



**Kauno technologijos universitetas**  
Statybos ir architektūros fakultetas

# **Agresyvių technogeninių atliekų stabilizavimas cementinėse sistemose**

Baigiamasis magistro projektas

---

**Andrius Dabkus**

Projekto autorius

**Doc. Arūnas Navickas**

Vadovas

---

**Kaunas, 2020**



**Kauno technologijos universitetas**  
Statybos ir architektūros fakultetas

# **Agresyvių technogeninių atliekų stabilizavimas cementinėse sistemose**

Baigiamasis magistro projektas  
Statybinių konstrukcijų ir gaminių inžinerija (6211EX008)

---

**Andrius Dabkus**

Projekto autorius

**Doc. Arūnas Navickas**

Vadovas

**Lekt. Evaldas Šerelis**

Recenzentas

---

**Kaunas, 2020**



**Kauno technologijos universitetas**

Statybos ir architektūros fakultetas

Andrius Dabkus

## **Agresyvių technogeninių atliekų stabilizavimas cementinėse sistemose**

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Andriaus Dabkaus, baigiamasis projektas tema „Agresyvių technogeninių atliekų stabilizavimas cementinėse sistemose“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

---

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

---

(parašas)

Dabkus, Andrius. Agresyvių technogeninių atliekų stabilizavimas cementinėse sistemose. Magistro baigiamasis projektas vadovas doc. Arūnas Navickas; Kauno technologijos universitetas, Statybos ir architektūros fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Inžinerijos mokslai, Statybos inžinerija.

Reikšminiai žodžiai: stabilizavimas, portlandcementis, agresyvios atliekos.

Kaunas, 2020. 58 p., 34 lentelės, 37 paveikslėliai, 7 priedai.

### **Santrauka**

Agresyvių technogeninių atliekų stabilizavimas, cementinėse sistemose, yra patikima technologija atliekų toksiškumui ir mobilumui sumažinti. Nors šis būdas yra efektyvus, Lietuvos Respublikos atliekų tvarkymo sistemoje yra taikomas retai. Šio projekto tikslas analitiškai ir eksperimentiškai įvertinti agresyvių technogeninių atliekų stabilizavimo mechanizmą ir efektyvumą cementinėse sistemose. Tikslas buvo pasiektas nustatant mechanines, fizikines ir chemines stabilizuotos sistemos savybes. Gauta, kad didinant agresyvių technogeninių atliekų koncentraciją cementinėje sistemoje iki 10 %, tiriamos sistemos gniuždymo stipris ir tankis auga. Atliekų (Fe, P, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn) išsiplovimo tyrimą, nustatėme, kad atliekos yra stabiliausios, kai sistemoje sudaro 5 % koncentraciją. Gautų eksperimento duomenų išsibarstymą geriausiai atitiko parabolinės priklausomybės, su atitinkamomis antro laipsnio daugianarėmis lygtimis. Gautas priklausomybes ir rezultatus, galima pritaikyti, preliminariai vertinant agresyvių technogeninių atliekų stabilizavimo galimybes cementinėse sistemose.

Dabkus, Andrius. Stabilization of aggressive technogenic waste in cement systems. Master's Final Degree Project supervisor doc. Arūnas Navickas; Faculty of civil engineering and architecture, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): The engineering sciences, Civil engineering.

Keywords: stabilization, portland cement, aggressive waste.

Kaunas, 2020. 58 p., 34 tables, 37 figures, 7 appendices.

### **Summary**

The stabilisation of aggressive technogenic waste in cement systems is a reliable technology to reduce toxicity and mobility of waste. Although this method is effective, it is rarely used in the Republic of Lithuania's waste management system. The objective of this project is to analytically and experimentally assess the mechanism and effectiveness of aggressive technogenic waste stabilisation in cement systems. The objective was achieved by determining the mechanical, physical and chemical properties of the stabilized system. The compressive strength and density of the system is investigated to be increased, while concentration of technogenic waste in cement system is increasing up to 10%. After completing the (Fe, P, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn) leaching experiment, we found that wastes are the most stable, while containing 5% concentration in the system. The dispersion of the experiment data obtained was best matched by the parabolic dependence, with corresponding second-degree plural equations. The bondage and results can be adapted by tentatively assessing the potential for the stabilisation of aggressive technogenic waste in cement systems.

## Turinys

<b>Lentelių sąrašas .....</b>	<b>8</b>
<b>Paveikslų sąrašas .....</b>	<b>9</b>
<b>Įvadas.....</b>	<b>10</b>
<b>1. Literatūros apžvalga .....</b>	<b>11</b>
1.1. Tyrimų su stabilizuotomis technogeninėmis atliekomis svarba .....	11
1.2. Atliekų stabilizavimo pristatymas .....	12
1.2.1. Cheminė stabilizacija.....	12
1.2.2. Fizinis surišimas .....	12
1.3. Teorinis technogeninių atliekų cementinėse sistemose modelis .....	13
1.3.1. Atliekų stabilizavimo, naudojant cementinį rišiklį, pristatymas .....	13
1.3.2. Technogeninių atliekų cementinėse sistemose mechanika.....	13
1.3.3. Atliekų stabilizavimo, naudojant cementą, trūkumas.....	13
1.3.4. Stabilizacijos, naudojant cementą, ilgaamžiškumo vertinimas .....	14
1.3.5. Stabilizavimo, naudojant cementą, efektyvumo vertinimas.....	14
1.4. Mokslinių tyrimų apžvalga.....	15
1.4.1. Sunkiųjų metalų imobilizacija naudojant portlandcementį .....	15
1.4.2. Sunkiųjų metalų imobilizacijos priklausomybė nuo aplinkos sąlygų .....	17
1.4.3. Neorganinių junginių išsiplovimas iš lakiųjų pelenų ir cemento monolito.....	19
1.4.4. Rišiklių sudėties vertinimas sunkiųjų metalų stabilizacijos procese.....	21
1.4.5. Cikliškumo įtaka sunkiųjų metalų stabilizacijai cementinėse sistemose .....	24
1.5. Literatūros apžvalgos apibendrinimas .....	27
<b>2. Tyrimų metodologija.....</b>	<b>28</b>
2.1. Metodika.....	28
2.1.1. Mechaninių savybių nustatymas.....	28
2.1.2. Išsiplovimo tyrimas .....	29
2.2. Naudotos medžiagos.....	29
2.3. Naudotos priemonės .....	30
2.4. Cementinės sistemos su technogeninėmis atliekomis mišinio sudėtis .....	32
2.5. Eksperimento apimtis .....	32
<b>3. Rezultatai ir jų analizė .....</b>	<b>33</b>
3.1. Mechaninių ir fizikinių savybių nustatymas.....	33
3.1.1. Tankis .....	33
3.1.2. Gniuždymo stipris .....	34
3.2. Mechaninių ir fizikinių savybių rezultatų analizė .....	36
3.2.1. Tankio duomenų analizė.....	36
3.2.2. Gniuždymo stiprio duomenų analizė.....	40
3.3. Neorganinių junginių išsiplovimo nustatymas .....	44
3.4. Neorganinių junginių išsiplovimo rezultatų analizė.....	44
<b>Išvados .....</b>	<b>49</b>
<b>Literatūros sąrašas .....</b>	<b>50</b>
<b>Priedai.....</b>	<b>52</b>
1 priedas, Stjudento koeficientų $t_{n,P}$ vertės .....	52
2 priedas, Tyrimų protokolas Nr. 191113KT672, ID 23196.....	53

3	priedas, Tyrimų protokolas Nr. 191113KT672, ID 23197.....	54
4	priedas, Tyrimų protokolas Nr. 191113KT672, ID 23198.....	55
5	priedas, Tyrimų protokolas Nr. 191113KT672, ID 23199.....	56
6	priedas, Tyrimų protokolas Nr. 191113KT672, ID 23200.....	57
7	priedas, Tyrimų protokolas Nr. 191113KT672, sunkiųjų metalų analizės vandenyje rezultatai	58

## Lentelių sąrašas

<b>1 lentelė.</b> Bandinių sudėtys [4].....	15
<b>2 lentelė.</b> Išsiplovimas ir izoliavimo efektyvumas [4] .....	16
<b>3 lentelė.</b> Išdžiovinto dumblo sudėtis [5] .....	17
<b>4 lentelė.</b> pH įtaka efektyvaus difuzijos koeficiento reikšmėms pasirinktiems metalams [5] .....	18
<b>5 lentelė.</b> Temperatūros įtaka efektyvaus difuzijos koeficiento reikšmėms pasirinktiems metalams [5] .....	18
<b>6 lentelė.</b> Sunkiųjų metalų koncentracija naudotuose medžiagose, mg/kg [6] .....	20
<b>7 lentelė.</b> Skiedinių proporcijos ir savybės [6].....	20
<b>8 lentelė.</b> Trijų skirtingų bandinių sudėtys [7] .....	22
<b>9 lentelė.</b> Bandinių mišinių sudėtys [8].....	24
<b>10 lentelė.</b> Neorganinių junginių koncentracija bandiniuose [8] .....	25
<b>11 lentelė.</b> Tyrimų objektai ir tiriamieji rodikliai.....	28
<b>12 lentelė.</b> Portlandcemenčio deklaruojamos eksploatacinės savybės [10] .....	29
<b>13 lentelė.</b> Cheminiai elementai technogeninėse atliekose [11] .....	30
<b>14 lentelė.</b> Laboratorinių svarstyklių parametrai .....	30
<b>15 lentelė.</b> Elektroninio slankmačio parametrai.....	31
<b>16 lentelė.</b> Modulinės, kompiuteriu valdomos betono savybių tyrimo sistemos parametrai .....	31
<b>17 lentelė.</b> Medžiagų kiekiai mišiniui pagaminti .....	32
<b>18 lentelė.</b> Eksperimento apimtis .....	32
<b>19 lentelė.</b> Nustatyta bandinių masė.....	33
<b>20 lentelė.</b> Nustatytas bandinių tankis.....	34
<b>21 lentelė.</b> Didžiausia ardomoji jėga .....	35
<b>22 lentelė.</b> Nustatytas bandinių gniuždymo stipris .....	35
<b>23 lentelė.</b> Bandinių kietėjusių 28 paras tankio priklausomybė nuo technogeninių atliekų kiekio ..	36
<b>24 lentelė.</b> Tankio duomenų išsibarstymą atitinkanti priklausomybė, lygties empiriniai ir koreliacijos koeficientai .....	38
<b>25 lentelė.</b> Apskaičiuotos bandinių tankio vertės pagal duomenų išsibarstymo priklausomybę .....	39
<b>26 lentelė.</b> Apskaičiuotų tankio verčių pokytis .....	40
<b>27 lentelė.</b> Bandinių kietėjusių 28 paras gniuždymo stiprio priklausomybė nuo technogeninių atliekų kiekio .....	40
<b>28 lentelė.</b> Gniuždymo duomenų išsibarstymą atitinkanti priklausomybė, lygties empiriniai ir koreliacijos koeficientai.....	42
<b>29 lentelė.</b> Apskaičiuotos bandinių gniuždymo stiprio vertės pagal duomenų išsibarstymo priklausomybę .....	43
<b>30 lentelė.</b> Apskaičiuotų gniuždymo stiprio verčių pokytis.....	44
<b>31 lentelė.</b> Išplovų cheminės analizės rezultatai ir didžiausios leidžiamos koncentracijos gamtinėje aplinkoje .....	44
<b>32 lentelė.</b> Išsiplovimo duomenų išsibarstymą atitinkančios priklausomybės .....	47
<b>33 lentelė.</b> Cheminių elementų koncentracijos išplovose apskaičiuotos pagal duomenų išsibarstymo priklausomybes.....	47
<b>34 lentelė.</b> Apskaičiuotų koncentracijų verčių išplovose pokytis .....	48



## Paveikslų sąrašas

<b>1 pav.</b> Apytikslis sunkiųjų metalų išsidėstymas kalcio hidrosilikato matricoje [2].....	12
<b>2 pav.</b> Gniuždymo stipris [4].....	15
<b>3 pav.</b> Iššiplovimo rezultatai po 28 parų hidratacijos [4].....	16
<b>4 pav.</b> Iššiplovimo rezultatai po 90 parų hidratacijos [4].....	16
<b>5 pav.</b> pH įtaka efektyvaus difuzijos koeficiento reikšmėms pasirinktiems metalams [5] .....	18
<b>6 pav.</b> Temperatūros įtaka efektyvaus difuzijos koeficiento reikšmėms pasirinktiems metalams [5] .....	19
<b>7 pav.</b> Sunkiųjų metalų iššiplovusių iš cementinės matricos koncentracija išplovose [6].....	21
<b>8 pav.</b> Chromo koncentracija išplovose [7].....	22
<b>9 pav.</b> Švino koncentracija išplovose [7] .....	23
<b>10 pav.</b> Kadmio koncentracija išplovose [7].....	23
<b>11 pav.</b> Sunkiųjų metalų stabilizacija cementinės sistemos matricoje [7] .....	24
<b>12 pav.</b> Ca koncentracija išplovose [8] .....	25
<b>13 pav.</b> Cu koncentracija išplovose [8] .....	26
<b>14 pav.</b> Pb koncentracija išplovose [8] .....	26
<b>15 pav.</b> Zn koncentracija išplovose [8] .....	26
<b>16 pav.</b> „Zeeman“ atominės absorbcijos spektrometras, su grafito krosnimi.....	31
<b>17 pav.</b> „Smart chem 170“ tiesioginio skaitymo spektrometras .....	32
<b>18 pav.</b> Tankio priklausomybė nuo technogeninių atliekų kiekio ir kietėjimo trukmės.....	34
<b>19 pav.</b> Gniuždymo stiprio priklausomybė nuo technogeninių atliekų kiekio ir kietėjimo trukmės	36
<b>20 pav.</b> Statistinių tankio duomenų išsibarstymo laukas .....	37
<b>21 pav.</b> Statistinių tankio duomenų išsibarstymą atitinkanti tiesinė priklausomybė .....	37
<b>22 pav.</b> Statistinių tankio duomenų išsibarstymą atitinkanti parabolinė priklausomybė .....	37
<b>23 pav.</b> Statistinių tankio duomenų išsibarstymą atitinkanti eksponentinė priklausomybė.....	38
<b>24 pav.</b> Bandinių tankio verčių pokyčio stulpelinė diagrama .....	39
<b>25 pav.</b> Statistinių gniuždymo duomenų išsibarstymo laukas .....	41
<b>26 pav.</b> Statistinių gniuždymo duomenų išsibarstymą atitinkanti tiesinė priklausomybė .....	41
<b>27 pav.</b> Statistinių gniuždymo duomenų išsibarstymą atitinkanti parabolinė priklausomybė .....	41
<b>28 pav.</b> Statistinių gniuždymo duomenų išsibarstymą atitinkanti eksponentinė priklausomybė.....	42
<b>29 pav.</b> Bandinių gniuždymo stiprio verčių pokyčio stulpelinė diagrama.....	43
<b>30 pav.</b> Fe koncentracija išplovose atitinkanti parabolinė priklausomybė .....	45
<b>31 pav.</b> P koncentracija išplovose atitinkanti parabolinė priklausomybė .....	45
<b>32 pav.</b> Cr koncentracija išplovose atitinkanti parabolinė priklausomybė .....	45
<b>33 pav.</b> Cu koncentracija išplovose atitinkanti parabolinė priklausomybė.....	46
<b>34 pav.</b> Mn koncentracija išplovose atitinkanti parabolinė priklausomybė.....	46
<b>35 pav.</b> Ni koncentracija išplovose atitinkanti parabolinė priklausomybė .....	46
<b>36 pav.</b> Zn koncentracija išplovose atitinkanti parabolinė priklausomybė .....	47
<b>37 pav.</b> Koncentracijų verčių išplovose pokyčio stulpelinė diagrama.....	48

## Įvadas

Vykstant pokyčiams ekonomikoje, šiuolaikiniame pasaulyje auga susirūpinimas atliekų poveikiu aplinkai, ypač medžiagomis, kurios pramonėje yra gaunamos kaip technologinių operacijų atliekos. Šiame darbe tiriamos technogeninės atliekos – laivų statyboje, remonte ir metalų konstrukcijų gamyboje, naudojant lakštinio ir profilinio metalo valymą šratų srautu, susidarančios juodųjų metalų dalelių (šratų) ir dulkių atliekos, (atliekų kodas – 12 01 02). Dėl stabiliai augančios ekonomikos, Lietuvoje smarkiai išaugo šių technogeninių atliekų susidarymas. Galutinis tiriamų technogeninių atliekų kaupimasis Klaipėdos valstybinio jūrų uosto teritorijoje yra globali, ilgalaikė, aplinkosauginio aktualumo problema.

Atsižvelgiant į poveikį aplinkai bei Lietuvos ekonomiką, pagrindinis technogeninių atliekų tvarkymo būdas yra kaupimas sąvartynuose. Tačiau ši praktika gali sukelti didelį aplinkos užterštumą, dėl didelio toksiškų sunkiųjų metalų kiekio atliekose. Vykstant tinkamai nevykdomo sąvartyno procesui į dirvožemį, orą, vandenį išsiskiria didelis kiekis antrinių teršalų – sunkiųjų metalų. Siekiant sumažinti taršą – naudojama stabilizavimo / kietėjimo technologija, potencialiai pavojingoms skystosioms ar kietosioms atliekoms transformuoti į mažiau pavojingas ar net nepavojingas vienalytes kietąsias medžiagas, prieš jas šalinant į sąvartyną. Plačiausiai paplitusi kietinimo technologija yra atliekų stabilizavimas naudojant cementinį rišiklį.

Nors technogeninių atliekų šalinimas turi nekelti pavojaus žmonių sveikatai ir aplinkai, turi būti įrengiami modernūs atliekų sąvartynai, šios sąvokos Lietuvoje yra gana skirtingai suvokiamos ir interpretuojamos. Technogeninių atliekų stabilizavimas naudojant cementines sistemas yra Lietuvos mokslininkų mažai nagrinėjamas utilizavimo būdas, nors kasdienėje aplinkoje šių atliekų tvarkymo problema įgauna vis didesnę susirūpinimą.

Tyrimo tikslas nustatyti ir įvertinti laivų statyboje, remonte ir metalų konstrukcijų gamyboje naudojant lakštinio ir profilinio metalo valymą šratų srautu susidarančių juodųjų metalų dalelių (šratų) ir dulkių atliekų stabilizavimo naudojant cementinį rišiklį potencialą. Tyrimo tikslui pasiekti išskelti tokie uždaviniai:

1. Išanalizuoti mokslinę literatūrą sunkiųjų metalų stabilizacijos tematika ir sudaryti sunkiųjų metalų elgsenos cementinėse sistemose modelį.
2. Nustatyti technogeninių atliekų įtaką cementinių sistemų fizikinėms ir mechaninėms savybėms.
3. Atlikti neorganinių junginių iššiplovimo iš cementinių sistemų tyrimą.
4. Remiantis tyrimo metu gautais rezultatais, sudaryti priklausomybes, padėsiančias pritaikyti rezultatus vertinant agresyvių technogeninių atliekų stabilizavimo galimybes cementinėse sistemose.

## 1. Literatūros apžvalga

Šiame skyriuje bus analizuojama, lyginama ir vertinama mokslinė literatūra, norint iš esmės įvertinti mokslininkų patirtį stabilizuojant technogenines atliekas. Cituojant literatūros šaltinių autorius bus sudaromas sunkiųjų metalų cementinėse sistemose elgsenos modelis, kuriuo remiantis bus atliekamas eksperimentas.

### 1.1. Tyrimų su stabilizuotomis technogeninėmis atliekomis svarba

Persipynusiam pasauliniame kontekste ekosistemos susiduria su sudėtingų junginių taršos lygiu. Žmogaus veikla, gyventojų skaičiaus augimas ir besikeičiantys vartojimo įpročiai yra pagrindiniai veiksniai, slypintys už šios nuolat didėjančios grėsmės aplinkai [1]. Ši globali tendencija susijusi su demografija, ekonomikos augimu, gamybos ir prekybos modeliais, technologine pažanga [1]. Tokias kontrastingas tendencijas atspindi auganti laivybos pramonė, kaip rezultatas vyksta turimų resursų pertvarkymas bei modernizacija. Vykdamas laivybos pramonės plėtrą, auga toksiškų atliekų kiekis, kuris susidaro statant ir atnaujinant laivus, naudojant lakštinio ir profilinio metalo valymo šratų srautu technologiją. Šio technologinio proceso metu susidaro neorganinių junginių atliekos: geležis ar jos turintys junginiai, manganas, silicis, cinkas, kalcis, aliuminis, gadolinis, europis, molibdenas, ir kiti junginiai, priskiriami sunkiųjų metalų grupei. Aptariamoms technogeninėms atliekoms yra pilkos spalvos sausos metalo dulkės, sudarytos iš įvairių nugludintų formų dalelių.

Technogeninės atliekos, patekusios į mūsų ekosistemą, tiesiogiai ir netiesiogiai neigiamai veikia aplinkos veiksnius, darančius įtaką žmonijos sveikatai ir gerovei, taip pat mūsų klestėjimui bei gyvenimo lygiui [1]. Tokie veiksniai yra kenksmingi mūsų aplinkai. Patekusios į aplinką sunkiųjų metalų turinčios atliekos daro neigiamą įtaką ekosistemoms, žmogaus organizme sunkieji metalai sutrikdo vidaus organų veiklą bei pažeidžia centrinę nervų sistemą. Visi šie veiksniai gali apriboti mūsų galimybes ateityje naudotis pagrindiniais aplinkos teikiamais turtais, tokiais kaip grynas oras, švarus vanduo ir derlingas dirvožemis [1].

Siekiant efektyviau išspręsti blogėjantį pasaulinį ekologinį statusą ir užkirsti kelią sveikatos blogėjimui, svarbu surasti kompleksinius sprendinius į aplinką išsiskiriančių šių toksiškų, mutageninių atliekų kontroliavimui. Būtina taikyti labiau integruotą požiūrį į kompleksinį aplinkos bei sveikatos problemų sprendimą, norint apsaugoti Europos bei pasaulio gamtinį kapitalą [1]. Būtina imtis ekologinių inovacijų, kurios mažintų laivų statybos modernizavimo metu išsiskiriančių atliekų poveikį aplinkai per visą savo gyvavimo ciklą. Kaip padarinys bus patenkinti visuomenės poreikiai mažiau žalingais būdais [1].

Atsižvelgiant į poveikį aplinkai bei Lietuvos ekonomiką, vienintelis logiškas šių atliekų tvarkymo būdas yra kaupimas sąvartynuose. Taikydami tokį atliekų tvarkymo modelį, susiduriame su teršalų išplitimu ekosistemoje visuose atliekos egzistavimo etapuose. Toks veiksnys kaip atliekų fizikinių, cheminių savybių projektavimas prasidėjus jos gyvavimo laikotarpiui yra pagrindinis kompleksinių problemų, susidarančių dėl jos atsiradimo, sprendimo būdas. Atliekų stabilizacija / kietinimas, kurio metu yra pakeičiamos atliekų chemines ir fizikines savybes yra atliekų tvarkymo priemonė, kuri sumažintų žalingus veiksnius susijusius su atliekų šalinimu sąvartynuose. Tačiau toks susidarančių atliekų tvarkymo modelis Lietuvoje yra retai taikomas bei nagrinėjamas.

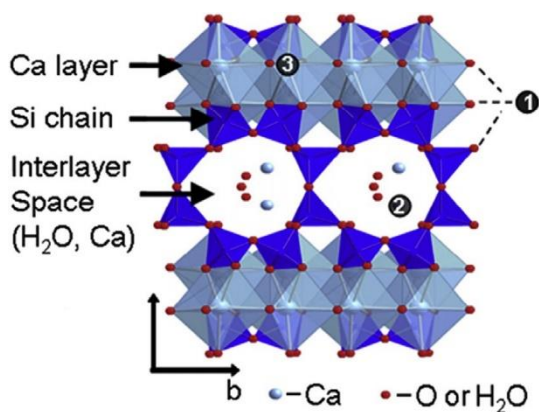
Atkurti ekosistemų stabilumą ir padidinti žmonių gerovę užtrunka gerokai ilgiau nei sumažinti aplinkai daromą neigiamą poveikį [1]. Todėl pagrindinį dėmesį skirdami šių technogeninių atliekų šalinimo veiksmingumui didinti, jas stabilizuojant / kietinant įgyvendinsim prisitaikymo prie neišvengiamų toksiškų, mutageninių atliekų susidarymo koncepcijos. Minimimi teigiami prevenciniai veiksmai sukurs sistemą, kuri užkirs kelią pavojui prieš jam susidarant.

## 1.2. Atliekų stabilizavimo pristatymas

Daugelis kietųjų atliekų yra priskiriamos toksiškoms (pavojingoms), vien dėl to, kad jų sudėtyje yra neorganinių junginių, kurie kitaip nei organiniai teršalai, išsiskyrę į aplinką nesuyra. Atliekų stabilizacija yra tinkama priemonė stabdyti taršą neorganiniais junginiais, pakeičiant jų chemines ir fizikines savybes. Šiam tikslui pasiekti šiuolaikiniame pasaulyje yra sukurta keletas stabilizacijos / kietinimo būdų: geopolimerų pagrindu, karbonizacija, cemento pagrindu, ir kitos [2]. Tarp išvardintų metodų kietinimas naudojant cementinį rišiklį labiausiai tinkamas technogeninių atliekų iš birios formos pakeitimui į tankią stabilią fazę. Sunkiųjų metalų stabilizacijoje išskiriamos dvi grupės: cheminė stabilizacija, sunkiųjų metalų transformavimas į mažiau toksiškas ir tirpias formas; fizinis surišimas – sunkiųjų metalų fazės pakeitimas į stabilesnę, mažesnio pralaidumo, atsiskyrusią nuo aplinkos [2]. Paprastai šitie mechanizmai dirba vienu metu – cheminė stabilizacija vyksta atomų masteliu, o fizinė – mikronų skalėje [2].

### 1.2.1. Cheminė stabilizacija

Cheminės stabilizacijos metu, kaip rišiklį naudojant cementą, sunkieji metalai įsiterpia į hidratacijos metu susidarančio kalcio hidrosilikato, etringito matricą [2]. Taip pat sunkieji metalai gali reaguoti su užpildais ar priedais esančias mišinyje [2]. 1 paveikslėlyje pateiktas galimas sunkiųjų metalų elementų išsidėstymas po hidratacijos proceso.



1 pav. Apytikslis sunkiųjų metalų išsidėstymas kalcio hidrosilikato matricoje [2]

### 1.2.2. Fizinis surišimas

Fizinis surišimas yra stabilizacijos metodas, kurio metu sunkieji metalai yra apribojami nuo susisiekimo su terpėmis, kuriose jie gali išsiplauti. Jie yra įterpiami į sistemą, kurioje yra sukuriama kliūtys jų migracijai. Tai lemia mažesnę atliekų paviršių, kuris sąveikauja su atmosfera. Tačiau ant šių naujai sudarytų stabilių sistemų paviršiaus visada liks sunkiųjų metalų atliekų [2]. Svarbiausi fizinio surišimo rodikliai, yra naujai sudarytos medžiagos vientisumas, mažas pralaidumas. Esant dideliame vandens pralaidumui sunkieji metalai bus išplaunami. Kitas fizinis parametras, turintis

įtakos fiziniam atliekų stabilumui – mechaninis stiprumas. Mechaninis stiprumas parodo atliekų formos sugebėjimą išlaikyti vientisumą [2]. Didesnio mechaninio stiprumo elementas geriau išlaikys vientisumą lyginant su mažesnio stiprumo formos atlieka [2]. Jei vientisoje atliekų formoje dėl nepakankamo mechaninio stiprumo susidaro paviršinių ar giluminių defektų, stabilizacijos efektas sumažėja.

### **1.3. Teorinis technogeninių atliekų cementinėse sistemose modelis**

#### **1.3.1. Atliekų stabilizavimo, naudojant cementinį rišiklį, pristatymas**

Stabilizacija cemento pagrindu yra procesas, kurio metu pavojingos medžiagos paverčiamos mažiau mobiliomis ir toksiškomis [3]. Atliekų stabilizacija cemento pagrindu buvo plačiai naudojama branduolinių atliekų konservavimui, vėliau ši technologija buvo pritaikyta kitų pavojingų atliekų utilizavimui, saugojimui. Labiausiai paplitusi stabilizacija, kur pirminis rišiklis naudojamas portlandcementis. Tačiau ši technologija gali būti efektyvi naudojant kalkes, lakiuosius pelenus, šlaką ir kitas rišamąsias medžiagas [3]. Rišiklio pasirinkimas daro įtaką sujungtų komponentų kietėjimo procesui. Kadangi labiausiai paplitęs ir geriausiai ištirtas rišiklis yra portlandcementis, šiame darbe jį ir nagrinėsime. Teršalų stabilizavimas cementu yra pasiekiamas apvelkant taršiąsias daleles cementine tešla, kurios, sukietėjusios, sudaro kietą cementinio akmens formą, kaip rezultatas gaunamas ilgalaikis atliekų stabilumas. Atliekos yra izoliuojamos tokios formos, kai padidėja jos tūris ir masė, todėl sumažėja toksiškų medžiagų išsiskyrimas į aplinką [3].

#### **1.3.2. Technogeninių atliekų cementinėse sistemose mechanika**

Atliekų stabilizavimas cheminių procesų rezultatas, kurių metu atliekos ir jų aplinka pasikeičia ir tampa stabilesnės, mažiau pavojingos formos [3]. Mobilumo pokyčiai pirmiausiai atsiranda dėl to, kad iš birios, skystos atliekų fazės teršalai paverčiami patvaria, stabilia faze [3]. Nevienalyčių fazių atliekų paplitimas aplinkoje yra labiau nuo aplinkos sąlygų priklausomas procesas. Vientisos, kietos fazės teršalai iš esmės yra apsaugoti nuo aplinkos sąlygų įtakos jų stabilumui. Kietėjimas daro įtaką pirminėms atliekų fizikinėms ir mechaninėms savybėms. Gerai sukietėjusios, įgavusios vienalytę būseną atliekos nesudarys birios medžiagos arba skysčio, kaip rezultatas bus pasiektos geresnės mechaninės savybės. Tokios būsenos medžiagos ne tik atsparesnės aplinkos poveikiui, bet yra supaprastinamas ir jų eksploatavimas. Vykdamas sąvartyno procesą su surištomis atliekomis, jų neigiamas poveikis aplinkai sumažėja, jos nesudaro iš laisvų dalelių, kurios lengvai išsiplauna į aplinką. Stabilizavimo / kietėjimo proceso metu paprastai sukuriama vienalytė didesnių formų medžiagos lyginant, su pirmine atliekų stadija [3]. Tai daro įtaką mažesniai tūrio / ploto santykiui, kaip rezultatas sumažėja tikimybė teršalų išsiskyrimui į aplinką [3]. Stabilizuoti / sukietėję teršalai pasižymi mažesniu pralaidumu [3]. Jei sukietėjusi medžiaga pasižymi mažesniu skysčio pralaidumu, tai skysčiai tekės ne per medžiagą, o aplink ją, taip yra sustabdomas toksiškų medžiagų išsiskyrimas.

#### **1.3.3. Atliekų stabilizavimo, naudojant cementą, trūkumas**

Pagrindinis atliekų stabilizacijos / kietinimo su portlandcemenčiu trūkumas – teršalų sudedamųjų dalių trukdymas hidratacijos reakcijoms. Elementai, esantys atliekose, gali tiek paspartinti, tiek sulėtinti hidrataciją. Hidratacijos reakcijos normalizavimas yra pagrindinis stabilizavimo / kietinimo technologijos tiriamasis objektas. Norint išvengti atliekų įtakos hidratacijos procesui, gaminant

mišinius gali būti naudojami cheminiai priedai, kurie kontroliuotų šį procesą. Kaip pavyzdys gali būti naudojamas skystas stiklas, norint išvengti uždelstos hidratacijos.

#### **1.3.4. Stabilizacijos, naudojant cementą, ilgaamžiškumo vertinimas**

Pagrindinis metodas charakterizuoti atliekų stabilizavimą / kietėjimą yra apdirbtos medžiagos gniuždymo stiprio nustatymas, tačiau šio parametro svarba labiausiai priklauso nuo tolimesnių atliekų laikymo sąlygų. Kitas svarbus dalykas yra nustatyti ilgalaikį atliekų stabilumą esant naujai vientisai fazei [3]. Stipresnės atliekų rūšys yra linkusios laikui bėgant ardyti naujai sudarytą vienalytę fazę, todėl pirminių tyrimų metu įgautos charakteristikos negali būti deklaruojamos ilgalaikiam poveikiui. Ilgalaikis naujos fazės įsisavinimas yra svarbus atliekos gyvavimo cikle, kadangi smulkių dalelių atliekos yra linkusios išsiskirti į aplinką. Svarbu paminėti, kad taikant vandens pralaidumo, užšalimo atšilimo tyrimus ilgaamžiškumui vertinti, svarbu tinkamai nustatyti sąlygas kuriomis bus vykdomas naujai sudarytų medžiagų sąvartyno procesas. Tyrimuose, kurie yra naudojami statybinių medžiagų ilgalaikiam tvarumui vertinti, gauti rezultatai ne visada parodys realius stabilizuotų atliekų ilgaamžiškumo parametrus. Kaip pavyzdys yra sąvartyne susidarančio vandens parametrai, kurie veiks atliekas ir ne visada atitiks statybinėms konstrukcijoms keliamus reikalavimus. Vienas iš svarbiausių stabilizuotų atliekų parametrų – pralaidumas vandeniui, juo yra prognozuojama, koku mastu vanduo skverbsis pro atliekas [3]. Atliekų formoje su neporinga struktūra, toksiški elementai bus paskleidžiami į aplinką lėčiau. Dažniausia tyrimai su medžiagomis yra atliekami jas suformavus ir atliktų bandymų visuma yra interpretuojamas naujos medžiagos ilgalaikis tvarumas. Stabilizuotų atliekų, kur rišiklis yra naudojamas portlandcementis, fizikinės mechaninės savybės dėl hidratacijos procesų keičiasi laikui bėgant. Nors hidratacija tęsiasi ilgą laiką ir gali padidinti gaminių stiprumą ir sumažinti poringumą, gaminiuose su atliekomis gali atsirasti pokyčių hidratacijos kinetikoje. Karbonizacija gali uždelsti hidratacijos procesą, dėl sulfatų įtakos gali atsirasti pakitimų vienalytėje struktūroje. Tikėtina, kad platus cheminių elementų išsibarstymas atliekose gali sukelti panašų ilgalaikį poveikį, kaip rezultatas – nauja vienalytės fazės medžiaga įgaus mažesnę stiprumą bei bus suardyta porų struktūra per kurią teršalai turės galimybę skintis į aplinką.

#### **1.3.5. Stabilizavimo, naudojant cementą, efektyvumo vertinimas**

Atliekų stabilizavimo / kietinimo efektyvumo vertinimas turi būti grindžiamas poveikiu aplinkai po pakartotinio panaudojimo ar šalinimo [3]. Atliekant tokį įvertinimą būtų atsižvelgiama į visą atliekos egzistavimo laikotarpį. Konservatyviausiais būdas nusakyti poveikį aplinkai yra visų kenksmingų atliekų išsiskyrimo vertinimas, tačiau naudojant tokį modelį gauti rezultatai neatitiks realios situacijos. Realistiškas būdas nustatyti galimai į aplinką išsiskiriančių kenksmingų medžiagų kiekį yra paremtas išsiplovimo bandymais, atliktais sąvartyno periodo sąlygomis. Sunkieji metalai cementinėse sistemose gali reaguoti vienu ar keliais iš šių būdų: mikrokapsuliacija, absorbcija, pasyvacija, nusėdimas, cheminė absorbcija, paviršiaus manai, jonų mainai. Bendrai yra naudojami išsiplovimo tyrimai nustatyti sunkiųjų metalų išsiskyrimą iš cementinės sistemos. Šie bandymai yra atliekami ilgą laiką naudojant vandenį, kuris atitiktų sąlygas, susidarančias atliekų laikymo periodu. Naudojant didelį vandens kiekį, lyginant su tiriama medžiaga, nustatomas išsiplovimo kiekis nuo atliekos masės dalies. Kuo tiksliau laboratorinėmis sąlygomis atkartojami eksploatavimo metu susidarantys išsiplovimo procesai, tuo tiksliau galime vertinti galimą poveikį aplinkai.

## 1.4. Mokslinių tyrimų apžvalga

Šiame poskyryje bus analizuojami moksliniai straipsniai, susiję su sunkiųjų metalų išsiplovimo iš cementinių sistemų tematika, apibendrinami atliktų tyrimų rezultatai, akcentuojant bandinių mechanines savybes ir gautas sunkiųjų metalų išsiplovimo reikšmes. Ši analizė padės geriau suprasti technogeninių atliekų cementinėse sistemose tyrimų modelį, kurį pritaikysime šiame baigiamajame projekte.

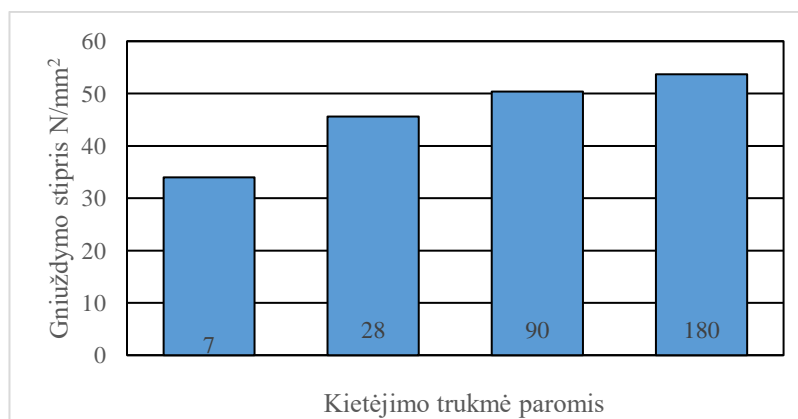
### 1.4.1. Sunkiųjų metalų imobilizacija naudojant portlandcementį

Moksliniame straipsnyje išsamius sunkiųjų metalų: Pb, Cu, Cr, Zn, Cd, Mn imobilizacijos tyrimus atliko mokslininkai Giergiczny ir Krol [4]. Šiame moksliniame darbe aprašomi sunkiųjų metalų išsiplovimo tyrimo metu gauti rezultatai. Šio bandymo metu buvo stabilizuojamos toksiškos atliekos, naudojant tokias medžiagas: portlandcementis (OPC), lakieji pelenai, gaunami iš juodosios anglies degimo proceso (FA), ketaus gamybos metu susidaranti šlako granulės (GGBFS) ir lakieji pelenai, gaunami iš rudosios anglies degimo proceso (FFA). Naudojant šias medžiagas buvo pagaminti tokių sudėčių mišiniai, sudėty pateiktos 1 lentelėje.

1 lentelė. Bandinių sudėtys [4]

Bandinio numeris	Komponentai procentais, %			
	OPC	FFA	FA	GGBFS
I	100	-	-	-
II	20	30	-	50
III	30	30	40	0
IV	15	15	-	85

Gavus išsiplovimo rezultatus, buvo nustatyta, kad geriausiai sunkiuosius metalus izoluoja mišinys, kurio sudėtyje yra tik įprastinis portlandcementis, todėl toliau analizuosime naudojant jį gautus duomenis. Į įprastinio portlandcemenčio matricos sudėtį, tirpių druskų pavidalu, buvo įmaišomi šie sunkieji metalai: Pb, Cu, Cr, Zn, Cd, Mn. Iš tyrimo metu gautų cemento akmenų bandinių buvo paimami 100 gramų mėginiai, kurie susmulkinami iki 10 mm dalelių dydžio ir patalpinami į distiliuotą vandenį, kurio pH7 ir 24 valandas laikomi šiame vandenyje. Tokiu būdu buvo paruošti vandens mėginiai, tolimesniems sunkiųjų metalų išsiplovimo tyrimams. Prieš bandinių paruošimą išsiplovimo tyrimui, buvo nustatytas gniuždymo stipris, rezultatai pateikti 2 paveikslėlyje.

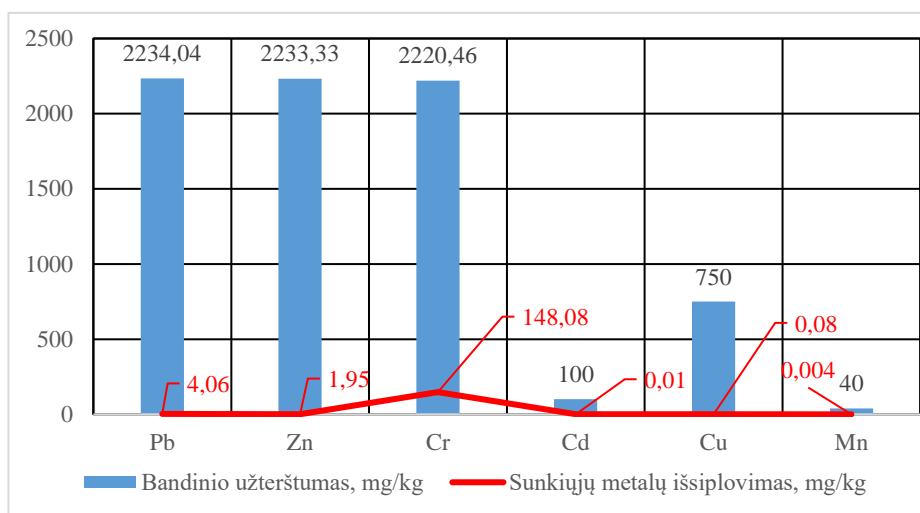


2 pav. Gniuždymo stipris [4]

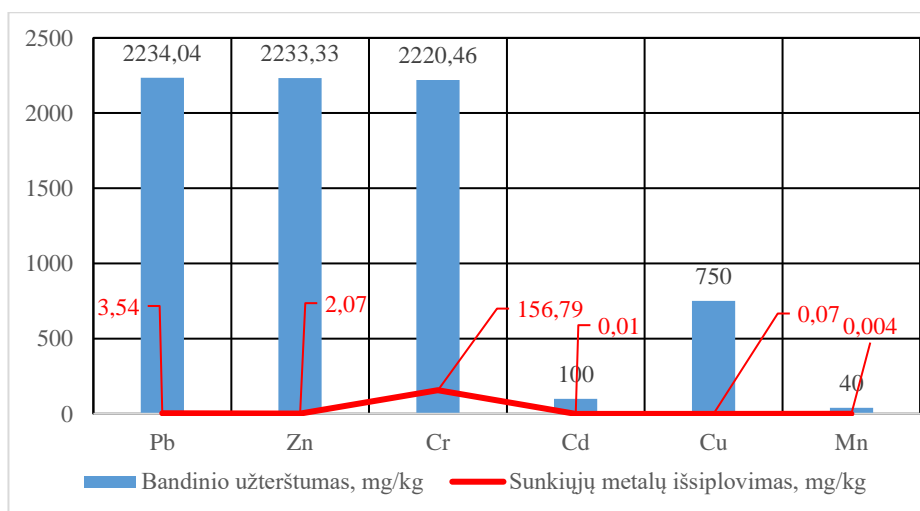
Analizuojamų bandymų metu, toksiškos atliekos mišinyje sudarė 20%, nuo bendros mišinio masės, iš kurių 1 % buvo sunkieji metalai. Toliau grafiškai pateiksiu atliekų masę mišinyje prieš išsiplovimą, po išsiplovimo ir kokia procentinė dalis sunkiųjų metalų neišsiplovė.

**2 lentelė.** Išsiplovimas ir izoliavimo efektyvumas [4]

Cheminis elementas	Pb	Zn	Cr	Cd	Cu	Mn
Bandinio užterštumas, mg/kg	2234,04	2233,33	2220,46	100,00	750,00	40,00
Sunkiųjų metalų išsiplovimas po 28 dienų, mg/ kg	4,06	1,95	148,08	0,01	0,08	0,004
Izoliavimo lygmuo, po 28 dienų %	99,82	99,91	93,33	99,99	99,99	99,99
Sunkiųjų metalų išsiplovimas po 90 dienų, mg/ kg	3,54	2,07	156,79	0,01	0,07	0,004
Izoliavimo lygmuo, po 90 dienų %	99,84	99,91	92,94	99,99	99,99	99,99



**3 pav.** Išsiplovimo rezultatai po 28 parų hidratacijos [4]



**4 pav.** Išsiplovimo rezultatai po 90 parų hidratacijos [4]

Aptariamo tyrimo metu buvo nustatyta, kad sunkiųjų metalų jonų izoliavimo efektyvumas priklauso nuo hidratacijos laiko. Jis auga laikui bėgant, arba įgauna aukštą vertę pradžioje hidratacijos ir nekinta laikui bėgant [4]. Tai atspindi grafiškai pateikti rezultatai. Imobilizacijos efektyvumas buvo įrodytas



kietinimo eksperimentu, su atliekomis turinčiomis sunkiųjų metalų savo sudėtyje [4]. Šių konkrečių elementų imobilizacija yra su hidratacijos procesais susijusių veiksnių pasekmė.

Tyrimui apibendrinti buvo formuojama tokia išvada: sunkiųjų metalų izoliacija juos įmaišant į cementinių sistemų matricą aplinkosauginiu požiūriu yra naudingas procesas, surišti sunkieji metalai neišsiskiria į aplinką ir gali būti saugiai laikomi arba panaudoti praktiškai, pavyzdžiui kelių tiesime [4].

#### 1.4.2. Sunkiųjų metalų imobilizacijos priklausomybė nuo aplinkos sąlygų

Moksliniame straipsnyje išsamius sunkiųjų metalų išsiplovimo tyrimus atliko mokslininkai: Song, Gu, Zhu, ir Yuan [5], jų darbe aprašomi sunkiųjų metalų išsiplovimo tyrimo metu gauti rezultatai. Šio bandymo metu, nuotekų dumblas buvo stabilizuojamas, kietinimas cementiniais rišikliais, norint sumažinti neigiamą poveikį aplinkai. Išdžiovintame dumble gaunamų sunkiųjų metalų kiekiai pateikti 3 lentelėje.

**3 lentelė.** Išdžiovinto dumblo sudėtis [5]

Sunkusis metalas	Kiekis, mg/kg
Cr	43,18
Cu	146,96
Ni	29,32
Pb	38,50
Zn	658,74
Cd	0,94

Norėdami gauti tikslius rezultatus, tyrimo metu, mokslininkai turėjo tiksliai atkartoti sąvartyno eksploatacijos metu susidarancias sąlygas. Todėl bandiniai buvo tiriami 4, 7, 10 pH aplinkoje ir 10, 25, 35 °C temperatūroje. Bandiniai buvo formuojami į 40x40x40 mm kubelius naudojant: cementą, lakiuosius pelenus, priedus, darančius įtaką ankstyvam stipriui ir kietėjimui bei kietinami 20 °C temperatūroje, 28 paras. Šiame straipsnyje aptariami išsiplovimo tyrimai buvo paremti difuzija – procesu, kai skystos arba dujinės medžiagos molekulės skverbiasi iš didesnės koncentracijos vietų link mažesnės koncentracijos. Todėl rezultatai yra pateikiami difuzijos efektyvumo koeficiento reikšmėmis.

Remiantis Fiko difuzijos modeliu, difuzijos efektyvumo koeficientas apskaičiuojamas:

$$D_e = \left( \frac{a_n/A_0}{(\Delta t)_n} \right)^2 \cdot \left( \frac{V}{S} \right) \cdot T_n \quad (1)$$

čia: V – bandinio tūris, cm<sup>3</sup>;

S – geometrinis badinio paviršiaus plotas, cm<sup>2</sup>;

A<sub>0</sub> – tiriamo elemento koncentracija prieš išsiplovimo bandymą;

a<sub>n</sub> – tiriamo elemento koncentracija po išsiplovimo bandymo;

$$(\Delta t)_n = t_n - t_{n-1}, \text{ s};$$

$T_n$  – praėjęs laikas iki vidurio išsiplovimo periodo  $n$ , s;

$D_e$  – efektyvusis difuzijos koeficientas,  $\text{cm}^2/\text{s}$ .

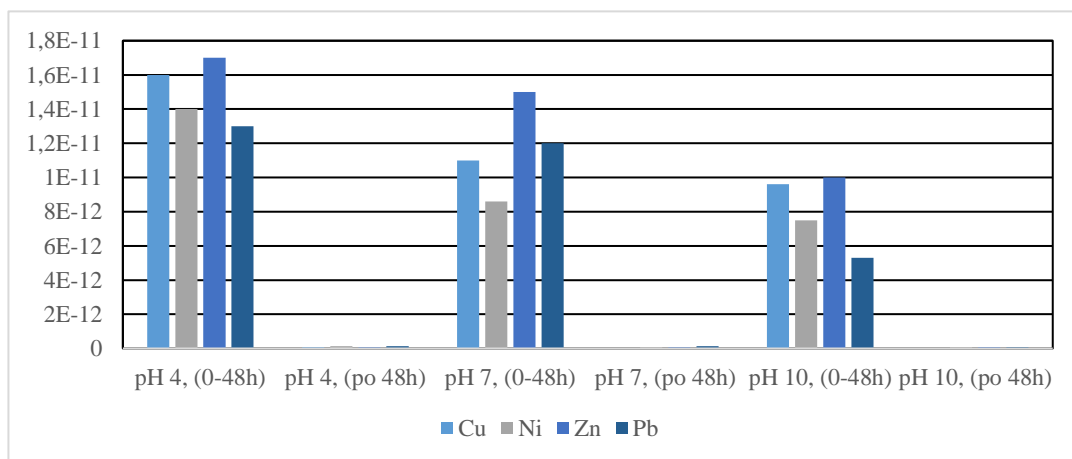
Sunkiųjų metalų išsiplovimo tyrimui, buvo pasirinkti šie elementai: Cu, Ni, Zn, Pb. Išsiplovimas buvo nustatomas, atliekant pusiau dinaminį išsiplovimo bandymą. Šiame tyrime sukietėjusios nuotekų dumblo atliekos buvo susmulkinamos ir uždarame inde maišomos distiliuotame vandenyje, kai skysčio ir kietosios medžiagos santykis buvo 10:1. Toliau grafiškai pateiksiu efektyvaus difuzijos koeficiento reikšmes, gautas bandinius tiriant skirtingomis sąlygomis.

**4 lentelė.** pH įtaka efektyvaus difuzijos koeficiento reikšmėms pasirinktiems metalams [5]

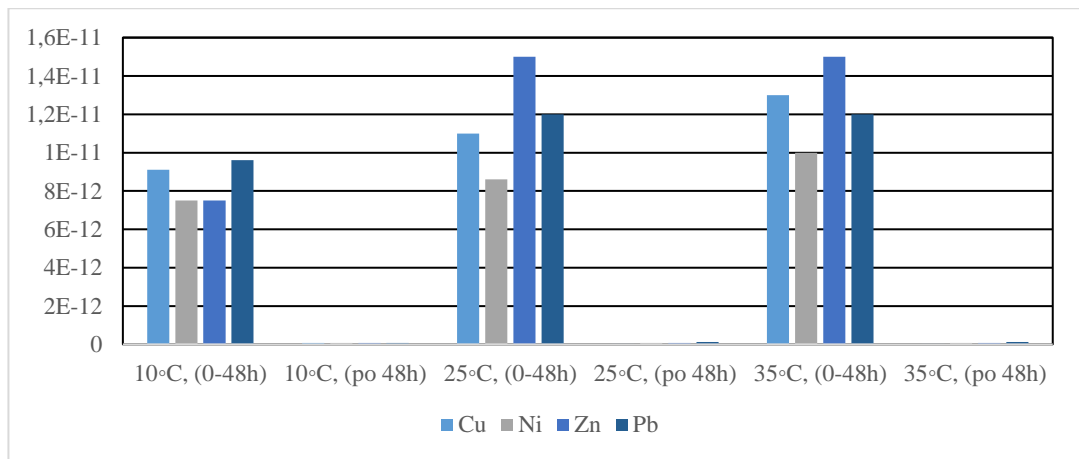
Elementas	pH 4, (0-48h)	pH 4, (po 48h)	pH 7, (0-48h)	pH 7, (po 48h)	pH 10, (0-48h)	pH 10, (po 48h)
Cu	$1,6 \times 10^{-11}$	$7,1 \times 10^{-14}$	$1,1 \times 10^{-11}$	$3,1 \times 10^{-14}$	$9,6 \times 10^{-12}$	$3,1 \times 10^{-14}$
Ni	$1,4 \times 10^{-11}$	$1,3 \times 10^{-13}$	$8,6 \times 10^{-12}$	$7,1 \times 10^{-14}$	$7,5 \times 10^{-12}$	$7,1 \times 10^{-14}$
Zn	$1,7 \times 10^{-11}$	$7,1 \times 10^{-14}$	$1,5 \times 10^{-11}$	$7,1 \times 10^{-14}$	$1,0 \times 10^{-11}$	$7,1 \times 10^{-14}$
Pb	$1,3 \times 10^{-11}$	$1,3 \times 10^{-13}$	$1,2 \times 10^{-11}$	$1,3 \times 10^{-13}$	$5,3 \times 10^{-12}$	$7,1 \times 10^{-14}$

**5 lentelė.** Temperatūros įtaka efektyvaus difuzijos koeficiento reikšmėms pasirinktiems metalams [5]

Elementas	10°C, (0-48h)	10°C, (po 48h)	25°C, (0-48h)	25°C, (po 48h)	35°C, (0-48h)	35°C, (po 48h)
Cu	$9,1 \times 10^{-12}$	$7,1 \times 10^{-14}$	$1,1 \times 10^{-11}$	$3,1 \times 10^{-14}$	$1,3 \times 10^{-11}$	$3,1 \times 10^{-14}$
Ni	$7,5 \times 10^{-12}$	$7,1 \times 10^{-14}$	$8,6 \times 10^{-12}$	$7,1 \times 10^{-14}$	$1,0 \times 10^{-11}$	$7,1 \times 10^{-14}$
Zn	$7,5 \times 10^{-12}$	$7,1 \times 10^{-14}$	$1,5 \times 10^{-11}$	$7,1 \times 10^{-14}$	$1,5 \times 10^{-11}$	$7,1 \times 10^{-14}$
Pb	$9,6 \times 10^{-12}$	$7,1 \times 10^{-14}$	$1,2 \times 10^{-11}$	$1,3 \times 10^{-13}$	$1,2 \times 10^{-11}$	$1,3 \times 10^{-13}$



**5 pav.** pH įtaka efektyvaus difuzijos koeficiento reikšmėms pasirinktiems metalams [5]



**6 pav.** Temperatūros įtaka efektyvaus difuzijos koeficiento reikšmėms pasirinktiems metalams [5]

Atlikus pusiau dinaminį išsiplovimo bandymą, buvo nustatyta, kad ankstyvajai išsiplovimo fazei būdingas aukštesnis išplovimo greitis, praėjus šiai fazei sunkieji metalai išsiskyrė gana lėtai. Bandiniam su žemu pH būdingos aukštesnės difuzijos koeficiento reikšmės, toks bruožas sietinas su cementinės sistemos matricos struktūros suardymu, dėl rūgšties keliamos erozijos. Taip pat, dėl aukštesnės temperatūros suaktyvėja difuziniai reiškiniai, todėl prie 35 °C temperatūros pasireiškė aukštesnės difuzijos koeficiento vertės.

Tyrimui apibendrinti buvo formuojama tokia išvada: kietinimas rišikliais, kur pagrindinė sudėtinė dalis yra cementas, tinkamas būdas izoliuoti sunkiuosius metalus, atlikus pusiau dinaminį išsiplovimo testą, rezultatai parodė, kad esant žemam pH ir aukštesnei temperatūrai sunkiųjų metalų išsiplovimas vyksta intensyviau [5].

### 1.4.3. Neorganinių junginių išsiplovimas iš lakiųjų pelenų ir cemento monolito

Moksliniame straipsnyje išsamius neorganinių junginių išsiplovimo iš lakiųjų pelenų ir cemento akmens tyrimus atliko mokslininkai: Yu, Nagataki, Lin, Saeki, Hisada [6]. Šiame darbe buvo tiriamas neorganinių junginių išsiplovimas ir išsiplovimo elgsena cementinėse sistemose, su lakiisiais pelenais. Tyrimo metu nustatytas sunkiųjų metalų ir toksiškų medžiagų išsiplovimas iš cementinės matricos, su lakiisiais pelenais, papildomai buvo pasiūlytas būdas sumažinti neorganinių junginių išsiplovimą. Šiame tyrime neorganinių junginių išsiplovimas iš cemento ir lakiųjų pelenų akmens buvo nustatomas atliekant tiek ekstrahavimo, tiek „tūrinį išsiplovimo bandymą“, kadangi stabilizuotų sunkiųjų metalų išsiplovimas iš cementinės matricos dažniausiai difuzija paremtas procesas.

Pagrindiniai bandiniai buvo ruošiami naudojant įprastą portlandcementį, smulkios frakcijos smėlį, lakiuosius pelenus ir vandenį, kurio pH 6,8. Papildomai, naudojant dvejus, kitokio tipo lakiuosius pelenus ir aukštakrosnių šlako cementą bei granuliuotą aukštakrosnių šlaką, buvo paruošti dar dviejų skirtingų sudėčių, su skirtingais lakiisiais pelenais bandiniai. Naudojant šias medžiagas, buvo paruoštos 40x40x160 mm prizmės. Sunkiųjų metalų koncentracija naudotose medžiagose pateikta 6 lentelėje. Bandymo metu paruoštų skiedinių proporcijos ir savybės pateiktos 7 lentelėje.

**6 lentelė.** Sunkiųjų metalų koncentracija naudotuose medžiagose, mg/kg [6]

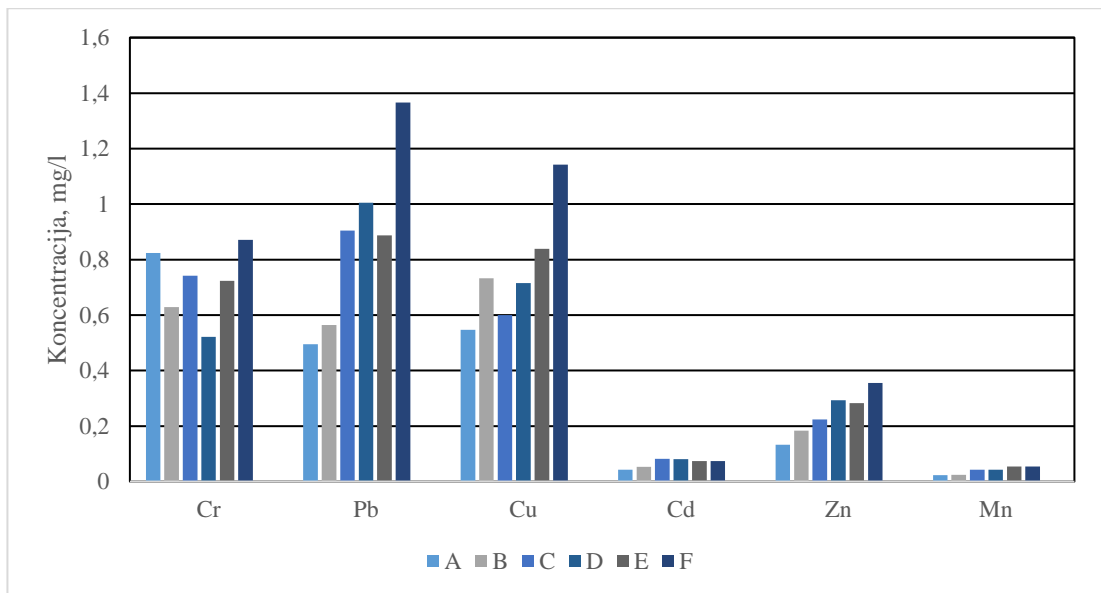
Medžiaga	Cd	Pb	Cr	Mn	Cu	Zn	As	Se
Portlandcementis	0,60	240	80	150	51	60	15	1,5
Aukštakrosnių šlako cementas	0,50	150	60	1410	76	290	13,8	1,4
Lakieji pelenai 1	0,10	50	90	150	51	60	15	1,5
Lakieji pelenai 2	0,12	45	60	270	60	60	18	5,1
Lakieji pelenai 3	0,10	24	58	160	25	30	5,2	5,2

**7 lentelė.** Skiedinių proporcijos ir savybės [6]

Bandiniai	A	B	C	D	E	F
Vanduo / rišiklis	0,50	0,60	0,50	0,60	0,50	0,60
Smėlis / rišiklis	1,60	2,00	1,60	2,00	1,60	2,00
Lakieji pelenai 1, %	0	0	25	25	40	40
Mišinio sklidumas, mm	193	200	201	207	203	210
Gniuždymo stipris, N/mm <sup>2</sup>	51,5	43,7	26,3	22,6	19,2	12,8

„Tūrinis išsiplovimo bandymas“ buvo atliekamas naudojant distiliuotą vandenį. 28 paras kietėjusios monolitinės prizmės buvo padedamos į talpą, kuri vėliau buvo užpilama distiliuotu vandeniu taip, kad būtų pasiektas santykis:  $V_L/V_S = 3,00$ . Čia  $V_L$  – distiliuoto vandens tūris,  $V_S$  – tiriamų bandinių tūris. Pirmas tris savaites vanduo buvo keičiamas, kas tris dienas, penktą ir šeštą savaitę – kas septynias dienas, likusį laiką iki 100 dienų vanduo buvo keičiamas kas dvi savaites, praėjus šimtui dienų – kas dvidešimt aštuonias dienas [6]. Ekstrahavimo tyrimo metu monolitiniai bandiniai buvo sutraiškami ir patalpinami į vandenį, kurio pH 6,2, kadangi vanduo buvo skiedžiamas druskos rūgštimi. Norit išlaikyti vienodą pH lygį, bandymo metu į tiriamas išplovos buvo leidžiamos anglirūgštės dujos. Iš šių bandymų metu gautų išplovų buvo nustatomas šių sunkiųjų metalų išsiplovimas: Cr, Mn, Cu, Zn, Cd, Pb. Atlikus bandymus abiejų tyrimo būdų metu gautos išplovos buvo filtruojamos naudojant 0,45  $\mu\text{m}$  membraninį filtrą, norit pašalinti smulkias daleles ir koloidus. Toliau filtruotos išplovos pateikiamos cheminei analizei.

Po 132 dienas trukusio „tūrinio išsiplovimo tyrimo“ buvo nustatyta, kiek sunkiųjų metalų jonų išsiplovė. Rezultatai pateikti 7 paveikslėlyje.



**7 pav.** Sunkiųjų metalų išsiplovusių iš cementinės matricos koncentracija išplovose [6]

Iš rezultatų matome, kad didindami lakiųjų pelenų koncentraciją bei vandens rišiklio santykį, gauname didesnes išsiplovusių neorganinių junginių koncentracijas išplovose. Ekstrahavimo bandymo metu gautos neorganinių junginių koncentracijos išplovose yra didesnės, tačiau sunkiųjų metalų išsiplovimas taip pat priklausė nuo metalo tipo bei vandens rišiklio santykio ir lakiųjų pelenų koncentracijos.

Sunkiųjų metalų išsiplovimo modelis iš cementinių sistemų su lakiaisiais pelenais sietinas su lakiųjų pelenų rūšimi. Tyrimai parodė, kad naudojant lakiuosius pelenus 2, gaunamos daug mažesnės chromo išsiplovimo reikšmės, lyginant su lakiaisiais pelenais 3, nors abiejuose pelenuose chromo koncentracija yra vienoda. Galime daryti išvadą, kad tokiam reiškiniui, daugiausiai įtaką daro lakiųjų pelenų kilmė: degimo procese naudotų anglių šaltinis, akmens anglių degimo sąlygos, krosnies tipas, lakiųjų pelenų surinkimo būdas [6]. Visi šie veiksniai lemia lakiųjų pelenų reaktyvumą, dalelių dydį, paviršiaus struktūrą, dėl to skiriasi sunkiųjų metalų išsiplovimas naudojant skirtingų šaltinių lakiuosius pelenus [6]. Taip pat bandymo metu buvo nustatyta, kad naudojant aukštakrosnių šlako cemento bei granuliuotą aukštakrosnių šlaką yra sumažinamas chromo išsiskyrimas.

Tyrimui apibendrinti buvo formuojama tokia išvada: iš lakiųjų pelenų ir cemento monolito išsiplovusių sunkiųjų metalų kiekis padidėja, didėjant lakiųjų pelenų kiekiui skiedinyje, bei didėjant vandens rišiklio santykiui. Sunkiųjų metalų koncentracija išplovose daugiausiai priklauso nuo lakiųjų pelenų kilmės [6]. Pridėjus aukštakrosnių šlako cemento ir granuliuoto aukštakrosnių šlako į mišinio sudėtį sumažėja neorganinių junginių koncentracija išplovose [6].

#### **1.4.4. Rišiklių sudėties vertinimas sunkiųjų metalų stabilizacijos procese**

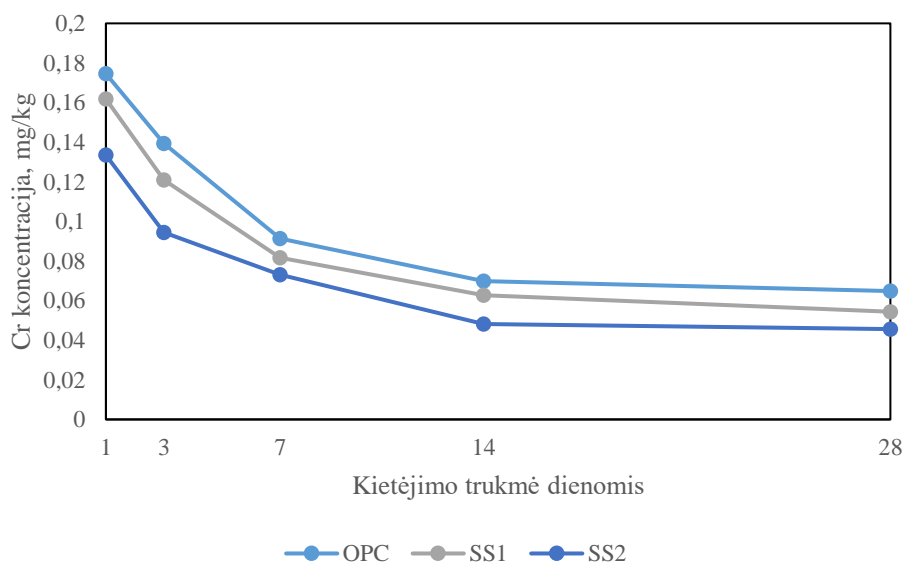
Moksliniame straipsnyje išsamius rišiklio įtakos atliekų stabilizavimui tyrimus atliko mokslininkas Park [7]. Jo darbe tiriamas neorganinių junginių išsiplovimas iš cementinių sistemų, kurios sudarytos iš portlandcemenčio, klinkerio krosnies dulkių ir aliuminatinio cemento. Siekiant tiksliai sumodeliuoti sąvartyno sąlygas, visi bandiniai buvo kietinami ore. Siekiant nustatyti atliekų stabilizavimo efektyvumą, po 28 parų kietėjimo, buvo nustatomas gniuždymo stipris ir sunkiųjų metalų išsiplovimas.

Į trijų skirtingų sudėčių bandinius buvo įmaišoma metalurgijos pramonėje gaunamų neorganinių atliekų dulkės, kurios buvo surenkamos elektrostatiuose filtruose. Sumaišius vandenį, rišiklius bei atliekas buvo gaminami 5x5x5cm bandiniai, su kuriais buvo atliekami gniuždymo stiprio ir išsiplovimo tyrimai. Išsiplovimo tyrimas buvo atliekamas tiriamuosius pavyzdžius susmulkinus iki 5 50 mm dalelių ir panardinus į 6 pH, kurio ir bandinių santykis buvo 10:1. Po šešių valandų maišymo vandenyje buvo atliekama išplovų cheminė analizė. Trijų skirtingų bandinių sudėtys ir gautas sukietėjusios medžiagos gniuždymo stipris pateiktas 8 lentelėje.

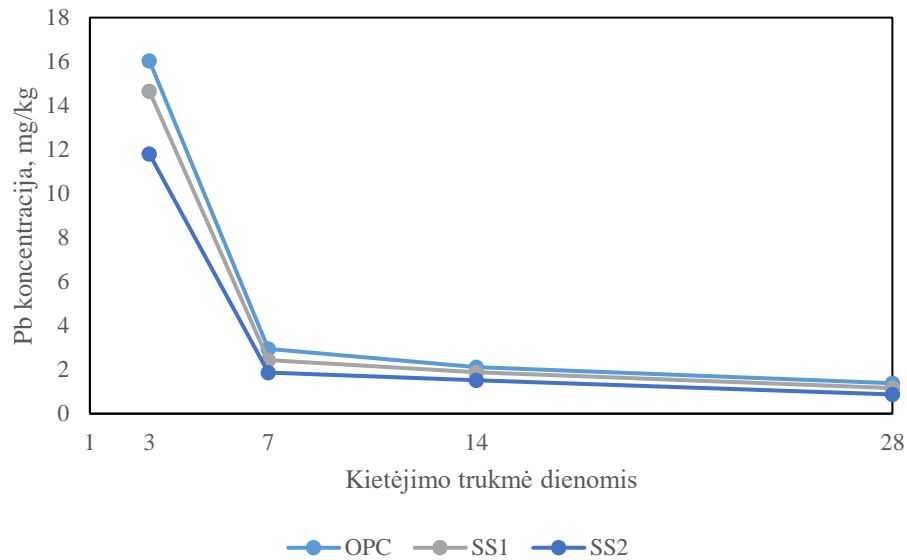
**8 lentelė.** Trijų skirtingų bandinių sudėtys [7]

Bandiniai	Portlandcementis, %	Klinkerio krosnies dulkės, %	Aliuminatinis cementas, %	Gniuždymo stipris, N/mm <sup>2</sup>
OPC	100	-	-	33,24
SS1	80	20	-	32,55
SS2	75	15	10	35,60

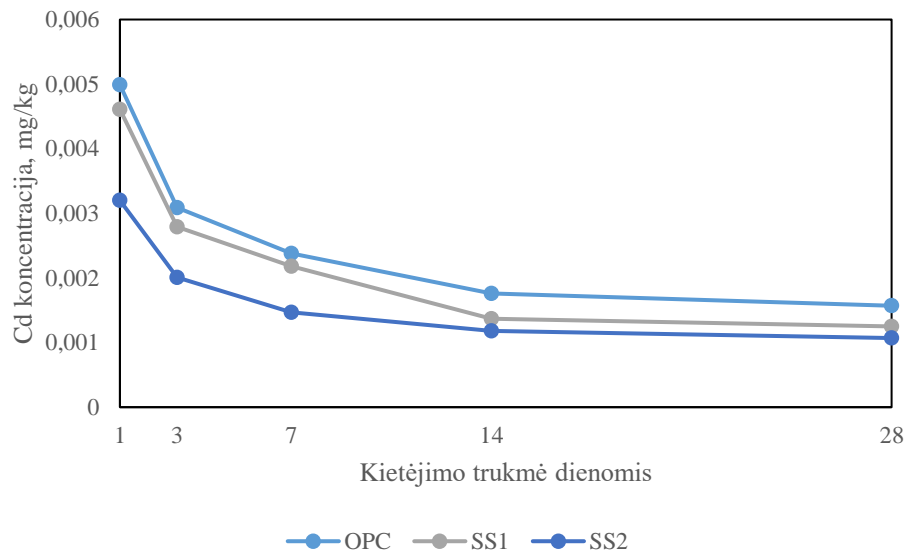
Paveikslėliai 8-10 atvaizduoja rezultatus gautus po išplovų cheminės analizės, pateikta Cr, Cd, Pb koncentracija trijų skirtingų bandinių išplovose.



**8 pav.** Chromo koncentracija išplovose [7]

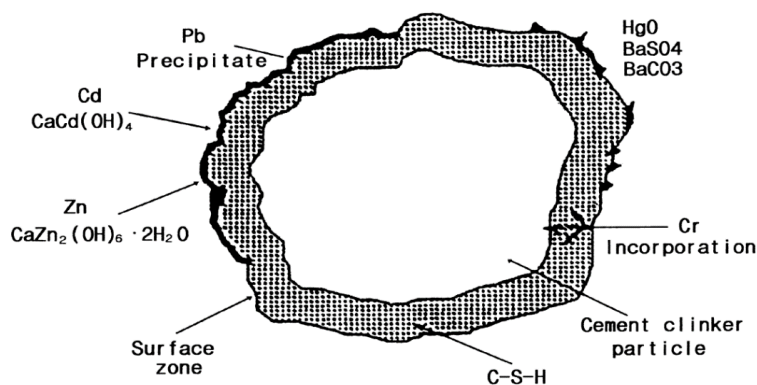


**9 pav.** Švino koncentracija išplovose [7]



**10 pav.** Kadmio koncentracija išplovose [7]

Iš grafiškai pateiktų rezultatų matome, kad sunkiųjų metalų jonų išsiplovimas, iš cementinės matricos, mažėja, ilgėjant bandinių kietėjimo trukmei, taip pat, sunkiųjų metalų jonai įprastinio portlandcemenčio akmenyje išsiplovė labiau, lyginant su mišiniu, kuriame buvo aliuminatinio cemento ir klinkerio krosnies dulkių. Toks rezultatas buvo pasiektas, todėl, kad klinkerio krosnies dulkės ir aliuminatinis cementas greitina hidratacijos procesą. Taip pat buvo pastebėta, kad švino jonų išsiplovė daugiau, nei kitų tirtų sunkiųjų metalų. Buvo pasiektas didesnis švino jonų išsiplovimas, nes švinas įsitvirtina ant hidratacijos produktų paviršiaus, o chromas buvo įtrauktas į kalcio hidrosilikato kristalą [7]. Tuo tarpu kadmio, tiek įsiterpė tiek dalyvavo portlandito mineralo sukūrimo, todėl vietoj  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  atsirado dvigubas junginys  $\text{CdCa}(\text{OH})_2$  [7]. Sunkiųjų metalų stabilizacija cementinės sistemos matricoje pavaizduota 11 paveikslėlyje.



11 pav. Sunkiųjų metalų stabilizacija cementinės sistemos matricoje [7]

Tyrimui apibendrinti buvo formuojama tokia išvada: klinkerio krosnies dulkės, aluminatinis cementas, greitina hidratacijos procesą, todėl yra pasiekiamas greitesnis ir efektyvesnis sunkiųjų metalų surišimas cemento matricoje [7]. Kadmio ir chromo stabilizavimas yra efektyvesnis, nei švino, kadangi Cd, Cr dalyvauja hidratacijos metu susidarančių junginių susidaryme, bei įsiterpia į šių junginių kristalus. Naudojami portlandcementį su klinčių krosnies dulkėmis ir aluminatiniu cementu pasieksime efektyvesnę atliekų surišimą cementinėje sistemoje, todėl bus užtikrintas tvaresnis atliekų tvarkymo procesas.

#### 1.4.5. Cikliškumo įtaka sunkiųjų metalų stabilizacijai cementinėse sistemose

Moksliniame straipsnyje išsamius atliekų stabilizavimo naudojant portlandcementį tyrimus atliko mokslininkai: Li, Poon, Sun, Lo Kirck [8]. Šiame darbe tiriamas dumblo atliekos, gautos iš sisteminių plokščių gamybos linijos, stabilizavimas, cementinėse sistemose. Ši nagrinėjama atlieka pasižymi aukšta koncentracija šių neorganinių junginių: varis, cinkas, švinas. Dumblas buvo stabilizuojamas ir kietinamas skirtingų proporcijų portlandcemenčio ir lakiųjų pelenų tešloje, atlikus gautų cementinio akmens bandinių cheminę analizę, buvo sudarytas atliekose esančių metalų, progresyvaus ciklinio išsiplovimo mechanizmas.

Vario atliekų dumblas buvo džiovinamas 24 valandas ir susmulkinamas, kol gaunama smulki frakcija. Išdžiovinotos ir susmulkintos dumblo atliekos buvo sumaišytos su cementu, lakiisiais pelenais ir distiliuotu vandeniu, kur rišiklio ir vandens santykis buvo 0,4. Gauti bandiniai buvo kietinami kambario temperatūroje 28 dienas. Prieš cheminę analizę, 28 dienas kietėję cemento akmens pavyzdžiai, buvo susmulkinami iki 100 mikronu dalelių dydžio. Bandinių mišinio sudėtys pateiktos 9 lentelėje.

9 lentelė. Bandinių mišinių sudėtys [8]

Bandiniai	Portlandcementis, g	Lakieji pelenai, g	Dumblo atliekos, g
SW1	-	100	100
SW2	60	60	100
SW3	40	40	100
SW4	80	20	100
SW5	100	0	100

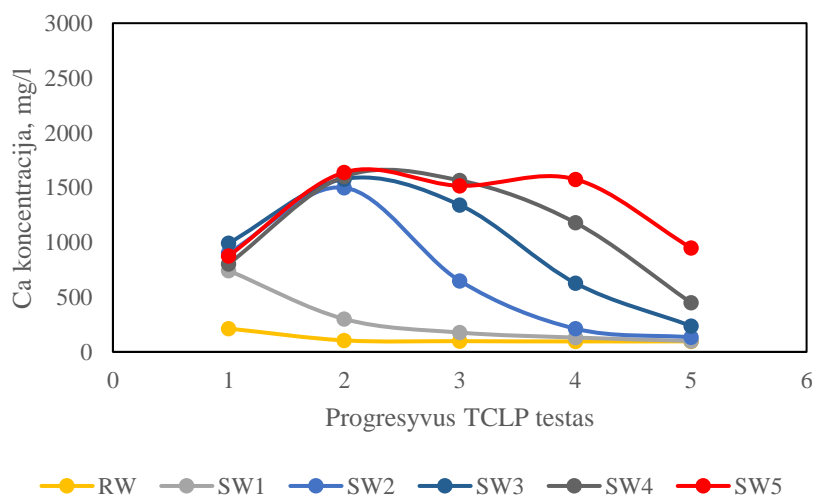


Toliau pateiksiu ir paaškinsiu bandinių, su stabilizuotomis atliekomis cheminę sudėtį. Dumblo atliekos, kurios sudarė ~ 50 % masės dalies, medžiagų reikiamų bandiniams pagaminti, turėjo aukštą vario koncentraciją – (Cu 387,00 mg/kg), cheminėje sudėtyje, kalcis, pagrinde atsirado iš portlandcemenčio, kiti neorganiniai Pb ir Zn gauti iš atliekų. 10 lentelėje pateikta neorganinių junginių koncentracija bandiniuose.

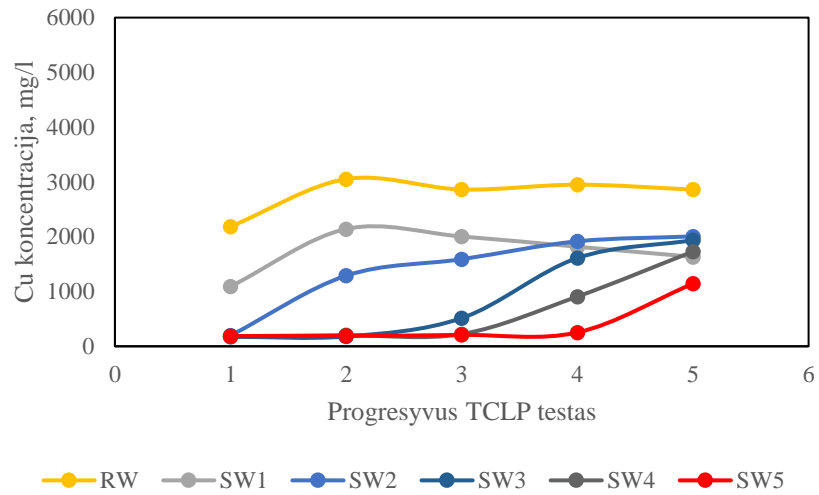
**10 lentelė.** Neorganinių junginių koncentracija bandiniuose [8]

Bandiniai	Ca, mg/kg	Cu, mg/kg	Zn, mg/kg	Pb, mg/kg
Dumblo atlieka (RW)	2660	387000	4630	686
SW1	12100	200000	2630	369
SW2	57700	191000	2480	351
SW3	76000	181000	2370	335
SW4	119000	189000	2400	348
SW5	154000	187000	2400	337

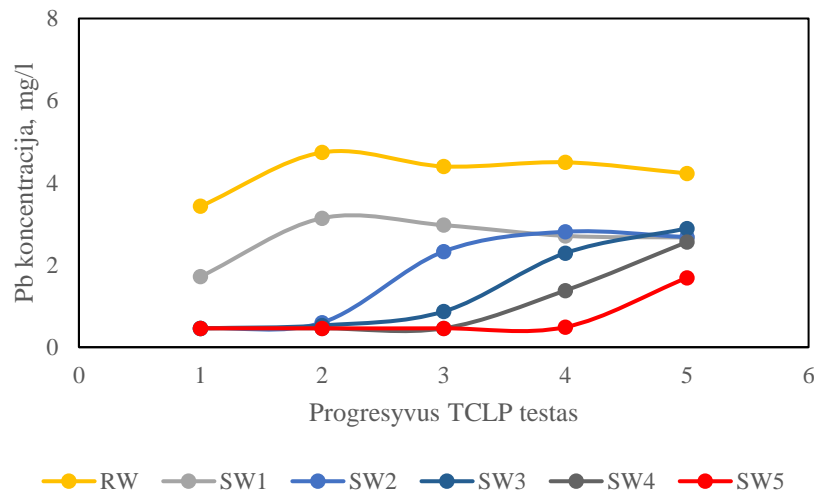
Analizuojamo tyrimo metu, buvo atliekami kelių skirtingų tipų neorganinių junginių stabilizacijos efektyvumo vertinimo bandymai, paremti chemine analize, tačiau šioje mokslinių straipsnių apžvalgoje, bus aptariamas tik vienas – „Toxicity Characteristic Leaching Procedure“ ( TCLP). Ši procedūra yra skirta imituoti sąvartyne susidarančias sąlygas, tokiu būdu gaunama tikslesnė išplovų cheminė sudėtis ir koncentracija. Bandymo metu paimama 10 g tiriamojo objekto, jis patalpinamas į polipropilėninę talpą su 200 ml acto rūgštimi, kurios pH=2,88 ir 18 valandų, kambario temperatūroje sukamas laboratorine centrifuga, gautos išplovos prafiltruojamos ir pateikiamos cheminei analizei. Taikant progresyvų TCLP metodą, ši procedūra kartojama penkis kartus, atnaujinant acto rūgšties tirpiklį. Gauta cheminių junginių koncentracija išplovose pateikta 12-15 paveikslėliuose.



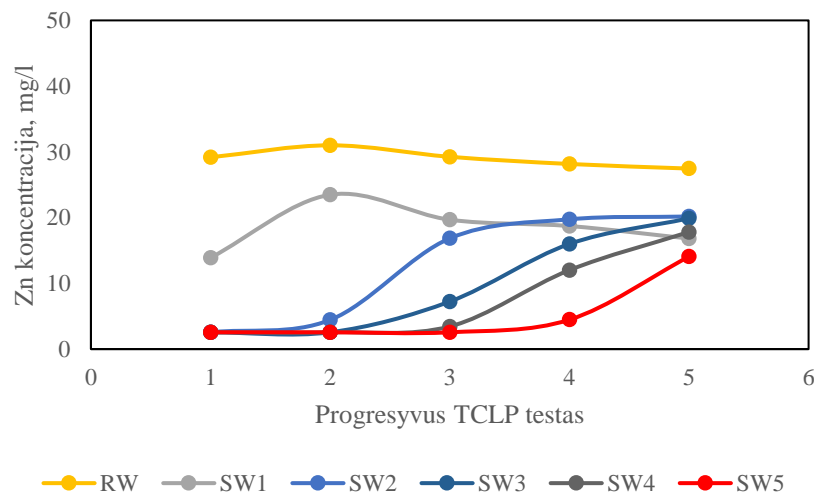
**12 pav.** Ca koncentracija išplovose [8]



**13 pav.** Cu koncentracija išplovose [8]



**14 pav.** Pb koncentracija išplovose [8]



**15 pav.** Zn koncentracija išplovose [8]

12 paveikslėlyje pavaizduota kalcio koncentracija išplovose pagrinde atsiranda dėl portlandcemenčio cheminės sudėties. 13-15 paveikslėliuose išsiskiria du kreivių tipai: bandinių su portlandcemenčiu ir bandinių be. Matome, kad tik dumblo atliekų, arba atliekų surištų tik lakiaisiais pelenais kreivėms būdingas išplovų koncentracijos šuolis ties antra TCLP procedūra, taip pat šių sudėčių bandiniams būdinga aukštesnė neorganinių junginių koncentracija. Likusieji bandiniai su portlandcemenčiu pasižymi mažesne neorganinių junginių koncentracija ir koncentracijos mažėjimu didėjant portlandcemenčio kiekiui, taip pat dėl pH mažėjimo vėlesniuose TCLP procedūros stadijose portlandcemenčio turintys pavyzdžiai pasižymėjo didesne neorganinių junginių koncentracija išplovose. Rūgštinės terpės susidarymas portlandcemenčio akmenyje, suardo hidratacijos metu susidariusią kalcio hidrosilikato matrica, todėl atliekos šiame akmenyje nesudaro stabilios fazės ir jų koncentracija išplovose auga keičiantis išsiplovimo ciklui [8].

Tyrimui apibendrinti buvo formuojama tokia išvada: nuoseklūs cheminių neorganinių stabilizuotų atliekų cheminiai ekstrahavimo tyrimai parodė, kad sunkiųjų metalų savybės atliekose labai priklausė nuo hidratacijos proceso [8]. Ekstrahavimo rezultatai leido manyti, kad Cu ir Zn stabilizuotoje matricoje nusėda ant kalcio hidrosilikato paviršiaus, metalo hidroksidų pavidalu [8]. Metalų išsiplovimo elgsena daugiausiai priklausė nuo susidarančios pH terpės. Išsiplovimo proceso metu ištirpus kalcio hidrosilikatui pH vertė krenta, suyra stabilizuota matrica ir metalų išsiplovimo vertė auga. Sunkiųjų metalų stabilizavimo efektyvumas gali būti laikomas nuo pH vertės priklausomas metalų hidroksidų tirpumo procesas [8].

### **1.5. Literatūros apžvalgos apibendrinimas**

Išanalizavę mokslinius straipsnius, susidarėme sunkiųjų metalų stabilizuotų cementinėse sistemose elgsenos modelį. Buvo nustatyta, kad sunkiųjų metalų jonų izoliavimo efektyvumas priklauso nuo hidratacijos laiko, esant palankiomis kietėjimo sąlygomis, pasiekiamas aukštas atliekų stabilizavimo laipsnis, tačiau žemėjant tiriamos terpės pH ir augant aplinkos temperatūrai sunkiųjų metalų stabilizacijos efektyvumas mažėja. Kai kurias atvejais naudojant mineralinius priedus cimente, kurie greitina hidrataciją yra pasiekiami geresni stabilizavimo rezultatai, vis dėlto skirtingos kilmės neorganinės medžiagos skirtingai reaguoja su priedais, dėl to mineralinių priedų efektyvumas turėtų būti vertinamas kiekvieną kartą atskirai. Bandinius cikliškai veikiant žemo pH tirpikliu išplovose esančių neorganinių junginių koncentracija auga, kadangi hidratacijos metu susidarančių kristalų matrica yra ardoma rūgštis. Sunkieji metalai stabilizacijos metu įsiterpia į kalcio hidrosilikato matricą, arba metalo hidroksidų pavidalu nusėda ant jos, todėl yra gaunama naujai suprojektuota medžiaga, su neorganinių atliekų koncentracija.

Baigiamajame projekte remdamesi literatūros analizės metu sudarytų cementinių sistemų su technogeninėmis atliekomis modeliu, bei nagrinėtoje mokslinėje literatūroje perteiktomis tyrimų metodikomis, nustatysime cementinės sistemos su technogeninėmis atliekomis, gniuždymo stiprį ir tankį, kadangi tai yra geriausi metodai vertinti atliekos mechaninį stabilumą, naujai sudarytoje sistemoje, bei atliksime ekstrahavimo tyrimus, kurie parodys cheminio atliekų susirišimo efektyvumą. Analizuotoje mokslinėje literatūroje nebuvo pateiktas ryšys tarp sunkiųjų metalų koncentracijos stabilizuotoje sistemoje ir naujai sudarytos medžiagos savybių bei gauti rezultatai nebuvo empiriškai analizuojami, todėl papildomai šis ryšys ir duomenų patikimumas bus nustatytas šiame baigiamajame projekte.

## 2. Tyrimų metodologija

Šiame darbe nustatėme laivų remonto metu susidarančių šratinių atliekų įtaką, cementinių sistemų fizikinėms ir mechaninėms savybėms bei neorganinių junginių, tarp kurių yra sunkiųjų metalų išsiplovimą, iš cementinės sistemos. Neorganinių junginių išsiplovimas buvo atliktas UAB „Vandens tyrimai“. Tiriamieji rodikliai ir tyrimų esmė pateikta 11 lentelėje.

11 lentelė. Tyrimų objektai ir tiriamieji rodikliai

Tyrimų objektas	Rodikliai	Tyrimų esmė
Cementinė sistema su technogeninėmis atliekomis	Tankis	Nustatyti tankio priklausomybę nuo technogeninių atliekų kiekio ir kietėjimo laiko. Sudaryti 28 paras kietėjusių bandinių gautų tankio rezultatų duomenų išsibarstymo lauką, jį pateikti grafiškai. Nustatyti ryšio formą tarp 28 paras kietėjusių bandinių tankio nuo technogeninių atliekų kiekio geriausiai nusakančią priklausomybę ir ją pateikti grafiškai. Nustatyti bandinių kietėjusių 28 paras tankio nuo technogeninių atliekų kiekio bandiniuose empirinius koeficientus. Suskaičiuoti gautų ryšių koreliacijos koeficientus. Nustatyti koreliacijos koeficiento patikimumą. Apskaičiuoti bandinių tankį prie duotų technogeninių atliekų sąnaudų.
	Gniuždymo stipris	Nustatyti gniuždymo stiprio priklausomybę nuo technogeninių atliekų kiekio ir kietėjimo laiko. Sudaryti 28 paras kietėjusių bandinių gautų gniuždymo stiprio rezultatų duomenų išsibarstymo lauką, jį pateikti grafiškai. Nustatyti ryšio formą tarp 28 paras kietėjusių bandinių gniuždymo stiprio nuo technogeninių atliekų kiekio geriausiai nusakančią priklausomybę ir ją pateikti grafiškai. Nustatyti bandinių kietėjusių 28 paras gniuždymo stiprio nuo technogeninių atliekų kiekio bandiniuose empirinius koeficientus. Suskaičiuoti gautų ryšių koreliacijos koeficientus. Nustatyti koreliacijos koeficiento patikimumą. Apskaičiuoti bandinių gniuždymo stiprį prie duotų technogeninių atliekų sąnaudų.
	Sunkiųjų metalų išsiplovimas.	Atlikti technogeninių atliekų stabilizavimo efektyvumo įvertinimą, kuris yra grindžiamas poveikiu aplinkai. Tokį įvertinimą yra paremtas į aplinką išsiskiriančių kenksmingų junginių kiekiu. Sunkieji metalai cementinėje sistemoje į aplinką gali išsiskirti šiais būdais: mikrokapsuliacija, absorbcija, pasyvacija, nusėdimas, cheminė absorbcija, paviršiaus mainai, jonų mainai, tačiau bendrai sunkiųjų metalų patekimo į aplinką rizika bus įvertinama imituojant kietųjų technogeninių atliekų išsiplovimo sąlygas laboratorijoje, atliekant ekstrahavimo tyrimą. Taip pat, bus nustatoma ryšio formą tarp technogeninių atliekų koncentracijos bandiniuose ir išplovose geriausiai nusakančią priklausomybę ir ji pateikiama grafiškai.

### 2.1. Metodika

#### 2.1.1. Mechaninių savybių nustatymas

Bandinių stiprumo bandymai buvo atliekami nesilaikant standarte LST EN 196-1:2016 „Cemento bandymų metodai. 1 dalis. Stiprio nustatymas“ [9] pateiktų nurodymų. Cemento tešlos buvo maišomos rankiniu būdu, naudojant mentelę. Iš cementinės tešlos formuojami 20x20x20 mm kubeliai – tankinami dešimt kartų formelę trenkus į plokštumą, vieną parą kietinami formelėse uždengtuose drėgnu audinio gabalu. Dieną po suformavimo bandiniai buvo išimami iš formų ir kietinami atitinkamai 3, 6, 13 ir 27 paras 20 temperatūros vandenyje. Po kietinimo, bandiniai buvo išmatuoti slankmačiu, gauti matmenys buvo naudojami tankiui ir gniuždymo stipriui nustatyti. Gniuždymo stipris, buvo nustatomas moduline kompiuteriu valdoma betono savybių tyrimo mašina. Pasirinkome tokį bandinių dydį ir tokią metodiką, kadangi papildomai nebuvo nustatinėjamas lenkiamasis stipris.

### 2.1.2. Iššiplovimo tyrimas

Nustačius mechanines savybes, deformuoti bandiniai ~ 200 dienų buvo laikomi atskirose polietileninėse talpose ir tik tada buvo atliekamas neorganinių junginių ekstrahavimas. Iššiplovimo tyrimams buvo pasirinkti keturi bandiniai, su skirtingomis stabilizuotų technogeninių atliekų koncentracijomis ir vienas kontrolinis, be technogeninių atliekų, bandiniai, kurie buvo pasirinkti neorganinių junginių iššiplovimui nustatyti pažymėti 18 lentelėje. Pasirinkti penki bandiniai buvo susmulkinami iki 5 – 50 mm dalelių dydžio ir patalpinami į polipropilenes talpas su distiliuotu vandeniu, kur vandens ir kietųjų dalelių santykis buvo 10:1. Po 24 valandų ekstrahavimo, iš gautų išplovų buvo paimami 20 ml mėginiai ir supilami į mėgintuvėlius užpildytus azotu. Prieš mėginių supilstymą į mėgintuvėlius, išplovos buvo prafiltruojamos naudojant 0,45 µm membraninį filtrą, norit pašalinti smulkias daleles ir koloidus. Išplovų mėginiai buvo pristatyti UAB „Vandens tyrimai“ cheminei analizei atlikti. Geležies ir fosfatų koncentracijai išplovose, buvo nustatinėjama spektrometrijos analizės metodu, kitų neorganinių junginių koncentracija – atominės absorbcijos spektrometrijos metodu, naudojant grafito krosnį.

### 2.2. Naudotos medžiagos

- Cementas
- Vanduo
- Technogeninės atliekos
- Distiliuotas vanduo

Tyrimams naudotas AB „Akmenės cemento“ pagamintas portlandcementis EN 197-1 – CEM I 42,5R. Naudoto cemento deklaruojamos eksploatacinės savybės pateiktos 12 lentelėje.

**12 lentelė.** Portlandcemenčio deklaruojamos eksploatacinės savybės [10]

Esminės charakteristikos	Eksploatacinės savybės
Įprastiniai cementai	CEM I 42,5R
Gniuždymo stipris, N/mm <sup>2</sup> :	
ankstyvasis stipris	≥ 20,0
standartinis stipris	≥ 42,5 ≤ 62,5
Rišimosi pradžia, min	≥ 60
Tūrio pastovumas, mm	≤ 10
Kaitmenys, %	≤ 5,0
Netirpmenys, %	≤ 5,0
Sulfatų (SO <sub>3</sub> ) kiekis, %	≤ 4,0
Chloridų kiekis, %	≤ 0,10
Šarmų kiekis, sk Na <sub>2</sub> O ekv., %	≤ 0,8

Vanduo cementinių sistemų su technogeninėmis atliekomis cementinei tešlai paruošti buvo naudotas be žalingų priemaišų – sulfatų, organinių ir mineralinių rūgščių, cukraus, riebalų ir kitų junginių, turinčių įtakos cementinių sistemų tyrimo rezultatams. Vandenyje buvo druskų ne daugiau kaip 5000 mg/l, sulfatų ne daugiau kaip 2700 mg/l ir pH > 4. Ekstrahavimo tyrimo metu, kada buvo ruošiamos

išplovos cheminei analizei, naudojome distiliuotą vandenį, kuris pagamintas naudojant atvirkštinio osmoso technologiją.

Technogeninės atliekos – laivų statyboje, remonte ir metalų konstrukcijų gamyboje, naudojant lakštinio ir profilinio metalo valymą šratų srautu susidarančios juodųjų metalų dalelių (šratų) ir dulkių atliekos, (atliekų kodas – 12 01 02).

**13 lentelė.** Cheminiai elementai technogeninėse atliekose [11]

Cheminiai elementai	Cheminių elementų kiekis atliekose, %
Fe	97,74
Mn	1,26
Si	0,33
Zn	0,02
Ca	0,10
P	0,16
Gd	0,11
Al	0,03
Cr	0,07
Eu	0,07
Cu	0,05
Ni	0,03
Nb	0,03
Mo	0,01

### 2.3. Naudotos priemonės

- Laboratorinės svarstyklės „PCB 3500-2“.

**14 lentelė.** Laboratorinių svarstyklių parametrai

Parametras	Vertė
Tiesiškumas, mg	50
Minimalus svoris, g	40
Skaitomumas, mg	10
Rekomenduojamas kalibravimo svoris, g	3000
Maksimalus svoris, g	3500
Stabilizacijos laikas, s	2s

- Metalinės formelės, 6 pozicijos 20x20x20 mm.

- Elektroninis slankmatis „STACO“.

**15 lentelė.** Elektroninio slankmačio parametrai

Parametras	Vertė
Maksimalus matmuo, mm	150
Skalė, mm	0,01
Matavimo temperatūra, °C	0 -40 °C

- Modulinė, kompiuteriu valdoma betono savybių tyrimo sistema.

**16 lentelė.** Modulinės, kompiuteriu valdomos betono savybių tyrimo sistemos parametrai

Parametras	Vertė
Gniuždymo bandymo greitis, N/s	800
Suirimo kriterijus	Jėga
Suirimo jautrumas, %	0,8
Maksimali jėga, kN	600

- „Zeeman“ atominės absorbcijos spektrometras, su grafito krosnimi, žiūrėti 16 paveikslėlių.



**16 pav.** „Zeeman“ atominės absorbcijos spektrometras, su grafito krosnimi

- „Smart chem 170“ tiesioginio skaitymo spektrometras, žiūrėti 17 paveikslėlį.



17 pav. „Smart chem 170“ tiesioginio skaitymo spektrometras

- Kitos priemonės: mentelė, dubuo, graduotas cilindras, šlapias audinio gabalas, laboratoriniai mėgintuvėliai, polipropileninės talpos, 0,45 μm membraninis filtras.

#### 2.4. Cementinės sistemos su technogeninėmis atliekomis mišinio sudėtis

17 lentelė. Medžiagų kiekiai mišiniui pagaminti

Komponentai	Cementinės tešlos sudėčių žymėjimas ir medžiagų kiekiai, %				
	Kontrolinis	A3	A5	A7	A10
Cementas CEM I 42,5R	100	97	95	93	90
Atlieka	0	3	5	7	10

Siekiant tiksliau nustatyti technogeninių atliekų stabilizavimo efektyvumą naudojant portlandcementį, buvo gaminami bandiniai be užpildų, dalį rišančiosios medžiagos pakeičiant technogeninėmis atliekomis. Vandens cemento santykis mišinyje buvo išlaikomas ~ 0,4. Tokiu būdu buvo pagaminti keturių skirtingų sudėčių bandiniai – su 3, 5, 7, 10 % technogeninių atliekų vietoj analogiškos dalies rišklio ir vienas kontrolinis – be technogeninių atliekų.

#### 2.5. Eksperimento apimtis

18 lentelė. Eksperimento apimtis

Kietėjimo trukmė paromis	Cementinės tešlos sudėčių žymėjimas ir bandinių skaičius, vnt.				
	Kontrolinis	A3	A5	A7	A10
4 paros	3	3	3	3	3
7 paros	3	3	3	3	3
14 parų	3	3	3	3	3
28 paros	3 (1 – išplovoms)	3 (1 – išplovoms)	3 (1 – išplovoms)	3 (1 – išplovoms)	3 (1 – išplovoms)

Skirtingų sudėčių bandiniai buvo kietinami 4, 7, 14 ir 28 paras. Kiekvienai grupei buvo pagaminti po tris bandinius. Iš viso buvo pagaminti 60 vnt. bandinių. Penki bandiniai pasirinkti išplovoms gauti.



### 3. Rezultatai ir jų analizė

#### 3.1. Mechaninių ir fizikinių savybių nustatymas

Šiame poskyryje bus pateikti rezultatai, kurie buvo gauti nustatant cementinės sistemos su technogeninėmis atliekomis mechanines ir fizikines savybes. Visi tyrimai buvo atlikti remiantis literatūros analizės metu išanalizuotomis tyrimų metodikomis. Buvo nustatytas naujai sudarytos medžiagos tankis ir gniuždymo stipris. Mechaninių ir fizikinių savybių rezultatų analizė, bei neorganinių junginių išsiplovimas ir gautų rezultatų analizė bus aptariami kituose poskyriuose.

##### 3.1.1. Tankis

Tankis  $\rho_d$ ,  $\text{kg/m}^3$  skaičiuojamas pagal formulę:

$$\rho_d = \frac{m}{V} \quad (2)$$

čia:  $m$  – natūralios būsenos medžiagos bandinio masė,  $\text{kg}$ ;

$V$  – bandinio tūris,  $\text{m}^3$ .

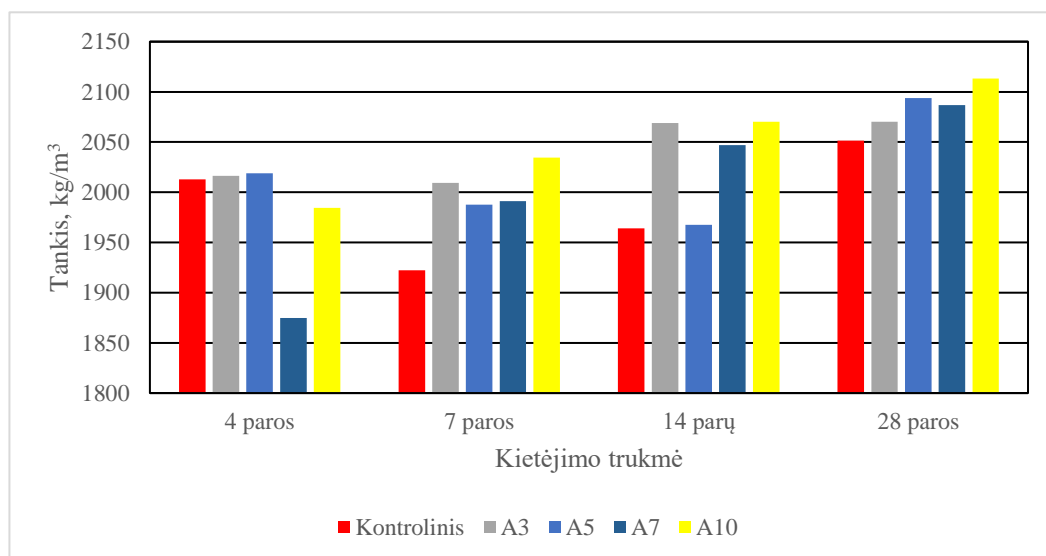
Bandiniai buvo sveriami, o jų matmenys matuojami keliose vietose ir skaičiuojami jų tūriai. 19, 20 lentelėse pateikti gauti rezultatai.

19 lentelė. Nustatyta bandinių masė

Kietėjimo trukmė paromis	Cementinės tešlos sudėčių žymėjimas ir bandinių masė, g				
	Kontrolinis	A3	A5	A7	A10
4 paros	15,98	16,15	16,48	18,24	18,36
	15,97	16,08	17,04	17,94	17,39
	16,19	16,06	18,20	18,08	17,37
7 paros	17,20	18,30	17,80	16,10	16,50
	17,50	17,50	17,80	16,40	16,00
	17,40	17,30	17,80	15,80	15,90
14 parų	16,40	18,20	17,90	18,00	16,20
	16,20	16,70	16,80	17,40	16,00
	15,70	17,00	17,10	17,40	16,70
28 paros	16,40	18,10	18,00	17,80	16,90
	16,40	18,30	18,00	18,10	16,70
	16,20	18,30	17,40	18,20	16,60

20 lentelė. Nustatytas bandinių tankis

Kietėjimo trukmė paromis	Cementinės tešlos sudėčių žymėjimas ir bandinių tankis, kg/m <sup>3</sup>				
	Kontrolinis	A3	A5	A7	A10
4 paros	2050,77	2068,44	1956,85	1919,50	2034,17
	1966,67	1971,65	2097,93	1859,13	2009,60
	2020,72	2008,84	2002,09	1845,92	1910,03
7 paros	1936,16	1953,97	2023,32	1986,44	2062,40
	1875,80	2040,61	2036,42	1936,25	2033,64
	1955,09	2033,43	1903,20	2050,82	2007,57
14 parų	1925,02	2058,17	2023,49	2025,15	2093,26
	1971,68	2066,03	1960,05	2061,09	2011,13
	1995,32	2082,84	1918,91	2054,57	2105,80
28 paros	2064,91	2055,33	2118,47	2067,93	2134,82
	2057,61	2076,24	2095,94	2082,61	2109,20
	2031,77	2078,95	2066,88	2110,07	2095,43



18 pav. Tankio priklausomybė nuo technogeninių atliekų kiekio ir kietėjimo trukmės

### 3.1.2. Gniuždymo stipris

Gniuždymo stipris  $f_c$ , N/mm<sup>2</sup> skaičiuojamas pagal formulę:

$$f_c = \frac{F}{A_c} \quad (3)$$

čia: F – didžiausia ardomoji jėga, N

$A_c$  – gniuždymo plotas (bandinio skerspjūvio plotas, kurį veikė gniuždymo jėga), mm<sup>2</sup>.

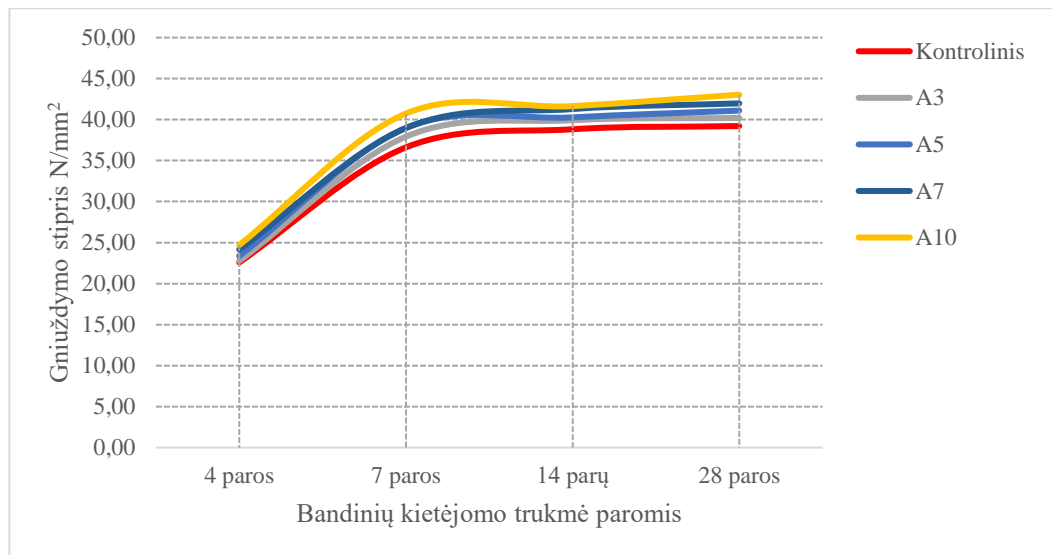
Buvo išmatuojamas bandinių gniuždymo plotas ir atliekamas gniuždymo bandymas moduline, kompiuteriu valdoma betono savybių tyrimo sistema. 21, 22 lentelėse pateikti gauti rezultatai.

**21 lentelė.** Didžiausia ardomoji jėga

Kietėjimo trukmė paromis	Cementinės tešlos sudėčių žymėjimas ir bandinių didžiausia ardomoji jėga, N				
	Kontrolinis	A3	A5	A7	A10
4 paros	8979	9393	9643	10898	10246
	8936	9407	9771	11304	10269
	9256	8559	9547	10496	10662
7 paros	16979	18222	17187	16294	15773
	17438	16077	17940	17141	16837
	16484	16099	18308	15671	15601
14 parų	16387	18116	18853	18840	17090
	15947	16321	18022	17297	17233
	15338	17275	18155	18767	16689
28 paros	15484	17636	18467	18006	17619
	15670	18984	17683	18855	17194
	16549	18451	18198	19645	17743

**22 lentelė.** Nustatytas bandinių gniuždymo stipris

Kietėjimo trukmė paromis	Cementinės tešlos sudėčių žymėjimas ir bandinių gniuždymo stipris, N/mm <sup>2</sup>				
	Kontrolinis	A3	A5	A7	A10
4 paros	22,47	23,70	23,45	24,36	24,68
	22,13	22,92	23,82	25,08	25,36
	23,14	21,69	22,81	23,04	24,07
7 paros	37,29	37,96	37,90	38,86	40,22
	36,58	38,90	39,90	39,26	42,80
	35,97	36,90	39,15	38,77	39,20
14 parų	39,20	39,95	40,92	40,91	42,62
	38,76	38,97	40,58	39,85	41,59
	38,50	40,85	39,32	43,10	40,72
28 paros	38,23	38,45	42,10	40,10	42,80
	38,73	41,59	40,15	41,85	42,39
	40,68	40,56	41,05	43,98	43,92



19 pav. Gniuždymo stiprio priklausomybė nuo technogeninių atliekų kiekio ir kietėjimo trukmės

### 3.2. Mechaninių ir fizikinių savybių rezultatų analizė

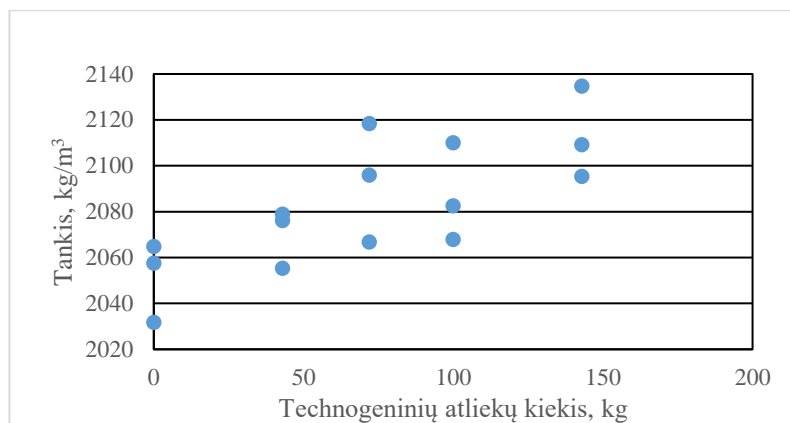
#### 3.2.1. Tankio duomenų analizė

Grafiškai ir analitiškai nustatysime 28 paras kietėjusių bandinių tankio priklausomybę nuo technogeninių atliekų kiekio, skaičiuojant empirinės funkcijos parametrus bei patikrinant parinktos ryšio formos adekvatumą.

23 lentelė. Bandinių kietėjusių 28 paras tankio priklausomybė nuo technogeninių atliekų kiekio

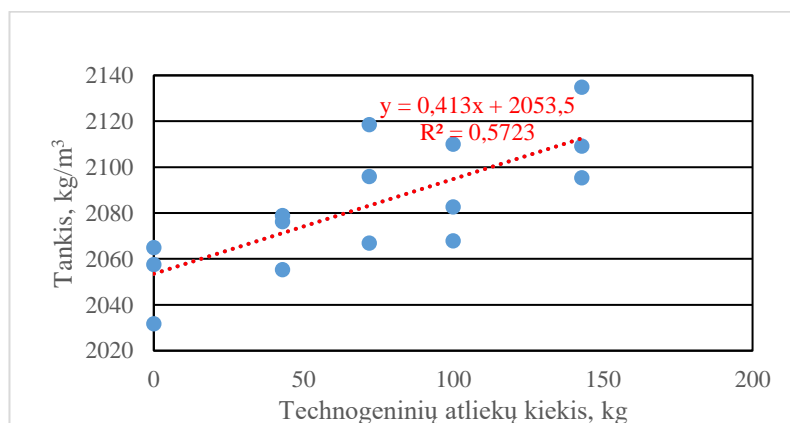
Bandinių sudėčių žymėjimas	Technogeninių atliekų kiekis, kg	Bandinių tankis, kg/m <sup>3</sup>
Kontrolinis	0	2064,91
	0	2057,61
	0	2031,77
A3	43,0	2055,33
	43,0	2076,24
	43,0	2078,95
A5	72,0	2118,47
	72,0	2095,94
	72,0	2066,88
A7	100,0	2067,93
	100,0	2082,61
	100,0	2110,07
A10	143,0	2134,82
	143,0	2109,20
	143,0	2095,43

Pagal pateiktus statistinius duomenis nubraižome duomenų išsibarstymo lauką.

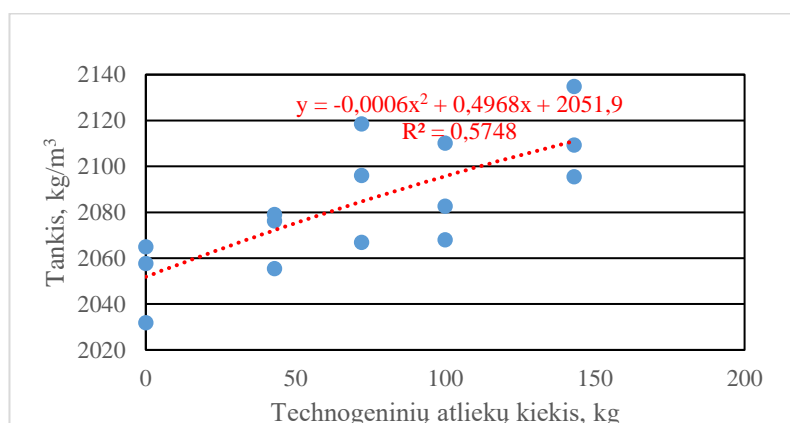


**20 pav.** Statistinių tankio duomenų išsibarstymo laukas

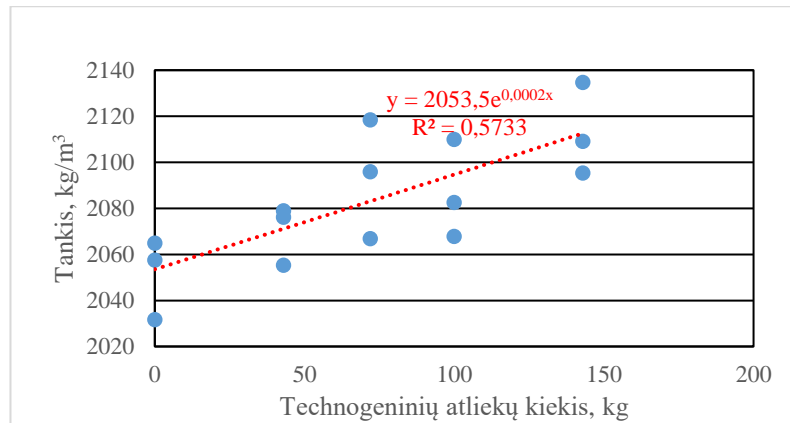
Nustatome ryšio formą tarp bandinio tankio nuo technogeninių atliekų sąnaudų geriausiai nusakančią priklausomybę ir pateikiame ją grafiškai. Nustatome bandinio tankio nuo technogeninių atliekų sąnaudų empirinius koeficientus. Norint nustatyti geriausiai ryšio formą atitinkančią priklausomybę ant kiekvieno grafiko nubraižome duomenų išsibarstymą.



**21 pav.** Statistinių tankio duomenų išsibarstymą atitinkanti tiesinė priklausomybė



**22 pav.** Statistinių tankio duomenų išsibarstymą atitinkanti parabolinė priklausomybė



**23 pav.** Statistinių tankio duomenų išsibarstymą atitinkanti eksponentinė priklausomybė

**24 lentelė.** Tankio duomenų išsibarstymą atitinkanti priklausomybė, lygties empiriniai ir koreliacijos koeficientai

Nr.	Duomenų išsibarstymą atitinkanti priklausomybė	Lygties empirinis k-tas $R^2$	Koreliacijos k-tas $r = \sqrt{R^2}$
1	$y = 0,413x + 2053,5$	0,5723	0,757
2	$y = -0,0006x^2 + 0,4968x + 2051,9$	0,5748	0,758
3	$y = 2053,5e^{0,0002x}$	0,5733	0,757

Apskaičiuojamas *Pirsono* koreliacijos koeficientas, kuris įvertina tiesinio ryšio stiprumą. Duomenų išsibarstymą geriausiai atvaizduoja ta kreivė, kurios koreliacijos koeficientas artimiausias vienetui. Pagal koreliacijos koeficientą nustatome, kuri lygtis geriausiai apibūdina statistinių duomenų išsibarstymą. Matome, kad statistinių duomenų išsibarstymą geriausiai atitinka parabolinė priklausomybė. Ryšys bus tuo stipresnis, kuo  $r$  reikšmė bus arčiau 1. Šiuo atveju, artimiausia vienetui yra parabolinės priklausomybės koreliacijos koeficientas.

Geriausios priklausomybės koreliacijos koeficiento patikimumą apskaičiuojame pagal formulę:

$$t = \frac{r}{m}, \text{ kur } m = \frac{\sqrt{1-r^2}}{\sqrt{n-2}}; \quad (4)$$

čia:  $r$  – koreliacijos koeficientas;

$n$  – duomenų skaičius.

$$t = \frac{0,758}{0,250} = 4,19, \text{ kur } m = \frac{\sqrt{1-0,758^2}}{\sqrt{15-2}} = 0,181$$

Gauname, kad koreliacijos koeficiento patikimumas  $t = 4,19$ , tai parodo jog ryšys yra stiprus.  $t > t_p$ ;  $4,19 > 2,1$ , kur  $t_p$  su 95 % patikimumu surandamas pagal *Stjudento* statistiką (pagal  $t = 15$  ir  $p = 0,95$ ) iš 1 priedo.

Nustatant bandinių tankio priklausomybę nuo technogeninių atliekų sąnaudų naudojame parabolinę duomenų išsibarstymo priklausomybės formulę. Naudojant šios priklausomybės lygtį apskaičiuojamas bandinių tankis.

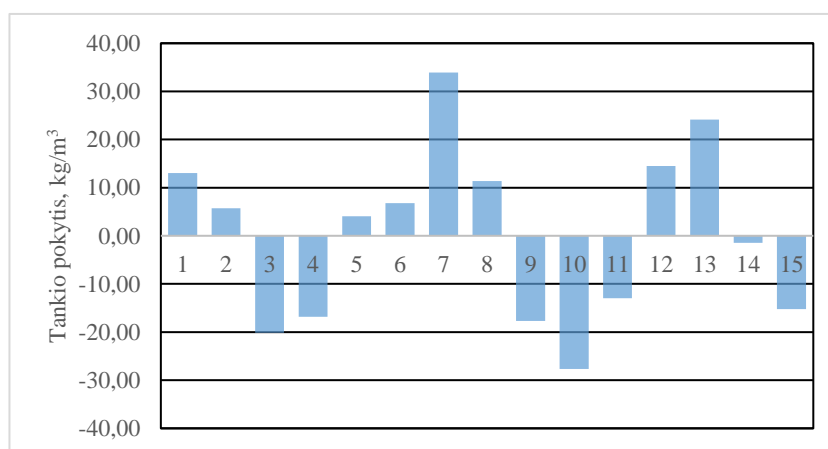
$$y = -0,0006x^2 + 0,4968x + 2051,9 \quad (5)$$

Žinodami technogeninių atliekų koncentraciją bandiniuose, kuri yra pateikta 23 lentelėje, pagal priimtą priklausomybę, apskaičiuojame bandinių tankio vertes.

**25 lentelė.** Apskaičiuotos bandinių tankio vertės pagal duomenų išsibarstymo priklausomybę

Bandinių sudėčių žymėjimas	Technogeninių atliekų kiekis, kg	Bandinių tankis, kg/m <sup>3</sup>
Kontrolinis	0	2051,90
	0	2051,90
	0	2051,90
A3	43	2072,15
	43	2072,15
	43	2072,15
A5	72	2084,56
	72	2084,56
	72	2084,56
A7	100	2095,58
	100	2095,58
	100	2095,58
A10	143	2110,67
	143	2110,67
	143	2110,67

Apskaičiuojame tankio verčių pokytį, tai yra iš 23 lentelėje pateiktų tankio verčių atimu pagal duomenų išsibarstymą atitinkančią priklausomybę apskaičiuotas bandinių tankio vertes - 25 lentelė. Gauti rezultatai grafiškai pavaizduoti 24 paveikslėlyje, duomenys surašyti į 26 lentelėje.



**24 pav.** Bandinių tankio verčių pokyčio stulpelinė diagrama

**26 lentelė.** Apskaičiuotų tankio verčių pokytis

Bandinių sudėčių žymėjimas	Technogeninių atliekų kiekis, kg	Bandinių tankis, kg/m <sup>3</sup>
Kontrolinis	0	13,01
	0	5,71
	0	-20,13
A3	43	-16,82
	43	4,09
	43	6,80
A5	72	33,91
	72	11,38
	72	-17,68
A7	100	-27,65
	100	-12,97
	100	14,49
A10	143	24,15
	143	-1,47
	143	-15,24

**3.2.2. Gniuždymo stiprio duomenų analizė**

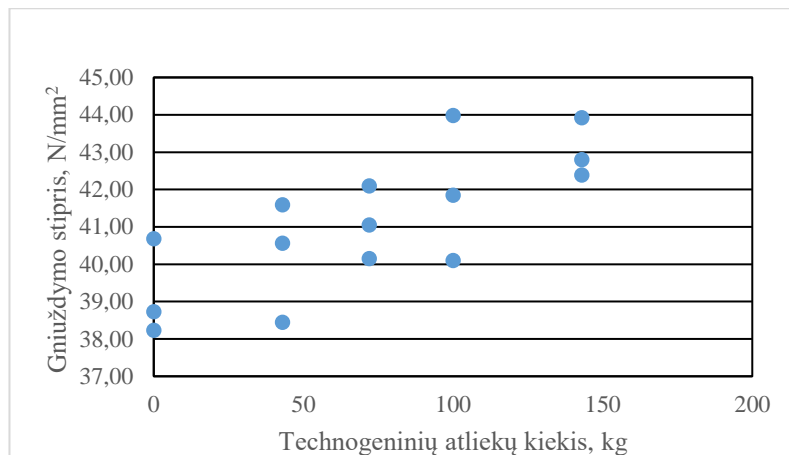
Grafiškai ir analitiškai nustatysime 28 paras kietėjusių bandinių gniuždymo stiprio priklausomybę nuo technogeninių atliekų kiekio, skaičiuojant empirinės funkcijos parametrus bei patikrinant parinktos ryšio formos adekvatumą.

**27 lentelė.** Bandinių kietėjusių 28 paras gniuždymo stiprio priklausomybė nuo technogeninių atliekų kiekio

Bandinių sudėčių žymėjimas	Technogeninių atliekų kiekis, kg	Bandinių gniuždymo stipris, N/mm <sup>2</sup>
Kontrolinis	0	38,23
	0	38,73
	0	40,68
A3	43	38,45
	43	41,59
	43	40,56
A5	72	42,10
	72	40,15
	72	41,05
A7	100	40,10
	100	41,85
	100	43,98
A10	143	42,80
	143	42,39
	143	43,92

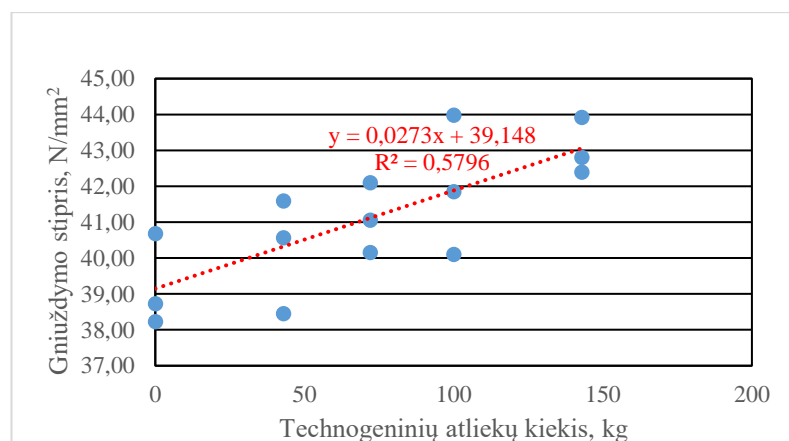


Pagal duotus statistinius duomenis nubraižome duomenų išsibarstymo lauką.

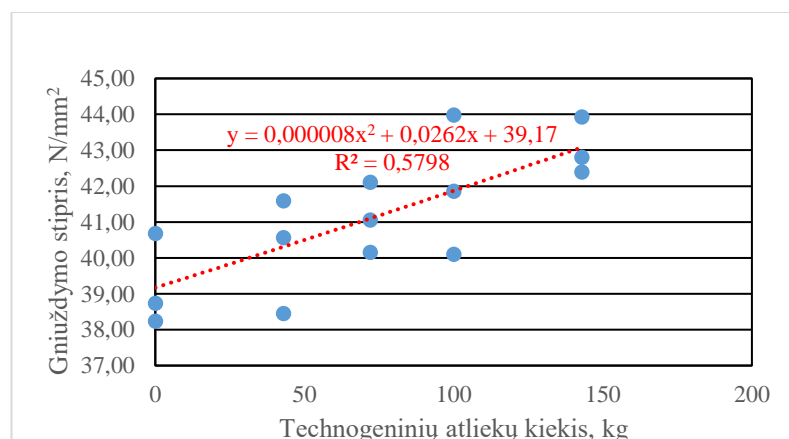


**25 pav.** Statistinių gniuždymo duomenų išsibarstymo laukas

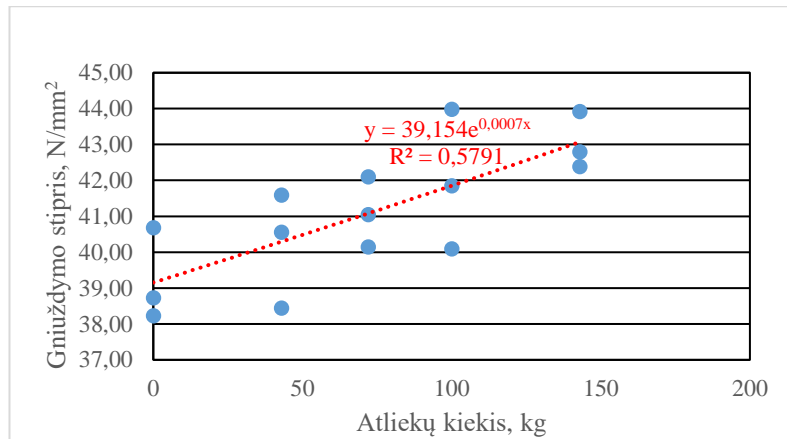
Nustatome ryšio formą tarp bandinio gniuždymo stiprio nuo technogeninių atliekų sąnaudų geriausiai nusakančią priklausomybę ir pateikiame ją grafiškai. Nustatome bandinio gniuždymo stiprio nuo atliekų sąnaudų empirinius koeficientus. Norint nustatyti geriausią ryšio formą atitinkančią priklausomybę ant kiekvieno grafiko nubraižome duomenų išsibarstymą.



**26 pav.** Statistinių gniuždymo duomenų išsibarstymą atitinkanti tiesinė priklausomybė



**27 pav.** Statistinių gniuždymo duomenų išsibarstymą atitinkanti parabolinė priklausomybė



**28 pav.** Statistinių gniuždymo duomenų išsibarstymą atitinkanti eksponentinė priklausomybė

**28 lentelė.** Gniuždymo duomenų išsibarstymą atitinkanti priklausomybė, lygties empiriniai ir koreliacijos koeficientai

Nr.	Duomenų išsibarstymą atitinkanti priklausomybė	Lygties empirinis k-tas $R^2$	Koreliacijos k-tas $r = \sqrt{R^2}$
1	$y = 0,0273x + 39,148$	0,5796	0,76131
2	$y = 0,000008x^2 + 0,0262x + 39,17$	0,5798	0,76145
3	$y = 39,154e^{0,0007x}$	0,5791	0,76099

Apskaičiuojamas *Pirsono* koreliacijos koeficientas, kuris įvertina tiesinio ryšio stiprumą. Duomenų išsibarstymą geriausiai atvaizduoja ta kreivė, kurios koreliacijos koeficientas artimiausias vienetui. Pagal koreliacijos koeficientą nustatome, kuri lygtis geriausiai apibūdina statistinių duomenų išsibarstymą. Matome, kad statistinių duomenų išsibarstymą geriausiai atitinka parabolinė priklausomybė. Ryšys bus tuo stipresnis, kuo  $r$  reikšmė bus arčiau 1. Šiuo atveju, artimiausia vienetui yra parabolinės priklausomybės koreliacijos koeficientas.

Geriausios priklausomybės koreliacijos koeficiento patikimumą apskaičiuojame pagal formulę:

$$t = \frac{r}{m}, \text{ kur } m = \frac{\sqrt{1-r^2}}{\sqrt{n-2}}; \quad (6)$$

čia:  $r$  – koreliacijos koeficientas;

$n$  – duomenų skaičius.

$$t = \frac{0,7614}{0,180} = 4,24, \text{ kur } m = \frac{\sqrt{1-0,7614^2}}{\sqrt{15-2}} = 0,180$$

Gauname, kad koreliacijos koeficiento patikimumas  $t = 4,24$ , tai parodo jog ryšys yra stiprus.  $t > t_p$ ;  $4,19 > 2,1$ , kur  $t_p$  su 95 % patikimumu surandamas pagal *Stjudento* statistiką (pagal  $t = 15$  ir  $p = 0,95$ ) iš 1 priedo.

Nustatant bandinių gniuždymo stiprio priklausomybę nuo technogeninių atliekų sąnaudų naudojame parabolinę duomenų išsibarstymo priklausomybės formulę. Naudojant šios priklausomybės lygtį apskaičiuojamas bandinių gniuždymo stipris.

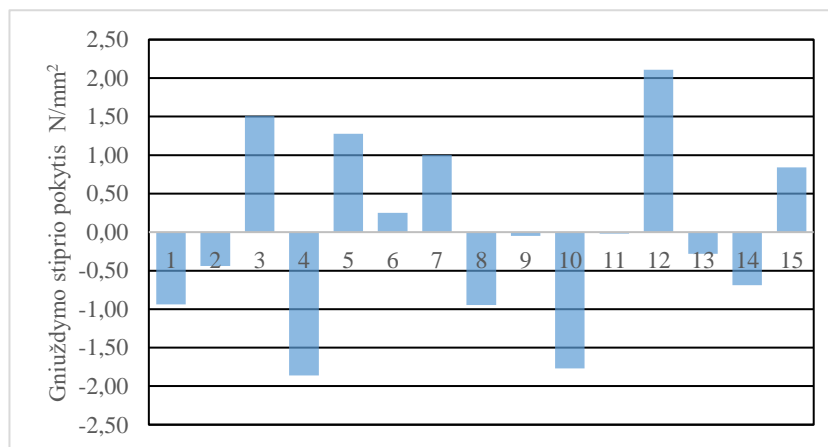
$$y = 0,000008x^2 + 0,0262x + 39,17 \quad (7)$$

Žinodami technogeninių atliekų koncentraciją bandiniuose, kuri yra pateikta 27 lentelėje, pagal priimtą priklausomybę, apskaičiuojame bandinių gniuždymo stiprio vertes.

**29 lentelė.** Apskaičiuotos bandinių gniuždymo stiprio vertės pagal duomenų išsibarstymo priklausomybę

Bandinių sudėčių žymėjimas	Technogeninių atliekų kiekis, kg	Bandinių gniuždymo stipris, N/mm <sup>2</sup>
Kontrolinis	0	39,17
	0	39,17
	0	39,17
A3	43	40,31
	43	40,31
	43	40,31
A5	72	41,10
	72	41,10
	72	41,10
A7	100	41,87
	100	41,87
	100	41,87
A10	143	43,08
	143	43,08
	143	43,08

Apskaičiuojame gniuždymo stiprio verčių pokytį, tai yra iš 27 lentelėje pateiktų gniuždymo stiprio verčių atimu pagal duomenų išsibarstymą atitinkančią priklausomybę apskaičiuotas bandinių gniuždymo stiprio vertes - 29 lentelė. Gauti rezultatai grafiškai pavaizduoti 29 paveikslėlyje, duomenys surašyti į 30 lentelėje.



**29 pav.** Bandinių gniuždymo stiprio verčių pokyčio stulpelinė diagrama

**30 lentelė.** Apskaičiuotų gniuždymo stiprio verčių pokytis

Bandinių sudėčių žymėjimas	Technogeninių atliekų kiekis, kg	Bandinių gniuždymo stipris, N/mm <sup>2</sup>
Kontrolinis	0	-0,94
	0	-0,44
	0	1,51
A3	43	-1,86
	43	1,28
	43	0,25
A5	72	1,00
	72	-0,95
	72	-0,05
A7	100	-1,77
	100	-0,02
	100	2,11
A10	143	-0,28
	143	-0,69
	143	0,84

### 3.3. Neorganinių junginių išsiplovimo nustatymas

Šiame poskyryje bus pateikti rezultatai, kurie buvo gauti cheminės analizės metodais tiriant išplovus, kurios buvo gautos ekstrahavimo būdu iš tiriamų cementinių sistemų su technogeninėmis atliekomis. Išplovos buvo pateiktos UAB „Vandens tyrimai“ laboratorijai, kur taikant LST ISO 6332 [12], LST EN ISO 6878 [13] ir ISO 15586:2003 [14] metodus buvo atlikta išplovų cheminė analizė ir nustatyta, sunkiųjų metalų ir fosforo koncentracija, rezultatai pateikti 31 lentelėje. Tyrimų protokolai pateikti 2-7 prieduose. Gautų rezultatų analizė bus aptariama kitame poskyryje.

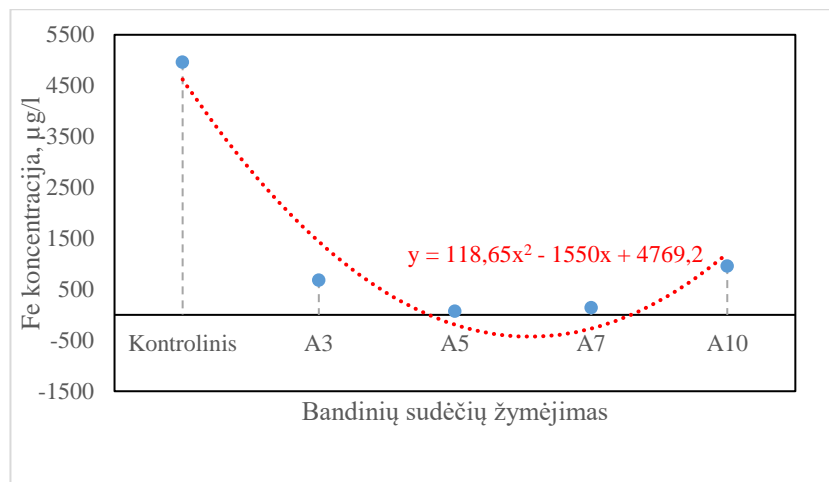
**31 lentelė.** Išplovų cheminės analizės rezultatai ir didžiausios leidžiamos koncentracijos gamtinėje aplinkoje

Bandinių sudėčių žymėjimas	Tipas ir rezultatai, µg/l						
	Fe	P	Cr	Cu	Mn	Ni	Zn
Kontrolinis	4960	30	79	21	470	29	66
A3	680	28	40	13	190	17	<40
A5	70	24	35	9,2	150	12	<40
A7	140	30	86	22	520	37	<40
A10	960	57	68	21	400	45	41
Didžiausios leidžiamos koncentracijos [15]	-	4000	500	500	-	200	400

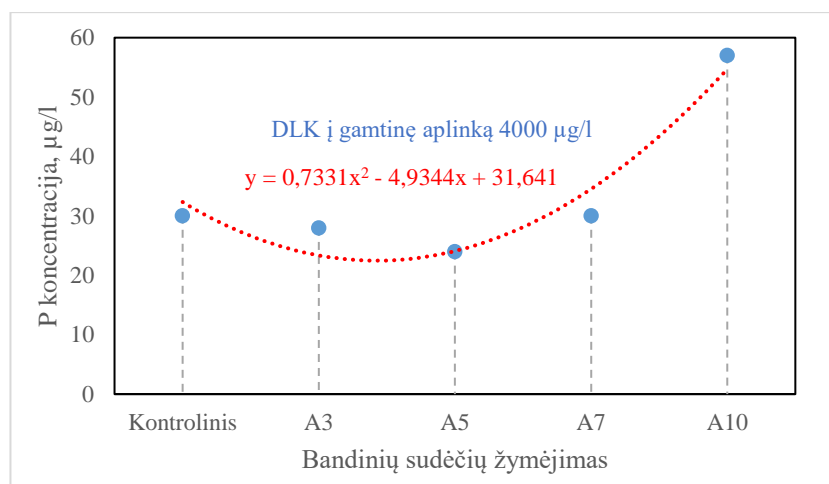
### 3.4. Neorganinių junginių išsiplovimo rezultatų analizė

Grafiškai pateiksime bandinių technogeninių atliekų išsiplovimo priklausomybės nuo technogeninių atliekų koncentracijos cementinėje sistemoje, ryšio formą, kuri yra nustatyta su 70 % patikimumu. Ryšio formos nustatymo metodika pateikta mechaninių ir fizikinių savybių analizės poskyryje, todėl šiame poskyryje detalai nenagrinėsime ryšio formos patikimumo, o pateiksime tik rezultatus.

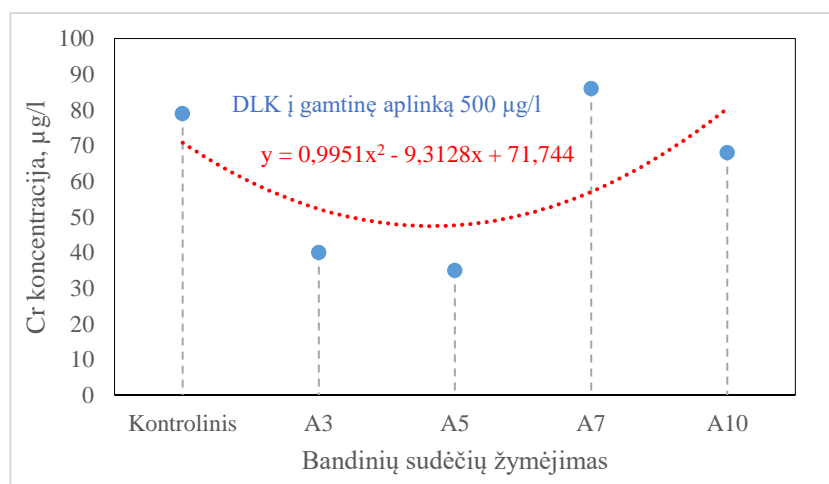
Norėdami įvertinti technogeninių atliekų stabilizavimo efektyvumą, grafikuose, kuriuose yra viršijamos cheminių elementų koncentracijos išplovose, palyginimui pateiksime didžiausią leidžiamą koncentraciją (DLK) gamtinėje aplinkoje, pagal D1-236 „Nuotekų tvarkymo reglamentas“ [15] - nurodymus. Geležies ir mangano koncentracija šiame reglamente, gamtinėje aplinkoje neribojama.



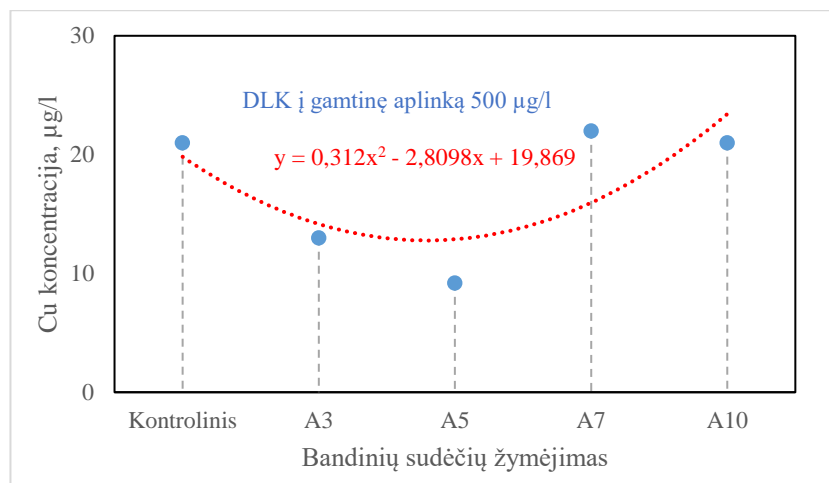
**30 pav.** Fe koncentracija išplovose atitinkanti parabolinę priklausomybę



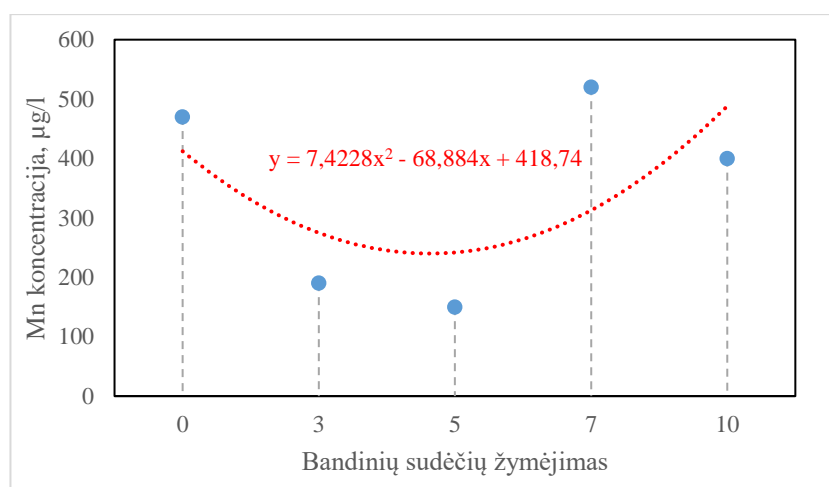
**31 pav.** P koncentracija išplovose atitinkanti parabolinę priklausomybę



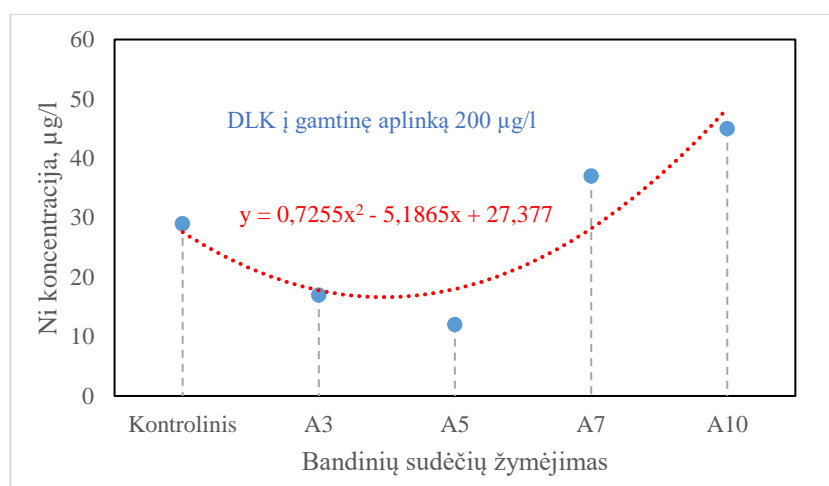
**32 pav.** Cr koncentracija išplovose atitinkanti parabolinę priklausomybę



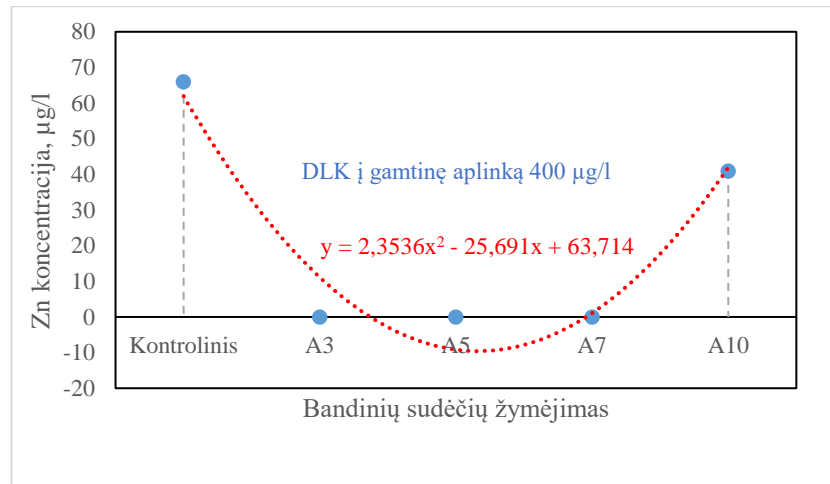
**33 pav.** Cu koncentracija išplovose atitinkanti parabolinę priklausomybę



**34 pav.** Mn koncentracija išplovose atitinkanti parabolinę priklausomybę



**35 pav.** Ni koncentracija išplovose atitinkanti parabolinę priklausomybę



**36 pav.** Zn koncentracija išplovose atitinkanti parabolinę priklausomybę

**32 lentelė.** Išsiplovimo duomenų išsibarstymą atitinkančios priklausomybės

Nr.	Cheminis elementas	Duomenų išsibarstymą atitinkanti priklausomybė
1	Fe	$y = 118,65x^2 - 1550x + 4769,2$
2	P	$y = 0,7331x^2 - 4,9344x + 31,641$
3	Cr	$y = 0,9951x^2 - 9,3128x + 71,744$
4	Cu	$y = 0,312x^2 - 2,8098x + 19,869$
5	Mn	$y = 7,4228x^2 - 68,884x + 418,74$
6	Ni	$y = 0,7255x^2 - 5,1865x + 27,377$
7	Zn	$y = 2,3536x^2 - 25,691x + 63,714$

Žinodami technogeninių atliekų koncentraciją bandiniuose, kuri yra pateikta 31 lentelėje, pagal priimtas priklausomybes, apskaičiuojame tiriamų cheminių elementų koncentracijas išplovose.

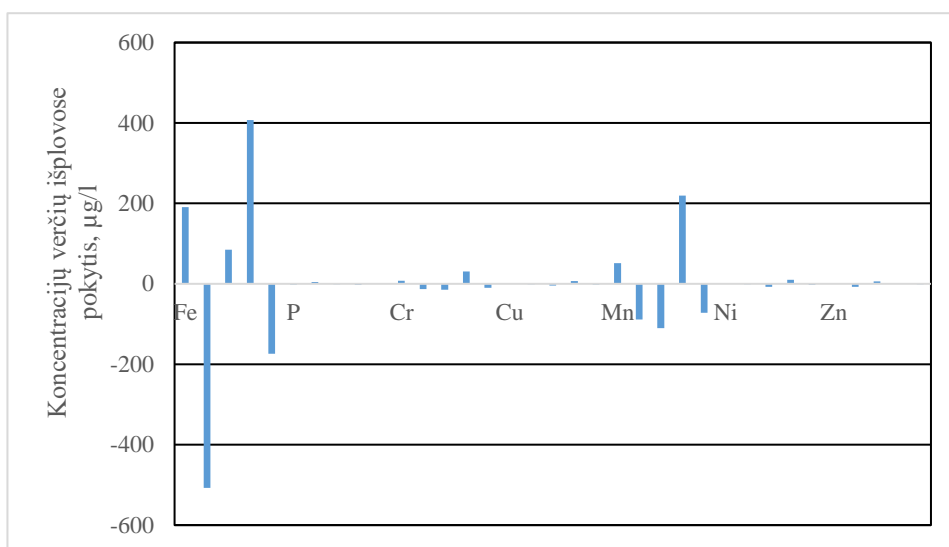
**33 lentelė.** Cheminių elementų koncentracijos išplovose apskaičiuotos pagal duomenų išsibarstymo priklausomybes

Bandinių sudėčių žymėjimas	Tipas ir rezultatai, µg/l						
	Fe	P	Cr	Cu	Mn	Ni	Zn
Kontrolinis	4769	32	72	20	419	27	64
A3	1187	23	53	14	279	18	8
A5	-15	25	50	14	260	20	-6
A7	-267	33	55	15	300	27	-1
A10	1134	56	78	23	472	48	42

Apskaičiuojame koncentracijos verčių pokytį išplovose, tai yra iš 31 lentelėje pateiktų verčių, atimu pagal duomenų išsibarstymą atitinkančias priklausomybes apskaičiuotas vertes – 33 lentelė. Gauti rezultatai grafiškai pavaizduoti 37 paveikslėlyje, duomenys surašyti į 34 lentelėje.

**34 lentelė.** Apskaičiuotų koncentracijų verčių išplovose pokytis

Bandinių sudėčių žymėjimas	Tipas ir rezultatai, µg/l						
	Fe	P	Cr	Cu	Mn	Ni	Zn
Kontrolinis	191	-2	7	1	51	2	2
A3	-507	5	-13	-1	-89	-1	-8
A5	85	-1	-15	-4	-110	-8	6
A7	407	-3	31	7	220	10	1
A10	-174	1	-10	-2	-72	-3	-1



**37 pav.** Koncentracijų verčių išplovose pokyčio stulpelinė diagrama

Iš 30-36 paveikslėliuose pateiktos informacijos matome, kad stabilizavus technogenines atliekas cementinėse sistemose, geriausiai duomenų išsibarstymą atitinka parabolinė priklausomybė. 30 paveikslėlyje pavaizduotam geležies jonų išsiplovimui būdinga aukšta geležies koncentracija referenciniame bandinyje, didinant technogeninių atliekų koncentraciją išplovose, geležies jonų koncentracija mažėjo. Fosforo koncentracija išplovose pavaizduota 31 paveikslėlyje, iš šio paveikslėlio matome, kad fosforo koncentracija išplovose auga didėjant technogeninių atliekų koncentracijai bandinyje. 32 – 35 paveikslėlis vaizduoja šių neorganinių junginių: Cr, Cu, Mn, Ni išsiplovimo reikšmes. 32 – 34 grafikui būdingas pikas, ties bandiniu su 7 % technogeninių atliekų koncentracija. Bandiniuose su 3% - 7% technogeninių atliekų koncentracija, cinko išsiplovimas neužfiksuotas arba jo koncentracija neviršijo prietaiso jautrumo ribos (40 µg/l). Cinko išsiplovimo vertės referenciniame bandinyje buvo aukštesnės lyginant su 10% technogeninių atliekų koncentracija turinčiu bandiniu. Atlikus bandinių su 10 % stabilizuotų technogeninių atliekų išsiplovimo tyrimą, nustatėme, kad Fe išsiplovimas sumažėjo 81 %, P – padidėjo 90 %, Ni – padidėjo 55 %, Zn – sumažėjo 38 % lyginant su referenciniu bandiniu. Tačiau nei vieno neorganinio junginio koncentracija išplovose neviršijo D1-236 „Nuotekų tvarkymo reglamentas“ [15] reikalavimų. Jokio žymesnio metalų išsiplovimo neužfiksuota, tik mėgintuvėlyje, su kontrolinio bandinio (be technogeninių atliekų) išplovose buvo užfiksuotos aukštos geležies jonų koncentracijos – 4960 µg/l. Galime daryti išvada, kad toks technogeninių atliekų stabilizavimas yra efektyvus. Palyginę eksperimentiškai nustatytas ir teoriškai apskaičiuotas tiriamų neorganinių junginių koncentracijų vertes, gavome, kad didžiausias verčių pokytis yra geležies ir mangano junginių koncentracijų vertėse.



## Išvados

1. Atlikus literatūros šaltinių analizę buvo sudarytas toks stabilizuotų sunkiųjų metalų, esančių cementinėse sistemose, elgsenos modelis: didesnio mechaninio stiprumo stabilizuotose sistemose atliekos geriau išlaiko vientisumą, lyginant su mažesnio stiprumo forma; krentant vandenilio jonų koncentracijai nuo pH10 iki pH4, bei kylant temperatūrai nuo +10 °C iki +35 °C sunkiųjų metalų išsiplovimas išauga; metalų jonų stabilizavimo efektyvumas priklauso nuo hidratacijos laiko.
2. Nustačius cementinių sistemų su stabilizuotomis technogeninėmis atliekomis gniuždymo stiprį gauta, kad bandinių su 10 % technogeninių atliekų lyginant su referentiniu bandiniu, gniuždymo stipris po 28 parų kietėjimo stabiliai išauga iki 10 %.
3. Nustačius cementinių sistemų su stabilizuotomis technogeninėmis atliekomis tankį gauta, kad rezultatai svyruoja, nuo -7 % tankio sumažėjimo bandinyje su 7 % technogeninių atliekų, po 4 parų kietėjimo, iki +6 % tankio prieaugio, po 7 parų kietėjimo, su 10 % technogeninių atliekų, lyginant su referentiniais bandiniais.
4. Su 95% procentų patikimumu nustatėme, kad gniuždymo stiprio ir tankio duomenų išsibarstymą geriausiai atitinka parabolinė priklausomybė, kur antro laipsnio daugianarės lygtys, tankio duomenims -  $y = -0,0006x^2 + 0,4968x + 2051,9$ ; gniuždymo stiprio duomenims -  $y = 0,000008x^2 + 0,0262x + 39,17$ , palyginus statistiškai ir eksperimentiškai gautus rezultatus jie maksimaliai skyrėsi 5%.
5. Atlikus šių elementų: (Fe, P, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn) išsiplovimo tyrimą iš cementinės sistemos, kurioje buvo stabilizuojamos technogeninės atliekos, iš tyrimo metu gautų duomenų nustatėme, kad efektyviausias stabilizavimas pasiekiamas su 5% atliekų lyginant su 3%, 7% ir 10% koncentracijomis.
6. Atlikus geležies koncentracijos išplovose nustatymą, tyrimų rezultatai parodė, kad geležis bandiniuose su 5% technogeninių atliekų išsiplauna 71 kartą mažiau lyginant su referentiniu bandiniu.
7. Gautas parabolinių lygčių priklausomybes atitinkančias antro laipsnio daugianares lygtis ir sunkiųjų metalų išsiplovimo rezultatus, galima pritaikyti, preliminariai vertinant agresyvių technogeninių atliekų stabilizavimo galimybes cementinėse sistemose.

## Literatūros sąrašas

1. EUROPOS APLINKOS AGENTŪRA. *Europos aplinka: būklė ir raidos perspektyvos 2015m. – Apibendrinamoji ataskaita*. Liuksemburgas: Europos sąjungos leidinių biuras, 2015. ISBN 978-92-9213-564-5.
2. GUO, B., B. LIU, J. YANG ir S. ZHANG. The mechanisms of heavy metal immobilization by cementitious material treatments and thermal treatments. *Journal of environmental management*. Beijing: University of science and technology, 2017, vol. 193, no. 1, pp. 410-422. ISSN 0301-4797.
3. BATCHELOR, B. Overview of waste stabilization with cement. *Waste management*. Texas: Texas A&M university, 2006, vol. 26, no. 1, pp. 689-698. ISSN 0956-053X.
4. GIERGICZNY, Z. ir A. KROL. Immobilization of heavy metals (Pb, Cu, Cr, Zn, Cd, Mn) in the mineral additions containing concrete composites. *Journal of hazardous materials*. Opole: Opole university of technology, 2008, vol. 160, no. 1, pp. 247-255. ISSN 0304-3894.
5. SONG, F., L. GU, N. ZHU ir H. YUAN. Leaching behaviour of heavy metals from sewage sludge solidified by cement – based binders. *Chemosphere*. Shanghai: Shanghai Jiao Tong university, 2013, vol. 92, no. 1, pp. 344-350. ISSN 0045-6535.
6. YU, Q., S. NAGATAKI, J. LIN, T. SAEKI, ir M. HISADA. The leachability of heavy metals in hardened fly ash cement and cement – solidified fly ash. *Cement and concrete research*. Niigata: Niigata university, 2005, vol. 35, no. 1, pp. 1056-1063. ISSN 0008-8846.
7. PARK, C. H. Hydration and solidification of hazardous waste containing heavy metals using modified cementitious materials. *Cement and concrete research*. Taejon: Ssangyong research centre, 2000, vol. 30, no. 1, pp. 429-435. ISSN 0008-8846.
8. LI, X. D., C. S. POON, H. SUN, I. M. C. LO ir D. W. KIRK. Heavy metal speciation and leaching behaviours in cement based solidified/stabilized waste materials. *Journal of hazardous materials*. Hong Kong: The Hong Kong polytechnic university, 2001, vol. 82, no. 1, pp. 215-230. ISSN 0304-3894.
9. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS. [LST EN 196-1:2016]. *Cemento bandymų metodai. Idalis. Stiprio nustatymas (EN 196-1:2016) = Methods of testing cement – Part 1: Determination of strength: Europos standartas EN 196-2:2016 turi Lietuvos standarto statusą*. Vilnius: Lietuvos standartizacijos departamentas, 2016.
10. *Eksploatacinių savybių deklaracija nr. 1397-CP3-0003-LT* [interaktyvus]. 2017 [žiūrėta 2019-11-24]. Prieiga per: <http://cementas.lt>
11. SASNAUSKAS, V., A. AUGONIS ir D. VAIČIUKYNIENĖ. *The possibilities of environmentally hazardous industrial waste using concrete technology* [interaktyvus]. 2015 [žiūrėta 2019-11-24]. Prieiga per: <https://www.researchgate.net>
12. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS. [LST ISO 6332]. *Vandens kokybė. Geležies nustatymas. Spektrometrinis metodas naudojant 1, 10 fenantroliną (ISO 6332) = Water quality – Determination of iron. Spectrometric method using 1, 10 – phenanthroline ISO 6332 tarptautinis standartas*. Vilnius: Lietuvos standartizacijos departamentas, 1995.
13. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS. [LST EN ISO 6878:2004]. *Vandens kokybė. Fosforo nustatymas, vartojant amonio molibdatą (ISO 6878:2004) = Water quality – Determination of phosphorus – Ammonium molybdate spectrometric method (ISO 6878:2004) turi Lietuvos standarto statusą*. Vilnius: Lietuvos standartizacijos departamentas, 2004.


14. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. [ISO 15586]. *Water quality – Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace = Qualité de l'eau – Dosage des éléments traces par spectrométrie d'absorption atomique en four graphite.* [Geneva, Switzerland]: International Organization for Standardization, 2003. International standard ISO 15586.
15. D1-236. *Nuotekų tvarkymo reglamentas: Aplinkosauginiai reikalavimai nuotekoms tvarkyti.* Vilnius: Lietuvos Respublikos aplinkos ministerija, 2006.

## Priedai

### 1 priedas, Stjudento koeficientų $t_{n,p}$ vertės

n \ p	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	0,95	0,98	0,99	0,999
2	0,16	0,33	0,51	0,73	1,00	1,38	2,0	3,1	6,3	12,7	31,8	63,7	636,6
3	0,14	0,29	0,45	0,62	0,82	1,06	1,3	1,9	2,9	4,3	7,0	9,9	31,6
4	0,14	0,28	0,42	0,58	0,77	0,98	1,2	1,6	2,4	3,2	4,5	5,8	12,9
5	0,13	0,27	0,41	0,57	0,74	0,94	1,2	1,5	2,1	2,8	3,7	4,6	8,6
6	0,13	0,27	0,41	0,56	0,73	0,90	1,1	1,5	2,0	2,6	3,4	4,0	6,9
7	0,13	0,27	0,40	0,55	0,72	0,90	1,1	1,4	1,9	2,4	3,1	3,7	6,0
8	0,13	0,26	0,40	0,55	0,71	0,88	1,1	1,4	1,9	2,4	3,0	3,5	5,4
9	0,13	0,26	0,40	0,54	0,71	0,88	1,1	1,4	1,9	2,3	2,9	3,4	5,0
10	0,13	0,26	0,40	0,54	0,70	0,87	1,1	1,4	1,8	2,3	2,8	3,3	4,8
11	0,13	0,26	0,40	0,54	0,70	0,87	1,1	1,4	1,8	2,3	2,8	3,2	4,6
12	0,13	0,26	0,40	0,54	0,70	0,87	1,1	1,4	1,8	2,2	2,7	3,2	4,5
13	0,13	0,26	0,40	0,54	0,70	0,87	1,1	1,4	1,8	2,2	2,7	3,1	4,3
14	0,13	0,26	0,39	0,54	0,69	0,87	1,1	1,4	1,8	2,2	2,7	3,1	4,2
15	0,13	0,26	0,39	0,54	0,69	0,86	1,1	1,3	1,8	2,1	2,6	3,0	4,1
16	0,13	0,26	0,39	0,54	0,69	0,86	1,1	1,3	1,8	2,1	2,6	2,9	4,0
17	0,13	0,26	0,39	0,53	0,69	0,86	1,1	1,3	1,7	2,1	2,6	2,9	4,0
18	0,13	0,26	0,39	0,53	0,69	0,86	1,1	1,3	1,7	2,1	2,6	2,9	4,0
19	0,13	0,26	0,39	0,53	0,69	0,86	1,1	1,3	1,7	2,1	2,6	2,9	3,9
20	0,13	0,26	0,39	0,53	0,68	0,86	1,1	1,3	1,7	2,1	2,5	2,9	3,9
21	0,13	0,26	0,39	0,53	0,69	0,86	1,1	1,3	1,7	2,1	2,5	2,8	3,8
22	0,13	0,26	0,39	0,53	0,69	0,86	1,1	1,3	1,7	2,1	2,5	2,8	3,8
23	0,13	0,26	0,39	0,53	0,69	0,86	1,1	1,3	1,7	2,1	2,5	2,8	3,8
24	0,13	0,26	0,39	0,53	0,69	0,86	1,1	1,3	1,7	2,1	2,5	2,8	3,8
25	0,13	0,26	0,39	0,53	0,69	0,86	1,1	1,3	1,7	2,1	2,5	2,8	3,7
26	0,13	0,26	0,39	0,53	0,68	0,86	1,1	1,3	1,7	2,1	2,5	2,8	3,7
27	0,13	0,26	0,39	0,53	0,68	0,86	1,1	1,3	1,7	2,1	2,5	2,8	3,7
28	0,13	0,26	0,39	0,53	0,68	0,86	1,1	1,3	1,7	2,0	2,5	2,8	3,7
29	0,13	0,26	0,39	0,53	0,68	0,86	1,1	1,3	1,7	2,0	2,5	2,8	3,7
30	0,13	0,26	0,39	0,53	0,68	0,85	1,1	1,3	1,7	2,0	2,5	2,8	3,7
40	0,13	0,26	0,39	0,53	0,68	0,85	1,1	1,3	1,7	2,0	2,5	2,7	3,6
60	0,13	0,25	0,39	0,53	0,68	0,85	1,0	1,3	1,7	2,0	2,4	2,7	3,5
120	0,13	0,25	0,39	0,53	0,68	0,85	1,0	1,3	1,7	2,0	2,4	2,6	3,4

## 2 priedas, Tyrimų protokolas Nr. 191113KT672, ID 23196

 Vandens tyrimai	Žirmūnų g. 106, Vilnius ☎ 8(5)2325287
---	---------------------------------------

Tyrimų protokolas Nr. **191113KT672** | Ėminio gavimo data: 2019-11-13 | ID 23196  
Užsakovas: Andrius Dabkus | andrius.dabkus@ktu.edu

Objektas	Gręžinys (punktas)	Paėmimo data
Išplova	0	2019-11-13

### Tyrimo rezultatai Vandens cheminė analizė

Analitė	mg/l	mg-ekv./l	Analizės metodas
<b>Katijonai</b>			
Geležis bendra, Fe	4.96		LST ISO 6332
<b>Kitos analitės</b>			
Fosforas bendras	0.030 P mg/l		LST EN ISO 6878

Tyrimų protokolą parengė



Chemikė-analitikė Virginija Jakubauskienė

Rezultatai susiję tik su tirtais objektais. Tyrimų protokolą dalimis dauginti leidžiama tik su UAB „Vandens tyrimai“ sutikimu. Tyrimas baigtas ir protokolas paruoštas 2019-11-19

### 3 priedas, Tyrimų protokolas Nr. 191113KT672, ID 23197



Vandens tyrimai

Žirmūnų g. 106, Vilnius ☎ 8(5)2325287

Tyrimų protokolas Nr. **191113KT672** | Ėminio gavimo data: 2019-11-13 | ID 23197

Užsakovas: Andrius Dabkus | andrius.dabkus@ktu.edu

Objektas	Grežinys (punktas)	Paėmimo data
Išplova	3	2019-11-13

#### Tyrimo rezultatai Vandens cheminė analizė

Analitė	mg/l	mg-ekv./l	Analizės metodas
<b>Katijonai</b>			
Geležis bendra, Fe	0.68		LST ISO 6332
<b>Kitos analitės</b>			
Fosforas bendras	0.028 P mg/l		LST EN ISO 6878

Tyrimų protokolą parengė



Chemikė-analitikė Virginija Jakubauskienė

Rezultatai susiję tik su tirtais objektais. Tyrimų protokolą dalimis dauginti leidžiama tik su UAB „Vandens tyrimai“ sutikimu. Tyrimas baigtas ir protokolas paruoštas 2019-11-19

#### 4 priedas, Tyrimų protokolas Nr. 191113KT672, ID 23198



Vandens tyrimai

Žirmūnų g. 106, Vilnius ☎ 8(5)2325287

Tyrimų protokolas Nr. **191113KT672** | Ėminio gavimo data: 2019-11-13 | ID 23198

Užsakovas: Andrius Dabkus | andrius.dabkus@ktu.edu

Objektas	Gręžinys (punktas)	Paėmimo data
Išplova	5	2019-11-13

#### Tyrimo rezultatai Vandens cheminė analizė

Analitė	mg/l	mg-ekv./l	Analizės metodas
<b>Katijonai</b>			
Geležis bendra, Fe	0.07		LST ISO 6332
<b>Kitos analitės</b>			
Fosforas bendras	0.024 P mg/l		LST EN ISO 6878


Tyrimų protokolą parengė



Chemikė-analitikė Virginija Jakubauskienė

Rezultatai susiję tik su tirtais objektais. Tyrimų protokolą dalimis dauginti leidžiama tik su UAB „Vandens tyrimai“ sutikimu. Tyrimas baigtas ir protokolas paruoštas 2019-11-19

## 5 priedas, Tyrimų protokolas Nr. 191113KT672, ID 23199

 Vandens tyrimai	Žirmūnų g. 106, Vilnius ☎ 8(5)2325287
---	---------------------------------------

Tyrimų protokolas Nr. **191113KT672** | Ėminio gavimo data: 2019-11-13 | ID 23199

Užsakovas: Andrius Dabkus | andrius.dabkus@ktu.edu


Objektas	Gręžinys (punktas)	Paėmimo data
Išplova	7	2019-11-13

### Tyrimo rezultatai Vandens cheminė analizė

Analitė	mg/l	mg-ekv./l	Analizės metodas
<b>Katijonai</b>			
Geležis bendra, Fe	0.14		LST ISO 6332
<b>Kitos analitės</b>			
Fosforas bendras	0.030 P mg/l		LST EN ISO 6878

Tyrimų protokolą parengė



 Chemikė-analitikė Virginija Jakubauskienė

Rezultatai susiję tik su tirtais objektais. Tyrimų protokolą dalimis dauginėti leidžiama tik su UAB „Vandens tyrimai“ sutikimu. Tyrimas baigtas ir protokolas paruoštas 2019-11-19



## 6 priedas, Tyrimų protokolas Nr. 191113KT672, ID 23200



Vandens tyrimai

Žirmūnų g. 106, Vilnius ☎ 8(5)2325287

Tyrimų protokolas Nr. **191113KT672** | Ėminio gavimo data: 2019-11-13 | ID 23200

Užsakovas: Andrius Dabkus | andrius.dabkus@ktu.edu

Objektas	Gręžinys (punktas)	Paėmimo data
Išplova	10	2019-11-13

### Tyrimo rezultatai Vandens cheminė analizė

Analitė	mg/l	mg-ekv./l	Analizės metodas
<b>Katijonai</b>			
Geležis bendra, Fe	0.96		LST ISO 6332
<b>Kitos analitės</b>			
Fosforas bendras	0.057 P mg/l		LST EN ISO 6878


Tyrimų protokolą parengė



Chemikė-analitikė Virginija Jakubauskienė

Rezultatai susiję tik su tirtais objektais. Tyrimų protokolą dalimis dauginti leidžiama tik su UAB „Vandens tyrimai“ sutikimu. Tyrimas baigtas ir protokolas paruoštas 2019-11-19

## 7 priedas, Tyrimų protokolas Nr. 191113KT672, sunkiųjų metalų analizės vandenyje rezultatai

 Vandens tyrimai	Žirmūnų g. 106, Vilnius ☎ 8(5)2325287
---	---------------------------------------

Tyrimų protokolas Nr. **191113KT672** | Ėminio gavimo data 2019-11-13  
Užsakovas: Andrius Dabkus | andrius.dabkus@ktu.edu

### Sunkiųjų metalų analizės vandenyje rezultatai

Data	Objektas	Punktas	ID	Cr	Cu	Mn	Ni	Zn
				μg/l				
19 11 13	Išplova	0	23196	79	21	470	29	66
19 11 13	Išplova	3	23197	40	13	190	17	<40
19 11 13	Išplova	5	23198	35	9.2	150	12	<40
19 11 13	Išplova	7	23199	86	22	520	37	<40
19 11 13	Išplova	10	23200	68	21	400	45	41

Sunkiųjų metalų analizė atlikta atominės absorbcijos spektrometrija, naudojant grafitinę krosnį (ISO 15586:2003)



Chemikas-analitikas Rimantas Akstinas

Rezultatai susiję tik su tirtais objektais. Tyrimų protokolą dalimis dauginti leidžiama tik su UAB „Vandens tyrimai“ sutikimu. Tyrimas baigtas ir protokolas paruoštas 2019-11-20