

OCENA IMMOBILIZACJI METALI CIĘŻKICH W KOMPOZYTACH CEMENTOWO-GRUNTOWYCH STOSOWANYCH DO BUDOWY DRÓG WIEJSKICH

Andrzej Czerniak, Agata Poszyler-Adamska

Akademia Rolnicza w Poznaniu

Streszczenie. W konstrukcji dróg publicznych cementogrunty stosuje się jako podbudowy zasadnicze dla nawierzchni o dużej nośności, a na drogach wiejskich i leśnych warstwa cementogrunty może pełnić rolę samodzielnej nawierzchni drogowej. Cementem można scalać grunt rodzimy oraz kruszywa pochodzenia antropogenicznego (odpady powęglowe, żużle, gruz i in.) zdeponowane w podbudowach drogowych, osiągając w ten sposób polepszenie nośności nawierzchni przy jednoczesnej immobilizacji szkodliwych związków chemicznych znajdujących się w stabilizowanym kruszywie. Kompozyty drogowe mogą zawierać różne zanieczyszczenia chemiczne. Monitorowanie zanieczyszczeń chemicznych ługowanych z nawierzchni i podbudów drogowych wymaga opracowania jednoznacznych procedur otrzymywania eluatów z próbek materiałów drogowych, dotychczas jednak takie procedury nie powstały. W pracy przedstawiono własną metodę oceny stopnia immobilizacji metali ciężkich z uwzględnieniem stanu reologicznego drogowych kompozytów cementowo-gruntowych. Zastosowana procedura obejmuje sporządzanie eluatów do badań chemicznych z próbek cementogrunty monolitycznych oraz cementogrunty uszkodzonych na skutek działania obciążeń mechanicznych. Jako medium ługującego użyto zdejonizowanej wody o odczynie kwaśnym ($\text{pH} = 4$).

Słowa kluczowe: kruszywo drogowe, wiązanie cementu, metale ciężkie, immobilizacja, kompozyty

WSTĘP

W budownictwie drogowym spoiwo cementowe stosuje się w postaci gotowych kompozytów lub w postaci sypkiej do stabilizacji gruntów rodzimych i kruszyw metodą *in situ*. Kruszywo, definiowane jako zbiór ziaren spełniających wymagania norm, jest pozyskiwane ze złóż naturalnych (piasek, żwir, łamane skały) lub wytwarzane przemy-

słowo, najczęściej ze scalanych bądź kruszonych odpadów przemysłowych. Naturalne złoża piasków, pospółek i żwirów na ogół nie zawierają metali ciężkich. Wyjątek stanowi kruszywo rzeczne, które może być zanieczyszczone związkami chemicznymi skumulowanymi w osadach rzecznych. W konstrukcjach drogowych kruszywo naturalne jest zastępowane tanimi odpadami, głównie z przemysłu energetycznego, w formie nieprzetworzonej lub w postaci granulatów. Odpady przemysłowe stosuje się również jako spoiwa, mineralizatory i aktywatory oraz do użyźniania, wzmocnienia i rekultywacji gleb na skarpach.

Jako kruszywo zastępcze najczęściej wykorzystywane są żużle wielkopiecowe i paleńskowe, a także przepalone i nieprzepalone odpady powęglowe. Do stabilizacji gruntów stosuje się popioły z węgla brunatnego, wapno pokarbidowe, ługi posulfitowe. Liczne badania potwierdzają dużą zmienność składu chemicznego odpadów przemysłowych i dowodzą, że niektóre z nich zawierają znaczną ilość metali ciężkich. Związki chemiczne wymywane z niezwiązanych antropogenicznych materiałów zdeponowanych w podbudowach i nawierzchniach dróg lokalnych i publicznych mogą stwarzać zagrożenie dla homeostazy środowiska przyrodniczego. Szkodliwość odpadów przemysłowych można ograniczyć, scalając je cementem. Technologia stabilizacji cementem nadaje się do zastosowania przy budowie nowych dróg, jak również przy renowacji nawierzchni już istniejących. Umożliwia polepszenie nośności i ograniczenie infiltracji, dzięki czemu pozwala zminimalizować ewentualne zanieczyszczenie środowiska przyrodniczego związkami chemicznymi zawartymi w materiale nawierzchniowym.

Klinkier portlandzki oraz stosowane na dużą skalę dodatki mineralne do cementów są zbudowane z kilku podstawowych tlenków będących również składnikami pospolicie spotykanych minerałów skałotwórczych. Wprowadzone w 2002 r. normy europejskie dla cementów powszechnego użytku dopuszczają produkcję szerokiej gamy cementów wieloskładnikowych z dodatkami mineralnymi nadającymi spoiwu różne właściwości. Produkcja cementów wieloskładnikowych umożliwia zagospodarowanie odpadów przemysłowych, podniesienie efektywności wytwarzania cementu i zmniejszenie emisji dwutlenku węgla [Czerniak 2004].

W produkcji cementów utylizuje się odpady przemysłowe w ramach wtórnego obiegu technologicznego. Niektóre badania naukowe sugerują, że w cementach występują metale ciężkie, w szczególności alergogeny chrom sześciowartościowy [Skrzypek 2000]. Jako źródło chemicznych zanieczyszczeń spoiw cementowych wskazuje się surowce oraz paliwo zastępcze stosowane w piecach do wypału klinkieru. Według Sprunga [1988], 30% całkowitej zawartości metali ciężkich w cemencie pochodzi z surowca, a pozostałe 70% z wypału i procesu mielenia klinkieru. Podczas przemiana klinkieru ściągają się wykładziny i mielniki, tj. kule z chromowej stali stopowej o zawartości Cr > 2%. Według doniesień literaturowych, wyprodukowana tona cementu może zawierać ok. 100 g sproszkowanej stali [Skrzypek 2000]. Jako paliwo zastępcze dla paliwa węglowego w cementowniach stosuje się odpady komunalne, ciepłe odpadowe produkty ropopochodne (np. przepracowane oleje), zużyte opony samochodowe, przeterminowane środki ochrony roślin, odpadowe produkty przemysłu farmaceutycznego i lakierniczego, osady i szlamy po procesach galwanicznych z zakładowych oczyszczalni ścieków. W charakterze paliwa jest także używana mączka zwierzęca oraz brykiety produkowane z odpadów przemysłowych.

Dotychczas nie powstały jeszcze jednoznaczne procedury otrzymywania eluatów z próbek materiałów drogowych, niezbędne dla monitorowania zanieczyszczeń chemicznych ługowanych z nawierzchni i podbudów dróg. W związku z tym przeprowadzono badania mające na celu opracowanie własnej procedury umożliwiającej ocenę stopnia immobilizacji metali ciężkich w kompozytach drogowych z uwzględnieniem ich stanu reologicznego. Opracowana procedura obejmuje sporządzanie eluatów z próbek kompozytów.

MATERIAŁ I METODY

Instytut Badawczy Dróg i Mostów zaleca, aby przy sporządzaniu eluatów z materiałów drogowych wzorować się na dwóch normach: niemieckiej DIN 38414, Tl 4 [1984] i polskiej PN-93/G-11010, stosowanej do oceny zanieczyszczeń w materiałach używanych na podszatkę hydrauliczną w górnictwie [Pachowski 2002]. Najczęściej stosowaną metodą statyczną jest metoda TANK. Metody niestatyczne to ML określająca maksimum wyługowania, AFNOR X 31-210, FLOW-AROUND, FLOW-TROUGH oraz kolumnowa FLOW-TROUGH [Kopia i Małolepszy 1994]. W testach typu EP Toxicity Test, opracowanych w USA, do ługowania metali ciężkich z zestalonych kompozytów używana jest zdejonizowana woda o pH w przedziale 0,2–5,0. W procedurze TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) stosuje się roztwór o pH = 5,0 wykonany na bazie lodowatego kwasu octowego. W Szwajcarii obowiązuje norma TVA AS, która przewiduje przepuszczanie gazowego CO₂ przez roztwory z zanurzonymi zestalonymi odpadami [Wasiak i Różalska 2003].

Z powodu braku ustalonych procedur otrzymywania eluatów z próbek nawierzchni i podbudów drogowych do środowiskowych badań chemicznych konieczne było opracowanie własnej metody oceny stopnia wypłukiwania metali ciężkich z kompozytów drogowych. Opracowując metodę ługowania metali ciężkich z podbudów cementowo-gruntowych, wzorowano się także na wskazaniach zawartych w opisie metod statycznych i niestatycznych stosowanych do określania stopnia immobilizacji metali ciężkich w materiałach budowlanych.

Metodykę badań zaprezentowano na przykładzie kompozytu cementowo-gruntowego wykonanego na bazie powszechnie używanego w budownictwie cementu hutniczego oraz piasku średniego. Niskoalkaliczny cement CEM III/A 32,5 NA zawierał klinkier portlandzki (< 50% w stosunku wagowym) i granulowany żużel wielkopiecowy (> 50%) oraz regulator czasu wiązania.

Procedura badawcza obejmowała siedem etapów:

1. ocenę ogólnej zawartości zanieczyszczeń chemicznych w cemencie i gruncie,
2. ocenę zawartości zanieczyszczeń w eluatach z cementu i gruntu,
3. badania wytrzymałościowe normowych próbek kompozytów cementowo-gruntowych,
4. sporządzenie eluatów z monolitycznych kompozytów cementowo-gruntowych i wykonanie badań chemicznych,
5. sporządzenie eluatów z uszkodzonych kompozytów cementowo-gruntowych i wykonanie badań chemicznych,
6. analizę mikroskopową stanu reologicznego kompozytów,
7. modyfikację kompozytów w celu ograniczenia procesu wymywania zanieczyszczeń.

Ogólną zawartość metali ciężkich (kadmu, kobaltu, chromu, miedzi, niklu, ołowiu, cynku i żelaza) w cementach, piasku i eluatach określono z użyciem spektrofotometru typu Varian Spectra A200 wyposażonego w urządzenie SIPS do automatycznego rozcieńczania i podawania standardów i próbek. Analizy wykonano zgodnie z obowiązującymi procedurami. Badania chemiczne cementów przeprowadzono bezpośrednio po odebraniu spoiwa od producenta. Wszystkie obliczenia i porównania wykonano, uwzględniając całkowitą zawartość pierwiastków metalicznych w materiale. Zawartość metali ciężkich, zgodnie z zaleceniami Niemieckiego Instytutu Badawczego Przemysłu Cementowego [Sprung 1988] oraz krajowego Instytutu Badawczego Dróg i Mostów [Pachowski 2002], porównano ze standardami jakości gleb na terenach chronionych, leśnych i uprawnych oraz wartościami granicznymi wskaźników jakości wód powierzchniowych, podziemnych i ścieków wprowadzanych do ziemi [Rozporządzenie... z dnia 09.09.2002, Rozporządzenie... z dnia 29.11.2002, Rozporządzenie... z dnia 11.02.2004].

Wilgotność optymalną (w_{opt}^{cg}) i maksymalną gęstość objętościową szkieletu gruntu (ρ_{ds}^{cg}) określono metodą normalną Proctora I zgodnie z normą PN-B-04481:1988. Badaniom wytrzymałościowym poddano próbki o wymiarach $h = d = 80$ mm przechowywane zgodnie z normą PN-S-96012:1997.

Metale ciężkie ługowano z próbek cementogrunty wykonanych do badań wytrzymałościowych. Zagęszczone i stwardniałe walcowe próbki cementogrunty o wymiarach $h = d = 80$ mm zawierały 6, 7, 8, 9 lub 10% dodatku cementu. Przed ługowaniem cementogrunty dojrzewały przez 28 dni w warunkach zapewniających próbkom wilgotność optymalną.

Ilość ługowanych związków chemicznych zależy w dużej mierze od stanu reologicznego badanej próbki oraz odczynu medium ługującego. W badaniach założono, że ługowanie metali ciężkich z podbudów drogowych może zachodzić głównie w wyniku infiltracji podbudów przez kwaśne wody opadowe. Najintensywniej metale ciężkie ługowane są z kompozytów przez opady atmosferyczne o $pH \leq 4,0$.

Średnia wartość pH opadów atmosferycznych w kraju wynosi od 4,85 do 5,6. Najsilniej zakwaszone są opady w krainach południowej Polski, gdzie dość często mają pH poniżej 4,0 [Wawrzoniak 2002]. Na użytek badań laboratoryjnych stworzono skrajnie korzystne warunki do wymywania związków chemicznych z kompozytów cementowo-gruntowych. Objętość roztworu ługującego ($V = 3,014$ dm³) potrzebnego do wylugowania jednej próbki walcowej obliczono, przyjmując średni roczny opad atmosferyczny na poziomie 600 dm³ na 1 m² i powierzchnię znormalizowanej próbki walcowej stosowanej w badaniach wytrzymałościowych (P) równą 50,24 cm². Z każdej próbki ługowano metale ciężkie zdejonizowaną wodą, której pH obniżono kwasem azotowym do 4,0. Każdą z próbek ługowano oddzielnie przez cztery doby, mieszając cyklicznie eluat mieszadłem magnetycznym. Uzyskane eluaty odparowywano w łaźni wodnej i badano na spektrofotometrze typu Varian Spectra A200.

Zdaniem wielu autorów, mieszanki z udziałem cementów można traktować jako kompozyt, czyli układ matryca–cząsteczki, którego struktura w wyniku działania naprężeń wewnętrznych i obciążeń zewnętrznych ulega uszkodzeniom. Mikrouszkodzenia powstałe w wyniku działania obciążeń dynamicznych powiększają się, wzrasta również ich liczba. Ważnym czynnikiem wywołującym korozję fizyczną jest działanie zamarzającej wody oraz środków odladzających. Brak ciągłości struktury wzmacnia procesy koro-

zji chemicznej, głównie siarczanowej, prowadzącej do niszczenia uwodnionych krzemianów wapniowych (fazy CSH) i powstawania słabo związanej masy taumazytu. Zmiany destrukcyjne kompozytów z udziałem cementu są również efektem szkodliwych reakcji chemicznych kruszywa z otaczającym je zaczynem cementowym. Istotne znaczenie dla tych procesów mają jony sodu i potasu występujące w fazie ciekłej.

Badania stopnia wymywania metali ciężkich z uszkodzonych cementogrunatów wykonano na rozkruszonych próbkach walcowych. Próbki kruszono w prasie hydraulicznej, stosując nacisk określony w toku badań wytrzymałościowych. Próbki rozkruszo- no w celu symulacji procesu ługowania związków chemicznych z uszkodzonych podbudów drogowych.

Do sterowania właściwościami kompozytów z udziałem cementów coraz częściej używa się technologii na poziomie mikro- i nanostrukturalnym. Aby zmniejszyć ilość wody zarobowej, stosuje się kwasy lignosulfonowe i hydroksykarboksylowe oraz ich sole. Coraz powszechniej wykorzystywane są superplastyfikatory (sulfonowe kondensaty melaminowo-formaldehadowe i naftaleno-formaldehadowe, modyfikowane ligno-sulfoniany, estry kwasu sulfonowego i estry węglowodanów) i specjalne, np. bakterio-bójcze, domieszki [Neville 2000]. W celu blokowania propagacji mikrorys poprzez ich mostkowanie stosuje się modyfikatory polimerowe, proszek reaktywny lub mikrozbroje- nie [Czerniak 2001]. Obecność mikrowłókien ogranicza tendencję do propagacji pęknięć i szczelin w matrycy cementowej, a w konsekwencji zwiększa odporność fibrobetonów na obciążenia dynamiczne. Strukturę materiałów analizuje się najczęściej za pomocą elektronowych mikroskopów skaningowych (SEM). Nowszą technologią jest elektrono- wa mikroskopia środowiskowa (ESEM) pozwalająca obserwować próbkę bez konieczności jej wysuszenia i nakładania złotej lub węglanowej warstewki przewodzącej.

W badaniach mikrostrukturalnych użyto mikroskopu skaningowego typu Scanning Electron Microscope S3000 Hitachi (powiększenie kilkudziesięciotysięczne, napięcie przyspieszające w przedziale 0,3–30 kV) wyposażonego w stolik mrozący. Badano próbki gruntu stabilizowanego 8-procentowym (w stosunku do suchej masy gruntu) dodatkiem cementu hutniczego z mikrozbrojeniem rozproszonym różnego rodzaju (włókna polipropylenowe, stalowe sinusoidalne i torusowe). Analizą objęto cemento- grunt po 7 i 365 dniach twardnienia. Badania przeprowadzono na próbkach nie podda- nych obciążeniom niszczącym oraz na fragmentach przełamów próbek poddanych bada- niom na ściskanie. Próbki napyłano złotem w napyłarce próżniowej, po czym obserwo- wano przy różnym powiększeniu.

WYNIKI I DYSKUSJA

Badania chemiczne wykazały, że całkowita zawartość poszczególnych metali cięż- kich – kadmu, kobaltu, chromu, miedzi, niklu, ołowiu, cynku i żelaza – w analizowa- nym cemencie i piasku (tab. 1) była mniejsza od ich dopuszczalnego stężenia w glebach obszarów z grupy A, tzn. obszarów podlegających ochronie [Rozporządzenie... z dnia 09.09.2002].

Badania zmierzające do określenia, czy i w jakim stopniu metale ciężkie mogą być wymywane z podbudów drogowych, wykazały obecność metali ciężkich w eluacie z ce-

mentu (tab. 1). Uzyskany euat nie spełniał kryteriów przyjętych nawet dla IV klasy czystości wód powierzchniowych i podziemnych. Normy stężeń dopuszczalnych dla ścieków wprowadzanych do ziemi zostały przekroczone w przypadku Pb, Ni, Cd, Cr i Cu. Stężenie chromu w eluacie z cementu hutniczego wynosiło $27,4 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Tabela 1. Ogólna zawartość metali ciężkich w cemencie hutniczym i gruncie ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-3}$) oraz ich stężenie w eluatach ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$)

Table 1. Total contents of heavy metals in cement and ground ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-3}$) and their concentrations in eluates ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$)

Materiał – Material		Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe
CEM III/A 32,5 NA	ogółem – total	0,32	4,25	62,05	15,77	17,03	18,43	46,55	241,14
	eluat – eluate	0,03	2,38	27,40	2,20	2,56	4,32	2,12	9,93
Grunt – Ground	ogółem – total	0,32	3,33	15,29	7,19	5,81	4,95	11,55	395,82
	eluat – eluate	0,02	1,98	8,75	1,83	2,80	2,51	0,71	15,60

Na podstawie analiz chemicznych mających na celu określenie stopnia immobilizacji metali ciężkich w kompozytach związanych stwierdzono, że stężenia metali ciężkich w eluatach z cementogrunty były zdecydowanie mniejsze niż w eluatach z cementów niezwiązanych. Większe stężenia metali ciężkich odnotowano w eluatach uzyskanych z uszkodzonych cementogrunty (tab. 2). Stężenie chromu było o ok. 20% wyższe w eluatach z cementogrunty uszkodzonych niż z próbek monolitycznych.

Tabela 2. Stężenie metali ciężkich w eluatach z cementogrunty monolitycznych i uszkodzonych ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$)

Table 2. Concentrations of heavy metals in eluates from monolithic and damaged cement-ground composites ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$)

Dodatek cementu Cement additive	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe
Cementogrunty monolityczny – Monolithic cement-ground composite								
6%	0,089	2,615	0,866	0,354	0,226	0,713	1,072	5,825
7%	0,088	2,598	0,756	0,332	0,212	0,704	0,987	3,802
8%	0,086	2,520	0,926	0,316	0,208	0,639	0,823	4,764
9%	0,080	1,987	0,870	0,247	0,200	0,602	0,841	2,946
10%	0,076	1,571	0,737	0,187	0,190	0,560	0,840	1,154
Cementogrunty uszkodzony – Damaged cement-ground composite								
6%	0,120	4,339	1,105	0,362	0,297	0,888	1,204	8,266
7%	0,122	4,266	1,101	0,351	0,288	0,725	1,158	7,942
8%	0,125	4,112	1,009	0,345	0,258	0,652	0,956	6,320
9%	0,113	3,156	0,950	0,223	0,230	0,600	1,000	5,890
10%	0,097	2,243	0,917	0,185	0,212	0,722	1,007	4,626

Eluaty otrzymane ze stwardniałych cementogrunów zarówno uszkodzonych, jak i monolitycznych nie spełniały standardów przyjętych dla wód powierzchniowych i podziemnych IV klasy czystości. Stężenia Zn, Ni, Cd i Cu mieściły się w zakresie dopuszczalnych stężeń dla ścieków odprowadzanych do ziemi. Przekroczenie norm wystąpiło w przypadku ołowiu i chromu. Stężenie chromu w eluatach z próbek cementowo-gruntowych wynosiło ok. $1,0 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Stężenie metali w eluatach zależało od procentowego udziału cementu w stosunku do suchej masy gruntu oraz od czasu hydratacji. Wymywanie metali przebiegało intensywniej w przypadku próbek o mniejszym udziale cementu. Większe dawki cementu powodowały wzrost wytrzymałości na ściskanie i zmniejszenie wodoprzepuszczalności kompozytu.

Badania mikroskopowe wykazały obecność mikrorys skurczowych przed obciążeniem kompozytów, mimo dobrej przyczepności zhydratyzowanych cząstek cementu do kruszywa. Brak ciągłości struktury zaobserwowano głównie w miejscach kontaktu kruszywa z zaczynem cementowym. Przyczyną powstawania rys były różnice właściwości kruszywa i uwodnionego zaczynu cementowego w połączeniu ze skurczem i naprężeniami termicznymi. Powstawanie mikrouszkodzeń było również wywołane skurczem karbonatyzacyjnym oraz procesem kawitacji.

Na zdjęciach skaningowych próbek cementowo-gruntowych zaobserwowano znaczące zróżnicowanie struktury kompozytów po 7 i 28 dniach twardnienia. Podczas dojrzewania kompozytów zmniejszała się liczba i rozmiary uszkodzeń strukturalnych. Mikropęknięcia częściowo się zamykały na skutek hydratacji niewodnionych wcześniej cząstek cementu, które po otwarciu się rys były wystawione na działanie wody. W wyniku procesu samoregeneracji wzrastała odporność kompozytu na penetrację wody i wymywanie związków chemicznych.

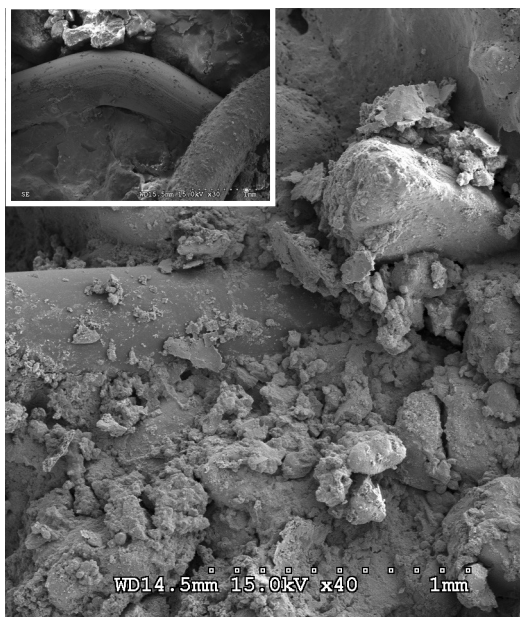
Badania skaningowe wykazały, że zastosowane rodzaje mikrozbrojenia w różnym stopniu blokują rozprzestrzenianie się mikrorys (patrz zdjęcie). Efektywność mostkowania mikrorys zależy przede wszystkim od siły zakotwienia mikrozbrojenia w kompozycie. Zatrzymanie propagacji rys i przejmowanie obciążeń następuje głównie dzięki sile przyczepności włókien do matrycy cementowej.

Miejsca mostkowane przez włókna cechowały się względną spójnością. Skuteczność mikrozbrojenia była tym większa, im równomierniej były rozmieszczone elementy mostkujące uszkodzoną strukturę. Przeprowadzone badania dowiodły, że najistotniejszym czynnikiem decydującym o skuteczności zakotwienia jest kształt elementów zbrojących.

W kompozytach betonowych już nawet przy bardzo niewielkim naprężeniu rozciągającym, szczególnie zmiennym, powstają rozprzestrzeniające się mikrorysy. Ułatwia to wnikanie substancji agresywnych i powoduje zwiększenie powierzchni bezpośrednio dostępnej dla agresywnych jonów. Badania dowiodły, że działanie obciążeń zmiennych i kolejnych naprężeń maksymalnych powoduje przyrost liczby mikrorys i rozwarcie istniejących uszkodzeń. Zregenerowana struktura ulega uszkodzeniom wtórnym również na skutek niekorzystnych zmian warunków zewnętrznych. W konsekwencji propagacji rys zmniejsza się nośność podbudowy drogowej, a naruszona struktura cementogrunu staje się bardziej podatna na penetrację wody i wymywanie z uszkodzonego kompozytu związków chemicznych do środowiska.

Dzięki synergicznemu współdziałaniu wielu czynników właściwości immobilizujące zaczynu cementowego są duże, dlatego betony wykorzystuje się do celowego unierucha-

miania materiałów radioaktywnych oraz do zestalania odpadów chemicznych i azbestu. Istotne zagrożenie dla właściwości immobilizujących betonów stanowią te same czynniki, które generalnie obniżają jego trwałość. Spękania wynikające z naprężeń termicznych oraz nadmiernych obciążeń dynamicznych wzmagają infiltrację kompozytu. Faza CSH może także rozkładać się w wyniku karbonizacji zaczynu, co wywołuje fizyczny rozpad matrycy cementowej.



Rys. Zdjęcie mikroskopowe cementogruntu z mikrobrojeniem

Fig. Microscopic photograph of cement-ground composite with microreinforcement

O trwałości parametrów wytrzymałościowych kompozytów w dużej mierze decyduje środowisko gruntowe. Niekorzystnie na trwałość cementogruntu wpływa zakwaszenie wywołane obecnością kwasów humusowych. Agresywność gruntu zależy nie tylko od wartości pH, ale także od rodzaju substancji wywołujących odczyn kwaśny. Grunty słabo kwaśne lub nawet obojętne mogą pod wpływem wód gruntowych wyzwolić dużą ilość jonów wodorowych i stać się agresywne w stosunku do stabilizowanej cementem podbudowy. Agresywnie na kompozyty cementowe oddziałują również siarczany, siarczki, siarkowodór, chlorki zwiększające rozpuszczalność wodorotlenku wapniowego, sole magnezowe, substancje ropopochodne, oleje mineralne.

W cementogruntach korozji ulega głównie stwardniała matryca cementowa, a tylko w niewielkim stopniu kruszywo. Korozję podbudów, obok destrukcyjnego działania ruchu samochodowego, powodują również czynniki atmosferyczne (głównie woda i temperatura) oraz czynniki biotyczne (mikroorganizmy, mchy i porosty, korzenie roślin). W efekcie złożonego działania czynników korozyjnych nasila się proces fizycznego rozpuszczania i ługowania niektórych składników stwardniałego cementu. Ługowanie jest procesem dyfuzyjnym i zachodzi silniej pod działaniem wody będącej w ruchu.

Działanie wody stagnującej jest mniej destrukcyjne, bowiem stosunkowo szybko następuje jej nasycenie. Po rozpuszczeniu i wylugowaniu wodorotlenku wapnia woda rozkłada hydrolitycznie inne składniki stwardniałego cementu (krzemiany, gliniany) z wydzielaniem wolnych tlenków, które opóźniają proces korozji, częściowo samouszczelniając kompozyt. W efekcie utraty spójności przez cementogrunt następuje proces wypłukiwania produktów korozji, które mogą zanieczyszczać środowisko glebowe.

WNIOSKI

1. Zawartość całkowita poszczególnych metali ciężkich (kadmu, kobaltu, chromu, miedzi, niklu, ołowiu, cynku i żelaza) w badanym cemencie hutniczym i piasku była mniejsza od wartości dopuszczalnych w glebach obszarów z grupy A, tzn. obszarów podlegających ochronie.

2. Metale znajdujące się w kompozytach niezwiązanych łatwo ługują się do roztworów wodnych, szczególnie jeśli medium ługujące ma silnie kwaśny odczyn.

3. Dzięki synergicznemu współdziałaniu wielu czynników własności immobilizujące zaczynu cementowego są bardzo duże.

4. Stopień wymywania metali ciężkich zależy od wagowego udziału cementu w kompozycie, czasu wiązania cementu i stanu reologicznego próbki. Uszkodzenia podbudów związanych cementem zmniejszają trwałość nawierzchni i mogą pobudzać wymywanie związków chemicznych z podbudów i nawierzchni do środowiska gruntowego.

5. Brak ciągłości struktury wynikający przede wszystkim z uszkodzeń mechanicznych, naprężeń termicznych, skurczu karbonatyzacyjnego, korozji stwardniałej matrycy cementowej oraz procesu kawitacji powoduje obniżenie odporności kompozytu na penetrację wody i sprzyja wymywaniu pierwiastków metalicznych.

6. Obecność mikrobrojenia ogranicza tendencję do propagacji pęknięć i szczelin w matrycy cementowej, a w konsekwencji podnosi odporność fibrobetonów na obciążenia dynamiczne i zwiększa szczelność kompozytu.

7. Kryteria przyjęte dla wód powierzchniowych i gruntowych są trudne do spełnienia nawet w przypadku eluatów uzyskanych z kompozytów zawierających niewielkie ilości ogólne metali ciężkich. Konieczne jest opracowanie odrębnych kryteriów umożliwiających prawidłowy monitoring jakości chemicznej odcieków z cementowych materiałów drogowych oraz kompozytów stosowanych w inżynierii środowiska.

PIŚMIENNICTWO

- Czerniak A., 2001. Mikrobrojenie betonu. Zgłoszenie patentowe nr P.351177 z 13.12.2001 r.
- Czerniak A., 2004. Zanieczyszczenie i bioindykacja stref ekotonowych lasu mieszanego świeżego (LMśw) w zasięgu oddziaływania cementowo-gruntowych podbudów drogowych. Wyd. AR w Poznaniu.
- DIN 38414, T1 4, 1984 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser-, und Schlamm-untersuchung. Schlamm und Sedimente (Gruppe S). Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser
- Kopia B., Małolepszy J., 1994. Metody badań immobilizacji metali ciężkich w materiałach budowlanych. Cem. Wap. Gips 5, 150–153.

- Neville A.M., 2000. Właściwości betonu, Wyd. Polski Cement Sp. z o.o. Kraków.
- Pachowski J., 2002. Rozwój technologii powstawania ubocznych produktów elektrownianych oraz ich charakterystyka i możliwości zastosowań w technologiach budownictwa drogowego. *Drogi i Mosty* 1, 59–100.
- PN-93/G-11010:1993 Górnictwo. Materiały do podsadzki hydraulicznej. Wymagania i badania
- PN-B-04481:1988 Grunty budowlane. Badania próbek gruntu
- PN-S-96012:1997 Podbudowa i ulepszone podłoże z gruntu stabilizowanego cementem
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi. *Dz.U.* 2002 nr 165, poz. 1359.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 29 listopada 2002 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. *Dz.U.* 2002 nr 212, poz. 1799.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 lutego 2004 r. w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód. *Dz.U.* 2004 nr 32, poz. 283 i 284.
- Skrzypiek J., 2000. Wybrane metale ciężkie w cemencie, kruszywie i betonie oraz ich wpływ na środowisko i zdrowie człowieka. *Zesz. Nauk. Politech. Śl., Budownictwo* 88, 219–224.
- Sprung S., 1988. Einbindung von Schwermetallen in Sekundärstoffen durch Verfestigen mit Zement. *Beton* 5, 31–38.
- Wasiak W., Różalska S., 2003. Zestalenie jako sposób unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych. *Prz. Komunal.* 6 (141), 94–96.
- Wawrzoniak J., 2002. System monitoringu lasu w Polsce. [W:] *Reakcje biologiczne drzew na zanieczyszczenia przemysłowe*. Red. R. Siwecki. Inst. Dendrol. PAN Kórnik, Bogucki Wyd. Nauk. Poznań, 67–80.

ASSESSMENT OF HEAVY METALS IMMOBILISATION IN CEMENT-GROUND COMPOSITES USED FOR CONSTRUCTION OF COUNTRY ROADS

Abstract. Stabilisation of road foundations with cement is an effective and economical technology of increasing the bearing capacity of ground roads. Cement-ground composites are applied in the construction of public roads as basic foundations for surfaces with high bearing capacities. On forest and country roads a layer of the composite can function as an independent road surface. Cement may be used to bond the subsoil or the aggregates of anthropogenic origin (coal refuse, slag, debris, etc.) contained in the foundations. In this way an improvement in the bearing capacity of the surface is obtained and the harmful chemical compounds present in the stabilised aggregate are immobilised. Monitoring the chemical pollutants leached out of surfaces and road foundations requires that univocal procedures are worked out to obtain eluates from the samples. The paper presents an original method developed by the authors to assess the degree of heavy metals immobilisation while taking into account the rheological condition of cement-ground road composites. The procedure comprises the preparation of eluates for chemical analyses from monolithic cement-ground samples and samples damaged by mechanical loads. The leaching medium is deionised water with the pH value decreased to 4.

Key words: road aggregate, cement setting, heavy metals, immobilisation, composites

Zaakceptowano do druku – Accepted for print: 31.07.2006