

Karbonatyzacja a trwałość procesu immobilizacji wybranych metali ciężkich (Zn^{2+} , Cr^{6+} , Pb^{2+}) w kompozytach cementowych

Carbonation and the strength properties of cement composites immobilizing heavy metals (Zn^{2+} , Cr^{6+} , Pb^{2+})

1. Wprowadzenie

Jedną z metod efektywnego i bezpiecznego unieszkodliwiania odpadów przemysłowych zawierających metale ciężkie jest ich immobilizacja w kompozytach cementowych. Metoda ta umożliwia fizykochemiczną zmianę właściwości odpadów, jednocześnie minimalizując migrację jonów metali ciężkich do środowiska naturalnego, na skutek ograniczenia ich rozpuszczalności i trwałego związania w uwodnionych fazach, powstałych w wyniku hydratacji cementu, w dużym stopniu w uwodnionych krzemianach wapnia, zwanych w chemii cementu i betonu fazą C-S-H (1, 2). W procesie wiązania odpadów stosowane są nie tylko cementy portlandzkie CEM I, ale także cementy CEM II÷CEM V spełniające wymagania normy PN-EN 197-1:2002 i spoiwa nienormowe, w których głównymi składnikami są uboczne produkty przemysłowe - popiół lotny krzemionkowy, pył krzemionkowy, popiół fluidalny, granulowany żużel wielkopieczowy - charakteryzujące się właściwościami hydraulicznymi i/lub pucolanowymi. O poziomie uwalniania metali ciężkich z matryc cementowych do środowiska decyduje szereg czynników, a mianowicie: rodzaj spoiwa, metody wytwarzania kompozytów cementowych, stosunek wodno-cementowy, jak również wpływ środowiska, a w tym szczególnie karbonatyzacja, zmienny odczyn pH cieczy wymywającej, skład cieczy wymywającej, zmienne warunki atmosferyczne, na działanie których narażone są matryce cementowe w całym okresie eksploatacji (3-5).

Pośród gazowych środowisk agresywnych, dwutlenek węgla (CO_2) jest uznawany za czynnik, na którego działanie szczególnie narażone są cementowe matryce wiążące składniki odpadów. Średnia zawartość CO_2 w powietrzu atmosferycznym wynosi około 0,3% (6, 7), natomiast w dużych miastach i w zakładach przemysłowych jego zawartość niejednokrotnie przekracza nawet 1%. Także zawartość dwutlenku węgla w wielu obiektach budowlanych, do których należą tunele, estakady, zbiorniki, oczyszczalnie ścieków, hale przemysłowe, często przekracza znacznie stężenie CO_2 występujące w powietrzu atmosferycznym, co może przyspieszać proces karbonatyzacji tych obiektów (6, 7). Naturalna karbonatyzacja jest procesem bardzo powolnym i potrzeba co najmniej kilkudziesięciu lat, aby objęła znaczną część betonu.

1. Introduction

One of the methods of effective and safe disposal of industrial waste containing heavy metals in its composition is their immobilization (solidification) in cement composites. This method allows the physicochemical change of the properties of the waste while minimizing the migration of heavy metal ions into the environment, due to limiting their solubility and sustained binding of hydrated phases resulting from the hydration of cement, mainly hydrated calcium silicates known in the cement and concrete technology, as C-S-H phase (1, 2). In the process of solidifying the waste, not only Portland cements CEM I, which meet the requirements of norm EN 197-1:2002 are used, but also cements CEM II ÷ CEM V and non-standard binders, in which the main components are industrial byproducts (silica fly ash, silica dust, fluidized fly ash, granulated blastfurnace slag) characterized by hydraulic and/or pozzolanic properties (4). The level of heavy metals released from cement matrices into the environment is determined by a number of factors such as type of binder used, way of creating the cement composite, water-cement ratio, environmental conditions (carbonation, changing the pH of the leaching liquid, type of leaching agent, changing weather conditions), which have an impact on cement composites (solidifying matrices) throughout their life cycle (3-5).

Of all the aggressive gas environments, carbon dioxide is considered to have a particular impact on solidifying cement matrices. The average CO_2 concentration in atmospheric air is 0.3% (6, 7), while in large cities, industrial passageways, its content is very often higher than 1%. Furthermore, carbon dioxide content in many constructions such as tunnels, highways, reservoirs, sewage treatment plants, halls, etc. is significantly higher than the CO_2 concentration in atmospheric air, which may cause a risk of accelerated carbonation of these objects (6, 7). The natural carbonation process is very slow and takes at least several decades to affect the whole volume of the cement composite.

Carbonation is a process of complex physical and chemical changes occurring in concrete under the impact of CO_2 . The main ingredient of cement paste subjected to carbonation is calcium

Karbonatyzacja jest złożonym procesem fizykochemicznym zachodzących w betonie pod wpływem działania CO_2 . Jednym z głównych składników zaczynu cementowego ulegającym karbonatyzacji jest wodorotlenek wapnia. Na szybkość powstania węglanu wapnia z wodorotlenku duży wpływ ma wilgotność powietrza i betonu. Węglan wapnia wytrąca się w porach i kapilarach zaczynu cementowego przyczyniając się do obniżenia odczynu pH zaczynu cementowego. Może to mieć znaczny wpływ na poziom wymywalności metali ciężkich z kompozytów cementowych, bowiem każdy metal ciężki ma rozpuszczalność zależną od odczynu pH, co pokazano na rysunku 1. Na skutek obniżającego się pH zaczynu cementowego, nawet do $\text{pH}=8$, przy którym zaczyn nie jest trwały i szybkiemu odwapnieniu ulega nawet faza C-S-H, zmienia się także rozpuszczalność metali ciężkich. Natomiast w środowisku alkalicznym tworzą one zazwyczaj trudno rozpuszczalne związki, natomiast przy niższym odczynie pH wykazują większą rozpuszczalność. Metale amfoteryczne najniższą rozpuszczalnością charakteryzują się przy pH pomiędzy 8 a 10 (6, 8-14).

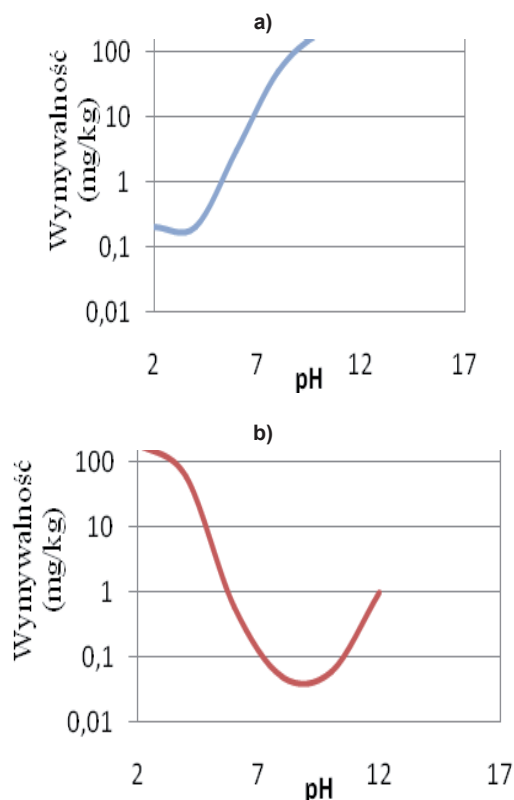
Badania przeprowadzone przez Van Gervena i in. (12, 13) pokazały, że magnez, nikiel oraz miedź odznaczają się najniższą rozpuszczalnością przy pH nieznacznie wyższym od 7. Natomiast bar jest znacznie łatwiej rozpuszczalny przy pH neutralnym niż zasadowym. Ołów wykazuje charakter amfoteryczny i jego najmniejsza rozpuszczalność przypada w przedziale pH od 8 do 10. Van Gerven wykazał również, że w przedziale pH od 7 do 13, magnez, bar, nikiel, miedź oraz ołów są słabiej rozpuszczalne, co pociąga za sobą mniejszą wymywalność (12, 13). Wyniki prac badawczych wskazują na zwiększającą się, w wyniku procesu karbonatyzacji zaczynu cementowego, wymywalność metali ciężkich, a mianowicie ołowiu, arsenu, kobaltu, cynku, kadmu i molibdenu (15). W literaturze pojawia się dużo rozbieżności odnośnie do wpływu karbonatyzacji na poziom wymywalności chromu, w związku z czym zależność wymywalności tego pierwiastka od postępu karbonatyzacji budzi wątpliwości (6, 13).

Proces karbonatyzacji powoduje także zmiany mikrostruktury betonu prowadzące do obniżenia jego trwałości (16, 17), a tym samym mogące przyczynić się do zwiększenia ryzyka uwalniania się metali ciężkich do środowiska. Im bardziej szczelna jest mikrostruktura betonu, tym mniejsza jest jego przepuszczalność, między innymi dla CO_2 i mniejsza jest możliwość migracji jonów metali ciężkich (18). Karbonatyzacja przyczynia się do zmian mikrostrukturalnych, które mogą korzystnie wpływać na trwałość betonu w początkowym okresie twardnienia. Dotyczy to przede wszystkim matryc cementowych wykonanych z cementu portlandzkiego CEM I, w przypadku których występuje początkowy wzrost wytrzymałości oraz szczelności (6, 7). Jednakże w miarę postępu karbonatyzacji następuje zmniejszenie wytrzymałości oraz zwiększenie przepuszczalności dla cieczy i gazów (17, 19). W przypadku cementów portlandzkich CEM I porowatość kapilarna ulega zmniejszeniu, natomiast w przypadku cementów z dodatkami (CEM II + CEM V) zazwyczaj porowatość kapilarna rośnie (7, 20).

Niewiele jest prac, które by w pełni opisywały wpływ karbonatyzacji na trwałość procesu immobilizacji metali ciężkich w kom-

hydrokside $\text{Ca}(\text{OH})_2$. The reaction between calcium hydroxide and carbon dioxide, at certain humidity, creates calcium carbonate CaCO_3 . This compound is precipitated in the great pores and capillaries contributing to a sustained reduction in the paste pH. This can have a significant impact on the level of leaching of heavy metals from cement composites, because each heavy metal has the solubility dependent on pH, as shown in Figure 1. As a result of lowering the paste pH, even up to $\text{pH} = 8$, the solubility of heavy metals changes, which in a strong alkaline environment usually creates compounds with decreased solubility, whereas at lower pH they show enhanced solubility. Amphoteric metals are characterized by the lowest solubility at a pH between 8 and 10 (6, 8-14).

A study by T. Van Gerven (12, 13) has shown that elements such as magnesium, nickel and copper are characterized by the lowest solubility at a pH slightly above 7. Barium is much more soluble at neutral pH than alkaline. Lead shows amphoteric character and its lowest solubility is in the range of pH from 8 to 10. T. Van Gerven (12, 13) also showed that at a pH ranging from 7 to 13 calcium, magnesium, barium, nickel, copper and lead are less soluble (having lower leachability). The results of research works indicate that as a result of carbonation, increased the level of leachability of heavy metals such as lead, arsenic, cobalt, zinc, cadmium, molybdenum can occur (15). Regarding assessment of the level of leaching of chromium under the influence of carbonation there are a lot of discrepancies in the literature (6, 13), and the dependence of leachability of this element on carbonation is not clear.



Rys. 1. Wymywalność anionów i kationów metali ciężkich z kompozytów cementowych w zależności od wartości pH. a) Mo, Cr(VI), As, Se, Sb b) Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Al, Fe (8)

Fig. 1. Leachability of anions and cations of heavy metals from cement-based composites, depending on pH value. a) Mo, Cr(VI), As, Se, Sb b) Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Al, Fe (8)

pozytach cementowych, a więc w zaprawach, betonach. Jest to ważny problem przy ocenie wpływu tej metody unieszkodliwiania metali ciężkich w całym cyklu eksploatacji betonu. Duże znaczenie ma także ocena wpływu procesu karbonatyzacji na poziom immobilizacji metali ciężkich w cementach z dużą zawartością dodatków mineralnych.

W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki badań wpływu karbonatyzacji, w tym także przyspieszonej w komorze karbonatyzacji, na proces immobilizacji wybranych metali ciężkich, wprowadzonych do zapraw i betonów wykonanych z cementu portlandzkiego CEM I i hutniczego CEM III/B zawierającego 75% granulowanego żużla wielkopieczowego. W badaniu procesu karbonatyzacji stosowano stężenia CO₂ znacznie przekraczające zawartość dwutlenku węgla w powietrzu atmosferycznym.

2. Materiały i metody

Zaprawy immobilizujące metale wykonano z cementu portlandzkiego CEM I i cementu hutniczego CEM III/B, spełniających wymagania normy EN 197-1:2002. Metale ciężkie dodawano bądź jako czyste tlenki: CrO₃, PbO, ZnO, lub w postaci odpadu przemysłowego, którym był osad z oczyszczania ścieków galwanicznych.

Do oceny wpływu karbonatyzacji na wymywalność metali ciężkich zastosowano próbki zapraw w formie beleczek normowych o wymiarach 4 x 4 x 16 cm. Dodatek tlenków metali wynosił 0,2% w stosunku do masy cementu. Oznaczenia badanych próbek podano w tabelicy 1. W związku z tym, że zawartość cementu w zaprawach normowych wynosi 450 g, to dodatek tlenku metalu wynosił 0,9 g. W celu dokładnego zmieszania tlenków metali ciężkich z zaprawą, dodawano je do wody zarobowej. Pierwszą dobę zaprawy dojrzewały w warunkach normowych, a po rozformowaniu podzielono je na dwie serie. Pierwsza seria dojrzewała w warunkach laboratoryjnych, jednak przy zachowaniu wilgotności powietrza większej od 90%, natomiast drugą serię umieszczono na okres 180 lub 360 dni w komorze karbonatyzacji, w temperaturze 38°C i wilgotności większej od 90% oraz poddano działaniu atmosfery zawierającej 20% CO₂.

Do immobilizacji metali ciężkich zawartych w odpadzie pogalwanicznym zastosowano beton. Skład betonu był zgodny z wytycznymi CEN (4). Beton miał w/c = 0,6, przy zawartości cementu wynoszącej 300 kg/m³ betonu. Pozostałe składniki mieszanki betonowej były następujące: 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. Beton z cementu portlandzkiego CEM I 32,5R z dodatkiem odpadu oznaczono B1, natomiast z hutniczego CEM III/B 32,5N-LH/HSR/NA oznaczono B2.

Odpad pogalwaniczny, zawierający w swoim składzie metale ciężkie, w postaci wysuszonego osadu ściekowego, dodawano do betonu w ilości 10%, w stosunku do masy cementu. Zawartość metali ciężkich w odpadzie podano w tabelicy 2. Badaniem procesu immobilizacji, pod wpływem oddziaływania CO₂, objęto trzy metale ciężkie: chrom, cynk i ołów.

The carbonation process can also cause structural changes leading to a reduction in durability of concrete (16, 17), and thus may contribute to the increased risk associated with the release of heavy metals into the environment. The more tight the microstructure of concrete, the lower is its permeability, including CO₂, and the more limited the possibility of migration of heavy metal ions (18). Carbonation contributes to microstructural changes which may favorably affect the durability of concrete in the initial period of hardening. This mainly concerns the cement matrices made of Portland cement CEM I (initial increase of strength and tightness) (6, 7). However, with finecarbonation results in lower strength and increased permeability to aggressive media (liquids and gases) (17, 19). As a result of carbonation the total porosity is reduced. In the case of the Portland cement CEM I, capillary porosity is reduced, whereas in the case of the cements with additives (CEM II ÷ CEMV) capillary porosity usually increases (7, 20).

There is little work that fully describe the impact of carbonation on the stability of the process of immobilization of heavy metals in cement composites (mortar, concrete). This is a major problem in assessing the impact of the disposal method of heavy metals on the environment throughout the life cycle of the matrix. An important problem is also to estimate the impact of carbonation on the level of immobilization of heavy metals in cements with high contents of mineral additions.

The paper presents the results of the effect of carbonation, including the accelerated carbonation chamber application, on the durability of the process of immobilization of heavy metals inserted into the mortar and concrete made of Portland cement CEM I and Slag cement CEM III/B containing 75% of ground granulated blast-furnace slag. CO₂ concentrations used in the study of carbonation were significantly above the CO₂ concentration in atmospheric air.

2. Materials and methods

The immobilizing composites (matrices) were prepared of Portland cement CEM I and slag cement CEM III/B meeting the requirements of EN 197-1:2002. Heavy metals for studied cement composites were used in the form of oxides (CrO₃, PbO, ZnO) and in the form of industrial waste – galvanic sewage sludge.

Evaluation of the impact of carbonation on the release (leachability) of heavy metals from cement composites were carried out on mortars (samples in the form of bars with dimensions of 4 x 4 x 16 cm). Into the composition of the mortars were inserted 0.2% of heavy metal oxides (CrO₃, ZnO, PbO) in a ratio to cement mass. The type of cement used, and symbol of solidifying composite are shown in Table 1. Heavy metal oxides, in order to be accurately homogenized, were added to the mixing water. The water - cement ratio (w/c) was 0.5. Unmolded bars were divided into two series. The first part of samples was maturing in laboratory conditions at a relative humidity > 90%, while the second series was placed in a sealed carbonation chamber at 38°C for a period of 180 and 360 days and subjected to an exposure of CO₂ concentration of 20% and RH over 90%.

Z betonu przygotowano kostki sześciennie o boku 10 cm, które przechowywano w warunkach normowych przez 24 h, po czym próbki rozformowano i podzielono na trzy partie. Każdą partię próbek umieszczono na okres jednego roku w trzech różnych środowiskach. Jedną partię próbek przechowywano w warunkach laboratoryjnych w wodzie bez dostępu CO₂, zgodnie z zasadami zawartymi w normie EN 12390-2. Drugą partię próbek umieszczono w komorze karbonatyzacji, w której zawartość CO₂ w powietrzu wynosiła 1%, a wilgotność względna 95% w temperaturze 20°C. Komora karbonatyzacji była wyposażona w wentylator zapewniający jednakową zawartość CO₂ w całej objętości komory. Próbki układano na kratkach metalowych, aby umożliwić kontakt jak największej powierzchni betonu z otaczającą atmosferą (rys. 2). Trzecią partię próbek wystawiono na działanie CO₂ zawartego w powietrzu atmosferycznym, którego stężenie zawarte było w granicach od 0,3 do 0,4 %.

Po upływie ustalonego okresu, określono głębokość karbonatyzacji i wymywalność metali ciężkich z badanych kompozytów cementowych. Głębokość karbonatyzacji określono według dwóch norm EN 13295:2004 oraz EN 14630:2006. Do tego celu stosowano 1-2% roztwór fenoloftaleiny zgodnie z normą EN 13295:2004. Próbki przecinano na dwie części i rozprowadzano roztwór na świeżo odkrytej powierzchni. Po godzinie, od momentu spryskania powierzchni, mierzono głębokość karbonatyzacji za pomocą suwmiarki elektronicznej. Pomiar wykonano rozpoczynając od krawędzi próby do najdalej położonego miejsca zabarwienia na odsłoniętej powierzchni, pomijając karbonatyzację narożników próbek (rys. 3). Otrzymane wyniki uśredniono.

Wymywalność metali ciężkich, zarówno z betonu, jak z zapraw określano metodą zawartą w normie EN 12457 - 4:2002. Metodę tę przeprowadzono na materiale pokruszonym przy dużym stosunku wody do stałego kompozytu wynoszącym 10:1. Pozwala ona ocenić potencjalne zagrożenie ze strony materiałów o znacznej wymywalności metali ciężkich, na przykład w przypadku ich stosowania do budowy dróg, wykonywania nasypów i innych podobnych konstrukcji betonowych.

Stosując metodę podaną w normie EN 12457-4:2002, 100 gramów pokruszonej próbki zalano 1 litrem wody destylowanej i wytrząsano przez 24h, a następnie pobierano wyciągi wodne, w których oznaczano zawartość metali ciężkich. Stężenie metali ciężkich w uzyskanych eluatach wodnych określono za pomocą spektrometru emisyjnego z plazmą wzbudzaną indukcyjnie. Uzyskane zawartości metali w wyciągach wodnych pozwoliły na obliczenie stopnia immobilizacji według wzorów 1 i 2.

Tablica 2 / Table 2

ZAWARTOŚĆ METALI CIĘŻKICH W POGALWANICZNYCH OSADACH ŚCIEKOWYCH, mg/kg

THE CONTENT OF HEAVY METALS IN THE GALVANIC SLUDGE, mg/kg

Metal								
Zn	Cu	Pb	Ni	Co	As	V	Hg	Cr
1441,1	38443,5	545,8	12789,6	163,7	20,5	185,6	31,8	270100,7

Tablica 1 / Table 1

OZNACZENIE ZAPRAW

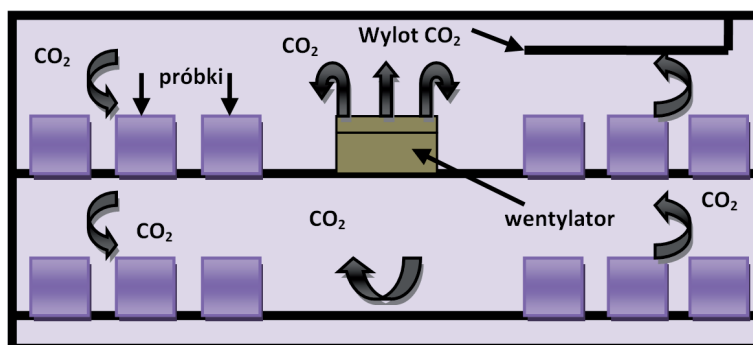
BINDERS USED TO PREPARE MORTARS

Rodzaj cementu	Rodzaj tlenku metalu		
	CrO ₃	PbO	ZnO
	Oznaczenie próbek		
CEM I 42,5R	Z1Cr	Z1Pb	Z1Zn
CEM III/B 32,5N-LH/HSR/NA	Z2Cr	Z2Pb	Z2Zn

Concrete was used as a solidifying composite in the case of solidification of heavy metals from industrial waste. Guidelines for the composition of concrete were taken from the project developed by CEN (4). The concrete was made with a water-cement ratio w/c = 0.6, with cement content 300 kg m⁻³; sand - 685,2 kg/m³; gravel 2÷8 mm - 600,4 kg/m³; gravel 8÷16 mm - 628,6 kg/m³; water - 180,0 kg/m³. The composite (concrete) with the addition of waste and made of the Portland cement CEM I 32,5 R, was designed as B1, while the composite of slag cement CEM III/B 32,5N-LH/HSR/NA was designed as B2.

Hazardous waste (including heavy metals) in the form of dried sludge was introduced into the concrete composition at 10% per mass of cement. Waste used in the study comes from galvanic wastewater treatment. The content of heavy metals in the waste is given in Table 2. In the research of the immobilization process affected by CO₂ three heavy metals were thoroughly analyzed - chromium, zinc and lead.

After 24 hours, the concrete composites, in a form of 10 cm cubes, were unmolded and divided into three parts. Each part was placed for a period of one year in three different environments. One part of the samples was stored in laboratory conditions, in water, without access to CO₂, in accordance with the principles contained in the EN 12390-2. A second set of samples was placed



Rys. 2. Schemat komory karbonatyzacji z próbkami betonów

Fig. 2. Schematic of placement of concrete samples within the carbonation chamber

$$W_n = \frac{m_{m,e}}{m_{n,z}} \cdot 100\% \quad [1]$$

gdzie:

W_n – wymywalność metalu ciężkiego, %

$m_{m,e}$ – masa metalu ciężkiego zawarta w 1 litrze wyciągu wodnego, mg

$m_{n,z}$ – masa metalu ciężkiego dodana do zaprawy lub betonu, w przeliczeniu na 100 g, mg

$$I_n = 100 - W_n \quad [2]$$

gdzie:

I_n – poziom immobilizacji metalu ciężkiego, %.

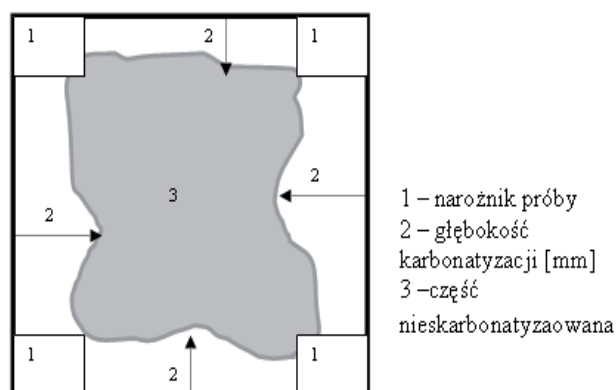
3. Wyniki badań i ich omówienie

Oznaczono czasy wiązania obu cementów oraz szybkość wydzielania ciepła hydratacji bez i z dodatkiem metali ciężkich. Stwierdzono, że proces wiązania cementów został znacznie wydłużony w obecności cynku, a w mniejszym stopniu z dodatkiem ołowiu, natomiast dodatek chromu Cr⁶⁺ nieznacznie skrócił początek wiązania (rys. 4). Zbadano także wytrzymałość na ściskanie zapraw (tablica 3).

Dłuższy czas wiązania wykazuje dobrą korelację z wynikami badań ciepła hydratacji zmierzonego za pomocą kalorymetru adiabatycznego ToniCAL III firmy Zwick Roell. Przebieg krzywych szybkości wydzielania ciepła hydratacji obu cementów z dodatkiem cynku i ołowiu przedstawiono na rysunku 5. Dodatek tlenków tych metali ciężkich spowodował znaczne wydłużenie okresu indukcji, szczególnie w przypadku cementu hutniczego CEM III/B.

Opóźnienie procesu hydratacji spowodowało spadek wytrzymałości na ściskanie zapraw, przy czym dodatek cynku do zaprawy z cementu hutniczego pociągnął za sobą brak wytrzymałości nawet po 28 dniach twardnienia (tablica 3).

Znajomość tego wpływu cynku ma ważne znaczenie przy doborze cementu do sporządzenia zapraw służących do immobilizacji odpadów zawierających ten metal (tablica 4).



1 – narożnik próbki; 2 – głębokość karbonatyzacji; 3 – część nieskarbonatyzowana

1 – edge of sample; 2 – carbonation part; 3 – uncarbonation part

Rys. 3. Zasada pomiaru głębokości karbonatyzacji

Fig. 3. Measurement diagram describing the depth of carbonation

in a sealed carbonation chamber in which the CO₂ concentration was 1%, at 95% of relative humidity and a temperature of 20°C. The carbonation chamber was equipped with a fan to allow the distribution of CO₂ within the entire chamber. The samples were laid on a metal grating so as to enable the largest possible contact of the composite surface with the surrounding environment (Fig. 2). The third part of samples was exposed to CO₂ in atmospheric air, with a concentration between 0.3 - 0.4%.

At the end of the study, the depth of carbonation and leachability of heavy metals for the tested composites were determined. The measurements were based on the following two standards - EN 13295:2004 and EN 14630:2006. The depth of carbonation was determined using a 1-2% solution of phenolphthalein in accordance with EN 13295:2004. The samples were cut into two parts and the solution was spread on the freshly exposed surface. The lack of staining indicated carbonation. An hour after spraying the surface, the depth of carbonation was measured using electronic calipers. The measurement was performed starting from the farthest edge of the sample to the color space located on the exposed surface, disregarding the value of carbonation corners (Fig. 3). The obtained results were averaged.

Leachability of heavy metals for both the concrete composite and mortars was carried out according to the procedure stated in the EN 12457 - 4:2002. This procedure, belonging to a group of dynamic methods, is conducted on a crushed material (greater contact between the liquid and solidifying composite) with a high ratio of water to a composite (10:1). It allows the assessment of the potential threat posed by permeable materials (composites) in terms of heavy metal leaching in such applications of granular solidifying composite as in the construction of roads, embankments, etc.

According to the research methodology stated in the standard EN 12457 - 4:2002, 100 grams of crushed sample was mixed with 1 liter of distilled water and shaken for 24 hours, and then water extracts were taken to determine heavy metal content. The concentration of heavy metals in the resulting effluent water was determined by using an emission spectrometer with an inductively coupled plasma. The resulting heavy metal content in water extracts was related to the amount of heavy metals introduced into the solidifying samples and the degree (level) of immobilization was calculated according to the formula 1 and 2.

$$W_n = \frac{m_{m,e}}{m_{n,z}} \cdot 100\% \quad [1]$$

where:

W_n – leachability of the heavy metal, %

$m_{m,e}$ – mass of the heavy metal in a water extract, mg

$m_{n,z}$ – mass of the heavy metal introduced into the mortar or concrete, mg

$$I_n = 100 - W_n \quad [2]$$

where:

I_n – immobilization of the heavy metal, %

Głębokość karbonatyzacji oznaczono po 180 i 360 dniach ekspozycji zapraw w komorze karbonatyzacji. Przelamy zapraw z zaznaczonymi głębokościami karbonatyzacji przedstawiono w tablicy 5. Rozpatrując głębokość karbonatyzacji pod kątem wpływu dodatku metali ciężkich można stwierdzić, że cynk przyspiesza karbonatyzację. Ponadto zaprawa Z2 z cementu hutniczego CEM III/B z dodatkiem cynku rozpadła się po 11 dniach od momentu zaformowania. Cement ten nie może być stosowany do wytwarzania zapraw do immobilizacji odpadów, zawierających duże ilości cynku.

Zaprawy z cementu CEM I z dodatkiem ołowiu, chromu i cynku, po 180 dniach ekspozycji w komorze karbonatyzacji, wykazały bardzo małą grubość zkarbonatyzowanej warstwy. Natomiast zaprawy Z2 z cementu CEM III/B z dodatkiem ołowiu uległy całkowitej karbonatyzacji. Prawdopodobnie jest to spowodowane zahamowaniem procesu hydratacji przez dodatek tych metali i bardzo wolny przyrost wytrzymałości. Wolny proces hydratacji wiąże się ze znacznie większą porowatością tych zapraw, których mikrostruktura jest mniej szczelna, a tym samym szybsza jest dyfuzja CO₂, w głębsze warstwy tego kompozytu.

Zaprawy wykonane z cementu hutniczego, zawierającego 75% granulowanego żużla wielkopiecowego ulegają szybszej karbonatyzacji w porównaniu z kompozytami z cementu portlandzkiego CEM I (spoiwo Z1). Wiąże się to także z mniejszą zawartością wodorotlenku wapniowego w składzie tych zapraw i większą ich podatnością na karbonatyzację (12).

Tablica 3 / Table 3

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE ZAPRAW NORMOWYCH PO 2 I 28 DNIACH DOJRZEWANIA
COMPRESSIVE STRENGTH OF SAMPLES AFTER 2 AND 28 DAYS OF HYDRATATION

Czas dojrzewania	Wytrzymałość na ściskanie, MPa					
	Z1	Z1Pb	Z1Zn	Z2	Z2Pb	Z2Zn
2 dni	26,5	25,0	brak	7,0	3,0	brak
28 dni	53,7	48,9	51,7	40,5	30,8	brak

Znacznie korzystniejsze wyniki uzyskano w przypadku dodatku odpadu pogałwanicznego do betonu. Stwierdzono, że dodatek odpadu powoduje obniżenie wytrzymałości na ściskanie, ale nie jest on na tyle znaczny by doprowadzić do rozpadu próbek (tablica 4).

Największą głębokość karbonatyzacji betonu z dodatkiem odpadu pogałwanicznego stwierdzono w przypadku kompozytu z cementu hutniczego CEM III/B. Natomiast w przypadku próbek betonu z cementu CEM I ulegały one małej karbonatyzacji (tablica 6).

W celu oceny wpływu procesu karbonatyzacji na poziom immobilizacji metali ciężkich w zaprawach i betonach, dokonano porównania poziomu ich wymywalności z zapraw i betonów poddanych procesowi karbonatyzacji z poziomem wymywalności z tych kompozytów przechowywanych w warunkach laboratoryjnych. Wyniki zamieszczono w tablicy 7.

Uzyskane wyniki pokazują, że proces karbonatyzacji ma wpływ na poziom immobilizacji metali ciężkich w badanych kompozy-

3. Test results and discussion

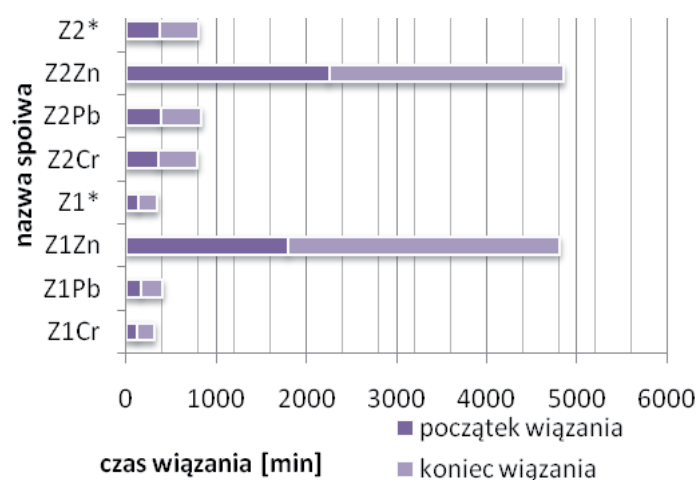
The study began with setting times of tested binders and heat release rates in the process of binding and hardening of composites in the presence of heavy metals. It was found that the process of setting was significantly prolonged in the presence of zinc (Zn) (Fig. 4), while the addition of chromium Cr⁺⁶ ions slightly reduced the start of the setting process (Fig. 4).

The extended setting time correlates well with the study results of kinetics of heat (made with an adiabatic calorimeter ToniCAL III made by Zwick Roell). Figure 5 present the curves of heat release rates during the cement hydration process studied in the presence of heavy metal ions (Zn²⁺, Pb²⁺). Clearly visible is the effect of delay in the presence of heavy metals, especially in the case of slag cement CEM III/B.

The extended setting time resulted in a lower compressive strength of the examined composites or even the lack of compressive strength after 2 and 28 days of hardening (e.g., composites with the addition of Zn - see Table 3 - sample Zn2dn).

Knowledge of these properties is important in developing the technological process of preparing the solidifying composites; therefore, in the studies of concrete with industrial waste, particular attention was paid to their compressive strength (Table 4).

Assessment of the depth of carbonation was performed after 180 and 360 days of exposure of the studied mortars in the carbonation chamber. Photos of fresh fractures in mortars following the determination of the depth of carbonation are shown in Table 5. From the results it can be seen that the depth of carbonation for all tested composites with the added heavy metals increases with time (Table 5). The addition of zinc simplifies carbona-



* próbki referencyjne (bez dodatku metalu ciężkiego)

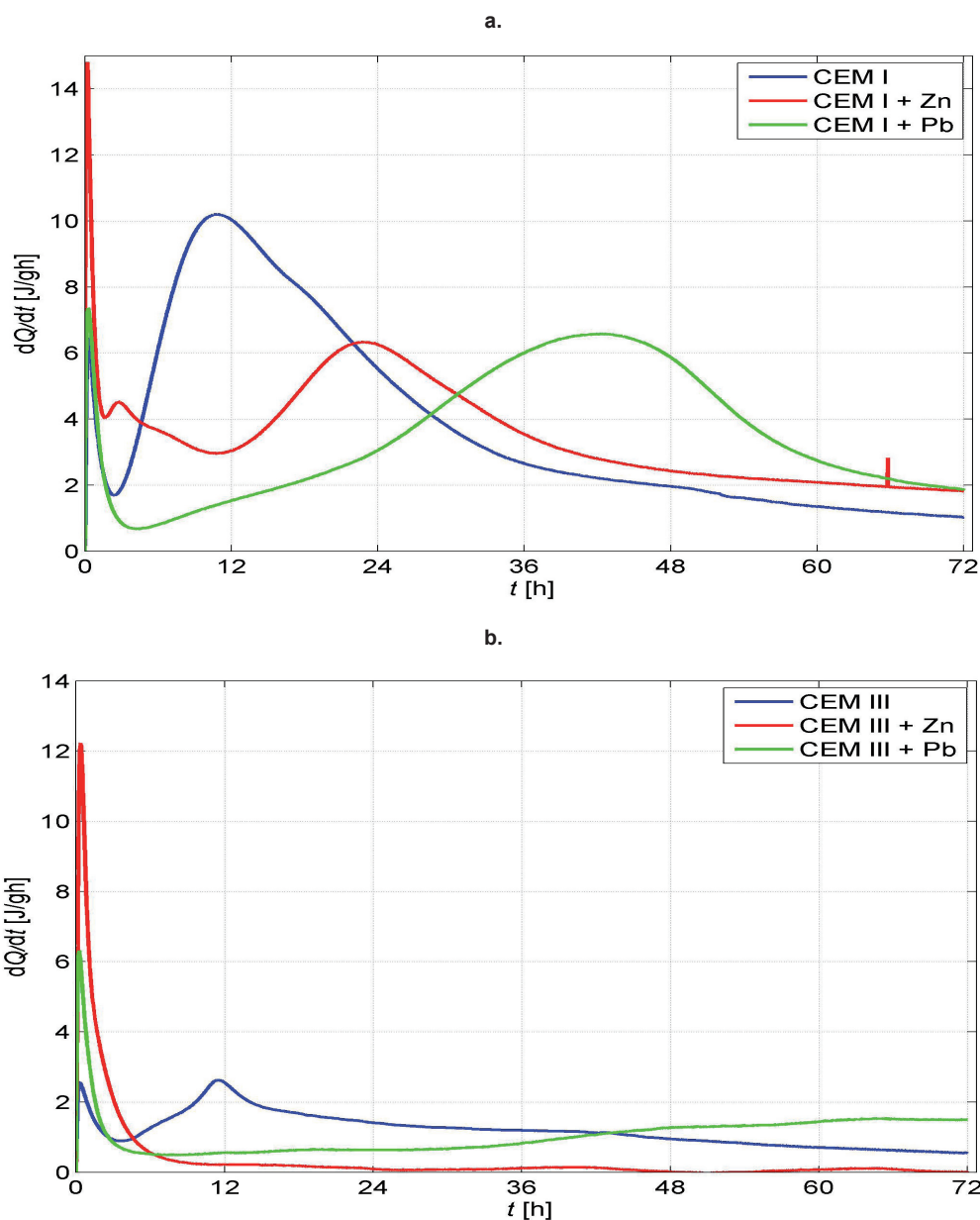
Rys. 4. Czas wiązania zapraw

Fig. 4. Comparison of setting times of the tested binders

Oznaczenie próby	Beton na cemencie:	Wytrzymałość na ściskanie, MPa				
		7 dni	28 dni	90 dni	180dni	360dni
B1 z odpadem	CEM I 32,5 R	27,56	32,86	36,71	38,15	41,9
B1 bez odpadu		34,5	41,5	46,7	49,1	61,2
B2 z odpadem	CEM III/B 32,5N-LH/HSR/NA	16,93	33,07	37,75	39,31	40,0
B2 bez odpadu		14,6	30,9	35,4	40,1	54,2

tach. Zawartość chromu, ołowiu oraz cynku w wyciągach wodnych uzyskanych z zapraw Z1 (CEM I) po procesie 180 dniowej karbonatyzacji jest niższa niż stężenie tych metali w wyciągach z próbek przechowywanych w warunkach laboratoryjnych. Natomiast proces karbonatyzacji nieznacznie zwiększył stopień immobilizacji tych metali po 180 dniach ekspozycji kompozytów w komorze karbonatyzacji (tablica 7). Wymywalność jonów chromu po 180 dniowej ekspozycji w komorze karbonatyzacji, nieznacznie zmniejszyła się w przypadku zaprawy Z1 (cement CEM I), lecz wzrosła w kompozycie Z2 z cementu hutniczego CEM III/B w porównaniu z wynikami uzyskanymi w warunkach laboratoryjnych. Także karbonatyzacja zmniejszyła poziom immobilizacji chromu po 360 dniach ekspozycji zaprawy z cementu hutniczego CEM III/B. Proces karbonatyzacji w okresie 360 dni nie spowodował zmiany poziomu immobilizacji ołowiu, który przekraczał 99,9%, lecz w okresie badawczym nieznacznie zwiększył go w przypadku zaprawy Z2Pb (CEM III/B). Ołów w mniejszym stopniu ulega wymywaniu z kompozytów poddanych procesowi karbonatyzacji, co może wiązać się z obniżeniem pH roztworu w porach zaprawy w wyniku procesu karbonatyzacji z około 13 do około 11,5 po 360 dniach (tabela 8).

Wymywalność, jak i poziom immobilizacji badanych metali ciężkich (Cr, Zn, Pb) w betonach z dodatkiem odpadu pogalwanizacyjnego, przedstawiono w tablicy 9, w przypadku betonu z CEM I i w tablicy 10 w przypadku CEM III/B.



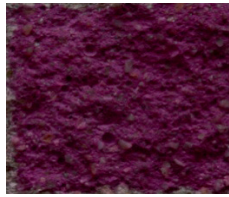
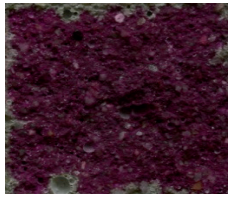

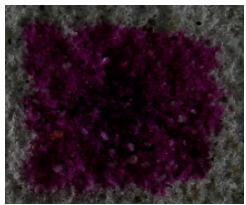
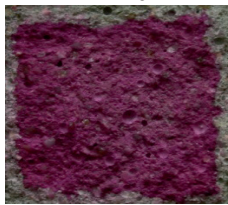
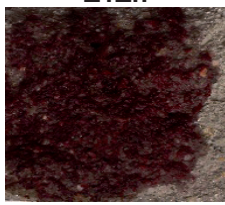


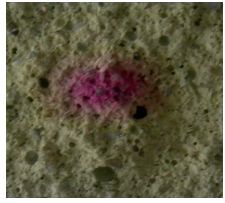

Rys. 5. Ciepło hydratacji cementu portlandzkiego CEM I (a) i hutniczego (b) zawierających dodatek Zn^{2+} lub Pb^{2+}
 Fig. 5. Heat release during hydration of Portland cement CEM I (a.) and slag cement CEM III/B (b.) in the presence of Zn^{2+} and Pb^{2+} ions

tion. Composite Z2 with slag cement CEM III/B with the addition of zinc disintegrated 11 days after preparation. The conclusion is that this binder cannot be used as a durable matrix solidifying waste containing large amounts of zinc.

Tablica 5 / Table 5

GŁĘBOKOŚĆ KARBONATYZACJI ZAPRAW W KOMORZE KARBONATYZACJI Z DODATKIEM METALI CIĘŻKICH, mm

THE DEPTH OF CARBONATION OF COMPOSITES (MORTARS) WITH THE ADDITION OF HEAVY METALS

180 dni	Z1Cr 	Z1Pb 	Z1Zn 
360 dni	Z1Cr 	Z1Pb 	Z1Zn 
180 dni	Z2Cr 	Z2Pb 	Rozpad próbek
360 dni	Z2Cr 	Z2Pb 	Rozpad próbek

Poziom immobilizacji metali ciężkich zawartych w odpadzie przemysłowym związanym w betonie z cementów CEM I, CEM III/B jest wysoki i przekracza 99,99%.

Wymywalność większości metali ciężkich zawartych w odpadzie pogalwanicznym, związanych w betonie wzrasta po procesie karbonatyzacji. Proces karbonatyzacji zmniejsza pH roztworu w porach betonu z około 12 do około 11. Jednak poziom immobilizacji metali ciężkich (tablica 9 i 10) w betonach poddanych procesowi karbonatyzacji, zarówno w warunkach atmosferycznych (środowisko naturalne) jak i w komorze karbonatyzacji, jest w dalszym ciągu bardzo wysoki i przekracza 99%. Natomiast karbonatyzacja obniżyła poziom immobilizacji cynku w betonie z cementu portlandzkiego CEM I (tablica 9).

4. Podsumowanie

Otrzymane wyniki badań pozwalają stwierdzić, że metoda stabilizacji odpadów przemysłowych poprzez zwiążanie w betonie daje podstawę do szerszego zastosowania. Beton, lecz także zapra-

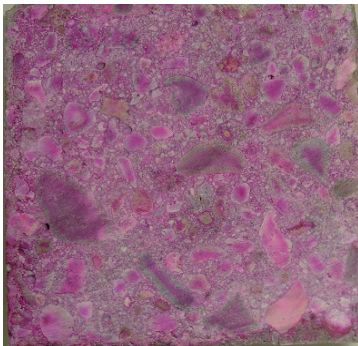
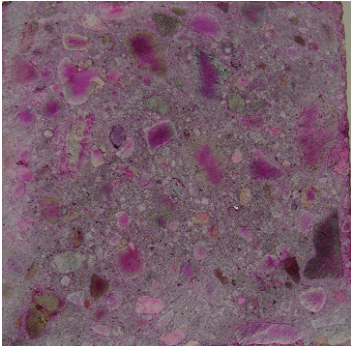
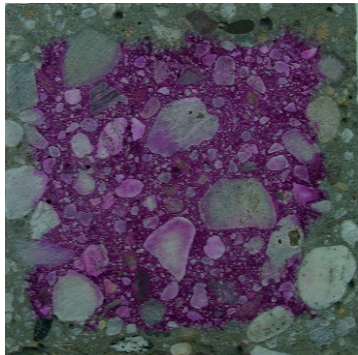
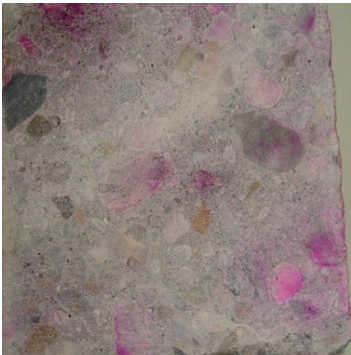
The composites with the addition of lead ions Pb^{2+} made with binder Z1 (Portland cement CEM I), after 180 days of exposure in the carbonation chamber, were practically unaffected by carbonation. Mortars with binder Z2 (CEM III/B) with the addition of Pb^{2+} ions were completely carbonated. It is probably due to the slowdown of the hydration process in the presence of these ions and a slow dynamic of hardening of the cement (12). The slow process of hydration has also affected the microstructure of the hardening mortars with the addition of heavy metals, making it less tight, and thus enabling the diffusion of aggressive agents, including CO_2 , into the studied composites.

The greatest depth of carbonation among the concretes with the addition of waste was observed in concrete made with Slag cement CEM III/B (Table 6). Whereas concrete composites made with Portland cement CEM I showed nearly no affects of carbonation.

In order to assess the impact of carbonation on the level of immobilization of heavy metals (solidifying) in the presented cement matrices, a comparison of levels of heavy metals leaching from composites subjected to the process of carbonation to the level

Tablica 6 / Table 6

GŁĘBOKOŚĆ KARBONATYZACJI BETONU PRZECHOWYWANEGO W KOMORZE KARBONATYZACJI, PO UPŁYWIE 360 DNI, mm
THE DEPTH OF CARBONATION OF THE CONCRETE COMPOSITES

Nazwa spoiwa	warunki atmosferyczne	komora karbonatyzacji
B1		
B2		

wy immobilizujące szkodliwe składniki w odpadach przemysłowych są skuteczne i karbonatyzacja nie ma dużego wpływu na wysoki poziom związania analizowanych metali ciężkich. Jednakże cement do sporządzania betonu powinien być sprawdzony pod kątem wpływu zawartych w odpadach metali ciężkich na proces jego wiązania i twardnienia. W przypadku niekorzystnego wpływu polegającego na zahamowaniu procesu hydratacji cementu, należy dobrać jego odpowiedni rodzaj lub zmniejszyć zawartość metalu ciężkiego, na przykład poprzez dodatek materiału obojętnego, jak drobnoziarnisty piasek. W pewnych przypadkach nie można wykluczyć braku przydatności tej metody.

Proces karbonatyzacji zmniejszającej pH roztworu w porach betonu zwiększa wymywalność metali ciężkich. Dotyczy to poziomu wymywalności chromu z betonu na cemencie hutniczym (patrz tablica 7 i 10) oraz ołowiu z betonów z obu cementów CEM I i CEM III/B (tablice 9 i 10). Jednak immobilizacja w dalszym ciągu

Tablica 7 / Table 7

WYMYWALNOŚĆ I POZIOM IMMOBILIZACJI METALI CIĘŻKICH Z PRÓBEK PRZECHOWYWANYCH W WARUNKACH LABORATORYJNYCH (w.l.) I PO PROCESIE KARBONATYZACJI (k.k.)
LEACHABILITY AND THE LEVEL OF IMMOBILIZATION OF HEAVY METALS FROM SAMPLES STORED IN LABORATORY CONDITIONS (w.l.) AND AFTER CARBONATION (k.k.)

Metal	Wymywalność metali ciężkich, mg/l							
	Z1				Z2			
	180 dni		360 dni		180 dni		360 dni	
	w.l.	k.k.	w.l.	k.k.	w.l.	k.k.	w.l.	k.k.
chrom	3,05	2	2,98	1,45	0,105	0,46	0,104	2,76
ołów	0,288	0,288	0,096	0,096	2,112	0,96	1,632	0,96
cynk	0,896	0,756	0,112	0,157	Próby rozpadły się			
Metal	Immobilizacja metali ciężkich, %							
	180 dni		360 dni		180 dni		360 dni	
	w.l.	k.k.	w.l.	k.k.	w.l.	k.k.	w.l.	k.k.
	chrom	99,82	99,88	99,82	99,91	99,99	99,97	99,99
ołów	99,97	99,97	99,99	99,99	99,78	99,9	99,83	99,9
cynk	99,92	99,93	99,99	99,99	Próby rozpadły się			

utrzymuje się na wysokim poziomie, przekraczającym w większości przypadków 99%. W przeprowadzonych doświadczeniach karbonatyzacja znacznie szybciej zachodziła w zaprawach i betonach wykonanych na cemencie hutniczym z dużą zawartością żużla wynoszącą około 75% (CEM III/B). Dłuższy czas ekspozycji betonu w atmosferze bogatej w CO₂ zwiększa głębokość karbonatyzacji i wpływa na poziom wymywalności metali ciężkich. Przeprowadzone badania wykazują, iż w przypadku odpadów o dużej zawartości cynku należy unikać stosowania cementu hutniczego. Może to prowadzić do zaburzeń w procesie hydratacji oraz znacznego spadku wytrzymałości betonu, a nawet do jego rozpadu.

Badania przeprowadzone dzięki wsparciu finansowemu uzyskanemu z projektu badawczego MNiSW nr PB-1493/T02/2006/30.

Tablica 8 / Table 8

ODCZYN pH* ROZTWORU W PORACH Z ZAPRAW PRZECHOWYWANYCH W WARUNKACH LABORATORYJNYCH ORAZ W KOMORZE KARBONATYZACJI

THE pH OF WATER EXTRACT OF MORTARS STORED IN LABORATORY CONDITIONS AND IN THE CARBONATION CHAMBER

Nazwa spoiwa	Odczyn pH zapraw			
	180 dni (w.l.)	180 dni (k.k.)	360 dni (w.l.)	360 dni (k.k.)
ZI Cr	13,5	12,1	13,5	12,0
ZI Zn	13,0	12,1	13,1	12,0
ZI Pb	12,9	12,2	11,1	11,8
ZII Cr	11,6	10,9	11,7	10,2
ZII Zn	Rozpadły się			
ZII Pb	12,5	12,3	11,7	11,4

w.l. – warunki laboratoryjne, k.k. – komora karbonatyzacji

*pH roztworu oznaczono wykorzystując roztwór uzyskany w trakcie badania wymywalności

of leachability of composites stored in the laboratory. The results are presented in Table 7.

Our results show that the carbonation influenced the level of immobilization of heavy metals in the studied composites. The content of chromium, lead and zinc in water extracts obtained from a composite with binder Z1 (CEM I) after 180 days of carbonation is

Tablica 9 / Table 9

POZIOM IMMOBILIZACJI I WYMYWALNOŚĆ METALI CIĘŻKICH Z BETONU B1 PO PROCESIE KARBONATYZACJI

THE LEVEL OF IMMOBILIZATION AND THE LEACHABILITY OF HEAVY METALS FROM CONCRETE B1 AFTER THE CARBONATION PROCESS

Metal	Beton z cementu portlandzkiego CEM I (B1)					
	B1 w.l.		B1 k.k.		B1 w.a.	
	wymywalność metali ciężkich wg PN – EN 12457, mg/l	poziom immobilizacji, %	wymywalność metali ciężkich wg PN – EN 12457, mg/l	poziom immobilizacji, %	wymywalność metali ciężkich wg PN – EN 12457, mg/l	poziom immobilizacji, %
Cr	0,238	99,99	0,24	99,99	0,24	99,99
Zn	0,0099	99,99	0,001	99,99	0,001	99,97
Pb	0,00033	99,99	0,030	99,99	0,044	99,99

w.l. – warunki laboratoryjne, k.k. – komora karbonatyzacji, w.a. – warunki atmosferyczne

Tablica 10 / Table 10

POZIOM IMMOBILIZACJI I WYMYWALNOŚĆ METALI CIĘŻKICH Z BETONU B2 PO PROCESIE KARBONATYZACJI

THE LEVEL OF IMMOBILIZATION AND THE LEACHABILITY OF HEAVY METALS FROM CONCRETE B2 AFTER THE CARBONATION PROCESS

Metal	Beton z cementu hutniczego CEM III B (B2)					
	B2 w.l.		B2 k.k.		B2 w.a.	
	wymywalność metali ciężkich wg PN – EN 12457, mg/l	poziom immobilizacji, %	wymywalność metali ciężkich wg PN – EN 12457, mg/l	poziom immobilizacji, %	wymywalność metali ciężkich wg PN – EN 12457, mg/l	poziom immobilizacji, %
Cr ⁶⁺	0,122	99,99	0,211	99,99	0,24	99,99
Zn ²⁺	0,0049	99,99	0,001	99,99	0,001	99,99
Pb ²⁺	0,00006	99,99	0,002	99,99	0,0024	99,99

w.l. – warunki laboratoryjne, k.k. – komora karbonatyzacji, w.a. – warunki atmosferyczne

Literatura / References

1. F. P. Glasser. *Application of cements to the treatment and conditioning of toxic wastes*, 9th ICCC, pp. 114-118, New Delhi 1992.
2. W. Nocuń-Wczelik, J. Małolepszy, *Studies on immobilization of heavy metals in cement paste – CSH leaching behavior*, Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement, Göteborg, **4**, paper 4iv043 8 (1997).
3. (89/106/EEC) Construction Products Directive.
4. 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.
5. M. Wzorek. *Influence of an alternative fuel based on MBM and sewage sludge on prosperities of Portland cement*, Conference "Sustainable Management of Waste and Recycled Materials in Construction" WASCON, Lyon 2009 (papers on CD)
6. M. Fernandez Bertos, S. J. R. Simons, C. D. Hills. and P. J. Carey. *A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement – based materials and sequestration of CO₂*, J. Hazard. Mater. **B11**, pp. 193-205 (2004).
7. L. Czarniecki, P. Woyciechowski. *Metody oceny przebiegu karbonatyzacji betonu*, Materiały Budowlane 2 (2008) (in Polish).
8. L. Sullivan Green, W. Hime and C. Dowding. *Accelerated protocol for measurement of carbonation through a crack surface*, Cem. Concr. Res., **37**, pp. 916-923 (2007).
9. T. Van Gerven, G. Cornelis, E. Vandoren and C. Vandecasteele. *Effects of carbonation and leaching on porosity in cement-bound waste*, Waste Manag., **27**, pp. 977-985 (2007).
10. N. Gutierrez, M. D. S. Bin-Shafique, J. C. Walton, A. Tarquin, R. Smith, P. Sheeley and M. Rodriguez, *Effects of carbonation on the long term leaching performance of cementitious wasteforms*, University of Texas at el Paso, Department of Civil Engineering El Paso, TX, Idaho National Engineering Laboratory, Idaho Falls.
11. H. A. Van der Sloot. *Comparison of the characteristic leaching behavior of cements using standard (EN 196-1) cement mortar and an assessment of their long-term environmental behavior in construction products during service life and recycling*, Cem. Concr. Res., **30**, pp. 1079-1096 (2000).
12. T. Van Gerven, D. Van Baelena, V. Dutre'b and C. Vandecasteele. *Influence of carbonation and carbonation methods on leaching of metals from mortars*, Cem. Concr. Res., **34**, pp. 149-156 (2004).
13. T. Van Gerven, J. Moors, V. Dutre and C. Vandecasteele. *Effect of CO₂ on leaching from a cement – stabilized MSWI fly ash*, Cem. Concr. Res., **34**, pp. 1103-1109 (2004).
14. H. A. Van der Sloot, J. Dijkstra, P. Seignette, O. Hjelmarm and G. Spanka. *Characterization 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, Lyon. (2009) (papers on CD)
15. H. A. Van der Sloot. *Characterization of the leaching behavior of concrete mortars and of cement-stabilized wastes with different waste loading for long term environmental assessment*, Waste Manag., **22**, pp. 181-186 (2002).
16. K. Sisomphon and L. Frank. *Carbonation rates of concrete containing high volume of pozzolanic materials*, Cem. Concr. Res., **37** (2007), pp. 1647-1653.
17. S. Peukert. *Cementy powszechnego użytku i specjalne – Podstawy produkcji, właściwości i zastosowanie*, Polski Cement. (2000) (in Polish)

lower than the concentration of these metals in water extracts of the samples stored in laboratory conditions. It can be concluded that the carbonation process slightly increased the degree of immobilization of these heavy metals after 180 days of exposure of composites in the carbonation chamber (Table 7). The leachability of chromium ions, after the 180-day exposure in the carbonation chamber, slightly decreases in composites with binder Z1 (Portland cement CEM I) and increases in composites made with binder Z2 (Slag cement CEM III/B) compared with the results for composites stored in the laboratory. In the case of slag cement CEM III/B, the process of carbonation decreased the level of immobilization of chromium ions Cr⁶⁺ after 360 days of exposure. The process of carbonation over the 360 days did not contribute to changes in the immobilization level of lead ions Pb, exceeding the level of 99.9% in each stage of the study, and slightly increased in the case of binder Z2Pb (CEM III/B). Lead ions are leached in low degree from composites after the process of carbonation, which may be associated with lowering of pH in the process of carbonation from approximately 13 to approximately 11.5 after 360 days (Table 8).

The leachability and the level of immobilization of the studied heavy metals (Cr, Zn, Pb) in concrete with industrial waste, are shown in Table 9 (for concrete with CEM I) and Table 10 (for concrete with CEM III/B).

While evaluating the level of immobilization of heavy metals from industrial waste solidified in concrete using cement of general use (CEM I, CEM III/B), it was stated that the level is high and over 99.99%.

The leachability of most of the heavy metals inserted in the form of waste into the solidifying matrices increases after carbonation. The process of carbonation decreases the pH of pore liquid of the solidifying composites from pH approximately 12 to approximately 11. However, the level of immobilization of the studied heavy metals in the solidifying matrices, subjected to carbonation (in atmospheric conditions and the carbonation chamber) is still very high, exceeding 99%. Carbonation reduced the level of immobilization of zinc in the concrete made of Portland cement CEM I with the addition of waste (Table 9).

4. Summary

The obtained results allow to draw the conclusion that the method of the stabilization of industrial waste by cementation provides a basis for a wider disposal of industrial waste. Matrices immobilizing industrial waste are an effective method of waste disposal and the impact of an aging factor such as carbonation, allows for sustained high levels of binding of the analyzed heavy metals in concrete structures. However, in the selection of cement (binder) for the solidification of a particular waste it should be verified how the contained heavy metals affect the process of binding and hardening. In case of a negative effect (inhibition of the hydration process) there is the requirement of selecting a suitable cement, dilute heavy metal content, e.g., by mixing with an inert material such

18. A. Król and D. Jagoda. *Uwalnianie metali ciężkich z betonu do środowiska naturalnego*. V Konferencja Naukowo-Techniczna MATBUD, pp. 267-274 Kraków (2007), (in Polish).

19. A. Król and D. Jagoda. *Wpływ karbonatyzacji na proces uwalniania się metali ciężkich z betonu*. Ochrona przed korozją nr 5s/A/2008, Materiały XV Konferencji naukowo-technicznej „Trwałość budowli i ochrona przed korozją” KONTRA, pp. 131-137, Warszawa – Zakopane (2008), (in Polish).

20. W. Kurdowski. *Chemia cementu i betonu*, PWN, Warszawa 2010 (in Polish).

as fine sand or, in extreme cases, avoid this method of disposal.

The process of carbonation decreases the pH of pore liquid of the hardening solidifying composites and increases the leachability of heavy metals. This dependence concerns the level of leaching of chromium from slag cement composites (see Table 7 and 10) and the leaching of lead from concrete with cement CEM I and CEM III/B (Tables 9 and 10). However, the level of immobilization still remains high, in most cases exceeding 99%. It was observed that carbonation occurs much faster in the solidifying matrices made of cements with high contents of mineral additives such as Slag cement CEM III/B, containing 75% granulated blastfurnace slag. Longer exposure to CO₂ (long life cycle) increases the depth of carbonation and changes the level of release of heavy metals. The study show that in the case of solidification of waste with high content of zinc the use of slag cement should be avoided. This can lead to disturbances in the process of hydration and a significant decrease in matrix strength (up to their disintegration).

Acknowledgement

These studies were carried out thanks to the financial support from MNiSW research project No. PB-1493/T02/2006/30.