

IMOBILIZAREA UNUI DEȘEU DE STICLĂ CU CONȚINUT MARE DE PLUMB ÎN DIFERITE MATRICI LIANTE. INFLUENȚE ASUPRA DEZVOLTĂRII REZISTENȚELOR MECANICE IMMOBILIZATION OF WASTE GLASS WITH HIGH LEAD CONTENT IN DIFFERENT BINDING MATRICES. INFLUNCE ON THE MECHANICAL STRENGTH

ANA MARIA MONCEA* , MARIA GEORGESCU, ALINA BĂDĂNOIU, ECATERINA MATEI

Universitatea Politehnica București, Str. Gh. Polizu nr.1, sector 1, București, România

Cimentul portland și lianți micști derivați din acesta, constituie matrici liante cu o bună capacitate de imobilizare a unor deșeuri periculoase pentru mediul înconjurător. Caracterul puternic bazic al soluției intergranulare din piatra de ciment, alături de prezența ca principalii hidrocompuși, a hidrosilicaților de calciu, cu pronunțat caracter gelic și o suprafață specifică mare, constituie elemente esențiale pentru capacitatea de imobilizare a elementelor nocive. O bună capacitate de imobilizare a metalelor grele o au și sistemele liante fără clincher portland, de tipul lianților de zgură activată alcalin.

Lucrarea prezintă aduce informații referitoare la posibilitatea de imobilizare a unui deșeu de sticlă, cu conținut mare de Pb (>15%) rezultat prin reciclarea tuburilor cinescop (CRT), în matrici liante de tipul: ciment portland (CEM I), ciment cu zgură (CEM III A), liant de zgură activată alcalin. Cele trei categorii de lianți au prezentat o bună capacitate de imobilizare a Pb (peste 99%). Influența înglobării deșeurilor de sticlă (dozat astfel încât Pb să corespundă unor proporții de 0,18 – 10%) asupra dezvoltării rezistențelor mecanice a fost foarte puțin semnificativă în cazul cimentului portland. Un dozaj mare de deșeu (corespunzător proporției de 10% Pb) a determinat scăderea rezistențelor mecanice ale cimentului cu zgură cu până la 25% și cu până la 15% în cazul liantului de zgură activată alcalin (comparativ cu ale liantului fără adaos de deșeu).

Portland cement and derived blended cements, represent binding matrices adequate for the immobilization of hazardous waste. The high pH of the intergranular pore solution in the cement stone along with the presence of calcium silicates hydrates with high specific surface area, as main hydrates, are key elements in the immobilization capacity of noxious elements in these matrices. Portland clinker free binding systems such as alkali activated slag have also a good immobilization capacity of toxic elements such as heavy metals.

The present study brings information regarding the immobilization of a glass waste with high Pb content (>15%), derived from cathode ray tube glass (CRT) recycling, in three types of matrices: ordinary Portland cement (CEM I), slag cement (CEM III A) and alkali – activated slag binder. All binders showed a good immobilization capacity of the Pb waste (over 99%).

The mechanical strengths developed by the ordinary Portland cement were not adversely affected by the presence of CRT waste (dosed in amounts corresponding to 0.18-10% Pb content).

The compressive strength recorded for the slag cement with a high amount of waste (corresponding to 10% Pb) decreased with 25% and for alkali activated slag with 15% (with reference to the binder without waste).

Keywords: Portland cement, alkali – activated slag, waste, Pb immobilization, compressive strengths

1. Introducere

Imobilizarea în matrici liante (mortare, betoane) constituie o modalitate facilă de stabilizare a unor deșeuri cu conținut de substanțe nocive, în stare lichidă sau solidă. Procesul de imobilizare se bazează pe o serie de fenomene fizice și chimice între substanțele nocive și matricea liantă [1-10].

Imobilizarea fizică presupune adsorbția substanțelor nocive, conținând de regulă, metale grele, pe suprafața mare a hidrocompușilor care se formează în piatra liantă, în particular, hidrosilicați de calciu C-S-H, dar și faze sulfatice

1. Introduction

Immobilization in binder matrices (mortars, concretes) is a safe and easy way to dispose liquid or solid wastes containing noxious substances such as heavy metals. Immobilization process of toxic elements is based on physical and chemical interaction with binder matrix [1 - 10].

Physical immobilization involves heavy metals adsorption on the high surface of hydrates formed in the binder stone, in particularly calcium silicates hydrates (C-S-H) but also sulfate phases (AFt and AFm).

Chemical interaction which produces

* Autor corespondent/Corresponding author,
Tel. +40 0724093783, e-mail: anamaria.moncea@gmail.com

(AFt și AFm).

Fenomenele chimice prin care se produce imobilizarea substanțelor cu conținut de metale grele, în matrici liante pot consta în:

- formarea și precipitarea unor hidroxizi ai metalelor grele, favorizată de mediul bazic caracteristic fazei lichide din matricile liante, în general;
- reacții chimice ale unor ioni ai metalelor grele cu produși de hidratare ai liantului, cu formare de hidrocompuși complecși;
- substituții ale metalelor grele în hidrocompuși cum sunt hidrosilicații de calciu, etringitul (AFt), faza monosulfată (AFm).

Date fiind aceste fenomene care contribuie la imobilizarea metalelor grele în matrici liante, caracteristicile compoziționale și structurale ale matricilor liante influențează în măsură importantă capacitatea de imobilizare.

Cimentul portland prezintă o mare capacitate de imobilizare a metalelor grele, justificată prin caracterul puternic bazic al soluției intergranulare ($\text{pH} \geq 12$), care asigură condiții pentru precipitarea și stabilitatea unor compuși ai metalelor grele (Cu, Zn, Ni, Cd, Cr, Pb) [1-10].

O bună capacitate de imobilizare a metalelor grele prezintă și cimenturile mixte, cu adaosuri de zgură de furnal, silice ultrafină, cenușă de termocentrală [7-11]

Lianții de zgură activată alcalin creează, prin întărire, condiții foarte bune pentru imobilizarea metalelor grele [9-11]. Pasta liantă, prin principalii hidrocompuși care se formează la întărire - hidrosilicați gelici CSH și compuși de tipul zeoliților, asigură condiții favorabile imobilizării metalelor grele. Valorile mari ale pH-ului, determinate de prezența activatorilor alcalini, asigură medii favorabile pentru precipitarea ionilor metalelor grele și formarea unor compuși insolubili. Porii mici ($< 10\text{nm}$), predominanți în lianții de acest tip, întăriți, asigură o mare compactitate și ca urmare, filtrarea apei care ar putea antrena levigarea metalelor grele, este împiedicată, deci se asigură o bună stabilitate a matricilor cu conținut de astfel de metale.

O bună capacitate de imobilizare prezintă și lianții de tip geopolimer, pentru deșeuri din industria minieră, cu conținut de metale grele de tipul: Hg, As, Fe, Mn, Zn, Co, Pb, Cu, V (grad de imobilizare $> 90\%$), Cr ($\cong 70\%$) [12].

Cimentul aluminos prezintă o capacitate mai mică de imobilizare a unor metale grele, explicabilă prin caracterul aluminatic și preponderent cristalin al fazelor hidratate, cu o suprafață specifică mai mică [13].

Unele cercetări [14] relevă faptul că și lianți de tip sulfataluminatic, pe bază de clinchere sulfataluminat-belitice, constituie matrici liante cu o bună capacitate de imobilizare a unor substanțe

immobilization of substances containing heavy metals in the binder matrix may consist of:

- formation and precipitation of heavy metal hydroxides, generally favored by the alkaline medium of the liquid phase characteristic for these binders;
- chemical reaction between heavy metal ions and hydrates with complex hydrates formation;
- heavy metals substitution in the network of hydrates such as C-S-H, ettringite (AFt), and monosulphate (AFm) phases.

Considering the above mentioned phenomena that contribute to the heavy metals immobilization in binder matrices, compositional and structural characteristics of binder matrices influences the immobilization capacity in important measure.

Portland cement has a high immobilization capacity of heavy metals, justified by the high alkalinity of the intergranular solution ($\text{pH} \geq 12$), which provides precipitation conditions and stability of heavy metals compounds such as Cu, Zn, Ni, Cd, Cr, Pb [1-10].

A good immobilization capacity of heavy metal have also blended cements containing blast furnace slag, silica fume and fly ash [7-11].

Alkali - activated slag creates also by hardening very good conditions for heavy metals immobilization [9 -11]. The main hydrates formed in these systems are calcium silicates hydrates (C-S-H), zeolites and complex salts that provide favorable conditions for heavy metals immobilization. The high pH of the system determined by the presences of alkaline activators provide favorable medium for heavy metal ions precipitation and formation of insoluble compounds. Small pores ($< 10\text{nm}$), predominant in these type of hardened binders, provides a high compactness and therefore, water filtration which may lead to heavy metals leaching is prevented, so a good stability of matrices containing such metals is certain.

Geopolymer binders are also matrices with good immobilization capacity of mining industry waste containing heavy metals such as: Hg, As, Fe, Mn, Zn, Co, Pb, Cu, V (immobilization degree $> 90\%$), Cr ($\cong 70\%$) [12].

Aluminate cement has a lower heavy metals immobilization capacity explained by the predominant crystalline nature of hydrated phases with lower specific surface area [13].

Some works [14] reveal that aluminate sulphate binder based on belit aluminate sulphate clinker are matrices with good immobilization capacity of noxious substances containing Zn, Pb, Cd, Cr (immobilization degree $> 99\%$).

The present study brings information concerning the immobilization CRT glass waste with Pb content in different type of matrices (portland cement - OPC, slag cement - CS and

nocive cu conținut de Zn, Pb, Cd, Cr (grad de imobilizare > 99%).

Lucrarea prezintă aduce date referitoare la imobilizarea unui deșeu de sticlă CRT cu conținut de Pb în diferite matrici liante (ciment portland - OPC, ciment cu zgură - CS și zgură activată alcalin - AAS) și influența prezenței Pb asupra dezvoltării rezistențelor mecanice la întărirea acestor sisteme liante.

2. Condiții experimentale

2.1. Materiale utilizate

Principalele materiale utilizate au fost: ciment portland de clasă CEM I 42,5 R, ciment portland cu adaos de 36% zgură (CEM III A) și zgură granulată de furnal (Galați). Caracteristicile principale ale acestor materiale sunt prezentate în tabelul 1.

alkali activated slag -AAS) and the influences of Pb presence on the development of mechanical strength of these systems.

2. Experimental

2.1. Materials

The materials used in experiments were: ordinary Portland cement (OPC) - CEM I 42.5 R class, slag cement with 36% slag (CEM III A) and granulated blast furnace slag (GBFS). The main characteristics of materials are shown in Table 1.

The waste with high lead content was recycled glass derived from cathode ray tubes (CRT), with 15.45% Pb content and 3010 cm²/g

Tabelul 1

Caracteristici compoziționale și de finețe ale materialelor utilizate / *Compositional and fineness characteristics of the used materials*

Componenți chimici <i>Chemical compounds (%)</i>	Zgură granulată de furnal <i>Granulated blast furnace slag (GBFS)</i>	Ciment portland/ <i>Ordinary Portland cement (OPC)</i>	Ciment cu 36% zgură <i>Slag (36%)-cement (CS)</i>
Pierdere la calcinare / <i>Loss on ignition</i>	3.76	3.44	3.37
SiO ₂	35.43	18.96	24.92
Al ₂ O ₃	11.25	4.98	7.32
Fe ₂ O ₃	0.60	3.20	2.68
CaO	42.85	64.02	53.87
MgO	3.997	1.00	3.19
SO ₃	0.09	3.31	3.46
Na ₂ O	0.37	0.23	0.46
K ₂ O	0.67	0.65	0.72
Cl	-	0.007	0.007
S total	0.82	-	-
Rez. Ins. HCl-Na ₂ CO ₃	-	0.47	-
Suprafața specifică/ <i>Specific surface area (cm²/g)</i>	2441	2595	3143

Deșeul cu conținut mare de Pb înglobat în sistemele liante a fost o sticlă rezultată prin reciclarea deșeurilor de tuburi cinescop (CRT), cu un conținut de 15,45% Pb și suprafața specifică Blaine 3010 cm²/g. Plumbul, în proporție mare (peste 15%) este în general, înglobat în partea cilindrică a tuburilor cinescop, sub formă de PbO [15]. În sistemele liante studiate, deșeul s-a dozat în proporții corespunzătoare la 0,18 - 10% Pb, în raport cu liantul.

Activarea zgurii s-a realizat cu un amestec de silicat și hidroxid de sodiu. Silicatul de sodiu Na₂O.nSiO₂ a avut un modul n=3,465. Pentru corectarea modulului de silicat de sodiu la valoarea 1,12 s-au folosit pentru activarea zgurii, amestecuri de silicat de sodiu și NaOH.

În tabelul 2 sunt prezentate compozițiile sistemelor liante cu conținut de deșeu, studiate în această lucrare.

Analizele difractometrice realizate pe materialele utilizate în sistemele liante au evidențiat, prin interferențe specifice, prezența principalilor compuși mineralogici caracteristici

Blaine specific surface area. The lead as PbO in high proportion (over 15%) is generally into cylindrical side of the CRT [15]. The waste was dosed in amounts corresponding to 0.18-10% Pb with reference to the binder.

The alkali activator of in AAS system, was a mixture of sodium silicate solution (Na₂O.nSiO₂ n=3.465) and sodium hydroxide (in order to obtain a sodium silicate solution with n=1.12).

Compositions of binding systems with waste content studied in this research are shown in Table 2.

The X-ray diffraction analysis performed on raw materials have shown the presence of main mineralogical compounds (Fig. 1):

- ↳ OPC – tricalcium silicate (C₃S), dicalcium silicate (C₂S), tricalcium aluminate (C₃A), tetracalcium aluminate ferrite (C₄AF);
- ↳ CS - tricalcium silicate (C₃S), dicalcium silicate (C₂S), tricalcium aluminate (C₃A), tetracalcium aluminate ferrite (C₄AF), melilite (akermanite – gehlenite solid solutions).

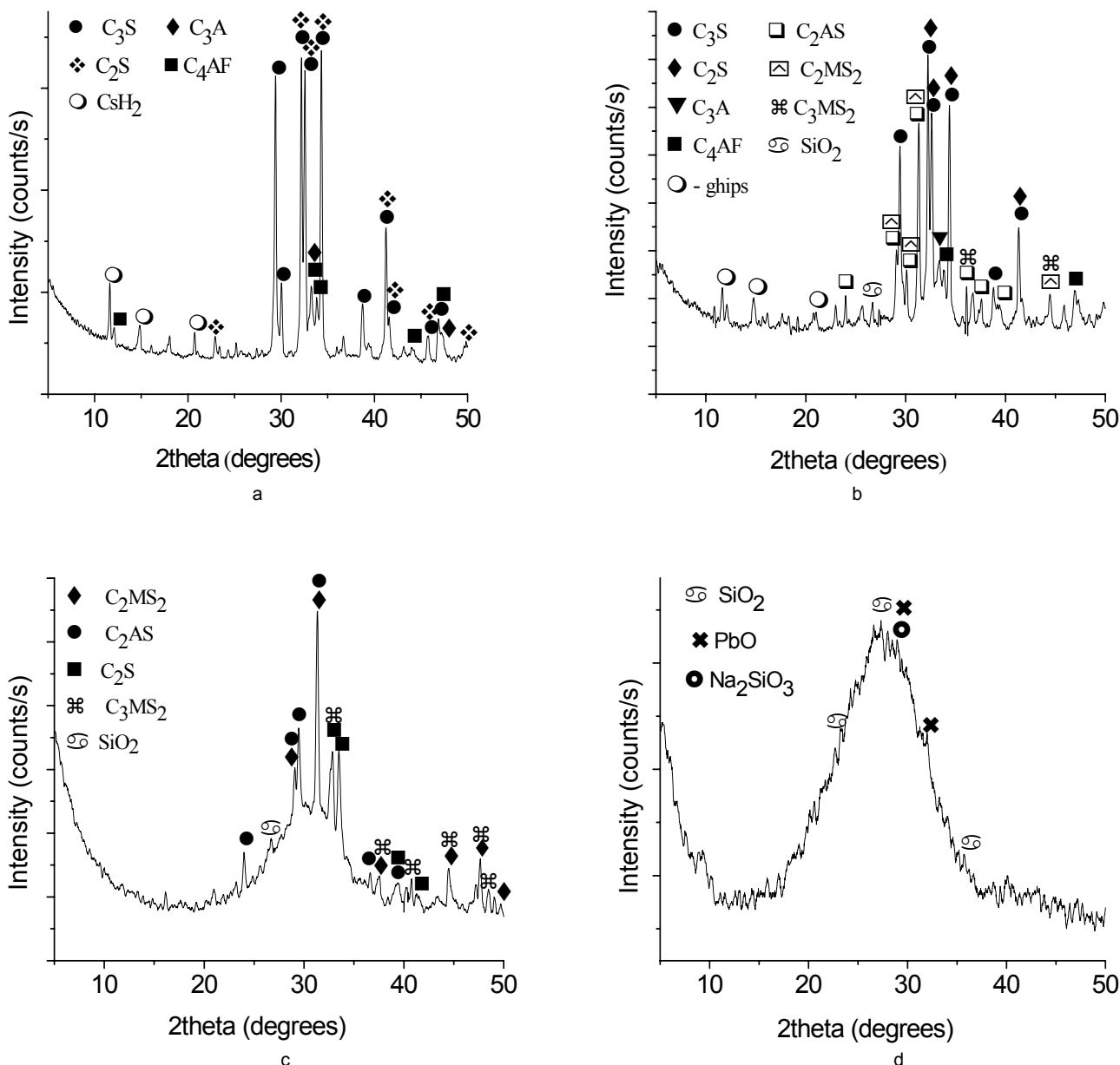


Fig.1 - Difractograme ale: cimentului portland (a), cimentului cu zgură (b), zgurii de furnal (c), deșeului de sticlă (d) / X-ray patterns for: Portland cement (a), slag cement (b), blast furnace slag (c), glass waste (d).

acestora (fig 1):

- ↪ ciment portland – silicat tricalcic (C_3S), silicat dicalcic (C_2S), aluminat tricalcic (C_3A), feritaluminat tetracalcic (C_4AF);
- ↪ ciment cu zgură - silicat tricalcic (C_3S), silicat dicalcic (C_2S), aluminat tricalcic (C_3A), feritaluminat tetracalcic (C_4AF), melilite (s.s $C_2MS_2 - C_2AS$).
- ↪ zgura de furnal – melilite (s.s $C_2MS_2 - C_2AS$), silicat dicalcic (C_2S), mervinit (C_3MS_2);

Difractograma deșeului prezintă un halou care sugerează un caracter vitros al acestuia. Interferențele specifice de mică intensitate sugerează și prezența cuarțului și a oxidului de plumb.

↪ GBFS – melilite (akermanite – gehlenite solid solutions), dicalcium silicate (C_2S), mervinite (C_3MS_2);

The X-ray pattern of waste showed a halo that suggests its vitreous character and the small peaks suggests the presence of quartz and lead oxide.

2.2. Methods

The lead immobilization (from waste) in different matrices was determined by monolith specimens levigation test, similarly to NEN 7345 test with the difference that the sample immersion medium was distilled water. Cubic specimens of 20 mm were prepared from mortars (binder/sand ratio 1/2) with the main characteristics presented in

2.2. Metode de investigare

Imobilizarea Pb (din deșeurile de sticlă) în matricele liante, a fost determinată prin utilizarea testului pe probe monolit, asemănător testului NEN 7345, cu deosebirea că mediul de imersare a probelor a fost apa distilată. S-au realizat probe de formă cubică, cu latura de 20 mm, preparate din mortare (raport liant/nisip=1/2) având caracteristicile prezentate în tabelul 2.

Table 2. The mortar specimens were kept for preliminary hardening in the following conditions:

- for OPC and CS - 24 hours at room temperature, in covered molds isolated and then, 27 days in humid air (R.H.=95%) at room temperature ($20 \pm 2^\circ\text{C}$);
- for AAS – 24 hours heat treatment at 60°C in covered molds and then 27 days in humid air (R.H.=95%), at room temperature.

Tabelul 2

Compoziții liante investigate / Binding investigated compositions

Indicativ liant/ Binder indicative	Compoziții liante investigate / Binding investigated compositions				Lichid/ Liquid	Raport lichid/solid Liquid/solid ratio	Pb adus de deșeu Pb brought by waste (%)
	OPC	GBFS	Deșeu Glass waste	NaOH			
OPC	100	-	-	-	Water	0.5	-
OPC 0.18	98.8	-	1.2	-	Water	0.5	0.18
OPC 0.37	97.7	-	2.3	-	Water	0.5	0.37
OPC 0.74	95.4	-	4.6	-	Water	0.5	0.74
OPC 2	88.3	-	11.7	-	Water	0.5	2
OPC 10*	59.2	-	40.8	-	Water	0.5	10
CS	64	36	-	-	Water	0.5	-
CS 0.18	63.2	35.6	1.2	-	Water	0.5	0.18
CS 0.37	62.5	35.2	2.3	-	Water	0.5	0.37
CS 0.74	61.1	34.3	4.6	-	Water	0.5	0.74
CS 2	56.5	31.8	11.7	-	Water	0.5	2
CS 10*	37.9	21.3	40.8	-	Water	0.5	10
AAS	-	54	-	8.6	37.4% NaSil**	0.45	-
AAS 0.18	-	53.4	0.6	8.6	37.4% NaSil**	0.45	0.18
AAS 0.37	-	52.7	1.3	8.6	37.4% NaSil**	0.45	0.37
AAS 0.74	-	51.5	2.5	8.6	37.4% NaSil**	0.45	0.74
AAS 2	-	47.7	6.3	8.6	37.4% NaSil**	0.45	2
AAS 10	-	32	22	8.6	37.4% NaSil**	0.45	10

* - s-a adăugat 0,5% superplastifiant de tip polycarboxilat (CHRYSO®Fluid Premia 180) / 0.5% polycarboxilate superplasticizer was added
 ** - concentrația totală de activator raportat la amestecul liant, reprezentând Na_2O în amestecul NaSil+NaOH, a fost 15,5% / total activator concentration reported to binding mixture, representing Na_2O in NaSil+NaOH mixture solution were 15.5%.

Probele s-au păstrat pentru întărire preliminară, în următoarele condiții:

- în cazul cimentului portland și al cimentului cu zgură - 24 ore la temperatura camerei, în matrițe, izolate de atmosferă, și ulterior, 27 zile în atmosferă saturată în umiditate (R.H.= 95%), la temperatura camerei ($20 \pm 2^\circ\text{C}$);
- în cazul liantului de zgură activată alcalin - 24 ore tratament termic la temperatura de 60°C în matrițe acoperite și ulterior, 27 zile, la temperatura camerei ($20 \pm 2^\circ\text{C}$), atmosferă saturată în umiditate (R.H.= 95%).

După întărirea preliminară, probele au fost imersate în apă distilată (raportul $V_{\text{lichid}} / V_{\text{probă}}$ fiind egal cu 3), conform normelor NEN 7345 [16]. Durata de păstrare a probelor în apă distilată a fost de până la 64 zile, lichidul de levigare fiind reînnoit după 6 ore, 1 zi, 2 zile și 6 ore, 4 zile, 9 zile, 16 zile

After 28 days of hardening, in the above mentioned conditions, the samples were immersed in distilled water (water/solid volume ratio of 3), as prescribed in NEN 7345 [16]. Immersion time of specimens in distilled water was 64 days, the leaching liquid being renewed after 6 hours, one day, 2 days and 6 hours, 4 days, 9 days, 16 days and 36 days.

The resulted leachates, were analysed by:

- the lead concentration was assessed by Atomic Absorption Spectrometry using an Atomic Absorption Spectrometer GBC932 AB PLUS;
- the electrical conductivity of leachates was determined using a Tetra Con 325 conductometer type and an Multi 340i Set electrochemical analyzer;
- the pH of the leachates was determined using SenTix 41 pH meter of the same electrochemical analyser Multi 340i Set.

The compressive strength of mortar

și 36 zile.

Pe levigatele obținute, la termenele menționate, s-au realizat următoarele analize:

- spectrometrie de absorbție atomică - pentru determinarea concentrației de Pb, cu ajutorul unui spectrometru de absorbție atomică GBC932 AB PLUS;
- determinarea conductivității electrice a levigatelor cu ajutorul unui conductometru de tip Tetra Con 325 din analizorului electrochimic de tip Multi 340i Set;
- determinarea pH-ului levigatelor, cu ajutorul unui pH-metru de tip SenTix 41 al aceluiași analizor electrochimic de tip Multi 340i Set .

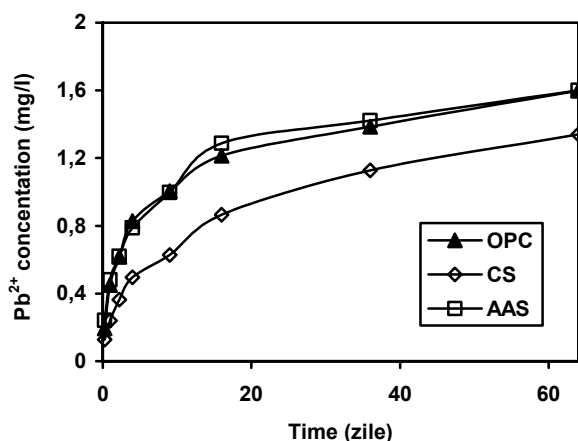
Rezistențele la compresiune dezvoltate de sistemele liante, pentru perioade de întărire de 2-90 zile s-au determinat pe probe prismatice, de dimensiuni 15x15x60 mm, din mortare de aceleași compoziții ca și pentru testul de levigare, probe care au fost păstrate pentru întărire în condițiile în care s-a făcut întărirea preliminară a probelor supuse testului de levigare.

În vederea studierii efectului pe care îl exercită adaosuri diferite de deșeu de sticlă CRT, asupra procesului de hidratare, prin metoda complexometrică, s-au determinat în suspensii apoase (1g de ciment la 100 ml apă), ionii de Ca^{2+} rezultați la hidratarea cimentului, până la 7 zile de hidratare [17].

3. Rezultate experimentale. Interpretări

Variația în timp a concentrației ionilor Pb^{2+} în agentul de levigare, pentru probe de mortar cu conținut de 0,74 % Pb și 10% Pb este reprezentată grafic în figura 2.

Pentru toate sistemele liante considerate, se poate aprecia că au o bună capacitate de imobilizare a Pb, concentrația acestuia în lichidul de imersare, chiar dacă crește în timp, pentru unii dintre lianți, ajunge după 64 zile, la valori de aproximativ 1,6 mg/l.



a

specimens cured 2 to 90 days was assessed on 15x15x60 mm size prisms with the same composition as the mortar specimens used for leaching test (Table 2) and cured in similar conditions.

To study the effect of different amount of CRT glass waste on cement hydration process, the amount of Ca^{2+} ions released by the cement hydration process in diluted a suspension (1 g cement per 100 ml water), up to 7 days of hydration were determined by complexometric method [17].

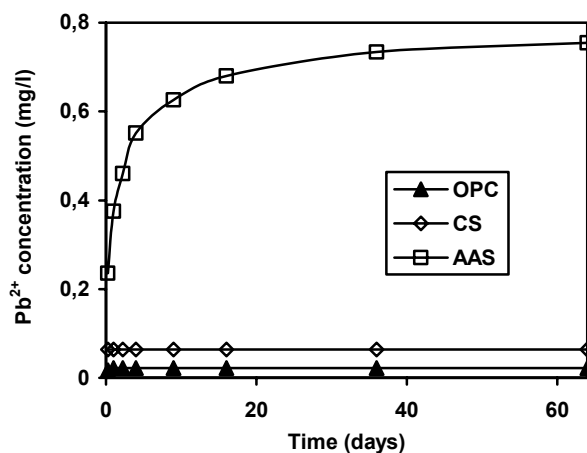
3. Results and discussions

Variation of Pb^{2+} ions concentration vs. time into leachate for mortar specimens with 0.74% Pb and 10% Pb are shown in Figure 2.

For both systems a good Pb immobilization capacity can be appreciated, even if the lead concentration in immersion liquid (leachate) increase vs. time, the values after 64 days are still small (≤ 1.6 mg/l).

Pb concentration in immersion liquid increases with leaching period. The low lead concentration in the leachate solution, which was in contact with OPC and CS specimens with 10% Pb (Fig. 2b), suggests a better immobilization of lead in the systems with a high amount of recycled CRT glass; this behavior can be due to a higher compactness of these mortar specimens due to a filler effect exerted by the fine CRT glass, in high amount, combined also with a better workability in fresh state determined by the superplasticizer presence (see Table 2). A higher compactness of the mortar specimens is expected to hinder water penetration and Pb extraction (leaching).

In the binder systems with lower Pb content (0.74%), lead concentration in immersion liquid varies in close limits (Fig. 2a), while in the systems with higher Pb content (10%), it concentration evolution in immersion liquid showed some differences (Fig. 2b). While for OPC and CS,



b

Fig. 2 - Variația în timp a concentrației de Pb^{2+} în lichidul de levigare, pentru lianți cu conținut de: / Pb^{2+} concentration versus time, in the leachant, for the binders with: a) 0.74% Pb; b) 10% Pb.

Concentrația Pb în lichidul de imersare crește în general, în timp. Concentrația mică a plumbului în levigatele care au fost în contact cu probe OPC și CS conținând 10% Pb (fig. 2b) sugerează o mai bună imobilizare a plumbului în sistemele liante cu dozaj mare de deșeu de sticlă CRT; acest comportament poate fi datorat unei compactități mai mari a probelor cu conținut mai mare de deșeu de sticlă CRT cu efect de filler în corelare cu o bună lucrabilitate a acestor mase ca urmare a utilizării la prepararea probelor a aditivului superplastifiant de tip policarboxilat (vezi tabelul 2). O compactitate mai mare a probelor de mortar frânează penetrarea apei și implicit, extracția Pb (levigarea).

În cazul sistemelor liante cu conținut mic de Pb (0,74%), concentrația acestuia în lichidul de imersare a variat în limite apropiate (fig. 2a), în timp ce pentru sistemele cu conținut mai mare de Pb (10%), evoluția concentrației acestuia în lichidul de imersare a prezentat anumite deosebiri pentru lianții de imobilizare considerați (fig. 2b). Dacă pentru lianții OPC și CS, concentrația Pb în soluție are valori foarte mici și constante în timp, în lichidul în contact cu probe din AAS, concentrația Pb este evident mai mare, ea crescând mai accentuat în primele 4 zile. Aceasta poate fi asociată cu bazicitatea mai mare a fazei lichide în contact cu probele de AAS, care favorizează trecerea în soluție a unor ioni din sticlă, inclusiv Pb^{2+} . În lianții de tip OPC și CS, pulberea fină de deșeu, în cantitate mare, are un efect de filler, prin care se realizează o mai bună densificare a sistemului liant întărit, ceea ce face ca Pb să fie mai bine reținut în aceste matrici.

Conductivitatea electrică, determinată pe lichidele de levigare, prezintă o evoluție crescătoare în timp, similară cu evoluția concentrației Pb^{2+} , așa cum se poate observa din figura 3.

Se detașează prin valori mult mai mari ale conductivității electrice, faza lichidă în contact cu probe AAS (conductivități cuprinse între aproximativ 20 și 120 mS/cm, față de valori de aproximativ 5-30 mS/cm, pentru cimentul portland și respectiv, 1-14 mS/cm, pentru sistemul ciment cu zgură – apă).

Prezența deșeurilor de sticlă CRT cu Pb în cantități mari în sistemele liante OPC și CS determină scăderea valorilor conductivității electrice datorită efectelor menționate pe care le are asupra porozității mortarelor. Se poate considera deci, o bună corelare între concentrația ionilor Pb^{2+} în faza lichidă și conductivitatea electrică a acesteia.

Măsurătorile de pH al soluțiilor în care au fost imersate probele liante au condus la valorile reprezentate grafic în figura 4.

Acestea arată variații discontinue ale pH-ului, cu fluctuații mai accentuate în primele 9 zile, asociate cu procesele de solubilizare și precipitare de hidrocompuzi, care au loc cu viteză diferită

Pb concentration in solution is low and constant vs. time, in case of liquid solution in contact with AAS samples, Pb concentration is higher, increasing pronounced in the first 4 days. This may be associated with higher alkalinity of the liquid phase in AAS samples which favors the passage in solution of ions from glass, including Pb^{2+} . The fine glass waste powder, in high amount, has a filler effect in OPC and CS type of binder which leads to a better densification and retention of Pb in the matrix.

The electrical conductivity determined on leachate, increases in time similar to Pb^{2+} concentration as shown in Figure 3.

Higher values of electrical conductivity were recorded for the liquid phase in contact with AAS samples (conductivities between approx. 20 and 120 mS/cm, compared to approx. 5 - 30 mS/cm values for OPC and respectively 1-14 mS/cm values for CS – water system).

The presence of CRT waste in the OPC and CS systems, although it brings in the system higher amounts of Pb, determines a decrease of the electrical conductivity values of the leachate, due to the above mentioned effect on the specimens porosity. A good correlation between the Pb^{2+} ions concentration in the liquid phase and its electrical conductivity can be also noticed.

pH measurements of solutions in which the mortar specimens were immersed leads to the values presented in Figure 4.

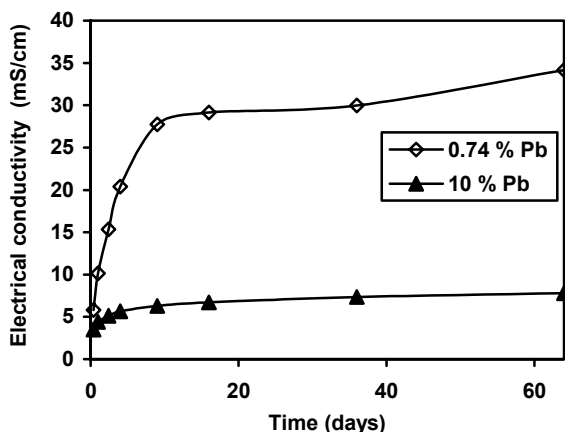
It can be noticed a discontinuous variations of pH, with pronounced fluctuations in the first 9 days, associated with the leaching and precipitation processes of hydrates that occur with different speeds for the considered systems. Later, after 16 and 36 days, the pH stabilize at values close to 13 for AAS system and close to 12 for OPC and CS systems.

Mechanical strengths developed by the binding systems with CRT waste were influenced by its proportion in correlation with the binder type and curing time (Fig. 5 - 7).

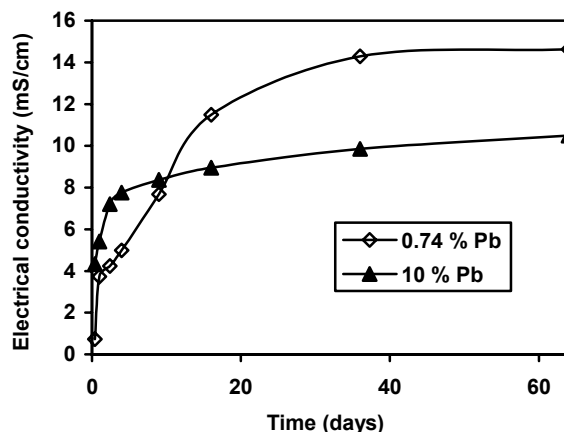
For OPC, small amounts of waste, corresponding to 0.18 - 0.37% Pb determine a reduction of early mechanical strength (2 days), while higher proportions (2 and 10% Pb) lead to higher values of mechanical strength, for the entire studied period (90 days). This can be considered as a resultant of two different actions of CRT waste on the hardening processes:

- a filler effect determined by the fine particles of CRT glass waste, (noticeable mainly for high amounts), which leads to a densification of hardened cement paste/mortar;

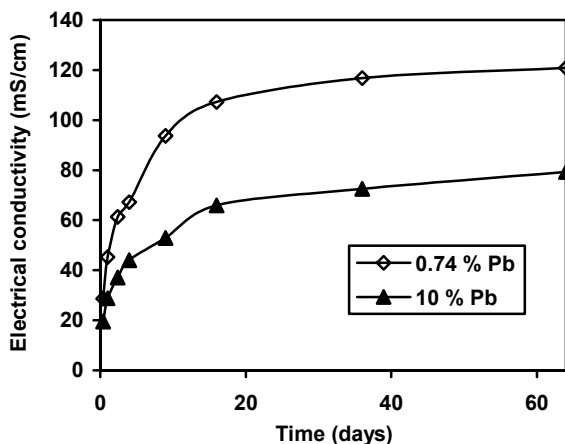
- cement hydration process is hindered by the Pb presence; the concentration of CaO in solution, as an indicator of hydration-hydrolysis process of cement, presented in Table 3, confirms this idea.



a



b



c

Fig. 3 - Evoluția în timp a conductivității electrice a soluțiilor de levigare în care au fost păstrate probe de: a) ciment portland; b) ciment cu zgură; c) liant de zgură activată alcalin cu conținut diferit de Pb / Electrical conductivity for the leachate in which were immersed the specimens of: a) Portland cement; b) slag-cement; c) alkali-activated slag.

pentru sistemele considerate. Ulterior, după 16 și 36 zile, valorile pH-ului sunt de aproximativ 13 pentru sistemul AAS și aproximativ 12, pentru sistemele OPC și CS.

Rezistențele mecanice, dezvoltate de lianții cu conținut de deșeu de sticlă CRT au fost influențate de proporția acestuia în sistemul liant, în corelare cu natura liantului și cu durata de întărire (fig. 5-7).

În cazul OPC, adaosuri mici de deșeu, corespunzătoare la 0,18-0,37% Pb determină diminuări ale rezistențelor mecanice inițiale (2 zile), în timp ce proporții mai mari (2 și 10% Pb) favorizează rezistențele mecanice, în general, pentru întreaga perioadă considerată (90 zile). O astfel de influență poate fi considerată drept rezultată a două acțiuni diferite ale deșeului CRT asupra proceselor de întărire:

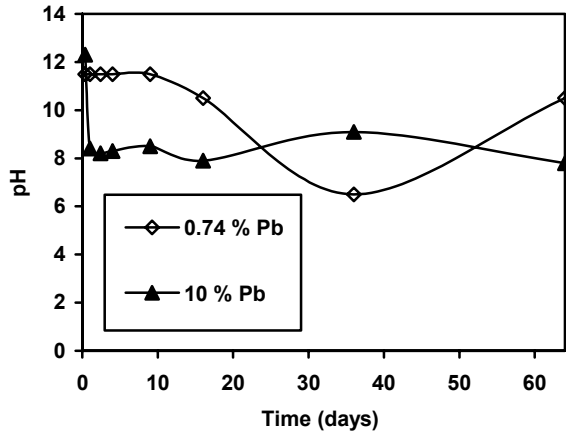
- un efect de filler al particulelor fine de deșeu de sticlă CRT (important pentru proporții mai mari ale acestuia în sistemul liant), care are drept consecință densificarea structurii de întărire a pastelor/mortarelor;

- o acțiune frământă a Pb adus de deșeu asupra hidratării cimentului, pusă în evidență prin determinările concentrației de CaO în soluție, ca un indiciu al procesului de hidratare-hidroliză a cimentului, prezentate în tabelul 3.

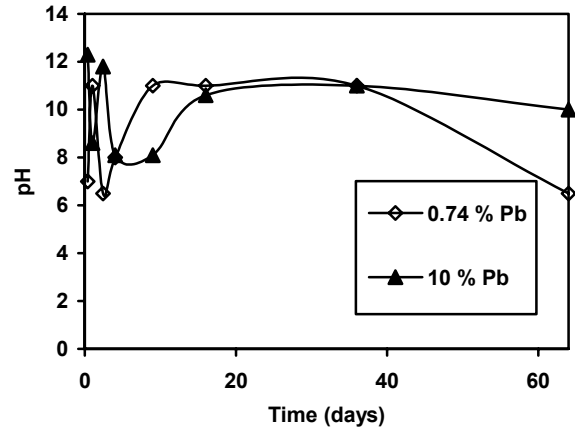
The values presented in Table 3 were calculated from the amount of Ca^{2+} ions resulted in the hydration – hydrolysis process of Portland cement: i) experimental CaO (CaO_E) was calculated with reference to the amount of Ca^{2+} ions determined in solutions; ii) theoretic CaO (CaO_T) was calculated on the basis of hydrolysis of existing portland cement fraction, within the specimens with different amounts of CRT. The highest CaO_T values compared to CaO_E assessed in binder systems with CRT glass waste, corresponding to 2 and 10% Pb content, support the idea of a low rate of Portland cement hydration-hydrolysis process in the specimens containing CRT glass waste, with negative influence on mechanical strength.

For the system with slag cement, the hardening is the result of complex influences, determined by both slag and waste. The slag determines the important increase of mechanical strength between 28-90 days. The CRT waste determines a reduction of early mechanical strength values, mainly for high amounts of waste (10% Pb) in the system (Fig. 6).

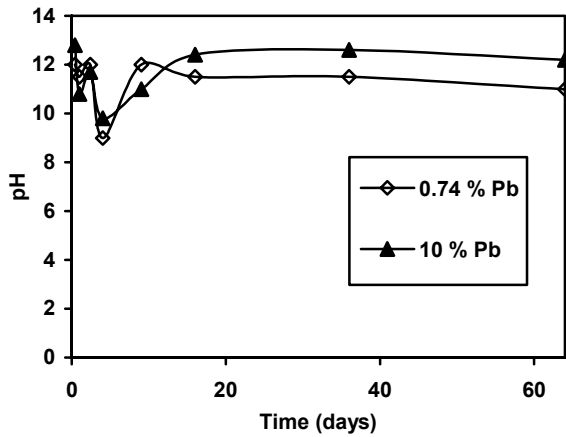
Low amounts of CRT waste, corresponding to 0.18 – 0.37% Pb, have a positive influence on the mechanical strength developed by the AAS system probably due to an additional



a



b



c

Fig. 4 - Variația în timp, a pH-ului soluțiilor în care au fost imersate probe de a) ciment portland; b) ciment cu zgură; c) zgură activată alcalin cu conținut diferit de Pb / pH values versus time, for the leachate in which were immersed the specimens of: a) Portland cement b) slag-cement; c) alkali-activated slag.

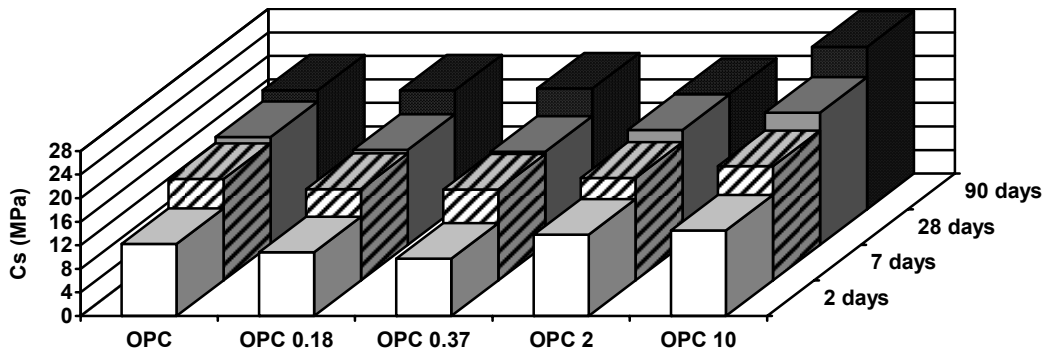


Fig. 5 - Rezistențe la compresiune ale probelor de ciment portland cu adaosuri de deșeu, dozat corespunzător la 0,18-10%Pb / Compressive strengths of the Portland cement specimens, with waste content corresponding to 0.18-10% Pb.

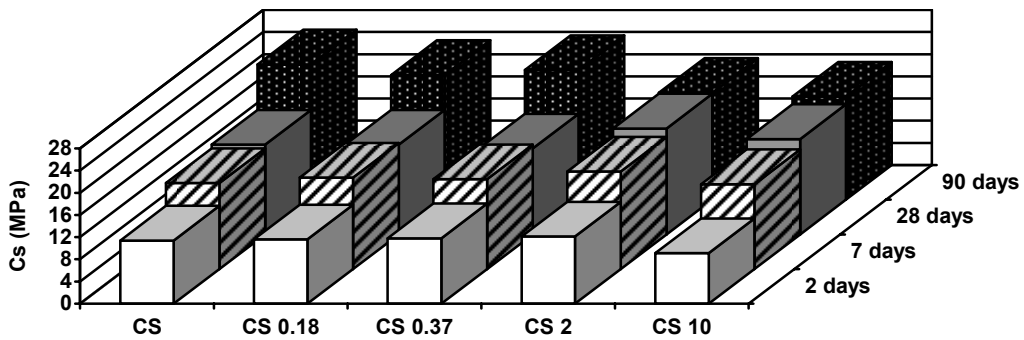


Fig. 6 - Rezistențe la compresiune ale probelor de ciment portland cu 36% zgură și adaosuri de deșeu, dozat corespunzător la 0,18-10%Pb / Compressive strengths of the Portland cement -slag (CS) specimens, with waste content corresponding to 0.18-10% Pb.

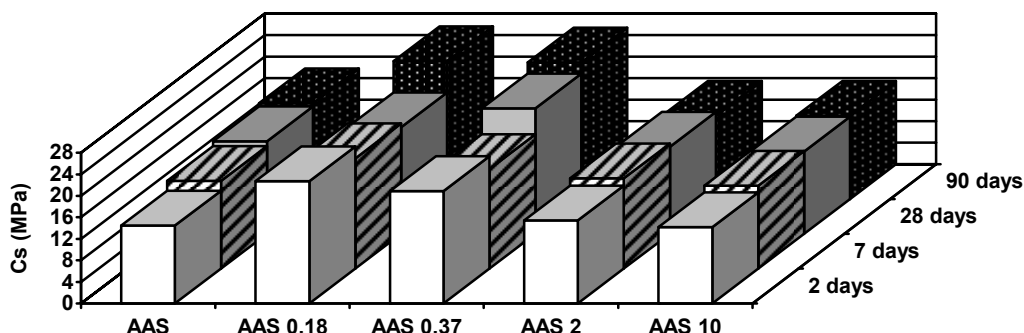


Fig. 7 - Rezistențe la compresiune ale probelor de liant de zgură activată alcalin, cu adaosuri de deșeu, dozat corespunzător la 0,18-10%Pb / Compressive strengths of the alkali-activated slag (AAS) specimens, with waste content corresponding to 0.18-10% Pb.

Tabelul 3

CaO în soluție, determinat pe suspensii liante cu conținut variabil de Pb
 CaO in solution, determined on the binding suspensions, with diferent Pb content

Indicativ probă/Sample indicative	Conținut de ciment portland/ Portland cement content (%)	Conținut de Pb Pb content (%)	Durata de hidratare (zile)/Hydration time (days)	Ca ²⁺ în soluție/Ca ²⁺ in solution (g/l)	CaO _E (g/l)	CaO _T (g/l)
OPC	100	0	1	0.829	1.160	
			2	0.927	1.298	
			7	0.944	1.322	
OPC 2	88.3	2	1	0.602	0.843	1.024
			2	0.646	0.904	1.146
			7	0.732	1.0248	1.167
OPC 10	59.2	10	1	0.273	0.382	0.687
			2	0.318	0.445	0.768
			7	0.334	0.467	0.782

Valorile prezentate în tabelul 3 au fost calculate din concentrația ionilor Ca²⁺ rezultată în procesul de hidratare – hidroliză a cimentului portland: i) CaO experimental (CaO_E) a fost calculat pe baza ionilor Ca²⁺ determinați în soluție; ii) CaO teoretic (CaO_T) a fost calculat pe baza hidrolizei fracției de ciment portland din probele cu dozaje diferite de deșeu de sticlă CRT. Valorile mai mari ale CaO_T în comparație cu valorile CaO_E, determinate prin hidratarea sistemelor liante cu conținut de deșeu CRT corespunzătoare proporțiilor de 2 și 10% Pb, susțin ideea frânării proceselor de hidratare-hidroliză ale cimentului portland conținând deșeu CRT, cu influențe negative asupra dezvoltării rezistențelor mecanice.

În cazul sistemului liant de ciment cu adaos de zgură, evoluția rezistențelor mecanice este rezultatul unor influențe mai complexe, exercitate atât de zgură, cât și de deșeu. Influența zgurii se concretizează îndeosebi, prin creșterea accentuată a rezistenței mecanice în intervalul 28-90 zile. Prezența deșeurii de sticlă CRT în proporții mari (10% Pb) în sistemele liante, determină o diminuare a valorilor rezistențelor mecanice dezvoltate în primele zile (2 zile) (fig. 6).

Dezvoltarea rezistențelor mecanice, este favorizată de prezența deșeurii CRT în proporții mici, corespunzătoare la 0,18-0,37% Pb, influență

alkaline activation of slag by alkali from the waste. Higher amounts (corresponding to 2 and 10% Pb) have a less important influence on the mechanical strengths. The development of the mechanical strengths in AAS system is most probably the result of two actions of the high proportions of CRT glass powder: i) a filler effect, with positive influence on the mechanical strength and ii) decrease of the amount of active component (slag), with negative consequences on mechanical strength values. Dèjà [18] reported also a decrease of the mechanical strengths of AAS system with 1-2% Pb additions (introduced in the system as soluble salt – PbNO₃).

4. Conclusions

Ordinary Portland cement –OPC (CEM I), slag cement –CS (CEM III A) and alkali activated slag - AAS, can be used for the immobilization of CRT glass waste with high lead content. The immobilization degree of Pb in studied matrices was over 99%, for systems with CRT glass waste, corresponding to 0.74 up to 10% Pb content.

- The Pb concentration in the leachate (distilled water) increases in the first 4 days for the composition with low amount of CRT glass waste (corresponding to 0.74% Pb content). For the

posibil a fi datorată unei activări alcaline suplimentare a zgurii, de către alcaliile din deșeu. Proporții mai mari ale acestuia (corespunzătoare la 2 și 10% Pb) nu par a mai influența dezvoltarea rezistențelor mecanice, acestea rămânând practic, la nivelul celor ale liantului fără deșeu. Este posibil ca această comportare mecanică să fie rezultanta a două acțiuni ale proporțiilor mari de pulbere de sticlă CRT: i) un efect de umplere a unor spații (filer), cu influență pozitivă asupra rezistenței mecanice și ii) diminuarea componentei active a sistemului liant (zgura), cu consecințe negative asupra dezvoltării rezistențelor mecanice. O scădere a rezistențelor mecanice dezvoltate de lianți de zgură activată alcalin cu adaosuri de 1-2% Pb (adus sub formă de $PbNO_3$) a fost semnalată și de Déjà în lucrarea [18].

4. Concluzii

Matricile liante considerate în această lucrare – ciment portland (CEM I), ciment cu zgură (CEM III A) și liant de zgură activată alcalin au dovedit o foarte bună capacitate de imobilizare a Pb adus în sistem de deșeu de sticlă CRT. Gradul de imobilizare a plumbului în sistemele liante a fost de peste 99%, pentru proporții de Pb variind între 0,74 și 10%.

- Evoluția în timp a concentrației Pb în lichidul de imersare (apă distilată) s-a caracterizat prin anumite creșteri în primele 4 zile, pentru sistemele liante cu conținut mic Pb (0,74%). Dintre sistemele cu conținut mare de Pb (10%), numai lichidul în contact cu probe de LZA a prezentat astfel de creșteri ale concentrației. O astfel de evoluție poate fi explicată printr-un pH mare al activatorului alcalin (soluție de silicat de sodiu cu $pH = 14$) care poate determina în timpul procesului de întărire, solubilizarea Pb conținut de deșeu de sticlă CRT. Este de presupus și un efect de "filer" al pulberii de sticlă, mai important pentru proporții mai mari, în sistemele liante OPC și CS; creșterea compactității lianților determină o mai bună reținere a plumbului.

- Conductivitatea electrică a lichidelor în care probele liante au fost imersate, a arătat în timp o evoluție, similară cu evoluția concentrației Pb. Soluțiile de levigare în contact cu probele LZA au înregistrat creșteri mai mari ale conductivității electrice chiar din primele stadii ale proceselor de hidratare (comparativ cu celelalte două sisteme liante), în corelare cu viteza mai mare a acestor procese în acest sistem.

- Evoluția în timp a pH-ului a prezentat unele fluctuații în perioade inițiale ale hidratării lianților, stabilizându-se, după perioade mai mari de 9 zile, la valori cuprinse aproximativ, între 12-13 (mai mari, pentru LZA).

- Rezistențele mecanice, ale lianților cu conținut de deșeu de sticlă CRT au fost influențate de proporția deșeurii, în corelare cu natura liantului și cu durata de întărire. Adaosuri mici de deșeu de

specimens with high Pb content (10%), only in the AAS system, the lead concentration in leachate increases vs. time.

This can be explained considering the high pH of alkali activator (sodium silicate solution with $pH = 14$) which can determine a certain solubilization of Pb from CRT waste during the hardening process. In the system with OPC and CS it is assumed also a filler effect of fine CRT glass (powder), more intense for the mortars with the higher waste amounts; the increase of the specimens compactness leads to a better immobilisation of lead.

- The electrical conductivity of leachates, showed an evolution vs. time similar to the evolution of Pb concentration.

The leachate solution in contact with AAS specimens has higher values of the electrical conductivity even for early ages (as compared with the ones recorded in the other two cementitious systems), due to the higher speed of hydration and leaching processes in this system.

- The pH values showed some fluctuation at early ages for all studied binding system; the pH of the leachates stabilizes, after 9 days, at values of 12-13 (higher for AAS systems).

- Mechanical strengths developed by the cementitious systems with CRT waste were influenced by its proportion correlated with the binder type and curing time.

Small additions of CRT glass waste in OPC system, corresponding to 0.18 up to 0.37% Pb dosages lead to reductions of early strength (2 days), while higher proportions (2 and 10% Pb) had favorable influence for the entire hardening period (up to 90 days) due to a filler effect exerted by fine glass waste particles.

In the slag cement (CS), the slag influence is reflected mainly in the important increase of mechanical strength at longer hardening periods (28-90 days) and its replacement with CRT glass waste (especially for higher amounts corresponding to 10% Pb), decreases the mechanical strengths.

The hardening processes, for AAS systems, are favored by the presence of a small amount of CRT glass waste (corresponding to 0.18 – 0.37% Pb); this can be due to an additional alkaline activation of slag by the alkalis present in CRT glass waste; higher proportions of CRT glass waste (corresponding to 2 and 10% Pb) do not cause major changes of mechanical properties as compared with reference.

Acknowledgements

This work has been funded by the Sectoral Operational Programme Human Resources Development 2007-2013 of the Romanian Ministry of Labour, Family and Social Protection through the Financial Agreement POSDRU/88/1.5/S/60203.

sticlă CRT, (0,18-0,37% Pb), la cimentul portland au determinat diminuări ale rezistențelor mecanice inițiale (2 zile), în timp ce proporțiile mai mari (2 și 10% Pb) au avut o influență favorabilă, pentru întreaga perioadă de întărire considerată (90 zile) datorită unui efect filler pe care îl exercită particulele fine de deșeu în sistemului liant.

În cazul cimentului cu adaos de zgură (CS), influența zgurii se concretizează îndeosebi, prin creșterea accentuată a rezistenței mecanice în intervalul 28-90 zile iar substituția cu deșeul de sticlă CRT (îndeosebi pentru 10% Pb) determină scăderi ale rezistențelor mecanice.

Dezvoltarea rezistențelor mecanice ale lianților de zgură activată alcalin este favorizată de prezența deșeului de sticlă CRT în proporții mici (0,18-0,37% Pb) efect posibil a fi datorită unei activări suplimentare a zgurii de către alcaliile din deșeu; proporțiile mari (2 și 10% Pb) nu determină schimbări majore în comportamentul mecanic comparativ cu liantul fără adaos de deșeu.

Mulțumiri

Rezultatele prezentate în acest articol au fost obținute cu sprijinul Ministerului Muncii, Familiei și Protecției Sociale prin Programul Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013, Contract nr. POSDRU/88/1.5/S/60203

REFERENCES

1. E. Cheryl, R. Amail, D. Beydoun, J. A. Scott and G. Low, Implications of the structure of cementitious wastes containing Pb(II), Cd(II), AS(V) and Cr(VI) on the leaching of metals, *Cement and Concrete Research*, 2004, **34** (7), 1093.
2. D. Bonen and S. L. Sarkar, The present state-of-art of immobilisation of hazardous heavy metals in cement-based materials, *Advances in Cement and Concrete*, 1994, **7**, 481.
3. F.P. Glasser, Progress in the immobilisation of Active Wastes in Cement, *Cement and Concrete Research* 1992, **22** (2-3), 201.
4. F.P. Glasser, Immobilisation Potential of Cementitious Materials, *Environmental Aspects of Construction with Waste Materials*, ed. J.J.J.M. Goumans, H.A. van der Sloot and Th.G. Aalbers, Amsterdam 1994, p.77.
5. W. Nocun-Wczelik and J. Malolepszy, Studies on immobilisation of heavy metals in cement paste – CSH leaching behaviour, 10th International Congress on the Chemistry of Cement, Goeteborg, 1997, **4**, p. 4iv043.
6. A. Puri and M. Georgescu, Blended cements containing hazardous waste (in Romanian), *Building materials*, 1997, **27** (4), 295.
7. M. Gheorghe, Valorization of waste and industrial byproducts in building materials (in Romanian), Ed. Matrixrom, București, 1999.
8. M. Gheorghe and D. Voinițchi, Correlations between influence factors of waste with heavy metals inertization in cementitious matrices, *Romanian Journal of Materials*, 2001, **31** (1), 52.
9. M. Georgescu, C. Andronescu and A. Zahanagiu, Immobilization of some noxious substances in binding matrices. Part I. Immobilization capacity. Influences on the binding properties, *Romanian Journal of Materials*, 2006, **36** (3), 189.
10. M. Georgescu, A. Zahanagiu and C. Andronescu, Immobilization of some noxious substances in binding matrices. Part II. Influence on hydration-hydrolysis processes, *Romanian Journal of Materials*, 2006, **36** (4), 301.
11. L. Malolepszy and J. Dèjá, Immobilisation of heavy metal ions by alkali activated slag cementitious materials, *Environmental Aspects of Construction with Waste Materials*, ed. J.M Goumans, H.A. van der Sloot and Th.G. Aalbers, Amsterdam 1994, p.7519.
12. J. Davidovits, Geopolymer. Chemistry & Applications, 2nd edition, Institute GÉOPOLYMÈRE, 2008.
13. A. Risch, H. Poellmann and M. Ecker, Application of the Portland cement and High alumina cement for immobilisation/solidification of a waste model composition, *Proc. 10-th ICCG, Goeteborg 1997*, **IV**, p. 4iv044.
14. S. Peysson, J. Pera and M. Chabannet, Immobilisation of heavy metals by calcium sulfoaluminate cement, *Cement and Concrete Research*, 2005, **35** (12), 2261.
15. F. Andreola, L. Barbieri, A. Corradi and I. Lancellotti, CRT glass state of the art. A case study: Recycling in ceramic glazes, *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, **27** (2-3), 1623.
16. xxx, NEN 7345, Leaching characteristics of soil and stony building and waste materials. Leaching test – Determination of the leaching of inorganic components from building and monolithic waste materials with diffusion test, Deft, The Netherlands, 1995.
17. A. Bădănoiu, A. Puri, M. Georgescu, Practical works in the field of chemistry and technology of binders (in romanian), Ed. Printech, Bucharest, 2002.
18. J. Dèjá, Immobilization of Cr²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ and Pb²⁺ in alkali-activated slag binders, *Cement and Concrete Research*, 2002, **32** (12), 1971.
