

WPŁYW ZMIENNYCH WARUNKÓW EKSPOZYCJI NA CECHY MATRYC MINERALNYCH STABILIZUJĄCYCH ODPAD NIEBEZPIECZNY

Anna Król¹

¹ Katedra Inżynierii Środowiska, Wydział Mechaniczny, Politechnika Opolska, ul. St. Mikołajczyka 5, 45-271 Opole, e-mail: a.krol@po.opole.pl

STRESZCZENIE

Spojwa mineralne coraz powszechniej stosowane są w trudnym procesie unieszkodliwiania nieorganicznych odpadów niebezpiecznych, zawierających metale ciężkie. Kompozyty zestalające odpady niebezpieczne deponowane są w środowisku naturalnym, co naraża je na oddziaływanie wielu zmiennych czynników. W pracy przedstawiono wpływ różnych warunków ekspozycji na właściwości fizyko-mechaniczne betonów stabilizujących pogalwaniczny osad ściekowy (GO). Oceniono wpływ na cechy takich matryc cyklicznego zamrażania i rozmrażania kompozytów, działania dwutlenku węgla (karbonatyzacja) oraz wysokich temperatur (200 °C, 400 °C, 600 °C). Otrzymane wyniki w większości przypadków wskazują na utratę trwałości kompozytów zestalających pogalwaniczny osad ściekowy (GO) narażanych na działanie trudnych warunków zewnętrznych.

Słowa kluczowe: odpady niebezpieczne, kompozyty mineralne, trwałość, zestalanie.

THE EFFECT OF DIFFERENT EXPOSURE CONDITIONS ON THE CHARACTERISTICS OF THE MINERAL MATRICES STABILIZING HAZARDOUS WASTE

ABSTRACT

Mineral binders are more and more often used in the difficult process of disposal of inorganic hazardous waste containing heavy metals. Composites solidifying hazardous waste are deposited in the environment, which exposes them to the interaction of many variable factors. The paper presents the effect of different exposure conditions on physical and mechanical properties of concrete stabilizing galvanic sewage sludge (GO). The effect of the cyclic freezing and thawing, carbon dioxide (carbonation) and high temperatures (200 °C, 400 °C, 600 °C) on the properties of stabilizing matrices has been described. The results, in most cases, show a loss of durability of composites solidifying sewage sludge (GO) by the influence of external conditions.

Keywords: hazardous waste, mineral composites, durability, solidification.

WPROWADZENIE

Proces produkcji klinkieru a także cementu nierozzerwalnie wiąże się z wprowadzaniem do składu tych produktów metali ciężkich pochodzących z paliw alternatywnych oraz dodatków mineralnych [Wzorek i in. 2013]. Jednocześnie 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 fizycz-

nych 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 [Batchelor 2006]. W literaturze najczęściej jednak można znaleźć określenie procesu pod nazwą „solidyfikacja/stabilizacja” oraz skróttem s/s [Batchelor 2013, Malviya i in. 2006, van der Sloot i in. 2007].

Proces solidyfikacji/stabilizacji nierozłącznie wiąże się z immobilizacją metali ciężkich zawartych w odpadach niebezpiecznych [Deja 2002,

Małolepszy i in. 1995, Nocuń-Wczelik 1997]. W literaturze efektywność procesu s/s w matrycach cementowych określana jest dwoma cechami: trwałością matrycy oraz poziomem wymywania metali ciężkich [Batchelor 2013, Malviya i in. 2006, van der Sloot i in. 2007]. 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 inżynieryjnym, narażone mogą być na działanie różnych, niekorzystnych warunków środowiskowych. Rozważając zatem efektywność procesu zestalania odpadów niebezpiecznych warto oceniać, jaki wpływ będą miały warunki panujące w środowisku naturalnym, bądź kształtowane antropogenicznie, na cechy użytkowe matrycy, w tym szczególnie na ich wytrzymałość. Autorka w swojej koncepcji badań dokonała wyboru wielu warunków środowiskowych, na które najczęściej narażone mogą być kompozyty zestalające odpady niebezpieczne. Przedstawiono wpływ:

- wysokich temperatur (200 °C, 400 °C, 600 °C),
- cyklicznego zamrażania i rozmrażania kompozytów,
- dwutlenku węgla (karbonatyzacja).

Właściwości mechaniczne betonu w podwyższonych temperaturach zależą od zmian, zachodzących podczas ogrzewania, w strukturze zaczynu, kruszywa oraz w strefie kontaktowej kruszywo – zaczyn [Piasta i in. 1994]. Generalnie przyjmuje się, że do temperatury 300 °C betony zwykle z cementu portlandzkiego nie obniżają w zasadzie swoich właściwości wytrzymałościowych. W wyższych temperaturach struktura betonu powoli ulega zniszczeniu, obniżając jego wytrzymałość i trwale deformując. Z reguły całkowite zniszczenie betonu następuje w temperaturze około 600 °C i wyższej [Kurdowski 2010]. 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 nagrze-

wania i wysokości temperatury. Mimo zwartej i krystalicznej budowy podwyższona temperatura obniża wytrzymałość betonu. Nie bez znaczenia jest w tej sytuacji także rodzaj kruszywa. Badacze są zgodni, 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 [Behnood i in. 2008] 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, nasyczonego wodą betonu ulega obniżeniu, woda w porach kapilarnych zaczynu cementowego zamraża 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 „czystego” lodu. 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, pęknięcia próbek i do pełnego zniszczenia materiału [Kurdowski 2010].

Karbonatyzacja kompozytów jest kolejnym czynnikiem wpływającym na ich trwałość. Składnikiem zaczynu cementowego ulegającym karbonatyzacji jest wodorotlenek wapnia. W wyniku reakcji wodorotlenku wapnia z dwutlenkiem węgla, przy określonej wilgotności powietrza tworzy się węglan wapnia. 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 mogące przyczynić się do zwiększenia ryzyka związaneego z uwalnianiem się metali ciężkich do środowi-

ska. Dwutlenek węgla w małych ilościach nie jest jednak gazem szkodliwie oddziaływującym na strukturę zaczynu cementowego, gdyż w wyniku tworzenia się nieznacznej ilości węglanu wapnia zostaje doszczelniona jego struktura [Sisomphon i in. 2007]. 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 [Kurdowski 2010].

MATERIAŁY I METODY BADAWCZE

Badania skoncentrowano na określeniu właściwości fizyko mechanicznych betonów zawierających w swoim składzie odpad niebezpieczny GO będący osadem ściekowym z oczyszczalni ścieków pogalwanicznych (o charakterystyce podanej w tabeli 1). Skład mieszanki betonowej był następujący: cement/spoiwo – 300,0 kg/m³; piasek – 685,2 kg/m³; żwir 2,8 mm – 600,4 kg/m³; żwir 8–16 mm – 628,6 kg/m³; woda – 180,0 kg/m³; współczynnik woda/cement (w/c) lub woda/spoiwo (w/s) we wszystkich mieszankach wynosił 0,6.

W przypadku betonów z dodatkiem osadów, 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 lotnego z fluidalnego spalania paliw – CEM I+40%PF+GO.

Wpływ zmiennych warunków środowiskowych oceniano dla próbek betonów zestalających odpad niebezpieczny (GO) z wykorzystaniem następujących procedur.

Wpływ cyklicznego przemarzania

Próbki po 28 dniach dojrzewania w warunkach laboratoryjnych zalano 1,8 dm³ wody i poddano 300 cyklom zamrażania i odmrażania w wodzie w przedziale temperatury od -18 °C do +18 °C. Badanie trwało około 3 miesięcy.

Wpływ karbonatyzacji

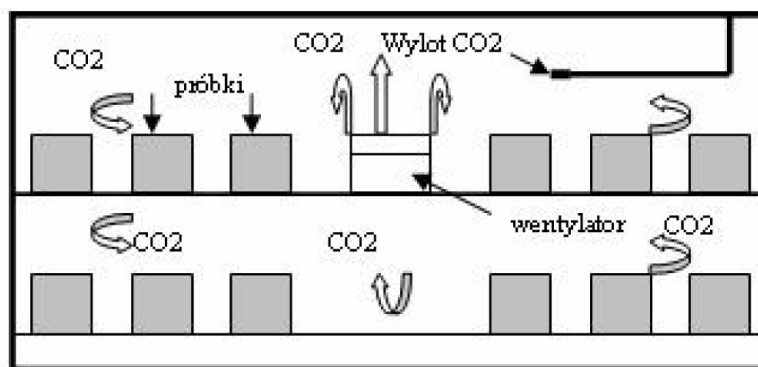
Próbki po rozformowaniu podzielono na dwie serie i umieszczono na okres jednego roku i dwóch lat w różnych środowiskach. Jedną serię próbek umieszczono w szczelnej komorze karbonatyzacji, w której stężenie CO₂ wynosiło 1% przy wilgotności względnej 95% i temperaturze równej +20 °C. Komora karbonatyzacji była wyposażona w wentylator umożliwiający jednolite rozproszenie CO₂. Próbki układano na kratkach metalowych, tak by umożliwić kontakt

Tabela.1. Skład chemiczny i zawartość metali ciężkich w pogalwanicznych osadach ściekowych oraz w wyciągach wodnych z osadów

Table.1. The chemical composition and content of heavy metals in galvanic sewage sludge and in water extracts

Główne składniki, % mas.		Metale ciężkie w osadach pogalwanicznych, mg/kg s.m.			Wartość dopuszczalna dla wyciągów wodnych z odpadów*, mg/kg s.m.	
Straty prażenia	41,35	Metale ciężkie	Sucha masa	Wyciąg wodny	Odpady obojętne	Odpady inne niż niebezpieczne i obojętne
SiO ₂	3,01	Cr	270100,7	3,04	0,5	10,0
Al ₂ O ₃	0,83	Zn	1441,1	4,44	4,0	50,0
Fe ₂ O ₃	1,08	Ni	12789,6	8,86	0,4	10,0
CaO	0,11	Cu	38443,5	0,48	2,0	50,0
MgO	0,01	Cd	1133,5	0,71	0,04	1,0
SO ₃	5,85	Pb	545,8	0,017	0,5	10,0
Na ₂ O	3,11	As	20,5	0,015	0,5	2,0
K ₂ O	0,18	Hg	31,8	0,0053	0,01	0,2

* Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Gospodarki z dnia 8 stycznia 2013 r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu. Dz. U. 2013, poz. 38. z późn. zm.



Rys. 1. Schemat umieszczenia próbek betonowych w komorze karbonatyzacji.
 Fig. 1. A diagram of the placement of samples in the carbonation chamber.

jak największej powierzchni betonu z otaczającym środowiskiem (rys. 1). Druga partia kostek betonowych została wystawiona na działanie CO₂ 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.).

Poddawanie próbek betonowych działaniu wysokich temperatur

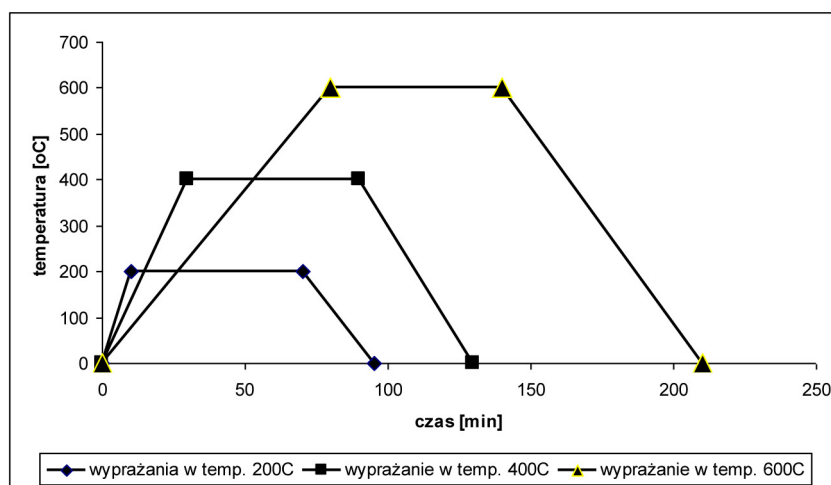
Badanie zostało przeprowadzone w trzech różnych temperaturach 200 °C, 400 °C i 600 °C. Przed przystąpieniem do procesu wyprężania próbki zostały zważone, a następnie wysuszone do stałej masy w temperaturze 105 °C przez 24 h i zważone ponownie. Próbki wyprężano grupami w kolejnych temperaturach, każdorazowo nagrzewając piec do danej temperatury, utrzymując próbki przez 1 godzinę w zadanej

temperaturze, a następnie schładzając piec do temperatury pokojowej. Przebieg zmian temperatury podczas wyprężania próbek przedstawiono na rysunku 2.

Głębokość penetracji wody w betonie określono według procedury podanej w normie PN-EN 12390-8:2001, natomiast nasiąkliwość betonu oznaczano według PN-88/B-06250. Wytrzymałości na ściskanie próbek badano zgodnie z PN-EN 12390-3:2002.

WYNIKI BADAŃ I DISKUSJA

Nasiąkliwość betonów oraz głębokość penetracji wody w betonie to jego podstawowe cechy, które determinują trwałość matryc. Dają one informację o możliwościach i intensywności wnikiwania płynów w strukturę wewnętrzną matryc [Kurdowski 2010]. W toku badań właściwości te oceniono, zarówno dla próbek bez, jak i z dodatkiem odpadu niebezpiecznego (GO).



Rys. 2. Przebieg zmian temperatury w czasie wyprężania betonu z dodatkiem odpadu niebezpiecznego
 Fig. 2. Temperature changes during the test on concrete with the addition of hazardous waste

Tabela 2. Nasiąkliwość oraz głębokość penetracji betonów bez i z dodatkiem odpadu niebezpiecznego**Table 2.** Water absorption and penetration depth of concrete with and without the addition of hazardous waste

Beton na cemencie/ spoiwie:	Nasiąkliwość [%]	Głębokość penetracji [mm]
CEM I	6,36	29,0
CEM I + GO	9,55	27,5
CEM II/B-V	6,86	23,0
CEM II/B-V + GO	8,55	22,5
CEM III/B	7,12	28,0
CEM III/B + GO	9,82	13,5
CEM I + 40% PF	7,39	17,0
CEM I + 40% PF + GO	9,76	27,5

Odpad niebezpieczny GO powoduje zwiększenie nasiąkliwości betonów (tabela 2). 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 (tabela 2).

Głębokość penetracji wody jest cechą betonu wykorzystywaną w jakościowej ocenie betonów. Penetracja poniżej 30 mm pozwala sklasyfikować beton jako „nieprzepuszczalny w warunkach korozyjnych, tzn. w warunkach występującej agresji” [Neville 2000]. Wciąż jednak obszar wnikań wody w struktury betonu zestalającego odpad niebezpieczny jest szczególnie narażony na działanie środowiska zewnętrznego i to właśnie w tym obszarze może dochodzić do jego niszczenia, a także utraty wytrzymałości.

Badania wytrzymałości na ściskanie wykonano, zarówno dla próbek z dodatkiem odpadu niebezpiecznego (GO), jak i betonów referencyjnych (tabela 3).

Odpad niebezpieczny generalnie powoduje obniżenie wytrzymałości betonów z jego dodatkiem, w długich okresach badawczych. Najwyższy, bo ok. 30% spadek wytrzymałości zaobserwowano dla betonu na cemencie portlandzkim (próbki 2-letnie). Pozostałe próbki z dodatkiem odpadu cechują się ok. 10% spadkiem wytrzymałości na ściskanie, w porównaniu do próbek referencyjnych (po dwóch latach hydratacji).

Działanie dwutlenku węgla, zarówno zawartego w powietrzu atmosferycznym, jak i w komorze karbonatyzacji okazało się niekorzystne dla wytrzymałości betonów z odpadem niebezpiecznym (tabela 4). 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 w publikacji [Czarnecki i in. 2008]. 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 [Czarneckiego i in. 2008, Giergiczny 2006].

Tabela 3. Wytrzymałość na ściskanie betonów poddawanych badaniom**Table 3.** Compressive strength of mineral composites

Beton na cemencie/ spoiwie:	Wytrzymałość na ściskanie, MPa					
	2 dni	7 dni	28 dni	180 dni	360 dni	720 dni
CEM I	19,0	34,5	41,5	49,2	56,9	62,8
CEM I+GO	27,6	32,9	36,7	38,2	40,6	45,6
CEM II/B-V	7,4	11,2	25,2	40,5	55,8	61,5
CEM II/B-V+GO	18,6	27,3	35,3	36,8	50,4	58,0
CEM III/B	3,8	14,7	31,0	40,2	57,5	67,8
CEM III/B+GO	16,9	33,1	37,5	41,1	48,9	60,4
CEM I + 40% PF	10,3	27,1	37,1	50,2	52,3	56,4
CEM I+40%PF+GO	23,3	32,9	37,4	35,5	42,4	50,3

Tabela 4. Głębokość karbonatyzacji oraz wytrzymałość na ściskanie betonów z dodatkiem odpadu niebezpiecznego po roku i 2 latach ekspozycji

Table 4. The depth of carbonation and the compressive strength of concrete with the addition of hazardous waste after year and 2 years of exposure

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
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
CEMI+40%PF+GO	ś.n.	7,8	38,3	13,2	31,4
	k.k.	9,3	32,5	15,3	28,4

ś.n. – środowisko naturalne.

k.k. – komora karbonatyzacji.

Otrzymany w badaniach wolniejszy postęp karbonatyzacji w betonach zestalających odpad niebezpieczny, a zawierających popioły lotne i żużel wielkopieczowy, może być efektem synergii związanym z doszczelnieniem struktur, zarówno przez dodatki mineralne, jak i odpad. Beton z cementu portlandzkiego zestalający odpad niebezpieczny (GO) oraz z cementów z dodatkami popiołów lotnych, narażony na działanie wysokich temperatur (200 °C, 400 °C i 600 °C) wykazuje spadek wytrzymałości w porównaniu do próbek kontrolnych. 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 przedstawiono w tabeli 5.

Obróbka termiczna powoduje widoczne zmiany w wyglądzie betonów. Zdjęcia wykonane po

kolejnych etapach wyprażania uwiadcniają deformacje próbek. Najwyraźniejsze zmiany powierzchniowe występują po wyprażaniu w temperaturze 600°C. Stanowią je liczne spękania, przebarwienia oraz przypalenia (rys 3 i 4). Próbki betonu po wyprażeniu w temp. 400 °C i 600 °C przybierają kolor żółtawo-zielony, co może być związane z obecnością dużych ilości chromu zawartego w odpadzie niebezpiecznym GO (tabela 1).

Całkowitą utratę wytrzymałości betonów zestalających odpad niebezpieczny GO powoduje natomiast działanie procesu cyklicznego zamrażania i rozmrażania do ok. 300 cykli. Badane próbki uległy rozpadowi, a wybrane fotografie obrazujące ich stan przedstawiono na rysunkach 5 i 6.

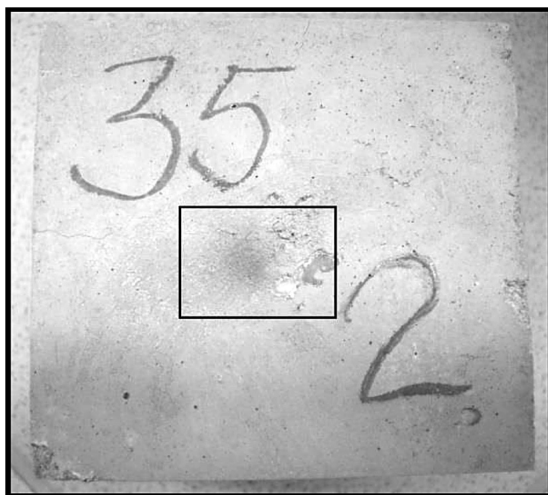
PODSUMOWANIE

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.

Tabela 5. Wytrzymałość na ściskanie betonów z dodatkiem odpadu niebezpiecznego po wyprażeniu w wysokich temperaturach

Table 5. The compressive strength of concretes containing hazardous waste after tests at high temperatures

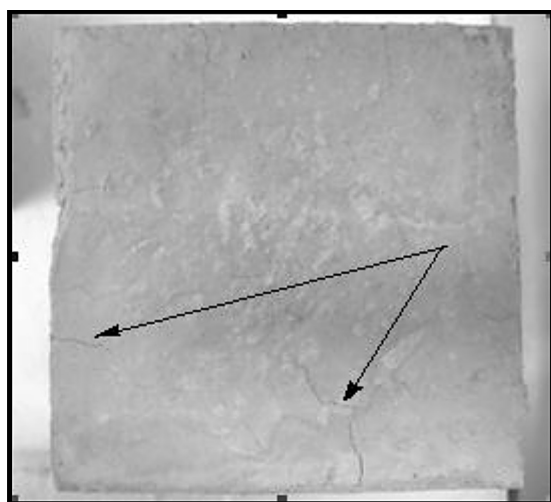
Oznaczenie betonu	Wytrzymałość na ściskanie próbek po wyprażaniu [MPa]		
	200 °C	400 °C	600 °C
CEM I + GO	33,7	34,8	18,0
CEMII/B-V + GO	38,0	34,8	16,8
CEM III/B + GO	41,9	40,1	16,1
CEMI + 40%PF + GO	30,3	25,9	12,6



Rys. 3. Beton z dodatkiem odpadu niebezpiecznego na spoiwie CEM I+40%PF+GO po wyprażeniu w temperaturze 400°C z widocznym w środku przypaleniem
Fig. 3. Concrete with hazardous waste (CEM + 40% PF + GO) after the test at 400°C with visible overcooking



Rys. 5. Beton na spoiwie CEM I+40%PF+GO po 300 cyklach zamrażania i odmrażania
Fig. 5. Sample CEM+40% PF+GO after 300 cycles of freezing and thawing



Rys. 4. Spękania w próbce betonu na spoiwie CEM I+40%PF+GO po wyprażeniu w temperaturze 600°C.
Fig. 4. Cracks in sample CEM + 40% PF + GO after the test at 600°C.

2. Wytrzymałość na ściskanie kompozytów zestających odpad niebezpieczny spada (w porównaniu do próbek przechowywanych w warunkach laboratoryjnych, w wodzie destylowanej), gdy:

- betony poddawane były działaniu dwutlenku węgla (proces karbonatyzacji przez rok i dwa lata),
- kompozyty narażone są na działanie wysokich temperatur lub cyklicznego przemarzania.



Rys. 6. Beton na spoiwie CEM III/B+GO po 300 cyklach zamrażania i odmrażania
Fig. 6. Sample CEM III/B+GO after 300 cycles of freezing and thawing

3. Popiół fluidalny w składzie betonu zestającego odpad niebezpieczny, może znacznie pogorszyć wytrzymałość matrycy, gdy narażona jest ona na działanie wysokich temperatur.
4. Postęp karbonatyzacji (w okresie 2 lat) był najwolniejszy, gdy odpad niebezpieczny zestalano w matrycach z dodatkiem popiołu lotnego krzemionkowego oraz granulowanego żużla wielkopiecowego.

Wyniki badań wskazują również na potrzebę indywidualnego dopracowania składu betonu do charakterystyki zestalanego odpadu, by uzyskać wysoką trwałość matrycy. Kompozyty takie trafiają przecież do środowiska naturalnego (zwykle podlegają procesowi składowania) bądź wyko-

rzystywane są w aplikacjach inżynierskich (np. nasypy, drogownictwo). Niedostateczna trwałość matryc zestalających odpady niebezpieczne przejawia się ich zniszczeniem, które powodowane może być czynnikami zewnętrznymi, ale także czynnikami występującymi w strukturze kompozytu. Te różne oddziaływania mogą mieć charakter fizyczny, chemiczny lub mechaniczny.

LITERATURA

1. Batchelor B. 2006. Overview of waste stabilization with cement. *Waste Management*, 26, 689–698.
2. Behnood A., Ziari H. 2008. 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*, 30, 106–112.
3. Czarnecki L., Woyciechowski P. 2008. Metody oceny przebiegu karbonatyzacji betonu. *Materiały Budowlane*, 2.
4. Deja J. 2002. Immobilization of Cr^{6+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} in alkali-activated slag binders. *Cement and Concrete Research*, 32, 1971–1979.
5. Giergiczny Z. 2006. Rola popiołów lotnych wapieniowych i krzemionkowych w kształtowaniu właściwości współczesnych spoiw budowlanych i tworzyw cementowych. Monografia 325. Politechnika Krakowska. Kraków.
6. Kurdowski W. 2010. *Chemia cementu i betonu*. Wyd. Polski Cement. Wydanie I.
7. Malviya R., Chaudhary R. 2006. Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: A review. *Journal of Hazardous Materials*, B137, 267–276.
8. Małolepszy J., Kopia B., Kędra R. 1995. Wpływ jonów chromowych na właściwości zapraw żuźlowo-alkalicznych. [W:] XLI Konferencja Naukowa Komitetu Inżynierii Lądowej i Wodnej PAN i Komitetu Nauki PZITB, tom. 7, 61–68.
9. Neville A.M. 2000. *Właściwości betonu*. Polski Cement, Wyd. IV.
10. Nocuń-Wczelik W. 1997. Immobilizacja metali ciężkich przez fazę C-S-H. *Cement Wapno Beton*, 5, 188–191.
11. Piasta J., Piasta W.G. 1994. *Beton zwykły. Dobór kruszyw i cementów. Projektowanie Betonu. Odporność chemiczna i termiczna*. Wydanie I, Arkady, Warszawa.
12. PN-88/B-06250 *Beton zwykły*.
13. PN-EN 12390-3:2002 *Badania betonu. Część 3: Wytrzymałość na ścislenie próbek do badania*.
14. PN-EN 12390-8:2001 *Badania betonu. Część 8: Głębokość penetracji wody*.
15. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 8 stycznia 2013 r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu. Dz. U. 2013, poz. 38 z późn. zmianami.
16. Sisomphon K., Frank L. 2007. Carbonation rates of concrete containing high volume of pozzolanic materials. *Cement and Concrete Research*, 37, 1647–1653.
17. Sloot H.A. Van Der, Zomeren A. Van, Meussen J.C.L., Seignette P., Bleijerveld R. 2007. Test method selection, validation against field data, and predictive modelling for impact evaluation of stabilised waste disposal. *Journal of Hazardous Materials*, 141, 354–369.
18. Wzorek M., Baran T., Ostrowski M. 2013. The influence of ash absorption from secondary fuels combustion on clinkering process and hydraulic activity of Portland cement clinker. *Cement Wapno Beton*, 4, 207–215.