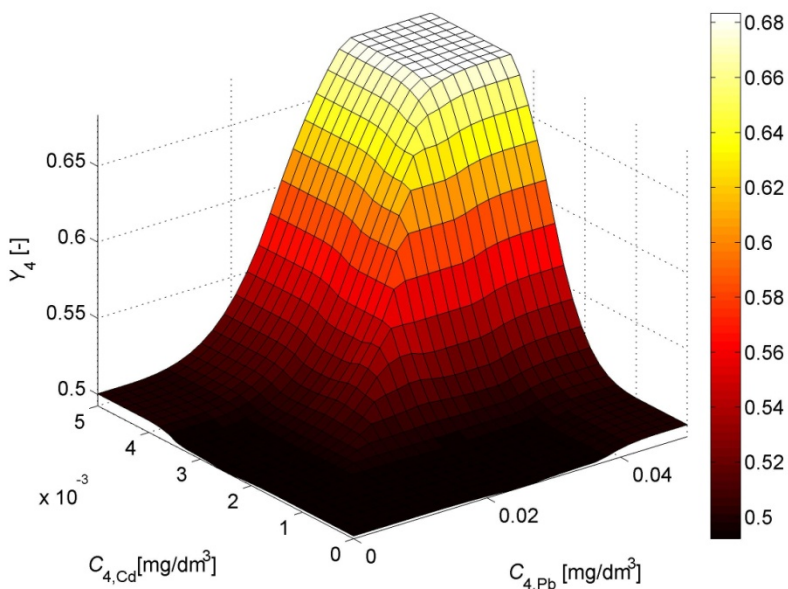


**Rys. 9.9.** Zależność zmiennej lingwistycznej następnika  $Y_2$  w funkcji zmiennej lingwistycznej poprzednika  $C_{2,Cd}$  i  $C_{2,Pb}$  przy stałej wartości zmiennej lingwistycznej  $C_{2,Cr} = 0,025 \text{ mg/dm}^3$ . Źródło: badania własne.





**Rys. 9.10.** Zależność zmiennej lingwistycznej następnika  $Y_3$  w funkcji zmiennej lingwistycznej poprzednika  $C_{3,Cd}$  i  $C_{3,Cr}$  przy stałej wartości zmiennej lingwistycznej  $C_{3,Pb} = 0,00232 \text{ mg/dm}^3$ . Źródło: badania własne.



**Rys. 9.11.** Zależność zmiennej lingwistycznej następnika  $Y_4$  w funkcji zmiennej lingwistycznej poprzednika  $C_{4,Cd}$  i  $C_{4,Pb}$  przy stałej wartości zmiennej lingwistycznej  $C_{4,Cr} = 0,0371 \text{ mg/dm}^3$ . Źródło: badania własne.



## 10. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Tematyka niniejszej rozprawy skupia się wokół zagadnień związanych z oceną uwalniania metali ciężkich z kompozytów mineralnych (zapraw, betonów), w różnych warunkach środowiskowych oraz z określeniem czynników, które mogą determinować ten proces.

Stosowanie paliw alternatywnych oraz ubocznych produktów z energetyki i hutnictwa jako cennych składników klinkieru, cementów i kompozytów mineralnych, stało się w ostatnim dwudziestolecu w pełni zamierzonym działaniem przemysłu cementowego i budownictwa, spójnym z ideą zrównoważonego rozwoju. Doprowadziło to do powstania szerokiej gamy produktów z wykorzystaniem ubocznych produktów przemysłowych, które są w stanie sprostać wyzwaniom nowoczesnego budownictwa. Z drugiej jednak strony niezwykle aktualny stał się system ocen środowiskowych, który procedurami badawczymi powinien objąć trudną tematykę uwalniania metali ciężkich z kompozytów mineralnych do środowiska naturalnego, uwzględniając zarazem różne warunki ekspozycji tych kompozytów. Beton jest powszechnie obecny w środowisku naturalnym i zmienionym antropogenicznie, a wykorzystywany jest do różnych celów, w tym takich jak np. przesył wody pitnej. Dlatego też nie może on wpływać na jakość środowiska, z którym pozostaje w kontakcie, a szczególnie nie może pogarszać jakości wody pitnej.

W niniejszej monografii dokonano próby kompleksowej oceny zawartości metali ciężkich w spoiwach mineralnych oraz poziomu ich uwalniania z najczęściej stosowanych w budownictwie kompozytów, jakimi są zaprawa i beton. Dowiedziono, iż choć metale ciężkie wprowadzane są do spoiw wraz z klinkierem (wyprodukowanym z użyciem paliw alternatywnych i surowców odpadkowych) lub z dodatkami mineralnymi, to konsekwencją nie jest wzrost wymywania jonów metali ciężkich do środowiska naturalnego. Betony z dodatkami mineralnymi, w porównaniu do tych wytworzonych na cemencie portlandzkim, mogą wręcz ograniczać uwalnianie ołowiu lub też takich metali ciężkich jak chrom i nikiel. Powodem może być doszczelniający kompozyty i zmieniający ich strukturę porowatości wpływ ubocznych produktów przemysłowych.

Stężenia metali ciężkich w poszczególnych frakcjach eluatu, pobieranych w 8 okresach badawczych (poczynając od świeżego betonu, a kończąc na tym dojrzewającym przez 64 dni) są na poziomie niższym niż dopuszczalne wartości dla wód przeznaczonych do spożycia przez ludzi. Kompozyty te powinny być zatem uznane za produkty, które nie wymagają badań w systemie ocen środowiskowych, pod względem poziomu wymywania metali ciężkich. Należy także podkreślić, iż dominującym procesem towarzyszącym uwalnianiu metali ciężkich z analizowanych próbek jest wymywanie z powierzchni betonu. W niektórych tylko przypadkach dominujący okazał się proces dyfuzji np. dla chromu, miedzi i cynku z betonu na cemencie portlandzkim popiołowym CEM II/B-V

oraz chromu, miedzi i kadmu z betonu na spoiwie z dodatkiem popiołu lotnego fluidalnego.

Bezpieczne, ze względów środowiskowych, jest także stosowanie gruzu betonowego, zarówno jako kruszywa do betonów lub jako materiału wykorzystywanego na podbudowy dróg.

Spoiva mineralne coraz powszechniej stosowane są w trudnym procesie unieszkodliwiania nieorganicznych odpadów niebezpiecznych, zawierających metale ciężkie. Stąd też zainteresowania autorki skupiły się na poznaniu stopnia związania metali ciężkich w kompozytach mineralnych, określeniu jaki jest ich wpływ na właściwości fizykomechaniczne matryc (trwałość) oraz rozpoznaniu czynników środowiskowych (np. karbonatyzacja, środowiska agresywne chemicznie, przemarzanie, podwyższona temperatura), które mogą w sposób znaczący wpływać na poziom uwalniania jonów metali. Badania te wykonano dla pojedynczych metali ciężkich dodawanych do składu kompozytów oraz ich zestawu zawartego w wybranym odpadzie niebezpiecznym. Przedstawione w rozdziałach 6–8 wyniki badań własnych pozwalają na sformułowanie szczegółowych wniosków. Najważniejsze konkluzje podzielono tak, by odpowiadały poszczególnym rozdziałom i zakresowi merytorycznemu monografii.

### **I. Imobilizacja jonów metali ciężkich a właściwości kompozytów cementowych**

1. Cynk powoduje wydłużenie czasu wiązania zaczynów na spoiwach zawierających granulowany żużel wielkopiecowy i/lub popiół z fluidalnego spalania paliw. Skraca natomiast czas wiązania spoiw z dodatkiem popiołu lotnego krzemionkowego i/lub pyłu krzemionkowego. Ołów, miedź, chrom i kadm wydłużają czas wiązania wszystkich badanych zaczynów, niezależnie od składu spoiw.
2. Wpływ metali ciężkich na wytrzymałość zapraw nie ma jednoznacznej tendencji i zależy od składu spoiwa oraz okresu dojrzwania (twardnienia).
3. Dodatek jonów metali ciężkich powoduje wzrost głębokości karbonatyzacji zapraw. Jednak można także zauważyć, iż głębokość karbonatyzacji zaprawy jest tym mniejsza, im wyższa jest wytrzymałość na ściskanie .  
Dodatkowo, podkreślenia wymaga fakt, iż obecność granulowanego żużla wielkopiecowego w składzie spoiw powoduje wyższy stopień skarbonatyzowania kompozytów z dodatkiem metali ciężkich (cynk, ołów, kadm) niż jest to obserwowane dla pozostałych matryc zestalających (zawierających cement portlandzki lub cement z dodatkiem popiołów lotnych).
4. Poziom imobilizacji manganu, kadmu i miedzi jest bardzo wysoki (99,9%) i nie zależy od składu zapraw. Najwyższy stopień związania chromu Cr w kompozytach mineralnych można uzyskać, stosując cement portlandzki CEM I bądź cement portlandzki z dodatkiem popiołu krzemionkowego CEM II/B-V, a ołowiu, stosując cement z granulowanym żużlem wielkopiecowym (cement hutniczy CEM III/B). Cynk uwalnia się w najniższym stopniu

z kompozytu wytworzonego z mieszaniny cementu portlandzkiego CEM I (60%) i popiołu fluidalnego (40%).

5. Do czynników, które w istotny sposób mogą wpłynąć na poziom wymywania chromu z kompozytów, należy karbonatyzacja oraz znaczne rozdrobnienie matryc (do postaci pyłu).

## **II. Solidyfikacja/stabilizacja odpadów niebezpiecznych w matrycach betonowych z uwzględnieniem wpływu zmiennych warunków środowiskowych**

1. Odpad niebezpieczny (charakteryzujący się bardzo wysoką zawartością chromu w suchej masie) powoduje obniżenie wytrzymałości betonów z jego dodatkiem, nawet do 30%, w porównaniu do próbek referencyjnych.
2. Wytrzymałość na ściskanie kompozytów zestalających odpad niebezpieczny spada (w porównaniu do próbek przechowywanych w warunkach laboratoryjnych, w wodzie destylowanej), gdy:
  - na matryce zestalające działa ciecz o odczynie kwaśnym (pH 4),
  - betony poddawane były działaniu dwutlenku węgla (proces karbonatyzacji przez rok i dwa lata),
  - kompozyty narażone są na działanie wysokich temperatur lub przemarzania,
  - na matryce działają w dłuższym okresie czasu roztwory agresywne (woda morską, roztwór siarczanowy).

Popiół fluidalny w składzie kompozytu (betonu) zestalającego odpad niebezpieczny, może poprawiać wytrzymałość na ściskanie kompozytów, które poddawane są działaniu cieczy agresywnych chemicznie (woda morską, roztwór siarczanowy), w porównaniu do betonu z cementu portlandzkiego CEM I. Wytrzymałość tej matrycy spada jednak znacznie, gdy narażona jest na działanie wysokich temperatur.

3. Postęp karbonatyzacji (w okresie 2 lat) był najwolniejszy, gdy odpady niebezpieczne zestalano w matrycach z dodatkiem popiołu lotnego krzemionkowego oraz granulowanego żużla wielkopieczowego.
4. Wprowadzenie odpadu niebezpiecznego do składu kompozytu zestalającego zmienia jego mikrostrukturę. Obserwuje się tworzenie, poza występującymi w kompozytach referencyjnych skupieniami żelowej fazy C-S-H, skupisk płytek o nieregularnych krawędziach, będących wynikiem powstawania nowych faz w obecności metali ciężkich. Kompozyty zestalające odpad niebezpieczny mają także inny rozkład porów niż matryce referencyjne. Matryce z dodatkiem odpadu charakteryzują się przyrostem objętości porów żelowych oraz średnich kapilar. Po dłuższym okresie hydratacji (6 miesięcy) odpad ma najmniejszy wpływ na zmianę porowatości matrycy z dodatkiem popiołu z fluidalnego spalania paliw.

### **III. Ocena wymywalności metali ciężkich z kompozytów zestalających odpad niebezpieczny**

1. Uwalnianie metali ciężkich z matryc zestalających odpad niebezpieczny jest na najwyższym poziomie w pierwszych dniach twardnienia (dojrzwiania).
2. Zastosowanie cementu portlandzkiego popiołowego CEM II/B-V i cementu hutniczego CEM III/B pozwala w znacznym stopniu ograniczyć wymywalność metali ciężkich w początkowych okresach badawczych (kilka/kilkanaście godzin trwania testu), w porównaniu do cementu portlandzkiego CEM I i utrzymać niski poziom uwalniania metali ciężkich w dłuższym okresie czasu (64 dni).
3. Większość analizowanych metali ciężkich (Cd, Cr, Ni, Pb, Zn) uwalnia się z matryc zestalających odpad niebezpieczny poprzez proces wymywania z powierzchni.
4. Niski poziom uwalniania metali ciężkich (w tym szczególnie chromu) w warunkach cyklicznego zamrażania i odmrażania betonu można osiągnąć stosując do wytworzenia matrycy zestalającej cement portlandzki popiołowy CEM II/B-V. Natomiast w przypadku działania na kompozyty zestalające roztworów agresywnych (woda morska, środowisko siarczanowe), warto wziąć pod uwagę zastosowanie poza cementem portlandzkim CEM I, także cementu hutniczego CEM III/B.

Zaprezentowane w monografii wyniki badań własnych autorki pozwalają na lepsze zrozumienie zagadnień związanych z uwalnianiem metali ciężkich z kompozytów mineralnych, także tych stosowanych w procesie unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych. Praca ma charakter kompleksowy. Przedstawia metody i zakres badawczy niezbędny do prawidłowej oceny wymywania metali ciężkich z matryc, z uwzględnieniem wpływu na ten proces czynników środowiskowych, co do tej pory nie było przedmiotem rozważań badaczy.

Trudność w procesie zestalania odpadów stanowi prawidłowy dobór matrycy oraz monitorowanie efektywności procesu w czasie. Aby taką analizę ułatwić, autorka zaproponowała koncepcję systemu eksperckiego. W koncepcji systemu posłużono się modelem typu Mamdaniego-Assiliana. Do obliczeń wykorzystano przybornik Fuzzy Logic Toolbox będący biblioteką funkcji do projektowania układów rozmytych w środowisku MATLAB.

Rozwój tego systemu będzie wymagał jeszcze wielu prac doświadczalnych i stanowić będzie przedmiot dalszych dociekań naukowych autorki.

## LITERATURA

- [1] ABDEL RAHMAN R.O., ZAKI A.A.: Assessment of the leaching characteristics of incineration ashes in cement matrix. *Chemical Engineering Journal*, 2009, vol. 155, s. 698–708
- [2] Air emissions and alternative fuels in the European cement industry. *Rapport of CEMBUREAU*, 2005
- [3] AITICIN P.C.: Cements of yesterday and today. *Concrete of tomorrow. Cement and Concrete Research*, 2000, vol. 30, s. 1349–1359
- [4] AJDUKIEWICZ A.: Beton a rozwój zrównoważony. *Budownictwo Technologie Architektura*, 2004, nr 4, s. 38–44
- [5] AL-AKHRAS N.M., AL-AKHRAS K.M., ATTOM M.F.: Performance of olive waste ash concrete exposed to elevated temperatures. *Fire Safety Journal*, 2009, vol. 44, s. 370–375
- [6] AL-AKHRAS N.M.: Durability of metakaolin concrete to sulfate attack. *Cement and Concrete Research*, 2006, vol. 36, s. 1727–1734
- [7] ALI M.B., SAIDUR R., HOSSAIN M.S.: A review on emission analysis in cement industries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, vol. 15, s. 2252–2261
- [8] ALILOU V.K., TESHNEHLAB M.: Prediction of 28-day compressive strength of concrete on the third day using artificial neural networks. *International Journal of Engineering*, 2010, vol. 3(6), s. 565–576
- [9] ALUNNO ROSETTI V., MEDICI F.: Inertization of toxic metals in cement matrices: effects on hydration, setting and hardening. *Cement and Concrete Research*, 1995, vol. 6 (25), s. 1147–1152
- [10] ASTRUP T., DIJKSTRA J.J., COMANS R.N.J., VAN DER SLOOT H.A. AND CHRISTENSEN T.H.: Geochemical Modeling of Leaching from MSWI Air-Pollution-Control Residues *Environ. Sci. Technol.*, 2006, vol. 40, s. 11:3551–3557
- [11] AUGUSTYNIOK B., JAGODA D., KRÓL A., ROSZCZYK-WALCZAK R.: Uwalnianie się metali ciężkich z betonu na skutek działania wysokiej temperatury. *Proceedings Ecopole*, 2007, vol. 1, no.1/2, s. 81–84
- [12] BADER M.A.: Performance of concrete in a coastal environment. *Cement and Concrete Composites*, 2003, vol. 25, s. 539–548
- [13] BAPAT J.D.: Performance of cement concrete with mineral admixtures. *Advances in Cement Research*, 2001, vol. 13, nr 4, s. 139–155

- [14] BARAN T., PICHNIARCZYK P., KALARUS D.: Ograniczanie emisji gazów i pyłów – wykorzystanie odpadów w przemyśle. *Izolacje*, 2010, nr 5, 22–25
- [15] BARNA R., RETHY Z., IMYIM A., PERRODIN Y., MOSZKOWICZ P., TIRUTA-BARNA L.: Environmental behavior of a construction made of a mixture of hydraulic binders and air pollution control residues from municipal solid waste incineration Part 1. Physico-chemical characterisation and modelling of the source term. *Waste Management*, 2000, nr 20, s. 741–750
- [16] BATCHELOR B.: Overview of waste stabilization with cement. *Waste Management*, 2006, nr 26 s. 689–698
- [17] BAYAR S., DEMIR I., ENGIN G.O.: Modeling leaching behavior of solidified wastes using back-propagation neural networks. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2009, vol. 72, s. 843–850
- [18] BEHNOOD A., ZIARI H.: Effects of silica fume addition and water to cement ratio on the properties of high-strength concrete after exposure to high temperatures. *Cement & Concrete Composites*, 2008, vol. 30, s. 106–112
- [19] BERETKA J.: Cement in waste management: use of non-conventional materials in the cement industry. 9<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement. New Delhi 1992, s. 132–138
- [20] BERNDT M.L.: Properties of sustainable concrete containing fly ash, slag and recycled concrete aggregate. *Construction and Building Materials*, 2009, vol. 23, s. 2606–2613
- [21] BEYER CH., KONRAD W., MAIER U., SUSSET B., PARK CH.H., RÜGNER H., BAUER S., LIEDL R., GRATHWOHL P.: Assessment of contaminant leaching from secondary materials in road constructions – numerical modeling of mass transfer and attenuation processes. 7<sup>th</sup> International Conference on the Environmental and Technical Implications of Construction with Alternative Materials, Lyon, France 2009
- [22] BHATTY J.: Effect of Minor Elements on Clinkier and Cement Performance. A laboratory Analysis, RD 130, Portland Cement Association, USA 2006
- [23] BHATTY J.I., MILLER F., PRESBURY B., BÖRJE W.Ö.: Stabilization of Heavy Metals in Portland Cement, Silica Fume/Portland Cement and Masonry Cement Matrices. Research and Development. Portland Cement Association. 1999



- [24] BHATTY M.S.Y.: Fixation of metallic ions in Portland cement. Proceedings of the 4<sup>th</sup> National Conference Hazardous Wastes and Hazardous Materials. Washington 1987, s. 140–145
- [25] BHUNIA P., PAL A., BANDYOPADHYAY M.: Assessing arsenic leachability from pulverized cement concrete produced from arsenic-laden solid CalSiCo-sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, vol. 141, s. 826–833
- [26] Biuletyn Stowarzyszenia Producentów Cementu. 2011
- [27] BOBROWSKI A., GAWLICKI M., MAŁOLEPSZY J.: Analytical evaluation of immobilization of heavy metals in cement matrices. *Environment Science Technology*, 1997, vol. 37, s. 745–749
- [28] BONEN D., SARKAR S.L.: The effects of simulated environmental attack on immobilization of heavy metals doped in cement-based materials. *Journal of Hazardous Materials*, 1995, vol. 40, s. 321–335
- [29] BRANDT A.M. (red.): Zastosowanie popiołów lotnych z kotłów fluidalnych w betonach konstrukcyjnych. PAN KILiW. Studia z zakresu inżynierii nr 72. Warszawa 2010
- [30] BRUNORI C., CREMISINI C., D'ANIBALE L., MASSANISSO P., PINTO V.: A kinetic study of trace element leachability from abandoned-mine-polluted soil treated with SS-MSW compost and red mud. Comparison with results from sequential extraction. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, vol. 381, s. 1347–1354
- [31] BRYLICKI W., DERDACKA-GRZYMEK A., GAWLICKI M., MAŁOLEPSZY J.: Technologia budowlanych materiałów wiążących – Cement. Warszawa 1986
- [32] BUENFELD N.R., AHMED Y.H.: GGBS-based s/s of toxic waste. Department of Civil Engineering Imperial College. London 1992
- [33] BUJ I., TORRAS J., ROVIRA M., DE PABLO J.: Leaching behavior of magnesium phosphate cements containing high quantities of heavy metals. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, vol. 175, s. 789–794
- [34] CAI Z., BAGER D.CH., CHRISTENSEN T.H.: Leaching from solid waste incineration ashes used in cement-treated base layers for pavements. *Waste Management*, 2004, vol. 24, s. 603–612
- [35] CEMBUREAU: Use of non-ferrous slag in cement and the leaching behaviour of concrete in drinking water. Special Publication of The European Cement Association, red.: W. van Loo, 1995

- [36] CENGIZ DURAN ATIS: Accelerated carbonation and testing of concrete made with fly ash. *Construction and Building Materials*, 2003, vol. 17, s. 147–152
- [37] CHANG Z.T., SONG X.J., MUNN R., MAROSSZEKY M.: Using limestone aggregates and different cements for enhancing resistance of concrete to sulphuric acid attack. *Cement and Concrete Research*, 2005, vol. 35, s. 1486–1494
- [38] CHATELET L., YVON J., BOTTERO J.Y., BOUCHELANHEM A., CASES N.J.M., THOMAS F. (red.): Statut des sels de plomb et de zinc dans les matrices à base de ciment, 1er congrès international, Sur les P.S.S., F. Thomas, Grenoble, France, 1995, s. 199–206
- [39] CHEN Q.Y., TYRER M., HILLS C.D., YANG X.M., CAREY P.: Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review. *Waste Management*, 2009, vol. 29, s. 390–403
- [40] CHO J.W., IOKU K., GOTO S.: Effect of  $Pb^{II}$  and  $Cr^{VI}$  ions on the hydration of slag alkaline cement and the immobilization of these heavy metal ions. *Advances in Cement Research*, 1999, vol. 11, nr 3, s. 111–118
- [41] CICISZWILI G.W.: Zeolity naturalne. WNT. Warszawa 1990
- [42] CIOFFI R., LAVORGNA M., SANTORO L.: Environmental and technological effectiveness of a process for the stabilization of a galvanic sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, vol. B89, s. 165–175
- [43] COLLIVIGNARELLI C., SORLINI S.: Reuse of municipal solid wastes incineration fly ashes in concrete mixtures. *Waste Management*, 2002, vol. 22, s. 909–912
- [44] COPELAND L.E., KANTRO D.L.: Chemistry of hydration of portland cement at ordinary temperature. *The Chemistry of cements*. Ed. Taylor H.F.W. Academic Press. London and New York 1964, s. 313–370
- [45] CZARNECKI L., WOYCIECHOWSKI P.: Metody oceny przebiegu karbonatyzacji betonu. *Materiały Budowlane*, 2008, nr 2
- [46] DEJA J.: Immobilization of  $Cr^{6+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  in alkali-activated slag binders. *Cement and Concrete Research*, 2002, vol. 32, s. 1971–1979
- [47] DELAY M., LAGER T., SCHULZ H.D., FRIMMEL F.H.: Comparison of leaching tests to determine and quantify the release of inorganic contaminants in demolition waste. *Waste Management*, 2007, vol. 27, s. 248–255
- [48] DIAMOND S.: The microstructures of cement paste in concrete. *Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement*. Rio de Janeiro 1986, vol. II/2, s. 2–9

- [49] DIEZ J.M., MADRID J., MACIAS A.: Characterization of cement – stabilized Cd wastes. *Cement and Concrete Research*, 1997, vol. 27, nr 4, s. 479–485
- [50] DIJKSTRA J.J., VAN DER SLOOT H.A., SPANKA G., THIELEN G.: How to judge release of dangerous substances from construction products to soil and groundwater. ECN-C-05-045.2005
- [51] DIJKSTRA J.J., MEEUSSEN J.C.L., COMANS R.N.J.: Leaching of Heavy Metals from Contaminated Soils: An Experimental and Modeling Study *Environ. Sci. Technol.*, 2004, vol.38, s. 16:4390-4395,
- [52] DIJKSTRA J.J., VAN ZOMEREN A., MEEUSSEN J.C.L., COMANS R.N.J.: Effect of Accelerated Aging of MSWI Bottom Ash on the Leaching Mechanisms of Copper and Molybdenum *Environ. Sci. Technol.*, 2006, vol. 40, s. 14:4481-4487,
- [53] DIJKSTRA J.J., VAN DER SLOOT H.A., COMANS R.N.J.: The leaching of major and trace elements from MSWI bottom ash as a function of pH and time, *Appl. Geochem.*, 2006, vol. 21, s. 2:335-351
- [54] DUCHESNE J., LAFOREST G.: Evaluation of the degree of Cr ions immobilization by different binders. *Cement and Concrete Research*, 2004, vol. 34, s. 1173–1177
- [55] DUDA J.: Ekologiczne wykorzystanie paliw z odpadów w cementowni. Praca zbiorowa pod redakcją J.W. Wandrasza i K. Piekonia: Paliwa z odpadów VI. Wydawnictwo Helion. 2007
- [56] DUDA J.: Wybrane metody termicznej utylizacji odpadów w piecu obrotowym. Praca zbiorowa pod redakcją J.W. Wandrasza i K. Piekonia: Paliwa z odpadów VI. Wydawnictwo Helion. 2007
- [57] EHRNSPERGER R., MISCH W.: Implementation of Health and Environmental Criteria in Technical Specifications for Construction Products. Deutsches Institut für Bautechnik (DIBt). Research Report 200 62 311/2006
- [58] ENGELSEN C.J., VAN DER SLOOT H.A., WIBETOE G., JUSTNES H., LUND W., STOLTENBERG-HANSSON E.: Leaching characterisation and geochemical modelling of minor and trace elements released from recycled concrete aggregates. *Cement and Concrete Research*, 2010, vol. 40, s. 1639–1649
- [59] FERNANDEZ BERTOS M., SIMONS S.J.R., HILLS C.D., CAREY P.J.: A review of accelerated carbonation technology in the treatment of ce-

- ment – based materials and sequestration of CO<sub>2</sub>. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, vol. B11, s. 193–205
- [60] FERREIRA R.M.: Optimization of RC structure performance in marine environment. *Engineering Structures*, 2010, vol. 32, s. 1489–1494
- [61] FITCH J.R., CHEESEMAN C.R.: Characterisation of environmentally exposed cement-based stabilised/solidified industrial waste. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, vol. A101, s. 239–255
- [62] FU X., WANG Z., TAO W., YANG CH., HOU W., DONG Y., WU X.: Studies on blended cement with a large amount of fly ash. *Cement and Concrete Research*, 2002, nr 32, s. 1153–1159
- [63] GARBACIK A., SZCZERBA J.: Odpady przemysłowe jako dodatki w procesie produkcji cementu. *Prace IMMB nr 23. Materiały Międzynarodowej Konferencji pn. Wykorzystanie odpadów przemysłowych i komunalnych w procesie produkcji cementu. Opole 1998*, s. 164–175.
- [64] GARG V.K., GUPTA R., KUMAR R., GUPTA R.K.: Adsorption of chromium from aqueous solution on treated sawdust. *Bioresource Technology*, 2004, vol. 92, s. 79–81
- [65] GARRABRANTS A.C., SANCHEZ F., GERVAIS C., MOSZKOWICZ P., KOSSON D.S.: The effect of storage in an inert atmosphere on the release of inorganic constituents during intermittent wetting of a cement-based material. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, vol. B91, s. 159–185
- [66] GEELHOED J.S., MEEUSSEN J.C.L., HILLIER S., LUMSDON D.G., THOMAS R.P., FARMER J.G., PATERSON E.: Identification and geochemical modeling of processes controlling leaching of Cr(VI) and other major elements from chromite ore processing residue, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, vol. 66, s. 3927–3942
- [67] GEELHOED J.S., MEEUSSEN J.C.L., ROE M.J., HILLIER S., THOMAS R.P., FARMER J.G., PATERSON E.: Chromium Remediation or Release? Effect of Iron (II) Sulfate Addition on Chromium (VI) Leaching from Columns of Chromite Ore Processing Residue *Environ. Sci. Technol.*, 2003, vol. 37, s. 3206–3213
- [68] GERVAIS C., OUKI S.K.: Effect of zeolite and silica fumes on the mechanical and leaching performance of a cementitious system containing metal nitrates. *Proceedings of the International Conference Innovations and developments in concrete materials and construction. Dundee 2002*. s. 31–44

- [69] GIERGICZNY E.: Popiół lotny z Elektrowni „Opole” jako dodatek mineralny do betonu. Międzynarodowa Konferencja Naukowa „Ekologiczno – energetyczne kierunki rozwoju przemysłu materiałów budowlanych”. Łądek Zdrój – Opole 2001, s. 310–320
- [70] GIERGICZNY Z.: Rola popiołów lotnych wapniowych i krzemionkowych w kształtowaniu właściwości współczesnych spoiw budowlanych i tworzyw cementowych. Monografia 325. Politechnika Krakowska. Kraków 2006
- [71] GIERGICZNY Z., KALISKI M.: Fly ash an active component of mineral binders. Zeszyt naukowo-techniczny Ukraińskiej Akademii Nauk (Górnictwo), Dniepropietrowsk, 2002, nr 3, s. 95–101
- [72] GIERGICZNY Z., KRÓL A.: Immobilization of heavy metals (Pb, Cu, Cr, Zn, Cd, Mn) in the mineral additions containing concrete composites. Journal of Hazardous Materials, 2008, vol. 160, s. 247–255
- [73] GIERGICZNY Z., MAŁOLEPSZY J., SZWABOWSKI J., ŚLIWIŃSKI J.: Cementy z dodatkami mineralnymi w technologii betonów nowej generacji. Wydawnictwo Instytut Śląski. Opole 2002
- [74] GIERGICZNY Z.: Metody badania odporności betonu na korozję chlorkową i siarczanową. Materiały II Sympozjum Naukowo-Technicznego „Cement – właściwości i zastosowanie”. Kraków 2008, s. 77–96
- [75] GIERGICZNY Z.: Wykorzystanie odpadów przemysłowych w technologii produkcji cementu. Zeszyty Naukowe WSP w Opolu, 1993, nr 16, s. 13–22
- [76] GIERGICZNY Z.: Zrównoważony rozwój a produkcja cementu. KILiW PAN Problemy naukowo-badawcze Budownictwa, t. IV. Zrównoważony rozwój w budownictwie (54 Konferencja Naukowa), Krynica-Białystok 2008, s. 105–122
- [77] GLASSER F.P.: Application of cements to the treatment and conditioning of toxic wastes. 9<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement. New Delhi 1992, s. 114–118
- [78] GLASSER F.P.: Immobilization Potential of Cementious Materials. Proceeding of the International Conference on Environmental Implication of Construction Materials and Technology Developments – Environmental Aspects of Construction with Waste Materials, Maastricht 1994, s. 77–86
- [79] GÖERLICH E.: Chemia krzemianów. Wydawnictwo Geologiczne. Warszawa 1957

- 
- [80] GODYŃ I.: Analiza i prognoza wodochłonności sektorów gospodarki z zastosowaniem wnioszkowania rozmytego. *Czasopismo Techniczne. Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej*, 2007, z. 2-Ś, s. 77–98
- [81] GOLDA A., KRÓL A.: Drugie życie betonu. *Budownictwo Technologie Architektura*, 2006, nr 4, s. 44–47
- [82] GOLLMANN M.A.C., DA SILVA M.M., MASUERO A.B., SANTOS J.H.: Stabilization and solidification of Pb in cement matrices. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, vol. 179, s. 507–514
- [83] Góraźdże Cement. Raport. Góraźdże – zrównoważony rozwój. 2005
- [84] Guidelines on co-processing Waste Materials in Cement Production The GTZ-Holcim Public Private Partnership, 2006
- [85] GUTIERREZ N., BIN-SHAFIQUE M.D.S., WALTON J.C., TARQUIN A., SMITH R., SHEELEY P., RODRIGUEZ M.: Effects of carbonation on the long term leaching performance of cementitious wastefoms. University of Texas at el Paso, Department of Civil Engineering El Paso, TX, Idaho National Engineering Laboratory, Idaho Falls
- [86] HALIM C.E., AMAL R., BEYDOUN D., SCOTT J.A., LOW G.: Implications of the structure of cementitious wastes containing Pb(II), Cd(II), As(V), and Cr(VI) on the leaching of metals. *Cement and Concrete Research*, 2004, vol. 34, s. 1093–1102
- [87] HEKAL E.E., HEGAZI W.S., KISHAR E.A., MOHAMED M.R.: Solidification/stabilization of Ni(II) by various cement pastes. *Construction and Building Materials*, 2011, vol. 25, s. 109–114
- [88] HELMS G., THORNELOE S.: Improved leach testing for evaluating fate of metals from coal ash. 7<sup>th</sup> International Conference on the Environmental and Technical Implications of Construction with Alternative Materials, Lyon, France, 2009
- [89] HERCK P. VAN., BRUGGEN B. VAN DER, VOGELS G., VANDECASTEELE C.: Application of computer modelling to predict the leaching behaviour of heavy metals from MSWI fly ash and comparison with a sequential extraction method. *Waste Management*, 2000, vol. 20, s. 203–210
- [90] HILLIER S.R., SANGHA C.M., PLUNKETT B.A., WALDEN P.J.: Long-term leaching of toxic trace metals from Portland cement concrete. *Cement and Concrete Research*, 1999, vol. 29, s. 515–521
- [91] HILLS C.D., POLLARD S.J.T.: The influence of interference effects on the mechanical, microstructural and fixation characteristics of cement so-

- lified hazardous wastes forms. *Journal of Hazardous Materials*, 1997, vol. 52, s. 171–191
- [92] HOFMANN A., VAN BEINUM W., MEEUSSEN J.C.L., KRETZSCHMAR R.: Sorption kinetics of strontium in porous hydrous ferric oxide aggregates II. Comparison of experimental results and model predictions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, vol. 283, s. 29–40
- [93] HOHBERG I., SCHIESSL P.: Influence of concrete technical parameters on leaching behaviour of mortar and concrete. *Waste Materials in Construction: Putting Theory in Practice*, red.: J.J.J.M. Goumans, G.J. Senden, H.A. van der Sloot, Elsevier, Amsterdam 1997, s. 253–258
- [94] HOHBERG I., GROOT D.J. DE, VEEN VAN DER, WASSING, W.: Development of a leaching protocol for concrete. *Waste Materials in Construction: Putting Theory in Practice*, red.: J.J.J.M. Goumans, G.J. Senden, H.A. Sloot van der, Eds., Elsevier, Amsterdam 1997, s. 217–228
- [95] HORTON R.: Factor Ten Emission Reductions: The Key to Sustainable Development and Economic Prosperity for the Cement and Concrete Industry, *CANMET/ACI 3th International Conference on Sustainable Development of Cement and Concrete*, San Francisco, 2001, s. 1–13
- [96] <http://www.polskicement.pl/> (wersja z sierpnia 2011 r.)
- [97] HYKS J., ASTRUP T., CHRISTENSEN T.H.: Long-term leaching from MSWI air-pollution-control residues: Leaching characterization and modeling. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol. 162, s. 80–91
- [98] JAGODA D.: Wpływ karbonatyzacji na trwałość procesu immobilizacji metali ciężkich w kompozytach cementowych. *Rozprawa doktorska, Politechnika Poznańska* 2010
- [99] KACPRZYK J.: *Zbiory rozmyte w analizie systemowej*. Wydawnictwo Naukowe PWN, 1986
- [100] KALARUS D.: Chemiczna identyfikacja cementów portlandzkich produkowanych w Polsce na podstawie zawartości pierwiastków śladowych. *Rozprawa doktorska. Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków* 2007
- [101] KALARUS D.: Oznaczenie zawartości i wymywalności metali ciężkich w cementach krajowych. *Raport końcowy pracy nr umowy 852/06/01/1319. Kraków* 2007
- [102] KALBE U., BERGER W., ECKARDT J. SIMON F.G.: Evaluation of leaching and extraction procedures for soils and waste Waste Management, 2008, vol. 28, s. 1027–1038

- [103] KALBE U., BERGER W., SIMON F.G.: Results of interlaboratory comparison of column percolation test. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, vol. 147, s. 714–720
- [104] KALLIOPI K. A.: Pore structure of cement based materials. Testing, interpretation and requirements. Taylor&Francis Group. 2004
- [105] KIM I-T., KIM J-H., LEE K-S., SEO Y-C., KOO J-K.: Leaching characteristics of glassy waste forms containing two different incineration ashes. *Waste Management*, 2000, vol. 20, s. 409–416
- [106] KLEDYŃSKI Z., RAFALSKI L.: *Zawiesiny twardniejące*. PAN Warszawa 2009
- [107] KLICH I., BATCHELOR B., WILDING L.P., DREES L.R.: Mineralogical alterations that affect the durability and metals containment of aged solidified and stabilized waste. *Cement and Concrete Research*, 1999, vol. 29, s. 1433–1440
- [108] KLISZCZEWICZ A.: *Betony wysokowartościowe na kruszywach wtórnych*. Konferencja Dni Betonu – tradycja i nowoczesność. Szczyrk 2002, s. 69–89
- [109] KORTE A.C.J. DE, BROUWERS H.J.H.: Production of non-constructive concrete blocks using contaminated soil. *Construction and Building Materials*, 2009, vol. 23, s. 3564–3578
- [110] KOSSON D. S., VAN DER SLOOT H. A., EIGHMY T. T.: An approach for estimation of contaminant release during utilization and disposal of municipal waste combustion residues. *Journal of Hazardous Materials*, 1996, vol. 47, Issues 1–3, s. 43–75
- [111] KRÓL A., GÓRALNA-WŁODARCZYK K.: *Problem metali ciężkich w gospodarce odpadami i przemysłowymi osadami ściekowymi*. X Śląskie Seminarium Ochrony Środowiska „Ochrona środowiska a zrównoważone wykorzystanie energii”. Bytom 2009
- [112] KRÓL A., GÓRALNA-WŁODARCZYK K.: Ocena uwalniania metali ciężkich z odpadów do środowiska naturalnego przy użyciu wybranych testów wymywalności. *Zeszyty Naukowe Politechniki Opolskiej, seria Inżynieria Środowiska*, 2010, nr 339, z. 8, s. 19–26
- [113] KRÓL A., JAGODA D.: *Metody oceny oddziaływania betonu na środowisko*. Dni Betonu, Wisła 2008, s. 245–254
- [114] KRÓL A., JAGODA D.: *Stosowanie odpadów w cementowni a ochrona środowiska*. Publikacja pod red. A. Król, P. Bębenek pt. *Gospodarka od-*



- padami jako element nowoczesnego systemu zarządzania środowiskiem. Oficyna Wydawnicza Politechniki Opolskiej. Opole 2007, s. 28–39
- [115] KRÓL A., JAGODA D.: *Uwalnianie metali ciężkich z betonu do środowiska naturalnego*. V Konferencja Naukowo - Techniczna „Zagadnienia materiałowe w inżynierii lądowej”. MATBUD 2007, Kraków. s. 267–274
- [116] KRÓL A., PĘDZICH Z.: Porosity evolution of cement pastes containing sewage sludges. 11<sup>th</sup> International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society ECERS, Kraków 2009
- [117] KRÓL A., WZOREK M.: Analysis of the possibilities of stable solidification of industrial sewage sludge. Series of Monographs Polish Journal of Environmental Studies, 2009, vol. 6, s. 64–68
- [118] KRÓL A.: Beton hydrotechniczny w ocenie środowiskowej. Sympozjum naukowo-techniczne „Beton cementowy w obiektach hydrotechnicznych” Góraźdże 2006, s. 137–149
- [119] KRÓL A.: Concretes as matrices for solidification of hazardous waste. Environmental Protection and Technology, Studia i Monografie z. 248, Opole 2009, s. 55–65
- [120] KRÓL A.: Dodatki mineralne składnikiem matryc do immobilizacji metali ciężkich. Konferencja „Dni Betonu”. Wisła 2006, s. 579–590
- [121] KRÓL A.: Effect of high temperature on immobilization of heavy metals in concrete with an addition of galvanic sludge. Waste Management and the Environment IV, Wessex Institute of Technology, Southampton, UK 2008, s. 331–339
- [122] KRÓL A.: Effect of variable environmental conditions on heavy metals leaching from concretes. Underground Infrastructure of Urban Areas. Taylor & Francis Group, London UK 2009, s. 155–16
- [123] KRÓL A.: Heavy metals leaching from composites solidifying galvanic sewage sludge. Polish Journal of Environmental Studies, 2007, vol. 16, No. 2A, Part III, s. 583–586
- [124] KRÓL A.: Immobilizacja metali ciężkich w matrycach wykonanych ze spoiw mieszanych. Praca doktorska. Politechnika Częstochowska 2003
- [125] KRÓL A.: Immobilization of heavy metals in composites based on binders with high content of mineral additives. Ninth CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete. Warszawa 2007, s. 265–282

- [126] KRÓL A.: Immobilization of lead  $Pb^{2+}$  in blended binders. 16 Internationale Baustofftagung IBAUSIL. Weimar, 2006, vol.1, s. 1093–1100
- [127] KRÓL A.: Influence of different environmental conditions on properties and heavy metals leaching from composites solidifying hazardous waste. Proceedings of the 7th International Conference on Sustainable Management of Waste and Recycled Materials in Construction “Wascon”, Lyon, France, 2009
- [128] KRÓL A.: Release of heavy metals from construction materials. Underground Infrastructure of Urban Areas 2. Taylor & Francis Group, London UK 2012, s. 91–101
- [129] KRÓL A.: Stabilizacja galwanicznych osadów ściekowych w warunkach zimowych. Monografia pt. „Zrównoważony rozwój w gospodarce osadami ściekowymi” Studia i Monografie, Opole 2010, z. 271, s. 93–101
- [130] KRÓL A.: Wiązanie jonów chromu w procesie hydratacji spoiw mineralnych. Przemysł Chemiczny, 2007, nr 10, s. 971–973
- [131] KRÓL A.: Zestawienie pogalwanicznych osadów ściekowych. Środowisko i Rozwój, 2008, nr 18, s. 75–83
- [132] KUMAR S.: Influence of water quality on the strength of plain and blended cement concretes in marine environments. Cement and Concrete Research, 2000, vol. 30, s. 345–350
- [133] KURDOWSKI W., PEUKERT J.: Krystalochemiczna aktywacja klinkieru jako metoda produkcji cementów wysokich marek. Zeszyty Naukowe P.Śl. 1977
- [134] KURDOWSKI W.: Chemia cementu i betonu. Wyd. Polski Cement. Wydanie I 2010.
- [135] KURDOWSKI W.: Dodatki mineralne do cementu a trwałość betonu. Monografia 106. Politechnika Krakowska. Kraków 1990
- [136] LAGARIAS J.C., REEDS J.A., WRIGHT M.H., WRIGHT P.E.: Convergence properties of the Nelder-Mead Simplex method in low dimensions. SIAM Journal of Optimization, 1998, vol. 9(1), s. 112–147
- [137] LEA F.M.: The Chemistry of Cement and Concrete. Edward Arnold Ltd. Glasgow 1970
- [138] LEPUCKI M.: Przemysł cementowy – współspalanie komunalnych osadów ściekowych. Studia i Monografie, z. 271 „Zrównoważony rozwój w gospodarce osadami ściekowymi”. Politechnika Opolska 2010
- [139] LI X.D., POON C.S., SUN H., LO I.M.C., KIRK D.W.: Heavy metal speciation and leaching behaviors in cement based solidified/stabilized

- waste materials. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, vol. A82, s. 215–230
- [140] ŁÓJ G.: Wpływ związków ołowiu na hydratację cementu. Praca doktorska. Akademia Górniczo-Hutnicza. Kraków 2006
- [141] LUZ C.A., ROCHA J.C., CHERIAF M., PERA J.: Use of sulfoaluminate cement and bottom ash in the solidification/stabilization of galvanic sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, vol. B136, s. 837–845
- [142] MAŁOLEPSZY J., DEJA J.: Effects of heavy metals immobilization on the properties of alkali activated slag mortars. *Proceedings of 5<sup>th</sup> International Conference “Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete”*. Milwaukee 1995
- [143] MAŁOLEPSZY J., DEJA J.: Immobilization of heavy metal ions by the alkali activated slag cementitious materials. *Proceeding of the International Conference on Environmental Implication of Construction Materials and Technology Developments - Environmental Aspects of Construction with Waste Materials*. Maastricht 1994, s. 519–523
- [144] MAŁOLEPSZY J., KOPIA B.: Immobilizacja metali ciężkich przez syntetyczny, melilitowy żużlowo-alkaliczny materiał wiążący. *Prace Komisji Nauk Ceramicznych PAN/Oddział Kraków*. *Ceramika* 54, z. 16, 1997, s. 45–56
- [145] MAŁOLEPSZY J., KOPIA B., KĘDRA R.: Wpływ jonów chromowych na właściwości zapraw żużlowo-alkalicznych – XLI Konferencja Naukowa Komitetu Inżynierii Lądowej i Wodnej PAN i Komitetu Nauki PZITB, „Krynica 1995”, tom 7, s. 61–68
- [146] MAŁOLEPSZY J.: Cement hutniczy CEM IIIA. Warunki i perspektywy zastosowań w budownictwie. *Symposium Naukowo-Techniczne*. Poznań 1997
- [147] MAŁOLEPSZY J.: Technologia i właściwości spoiwa z granulowanego żużla wielkopiecowego. Praca doktorska. AGH Kraków 1979
- [148] MALVIYA R., CHAUDHARY R.: Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, vol. B137, s. 267–276
- [149] MAMDANI E.H.: Applications of fuzzy algorithms to approximate reasoning using linguistic synthesis. *Proceedings IEEE Transactions on Computers*, 1977, vol. C–26, No. 12. s. 1181–1182
- [150] Materiały udostępnione przez Górażdże Cement SA (2010)

- 
- [151] MATTUS CH, GILLIAM TM.: A literature review of mixed waste components: sensitivities and effects upon solidification/stabilization in cement-based matrices. Tennessee, US: Oak Ridge National Laboratory, 1994
- [152] MEEUSSEN J.C.L.: ORCHESTRA: An Object-Oriented Framework for Implementing Chemical Equilibrium Models *Environ. Sci. Technol*, 2003, vol. 37, s. 1175–1182.
- [153] MEZA S.L., KALBE U., BERGER W., SIMON F.G.: Effect of contact time on the release of contaminants from granular waste materials during column leaching experiments *Waste Management*, 2010, vol. 30, s. 565–571
- [154] MINDESS S., YOUNG J.F., DARWIN D.: *Concrete*. Prentice Hall International Series in Civil Engineering and Engineering Mechanics 2002
- [155] MOKRZYCKI E., ULIASZ-BOCHEŃCZYK A., SARNA M.: Use of alternative fuels in the Polish cement industry. *Applied Energy*, 2003, vol. 74, s. 101–111
- [156] MOSER H., RÖMBKE J.: *Ecotoxicological Characterization of Waste. Results and Experiences of an International Ring Test*. Springer Science+Business Media, LLC 2009
- [157] MOSZKOWICZ P., SANCHEZ F., BARNA R., MEHU J.: Pollutants leaching behavior from solidified wastes: a selection of adapted various models. *Talanta*, 1998, vol. 46, s. 375–383
- [158] MOUDILOU E., BELLOTTOA M., DEFOSSEB C., SERCLERATA I., BAILLIFC P., TOURAY J.C.: A dynamic leaching method for the assessment of trace metals released from hydraulic binders. *Waste Management*, 2002, vol. 22, s. 153–157
- [159] MOULIN I., ROSE J., STONE W., BOTTERO J-Y., MOSNIER F., HAEHNEL C.: Lead, zinc and chromium (III) and (VI) speciation in hydrated cement phases. *Proceedings of the International Conference “Science and Engineering of Recycling for Environmental Protection” – Waste Materials in Construction*. Harvogate, 2000, s. 269–280
- [160] NAGATAKI S., YU Q., HISADA M.: Effect of leaching conditions and curing time on the leaching of heavy metals in fly ash cement mortars. *Advances in Cement Research*, 2002, vol. 14, nr 2, s. 71–38
- [161] NEVILLE A.M.: *Właściwości betonu*, Polski Cement, Wyd. IV, 2000
- [162] NOCUŃ-WCZELIK W., MAŁOLEPSZY J.: Studies on immobilization of heavy metals in cement paste – CSH leaching behavior. *Proceedings of*

- the 10<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement. Göteborg 1997, vol. 4, s. 4iv043 8
- [163] NOCUŃ-WCZELIK W.: Hydrated calcium silicates formation and leaching behavior in the presence of chromium containing additives. 4<sup>th</sup> NCB International Seminar on Cement and Building Materials. New Delhi, 1994, vol. 3, VIII/63–66
- [164] NOCUŃ-WCZELIK W.: Immobilizacja metali ciężkich przez fazę C-S-H. Cement Wapno Beton, 1997, nr 5, s. 188–191
- [165] NOCUŃ-WCZELIK W.: Pył krzemionkowy – właściwości i zastosowanie w betonie. Polski Cement Sp. z o.o. Kraków 2005
- [166] NOCUŃ-WCZELIK W.: Struktura i właściwości uwodnionych krzemianów wapniowych. Prace Komisji Nauk Ceramicznych PAN/Oddział Kraków. Ceramika 59. Kraków 1999
- [167] NUGTEREN H.W., JANSSEN-JURKOVICOVA M., SCARLETT B.: Improvement of environmental quality of coal fly ash by applying forced leaching. Fuel, 2001, vol. 80, s. 873–877
- [168] ODLER I., ROBLER M.: Investigation on the relationship between porosity, structure and strength of hydrated Portland cement paste. (II) Effect of pore structure and of degree of hydration. Cement and Concrete Research, 1985, vol. 15, s. 401–410
- [169] OPOCZKY L., GAVEL V.: Effect of certain trace elements on the grindability of cement clinkers in the connection with the use of wastes. International Journal of Mineral Processing, 2004, vol. 74S, s. 129–136
- [170] OSTROWSKI A.M.: Solution of equations in Euclidean and Banach spaces. Academic Press; 1973
- [171] PAJAŁ T.: Współspalanie odpadów – uwarunkowania prawne, techniczne, eksploatacyjne i ekonomiczne. Szkoła Gospodarki Odpadami. Kraków/Rytro, 2004
- [172] PALOMO A., PALACIOS M.: Alkali-activated cementitious materials: alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes: Part ii. Stabilisation of chromium and lead. Cement and Concrete Research, 2003, vol. 33, s. 289–295
- [173] PANDEY S.P., SHARMA R.L.: The influence of mineral additives on the strength and porosity of OPC mortar. Cement and Concrete Research, 2000, vol. 30, s. 19–23

- [174] PARDO N., MOYA J.A., MERCIER A.: Prospective on the energy efficiency and CO<sub>2</sub> emissions in the EU cement industry. *Energy*, 2011, vol. 36, s. 3244–3254
- [175] PARK Ch.K.: Hydration and solidification of hazardous wastes containing heavy metals using modified cementitious materials *Cement and Concrete Research*, 2000, vol. 30, s. 429–435
- [176] PAWŁOWSKI A., PAWŁOWSKI L.: Realizacja zasady zrównoważonego rozwoju w przemyśle cementowym, w: *Ochrona i inżynieria środowiska, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN vol. 25*, Lublin 2004
- [177] PEON C.S., CHEN Z.Q.: Comparison of the characteristics of flow-through and flow-around leaching tests of solidified heavy metal wastes. *Chemosphere*, 1999, vol. 38, nr 3, s. 663–680,
- [178] PERERIA C.F., PINERO M.R., VALE J.: Solidification/stabilization of electric arc furnace dust using coal fly ash analysis of the stabilization process. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, vol. B 82, s. 183–195
- [179] PEUKERT St.: *Cementy powszechnego użytku i specjalne. Podstawy produkcji, właściwości i zastosowanie*. Polski Cement Sp. z o.o. Kraków 2000
- [180] PEYSSON S., PERA J., CHABANNET M.: Immobilization of heavy metals by calcium sulfoaluminate cement. *Cement and Concrete Research*, 2005, vol. 35, s. 2261–2270
- [181] PIASTA J., PIASTA W.G.: *Beton zwykły. Dobór kruszyw i cementów. Projektowanie Betonu. Odporność chemiczna i termiczna. Wydanie I*, Arkady, Warszawa 1994
- [182] PIEGAT A.: *Modelowanie i sterowanie rozmyte*. Akademicka Oficyna Wydawnicza EXIT, Warszawa 1999.
- [183] PLECAS I., DIMOVIC S.: Immobilization of <sup>137</sup>Cs and <sup>60</sup>Co in concrete matrix. Part 2: Mathematical modeling of transport phenomena. *Annals of Nuclear Energy*, 2005, vol. 32, s. 1509–1515
- [184] POMIES M.P., LEQUEUX N., BOCH P. Speciation of cadmium in cement: Part i. Cd<sup>2+</sup> uptake by C-S-H. *Cement and Concrete Research*, 2001, vol. 31, s. 563–569
- [185] POMMERSHEIM J., CHANG J.: Kinetics of hydration of tricalcium aluminate. *Cement and Concrete Research*, 1986, nr 16, s. 1023–1026
- [186] POON C.S, CHEN Z.Q., WAI O.W.H.: The effect of flow-through leaching on the diffusivity of heavy metals in stabilized/solidified wastes. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, vol. B81, s. 179–192

- [187] POPOVIĆ K., KAMENIĆ N., TKALČIĆ-CIBOCI B., SOUKUP V.: Technical experience in the use of industrial waste for building materials production and environmental impact. Proceeding of the International Conference on Environmental Implication of Construction with Waste – Materials Waste Materials in Construction. Amsterdam 1991, s. 479–490
- [188] QIAN G., SUN D.D., TAY J.H.: Characterization of mercury- and zinc-doped alkali-activated slag matrix. Part I. Mercury. Cement and Concrete Research, 2003, vol. 33, s. 1251–1256
- [189] QIAO X.C., POON C.S., CHEESEMAN C.R.: Transfer mechanisms of contaminants in cement-based stabilized/solidified waste. Journal of Hazardous Materials, 2006, vol. B129, s. 290–296
- [190] RANKERS R. H., HOHBERG I.: Leaching tests for concrete containing fly ash – evaluation and mechanism. Waste Materials in Construction, Elsevier Science Publishers B.V., The Netherlands, 1991, s. 201–208
- [191] RASA E., KETABCHI H., AFSHAR M.H.: Predicting density and compressive strength of concrete cement paste containing silica fume using artificial neural networks. Scientia Iranica Transaction A: Civil Engineering, 2009, 16(1), s. 33–42
- [192] REGOURD M.: Slag and slag cements. Cement replacement materials, R.N. Swamy Surrey University Press., 1989, vol. 1, s. 73–99
- [193] Report of the Technical Committees CEN/TC51 and CEN/TC 104: A study of the characteristic leaching behaviour of hardened concrete for use in the natural environment. European Committee for Standardisation, Final Draft, 1999
- [194] ROMANIUK P.: Zrównoważony rozwój w branży cementowej. Zrównoważony Rozwój – Zastosowania, 2011, nr 2, s. 82–89
- [195] ROSKOVIC' R., BJEGOVIC'D.: Role of mineral additions in reducing CO<sub>2</sub> emission. Cement and Concrete Research, 2005, vol. 35, s. 974–978
- [196] ROZIÈRE E, LOUKILI A. Performance-based assessment of concrete resistance to leaching. Cement and Concrete Composites, 2011, vol. 33, s. 451–456
- [197] RUTKOWSKI L.: Metody i techniki sztucznej inteligencji (wydanie II). Wydawnictwo Naukowe PWN, 2009
- [198] RZECUŁA J., HUPKA J., SYLWESTRZAK D.: Gruz budowlany – wybrane właściwości i możliwości wykorzystania. Recykling, 2004, nr 11, s. 42–47

- 
- [199] SAKANAKURA H., ENDO K., OSAKO M., SAKAI S.: Development of an environmental behavior prediction model incorporating predominant parameters obtained from leaching tests. 7<sup>th</sup> International Conference on the Environmental and Technical Implications of Construction with Alternative Materials, Lyon, France 2009
- [200] SANCHEZ F., GARRABRANTS A.C., VANDECASTEELE C., MOSZKOWICZ P., KOSSON D.K.: Environmental assessment of waste matrices contaminated with arsenic. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, vol. B96, s. 229–257
- [201] SANCHEZ F., GERVAIS C., GARRABRANTS C., BARNA R., KOSSON D.S.: Leaching of inorganic contaminants from cement-based waste materials as a result of carbonation during intermittent wetting. *Waste Management*, 2002, vol. 22, s. 249–260
- [202] SCHIESSL P., HANEHARA S.-S., HOHBERG I., JACOBS F., MEYER L., SOMMER P., VOLLAND G.: Environmental effects of concrete. State-of-the-art Report, 23, International Federation for Structural Concrete, Switzerland 2003
- [203] ŚCIŚLEWSKI Z.: Ochrona konstrukcji żelbetowych. Arkady Warszawa 1999
- [204] SEBAG M.G., KORZENOWSKI C., BERNARDES A.M., VILELA A.C.: Evaluation of environmental compatibility of EAFD using different leaching standards. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol. 166, s. 670–675
- [205] SERCLERAT I., MOSKOWICZ P., POLLET B.: Retention mechanisms in mortars of trace metals contained in Portland cement clinkers. *Waste Management*, 2000, vol. 20, s. 259–264
- [206] SHI C., FERNANDEZ – JIMENEZ A.: Stabilization/solidification of hazardous and radioactive wastes with alkali-activated cements. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, vol. B137, s. 1656–1663
- [207] SHI H-S., KAN L-L.: Leaching behavior of heavy metals from municipal solid wastes incineration (MSWI) fly ash used in concrete. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol. 164, s. 750–754
- [208] SINGH T.S., PANT K.K.: Solidification/stabilization of arsenic containing solid wastes using portland cement, fly ash and polymeric materials. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, vol. B131, s. 29–36
- [209] SISOMPHON K., FRANK L.: Carbonation rates of concrete containing high volume of pozzolanic materials. *Cement and Concrete Research*, 2007, vol. 37, s. 1647–1653



- [210] ŚLIWIŃSKI J., TRACZ T.: Metody badania przepuszczalności betonu dla cieczy i gazu. Materiały II Sympozjum Naukowo-Technicznego „Cement – właściwości i zastosowanie” Kraków 2008, s. 59–75
- [211] SLOOT H.A. VAN DER, DIJKSTRA J., SEIGNETTE P., HJELMAR O., SPANKA G.: Characterisation leaching tests as basis of reference for quality control and decisions on acceptability of alternative materials in construction. Energy Research Centre of the Netherlands, Wascon 2009, Lyon
- [212] SLOOT H.A. VAN DER, DIJKSTRA J.J.: Development of horizontally standardized leaching tests for construction materials: a material based or release based approach? Raport ECN-C-04-060/2004
- [213] SLOOT H.A. VAN DER, HOEDE D., CRESSWELL D.J.F, BARTON J.R.: Leaching behavior of synthetic aggregates. Waste Management, 2001, vol. 21, s. 221–228
- [214] SLOOT H.A. VAN DER: Quick techniques for evaluating the leaching properties of waste materials: their relation to decisions on utilization and disposal. Trends in Analytical Chemistry, 1998, vol. 17, no. 5, s. 298–310
- [215] SLOOT H.A. VAN DER, ZOMEREN A. VAN, MEEUSSEN J.C.L., SEIGNETTE P., BLEIJERVELD R.: Test method selection, validation against field data, and predictive modelling for impact evaluation of stabilised waste disposal. Journal of Hazardous Materials, 2007, vol. 141, s. 354–369
- [216] SLOOT H.A. VAN DER: Characterization of the leaching behavior of concrete mortars and of cement–stabilized wastes with different waste loading for long term environmental assessment. Waste Management, 2002, vol. 22, s. 181–186
- [217] SLOOT H.A. VAN DER: Environmental properties of building materials in relation to the Construction Products Directive (CPD). ECN-C-03-092. 2003.
- [218] SLOOT, H.A. VAN DER, DIJKSTRA J.J.: Development of horizontally standardized leaching tests for construction materials: a material based or released based approach? ECN-C--04-060, Energy Research Centre of the Netherlands (ECN): Petten, The Netherlands 2004
- [219] SLOOT H.A. VAN DER, GROOT, G.J. DE, HOEDE D.: Classification of Pulverised Coal Ash Part II. Leaching properties of concrete with pulverised coal fly ash as partial cement replacement. Report ECN-C-93-064, Netherlands Energy Research Foundation, the Netherlands 1993.

- 
- [220] SLOOT H.A. VAN DER, HOEDE D., RIETRA R.P.J.J., STENGER R., LANG TH., SCHNEIDER M., SPANKA, G., STOLTENBERG-HANSSON E., LERAT A.: Environmental criteria for cement-based products: Phase I: Ordinary Portland Cement. ECRICEM Report No ECN-C-01-069, Energy Centre of the Netherlands, Petten, The Netherlands, 2001
- [221] SLOOT H.A. VAN DER: Comparison of the characteristic leaching behaviour of cements using standard (EN 196-1) cement mortar and an assessment of their long-term environmental behaviour in construction products during service life and recycling. *Cement and Concrete Research*, 2000, vol. 30, s. 1079–1096.
- [222] SPANKA G., SCHNEIDER M.: Release of organic and inorganic substances from cement-bound materials. *Structural Concrete*, 2001, vol. 2, s. 145–153.
- [223] SPRUNG S., RECHENBERG W., BACHMANN G.: Environmental compatibility of cement and concrete. *Environmental Aspects of Construction with Waste Materials*, red.: J.J.J.M. Goumanns, H.A. van der Sloot and Th. G. Aalbers, 1994, s. 369–386
- [224] STEKETEE J., TIMMERIJE M., VAN AALTEN J.: Accelerated carbonation and washing of MSWI bottom ash: from laboratory to full scale. 7<sup>th</sup> International Conference on the Environmental and Technical Implications of Construction with Alternative Materials, Lyon, France 2009
- [225] STEPHAN D., KNÖFEL D., HÄRDTL R.: Influence of heavy metals on the properties of cement and concrete – binding mechanisms and fixation. *Proceedings of the 11<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement “Cement’s Contribution on the Development in the 21<sup>st</sup> Century”*. Durban, South Africa 2003, s. 2178–2186
- [226] STEPHAN D., MALLMANN R., KNÖFEL D., HÄRDTL R.: High intakes of Cr, Ni, and Zn in clinker Part I. Influence on burning process and formation of phases. *Cement and Concrete Research*, 1999, vol. 29 s. 1949–1957
- [227] STORA E., BARY B., HE Q.C., DEVILLE E., MONTARNAL P.: Modelling and simulations of the chemo-mechanical behavior of leached cement-based materials: interactions between damage and leaching. *Cement & Concrete Research*, 2010, vol. 40, s. 1226–1236
- [228] Stowarzyszenie Producentów Cementu. Współspalanie paliw alternatywnych w przemyśle cementowym – zrównoważony rozwój. Kraków 2005

- [229] SULLIVAN C., TYRER M., CHEESEMAN C.R., GRAHAM N.J.D.: Disposal of water treatment wastes containing arsenic – A review. *Science of the Total Environment*, 2010, vol. 408, s. 1770–1778
- [230] SULLIVAN GREEN L., HIME W., DOWDING C.: Accelerated protocol for measurement of carbonation through a crack surface. *Cement and Concrete Research*, 2007, vol. 37, s. 916–923
- [231] SUSSET B., GRATHWOHL P.: Leaching standards for mineral recycling materials – A harmonized regulatory concept for the upcoming German Recycling Decree. *Waste Management*, 2011, vol. 31, s. 201–214
- [232] TAKAHASHI S., DAIMON M., SAKAI E.: Sorption of  $\text{CrO}_4^{2-}$  for cement hydrates and the leaching from cement hydrates after sorption. *Proceedings of the 11<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement “Cement’s Contribution on the Development in the 21<sup>st</sup> Century”*. Durban, South Africa 2003, s. 2166–2172
- [233] TAMÁS F.D., CSETÉNYI L., TRITTHART J.: Effect of adsorbents on the leachability of cement bonded electroplating wastes. *Cement and Concrete Research*, 1992, vol. 22, s. 399–404
- [234] TANGTERMSIRIKUL S., KAEWKHLUAB T., JITVUTIKRAI P.: A compressive strength model for roller-compacted concrete with fly ash. *Magazine of Concrete Research*, 2004, vol. 56(1), s. 35–44
- [235] TASHIRO T., KAWAGUCHI K.: Wlijanie  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  na obrazowanie CSH, tobermorita i schodnych faz w gidrotiermalnych uslowiach. *Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement*. Moskwa, 1974, vol. 2, s. 227–232
- [236] TAYLOR H.F.W.: *Cement chemistry*. Academic Press, London, 1990
- [237] Technical Report – Final Draft pr CEN/TR 15858. Construction products – Assessment of the release of regulated dangerous substances from construction products based on the WT, WFT/FT procedures. 2008
- [238] THERRIEN C.W.: *Discrete random signals and statistical signal processing*. Prentice-Hall; 1992
- [239] THEVENIN G., PERA J.: Interactions between lead and different binders. *Cement and Concrete Research*, 1999, vol. 29, s. 1605–1610
- [240] TORRAS J., BUJ I., ROVIRA M., DE PABLO J.: Semi-dynamic leaching tests of nickel containing wastes stabilized/solidified with magnesium potassium phosphate cements. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, vol. 186, s. 1954–1960

- 
- [241] TUMIDAJSKI P.J., THOMSON M.L.: Influence of CdO on the early hydration of  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Cement and Concrete Research*, 1995, vol. 25, nr 8, s. 1679–1690
- [242] TUREKIAN K.K., WEDEPOLH K.H.: Distribution of the elements in some major unit of the earth's crust. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1961, vol. 72, s. 175
- [243] ULIASZ-BOCHEŃCZYK A., MOKRZYCKI E.: Uwarunkowania i ograniczenia stosowania paliw alternatywnych z odpadów w przemyśle cementowym. *Szkoła Gospodarki Odpadami 2004. Kraków/Rytro 2004*
- [244] VAN BEINUM, W., HOFMANN A., MEEUSSEN J.C.L., KRETZSCHMAR R.: Sorption kinetics of strontium in porous hydrous ferric oxide aggregates: I. The Donnan diffusion model *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, vol. 283, s. 18–28
- [245] VAN GERVEN T., VAN BAELENA D., DUTRE V., VANDECASTEELE C.: Influence of carbonation and carbonation methods on leaching of metals from mortars. *Cement and Concrete Research*, 2004, vol. 34, s. 149–156
- [246] VAN GERVEN T., CORNELIS G., VANDOREN E., VANDECASTEELE C.: Effects of carbonation and leaching on porosity in cement-bound waste. *Waste Management*, 2007, vol. 27, s. 977–985
- [247] VAN GERVEN T., MOORS J., DUTRE V., VANDECASTEELE C.: Effect of  $\text{CO}_2$  on leaching from a cement – stabilized MSWI fly ash. *Cement and Concrete Research*, 2004, vol. 34, s. 1103–1109
- [248] VAN ZOMEREN A., COMANS R.N.J.: Contribution of Natural Organic Matter to Copper Leaching from Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ash *Environ. Sci. Technol.*, 2004, vol. 38, s. 3927–3932
- [249] WAHLSTRÖM M., LAINE-YLIJOKI J., MÄÄTTÄNEN A., LUOTO-JÄRVI T., KIVEKÄS L.: Environmental quality assurance system for use of crushed mineral demolition wastes in road construction. *Waste Management*, 2000, vol. 20, s. 225–232
- [250] WANG S., VIPULANANDAN C.: Solidification/stabilization of Cr(VI) with cement Leachability and XRD analyses. *Cement and Concrete Research*, 2000, vol. 30, s. 385–389
- [251] WANG S., VIPULANANDAN C.: Leachability of lead from solidified cement-fly ash binders. *Cement and Concrete Research*, 1996, vol. 26, s. 895–905

- [252] WASILEWSKI R., STELMACH S., SOBOLEWSKI A.: Paliwa alternatywne z odpadów – możliwości energetycznego wykorzystania. Praca zbiorowa pod redakcją J.W. Wandrasza i K. Pikonii. Paliwa z odpadów V. Wydawnictwo Helion 2005
- [253] WINOGRADOW A.P.: Średnia koncentracja pierwiastków chemicznych w głównych typach skał osadowych, *Geochemia* 7, 1962, s. 555–571
- [254] WOLSKA-KOTAŃSKA Cz.: Wpływ popiołów lotnych na efekty cieplne w procesie hydratacji cementu. ITB Warszawa 1978
- [255] [www.leaching.org](http://www.leaching.org)
- [256] WZOREK M., TRONIEWSKI L.: Application of sewage sludge as a component of alternative fuel. „Environmental Engineering”. Taylor & Francis, New York, Singapore 2007, s. 311–316.
- [257] XIAODONG S., SHENG Y., XUEQUAN W., MINGSHU T.: Immobilization of simulated high level wastes into AASC waste form. *Cement and Concrete Research*, 1994, vol. 24, s. 133–138
- [258] XU J.Z., ZHOU Y.L., CHANG Q., QU H.Q.: Study on the factors of affecting the immobilization of heavy metals in fly ash-based geopolymers. *Materials Letters*, 2006, vol. 60, s. 820–822
- [259] YANG C.C., HUANG R.: A two-phase model for predicting the compressive strength of concrete. *Cement and Concrete Research*, 1996, vol. 26(10), s. 1567–1577
- [260] YEH I.C.: Modelling of strength of high-performance concrete using artificial neural networks. *Cement and Concrete Research*, 1998, vol. 28(12), s. 1797–1808
- [261] YU Q., NAGATAKI S., LIN J., SAEKI T., HISADA M.: The leachability of heavy metals in hardened fly ash cement and cement-solidified fly Ash. *Cement and Concrete Research*, 2005, vol. 35, s. 1056–1063
- [262] ZAMORANI E.: Deeds and misdeeds of cement composites in waste management. *Cement and Concrete Research*, 1992, vol. 22, s. 359–367
- [263] ZHANG J., LIU J., LI C., JIN Y., NIE Y., LI J.: Comparison of the fixation effects of heavy metals by cement rotary kiln co-processing and cement based solidification/stabilization. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol. 165, s. 1179–1185
- [264] ZHANG J., PROVIS J.L., FENG D., VAN DEVENTER J.S.: Geopolymers for immobilization of  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , and  $\text{Pb}^{2+}$ . *Journal of Hazardous Materials*, 2008, vol. 157, s. 587–598

- [265] ZHANG M.-H., BLANCHETTE, M.C., MALHOTRA, V.M.: Leachability of trace elements from fly ash concrete: Results from column leaching and batch – leaching tests. ACI Materials Journal Technical Paper, March-April 2001, s. 126–136

## NORMATYWY

- [1n] (89/106/EEC) Construction Products Directive.
- [2n] CEN TC 292 WG2 Monolith compliance leaching test WI292010
- [3n] CEN/TC 51/WG12/TG6/2005 Schemes for testing either 'new'/unapproved constituents of concrete and mortar or production concrete and mortar for release of regulated dangerous substances into soil, groundwater or surface water.
- [4n] COUNCIL DECISION z 19 grudnia 2002 r. w sprawie ustalenia kryteriów składowania odpadów na składowisku danego typu w odniesieniu do Aneksu Dyrektywy 1999/31/EC
- [5n] Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption
- [6n] DYREKTYWA NR 2003/53/WE PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY z dnia 18 czerwca 2003 r. zmieniająca po raz dwudziesty szósty dyrektywę Rady 76/769/EWG odnoszącą się do ograniczeń we wprowadzaniu do obrotu i stosowaniu niektórych substancji i preparatów niebezpiecznych (nonylofenolu, etoksylovanego nonylofenolu i cementu)
- [7n] EA NEN 7371:2004 *Leaching characteristics of granular building and waste materials. The determination of the availability of inorganic components for leaching.*
- [8n] EA NEN 7375:2004 *Leaching characteristics of moulded or monolithic building and waste materials. Determination of leaching of inorganic components with the diffusion test. The Tank Test.*
- [9n] PN-80/G-04511 *Paliwa stałe. Oznaczanie zawartości wilgoci.*
- [10n] PN-80/G-04512 *Paliwa stałe. Oznaczanie zawartości popiołu metodą wagową.*
- [11n] PN-88/B-06250 *Beton zwykły.*
- [12n] PN-EN 12390-3:2002 *Badania betonu. Część 3: Wytrzymałość na ściskanie próbek do badania.*
- [13n] PN-EN 12390-8:2001 *Badania betonu. Część 8: Głębokość penetracji wody.*
- [14n] PN-EN 12457-4:2006 *Charakteryzowanie odpadów – Wymywanie – Badanie zgodności dotyczące wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów. Część 4: Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 10l/kg w przypadku materiałów o wielkości cząstek poniżej 10mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości).*
- [15n] PN-EN 13295:2005 *Wyroby i systemy do ochrony i napraw konstrukcji betonowych. Metody badań. Oznaczanie odporności na karbonatyzację.*
- [16n] PN-EN 15167-2:2006 *Mielony granulowany żużel wielkopiecowy stosowany do betonu, zaprawy i zaczynu. Część 2: Ocena zgodności.*
- [17n] PN-EN 196-1:1996 *Metody badania cementu. Oznaczanie wytrzymałości.*

- [18n] PN-EN 196-2:1996 *Metody badania cementu. Analiza chemiczna cementu.*
- [19n] PN-EN 196-3:1996 *Metody badania cementu. Oznaczanie czasów wiązania i stałości objętości.*
- [20n] PN-EN 197-1:2002 *Cement – Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku*
- [21n] PN-EN 206-1:2003 *Beton. Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność.*
- [22n] PN-EN 450-2:2006 *Popiół lotny do betonu. Część 2: Ocena zgodności.*
- [23n] PN-ISO 3534-1:2009 *Statystyka – Słownik i symbole – Część 1: Ogólne terminy statystyczne i terminy wykorzystywane w rachunku prawdopodobieństwa*
- [24n] PN-ISO 3534-3:2006 *Statystyka – Terminologia i symbole – Część 3: Planowanie doświadczeń*
- [25n] pr ENV 196-X:1995 *Methods of testing cement – Part X: Determination of the resistance of cements to attack by sulfate solution or by sea water*
- [26n] PrCEN/TC 351/WG1 N 117 TS – 2 2009 – 01 – 19
- [27n] PrCEN/TC 351/WG1 N 118 TS – 3 2009 – 01 – 19
- [28n] PrCEN/TC 351/WG1 N 142 TS – 1 2009 – 03 – 15
- [29n] PrCEN/TS 14429:2004 *Characterisation of waste – Leaching behaviour tests – Influence of pH on leaching with initial acid/base addition.*
- [30n] prEN 14405:2004 *Characterization of Waste. Leaching behavior tests. Up-flow percolation test.*
- [31n] Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 5 lipca 2004 r. w sprawie ograniczeń, zakazów lub warunków produkcji, obrotu lub stosowania substancji niebezpiecznych i preparatów niebezpiecznych oraz zawierających je produktów. (Dz.U. nr 168/2004, poz. 1762 z późn. zmian.)
- [32n] Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 7 września 2005 r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu. Dz.U. nr 186/2005, poz. 1553.
- [33n] Rozporządzenie Ministra Gospodarki, Pracy i Polityki Społecznej w sprawie wymagań dotyczących prowadzenia procesu termicznego przekształcenia odpadów. Dz.U. nr 1, poz. 2 z 2004 r.
- [34n] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 listopada 2002 r. w sprawie wymagań jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia Dz.U. 2002 nr 204 poz. 1728.
- [35n] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie wymagań dotyczących jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz.U. nr 61, poz. 417
- [36n] Worksheet W 347 “Hygienic requirements for cement bound materials materials for drinking water supply – tests and evaluation” of the German Association for Gas and Water (DVGW, 2004)



## *Streszczenie*

Monografia dotyczy problematyki oceny uwalniania metali ciężkich z kompozytów mineralnych oraz czynników i procesów, które mogą determinować to zjawisko.

W pracy dokonano oceny zawartości metali ciężkich w spoiwach mineralnych oraz poziomu ich uwalniania z kompozytów. Wykazano możliwości efektywnej immobilizacji metali ciężkich w matrycach na spoiwach mineralnych, z uwzględnieniem wpływu jonów metali ciężkich na właściwości fizyko-mechaniczne zapraw. Podjęto także próbę oceny trwałości procesu solidyfikacji/stabilizacji odpadów niebezpiecznych w kompozytach mineralnych, ze szczególnym uwzględnieniem poziomu wymywania metali ciężkich z matryc zestalających, ekspozowanych na zmienne warunki środowiska.

Rozprawa podzielona jest na 10 rozdziałów. W rozdziale pierwszym przybliżono tematykę monografii, a następnie wykazano jej silny związek z ideami zrównoważonego rozwoju obowiązującymi zarówno w budownictwie, jak i gospodarce odpadami (rozdział 2). W drugim rozdziale opisano także wpływ stosowania dodatków mineralnych i odpadów na hydratację spoiw, a także podkreślono rolę produktów hydratacji w procesie wiązania metali ciężkich.

Rozdział 3 stanowi syntezę stanu wiedzy na temat sposobów badania poziomu uwalniania metali ciężkich z kompozytów mineralnych do środowiska naturalnego, przy uwzględnieniu różnych „scenariuszy aplikacji”.

Metody i materiały zastosowane w badaniach własnych zostały omówione w rozdziale 4. Przedstawiono tam zarówno metodykę badań właściwości chemicznych, fizycznych i mechanicznych badanych materiałów, jak również szczegółowo opisano użyte procedury wykonywania wyciągów wodnych i sposoby określania stężeń metali ciężkich w eluatach. W rozdziale tym scharakteryzowano również surowce użyte w toku badań (cementy, dodatki mineralne, odpady niebezpieczne).

Rozdziały 5–8 zawierają wyniki prac własnych autorki, każdorazowo poprzedzone przedstawieniem koncepcji badań.

Źródła metali ciężkich w składzie cementu, dodatków mineralnych i betonów omówiono w rozdziale 5. Tam też określono zawartość metali ciężkich w paliwach alternatywnych oraz produktach ubocznych z innych gałęzi przemysłu, które coraz powszechniej stosowane są w technologii produkcji klinkieru, cementów oraz betonów. Szczególną uwagę zwrócono na wymywalność metali ciężkich z kompozytów cementowych, w różnych etapach ich „cyklu życia”, uwzględniając zmienne warunki ekspozycji tych materiałów. Wskazano także na procesy towarzyszące uwalnianiu metali ciężkich z betonów oraz dokonano próby modelowania przebiegu wymywalności metali ciężkich w czasie.

Rozdział 6 poświęcono określeniu poziomu immobilizacji jonów metali ciężkich (dodawanych w postaci związków chemicznych) w zaprawach na różnych spoiwach mineralnych. W ocenie wzięto pod uwagę wpływ zmiennych

warunków środowiskowych na stopień wymywania metali ciężkich. Analizowano również wpływ metali ciężkich na właściwości fizykomechaniczne kompozytów.

Solidyfikacja/stabilizacja odpadów niebezpiecznych w matrycach betonowych z uwzględnieniem wpływu zmiennych warunków środowiskowych została przedstawiona w rozdziale 7. Zwrócono uwagę na trwałość matrycy jako zagadnienie bardzo istotne z punktu widzenia efektywności procesu zestalania. Oceniono właściwości kompozytów zawierających odpad niebezpieczny w takich warunkach środowiska jak: cykliczne przemarzanie, wysoka temperatura, karbonatyzacja, wpływ roztworów agresywnych chemicznie (woda morska, roztwór siarczanowy, ciecz o pH 4). W wymienionych warunkach ekspozycji określono także poziom wymywania metali ciężkich (Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn) z matrycy zestalających, co opisano w rozdziale 8. Uwzględniono możliwość modelowania przebiegu wymywania w czasie oraz wskazano na procesy towarzyszące uwalnianiu metali ciężkich z kompozytów z dodatkiem odpadu niebezpiecznego.

Rozdział 9 przedstawia autorską koncepcję systemu eksperckiego, który w przyszłości umożliwi kompleksową ocenę parametrów matrycy, a w konsekwencji ułatwi wybór optymalnego kompozytu zestalającego odpady niebezpieczne. W module wnioskującym systemu wykorzystano model rozmyty typu Mamdani-Assiliana.

Podsumowanie wyników prac i wnioski końcowe przedstawiono w rozdziale 10.

## **RELEASE OF HEAVY METALS FROM MINERAL COMPOSITES CONSIDERING ENVIRONMENTAL IMPACT**

### *Abstract*

This monograph concerns the issues of the evaluation of heavy metals release from mineral composites as well as the factors determining such occurrence.

The evaluation of heavy metals content in mineral binders and the level of their release from composites have been presented in hereby book. The abilities of the effective immobilization of heavy metals in matrices on mineral binders, including the influence of heavy metal ions on the physical-mechanical properties of the mortars are established in the work. The attempt has also been made to assess the durability of the process of heavy metals solidification/stabilization in mineral composites, with particular reference to the level of heavy metals release from solidification matrix, exposed to changeable environmental conditions.

The thesis has been divided in 10 chapters. The first chapter introduces the subject matter of the monograph, and then demonstrates its strong relationship with the ideas of sustainable development, applicable both in the construction and waste management (chapter 2). The second chapter presents the impact of mineral additives and waste addition on binder hydration, moreover the particular attention has been put on the role of hydration products in the process of heavy metals binding.

Chapter 3 constitutes of the synthesis of knowledge on how to evaluate the level of heavy metals release from mineral composites into natural environment, taking into account different “application scenarios”.

The methods and materials used in the study are described in the chapter 4. This part presents both the methodology of the test of chemical, physical and mechanical properties of the material tested, and the detailed description of procedures applied for the water extract production as well as the methods for determining heavy metals content in the water extracts. Additionally, the chapter characterizes the raw materials applied in the course of the study (cements, mineral additives, hazardous waste).

Chapters 5–8 comprise of the author’s own work, each preceded by a presentation of concept studies.

The sources of heavy metals in cement, mineral additives and concrete are discussed in the chapter 5. There, the determination has been made of heavy metals content in alternative fuels and by-products of other industries, which are increasingly applied in the technology of clinker, cement and concrete production. The particular attention has been paid to the process of heavy metals leaching from mineral composites, in individual stages of their “life cycle”, considering the changeable conditions of exposure of these materials. The processes accompanying the release of heavy metals from concrete have also been

indicated and the attempts of modeling the leaching process of heavy metals in time have been made.

The chapter 6 has been dedicated to the determination of heavy metal ions immobilization level (added as chemical compounds) in mortars on various mineral binders. The evaluation focused on the influence of changeable environmental conditions on the leaching degree of heavy metals. The relation of heavy metals against the physical and mechanical properties of composites has also been the subject of analysis.

The solidification/stabilization of waste in concrete matrix, considering the influence of changeable environmental conditions has been characterized in the chapter 7. The attention has been drawn on the durability of the matrix as the key issue of the effectiveness of solidification process. The properties of composites containing hazardous waste in such environments as: periodical frost penetrations, high temperature, carbonation, impact of chemically aggressive solutions (sea water, sulfate solution, liquid with pH 4) have been defined.

Chapter 8 provides the description of the level of heavy metals (Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn) leaching from solidification matrices determined for the mentioned application scenarios. The possibility of modeling of leaching in time has been taken into account and the processes of heavy metals release from composites with hazardous waste addition considered.

Chapter 9 presents the author's own concept of expert system, which in future will enable a comprehensive assessment of matrix parameters, thus will facilitate the optimum selection of composite solidifying hazardous waste. The system requesting module uses fuzzy model of Mamdani-Assilian type.

The summary of results and conclusions are presented in the chapter 10.